

SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR COMPUȘI OXIDICI NANOCRISTALINI SIMPLI, MICȘTI ȘI ÎN AMESTEC CU SiO_2 DIN AZOTAȚI METALICI ȘI POLIOLI

Teză de doctorat – Rezumat

pentru obținerea titlului științific de doctor la

Universitatea Politehnică Timișoara

în domeniul de doctorat CHIMIE

autor chim. Grigorie Alexandra Carmen

conducător științific Prof.univ.dr.chim. Ștefănescu Mircea

luna Decembrie anul 2017

Metodele care se utilizează în sinteza materialelor sunt dintre cele mai diferite, fiecare metodă asigurând anumite caracteristici de performanță produsului rezultat. Obținerea materialelor oxidice prin metode neconvenționale de sinteză s-a impus ca o necesitate fără de care evoluția tehnologiilor de obținere al acestor tipuri de materiale nu ar putea avea loc.

De fiecare dată când se dorește realizarea unui produs cu anumite proprietăți, se pornește de la sinteza pulberii dorite. Starea în care se află reactanții este unul dintre cei mai importanți factori ce afectează desfășurarea reacțiilor chimice.

Scopul tezei constă în sinteza și caracterizarea unor compuși oxidici pe bază de Fe, Zn, Mg și Al prin metoda precursorilor de tip carboxilați, precum și comportarea termică a acestor sisteme oxidice în amestec cu SiO_2 prin metoda descompunerii carboxilaților metalici în geluri hibride de silice.

Compușii studiați au fost oxizi simpli Fe_2O_3 , ZnO, MgO și Al_2O_3 și oxizi micști $\text{ZnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ și $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ obținuți din carboxilați metalici de Fe (grupa VIII-b), Zn (grupa II-b), Mg (grupa II-a), Al (grupa III-a).

Obiectivele urmărite au avut în vedere:

- Sinteza și caracterizarea $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ din $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ și polietilenglicol (PEG);
- Sinteza și caracterizarea oxizilor simpli din precursori de tip carboxilat de Zn(II), Mg(II) și Al(III) obținuți din azotați și 1,3-propandiol (1,3-PD);
- Sinteza și caracterizarea oxizilor dubli din precursori amestec de carboxilați de Zn(II) și Al(III), respectiv de Mg(II) și Al(III);
- Studiul influenței SiO_2 asupra sintezei oxizilor simpli și micști în geluri hibride de silice, obținuți din compuși de tip carboxilat;
- Studiul proprietăților electrice a nanopulberilor de ZnO, ZnAl_2O_4 și MgAl_2O_4 obținute prin metoda combinațiilor complexe de tip carboxilat.

Tematica se înscrie în tendințele actuale ale cercetării științifice și aduce o contribuție importantă la studiul metodelor de sinteză și caracterizare a compușilor oxidici nanocrystalini. Procedul de sinteză al nanomaterialelor oxidice este o metodă originală prin care se obțin pulberi oxidice cu particule de dimensiuni nanometrice la temperaturi relativ joase și cu un randament de practic 100 %.

Caracterizarea acestora s-a realizat prin tehnici de investigare moderne, utilizate în permanență pe parcursul studiilor experimentale.

Capitolul 1. Studiu de literatură

Primul capitol al tezei prezintă un studiu de literatură comprehensiv asupra nivelului actual al cercetării în domeniul abordat. O parte importantă a acestui capitol o constituie studiul critic bine documentat referitor la metodele de obținere ale oxizilor simpli, micști și în amestec cu SiO_2 .

Pentru obținerea materialelor oxidice nanocristaline se folosesc metodele convenționale, clasice bazate pe calcinarea unor amestecuri mecanice de oxizi sau săruri [1] și metodele de sinteză neconvenționale [2-4].

De-a lungul timpului au fost elaborate o serie de metode specifice care oferă un control bun asupra omogenității, purității și dimensiunii particulelor, sunt mai prietenoase cu mediul (consumul de energie este mai redus), iar temperaturile de obținere a produșilor de reacție sunt mai scăzute comparativ cu metodele convenționale [5, 6].

În acest capitol s-au prezentat aspecte cu privire la sistemele oxidice simple (Fe_2O_3 , ZnO , MgO , Al_2O_3) și duble de tip spinel (ZnAl_2O_4 , MgAl_2O_4), precum și în amestec cu SiO_2 . S-au descris metodele de sinteză utilizate pentru obținerea gelurilor hibride organice-anorganice, procesele implicate și factorii care influențează formarea gelurilor de silice.

Totodată s-au prezentat în mod detaliat metodele originale utilizate în sinteza precursorilor de tip carboxilați, generatori de sisteme oxidice simple, mixte și înglobate în matrici de SiO_2 .

S-a făcut un studiu bibliografic și asupra proprietăților și aplicațiilor acestor materiale precum și asupra metodelor de caracterizare ce se pretează la studiul materialelor.

Capitolul 2. Sinteza oxizilor simpli din precursori de tip carboxilat de Fe(III), Zn(II), Mg(II) și Al(III)

În acest capitol s-a prezentat obținerea și caracterizarea oxizilor simpli (Fe_2O_3 , ZnO , MgO și Al_2O_3) din combinații de tip carboxilați metalici obținute prin reacția redox dintre azotații metalici și dioli (1,3-propandiolul și polietilenglicolul).

Metoda a constat în oxidarea la cald, în soluție apoasă a diolului 1,3-propandiol, la dianionul carboxilat de către ionul azotat din azotații metalici ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$).

În cadrul tezei s-a folosit, pentru prima dată în sinteză, diolul de tip polimer, polietilenglicolul (PEG) și s-a urmărit în ce măsură acționează ca agent reducător asupra unui ion tranzițional Fe(III), studiat mult în reacția cu diolii cu catenă mai scurtă, când s-au obținut rezultate evidente în formarea compușilor de tip carboxilați.

Polimerul a mai fost utilizat la sinteza nanoparticulelor prin metoda polioliol, unde PEG este solvent și agent reducător [7]. Nam et al. [8] și Popa et al. [9] au raportat rolul reducător și stabilizator al PEG în sinteza nanoparticulelor de argint.

În studiile efectuate, s-a urmărit rolul PEG-ului în amestec cu $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, respectiv în amestec cu carboxilatul de Fe(III), obținut în urma reacției redox dintre 1,3-propandiol și azotat de Fe(III).

În cazul amestecului $\text{PEG-Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, au fost sintetizate amestecuri $\text{PEG:Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ în rapoarte molare diferite (0,10; 0,25; 0,5; 0,75) și au fost supuse analizei termice.

