

NOI METODE DE OBTINERE A CROMIȚILOR DE CUPRU ȘI COBALT NEDISPERSAȚI ȘI DISPERSAȚI ÎN MATRICE DE SILICE

Teză de doctorat – Rezumat

pentru obținerea titlului științific de doctor la

Universitatea Politehnică Timișoara

în domeniul de doctorat CHIMIE

autor chim. Eniko Berei

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

luna Noiembrie anul 2019

Nanomaterialele reprezintă un subiect interdisciplinar de actualitate, acestea fiind utilizate în evoluția științei și tehnologiei, în principal datorită dezvoltării de noi strategii de sinteză și de noi instrumente de caracterizare. Aceste materiale prezintă o gamă largă de proprietăți care le oferă aplicabilitate în diferite domenii precum știința materialelor, chimia, fizica, biologia, și ingineria. Pentru fiecare aplicație este necesar ca materialul să prezinte caracteristici structurale și morfologice bine precizate (structură, dimensiunea particulelor, suprafață specifică, etc.), deoarece acestea determină proprietățile materialului.

Metoda de sinteză are un rol determinant în obținerea unui material cu caracteristici controlate, din acest motiv în ultimii ani cercetarea s-a concentrat pe dezvoltarea metodelor de sinteză existente și elaborarea de noi metode de sinteză care să permită un control strict al mărimii particulelor, structurii și a proprietăților nanomaterialelor.

Scopul tezei constă în sinteza și investigarea materialelor oxidice nanostructurate, și anume cromitul de cobalt și cromitul de cupru, atât în formă masivă cât și înglobați în matrice hibridă anorganică/organică. Studiul realizează de asemenea și o paralelă între metodele de sinteză luate în lucru împreună cu avantajele și dezavantajele fiecăreia dintre acestea.

Studiile efectuate în elaborarea tezei au urmărit următoarele obiective:

- Obținerea și caracterizarea cromiților de cupru și cobalt din precursori combinații complexe de tip carboxilați de Cr(III) și Cu(II), respectiv carboxilați de Cr(III) și Co(II);
- Sinteza și caracterizarea cromiților din precursori carboxilați metalici de Cu(II), Co(II) și bicromat de amoniu utilizat ca sursă de Cr(III);
- Obținerea și caracterizarea CuCr_2O_4 din amestec de precursori diferiți:
 - carboxilat de Cu(II)- α - Cr_2O_3 ;
 - azotat de Cu(II)-azotat de Cr(III);
- Obținerea de nanomateriale (nanocompozite) de cromiți de cupru/ SiO_2 din precursori carboxilați de Cu(II), Cr(III) înglobați în matrice de SiO_2 ;
- Obținerea de nanomateriale de $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ din precursori carboxilat de Co(II), Cr(III), respectiv carboxilat de Co(II) și bicromat de amoniu;

Tematica tezei de doctorat constituie un subiect de actualitate al cercetării științifice și aduce o contribuție importantă la studiul metodelor de sinteză și caracterizare a compușilor oxidici nanocristalini. Sunt prezentate mai multe proceduri de sinteză pentru cromiții de cupru și cobalt obținuți la scară nanometrică, atât în formă masivă, cât și înglobați în matrice amorfă de silice. Se utilizează pe lângă metoda clasică (metoda ceramică) o serie de metode originale de sinteză (neconvenționale), prin care se obțin pulberi oxidice cu particule de dimensiuni nanometrice la temperaturi relativ joase și cu randament bun.

Caracterizarea acestor materiale s-a realizat prin tehnici de investigare moderne, care au fost utilizate de-a lungul studiilor experimentale (analiză termică, spectroscopie de absorbție în infraroșu, difracție de raze X, spectroscopie de absorbție în UV-VIS, microscopia electronică de transmisie, etc).

Capitolul 1. Studiu de literatură

Primul capitol al tezei prezintă studiul de literatură al tematicii alese, constând într-o scurtă introducere în domeniul nanomaterialelor oxidice și a principalelor metode de obținere a acestora, cu accent pe metodele folosite în partea experimentală a acestei lucrări și o scurtă prezentare a metodelor de caracterizare și investigare utilizate.

În prima parte a acestui capitol sunt descrise nanomateriale în mod general. Urmează apoi o scurtă descriere a structurii și clasificării oxidurilor, iar ulterior se detaliază nanomaterialele sub formă de structuri oxidice simple și mixte formate de elementele alese pentru elaborarea acestui studiu: Cu (cupru), Co (cobalt) și Cr (crom). S-au prezentat aspecte cu privire la sistemele oxidice simple (CuO , CoO , Cr_2O_3 , etc.), duble de tip spinel (CuCr_2O_4 , CoCr_2O_4) și de tip delafossite ($\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$).

În partea următoare a acestui studiu sunt descrise metodele de obținere ale cromiților de cupru și cobalt simpli și în amestec cu SiO_2 , cu descrierea detaliată a metodelor de sinteză utilizate în partea experimentală a tezei. Pentru obținerea materialelor oxidice nanocristaline se folosesc metodele convenționale, clasice (metoda ceramică) bazate pe calcinarea unor amestecuri mecanice de oxizi sau săruri și metodele neconvenționale de sinteză, care oferă un control bun asupra caracteristicilor materialelor rezultate [1-5].

S-au utilizat trei metode de sinteză pentru obținerea cromiților de cupru și cobalt în formă masivă (descompunerea combinațiilor complexe carboxilice, metoda combustiei și metoda ceramică), și metoda sol-gel modificată pentru sinteza nanocompozitelor: $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$, $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ și $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$. Sunt descrise procesele implicate în obținerea gelurilor hibride anorganice-organice și factorii care influențează formarea gelurilor de silice.

