

UTILIZAREA METODELOR NECONVENȚIONALE ÎN SINTEZA UNOR COMPUȘI OXIDICI DIN SISTEME $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y$

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor inginer
la
Universitatea "Politehnica" din Timișoara
în domeniul ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR
de către

ing. Silvana Ianoșev

Conducător științific: prof.univ.dr.ing. Ioan LAZĂU
Referenți științifici: prof.univ.dr.ing. Adrian VOLCEANOV
prof.univ.dr.ing. Alina BĂDĂNOIU
prof.univ.dr.ing. Cornelia PĂCURARIU

Ziua susținerii tezei: 16.10.2009

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, 2006

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

Utilizarea metodelor neconvenționale reprezintă soluția spre care se îndreaptă tot mai mulți cercetători, pentru a depăși dificultățile specifice obținerii compușilor oxidici prin metoda clasică – bazată pe calcinarea unor amestecuri mecanice de oxizi și/sau săruri. Metodele neconvenționale permit obținerea unei game variate de compuși oxidici, la temperaturi mult mai reduse decât metoda clasică, cu puritate avansată, dimensiune redusă a particulelor (de ordinul nanometrilor) și un control riguros asupra caracteristicilor produsului de reacție.

Metodele neconvenționale de sinteză a materialelor oxidice abordate în cadrul tezei de doctorat sunt: metoda calcinării unor combinații organice, metoda combustiei și metoda precursorilor hidrosilicatici. Ca metodă de referință a fost utilizată, metoda clasică (ceramică), pentru a permite raportarea rezultatelor obținute prin diferite metode neconvenționale la cele obținute prin metoda clasică.

Studiile întreprinse au abordat succesiv următoarele sisteme:

1. $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$
2. $\text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cr}_2\text{O}_3)$
3. $\text{ZnO}(\text{CoO}) - \text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cr}_2\text{O}_3)$
4. $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$
5. $\text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$
6. $\text{R}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 (\text{R}^{3+} = \text{Nd}^{3+}, \text{La}^{3+})$
7. $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SrO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$
8. $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$
9. $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$
10. $\text{MeO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 (\text{Me}^{2+} = \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Co}^{2+})$.

Elementul comun pentru toate aceste sisteme abordate este faptul că stau la baza formării unor compuși oxidici de mare interes practic. Formarea acestor compuși oxidici și a unor soluții solide derivate de la ei decurge relativ dificil, iar utilizarea metodelor neconvenționale de sinteză reprezintă o soluție de la care se așteaptă mult.

Una dintre soluțiile frecvent utilizate pentru favorizarea reacțiilor în stare solidă și formarea compușilor oxidici doriți este adaosul unor mineralizatori în amestecul de materii prime. Această soluție a fost luată în studiu și în prezenta lucrare, urmărindu-se efectul unora dintre cei mai utilizați mineralizatori: CaF_2 , LiF , Li_2O (Li_2CO_3). Cum era și de așteptat, s-a dovedit că nu există un mineralizator cu efect optim universal, dar ce este mai important este faptul că s-a oferit o explicație rațională pentru faptul că același compus, spre exemplu CaF_2 , poate fi foarte potrivit în anumite sisteme iar în altele total contraindicat.

Mulțumiri

Doresc să exprim mulțumirile mele conducătorului de doctorat, domnul Prof.dr.ing. Ioan Lazău pentru îndrumarea științifică acordată pe parcursul stagiului de doctorat realizat în perioada 2006-2009. De asemenea doresc să mulțumesc doamnei Prof.dr.ing. Cornelia Păcurariu pentru sprijinul științific acordat pe parcursul elaborării tezei. Mulțumesc colegiilor care mi-au fost alături și m-au ajutat și nu în ultimul rând mulțumirile mele se îndreaptă către soțul și familia mea care mi-au acordat sprijinul necondiționat și echilibrul necesar desfășurării întregii activități profesionale.

Silvana,Ianoșev

Utilizarea metodelor neconvenționale în sinteza unor compuși oxidici din sisteme $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y$

Teze de doctorat ale UPT, Seria 11, Nr. 15, Editura Politehnica, 2009, 136 pagini, 97 figuri, 31 tabele.

ISSN: 1842-7855

ISBN: 978-973-625-985-2

Cuvinte cheie:

Metode neconvenționale, metoda precursorilor organici, metoda combustiei, metoda precursorilor hidrosilicatici, compuși oxidici, soluții solide, corindon, spineli, perovskiți, mullit, cordierit, olivine, willemite, pigmenți termorezistenți.

Rezumat,

Metodele neconvenționale de sinteză a materialelor oxidice abordate în cadrul tezei de doctorat sunt: metoda precursorilor organici, metoda combustiei și metoda precursorilor hidrosilicatici. Studiile întreprinse sunt orientate spre utilizarea acestor metode neconvenționale în sinteza unei game largi de compuși oxidici și soluții solide, cu structuri variate (corindon, spineli, olivine, willemite, perovskiți, mullit, corindon și cordierit) care prezintă interes practic pentru diverse domenii: chimia pigmenților termorezistenți, refractare, materiale cu proprietăți electrice speciale.

Una dintre soluțiile frecvent utilizate pentru favorizarea reacțiilor în stare solidă și formarea compușilor oxidici doriți este adaosul unor mineralizatori în amestecul de materii prime. Această soluție a fost luată în studiu și în prezenta lucrare, urmărindu-se efectul unora dintre cei mai utilizați mineralizatori: CaF_2 , LiF , Li_2O (Li_2CO_3).

Cuprins

1. Reacții în stare solidă	7
1.1. Particularități ale reacțiilor în stare solidă	7
1.1.1. Suprafața de contact dintre granulele de reactanți	8
1.1.2. Difuzia în solidele oxidice.....	12
1.1.2.1. Aspecte specifice ale difuziei în oxizii metalelor s și p.....	13
1.1.2.2. Aspecte specifice ale difuziei în oxizii metalelor d	13
1.1.2.3. Aspecte specifice ale difuziei în compuși oxidici	13
1.1.2.4. Aspecte specifice ale difuziei în sticle	14
1.1.2.5. Difuzia în solide policristaline monocomponente	14
1.1.2.6. Difuzia în solide policristaline policomponente	15
1.2. Desfășurarea reacțiilor în fază solidă	15
1.3. Factori care influențează reacțiile în stare solidă	19
1.3.1. Starea inițială a reactanților	19
1.3.2. Dimensiunea și forma granulelor, compoziția granulometrică	21
1.3.3. Temperatura și durata activării termice	23
1.3.4. Presiunea	25
1.3.5. Prezența unor adaosuri cu rol mineralizator	26
1.3.6. Prezența unor faze lichide sau gazoase	27
1.3.7. Atmosfera de lucru	28
1.4. Avantaje și dezavantaje ale reacțiilor în stare solidă.....	29
2. Metode neconvenționale de sinteză a compușilor oxidici	32
2.1. Metoda precursorilor hidrosilicatici	32
2.2. Metoda combustiei.....	34
2.3. Metoda calcinării unor combinații organice	35
2.4. Metoda Pechini	36
2.5. Metoda sol-gel	37
2.6. Metoda coprecipitării	38
2.7. Metoda hidrotermală	39
3. Contribuții privind sinteza compușilor oxidici în sisteme	
MeO-Al₂O₃(Cr₂O₃)	41
3.1. Condiții experimentale	41
3.1.1. Metode de sinteză	41
3.1.2. Reactivi folosiți.....	44
3.1.3. Metode de investigație	45
3.2. Formarea soluțiilor solide în sistemul Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃	46
3.2.1. Rezultate și discuții.....	47
3.2.2. Concluzii	50
3.3. Sinteza compușilor oxidici în sistemul ZnO-Al ₂ O ₃ (Cr ₂ O ₃).....	50

3.3.1. Rezultate și discuții.....	51
3.3.2. Concluzii	59
3.4. Sistemul ZnO(CoO)-Al ₂ O ₃ (Cr ₂ O ₃)	60
3.4.1. Rezultate și discuții.....	60
3.4.2. Concluzii	65
3.5. Sistemul MgO-Al ₂ O ₃	66
3.5.1. Rezultate și discuții.....	66
3.5.2. Concluzii	72
3.6. Sinteza soluțiilor solide din sistemul ZnO-Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	73
3.6.1. Rezultate și discuții.....	73
3.6.2. Concluzii	79
4. Sinteza soluțiilor solide cu structură perovskitică	80
4.1. Sinteza soluțiilor solide în sisteme A ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ (Cr ₂ O ₃)	81
4.1.1. Sinteza pigmentilor cu structură perovskitică în sistemul Nd ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ (Cr ₂ O ₃)	81
4.1.1.1. Rezultate și discuții.....	81
4.1.1.2. Concluzii	86
4.1.2. Sinteza pigmentilor cu structură perovskitică în sistemul La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ (Cr ₂ O ₃).....	86
4.1.2.1. Rezultate și discuții.....	86
4.1.2.2. Concluzii	89
4.2. Sinteza soluțiilor solide La _{1-x} Sr _x CrO ₃	90
4.2.1. Rezultate și discuții.....	91
4.2.2. Concluzii	94
5. Sisteme cu conținut de SiO₂	95
5.1. Sistemul Al ₂ O ₃ -SiO ₂	95
5.1.2. Rezultate și discuții.....	96
5.1.2. Concluzii	100
5.2. Sistemul MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	100
5.2.1. Rezultate și discuții.....	101
5.2.2. Concluzii	106
5.3. Sistemul MeO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	106
5.3.1. Rezultate și discuții.....	107
5.3.2. Concluzii	119
6. Concluzii generale	121
Bibliografie	125

1. Reacții în stare solidă

Sinteza majorității compușilor oxidici de interes practic decurge prin reacții în stare solidă. Dificultățile care intervin în desfășurarea reacțiilor în sistemele eterogene reprezentate de amestecurile pulverulente formate din oxizi sau săruri, justifică studiile extrem de numeroase dedicate acestor interacțiuni. Obținerea unor compuși oxidici cu proprietăți prestabilite impune cunoașterea riguroasă a particularităților specifice desfășurării acestor reacții.

1.1. Particularități ale reacțiilor în stare solidă

Dezvoltarea accelerată a tehnicii și cererea tot mai acută pentru materiale cu proprietăți și aplicații speciale, cum sunt materialele piezoelectrice, supraconductorii de temperatură ridicată, materialele compozite și biomaterialele, au făcut ca metodele de sinteză, atât cele clasice cât și cele neconvenționale să fie tot mai mult în centrul atenției cercetătorilor, inginerilor de materiale și întreprinzătorilor.

În marea lor majoritate, obținerea acestor materiale presupune desfășurarea unor interacțiuni preponderent chimice, dacă nu chiar exclusiv între reactanți aflați în stare solidă. De aceea, cunoașterea particularităților precum și a principalilor factori care influențează reacțiile în stare solidă sunt de cea mai mare importanță. Datorită specificului reacțiilor în fază solidă, între acestea și reacțiile în fază lichidă sau gazoasă există o diferență netă.

Astfel, o primă deosebire se referă la faptul că, în condiții obișnuite de temperatură și presiune, mobilitatea compușilor chimici implicați într-o reacție în fază solidă este foarte redusă. În schimb, în stare lichidă sau gazoasă, mobilitatea particulelor este mult mai ridicată, astfel că reacțiile de acest gen au loc cu viteză mare și pot fi caracterizate prin legi statistice relativ simple. Această particularitate reprezintă o ilustrare cât se poate de practică a corelației existente între compoziția, structura și proprietățile unei substanțe în general și a unui solid cristalin în particular [1].

Natura și mai ales intensitatea diferită a interacțiunilor care se manifestă între particulele unui solid cristalin, în comparație cu cele care există în lichide sau gaze sunt unii dintre cei mai importanți factori responsabili pentru reactivitatea redusă a solidelor.

Conform postulatului lui Planck enunțat în 1913, în condiții de echilibru, la 0 K orice substanță este solidă și perfect cristalină, având entropia absolută egală cu zero [2]. Aceasta înseamnă că la 0 K agitația termică a particulelor încetează, iar substanțele se află în stare perfect cristalină, caracterizată prin absența dezordinii spațiale. Altfel spus, doar în aceste condiții particulele nodale ocupă poziții fixe în rețeaua cristalină. În realitate, la orice temperatură diferită de 0 K, particulele nodale nu ocupă o poziție rigidă în structura cristalină, ci ele execută o mișcare de oscilație în jurul unor poziții de echilibru reprezentate de nodurile rețelei, frecvența și amplitudinea acestor mișcări oscilatorii fiind dependente de temperatură. În ciuda agitației termice la care sunt supuse particulele nodale din solidul cristalin, în condiții

8 Reacții în stare solidă – 1.

obișnuite de temperatură, mobilitatea acestor particule este insuficientă pentru a asigura promovarea unei reacții în stare solidă. În altă ordine de idei, la temperatură ambiantă, particulele constituente ale unui solid cristalin pot fi considerate practic "imobilizate" în pozițiile nodale ale rețelei cristaline.

Pentru a asigura o mobilitate a particulelor nodale suficient de ridicată astfel încât acestea să își poată părăsi locul din structura cristalină și să participe la o reacție chimică, se recurge la așa numita activare termică sau calcinare. Prin aceasta se înțelege ridicarea temperaturii sistemului reactant la o valoare suficient de mare astfel încât, datorită intensificării frecvenței și creșterii amplitudinii oscilațiilor particulelor nodale, acestea să devină suficient de bogate din punct de vedere energetic încât să reacționeze cu partenerul din amestecul de reacție [1, 3].

O condiție esențială pentru desfășurarea oricărei reacții chimice o reprezintă aducerea în contact a reactanților. Din acest punct de vedere se constată că în cazul reacțiilor în fază lichidă sau gazoasă, interfața de reacție este mult mai bine dezvoltată, în comparație cu reacțiile în stare solidă. Aceasta se datorează în principal dimensiunilor reduse și mobilităților foarte ridicate care caracterizează particulele constituente ale lichidelor și gazelor. Astfel, în cazul reacțiilor în fază lichidă sau gazoasă amestecul partenerilor de reacție se realizează foarte repede, cu atingerea unui grad avansat de dispersie, ceea ce echivalează cu obținerea unei omogenități la scară ionică sau moleculară. Deci, interfața de reacție în aceste sisteme este foarte bine dezvoltată.

Nu la fel se petrec lucrurile și în cazul reacțiilor în stare solidă, unde contactul dintre granulele solide de reactanți și deci interfața de reacție se rezumă la simple puncte de contact.

1.1.1. Suprafața de contact dintre granulele de reactanți

Suprafața de contact dintre granulele solide de reactanți reprezintă doar o mică fracțiune din suprafața totală a acestor granule. Este vorba de o mică suprafață din jurul punctelor de contact și anume acea suprafață pentru care particulele materiale (ioni sau atomi) de pe suprafața granulelor vecine îndeplinesc condiția de a se afla la o distanță mai mică decât raza de acțiune a forțelor moleculare. Această rază de acțiune este de ordinul angströmilor [4]. Proporția de material a granulelor solide pentru care este îndeplinită condiția de a se afla în sfera de acțiune a forțelor moleculare sau altfel spus este îndeplinită condiția de „aducere în contact a reactanților” este puternic dependentă de dimensiunea granulelor.

Pentru a exprima mai clar această dependență se poate presupune cazul cel mai simplu posibil, în care două granule de reactanți A și B, de formă sferică, având aceeași rază, r , se află în contact (fig. 1.).

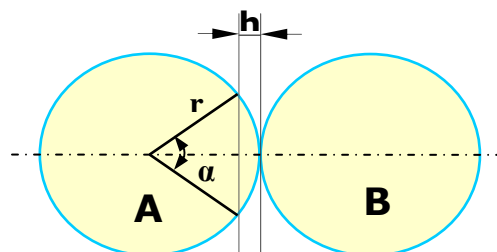


Fig. 1. Suprafața de contact dintre două granule sferice de reactanți.

1.1. – Particularități ale reacțiilor în stare solidă 9

Dacă se notează raza de acțiune a forțelor moleculare cu h , înseamnă că particulele materiale aflate în raza de acțiune a forțelor moleculare sunt cele care aparțin calotei sferice de grosime h . Notând cu α unghiul solid (la centru) care delimitează suprafața sferică, se poate deduce relația dintre h și r :

$$h = r \left(1 - \cos \frac{\alpha}{2} \right) \quad (1)$$

Din figura 1 se observă că pentru $h = r$, practic întregul volum al granulei sferice se află în raza de acțiune a forțelor moleculare. Aceasta înseamnă însă că r este de ordinul angströmilor, sau altfel spus, apropiat de ordinul de mărime al ionilor sau atomilor. Un altfel de sistem este practic omogen. Realitatea amestecurilor pulverulente de reactanți este departe de această situație, fiind vorba de amestecuri eterogene, în care granulele de reactanți au dimensiuni de ordinul micronilor. Pentru astfel de granule, presupuse sferice, valorile lui α sunt între câteva secunde și până la câteva minute. În aceste condiții suprafața de contact dintre reactanți reprezintă doar 10^{-7} până 10^{-4} din suprafața totală a reactanților.

În cazul granulelor de formă sferică și rază r , proporția de reactanți, exprimată în % volum, pentru care este îndeplinită condiția de aducere în contact se poate ușor calcula dacă se ține cont că volumul calotei sferice este dat de relația (2):

$$V_{\text{calotă}} = \frac{\pi h^2}{3} (3r - h) \quad (2)$$

Pe de altă parte, volumul granulei sferice este descris de relația (3):

$$V_{\text{sferă}} = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (3)$$

Admițând împachetarea ideală a sferelor rigide, în care fiecare sferă este înconjurată de 12 alte sfere (6 în planul său, 3 sub acest plan și 3 deasupra), toate aflate în contact, înseamnă că pentru fiecare granulă sferică, proporția volumică de reactant aflat în contact cu granulele vecine se poate calcula cu relația (4):

$$\% \text{ volum reactant în contact} = 12 \frac{V_{\text{calotă}}}{V_{\text{sferă}}} \cdot 100 \quad (4)$$

Aplicând acest mod de calcul pentru diverse valori ale razei granulelor sferice (r) și aceeași valoare a razei de acțiune a forțelor moleculare ($h = 10 \text{ \AA}$) se obțin valorile pentru proporția de reactant aflată în contact, prezentate în tabelul 1.

10 Reacții în stare solidă – 1.

Tabelul 1. Corelația între raza granulelor și proporția de reactant care se află în contact [4].

Raza granulei [μm]	$V_{\text{calotă}}$ [μm^3]	V_{sferiei} [μm^3]	%volum reactant în contact
100	$3,14 \cdot 10^{-4}$	$4,19 \cdot 10^6$	$12 \times 7,5 \cdot 10^{-9} = 9 \cdot 10^{-8}$
50	$1,57 \cdot 10^{-4}$	$4,19 \cdot 10^5$	$12 \times 3,0 \cdot 10^{-7} = 9 \cdot 10^{-7}$
10	$3,14 \cdot 10^{-5}$	$4,19 \cdot 10^3$	$12 \times 7,5 \cdot 10^{-6} = 9 \cdot 10^{-6}$
1	$3,14 \cdot 10^{-6}$	4,19	$12 \times 7,5 \cdot 10^{-5} = 9 \cdot 10^{-4}$
0,1	$3,14 \cdot 10^{-7}$	$4,19 \cdot 10^{-3}$	$12 \times 7,5 \cdot 10^{-3} = 9 \cdot 10^{-2}$

Valorile prezentate în tabelul 1 arată că pentru raze ale granulelor de reactanți mai mari de $1 \mu\text{m}$, așa cum este cazul în majoritatea amestecurilor reale de reactanți solizi, doar o proporție foarte redusă din volumul reactanților (sub 10^{-3} %) se află în contact și pot reacționa nemijlocit.

Reprezentarea grafică (fig. 2.) a dependenței dintre raza granulelor de reactant și proporția volumică aflată în contact cu granulele vecine reflectă foarte bine importanța majoră a scăderii razei granulelor, care este însoțită de creșterea exponențială a proporției de reactanți aflați în contact [4]. O oarecare îmbunătățire a suprafeței de contact dintre reactanți se poate obține prin presarea (brichetarea) amestecului; chiar și în acest caz însă suprafața de contact rămâne foarte redusă în comparație cu suprafața totală a granulelor.

Mai trebuie precizat că amestecurile pulverulente reale sunt polidisperse și în această situație o mare influență o are spectrul granulometric al pulberilor. Din acest punct de vedere este favorabilă o distribuție granulometrică discontinuă, care să asigure o compactitate maximă a amestecului prin ocuparea golurilor dintre granulele mari de către granulele mai mici.

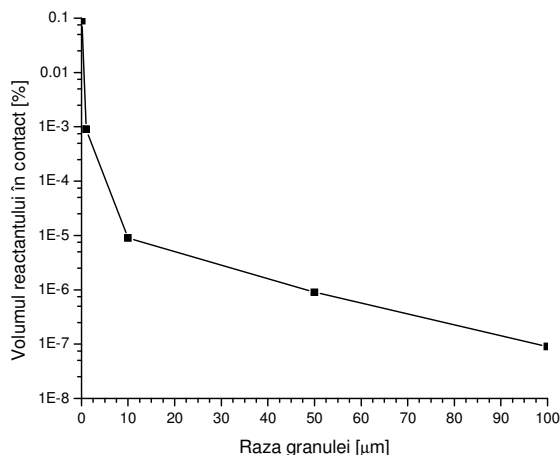


Fig. 2. Dependența dintre raza granulelor de reactant și proporția volumică aflată în contact cu granulele vecine.

Faptul că doar o mică parte dintre particulele nodale ale rețelei cristaline a granulelor de reactanți solizi dintr-un amestec supus activării termice, îndeplinește condiția de a se afla în contact, face ca procesele de difuzie să capete o importanță majoră. Prin difuzie în stare solidă, reactantul mai mobil (care difuzează mai ușor) acoperă mai întâi suprafața granulelor celuilalt reactant, iar în timpul desfășurării reacției, acesta difuzează prin stratul de produs de reacție format asigurând astfel avansarea reacției.

O mare parte dintre reacțiile în stare solidă, în sisteme oxidice de interes practic, sunt controlate de difuzie. În consecință, toți factorii care vor influența suprafața de contact (forma și dimensiunea granulelor de reactanți, compoziția granulometrică) vor influența în egală măsură desfășurarea reacțiilor în stare solidă. În cazul reacțiilor în stare solidă, reactanții aflați în stare pulverulentă sunt aduși în contact prin măcinare fină și omogenizare iar ulterior, amestecul de materii prime este supus unui tratament termic adecvat, care să asigure mobilitatea și difuzia particulelor reactanților cu o viteză apreciabilă pentru desfășurarea propriu-zisă a reacției.

O altă particularitate a reacțiilor în stare solidă o reprezintă viteza de reacție, care, spre deosebire de reacțiile care au loc în soluție sau în fază gazoasă, are valori foarte mici. În plus, de multe ori pentru a atinge un grad de transformare cât mai ridicat sunt necesare tratamente termice caracterizate prin temperaturi ridicate, de multe ori peste 1000 °C și/sau paliere de lungă durată, uneori mergând de la câteva ore până la câteva zile [5-10]. Motivele pentru care sunt necesare aceste condiții drastice și destul de costisitoare, țin în primul rând de natura particulară a reactanților aflați în stare solidă. Datorită acestui fapt, desfășurarea propriu-zisă a unei reacții în fază solidă presupune o dezorganizare și ulterior o reorganizare structurală, ceea ce echivalează practic cu ruperea unor legături și formarea altora.

Dacă în cazul reacțiilor în fază gazoasă și respectiv lichidă ciocnirea a două sau mai multe particule constituente duce aproape instantaneu la formarea produsului de reacție, în cazul reacțiilor în fază solidă formarea produsului dorit are loc dificil, timpul alocat desfășurării reacției având o valoare deloc neglijabilă. De multe ori, reacția între două solide se produce în etape, cu formarea unor compuși intermediari stabili, care coexistă mult timp, deseori până la sfârșitul procesului ceea ce face foarte dificilă obținerea unui produs omogen din punct de vedere compozițional.

În majoritatea cazurilor, pulberile obținute prin reacții în stare solidă mai conțin pe lângă produsul principal de reacție și faze secundare sau resturi de materii prime ne-reacționate, la care se adaugă faptul că în urma măcinărilor repetate apare o impurificare suplimentară [5,11-14]. O altă problemă foarte importantă este legată de desfășurarea proceselor de difuzie, care preced de fiecare dată reacțiile chimice propriu zise. Din acest punct de vedere, reacțiile în fază solidă sunt mult dezavantajate în raport cu reacțiile în stare lichidă sau gazoasă, datorită valorilor foarte mici ale coeficienților de difuzie. Spre deosebire de gaze și lichide, unde difuzia se realizează destul de ușor, coeficienții de difuzie fiind de ordinul 10^{-6} m²/s, în cazul gazelor și respectiv 10^{-9} m²/s, în cazul lichidelor, în cazul solidelor coeficienții de difuzie sunt cu câteva ordine de mărime mai mici, $\approx 10^{-16}$ m²/s [15,16].

De fapt, în cazul majorității reacțiilor în fază solidă, problemele legate de difuzie sunt de cea mai mare importanță, aceasta constituind de multe ori etapa lentă, determinantă de viteză. Difuzia depinde la rândul ei de temperatura de reacție, de gradul de dezvoltare a interfeței de reacție, deci de suprafața de contact dintre granulele de reactanți, și nu în ultimul rând de concentrația defectelor de structură prezente în granulele reactanților. Un rol decisiv revine mecanismelor prin care se realizează procesele de difuzie între granulele partenerilor de reacție aflate în contact [3].

De regulă, pentru a asigura noi suprafețe de contact dintre granulele reactanților, diminuând astfel distanțele de difuzie, se practică mai multe etape de măcinare fină și omogenizare după care se reia tratamentul termic. Caracteristic

12 Reacții în stare solidă – 1.

pentru reacțiile în stare solidă sunt temperaturile ridicate și/sau palierele lungi de activare termică [15,17].

Datorită acestor particularități, reacțiile în stare solidă sunt în majoritatea cazurilor incomplete și aceasta independent de factorii termodinamici. Cauza principală o reprezintă faptul că o parte din reactanți practic nu au ajuns în contact, deci nu a fost îndeplinită prima condiție pentru desfășurarea oricărei reacții chimice.

1.1.2. Difuzia în solidele oxidice

Producerea reacțiilor în stare solidă presupune desfășurarea unor fenomene de transport de masă, realizate prin difuzie. Procesele de difuzie într-un solid se bazează pe posibilitatea micșorării energiei libere a sistemului prin creșterea entropiei lui – ca urmare a creșterii gradului de dezordine. Procesele de difuzie se pot realiza spontan numai în acele sisteme care nu se află în echilibru termodinamic. Variația energiei sistemului în timpul procesului de difuziune este prezentată în figura 3.

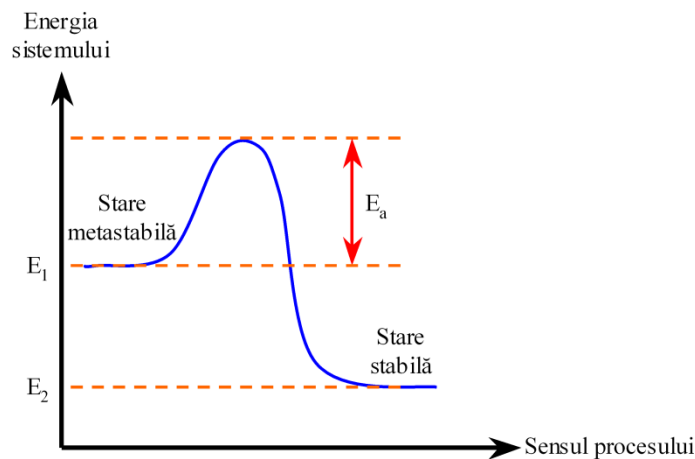


Fig.3. Variația energiei unui sistem în timpul procesului de difuzie: E_1 – starea metastabilă; E_2 – starea stabilă a sistemului; E_a – energia de activare a procesului de difuzie.

Termodinamica arată doar posibilitatea, respectiv probabilitatea producerii difuziei. Desfășurarea concretă a proceselor de difuzie presupune schimburi de poziție a particulelor constituente ale rețelelor cristaline - particule care sunt legate relativ puternic în rețelele cristaline. Prezența defectelor de rețea (lacune, particule interstițiale, dislocații) favorizează mult procesele de difuzie. Chiar și deplasarea particulelor interstițiale presupune distorsiuni ale rețelei cristaline; spre deosebire însă de particulele nodale, în cazul celor interstițiale lipsesc forțele de legătură caracteristice rețelei cristaline.

Din acest punct de vedere, cel mai ușor se realizează difuzia de lacune; care nu necesită distorsionarea rețelei cristaline. Energia de activare a difuziei de lacune este practic egală cu lucrul mecanic de desprindere a particulelor nodale din pozițiile lor. Difuzia de lacune există în toate fazele cristaline, deoarece la o temperatură diferită de 0 K, în orice cristal există o oarecare concentrație de lacune. Această difuzie de lacune este haotică (neorientată). O difuzie orientată apare doar odată cu existența unei forțe motrice.

1.1.2.1. Aspecte specifice ale difuziei în oxizii metalelor s și p

Principala problemă în cazul în cazul oxizilor metalelor s și p (spre exemplu Al_2O_3 sau MgO) este aceea că inducerea unor defecte de structură în rețeaua cristalină a materialului pur necesită o cantitate foarte mare de energie, ceea ce îngreunează foarte mult accesul particulelor în spațiile interstițiale. În consecință, valorile coeficienților de difuzie sunt foarte mici.

Difuzia oxigenului în Al_2O_3 se realizează foarte dificil. Prin comparație, difuzia Al se realizează mult mai ușor, la 1500 °C aceasta fiind cu aproximativ 4 ordine de mărime mai mare decât difuzia oxigenului. Și în cazul MgO difuzia Mg^{2+} se desfășoară mult mai ușor decât difuzia oxigenului.

Doparea MgO cu cationi monovalenți (de exemplu Li^+) determină inducerea vacanțelor de oxigen. S-a dovedit experimental [3] că într-un astfel de oxid de magneziu difuzia este mult accelerată în raport cu MgO pur. Explicația este atribuită difuziei oxigenului, determinată de vacanțele de oxigen.

Pe de altă parte în aceeași grupă de oxizi, difuzia cationilor este puternic influențată de raza lor; coeficientul de difuzie scade odată cu creșterea razei cationilor. În cazul cationilor cu raze comparabile, coeficientul de difuzie scade mult odată cu creșterea sarcinii cationului, adică odată cu intensificarea forțelor electrostatice care acționează asupra sa.

1.1.2.2. Aspecte specifice ale difuziei în oxizii metalelor d

Abilitatea cationilor metalelor tranzitionale de a adopta mai multe stări de oxidare se regăsește în desfășurarea cu mai mare ușurință a proceselor de difuzie. Înțelegerea și exploatarea proceselor de difuzie presupune cunoașterea profundă a particularităților fiecărei rețele cristaline.

Spre exemplu, compusul generic descris prin formula TiO_2 , era considerat până nu de mult ca având un deficit de oxigen, TiO_{2-x} . Cercetări mai recente au scos în evidență faptul că formula chimică mai apropiată de realitate este cea cu exces de titan, $\text{Ti}_{1+x}\text{O}_2$. Electroneutralitatea rețelei cristaline este asigurată prin reducerea a $4x\text{Ti}^{4+} \rightarrow 4x\text{Ti}^{3+}$ pentru fiecare cation interstițial Ti^{4+} . În acest caz difuzează cationii interstițiali Ti^{4+} [3].

Pe de altă parte oxizi ca: NiO , CoO , MnO și FeO prezintă în realitate un deficit de cationi, $\text{M}_{1-\delta}\text{O}$, cu un δ ce crește de la NiO la FeO . Electroneutralitatea este asigurată prin oxidarea $\text{M}^{2+} \rightarrow \text{M}^{3+}$ a unor cationi nodali. Difuzia cationilor în acești oxizi se realizează prin migrarea vacanțelor cationice. Și în acest caz difuzia oxigenului se realizează foarte greu. În cazul CoO și NiO , s-a constatat faptul că, de regulă, difuzia cationilor metalici cu rază mai mică necesită o energie de activare mai mică și deci difuzia se realizează mai ușor.

Mecanismul difuziei în oxizii metalelor tranzitionale este puternic influențat și de atmosfera de lucru, respectiv presiunea parțială a oxigenului. Spre exemplu pentru Fe_3O_4 sau Cr_2O_3 în domeniul concentrațiilor reduse de oxigen mecanismul principal este cel al difuziei interstițiale a cationilor (fierului respectiv cromului), iar în domeniul concentrațiilor ridicate de oxigen mecanismul de difuzie presupune migrarea vacanțelor cationice.

1.1.2.3. Aspecte specifice ale difuziei în compuși oxidici

Datorită caracteristicilor similare ale cationilor metalici din următorii oxizi: NiO , CoO , FeO și MgO aceștia formează soluții solide pe întreg domeniul compozițional. În cazul acestor soluții solide, influența agentului de dopare (minoritar) asupra difuziei cationului rețelei gazdă este dependentă de concentrația

14 Reacții în stare solidă – 1.

dopantului. La modul concret, influența dopantului este cu atât mai pronunțată cu cât concentrația acestuia este mai mare.

Concentrația dopantului influențează difuzia cationului rețelei gazdă prin faptul că modifică energia de formare a vacanțelor cationice, responsabile pentru procesul de difuzie. Spre exemplu, doparea CoO cu MgO se regăsește în scăderea coeficientului de difuzie al cobaltului deoarece energia necesară formării vacanțelor cationice în MgO este mult mai mare comparativ cu cea necesară formării vacanțelor cationice în CoO. În cazul compușilor oxidici de tipul spinelilor ($MgAl_2O_4$) difuzia prezintă valori intermediare comparativ cu difuzia în oxizii constituenți (MgO și Al_2O_3). Această constatare este foarte utilă în vederea estimării coeficientului de difuzie în diverși compuși oxidici atunci când se cunosc coeficienții de difuzie pentru oxizii componenți [3].

1.1.2.4. Aspecte specifice ale difuziei în sticle

Difuzia în faze sticloase necesită energii de activare mai mici decât cele necesare pentru realizarea procesului în solidul cristalin similar (cu aceeași compoziție chimică). Aceasta se explică prin structura particulară a sticlelor – mai puțin ordonată și cu conținut energetic mărit. Spre exemplu, difuzia Na^+ în $\alpha-Na_2Si_2O_5$ este cu un ordin de mărime mai mică decât într-o sticlă cu aceeași compoziție chimică. Și în cazul sticlelor compoziția chimică a acestora respectiv tăria legăturilor chimice influențează decisiv procesele de difuzie.

La modul ideal, structura unei sticle de SiO_2 poate fi considerată ca fiind formată din tetraedrii de $[SiO_4]$ care se leagă unul de altul formând o rețea tridimensională cu legături de tipul -Si-O-Si-. În consecință, orice abatere de la acest model imaginar poate fi considerat ca fiind un defect de structură. Astfel, prezența unei legături -Si-O-O-Si- poate fi considerată drept o vacanță cationică, iar prezența unei legături -Si-Si- poate fi asimilată unei vacanțe anionice [3].

Având în vedere aceste aspecte, difuzia în sticle poate fi descrisă în mod similar celei din solidele cristaline. În sticla de silice, difuzia Si se realizează foarte greu, probabil printr-un mecanism de difuzie a vacanțelor. Numărul mare de legături chimice care trebuie rupte și apoi refăcute pentru ca migrarea Si să poată avea loc se reflectă în valoarea ridicată a energiei de activare. Cationii modificatori, de tipul metalelor alcaline sau alcalino-pământoase, difuzează mult mai repede decât oxizii formatori de sticlă.

1.1.2.5. Difuzia în solide policristaline monocomponente

Din punct de vedere practic foarte important este faptul că într-un solid policristalin difuzia se realizează mult mai ușor la suprafața cristalelor, mai greu la interfețele dintre cristale și mult mai greu în volumul cristalelor, cu precizarea că difuzia în volum se desfășoară preferențial după direcțiile perpendiculare pe planele reticulare de densitate minimă.

Aceasta înseamnă că energiile de activare ale procesului de difuzie variază [1,18,19] conform relației:

$$E_{a(\text{volum})} > E_{a(\text{interfață})} > E_{a(\text{suprafață})} \quad (5)$$

În consecință, coeficienții de difuzie variază în ordinea prezentată în continuare:

$$D_{(\text{volum})} < D_{(\text{interfață})} < D_{(\text{suprafață})} \quad (6)$$

Aceste diferențe justifică foarte bine efectul dimensiunii granulelor de reactanți asupra reactivității acestora și în mod particular interesul pentru materiale nanocristaline și cu particule de dimensiuni nanometrice.

1.1.2.6. Difuzia în solide policristaline policomponente

În cazul solidelor policristaline policomponente, așa cum sunt amestecurile de reactanți în stare solidă, vitezele diferite cu care se realizează procesele de difuzie la suprafață, respectiv la interfețele dintre cristale și apoi în volumul cristalelor conduc la formarea unor „straturi de interpătrundere” a reactanților de dimensiuni variabile.

Aceste straturi de interpătrundere formate prin difuzia reactantului mai mobil, în volumul granulelor reactantului mai puțin mobil reprezintă starea premergătoare formării produsului de reacție între cei doi reactanți.

1.2. Desfășurarea reacțiilor în fază solidă

Prin încălzirea unui amestec de substanțe solide, mobilitatea particulelor nodale crește, astfel încât, la un moment dat devine posibil schimbul de poziție între particule. Temperatura minimă, cunoscută și sub numele de temperatura critică sau temperatura Tammann, la care se poate realiza acest schimb de poziții este direct proporțională cu temperatura de topire a solidului respectiv:

$$T_{\text{critic}} = kT_{\text{topire}} \quad (7)$$

unde, k este un coeficient adimensional, care depinde de tipul rețelei cristaline și natura legăturii chimice. Pentru compușii oxidici, k are valori în intervalul $0,8 \div 0,9$ [1,4].

La temperatura ambiantă, cu toate că granulele partenerilor de reacție se află în contact, mobilitatea particulelor nodale este insuficientă pentru a permite desprinderea acestora din structura cristalină, astfel că reacția nu se produce.

Prin ridicarea temperaturii sistemului reactant, ca urmare a activării termice, la atingerea temperaturii critice se creează posibilitatea schimbului de poziții între particule. Inițierea reacției în fază solidă se realizează la nivelul zonelor de contact dintre partenerii de reacție aflați în amestec. În continuare, avansarea reacției presupune difuzia reactanților prin stratul de produs format, strat care separă granulele reactanților. Produsul de reacție care se formează în această etapă are o structură dezordonată, amorfă [4].

Prin creșterea temperaturii și/sau a duratei de activare termică, în paralel cu intensificarea frecvenței cu care particulele nodale realizează desprinderea din pozițiile rețelei cristaline, se înregistrează o creștere a cantității de produs de reacție și trecerea acestuia din starea amorfă în starea cristalină. Cu cât grosimea stratului de produs de reacție este mai mare, cu atât difuzia reactanților se va desfășura mai greu. O dificultate suplimentară o constituie faptul că starea cristalină a produsului de reacție este în continuă schimbare, în sensul că odată cu creșterea temperaturii și/sau a duratei de activare termică, el suferă o ordonare a rețelei cristaline cu scăderea concentrației de defecte, astfel că difuzia se realizează din ce în ce mai greu [3,20,21].

16 *Reacții în stare solidă – 1.*

Așadar, cele două procese principale implicate în reacția dintre două solide sunt: difuzia reactanților prin stratul de produs și reacția chimică propriu-zisă, care are loc la interfața reactant/produs de reacție.

Experimental s-a constatat că în cazul majorității reacțiilor în stare solidă etapa lentă, determinată de viteză este difuzia reactanților prin stratul de produs format. În cazul compușilor aflați în stare solidă, desfășurarea concretă a unui proces de difuzie este determinată în primul rând de factori cinetici, respectiv de ușurința cu care se realizează schimbul de particule. În acest sens, un rol foarte important revine acordului sau dezacordului care există între volumele specifice ale reactanților și produșilor de reacție.

Dacă volumul specific al produsului de reacție este mai mic decât cel al reactantului pe a cărui granulă se formează, se constată că stratul produsului de reacție este poros, afânat astfel că procesele de difuzie se vor desfășura relativ ușor. În cazul în care produsul de reacție are un volum specific mai mare decât cel al reactantului pe a cărui granulă se formează, se constată că stratul produsului de reacție este destul de compact, ca urmare procesele de difuzie vor decurge sensibil mai dificil [1].

Diferitele mecanisme prin care are loc difuzia în oxizi sau în alți compuși anorganici sunt condiționate de temperatură, micro-structură, dimensiunea granulelor, porozitate, etc. În plus, procesele de difuzie sunt foarte mult influențate de gradul de imperfecțiune al rețelelor cristaline ale compușilor în cauză, în speță de prezența diferitelor tipuri de defecte: defecte punctiforme, dislocații, limitele granulelor, limitele de maclă, etc. În cele mai multe reacții în stare solidă, în special în sistemele oxidice, prin măcinări intermediare ale amestecului de reacție supus tratamentului termic se asigură o creștere a gradului de transformare a reactanților deoarece, prin aceste măcinări repetate se distruge stratul de produs care separă partenerii de reacție, scad distanțele de difuzie și se ușurează aducerea în contact a noi cantități de reactanți.

Un alt element distinctiv, specific reacțiilor în fază solidă, îl reprezintă desfășurarea procesului în etape, cu formarea unor compuși intermediari mai mult sau mai puțin stabili. Interesant este faptul că succesiunea în care apar acești compuși intermediari precum și stabilitatea lor este independentă de raportul inițial dintre partenerii de reacție aflați în amestecul de materii prime. Apariția produșilor intermediari de reacție este dictată de viteza cu care aceștia se formează și nu în ultimul rând de stabilitatea lor termodinamică.

Un exemplu elocvent în acest sens, în reprezintă obținerea soluțiilor solide în sistemul $\text{CaTiO}_3\text{-NdAlO}_3$. Pornind de la un amestec de CaCO_3 , TiO_2 , Nd_2O_3 și Al_2O_3 , Jancar și colaboratorii săi au arătat că în urma tratamentului termic efectuat la $850\text{ }^\circ\text{C}$, cu un palier de 2 h, singurele faze cristaline decelabile pe spectrele de difracție RX sunt: CaO , CaTiO_3 , Nd_2O_3 și Al_2O_3 [5]. Ridicarea temperaturii la $1100\text{ }^\circ\text{C}$ conduce la apariția a încă trei compuși intermediari: Nd_2TiO_5 , $\text{CaNdAl}_3\text{O}_7$ și NdAlO_3 . La temperaturi mai mari de $1100\text{ }^\circ\text{C}$ Nd_2TiO_5 și $\text{CaNdAl}_3\text{O}_7$ reacționează între ei cu formarea celor doi perovskiți, CaTiO_3 și NdAlO_3 , prezenți ca faze cristaline independente, iar formarea propriu-zisă a soluțiilor solide în sistemul $\text{CaTiO}_3\text{-NdAlO}_3$ necesită temperaturi mai mari de $1200\text{ }^\circ\text{C}$.

Un alt exemplu bine studiat este cel al formării produșilor de reacție în sistemul MgO-SiO_2 [4]. În acest sistem există doi compuși $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2(\text{M}_2\text{S})$ și $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2(\text{MS})$ care se formează prin reacții în stare solidă. Succesiunea în care sunt semnalăți produșii de reacție în amestecul supus activării termice la temperaturi cuprinse între $1100\text{ }^\circ\text{C}$ și $1170\text{ }^\circ\text{C}$ nu depinde de raportul molar dintre reactanți în

amestecul inițial, ci de viteza reacțiilor de formare a acestora. Reacțiile posibile sunt rediate prin ecuațiile (8-10):



Evoluția compoziției fazale a unui amestec cu raport molar $\text{MgO} : \text{SiO}_2 = 1:1$, în timpul tratamentului termic este prezentată în figura 4.

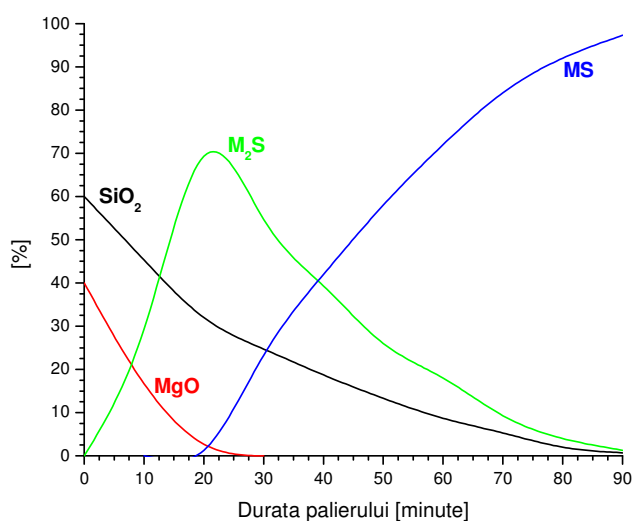


Fig. 4. Evoluția compoziției fazale a unui amestec cu raport molar $\text{MgO} : \text{SiO}_2 = 1:1$, în timpul tratamentului termic la 1170°C .

Se observă că primul produs de reacție semnalat este ortosilicatul de magneziu (M_2S). Abia după consumarea MgO din amestecul de reacție are loc formarea metasilicatului de magneziu (MS) prin reacția dintre M_2S și SiO_2 încă nereacționat. Această evoluție a compoziției fazale este determinată de faptul că reacția (9) decurge cu viteză mai mare decât reacțiile (8) și (10).

Pentru a înțelege mai bine modul de desfășurare a reacțiilor în fază solidă, este utilă studierea obținerii spinelului de magneziu pornind de la oxizii necesari: magnezie, MgO , și alumină, Al_2O_3 [22,23]. În acest caz, reacția care se produce este descrisă de ecuația (11):



Pentru a simplifica lucrurile, se poate presupune că reacția se desfășoară între două monocristale, unul de MgO și celălalt de Al_2O_3 , aflate în contact. Cantitatea de produs de reacție care se formează ca urmare a interacțiunii dintre cei doi reactanți și mai ales modul în care aceasta este repartizată în raport cu poziția inițială a interfeței de reacție - marcată prin intermediul unor repere inerte de Pt, Au sau cu ajutorul izotopilor radioactivi - oferă informații prețioase despre mecanismul prin care se desfășoară reacția.

18 Reacții în stare solidă – 1.

Odată cu declanșarea reacției, între cei doi parteneri de reacție se formează un strat de produs de reacție, care conduce la apariția a două interfețe de separație ce se deplasează cu viteze diferite în direcții diferite.

Cel puțin teoretic există mai multe mecanisme prin care s-ar putea explica formarea MgAl_2O_4 . În toate cazurile însă trebuie avut în vedere necesitatea menținerii neutralității electrice a sistemului de reacție.

Unul dintre mecanismele ipotetice care ar putea descrie formarea spinelului este cel potrivit căruia singura specie cationică care difuzează este Al^{3+} . Pentru menținerea neutralității electrice, alături de difuzia Al^{3+} trebuie să existe implicit și o difuzie a O^{2-} , într-un raport bine determinat: fiecare doi cationi de Al^{3+} care difuzează sunt însoțiți de trei anioni de O^{2-} [24].

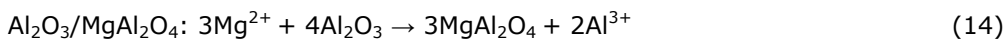
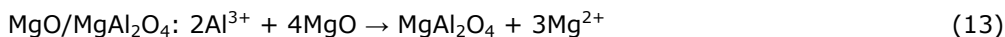
O consecință importantă a acestui tip de mecanism este aceea că interfața de reacție suferă o deplasare cunoscută sub numele de efectul Kirkendal: cationii de Al^{3+} se deplasează către interfața $\text{MgO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$, în timp ce interfața $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ se deplasează către Al_2O_3 . Probabilitatea ca formarea spinelului de magneziu să decurgă prin acest mecanism este totuși foarte redusă, ținând cont de raza mare și deci de mobilitatea considerabil mai mică a anionilor de O^{2-} în comparație cu cationii de Al^{3+} și Mg^{2+} [25].

Cel mai plauzibil mecanism prin care se realizează obținerea MgAl_2O_4 pornind de la MgO și Al_2O_3 este cel potrivit căruia singurele specii care difuzează și care contribuie la transferul de masă sunt cationii (mecanismul Wagner). În acest caz, menținerea neutralității electrice se realizează datorită compensării sarcinilor electrice care difuzează într-un sens prin migrarea unui număr egal de sarcini electrice dar în sens opus [1,23,26]. Concret, pentru fiecare doi cationi de Al^{3+} care difuzează înspre MgO , trei cationi de Mg^{2+} vor migra către Al_2O_3 , conform ecuației (12):



Pe lângă aspectul legat de razele ionice, un alt argument care pledează în favoarea mecanismului Wagner îl constituie distribuția cantitativă a produsului de reacție în raport cu poziția inițială a interfeței de reacție. Rezultatele încercărilor experimentale au scos în evidență faptul că produsul de reacție nu prezintă o distribuție simetrică în raport cu poziția interfeței inițiale de reacție, ci una preferențială.

Mai exact, cantitatea de spinel care se formează în sectorul aluminei este de trei ori mai mare decât cantitatea de produs de reacție format în sectorul magneziei [23]. Conform acestui mecanism, reacțiile care au loc la nivelul celor două interfețe de separație sunt următoarele:



Această evoluție a distribuției MgAl_2O_4 în raport cu poziția originală a interfeței de reacție este ușor de înțeles dacă se ia în considerare faptul că, prin difuzia a doi cationi de Al^{3+} – conform reacției (13) se obține un mol de produs de reacție, în timp ce prin difuzia celor trei cationi de Mg^{2+} , așa cum reiese și din reacția (14) se formează trei moli de MgAl_2O_4 [7,27].

1.3. Factori care influențează reacțiile în stare solidă

Ținând cont de modul în care se desfășoară reacțiile în fază solidă precum și de particularitățile acestora, principalii factori care trebuie atent urmăriți sunt următorii:

1. Starea inițială a reactanților;
2. Dimensiunea și forma granulelor, compoziția granulometrică a reactanților;
3. Temperatura și durata activării termice;
4. Presiunea;
5. Prezența unor adaosuri cu rol mineralizator în amestecul de reacție;
6. Prezența unor faze lichide sau gazoase în amestecul de reacție;
7. Atmosfera de lucru.

1.3.1. Starea inițială a reactanților

Unul dintre cei mai importanți factori care influențează desfășurarea reacțiilor în stare solidă îl reprezintă starea inițială a reactanților. În general, prin această terminologie nu trebuie înțeles starea de agregare a materiilor prime utilizate, ci mai degrabă reactivitatea acestora, reactivitate care este în strânsă corelație cu concentrația defectelor de structură prezente în rețelele cristaline ale reactanților. Solidele cristaline se caracterizează printr-o anumită concentrație de defecte, prin defecte înțelegând toate abaterile de la structura ideală dedusă din ipoteze geometrice stricte.

O parte din aceste defecte au un caracter reversibil, fiind de natură termodinamică, iar altă parte au un caracter ireversibil, fiind rezultatul unor tensiuni de natură mecanică la care a fost supus cristalul respectiv sau condițiilor de formare a acestuia. De-a lungul timpului, numeroase cercetări au dovedit faptul că defectele prezente în rețelele cristaline sunt de cea mai mare importanță pentru unele din proprietățile chimice, fizice, mecanice și electronice ale solidelor cristaline [15]. Prezența acestor defecte joacă un rol fundamental în apariția și desfășurarea diverselor procese și fenomene cum ar fi: difuzia sau auto-difuzia în solide, comportarea pulberilor la sinterizare, recristalizarea, reactivitatea chimică, tensiunea de vapori, conductivitatea unor semiconductori, culoarea unor cristale, luminiscenta etc.

Existența defectelor de structură în cristalul real, face ca din punct de vedere energetic, acesta să fie mai puțin stabil, mai reactiv decât cristalul ideal, deoarece primul posedă mai multă energie în raport cu ultimul.

Excesul de energie liberă care se regăsește în cristalul real, face ca acesta să prezinte o tendință naturală de a-și micșora energia internă, dar acest lucru devine posibil doar în condițiile în care sistemul respectiv este supus activării termice. Modificările de natură micro-structurală care apar în urma tratamentului termic aplicat unui material solid cristalin conduc la scăderea energiei interne a acestuia datorită mecanismelor de rearanjare, regrupare și "vindecare" a defectelor de structură, care au ca rezultat scăderea concentrației defectelor și implicit a reactivității acestuia [28,29].

De aceea, pentru obținerea unui spor de reactivitate al amestecului de reactanți în stare solidă este esențială utilizarea unor materii prime care să asigure

20 Reacții în stare solidă – 1.

prezența a cel puțin unuia dintre reactanți, de dorit ar fi reactantul care posedă cea mai mare inerție chimică, într-o formă cu o reactivitate cât mai ridicată, *in statu nascendi*. Reactivitatea ridicată a compușilor rezultați în stare născândă se datorează în principal concentrației ridicate de "defecte ereditare" prezente în structura acestora, dimensiunii mici a particulelor constituente și nu în ultimul rând gradului redus de cristalinitate. Aceasta se realizează de cele mai multe ori prin alegerea rațională a unor materii prime adecvate, care prin descompunere furnizează reactantul dorit într-o formă foarte activă din punct de vedere chimic.

În cazul oxizilor metalici, care în mod uzual se sintetizează prin calcinarea diverselor săruri sau hidroxizi ai metalelor dorite, ca o regulă generală se afirmă că, cu cât temperatura la care s-a efectuat tratamentul termic în vederea obținerii oxidului respectiv este mai scăzută, cu atât reactivitatea oxidului obținut va fi mai mare. Aceasta se datorează faptului că procesele de recristalizare sunt condiționate de temperatură.

Cu cât temperatura de obținere a oxidului respectiv este mai scăzută, cu atât mobilitatea particulelor nodale din structura acestuia este mai mică, astfel că procesul de recristalizare, sau de "vindecare a defectelor ereditare" se realizează mai greu, cu viteză mai mică. În consecință, o astfel de structură cristalină, cu multe defecte, va avea o reactivitatea mai mare deoarece va permite o difuzie mult mai ușoară a partenerului de reacție.

Un aspect foarte important, deseori neînțeles de către cei ne-avizați, se referă la corelația dintre temperatura de formare a unui reactant în stare născândă și temperatura la care acesta poate intra în reacție cu partenerul din amestec. Sporul de reactivitate este maxim numai atunci când temperatura la care ia naștere reactantul, permite și desfășurarea reacției cu partenerul aflat în amestec [30]. Dacă reacția cu partenerul din amestec are loc doar la temperaturi mult mai mari decât temperatura la care reactantul s-a aflat în stare născândă, sporul de reactivitate scade drastic ca urmare a "vindecării defectelor ereditare".

De aceea, încălzirea amestecului de materii prime până la temperatura de sinteză este de dorit să se facă cât mai repede astfel încât reactanții să ajungă într-o formă cât mai reactivă la temperatura la care reacția dintre ei se desfășoară cu viteză apreciabilă. Altfel spus, trebuie evitată inertizarea reactanților în timpul încălzirii ca urmare a unor procese de cristalizare și recristalizare, știut fiind faptul că reactivitatea unui cristal este cu atât mai ridicată cu cât concentrația sa de defecte este mai mare [16].

