

**UNIVERSITATEA „ALEXANDRU IOAN CUZA” DIN IASI**

**FACULTATEA DE CHIMIE**

**ȘCOALA DOCTORALĂ DE CHIMIE SI ȘTIINȚE ALE VIEȚII ȘI PĂMÂNTULUI**

***SINTEZA ȘI CHARACTERIZAREA UNOR NANOFERITE CU  
DIFERITE APLICAȚII***

***REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT***

**Conducător de doctorat:**

**Prof. univ. dr. Aurel Pui**

**Student-doctorand:**

**Constantin Vîrlan**

**2017**



## Cuvânt înainte

Sușinerea tezei doctorale reprezintă un omagiu tuturor celor care mi-au fost alături în acest capitol important din viața mea.

În primul rând țin să mulțumesc soției care a crezut în mine și m-a susținut în toate demersurile cât și familiei pentru tot ajutorul acordat, fără de care nu aș fi ajuns astăzi să mă bucur de plăcerea cercetării.

Deosebită stimă pentru domnul Prof. Dr. Aurel Pui sub a cărui îndrumare am descoperit cercetarea începând cu studiile de licență și care m-a îndrumat în toți acești ani. Acesta și-a depășit funcția de îndrumător și a devenit un adevărat mentor și prieten, lăsându-și amprenta asupra mea ca cercetător și ca om.

Nenumărate mulțumiri membrilor comisiei de îndrumare, domnului Prof. Dr. Ovidiu Călțun pentru tot timpul acordat și ajutorul în obținerea și interpretarea rezultatelor experimentale, doamnei Conf. Dr. Nicoleta Cornei pentru atenția și meticulozitatea cu care m-a susținut în elaborarea tezei, și nu în ultimul rând, domnului Conf. Dr. Alin Dîrțu pentru nenumărate discuții și sfaturi extrem de utile.

Mulțumesc colaboratorilor din afara Facultății de Chimie, domnului Prof. Dr. Rolf Hempelmann și colectivului acestuia pentru tot ajutorul acordat în timpul stagiului de 6 luni la Universitatea Saarland, unde am reușit obținerea unui volum important de informații, doamnei Dr. Mirela Sucheș pentru stagiul premergător studiilor doctorale la Institutul Tehnologic din Creta și tuturor colaboratorilor din Facultatea de Fizică pentru numeroase determinări de difracție de raze X, proprietăți magnetice și electrice.

As dori de asemenea să mulțumesc tuturor prietenilor și colegilor care mi-au oferit o perspectivă diferită în cercetare și au făcut acești ani mai plăcuți.

Mulțumesc pentru ajutorul financiar acordat prin programele Erasmus + , POSDRU/187/1.5/S/155397 și protocolul de colaborare IUCN-Dubna.

# Cuprins

Stadiul actual al cercetării.....	11
I.1. Structura și obținerea feritelor.....	11
I.1.1. Structura feritelor.....	11
I.1.2. Metode de sinteză .....	16
I.2. Metode de caracterizare .....	27
I.2.1. Difracția de raze X pe pudră (DRX).....	27
I.2.2. Microscopia electronică .....	30
I.2.3. Spectroscopia de infraroșu cu transformare Fourier (FTIR) și RAMAN .....	32
I.2.4. Studiul proprietăților magnetice .....	36
I.2.5. Studiul proprietăților electrice.....	38
I.3. Aplicații ale nanoferitelor .....	40
I.3.1. Aplicații în cataliză și fotocataliză.....	40
I.3.2. Aplicații biomedicale .....	45
I.3.3. Aplicații în electronică – Obținerea de senzori de gaze.....	50
Contribuții personale .....	56
II. Optimizarea metodei de sinteză.....	58
II.1. Evaluarea surfactantului .....	58
II.1.1. Parametri generali de sinteză .....	58
Tipul precursorilor metalici.....	59
II.1.2. Sinteza $MFe_2O_4$ (M=Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn) în dodecilsulfat de sodiu .....	61
II.1.3. Sinteza $MFe_2O_4$ (M=Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn) în ulei de palmier.....	65
II.2. Sinteza nanoparticulelor de $CoFe_2O_4$ de dimensiune controlată .....	73
II.2.1. Temperatura de lucru.....	75
II.2.2. Viteza de creștere a pH-ului.....	78
II.2.3. Temperatura de calcinare.....	79

II.2.4. Evaluarea proprietăților magnetice ale $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ de diferite dimensiuni.....	82
II.2.5. Evaluarea ratei specifice de adsorbție .....	84
III. Sinteza nanoparticulelor de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ dopate cu pământuri rare .....	90
III.1. Sinteza nanoparticulelor $\text{CoFe}_{2-x}\text{RE}_x\text{O}_4$ unde $\text{RE}=\text{Yd, Dy și Gd}$ iar $x=0,01-0,3$ .....	91
III.2. Caracterizarea materialelor și evaluarea proprietăților magnetice .....	91
III.3. Evaluarea proprietăților magnetice .....	104
III.4. Evaluarea ratei specifice de adsorbție (SAR).....	110
IV. Obținerea feritelor mixte Co-Ni pentru senzori de umiditate .....	117
IV.1. Sinteza feritelor $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ .....	118
IV.2. Caracterizarea materialelor .....	118
IV.3. Analiza proprietăților magnetice .....	127
IV.4. Analiza proprietăților electrice .....	131
V. Studiul sistematic al feritelor terțiare Ni-Cu-Zn.....	135
V.1. Caracterizarea morfologică și structurală.....	137
V.1.1. Difracția de raze X .....	137
V.1.2. Spectroscopia de infraroșu.....	142
V.2. Evaluarea proprietăților magnetice .....	146
V.3. Evaluarea proprietăților electrice.....	149

Teza de doctorat intitulată „*Sinteza și caracterizarea unor nanoferite cu diferite aplicații*” însumează 160 de pagini în care se regăsesc 69 de figuri, 18 tabele și 17 ecuații, însoțite de 164 indici bibliografici. Numerotarea figurilor și tabelor din acest rezumat indică poziția acestora în teza de doctorat. Contribuțiile personale se regăsesc în conținutul a trei articole publicate ca autor principal în jurnale cotate ISI, două dintre acestea fiind în jurnale top 25% în categoria „Materiale ceramice”. Datele obținute au fost diseminate prin prezentări orale sau de top poster la 8 conferințe internaționale și internaționale.

## Introducere

Feritele de dimensiuni nanometrice reprezintă o clasă de materiale anorganice intens studiate datorită diversității acestora, numărului mare de metode de sinteză și aplicații specifice. Numărul publicațiilor de specialitate ce descriu obținerea și exploatarea nanoferitelor este unul remarcabil, cu o evoluție exponențială în ultimii ani, cu accent pe volum de informații în detrimentul sistematizării.

Principalele metode de obținere a feritelor de dimensiuni nanometrice sunt: metoda ceramică, cea mai veche metodă; metodele în soluție cum ar fi co-precipitarea, metodele hidrotermale și sol-gel sau metodele tehnice cum ar fi ablația și piroliza laser<sup>1-5</sup>.

