

Raport științific sintetic

privind implementarea proiectului “Soluții inovative în domeniul obținerii nanopulberilor ceramice cu suprafață specifică ridicată prin metoda combustiei” (PN-II-RU-TE-2011-3-0024, contract nr. 18 / 05.10.2011) pe perioada octombrie 2011 – octombrie 2014

- OBIECTIV 0** (05.10.2011 – 05.10.2014): Management și comunicare, diseminarea rezultatelor.....2
- OBIECTIV 1** (05.10.2011 – 30.04.2012): Creșterea suprafeței specifice a pulberilor de $ZnAl_2O_4$4
- OBIECTIV 2** (01.05.2012 – 15.12.2012): Sinteza prin metoda combustiei a pulberilor nanocristaline de aluminat de bariu, $BaAl_2O_4$12
- OBIECTIV 3** (16.12.2012 – 30.06.2013): Influența adaosurilor saline pasive (moderatoare) asupra caracteristicilor pulberilor de $LaAlO_3$20
- OBIECTIV 4** (01.07.2013 – 15.12.2013): Utilizarea amestecurilor de combustibili în sinteza pulberilor de $YAlO_3$ prin metoda combustiei.....26
- OBIECTIV 5** (16.12.2013 – 05.10.2014): Sinteza pulberilor de Al_2TiO_5 , nedopat și dopat, prin metoda combustiei.....34

OBIECTIV 0 (05.10.2011 – 05.10.2014): Management și comunicare, diseminarea rezultatelor

- întocmirea documentelor necesare contractării și decontării pe anii 2011, 2012, 2013 și 2014.
- întocmirea documentelor aferente achiziției de echipamente-reactivi-consumabile, plății salariilor.
- actualizarea paginii web a proiectului (<http://www.upt.ro/pfe10.php>) și diseminarea rezultatelor:

• 6 articole publicate în reviste cotate ISI din străinătate (Factor de impact cumulat: 16.091):

1. R. Ianoș, S. Borcănescu, R. Lazău: Large surface area $ZnAl_2O_4$ powders prepared by a modified combustion technique, *Chemical Engineering Journal*, 240, 260-263, 2014. **F.I. – 4.058**
2. R. Ianoș, R. Lazău: Chromium-doped calcium zirconate – a potential red shade pigment: preparation, characterization and testing, *Dyes and Pigments*, 105, 152-156, 2014. **F.I. – 3.468**
3. R. Ianoș, R. Lazău, S. Borcănescu, R. Băbuță: Single-step combustion synthesis of $LaAlO_3$ powders and their sintering behavior, *Ceramics International*, 40, 5, 7561-7565, 2014. **F.I. – 2.086**
4. R. Ianoș, R. Băbuță, R. Lazău: Characteristics of Y_2O_3 powders prepared by solution combustion synthesis in the light of a new thermodynamic approach, *Ceramics International*, 40, 8A, 12207-12211, 2014. **F.I. – 2.086**
5. R. Ianoș, R. Lazău, R. Băbuță, S. Borcănescu, C. Boruntea: Nanocrystalline $BaAl_2O_4$ powders prepared by aqueous combustion synthesis, *Ceramics International*, 39, 3, 2645-2650, 2013. **F.I. – 2.086**
6. R. Ianoș, R. Lazău, I. Lazău, C. Păcurariu: Chemical oxidation of residual carbon from $ZnAl_2O_4$ powders prepared by combustion synthesis, *Journal of the European Ceramic Society*, 32, 8, 1605-1611, 2012. **F.I. – 2.307**

• 1 articol aflat în curs de recenzare într-o revistă cotate ISI din străinătate:

1. R. Ianoș, R. Lazău, S. Borcănescu: Single-step combustion synthesis of $YAlO_3$ (YAP) powders, *Journal of Alloys and Compounds*, manuscris JALCOM-D-14-03330, în recenzie. **F.I. – 2.726**

• 1 cerere de brevet de invenție înregistrată la OSIM:

1. R. Ianoș, R. Lazău, R. Băbuță, C. Păcurariu: Metodă de obținere a pulberilor de aluminat de zinc dopat cu argint, $ZnAl_2O_4 : x Ag$ ($x = 0 \div 2$ masă), număr de înregistrare A / 00544 / 16.07.2014.

• 2 studii de literatură:

1. S. Borcănescu, R. Băbuță, R. Lazău, R. Ianoș: Studiu de literatură privind sinteza aluminatului de lantan, $LaAlO_3$ – 2013.
2. R. Băbuță, S. Borcănescu, R. Lazău, R. Ianoș: Studiu de literatură privind sinteza aluminatului de zinc, $ZnAl_2O_4$ – 2011.

• 6 participări la 4 conferințe internaționale din UE:

1. 13th International Ceramics Congress CIMTEC 2014 June 8-13, 2014, Montecatini Terme, Italy, R. Ianoș, R. Lazău, S. Borcănescu: Synthesis and characterization of nanocrystalline $YAlO_3$ and Cr^{3+} -doped $YAlO_3$ powders.
2. 13th International Ceramics Congress CIMTEC 2014 June 8-13, 2014, Montecatini Terme, Italy, R. Ianoș, R. Băbuță, R. Lazău: A thermodynamic approach of the alumina powder properties prepared by combustion synthesis.
3. 13th International Conference of the European Ceramic Society, 23-27 June 2013, Ester Technopole – Limoges, France. R. Lazău, R. Ianoș, R. Băbuță: Synthesis and characterization of $La_{1-x}Eu_xAlO_3$ phosphor.

4. 13th International Conference of the European Ceramic Society, 23-27 June 2013, Ester Technopole – Limoges, France. R. Ianoș, R. Lazău, R. Băbuță, S. Borcănescu: Sintering behavior of combustion synthesized LaAlO_3 powders.
5. European Materials Research Society Conference E-MRS 2012 Spring Meeting May 14-18, 2012, Strasbourg, France. R. Ianoș, R. Lazău, R. Băbuță, S. Borcănescu, C. Boruntea: Single-step synthesis and characterization of nanocrystalline BaAl_2O_4 .
6. XXXIV National Congress on Calorimetry, Thermal Analysis and Applied Thermodynamics AICAT 34, June 5-8 2012, Rome, Italy. R. Lazău, R. Ianoș, R. Băbuță, C. Păcurariu: Thermal investigation of Eu-doped ZnAl_2O_4 phosphor material formation.

• **6 participări la 3 conferințe internaționale din România:**

1. ELECTROCERAMICS XIV, June 16-20, 2014, Bucharest, R. Lazău, R. Ianoș, R. Băbuță, S. Borcănescu: Solution combustion synthesis of aluminum titanate, Al_2TiO_5 .
2. ELECTROCERAMICS XIV, June 16-20, 2014, Bucharest, R. Lazău, R. Ianoș: Synthesis and characterization of $\text{CaZr}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ solid solutions.
3. 13th Edition of Academic Days Timisoara, 13-14 June 2013 – Timisoara. R. Ianoș, R. Lazău, S. Borcănescu: Solution Combustion Synthesis of Large Surface Area ZnAl_2O_4 .
4. 13th Edition of Academic Days Timisoara, 13-14 June 2013 – Timisoara. Romania, R. Ianoș, R. Lazău, R. Băbuță: Influence of various fuels on combustion synthesized Y_2O_3 powder characteristics.
5. 11th Conference on the Science and Engineering of Oxide Materials CONSILOX-XI, October 10-13, 2012, Bucharest. R. Lazău, R. Ianoș: Synthesis of barium aluminate-based phosphor materials.
6. 11th Conference on the Science and Engineering of Oxide Materials CONSILOX-XI, October 10-13, 2012, Bucharest. R. Ianoș, R. Lazău: Solution combustion synthesis of BaAl_2O_4 : influence of the oxidizing agent.

Director proiect,

Ș. I. dr. ing. IANOȘ Robert Gabriel



OBIECTIV 1 (05.10.2011 – 30.04.2012): Creșterea suprafeței specifice a pulberilor de $ZnAl_2O_4$

Studiul de literatură elaborat în cadrul etapei din 2011 a relevat faptul că îndepărtarea carbonului din nanopulberile de $ZnAl_2O_4$ obținute prin utilizarea metodelor neconvenționale de sinteză reprezintă o problemă delicată, întâlnită de altfel în cazul majorității nanopulberilor ceramice. Această problemă este cu atât mai importantă cu cât îndepărtarea completă a carbonului necesită nu doar o temperatură suficient de ridicată (de regulă peste 700 °C) ci și o durată de timp apreciabilă (câteva ore).

Pe de altă parte, literatura de specialitate abundă în articole care descriu diverse procedee de sinteză a pulberilor oxidice cu reactivitate ridicată: metoda combustiei, metoda Pechini, metoda sol-gel, metoda precursorilor organici. Eficiența acestor metode poate fi apreciată atât prin prisma temperaturii mai reduse și palierele mai scurte de calcinare necesare formării compusului dorit, cât și prin caracteristicile superioare ale produsului rezultat. Spre exemplu, metoda precursorilor organici permite obținerea pulberilor de $ZnAl_2O_4$ la temperaturi de 500 – 600 °C.

Cu toate acestea, pulberile astfel preparate nu pot fi presate și ulterior sinterizate din cauza prezenței carbonului rezidual, provenit din oxidarea incompletă a materiilor prime de natură organică. Așa se explică faptul că, deși formarea fazei cristaline dorite are loc la aproximativ 550 °C, îndepărtarea completă a carbonului rezidual necesită un tratament termic suplimentar la 800 °C cu palier de 2 ore. Calcinarea pulberilor la temperaturi mai ridicate cu cel puțin 200 °C decât temperatura minimă la care se formează fazele cristaline proiectate conduce inevitabil la scăderea suprafeței specifice și amplifică fenomenele de creștere și aglomerare a granulelor.

Ținând cont de această stare de fapt, se propune o nouă soluție rațională, care permite reducerea temperaturii și a duratei de tratament termic necesar îndepărtării carbonului rezidual. În principiu, metoda presupune tratarea pulberii cu conținut de carbon cu o soluție concentrată de apă oxigenată și ulterior calcinarea acesteia. Primul pas de validare a acestei ipoteze a constat în obținerea unei pulberi nanocristaline de $ZnAl_2O_4$ cu conținut de carbon. Pornind de la materiile prime prezentate în Tabelul 1.1 s-a preparat prin metoda combustiei o cantitate de 70.0 g pulbere spinelică, $ZnAl_2O_4$ (gahnit). Raportul molar $Zn(NO_3)_2:Al(NO_3)_3:C_6H_{18}N_4 = 7:14:20$ corespunde utilizării unui exces de combustibil de 300 % trietilentetramină, $C_6H_{18}N_4$, introdus cu scopul de a crește suprafața specifică a pulberii.

Tabelul 1.1. Materii prime utilizate în cadrul sintezei pulberii spinelice.

	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$C_6H_{18}N_4$
Producător	Merck	Merck	Riedel-de Haën
Puritate	pro analysi	pro analysi	pro analysi
M (g/mol)	261.44	375.13	146.24
c (%)	≥ 98.5	≥ 98.5	-
ρ (g/cm³)	-	-	0.98

După dozarea și omogenizarea umedă a materiilor prime, capsula conținând amestecul precursor a fost așezată pe cuibul electric preîncălzit la 400 °C. Prin încălzire se realizează evaporarea parțială a apei, iar ulterior are loc inițierea reacției de combustie (Fig. 1.1).

În timpul procesului de combustie amestecul de materii prime arde mocnit, ajunge la o ușoară incandescență și degajă cantități mari de gaze. După finalizarea reacției de combustie, materialul obținut a fost măcinat manual rezultând o pulbere de culoare neagră, denumită în continuare proba A. O parte din pulberea A a fost calcinată timp de 1 oră la temperaturi cuprinse între 500 și 800 °C. Probele astfel obținute au fost supuse caracterizării, utilizând diverse tehnici de investigație. Practic, după obținerea și caracterizarea unei pulberi de $ZnAl_2O_4$ cu conținut de carbon rezidual – proba A (2011), o parte din aceasta a fost tratată cu H_2O_2 (1 g de pulbere : 20 mL H_2O_2 30 %), urmată de fierbere (107 °C) și agitare magnetică

continuă (500 rpm) timp de 8 ore (denumită proba B). După evaporare la sec, proba B fost calcinată timp de 1 oră la temperaturi cuprinse între 500 °C și 800 °C și apoi caracterizată.

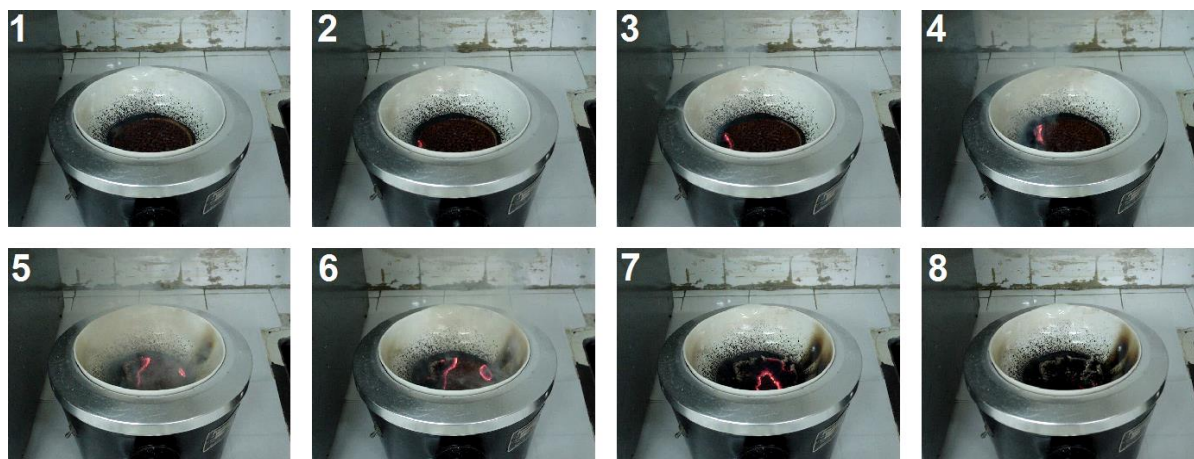


Fig. 1.1. Imagini surprinse în timpul desfășurării reacției de combustie (prepararea $ZnAl_2O_4$).

Comportarea la încălzire a probelor a fost urmărită prin intermediul analizelor termice. Curbele TG-DTA au fost înregistrate în atmosferă de aer (20 mL/min), la o viteză de încălzire de 10 °C/min. Aparatul folosit în acest scop a fost Netzsch 449 C, echipat cu creuzete de Pt. Conținutul de C, N și H din pulberile analizate s-a determinat cu ajutorul unui analizor CNH EA 1108, conform procedurilor ASTM 5373-08.

Compoziția fazală a pulberilor a fost stabilită prin difracție de raze X, cu ajutorul unui aparat Panalytical XPERT-PRO ce operează la 45 kV și 30 mA. Spectrele de difracție au fost înregistrate folosind radiația $Cu_{K\alpha}$. Dimensiunea cristalitelor s-a calculat cu relația lui Scherrer, utilizând maximele de difracție aferente planelor reticulare hkl : 311, 220 și 440. Parametrul celulei elementare s-a determinat utilizând aceleași maxime de difracție.

Suprafața specifică a pulberilor a fost măsurată prin metoda BET (Brunauer-Emmet-Teller) utilizând un aparat Micromeritics ASAP 2020. Gazul de adsorbție folosit a fost azotul. Pornind de la valorile suprafeței specifice BET și cunoscând densitatea teoretică a $ZnAl_2O_4$ (4.62 g/cm^3) s-a calculat diametrul echivalent al granulelor. Spectrele FT-IR ale probelor obținute au fost înregistrate cu ajutorul unui aparat Shimadzu PRESTIGE-21 (pastile de KBr). Domeniul de numere de undă investigat a fost $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

Desfășurarea procesului de combustie este una tipică arderii mocnite, caracterizată prin viteză mică de deplasare a frontului de reacție și temperatură de combustie nu foarte ridicată. În consecință, culoarea neagră a pulberii rezultate indică prezența unei cantități importante de carbon provenit din degradarea parțială a trietilentetraminei (Fig. 1.1). Determinările de C, N și H din pulberea rezultată în urma combustiei au confirmat faptul că pulberea conține 6.1 % C, alături de mici cantități de N și H (Tabelul 1.2).

Tabelul 1.2. Caracteristici ale probelor spinelice ($ZnAl_2O_4$) obținute prin calcinare la diferite temperaturi.

Proba	Temperatura de calcinare [°C]	Analiza elementală CNH [% masă]			a^1 [Å]	D_{XRD}^2 [nm]	S^3 [m^2/g]	D_{BET}^4 [nm]	D_{BET}/D_{XRD}
		C	N	H					
A	-	6.1	2.8	1.0	8.089	5.1	228.1	5.7	1.14
A ₅₀₀	500	0.5	0.1	0.7	-	-	160.3	8.1	-
A ₆₀₀	600	0.4	0.1	0.4	8.087	8.2	113.0	11.5	1.40
A ₈₀₀	800	-	-	-	8.084	14.9	47.6	27.3	1.83

1 – parametrul celulei elementare, 2 – dimensiunea cristalitelor, 3 – suprafața specifică, 4 – diametrul echivalent.

Analiza termică a amestecului de materii prime (Fig. 1.2) indică faptul că la încălzire acesta suferă într-o primă fază o pierdere de masă de $\approx 18\%$. Ținând cont de efectul endoterm care însoțește pierderea

de masă dar și de temperatura la care procesul are loc (82 °C) se poate aprecia că fenomenul care se produce în acest caz este eliminarea H₂O. Ridicarea temperaturii are drept consecință inițierea reacției de combustie. Acest proces este caracterizat atât prin printr-o pierdere de masă abruptă și semnificativă pe curba TG, cât și printr-un efect exoterm ascuțit prezent pe curba DTA la 294 °C (Fig. 1.2).

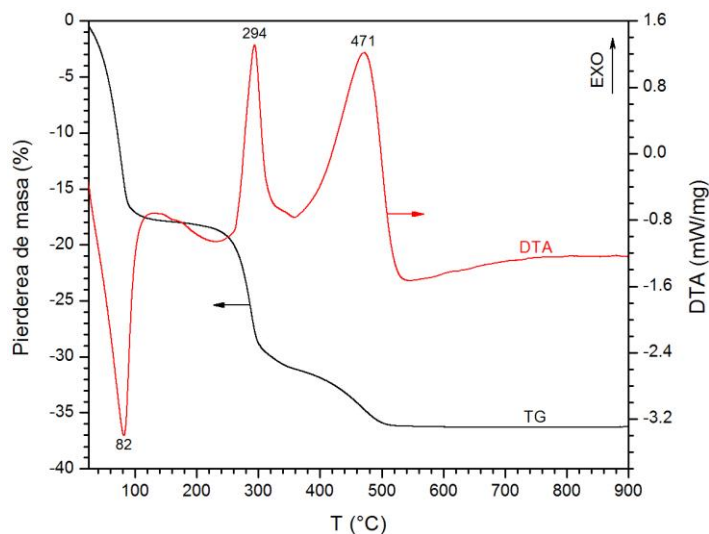


Fig. 1.2. Curbele TG și DTA ale amestecului precursor destinat obținerii pulberii A.

Având în vedere faptul că pulberea rezultată în urma combustiei este de culoare neagră (Fig. 1.1) și cu conținut de carbon (Tabelul 1.2), se poate afirma cu certitudine că cel de-al doilea efect exoterm (471 °C) – însoțit de pierdere de masă – indică arderea carbonului și eliminarea acestuia din sistem. Alura curbelor TG și DTA sugerează faptul că la temperaturi mai mari de 500 °C proba nu mai suferă alte transformări. Prin difracție de raze X s-a pus în evidență faptul că singura fază cristalină prezentă în pulberea rezultată din reacția de combustie este ZnAl₂O₄ – cunoscut și sub numele de gahnit (Fig. 3).