Dependența de temperatură a defectelor explică reactivitatea sensibil mai mare a fazelor cristaline obținute la temperaturi mai joase. Astfel, MgO obținut prin calcinarea $MgCO_3$ la temperaturi de $500 \div 600$ °C (*magnezie caustică*) reacționează cu apa la temperatura ambiantă, formând $Mg(OH)_2$, în timp ce, prin calcinarea aceleiași materii prime dar la temperaturi de peste 1400 °C, rezultă un oxid de magneziu practic inert (*periclaz*), a cărui hidratare necesită utilizarea vaporilor de apă saturați la presiuni de $8 \div 10$ atm [1,31].

O altă posibilitate de a mări reactivitatea solidelor, acționând tot asupra concentrației de defecte, este activarea mecanică a amestecului de materii prime. Aceasta se realizează de cele mai multe ori concomitent cu măcinarea fină a reactanților în mori cu bile. În acest caz, pe lângă reducerea dimensiunii particulelor partenerilor de reacție, datorită solicitărilor mecanice puternice care se exercită asupra granulelor de reactanți de către corpurile de măcinare, se înregistrează o puternică tensionare a acestora, ceea ce are ca rezultat creșterea semnificativă a concentrației de defecte, în special a densității dislocațiilor.

Experimental s-a constatat, că în urma activării mecanice, condițiile în care trebuie efectuat tratamentul termic necesar desfășurării reacției în stare solidă cu o viteză apreciabilă sunt mult mai "blânde", aceasta însemnând temperaturi mai reduse și/sau paliere mai scurte [13,32]. Mai mult de cât atât, în literatura de specialitate se face precizarea că, în unele situații, există posibilitatea de a obține produsul de reacție dorit încă din faza de activare mecanică, tratamentul termic aplicat ulterior jucând un rol secundar [12,14].

Problema evoluției concentrației defectelor de structură cu temperatura este însă destul de complexă, dacă se are în vedere modul în care sunt influențate defectele reversibile și cele ireversibile de creșterea temperaturii.

Datorită caracterului lor intrinsec, concentrația defectelor punctiforme dintr-un cristal nu poate fi pe deplin controlată, în sensul că este practic imposibil de obținut un cristal fără defecte punctiforme, acestea având cauze termodinamice. Concentrația acestor defecte depinde în primul rând de natura cristalului dar și de temperatură și presiune, creșterea temperaturii favorizând creșterea concentrației de defecte prin asigurarea unei mai mari mobilități a particulelor nodale.

Astfel, ridicarea temperaturii până la o valoare dată, dar inferioară temperaturii de topire a cristalului, va determina o creștere a concentrației de defecte punctiforme până la atingerea concentrației de echilibru corespunzătoare temperaturii respective. Scăderea temperaturii este însoțită la rândul ei de o scădere a concentrației de defecte până la atingerea noii concentrații de echilibru. La limită, la 0 K, conform postulatului lui Planck, concentrația de defecte punctiforme devine nulă [2].

Datorită acestei dependențe a concentrației de defecte punctiforme de temperatură, ele se mai numesc defecte reversibile. Esențial este faptul că în condiții de echilibru, la o temperatură dată, numărul de defecte punctiforme formate în unitatea de volum este același pentru toate cristalele unei specii.

Spre deosebire de defectele punctiforme, defectele unidimensionale de tipul dislocațiilor sunt defecte extrinseci, care sunt datorate de cele mai multe ori, unor tensiuni de natură mecanică la care a fost supus cristalul respectiv sau condițiilor de geneză a acestuia. În consecință, prin aplicarea unor tratamente termice corespunzătoare, este posibilă eliminarea integrală a acestor defecte datorită rearanjării particulelor constituente. Acesta este motivul pentru care dislocațiile intră în clasa defectelor ireversibile, adică acele defecte care dispar la încălzire cu o viteză ce crește cu creșterea temperaturii. Defectele ireversibile sunt de regulă accidentale, iar densitatea lor diferă în cadrul uneia și aceleiași specii cristaline de la un cristal la altul, în funcție de condițiile de obținere.

Având în vedere faptul că pe de-o parte ridicarea temperaturii determină creșterea concentrației de defecte reversibile iar pe de altă parte reducerea numărului de defecte ireversibile, este foarte greu de anticipat care va fi gradul de perturbare și deci reactivitatea unei rețele cristaline reale la o anumită temperatură [1].

1.3.2. Dimensiunea și forma granulelor, compoziția granulometrică

În cazul reacție între doi reactanți aflați în fază solidă, pulverulentă, se constată că viteza de reacție depinde de dimensiunea și forma particulelor precum și de compoziția granulometrică a pulberilor inițiale. Importanța dimensiunii, a formei particulelor precum și a compoziției granulometrice a reactanților rezidă din faptul

22 Reacții în stare solidă – 1.

că de acești parametrii depinde modul în care se asigură prima condiție necesară desfășurării oricărei reacții chimice, și anume: aducerea în contact a partenerilor de reacție.

În principiu, cu cât dimensiunea granulelor este mai mică respectiv suprafața specifică a acestora este mai mare în condițiile unei omogenizări corespunzătoare suprafața de contact dintre reactanți va fi mai mare iar interfața de reacție va fi mai bine dezvoltată. Ca urmare, grosimea stratului de produs de reacție pentru a atinge un anumit grad de transformare este mai mică. Așadar, reactivitatea chimică a solidelor apreciată prin gradul de transformare crește odată cu creșterea gradului de dispersie, vitezele reacțiilor chimice în fază solidă fiind direct proporționale cu mărirea suprafeței de contact dintre partenerii de reacție [1].

De asemenea forma particulelor influențează reacțiile în fază solidă. Datorită diferenței mult mai accentuate care există între energia particulelor aflate pe suprafețele granulelor cu forme neregulate este de așteptat ca acestea să prezinte, o reactivitate mai ridicată decât granulele cu forme regulate. Într-adevăr, s-a constatat că în măsura în care se reușește aducerea în contact a partenerilor de reacție, aceste granule sunt mult mai reactive în comparație cu granulele care prezintă forme regulate.

Rectivitatea mai mare a acestor granule cu forme neregulate se datorează în principal raportului suprafață/volum care este considerabil mai mare decât în cazul granulelor cu forme regulate. Cu toate acestea, trebuie ținut cont și de faptul că granulele care au forme și dimensiuni neregulate prezintă de asemenea o comportare deficitară la presare, fiind foarte dificilă obținerea unei împachetări compacte.

Practic, de cele mai multe ori amestecurile pulverulente de reactanți sunt de fapt pulberi polidisperse, formate din granule de diferite forme și dimensiuni care se ating între ele cu o parte foarte redusă din suprafața lor. Suprafața de contact foarte mică, reprezentată prin simple puncte de contact între granulele pulberilor, este unul dintre cele mai mari obstacole în desfășurarea cu viteză ridicată a reacțiilor în stare solidă. Din acest punct de vedere, foarte importantă este distribuția granulometrică a pulberilor respective, fiind mai favorabilă o distribuție continuă, care să respecte o curbă granulometrică optimă. Aceasta înseamnă că golurile lăsate între granulele de dimensiuni mai mari trebuie să fie ocupate de granulele cu dimensiuni mai mici, astfel încât, per-ansamblu suprafața de contact dintre particulele reactanților să fie cât mai mare.

Un aspect foarte important și care nu trebuie trecut cu vederea este faptul că, în cazul reacțiilor în fază solidă controlate de difuzie, stratul de produs de reacție care se formează pe granulele cu dimensiuni diferite are grosime variabilă: cu cât dimensiunea granulelor implicate în reacția chimică este mai mare cu atât cantitatea de produs care se formează pe granulele respective va deține o pondere mai mică. În consecință, se poate ajunge în situația în care granulele cu dimensiuni mici vor fi practic integral reacționate, în timp ce în cazul granulelor mai mari cantitatea de produs de reacție format va reprezenta de abia 15÷20 % [30,31].

Deci, atunci când se dorește obținerea unui anumit compus prin reacții în stare solidă, pentru a evita impurificarea acestuia cu eventualele resturi de materii prime nereacționate, este de preferat utilizarea unor pulberi alcătuite din granule de dimensiuni cât mai apropiate (o plajă granulometrică restrânsă) la care se adaugă o conducere atentă a tratamentului termic aplicat. În plus, este esențial ca reactantul mai inert să prezinte un grad de dispersie cât mai avansat.

1.3.3. Temperatura și durata activării termice

Specific metodei clasice de sinteză a compușilor oxidici sunt temperaturile ridicate și palierele lungi necesare pentru a asigura un grad de transformare cât mai avansat a reactanților în produși de reacție [5-10].

Influența temperaturii asupra reacțiilor în fază solidă este ușor de înțeles dacă se are în vedere structura cristalului real, în care particulele nodale nu ocupă poziții fixe în rețea, ci execută mișcări de oscilație a căror frecvență și amplitudine cresc odată cu creșterea temperaturii. Prin ridicarea temperaturii, particulele nodale devin din ce în ce mai mobile, astfel încât procesele de difuzie, care preced desfășurarea reacțiilor în stare solidă sunt intensificate.

Dependența matematică dintre viteza de reacție și temperatură se regăsește în expresia constantei de viteză (15), unde E_a reprezintă energia de activare, R este constanta generală a gazelor iar A este factorul pre-exponențial.

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (15)$$

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (16)$$

Se poate observa din figura 5, că valoarea factorului pre-exponențial se poate deduce prin reprezentarea grafică a ecuației dreptei 16 obținută în urma logaritmirii ecuației 15.

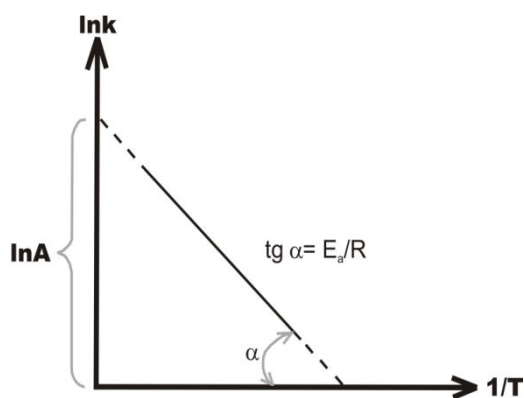


Fig.5. Liniarizarea dependenței constantei de viteză funcție de temperatură.

Măsura în care temperatura influențează viteza de reacție depinde foarte mult de natura procesului care guvernează reacția respectivă. De exemplu, în cazul reacțiilor controlate de difuzie, o creștere a temperaturii cu 10 °C duce la o creștere a vitezei de reacție cu 10÷40 %. La reacțiile controlate de procesul chimic propriu-zis, o creștere a temperaturii cu 10 °C duce la o creștere a vitezei de reacție cu 200÷400 %. În concluzie, influența temperaturii asupra vitezei de reacție

24 Reacții în stare solidă – 1.

oferă un indiciu deloc de neglijat despre natura procesului care controlează viteza de reacție [1,30].

În figura 6 este reprezentată schematic variația grosimii stratului de produs de reacție în funcție de durata tratamentului termic, pentru temperaturi diferite.

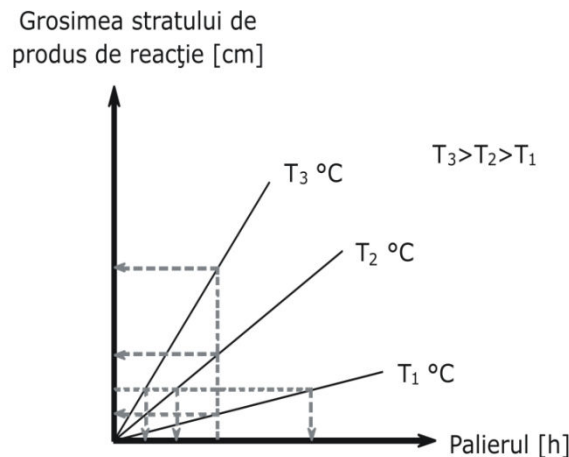


Fig.6. Dependența gradului de transformare de temperatură și durata palierului

Din figura 6 se poate observa că creșterea temperaturii și/sau a duratei de calcinare determină creșterea vitezei de reacție și implicit a cantității de produs de reacție format. De asemenea, se poate remarca faptul că aceeași grosime a stratului de produs de reacție se poate obține după un palier mai scurt la temperaturi mai ridicate. Cu alte cuvinte, după același timp de activare termică se obține o grosime a stratului de produs de reacție cu atât mai mare cu cât temperatura este mai ridicată.

Un exemplu sugestiv în această direcție îl reprezintă obținerea varului aerian. Practica a demonstrat că un var aerian este cu atât mai reactiv, cu cât temperatura la care s-a realizat procesul de decarbonatare a fost mai scăzută. În acest caz, se spune despre acel var că este un var rapid, deoarece reacționează foarte repede cu apa formând așa numitul var stins, $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Reactivitatea ridicată a varului obținut prin decarbonatarea CaCO_3 la temperaturi mai joase se datorează dimensiunii reduse a cristalelor de CaO și concentrației ridicate de defecte de structură prezente în acestea.

Ridicarea temperaturii la care se produce tratamentul termic are drept consecință, pe de-o parte, intensificarea descompunerii CaCO_3 , însă datorită temperaturii mai ridicate, cristalele de CaO obținute au dimensiuni mai mari și o concentrație mai redusă de defecte ereditare. Ca urmare, reactivitatea acestui var va fi considerabil mai mică, în raport cu cea a unui var obținut prin calcinarea CaCO_3 la temperaturi mai joase [33].

Un alt parametru important pentru desfășurarea reacțiilor în fază solidă este palierul sau durata de menținere constantă a temperaturii la valoarea ei maximă. De multe ori, o scădere a temperaturii de reacție poate fi compensată într-o oarecare măsură prin creșterea duratei de tratament termic și invers: se poate recurge la reducerea duratei de activare termică prin ridicarea temperaturii (fig. 6).

1.3.4. Presiunea

Din punct de vedere al influenței presiunii asupra reacțiilor în stare solidă, se impune precizarea că există două direcții principale prin prisma cărora poate fi privită influența acesteia asupra reacțiilor în fază solidă. Aceste două direcții sunt:

- a) presarea prealabilă a amestecului de materii prime;
- b) desfășurarea reacției simultan cu exercitarea unei presiuni asupra sistemului reactant.

În primul caz, presarea sau compactarea prealabilă a amestecului de materii prime are un efect favorabil asupra intensificării reacțiilor în fază solidă din cel puțin două motive.

Prin exercitarea acestei presiuni suplimentare asupra amestecului de reacție, crește gradul de transformare, ca urmare a aducerii în contact a unei proporții mai ridicate de reactant. Este favorizată împachetarea cât mai eficientă a probei în stare crudă, (valoare ridicată a densității relative), care determină astfel o suprafață de contact mai mare între granule.

Creșterea suprafeței de contact dintre granule și intensificarea fenomenelor de transport de material sunt indispensabile pentru creșterea vitezei cu care se realizează reacțiile în stare solidă. Atunci când se dorește obținerea unor probe cu forme și dimensiuni controlate cum este cazul sinterizării reactanților, împachetarea are ca rezultat o contracție mai mică a volumului probei. Un alt avantaj al presării amestecului de reactanți este apariția tensiunilor mecanice induse în rețelele cristaline ale reactanților, care pot fi comparate cu activarea mecanică care rezultă în urma măcinării.

Creșterea tensiunii duce pe de-o parte la scăderea concentrației defectelor punctiforme iar pe de altă parte determină creșterea concentrației dislocațiilor. În această competiție, dintre reducerea concentrației defectelor punctiforme și creșterea concentrației defectelor unidimensionale, balanța este înclinată în favoarea creșterii concentrației dislocațiilor.

În cel de-al doilea caz, presiunea joacă un rol important doar în cazul reacțiilor sau proceselor care decurg cu variație de volum. Reacțiile în stare solidă sunt mai puțin influențate de presiune datorită ale variațiilor mai reduse ale volumului sistemului reactant.

În general reacțiile în stare solidă prezintă valori reduse ale variației de volum dar de multe ori pe parcursul acesteia se înregistrează variații negative ale volumului probei prin creșterea presiunii asupra sistemului reactant. Efectul favorabil sau defavorabil asupra unei anumite reacții depinde de sensul în care se produce variația de volum. Conform principiului lui Le Chatelier, creșterea presiunii influențează favorabil doar acele reacții chimice care decurg cu o variație negativă a volumului sistemului reactant. De multe ori pe parcursul reacției se înregistrează o variație negativă a volumului probei. În aceste situații, creșterea presiunii determină deplasarea echilibrului către formarea unor noi cantități de produși de reacție datorită variației negative a energiei libere. Această variație negativă a energiei libere devine tot mai pronunțată, pe măsură ce presiunea exercitată supra sistemului reactant are valori tot mai mari. De cele mai multe ori, în condiții de presiune ridicată se înregistrează o serie de modificări structurale și chiar modificări ale numerelor de coordinare.

Cu toate acestea, există cazuri când aplicarea unei presiuni în timpul desfășurării reacțiilor în stare solidă este defavorabilă: de exemplu, atunci când pe

parcursul reacțiilor apar faze lichide sau gazoase, care contribuie la o variație pozitivă a volumului sistemului reactant.

1.3.5. Prezența unor adaosuri cu rol mineralizator

Datorită dificultăților întâmpinate în desfășurarea reacțiilor în stare solidă, metoda clasică, bazată pe calcinarea unor amestecuri mecanice de oxizi și/sau săruri, apelează aproape de fiecare dată la utilizarea mineralizatorilor. Mineralizatorii sunt micro-adaosuri de substanțe care au ca efect mărirea vitezei reacțiilor în fază solidă. Mineralizatorii, din punct de vedere al influenței pe care o au asupra vitezei de reacție se aseamănă cu catalizatorii, contribuind la creșterea acesteia. Spre deosebire de catalizatori, mineralizatorii pe parcursul desfășurării reacției chimice se consumă, astfel că la sfârșitul tratamentului termic ei nu se mai regăsesc în amestecul final de reacție. Aceasta se datorează faptului că, în parte, ei se pierd în timpul calcinării prin volatilizare, cum este cazul compușilor cu fluor, iar altă parte intră în compoziția produșilor de reacție sub forma unor defecte de structură, soluții solide, fără a modifica însă structura de bază a acestora. Acțiunea și natura mineralizatorilor este extrem de complexă și trebuie studiată pentru fiecare caz în parte. Rolul acestora este capital și nu se limitează doar la efectul mineralizator propriu-zis, deoarece pot influența mai mult sau mai puțin toate procesele elementare sau etapele care apar într-o reacție, efectul global fiind perceput ca o rezultată a tuturor influențelor exercitate de mineralizator [1,30,31].

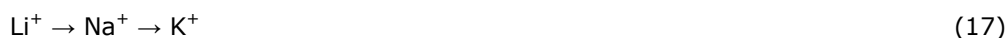
În esență, efectul mineralizator constă în labilizarea rețelelor cristaline ale reactanților cu formarea unor stări metastabile, mai bogate din punct de vedere energetic și deci mai reactive. Mineralizatorii contribuie la îmbunătățirea proceselor de difuzie precum și la formarea unor mici cantități de fază topită cu rol hotărâtor în accelerarea proceselor de dizolvare, transport și a reacțiilor chimice propriu-zise [34]. Mineralizatorii asigură astfel creșterea vitezei de reacție și reducerea duratei necesare pentru transformarea practic completă a reactanților în produs de reacție, sau scăderea temperaturii necesare sintezei. În prezența mineralizatorilor se poate atinge un grad de transformare mai mare la aceeași temperatură sau se poate asigura formarea produșilor doriți la temperaturi mai joase.

De regulă, mineralizatorii se adaugă în cantități foarte mici, frecvent 1÷2 % [35], deși în unele situații mai deosebite, cum este obținerea pigmentilor albaștrii cu structură de zircon, cantitatea în care aceștia se introduc are o valoare importantă: 10÷12 %. În acest caz însă, nu mai poate fi vorba despre un simplu efect mineralizator al NaCl, ci mai de grabă despre un flux de temperatură ridicată, care facilitează includerea cromoforului V^{4+} în rețeaua cristalină a zirconului aflat în curs de formare [36] și mai ales asigură o atmosferă protectoare – favorabilă pentru stabilizarea V^{4+} .

Cei mai eficienți și mai des utilizați mineralizatori sunt CaF_2 , NaF, $3NaF \cdot AlF_3$, H_3BO_3 , $Na_2O \cdot 2B_2O_3$ etc.

În cazul fluorurilor, s-a constatat că efectul mineralizator exercitat, de exemplu, asupra reacției de decarbonare a $CaCO_3$ și care constă în reducerea temperaturii de descompunere, depinde în mare măsură de raza cationului: cu cât raza ionică a cationului este mai mică, cu atât acesta va difuza mai ușor iar efectul mineralizator va fi mai pronunțat [1,30].

În consecință, în cazul grupelor I și II principale din sistemul periodic caracterul mineralizator al compușilor fluorului scade în ordinea:



Referitor la acțiunea compușilor cu fluor asupra componentei argiloase, în literatură se precizează că efectul mineralizator se manifestă prin ruperea legăturilor Si-O și Al-O cu distrugerea parțială a rețelei alumino-silicatică și formarea unor metastructuri mai reactive.

1.3.6. Prezența unor faze lichide sau gazoase

Apariția unor faze lichide sau gazoase pe parcursul desfășurării unei reacții pornind de la amestecuri de reactanți aflați în stare solidă prezintă o importanță deosebită din punct de vedere al vitezei cu care se desfășoară reacția. Datorită prezenței fazei lichide putem afirma că aceste reacții nu mai sunt rigurose reacții în stare solidă, însă ele se tratează ca și cazuri particulare ale acestora în cazul majorității etapelor intermediare inerente desfășurării reacției, decisive sunt aspectele specifice reacțiilor în stare solidă.

Prezența fazei lichide sau gazoase în amestecul de reacție de cele mai multe ori are o influență favorabilă asupra vitezei de desfășurare a reacției, în primul rând datorită suprafeței de contact mai ridicate între granulele partenerilor de reacție. Se înțelege că, spre deosebire de o reacție exclusiv în stare solidă, când reacția chimică propriu-zisă este precedată de difuzia la suprafață a reactanților pornind de la punctele de contact existente între granulele lor, apoi difuzia la interfață și ulterior cea în volum, în cazul prezenței unei faze lichide care udă granulele reactanților aceste procese sunt mult accelerate.

Atunci când unul dintre reactanți prezintă o solubilitate accentuată în topitura care se formează, să spunem prin topire eutectică, acesta ajunge mult mai repede în contact cu partenerul de reacție, suprafața de contact dintre aceștia fiind mult mai mare. În consecință, viteza cu care se realizează transformarea reactanților în produși de reacție este considerabil mai ridicată decât în cazul aceleiași reacții, dar pe parcursul căreia nu apar faze lichide sau gazoase. Foarte importante sunt caracteristicile topiturii formate: tensiunea superficială, vâscozitatea și capacitatea de udare.

Un exemplu concret, care scoate în evidență rolul *fazei lichide* în desfășurarea reacțiilor în stare solidă îl reprezintă obținerea porțelanului tare de menaj. Tehnologia de obținere a acestuia prevede ca temperatura minimă la care se realizează arderea a doua să fie de 1350÷1450 °C. În aceste condiții, cantitatea de fază topită care se formează este considerabilă, depășind frecvent 50 % [37,38]. Rolul major pe care îl joacă această fază lichidă în formarea unei anumite compoziții fazale, în care constituentul valoros este mullitul, se datorează în mare măsură contribuției acesteia la formarea mullitului secundar sau acicular. În plus, prezența topiturii este esențială pentru realizarea unei vitrificări practic complete, caracterizată prin valori ale absorbției de apă ale ciobului sub 0.5 %.

Așadar, faza lichidă care apare pe parcursul tratamentului termic aplicat în vederea obținerii porțelanului tare de menaj constituie un mediu propice în primul rând pentru formarea mullitului secundar, iar în al doilea rând asigură vitrificarea ciobului datorită intensificării proceselor de difuzie prin mecanismul dizolvare → saturare → cristalizare [38,39].

28 Reacții în stare solidă – 1.

Un alt exemplu, de altfel și cu aplicații practice în domeniul obținerii clincherului de ciment Portland îl reprezintă formarea alitului ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ – silicat tricalcic) fiind principalul compus responsabil pentru proprietățile hidraulice ale cimentului Portland. În urma determinărilor experimentale s-a stabilit că la formarea silicatul tricalcic un rol decisiv îl are prezența unei anumite cantități de fază lichidă.

Această observație, potrivit căreia formarea silicatul tricalcic presupune apariția unei faze topite, care dizolvă $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ și CaO și separă $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, a fost pusă în evidență prin studiul comparativ al compoziției fazale la diverse temperaturi în cazul a două amestecuri de materii prime: unul cu conținut de Fe_2O_3 – similar compozițiilor uzuale din industrie, iar altul fără Fe_2O_3 . În ambele variante s-a constatat că efectul exotermic datorat formării alitului coincide cu temperaturile eutectice de apariție a fazei lichide. Bineînțeles că în cazul probei cu Fe_2O_3 această temperatură este mai joasă ($1285\text{ }^\circ\text{C}$) spre deosebire de proba în care lipsește Fe_2O_3 ($1395\text{ }^\circ\text{C}$) [39,40].

Referitor la influența prezenței unei faze gazoase asupra vitezei de desfășurare a reacțiilor în stare solidă – un exemplu în acest caz ar fi obținerea NiCr_2O_4 , cu structură spinelică, pornind de la NiO și Cr_2O_3 , aflați în stare solidă (19):



S-a constatat că formarea fazei spinelice în prezența oxigenului decurge cu viteză mult mai mare decât în absența acestuia. În acest caz viteza de reacție ridicată este atribuită interacțiunii dintre NiO aflat în stare solidă și Cr_2O_3 aflat în stare gazoasă. Experimental s-a dovedit că formarea NiCr_2O_4 , în prezența oxigenului are loc chiar și atunci când granulele celor doi oxizi nu se află în contact direct. În această situație, obținerea NiCr_2O_4 este atribuită difuziei Cr_2O_3 aflat în stare gazoasă [15].

În concluzie, se poate afirma că prezența unor faze lichide sau gazoase ca urmare a diverselor fenomene (sublimare, topire eutectică, etc.) este favorabilă desfășurării reacțiilor chimice între reactanți aflați în stare solidă, constituind medii favorabile, propice transportului de material prin difuzie și formării produsului de reacție.

1.3.7. Atmosfera de lucru

În cazul amestecurilor de reacție care conțin compuși ai metalelor tranziționale, atmosfera din timpul tratamentului termic reprezintă un factor care nu întotdeauna este tratat cu atenția cuvenită. Echilibrele redox care intervin în astfel de amestecuri trebuie valorificate prin crearea atmosferei potrivite, care să deplaseze echilibrul înspre cifra de oxidare favorabilă formării compusului dorit. Exemple de interes practic sunt amestecurile cu conținut ridicat de oxid de cobalt, destinate obținerii pigmentilor termorezistenți. Nu întâmplător la formarea spinelului de cobalt ($\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) [41] și a olivinului de cobalt ($2\text{CoO}\cdot\text{SiO}_2$) [42], prin utilizarea metodelor neconvenționale, cele mai bune rezultate se obțin în cazul calcinării unor combinații organice care determină formarea unei atmosfere reducătoare în timpul tratamentului termic. Această atmosferă favorizează deplasarea echilibrului redox $\text{Co}^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$ spre dreapta și legarea acestuia sub formă de Co^{2+} în compușii doriți: spinelul de Co (CoAl_2O_4) respectiv ortosilicatul de Co (Co_2SiO_4).

1.4. Avantaje și dezavantaje ale reacțiilor în stare solidă

Principala preocupare a specialiștilor din domeniu, în momentul de față se referă la sinteza și procesarea materialelor avansate, prin punerea la punct a unor tehnologii cât mai eficiente atât din punct de vedere al timpului alocat sintezei și procesării ulterioare, cât și din punct de vedere al consumului energetic. În plus, o atenție deosebită se acordă impactului tehnologiilor utilizate asupra mediului înconjurător, fiind încurajate tehnologiile nepoluante [43].

Materiile prime care stau la baza obținerii diverselor componente aparținând ceramicii avansate, cum ar fi: supraconductori de temperatură ridicată, senzori de gaz, catalizatori, etc. se află inițial în stare pulverulentă. Transformarea acestor pulberi în obiecte cu anumite caracteristici (formă și dimensiune, compoziție fazală, porozitate, etc.) se realizează prin sinterizare sau prin presare la cald. Particularitățile microstructurii rezultate (dimensiunea particulelor și a porilor, gradul de omogenitate) determină majoritatea proprietăților produsului finit. Altfel spus, calitatea unui produs obținut în urma sinterizării este puternic influențată de caracteristicile pulberii inițiale. Acesta este motivul pentru care de fiecare dată când se dorește realizarea unui produs cu anumite proprietăți se pornește de la sinteza pulberii dorite [44].

În momentul de față obținerea unor pulberi cu anumite caracteristici, care să satisfacă cerințele impuse de diversele utilizări ale acestora, reprezintă una dintre direcțiile principale de cercetare. Metodele care se utilizează în sinteza acestor pulberi sunt dintre cele mai diferite, cu mențiunea că fiecare metodă se pretează obținerii unor pulberi cu anumite particularități. Este evident, deci, că oricare dintre aceste metode 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 particule cu morfologie și suprafață specifică diferită. Ca urmare, aceste pulberi vor avea o comportare mai mult sau mai puțin identică în etapele următoare de procesare.

În general, cele mai importante caracteristici pe care trebuie să le prezinte o pulbere cu reactivitate ridicată sunt [22]:

- ❖ dimensiunea particulelor să fie cât mai redusă, dacă se poate la scară nano;
- ❖ distribuție granulometrică îngustă;
- ❖ tendință redusă de aglomerare;
- ❖ formă regulată a particulelor și cât mai apropiată de cea sferică;
- ❖ puritate avansată;
- ❖ omogenitate compozițională.

O dimensiune cât mai redusă a granulelor asigură o suprafață de contact între particulele de reactanți mai mare, ceea ce favorizează desfășurarea proceselor de difuzie. La aceasta se adaugă faptul că, datorită reducerii distanțelor de difuzie, crește viteza de reacție și gradul de transformare a reactanților în produși de reacție.

Pentru o comportare cât mai bună la fasonarea prin presare, este esențial ca distribuția granulometrică să fie cât mai restrânsă, alături de o formă cât mai apropiată de cea sferică precum și tendința redusă de aglomerare a particulelor. Atunci când se dorește obținerea prin sinterizare a unor materiale cu porozitate nulă, s-a constatat că eliminarea porilor este mult facilitată în cazul în care

30 *Reacții în stare solidă – 1.*

dimensiunea inițială a acestora este redusă, iar creșterea granulelor în timpul sinterizării este mult mai ușor de controlat [16,29].

Cea mai uzuală metodă de sinteză a pulberilor, este metoda clasică, sau metoda ceramică, care are la bază calcinarea unor amestecuri mecanice de oxizi și/sau săruri ale metalelor dorite la temperaturi suficient de ridicate, astfel încât reacțiile în fază solidă să se desfășoare cu o viteză cât mai mare [5,8,9,10].

În general, sinteza unor compuși oxidici prin reacții în fază solidă este condiționată de difuzia reactanților prin stratul de produs de reacție format. Deoarece difuzia în solide se realizează foarte greu, este absolut necesară utilizarea unor amestecuri de materii prime aflate în stare cât mai fin dispersă, care să prezinte suprafață specifică cât mai ridicată și să fie cât mai bine omogenizate, tocmai pentru a asigura o suprafață de contact cât mai mare între granulele de reactanți.

Puritatea produsului de reacție rezultat în urma tratamentului termic aplicat, este determinată în primul rând de puritatea materiilor prime utilizate, însă un rol foarte important revine gradului de impurificare care apare datorită măcinărilor și calcinărilor repetate, necesare pentru a asigura un grad de transformare cât mai ridicat al reactanților în produși de reacție. Deseori se întâmplă ca pulberile obținute prin metoda clasică să mai conțină pe lângă produsul principal de reacție și faze secundare sau resturi de materii prime ne-reacționate, la care se adaugă faptul că, datorită multiplelor etape intermediare de măcinare fină, riscul de impurificare a compusului dorit ca urmare a uzurii corpurilor de măcinare este destul de mare.

Ținând cont de toate aceste aspecte, care sunt de fapt consecința particularităților reacțiilor în stare solidă, este evident că prin utilizarea metodei clasice de sinteză, bazată pe calcinarea unor amestecuri mecanice, nu se pot obține pulberi cu caracteristicile prezentate anterior [26].

Spre deosebire de alte metode de sinteză, pulberile obținute prin reacții în fază solidă sunt constituite din particule având forme neregulate, tendință mare de aglomerare și dimensiuni ridicate, de ordinul micronilor. Aceasta se datorează în primul rând condițiilor improprie de obținere a unor compuși reactivi în stare pulverulentă prin metoda clasică, temperaturile înalte și/sau palierele lungi la care se efectuează calcinarea amestecului de materii prime favorizând procesele de recristalizare, creștere a cristalelor și nu în ultimul rând "vindecare a defectelor ereditare".

Temperaturile ridicate și/sau palierele lungi necesare sintezei reprezintă două dezavantaje deloc de neglijat, deoarece ele contribuie la creșterea costurilor de producție și deci la scăderea eficienței economice. Se impune însă precizarea că, în unele domenii, cum este cel al pigmentilor termorezistenți, dezavantajele constând în temperatura ridicată de sinteză și timpul îndelungat de reacție trebuie privite cu mare atenție deoarece pe de o parte ele înseamnă într-adevăr consumuri energetice ridicate, dar pe de altă parte prezintă avantajul ca pigmentii obținuți vor avea un grad înalt de cristalinitate și în mod implicit o mai bună rezistență la agresivitatea topiturilor pentru a căror colorare se vor utiliza [8,45-47]. De cele mai multe ori, acest ultim aspect este esențial.

Distribuția granulometrică rezultată ca urmare a măcinării fine, este cât se poate de nepotrivită, în sensul că particulele care intră în compoziția pulberii respective ocupă o plajă granulometrică foarte extinsă și în majoritatea cazurilor sunt impurificate ca urmare a uzurii corpurilor de măcinare. Datorită acestor caracteristici, mai puțin favorabile, pulberile obținute prin metoda clasică au o comportarea la presare și sinterizare care lasă mult de dorit.

1.4. – Avantaje și dezavantaje ale reacțiilor în stare solidă 31

Un alt dezavantaj major al pulberilor rezultate prin metoda ceramică sau clasică, se referă la dificultățile legate de omogenitatea compozițională și respectarea stoechiometriei stabilite inițial a produsului de reacție, datorită conversiei incomplete a reactanților în produși de reacție, sau formării unor compuși intermediari, cu stabilitate chimică ridicată. În plus, controlul operatorului asupra caracteristicilor produsului de reacție este practic inexistent.

În ciuda acestor dezavantaje majore pe care le prezintă sinteza pulberilor ceramice prin calcinarea unor amestecuri mecanice de oxizi și/sau săruri ale metalelor dorite, metoda clasică are și o serie de avantaje: materii prime ușor accesibile; posibilitatea de obținere a compușilor doriți în cantități mari – implementare la scară industrială – și nu în ultimul rând lipsa unor echipamente sau aparate sofisticate. Per ansamblu însă, este dificilă, dacă nu chiar imposibilă obținerea prin această metodă a unor pulberi cu reactivitate ridicată [11].

Ca o soluție firească la aceste probleme legate de imposibilitatea de obținere a unor pulberi cu reactivitate mărită prin metoda clasică, au apărut *metodele neconvenționale de sinteză*, ale căror principale avantaje sunt: temperaturile mai scăzute și/sau palierele mai scurte necesare etapei de calcinare, puritatea avansată și dimensiunea foarte redusă, de ordinul nanometrilor, a particulelor obținute, controlul excelent al operatorului asupra caracteristicilor produsului de reacție.

Utilizarea metodelor neconvenționale în sinteza compușilor oxidici, nu evită reacțiile în stare solidă – care intervin la formarea compușilor doriți, ci facilitează desfășurarea acestora – acționând asupra factorilor care influențează aceste reacții.

Principalele metode neconvenționale de sinteză sunt: metoda coprecipitării, piroliza unor aerosoli, metoda crio-chimică, metoda precursorilor hidro-silicatici, metoda sol-gel, metoda precursorilor organici, sinteza solvotermală, metoda Pechini și, mai recent, metoda combustiei. Aceste metode moderne, care se bazează pe obținerea într-o primă fază a unei soluții lichide, omogene, în care cationii metalelor dorite se află distribuiți la scară ionică, conduc la obținerea unor pulberi ceramice cu proprietăți net superioare celor rezultate în cazul utilizării metodei clasice: suprafață specifică ridicată, comportare bună la sinterizare, compoziție chimică și fazală identică cu cea proiectată și nu în ultimul rând, grad foarte avansat de omogenitate și puritate [22].

Deși sinteza pulberilor prin aceste metode se poate realiza la temperaturi mult mai reduse comparativ cu metoda clasică și într-un timp mult mai scurt, dificultățile legate de costul ridicat al materiilor prime și aparatura uneori sofisticată care este necesară, constituie obstacole tehnologice pentru fiabilitatea și eficiența economică a acestor metode de sinteză. Așa se explică faptul că multe dintre aceste metode sunt încă în faza de cercetare-dezvoltare.

2. Metode neconvenționale de sinteză a compușilor oxidici

Utilizarea metodelor neconvenționale reprezintă soluția spre care se îndreaptă tot mai mulți cercetători, pentru a depăși dificultățile specifice obținerii compușilor oxidici prin metoda clasică – bazată pe calcinarea unor amestecuri mecanice de oxizi și/sau săruri. Compușii oxidici se găsesc într-o mare diversitate atât din punct de vedere al compoziției lor cât și din punct de vedere al funcției de utilizare, acoperind domenii dintre cele mai importante ale chimiei aplicate la materiale tehnice pentru fabricarea unei game largi de produse. Astfel preocupările specialiștilor sunt îndreptate spre un control mai eficient al purității, omogenității, porozității, dimensiunii granulelor, distribuției granulometrice, morfologiei, compoziției fazale și nu în ultimul rând asupra texturii produsului respectiv. Toți acești factorii prezentați influențează caracteristicile produsului realizat [48]. La toți acești parametri – care trebuie să se încadreze între anumite limite impuse de potențialele utilizări ale materialului respectiv – se adaugă factorul economic și impactul tehnologiei folosite asupra mediului înconjurător, astfel că, obținerea materialelor oxidice prin metode neconvenționale de sinteză s-a impus ca o necesitate, fără de care evoluțiile tehnologiilor de obținere ale acestor tipuri de materiale nu ar putea avea loc.

Un prim avantaj al acestor metode neconvenționale în raport cu metodele convenționale este consumul de energie mult mai redus necesar obținerii compușilor oxidici doriți. Pe lângă consumul redus de energie utilizarea metodelor neconvenționale determină scăderea temperaturii necesară procesului de sinteză rezultând astfel produși cu proprietăți prestabilite: pulberi reactive, nanopulberi, etc. Alegerea celei mai adecvate metode de sinteză se face ținând cont pe lângă proprietatea principală impusă materialului de funcția sa de utilizare și de particularitățile sistemului proiectat, astfel că se impune o cunoaștere cât mai bună a tuturor metodelor de obținere, atât cele tradiționale cât și neconvenționale și în special a tuturor avantajelor și dezavantajelor oferite de acestea.

Principalele metode neconvenționale de sinteză a materialelor oxidice sunt: metoda precursorilor hidro-silicatici, metoda combustiei, metoda precursorilor organici, metoda sol-gel, metoda Pechini, metoda precursorilor polimerici, metoda coprecipitării, metoda hidrotermală.

2.1. Metoda precursorilor hidrosilicatici

În sinteza silicaților de calciu, magneziu, etc., precum și în sinteza pigmentilor termorezistenți cu conținut de SiO_2 , acesta reprezintă de regulă componentul cel mai inert sau altfel spus cu reactivitatea cea mai mică dintre oxizii uzuali care intervin în obținerea acestor compuși și ca urmare dioxidul de siliciu este cel care controlează viteza reacțiilor în fază solidă, impunând temperaturi ridicate de sinteză. Chiar și în cazul utilizării unor forme reactive de silice, cum este silicea coloidală (denumită comercial „Aerosil”) sporul de reactivitate al amestecului de materii prime este modest deoarece în mod obișnuit reacțiile în fază solidă, între

oxizii componenți ai amestecurilor destinate obținerii compușilor amintiți se desfășoară cu viteze apreciabile doar peste 900 sau chiar 1000 °C, ori la aceste temperaturi are loc concomitent și procesul de cristalizare al SiO_2 , cu formare de α -cristobalit, ceea ce echivalează cu inertizarea lui și anularea în bună măsură a efectului pozitiv așteptat ca urmare a utilizării formei reactive a dioxidului de siliciu în amestecul inițial.

Acest neajuns poate fi parțial evitat prin utilizarea unor hidrosilicați ai metalelor alcalino-pământoase obținuți în urma unor reacții de precipitare care au loc la aducerea în contact a unor săruri solubile ale metalelor alcalino-pământoase cu soluție de silicat de sodiu. Prin calcinarea acestor hidrosilicați la temperaturi peste 800 °C se obțin metasilicații metalelor alcalino-pământoase respective (wolastonit, enstatit, diopsid) care reprezintă materii prime ceramice valoroase [48]. În plus, acești metasilicați pot fi utilizați ca surse de SiO_2 legat, în amestecuri de materii prime destinate obținerii unor pigmenți termorezistenți sau altor materii prime ceramice.

În continuare prin ridicarea temperaturii, acești metasilicați reacționează cu ceilalți oxizi din amestecul de materii prime, fără să mai existe neajunsul inertizării SiO_2 . Se înțelege că hidrosilicații metalelor alcalino-pământoase pot fi utilizați ca materii prime numai pentru obținerea compușilor oxidici care alături de SiO_2 conțin și oxizi alcalino-pământoși sau alți oxizi care se adaugă după necesități.

Astfel prin această metodă se pot obține o serie de compuși silicatici cum sunt: silicați alcalino-pământoși Ca_2SiO_4 , Ba_2SiO_4 , $2(\text{CaO}, \text{BaO}) \cdot \text{SiO}_2$, [48,49]; aluminosilicați de tip anortit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) și gehlenit ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), [50]; feldspați plagioclazi sub forma unor soluții solide cu rapoarte molare anortit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)/albit ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$)=1/1, 3/2 și 4/1 [50]; pigmenți termorezistenți [48,51] din clasa olivinelor $2\text{CoO} \cdot \text{SiO}_2$ și $2\text{NiO} \cdot \text{SiO}_2$, cu structură de granat $3\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$, structură de sfen de staniu $\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ (Cr^{4+}) și structură de zircon $\text{Zr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{SiO}_4$, $\text{Zr}_{1-x}\text{V}_x\text{SiO}_4$; glazuri plumbice nefritate cu raportul PbO/SiO_2 variabil [48].

Utilizarea metodei precursorilor hidrosilicatici prezintă o serie de avantaje [48,49-54] și dezavantaje [50,51] cum ar fi cele ce urmează:

a) *avantaje:*

- ❖ realizarea unei omogenități ridicate a amestecului de materii prime, deoarece se pleacă de la soluții (de săruri respectiv de silicat de sodiu);
- ❖ în majoritatea sintezelor, descompunerea precursorilor hidrosilicatici este concomitentă sau urmată imediat de formarea oxidului mixt;
- ❖ se reduce temperatura de sinteză a compușilor silicatici, formarea oxizilor micști fiind practic totală la temperaturi mai scăzute cu aproximativ 150-200°C, comparativ cu metoda clasică (bazată pe calcinarea unor amestecuri mecanice de oxizi și/sau săruri ale metalelor);
- ❖ se evită formarea de α -cristobalit (puțin reactiv), prin formarea metasilicaților metalelor alcalino-pământoase, compuși în care SiO_2 este sub o formă mult mai reactivă.

b) *dezavantaje:*

- ❖ se utilizează doar pentru obținerea compușilor silicatici;
- ❖ precipitatele astfel obținute necesită separare prin filtre și spălare pentru îndepărtarea sărurilor de sodiu;
- ❖ precipitatele obținute în urma reacțiilor deseori necesită o omogenizare în moara cu bile.

2.2. Metoda combustiei

Această metodă reprezintă o nouă direcție a sintezei **SHS** (**Self-propagating High-temperature Synthesis**), dezvoltată în vederea obținerii unor oxizi și compuși oxidici cu proprietăți dirijate (suprafață specifică mare, nanopulberi, etc.). Metoda combustiei se bazează pe desfășurarea unei reacții redox puternic exoterme între un agent oxidant, reprezentat cel mai adesea de azotați ai metalelor dorite și diverși agenți reducători sau combustibili de natură organică [48]. Formarea produșilor de reacție rezultați în urma reacției puternic exoterme decurge și cu eliberarea unei cantități mari de gaze (N_2 , CO_2 , H_2O). Exotermicitatea proceselor redox asigură energia totală sau parțială necesară desfășurării reacțiilor chimice care conduc la obținerea materialelor proiectate.

În cazul acestei metode, reactanții se introduc sub formă de săruri ale metalului dorit (în mod uzual azotați – agenții oxidanți) și diverși combustibili organici cu rol de agent reducător cum sunt: uree (CH_4N_2O), β -alanina ($C_3H_7NO_2$), glicina ($C_2H_5NO_2$), carbohidrazidă (CH_6N_4O), tetraformaltriazină ($C_4H_{16}N_6O_2$), etanol-amine ($C_6H_8O_7$), etc.

Principalul scop al utilizării metodei combustiei cu combustibil organic este acela de a obține materiale oxidice (oxizi, compuși oxidici, soluții solide), existând unele preocupări pentru extinderea condițiilor de sinteză în vederea obținerii oxisulfurilor și metalelor cu suprafață specifică ridicată [48].

Metoda combustiei este aplicată pentru obținerea unui număr mare de oxizi și compuși oxidici, sub formă de pulberi după cum urmează: pigmenti termorezistenți pe bază de Co, Cr, Fe, [48,55-57], etc., pulberi de aluminat de magneziu ($MgAl_2O_4$) [55], Al_2O_3 pentru abrazivi și suporturi pentru catalizatori [48,58], ZrO_2 pentru senzori de oxigen [48,59,60], ZnO pentru varistori [48,60], TiO_2 pentru fotocatalizatori [48,60,61], titanat de bariu ($BaTiO_3$) nanostructurat cu proprietăți dielectrice [60,62], manganat de litiu ($LiMn_2O_4$) pentru baterii tip Li-ion [60].

Utilizarea metodei combustiei prezintă o serie de avantaje [48,54,55-58, 60-62] și dezavantaje cum ar fi cele ce urmează:

a) *avantaje:*

- ❖ necesită aparatură simplă și materii prime disponibile la scară largă;
- ❖ necesită energii termice scăzute;
- ❖ se pot atinge temperaturi înalte de sinteză într-un timp foarte scurt, datorită căldurii degajate de către o reacție puternic exotermă;
- ❖ sintezele se desfășoară cu viteze mari și foarte mari;
- ❖ porozitatea, microstructura respectiv dimensiunea particulelor obținute poate fi indusă prin parametrii procesului;
- ❖ puritate avansată a produșilor de reacție obținuți, datorită utilizării unor materii prime de mare puritate, dar totuși accesibile;
- ❖ gradul de omogenitate al precursorului este unul foarte ridicat, motiv pentru care metoda permite sinteza unor compuși cu stoechiometrie complexă.

b) *dezavantaje:*

- ❖ costul ridicat al materiilor prime, în special al unor azotați metalici;
- ❖ se poate aplica în general doar la compușii a căror elemente se găsesc sub formă de azotați metalici;
- ❖ unii dintre combustibili prezintă toxicitate ridicată (hidrazina);

- ❖ unele reacții decurg foarte repede, chiar cu explozie, ceea ce creează probleme atât din punct de vedere al securității muncii cât și din punct de vedere al recuperării produsului de reacție care este uneori antrenat parțial în gazele de combustie.

2.3. Metoda calcinării unor combinații organice

În ultimii ani a fost elaborată o nouă metoda, care se bazează pe descompunerea termică a unor combinații organice homeo- și heteropolinucleare care conțin ca ligand dianionul glioxilat, ($C_2H_2O_4^{2-}$) sau anioni ai acizilor carboxilici (formic, acetic, oxalic). Ionii metalici se introduc sub formă de azotați în așa fel încât aceștia să se găsească în combinația organică în același raport molar ca și în compusul proiectat.

Având în vedere rezultatele obținute la sinteza unor ferite și cromiți de metal (II), metoda s-a extins și pentru sinteza de combinații complexe heteropolinucleare în sistemul $M(II)-M'(II)-Al(III)$, ca precursori pentru obținerea spinelilor în sisteme $MO-M'O-Al_2O_3$ [63,64].

Metoda constă din oxidarea la cald, în soluție apoasă a 1,2-etandiolului la dianionul glioxilat de către azotații metalici, respectiv ionul azotat, simultan cu izolarea combinațiilor organice ale glioxilaților corespunzători [65-68].

Această metodă prezintă un avantaj major, prin faptul că anionul azotat se poate introduce prin 2, 3 sau mai mulți azotați metalici, obținându-se combinații organice în care natura și proporția cationilor se poate varia în limite foarte largi.

Reacția decurge cu eliberare de HNO_3 și degajarea NO_2 , rezultând combinația organică sub forma unui produs solid. Prin calcinarea ulterioară a combinației organice rezultate are loc degradarea acesteia, ca urmare a arderii ligandului, cu eliminarea produșilor gazoși (CO_2 și H_2O) și formarea unei pulberi oxidice, la început amorfă, care la ridicarea temperaturii conduce la formarea compusului oxidic proiectat.

Prin utilizarea acestei metode se pot obține o serie de compuși oxidici cu reactivitate ridicată și suprafețe specifice mari după cum urmează: ferită de nichel ($NiFe_2O_4$) [69]; hexaferită de plumb ($PbFe_{12}O_{19}$) [70] respectiv bariu ($BaFe_{12}O_{19}$) [71]; cromitul de zinc ($ZnCr_2O_4$) [72]; aluminații de calciu ($CaAl_2O_4$; $Ca_3Al_2O_6$) [73]; pigmenți în sistemul $ZnO-CoO-Al_2O_3-Cr_2O_3$ [74,75], etc.

Utilizarea metodei precursorilor organici prezintă o serie de avantaje [48,54,69-76] și dezavantaje cum ar fi cele ce urmează:

a) *avantaje:*

- ❖ gradul de cristalinitate redus și reactivitatea ridicată a oxizilor metalici formați prin degradarea termică a combinației organice;
- ❖ anionul azotat se poate introduce prin 2, 3 sau mai mulți azotați metalici, obținându-se combinații organice în care natura și proporția cationilor poate varia în limite foarte largi;
- ❖ formarea compușilor proiectați se realizează la temperaturi cu 200-300 °C mai scăzute decât în cazul altor metode de sinteză (metoda clasică bazată pe amestecuri mecanice de oxizi și/sau săruri), deoarece cationii se găsesc amestecați intim și în raportul molar proiectat în combinația organică.

b) *dezavantaje:*

- ❖ costul ridicat al precursorilor organici, respectiv al azotaților metalici utilizați;

- ❖ cinetica și mecanismul formării combinațiilor organice prezintă diferențe mari în funcție de azotatul metallic folosit;
- ❖ eliminarea de gaze toxice de tip NO_x în timpul oxidării la cald a amestecului format.

2.4. Metoda Pechini

Metoda „Pechini” poartă numele celui care în 1967 a patentat un ansamblu de tehnici experimentale [77], care permit sinteza de compuși oxidici, cu un foarte bun control al stoechiometriei reactanților și produșilor de reacție, omogenitate avansată în amestecul de reacție și un grad înalt de reproductibilitate ce depășesc performanțele metodei clasice de sinteză a compoșilor ceramici, în special în ceea ce privește temperaturile de obținere și gradul de cristalinitate atins de produși la o anumită temperatură. Această metoda mai poartă și denumirea de „metoda precursorilor polimerici” sau „metoda lichidelor amestecate” [78].

În principiu, metoda constă în formarea unui chelat prin reacția unui acid hidroxicarboxilic (cel mai frecvent acidul citric) cu diferiți cationi, introduși în sistem sub forma de săruri solubile (cel mai frecvent azotați). Soluția apoasă care conține acidul citric și sărurile metalelor dorite se amestecă apoi cu un poliol (cel mai frecvent etilenglicol) și se încălzește la $80 \div 100$ °C, obținându-se o soluție clară. Prin încălzire în continuare, între $150 \div 250$ °C au loc reacții de condensare cu participarea grupărilor $-\text{COOH}$ și $-\text{OH}$, care conduc la formarea unei „rășini” poliesterice; cationii metalici fiind distribuiți uniform în masa acestei rășini [48].

Procesele chimice care au loc la formarea rășinii sunt prezentate simplificat în schema din figura 7 [79].

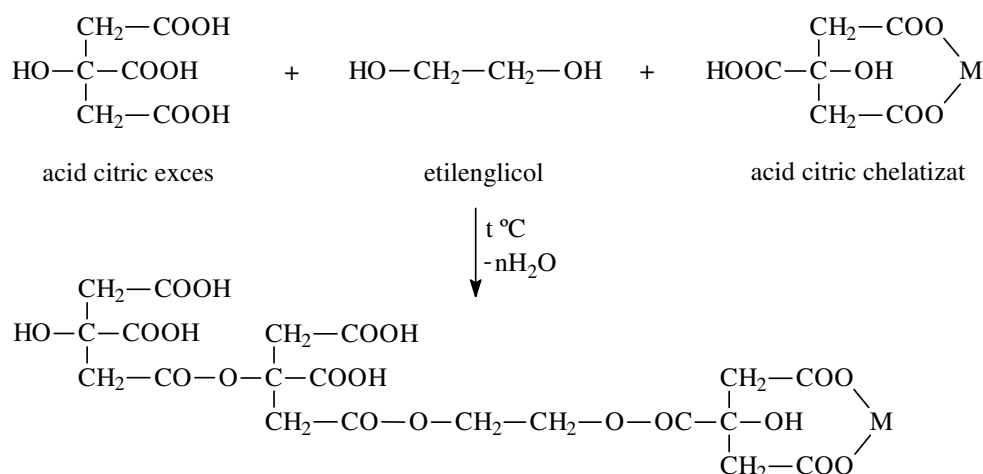


Fig.7. Schema proceselor care stau la baza formării „rășinii” în metoda „Pechini”.

Prin calcinarea acestei rășini în atmosferă oxidantă, la temperaturi cuprinse între 500 °C și 800 °C, componenta organică arde, cationii prezenți conduc la oxizii corespunzători, intim asociați și foarte reactivi, creând premisele interacțiunii lor – cu formarea compoșilor oxidici doriți, la temperaturi sensibil mai joase și cu caracteristici fizico-chimice superioare compoșilor obținuți prin metoda clasică.