Fiecare dintre aceste metodă prezintă un cumul de avantaje și dezavantaje privind calitatea materialelor, complexitatea metodei și costurile de producție. Se conturează astfel **principalul obiectiv** al acestei teze și anume **dezvoltarea unei metode de sinteză simplă, ieftină ce permite obținerea de nanoparticule cu compoziție și morfologie bine definite, obținând astfel un control eficient asupra proprietăților exploatabile.**

Studiul de literatură în acest domeniu a fost efectuat începând cu elaborarea tezelor de licență și disertație, susținute în domeniu, cât și prin efortul comun al întregului grup de cercetare. Studiile anterioare reprezintă un punct de plecare ce a permis selectarea direcției generale de cercetare și anume optimizarea sintezei prin co-precipitare în prezența surfactanților naturali pentru obținerea de ferite cu comportament magnetic și electric controlabil. Aplicațiile materialelor vizează **tratatamentul prin hipertermie și obținerea de senzori**. Aplicațiile menționate au fost identificate ca fiind de actualitate și reprezintă o nișă în care pot fi aduse îmbunătățiri vizibile prin **reducerea costurilor de sinteză și menținerea eficienței** comparativ cu probe obținute prin alte metode<sup>6-8</sup>.

Cele două domenii diferă semnificativ din prisma proprietăților exploatare. În cazul hipertermiei, mai specific generării de căldură în câmp magnetic alternativ, proprietățile de interes sunt cele magnetice după cum este sugerat de mecanismul implicat. Practic s-a observat că în cazul nanoparticulelor feromagnetice, energia disipată la fiecare ciclu de histerezis este proporțională atât magnetizației de saturație și remanentă cât și câmpului coercitiv ce însumează suprafața de histerezis<sup>9,10</sup>. În cazul obținerii de materiale sensibile la umiditate și gaze, principiul metodei are la bază modificarea unei proprietăți electrice în prezența sau absența stimulului, în acest caz comportamentul fiind puternic dependent de compoziție și microstructură<sup>11-13</sup>.

## Obiectivele tezei

Pentru a se atinge scopul fundamental al tezei s-au stabilit următoarele obiective principale, ce vor fi sumar descrise în următoarele pagini.

❖ **1. Evaluarea comparativă a influenței surfactantului** asupra reproductibilității metodei, gradului de dispersie pe dimensiuni și morfologiei nanoparticulelor prin:

- Testarea uleiului de palmier ca surfactant natural.
- Testarea dodecilsulfatului de sodiu ca surfactant de sinteză.
- Testarea carboximetilcelulozei ca surfactant derivat natural.

Carboximetilceluloza a fost parțial evaluată în studii anterioare în grupul de cercetare iar volumul de informații obținute prin noi sinteze similare pot fi comparate cu cele descrise anterior ca măsură a reproductibilității metodei de sinteză. În urma analizei informațiilor obținute pentru surfactanții utilizați și punerea în balanță a avantajelor și dezavantajelor pentru fiecare dintre aceștia s-a selectat un singur surfactant pentru studierea în detaliu.

❖ **2. Optimizarea metodei de sinteză** prin studiul sistematic al temperaturii de lucru, vitezei de variație a pH-ului și temperaturii de calcinare și analiza statistică a variațiilor observate și standardizarea metodei pentru o ferită simplă prin:

- Evaluarea contribuțiilor parametrilor de sinteză.
- Identificarea și eliminarea surselor de erori.
- Parametrizarea dimensiunii medii de cristalit.
- Corelarea parametrilor de sinteză cu proprietățile magnetice.

Datorită avantajelor observate în evaluarea preliminară și existenței unor informații obținute în grupul de cercetare cu privire la unii parametri de sinteză în prezența carboximetilcelulozei, aceasta a fost utilizată pentru standardizarea metodei în sinteza feritei de cobalt.

Structura studiului conduce la obținerea unui număr mare de probe din care se selectează un eșantion redus pentru studierea în detaliu a proprietăților magnetice și influenței acestora asupra ratei specifice de adsorbție. Scopul acestei etape este corelarea sintezei cu proprietățile prin intermediul valorii dimensiunii medii de cristalit.

❖ **3. Evaluarea dopanților voluminoși** ca modificatori ai proprietăților magnetice pentru îmbunătățirea eficienței de generare a căldurii în câmp magnetic alternativ prin:

- Sinteza nanoparticulelor de ferită de cobalt dopată cu trei lantanide ce prezintă structură electronică diferită (Yb, Dy și Gd).
- Caracterizarea morfologică și structurală a nanoparticulelor.
- Determinarea gradului maxim de dopare și corelarea compoziției cu modificările structural-morfologice observate.
- Analiza proprietăților magnetice.
- Evaluarea ratei specifice de adsorbție.
- Corelarea sistematică a compoziției cu proprietățile magnetice și eficiența de ratei de încălzire.

Analiza modului în care se inserează lantanidele în rețeaua spinelică, a modificărilor structurale ce survin și a variației proprietăților magnetice cu impact direct asupra ratei specifice de adsorbție deservește la analiza distribuției cationice a feritelor și evaluarea acestei abordări ca metodă specifică de creștere a cantității de căldură generată prin hipertermie.

❖ **4. Evaluarea calcinării ca etapă specifică de modificare a proprietăților** electrice prin intermediul microstructurii materialelor în cazul feritelor simple și mixte cu scopul dezvoltării de senzori prin:

- Sinteza și caracterizarea morfologic-structurală a feritelor mixte Co-Ni și a feritelor simple aferente.
- Efectuarea de calcinări etapizate la temperaturi diferite și evaluarea proprietăților după fiecare tratament termic.
- Analiza comparativă a proprietăților electrice și magnetice cu temperatura de calcinare.
- Evaluarea influenței calcinării în funcție de compoziția probelor.
- Analiza variației proprietăților electrice cu umiditatea în funcție de compoziție și tratamentul termic la care au fost supuse probele.

Analiza comparativă a proprietăților electrice și magnetice permite stabilirea modificărilor induse de tratamentul termic. Modificarea dimensiunii medii de cristalite are efect predominant asupra proprietăților magnetice în timp ce modificarea microstructurii (densitatea, porozitate) generează modificări majore ale proprietăților electrice cu impact redus asupra comportamentului magnetic. Tratamentul termic modifică dimensiunea medie de cristalite cât și morfologia în funcție de compoziția nanomaterialelor și ponderea celor două metale.



❖ **5. Studiul sistematic al variațiilor proprietăților magnetice și electrice în sistemul ternar Ni-Cu-Zn** cu determinarea contribuțiilor individuale și cumulate ale celor trei metale prin:

- Sinteza a 15 probe individuale în care conținutul celor trei metale variază alternativ între 0 și 0,5.
- Caracterizarea morfologică și structurală și confirmarea obținerii raporturilor dorite.
- Analiza proprietăților magnetice și electrice.
- Determinarea contribuțiilor fiecărui metal la modificarea proprietăților magnetice și contribuția dimensiunii medii de cristalit.
- Analiza proprietăților electrice și identificarea mecanismelor de modificare a conductivității electrice.
- Determinarea contribuției morfologiei la modificarea proprietăților electrice.

Analiza sistematică a unui amestec ternar ce ia în considerare variațiile celor trei metale pe întreg domeniul stabilit permit discernerea între contribuțiile fiecărui metal la modificările structurale și morfologice și asupra modului în care aceste modifică comportamentul magnetic și electric. Prin observarea variațiilor în funcție de cele metale se obțin indicații asupra compozițiilor eficiente în detectarea umidității ca potențiali senzori.