S-a constatat că în amestec cu PEG, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ anhidru se stabilizează în intervalul de temperatură 130-200 °C, descompunerea sa având loc la temperaturi mai ridicate, atunci când și PEG începe să se descompună. Atmosfera reducătoare (CO și NO_x rezultați din descompunerea PEG și $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) a favorizat formarea și stabilizarea lui Fe_2O_3 la temperaturi joase.

Este cunoscut faptul că prin descompunerea termică a $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ în aer, se obține altă formă polimorfă a oxidului de fier, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, până la 500 °C [10]. Din studiile noastre am

ajuns la concluzia că pentru obținerea lui γ -Fe₂O₃ la 300 °C ca fază unică cu diametrul de 7,5 nm este necesar un raport molar minim PEG-azotat de fier de 0,25:100 pentru a crea un mediu reducător potrivit în timpul descompunerii PEG-ului.

Din măsurătorile magnetice s-a constatat că proprietățile magnetice ale nanoparticulelor de γ -Fe₂O₃ pot fi controlate prin raportul molar PEG-azotat de fier și temperatura tratamentului termic.

În cazul sintezei carboxilat de Fe(III)-PEG, faza spinelică γ -Fe₂O₃ s-a format tot la 300 °C ca fază unică. S-a constatat că PEG acționează ca un agent stabilizator, limitând aglomerarea nanoparticulelor de γ -Fe₂O₃.

Precursorul de tip carboxilat de Fe(III) a fost obținut la 90 °C în urma reacției redox dintre azotatul de fier și 1,3-propandiol, direct în amestec cu PEG. În timpul procedurii de sinteză, datorită proprietăților fizico-chimice ale PEG-ului în amestec cu carboxilatul de Fe(III), γ -Fe₂O₃ s-a format în același timp cu degradarea termică a polimerului.

S-a observat că, odată cu creșterea cantității de PEG, a avut loc reducerea aglomerării și prevenirea creșterii nanoparticulelor.

În continuare s-a urmărit în ce măsură azotații de Zn, Mg, Al reacționează cu 1,3-propandiolul printr-o reacție redox, comparativ cu ionii metalelor tranziționale care conduc la compuși coordinativi de tip carboxilați.

Reacția redox dintre azotatul de zinc și 1,3-propandiol a avut loc la ~120 °C, cu efect exoterm înregistrat pe curba DTA și pierdere de masă pe curba TG. Efectul exoterm puternic al reacției redox a condus la descompunerea unei părți din carboxilatul format, produsul obținut fiind un amestec de carboxilat de zinc și oxid de zinc, fapt confirmat și de spectroscopia FTIR [11].

Prin calcinarea acestui amestec la 400 °C au rezultat nanoparticule de ZnO cu diametrul mediu al cristalitelor mai mic (33,8 nm) decât al celor obținute prin descompunerea azotatului de zinc (94,8 nm).

Reacția redox dintre Mg(NO₃)₂·6H₂O și 1,3-PD a avut loc energetic la 150 °C, cu generare de carboxilat de Mg(II), o parte din acesta descompunându-se sub forma unei pulberi expandate.

Prin analiză termică și spectroscopie FTIR s-a pus în evidență prezența carboxilatului și a oxidului de magneziu în amestec [12].

Difractogramele RX au arătat că faza cristalină MgO s-a obținut începând cu temperatura de 300 °C. Diametrul mediu al cristalitelor a crescut de la 8,6 nm la 29,8 nm odată cu creșterea temperaturii de calcinare.

Prin analiză termică s-a confirmat desfășurarea reacției redox dintre Al(NO₃)₃·9H₂O și 1,3-PD. Temperatura la care începe reacția redox este influențată de aciditatea acvacationului metalic. Cationul de Al³⁺ este mai acid decât cationul de Zn²⁺ (pK_a [Al(H₂O)₆]³⁺ = 4,85; pK_a [Zn(H₂O)₆]²⁺ = 9,60), iar reacția redox a avut loc la temperatură mai joasă, cu efect exoterm mai slab.

S-a stabilit ca temperatură de sinteză a carboxilatului de Al(III), temperatura de 140 °C.

Spectrul FTIR a confirmat formarea carboxilatului metalic, prin înregistrarea benzilor corespunzătoare vibrației asimetrice ν_{as} (COO⁻) și simetrice ν_s (COO⁻) [13].

Din analiza XRD s-a pus în evidență apariția fazei γ -Al₂O₃ slab cristalizate la 800 °C, la 1000 °C având loc tranziția fazei γ -Al₂O₃ la fază α -Al₂O₃ bine cristalizată. La 1200 °C, această tranziție a fost completă, iar faza α -Al₂O₃ s-a identificat ca fază unică, cu diametrul mediu al cristalitelor de ~48 nm.

Capitolul 3. Sinteza oxizilor dubli din precursori de tip amestec de carboxilați de Zn(II) și Al(III), respectiv de Mg(II) și Al(III)

În acest capitol sunt prezentate rezultatele referitoare la obținerea și caracterizarea oxizilor micști ($\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ – spinelul ZnAl_2O_4 și $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ – spinelul MgAl_2O_4) din precursori de tip amestec de carboxilați de Zn(II)-Al(III) și Mg(II)-Al(III).

Metoda descompunerii combinațiilor complexe permite obținerea și a amestecurilor de carboxilați de Zn(II) și Al(III), respectiv Mg(II) și Al(III) pornind de la azotați metalici-1,3-propandiol.

Azotații metalici de Zn(II) și Al(III) au fost solubilizați în apă distilată, la soluția obținută adăugându-se HNO_3 conc. și 1,3-PD în exces de 25% față de stoechiometria reacției redox între ionul NO_3^- și 1,3-PD. Amestecul a fost încălzit controlat, în etuvă, când reacțiile redox între azotații de Zn(II), de Al(III) și 1,3-PD au fost inițiate la $\sim 100^\circ\text{C}$ cu degajare masivă de oxizi de azot (reacție exotermă).

Încălzirea a fost continuată până la 140°C , când reacția redox cu formarea amestecului de carboxilați de Zn(II) și Al(III) a avut loc cu un efect cumulat al formării carboxilatului de Zn(II) (120°C) și a celui de Al(III) (110°C), rezultând un efect slab exoterm și larg.

Spectrul FTIR a confirmat formarea amestecului de carboxilați de Zn(II) și Al(III) prin prezența benzilor caracteristice vibrației simetrice $\nu_s(\text{COO}^-)$ la 1384 cm^{-1} și a vibrației asimetrice $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ la 1610 cm^{-1} [14].