Specific pentru sintezele în care intervin precursori polimerici este faptul că în stadiile inițiale ale sintezei se asigură o dispersie avansată și o mare omogenitate de distribuție a cationilor introduși în matricea polimerică, cu împiedicarea aglomerării sau precipitării acestora. De asemenea, se poate lucra chiar și cu componenți insolubili dispersați în amestecul de reacție, care odată cu inițierea procesului de polimerizare sunt prinși în matricea polimerică, ceea ce împiedică segregarea sistemului și în unele cazuri asigură chiar o dispersie la scară moleculară.

Metoda este aplicată cu succes la obținerea unui număr mare de oxizi și compuși oxidici cu proprietăți valoroase cum sunt pulberile nanocristaline de ZrO_2 stabilizate cu Y_2O_3 [80], $BaCeO_3$ [81], pulberile de ZnO utilizate la fabricarea varistoarelor [82], pulberile nanocristaline cu proprietăți feroelectrice de $BaBi_4Ti_4O_{15}$ [83], filmele cu proprietăți electrice de $LiNbO_3$ [84] și SnO_2 [85], pulberile de $NiTiO_3$ și $CoTiO_3$ cu structură de illmenit [86], perovskiti [48,87] de tipul SrR_2O_4 ($R = Y, La, Sm, Eu, Gd, Er, Yb$), etc.

Utilizarea metodei „Pechini” prezintă o serie de avantaje [48,78-87] și dezavantaje cum ar fi cele ce urmează:

a) *avantaje:*

- ❖ prezintă omogenitate avansată în amestecul de reacție, chiar și în cazul folosirii unor componenți insolubili;
- ❖ prezintă un grad înalt de reproductibilitate;
- ❖ prezintă un foarte bun control al stoechiometriei reactanților și produșilor de reacție;
- ❖ temperaturi de obținere a compușilor oxidici mai joase decât în cazul altor metode de sinteză;
- ❖ posibilitatea obținerii unor pulberi nanocristaline cu reactivitate ridicată;
- ❖ permite obținerea de oxizi sau compuși oxidici sub formă de filme poroase subțiri.

b) *dezavantaje:*

- ❖ materii prime de un cost ridicat;
- ❖ timpuri lungi de procesare;
- ❖ prezintă sensibilitate la condițiile de procesare.

2.5. Metoda sol-gel

Metoda sol-gel constă în prepararea unor geluri oxidice prin hidroliza și policondensarea anumitor compuși organometalici ca alcoolați, acetilacetați sau săruri de natură organică; caracteristic pentru aceștia este prezența unui cation metalic înconjurat de diferiți liganzi [48,88]. După un proces de densificare a gelului prin uscare, în condiții bine stabilite, produsul final mono sau polioxidic se obține printr-un tratament termic în cadrul căruia se ard substanțele organice, au loc descompuneri și formări de noi compuși oxidici.

Succesul procesului sol-gel este datorat numeroaselor posibilități chimice pe care le oferă în domeniul obținerii de sticle, fibre ceramice, filme, materiale dielectrice, membrane, pulberi ceramice, catalizatori sau pigmenți.

Numeroasele aplicații ale procesului sol-gel se datorează ușurinței cu care direct din stadiul de gel, pot fi obținute produse cu forme diferite, combinate cu o compoziție și o microstructură ce pot fi controlate, precum și temperaturi scăzute de procesare.

38 Metode neconvenționale de sinteză a compoșilor oxidici – 2.

S-au obținut prin această metodă: filme subțiri de oxizi și acoperiri ceramice de: Al_2O_3 [48,89,90,91], TiO_2 [90,91,92], SnO_2 și In_2O_3 [93], PbTiO_3 [94], LiTaO_3 [95]; $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ [94], NiTiO_3 și CdTiO_3 [92]; pulberi ceramice: BaTiO_3 [96], MgAl_2O_4 [48,97]; nanocompozite ceramice (Fe_3O_4 - SiO_2) [98]; fibre ceramice: de alumina [90,99], mullitice [100], $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_x$ [101], etc.

Utilizarea metodei sol-gel prezintă o serie de avantaje [48,54,88-101] și dezavantaje cum ar fi cele ce urmează:

a) *avantaje:*

- ❖ posibilitatea obținerii unor materiale foarte pure și omogene cât și a unor compoziții ce nu pot fi preparate prin metode convenționale;
- ❖ posibilitatea de a induce din condițiile de sinteză o porozitate uniformă, prestabilită precum și forme și dimensiuni controlate ale particulelor produsului finit;
- ❖ temperaturi de obținere a compoșilor oxidici mai joase decât în cazul altor metode;
- ❖ posibilitatea obținerii unor pulberi nanocristaline cu reactivitate ridicată;
- ❖ permite obținerea de oxizi sau compuși oxidici sub formă de filme poroase subțiri.

b) *dezavantaje:*

- ❖ costul ridicat al precursorilor alcoxidici;
- ❖ timpi lungi de procesare;
- ❖ apariția contractțiilor la uscare și la ardere;
- ❖ prezintă sensibilitate la condițiile de procesare.

2.6. Metoda coprecipitării

Această metodă de preparare a compoșilor oxidici constă în descompunerea termică a produșilor rezultați prin coprecipitare sub formă de hidroxizi, carbonați, oxalați sau săruri organice insolubile din soluții ce conțin ionii metalici respectivi [102]. Ca reactivi de precipitare pot fi folosiți [48]: amoniacul, carbonatul de amoniu sau oxalatul de amoniu (care prin descompunere dau produși volatili), ureea sau hexametilentetramina (care prin hidroliză formează treptat și în toată masa soluției hidroxid de amoniu), etc.

Metoda bazată pe calcinarea unor coprecipitate de hidroxizi sau săruri se află la granița dintre metoda clasică – bazată pe calcinarea unor amestecuri mecanice de oxizi, hidroxizi sau săruri, și metodele neconvenționale – în care se pornește de la sinteza unor precursori specifici. Coprecipitatele de hidroxizi sau săruri reprezintă un caz particular de amestecuri – care se disting printr-o omogenitate foarte ridicată, rezultată prin precipitarea simultană a componentilor. O omogenitate similară nu se poate practic atinge prin amestecarea mecanică a unor reactanți solizi. În plus, la calcinarea coprecipitatelor de oxizi sau săruri, rezultă oxizii într-o formă născândă, cu reactivitate sporită – care poate fi exploatată prin aplicarea unor tratamente termice favorabile formării produșilor de reacție doriți.

În literatura de specialitate privind sinteza compoșilor oxidici prin metoda coprecipitării există o serie de exemple de oxizi dublii și micști cu aplicații diverse. Metoda este aplicată cu succes la obținerea unui număr mare de oxizi dublii cu proprietăți valoroase: ZrTiO_4 obținut la temperaturi joase (700 °C) [48], SrTiO_3 cu proprietăți supraconductoare [103], pulberi nanocristaline de CaTiO_3 cu proprietăți

dielectrice [104], $\text{LaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [102] și MnFe_2O_4 [105] cu proprietăți feromagnetice; $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ [106] și $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ [107] cu proprietăți feroelectrice și piezoelectrice, NiTiO_3 cu proprietăți superrefractare folosit ca lubrifiant solid, $\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ cu proprietăți catalitice în oxidarea CO [108] folosit la purificarea gazelor de evacuare a autoturismelor, etc.

Metoda bazată pe coprecipitarea unor hidroxizi sau săruri prezintă o serie de avantaje [48,102-110] și dezavantaje [48,109] cum ar fi cele ce urmează:

a) *avantaje:*

- ❖ condiții mai bune de reacție între faze, datorită unui amestec intim și diviziunii avansate a particulelor reactante;
- ❖ creșteri vizibile ale vitezei de reacție și în consecință timpi de reacție mai mici comparativ cu metoda clasică, datorită reactivității oxizilor rezultați în stare amorfă, într-un amestec cu omogenitate avansată și foarte fin dispersat;
- ❖ temperatură de calcinare mai redusă decât în cazul în care se folosesc amestecuri mecanice ale oxizilor simpli;
- ❖ se pot obține compuși oxidici cu compoziție stoechiometrică sau în oricare alte rapoarte;
- ❖ compușii oxidici se obțin cu reactivitate ridicată sub formă de pulberi ultrafine submicronice.

b) *dezavantaje:*

- ❖ este aplicabilă doar în cazul ionilor metalici care dau hidroxizi, carbonați, oxalați (formiați, acetați etc.) practic insolubili;
- ❖ metoda impune realizarea condițiilor de lucru în care reacția de coprecipitare să fie cantitativă;
- ❖ coprecipitatele de hidroxizi sunt foarte dificil de obținut în stare pură datorită proprietății lor de a reține foarte puternic impurități solubile adsorbite, care se regăsesc după calcinare în produsul final;
- ❖ în urma obținerii precipitatele trebuie spălate cu apă și/sau alcool sau alt solvent organic (acetona).

2.7. Metoda hidrotermală

Metoda constă în obținerea unor elemente, compuși oxidici sau ceramici ca: silicați, carbonați, etc. prin procesare din soluție la temperaturi și presiuni ridicate. Această operație se realizează în autoclave rezistente la coroziune față de solventul utilizat și închise ermetic.

Sintezele hidrotermale au fost practicate de mult timp în scopul elucidării mecanismelor prin care s-au format în natură hidrosilicații alcalino-pământoși (talc, serpentin, crisotil, etc.). S-a dovedit că un rol esențial asupra compoziției și a structurii mineralelor formate îl au condițiile de sinteză: temperatură, presiune, pH-ul și compoziția chimică a sistemului [48].

Prin această metodă se pot obține o serie de monocristale de calitate ca: rubin, cuarț sau pietre prețioase, zeoliți cu proprietăți impuse [48] de tipul stilbit ($\text{Na}_2\text{Ca}_4[\text{Si}_{26}\text{Al}_{10}\text{O}_{72}]\cdot 34\text{H}_2\text{O}$) sau natrolit ($\text{Na}_{16}[\text{Si}_{24}\text{Al}_{16}\text{O}_{80}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$). hidrosilicați de calciu: dellait ($\text{Ca}_6(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2$), hillebrandit ($\text{Ca}_2(\text{SiO}_3\text{H})(\text{OH})_2$) [111], titanat de bismut $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ cristalizat tetraedric [112]. De asemenea se mai pot obține nanopulberi de soluții solide în sistemul $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ [113], plăci fotoluminiscente de

40 Metode neconvenționale de sinteză a compoșilor oxidici – 2.

$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ [114], hidroxiapatită nanocristalină [115], nanocristale de HgTe fotoluminescente [116], pulberi mezoporoase de $\alpha\text{-LiAlO}_2$ folosit ca matrice pentru electrolitul din pile de combustie [117], KNb_3O_8 și Bi_2WO_6 cu proprietăți fotocatalitice [118,119], etc.

Această metodă bazată pe procesare în condiții hidrotermale prezintă o serie de avantaje [48,111-119] și dezavantaje după cum urmează:

a) avantaje:

- ❖ realizarea unei omogenități ridicate a amestecului de materii prime, deoarece se pleacă de la soluții;
- ❖ posibilitatea obținerii unor oxizi sau compuși la temperaturi mai joase și cu reactivitate ridicată;
- ❖ permite un control riguros al creșterii cristalelor atât din punct de vedere compozițional cât și dimensional – se pot obține monocristale mari sau de dimensiuni nanometrice;
- ❖ se pot obține faze cristaline care nu sunt stabile în jurul temperaturii de topire a materialului.

b) dezavantaje:

- ❖ necesitatea unor autoclave scumpe, deoarece acestea trebuie să reziste la: coroziune, temperaturi și presiuni ridicate;
- ❖ imposibilitatea urmăririi proceselor, respectiv a compoșilor intermediari formați în timpul sintezei.

3. Contribuții privind sinteza compușilor oxidici în sisteme MeO-Al₂O₃(Cr₂O₃)

3.1. Condiții experimentale

3.1.1. Metode de sinteză

Studiile experimentale au urmărit sinteza unei game largi de compuși oxidici și soluții solide, cu structuri variate (corindon, spineli, olivine, willemit, perovskiți, mullit, corindon și cordierit) care prezintă interes practic pentru diverse domenii: chimia pigmentilor termorezistenți, refractare, materiale cu proprietăți electrice speciale.

Pentru stabilirea influenței metodelor de sinteză utilizate asupra temperaturii necesare formării compușilor studiați și asupra proprietăților acestora au fost abordate următoarele metode:

a) *Metoda clasică* – bazată pe calcinarea amestecurilor mecanice de oxizi sau săruri. Această metodă a fost utilizată în special ca metodă de referință, pentru a permite raportarea rezultatelor obținute prin diferite metode neconvenționale la cele obținute prin metoda clasică.

b) *Metoda bazată pe calcinarea unor combinații organice.*

Descompunerea termică a unor combinații complexe organice reprezintă o soluție pentru evitarea sau cel puțin reducerea dezavantajelor specifice metodei clasice de sinteză a compușilor oxidici.

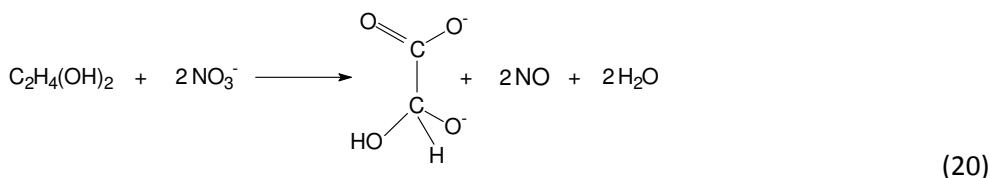
Printre primii precursori de tipul combinațiilor organice complexe utilizați în sinteza oxizilor micști sunt complecșii metalici trioxalici [120]. Prin descompunerea combinației complexe NH₄Mg[Cr(Cr₂O₄)₃]·12H₂O care a permis obținerea cromitului de magneziu la temperatura de 500 °C în timp ce pornind de la un amestec de MgO și Cr₂O₃ necesită temperaturi de 1100 °C și durate lungi de tratament termic.

Macarovici și colaboratorii [109,121-124] au obținut o serie de combinații complexe polinucleare care prin calcinare ulterioară formează noi compuși oxidici în sistemul CoO-TiO₂. Spre exemplu din [Co(NH₃)₆]₂·[Ti(OH)₂(C₂O₄)₂]·[Ti(OH)Cl(C₂O₄)₂]₂ prin calcinare s-a obținut 2CoO·3TiO₂.

O serie de oxizi micști cu proprietăți deosebite s-au obținut prin conversia termică la temperaturi relativ scăzute a unor combinații complexe heteropolinucleare conținând ca liganzi anioni ai acizilor carboxilici: formic, acetic, oxalic [76,125-128].

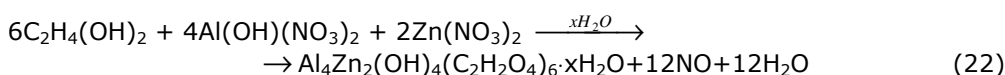
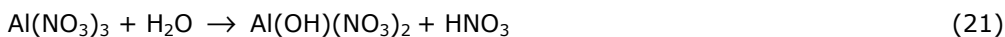
În ultimii ani a fost elaborată o nouă metodă bazată pe oxidarea la cald în soluție apoasă a 1,2-etandiolului la dianionul glioxilat de către azotații metalici, respectiv anionul azotat [65-68] conform reacției:

42 Contribuții privind sinteza compușilor oxidici în sisteme MeO-Al₂O₃(Cr₂O₃) – 3.

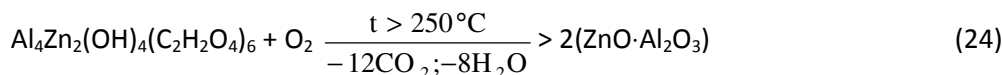


Dintre azotații utilizați în continuare, cel mai frecvent este azotatul de aluminiu. În condițiile de reacție acesta suferă mai întâi o hidroliză parțială cu formarea unui azotat bazic de aluminiu, Al(OH)(NO₃)₂.

Spre exemplu la oxidarea 1,2-etandiolului cu amestecul de azotați de aluminiu și zinc se admite că au loc următoarele reacții (21, 22 și 23):



În urma desfășurării reacției, care decurge cu eliberare de HNO₃ și degajare de NO₂, rezultă combinația organică sub forma unui produs solid. Prin calcinarea în continuare a acesteia are loc următoarea reacție (24) cu eliminare de CO₂ și H₂O:



În cazul utilizării altor azotați metalici este posibil ca procesul de oxidare să decurgă diferit, cu formarea unor săruri de tip carboxilat a metalelor prezente [129,130]; amestecul intim al acestor săruri conservă însă avantajul omogenității maxime și se regăsește în formarea compușilor oxidici proiectați la temperaturi cu 200-300 °C mai joase decât în cazul metodei clasice.

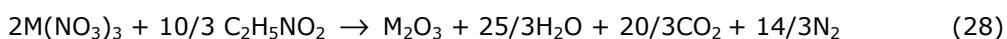
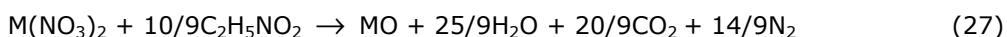
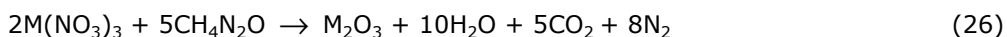
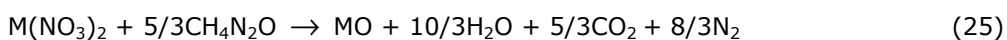
c) *Metoda combustiei* – s-a utilizat această metodă bazată pe reacții redox de oxidare a unor combustibili organici (uree, glicină, alanină) cu azotații metalelor dorite. Aceste reacții sunt puternic exoterme și decurg în manieră autopropagată. Odată inițiate, reacțiile redox care au loc eliberează o cantitate de căldură suficientă pentru a asigura în interiorul amestecului temperatura necesară formării compusului oxidic proiectat [131].

Stoichiometria reacțiilor s-a stabilit ținând cont de procesele redox care au loc și admitând că produșii de reacție sunt oxizii metalici (respectiv compuși oxidici) alături de care se degajă N₂, H₂O și CO₂. Aceasta înseamnă că N⁵⁺ din azotați se reduce la N⁰, N³⁻ din grupările NH₂ se oxidează la N⁰, iar carbonul aflat la o cifră de oxidare diferită de 4⁺ participă de asemenea la procesele redox [131,132].

La același rezultat se ajunge prin aplicarea "*metodei valențelor*" sau "*metodei lui Jain*" bazată pe stabilirea unui echilibru energetic între valențele

elementelor prezente în agentul oxidant pe de o parte, respectiv în agentul reducător (combustibil) pe de altă parte.

Sunt prezentate în continuare reacțiile generale ale azotaților unui metal divalent și a unui metal trivalent cu doi dintre combustibilii utilizați: ureea și glicina.



Pentru obținerea compușilor oxidici proiectați s-au folosit pentru oxidare amestecuri ale azotaților doriți.

Combustibilii utilizați s-au ales pe baza unor studii sistematice anterioare [133,134] care au dovedit existența unor relații de compatibilitate între azotat și combustibil. Aceste relații se referă la o cât mai bună concordanță între domeniul de temperatură la care azotatul metallic și combustibilul se descompun cu formarea fazelor gazoase între care se inițiază procesele redox.

Aceste studii au dovedit că pentru $Al(NO_3)_3$ combustibilul cel mai potrivit este ureea, în timp ce pentru $Mg(NO_3)_2$, $La(NO_3)_3$, $Zn(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$, $Cr(NO_3)_3$, $Co(NO_3)_2$, $Nd(NO_3)_3$, $Sr(NO_3)_2$ combustibilii folosiți sunt glicina și alanina, respectiv amestec de glicină și alanină. Aceasta se regăsește în nevoia de a folosi deseori amestecuri de combustibili, rațional alese, în funcție de natura azotaților metalici utilizați.

După dozarea reactanților (azotați metalici și combustibili) aceștia au fost dizolvați în apă și apoi soluțiile au fost supuse unei evaporări parțiale timp de 24 de ore. Soluțiile concentrate rezultate (aflate în capsule de porțelan) au fost supuse procesului de inițiere a reacțiilor redox prin introducerea în cuptor electric cu bare de SiC, preîncălzit la 300 °C.

Pulberile rezultate în urma proceselor de combustie au fost supuse în continuare caracterizării fazale.

Inconvenientul major atât al metodei combustiei, cât și al metodei precursorilor organici rezultați la oxidarea diolilor cu azotații metalici doriți, constă în faptul că nu permit obținerea unor compuși oxidici cu SiO_2 (silicați) deoarece nu este disponibil un azotat de siliciu care să poată fi folosit în aceste metode.

În unele dintre sintezele realizate s-a urmărit ocolirea acestui inconvenient prin utilizarea unor geluri comerciale de silice (Aerosil) prezente în amestecul de reacție în timpul sintezei precursorului organic, respectiv în timpul reacției de combustie. Pe această cale s-a încercat obținerea unui amestec de reacție cu o omogenitate sporită și evitarea cel puțin parțială a dificultăților specifice producerii reacțiilor în stare solidă.

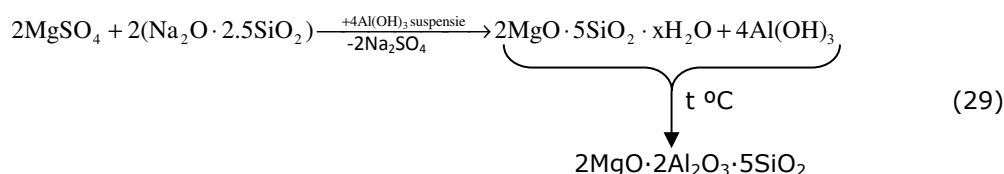
d) *Metoda precursorilor hidrosilicatici* – această metodă se bazează pe reacțiile de precipitare care au loc la aducerea în contact a soluțiilor de silicat de sodiu cu soluții ale unor săruri solubile de magneziu, calciu, bariu, plumb, cobalt, nichel, etc.

44 Contribuții privind sinteza compușilor oxidici în sisteme $MeO-Al_2O_3(Cr_2O_3)$ – 3.

După separarea precipitatelor prin filtrare și spălare, acestea sunt supuse calcinării, permițând obținerea unor silicați la temperaturi cu cel puțin 200-300 °C mai joase decât în cazul metodei clasice [49,50,51].

Metoda precursorilor hidrosilicatici intră însă în discuție numai la sinteza unor compuși oxidici cu conținut de SiO_2 , spre exemplu: olivine, willemite, cordierite, anortite, etc.

În cazul sistemelor ternare, cum este $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ formarea compușilor oxidici prin metoda precursorilor hidrosilicatici presupune desfășurarea reacției de precipitare între sarea de magneziu și silicatul de sodiu, în prezența unei surse de Al_2O_3 (reacția 29), astfel încât hidrosilicatul format să fie intim amestecat cu Al_2O_3 .



Pe această cale se urmărește obținerea unui spor de reactivitate al amestecului, bazat pe formarea unor silicați de magneziu în timpul calcinării amestecului și apoi acești silicați să reprezinte o sursă de SiO_2 legat, care să reacționeze cu Al_2O_3 . În acest mod se poate spera evitarea dezavantajului datorat reactivității reduse a SiO_2 introdus deseori sub formă de cuarț în amestecurile de reacție; chiar și atunci când se folosesc geluri de silice, acestea suferă un proces de cristalizare la temperaturi peste 1000 °C (cu formare de α -Cristobalit), care diminuează mult reactivitatea SiO_2 .

3.1.2. Reactivi folosiți

În continuare în tabelul 2 sunt prezentați reactivii utilizați în cadrul acestei teze la sinteza compușilor, respectiv a soluțiilor solide obținute prin diferite metode.

Tabelul 2. Reactivi utilizați.

Tipul reactivului folosit	Formula	Denumirea	Producător
Oxizi	ZnO	oxid de zinc	Merck
	Al_2O_3	oxid de aluminiu	Merck
	$Al(OH)_3$	hidrat de aluminiu	Alor Oradea
	Cr_2O_3	oxid de crom	Merck
	$(NH_4)_2Cr_2O_7$	bicromat de amoniu	Reactivul București
	$MgCO_3$	carbonat de magneziu	Reactivul București
	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	sulfat de magneziu	Reactivul București
	Fe_2O_3	oxid de fier	Merck
	$FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	alaun feriamoniacal	Reactivul București
	$(NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	alaun	Reactivul bucurești
	$(COO)_2Fe \cdot 12H_2O$	oxalat de fier	Reactivul bucurești
	$(CH_3COO)_2Co \cdot 4H_2O$	acetat de cobalt	Reactivul bucurești
	Nd_2O_3	oxid de neodim	Merck
SiO_2	cuarț/aerosil	Mindo-Dorohoi/Degussa	

Tabelul 2. Reactivi utilizați (continuare).

Tipul reactivului folosit	Formula	Denumirea	Producător
Azotați	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O Mg(NO ₃) ₂ ·9H ₂ O Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O Nd(NO ₃) ₃ Sr(NO ₃) ₂	azotat de aluminiu azotat de crom azotat de fier azotat de zinc azotat de magneziu azotat de cobalt azotat de lantan azotat de neodim azotat de stronțiu	Merck
Polioli	C ₂ H ₆ O ₂ C ₃ H ₈ O ₂ C ₆ H ₁₄ O ₂ C ₃ H ₅ (OH) ₃	1,2-etandiol 1,2-propandiol 1,6-hexandiol glicerină	Fluka
Combustibili	CH ₄ N ₂ O C ₂ H ₅ NO ₂ C ₃ H ₇ NO ₂	uree glicină alanină	Merck
Mineralizatori	CaF ₂ LiF Li ₂ O (Li ₂ CO ₃)	fluorină florură de litiu oxid de litiu (carbonat de litiu)	Merck
Silicați	Na ₂ O·3SiO ₂	Silicat de sodiu	Reactivul București

3.1.3. Metode de investigație

Analiza fazală a probelor s-a realizat prin difracție RX, folosind un difractometru DRON 3, radiația CuK_α și parțial un difractometru D8 Advanced System (filtru de Ni, radiația CuK_α).

Caracterizarea colorimetrică s-a realizat prin spectrofotometrie de reflexie difuză, utilizând un spectrofotometru SPEKOL 10 (Carl – Zeiss – Jena) și un spectrofotometru CARY 300 dotat cu sferă de integrare; s-a lucrat cu iluminantul D65 sub un unghi de 10 grade.

Pe lângă spectrele de reflexie difuză au fost determinate și coordonatele tricromatice (L* a* b*) ale probelor. Semnificația coordonatelor tricromatice este descrisă în continuare:

- ❖ L* - luminozitatea (L* = 0 reprezintă culoarea neagră iar L* = 100 reprezintă albul absolut);
- ❖ + a* - reprezintă proporția de roșu; -a* - reprezintă proporția de verde;
- ❖ +b* - reprezintă proporția de galben; -a* - reprezintă proporția de albastru;

Analiza spectrală IR a fost realizată utilizând un spectrofotometru Shimadzu PRESTIGE-21 FTIR în intervalul 400-4000 cm⁻¹, folosind o precizie în măsurare de 4 cm⁻¹, 20 de scanări și metoda pastilării cu KBr.

De asemenea a fost studiată și comportarea la încălzire a unora dintre probe prin analiză termică efectuată cu ajutorul unui derivatograf NETZSCH STA 449C. Domeniul de temperatură investigat a fost 25-500 °C iar viteza de încălzire a fost de 10 °C/min.

Suprafața specifică (S_{BET}) a unora dintre pulberile obținute a fost determinată prin absorbție / desorbție de N₂ utilizând un aparat Micromeritics ASAP

2020. De asemenea forma și dimensiunea granulelor a fost analizată prin microscopie optică în lumină transmisă utilizând un microscop optic L2020A.

3.2. Formarea soluțiilor solide în sistemul Al₂O₃ – Cr₂O₃

Formarea soluțiilor solide în sistemul Al₂O₃ – Cr₂O₃ se bazează pe înrudirea cristalochimică avansată între cei doi oxizi: α -Al₂O₃ (corindon) și α -Cr₂O₃ (eskolait). Cei doi oxizii prezintă o rețea cristalină cu simetrie hexagonală care poate fi analizată și ca simetrie romboedrică (trigonală). Cationii Al³⁺ respectiv Cr³⁺ sunt în conjurați de 6 anioni O²⁻. Octaedrii [RO₆] (R³⁺ = Al³⁺, Cr³⁺) sunt ușor deformați, ca urmare a lungimilor diferite ale legăturilor R-O; trei legături R-O sunt mai scurte și trei mai lungi [3]. Fiecare anion O²⁻ se leagă de 4 cationi R³⁺. Legătura dintre octaedrii [RO₆] se face în mod neuniform: perechile de octaedrii rezultate prin legare după o față comună, se leagă între ele prin muchii. Cationii R³⁺ aparținând octaedrilor legați prin față comună sunt mai apropiați decât în cazul octaedrilor legați prin muchii și ca urmare a forțelor de repulsie sunt mai mari în cazul primilor.

Cationii de Al³⁺ și Cr³⁺ prezintă raze ionice suficient de apropiate ($r_{Al^{3+}} = 0,53 \text{ \AA}$; $r_{Cr^{3+}} = 0,62 \text{ \AA}$ [25]) pentru a se putea substitui reciproc în rețeaua cristalină, dar suficient de diferite pentru ca atunci când Cr³⁺ substituie Al³⁺ în rețeaua cristalină a corindonului, să genereze diferențe majore de culoare în raport cu cea a eskolaitului.

Înrudirea cristalochimică avansată a celor doi oxizi este reflectată de izomorfia continuă a sistemului Al₂O₃-Cr₂O₃, prezentată în diagrama de faze din figura 8.

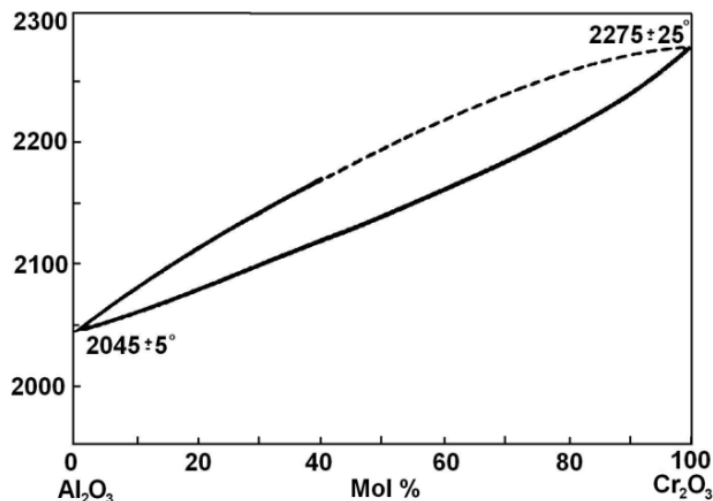


Fig.8. Diagrama de faze a sistemului Al₂O₃-Cr₂O₃[135]

α -Al₂O₃ (corindonul) este incolor, iar α -Cr₂O₃ (eskolaitul) este verde. Soluțiile solide derivate de la corindon prin substituția parțială a Al³⁺ cu Cr³⁺ (α -Al_{2-x}Cr_xO₃) prezintă culoare roz (roșu-rubin) pentru $x \leq 0,10$. Această diferență majoră de culoare este atribuită comprimării cationilor Cr³⁺ în câmpul electrostatic al anionilor atunci când substituie Al³⁺ (cation cu rază mai mică) cu deplasarea benzilor

de absorbție din spectrul electronic VIS spre lungimi de undă mai mici și schimbarea culorii de la verde pentru α - Cr_2O_3 la roz pentru α - $Al_{2-x}Cr_xO_3$ [136].

Se înțelege că dezvoltarea culorii roz presupune includerea cationilor Cr^{3+} în rețeaua cristalină a soluțiilor solide $Al_{2-x}Cr_xO_3$ într-o distribuție uniformă (statistică). În acest scop este necesară omogenitatea cât mai bună a amestecului inițial de materii prime (dacă se poate, chiar la scară ionică) și de asemenea o temperatură de sinteză suficient de ridicată pentru a asigura ordonarea rețelei cristaline a soluției solide.

În cazul metodei clasice (ceramice) bazată pe utilizarea unor amestecuri mecanice de Al_2O_3 și Cr_2O_3 , atingerea unei omogenități avansate este dificilă iar temperaturile necesare formării soluțiilor solide de culoare roz sunt foarte ridicate, peste 1300 °C. Atunci când amestecul se topește, cum este cazul obținerii monocristalelor de rubin, omogenitatea se realizează fără probleme în topitură și se obțin culori foarte frumoase, roșu-rubin intens. Aceasta necesită însă temperaturi peste 2100 °C, care nu intră în discuție pentru obținerea pigmentilor.

O direcție mult mai interesantă și promițătoare este cea bazată pe utilizarea metodelor neconvenționale de sinteză [137], care pornesc de la precursori cu omogenitate avansată a amestecului inițial, deseori chiar la scară ionică.

În continuare s-a urmărit obținerea unor pigmenti de culoare roz, pe bază de soluții solide cu structură de corindon $Al_{2-x}Cr_xO_3$ urmărind exploatarea avantajelor oferite de metodele neconvenționale de sinteză. S-a urmărit de asemenea și stabilirea efectului obținut prin utilizarea celor mai uzuali mineralizatori (CaF_2 , LiF , Li_2O introdus sub formă de Li_2CO_3).

Condițiile experimentale în care s-au realizat probele privind formarea soluțiilor solide din sistemul Al_2O_3 - Cr_2O_3 sunt cele prezentate la capitolul 3, subcapitolul 3.1.

3.2.1. Rezultate și discuții

În tabelul 3 sunt prezentate compozițiile studiate [138] pentru a urmări formarea unor soluții solide prin substituția $Al^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$ cu structură de corindon respectiv corindon-eskolait (proba 0) prin metoda bazată pe calcinarea unor combinații organice, care prezintă interes practic pentru chimia pigmentilor termorezistenți.

Tabelul 3. Compoziția amestecurilor studiate.

Nr. probă	Raport molar			Mineralizator [%] masă
	$Al(NO_3)_3$	$Cr(NO_3)_3$	1,2-etandiol	
0.	-	2	3	-
C.1.	1,90	0,10	3	-
C.2.	1,90	0,10	3	CaF_2
C.3.	1,90	0,10	3	Li_2O
C.4.	1,90	0,10	3	LiF
C.5.	1,80	0,20	3	-
C.6.	1,80	0,20	3	CaF_2
C.7.	1,80	0,20	3	Li_2O
C.8.	1,80	0,20	3	LiF

De asemenea s-au determinat coordonatele tricromatice (parametrii L^* a^* b^*) ale unora dintre compozițiile realizate. Aceste valori sunt prezentate în tabelul 4.

48 Contribuții privind sinteza compușilor oxidici în sisteme MeO-Al₂O₃(Cr₂O₃) – 3.

Tabelul 4. Cordonatele tricromatice ale unora dintre probele studiate [138].

Nr. probă	Compoziție	Mineralizator [% masă]	Temperatură [°C]	L*	a*	b*
0.	Cr ₂ O ₃	-	1100	44.4697	-14.8240	16.7534
C.5.	Al _{1,80} Cr _{0,20} O ₃	-	1100	67.3149	2.8066	2.0216
C.6.	Al _{1,80} Cr _{0,20} O ₃	CaF ₂	1100	66.4278	4.2003	1.2662
C.7.	Al _{1,80} Cr _{0,20} O ₃	Li ₂ O	1100	65.7919	3.1277	1.2063
C.8.	Al _{1,80} Cr _{0,20} O ₃	LiF	1100	66.4393	1.9980	1.7037

Toate probele (C1 ÷ C8) sunt amorfă după calcinare la 500 °C; după calcinare la 900 °C pe spectrul de difracție RX este prezent δ -Al₂O₃, iar după calcinare la 1000 °C este prezent numai α -Al₂O₃ (fig. 9).

Culoarea probelor variază mult cu compoziția acestora și temperatura de calcinare.

Proporția de crom nelegat aflat sub formă de Cr⁶⁺ solubil (cromat de aluminiu), apreciat prin culoarea apei de spălare variază foarte mult cu temperatura de calcinare și natura mineralizatorului utilizat. Întrucât scopul a fost acela de legare cât mai avansată a cromului prin substituția Al³⁺ → Cr³⁺ în rețeaua cristalină a corindonului s-a considerat că nu este utilă o determinare cantitativă a proporției de crom nelegat, ci doar găsirea condițiilor de lucru care să permită atingerea scopului urmărit și anume dezvoltarea unei culori cât mai intense prin includerea cromoforului Cr³⁺ în proporție cât mai ridicată și cât mai omogenă în rețeaua cristalină gazdă. Din acest punct de vedere se poate aprecia că pentru probele de o anumită compoziție calcinate la 1000 °C și 1100 °C culoarea se intensifică puțin, iar la 1200 °C este practic identică cu cea de la 1100 °C.

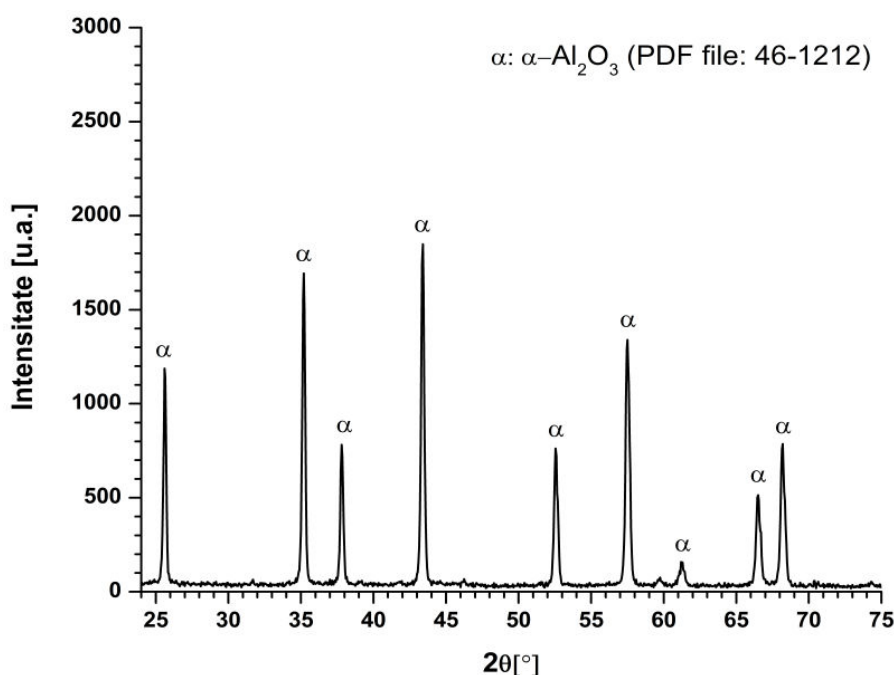


Fig. 9. Spectrul de difracție RX al probei C.1. (Al_{1,90}Cr_{0,10}O₃) calcinată la 1000 °C.

Din punct de vedere al utilizării mineralizatorilor se pot constata următoarele:

- ❖ probele cu conținut de 1% CaF_2 , considerat în literatură ca un mineralizator foarte eficient, prezintă culoare mai puțin intensă decât proba similară fără CaF_2 . În tabelul 3 intensitatea mai mică a unei culori se regăsește în valori mai mici ale luminozității (L^*). În acord cu această observație este proporția mai mare de crom solubil (culoare galbenă mai intensă a apei de spălare) în probele cu CaF_2 , față de probele fără CaF_2 ;
- ❖ probele cu conținut de 1% Li_2O prezintă culoare mai intensă și proporție mai redusă de crom solubil decât probele similare fără mineralizator și mai ales decât cele cu conținut de CaF_2 ;
- ❖ probele cu adaos de LiF prezintă o comportare practic identică cu cele cu adaos de Li_2O .

În acest context, efectul negativ al CaF_2 poate fi atribuit cationului Ca^{2+} , cu bazicitate ridicată, care determină formarea cromatului de calciu ($CaCrO_4$), favorizând deplasarea echilibrului redox $Cr^{6+} \leftrightarrow Cr^{3+}$ spre stânga și implicit este defavorizată includerea cromoforului Cr^{3+} în rețeaua cristalină a corindonului.

Creșterea proporției de Cr^{3+} din compoziția probelor C5 ÷ C8 conduce la impurificarea culorii roz prin apariția nuanței verzui (fig. 10).

Explicația dezvoltării culorii roz a soluțiilor solide rezultate prin substituția izomorfă a cationilor Al^{3+} cu Cr^{3+} constă în raza ionică mai mare a cationilor Cr^{3+} față de Al^{3+} (după Shannon și Kingery citați în [25]). Comprimarea la care sunt supuși cationii Cr^{3+} determină intensificarea respingerii electrostatice între sarcina anionilor de oxigen din colțurile poliedrului de coordinare (octaedru) și electronii $3d$ ai cromoforului și în mod implicit creșterea parametrului de scindare Δ_0 . Efectul creșterii lui Δ_0 constă în deplasarea benzilor de absorbție aferente tranzițiilor electronilor $3d^3$ ai cromului spre frecvențe mai mari ($\Delta E = h\nu$), respectiv lungimi de undă mai mici și modificarea culorii de la verde ($\alpha-Cr_2O_3$, proba 0) la roz-roșu (în rubin, $\alpha-Al_{2-x}Cr_xO_3$). Această deplasare a benzilor de absorbție se poate urmări pe spectrele de reflexie difuză prezentate în figura 11.



Fig. 10. Pigmenți roz cu structură de corindon ($Al_{1,80}Cr_{0,20}O_3$) tratați termic la 1100 °C.

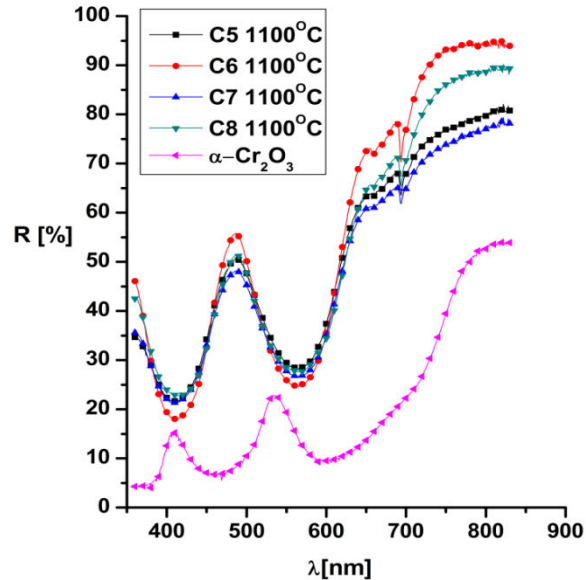


Fig. 11. Spectrele de reflexie difuză ale pigmentilor cu structură de corindon Al_{1,80}Cr_{0,20}O₃ și a α -Cr₂O₃ tratați termic la 1100 °C.

3.2.2. Concluzii

❖ Utilizând această metodă de sinteză se pot obține pigmenți cu structură de corindon în care cromofor este cromul (Cr³⁺), la temperaturi cu cel puțin 200-300 °C mai joase în raport cu metoda clasică de sinteză. Pe spectrul de difracție RX faza principală la 1000 °C este α -Al₂O₃.

❖ Alegerea mineralizatorilor potriviți care să reducă proporția de crom solubil din pigmenți și să favorizeze dezvoltarea culorii acestora trebuie făcută în strictă corelație cu tipul rețelei cristaline, bazicitatea cationilor rețelei gazdă, tipul substituițiilor dorite și cifra de oxidare a cromoforului în produsul final.

❖ În cazul pigmentilor cu structură de corindon utilizarea CaF₂ respectiv a cationului Ca²⁺ este contraindicată – generând pigmenți de culoare necorespunzătoare; utilizarea ca mineralizator a LiF sau Li₂O în proporție de 1% permite obținerea pigmentilor roz la temperaturi cuprinse între 1000 și 1100 °C.

3.3. Sinteza compușilor oxidici în sistemul ZnO – Al₂O₃ (Cr₂O₃).

Compușul oxidic de mare interes practic format în multe dintre sistemele MeO-Al₂O₃ prezintă structură spinelică. Spinelii sunt compuși oxidici cu stoechiometrii derivate din formula AB₂O₄, cristalizați în sistemul cubic [21,139]. Denumirea acestei grupe de compuși provine de la mineralul spinel, MgAl₂O₄, cu care prezintă structură similară. Caracteristic pentru structura cristalină spinelică este faptul că ionii de oxigen, mai voluminoși, determină o rețea cubică cu fețe

centrate care prezintă două tipuri de goluri: goluri tetraedrice și respectiv goluri octaedrice.

Structura spinelică stă la baza unei game largi de pigmenți termorezistenți [140] bazați pe substituțiile multiple atât între cationii divalenți (Zn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺), cât și între cei trivalenți (Al³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺). Asocierea unor ioni necromofori Zn²⁺, Mg²⁺, Al³⁺) în proporții variabile, cu unul sau mai mulți cationi cromofori (Co²⁺, Ni²⁺, Cr³⁺, Fe³⁺) conduce la o gamă foarte variată de culori și nuanțe. În tabelul 5 sunt prezentați o serie de pigmenți cu structură spinelică.

Tabelul 5. Compoziția și culoarea unor pigmenți cu structură spinelică.

Nr.	Compoziția	Culoarea
1.	CoAl ₂ O ₄	Albastru intens – albastrul lui Thénard
2.	Co _{1-x} Zn _x Al ₂ O ₄	Albastru a cărui intensitate scade odată cu creșterea lui x
3.	ZnAl _{2-x} Cr _x O ₄	Roz pentru x ≤ 0,10
4.	CoCr ₂ O ₄	Verde-albăstrui intens
5.	Co _{1-x} Zn _x Al _{2-y} Cr _y O ₄	Nuanțe de albastru verzui (funcție de x și y)
6.	ZnAl _{2-x-y} Fe _{3³⁺} Cr _y O ₄	Nuanțe de maro (brun-gălbui, brun-oranj, brun scortişoară, brun-roșietic, brun-castaniu, brun-cașmir)
7.	ZnCr _{2-x-y} Fe _{3³⁺} Ni _y O ₄	Brun (cuba)
8.	Co _{1-x} Fe _{2²⁺} Fe _{x³⁺} O ₄	Negru
9.	Co _{2-x} Zn _x TiO ₄	Verde închis

În figura 12 este prezentată diagrama de faze a sistemului ZnO–Al₂O₃, în care există un singur compus intermediar, spinelul de zinc, ZnO·Al₂O₃, denumit și gahnit.

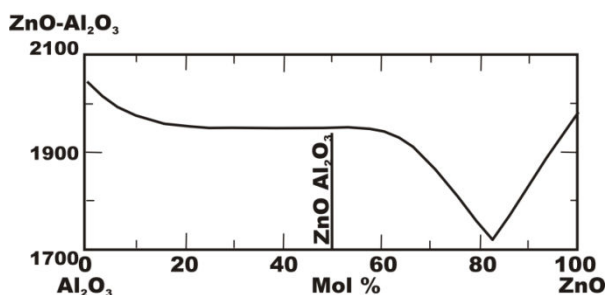


Fig. 12. Diagrama de faze a sistemului ZnO-Al₂O₃ [135].

Un loc aparte în categoria pigmenților cu structură spinelică îl reprezintă pigmenții roz, obținuți prin substituția parțială a Al³⁺ cu Cr³⁺. Compoziția acestora corespunde formulei ZnAl_{2-x}Cr_xO₄.

Condițiile experimentale în care s-a realizat sinteza compușilor din sistemul ZnO–Al₂O₃(Cr₂O₃) sunt cele prezentate la capitolul 3, subcapitolul 3.1.

3.3.1. Rezultate și discuții

Studiul compozițiilor proiectate din sistemul ZnO-Al₂O₃ s-a realizat prin cele două metode de sinteză: metoda clasică și metoda precursorilor organici.

În tabelul 6 și tabelul 7 sunt prezentate compozițiile studiate pentru a urmări formarea unor soluții solide prin substituția Al³⁺ → Cr³⁺, prin metoda clasică

52 Contribuții privind sinteza compușilor oxidici în sisteme $MeO-Al_2O_3(Cr_2O_3) - 3.$

și metoda precursorilor organici, care prezintă interes practic pentru chimia pigmentilor termorezistenți.

Tabelul 6. Compoziția amestecurilor studiate prin metoda clasică.

Nr. probă	Raport molar					Mineralizator [%] masă
	ZnO	Al ₂ O ₃	Al(OH) ₃	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇	Cr ₂ O ₃	(2%)
S.1.	1	0,95	-	-	0,05	-
S.2.	1	0,95	-	0,05	-	-
S.3.	1	-	1,90	-	0,05	-
S.4.	1	-	1,90	-	0,05	CaF ₂
S.5.	1	-	1,90	-	0,05	Li ₂ O

Tabelul 7. Compoziția amestecurilor studiate prin metoda precursorilor organici.

Nr. probă	Raport molar					Mineralizator [%] masă	
	Zn(NO ₃) ₂	Al(NO ₃) ₃	Cr(NO ₃) ₃	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇	1,2-etandiol	(2%)	(4%)
S.6.	1	1,90	0,10	-	3	-	-
S.7.	1	1,90	0,10	-	3	Li ₂ O	-
S.8.	1	1,90	0,10	-	3	-	Li ₂ O
S.9.	1	1,90	0,10	-	3	CaF ₂	-
S.10.	1	1,80	0,20	-	3	-	-
S.11.	1	1,80	0,20	-	3	Li ₂ O	-
S.12.	1	1,80	0,20	-	3	-	Li ₂ O
S.13.	1	1,80	-	0,20	3	Li ₂ O	-
S.14.	1	1,80	0,20	-	3	LiF	-

În cazul unora dintre probe obținute prin metoda calcinării unor combinații organice s-au determinat și coordonatele tricromatice (parametrii L*a*b*). Acestea sunt prezentate în continuare în tabelul 8.

Tabelul 8. Cordonatele tricromatice ale unora dintre probe [138].

Nr. probă	Compoziție	Mineralizator [% masă]	Temperatură [°C]	L*	a*	b*
S.6	ZnAl _{1,90} Cr _{0,10} O ₄	-	1200	79.4996	15.2079	2.3690
S.7	ZnAl _{1,90} Cr _{0,10} O ₄	Li ₂ O	1200	82.4761	15.6099	2.5786
S.9	ZnAl _{1,90} Cr _{0,10} O ₄	CaF ₂	1200	87.7384	9.8321	2.9288
S.14	ZnAl _{1,80} Cr _{0,20} O ₄	LiF	1200	85.6378	11.8808	1.8574

Dezvoltarea culorii dorite presupune realizarea substituției Al³⁺→Cr³⁺, cu formarea soluției solide spinelice ZnAl_{2-x}Cr_xO₄.

Faptul că pornind de la aceeași compoziție proiectată (ZnO·0,95Al₂O₃·0,05Cr₂O₃), în cazul metodei clasice conduce la o dezvoltare mult mai slabă a culorii roz, decât în cazul metodei combinațiilor organice, deși în ambele cazuri se formează faza spinelică, așa cum se va arăta în continuare dovedește importanța deosebită a omogenității amestecului inițial și a reactivității compușilor care urmează să asigure formarea soluției solide spinelice, ZnAl_{1,90}Cr_{0,10}O₄.

Temperatura necesară dezvoltării unei culori roz intens este de 1200 °C, putându-se remarca formarea ușoară a spinelului de Zn.

Efectul adaosurilor mineralizatoare studiate în obținerea spinelului de Zn este foarte interesant: CaF₂ un mineralizator clasic pentru aceste sisteme, frecvent

recomandat în literatură se dovedește total nepotrivit având un efect negativ în timp ce utilizarea Li₂O sau a LiF s-a dovedit însă ca fiind foarte potrivite.

Pentru scăderea intensității culorii roz a pigmentilor nu F⁻ din CaF₂ este nefavorabil, ci cationul Ca²⁺. Această constatare poate fi considerată normală dacă este asociată cu observația privind creșterea conținutului de crom solubil (apa de spălare galbenă) în probele cu adaos de CaF₂. Altfel spus prezența Ca²⁺ favorizează formarea CaCrO₄ și în loc de legarea Cr³⁺ în soluția solidă spinelică (pentru dezvoltarea culorii roz), aceasta se află sub forma de Cr⁶⁺ – prezentând efecte negative și din punct de vedere al poluării mediului.

În continuare sunt prezentate spectrele de difracție RX ale pulberilor obținute prin metoda clasică după aplicarea unui tratament termic la 1200 °C cu palier de o oră, figura 13, respectiv figura 14.

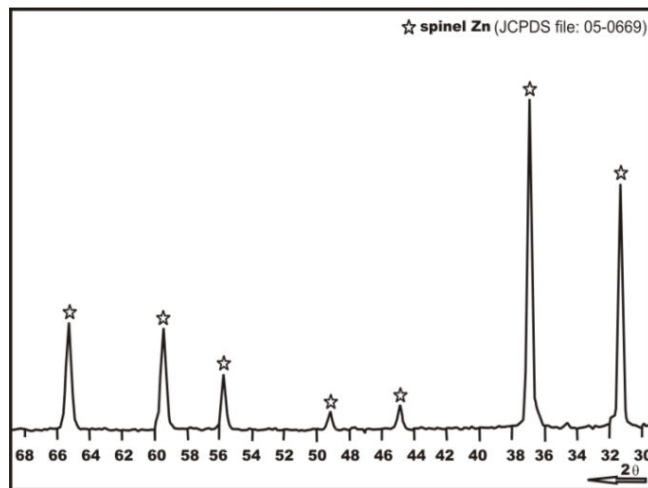


Fig. 13. Spectrul de difracție RX al probei S.3. (ZnAl_{1.90}Cr_{0.10}O₄ fără mineralizator) calcinată la 1200 °C timp de o oră obținută prin metoda clasică.

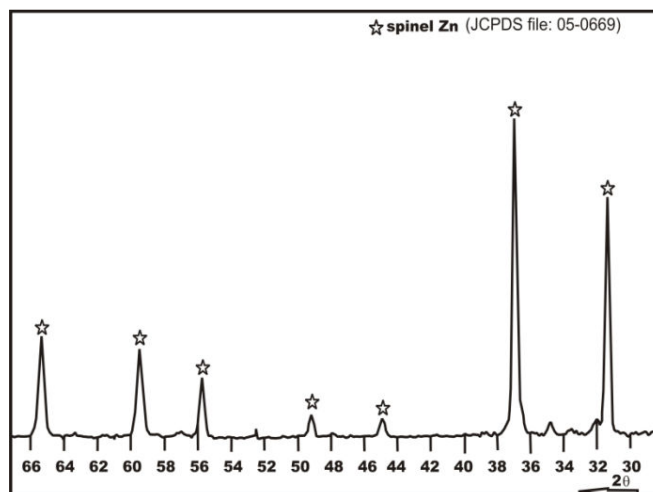


Fig. 14. Spectrul de difracție RX al probei S.5. (ZnAl_{1.90}Cr_{0.10}O₄ cu un conținut de 2% Li₂O) calcinată la 1200 °C timp de o oră obținută prin metoda clasică.

54 Contribuții privind sinteza compușilor oxidici în sisteme $MeO-Al_2O_3(Cr_2O_3)$ – 3.

În cazul pulberilor obținute prin metoda clasică (fig. 13 și fig. 14) se poate observa formarea fazei spinelice, $ZnO \cdot Al_2O_3$, respectiv formarea soluțiilor solide derivate de la aceasta, $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$, bine cristalizate, caracterizate prin maxime de difracție mari și înguste. Prezența adaosului mineralizator Li_2O în proba S.5 (fig. 14) nu determină o creștere vizibilă a intensității maximelor de difracție a soluției solide spinelice dar prezența acestuia în amestecul de materii prime determină intensificarea culorii roz a acestei probe.

