

1. Rezumat

Teza de abilitare cu titlul “*Influența temperaturii și atmosferei asupra sintezei (nano)pulberilor oxidice prin metoda combustiei*” prezintă în mod sintetic cele mai importante rezultate științifice publicate de candidat după obținerea titlului științific de Doctor, în anul 2008. Din punct de vedere al domeniului abordat, activitatea științifică a candidatului este preponderent centrată pe sinteza (nano)pulberilor oxidice prin metoda combustiei.

Prin soluțiile inovative de a regla temperatura și atmosfera din timpul reacțiilor de combustie dar și de a îndepărta carbonul rezidual prin tratare cu apă oxigenată, H_2O_2 , candidatul a deschis noi perspective în sinteza (nano)pulberilor oxidice prin metoda combustiei. Fezabilitatea și eficiența soluțiilor propuse, prezentate în această teză de abilitare, au fost recunoscute și validate de comunitatea științifică internațională, rezultatele obținute fiind publicate în reviste cotate ISI de prestigiu.

Superioritatea soluțiilor propuse de candidat a permis obținerea prin metoda combustiei a unei game variate de materiale, de tipul oxizi metalici, compuși oxidici, soluții solide oxidice și chiar materiale compozite: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemit), Fe_3O_4 (magnetit), LaAlO_3 (aluminat de lantan), CaZrO_3 (zirconat de calciu), ZnAl_2O_4 (aluminat de zinc), CoFe_2O_4 (ferită de cobalt), BaAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+} (aluminat de bariu dopat cu europiu și dysprosiu), $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ (compozite de tip magnetit/carbon).

Spre deosebire de multe alte metode de sinteză, în care obținerea compusului cristalin dorit presupune în mod obligatoriu cel puțin o etapă de calcinare, metoda combustiei prezintă o serie de avantaje: nu necesită calcinare, este rapidă, este eficientă din punct de vedere energetic, și nu în ultimul rând este ecologică. Un atu suplimentar este reprezentat de faptul că, caracteristicile pulberilor (suprafață specifică, dimensiunea cristalitelor și dimensiunea granulelor) preparate prin metoda combustiei pot fi ajustate în mod corespunzător prin schimbarea condițiilor de sinteză.

Din acest punct de vedere, candidatul semnalează faptul că cei mai importanți parametri și anume temperatura (mai ridicată sau mai scăzută) și atmosfera (oxidantă sau reducătoare) din timpul reacțiilor exoterme de combustie pot fi controlați, ceea ce este de o importanță decisivă mai ales în cazul oxizilor metalici care conțin cationi ce pot adopta mai multe cifre de oxidare.

Rolul major al temperaturii dezvoltate în timpul reacției de combustie este discutat în cazul obținerii pulberilor de LaAlO_3 , CaZrO_3 , ZnAl_2O_4 și CoFe_2O_4 . O temperatură de combustie prea ridicată determină creșterea exagerată a dimensiunii particulelor și scăderea suprafeței specifice. Prin urmare, reducerea controlată a temperaturii – apreciată indirect, prin prisma caracteristicilor pulberilor rezultate – reprezintă una din direcțiile de cercetare abordate de candidat. Modul în care se poate realiza această reducere a temperaturii este corelat cu natura compusului țintă. De exemplu în cazul ZnAl_2O_4 și CoFe_2O_4 înlocuirea azotatului de zinc cu acetat de zinc, respectiv a azotatului de cobalt cu acetat de cobalt contribuie semnificativ la diminuarea temperaturii de combustie, reflectată atât de creșterea suprafeței specifice a pulberilor rezultate cât și de scăderea dimensiunii cristalitelor. Introducerea unor adaosuri suplimentare poate fi de asemenea o modalitate de a reduce exotermicitatea reacțiilor de combustie, care uneori este mult prea ridicată. În funcție de comportarea acestor adaosuri în timpul reacțiilor de combustie, ele pot fi active sau pasive. Adaosurile active participă la procesele de combustie și se consumă în timpul reacției (Ex. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Pe de altă parte, adaosurile pasive sunt inerte (Ex. NaCl), nu participă la procesele de combustie și în consecință

se regăsesc la final în amestec cu produsul dorit. În această situație, separarea celor două componenți se poate realiza prin spălare, mizând pe solubilitatea ridicată a NaCl.

Importanța desfășurării reacțiilor de combustie într-o atmosferă reducătoare este una majoră în cazul pulberilor de Fe_3O_4 și $\text{BaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. Aceste două cazuri, prezentate în detaliu, necesită însă abordări esențial diferite prin prisma temperaturii necesare dezvoltării structurii cristaline dorite. Dacă în cazul magnetitului, Fe_3O_4 , este necesară o temperatură de combustie relativ mică, pentru a menține dimensiunea particulelor în domeniul nanometric, în cazul aluminatului de bariu dopat cu europiu dysprosiu, $\text{BaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, este necesară o temperatură cât mai ridicată, pentru a îmbunătăți proprietățile optice ale luminoforilor respectivi.

În partea finală a secțiunii principale este prezentată o soluție eficientă de îndepărtare a impurităților de carbon din probele de ZnAl_2O_4 sau $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obținute prin metoda combustiei, și anume oxidarea chimică cu apă oxigenată, H_2O_2 . Sunt prezentate în antiteză consecințele oxidării chimice cu H_2O_2 comparativ cu oxidarea termică bazată pe calcinare. Din punct de vedere al influenței modalității de eliminare a carbonului rezidual asupra caracteristicilor principale ale pulberilor de ZnAl_2O_4 și $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ adică dimensiunea particulelor și suprafața specifică, îndepărtarea carbonului rezidual prin tratare cu apă oxigenată este o tehnică superioară calcinării tradiționale.