Amestecul de oxid de zinc (ZnO) și oxid de aluminiu (Al_2O_3), rezultat prin calcinarea amestecului de carboxilați de Zn(II) și Al(III) la 400°C a prezentat un caracter amorf, cu o tendință slabă de cristalizare în intervalul $2\theta = 25\text{-}30^\circ$. Acest lucru a arătat că nucleerea ZnAl_2O_4 a avut loc, în concordanță cu datele FTIR.

La 600°C , spectrul XRD a prezentat liniile caracteristice spinelului ZnAl_2O_4 bine cristalizat, cu diametrul mediu al cristalitelor de 14 nm.

Diametrul mediu al particulelor determinat din TEM (24,8 nm) a fost apropiat de valoarea diametrului mediu al cristalitelor calculat din XRD și mai mic decât a fost raportat în literatură pentru temperatura de 1000°C ($\sim 60\text{ nm}$) [15].

Printr-o procedură similară a fost obținut amestecul de carboxilați de Mg(II) și Al(III).

Amestecul de azotați metalici ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) și 1,3-PD a fost supus încălzirii controlate în etuvă. După eliminarea apei ($\sim 90^\circ\text{C}$), reacția redox a pornit energetic cu degajare abundentă de compuși gazoși (NO_x) la $\sim 150^\circ\text{C}$ și formarea unui amestec de carboxilați și oxizi metalici.

Prin tratamente termice, s-a pus în evidență faptul că MgO a început să cristalizeze la 300°C , Al_2O_3 la 800°C , iar în amestec spinelul MgAl_2O_4 a cristalizat la 700°C .

Prin reacția în stare solidă între MgO și alumina polimorfă, formarea spinelului începe la temperaturi mai mari de 600°C [16]. Datorită reactivității ridicate a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ și MgO și a amestecării lor intime, nucleerea spinelului a început la temperaturi mai joase (500°C), iar conversia completă a precursorilor către MgAl_2O_4 a fost atinsă prin calcinare la 700°C .

Datele rezultate din analiza XRD și FTIR au confirmat formarea structurii spinelice nanocristaline de MgAl_2O_4 .

Prin metoda descompunerii combinațiilor complexe de tip carboxilați s-au obținut nanoparticule de MgAl_2O_4 la o temperatură joasă, cu randament de 100 %.

Din analiza TEM s-a constatat că pulberile calcinate la 700°C arată prezența unor particule cu formă neregulată, aglomerate, cu un diametru mediu de 6,6 nm care este comparabil cu dimensiunea cristalitelor calculată din analiza XRD. La 1000°C s-a observat că diametrul mediu al particulelor este mai mare decât dimensiunea cristalitelor calculat din analiza XRD (11,2 nm) din cauza tendinței de aglomerare a particulelor, cu formă neregulată de MgAl_2O_4 nanocristalin.

Capitolul 4. Influența SiO₂ asupra sintezei oxizilor simpli (ZnO, MgO, Al₂O₃) în geluri hibride de silice, obținuți din compuși de tip carboxilat

Acest capitol cuprinde un studiu original asupra formării combinațiilor carboxilice în porii gelurilor hibride TEOS-1,3-PD (metoda sol-gel modificată) și caracterizarea produșilor de calcinare obținuți în sistemele binare ZnO-SiO₂, MgO-SiO₂, Al₂O₃-SiO₂.

Originalitatea și particularitatea metodei sol-gel modificată, comparativ cu alte proceduri de sinteză sol-gel [17, 18] constă în faptul că precursorul carboxilat metalic, generator de sisteme oxidice, se obține direct în porii gelului de silice prin reacția redox dintre cei doi reactanți, azotați metalici-diol, în funcție de tratamentul termic.

În cadrul tezei, s-au folosit azotații Zn(NO₃)₂·6H₂O, Mg(NO₃)₂·6H₂O, Al(NO₃)₃·9H₂O, în care ionii metalici prezintă o capacitate de complexare mai scăzută și s-a urmărit desfășurarea reacției redox dintre aceștia și 1,3-PD, cu formarea carboxilaților de Zn(II), Mg(II) și Al(III) în porii gelului hibrid de silice.

Așa cum s-a observat în capitolul 2, formarea și izolarea carboxilaților de Zn(II), Mg(II) și Al(III) în urma reacției redox este dificil de urmărit, comparativ cu carboxilații metalelor tranziționale.

În cazul sistemelor studiate, s-au stabilit condițiile de solubilizare a azotaților metalici în apă distilată și etanol prin agitare magnetică. S-a adăugat cantitatea necesară de 1,3-PD, acid azotic concentrat și soluția etanolică de TEOS și s-a continuat agitarea timp de o oră. Soluția limpede a fost lăsată la gelificare, iar după un timp s-a obținut un gel. Gelul a fost uscat la 40 °C, apoi mojarat și tratat în etuvă la 60-70 °C, timp de 4 ore, când prin mojarare s-a obținut o pulbere în porii căreia se găsește amestecul de azotați și diol.

Prin încălzire controlată în intervalul 100-140 °C are loc reacția redox în funcție de natura azotatului metalic, cu formarea carboxilatului care se izolează și se stabilizează în porii gelului hibrid de silice.

Prin analiză termică și FTIR s-a pus în evidență formarea precursorului de tip carboxilat. Analiza termică a arătat că în intervalul de temperatură 300-450 °C are loc descompunerea precursorilor carboxilați în porii gelului, cu formarea oxizilor metalici simpli sau micști.

Prin tratamente termice adecvate s-a urmărit influența SiO₂ asupra formării compușilor oxidici simpli (ZnO, MgO, Al₂O₃) sau micști (ZnO·Al₂O₃, MgO·Al₂O₃).

Conform procedurii de sinteză au fost preparate 3 geluri TEOS-Zn(NO₃)₂·6H₂O-1,3-PD cu compoziții diferite (raport molar ZnO:SiO₂ 1:4, 1:1 și 4:1).

Pulberile obținute la 70 și 140 °C au fost caracterizate prin analiză termică și FTIR.

Prin analiza termică a gelului cu raport molar 1:1 ZnO:SiO₂ uscat la 70 °C și apoi încălzit la 140 °C (când a avut loc reacția redox) curba DTA a gelului la 70 °C a înregistrat un efect exoterm intens la 130 °C cu pierdere de masă pe curba TG. Aceasta corespunde reacției redox dintre azotatul de zinc și 1,3-propandiol cu formarea combinației complexe dispersate în porii gelului.

