

# **METODE NOI DE OBȚINERE A UNOR NANOMATERIALE PE BAZĂ DE $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$**

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

**Ing. Oana-Elena Ștefănescu**

Conducător științific: prof.univ.dr.ing. Corneliu Mircea Davidescu  
Referenți științifici: CP I dr. Maria Zaharescu, Membru  
corespondent al Academiei Române  
prof.univ.dr.ing. Cornelia Păcurariu  
prof.univ.dr.ing. Nicolae Doca

Ziua susținerii tezei: 01.10.2010

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

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

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

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2010

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

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

## Cuvânt înainte

Tematica tezei se circumscrie la două domenii actuale ale cercetării în chimie: obținerea de nanomateriale noi respectiv descifrarea relațiilor structură-proprietăți. De aici și caracterul dual al lucrării prezentate, atât aplicativ cât și fundamental.

Prin tipul de precursori sintetizați și studiați, teza se racordează la tradiția școlii de chimie de la Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului a Universității "Politehnica" din Timișoara, școală care a generat contribuții importante la chimia combinațiilor complexe hidroxicarboxilice și/sau carboxilice și a motivat elaborarea câtorva teze de doctorat apreciate.

Cercetarea domeniului materialelor aduce laolaltă chimiști care încearcă să găsească noi metode de obținere a materialelor cu proprietăți dirijate și fizicieni care încearcă să descrie proprietăți și fenomene noi ce caracterizează aceste materiale utilizate în tehnici de vârf.

Dintre formele polimorfe ale oxidului de fier, maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) a polarizat cel mai mare interes într-o diversitate de domenii: semiconductori, catalizatori, senzori de gaz, imagistică de rezonanță magnetică, terapie medicală.

Proprietățile fizico-chimie ale nanoparticulelor magnetice  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  depind puternic de condițiile de obținere, în special de materialul precursor. Este extrem de importantă optimizarea metodei de preparare astfel încât să fie prevenită formarea unor produși nedorți alături de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Obținerea de nanoparticule  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nedispersate (bulk) și dispersate în matrice de silice implică:

- sinteza precursorilor feritici, combinații complexe de tip hidroxicarboxilați și/sau carboxilați de Fe(III) printr-o metodă brevetată (M. Bîrzescu și colaboratorii) și conversia termică a acestora la  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (bulk);

- înglobarea precursorilor feritici (in situ) în porii gelurilor hibride TEOS – diol printr-o metodă sol-gel modificată (originală), tratarea termică a gelurilor și obținerea nanocompozitelor  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  respectiv  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ .

Combinațiile complexe de tip hidroxicarboxilat de Fe(III) și metoda sol-gel modificată de obținere a nanocompozitelor reprezintă prin specificul lor, o alternativă excelentă de sinteză a fazei  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , greu de obținut, în stare pură.

Nanomaterialele sintetizate corespund unor sisteme ferimagnetice particulare iar valorile mărimilor magnetice depind esențial de natura precursorului.

Obținerea combinațiilor complexe de tip hidroxicarboxilați de Fe(III), obținerea gelurilor hibride de silice, obținerea și stabilizarea fazelor pure  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  și  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  au confirmat cu succes obiectivele propuse în teză.

Doresc să aduc deosebite mulțumiri și recunoștință conducătorului de doctorat, Prof.dr.ing. Corneliu Mircea Davidescu, pentru încrederea și sprijinul moral acordate pe parcursul elaborării tezei și apreciez șansa de a fi beneficiat încă din studenție de îndrumarea științifică de înaltă competență.

Aduc mulțumirile mele grupului de cercetare de la Chimie Analitică, unde mi-am desfășurat o parte din activitatea de cercetare în domeniul nanomaterialelor.

Mulțumesc de asemenea, d-lor dr. Titus Vlase și dr. Paul Barvinschi, din cadrul Universității de Vest din Timișoara, pentru implicarea activă și directă în obținerea unor rezultate valoroase de analiză termică și difracție de raze X.

Mulțumesc colectivului de cercetători de la Universitatea Carol din Praga, condus de dr. Daniel Nižňansky, pentru aportul deosebit adus la obținerea spectrelor Mössbauer.

Nu în ultimul rând, mulțumesc familiei mele care m-a susținut și mi-a acordat timpul necesar finalizării tezei.

Ștefănescu, Oana-Elena

**Metode noi de obținere a unor nanomateriale pe bază de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$**

Teze de doctorat ale UPT, Seria 4, Nr. 42, Editura Politehnica, 2010, 170 pagini, 163 figuri, 38 tabele.

ISSN: 1842-8223

ISBN: 978-606-554-168-9

Cuvinte cheie:

hidroxicarboxilați de Fe(III), dioli, azotat de fier, tetraetilortosilicat,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , gel hibrid, matrice de silice, metoda sol-gel modificată, analiză termică, spectrometrie Mössbauer, susceptibilitate magnetică

Rezumat,

Lucrarea își propune elaborarea de metode și precursori pentru obținerea nanomaterialelor magnetice pe bază de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nedispersat și dispersat în matrice de silice. Combinațiile complexe de tip hidroxicarboxilat de Fe(III) sintetizate, prin natura lor, la descompunere (300 °C), conduc direct la  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

"Metoda sol-gel modificată" permite formarea și înglobarea combinațiilor complexe de Fe(III) direct în porii gelurilor hibride. Prin tratamente termice adecvate ale gelurilor se obține și se stabilizează  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  până la temperaturi ridicate (800 °C).

Utilizarea precursorilor de tip hidroxicarboxilat de Fe(III) și a metodei sol-gel modificate prin intermediul fazei  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , reprezintă o nouă cale de obținere a fazei rare  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ .

## CUPRINS

|   |           |
|---|-----------|
| <b>INTRODUCERE.....</b>   | <b>8</b>  |
| <b>A. STUDIU DE LITERATURĂ .....</b>  | <b>10</b> |
| <b>Capitolul I. Oxizi de fier.....</b>  | <b>10</b> |
| <b>I.1. Generalități.....</b>   | <b>11</b> |
| <b>I.2. Structura cristalină a oxizilor de fier.....</b>                            | <b>14</b> |
| I.2.1. FeO – Wüstita .....  | 15        |
| I.2.2. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> – Magnetita .....                             | 16        |
| I.2.3. α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Hematita.....                             | 17        |
| I.2.4. γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Maghemita .....                           | 18        |
| I.2.5. ε- Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....                                      | 20        |
| I.2.6. β- Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....                                      | 21        |
| <b>I.3. Proprietăți ale oxizilor de fier .....</b>                                  | <b>22</b> |
| I.3.1. Proprietăți magnetice .....  | 22        |
| I.3.1.1. Spectroscopia Mössbauer .....  | 22        |
| I.3.1.2. Magnetometrie.....   | 24        |
| I.3.1.2.1. Tipuri de magnetism .....  | 25        |
| I.3.2. Proprietăți electrice.....   | 29        |
| I.3.3. Proprietăți biomedicale .....  | 29        |
| <b>I.4. Metode de obținere a oxizilor de fier .....</b>                             | <b>32</b> |
| I.4.1. Obținerea lui γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nedispersat .....             | 32        |
| I.4.2. Obținerea de nanocompozite pe bază de γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..... | 36        |
| I.4.2.1. Formarea matricii de silice .....  | 36        |
| I.4.2.1.1. Factori care influențează procesul de hidroliză-policondensare .....     | 38        |
| I.4.2.1.2. Factori care influențează structura gelurilor .....                      | 40        |
| I.4.2.1.3. Porozitatea gelurilor și tratamentul termic .....                        | 41        |
| I.4.2.2. Formarea materialelor hibride.....   | 42        |
| I.4.2.3. Înglobarea γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> în matrice de silice.....      | 44        |
| <b>B.PARTEA EXPERIMENTALĂ .....</b>   | <b>47</b> |
| <b>Tehnici de investigare și caracterizare .....</b>                                | <b>47</b> |
| Analiza termică .....   | 47        |
| Spectrometria FT-IR .....   | 47        |
| Difracția de raze X .....   | 47        |
| Spectrometria Mössbauer .....   | 48        |
| Microscopie electronică .....   | 48        |
| Măsurători magnetice .....  | 48        |
| Absorbție atomică și analiză elementală .....                                       | 48        |
| Măsurători de suprafețe specifice .....   | 48        |
| Rezonanță magnetică nucleară <sup>29</sup> Si-RMN pe solide.....                    | 49        |
| Spectrometrie electronică UV-VIS.....   | 49        |

|   |            |
|---|------------|
| <b>Capitolul II. Obținerea de nanoparticule <math>\gamma</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nedispersate (bulk) din combinații complexe de tip hidroxicarboxilat de Fe(III) .....</b>                             | <b>50</b>  |
| <b>II.1. Obținerea combinațiilor complexe prin reacția redox dintre Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> și diolii: 1,2-etandiol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol și 1,4-butandiol .....</b>                             | <b>50</b>  |
| II.1.1. Metoda de obținere a combinațiilor complexe de Fe(III) .....  | 52         |
| II.1.2. Caracterizarea produșilor sintetizați .....   | 54         |
| II.1.2.1. Precursorul sintetizat cu 1,2-etandiol (glioxil de Fe(III)).....  | 55         |
| II.1.2.2. Precursorul sintetizat cu 1,2-propandiol (lactat de Fe(III)) .....  | 60         |
| II.1.2.3. Precursorul sintetizat cu 1,3-propandiol (malonat de Fe(III)).....  | 64         |
| II.1.2.4. Precursorul sintetizat cu 1,4-butandiol (succinat de Fe(III)) .....   | 70         |
| <b>II.2. Obținerea <math>\gamma</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prin conversia termică a precursorilor de tip hidroxicarboxilat de Fe(III) .....</b>   | <b>73</b>  |
| II.2.1. Studiul prin difracție de raze X a produșilor de descompunere.....  | 74         |
| II.2.1.1. Formarea și stabilitatea $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> cu temperatura.....   | 74         |
| II.2.1.2. Influența timpului de calcinare asupra formării și stabilității $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....  | 76         |
| <b>II.3. Proprietăți magnetice ale <math>\gamma</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Curbe de magnetizare .....</b>  | <b>80</b>  |
| <b>II.4. Concluzii .....</b>  | <b>82</b>  |
| <b>Capitolul III. Obținerea de geluri hibride (TEOS-diol) utilizate la înglobarea nanoparticulelor de <math>\gamma</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .....</b>   | <b>83</b>  |
| <b>III.1. Formarea gelurilor de silice .....</b>  | <b>83</b>  |
| <b>III.2. Formarea gelurilor hibride TEOS-diol.....</b>   | <b>85</b>  |
| III.2.1. Interacția TEOS-diol la formarea gelurilor hibride .....   | 85         |
| III.2.1.1. Prepararea gelurilor hibride.....  | 86         |
| III.2.1.2. Caracterizarea gelurilor hibride.....  | 86         |
| III.2.2. Influența raportului molar apă-TEOS în procesul de interacție diol-TEOS.....   | 93         |
| III.2.2.1. Prepararea gelurilor hibride cu rapoarte molare diferite apă-TEOS .....  | 93         |
| III.2.2.2. Caracterizarea gelurilor hibride sintetizate .....   | 93         |
| III.2.3. Influența raportului molar diol-TEOS în procesul de interacție.....  | 95         |
| III.2.3.1. Prepararea gelurilor hibride cu rapoarte molare diferite diol-TEOS .....   | 95         |
| III.2.3.2. Caracterizarea gelurilor sintetizate.....  | 97         |
| <b>III.3. Concluzii .....</b>   | <b>103</b> |
| <b>Capitolul IV. Obținerea de nanocompozite <math>\gamma</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> din combinații complexe de tip hidroxicarboxilați de Fe(III) prin metoda sol-gel modificată .....</b> | <b>104</b> |
| <b>IV.1. Obținerea combinațiilor complexe de tip hidroxicarboxilat în porii gelurilor hibride .....</b>   | <b>106</b> |
| IV.1.1. Metoda sol-gel modificată de obținere a precursorilor feritici în porii gelurilor hibride .....   | 106        |
| IV.1.2. Formarea combinațiilor complexe de Fe(III) în gelul hibrid de silice.....   | 107        |
| IV.1.3. Formarea combinațiilor complexe de Fe(III) în porii gelului hibrid pentru compoziții diferite Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> .....  | 112        |
| <b>IV.2. Obținerea <math>\gamma</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> ca fază unică prin tratamentul termic al precursorilor feritici înglobați în gelurile hibride de silice .....</b>              | <b>116</b> |
| IV.2.1. Formarea și stabilizarea fazei unice $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> prin tratament termic la 300 °C al precursorilor feritici .....   | 116        |

|  |            |
|--|------------|
| IV.2.2. Tratarea termică a precursorilor feritici de la 130 °C → 700 °C .....  | 120        |
| <b>IV.3. Formarea fazei <math>\epsilon</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în matrice de silice prin transformarea termică a fazei unice <math>\gamma</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>.....</b> | <b>125</b> |
| IV.3.1. Obținerea fazei $\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> din $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> prin metoda sol-gel modificată .....   | 125        |
| IV.3.1.1. Investigații prin spectroscopia Mössbauer.....   | 130        |
| IV.3.1.2. Investigații prin spectrometrie FT-IR asupra formării fazei $\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....   | 135        |
| <b>IV.4. Proprietăți magnetice .....</b>   | <b>138</b> |
| <b>IV.5. Concluzii .....</b>   | <b>141</b> |
| <b>V. CONCLUZII GENERALE.....</b>  | <b>142</b> |
| V.1. Concluzii cu privire la obținerea $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (bulk) .....   | 142        |
| V.2. Concluzii cu privire la obținerea gelurilor hibride (matricea de silice) .....  | 145        |
| V.3. Concluzii cu privire la obținerea $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> .....  | 146        |
| V.4. Concluzii cu privire la formarea $\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> .....   | 148        |
| <b>Lucrări publicate în reviste de specialitate (cotate ISI) .....</b>   | <b>150</b> |
| <b>BIBLIOGRAFIE .....</b>  | <b>152</b> |

## INTRODUCERE

În fiecare domeniu al vieții de zi cu zi, materialele noi reprezintă o necesitate tot mai acută. Importanța pe care aceste materiale o au în tehnica contemporană și nu numai, într-o diversitate mare de domenii: semiconductori, catalizatori, senzori de gaz, pigmenti, fotoanodi pentru celule fotoelectrochimice, memorii magnetice, etc. cât și perspectiva utilizării acestora în terapia medicală, justifică cercetările ample care se efectuează în momentul de față pe plan mondial.

Cercetarea domeniului materialelor aduce laolaltă chimiști care încearcă să găsească noi metode de obținere a materialelor cu proprietăți dirijate, și fizicieni care încearcă să descrie proprietăți și fenomene noi, ce caracterizează aceste materiale utilizate în tehnici de vârf.

Oxizii de fier reprezintă materiale importante datorită stabilității la oxidare, magnetizării de saturație scăzute, compatibilității în sisteme neapoase și a non-toxicității. Dintre formele polimorfe ale oxidului de fier, maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) a polarizat cel mai mare interes în domeniile de aplicații prezentate.

Proprietățile fizico-chimice ale nanoparticulelor magnetice de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  depind puternic de condițiile de obținere, în special de materialul precursor, concentrația și pH-ul soluțiilor cât și de modul de tratament termic utilizat (temperatură, atmosferă, viteza de încălzire/răcire). Este extrem de importantă optimizarea metodei de preparare astfel încât să fie prevenită formarea unor produși nedorți alături de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Prin cercetările din cadrul tezei, ne-am propus efectuarea unui studiu complex, experimental, teoretic și aplicativ de sinteză a unor precursori feritici care prin tratamente termice adecvate și în condiții speciale, să conducă la obținerea fazei pure  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sub formă de nanoparticule respectiv a nanocompozitei  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ .

Teza este structurată în două părți care cuprind cinci capitole, urmate de referințe bibliografice și o listă a lucrărilor publicate ale autorului.

**Capitolul I** prezintă un studiu riguros de literatură în care se urmărește importanța temei la nivelul actual al cercetării în domeniul abordat atât, din punct de vedere fundamental cât și aplicativ. Se prezintă principalele proprietăți ale oxizilor de fier: magnetice, electrice, biomedicale, îmbinând aspectele teoretice cu aplicațiile specifice fiecărui sistem oxidic în parte. O parte importantă a capitolului o constituie cea referitoare la metodele de obținere ale  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nedispersat și dispersat în matrice de silice.

**Capitolul II** prezintă rezultatele unei strategii originale de sinteză a  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , folosind ca precursori combinații complexe de tip hidroxicarboxilat de Fe(III). În acest capitol s-au urmărit două obiective:

- obținerea precursorilor de tip hidroxicarboxilat de Fe(III);
- obținerea  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  din precursorii feritici sintetizați.

Pentru obținerea precursorilor feritici s-a elaborat **metoda combinațiilor complexe de tip hidroxicarboxilat de Fe(III)**.

Compușii sintetizați au fost analizați și caracterizați prin metode fizico-chimice bine selectate: analiză termică, în aer și azot, spectrometrie FT-IR,



spectrometrie electronică UV-VIS și de absorbție atomică, măsurători magnetice, analiză de difracție RX, analiză chimică elementală și reacții analitice. Fiecare rezultat în parte și toate rezultatele corelate între ele au permis să se propună pentru compușii sintetizați, formule de compoziție și structură.

Prin descompunerea termică la 300 °C, în aer, a precursorilor de tip hidroxicarboxilat de Fe(III), s-a obținut ca fază unică  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sub formă de nanoparticule, cu proprietăți magnetice.

**Capitolul III** cuprinde un studiu original asupra formării gelurilor hibride TEOS-diol, în condițiile de lucru impuse de "**metoda sol-gel modificată (originală)**" utilizată la obținerea nanocompozitelor  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>.

Obiectivul principal al acestui capitol îl constituie interacția TEOS-ului și a produșilor de hidroliză ai acestuia cu diolii cu formarea unor **geluri hibride** (anorganic-organice), în porii cărora se pot îngloba combinațiile complexe de tip hidroxicarboxilat de Fe(III).

Pe baza datelor de analiză termică, spectrometrie FT-IR, spectrometrie <sup>29</sup>Si-RMN au fost propuse scheme posibile pentru interacția diolilor cu TEOS-ul și/sau cu produșii de hidroliză ai acestuia. Prin aceste interacții chimice se obțin geluri hibride cu structuri diferite, care în urma tratamentelor termice conduc la matrici de silice cu morfologie modificată.

**Capitolul IV** îmbină rezultate obținute în capitolele II și III: formarea combinațiilor complexe de tip hidroxicarboxilat de Fe(III) și înglobarea acestora în porii gelurilor hibride de silice. Acest capitol urmărește obținerea nanocompozitei  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> prin "**metoda sol-gel modificată**" (originală).

Combinațiile complexe înglobate în porii gelului hibrid se descompun asemănător celor nedispersate (bulk) la ~ 300 °C, cu formarea fazei  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în porii matricii de silice, care se stabilizează până la temperatura de 800 °C.

Prin tratamente termice adecvate,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> se transformă la 900 °C în faza rară  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>. Nanocompozitele  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> și  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> prezintă proprietăți magnetice caracteristice.

**Capitolul V** prezintă concluziile generale asupra rezultatelor cercetării privind obținerea  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sub formă de nanoparticule nedispersate și dispersate în matrice de SiO<sub>2</sub> cu proprietăți magnetice caracteristice.

## A. STUDIU DE LITERATURĂ

### Capitolul I. Oxizi de fier

Oxizii de fier sunt compuși cu răspândire largă în natură și adesea sintetizați în laborator. Ei sunt prezenți în aproape toate compartimentele sistemului global: atmosferă, pedosferă, biosferă, hidrosferă și litosferă. Consecința acestei răspândiri atât de largi a oxizilor de fier este faptul că multe discipline științifice prezintă interes pentru acești oxizi. Desigur, acest lucru a dus la o comunicare fructuoasă interdisciplinară, așa cum reiese din figura 1.

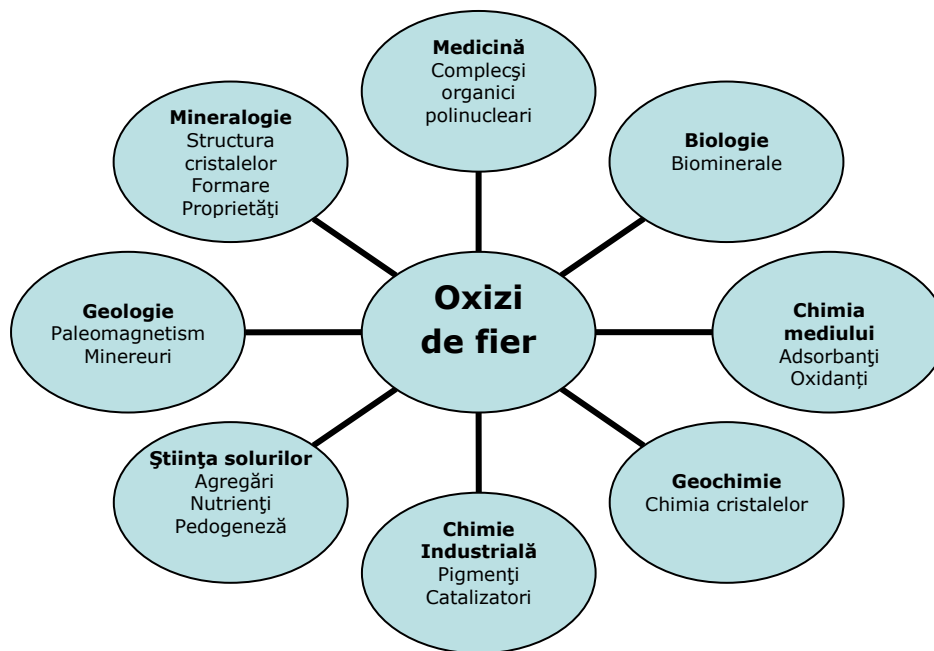


Fig. 1. Natura multidisciplinară a oxizilor de fier

Din punct de vedere al cercetărilor aplicative, oxizii de fier în toate formele lor sunt cei mai utilizați oxizi metalici având aplicații variate în multe domenii industriale. Oxizii de fier sunt componente ale câtorva minereuri utilizate la obținerea fierului și oțelului, a probelor geologice și arheologice, a mineralelor și materialelor extraterestre. Datorită durtății lor, a activității catalitice, a rezistivității suprafeței și a celorlaltor proprietăți excepționale (magnetice, optice, electronice),

sunt folosiți ca și abrazivi, agenți de polișare, catalizatori, senzori de gaz, pigmenți, fotoanodi pentru celule fotoelectrochimice sau agenți de contrast în imagistica magnetică de rezonanță. Ei joacă de asemenea un rol important la obținerea de ferite și la inspectarea suprafețelor arheologice [1,2].

Particulele mici de oxizi de fier (1-100 nm) prezintă caracteristici unice care diferă semnificativ de cele ale particulelor bine cristalizate. Aceste nanoparticule sunt de importanță fundamentală în multe dintre aplicațiile industriale menționate, incluzând dezvoltarea de noi dispozitive electronice și optice, stocare de informații, refrigerare magnetocalorică, bioprocesare, tehnologia ferofluidelor. Avantajul utilizării nanoparticulelor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  îl constituie stabilitatea chimică a acestora în comparație cu particulele ultramici ale metalelor pure [1,2].

## I.1. Generalități

Fierul face parte din grupa VIIIb, este cel mai răspândit element tranzițional și unul dintre cele mai abundente elemente din scoarța pământului. Structura electronică a fierului (Tabel 1.) definește proprietățile acestuia și a compușilor pe care îi formează.

Tabel 1. Caracteristicile electronice ale fierului

| Element | Simbol | Număr atomic Z | Învelișul de electroni | Stări de oxidare          |
|---------|--------|----------------|------------------------|---------------------------|
| Fier    | Fe     | 26             | [Ar] $3d^64s^2$        | 0, +1, +2, +3, +4, +5, +6 |

Fierul cristalizează în trei modifiții,  $\alpha$ ,  $\gamma$  și  $\delta$ , a căror existență se manifestă prin puncte de discontinuitate în curba de variație a căldurii specifice cu temperatura. Forma  $\alpha$  cu rețea cubică centrată intern este stabilă până la  $906^\circ\text{C}$ ; forma  $\gamma$ , cubică compactă este stabilă între  $906^\circ$  și  $1401^\circ\text{C}$  și forma  $\delta$ , din nou cubică centrată intern este stabilă de la această temperatură până la punctul de topire ( $1536^\circ$ ). Termenul de „modificație  $\beta$ ” se aplică fierului între  $769$ - $906^\circ$ , deși forma cristalină este aceeași ca a fierului  $\alpha$ . Modificația  $\beta$ , precum și modificațiile  $\gamma$  și  $\delta$ , sunt paramagnetice. Fierul pur se magnetizează în câmp magnetic (sub punctul Curie  $769^\circ$ ), dar numai temporar.

Configurația electronică a fierului indică existența a doi electroni în orbitalii  $4s$  și 6-8 electroni în orbitalii  $3d$ , mai mult de jumătate ocupați cu electroni (Fig. 2). Numărul mare de electroni  $d$  necupați explică feromagnetismul acestui element și proprietatea de a forma ioni colorați mai ales ioni complecși. Starea de oxidare cea mai stabilă a Fe este (III).

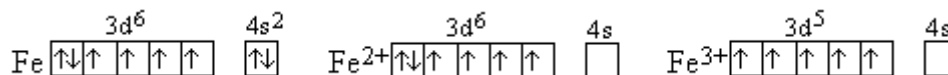


Fig. 2. Configurația electronică a învelișului exterior al fierului și ionilor săi

Oxigenul participă la formarea oxizilor de fier, structura lor fiind constituită dintr-o rețea de atomi de oxigen în care se fixează ionii metalici. Atomul de oxigen

dispune de doi electroni impari în orbitalii 2p, putând accepta încă doi electroni spre a deveni ion divalent  $O^{2-}$  [3].

Pentru oxizii de fier, electronii 3d ai Fe sunt cei care determină proprietățile electronice, magnetice și unele proprietăți spectroscopice astfel încât orbitalii conținând acești electroni sunt cei mai importanți.

Există cinci orbitali d liberi, fiecare cu o altă orientare spațială. Aceștia sunt orbitalii  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$  care au patru lobi (unde densitatea electronică este maximă), fiecare fiind orientat între axele de coordonate ale nucleului și orbitalii  $d_z^2$ ,  $d_{x^2-y^2}$  care au lobi orientati de-alungul axelor. Într-un atom izolat, acești cinci orbitali sunt degenerați adică energiile lor sunt egale. În starea fundamentală  $Fe^{3+}$  are cinci electroni d neîmperecheați iar  $Fe^{2+}$  are o pereche de electroni și 4 electroni neîmperecheați.

Într-un solid, electronii ionilor de Fe interacționează cu alți ioni și aceasta conduce la o schimbare a stării de energie a fierului. În oxizii de fier, cationii sunt coordonați octaedric și/sau tetraedric la ionii  $O^{2-}/OH^-$  încărcăți negativ iar în câmpul electrostatic creat de prezența acestor liganzi, orbitalii d ai Fe nu mai au aceeași energie. Acești electroni d, de pe orbitalii orientați de-alungul axelor de coordonate, sunt respinși mai puternic de liganzii negativi decât cei a căror densitate maximă este concentrată între axe. Astfel, cei cinci orbitali d sunt împărțiți în două seturi de energii diferite. Magnitudinea diferenței de energie dintre seturile de orbitali  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ ) și  $e_g$  ( $d_z^2$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ) se notează cu  $\Delta$ . Într-o poziție octaedrică, setul  $t_{2g}$  are o energie mai scăzută în timp ce pentru pozițiile tetraedrice, energia este ridicată.

Orbitalii d pot fi ocupați în diferite moduri. Starea de spin înalt (SI) apare atunci când un electron (pentru  $Fe^{3+}$ ) ocupă fiecare orbital astfel încât toți electronii sunt neîmperecheați (Fig. 3). Dacă energia necesară pentru a plasa electronii în setul de orbitali de energie mai înaltă este mai mare decât energia electronică de repulsie rezultată de la electronii împerecheați, doi electroni pot fi forțați să intre pe un orbital de energie mai joasă pentru a crea un spin împerecheat sau o stare de spin joasă (SJ).

Pentru coordinarea octaedrică, starea  $t_{2g}$  este stabilizată prin energia echivalentă cu  $2/5\Delta$  ( $\Delta$  este de ordinul  $10000\text{ cm}^{-1}$  până la  $20000\text{ cm}^{-1}$ ) și starea  $e_g$  este destabilizată de  $3/5\Delta$ . Preferința ionilor metalici de aranjare în simetrie octaedrică sau tetraedrică este corelată cu energia de stabilizare în câmp cristalin [4-7].

Nivelele energetice care determină majoritatea proprietăților oxizilor de fier sunt benzile câmpului cristalin 3d ale Fe care sunt parțial ocupate și orbitalii 2p ai liganzilor. Toți oxizii de fier posedă un grad semnificativ de caracter covalent [8].

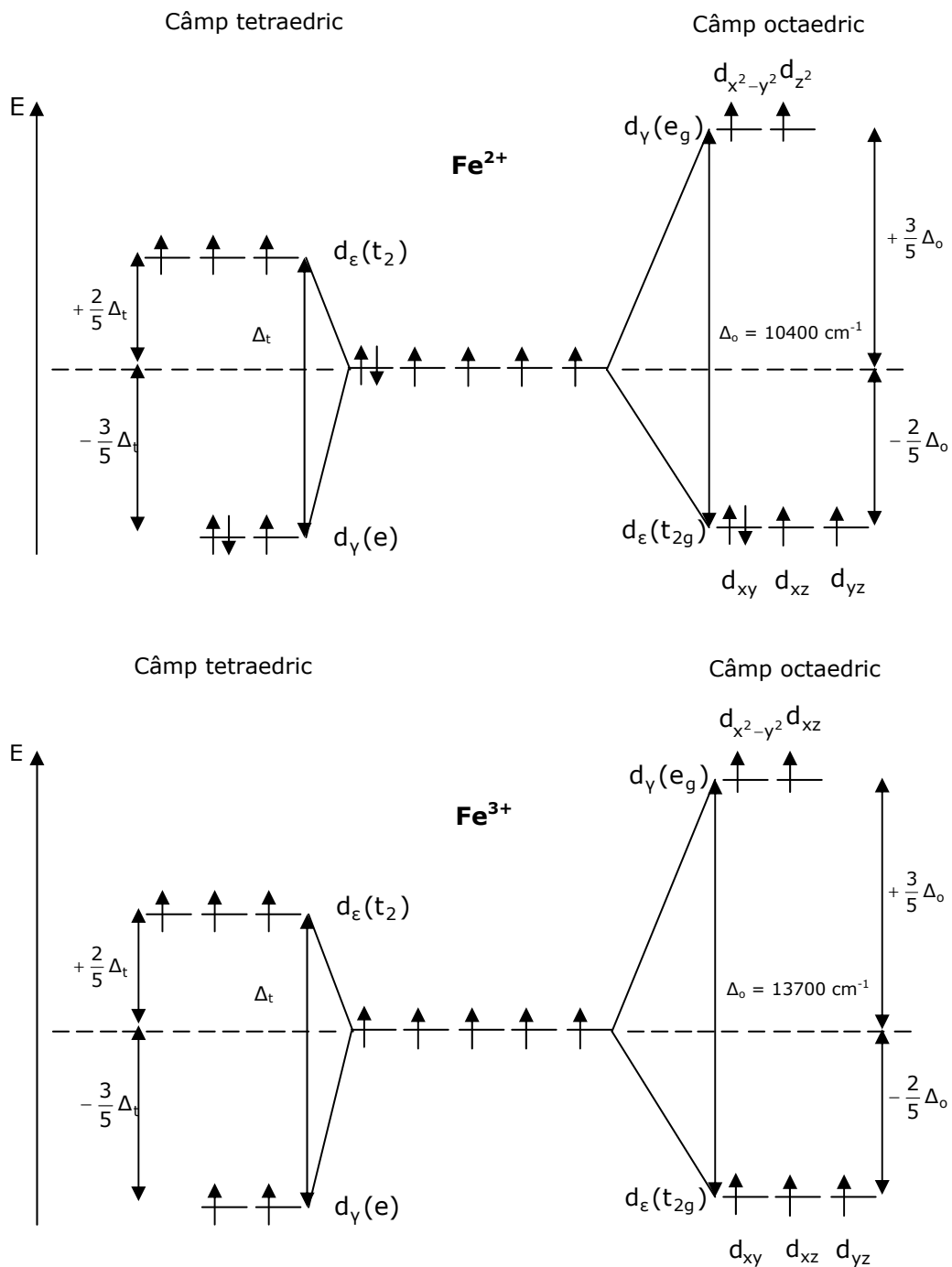


Fig. 3. Configurațiile electronice ale  $\text{Fe}^{2+}$  și  $\text{Fe}^{3+}$  în stare de spin înalt

### **Clasificarea oxizilor de fier**

Oxizii de fier se pot clasifica în funcție de starea de oxidare a fierului ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) și de formele polimorfe, după cum urmează:  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ),  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

*Wüstita*,  $\text{FeO}$  este un oxid de fier nestoichiometric, negru, care conține numai ioni de Fe divalent. Structura sa este similară cu cea a unei sări minerale ( $\text{NaCl}$ ) și se bazează pe împachetări de anioni cubic compacte (ccp). Wüstita este un intermediar important în reducerea minereurilor de fier [9].

*Magnetita*,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  apare în natură sub forma unui mineral negru și se obține artificial prin arderea fierului metalic sau prin calcinarea puternică a celorlalți oxizi. Magnetita este un oxid mixt,  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , conținând în rețea ambele tipuri de ioni ai fierului:  $\text{Fe}^{2+}$  și  $\text{Fe}^{3+}$ , alături de ioni  $\text{O}^{2-}$ . Are o structură de spinel invers. Spre deosebire de ceilalți oxizi ai fierului, care sunt paramagnetici, magnetita este feromagnetică (mai exact antiferomagnetică) și conduce relativ bine curentul electric. Fiind foarte inertă față de agenții chimici, se utilizează pentru construirea de electrozi utilizați la electroliza clorurii de sodiu. Magnetita este un minereu important. Împreună cu titanomagnetita este responsabilă pentru proprietățile magnetice ale rocilor ceea ce face obiectul studiilor paleomagnetice [9, 10].

*Hematita*,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , este cel mai cunoscut oxid de Fe mineral și este răspândit în soluri și roci. Culoarea sa este roșie (grec. Haima=sânge), dacă se găsește sub formă fin divizată și neagră sau gri strălucitor, dacă este cristal brut. Hematita prezintă structură de corindon ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) bazată pe împachetări de anioni hexagonal compacte (hcp). Hematita este extrem de stabilă și este adesea produsul final al transformărilor celorlalți oxizi de fier. Este un pigment important și un minereu valoros [9].

*Maghemita*,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  este un material roșu-brun ferimagnetic, izostructural cu magnetita, dar cu interstiții deficiente în cationi. Apare în soluri ca produs de dezagregare al magnetitei și ca produs la încălzirea altor oxizi de Fe în prezența materiei organice. Maghemita este un pigment magnetic important [9].

$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  și  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sunt compuși rari care au fost sintetizați doar în laborator. Primul a fost obținut prin dehidroxilarea  $\beta\text{-FeOOH}$  la  $170^\circ\text{C}$  în vid. Obținerea lui  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a fost raportată pentru prima oară în 1934 [11], iar în 1963 faza a fost încadrată în sistemul monoclinic în urma studiilor de difracție cu raze X [12]. Există ca formă pură dezordonată dar și ca formă ordonată ceea ce se asociază cu hematita sau maghemita. Se poate obține prin metode diferite și se transformă în hematită la temperaturi de  $500\text{-}750^\circ\text{C}$  în funcție de metoda de obținere [9].

### **I.2. Structura cristalină a oxizilor de fier**

Toți oxizii de fier sunt cristalini. Gradul de ordonare structurală și dimensiunea cristalelor sunt însă variabile și depind de condițiile în care s-au format acestea.

Structurile oxizilor de fier au fost determinate în principal prin difracție de raze X pe monocristal sau difracție de neutroni, cu informații suplimentare provenite de la spectroscopie în infraroșu, difracție de electroni și microscopie electronică de rezoluție înaltă [13-15].

Tabel 2. Date cristalografice pentru oxizii de fier

| Compus                                     | Sistem cristalografic  | Împachetarea compactă a anionilor | Dimensiunea celulei elementare |       |        | Z  |
|--|------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|-------|--------|----|
|  |                        |                                   | A                              | b     | c      |    |
| Hematita                                   | Hexagonal (Romboedric) | ABAB [001]                        | 0,5034                         | -     | 1,3752 | 6  |
| Magnetita                                  | Cubic                  | ABCABC [111]                      | 0,8396                         | -     | -      | 8  |
| Maghemita                                  | Cubic Tetragonal       | ABCABC [111]                      | 0,83474<br>0,8347              | -     | 2,501  | 8  |
| Wüstita                                    | Cubic                  | -                                 | 0,4302<br>0,4275               | -     | -      | 24 |
| $\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ortorombic             | -                                 | 0,5095                         | 0,879 | 0,9437 | 8  |

Oxizii de fier constă în aranjamente de ioni de Fe și ioni O<sup>2-</sup>. Deoarece anionii sunt mult mai mari decât cationii (raza ionului O<sup>2-</sup> este 0,14 nm, în timp ce razele lui Fe<sup>III</sup> și Fe<sup>II</sup> sunt 0,065 respectiv 0,082 nm), aranjamentul anionilor guvernează structura cristalină și interconversia topologică facilă între diferiți oxizi de fier. Tabelul 2 sumarizează datele cristalografice pentru oxizii de fier considerați [9]. Modul de bază pentru reprezentarea structurilor cristaline ale oxizilor de fier este împachetarea compactă a anionilor O<sup>2-</sup>.

Cel mai comun aranjament al straturilor de anioni este împachetarea de tip hexagonal compact (hcp) ABAB... sau cubic compact (ccp) ABCABC... . Există de două ori mai multe interstiții între straturile de anioni decât între anionii dintr-un strat. Cationii se fixează în interstițiile octaedrice sau în cele tetraedrice, mult mai mici. Pentru compușii cu ioni Fe<sup>III</sup>, cerințele echilibrului de sarcină asigură doar completarea unei anumite proporții a interstițiilor, făcând posibile diferite aranjamente de cationi între straturile de anioni. Diferențele dintre structurile oxizilor de fier se desprind din variația aranjamentelor cationice în interstiții și într-o mai mică măsură din diferențele create de împachetarea straturilor de anioni. Straturile de anioni sunt legate între ele prin intermediul cationilor și/sau a legăturilor de hidrogen [9].

### I.2.1. FeO – Wüstita

Deși acest compus are formula nominală FeO, materialul stoechiometric nu poate exista ca o fază stabilă la presiuni joase. Fe<sub>1-x</sub>O (wüstit), cu structura de tip NaCl, reprezintă un caz tipic de compus nestoechiometric, care prezintă aproape întotdeauna un deficit de cationi față de raportul Fe:O = 1:1. Electroneutralitatea rețelei cere ca absența fiecărui cation (Fe<sup>2+</sup>) să fie compensată de prezența a doi Fe<sup>3+</sup> și astfel compusul poate fi considerat o soluție solidă de Fe<sup>3+</sup> (și vacanțe cationice) în FeO [16].

O descriere a structurii se face prin intermediul unei împachetări anionice de tip ccp de-a lungul direcției [111]; planurile anionice alternează cu cele cationice. Majoritatea Fe se găsește în interstițiile octaedrice cu o proporție mică de Fe<sup>III</sup> în interstițiile tetraedrice vacante. Octaedri au muchiile comune iar straturile de Fe<sup>II</sup> și O alternează de-a lungul direcției [111] (Fig. 4 a și b) [9].

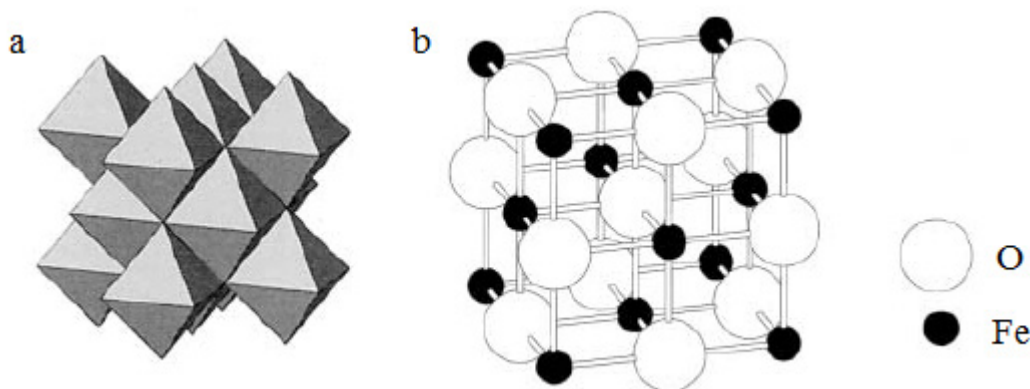


Fig. 4. Structura wüstitei : a.) aranjamentul octaedrilor ; b.) modelul ball-and-stick

La temperaturi joase wüstitul este instabil, descompunerea ducând la Fe și  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Prin răcire rapidă și avansată ( $-70^\circ\text{C}$ ) structura cubică trece într-o formă hexagonală (romboedrică) pentru fazele cu compoziția mai apropiată de cea stoechiometrică, respectiv în tetragonală în cazul celor mai bogate în oxigen.

La aer, absoarbe cu aviditate oxigen, căpătând imediat o culoare verde închisă, murdară, care trece apoi în culoarea roșie-brună a oxidului feric hidratat. Culoarea închisă a produsului intermediar se datorează existenței laolaltă a două stări de oxidare diferite,  $\text{Fe}^{\text{II}}$  și  $\text{Fe}^{\text{III}}$  [10].

### I.2.2. $\text{Fe}_3\text{O}_4$ – Magnetita

Structura magnetitei este cea a unui spinel invers [17]. Ea prezintă o celulă elementară cu fețe centrate bazată pe 32 de ioni  $\text{O}^{2-}$  care sunt împachetați cubic de-a lungul direcției [111]. O treime din fierul sub forma de  $\text{Fe}(\text{III})$  ocupă toate interstițiile A disponibile, o treime sub forma de  $\text{Fe}(\text{III})$  ocupă jumătate din interstițiile B și o treime sub formă de  $\text{Fe}(\text{II})$  ocupă celelalte interstiții B [18]. Lungimea muchiei celulei elementare este  $a=0,839$  nm și există opt unități stoechiometrice.

Magnetita diferă de alți oxizi de fier deoarece conține atât fier bivalent cât și trivalent. Formula ei se notează  $\text{Y}[\text{XY}]_2\text{O}_4$  unde  $\text{X}=\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Y}=\text{Fe}^{\text{III}}$  iar parantezele simbolizează pozițiile octaedrice (într-o structură spinelică obișnuită, formula este  $\text{XY}_2\text{O}_4$  cu 8 ioni  $\text{M}^{\text{II}}$  care ocupă pozițiile tetraedrice și 16 ioni  $\text{M}^{\text{III}}$  care ocupă pozițiile octaedrice). Opt poziții tetraedrice sunt distribuite între ionii  $\text{Fe}^{\text{II}}$  și  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , adică ionii trivalenți ocupă atât pozițiile tetraedrice cât și octaedrice. Structura constă din straturi octaedrice și mixte tetraedric-octaedrice așezate piramidal de-a lungul direcției [111] (Fig. 5 a și b). Magnetita este adesea nestoechiometrică, caz în care prezintă o subrețea deficientă în cationi  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . În magnetita stoechiometrică, raportul  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  este 0,5.

Rețeaua magnetitei,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  este aceea a spinelilor. Celula elementară (de același tip ca la  $\text{FeO}$ ) cuprinde 32 ioni  $\text{O}^{2-}$ , în ale căror goluri se repartizează 16 ioni  $\text{Fe}^{3+}$  și 8 ioni  $\text{Fe}^{2+}$  (lipsesc deci 24 ioni  $\text{Fe}^{2+}$  din rețeaua de  $\text{FeO}$  ideală, iar în locul lor apar  $2/3 \cdot 24 = 16$  ioni  $\text{Fe}^{3+}$ ). La  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  celula cuprinde tot 32 ioni  $\text{O}^{2-}$ , cu aceeași



așezare compactă ca în FeO, dar include, în medie, numai 21 și 1/3 ioni Fe<sup>3+</sup> (=2/3x32), repartizați la întâmplare între golurile rețelei [10].

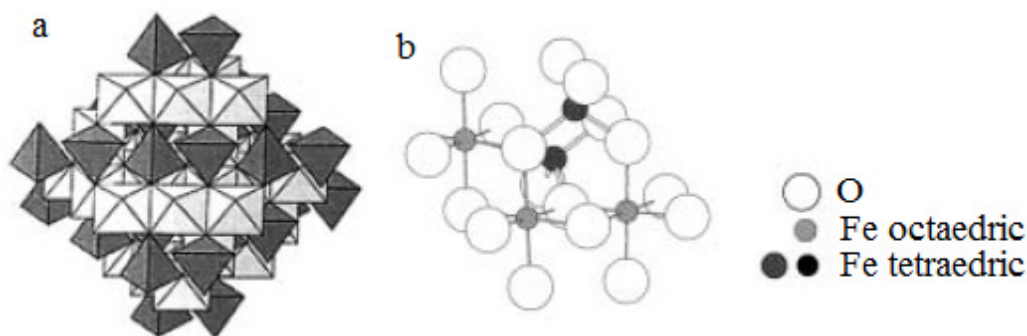


Fig. 5. Structura magnetitei : a) modelul poliedric cu straturi alternante octaedrice și tetraedric-octaedrice; b) modelul ball -and- stick

Magnetita și alți compuși în care metalul se găsește în două stări de oxidare diferite au proprietăți speciale, în primul rând o culoare intensă, iar în unele cazuri conductibilitate electrică mare. Magnetita conduce bine curentul la temperatura camerei, dar la 120K conductibilitatea scade brusc, la o valoare de 100 de ori mai mică. S-a putut arăta că, peste temperaturi de 120K, distanțele Fe-O (octaedrice) sunt egale (2,059 Å), în timp ce la temperatură joasă există două distanțe Fe-O diferite, una de 2,00 Å (caracteristică pentru Fe<sup>3+</sup>), alta de 2,123 Å (caracteristică pentru Fe<sup>2+</sup>). Acest fapt poate fi interpretat astfel: la temperaturi peste 120K, se produce un transfer rapid de electroni între Fe<sup>2+</sup> și Fe<sup>3+</sup>, deci o oscilație rapidă a stărilor de oxidare și distanța Fe-O are o singură valoare [10].

### I.2.3. α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Hematita

Hematita este izostructurală cu corindonul, celula elementară este hexagonală [14, 19-21] și conține șase unități stoichiometrice. Hematita poate fi de asemenea încadrată în sistemul romboedric, având o constantă de rețea  $a_{rh} = 0,5427\text{nm}$ .

Structura hematitei poate fi descrisă prin aranjamente hcp de ioni de oxigen așezate de-a lungul direcției [001], când planurile de anioni sunt paralele cu planul (001). Două treimi din poziții sunt ocupate cu ioni Fe(III) care sunt aranjați în două interstiii complete urmate de un interstiiu vacant în planul (001) formând inele înșesite.

Aranjamentul cationilor produce perechi de octaedri Fe(O)<sub>6</sub>. Fiecare octaedru are muchiile comune cu trei octaedri învecinați în același plan și o față comună cu un octaedru dintr-un plan adiacent (Fig. 6 a și b), de-a lungul axei c. Atomii de Fe din octaedri cu fețe comune sunt așezați de-a lungul direcției normale la [001], cauzând deplasarea cationilor spre fețele neîmpărțite. Distanțele O-O de-a lungul fețelor comune ale unui octaedru sunt mai scurte (0,2669 nm) decât distanța de-a lungul muchiilor necomune (0,3035 nm), deci octaedrul este deformat trigonal [22].

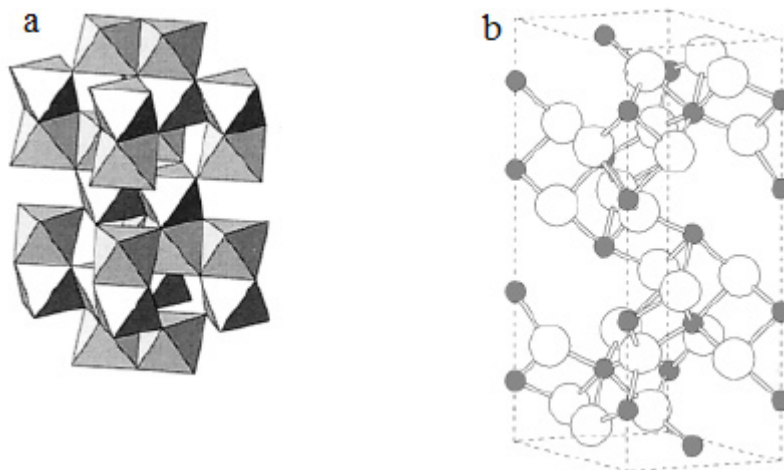


Fig. 6. Structura hematitei : a) aranjamentul octaedrilor ; b) modelul ball-and-stick

#### I.2.4. $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Maghemita

Maghemita (magnetită-hematită) are o structură similară cu cea a magnetitei. Diferă de magnetită prin faptul că toți sau majoritatea ionilor de Fe se găsesc în stare trivalentă.

Maghemita are o celulă elementară cubică (Fig. 7) iar valoarea parametrului de rețea a fost determinată pentru prima dată de Hägg [23] și este acceptată azi ca fiind 0,834 nm. Fiecare celulă de maghemită conține 32 de ioni O<sup>2-</sup>, 21 1/3 ioni Fe<sup>III</sup> și 2 1/3 vacanțe. Opt cationi ocupă pozițiile tetraedrice iar cationii rămași sunt distribuiți la întâmplare în pozițiile octaedrice [24]. Vacanțele sunt delimitate de poziții octaedrice ceea ce conduce la formula Fe<sub>8</sub>[Fe<sub>13,3</sub> □<sub>2,67</sub>]O<sub>32</sub> (□ - poziții vacante).

Deși nu există date de raze X pe monocristal pentru  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, deoarece nu s-a putut realiza creșterea unor astfel de cristale, datele de difracție pe pulberi au stabilit că posedă aceeași structură de spinel invers ca a magnetitei (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), dar cu câteva vacanțe electronice [25].

De fapt, spectrele de difracție de raze X ale maghemitei dezordonate și ale magnetitei, pot fi cu greu diferențiate. Datele de difracție de neutroni și spectroscopie Mössbauer sprijină distribuția preferențială a vacanțelor cationice în pozițiile octaedrice ale maghemitei [26].

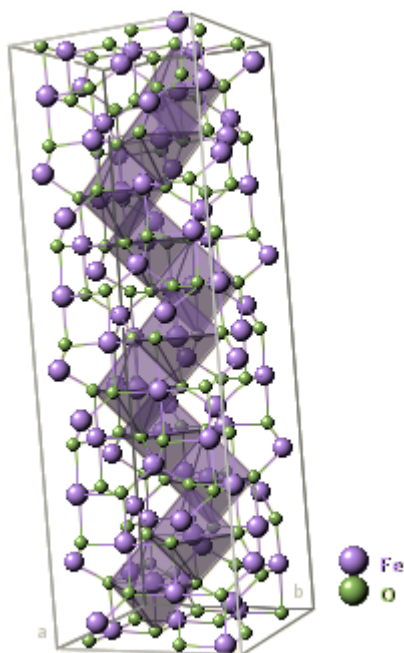


Fig. 7. Structura maghemitei

Prin oxidare în stare solidă, magnetita se poate transforma în maghemită. O reprezentare schematică a etapelor chimice din această transformare este redată în figura 8, care explică formarea vacanțelor în pozițiile octaedrice ( $\square$ ) ca rezultat al oxidării  $\text{Fe}^{2+}$  la  $\text{Fe}^{3+}$  ( $3 \text{Fe}^{2+} \rightarrow 2 \text{Fe}^{3+} + \square$ ). Corespunzător acestei scheme, din fiecare șase poziții octaedrice din magnetită, una este neocupată în structura maghemitei. Parametrul de rețea se modifică, astfel, de la 8,398 Å în magnetită, la 8,33 Å în maghemită, ceea ce indică o oarecare contracție de rețea ca rezultat al procesului de oxidare [27]. Transformarea implică o reacție topotactică, în care morfologia originală este menținută.

Distribuția cationilor sau a vacanțelor în poziții octaedrice, poate da naștere câtorva simetrii ale cristalelor din maghemită, cu diferențele corespunzătoare în spectrele de raze X. Ele pot fi: a) la întâmplare ca în magnetită; b) parțial ordonate ca în  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  și c) cu o distribuție ordonată corespunzător unei celule elementare tetragonale [28].

Maghemita cu vacanțe ordonate prezintă simetrie tetragonală iar în caz contrar prezintă o simetrie cubică.

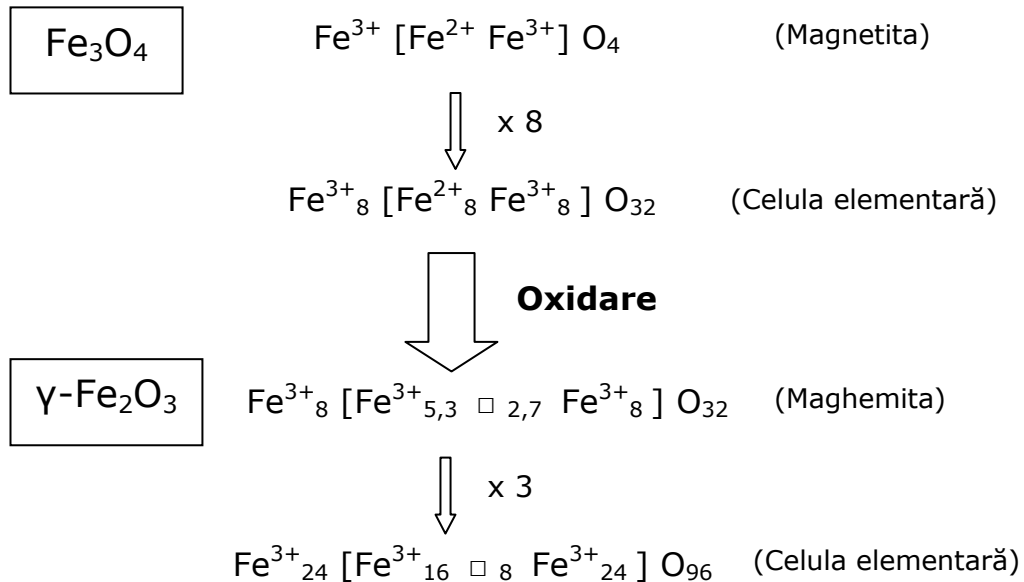


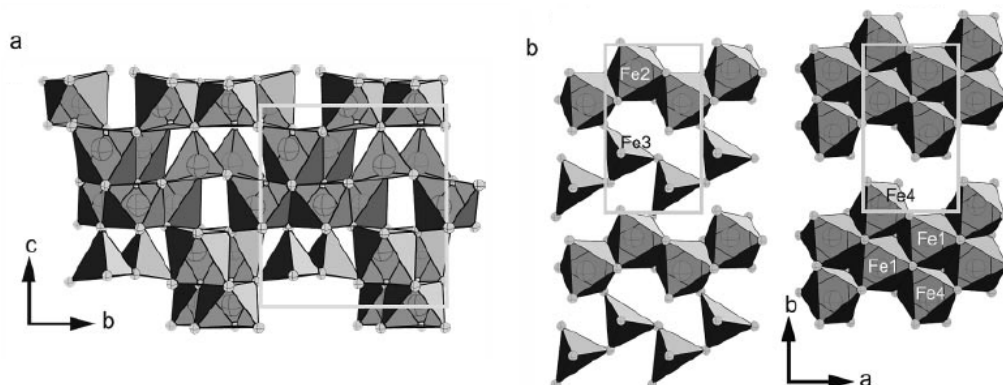
Fig. 8. Reprezentarea schematică a transformării magnetitei în maghemită

### I.2.5. $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Schrader și Büttner [12] au propus pentru forma ordonată a lui  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , o celulă elementară monoclinică. Ulterior, pe baza datelor de difracție de raze X și a difracției cu electroni, Tronc et al. [29] au obținut o celulă elementară ortorombică cu  $a=0,5095$  nm,  $b=0,8789$  nm și  $c=0,9437$  nm. În 2005 Kelm și Mader [30] au îmbunătățit descrierea structurală a fazei  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Aceștia au formulat reprezentarea poliedrică a lui  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Fig. 9) care se poate explica astfel:

- Secvența de împachetare a straturilor de oxigen compacte este ABAC iar  $\frac{1}{4}$  din ionii de fier ocupă interstițiile tetraedrice în timp ce  $\frac{3}{4}$  ocupă interstițiile octaedrice. Ocuparea cu fier dintre toate straturile de oxigen reprezintă  $\frac{2}{3}$  interstițiile de ioni de oxigen. Structura poate fi considerată ca fiind compusă din două straturi poliedrice dispuse alternativ de-a lungul direcției c. Primul strat (I) constă din lanțuri singulare de octaedri  $[\text{FeO}_6]$  cu muchii comune conectate prin lanțuri singulare de tetraedri  $[\text{FeO}_4]$  cu colțuri comune. Al doilea strat (II) este alcătuit din octaedri  $[\text{FeO}_6]$  cu muchii comune, aranjați sub formă de lanțuri duble paralele la axa a, lăsând între ele canale libere de octaedri neocupați. Canalele de octaedri neocupați sunt legate în punte de către lanțurile de tetraedri  $[\text{FeO}_4]$  ale stratului adiacent I. Aceste canale aliniat de-a lungul direcției a sunt tipice pentru structura  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

În structura  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  există trei anioni neechivalenți (A, B, C) și patru poziții cationice ( $\text{Fe}_1$ ,  $\text{Fe}_2$ ,  $\text{Fe}_3$ ,  $\text{Fe}_4$ ). În timp ce poziția  $\text{Fe}_4$  este coordonată tetraedric, celelalte trei poziții sunt octaedrice [29].

Fig. 9. Structura  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La fel ca și în cazul hematitei [19] ionii de oxigen sunt deplasați din interstițiile ideale ale structurii în timp ce ionii de fier se deplasează spre interstițiile neocupate. Așadar, acest fapt conduce la o deformare a poliedrilor de coordinare în comparație cu structura idealizată.

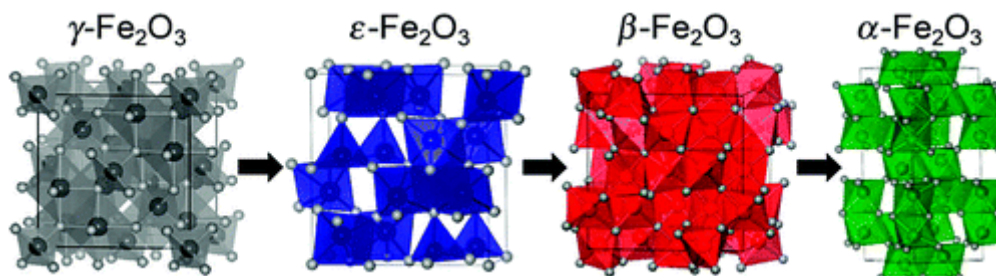
Zboril și colaboratorii [31] au observat că formarea lui  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are loc sub forma unei faze intermediare la transformarea  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizând spectroscopia Mössbauer.

### I.2.6. $\beta$ - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Polimorul  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prezintă o structură cubică cu fețe centrate și este izostructural cu bixbiitul, având un parametru de rețea  $a_0 = 0,9393$  nm [32, 33]. 24 de ioni Fe<sup>3+</sup> din celula elementară cubică prezintă simetrie C<sub>2</sub> (situri d) iar 8 ioni prezintă simetrie C<sub>3i</sub> (situri b) [34 - 36]. Temperatura Neel a tranziției magnetice a fost observată între 100 K și 119 K [33, 35].  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> este instabil termic și se transformă în  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la temperaturi peste 770 K [31, 35].

Câteva procese au fost raportate în literatură pentru obținerea formei cubice  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: depunerea chimică sub formă de vapori a trifluoroacetilacetonatului de Fe(III) sau a acetilacetonatului de Fe(III) la 300°C, piroliza prin sprayere a soluțiilor de cloruri, descompunerea termică a NaFe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, descompunerea termică a Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [32 - 37].

Mecanismul de transformare structurală între fazele  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> este prezentat în figura 10.

Fig.10. Mecanismul de transformare structurală  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> →  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> →  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> →  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### I.3. Proprietăți ale oxizilor de fier

#### I.3.1. Proprietăți magnetice

Atât spectroscopia Mössbauer cât și magnetometria se bazează pe comportarea magnetică a fierului din structura cristalină, dar operează la scări dimensionale diferite. În timp ce spectroscopia Mössbauer oferă informații cu privire la sarcină și coordinare, metodele magnetometrice sunt mai sensibile la tipul de cuplaj magnetic și la starea magnetică domeniială a particulelor.

##### I.3.1.1. Spectroscopia Mössbauer

Efectul Mössbauer implică absorbția rezonantă a radiației  $\gamma$  de către nucleele de  $^{57}\text{Fe}$  în oxizii de fier solizi. Tranzițiile între nivelele nucleare de energie  $I=1/2$  și  $I=3/2$  induc absorbție rezonantă (Fig. 11). Un spectru Mössbauer este o reprezentare a tranziției radiațiilor în funcție de viteza sursei lor; mișcarea sursei ( $^{57}\text{Co}$  pentru compuși cu fier) asigură ca mediul nuclear al absorbantului și sursa să coincidă la o anumită viteză (adică energie) atunci când are loc absorbția. În absența unui câmp magnetic, spectrul Mössbauer constă din una (dacă atomii adsorbantți se găsesc la un sit de simetrie cubică) sau două (pentru o simetrie diferită de cea cubică) maxime de absorbție. Dacă asupra unui nucleu rezonant acționează un câmp magnetic static, spinul nuclear din starea fundamentală este splitat în două iar cel din starea excitată în patru. Cele șase tranziții permise produc astfel un spectru de 6 linii (Fig. 11). Pozițiile și numerele maximelor de absorbție sunt determinate de interacțiile hiperfine dintre nucleele rezonante și electronii care le înconjoară. Există trei tipuri de interacții hiperfine:

- *Interacția electrică monopolară* este o funcție a densității de electroni  $s$  la nucleu. Aceasta rezultă dintr-o deplasare a spectrului și se exprimă prin viteza sursei ( $\text{mm s}^{-1}$ ) necesară contracarării deplasării. Această deplasare izomeră (sau chimică),  $\delta$ , oferă informații cu privire la numărul de coordinare, valența și starea de spin a fierului din compus.
- *Interacția electrică cvadripolară* este generată atunci când un gradient de Câmp electric acționează asupra nucleului. Interacția cvadripolară sau splitarea,  $\Delta E_q$ , oferă informații despre distorsionarea interstițiului, cum ar fi de liganzi specifici legați: crește cu creșterea distorsionării.
- *Câmpul magnetic hiperfin*,  $B_{\text{hf}}$  oferă informații despre valența și proprietățile magnetice ale compusului. Deoarece proprietățile magnetice ale compusului depind de temperatură, spectrele Mössbauer sunt adesea înregistrate la diferite temperaturi, în mod deosebit la 78 K (azot lichid) și 4,2 K (He lichid) pentru a induce ordonarea magnetică a oxizilor care au  $T_N$  sub temperatura camerei sau care sunt superparamagnetice la temperatura camerei.

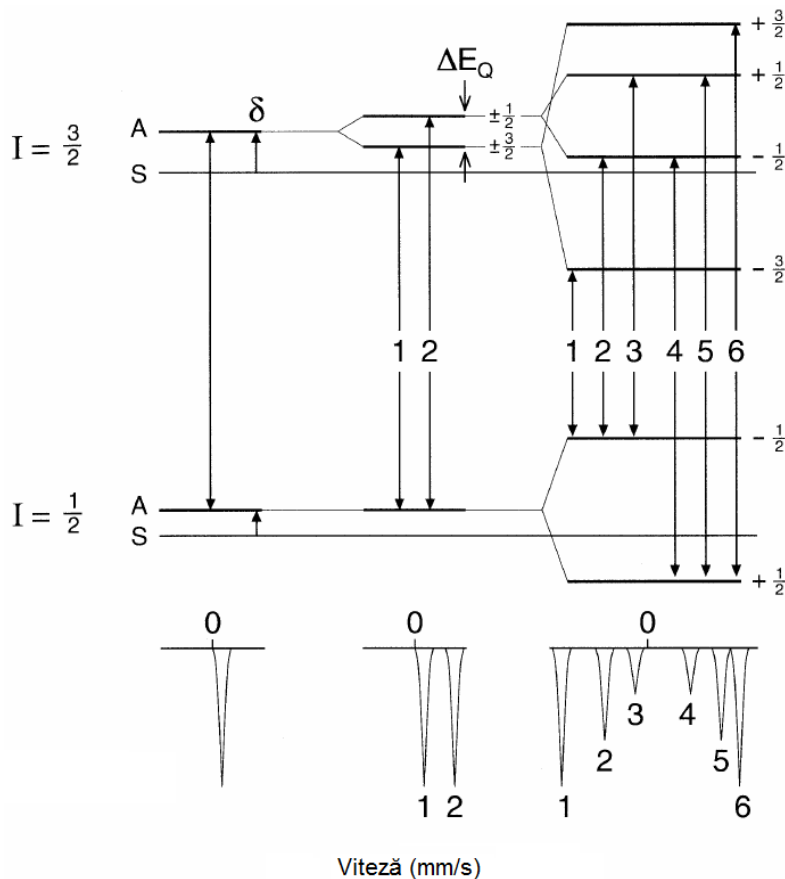


Fig. 11. Principiul spectroscopiei Mössbauer

Originea câmpului magnetic hiperfin pentru oxizii de fier stă în polarizarea electronilor s interni de către electronii 3d ai atomului însuși. Contribuții minore provin și de la polarizarea electronilor s de către electronii 3d ai cationilor învecinați și de la spinul momentului dipol al electronilor 3d. Sub temperatura  $T_N$  și  $T_C$ , oxizii de fier suferă o magnetizare spontană.  $B_{hf}$  crește rapid odată cu scăderea temperaturii iar la temperaturi suficient de joase atinge valoarea de saturație. Mărimea câmpului de saturație hiperfin poate conduce la estimarea caracterului covalent din solid [18].

Datele de absorbție corespund cu unul sau mai multe dublete și/sau sextete, fiecare cu setul de parametri corespunzători ( $\delta$ ,  $\Delta E_q$ ,  $B_{hf}$ ).

Spectrele Mössbauer sunt utilizate pentru identificarea și caracterizarea oxizilor de Fe.

Spectroscopia Mössbauer este utilă pentru sistemele în care oxizii de fier se găsesc în concentrații prea mici sau slab cristalizați pentru a putea fi detectați prin RX.

### 1.3.1.2. Magnetometrie

Cei mai importanți parametri utilizați la caracterizarea proprietăților magnetice ale solidelor sunt susceptibilitatea magnetică, permeabilitatea și momentul magnetic [38].

Atunci când o substanță este introdusă într-un câmp magnetic de intensitate  $H$  (Tesla), intensitatea magnetizării  $J$  ( $A \cdot m^{-1}$ ) este dată prin intermediul susceptibilității magnetice  $\kappa$ , a substanței conform relației:

$$J = \kappa \cdot H \quad (1)$$

Susceptibilitatea magnetică poate fi exprimată în termeni de volum,  $\kappa$  ( $m^3 \cdot m^{-3}$ ), sau de masă  $\chi$  ( $m^3 \cdot kg^{-1}$ ).

Densitatea sau fluxul liniilor de forță dintr-un solid plasat în câmpul magnetic ( $H$ ) se numește inducție magnetică,  $B$ , și este dată de relația:

$$B = \mu \cdot (H + J) \quad (2)$$

Tendința liniilor magnetice de forță de a trece printr-un mediu raportat la tendința lor de a trece prin vid reprezintă permeabilitatea magnetică,  $\mu$ . Acesta este unul dintre parametri care face distincția între un material diamagnetic și unul paramagnetic și se definește ca:

$$\mu = \mu_0 \cdot (1 + \kappa) \quad (3)$$

unde  $\mu_0$  reprezintă permeabilitatea în vid.

Momentul magnetic,  $m$  este termenul utilizat pentru a cuantifica proprietățile magnetice ale unei substanțe. El nu se măsoară direct dar se obține din valoarea măsurată a susceptibilității molare prin relaționare:

$$\chi = \mu_0 \cdot \frac{Nm^2}{3kT} \quad (4)$$

unde  $N$  reprezintă numărul lui Avogadro iar  $k$ , constanta lui Boltzmann. Momentul magnetic fundamental este dat de magnetonul Bohr,  $\beta = 9,2732 \cdot 10^{-24} Am^2$ .

Momentul magnetic apare ca rezultat al interacțiilor dintre momentul de spin al electronului,  $\mu_s$ , și momentul orbital. Magnitudinea spinului total depinde de numărul de electroni neîmperecheați din atom:

$$\mu_s = g\sqrt{S(S+1)} \quad (5)$$

$S$  reprezintă suma numerelor cuantice de spin la care contribuie fiecare electron  $\pm 1/2$  iar  $g$  raportul giromagnetic.

Cele mai importante proprietăți sunt tipul, puterea și direcția magnetizării remanente. Acestea pot fi utilizate la identificarea purtătorului de remanență și la stabilirea tipului domeniului al particulelor (multidomenial, monodomenial, pseudo-



monodomenial și superparamagnetic). În mod obișnuit dimensiunea particulelor scade în acest sens [9].

Pentru a induce magnetizarea, proba este expusă unui câmp magnetic exterior  $H_a$  iar magnetizarea  $M$ , este înregistrată cu un magnetometru. Pornind de la starea inițială nemagnetică, în care  $M = 0$  la  $H_a = 0$ ,  $M$  crește liniar cu creșterea  $H_a$  la valori scăzute (negative) ale  $H_a$ , apoi neliniar și atinge un maxim la valori ridicate (pozitive) ale  $H_a$ . Aceasta reprezintă *magnetizarea de saturație*,  $M_s$ , atunci când toate momentele magnetice ale probei sunt orientate paralel. Panta reprezentării liniare inițiale,  $M/H_a$ , este definită ca *susceptibilitate magnetică inițială*,  $\chi$ .

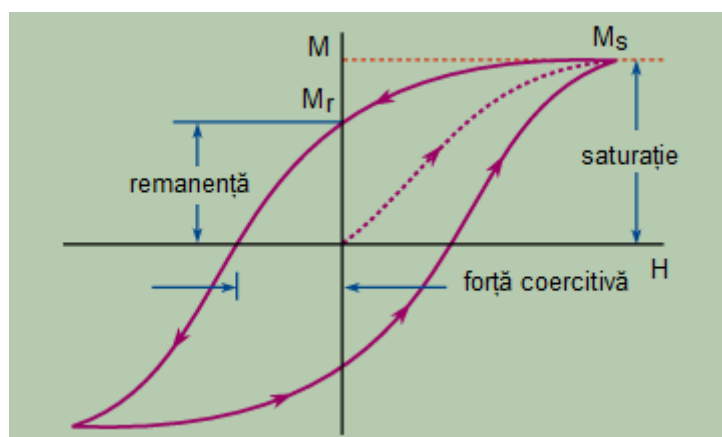


Fig.12. Curba de histereză

La scăderea câmpului magnetic până la  $H_a = 0$ , magnetizarea nu atinge valoarea 0 ci persistă când rezultă *curba de histereză* (Fig.12), din care derivă *magnetizarea remanentă*,  $M_r$ . Pentru a înlătura remanența, este necesar un câmp magnetic de intensitate  $H_{cr}$ . Câmpul magnetic,  $H_c$  pentru care  $M_s$  devine 0, se numește *câmp coercitiv* [9].