Capitolul 2. Sinteza combinațiilor complexe cu liganzi organici de tip carboxilați utilizate ca precursori pentru obținerea cromiților de cupru și cobalt

În acest capitol s-a prezentat obținerea și caracterizarea cromiților de cupru și de cobalt (CuCr_2O_4 , $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ și CoCr_2O_4) din combinații de tip carboxilați metalici obținute prin reacția redox dintre azotații metalici corespunzător și diolul 1,3-propandiolul (1,3PD).

Metoda de obținere a combinațiilor complexe, care conțin ca ligand dianionul malonat ($\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4^{2-}$) are la bază reacția de oxidare a 1,3PD de către ionul azotat din azotații metalici ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), simultan cu izolarea combinațiilor carboxilice în stare solidă. Din studiile noastre anterioare am stabilit condițiile de obținere a dianionului malonat (aciditatea mediului, datorată hidrolizei azotatului metalic în sistemul de reacție care potențează caracterul oxidant al anionului azotat) [6].

Sinteza are loc în două etape; prima etapă constă în obținerea precursorilor de tip malonat prin reacția redox între ionii azotat și 1,3PD, iar etapa a doua constă în descompunerea termică controlată a acestor precursori, urmată de tratamentul termic la diferite temperaturi. Descompunerea termică a precursorilor carboxilați/hidroxicarboxilați a fost utilizată pentru obținerea nanoparticulelor de CuCr_2O_4 , $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ și CoCr_2O_4 [7].

Un rol important în desfășurarea reacției redox cu formarea combinațiilor complexe îl are efectul catalitic al ionilor metalici din sistem. Temperatura de declanșare a reacției redox este influențată de aciditatea acvacationului metalic, aceasta fiind cu atât mai scăzută cu cât

caracterul acid al acvacationului este mai pronunțat ($pK_a[Cu(H_2O)_4]^{2+}=8,2$, $pK_a[Co(H_2O)_6]^{2+}=12,2$, $pK_a[Cr(H_2O)_6]^{3+}=4$).

Azotații metalici de Cu(II) și Cr(III), sau Co(II) și Cr(III) au fost solubilizați în apă distilată. În soluțiile obținute s-a adăugat HNO_3 concentrat și 1,3PD în exces de 25% față de stoechiometria reacției redox între ionul NO_3^- și 1,3PD. Amestecurile au fost încălzite controlat, în etuvă, când reacțiile redox între azotații de Cu(II) și Cr(III)/Co(II) și Cr(III) și 1,3PD au fost inițiate la $\sim 80^\circ C$ cu degajare masivă de oxizi de azot (reacție exotermă).

S-a stabilit temperatura de sinteză a combinațiilor complexe de tip carboxilat în intervalul $130-150^\circ C$. Combinațiile complexe de tip carboxilat de Cu(II), Co(II) și Cr(III) au fost studiate prin spectrometrie FT-IR și analiză termică, pentru a obține informații cu privire la funcția ligandului coordinat la legăturile din complex. Spectrometria FT-IR a confirmat formarea carboxilaților metalici, prin înregistrarea benzilor corespunzătoare vibrației asimetrice $\nu_{as}(COO^-)$ și simetrice $\nu_s(COO^-)$ [8-9].

Această metodă permite obținerea cromiților divalenți, $CuCr_2O_4$ și $CoCr_2O_4$ (spinel) începând cu temperatura de $400^\circ C$, când oxidului amorf Cr_2O_{3+x} trece în $\alpha-Cr_2O_3$ cristalizat, care reacționează cu oxizii simpli de CuO, respectiv CoO [7, 10].

Studiul confirmă că mecanismul de formare pentru $CuCr_2O_4$ și $CoCr_2O_4$ are ca primă etapă transformarea oxidului amorf Cr_2O_{3+x} în $\alpha-Cr_2O_3$ cu formarea de germeni de cromit de cupru, sau germeni de cromit de cobalt, care au rol autocatalic explicând astfel formarea cromiților la temperatură joasă. Intervalul larg de temperatură în care se obțin $CuCr_2O_4$ și $CoCr_2O_4$ oferă posibilitatea de control a proprietăților structurale și texturale ale sistemelor oxidice.

Prezența unui exces de cupru în proba, $Cu:Cr = 1:1$, favorizează formarea $CuCr_2O_4$ la temperatură joasă. Cr_2O_3 reacționează în totalitate la $400-600^\circ C$ (nu este identificat în difractograma RX). După cum se confirmă prin analiză termică formarea cromitului monovalent ($Cu_2Cr_2O_4$) are ca prim stadiu formarea cromitului bivalent ($CuCr_2O_4$), care la temperaturi de peste $800^\circ C$ se transformă în $Cu_2Cr_2O_4$.

Cromiții de cupru rezultă ca fază unică în intervalul de temperatură $800-1000^\circ C$ conform compoziției inițiale ($Cu:Cr=1:2$ și $Cu:Cr=1:1$). Particulele de cromit obținute au un diametru mediu de ~ 55 nm pentru $CuCr_2O_4$ și de ~ 115 nm pentru $Cu_2Cr_2O_4$ și sunt indicate pentru utilizarea în diferite aplicații precum sensori de gaz, pigmenți, în cataliză, etc.

Analiza RX și spectroscopia FT-IR au arătat formarea $CoCr_2O_4$ ca fază unică și au evidențiat probe cu structură cubică bine cristalizate începând cu $400^\circ C$, cu vibrații metal-oxigen în golurile tetraedrice și octaedrice ale structurii spinelice. Diametrul mediu al cristalitelor este în domeniul $6-50$ nm ($400-1000^\circ C$), depinzând de temperatura de calcinare.