În privința cristalizării fazei spinelice se remarcă o cristalizare mai bună a acesteia, în cazul pulberilor obținute prin metoda calcinării unor combinații organice, decât prin metoda clasică – chiar și la aceeași temperatură. Creșterea temperaturii în cazul acestor pulberi de la 1000 °C (fig. 15) la 1200 °C (fig. 16) nu se regăsește într-o creștere vizibilă a maximelor de difracție chiar și în lipsa adaosului mineralizator.

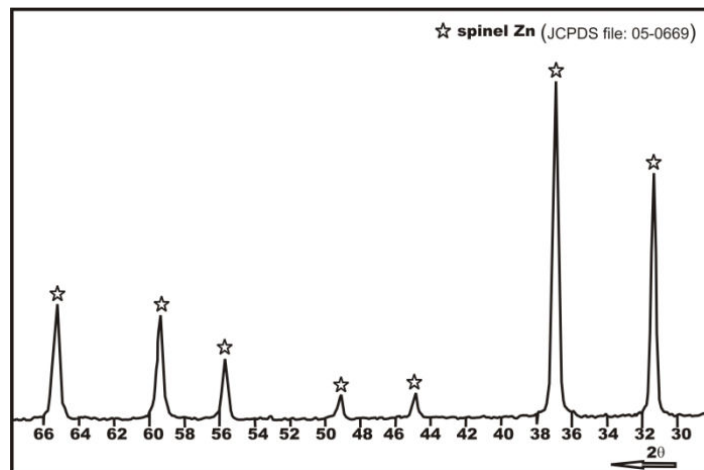


Fig. 15. Spectrul de difracție RX al probei S.6. ($ZnAl_{1.90}Cr_{0.10}O_4$ fără mineralizator) calcinată la 1000 °C timp de o oră obținută prin metoda precursorilor organici.

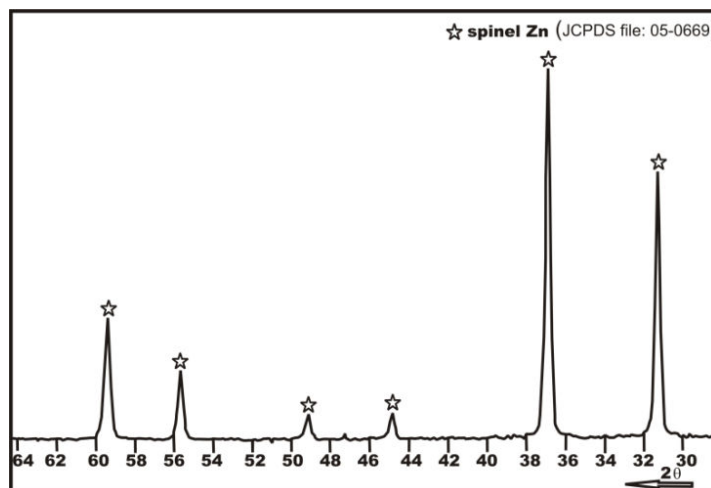


Fig. 16. Spectrul de difracție RX al probei S.6. ($ZnAl_{1.90}Cr_{0.10}O_4$ fără mineralizator) calcinată la 1200 °C timp de o oră obținută prin metoda precursorilor organici.

În cazul pulberilor obținute prin metoda precursorilor organici prezența adaosului mineralizator introdus după caz (CaF₂, Li₂O sau LiF) are un efect pozitiv suplimentar asupra cristalinității fazei spinelice, dar și asupra culorii acesteia, deci asupra legării cromoforului Cr³⁺ în soluția solidă spinelică. Spectrele de difracție RX ale pulberilor astfel obținute sunt prezentate în continuare în figurile 17, 18 și 19.

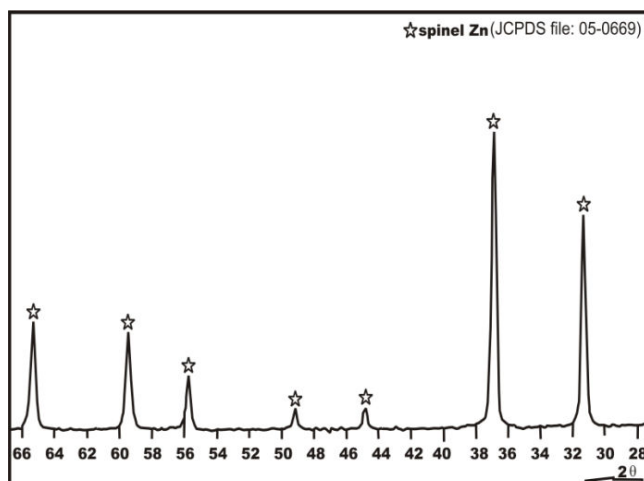


Fig. 17. Spectrul de difracție RX al probei S.9. (ZnAl_{1.90}Cr_{0.10}O₄ - cu 2% CaF₂) calcinată la 1200 °C timp de o oră obținută prin metoda precursorilor organici.

De asemenea și în cazul probei S.11. obținută prin metoda precursorilor organici (fig. 18), cu un conținut de 2% Li₂O, creșterea temperaturii determină o ușoară creștere a intensității maximelor de difracție și de asemenea determină și intensificarea culorii roz a pulberii. Proba S.13., în care oxidul de crom a fost introdus sub formă de (NH₄)₂Cr₂O₇, prezintă aceleași caracteristici ca și în cazul probei S.11. atât din punct de vedere al maximelor de difracție cât și din punct de vedere al culorii pulberii obținute prin metoda precursorilor organici.

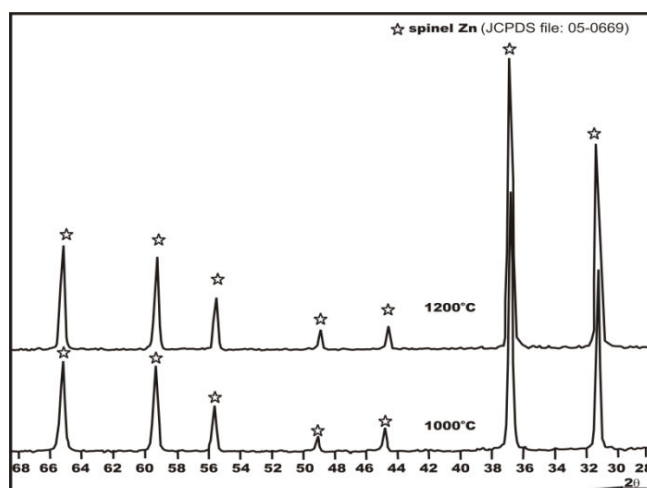


Fig. 18. Spectrele de difracție RX ale probei S.11. (ZnAl_{1.80}Cr_{0.20}O₄ -cu 2% Li₂O) calcinată la 1000 °C și respectiv 1200 °C timp de o oră obținută prin metoda precursorilor organici.

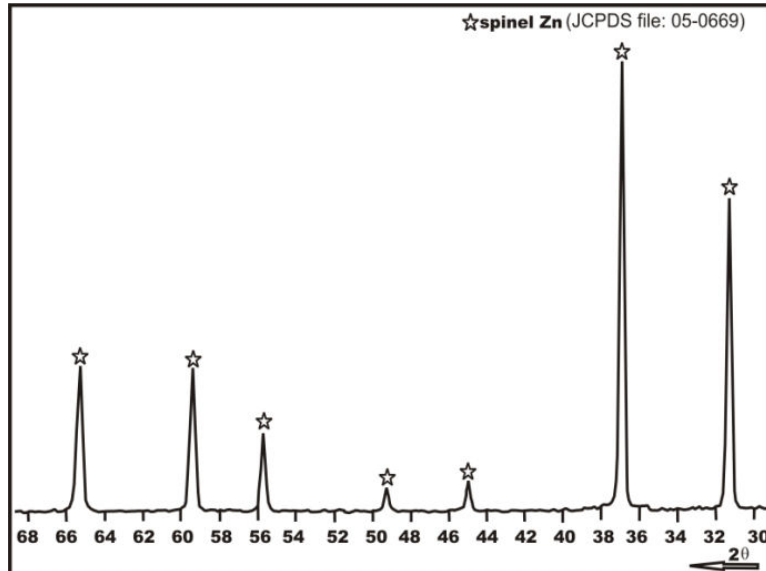


Fig. 19. Spectrul de difracție RX al probei S.14. ($\text{ZnAl}_{1.80}\text{Cr}_{0.20}\text{O}_4$ - cu 2% LiF) calcinată la 1200 °C timp de o oră obținută prin metoda precursorilor organici.

Este clar însă că nu se poate face o corelație directă între spectrul de difracție RX și culoarea probelor; spre exemplu în cazul probei S.1. realizată prin metoda clasică și calcinată la 1200 °C timp de o oră, maximele de difracție sunt mai intense decât în cazul probei S.6. realizată prin metoda precursorilor organici dar din punct de vedere al culorii proba S.6. prezintă o culoare roz mai intensă decât proba S.1.

Altfel spus, dezvoltarea culorii roz impune ca pe lângă formarea soluției solide spinelice, să fie îndeplinită și condiția includerii cationului cromofor Cr^{3+} în structura cristalină a acestuia.

Explicația privind dezvoltarea culorii roz a soluțiilor solide rezultate prin substituția izomorfă a cationilor Al^{3+} cu Cr^{3+} constă în raza ionică mai mare a cationilor Cr^{3+} față de Al^{3+} ($r_{\text{Cr}^{3+}} = 0,62 \text{ \AA}$, $r_{\text{Al}^{3+}} = 0,53 \text{ \AA}$ după Shannon și Kingery citați în [25]). Comprimarea la care sunt supuși cationii Cr^{3+} determină intensificarea respingerii electrostatice între sarcina anionilor de oxigen din colțurile poliedrului de coordinare (octaedru) și electronii $3d$ ai cromoforului Cr^{3+} și în mod implicit creșterea parametrului de scindare Δ_o . Efectul creșterii lui Δ_o constă în deplasarea benzilor de absorbție aferente tranzițiilor electronilor $3d^3$ ai cromului spre frecvențe mai mari ($\Delta E = h\nu$), respectiv lungimi de undă mai mici și modificarea culorii de la verde ($\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$) la roz-roșu (în rubin, $\alpha\text{-Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$). Această deplasare a benzilor de absorbție se poate urmări pe spectrele de reflexie difuză prezentate în figurile ce urmează.

În cazul pulberilor de culoare roz (fig. 20) spectrele de reflexie difuză prezintă cele două benzi de absorbție caracteristice Cr^{3+} coordinat octaedric: la 400 nm și respectiv la 545 nm. Din curbele de reflexie difuză ale probei S.11. calcinată la 1000 respectiv 1200 °C se poate observa că cele două probe prezintă culoare practic identică. De asemenea sugestive sunt și imaginile pulberilor prezentate în figura 21.

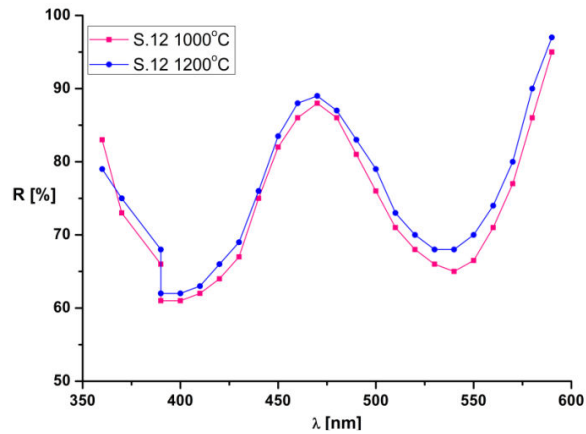


Fig. 20. Spectrele de reflexie difuză ale pigmentului roz ($ZnAl_{1.80}Cr_{0.20}O_4$) obținut prin metoda precursorilor organici.

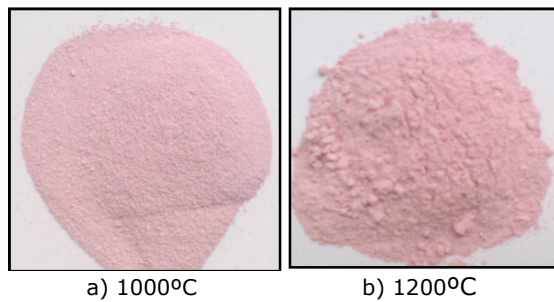


Fig. 21. Pigmentul roz ($ZnAl_{1.80}Cr_{0.20}O_4$) obținut prin metoda precursorilor organici.

Culoarea pulberilor obținute prin metoda clasică (S.1 ÷ S.5) prezintă o nuanță de roz murdar (fig. 23), astfel spectrele de reflexie difuză neavând alura caracteristică cromoforului Cr^{3+} - purtătorul culorii roz, datorită absenței primei benzi de absorbție la lungimea de undă de 400 nm (fig. 22).

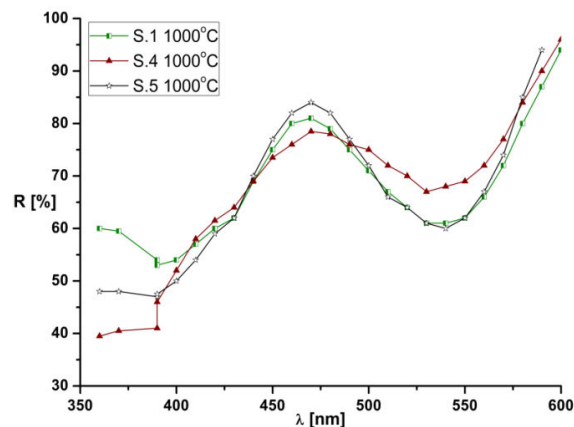


Fig. 22. Spectrele de reflexie difuză ale ale pigmentilor roz ($ZnAl_{1.90}Cr_{0.10}O_4$) obținuți prin metoda clasică.



Fig. 23. Pigmentul roz ($\text{ZnAl}_{1.90}\text{Cr}_{0.10}\text{O}_4$) obținut prin metoda clasică ((a) fără mineralizator; (b) 2% CaF_2 ; (c) 2% Li_2O).

Din punct de vedere a intensității culorii (fig. 25) în cazul pulberilor obținute prin metoda precursorilor organici se poate observa că intensitatea acesteia crește de la proba S.14. la S.12. și S.11., ceea ce reflectă un efect pozitiv mai pronunțat al adaosului mineralizator de Li_2O față de LiF , proporția optimă fiind de 2%. Astfel aceste pulberi prezintă cele două benzi de absorbție la 405 și respectiv 545 nm, caracteristice cromoforului Cr^{3+} coordinat octaedric (fig. 24).

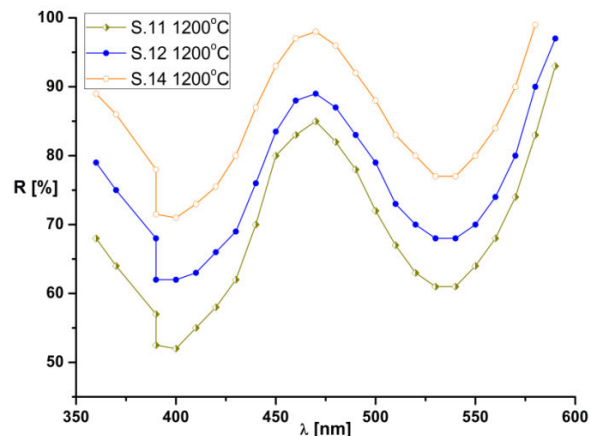


Fig. 24. Spectrele de reflexie difuză ale pigmentilor roz ($\text{ZnAl}_{1.80}\text{Cr}_{0.20}\text{O}_4$) obținuți prin metoda precursorilor organici (S.11.- 2% Li_2O ; S.12. - 4% Li_2O ; S.14. - 2% LiF).

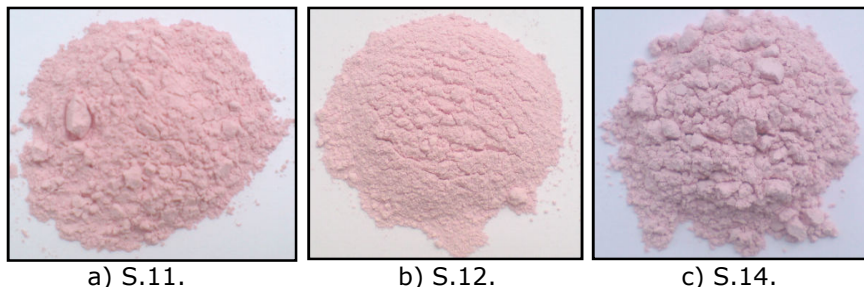


Fig. 25. Pigmentul roz ($\text{ZnAl}_{1.80}\text{Cr}_{0.20}\text{O}_4$) obținut prin metoda precursorilor organici ((a) 2% Li_2O ; (b) 4% Li_2O ; (c) 2% LiF).

Curbele de reflexie difuză ale pulberii S.11. calcinată la 1000 °C și respectiv 1200 °C sunt foarte apropiate, reflectând culorile aproape identice ale celor doi pigmenți prezentate în figura 26. Se poate observa că mineralizatorul utilizat (Li_2O) asigură formarea fazei spinelice și de asemenea includerea cationului cromofor Cr^{3+} în rețeaua cristalină cu dezvoltarea corespunzătoare a culorii, deja la temperatura de 1000 °C; prin creșterea în continuare a tratamentului termic nu au loc modificări sensibile (fig. 27).

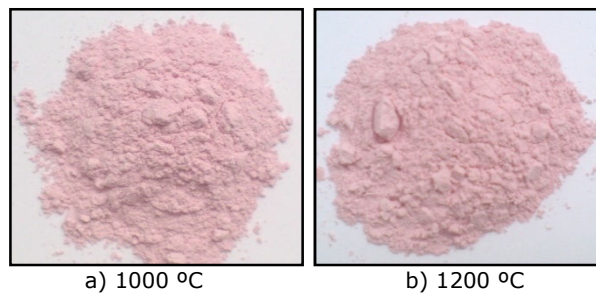


Fig. 26. Pigmentul roz ($ZnAl_{1.80}Cr_{0.20}O_4$ - cu 2% Li_2O) obținut prin metoda precursorilor organici.

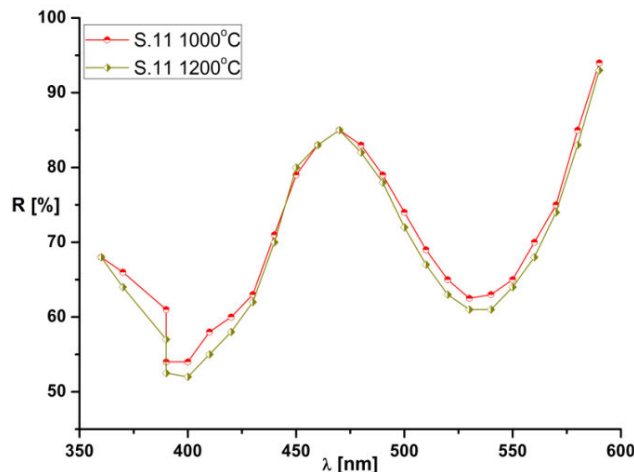


Fig. 27. Spectrele de reflexie difuză ale ale pigmentului roz ($ZnAl_{1.80}Cr_{0.20}O_4$ - cu 2% Li_2O) obținut prin metoda precursorilor organici.

3.3.2. Concluzii

- ❖ În cazul metodei clasice formarea spinelului $ZnO \cdot Al_2O_3$ este practic completă în cazul probelor tratate termic la 1200 °C.
- ❖ Formarea fazei spinelice în cazul metodei precursorilor organici, are loc la temperaturi mult mai joase, în jur de 800 °C, iar la 1000 °C spinelul este bine cristalizat.
- ❖ Dezvoltarea culorii roz, datorată substituției parțiale a $Al^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$ în faza spinelică diferă însă esențial între cele două metode studiate:

60 Contribuții privind sinteza compușilor oxidici în sisteme $\text{MeO-Al}_2\text{O}_3(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ – 3.

- în cazul *metodei clasice*, chiar și în cazul probelor calcinate la 1200 °C, culoarea pigmentilor este de un roz murdar, iar proporția de crom solubil (nelegat) este ridicată;

- în cazul *metodei precursorilor organici*, dezvoltarea culorii roz decurge mult mai ușor: culoarea pigmentilor este mai intensă iar proporția de crom solubil mult mai redusă.

❖ În privința efectului mineralizatorilor studiați s-a constatat că flourina este total neindicată – determinând apariția culorii roz murdar a pigmentilor obținuți prin ambele metode de sinteză, în timp ce Li_2O și LiF au un efect foarte bun asupra culorii pigmentilor – determinând intensificarea acesteia.

❖ Alura curbei spectrelor de reflexie difuză confirmă prezența cationului cromofor Cr^{3+} coordinat octaedric, răspunzător de culoarea roz a pigmentilor din sistemul $\text{ZnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$.

3.4. Sistemul $\text{ZnO}(\text{CoO}) - \text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cr}_2\text{O}_3)$

Structura spinelică reprezintă punctul de plecare pentru obținerea unei mari varietăți de pigmenți termorezistenți în sistemul $\text{ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Culoarea acestor pigmenți variază de la albastru intens pentru CoAl_2O_4 (denumit și albastru Thénard) până la verde-albastru în funcție de raportul molar al cationilor $\text{Co}^{2+} / \text{Cr}^{3+}$. Astfel sinteza acestor pigmenți a făcut obiectul unui număr foarte mare de lucrări [41,141] justificate prin interesul practic pentru utilizarea acestora în colorarea unor glazuri ceramice.

Pentru obținerea pigmentilor în sistemul $\text{ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ sunt utilizate tot mai des metodele neconvenționale de sinteză [48]. Scopul utilizării metodelor neconvenționale de sinteză derivă din dorința de a scădea temperatura de obținere a acestor pigmenți. Pe lângă scăderea temperaturii aceste metode asigură de asemenea realizarea completă a substituțiilor proiectate în rețeaua cristalină spinelică și obținerea unor rețele cristaline care să prezinte o bună rezistență chimică împotriva coroziunii generate de topirea unor glazuri. Foarte important, de asemenea, este și comportamentul la măcinare a acestor pigmenți care implică absența sau cel puțin prezența în proporție redusă a topiturilor rezultate în urma aplicării tratamentului termic, generate de prezența mineralizatorilor cu formarea fazei cristaline spinelice proiectate.

Condițiile experimentale în care s-a realizat sinteza compușilor din sistemul $\text{ZnO}(\text{CoO}) - \text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ sunt cele prezentate la capitolul 3, subcapitolul 3.1.

3.4.1. Rezultate și discuții

Compozițiile în vederea obținerii pigmentilor din sistemul $\text{ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ au fost realizate prin metoda precursorilor organici.

Pentru obținerea pigmentilor cu structură spinelică s-a pornit de la premiza că în urma reacției de oxidare a 1,2-etandiolului cu $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ și $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ rezultă o combinație organică în care raportul cationilor este cel proiectat prin dozarea azotaților metalici doriți.

Compozițiile astfel studiate sunt prezentate în tabelul 9 [142].

Tabelul 9. Compozițiile amestecurilor cu structură spinelică.

Nr. probă	Raport molar				
	Zn(NO ₃) ₂	Co(NO ₃) ₂	Al(NO ₃) ₃	Cr(NO ₃) ₃	1,2-etandiol
S.15	0,50	0,50	2	-	3
S.16	0,50	0,50	1,5	0,5	3
S.17	0,50	0,50	1	1	3
S.18	0,50	0,50	0,5	1,5	3
S.19	0,50	0,50	-	2	3

Pe spectrele de difracție RX ale probelor tratate termic la 1000 și respectiv 1200 °C este prezentă o singură fază și anume soluția solidă spinelică. În figurile 28-30 sunt prezentate spectrele de difracție RX ale probelor S.15., S.17. și S.19. calcinate la 1000 și 1200 °C.

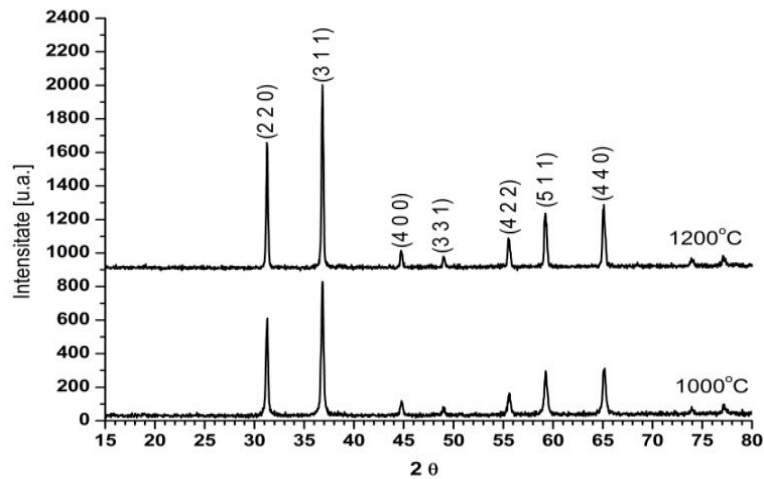


Fig. 28. Spectrul de difracție RX al probei S.15. ($Zn_{0,5}Co_{0,5}Al_2O_4$) calcinată la 1000 și 1200 °C timp de o oră obținută prin metoda precursorilor organici.

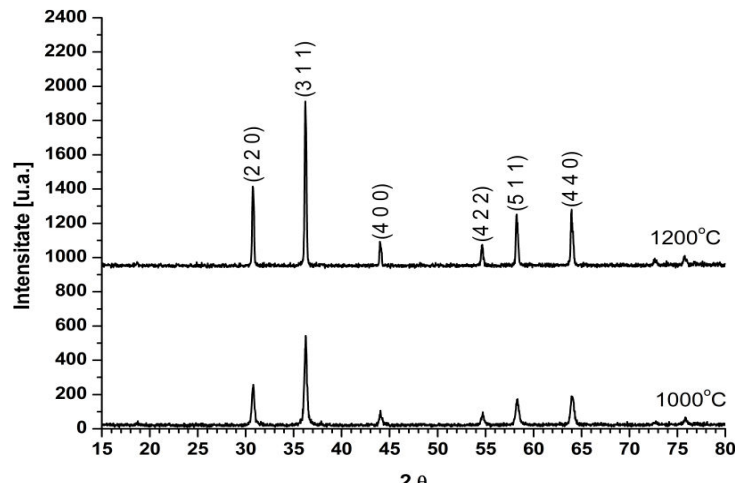


Fig. 29. Spectrul de difracție RX al probei S.17. ($Zn_{0,5}Co_{0,5}AlCrO_4$) calcinată la 1000 și 1200 °C timp de o oră obținută prin metoda precursorilor organici.

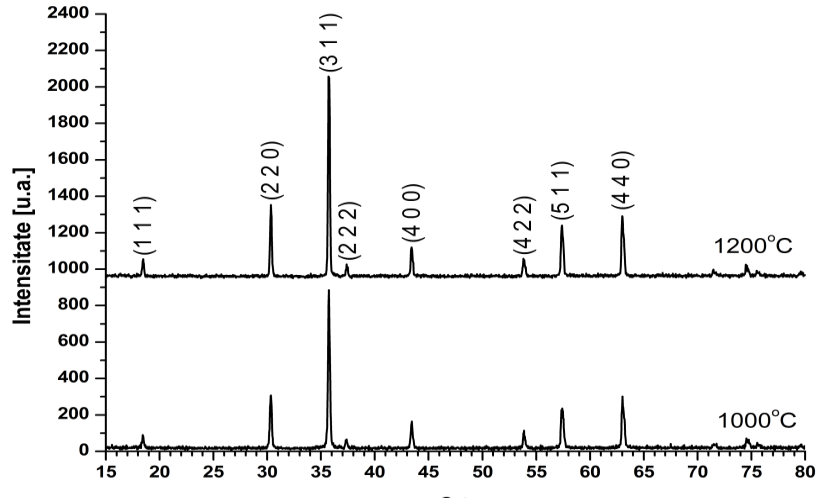


Fig. 30. Spectrul de difracție RX al probei S.19. ($\text{Zn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{AlCr}_2\text{O}_4$) calcinată la 1000 și 1200 °C timp de o oră obținută prin metoda precursorilor organici.

Echidistanțele planelor reticulare d_{hkl} și valorile parametrilor reticulari pentru probele S.15., S.17. și S.19. calcinate la 1000 respectiv 1200 °C sunt prezentate în tabelul 10 și tabelul 11 [142].

Tabelul 10. Valorile parametrilor reticulari ale probelor tratate termic la 1000 °C.

hkl	S.15.		S.17.		S.19.	
	d [Å]	a_0 [Å]	d [Å]	a_0 [Å]	d [Å]	a_0 [Å]
311	2.43854	8.0877	2.47636	8.2132	2.51073	8.3271
422	1.65169	8.0916	1.67677	8.2145	1.7006	8.3312
511	1.55766	8.0938	1.58126	8.2165	1.60336	8.3313
440	1.43077	8.0937	1.45271	8.2178	1.47309	8.3331
Valoarea medie (a_0 [Å])		8.0917		8.2155		8.3307

Tabelul 11. Valorile parametrilor reticulari ale probelor tratate termic la 1200 °C.

hkl	S.15.		S.17.		S.19.	
	d [Å]	a_0 [Å]	d [Å]	a_0 [Å]	d [Å]	a_0 [Å]
311	2.44048	8.0942	2.47646	8.2135	2.51109	8.3283
422	1.6532	8.0990	1.67725	8.2168	1.70067	8.3315
511	1.55874	8.0995	1.58154	8.2179	1.60359	8.3325
440	1.43192	8.1002	1.45318	8.2204	1.47327	8.3341
Valoarea medie (a_0 [Å])		8.0982		8.2172		8.3316

Parametrul reticular a_0 al rețelei cristaline spinelice (sistem cubic) a fost calculat pe baza relației de dependență între acesta și echidistanța d_{hkl} a fiecărei familii de plane reticulare hkl , conform ecuației (30):

$$a_0 = d_{hkl}(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (30)$$

unde, hkl reprezintă indicii Miller aferenți planelor reticulare luate în calcul pentru valorile d .

Valorile parametrilor reticulari ai fazelor spinelice de compoziții diferite pot fi considerate normale în sensul că ele sunt intermediare față de valorile prezentate în literatură pentru spinelii simpli: $a_0 = 8.0848 \text{ \AA}$ pentru ZnAl₂O₄ (JCPDS: 05-0669), $a_0 = 8.104 \text{ \AA}$ pentru CoAl₂O₄ (JCPDS: 44-0160), $a_0 = 8.3275 \text{ \AA}$ pentru ZnCr₂O₄ (JCPDS: 22-1107) și $a_0 = 8.364 \text{ \AA}$ pentru CoCr₂O₄ (JCPDS: 35-1321). Aceste valori susțin formarea soluțiilor solide spinelice de compoziția proiectată. Comparând valorile parametrilor reticulari pentru aceeași compoziție, dar cu temperatură de calcinare diferită (1000 °C respectiv 1200 °C) se poate aprecia că diferențele sunt nesemnificative; aceasta arată că faza spinelică proiectată este formată și cu o structură cristalină definitivată la temperatura de 1000 °C.

În tabelul 12 sunt prezentate valorile dimensiunii cristalitelor (D) pentru unele din soluțiile solide spinelice.

Dimensiunea cristalitelor a fost calculată pe baza spectrelor de difracție RX cu ajutorul relației lui Scherrer [26]:

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (31)$$

unde: D – reprezintă dimensiunea cristalitelor în nm, λ - CuK $_{\alpha}$ (0,15406 nm) lungimea de undă a radiației, β – semilățimea maximelor de difracție la jumătatea înălțimii în radiani, θ – unghiul Bragg.

Tabelul 12. Valorile dimensiunii cristalitelor pentru unele dintre probele realizate [142].

hkl	D [nm]		D [nm]		D [nm]	
	S.15. [1000°C]	S.15. [1200°C]	S.17. [1000°C]	S.17. [1200°C]	S.19. [1000°C]	S.19. [1200°C]
311	27.6287	31.3940	25.3909	33.1097	33.0710	35.1815
422	24.6262	28.5510	24.7542	32.2425	33.5094	29.5335
511	24.6958	27.6914	22.4224	30.6452	28.5664	30.3323
440	25.0306	27.4361	20.9894	29.8240	28.4829	30.7102
Valoarea Medie (D_m)	25.4953	28.7681	23.3892	31.4553	30.9074	31.4394

Analizând toate informațiile furnizate de spectrele de difracție RX, are loc formarea soluțiilor solide spinelice rezultate în urma stabilirii rapoartelor molare, foarte bine cristalizate chiar și în cazul probelor tratate termic timp de o oră la 1000 °C. Diferențele foarte mici ale dimensiunii cristalitelor în cazul probelor tratate termic la 1000 și 1200 °C sunt nesemnificative.

Spectrele de reflexie difuză prezentate în figura 31, arată că proba S.15. (pigment de culoarea albastră) prezintă o bandă largă și intensă de absorbție între 540 și 644 nm. Prin analogie cu spectrul electronic al anumitor complecși de cobalt [143], această bandă de absorbție poate fi atribuită tranziției ${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4A_{2g}(F)$ caracteristică Co²⁺ tetracoordinat.

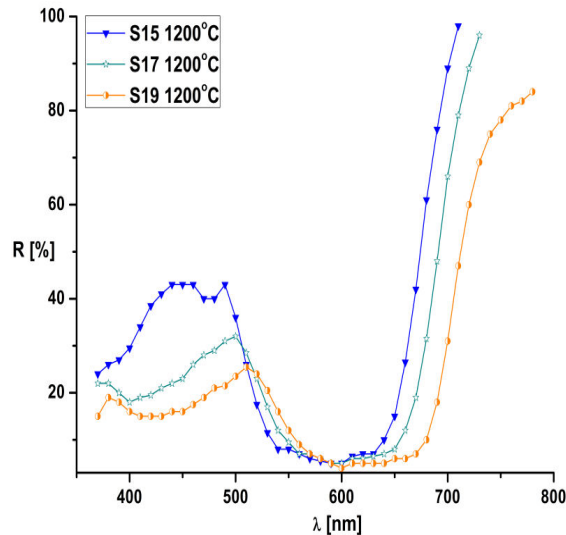


Fig. 31. Spectrele de reflexie difuză ale pigmentilor $\text{Zn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$ (S.15.), $\text{Zn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{AlCrO}_4$ (S.19.), $\text{Zn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Cr}_2\text{O}_4$ (S.19.) tratați termic la 1200 °C.

Pentru probele S.17. și S.19. care pe lângă cationul Co^{2+} mai conțin și cationul cromofor Cr^{3+} coordonat octaedric, benzile de absorbție sunt mai late, deplasându-se spre lungimi de undă mai mari care determină schimbarea culorii în albastru – verzui. Culoarea acestor pigmenți este de asemenea prezentată în figura 32 și figura 33.

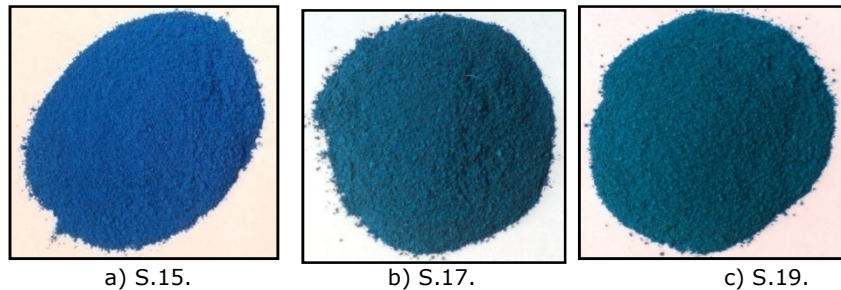


Fig. 32. Pigmenți din sistemul $\text{ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ tratați termic la 1000 °C și obținuți prin metoda precursorilor organici.

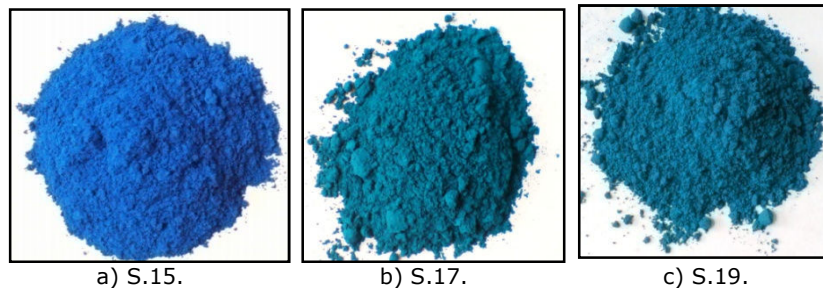


Fig. 33. Pigmenți din sistemul $\text{ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ tratați termic la 1200 °C și obținuți prin metoda precursorilor organici.

Observațiile microscopice obținute permit caracterizarea pulberilor obținute din punct de vedere al dimensiunii și formei granulelor. Imaginile prezentate în figura 34 reflectă o distribuție relativ limitată a dimensiunii particulelor între 5-15 μm. În urma creșterii temperaturii de tratament termic aplicat de la 1000 la 1200 °C dimensiunea particulelor nu se modifică semnificativ. Se poate observa că în cazul probelor tratate termic la 1200 °C suprafața particulelor este mai netedă decât în cazul aceleiași probe tratate termic la 1000 °C. Aceste observații sunt în perfectă concordanță cu valorile experimentale ale suprafețelor specifice obținute. La pulberile obținute la 1200 °C dimensiunea suprafeței specifice este mai mică ($S_0 = 3,4831 \text{ m}^2 / \text{g}$) decât în cazul pulberilor obținute la 1000 °C ($S_0 = 6,1450 \text{ m}^2 / \text{g}$).

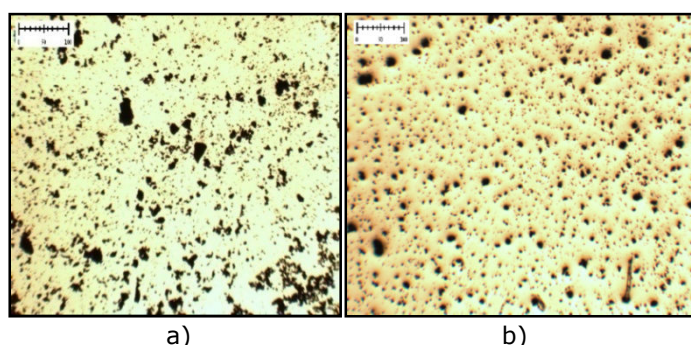


Fig. 34. Imagini de microscopie optică (10x) în lumină transmisă a pigmentului Zn_{0,5}Co_{0,5}Al_{0,5}Cr_{1,5}O₄ tratat termic la 1000 °C (a) și 1200 °C (b) privind dimensiunea și forma granulelor.

Pigmenții obținuți au fost testați în colorarea unei glazuri transparente de faianță de menaj. Temperatura de ardere a glazurii este de 1170 °C. Culorile glazurilor în care aceștia au fost testați sunt în concordanță cu nuanțele pigmenților utilizați, variind de la albastru (pentru proba S.15.) până la albastru-verzui (pentru proba S.19.). Colorarea glazurilor cu aceiași pigmenți dar tratați termic la 1000 °C nu prezintă diferențe semnificative din punct de vedere a culorii față de cele colorate cu pigmenții tratați termic la 1200 °C. Aceasta înseamnă că temperatura de 1000 °C este suficientă pentru obținerea soluțiilor solide spinelice Zn_{1-x}Co_xAl_{2-y}Cr_yO₄.

Pigmenții cu structură spinelică se pot obține și la temperaturi mai joase (800 °C) dar comportarea lor în colorarea glazurii transparente pentru faianță de menaj nu este deloc satisfăcătoare determinând apariția așa numitor defecte de glazură sub formă de înțepături în glazură. Apariția acestor defecte poate fi pusă pe seama prezenței în cantități mici a Co³⁺ în compoziția pigmenților – datorită temperaturii de calcinare scăzute. Din această cauză se consideră că temperatura de 1000 °C este optimă pentru obținerea pigmenților cu structură spinelică din sistemul ZnO-CoO-Al₂O₃-Cr₂O₃.

3.4.2. Concluzii

❖ *Metoda precursorilor organici* bazată pe calcinarea combinațiilor organice rezultate din oxidarea 1,2-etandiolului cu amestecul de azotați metalici, permite obținerea pigmenților cu structură spinelică prin aplicarea tratamentului termic la 1000 °C.

66 Contribuții privind sinteza compușilor oxidici în sisteme MeO-Al₂O₃(Cr₂O₃) – 3.

❖ Valorile echidistanțelor planelor reticulare d și a parametrului reticular a_0 –sunt intermediare față de valorile prezentate în literatură pentru spinelii simpli, confirmând formarea soluțiilor solide spinelice Zn_{1-x}Co_xAl_{2-y}Cr_yO₄ în pigmentii obținuți.

❖ Avantajul utilizării metodei precursorilor organici este formarea compușilor proiectați la temperaturi cu 200-300 °C mai scăzute decât în cazul altor metode deoarece cationii se găsesc amestecați intim în raportul molar proiectat.

❖ Culoarea pigmentilor obținuți variază de la albastru (Zn_{0.5}Co_{0.5}Al₂O₄) la verde-abăstrui (Zn_{0.5}Co_{0.5}Cr₂O₄); pigmentii prezintă o bună comportare în colorarea unei glazuri ceramice la 1170 °C.

❖ Pigmentii cu structură spinelică obținuți prin această metodă sunt pulberi care au dimensiunea particulelor de 5-15 μm care nu necesită măcinări suplimentare.

3.5. Sistemul MgO – Al₂O₃

Spinelul de magneziu, MgAl₂O₄ este un compus oxidic cu formula generală AB₂O₄, cristalizează în sistemul cubic și prin proprietățile sale prezintă un interes deosebit în aplicațiile industriale. Proprietățile spinelului de Mg cum sunt temperatura mare de topire (2135 °C), rezistențele mecanice, inerția chimică și rezistența la șoc termic prezintă interes în industria metalurgică, electrochimică, radiotehnică și nu în ultimul rând în diferite câmpuri ale industriei chimice [144-146].

Preocuparea de producere a spinelului de Mg la o scară cât mai largă, de o puritate și reactivitate foarte ridicate este influențată tot mai des de metodele de sinteză. Cu toate că metoda convențională de sinteză, bazată pe calcinarea unor amestecuri mecanice de oxizi și / sau săruri este cel mai des utilizată pentru obținerea spinelului MgAl₂O₄ [147,148], acesta prezintă o serie de inconveniente datorită temperaturii de sinteză foarte ridicate chiar și în prezența unor adaosuri de ZnO [149] sau AlCl₃ [150]. Un alt aspect neplăcut al metodei clasice de sinteză este numărul mare de operații cum sunt măcinarea, amestecarea, arderea succesivă, care conduc la impurificarea produsului finit.

O direcție mult mai interesantă și promițătoare este cea bazată pe utilizarea metodelor neconvenționale de sinteză, care pornesc de la precursori cu omogenitate avansată a amestecului inițial, deseori chiar la scară ionică.

Condițiile experimentale în care s-a realizat sinteza compușilor din sistemul MgO–Al₂O₃ sunt cele prezentate la capitolul 3, subcapitolul 3.1.

3.5.1. Rezultate și discuții

În continuare s-a urmărit sinteza spinelului MgAl₂O₄ – prin metoda precursorilor organici comparativ cu metoda clasică de sinteză. De asemenea s-a studiat și posibilitatea de obținere a unor pigmenți termorezistenți prin substituția parțială a Al³⁺ → Cr³⁺.

Compozițiile studiate în vederea obținerii spinelului de Mg sunt prezentate în tabelul 13 și tabelul 14.

Tabelul 13. Compozițiile studiate prin metoda clasică.

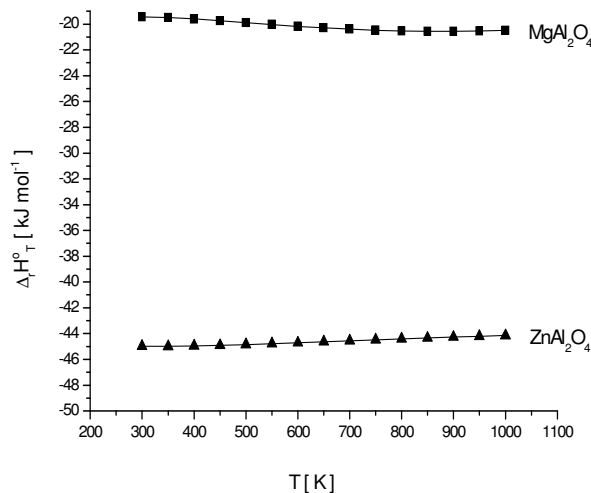
Nr. probă	Raport molar			Mineralizator [%] masă
	MgO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	
S.20.	1	0,95	0,05	-
S.21.	1	0,95	0,05	LiF

Tabelul 14. Compozițiile studiate prin metoda calcinării unor combinații organice.

Nr. probă	Raport molar						Mineralizator [%] masă
	Mg(NO ₃) ₂	Al(NO ₃) ₃	Cr(NO ₃) ₃	1,2-etandiol	1,2-propandiol	1,6-hexandiol	
S.22.	1	1,90	-	3	-	-	-
S.23.	1	1,90	-	-	3	-	-
S.24.	1	1,90	-	-	3	-	CaF ₂
S.25.	1	1,90	-	-	-	3	-
S.26.	1	1,90	0,10	3	-	-	LiF
S.27.	1	1,90	0,10	3	-	-	Li ₂ O

Trebuie precizat că în literatură spinelul de magneziu este foarte rar utilizat ca bază pentru obținerea pigmentilor cu structură spinelică. În mod uzual se pornește de la spinelul de zinc de la care se poate obține o gamă variată de pigmenti prin substituția fie a Al³⁺, fie a Zn²⁺, fie a ambilor cationi, cu diverși cationi cromofori (Cr³⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, etc.).

Explicația utilizării în mod uzual a spinelului de zinc și nu a celui de magneziu poate fi pusă (în afara constatărilor experimentale) pe seama rezultatelor calculelor termodinamice. Calculele termodinamice au fost efectuate pornind de la valorile funcțiilor termodinamice standard ale compușilor chimici [151] și stabilirea relațiilor pentru dependențele de temperatură a efectelor termice ($\Delta_r H_T^0$) și energiei Gibbs ($\Delta_r G_T^0$) [131]. Dependențele calculate $\Delta_r H_T^0 = f(T)$ pentru obținerea spinelilor de zinc și magneziu (fig. 35) arată că reacția de formare a spinelului din oxizi (metoda clasică) este mai exotermă pentru ZnAl₂O₄ decât pentru MgAl₂O₄. Mai mult, dependențele calculate $\Delta_r G_T^0 = f(T)$ arată că spinelul de zinc se formează mai ușor decât cel de magneziu (fig. 36).

Fig. 35. Dependențele $\Delta_r H_T^0 = f(T)$ pentru reacțiile de obținere ale spinelilor de zinc și magneziu.

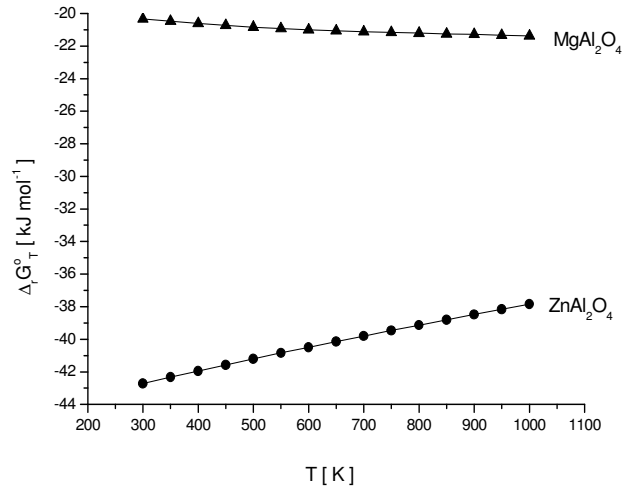


Fig. 36. Dependențele $\Delta_r G_T^0 = f(T)$ pentru reacțiile de obținere ale spinelilor de zinc și magneziu.

Din figurile prezentate anterior reiese că formarea spinelului de magneziu (MgAl_2O_4) prin reacții în stare solidă se formează mult mai greu.

În contextul utilizării metodei precursorilor organici, care ușurează formarea compușilor oxidici proiectați, s-a considerat util să se studieze și posibilitatea obținerii unor pigmenți roz derivați de la MgAl_2O_4 .

Observațiile făcute asupra probelor de compozițiile prezentate în tabelele 13 și 14, supuse calcinării la diferite temperaturi, confirmă rezultatele calculelor termodinamice. În cazul utilizării metodei clasice pornind de la un amestec de MgCO_3 și hidrat de aluminiu, nici la 1200 °C spinelul nu este fază unică în probe [152].

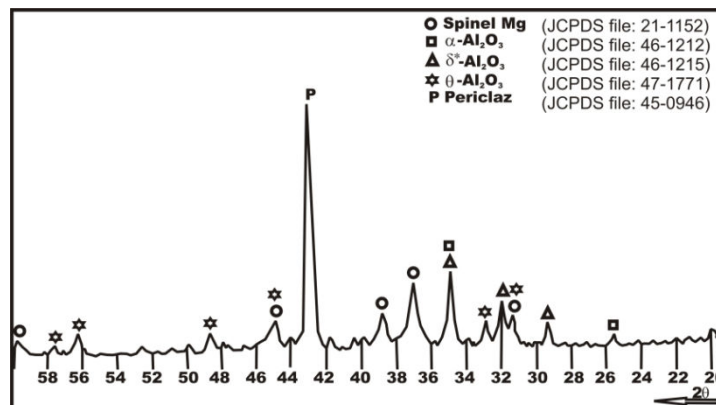


Fig. 37. Spectrul de difracție RX al probei S.20. ($\text{MgAl}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_4$) calcinată la 1000 °C timp de o oră obținută prin metoda clasică.

Se constată că în cazul probei S.20. (fig. 37), realizată prin metoda clasică unde deși s-a făcut omogenizarea umedă a amestecului de materii prime, care să genereze prin descompunere, forme reactive ale celor doi oxizi, formarea spinelului

MgAl₂O₄ decurge foarte greu. Prin aplicarea tratamentului termic la 1000 °C timp de o oră pe spectrul de difracție RX faza spinelică este prezentă dar în cantitate foarte mică. Alături de aceasta se află MgO nereacționat (periclaz) iar formele prezente de Al₂O₃ sunt θ-Al₂O₃ și δ*-Al₂O₃.

Prin aplicarea în continuare a tratamentului termic la 1200 °C timp de o oră crește cantitatea de fază spinelică (fig. 38) dar încă sunt prezenți pe spectrul de difracție RX reactanți netransformați în proporție ridicată, Al₂O₃ fiind prezent sub forma α-Al₂O₃ ceea ce înseamnă că reactivitatea lui scade și mai mult.

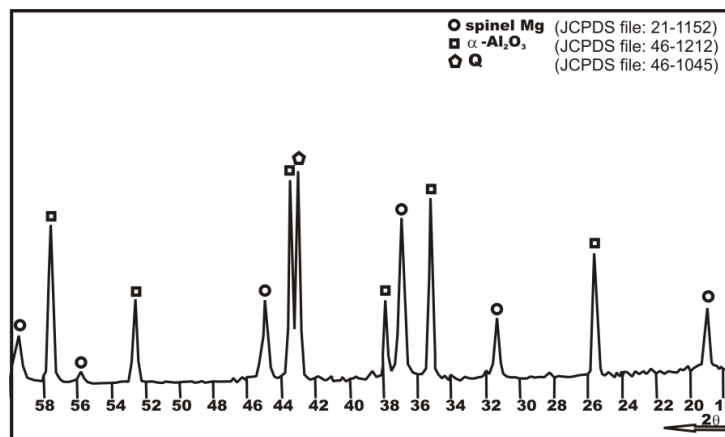


Fig. 38. Spectrul de difracție RX al probei S.20. (MgAl_{0,95}Cr_{0,05}O₄) calcinată la 1200 °C timp de o oră obținută prin metoda clasică.

În cazul metodei precursorilor organici, probele S.22., S.24. și S.25. lucrurile stau complet diferit. La temperatura de 1000 °C, cu palier de o oră, singura fază prezentă este spinelul de magneziu bine cristalizat (fig. 39 și fig. 40). Se poate face totuși o diferențiere a probelor pe baza intensității maximelor de difracție, spectrele fiind înregistrate riguros în aceleași condiții.

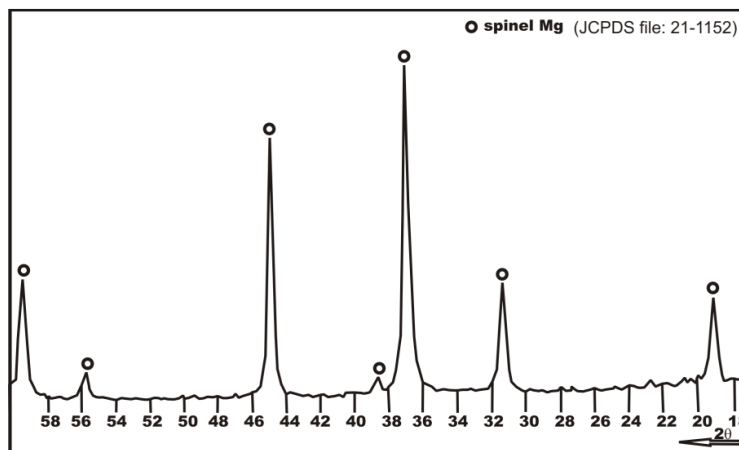


Fig. 39. Spectrul de difracție RX al probei S.22. (MgAl_{1,90}Cr_{0,10}O₄) calcinată la 1000 °C timp de o oră obținută prin metoda precursorilor organici.

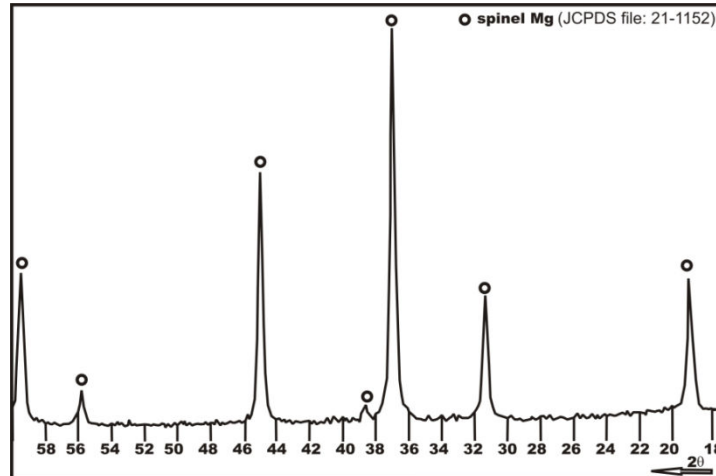


Fig. 40. Spectrul de difracție RX al probei S.24. ($\text{MgAl}_{1,90}\text{Cr}_{0,10}\text{O}_4$) calcinată la 1000 °C timp de o oră obținută prin metoda precursorilor organici.