### I.3.1.2.1. Tipuri de magnetism

*Diamagnetismul* este proprietatea fundamentală a tuturor substanțelor și implică o repulsie ușoară față de un câmp magnetic. Susceptibilitatea magnetică a substanței diamagnetice este mică ( $10^{-6}$ ), negativă și nu depinde de temperatură. Pe lângă acest tip de magnetism, oxizii de fier mai prezintă și alte tipuri [9].

Substanțele *paramagnetice* sunt atrase de către un câmp magnetic. Astfel de substanțe posedă electroni neîmperecheați care sunt orientați la întâmplare în diferiți atomi (Fig. 13 A). Fiecare atom, ion sau moleculă a unei substanțe paramagnetice poate fi privită ca un mic magnet având propriul său moment magnetic. Aplicarea unui câmp magnetic cauzează alinierea parțială a acestor magneți paralel la câmp. Susceptibilitatea magnetică este pozitivă și mică (0 până la 0,1), variază cu temperatura iar comportamentul său este descris de legea Curie-Weiss:

$$\chi_M = \frac{C_M}{T - T_C} \quad (6)$$

unde  $C_M$  și  $T_C$  reprezintă constanta respectiv temperatura Curie iar  $T$  este temperatura. Dependența de temperatură a  $\chi_M$  este rezultatul a două tendințe antagoniste; odată cu creșterea temperaturii, alinierii ridicate a momentelor magnetice din substanțe i se opun vibrații termice mai puternice, așadar  $\chi_M$  descrește. Sub o anumită temperatură (Néel sau Curie) care depinde de însuși oxidul de fier, oxizii de fier sunt supuși unei tranziții către o stare ordonată din punct de vedere magnetic și devin feromagnetici, antiferomagnetici, ferimagnetici sau speromagnetici. Temperatura de tranziție se numește temperatură Curie ( $T_C$ ) pentru substanțele feromagnetice și ferimagnetice și temperatură Néel ( $T_N$ ) pentru substanțele antiferomagnetice [9].

Substanțele fero- și ferimagnetice sunt puternic atrase de un câmp magnetic deoarece conțin electroni neîmperecheați, a căror momente sunt parțial aliniat chiar și în absența câmpului datorită interacțiilor dintre spinii învecinați. Astfel, energia de cuplare de spin este pozitivă.

Substanțele *feromagnetice* prezintă o aliniere paralelă a spinilor electronici (Fig. 13 B). Ele sunt caracterizate printr-un moment magnetic net total, o permeabilitate magnetică mare și o susceptibilitate mare și pozitivă ( $0,01-10^6$ ). Datorită fluctuațiilor termice ale momentelor magnetice individuale, la creșterea temperaturii, aranjamentul ordonat al spinilor descrește iar susceptibilitatea scade rapid [9].

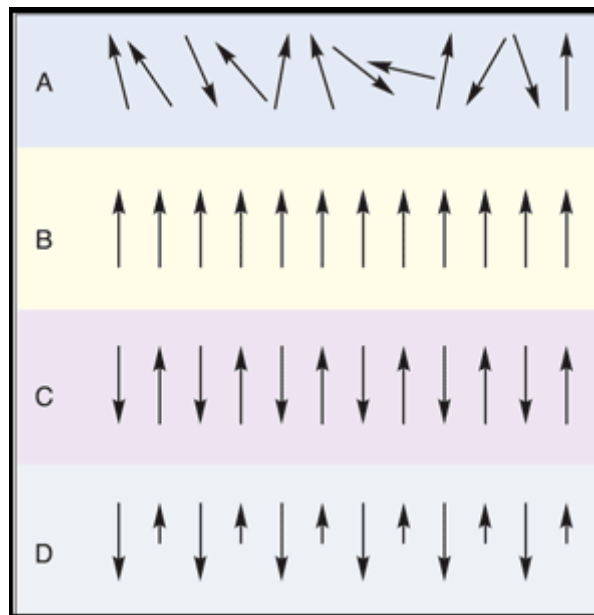


Fig.13. Tipuri de magnetism

În cazul substanțelor *antiferomagnetice*, spinii electronici au momente magnetice egale și sunt aliniați paralel (Fig. 13 C). Astfel de substanțe au un moment magnetic total egal cu 0, o permeabilitate pozitivă și o susceptibilitate mică ( $0 - 0,1$ ).

Creșterea temperaturii duce la o creștere a susceptibilității deoarece ordonarea antiparalelă este disturbată.

Substanțele *ferimagnetice* constau din cel puțin două subrețele interpenetrante iar orientarea spinilor este antiparalelă (Fig. 13 D). Spinii prezintă momente magnetice inegale astfel încât materialele ferimagnetice au un moment magnetic net [9].

Substanțele feromagnetice, antiferomagnetice și ferimagnetice prezintă o structură domenială: doar particulele cu dimensiuni în domeniul 50-500 nm sunt monodomeniale. Spinii dintr-un domeniu sunt fie paraleli fie antiparaleli, dar diferitele domenii prezintă orientări de spin diferite. Pentru a elimina diferitele domenii din aceste substanțe, trebuie aplicat un câmp magnetic suficient de mare astfel încât spinii dintr-un domeniu să se alinieze. La un câmp magnetic suficient de ridicat, se atinge magnetizarea de saturație iar spinii tuturor domeniilor sunt paraleli.

Reprezentarea grafică a magnetizării în funcție de câmpul magnetic aplicat este dată de ciclul de histereză a cărui ramuri corespund proceselor de magnetizare și demagnetizare. Magnitudinea câmpului invers necesar demagnetizării substanțelor fero- și ferimagnetice se numește coercitivitate [9].

*Superparamagnetismul* este rezultatul anizotropiei magnetice și depinde de dimensiunea particulelor și constanta de anizotropie. De aceea el apare adesea la temperatura camerei pentru oxizii de fier cu dimensiuni < 10 nm [9].

*Speromagnetismul* este proprietatea substanțelor amorfe sau slab ordonate care conțin legături metal-O-metal, care pot participa la reacții de super schimb [39].

Principalul tip de interacțiune magnetică între ionii de Fe din interstițiile adiacente ale unui solid este interacțiunea electrostatică de schimb; aceasta tinde să cauzeze alinierea paralelă sau antiparalelă a spinilor. În cazul oxizilor de fier, ionii  $Fe^{3+}$  sunt înconjurați de ioni  $O^{2-}$  sau  $OH^-$ , astfel încât reacțiile de schimb au loc prin intermediul intervenind ligandului, proces denumit super-schimb. Electronii neîmperecheați de pe orbitalii  $e_g$  ai  $Fe^{3+}$  interacționează magnetic cu electronii de pe orbitalii  $p$  ai ionilor  $O^{2-}$  și datorită faptului că ligandul și cationii sunt suficient de apropiați pentru a permite cuplarea electronilor lor, are loc efectul de cuplare de lanț care traversează cristalul (percolare). La măsurarea constantelor de schimb corespunzătoare acestor procese s-a constatat că acestea depind de lungimea legăturii Fe-O și a unghiului de legătură. Interacțiunile de schimb sunt puternice atunci când unghiurile de valență ale  $Fe^{3+}$  sunt 120-180°C și mult mai slabe dacă sunt 90° [40]. Interacțiunile de superschimb în oxizii de  $Fe^{2+}$  prezintă o dependență similară față de unghiurile de valență. Acolo unde ionii  $Fe^{2+}$  și  $Fe^{3+}$  sunt prezenți împreună, cum este în cazul magnetitei, poate avea loc delocalizarea electronilor între  $Fe^{2+}$  și  $Fe^{3+}$  pe un interstițiu adiacent.

### ➤ Proprietăți magnetice ale wüstitei (FeO)

Wüstita este paramagnetică la temperatura camerei dar devine antiferomagnetică la temperaturi mai mici de 203-211 K.  $T_N$  depinde în oarecare măsură de concentrația de defecte din structură. Sub  $T_N$  spinii electronici sunt ordonați feromagnetic în planul (111) cu momentele paralele față de [111]. Planurile (111) învecinate au spini opuși. Ordonarea antiferomagnetică este responsabilă pentru deformarea ușoară a structurii sub  $T_N$  [9].

### ➤ Proprietăți magnetice ale hematitei ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )

Hematita este paramagnetică peste temperatura Curie de 956 K. La temperatura camerei ea este slab feromagnetică iar la temperatura Morin (260 K) se supune tranziției de fază devenind antiferomagnetică. Particulele mai mici de 8 nm prezintă o relaxare superparamagnetică la temperatura camerei. Peste temperatura Morin, ionii  $\text{Fe}^{3+}$  sunt cuplați antiferomagnetic între planele octaedrice de-alungul axei c [9].

Comportarea magnetică a hematitei depinde de cristalinitate, dimensiunea particulelor și de gradul de substituție al cationilor. O cristalinitate scăzută generează o valoare mai mică a  $B_{\text{hf}}$  și a  $T_M$ . Totuși compararea cantitativă a diferitelor rezultate este dificilă deoarece cristalinitatea hematitei diferă în funcție de metoda de sinteză [41]. Tranziția Morin este suprimată pentru particule cu un diametru mai mic de 20 nm, ceea ce se poate datora conținutului crescut de grupări OH.

### ➤ Proprietăți magnetice ale maghemitei ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )

Maghemita este ferimagnetică la temperatura camerei. Măsurarea  $T_C$  este dificilă deoarece maghemita se transformă în hematită la temperaturi mai mari de 713K. Temperatura Curie a fost estimată între 820K și 986K [42].

Structura magnetică constă din 2 subrețele corespunzătoare Fe localizat în interstițiile tetraedrice (A) și în cele octaedrice (B) [43]. Momentele atomice din fiecare subrețea sunt paralele, iar momentele atomice dintr-o subrețea față de cealaltă sunt antiparalele. Particulele mai mari de 10 nm sunt ordonate magnetic complet la temperatura camerei, în timp ce particulele mai mici sunt superparamagnetice [44]. Agregarea particulelor ultrafine de maghemită pot conduce la cuplări magnetice între particule, adică să aibă loc ordonarea momentului magnetic, ceea ce se denumește superferomagnetism [45]. Cuplarea magnetică este influențată de extinderea agregării. Jolivet și Tronc [46] au examinat o suspensie de particule de 9 nm care au fost flocluate în grade variate și în diferite medii. Ei au găsit că, constanta efectivă de anizotropie ia valori de la  $3,5 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$  pentru ageritate compacte până la  $1,7 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$  pentru lanțuri liniare. Constante de anizotropie mai mari ( $10^5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$ ) au fost raportate pentru cristalite mai mari [40].

Efectele de suprafață/interfață influențează proprietățile magnetice ale particulelor ultrafine de maghemită. Coordinarea incompletă a atomilor la suprafață conduce la o configurație de spin necolinară care reduce magnetizarea particulelor mici; grosimea acestui strat înclinat a fost estimat la 1 nm [40]. Magnetizarea specifică de saturație descrește liniar cu creșterea suprafeței specifice [47] și este astfel influențată de morfologia particulei [48].

Două sextete corespunzătoare interstițiilor A și B au fost atribuite unui spectru Mössbauer larg. Pentru maghemita cristalină formată prin reducerea hematitei la magnetită, urmată de oxidare, câmpurile magnetice hiperfine efective au fost 45,2T la 275K și 57,5 și 47,1 la 4,2K pentru interstițiile A respectiv B [49].

### ➤ Proprietăți magnetice ale magnetitei ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

Magnetita este ferimagnetică la temperatura camerei și are temperatura Curie 850 K. Cele două tipuri diferite de poziții din structură – tetraedrice (A) ocupate de  $\text{Fe}^{3+}$  și octaedrice (B) ocupate de  $\text{Fe}^{3+}$  și  $\text{Fe}^{2+}$  - alcătuiesc baza a două

subrețele magnetice interpenetrante. Sub  $T_C$  spinii din siturile A și B sunt antiparaleli și mărimile celor două tipuri de spini sunt inegale ceea ce duce la ferimagnetism. Aranjamentul de spini poate fi scris ca  $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]_4\text{O}_4$ . Tipul principal de interacție este cuplajul antiferomagnetic prin legătura  $\text{Fe}_A\text{-O-Fe}_B$  care este mai puternic decât cuplajul de pe interstițiile octaedrice. Pe acestea din urmă, electronii sunt delocalizați termic pe  $\text{Fe}^{2+}$  și  $\text{Fe}^{3+}$ , ceea ce conduce la o conductivitate ridicată a magnetitei [9].

### ➤ Proprietăți magnetice ale $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$

$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se transformă în hematită la 1040 K și are temperatura Curie 480 K. La temperatura camerei  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  este un ferimagnet coliniar cu o coercitivitate de 2 T. Spinii și magnetizările sunt aliniate paralel și antiparalel cu direcția [100] [50]. Momentele magnetice din cadrul unui strat sunt paralele iar aranjamentul momentelor dintre straturi este antiparalel. Între 80-150 K au loc tranziții structurale și magnetice [50]. În această regiune, coercitivitatea scade la zero. La temperaturi mai mici de 80 K, coercitivitatea crește din nou până la aproximativ 1T (51). Proprietățile magnetice corespund unor cristalite foarte mici cu un număr mare (10%) de vacanțe dezordonate. Forma ordonată a  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  prezintă un spectru Mössbauer complex [29]. La 9 K se comportă ca un ferimagnet necolinar.

### I.3.2. Proprietăți electrice

Hematita, wüstita, maghemita și magnetita sunt semiconductori iar magnetita aproape că prezintă proprietăți metalice. Pentru ca un compus să fie un semiconductor, caracteristica esențială este ca separarea dintre banda de valență a orbitalilor și cea de conducție să fie mai mică de 5 eV, condiție îndeplinită de oxizii mai sus menționați.

Conductivitatea electrică se datorează mișcării purtătorilor de sarcină liberi din solid. Aceștia pot fi fie electroni (din banda de conducție goală) fie vacanțe din banda de valență completă. Într-un semiconductor de tip p (FeO), conductivitatea se face în principal prin goluri în timp ce pentru conductorii de tip n ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) ea implică electronii. Electronii mobili sunt rezultatul fie a nestoechiometriei intrinseci fie a prezenței unui dopant în structură. Pentru a accelera mișcarea electronilor prin banda de valență spre banda de conducție, este necesară o energie mai mare decât a benzii de valență. Acolo unde banda de valență este mică, excitarea termică este suficientă pentru a realiza acest lucru. În cazul majorității oxizilor de fier cu proprietăți semiconductoare, excitarea electronică se realizează prin iradierea cu lumină vizibilă la lungimea de undă potrivită ( $1 \text{ eV} = 1 \text{ cm}^{-1}$ ) [9].

### I.3.3. Proprietăți biomedicale

Nanoparticulele superparamagnetice de oxizi de fier cu o chimie a suprafeței potrivită, au fost utilizate experimental pentru numeroase aplicații in vivo cum ar fi repararea țesuturilor, imunologie, imagistică de rezonanță magnetică, detoxifierea fluidelor biologice, hipertermie, separări de celule, transport de medicamente [51].

Toate aceste aplicații biomedicale și de bioinginerie solicită ca aceste nanoparticule să aibă valori ridicate ale magnetizării și dimensiuni mai mici de 100 nm cu o distribuție îngustă a particulelor, astfel încât particulele să prezinte proprietăți fizice și chimice uniforme. Și mai mult, aceste aplicații necesită învelișuri speciale ale particulelor magnetice, care trebuie să nu fie toxice, să fie biocompatibile și să permită localizarea particulei într-o zonă specifică. Nanoparticulele magnetice se pot lega de medicamente, proteine, enzime, anticorpi sau nucleotide și pot fi dirijate spre organe, țesuturi sau tumori, utilizând un câmp magnetic extern sau pot fi încălzite în câmpuri magnetice alternante pentru uzul în hipertermie [51].

În ultima decadă, nanotehnologia s-a dezvoltat atât de mult încât a devenit posibilă fabricarea, caracterizarea și crearea unor proprietăți funcționale ale nanoparticulelor pentru aplicații biomedicale și diagnoză [52-55]. Conceptul de utilizare a micro- și nanoparticulelor pentru transport de medicamente a fost propus la finele anilor 70 de către Widder, Senyi și colegii [56]. Premiza principală este că agenții terapeutici se atașează la o micro-sau nanoparticulă sau sunt încapsulați într-o micro-sau nanoparticulă. Aceste particule pot avea miez magnetic cu un înveliș polimeric sau metalic care poate fi funcționalizat, sau pot consta din polimeri poroși ce conțin nanoparticule magnetice precipitate în interiorul porilor. Prin funcționalizarea polimerului sau a învelișului metalic este posibilă atașarea, de exemplu, a medicamentelor citotoxice pentru chimioterapie sau ADN terapeutic pentru corecția unor defecte genetice.

Astfel, o nanoparticulă magnetică funcțională constă din mai multe componente: miezul magnetic, învelișul protector și funcționalitatea suprafeței. Pentru aplicații biomedicale, nanoparticulele magnetice trebuie de asemenea să aibă biomolecule active specifice aplicațiilor. Figura 14 prezintă o schemă a unei nanoparticule magnetice funcționale pentru aplicații biomedicale.

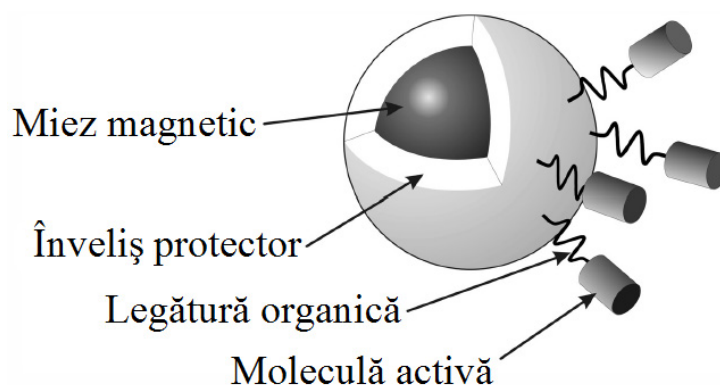


Fig.14. Schema unei nanoparticule funcționalizate pentru aplicații biomedicale

Ca intermediari între stările moleculare și solide, nanoparticulele anorganice combină accesibilitatea în soluție cu proprietățile fizice ale fazei bulk [57]. Ele sunt astfel elemente ideale pentru construcția materialelor nanostructurate și a dispozitivelor cu proprietăți fizice și chimice ajustabile [52, 58].

Există multe materiale magnetice accesibile cu o gamă variată de proprietăți magnetice. Cu toate acestea, multe din aceste materiale, precum cobaltul și cromul,

sunt foarte toxice și nu pot fi folosite ca agenți biomedicali in vivo fără un înveliș protector cu rezistență mecanică ridicată.

Aplicarea particulelor mici de oxizi de fier la diagnoza in vitro este practică de aproape 40 de ani [59].

În ultima decadă, investigații intense au fost făcute asupra câtorva tipuri de oxizi de fier din domeniul particulelor magnetice nanometrice: în special asupra maghemitei,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sau magnetitei  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  de diametre în jurul a 5-20 nm, magnetita fiind un candidat promițător de vreme ce bicompatibilitatea sa a fost deja demonstrată [59]. Maghemita este de asemenea indicată pentru miezul nanoparticulelor magnetice deoarece nu poate reprezenta un pericol pentru sănătate. Ionii de Fe(III) sunt răspândiți în corpul uman astfel încât absorbția de metal nu poate cauza efecte secundare. Ca o concluzie, maghemita este o alegere potrivită pentru realizarea de nanoparticule magnetice utilizate în aplicațiile biomedicale.

Unul dintre materialele folosite ca și înveliș este PVA-ul (alcool polivinilic) cu structura prezentată în figura 15. Grupările hidroxil (-OH) de pe scheletul polimerului asigură proprietatea hidrofoabă a învelișului.

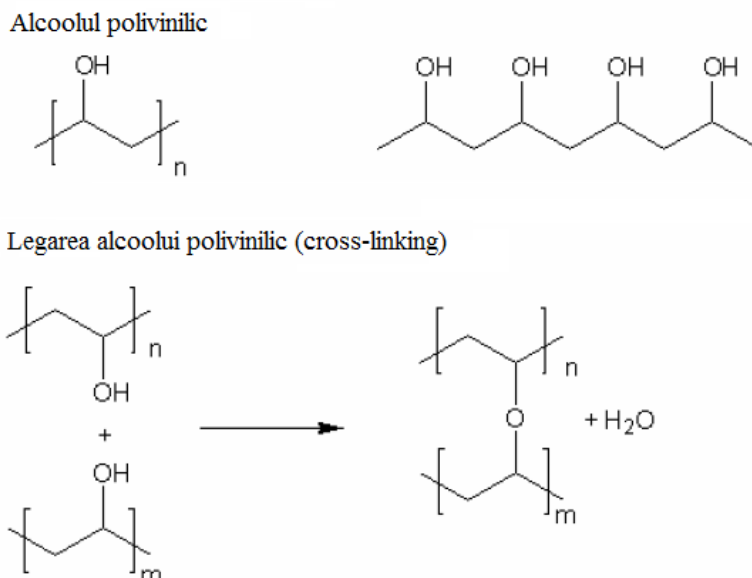


Fig.15. Structura alcoolului polivinilic și modul de legare al acestuia

Alcoolul polivinilic este un polimer sintetic bun care previne coagularea, rezultând particule monodispersate [60-62].

Lee și colaboratorii [63] au modificat suprafața nanoparticulelor cu PVA prin precipitarea sărurilor de fier în soluția apoasă de PVA pentru a forma o dispersie stabilă. Ei au descoperit că cristalinitatea particulelor descrește cu creșterea concentrației de PVA, în timp ce morfologia și dimensiunea particulelor rămâne aproape neschimbată.

Principalele avantaje ale învelirii cu silice este prezența grupărilor silanol de la suprafață. Aceste grupări reacționează cu alcool sau agenți de cuplare silanici prin care se poate realiza atașarea moleculelor bioactive [64-66].

## I.4. Metode de obținere a oxizilor de fier

Metodele utilizate în sinteza oxizilor de fier sunt dintre cele mai diferite, cu mențiunea că fiecare metodă asigură anumite caracteristici de performanță oxidului rezultat. Orice metodă poate prezenta o serie de avantaje în raport cu unele aplicații dar și unele dezavantaje în raport cu alte aplicații. Așa se explică faptul că utilizarea unor metode de sinteză diferite are ca rezultat obținerea unor oxizi cu morfologie diferită. Particularitatea metodelor de sinteză a oxizilor de fier este aceea de a obține faze unice bine cristalizate.

Cercetarea în domeniul materialelor s-a focalizat asupra obținerii acestora sub formă de nanoparticule datorită dependenței unice a proprietăților nanoparticulelor de dimensiune [67]. Preocupările specialiștilor sunt orientate înspre un control cât mai eficient al purității, omogenității, porozității, dimensiunii granulelor, distribuției granulometrice, morfologiei, compoziției fazale, toți acești factori influențând în mod decisiv caracteristicile produsului. Alegerea celei mai potrivite metode de obținere a oxizilor de fier și identificarea condițiilor optime de sinteză asigură premisele maximizării avantajelor acestora [68].

În ultimul timp, cercetările au dezvoltat o serie de metode neconvenționale și precursori, similar altor sisteme oxidice simple [69, 70] sau mixte [71-75], care permit obținerea de oxizi de fier cu proprietăți performante. Printre metodele neconvenționale de sinteză se numără: metoda hidrotermală [76-80], metoda coprecipitării [81, 82], metoda combustiei cu microunde [83], descompunerea precursorilor organo-metalici [84-86], metoda combustiei [87, 88], metoda sol-gel [89], sinteza sonochimică [90, 91], piroliza prin sprayere [92, 93], microemulsia [94-96]. Aceste metode prezintă o serie de avantaje:

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

Înglobarea oxizilor de fier în matrici anorganice și anorganic-organice conduce la formarea de nanocompozite cu proprietăți dependente de metoda de sinteză și natura precursorilor feritici [97-99]. Posibilitatea sintetizării unor nanomateriale cu grad ridicat de omogenitate și puritate la nivel molecular conduce la proprietăți chimice și fizice deosebite ale acestora.

Obiectivul tezei fiind obținerea de nanomateriale pe baza de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  studiul de literatură s-a axat pe metodele utilizate până la ora actuală la obținerea acestui oxid.

### I.4.1. Obținerea lui $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nedispersat

Dintre oxizii fierului cel mai dificil de obținut este  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (maghemita) respectiv  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  comparativ cu  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematita) sau  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita). Este important ca  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  să se obțină direct ca faza unică, bine cristalizată, din precursori și prin metode adecvate.



Atât precursorii cât și metodele utilizate în obținerea lui  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  prezintă anumite particularități. Proprietățile sistemului oxidic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  depind în mare măsură de metoda de preparare. Metodele utilizate trebuie să ofere posibilitatea obținerii de particule la scară nanometrică, să ofere un control riguros asupra formei, dimensiunilor și distribuției acestora. Pe lângă acestea, interacțiunile dintre nanoparticule sunt la fel de importante.

Există multe metode care pot fi folosite la obținerea sistemului oxidic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticule însă complexitatea acestora, prețul de cost și puritatea ridicată a materialului obținut limitează utilizarea lor pe scară largă. În lucrările din ultimii ani cercetările asupra obținerii lui  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  au fost focalizate pe obținerea unor precursori ai fierului prin metode neconvenționale în special chimice.

Maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) se obține prin deshidratarea lepidocrocitei ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ) sau prin oxidarea magnetitei ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (Fig.16). Principalul avantaj al maghemitei față de magnetită este stabilitatea sa chimică. Deși există multe alte metode descrise în literatură pentru obținerea particulelor de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , se pune accentul pe metodele care duc la formarea unor particule uniforme cu morfologie bine controlată, ceea ce reprezintă aspectul crucial din punct de vedere fundamental și industrial [100-102]. Datorită faptului că proprietățile acestui material sunt dependente de dimensiunea și forma particulelor, ar trebui utilizată metoda de obținere a materialului pentru un anumit tip de aplicație. Pentru mediile de înregistrare magnetică se solicită particule anizometrice de dimensiuni între 1000 și 50 nm iar metoda potrivită de obținere a acestora este transformarea în stare solidă a unui precursor cu formă dorită [103, 104]. Pentru obținerea unor nanoparticule foarte mici, sunt preferate metodele de sinteză în soluție și aerosoli sau piroliza de vapori care duc inițial la formarea magnetitei și care pot conduce la formarea unor particule sferice de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  în domeniul 50-2 nm [105, 106].

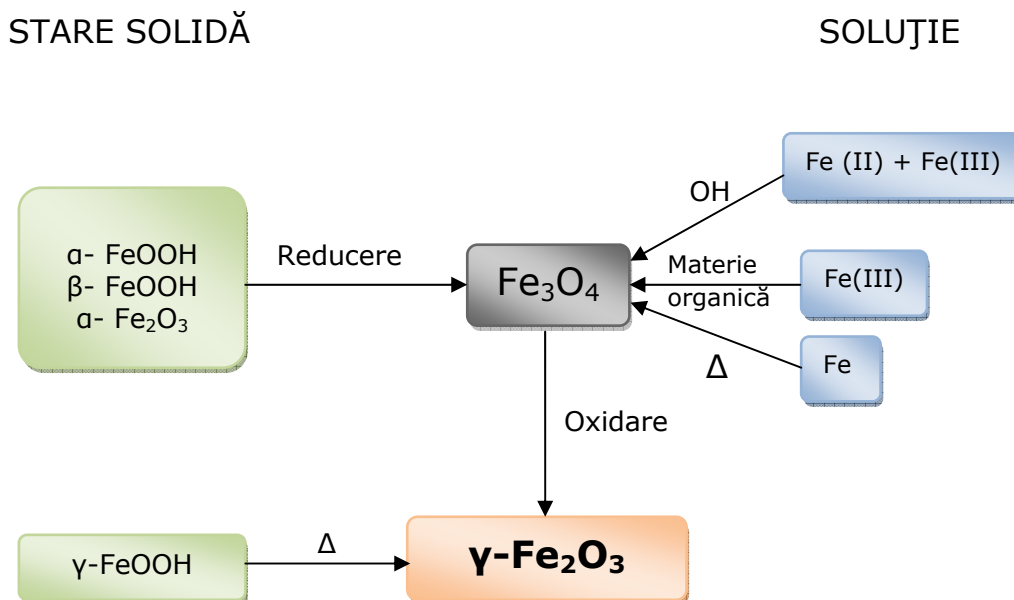


Fig.16. Căi de obținere ale oxidului de fier  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Cea mai utilizată metodă pentru obținerea lui  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sau Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> este **co-precipitarea**. Această metodă constă în amestecarea ionilor ferici și feroși în raport molar 1:2 în soluții bazice la temperatura camerei sau la temperaturi ridicate. Mărimea și forma nanoparticulelor de oxid de fier depind de tipul de sare folosit (cloruri, sulfați, azotați, perclorați, etc.), de raportul ionilor ferici și feroși, de temperatura de reacție, valoarea pH-ului, tăria ionică a mediului și de ceilalți parametri de reacție (viteza de agitare sau de adăugare a soluției bazice). Wu et al. [107] au raportat recent obținerea Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> prin co-precipitare, dar aceasta nu este foarte stabilă în condiții ambiante și se oxidează ușor la  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Kang et al. [108] au raportat sinteza nanoparticulelor de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> uniforme, monodispersate prin co-precipitare fără surfactanți. Reacția se desfășoară în soluție apoasă pentru un raport molar Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> = 0,5 și un pH = 11-12, iar suspensiile coloidale de magnetită se pot oxida direct, prin aerare, pentru a forma soluții coloidale de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Dezavantajul acestor sinteze în soluții apoase este că valoarea ridicată a pH-ului amestecului de reacție trebuie să fie ajustată atât în etapa de sinteză cât și în cea de purificare, iar direcționarea procesului spre nanoparticule uniforme și monodispersate prezintă succes limitat. Pe de altă parte, apele reziduale cu valori ale pH-ului foarte ridicate, generate la experiment, necesită tratamente ulterioare pentru protejarea mediului înconjurător [107].

Pentru obținerea de nanoparticule de oxizi de fier este larg răspândită **descompunerea unor soluții organice**. Descompunerea Fe(cup)<sub>3</sub> (cup = N-nitrozofenilhidroxilamină), Fe(acac)<sub>3</sub> (acac = acetilacetonat) sau Fe(CO)<sub>5</sub> urmată de oxidare poate conduce la nanoparticule de oxizi de fier de calitate înaltă și monodispersate, care de obicei necesită temperaturi mari și operații complicate. În general, descompunerea directă a Fe(cup)<sub>3</sub> poate conduce la obținerea de nanoparticule de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monodispersate [109].

Încă din 1926, Wedekind și Albrecht [110] au obținut oxizi de fier pentru pigmenți prin combustia controlată a Fe(CO)<sub>5</sub>. Winkel și Haul [111] au studiat sistematic formarea  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prin combustia aerosolilor de Fe(CO)<sub>5</sub>. Descompunerea termică a Fe(CO)<sub>5</sub> produce nanoparticule de oxid de fier care prin oxidare cu un reactant chimic poate conduce la nanoparticule de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monodispersate [112]. De exemplu, Hyeon et al. [113] au raportat sinteza nanoparticulelor de oxid de fier bine cristalizate prin descompunerea pentacarbonilului de fier în prezență de acid oleic la 100 °C. Nanoparticulele de oxid de fier rezultate au fost transformate în nanocristalite de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prin oxidare controlată utilizând oxidul de trimetilamină ca oxidant blând. Prin controlul parametrilor experimentali se obțin particule cu dimensiuni între 4 și 16 nm.

Sun și Zeng [114] au raportat abordarea generală a descompunerii pentru sinteza nanoparticulelor monodispersate de magnetită la temperatură înaltă (265 °C) pornind de la Fe(acac)<sub>3</sub> în fenil eter în prezență de alcool, acid oleic și oleilamină. Ansamblurile de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> astfel obținute pot fi transformate cu ușurință în nanoparticule de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prin calcinare la temperatură ridicată (250 °C) și oxigen, pentru 2 ore.

Descompunerea oxalatului feros în aer conduce la formarea  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, iar în azot la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> în domeniul de temperatură 170-230 °C. Calcinarea FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O la 300 °C duce la formarea  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cu urme de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [115].

Nanoparticule cu diametre medii de 10 nm de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se obțin la tratamentul termic la 400 °C a unui amestec de acid stearic și Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9 H<sub>2</sub>O [116].

Asuha și colaboratorii au propus o metodă ușoară, netoxică și reproductibilă, de obținere a fazei  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pură, cu comportament superparamagnetic și dimensiuni

de aproximativ 10 nm, prin descompunerea termică într-o singură etapă a unui complex Fe-uree ( $[\text{Fe}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6](\text{NO}_3)_3$ ) [117].

Deși metoda descompunerii termice are multe avantaje pentru obținerea particulelor monodispersate cu distribuție îngustă, ea are marele dezavantaj că nanoparticulele rezultate se dizolvă în general doar în solvenți nepolari.

**Microemulsia** este o dispersie izotropă, stabilă din punct de vedere termodinamic, a două faze nemiscibile (apă și ulei), în prezența unui surfactant, a cărui molecule pot forma un strat la interfața dintre ulei și apă. Părțile hidrofobe ale moleculei de surfactant sunt dizolvate în faza uleioasă iar grupele hidrofile sunt dizolvate în faza apoasă. În sistemele binare (apă/surfactant sau ulei/surfactant) se pot forma structuri de diferite tipuri, care pot coexista cu faze predominant uleioase sau apoase [118]. Astfel, metoda microemulsiei poate fi utilizată la obținerea de particule de oxizi de fier cu forme și dimensiuni controlate.

Vidal-Vidal și colaboratorii [119] au raportat sinteza nanoparticulelor de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  monodispersate prin metoda microemulsiei într-o singură etapă. Particulele sferice înglobate într-un strat de oleilamină (sau acid oleic) prezintă o distribuție îngustă a dimensiunilor, sunt bine cristalizate și au valori înalte ale magnetizării de saturație. Rezultă că oleilamina acționează ca agent de precipitare și înglobare.

Cu toate acestea, în ciuda prezenței surfactanților, agregarea nanoparticulelor obținute necesită de obicei câteva procese de spălare și tratamente ulterioare de stabilizare.

**Spray și laser piroliza** sunt tehnici excelente pentru obținerea directă și continuă a nanoparticulelor magnetice bine definite cu un control exhaustiv al condițiilor experimentale. Diferența majoră dintre spray și laser piroliza este starea finală a particulelor ultrafine. În spray piroliza, particulele ultrafine sunt de obicei agregate formând particule mai mari, în timp ce la piroliza laser particulele ultrafine sunt mai puțin agregate datorită timpului de reacție mai scurt [120].

Spray piroliza este un proces în care un solid se obține prin sprayerea unei soluții într-o serie de reactoare, în care picăturile de aerosol sunt supuse evaporării solventului și condensează, urmată de uscarea și termoliza particulei precipitate la temperaturi ridicate [121]. Această procedură generează solide microporoase care sinterizează pentru a forma particule mai dense.

Această metodă reprezintă o procedură convenabilă pentru obținerea particulelor fin dispersate de forma și dimensiunea dorită și compoziție variabilă. Pulberile rezultate constau în general din particule sferice, a căror diametru final poate fi predeterminat din cel al picăturilor originale. Metoda oferă anumite avantaje în fața altor metode (precipitarea din soluții omogene) deoarece este simplă, rapidă și continuă.

Majoritatea proceselor pe bază de piroliză folosite pentru obținerea  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pornesc de la o sare de  $\text{Fe}^{3+}$  și un compus organic, care joacă rol de agent reductor. S-a arătat că în această procedură,  $\text{Fe}^{3+}$  este parțial redus la un amestec de  $\text{Fe}^{2+}$  și  $\text{Fe}^{3+}$  în prezența compușilor organici cu formarea magnetitei care în cele din urmă este oxidată la maghemită [122].

În soluții alcoolice, particulele uniforme de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pot fi obținute într-o varietate largă de morfologii și dimensiuni între 5 nm și 60 nm, în funcție de natura sării precursor de fier [92]. Agregate dense sferice de subunități de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  cu un diametru mediu cuprins între 6 nm și 60 nm s-au obținut utilizând soluții de azotat de Fe(III) respectiv clorură de Fe(III). Pe de altă parte,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  obținut din soluții de acetilacetonat apare sub formă de particule monodisperse de 5 nm, în timp ce particulele de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  rezultate din citrat de Fe(II) amoniu apar sub formă de sfere cu diametre medii de 300 nm.

Formarea particulelor de oxizi de fier prin piroliza prin sprayere a compușilor fierului dizolvați în solvenți organici sau apă, urmată de tratament termic al pulberilor obținute a fost raportată de mai mulți autori. Kato și Tokunaga [123] au descris spray piroliza unei soluții de azotat de Fe(III) la temperaturi de 700-1000 °C. S-a obținut un amestec de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO și Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> cu diametre de 1 μm. Kagawa și colaboratorii [124] a obținut particule de oxizi de fier mult mai mici de aproximativ 10 nm, pornind de asemenea de la soluții de azotați de Fe(III) prin sprayere în plasmă cuplată inductiv la temperaturi extrem de ridicate, obținând  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ca faza principală cu urme de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și oxohidroxizi de fier.

Cabanas [125] și Morales [126] au întreprins studii mai detaliate asupra sintezei diferitelor faze de oxizi de fier prin piroliza prin sprayere utilizând materiale precum Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, citrat de Fe(III). Ei au variat concentrația soluției și viteza de curgere a gazului purtător și au obținut pulberi de oxizi de fier cu diferite morfologii, compoziții fazale și proprietăți magnetice. Totodată au observat că utilizarea diferiților reactanți și a condițiilor de reacție conduc la  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, conținând adesea cantități variabile de hidroxizi și  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [92, 125].

Kohlschütter și Tüscher [127] au folosit o altă reacție în fază gazoasă pentru sinteza oxidului de fier, și anume reacția dintre fierul metalic și electrodul de carbon în arc electric. Caglotti și D'Agostino [128] au identificat pulberea rezultată ca fiind  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ferimagnetic (mai târziu, Haul și Schoon [129] au postulat că  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pur poate fi obținut doar în arc electric în condiții oxidante).

#### I.4.2. Obținerea de nanocompozite pe bază de $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

În cadrul tezei, o particularitate a cercetărilor o constituie formarea matricii de silice ca material hibrid organic-anorganic pentru obținerea de nanocompozite pe bază de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De aceea se impune un studiu de literatură asupra formării materialelor hibride.

În prezent, compozitele pe bază de nanocristale de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sunt intens studiate datorită potențialelor aplicații [130-134]. Sistemele compozite cu particule foarte mici prezintă proprietăți speciale în comparație cu materialele bulk, ceea ce ar putea duce la noi căi de utilizare în tehnologie. Aceste proprietăți sunt puternic dependente de dimensiunea particulelor, de interacțiile particulă-matrice și de gradul de dispersie al nanoparticulelor în matrice [135]. Abilitatea de a controla acești parametri care depind în principal de metodele de obținere este importantă din punct de vedere fundamental și industrial.

Metoda cea mai potrivită pentru obținerea de nanocompozite este **metoda sol-gel** care constă în înglobarea de nanoparticule  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> într-o matrice de silice inertă, anorganică, anorganic-organică, transparentă și rezistentă din punct de vedere termic cu caracteristici optice excelente [132, 136]. Natura poroasă a matricii formate prin sol-gel, furnizează siturile pentru nucleație ale particulelor de oxizi de fier, limitează agregarea și dimensiunile acestora.

##### I.4.2.1. Formarea matricii de silice

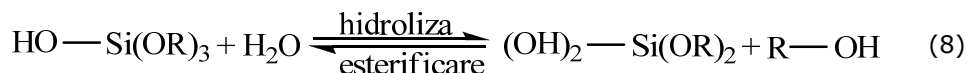
Obținerea gelurilor de silice constă în formarea unei rețele anorganice amorfe pornind de la un precursor molecular ( $\equiv$ Si-OR, R-grupare alchil), prin reacții

de hidroliză-policondensare, în soluție, la temperaturi scăzute ( $t < 100^\circ\text{C}$ ), când are loc tranziția de la faza lichidă (sol) la faza de gel (rețea capilară solidă care conține în pori lichidul din sistem).

Alcoxizii  $\text{Si}(\text{OR})_4$  sunt sensibili la acțiunea apei [137] hidrolizând relativ ușor cu formarea de hidroxoderivați  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Aceștia pot fi obținuți sub formă de soluții reale sau coloidale (soluri) care în anumite condiții pot fi transformate în geluri semisolide sau solide. Solul obținut prin hidroliza alcoxizilor metalici conține particule solide sub formă de produși inițiali ai procesului de policondensare: monomeri, dimeri sau macromolecule. Aceste molecule se leagă prin policondensare ducând la formarea unei rețele tridimensionale extinse ce conține și o fază solidă, proces denumit *gelifiere*. Deshidratarea completă și tratamentul termic al gelurilor poate conduce la materiale oxidice la temperaturi mult inferioare celor utilizate în tehnologia tradițională.

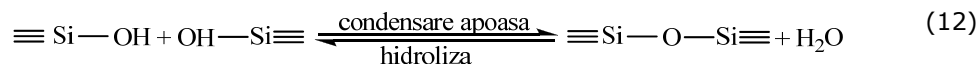
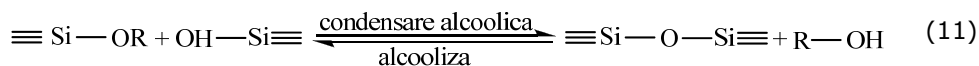
Principalele etape ale procesului sol-gel sunt:

*Reacția de hidroliză* - în care precursorul alcoxidic reacționează cu apa și rezultă grupări  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ . În funcție de natura alcoxidului utilizat, hidroliza poate avea loc cu viteze diferite conform succesiunii de reacții:



Atunci când reacția de hidroliză are loc cu o cantitate mai mică de apă decât cea corespunzătoare stoechiometriei reacției, condensarea are loc înainte ca hidroliza să fie completă și apare procesul de condensare între speciile parțial hidrolizate [138].

*Reacția de condensare* - are ca rezultat formarea unităților Si-O-Si, produșii de reacție fiind apa sau alcoolul. Reacția de condensare poate fi regresată prin solubilizarea alcoxidului în alcool, deoarece acesta din urmă este un reactant care poate participa la reacțiile de esterificare sau alcooliză.



Alcoxidul de siliciu utilizat este ortosilicatul de tetraetil ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) notat TEOS.

#### I.4.2.1.1. Factori care influențează procesul de hidroliză-policondensare

- Radicalul organic al alcoxidului precursor

Alcozii metalici fac parte din grupa compușilor organo-metalici, în care legătura dintre carbon și metal se realizează prin intermediul oxigenului M-O-C. Natura radicalului alchil influențează viteza reacției de hidroliză. Aelion și colab. [139] au constatat că pentru hidroliza catalizată prin  $\text{H}^+$ , constanta de viteză descrește semnificativ cu lungimea lanțului hidrocarbonat din radicalul R. Creșterea timpului de gelifiere cu lungimea lanțului R ( $\equiv\text{SiOR}$ ) a fost confirmată de determinările lui Akerman și Schmidt [140-142].

Condensarea este de asemenea puternic afectată de natura lanțului alchil. Chen și MacKenzie [143] au arătat că timpul de gelifiere al alcoxizilor de siliciu crește cu lungimea lanțului alchil.

Caracteristicile principale ale pulberilor oxidice (mărime de particule, suprafața specifică, morfologie și faze cristaline) obținute prin hidroliza și condensarea alcoxizilor metalici depind în mare măsură de identitatea grupei alchil [144, 145].

Marea majoritate a cercetărilor pentru obținerea gelului de silice au utilizat ca materie primă ortosilicat de etil (TEOS) [146-152] sau de metil (TMOS) [153-157].

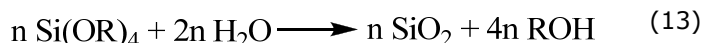
- Cantitatea de apă utilizată la hidroliză

Raportul de hidroliză ( $r = \text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ ) este un factor foarte important în desfășurarea procesului de hidroliză-condensare. În acest sens se disting următoarele cazuri:

- **$r < 1$**  : când reacția de hidroliză se realizează cu o cantitate mai mică de apă decât cea corespunzătoare stoechiometriei reacției, condensarea are loc înainte ca hidroliza să fie completă; apare procesul de condensare între speciile parțial hidrolizate (alcooliza, alcoxolare). Pentru ca reacția de condensare să se desfășoare cu o viteză mai mică decât hidroliza se practică solubilizarea alcoxidului cu alcool.
- **$1 < r < Z$**  ( $Z$  - starea de oxidare a atomului de metal) : chiar și în acest caz hidroliza nu poate decurge complet chiar dacă  $r = 4$ , deoarece a patra grupă alcoxi este foarte dificil de îndepărtat prin hidroliză sau alcoxolare [158, 159]. Condensarea prin oxolare este competitivă atunci când se realizează coordonarea maximă în cazul TEOS-ului.
- **$r > Z$**  : când apa este adăugată în exces la aloxid, se pot obține polimeri cu structură reticulată, geluri macrogranulare sau precipitate. Raportul hidrolitic afectează puternic dimensiunea medie și greutatea

macromoleculilor care se formează [160]. În acest caz, calea predominantă pentru condensare este foarte probabil olarea.

Conform reacției numărul de moli de apă ( $r$ ) stoichiometric necesari pentru hidroliza și condensarea completă la obținerea  $\text{SiO}_2$  anhidru este 2.



Konrad [161] a realizat hidroliza  $\text{Si(OCH}_3)_4$  utilizând diferite cantități de apă substoechiometrice ( $r \ll 2$ ) și a ajuns la concluzia că hidroliza este însoțită de condensare și că rolul apei este cel al unui reactant.

În cazul adității de apă în cantități substoechiometrice se formează mai mulți polimeri liniari față de cazul unui exces de apă ( $r \gg 2$ ) când are loc hidroliza totală a  $\text{Si(OR)}_4$  și apare preferința pentru interconectarea tridimensională.

- Efectul solventului

Solventul este necesar pentru a se realiza omogenizarea celor doi componente, apa și alcoxidul, imiscibili între ei. Pentru ca reacția de condensare să se desfășoare cu viteză mai mică decât hidroliza, se practică solubilizarea alcoxidului cu alcool. Alcoolul nu este doar un simplu solvent, alcoolul intervine în ecuațiile de hidroliză-policondensare ca produs de reacție, concentrația acestuia fiind implicată în echilibrul de hidroliză. Structura moleculară a precursorilor alcoxizi depinde în general de natura solventului [137].

Solvenții pot fi clasificați în solvenți polari, nepolari, protici și aprotici. Polaritatea solventului determină abilitatea acestora de solvatare. Solvenții mai polari (apa, formamida [162], alcoolii) sunt utilizați pentru solvatarea derivaților siliconici tetrafuncționali. Solvenții cu polaritate mai scăzută (tetrahidrofuranul [163], dioxanul) sunt utilizați în cazul sistemelor incomplet hidrolizate.

Solvenții protici pot forma legături de H măbind electrofilicitatea ionilor  $\text{H}^+$  în cazul proceselor sol-gel în cataliza acidă. Solvenții aprotici nu pot forma legături de hidrogen cu grupările  $\text{HO}^-$  și astfel, caracterul nucleofil al anionilor  $\text{HO}^-$  în mediu aprotic este substanțial mărit. Astfel, solvenții aprotici întârzie procesul de hidroliză și condensare în cataliză acidă, în timp ce solvenții protici au efect contrar [138].

- Catalizatorul

În general, catalizatorii utilizați sunt acizi (acizi minerali:  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HF}$ ) sau baze (amoniacul și hidroxizii metalelor alcaline) [164, 165]. Aceștia au rolul de a iniția și accelera reacția de hidroliză.

Reactivitatea scăzută a  $\text{Si(OR)}_4$  la hidroliză și condensare poate fi legată de caracterul electrofil scăzut al siliciului în coordonare tetraedrică. Caracterul electrofil al atomilor de Si poate fi mărit cu catalizatori moleculari nucleofili ca DMF (dimetilformamidă) și DMSO (dimetilortosilan) care acționează ca liganzi bazici Lewis redând tendința atomului de Si spre atacul nucleofil [166].

Cataliza acidă este precedată de o protonare rapidă a grupărilor  $-\text{OR}$  sau  $-\text{OH}$  legate de Si. Densitatea de electroni este extrasă de la siliciu făcându-l mai

electrofil și deci mai accesibil atacului apei. În consecință, vitezele de hidroliză pot fi mult îmbunătățite utilizând un catalizator acid [139, 164, 167, 168].

În condiții bazice, apa disociază în prima etapă producând anioni hidroxil, care atacă apoi atomul de siliciu. Acest lucru conduce la o hidroliză mai rapidă în raport cu reacția de condensare. Când aceasta începe, practic, toate grupele -OR legate de siliciu sunt deja înlocuite de grupări hidroxil.

Pentru compozițiile în care hidroliza este mai rapidă decât condensarea se formează polimeri cu grad ridicat de condensare, care tind să reacționeze cu monomerii acizi pentru a forma specii cu grad și mai ridicat de condensare. Polimerii cu grad ridicat de condensare conduc prin uscare la geluri cu densitate scăzută, iar polimerii cu grad scăzut de condensare conduc prin uscare la geluri cu densitate ridicată [169].

- Temperatura

Temperatura influențează procesul de gelifiere. Creșterea temperaturii conduce la scurtarea timpului de gelifiere, însă aceasta nu poate depăși o valoare maximă, peste care agitația termică a particulelor împiedică formarea rețelei. Multe din sintezele sol-gel se efectuează la temperaturi cuprinse între 40-80 °C.

Timpul de gelifiere este un parametru specific metodei sol-gel și depinde de natura alcoxidului folosit. Deoarece gelifierea are loc printr-o serie de procese dependente între ele, este dificilă determinarea exactă a timpului de gelifiere. Valoarea timpului de gelifiere este influențată de factori precum: natura alcoxidului, valoarea pH-ului, natura catalizatorului, a solventului, raportul molar apă-alcoxid, temperatura. În mod convențional, se consideră timpul de gelifiere încheiat, atunci când vâscozitatea crește până la limita la care sistemul dobândește o elasticitate diferită de 0 [138].

#### I.4.2.1.2. Factori care influențează structura gelurilor

Începând cu punctul de gelifiere (atunci când gelul își pierde mobilitatea), are loc procesul de **maturare** a gelului [170-172]. Procesul de gelifiere nu este încheiat în momentul în care solul își pierde fluiditatea, ci există posibilitatea desfășurării unor reacții ulterioare de condensare odată cu maturarea gelului. Gelul este supus sinerezei, adică dislocuirii spontane a dispersiei lichide din matricea gelului (faza dispersată). Aceasta este însoțită de contractarea parțială a matricii fără modificarea volumului total a sistemului. **Uscarea** este unul din factorii importanți în procesul sol-gel. Aceasta începe cu evaporarea mediului de dispersie care constă în general din apă și solvenți. Atunci când interfața se apropie de suprafața monolitului, începe uscarea propriu-zisă a gelului.

Uscarea, îndepărtarea mediului de dispersie din matricea gelului are loc sub influența forțelor capilare care asigură transferul fazei lichide la suprafața monolitului pentru evaporare. Mișcarea interfeței lichid-gaz în interiorul monolitului este însoțită de formarea porilor, astfel încât numărul acestora și suprafața specifică crește considerabil. Monolitul tinde să micșoreze creșterea energiei de suprafață ceea ce cauzează crăpături.

Teoria uscării gelurilor este descrisă în detaliu de Scherrer [173-178]. Determinările experimentale asupra uscării gelurilor se împart în două categorii: a) *uscarea supercritică* (92-96K) și b) *uscarea în condiții standard*.



a.) **Uscarea supercritică** este utilizată pentru obținerea structurilor de *aerogel* de dimensiuni mari, la presiuni și temperaturi mai mari decât presiunea și temperatura corespunzătoare punctului critic al lichidului din pori (când densitățile fazei lichide și fazei de vapori sunt egale). În aceste condiții, dispar interfața lichid-vapori și presiunea capilară, împiedicând colapsul structurii poroase. Uscarea supercritică depinde de natura fluidului conținut în porii gelului umed (Tabel 3.).

Tabel 3. Parametrii supercritici ai unor fluide prezente în uscarea supercritică [143, 179]

| Fluid        | $T_c$ [K] | $P_c$ [MPa] |
|--------------|-----------|-------------|
| Metanol      | 513       | 8,09        |
| Etanol       | 513       | 6,3         |
| Etilenglicol | 643       | 7,7         |
| Apa          | 648       | 22,04       |

b.) **Uscarea în condiții standard** (presiune și temperatură ambiantă) conduce la obținerea de *xerogeluri* și constă în evaporarea superficială a umidității, urmată de transportul vaporilor formați (aer, gaze calde) și difuzia umidității din interiorul materialului spre suprafață [180]. Pentru definitivarea eliminării fazei lichide reținute în gel se continuă uscarea în etuvă la  $\sim 60^\circ\text{C}$ , un timp de ordinul zilelor. Într-o primă etapă a uscării au loc cele mai importante modificări de volum, masă și structură. În a doua etapă rețeaua solidă este consolidată astfel încât rezistă unei comprimări. În ultima etapă se observă pierderi de masă și volume mai mici decât în etapa anterioară, până la echilibru, prin evaporarea în pori și difuzia vaporilor către suprafață [181].

c.) **Uscarea prin înghețare** duce la formarea *criogelurilor* și se bazează pe înghețarea fazei lichide din pori și eliminarea acesteia prin sublimare în vid. Pentru a se obține pulberi fine este necesar ca răcirea (soluție-gheață) să se desfășoare cu viteză mare. Metoda bazată pe acest principiu se utilizează pentru obținerea pulberilor metalice [182].

#### I.4.2.1.3. Porozitatea gelurilor și tratamentul termic

Gelurile de silice pot fi preparate în condiții de policondensare acidă, bazică sau neutră din tetraoxid de siliciu. O serie de studii asupra alcogelurilor de  $\text{SiO}_2$  au arătat că adaosul de acid sau bază catalizează procesul sol-gel și conduc la geluri cu structuri și morfologii mult diferite. Structura gelurilor este corelată cu parametri reacțiilor de hidroliză și condensare. Cataliza acidă conduce la formarea polimerilor liniari slab legați transversal cu structuri condensate și fine. Acești polimeri se întrepătrund și formează lanțuri adiționale, concretizate în final prin fenomenul de gelifiere. În cataliza bazică, se formează clustere mult mai ramificate datorită condensării mai rapide care prin legare duc la formarea gelului cu textură granulară, care reține mult mai puține resturi organice.

În general, materialele de  $\text{SiO}_2$  preparate în condiții acide sunt microporoase cu o distribuție îngustă a porilor și suprafața superficială ridicată, pe când cele preparate în condiții bazice prezintă o distribuție largă a mezopozilor și arie superficială relativ scăzută [183].

Încălzirea ulterioară a gelurilor duce la sinterizarea acestora. Sinterizarea este un proces de densificare determinat de energia interfacială ridicată a sistemului. Cu cât dimensiunea particulelor este mai mică, cu atât suprafața specifică și energia superficială sunt mai mari iar temperatura de sinterizare este mai mică. Gelurile polimerice cu o suprafață specifică de  $600 \text{ m}^2/\text{g}$  sunt sinterizate la temperaturi mai mici de  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ , iar gelurile silicatică cu o suprafață specifică de până la  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  sunt complet sinterizate la temperaturi de peste  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Motivul pentru această diferență mare între temperaturile de sinterizare este prezența unui număr mare de grupări hidroxil la suprafața gelului. Cu cât suprafața este mai mare, cu atât numărul de grupări hidroxil este mai mare, iar condensarea acestora la încălzire, favorizează sinterizarea [184].

O problemă asociată cu sinterizarea xerogelurilor este îndepărtarea carbonului rezidual (grupări alcoxil nehidrolizate, aditivi chimici de control al uscării) din matricea gelului înainte de încapsularea acestuia în pori. Cu cât porii sunt mai mici (în special în gelurile polimerice) cu atât dificultățile de îndepărtare a impurităților organice sunt mai mari [185, 186].

Prin stabilirea condițiilor exacte de uscare și sinterizare se pot dezvolta metode de obținere a unor materiale cu porozitate dirijată prin procedeul sol-gel [187-189].

#### I.4.2.2. Formarea materialelor hibride

Materialele hibride organic-anorganice pot fi definite ca materiale de sinteză cu componente organice și anorganice care sunt amestecate la nivel molecular. Ele pot fi sisteme omogene sau derivate din monomeri și componente organice și anorganice miscibile sau sisteme heterogene (nanocompozite) în care cel puțin unul dintre componenți prezintă dimensiuni de până la  $100 \text{ nm}$ . Materialele hibride organic-anorganice cu morfologie bine definită și structură controlată la scară nanometrică reprezintă o clasă de materiale importantă datorită potențialelor utilizări în diverse domenii de tehnologie avansată [190].

Hibridii organic-anorganici sunt clasificați în două categorii principale [191, 192]:

- *Clasa I* de materiale hibride include toate sistemele în care nu există legături covalente sau ionic-covalente între componentele organică și anorganică. Astfel, materialele din clasa I sunt alcătuite din entități organice sau anorganice înglobate într-o matrice anorganică respectiv organică, prin legături chimice slabe: legături de H, van der Waals sau uneori legături ionice.

- *Clasa a II-a* de materiale - diferiții componenți sunt legați la nivel molecular prin legături puternice: legături covalente sau ionic-covalente [193-200].

Procesul sol-gel joacă un rol esențial la sinteza materialelor hibride anorganic-organice cu schelet anorganic în general și a materialelor poroase în special datorită condițiilor blânde de procesare (precursori metal-organici, solvenți organici, temperaturi de procesare scăzute, variabilitate de procesare a stării coloidale). Procesul sol-gel permite nu numai integrarea unor varietăți largi de funcțiuni organice într-o incintă anorganică (datorită temperaturilor scăzute) ci și amestecarea omogenă a tuturor componentelor la nivel nanometric. Totodată, adaosul de fracțiuni organice poate elimina o serie de neajunsuri ale procesării sol-gel anorganice, cum ar fi apariția de crăpături la acoperiri și utilizarea unor temperaturi ridicate de densificare completă a materialelor. Pe de altă parte,

proprietățile acestor materiale sunt adeseori restricționate de prezența grupărilor organice. De exemplu stabilitatea termică și rezistența la foc este de departe mai ridicată în cazul materialelor anorganice, însă difuzibilitatea este mult mai mare în materialele hibride față de cele anorganice, ca urmare a volumului liber creat de grupările organice [184]. Totuși, datorită componentelor anorganici din structura de bază se obțin proprietăți superioare polimerilor organici, cum ar fi modulul de elasticitate și rezistența la abraziune mai mare [201].

Există un domeniu larg de variație a compoziției și structurii și astfel a proprietăților materialului, pornind de la compoziția chimică, raportul componentă anorganică/organică, structura și distribuția blocurilor constructoare [193]. Capacitatea de înglobare a speciilor moleculare (clasa I) este larg utilizată pentru obținerea de materiale funcționale aplicabile în cataliză, optică, electrochimie și alte domenii. Pentru materialele poroase, simpla entrapare a moleculelor funcționale în interiorul matricii presupune riscul lixivierii componentei active. De aceea, în cazul multor aplicații, legarea covalentă la schelet limitează durata de viață și stabilitatea materialului. Materialele din clasa a II-a pe bază de siloxan, pot fi sintetizate cu ușurință datorită stabilității hidrolitice ridicate a legăturii Si-C ( $sp^3$ ). Astfel, materialele hibride pot fi procesate ca geluri, monoliți, filme subțiri, fibre, particule sau pulberi. Varietatea nelimitată a acestora, controlul unic asupra structurii și proprietăților și flexibilitatea compozițională conferă acestor materiale un potențial ridicat. Caracteristica distinctă a materialelor hibride este că proprietățile sunt raportate nu numai la natura chimică a componentelor organice și anorganice ci și la sinergia lor. De aceea punctul cheie îl reprezintă controlul interfeței hibride dintre domeniile anorganic și organic [202].

Metoda chimică de sinteză utilizată la proiectarea unei anumite rețele hibride, este unul dintre cei mai importanți parametri ai procesului de obținere. Strategii generale de obținere a materialelor hibride sunt detaliate în câteva articole [192-200].

Există patru căi diferite de obținere a materialelor hibride organic-anorganice [191]:

- Impregnarea matricii anorganice poroase (cel mai adesea  $SiO_2$ ) cu componente organice, care pot fi polimerizate in situ și care prezintă o afinitate particulară pentru structura gazdă (clasa I);
- Dispersarea sau solvatarea componentei organice într-un amestec sol-gel (dopare sol-gel), când componenta organică este entrapată fizic în structura tridimensională a structurii anorganice în timpul formării acesteia (clasa I);
- Utilizarea unor aducți care prezintă cel puțin o legătură directă C heteroatom nehidrolizabilă care poate fi, fie fixată prin post-sinteză pe un suport anorganic, fie introdusă ca precursor organofuncțional în solul inițial și policondensat cu ceilalți precursori sol-gel (clasa a II-a). Atât materialele amorfe cât și materialele cristaline mesoporoase pot fi obținute prin aceste metode;
- Intercalarea compușilor și interpenetrarea polimerilor organici anorganici se poate realiza prin combinarea materialelor stratificate cu lanțuri organice polimerice (clasa I și II).

Materialele hibride cu porozitate potrivită pot fi utilizate cu succes în domeniul catalizei, opticii, tehnologiei membranelor și biomimeticii [203-205]. De aceea s-a impus introducerea unor aditivi chimici de control ai uscării, care să ducă la obținerea unor pori și mărimi de particule uniforme, care reduc stresul diferențial de uscare prin minimizarea variațiilor vitezei de evaporare. Acești aditivi pot fi introduși sub forma unor compuși organici cu moleculă mică: dioli (etilen glicol, 1,2 propan diol, 1,4 butan diol), formamida, acid oxalic, glicerina etc, sau a unor

polimeri: polietilenglicol, alcool polivinilic, acid poliacrilic, care odată încorporați în rețeaua de silice, se comportă ca agenți de control ai structurii sau formează un șablon de tip organic [205-208]. Prin înlăturarea șablonului pe cale chimică sau prin ardere, în masa materialului se formează cavități de forma și dimensiunile imprimate de acesta. Structura porilor formați astfel, depinde de câțiva factori precum natura interacției dintre rețeaua gelului și șablonul organic, abilitatea rețelei de a încorpora șablonul, dimensiunea șablonului și restructurarea rețelei după îndepărtarea șablonului [209].

În funcție de natura și mărimea moleculei organice utilizate, precum și de posibilitatea de a dispersa aceste materiale cât mai uniform în masa de gel, se pot obține (în urma înlăturării acestora prin ardere) produse cu o porozitate și o distribuție a porilor impusă [68].

În cazul gelurilor alumino-silicatică obținute în prezența diolilor (EG, 1,2 PG, 2,3 BD) studiile de analiză termică au arătat o pierdere de masă atât la temperaturi joase cât și la temperaturi mai mari decât punctele de fierbere ale diolilor utilizați. Pierderile înregistrate peste punctele de fierbere ale diolilor au fost atribuite eliminării grupărilor organice derivate de la diolii utilizați. Astfel, se consideră că reziduurile organice și diolii utilizați, afectează semnificativ structura rețelei finale a alumino-silicaților [210].

Controlul gelurilor de silice în vederea aplicării acestora în optică [206], s-a realizat prin reacția dintre TEOS și diol (PEG), evitând varierea raportului apă : alcoxid, concentrația catalizatorului și diluția [207]. Polietilenglicolul a fost utilizat pentru a controla distribuția porilor (de la micropori la macropori) gelurilor de silice [205] și de îmbunătățire a stabilității mecanice a acestora [211]. Polimerul organic a fost încorporat în rețeaua anorganică de silice pentru a-i modifica structura la nivel molecular și nanotehnologic.

#### I.4.2.3. Înglobarea $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în matrice de silice

Obținerea și stabilizarea fazei pure  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la temperaturi ridicate poate fi realizată prin înglobarea acesteia în matrici de silice [29, 212].

Nanocompozitele pe bază de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pot fi obținute fie prin dispersarea particulelor de oxizi de fier coprecipitați în diferite matrici [85, 86] fie prin obținerea in situ a nanoparticulelor [213, 214].

În funcție de conținutul de particule, matricea de silice asigură stabilizarea fazei  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. În cazul nanocompozitelor cu un conținut scăzut de nanoparticule (raport molar Fe/Si = 0,013),  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a fost singura fază evidențiată pînă la 900 °C iar peste 900 °C, faza predominantă a fost  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pentru un conținut de nanoparticule mai mare (raport molar Fe/Si = 0,200), s-au obținut amestecuri de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la 500 °C și 700 °C, iar la temperaturi mai ridicate au fost identificate fazele  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [215].

Un domeniu larg de condiții experimentale au fost raportate în literatura pentru obținerea nanoparticulelor de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de diferite dimensiuni în matricea de silice [138]. În particular, factori precum natura și concentrația sării precursor, condițiile de gelifiere (raportul suprafață de evaporare-volum sol și temperatura de gelifiere) și temperatura tratamentelor de încălzire succesive, s-au arătat a avea o influență importantă asupra dimensiunii particulelor, distribuției dimensiunilor și a fazelor de oxizi de fier din compoziția finală [213, 214, 216].

Particule nanometrice izolate ( $D < 30$  nm) ale  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  în matrice de silice, au fost obținute prin încălzirea la  $400^\circ\text{C}$  a gelului format prin hidroliza unei soluții etanolice de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  și TEOS [214, 216]. Metoda sol-gel tradițională bazată pe interacția dintre  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  și TEOS conduce la formarea diferitelor faze de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  în funcție de raportul Fe/Si luat în lucru și de temperaturile de calcinare ale produșilor obținuți. Pentru un raport Fe/Si = 0,28 și uscare supercritică la  $355^\circ\text{C}$  se obține  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  [217] în timp ce pentru un raport Fe/Si = 0,25 și calcinare la  $400^\circ\text{C}$  și  $600^\circ\text{C}$ , se obțin  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  respectiv  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [218]. Prin varianta alcoxid a metodei sol-gel s-a obținut de unii cercetători faza  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pornind de la rapoarte de 3 -20 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , prin calcinare la temperaturi cuprinse în intervalul  $400$ - $1000^\circ\text{C}$  [219, 220].

Cu toate acestea, când s-a folosit  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  ca reactant, s-au obținut particule de hematită bine dezvoltate în compozita finală. Dimensiunea medie a particulelor crește cu concentrația Fe/Si de la 6 nm (15 %) până la un maxim de 15 nm pentru probele cu 25 % Fe/Si. La concentrații mai ridicate Fe/Si, se observă o scădere a dimensiunii particulelor [216].

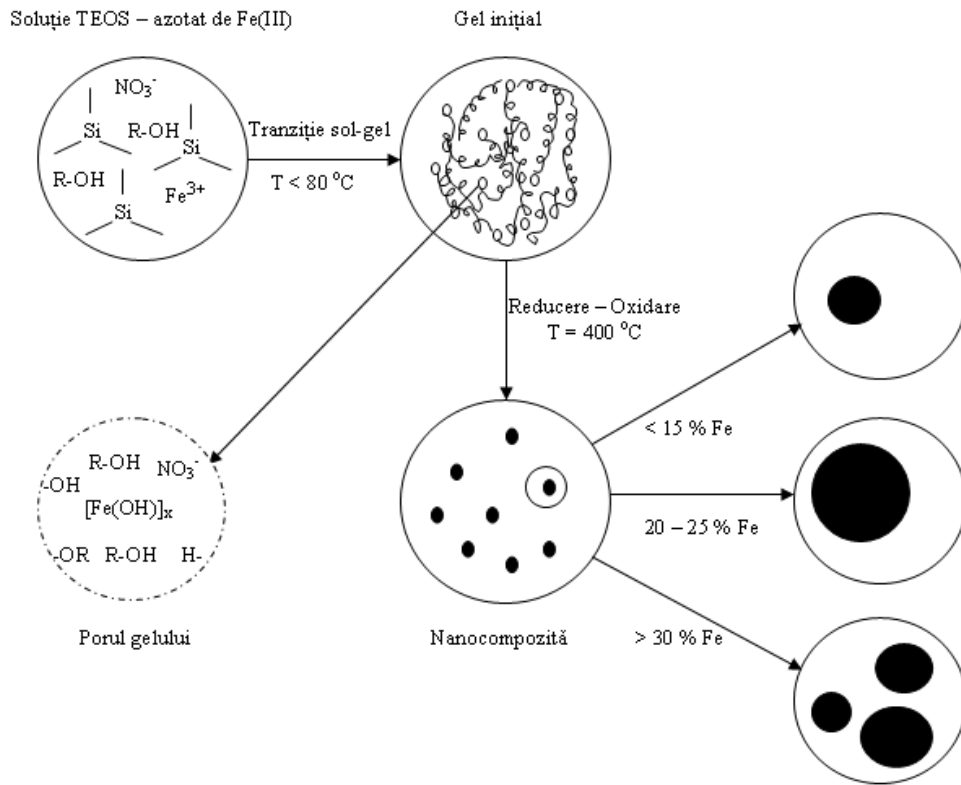
Pentru a înțelege efectul diferiților factori asupra nanocompozitelor rezultate, s-a studiat mecanismul formării nanoparticulelor magnetice în interiorul matricii de silice. Măsurătorile Mössbauer și magnetice sugerează că nucleii mici superparamagnetici apar la temperaturi mai mici de  $100^\circ\text{C}$  în timpul hidrolizei și condensării gelului inițial [216]. Particulele de  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se formează în timpul calcinării gelului printr-o reducere parțială a ionilor  $\text{Fe}^{3+}$  la magnetită datorită speciilor carbonice provenite de la compușii organici și ulterior maghemita se formează prin oxidare. Un proces asemănător de obținere a particulelor de  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  din săruri de fier în soluție organică îl constituie tehnica pirolizei prin sprayere [221]. În acest caz,  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se formează într-o singură etapă prin combustia sărurilor de Fe(III) în aer. Cu toate acestea, dacă piroliza se desfășoară în atmosferă de azot, se obține  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

O diagramă schematică a mecanismului de formare a nanoparticulelor de  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  în matrice de silice, este prezentată în figura 17.

TEOS-ul este hidrolizat de apa de hidratare a sării de fier și condensează la temperaturi mai joase de  $80^\circ\text{C}$ , formând gelul inițial. Porii gelului constituie un mediu ideal pentru nucleația polimerilor de oxid-hidroxid de fier, care prezintă comportare superparamagnetică [216]. Tratamentul termic ulterior până la  $400^\circ\text{C}$  accelerează formarea și creșterea nanoparticulelor de  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pe nucleii (germenii) preformați.