Imaginile TEM confirmă formarea structurilor cristaline și dimensiunile obținute sunt în acord cu datele obținute din difracția de raze X, iar absorbția UV-VIS confirmă potențialul de utilizare ca pigment.

Avantajul metodei constă în obținerea cromiților la scară nanometrică cu compoziție controlată, la temperaturi reduse și practic cu randament de 100%.

Capitolul 3. Sinteza cromiților de cupru și cobalt din combinații complexe carboxilice de Cu(II), Co(II) și $(NH_4)_2Cr_2O_7$ ca sursă de crom

În acest capitol este prezentată o nouă metodă utilizată pentru obținerea cromiților de cupru și cobalt, care reprezintă combinarea a două proceduri de sinteză: metoda descompunerii termice a precursorilor de tip carboxilați de Cu(II), Co(II) și metoda combustiei (descompunerea la temperatură joasă a $(NH_4)_2Cr_2O_7$). Metoda de sinteză are la bază folosirea ca **sursă de crom** a bicromatului de amoniu și constă în prepararea unui amestec omogen de reactanți $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ sau $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, și 1,3PD, cu $(NH_4)_2Cr_2O_7$

urmată de încălzirea controlată a acestuia.

Metoda constă în încălzirea unei soluții apoase de săruri anorganice (de obicei sunt utilizați azotați metalici), care se comportă ca agenți oxidanți ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) și un combustibil organic, agent reducător (1,3PD), care poate fi agentul de complexare al ionilor metalici. Omogenitatea amestecului este foarte importantă, fiind necesară dizolvarea completă a componentelor amestecului, care este ulterior încălzit controlat până la temperatura de aprindere și dă naștere unei reacții exoterme rapide care conduce la formarea oxizilor [11-12].

Reactanții dozați stoichiometric ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 1,3PD și $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), pentru raportul oxidic $\text{CuO}:\text{Cr}_2\text{O}_3=1:1$, respectiv ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1,3PD și $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), pentru raportul oxidic $\text{CoO}:\text{Cr}_2\text{O}_3=1:1$, se dizolvă în apă distilată și câteva picături de HNO_3 concentrat. După omogenizarea amestecurilor se încălzește controlat în etuvă. La $\sim 130^\circ\text{C}$ are loc reacția redox între ionii NO_3^- și 1,3PD cu formarea combinației complexe de tip carboxilat de $\text{Cu}(\text{II})/\text{Co}(\text{II})$ și cu degajare de NO_x . Amestecul carboxilat de $\text{Cu}(\text{II})/\text{Co}(\text{II})-(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ se încălzește în continuare până când are loc descompunerea exotermă (energetică) a bicromatului de amoniu (180°C), favorizând și descompunerea carboxilatului de $\text{Cu}(\text{II})/\text{Co}(\text{II})$ rezultând amestecul omogen de oxizi amorfi (CuO și Cr_2O_3 , respectiv CoO și Cr_2O_3). Amestecul de oxizi este tratat termic la temperaturi cuprinse între $400-1000^\circ\text{C}$, timp de 3 ore.

Bicromatul de amoniu conține atât grupări oxidante ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), cât și grupări reducătoare (NH_4^+), iar la încălzire se descompune autocatalitic cu formare de Cr_2O_3 . Deoarece reacția de descompunere, care se petrece la 180°C are loc cu degajare masivă de gaze, particulele de Cr_2O_3 obținute sunt foarte fine [12].

Analiza termică și spectroscopia FT-IR prezintă descompunerea termică a amestecului de reactanți $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -carboxilat de $\text{Cu}(\text{II})/(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -carboxilat de $\text{Co}(\text{II})$. Efectul exoterm de la 180°C (curba DTA) este puternic deoarece în acest caz se suprapun descompunerea energetică a bicromatului de amoniu ($\Delta H = -476,4 \pm 0,4 \text{ kJ/mol}$) cu cea a carboxilatului de $\text{Cu}(\text{II})$, și în mod asemănător se întâmplă și în cazul amestecului de bicromat de amoniu cu carboxilat de $\text{Co}(\text{II})$. În urma descompunerii se formează amestec de oxizi amorfi (CuO și $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CoO}$ și Cr_2O_3), care în urma tratamentelor termice interacționează și formează compuși oxidici micști.

Spectrul FT-IR a confirmat formarea amestecului de carboxilat de $\text{Cu}(\text{II})$ și bicromat de amoniu, sau a amestecului de carboxilat de $\text{Co}(\text{II})$ și bicromat de amoniu prin prezența benzilor caracteristice vibrației simetrice $\nu_s(\text{COO}^-)$ la $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ și a vibrației asimetrice $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ la $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$.

Pentru probele calcinate în intervalul de temperatură $400-1000^\circ\text{C}$ spectrele FT-IR sunt similare și prezintă formarea $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{CoCr}_2\text{O}_4$ prin prezența benzilor situate la $\sim 510 \text{ cm}^{-1}$ atribuite vibrațiilor de legătură a ionilor Cr^{3+} situați în pozițiile octaedrice a structurii spinel și $\sim 630 \text{ cm}^{-1}$ atribuite vibrațiilor ionilor $\text{Cu}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ aflați în golurile tetraedrice ale structurii spinelice [13].