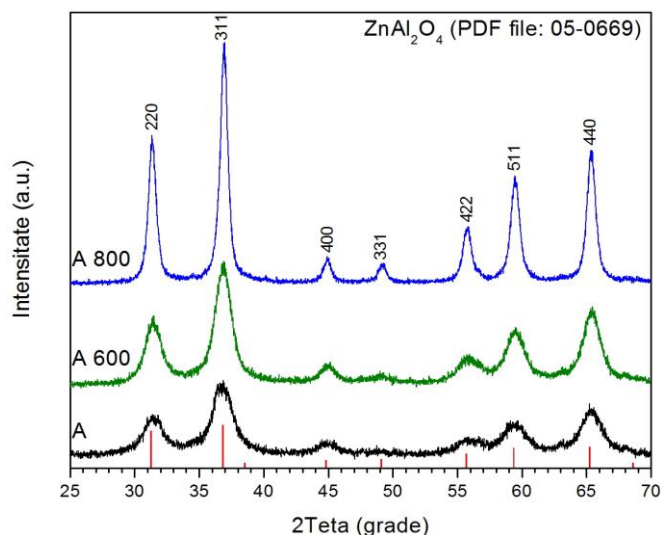


Fig. 1.3. Spectrele RX ale pulberii A, înainte și după calcinare 1 oră la 600 °C și 800 °C.

Coroborând rezultatele obținute în urma difracției de raze X cu culoarea neagră a probei A, se poate presupune faptul că în probă carbonul prezent se află în stare amorfă. După cum se observă din Tabelul 1.2, calcinarea pulberii A la 600 °C și respectiv 800 °C timp de 1 oră are drept consecință îmbunătățirea gradului de cristalinitate a ZnAl₂O₄, care se reflectă în creșterea dimensiunii cristalitelor de la 5.1 nm (în cazul pulberii rezultate direct din reacția de combustie) la 8.2 nm (600 °C) și respectiv 14.9 nm (800 °C). În privința parametrului celulei elementare se remarcă faptul că odată cu creșterea temperaturii

de calcinare acesta scade ușor (Tabelul 1.2). Analiza elementală CNH indică faptul că odată cu ridicarea temperaturii de calcinare scade conținutul de C, N și H (Tabelul 1.2).

Analiza termică a pulberii obținută prin metoda combustiei indică faptul că în timpul calcinării proba A suferă 3 procese importante (Fig. 1.4). Astfel, la 123 °C – potrivit curbei DTA – se realizează eliminarea endotermă a umidității adsorbite, procesul fiind însoțit de pierdere de masă pe curba TG. Un al doilea proces care se produce la încălzire este asociat efectului exoterm de la 227 °C. Ținând cont de faptul că acest fenomen este caracterizat și printr-o ușoară pierdere de masă, procesul respectiv poate fi atribuit reacției exoterme dintre urmele de azotați metalici și trietilentetramină.

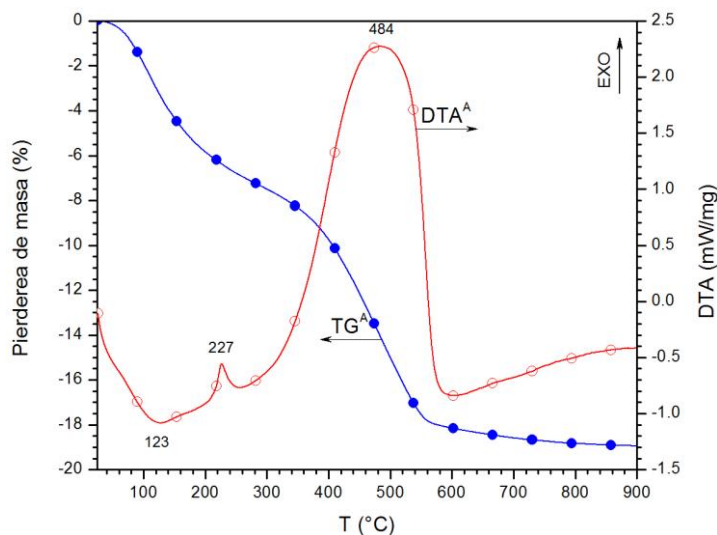


Fig. 1.4. Curbele TG și DTA ale probei A, rezultate în urma reacției de combustie.

Pe intervalul de temperatură 300 – 600 °C curba DTA prezintă un efect exoterm larg (cu maximul la 484 °C) care marchează arderea carbonului. Acestui efect îi corespunde o pierdere de masă semnificativă pe curba TG (Fig. 1.4). Suprafața specifică a probei A (degazată la 400 °C) este de 228.1 m²/g. Tratamentele termice aplicate ulterior au consecințe negative asupra suprafeței specifice, care scade cu atât mai mult cu cât temperatura de calcinare a fost mai ridicată (Fig. 1.5). Spre exemplu, la 800 °C suprafața specifică este de numai 47.6 m²/g, ceea ce înseamnă o reducere drastică comparativ cu suprafața specifică a probei A rezultată direct din reacția de combustie. Pe de altă parte, creșterea temperaturii de calcinare favorizează procesele de creștere a granulelor, astfel că diametrul echivalent crește considerabil de la 5.7 nm (proba rezultată din combustie) la 27.3 nm (800 °C).

Raportul dintre diametrul echivalent și dimensiunea cristalitelor crește odată cu creșterea temperaturii, datorită desfășurării proceselor de creștere și/sau aglomerare a granulelor (Tabelul 2). Spectrele FT-IR ale pulberilor preparate sunt prezentate în Fig. 1.6. Prezența benzilor situate la 675, 555 și 499 cm⁻¹ confirmă formarea spinelului de zinc, ZnAl₂O₄, în proba A, rezultată direct din reacția de combustie (Fig. 1.6). Benzile de la 3430 și 1640 cm⁻¹ pot fi atribuite H₂O, în timp ce banda situată la 2353 cm⁻¹ indică prezența CO₂ adsorbit pe suprafața probelor de analizat.

Banda mică de la 1388 cm⁻¹ ar putea fi atribuită anionului azotat, ceea ce sugerează desfășurarea parțială a reacției de combustie. Ținând cont de faptul că s-a utilizat un exces de trietilentetramină, este posibil ca o parte din combustibil să se regăsească în proba A, în concordanță cu determinările CNH (Tabelul 1.2). Prezența benzii de întindere a grupării -NH₂ (≈ 3400 cm⁻¹) nu poate fi identificată în mod clar pe spectrul FT-IR al probei A din cauza suprapunerii cu banda de întindere a H₂O. În schimb, la 1550 cm⁻¹ se poate observa banda de vibrație grupării -NH₂. Prezența urmelor de azotați și trietilentetramină în proba A explică efectul slab exoterm de la 227 °C (Fig. 1.4).

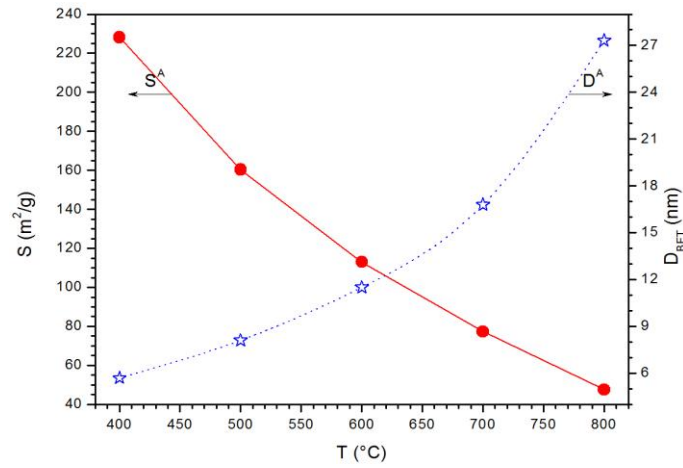


Fig. 1.5. Variația suprafeței specifice și a diametrului echivalent în funcție de temperatura de calcinare.

În probele calcinate se constată dispariția benzilor caracteristice anionului azotat și grupării $-\text{NH}_2$ (1388 cm^{-1} și respectiv 1550 cm^{-1}). Odată cu creșterea temperaturii de calcinare se constată o creștere a intensității benzilor caracteristice ZnAl_2O_4 , ceea ce se corelează cu creșterea dimensiunii cristalitelor.

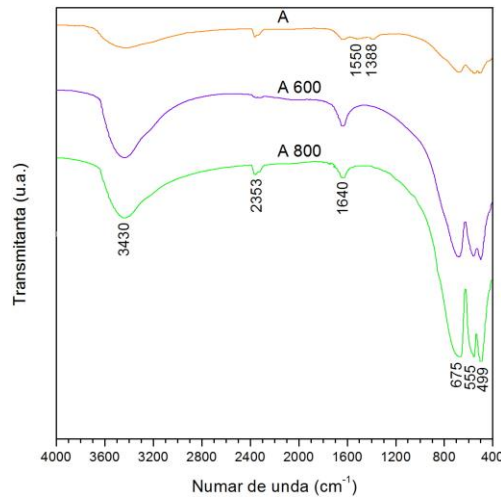


Fig. 1.6. Spectrele FT-IR ale probelor A, A₆₀₀ și respectiv A₈₀₀.

Tratarea pulberii B cu apă oxigenată urmată de fierbere are drept consecință modificarea vizibilă a culorii pulberii, după cum se observă din figura 1.7, dar și scăderea conținutului de carbon de la 6.1 % (cât era conținutul de carbon în proba netratată cu apă oxigenată) la 0.4 %.

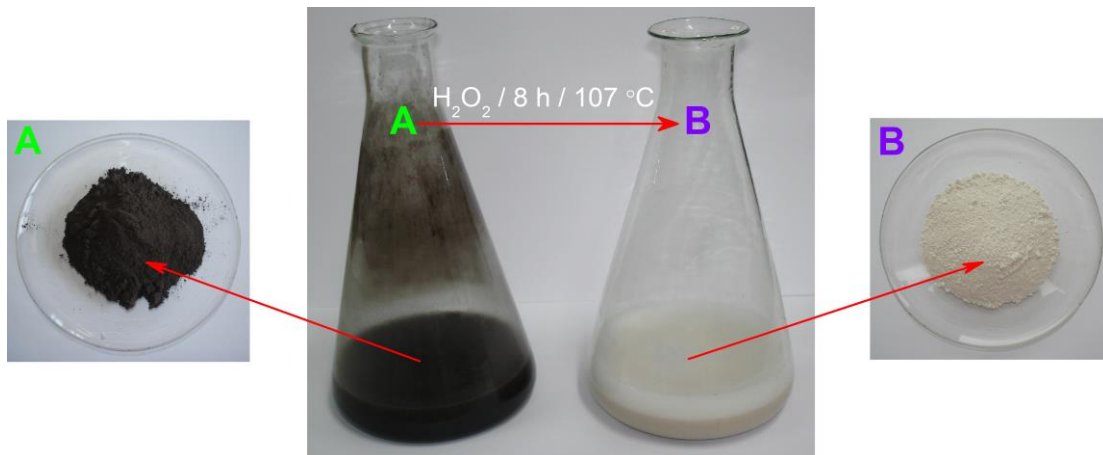


Fig. 1.7. Culoarea amestecului de pulbere și H_2O_2 se deschide odată cu îndepărtarea carbonului.

Tabelul 1.3. Caracteristici ale probelor B de $ZnAl_2O_4$ tratate cu H_2O_2 și calcinate la diferite temperaturi.

Proba	Temperatura de calcinare [°C]	Analiza elementală CNH [% masă]			a^1 [Å]	D_{XRD}^2 [nm]	S^3 [m ² /g]	D_{BET}^4 [nm]	D_{BET}/D_{XRD}
		C	N	H					
B	-	0.4	0.8	1.3	8.087	5.8	188.1	6.9	1.19
B ₅₀₀	500	0.3	0.1	0.7	-	-	164.1	7.9	-
B ₆₀₀	600	0.2	0.1	0.6	8.085	7.4	133.7	9.7	1.31
B ₈₀₀	800	-	-	-	8.083	13.2	67.5	19.2	1.45

1 – parametrul celulei elementare, 2 – dimensiunea cristalitelor, 3 – suprafața specifică, 4 – diametrul echivalent.

Spectrul de difracție RX al probei B dovedește faptul că, la fel ca și în cazul probei A, singura fază cristalină prezentă este $ZnAl_2O_4$ (Fig. 1.8). Prin urmare, din punct de vedere al compoziției fazale nu există nici o diferență între pulberea netratată A și pulberea B, tratată cu H_2O_2 . În funcție de temperatura de calcinare, dimensiunea cristalitelor de $ZnAl_2O_4$ variază în cazul probei B de la 5.8 la 13.2 nm (Tabelul 1.3).

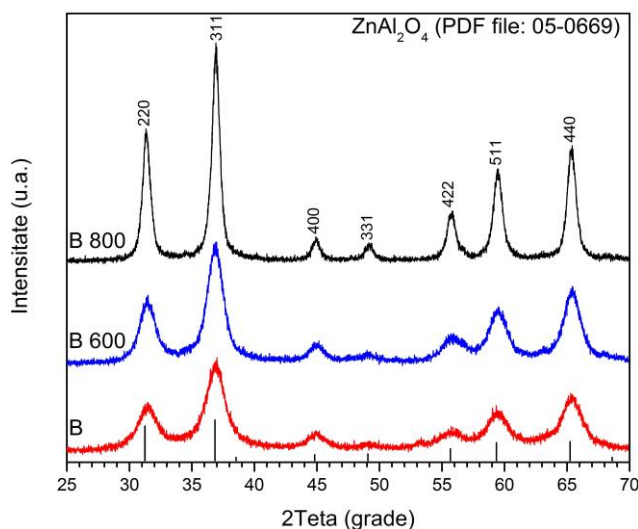


Fig. 1.8. Spectrele RX ale pulberii B, înainte și după calcinare 1 oră la 600 °C și 800 °C.

Analizele termice efectuate indică faptul că pe intervalul 25 °C – 300 °C proba B (Fig. 1.9) prezintă un efect endoterm (125 °C – atribuit eliminării umidității adsorbite) și respectiv un efect exoterm (227 °C) asociat reacției exoterme dintre urmele de azotați metalici și trietilentetramină. Absența maximului puternic exoterm atribuit arderii carbonului indică îndepărtarea acestuia în timpul tratamentului cu H_2O_2 .

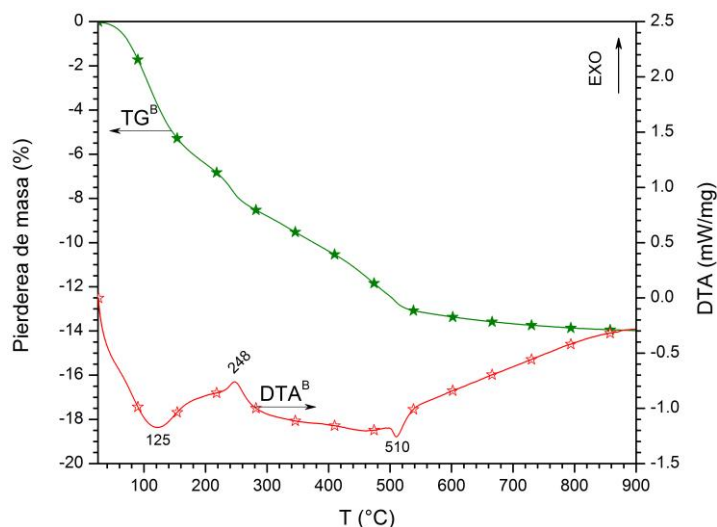


Fig. 1.9. Curbele TG și DTA ale probei B, tratată cu apă oxigenată.

Efectul tratării cu apă oxigenată și al temperaturii de calcinare asupra culorii probelor A și B a fost apreciat prin prisma curbelor de reflexie difuză (Fig. 1.10) și a coordonatelor tricromatice CIE L*a*b*. Culoarea neagră a probei A este ilustrată atât prin absorbția intensă și nediferențiată a radiației din domeniul VIS cât și prin valoarea redusă a luminozității, $L^* = 31.83$. Pe de altă parte, proba B – tratată cu H_2O_2 – prezintă o valoare mare a luminozității ($L^* = 89.92$) în acord cu culoarea alb-gri a pulberii respective. Valorile coordonatelor tricromatice CIE L*a*b* indică faptul că din punct de vedere al luminozității, între proba B și proba A calcinată la 600 °C timp de 1 oră există diferențe minore. Altfel spus, din punct de vedere al culorii (și deci al conținutului de carbon rezidual) tratarea pulberii cu apă oxigenată timp de 8 ore (proba B) echivalează practic cu un tratament termic aplicat probei A de 1 oră la 600 °C.

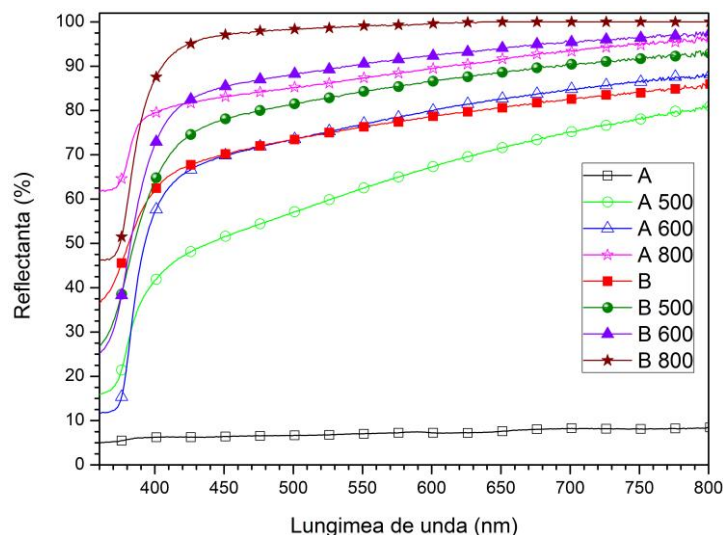


Fig. 1.10. Spectrele de reflexie difuză ale probelor A și B, calcinate la diferite temperaturi.

Din punct de vedere al suprafeței specifice și al diametrului echivalent, proba B este net superioară probei A, deoarece pentru același conținut de carbon rezidual, tratamentul cu apă oxigenată permite obținerea unor pulberi de $ZnAl_2O_4$ cu granule mai mici și suprafață specifică mai mare (Tabelul 1.3). În plus, raportul D_{BET} / D_{XRD} sugerează faptul că numărul cristalitelor dintr-o granulă B este sub 1.5 (Fig. 1.11). După cum se observă din Tabelul 1.3, în urma calcinării pulberii B la 600 °C și respectiv 800 °C timp de 1 oră are loc o creștere a dimensiunii cristalitelor de la 5.1 nm (în cazul pulberii B tratată cu H_2O_2 necalcinate) la 7.4 nm (600 °C) și respectiv 13.2 nm (800 °C). Odată cu creșterea temperaturii de calcinare se observă faptul că atât parametrul celulei elementare cât și valorile conținutului de C, N și H scad ușor (Tabelul 1.3).

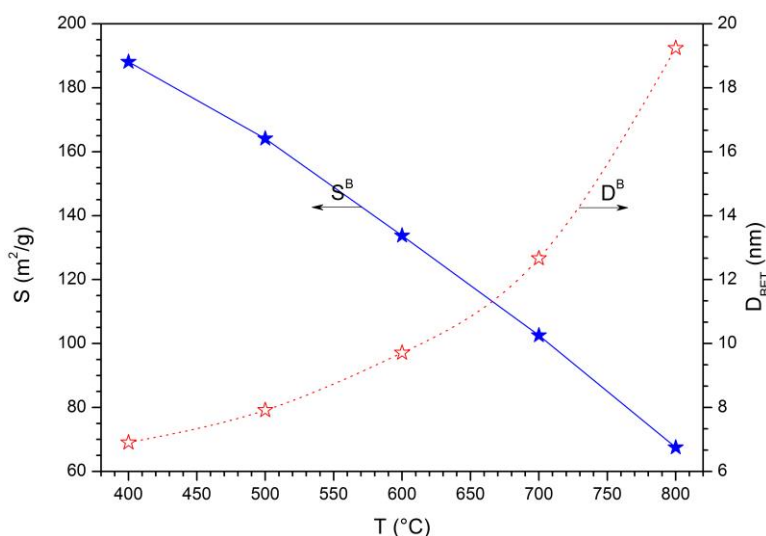


Fig. 1.11. Variația suprafeței specifice și a diametrului echivalent în funcție de temperatura de calcinare.