Particulele finale devin mai mari cu creșterea concentrației molare a sării de fier în soluția inițială. Când concentrația molară Fe/Si este mai ridicată de 25 %, au loc câteva nucleații într-un por ducând la mai multe particule de dimensiuni mai mici.

Pe lângă aceasta, modificarea temperaturii procesului de gelifiere poate duce la formarea unei faze diferite de oxizi de fier (hematita), în timp ce raportul suprafața de evaporare-volum în procesul de gelifiere, influențează mărimea particulei de oxid de fier din compozită [214]. Acești doi factori par să determine cantitatea de materie organică în procesul poros de reducere-oxidare de obținere a  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Fig.17. Mecanismul de formare al nanocompozitei  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 

Xu și colaboratorii [222] au obținut nanocompozite de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  la  $400\text{ }^\circ\text{C}$  pornind de la diferite săruri precursor: citrat feric, clorură ferică și azotat feric și au arătat influența acestora, a cantității de TEOS și a temperaturii de gelifiere asupra formării diferitelor faze de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Ei au arătat că formarea diferitelor faze de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  depinde esențial de procesul de gelifiere. Astfel, citratul de fier conduce la formarea predominantă a  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  la un conținut moderat de TEOS, în timp ce clorura ferică și azotatul feric duc în principal la formarea  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Piroliza aerosolilor este o metoda simplă, generală și foarte rapidă de obținere a particulelor sferice coloidale cu proprietăți dirijate, a cărei utilizare este extrem de atractivă pentru sinteza nanocompozitelor. Studii anterioare asupra pirolizei aerosolilor au arătat că utilizând sisteme multicomponente, pot avea loc segregarea parțială și îmbogățirea suprafeței [223, 224].

Particulele sferice de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  acoperite cu silice de dimensiuni  $150 \pm 100\text{ nm}$  pot fi obținute prin piroliza aerosolilor unor soluții de metanol conținând amoniu citrat de fier și etoxid de siliciu (TEOS) [225].

## B. PARTEA EXPERIMENTALĂ

### Tehnici de investigare și caracterizare utilizate

#### Analiza termică

Studiul mecanismului de formare a precursorilor sintetizați s-a realizat prin analiză termogravimetrică (TG) și analiză termică diferențială (DTA), în atmosferă statică de aer, pe un derivatograf 1500 D MOM Budapesta, utilizând creuzete sub formă de talere de platină și  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ca material de referință. Măsurătorile au fost făcute în domeniul de temperatură 20 – 500 °C, cu o viteză de încălzire de 5 °C/min, utilizând ~ 100 mg probă. Datele obținute au fost prelucrate folosind programul Origin 8.5.

Comportarea termică a precursorilor sintetizați a fost studiată prin înregistrarea curbelor TG, DTA și DTG, în aer și azot, pe o termobalanță Diamond Perkin Elmer. Toate experimentele au fost realizate în condiții identice menținând următorii parametri instrumentali: domeniul de temperatură 20 – 500 °C, viteza de încălzire 10 °C/min, masa de probă ~ 20 mg.

Analiza termică cuplată cu spectrometrie de masă s-a realizat pe un aparat SETARAM SETSYS Evolution – 16 – MS, în domeniul de temperatură 30 – 650 °C, cu un debit de aer sintetic de 30 mL/min și o viteză de încălzire de 5 °C/min. S-a cântărit o masă inițială de probă de ~ 10 mg, s-au utilizat creuzete din Pt și  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ca material de referință.

#### Spectrometria FT-IR

Măsurătorile spectroscopice în infraroșu cu transformată Fourier au fost realizate utilizând un spectrometru Shimadzu Prestige-21. Probele au fost măsurate sub formă de pastile în KBr. Spectrele au fost înregistrate în domeniul 400 - 4000 cm<sup>-1</sup> cu o rezoluție spectrală de 4 cm<sup>-1</sup>.

#### Difractometria de raze X

Figurile de difracție au fost înregistrate cu ajutorul unui difractometru BRUKER D8 Advance. Geometria goniometrului este Bragg – Brentano (Theta – 2 Theta), cu fascicul incident divergent. Pe partea fasciculului primar (incident) s-a folosit o fantă Soller și o fantă dreptunghiulară verticală, pe partea fasciculului secundar (difractat) s-au folosit două fante dreptunghiulare verticale. Detecția radiației X difractate se realizează cu un detector cu scintilație (NaI). În majoritatea cazurilor s-a folosit radiația caracteristică K $\alpha$  = 0,7093 Å a molibdenului (50 kV, 40 mA, filtru K $\beta$  din Zr pe fasciculul secundar). Pentru analiza unui număr mic de probe s-a folosit radiația caracteristică K $\alpha$  = 1,5406 Å a cuprului (40 kV, 30 mA, monocromator din grafit pe fasciculul difractat).

### **Spectrometria Mössbauer**

Măsurătorile Mössbauer au fost realizate în modul de transmisie cu  $^{57}\text{Co}$  difuzat într-o matrice de Rh sub formă de sursă, care se deplasează cu accelerație constantă. Spectrometrul Wissel a fost calibrat cu un standard sub formă de folie de  $\alpha\text{-Fe}$ , iar deplasarea izomeră a fost exprimată față de acest standard la 293 K. Spectrele Mössbauer au fost măsurate la temperatura camerei (300 K) în absența unui câmp magnetic extern. Spectrele au fost fitate utilizând programul Normos.

### **Microscopie electronică**

Pentru analiza morfologică a materialelor obținute a fost utilizată microscopia electronică de baleiaj (SEM) și microscopia electronică de transmisie (TEM). Imaginile SEM au fost realizate cu ajutorul unui Microscop Electronic Inspect S FEI Company, Olanda, în vid înaintat (utilizat în cazul probelor semiconductoare și/sau metalizate), valoarea spotului 1,5 – 3, distanța de lucru pentru imagistică: 10 – 18 mm. Proba de analizat a fost mojarată, dispersată în alcool etilic și ultrasonată. Suspensiile obținute au fost depuse pe plăcuțe de sticlă. Pentru analiza materialelor prin SEM, după evaporarea alcoolului, pe plăcuțele cu probe a fost depus un strat de 100 nm de Ag.

Imaginile TEM au fost înregistrate cu un microscop JEOL JEM 1010. Probele sub formă foarte fină au fost dispersate în toluen și aplicate pe microgrile de cupru cu film de carbon.

### **Măsurători magnetice**

Măsurătorile experimentale au fost făcute în condiții cvasistatice (50 Hz) cu o instalație de laborator prevăzută cu un sistem de achiziții de date (DAQ) conectat la computer (PC). Instalația a fost calibrată cu etaloane de Fe și Ni. Abaterea relativă a magnetizării de saturație a etalonului este de 0,82 %. În timpul măsurătorilor variația relativă a câmpului de magnetizare este mai mică decât 0,24 %.

### **Absorbție atomică și analiză elementală**

Determinarea conținutului de fier ( $\lambda = 248,3$  nm) din combinațiile complexe sintetizate s-a realizat cu un aparat Fast Sequential Atomic Absorption AA 280 FS Varian. S-a utilizat o flacără aer-acetilenă, un debit de aer de 13,50 L/min, un debit de acetilenă de 2,00 L/min, curentul lămpii a fost 5,0 mA.

Analiza elementală a fost realizată pe două aparate diferite Vario Micro Prototyp V.1.5.1 C,H,N,S, Elementar Analysensysteme GmbH (Braunschweig, Germania) și analizor Vario EL pentru analiza elementelor C,H,N,O,S, Elementar Analysensysteme GmbH (Cluj, România).

### **Măsurători de suprafețe specifice**

Textura matricilor și a probelor de oxid de fier  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (bulk) a fost caracterizată prin suprafață specifică, volum total de pori, dimensiunea și distribuția porilor prin adsorbție-desorbție de azot utilizând un aparat Micromeritics ASAP 2020. Pentru determinarea caracteristicilor de adsorbție-desorbție s-a procedat astfel:



---

probele au fost inițial degazate până la 10  $\mu\text{m Hg}$  la 300  $^{\circ}\text{C}$  timp de 180 minute, iar analiza s-a realizat în azot lichid la  $-196^{\circ}\text{C}$ , cu interval de echilibru de 5 secunde. Suprafața specifică a fost calculată din izoterma de adsorbție folosind metoda BET (Brunauer-Emmet-Teller), distribuția porilor prin metoda BJH (Barret-Joyner-Halenda) aplicată izotermei de desorbție, iar volumul total de pori a fost calculat din volumul total de gaz adsorbit la presiunea relativă maximă de 0,995.

### **Rezonanță magnetică nucleară $^{29}\text{Si}$ -RMN pe solide**

Prin  $^{29}\text{Si}$ -RMN pe solide s-a urmărit evoluția gelurilor hibride TEOS – diol și gradul de condensare al acestora.

Spectrele de rezonanță magnetică au fost înregistrate cu un aparat Bruker MSL300 (7,05 T), la o frecvență de 59,53 MHz, cu o sondă de 7,5 mm având o viteză de 4 KHz. Spectrele au fost înregistrate față de tetrametilsilan (TMS).

### **Spectrometrie electronică UV-VIS**

Informații asupra structurii combinațiilor complexe sintetizate s-au obținut din analiza spectrelor electronice de reflexie înregistrate cu un spectrofotometru SPECOL 10 (Carl Zeiss) folosind MgO ca etalon de alb.

## Capitolul II. Obținerea de nanoparticule $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nedispersate (bulk) din combinații complexe de tip hidroxicarboxilat de Fe(III)

În literatură, metoda descompunerii combinațiilor complexe de tip carboxilat este tot mai frecvent citată fiind una dintre metodele neconvenționale avantajoase pentru obținerea de sisteme oxidice simple și mixte. Combinațiile complexe cu anioni de tip carboxilat (acetat, formiat, oxalat, malonat, etc.) sunt cel mai frecvent utilizate pentru sinteza sistemelor oxidice nanometrice datorită descompunerii termice la temperaturi scăzute [226-231].

O metodă particulară de sinteză a sistemelor oxidice este cea a descompunerii termice a **combinațiilor complexe polinucleare de tip carboxilați** obținute în reacția redox dintre azotați ai metalelor (M (III), M (II)) și dioli [232]. Prin aceasta metodă au fost obținute sisteme oxidice mixte de tip ferită de Ni-Zn, ferita de cobalt, cromiți de cupru [73, 86, 233, 234].

În cadrul tezei s-a utilizat **metoda descompunerii combinațiilor complexe de tip hidroxicarboxilat de Fe(III)** în domeniul de temperatură optim (250 – 350 °C) pentru formarea și stabilizarea oxidului de fier  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ca fază unică.

Obținerea fazei pure  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prezintă dificultăți datorită stărilor de oxidare diferite ale fierului, care pot conduce la formarea diversilor oxizi: FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [9, 10].

Metoda de sinteză urmărește obținerea de pulberi oxidice ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) cu anumite particularități care determină majoritatea proprietăților produsului finit. Printre caracteristicile pulberilor obținute pot fi enumerate:

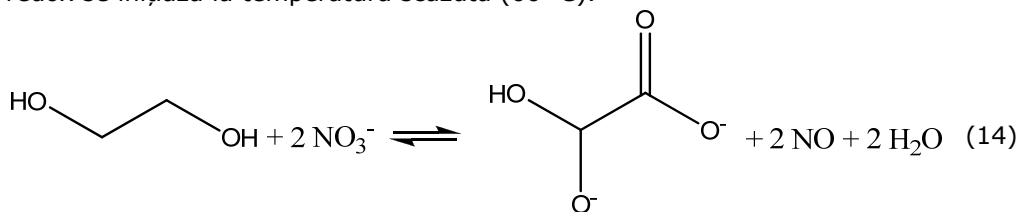
- dimensiunea particulelor la scară nanometrică;
- distribuția omogenă la scară moleculară, deci condiții de maximă reactivitate;
- granulație fină și suprafață specifică mare (temperatura de formare scăzută);
- tendință redusă de aglomerare;
- puritate avansată;
- grad ridicat de cristalinitate la temperatură joasă.

### II.1. Obținerea combinațiilor complexe prin reacția redox dintre Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> și diolii: 1,2-etandiol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol și 1,4-butandiol

Au fost sintetizați patru precursori, de tip hidroxicarboxilat de Fe(III), pentru obținerea  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

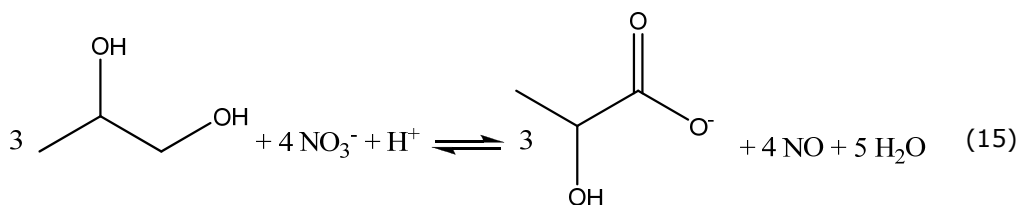
Reactanții utilizați la obținerea combinațiilor complexe au fost: Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9 H<sub>2</sub>O ca sursă de fier și diolii: 1,2- etandiol (EG), 1,2 -propandiol (1,2 PG), 1,3-propandiol (1,3 PG) și 1,4- butandiol (1,4 BG), de puritate analitică (Merck). Metoda constă în solubilizarea Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9 H<sub>2</sub>O în cantitatea corespunzătoare de diol, când se obține un amestec omogen (în absența apei), vâscos, sub forma unui gel.

Metoda are la bază oxidarea diolilor de către azotatul de Fe(III) simultan cu izolarea din sistemul de reacție a combinațiilor complexe de Fe(III), în stare solidă. Datele experimentale obținute la sinteza unor compuși au condus la concluzia că oxidarea diolilor cu azotați metalici are loc numai la gruparea -OH legată la atomul de C primar [235, 236]. Gruparea -OH secundară prezintă o reactivitate mai mică fiind protejată steric și nu este implicată în procesul de oxidare [237]. În general, grupările hidroxil ale diolilor situate la atom de C primar pot reacționa individual sau simultan în reacția redox cu ionul azotat, reacția fiind dificil de condus spre obținerea unui produs unitar de oxidare, rezultând probabil amestecuri de produși de oxidare. Prezența în sistem a unui cation capabil să formeze compuși coordinativi cu unul din produșii de oxidare, poate favoriza formarea unui anumit produs de oxidare [238]. Un rol important în desfășurarea reacției redox cu formarea combinației complexe îl are efectul catalitic al ionilor metalici din sistem. Temperatura de declanșare a reacției redox este influențată de aciditatea acvacationului metalic, aceasta fiind cu atât mai scăzută cu cât caracterul acid al acvacationului este mai pronunțat: acvacationul  $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$  are  $pK_a = 2,22$ ; reacția redox se inițiază la temperatură scăzută (60 °C).



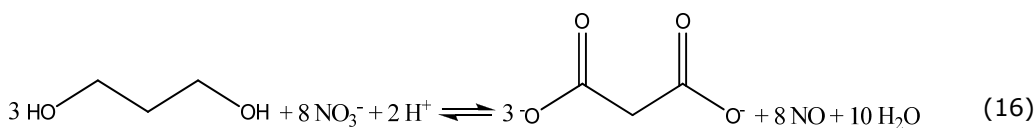
etilenglicol

glioxilat



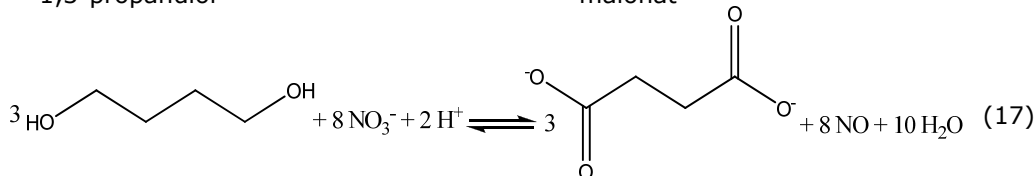
1,2-propandiol

lactat



1,3-propandiol

malonat



1,4-butandiol

succinat

Bîrzescu [239] a stabilit că, în anumite condiții, etilen glicolul se oxidează conform ecuației (14) la dianionul glioxilat (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>), în timp ce 1,2- propandiolul se oxidează la anionul lactat (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup>) (ec.15) [237,240], 1,3- propandiolul la anionul malonat (C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>) (ec. 16) [241], iar 1,4- butandiol se oxidează la anionul succinat (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>) (ec.17) [242].

În cadrul tezei au fost stabilite condițiile și parametri optimi pentru obținerea unui produs de oxidare pentru fiecare din diolii utilizați în sinteză.

S-au făcut studii asupra sintezei produșilor de oxidare în funcție de raportul molar diol – azotat: stoechiometric, dublu stoechiometric și supra-stoechiometric (exces diol 50 %). În cazul raportului stoechiometric s-a observat că în condițiile de sinteză, reacția de oxidare nu este totală, în produșii de sinteză fiind prezent anionul NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. La utilizarea unui raport dublu stoechiometric s-a constatat desfășurarea totală a reacției redox dar în produsul de sinteză s-a regăsit o cantitate mult prea mare de diol. În cazul utilizării unui exces de 50 % diol s-a stabilit că reacția redox decurge cantitativ cu formarea unui produs de oxidare reproductibil [243].

### II.1.1. Metoda de obținere a combinațiilor complexe de Fe(III)

Metoda de sinteză a celor patru precursori (combinațiile complexe B1, B2, B3, B4) constă în solubilizarea azotatului de Fe(III) în cantitățile de dioli corespunzătoare stoechiometriei ecuațiilor (14) - (17) cu un exces de 50 % diol (Tabel 4).

Tabel 4. Compoziția soluțiilor azotat de Fe(III) - dioli

| Proba | Diol   | Cantitate (moli)                                     |                              |                      | Raport molar<br>NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> : diol |
|-------|--------|--|------------------------------|----------------------|---|
|       |        | Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Diol<br>(50 % exces) |   |
| B1    | EG     | 0,0375   | 0,1125                       | 0,0844               | 1 : 0,750   |
| B2    | 1,2 PG | 0,0375   | 0,1125                       | 0,1266               | 1 : 1,125   |
| B3    | 1,3 BG | 0,0375   | 0,1125                       | 0,0633               | 1 : 0,563   |
| B4    | 1,4 BG | 0,0375   | 0,1125                       | 0,0633               | 1 : 0,563   |

Pentru a stabili condițiile optime de sinteză a combinațiilor complexe B1 ÷ B4, s-a realizat un studiu de analiză termică și spectrometrie FT-IR. Soluțiile Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> -diol au fost depuse sub formă de film pe talere de platină și încălzite în atmosferă statică de aer, până la 500 °C.

Figurile 18 ÷ 21 prezintă curbele TG și DTA corespunzătoare celor patru soluții Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> - diol (Tabel 4). În toate cele patru cazuri, curbele DTA prezintă două efecte exoterme. Primul efect exoterm, slab, la ~70 °C, este atribuit reacției redox dintre ionul azotat și diol, atunci când se formează combinația complexă de Fe(III). Pierderea de masă corespunzătoare acestui proces, înregistrată pe curba TG, se datorează evaporării apei, eliminării oxizilor de azot rezultați în urma reacției redox și evaporării excesului de diol. Al doilea efect exoterm, mai puternic, localizat în intervalul 250-300 °C, însoțit de o pierdere de masă pe curba TG, corespunde descompunerii termice oxidative a combinației complexe formate.

Prin acest studiu s-a stabilit ca temperatură de sinteză a produșilor de oxidare, temperatura de 130 °C. Astfel, amestecurile Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> - diol (Tabel 4) au

fost încălzite în etuvă, când s-a declanșat reacția redox dintre ionul  $NO_3^-$  și diol la  $\sim 60^\circ C$  cu degajare masivă de oxizi de azot ( $NO_2$ ) și creșterea temperaturii până la  $\sim 100^\circ C$ . Producții rezultați sub forma unui gel vâscos au fost încălziți la temperatura de  $130^\circ C$ , timp de 3 ore, până la încetarea degajării oxizilor de azot, după care au fost mojarăți și spălați cu acetonă pentru îndepărtarea excesului de diol nereacționat. În filtrat nu s-a constatat prezența ionilor  $Fe^{3+}$ . Pulberile fine de diferite culori: B1 (cafeniu), B2 (cărămiziu), B3 (brun roșcat), B4 (maro roșcat), prezintă un aspect de pudră.

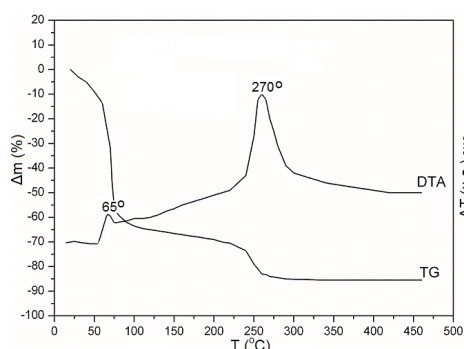


Fig. 18. Curbele termice ale soluției  $Fe(NO_3)_3$  - 1,2 -etandiol

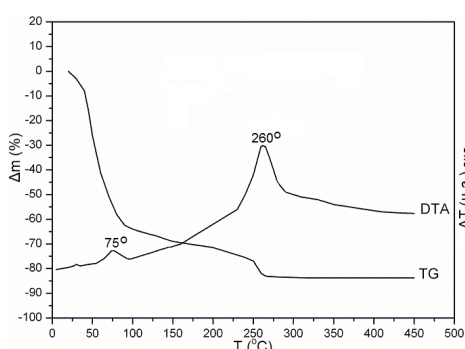


Fig. 19. Curbele termice ale soluției  $Fe(NO_3)_3$  - 1,2 -propandiol

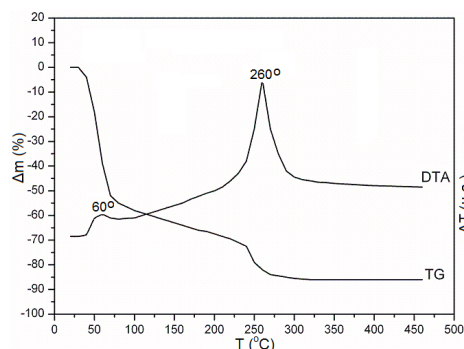


Fig. 20. Curbele termice ale soluției  $Fe(NO_3)_3$  - 1,3 propandiol

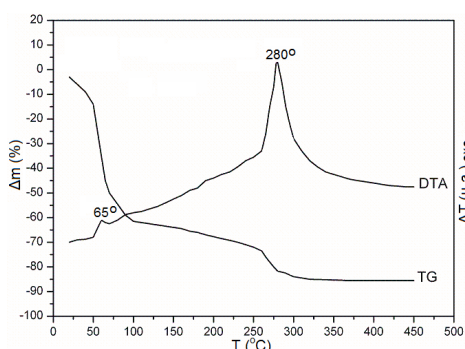


Fig. 21. Curbele termice ale soluției  $Fe(NO_3)_3$  - 1,4 butandiol

Evoluția reacției redox dintre azotatul de fier și dioli s-a urmărit și prin spectrometrie FT-IR.

În figura 22 se prezintă spectrele FT-IR pentru proba B1 încălzită la  $100^\circ C$  și tratată termic la  $130^\circ C$ . Spectrul la  $100^\circ C$ , când reacția redox a avut loc parțial, prezintă banda intensă la  $1382\text{ cm}^{-1}$  caracteristică ionului liber  $NO_3^-$  nereacționat, iar spectrul la  $130^\circ C$ , când reacția redox a fost finalizată, prezintă benzile caracteristice combinației complexe de tip carboxilat  $\nu_{as}(COO^-)$  [244] în domeniul  $1500\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  respectiv  $\nu_s(COO^-)$  [245] în domeniul  $1300\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  odată cu dispariția benzii de la  $1382\text{ cm}^{-1}$ .

Toate celelalte probe tratate în aceleași condiții se comportă identic și prezintă spectre similare.

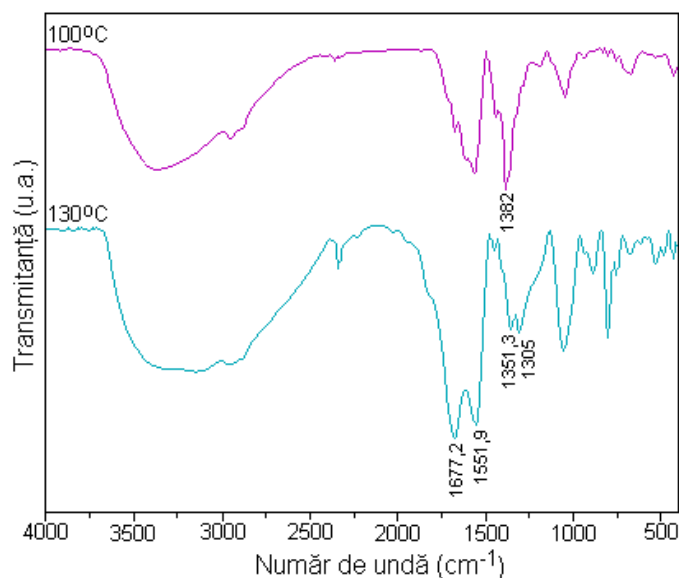


Fig. 22. Spectrele FT-IR pentru proba B1 la 100 °C și 130 °C

### II.1.2. Caracterizarea produșilor sintetizați

Probele de tip hidroxicarboxilat de Fe(III), B1÷ B4, obținute la 130 °C, au fost studiate și caracterizate prin analiză termică, spectrometrie FT-IR, măsurători magnetice și spectrometrie UV-VIS (reflexie difuză), în vederea obținerii de informații calitative și cantitative necesare pentru stabilirea formulelor de compoziție și structură ale acestora.

În compușii coordinativi, prin reacții analitice, a fost identificat doar cationul  $\text{Fe}^{3+}$ : reacția cu KSCN (cu formarea unei soluții roșu – sânge, complex  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ ) și reacția cu  $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}\cdot\text{COOH}$  acidul salicilic (Sal) (cu apariția unui soluții roșu-portocaliu  $[\text{Fe}(\text{Sal})_2]$ ).  $\text{Fe}^{2+}$  nu a fost pus în evidență prin reacțiile cu dimetilgloxima în mediu amoniacal sau cu fericianura de potasiu, în mediu acid [246, 247].

Stabilirea valenței fierului ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ) în complexii sintetizați la 130 °C s-a realizat și prin analiza spectrală Mössbauer pentru cei patru compuși (B1÷B4), spectrele fiind similare. În figura 23 se prezintă spectrul Mössbauer la temperatura camerei, pentru compusul de tip hidroxicarboxilat, B3.

În spectru se înregistrează un dublet, iar parametri spectrali (Tabel 5) indică numai prezența ionului  $\text{Fe}^{3+}$  și faptul că acesta se găsește în stare de spin înalt cu geometrie octaedrică [248].

Tabel 5. Parametri spectrali hiperfini ai probei B3 sintetizate la 130 °C

| B3       | Deplasarea izomeră, $\delta$ | Scindarea cvadripolară, $\Delta E_Q$ | Câmpul hiperfin, $B_{\text{Hf}}$ | Aria relativă (%) | Deplasarea izomeră, $\delta$            |
|----------|------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|-------------------|---|
| Subsp. 1 | 0,39 mm/s                    | 0,75 mm/s                            | N/A                              | 100               | $\text{Fe}^{3+}$<br>(super)paramagnetic |

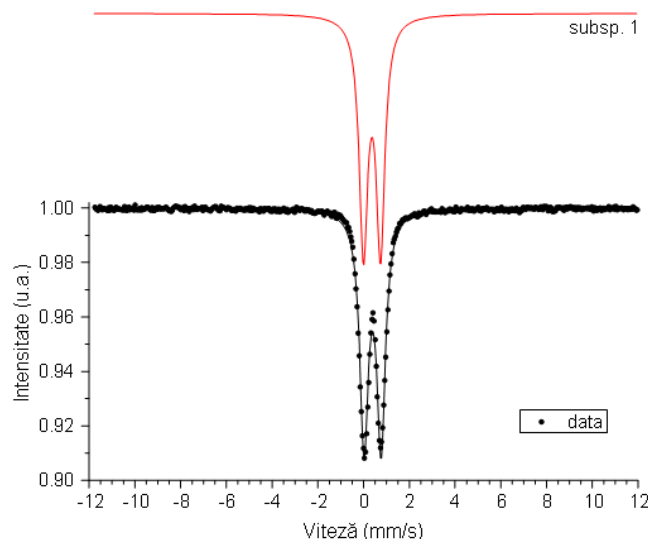


Fig.23. Spectrul Mössbauer al combinației complexe B3 sintetizate la 130 °C

### II.1.2.1. Precursorul sintetizat cu 1,2-etandiol (glioilat de Fe(III))

Așa cum s-a arătat (ecuația 14), în condițiile de sinteză, 1,2 - etandiolul se oxidează la dianionul glioilat ( $C_2H_2O_4^{2-}$ ) [237]. Cationul  $Fe^{3+}$  coordonează, in situ, dianionul glioilat, determinând deplasarea echilibrului în sensul oxidării diolului cu generarea combinației complexe de tip hidroxicarboxilat, cu formula presupusă:  $[Fe_2(C_2H_2O_4)_2(OH)_2(H_2O)_2]$  cu masa molară  $M = 362$  g/mol, ce urmează a fi investigată și susținută.

#### Analiză termică și spectrometrie FT-IR

Studiul comportării termice a compusului coordinativ de tip hidroxicarboxilat de Fe(III) permite confirmarea compoziției acestuia, furnizând informații și asupra structurii.

În figura 24 se prezintă curbele TG, DTG și DTA, în aer, ale precursorului B1 încălzit la 130 °C. Din evoluția curbelor termice se evidențiază o primă etapă de pierdere de masă până la 210 °C atribuită eliminării celor două molecule de apă coordonată. În continuare, în intervalul 210 – 350 °C, are loc pierdere de masă, corespunzătoare descompunerii oxidative a ligandului organic (ardere), însoțită de un efect exoterm la 270 °C pe curba DTA. Până la 500 °C, masa rămâne constantă și corespunde oxidului de fier ( $Fe_2O_3$ ).

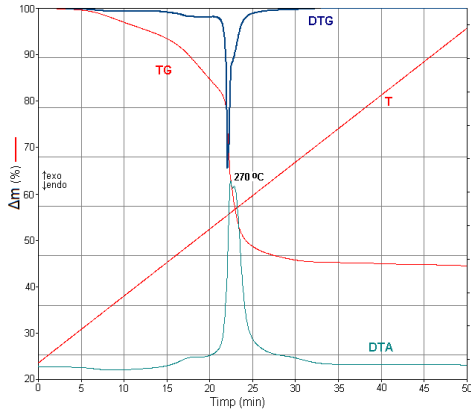


Fig. 24 Curbele termice ale precursorului B1 tratat la 130 °C

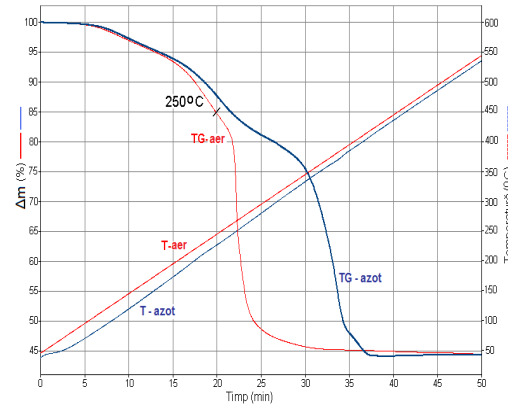
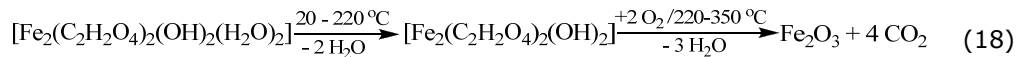


Fig. 25. Curbele TG în aer și azot pentru precursorul B1 tratat la 130 °C

În tabelul 6 se prezintă pierderile de masă calculate și experimentale conform curbelor termice (Fig. 24) și ecuației (18), în aer.



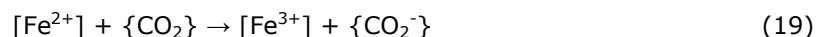
Tabel 6. Pierderile de masă experimentale și teoretice calculate pe baza formulei de compoziție propuse pentru precursorul B1

| Precursor<br>B1 | $\Delta m$ (%) |      |              |      | $m_{\text{reziduu}}$ (%) |      |
|-----------------|----------------|------|--------------|------|--------------------------|------|
|                 | 20 - 210 °C    |      | 210 - 350 °C |      | 500 °C                   |      |
|                 | calc.          | exp. | calc.        | exp. | calc.                    | exp. |
|                 | 9,94           | 9,50 | 45,9         | 45,5 | 44,2                     | 45,0 |

În timpul descompunerii termice a combinației complexe de tip hidroxycarboxilat de Fe(III), au loc două etape, in situ: reducerea  $\text{Fe}^{3+}$  la  $\text{Fe}^{2+}$  și reoxidarea  $\text{Fe}^{2+}$  la  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Reducerea  $\text{Fe}^{3+}$  la  $\text{Fe}^{2+}$  are loc între  $\text{Fe}^{3+}$  (oxidant) și ligandul organic (reducător), cu formarea unui intermediar de tip carboxilat de Fe(II) (oxalat, formiat).

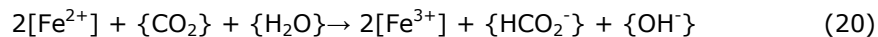
$\text{Fe}^{2+}$  a fost identificat prin reacții chimice, (cu dimetilgloxima în mediu amoniacal, precipitat roșu carmin, și cu fericianura de potasiu, în mediu acid când se obține o colorație albastru Turnbull) [246, 247] în probe tratate termic la temperaturi de aproximativ 200 - 250 °C.

Grimm și colaboratorii [249] au observat că la piroliza în flacăra a pentacarbonilului de fier și a acetilacetonatului de Fe(III), prezența speciilor  $\text{Fe}^{2+}$  în pulberea obținută duce la adsorbția  $\text{CO}_2$ , când la suprafața activă are loc un transfer de electroni de la ionul  $\text{Fe}^{2+}$  la o moleculă de  $\text{CO}_2$  adsorbită, conform ecuațiilor:

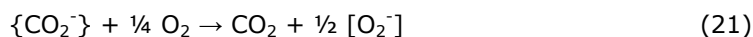


ducând la grupări carboxilat sau în combinație cu apa adsorbită la anionul formiat:





Conform ecuației (20), transferul de electroni are loc simultan între patru centri activi de la suprafață. În ciuda probabilității mici de formare a anionului formiat, ecuația (20) ilustrează într-o oarecare măsură natura speciilor carboxilat; ele sunt foarte reactive și oxidabile la temperaturi relativ scăzute, ducând la înregistrarea unui efect exoterm pe curba DSC (ec. 21):



În cadrul studiilor noastre, putem considera că acest mecanism este valabil în procesele care au loc la descompunerea termică a compușilor de tip hidroxicarboxilați de Fe(III) sintetizați.

Mecanismul propus este susținut și de comportarea termică a precursorului, B1, în atmosferă de azot (Figura 25.); evoluția curbelor TG în aer (descompunere oxidativă, rezultă  $CO_2$ ) și în azot (descompunere, rezultă CO) este asemănătoare, cu excepția faptului că procesele termice, în azot, au loc la temperaturi mai ridicate.

Corespunzător formulei propuse,  $[Fe_2(C_2H_2O_4)_2(OH)_2(H_2O)_2]$ , din curbele TG, atât în aer cât și în azot se obține aceeași masă reziduală de 45,0 %  $Fe_2O_3$ .

Prin spectrometria de absorbție atomică a fost determinat conținutul de fier în precursorul B1, ca fiind 30, 5 % comparativ cu 30, 9 % obținut teoretic.

Spectrometria FT-IR a fost utilizată pentru a confirma compușii sintetizați de tip hidroxicarboxilat și a obține informații cu privire la funcția liganzilor coordinați la legăturile din complex.

În figura 26 este prezentat spectrul FT-IR al precursorului B1 sintetizat la 130 °C, iar în tabelul 7 sunt prezentate atribuirile benzilor corespunzătoare.

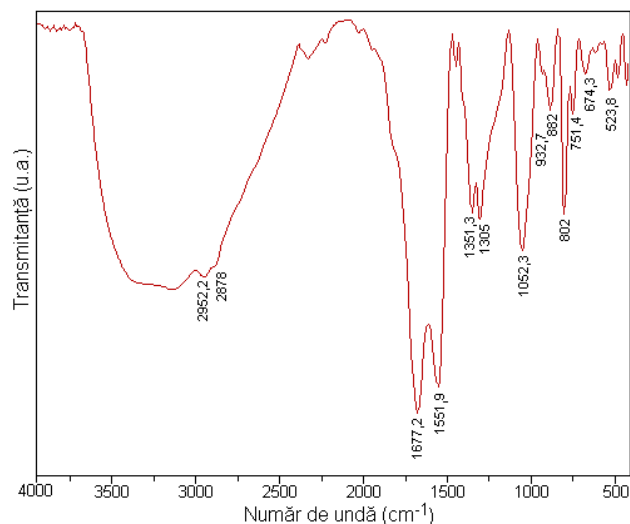


Fig. 26. Spectrul FT-IR al precursorului B1 sintetizat la 130 °C

Tabel 7. Atribuirea benzilor din spectrul FT-IR al precursorului B1 [237, 244, 245]

| Număr de undă [cm <sup>-1</sup> ] | Atribuirii benzi                             |
|-----------------------------------|--|
| 3200 – 3500                       | v(OH), v(H <sub>2</sub> O)                   |
| 2952,2                            | v(CH)  |
| 2878,9                            |  |
| 1677,2                            | v <sub>as</sub> (COO <sup>-</sup> ) + δ(HOH) |
| 1551,9                            |  |
| 1449,6                            | v <sub>s</sub> (COO <sup>-</sup> )           |
| 1351                              |  |
| 1305                              | v <sub>s</sub> (CO) + δ(OCO)                 |
| 1052,3                            | v(OH)  |
| 932,7                             | v(C-C)                                       |
| 882                               | δ(OH)  |
| 802                               | δ(OCO) + v(M-O)                              |
| 751,4                             |  |
| 674,3                             | δ(COO <sup>-</sup> )                         |
| 523,8                             | v(M-O)                                       |
| 481,4                             |  |

Banda intensă și largă cuprinsă în domeniul 3200 – 3500 cm<sup>-1</sup> se datorează vibrației v(OH) din apa coordnată. Absența de maxime pentru valori mai mari decât 3500 cm<sup>-1</sup> confirmă faptul că nu există apă de cristalizare. Benzile de la 2952,2 și 2878 cm<sup>-1</sup> sunt atribuite vibrațiilor de întindere ale legăturii C-H. Benzile intense v<sub>as</sub>(COO<sup>-</sup>) de la 1677,2 și 1551,9 cm<sup>-1</sup> sunt caracteristice ligandului carboxilat, iar cele de la 1351,3 și 1305 cm<sup>-1</sup> sunt atribuite vibrațiilor v<sub>s</sub>(COO<sup>-</sup>). Se remarcă faptul că vibrațiile simetrice și asimetrice caracteristice grupării carboxilice COO<sup>-</sup> se splitează în câte două benzi, ceea ce poate indica două moduri de coordinare pentru anionul glioxilat cu formare de compuși hidroxicarboxilici (în punte dublă și/sau chelat bidentat). Se remarcă benzile de la ~1050 cm<sup>-1</sup> atribuită vibrației v(OH) în punte și de la 802 cm<sup>-1</sup> atribuită vibrației δ(OCO).

Studii de spectrometrie FT-IR au fost efectuate pentru precursorul B1 conform analizei termice, la diferite temperaturi: 180 °C, 250 °C, 350 °C, 500 °C. Proba încălzită la 180 °C își schimbă culoarea, fapt care arată că în această etapă se elimină apa de coordinare conducând la o ușoară modificare a benzii v<sub>as</sub>(COO<sup>-</sup>) de la 1677,2 cm<sup>-1</sup> din spectrul FT-IR (Fig. 26).

La 250 °C se constată o descompunere parțială cu degajare de gaze, miros înțepător caracteristic fracțiunilor organice. În spectru (Fig. 27), dispar benzile din domeniul 2800 – 2900 cm<sup>-1</sup>, atribuite vibrațiilor legăturii C-H, și banda de la 882 cm<sup>-1</sup> atribuită δ(OH), iar benzile de la 1300 cm<sup>-1</sup> v<sub>s</sub>(COO<sup>-</sup>) se intensifică. Proba se solubilizează parțial în apă și prezintă reacții pozitive cu dimetilglioximă și fericianură, indicând prezența ionului Fe<sup>2+</sup> (probabil se formează un intermediar de tip carboxilat de Fe(II)). La tratamentul termic, s-au observat și centri locali de ardere a ligandului, pulberea prezentând proprietăți magnetice (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

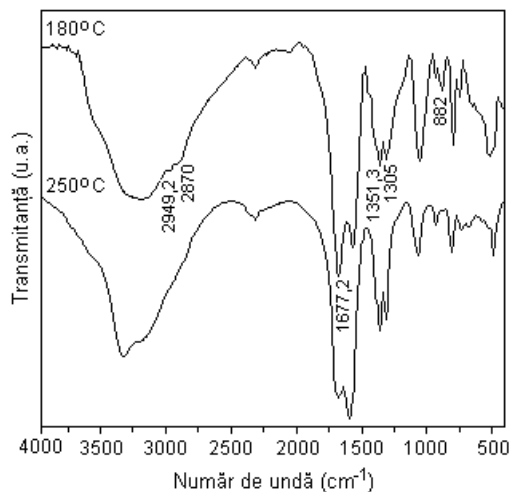


Fig. 27. Spectrele IR ale precursorului B1 tratat termic la 180 °C și 250 °C

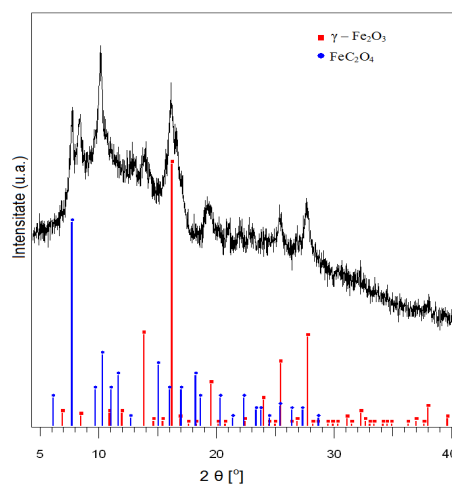


Fig. 28. Spectrul de difracție RX al precursorului B1 încălzit la 250 °C

Combinația complexă B1 sintetizată la 130 °C este amorfă. Proba încălzită la 250 °C prezintă în spectrul de difracție (Fig. 28) linii ale  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (arderea ligandului) (JCPDS 39 – 1346) [250] și ale oxalatului de Fe(II) (intermediar carboxilic) (JCPDS 14 – 0762) [250].

Prin încălzirea complexului B1 la 350 °C are loc descompunerea oxidativă a ligandului (eliminarea de CO<sub>2</sub>), obținându-se o pulbere brun închis, care corespunde formării oxidului de fier ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Spectrul FT-IR (Fig. 29) se modifică, înregistrându-se benzile de la 639,5, 554,7 și 441 cm<sup>-1</sup> caracteristice lui  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [117]. La 500 °C, spectrul (Fig. 29) prezintă benzile intense ale oxidului de fier ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) la 526,6 și 443,6 cm<sup>-1</sup> [251], punând în evidență transformarea  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pulberea este de culoare roșietică și nu prezintă proprietăți magnetice.

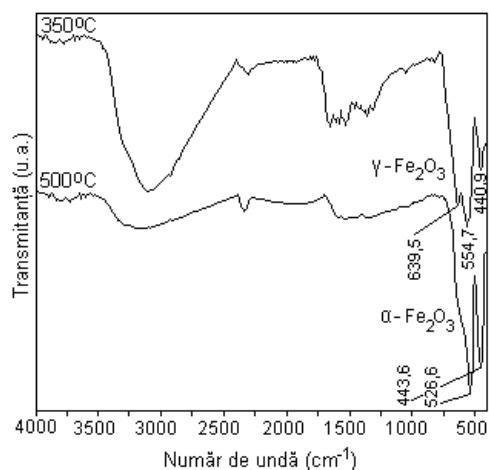


Fig. 29. Spectrele IR ale precursorului B1 tratat termic la 350 °C și 500 °C

Rezultatele obținute susțin mecanismul [249] propus la descompunerea termică a combinației  $[\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

### Spectre electronice și măsurători magnetice

Spectrul electronic al combinației complexe (B1),  $[\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , indică o stereochemie octaedrică cu un cromofor  $[\text{Fe}(\text{III})\text{O}_6]$ , iar valorile maximelor de absorbție și atribuiri corespunzătoare sunt prezentate în tabelul 8.

Tabel 8. Atribuiri benzilor de absorbție pentru combinația complexă B1

| Proba | Număr de undă ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Atribuiri   |
|-------|------------------------------------|---|
| B1    | 11110                              | ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1$               |
|       | 21370                              | ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2$               |
|       | 26810                              | ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{A}_1, {}^4\text{E}$ |

Măsurătorile de susceptibilitate magnetică prezintă o valoare a produsului susceptibilitate – temperatură, calculată pe ion metalic, de  $2,08 (\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K})$ , mult mai mică decât valoarea teoretică de  $4,38 (\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K})$ , corespunzătoare unui ion de  $\text{Fe}(\text{III}) 3d^5$  cu configurație de tip spin maxim, ceea ce indică existența unui cuplaj antiferomagnetic la temperatura camerei între ionii paramagnetici. Aceasta susține formularea polinucleară cu liganzi în punte.

Din rezultatele prezentate și din date de literatură [236, 239] se poate propune următoarea formulă de structură (Fig. 30) pentru combinația complexă homopolinucleară de tip glioxilat de  $\text{Fe}(\text{III})$ .

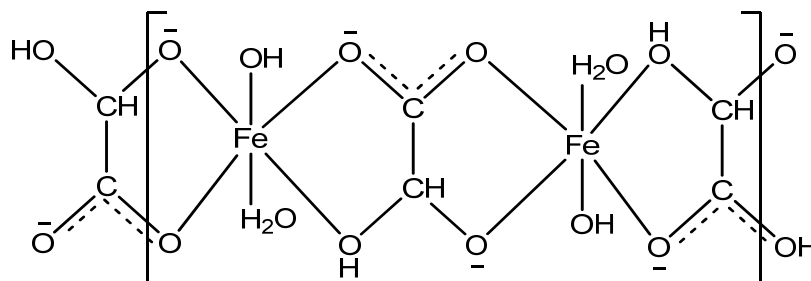


Fig. 30. Formula de structură a combinației complexe de tip glioxilat de  $\text{Fe}(\text{III})$

### II.1.2.2. Precursorul sintetizat cu 1,2-propandiol (lactat de $\text{Fe}(\text{III})$ )

Din ec. 15 se constată că 1,2-propandiolul se oxidează la dianionul lactat ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$ ).

Gruparea hidroxil secundară, având o reactivitate scăzută nu este implicată în procesul de oxidare, în condițiile de reacție stabilite [237,240]. Oxidarea 1,2-propandiolului decurge simultan cu coordinarea produsului de oxidare la generatorul de complex, ceea ce duce la deplasarea echilibrului în sensul oxidării diolului respectiv al formării compusului coordinativ (B2), de tip hidroxicarboxilat, cu formula:  $[\text{Fe}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  și masa molară  $M = 394 \text{ g/mol}$ .

## Analiză termică și spectrometrie FT-IR

În figura 31 se prezintă curbele TG, DTG și DTA (în aer) ale precursorului B2. Curbele termice sugerează o primă etapă de pierdere de masă de ~ 10 % până la 180 °C atribuită eliminării celor două molecule de apă de coordinare. În intervalul 180 - 210 °C are loc descompunerea oxidativă ( $CO_2$ ) a combinației complexe, cu viteză mare, cu o pierdere de masă de ~ 36 %. Această etapă este însoțită pe curba DTA de un efect puternic exoterm cu maximum la 200 °C. În intervalul 210 - 350 °C are loc o etapă distinctă cu pierdere de masă de 14 % însoțită de un efect exoterm larg, cu maximum la 280 °C, atribuită arderii carbonului rezidual rezultat în urma descompunerii combinației complexe (ec. 22). În intervalul 350 - 500 °C, masa rămâne constantă, înregistrându-se o masă reziduală de 40,0 %  $Fe_2O_3$  comparativ cu masa calculată de 40,6 %  $Fe_2O_3$  corespunzătoare formulei de compoziție propuse.

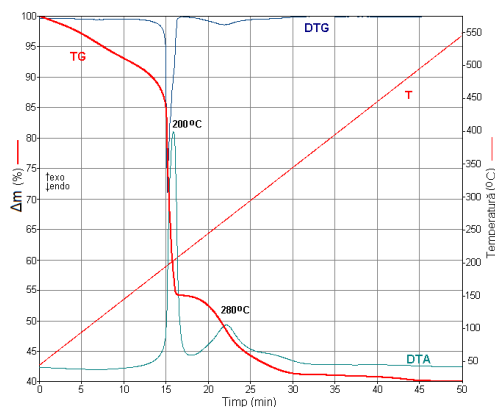


Fig. 31. Curbele termice ale precursorului B2 tratat la 130 °C

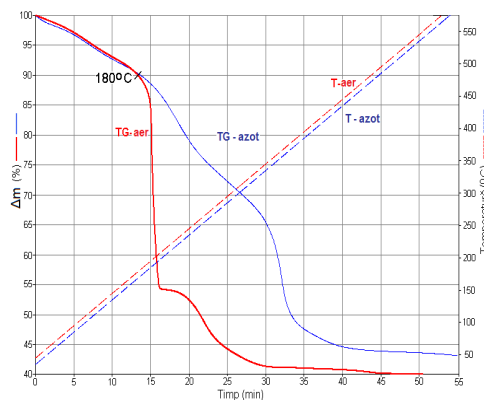
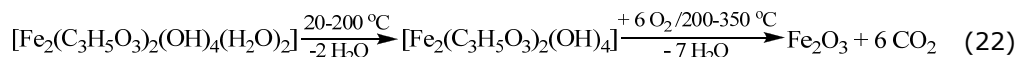


Fig. 32. Curbele TG în aer și azot pentru precursorul B2 tratat la 130 °C



Și în acest caz, asemănător glioxilatului de Fe(III), în timpul descompunerii termice în aer are loc reducerea (parțială sau totală)  $Fe^{3+}$  la  $Fe^{2+}$ , astfel că în intervalul 180 - 200 °C, se identifică ionul  $Fe^{2+}$ .

Prezența carbonului rezidual este constatată și susținută de evoluția curbei TG înregistrată în atmosferă de azot (Fig. 32).

Mecanismul desfășurării proceselor termice în azot, în intervalul de temperatură 20 - 180 °C, este asemănător desfășurării în aer, cu o pierdere de masă de ~ 10 %. Etapa de descompunere a combinației complexe, în azot, se desfășoară la temperaturi mai ridicate dar cu o viteză mai mică în intervalul 180 - 430 °C, cu o pierdere totală de masă de 56 %, masa reziduală fiind de 44 % ( $Fe_2O_3$  + C), mai mare decât cea obținută la descompunerea în aer (40 %  $Fe_2O_3$ ). În tabelul 9 se prezintă rezultatele analizei termice obținute la descompunerea oxidativă a precursorului B2, în aer.

Tabel 9. Pierderile de masă experimentale și teoretice calculate pe baza formulei de compoziție propuse pentru precursorul B2

| Precursor | $\Delta m$ (%) |      |              |      | $m_{\text{reziduu}}$ (%) |      |
|-----------|----------------|------|--------------|------|--------------------------|------|
|           | 20 - 180 °C    |      | 180 - 350 °C |      | 500 °C                   |      |
|           | calc.          | exp. | calc.        | exp. | calc.                    | exp. |
| B2        | 9,1            | 10,0 | 50,3         | 50,0 | 40,6                     | 40,0 |

Spectrul FT-IR al precursorului B2 sintetizat la 130 °C (Fig. 33) confirmă formarea combinației complexe de tip hidroxicarboxilat prin prezența benzilor caracteristice  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  la 1673,4, 1565,4  $\text{cm}^{-1}$  și  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  la 1449,6, 1380,2  $\text{cm}^{-1}$  [244, 245]. Se remarcă două benzi la 1123,7 și 1081,2  $\text{cm}^{-1}$ , ambele atribuite vibrației  $\nu(\text{C-OH})$  corespunzătoare grupării -OH alcoolice din acidul lactic [237].

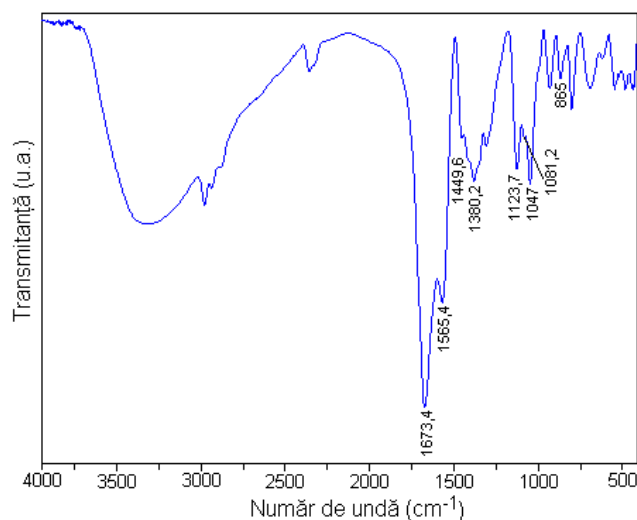


Fig. 33. Spectrul FT-IR ale precursorului B2 tratat termic la 130 °C

Banda de la 1047  $\text{cm}^{-1}$  este atribuită vibrației grupării -OH în punte [237]. Celelalte benzi au aceleași atribuiri ca și în cazul combinației complexe B1 (Tabel 7).

Spectrele FT-IR ale precursorului B2 tratat termic la temperaturile 160 °C și 180 °C sunt prezentate în figura 34. Proba încălzită la 160 °C își schimbă culoarea când pierde apa de coordinare iar spectrul FT-IR nu prezintă modificări esențiale față de spectrul inițial (Fig. 33).

La 180 °C are loc o descompunere parțială (centri de descompunere - ardere), cu miros de compuși organici. Benzile caracteristice combinației carboxilice  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  și  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  sunt prezente în spectru în domeniul 1500 - 1700  $\text{cm}^{-1}$  respectiv 1300 - 1400  $\text{cm}^{-1}$  [244, 245]. Se observă apariția unei benzi suplimentare la 1630  $\text{cm}^{-1}$  ce poate fi motivată prin formarea intermediarului carboxilat de Fe(II).

Analiza calitativă a probei încălzite la 180 °C indică prezența ionului  $\text{Fe}^{2+}$  în reacția cu dimetilgloxima și fericianura de potasiu; pulberea prezintă proprietăți magnetice slabe indicând formarea parțială a  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

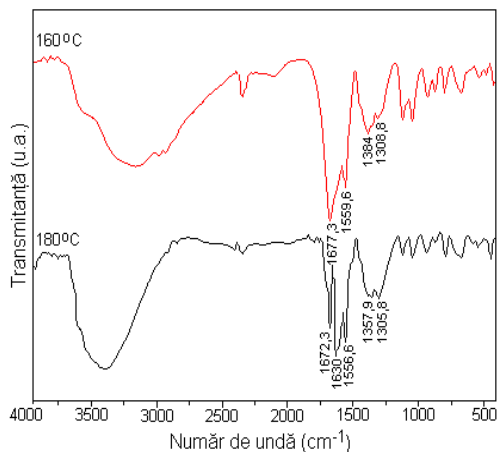


Fig. 34. Spectrele FT-IR ale probei B2 tratate termic la 160 °C și 180 °C

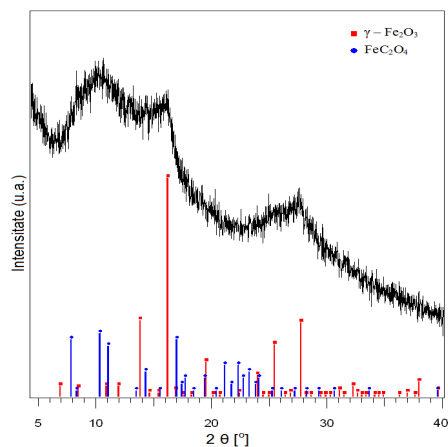


Fig.35. Spectrul de difracție RX al precursorului B2 încălzit la 180 °C

Analiza difractometrică a pulberii încălzite la 180 °C (Fig. 35) arată un grad de cristalinitate scăzut (funcție de temperatura de încălzire). Se constată că are loc o transformare a combinației complexe B2 (amorfă la 130 °C), cu formarea unui intermediar de tip carboxilat de Fe(II) care poate fi identificat ca oxalat (JCPDS 14 - 0807) [250]. În spectru (Fig. 35) benzile largi pot fi atribuite parțial fazei  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  și oxalatului de Fe(II).

Prin încălzirea complexului B2 la 350 °C are loc descompunerea totală cu arderea ligandului, obținându-se o pulbere brun închis cu proprietăți magnetice ce corespunde oxidului de fier ( $\gamma$ - $Fe_2O_3$ ) cu benzi înregistrate în spectrul FT-IR (Fig. 36) la 697,4, 637,6, 558,5 și 438,9  $cm^{-1}$ . La 500 °C, spectrul (Fig. 36) prezintă benzi intense ale oxidului de fier ( $\alpha$ - $Fe_2O_3$ ) la 535,4 și 456,3  $cm^{-1}$ , ceea ce arată transformarea oxidului de fier  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  în  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ , pulbere de culoare roșietică, fără proprietăți magnetice.

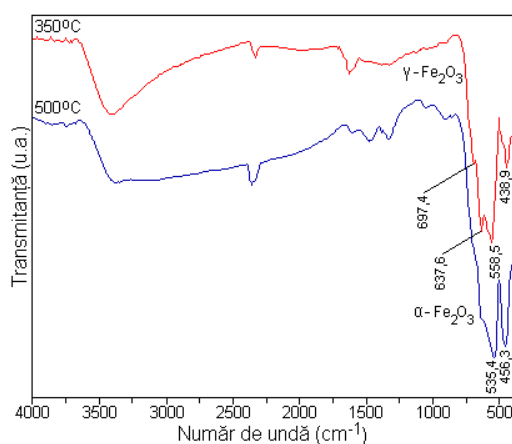


Fig. 36. Spectrele FT-IR ale probei B2 tratate termic la 350 °C și 500 °C

## Spectre electronice și măsurători magnetice

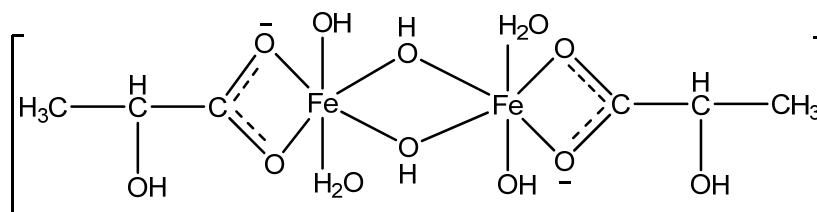
Spectrul electronic al combinației complexe B2 indică o stereochemie octaedrică cu un cromofor  $[\text{Fe(III)}\text{O}_6]$ , iar valorile maximelor de absorbție și atribuiri corespunzătoare sunt prezentate în tabelul 10.

Tabel 10. Atribuiri benzilor de absorbție pentru combinația complexă B2

| Proba | Număr de undă ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Atribuiri   |
|-------|------------------------------------|---|
| B2    | 11240                              | ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1$               |
|       | 21790                              | ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2$               |
|       | 30770                              | ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{A}_1, {}^4\text{E}$ |

Măsurătorile de susceptibilitate magnetică indică o valoare a produsului susceptibilitate – temperatură, calculată pe ion metalic, de  $1,22 (\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K})$ , mult mai mică decât valoarea teoretică de  $4,38 (\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K})$ , corespunzătoare unui ion de  $\text{Fe(III)} 3d^5$  cu configurație de tip spin maxim, ceea ce indică existența unui cuplaj antiferomagnetic la temperatura camerei între ionii paramagnetici.

Din rezultatele prezentate și din date de literatură [237] se poate propune următoarea formulă de structură (Fig. 37) pentru combinația complexă homonucleară de tip lactat de  $\text{Fe(III)}$ . Determinarea conținutului de fier în precursorul B2 s-a realizat prin spectrometrie de absorbție atomică, obținându-se valoarea de 29,2 % Fe comparativ cu valoarea calculată de 28,4 %, corespunzătoare formulei propuse.

Fig. 37. Formula de structură a combinației complexe de tip lactat de  $\text{Fe(III)}$ II.1.2.3. Precursorul sintetizat cu 1,3-propandiol (malonat de  $\text{Fe(III)}$ )

În condițiile de sinteză stabilite, oxidarea 1,3-propandiolului are loc la ambele grupări – OH primare, cele două funcțiuni alcoolice echivalente trecând în funcțiuni carboxil ( $-\text{COO}^-$ ), cu formarea dianionului malonat ( $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4^{2-}$ ), conform ecuației 16. Oxidarea 1,3-propandiolului decurge simultan cu coordinarea produsului de oxidare la generatorul de complex, ceea ce duce la deplasarea echilibrului în sensul oxidării diolului respectiv al formării compusului coordinativ:  $[\text{Fe}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  cu masa molară  $M = 386 \text{ g/mol}$ .

Particularitatea anionului malonat comparativ cu anionii glioxilati și lactat, este dată de prezența a două grupări carboxilice ( $-\text{COO}^-$ ) simetrice. Aceasta a făcut să se propună următoarea formulă structurală pentru combinația complexă



polinucleară de tip hidroxicarboxilat, cu formula de compoziție  $[Fe_2(C_3H_2O_4)_2(OH)_2(H_2O)_2]$  (Fig. 38).

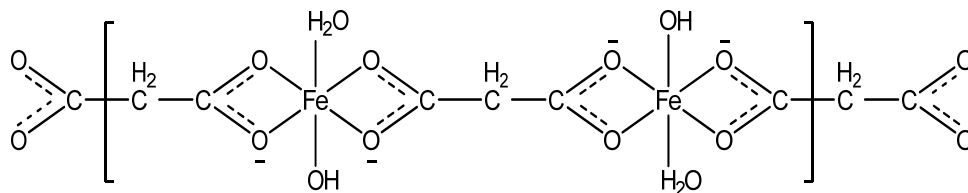


Fig. 38. Formula de structură a combinației complexe de tip malonat de Fe(III)

Combinația complexă de tip malonat de Fe(III) prezintă un grad de polimerizare mai mare confirmat de solubilitatea foarte mică în apă și de modul de coordinare al Fe(III) cu ligandul carboxilic.

Analiza elementală a conținutului de C și H, din precursorul B3, s-a efectuat pentru două probe (1) și (2) sintetizate în aceleași condiții, în două laboratoare diferite, pe două aparate diferite. Determinarea fierului s-a realizat prin spectrometrie de absorbție atomică (SAA) și analiză termogravimetrică (ATG).

În tabelul 11 se prezintă rezultatele analizei chimice pentru combinația complexă de tip hidroxicarboxilat de Fe(III):  $[Fe_2(C_3H_2O_4)_2(OH)_2(H_2O)_2]$ .

Tabel 11. Rezultatele analizei chimice a precursorului B3

| Precursor B3 | Fe(III), % masă |            |            | C, % masă |        |        | H, % masă |        |        |
|--------------|-----------------|------------|------------|-----------|--------|--------|-----------|--------|--------|
|              | calc.           | exp. (SAA) | exp. (ATG) | calc.     | exp. 1 | exp. 2 | calc.     | exp. 1 | exp. 2 |
|              | 29,02           | 29,65      | 29,75      | 18,65     | 18,53  | 18,74  | 2,59      | 2,57   | 2,59   |

Datele de analiză chimică elementală confirmă formulele de compoziție și structură propuse pentru combinația complexă de tip malonat de Fe(III).

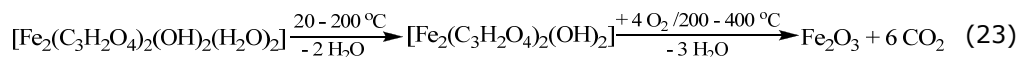
#### Analiză termică și spectrometrie FT-IR

Combinația complexă de tip malonat de Fe(III) a fost studiată prin analiză termică și spectrometrie FT-IR pentru a confirma compusul sintetizat, de tip hidroxicarboxilat, și a obține informații cu privire la funcția ligandului coordonat la legăturile din complex.

În figura 39 se prezintă curbele termice, în aer, la tratamentul termic al precursorului B3, iar în figura 40 se prezintă curbele TG, în aer și azot.

Evoluția curbelor termice ale precursorului B3, în aer și azot, este diferită comparativ cu cea a precursorilor B1 și B2.

Reacțiile de descompunere termică, în aer, pot fi formulate conform ecuației:



Într-o primă etapă, până la 200 oC, se pierde apa de coordinare (schimbarea culorii compusului inițial) de ~ 9 % față de 9,3 % calculat. În

continuare are loc descompunerea oxidativă în intervalul 200 - 400 oC, fără a se putea delimita etape cu pierdere de masă (pierderea totală de masă fiind  $\sim 48\%$ ).

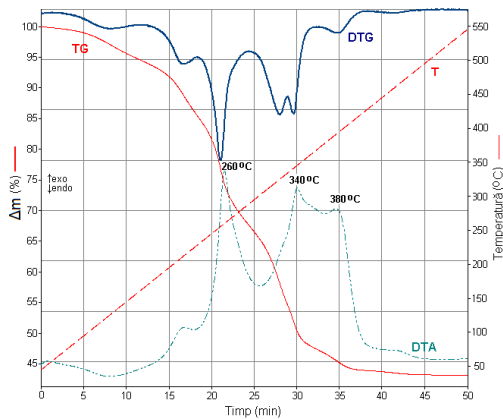


Fig. 39. Curbele termice ale precursorului B3 tratat la 130 °C

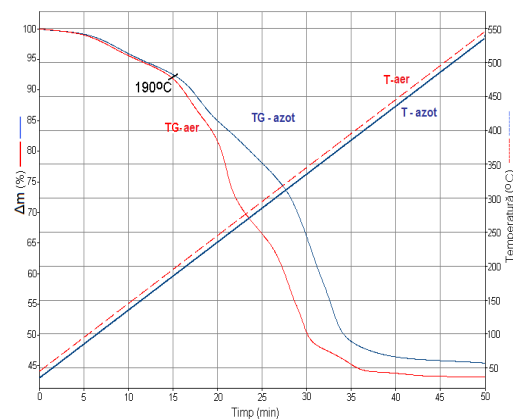


Fig. 40. Curbele TG în aer și azot pentru precursorul B3 tratat la 130 °C

Efectele exoterme la 260°C și 340°C pot fi atribuite descompunerii oxidative a ligandului, când rezultă și carbon rezidual care arde la o temperatură mai ridicată, generând un efect exoterm larg la 380 °C.

Până la 500 °C masa rămâne constantă și corespunde unui reziduu de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de 42,5 % comparativ cu valoarea teoretică de 43,5 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

În azot (Fig. 40), are loc descompunerea combinației complexe, când pe curba TG se înregistrează o masă reziduală mai mare (47 %), datorată prezenței carbonului rezidual alături de oxidul de fier.

Alte detalii calitative asupra descompunerii combinației complexe de tip malonat de Fe (III) au fost obținute din datele de analiză termică cuplată cu spectrometrie de masă (Fig. 41). În spectrul de masă se identifică specia corespunzătoare acidului malonic ( $m/z = 104$ ) la 265 °C, când are loc descompunerea combinației complexe. În acest fel este confirmat că ligandul care coordonează ionul  $\text{Fe}^{3+}$  este dianionul malonat.

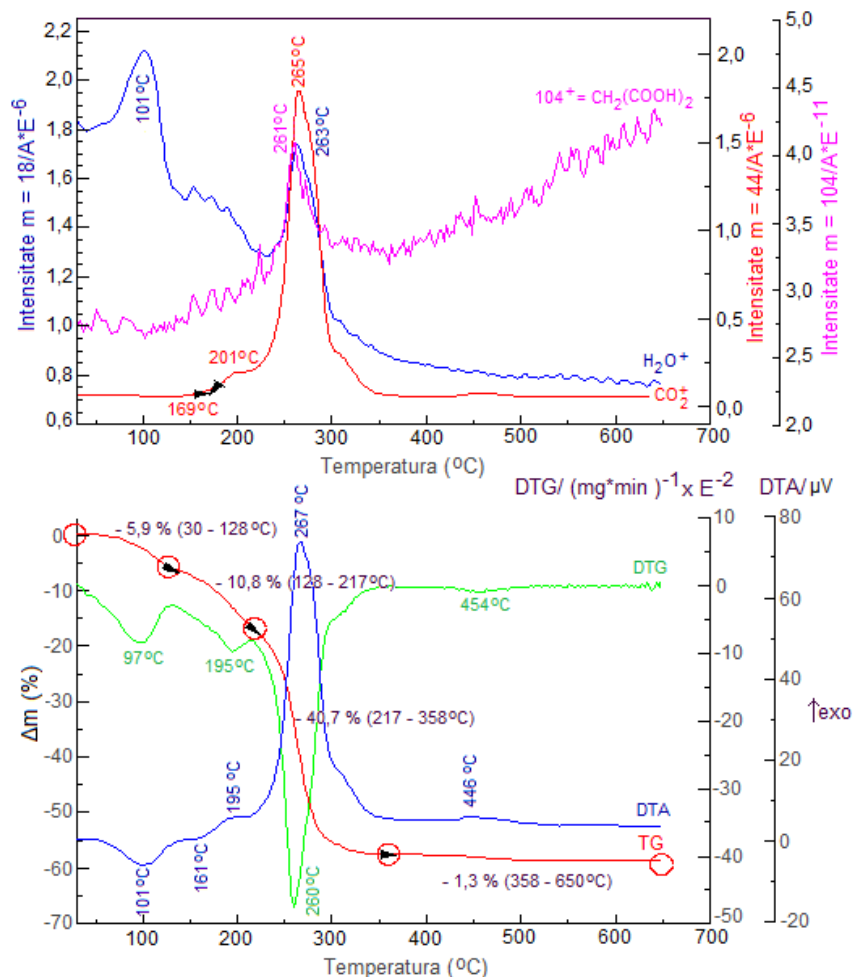


Fig. 41. Analiza termică cuplată cu spectrometrie de masă pentru precursorul B3

Formula de structură propusă a fost confirmată și prin analiză FT-IR.

În figura 42 se prezintă spectrul FT-IR al precursorului inițial B3,  $[Fe_2(C_3H_2O_4)_2(OH)_2(H_2O)_2]$ , obținut la 130 °C, în care sunt prezente toate benzile caracteristice, înregistrate și în cazul precursorilor B1 și B2 (Tabel 7). Se remarcă absența din spectru a benzii de la  $880\text{ cm}^{-1}$  atribuită lui  $\delta(OH)$  în punte, care se găsește cuprinsă între benzile  $800$  și  $930\text{ cm}^{-1}$  în cazul lui B1 și B2.

Prin tratarea complexului B3 la 160 °C și 190 °C, când s-a identificat  $Fe^{2+}$  (chiar și la 250 °C), se poate considera că descompunerea termică a acestuia se desfășoară după un mecanism în care intervin procesele redox  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$  respectiv  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  până la obținerea  $Fe_2O_3$ , în mod similar celui prezentat în cazul glioxilatului de Fe(III) (cap.II.1.2.1.).