Evoluția curbelor TG și DTA ale gelului tratat termic la 140 °C a arătat un efect endoterm larg în domeniul de temperatură 50-200 °C, atribuit eliminării apei și procesului de policondensare a gelului de silice.

În domeniul 250-450 °C s-a înregistrat un efect exoterm larg cu un maxim la 368 °C, cu pierdere semnificativă de masă, ce corespunde arderii ligandului organic din combinația complexă de Zn(II) înglobată în porii gelului de silice. O comportare termică similară a fost observată pentru gelurile Z14 (raport molar ZnO:SiO₂ 1:4) și Z41 (raport molar ZnO:SiO₂ 4:1).

Spectrele FTIR ale celor 3 geluri uscate la 70 °C au prezentat benzile caracteristice gelului de silice. Pe lângă benzile matricei de silice, spectrele FTIR ale gelurilor încălzite la 140 °C, după ce reacția redox a avut loc, au înregistrat benzile caracteristice carboxilatului, la 1300-1400 cm⁻¹, corespunzătoare vibrației simetrice ν_s (COO⁻) și la 1500-1600 cm⁻¹, corespunzătoare vibrației asimetrice ν_{as} (COO⁻) [14].

S-a confirmat formarea carboxilatului de Zn(II) în porii gelurilor și s-a stabilit temperatura de 140 °C ca temperatură de sinteză a carboxilatului metallic.

Prin calcinarea gelului Z14 (raport molar ZnO:SiO₂ de 1:4) s-a constatat că pulberea cristalizează slab la 800 și 1000 °C, în difractograme identificându-se două faze, α-Zn₂SiO₄ (willemite) cu structură romboedrică și β-Zn₂SiO₄ (hemimorfit încălzit) cu structură ortorombică.

S-a stabilit că Zn₂SiO₄ începe să se formeze la 700 °C, prin reacția dintre ZnO și SiO₂ [19], iar la 960 °C β-Zn₂SiO₄ se transformă în α-Zn₂SiO₄ [20].

Prezența β-Zn₂SiO₄ în proba Z14 calcinată la 1000 °C indică faptul că hemimorfitul nu s-a transformat complet în faza mai stabilă α-Zn₂SiO₄, fiind probabil stabilizat prin dispersare și înglobare în matricea de silice.

În cazul probei Z11, la 1000 °C, sunt prezente doar liniile fazei unice bine cristalizate α-Zn₂SiO₄, deoarece faza β-Zn₂SiO₄ s-a transformat în willemită.

Transformarea fazei β-Zn₂SiO₄ în α-Zn₂SiO₄ a fost influențată de conținutul mai mic de SiO₂ din pulbere, care a permis o mobilitate mai mare a fazelor în porii matricei de silice.

Spectrele XRD ale gelului Z41 calcinat la 400 și 600 au înregistrat picurile de difracție ale fazei unice, bine cristalizate de ZnO (aflat în exces față de cantitatea stoichiometrică necesară pentru formarea Zn₂SiO₄) cu diametrul nanocristalitelor de ~ 9 nm.

La 800 și 1000 °C, pe lângă picurile fazei ZnO, în spectrele XRD s-au înregistrează picurile de difracție ale fazei α-Zn₂SiO₄ bine cristalizate.

S-a constatat că faza β-Zn₂SiO₄ s-a format doar în probele Z14 și Z11 în care raportul molar ZnO:SiO₂ a fost mai mic decât cel stoichiometric de 2:1 [20].

Indiferent de compoziția amestecurilor ZnO s-a format în porii gelurilor de silice, reacționând cu SiO₂ la 800 °C și formând silicatul de zinc.

Microscopia TEM a evidențiat morfologia pulberii Z41 calcinate la 600 și 800 °C și a confirmat rezultatele obținute din XRD.

La 600 °C, pulberea Z41 a constatat în nanoparticule de ZnO mai mici de 10 nm, bine dispersate în matricea amorfă de silice.

Imaginile probei Z41 calcinate la 800 °C au arătat că nanoparticulele de ZnO și Zn₂SiO₄ sunt dispersate în matricea amorfă de silice, iar inelele de difracție SAED au dovedit natura policristalină a probei.

Prin metoda de sinteză propusă s-au obținut nanomateriale și nanocompozite care în funcție de compoziția finală au proprietăți dirijate și pot fi utilizate în diverse domenii aplicative.

Procedura de sinteză a sistemului MgO-SiO₂ a fost similară sistemului ZnO-SiO₂.

S-a sintetizat amestecul 50% MgO-50% SiO₂ (procente de masă). Gelul obținut și uscat la 60 °C a fost supus analizei termice, pe curba DTA înregistrându-se un efect puternic exoterm la 150 °C atribuit reacției redox dintre Mg(NO₃)₂·6H₂O și 1,3-propandiol, care are loc în porii gelului cu formarea carboxilatului de Mg(II).

Spre deosebire de sinteza fără TEOS, în acest caz, reacția redox a putut fi controlată. Azotatul și diolul sunt dispersați în gelul hibrid, iar silicea preia cea mai mare parte din căldura generată de reacția redox. De aceea, o dată format carboxilatul, acesta nu se descompune la MgO. Astfel, carboxilatul de Mg(II) poate fi sintetizat în porii gelului la 150 °C.

Spectrul FTIR al compusului sintetizat la 150 °C a prezentat benzile caracteristice grupării carboxilat asimetrice ν_{as} (COO⁻) și simetrice ν_s (COO⁻). Banda de la 1383 cm⁻¹ se suprapune cu vibrația NO₃⁻, care indică faptul că NO₃⁻ nu a fost consumat total în reacția redox [14].

Proba încălzită la 150 °C a fost calcinată în intervalul de temperatură 600-1200 °C. Difractogramele gelului calcinat la 600 și 700 °C au arătat caracterul amorf al probelor, cu tendință de cristalizare și interacțiune a MgO (obținut din descompunerea carboxilatului) cu

SiO₂ din matrice (nucleere).

De la 800 °C s-a pus în evidență formarea enstatitei (MgSiO₃) și a forsteritei (Mg₂SiO₄), bine cristalizate. Cele două faze se mențin până la 1200 °C.

Formarea MgSiO₃ și Mg₂SiO₄ în sistemul MgO-SiO₂ poate fi explicat prin reactivitatea mai ridicată a MgO rezultat din descompunerea carboxilatului, comparativ cu SiO₂. MgO se consumă atât timp cât rămâne nereacționat în amestec. Într-o primă etapă, MgO reacționează cu SiO₂ formând enstatita MgSiO₃. Datorită reactivității sale ridicate, MgO nereacționat, și nu SiO₂, reacționează mai departe cu enstatita formată, rezultând forsterita Mg₂SiO₄. După ce MgO este consumat, Mg₂SiO₄ reacționează cu SiO₂, rezultând MgSiO₃ [21, 22].