Suprafața specifică a probei B, degazată la 400 °C, este de 188.1 m²/g. Creșterea temperaturii de calcinare favorizează scăderea suprafeței specifice atât în cazul probei A cât și în cazul probei B (Fig. 1.11). La temperaturi mai mari de 500 °C suprafața specifică a probei B este mai mare decât cea a probei A (la 800 °C proba B are o suprafață specifică de 67.5 m²/g iar proba A are o suprafață specifică de 47.6 m²/g).

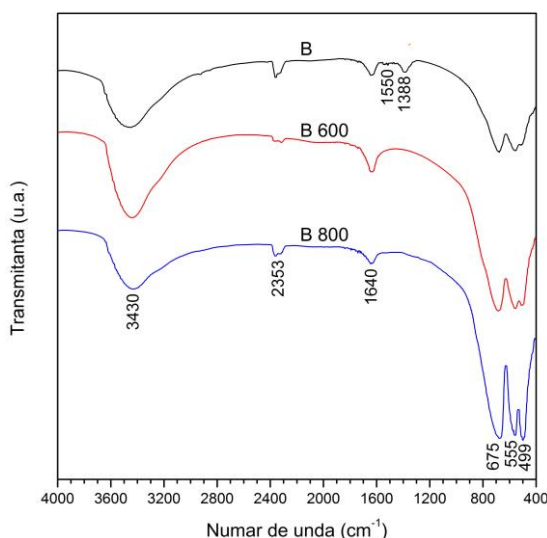


Fig. 1.12. Spectrele FT-IR ale probelor B, B₆₀₀ și respectiv B₈₀₀.

Prezența benzilor de la 675, 555 și 499 cm⁻¹ pe spectrele FT-IR ale pulberii B calcinate la diferite temperaturi (Fig. 1.12) indică prezența ZnAl₂O₄. Se remarcă faptul că ridicarea temperaturii de calcinare determină creșterea în intensitate a benzilor caracteristice ZnAl₂O₄. Benzile de la 3430 și 1640 cm⁻¹ pot fi atribuite H₂O, iar banda de la 2353 cm⁻¹ sugerează prezența CO₂ adsorbit. Banda mică de la 1388 cm⁻¹, prezentă numai în cazul probei B necalcinate ar putea fi atribuită anionului azotat. În aceeași probă, la 1550 cm⁻¹ se poate observa banda de vibrație a grupării -NH₂. Prezența urmelor de azotați și trietilentetramină în probă ar putea explica efectul slab exoterm care are loc la 248 °C (Fig. 1.9).

Concluzii OBIECTIV 1:

S-a preparat prin metoda combustiei o pulbere nanocristalină de ZnAl₂O₄, utilizând ca și combustibil trietilentetramina. Spectrele de difracție cu raze X și analiza FT-IR au confirmat formarea ZnAl₂O₄ cu structură spinelică. Dimensiunea cristalitelor a fost de 5.1 nm iar suprafața specifică a pulberii rezultate în urma reacției de combustie a fost de 228.1 m²/g. Analiza elementală CNH a arătat faptul că pe lângă faza cristalină dorită, proba mai conține 6.1 % C, 2.8 % N și 1.0 % H. Prin calcinarea pulberii la temperaturi cuprinse între 500 și 800 °C se produce îndepărtarea carbonului rezidual, concomitent cu creșterea dimensiunii cristalitelor și scăderea suprafeței specifice. După un tratament termic de 1 oră la 800 °C dimensiunea cristalitelor ajunge la 14.9 nm suprafața specifică scade la 47.6 m²/g.

Îndepărtarea carbonului rezidual – aflat în amestec cu ZnAl₂O₄ – prin calcinare (oxidare termică) reduce considerabil suprafața specifică a pulberilor și favorizează creșterea granulelor. În acest context s-a propus o nouă soluție de îndepărtare a carbonului rezidual: oxidare cu H₂O₂.

Rezultatele obținute au confirmat validitatea acestei soluții. Îndepărtarea carbonului prin tratare cu H₂O₂ (oxidare chimică) permite obținerea unor pulberi de ZnAl₂O₄ având o suprafață specifică (188.1 m²/g) cu mult mai mare decât în cazul metodei tipice de eliminare a carbonului – metodă bazată pe calcinare (113.0 m²/g). Din punct de vedere al culorii, analiza CIEL*a*b* a relevat faptul că tratamentul cu apă oxigenată echivalează cu efectuarea unei calcinări de 1 oră la 600 °C. Pe de altă parte, dimensiunea cristalitelor (5.8 nm) și diametrul echivalent (6.9 nm) ale pulberii tratate cu H₂O₂ sunt mai mici comparativ cu dimensiunea cristalitelor (8.2 nm) și diametrul echivalent (11.5 nm) ale pulberii calcinate la 600 °C.

OBIECTIV 2 (01.05.2012 – 15.12.2012): Sinteza prin metoda combustiei a pulberilor nanocristaline de aluminat de bariu, $BaAl_2O_4$

În cadrul obiectivului 2, conform sarcinilor angajate, s-au obținut pulberi de aluminat de bariu, $BaAl_2O_4$ prin metoda combustiei, utilizând în premieră amestecuri de combustibili formate din uree și diverși aminoacizi (glicină, alanină) sau hexametilentetramină (Fig. 2.1).

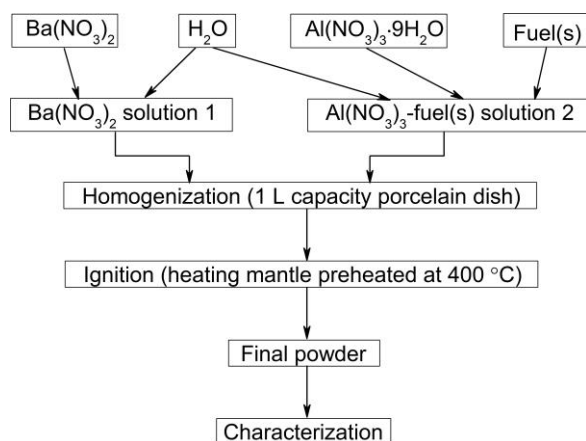


Fig. 2.1. Schema de obținere a pulberilor de $BaAl_2O_4$ prin metoda combustiei.

În plus, un alt element de noutate l-a reprezentat utilizarea cu succes a $Ba(ClO_4)_2$ ca agent de oxidare în locul tradiționalului $Ba(NO_3)_2$. După optimizarea rețetelor prin doparea $BaAl_2O_4$ cu Eu^{2+} și respectiv Dy^{3+} s-au obținut luminofori cu emisie verde și timp de emisie lung, de ordinul minutelor.

Pe lângă rețetele clasice, care presupun utilizarea unui singur combustibil, s-au utilizat și rețete noi, bazate pe utilizarea amestecurilor de combustibili. În cazul ureei sau hexametilentetraminei nu a putut fi observată o reacție vizibilă de combustie, singura fază cristalină prezentă fiind $Ba(NO_3)_2$ (Tabelul 2.1).

Tabelul 2.1. Caracteristici ale probelor obținute pornind de la $Ba(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$ și diverși combustibili.

Proba	Combustibili utilizați	Durata reacției [s]	Compoziția fazală a pulberilor, rezultată din analizele RX	D_{XRD} [nm]	S [m^2/g]
1.	Uree	-	$Ba(NO_3)_2$	-	-
2.	Glicină	225	$Ba(NO_3)_2$, $BaCO_3$	-	-
3.	Alanină	240	$Ba(NO_3)_2$, $BaCO_3$, $BaAl_2O_4$	-	-
4.	Hexametilentetramină	-	$Ba(NO_3)_2$	-	-
5.	Uree + glicină	45	$BaAl_2O_4$	60	2.0
6.	Uree + alanină	50	$BaAl_2O_4$, $BaCO_3$	50	3.9
7.	Uree + Hexametilentetramină	22	$BaAl_2O_4$, $BaCO_3$, $Ba(NO_3)_2$	54	2.2

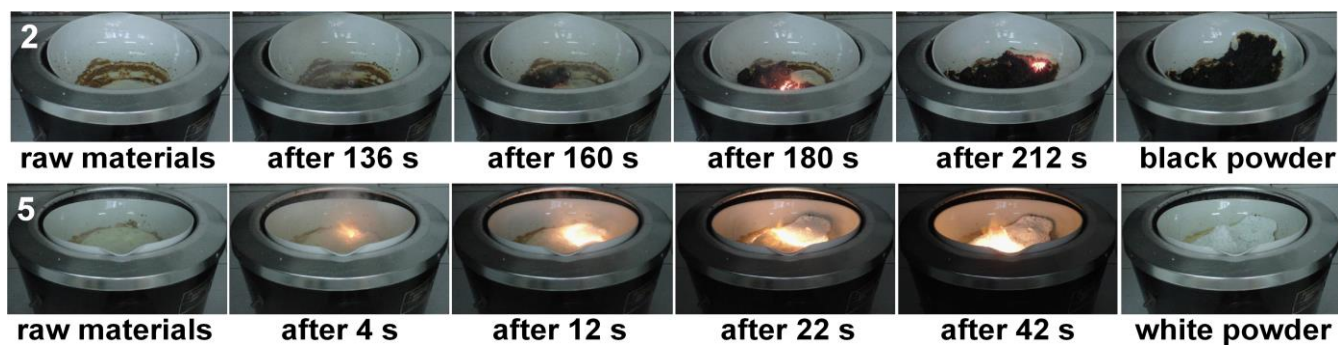


Fig. 2.2. Desfășurarea reacției de combustie în cazul probelor 2 (glicină) și 5 (uree și glicină).

Glicina respectiv alanina (Fig. 2.2) generează reacții similare unei arderi mocnite, conducând la obținerea unor pulberi negre-cenușii (Fig. 2.3), ce conțin ca faze cristaline $Ba(NO_3)_2$, $BaCO_3$ și urme de $BaAl_2O_4$. Rețetele bazate pe folosirea amestecurilor de combustibili s-au dovedit net superioare, acestea facilitând formarea $BaAl_2O_4$. Suprafața specifică a pulberilor obținute - fără calcinare - variază între 2.0 și 3.9 m^2/g (de 8 ori mai mare decât suprafața specifică a $BaAl_2O_4$ obținut prin metoda ceramică).



Fig. 2.3. Imagini fotografice cu pulberile obținute.

Amestecul de uree și glicină asigură formarea $BaAl_2O_4$ ca fază unică, având cristalite de 60 nm. Curbele TG ale pulberilor 1, 2 și 5 ilustrate în Fig. 2.4 indică faptul că probele 1 și 2 prezintă pierderi de masă mult mai mari decât proba 5, în acord cu compoziția fazală stabilită prin difracție RX. Imaginea SEM a probei 5 sugerează faptul că granulele de $BaAl_2O_4$ sunt sub 10 μm și au o formă neregulată (Fig. 2.5).

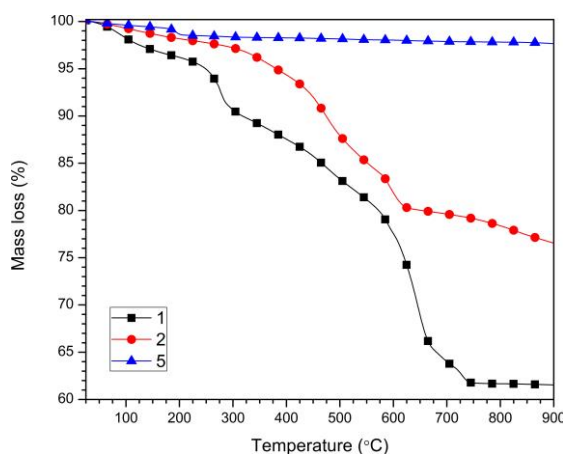


Fig. 2.4. Curbele TG ale probelor 1, 2 și 5 obținute prin metoda combustiei.

Utilizarea $Ba(ClO_4)_2$ ca agent de oxidare în locul $Ba(NO_3)_2$ în proba 5 mărește exotermicitatea reacțiilor de combustie, aspect valorificat în sinteza luminoforilor de tipul $Ba_{1-x-y}Eu_xDy_yAl_2O_4$ ($0 < x > 0.02$ iar $0 < y > 0.05$). Rețetele elaborate (Tabelul 2.2) au avut ca obiectiv principal stabilirea modului în care proprietăților luminescente ale $Ba_{1-x-y}Eu_xDy_yAl_2O_4$ depind de: proporția de activator (Eu^{2+}), prezența co-activatorului (Dy^{3+}), raportului Dy^{3+}/Eu^{2+} , calcinarea suplimentară a pulberii rezultate din combustie.

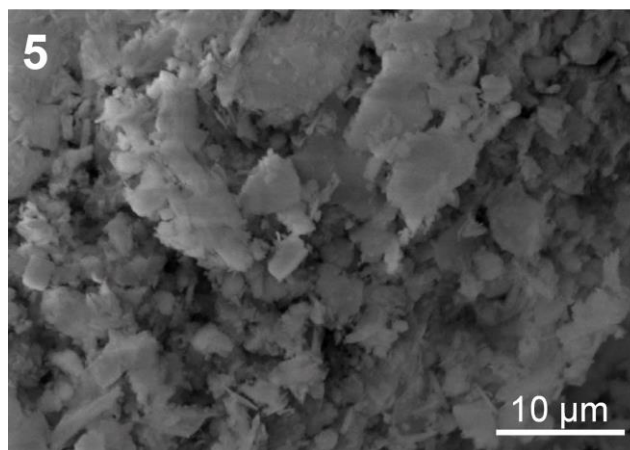


Fig. 2.5. Imaginea SEM a probei 5 (uree și glicină), rezultată în urma reacției de combustie.

Materiile prime utilizate la sinteza luminoforilor pe bază de $Ba_{1-x-y}Eu_xDy_yAl_2O_4$ au fost: $Ba(ClO_4)_2$ (Merck), $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Merck), Eu_2O_3 (Sigma-Aldrich), Dy_2O_3 (Merck), HNO_3 (Chimopar), $C_2H_5NO_2$ (Merck), CH_4N_2O (Merck) și NH_4NO_3 (Chimopar). Rețetele au fost elaborate astfel încât să rezulte o cantitate de 0.03 moli de $Ba_{1-x-y}Eu_xDy_yAl_2O_4$.

Tabelul 2.2. Compozițiile de $Ba_{1-x-y}Eu_xDy_yAl_2O_4$ investigate.

Dopanți	Proba	0	1	2	3	4	4a	5	6	7
X (Eu^{2+})		0.000	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.005	0.015	0.020
Y (Dy^{3+})		0.000	0.000	0.010	0.020	0.030	0.030	0.010	0.030	0.040

Pentru a compensa pierderile de uree prin hidroliză dar și pentru a asigura o atmosferă reducătoare, propice reducerii Eu^{3+} la Eu^{2+} , s-a utilizat un exces de uree de 50 % în raport cu cantitatea stoichiometric necesară. Pe de altă parte, pentru a spori exotermicitatea reacțiilor de combustie și deci pentru a facilita dezvoltarea structurii cristaline a $BaAl_2O_4$ și a permite includerea ionilor de Eu^{2+} și Dy^{3+} în rețeaua respectivă, în amestecul inițial de materii prime s-a adăugat o cantitate de NH_4NO_3 de 100 % masă raportată la masa de $Ba_{1-x-y}Eu_xDy_yAl_2O_4$. Într-o primă fază, cantitățile necesare de Eu_2O_3 și Dy_2O_3 s-au dizolvat în HNO_3 la cald, rezultând o soluție limpede ușor gălbuie. Ulterior, soluția respectivă a fost supusă încălzirii la 110 °C astfel încât excesul de HNO_3 și apă să se evapore. Peste azotații de europiu și dysprosiu s-au adăugat restul materiilor prime, dizolvate în prealabil în 50 mL de apă caldă (80 °C), conform schemei generale de preparare prezentată în Fig. 2.6.

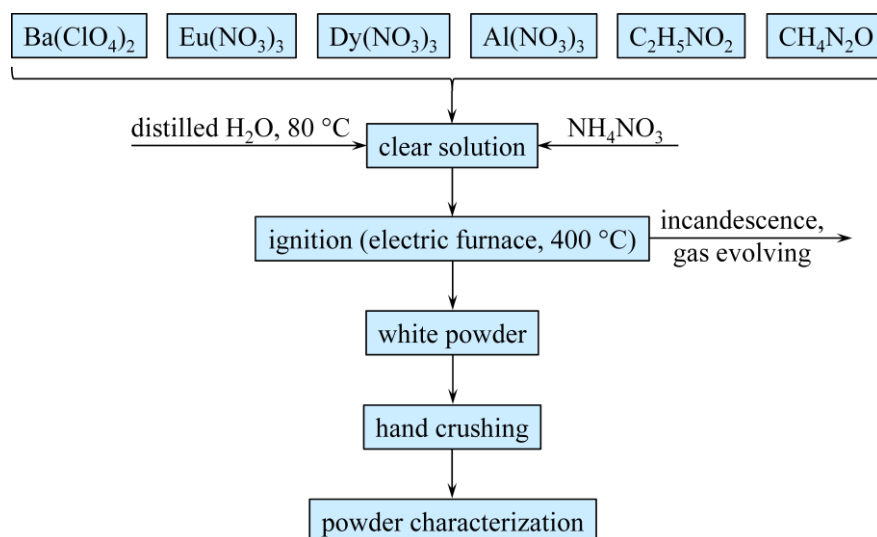


Fig. 2.6. Schema generală de obținere a $Ba_{1-x-y}Eu_xDy_yAl_2O_4$ prin metoda combustiei.

Capsula cu soluția astfel obținută a fost introdusă în cuptorul electric preîncălzit la temperatura de 400 °C. Pe măsură ce temperatura soluției de materii prime crește, se produce evaporarea majorității apei și are loc o reacție puternic exotermă – cunoscută sub denumirea de reacție de combustie. În timpul acestei reacții, se degajă un volum mare de gaze incolore iar temperatura din probă crește foarte mult astfel încât aceasta ajunge la incandescență. Reacția de combustie durează aproximativ 40 secunde, iar la finalul acesteia se obține o pulbere pufoasă, voluminoasă, de culoare albă. O parte din pulberea 4 rezultată din reacția de combustie a fost calcinată în cuptorul electric la 1200 °C timp de 2 ore (viteza de încălzire 10 °C/min, atmosferă de aer, viteza de răcire 4 °C/min). Proba calcinată este notată 4a.

Compoziția fazală a pulberilor s-a determinat pe baza spectrelor de difracție cu raze X, înregistrate cu ajutorul unui difractometru Rigaku ULTIMA IV, utilizând radiația $Cu_{K\alpha}$ (0.15418 nm). Tensiunea și curentul utilizate la producerea radiațiilor X au fost de 40 kV, respectiv 40 mA. Dimensiunea medie a

cristalitelor s-a calculat pe baza spectrelor de difracție utilizând programul PDXL2, din dotarea difractometrului. Suprafața specifică a pulberilor s-a măsurat prin adsorbție-desorbție de azot la temperatura $N_{2(liq)}$ (metoda BET: Brunauer–Emmett–Teller) utilizând un aparat Micromeritics ASAP 2020. În prealabil probele au fost degazate timp de 5 ore la temperatura de 300 °C și un vid de 5 μ mHg. Spectrele de emisie ale $Ba_{1-x-y}Eu_xDy_yAl_2O_4$ s-au înregistrat prin spectrometrie de fluorescență, folosind un aparat Perkin Elmer LS 55. Morfologia și dimensiunea particulelor de $Ba_{1-x-y}Eu_xDy_yAl_2O_4$ rezultate în urma combustiei s-au studiat prin microscopie electronică de baleiaj, utilizând un microscop FEI Quanta FEG 250.