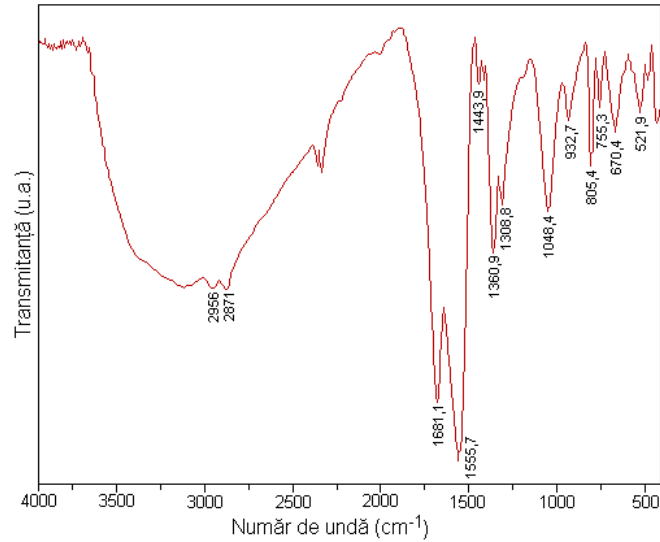


Fig.42. Spectrul FT-IR al precursorului B3 încălzit la 130 °C

Spectrele FT-IR de la 160 °C și 190 °C (Fig. 43) sunt similare, prezentând modificări, față de spectrul inițial (Fig. 42), în domeniile corespunzătoare vibrațiilor grupărilor carboxilat ( $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  în domeniul 1500 – 1700  $\text{cm}^{-1}$  și  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  în domeniul 1300 – 1400  $\text{cm}^{-1}$ ).

Precursorul B3 încălzit la 190 °C, când s-a identificat  $\text{Fe}^{2+}$ , prezintă un grad de cristalinitate evidențiat prin analiza RX (Fig. 44), liniile de difracție fiind atribuite fazei cristaline de tip format de  $\text{Fe(II)}$  (JCPDS 19 - 0604) [250].

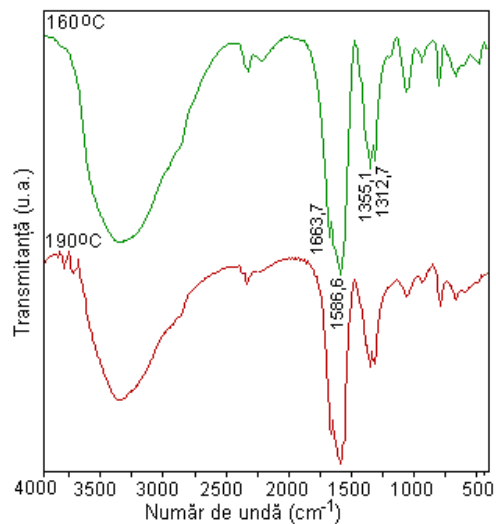


Fig.43. Spectrele FT-IR ale probei B3 tratată termic la 160 °C și 190 °C

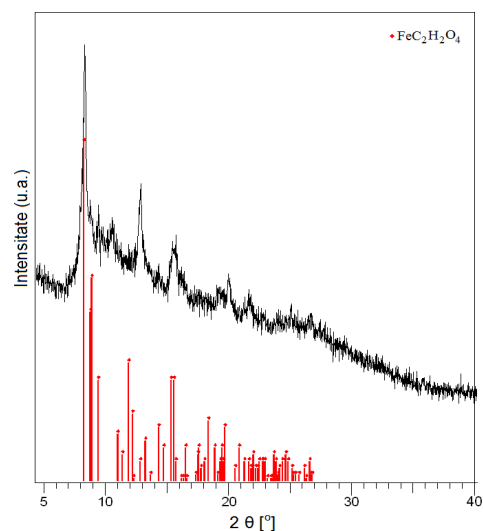


Fig.44. Spectrul RX al probei B3 tratată termic la 190 °C

Prin încălzire la 350 °C a probei B3, spectrul FT-IR (Fig. 45) pune în evidență formarea oxidului de fier,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , prin prezența benzilor din domeniul 400 – 700  $\text{cm}^{-1}$ . Se constată că la această temperatură, combinația complexă nu este descompusă în totalitate, în spectru înregistrându-se și benzi ce aparțin grupărilor carboxilice.

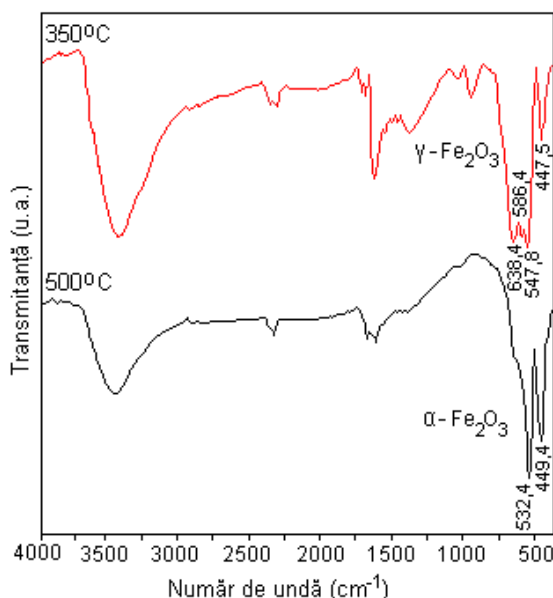


Fig.45. Spectrele FT-IR ale probei B3 tratată termic la 350 °C și 500 °C

La 500 °C  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se transformă în  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , în spectru înregistrându-se foarte clar benzile caracteristice de la 449,4 și 532,4  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 45).

### Spectre electronice și măsurători magnetice

Spectrul electronic al combinației complexe B3 indică o stereochimie octaedrică cu un cromofor  $[Fe(III)O_6]$ , iar valorile maximelor de absorbție și atribuirile corespunzătoare sunt prezentate în tabelul 12.

Tabel 12. Atribuirile benzilor de absorbție pentru combinația complexă B3

| Proba | Număr de undă ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Atribuiri                            |
|-------|------------------------------------|--------------------------------------|
| B3    | 11050                              | ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$        |
|       | 21880                              | ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$        |
|       | 27620                              | ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E$ |

Măsurătorile de susceptibilitate magnetică indică o valoare a produsului susceptibilitate – temperatură, calculată pe ion metalic, de 1,24 ( $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}$ ), mult mai mică decât valoarea teoretică de 4,38 ( $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}$ ), corespunzătoare unui ion de  $Fe(III) 3d^5$  cu configurație de tip spin maxim, ceea ce indică existența unui cuplaj antiferomagnetic la temperatura camerei între ionii paramagnetici.

### II.1.2.4. Precursorul sintetizat cu 1,4-butandiol (succinat de Fe(III))

Asemănător complexului sintetizat cu 1,3-propandiol, și în cazul sintezei cu 1,4-butandiol, oxidarea are loc la ambele grupări - OH primare, cu formarea dianionului succinat ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$ ), conform ecuației 17. Oxidarea decurge simultan cu coordinarea produsului de oxidare la generatorul de complex, ceea ce duce la deplasarea echilibrului în sensul oxidării 1,4-butandiolului respectiv al formării compusului coordinativ de tip hidroxicarboxilat:  $[\text{Fe}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

Spre deosebire de malonat, anionul succinat prezintă un lanț mai lung de atomi de C, iar simetria celor două grupări carboxilice poate fi influențată comparativ cu cea din malonat, conducând la produși de oxidare neunitari.

În acest caz s-a propus coordinarea a doi atomi de fier prin punți de hidroxil asemănător anionului lactat, obținându-se o formulă de structură (Fig. 46) corespunzătoare formulei de compoziție  $[\text{Fe}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ , cu masa molară  $M = 332 \text{ g/mol}$ .

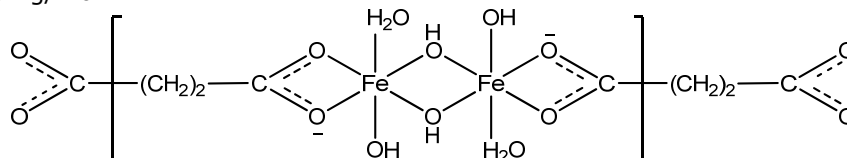


Fig. 46. Formula structurală a combinației complexe de tip succinat de Fe(III)

#### Analiză termică și spectrometrie FT-IR

Evoluția curbelor termice (Fig. 47), în aer, este asemănătoare cu cea a combinației complexe de tip lactat de Fe(III) (Fig. 31), dar diferită față de cea a combinației de tip malonat de Fe(III) (Fig. 39). Se constată că în cazul compușilor coordinați prin punți de hidroxil (lactat și succinat) descompunerea oxidativă cu efecte exoterme la  $200 - 220 \text{ }^\circ\text{C}$ , are loc cu viteză mare, într-un interval de temperatură foarte îngust, comparativ cu compusul hidroxicarboxilic, malonat de Fe(III), în care descompunerea are loc în mai multe etape, în intervalul  $200 - 350 \text{ }^\circ\text{C}$ , înregistrând efecte exoterme pentru fiecare etapă.

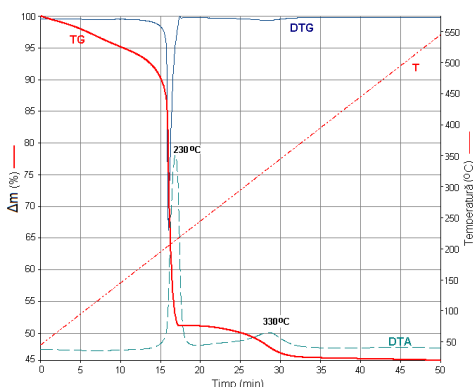


Fig. 47. Curbele termice ale precursorului B4 tratat la  $130 \text{ }^\circ\text{C}$

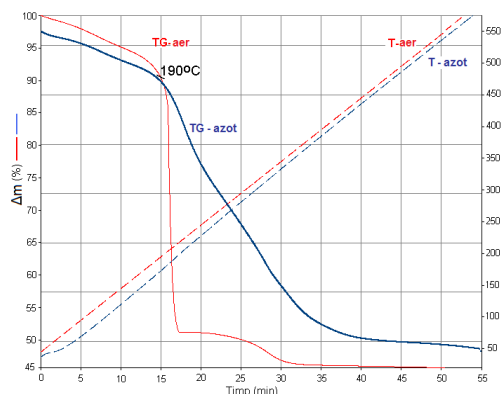
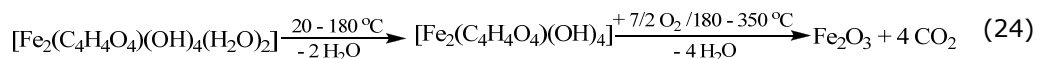


Fig. 48. Curbele TG în aer și azot pentru precursorul B4 tratat la  $130 \text{ }^\circ\text{C}$

Conform evoluției curbelor termice, în aer, se poate propune următoarea ecuație corespunzătoare etapelor de descompunere:



Pe curba TG (Fig. 47) se înregistrează, până la 200 °C, o pierdere de masă de ~ 10 % atribuită eliminării celor două molecule de apă de coordinare. În intervalul 200 – 220 °C, are loc descompunerea oxidativă cu efect exoterm, cu o pierdere globală de masă de 38 %.

După 220 °C, masa rămâne aproximativ constantă până la 300 °C, după care are loc o pierdere de masă de ~ 6 %, cu un efect exoterm larg la 330 °C, atribuit arderii carbonului rezidual.

Până la 500 °C masa rămâne constantă, iar reziduul de 46 % corespunde  $Fe_2O_3$ . Pentru formula de compoziție propusă rezultă un reziduu calculat de 48 %  $Fe_2O_3$ .

În cazul tratamentului termic, în azot, al precursorului B4 (Fig. 48) conversia termică a combinației complexe are loc aproximativ în același interval de temperatură 200 – 400 °C obținându-se o masa reziduală de 52,5 %, mai mare decât cea în aer (46 %), care corespunde oxidului de fier și carbonului rezidual.

Determinarea conținutului de fier în precursorul B4 s-a realizat prin spectrometrie de absorbție atomică, obținându-se valoarea de 32,4 % Fe comparativ cu valoarea calculată de 33,7 %, corespunzătoare formulei propuse.

În figura 49 este înregistrat spectrul FT-IR al precursorului B4 obținut la 130 °C. Și în acest spectru sunt prezente benzile caracteristice combinațiilor complexe de tip hidroxicarboxilat (Tabel 7).

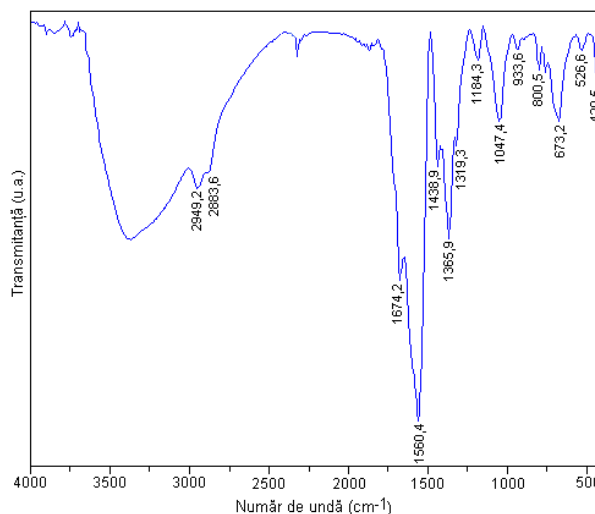


Fig.49. Spectrul FT-IR al precursorului B4 încălzit la 130 °C

parțială a hidroxicarboxilatului de Fe(III) la un compus carboxilic Prin încălziri preliminare ale precursorului B4, la 160 °C și 190 °C, se pune în evidență prezența ionului  $\text{Fe}^{2+}$  în probă. Urmărind comportarea termică la temperatură controlată, se observă la 160 °C, schimbarea culorii de la maro roșcat la brun, când are loc eliminarea apei de coordinare. Prin încălzire la 190 – 200 °C are loc descompunerea parțială cu eliminarea unor gaze organice cu miros înțepător. Compusul se solubilizează parțial în apă și se pune în evidență prezența foarte puternică a  $\text{Fe}^{2+}$  în soluție. Spectrele FT-IR se prezintă în figura 50.

Spectrul de la 160 °C (Fig. 50) nu prezintă modificări esențiale față de spectrul inițial al combinației complexe B4 (Fig. 49). Spectrul probei încălzite la 190 °C prezintă modificări mai accentuate în domeniul 1200 – 500  $\text{cm}^{-1}$ .

Spectrul RX al probei B4 tratată termic la 190 °C (Fig. 51) prezintă linii atribuite fazelor  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (arderea ligandului) și oxalatului de Fe(II) (JCPDS 14 – 0807) (descompunerea de Fe(II)).

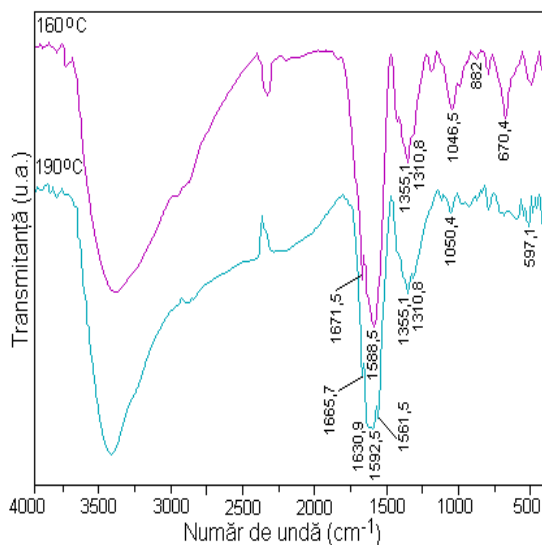


Fig.50. Spectrele FT-IR ale probei B4 tratată termic la 160 °C și 190 °C

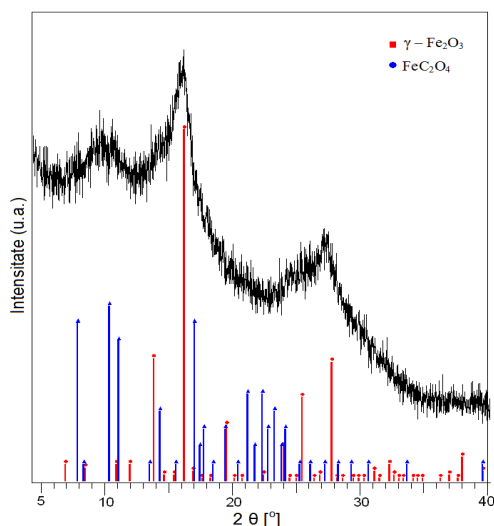


Fig.51. Spectrul RX ale probei B4 tratată termic la 190 °C

Spectrul FT-IR (Fig. 52) al combinației complexe încălzite la 350 °C, prezintă benzile caracteristice  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . La 500 °C  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se transformă în  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , când în spectru (Fig. 52) se înregistrează benzile caracteristice oxidului  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .



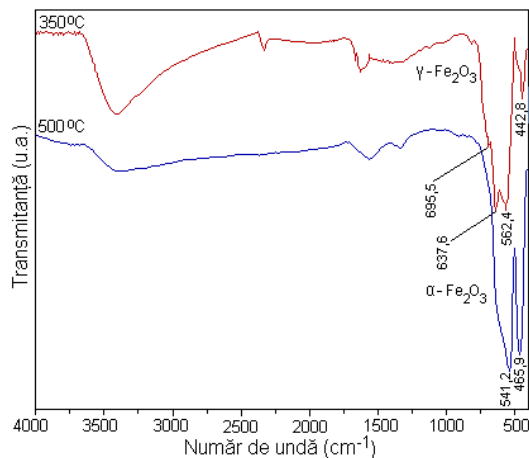


Fig.52. Spectrele FT-IR ale probei B4 tratată termic la 350 °C și 500 °C

### Spectre electronice și măsurători magnetice

Spectrul electronic al combinației complexe B4 indică o stereochimie octaedrică cu un cromofor  $[\text{Fe(III)O}_6]$ , iar valorile maximelor de absorbție și atribuiri corespunzătoare sunt prezentate în tabelul 13.

Tabel 13. Atribuiri benzilor de absorbție pentru combinația complexă B4

| Proba | Număr de undă ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Atribuiri   |
|-------|------------------------------------|---|
| B4    | 11720                              | ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1$               |
|       | 21280                              | ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2$               |
|       | 29240                              | ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{A}_1, {}^4\text{E}$ |

Măsurătorile de susceptibilitate magnetică indică o valoare a produsului susceptibilitate – temperatură, calculată pe ion metalic, de 1,12 ( $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}$ ), mult mai mică decât valoarea teoretică de 4,38 ( $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}$ ), corespunzătoare unui ion de  $\text{Fe(III)} 3d^5$  cu configurație de tip spin maxim, ceea ce indică existența unui cuplaj antiferomagnetic la temperatura camerei între ionii paramagnetici. Aceasta susține formularea polinucleară cu liganzi în punte

## II.2. Obținerea $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ prin conversia termică a precursorilor de tip hidroxicarboxilat de $\text{Fe(III)}$

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  este dificil de obținut în stare pură. Trei factori contribuie esențial la obținerea  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – metoda de sinteză a precursorului, natura precursorului și temperatura de tratament termic (stabilitatea oxidului  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

Literatura [109, 114 – 116] prezintă o serie de metode și precursori pentru obținerea  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , dar complexitatea unora dintre acestea face ca  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  să se obțină în amestec cu alți oxizi de fier ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Este de preferat a se utiliza metoda care permite obținerea directă a fazei cristalografice dorite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) evitându-se etapele de transformare a unor faze oxidice în altele [252].

Din cele prezentate în cadrul tezei (capitol II.1.), rezultă că atât metoda de sinteză cât și natura precursorilor de tip hidroxycarboxilați de Fe(III) conduc în mod direct la obținerea  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , prin tratament termic la aproximativ 350 °C.

## II.2.1. Studiul prin difracție de raze X a produșilor de descompunere

### II.2.1.1. Formarea și stabilitatea $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cu temperatura

Având în vedere rezultatele obținute la analiza termică și spectrometria FT-IR, toți precursorii sintetizați B1, B2, B3, B4, se descompun în aer până la 350 °C cu formarea oxidului de fier,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (capitol II.1. - spectre FT-IR).

Precursorii de tip hidroxycarboxilați de Fe(III) obținuți la 130 °C au fost tratați termic în intervalul 300 – 500 °C pentru a urmări evoluția și stabilitatea fazelor oxidice. În figurile 53– 55 se prezintă spectrele de difracție ( $\text{CuK}\alpha$ ) ale precursorilor (B1÷B4) calcinați la 300 °C, 400 °C respectiv 500 °C, timp de 3 ore.

În figura 53 probele calcinate la 300 °C, 3 ore, prezintă ca fază unică, cristalină,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Prin calcinare la 400 °C (Fig. 54.) în spectre se înregistrează alături de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  și faza  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  slab cristalină. La 500 °C spectrele înregistrate în figura 55 prezintă ca fază unică, bine cristalină,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Din acest studiu preliminar s-a stabilit ca temperatură de obținere a fazei oxidice  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , temperatura de 300 °C. Cu creșterea temperaturii, stabilitatea fazei spinelice  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  scade odată cu formarea fazei  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , mult mai stabilă termodinamic.

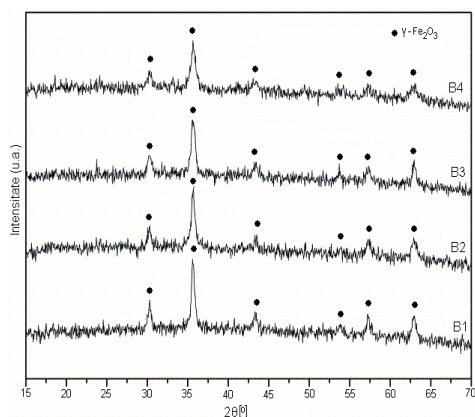


Fig. 53. Spectrele RX ale probelor B1÷B4 calcinate la 300 °C

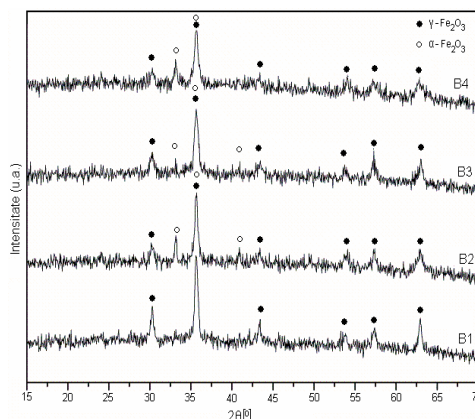


Fig. 54. Spectrele RX ale probelor B1÷B4 calcinate la 400 °C

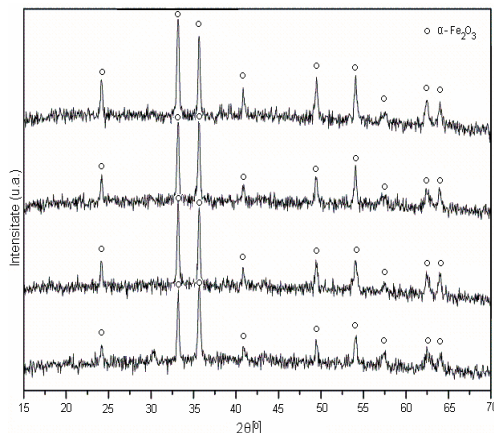


Fig. 55. Spectrele RX ale probelor B1÷B4 calcinate la 500 °C

Deoarece fazele spinelice  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> prezintă linii de difracție foarte apropiate în spectrele RX, se pune problema prezenței fazei oxidice Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetită) alături de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maghemită).

În acest sens s-au înregistrat spectrele Mössbauer, la temperatura camerei, pentru proba B4 calcinată la 300 °C (Fig. 56) și 500 °C (Fig. 57).

Deplasările izomere (chimice) (Tabel 14) corespund valorilor specifice ionului feric, ceea ce înseamnă că în sistem nu au fost identificați ioni feroși [18]. Spectrul Mössbauer al probei B4 calcinată la 300 °C, 3h (Fig. 56) este compus dintr-un sextet cu scindarea cvadripolară – 0,21 mm/s având un câmp hiperfin de 51,2 T, ambii parametri spectrali identificați, fiind specifici hematitei.

Tabel 14. Parametri spectrali corespunzători probei B4 calcinată la 300 °C

| Număr subsp. | Deplasare izomeră, $\delta$ (mm/s) | Scindare cvadripolară, $\Delta E_Q$ (mm/s) | Câmpul hiperfin, $B_{Hf}$ (T) | Aria relativă (%) | Interpretare   |
|--------------|------------------------------------|--|-------------------------------|-------------------|--|
| 1            | 0,38                               | -0,21                                      | 51,2                          | 12                | $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – hematită  |
| 2            | 0,32                               | 0,01                                       | 48,7                          | 63                | $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – maghemită |
| 3            | 0,38                               | 0,01                                       | 43,3                          | 17                | $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – maghemită |
| 4            | 0,35                               | 0,75                                       | -                             | 8                 | Fe <sup>3+</sup> (super)paramagnetic                 |

Cele două sextete cu scindarea cvadripolară 0,01 și câmpurile hiperfine de 48,7 T și respectiv 43,3 T sunt atribuite  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dubletul de intensitate redusă (8 %) este atribuit unui conținut mic de fază cu comportament superparamagnetic sau paramagnetic. Un argument în plus este absența constatată a câmpului magnetic hiperfin.

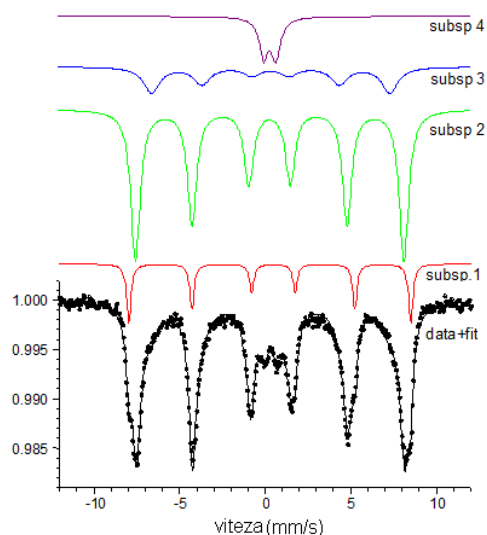


Fig. 56. Spectrul Mössbauer al probei B4 calcinate la 300 °C

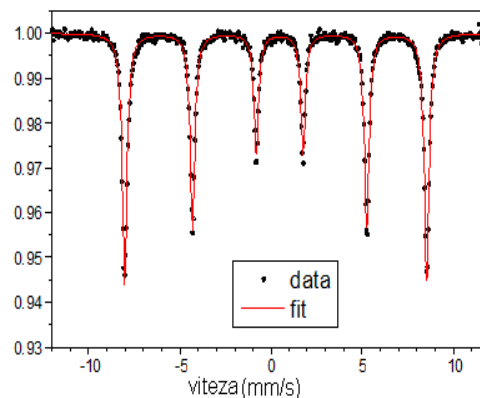


Fig. 57. Spectrul Mössbauer al probei B4 calcinate la 500 °C

Spectrul Mössbauer al probei B4 calcinate la 500 °C (Fig. 57) este compus dintr-un singur sextet clar cu valoarea scindării cvadripolare de  $-0,21$  mm/s și un câmp hiperfin de 51,5 T, ambii parametri fiind caracteristici pentru hematita pură (100 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Este de remarcat faptul că din acești precursori, combinații complexe de tip hidroxycarboxilat de Fe(III), prin descompunerea în aer, la 300 °C, faza majoritară stabilă este  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### II.2.1.2. Influența timpului de calcinare asupra formării și stabilității $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

În acest subcapitol s-a urmărit evoluția formării și stabilității  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la temperatura de 300 °C în funcție de timpul de calcinare. Precursorii B1 ÷ B4 obținuți la 130 °C au fost încălziți, în aer, cu 10 °C/min, până la 300 °C, când a avut loc descompunerea oxidativă conform ecuațiilor (18, 23, 25, 27) cu formarea oxidului de fier. În funcție de natura precursorului, la descompunere, oxidul de fier format,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, poate să fie mai mult sau mai puțin cristalizat.

Pulberile rezultate au fost calcinate la 300 °C timp de 3, 6 și 20 ore. În figurile 58 – 61 se prezintă spectrele de raze X (MoK<sub>α</sub>) pentru fiecare din cei patru precursori calcinați la 300 °C timp de 3, 6 și 20 ore.

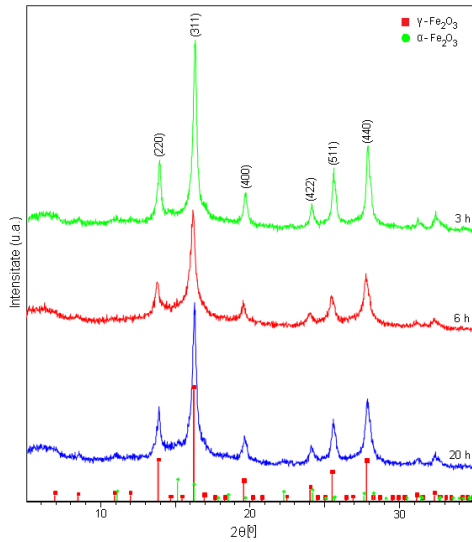


Fig. 58. Spectrele RX ale probei B1 calcinate la 300 °C timp de 3, 6 și 20 h

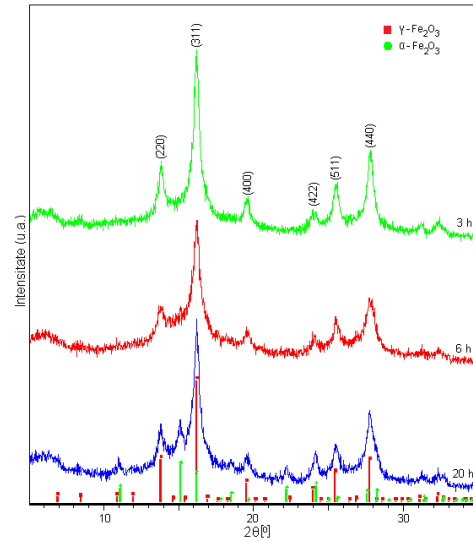


Fig. 59. Spectrele RX ale probei B2 calcinate la 300 °C timp de 3, 6 și 20 h

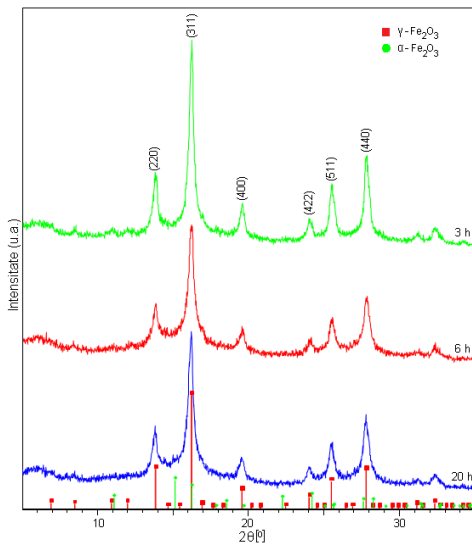


Fig. 60. Spectrele RX ale probei B3 calcinate la 300 °C timp de 3, 6 și 20 h

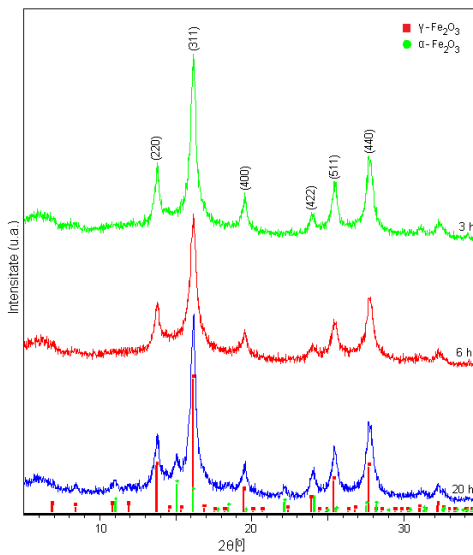


Fig. 61. Spectrele RX ale probei B4 calcinate la 300 °C timp de 3, 6 și 20 h

Toate spectrele probelor calcinate la 300 °C timp de 3 ore și 6 ore prezintă ca fază unică bine cristalizată  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. În spectrele probelor calcinate timp de 20 ore se înregistrează și faza  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slab cristalizată. Se constată că intensitatea liniilor de difracție pentru toate probele calcinate timp de 6 ore, este mai mică decât a celor calcinate timp de 3 ore.

Zboril și colaboratorii [31] susțin că din punct de vedere al cineticii, transformarea structurală  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> →  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se realizează prin faza  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ambele etape de transformare  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> →  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> →  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> decurgând cu viteză foarte mare. Transformarea rapidă a  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nedispersat (bulk) în  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> este probabil datorată unui grad înalt de aglomerare a nanoparticulelor, în comparație cu cazul nanoparticulelor de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dispersate în matrici, când transformarea are loc la temperaturi mai înalte, cu viteze mult mai mici, matricea împiedicând sinterizarea particulelor.

Acest mecanism poate explica faptul că intensitățile liniilor de difracție ale  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> din spectrele probelor calcinate timp de 6 ore (când se formează  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amorf) sunt mai mici și că în spectrele probelor calcinate timp de 20 ore este prezentă faza  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (când  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se transformă în  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Din figurile de difracție în RX ale probelor calcinate la 300 °C (Fig. 58 – 61), timp de 3, 6 și respectiv 20 h, s-a estimat diametrul mediu (d) al cristalitelor de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și parametrul de rețea ( $a_0$ ) (Tabel 15). Valorile calculate ale parametrului de rețea pentru forma cubică a fazei  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sunt în concordanță cu datele de literatură  $a_0 = 8,33 \div 8,34 \text{ \AA}$  [23, 28].

Tabel 15. Valorile diametrelor medii și ale parametrilor de rețea pentru probele B1, B2, B3, B4 la 300 °C

| Proba | Timp de calcinare |           |        |           |        |           |
|-------|-------------------|-----------|--------|-----------|--------|-----------|
|       | 3h                |           | 6h     |           | 20h    |           |
|       | d (nm)            | $a_0$ (Å) | d (nm) | $a_0$ (Å) | d (nm) | $a_0$ (Å) |
| B1    | 15,3              | 8,3450    | 13     | 8,3380    | 16,6   | 8,3381    |
| B2    | 10,3              | 8,3491    | 9,2    | 8,3480    | 12,2   | 8,3406    |
| B3    | 12,8              | 8,3480    | 11,4   | 8,3410    | 13,4   | 8,3425    |
| B4    | 10,7              | 8,3455    | 10,1   | 8,3407    | 12,4   | 8,3407    |

Deoarece  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are o structură cubică, parametrul de rețea poate fi determinat din ecuația  $a = d_{hkl}(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$ , unde  $d_{hkl}$  este distanța dintre planele cristalografice cu indici Miller (hkl); această distanță poate fi determinată din ecuația lui Bragg  $2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} = \lambda$ , în care  $\lambda$  este lungimea de undă a radiației X folosite, iar  $\theta_{hkl}$  este unghiul determinat experimental care corespunde difracției pe planele (hkl). În cazul de față am lucrat cu următoarele reflexii: (220), (311), (400), (422), (511), (440). Aplicând acest procedeu, pentru fiecare unghi de difracție  $\theta_{hkl}$  se determină câte o valoare a parametrului de rețea.

Valoarea reală a parametrului de rețea se va putea determina folosind urmatorul procedeu de interpolare: se reprezintă grafic valorile parametrului de rețea determinate mai sus în funcție de valorile unei funcții de interpolare bine alese, care în cazul nostru este  $\cos^2\theta/\sin\theta$ ; se interpolează o dreaptă printre punctele astfel obținute iar intersecția acesteia cu axa verticală va da tocmai valoarea reală a parametrului de rețea ( $a_0$ ) [253].

Dimensiunea cristalitelor se poate determina cu ajutorul metodei Williamson-Hull. Se ține seama de faptul că lărgimea experimentală a unui maxim de difracție se datorează în special dimensiunii cristalitelor și deformării rețelei. Dacă se notează cu  $B$  lărgimea la semi-înălțime a maximului de difracție, aceasta va fi data de ecuația  $B = k\lambda / L\cos\theta + \eta\tg\theta$ , unde primul termen din membrul drept reprezintă lărgirea datorată dimensiunii cristalitelor (formula lui Scherrer), iar al doilea termen reprezintă lărgirea datorată deformării rețelei. Dacă se reprezintă grafic  $B\cos\theta$  în funcție de  $\sin\theta$  se obține o dreaptă care intersectează axa verticală la distanța  $k\lambda / L$  de origine, de unde se poate determina dimensiunea medie  $L$  a cristalitelor. Constanta  $k$  din ecuația lui Scherrer poate fi cuprinsă între 0,89 și 1,39 dar în mod uzual i se atribuie o valoare apropiată de 1; deoarece precizia metodei este de cel mult 10%, de cele mai multe ori se ia  $k = 1$  [253].

#### Microscopie electronică : SEM, TEM

Pentru a examina morfologia particulelor de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , pentru proba B4, calcinată la 300 °C, 3h, s-a efectuat micrografia SEM (Fig. 62) care arată că particulele se prezintă sub formă de agregate cristaline de dimensiuni de până la 1  $\mu\text{m}$ . Imaginea TEM (Fig. 63) pentru aceeași probă, arată particule cu diametre < 20 nm, de formă sferică, bine cristalizate, cu margini bine definite. Se observă o tendință pronunțată de aglomerare datorată dimensiunilor mici ale nanoparticulelor.

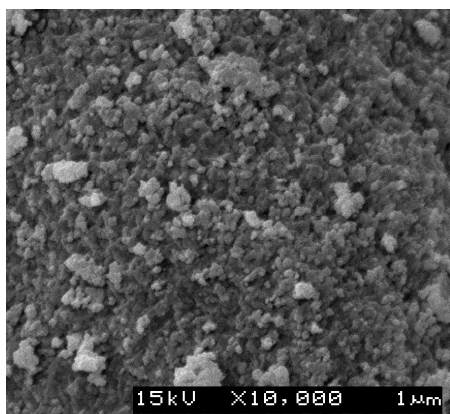


Fig.62. Imaginea SEM a probei B4 calcinate la 300 °C, 3h

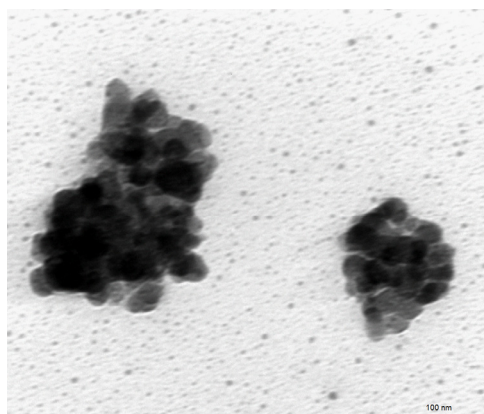


Fig.63. Imaginea TEM a probei B4 calcinate la 300 °C, 3h

#### Măsurători de suprafețe specifice

În figura 64 se prezintă izoterma de adsorbție-desorbție pentru proba B4, calcinată la 300 °C, 3 ore. Izoterma poate fi atribuită conform clasificării Brunauer, unei combinații de tipuri IV și II [254]. Se observă că nu există o histereză semnificativă între adsorbție și desorbție ceea ce sugerează că acestea decurg într-o manieră similară.

Din forma izotermei se poate spune că adsorbția multistrat și condensarea capilară au loc simultan și continuu. Porțiunea curbei pornind de la origine până la primul punct de inflexiune pune în evidență formarea unui strat monomolecular, iar restul curbei sugerează formarea unui strat multimolecular [249].

Panta curbei este aproape continuă, caracteristică pentru materialele mezoporoase sau poroase.

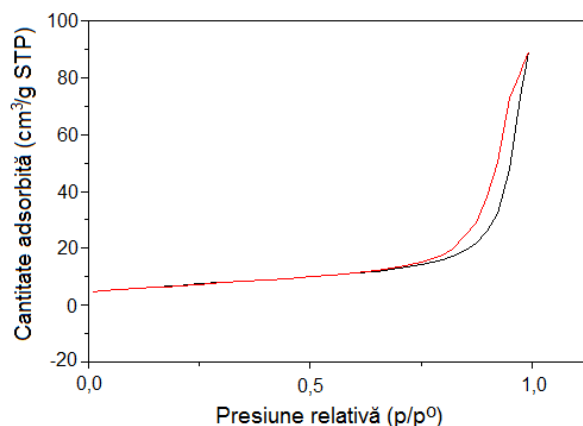


Fig.64. Izoterma de adsorbție-desorbție a pulberii de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

În acord cu metoda BET (Brunauer-Emmett-Teller) [254] valoarea suprafeței specifice obținute în cazul probei B4 este 24 m<sup>2</sup>/g. Valorile volumelor cumulative ale porilor determinate prin metoda BJH (Barret-Joyner-Halender) [254] din adsorbție respectiv desorbție sunt în bună concordanță (0,1390 cm<sup>3</sup>/g respectiv 0,1386 cm<sup>3</sup>/g).

Rezultatele obținute cu privire la forma izotermei de adsorbție - desorbție precum și valoarea suprafeței specifice pentru  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sunt comparabile cu cele din literatură [249, 255], fiind influențate de procesul de preparare.

### II.3. Proprietăți magnetice ale $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Curbe de magnetizare

În figurile 65 - 68 sunt redată curbele de magnetizare ale probelor B1 - B4 calcinate la 300 °C pentru diferiți timpi de calcinare, când s-a obținut faza unică  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fig. 58 - 61). Rezultatele obținute în ceea ce privește magnetizările probelor corespund sistemelor ferimagnetice particulare (sisteme de nanoparticule).

Magnetizările de saturație pentru toate probele (Tabel 16) sunt mai mici decât cea corespunzătoare materialului ferimagnetic masiv ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) care este de 76 uem/g [256-258]. Câmpul coercitiv se înscrie în valori uzuale pentru astfel de nanosisteme (Tabel 16). Totuși, unele particularități există, în funcție de diolul utilizat la obținere, diametrul mediu al nanocristalitelor și durata tratamentului termic aplicat.



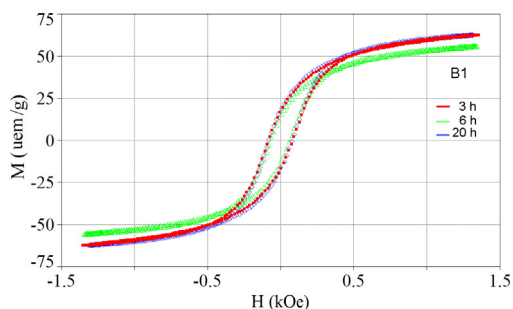


Fig.65. Curbele de magnetizare ale probei B1 calcinată la 300 °C

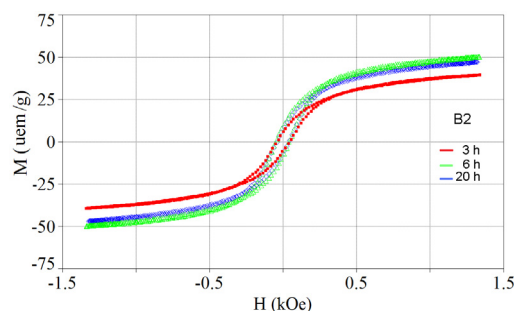


Fig.66. Curbele de magnetizare ale probei B2 calcinată la 300 °C

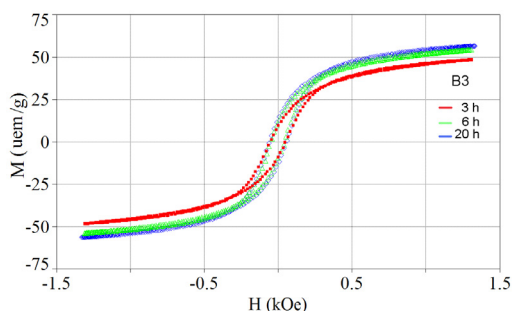


Fig.67. Curbele de magnetizare ale probei B3 calcinată la 300 °C

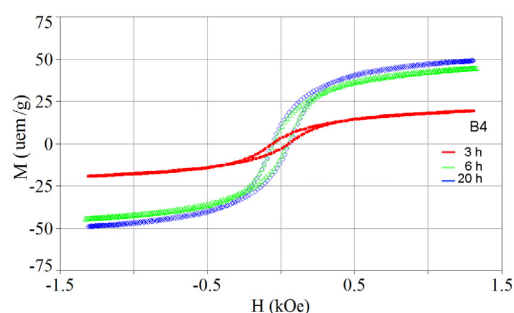


Fig.68. Curbele de magnetizare ale probei B4 calcinată la 300 °C

Astfel, magnetizarea cea mai mare (64,4 uem/g) se obține în cazul probei B1, sintetizată cu EG, pentru toate duratele de calcinare. Aceeași constatare este valabilă și pentru câmpul coercitiv (0,316 kOe). Aceste rezultate pot fi puse, în primul rând, pe seama diolului utilizat și în al doilea rând pe seama mărimii nanocristalitelor.

 Tabel 16. Valorile magnetizării specifice și ale câmpului coercitiv pentru  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  obținută la 300 °C

| Proba | Timp de calcinare |            |              |            |              |            |
|-------|-------------------|------------|--------------|------------|--------------|------------|
|       | 3h                |            | 6h           |            | 20h          |            |
|       | M<br>(emu/g)      | H<br>(kOe) | M<br>(emu/g) | H<br>(kOe) | M<br>(emu/g) | H<br>(kOe) |
| B1    | 63,2              | 0,316      | 56,0         | 0,316      | 64,4         | 0,316      |
| B2    | 38,4              | 0,092      | 50,0         | 0,092      | 46,7         | 0,092      |
| B3    | 48,6              | 0,110      | 53,6         | 0,110      | 56,0         | 0,110      |
| B4    | 19,0              | 0,130      | 44,0         | 0,130      | 48,8         | 0,130      |

În cazul probelor B2, B3 și B4 mărimile magnetice macroscopice depind de natura precursorului, valori mai mari ale magnetizării obținându-se în cazul precursorului B3.

Prin spectrometria FT-IR s-a constatat că la descompunerea precursorilor la 300 °C, degradarea oxidativă a ligandului nu este completă, aceasta fiind dependentă de natura precursorului (alături de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> găsiindu-se și resturi organice). Resturile organice pot fi eliminate în timpul tratamentului termic, în funcție de durata de calcinare, de natura ligandului și de condițiile de tratament termic (viteză de încălzire, grosimea stratului, atmosfera oxidantă).

Valorile diferite ale magnetizării specifice pentru cei patru precursori calcinați timp de 3 ore pot fi o consecință a comportării descompunerii termice la 300 °C.

Creșterea magnetizării de saturație după 6 ore, în cazul precursorilor B2, B3 și B4, se poate explica prin creșterea diametrelor particulelor (Tabel 15) cât și prin arderea mai avansată a rezidului organic.

După calcinare la 300 °C timp de 20 ore, magnetizarea de saturație variază în funcție de mărimea particulelor și de arderea părții organice prezentă în probă în funcție de natura ligandului. O influență asupra valorii magnetizării de saturație o are și prezența fazei  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slab cristalizată alături de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în probele precursorilor B2 și B4.

#### **II.4. Concluzii**

- Reacția redox între Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> și diol are particularitatea că acvacationul [Fe(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> cu pKa = 2,2 prezintă o concentrație H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> mare, ceea ce face ca declanșarea reacției redox să aibă loc la o temperatură scăzută (~ 60 °C);
- Cei 4 compuși de tip hidroxicarboxilat de Fe(III): glioxilat, lactat, malonat și succinat au fost pentru prima dată sintetizați în condițiile stabilite;
- Temperatura scăzută la care are loc descompunerea precursorilor feritici (230 – 300 °C) precum și mecanismul după care are loc descompunerea (procesele redox Fe<sup>3+</sup> → Fe<sup>2+</sup> → Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), face ca la 300 °C să se obțină oxidul de fier,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fază unică, urmărită de noi în cadrul tezei. Această comportare este atribuită structurii combinațiilor complexe coordinative de tip hidroxicarboxilat de Fe(III);
- Descompunerea precursorilor la temperatură scăzută corespunde domeniului de temperatură în care faza  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> este stabilă;
- Natura precursorului și procesele de descompunere în stare solid-gaz, duc la obținerea fazei spinelice unice  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fără a se forma și faza spinelică Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Aceasta este o etapă importantă la sinteza oxidului  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
- Prin spectrometria Mössbauer s-a pus clar în evidență numai prezența ionilor Fe<sup>3+</sup>;
- Mărimea nanoparticulelor  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depinde de timpul de calcinare și de natura precursorului feritic;
- Magnetizările probelor calcinate la 300 °C corespund sistemelor ferimagnetice particulare (sisteme de nanoparticule/nanocristalite);
- Valorile mărimilor magnetice macroscopice depind de natura precursorului utilizat la obținerea  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, diametrul mediu al nanocristalitelor și durata tratamentului termic aplicat

## Capitolul III. Obținerea de geluri hibride (TEOS-diol) utilizate la înglobarea nanoparticulelor de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

În cadrul tezei un studiu important este cel al formării și rolului matricii de silice la obținerea nanocompozitelor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . Nanocompozitele  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  se obțin printr-o **metodă sol-gel modificată (originală)** care constă în amestecarea reactanților: TEOS-diol-  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . În timpul procesului de gelifiere are loc **interacția TEOS-ului și a produșilor de hidroliză ai acestuia** cu **diolii**, cu formarea unui **gel hibrid** (anorganic-organic), în porii cărui se găsește soluția de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  și diol. Prin încălzirea controlată a gelului are loc **reacția redox dintre ionii  $\text{NO}_3^-$  și diol** cu formarea precursorului feritic (hidroxicarboxilat de Fe(III)). Prin descompunerea precursorului în porii gelului și calcinarea acestuia se obțin nanocompozite de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sau  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Prezența diolului în sistemul TEOS -  $\text{H}_2\text{O}$  influențează formarea și proprietățile finale ale matricii de silice. Participarea diolilor în procesul de formare a gelului poate influența atât sinteza precursorilor oxidici cât și dispersia și dimensiunile particulelor oxidice înglobate în matrice.

Aceste observații experimentale **necesită** un studiu detaliat al efectului diolilor asupra formării gelurilor hibride și a matricii de silice.

### III.1. Formarea gelurilor de silice

Se studiază formarea gelurilor de silice în cataliză acidă, aceasta fiind impusă de caracteristicile reactanților ( $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  ( $\text{pK}_a = 2,22$ )) utilizați la obținerea precursorilor feritici.

Formarea gelurilor de silice în cataliză acidă ( $\text{H}^+$ ) poate avea loc:

- în absența apei prin procesul de condensare:
- la raport molar ( $r = 0$ )  $\text{H}_2\text{O}:\text{TEOS}$  are loc condensarea de tip etoxi ( $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ).
- în prezența apei prin procesul de hidroliză-condensare:
- la raport molar ( $r \geq 4$ )  $\text{H}_2\text{O}:\text{TEOS}$  are loc condensarea silanolică ( $-\text{OH}$ ).

Au fost sintetizate geluri fără apă ( $r = 0$ ) notate G0 și geluri cu apă ( $r = 4, 8$ ) notate G4 și G8.

Reactanții utilizați la sinteza gelurilor au fost: tetraetil ortosilcat (TEOS), acid azotic concentrat ( $\text{HNO}_3$ ), alcool etilic (EtOH) și apă distilată. Metoda de sinteză a constat în amestecarea, sub agitare, a reactanților la temperatura camerei, timp de 30 de minute, după care soluțiile au fost lăsate la gelifiere. Timpii de gelifiere au fost 240 ore pentru G0, 120 ore pentru G4 și 84 ore pentru G8. Din valorile timpilor de gelifiere se poate concluziona că procesul de hidroliză-condensare se desfășoară cu viteză mai mare decât procesul de policondensare al grupărilor  $-\text{OC}_2\text{H}_5$ .

Procesele care au loc la formarea gelurilor de silice (hidroliză, condensare, evaporarea

solventului și contractia gelului) sunt procese dependente de temperatură cu variație de masă. Gelurile transparente au fost uscate la 60 °C timp de 3 ore și apoi mojarate și tratate termic la 200 °C, 2 ore.

Analiza termică reprezintă o tehnică excelentă pentru studiul evoluției cu temperatura a gelurilor de silice.

În figurile 69 și 70 se prezintă curbele termice respectiv spectrele FT-IR ale gelurilor fără apă (G0) și cu apă (G4, G8) tratate termic la 200 °C.

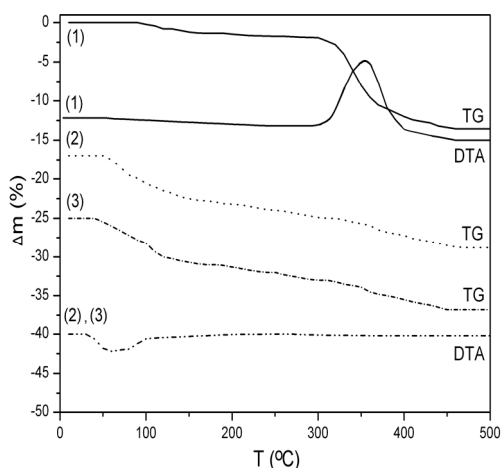


Fig.69. Curbele termice ale gelurilor G0 (1), G4 (2), G8 (3), tratate la 200 °C

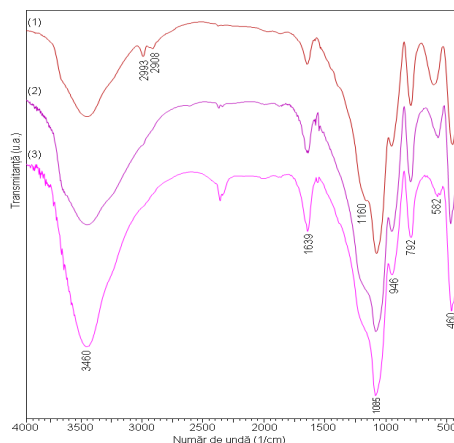


Fig.70. Spectrele FT-IR ale gelurilor G0 (1), G4 (2), G8 (3), tratate la 200 °C

În cazul gelului G0 pe curbele termice (1) până la 300 °C nu se înregistrează transformări termice semnificative. În intervalul 300 - 400 °C se înregistrează o pierdere de masă însoțită de un efect exoterm larg atribuit combustiei grupărilor organice reziduale ( $-OC_2H_5$ ) din gelul de silice [259]. Curbele TG (2) și (3) corespunzătoare gelurilor G4 și G8 prezintă o pierdere de masă mai pronunțată, în intervalul 50 - 150 °C, de  $\sim 12\%$ , cu efect endoterm datorat eliminării apei adsorbite și a produșilor volatili. Până la 500 °C pierderea de masă este continuă și lentă datorită eliminării produșilor rezultați în reacția de condensare.

Din pierderile de masă ale gelurilor sintetizate cu apă  $r = 4$  și  $r = 8$ , s-a constatat că gradul de hidroliză este aproximativ același.

Spectrele FT-IR (Fig.70) prezintă benzile de absorbție caracteristice gelurilor de silice sintetizate fără apă (spectrul 1) respectiv cu apă (spectrele 2 și 3) (Tabel 17). Benzile din domeniul  $2800-3000\text{ cm}^{-1}$  și  $1400-1500\text{ cm}^{-1}$  caracteristice vibrațiilor legăturii C-H [260], în spectrul (1) al gelului G0, confirmă prezența grupărilor etoxi puse în evidență prin analiza termică. De asemenea, se observă o bandă intensă la  $580\text{ cm}^{-1}$  atribuită structurii ciclice Si-O-Si [261].

Tabel 17. Atribuirile benzilor FT-IR pentru gelurile de silice [260, 262-266]

| Număr de undă (cm <sup>-1</sup> ) |             | Atribuiri benzi       |
|-----------------------------------|-------------|-----------------------|
| G0                                | G4, G8      |                       |
| 3400-3500                         | 3400 - 3500 | H <sub>2</sub> O, -OH |
| 2993, 2850                        | -           | C-H                   |
| 1730                              | 1730        | C = O                 |
| 1650                              | 1650        | H-O-H                 |
| 1400 - 1500                       | -           | C-H                   |
| 1200, 1080                        | 1200, 1080  | Si-O-Si               |
| 1165                              | -           | Si-O-C                |
| 945                               | 945         | Si-O-H                |
| 798                               | 798         | SiO <sub>4</sub>      |
| 580                               | 580         | Si-O-Si ciclic        |
| 480                               | 480         | Si-O                  |

În spectrele 2 și 3 ale gelurilor cu apă (G4, G8), se observă dispariția benzilor din domeniile 2800 – 3000 cm<sup>-1</sup> și 1400 – 1500 cm<sup>-1</sup>, caracteristice vibrației de legătură C-H, ceea ce confirmă caracterul predominant silanolic (Si-OH). De asemenea, banda intensă de la ~ 580 cm<sup>-1</sup> datorată structurii ciclice Si-O-Si, scade în intensitate când gelurile sunt sintetizate cu apă.

Din analiza termică și spectrometria FT-IR se distinge clar că gelurile sintetizate fără apă conțin grupări etoxi ( $\equiv\text{Si-OC}_2\text{H}_5$ ), iar cele sintetizate cu un raport H<sub>2</sub>O: TEOS  $\geq 4$  sunt geluri silanolice ( $\equiv\text{Si-OH}$ ).

În cadrul tezei, la obținerea nanocompozitelor Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> s-au stabilit condiții în care să se formeze geluri de tip silanolic.

### III.2. Formarea gelurilor hibride TEOS-diol

Tendința actuală este de a obține nanocompozite cu proprietăți controlate (mărimea și forma particulelor, distribuția acestora în matrice, morfologia matricii) prin înglobarea nanoparticulelor oxidice în matrici hibride organic-anorganice. Aceste matrici combină sinergetic avantajele matricilor organice cu cele ale matricilor anorganice. Descompunerea precursorilor oxidici în geluri hibride urmată de tratamente termice adecvate conduce la obținerea de nanocompozite într-o matrice anorganică cu morfologie modificată dependentă de natura componentei organice.

**Particularitatea** studiului din acest capitol este prezența alături de TEOS a diolului, care constituie, alături de azotatul de fier, unul din reactanții de sinteză a combinațiilor complexe de tip hidroxicarboxilat de Fe(III) înglobate în porii gelului.

#### III.2.1. Interacția TEOS-diol la formarea gelurilor hibride

Printre compușii organici care interacționează cu TEOS-ul și/sau produșii de hidroliză ai acestuia sunt și diolii. Prezența diolilor cu moleculă mică în rețeaua gelului influențează semnificativ structura și morfologia matricii de silice funcție de mărimea și concentrația acestuia, precum și de modul în care are loc interacția. Interacția diolilor cu TEOS-ul poate să aibă loc în cataliză acidă, **în prezența apei**,

când pe lângă reacția de hidroliză are loc și reacția de policondensare a grupărilor –OH din diol cu produșii de hidroliză ai TEOS-ului sau cu grupările etoxi –OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. **În absența apei**, interacția are loc prin reacția de condensare dintre grupările –OH din diol și grupările etoxi –OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ale tetraetil ortosilicatulului [267,268].

### III.2.1.1 Prepararea gelurilor hibride

În cadrul tezei s-a studiat interacția diolilor: EG, 1,2 PG, 1,3 PG și 1,4 BG cu TEOS-ul în mediu acid și în prezența apei.

În cadrul capitolului, gelurile au fost notate conform exemplului:

$G4_{EG}^{1,0}$ : G – simbol gel, 4 – moli apă, 1,0 – moli diol, EG – simbol diol.

Au fost obținute geluri TEOS-diol conform metodei de sinteză:

- soluția etanolică de TEOS se adaugă sub agitare magnetică intensă, la soluția hidroalcoolică de diol acidulată în prealabil cu HNO<sub>3</sub> (c = 0,01 mol/L). După amestecare timp de 30 de minute, soluția limpede obținută a fost lăsată să gelificeze la temperatura camerei. După gelifiere, gelurile obținute au fost mojarate și uscate la 60 °C, timp de 3 ore. Tabelul 18 prezintă cantitățile și reactanții folosiți pentru sinteza gelurilor și timpii de gelifiere.

Tabel 18. Caracteristici ale gelurilor sintetizate

| Gel                | Diol   | Cantitate (moli) |       |                  |      | Raport molar<br>TEOS:Diol:H <sub>2</sub> O | t <sub>gel</sub> (ore) |
|--------------------|--------|------------------|-------|------------------|------|--|------------------------|
|                    |        | TEOS             | Diol  | H <sub>2</sub> O | EtOH |  |                        |
| $G4_{EG}^{1,0}$    | EG     | 0,050            | 0,050 | 0,20             | 0,12 | 1:1:4                                      | 168                    |
| $G4_{1,2PG}^{1,0}$ | 1,2 PG | 0,050            | 0,050 | 0,20             | 0,12 | 1:1:4                                      | 154                    |
| $G4_{1,3PG}^{1,0}$ | 1,3 PG | 0,050            | 0,050 | 0,20             | 0,12 | 1:1:4                                      | 216                    |
| $G4_{1,4BG}^{1,0}$ | 1,4 BG | 0,050            | 0,050 | 0,20             | 0,12 | 1:1:4                                      | 264                    |

### III.2.1.2. Caracterizarea gelurilor hibride

#### Analiză termică

Interacția diolilor cu TEOS-ul și produșii de hidroliză ai acestuia a fost studiată prin analiză termică, în aer și azot.

Gelurile sintetizate cu 1,2-etandiol ( $G4_{EG}^{1,0}$ ), 1,2-propandiol ( $G4_{1,2PG}^{1,0}$ ), 1,3-propandiol ( $G4_{1,3PG}^{1,0}$ ) și 1,4-butandiol ( $G4_{1,4BG}^{1,0}$ ) încălzite la 60 °C, 3 ore, și apoi, tratate termic la 200 °C, 3 ore, au fost supuse analizei termice. În figurile 71 și 72 se prezintă curbele termice înregistrate, în aer, pentru gelurile  $G4_{EG}^{1,0}$  și  $G4_{1,3PG}^{1,0}$ , încălzite la 60 °C.

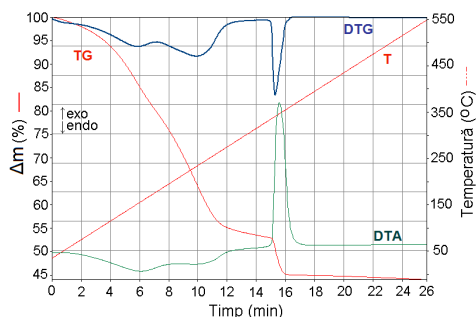


Fig.71. Curbele termice, în aer, ale gelului  $G4_{EG}^{1,0}$  încălzit la 60 °C

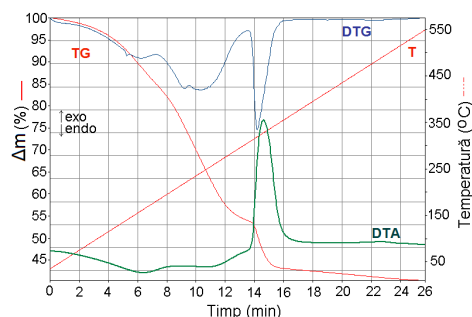


Fig.72. Curbele termice, în aer, ale gelului  $G4_{1,3PG}^{1,0}$  încălzit la 60 °C

Din evoluția curbelor TG (Fig. 71 și 72) se disting trei etape cu pierdere de masă:

- în intervalul 20 – 250 °C, pierderea mare de masă poate fi atribuită produșilor volatili ai reacției de condensare, evaporării diolilor liberi din porii gelului și/sau legați prin legături de H cu grupările silanol ale gelului;
  - în domeniul 250 – 300 °C, pierderea ușoară de masă poate fi datorată înaintării reacției de policondensare între grupările silanol (Si-OH) și/sau între Si-OH și HO-R-OH (R = radical organic diol);
  - în intervalul 300 – 360 °C, într-un domeniu îngust de temperatură, are loc pierderea de masă atribuită combustiei lanțurilor organice ale diolului, legate chimic cu grupările Si-OH ale gelului.
- Până la 500 °C, pierderea de masă este foarte mică și se datorează eliminării grupărilor -OH din matricea de silice.

Pe curbele DTA, în prima etapă se înregistrează două efecte slab endoterme ce corespund proceselor de eliminare a produșilor de condensare și a excesului de diol. În intervalul 300 – 360 °C, când are loc eliminarea lanțurilor organice ale diolului legat în rețeaua gelului, pe curba DTA se înregistrează un efect puternic exoterm datorat descompunerii oxidative a acestora.

Gelurile obținute la 60 °C au fost supuse unui tratament termic preliminar la 200 °C timp de 3 ore, când pierderea de masă din prima etapă a fost diminuată.

În figurile 73 și 74 se prezintă curbele termice, înregistrate în aer, ale gelurilor  $G4_{EG}^{1,0}$  și  $G4_{1,3PG}^{1,0}$  tratate termic la 200 °C.

Comparând evoluția curbelor termice pentru gelurile sintetizate cu dioli (Fig. 73 și 74) cu cea a curbelor termice pentru gelurile sintetizate fără dioli (Fig. 69 - curbele 2, 3), se observă că sunt net diferite, aceasta arătând că este vorba despre două tipuri de geluri.

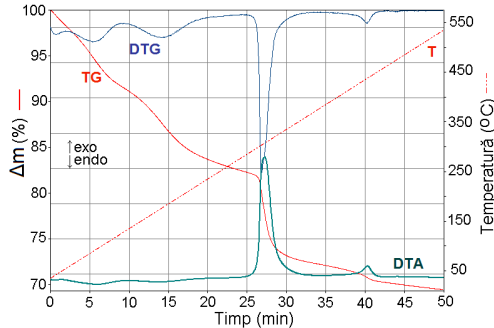


Fig.73. Curbele termice, în aer, ale gelului  $G4_{EG}^{1,0}$  încălzit la 200 °C

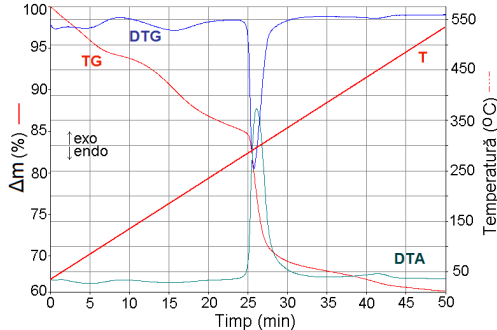


Fig.74. Curbele termice, în aer, ale gelului  $G4_{1,3PG}^{1,0}$  încălzit la 200 °C

Din curbele termice se observă că ambele geluri prezintă procese termice similare. Pierderea de masă până la 280 °C este atribuită eliminării apei adsorbite și diolului liber din porii xerogelului. Pierderea de masă cu viteză mare în intervalul 280 – 350 °C asociată cu un efect puternic exoterm corespunde arderii oxidative a lanțurilor organice legate chimic în gelul de silice. În cazul 1,3 PG, pierderea de masă mai mare poate fi atribuită lanțului organic mai lung al acestuia în comparație cu EG sau unui grad de interacție mai ridicat. Efectul exoterm de la ~ 450 °C este atribuit arderii carbonului rezidual din matricea de silice.

Toate gelurile, sintetizate în acord cu tabelul 18, au prezentat curbe termice similare.

Pentru a confirma interacția chimică a diolilor cu gelul silanolic, s-a realizat un studiu de analiză termică în aer și azot.

În figurile 75 - 78 se prezintă curbele termice, în aer și azot, ale gelurilor  $G4_{1,2PG}^{1,0}$  și  $G4_{1,4BG}^{1,0}$  tratate termic la 200 °C.

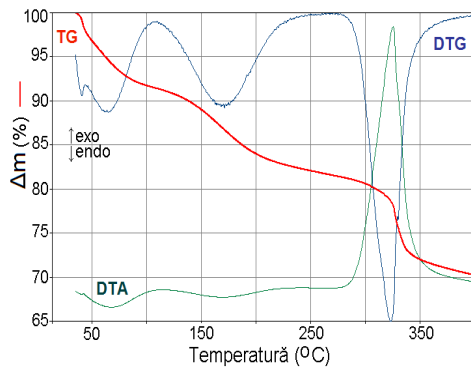


Fig.75. Curbele termice, în aer, ale gelului  $G4_{1,2PG}^{1,0}$  tratat termic la 200 °C

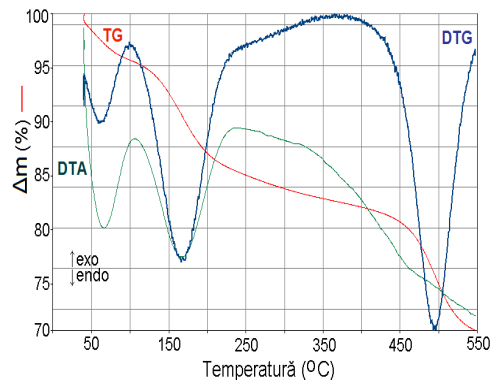


Fig.76. Curbele termice, în azot, ale gelului  $G4_{1,2PG}^{1,0}$  tratat termic la 200 °C



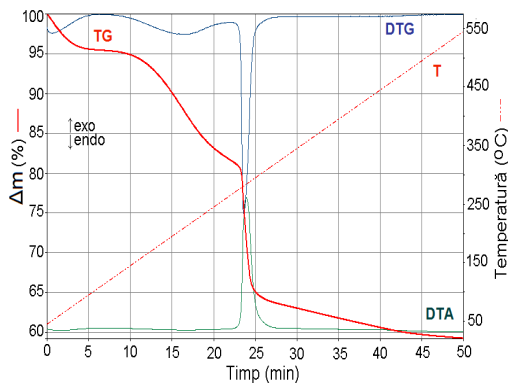


Fig.77. Curbele termice, în aer, ale gelului  $G4_{1,4BG}^{1,0}$  tratat termic la 200 °C

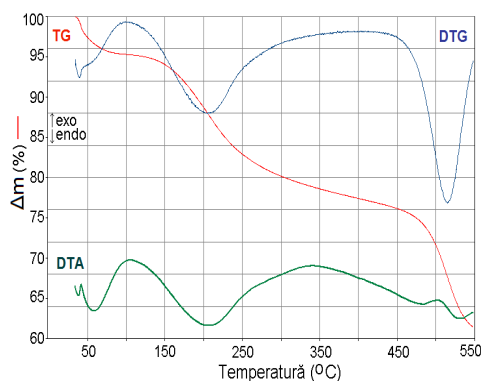


Fig.78. Curbele termice, în azot, ale gelului  $G4_{1,4BG}^{1,0}$  tratat termic la 200 °C

Curbele termice înregistrate în aer pentru cele două geluri (Fig. 75 și 77) prezintă etape cu pierdere de masă și efecte termice similare gelurilor din figurile 73 și 74. Descompunerea oxidativă a lanțurilor organice ale diolilor legate în rețeaua gelurilor de silice are loc în același domeniu de temperatură 280 – 350 °C, cu efecte puternic exoterme.

Curbele termice înregistrate în azot (Fig. 76 și 78) prezintă până la 350 °C, o pierdere de masă atribuită, ca și în aer, aceluiași procese de eliminare a apei adsorbite, produșilor volatili precum și diolilor liberi din porii gelurilor. Pierderea de masă înregistrată într-un domeniu de temperatură mai ridicat (decât cel din aer), 400 – 550 °C este atribuită descompunerii lanțurilor organice ale diolilor legate chimic în rețeaua gelurilor de silice (fără efecte pe curba DTA).