Spre exemplu, pentru maximul de difracție cel mai intens, corespunzător planelor 1 0 0, înălțimea acestuia crește în ordinea etilenglicol < propandiol < hexandiol, ceea ce poate fi atribuit unui grad de ordonare al rețelei cristaline spinelice, care crește în această ordine. Altfel spus formarea spinelului de Mg este cea mai favorabilă în cazul combinației organice derivate de la hexandiol. Pentru a obține informații suplimentare privind formarea fazei spinelice în cazul probei S.25., aceasta a fost tratată termic și la temperaturi mai joase: 600 °C și 800 °C. Se constată că la temperatura de 600 °C proba este amorfă, iar la 800 °C pe spectrul de difracție RX este prezent spinelul ca fază unică dar cu un grad redus de cristalinitate caracterizându-se prin maxime de difracție mici și late (fig. 41).

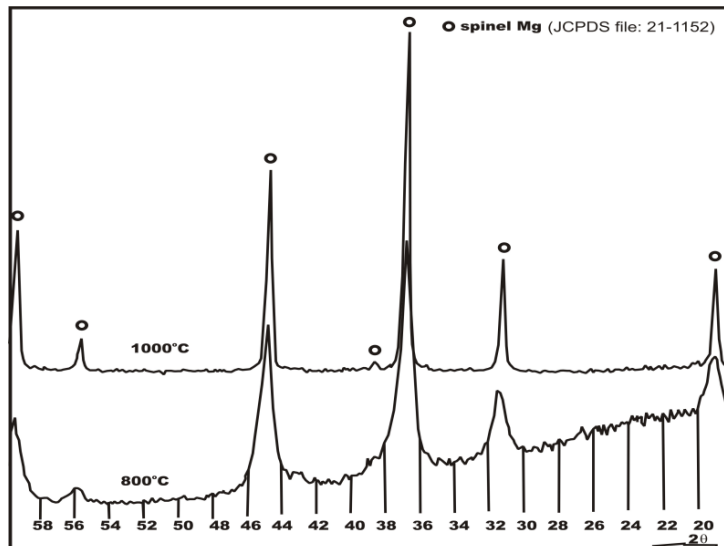


Fig. 41. Spectrul de difracție RX al probei S.25 ($\text{MgAl}_{1,90}\text{Cr}_{0,10}\text{O}_4$) calcinată la 800 și respectiv 1000 °C timp de o oră obținută prin metoda precursorilor organici.

Foarte important de remarcat, în cazul acestor probe este faptul că formarea fazei spinelice, în cazul acestei metode nu este precedată de prezența oxizilor (MgO și Al₂O₃) în forme cristaline decelabile prin difracție RX. Prin urmare faza proiectată, spinelul de Mg, se formează direct prin degradarea combinației organice, fiind evitată cristalizarea intermediară a oxizilor și în mod implicit scăderea reactivității lor.

Această situație extrem de favorabilă, din punctul de vedere al formării spinelului MgO·Al₂O₃ se explică prin omogenitatea avansată, la scară ionică, a ionilor de Mg²⁺ și Al³⁺ în combinația organică, astfel încât la degradarea combinației organice – cu participarea oxigenului din moleculă, dar și din atmosfera cuptorului, are loc formarea directă a rețelei cristaline a oxidului mixt MgAl₂O₄.

O explicație sigură pentru creșterea efectului pozitiv odată cu creșterea catenei diolului, este greu de găsit, dar el poate fi asociat cu o temperatură mai ridicată de degradare a combinației organice cu catenă mai mare și cu deplasarea spre temperaturi mai ridicate a momentului formării fazei oxidice (când formarea ei decurge mai ușor) în cazul combinațiilor organice cu conținut mai mare de carbon – care în momentul degradării creează o atmosferă reducătoare.

Caracterizarea colorimetrică a probelor cu conținut de cation cromofor Cr³⁺ s-a făcut prin determinarea coordonatelor tricromatice (L* a* b*) pentru unele dintre probe (tabelul 15) și trasarea spectrelor de reflexie difuză (fig. 42).

Tabelul 15. Cordonatele tricromatice ale unora dintre probe [138].

Nr. probă	Compoziție	Mineralizator [% masă]	Temperatură [°C]	L*	a*	b*
S.20.	MgAl _{1,90} Cr _{0,10} O ₄	-	1200	85,1272	5,8948	0,6873
S.24.	ZnAl _{1,90} Cr _{0,10} O ₄	LiF	1200	80,0045	6,8176	1,8102

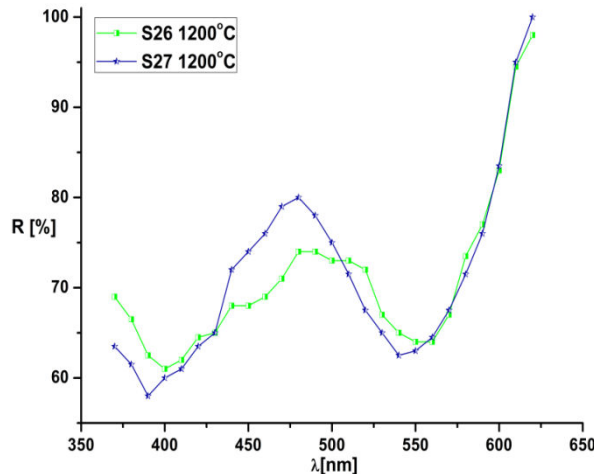


Fig. 42. Spectrele de reflexie difuză ale pigmentilor roz MgAl_{1,90}Cr_{0,10}O₄ (S.26. cu conținut de LiF și S.27. cu conținut de Li₂O) tratați termic la 1200 °C și obținuți prin metoda precursorilor organici.

Din punct de vedere al dezvoltării culorii roz prin substituția parțială a Al³⁺ → Cr³⁺ în cazul spinelului de Mg se poate remarca o ușoară intensificare a culorii la temperatura de 1200 °C (fig. 43) ceea ce poate fi considerat în concordanță cu formarea mai dificilă a acestuia.



Fig. 43. Pigmenți roz cu stoechiometria $\text{MgAl}_{1,90}\text{Cr}_{0,10}\text{O}_4$ tratați termic la 1200 °C și obținuți prin metoda clasică (a) și metoda precursorilor organici (b) și (c).

Spectrele de reflexie difuză, pentru cele două probe prezintă două benzi de absorbție, prima situată între 380 – 420 nm și cealaltă între 530 – 570 nm, fiind atribuite cromului (III) din structura spinelului $\text{MgAl}_{1,90}\text{Cr}_{0,10}\text{O}_4$ specific culorii roz. Cele două maxime de absorbție caracteristice Cr^{3+} coordinat octaedric sunt foarte slab nuanțate ceea ce reflectă și culoarea slab roz a acestor pigmenți.

Din punct de vedere al adaosurilor mineralizatoare, prezența CaF_2 considerat în literatură un mineralizator eficient, determină formarea unei culori slab roz în cazul probei S.24.; probele cu conținut de Li_2O prezintă culoare mai intensă și proporție mai redusă de crom solubil decât probele cu conținut de CaF_2 iar prezența LiF în amestecul de materii prime determină apariția unei culorii asemănătoare ca și în cazul utilizării Li_2O .

Explicația scăderii intensității culorii roz a pigmenților în prezența cationilor Ca^{2+} , corelată cu proporția mai ridicată de crom solubil poate fi pusă pe seama legării parțiale a cromoforului sub formă de cromat de calciu, defavorizând includerea acestuia sub formă de Cr^{3+} coordinat octaedric în rețeaua cristalină spinelică.

3.5.2. Concluzii

❖ Formarea spinelului de magneziu (MgAl_2O_4) decurge relativ greu ceea ce este în deplină concordanță cu datele termodinamice.

❖ Utilizarea metodei clasice bazată pe calcinarea unor amestecuri de MgCO_3 și hidrat de aluminiu, nu permite obținerea acestuia ca fază unică, nici prin aplicarea tratamentului termic la 1200 °C timp de o oră.

❖ Utilizarea metodei bazată pe calcinarea combinațiilor organice formate prin oxidarea etilenglicolului, etandiolului și hexandiolului cu azotații de magneziu și de aluminiu (respectiv crom) arată că formarea spinelului de magneziu și chiar substituția $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ este posibilă începând de la 800 °C; permite obținerea unor soluții solide spinelice $\text{MgAl}_{1,90}\text{Cr}_{0,10}\text{O}_4$ în care cromoforul Cr^{3+} imprimă o nuanță roz dar fără a obține o culoare suficient de intensă și curată pentru a prezenta interes în colorarea unor glazuri ceramice.

3.6. Sinteza soluțiilor solide din sistemul ZnO - Al₂O₃ – Cr₂O₃ – Fe₂O₃

Caracteristic pentru structura cristalină spinelică este faptul ca ionii de oxigen, mai voluminoși, determină o rețea cubică compactă care prezintă două tipuri de goluri: tetraedrice și respectiv octaedrice. Structura spinelică stă la originea unei game largi de pigmenți termorezistenți bazați pe substituțiile multiple atât între cationii divalenți (Zn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺, Mg²⁺) cât și cei trivalenți (Al³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺).

Culoarea acestor pigmenți variază în limite largi în funcție de natura și proporția cationilor cromofori. În sistemul ZnO-Al₂O₃-Fe₂O₃-Cr₂O₃ se pot obține pigmenți de culori ce variază de la galben brun – brun roșcat – brun închis și până la negru.

Scopul a fost acela de a obține pigmenți în sistemul ZnO-Al₂O₃-Fe₂O₃-Cr₂O₃, urmărindu-se influența proporției și raportului cationilor cromofori Fe³⁺, respectiv Cr³⁺ asupra culorii pigmenților.

Condițiile experimentale în care s-a realizat sinteza compușilor din sistemul ZnO-Al₂O₃-Cr₂O₃-Fe₂O₃ sunt cele prezentate la capitolul 3, subcapitolul 3.1.

3.6.1. Rezultate și discuții

În continuare s-a urmărit sinteza soluțiilor solide spinelice din sistemul ZnO-Al₂O₃-Fe₂O₃-Cr₂O₃ – prin metoda combustiei comparativ cu metoda clasică de sinteză.

În tabelul 16 și tabelul 17 sunt prezentate compozițiile studiate prin cele două metode.

Tabelul 16. Compozițiile studiate prin metoda clasică.

Nr. probă	Compoziția	Raport molar				
		ZnO	Al(OH) ₃	Cr ₂ O ₃	Alaun	Oxalat
S.28.	ZnO·0,2Fe ₂ O ₃ ·0,8Cr ₂ O ₃	1	-	0,8	0,2	-
S.29.	ZnO·0,4Fe ₂ O ₃ ·0,6Cr ₂ O ₃	1	-	0,6	0,4	-
S.30.	ZnO·0,6Fe ₂ O ₃ ·0,4Cr ₂ O ₃	1	-	0,4	0,6	-
S.31.	ZnO·0,8Fe ₂ O ₃ ·0,2Cr ₂ O ₃	1	-	0,2	0,8	-
S.32.	ZnO·0,5Al ₂ O ₃ ·0,1Fe ₂ O ₃ ·0,4Cr ₂ O ₃	1	0,5	0,4	0,1	-
S.33.	ZnO·0,5Al ₂ O ₃ ·0,1Fe ₂ O ₃ ·0,4Cr ₂ O ₃	1	0,5	0,4	-	0,1
S.34.	ZnO·0,25Al ₂ O ₃ ·0,15Fe ₂ O ₃ ·0,60Cr ₂ O ₃	1	0,25	0,6	0,15	-
S.35.	ZnO·0,5Al ₂ O ₃ ·0,4Fe ₂ O ₃ ·0,1Cr ₂ O ₃	1	0,5	0,1	0,4	-
S.36.	ZnO·0,5Al ₂ O ₃ ·0,4Fe ₂ O ₃ ·0,1Cr ₂ O ₃	1	0,5	0,1	-	0,4
S.37.	ZnO·0,25Al ₂ O ₃ ·0,60Fe ₂ O ₃ ·0,15Cr ₂ O ₃	1	0,25	0,15	0,6	-

Tabelul 17. Compozițiile studiate prin metoda combustiei.

Nr. probă	Raport molar					Durata reacției [s]
	Zn(NO ₃) ₂	Al(NO ₃) ₃	Cr(NO ₃) ₃	Fe(NO ₃) ₃	CH ₄ N ₂ O	
S.29c.	1	-	1,20	0,80	5	9,6
S.31c.	1	-	0,40	1,60	5	5,6
S.37c.	1	0,50	0,30	1,20	5	12,4

De asemenea s-au determinat coordonatele tricromatice (parametrii L* a* b*) ale unor dintre compozițiile realizate. Aceste valori sunt prezentate în tabelul 18.

74 Contribuții privind sinteza compușilor oxidici în sisteme $MeO-Al_2O_3-Cr_2O_3$ – 3.

Tabelul 18. Cordonatele tricromatice ale probelor obținute prin metoda clasică și calcinate la 1200 °C.

Nr. probă	Compoziția	L*	a*	b*
S.28.	$ZnO \cdot 0,2Fe_2O_3 \cdot 0,8Cr_2O_3$	36,1108	10,7015	10,0664
S.29.	$ZnO \cdot 0,4Fe_2O_3 \cdot 0,6Cr_2O_3$	28,6373	22,7220	19,1792
S.30.	$ZnO \cdot 0,6Fe_2O_3 \cdot 0,4Cr_2O_3$	24,2090	19,4070	13,7741
S.31.	$ZnO \cdot 0,8Fe_2O_3 \cdot 0,2Cr_2O_3$	23,3634	16,2158	11,3978
S.32.	$ZnO \cdot 0,5Al_2O_3 \cdot 0,1Fe_2O_3 \cdot 0,4Cr_2O_3$	34,0566	15,8755	20,2345
S.33.	$ZnO \cdot 0,5Al_2O_3 \cdot 0,1Fe_2O_3 \cdot 0,4Cr_2O_3$	37,8711	9,5642	15,5943
S.34.	$ZnO \cdot 0,25Al_2O_3 \cdot 0,15Fe_2O_3 \cdot 0,60Cr_2O_3$	29,8588	17,0404	19,3778
S.35.	$ZnO \cdot 0,5Al_2O_3 \cdot 0,4Fe_2O_3 \cdot 0,1Cr_2O_3$	30,5421	13,7576	15,9313
S.36.	$ZnO \cdot 0,5Al_2O_3 \cdot 0,4Fe_2O_3 \cdot 0,1Cr_2O_3$	34,9840	6,8238	14,0596
S.37.	$ZnO \cdot 0,25Al_2O_3 \cdot 0,60Fe_2O_3 \cdot 0,15Cr_2O_3$	24,9368	16,0809	13,2887

Apa de spălare a probelor în urma aplicării tratamentului termic prezintă culoare galbenă ceea ce reflectă prezența Cr^{6+} (solubil), respectiv incompleta legare a cromului în structura spinelică. Intensitatea colorației apei de spălare se reduce odată cu scăderea conținutului de crom din compoziția pigmentilor. În privința culorii pigmentilor se observă că probele S.28. ÷ S.31. prezintă culori maro – roșcat (fig. 44) a căror nuanță se închide odată cu creșterea conținutului de crom.

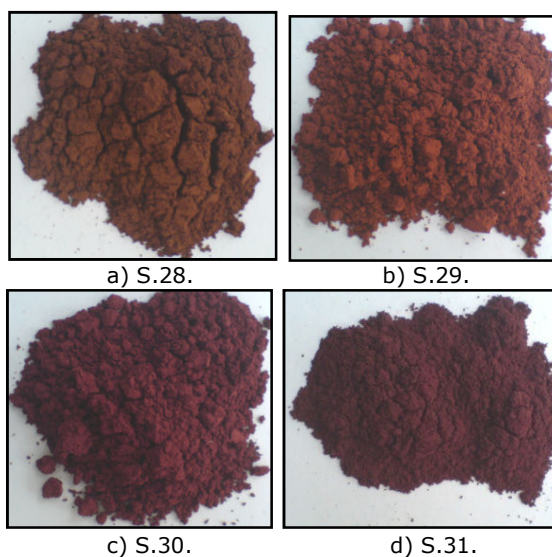


Fig. 44. Pigmenți bruni din sistemul $ZnO-Al_2O_3-Cr_2O_3-Fe_2O_3$ tratați termic la 1200 °C și obținuți prin metoda clasică (probele S.28. ÷ S.31.).

Probele S.32. ÷ S.37., în care 50% R_2O_3 a fost substituit cu Al_2O_3 (necromofor), prezintă culori maro – cărămiziu până la maro – roșcat (fig. 45), puțin mai deschise decât probele similare fără Al_2O_3 . În cazul probelor S.32. și S.33. cu aceeași stoechiometrie, dar cu materie primă furnizoare de Fe_2O_3 diferită se remarcă o culoare mai plăcută în cazul probei S.32., în care s-a utilizat alaun.

O remarcă similară se poate face între probele S.35. și S.36. Aceasta înseamnă că utilizarea alaunului feri – amoniacal este mai potrivită decât utilizarea oxalatului în cazul acestor pigmenți.

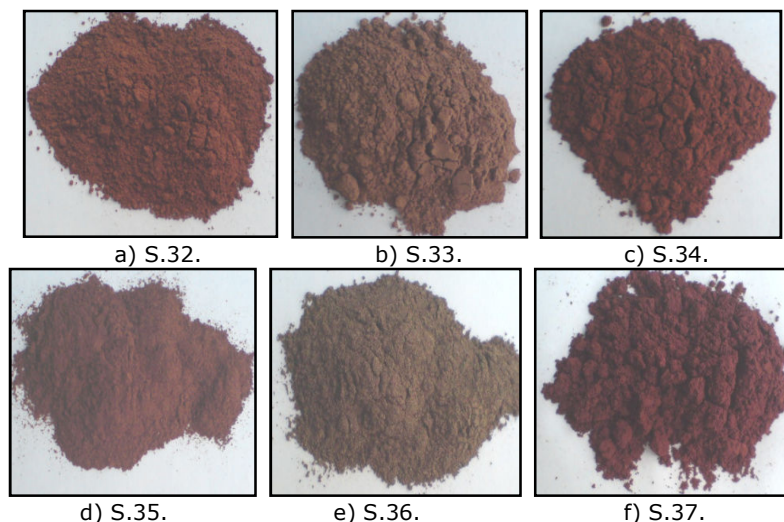


Fig. 45. Pigmenți bruni din sistemul $ZnO-Al_2O_3-Cr_2O_3-Fe_2O_3$ tratați termic la $1200\text{ }^\circ\text{C}$ și obținuți prin metoda clasică (probele S.32. ÷ S.37.).

Pentru determinarea compoziției fazale a pigmenților, s-a folosit analiza prin difracție RX. Spectrul de difracție pentru proba S.37. este prezentat în figura 46.

Comparând spectrul de difracție cu datele din literatură pentru spinelii independenți $FeFe_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $ZnCr_2O_4$, $ZnFe_2O_4$ se poate observa că pozițiile maximului de difracție sunt intermediare față de cele ale spinelilor independenți, sugerând prezența soluției solide spinelice Zn (Al, Fe, Cr).

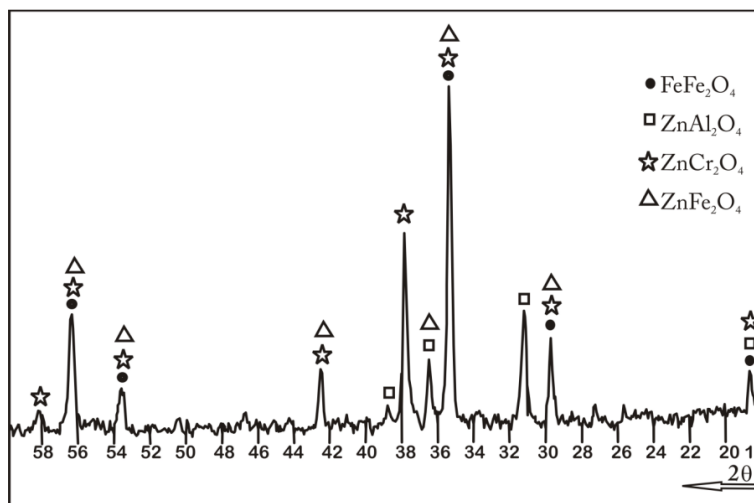


Fig. 46. Spectrul de difracție RX al probei S.37. ($ZnO \cdot 0,5Al_2O_3 \cdot 0,4Fe_2O_3 \cdot 0,1Cr_2O_3$) tratată termic la $1200\text{ }^\circ\text{C}$ și obținută prin metoda clasică.

Aceste rezultate confirmă posibilitatea obținerii pigmenților cu structură spinelică în sistemul $ZnO-Al_2O_3-Fe_2O_3-Cr_2O_3$ prin metoda clasică, la temperatura de

76 Contribuții privind sinteza compușilor oxidici în sisteme $\text{MeO-Al}_2\text{O}_3(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ – 3.

1200 °C. Legarea cromului fiind incompletă, este obligatorie spălarea acestor pigmenți și implicit o tratare corespunzătoare a apei de spălare.

În cazul probelor obținute prin *metoda combustiei* s-a urmărit sinteza a trei dintre compozițiile obținute și prin metoda clasică (S.29c., S.31c., S.37c.). Probele obținute după desfășurarea reacției de combustie inițiată la 300 °C au fost supuse spălării. Culoarea apei de spălare este similară cu cea a probelor corespunzătoare obținute prin metoda clasică și tratate termic la 1200 °C.

Culoarea pigmentilor prezintă nuanțe puțin mai închise (fig. 47) decât a pigmentilor cu aceeași compoziție prin metoda clasică. Se poate aprecia însă că această metodă reprezintă o soluție pentru obținerea acestor pigmenți, fără să necesite temperaturi ridicate de sinteză în jur de 1200 °C.

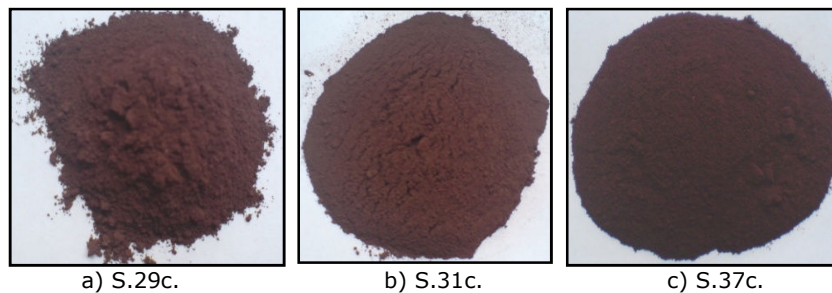


Fig. 47. Pigmenți bruni din sistemul $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obținuți direct din procesul de combustie la 300 °C.

Spectrele de reflexie difuză ale pigmentilor obținuți prin metoda clasică sunt prezentate în figurile 48 ÷ 51.

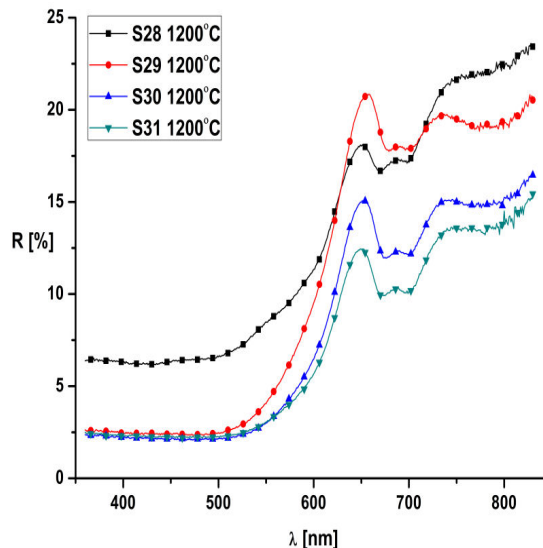


Fig. 48. Spectrele de reflexie difuză ale pigmentilor S.28. ÷ S.31. din sistemul $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tratați termic la 1200 °C.

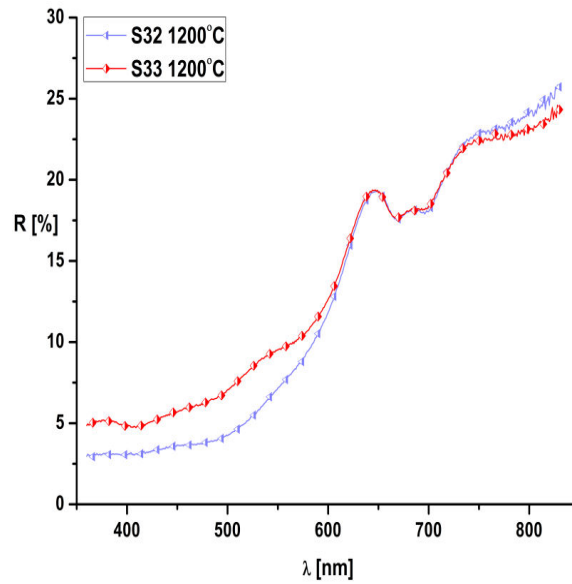


Fig. 49. Spectrele de reflexie difuză ale pigmentilor S.32. și S.33. din sistemul $ZnO-Al_2O_3-Cr_2O_3-Fe_2O_3$ tratați termic la 1200 °C.

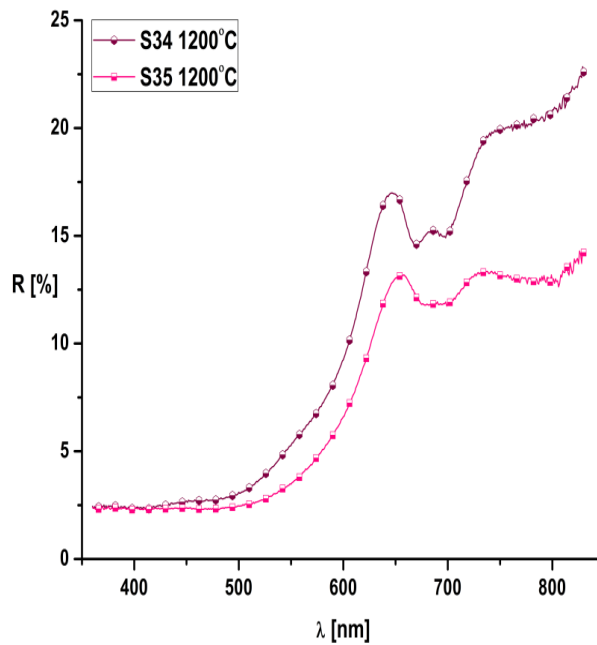


Fig. 50. Spectrele de reflexie difuză ale pigmentilor S.34. și S.35. din sistemul $ZnO-Al_2O_3-Cr_2O_3-Fe_2O_3$ tratați termic la 1200 °C.

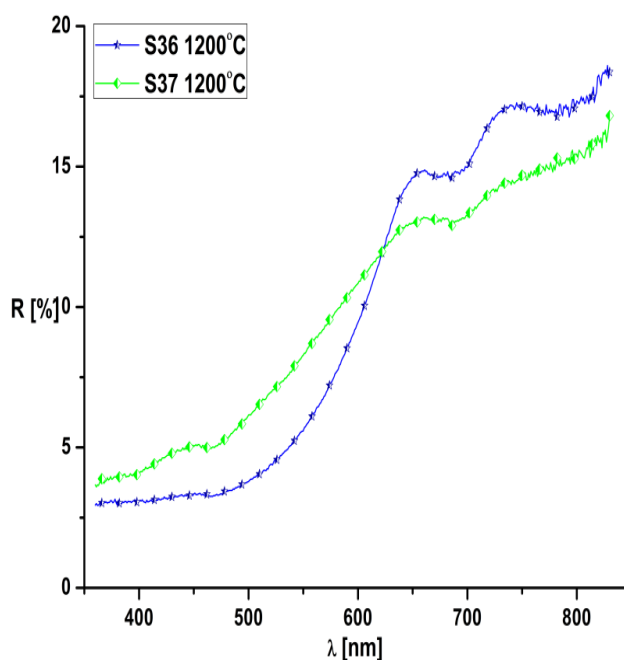


Fig. 51. Spectrele de reflexie difuză ale pigmentilor S.36. și S.37. din sistemul $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tratați termic la 1200 °C.

Se observă că toate probele prezintă o bandă largă de absorbție pentru lungimi de undă mai mici de 600 nm, respectiv o reflectanță ridicată pentru lungimi de undă mai mari de 600 nm, ceea ce este în concordanță cu nuanța lor maro – roșcat. Întru-cât probele conțin doi cromofori, Fe^{3+} , Cr^{3+} , care se pot găsi atât în goluri tetraedrice cât și în goluri octaedrice, nu este posibilă atribuirea benzii de absorbție unui cromofor anume.

Se poate observa însă că probele S.28. ÷ S.31. (fig. 48) prezintă spectre de reflexie cu alură similară, dar o deplasare a acestora spre reflectanțe mai mici, ceea ce înseamnă culori mai închise, odată cu creșterea conținutului de Fe_2O_3 .

În cazul probelor S.32. și S.33. care diferă doar prin forma de introducere a Fe_2O_3 se remarcă asemănarea avansată a celor două curbe de reflexie difuză. Nuanța mai închisă a probei cu oxalat, poate fi asociată cu valorile puțin mai ridicate ale reflectanței, pentru lungimi de undă mai mici de 600 nm. Între probele S.34. ÷ S.37. se poate remarca aceeași deplasare a curbelor de reflexie spre reflectanțe mai mici (culori mai închise) odată cu creșterea conținutului de Fe_2O_3 în detrimentul Cr_2O_3 .

Din valorile luminozității (L^*) pentru probele S.28. ÷ S.31. (tabelul 18) se confirmă nuanțele mai închise odată cu creșterea conținutului de Fe_2O_3 , iar din poziția pigmentilor în diagrama culorilor se observă că toți se află în câmpul roșu – galben, iar proporția cea mai ridicată de roșu corespunde probei S.29. O parte din aceste valori sunt reprezentate în figura 52.

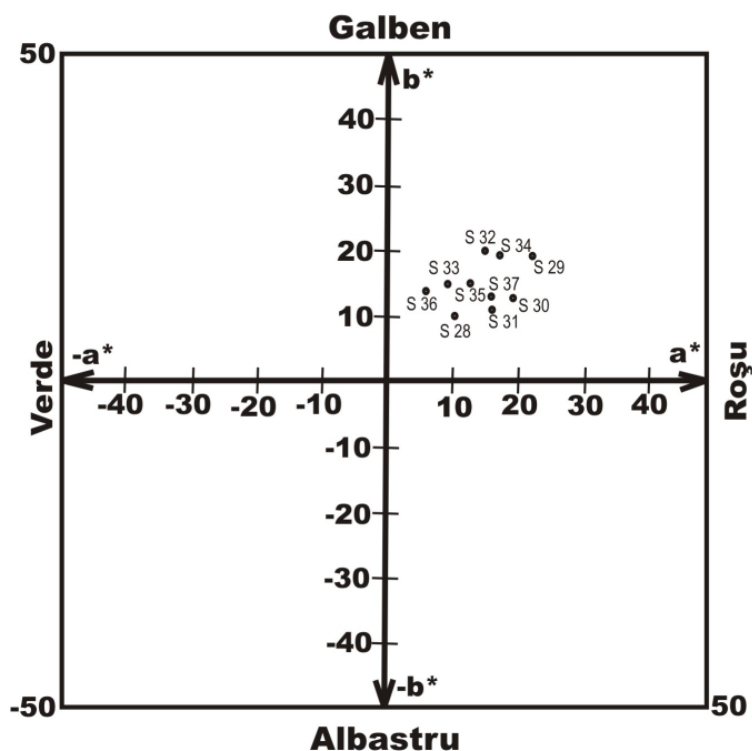


Fig. 52. Valorile parametrilor a^* și b^* ale probelor obținute prin metoda clasică și tratate termic la 1200 °C.

3.6.2. Concluzii

❖ Pigmenții cu structură spinelică de culori maro – roșcat, se pot obține în sistemul $ZnO-Al_2O_3-Fe_2O_3-Cr_2O_3$ prin metoda clasică și calcinare la temperaturi mai mari sau egale cu 1200 °C.

❖ Metoda combustiei permite obținerea unor pigmenți de culoare asemănătoare cu cei obținuți prin metoda clasică, necesitând doar o inițiere a reacției la 300 °C. Materiile prime necesare în acest caz însă sunt mai scumpe.

❖ Culoarea pigmenților obținuți variază în funcție de raportul Cr^{3+} / Fe^{3+} , proporția de roșu din aceștia crescând odată cu conținutul de Fe^{3+} . Din valorile tabelate ale luminozității se confirmă nuanțe de maro – roșu mai închise pentru unele dintre probe odată cu creșterea conținutului de Fe_2O_3 , iar din poziția pigmenților în diagrama culorilor se observă că toți se află în câmpul roșu – galben, iar proporția cea mai ridicată de roșu corespunde probei S.29. cu stoechiometria $ZnO \cdot 0,4Fe_2O_3 \cdot 0,6Cr_2O_3$.

4. Sinteza soluțiilor solide cu structură perovskitică

Structura perovskitică este intens studiată deoarece stă la baza unor materiale care prezintă proprietăți electrice interesante cum este piezoelectricitatea, feroelectricitatea și supraconductivitatea de temperatură ridicată.

Denumirea de perovskit, provine de la mineralul natural, perovskit, CaTiO_3 , care este prototipul multor compuși solizi cu formula generală ABX_3 . În compușii oxidici cu structură perovskitică $\text{X} = \text{O}^{2-}$, iar suma sarcinilor celor doi cationi trebuie să fie 6; cele mai frecvente cazuri sunt $\text{A}^{2+} \text{B}^{4+}$ și $\text{A}^{3+} \text{B}^{3+}$

În forma sa ideală rețeaua cristalină perovskitică (fig. 53) prezintă simetrie cubică, în care cationul cu rază ionică mare – A este coordinat cub-octaedric (n.c. = 12), iar cationul cu rază ionică mică – B este coordinat octaedric (n.c. = 6) [48].

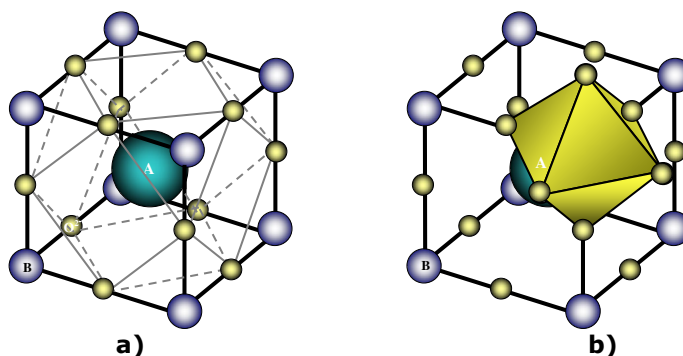


Fig. 53. Rețeaua perovskitică ideală: a) coordonarea cub-octaedrică a cationului A, cu rază ionică mare; b) coordonarea octaedrică a cationului B, cu rază ionică mică.

Sunt considerate de asemenea structuri perovskitice și cele rezultate prin deformarea celulei elementare cubice. Spre exemplu prin alungire sau comprimare a celulei cubice după axa de simetrie A^3 rezultă simetrie romboedrică (trigonală), iar prin alungire sau comprimare după axele A^2 rezultă simetria ortorombică. În aceste structuri se păstrează însă numerele de coordonare caracteristice structurii perovskitice: n.c. = 12 pentru cationul voluminos (A) și n.c. = 6 pentru cationul cu rază ionică mică (B).

În continuare s-a urmărit sinteza unor faze perovskitice în sisteme $\text{A}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ și $\text{A}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, respectiv obținerea unor soluții solide de interes practic derivate de la aceste faze ($\text{A}^{3+} = \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$).

Au fost parcurse două direcții:

- ❖ în cazul aluminaților de lantan (LaAlO_3) și neodim (NdAlO_3) s-a urmărit posibilitatea substituției parțiale a Al^{3+} cu Cr^{3+} ($\text{LaAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$) în vederea obținerii unor pigmenți termorezistenți;

- ❖ în cazul cromitului de lantan (LaCrO_3) s-a urmărit posibilitatea substituției parțiale a lantanului ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$) cu obținerea unor soluții solide care stau la baza fabricării interconectorilor pentru pilele de combustie.

4.1. Sinteza soluțiilor solide în sisteme $A_2O_3-Al_2O_3(Cr_2O_3)$

Pigmenții cu structură perovskitică reprezintă una din cele mai noi clase de pigmenți termorezistenți. Sunt semnalati în literatură pigmenți în care $A^{3+} = Y^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}, Dy^{3+}, Gd^{3+}$ iar $B^{3+} = Al^{3+}, Cr^{3+}$, [10,48,153,154], de culoare ce variază de la roz, roșu, vișiniu, până la maroniu.

Interesul pentru acești pigmenți se datorează pe de o parte cerinței de piață pentru aceste culori și pe de altă parte dificultăților de obținere a acestor pigmenți la o calitate care să garanteze constanța culorii într-un domeniu larg de compoziții ale matricilor vitroase care urmează a fi colorate.

Obținerea acestor pigmenți prin metoda clasică, bazată pe calcinarea unor amestecuri mecanice de oxizi, necesită temperaturi foarte ridicate $1300 \div 1500$ °C și durate lungi de calcinare. În acest context devine interesantă soluția aplicării metodelor neconvenționale de sinteză [155]. De asemenea este esențială utilizarea celor mai potriviți mineralizatori, care să favorizeze la maxim includerea cationului cromofor în rețeaua cristalină gazdă.

Condițiile experimentale în care s-a realizat sinteza compușilor din sistemul $A_2O_3-Al_2O_3(Cr_2O_3)$, unde în cazul de față $A^{3+} = La^{3+}, Nd^{3+}$, sunt cele prezentate la capitolul 3, subcapitolul 3.1.

4.1.1. Sinteza pigmenților cu structură perovskitică în sistemul $Nd_2O_3-Al_2O_3(Cr_2O_3)$

4.1.1.1. Rezultate și discuții

Pe baza rezultatelor pozitive anterioare privind sinteza compușilor oxidici prin calcinarea combinațiilor organice obținute prin calcinarea polioliilor cu azotații metalelor dorite, s-a utilizat această metodă și în sinteza pigmenților pe bază de aluminat de neodim.

Pentru comparație au fost preparate amestecuri și prin metoda clasică, pornind de la oxizi sau săruri.

Compoziția amestecurilor preparate prin metoda clasică sunt prezentate în tabelul 19.

Tabelul 19. Compoziția amestecurilor studiate prin metoda clasică.

Nr. probă	Raport molar			Mineralizatori [%] masă		
	Nd_2O_3	Al_2O_3	Cr_2O_3	CaF_2	LiF	Li_2O
N.1.	1	0,95	0,05 (bicromat)	-	-	-
N.2.	1	0,95 (gel)	0,05 (bicromat)	-	-	-
N.3.	1	0,95	0,05 (bicromat)	1	-	-
N.4.	1	0,95	0,05 (bicromat)	-	-	1
N.5.	1	0,95	0,05 (bicromat)	-	1	-
N.6.	1	0,95	0,05	-	-	-
N.7.	1	0,95	0,05	2	-	-
N.8.	1	0,95	0,05	-	-	2

82 Sinteza soluțiilor solide cu structură perovskitică – 4.

Compozițiile probelor obținute prin metoda precursorilor organici sunt prezentate în tabelul 20.

Tabelul 20. Compoziția amestecurilor studiate prin metoda precursorilor organici.

Nr. probă	Raport molar							Mineralizatori [%] masă		
	Nd(NO ₃) ₃	Al(NO ₃) ₃	Cr(NO ₃) ₃	1,2-etandiol	1,2-propandiol	1,6-hexandiol	C ₃ H ₈ O ₃	CaF ₂	LiF	Li ₂ O
N.9.	1	0,95	0,05	3	-	-	-	-	-	-
N.10.	1	0,95	0,05	3	-	-	-	2	-	-
N.11.	1	0,95	0,05	3	-	-	-	-	-	2
N.12.	1	0,95	0,05	3	-	-	-	-	-	-
N.13.	1	0,95	0,05	3	-	-	-	-	-	2
N.14.	1	0,95	0,05	3	-	-	-	-	2	-
N.15.	1	0,95	0,05	-	3	-	-	-	-	-
N.16.	1	0,95	0,05	-	-	3	-	-	-	-
N.17.	1	0,95	0,05	-	-	-	3	-	-	-

În figura 54 sunt prezentate spectrele de difracție RX ale probelor N.1. și N.3. obținute prin metoda clasică. Din spectre se poate observa că la temperatura de ardere de 1200 °C, faza perovskitică, NdAlO₃, este prezentă doar într-o proporție redusă caracterizată prin maxime de difracție de mică intensitate, majoritatea reactanților fiind încă netransformați. Adăosul de mineralizator în proporție de 1% CaF₂, în proba N.3. nu se găsește într-o diferență clară privind formarea fazei dorite.

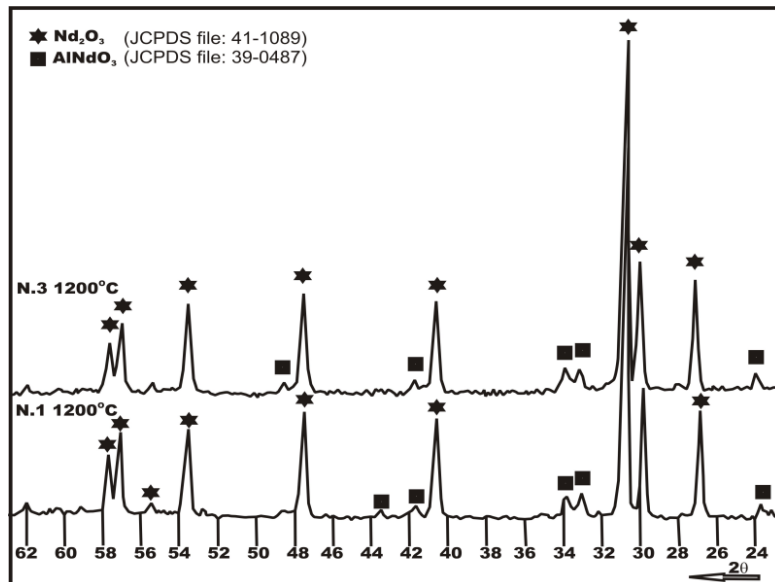


Fig. 54. Spectrele de difracție RX ale pigmentilor cu structură perovskitică (NdAl_{0,95}Cr_{0,05}O₃) tratați termic la 1200 °C și obținuți prin metoda clasică.

În cazul probelor obținute prin metoda precursorilor organici – rezultate la oxidarea etilenglicolului cu azotații metalelor dorite – probele N.9. și N.10., faza unică semnalată pe spectrele de difracție RX (fig. 55 și fig. 56) este faza perovskitică, $NdAlO_3$, respectiv soluția solidă $NdAl_{0,95}Cr_{0,05}O_3$. Aceasta reflectă o diferență majoră de reactivitate a amestecurilor de materii prime obținute prin cele două metode, cu avantaje nete în cazul metodei precursorilor organici.

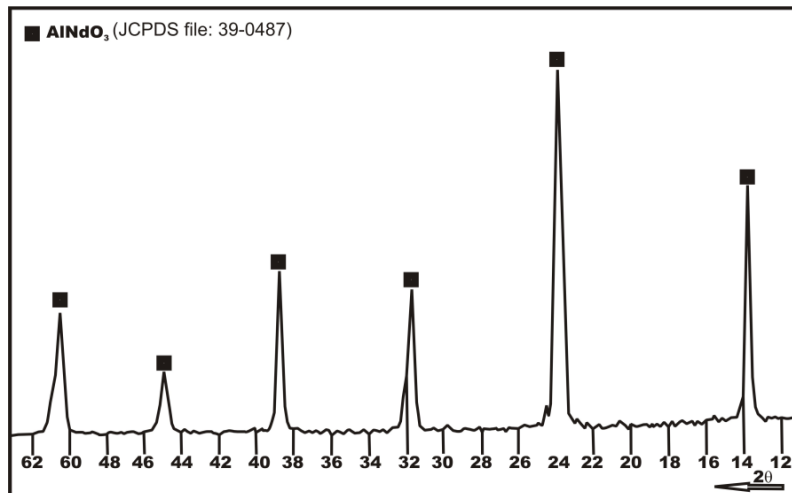


Fig. 55. Spectrul de difracție RX al probei N.9. ($NdAl_{0,95}Cr_{0,05}O_3$) tratată termic la 1000 °C și obținută prin metoda precursorilor organici.

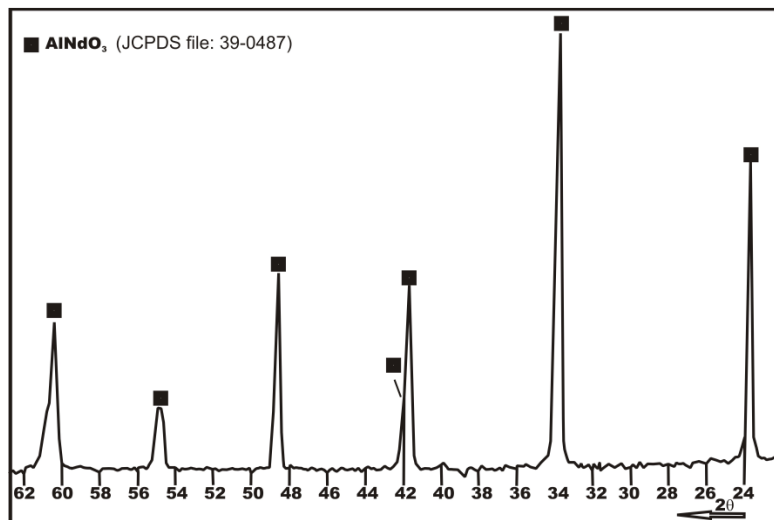


Fig. 56. Spectrul de difracție RX al probei N.10. ($NdAl_{0,95}Cr_{0,05}O_3$) tratată termic la 1000 °C și obținută prin metoda precursorilor organici.

Explicația formării fazei perovskitice constă în primul rând, într-o omogenitate maximă la scară ionică între cationii de Al^{3+} , Nd^{3+} și Cr^{3+} în combinația organică. În plus în urma calcinării combinațiilor organice rezultă oxizi într-o formă cu reactivitate ridicată.

84 Sinteza soluțiilor solide cu structură perovskitică – 4.

Utilizarea 1,6-hexandiolului și a glicerinei în cazul probelor N.16. și N.17. ca agenți reducători (fig. 57) nu determină o creștere semnificativă a maximelor de difracție caracteristice fazei perovskitice.

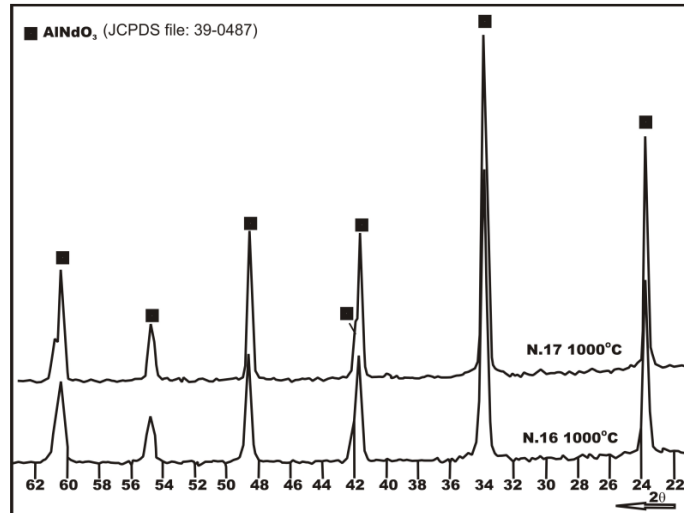


Fig. 57. Spectrele de difracție RX ale pigmentilor cu structură perovskitică ($\text{NdAl}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_3$) tratați termic la 1000 °C și obținuți prin metoda precursorilor organici.

Caracterizarea colorimetrică a probelor s-a făcut prin spectrofotometrie de reflexie difuză. Se constată că toate spectrele de reflexie difuză (fig. 58 ÷ 60) prezintă o bandă largă de absorbție între 380 nm și 600 nm, aceste spectre fiind similare cu cele prezentate în literatură [156] caracteristice pigmentilor de culoare roșu-marونیu cu structură perovskitică, în care Al^{3+} a fost parțial substituit cu Cr^{3+} , având compoziția $\text{Y}_x\text{Al}_{2-x-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$.

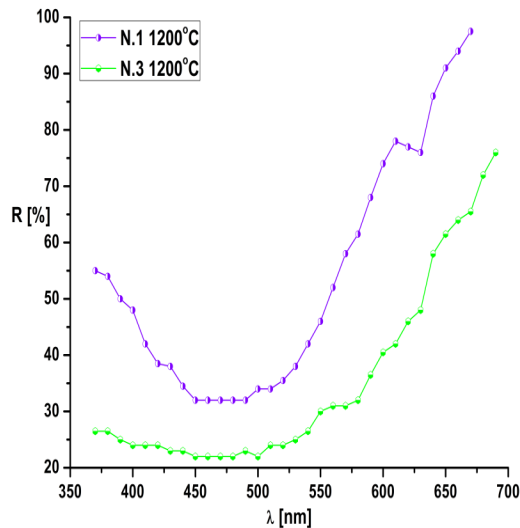


Fig. 58. Spectrele de reflexie difuză ale pigmentilor cu structură perovskitică tratați termic la 1200 °C și obținuți prin metoda clasică.

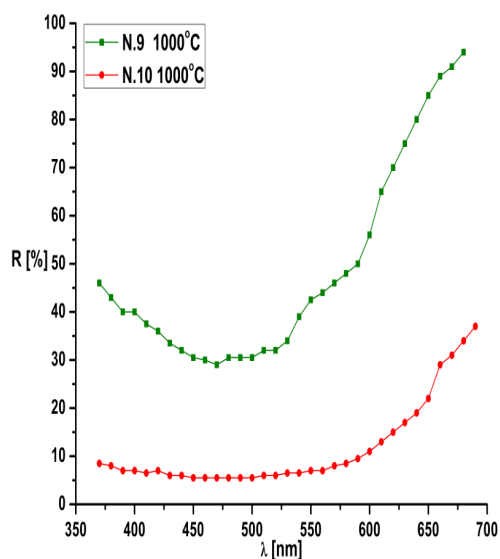


Fig. 59. Spectrele de reflexie difuză ale pigmentilor cu structură perovskitică tratați termic la 1000 °C și obținuți prin metoda precursorilor organici.

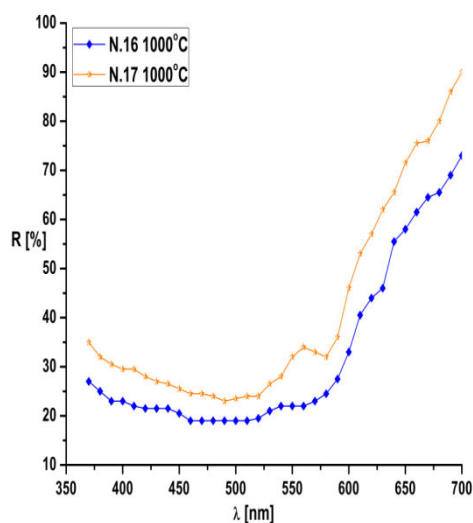


Fig. 60. Spectrele de reflexie difuză ale pigmentilor cu structură perovskitică tratați termic la 1000 °C și obținuți prin metoda precursorilor organici.

Aceste spectre de reflexie difuză ale pigmentilor cu structură de tip perovskit sunt foarte asemănătoare cu cele ale pigmentilor roz pe bază de sfen de staniu în care cromofor este de asemenea cromul. Trebuie precizat însă că aceste spectre diferă esențial de cele ale pigmentilor roz cu structură de tip rubin, spinel sau cordierit, caracteristic pentru acestea fiind prezența a două maxime de absorbție la aproximativ 400 nm și 550 nm ale pigmentilor.

În privința cifrei de oxidare a cromului în pigmentii cu structură perovskitică, în literatură încă mai există controverse chiar dacă mulți autori [10,153] afirmă că este vorba de Cr^{3+} . Spectrul de reflexie difuză al acestor pigmenti diferă mult de

86 Sinteza soluțiilor solide cu structură perovskitică – 4.

spectrul pigmentilor roz cu structură de corindon sau spinel – în care sunt prezente cele două benzi de absorbție (subcapitolul 3.2 și 3.3).

În ceea ce privește culoarea pigmentilor cu structură perovskitică cu aceeași compoziție, tratate termic la 1000 respectiv 1200 °C, nu s-a sesizat o diferență semnificativă.

Dintre mineralizatori, s-a constatat că LiF și CaF₂ au un efect benefic asupra culorii pigmentilor, prezența lor în amestecul de reacție conducând la intensificarea culorii roz-roșietică a pigmentului, observându-se o diferență clară între proba N.10. (cu adaos de CaF₂ 2%) și proba N.14. (cu adaos de LiF 2%) și celelalte probe în care nu au fost introduși mineralizatori, inclusiv și față de proba N.13. cu adaos de 2% Li₂O.

4.1.1.2. Concluzii

❖ Metoda clasică nu permite obținerea pigmentilor roșu-maroni cu structură de tip perovskit la temperaturi mai joase de 1200 °C, cu sau fără adaos de mineralizatori, demonstrându-se că la această temperatură faza perovskitică se formează într-o mică măsură.

❖ Pentru metoda calcinării unor combinații organice sunt suficiente temperaturi de 1000 °C ca să se formeze pigmentii doriți, faza perovskitică fiind singura fază prezentă pe spectrele de difracție RX ale probelor calcinate la 1200 °C.

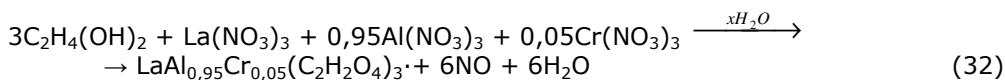
❖ S-a observat că prin calcinarea unor combinații organice rezultate prin oxidarea glicerinei respectiv a hexandiolului cu azotații de neodim, aluminiu și crom, se formează pigmenti care prezintă culori mai puțin intense decât ale celor în care s-a folosit etandiol respectiv propandiol.

❖ Din punct de vedere al insității culorii (roz-roșietică), se poate afirma că LiF respectiv CaF₂ utilizate pentru obținerea pigmentilor cu structură perovskitică prezintă un efect favorabil.

4.1.2. Sinteza pigmentilor cu structură perovskitică în sistemul La₂O₃-Al₂O₃(Cr₂O₃)

4.1.2.1. Rezultate și discuții

În această etapă s-a aplicat doar metoda bazată pe calcinarea combinațiilor organice rezultate la oxidarea 1,2-etandiolului cu azotații de lantan, aluminiu și crom. Dozarea amestecurilor s-a făcut cu stoechiometria reacției prezentată în ecuația (32):



Compozițiile amestecurilor studiate sunt prezentate în tabelul 21.

Tabelul 21. Compoziția amestecurilor studiate prin metoda precursorilor organici [138].

Nr. probă	Raport molar				Mineralizator [%] masă
	La(NO ₃) ₃	Al(NO ₃) ₃	Cr(NO ₃) ₃	Etilenglicol	(1%)
L.1.	1	0,95	0,05	3	-
L.2.	1	0,95	0,05	3	CaF ₂
L.3.	1	0,95	0,05	3	Li ₂ O
L.4.	1	0,95	0,05	3	LiF

Scopul urmărit în realizarea acestor probe a fost pe de o parte verificarea posibilității de obținere a unor pigmenți similari în care cationul A^{3+} este parțial substituit cu Nd^{3+} , iar pe de altă parte confirmarea rolului pozitiv al mineralizatorului CaF_2 – dovedit la formarea $NdAl_{0,95}Cr_{0,05}O_3$. S-a urmărit de asemenea evoluția compoziției fazale a probelor cu temperatura, în intervalul 600 – 1200 °C.