## Capitolul II. Optimizarea metodei de sinteză

În acest capitol se prezintă obținerea nanoferitelor în prezența a trei surfactanți diferiți: dodecilsulfat de sodiu, ulei de palmier și carboximetilceluloză. Pentru primii doi surfactanți au fost sintetizate două seturi a câte șase probe cu metal divalent diferit. Probele au fost analizate prin difracție de raze X și microscopie electronică pentru a *îmbunătăți eficacitatea și reproductibilitatea metodei* <sup>14-16</sup>.

Difracția de raze X indică obținerea de faze pure cu excepția probei ce conține cupru. Dimensiunea medie de cristalite variază cu metalul divalent prezent în probă. Amplitudinea variațiilor pentru probele obținute în ulei de palmier sunt mai reduse.

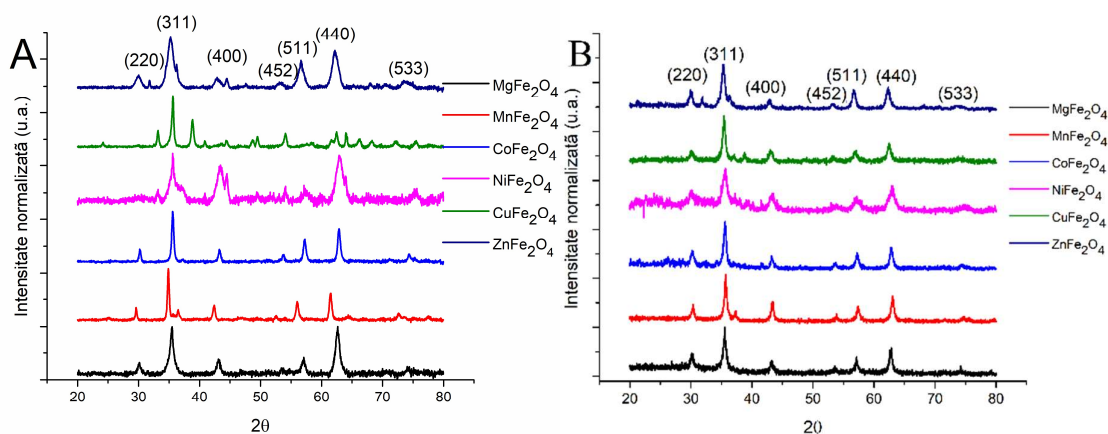


Figura II.1. Difractograme ale feritelor sintetizate la 80 °C în a) dodecilsulfat de sodiu și b) ulei de palmier

Tabelul II.1. Dimensiune medie de cristalit calculată din difractogramele de radiații X pentru probele obținute în dodecilsulfat de sodiu și ulei de palmier

Compoziție Ferite SDS	Dimensiunea medie de cristalit (nm)	Compoziție Ferite PO	Dimensiune medie de cristalit (nm)
MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	13,3	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7,5
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	27,8	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10,3
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	23,5	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	15,7
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,5	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7,9
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	22,6	CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	12,6
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9,3	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	11,4

\* culoare roșie indică diferențe semnificative de dimensiune

Microscopia electronic de transmisie a fost utilizată pentru evaluarea morfologiei nanoparticulelor. Evaluarea imaginilor indică obținerea de nanoparticule cu forme mai bine definite în cazul probelor obținute în ulei de palmier. În figura II.2. se prezintă probele cu cea mai uniformă distribuție a formei și dimensiunii pentru ambii surfactanți.

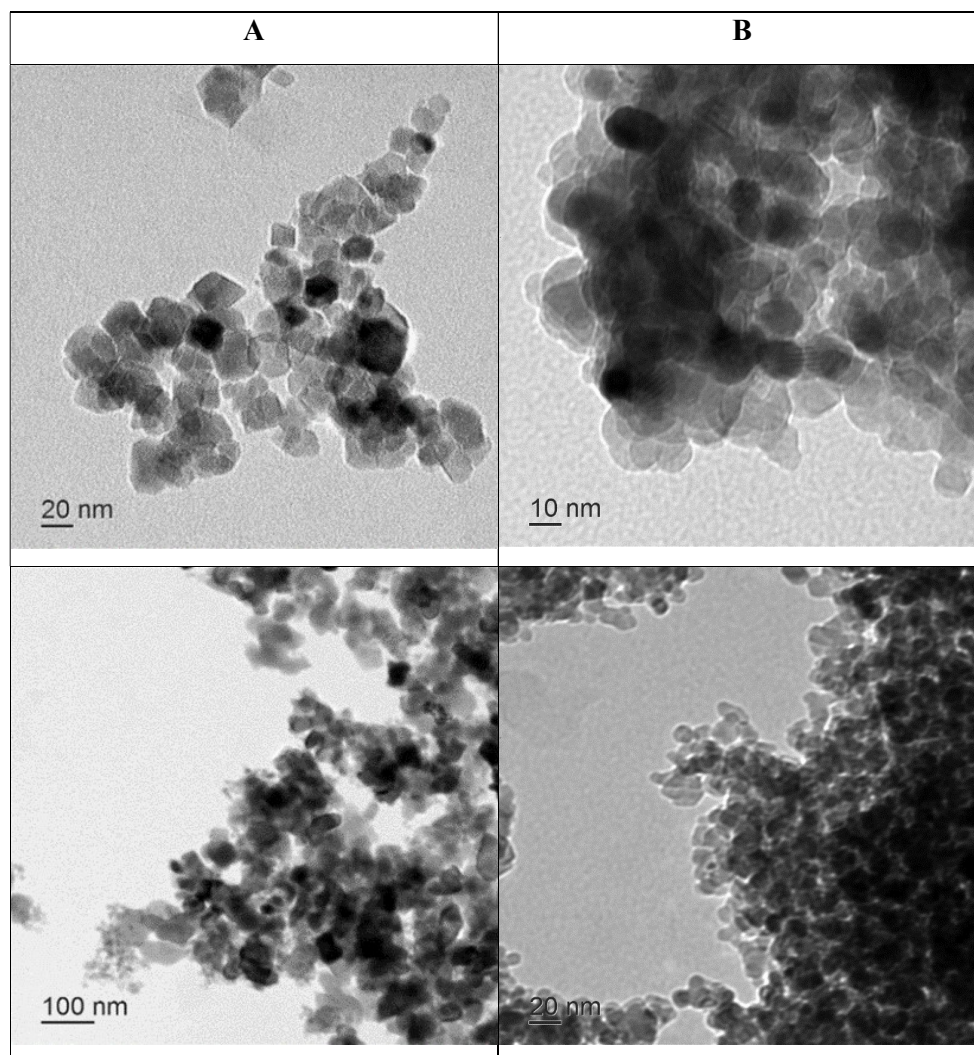


Figura II.2. Micrografii TEM pentru a) ferita de mangan (obținută în SDS) și b) ferita de zinc (obținută în ulei de palmier)

Probele obținute în ulei de palmier prezintă avantaje față de cele obținute în dodecilsulfat de sodiu, mai ales în privința morfologiei. Costurile ambelor variante sunt similare dar utilizarea uleiului de palmier produce cantități mari de produși secundari dificil de îndepărtat, cu o creștere totală a costurilor de producție. Ambele metode sunt eficiente în obținerea de nanoferite dar prezintă o serie de dezavantaje.

Testele inițiale indică faptul că utilizarea carboximetilcelulozei permite obținerea de nanoferite pure cu un cost redus. Prezența unor variații nedorite impune optimizarea metodei de sinteză prin controlul precis al temperaturii de lucru, a vitezei de variație a pH-ului și a temperaturii de calcinare. Varierea acestor parametri permite controlul dimensiunii medii de cristalite și implicit a proprietăților materialelor obținute.