Prezența în spectrele XRD doar a forsteritei și enstatitei a indicat faptul că precursorii sunt suficient de omogeni pentru ca Mg₂SiO₄, MgSiO₃, MgO și SiO₂ să coexiste și să reacționeze complet unul cu altul.

Conform procedurii, similar sintezei gelurilor cu Zn și Mg, a fost obținut și gelul Al₂O₃-SiO₂ (50% Al₂O₃-50% SiO₂ procente de masă).

S-a constatat din datele experimentale din capitolul 2 că reacția redox în sinteza bulk este energetică, carboxilatul de Al(III) fiind dificil de izolat.

Reacția redox în gelul de silice a putut fi controlată, deoarece azotatul de Al(III) și 1,3-propandiolul sunt dispersați la scară moleculară în gelul hibrid. Astfel, carboxilatul de Al(III) înglobat în porii gelului a putut fi sintetizat la 150 °C.

Evoluția curbelor termoanalitice ale gelului încălzit la 150 °C a arătat o pierdere de masă până la 140 °C, atribuită policondensării matricei de silice, cu eliminare de compuși volatili. Descompunerea carboxilatului cu pierdere de masă în intervalul 300-450 °C a fost evidențiată pe curba DTA de efectul exoterm cu maxim la 383 °C.

Prezența combinației complexe în gelul încălzit la 150 °C a fost evidențiată și prin spectroscopie FTIR, înregistrându-se vibrațiile grupării carboxilat $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ în domeniul 1600-1700 cm⁻¹ și grupării carboxilat $\nu_s(\text{COO}^-)$ în domeniul 1300-1400 cm⁻¹ [14].

Difractogramele gelului calcinat la 800 °C au arătat caracterul amorf al probei, cu tendință de cristalizare în domeniul $2\theta = 20-30^\circ$, atribuită interacțiunii oxidului de aluminiu (amorf și reactiv, rezultat din descompunerea carboxilatului) cu SiO₂ din matrice (nucleere).

Comparativ cu sinteza bulk, Al₂O₃ în gelul de SiO₂ s-a format tot la 1000 °C când a interacționat cu SiO₂ formând compusul mullit (Al₂SiO₅), cristalizat ca fază unică.

Prin metoda descompunerii combinației complexe de Al(III) direct în porii gelului de silice, s-a obținut mullitul ca fază unică, la o temperatură joasă și cu dimensiuni nanometrice, comparativ cu diametrul mediu raportat în literatură (0,82 μm) [23].

Capitolul 5. Influența SiO₂ asupra sintezei oxizilor micști (ZnO·Al₂O₃, MgO·Al₂O₃) în geluri hibride de silice, obținuți din compuși de tip carboxilat

În acest capitol s-a urmărit formarea compușilor de tip carboxilați de Zn(II)-Al(III) și Mg(II)-Al(III) înglobați în porii gelului hibrid de silice. Aceștia se descompun asemănător combinațiilor nedispersate (bulk) la 350 °C cu formarea oxizilor metalici în porii matricei de silice. Prin tratamente termice adecvate se obțin sisteme ternare ZnO-Al₂O₃-SiO₂ și MgO-Al₂O₃-SiO₂.

Metoda sol-gel modificată are la bază următoarea particularitate: într-o primă etapă, o parte din diolul prezent în amestecul de sinteză (TEOS-azotați metalici-1,3-propandiol) interacționează cu TEOS și/sau produșii de hidroliză ai acestuia, când se formează gelul hibrid de silice, iar o parte, care se găsește împreună cu soluția de azotați metalici, dispersată la scară moleculară în porii gelului, va forma combinațiile complexe de carboxilați metalici (Zn(II)-Al(III) și Mg(II)-Al(III) în porii gelului, în urma reacției redox la ~130 °C. În final, prin descompunerea combinațiilor complexe la aprox 360 °C și tratamente termice adecvate se obțin oxizii metalici înglobați în matricea de silice.

În condițiile stabilite au fost sintetizate geluri hibride pentru compoziția 25% ZnO – 25% Al₂O₃ – 50 % SiO₂ și 25% MgO – 25% Al₂O₃ – 50 % SiO₂ (procente de masă).

Prin analiza termică a gelului ZnO-Al₂O₃-SiO₂ s-a urmărit desfășurarea reacției redox 1,3-PD-azotați metalici cu formarea combinațiilor complexe de Zn(II) și Al(III) în porii gelului hibrid și s-a propus ca temperatură de sinteză a precursorului temperatura de 130 °C. Prin spectrometrie FTIR s-a pus în evidență formarea combinației complexe de carboxilați în porii gelului [14].

Din spectrul XRD la 800 °C s-a constatat că proba este amorfă, iar la 1000 °C s-au identificat ca faze bine cristalizate gahnitul (aluminatul de zinc - ZnAl₂O₄) cu diametrul mediu al cristalitelor de 13,6 nm și mullitul (Al₂SiO₅) cu diametrul mediu al cristalitelor de 26,7 nm.

Din imaginile TEM ale pulberii calcinate la 1000 °C s-au putut observa nanoparticule mici de gahnit și mullit cu forme neregulate, înglobate în matricea de silice și cu dimensiune comparabilă cu cea determinată prin analiza XRD.

Evidențierea celor două faze este în acord cu datele din literatură, care susțin că în sistemul ternar ZnO-Al₂O₃-SiO₂ se formează compuși binari (gahnit, mullit și willemită) și niciun compus ternar [24].

Curbele termoanalitice ale gelului MgO-Al₂O₃-SiO₂ au înregistrat un efect exoterm bine evidențiat la 143 °C atribuit reacției redox între ionul NO₃⁻ și 1,3-PD cu formarea amestecului de carboxilați de Mg(II) și Al(III) în porii gelului.

În intervalul de temperatură 300-400 °C a avut loc pierdere de masă înregistrată pe curba TG corespunzătoare descompunerii amestecului de carboxilați, cu formarea oxizilor metalici în porii gelurilor.

Formarea carboxilaților a fost pusă în evidență și prin analiza FTIR.

S-a observat că prin calcinarea probei la 800 °C, aceasta a început să cristalizeze, iar la 1000 °C s-au identificat ca faze cristaline silicatul de magneziu și aluminiu (MgAl₂Si₄O₁₂) în amestec cu η-Al₃O₄.