Evoluția compoziției fazale (difracție RX) și a culorii probelor L.1. și L.2. calcinate la temperaturi între 600 °C și 1200 °C, cu palier de o oră este prezentată în tabelul 22.

Tabelul 22. Compoziția fazală și culoarea probelor calcinate la temperaturi diferite.

Temperatura	L.1.		L.2.	
	Compoziția fazală	Culoarea	Compoziția fazală	Culoarea
600 °C	amorf	galben	amorf	galben
750 °C	LaAlO ₃	roz-gălbui	LaAlO ₃	roșu-marونی
1000 °C	LaAlO ₃	roșu-marونی deschis	LaAlO ₃	roșu-marونی intens
1200 °C	LaAlO ₃	roșu-marونی deschis	LaAlO ₃	roșu-marونی intens

Rezultatele prezentate în tabelul 22 arată că faza perovskitică se formează prin degradarea termică a combinației organice trecând doar printr-o stare amorfă a pulberii la 600 °C. Culoarea galbenă a probelor la 600 °C poate fi atribuită eventual prezenței cromului sub forma unui cromat de lantan amorf (decelabil pe spectrele de difracție RX).

La 750 °C pe spectrele de difracție RX sunt prezente doar maximele caracteristice fazei perovskitice LaAlO₃. Culoarea roz-gălbui în cazul probei fără mineralizator (L.1.) respectiv roșu-marونی în cazul probei cu mineralizator (L.2.) reflectă includerea cromului în rețeaua cristalină perovskitică, substituind Al^{3+} coordonat octaedric.

Proble L.3. și L.4. prezintă o evoluție similară cu L.2. din punct de vedere a compoziției fazale, în funcție de temperatura de calcinare, dar culoarea este sensibil mai intensă în cazul probei L.2. – cu conținut de CaF_2 . Aceasta reflectă un efect mineralizator clar mai eficient la CaF_2 față de LiF și mai ales față de Li_2O .

Pentru probele L.1. și L.2., calcinate la 1000 °C și 1200 °C s-au determinat coordonatele tricromatice ($L^* a^* b^*$), valorile fiind prezentate în tabelul 23.

Tabelul 23. Coordonatele tricromatice ale unora dintre probe [138].

Nr. probă	Compoziție	Mineralizator [% masă]	Temperatură [°C]	L*	a*	b*
L.1.	LaAl _{0,95} Cr _{0,05} O ₃	-	1000	81.9325	7.5195	7.7448
	LaAl _{0,95} Cr _{0,05} O ₃	-	1200	67.7153	8.9423	4.0135
L.2.	LaAl _{0,95} Cr _{0,05} O ₃	CaF ₂	1000	52.6236	13.9397	5.9973
	LaAl _{0,95} Cr _{0,05} O ₃	CaF ₂	1200	42.4616	14.8593	6.0388

88 Sinteza soluțiilor solide cu structură perovskitică – 4.

Valorile prezentate arată clar că proporția de roșu (parametrul a^*) este mai mare în cazul probei L.2. față de L.1., la aceeași temperatură, iar în cazul aceleiași probe valoarea lui a^* crește cu temperatura, reflectând includerea cationului cromofor în rețeaua cristalină gazdă.

Spectrele de reflexie difuză ale probelor L.1. și L.2. calcinate la 1000 °C sunt prezentate în figura 60, iar pentru cele calcinate la 1200 °C sunt prezentate în figura 61.

Spectrul de reflexie difuză al pigmentilor cu structură perovskitică prezintă o bandă largă de absorbție între 380 nm și 600 nm, asemănându-se mult cu spectrul de reflexie difuză al pigmentilor pe bază de sfen de staniu ($\text{CaO}\cdot\text{SnO}_2\cdot\text{SiO}_2$) – în care este deja acceptată prezența Cr^{4+} , ca rezultat al substituției $\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Cr}^{4+}$ în coordinare octaedrică [154,157-159].

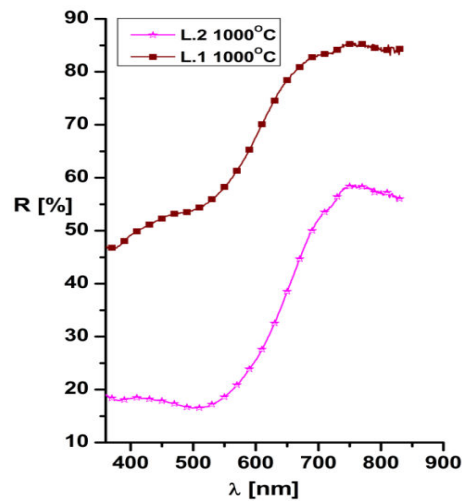


Fig. 61. Spectrele de reflexie difuză ale $\text{LaAl}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_3$ tratat termic la 1000 °C și obținut prin metoda precursorilor organici.

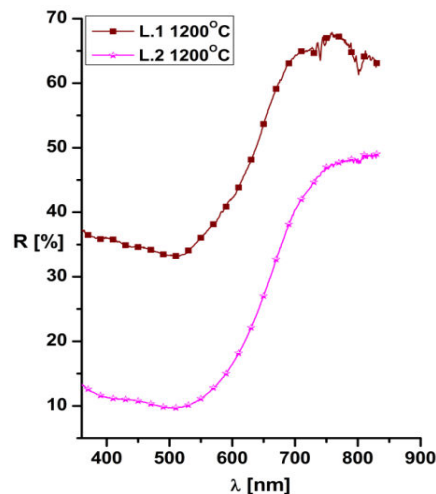


Fig. 62. Spectrele de reflexie difuză ale $\text{LaAl}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_3$ tratat termic la 1200 °C și obținut prin metoda precursorilor organici.

Pe baza analogiei între spectrele de reflexie difuză ale pigmentilor roșii cu structură perovskitică obținuți de noi și a unor pigmenti cu structură de sfen de staniu (malayait) se poate admite prezența Cr^{4+} și în pigmentii cu structură perovskitică. De fapt, Pavlov și colaboratorii [159] indică prezența Cr^{4+} în $YAlO_3$ în care Al^{3+} a fost parțial substituit cu crom. În privința asigurării electroneutralității rețelei cristaline rezultate în urma substituției $Al^{3+} \rightarrow Cr^{4+}$, una dintre posibilități este generarea de vacanțe cationice prin substituția $4Al^{3+} \rightarrow 3Cr^{4+}$. O altă explicație posibilă este substituția cuplată $(La^{3+} + Al^{3+}) \rightarrow (Ca^{2+} + Cr^{4+})$ în care cationii Ca^{2+} provin din mineralizatorul utilizat, CaF_2 . Această supoziție este susținută de efectul pozitiv clar al CaF_2 asupra culorii acestor pigmenti. Dacă ținem cont de diferența majoră între efectul negativ al CaF_2 în sinteza pigmentilor cu structură de corindon și spinel și efectul pozitiv al CaF_2 în sinteza pigmentilor cu structură de perovskit, atunci substituția ionilor $La^{3+} \rightarrow Ca^{2+}$ ca și cationi de tip A capătă un argument convingător [138]; această substituție facilitează substituția $Al^{3+} \rightarrow Cr^{4+}$, cationi de tip B, cu efect pozitiv asupra dezvoltării culorii. Substituția $La^{3+} \rightarrow Ca^{2+}$ este favorizată de razele ionice apropiate ale celor doi cationi și implicit aptitudinea ionilor Ca^{2+} de a forma rețeaua cristalină cu structură perovskitică, atunci când cationii de tip B (coordinați octaedric) sunt tetravalenți, așa cum este cazul $CaTiO_3$ (perovskit).

Altfel spus, formarea intermediară a cromatului de calciu alături de cromatul de lantan – la temperaturi sub $600^\circ C$ nu se regăsește într-un efect nefavorabil legării cromului în rețeaua cristalină perovskitică, așa cum se întâmplă în cazul rețelei corindonice și spinelice. Din contră, prezența cationilor Ca^{2+} și a ionilor F^- favorizează substituția $Al^{3+} \rightarrow Cr^{4+}$, cu efect favorabil asupra dezvoltării culorii acestor pigmenti (fig. 63).

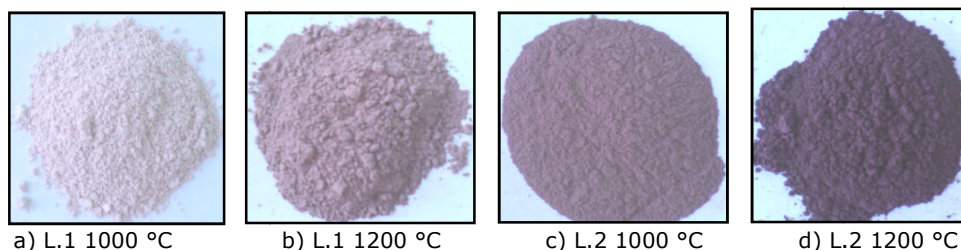


Fig. 63. Pigmenți cu structură de tip perovskit din sistemul $LaO-Al_2O_3-Cr_2O_3$ tratați termic la diferite temperaturi și obținuți prin metoda precursorilor organici.

4.1.2.2. Concluzii

❖ Metoda bazată pe calcinarea unor combinații organice permite obținerea fazei de tip perovskit, $LaAl_{0,95}Cr_{0,05}O_3$, la temperaturi relativ joase, începând de la $750^\circ C$; aceasta prezentând un grad ridicat de dispersie precum și reactivitate ridicată.

❖ Alegerea mineralizatorilor potriviți care să reducă proporția de crom solubil din pigmenti și să favorizeze dezvoltarea culorii acestora trebuie făcută în strictă corelație cu tipul rețelei cristaline, bazicitatea cationilor rețelei gazdă, tipul substituțiilor dorite și cifra de oxidare a cromoforului în produsul final.

❖ În cazul pigmentilor cu structură perovskitică, utilizarea CaF_2 prezintă un efect pozitiv clar de intensificare a culorii caracteristice acestora.

4.2. Sinteza soluțiilor solide $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$

Din categoria de materiale cu proprietăți speciale fac parte și pilele de combustie cu electrolit solid, denumite prescurtat și SOFC. Ele reprezintă o nouă tehnologie care asigură conversia energiei chimice în energie electrică, motiv pentru care constituie o posibilă alternativă la sisteme clasice de conversie a energiei. Pe lângă această caracteristică SOFC prezintă și o serie de alte avantaje printre care se numără caracterul lor nepoluat – fără emisii de NO_x sau SO_x , sunt fiabile și de asemenea permit asamblarea mai multor module.

Datorită faptului că se confecționează exclusiv din materiale solide, inclusiv electrolitul, sunt mai compacte fiind mai ușor de manipulat și în consecință mai multe celule pot fi cuplate pentru a mări eficiența energetică.

Temperatura ridicată la care operează, în jur de 1000 °C, impune condiții severe tuturor materialelor utilizate la confecționarea acestora inclusiv a interconectorului – asigură contactul electric între două celule învecinate. Acesta din urmă trebuie să îndeplinească cele mai stringente criterii de performanță: foarte bună conductivitate electrică, coeficient de dilatare termică liniară comparabil cu cel al materialelor din care sunt confecționate restul componentelor SOFC, compactitate cât mai ridicată pentru a împiedica amestecul combustibilului cu oxigenul, rezistența mecanică și stabilitatea chimică și fizică [160].

Deși interconectorii metalici sunt rentabili din punct de vedere economic, aceștia sunt predispuși procesului de oxidare și din această cauză nu pot fi folosiți la temperaturi ridicate și ca urmare s-a luat în calcul posibilitatea utilizării materialelor ceramice pe post de interconectori. Din categoria materialelor ceramice până în prezent cel mai mare interes în acest scop și cele mai bune rezultate s-au obținut în cazul cromitului de lantan, LaCrO_3 , compus cu structură perovskitică.

Experimental s-a constatat că proprietățile acestuia pot fi mult îmbunătățite prin substituția La^{3+} sau Cr^{3+} din structura perovskitică cu diferiți cationi metalici cum sunt: Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} etc. Comportarea la sinterizare a acestor materiale poate fi îmbunătățită prin utilizarea unor pulberi reactive, cu suprafață specifică ridicată [161-163].

În acest scop au fost utilizate o serie de metode menite să permită obținerea unor astfel de pulberi de LaCrO_3 dopat cu diverse alte elemente: coprecipitare [164], sol-gel [165], metoda precursorilor organici [166,167], metoda hidrotermală [168,169], metoda Pechini [170]. O metodă de sinteză frecvent utilizată este metoda combustiei, folosind ca și combustibil uree [171,172], glicină [173-177] sau acid citric [177,178].

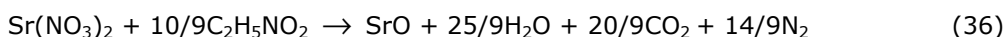
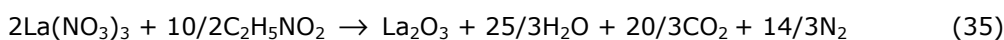
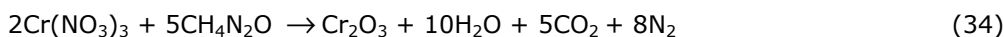
În cazul sintezei compușilor oxidici de-a lungul timpului [41,179] au fost scoase în evidență o serie de avantaje specifice metodei precursorilor organici, respectiv metodei combustiei [132,179-180].

În vederea obținerii soluțiilor solide pe bază de cromit de lantan dopat cu stronțiu au fost studiate următoarele compoziții [181]:

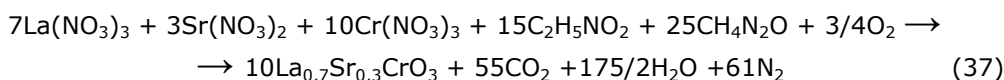
- ❖ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CrO}_3$
 - obținută prin metoda combustiei – notată L.5c.
 - obținută prin metoda precursorilor organici – notată L.5.

- ❖ $La_{0,9}Sr_{0,1}CrO_3$
 - obținută prin metoda combustiei – notată L.6c.
 - obținută prin metoda precursorilor organici – notată L.6.

În cazul *metodei combustiei* a fost aplicată varianta utilizării amestecului optim de combustibili; pe baza datelor din literatură [55,131] privind compatibilitatea între azotat și combustibil s-a folosit uree ca și combustibil optim azotatul de crom, respectiv glicina ca și combustibil optim pentru azotatul de lantan și cel de stronțiu. Reacțiile admise pentru fiecare dintre cei trei azotați și combustibilul ales sunt prezentate în continuare (34,35,36):



Spre exemplu, pentru realizarea stoechiometriei $La_{0,7}Sr_{0,3}CrO_3$ reacția globală a amestecului celor 3 azotați cu amestecul celor doi combustibili este prezentată în continuare:



Prepararea amestecurilor studiate prin metoda combustiei s-a făcut conform capitolul 3, subcapitolul 3.1.

În cazul metodei precursorilor organici s-a utilizat oxidarea 1,2-etandiolului cu amestecul azotaților de lantan, crom și stronțiu în raportul impus de stoechiometria soluției solide proiectate și obținerea unui precursor organic de tipul: $La_{1-x}Sr_xCr(C_2H_4O_4)_{3-0,5x}$.

Prepararea amestecurilor s-a realizat de asemenea conform capitolului 3, subcapitolului 3.1.

4.2.1. Rezultate și discuții

Pulberile obținute au fost supuse tratamentului termic la temperaturi cuprinse între 1000 °C și 1300 °C, cu palier de oră.

Atât probele obținute prin metoda combustiei cât și cele obținute prin calcinarea precursorilor organici au fost supuse analizei fazale prin difracție RX.

În ceea ce privește comportarea azotatului de lantan în raport cu cei doi combustibili, rezultatele experimentale au confirmat faptul că, datorită temperaturii sale ridicate de descompunere, acesta prezintă o comportare similară cu azotatul de stronțiu, în sensul că ambii reacționează extrem de energic, exploziv, cu glicina dar nu reacționează cu ureea.

În cazul amestecului stoechiometric de azotat de lantan și uree nu se produce nici o reacție vizibilă, singura fază cristalină prezentă pe spectrul de difracție RX este $LaONO_3$, iar în urma reacției dintre azotatul de lantan și glicină faza cristalină prezentă pe spectrul de difracție RX este La_2O_3 . În cazul azotatului de crom acesta reacționează și cu ureea dar și cu glicina cu formarea în ambele cazuri

92 Sinteza soluțiilor solide cu structură perovskitică – 4.

a α - Cr_2O_3 . Pe baza rezultatelor anterioare se poate afirma că cei trei azotați metalici reacționează diferit în raport cu ureea, respectiv glicina.

Spectrele de difracție RX ale probelor cu stoechiometria $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CrO}_3$ sunt prezentate în figura 64.

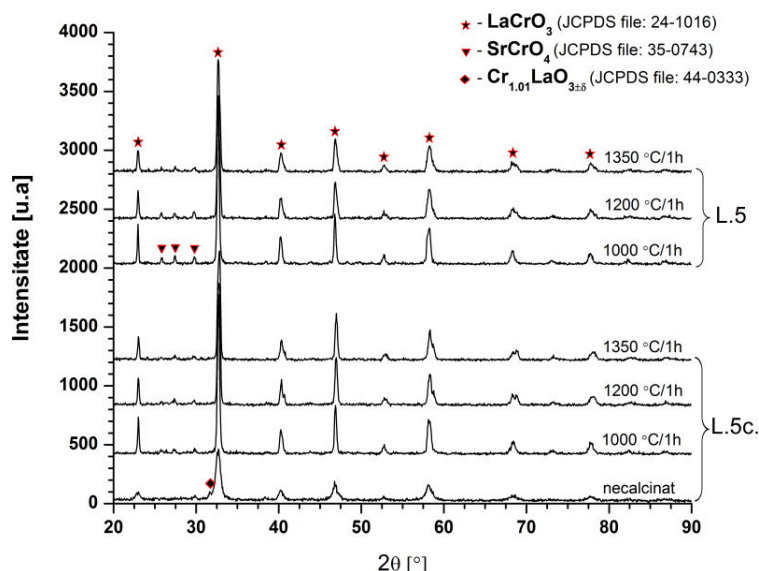


Fig. 64. Spectrele de difracție RX ale pulberilor de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CrO}_3$ obținute prin metoda combustiei și metoda precursorilor organici după calcinare la diferite temperaturi.

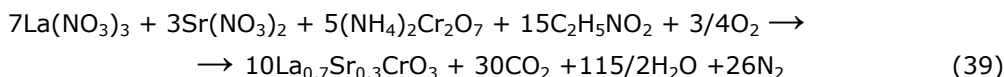
După intensitatea redusă a maximelor de difracție ale SrCrO_4 (fig. 64) se poate afirma că în probele rezultate direct din combustie substituția proiectată $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$, s-a realizat în mare măsură, cu formarea soluției solide dorite. Culoarea maro închis a pulberilor obținute reflectă prezența concomitentă a Cr^{3+} și Cr^{4+} , ceea ce reprezintă o dovadă a faptului că substituția parțială a La^{3+} cu Sr^{2+} s-a realizat deja într-o oarecare măsură. În urma calcinării culoarea probelor virează de la maro închis la negru, ceea ce se poate explica prin formarea unor noi cantități de Cr^{4+} pe seama includerii Sr^{2+} din SrCrO_4 în soluția solidă perovskitică.

La 1350 °C atât în cazul metodei precursorilor organici cât și în cazul metodei combustiei se observă doar prezența urmelor de SrCrO_4 , ceea ce confirmă includerea aproape integrală a Sr^{2+} în structura LaCrO_4 cu formarea soluției solide $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CrO}_3$ (fig. 64).

Luând în considerare dificultățile de obținere a $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CrO}_3$ ca fază cristalină unică, s-a încercat utilizarea bicromatului de amoniu în locul azotatului de Cr, cunoscut fiind faptul că la încălzire $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ se descompune auto-catalitic, exoterm conform reacției (38).



Mizând pe caracterul exoterm și auto-catalitic al reacției de descompunere a $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, combustibilul utilizat (glicina) are rolul de a asigura reducerea $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ și $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (reacția 39):



În acest caz reacția de combustie este extrem de energetică. Pulberea rezultată este una foarte pufoasă și prezintă o culoare maro închis. Prin difracție de raze X s-a stabilit că fazele cristaline prezente în pulberea obținută din reacția de combustie sunt soluția solidă de cromit de La dopat cu Sr^{2+} și $Cr_{1,01}LaO_{3\pm\delta}$.

Prin calcinarea acestei pulberi la 1000 °C în amestec apare o nouă fază cristalină, reprezentată de $SrCrO_4$, iar în urma calcinării la 1350 °C timp de o oră soluția solidă perovskitică este fază cristalină unică.

Referitor la succesiunea formării fazelor în cazul stoechiometriei $La_{0,9}Sr_{0,1}CrO_3$ în literatură [182] sunt semnalati mai întâi cromatii de La și Sr, $LaCrO_6$ și $SrCrO_4$.

În cazul utilizării metodei combustiei faza principală este $LaCrO_3$ dopat cu Sr^{2+} lipsind maximele de difracție aferente $SrCrO_4$. Putem afirma că în urma reacției de combustie această fază, $SrCrO_4$, este prezentă doar într-o fază amorfă, acest lucru fiind confirmat și de culoarea galbenă a apei de spălare a probelor, reflectând prezența Cr^{6+} .

Formarea soluției solide $La_{0,9}Sr_{0,1}CrO_3$, (fig. 65) de culoare maro, rezultă mult mai ușor (proba L.6c.) direct din procesul de combustie fără a necesita o calcinare suplimentară.

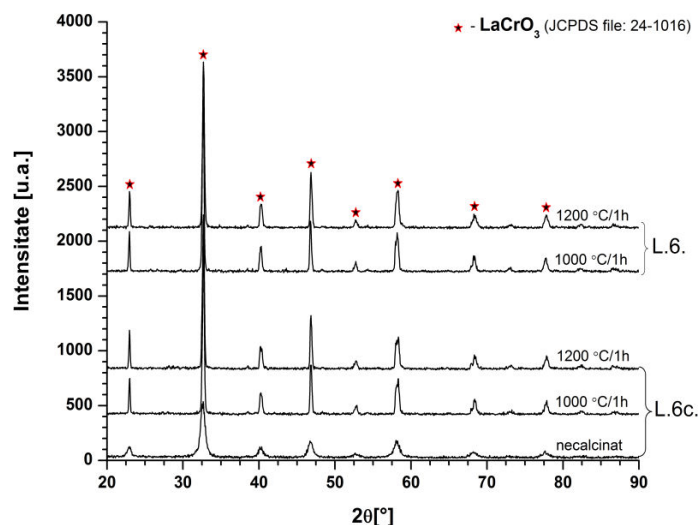


Fig. 65. Spectrele de difracție RX ale pulberilor de $La_{0,9}Sr_{0,1}CrO_3$ obținute prin metoda combustiei și metoda precursorilor organici după calcinare la diferite temperaturi.

În urma calcinării probelor L.6c. și L.6 la 1000 °C timp de o oră nu se observă nici o modificare a culorii sau a compoziției fazale, în schimb are loc o îmbunătățire a gradului de cristalinitate, caracterizat prin maxime de difracție mai înguste.

Toate aceste observații indică faptul că substituția La^{3+} cu Sr^{2+} - care presupune oxidarea parțială a Cr^{3+} la Cr^{4+} - a avut deja loc în timpul reacției de combustie.

94 Sinteza soluțiilor solide cu structură perovskitică – 4.

În cazul utilizării metodei precursorilor organici formarea fazei perovskitice, LaCrO_4 , necesită o temperatură de calcinare de 1000 °C. Creșterea în continuare a tratamentului termic de la 1000 °C la 1200 °C nu determină o creștere semnificativă a maximelor de difracție, temperatura de 1000 °C fiind suficientă pentru formarea fazei proiectate.

În cazul probelor cu conținut ridicat de Sr^{2+} , $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CrO}_3$, diferențele între cele două metode de sinteză sunt ne semnificative din punct de vedere al temperaturii necesare formării soluției solide perovskitice proiectate.

4.2.2. Concluzii

❖ Metodele de sinteză prezentate permit obținerea fazelor perovskitice proiectate, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0,1$ și $0,3$), la temperaturi mai reduse decât în cazul metodei ceramice.

❖ În cazul soluției solide $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CrO}_3$, obținerea acesteia este posibilă direct din procesul de combustie ca fază unică fără a fi necesară o calcinare suplimentară, dar în cazul metodei precursorilor organici obținerea acestei faze necesită o calcinare la 1000 °C.

❖ Odată cu creșterea conținutului de Sr^{2+} , $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CrO}_3$, includerea acestuia în faza perovskitică decurge mai greu, necesitând o temperatură de calcinare mai ridicată. Chiar dacă în cazul metodei combustiei, faza principală este soluția solidă $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CrO}_3$, o parte din cantitatea totală de stronțiu se găsește sub formă de SrCrO_4 . În acest caz este necesară o calcinare suplimentară la 1350 °C și din acest punct de vedere rezultatele obținute în cazul metodei combustiei sunt similare cu cele obținute prin metoda precursorilor organici.

❖ Înlocuirea $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ cu $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ permite în urma calcinării la 1350 °C obținerea $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CrO}_3$ pur, ceea ce validează posibilitatea utilizării cu succes a $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ în cazul utilizării metodei combustiei.

5. Sisteme cu conținut de SiO₂

5.1. Sistemul Al₂O₃ – SiO₂

Sistemul Al₂O₃-SiO₂ are o importanță teoretică și practică excepțională în fundamentarea și conducerea proceselor de fabricație din industria ceramicii și refractarelor. În cadrul sistemului se cunosc mai mulți compuși denumiți, uneori, generic, silicați de aluminiu anhidri. Această denumire nu reflectă de fapt decât compoziția oxidică globală și nu are nici o fundamentare structurală (cu excepția distenului).

Structura silicaților de aluminiu dezvăluie o varietate remarcabilă a coordinației Al³⁺ în rețelele cristaline. În cazul compușilor 1:1 din acest sistem, Al³⁺ apare coordinat cu 4, 5 și 6 ioni de oxigen. Structura compușilor mai bogați în aluminiu (3Al₂O₃·2SiO₂ – 2Al₂O₃·SiO₂) se caracterizează prin coexistența celor trei cifre de coordinare [1].

Coexistența acestor cifre de coordinare nu se poate realiza decât în condiții de presiune ridicată. Diagramele elaborate pe baza unor determinări experimentale parțiale, respectiv pe baza unor calcule termodinamice trebuie considerate doar orientative, astfel că în sisteme de presiuni joase singura fază stabilă este mullitul, iar la presiuni ridicate singurul silicat de aluminiu stabil este distenul [1]. Din aceste diagrame reiese că în condiții normale de presiune în sistem nu se formează decât mullit.

Diferențele principale se referă la topirea congruentă, respectiv incongruentă a mullitului, domeniul de omogenitate a fazei mullitice și poziția eutecticului dintre corindon și faza mullitică.

Mullitul 3Al₂O₃·2SiO₂, pe baza unor date mai recente se poate considera că se topește congruent (temperaturile de topire date fiind cuprinse între 1850 și 1934 °C).

Poziția eutecticului amintit corespunde la 78-79% greutate Al₂O₃, temperatura indicată variază însă, de asemenea, în limite largi (1840-1912 °C).

În ceea ce privește domeniul de omogenitate a fazei mullitice se poate considera acceptat faptul că formarea de soluții solide nu are loc decât în domeniul mai bogat în Al₂O₃ fără de cel corespunzător raportului 3:2 = 3Al₂O₃·2SiO₂. Limita maximă de adiție pentru Al₂O₃ corespunde unui raport 2:1 = 2Al₂O₃·SiO₂. Diferențele de date între diverșii autori asupra temperaturilor caracteristice ale sistemului, precum și asupra însăși existenței unor soluții solide mullitice se datorează în bună măsură tratamentelor termice diferite (viteze de încălzire) utilizate de diferiți cercetători.

În sisteme ca cele discutate, rezultatele obținute în condiții de neechilibru termodinamic (tip finit) este firesc să fie determinate și de factori cinetici [139].

Dintre compușii cristalini ai sistemului Al₂O₃-SiO₂, în condiții normale de presiune, mullitul este singurul compus care se poate forma în echilibru cu topituri alumino-silicatică, respectiv, la arderea maselor ceramice.

Mullitul 3Al₂O₃·2SiO₂ incongruent, se disociază la 1810 °C, în :



Formează o serie izomorfă, aditionând Al_2O_3 ; astfel cristallul mixt limită corespunde raportului molar $2\text{Al}_2\text{O}_3 : 1\text{SiO}_2$ și cristallizează în sistemul rombic, se întâlnește ca și constituent al maselor de porțelan și al refractarelor argiloase, sub formă de cristale aciculare rombice. Este caracterizat prin stabilitate foarte ridicată la acțiunea acizilor; o soluție de 20 % HF nu atacă acest compus. Atacând porțelanul cu HF, se izolează cristale de mullit : pe această proprietate se bazează analiza cantitativă a mullitului. Mullitul astfel obținut de Vernadski și Zemiatsenski corespunde formulei stoichiometrice $3,16\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ [183].

Mullitul obținut prin sinterizare, corespunde formulei $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (71,8% Al_2O_3), în timp ce mullitul separat prin cristallizare din topitură, are compoziția $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (78% Al_2O_3). Între aceste două limite se extinde domeniul care, după Neuhaus și Richartz, cuprinde o serie continuă de cristale mixte [184].

Existența celor două forme limită ale mullitului se explică, după Müller-Hesse prin aceea că, odată cu creșterea temperaturii, mullitul primește în rețeaua sa cantități crescânde de Al_2O_3 . Acesta nu se separă la răcire, datorită legăturilor puternice din rețea [1,183,184].

Mullitul este un compus stabil la temperaturi înalte și presiune atmosferică normală și se găsește ca și constituent în masele de silicați. Silimanitul, andaluzitul și distenul nu apar ca și compuși de echilibru termic în silicați tehnici, care se ard la presiune atmosferică. Ei prezintă importanță ca materie primă cu conținut ridicat de Al_2O_3 deosebit de valoroasă.

Studii recente au arătat că silimanitul, andaluzitul și distenul sunt stări polimorfe de presiune înaltă [183].

Rolul fondant al Al_2O_3 în proporție redusă față de SiO_2 , are o deosebită importanță în cazul refractarelor silica, unde cantități mici de Al_2O_3 (sub 5,5%) pot scădea temperatura de formare a topiturilor în sistemul SiO_2 - Al_2O_3 de la temperatura de topire a cuarțului (1713 °C) la 1545 °C. În proporții mari, Al_2O_3 este un refractar față de silice; astfel la argile, refractaritatea este cu atât mai ridicată, cu cât conținutul lor în Al_2O_3 este mai mare. Adaosurile artificiale de Al_2O_3 la argile refractare conduc la superrefractarele mullitice; cu cât conținutul de mullit este mai mare, cu atât refractaritatea, stabilitatea termică și rezistența la agresivitatea topiturilor este mai bună. Mullitul este unul din constituenți cei mai valoroși ai maselor de silicați tehnici [39].

Rezultatele existente în literatură arată că formarea mullitului decurge greu, chiar și în condițiile apelării la metodele neconvenționale pentru introducerea unor oxizi, cât și în prezența diversilor mineralizatori.

Temperaturile de sinteză indicate în literatură sunt, de regulă, peste 1300 °C sau chiar din amestecuri de materii prime electrotopite.

Condițiile experimentale în care s-au realizat probele privind formarea soluțiilor solide din sistemul Al_2O_3 - SiO_2 sunt cele prezentate la capitolul 3, subcapitolul 3.1.

5.1.2. Rezultate și discuții

În tabelul 24 și tabelul 25 sunt prezentate compozițiile studiate pentru a urmări formarea unor soluții solide mullitice prin metoda clasică, respectiv pigmenți cu structură mullitică prin substituția $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ prin metoda precursorilor organici, care prezintă interes practic pentru chimia pigmenților termorezistenți.

Tabelul 24. Compozițiile studiate prin metoda clasică.

Nr. probă	Raport molar		Mineralizatori [%] masă		
	Al_2O_3	SiO_2	CaF_2	LiF	(Li_2O)
M.1	3	2 (cuart)	-	-	-
M.2	3	2 (cuart)	1	-	-
M.3	3	2 (cuart)	-	1	-
M.4	3	2 (cuart)	-	-	1
M.5	3	2 (aerosil)	-	-	-
M.6	3	2 (aerosil)	-	-	1

Tabelul 25. Compozițiile studiate prin metoda precursorilor organici.

Nr. probă	Raport molar				Mineralizatori [%] masă	
	$Al(NO_3)_3$	$Cr(NO_3)_3$	SiO_2	1,2-etilenglicol	CaF_2	Li_2O
M.7	6	-	2 (aerosil)	3	-	-
M.8	6	-	2 (aerosil)	3	-	1
M.9	5,7	0,30	2 (aerosil)	3	-	-
M.10	5,7	0,30	2 (aerosil)	3	-	1
M.11	5,7	0,30	2 (aerosil)	3	1	-

Observațiile făcute asupra probelor tratate termic la diferite temperaturi, culoarea apei de spălare, analiza fazală și spectrele de reflexie difuză sunt prezentate în continuare.

Se observă că în probele M.1 ÷ M.6., obținute prin metoda clasică, faza mullitică este absentă chiar și la 1300 °C; maximele de difracție caracteristice mullitului nu se regăsesc pe spectrele de difracție RX. Adăosul de mineralizatori utilizați în cadrul compozițiilor stabilite nu prezintă un efect pozitiv în formarea fazei mullitice proiectate, pe spectrele de difracție RX fiind prezent doar α - Al_2O_3 și cuarțul, respectiv cristobalitul. Spectrele de difracție RX sunt prezentate în continuare în figura 66 și figura 67.

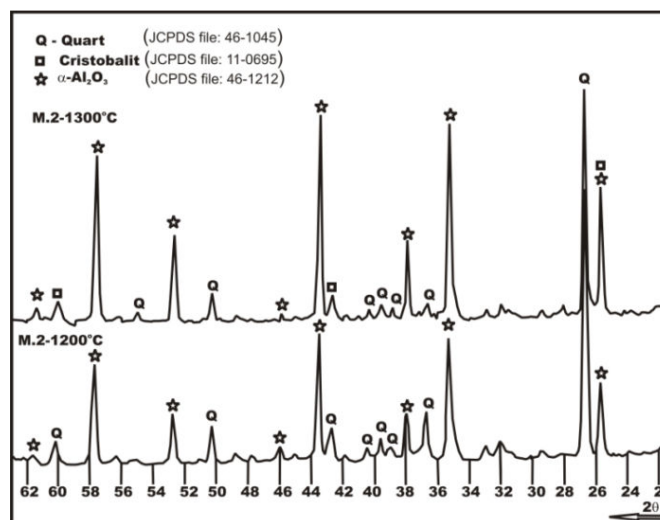


Fig. 66. Spectrele de difracție RX ale probei M.2. ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) obținută prin metoda clasică și calcinată la diferite temperaturi.

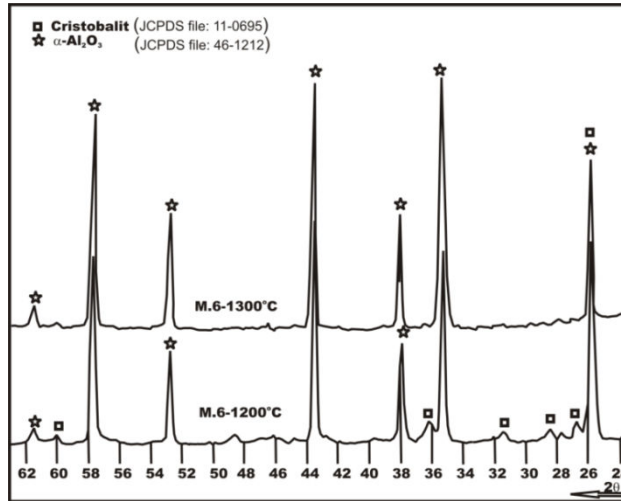


Fig. 67. Spectrele de difracție RX ale probei M.6 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) obținută prin metoda clasică și calcinată la diferite temperaturi.

În cazul probelor M.7 și M.8 (fig. 68 și fig. 69), obținute prin metoda precursorilor organici, supuse calcinării la 1300 °C, timp de două ore, se observă că mullitul este fază principală, alături de materii prime nereacționate: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ și cristobalit.

Această comportare a amestecurilor obținute prin calcinarea combinațiilor organice se poate explica prin omogenitatea sporită a amestecului de reactanți, datorată formării combinației organice, care conține cationul Al^{3+} (din soluție), în prezența silicei reactive (aerosil). În plus, prin calcinarea amestecului format din syloid și combinația organică rezultă o formă reactivă ("in statu nascendi") de aluminiu.

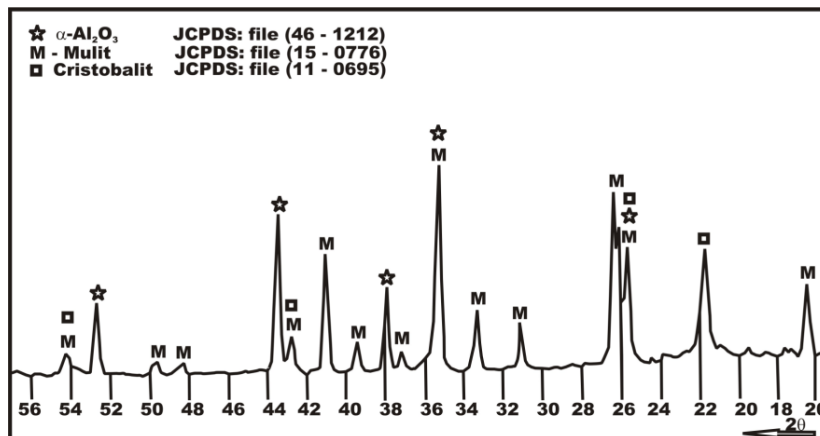


Fig. 68. Spectrul de difracție RX al peobei M.7. ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) obținută prin metoda precursorilor anorganici și calcinată la 1300 °C timp de două ore.

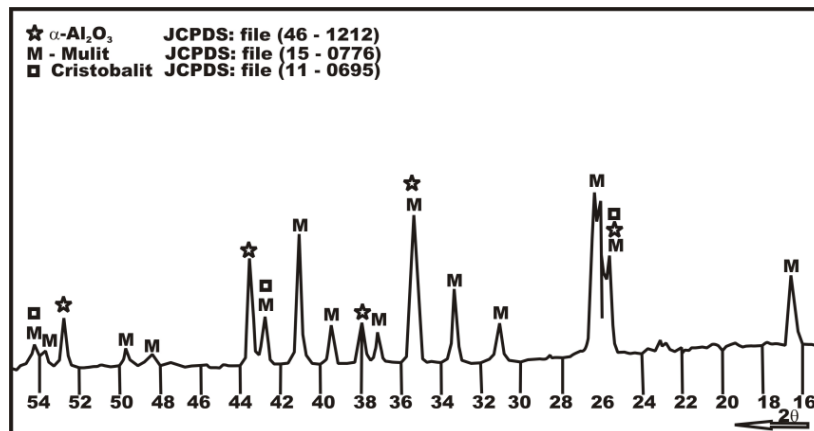


Fig. 69. Spectrul de difracție RX al probei M.8. ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) obținută prin metoda precursorilor anorganici și calcinată la 1300 °C timp de două ore.

Între proba M.7 (fără adaos mineralizator), figura 68 și proba M.8 (cu adaos mineralizator 1% Li_2O), figura 69, se remarcă o diferență semnificativă, în sensul creșterii intensității maximelor de difracție caracteristice mullitului și scăderea intensității maximelor specifice pentru α - Al_2O_3 și cristobalit. Aceasta reflectă efectul pozitiv al mineralizatorului asupra formării mullitului.

Utilizând metoda precursorilor organici, în prezență de SiO_2 , introdus sub formă de syloid, aceasta s-a dovedit cea mai favorabilă pentru sinteza mullitului, trecându-se apoi la obținerea unor pigmenți cu structură mullitică, prin substituția $Al^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$.

Compozițiile studiate sunt prezentate în tabelul 25 (probele M.9., M.10. și M.11.), prin care s-a urmărit substituția $Al^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$. Spectrele de reflexie difuză fiind prezentate în figura 70.

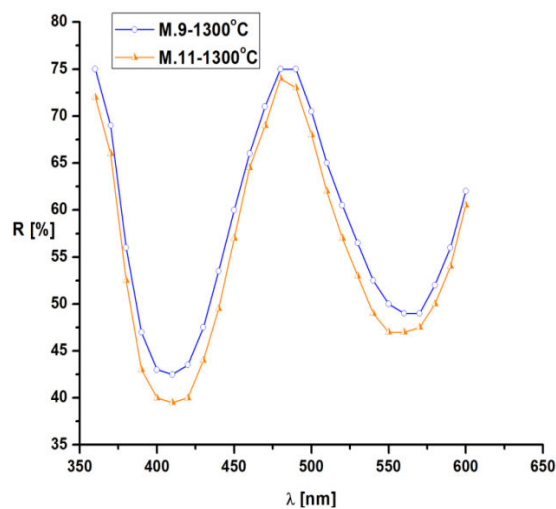


Fig. 70. Spectrele de reflexie difuză ale pulberilor mullitice tratate termic la 1300 °C și obținute prin metoda precursorilor organici.

În cazul spectrelor de reflexie difuză, ale probelor M.9. și M.11., calcinate la temperatura de 1300 °C (fig. 70), s-a urmărit substituția $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$. Benzile de absorbție sunt cele specifice Cr^{3+} coordonat octaedric.

Însă, așa cum se observă din figura 70, practic nu există nici o diferență între proba M.9., care nu prezintă în compoziția ei adaos mineralizator și proba M.11., care conține un adaos mineralizator de 1% CaF_2 .

Culoarea roz-murdar a acestor pigmenți, precum și spectrele de reflexie difuză ale acestora, arată că substituția propusă, $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$, s-a produs în bună măsură, dar obținerea unei culori roz mai intense și curate, necesită încă optimizarea condițiilor de lucru și foarte probabil ridicarea temperaturii de sinteză.

5.1.2. Concluzii

❖ În cazul metodei clasice, atât în probele care conțin mineralizatori, cât și în cazul celor care nu prezintă adaos de mineralizatori, mullitul nu se formează nici la temperaturile de 1200 °C și 1300 °C. Fazele prezente în spectrele de difracție RX ale probelor M.1.-M.6. sunt: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ și cuarț, respectiv cristobalit.

❖ În cazul metodei precursorilor organici, se observă o reactivitate superioară în raport cu metoda clasică. După calcinarea, la 1300 °C, în probele M.7. și M.8. este prezentă faza mullitică, însă nu ca fază unică, alături de acesta mai sunt prezenți: cristobalit și $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

❖ Adaosul de 1% Li_2O , în proba M.8., reflectă un efect favorabil major în formarea mullitului.

❖ În cazul pigmentilor cu structură mullitică, rezultatele obținute confirmă posibilitatea substituției, $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ și dezvoltarea culorii roz, dar obținerea unor pigmenți de culoare convenabilă necesită o optimizare suplimentară a condițiilor de lucru.

5.2. Sistemul $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Cordieritul ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) este un aluminosilicat de magneziu [185] care are formula cristalochimică $\text{Mg}_2^{[4]}\text{Al}_3^{[6]}(\text{Si}_5\text{Al}^{[4]}\text{O}_{18})$ și prezintă o structură complexă formată din cicluri de 6 tetraedrii: 5 tetraedrii de $[\text{SiO}_4]$ și unul de $[\text{AlO}_4]$. Acestea sunt legate între ele prin intermediul octaedrilor de $[\text{AlO}_6]$ și tetraedrilor de $[\text{MgO}_4]$. Astfel cordieritul prezintă mai multe modificații polimorfe: o modificare de temperatură joasă, $\beta\text{-Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$, care cristalizează în sistemul ortorombic și o modificare de temperatură ridicată, $\alpha\text{-Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$, denumită și indialit, care cristalizează în sistemul hexagonal [186].

În literatură [186] mai este semnalată și o modificare metastabilă, $\mu\text{-Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$, care cristalizează în sistemul hexagonal și poate fi obținută prin cristalizarea unor sticle la 900 °C timp 200 de ore.

Cordieritul prezintă un interes practic deosebit datorită proprietăților sale: conductivitate electrică mică, coeficient de dilatare termică foarte scăzut, duritate relativ ridicată (7÷7.5 pe scara Mohs) și inerție chimică ridicată. Datorită acestor proprietăți cordieritul reprezintă un constituent mineralogic valoros în unele porțelanuri electrotehnice, în masele ceramice termostabile, suportți pentru catalizatori. Există de asemenea și preocupări privind sinteza unor pigmenți

termorezistenți prin includerea unor ioni cromofori (Co²⁺, Cr³⁺) în rețeaua cristalină a cordieritului [187,188,190].

Datele din literatură subliniază dificultatea sintezei cordieritului; în cazul metodei clasice, bazată pe calcinarea unor amestecuri mecanice de materii prime, sunt necesare temperaturi peste 1250 °C [187,188] și frecvent se lucrează chiar între 1300÷1350 °C. Proprietățile valoroase ale cordieritului și dificultatea sintezei acestuia, explică numeroasele preocupări existente în literatură privind utilizarea metodelor neconvenționale în sinteza cordieritului [187,189,191-199].

Scopul determinărilor experimentale a fost acela de a urmări studiul comparativ al obținerii cordieritului, prin metoda clasică și două metode neconvenționale de sinteză: metoda precursorilor hidrosilicatici și metoda precursorilor organici. De asemenea s-a încercat și obținerea unor pigmenți cu structură de cordierit rezultați în urma substituției parțiale a Mg²⁺ sau Al³⁺ cu cationi cromofori (cationi ai metalelor tranziționale). În acest scop Mg²⁺ a fost parțial substituit cu Co²⁺, respectiv Al³⁺ cu Cr³⁺.

Condițiile experimentale în care s-au realizat probele privind formarea soluțiilor solide din sistemul MgO-Al₂O₃-SiO₂ sunt cele prezentate la capitolul 3, subcapitolul 3.1.

5.2.1. Rezultate și discuții

Probele obținute prin toate cele trei metode au fost calcinate la temperaturi cuprinse între 800-1200 °C. Compozițiile amestecurilor studiate, obținute prin cele trei metode de sinteză sunt prezentate în continuare în tabelele 26, 27 și 28 [200].

Tabelul 26. Compozițiile amestecurilor studiate prin metoda clasică .

Nr. probă	Raport molar			Mineralizator
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	[%] masă
P.1.	2	2	5	-
P.1.1.	2	2	5	2

Identificarea fazelor prezente pe spectrele de difracție RX a fost făcută pe baza fișelor JCPDS [186]: 46-1045 Q (cuarț); 46-1212 α-Al₂O₃; 11-0695 crist. (cristobalit -SiO₂); 14-0249 μ-C (cordierit); 01-1154 S (spinel); 35-0794 L (alumino-silicat de litiu).

În primul rând, în cazul probei P.1. preparată prin metoda clasică și lipsită de mineralizator, la 1200 °C pe spectrul de difracție RX faza cordieritică încă nu este prezentă; singurul produs de reacție format este MgO·Al₂O₃ (notat cu S) – în proporție redusă (fig. 71).

În cazul probei P.1.1. care diferă de proba P.1. doar prin adaosul de mineralizator de 2 % Li₂O se remarcă prezența modificatei μ-cordierit (notat μ-C) ca fază principală, alături de spinel (S) și cuarț (Q). Această diferență majoră în raport cu proba P.1. este atribuită efectului mineralizatorului Li₂O. De asemenea pe spectru este prezentă și o fază cu conținut de Li₂O și anume Li₂O·Al₂O₃·6SiO₂ (notat cu L). Spectrul de difracție RX al fazei aluminosilicatică este foarte asemănător cu spectrul de difracție RX al fazei μ-cordieritice. Această asemănare structurală, asociată cu razele ionice foarte apropiate ale Li⁺ și Mg²⁺, dar cu o acțiune fondantă pronunțată a Li₂O pot justifica efectul mineralizator al acestui oxid, asupra formării fazei μ-cordieritice.

De altfel proba cu conținut de Li₂O prezintă un grad avansat de sinterizare și o contracție puternică, reflectând prezența fazei lichide în timpul arderii. Aceste condiții favorizează formarea modifiacției μ-cordierite.

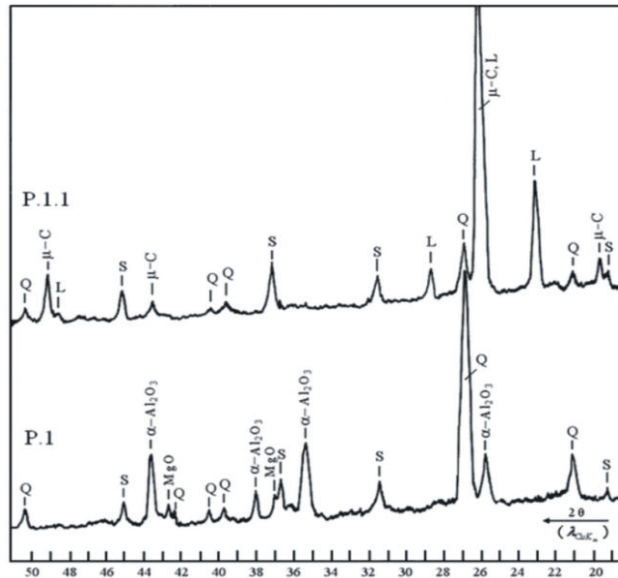


Fig. 71. Spectrele de difracție RX ale probelor P.1. și P.1.1. obținute prin metoda clasică și calcinate la 1200 °C.

În cazul metodei precursorilor hidrosilicatici (tabelul 27), favorizarea formării metasilicatului de magneziu, MgO·SiO₂ (notat cu E), este confirmată și de datele din literatură [49,201-203].

Tabelul 27. Compozițiile amestecurilor studiate prin metoda precursorilor hidrosilicatici.

Nr. probă	Raport molar			Mineralizator
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	[%] masă
P.2.	2	2(hidrat)	5	-
P.2.1.	2	2(hidrat)	5	2
P.3.	2	2 (alaun)	5	-
P.3.1.	2	2 (alaun)	5	2

În lipsa adaosului mineralizator, probele P.2. și P.3. la 1200 °C faza cordieritică încă nu se formează pe spectrul de difracție RX, fiind prezent doar MgO·Al₂O₃ (notat cu S), care poate fi considerat ca produs al reacției dintre enstatit și Al₂O₃, cu eliberare de SiO₂.

Lipsa cordieritului în proba P.2 (fig. 72.), tratată termic la 1200 °C, sugerează că utilizarea acestei metode – care ușurează legarea SiO₂ sub formă de metasilicat de magneziu – reprezintă chiar un dejavantaj din punct de vedere al cordieritului. Acest rezultat este în concordanță cu datele termodinamice prezentate în lucrarea [191] care susține necesitatea formării spinelului MgO·Al₂O₃, ca fază premergătoare formării cordieritului; ulterior prin reacția spinelului cu SiO₂ rezultă faza cordieritică.

În cazul probei P.2.1., tratată termic la 1200 °C, cu un conținut de adaos mineralizator de 2 % Li_2O , este evident rolul favorabil al acestuia asupra formării modificatei μ -cordierit. Alături de acesta pe spectrul de difracție RX este prezent în proporție redusă și aluminosilicatul de litiu (notat cu L).

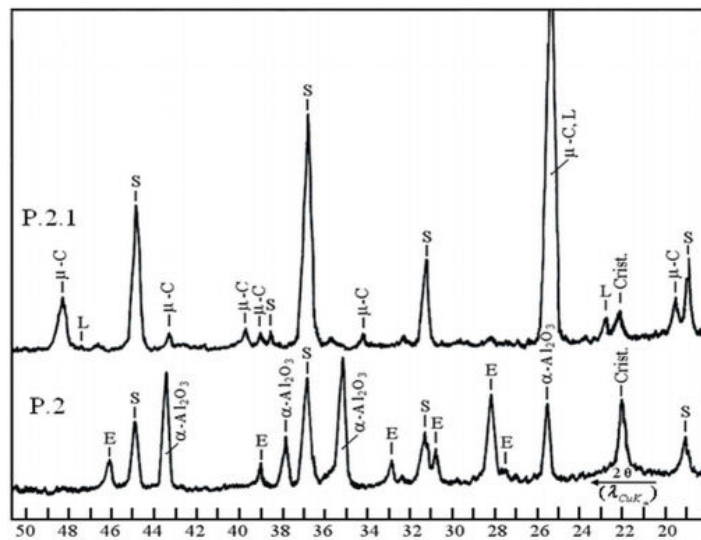


Fig. 72. Spectrele de difracție RX ale probelor P.2. și P.2.1. obținute prin metoda precursorilor hidrosilicatici și calcinate la 1200 °C.

Încercarea de a introduce Al_2O_3 sub o formă cu reactivitate sporită, prin utilizarea alaunului $(NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ în locul hidratului de aluminiu, nu a condus la favorizarea formării cordieritului; probele P.3. și P.3.1. prezintă compoziție fazală similară cu probele P.2. și P.2.1.

În cazul utilizării celei de a doua metodă neconvențională de sinteză – metoda precursorilor organici – bazată pe calcinarea glioxilatului de aluminiu și magneziu, în amestec cu SiO_2 (aerosil), probele prezentate în tabelul 28 reflectă formarea cordieritului la 1200 °C, chiar și în lipsa adaosului mineralizator.

Tabelul 28. Compoziția amestecurilor studiate prin metoda precursorilor organici.

Nr. probă	Raport molar					Mineralizator [%] masă	
	MgO	Al_2O_3	SiO_2	Cr_2O_3	CoO	Li_2O	
P.4.	2	2	5	-	-	-	
P.4.1.	2	2	5	-	-	2	
P.5.	2	1,90	5	0,10	-	-	
P.5.1.	2	1,90	5	0,10	-	2	
P.6.	1,60	2	5	-	0,40	-	
P.6.1.	1,60	2	5	-	0,40	2	

În proba P.4., tratată termic la 1200.°C, (fig. 73) fazele prezente pe spectrul de difracție RX sunt α -cordieritul, spinelul și cristobalitul.

Efectul favorabil asupra formării cordieritului, în cazul acestei metode se explică prin formarea fazei spinelice, încă sub 800 °C; în continuare prin ridicarea temperaturii de tratament termic, spinelul $MgO \cdot Al_2O_3$ (notat cu S) reacționează cu SiO_2 aflat în amestec.