Analizând comparativ desfășurarea reacțiilor de combustie s-a constatat că prezența $Eu(NO_3)_3$ și a $Dy(NO_3)_3$ nu influențează semnificativ (vizibil) evoluția proceselor redox. Spectrele de difracție RX (Fig. 2.7) indică faptul că în toate pulberile obținute singura fază cristalină formată este $Ba_{1-x-y}Eu_xDy_yAl_2O_4$. Formarea fazei cristaline proiectate, $Ba_{1-x-y}Eu_xDy_yAl_2O_4$, se datorează exotermicității ridicare a reacțiilor de combustie, ceea ce confirmă posibilitatea de utilizare a $Ba(ClO_4)_2$ ca agent de oxidare în locul tradiționalului $Ba(NO_3)_2$. De remarcat este faptul că chiar și în cazul probei 7 ($Ba_{0.94}Eu_{0.02}Dy_{0.04}Al_2O_4$) în care se află cea mai mare proporție de Eu^{2+} și Dy^{3+} , soluția solidă este fază cristalină unică.

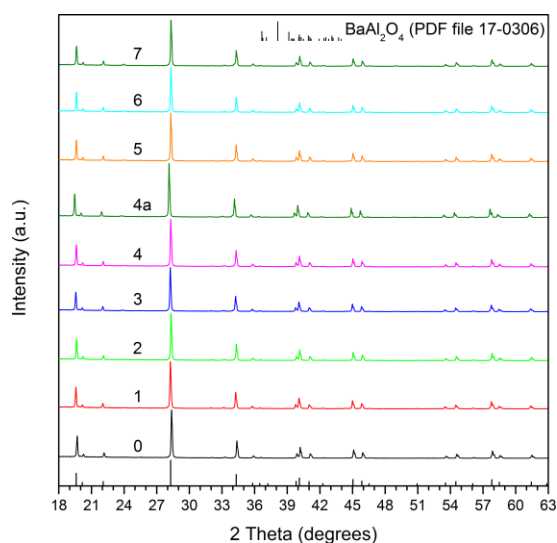


Fig. 2.7 Spectrele de difracție cu raze RX ale pulberilor de $Ba_{1-x-y}Eu_xDy_yAl_2O_4$.

Dimensiunea cristalitelor de $Ba_{1-x-y}Eu_xDy_yAl_2O_4$ rezultat din reacția de combustie variază între 72 și 82 nm. Ținând cont pe de-o parte de durata foarte scurtă a reacțiilor de combustie (\approx 40 secunde) iar pe de altă parte de dimensiunea relativ mare a cristalitelor rezultate se poate aprecia că temperatura dezvoltată în timpul combustiei a fost una foarte ridicată, depășind 1200 °C. De altfel, suprafața specifică BET a pulberilor rezultate din combustie are valori foarte mici, în jurul a 1.4 m^2/g .

O dovadă suplimentară care susține această afirmație o reprezintă evoluția dimensiunii cristalitelor probei 4a, care este de fapt proba 4 rezultată din reacția de combustie și ulterior calcinată la 1200 °C timp de 2 ore. Comparând cele două valori ale dimensiunii cristalitelor s-a constatat faptul că acestea sunt foarte apropiate, practic identice: 82 nm (proba 4), respectiv 84 nm (proba 4a). Aceasta sugerează faptul că o calcinare ulterioară a $Ba_{1-x-y}Eu_xDy_yAl_2O_4$ rezultat direct din reacția de combustie la 1200 °C timp de 2 ore practic nu determină creșterea suplimentară a dimensiunii cristalitelor. Prin urmare, din punct de vedere al creșterii dimensiunii cristalitelor, frecvent corelată în literatura de specialitate cu îmbunătățirea proprietăților luminescente, tratamentul termic suplimentar nu se justifică.

Imaginile de microscopie electronică evidențiază faptul că pulberile rezultate sunt constituite din aglomerări de particule de formă aplatizată având dimensiuni variabile (Fig. 2.8a). Formarea acestor aglomerări poate fi pusă pe seama procesului de sinterizare, care este favorizat de temperatura ridicată atinsă în timpul reacției de combustie (Fig. 2.8bc). La o magnificație mai mare (Fig. 2.8c), pe imaginea SEM a probei 4 pot fi observate formațiuni având un aspect similar unor bare de formă hexagonală. Această

morfologie a pulberilor de $Ba_{1-x-y}Eu_xDy_yAl_2O_4$ este în acord cu structura cristalină hexagonală a $BaAl_2O_4$ și ea este similară cu cea descrisă în literatură.

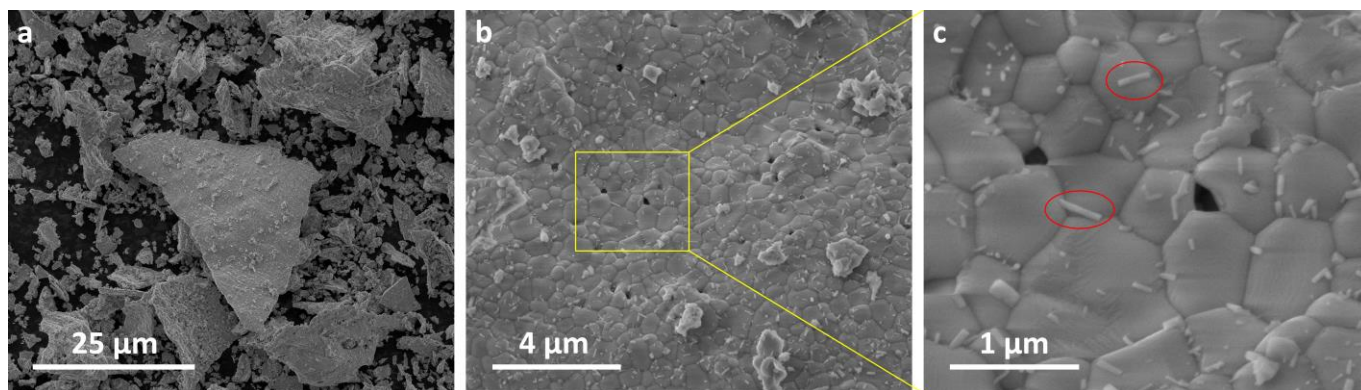


Fig. 2.8. Imagini de microscopie electronică ale probei 4, $Ba_{0.96}Eu_{0.01}Dy_{0.03}Al_2O_4$.

În Fig. 2.9 sunt prezentate imagini ale pulberilor de $Ba_{1-x-y}Eu_xDy_yAl_2O_4$ în lumină VIS și respectiv în lumină UV. În lumină VIS, pulberile de $Ba_{1-x-y}Eu_xDy_yAl_2O_4$ rezultate din reacțiile de combustie prezintă o culoare albă, indiferent de stoechiometria lor. Pe de altă parte, în lumină UV toate probele cu conținut de europiu (1-7) se disting în raport cu proba fără europiu (0), întrucât primele prezintă o culoare verde albastrui – tipică acestor luminofori. De remarcat este faptul că intensitatea culorii probei 4a este vizibil mai slabă comparativ cu cea a probei 4.

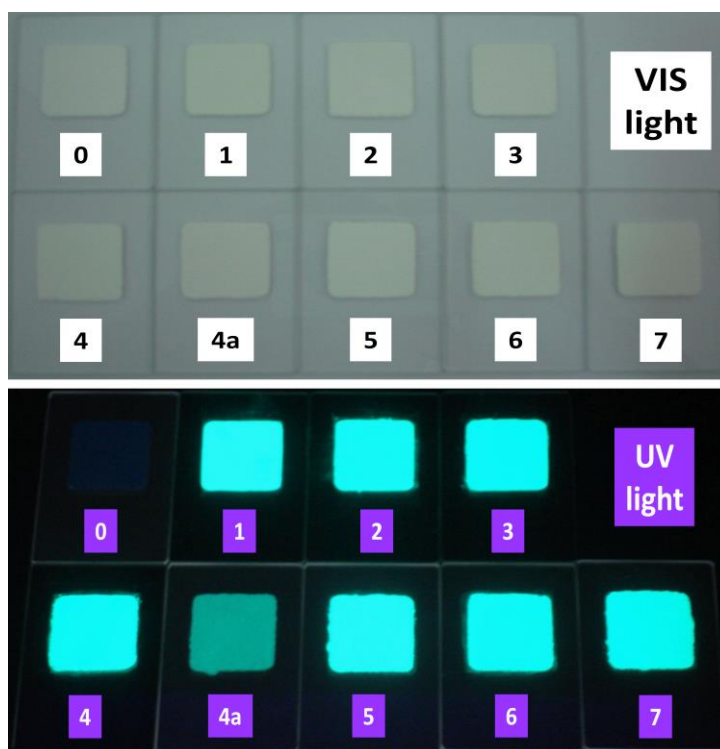


Fig. 2.9. Imagini ale pulberilor de $Ba_{1-x-y}Eu_xDy_yAl_2O_4$ în lumină VIS, respectiv în lumină UV.

Pe spectrele de emisie ale probelor 1-4 (Fig. 2.10) se observă faptul că, indiferent de raportul molar Dy^{3+}/Eu^{2+} utilizat, toate probele (excitate la 339 nm) prezintă o singură bandă de emisie situată între 400 și 600 nm și având un maxim la 499 nm. Banda de emisie de la 499 nm este caracteristică $Ba_{1-x-y}Eu_xDy_yAl_2O_4$ și justifică culoarea verde albastrui, ea fiind atribuită tranziției electronice $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ ce are loc la nivelul ionilor de Eu^{2+} . În literatura de specialitate numeroși autori au semnalat prezența pe spectrele de emisie ale luminoforilor pe bază de $Ba_{1-x-y}Eu_xDy_yAl_2O_4$ pe lângă maximum de la 500 nm și a unui umăr la 426 nm,

450 nm, 435 nm sau 440 nm. Este însă evident faptul că în cazul probelor obținute de noi (Fig. 2.10) acest umăr nu este prezent. Alura spectrelor de emisie ale luminoforilor obținuți se poate explica ținând cont de structura BaAl_2O_4 .

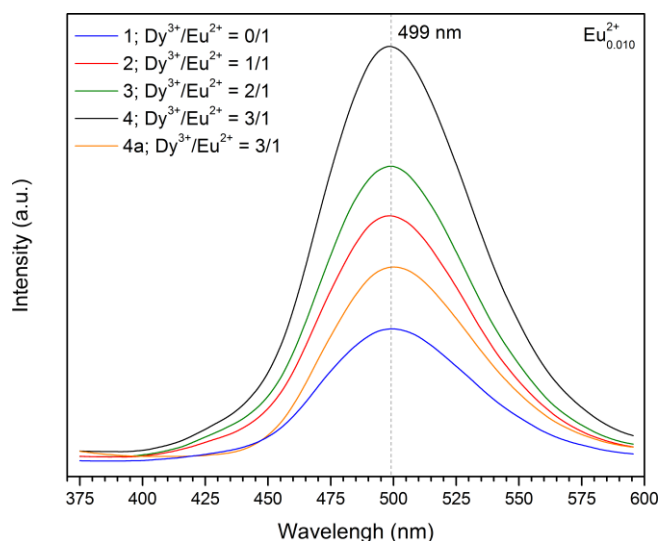


Fig. 2.10. Spectrele de emisie ale luminoforilor pe bază de $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Dy}_y\text{Al}_2\text{O}_4$ excitați la 339 nm: influența raportului molar $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$.

În celula elementară a BaAl_2O_4 cationii de Ba^{2+} ocupă două tipuri de poziții (2a și 6c), care diferă între ele lungimea legăturilor Ba–O (2.89, respectiv 2.97 Å) și prin gradul lor de simetrie (C_3 , respectiv C_1). În plus, numărul pozițiilor de tip 6c este de trei ori mai mare decât numărul pozițiilor 2a. În urma substituției $\text{Ba}^{2+} \leftrightarrow \text{Eu}^{2+}$ cationii de Eu^{2+} ar putea ocupa teoretic ambele tipuri de poziții, situația în care pe spectrul de emisie s-ar observa atât maximumul de la ≈ 500 nm cât și umărul de la 420–450 nm. Absența acestui umăr în cazul probelor obținute de noi sugerează faptul că cationii de Eu^{2+} ocupă preferențial numai una din cele două tipuri de poziții disponibile. Având în vedere faptul că în cazul cationilor de Ba^{2+} care ocupă poziții de tipul 6c lungimea legăturii Ba²⁺–O (2.69 Å) este foarte apropiată de cea a legăturii Eu^{2+} –O (2.68 Å), cel mai probabil cationii de Eu^{2+} ocupă poziții de tipul 6c.

Analizând influența raportului molar $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ asupra intensității benzii de emisie de la 499 nm (Fig. 2.10) se constată faptul că în raport cu proba dopată numai cu Eu^{2+} (proba 1) toate probele care conțin Eu^{2+} și Dy^{3+} prezintă o intensitate mult mai ridicată. Pe de altă parte, se observă faptul că prezența Dy^{3+} nu determină apariția unor noi benzi de emisie, ceea ce indică faptul că centrul de emisie sunt reprezentați numai de către Eu^{2+} . Creșterea raportului molar $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ de la 0/1 la 3/1 determină creșterea accentuată a intensității benzii de emisie de la 499 nm. Prin urmare, această evoluție a intensității benzii de emisie de la 499 nm confirmă rolul pozitiv exercitat de Dy^{3+} și justifică utilizarea acestuia ca și coactivator.

Un aspect foarte interesant este cel legat de influența tratamentului termic suplimentar (sau calcinării) asupra proprietăților luminescente ale probei 4, probă care prezintă cea mai intensă bandă de emisie (Fig. 2.10). După calcinarea probei 4 în aer la 1200 °C timp de 2 ore, pe spectrul de emisie al pulberii calcinate (proba 4a) se constată prezența aceleiași benzi la aceeași poziție (499 nm), însă având o intensitate diminuată cu ≈ 50 % comparativ cu intensitatea benzii înainte de calcinare. Aceste rezultate sunt susținute și de observațiile vizuale efectuate pe probele expuse la lumină UV (Fig. 2.9).

(Re)oxidarea Eu^{2+} la Eu^{3+} în timpul calcinării nu poate justifica această deteriorare a proprietăților luminescente întrucât pe spectrul de emisie nu apar alte benzi iar poziția benzii de emisie este practic identică cu cea dinaintea calcinării. În plus, din punct de vedere al compoziției fazale și al dimensiunii cristalitelor calcinarea nu determină nici o schimbare semnificativă.

O posibilă explicație care să justifice acest comportament deosebit ar putea fi prezența defectelor de structură – în principal vacanțe de oxigen și tensiuni reziduale – prezente în pulberile rezultate din

reacțiile de combustie. De altfel, în literatură s-a pus deja în evidență existența acestor vacanțe de oxigen în structura $BaAl_2O_4$ obținut în condiții de atmosferă reducătoare, vacanțe care pot juca un rol determinant asupra proprietăților optice.

Prezența vacanțelor de oxigen și a tensiunilor reziduale este așadar cea mai plauzibilă ipoteză, având în vedere condițiile particulare de obținere a acestor pulveri. În doar 40 de secunde temperatura amestecului de materii prime crește de la 400 °C la peste 1200 °C iar apoi scade din nou la 400 °C. Aceasta înseamnă că proba este încălzită și răcită cu o viteză foarte mare, care nu permite atingerea echilibrului și într-o atmosferă reducătoare, asigurată de prezența excesului de uree. În consecință structura rezultată este una cu multe defecte – cu rol pozitiv asupra intensității radiației emise. În plus, nu trebuie trecut cu vederea faptul că, la fel ca și în cazul $Sr_{1-x-y}Eu_xDy_yAl_2O_4$, substituția Ba^{2+} cu Eu^{2+} și Dy^{3+} forțează crearea unor defecte de structură de tipul vacanțelor de oxigen.

Prin calcinarea probei la 1200 °C timp de 2 ore în aer o parte din aceste defecte sunt eliminate, proba se apropie de starea de echilibru și în consecință intensitatea radiației emise scade considerabil.

Spre deosebire de rezultatele raportate de alți autori potrivit cărora calcinarea luminoforilor obținuți prin metoda combustiei nu are nici o influență asupra proprietăților luminescente, în cazul de față calcinarea are efecte negative evidente asupra intensității radiației emise. Mai multe decât atât, observațiile experimentale vizuale privind durata de emisie a probelor 4 și 4a, sugerează faptul că tratamentul termic suplimentar are efecte negative dramatice asupra duratei de emisie. Dacă în cazul probei 4, după excitarea acesteia în lumină naturală VIS, fenomenul de fosforescență poate fi observat cu ochiul liber timp de aproximativ 30 minute, în cazul probei 4a, fenomenul de fosforescență este imperceptibil. Această comportare este un argument suplimentar în sprijinul ipotezei descrise anterior, privind rolul jucat de defectele (vacanțe de oxigen) asupra proprietăților luminescente ale $Ba_{1-x-y}Eu_xDy_yAl_2O_4$ obținut prin metoda combustiei. Indiferent de proporția de Eu^{2+} utilizată, spectrele de emisie sunt foarte asemănătoare, în sensul că prezintă o singură bandă de emisie situată la 498 nm (Fig. 2.11).

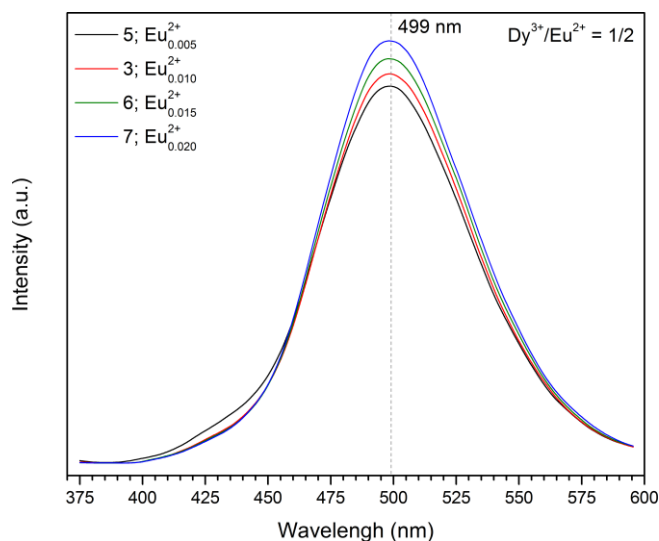


Fig. 2.11. Spectrele de emisie ale luminoforilor pe bază de $Ba_{1-x-y}Eu_xDy_yAl_2O_4$ excitați la 339 nm: influența proporției de Eu^{2+} .

Creșterea proporției de Eu^{2+} de la 0.005 la 0.200 determină o ușoară creștere a intensității benzii de emisie de la 499 nm. Interesant de remarcat este faptul că raportul molar Dy^{3+}/Eu^{2+} are o influență mult mai mare asupra intensității radiației de emisie decât proporția de Eu^{2+} utilizată (Fig. 2.10).

Concluzii OBIECTIV 2:

S-au obținut pulveri nanocristaline de $BaAl_2O_4$ (50 – 60 nm) prin metoda combustiei utilizând noi amestecuri de combustibili (Ex. uree și glicină). În comparație cu pulberile preparate prin metoda ceramică,

care au suprafețe specifice sub $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$, pulberile nanocristaline obținute prin metoda combustiei au suprafețe specifice de aprox. 8 ori mai ridicate ($2.05 - 3.9 \text{ m}^2/\text{g}$). La aceasta se adaugă faptul că amestecurile de combustibil propuse asigură formarea BaAl_2O_4 direct din reacția de combustie, fără calcinare, în numai câteva secunde.