Din rezultatele obținute se constată că și prin această metodă de sinteză, în ambele cazuri cromiții se formează numai după temperatura de 400°C , când oxidul de crom nestoichiometric, $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$, pierde excesul de oxigen și trece în oxid de crom stoichiometric Cr_2O_3 , care reacționează cu MO ($M=\text{Cu}, \text{Co}$).

În cazul cromitului de cupru, acesta începe să cristalizeze la 600°C și la 1000°C este fază majoritară (96%). Diametrul mediu al particulelor de CuCr_2O_4 este de aproximativ 50 nm în domeniul de temperatură $600-1000^\circ\text{C}$.

Prin metoda descompunerii amestecului de combinațiilor complexe de tip carboxilat de $\text{Co}(\text{II})$ și bicromat de amoniu, obținerea spinelului CoCr_2O_4 ca fază cristalină unică are loc la temperatură aparent joasă (170°C), în urma descompunerii exoterme a bicromatului de amoniu, care face ca temperatura sistemului să fie mult mai ridicată ($\Delta H = -476,4 \pm 0,4$

kJ/mol).

Analizele RX și TEM au demonstrat că probele de cromit de cobalt au structură cubică și sunt bine cristalizate, iar diametrul mediu este cuprins între 11 și 50 nm, crescând ușor cu creșterea temperaturii tratamentului termic.

Dezavantajul acestei proceduri de sinteză este controlul dificil al reacției de descompunere care poate conduce la pierderea unor cantități de substanță în timpul reacției energice. Din acest motiv s-a pus la punct o procedură de izolare a amestecului de reacție, pentru a preveni pierderea de substanță.

Capitolul 4. Obținerea cromiților de cupru din amestec mecanic

Acest capitol cuprinde un studiu asupra formării cromiului de cupru (CuCr_2O_4) pornind de la amestec de carboxilat de Cu(II) și $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ pe de o parte și pornind de la amestec de săruri (azotat de cupru și azotat de crom) pe de altă parte.

Reactanții $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 1,3PD și $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ dozati stoichiometric ($\text{CuO}:\text{Cr}_2\text{O}_3=1:1$) sunt amestecați și omogenizați cu apă distilată, iar amestecul obținut se încălzește controlat în etuvă. La 130°C are loc reacția redox dintre ionii NO_3^- și 1,3PD cu formarea combinației complexe de tip carboxilat de cupru, în amestec cu $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ și emisie de gaze (NO_x).

Prin încălzirea controlată a amestecului malonat de $\text{Cu(II)-}\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, combinația complexă de Cu(II) se descompune la 220°C cu obținere de CuO (amorf) în amestec cu $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Pulberea obținută se tratează termic la diferite temperaturi în intervalul $400\text{-}1000^\circ\text{C}$, timp de 3 ore.

Spectrele FT-IR ale combinației complexe de tip carboxilat de Cu(II) , simple și în amestec cu $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, obținute la 130°C conțin benzile caracteristice de la 1625 cm^{-1} și 1390 cm^{-1} care sunt atribuite vibrațiilor $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ și $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ coordonate la ionii metalici (Cu^{2+}), confirmând formarea combinației de tip carboxilat (malonat) de cupru.

Analiza FT-IR a probelor calcinate demonstrează formarea de legături M-O, iar difracția de raze X confirmă formarea structurilor oxidice în probe. La 800°C CuO intră în reacție cu Cr_2O_3 , formând un amestec de cromit de cupru (I) și cromit de cupru (II). Acest lucru se poate atribui stabilității bune a oxidului de crom. Prezența lui $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ alături de amestecul de cromiți se poate explica prin faptul că o parte din CuO (se consumă) reacționează cu CuCr_2O_4 pentru formarea cromitului monovalent.

Obținerea cromitului de cupru din amestec de azotați de Cu(II) și Cr(III) se petrece asemănător. Amestecul de săruri se mojarază cu 1 mL apă distilată, se încălzește controlat până la 90°C și se menține timp de două ore la această temperatură. Ulterior, temperatura este ridicată la 170°C și menținută timp de două ore, iar apoi proba este calcinată la diferite temperaturi în intervalul $400\text{-}1000^\circ\text{C}$, 3 ore.

Această sinteză conduce la obținerea de amestec de oxizi. Mecanismul de reacție pentru formarea cromitului de cupru din amestecul mecanic de azotați are loc prin cromat de cupru (intermediar de reacție) înregistrat în difractograma probei calcinate la 400°C , iar cromitul de cupru se formează începând cu temperatura de 500°C . La 800°C se formează și $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ din CuCr_2O_4 , iar amestecul de faze oxidice (Cr_2O_3 , CuCr_2O_4 și $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$) se menține până la 1000°C .

Capitolul 5. Obținerea de nanocompozite din combinații complexe carboxilice de tip malonat prin metoda sol-gel modificată

Metoda utilizată în obținerea nanocompozitelor reprezintă o metodă originală de sinteză care combină metoda descompunerii precursorilor de tip carboxilat cu metoda sol-gel clasică. Formarea și descompunerea precursorilor de tip carboxilat are loc în interiorul matricei de silice la temperaturi scăzute și conduce la obținerea de nanocompozite de tipul $M^{II}Cr_2O_4/SiO_2$.

Metoda sol-gel modificată a fost elaborată în cadrul grupului de cercetare condus de profesor M. Ștefănescu și colaboratorii săi, care au efectuat numeroase studii cu privire la interacțiunea dintre diferiți dioli cu produșii de hidroliză ai TEOS-ului (tertaetilortosilicat), precum și efectul acestor interacțiuni asupra morfologiei matricei de silice și au stabilit parametrii optimi de sinteză a acestor geluri [14-16].