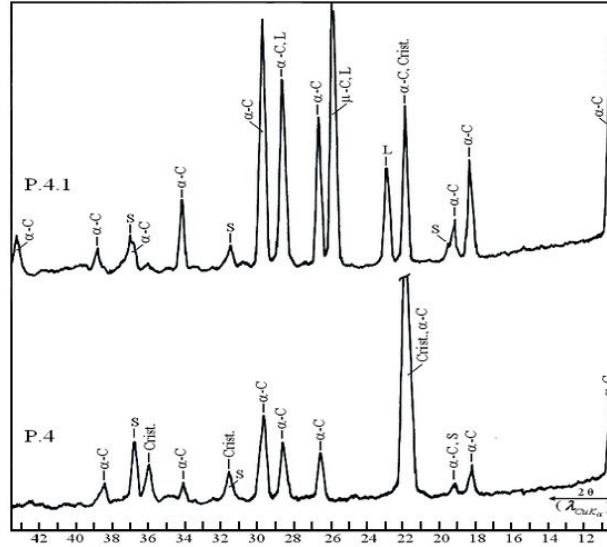


Fig. 73. Spectrele de difracție RX ale probelor P.4. și P.4.1. obținute prin metoda precursorilor organici și calcinate la 1200 °C.

În proba P.4.1. cu un conținut de adaos mineralizator de 2 % Li_2O , tratată termic la 1200 °C, proporția de α -cordierit este sensibil mai mare decât în proba P.4., dar alături de acesta pe spectrul de difracție RX este prezentă și modificația μ -cordierit și de asemenea aluminosilicatul de litiu (L); spinelul netransformat și SiO_2 (cristobalit) se găsesc în proporție redusă.

Formarea fazelor în cazul probei P.4.1 s-a urmărit și la temperaturi mai joase. În figura 74 sunt prezentate spectrele de difracție RX ale probei calcinate la 800, respectiv 1000 °C.

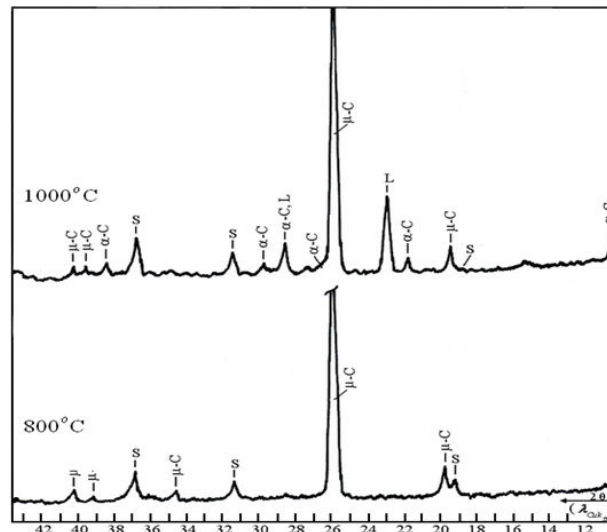


Fig. 74. Spectrele de difracție RX ale probei P.4.1 obținută prin metoda precursorilor organici și calcinată la 800, respectiv 1000 °C.

Deja la 800 °C, se remarcă prezența fazei μ -cordierit, ca fază principală, iar la 1000 °C alături de μ -cordierit este prezent și α -cordieritul și respectiv aluminosilicatul de litiu (L).

Aceste rezultate arată că utilizarea metodei bazată pe calcinarea glioxilatului de aluminiu și magneziu favorizează formarea cordieritului; în lipsa adaosului mineralizator se obține α -cordierit, dar formarea acestuia ca fază unică pe spectru de difracție RX necesită temperaturi mai mari de 1200 °C. Utilizarea mineralizatorului Li_2O în proporție de 2 % favorizează mult formarea cordieritului, dar alături de modificarea α este prezentă și modificarea μ ; acesta sugerează posibilitatea utilizării acestui mineralizator numai pentru scopuri în care prezența modificării μ -cordierit și efectul fondant al Li_2O nu influențează negativ proprietățile impuse produsului.

Metoda precursorilor organici permite elaborarea ușoară a unor compoziții în care Al^{3+} sau Mg^{2+} sunt parțial substituiți cu ioni cromofori (Cr^{3+} în probele P.5. și P.5.1., respectiv Co^{2+} în probele P.6. și P.6.1.). Compoziția fazală a acestor probe calcinate la 1200 °C, conduce la aceleași observații privind formarea fazei cordieritice și de asemenea efectul mineralizatorului (Li_2O), ca și în cazul probelor P.4., respectiv P.4.1.

Spectrele de reflexie difuză ale probelor P.5., P.5.1., P.6. și P.6.1. tratate termic la 1200 °C sunt prezentate în figura 75 și figura 76.

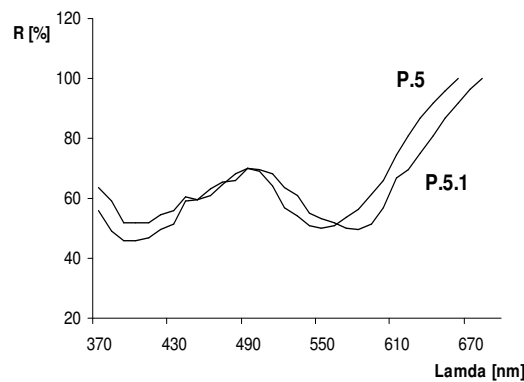


Fig. 75. Spectrele de reflexie difuză ale probelor P.5. și P.5.1. obținute prin metoda precursorilor organici și calcinate la 1200 °C.

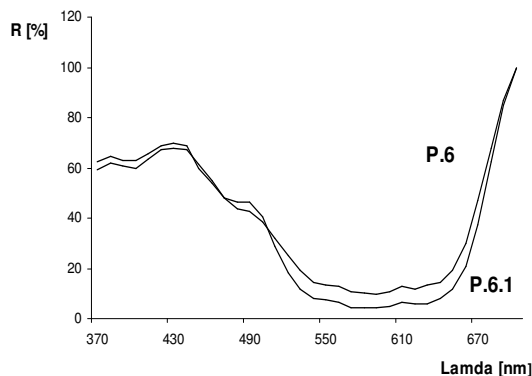


Fig. 76. Spectrele de reflexie difuză ale probelor P.6. și P.6.1. obținute prin metoda precursorilor organici și calcinate la 1200 °C.

În cazul probelor P.5. și P.5.1., în care Al^{3+} a fost parțial substituit cu Cr^{3+} (de culoare roz-pal), curba de reflexie difuză este cea specifică Cr^{3+} hexacoordinat – cu două benzi de absorbție la 400 nm respectiv 550 nm.

În cazul probelor P.6. și P.6.1., în care Mg^{2+} a fost parțial substituit cu Co^{2+} (de culoare albastră), curba de reflexie difuză este cea specifică Co^{2+} tetracoordinat – bandă largă de absorbție între 530 și 660 nm.

5.2.2. Concluzii

❖ La sinteza cordieritului prin metoda clasică, bazată pe calcinarea unor amestecuri mecanice de oxizi, adaosul de 2 % Li_2O manifestă un efect mineralizator puternic, cu mențiunea că se formează modifiția μ -cordierit.

❖ Utilizarea metodei precursorilor hidrosilicatici nu aduce un spor de reactivitate în sinteza cordieritului, sugerând că nu reactivitatea, respectiv legarea SiO_2 este direcția în care trebuie acționat pentru a favoriza formarea cordieritului.

❖ Utilizarea metodei precursorilor organici bazată pe calcinarea glioxilatului de aluminiu și magneziu – format în prezență de SiO_2 (aerosil), conduce la un spor important de reactivitate: în probele cu adaos mineralizator de 2 % Li_2O , calcinate la 800 °C, faza principală pe spectrul de difracție RX este μ -cordierit.

5.3. Sistemul $\text{MeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Obținerea pigmentilor termorezistenți în care cromoforul este Co^{2+} se bazează pe substituția parțială a unor cationi necromofori (Zn^{2+} , Mg^{2+}) din structuri cristaline diferite: spinel, olivină, willemite (fenacit). La baza acestor substituții stă izomorfia între CoO și MgO , respectiv ZnO . Sistemul $\text{CoO}-\text{MgO}$ prezintă izomorfie continuă în timp ce sistemul $\text{CoO}-\text{ZnO}$ prezintă doar izomorfie parțială [135]. Această izomorfie între oxizii de cobalt, magneziu respectiv zinc se regăsește și în compuşii oxidici ai acestor oxizi cum sunt spinelii $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$, olivinele $\text{Mg}_{2-x}\text{Co}_x\text{SiO}_4$, willemitul $\text{Zn}_{2-x}\text{Co}_x\text{SiO}_4$ [140,204-206].

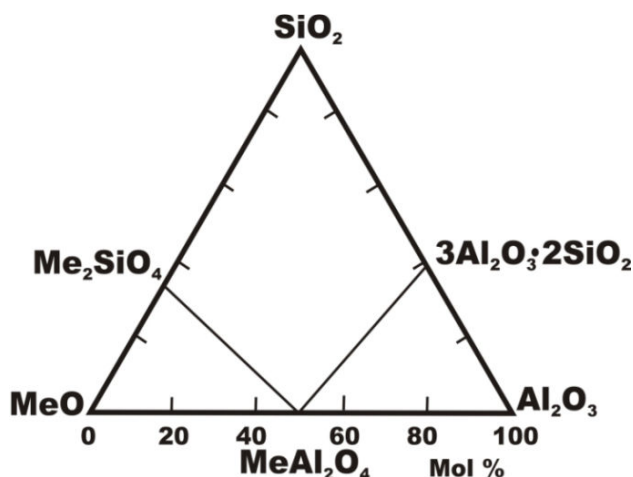


Fig. 77. Diagrama de faze a sistemului ternar $\text{MeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

În soluțiile solide spinelice, Co²⁺ este tetracoordinat (structură de spinel normal) și imprimă acestora culoare albastră [21,206,207]. În soluțiile solide cu structură de olivine, Mg_{2-x}Co_xSiO₄, cationii Co²⁺ sunt coordinați octaedric, iar culoarea imprimată acestora este roz-violet [207]. În soluțiile solide cu structură de willemite, cationii Co²⁺ sunt coordinați tetraedric, imprimând culoare albastră [140,204].

Dezvoltarea culorii albastre caracteristice cromoforului Co²⁺ tetracoordinat (în structurile spinelice respectiv în structura de willemite) precum și a culorii roz-violet caracteristică cromoforului Co²⁺ coordinat octaedric (în structură de olivină) presupune includerea acestuia în rețelele cristaline gazdă într-o distribuție uniformă (statistică). În acest scop este necesară omogenitatea cât mai bună a amestecului inițial de materii prime (dacă se poate, chiar la scară ionică) și de asemenea o temperatură de sinteză suficient de ridicată pentru a asigura ordonarea rețelei cristaline a soluției solide.

În cazul metodei clasice (ceramice) bazată pe utilizarea unor amestecuri mecanice de Al₂O₃, ZnO, MgO, SiO₂ și CoO sau săruri de cobalt, atingerea unei omogenități avansate este dificilă iar temperaturile necesare formării soluțiilor solide de culoare proiectată sunt foarte ridicate, peste 1200 °C. O direcție mult mai interesantă și promițătoare pentru sinteza acestor soluții solide este cea bazată pe utilizarea metodelor neconvenționale de sinteză, care pornesc de la precursori cu omogenitate avansată a amestecului inițial, deseori chiar la scară ionică.

În continuare s-a urmărit sinteza unei game variate de pigmenți în care cromoforul Co²⁺ este inclus în structuri spinelice (Zn_{1-x}Co_xAl₂O₄ și Mg_{1-x}Co_xAl₂O₄), structură de tip olivin (Mg_{2-x}Co_xSiO₄) și structură de tip willemite (Zn_{2-x}Co_xSiO₄). Scopul studiilor întreprinse a fost testarea posibilităților de obținere a unor pigmenți cu structură mixtă, în care soluția solidă spinelică și soluția solidă ortosilicatică (olivină respectiv willemite) să se formeze concomitent în timpul sintezei pigmentului.

S-au utilizat în paralel două metode de sinteză: metoda clasică – bazată pe calcinarea amestecurilor mecanice de oxizi și/sau săruri, respectiv sinteza prin combustie – bazată pe reacții de oxido-reducere puternic exoterme între azotații metalelor dorite și amestecuri de combustibili.

Condițiile experimentale în care s-au realizat probele privind formarea soluțiilor solide din sistemul MeO-Al₂O₃-SiO₂ (unde Me²⁺ = Zn²⁺, Mg²⁺, Co²⁺), sunt cele prezentate la capitolul 3, subcapitolul 3.1.

5.3.1. Rezultate și discuții

Compozițiile amestecurilor studiate sunt prezentate în tabelul 29 (cele cu conținut de ZnO) respectiv tabelul 30, (cele cu conținut de MgO) [208] iar locul acestor compoziții în diagrama ternară MeO (Me²⁺ = Zn²⁺, Mg²⁺, Co²⁺)-Al₂O₃-SiO₂ este precizat în (fig. 78).

Tabelul 29. Compoziția amestecurilor din seria 1 și I studiate prin cele două metode.

Nr. Probă	Compozițiile studiate	Raport molar $\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Zn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{SiO}_4$
Metoda Clasică		
1.0	$0.5\text{ZnO}\cdot 0.5\text{CoO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	1.0:0.0
1.1	$0.64\text{ZnO}\cdot 0.46\text{CoO}\cdot 0.9\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.1\text{SiO}_2$	0.9:0.1
1.2	$0.78\text{ZnO}\cdot 0.42\text{CoO}\cdot 0.8\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.2\text{SiO}_2$	0.8:0.2
1.3	$0.92\text{ZnO}\cdot 0.38\text{CoO}\cdot 0.7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.3\text{SiO}_2$	0.7:0.3
1.4	$1.06\text{ZnO}\cdot 0.34\text{CoO}\cdot 0.6\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.4\text{SiO}_2$	0.6:0.4
Metoda Combustiei		
I.0	$0.5\text{ZnO}\cdot 0.5\text{CoO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	1.0:0.0
I.1	$0.64\text{ZnO}\cdot 0.46\text{CoO}\cdot 0.9\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.1\text{SiO}_2$	0.9:0.1
I.2	$0.78\text{ZnO}\cdot 0.42\text{CoO}\cdot 0.8\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.2\text{SiO}_2$	0.8:0.2
I.3	$0.92\text{ZnO}\cdot 0.38\text{CoO}\cdot 0.7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.3\text{SiO}_2$	0.7:0.3

Tabelul 30. Compoziția amestecurilor din seria 2 și II studiate prin cele două metode.

Nr. Probă	Compozițiile studiate	Raport molar $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Mg}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{SiO}_4$
Metoda Clasică		
2.0	$0.5\text{MgO}\cdot 0.5\text{CoO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	1.0:0.0
2.1	$0.64\text{MgO}\cdot 0.46\text{CoO}\cdot 0.9\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.1\text{SiO}_2$	0.9:0.1
2.2	$0.78\text{MgO}\cdot 0.42\text{CoO}\cdot 0.8\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.2\text{SiO}_2$	0.8:0.2
2.3	$0.92\text{MgO}\cdot 0.38\text{CoO}\cdot 0.7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.3\text{SiO}_2$	0.7:0.3
2.4	$1.06\text{MgO}\cdot 0.34\text{CoO}\cdot 0.6\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.4\text{SiO}_2$	0.6:0.4
Metoda Combustiei		
II.0	$0.5\text{MgO}\cdot 0.5\text{CoO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	1.0:0.0
II.1	$0.64\text{MgO}\cdot 0.46\text{CoO}\cdot 0.9\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.1\text{SiO}_2$	0.9:0.1
II.2	$0.78\text{MgO}\cdot 0.42\text{CoO}\cdot 0.8\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.2\text{SiO}_2$	0.8:0.2
II.3	$0.92\text{MgO}\cdot 0.38\text{CoO}\cdot 0.7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.3\text{SiO}_2$	0.7:0.3

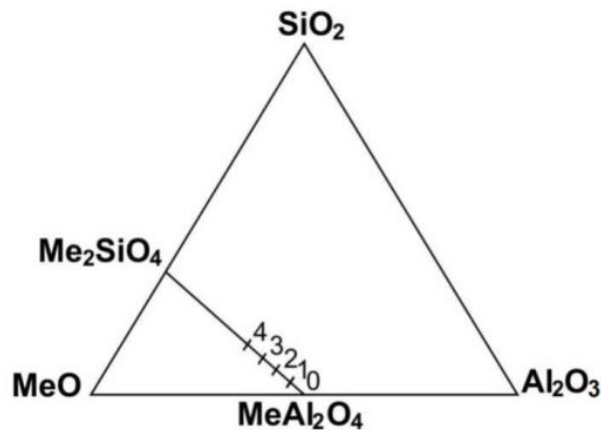


Fig. 78. Locul amestecurilor studiate în diagrama ternară $\text{MeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ($\text{Me}^{2+}=\text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Co}^{2+}$).

În urma calcinării, în cazul ambelor serii de probe obținute prin metoda clasică se poate afirma că temperatura de 1000 °C este insuficientă pentru dezvoltarea culorii albastre (fig. 81) specifice; în spectrul de difracție RX (1000 °C)

este prezentă faza spinelică, caracterizată prin maxime de difracție mici și late. În funcție de temperatura de calcinare, 1000 °C respectiv 1200 °C, pe spectrele de difracție RX prezentate în figura 79 și figura 80 diferențe semnificative pot fi observate în cazul probelor 1.0. ($0.5ZnO \cdot 0.5CoO \cdot Al_2O_3$) și 2.0. ($0.5MgO \cdot 0.5CoO \cdot Al_2O_3$); proba 2.0. reflectă formarea mai dificilă a spinelului de Mg – la 1000 °C maximele de difracție fiind foarte slab reliefate. Diferențele între cele două probe nu sunt numai din punct de vedere al cristalizării fazei spinelice ci și din punct de vedere al compoziției fazale: pe spectrul de difracție RX al probei 1.0. calcinată la 1000 °C, respectiv 1200 °C faza spinelică este fază principală, pe când în cazul probei 2.0. la 1000 °C și chiar și la 1200 °C alături de faza spinelică este prezent $\alpha-Al_2O_3$ și de asemenea MgO nereacționat (periclaz). Sugestive sunt și imaginile fotografice ale probelor 1.0. și 2.0. prezentate în figura 81.

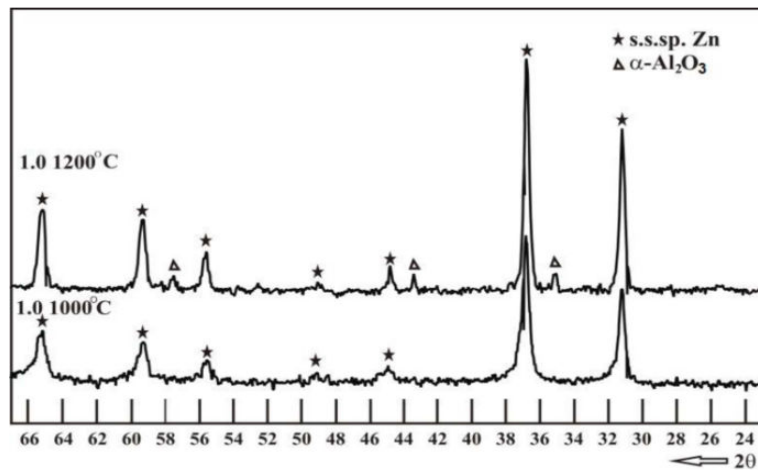


Fig. 79. Spectrul de difracție RX al probei 1.0. ($Zn_{0,5}Co_{0,5}Al_2O_4$) calcinată la 1000 respectiv 1200 °C timp de o oră și obținută prin metoda clasică.

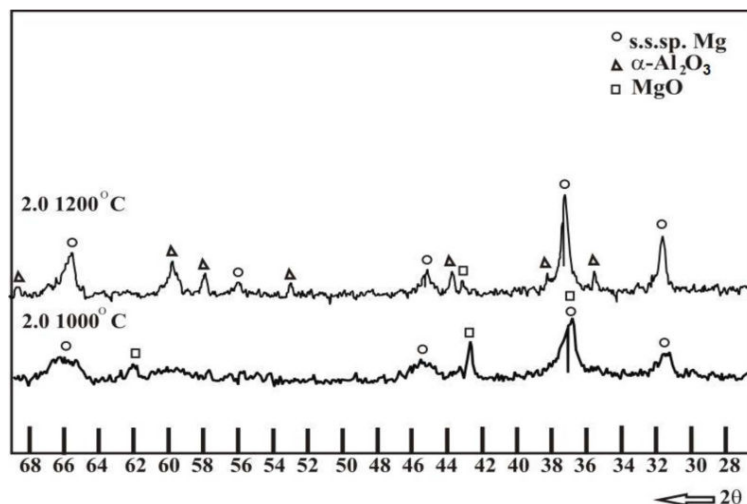


Fig. 80. Spectrele de difracție RX ale probei 2.0. ($Mg_{0,5}Co_{0,5}Al_2O_4$) calcinată la 1000 respectiv 1200 °C timp de o oră și obținută prin metoda clasică.

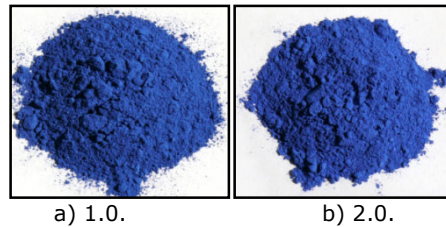


Fig. 81. Pigmenți albaștri din sistemul $\text{MeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ($\text{Me}^{2+} = \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Co}^{2+}$) tratați termic la 1200°C și obținuți prin metoda clasică (proba 1.0. și 2.0.).

Această formare incompletă a fazei spinelice în proba 2.0. ($0.5\text{MgO}\cdot 0.5\text{CoO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) este în concordanță cu o culoare albastră mai slab intensă în raport cu culoarea albastră a probei 1.0. ($0.5\text{ZnO}\cdot 0.5\text{CoO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) (fig. 81).

În cazul probei 1.4 (raport molar: $0.6(\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4):0.4(\text{Zn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{SiO}_4)$), pe spectrul de difracție RX (fig. 82) alături de faza spinelică este prezent și willemitul, ceea ce determină formarea culorii albastre, în deplină concordanță cu stoechiometria proiectată. Proba 2.4 (raport molar: $0.6(\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4):0.4(\text{Mg}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{SiO}_4)$) conține fază spinelică slab cristalină în proporție mai mică decât cea proiectată, alături de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ și de MgO (periclaz). Prezența fazei ortosilicatică, de tip olivină este foarte slab evidențiată (fig. 84), dar culoarea sugerează prezența olivinului de Co (tentă mov) (fig.83).

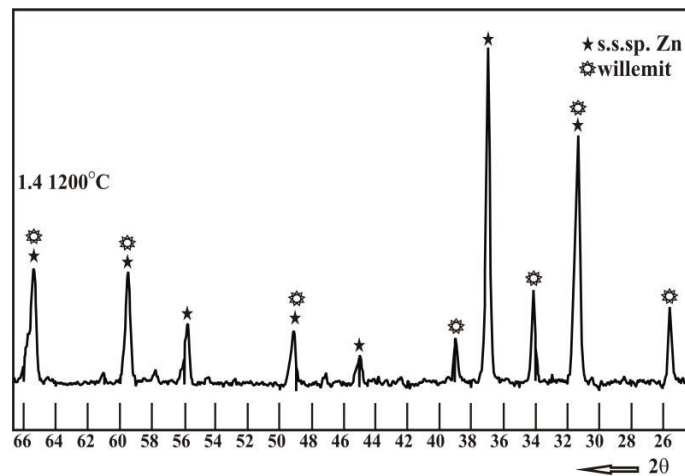


Fig. 82. Spectrul de difracție RX al probei 1.4. ($0,6(\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4): 0,4(\text{Zn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{SiO}_4)$) calcinată la 1200°C timp de o oră și obținută prin metoda clasică.

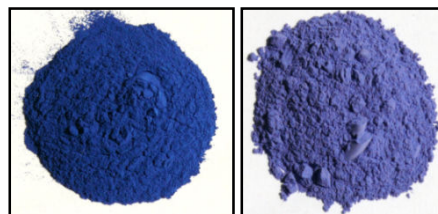


Fig. 83. Pigmenți albaștri din sistemul $\text{MeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ($\text{Me}^{2+} = \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Co}^{2+}$) tratați termic la 1200°C și obținuți prin metoda clasică (proba 1.4. și 2.4.).

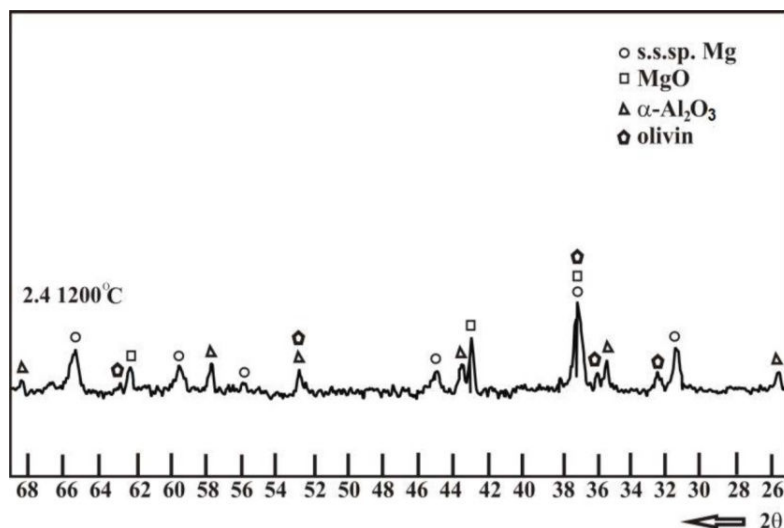


Fig. 84. Spectrul de difracție RX al probei 2.4 ($0,6(Mg_{0,5}Co_{0,5}Al_2O_4):0,4(Mg_{1,9}Co_{0,1}SiO_4)$) calcinată la 1200 °C timp de o oră și obținută prin metoda clasică.

În cazul probei 1.0. calcinată la 1200 °C (metoda clasică) și proba I.0. (metoda combustiei 300 °C) nu există o diferență similară (fig. 85); se poate spune că gradul de cristalizare al celor două probe este practic identic, în ambele probe soluția solidă spinelică fiind fază unică.

Comparând proba 2.0. obținută prin metoda clasică la 1200 °C cu proba II.0. obținută direct din combustie (fig. 87), diferența din punct de vedere a intensității maximelor de difracție este clar vizibilă în cazul probei II.0. – faza spinelică este mai bine cristalizată și este fază unică în probă. Din punct de vedere a culorii acestea sunt prezentate în figura 86.

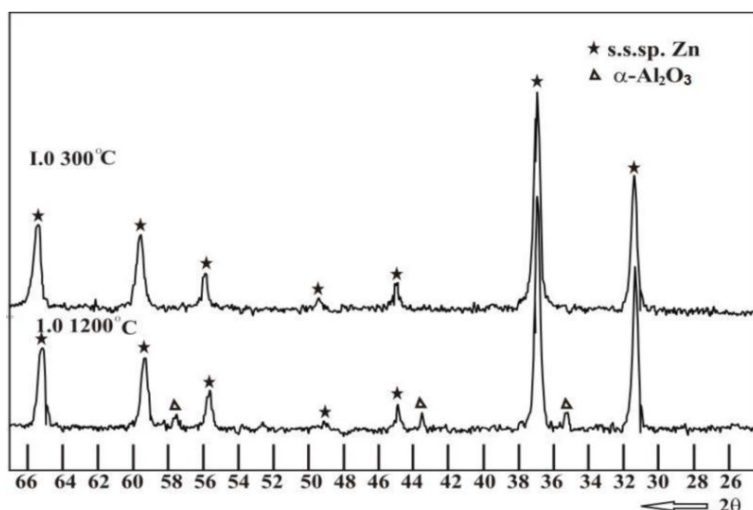


Fig. 85. Spectrele de difracție RX ale probelor 1.0. obținută prin metoda clasică și calcinată la 1200 °C și I.0. obținută direct din procesul de combustie la 300 °C.

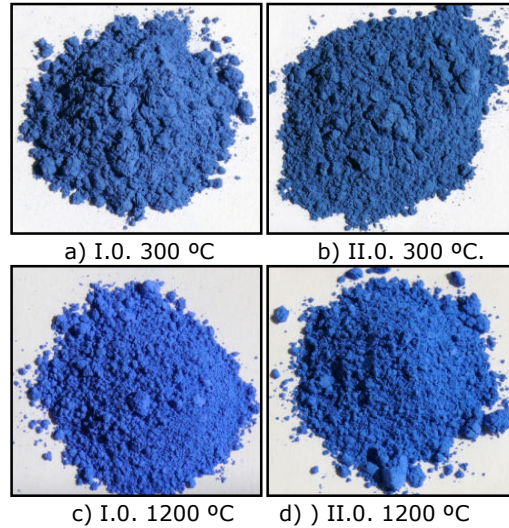


Fig. 86. Pigmenți albaștri din sistemul $\text{MeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ($\text{Me}^{2+} = \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Co}^{2+}$) tratați termic la $1200\text{ }^\circ\text{C}$ și obținuți prin metoda clasică.

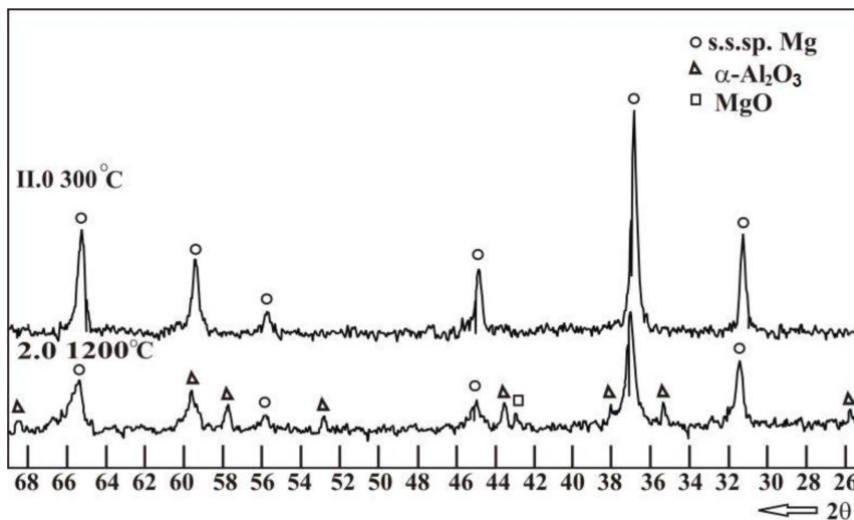


Fig. 87. Spectrele de difracție RX ale probelor 2.0. obținută prin metoda clasică și calcinată la $1200\text{ }^\circ\text{C}$ și II.0. obținută direct din procesul de combustie la $300\text{ }^\circ\text{C}$.

La obținerea prin metoda combustiei a compușilor cu conținut de SiO_2 , probele I.1., I.2. și I.3. (compuși cu Zn) respectiv probele II.1., II.2. și II.3. (compuși cu Mg), prezența acestuia în amestecul de azotați metalici și combustibili moderează reacția de combustie determinând scăderea temperaturii în amestec. Astfel nu mai sunt asigurate condițiile termice necesare pentru formarea fazelor proiectate, rezultând probe de culoare necorespunzătoare.

Spectrele de reflexie difuză pentru o parte din probele obținute sunt prezentate în figurile 88, 89, 90, 91 și 92.

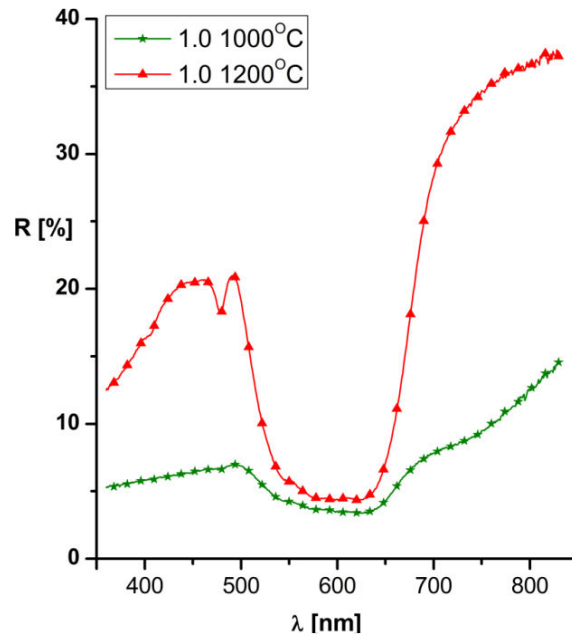


Fig. 88. Spectrele de reflexie difuză ale probei 1.0. calcinată la 1000 respectiv 1200 °C.

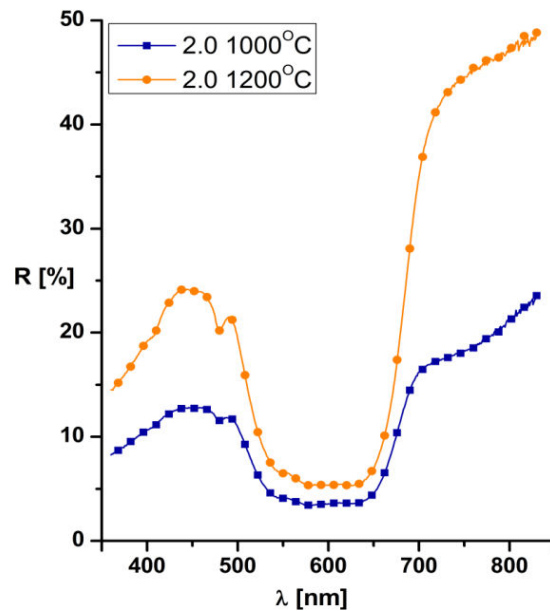


Fig. 89. Spectrele de reflexie difuză ale probei 2.0. calcinată la 1000 respectiv 1200 °C.

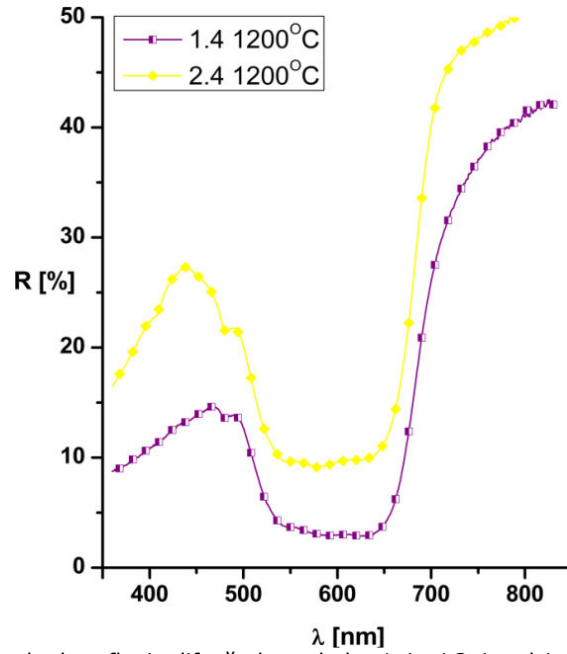


Fig. 90. Spectrele de reflexie difuză ale probelor 1.4. și 2.4. calcinate la 1200 °C.

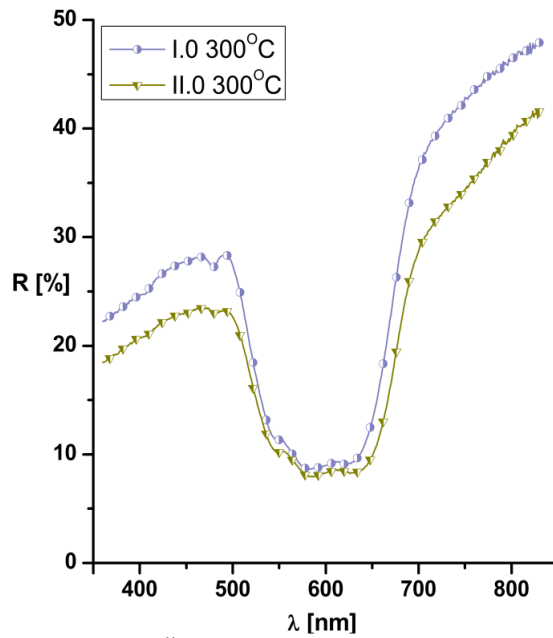


Fig. 91. Spectrele de reflexie difuză ale probelor I.0. și II.0. obținute direct din procesul de combustie la 300 °C.

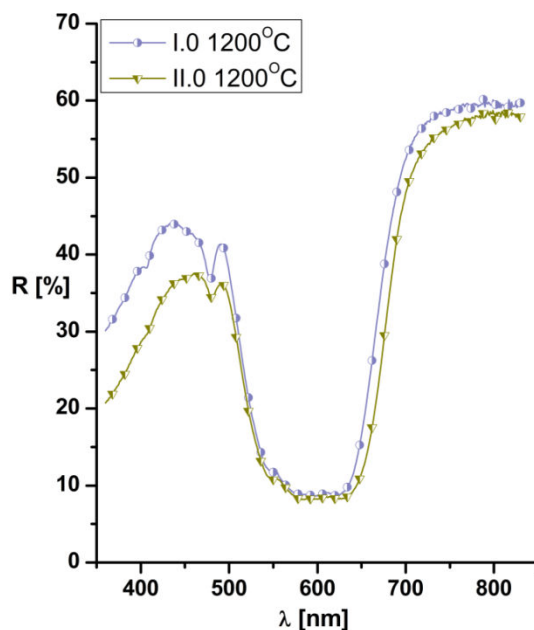


Fig. 92. Spectrele de reflexie difuză ale probelor I.0. și II.0. obținute prin combustie și calcinate la 1200 °C.

Analiza acestor spectre permite următoarele observații:

- ❖ în toate cazurile este prezentă o bandă largă de absorbție între 540 nm și 640 nm; pe baza datelor din literatură [207,209,210] această bandă este atribuită cromoforului Co²⁺ tetracoordinat, fiind asociată tranziției ${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4A_{2g}(F)$;

- ❖ spectrele probelor cu aceeași compoziție dar calcinate la temperaturi diferite, 1000 °C respectiv 1200 °C (fig. 88 și fig. 89), reflectă o diferență majoră, în sensul că pentru probele cu structură spinelică, obținute la 1000 °C banda caracteristică pentru Co²⁺ tetracoordinat este slab nuanțată; aceasta dovedește o insuficientă includere a cromoforului în rețeaua cristalină spinelică proiectată. În schimb pentru probele calcinate la 1200 °C banda de absorbție caracteristică pentru Co²⁺ tetracoordinat este intensă și mai îngustă sugerând o puritate ridicată a culorii specifice acestor pigmenți;

- ❖ în cazul pigmentilor cu structură mixtă, în care este prezentă soluția spinelică alături de soluția solidă ortosilicatică există o diferență majoră între probele cu conținut de Zn²⁺ și cele cu conținut de Mg²⁺; această diferență derivă din faptul că în timp ce ambii cationi generează același tip de rețea cristalină spinelică (în care cationii Me²⁺ sunt coordinați tetraedric), rețelele ortosilicatică generate de cei doi cationi (Zn²⁺ respectiv Mg²⁺) sunt diferite și anume: structura de tip willemit pentru ortosilicatul de zinc (Zn₂SiO₄) în care cationii Zn²⁺ sunt coordinați tetraedric, respectiv structură de tip olivină pentru ortosilicatul de magneziu (Mg₂SiO₄) în care cationii Mg²⁺ sunt coordinați octaedric. În consecință cromoforul Co²⁺ inclus în rețelele ortosilicatică prin substituția Zn²⁺ respectiv Mg²⁺ va fi coordonat tetraedric în primul caz (generând culoare albastră) și octaedric în al doilea caz – generând culoare roz-violet. Spectrele de reflexie difuză prezentate în figura 90, pentru proba 1.4. – care conține soluție solidă spinelică (Zn_{0.5}Co_{0.5}Al₂O₄) și soluție solidă ortosilicatică de tip willemit (Zn_{1.9}Co_{0.1}SiO₄) și proba 2.4. – care conține soluție

116 Sisteme cu conținut de SiO_2 – 5.

solidă spinelică ($\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$) și soluție solidă ortosilicatică ($\text{Mg}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{SiO}_4$) reflectă o ușoară diferență între aceste probe. În cazul probei 2.4. banda de absorbție se lărgeste ușor și se deplasează spre lungimi de undă mai mici sugerând prezența Co^{2+} coordinat octaedric, alături de Co^{2+} coordinat tetraedric.

Această explicație este mai clar susținută de valorile coordonatelor tricromatice (parametrii L^* a^* b^*) ale pigmentilor studiați, prezentate în tabelul 31 și figura 93 [208].

Tabelul 31. Coordonatele tricromatice ale unora dintre probele calcinate la diferite temperaturi.

Nr. probă	Compoziția studiată	Temperatura [°C]	L^*	a^*	b^*
I.0	$\text{ZnO}_{0.5}\text{CoO}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_3$	300	45.2268	-6.7837	-24.2953
II.0	$\text{MgO}_{0.5}\text{CoO}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_3$	300	42.5862	-6.8412	-21.1540
I.0	$\text{ZnO}_{0.5}\text{CoO}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_3$	1200	48.8485	-3.2946	-37.7457
II.0	$\text{MgO}_{0.5}\text{CoO}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_3$	1200	46.8922	-6.5430	-33.4662
1.0	$\text{ZnO}_{0.5}\text{CoO}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_3$	1000	25.7571	-4.5544	-8.0396
		1200	35.1070	-4.0880	-28.4763
2.0	$\text{MgO}_{0.5}\text{CoO}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_3$	1000	28.4998	-0.9853	-22.8065
		1200	36.8036	-0.3134	-31.3141
1.4	$1.06\text{ZnO}\cdot 0.34\text{CoO}\cdot 0.6\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.4\text{SiO}_2$	1200	28.6167	-3.4620	-25.5498
2.4	$1.06\text{MgO}\cdot 0.34\text{CoO}\cdot 0.6\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.4\text{SiO}_2$	1200	41.8562	4.0557	-26.6345

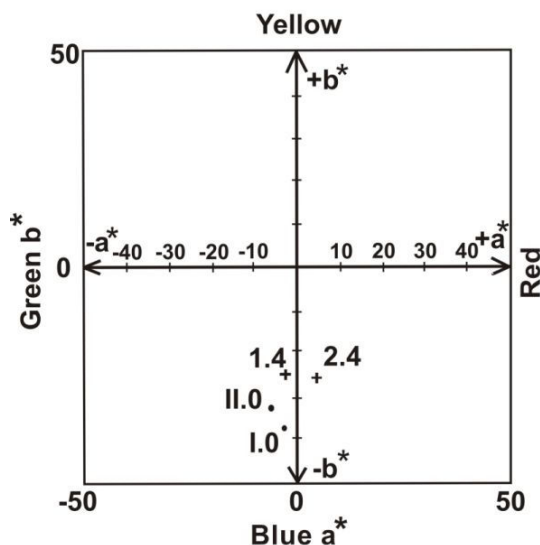


Fig. 93. Valorile parametrilor a^* și b^* ale probelor 1.4., 2.4., I.0. și II.0. calcinate la 1200 °C.

Pentru pigmentul 2.4. valoarea parametrului a^* este pozitivă, sugerând prezența unei culori albastru-roșietic sau albastru-violaceu, care poate fi clar asociată cu prezența Co^{2+} coordinat octaedric în structura de olivină, alături de Co^{2+} coordinat tetraedric în structura spinelică. În schimb pentru pigmentul 1.4. valoarea parametrului a^* este negativă sugerând prezența doar a Co^{2+} coordinat tetraedric. Locul punctelor asociate celor doi pigmenți în câmpul albastru-verzui, respectiv albastru-roșietic (fig. 93) reflectă foarte bine diferențele dintre ei. Pigmenții în care Co^{2+} este coordinat numai tetraedric se plasează în câmpul albastru-verzui, așa cum arată valorile negative ale parametrilor a^* și b^* prezentate în tabelul 31, în timp ce

pigmentul 2.4. se situează în câmpul albastru-roșietic, dovedind și prezența Co²⁺ coordinat octaedric.

Valoarea luminozității (L*) caracterizează intensitatea culorii pigmentului.

În figurile 91 și 92 sunt prezentate spectrele de reflexie difuză ale pigmentilor spinelici I.O. (Zn_{0.5}Co_{0.5}Al₂O₄) și II.O. (Mg_{0.5}Co_{0.5}Al₂O₄) obținuți prin metoda combustiei – direct din combustie inițiată la 300 °C (fig. 90) respectiv după o calcinare suplimentară la 1200 °C (fig. 92).

Se poate remarca faptul că aceste spectre sunt cele caracteristice pigmentilor albaștri în care Co²⁺ este coordinat tetraedric. Spectrele probelor I.O. și II.O. sunt practic identice, sugerând culori foarte apropiate pentru cei doi pigmenti, ceea ce este dovedit și de valorile parametrilor L* a* b* prezentate în tabelul 31. Este important de remarcat faptul că prin calcinare ulterioară la 1200 °C spectrele de reflexie difuză și culoarea probelor nu suferă schimbări semnificative, ceea ce dovedește de fapt că în timpul combustiei (inițiată la 300 °C) temperatura din masa amestecului de reacție a fost cel puțin egală cu 1200 °C. Această afirmație este susținută și de spectrele de difracție RX ale acestor probe. Altfel spus, pigmentii în care este prezentă numai faza spinelică pot fi obținuți direct prin metoda combustiei, bazată pe reacții de oxido-reducere, puternic exoterme, între azotații metalelor dorite și un amestec de combustibili (uree și β-alanină) rațional aleși.

Pigmentii în care se dorește prezența unor soluții solide ortosilicatiche alături de soluții solide spinelice – cu scopul lărgirii paletii de culori – nu mai pot fi obținuți direct din procesul de combustie deoarece prezența SiO₂ în amestecul de reacție acționează ca un moderator al proceselor de oxido-reducere, scade temperatura din amestec și nu mai asigură formarea rețelelor cristaline dorite și includerea cromoforului în acestea. Astfel de compoziții necesită o calcinare ulterioară, care anulează avantajul caracteristic sintezei prin combustie.

Influența numărului de coordinare a cationului Co²⁺ asupra culorii generate de acesta în cazul sistemelor oxidice complexe, capătă o importanță suplimentară în situația formării alături de fazele cristaline și a unei faze vitroase cu conținut de Co²⁺ - așa cum se întâmplă în procesul de auto-glazurare a porțelanului [211].

Pentru probele I.O. și II.O. obținute prin metoda combustiei, procesele care au loc în timpul încălzirii au fost urmărite prin intermediul analizelor termice (fig. 94 și fig. 95).

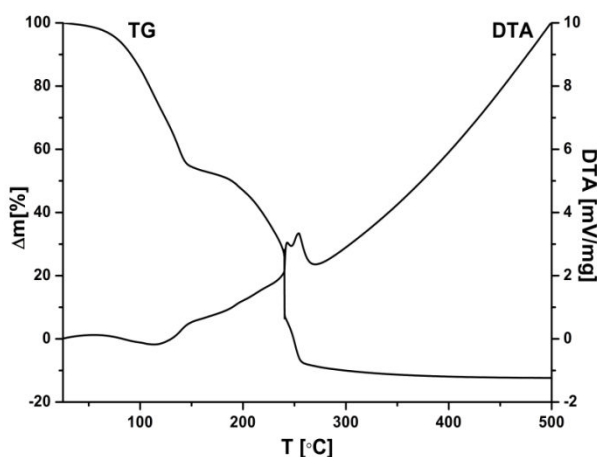


Fig. 94. Curbele TG și ATD ale amestecului precursor format din Zn(NO₃)₂, Co(NO₃)₂, Al(NO₃)₃, uree și β-alanină (proba I.O.).

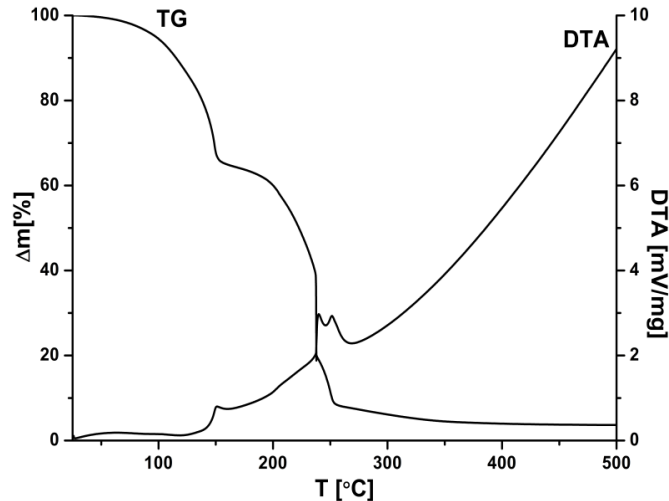


Fig. 95. Curbele TG și ATD ale amestecului precursor format din Mg(NO₃)₂, Co(NO₃)₂, Al(NO₃)₃, uree și β-alanină (proba II.0.).

Se observă că cele două probe prezintă o comportare foarte asemănătoare în sensul că peste 100 °C au loc procesele endoterme de eliminare a apei și începutul proceselor de descompunere a azotaților și combustibililor. Trebuie precizat că este destul de dificil de urmărit procesele de oxido-reducere care au loc, puternic exoterme și chiar violente, prin intermediul analizelor termice. Este obligatorie utilizarea unor cantități de probă foarte mici (sub 20 mg) și chiar în acest caz, frecvent proba iese din creuzet prin mărirea puternică de volum. Contactul probei cu creuzetul se înrăutățește și afectează negativ acuratețea semnalului DTA.

Spectrele FTIR au fost înregistrate doar pentru pigmentii cu structură spinelică obținuți atât prin metoda clasică (probele 1.0. și 2.0.) cât și prin metoda combustiei (probele I.0. și II.0.).

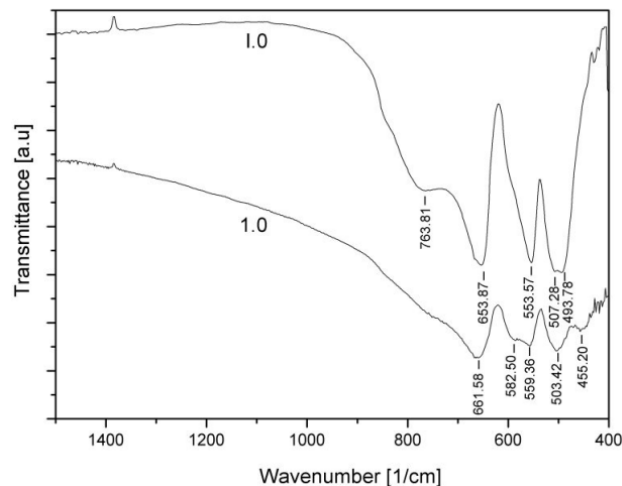


Fig. 96. Spectrele FTIR ale probelor I.0. și 1.0.

Toate probele studiate prezintă structură de spinel normal astfel încât în spectrele IR (fig. 96 și fig. 97) se regăsesc benzile caracteristice vibrațiilor $\nu\text{Al-O}$ în coordinare octaedrică, $[\text{AlO}_6]$, situate în domeniul $400\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ [212-216].

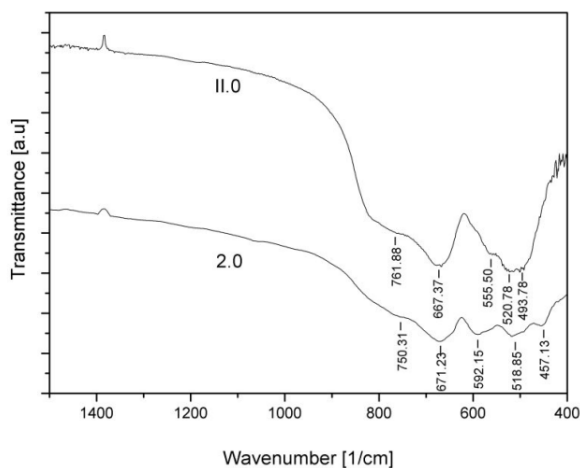


Fig. 97. Spectrele FTIR ale probelor II.0. și 2.0.

Analizând spectrele FTIR ale probelor I.0. (fig. 96) și II.0. (fig. 97) se constată o mai bună separare a benzilor de absorbție în cazul probei I.0. (cu conținut de Zn^{2+}) comparativ cu proba II.0. (cu conținut de Mg^{2+}).

Analizând spectrele FTIR ale aceleiași probe obținute prin metode diferite (proba I.0. și 1.0., figura 96 și respectiv proba II.0. și 2.0., figura 97), se constată că benzile IR sunt mai bine separate în cazul probelor obținute prin metoda combustiei. Această comportare poate fi explicată printr-o ordonare cristalină mai avansată și mai ales pe seama distribuției mai omogene (statistice) a cationilor divalenți în structura cristalină a probelor obținute prin metoda combustiei. Această observație este în concordanță cu rezultatele analizei prin difracție RX.

5.3.2. Concluzii

❖ În cazul utilizării *metodei clasice*, pentru ambele serii de probe se poate afirma că temperatura de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ este insuficientă pentru dezvoltarea culorii albastre specifice, faza spinelică fiind caracterizată prin maxime de difracție mici și late. Formarea spinelului de Mg (metoda clasică) chiar și la $1200\text{ }^\circ\text{C}$ decurge relativ greu, dovadă faptul că pe lângă acesta, pe spectrele de difracție RX sunt prezente și alte faze premergătoare fazei spinelice, fiind în deplină concordanță cu culoarea albastră mai slab intensă a acestuia în raport cu culoarea albastră a spinelului de Zn.

❖ În cazul probelor cu compoziție mixtă (compuși cu Zn) pe lângă faza spinelică este prezentă și faza ortosilicatică de tip willemite, ceea ce determină formarea culorii albastre, evidențiată și pe spectrele de reflexie difuză, specifică Zn^{2+} coordonat tetraedric și cromoforului Co^{2+} de asemenea coordonat tetraedric; în cazul compușilor cu Mg, faza ortosilicatică de tip olivină este slab evidențiată (tentă

120 *Sisteme cu conținut de SiO₂ – 5.*

mov) sugerând prezența Mg²⁺ coordinat tetraedric și cromoforului Co²⁺ coordinat octaedric și tetraedric.

❖ În cazul utilizării *metodei combustiei* pentru compușii cu Zn putem afirma că gradul de cristalizare al probelor este practic identic, în ambele probe soluția solidă spinelică fiind fază unică. Diferențe semnificative din punct de vedere al gradului de cristalizare al fazei spinelice se pot observa în cazul compușilor cu Mg – faza spinelică este fază unică.

❖ În cazul compușilor cu SiO₂ obținuți prin metoda combustiei, prezența acestuia în amestecul de azotați metalici și combustibili moderează reacția de combustie determinând scăderea temperaturii în amestec, nefiind asigurate astfel condițiile termice necesare pentru formarea fazelor proiectate, rezultând probe de culoare necorespunzătoare.

6. Concluzii generale

Interesul pentru aplicarea metodelor neconvenționale în sinteza compușilor oxidici este justificat de nevoia mereu crescândă de a reduce temperaturile de formare a acestor compuși și mai ales de necesitatea de a obține compuși cu caracteristici compoziționale și structurale riguros controlate.

Metodele neconvenționale de sinteză abordate în această lucrare au fost următoarele:

- ❖ metoda precursorilor organici;
- ❖ metoda combustiei;
- ❖ metoda precursorilor hidrosilicatici.