Eficiența utilizării amestecurilor de combustibili a fost testată cu succes în obținerea unor luminofori ($\text{Ba}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Dy}_y\text{Al}_2\text{O}_4$) cu emisie verde (495 nm) și durată de emisie îndelungată.

Utilizarea $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ și a amestecului de uree și glicină reprezintă o soluție de succes în obținerea luminoforilor de tipul $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Dy}_y\text{Al}_2\text{O}_4$ prin metoda combustiei, fără calcinare ulterioară. Dimensiunea cristalitelor obținute variază între 72 și 84 nm, iar suprafața specifică BET este de $\approx 1.4 \text{ m}^2/\text{g}$.

Spectrele de emisie ale $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Dy}_y\text{Al}_2\text{O}_4$ prezintă o singură bandă de emisie la 499 nm. Creșterea proporției de Eu^{2+} de la 0.005 la 0.200 determină o ușoară creștere a intensității benzii de emisie de la 499 nm. Prezența Dy^{3+} îmbunătățește considerabil durata de emisie, fără a modifica lungimea de undă a radiației emise. Pentru același conținut de Eu^{2+} , creșterea raportului molar $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ de la 0/1 la 3/1 contribuie la creșterea accentuată a benzii de emisie de la 499 nm.

Calcinarea probelor obținute direct din reacția de combustie are ca rezultat deteriorarea semnificativă a proprietăților optice ale $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Dy}_y\text{Al}_2\text{O}_4$, probabil datorită reducerii concentrației de defecte de structură (vacanțe de oxigen și tensiuni reziduale).

OBIECTIV 3 (16.12.2012 – 30.06.2013): Influența adaosurilor saline pasive (moderatoare) asupra caracteristicilor pulberilor de LaAlO_3

În acord cu obiectivul propus, în prima fază s-a realizat identificarea celui mai potrivit combustibil pentru azotatul de lantan și pentru azotatul de aluminiu. În acest scop, pentru azotatul de lantan s-au testat 3 combustibili (uree, glicină și alanină). Dacă reacția cu ureea nu este una exotermă (reacția de combustie este practic absentă), reacțiile cu cei doi aminoacizi s-au dovedit a fi foarte energice, aproape explozive. În plus, pulberile rezultate sunt albe, extrem de pufoase spectrele de difracție cu raze X indicând faptul că oxidul de lantan este fază unică în ambele situații. În cazul azotatului de aluminiu, observațiile experimentale au arătat faptul că dinte cei trei combustibili testați, ureea este singurul care asigură formarea modifației polimorfe de temperatură ridicată ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). În cazul glicinei sau alaninei se obțin pulberi negre-cenușii amorse.

Aceste rezultate preliminare indică faptul că în cazul aluminatului de lantan LaAlO_3 , glicina sau alanina se pot utiliza ca și combustibil pentru azotatul de lantan, în timp ce ureea se poate doza în raport cu azotatul de aluminiu. Aluminatul de lantan având structură perovskitică a atras în ultimul timp tot mai multă atenție din partea oamenilor de știință datorită proprietăților sale remarcabile, cum ar fi: temperatura ridicată de topire (2100 °C), constanta dielectrică mare, toxicitate redusă, coeficient de temperatură al frecvenței de rezonanță egal cu 0, buna rezistență chimică. Pe baza acestor proprietăți, LaAlO_3 a devenit în ultimii ani un material cu largi utilizări într-o gamă variată de aplicații: structuri izolatoare electric utilizate ca material-suport pentru supraconductori sau material feroelectrice, rezonatori dielectrice, capacitor de frecvență ridicată, senzori, material dielectrice utilizate în producerea microundelor, rețele cristaline gazdă pentru obținerea materialelor cu proprietăți luminescente, electroliți și material pentru obținerea electrozilor în pilele cu electrolit solid, catalizatori, pigmenți ceramici, etc.

Materialul prezentat în continuare descrie un procedeu nou, simplificat, de sinteză directă prin metoda combustiei a unor pulberi monofazice și nanocristaline de LaAlO_3 , pornind de la un amestec de combustibili (uree și β -alanină), fără a fi necesare etape ulterioare de tratament termic. A fost studiată de asemenea influența pe care o are adaosul salin moderator de NaCl asupra evoluției reacțiilor de combustie, respectiv a comportamentului la sinterizare al pulberilor de LaAlO_3 obținute. Deoarece alte adaosuri saline, de tipul KCl, LiCl conduc la rezultate similare, în continuare sunt prezentate doar rezultatele pentru NaCl.

Materiile prime utilizate au fost: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck), uree ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, Merck), β -alanină ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$, Merck) și NaCl (Merck). Compozițiile molare ale probelor proiectate sunt prezentate în tabelul 3.1. Primele două probe au fost concepute utilizând un singur combustibil (proba 1 – cu uree, iar proba 2 – cu β -alanină), în timp ce proba 3 implică utilizarea concomitentă a ambilor combustibili. Proba 4 derivă de la proba 3 prin adaos de NaCl în proporție de 50 % relativ la cantitatea teoretic obținută de LaAlO_3 . Materiile prime au fost calculate și dozate pentru a obține 0,06 moli LaAlO_3 . În toate amestecurile de materii prime au fost utilizate cantitățile stoichiometric necesare de azotați, pornind de la premisa că produșii secundari de reacție sunt CO_2 , H_2O și N_2 .

Tabelul 3.1. Compozițiile molare ale probelor studiate.

Nr.	Oxidant		Reducător		Adaos salin moderator
	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	$\beta\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$	NaCl
1.	2	2	10	-	-
2.	2	2	-	4	-
3.	2	2	5	2	-
4.	2	2	5	2	50 % masă în raport cu cantitatea proiectată de LaAlO_3

Cantitățile necesare de azotați și NaCl (acolo unde este cazul) au fost dizolvate în 20,0 mL apă distilată într-o capsulă din porțelan (Fig. 3.1), după care a fost adăugată cantitatea corespunzătoare de

combustibil/ amestec de combustibili pentru fiecare rețetă. Soluțiile limpezi rezultate au fost aduse apoi rapid la temperatura de 300 °C cu ajutorul unui cuib preîncălzit. Aceasta a cauzat evaporarea apei și inițierea unor reacții auto-propagate de combustie, cu excepția probei 1 în cazul căreia inițierea nu a avut loc. A fost măsurat timpul scurs de la inițierea reacțiilor de combustie și până la încheierea acestora. Pulberile obținute au fost mojarate, spălate cu apă distilată și uscate (Fig. 3.1).

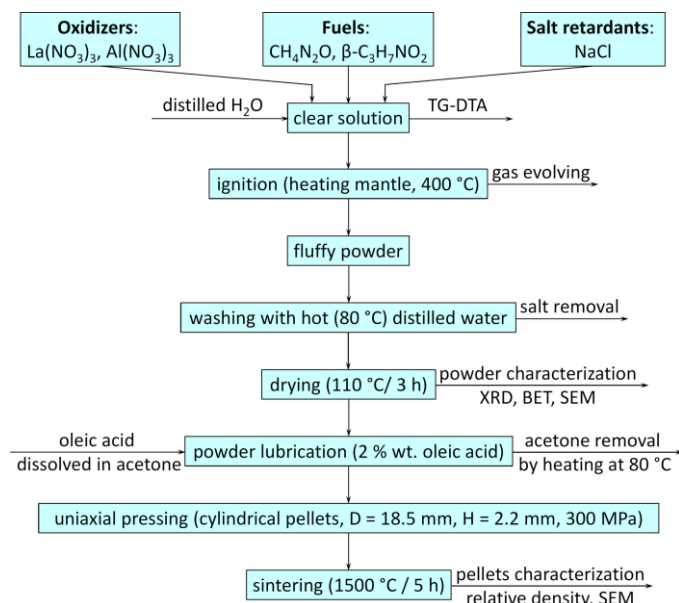


Fig. 3.1. Schema de principiu utilizată la obținerea, sinterizarea și caracterizarea probelor de LaAlO_3 .

Comportamentul la încălzire al amestecurilor precursore a fost studiat utilizând un instrument Netzsch 449 C. Curbele TG-DTA au fost înregistrate în intervalul 25-800 °C la o viteză de încălzire de 10 °C/min, utilizând creuzete de platină, în atmosferă de aer artificial la un debit de 20 mL/min.

Ținând cont de starea gazoasă în care se află produșii secundari de reacție, pierderea la calcinare poate fi considerat un parametru relevant pentru evoluția reacțiilor de combustie, ceea ce presupune ca pentru o reacție de combustie completă pierderea la calcinare a produsului rezultat trebuie să fie egală cu 0. Ca urmare, a fost determinată pierderea la calcinare a celor 4 probe rezultate din reacțiile de combustie, după calcinarea la 800 °C, timp de 2 ore.

Compoziția fazală a probelor obținute din reacțiile de combustie a fost analizată prin difracție de raze X utilizând un difractometru Rigaku Ultima IV (radiația $\text{Cu}_{K\alpha}$) care operează la 40 kV și 40 mA. Dimensiunea medie a cristalitelor a fost stabilită din spectrele de difracție obținute, utilizând programul PDXL 2.0. Suprafața specifică BET (Brunauer, Emmett and Teller) a probelor obținute a fost de asemenea măsurată cu ajutorul unui instrument Micromeritics ASAP 2020 prin adsorbție de azot.

Pentru studiul comportării la sinterizare a pulberilor au fost preparate amestecuri cu 2% acid oleic dizolvat în acetonă, pe post de lubrefiant de presare, apoi au fost fasonate pelete cilindrice cu înălțimea de 2,2 mm și diametrul de 1,85 mm, prin presare uniaxială la o presiune de 300 MPa. Peletele astfel obținute au fost sinterizate la 1500 °C timp de 5 ore (Fig. 3.1). Dimensiunea particulelor și morfologia probelor au fost investigate prin microscopie electronică de baleiaj utilizând un microscop FEI Quanta FEG 250.

În cazul probei 1, în care s-a utilizat ureea ca și combustibil nu s-a observat nici o reacție de combustie, ci doar degajarea unor gaze brun-roșcate (NO_x) datorate descompunerii azotaților metalici. Din punct de vedere al compoziției fazale, pulberea de culoare albă rezultată este practic amorfă (mici urme de azotat bazic de lantan) – în concordanță cu rezultatele raportate în literatură. Absența reacției de combustie este de asemenea susținută și de valoarea foarte ridicată a pierderii la calcinare (Tabelul 3.2).

Tabelul 3.2. Caracteristici ale probelor obținute prin metoda combustiei în diferite condiții.

Nr.	Durata reacției (s)	Culoarea probei	Compoziția fazală, RX	D_{XRD} (nm)	P.C. (%)
1.	-	Alb	LaO(NO ₃)	-	33.1
2.	45	Gri	LaAlO ₃ + La ₂ O ₃	33	3.0
3.	40	Alb	LaAlO ₃	46	0.2
4.	65	Alb	LaAlO ₃	36	0.3

În cazul β -alaninei (proba 2) reacția de combustie este de fapt o ardere mocnită, în urma căreia rezultă o pulbere gri – culoare care sugerează prezența carbonului rezidual (Fig. 3.2). În acest caz, energia eliberată în timpul reacției de combustie a permis formarea LaAlO₃, acesta având o dimensiune medie a cristalitelor de 33 nm. Cu toate acestea, spectrul de difracție al probei 2 indică faptul că produsul reacției de combustie, mai conține mici cantități de La₂O₃ (Fig. 3.3).



Fig. 3.2. Imagini ale probelor obținute prin metoda combustiei.

Pierdere la calcinare a probei 2 este mult mai mică în comparație cu cea a probei 1 (Tabelul 3.2), fapt ce poate fi explicat prin comportamentul diferit la încălzire al celor doi precursori. Prin urmare, cu toate că β -alanina pare a fi un combustibil mai bun decât ureea, nici unul dintre cei doi combustibili nu este capabil să asigure condițiile necesare obținerii LaAlO₃ pur direct din reacția de combustie.

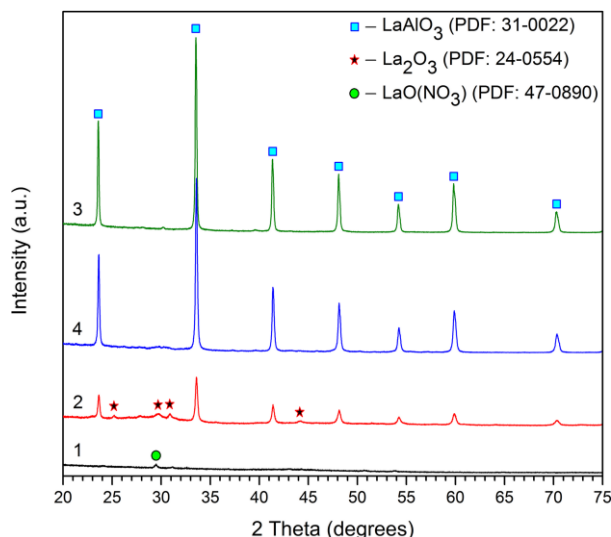


Fig. 3.3. Spectrele de difracție RX ale probelor obținute prin metoda combustiei.

Amestecul de combustibili format din uree și β -alanină (proba 3) asigură desfășurarea unei reacții de combustie foarte energice, care este însoțită de prezența flăcărilor și care durează 40 de secunde. Analiza termică efectuată pe soluția de azotat de lantan, azotat de aluminiu, uree și β -alanină este prezentată în Fig. 3.4. Curba DTA prezintă un efect endoterm la 117 °C, efect ce este însoțit de o pierdere de masă care poate fi atribuită îndepărtării apei. La 281 °C pe curba DTA se observă un efect puternic exoterm care poate fi asociat desfășurării reacției de combustie. Acest proces este însoțit de o pierdere

rapidă de masă pe curba TG. La temperaturi mai mari de 300 °C pe curbele TG și DTA nu apar alte procese însoțite de variație de masă sau de energie.

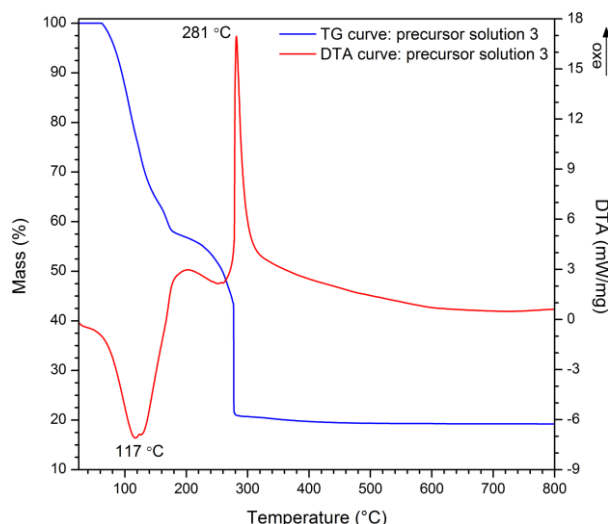


Fig. 3.4. Curbele TG-DTA ale soluției de azotat de lantan, azotat de aluminiu, uree și β -alanină (3).

Spectrele de difracție RX înregistrate pe pulberea albă obținută în urma reacției de combustie (Fig. 3.2) indică faptul că LaAlO_3 este singura fază cristalină. Pulberea de aluminat de lantan astfel sintetizat are o suprafață specifică BET de $3,0 \text{ m}^2/\text{g}$ și o dimensiune medie a cristalitelor de 46 nm. În acest caz, suprafața specifică relativ scăzută este consecința temperaturii ridicate dezvoltate în timpul procesului de combustie.

În acest context, logic ar fi ca prin reducerea temperaturii de combustie, suprafața specifică să crească. Pentru aceasta, s-a recurs la adăugarea în soluția inițială a unui material moderator pasiv de tipul NaCl (proba 4). În acest caz, reacția de combustie a fost mai puțin energetică și a durat ceva mai mult (65 de secunde), confirmând într-adevăr faptul că adaosul de NaCl acționează ca moderator. Prezența adaosului de NaCl nu a determinat schimbarea compoziției fazale a pulberii, dar a contribuit decisiv la scăderea dimensiunii cristalitelor de LaAlO_3 la 36 nm și la creșterea suprafeței specifice BET la $8,5 \text{ m}^2/\text{g}$.

Prin comparație cu rețetele în care s-a utilizat un singur combustibil (probele 1 și 2), rețete cu amestecuri de combustibil (probele 3 și 4) prezintă pierderi la calcinare considerabil mai mici, ceea ce este în acord cu evoluția reacțiilor de combustie (Tabelul 3.2). Comparativ cu rezultatele raportate de alți autori care au folosit de asemenea rețete cu un singur combustibil, urmată de calcinare, se poate observa că soluția propusă de noi – aceea de a utiliza un amestec de combustibili format din uree și β -alanina – a permis formarea LaAlO_3 direct din reacția de combustie. Prin urmare, în acest caz nu a fost nevoie de un tratament termic suplimentar (Tabelul 3.3). În plus, dimensiunea medie a cristalitelor LaAlO_3 obținute prin metoda propusă de noi este mai mică decât cea raportată în literatura de specialitate (Tabelul 3.3).

Tabelul 3.3. Prezentarea comparativă a rezultatelor noastre în raport cu cele din literatură.

Combustibil	Condiții de calcinare	Dimensiunea cristalitelor (nm)	Densitatea relativă după sinterizare (%)	Referințe
Uree	650 °C / 16 h	-	99 (1500 °C / 6 h)	literatură
Glicină	700 °C / 2 h	78	95 (1550 °C / 12 h)	
Glicină	800 °C / 4 h	60	-	
Uree + β -alanină	Fără calcinare	36	94 (1500 °C / 5 h)	noi

Imaginea SEM a probei 4 (Fig. 3.5) arată că pulberea LaAlO_3 rezultată din reacția de combustie este formată din aglomerate extrem de poroase de particule rotunjite. Structură poroasă poate fi cauzată de volumul mare de gaze (CO_2 , H_2O , N_2) eliberate în timpul reacției redox.

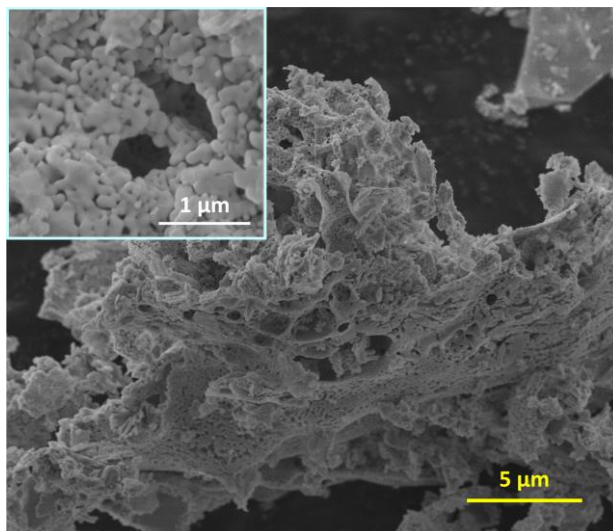


Fig. 3.5. Imaginea SEM a LaAlO_3 rezultat în urma procesului de combustie (proba 4).

Pe de altă parte, forma rotunjită a particulelor (Fig. 3.5. detaliu) poate fi corelată cu prezența NaCl , care se topește în timpul reacției de combustie și care forțează particulele refractare de LaAlO_3 să adopte o formă sferică. Această morfologie are o influență pozitivă atât în timpul presării peletelor cât și în timpul procesului de sinterizare. În urma sinterizării la $1500\text{ }^\circ\text{C}$ timp de 5 ore, proba 4 a ajuns la o densitate relativă de 94 % din densitatea teoretică, ceea ce este o valoare mai mult decât rezonabilă în contextul în care în general pulberile de aluminat de lantan sunt foarte dificil de sinterizat (Table 3.3). Din punct de vedere morfologic, peletele sinterizate conțin granule mici (sub $5\text{ }\mu\text{m}$) de formă cubică de LaAlO_3 (Fig. 3.6).