Pentru *optimizarea metodei* s-au efectuat aproximativ 50 de sinteze folosind carboximetilceluloză ca surfactant. Condițiile de sinteză au variat alternativ prin utilizarea temperaturilor de lucru cuprinse între 60 °C și 90 °C, temperatura de calcinare între 200 °C și 700 °C iar nucleația a fost controlată prin modificarea vitezei de adăugare a agentului de precipitare. Difrakția de raze X a fost utilizată pentru analiza fazei obținute și calculul dimensiunii medii de cristalite. Probele au fost suplimentar analizate prin microscopie electronică

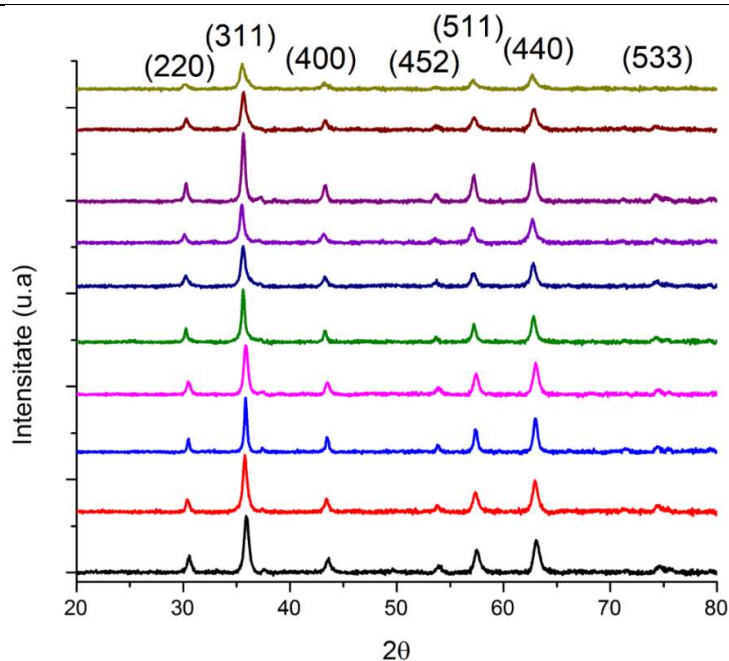


Figura II.3. Difractograme de radiații X pentru ferita de cobalt cu dimensiune medie de cristalit variabilă obținute în condiții diferite

S-au observat variații puternice ale dimensiunii medii de cristalite cu toți cei trei parametri evaluați stabilindu-se relații clare de corelare prin metode statistice. S-a stabilit că viteza de nucleație este un parametru dificil de controlat și poate induce erori. Variații adiționale pot apărea ca urmare a unui control inefficient al temperaturii. Corectarea acestor aspecte a permis obținerea de probe cu dimensiune medie de cristalit controlabilă.

Tabelul II. 2. Dimensiunea de cristalit (nm) pentru probe calcinate la 500 °C

Temperatura de lucru (°C)	Nucleație lentă	Nucleație puternică
60	35	27
70	27	23
80	23	20
90	19	19

Tabelul II.3. Influența agentului de precipitare

Volum inițial NaOH (mL)	Dimensiune (nm)
0	20,5
5	19,3
10	18,5
15	18,1
20	17,4

Tabelul II.4. Dimensiune medie de cristalit în funcție de temperatura de calcinare.

Temperatura (°C)	Dimensiunea medie de cristalit (nm)	
	Probe individuale	Eșantion omogen
200	19	17
300	19	19
400	19,5	19
500	21,1	21,8
600	21,5	24,3
700	24	28,4

Pentru confirmarea influenței dimensiunii medii de cristalit asupra aplicațiilor practice au fost selectate 5 probe cu dimensiuni cuprinse între 16 și 35 de nanometri. Capacitatea de generare a căldurii în câmp magnetic alternativ a fost evaluată pentru probele selectate iar proprietățile magnetice ale acestora au fost înregistrate pentru stabilirea influenței dimensiunii.

Atât proprietățile magnetice cât și valorile ratei specifice de adsorbție variază crescător odată cu dimensiunea medie de cristalit. Obținerea relațiilor de regresie dintre dimensiune, proprietăți magnetice și rată specifică de adsorbție confirmă eficiența metodei de sinteză. Controlul parametrilor de sinteză a permis variația proprietăților de interes pentru ferita de cobalt simplă.

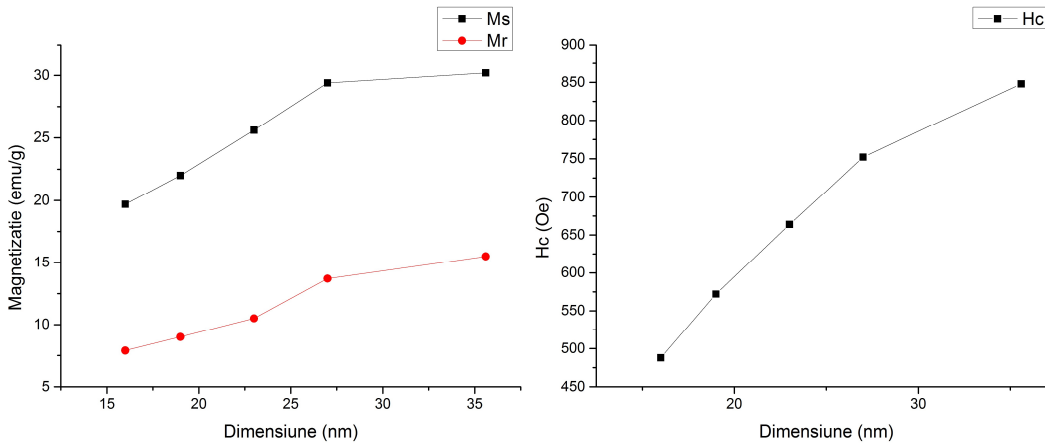


Figura II.4. Variația magnetizației maxime și a coercitivității funcție de dimensiune medie de cristalit

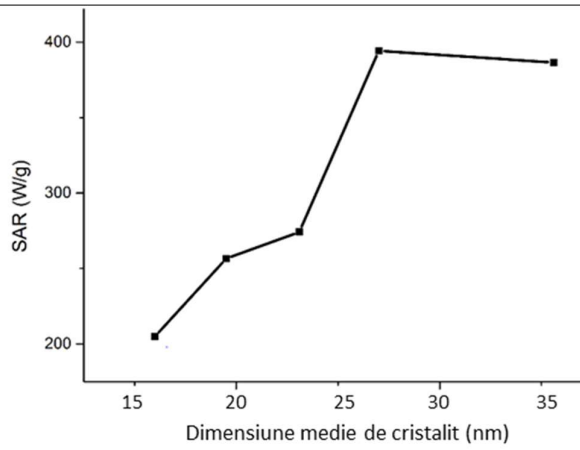


Figura II.5. Valorile ratei specifice de adsorbție la 1.45 kW în funcție de dimensiunea nanoparticulelor