Din evoluția curbelor TG, în aer și azot, prezentate comparativ, în figurile 79 și 80, se poate urmări mult mai clar desfășurarea proceselor, în aer (arderea lanțurilor diolilor) și în azot (descompunerea lanțurilor diolilor). Primele etape de pierdere de masă, atât în aer cât și în azot, sunt similare.

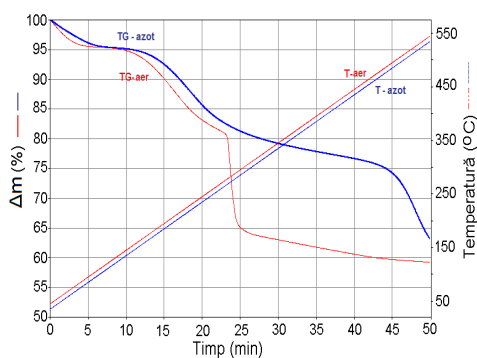


Fig.79. Curbele TG în aer și azot ale gelului  $G4_{1,2PG}^{1,0}$  tratat termic la 200 °C

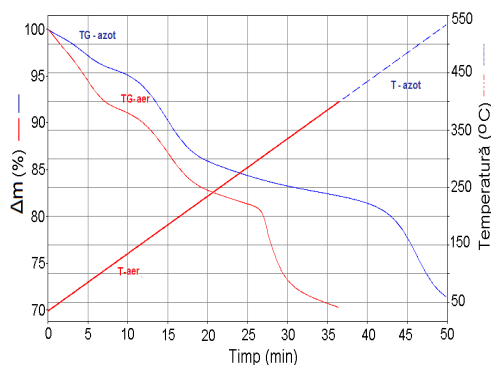


Fig.80. Curbele TG în aer și azot, ale gelului  $G4_{1,4BG}^{1,0}$  tratat termic la 200 °C

Aceste rezultate confirmă faptul că în procesul de gelifiere are loc interacția chimică a diolilor cu produșii de hidroliză ai TEOS-ului.

### Analiză FT-IR

Spectrometria FT-IR a evidențiat, de asemenea, prezența diolilor legați în gelul de silice. Figurile 81 și 82 prezintă spectrele FT-IR ale gelurilor  $G4_{EG}^{1,0}$  și  $G4_{1,3PG}^{1,0}$  obținute la 60 °C, 200 °C și 600 °C. Gelurile tratate termic la 60 °C (spectrele (1)) prezintă benzile corespunzătoare gelului de silice și ale diolului legat și liber în porii gelului:  $\nu(\text{C-OH})$  legături de H ( $3400 \text{ cm}^{-1}$ ) și liber ( $1100\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu(\text{CH})$  ( $3000\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$ ;  $1300\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$ ) și  $\nu(\text{C-C})$   $877 \text{ cm}^{-1}$  [269]. La această temperatură rețeaua de silice nu este foarte bine formată iar benzile ei caracteristice sunt suprapuse cu benzile diolilor.

Spectrele FT-IR ale gelurilor tratate termic la 200 °C (spectrele (2)) în care gradul de policondensare al diolilor în matrice este mai avansat, evidențiază mai pregnant vibrațiile corespunzătoare matricii de silice (benzile de la  $1080 \text{ cm}^{-1}$ ,  $960 \text{ cm}^{-1}$ ,  $794 \text{ cm}^{-1}$ ,  $570 \text{ cm}^{-1}$ ,  $450 \text{ cm}^{-1}$ ) și menținerea benzilor  $\nu(\text{CH})$  din domeniul  $3000\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$ .

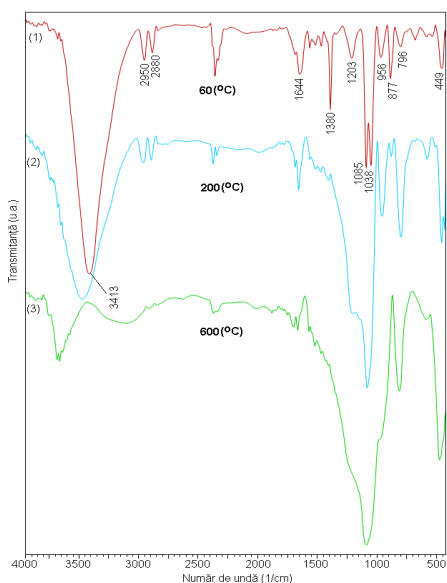


Fig.81. Spectrele FT-IR ale gelului  $G4_{EG}^{1,0}$  la 60 °C (1), 200 °C (2) și 600 °C (3)

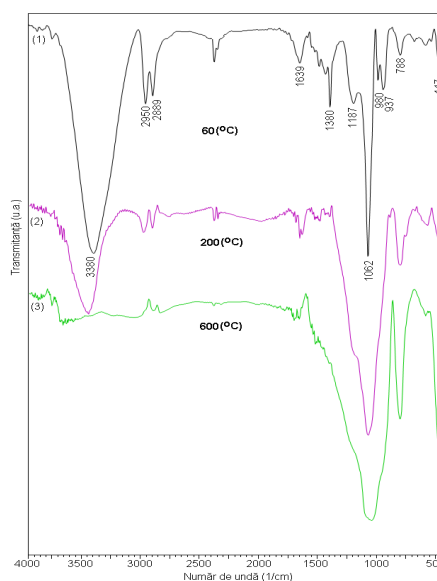


Fig.82. Spectrele FT-IR ale gelului  $G4_{1,3PG}^{1,0}$  la 60 °C (1), 200 °C (2) și 600 °C (3)

Spectrele (3) ale gelurilor tratate la 600 °C, când lanțurile organice ale diolilor legați au ars, cu formarea matricii de silice, evidențiază numai benzile caracteristice ale acesteia.

Spectrometrie  $^{29}\text{Si}$ -RMN pe solide

În figura 83 se prezintă spectrele  $^{29}\text{Si}$ -RMN ale gelurilor hibride  $G4_{EG}^{1,0}$  (1),  $G4_{1,2PG}^{1,0}$  (2),  $G4_{1,3PG}^{1,0}$  (3),  $G4_{1,4BG}^{1,0}$  (4), tratate termic la  $200^\circ\text{C}$ , pentru a descrie înconjurarea locală (vecinătățile) a atomului de Si în rețea, atunci când diolul este legat chimic.

În toate spectrele sunt prezente speciile  $Q^4$  [ $\equiv \text{Si}(\text{OSi})_4$ ] ( $\delta \approx -110$  ppm),  $Q^3$  [ $\text{XO-Si}(\text{OSi})_3$ ] ( $\delta \approx -100$  ppm) și  $Q^2$  [ $(\text{XO})_2\text{-Si}(\text{OSi})_2$ ] ( $\delta \approx -92$  ppm), ceea ce indică un grad scăzut de condensare ca rezultat al legăturilor chimice formate între dioli și grupările silanol ale matricii [138]. Gradul de condensare pentru cele patru geluri nu depinde esențial de natura diolului.

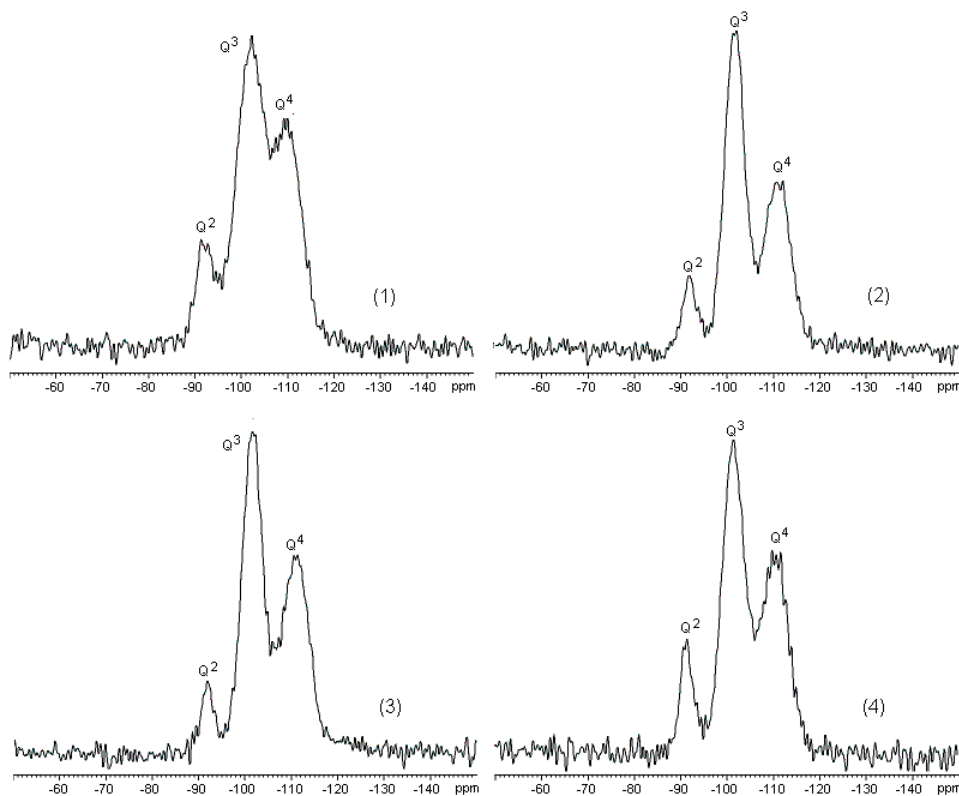


Fig.83. Spectrele  $^{29}\text{Si}$ -RMN ale gelurilor  $G4_{EG}^{1,0}$  (1),  $G4_{1,2PG}^{1,0}$  (2),  $G4_{1,3PG}^{1,0}$  (3) și  $G4_{1,4BG}^{1,0}$  (4) tratate termic  $200^\circ\text{C}$

Prin tratament termic la  $600^\circ\text{C}$ , când are loc arderea lanțurilor organice din gelurile hibride, cu formarea matricii de silice ( $\text{SiO}_2$ ), gradul de condensare crește puternic, spectrele prezentând numai speciile  $Q^4$  [ $\equiv \text{Si}(\text{OSi})_4$ ] ( $\delta \approx -110$  ppm). În

figura 84 se prezintă spectrele RMN ale gelurilor  $G4_{1,2PG}^{1,0}$  (1) și  $G4_{1,4BG}^{1,0}$  (2) tratate la 600 °C.

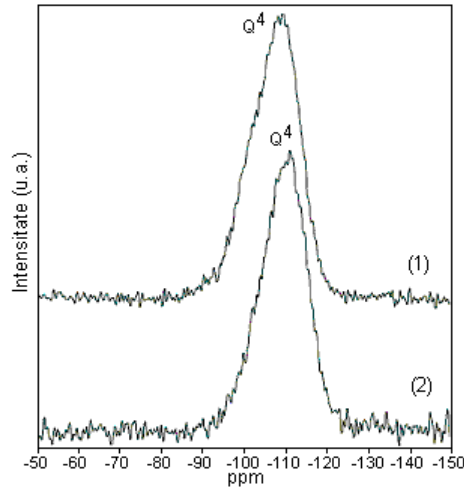


Fig.84. Spectrele  $^{29}\text{Si}$ -RMN ale gelurilor  $G4_{1,2PG}^{1,0}$  (1) și  $G4_{1,4BG}^{1,0}$  (2) tratate la 600 °C

Studiile de analiză termică, în aer și azot, spectrometrie FT-IR și spectrometrie RMN, realizate asupra gelurilor obținute și tratate în condiții specifice, au condus la rezultate care pot confirma formarea gelurilor hibride prin interacția chimică a diolilor cu TEOS-ul și produșii de hidroliză ai acestuia. Aceste rezultate permit formularea unor mecanisme de interacție a diolilor studiați cu produșii de hidroliză ai TEOS-ului (Fig. 85). Pentru gelurile cu EG, 1,3 PG și 1,4 BG mecanismul poate decurge conform schemei (1) iar pentru gelurile cu 1,2 PG conform schemei (2).

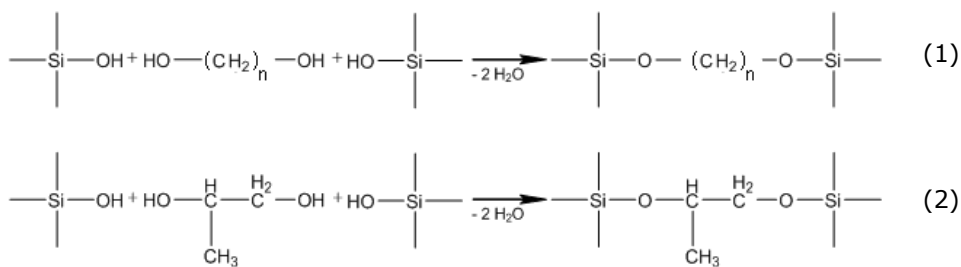


Fig.85. Mecanismul de interacție TEOS – diol

Prin aceste interacții chimice se obțin geluri hibride cu structuri diferite, care în urma tratamentelor termice adecvate conduc la matrici de silice cu morfologie modificată.

### III.2.2. Influența raportului molar apă-TEOS în procesul de interacție diol-TEOS

Condițiile de sinteză a nanocompozitelor  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  impun un studiu al influenței raportului molar apă – TEOS în procesul de formare a gelurilor hibride.

În sub-capitolul III.2.1.1. s-au obținut geluri hibride cu raportul TEOS: diol: apă = 1: 1: 4. Pentru a studia influența raportului molar apă – TEOS asupra interacției diolului cu tetraetil ortosilicatul și/sau produșii de hidroliză ai acestuia, s-au sintetizat geluri hibride cu rapoarte molare diferite apă: TEOS ( $r = 0, 4, 8$ ).

#### III.2.2.1. Prepararea gelurilor hibride cu rapoarte molare diferite apă-TEOS

La soluția hidroalcoolică de diol s-au adăugat sub agitare magnetică, cantitățile de apă corespunzătoare, acidulate în prealabil cu  $\text{HNO}_3$  ( $c = 0,01$  mol/L). În continuare s-a adăugat soluția alcoolică de TEOS și s-a continuat agitarea, până la limpezirea soluției. În cazul probelor fără adaos de apă, sinteza este identică. Soluțiile rezultate au fost lăsate să gelifieze la temperatura camerei. După gelifiere, gelurile obținute au fost uscate la  $60^\circ\text{C}$ , timp de 3 ore. Tabelul 19 prezintă cantitățile și reactanții folosiți la sinteza gelurilor cu 1,4 BG și timpii de gelifiere.

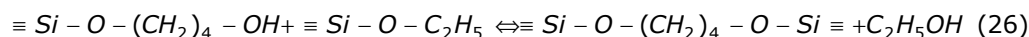
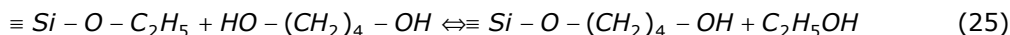
Tabel 19. Caracteristicile gelurilor sintetizate cu diferite cantități de apă

| Gel                                | Diol   | Cantitate (moli) |       |                  |      | Raport molar<br>TEOS:Diol:H <sub>2</sub> O | t <sub>gel</sub><br>(ore) |
|------------------------------------|--------|------------------|-------|------------------|------|--|---------------------------|
|                                    |        | TEOS             | Diol  | H <sub>2</sub> O | EtOH |  |                           |
| G0 <sup>1,0</sup> <sub>1,4BG</sub> | 1,4 BG | 0,050            | 0,050 | -                | 0,12 | 1:1:0                                      | 312                       |
| G4 <sup>1,0</sup> <sub>1,4BG</sub> |        | 0,050            | 0,050 | 0,20             | 0,12 | 1:1:4                                      | 264                       |
| G8 <sup>1,0</sup> <sub>1,4BG</sub> |        | 0,050            | 0,050 | 0,40             | 0,12 | 1:1:8                                      | 216                       |

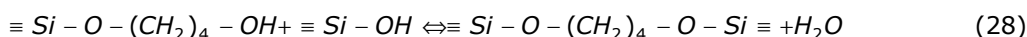
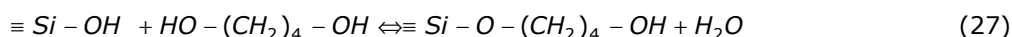
#### III.2.2.2. Caracterizarea gelurilor hibride sintetizate

Gelurile uscate la  $60^\circ\text{C}$  au fost tratate termic la  $200^\circ\text{C}$ , 3 ore, când are loc continuarea procesului de gelifiere odată cu eliminarea produșilor volatili și a apei.

În cazul gelului sintetizat fără apă ( $\text{G0}_{1,4BG}^{1,0}$ ), interacția diolului cu TEOS-ul se realizează prin grupările  $\equiv\text{Si-O-C}_2\text{H}_5$  (Ec. 25 și 26).



În cazul gelurilor sintetizate cu apă ( $G4_{1,4BG}^{1,0}$ ,  $G8_{1,4BG}^{1,0}$ ) interacția diolului cu TEOS-ul se realizează prin grupările silanolicе  $\equiv\text{Si-OH}$  (Ec. 27 și 28), rezultate în procesul de hidroliză.



În figura 86 se prezintă curbele TG ale gelurilor TEOS – diol, sintetizate fără apă (1) și cu apă (2, 3), tratate termic la 200 °C. Se observă că toate cele trei curbe TG prezintă pierderi de masă în intervalul 280 - 400 °C, atribuite combustiei lanțurilor organice ( $-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-$ ) intercalate în rețeaua gelului hibrid.

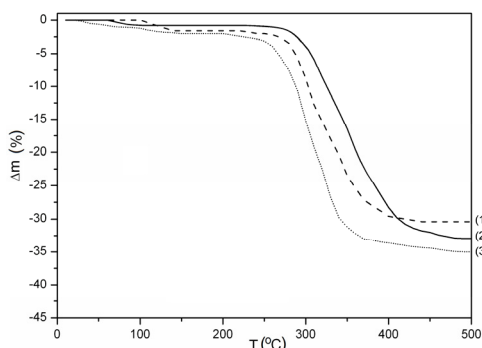


Fig.86. Curbele TG ale gelurilor la 200 °C:  $G0_{14BG}$  (1),  $G4_{14BG}$  (2) și  $G8_{14BG}$  (3)

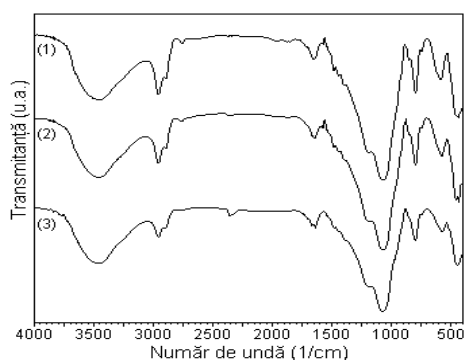


Fig.87. Spectrele FT-IR ale gelurilor la 200 °C:  $G0_{14BG}$  (1),  $G4_{14BG}$  (2) și  $G8_{14BG}$  (3)

Pierderile de masă în cazul celor trei geluri hibride sunt aproximativ aceleași, ceea ce arată că interacția diolului are loc, în aceeași măsură, atât cu TEOS-ul (cu grupările  $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ), în absența apei, cât și cu produșii de hidroliză ai acestuia (grupările  $-\text{OH}$ ), în prezența apei.

Spectrele FT-IR corespunzătoare celor trei geluri tratate la 200 °C (Fig. 87), prezintă în domeniul  $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  benzile caracteristice legăturilor C-H din lanțurile diolilor legați chimic în rețeaua matricii, ceea ce confirmă interacția diolilor cu grupările etoxi ( $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ), spectrul (1) și cu grupările silanol ( $-\text{OH}$ ), spectrele (2,3).

Din studiile efectuate, în condițiile noastre de sinteză, s-a pus în evidență că interacția diolului are loc în aceeași măsură, atât cu grupările etoxi cât și cu grupările silanol, indiferent de raportul apă : TEOS.

Analiza termică confirmă atât calitativ (domeniul de combustie a lanțurilor legate chimic) cât și cantitativ (pierderea de masă corespunzătoare cantităților de diol legat) formarea gelurilor hibride TEOS – diol.

### III.2.3. Influența raportului molar diol-TEOS în procesul de interacție

Raportul molar diol-TEOS este important datorită implicării diolului atât în formarea gelului hibrid [270], cât și ca reactant în obținerea combinațiilor complexe de tip hidroxycarboxilat de Fe(III) înglobate în porii gelului [242]. În condițiile de sinteză a nanocompozitelor (TEOS-diol-Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) trebuie să se cunoască atât cantitatea optimă de diol necesară stoechiometriei reacției redox Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> – diol (combinația complexă) cât și cantitatea de diol necesară interacției cu TEOS-ul (gelul hibrid).

Au fost sintetizate și caracterizate geluri hibride cu cei patru dioli (EG, 1,2PG, 1,3 PG, 1,4 BG) la diferite rapoarte molare diol-TEOS. S-a studiat influența raportului molar diol-TEOS și a naturii diolului asupra reacției de policondensare și a morfologiei matricii obținute prin tratamente termice ale gelurilor.

#### III.2.3.1. Prepararea gelurilor hibride cu rapoarte molare diferite diol-TEOS

Pentru a urmări influența raportului molar diol – TEOS la formarea gelurilor hibride, s-au stabilit două variante de lucru:

- în prima variantă s-a lucrat cu rapoarte molare diol: TEOS cuprinse între 0,25 și 1,50 și s-au utilizat diolii EG și 1,3 PG;
- în a doua variantă s-a lucrat cu rapoarte molare diol: TEOS cuprinse între 0,10 și 1,50 și s-au utilizat diolii 1,2 PG și 1,4BG.

Gelurile hibride au fost sintetizate prin adăugare, la temperatura camerei, sub agitare magnetică intensă, a unei soluții etanolice de TEOS la soluția hidroalcoolică de diol, acidulată în prealabil cu HNO<sub>3</sub>. Soluțiile limpezi rezultate au fost lăsate la gelifiat la temperatura camerei. Gelurile au fost sintetizate pentru un raport molar apă : TEOS = 4 obținându-se geluri de tip silanol (Si-OH).

În tabelul 20 sunt prezentate compozițiile și timpii de gelificare ale gelurilor sintetizate.

Toate gelurile obținute au fost mojarate și uscate la 60 °C, 3 ore, apoi au fost tratate termic la 200 °C, 3 ore, când a avut loc eliminarea diolului liber din porii gelului și a produșilor volatili. În aceste condiții, gelurile conțin diolii legați chimic în rețeaua de silice.

Tabel 20. Compozițiile și timpii de gelifiere ale gelurilor sintetizate

| Proba               | Diol     | Raport molar               | $t_{gel}$ (ore) |
|---------------------|----------|----------------------------|-----------------|
|                     |          | TEOS:Diol:H <sub>2</sub> O |                 |
| G4                  | -        | 1:0:4                      | 120             |
| $G4_{EG}^{0,25}$    | EG       | 1:0,25:4                   | 140             |
| $G4_{EG}^{0,50}$    |          | 1:0,50:4                   | 144             |
| $G4_{EG}^{0,75}$    |          | 1:0,75:4                   | 170             |
| $G4_{EG}^{1,00}$    |          | 1:1,00:4                   | 170             |
| $G4_{EG}^{1,25}$    |          | 1:1,25:4                   | 180             |
| $G4_{EG}^{1,50}$    |          | 1:1,50:4                   | 180             |
| $G4_{1,3PG}^{0,25}$ |          | 1,3 PG                     | 1:0,25:4        |
| $G4_{1,3PG}^{0,50}$ | 1:0,50:4 |                            | 230             |
| $G4_{1,3PG}^{0,75}$ | 1:0,75:4 |                            | 240             |
| $G4_{1,3PG}^{1,00}$ | 1:1,00:4 |                            | 235             |
| $G4_{1,3PG}^{1,25}$ | 1:1,25:4 |                            | 235             |
| $G4_{1,3PG}^{1,50}$ | 1:1,50:4 |                            | 300             |
| $G4_{1,2PG}^{0,10}$ | 1,2 PG   |                            | 1:0,10:4        |
| $G4_{1,2PG}^{0,20}$ |          | 1:0,20:4                   | 140             |
| $G4_{1,2PG}^{0,50}$ |          | 1:0,50:4                   | 144             |
| $G4_{1,2PG}^{1,00}$ |          | 1:1,00:4                   | 154             |
| $G4_{1,2PG}^{1,50}$ |          | 1:1,50:4                   | 168             |
| $G4_{1,4BG}^{0,10}$ | 1,4 BG   | 1:0,10:4                   | 120             |
| $G4_{1,4BG}^{0,20}$ |          | 1:0,20:4                   | 148             |
| $G4_{1,4BG}^{0,50}$ |          | 1:0,50:4                   | 130             |
| $G4_{1,4BG}^{1,00}$ |          | 1:1,00:4                   | 264             |
| $G4_{1,4BG}^{1,50}$ |          | 1:1,50:4                   | 288             |



### III.2.3.2. Caracterizarea gelurilor sintetizate

#### Analiza termică

Pentru a stabili cantitatea de diol legată chimic, gelurile hibride tratate la 200 °C (Tabel 20) au fost supuse analizei termice, în aer, până la 500 °C.

Corespunzător primei variante de sinteză, pentru rapoarte molare cuprinse între 0,25 și 1,5, în figurile 88 – 93 sunt prezentate curbele termice obținute pentru gelurile hibride sintetizate cu 1,3 PG, tratate la 200 °C.

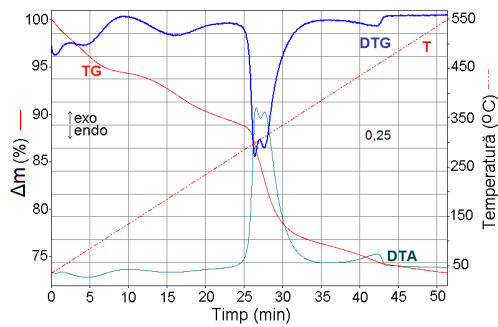


Fig.88. Curbele termice ale gelului  $G4_{1,3PG}^{0,25}$

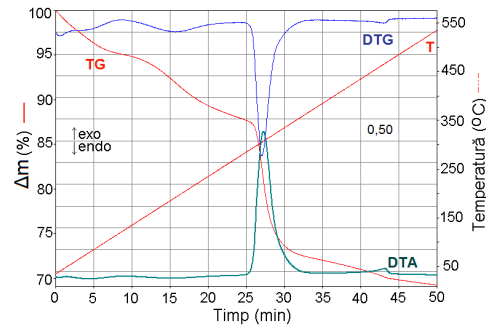


Fig.89. Curbele termice ale gelului  $G4_{1,3PG}^{0,50}$

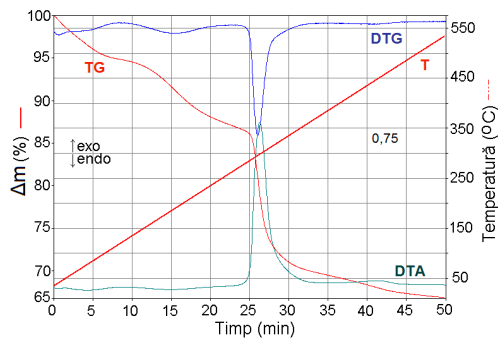


Fig.90. Curbele termice ale gelului  $G4_{1,3PG}^{0,75}$

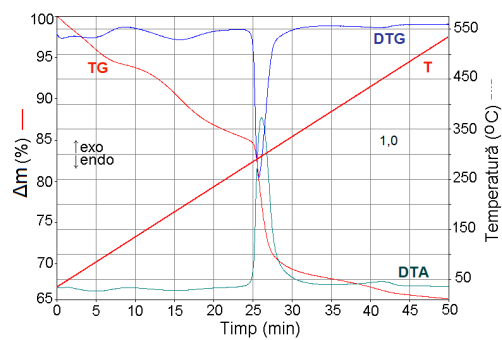


Fig.91. Curbele termice ale gelului  $G4_{1,3PG}^{1,0}$

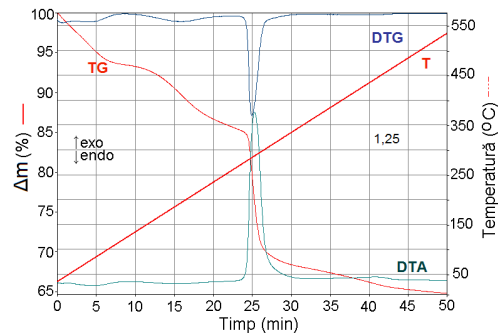


Fig.92. Curbele termice ale gelului  $G4_{1,3PG}^{1,25}$

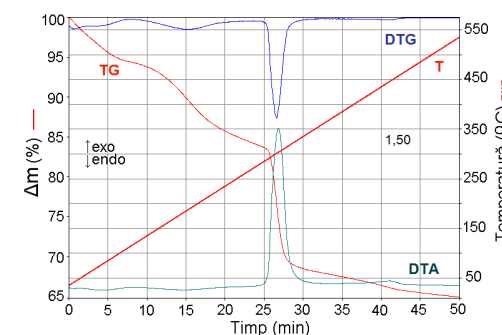


Fig.93. Curbele termice ale gelului  $G4_{1,3PG}^{1,50}$

Din evoluția curbelor termice se observă că toate gelurile prezintă procese termice similare. Pierderea de masă până la 300 °C corespunde eliminării apei adsorbite și diolului din porii xerogelului. Pierderea de masă cu viteză mare din domeniul 300 – 350 °C asociată cu un efect exoterm pronunțat corespunde arderii oxidative a lanțurilor organice legate chimic în gelul hibrid de silice. Pierderile de masă sunt proporționale cu cantitatea de diol legat în rețeaua gelului. Efectul slab exoterm la ~ 450 °C este atribuit arderii carbonului rezidual.

Toate gelurile sintetizate și cu EG au prezentat o comportare termică similară.

Tabelul 21 prezintă rezultatele analizei termice a gelurilor hibride sintetizate cu EG și 1,3 PG, cu diferite compoziții (0,25 ÷ 1,50).

Tabel 21. Rezultatele analizei termice pentru gelurile sintetizate cu EG și 1,3 PG

| Probă               | Aer                            |                           |                          |                                      |                             |           |                                      |
|---------------------|--------------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|-----------|--------------------------------------|
|                     | Raport molar inițial Diol:TEOS | $\Delta m_t$ (%) 20-500°C | $\Delta m$ (%) 250-400°C | $m_{\text{reziduu SiO}_2}$ (%) 500°C | Moli diol legat chimic (OR) | Moli TEOS | Raport molar experimental Diol: TEOS |
| $G4_{EG}^{0,25}$    | 0,25                           | 23                        | 10                       | 77                                   | 0,23                        | 1,28      | 0,18                                 |
| $G4_{EG}^{0,50}$    | 0,50                           | 27                        | 11                       | 73                                   | 0,25                        | 1,22      | 0,20                                 |
| $G4_{EG}^{0,75}$    | 0,75                           | 29                        | 12                       | 71                                   | 0,27                        | 1,18      | 0,23                                 |
| $G4_{EG}^{1,00}$    | 1,00                           | 31                        | 12                       | 69                                   | 0,27                        | 1,15      | 0,24                                 |
| $G4_{EG}^{1,25}$    | 1,25                           | 31                        | 13                       | 69                                   | 0,29                        | 1,15      | 0,25                                 |
| $G4_{EG}^{1,50}$    | 1,50                           | 31                        | 13                       | 69                                   | 0,29                        | 1,15      | 0,25                                 |
| $G4_{1,3PG}^{0,25}$ | 0,25                           | 27                        | 14                       | 73                                   | 0,24                        | 1,22      | 0,20                                 |
| $G4_{1,3PG}^{0,50}$ | 0,50                           | 32                        | 16                       | 68                                   | 0,28                        | 1,13      | 0,25                                 |
| $G4_{1,3PG}^{0,75}$ | 0,75                           | 33                        | 18                       | 67                                   | 0,31                        | 1,12      | 0,28                                 |
| $G4_{1,3PG}^{1,00}$ | 1,00                           | 33                        | 19                       | 67                                   | 0,33                        | 1,12      | 0,29                                 |
| $G4_{1,3PG}^{1,25}$ | 1,25                           | 34                        | 20                       | 66                                   | 0,34                        | 1,10      | 0,31                                 |
| $G4_{1,3PG}^{1,50}$ | 1,50                           | 35                        | 20                       | 65                                   | 0,34                        | 1,10      | 0,31                                 |

Pentru a estima cantitatea de diol legat în gelurile hibride, s-a luat în considerare pierderea de masă din intervalul 250 – 400 °C (atribuită pierderii corespunzătoare lanțului organic  $\text{Si} - \text{O} - \text{R} - \text{O} - \text{Si} \rightarrow \text{Si} - \text{O} - \text{Si} + [\text{OR}]$ , unde  $\text{R} = -(\text{CH}_2)_2 -$  respectiv  $-(\text{CH}_2)_3 -$ ) și masa reziduală de la 500 °C (considerată ca  $\text{SiO}_2$ ).

În acord cu datele de analiză termică se poate observa că, cantitatea de diol legat chimic în gel crește semnificativ pentru valori ale raportului molar inițial diol: TEOS cuprinse între 0,25 ÷ 0,75, după care creșterea se diminuează, rămânând aproape constantă la valori mai mari decât 1,0 (Tabel 21).

Aceasta a impus studierea procesului de interacție la rapoarte molare diol : TEOS și mai mici decât 0,25.

Au fost sintetizate geluri cu 1,2 PG și 1,4 BG pentru rapoartele 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5 (Tabel 20). În figurile 94 și 95 se prezintă curbele termice TG și DTA ale gelurilor hibride tratate la 200 °C.

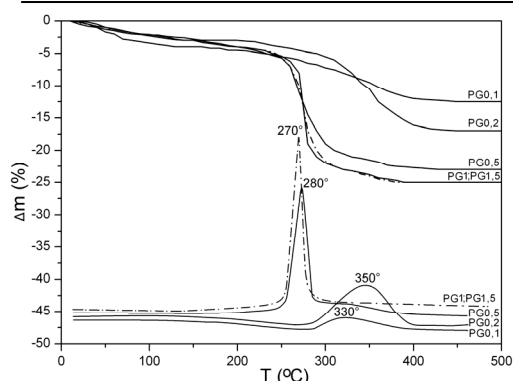


Fig.94. Curbele termice ale gelurilor 1,2PG:TEOS tratate la 200 °C

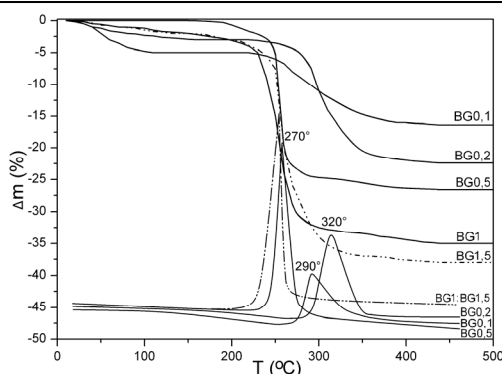


Fig.95. Curbele termice ale gelurilor 1.4BG:TEOS tratate la 200 °C

Pierderea de masă înregistrată în domeniul 250 – 400 °C, atribuită descompunerii oxidative a lanțurilor organice legate în rețeaua de silice, depinde de raportul molar inițial diol: TEOS și de natura diolului.

La rapoarte molare inițiale diol: TEOS mici (0,1; 0,2), descompunerea oxidativă a lanțurilor organice este deplasată spre temperaturi mai ridicate (300 – 400 °C) datorită diluției mai mari a diolului legat în rețea și a difuziei dificile a aerului în porii gelului.

Pentru rapoarte molare mai ridicate, diol: TEOS (0,5; 1,0; 1,5), acest proces are loc la temperaturi mai scăzute, în același interval de temperatură (250 – 300 °C) și pierderile de masă sunt apropiate. Pentru toate probele, descompunerea oxidativă a lanțurilor organice, generează pe curba DTA un efect exoterm corespunzător.

În tabelul 22 se prezintă rezultatele analizei termice pentru gelurile hibride  $G4_{1,2PG}$  și  $G4_{1,4BG}$ .

Tabel 22. Rezultatele analizei termice pentru gelurile sintetizate cu 1,2PG și 1,4 BG

| Probă               | Aer                             |                           |                          |                                      |                        |           |                                      |
|---------------------|---------------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------------------|------------------------|-----------|--------------------------------------|
|                     | Raport molar inițial Diol: TEOS | $\Delta m_t$ (%) 20-500°C | $\Delta m$ (%) 250-400°C | $m_{\text{reziduu SiO}_2}$ (%) 500°C | Moli diol legat chimic | Moli TEOS | Raport molar experimental Diol: TEOS |
| $G4_{1,2PG}^{0,10}$ | 0,10                            | 12                        | 7                        | 88                                   | 0,12                   | 1,50      | 0,08                                 |
| $G4_{1,2PG}^{0,20}$ | 0,20                            | 16                        | 14                       | 84                                   | 0,24                   | 1,40      | 0,17                                 |
| $G4_{1,2PG}^{0,50}$ | 0,50                            | 23                        | 18                       | 77                                   | 0,31                   | 1,28      | 0,24                                 |
| $G4_{1,2PG}^{1,00}$ | 1,00                            | 25                        | 20                       | 75                                   | 0,34                   | 1,25      | 0,27                                 |
| $G4_{1,2PG}^{1,50}$ | 1,50                            | 25                        | 20                       | 75                                   | 0,34                   | 1,25      | 0,27                                 |
| $G4_{1,4BG}^{0,10}$ | 0,10                            | 16                        | 11                       | 84                                   | 0,15                   | 1,40      | 0,10                                 |
| $G4_{1,4BG}^{0,20}$ | 0,20                            | 22                        | 17                       | 78                                   | 0,23                   | 1,30      | 0,18                                 |
| $G4_{1,4BG}^{0,50}$ | 0,50                            | 27                        | 25                       | 73                                   | 0,34                   | 1,21      | 0,28                                 |
| $G4_{1,4BG}^{1,00}$ | 1,00                            | 35                        | 31                       | 65                                   | 0,43                   | 1,08      | 0,40                                 |
| $G4_{1,4BG}^{1,50}$ | 1,50                            | 38                        | 34                       | 62                                   | 0,47                   | 1,03      | 0,46                                 |

Cantitatea de diol legat în gelurile hibride, s-a calculat din pierderile de masă din intervalul 250 – 400 °C corespunzătoare arderii lanțului organic  $\text{Si} - \text{O} - \text{R} - \text{O} - \text{Si} \rightarrow \text{Si} - \text{O} - \text{Si} + [\text{OR}]$ , unde  $\text{R} = -\text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 -$  respectiv  $-(\text{CH}_2)_4 -$  și masa reziduală de la 500 °C (considerată ca  $\text{SiO}_2$ ).

Din datele prezentate în tabelul 22 se constată că, cu cât raportul molar diol : TEOS este mai mic (0,1, 0,2), cu atât interacția decurge mai eficient. Și în acest caz, cantitatea de diol legat chimic crește cu creșterea raportului diol : TEOS, până la 0,75, după care această creștere este diminuată.

În figurile 96 și 97 se reprezintă dependența între cantitatea de diol legat chimic și cantitatea de diol introdusă în sinteză.

Din cele prezentate, se constată că toți diolii interacționează chimic mult mai eficient la rapoarte molare mici diol : TEOS ( $< 0,5$ ) iar pentru rapoarte molare mai mari de 1,0, interacția diol-TEOS este ne semnificativă. Această comportare se poate explica prin faptul că interacția diol-TEOS are loc la începutul procesului de gelificare care pe măsură ce avansează, duce la regresia acestei interacții.

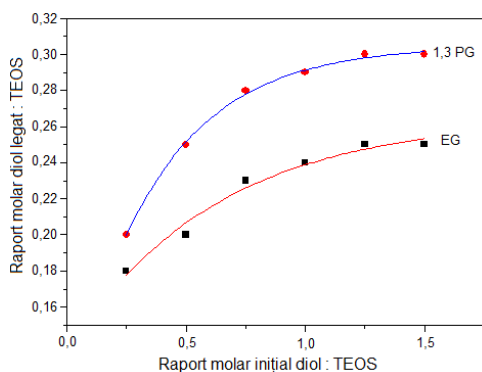


Fig.96. Dependenta diol legat chimic-diol introdus în sinteză pentru EG și 1,3 PG

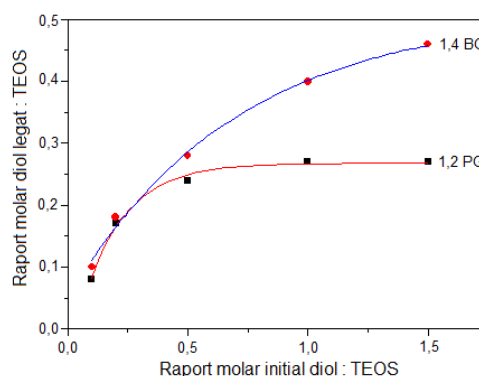


Fig.97. Dependenta diol legat chimic-diol introdus în sinteză pentru 1,2PG și 1,4 BG

Din evoluția curbelor prezentate, se poate considera că și natura diolului influențează procesul de interacție. Conform mecanismului de interacție prezentat (Fig.85) rezultă că ambele grupări hidroxil ( $-\text{OH}$ ), indiferent de natura lor, participă la procesul de formare a gelurilor hibride.

Spectrometria FT-IR a confirmat de asemenea, legarea chimică a diolilor în rețeaua de silice cu formarea gelurilor hibride, indiferent de cantitatea de diol introdusă în sinteză.

Figura 98 prezintă spectrele FT-IR ale gelului G4 (1) (fără diol) și ale gelurilor sintetizate cu 1,4 butandiol  $G_{1,4BG}^{0,2}$  (2),  $G_{1,4BG}^{0,5}$  (3),  $G_{1,4BG}^{1,0}$  (4),  $G_{1,4BG}^{1,5}$  (5) tratate termic la 200°C.

Spectrul (1) al gelului G4, fără diol, prezintă benzile caracteristice rețelei de silice (460, 580, 800 și 1080  $\text{cm}^{-1}$ ), moleculelor de apă legate prin legături de hidrogen (1640  $\text{cm}^{-1}$  și 3450  $\text{cm}^{-1}$ ) și unele benzi caracteristice grupărilor  $\text{Si-OH}$  ( $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$ ) [263,265].

Spectrele (2), (3), (4) și (5) ale gelurilor sintetizate cu 1,4-butandiol prezintă alături de benzile caracteristice gelului de silice, și benzi intense în domeniul 3000-2800  $\text{cm}^{-1}$  și 1500-1400  $\text{cm}^{-1}$ , datorate legăturilor C - H ale lanțurilor organice

legate în rețeaua de silice, ceea ce confirmă formarea gelurilor hibride. Banda slabă de la  $580\text{ cm}^{-1}$ , care apare în cazul gelului sintetizat fără diol ( $G_4$ ) este atribuită structurilor ciclice Si-O-Si [266]. Intensitatea benzii de la  $580\text{ cm}^{-1}$  crește cu creșterea raportului molar 1,4BG : TEOS, evidențiind un grad de condensare mai redus în cazul gelurilor sintetizate cu dioli.

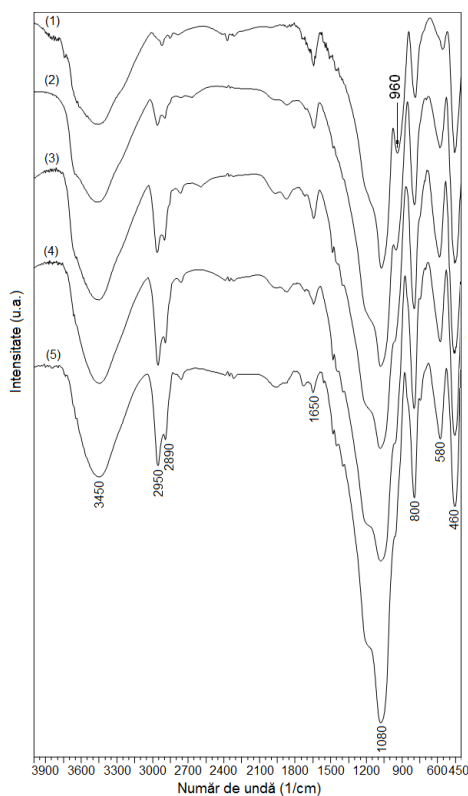
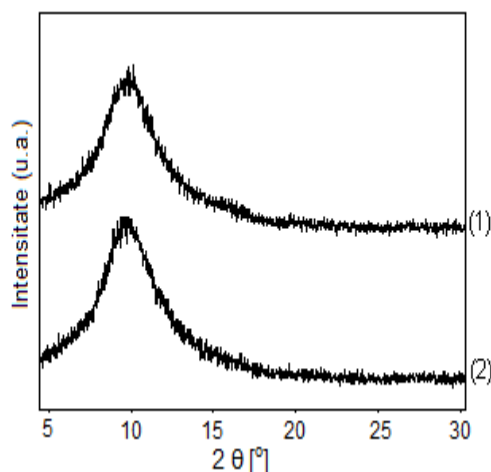
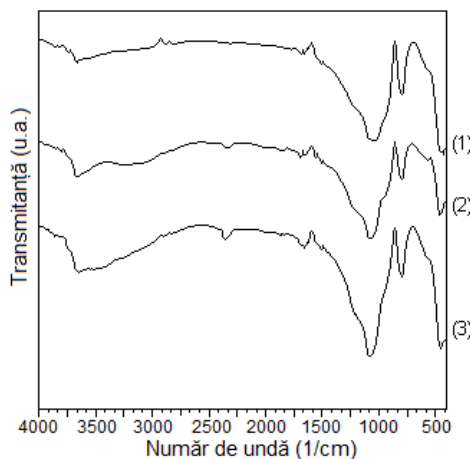


Fig. 98. Spectrele FT-IR ale gelurilor  $G_4$  (1) și  $G_{1,4BG}^{0,2}$  (2),  $G_{1,4BG}^{0,5}$  (3),  $G_{1,4BG}^{1,0}$  (4),  $G_{1,4BG}^{1,5}$  (5) tratate termic la  $200^\circ\text{C}$

De asemenea, intensitatea benzilor de la  $960\text{ cm}^{-1}$  și  $1640\text{ cm}^{-1}$ , caracteristice grupărilor Si-OH respectiv apei legate prin legături de H, descrește odată cu creșterea raportului molar 1,4 BG : TEOS, datorită caracterului hidrofob al lanțurilor organice.

Aceleași evoluții ale spectrelor FT-IR au fost constatate și în cazul gelurilor sintetizate cu EG, 1,2PG și 1,3 PG.

Prin tratamentul termic al gelurilor la  $600^\circ\text{C}$ , atunci când lanțurile organice ard, se obțin matricile de silice corespunzătoare. Figura 99 prezintă spectrele FT-IR ale matricilor de silice obținute prin tratamentul termic la  $600^\circ\text{C}$  al gelului fără diol,  $G_4$  (1) și ale gelurilor cu diol,  $G_{1,4BG}^{0,5}$  (2),  $G_{1,4BG}^{1,0}$  (3). Toate spectrele evidențiază numai benzile caracteristice matricii de silice spre deosebire de gelurile tratate termic la  $200^\circ\text{C}$  (Fig.99).



Studiul prin difracție de raze X al matricilor de silice obținute la 600°C din gelul fără diol (G4 - spectrul 1) și gelul hibrid ( $G_{1,4BG}^{1,0}$  - spectrul 2), a evidențiat formarea unor matrici de silice amorfe în ambele cazuri (Fig.100).

Textura microporoasă a probelor cu adaos de cantități diferite de diol a fost studiată prin adsorbție-desorbție de azot. Proprietățile texturale (suprafața specifică, volumul porilor și diametrul mediu al porilor) ale probelor de silice calcinate la 600°C au arătat că prezența diolului conduce la matrici de silice cu pori > 2 nm. Volumul porilor și diametrul mediu al acestora, cresc odată cu creșterea cantității de diol din geluri.

Parametri texturali ai matricilor de silice obținuți pentru rapoarte molare diferite 1,4 BG : TEOS, studiați prin măsurători de adsorbție-desorbție de azot sunt prezentați în tabelul 23. Rezultatele au evidențiat același tip de izoterme de adsorbție-desorbție pentru toate compozițiile (Fig.101), dar valori diferite ale parametrilor texturali. Forma izotermelor este apropiată de tipul I, caracteristic materialelor microporoase [254]. Distribuția porilor pentru gelurile  $G_{1,4BG}^{0,5}$ ,  $G_{1,4BG}^{1,0}$ ,  $G_{1,4BG}^{1,5}$  este prezentată în figura 102.

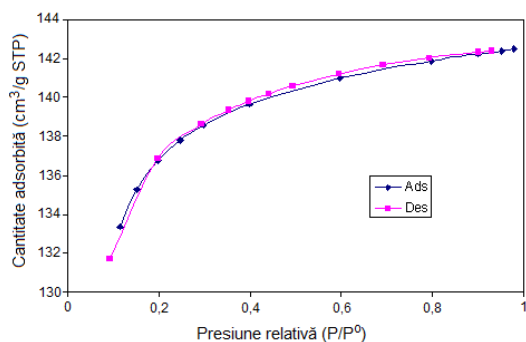


Fig.101. Izoterma de adsorbție-desorbție a gelului  $G_{1,4BG}^{1,0}$  calcinat la 600 °C

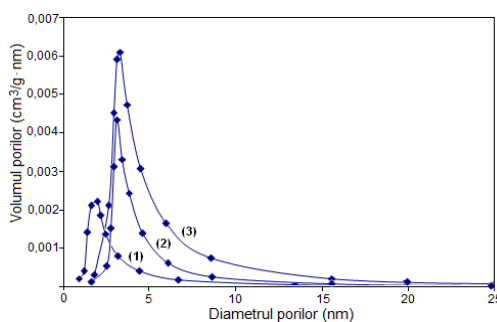


Fig.102. Distribuția porilor pentru probele calcinate la 600 °C:  $G_{1,4BG}^{0,5}$  (1),  $G_{1,4BG}^{1,0}$  (2),  $G_{1,4BG}^{1,5}$  (3)

Tabel 23. Caracteristicile texturale ale matricilor de SiO<sub>2</sub>

| Proba                             | Suprafața specifică,<br>S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g) | Volumul porilor,<br>BJH <sub>des</sub> (cm <sup>3</sup> /g) | Diametrul mediu al<br>porilor, BJH <sub>des</sub><br>D <sub>p</sub> (nm) |
|-----------------------------------|--|---|--|
| G <sub>1,4BG</sub> <sup>0.5</sup> | 284  | 0,161   | 1,97   |
| G <sub>1,4BG</sub> <sup>1</sup>   | 396  | 0,220   | 3,05   |
| G <sub>1,4BG</sub> <sup>1.5</sup> | 420  | 0,241   | 3,40   |

Rezultatele măsurătorilor BET arată că suprafața specifică, volumul total al porilor și diametrul porilor cresc cu creșterea raportului molar diol : TEOS, datorită creșterii cantității de diol legat.

### III.3. Concluzii

- În condițiile de sinteză a nanocompozitei  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> prin "metoda sol-gel modificată", se produce inevitabil formarea gelului hibrid prin interacția TEOS-ului și/sau a produșilor de hidroliză ai acestuia cu diolul;
- S-au stabilit condițiile de formare a gelului hibrid funcție de factorii și parametri operaționali necesari la obținerea combinațiilor complexe de tip hidroxicarboxilat de Fe(III) înglobați în porii gelului hibrid;
- Procesul de interacție TEOS – diol nu este puternic influențat de natura diolului; raportul molar optim de interacție diol – TEOS este 0,5 pentru toate sistemele;
- Prin arderea lanțurilor organice legate chimic în gelul hibrid la ~ 300 °C și funcție de temperatura de tratament termic și natura diolului s-au obținut matrici de silice cu morfologie modificată pentru fiecare gel hibrid;
- Studiul realizat are implicații semnificative la obținerea fazelor oxidice (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) înglobate în porii matriciei de silice;
- Prin arderea lanțurilor organice ale diolului are loc colapsarea porilor matriciei de silice cu izolarea particulelor oxidice, stabilizându-le și limitând aglomerarea acestora (sinterizarea).

## Capitolul IV. Obținerea de nanocompozite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ din combinații complexe de tip hidroxicarboxilați de Fe(III) prin metoda sol-gel modificată

Nanocompozitele de tip  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  prezintă multe proprietăți funcționale diferite față de materialul bulk, ceea ce duce la aplicații tehnologice valoroase ale acestora [271-273]. Aceste proprietăți sunt puternic influențate atât de faza magnetică înglobată cât și de matricea gazdă. Abilitatea de a controla dimensiunea particulelor, interacțiile particulă-matrice și gradul de dispersie al nanoparticulelor în matrice, parametri care depind în principal de metodele de obținere, este importantă din punct de vedere fundamental și aplicativ [135].

Întrucât nanoparticulele de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sub formă de agregate, la temperaturi în jur de  $380\text{ }^\circ\text{C}$ , se transformă în  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , s-au căutat metode de stabilizare a acestora [29, 213].

Metoda de înglobare a nanoparticulelor de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  într-un amestec alcoxic sol-gel pare a fi cea mai bună alternativă de vreme ce garantează obținerea unei singure faze magnetice și a unor nanoparticule uniform distribuite în xerogelul de silice [274]. Cu toate acestea, procesul sol-gel (care vizează obținerea de monoliți) necesită tratamente termice pentru uscare și densificare ceea ce ar putea genera modificări de faze ale oxidului de fier. Studiile au arătat că matricea de silice acționează împotriva sinterizării, stabilizând particulele de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  până la temperaturi înalte, fără a se transforma în  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [275]. Peste o anumită temperatură, se obțin amestecuri de faze  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  și  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [29].

Trebuie menționat faptul că obținerea fazei pure  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  este foarte dificilă, dar direcționarea procesării sol-gel spre controlul limitării nanoparticulelor în porii xerogelului de silice reprezintă o oportunitate de optimizare a sintezei acestui polimorf rar [276,277].

În funcție de conținutul de nanoparticule, matricea de silice asigură stabilizarea nanoparticulelor de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pentru a nu avea loc transformarea în  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . În cazul nanocompozitelor cu un conținut scăzut de nanoparticule (20%, 30%, 50% gr.  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ),  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a fost singura fază evidențiată pînă la  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Pentru un conținut de nanoparticule mai mare (70% gr.  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ), s-a obținut  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pînă la  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , iar la temperaturi mai ridicate s-au obținut amestecuri de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  și  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [242].

Metoda utilizată, în teză (Fig.103), la obținerea nanocompozitelor  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  este **metoda sol-gel modificată (originală)** [242,278], care constă în formarea **combinațiilor complexe de tip hidroxicarboxilați de Fe(III)** (capitolul II) **în porii gelului hibrid TEOS – diol** (capitolul III).

Prin descompunerea termică, in situ, a acestor combinații complexe (precursori feritici), la  $\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ , se obține  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , care prin tratamente termice adecvate (calcinare) conduce la nanocompozite: ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )/ $\text{SiO}_2$ .



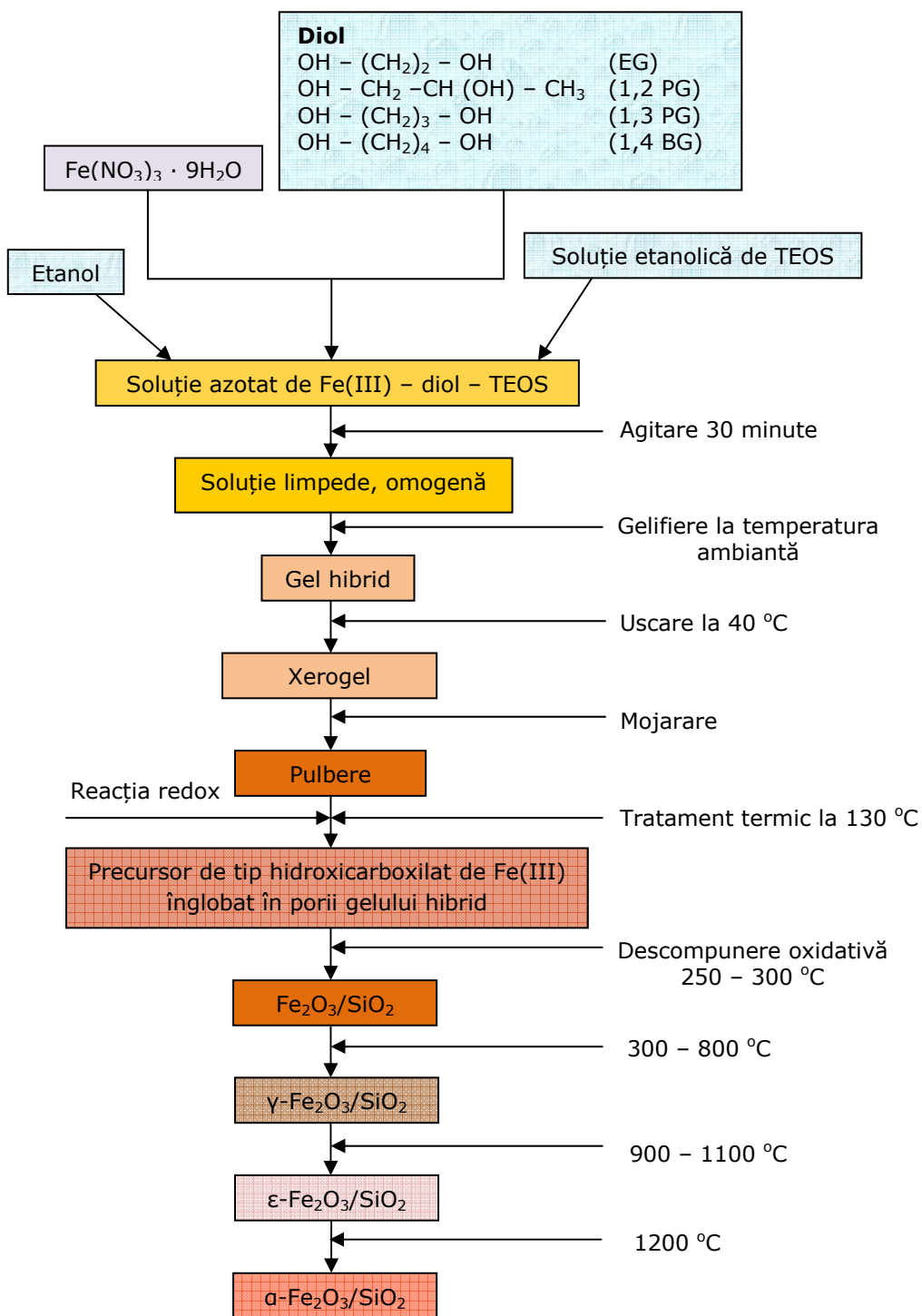


Fig.103. Schema de obținere a nanocompozitei γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> prin metoda sol-gel modificată

## **IV.1. Obținerea combinațiilor complexe de tip hidroxicarboxilat în porii gelurilor hibride**

Din experiența acumulată și din rezultatele obținute atât la sinteza compușilor hidroxicarboxilici de Fe(III) (v.cap.II.) cât și a gelurilor hibride (v.cap.III.), s-a avut în vedere ca metoda de sinteză utilizată să îmbine, în condiții optime, particularitățile celor două tipuri de sisteme.

### **IV.1.1. Metoda sol-gel modificată de obținere a precursorilor feritici în porii gelurilor hibride**

Au fost sintetizate geluri TEOS : Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> : diol (1,2 etandiol, 1,2 propandiol, 1,3 propandiol, 1,4 butandiol). Reactanții utilizați au fost azotat de fier (III), tetraetilortosilicat (TEOS), 1,2 etandiol (EG), 1,2 propandiol (1,2 PG), 1,3 propandiol (1,3 PG), 1,4 butandiol (1,4 BG), etanol, de puritate analitică Merck.

La soluția de azotat de fier (III) - diol, s-a adăugat soluția etanolică de TEOS, în picături, sub agitare magnetică intensă. După o agitare de 30 de minute, pentru omogenizare, soluția limpede de culoare galbenă, obținută (solul) a fost lăsată să gelificeze la temperatura camerei. Gelurile transparente de culoare brună obținute au fost uscate la temperatura de 40 ° C, timp de 3 ore, apoi au fost mojarate și tratate termic la temperatura de 130 °C, când reacția redox dintre ionul azotat și diol a fost finalizată în porii gelului hibrid de silice.

Pulberile astfel obținute au fost studiate și analizate prin analiză termică și spectrometrie FT-IR, pentru a pune în evidență formarea combinațiilor complexe de Fe(III) în porii gelului. Compozițiile și caracteristicile gelurilor sintetizate sunt prezentate în tabelul 24.

În urma unor studii preliminare privind obținerea de soluri omogene și transparente, au fost preparate amestecuri pentru compoziții procentuale (% gr.) 20, 30, 50 și 70 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>.

Cantitatea de diol din tabel reprezintă numărul de moli necesari formării combinației complexe de Fe(III) (v.cap.II.) și numărul de moli necesari interacției cu TEOS – ul pentru formarea gelului hibrid (diol : TEOS = 0,5) (v.cap.III.). S-a lucrat cu un raport molar apă : TEOS = 4 : 1.

Tabel 24. Compozițiile și caracteristicile gelurilor sintetizate

| Gel                                       | Procente de masă (%)<br>Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> | Diol  | Cantitate [moli]                                     |       |                              |       |                  | t <sub>gel</sub> (h) |
|---|--|-------|--|-------|------------------------------|-------|------------------|----------------------|
|   |  |       | Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O | TEOS  | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Diol  | H <sub>2</sub> O |                      |
| S <sub>EG</sub> <sup>20</sup>             | 20 %   | EG    | 0,0125   | 0,067 | 0,0375                       | 0,062 | 0,27             | 24                   |
| S <sub>1,2PG</sub> <sup>20</sup>          |  | 1,2PG | 0,0125   | 0,067 | 0,0375                       | 0,076 | 0,27             | 24                   |
| S <sub>1,3PG</sub> <sup>20</sup>          |  | 1,3PG | 0,0125   | 0,067 | 0,0375                       | 0,055 | 0,27             | 72                   |
| S <sub>1,4BG</sub> <sup>20</sup>          |  | 1,4BG | 0,0125   | 0,067 | 0,0375                       | 0,055 | 0,27             | 48                   |
| S <sub>EG</sub> <sup>30</sup>             | 30 %   | EG    | 0,0188   | 0,058 | 0,0563                       | 0,071 | 0,23             | 240                  |
| S <sub>1,2PG</sub> <sup>30</sup>          |  | 1,2PG | 0,0188   | 0,058 | 0,0563                       | 0,092 | 0,23             | 216                  |
| S <sub>1,3PG</sub> <sup>30</sup>          |  | 1,3PG | 0,0188   | 0,058 | 0,0563                       | 0,061 | 0,23             | 264                  |
| S <sub>1,4BG</sub> <sup>30</sup>          |  | 1,4BG | 0,0188   | 0,058 | 0,0563                       | 0,061 | 0,23             | 240                  |
| S <sub>NO<sub>3</sub></sub> <sup>50</sup> | 50 %   | -     | 0,0313   | 0,042 | 0,0938                       | -     | 0,17             | 168                  |
| S <sub>EG</sub> <sup>50</sup>             |  | EG    | 0,0313   | 0,042 | 0,0938                       | 0,091 | 0,17             | 288                  |
| S <sub>1,2PG</sub> <sup>50</sup>          |  | 1,2PG | 0,0313   | 0,042 | 0,0938                       | 0,127 | 0,17             | 360                  |
| S <sub>1,3PG</sub> <sup>50</sup>          |  | 1,3PG | 0,0313   | 0,042 | 0,0938                       | 0,074 | 0,17             | 312                  |
| S <sub>1,4BG</sub> <sup>50</sup>          |  | 1,4BG | 0,0313   | 0,042 | 0,0938                       | 0,074 | 0,17             | 312                  |
| S <sub>EG</sub> <sup>70</sup>             | 70 %   | EG    | 0,0438   | 0,025 | 0,1314                       | 0,111 | 0,10             | 288                  |
| S <sub>1,2PG</sub> <sup>70</sup>          |  | 1,2PG | 0,0438   | 0,025 | 0,1314                       | 0,160 | 0,10             | 312                  |
| S <sub>1,3PG</sub> <sup>70</sup>          |  | 1,3PG | 0,0438   | 0,025 | 0,1314                       | 0,086 | 0,10             | 288                  |
| S <sub>1,4BG</sub> <sup>70</sup>          |  | 1,4BG | 0,0438   | 0,025 | 0,1314                       | 0,086 | 0,10             | 336                  |

Simbolizarea gelurilor sintetizate (Tabel 24.) s-a făcut după cum urmează:

S<sub>1,2PG</sub><sup>30</sup>: S – simbol probă, 30 – procente de masă (%) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>; 1,2 PG – simbol diol utilizat

#### IV.1.2. Formarea combinațiilor complexe de Fe(III) în gelul hibrid de silice

În condițiile de sinteză stabilite, conform datelor din tabelul 24, în procesul de gelifiere, în amestecul TEOS – Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> – diol au loc reacțiile de hidroliză, alcooliză, policondensare, între grupările etoxi (- OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) și H<sub>2</sub>O, grupările etoxi (- OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) și grupările silanolice (- OH) sau între grupările silanolice (- OH). În același timp, diolii prezenți în soluție alături de TEOS și de produșii de hidroliză ai acestuia, participă la reacția de policondensare prin legături de hidrogen sau interacționând chimic cu grupările funcționale ale gelului ducând la formarea unui gel hibrid ce conține lanțuri organice de tipul ≡ Si – O – R – O – Si ≡, (R – lanț organic diol).

Gelul hibrid format conține, uniform distribuit în porii săi, soluția de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> și diol liber.

Gelurile sintetizate (Tabel 24.) au fost încălzite la 40 °C, timp de 3 ore, când o parte din produșii volatili au fost eliminați și s-a inițiat reacția redox între diol și ionul azotat la această temperatură, datorită acidității mari a acvacionului  $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ .

Prin analiza termică a gelurilor de la 40 °C, s-a urmărit desfășurarea reacției redox :  $NO_3^-$ , cu formarea combinației complexe de Fe(III) respectiv descompunerea termică a acesteia, în porii gelului hibrid. Studiile s-au efectuat pe geluri de compoziție 50 % gr.  $Fe_2O_3/SiO_2$ , ca fiind cele mai reprezentative pentru scopul urmărit.

În figura 104 se prezintă curbele termice DTA pentru gelurile sintetizate cu cei patru dioli  $S_{EG}^{50}$ ,  $S_{1,2PG}^{50}$ ,  $S_{1,3PG}^{50}$ ,  $S_{1,4BG}^{50}$  încălzite la 40 °C.

Curbele DTA sunt similare pentru toate gelurile și prezintă două efecte exoterme clare:

- primul efect exoterm la  $\sim 80$  °C este atribuit reacției redox dintre diol și ionul azotat din  $Fe(NO_3)_3$ , în urma căreia se formează combinația de tip hidroxicarboxilat de Fe(III);

- al doilea efect exoterm cu maximumul la  $\sim 250$  °C corespunde descompunerii oxidative a combinației complexe înglobate în gelul hibrid de silice.

Pentru toate celelalte geluri s-au înregistrat efecte termice similare. Procesul redox a fost observat și în timpul sintezei, când desfășurarea reacției redox are loc cu degajarea oxizilor de azot (gaz brun).

Din evoluția curbelor DTA s-a stabilit ca temperatură de sinteză a precursorilor fericiți în porii gelului, temperatura de 130 °C.

În figura 105 sunt prezentate spectrele FT-IR ale gelurilor  $S_{EG}^{50}$ ,  $S_{1,2PG}^{50}$ ,  $S_{1,3PG}^{50}$ ,  $S_{1,4BG}^{50}$  uscate la 40 °C. În toate spectrele se înregistrează foarte clar banda intensă de la  $1381\text{ cm}^{-1}$  caracteristică ionului  $NO_3^-$  liber în porii gelului, care arată că reacția redox nu a avut loc în totalitate cu formarea combinației complexe. În același timp, în spectre se înregistrează, banda caracteristică vibrației asimetrice  $\nu_{as}(COO^-)$  de la  $1580\text{ cm}^{-1}$  corespunzătoare combinației complexe de tip hidroxicarboxilat de Fe(III), ceea ce arată că reacția redox a fost inițiată.

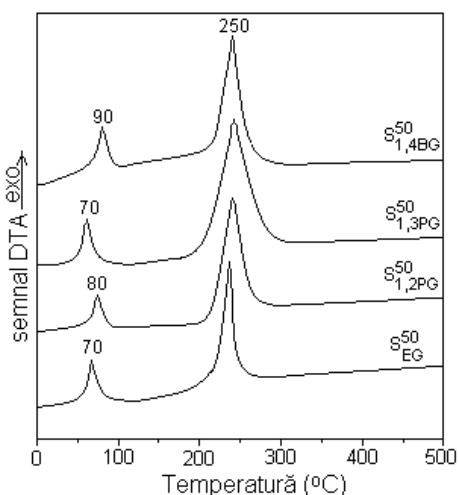


Fig.104. Curbele termice DTA ale gelurilor  $S_{EG}^{50}$ ,  $S_{1,2PG}^{50}$ ,  $S_{1,3PG}^{50}$ ,  $S_{1,4BG}^{50}$  la 40°C

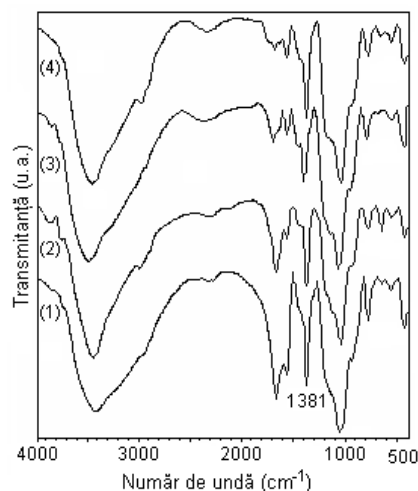


Fig.105. Spectrele FT-IR ale gelurilor  $S_{EG}^{50}$  (1),  $S_{1,2PG}^{50}$  (2),  $S_{1,3PG}^{50}$  (3),  $S_{1,4BG}^{50}$  (4) la 40°C

În spectru se înregistrează și benzi caracteristice gelului hibrid de silice:

- 3430  $\text{cm}^{-1}$  și 1670  $\text{cm}^{-1}$  benzile corespunzătoare vibrațiilor de întindere și deformare ale grupărilor - OH (silanol, hidroxil) [264];
- banda intensă de la 1060  $\text{cm}^{-1}$  atribuită vibrațiilor asimetrice de întindere  $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$  cu umărul de la  $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$  corespunzător vibrațiilor de întindere ale legăturilor Si-OH;
- banda de la 800  $\text{cm}^{-1}$  corespunzătoare vibrațiilor de întindere simetrice  $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$  ale tetraedrului  $\text{SiO}_4$  [262];
- banda de la 475  $\text{cm}^{-1}$  atribuită vibrațiilor de întindere caracteristice pentru legătura Si-O-.

Benzile slabe din domeniul 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$  caracteristice vibrațiilor legăturii C-H confirmă prezența diolilor în sistem. Benzile gelului de silice se suprapun cu celelalte benzi ale diolilor.