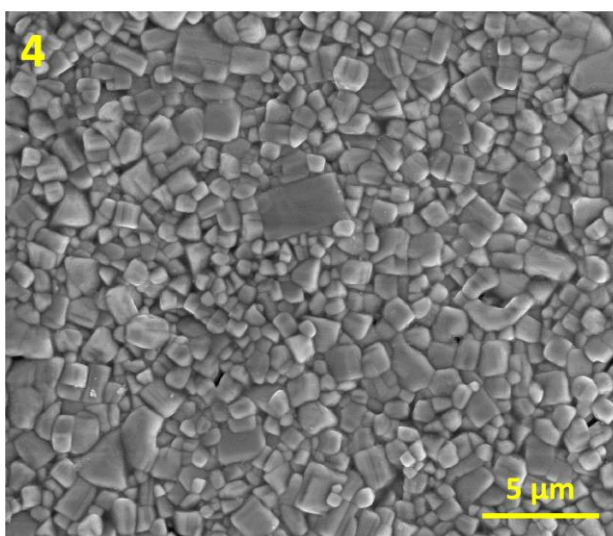


Fig. 3.6. Imaginea SEM a LaAlO_3 după sinterizare la $1500\text{ }^\circ\text{C}$ timp de 5 ore (proba 4).

Concluzii OBIECTIV 3:

S-au obținut pulberi monominerale de LaAlO_3 utilizând o variantă simplă și inovativă a metodei combustiei, care presupune utilizarea unui amestec de combustibili format din uree și β -alanină, în loc de un singur combustibil.

Utilizarea rețetelor tradiționale, care presupun utilizarea unui singur combustibil (ca de exemplu uree sau β -alanină) nu asigură formarea LaAlO_3 pur direct din reacția de combustie. În aceste condiții, calcinarea suplimentară este obligatorie pentru dezvoltarea structurii cristaline dorite (LaAlO_3).

Analizele termice efectuate au relevat faptul că soluția apoasă conținând amestecul stoechiometric de azotat de lantan, azotat de aluminiu, uree și β -alanină suferă o reacție puternic exotermă la $281\text{ }^\circ\text{C}$, ceea ce conduce la formarea LaAlO_3 direct din reacția de combustie – fără a fi nevoie de calcinare suplimentară.

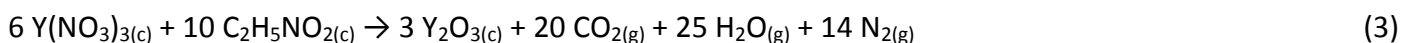
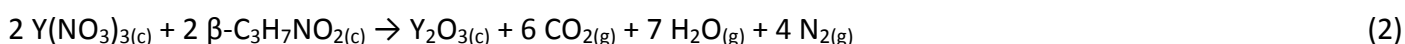
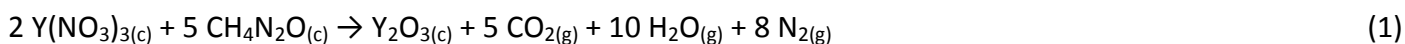
Pulberea de LaAlO_3 astfel obținută are o suprafață specifică BET de $3,0 \text{ m}^2/\text{g}$ și o dimensiune medie a cristalitelor de 46 nm . De menționat este faptul că pulberilor de LaAlO_3 obținute prin metoda ceramică au suprafețe specifice sub $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$.

Adaosul moderator de NaCl la soluția precursoră conținând amestecul stoichiometric de azotat de lantan, azotat de aluminiu, uree și β -alanină reduce temperatura dezvoltată în timpul reacției de combustie. În consecință, suprafața specifică a pulberii de LaAlO_3 crește de aproape trei ori ($8,5 \text{ m}^2/\text{g}$) în timp ce dimensiunea medie a cristalitelor scade la 36 nm . După sinterizare la $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ timp de 5 h , peletele de LaAlO_3 prezintă o microstructură fină uniformă, atingând 94% din densitatea teoretică.

OBIECTIV 4 (01.07.2013 – 15.12.2013): Utilizarea amestecurilor de combustibili în sinteza pulberilor de $YAlO_3$ prin metoda combustiei

În acord cu obiectivul propus, în prima fază s-a realizat identificarea celui mai potrivit combustibil pentru azotatul de ytriu și pentru azotatul de aluminiu. Aceasta s-a efectuat prin realizarea unor amestecuri binare azotat metalic și diverși combustibili. Pe baza observațiilor vizuale și a analizelor termice și RX efectuate, s-a stabilit faptul că pentru azotatul ytriu glicina este combustibilul care maximizează efectul termic exoterm asociat reacției de combustie. În cazul azotatului de aluminiu ureea s-a dovedit a fi combustibilul optim.

În vederea stabilirii combustibilului optim pentru azotatul de ytriu s-au utilizat următoarele materii prime (Merck, pro analysi): azotat de ytriu hexahidrat – $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, uree – CH_4N_2O , β -alanină – $C_3H_7NO_2$ și glicină – $C_2H_5NO_2$. În toate cazurile s-a lucrat cu rapoarte molare stoechiometrice (reacțiile 1-3).



Pornind de la prezumția că produșii secundari de reacție sunt CO_2 , H_2O și N_2 , rețetele au fost astfel concepute încât să rezulte o cantitate de 0.04 moli de Y_2O_3 . Cantitățile necesare de materii prime au fost dizolvate în 20.0 mL de apă distilată sub agitare mecanică. Capsulele conținând soluțiile apoase rezultate au fost așezate pe cuibul electric preîncălzit la 300 °C. După îndepărtarea apei, în cazul probelor cu β -alanină (proba 2) respectiv cu glicină (proba 3) au putut fi observate reacțiile de combustie.

În cazul probei cu uree, fenomenul de combustie nu a putut fi observat. Durata reacțiilor de combustie, definită ca intervalul de timp dintre apariția frontului de combustie și dispariția acestuia, a fost atent cronometrată. Pulberile rezultate au fost mojarate manual. Comportarea la încălzire a amestecurilor precursorare a fost urmărită pe intervalul 30–700 °C, utilizând un aparat de analiză termică Netzsch STA 449F1. Curbele TG-DSC au fost înregistrate folosind creuzete de alumină, în atmosferă statică de aer, la o viteză de încălzire de 10 °C/min.

Compoziția fazală a pulberilor s-a stabilit prin difracție cu raze X, utilizând un difractometru Rigaku Ultima IV (radiația $Cu_{K\alpha}$). Dimensiunea medie a cristalitelor, D_{XRD} , s-a calculat pe baza spectrelor de difracție cu ajutorul programului PDXL 2.0 – metoda fitării întregului spectru de difracție. Morfologia particulelor a fost studiată prin microscopie electronică de baleiaj, utilizând un aparat FEI Quanta FEG 250.

Izotermele de adsorbție-desorbție cu azot au fost înregistrate cu ajutorul unui aparat Micromeritics ASAP 2020 la 77 K, după ce probele au fost degazate la 5 μ Hg și 200 °C, timp de 6 ore. Suprafața specifică BET, S_{BET} , a fost calculată folosind metoda Brunauer-Emmet-Teller (BET). Volumul cumulativ al porilor s-a calculat pe baza izotermelor de desorbție, folosind metoda Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Dimensiunea echivalentă a particulelor s-a calculat pe baza suprafeței specifice BET (4):

$$D_{BET} = 6000/\rho S_{BET} \quad (4)$$

unde: D_{BET} este dimensiunea echivalentă a particulelor (nm), ρ este densitatea teoretică a Y_2O_3 (5.01 g/cm³), S_{BET} este suprafața specifică BET (m²/g).

În funcție de combustibilul utilizat, cele trei probe au prezentat un comportament foarte diferit la încălzire. În cazul probei cu uree (proba 1) practic nu a fost observată nici o reacție tipică de combustie. În schimb, s-a observat degajarea unei cantități impresionante de gaze brun-roșcate (NO_x) timp de

aproximativ 180 de secunde. Acest comportament indică faptul că, în cazul de azotatului de ytriu, ureea nu poate susține o reacție energetică de combustie. La sfârșitul procesului a rezultat o pulbere albă, relativ compactă (Fig. 4.1).



Fig. 4.1. Imagini cu pulberile rezultate la finalul reacțiilor de combustie.

În cazul β -alaninei (proba 2), reacția de combustie durează 120 de secunde și se obține o pulbere gri pufoasă (Fig. 4.1). În timpul acestei reacții atipice de combustie atipice, nu au fost observate flăcări, ci doar scânteii. Dintre cei trei combustibili testați, glicina (proba 3) a declanșat cea mai rapidă reacție de combustie. În acest caz, flăcări intense au însoțit procesul de combustie, care a durat 20 secunde. La sfârșitul procesului de combustie s-a obținut o pulbere albă pufoasă (Fig. 4.1).

Analiza termică a soluției de azotat de ytriu și uree (proba 1) este în concordanță cu observațiile vizuale, neavând loc o reacție de combustie propriu-zisă. Curba DSC a soluției de azotat de ytriu și uree prezintă un efect exoterm larg și destul de slab ca intensitate ($307\text{ }^{\circ}\text{C}$), fenomenul fiind însoțit de o pierdere de masă treptată ($\approx 37\%$) pe curba TG (Fig. 4.2).

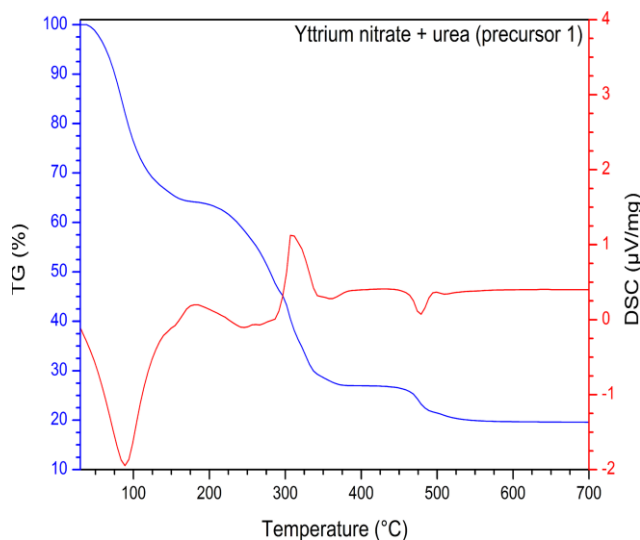


Fig. 4.2. Curbele TG-DSC ale amestecului precursor azotat de ytriu – uree.

Acest proces poate fi atribuit unei reacții de combustie ușoară și incompletă. De aceea, la temperaturi mai ridicate proba suferă o altă pierdere de masă ($\approx 7\%$), care este însoțită de data aceasta de un proces endoterm ($479\text{ }^{\circ}\text{C}$). Pe baza datelor din literatură acest proces poate fi atribuit descompunerii

azotatului bazic de ytriu care nu a fost consumat în întregime în timpul reacției de combustie (reacția de combustie incompletă).

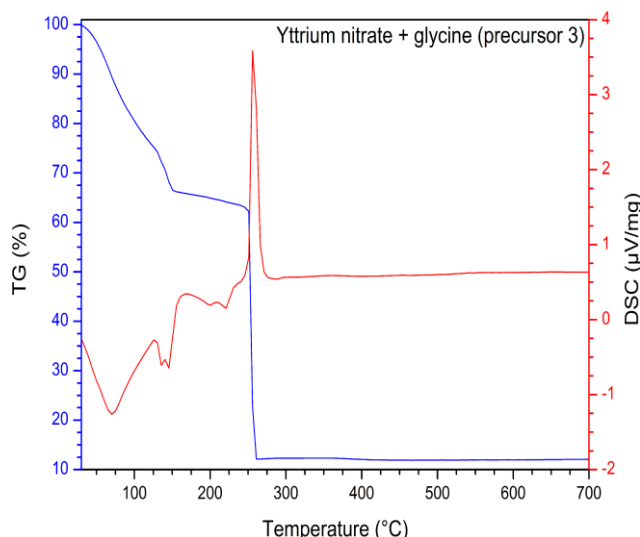


Fig. 4.3. Curbele TG-DSC ale amestecului precursor format din azotat de ytriu și glicină.

Analiza termică a soluției de azotat de ytriu - glicină (Fig. 4.3) prezintă un efect exotermic ascuțit și intens pe curba DSC (256 ° C), care este însoțit de o pierdere rapidă și masivă de masă pe curba TG ($\approx 50\%$) - fenomen tipic pentru reacțiile de combustie puternic exoterme (Fig. 4.3). La temperaturi mai ridicate, proba nu mai suferă nici o variație în masă, ceea ce sugerează faptul că procesul de combustie a fost complet. Spectrele RX ale probelor obținute prin metoda combustiei (Fig. 4.4) sunt în acord cu observațiile experimentale discutate anterior. În cazul probei 1 (uree) pulbera rezultată a fost amorfă, datorită absenței reacției de combustie (sau a unei reacții de combustie insuficient de exoterme).

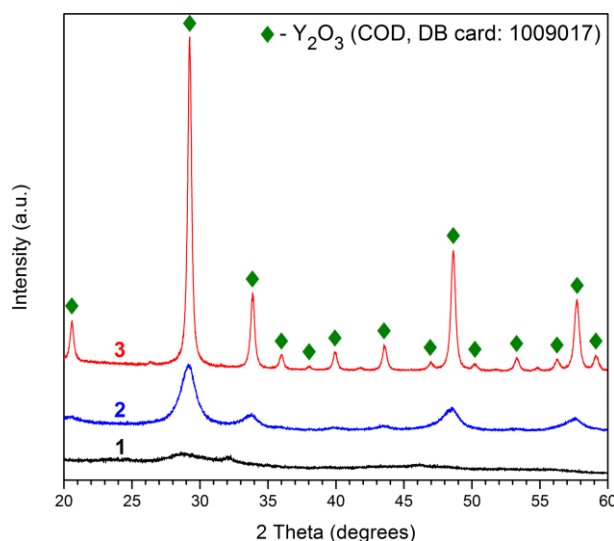


Fig. 4.4. Spectrele de difracție RX ale pulberilor obținute prin metoda combustiei.

Spectrul RX al probei 2 (cu β -alanină) prezintă maxime de difracție largi puțin intense, care pot fi atribuite Y_2O_3 (Fig. 4.4). În acest caz, procesul de combustie auto-propagată a dus la formarea de Y_2O_3 ca fază monominerală, având o dimensiune medie a cristalitelor 5 nm și o suprafață specifică BET de $36 \text{ m}^2/\text{g}$ (Tabelul 4.1). Diametrul echivalent al particulelor este de aproape 7 ori mai mare decât dimensiunea cristalitelor, ceea ce sugerează faptul că cristalitele de Y_2O_3 sunt ușor aglomerate (Tabelul 4.1).

Pe de altă parte, spectrul RX al probei 3 (cu glicină) prezintă maxime de difracție înguste și ascuțite, care sunt atribuite Y_2O_3 . În acest caz, pulbera de Y_2O_3 rezultată a avut o dimensiune mai mare a cristalitelor (21 nm) și o suprafață specifică BET mai mică ($19 \text{ m}^2/\text{g}$). În plus, diametrul echivalent al

particulelor este mai mare (63 nm), ceea ce ar putea indica faptul că energia eliberată în timpul reacției de combustie (3) a fost mai mare decât în cazul probei 2.

Table 4.1. Caracteristici ale probelor obținute prin metoda combustiei.

Probe	1 (urea)	2 (β -alanină)	3 (glicină)
Dimensiunea cristalitelor (nm)		5	21
Suprafața specifică BET (m^2/g)		36	19
Diametrul echivalent al particulelor (nm)	amorf	33	63
Volumul cumulativ al porilor (cm^3/g)		0.23	0.10
Dimensiunea porilor (nm)		21	18

În privința formei izotermelor de adsorbție-desorbție cu azot, se poate observa faptul că probele 2 și 3 au izoterme de tip IV cu histereză de tip H2 (Fig. 4.5), care indică prezența mesoporilor (Tabelul 4.1). Dimensiunea porilor din proba 2 (21 nm) este puțin mai mare decât dimensiunea porilor din proba 3 (18 nm). În același timp, proba 2 are un volum cumulativ al porilor mai mare decât proba 3 (Tabelul 4.1).

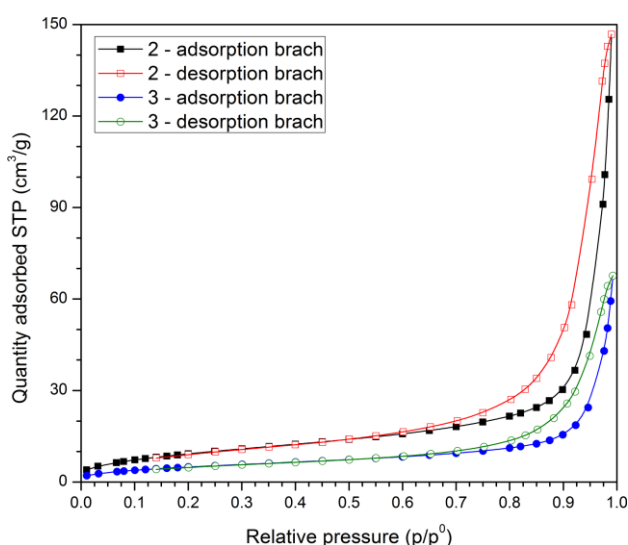


Fig. 4.5. Izotermele de adsorbție-desorbție cu N_2 ale pulberilor de Y_2O_3 obținute prin metoda combustiei.

Imaginea SEM a probei obținută folosind glicină ca și combustibil indică faptul că pulberea de Y_2O_3 rezultată în urma procesului de combustie are o structură foarte poroasă, spumoasă (Fig. 4.6), care se datorează volumului mare de gaze emise în timpul procesului de combustie.

Pentru a explica caracteristicile diferite ale pulberilor preparate prin metoda combustiei, trebuie luate în considerare aspectele de natură termodinamică. De aceea, pornind de la datele termodinamice disponibile s-au calculat entalpiile standard ale reacțiilor (1-3) (Tabelul 4.2). Pe baza entalpiilor standard de reacție se observă faptul că toate reacțiile ar trebui să fie foarte exoterme. În plus, cantitatea de căldură eliberată din fiecare reacție este dependentă de tipul combustibilului utilizat, și aceasta crește ușor de la uree (reacția 1) la glicină (reacția 3) și apoi la β -alanină (reacția 2).

Presupunând că reacțiile de combustie ar fi complete, trebuie să se considere faptul că energia eliberată în timpul acestor reacții de combustie este generată cu viteze diferite. Acesta este motivul pentru care în fiecare caz s-a calculat viteza de generare a căldurii, prin împărțirea entalpiei standard de reacție cu 0,04 (numărul de moli de Y_2O_3 rezultat în fiecare caz) urmată de împărțirea cu durata fiecărui proces de combustie (Tabelul 4.2). Aceasta este pentru prima dată când caracteristicile pulberii de Y_2O_3 obținute prin metoda combustiei sunt explicate pe baza acestui nou concept, al vitezei de producere a căldurii.

În cazul reacției (1), viteza de generare a căldurii este atât de mică încât procesul de combustie este foarte slab (Fig. 4.2), incomplet, iar pulberea rezultată este una amorfă (Fig. 4.4). Prin comparație cu

reacția (1), viteza de generare a căldurii este aproape dublă în cazul reacției (2) (Tabelul 4.2). Prin urmare, în cazul probei 2, viteza de generare a căldurii depășește pragul critic necesar pentru o reacție de combustie auto-propagată. În acest caz, căldura generată în timpul procesului de combustie este suficient de mare pentru a asigura auto-propagarea reacției de combustie, dar suficient de mică pentru a conserva dimensiunea mică a cristalitelor și suprafață specifică mare a pulberii de Y_2O_3 (Tabelul 4.1).