Temperatura de 1000 °C a fost insuficientă pentru ca silicatul de magneziu-aluminiu să polimerizeze sub formă de α-cordierit (indialit-Mg₂Al₄Si₅O₁₈).

La 1200 °C, SiO₂ a cristalizat sub formă de β-cuarț (β-SiO₂), iar silicatul de magneziu-aluminiu sub forma polimorfă α-cordierit (indialit) și safirin (Al₅Mg₃)(Al₄Si₂)O₂₀.

Safirinul și cordieritul sunt compuși ternari ce apar în diagrama de fază a sistemului MgO-Al₂O₃-SiO₂ [25]. Apariția celor două faze în spectrul XRD de la 1200 °C se datorează probabil temperaturii de sinterizare insuficiente pentru a se forma cordieritul ca fază majoritară.

Cu toate acestea, s-a obținut faza α-cordierit (indialit) prin calcinare la temperaturi mai mici decât cele raportate în literatură [26].

Capitolul 6. Proprietățile electrice ale unor sisteme oxidice cu Zn, Mg și Al

Acest capitol cuprinde un studiu al proprietăților electrice a nanopulberilor de ZnO, ZnAl₂O₄ și MgAl₂O₄ obținute prin metoda combinațiilor complexe de tip carboxilat.

Investigarea proprietăților electrice ale probelor s-a efectuat în domeniul de frecvență 20 Hz-2 MHz, la diferite temperaturi din intervalul cuprins între temperatura camerei și temperatura de 220 °C.

Oxidul de zinc stoechiometric are o rezistivitate foarte mare, dar de obicei conține atomi de zinc în exces, aceștia influențând structura defectelor, conductivitatea electrică și piezoelectricitatea.

Oxidul de zinc este un compus semiconductor de tipul n-II-IV cu o bandă interzisă largă (3,3 eV), inclus în grupa semiconductorilor binari de tipul A^{II}B^{VI}.

S-a constatat că pulberea de ZnO obținută în urma calcinării carboxilatului de Zn(II) la 400 °C are comportarea tipică unui semiconductor pe domeniul de temperaturi 120-220 °C.

S-a observat creșterea conductivității electrice statice odată cu creșterea temperaturii

între 27 °C și 40 °C, în timp ce între 40 °C și 100 °C, aceasta a scăzut odată cu creșterea temperaturii, fapt care se datorează împrăștierii purtătorilor de sarcină electrică pe fononi.

La toate temperaturile, în regiunea frecvențelor mici, componenta imaginară a permitivității electrice ε'' a fost mai mare decât componenta reală ε' , fapt ce se datorează efectelor de conducție electrică în probă, dar și fenomenului de polarizare a electrozilor

S-a constatat că și în cazul ZnO obținut în urma calcinării probei $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -1,3-PD la 600 °C, ca și în cazul celui obținut prin calcinare probei la 400 °C, dependențele de frecvență și temperatură ale conductivității electrice au arătat că la fiecare dintre cele 11 valori ale temperaturii, partea reală a conductivității electrice complexe respectă o lege de tip Jonscher [27].

S-a confirmat caracterul de semiconductor al probei, energia de activare având valorile $E_a = 0,170$ eV și respectiv $E_a = 0,534$ eV pe fiecare dintre intervalele de temperatură 28-140 °C și 160-220 °C.

Utilizând măsurătorile de impedanță complexă la diferite temperaturi din domeniul 30-230 °C și la frecvențe ale câmpului electric de măsură cuprinse între 20 Hz și 2 MHz, au fost reprezentate diagramele Nyquist ale MgAl_2O_4 obținut prin calcinarea amestecului de carboxilați de Mg(II)-Al(III) la 1000 °C, 3h.

S-a constatat că la temperaturi între 100 °C și 220 °C, MgAl_2O_4 are comportare tipică unui semiconductor, fapt confirmat de energia de activare a procesului de conducție la frecvența de 150 Hz ($E_a = 0,049$ eV).

Asemănător comportării ZnO obținut în urma calcinării carboxilatului de Zn(II) la 400 °C, conductivitatea electrică a scăzut cu creșterea temperaturii între 40 °C și 60 °C, fapt ce se datorează împrăștierii purtătorilor de sarcină electrică pe fononi.

Deoarece MgAl_2O_4 este un material dielectric (nu un conductor), valorile mari ale componentelor permitivității dielectrice se datorează faptului că proba este hidrofilă.

Acest lucru a fost confirmat de faptul că atât componenta reală a permitivității dielectrice complexe, ε' , cât și componenta imaginară, ε'' s-au diminuat după efectuarea tratamentului termic la temperatura de 230 °C, față de măsurătorile efectuate înainte de această operație.

S-a demonstrat că proba este hidrofilă și pe baza dependenței de temperatura a componentei imaginare a permitivității dielectrice complexe, care a fost corelată cu pierderile de energie electrică în probă.

S-a demonstrat că ZnAl_2O_4 obținut prin calcinarea amestecului de carboxilați de Zn(II)-Al(III) la 1000 °C are comportare tipică unui semiconductor la temperaturi între 28-40 °C și 120-220 °C, fapt confirmat de energia de activare a procesului de conducție care este $E_a = 0,105$ eV (pentru domeniul de temperaturi 28-40 °C) și $E_a = 0,038$ eV (pentru domeniul de temperaturi 120-220 °C).

S-a observat că în regiunea frecvențelor mici componenta imaginară a permitivității dielectrice complexe, ε'' este mai mare decât componenta reală, ε' .

La temperaturi de peste 100 °C, dependențele de frecvență ale permitivității dielectrice complexe au arătat că fenomenul de polarizare a electrozilor nu mai este prezent, astfel că s-a confirmat faptul că proba este hidrofilă.

Capitolul 7. Concluzii generale

Ultimul capitol cuprinde concluzii generale ale rezultatelor cercetării privind obținerea de sisteme oxidice simple, mixte și în amestec cu SiO_2 din combinații complexe de tip carboxilați metalici.

S-a studiat în ce măsură reacția redox NO_3^- - 1,3-propandiol (1,3-PD) are loc cu formarea și izolarea compușilor carboxilici.

S-a constatat din analiza FTIR a compuşilor sintetizați că indiferent de azotatul metallic utilizat, spectrele obținute sunt similare, prezentând benzile $\nu_s(\text{COO}^-)$ și $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ caracteristice grupării carboxilat coordinate la ionul metallic.