Pentru a pune în evidență participarea diolului la reacția redox de obținere a combinațiilor complexe de Fe(III), s-au înregistrat curbele termice ale gelului  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ : TEOS ( $S_{\text{NO}_3}^{50}$ ) sintetizat fără diol, la 130 °C (Fig.106).

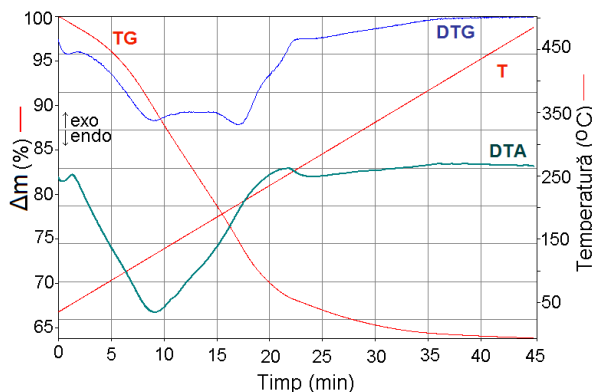


Fig.106. Curbele termice ale gelului  $S_{\text{NO}_3}^{50}$  sintetizat fără diol la 130 °C

Din evoluția curbelor termice se observă că pe curba DTA nu se înregistrează efectul termic puternic exoterm la  $\sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$ , atribuit descompunerii oxidative a combinației complexe de Fe(III) formate în urma reacției redox  $\text{NO}_3^-$  - diol (Fig.104).

Gelurile de la 40 °C (Tabel 24.) au fost tratate termic la 130 °C, când a avut loc reacția redox cu formarea combinațiilor complexe de tip hidroxicarboxilați de Fe(III): glioxilat de Fe(III) ( $S_{EG}$ ), lactat de Fe(III) ( $S_{1,2PG}$ ), malonat de Fe(III) ( $S_{1,3PG}$ ), succinat de Fe(III) ( $S_{1,4BG}$ ) (v.cap. II. 2.), în porii gelurilor hibride.

Punerea în evidență a combinațiilor complexe în porii gelurilor, s-a realizat printr-un studiu de analiză termică asupra gelurilor de compoziție 50 % gr.  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ .

În figura 107 (a ÷ d) se prezintă curbele termice, în aer, ale gelurilor  $S_{EG}^{50}$  (a),  $S_{1,2PG}^{50}$  (b),  $S_{1,3PG}^{50}$  (c),  $S_{1,4BG}^{50}$  (d) tratate termic la 130 °C, care conțin combinația complexă în porii gelului de silice.

Pierderea de masă înregistrată, într-o primă etapă, până la 180 °C corespunde eliminării apei adsorbite și desfășurării procesului de policondensare a

matricii de silice. Etapa a doua, cu pierdere de masă ce se desfășoară în domeniul 180 – 270 °C este atribuită descompunerii oxidative a combinației complexe de tip hidroxicarboxilat de Fe(III), în porii gelului, însoțită de un efect exoterm la ~ 250 °C.

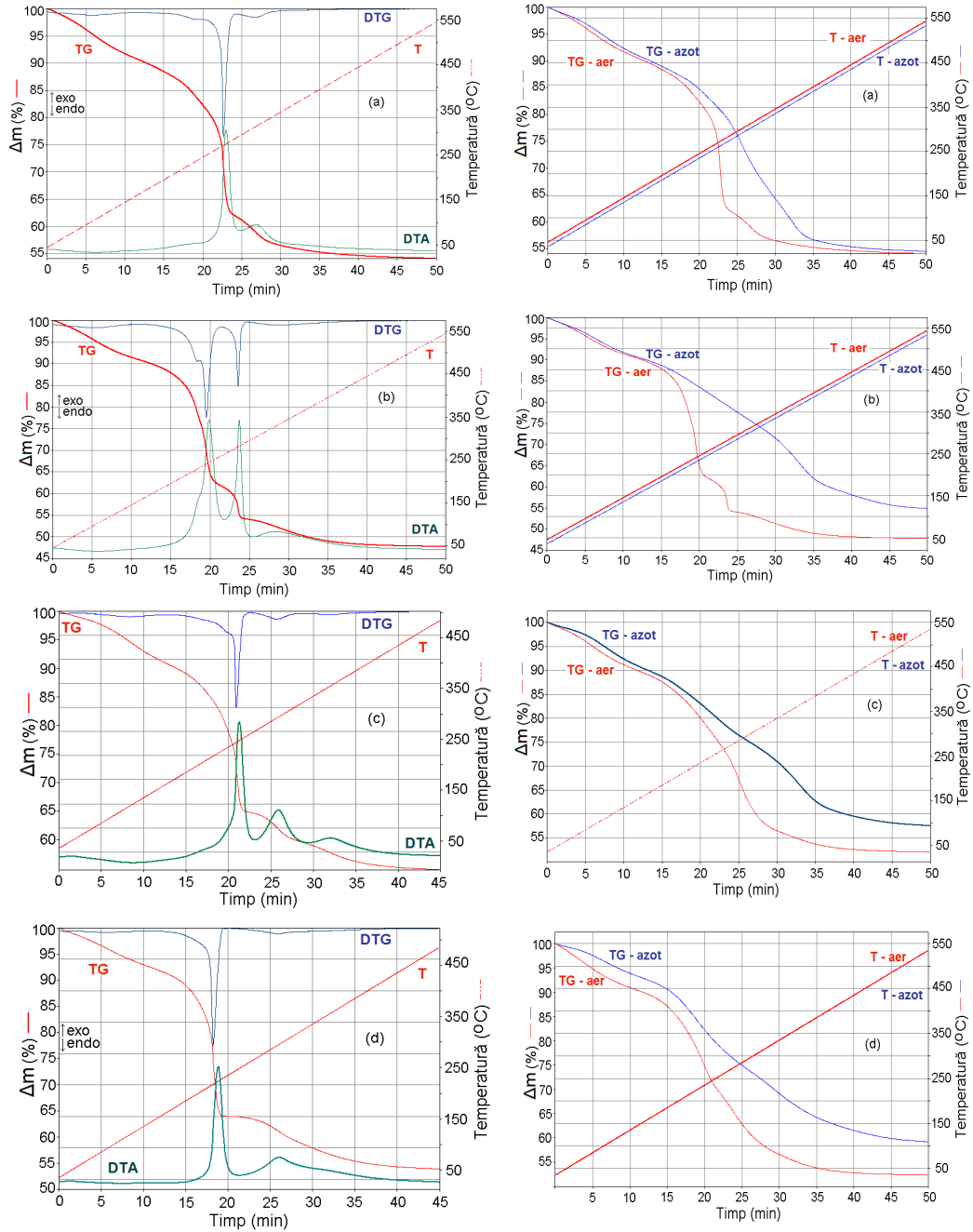


Fig.107. Curbele termice ale gelurilor  $S_{EG}^{50}$  (a),  $S_{1,2PG}^{50}$  (b),  $S_{1,3PG}^{50}$  (c),  $S_{1,4BG}^{50}$  (d) la 130 °C

Fig.108. Curbele TG, în aer și azot ale gelurilor  $S_{EG}^{50}$  (a),  $S_{1,2PG}^{50}$  (b),  $S_{1,3PG}^{50}$  (c),  $S_{1,4BG}^{50}$  (d) la 130 °C

Până la 500 °C are loc arderea carbonului rezidual și eventual a grupărilor etoxi reziduale, cu efect slab exoterm, larg, precum și eliminarea de grupări – OH din rețeaua matricii de silice. Reziduul final corespunde  $\text{SiO}_2$  și oxidului de fier,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Comportarea termică, în aer și azot, a precursorilor feritici în gelul de silice, este asemănătoare comportării termice a precursorilor nedispersați (bulk) (cap.II.). Această similitudine se explică prin faptul că precursorul este dispersat în porii xerogelului de silice și difuzia aerului este mult mai eficientă decât în cazul pulberilor bulk. Evoluția proceselor termice în gelul de silice poate fi considerată mult mai apropiată de comportarea termică reală a precursorilor.

În figura 108 (a ÷ d) se prezintă curbele TG, în aer și azot, ale gelurilor  $S_{EG}^{50}$  (a),  $S_{1,2PG}^{50}$  (b),  $S_{1,3PG}^{50}$  (c),  $S_{1,4BG}^{50}$  (d) tratate termic la 130 °C. În prima etapă de pierdere de masă până la ~ 200 °C evoluția curbelor TG este similară și corespunde eliminării apei adsorbite și desfășurării procesului de policondensare a matricii de silice. Etapa a doua cu pierdere de masă se desfășoară conform mecanismului de descompunere a precursorilor feritici discutat în capitoul II.

În figura 108 (a) reziduul final este același, atât în aer cât și în azot și corespunde masei ( $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), iar în figurile 108 (b ÷ d) masa reziduală este diferită: în aer corespunde masei ( $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), iar în azot masei ( $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C}$ ).

În figura 109 sunt prezentate spectrele FT-IR ale gelurilor  $S_{EG}^{50}$ ,  $S_{1,2PG}^{50}$ ,  $S_{1,3PG}^{50}$ ,  $S_{1,4BG}^{50}$  tratate termic la temperatura de 130 °C când reacția redox diol – azotat de Fe(III) este finalizată, cu formarea în porii gelului a combinațiilor complexe de tip hidroxicarboxilați de Fe(III). Comparând spectrele gelurilor tratate termic la 130 °C cu cele ale gelurilor uscate la 40 °C (Fig. 105) se constată că banda intensă de la  $1380\text{ cm}^{-1}$  caracteristică vibrației de valență  $\nu(\text{NO}_3^-)$  dispare complet datorită consumării  $\text{NO}_3^-$  în reacția redox.

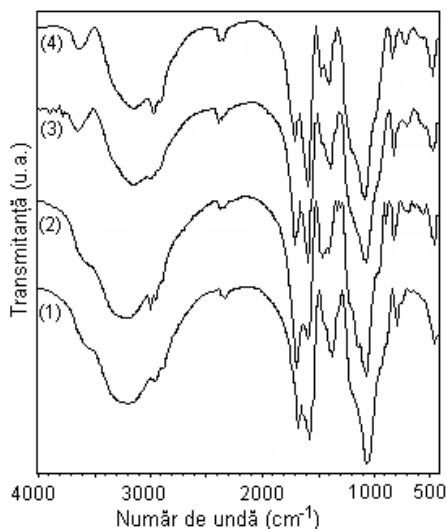


Fig.109. Spectrele FT-IR ale gelurilor  $S_{EG}^{50}$  (1),  $S_{1,2PG}^{50}$  (2),  $S_{1,3PG}^{50}$  (3),  $S_{1,4BG}^{50}$  (4) tratate la 130°C

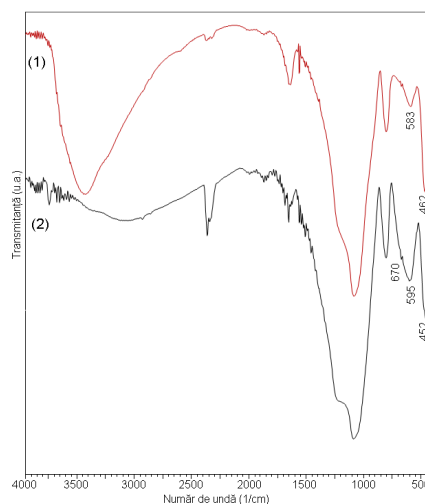


Fig.110. Spectrele FT-IR ale probelor  $S_{\text{NO}_3}^{50}$  (1) și  $S_{1,4BG}^{50}$  (2) tratate la 500 °C

Ca urmare a oxidării diolilor la anionii carboxilat (glioxilic, lactat, malonat, succinat), în intervalul 1300 – 1700 cm<sup>-1</sup> apar benzile caracteristice vibrațiilor grupărilor carboxilat. Benzile de la ~1570 cm<sup>-1</sup> și 1670 cm<sup>-1</sup> sunt atribuite vibrației  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  care se suprapune cu banda caracteristică vibrației H<sub>2</sub>O (1650 cm<sup>-1</sup>) [244, 245]. În domeniul 1300-1450 cm<sup>-1</sup> se evidențiază benzile caracteristice grupării  $\nu_s(\text{COO}^-)$  și  $\nu_s(\text{CO}) + \delta(\text{OCO})$  [237,243,244]. Benzile de absorbție din domeniul 2800-3000 cm<sup>-1</sup> sunt atribuite atât grupărilor -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>3</sub> din carboxilați cât și diolilor legați chimic în rețeaua gelului.

Banda intensă de la 1060 cm<sup>-1</sup> corespunde vibrației  $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$  iar benzile de la 800 cm<sup>-1</sup> și 475 cm<sup>-1</sup> sunt atribuite vibrațiilor de întindere simetrice  $\nu_s(\text{Si-O-Si})$  respectiv vibrațiilor de întindere caracteristice legăturii Si-O- [264].

Figura 110 prezintă spectrele FT-IR ale reziduiilor de la 500 °C ale gelurilor sintetizate cu Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> fără diol, S<sub>NO<sub>3</sub></sub><sup>50</sup> (1) respectiv cu diol S<sub>1,4BG</sub><sup>50</sup> (2). În spectrul (1) se înregistrează benzi atribuite oxidului de fier  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (462, 583 cm<sup>-1</sup>) iar în spectrul (2) se înregistrează benzi atribuite oxidului de fier  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (452, 595, 670 cm<sup>-1</sup>) [117,251]. Aceasta confirmă că prin descompunerea combinațiilor complexe în porii gelului (300 °C), se formează  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [278], care este stabil și la 500 °C comparativ cu cazul bulk, când la 500 °C faza unică este  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [252].

#### IV.1.3. Formarea combinațiilor complexe de Fe(III) în porii gelului hibrid pentru compoziții diferite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>

În figurile 111 – 114 se prezintă curbele termice ale gelurilor hibride S<sub>1,4BG</sub><sup>20</sup>, S<sub>1,4BG</sub><sup>30</sup>, S<sub>1,4BG</sub><sup>50</sup>, S<sub>1,4BG</sub><sup>70</sup>, sintetizate pentru obținerea de nanocompozite cu un conținut de 20, 30, 50, 70 % gr. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>.

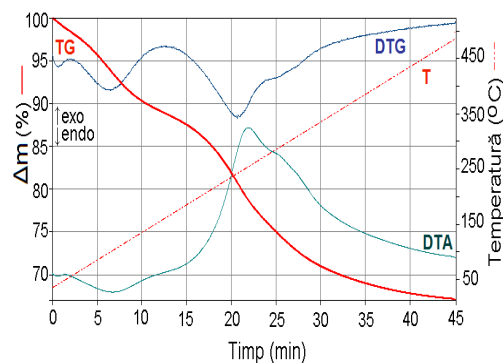


Fig.111. Curbele termice ale gelului hibrid S<sub>1,4BG</sub><sup>20</sup> sintetizat la 130 °C

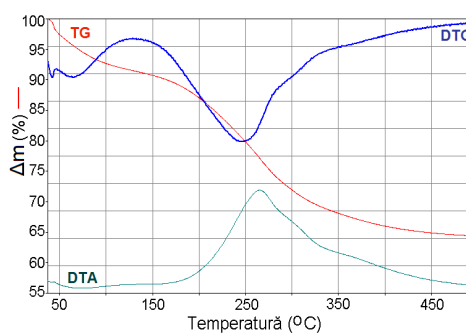


Fig.112. Curbele termice ale gelului hibrid S<sub>1,4BG</sub><sup>30</sup> sintetizat la 130 °C



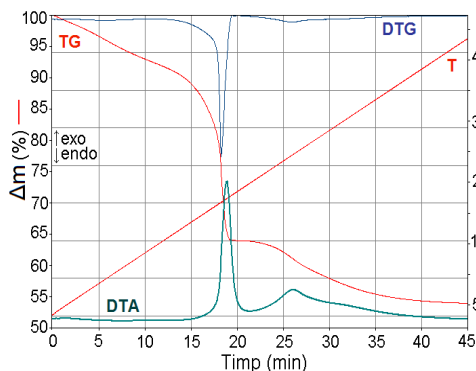


Fig.113. Curbele termice ale gelului hibrid  $S_{1,4BG}^{50}$  sintetizat la 130 °C

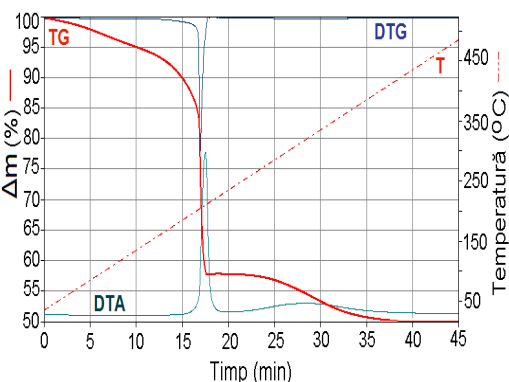


Fig.114. Curbele termice ale gelului hibrid  $S_{1,4BG}^{70}$  sintetizat la 130 °C

Din evoluția curbelor termice se constată că în porii gelului se formează combinațiile complexe de Fe(III) indiferent de compoziția  $Fe_2O_3/SiO_2$  (respectiv compoziția amestecului precursor/ $SiO_2$ ).

În cazul gelurilor cu un conținut mai mare de precursor feritic în pori (50, 70 % gr.  $Fe_2O_3/SiO_2$ ), comportarea termică a combinațiilor complexe este similară desfășurării proceselor termice pentru probele bulk, difuzia aerului fiind facilitată de xerogel (procesele termice nu sunt influențate semnificativ de conținutul de matrice, gel).

Pentru gelul  $S_{1,4BG}^{70}$  s-a constatat încă de la sinteză, că raportul azotat de fier (III) : TEOS este la limita de solubilizare (omogenizare), astfel, în acest caz, conținutul de precursor în gel se poate considera mult mai apropiat de starea bulk.

În cazul gelurilor cu conținut mai mic de precursor feritic (20, 30 % gr.  $Fe_2O_3/SiO_2$ ) comportarea termică este semnificativ influențată de conținutul mare de matrice (gel), precursorul fiind puternic dispersat iar difuzia oxigenului îngreunată. Conținutul redus de precursor face ca efectul termic cumulativ să fie mai puțin semnificativ, pe curba DTA înregistrându-se efecte exoterme largi datorate descompunerii oxidative a ligandului precum și grupărilor reziduale etoxi ale gelului de silice, pierderea de masă având loc cu viteză mică (Fig. 111 și 112).

În toate cazurile (Fig. 111 – 114), în urma descompunerii termice se obține un reziduu format din  $Fe_2O_3$  și  $SiO_2$  în rapoarte corespunzătoare compoziției gelurilor hibride.

Studii asupra gelurilor hibride cu conținut scăzut de precursori în pori, au arătat că, conversia termică a acestora este influențată de morfologia gelurilor hibride, într-o măsură mai semnificativă, precum și de cantitatea mare de matrice.

În figurile 115 – 118 se prezintă curbele termice ale gelurilor hibride sintetizate cu dioli diferiți pentru aceeași compoziție 20 % gr.  $Fe_2O_3/SiO_2$ . Din evoluția curbelor termice se constată că toate gelurile ( $S_{EG}^{20}$ ,  $S_{1,2PG}^{20}$ ,  $S_{1,3PG}^{20}$ ,  $S_{1,4BG}^{20}$ ) conțin înglobată în pori combinația complexă de Fe(III), care prin descompunere conduce la formarea  $Fe_2O_3$  în matricea de silice.

În cazul gelurilor  $S_{EG}^{20}$  și  $S_{1,2PG}^{20}$  descompunerea precursorilor se desfășoară într-un interval de temperatură restrâns, cu viteză mare, ceea ce arată că difuzia

aerului este facilitată datorită unei porozități mai mari a acestor geluri hibride; pe curbele DTA se înregistrează efecte exoterme înguste. În cazul gelurilor  $S_{1,3PG}^{20}$  și  $S_{1,4BG}^{20}$ , efectele exoterme sunt mult mai largi și se pot datora unei porozități mai mici a gelurilor hibride.

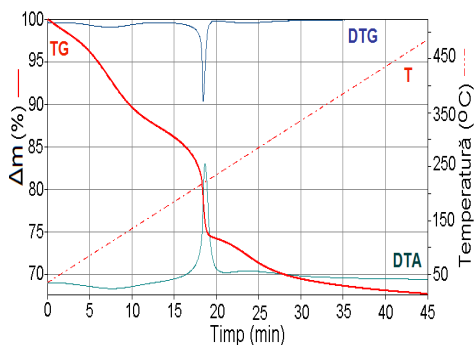


Fig.115. Curbele termice ale gelului hibrid  $S_{EG}^{20}$  sintetizat la 130 °C

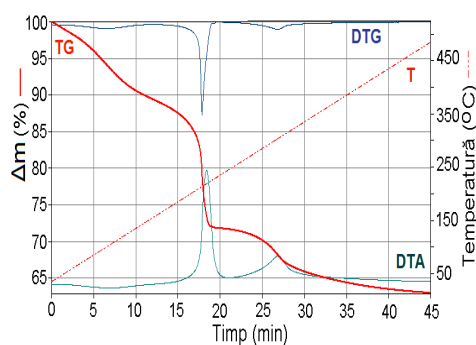


Fig.116. Curbele termice ale gelului hibrid  $S_{1,2PG}^{20}$  sintetizat la 130 °C

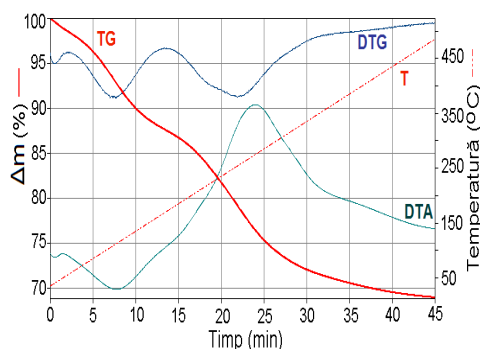


Fig.117. Curbele termice ale gelului hibrid  $S_{1,3PG}^{20}$  sintetizat la 130 °C

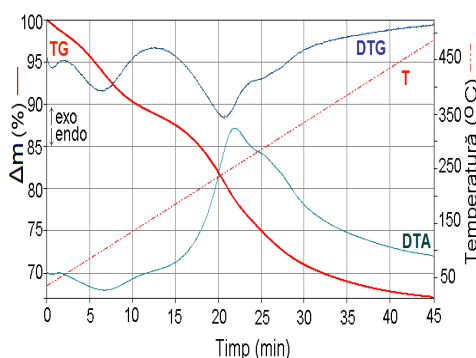


Fig.118. Curbele termice ale gelului hibrid  $S_{1,4BG}^{20}$  sintetizat la 130 °C

Formarea precursorilor feritici în porii gelurilor pentru această compoziție (20 % gr. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>) s-a pus, foarte bine, în evidență și prin analiza FT-IR. În figurile 119 - 122 se prezintă spectrele FT-IR ale gelurilor hibride,  $S_{EG}^{20}$ ,  $S_{1,2PG}^{20}$ ,  $S_{1,3PG}^{20}$ ,  $S_{1,4BG}^{20}$ , tratate la 40 °C, când reacția redox între NO<sub>3</sub><sup>-</sup> și diol nu a avut loc, respectiv 130 °C, când s-au format combinațiile complexe în porii gelurilor.

Urmărind evoluția spectrelor, se constată că în cazul gelurilor tratate la 40 °C este prezentă banda de la 1381 cm<sup>-1</sup> atribuită ionului NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, liber în porii gelului, alături de benzile gelului de silice și a diolilor.

În cazul gelurilor tratate la 130 °C, când reacția redox a avut loc, banda atribuită lui NO<sub>3</sub><sup>-</sup> dispare, iar în spectre se înregistrează benzile caracteristice formării combinației complexe carboxilice  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  în domeniul 1500 - 1700 cm<sup>-1</sup>

respectiv  $\nu_s(\text{COO}^-)$  în domeniul  $1300 - 1400 \text{ cm}^{-1}$  (v.cap.IV.1.2.), suprapuse parțial cu benzi ale gelului de silice.

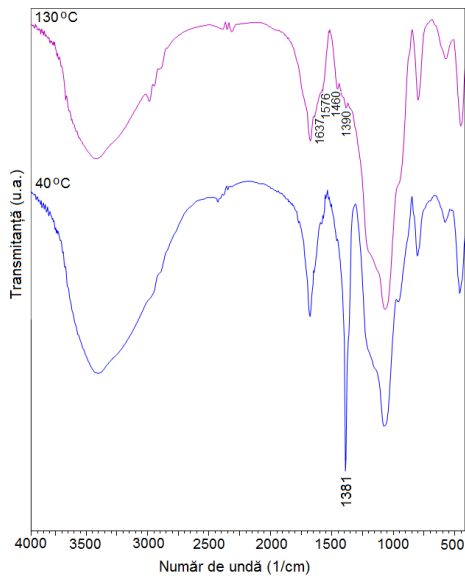


Fig.119. Spectrele FT-IR ale gelului  $S_{EG}^{20}$  tratat termic la 40 și 130 °C

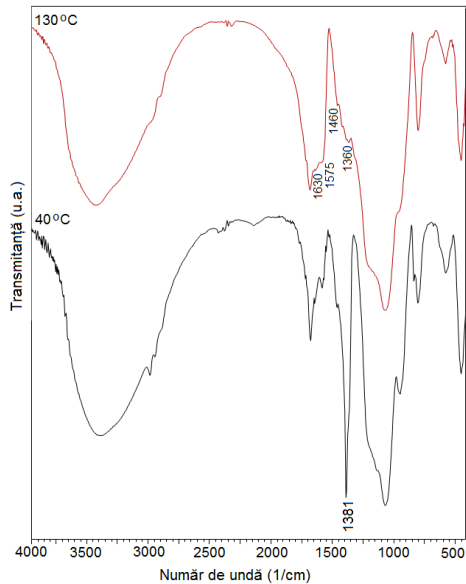


Fig.120. Spectrele FT-IR ale gelului  $S_{1,2PG}^{20}$  tratat termic la 40 și 130 °C

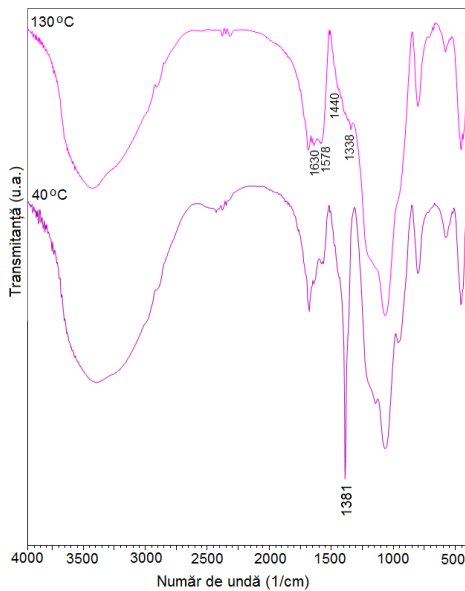


Fig.121. Spectrele FT-IR ale gelului  $S_{1,3PG}^{20}$  tratat termic la 40 și 130 °C

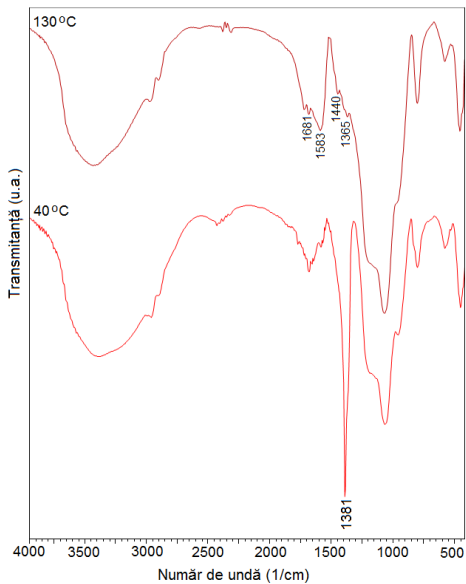


Fig.122. Spectrele FT-IR ale gelului  $S_{1,4BG}^{20}$  tratat termic la 40 și 130 °C

Pentru toate gelurile sintetizate (Tabel 24), indiferent de compoziție sau natura diolului, au fost obținute rezultate similare cu cele prezentate.

Din cele studiate rezultă că prin metoda sol-gel modificată se formează combinații complexe de tip hidroxycarboxilați de Fe(III) în porii gelurilor hibride, între limitele de compoziții 20 – 70 % masă Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>.

Analiza termică, în aer și azot, precum și spectrometria FT-IR au pus foarte clar în evidență formarea combinațiilor complexe în porii gelurilor hibride. Comportarea termică a precursorilor în gelurile hibride este similară precursorilor bulk, conducând la obținerea de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în porii matricii de silice (compozite) la temperaturi de ~ 300 °C. Conversia termică a precursorilor este influențată într-o oarecare măsură de morfologia gelurilor hibride

## **IV.2. Obținerea $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> ca fază unică prin tratamentul termic al precursorilor feritici înglobați în gelurile hibride de silice**

În acest subcapitol se va pune în evidență formarea și stabilizarea fazei unice  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în porii matricii de silice din precursori combinații complexe de tip hidroxycarboxilați de Fe(III) prin tratamente termice adecvate.

Gelurile hibride sintetizate (Tabel 24) pentru compoziții diferite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> (20, 30, 50, 70 % gr.) având înglobate în pori combinațiile complexe de tip glioxilat, lactat, malonat și succinat de Fe(III), au fost tratate termic și s-a stabilit compoziția fazală ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) în matricea de silice.

### **IV.2.1. Formarea și stabilizarea fazei unice $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> prin tratament termic la 300 °C al precursorilor feritici**

Din analiza termică a rezultat că la 300 °C combinațiile complexe se descompun cu formarea Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în porii gelurilor hibride de silice. Întrucât mecanismul de descompunere al precursorilor în porii gelului este similar cu cel de la descompunerea precursorilor bulk (când au loc procesele de reducere a Fe<sup>3+</sup> la Fe<sup>2+</sup> și reoxidarea Fe<sup>2+</sup> la Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), rezultă că și în porii gelului de silice, la 300 °C se formează faza  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

În acest sens, gelurile obținute la 130 °C au fost supuse unui **pre-tratament termic** la 300 °C, în aer, timp de 3 ore, în vederea stabilizării fazei  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pulberile obținute, de culoare brună, au prezentat proprietăți magnetice (în contact cu un magnet), în funcție de compoziția Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> (considerând că faza magnetică este  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Probele tratate la 300 °C au fost calcinate la temperaturile de 500, 700 și 800 °C, timp de 3 ore, și au fost supuse analizei difractometrice pentru identificarea fazelor cristaline dezvoltate în matricea amorfă de silice. Spectrele de difracție de raze X au fost înregistrate utilizând radiația Mo – K $\alpha$ .

În tabelele 25 și 26 sunt marcate probele care au fost supuse analizei difractometrice și au prezentat semnale pentru fazele cristaline.

Tabel 25. Probele care au prezentat semnale la analiza difractometrică pentru compoziții de 20 și 30 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>

| Temp. (°C) | Compoziție/Probă |                    |                    |                    |                                  |                                  |                                  |                                  |
|------------|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
|            | 20%              |                    |                    |                    | 30%                              |                                  |                                  |                                  |
|            | S <sub>EG</sub>  | S <sub>1,2PG</sub> | S <sub>1,3PG</sub> | S <sub>1,4BG</sub> | S <sub>EG</sub>                  | S <sub>1,2PG</sub>               | S <sub>1,3PG</sub>               | S <sub>1,4BG</sub>               |
| 300        | -                | -                  | -                  | -                  | -                                | -                                | -                                | -                                |
| 500        | -                | -                  | -                  | -                  | -                                | -                                | -                                | -                                |
| 700        | -                | -                  | -                  | -                  | -                                | -                                | -                                | -                                |
| 800        | -                | -                  | -                  | -                  | γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |

Tabel 26. Probele care au prezentat semnale la analiza difractometrică pentru compoziții de 50 și 70 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>

| Temp. (°C) | Compoziție/Probă                 |                                  |                                  |                                  |                                  |                                  |                                  |                                  |
|------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
|            | 50%                              |                                  |                                  |                                  | 70%                              |                                  |                                  |                                  |
|            | S <sub>EG</sub>                  | S <sub>1,2PG</sub>               | S <sub>1,3PG</sub>               | S <sub>1,4BG</sub>               | S <sub>EG</sub>                  | S <sub>1,2PG</sub>               | S <sub>1,3PG</sub>               | S <sub>1,4BG</sub>               |
| 300        | γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 500        | γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 700        | γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 800        | γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |

S-a observat că difractogramele probelor cu **20 %** gr. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, calcinate în intervalul 300 – 800 °C nu pun în evidență niciun semnal al vreunei faze cristaline prezente în sistem. Totuși, este de remarcat că pentru toate gelurile sintetizate cu această compoziție, analiza termică și FT-IR au evidențiat prezența precursorilor feritici în porii gelurilor hibride, care prin descompunere conduc la formarea Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>.

Probele cu compoziția **30 %** gr. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, calcinate la aceleași temperaturi pun în evidență apariția unei faze cristaline, începând cu temperatura de 800 °C. Linile de difracție sunt largi datorită cristalinității slabe și dimensiunilor foarte mici a particulelor cristaline (d < 5 nm) și pot fi atribuite fazei cristaline γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ((220), (311), (400), (422), (511), (440) corespunzător unghiurilor 2θ JCPDS 39-1346 [250]. Probele calcinate prezintă ușoare proprietăți magnetice.

În figura 123 se prezintă spectrele de difracție de raze X ale probelor S<sub>EG</sub><sup>30</sup>, S<sub>1,2PG</sub><sup>30</sup>, S<sub>1,3PG</sub><sup>30</sup> și S<sub>1,4BG</sub><sup>30</sup> calcinate la 800 °C.

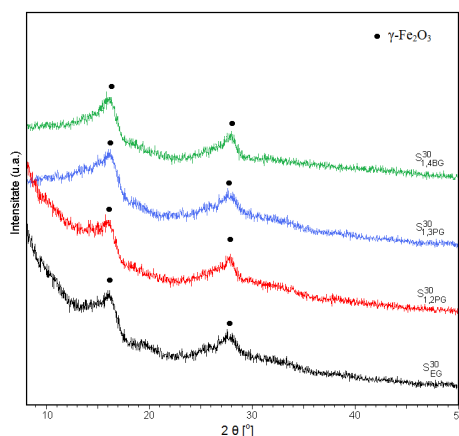


Fig.123. Spectrele RX ale probelor S<sub>EG</sub><sup>30</sup>, S<sub>1,2PG</sub><sup>30</sup>, S<sub>1,3PG</sub><sup>30</sup> și S<sub>1,4BG</sub><sup>30</sup> calcinate la 800 °C

Influența matricii de silice asupra procesului de cristalizare a oxizilor de fier (asupra compoziției fazale) care se dezvoltă prin tratament termic, s-a aflat în atenția cercetătorilor iar unele rezultate sunt raportate în literatură [279,280]. Din punct de vedere compozițional  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , M. Popovici [281] a realizat un studiu sistematic pe un domeniu extins de concentrații 5 – 100 % gr.  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , prin metoda sol-gel. Probele de compoziții 10 – 60 % prezintă un grad de dispersie mare a oxidului de fier în matricea de silice, în timp ce probele de compoziții 70 – 90 % pot fi privite ca nanocompozite în care nanoparticulele de oxid de fier sunt acoperite cu silice.

Probele cu conținut de fier **50 %** gr.  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  calcinate la 300, 500, 700 și 800 °C prezintă în spectrele RX, semnale mai evidente, ceea ce indică faptul că în sistem se dezvoltă o cantitate mai mare de fază cristalină.

Difractogramele de raze X prezentate pentru probele  $S_{EG}^{50}$  (Fig.124) și  $S_{1,4BG}^{50}$  (Fig.125) evidențiază prin liniile de difracție specifice, prezența fazei cubice spinelice maghemita, ca principală fază cristalină în sistem. La 800 °C se consideră ca fază unică cristalizată,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (pulberea prezintă proprietăți puternic magnetice).

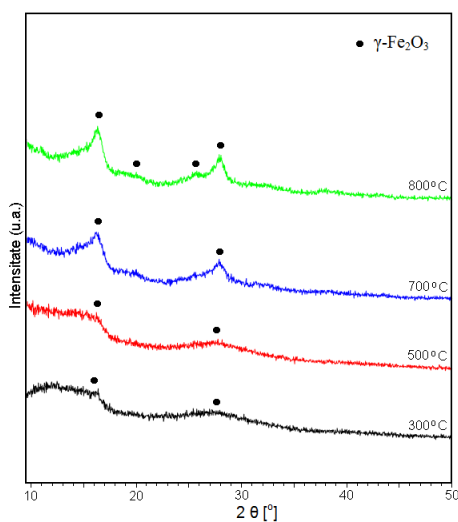


Fig.124. Spectrele de raze X ale probei  $S_{EG}^{50}$  calcinate la diferite temperaturi

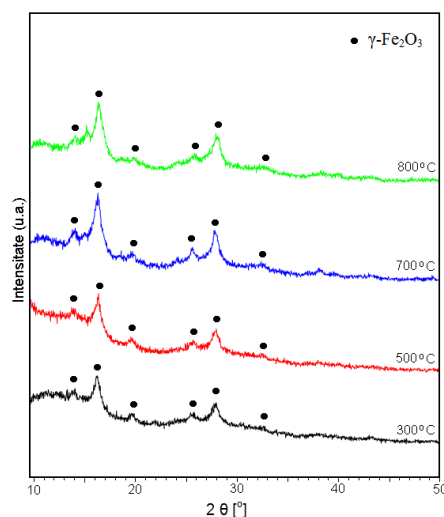


Fig.125. Spectrele de raze X ale probei  $S_{1,4BG}^{50}$  calcinate la diferite temperaturi

Explicația formării maghemitei la 300 °C constă în mecanismul de reducere a  $\text{Fe}^{3+}$  la  $\text{Fe}^{2+}$  și reoxidarea acestuia la  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) în procesul de descompunere (in situ) a precursorilor hidroxicarboxilici, într-un interval de timp foarte scurt, la o temperatură scăzută. În aceste condiții (proces în stare solidă), rezultă că nu este posibil să se formeze faza  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita) sau aceasta se transformă în același interval de timp-temperatură, în faza  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (fază unică).

Se constată că spectrele de raze X (Fig.125) ale probei  $S_{1,4BG}^{50}$  pun mult mai bine în evidență faza cristalină atribuită  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  comparativ cu spectrele prezentate în figura 124 pentru proba  $S_{EG}^{50}$ . La baza acestor constatări stau următorii factori:

- natura precursorului (conținutul de parte organică) – prin mecanismul de descompunere în porii gelului hibrid pot fi influențate procesele redox ( $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ );
- morfologia gelului hibrid;
- dimensiunile particulelor de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  în porii matricii de silice.

În cazul sintezei hidroxicarboxilatului de Fe(III) cu 1,4BG, ligandul carboxilic de tip succinat conține un număr mai mare de atomi de carbon (față de glioxilat), care conform mecanismului de descompunere creează un mediu reducător mai favorabil formării  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Diametrele medii ale particulelor cristaline de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  calculate din ecuația Scherrer [253] pentru proba  $S_{1,4BG}^{50}$  calcinată în intervalul 300 – 800 °C sunt cuprinse între 5 – 6 nm, iar pentru proba  $S_{EG}^{50}$  sunt cuprinse în intervalul 3 – 4 nm. Aceasta poate explica cristalizarea mai avansată a fazei  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  în cazul probelor  $S_{1,4BG}^{50}$ .

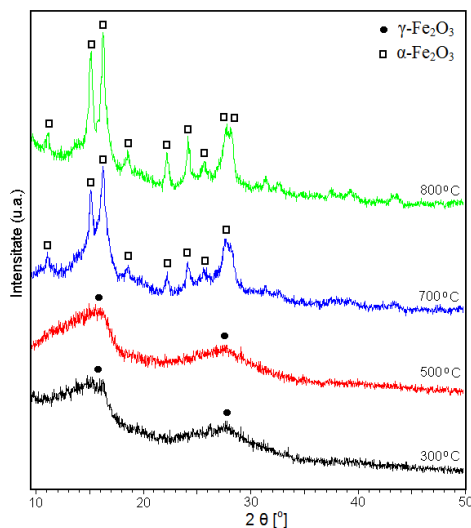
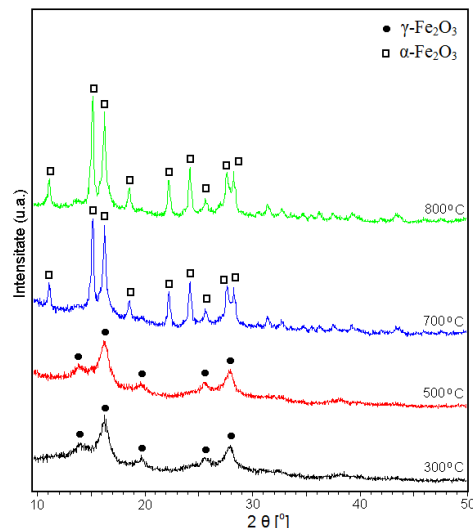
Așa cum s-a arătat pentru probele bulk (cap.II.), faza cristalină  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sub formă de nanoparticule, se formează și este stabilă la temperaturi de 300 – 350 °C. În cazul probelor cu un conținut  $\leq 50$  % gr.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  înglobat în porii gelurilor hibride,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se formează în urma descompunerii combinațiilor complexe de Fe(III) la  $\sim 350$  °C și se stabilizează până la temperatura de 800 °C, ca fază unică.

Prezența fazei  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  în stare pură, la 800 °C, este consecința formării acestei faze la temperatură joasă direct din precursorii de tip hidroxicarboxilați de Fe(III), în porii gelului de silice. Menținerea fazei cristaline  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , sub formă de nanoparticule, până la temperaturi ridicate se explică prin faptul că la temperatura de  $\sim 300$  °C are loc arderea lanțurilor organice ale diolului legat în gelul hibrid odată cu colapsarea porilor matricii, în interiorul cărora se găsesc nanoparticulele de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Așa cum s-a constatat și din analiza termică, probele cu conținut de 70 % gr.  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  pot fi privite ca nanocompozite în care nanoparticulele de oxid de fier sunt acoperite de silice.

În figurile 126 și 127 se prezintă spectrele de difracție ale probelor  $S_{EG}^{70}$  și  $S_{1,4BG}^{70}$  sintetizate cu EG respectiv 1,4 BG. În ambele cazuri, la 300 și 500 °C se identifică semnale atribuite fazei cristaline  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , de intensitate mai mare în cazul gelurilor  $S_{1,4BG}^{70}$ , la aceasta contribuind natura precursorului, morfologia gelului și mărimea nanoparticulelor.

Odată cu creșterea temperaturii, stabilitatea fazei  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  scade și în spectrele probelor calcinate la 700 și 800 °C se înregistrează ca fază majoritară,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Este posibil ca alături de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  să existe, în cantități mici, și  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , mai ales în spectrele probei  $S_{EG}^{70}$ .

Fig.126. Spectrele de raze X ale probei  $S_{EG}^{70}$  calcinate la diferite temperaturiFig.127. Spectrele de raze X ale probei  $S_{1,4BG}^{70}$  calcinate la diferite temperaturi

În urma studiilor prezentate, din spectrele de difracție în care liniile fazei  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  au fost bine evidențiate, s-au calculat diametrele medii ale particulelor pentru compoziții și temperaturi de calcinare diferite, ale probelor. În tabelul 27 se prezintă valorile diametrelor medii ale nanoparticulelor de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  calculate cu ecuația lui Scherrer [253].

Tabel 27. Diametrele medii ale particulelor de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pentru compoziții și temperaturi de calcinare diferite

| Probă  | Diametrul mediu (nm) |                  |                  |                  |               |                  |                  |
|--------|----------------------|------------------|------------------|------------------|---------------|------------------|------------------|
|        | $S_{EG}^{30}$        | $S_{1,2PG}^{30}$ | $S_{1,3PG}^{30}$ | $S_{1,4BG}^{30}$ | $S_{EG}^{50}$ | $S_{1,4BG}^{50}$ | $S_{1,4BG}^{70}$ |
| 300 °C | -                    | -                | -                | -                | -             | 5,6              | 5,4              |
| 500 °C | -                    | -                | -                | -                | -             | 5,9              | 5,4              |
| 700 °C | -                    | -                | -                | -                | 3,8           | 6,1              | -                |
| 800 °C | 3,7                  | 4,0              | 3,8              | 4,2              | 4,2           | 5,6              | -                |

#### IV.2.2. Tratarea termică a precursorilor feritici de la 130 °C → 700 °C

În acest subcapitol se prezintă și se fac unele precizări cu privire la importanța stabilizării fazei  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  în matricea de silice. În funcție de condițiile și modul de tratament termic, precum și de natura precursorului feritic se pot forma și stabili și alte faze cristaline.

Gelurile hibride care conțin combinațiile complexe de tip hidroxicarboxilați de Fe(III) (gloxilat, lactat, malonat, succinat) înglobate în pori, sintetizate la 130 °C, au fost tratate termic cu 10 °C/min, **direct** la 700 °C, cu un palier de 2 ore.



În figura 128 se prezintă spectrele gelurilor  $S_{EG}^{50}$ ,  $S_{1,2PG}^{50}$ ,  $S_{1,3PG}^{50}$ ,  $S_{1,4BG}^{50}$ ,  $S_{NO_3}^{50}$  cu conținut de 50 % gr.  $Fe_2O_3/SiO_2$  obținute la 130 °C, tratate termic direct la 700 °C. În acest caz, comparativ cu varianta când gelurile sunt pretratate la 300 °C cu formarea și stabilizarea lui  $\gamma-Fe_2O_3$  (Fig.129), spectrele gelurilor prezintă și alte faze cristaline.

Prezența fazei cristaline  $Fe_2SiO_4$  (fayalite) (Fig.128) care se formează în urma reacției:



explică și susține că și în cazul gelurilor hibride de silice, combinațiile complexe de tip hidroxycarboxilați de Fe(III) înglobate în porii gelului, se comportă, la descompunere, similar mecanismului descris în cazul precursorilor bulk. Prin formarea  $Fe_2SiO_4$  rezultă că în timpul conversiei termice a precursorului în porii gelului are loc reacția de reducere a  $Fe^{3+}$  la  $Fe^{2+}$  când la această temperatură (~ 300 °C),  $Fe^{2+}$  sub formă de FeO amorf, formează nuclee (germeni) de  $Fe_2SiO_4$  cu  $SiO_2$  din matricea amorfă de silice. Prin ridicarea temperaturii,  $Fe_2SiO_4$  se stabilizează și cristalizează la temperatura de 700 °C [278].

Formarea și evoluția fazelor cristaline în porii gelurilor este dependentă și influențată de mai mulți factori:

- mecanismul de descompunere a precursorilor feritici în porii gelului (procesul redox  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ );
- natura intermediarului de Fe(II) format în procesul redox (oxalat, formiat);
- temperatura de descompunere a precursorilor;
- morfologia gelului hibrid.

Formarea fazei  $\gamma-Fe_2O_3$  în cazul gelului  $S_{1,4BG}^{50}$  prin încălzirea directă de la 130 la 700 °C se poate explica prin descompunerea precursorului de tip succinat de Fe(III) la o temperatură mai scăzută (230 °C), când  $Fe^{3+}$  se stabilizează sub formă de  $\gamma-Fe_2O_3$  (Fig.128).

În cazul gelului  $S_{EG}^{50}$ , precursorul de tip glioxilat de Fe(III) se descompune la o temperatură mai ridicată (270 °C), când  $Fe^{2+}$  (FeO) reacționează cu  $SiO_2$  ducând la formarea  $Fe_2SiO_4$  (Fig.128).

În cazul gelului  $S_{NO_3}^{50}$ , sintetizat fără diol, indiferent de modul de tratament termic, faza cristalină care se formează este  $\alpha-Fe_2O_3$  (Fig.128 și 129).

Din cele prezentate se pune clar în evidență că din compușii sintetizați de tip hidroxycarboxilați de Fe(III) înglobați în porii gelurilor hibride, prin metoda sol-gel modificată, se obține faza cristalină unică,  $\gamma-Fe_2O_3$  sub formă de nanoparticule, stabilizată până la 800 °C sau fazele cristaline  $Fe_2SiO_4$  și/sau  $\alpha-Fe_2O_3$  funcție de modul de procesare a sistemelor.

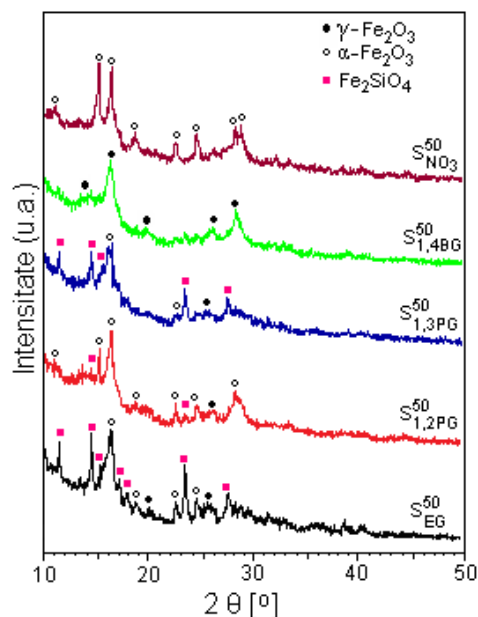


Fig.128. Spectrele RX ale gelurilor tratate termic de la 130→700 °C

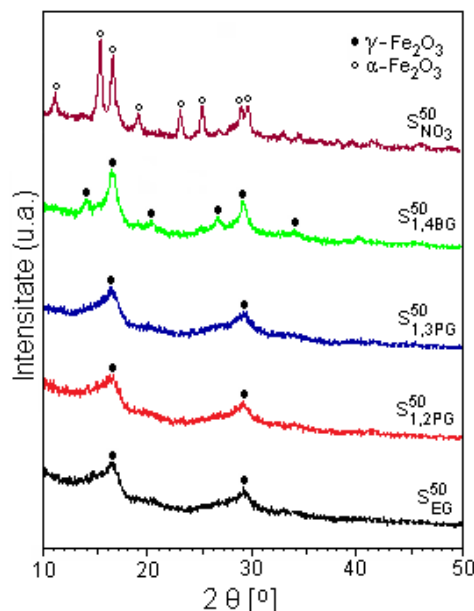


Fig.129. Spectrele RX ale gelurilor tratate termic de la 300→700 °C

Comparativ cu rezultatele obținute în cazul gelului sintetizat numai cu  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (în absența diolului) se evidențiază particularitatea precursorilor feritici și a metodei sol-gel modificate în obținerea nanocompozitei  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ .

### Spectroscopia Mössbauer

Spectroscopia  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer este o metodă excelentă de investigare a structurilor nanocristaline pe bază de fier, deoarece această tehnică locală permite elucidarea caracterului interacțiilor hiperfine a diferitelor nuclee de fier și probarea naturii celor mai apropiate vecinătăți ale atomilor rezonanți cum ar fi natura legăturii și valența, numărul și caracterul celor mai apropiați vecini [282].

În această parte a lucrării, sunt prezentate spectrele Mössbauer pentru a oferi informații suplimentare cu privire la valența ionilor de fier ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) și a compoziției fazale a nanocompozitelor sintetizate.

Figurile 130 și 131 prezintă spectrele Mössbauer ale gelului  $\text{S}_{1,4\text{BG}}^{50}$  pretratat la 300 °C, și apoi calcinat la 700 respectiv 800 °C. Spectrele au fost fitate cu câte trei sextete și un dublet. Aria spectrală a dubletelor în ambele cazuri este de aproximativ 70 %. Existența dubletului de intensitate și arie spectrală mare indică dimensiuni foarte mici ale particulelor (5-6 nm) și faptul că la temperatura camerei, structura nu este ordonată din punct de vedere magnetic [271].

Totuși, în fiecare spectru este prezentă o componentă scindată magnetic de valoare semnificativă (~30 %). Această observație indică faptul că la temperatura camerei, unele particule sunt în stare magnetic blocată. Aceasta este o consecință a distribuției dimensionale a particulelor [271].

Tabelele 28 și 29 sumarizează parametri fițați din spectrele probei  $S_{1,4BG}^{50}$  calcinate la 700 respectiv 800 °C. Valorile deplasărilor izomere cuprinse între 0,2 – 0,4 mm/s indică **numai** prezența ionilor  $Fe^{3+}$  în structura celor două probe [18].

Deoarece în spectrele RX (Fig.125) s-au identificat liniile caracteristice fazei unice  $\gamma-Fe_2O_3$  (spectrele sunt asemănătoare), atât la 700 cât și la 800 °C, dubletele pot fi atribuite acestei faze în stare superparamagnetică (spectrele Mössbauer și parametri spectrali hiperfini la cele două temperaturi sunt aproape identice). Rezultatele obținute prin cele două tehnici sunt în concordanță.

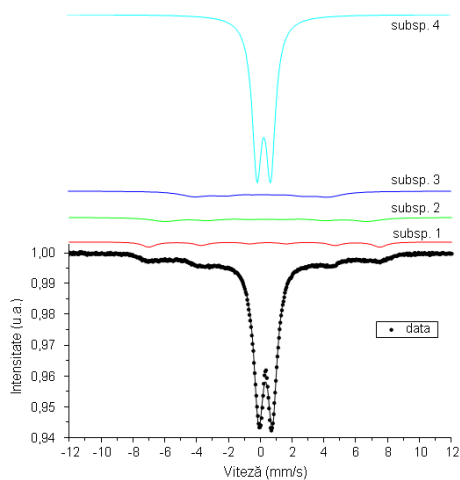


Fig.129. Spectrul Mössbauer al probei  $S_{1,4BG}^{50}$  calcinată la 700 °C

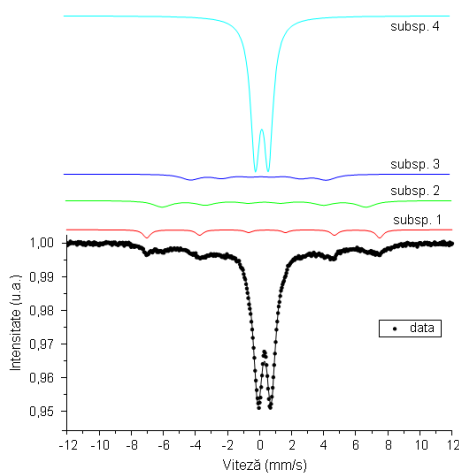


Fig.130. Spectrul Mössbauer al probei  $S_{1,4BG}^{50}$  calcinată la 800 °C

Tabel 28. Parametri hiperfini ai probei  $S_{1,4BG}^{50}$  la 700 °C

| $S_{1,4BG}^{50}$ - 700 °C | Deplasarea izomeră, $\delta$ | Scindarea cvadripolară, $\Delta E_Q$ | Câmpul hiperfin, $B_{Hf}$ | Aria relativă (%) |
|---------------------------|------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|-------------------|
| Subsp. 1                  | 0,38 mm/s                    | -0,24 mm/s                           | 45,1 T                    | 6                 |
| Subsp. 2                  | 0,38 mm/s                    | -0,02 mm/s                           | 39,5 T                    | 11                |
| Subsp. 3                  | 0,20 mm/s                    | -0,15 mm/s                           | 26,4 T                    | 13                |
| Subsp. 4                  | 0,34 mm/s                    | 0,86 mm/s                            | N/A                       | 70                |

Tabel 29. Parametri hiperfini ai probei  $S_{1,4BG}^{50}$  la 800 °C

| $S_{1,4BG}^{50}$ - 800 °C | Deplasarea izomeră, $\delta$ | Scindarea cvadripolară, $\Delta E_Q$ | Câmpul hiperfin, $B_{Hf}$ | Aria relativă (%) |
|---------------------------|------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|-------------------|
| Subsp. 1                  | 0,38 mm/s                    | -0,24 mm/s                           | 45,1 T                    | 7                 |
| Subsp. 2                  | 0,38 mm/s                    | -0,02 mm/s                           | 39,5 T                    | 13                |
| Subsp. 3                  | 0,20 mm/s                    | -0,15 mm/s                           | 26,4 T                    | 11                |
| Subsp. 4                  | 0,34 mm/s                    | 0,82 mm/s                            | N/A                       | 69                |

*Microscopie electronică: SEM și TEM*

Din imaginile SEM pentru probele,  $S_{1,4BG}^{50}$  calcinată la 500 °C (Fig.132) și  $S_{1,4BG}^{30}$  calcinată la 800 °C (Fig.133) se observă că pentru aceste compoziții și temperaturi de calcinare, nu se formează precipitate și nu există niciun fel de segregare între matrice și oxidul de fier ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), matricea de silice fiind amorfă.

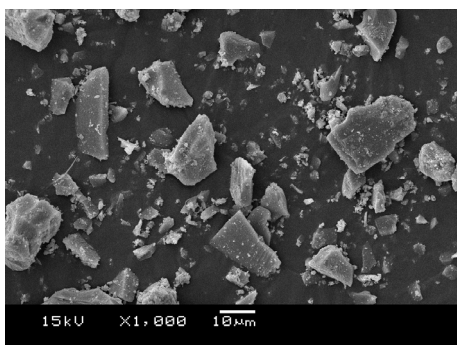


Fig.132. Imaginea SEM pentru proba  $S_{1,4BG}^{50}$  calcinată la 500 °C

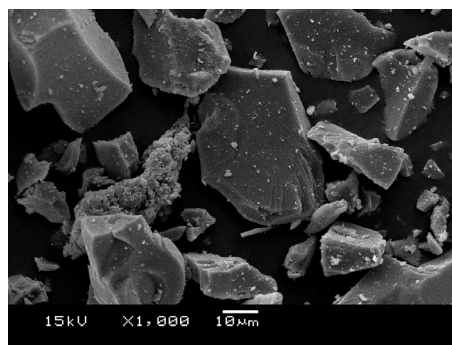


Fig.133. Imaginea SEM pentru proba  $S_{1,4BG}^{30}$  calcinată la 800 °C

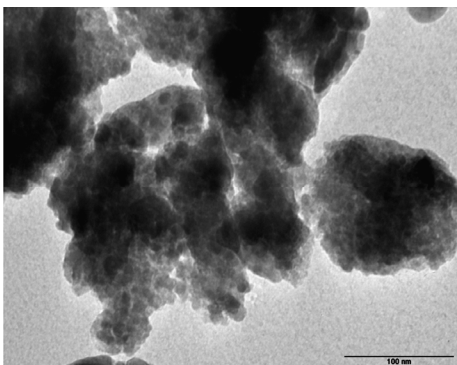


Fig.134. Imaginea TEM pentru proba  $S_{1,4BG}^{50}$  calcinată la 500 °C

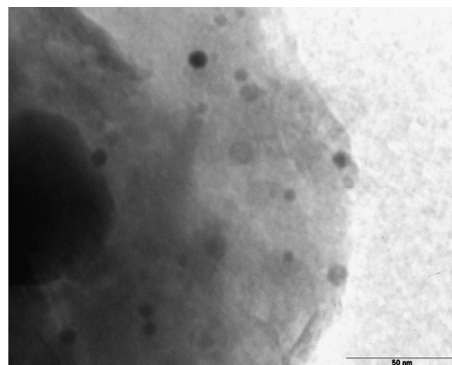


Fig.135. Imaginea TEM pentru proba  $S_{1,4BG}^{30}$  calcinată la 800 °C

În figurile 134 și 135 se prezintă imaginile TEM ale aceluiași probe ( $S_{1,4BG}^{50}$  respectiv  $S_{1,4BG}^{30}$ ). În cazul probei cu un conținut mai mic de  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (30 % gr.) se observă că un număr mic de nanoparticule sferice cu diametre cuprinse între 3 – 10 nm sunt dispersate aleator în matricea de silice amorfă. În cazul probei cu un conținut de 50 % gr.  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  se constată un număr mai mare de nanoparticule sferice, mult mai apropiate dar fără a forma agregate în matricea amorfă de silice. Diametrele acestor nanoparticule sunt cuprinse între 8 – 20 nm.

### IV.3. Formarea fazei $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în matrice de silice prin transformarea termică a fazei unice $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>

În acest sub-capitol se abordează una din preocupările de cercetare tot mai actuale asupra obținerii formei polimorfe  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Polimorful oxidului de Fe(III),  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sub formă de nanoparticule reprezintă un material important datorită coercitivității foarte mari, la temperatura camerei, de aproximativ 2 T [283-286].

După o relatare timpurie a unui sesquioxid diferit de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [11], Schrader și Büttner au indexat liniile de difracție RX pe baza unei elementare monoclinice și au denumit această fază  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [12], iar în 1998 Tronc și colaboratorii [29] au propus un model structural pentru această fază metastabilă și rar evidențiată. În 2005, Kelm și Mader [30] au descris o analiză structurală completă a lui  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prin combinarea datelor de difracție de raze X cu difracția de electroni și imagistică.

În literatură, majoritatea studiilor prezintă obținerea fazei  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în matrice de silice, ca o fază intermediară între  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [275,287,288]. Investigații asupra obținerii lui  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au fost făcute de Zboril [31] prin tratament termic al pudrelor de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prin reacții în stare solidă. În funcție de gradul de aglomerare al nanoparticulelor de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, s-a pus în evidență faza  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la 460 °C, dependentă de timpul de calcinare (1 - 200 ore). Din punct de vedere cinetic transformarea structurală  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> →  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> →  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are loc cu viteză mare [31].

Metoda standard de sinteză a nanocristalelor de  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prezentă în literatură, este tratamentul termic al nanoparticulelor de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dispersate în xerogelurile de silice [29, 283, 289]. Obținerea fazei pure  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> este dificilă, dar dirijarea procesării sol-gel cu scopul de a controla înglobarea nanoparticulelor în porii xerogelului de silice reprezintă o oportunitate de optimizare a sintezei acestui polimorf rar [276,277].

Alte metode de sinteză pornind de la precursori diferiți, cum ar fi descompunerea termică, metodele de depunere, conduc la amestecuri de faze, impurități și randamente mici la obținerea  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [290]. Prin metoda microemulsiei combinată cu metoda sol-gel și substituția cu ioni metalici (Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>) [283] sau metoda sol-gel și substituția cu Al<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup> [288], se modifică mecanismul de obținere a nanoparticulelor  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dimensiunile particulelor de  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cresc (100 - 200 nm), conducând la un câmp coercitiv, H<sub>c</sub> de 2 T, la temperatura camerei, ceea ce permite utilizarea materialului în domenii importante ale tehnologiei de vârf [291].

#### IV.3.1. Obținerea fazei $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> din $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> prin metoda sol-gel modificată

Obținerea lui  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ca fază unică implică obținerea fazei  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în stare pură.

În studiile noastre s-a obținut faza  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în stare pură, utilizând metoda sol-gel modificată (originală), care constă în înglobarea compușilor nou sintetizați de tip hidroxycarboxilați de Fe(III), în geluri hibride de silice. Prin descompunere termică și tratamente termice adecvate, acești precursori feritici conduc, în mod direct, la obținerea și stabilizarea fazei  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la temperatură înaltă (800 °C). Prin tratamente termice la temperaturi mai ridicate (900 °C), s-a constatat formarea unei noi faze, în gelul de silice amorf, care a fost identificată ca fiind  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

În acest sub-capitol s-a urmărit formarea și evoluția fazei  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> funcție de tratamentul termic și compoziția probelor (% gr. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>).

Probele obținute prin pre-tratament termic la 300 °C, când s-a format  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, au fost supuse calcinării, în aer, în intervalul 900 – 1200 °C.

Probele cu compoziții de **70 %** gr. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, unde faza cristalină  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se transformă în  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la temperaturi mai mari de 500 °C, nu fac obiectul obținerii fazei  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Probele cu compoziții de **20 %** gr. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> care au dat semnale foarte slabe, în spectrele RX, la 900 °C, nu sunt prezentate în studiul care urmează.

În figura 136 se prezintă spectrele RX ale probelor  $S_{EG}^{50}$ ,  $S_{1,2PG}^{50}$ ,  $S_{1,3PG}^{50}$ ,  $S_{1,4BG}^{50}$  calcinate la 900 °C cu conținut mare de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> (**50 %** gr.).

Linile de difracție ale fazei  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sunt prezente în toate spectrele probelor calcinate la 900 °C indiferent de natura precursorului feritic. Indexarea s-a realizat utilizând fișa JCPDS 16-0653 [250]. La această compoziție, spectrele RX evidențiază doar faza  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nu există linii de difracție care să poată fi atribuite neambiguu fazelor  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sau  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Formarea fazei  **$\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** la compoziția de **50 %** gr. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> se datorează creșterii cristalitelor de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de dimensiuni mici (4 – 6 nm) la dimensiuni de ~ 10 nm, odată cu creșterea temperaturii de tratament termic de la 800 la 900 °C.

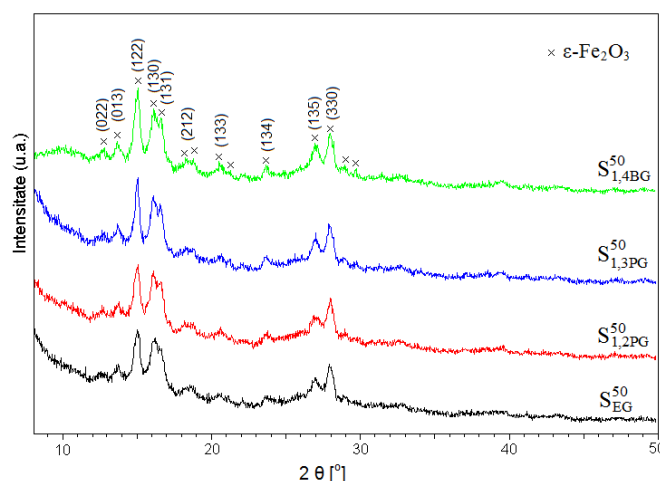


Fig.136. Spectrele RX ale probelor  $S_{EG}^{50}$ ,  $S_{1,2PG}^{50}$ ,  $S_{1,3PG}^{50}$ ,  $S_{1,4BG}^{50}$  calcinate la 900 °C, 3 ore

În cazul probelor cu un conținut de **30 %** gr. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> calcinate la 900 °C, evoluția spectrelor prezentate în figura 137, evidențiază semnale atribuite fazelor  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și/sau  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

În funcție de natura precursorului, la această compoziție (70 % gr. SiO<sub>2</sub>), o influență importantă la formarea fazei  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> (900 °C), o are și morfologia matricii de silice. Spectrele probelor  $S_{EG}^{30}$  și  $S_{1,2PG}^{30}$  prezintă benzi largi, ceea ce arată că o parte din nanoparticulele de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3,7 – 4,0 nm) formate la 800 °C se aglomerează, în porii matricii, ducând la obținerea lui  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~ 8 nm), iar o parte rămân ca atare sub formă de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. În spectrele probelor  $S_{1,3PG}^{30}$  și  $S_{1,4BG}^{30}$  se

remarcă o tendință mai clară de cristalizare a fazei  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  datorată probabil unei nucleeri mai avansate a nanoparticulelor de  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  în porii gelurilor, la 900 °C.

Mecanismul de formare al nanoparticulelor de  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  în matricea de silice, pentru un conținut mai scăzut de oxid de fier (30 % gr.) în interiorul porilor, presupune formarea unui număr mai mic de nuclee responsabile de creșterea particulelor cu concentrația.

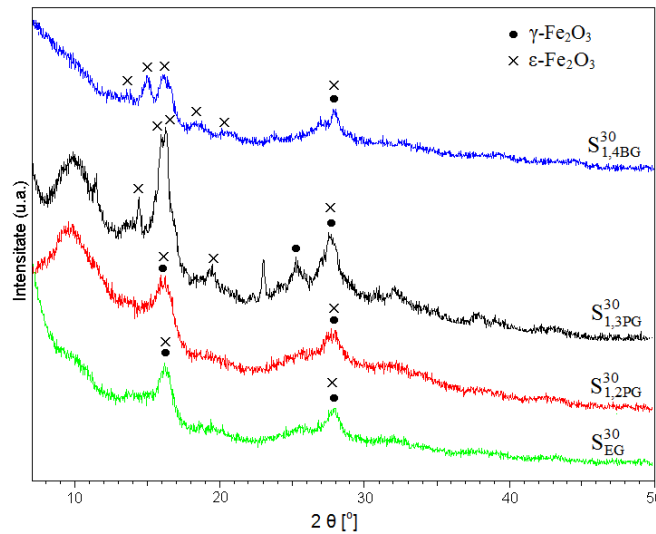


Fig.137. Spectrele RX ale probelor  $S_{EG}^{30}$ ,  $S_{1,2PG}^{30}$ ,  $S_{1,3PG}^{30}$ ,  $S_{1,4BG}^{30}$  calcinate la 900 °C, 3 ore

În figura 138 se prezintă spectrele RX ale probelor  $S_{EG}^{50}$ ,  $S_{1,2PG}^{50}$ ,  $S_{1,3PG}^{50}$ ,  $S_{1,4BG}^{50}$  înglobate în geluri hibride de silice și a probei  $S_{NO_3}^{50}$ , înglobată în gelul de silice, calcinate la 1000 °C, 3 ore. În cazul probelor cu 50 % gr.  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  sintetizate din combinații complexe de tip hidroxicarboxilați de fier, când la 800 °C s-a stabilizat  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , spectrele obținute la 1000 °C prezintă ca fază unică, bine cristalizată,  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Liniile de difracție ale fazei  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sunt mai înguste și de intensitate mai mare, indicând o creștere a dimensiunii particulelor (18 – 27 nm) comparativ cu cele ale probelor calcinate la 900 °C (9 – 10 nm).