Metoda sol-gel modificată constă în prepararea unor geluri prin hidroliza și condensarea precursorilor TEOS-dioli-azotați metalici, care sunt supuse ulterior tratamentelor termice, iar în urma descompunerii acestor precursori se formează oxizi metalici înglobați în SiO_2 .

Diolul are rol dublu în această metodă de sinteză deoarece în etapa de gelifiere interacționează cu TEOS-ul, conducând la formarea unui gel hibrid anorganic-organic, iar în etapa de tratament termic interacționează cu azotatul metalic și formează combinații de tip carboxilat metalic înglobat în matrice de silice.

Descompunerea precursorilor are loc la temperatură redusă și conduce la formarea unui amestec omogen de oxizi metalici în stare amorfă, cu reactivitate ridicată și oferă posibilitatea de obținere a unor particule foarte fine (nanoparticule).

Natura precursorilor (combinațiilor complexe de tip carboxilat) joacă un rol important în sinteza sistemelor de nanoparticule oxidice. Pe lângă natura precursorilor, condițiile în care este realizată decompunerea (viteza de încălzire, temperatura și timpul de calcinare, atmosfera din cuptor) dețin un rol determinant și permit controlul caracteristicilor structurale și morfologice ale produșilor de decompunere [17-18].

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 1,3PD, acid azotic concentrat și soluția etanolică de TEOS și s-a continuat agitarea timp de o oră. Soluția limpede a fost lăsată la gelifiere, iar după un timp s-a obținut un gel. Acest gel a fost uscat la 40 °C, apoi mojarat și tratat termic în etuvă la 90 °C și 200 °C, timp de 3 ore, când prin mojarare s-a obținut o pulbere în porii căreia se găsește amestecul de reactanți (90 °C) sau precursorii de tip carboxilat (200 °C).

Prin încălzire controlată în intervalul 90-150 °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 FT-IR s-a pus în evidență formarea precursorilor de tip carboxilat de Cu(II), Co(II) și Cr(III). Analiza termică a arătat că în intervalul de temperatură 250-350 °C are loc descompunerea precursorilor carboxilați în porii gelului, cu formarea oxizilor metalici simpli sau micști.

Conform procedurii de sinteză au fost preparate 2 serii de geluri $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ -TEOS-1,3PD cu compoziții diferite 50% cromit/ SiO_2 (raport molar Cu(II):Cr(III)= 1:1 și Cu(II):Cr(III)= 1:2).

Gelurile obținute la 90 și 200 °C au fost caracterizate prin analiză termică și FT-IR.

Prin analiza termică a gelurilor pe curbele TG, în intervalul de temperatură 200-270 °C se înregistrează pierderea de apă din compoziția complecșilor, atunci când structura acestora este reorganizată. Toate probele prezintă un efect exoterm puternic cu maxime la 270-310 °C,

pe curba DTA, atribuit reacției de descompunere oxidativă a amestecului de carboxilați. În timpul reacției de descompunere se formează un amestec amorf de oxizi ($\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$ și CuO) în porii gelurilor. La $400\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$ (amorf) trece în $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (cristalin), care în intervalul de temperatură $400\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$ interacționează cu CuO și conduce la obținerea CuCr_2O_4 [10].

La temperaturi mai ridicate ($\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$), CuCr_2O_4 își schimbă structura și se formează $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$. Ambele probe prezintă un efect exoterm slab pe curba DTA asociată cu schimbările structurale și rearanjarea rețelei cristaline de la structura spinelică (CuCr_2O_4) la structura delafossite ($\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$). În cazul unui exces de CuO , raportul $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{CuO}=1:2$, începând cu temperatura de $800\text{ }^\circ\text{C}$, în aer are loc formarea cromitului de Cu(I) din cromitul de Cu(II) .

Spectrele FT-IR, în intervalul de temperatură $40\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$, pun în evidență prezența azotatului (NO_3^-) prin banda specifică de la $\sim 1380\text{ cm}^{-1}$, care la temperaturi mai ridicate dispare datorită consumării azotatului în reacția redox azotat-diol. Gelurile prezintă două benzi caracteristice vibrațiilor de întindere asimetrice și simetrice ale grupărilor carboxilat coordonate ionilor metalici $\nu_{\text{as}}(-\text{COO}^-)$ la aproximativ $1,560\text{ cm}^{-1}$ și $\nu_{\text{s}}(-\text{COO}^-)$ în jurul valorii $1,350\text{ cm}^{-1}$. Aceste benzi dispar în probele calcinate ($400\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$) datorită descompunerii precursorilor carboxilat.

Matricea de silice are un rol determinant în formarea cromiților de cupru deoarece împiedică contactul dintre oxizi (CuO și Cr_2O_3), iar reacția este întârziată și de asemenea limitează difuzia oxigenului în sistem.

Chiar dacă sintezele au pornit de la rapoarte molare diferite, la temperatura joasă ($600\text{ }^\circ\text{C}$) se formează CuCr_2O_4 în ambele probe. La $800\text{ }^\circ\text{C}$ în difractogramele RX se înregistrează CuO și CuCr_2O_4 , care interacționează la creșterea temperaturii la $1000\text{ }^\circ\text{C}$ cu formarea cromitul de cupru monovalent, datorită influenței matricei de silice.

Procedura de sinteză a nanocompozitelor $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ a fost similară cu cea utilizată la obținerea sistemului $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$. S-au sintetizat probe cu un conținut de 20% și 50% $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (procente molare). Gelurile obținute la $70\text{ }^\circ\text{C}$ și $150\text{ }^\circ\text{C}$ au fost supuse analizei termice.