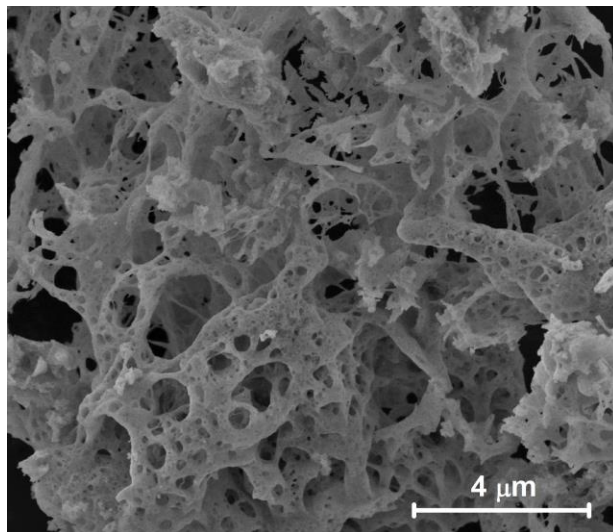


Fig. 4.6. Imaginea SEM a pulberii de Y_2O_3 rezultată din reacția de combustie (proba 3).

Din punct de vedere al entalpiei standard de reacție (Tabelul 4.2), reacția (3) ar trebui să fie mai puțin exotermă decât reacția (2) și, prin urmare, pulberea de Y_2O_3 obținută în cazul utilizării glicinei (reacția 3) ar trebui să aibă cristalite mai mici și suprafață specifică mai mare comparativ cu pulberea de Y_2O_3 obținută în cazul utilizării β -alaninei (reacția 2). Cu toate acestea, rezultatele experimentale arată contrariul: pulberea de Y_2O_3 obținută cu glicină are cristalite mai mari și suprafață specifică mai mică decât pulberea de Y_2O_3 obținută cu β -alanina (Tabelul 4.1). Prin urmare, cel puțin în aparență se pare că există o contradicție între previziunile termodinamice și rezultatele experimentale obținute.

Table 4.2. Entalpia standard de reacție, durata procesului de combustie și viteza de generare a căldurii.

Probe	1	2	3
Combustibil	uree	β -alanină	glicină
Entalpia standard de reacție (kJ/mol)	-1778	-1995	-1934
Durata reacției de combustie (sec)	180	120	20
Viteza de generare a căldurii (kJ/sec)	0.4	0.7	3.9

Situația devine însă extrem de clară atunci când reacțiile de ardere (2) și (3) sunt comparate prin prisma vitezei de generare a căldurii. Din acest punct de vedere, se poate observa că reacția (3), are o viteza de generare a căldurii ≈ 6 ori mai mare decât reacția (2) (Tabelul 4.2). În consecință, chiar dacă reacția (3) are o entalpie standard de reacție mai mică decât reacția (2), viteza de generare a căldurii este mult mai mare în primul caz (Tabelul 4.2), ceea ce este în acord cu măsurătorile experimentale ale caracteristicilor pulberii de Y_2O_3 . Prin comparație cu proba 2, pulberea de Y_2O_3 rezultată din reacția (3) are o suprafață specifică BET mai mică, cristalite mai mari, un diametru echivalent mai mare, un volum mai mic al porilor și nu în ultimul rând pori cu o dimensiune mai redusă (Tabelul 4.1).

În lumina acestor rezultate, utilizarea unui amestec de combustibili format din glicină și uree este soluția rațională în sinteza aluminatului ytriu, $YAlO_3$. Această ipoteză a fost verificată experimental, pornind de la un amestec de azotat de ytriu, azotat de aluminiu, glicină (dozată în raport cu azotatul de ytriu) și uree (dozată în raport cu azotatul de aluminiu). Soluția apoasă obținută prin dizolvarea materiilor prime

(toate de proveniență Merck, pro analysis) a fost încălzită rapid la 300 °C pe un cuib electric preîncălzit. După cum se observă din Fig. 4.7, în cazul ureei reacția de combustie este practic inexistentă – fapt confirmat de analizele termice efectuate (Fig. 4.8). Pulberea obținută în acest caz este amorfă (Fig. 4.9).



Fig. 4.7. Imagini surprinse în timpul reacțiilor de combustie dintre azotatul de ytriu, azotatul de aluminiu și uree (U), glicină (Gly) respectiv uree și glicină (U + Gly).

Glicina conduce la apariția unei reacții de combustie de tipul arderii mocnite, în final rezultând o pulbere cenușie, pufoasă și amorfă (Fig. 4.9). Din analizele termice efectuate se observă faptul că după finalizarea reacției de combustie (≈ 200 °C) proba încă mai pierde masă (850 °C) (Fig. 4.8). În cazul utilizării amestecului de combustibili format din uree și glicină (sau valină, arginină) reacția de combustie este foarte energetică și rapidă, la finalul procesului de combustie rezultând o pulbere albă, pufoasă în care $YAlO_3$ este practic fază cristalină unică (Fig. 4.9).

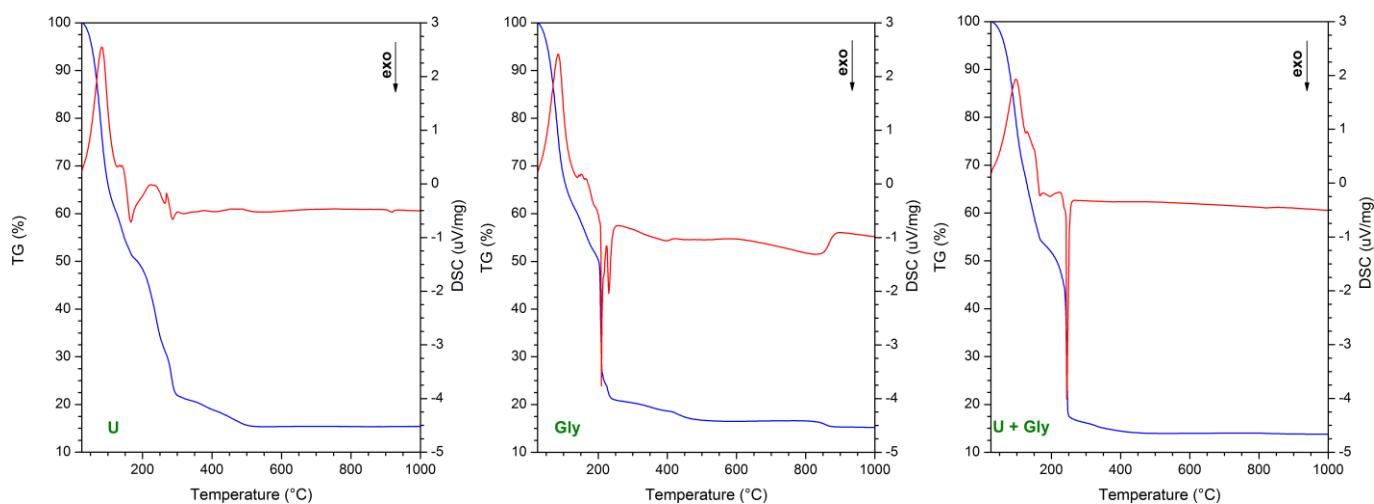


Fig. 4.8. Curbele TG-DSC ale amestecurilor precursore formate din azotat de ytriu, azotatul de aluminiu și uree (U), glicină (Gly) respectiv uree și glicină (U + Gly).

După cunoștința noastră, este pentru prima dată când $YAlO_3$ cu structură perovskitică rezultă direct din reacția de combustie ca fază cristalină unică (Fig. 4.9), fără alte faze secundare nedorite (YAG sau YAM). Dimensiunea cristitelor de $YAlO_3$ calculată pe baza spectrului de difracție indică faptul că pulberea este

nanocristalină (52 nm). Spectrele FT-IR sunt în concordanță cu observațiile experimentale prezentate anterior (Fig. 4.9). În cazul probei U + Gly sunt prezente doar benzile de absorbție tipice $YAlO_3$. În cazul probelor U și respectiv Gly lipsesc benzile caracteristice $YAlO_3$ și se pot observa benzile caracteristice H_2O , CO_2 , NO_3^- și alte reziduuri organice – în acord cu modul de desfășurare a reacțiilor de combustie (Fig. 4.9).

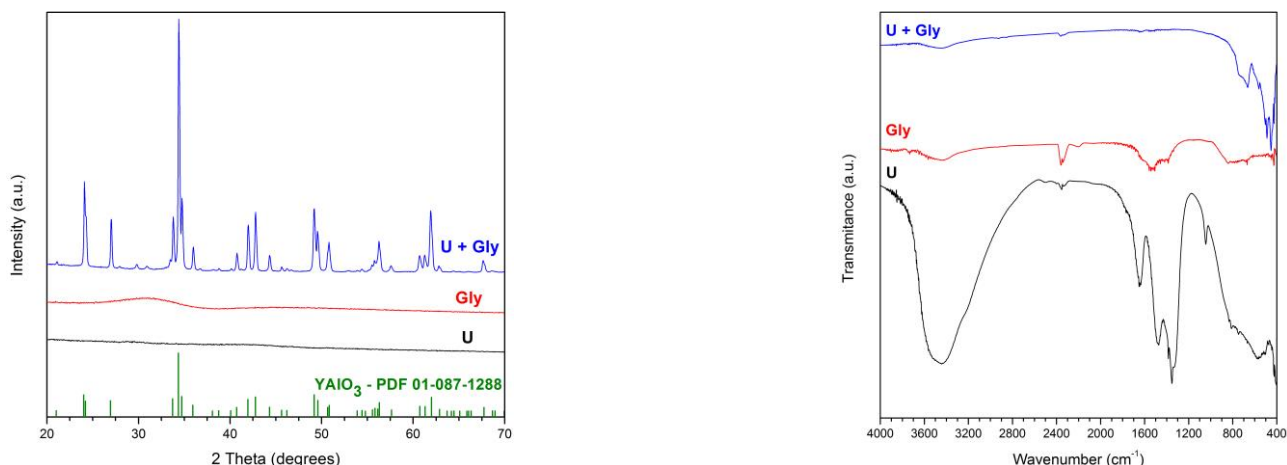


Fig. 4.9. Spectrele de difracție RX și FT-IR ale pulberilor obținute pornind de la azotat de ytriu, azotatul de aluminiu și uree (U), glicină (Gly) respectiv uree și glicină (U + Gly).

În urma presării la 260 MPa – cu 2 % acid oleic ca liant de presare – și sinterizării la 1500 °C timp de 4 ore peletele de $YAlO_3$ au ajuns la o densitate relativă de 47 % din densitatea teoretică (Fig. 4.10).



Fig. 4.10. Pelete de $YAlO_3$ sinterizate la 1500 °C timp de 4 ore.

Substituția parțială a Al^{3+} cu Cr^{3+} conduce la obținerea unei pulberi de culoare roșiatică direct din reacția de combustie (Fig. 4.11), cu potențiale aplicații în domeniul pigmentilor termorezistenți.



Fig. 4.11. Pulbere de $YAl_{0.95}Cr_{0.05}O_3$ obținută prin metoda combustiei (cu amestec de combustibili), fără calcinare suplimentară.

De subliniat este faptul că în literatura de specialitate, obținerea acestor pigmenți este condiționată de utilizarea unor temperaturi ce pot ajunge și la 1600 °C iar în varianta propusă de noi calcinarea suplimentară este practic complet evitată.

Concluzii OBIECTIV 4:

S-a studiat influența diversilor combustibili (uree, β -alanină, glicină) asupra caracteristicilor pulberilor de Y_2O_3 obținute prin metoda combustiei, cu scopul de identifica combustibilul optim. Analizele termice efectuate au arătat faptul că alegerea unui combustibil adecvat este crucială pentru apariția unei reacții complete de combustie.

Entalpia standard de reacție a indicat faptul că energia rezultată în urma fiecărei reacții de combustie este dependentă de combustibilul folosit și ea crește de la uree (-1778 kJ/mol) la glicină (-1934 kJ/mol) și apoi la β -alanină (-1995 kJ/mol). Deoarece căldura eliberată în timpul acestor reacții de combustie este generată cu viteze diferite, s-a demonstrat în premieră faptul că viteza de generare a căldurii este de fapt cea care dictează caracteristicile pulberilor de Y_2O_3 obținute prin metoda combustiei.

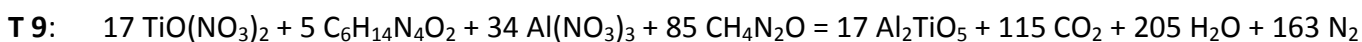
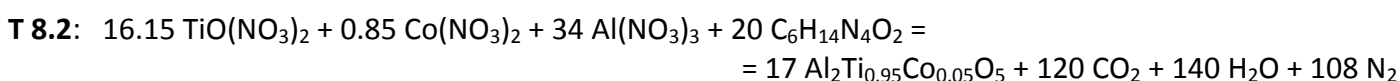
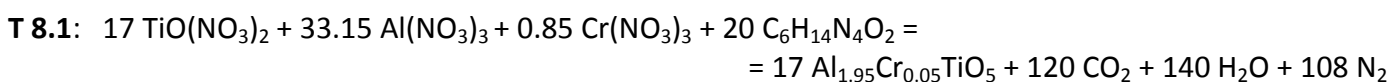
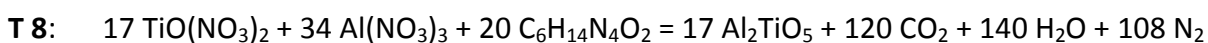
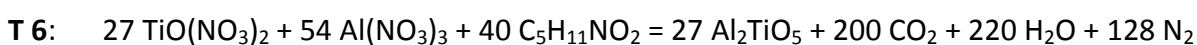
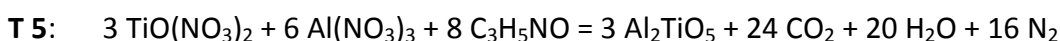
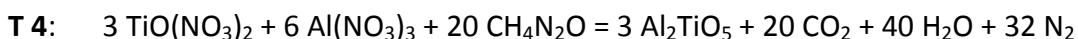
Ureea a avut cea mai mică viteză de generare a căldurii (0,4 kJ/sec), prin urmare nici o reacție vizibilă de combustie nu a avut loc, iar pulberea rezultată a fost amorfă. În cazul β -alaninei, viteza mai mare de generare a căldurii (0,7 kJ/sec) a dus la formarea unei pulberi nanocristaline de Y_2O_3 având o suprafață specifică BET de 36 m²/g și o dimensiune medie a cristalitelor de 5 nm. Cea mai mare viteză de generare a căldurii se obține în cazul glicinei (3,9 kJ/sec). În acest caz, pulberea de Y_2O_3 rezultată a avut cea mai mare dimensiune a cristalitelor (21 nm) și cea mai mică suprafață specifică BET (19 m²/g). Pe baza acestor rezultate s-a conchis că glicina este combustibilul optim pentru azotatul de ytriu, întrucât aceasta maximizează efectul exoterm asociat reacției de combustie.

Valabilitatea acestei constatări este susținută de rezultatele înregistrare în sinteza aluminatului de ytriu cu structură perovskitică. Utilizarea unui amestec de combustibili format din uree și glicină alături azotații metalelor dorite a permis obținerea unor pulberi nanocristaline (52 nm) albe de $YAlO_3$, respectiv roșiatică de $YAl_{0.95}Cr_{0.05}O_3$, direct din reacția de combustie fără nici o etapă de calcinare.

În cazul utilizării unui singur combustibil (ca de exemplu uree sau glicină), așa cum se recomandă în literatură, se obțin pulberi amorfe și impurificate cu produși ce provin din degradarea parțială a materiilor prime utilizate. Analizele termice efectuate pe amestecurile precursorare au confirmat faptul că amestecurile de combustibili determină apariția unei reacții de combustie mai puternic exoterme, facilitând formarea fazei cristaline proiectate.

OBIECTIV 5 (16.12.2013 – 05.10.2014): Sinteza pulberilor de Al_2TiO_5 , nedopat și dopat, prin metoda combustiei

În cadrul acestui obiectiv s-au preparat prin metoda combustiei pulberi de tialit (Al_2TiO_5), respectiv soluții solide de tialit dopat cu Cr^{3+} sau Co^{2+} . Ca materii prime s-au utilizat următorii reactivi: azotat de aluminiu ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Fluka), azotat de titanil ($TiO(NO_3)_2$), azotat de crom ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Merck), azotat de cobalt ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Merck). Azotatul de titanil ($TiO(NO_3)_2$) s-a preparat prin dizolvarea precipitatului rezultat la hidroliza propoxidului sau butoxidului de titan ($C_{12}H_{28}O_4Ti$, $C_{16}H_{36}O_4Ti$ Riedel-de Haën) în acid azotic (HNO_3 , 65 % Reactivul București). Pe post de combustibili s-au utilizat: uree – T 4 (CH_4N_2O , Merck), acrilamidă – T 5 (C_3H_5NO , Fluka), valină – T 6 ($C_5H_{11}NO_2$, Merck), arginină – T 8, T 8.1 și T 8.2 ($C_6H_{14}N_4O_2$, Merck), uree și arginină – T 9.



Ținând cont de reacțiile ipotetice prezentate mai sus, dozajul s-a efectuat astfel încât să se obțină o cantitate de 0.05 moli de tialit. Pulberile rezultate în urma reacțiilor de combustie au fost mojarate manual și ulterior calcinate la temperatura de 1600 °C timp de 2 ore. După tratamentul termic efectuat probele au fost din nou mojarate manual și caracterizate.

Comportarea la încălzire a amestecurilor de materii prime s-a studiat prin intermediul analizelor termice, curbele TG-DSC fiind înregistrate în creuzete de Pt, cu un aparat Netzsch 449 C în atmosferă statică de aer și la o viteză de încălzire de 10 °C/min. Compoziția fazală a probelor s-a determinat prin difracție de raze X, cu ajutorul unui difractometru Rigaku Ultima IV, radiația $Cu_{K\alpha}$. Dimensiunea cristalitelor s-a calculat pe baza spectrelor RX prin metoda fitării întregului spectru de difracție (WPPF).

Suprafața specifică a probelor s-a măsurat prin metoda BET, utilizând un aparat Micromeritics ASAP 2020, folosind azotul ca și gaz de adsorbție. Spectrele FT-IR ale probelor au fost înregistrate pe domeniul 400 - 4000 cm^{-1} cu un spectrofotometru Shimadzu PRESTIGE-21 (pastile de KBr). Efectul dopării tialitului cu Cr^{3+} și respectiv Co^{2+} s-a urmărit prin spectrofotometrie de reflexie difuză utilizând un aparat Carry 300 VARIAN. Domeniul de lungimi de undă investigat a fost 400 - 800 nm. Cu același aparat s-au calculat și coordonatele CIEL*a*b*. Dimensiunea și morfologia granulelor de tialit au fost monitorizate prin microscopie electronică de baleiaj, utilizând un aparat FEI Inspect S.

Comportarea la încălzire a amestecurilor de materii prime a indicat faptul că reacțiile de combustie (care s-au produs în cazul tuturor probelor investigate) depind de tipul combustibilului utilizat. În cazul probelor cu uree (T 4), respectiv cu amestec de uree și arginină (T 9) reacțiile de combustie au fost mai

energice, fiind însoțite de incandescență (Fig. 5.1). Durata acestor reacții, T 4 și T 9, apreciată ca intervalul de timp dintre finalizarea și inițierea reacției de combustie a fost sub 2 minute.



Fig. 5.1. Imagini surprinse în timpul reacției de combustie aferente probei T 9.