În cazul probei  $S_{NO_3}^{50}$  cu conținut mare de  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (50 % gr.) sintetizată cu azotat de Fe(III), tratată termic la 300 °C și calcinată la 1000 °C, în spectru (Fig.138) se înregistrează ca fază majoritară,  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , fiind prezente și linii foarte slabe ale fazei  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Acest studiu arată particularitatea precursorilor de tip hidroxicarboxilat de Fe(III) care prin tratament termic, conduc la formarea și stabilizarea fazei unice,  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , sub formă de nanoparticule foarte mici care la temperaturi ridicate se transformă în  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . În cazul în care precursorul este  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , la descompunerea termică în porii gelului de silice, la temperaturi joase, se formează cristalite mult mai mari conducând la faza stabilă,  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

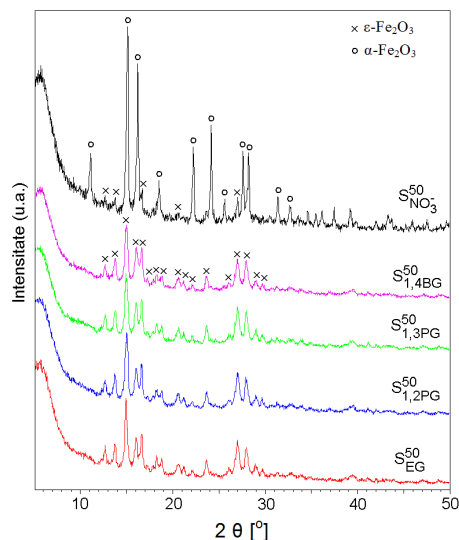


Fig.138. Spectrele RX ale probelor  $S_{EG}^{50}$ ,  $S_{1,2PG}^{50}$ ,  $S_{1,3PG}^{50}$ ,  $S_{1,4BG}^{50}$  calcinate la 1000 °C

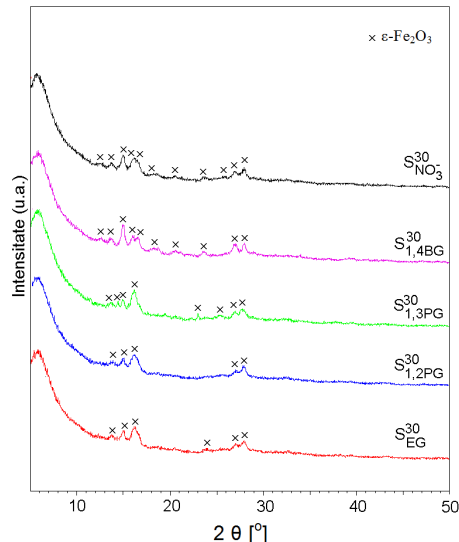


Fig.139. Spectrele RX ale probelor  $S_{EG}^{30}$ ,  $S_{1,2PG}^{30}$ ,  $S_{1,3PG}^{30}$ ,  $S_{1,4BG}^{30}$  calcinate la 1000 °C

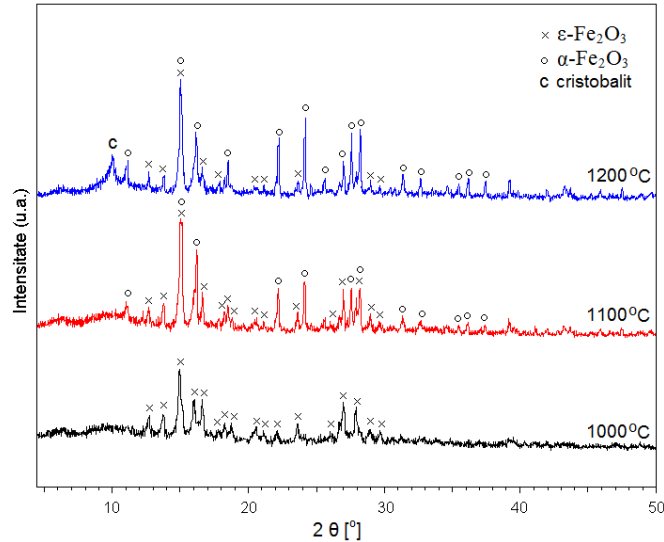
În cazul probelor cu conținut mai mic de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> (**30 % gr.**) (figura 139), toate spectrele, indiferent de natura precursorului, sunt similare, înregistrându-se linii, de intensitate scăzută, care pot fi atribuite fazei  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în matricea amorfă de silice. Intensitățile mici ale liniilor de difracție se datorează atât conținutului mai mic de precursor în matrice, cât și mărimii particulelor care, în cazul probei  $S_{1,4BG}^{30}$  este 9,4 nm comparativ cu proba  $S_{1,4BG}^{50}$  al cărei diametru mediu al particulelor este 18,4 nm. Totodată, se remarcă o creștere mult mai mică a diametrului particulelor cu temperatura în cazul probei  $S_{1,4BG}^{30}$  (8,2 nm la 900 °C comparativ cu 9,4 nm la 1000 °C).

În mod deosebit, se constată o transformare esențială a spectrului probei  $S_{NO_3}^{30}$  față de spectrul probei  $S_{NO_3}^{50}$  tratate termic în aceleași condiții. În cazul concentrației mai mici (30 % gr. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>) a azotatului de Fe(III), în gelul de silice, are loc o dispersie mare în porii gelului, conducând la formarea de particule mult mai mici și mai bine izolate în pori, care prin tratament termic neizoterm, nu cristalizează la faza  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, formându-se la temperaturi ridicate  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Prin ridicarea temperaturii (calcinare) la 1100 °C respectiv la 1200 °C comparativ cu 1000 °C, spectrele probelor  $S_{EG}^{50}$  și  $S_{1,4BG}^{50}$  din figurile 140 respectiv 141 prezintă unele modificări în compoziția fazală.

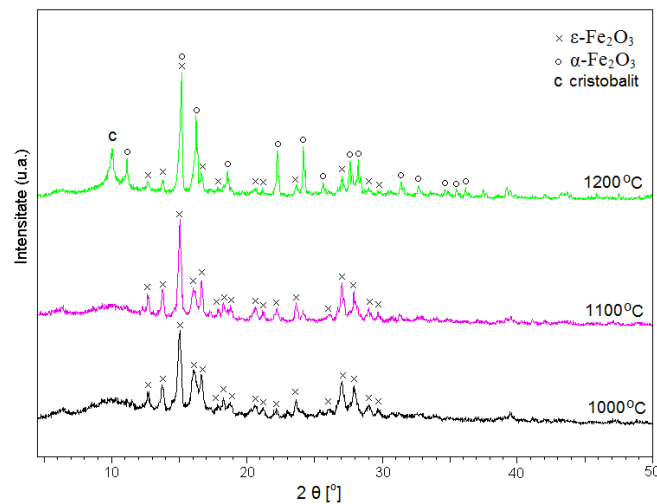
Spectrul probei  $S_{EG}^{50}$  calcinate la 1100 °C (Fig.140) prezintă pe lângă faza  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (unică la 1000 °C) și faza  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bine evidențiată.



Fig.140. Spectrele RX ale probei  $S_{EG}^{50}$  calcinată la diferite temperaturi

La 1200 °C intensitatea liniilor atribuite fazei  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nu se modifică esențial, ceea ce arată că această fază se stabilizează. În schimb, liniile fazei  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cresc în intensitate, în spectru înregistrându-se și linia cristobalitului (c), aceasta ducând la modificarea matricii amorphe de silice favorizând formarea fazei  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

În cazul probei  $S_{1,4BG}^{50}$  tratate termic în condiții identice cu proba  $S_{EG}^{50}$  spectrul la 1100 °C (Fig.141) prezintă liniile fazei unice  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, similar spectrului de la 1000 °C. Prin ridicarea temperaturii la 1200 °C, în spectru se înregistrează faza cristalină cristobalit, care favorizează transformarea fazei  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în faza  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Alături de liniile fazei  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bine cristalizate, în spectru se înregistrează și linii de intensitate slabă ale fazei  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Fig.141. Spectrele RX ale probei  $S_{1,4BG}^{50}$  calcinată la diferite temperaturi

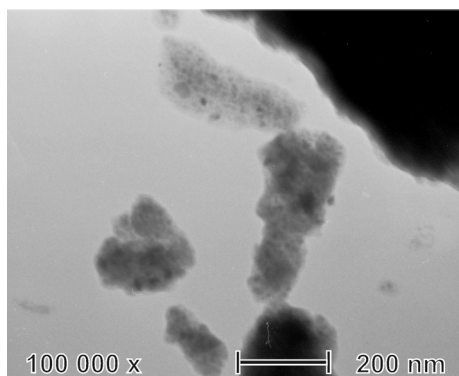
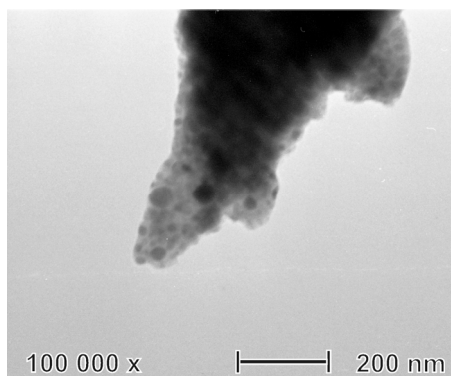
Evoluției fazelor cristaline în matricea de silice este influențată atât de natura precursorului de tip hidroxycarboxilat de Fe(III) (glioxilat, succinat) cât și de morfologia gelului hibrid de silice în care se găsesc înglobate particulele de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

În tabelul 30 se prezintă valorile diametrelor medii ale particulelor de  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectiv  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1200 °C).

Tabel 30. Diametrelor medii ale particulelor de  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectiv  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1200 °C)

| Probă<br>Temperatură | Diametrul mediu (nm)             |                                  |                               |
|----------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|
|                      | S <sub>1,4BG</sub> <sup>30</sup> | S <sub>1,4BG</sub> <sup>50</sup> | S <sub>EG</sub> <sup>50</sup> |
| 900 °C               | 8,2                              | 9,9                              | 9,1                           |
| 1000 °C              | 9,4                              | 18,4                             | 26,6                          |
| 1100 °C              | 20,8                             | 28,8                             | 33                            |
| 1200 °C              | 12,2                             | 20,1                             | 24,8                          |

În figurile 142 și 143 se prezintă imaginile TEM ale nanocompozitei  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> (50 % gr.) obținută la 900 respectiv 1000 °C. Imaginile TEM arată clar că în matricea de silice amorfă se găsesc nanoparticule ultrafine cu diametre cuprinse între 10 – 30 nm.  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se găsește sub formă de nanoparticule sferice cu dispersie avansată în porii matricii și bine izolate între ele.

Fig.142. Imaginea TEM a probei S<sub>1,4BG</sub><sup>50</sup> calcinată la 900 °CFig.143. Imaginea TEM a probei S<sub>1,4BG</sub><sup>50</sup> calcinată la 1000 °C

#### IV.3.1.1. Investigații prin spectroscopia Mössbauer

Spectroscopia Mössbauer prezintă limite de detecție, ale fazelor de oxid de fier, mai bune decât analiza prin difracție de raze X, evidențiind prezența unor faze sau amestecuri de faze care nu au fost puse în evidență prin analiza RX [286].

Din studiile prezentate anterior privind compoziția fazală, au fost selectate unele probe reprezentative, care au fost supuse caracterizării și discuției prin spectroscopia Mössbauer.

Structura cristalină a fazei  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prezintă patru poziții interstițiale ocupate cu ioni ferici (Fe1, Fe2, Fe3, Fe4) și anume trei poziții în coordinare octaedrică și o

poziție coordinată tetraedric [30]. Dintre cele trei poziții octaedrice se disting două poziții care sunt caracterizate de valori apropiate ale câmpului hiperfin ( $\sim 45$  T) și o a treia poziție caracterizată de un câmp hiperfin de valoare mai mică ( $\sim 40$  T). Poziția coordinată tetraedric este caracterizată de un câmp hiperfin de  $\sim 26$  T.

Au fost supuse analizei Mössbauer probe cu compoziție 50 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> ( $S_{1,4BG}^{50}$ ) tratate termic la 900, 1000, 1100 și 1200 °C și probe cu compoziție 30 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> ( $S_{EG}^{30}$ ) tratate termic la 1000 și 1100 °C.

Pentru probele cu compoziție 50 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> ( $S_{1,4BG}^{50}$ ) tratate termic la 900, 1000, 1100 °C, prin analiza RX s-a identificat ca fază unică  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figurile 136, 138, 141).

Spectrele Mössbauer ale probei  $S_{1,4BG}^{50}$  calcinate la **900 și 1000 °C** (Fig.144 și 145) sunt fitate cu câte patru sextete și un dublet. Primul sextet este atribuit hematitei (subspectrele 1) pe baza valorii câmpului hiperfin de  $\sim 51$  T. Celelalte trei sextete cu valorile câmpului hiperfin de  $\sim 45$  T,  $\sim 39$  T și  $\sim 26$  T sunt caracteristice fazei  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (subspectrele 2, 3, 4).

Dubletul (subspectrele 5) poate fi atribuit unei faze paramagnetice și/sau unei faze aflate în stare ordonată magnetic, superparamagnetică și este evidențiat prin absența constatată a câmpului hiperfin. Această fază superparamagnetică, în condițiile studiului nostru, poate fi atribuită fazei  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, care este susținută și de evoluția spectrelor RX a probelor calcinate la 900 respectiv 1000 °C, când intensitatea liniilor  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crește pe baza transformării  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rightarrow$   $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

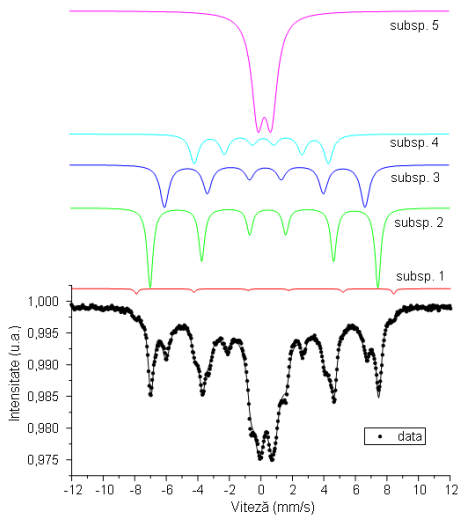


Fig.144. Spectrul Mössbauer al probei  $S_{1,4BG}^{50}$  calcinată la 900 °C

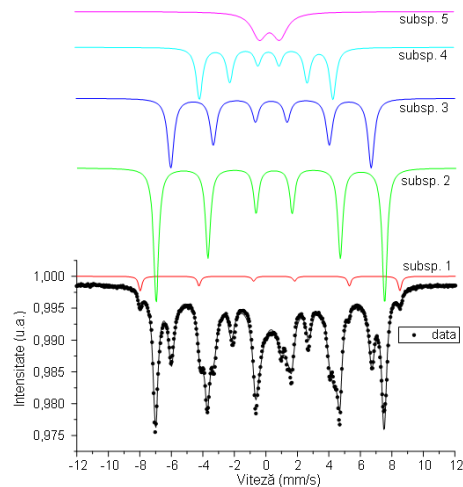


Fig.145. Spectrul Mössbauer al probei  $S_{1,4BG}^{50}$  calcinată la 1000 °C

Această interpretare este confirmată de analiza Mössbauer când pentru proba calcinată la 900 °C aria spectrală a dubletului este 35 %, iar aria spectrală corespunzătoare fazei  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> este 64 %. Pentru proba calcinată la 1000 °C aria spectrală a dubletului este 14 %, iar aria spectrală corespunzătoare fazei  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> este 83 %.

Scăderea ariei spectrale corespunzătoare dubletului ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) are loc odată cu creșterea ariei spectrale corespunzătoare fazei  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de la 900 la 1000 °C.

Parametri hiperfini spectrali ai probei  $S_{1,4BG}^{50}$  calcinate la 900 și 1000 °C sunt prezentați în tabelele 31 și 32.

Tabel 31. Parametri hiperfini ai probei  $S_{1,4BG}^{50}$  calcinate la 900 °C

| $S_{1,4BG}^{50}$<br>900 °C | Deplasarea<br>izomeră, $\delta$ | Scindarea<br>cvadripolară,<br>$\Delta E_Q$ | Câmpul<br>hiperfin,<br>$B_{HF}$ | Aria<br>relativă<br>(%) | Interpretare  |
|----------------------------|---------------------------------|--|---------------------------------|-------------------------|---|
| Subsp. 1                   | 0,41 mm/s                       | -0,28 mm/s                                 | 51,2 T                          | 1                       | hematită  |
| Subsp. 2                   | 0,38 mm/s                       | -0,24 mm/s                                 | 45,1 T                          | 28                      | Fe <sup>3+</sup> în pozițiile<br>octaedrice ale $\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |
| Subsp. 3                   | 0,38 mm/s                       | -0,02 mm/s                                 | 39,5 T                          | 22                      | Fe <sup>3+</sup> în pozițiile<br>octaedrice ale $\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |
| Subsp. 4                   | 0,20 mm/s                       | -0,15 mm/s                                 | 26,4 T                          | 14                      | Fe <sup>3+</sup> în pozițiile<br>tetraedrice ale $\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| Subsp. 5                   | 0,35 mm/s                       | 1,38 mm/s                                  | N/A                             | 35                      | Fe <sup>3+</sup><br>(super)paramagnetic   |

Tabel 32. Parametri hiperfini ai probei  $S_{1,4BG}^{50}$  calcinate la 1000 °C

| $S_{1,4BG}^{50}$<br>1000 °C | Deplasarea<br>izomeră, $\delta$ | Scindarea<br>cvadripolară,<br>$\Delta E_Q$ | Câmpul<br>hiperfin,<br>$B_{HF}$ | Aria<br>relativă<br>(%) | Interpretare  |
|-----------------------------|---------------------------------|--|---------------------------------|-------------------------|---|
| Subsp. 1                    | 0,41 mm/s                       | -0,28 mm/s                                 | 51,2 T                          | 3                       | hematită  |
| Subsp. 2                    | 0,38 mm/s                       | -0,24 mm/s                                 | 45,1 T                          | 35                      | Fe <sup>3+</sup> în pozițiile<br>octaedrice ale $\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |
| Subsp. 3                    | 0,38 mm/s                       | -0,02 mm/s                                 | 39,5 T                          | 27                      | Fe <sup>3+</sup> în pozițiile<br>octaedrice ale $\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |
| Subsp. 4                    | 0,20 mm/s                       | -0,15 mm/s                                 | 26,4 T                          | 21                      | Fe <sup>3+</sup> în pozițiile<br>tetraedrice ale $\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| Subsp. 5                    | 0,35 mm/s                       | 1,38 mm/s                                  | N/A                             | 14                      | Fe <sup>3+</sup><br>(super)paramagnetic   |

Deplasarea izomeră a subspectrelor 2 și 3 este tipică pentru coordinarea octaedrică a cationului Fe(III), în timp ce deplasarea izomeră a spectrului 4 este tipică pentru coordinarea tetraedrică și de aceea acest subspectru poate fi atribuit fierului din poziția interstițială Fe4. În acord cu scindarea cvadripolară, subspectrul 3 a fost atribuit fierului din poziția interstițială Fe3.

Spectrele Mössbauer ale probei  $S_{1,4BG}^{50}$  calcinate la **1100** și **1200 °C** (Fig.146 și 147) sunt fitate cu câte patru sextete. Este de remarcat faptul că la aceste temperaturi nu se mai înregistrează dubletul corespunzător fazei superparamagnetice (atribuită  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), iar aria spectrală corespunzătoare fazei  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crește cu temperatura, ceea ce explică transformarea  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> →  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> →  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Primul sextet este atribuit hematitei (subspectrele 1) pe baza valorii câmpului hiperfin de ~ 51 T. Celelalte trei sextete cu valorile câmpului hiperfin de ~ 45 T, ~ 39 T și ~ 26 T sunt caracteristice fazei  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (subspectrele 2, 3, 4).

Pentru proba calcinată la 1100 °C aria spectrală corespunzătoare fazei  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> este 14 %, iar aria spectrală corespunzătoare fazei  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> este 86 %, în timp

ce pentru proba calcinată la 1200 °C, aria corespunzătoare fazei  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> este 60 %, iar aria spectrală corespunzătoare fazei  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> este 40 %.

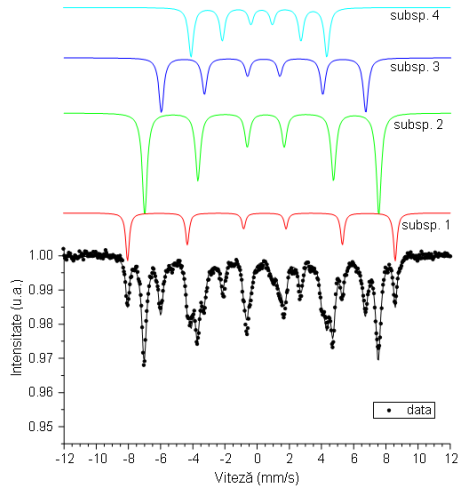


Fig.146. Spectrul Mössbauer al probei S<sub>1,4BG</sub><sup>50</sup> calcinată la 1100 °C

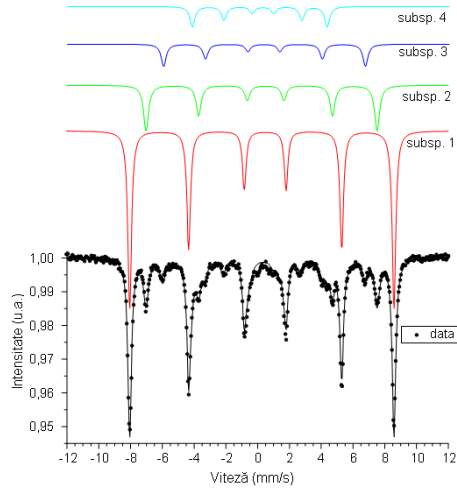


Fig.147. Spectrul Mössbauer al probei S<sub>1,4BG</sub><sup>50</sup> calcinată la 1200 °C

Din valorile parametrilor spectrali din tabelele 33 și 34 se poate urmări evoluția fazelor cristaline cu temperatura pentru compoziția 50 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>.

Tabel 33. Parametri hiperfini ai probei S<sub>1,4BG</sub><sup>50</sup> calcinate la 1100 °C

| S <sub>1,4BG</sub> <sup>50</sup><br>1100 °C | Deplasarea izomeră, $\delta$ | Scindarea cvadripolară, $\Delta E_Q$ | Câmpul hiperfin, $B_{Hf}$ | Aria relativă (%) | Interpretare   |
|---|------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|-------------------|--|
| Subsp. 1                                    | 0,37 mm/s                    | -0,21 mm/s                           | 51,7 T                    | 14                | hematită   |
| Subsp. 2                                    | 0,37 mm/s                    | -0,25 mm/s                           | 45,2 T                    | 42                | Fe <sup>3+</sup> în pozițiile octaedrice ale $\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |
| Subsp. 3                                    | 0,37 mm/s                    | 0,01 mm/s                            | 39,5 T                    | 23                | Fe <sup>3+</sup> în pozițiile octaedrice ale $\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |
| Subsp. 4                                    | 0,20 mm/s                    | -0,17 mm/s                           | 26,2 T                    | 21                | Fe <sup>3+</sup> în pozițiile tetraedrice ale $\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |

Tabel 34. Parametri hiperfini ai probei S<sub>1,4BG</sub><sup>50</sup> calcinate la 1200 °C

| S <sub>1,4BG</sub> <sup>50</sup><br>1200 °C | Deplasarea izomeră, $\delta$ | Scindarea cvadripolară, $\Delta E_Q$ | Câmpul hiperfin, $B_{Hf}$ | Aria relativă (%) | Interpretare   |
|---|------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|-------------------|--|
| Subsp. 1                                    | 0,37 mm/s                    | -0,21 mm/s                           | 51,7 T                    | 60                | hematită   |
| Subsp. 2                                    | 0,37 mm/s                    | -0,25 mm/s                           | 45,2 T                    | 21                | Fe <sup>3+</sup> în pozițiile octaedrice ale $\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |
| Subsp. 3                                    | 0,36 mm/s                    | 0,03 mm/s                            | 39,5 T                    | 10                | Fe <sup>3+</sup> în pozițiile octaedrice ale $\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |
| Subsp. 4                                    | 0,18 mm/s                    | -0,20 mm/s                           | 26,3 T                    | 9                 | Fe <sup>3+</sup> în pozițiile tetraedrice ale $\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |

Conținuturile cele mai mari de fază  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~ 86 %) pentru compoziții de 50 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, sunt la temperaturile de 1000 și 1100 °C.

Pentru proba cu compoziție **30 %** Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> ( $S_{EG}^{30}$ ) tratată termic la 1000 °C, prin analiza RX s-a identificat ca fază unică  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fig. 139).

Probele tratate termic la 1000 și 1100 °C au fost supuse analizei Mössbauer (Figurile 148, 149).

Spectrul obținut pentru proba  $S_{EG}^{30}$  tratată termic la 1000 °C (Fig.148), a fost fitat cu patru sextete și un dublet. Subspectrul 1 caracterizat de o valoare a câmpului hiperfin de ~ 51 % este atribuit fazei  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2 %). Celelalte trei sextete caracterizate de valori ale câmpului hiperfin de ~ 44 T, ~ 38 T, ~ 26 T corespund fazei  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (46 %). Dubletul cu arie spectrală de 52 % (subspectrul 5) poate fi atribuit unei faze paramagnetice sau superparamagnetice (presupusă a fi  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Tabel 35).

Spectrul obținut pentru proba  $S_{EG}^{30}$  tratată termic la 1100 °C (Fig.149), a fost fitat cu patru sextete, subspectrul 1 corespunde fazei  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2 %) iar celelalte trei sextete corespund fazei  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (98 %).

Prin creșterea temperaturii la 1100 °C, se observă dispariția dubletului, creșterea considerabilă a ariei spectrale corespunzătoare fazei  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (98 %) și faptul că aria spectrală a fazei  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> este constantă (2 %). Acest fapt confirmă prezența și transformarea totală a fazei  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la această compoziție și temperatură.

La această temperatură se poate observa și o creștere ușoară a valorii câmpului hiperfin ( $B_{Hf}$ ) a pozițiilor interstițiale octaedrice (Tabel 36). Creșterea graduală a câmpului hiperfin poate fi cauzată de o mai bună cristalizare a fazei  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [288].

Tabel 35. Parametri hiperfini ai probei  $S_{EG}^{30}$  calcinate la 1000 °C

| $S_{EG}^{30}$<br>1000 °C | Deplasarea<br>izomeră, $\delta$ | Scindarea<br>cvadripolară,<br>$\Delta E_Q$ | Câmpul<br>hiperfin,<br>$B_{Hf}$ | Aria<br>relativă<br>(%) | Interpretare  |
|--------------------------|---------------------------------|--|---------------------------------|-------------------------|---|
| Subsp. 1                 | 0,36 mm/s                       | -0,16 mm/s                                 | 51,7 T                          | 2                       | hematită  |
| Subsp. 2                 | 0,38 mm/s                       | -0,24 mm/s                                 | 44,1 T                          | 22                      | Fe <sup>3+</sup> în pozițiile<br>octaedrice ale $\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |
| Subsp. 3                 | 0,37 mm/s                       | 0,05 mm/s                                  | 38,8 T                          | 14                      | Fe <sup>3+</sup> în pozițiile<br>octaedrice ale $\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |
| Subsp. 4                 | 0,19 mm/s                       | -0,11 mm/s                                 | 26,1 T                          | 10                      | Fe <sup>3+</sup> în pozițiile<br>tetraedrice ale $\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| Subsp. 5                 | 0,35 mm/s                       | 0,87 mm/s                                  | N/A                             | 52                      | Fe <sup>3+</sup><br>(super)paramagnetic   |

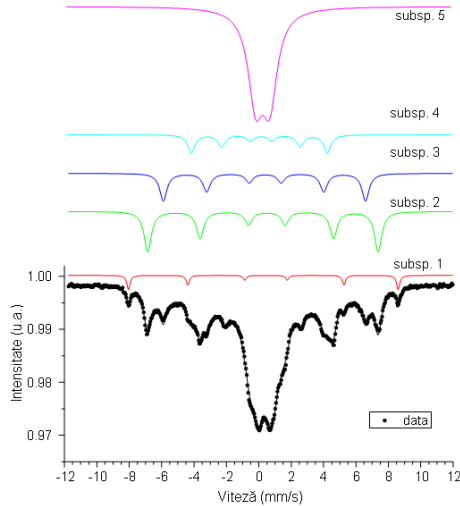


Fig.148. Spectrul Mössbauer al probei  $S_{EG}^{30}$  calcinată la 1000 °C

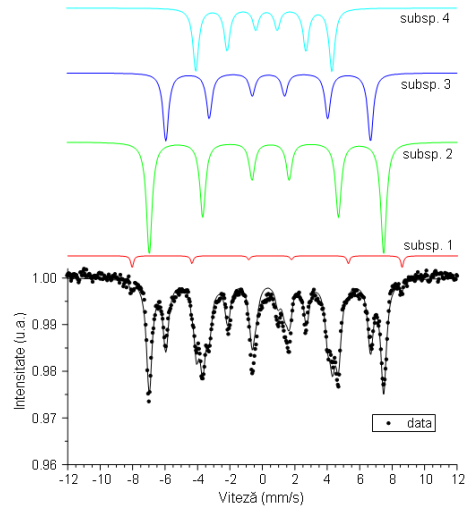


Fig.149. Spectrul Mössbauer al probei  $S_{EG}^{30}$  calcinată la 1100 °C

Tabel 36. Parametri hipfini ai probei  $S_{EG}^{30}$  calcinate la 1100 °C

| $S_{EG}^{30}$<br>1100 °C | Deplasarea izomeră, $\delta$ | Scindarea cvadripolară, $\Delta E_Q$ | Câmpul hiperfin, $B_{Hf}$ | Aria relativă (%) | Interpretare   |
|--------------------------|------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|-------------------|--|
| Subsp. 1                 | 0,35 mm/s                    | -0,19 mm/s                           | 51,7 T                    | 2                 | hematită   |
| Subsp. 2                 | 0,38 mm/s                    | -0,25 mm/s                           | 44,9 T                    | 45                | Fe <sup>3+</sup> în pozițiile octaedrice ale $\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |
| Subsp. 3                 | 0,37 mm/s                    | 0,02 mm/s                            | 39,2 T                    | 27                | Fe <sup>3+</sup> în pozițiile octaedrice ale $\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |
| Subsp. 4                 | 0,21 mm/s                    | -0,16 mm/s                           | 26,1 T                    | 25                | Fe <sup>3+</sup> în pozițiile tetraedrice ale $\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |

### IV.3.1.2. Investigații prin spectrometrie FT-IR asupra formării fazei $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Din literatură, Brazda [288] identifică benzile de vibrație în FT-IR pentru  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în compozita  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> obținută la 1000 °C și în proba rezultată prin dizolvarea matricii de SiO<sub>2</sub>, când se găsește numai faza  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El atribuie fazei  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> benzile de la 529, 598 și 689 cm<sup>-1</sup>, în cazul compozitei  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> și la 527, 601 și 687 cm<sup>-1</sup>, în cazul probei  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Sartoratto și colaboratorii atribuie banda de la 620 cm<sup>-1</sup> fazei  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pentru compozite obținute la 1200 - 1400 °C [215].

Studiile noastre prezintă foarte clar, în spectrul FT-IR, banda de la 688 cm<sup>-1</sup> ce poate fi atribuită formării fazei  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atunci când temperatura de calcinare este mai mare de 800 °C. Această constatare este susținută de spectrele de difracție RX pentru compozitele în care se evidențiază liniile fazei  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> începând cu temperatura de 900 °C.

În figurile 150 – 153 se prezintă spectrele FT-IR ale probelor  $S_{EG}^{50}$ ,  $S_{1,4BG}^{50}$ ,  $S_{1,2PG}^{50}$ ,  $S_{1,3PG}^{50}$  pentru compoziția de 50 % gr. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, calcinate la temperaturi mai mari de 800 °C.

Toate spectrele probelor calcinate la 800 °C prezintă benzile caracteristice matricii de silice la 471, 808 și 1100 cm<sup>-1</sup> atribuite vibrației de legătură Si-O-Si, vibrației de întindere Si-O din SiO<sub>4</sub> și vibrației de întindere antisimetrice Si-O [262]. În domeniul 400 – 650 cm<sup>-1</sup> se găsesc și benzile caracteristice fazei  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suprapuse cu cele ale matricii de silice. Din analiza RX s-a stabilit că faza  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se stabilizează la 800 °C, care odată cu creșterea temperaturii se transformă în  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Pentru probele calcinate la 1000 și 1100 °C, când din analiza de difracție RX se identifică faza  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fig.141), spectrele FT-IR pentru toate probele sintetizate cu dioli diferiți (EG, 1,2PG, 1,3PG, 1,4BG), înregistrează foarte clar banda individualizată de la 688 cm<sup>-1</sup> corespunzătoare  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fig. 150 – 153).

Asemănător spectrelor RX ale probelor  $S_{EG}^{50}$  și  $S_{1,4BG}^{50}$  calcinate la 1200 °C, atunci când alături de faza majoritară  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se găsește și  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, și în spectrele FT-IR (Fig.150 și 151) se înregistrează banda de la 688 cm<sup>-1</sup> atribuită speciei  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, chiar dacă se găsește în cantitate mică.

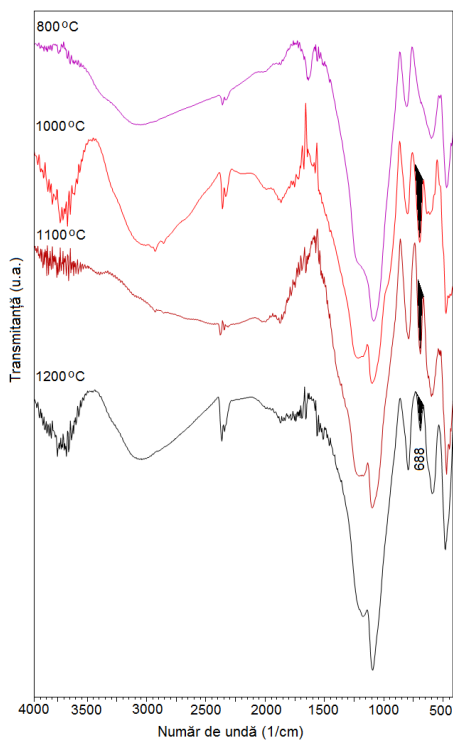


Fig.150. Spectrele FT-IR ale probei  $S_{EG}^{50}$  calcinată la 800, 1000, 1100 și 1200 °C

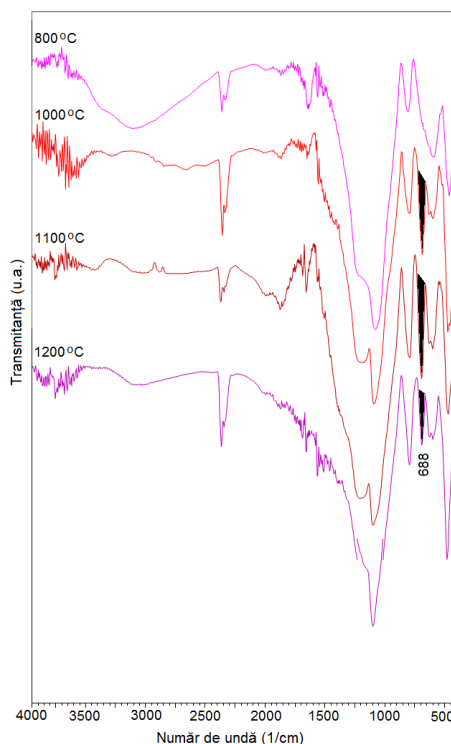


Fig.151. Spectrele FT-IR ale probei  $S_{1,4BG}^{50}$  calcinată la 800, 1000, 1100 și 1200 °C



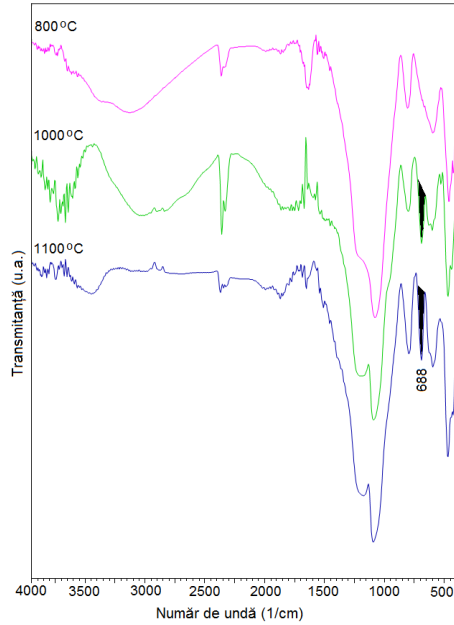


Fig.152. Spectrele FT-IR ale probei  $S_{1,2}^{50}PG$  calcinată la 800, 1000 și 1100 °C

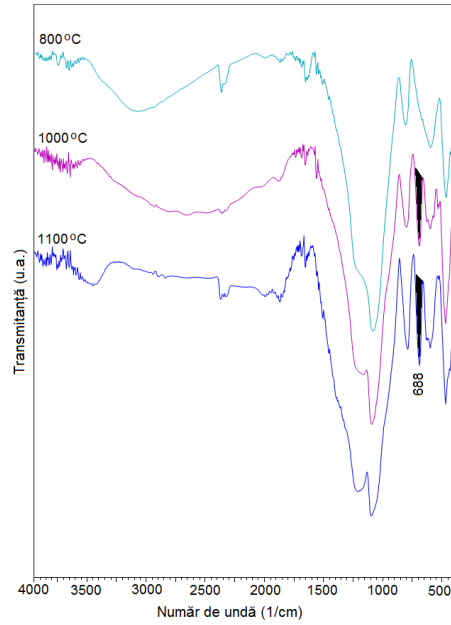


Fig.153. Spectrele FT-IR ale probei  $S_{1,3}^{50}PG$  calcinată la 800, 1000 și 1100 °C

În figurile 154 și 155 se prezintă spectrele FT-IR ale probelor cu conținut mic de  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (20, 30 % gr.) când și la aceste compoziții se înregistrează clar banda de la  $688\text{ cm}^{-1}$ , ce arată formarea speciei  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

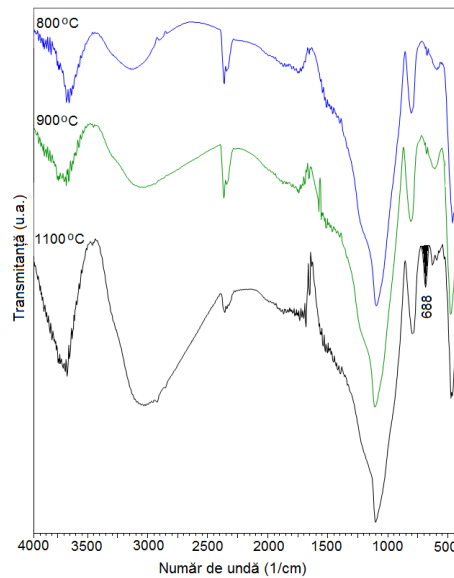


Fig.154. Spectrele FT-IR ale probei  $S_{1,4BG}^{20}$  calcinată la 800, 900 și 1100 °C

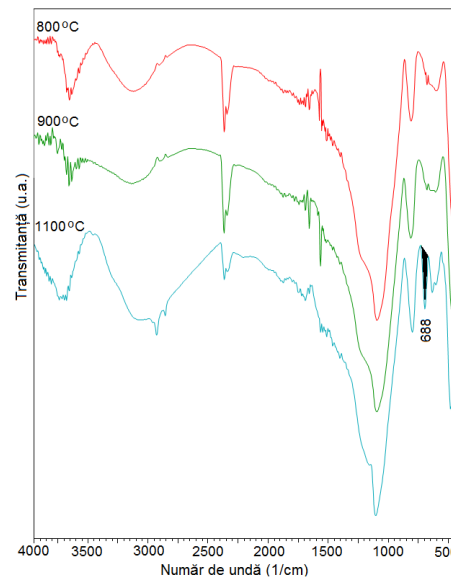


Fig.155. Spectrele FT-IR ale probei  $S_{1,4BG}^{30}$  calcinată la 800, 900 și 1100 °C

Din cele prezentate se poate trage concluzia că printr-un studiu sistematic, prin spectrometria FT-IR se poate urmări formarea, stabilitatea și evoluția fazei  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (prin înregistrarea benzii de la  $688\text{ cm}^{-1}$ ) atât în stare pură cât și alături de alte faze ale oxidului de fier ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

#### IV.4. Proprietăți magnetice

Proprietățile magnetice ale nanoparticulelor dispersate în matrici solide diferă de cele ale materialului masiv, datorită volumului mic al nanoparticulelor.

Determinarea proprietăților magnetice s-a realizat pentru probele  $S_{EG}^{50}$ ,  $S_{EG}^{30}$ ,  $S_{1,4BG}^{50}$ ,  $S_{1,4BG}^{30}$  sintetizate cu etilen glicol și 1,4-butandiol, calcinate la diferite temperaturi. În funcție de temperatura de calcinare, după cum s-a constatat din spectrele RX și Mössbauer, s-au identificat faze cristaline unice sau în amestec. Fazele identificate prin difracția de raze X nu sunt întotdeauna concludente datorită sensibilității mai scăzute a analizei, alături de faza unică înregistrată putând exista și alte faze mai slab cristalizate sau cu un conținut mai mic în matrice. Această constatare este susținută de rezultatele analizei Mössbauer.

În figurile 156 – 159 se prezintă curbele de magnetizare ale probelor  $S_{EG}^{50}$ ,  $S_{EG}^{30}$ , calcinate la temperaturile: 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C.

În tabelul 37 se prezintă valorile magnetizării de saturație și fazele cristaline (identificate prin RX respectiv Mössbauer) pentru fiecare temperatură de calcinare.

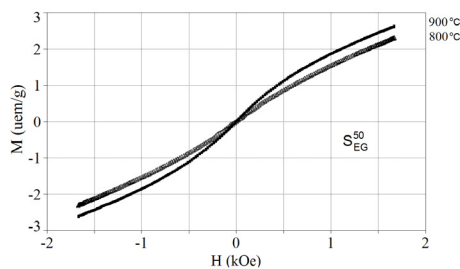


Fig.156. Curbele de magnetizare ale probei  $S_{EG}^{50}$  calcinată la 800 °C și 900 °C

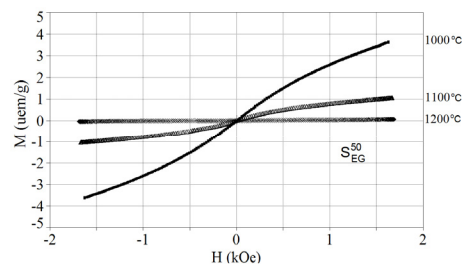


Fig.157. Curbele de magnetizare ale probei  $S_{EG}^{50}$  calcinată la 1000 °C, 1100 °C și 1200 °C

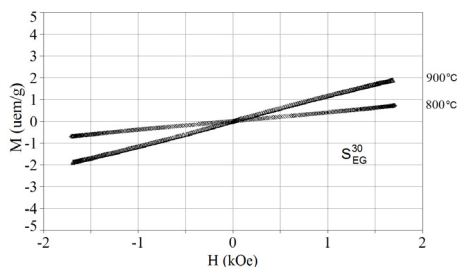


Fig.158. Curbele de magnetizare ale probei  $S_{EG}^{30}$  calcinată la 800 °C și 900 °C

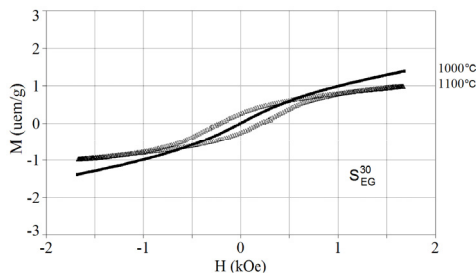


Fig.159. Curbele de magnetizare ale probei  $S_{EG}^{30}$  calcinată la 1000 °C și 1100 °C

Pentru probele cu conținut de 50 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (Fig. 156, 157), corelând analiza fazală prin difracție de raze X cu valorile magnetizării de saturație se constată că valoarea magnetizării crește pe baza prezenței  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , când odată cu creșterea temperaturii la 800 °C, 900 °C, 1000 °C crește mărimea particulelor și totodată gradul de cristalizare al acesteia, chiar dacă în spectrul RX se identifică doar faza  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

La 1100 °C valoarea magnetizării de saturație scade semnificativ ceea ce arată că  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  s-a transformat în totalitate în  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . La 1200 °C când este prezentă numai faza  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , antiferomagnetică, magnetizarea de saturație are valoarea 0.

Tabel. 37 Valorile magnetizării de saturație pentru probele  $S_{EG}^{50}$  și  $S_{EG}^{30}$

| T (°C) | $S_{EG}^{50}$ |  | $S_{EG}^{30}$ |  |
|--------|---------------|--|---------------|--|
|        | M (uem/g)     | Fază cristalină  | M (uem/g)     | Fază cristalină  |
| 800    | 2,3           | $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$                                       | 0,6           | $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$   |
| 900    | 2,6           | $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$                                  | 2,0           | $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$   |
| 1000   | 3,6           | $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$                                  | 1,4           | 52 % $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 46 % $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 2% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ |
| 1100   | 1,0           | $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 1,0           | 98 % $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 2% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$                                       |
| 1200   | 0             | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$                                       | -             | -  |

Pentru probele cu 30 % gr.  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (Fig. 158, 159) la 800 °C, 900 °C și 1000 °C valorile magnetizării de saturație sunt mai mici decât în cazul probelor cu 50 % gr.  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , datorită conținutului mai mic de fază magnetică din nanocompozită.

Forma curbelor de magnetizare prezentate indică o comportare superparamagnetică cu un câmp coercitiv de valoare 0. Absența câmpului coercitiv în cazul probelor în care se înregistrează faza  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  denotă o suprapunere a curbelor de magnetizare a fazei  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  superparamagnetică cu cea a fazei magnetice dure  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , care prezintă coercitivitate.

În cazul probei cu 30 % gr.  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  ( $S_{EG}^{30}$ ) calcinată la 1100 °C, unde prin spectrometrie Mössbauer s-a înregistrat cel mai mare conținut de fază  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (98 %), forma curbei de magnetizare prezintă ciclu de histereză de 450 Oe.

Valorile mici ale magnetizării de saturație se explică prin conținutul mare de matrice de  $\text{SiO}_2$  nemagnetică în care este înglobată faza magnetică.

În figurile 160 – 163 se prezintă curbele de magnetizare ale probelor  $S_{1,4BG}^{50}$ ,  $S_{1,4BG}^{30}$ , calcinate la temperaturile: 300 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C.

În tabelul 38 se prezintă valorile magnetizării de saturație și fazele cristaline (identificate prin Mössbauer respectiv RX) pentru fiecare temperatură de calcinare.

Valorile mai mari ale magnetizării de saturație în cazul probelor sintetizate cu 1,4 BG, se explică prin natura precursorului, care la descompunerea oxidativă în

porii gelului, generează un mediu reducător mai puternic ce face ca gradul de cristalinitate al fazei  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  să crească.

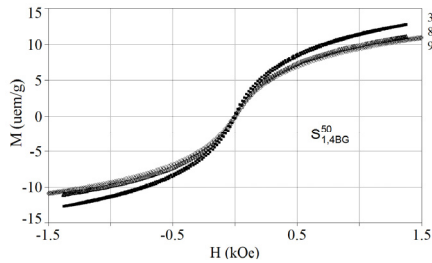


Fig.160. Curbele de magnetizare ale probei  $S_{1,4BG}^{50}$  calcinată la 300 °C, 800 °C și 900 °C

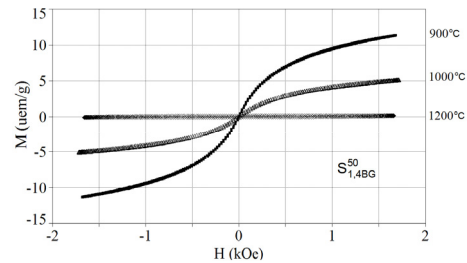


Fig.161. Curbele de magnetizare ale probei  $S_{1,4BG}^{50}$  calcinată la 900 °C, 1000 °C și 1200 °C

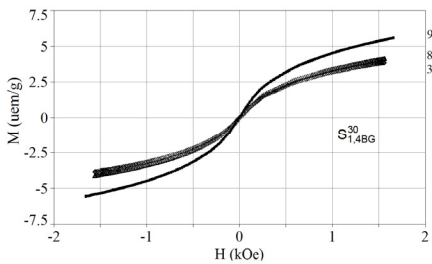


Fig.162. Curbele de magnetizare ale probei  $S_{1,4BG}^{30}$  calcinată la 300 °C, 800 °C și 900 °C

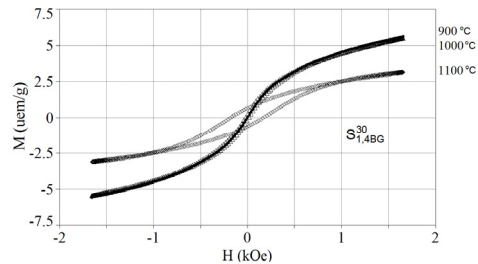


Fig.163. Curbele de magnetizare ale probei  $S_{1,4BG}^{30}$  calcinată la 900 °C, 1000 °C și 1100 °C

Tabel. 38 Valorile magnetizării de saturație pentru probele  $S_{1,4BG}^{50}$  și  $S_{1,4BG}^{30}$

| T (°C) | $S_{1,4BG}^{50}$ |   | $S_{1,4BG}^{30}$ |                                  |
|--------|------------------|---|------------------|----------------------------------|
|        | M (uem/g)        | Fază cristalină   | M (uem/g)        | Fază cristalină                  |
| 300    | 12,7             | $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  | 4,3              | -                                |
| 800    | 11,4             | 70 % $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 30 % particule blocate magnetic   | 4,3              | $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$   |
| 900    | 11,4             | 35 % $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 64 % $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 1% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 5,6              | $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ |
| 1000   | 5                | 14 % $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 83 % $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 3% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 5,6              | $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ |
| 1100   | -                | 86 % $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ + 14 % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$                                     | 3,2              | $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ |
| 1200   | 0                | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  | -                | -                                |

Scăderea magnetizării de saturație pentru proba  $S_{1,4BG}^{50}$  calcinată în intervalul de temperaturi 300 – 900 °C are loc pe baza modificării compoziției fazale (Tabel 38). La 1000 °C se înregistrează valoarea cea mai mică de 5 uem/g, care arată o transformare mai avansată a lui  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  în  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

În cazul probei cu 30 % gr.  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  ( $S_{1,4BG}^{30}$ ) variația magnetizării de saturație în intervalul 300 – 1000 °C, are la bază prezența fazei  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Scăderea magnetizării la temperatura de 1000 °C și forma curbei de magnetizare care prezintă un câmp coercitiv de 380 Oe, confirmă transformarea fazei  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , mai puternic magnetică, în faza  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , mai slab magnetică.

Măsurătorile magnetice au confirmat formarea fazelor  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  și  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  în probe, care sunt puternic dependente de concentrația  $\text{Fe}^{3+}$ , de temperatura de tratament termic și de natura precursorului. Conținutul de fază magnetică individuală din probe, dimensiunea și distribuția particulelor și temperatura de tratament termic, determină forma curbei de histereză, coercitivitatea și transformarea de fază magnetică.

## IV.5. Concluzii

- "Metoda sol-gel modificată" propusă pentru obținerea nanocompozitei  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  implică:
  - sinteza precursorilor feritici de tip hidroxycarboxilat de Fe(III) (Cap.II.);
  - sinteza gelurilor hibride de silice (Cap.III.);
- S-au stabilit condițiile de obținere a gelurilor hibride și de formare a combinațiilor complexe de tip hidroxycarboxilat de Fe(III) în porii gelului pentru fiecare sistem;
- Descompunerea oxidativă a combinațiilor complexe în porii gelului are loc la ~ 300 °C, cu formarea  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , odată cu arderea lanțului organic, atunci când are loc colapsarea porilor cu stabilizarea fazei  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  până la 800 °C;
- S-a stabilit conținutul maxim de 50 % gr.  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  pentru care faza unică  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se stabilizează până la 800 °C;
- Indiferent de diolul folosit în sinteză, în aceleași condiții, se formează gelul hibrid și combinația complexă de tip hidroxycarboxilat de Fe(III) (glioxilat, lactat, malonat, succinat) în porii acestuia;
- Comportarea termică a precursorilor feritici în porii gelului este similară cu cea a combinațiilor complexe de Fe(III) bulk, atât în aer cât și în azot;
- Prin analiza RX s-a pus în evidență faza pură  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sub formă de nanoparticule până la 800 °C;
- La 900 °C,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se transformă în faza  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , dificil de obținut;
- Prin spectrometria Mössbauer s-a stabilit că pentru compoziția de 30 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  la 1100 °C se obține 98 %  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ;
- Prin spectrometrie FT-IR s-a pus în evidență faza  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  chiar pentru un conținut mic de 20 % gr.  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ;
- Măsurătorile magnetice au pus în evidență formarea fazelor  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  și  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  care sunt puternic dependente de concentrația  $\text{Fe}^{3+}$ , de temperatura de tratament termic, de natura precursorului și au susținut mecanismul de transformare  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

## V. CONCLUZII GENERALE

Cercetările efectuate în cadrul tezei au urmărit obținerea în stare pură sub formă de nanoparticule a oxidului de fier  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  și  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . Acest oxid este dificil de obținut în stare pură atât nedispersat cât și dispersat în matrice de silice.

Studiile teoretice și experimentale pe care le-am efectuat s-au axat în primul rând pe *elaborarea* unor **metode noi** de sinteză a precursorilor feritici nedispersați sau dispersați în matrice de silice, care prin descompunere și tratamente termice să conducă direct la obținerea *fazei unice*  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Oxidul de fier  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nedispersat (bulk) sau dispersat în matrice de silice (metoda sol-gel modificată) a fost obținut cu succes din *combinații complexe hidroxicarboxilice de Fe(III)* sintetizate prin reacția redox dintre  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  și diolii (etilenglicol, 1,2-propan diol, 1,3-propan diol, 1,4-butan diol).

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

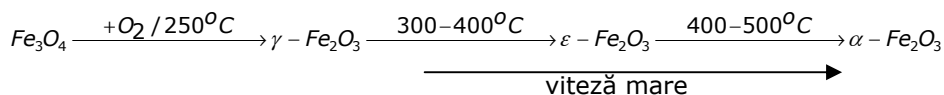
Cercetările aferente tezei au un caracter atât *fundamental* cât și *aplicativ*. Cele două aspecte nu sunt prezentate în mod distinct dar se evidențiază foarte clar pe parcursul abordării temei.

### V.1. Concluzii cu privire la obținerea $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (bulk)

*Particularitatea* sistemului oxidic studiat este că alături de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se pot forma și alte faze oxidice:  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  funcție de metoda de obținere a precursorului feritic, de natura acestuia și de condițiile de tratament termic.

Oxidul polimorf  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (bulk) este stabil într-un interval de temperatură îngust, cel mai adesea găsimdu-se alături de faza spinelică  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita) sau de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematita).

Din punct de vedere termodinamic și cinetic în intervalul de temperatură 250 – 500 °C, în aer, au loc următoarele transformări:



*Experiența* acumulată pe parcursul cercetărilor în domeniu a făcut să *optimizăm* pentru sistemul studiat "**Metoda de sinteză a combinațiilor complexe de tip hidroxicarboxilat de Fe(III)**" care are la bază reacția redox dintre  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  și diol.

În acest capitol studiul a avut *două obiective*:

- **obținerea precursorilor** de tip hidroxicarboxilat de Fe(III);
- **obținerea  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$**  din precursorii feritici sintetizați.

### Principalele rezultate și contribuții

- s-au sintetizat 4 noi compuși coordinativi ai Fe(III) cu liganzi produși de oxidare ai diolilor: etilenglicol → acid glioxilic, 1,2- propan diol → acid lactic, 1,3- propan diol → acid malonic și 1,4- butan diol → acid succinic;

- conform stoechiometriei reacției redox s-a stabilit raportul molar optim de sinteză Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> : diol cu un exces 50 % diol;

- prin ATD și ATG, printr-un procedeu de aplicare a amestecului de soluții Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> : diol, în strat subțire pe talere din Pt s-a urmărit mecanismul de desfășurare a reacției redox cu formarea combinațiilor complexe de Fe(III) și s-a stabilit temperatura de sinteză a precursorilor feritici ca fiind 130 °C;

- s-a stabilit prin spectroscopie Mössbauer și prin reacții analitice că toți complexii sintetizați la 130 °C conțin numai ionul Fe(III) și sunt de natură polimerică (foarte puțin solubili în apă, analiză FT-IR).

Compușii sintetizați (pulbere amorfă) au fost analizați și caracterizați prin metode fizico-chimice bine selectate: analiză termică, în aer și azot, spectrometrie FT-IR, spectrometrie electronică UV-VIS și de absorbție atomică, măsurători magnetice, analiză de difracție RX, analiză chimică elementală și reacții analitice.

Fiecare rezultat în parte și toate rezultatele corelate între ele ne-au permis să **propunem** pentru compușii sintetizați, formule de compoziție și structură. Fiecare sinteză repetată în aceleași condiții a condus la rezultate similare (analiză termică, spectrometrie FT-IR, difracție de raze X, analize chimice).

- s-a pus foarte clar în evidență formarea compușilor coordinativi hidroxicarboxilici prin spectroscopie FT-IR, care a permis să se obțină informații importante asupra stereochemiei liganzilor coordinați;

- o caracteristică a spectrelor FT-IR pentru complexii sintetizați cu Fe(III) este despicarea benzii din domeniul 1600 cm<sup>-1</sup> în două benzi de vibrație, una la ~ 1560 cm<sup>-1</sup> atribuită  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  iar una la ~ 1670 cm<sup>-1</sup> atribuită unei legături  $\nu_{as}(\text{O}=\text{C}-\text{O})$  ce poate arăta că există două moduri de coordinare pentru anionii carboxilați (bidentat și în punte). Această supoziție poate fi sau nu justificată de rezultatele neconcludente obținute la analiza elementală de C și H (pentru glioxilat, lactat și succinat);

- analiza elementală de C și H pentru combinația complexă de tip malonat, unde coordinarea celor doi ioni Fe(III) se realizează direct prin dianionul malonat, a corespuns foarte bine cu formula de compoziție și structură propusă  $[\text{Fe}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ;

- s-au obținut informații valoroase prin analiza termică: calitative, cantitative, de stabilitate termică și de structură pentru cei 4 compuși sintetizați. În general, se poate spune că toți compușii au o comportare termică asemănătoare dar din evoluția curbelor termice în aer și azot, din pierderile de masă și masa reziduală, fiecare compus are o anumită individualitate care este dată de natura ligandului și modul de coordinare al acestuia cu ionul Fe(III);

- pentru **prima dată** s-a abordat o nouă interpretare a mecanismului de conversie termică a compușilor hidroxycarboxilici de Fe (III):

*După eliminarea moleculelor de apă coordonată până la ~ 200 °C, indiferent de atmosfera de lucru, pentru toți compușii începe degradarea ligandului. În această etapă de la început, are loc formarea unui intermediar carboxilic de Fe(II) (formiat, oxalat) pe seama ionului  $Fe^{3+}$  (oxidant) și ligandului organic (reducător). În aceeași secvență (in situ) se produce și reoxidarea  $Fe^{2+}$  pe seama  $CO_2$  rezultat la descompunerea carboxilatului de Fe(II).*

*Speciile de  $Fe^{2+}$  prezente în pulbere, duc la adsorbția  $CO_2$  când are loc un transfer de electroni de la  $Fe^{2+}$  la o moleculă de  $CO_2$  cu oxidarea la  $Fe^{3+}$ .*

*Acest mecanism, care are loc în stare solid-gaz, explică obținerea în stare pură a oxidului de fier  $\gamma-Fe_2O_3$ , în urma descompunerii compușilor coordinativi de tip hidroxycarboxilați de Fe(III) prin metoda utilizată.*

- din spectrele electronice s-a stabilit o stereochimie octaedrică cu un cromofor  $[Fe(III)O_6]$  pentru toate combinațiile sintetizate;

- măsurătorile de susceptibilitate magnetică au indicat existența unui cuplaj antiferomagnetic la temperatura camerei între ionii paramagnetici susținând formularea polinucleară cu liganzi în punte.

*Rezultatele obținute la caracterizarea compușilor sintetizați, au permis să se propună formulele de structură și compoziție pentru cei 4 compuși hidroxycarboxilici de Fe(III) (precursori feritici pentru obținerea  $\gamma-Fe_2O_3$ ).*

- prin analiza termică s-a arătat că toți precursorii de tip hidroxycarboxilați de Fe(III) sintetizați, se descompun în aer până la 350 °C;

- din spectrele de difracție de raze X, s-a identificat faza  $\gamma-Fe_2O_3$  în stare pură sub formă de nanoparticule la 300 °C, 3 ore;

- spectrometria Mössbauer a pus în evidență doar prezența ionului  $Fe^{3+}$  la această temperatură, ceea ce demonstrează că specia magnetică identificată este  $\gamma-Fe_2O_3$ , fără a se găsi în amestec cu  $Fe_3O_4$ ;

- s-a studiat influența timpului de calcinare 3, 6 și 20 h la 300 °C, cu privire la stabilitatea fazei  $\gamma-Fe_2O_3$ . Toate probele la 3 și 6 ore au prezentat ca fază unică  $\gamma-Fe_2O_3$ , cu particule de 12 – 16 nm. La 20 ore, în spectrele precursorilor lactat și succinat s-a identificat slab cristalizată și faza  $\alpha-Fe_2O_3$ . Aceasta poate susține, conform literaturii, faptul că după un timp mai lung,  $\gamma-Fe_2O_3$  poate trece foarte rapid în faza polimorfă  $\epsilon-Fe_2O_3$ , care apoi trece în  $\alpha-Fe_2O_3$  la 500 °C;

- magnetizările probelor calcinate la 300 °C ( $\gamma-Fe_2O_3$ ) corespund sistemelor ferimagnetice particulare (sisteme de nanoparticule/nanocristalite);

- valorile mărimilor magnetice macroscopice (magnetizarea de saturație și câmpul coercitiv) depind de natura precursorului utilizat la obținerea  $\gamma-Fe_2O_3$ , diametrul mediu al nanocristalitelor și durata tratamentului termic aplicat.

-



## V.2. Concluzii cu privire la obținerea gelurilor hibride (matricea de silice)

Obținerea nanocompozitelor  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  a implicat și a impus un studiu asupra matricii de silice. În condițiile de sinteză a nanocompozitelor  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , în cadrul studiului nostru s-au pus următoarele probleme:

- ce precursor feritic se utilizează ?
- cum și în ce tip de matrice se înglobează precursorul ?
- care este structura compozitei rezultate ?

Așa cum s-a constatat și s-a dovedit,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se obține în stare pură prin conversia termică la 300 °C din combinații complexe de tip hidroxicarboxilat de Fe(III).

Obiectivul a fost de a îngloba acești precursori feritici în porii matricii de silice care prin conversie termică să conducă la  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ .

S-a studiat modul de formare a combinației complexe de tip hidroxicarboxilat de Fe(III) în porii gelului de silice utilizând "Metoda sol-gel modificată (originală)". Metoda constă în amestecarea directă a reactanților: TEOS – diol –  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .

Diolul prezent în amestec cu TEOS-ul, în procesul de gelifiere a condus la interacții chimice cu formarea de geluri hibride anorganic – organice.

### Principalele rezultate și contribuții

S-a prezentat un **studiu original** cu privire la formarea gelurilor hibride de silice în condiții de lucru impuse de obținerea nanocompozitelor  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ :

- s-a realizat un *studiu preliminar*, amănunțit, asupra parametrilor care intervin și influențează formarea gelurilor de silice (TEOS), în mod deosebit: mediul de reacție, pH, solvent, raportul  $\text{H}_2\text{O} : \text{TEOS}$  (cu sau fără apă), temperatura și timpul de gelifiere;

- în aceleași condiții s-a urmărit și formarea gelurilor hibride (TEOS – diol), când prin analize și caracterizare s-a constatat o *diferență esențială* față de gelurile de silice;

- în funcție de compozițiile  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , s-a studiat raportul molar  $\text{H}_2\text{O} : \text{TEOS}$  și diol : TEOS precum și influența acestora în procesul de gelifiere (hidroliză – policondensare) cu formarea gelurilor hibride;

- s-a stabilit că raportul  $\text{H}_2\text{O} : \text{TEOS}$  nu are o influență semnificativă în procesul de gelifiere, interacția diolului având loc atât cu TEOS-ul prin grupările organice etoxi (-  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ) cât și cu produșii de hidroliză ai acestuia (- OH);

- formarea gelurilor s-a studiat în cataliză acidă (pH ~ 2), acesta fiind condiționată de caracterul acid al acvacionului  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $\text{pK}_a = 2,2$  utilizat ca reactant la formarea compozitei;

Raportul molar diol – TEOS este cel mai important datorită implicării diolului atât la formarea gelului hibrid cât și ca reactant în obținerea combinațiilor complexe de tip hidroxicarboxilați de Fe(III) înglobate în porii gelului.

- s-au sintetizat și caracterizat geluri hibride cu toți cei 4 dioli (EG, 1,2 PG, 1,3 PG, 1,4 BG) pentru diferite rapoarte molare diol – TEOS și s-a stabilit un *raport molar optim* de interacție diol – TEOS = 0,5 pentru toate sistemele;

- comportamentul gelurilor hibride la descompunerea termică în aer (250 – 300 °C) respectiv în azot (400 – 600 °C) a pus în evidență *prezența* în gelul hibrid de silice a lanțurilor organice, legate chimic, corespunzător fiecărui diol;

- prin *spectrometrie  $^{29}\text{Si}$ -RMN* s-a pus în evidență înconjurarea locală a atomului de Si în rețea, atunci când diolul este legat chimic. *Gradul de condensare* pentru cele 4 geluri la 200 °C *nu depinde* esențial de natura diolului. La 600 °C, când are loc arderea lanțurilor organice din gelurile hibride, gradul de condensare crește puternic;

- prin arderea lanțurilor organice în aer și calcinare la 600 °C, s-au obținut matrici de silice, amorfe, cu *morfologie modificată funcție de natura diolului și de gradul de interacție*.

Pe baza datelor de analiză termică, spectrometrie FT-IR, spectrometrie  $^{29}\text{Si}$ -RMN au fost *propuse scheme posibile* pentru interacția diolilor cu TEOS-ul sau cu produșii de hidroliză ai acestuia.

*Studiul realizat are implicații semnificative la obținerea fazelor oxidice ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) înglobate în porii matricii de silice.*

### V.3. Concluzii cu privire la obținerea $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

Din capitolele II și III a rezultat că:

- *s-a elaborat metoda de sinteză a precursorilor feritici care conduc la obținerea  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ;*
- *s-au stabilit toate condițiile necesare obținerii gelurilor hibride organico-anorganice.*

În acest capitol s-a prezentat obținerea *nanocompozitei  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$*  prin "**Metoda sol-gel modificată**", **metodă originală** de sinteză a nanocompozitelor din combinații complexe hidroxicarboxilice și/sau carboxilice înglobate în porii gelurilor hibride de silice.

Conform schemei de obținere a nanocompozitei  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , "*metoda sol-gel modificată*" prezintă următoarea *particularitate*:

- *într-o primă etapă, o parte* din diolul prezent în amestecul inițial de sinteză ( $\text{TEOS} - \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 - \text{diol}$ ), *interacționează* cu TEOS-ul și/sau produșii de hidroliză ai acestuia, când se *formează gelul hibrid de silice*, iar **o parte**, care se găsește împreună cu soluția de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  dispersat la scară moleculară în porii gelului, va *forma combinația complexă hidroxicarboxilică de Fe(III)* în porii gelului în urma reacției redox cu  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  la 130 °C. În final, prin *descompunerea* combinației complexe la  $\sim 300$  °C, 2 ore și *tratamente termice adecvate* s-a obținut oxidul de fier înglobat în matricea de silice.

### Principalele rezultate și contribuții

- s-au sintetizat geluri hibride în condițiile stabilite cu toți cei 4 dioli pentru compoziții Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> (20, 30, 40, 50 și 70 % gr.);

- prin *analiza termică* a gelurilor s-a urmărit desfășurarea reacției redox diol : Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> cu formarea combinației complexe de Fe(III) în porii gelurilor hibride și s-a stabilit ca temperatură de sinteză a precursorilor feritici în porii gelului, temperatura de 130 °C;

- prin *analiza termică și spectrometria FT-IR* s-a pus în evidență că în toate gelurile hibride, indiferent de compoziția  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, se formează combinații complexe ale Fe(III) în porii gelurilor;

- pentru geluri cu compoziții 20, 30 % gr. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, descompunerea termică a combinației complexe de Fe(III) în porii gelurilor hibride, este influențată și de *morfologia gelului hibrid* funcție de natura diolului, prin difuzia oxigenului în porii gelului;

- evoluția curbelor termice, în aer și azot, ale gelurilor hibride (50, 70 % gr. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) este asemănătoare comportării termice a precursorilor nedispersați (bulk);

- în urma *descompunerii* combinațiilor complexe de Fe(III) care are loc după același mecanism de reducere Fe<sup>3+</sup> la Fe<sup>2+</sup> și reoxidare la Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la 350 °C, în porii gelurilor se formează oxidul de fier  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

- în funcție de *compoziția* gelurilor (50, 70 % gr. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>), calcinate la 300 °C, 3 ore, prin analiza RX s-a pus în evidență *faza oxidică pură*  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

- pentru compoziția 50 % gr. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> faza  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în stare pură a fost *stabilă* până la 800 °C;

- pentru compoziția 70 % gr. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> faza  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s-a *stabilizat* până la 500 °C.

Aceasta se explică pe baza conținutului mare de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> când nu s-a realizat înglobarea eficientă a combinației complexe în porii gelului;

- pentru compoziții 30 % gr. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> s-a înregistrat în spectrele RX la 800 °C *faza unică*  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> iar gelurile cu 20 % gr. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *nu* au dat semnale în RX la 800 °C datorită particulelor și concentrației mici în porii matricii de silice;

- prin *încălzirea directă* la 700 °C a gelurilor hibride, care conțin în pori combinația complexă de Fe(III) (130 °C), s-a pus în evidență *formarea* Fe<sup>2+</sup> în procesul de descompunere prin înregistrarea în spectrul RX a fazei Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (fayalite) care se obține în reacția  $2FeO + SiO_2 \rightarrow Fe_2^{II}SiO_4$ ;

- prin *spectroscopia Mössbauer* a gelului cu 50 % gr.  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  pretratată la 300 °C și calcinat la 700 și 800 °C, s-a pus în evidență numai *prezența ionilor  $\text{Fe}^{3+}$*  în structura celor două probe, iar faza identificată a fost atribuită  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Din cele prezentate rezultă că prin **metoda sol-gel modificată**,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se stabilizează ca fază unică în matricea de silice la temperaturi ridicate (800 °C) indiferent de natura precursorului de tip hidroxicarboxilat de Fe(III) pentru un conținut  $\leq 50$  % gr.  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ .

#### V.4. Concluzii cu privire la formarea $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

**Metoda nouă** prezentată la obținerea  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  poate fi considerată o **metodă nouă de obținere a nanocompozitei  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$** .

Forma polimorfă  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  este mult mai *dificil* de obținut decât ceilalți oxizi ai fierului.

În cadrul studiilor noastre, s-au obținut **rezultate excelente** (valoroase) asupra formării *fazei unice  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$*  din precursori *combinații complexe hidroxicarboxilice de Fe(III) prin metoda sol-gel modificată (originală)*.

Pentru a obține nanocompozita  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  în stare pură, trebuie să se stabilizeze faza  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  în stare pură la temperatura ridicată, mecanismul de transformare fiind  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Obținerea fazei pure  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  este dificilă, dar dirijarea procesării sol-gel cu scopul de a controla înglobarea nanoparticulelor în porii xerogelului de silice reprezintă o oportunitate de optimizare a sintezei acestui polimorf rar.