Prin analiza termică a gelurilor s-a urmărit desfășurarea reacției redox azotați metalici-1,3PD cu formarea combinațiilor complexe de Co(II) și Cr(III) în porii gelurilor hibride și s-a propus ca temperatură de sinteză a precursorilor temperatura de $150\text{ }^\circ\text{C}$. Prin spectrometrie FT-IR s-a pus în evidență formarea combinațiilor complexe de tip carboxilați de Co(II) și Cr(III) în porii gelurilor hibride.

Pe curbele DTA se înregistrează un efect slab exoterm la $90\text{-}130\text{ }^\circ\text{C}$ atribuit reacției redox dintre $\text{Co(NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr(NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ și 1,3PD, care are loc în porii gelului cu formarea amestecului de carboxilați de Co(II) și Cr(III) . Al doilea efect puternic exoterm de pe curba DTA ($250\text{-}350\text{ }^\circ\text{C}$) este asociat cu descompunerea amestecului de carboxilați și formarea cromitului de cobalt.

Spectrele FT-IR ale probelor obținute la 70 și $150\text{ }^\circ\text{C}$ au prezentat benzile caracteristice grupării carboxilat asimetrice $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ și simetrice $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$. Banda de la 1380 cm^{-1} se suprapune cu vibrația NO_3^- , care indică faptul că NO_3^- nu a fost consumat total în reacția redox la $70\text{ }^\circ\text{C}$ [19].

Proba încălzită la $150\text{ }^\circ\text{C}$ a fost calcinată la diferite temperaturi în intervalul $300\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$. Difractogramele gelurilor calcinate au arătat formarea structurilor cubice ale CoCr_2O_4 înglobate în SiO_2 . CoCr_2O_4 a fost identificat prin difracție de raze X începând cu temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$ pentru ambele compoziții ale nanocompozitelor (20% și 50% procente molare $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$), dar este bine cristalizat doar pentru compoziția de 50% $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ la această temperatură.

Diametrul mediu al cristalitelor de CoCr_2O_4 este situat în intervalul $4\text{-}15\text{ nm}$, pentru ambele serii de probe. Imaginile TEM arată distribuția cromitului de cobalt în matricea de

silice și hărțile de distribuție ale elementelor pentru nanocompozitele $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (20% oxid) arată distribuția uniformă a atomilor de Co și Cr în toată aria scanată.

Capitolul 6. Obținerea de nanocompozite de $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ din combinații complexe de tip malonat de Co(II) și $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ prin metoda sol-gel modificată

Studiul prezentat în acest capitol prezintă sinteza nanocompositei $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$. Metoda reprezintă o procedură schimbată a metodei sol-gel modificate. Metoda de sinteză urmărește îmbinarea avantajelor descompunerii precursorilor carboxilici și cele ale descompunerii bicromatului de amoniu, cu cele ale metodei sol-gel. Metoda constă în obținerea unor geluri în sistemul $\text{TEOS}-1,3\text{PD}-\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, supuse ulterior tratamentelor termice controlate.

La fel ca și în capitolul anterior, unde este prezentată metoda sol-gel modicată, diolul are rol dublu, interacționând atât cu alcoxidul (TEOS), cât și cu azotatul de cobalt. Interacțiunea diolului cu TEOS-ul, în timpul procesului de gelifiere, influențează caracteristicile matricei obținute, iar la încălzire, în urma interacțiunii cu azotatul de cobalt se formează *in situ* combinațiile complexe de tip malonat de Co(II), ca rezultat al reacției redox azotat-dioli. Prin tratamente termice corespunzătoare se formează faza oxidică CoCr_2O_4 , înglobată în matricea de silice amorfă.

S-au preparat trei seturi de probe cu conținut diferit de oxid (20%, 50% și 80% $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ / procente de masă, pentru care s-au utilizat notațiile G_{20} , G_{50} și G_{80}). Pentru sinteza gelului precursor, cantitățile de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ și 1,3PD în exces de 25% au fost dizolvate și după omogenizare s-a adăugat în picături o soluție etanol-TEOS. Solurile obținute au fost lăsate să gelificeze. Gelurile obținute au fost uscate la 80 °C, timp de două ore și apoi mojarate. Apoi au fost tratate termic la 170 °C, 2 ore, pentru finalizarea reacției redox dintre $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și 1,3PD, care are loc cu emisie de gaz (NO_x) și cu formarea complexului carboxilat de Co(II). La această temperatură (170 °C) probele conțin complex de tip carboxilat de Co(II) și $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, înglobați în porii gelului. Probele astfel obținute sunt calcinate la diferite temperaturi cuprinse în intervalul 400-1000 °C, timp de trei ore.

Probele obținute la 80 °C au fost supuse analizei termice. Efectul puternic exoterm înregistrat pe curba DTA la 167 °C corespunde descompunerii $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, care are loc la ~170 °C [12], împreună cu descompunerea complexului de tip carboxilat de Co(II) și formarea oxidului mixt. Cel de-al doilea efect, înregistrat la 293 °C este mai larg și mai puțin intens și poate fi asociat cu descompunerea complexului de Co(II). Analiza termică pentru proba G_{50} obținută la 80 °C a avut un comportat termic similar cu proba G_{20} , iar pentru G_{80} nu s-a putut efectua analiza termică.

Datorită prezenței matricei de SiO_2 nu toată cantitatea de carboxilat de Co(II) se descompune în prima etapă de descompunere asociată cu descompunerea $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. La formarea matricei se formează o serie de pori în structura acesteia care înglobează amestecul de reactivi, ceea ce conduce la un efect exoterm mai redus și la un proces de descompunere controlat. Când cantitatea de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ este mai mare, precum în G_{80} , comportamentul probei este diferit. Reacția de descompunere pentru această probă este violentă și reacția de descompunere energetică are loc la 170 °C cu împrăștierea particulelor.