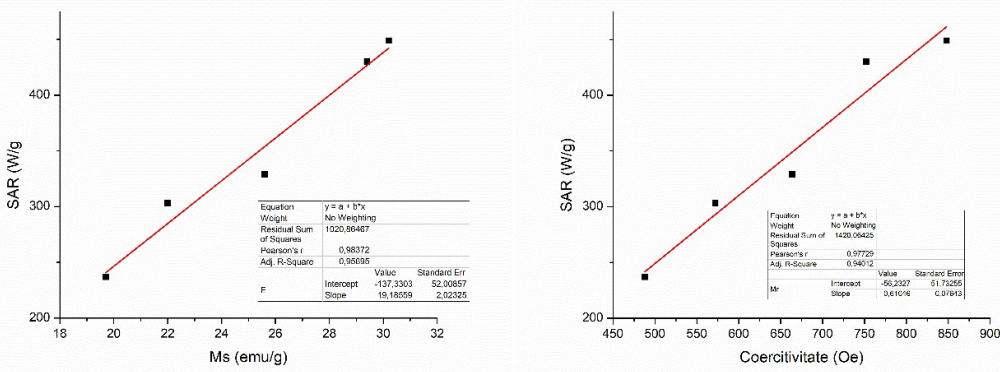


Figura II.6. Variația ratei specifice de adsorbție (P=1,45 kW) în raport cu valorile magnetizației de saturație (a), remanentă (b) și coercitivității (c)

### Capitolul III. Sinteza nanoparticulelor de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ dopate cu pământuri rare

Scopul acestui studiu a fost *creșterea ratei specifice de adsorbție a feritelor prin utilizarea de dopanți voluminoși* și analiza modificărilor structurale induse de aceștia. S-au obținut trei seturi a câte șase probe cu cantități crescătoare de yterbiu, disprosiu și gadoliniu. Probele au fost caracterizate integral prin metode specifice.

Difracția de raze X indică formarea de faze pure pentru probele dopate cu yterbiu și apariția fazelor secundare, sub formă de oxizi, în cazul celor dopate cu disprosiu și gadoliniu. Dimensiunea medie de cristalite și parametrul de rețea variază cu conținutul de lantanide.

Deformarea rețelei cristaline sugerată de variația parametrului de rețea este susținută de deplasările observate prin spectroscopia FT-IR și Raman <sup>17,18</sup>.

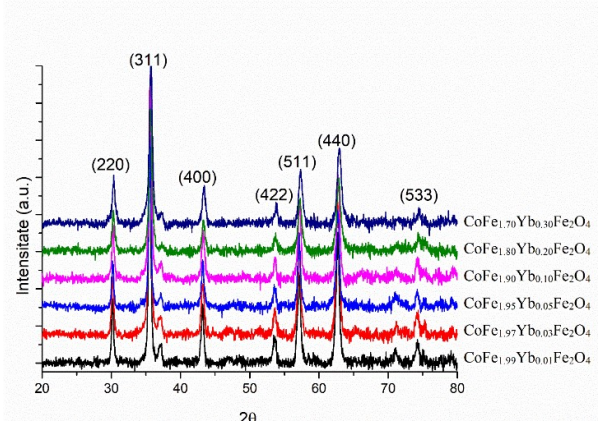


Figura III.1.a. Difractogramele feritelor dopate cu yterbiu

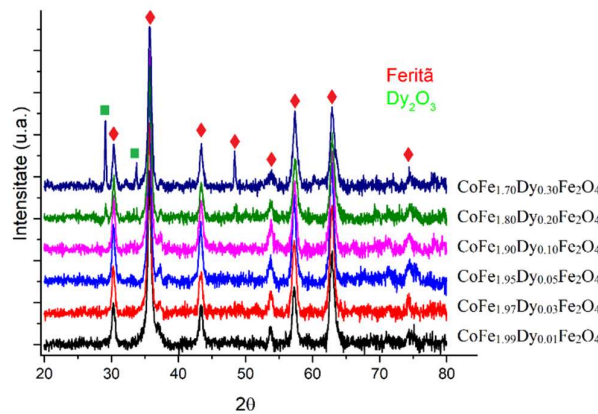


Figura III.1.b. Difractogramele feritelor dopate cu Dy

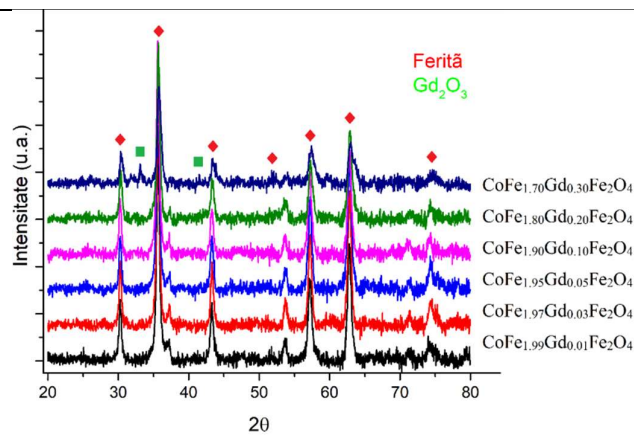


Figura III.1.c. Difractogramele feritelor dopate cu Gd

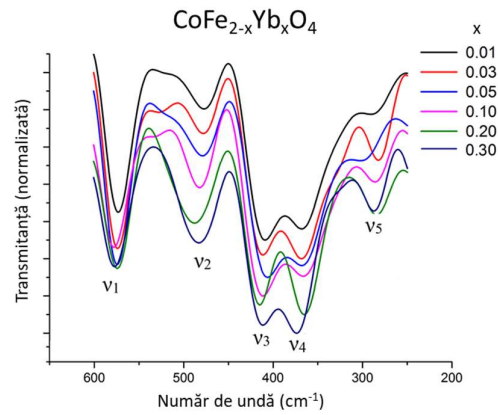


Figura III.4. Deconvoluția spectrelor FT-IR în CsI pentru probele dopate cu yterbiu

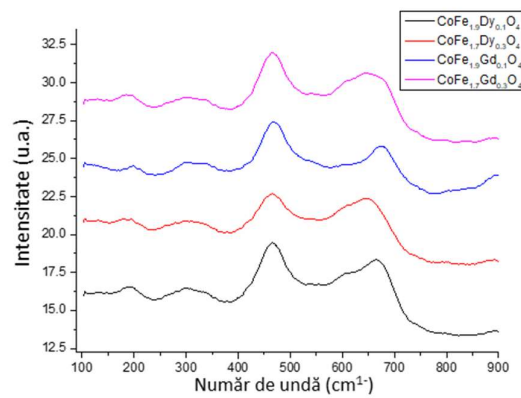


Figura III.5. Spectre Raman ale probelor selectate



Microscopia electronică indică formarea de particule cubice sau poliedrice bine definite cu grad mediu de aglomerare. Analiza elementală confirmă obținerea compozițiilor dorite și apariția fazelor secundare, unde este cazul, conform rezultatelor de difracție de raze X.