S-a utilizat pentru prima dată diolul de tip polimer, polietilenglicolul (PEG) pentru sinteza lui $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

În cazul sintezei $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -PEG, prin difractometrie RX s-a pus în evidență formarea fazei spinelice $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ca fază unică la 300 °C pentru un raport molar minim PEG-azotat de fier(III) de 0,25:100.

În cazul sintezei carboxilat de Fe(III)-PEG, faza spinelică $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ s-a format tot la 300 °C în amestec cu particulele fine de carbon, influențând proprietățile magnetice ale nanoparticulelor.

Din măsurătorile magnetice s-a constatat că prezența carbonului rezidual previne aglomerarea nanoparticulelor de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ și influențează magnetizarea de saturație specifică și câmpul coercitiv, aspect important pentru posibilele aplicații biomedicale în orientarea magnetică a transportului de medicamente.

ZnO a fost obținut ca fază unică prin descompunerea carboxilatului de Zn(II) la 400 °C cu diametrul de ~34 nm, mult mai mic comparativ cu ZnO obținut din descompunerea azotatului de zinc (95 nm).

Din analiza RX s-a înregistrat MgO cu diametrul mediu al cristalitelor de ~9 nm la 300 °C ca fază unică, temperatură mai joasă decât cea raportată în literatură (500 °C).

Prin analiza RX s-a pus în evidență apariția fazei $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ cu urme de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ la 1000 °C, iar la 1200 °C a avut loc tranziția completă a fazei $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ la faza $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ cu diametrul mediu al cristalitelor de ~47 nm.

Formarea amestecului de carboxilați metalici de Zn(II) și Al(III), respectiv Mg(II) și Al(III) a avut loc cu omogenitate la scară moleculară.

În sistemul $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ s-a înregistrat ca fază unică spinelul ZnAl_2O_4 cu diametrul mediu al cristalitelor de ~14 nm la 600 °C, temperatură mai joasă decât cea raportată în literatură (700 °C).

Spinelul MgAl_2O_4 a cristalizat la 700 °C ca fază unică cu o dimensiune a nanocristalitelor de 6 nm. În literatură s-a raportat aceeași temperatură de cristalizare a fazei spinelice, dar dimensiunea medie a cristalitelor a fost mai mare (14-30 nm).

Spinelii s-au obținut la temperaturi relativ scăzute, 600 °C (ZnAl_2O_4) și 700 °C (MgAl_2O_4), cu randament de 100 % și diametru mediu al cristalitelor mic.

S-a apelat la o variantă nouă de sinteză a nanomaterialelor oxidice în geluri hibride de silice prin combinarea metodei sol-gel cu metoda descompunerii termice a combinațiilor complexe de tip carboxilat (metoda sol-gel modificată).

În gelurile de silice, reacția redox puternic exotermă dintre azotații metalici și diol, cu formarea precursorilor carboxilați, a avut loc controlat, datorită prezenței SiO_2 în amestec.

Indiferent de compoziția amestecurilor ZnO-SiO_2 , ZnO s-a format în porii gelurilor de silice și a reacționat cu SiO_2 la 800 °C, formând silicatul de zinc.

ZnO a fost pus în evidență și a cristalizat ca fază unică la 400 și 600 °C doar în cazul amestecului cu exces de ZnO (80% ZnO-20% SiO_2).

În cazul sistemului MgO-SiO_2 la 800 °C a avut loc interacția MgO cu SiO_2 , formând compușii enstatită (MgSiO_3) și forsterită (Mg_2SiO_4) bine cristalizați. Formarea celor două faze este în acord cu datele din literatură, care susțin că în timpul sintezei forsteritei, este dificil să se evite formarea enstatitei.

Comparativ cu sinteza bulk, Al_2O_3 în gelul de silice s-a format tot la 1000 °C când a interacționat cu SiO_2 formând compusul mullit, cristalizat ca fază unică. Cea mai joasă temperatură raportată în literatură pentru formarea mullitului este 1200 °C, când acesta a fost obținut în amestec cu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

În sistemul ZnO- Al₂O₃-SiO₂, la 1000 °C a cristalizat foarte bine gahnitul ZnAl₂O₄ ca fază majoritară, alături de mullit Al₂SiO₅.

Evidențierea celor două faze este în acord cu datele din literatură, care susțin că în sistemul ternar ZnO-Al₂O₃-SiO₂ se formează compuși binari (gahnit, mullit și willemită) și niciun compus ternar.

În sistemul MgO-Al₂O₃-SiO₂ s-au obținut compuși ternari de tipul: silicat de magneziu și aluminiu (MgAl₂Si₄O₁₂), safirin (Al₅Mg₃)(Al₄Si₂)O₂₀ și indialit (α-cordierit Mg₂Al₄Si₅O₁₈).

Faza α-cordierit (indialit) a fost obținută prin calcinare la temperaturi mai mici decât cele raportate în literatură.

Pulberea de ZnO obținută în urma calcinării probei Zn(NO₃)₂·6H₂O-1,3-PD la 600 °C a avut comportarea tipică unui semiconductor pe domeniul de temperaturi 28-140 °C și 160-220 °C.

Deoarece MgAl₂O₄ este un material dielectric, valorile mari ale componentelor permitivității dielectrice s-au datorat faptului că proba este hidrofilă.

La temperaturi între 28-40 °C și 120-220 °C, ZnAl₂O₄ obținut prin calcinarea probei Zn(NO₃)₂·6H₂O-Al(NO₃)₃·9H₂O-1,3-PD la 1000 °C a avut comportarea tipică unui semiconductor.

Rezultatele obținute în urma măsurărilor electrice constituie date importante pentru viitoarele aplicații ale materialelor sintetizate ca și termistori sau condensatori electrici.

Caracterul original al tezei de doctorat este susținut de publicarea a 3 lucrări în reviste de specialitate cotate ISI, care cumulează un factor de impact de 6,273, 1 lucrare trimisă spre publicare la o revistă ISI, 1 lucrare științifică cotate BDI, 2 lucrări prezentate la conferințe internaționale și mai multe participări la simpozioane naționale cu lucrări de tip poster.

O parte a cercetărilor efectuate în cadrul tezei de doctorat au fost finanțate prin grantul strategic POSDRU/159/1.5/S/137070 (2009) al Ministerului Educației Naționale, România, co-finanțat din Fondul Social European „Investește în oameni”, în cadrul Programului Operațional Sectorial Dezvoltare Resurse Umane 2007-2013.