Spectroscopia FT-IR arată prezența precursorului de tip carboxilat de Co(II) în amestec cu bicromatul de amoniu, în toate probele obținute la temperatură joasă (80 °C). Precursorul de tip carboxilat de Co(II) este de tip malonat [20] și s-a format în reacția redox dintre ionii NO_3^- și grupările $-\text{OH}$ ale 1,3PD.

Analiza de raze X confirmă cristalizarea CoCr_2O_4 în interiorul matricei de silice ca fază cubică unică, de la 400 °C. Difractogramele RX și imaginile TEM au evidențiat

nanoparticule de CoCr_2O_4 de formă relativ sferică, cu dimensiuni cuprinse între 3,9-12,4 nm.

Concluzii generale

Studiile efectuate în cadrul tezei au urmărit obținerea de nanomateriale oxidice pe bază de Cu, Co, și Cr, bulk și în amestec cu SiO_2 prin patru metode de sinteză:

- **Metoda descompunerii termice a combinațiilor complexe de tip carboxilați** obținute prin reacția redox dintre azotații metalici și dioli;

- **Metoda combustiei** care constă în descompunerea termică a combinațiilor complexe de tip carboxilați metalici de M(II) în amestec cu bicromatul de amoniu, utilizat ca sursă de crom;

- **Metoda ceramică**, amestecuri de:

carboxilat de Cu(II)- α - Cr_2O_3 ;

azotat de Cu(II)-azotat de Cr(III);

- **Metoda sol-gel modificată** care constă în obținerea și descompunerea termică în porii gelurilor de silice a combinațiilor complexe de tip carboxilați.

Au fost stabilite condițiile optime de desfășurare a reacției redox dintre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ și 1,3PD.

Combinațiile complexe de tip hidroxicarboxilați de Cr(III), Cu(II) și Cr(III), Co(II) obținute în amestec la ~ 130 °C se descompun în intervalul de temperatură 270-380 °C, cu formarea unui amestec de oxizi de $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$ și CuO, respectiv $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$ și CoO.

La aproximativ 400 °C are loc transformarea $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$ amorf în α - Cr_2O_3 cristalin, când acesta intră în reacție cu oxizii simpli (CuO, CoO) formând oxizi micști. Formarea combinațiilor complexe carboxilice a fost pusă în evidență prin analiză termică și spectroscopie FT-IR.

CuCr_2O_4 și CoCr_2O_4 s-au obținut prin **metoda descompunerii termice a precursorilor de tip carboxilat** la temperatură redusă, începând cu 400 °C.

Prezența unui exces de cupru (Cu:Cr=1:1) favorizează formarea CuCr_2O_4 la temperatură joasă. Cromiții de cupru (CuCr_2O_4 și $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$) se formează ca fază unică la temperaturi peste 800 °C, atunci când CuCr_2O_4 interacționează cu CuO în exces formând $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$.

Cromitul de cobalt se obține ca fază cubică unică și bine cristalizată la temperaturi peste 300 °C și particulele de cromit de cobalt obținute au diametrul mediu între 6-50 nm.

Imaginile TEM au evidențiat faptul că nanoparticulele de cromiți de cupru și de cobalt (CuCr_2O_4 și CoCr_2O_4) obținute au o bună cristalinitate, cu structură spinelică fină, iar $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ are structură hexagonală.

Metoda combustiei este o procedură originală de sinteză a cromiților ce folosește **bicromatul de amoniu** ca **sursă de crom** și combinațiile carboxilice de M(II) ca sursa de metal divalent (M=Cu, Co).

CuCr_2O_4 se formează începând cu temperatura de 600 °C, iar la 1000 °C este faza majoritară (96%).

CoCr_2O_4 se obține prin descompunerea termică a $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, începând cu temperatura de 170 °C, care declanșează și descompunerea complexului de tip carboxilat de Co(II).

Conform valorilor diametrelor medii ale cristalitelor se constată că cei doi cromiți se prezintă sub formă nanocristalină ($d_{\text{XRD}}=48-51$ nm pentru CuCr_2O_4 și $d_{\text{XRD}}=11-46$ nm pentru CoCr_2O_4).

S-a utilizat **metoda sol-gel modificată** pentru obținerea nanocompozitelor $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$, $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ și $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$.

Formarea gelurilor hibride are loc în interiorul matricei de SiO_2 și a fost evidențiată prin FT-IR și analiză termică. În porii gelurilor, reacția redox dintre azotații metalici și diol (1,3PD) are loc controlat datorită prezenței matricei de silice.

Studiul descompunerii termice a combinațiilor complexe de tip carboxilat de Cu(II) , Co(II) și Cr(III) , în porii matricei de silice a evidențiat ca aceasta decurge în etape în intervalul de temperatură 250-360 °C și nu este influențată de concentrația precursorilor oxidici.

CuCr_2O_4 începe să se formeze la temperaturi mai mari de 400 °C, pentru ambele compoziții considerate ($\text{Cu:Cr}=1:2$ și $\text{Cu:Cr}=1:1$), odată cu formarea lui $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$.

La temperaturi mai mari de 800 °C CuCr_2O_4 trece în $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$, în ambele cazuri datorită influenței matricei de SiO_2 , care împiedică contactul între particule și limitează difuzia oxigenului în sistem.