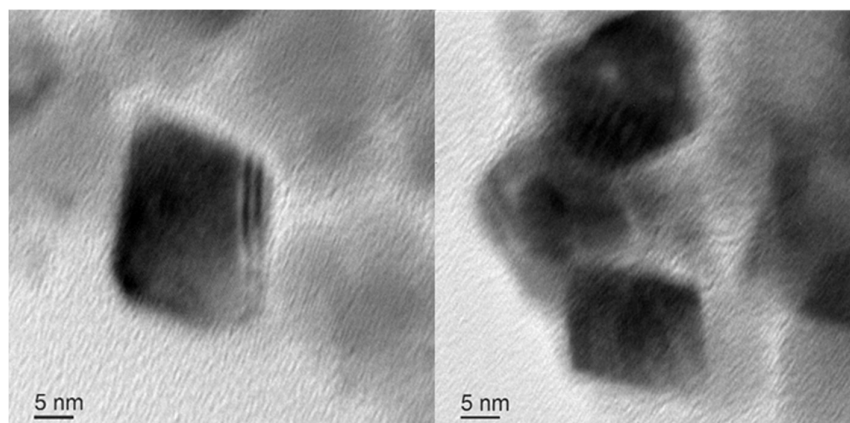


Figura III.7. Micrografii TEM ale probelor dopate cu yterbiu

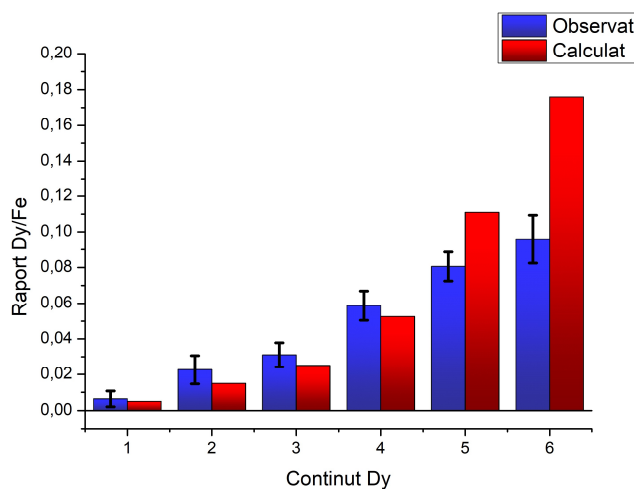


Figura III.8. Variația conținutului de disprosiu față de compoziția calculată

Analizele efectuate confirmă obținerea fazelor dorite pentru majoritatea probelor sugerând modificări semnificative ale rețelei spinelice și distorsionarea acesteia în funcție de metalul inserat. Utilizarea de cantități crescute de lantanide conduce la apariția tensiunilor în rețea și ulterior a fazelor secundare.

Evaluarea proprietăților magnetice a probelor indică variații similare pentru toate cele trei serii indiferent de metalul utilizat. Evaluarea comparativă a magnetizației de saturație și a câmpului coercitiv indică efectul indirect la lantanidelor asupra proprietăților magnetice prin

variația dimensiunii. Valorile maxime se obțin pentru probe dopate cu cantități mari de lantanid. Cantitățile mari de lantanid conduc la destabilizarea rețelei cristaline sugerată de analiza structurală efectuată anterior.

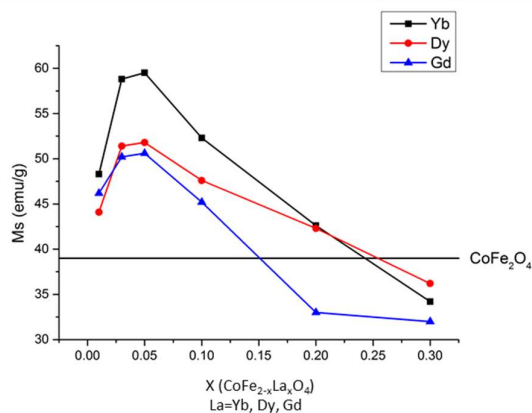


Figura III.10. Variația magnetizației de saturație cu compoziția

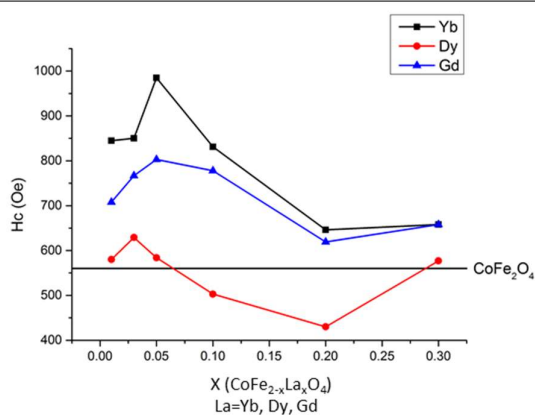


Figura III.11. Variația coercitivității cu compoziția

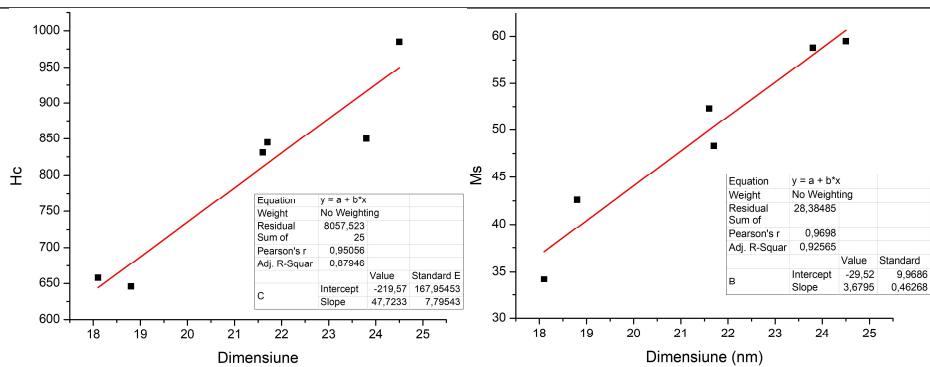


Figura III.13. Variația proprietăților magnetice dopate cu Yb în funcție de dimensiune

**Rata specifică de adsorbție variază cu conținutul de lantanid indirect prin intermediul proprietăților magnetice.** În cazul probelor dopate cu yterbiu, valorile ratei specifice de adsorbție variază invers proporțional cu magnetizația de saturație datorată dimensiunii mari a acestora ce conduce la o reorientare mai lentă a acestora în câmpul magnetic la frecvența selectată. În cazul probelor cu disprosiu se observă o variație direct proporțională între magnetizația de saturație și rata specifică de adsorbție, valorile fiind **superioare chiar și cu 25% feritei de cobalt simplă**. Dimensiunea medie de cristalit este minimă pentru aceste probe. Probele dopate cu Gd prezintă valori intermediare ale dimensiunii iar în acest caz rata specifică de adsorbție variază puternic cu câmpul coercitiv, cel mai probabil datorită numărului mare de electroni neîmperecheați de pe ultimul strat.

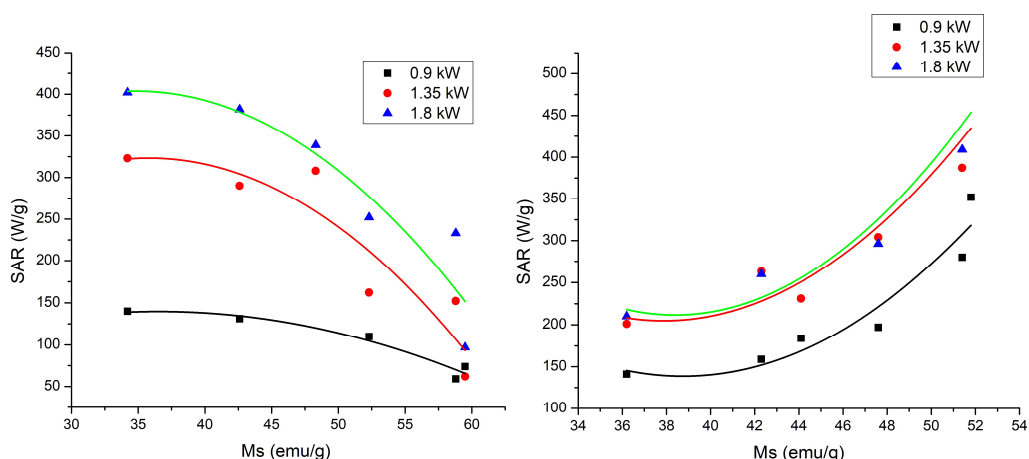


Figura III.15. Variația SAR în funcție de Ms pentru probele dopate cu Yb (a), respectiv Dy (b)