BIBLIOGRAFIE

1. C.N.R. Rao, K. Biswas, *Essentials of Inorganic Materials Synthesis*, John Wiley & Sons Inc, 2015.
2. D. Yiamsawas, K. Boonpavanitchakul, W. Kangwansupamonkon, Preparation of ZnO Nanostructures by Solvothermal Method, *J Micros Soc Thail*, 23(1), 75-78, 2009.
3. M.A.F. de Souza, R.A. Candeia, S.C. Souza, A.C. Chaves, S.J.G. Lima, E. Longo, L.E.B. Soledade, I.M.G. Santos, A.G. Souza, Synthesis and characterization of $Sr_{1-x}Mg_xTiO_3$ obtained by the polymeric precursor method, *Mater Lett*, 59(5), 549-553, 2005.
4. K.C. Patil, S.T. Aruna, T. Mimani, Combustion synthesis: an update, *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 6, 507-512, 2002.
5. Y.Z. Mao, S.Y. Man, W.Q. Li, X.L. Xu, D.J. Gengzang, J. Luo, L. Cheng, Synthesis of porous spherical ZnO nanoparticles and measurement of their gas-sensing property, *Mater Lett*, 134, 80-83, 2014.
6. T. Wirunmongkol, N. O-Charoen, S. Pavasupree, Simple Hydrothermal Preparation of Zinc Oxide Powders Using Thai Autoclave Unit, *Energy Procedia*, 34, 801-807, 2013.
7. V. Tzitzios, G. Basina, M. Gjoka, V. Alexandrakis, V. Georgakilas, D. Niarchos, N. Boukos, D. Petridis, Chemical synthesis and characterization of hcp Ni nanoparticles, *Nanotech*, 17, 3750-3755, 2006.
8. S. Nam, D.V. Parikh, B.D. Condon, Q. Zhao, M. Yoshioka-Tarver, Importance of poly(ethylene glycol) conformation for the synthesis of silver nanoparticles in aqueous solution, *J Nanopart Res*, 13, 3755-3764, 2011.
9. M. Popa, T. Pradell, D. Crespo, J.M. Caldéron-Moreno, Stable silver colloidal dispersions using short chain polyethylene glycol, *Colloids and Surfaces A Physicochem Eng Aspects*, 303, 184-190, 2007.
10. K. Wieczorek-Ciurowa, A.J. Kozak, The thermal decomposition of $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, *J Therm Anal Calorim*, 58, 647-651, 1999.
11. K.S. Babu, A.R. Reddy, K.V. Reddy, Controlling the size and optical properties of ZnO nanoparticles by capping with SiO_2 , *Mater Res Bull*, 49, 537-543, 2014.
12. K. Mageshwari, S.S. Mali, R. Sathyamoorthy, P.S. Patil, Template-free synthesis of MgO nanoparticles for effective photocatalytic applications, *Powder Technol*, 249, 456-462, 2013.
13. J. Li, Y. Pan, C. Xiang, Q. Ge, J. Guo, Low temperature synthesis of ultrafine $\alpha-Al_2O_3$ powder by a simple aqueous sol-gel process, *Ceram Int*, 32, 587-591, 2006.
14. O. Ștefănescu, T. Vlase, G. Vlase, N. Doca, M. Ștefănescu, Synthesis and characterization of new hydroxycarboxylate compounds obtained in the redox reaction between $Fe(NO_3)_3$ and diol, *Thermochim Acta*, 519(1-2), 22-27, 2011.
15. S. Mathur, M. Veith, M. Haas, H. Shen, N. Lecerf, V. Huch, S. Hühner, R. Haberkorn, H.P. Beck, M. Jilavi, Single-Source Sol-Gel Synthesis of Nanocrystalline $ZnAl_2O_4$: Structural and Optical Properties, *J Am Ceram Soc*, 84(9), 1921-1928, 2001.

16. R. Fazli, M. Fazli, Y. Safaei-Naeini, F. Golestani, The effects of processing parameters on formation of nano-spinel ($MgAl_2O_4$) from LiCl molten salt, *Ceram Int*, 39, 6265-6270, 2013.
17. G. KICKELBICK, Chapter 1: Introduction to Sol-Gel Nanocomposites in *Sol-Gel Nanocomposites*, Springer Science + Business Media, New York, 2014.
18. N.T. Nolan, *Sol-Gel Synthesis and Characterization of Novel Metal Oxide Nanomaterials for Photocatalytic Applications*, Doctoral Thesis, Dublin, Dublin Institute of Technology, 2010.
19. H. Cui, M. Zayat, D. Levy, Nanoparticle synthesis of willemite doped with cobalt ions ($Co_{0.05}Zn_{1.95}SiO_4$) by an epoxide-assisted sol-gel method, *Chem Mater*, 17, 5562-5566, 2005.
20. M. Takesue, H. Hayashi, R.L. Smith Jr., Thermal and chemical methods for producing zinc silicate (willemite): a review, *Prog Cryst Growth Ch*, 55, 98-124, 2009.
21. I. Lazău, M. Jurcă, S. Simon, Mecanisme de reacție în sistemele $MgO-SiO_2$ și $CaO-MgO-SiO_2$, *Materiale de construcții*, 22(4), 286-290, 1992.
22. K.J.D. MacKenzie, S. Bradley, J.V. Hanna, M.E. Smith, Magnesium analogues of aluminosilicate inorganic polymers (geopolymers) from magnesium minerals, *J Mater Sci*, 48, 1787-1793, 2013.
23. S. Borcănescu, I. Lazău, C. Păcurariu, A. Jurca, Mullite synthesis by unconventional methods, *Rev Rom Mater*, 42(4), 364-369, 2012.
24. R. Hansson, B. Zhao, P.C. Hayes, E. Jak, A Reinvestigation of Phase Equilibria in the System $Al_2O_3-SiO_2-ZnO$, *Metall Mater Trans B*, 188(36B), 187-193, 2005.
25. A. Benhammou, Y. El Hafiane, A. Abourriche, Y. Abouliatim, L. Nibou, A. Yaacoubi, N. Tessier-Doyen, A. Smith, B. Tanouti B, Influence of sintering temperature on the microstructural and mechanical properties of cordierite synthesized from andalusite and talc, *Mat Lett*, 172, 198-201, 2016.
26. B. Zhang, C. Cao, H. Zhu, G. Li, Preparation low dielectric constant material of cordierite with polyacrylamide gel method, *J Mater Sci*, 40(7), 1781-1783, 2005.
27. A.K. Jonscher, Frequency dependence of conductivity in hopping systems, *J Non Cryst Solids*, 8-10, 293-315, 1972.