CoCr_2O_4 începe să se formeze la temperaturi peste 300 °C, pentru ambele compoziții (20% și 50% procente molare $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$); CoCr_2O_4 este obținut ca fază unică, iar diametrul mediu al particulelor obținute este cuprins între 5-15 nm.

Metoda utilizată pentru obținerea nanocompozitelor $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ reprezintă o metodă originală de sinteză, **o procedură diferită a metodei sol-gel modificate**.

Descompunerea amestecului de precursori este controlată de prezența matricei de SiO_2 , care preia o cantitate semnificativă din entalpia de reacție, ceea ce conduce la scăderea temperaturii amestecului și la un control mai bun asupra procesului de descompunere energetică a amestecului de precursori (carboxilat de Co(II) și $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

S-au obținut nanocompozite cu rapoarte diferite de oxid (20%, 50% și 80% $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$) cu diametrul mediu al particulelor de cromit de cobalt cuprins între 4-13 nm.

Matrialele obținute pot fi utilizate ca pigmenți anorganici și catalizatori.

BIBLIOGRAFIE

1. N. Dupont, A. Kaddouri, P. Gelin, Physicochemical and catalytic activity properties of sol gel-prepared copper-chromium oxides, *J Sol-Gel Sci Tehnol*, 58, 302-306, 2011.
2. S.M. El-Sheikh, M. Rabbah, Novel low temperature synthesis of spinel nano-magnesium chromites from secondary resources, *Thermochim Acta*, 68, 13-19, 2013.
3. S. Naz, S.K. Durrani, M. Mehmood, M. Nadeem, A.A. Khan, Study of thermal, structural and impedance characteristics of nanocrystalline copper chromite synthesized via hydrothermal process, *J Therm Anal Calorim*, 126, 381-389, 2016.
4. M.H. Habibi, H. Fakhri, Sol-gel combustion synthesis and characterization of nanostructure copper chromite spinel, *J Therm Anal Calorim*, 115, 1329-1333, 2014.
5. P.M. Pimentel, A.E. Martinelli, D.M.A. Melo, A.M.G. Pedrosa, J.D. Cunha, J.C.N. Silva, Pechini synthesis and microstructure of nickel-doped copper chromites, *Mater Res*, 8(2), 221-224, 2005.
6. M. Niculescu, R. Dumitru, A. Magda, G. Bandur, E. Şişu, Noi metode de obţinere a unor acizi carboxilici prin reacţii de oxidare a polioliilor cu azotaţi de metal (II) I. Reacţii de oxidare a 1,2-propandiolului cu azotaţi de metal (II), *Rev Chim Bucureşti*, 58(10), 2007.
7. M. Ştefănescu, V. Sasca, M. Bîrzescu, Studies on the thermal decomposition of heteropolynuclear glyoxyates of Cr(III) and Cu(II), *J Therm Anal Calorim*, 56, 579-586, 1999.
8. H.Y.N. Holman, D.L. Perry, M.C. Martin, G.M. Lamble, W.R. McKinney, J.C. Hunter-Cevera, Real-time characterization on biogeochemical reduction of Cr(VI) on basalt surfaces by SR-FTIR imaging, *Geomicrobiol J*, 16, 307-324, 1999.
9. K. Nakamoto, *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*, New York: John Wiley and Sons, 1970.
10. M. Ştefănescu, *Consideraţiuni asupra modului de formare a oxizilor micşti din substanţe iniţiale cu reactivitate crescută*, Teză de doctorat, Universitatea Politehnica Timişoara, România, 1993.
11. Z-L. Luo, B. Geng, J. Bao, C. Gao, Parallel solution combustion synthesis for combinatorial materials studies, *J Comb Chem*, 7, 942-946, 2005.
12. M.D. Lima, R. Bonadimann, M.J. Andrade, J.C. Toniolo, C.P. Bergmann, Nanocrystalline Cr₂O₃ and amorphous CrO₃ produced by solution combustion synthesis. *J Eur Ceram Soc*, 26, 1213-1220, 2006.
13. A.V. Salker, S.M. Gurav, Electronic and catalytic studies on Co_{1-x}Cu_xMn₂O₄ for CO oxidation, *J Mater Sci*, 35, 4713-4719, 2000.
14. O. Ştefănescu, M. Stoia, M. Ştefănescu, T. Vlase, Study on the influence of teos-diol molar ratio on their chemical interaction during the gelation process, *J Therm Anal Calorim*, 97(1), 251-256, 2009.
15. M. Ştefănescu, M. Stoia, O. Ştefănescu, A. Popa, M. Simon, C. Ionescu, The interaction between TEOS and some polyols-Thermal analysis and FTIR, *J Therm Anal Calorim*, 88(1), 19-26, 2007.
16. M. Ştefănescu, M. Stoia, O. Ştefănescu, Thermal and FT-IR study of the hybrid ethylene-glycol-silica matrix, *J Sol-gel Sci Technol*, 41(1), 71-78, 2007.

17. C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science. Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, New York, 1990.
18. A. Pathak, P. Pramanik, Nano-particles of oxides through chemical methods, PINSA, 67(1), 47-70, 2001.
19. S.A. Hosseini, M.C. Alvarez-Galvan, J.L.G. Fierro, A. Niaei, D. Salari, $M\text{Cr}_2\text{O}_4$ (M=Co, Cu, and Zn) nanospinels for 2-propanol combustion: Correlation of structural properties with catalytic performance and stability, Ceram Int, 39, 9253-9261, 2013.
20. O. Ștefănescu, M. Ștefănescu, New Fe(III) malonate type complex combination for development of magnetic nanosized $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, J Organomet Chem, 740, 50-55, 2013.