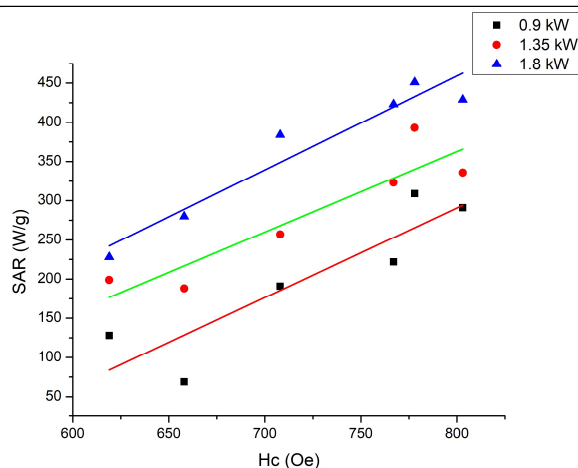


Figura III.16. Variația ratei specifice de adsorbție funcție de coercitivitate pentru probele dopate cu Gd

#### Capitolul IV. Obținerea feritelor mixte Co-Ni pentru senzori de umiditate

Principalul obiectiv al acestui studiu a fost *evaluarea etapei de calcinare ca metodă specifică de modificare a proprietăților electrice*. În acest scop au fost sintetizate și caracterizate feritele mixte ce conțin cobalt și nichel. Probele au fost supuse calcinărilor succesive la temperaturi diferite cu măsurarea intermediară a proprietăților magnetice și electrice <sup>19,20</sup>.

Probele obținute sunt pure de dimensiuni similare, iar compoziția a fost confirmată prin intermediul parametrului de rețea, poziției benzilor active în infraroșu și a analizei elementale ce însoțește microscopia electronică.

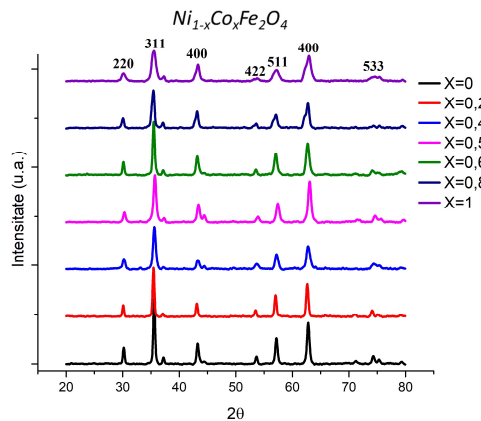


Figura IV.1. Difractograme de radiații X ale probelor calcinate la 500°C

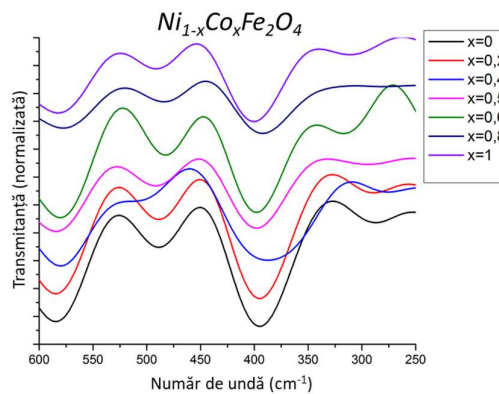


Figura IV.3. Deconvoluția spectrelor FT-IR înregistrate în regiunea  $600-250\text{ cm}^{-1}$  pentru probele calcinate la 500°C

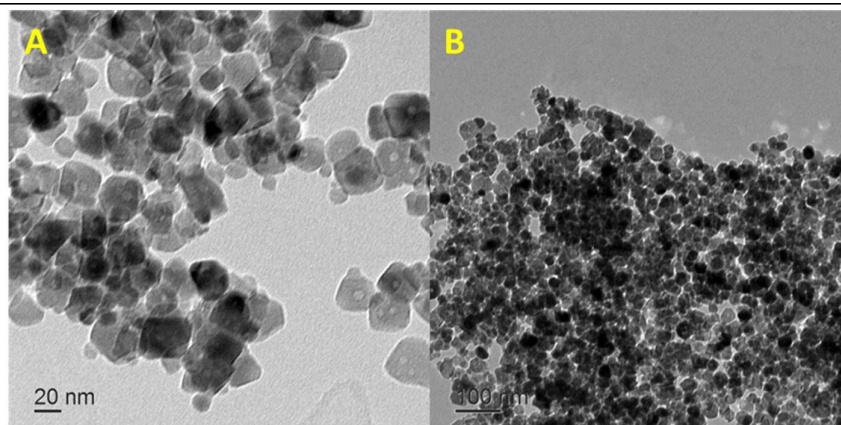


Figura IV.5. Micrografii TEM ale nanoparticulelor de cobalt

---

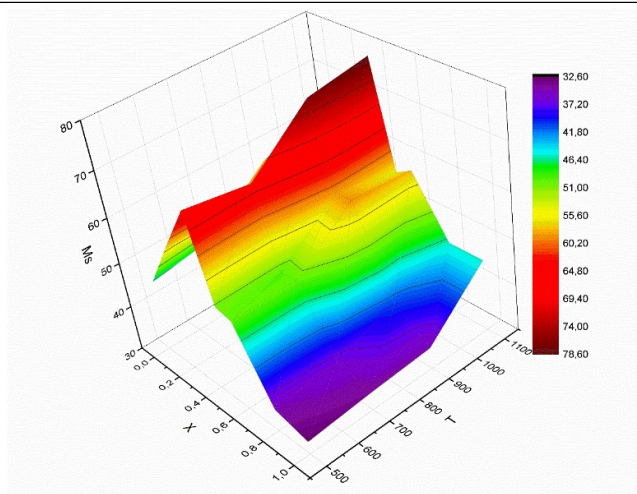


Figura IV.7. Variația magnetizației de saturație cu temperatura de calcinare și compoziția nanoparticulelor

---

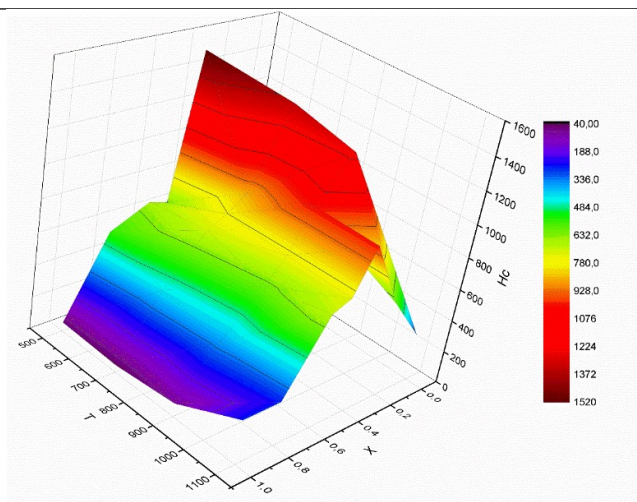


Figura IV.8. Variația câmpului coercitiv cu temperatura de calcinare și compoziția nanoparticulelor

---

Analiza comparativă a proprietăților magnetice și electrice descrie un comportament net diferit în funcție de procesele succesive de calcinare.