În partea finală a tezei sunt prezentate planul de evoluție și dezvoltare a carierei, respectiv principalele direcții de cercetare viitoare.

Doresc să adresez mulțumiri deosebite colegilor din colectivul de cercetare în care activez pentru sprijinul acordat: Cornelia Păcurariu, Ioan Lazău, Radu Lazău, Roxana Băbuță, Silvana Borcănescu, Alină (Tăculescu) Moacă, Mihoc Georgeta.

1. Abstract

The habilitation thesis titled “*Temperature and atmosphere influence during combustion synthesis of metal oxide (nano)powders*” summarizes the most important scientific achievements published by the candidate after defending his PhD thesis in 2008. The research activity conducted by the candidate is mainly focused on the preparation of metal oxide (nano)powders via solution combustion synthesis.

Within this research field, the candidate has opened new perspectives by suggesting a number of innovative solutions to adjust and control the temperature and the atmosphere during combustion reactions, but also to remove the residual carbon by hydrogen peroxide, H_2O_2 , treatment. The feasibility and the efficiency of these approaches, presented in this habilitation thesis, have been recognized and validated by the international scientific community, as the obtained results have been published in prestigious ISI-ranked journals.

The superiority of the solutions suggested by the candidate enabled the combustion synthesis of a wide variety of materials, such as metal oxides, oxide compounds, oxide solid solutions and even composite materials: γ - Fe_2O_3 (maghemite), Fe_3O_4 (magnetite), $LaAlO_3$ (lanthanum aluminate), $CaZrO_3$ (calcium zirconate), $ZnAl_2O_4$ (zinc aluminate), $CoFe_2O_4$ (cobalt ferrite), $BaAl_2O_4: Eu^{2+}, Dy^{3+}$ (barium aluminate doped with europium and dysprosium), Fe_3O_4/C (magnetite/carbon composites).

Unlike many of the synthesis methods, which require an annealing step in order to obtain the desired crystalline compound, combustion synthesis has several advantages: it doesn't require annealing, is time and energy efficient, and last but not least is environmentally friendly. An additional advantage is that powder characteristics (surface area, crystallite size and grain size) prepared by combustion synthesis can be properly adjusted by changing the synthesis conditions.

From this point of view, the candidate points out that the most important parameters, namely temperature (higher or lower) and atmosphere (oxidizing or reducing) during the exothermic combustion reactions can be controlled, which is of vital importance especially in the case of metal oxides containing cations which may adopt several numbers of oxidation.

The major role of temperature developed during the combustion reaction is discussed in the case of $LaAlO_3$, $CaZrO_3$, $ZnAl_2O_4$ and $CoFe_2O_4$ powder preparation. An exceedingly high combustion temperature causes a significant growth of the particle size and the decrease of specific surface area. Therefore, the controlled decrease of the temperature – which is indirectly estimated, based on the resulting powder characteristics point of view – is one of the research directions approached by the candidate. The solution adopted for this temperature decrease is related to the nature of the target compound. For instance, in the case of $ZnAl_2O_4$ and $CoFe_2O_4$ replacing zinc nitrate by zinc acetate, and cobalt nitrate by cobalt acetate respectively, significantly decreases the combustion temperature, as reflected by the increase of the specific surface area of the resulted powders as well as by the decrease of crystallite size. The addition of various supplementary additives can also be a way to decrease the exothermicity of combustion reactions, which sometimes is too high. Depending on the behavior of these additions during combustion reactions, they can be active or passive. Active additions partake the combustion processes and are consumed during the reaction (Ex. $H_2C_2O_4$). On the other hand, passive additions are inert (Ex. $NaCl$), do not involve in the combustion processes and therefore are found mixed with the final desired product. In this situation, the separation of the two components can be achieved by washing, counting on the high solubility of $NaCl$.

The importance of carrying out combustion reactions under reducing atmosphere is a major key in the case of Fe_3O_4 and $\text{BaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ powders. Yet, in terms of the temperature needed for the development of the desired crystalline structure, these two cases, presented in detail, require essentially different approaches. If in the case of magnetite, Fe_3O_4 , a relatively low combustion temperature is required, in order to preserve the particle size in the nanometer range, in the case of europium and dysprosium-doped barium aluminate, $\text{BaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, the temperature should be as high as possible to improve the optical properties of the respective phosphors.

The final part of the main section presents an efficient solution to remove the carbon impurities from ZnAl_2O_4 or $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ samples prepared by combustion synthesis, namely chemical oxidation with hydrogen peroxide, H_2O_2 . The consequences of the chemical oxidation with H_2O_2 are discussed in contrast with the thermal oxidation based on annealing. From the point of view of the influence of the procedure followed for residual carbon elimination on the main characteristics of ZnAl_2O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ powders, namely particle size and specific surface area, the removal of the residual carbon by hydrogen peroxide treatment is a superior technique to the conventional annealing.

At the end of the thesis the carrier evolution and the development plan are presented, as well as the main research directions for the future.

I would like to express my gratitude towards all my colleagues from the research team I am part of for their support: Cornelia Păcurariu, Ioan Lazău, Radu Lazău, Roxana Băbuță, Silvana Borcănescu, Alina (Tăculescu) Moacă, Mihoc Georgeta.