#### Principalele rezultate și contribuții

-  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  în stare pură s-a obținut prin calcinare la 800 °C, 3 ore, din precursori feritici (*glioxilat, lactat, malonat și succinat de Fe(III)*) înglobați în gelurile hibride (TEOS – diol (*etilenglicol, 1,2-propan diol, 1,3-propan diol, 1,4-butan diol*));

- creșterea temperaturii de calcinare la 900 °C a condus la modificarea esențială a spectrului RX față de cel de la 800 °C;

- în spectrul RX la 900 °C s-a identificat faza  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  mai mult sau mai puțin cristalizată funcție de: compoziția probelor, de mărimea particulelor din porii gelurilor, de morfologia matricii de silice;

- spectrele RX ale probelor cu 50 și 30 % gr.  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  calcinate la 1000 °C au înregistrat ca *fază unică bine cristalizată  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$*  pentru toate gelurile sintetizate cu cei 4 dioli;

- *de remarcat* că gelul sintetizat *numai cu  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$*  (fără diol) pentru 50 % gr.  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , calcinat în aceleași condiții la 1000 °C, a prezentat în spectrul RX faza majoritară  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  bine cristalizată, alături de  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  foarte slab cristalizat. Pentru o compoziție de 30 % gr.  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , în aceleași condiții, gelul a prezentat *numai* faza  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (aceasta datorându-se particulelor mici în porii matricii de silice);

- spectrele RX ale probelor cu 50 % gr. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> calcinate la 1100 °C, sintetizate cu 1,4 BG au prezentat faza  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> unică, bine cristalizată, în timp ce probele sintetizate cu EG, în aceleași condiții la 1100 °C au prezentat pe lângă  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și linii bine dezvoltate atribuite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

- aceleași probe cu 50 % gr. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> calcinate la 1200 °C au prezentat în spectrele RX linii ale lui  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

- mărimea particulelor  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crește cu creșterea temperaturilor de calcinare ceea ce explică transformarea  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

- imaginile TEM ale probelor  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> (50 % gr. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) obținute la 900 și 1000 °C arată că în matricea de silice amorfă se găsesc nanoparticule fine, sferice, cu dispersie avansată în porii matricii și cu diametre cuprinse între 20 – 30 nm;

Pentru punerea în evidență a fazelor sau amestecurilor de faze care nu au putut fi detectate prin analiza RX, s-a făcut apel la spectrometria Mössbauer:

Probele cu compoziție 50 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> sintetizate cu **1,4 BG**, tratate termic la 900, 1000, 1100, 1200 °C au fost supuse analizei Mössbauer:

- probele calcinate la 900 °C conțin 1 %  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 64 %  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 35 %  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- 1000 °C conțin 3 %  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 83 %  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 14 %  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- 1100 °C** conțin 14 %  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, **86 %  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**
- 1200 °C conțin 60 %  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 40 %  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Probele cu compoziție 30 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> sintetizate cu **EG**, tratate termic la 1000 și 1100 °C au fost supuse analizei Mössbauer:

- probele calcinate la 1000 °C conțin 2 %  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 46 %  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
52 %  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- 1100 °C** conțin 2 %  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, **98 %  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Studiile noastre au pus în valoare tehnica FT-IR la identificarea unor faze dificil de pus în evidență prin spectrometria RX, datorită conținutului mic din sistem:

- faza  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> a fost foarte clar identificată în spectrul FT-IR, prin banda individuală, intensă de la 688 cm<sup>-1</sup>, care apare bine evidențiată în prezența matricii de silice începând cu temperatura de formare a  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

- banda este prezentă în spectrul FT-IR pentru probe cu conținut mic de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> (20 % gr. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) chiar dacă faza  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> nu a fost înregistrată în spectrul RX;

- prin măsurători magnetice s-a pus în evidență formarea fazelor  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> care sunt puternic dependente de concentrația Fe<sup>3+</sup>, de temperatura de tratament termic, de natura precursorului și au susținut mecanismul de transformare  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> →  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> →  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

- conținutul de fază magnetică individuală din probe, dimensiunea și distribuția particulelor și temperatura de tratament termic, determină forma curbei de histereză, coercitivitatea și transformarea de fază magnetică.

Prin procesarea parametrilor: compoziție, temperatură, natura diolului utilizat la sinteza precursorului, viteza de încălzire, timpul de calcinare, se pot obține grade de puritate înalte pentru faza  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

*Metoda sol-gel modificată este o metodă nouă de obținere a  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> prin descompunerea combinațiilor complexe hidroxicarboxilice de Fe(III) înglobate în matrice de silice urmată de tratamente termice adecvate. Metoda este simplă și directă, cu condiția ca la temperatura de formare a fazei  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, în porii matricii de silice să se găsească faza  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*

- ✚ **Activitatea de cercetare în domeniu și în cadrul tezei** a fost valorificată prin publicarea a 19 lucrări științifice dintre care 14 lucrări ISI cu 19 citări în reviste recunoscute internațional, 7 lucrări ISI făcând obiectul tezei și participarea la 16 conferințe și simpozioane din țară și străinătate.
- ✚ O parte din rezultatele activității de cercetare au făcut obiectul unor proiecte:
  - bursă de cercetare științifică pentru tineri doctoranzi (BD): "Nanomateriale oxidice de tip Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, nedispersate și dispersate în matrici hibride (obținere, caracterizare, aplicații)";
  - PN II 71 - 026/2010 cu titlul: Cercetări complexe privind obținerea și proprietățile magnetice ale sistemelor de nanoparticule ferimagnetice de Co<sub>8</sub>Fe<sub>3-8</sub>O<sub>4</sub> surfactate/nosurfactate și biocompatibile cu potențiale aplicații în terapia cancerului;
  - Grant CNCISIS tip A, tema nr. 32, Cod CNCISIS 648, derulat pe durata a doi ani 2005 – 2006, cu tema: Nanocompozite de tip Ni<sub>x</sub>Zn<sub>(1-x)</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cu proprietăți magnetice dirijate, obținute prin două metode neconvenționale de sinteză, originale.

### **Lucrări publicate în reviste de specialitate (cotate ISI)**

1. **O. Ștefănescu**, C. Davidescu, P. Barvinschi: The effect of temperature and Fe<sup>3+</sup> concentration on the formation of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles embedded in silica matrix, *Acta Chim. Slov.*, vol. 57, p. 424 – 430, 2010;
2. M. Ștefănescu, M. Stoia, **O. Ștefănescu**, C. Davidescu, G. Vlase, P. Șfirloagă: Synthesis and characterization of poly(vinylalcohol)/ethylene glycol/silica hybrids. Thermal analysis and FT-IR study, *Rev. Roum. Chim.*, vol. 55 (1), p. 17-23, 2010;
3. M. Ștefănescu, M. Stoia, **O. Ștefănescu**, P. Barvinschi : Obtaining of Ni<sub>0.65</sub>Zn<sub>0.35</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles at low temperature from metallic nitrates and polyols, *J. Therm. Anal. Cal.*, vol.99, p. 459-464, 2010;

4. M.Stoia, M.Ştefănescu, T.Dippong, **O. Ştefănescu**, P.Barvinschi: Low temperature synthesis of  $\text{Co}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2$  nanocomposite using a modified sol-gel method, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 54, p. 49 – 56, 2010;
5. **O. Ştefănescu**, C. Davidescu, M. Ştefănescu, M. Stoia: Preparation of  $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$  nanocomposites by thermal decomposition of some carboxylate precursors formed inside the silica matrix, *J. Therm. Anal. Cal.*, vol. 97 (1), p. 203-208, 2009;
6. **O. Ştefănescu**, M. Stoia, M. Ştefănescu, T. Vlase: Study on the influence of teos-diol molar ratio on their chemical interaction during the gelation process, *J. Therm. Anal. Cal.*, vol. 97, p. 251 – 256, 2009;
7. M. Ştefănescu, M. Stoia, T. Dippong, **O. Ştefănescu**, P. Barvinschi : Preparation of  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  oxydic system starting from metal nitrates and propanediol, *Acta. Chim.Slov.*, vol. 56, p. 379-385, 2009;
8. M. Ştefănescu, M. Stoia, C. Caizer, **O. Ştefănescu**: Preparation of  $x(\text{Ni}0.65\text{Zn}0.35\text{Fe}_2\text{O}_4)/(100 - x)\text{SiO}_2$  nanocomposite powders by a modified sol-gel method, *Mat. Chem. Phys.*, vol. 113 (1), p. 342 – 348, 2009;
9. M. Ştefănescu, T. Dippong, M. Stoia, **O. Ştefănescu**: Study on the obtaining of cobalt oxides by thermal decomposition of some complex combinations, undispersed and dispersed in  $\text{SiO}_2$  matrix, *J. Therm. Anal. Cal.*, vol. 94 (2), p. 389 – 393, 2008;
10. M. Ştefănescu, **O. Ştefănescu**, M. Stoia, C. Lazau: Thermal decomposition of some metal-organic precursors:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles, *J. Therm. Anal. Cal.*, vol. 88 (1), p. 27 – 32, 2007;
11. M. Ştefănescu, M. Stoia, **O. Ştefănescu**, A. Popa, M. Simon, C. Ionescu: The interaction between TEOS and some polyols: Thermal analysis and FTIR, *J. Therm. Anal. Cal.*, vol.88 (1), p. 19 – 26, 2007;
12. M. Ştefănescu, M. Stoia, **O. Ştefănescu**: Thermal and FT-IR study of the hybrid ethylene-glycol-silica matrix, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 41 (1), p. 71 – 78, 2007;
13. M. Ştefănescu, C. Caizer, M. Stoia, **O. Ştefănescu**: Ultrafine, perfectly spherical Ni-Zn ferrite nanoparticles, with ultranarrow distribution, isolated in a silica matrix, prepared by a novel synthesis method in the liquid phase, *Acta Materialia*, vol. 54 (5), p. 1249 – 1256, 2006;
14. M. Ştefănescu, C. Caizer, M. Stoia, **O. Ştefănescu**: Ni,Zn/ $\text{SiO}_2$  ferrite nanocomposites prepared by an improved sol-gel method and their characterisation, *J. Optoelect. Adv. Mat.*, vol. 7 (2), p. 607 – 614, 2005;

## BIBLIOGRAFIE

1. R. Zboril, M. Mashlan, D. Krausova: Mössbauer Spectroscopy in Materials Science, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1999;
2. R. Zboril, M. Mashlan, D. Petridis: Iron(III) Oxides from Thermal Processes - Synthesis, Structural and Magnetic Properties, Mössbauer Spectroscopy Characterization and Applications, Chemistry of Materials, vol. 14, p. 969-982, 2002;
3. G. Marcu: Chimia Metalelor, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1979;
4. C. Drăgulescu, E. Petrovici: Introducere în chimia anorganică modern, Editura Facla, Timișoara, 1973;
5. P.W. Atkins: Physical chemistry - 4th Ed., Oxford University Press, 1990;
6. F.A. Cotton, G. Wilkinson: Advanced inorganic chemistry - 5th Ed., Wiley, New York, 1988;
7. B.N. Figgis: Introduction to ligand fields, Interscience Publishers, 1966;
8. D.M. Sherman: Electronic structures of  $\text{Fe}^{3+}$  coordination sites in iron oxides; application to spectra, bonding and magnetism, Phys. Chem. Min., vol. 12, p. 161-175, 1985;
9. R. M. Cornell, U. Schwertmann: The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses, Wiley-VCH Weinheim, 2003;
10. C. D. Nenițescu: Chimie generală, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1980;
11. H. Forestier, G. Guillot-Guillain: Ferromagnetic variety of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Compt. Rend. Acad. Sci., vol. 199, p. 720, 1934;
12. R. Schrader, G. Büttner G: New iron oxide phase  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , Z. Anorg. Allg. Chemie, vol. 320, p. 220-234, 1963;
13. W.H. Bragg: The structure of magnetite and the spinels, Nature, vol. 95, p. 561 - 562, 1915;
14. W.H. Bragg, W.L. Bragg: X-rays and crystal structure - 3rd Ed. G. Bell and Sons, London, 1918;
15. S. Nishikawa: The structure of some crystals of the spinel group, Proc. Math. Phys. Soc. Tokyo, vol. 8, p. 199-209, 1918;
16. D. Becherescu, V. Cristea, I. Menessy, F. Winter: Chimia stării solide 2, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1987;
17. R.J. Hill, J.R. Craig, G.V. Gibbs: Systematics of the spinel structure type, Phys. Chem. Min., vol. 4, p. 317-339, 1979;
18. E. Murad, J.H. Johnston: Iron oxides and oxyhydroxides, în: G. Long (Ed.) Mössbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry. Plenum Publ. Corp., vol. 2, p. 507-582, 1987;
19. R.L. Blake, R.E. Hessevick, T. Zoltai, L.W. Finger: Refinement of the hematite structure, Am. Min., vol. 51, p. 123-129, 1966;
20. L. Pauling, S.B. Hendricks: The crystal structures of hematite and corundum, J. Am. Chem. Soc., vol. 47, p. 781-790, 1925;
21. Y. Sata, S. Akimoto: Hydrostatic compression of four corundum type compounds:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , Physics, vol. 50, p. 5285-5291, 1979;
22. H. Stanjek: Aluminium- und Hydroxylsubstitution in synthetischen und natürlichen Hämatiten. Dissertation, Techn. Univ. München, 1991;
23. G. Hägg: Die Kristallstruktur des magnetischen Ferrioxids,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , Z.



- Physik. Chem. Abt.B, vol. 29, p. 95–103, 1935;
24. G.A. Waychunas: Crystal chemistry of oxides and oxyhydroxides in: D.H. Lindsley (Ed.) Oxide minerals petrologic and magnetic significance, Reviews in Mineralogy, Min. Soc. Am., vol. 25, p. 11–68, 1991;
  25. D.H. Lindsley: Oxide minerals, Miner. Soc. Am., Book Crafters Inc., cap.1, p. 18, 1976;
  26. A. Ferguson, M. Hass: Magnetic Structure and Vacancy Distribution in  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  by Neutron Diffraction, Phys Rev., vol. 112, p. 1130 – 1131, 1958;
  27. P. S. Sidhu, R. J. Gilkes, A. M. Posner: Mechanism of the low- temperature oxidation of synthetic magnetites, J. Inorg. Nucl. Chem., vol. 39, p. 1953–1958, 1977;
  28. C. J. Serna, M. P. Morales: Maghemite ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ): A versatile magnetic colloidal material, În E. Matijevic, M. Borkovec (Ed.) Surface and colloid science, Kluwer Academic/ Plenum Publishers, New York, p. 27 – 78, 2004;
  29. E. Tronc, C. Chanéac, J.P. Jolivet: Structural and magnetic characterization of  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . J. Solid State Chem., vol. 139, p. 93 – 104, 1998;
  30. K. Kelm, W. Mader: Synthesis and structural analysis of  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Z.Anorg.Allg.Chem., vol. 631, p. 2383–2389, 2005;
  31. R. Zboril, M. Mashlan, K. Barcova, M. Vujtek: Thermally induced solid-state syntheses of  $\gamma$ -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles and their transformation to  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  via  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Hyperf. Interact., vol. 139/140, p. 597–606, 2002;
  32. L. Ben-Dor, E. Fischbein, I. Felner, Z. Kalman:  $\beta$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : Preparation of thin films by chemical vapor deposition from organometallic chelates and their characterization, J.Electrochem. Soc., vol. 124, p. 451–457, 1977;
  33. Y. Ikeda, M. Takano, Y. Bando: Formation mechanism of needle-like  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  particles grown along the c axis and characterization of precursorly formed  $\beta$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Bull.Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., vol. 64, p. 249 – 258, 1986;
  34. E.R. Bauminger, L. Ben-Dor, I. Felner, E. Fischbein, I. Nowik, S. Ofer: Mössbauer effect studies of  $\beta$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Physica B, vol. 86–88, p. 910 – 912, 1977;
  35. L. Ben-Dor, E. Fischbein: Concerning the  $\beta$  phase of iron(III) oxide, Acta Cryst. B, vol. 32, p. 667 – 668, 1976;
  36. D. Wiarda, T. Wenzel, M. Uhrmacher, K.P. Lieb: Hyperfine interaction of  $^{111}\text{Cd}$  impurities in  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  and  $\beta$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , J. Phys. Chem. Solids, vol. 53, p.1199–1209, 1992;
  37. R. Zboril, M. Mashlan, D. Krausova, P. Pikal: Cubic  $\beta$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  as the product of the thermal decomposition of  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , Hyperf. Interact., vol. 120/121, p. 497 – 501, 1999;
  38. A.R. West: Basic Solid State Chemistry, J. Wiley, New York, 1988;
  39. J.M.D. Coey, P.W. Readman: New spin structure in an amorphous ferric gel, Nature, vol. 246, p. 476 – 478, 1973;
  40. J.M.D. Coey: Magnetic properties of iron in soil iron oxides and clay minerals in J.W. Stucki, B.A. Goodman, U. Schwertmann (Eds.) Iron in soils and clay minerals, D. Reidel Publ. Co., p. 397 – 466, 1988;
  41. E. Murad, U. Schwertmann: Influence of Al substitution and crystal size on the room- temperature Mössbauer spectrum of hematite, Clays Clay Min., vol. 34, p. 1–6, 1986;
  42. E. Murad: Properties and behavior of iron oxides as determined by Mössbauer spectroscopy in J.W. Stucki, B.A. Goodman, U. Schwertmann (Eds.) Iron in soils and clay minerals, D. Reidel Publ. Co., vol. 217, p.309

- 350, 1988;
43. L. Néel: Propriétés magnétiques des ferrites: ferrimagnétisme et antiferromagnétisme, *Ann. Phys.*, vol. 3, p. 137 – 198, 1948;
  44. J.M.D. Coey, D. Khalafalla: Superparamagnetic  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Phys. Stat. Sol. A*, vol. 11, p. 229 – 241, 1972;
  45. S. Morup, A. Dumesic, H. Topsoe: Magnetic microcrystals in R.L. Cohen (Ed.) *Applications of Mössbauer spectroscopy*, Academic Press, New York, vol. 2, p. 1 – 53, 1980;
  46. J.P. Jolivet, E. Tronc: Interfacial electron transfer in colloidal spinel iron oxide. Conversion of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> to  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in aqueous medium, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 125, p. 688 – 701, 1988;
  47. P. Mollard, P. Germe, A. Rousset: Surface effects of saturation magnetization of fine spinel ferrite particles, *Physica B+C*, vol. 86 – 88, p. 1393 – 1394, 1977;
  48. H.Batis-Landoulis, P. Vergnon: Magnetic moment of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microcrystals, morphological and size effects, *J. Mat. Sci.*, vol. 18, p. 3399 – 3403, 1983;
  49. G.M. da Costa, E. de Grave, A.M. Bryan, L.H. Bowen: Mössbauer studies of nano-sized aluminium-substituted maghemites, *Hyperf. Interact.*, vol. 94, p. 1983 – 1987, 1994;
  50. M. Gich, A. Frontera, E. Roig, E. Taboada, E. Molins, H.R. Rechenberg, J.D. Ardisson, W.A.A. Macedo, C. Ritter, V. Hardy, J. Sort, V. Skumryev, J. Nogués: High- and low-temperature crystal and magnetic structures of  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and their correlation to its magnetic properties, *Chem. Mater.*, vol. 18, p. 3889 – 3897, 2006;
  51. A.Kumar Gupta, M.Gupta: Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications, *Biomaterials*, vol. 26, p. 3995 – 4201, 2005;
  52. S.M. Moghimi, A.C.H. Hunter, J.C. Murray: Long-circulating and target-specific nanoparticles: theory to practice, *Pharm. Rev.*, vol. 53, p. 283 – 318, 2001;
  53. A.S.G. Curtis, C. Wilkinson: Nanotechniques and approaches in biotechnology, *Trends Biotech.*, vol. 19, p. 97 – 101, 2001;
  54. J.M.Wilkinson: Nanotechnology applications in medicine, *Med. Device Technol.*, vol. 14 (5), p. 29-31, 2003;
  55. J. Panyam, V. Labhasetwar: Biodegradable nanoparticles for drug and gene delivery to cells and tissue, *Adv. Drug Del. Rev.*, vol. 55, p. 329 – 347, 2003;
  56. A. Senyei, K. Widder, C. Czerlinski: Magnetic guidance of drug carrying microspheres, *J. Appl. Phys.*, vol. 49, p. 3578 – 3583, 1978;
  57. R.W. Siegel, in R.W. Siegel, E. Hu, M.C. Roco, (Ed.): *Nanostructure science and technology. A worldwide study*. WTEC, Loyola College in Maryland, 1999;
  58. I.F. Ichehbu, A.T. Florence: Adverse drug events related to dosage forms and delivery systems. *Drug. Saf.*, vol. 14 (1), p. 39 – 67, 1996;
  59. R.K. Gilchrist, R. Medal, W.D. Shorey, R.C. Hanselman, J.C. Parrot, C.B. Taylor: Selective inductive heating of lymph nodes, *Ann. Surg.*, vol. 146, p. 596 – 606, 1957;
  60. H. Pardoe, W. Chua-anusorn, T.G. St Pierre, J. Dobson: Structural and magnetic properties of nanoscale iron oxide particles synthesized in the presence of dextran or polyvinyl alcohol, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 225, p. 41 – 46, 2001;

61. A. Petri-Fink, M. Chastellain, L. Juillerat-Jeanneret, A. Ferrari and H. Hofmann: Development of functionalized superparamagnetic iron oxide nanoparticles for interaction with human cancer cells, *Biomaterials*, vol. 26, p. 2685 – 2694, 2005;
62. B. Schopf, T. Neuberger, K. Schulze, A. Petri, M. Chastellain, M. Hofmann, H. Hofmann and B von Rechenberg: Methodology description for detection of cellular uptake of PVA coated superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPION) in synovial cells of sheep, *J. Magn. Mater.*, vol. 293, p. 411 – 418, 2005;
63. J. Lee, T. Isobe, M. Senna: Preparation of ultrafine Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles by precipitation in the presence of PVA at high pH, *J. Coll. Interf. Sci.*, vol. 177, p. 490 – 494, 1996;
64. S.H. Im, T. Herricks, Y.T. Lee, Y. Xia: Synthesis and characterization of monodisperse silica colloids loaded with superparamagnetic iron oxide nanoparticles, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 401, p. 19 – 23, 2004;
65. K. Dormer, C. Seeney, K. Lewelling, G. Lain, D. Gibson, M. Johnson: Epithelial internalization of superparamagnetic nanoparticles and response to external field, *Biomaterials*, vol. 26, p. 2061 – 2072, 2005;
66. C. Lu, Y. Hung, J. Hsiao, Y. Lin, S. Wu, S. Hsu, H. Liu, C. Mou, C. Yang, D. Huang, Y. Chen: Bifunctional magnetic silica nanoparticles for highly efficient human stem cell labeling, *Nano Lett.*, vol. 7, p. 149 – 154, 2007;
67. C.R. Vestal, Z.J. Zhang: Magnetic spinel ferrite nanoparticles from microemulsions, *Int. J. Nanotechn.*, vol. 1 (1/2), p. 240 – 263, 2004;
68. I. Lazau, C. Păcurariu, Z. Ecsedi, R. Ianos: Metode neconvenționale utilizate în sinteza compușilor oxidici, Editura Politehnică, Timișoara, 2006;
69. M. Ștefănescu, T. Dippong, M. Stoia, **O. Ștefănescu**: Study on the obtaining of cobalt oxides by thermal decomposition of some complex combinations, undispersed and dispersed in SiO<sub>2</sub> matrix, *J. Therm. Anal. Cal.*, vol. 94 (2), p. 389 – 393, 2008;
70. T. Dippong, M. Ștefănescu, M. Stoia, **O. Ștefănescu**, G. Gavriș: Study on the formation of cobalt oxides nanoparticles in silica matrix by a sol-gel method, *Annals of West University of Timișoara, Series of Chemistry*, vol. 16 (4), p. 35 – 42, 2007;
71. M. Stoia, M. Ștefănescu, T. Dippong, **O. Ștefănescu**, P. Barvinschi: Low temperature synthesis of Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposite using a modified sol-gel method, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 54, p. 49 – 56, 2010;
72. M. Ștefănescu, M. Stoia, C. Caizer, **O. Ștefănescu**: Preparation of x(Ni<sub>0.65</sub>Zn<sub>0.35</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)/(100 - x)SiO<sub>2</sub> nanocomposite powders by a modified sol-gel method, *Mat. Chem. Phys.*, vol. 113 (1), p. 342 – 348, 2009;
73. M. Ștefănescu, C. Caizer, M. Stoia, **O. Ștefănescu**: Ultrafine, perfectly spherical Ni-Zn ferrite nanoparticles, with ultranarrow distribution, isolated in a silica matrix, prepared by a novel synthesis method in the liquid phase, *Acta Materialia*, vol. 54 (5), p. 1249 – 1256, 2006;
74. M. Ștefănescu, C. Caizer, M. Stoia, **O. Ștefănescu**: Ni,Zn/SiO<sub>2</sub> ferrite nanocomposites prepared by an improved sol-gel method and their characterisation, *J. Optoelect. Adv. Mat.*, vol. 7 (2), p. 607 – 614, 2005;
75. M. Stoia, M. Ștefănescu, C. Caizer, **O. Ștefănescu**: Synthesis of magnetic nanocomposites x%(Ni<sub>0.75</sub>Zn<sub>0.25</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)/(100-x)% SiO<sub>2</sub> by a sol-gel method, *Annals of West University of Timișoara, Series of Chemistry*, vol. 16 (4), p. 87 – 94, 2007;

76. X. Hu, J.C. Yu, J. Gong: Fast production of self-assembled hierarchical  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoarchitectures, *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, p. 11180 – 11185, 2007;
77. S. Giria, S. Samantab, S. Majic, S. Gangulic, A. Bhaumikb: Magnetic properties of  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticle synthesized by a new hydrothermal method, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 285 (1-2), p. 296 – 302, 2005;
78. X. C. Jiang, A. B. Yu, W. R. Yang, Y. Ding, C. X. Xu, S. Lam: Synthesis and growth of hematite nanodiscs through a facile hydrothermal approach, *J. Nanopart. Res.*, vol. 12 (3), p. 877 – 893, 2010;
79. X. Liu, G. Qiu, A. Yan, Z. Wang, X. Li: Hydrothermal synthesis and characterization of  $\alpha$ - $\text{FeOOH}$  and  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  uniform nanocrystallites, *J. Alloy. Compd.*, vol. 433 (1-2), p. 216 – 220, 2007;
80. O. Horner, S. Neveu, S. de Montredon, J-M Siaugue, V. Cabuil: Hydrothermal synthesis of large maghemite nanoparticles: influence of the pH on the particle size, *J. Nanopart. Res.*, vol. 11 (5), p. 1247-1250, 2009;
81. Y. Liu, Y. Chen, Y.Zeng, S. Wang: A simple solution route to control synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanomaterials at low temperature and their magnetic properties, *Sci. in China Series B: Chemistry*, vol. 52 (7), p. 916-923, 2009;
82. R. Lu, K. Tao, K. Sun, H. Dou, B. Xu: Facile synthesis of magnetic microcapsules by synchronous formation of magnetite nanoparticles, *Coll. Polym. Sci.*, vol.288 (3), p. 353-357, 2010;
83. H. Kavas, N. Kasapoğlu, A. Baykal, Y. Köseoğlu : Characterization of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles synthesized by various methods, *Chem. Papers*, vol. 63 (4), p. 450-455, 2009;
84. M. Ștefănescu, **O. Ștefănescu**, M. Stoia, M. Simon : The synthesis of Ni, Zn ferrite through thermal conversion of carboxylic forerunners resulted in the redox reaction between metallic nitrates and different polyols, *Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering RICCCCE XIV*, 29-3, 2005;
85. M. Ștefănescu, M. Stoia, **O. Ștefănescu**, P. Barvinschi : Obtaining of  $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanoparticles at low temperature from metallic nitrates and polyols, *J. Therm. Anal. Cal.*, vol.99, p. 459-464, 2010;
86. M. Ștefănescu, M. Stoia, T. Dippong, **O. Ștefănescu**, P. Barvinschi : Preparation of  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  oxydic system starting from metal nitrates and propanediol, *Acta Chim. Slov.*, vol. 56, p. 379-385, 2009;
87. A. Venkataraman, Vijay A. Hiremath, S. K. Date, S. D. Kulkarni : A new combustion route to  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  synthesis, *Bull. Mat. Sci.*, vol. 24 (6), p. 617-621, 2001;
88. K. Buyukhatipoglu, A. Morss Clyne: Controlled flame synthesis of  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles: effect of flame configuration, flame temperature and additive loading, *J. Nanopart. Res.*, vol. 12 (4), p. 1495 – 1508, 2009;
89. **O. Ștefănescu**, M. Ștefănescu, M. Stoia, P. Barvinschi, T. Dippong: Study on the obtaining of  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  nanocomposites through a modified sol-gel method, *Annals of West University of Timișoara, Series of Chemistry*, vol. 16 (4), p. 79 – 86, 2007;
90. A. E. Baranchikov, V. K. Ivanov, N. N. Oleinikov, Yu. D. Tret'yakov : Microstructural Evolution of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  during Sonochemical Synthesis of Zinc Ferrite, *Inorg. Mat.*, vol. 40 (10), p. 1091-1094, 2004;

91. J. Kis-Csitári, Z. Kónya, I. Kiricsi: Sonochemical Synthesis of Inorganic Nanoparticles, *Functionalized Nanoscale Materials, Devices and Systems*, vol.II, p. 369-372, 2008;
92. T. González-Carreño, M.P. Morales, M. Gracia, C. J. Serna : Preparation of uniform  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles with nanometer size by spray pyrolysis, *Mat. Lett.*, vol. 18 (3), p. 151-155, 1993;
93. R. F. C. Marques, A. F. R. Rodriguez, J. A. H. Coaquira, J. G. Santos, V. K. Garg, M. Jafellicci Jr., S. J. L. Ribeiro, M. Verelst, J. Dexpert-Ghys and P. C. Morais: Mössbauer spectroscopy study of iron oxide nanoparticles obtained by spray pyrolysis, *Hyperf. Interact.*, vol.189 (1-3), p. 159-166, 2009;
94. M. P. Pileni : The role of soft colloidal templates in controlling the size and shape of inorganic nanocrystals, *Nature Mater.*, vol. 2, p. 145-150, 2003;
95. P. Tartaj, J. Tartaj : Microstructural evolution of iron-oxide-doped alumina nanoparticles synthesized from microemulsions, *Chem. Mater.*, vol. 14, p. 536-541, 2002;
96. E.E. Carpenter : Iron nanoparticles as potential magnetic carriers, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 225 (1-2), p.17-20, 2001;
97. R.Y. Hong, H.P. Fu, G.Q. Di, Y. Zheng, D.G. Wei: Facile route  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposite used as a precursor of magnetic field, *Mat. Chem. Phys.*, vol.108, p. 132 – 141, 2008;
98. E.Taboada, R.P. del Real, M. Ghich, A. Roig, E. Molins: Faraday rotation measurements in maghemite-silica aerogels, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 301, p. 175 – 180, 2006;
99. K.M.S. Khalil, H.A. Mahmoud, T.T. Ali: Direct Formation of Thermally Stabilized Amorphous Mesoporous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> Nanocomposites by Hydrolysis of Aqueous Iron(III) Nitrate in Sols of Spherical Silica Particles, *Langmuir*, vol. 24 (3), p. 1037 –1043, 2008;
100. E. Matijević, R.S. Sapiieszko: *Fine Particles: Synthesis, characterization and mechanism of growth*, Surfactant Science Series, T. Sugimoto (Ed.), Marcel Dekker, NY, V. 92, 2000;
101. J. P. Jolivet: *Metal Oxide Chemistry and Synthesis. From Solution to solid state*, John Wiley and Sons Ltd., 2000;
102. T. Sugimoto, E. Matijević: Formation of uniform spherical magnetite particles by crystallization from ferrous hydroxide gels, *J. Colloid. Interface Sci.*, vol. 74, p. 227- 243, 1980;
103. G. Bate: *Ferromagnetic materials*, E.P. Wohlfarth (Ed.) , North Holland, vol.2, cap.7, 1980;
104. M.P. Sharrock: Particulate recording media, *MRS Bull.*, vol. 15 (3), p. 53-63, 1990;
105. R. Weissleder, G. Elizondo, J. Wittenberg, C.A. Rabito, H.H. Bengel, L.J. Josephson: Ultrasmall superparamagnetic iron oxide: characterization of a new class of contrast agents for MR imaging, *Radiology*, vol. 175, p. 489-493, 1990;
106. L. B. Bangs: New developments in particle-based immunoassays: Introduction, *Pure and Apply. Chem.* vol. 68 (10), p. 1873-1879, 1996;
107. W. Wu, Q. He, C. Jiang: Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies, *Nanoscale Res. Lett.* vol. 3, p. 397-415, 2008;
108. Y.S. Kang, S. Risbud, J.F. Rabolt, P. Stroeve: Synthesis and characterization of nanometer – size Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and  $\gamma$ - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles, *Chem.*

- Mater., vol.8 (9), p. 2209-2211, 1996;
109. J. Rockenberger, E.C. Scher, P.A. Alivisatos: A New Nonhydrolytic Single-Precursor Approach to Surfactant-Capped Nanocrystals of Transition Metal Oxides, *J. Am.Chem. Soc.* vol. 121 (49) , p. 11595-11596, 1999;
  110. E. Wedekind, W. Albrecht: Kennzeichnung der verschiedenen Arten von Eisen (III)-oxyden und Eisen(III)-oxydhydraten durch ihre unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften (I), *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, vol. 59 (8), p. 1726-1730, 1926;
  111. A. Winkel, R. Haul: Ferromagnetische Eisen(III) Oxyd-Aerosole und – Hydrosole, *Z. Elektrochem.*, vol. 44 (11), p. 823 – 831, 1938;
  112. K. Woo, J. Hong, S. Choi, H. Lee, J. Ahn, C.S. Kim et al.: Easy Synthesis and Magnetic Properties of Iron Oxide Nanoparticles, *Chem. Mater.* vol. 16 (14), p. 2814-2818, 2004;
  113. T. Hyeon, S.S. Lee, J. Park, Y. Chung, H.B. Na: Synthesis of Highly Crystalline and Monodisperse Maghemite Nanocrystallites without a Size-Selection Process, *J. Am. Chem. Soc.* vol. 123 (51), p. 12798-12801, 2001;
  114. S. Sun, H. Zeng: Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* vol.124 (28), p. 8204-8205, 2002;
  115. V. Rao, A.L. Shashimohan, A.B. Biswas: Studies on the formation of  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (maghemite) by thermal decomposition of ferrous oxalate dihydrate, *J.Mat.Sci.*, vol. 9, p. 430 – 433, 1974;
  116. P. Deb, A. Bausmalick: Kinetics of  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticle evolution from an organic precursor, *J. Nanopart. Res.*, vol. 6, p. 527 – 531, 2004;
  117. S. Asuha, S. Zhao, H.Y. Wu, L. Song, O. Tegus: One step synthesis of maghemite nanoparticles by direct thermal decomposition of Fe-urea complex and their properties, *J. Alloys Comp.*, vol. 472 (1-2), p. L23-L25, 2009;
  118. C. Solans, P. Izquierdo, J. Nolla, N. Azemar, M.J. Garcia-Celma: Nano-emulsions, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 10, p. 102-110, 2005;
  119. J. Vidal-Vidal, J. Rivas, M.A. Lopez-Quintela: Synthesis of monodisperse maghemite nanoparticles by the microemulsion method, *Colloid Surf. A*, vol. 288, p. 44-51, 2006;
  120. P. Tartaj, M. Del Puerto Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. González-Carreño, C.J. Serna: The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine, *J.Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 36, p. 182-197, 2003;
  121. G. L. Messing, S. Zhang, G.V. Jayanthi: Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.76 (11), p. 2707-2726, 1993;
  122. C. Pecharroman, T. González-Carreño, J. E. Iglesias: The infrared dielectric properties of maghemite,  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , from reflectance measurement on pressed powders, *Phys. Chem. Min.*, vol. 22(1), p. 21-29, 1995;
  123. A. Kato, F. Tokunaga: Fine Powders by Spray-pyrolysis Technique. II. Iron Oxide Powders, *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, vol. 24 (8), p. 219-222, 1977;
  124. M. Kagawa, F. Honda, H. Onodera, T. Nagae: The formation of ultrafine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  by the spray-ICP technique, *Mater. Res. Bull.*, vol. 18 (9), p. 1081-1087, 1983;
  125. M. V. Cabanas, M. Vallet-Regi, M. Labeau, J. M. Gonzales- Calbet: Spherical iron oxide particles synthesized by an aerosol technique, *J. Mater. Res.*, vol. 8 (10), 2694-2701, 1993;

126. M. P. Morales, C. De Julian, J. M. Gonzales, C. J. Serna: The effect of the distribution of vacancies on the magnetic properties of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles, *J. Mater. Res.*, vol. 9 (1), p. 135-141, 1994;
127. V. Kohlschütter, J. W. Tüscher: *Z. Elektrochem.*, vol. 45, p. 225, 1921;
128. V. Cagliotti, O D'Agostino: *Gazz. Chim. Ital.*, vol. 66, p. 543, 1936;
129. R. Haul, T. Schoon: *Z. Elektrochem.*, vol. 45, p. 663, 1939;
130. P. C. Scholten: Studies of magnetic properties of fine particles and their relevance to material science, J.L. Dormann and D. Fiorani (Ed.), Elsevier Science Publishers B.V., 1992;
131. R. F. Zilo, E. P. Giannelis, B. A. Weinstein, M. P. O'Hara, B. N. Ganguly, V. Mehrotra, M. W. Russell, D. R. Huffman: Matrix-Mediated Synthesis of Nanocrystalline  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A New Optically Transparent Magnetic Material, *Science* vol. 257, p. 219-223, 1992;
132. H. Guerrero, G. Rosa, M. P. Morales, F. Del Monte, E. M. Moreno, D. Levy, R. Perez del Real, T. Belenguier, C. J. Serna: Faraday rotation in magnetic  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites, *Appl. Phys. Lett.*, vol.71, p. 2698-2700, 1997;
133. L. Nixon, C. A. Koval, R. D. Noble, G. S. Slaff: Preparation and characterization of novel magnetite-coated ion-exchange particles, *Chem. Mater.*, vol. 4, p. 117-121, 1992;
134. T. Ida, H. Tsuiki, A. Ueno, K. Tohji, Y. Udagawa, K. Iwai, H. Sano: Characterization of iron oxide in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst, *J. Catal.*, vol. 106 (1987), p. 428-439, 1987;
135. D. L. Leslie-Pelecky, R. D. Rieke: Magnetic properties of nanostructured materials, *Chem. Mater.*, vol. 8 (8), p. 1730-1783, 1996;
136. F. Bentivegna, M. Nyvlt, J. Ferré, J. P. Jamet, A. Brun, S. Visnovsky, R. Urban: Magnetically textured  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles in a silica gel matrix: Optical and magneto-optical properties, *J. Appl. Phys.*, vol. 85, p. 2270-2279, 1999;
137. D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur: *Metal Alkoxides*, Academic Press, London, 1978;
138. C. J. Brinker, G. W. Scherer: *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Boston – San Diego – New York – London – Sydney –Tokyo – Toronto, 1990;
139. R. Aelion, A. Loebel, F. Eirich: Hydrolysis of Ethyl Silicate, *J. Amer. Chem. Soc.*, vol.72, p. 5705- 5712, 1950;
140. E. Akerman: On the Hydrolysis of Trialkylphenoxysilanes, *Acta Chem. Scand.*, vol.10, p. 298- 305, 1956;
141. E. Akerman: On the Hydrolysis of Trialkylphenoxysilanes II., *Acta Chem. Scand.*, vol. 11, p. 373- 381, 1957;
142. H. Schmidt, A. Kaiser: Untersuchungen zur Hydrolyse von Kieselsäure-Derivaten, *Glas. Tech. Ber.*, vol. 54, p. 338- 342, 1981;
143. K. C. Chen, T. Tsuchiya, J. D. MacKenzie: Sol-gel processing of silica: I. The role of the starting compounds, *J. Non-cryst. Solids*, vol. 81 (1-2), p. 227-237, 1986;
144. L. Springer, M. F. Yan: *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glases and Composites*, ed. L. L. Hench, D. R. Ulrich, Wiley, New York, 1984;
145. M. Vallet-Regi, M. L. Veiga-Blanco, A. Mata-Arjona: Textura de geles de TiO<sub>2</sub> : I. Caracterizacion de materiales obtenidos en diferentes condiciones de preparacion, *Ann. Quim.*, vol. 76 B, p. 172-176, 1980;

146. A.Venkateswara Rao and Ravindra R. Kalesh : Organic Surface Modification of TEOS Based Silica Aerogels Synthesized by Co-Precursor and Derivatization Methods, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, vol. 30 (3), p. 141-147, 2004;
147. F. Rubio, J. Rubio and J.L. Oteo: Further Insights into the Porous Structure of TEOS Derived Silica Gels, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, vol. 8 (1-3), p. 159-163, 1997;
148. Viorica Muşat, P. Budrugaec and C. Gheorghieş: Effect of reagents mixing on the thermal behavior of sol-gel precursors for silica-based nanocomposite thin films, *J. Therm. Anal. Cal.*, vol. 94 (2), p. 373-377, 2008;
149. M. Zaharescu, A. Vasilescu, V. Bădescu and M. Radu: Hydrolysis-polycondensation in binary phosphorus alkoxides - TEOS system studied by GC-MS, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, vol. 8 (1-3), p. 59-63, 1997;
150. Sumio Sakka and Hiromitsu Kozuka: Sol-Gel Preparation of Coating Films Containing Noble Metal Colloids, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, vol. 13 (1-3), p. 701-705, 1998;
151. E. N. Poddenezhnyi, I. P. Kravchenko, I. M. Mel'nichenko, M. N. Kapshai and A. A. Boiko: Drying of bulk silica gels molded from tetraethylorthosilicate and aerosil, *Glass and Ceramics*, vol.57 (5-6), p. 158-161, 2000;
152. R. F. Silva, W. L. Vasconcelos: Influence of Processing Variables on the Pore Structure of Silica Gels Obtained with Tetraethylorthosilicate, *Mat. Res.*, 2 (3), 197-200, 2000;
153. M. Mazúr, V. Mlynárik, M. Valko and P. Pelikán: The time evolution of the sol-gel process:<sup>29</sup>Si NMR study of hydrolysis and condensation reactions of tetramethoxysilane, *Appl. Magn. Res.*, vol. 16 (4), p. 547-557, 1999;
154. K. Dahmouche, C. Bovier, J. Dumas, J. Serughetti and C. Mai: Densification of acid catalysed silica xerogels, *J. Mat. Sci.*, vol. 30 (16), p. 4149-4154, 1995;
155. Li-Ping Li and Guang-She Li: Hyperfine characterization of the crystallization of nanocrystalline NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> from the amorphous silica gel, *Hyp. Inter.*, vol. 128 (4), p. 437-442, 2000;
156. A. Bouajaj, M. Ferrari and M. Montagna: Crystallization of Silica Xerogels: A Study by Raman and Fluorescence Spectroscopy, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 8 (1-3), p. 391-395, 1997;
157. N. N. Khimich: Dependence of the Pore Size of Silica Gels on the Acidity of the Medium, *Glass Phys. Chem.*, vol. 29 (6), p. 596-598, 2003;
158. E. A. Barringer, H. K. Bowen: High-purity, monodisperse TiO<sub>2</sub> powders by hydrolysis of titanium tetraethoxide. 1. Synthesis and physical properties, *Langmuir*, vol. 1(4), p. 414-420, 1985;
159. T. Boyd: Preparation and properties of esters of polyorthotitanic acid *J. Polym. Sci.*, vol.7(6), p. 591- 602, 1951;
160. B. E. Yoldas: Hydrolysis of titanium alkoxide and effects of hydrolytic polycondensation parameters, *J. Mater. Sci.*, vol.21 (3), p. 1087-1092, 1986;
161. E. Konrad, O. Bächle, R. Singer: Hyghly Polymerized Compounds, Part XIX, Polymerized Silicic Acids, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, vol.474, p. 276-295, 1929;



162. R. F. S. Lenza, W. L. Vasconcelos: Study of the influence of some DCCAs on the structure of sol-gel silica membranes, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 330 (1-3), p. 216-225, 2003;
163. J. F. Sediri, N. Gharbi: Room Temperature Synthesis and Characterization of Hybrid Materials of Polymethylhydrosiloxane Modified by Hydroxide Organic Compounds, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 33 (1), p. 33-38, 2005;
164. H. Schmidt, H. Scholze, A. Kaiser: Principles of hydrolysis and condensation reaction of alkoxysilanes, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 63 (1-2), p. 1-11, 1984;
165. C. J. Brinker, K. D. Keeffer, D. W. Schaeffer, R. A. Assiuk, B. D. Kay, C. S. Ashley: Sol-gel transition in simple silicates II, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 63, p. 45-59, 1984;
166. C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau: Chemical modification of alkoxide precursors, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 100 (1-3), p. 65-76, 1988;
167. D. C. Bradley – Metal Alkoxides, *Adv. Chem. Ser.*, vol. 23, p. 10-36, 1959;
168. E. J. A. Pope, J. D. MacKenzie: Sol-gel processing of silica: II. The role of the catalyst, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 87, p. 185-198, 1986;
169. C. J. Brinker, K. D. Keeffer, D. W. Schaeffer, C. S. Ashley: Sol-gel transition in simple silicates, *J. Non-Cryst. Solids*, vol.48 (1), p. 47- 64, 1982;
170. D. Niznansky, J. L. Rehspringer: Infrared Study of SiO<sub>2</sub> Sol to Gel Evolution and Gel Aging, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 180, p. 191-196, 1995;
171. J.-H. Kim, H.-R. Kim, H.-H. Park, S.-H. Hyun: Aging Effect of SiO<sub>2</sub> Xerogel Film on its Microstructure and Dielectric Properties, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 169-170, p. 452-456, 2001;
172. M. A. Einarsrud, E. Nilsen, A. Rigacci, G.M. Pajonk, S. Buathier, D. Valette, M.Durant, B. Chevalier, P. Nitz, F. Ehrburger-Dolle: Strengthening of Silica Gels and Aerogels by Washing and Aging Processes, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 285 (1), p. 1-7, 2001;
173. G. W. Scherer: Drying Gels: I. General theory , *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 87 (1-2), p.199-225, 1986;
174. G. W. Scherer: Drying Gels: II. Film and flat plate, *J. Non-Cryst. Solids*, vol.89 (1-2), p. 217-238, 1987;
175. G. W. Scherer: Drying Gels: III. Warping plate, *J. Non-Cryst. Solids*, vol.91 (1), p. 83-100, 1987;
176. G. W. Scherer: Stress and Fracture during Drying of Gels, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 121(1-3), p. 104-109, 1990;
177. G. W. Scherer: Bending a gel rod with an impermeable surface, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 204, p. 73-77, 1996;
178. G. W. Scherer: Stress from re-immersion of partially dried gel, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 212, p. 268-280, 1997;
179. D. Segal: Chemical synthesis of advanced ceramic materials, Cambridge University Press, New York – Port Chester – Melbourne – Sydney, 1989;
180. D. Kohn, Z. Gropsian, M. Medeleanu: Termodinamica tehnica si mecanica fluidelor, Institutul Politehnic „ Traian Vuia”, Timisoara, 1978;
181. M. Prassas, L. L. Hench: Ultrastructure Processing of Ceramics and Composites, Eds. L. L. Hench, D. R. Ulrich, Wiley & Sons, New York, 1984;
182. L. Ciontea, T. Petrisor: Chimia si fizica ceramicii, Ed. U. T. Press, Cluj-Napoca, 2004.

183. A. F. D' Adamo, R. H. Kienle: The Mode of Hydrolysis of Tetraalkyl Titanates, *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 77 (16), p. 4408, 1955;
184. N. N. Khimich: Synthesis of silica gels organic – inorganic hybrids on their base, *Glass Phys. Chem.*, vol. 30 (5) (2004), p. 430-442, 2004;
185. L. L. Hench, G. Orsel, J. L. Nogues: Better Ceramics through Chemistry: II, Eds. C. J. Brinker, D. E. Clark, D. R. Ulrich, Pittsburgh: Mat. Res. Soc., 1986;
186. J. A. Bohlayer: Method for making low-expansion glass article of complex shape, US Patent 4940675, 1990;
187. Y. Lu, R. Ganguli, C. A. Drewien, M. T. Anderson, C. J. Brinker, W. Gong, Y. Guo, H. Soyez, B. Dunn, M. H. Huang, J. I. Zink: Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol-gel dip coating, *Nature*, vol. 389 (6649), p. 364-368, 1997;
188. C. J. Brinker, D. R. Dunphy: Morphological control of surfactant – templated metal oxide films, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol.11 (2-3), p. 126-132, 2006;
189. C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, C. S. Ashley: Review of sol-gel thin film formation, *J. Non-Cryst. Solids*, vol.147 (48), p. 424-436, 1992;
190. S. K. Samudrala, S. Bandyopadhyay: Development of hybrid nanocomposites for electronic applications in Hybrid Nanocomposites for Nanotechnology, Ed. L. Merhari, Springer Science, New York, p. 231-289, 2009;
191. C. Sanchez, F. Ribot: Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry, *New J. Chem.* vol. 18, p. 1007-1047, 1994;
192. C. Sanchez, de AA, G. J. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C.R. Mayer, V. Cabuil: Designed hybrid organic – inorganic nanocomposites from functional nanobuilding blocks, *Chem. Mater.*, vol. 13, p. 3061-3083, 2001;
193. C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, M. Popall: Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. Special issue on Functional hybrid materials. Ed. C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, vol. 35/36, p. 3559-3592, 2005;
194. Y. Chujo, T. Saegusa: Organic polymer hybrids with silica gel formed by means of the sol-gel method, *Adv. Polym. Sci.*, vol. 100, p. 11-29, 1992;
195. B. M. Novak: Hybride nanocomposite materials : between inorganic glasses and organic polymers, *Adv. Mater.*, vol. 5, p. 422-433, 1993;
196. U. Schubert, N. Hüsing, A. Lorenz: Hybrid inorganic-organic materials by sol-gel processing of organofunctional metal alkoxides, *Chem. Mater.*, vol. 7, p. 2010-2027, 1995;
197. D. A. Loy, K. J. Shea: Bridged polysilsesquioxanes. Highly porous hybrid organic-inorganic materials, *Chem. Rev.*, vol. 95, p. 1431-1442, 1995;
198. P. Judenstein, C. Sanchez: Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary, *J. Mater. Chem.*, vol. 6, p. 511-525, 1996;
199. R. J. P. Corriu: Monophasic organic-inorganic hybrid materials, *CR Acad. Sci.*, vol.1, p. 83-89, 1998;
200. C. Sanchez, F. Ribot, B. Lebeau: Molecular design of hybrid organic-Inorganic nanocomposites synthesized via sol-gel chemistry, *J. Mater. Chem.*, vol. 9, p.35-44, 1999;

201. H. Schmidt, G. Jonschker, S. Goedicke, M. Mennig: The Sol-Gel Process as a Basic Technology for Nanoparticle-Dispersed Inorganic-Organic Composites, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 19 (1-3), p. 39-51, 2000;
202. C. Sanchez, C. Boissiere, D. Grosso, C. Laberty, L. Nicole: Design, Synthesis and Properties of Inorganic and Hybrid Thin Films Having Periodically Organized Nanoporosity, *Chem. Mater.*, vol. 20, p. 682-737, 2008;
203. R. E. Tischler: Preparation of bimodal aluminas and molybdena/alumina extrudates, *J. Catal.*, vol. 72 (2), p. 255-265, 1981;
204. S. A. Davis, S. L. Burkett, N. H. Mendelson, S. Mann: Bacterial templating of ordered macrostructures in silica and silica-surfactant mesophases, *Nature* vol. 385, p. 420-423, 1997;
205. S. Sato, T. Murakata, T. Suzuki, T. Ohgawara: Control of pore size distribution of silica gel through sol-gel process using water soluble polymers as additives, *J. Mater. Sci.*, vol. 25, p. 4880-4885, 1990;
206. G. Zehl, S. Bischoff, F. Mizukami, H. Isutzu, M. Bartoszek, H. Jancke, B. Lucke, K. Maeda: Control of the specific surface area of silica by a sol-gel process using 2- methylpentane-2,4-diol, *J. Mater. Chem.*, vol. 5 (11), p. 1893-1897, 1995;
207. M. S. W. Vong, N. Bazin, P.A. Sermon: Chemical Modification of Silica Gels, *J. Sol - Gel Sci. Technol.*, vol. 8, p. 499-505, 1997;
208. M. Ștefănescu, M. Stoia, **O. Ștefănescu**, C. Davidescu, G. Vlase, P. Șfirloagă: Synthesis and characterization of poly(vinylalcohol)/ethylene glycol/silica hybrids. Thermal analysis and FT-IR study, *Rev. Roum. Chim.*, vol. 55 (1), p. 17-23, 2010;
209. M. J. Adeogun, J. N. Hay : Structure Control in Sol-Gel Silica Synthesis using Ionene Polymers. 2: Evidence from Spectroscopic Analysis, *J. Sol-Gel. Sci. Technol.*, vol. 20, p. 119-128, 2001;
210. S. Niwa, F. Mizukami, S. Isoyama, T. Tsuchiya, K. Shimizu, S. Imai, J. Imamura: Partial hydrogenation of benzene with ruthenium catalysts prepared by a chemical mixing procedure: Preparation and properties of the catalysts, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, vol. 36 (5), p. 236 -246, 1986;
211. T. Touam, G. Milova, Z. Saddiki, M.A. Fardad, M.P. Andrews, J. Chrostowski and S.I. Najafi: Organoaluminophosphate sol-gel silica glass thin films for integrated optics, *Thin Solid Films*, vol. 307 (1-2), p. 203-207, 1997;
212. P. Ayyub, M. Multani, M. Barma, V.R. Palkar, R. Vijayaraghavan: Size-induced structural phase transitions and hyperfine properties of microcrystalline Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, vol. 21, p. 2229 – 2245, 1988;
213. C. Cannas, D. Gatteschi, A. Musini, G. Piccaluga, C. Sangregorio: Structural and magnetic properties of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles dispersed over a silica matrix, *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, p. 7721 – 7726, 1998;
214. S. Solinas, G. Piccaluga, M.P. Morales, C.J. Serna: Sol-gel formation of γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites, *Acta Mater*, vol. 49 (14), p. 2805 – 2811, 2001;
215. P.P.C. Sartoratto, K.L. Caiado, R.C. Pedroza, S.W. da Silva, P.C. Morais: The thermal stability of maghemite-silica nanocomposites: An investigation using X-ray diffraction and Raman spectroscopy, *J. Alloys Comp.*, vol. 434-435, p. 650 – 654, 2007;

216. F. Del Monte, M.P. Morales, D. Levy, A. Fernandez, M. Ocana, A. Roig, E. Molins, K. O'Grady, C.J. Serna: Formation of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> isolated nanoparticles in a silica matrix, *Langmuir*, vol. 13, p. 3627 – 3634, 1997;
217. M.B. Fernandez van Raap, F.H. Sanchez, A.G. Leyva, M.L. Japas, E. Cabanillas, H. Troiani: Synthesis and magnetic properties of iron oxide-silica aerogel nanocomposites, *Physica B*, vol. 398, p. 229 – 234, 2007;
218. L. Casas, A. Roig, E. Molins, J.M. Greneche, J. Asenjo, J. Tejada: Iron oxide nanoparticles hosted in silica aerogels, *Appl. Phys. A*, vol. 74, p. 591 – 597, 2002;
219. M. Răileanu, M. Crişan, D. Crişan, A. Brăileanu, N. Drăgan, M. Zaharescu, C. Stan, D. Predoi, V. Kuncser, V.E. Marinescu, S.M. Hodoroaga: Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> nanoparticles embedded in sol-gel vitreous silica. The effect of the catalyst nature, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 354, p.624 – 631, 2008;
220. D. Predoi, O. Crişan, A. Jitianu, M.C. Valsangiacom, M. Răileanu, M. Crişan, M. Zaharescu: Iron oxide in a silica matrix prepared by the sol-gel method, *Thin Solid Films*, vol. 515, p. 6319 – 6323, 2007;
221. T. Gonzalez-Carreno, M.P. Morales, M. Gracia, C.J. Serna: Preparation of uniform  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles with nanometer size by spray pyrolysis, *Mat. Lett.*, vol. 18, p. 151 – 155, 1993;
222. X. Xu, J. Wang, C. Yang, H. Wu, F. Yang: Sol-gel formation of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites: Effects of different iron raw material, *J. Alloys Comp.*, vol. 468, p. 414– 420, 2009;
223. G.L. Messing, S. Zhang, G.V. Jayanthi: Ceramic powder synthesis by spray pyrolysis, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 76, p. 2707 – 2726, 1993;
224. E. Matijevic: Colloid science of ceramic powders, *Pure and Appl. Chem.*, vol. 60, p. 1479 – 1491, 1988;
225. P. Tartaj, T. Gonzalez-Carreno, C.J. Serna: Single-step nanoengineering of silica coated maghemite hollow spheres with tunable magnetic properties, *Adv. Mater.*, vol. 13, p. 1620 – 1624, 2001;
226. B. S. Randhawa, M.A. Kaur: A comparative study on the thermal decomposition of some transition metal maleates and fumarates. *J. Therm. Anal. Cal.*, vol. 89, p. 251 – 255, 2007;
227. A.K. Nikumbh, A.V. Nagawade, V.B. Tadke, P.P. Bakare: Electrical, magnetic and Mössbauer properties of cadmium - cobalt ferrites prepared by the tartarate precursor method, *J. Mater. Sci.*, vol. 36, p. 653 – 662, 2001;
228. N.N. Dass, S. Sarmah: Synthesis and thermal decomposition of [Ni<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>]-7H<sub>2</sub>O, *J. Therm. Anal. Cal.*, vol. 58, p. 137 – 145, 1999;
229. B.S. Randhawa, K.J. Sweety: Thermal Analysis of Magnesium Tris(maleato) Ferrate(III) Dodecahydrate. Physico-chemical studies, *J. Therm. Anal. Cal.*, vol. 65, p. 829 – 835, 2001;
230. L. Patron, O. Carp, I. Mîndru, G. Marinescu, E. Segal: Iron, nickel and zinc malates coordination compounds synthesis, characterization and thermal behaviour, *J. Therm. Anal. Cal.*, vol. 72, p. 281 – 288, 2003;
231. M.A. Mohamed, A.K. Galwey, S. Halawy: Kinetic and thermodynamic studies of the non-isothermal decompositions of nickel malonate dihydrate and nickel hydrogen malonate dehydrate, *Thermochim. Acta*, vol. 323, p. 27 – 36, 1998;
232. M. Bîrzescu, M. Cristea, M. Ştefănescu, G. Constantin: Rom. Pat. 102501, sept.27, 1990;

233. M. Ștefănescu, V. Sasca, M. Bîrzescu: Studies on the thermal decompositions of heteropolynuclear glyoxylates of Cr(III) and Cu(II), *J. Therm. Anal. Cal.*, vol. 56, p. 579 – 586, 1999;
234. C. Păcurariu, M. Bîrzescu, I. Lazău, M. Brezeanu, D. Becherescu: Spinel pigments in the ZnO-CoO-NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system prepared by the thermal conversion of complex heteropolinuclear combinations, *Mat. Eng.*, vol. 11 (2), p. 129 – 140, 2000;
235. M. Bîrzescu, M. Niculescu, R. Dumitru, O. Carp, E. Segal: Synthesis, structural characterization and thermal analysis of the cobalt(II) oxalate obtained through the reaction of 1,2-ethanediol with Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, *J. Therm. Anal. Cal.*, vol. 96, p. 979 – 986, 2009;
236. M. Ștefănescu, V. Sasca, M. Bîrzescu: Thermal behavior of the homopolynuclear glyoxylate complex combinations with Cu (II) and Cr (III), *J. Therm. Anal. Cal.*, vol. 72, p. 515 – 524, 2003;
237. M. Niculescu, N. Vaszilcsin, M. Bîrzescu, P. Budrugeac, E. Segal: Thermal and structural investigation of the reaction between 1,2-propanediol and Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, *J. Therm. Anal. Cal.*, vol. 65, p. 881 – 889, 2001;
238. I. Rădoi, M. Bîrzescu, F. Golmbioschi, A. Ferencz, M. Ștefănescu: Preparation of anodes with electrocatalytically active films of metallic complexes used in water electrolysis, *Rev. Chim.*, vol. 36, p. 832 – 835, 1985;
239. M. Bîrzescu: Combinații complexe cu etilenglicol și producții de oxidare ai acestuia, Teză de doctorat, Universitatea București, 1998;
240. M. Bîrzescu, M. Niculescu, M. Ștefănescu, N. Vaszilcsin: Studies on reaction between 1,2-propane diol and some nitrates. Thermal and structural investigation, *Chem. Bull. T.U.*, vol. 40 (54), p. 83 – 91, 1995;
241. M. Niculescu, N. Vaszilcsin, C.M. Davidescu, P. Negrea, M. Bîrzescu, P. Budrugeac: Structural investigation and thermal analysis of the coordination compound obtained through the reaction of 1,3-propanediol with Co(II) nitrate, *Rev. Roum. Chim.*, vol. 48, p. 997 – 1006, 2003;
242. **O. Ștefănescu**, C. Davidescu, P. Barvinschi: The effect of temperature and Fe<sup>3+</sup> concentration on the formation of γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles embedded in silica matrix, *Acta Chim. Slov.*, vol. 57, p. 424 – 430, 2010;
243. **O. Ștefănescu**, C. Davidescu, T. Vlase, M. Ștefănescu: Obtaining and thermal stability of γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles in SiO<sub>2</sub> matrix, *Lucrările celui de-al 18-lea simpozion anual de comunicări științifice – Comisia de Analiză Termică și Calorimetrie*, București, 2009;
244. K. Nakamoto: Infrared spectra of inorganic and coordination compounds, John Wiley and Sons, New York, 1970;
245. R. Prasad, Sulaxna, A. Kumar: Kinetics of thermal decomposition of iron(III) dicarboxylate complexes, *J. Therm. Anal. Cal.*, vol. 81, p. 441 – 450, 2005;
246. L. Kekedy: *Chimie Analitică calitativă*, Editura Scrisul Românesc, București, 1982;
247. R. Ripan, E. Popper, C. Liteanu: *Chimie analitică calitativă. Semimicroanaliză*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1963;
248. B.S. Randhawa, R. Kaur, K. Sweety: Mössbauer study on thermal decomposition of some hydroxyl iron (III) carboxylates. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 220 (2), p. 271 – 273, 1997;

249. S. Grimm, M. Schultz, S. Barth: Flame pyrolysis – a preparation route for ultrafine pure  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders and the control of their particle size and properties, *J. Mat. Sci.*, vol. 32, p. 1083 – 1092, 1997;
250. JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, 1993;
251. W. Yinsheng, A. Muramatsu, T. Sugimoto: FT-IR analysis of well-defined  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles, *Colloids and Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 134 (3), p. 281 – 297, 1998;
252. M. Ștefănescu, **O. Ștefănescu**, M. Stoia, C. Lazau: Thermal decomposition of some metal-organic precursors: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles, *J. Therm. Anal. Cal.*, vol. 88 (1), p. 27 – 32, 2007;
253. C. Suryanarayana, M. Grant Norton: X-Ray Diffraction. A practical approach, Plenum Press, New York, 1998;
254. P.A. Webb, C. Orr: Analytical Methods in Fine Particle Technology, Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, 1997;
255. W. Wu, X.H. Xiao, S.F. Zhang, T.C. Peng, J. Zhou, F. Ren, C.Z. Jiang: Synthesis and Magnetic Properties of Maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Short-Nanotubes, *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 5 (9), p. 1474 – 1479, 2010;
256. B.D. Cullity: Introduction to magnetic materials reading, Addison – Wesley, MA, 1972;
257. P. Tartaj, C.J. Serna: Microemulsion-assisted synthesis of tunable superparamagnetic composites, *Chem. Mat.*, vol. 14, p. 4396 – 4402, 2002;
258. S-M. Zhou, X-T. Zhang, H-C. Gong, B. Zhang, Z-S. Wu, Z-L. Du, S-X. Wu: Magnetic enhancement of pure gamma Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanochains by chemical vapor deposition, *J. Phys.: Condens. Matter.*, vol. 20, 075217, 2008;
259. V.K. Parashar, V. Raman, O.P. Bahl: The role of N, N, Dimethylformamide and glycol in the preparation and properties of sol-gel derived silica, *J. Mat. Sci. Lett.*, vol. 16, p. 1403-1407, 1996;
260. M. Mondragon, V.M. Castano, J.M. Garcia, C.A.S. Tellez: Vibrational analysis of Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> and spectroscopic studies on the formation of glasses via silica gels, *Vib. Spectroscop.*, vol. 9, p. 293 – 304, 1995;
261. P.B. Wagh, A.V. Rao, D. Haranath: Influence of molar ratios of precursor, solvent and water on physical properties of citric acid catalyzed TEOS silica aerogels, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 53, p. 41 – 47, 1998;
262. M. Okuno, N. Zotov, M. Schmücker, H. Schneider: Structure of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses: Combined X-ray diffraction, IR and Raman studies, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 351, p. 1032 - 1038, 2005;
263. D.C.L.Vasconcelos, W.R. Campos, V. Vasconcelos, W.L. Vasconcelos: Influence of process parameters on the morphological evolution and fractal dimension of sol-gel colloidal silica particles, *Mat. Sci. Eng. A*, vol. 334, p. 53-58, 2002;
264. R.F.S. Lenza, W.L. Vasconcelos: Preparation of silica by sol-gel method using formamide, *Mater. Res.*, vol. 4, p. 189-194, 2001;
265. C.H. Voulgaris, E. Amanatide, D. Mataras, D.E. Rapakoulies: On the effect of the substrate pretreatment parameters on the composition and structure of plasma deposited SiO<sub>2</sub> films, *J. Phys.: Conference Series*, vol. 10, p. 206 – 209, 2005;
266. R.F.S. Lenza, W.L. Vasconcelos: Study of the influence of some DCCAs on the structure of sol-gel silica membranes, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 330, p. 216-225, 2003;

267. M. Ștefănescu, M. Stoia, **O. Ștefănescu**: Thermal and FT-IR study of the hybrid ethylene-glycol-silica matrix, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 41 (1), p. 71 – 78, 2007;
268. M. Ștefănescu, M. Stoia, **O. Ștefănescu**, A. Popa, M. Simon, C. Ionescu: The interaction between TEOS and some polyols: Thermal analysis and FTIR, *J. Therm. Anal. Cal.*, vol.88 (1), p. 19 – 26, 2007;
269. B. Ksapabutr, E. Gulari, S. Wongkasemjit: One-pot synthesis and characterization of novel sodium tris(glycozirconate) and cerium glycolate precursors and their pyrolysis, *Mat. Chem. Phys.*, vol. 83, p. 34, 2004;
270. **O. Ștefănescu**, M. Stoia, M. Ștefănescu, T. Vlase: Study on the influence of TEOS-diol molar ratio on their chemical interaction during the gelation process, *J. Therm. Anal. Cal.*, vol. 97, p. 251 – 256, 2009;
271. J. Drbohlavova, R. Hrdy, V. Adam, R. Kizek, O. Schneeweiss, J. Hubalek: Preparation and properties of various magnetic nanoparticles, *Sensors*, vol. 9, p. 2352 – 2362, 2009;
272. D. Ortega, J.S. Garitaonandia, C. Barrera-Solano, M. Ramirez-Del-Solar, E. Blanco, M. Dominguez: gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites for magneto-optical applications: Nanostructural and magnetic properties, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 352, p. 2801 – 2810, 2006;
273. R. De Palma, J. Trekker, S. Peeters, M.J. Van Bael, K. Bonroy, R. Wirix-Speetjens, G. Reekmans, W. Laureyn, G. Borghe, G. Maes: Surface modification of gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> magnetic nanoparticles for the controlled interaction with biomolecules, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 7, p. 4626 – 4641, 2007;
274. F. Bentivegna, J. Ferre, M. Nyvlt, J.P. Jamet, D. Imhoff, M. Canva, A. Brun, P. Veillet, S. Visnovsky, F. Chaput, J.P. Chaput, J.P. Boilot: Magnetically textured γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles in a silica gel matrix: Structural and magnetic properties, *J. Appl. Phys.*, vol. 83, p. 7776 – 7787, 1998;
275. C. Chanéac, E. Tronc, J.P. Jolivet: Magnetic iron oxide-silica nanocomposites. Synthesis and characterization, *J. Mater. Chem.*, vol. 6, p. 1905 – 1911, 1996;
276. M. Popovici, M. Gich, B. Niznansky, A. Roig, C. Savii, L. Casas, E. Molins, K. Zaveta, C. Enache, J. Sort, S. Brion, G. Chouteau, J. Nogues: Optimized synthesis of the elusive ε-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase via sol-gel chemistry, *Chem. Mater.*, vol. 16, p. 5542 – 5548, 2004;
277. I.K. Battisha, H.H. Afify, I.M. Hamada: Structural and magnetic susceptibility studies of SiO<sub>2</sub>:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-composites prepared by sol-gel technique, *J. Magn. Mater.*, vol. 292, p. 440 – 446, 2005;
278. **O. Ștefănescu**, C. Davidescu, M. Ștefănescu, M. Stoia: Preparation of Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites by thermal decomposition of some carboxylate precursors formed inside the silica matrix, *J. Therm. Anal. Cal.*, vol. 97 (1), p. 203-208, 2009;
279. K. Khatib, J. Rose, O. Barres, W. Stone, J.Y. Bottreo, C. Anselme: Physico-chemical study of fouling mechanism of ultrafiltration membrane on Biwa lake, *J. Membr. Sci.*, vol. 130, p. 53 – 62, 1997;
280. A. Manceau, P. Ildfonse, J.L. Hazemann, A.M. Flank, D. Gallup: Crystal chemistry of hydrous iron silicate scale deposits at the Salton Sea geothermal field, *Clays Clay Miner.*, vol. 43, p. 304 – 317, 1995;
281. M. Popovici: Materiale oxidice cu proprietăți dirijate, Teză de doctorat, Universitatea Politehnica Timișoara, 2004;

282. A. Lancok, M. Klementova, P. Bezdicka, M. Miglierini: Characterization of magnetic iron oxide nanoparticles, *Hyperf. Interact.*, vol. 189, p. 97 – 103, 2009;
283. J. Jin, K. Hashimoto, S. Ohkoshi: Formation of spherical and rod-shaped  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanocrystals with a large coercive field, *J. Mater. Chem.*, vol. 15, p. 1067 – 1071, 2005;
284. M. Kurmoo, J-L. Rehspringer, A. Hutlova, C. D'Orleans, S. Vilminot, C. Estournes, D. Niznansky: Formation of nanoparticles of  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  from yttrium iron garnet in a silica matrix: an unusually hard magnet with a Morin-like transition below 150 K, *Chem. Mater.*, vol. 17 (5), p. 1106 – 1114, 2005;
285. M. Gich, C. Frontera, A. Roig, J. Fontcuberta, E. Molins, H.R., N. Bellido, C. Simon, C. Fleta: Magnetoelectric coupling in  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles, *Nanotechnology*, vol. 17, p. 687 – 691, 2006;
286. P. Brazda, D. Niznansky, J-L. Rehspringer, J.P. Vejpravova: Novel sol-gel method for preparation of high concentration  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  nanocomposite, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 51, p. 78 – 83, 2009;
287. K.C. Barick, B.S.D.Ch.S. Varaprasad, D. Bahadur: Structural and magnetic properties of  $\gamma$ - and  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles dispersed in silica matrix, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 356, p. 153 – 159, 2010;
288. P. Brazda: Preparation of  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  Nanocomposites from Molecular Precursor by Sol-Gel Method and Doping of Iron (III) by Trivalent Metal Cations, Doctoral Thesis, Université de Strasbourg and Charles University in Prague, 2009;
289. E. Tronc, C. Chanéac, J.P. Jolivet, J.M. Grenèche: Spin collinearity and thermal disorder in  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , *J. Appl. Phys.*, vol. 98, p. 053901 - 053904, 2005;
290. S. Ohkoshi, S. Sakurai, J. Jin, K. Hashimoto: The addition effects of alkaline earth ions in the chemical synthesis of  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanocrystals that exhibit a huge coercive field, *J. Appl. Phys.*, vol. 97, p. 10K 312 – 314, 2005;
291. J. Jin, S. Ohkoshi, K. Hashimoto: Giant coercive field of nanometer-sized iron oxide, *Adv. Mater.*, vol. 16, p. 48 – 51, 2004;