Una dintre soluțiile frecvent utilizate pentru favorizarea reacțiilor în stare solidă și formarea compușilor oxidici doriți este adaosul unor mineralizatori în amestecul de materii prime. Această soluție a fost luată în studiu și în prezenta lucrare, urmărindu-se efectul unora dintre cei mai utilizați mineralizatori: CaF_2 , LiF , Li_2O (Li_2CO_3). Cum era și de așteptat, s-a dovedit că nu există un mineralizator cu efect optim universal, dar ce este mai important este faptul că s-a oferit o explicație rațională pentru faptul că același compus, spre exemplu CaF_2 , poate fi foarte potrivit în anumite sisteme iar în altele total contraindicat.

Studiile întreprinse au abordat succesiv următoarele sisteme:

I. $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$

II. $\text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cr}_2\text{O}_3)$

III. $\text{ZnO}(\text{CoO}) - \text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cr}_2\text{O}_3)$

IV. $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

V. $\text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$

VI. $\text{R}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{R}^{3+} = \text{Nd}^{3+}, \text{La}^{3+})$

VII. $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SrO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$

VIII. $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

IX. $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

X. $\text{MeO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2(\text{Me}^{2+} = \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Co}^{2+})$.

Elementul comun pentru toate aceste sisteme abordate este faptul că stau la baza formării unor compuși oxidici de mare interes practic. Formarea acestor compuși oxidici și a unor soluții solide derivate de la ei decurge relativ dificil, iar utilizarea metodelor neconvenționale de sinteză reprezintă o soluție de la care se așteaptă mult.

Pentru urmărirea proceselor care au loc în timpul sintezelor efectuate și pentru caracterizarea probelor obținute au fost utilizate următoarele metode de investigație:

- ❖ analiza fazală prin difracție RX;
- ❖ caracterizarea colorimetrică prin spectrofotometrie de reflexie difuză;
- ❖ caracterizarea structurală prin spectrometrie FTIR;
- ❖ analize termice;
- ❖ microscopie optică;
- ❖ determinări de suprafață specifică.

În urma studiilor întreprinse se desprind următoarele concluzii:

I.1. Metoda bazată pe calcinarea combinațiilor organice formate prin oxidarea 1,2-etandiolului cu amestecul de azotați de aluminiu și crom conduce la formarea soluțiilor solide $\alpha\text{-Al}_{1,90}\text{Cr}_{0,10}\text{O}_3$ la temperaturi de 1000 °C, ceea ce este cu 200÷300 °C mai jos decât în cazul, metodei clasice (ceramice).

I.2. Dezvoltarea optimă a culorii roz a soluțiilor solide cu structură de corindon necesită temperaturi de 1100 °C și nu un mineralizator potrivit (LiF sau Li_2O).

II.1. La sinteza spinelului $\text{ZnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ se constată că în cazul metodei clasice temperatura necesară este de 1200 °C, în timp ce în cazul metodei precursorilor organici la 800 °C spinelul este deja fază unică.

II.2. În privința dezvoltării culorii roz datorată substituției parțiale $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ în structura spinelică, diferențele sunt esențiale:

❖ în cazul metodei clasice, chiar și în cazul probelor calcinate la 1200 °C, culoarea probelor este roz murdar, iar proporția de crom solubil este ridicată;

❖ în cazul metodei precursorilor organici, dezvoltarea culorii roz decurge mult mai ușor fiind practic completă la 1000 °C.

II.3. Și în cazul pigmentilor roz cu structură spinelică se confirmă efectul pozitiv a acelorași mineralizatori ca în cazul celor cu structură de corindon și anume Li_2O sau LiF, și din contră efectul negativ al CaF_2 .

III.1. Pornind de la sistemul $\text{ZnO}\text{-Al}_2\text{O}_3$, prin substituția parțială atât a cationilor divalenți ($\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$) cât și a celor trivalenți ($\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$) se pot obține pigmenți într-o gamă variată de culori, în funcție de raportul celor doi cationi cromofori.

III.2. Metoda bazată pe calcinarea precursorilor organici conduce la obținerea pigmentilor doriți la temperaturi cu 200÷300 °C mai joase decât în cazul metodei clasice, sub forma unor pulberi ușor friabile, cu dimensiunea particulelor între 5 μm și 15 μm .

IV.1. Rezultatele experimentale confirmă calculele termodinamice care sugerează formarea mai dificilă a spinelului de magneziu ($\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) decât a spinelului de zinc ($\text{ZnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$), ceea ce justifică și mai mult interesul pentru aplicarea metodelor neconvenționale în sinteza $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$.

IV.2. Prin calcinarea precursorilor organici, formarea spinelului $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ începe de la 800 °C, dar dezvoltarea culorii roz a soluțiilor solide $\text{MgAl}_{1,90}\text{Cr}_{0,10}\text{O}_4$ nu este satisfăcătoare nici la 1200 °C.

V.1. Pigmenții cu structură spinelică, obținuți în sistemul $\text{ZnO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ prezintă o gamă de culori între maro-cărămiziu și maro-roșcat, în funcție de raportul $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$.

V.2. Metoda combustiei necesită doar o inițiere a reactanților redox, la 300 °C, și conduce la probe similare cu cele obținute prin metoda clasică la 1200 °C.

VI.1. În sisteme $\text{R}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ unde $\text{R}^{3+} = \text{Nd}^{3+}, \text{La}^{3+}$ s-au obținut pigmenți cu structură perovskitică, de culoare roșu-marونی. Utilizarea precursorilor organici permite obținerea acestor pigmenți la temperaturi de 1000 °C, în timp ce în cazul metodei clasice sunt necesare temperaturi peste 1200 °C.

VI.2. Utilizarea, în locul 1,2-etandiolului, a unor dioli cu catenă mai mare (1,2-propandiol, 1,6-hexandiol) sau a glicerinei, aduce modificări în modul de desfășurarea a reacției de oxidare; din punct de vedere a compusului oxidic format prin calcinarea precursorului organic nu se remarcă diferențe majore – doar o slabă intensificare a culorii în cazul utilizării glicerinei și a 1,6-hexandiolului.

VI.3. Demn de remarcat este faptul că în cazul sintezei pigmentilor cu structură perovskitică mineralizatorul cu cel mai bun efect este CaF_2 , în totală opoziție cu comportarea la sinteza pigmentilor roz cu structură de corindon și cu structură spinelică.

VII.1. La sinteza soluțiilor solide cu structură perovskitică, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$, în paralel prin metoda combustiei și metoda precursorilor organici s-au obținut rezultate esențial diferite pentru un grad redus de substituție ($x = 0,1$) în sensul că:

- ❖ soluție solidă $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CrO}_3$ se obține direct din reacția de combustie inițiată la 300 °C;
- ❖ în cazul metodei precursorilor organici, aceeași soluție solidă se obține prin calcinare la 1000 °C.

VII.2. Odată cu creșterea conținutului de stronțiu ($x = 0,3$) includerea acestuia în rețeaua cristalină perovskitică decurge mai greu; în probele rezultate direct din combustie alături de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CrO}_3$ este prezent și SrCrO_4 .

Formarea soluției solide proiectate necesită o calcinare ulterioară la 1350 °C și în acest caz rezultatele obținute prin cele două metode sunt similare.

VIII.1. Compusul de mare interes practic din sistemul $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ este mullitul și eventual soluțiile solide derivate de la acesta. Din păcate pentru introducerea SiO_2 în amestecurile de materii prime *nu intră* în discuție metalele care folosesc azotații metalici ca agenți oxidanți, așa cum este metoda combustiei și metoda precursorilor organici. Pentru introducerea SiO_2 se poate apela însă la metoda precursorilor hidrosilicatici.

VIII.2. Asocierea metodei precursorilor organici ca soluție pentru introducerea Al_2O_3 și eventual Cr_2O_3 , în prezența unei forme reactive de SiO_2 (aerosil) în momentul sintezei precursorului organic, conduce la un amestec cu omogenitate avansată, din care prin calcinare la 1300 °C se obține mullitul ca fază principală (dar nu unică).

VIII.3. Metoda prezentată, asociată cu utilizarea ca mineralizator a 1% Li_2O , asigură un grad de substituție $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ și formarea unor soluții solide mullitice de culoare roz-murdar, dar obținerea unor pigmenti de culoare convenabilă necesită o optimizare suplimentară a condițiilor de sinteză.

IX.1. La sinteza cordieritului, utilizarea metodei precursorilor hidrosilicatici, pentru furnizarea MgO și SiO_2 în amestecul de reacție, nu aduce un spor de reactivitate în raport cu metoda clasică de sinteză. Aceasta arată că nu reactivitatea SiO_2 este dificultatea principală la sinteza $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$.

IX.2. Utilizarea unui precursor organic ca sursă de Al_2O_3 și MgO , format în prezență de SiO_2 (aerosil), conduce la un spor important de reactivitate; în probele cu 2% Li_2O , faza principală este μ -cordieritul.

X.1. În cazul unor pigmenti cu structură mixtă, spinel – ortosilicat, utilizarea metodei combustiei pentru introducerea Al_2O_3 , Cr_2O_3 , ZnO , MgO și CoO , în amestecuri cu conținut de SiO_2 , nu permite obținerea directă a fazelor proiectate deoarece prezența SiO_2 determină o moderare a proceselor de combustie, direct

124 *Concluzii generale – 6.*

proporțională cu cantitatea de SiO_2 , nemaifiind asigurate condițiile termice necesare pentru formarea fazelor proiectate.

X.2. Calcinarea ulterioară la 1200 °C a probelor rezultate după combustie conduce la fazele proiectate și la culori albastre sau roz-albăstrui în funcție de numărul de coordonare al Co^{2+} dar avantajul major al metodei combustiei este practic anulat.

Rezultatele cercetărilor efectuate în cadrul tezei de doctorat fac obiectul unui număr de 10 lucrări publicate sau comunicate în țară sau în străinătate, dintre care 3 articole în reviste cotate ISI.

Bibliografie

1. D. Becherescu, V. Cristea, F. Marx, I. Menessy, F. Winter: Chimia stării solide, vol. I, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1983;
2. C.M. Davidescu: Introducere în termodinamica chimică, Ed. Politehnica, Timișoara, 2002;
3. R.W. Chan, P. Haasen, E.J. Kramer: Materials Science and Technology, vol. 11: Structures and Properties of Ceramics, Volume Editor M. Swain, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1994;
4. P.P. Budnikova, A.M. Ginstling: Reactii v smesiah tverđih vescestv, Izd. lit. po stroit., Moskva, 1971;
5. B. Jancar, M. Valant, D. Suvorov: Solid-State Reactions Occurring during the Synthesis of $\text{CaTiO}_3\text{-NdAlO}_3$ Perovskite Solid Solutions, Chem. Mater., vol. 16, p. 1075, 2004;
6. R. Stefani, E. Longo, P. Escribano, E. Cordoncillo, J.B. Carda: Study of Malayaite Synthesis CaSnSiO_5 , Key. Eng. Mater., vols. 132-136, p. 277, 1997;
7. I. Ganesh, K.A. Teja, N. Thiyaagarajan, R. Johnson: Formation and Densification Behavior of Magnesium Aluminate Spinel: The Influence of Cao and Moisture in the Precursors, J. Am. Ceram. Soc., vol. 88, p. 2752, 2005;
8. G. Monrós: Recent Advances in the Research for New Ceramic Pigments, Advances in science and technology, vol. 34, p. 225, 2003;
9. G. Baldi, N. Dolen, A. Berzanti, V. Fasco: Study of Malayaite Synthesis CaSnSiO_5 , Key Eng. Mater., vols. 264-268, p. 1545, 2004;
10. F. Matteuci, M. Dondi, G. Cruciani, G. Baldi, A. Barzanti: Colouring Mechanism of Red Ceramic Pigments Based on Perovskite Structure, Key. Eng. Mater., vols. 264-268, p. 1549, 2004;
11. D.A. Fumo, M.R. Morelli, A.M. Segadaes: Combustion Synthesis of Calcium Aluminates, Mater. Res. Bull., vol. 31, P. 1243, 1996;
12. G.R. Karagedov, N.Z. Lzakhov: Mechanochemical Grinding of Inorganic Oxides, KONA, vol. 21, p. 76, 2003;
13. B.A. Marinkovic, Z.V. Zakula, M. Tomasevic, M.M. Ristic: The Influence of Tribophysical Activation on Solid-State Reaction during Thermal Treatment of $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$, Cryst. Res. Technol., vol. 34, p. 881, 1999;
14. E. Ivanov, C. Suryanarayana: Materials and Process Design through Mechanochemical Routes, J. Mater. Sznth. Process., vol. 8, p. 235, 2000;
15. G.C. Constantinescu, M. Negoiu, C. Constantinescu: Chimie Anorganică, vol. I, Ed. Tehnică, București, 1986;
16. I. Teoreanu, L. Nicolescu, N. Ciocca, V. Moldovan: Introducere în știința materialelor anorganice, vol. I, Ed. Tehnică, București, 1987;
17. M.B. Kakade, S. Ramanathan, B.B. Kalekar: Thermal Decomposition and Phase Evolution Behavior of Precursors for YAG Prepared by Solution Combustion Technique, BARC Newsletter, Founders Day Special Issue, p. 71, 2002;
18. E. Papin, P. Grosseanu, B. Guilhor, M. Benabdesselam, P. Iacconi: Point defects effect on the sintering of alumina , Key. Eng. Mater., vols. 132-136, p. 232, 1997;

19. A.L. Maximenko, E.A. Olevsky: Effective Diffusion Coefficients in Solid-State Sintering, *Acta. Mater.*, vol. 52, p. 2953, 2004;
20. M. Kizilyalli, J. Corish, R. Metselaar: Definitions of Terms for Diffusion in the Solid State, *Pure Appl. Chem.*, vol. 71, p. 1307, 1999;
21. D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford: *Chimie anorganică*, Ed. Tehnică, București, 1998;
22. R. Valenzuela: *Magnetic Ceramics*, Cambridge University Press, 1994;
23. C. Aksel: Spinel Formation, Reaction Conditions and Densification Properties of Magnesia-Spinel Composites, *Key. Eng. Mater.*, vols. 264-268, p. 1071, 2004;
24. E.R. Carter: Mechanism and Solid State Reaction Between Magnesium Oxide and Aluminium Oxide and Between Magnesium Oxide and Ferric Oxide, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 44, p.116, 1961;
25. W.D. Richardson: *Modern Ceramic Engineering*, Marcel Dekker Inc., New York, 1992;
26. A.K. Cheetham, P. Day: *Solid State Chemistry Techniques*, Clarendon Press, Oxford, 1988;
27. H. Schmalzried: Chemical kinetics at solid-solid interfaces, *Pure Appl. Chem.*, vol.72, no.11, p.2137, 2000;
28. T.J. Klemer, C. Liu, N. Shukla, X.W. Wu, D. Weller, M. Tanase, D.E. Laughlin, W.A. Soffa: Combined reactions associated with L1₀ ordering, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol.266, p.79, 2003;
29. P.R. Rioas, Jr.F. Siciliano, H.R.Z. Sandim, R.L. Plaut, A.F. Padilha: Nucleation and Growth During Recrystallization, *Materials Research*, vol.8, no.3, p.225, 2005;
30. I. Lazău: *Chimia fizică a stării solide - silicați*, vol. I., Timișoara, 1993;
31. D. Macarovici, Z. Hegedus, E.J. Popovici, M. Aneculăese: *Reacții chimice în stare solidă*, Ed. Tehnică, București, 1985;
32. E. Yalamac, S. Akkurt, M. Ciftcioglu: Low Temperature Synthesis of Spinel Powders by Mechanical Grinding, *Key Eng. Mat.*, vol.264-268, p.53, 2004;
33. I. Teoreanu, I. Nicolescu, N. Ciocea, V. Moldovan: *Introducere în știința materialelor anorganice*, vol.II, Ed. Tehnică, București, 1987;
34. S. Bhattacharyya, S.K. Das, N.K. Mira: Effect of Titania on Fired Characteristics of Triaxial Porcelain, *Bull. Mater. Sci.*, vol.28, no.5, p.445, 2005;
35. E. López-Navarrete, A. Caballero, A.R. González-Elipe, M. Ocana: Low-Temperature Preparation and Structural Characterization of Pr-doped Ceria Solid Solutions, *J. Mater. Res.*, vol.17, no.4, p.797, 2002;
36. C. Păcurariu, D. Cor, I. Lazău, R.I. Lazău: Thermoresistent Pigments Containing Vanadium. Composition-Synthesis Conditions-Structure-Color Correlations, *Advances in science and technology*, vol.34, p.69, 2003;
37. F.H. Norton: *Fine Ceramics. Technology and Applications*, Ed. McGraw-Hill Book Company, New York, St. Louis, San Francisco, Dusseldorf, London, Mexico, Panama, Sydney, Toronto, 1970;
38. M. Enache: *Tehnologia ceramicii și refractarelor*, vol.II, Timișoara, 1984;
39. Ș. Solacolu, F. Paul: *Chimia fizică a solidelor silicice și oxidice*, vol.II, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1984;
40. I. Drăgoi: *Curs de tehnologia lianților și betoanelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1963;

41. I. Lazău, C. Păcurariu, R.I. Lazău: Study of the Specific Features Regarding the Formation of the Spinel Phases in the $\text{CoO-Co}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ System, *Interceram*, vol.51, no.4, p.266, 2002;
42. C. Păcurariu, I. Lazău, M. Jurca, D. Becherescu: Comparative Study Concerning the Synthesis of Certain Oxide Compounds in the Systems MoO-TiO_2 and MoO-SiO_2 by Different Methods, *Materials Engineering*, vol.10, no.2, p.139, 1999;
43. S.K. Roy: Explosion that Creates Materials, *Everyman's Science*, vol.39, no.3, August-September, p.140, 2004;
44. A.M. Segadaes: Oxide powder synthesis by the Combustion route, *Euroceram News*, no.9, p.1-5;
45. R.I. Lazău, D. Becherescu, C. Păcurariu, R. Ianoș, G. Kovacs: Using Wastes From Leather Industry as Chromium Source for Ceramic Pigments, *ISIEM*, 18-21 October, Eindhoven, The Netherlands, p.7, 2004;
46. R.I. Lazău, C. Păcurariu, D. Becherescu, R. Ianoș: Ceramic Pigments with Chromium Content From Leather Wastes, *Abstract Book, IX Conference and Exhibition of the European Ceramic Society*, 19-23 June, Portorož, Slovenia, p.224, 2005;
47. R.I. Lazău, D. Becherescu, R. Ianoș: Study of the Pigment-Glaze Interaction During the Firing Process, *Proceedings of The Sixth Students' Meeting, School of Ceramics*, 1-2 December, Novi Sad, Serbia and Montenegro, p.125, 2005;
48. I. Lazău, C. Păcurariu, Z. Ecsedi, R. Ianoș: Metode neconvenționale utilizate în sinteza compușilor oxidici, Ed. Politehnica, Timișoara, 2006;
49. D. Becherescu, I. Lazău, I. Menessy, S. Vlaicu, F. Winter: Brevet România, nr. 93046/1987, nr. 94694/1987, nr. 94695/1987, nr.94696/1987;
50. S.A. Sim : Teză de doctorat, Sinteza unor compuși oxidici prin metode neconvenționale, Universitatea „Politehnica” din Timișoara, 2003;
51. R.M. Jurca: Pigmenți ceramici din precursori hidrosilicatici, Teză de doctorat, Universitatea „Politehnica” din Timișoara, 2004;
52. I. Lazău, M. Jurca, O. Martin: Utilizarea hidrosilicatului de calciu de precipitare la obținerea unor pigmenți ceramici, *Materiale de Construcții*, 20 (41), p. 223-225, 1990;
53. L. Ciontea-Mirea, F. Winter: Pigmenți luminescenți pe bază de silicat de zinc, *Materiale de Construcții*, vol. 3, p. 176-178, 1986;
54. I. Lazău, C. Păcurariu, Z. Ecsedi, R. Ianoș: Metode neconvenționale utilizate în sinteza compușilor oxidici, *Zilele Academice Timișene* 10, 24-25 mai, Timișoara, 2007;
55. R. Ianoș, I. Lazău, C. Păcurariu: The synthesis of some oxides using the combustion method. Study of the reactivity of different metal nitrates-fuels mixtures, *Roumanian Journal of Materials*, vol. 2,p. 102-119, 2006;
56. J.J. Kingsley, K.C. Patil: A novel combustion process for the synthesis of fine particle α -alumina and related oxide materials, *Mater. Lett.*, vol. 6, p. 427, 1988;
57. T. Mimani, S. Ghosh: Combustion synthesis of cobalt pigments: Blue and pink, *Curr. Sci.*, vol. 7, no.78, p. 892-896, 2000;
58. K.C. Patil, S.T. Aruna, S. Ekambaram: Combustion synthesis, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 2, no. 2, p. 158-165, 1997;
59. C. Păcurariu, I. Lazău, D. Becherescu, I. Boboș: Characterization of spinel pigments in the $\text{ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ system prepared using organometallic precursors, *Rev. Roum. Chem.*, vol. 6, no. 42, p. 447-454, 1997;

60. K.C. Patil, S.T. Aruna, T. Mimani: Combustion synthesis: An update, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 6, no.6, p. 507-512, 2002;
61. S.T. Aruna, K.C. Patil: Synthesis and properties of nanosize titania, *J. Mater. Synth. Process.*, vol. 3, no.4, p. 175-179, 1996;
62. T.V. Anuradha, S. Ranganathan, T. Mimani, K.C. Patil: Combustion synthesis of nanostructured barium titanate, *Scripta Mater.*, vol. 44 (8-9), p.2237-2241, 2001;
63. C. Păcurariu: Teză de doctorat – Pigmenți termostabili, Ed. Politehnica, Timișoara, 1997;
64. M. Bîrzescu, C. Păcurariu, M. Ștefănescu: Al(III)-Co(II)-Zn(II) heteropolinuclear glioxilates as precursors for spinel thermoresistant pigments, *Chem. Bull. POLITEHNICA Univ.(Timișoara)* vol.41, nr.55, p. 80, 1996;
65. M. Bîrzescu, M. Ștefănescu, M. Brezeanu, M. Andruh: The 3rd National Congr. Of Chemistry, Bucharest, 21-24 sept., p. 46, 1988;
66. M. Ștefănescu, V. Sasca, M. Bîrzescu, D. Crișan, M. Mracec: Obținerea cromitului de cupru prin descompunerea termică a complexului de Cr(III)-Cu(II) conținând ca ligand dianionul glioxilat, *Rev. Chim.* vol. 40, p. 788 1998;
67. M. Bîrzescu, M. Cristea, M. Ștefănescu, Gh. Constantin: Brevet. Rom., nr. 102501, sept.27, 1990;
68. M. Ștefănescu, V. Sasca, M. Bîrzescu, M. Mracec: The 11th Conf. Metode fizice în chimia coordinativă, 28-30 sept. Chișinău, Abstracts, p.25, 1993;
69. I. Ilie, L. Patron, M. Brezeanu, E. Segal, G. Filoti: Synthesis of nickel ferrite from polynuclear coordination compounds, *J. Mater. Sci. Lett.*, 6 (8), p. 932-934, 1987;
70. O. Carp, E. Segal, M. Brezeanu, R. Barjega, N. Stănică: Nonconventional methods for obtaining hexaferrites: I. Lead hexaferrite, *J. Therm. Anal.* 50 (1-2), p.125-135, 1997;
71. O. Carp, R. Barjega, E. Segal, M. Brezeanu: Nonconventional methods for obtaining hexaferrites: II. Barium hexaferrite, *Thermochim. Acta*, 318 (1-2), p.57-62, 1998;
72. M. Brezeanu, M. Badea, C. Ciomaga, D. Marinescu, N. Stănică, D. Ștefănescu: Polynuclear complex compounds containing chromium(III) and zinc(II), *Rev. Roum. Chem.*, 42 (10), p.955-960, 1997;
73. I. Lazău, A. Sim, C. Păcurariu, D. Becherescu: The use of some unconventional methods in the calcium aluminates synthesis, *Materiale de Construcții*, 31 (3), , p.203-209, 2001;
74. C. Păcurariu, M. Ștefănescu, I. Lazău, M. Bîrzescu: Spinel pigments in the ZnO-CoO-Al₂O₃-Cr₂O₃ system prepared from organometallic precursors, *Key Engineering Materials*, 132-136, p.113-116, 1997;
75. C. Păcurariu, I. Lazău, D. Becherescu, I. Boboș: Characterization of spinel pigments in the ZnO-CoO-Al₂O₃ system prepared using organometallic precursors, *Rev. Roum. Chem.*, p. 447-454, 1997;
76. M. Brezeanu, L. Patron, M. Andruh: Combinații complexe polinucleare și aplicațiile lor, Ed. Academiei, București, 1986;
77. M.U. Pechini, U.S. Patent No. 3330697, 1967;
78. L. A. Lessing: Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors, *Ceram. Bull.*, vol.68, no.5, p. 1002, 1989;
79. J.M. Lepetich: Teză de doctorat, Universitatea „Politehnica” București, 1999;

80. J. Yang, J. Lian, Q. Dong, Q. Guan, J. Chen, Z. Guo: Synthesis of YSZ Nanocrystalline Particles via the Citrate-nitrate Combustion Route using Diester Phosphate (PE) as Dispersant, *Mater. Lett.*, vol. 57 (19), pp.2792-2797, 2003;
81. D.W. Lee, J.H. Won, K.B. Shim: Low Temperature Synthesis of BaCeO₃ Nano powders by citrate process, *Mater. Lett.*, 57 (22-23), pp.3346-3351, 2003;
82. B.S. Barros, R. Barbosa, N.R. Dos Santos, T.S. Barros, M.A. Souza: Synthesis and X-ray Diffraction Characterization of Nanocrystalline ZnO Obtained by Pechini Method, *Inorg. Mater.*, 42 (12), pp.1348-1351, 2006;
83. A.V. Murugan, S.C. Navale, V. Ravi: Preparation of Nanocrystalline Ferroelectric BaBi₄Ti₄O₁₅ by Pechini Method, *Mater. Lett.*, 60 (8), pp.1023-1025, 2006;
84. Y.J. Lin, Y.H. Chang, W.D. Yang, B.S. Tsai: Characteristics of the Precursors and their Thermal Decomposition during the Preparation of LiNbO₃ Thin Films by the Pechini Method, *Thin Solid Films*, 515 (4), pp.1455-1460, 2006;
85. M.I.B. Bernardi, L.E. Soledade, I.A. Santos, E.R. Leite, E. Longo, J.A. Varela: Influence of the Concentration of Sb₂O₃ and the Viscosity of the Precursor Solution on the Electrical and Optical Properties of SnO₂ Thin Films Produced by the Pechini Method, *Thin Solid Films*, 405 (22), pp.228-233, 2002;
86. Y.J. Lin, Y.H. Chang, W.D. Yang, B.S. Tsai: Synthesis and Characterization of Ilmenite NiTiO₃ and CoTiO₃ Prepared by a Modified Pechini Method, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 (8), pp.789-794, 2006;
87. S. Arul Antony, K.S. Nagaraja, G.L.N. Reedy, O.M. Sreedharan: A Polymeric Gel Auto Combustion Method for the Lower Temperature Synthesis of SrR₂O₄ (R= Y, La, Sm, Eu, Gd, Er, Yb), *Mater. Lett.*, 51 (5), pp.414-419, 2001;
88. 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;
89. Z. Ecsedi: Synthesis of Tailored Porosity Materials Using the Sol-Gel Method, *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. Timișoara*, 52 (1-2), 2007, pp.1-4, 2007;
90. L.C. Klein: Sol-gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes, Noyes Publications, New Jersey, 1988;
91. A. Barău, M. Crișan, M. Gartner, A. Jitianu, M. Zaharescu, A. Ghița A, V. Danciu, V. Coșoveanu, I.O. Marian: Photothermal and Photocatalytic Processes on TiO₂ Based Materials Prepared by Sol-Gel Method, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 37 (3), p.175-178, 2006;
92. A.R. Phani, S. Santucci: Microwave Irradiation as an Alternative Source for Conventional Annealing: A study of pure TiO₂, NiTiO₃, CdTiO₃ thin films by a sol-gel process for electronic applications, *J. Phys. Condens. Matter.*, 18 (30), p.6965-6978, 2006;
93. T.F. Stoica, M. Gartner, T. Stoica, M. Losurdo, V.S. Teodorescu, M.G. Blanchin, M. Zaharescu: Properties of High-Porosity Sol-Gel Derived Indium-tin Oxide Films, *J. Optoelectronics Adv. Mater.*, 7 (5), pp.2353-2358, 2005;
94. S. Sōmiya, F. Aldinger, N. Claussen, R.M. Spriggs, K. Uchino, K. Koumoto, M. Kaneno: Handbook of Advanced Ceramics, Academic Press, London-New York-San Diego, 2003;
95. S. Youssef, R. Al Asmar, J. Podlecki, F. Pascal Delannoy, Y. Zaatar, A. Foucaran: Characterization of LiTaO₃ thin Films Fabricated by Sol-Gel Technique, *Microelectron. J.*, 38 (1), p.63-66, 2007;

96. M. Cernea: Sol-gel Synthesis and Characterization of BaTiO₃ Powder, *J. Optoelectronics Adv. Mater.*, 7 (6), p.3015-3022, 2005;
97. Y. Yuan, S. Zhang, W. You: Synthesis of MgAl₂O₄ Spinel Nanometer Powder Via Biology Polysaccharide Assisted Sol-Gel Process, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 30 (3), pp.223-227, 2004;
98. A. Jitianu, M. Raileanu, M. Crişan, D. Predoi, M. Jitianu, L. Stanciu, M. Zaharescu: Fe₃O₄-SiO₂ Nanocomposites Obtained via Alkoxide and Colloidal Route, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 40 (2-3), p.317-323, 2006;
99. Maki, S. Sakka: Preparation of alumina fibers by sol-gel method, *J. Non-Cryst. Solids*, 100 (1-3), p.303-308, 1987;
100. K.C. Song: Preparation of Mullite Fibers by the Sol-Gel Method, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 13 (1-3), p.1017-1021, 1999;
101. Y.I. Hu: Preparation of lead zirconate titanate ceramic fibers by sol-gel method, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 18 (3), p.235-247, 2000;
102. V. Corral-Flores, M. K pferling, D. Bueno-Basques, J.A. Matutes-aquino, R. Gro singer: Preparation of LaFe₁₂O₁₉ by Coprecipitation Method to Reduce the Sintering Time, *Int. J. of Mater. Prod. Tech.*, 27 (1-2), p.124-129, 2006;
103. Jr. H.E. Zorel, L.S. Guinesi, C.A. Ribeiro, M.S. Crespi: SrTiO₃ Preparation Through Coprecipitation Methods, *Mater. Lett.*, 42 (1), p.16-20, 2000;
104. Z. Peng, G. Wang, W. Zhang, L. Zhang: Nano-sized CaTiO₃ Prepared by Chemical Coprecipitation Method, *Gongneng Cailiao/Journal of Functional Materials* 27 (5), p.429-430, 1996;
105. J.P. Chen, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, G.C. Hadjipanayis, E. Devlin, A. Kostikas: Size-dependent Magnetic Properties of MnFe₂O₄ fine Particles Synthesized by Coprecipitation, *Phys. Rev. B - Condens. Matter.*, 54 (13), p.9288-9296, 1996;
106. S.P. Gaikwad, S.B. Dhesphande, Y.B. Kholam, V. Samuel, V. Ravi,: Coprecipitation Method for the Preparation of Nanocrystalline Ferroelectric CaBi₂Ta₂O₉, *Mater. Lett.*, 58 (27-28), p.3474-3476, 2004;
107. M.H. Kim, A. Golovchanski, S.I. Lee, T.G. Park, T.K. Song: Synthesis of Pb(Zr,Ti)O₃ nanopowders by milling coprecipitation method, *Journal of Electroceramics*, 13 (1-3), p. 367-371, 2004;
108. T. Nakatani, H. Okamoto, R. Ota: Preparation of CeO₂-ZrO₂ Mixed Oxide Powders by the Coprecipitation Method for the Purification Catalysts of Automotive Emission, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 26 (1-3), p.859-863, 2003;
109. C.Gh. Macarovici, D. Macarovici: *Chimia oxizilor dubli şi utiliz rile lor*, Ed. Academiei, Bucureşti, 1975;
110. M. Mitsuharu, S. Sato, *Pat. Jpn.*, No.07 268 239, Oct. 17, 1995;
111. Y. Okada, H. Ishida, K. Sasaki, J.F. Young, T. Mitsuda: Low-Temperature Synthesis of β-Ca₂SiO₄ from Hillebrandite, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 (5), p.1313-1318, 1994;
112. L. Xie, J. Ma, P. Wu, H. Tian, Z. Zhao, J. Zhou, Y. Hu, Y. Wang, J. Tao, X. Zhu: Hydrothermal Synthesis and Characterization of Bismuth Titanate Regular Tetrahedron Crystallites, *Mater. Res. Bulletin* 42 (2), p.389-393, 2007;
113. J.R. Kim, W.J. Myeong, S.K. Ihm: Characteristics in Oxygen Storage Capacity of Ceria-Zirconia Mixed Oxides Prepared by Continuous Hydrothermal Synthesis in Supercritical Water, *Appl. Catalysis B: Environmental*, 71 (1-2), p.57-63, 2007;

114. Q. Pan, J. Jia, K. Huang, D. He: Intense Blue-Light Emission From Hydrothermally Synthesized Lead Zirconate Titanate Platelets, *Mater. Lett.*, 61 (4-5), p.1210-1213, 2007;
115. J. Niu: Hydrothermal Synthesis of Nano-Crystalline Hydroxyapatite, *Key Engineering Materials*, 330-332 I, p.247-250, 2007;
116. A.M. Qin, Y.P. Fang, C.Y. Su: Hydrothermal Synthesis of HgTe rod-shaped Nanocrystals, *Mater. Lett.*, 61 (1), p.126-129, 2007;
117. Z. Tang, L. Hu, Z. Zhang, J. Li, S. Luo: Hydrothermal Synthesis of High Surface Area Mesoporous Lithium Aluminate, *Mater. Lett.* 61 (2), p.570-573, 2007;
118. G. Zhang, F. He, X. Zou, J. Gong, H. Tu, H. Zhang, Q. Zhang, Y. Liu: Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Property of KNb_3O_8 with Nanometer leaf-like Network, *J. Alloy. Comp.*, 427 (1-2), p.82-86, 2007;
119. J. Yu, J. Xiong, B. Cheng, Y. Yu, J. Wang: Hydrothermal Preparation and Visible-light Photocatalytic Activity of BiWO Powders, *J. Solid State Chem.*, 178 (6), p.1968-1972, 2005;
120. J. Pâris, R. Pâris: *Bull. Soc. Chim.*, France, vol. 4, p.1138, 1965;
121. C.Gh. Macorovici, E. Moțiu: *Stud. Univ. Babeș-Bolyai*, p.15, 1973;
122. C.Gh. Macorovici, M. Benea: Oxydes mixtes au titane. Le proprietes electriques et magnetiques des oxydes $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$ et $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$, *Rev. Roum. Chim.*, vol. 16, nr. 3, p. 389, 1971;
123. C.Gh. Macorovici, G. Schmidt: Uber zirkonium-kobalt-doppeloxide, *Rev. Roum. Chim.*, vol. 16, p. 1759, 1971;
124. C.Gh. Macorovici, M. Biron, E. Perțe, M. Străjescu: Thermal properties of solid coordination compounds, vol. 19, p.805, 1974;
125. M. Brezeanu, E. Tatu, S. Bocai, O. Brezeanu, E. Segal, L. Patron: Non-Isothermal Decomposition Kinetics of Polynuclear Coordination Compounds, *Thermochim. Acta.*, vol. 78, p. 351, 1984;
126. O. Ilie: Teză de doctorat, Institutul Tehnic București, 1985;
127. M. Brezeanu, S. Safarica, E. Segal, L. Patron, T. Robu: An analysis of thermal decomposition of coordination polinuclear compounds in Fe(III), Mn(II), Ni(II) systems, *Rev. Roum. Chim.*, vol. 27, nr. 1, p. 137, 1982;
128. P. Spacu, S. Ploștinaru, L. Patron, N. Stănică, C. Lepădatu: Mixed coordination compounds of lanthanoides and Co(II) with 4-amino-2-hidroxybenzoic acid, *Rev. Roum. Chim.*, vol. 38, nr. 7, p. 817, 1993;
129. M.E. Stoia: Teză de doctorat – Contribuții la obținerea de nanomateriale cu proprietăți magnetice, nedispersate și dispersate în matrici anorganice, Universitatea „Politehnica” din Timișoara, 2006;
130. T. Dippong: Teză de doctorat – Nanomateriale pe bază de cobalt nedispersate și dispersate în matrice de silice, Ed. Politehnica, Timișoara, 2008;
131. R. Ianoș, I. Lazău, C. Păcurariu: Sinteza compușilor oxidici prin metoda combustiei, Ed. Politehnica, 2008;
132. I. Lazău, C. Păcurariu, R. Ianoș, Z. Ecsedi, **S. Ianoșev**: Particular aspects of oxide powders synthesis using unconventional methods, *Romanian Journal of Materials*, vol. 37, nr. 3, p 185, 2007;
133. R. Ianoș: Teză de doctorat – Sinteza unor oxizi, compuși oxidici și soluții solide oxidice prin metoda combustiei, Ed. Politehnica, Timișoara, 2008;
134. R. Ianoș, I. Lazău, C. Păcurariu C: The Synthesis of some Oxides using the Combustion Method. Study of the Reactivity of different Metal Nitrates-fuels Mixtures, *Roumanian Journal of Materials*, vol. 36, nr. 2, p.102, 2006;

135. E.M. Levin, C.R. Robbins, H.F. McMurdie: Phase Diagrams for Ceramists, The American Ceramic Society, Columbus-Ohio, 1964;
136. L. E. Orgel: Ion Compression and the Colour of Ruby, *Nature*, vol.179, p. 1348, 1957;
137. I. Lazău, C. Păcurariu, **S. Ianoșev**, R. Lazău: Unconventional methods used in the synthesis of some thermoresistant pigments relied on the Al^{3+} with Cr^{3+} substitution, *Consilox*, Ed. a-X-a 10-12 Septembrie, Timișoara, 2008;
138. **S. Ianoșev**, R. Lazău, M. Suba, C. Păcurariu, I. Lazău: Synthesis and Characterization of Some Thermoresistant pigments Based on $Al^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$ Substitution, *Studia Universitatis Babeș-Bolyai, Chemia*, LIV, 1, p. 189-202 2009;
139. D. Bechrescu, V. Cristea, I. Menessy, F. Winter: *Chimia fizică a stării solide*, vol. II, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1987;
140. R.A. Eppler: *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940, Weinheim, vol. A5, p. 545, 1986;
141. C. Păcurariu, M. Bârzescu, I. Lazău, M. Brezeanu, D. Becherescu: Spinel Pigments in the ZnO-CoO-NiO- Al_2O_3 System Prepared by the Thermal Conversion of Complex Heteropolynuclear Combinations, *Mater. Eng.*, vol. 11, nr. 2, p.129, 2000;
142. **S. Ianoșev**, I. Lazău, C. Păcurariu, A. Goleanu: Spinel Pigments Synthesis by the Thermal Conversion of Complex Combinations, *Proceedings of 2nd International Congress on Ceramics*, June 29 – July 4, 2008, Verona, Italy;
143. S. Guggilla, A. Manthiam: *J.Electrochem. Soc.* L120, p. 144, 1997;
144. I. Ganesh, B. Srinivas, R. Johnson, B.P. Mahajan: Effect of Fuel Type on Morphology and Reactivity on Combustion Synthesis $MgAl_2O_4$ Powders, *Br. Ceram. Trans.*, 101, pp.247-254, 2002;
145. I. Ganesh, R. Johnson, R. Rao, G.V.N. Mahajan, Y.R. Madavendra, S.S. Reddy: Microwave-assisted Combustion Synthesis of Nanocrystalline $MgAl_2O_4$ Powders, *Ceram. Int.*, 31, pp. 67-74, 2005;
146. A.K. Adak, S.H. Saha, P. Pramanik: Synthesis and Characterization of $MgAl_2O_4$ Spinel by PVA Evaporation Technique, *J. Mater. Sci. Lett.*, 16, pp. 234-235, 1997;
147. D. Domanski, G. Urretavizcaya, F.J. Castro, F.C. Gennan: Mechanochemical Synthesis of Magnesium Aluminate Spinel powder at Room Temperature, *J. A. Ceram. Soc.*, 87, pp. 2020-2024, 2004;
148. S. Angappan, L.J. Berchmans, C.O. Augustin: Sintering Behaviour of $MgAl_2O_4$ – a Prospective anode Material, *Mater. Lett.*, 58, pp. 2283-2289, 2004;
149. A. Ghosh, S.K. Das, J.R. Biswas, H.S. Tripathi, G. Banerjee: The Effect of ZnO Addition on the Densification and Properties of Magnesium Aluminate Spinel, *Ceram. Int.*, 26, pp. 605-608, 2000;
150. I. Ganes, S. Bhattacharjee, B.P. Saha, R. Johnson, Y.A. Mahajan: A New Sintering Aid for magnesium Aluminate Spinel, *Ceram. Int.*, 27, pp. 773-779, 2001;
151. O. Knache, K. Kubaschewski, K. Hesselmann: "Thermochemical Properties of Inorganic Substances", Second Edition, Springer-Verlag, Berlin, 1991;
152. M.F.M. Zawrah, A.A. El Kheshen: Synthesis and Characterisation of Nanocrystalline $MgAl_2O_4$ Ceramic Powders by Use of Molten Salts, *Br. Ceram. Trans.*, vol. 101, nr.2, p.71, 2002;
153. G. Monros: Recent Advances in The Research for New Ceramic Pigments, *CIMTEC 2002 -10th International Ceramics Congress International*

- Symposium, „Science for new Technology of Silicate Ceramics” , Advances in Science and Technology vol. 34, Florence, Italy, July 14-18, p.255, 2002;
154. R.I. Lazău: Teză de doctorat – Studii asupra parametrilor care influențează culoarea glazurilor ceramice cu ioni tranziționali, Ed. Politehnica, Timișoara, 2007;
155. R. Ianoș, **S. Ianoșev**, R. Lazău, C. Păcurariu, P. Barvinschi: Sinteza perovskiților prin metode neconvenționale, Zilele Academice Timișene, 24-25 Mai, 2007;
156. G. Marcu: Chimia compușilor coordinative, Ed. Academiei Române, București 1984;
157. M.A. Heyns, P.M. Harden: Evidence for the existence of Cr(IV) in chromium-doped malayaite $\text{Cr}^{4+}:\text{CaSnSiO}_5$; a resonance Raman Study, Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 60, 2, p. 277, 1999;
158. I. Shingo, K. Shigeto, K. Ikuo, H. Masahiko: Chemical State of Chromium in tin-sphene, J. of Ceram. Soc. of Japan, vol. 94, no.5, p. 457, 1986;
159. R.S. Pavlov, V.B. Marzá, J.B. Carda: Electronic Absorbtion Spectroscopy and Colour of Chromium-Doped Solids, J. of Mater. Chem., vol. 12, nr. 9, p. 2825, 2002;
160. E.S.M. Seo, W.K. Yoshito, V. Ussui, D.R.R. Lazar, S.R.H.M. Castahno, J.O.A. Paschoal: Influence of the Starting Materials on Performance of High Temperature oxid Fuel Cell Devices, Mater., Res., vol.7, p. 216-220, 2004;
161. J. W. Fergus: Lanthanum Chromite-Based Materials for Solid Oxide Fuel Cell, Interconnects, Solid State Ionics, vol. 171, p. 1-15, 2004;
162. N. Sakai, H. Yokokawa, T. Horita, K. Yamaji: Lanthanum Chromite-Based Materials, Interconnects as Key Materials for SOFC Stack Development, Int. J. Appl. Ceram. Tec., vol. 1, p.23-30, 2004;
163. D.B. Meadowcroft: Some Properties of Strontium-Doped Lanthanum Chromite, J. Phys.D: Appl. Phys., vol. 2, p. 1225-1233, 1969;
164. M.R. Guire, S.E. Dorris, R.B. Poeppel, S. Morissette, U. Balachandran: Coprecipitation Synthesis of Doped Lanthanum Chromite, J. Mater. Sci., vol. 8, p. 2327-2335, 1993;
165. S. Bilger, G. Blar, R. Forthmann: Sol-Gel Synthesis of Lanthanum Chromite Powder, J. Eur. Ceram. Soc., vol. 17, p. 1027-1031, 1997;
166. D. Berger, V. Fruth, I. Jitaru: Synthesis and Characterisation of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ with large Surface Area, Mater. Lett., vol. 58, p. 2418-2422, 2004;
167. D. Berger, I. Jitaru, N. Stanica, R. Perego, J. Schoonmann: Complex precursors for doped Lanthanum Chromite Synthesis, J. Mater. Synt. Process., vol. 9, p. 137-142, 2001;
168. L. P. Rivas-Vazques, J.C. Rendon-Angels, J.L. Rodriquez-Galicia, K.J. Zhu, K. Yanagisawa: Hydrothermal Synthesis and Sintering of Lanthanum Chromite Powders Doped with Calcium, Solid State Ionics, vol. 172, p. 389-392, 2004;
169. L.P. Rivas-Vazques, J.C. Rendon-Angels, J.L. Rodriquez-Galicia, C.A. Gitierrey-Chavarria, K.J. Zhu, K. Yanagisawa: Preparation of Calcium Doped LaCrO_3 Fine Powders bz Hzdothermal Method and its Sintering, J.Eur. Ceram. Soc., vol. 26, p. 81-88, 2006;
170. T. Lone-Wen, A.A. Lessing: Modified Resin-Intermediate Processing of Perovskite Powders, Part. II. Processing for Fine, Nonagglomerated Sr-Doped Lanthanum Chromite Powders, J.Mater. Res., vol. 7, p.511-519, 1992;

171. S. Biamino, C. Badini: Combustion Synthesis of Lanthanum Chromite Starting from Water Solutions: Investigation of Process Mechanism by DTA-TGA-MS, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, p. 3021-3034, 2004;
172. R.H.G.A. Kiminami, M.R. Morelli: Microwave-Assited Combustion Synthesis of LaCrO_3 Nanopowders, *J. Metastable Nanocryst. Mater.*, vol. 22, p. 91-96, 2004;
173. D. Kishori, A. Mukasyan, A. Varma: Aqueous Combustion Synthesis of Strontium-Doped Lanthanum Chromite Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 86, p. 1149-1154, 2003;
174. Y. Yong-Jie, W. Ting-Lian, T. Hengyong, W. Da-Qian, Y. Jianhua: Characteristics of Lanthanum Strontium Chromite Prepared by Glycine Nitrate Process, *Solid State Ionics*, vol. 135. P. 475-479, 2000;
175. G. Zhu, X. Fang, C. Xia, X. Liu: Preparation and electrical Properties Of $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ Using a Glycine Nitrate Process, *Ceram. Int.*, vol. 31, p. 115-119, 2005;
176. Z. Zhong: Stoichiometric Lanthanum Chromite Based Ceramic Interconnects with Low Sintering Temperature, *Solid State Ionics*, vol. 177, p. 757-764, 2006;
177. K. Zupan, D. Kolar, M. Marinšek: Influence of Citrate-Nitrate Reaction Mixture Paking on ceramic Powder Properties, *J. Power Sources*, vol. 86, p. 417-422, 2000;F
178. K. Zupan, S. Pejovnik, J. Maček: Synthesis of Nanometer Crystalline Lanthanum Chromite Powders by the Citrate-Nitrate Autoignition Reaction, *Acta. Chim. Slov.*, vol. 48, p. 137-145, 2001;
179. C. Păcurariu, I. Lazău, Z. Ecsedi, R. Lazău, P. Barvinschi, G. Mărginea: New Synthesis Methods of MgAl_2O_4 spinel, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 88, p. 707-710, 2007;
180. I. Lazău, C. Păcurariu, R. Ianoș. Z. Ecsedi: Peculiarities of Ceramic Powders Synthesis using the Combustion Method, *Romanian Journal of Chemistry*, vol. 50, p. 919-927, 2005;
181. C. Păcurariu, I. Lazău, R. Ianoș, **S. Ianoșev**, Z. Ecsedi, P. Barvinschi: Comparative study regarding the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ perovskite formation using unconventional synthesis methods, *J. Therm. Anal. Cal.*, vol. 94, no.2, p. 343-348, 2008;
182. A. Ianculescu, A. Brăileanu, I. Pasuk, M. Zaharescu: Phase Formation Study of Alkaline Earth-Doped Lanthanum Chromite, *J. Therm. Anal. Cal.*, vol. 66, p. 501-507, 2001;
183. S. Solacolu:, F. Paul: *Chimia fizică asilicaților tehnici*, Ediția a-II-a, Ed. Tehnică, București, 1968;
184. N.A. Toporov, W. Eitel, M.V. Cerchez, L. Merineanu: *Revista de materiale și Construcții*, nr. 11, 1969;
185. A.N. Winchell, H. Winchell: *The Microscopical Properties of Artificial Inorganic Solids*, Academic Press, New York, 1964;
186. ***The Powder Diffraction Files, JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards International Centre for Diffraction data, 1997;
187. I. Lazău, C. Păcurariu, R.M. Jurca, G. Kovacs: Synthesis of Cordierite and of Some Pigments with Cordierite Structure by the Sol-gel Method, *Building Materials*, vol. 29 nr. 2, p. 85, 1999;
188. L.I. Cerepanina, V.P. Pîrkov, L.A. Bizir, A.N. Denisov: Ceramic Pigments with Cordierite Structure in the $\text{MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system, *Steklo i Keramika*, nr. 12, p. 27, 1978;

189. **S. Ianoşev**, R. Ianoş, I. Lazău, C. Păcurariu, P. Barvinschi: Studiul interacţiunilor în sistemul $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, utilizând metode neconvenţionale, Consilox, Ed. a-X-a 10-12 Septembrie, Timişoara, 2008;
190. V.P. Pîrkov, L.I. Cerepanina, A.N. Denisov, L.A. Bizir, "Ceramic pigments with cordierite structure" *Steklo i Keramika*, nr. 5, p. 22, 1981;
191. V.F. Pavlov, O. Nmcenok, V.C. Mitrohin: Cordierite synthesis from low temperature mixtures, based on the magnesium content materials, *Steklo i Keramika*, nr. 1, p. 21, 1978;
192. S-J. Lee, C-H. Lee, M.K. Waltraud: Synthesis of oxide ceramic powders by polymerized organic inorganic complex route, *J. Ceram. Proc. Res.*, vol.1 p. 92-95, 2000;
193. C. Ghitulica, E. Andronescu, O. Nicola, A. Dicea, M. Birsan: Preparation and characterization of cordierite powders, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 2-3, p. 710-713, 2007;
194. Okuyama, Masahiko, Fukui, Toshimi, Sakurai, Chihiro: Effects of solvent and alkoxy group on powder precipitation of cordierite by complex-alkoxide hydrolysis, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 2-3, p. 112-120, 1992;
195. K.C. Chan, J. Ovenstone, C.B. Ponton: Emulsion processing as a novel route to cordierite, *J. Mater. Sci.*, vol. 5, p. 971-976, 2002;
196. A. Douy: Organic gels in the preparation of silica-aluminates powders. II. Cordierite, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 6, p. 397-403, 1991;
197. R.G. Chandran, K.C. Patil, G.T. Chandrappa: Combustion synthesis, characterization, sintering and microstructure of mullite-cordierite composites, *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 8, p. 548-551, 1995;
198. R.G. Chandran, K.C. Patil: Combustion synthesis, characterization, sintering and microstructure of cordierite", *Brit. Ceram. Trans.*, vol. 6, p. 239-245, 1993;
199. A. Douy: Synthesis of cordierite powder by spray-drying, *J. Non-Cryst. Solids*, nr. 147-148, p. 554-558, 1992;
200. **S. Ianoşev**, I. Lazău, C. Păcurariu, A. Avramescu: Cordierite ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$) Synthesis by Unconventional Methods, *Journal Processing and Applications of Ceramics*, vol. 2, nr. 1, p. 38, 2008;
201. I. Lazău., M. Jurca, S. Şimon: Reaction mechanisms in the MgO-SiO_2 and CaO-MgO-SiO_2 systems, *J. Building Mater.*, vol. 4, p. 255, 1992;
202. I. Lazău, I. Drăgoi: The influence of the initial state reactants on their succession of compounds formation in the MeO-SiO_2 system, *Proceedings of 3rd Conf. Solid State Chemistry*, Bratislava, p. 138, 1996;
203. I. Lazău, M.R. Jurca, O. Martin: The use of precipitates calcium hydrosilicate in the synthesis of some ceramic pigments, *J. Building Mater.*, vol. 4, p. 223, 1990;
204. A. Forés, M. Llusar, J.A. Badenes, J. Calbo, M.A. Tena, G. Monrós: Cobalt minimisation in willemite ($\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4$) ceramic pigments, *Green Chemistry*, vol. 2, p. 93, 2000;
205. L.K.C. de Souza, J.R. Zamian, G.N. da Rocha Filho, L.E.B. Soledade, I.M.G. dos Santos, A.G. Souza, T. Scheller, R.S. Angelica, C.E.F. da Costa: Blue pigments based on $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ spinel synthesized by the polymeric precursors method, *Dyes and Pigments*, vol. 81, p. 187, 2009;
206. I. Lazău, C. Păcurariu, R.I. Lazău: Isomorphy relationships – theoretical base for rational elaboration of oxide composition, *Romanian Journal of Materials*, vol. 3, p. 194, 2005;

207. C. Păcurariu, I. Lazău, C. Davidescu, R. I. Lazău: Correlation between the color, the structure and the electronic spectra of some cobalt compounds, *Solid State Chemistry 2000*, Prague,, September 3-8, p. 307, 2000;
208. I. Lazău, **S. Ianoșev**, C. Păcurariu, R. Lazău, I. Coroviță: Pigmenți termorezistenți obținuți prin substituția $Me^{2+} \rightarrow Co^{2+}$ în diverse structuri, *Revista Materiale de Construcții -în curs de publicare*;
209. A.B.P. Lever: *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, London, New York, 1968;
210. N.N. Greenwood, A. Earnshaw: *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, 1984;
211. A. Goleanu, **S. Ianoșev**: Self-Glazing Phenomenon within Ceramics, 10th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, 17-21 Iunie, Berlin, Germania, 2007;
212. R.A. Schroeder, L.L. Lyons: Infra-red spectra of the crystalline inorganic aluminates, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 5, p. 1155, 1966;
213. J.J. Vijaya, L.J. Kennedy, G. Sekaran, B. Jeyaraj, K. S. Nagaraja: Utilization of strontium added $NiAl_2O_4$ composites for the detection of methanol vapors, *Journal of Hazardous Materials* , no. 153, p. 767, 2008;
214. N. Ouahdi, S. Guillemet, J.J. Demai, B. Durand, L. Er Rakho, R. Moussa, A. Samdi: Investigation of the reactivity of $AlCl_3$ and $CoCl_2$ toward molten alkali-metal nitrates in order to synthesize $CoAl_2O_4$, *Materials Letters*, no. 59, p. 334, 2005;
215. S. Angappan, L.J. Berchmans, C.O. Augustin: Sintering behaviour of $MgAl_2O_4$ - a prospective anode material, *Materials Letters*, no. 58, p. 2283, 2004;
216. P. Tarte: Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO_4 tetrahedra and AlO_6 octahedra , *Spectrochimica Acta Part A*, vol. 7, p. 2127, 1967;