Restul combustibililor utilizați (acrilamidă – T 5, valină – T 6, arginină – T 8, T 8.1 și T 8.2) au produs reacții de combustie mai lente, de tipul arderii mocnite. În acest caz, durata proceselor de combustie este considerabil mai lungă, depășind în unele situații (Ex. proba T 5) 10 minute. În plus, culoarea pulberilor astfel obținute (Fig. 5.2) sugerează faptul că acestea sunt contaminate cu carbon rezidual provenit din arderea incompletă a componentei organice, a combustibilului. Din seria de imagini prezentată în figura 5.2 se distinge proba T 9 preparată cu un amestec de combustibili constând în uree și arginină. Temperatura dezvoltată în timpul acestei reacții de combustie este suficient de ridicată pentru a permite obținerea unei pulberi de culoare albă, fără conținut de carbon rezidual.

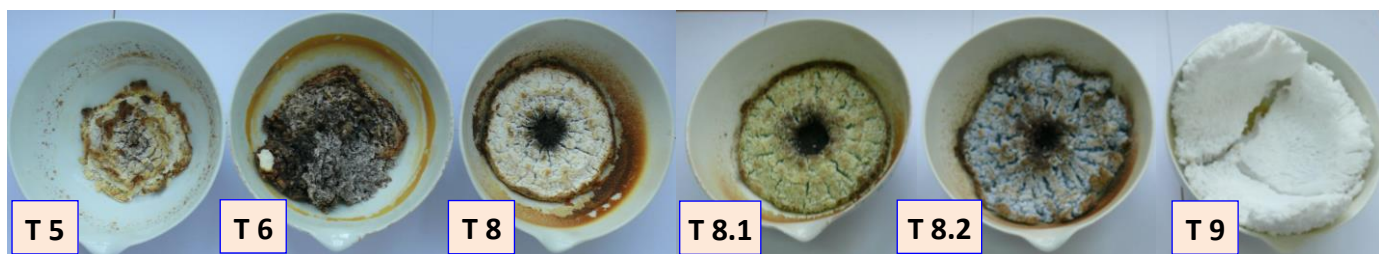


Fig. 5.2. Pulberi rezultate în urma proceselor de combustie.

Analizele termice efectuate pe soluțiile precursore în cazul probelor T 6, T 8 și T 9 (Fig. 5.3) sugerează în prima fază o comportare similară la încălzire, în sensul că la 100 °C pe curbele DSC se observă un efect endoterm datorat pierderii prin evaporare a apei din soluție, acesta fiind însoțit de o pierdere consistentă de masă pe curba TG. În continuare, în toate cazurile sunt prezente efecte exoterme asociate reacțiilor de combustie, mai slabe sau mai accentuate în funcție de combustibilii utilizați; peste 500 °C se observă că masa probelor rămâne practic constantă. Este important însă de precizat faptul că în cazul analizelor termice, datorită cantității foarte mici de probă luată în lucru (zeci de miligrame) procesele de combustie pot decurge diferit comparativ cu situația în care s-ar utiliza probe de zeci de grame, așa cum se întâmplă în realitate pe cuib. Din acest motiv rezultatul analizelor termice trebuie privit cu multă prudență.

Spectrele de difracție cu raze X ale probelor calcinate la 1600 °C timp de 2 ore confirmă formarea tialitului ca fază unică în toate probele, mai puțin în cazul probei T 8.2, în care mai sunt prezente și urme de

corindon (Fig. 5.4a). Dimensiunea medie a cristalitelor de tialit, calculată prin metoda fitării întregului spectru de difracție cu ajutorul programului dedicat PDXL-2, indică faptul că acestea au același ordin de mărime, cu valori ceva mai ridicate pentru proba T 4 (84 nm).

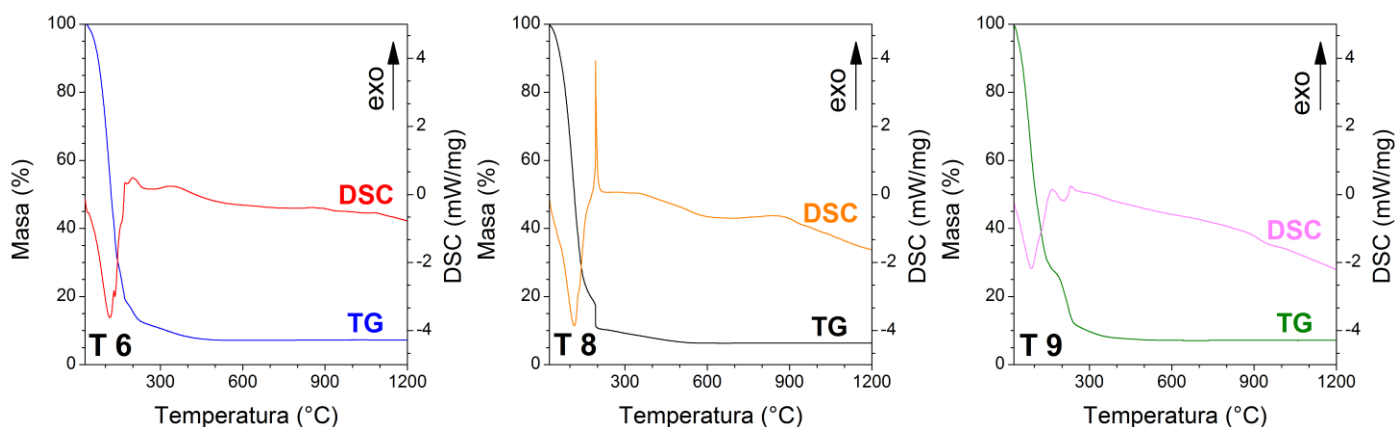


Fig. 5.3. Curbele TG-DSC ale probelor T 6, T 8 și T 9 înregistrate pe soluțiile precursorare.

Pe de altă parte, proba T 8 (47 nm), precum și cele derivate de la aceasta, T 8.1 (65 nm) și T 8.2 (56 nm), prezintă cele mai mici cristalite de tialit. Suprafața specifică BET a probei T 8 (5780 cm²/g) a fost ceva mai mică decât cea a probei T 9 (6250 cm²/g), însă mai mare decât suprafața specifică a pulberilor de tialit obținut prin metoda clasică, care rareori depășește 4000 cm²/g.

Ținând cont de densitatea teoretică a tialitului (3.79 g/cm³) și de suprafața specifică BET se poate calcula un diametru echivalent de aproximativ 3 μm în cazul probelor T 8 și T 9. Spectrele FT-IR sunt în concordanță cu cele de difracție de raze X, subliniind încă o dată prezența Al₂TiO₅ ca fază monominerală în toate probele, cu excepția probei T 8.2 (Fig. 5.4.b).

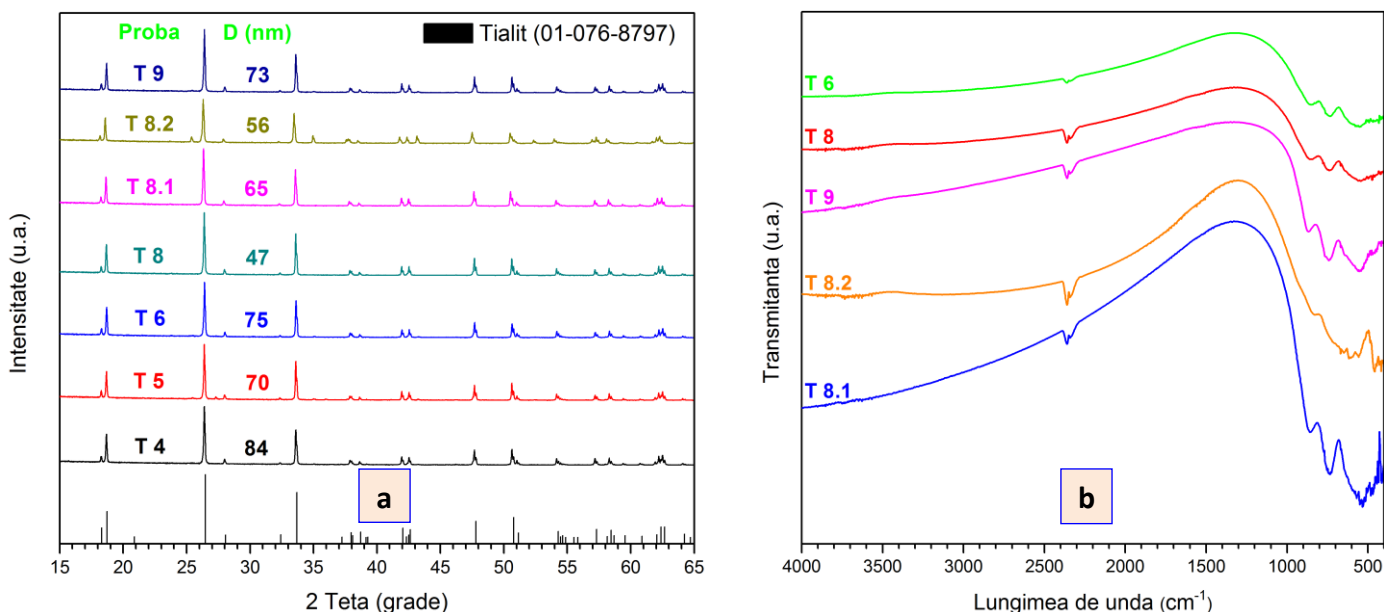


Fig. 5.4. Spectrele de difracție cu raze X (a) și cele FT-IR (b) ale probelor calcinate la 1600 °C timp de 2 ore.

Utilizarea unui exces de combustibil (arginină) contribuie la creșterea proporției de carbon din pulberile rezultate în urma combustiei, în timp ce un deficit de combustibil determină descompunerea azotaților metalici cu creșterea emisiilor de NO_x. Indiferent de raportul molar combustibil/azotați metalici, pulberile rezultate direct din combustie au avut un caracter criptocristalin, cu urme de TiO₂ – anatas. În figura 5.5 sunt prezentate imagini de microscopie electronică de baleiaj ale probei T 4 înainte și după

calcinare la 1600 °C. Se observă cu ușurință efectul tratamentului termic asupra microstructurii probei analizate: de la un aspect spongios cu pereți subțiri și muchii ascuțite datorat modului de desfășurare a reacției de combustie, la aglomerări de particule coalescente cu suprafețe rotunjite.

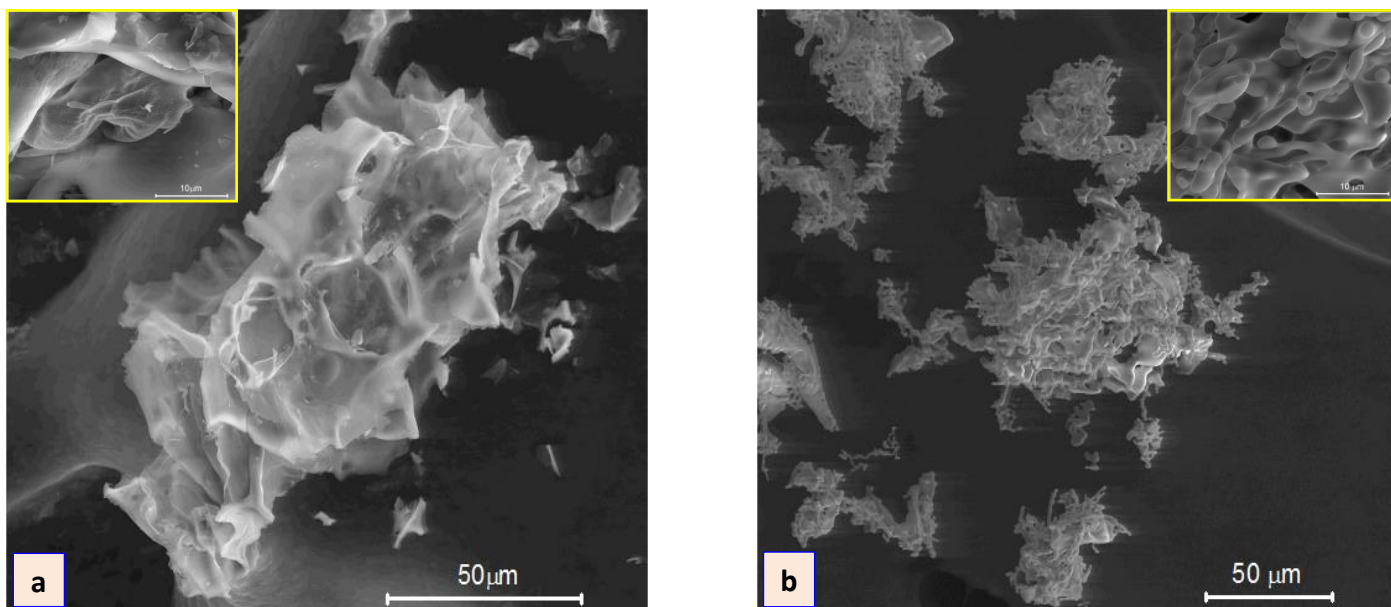


Fig. 5.5. Imagini SEM ale probei T 4 obținută din combustie (a), respectiv după calcinare la 1600 °C (b).

Este de asemenea notabilă prezența aglomerărilor de particule a căror dimensiune, apreciată din imaginile SEM este cu mult mai mare decât dimensiunea cristalitelor (84 nm) calculată pe baza spectrului de difracție sau decât diametrul echivalent calculat din suprafața specifică BET. Această diferență notabilă poate fi atribuită în primul rând temperaturii ridicate de calcinare care determină creșterea dimensiunii granulelor, dar și caracterului policristalin al particulelor.

Din punct de vedere al manierei de desfășurare a reacțiilor de combustie, prezența azotatului de crom sau a celui de cobalt nu determină modificări semnificative. Singura diferență vizibilă este cea legată de culoarea neomogenă a pulberii rezultate la finalului combustiei: proba T 8 are o culoare alb-cenușie, proba T 8.1 prezintă o culoare verzui-cenușie, iar proba T 8.2 are o tentă de albastru-cenușiu (Fig. 5.2).

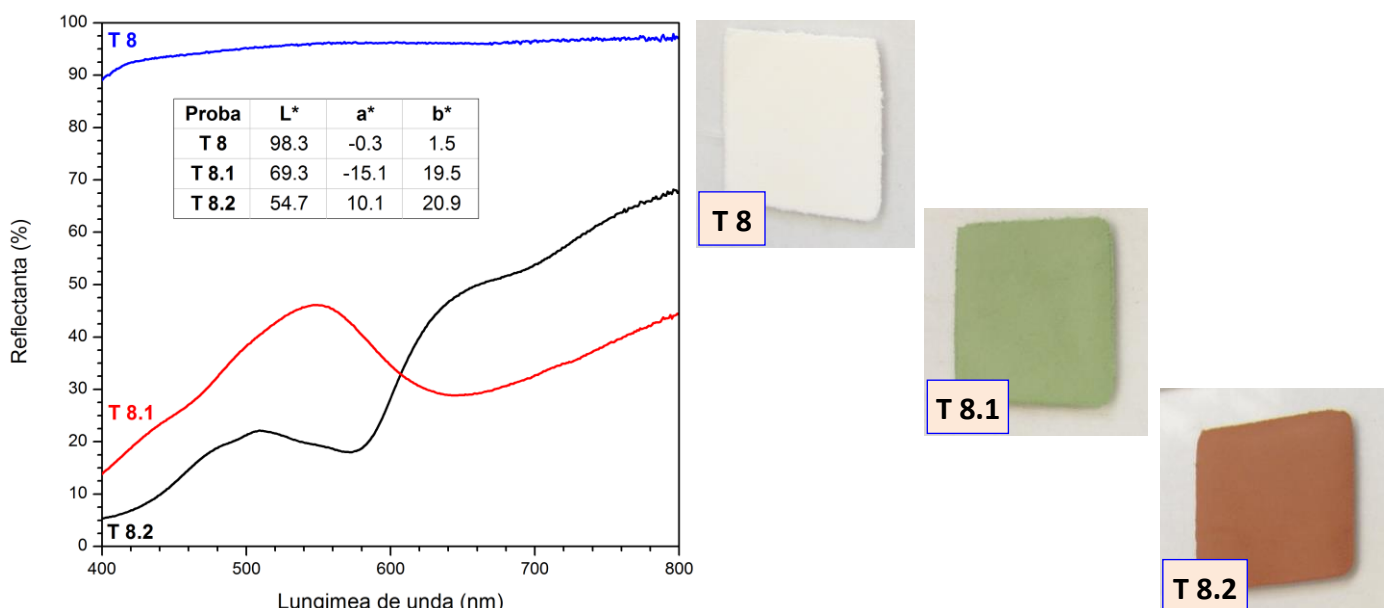


Fig. 5.6. Spectrele de reflexie difuză și imagini fotografice ale probelor T 8, T 8.1, T 8.2 calcinate la 1600 °C.

Efectul dopării cu diferiți cationi ai metalelor tranzitionale, asupra culorii probelor T 8.1 (cu Cr^{3+}) și T 8.2 (cu Co^{2+}) calcinate la $1600\text{ }^\circ\text{C}$ a fost apreciat prin prisma curbelor de reflexie difuză și a parametrilor $\text{CIEL}^*a^*b^*$. Acestea sunt prezentate comparativ față de proba T 8, în figura 5.6. În cazul probei T 8, valorile foarte apropiate de zero ale lui a^* și b^* precum și luminozitatea foarte ridicată sunt în concordanță cu culoare albă a probei. Prin prisma coordonatelor a^* și b^* , proba T 8.1 se plasează în cadranul verde (a^* negativ) – albastru (b^* pozitiv), în timp ce proba T 8.2, care are o culoare ruginie, se plasează în cadranul roșu (a^* pozitiv) – albastru (b^* pozitiv). Dacă în cazul probei T 8.1 culoarea verzuie poate fi ușor de explicat – aceasta fiind atribuită prezenței ionului Cr^{3+} și a legăturilor Cr-O-Cr – culoarea ruginie a probei T 8.2 este oarecum atipică pentru ionul de Co^{2+} .

Concluzii OBIECTIV 5:

S-au obținut pulberi nanocristaline de tialit, Al_2TiO_5 , prin metoda combustiei, utilizând diferiți combustibili (uree, acrilamidă, valină, arginină), respectiv amestecuri între aceștia (uree și arginină). Pentru atingerea compoziției fazale dorite a fost necesară o etapă de tratament termic (calcinare) a probelor la temperatura de $1600\text{ }^\circ\text{C}$, cu palier de 2 ore.

În aceste condiții, dimensiunea medie a cristalitelor de tialit se situează între 47 și 84 nm, în timp ce suprafața specifică variază în jurul valorii de $6000\text{ cm}^2/\text{g}$. Datorită condițiilor de sinteză dar și de calcinare, pulberile de tialit prezintă aglomerări micrometrice de particule coalescente ce au o suprafață rotunjită.

Doparea tialitului cu Cr^{3+} ($\text{Al}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{TiO}_5$), respectiv Co^{2+} ($\text{Al}_2\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_5$ - nestoichiometric) nu modifică desfășurarea reacțiilor de combustie însă determină creșterea dimensiunii cristalitelor de la 47 nm (în cazul probei de tialit nedopat) la 65 nm (în cazul soluției solide de tialit dopat cu crom, $\text{Al}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{TiO}_5$) și respectiv 56 nm (în cazul soluției solide de tialit dopat cu cobalt, $\text{Al}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{TiO}_5$).

Din punct de vedere al culorii, observațiile vizuale și măsurătorile $\text{CIEL}^*a^*b^*$ efectuate au relevat faptul că prin doparea tialitului cu Cr^{3+} ($\text{Al}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{TiO}_5$) culoarea acestuia se schimbă de la alb la verde deschis, în timp ce prezența Co^{2+} ($\text{Al}_2\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_5$ – nestoichiometric) contribuie la apariția culorii maro.

Director proiect,

Ș. I. dr. ing. IANOȘ Robert Gabriel