Proprietățile magnetice la probelor, reprezentate prin magnetizație de saturație și câmp coercitiv, variază puternic cu compoziția probelor dar suferă modificări minore indiferent de temperatura de calcinare.

Proprietățile electrice variază atât cu compoziția cât și cu temperatura de calcinare identificându-se temperatura la care probele prezintă sensibilitate maximă pentru umiditate. O probă, *ferita de cobalt* simplă, atinge eficiența maximă la **700 °C**, două probe, printre care și *ferita de nichel simplă*, la **1100 °C** iar *majoritatea probelor* mixte (4 probe) au sensibilitate maximă la **900 °C**.

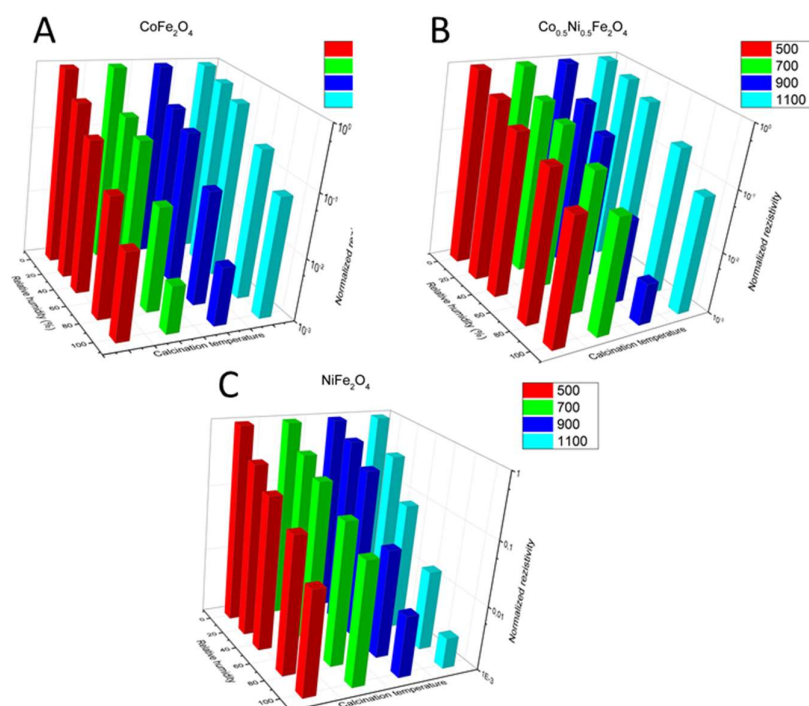


Figura IV.10. Variația sensibilității la umiditate în funcție de temperatura de calcinare.

a)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ; b)  $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ; c)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$

Modificările majore ale proprietăților electrice și nesemnificative ale proprietăților magnetice confirmă faptul că etapele de calcinare succesive (după prima etapă de calcinare ce permite cristalizarea completă a nanoparticulelor) *modifică în mod specific microstructura nanomaterialelor cu potențial aplicativ în obținerea de senzori*.

## Capitolul V. Studiul sistematic al feritelor terțiare Ni-Cu-Zn

Principalul obiectiv al acestui studiu a fost *evaluarea sistematică a feritelor terțiare Ni-Cu-Zn pe întreg domeniul de compoziții* și analiza variațiilor proprietăților magnetice și electrice pentru dezvoltarea de senzori.

S-au obținut 16 probe dintre care 3 reprezintă combinații binare. Toate probele au fost caracterizate prin difracție de raze X și spectroscopie FT-IR ce confirmă puritatea și compoziția probelor prin indexarea difractogramelor, prin intermediul parametrului de rețea, experimental și teoretic, și a variațiilor pozițiilor benzilor active în infraroșu.

S-a observat faptul că nichelul conduce la creșterea dimensiunii medii de cristalit contrar zincului. Probele cu conținut ridicat de zinc se caracterizează prin dimensiune medie de cristalit redusă iar probele bogate în cupru conduc la creșterea densității. Acești doi parametri afectează puternic atât proprietățile magnetice cât și cele electrice <sup>21,22</sup>.

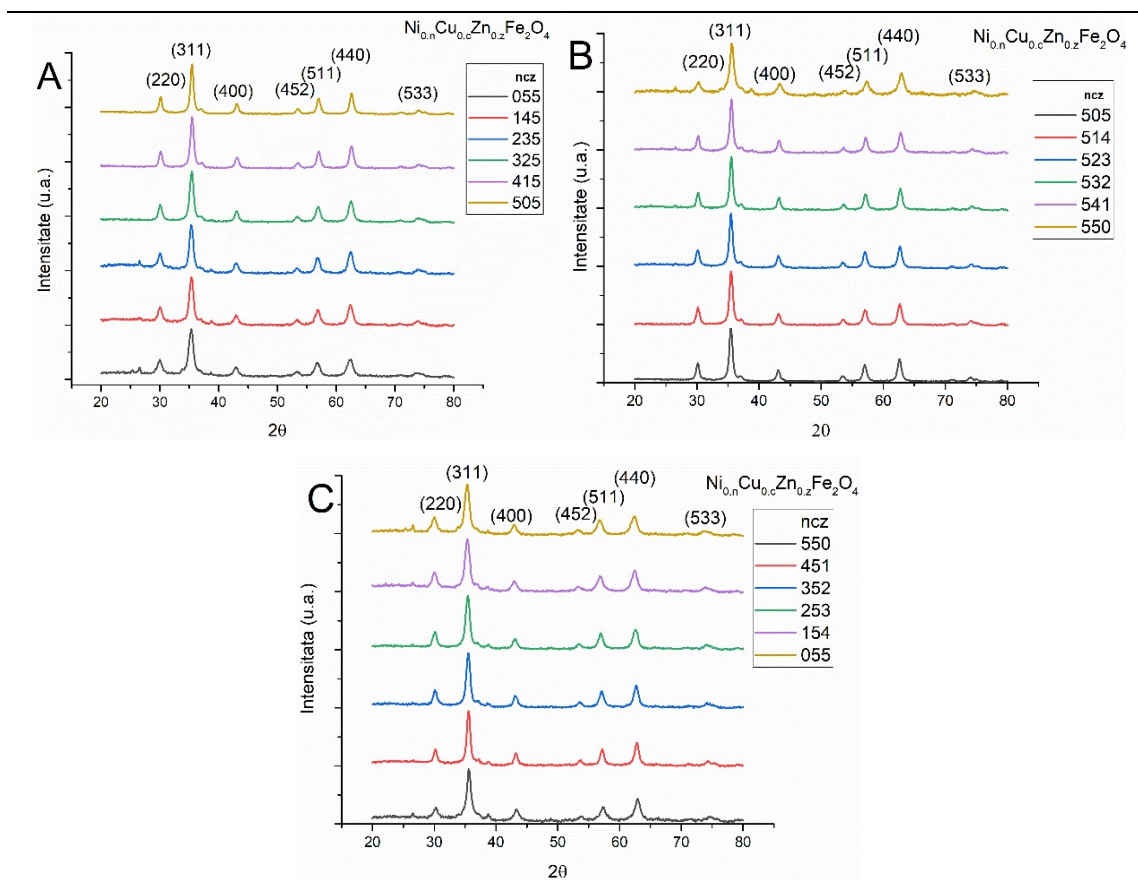


Figura V.2. Difractograme de radiații X ale feritelor terțiare

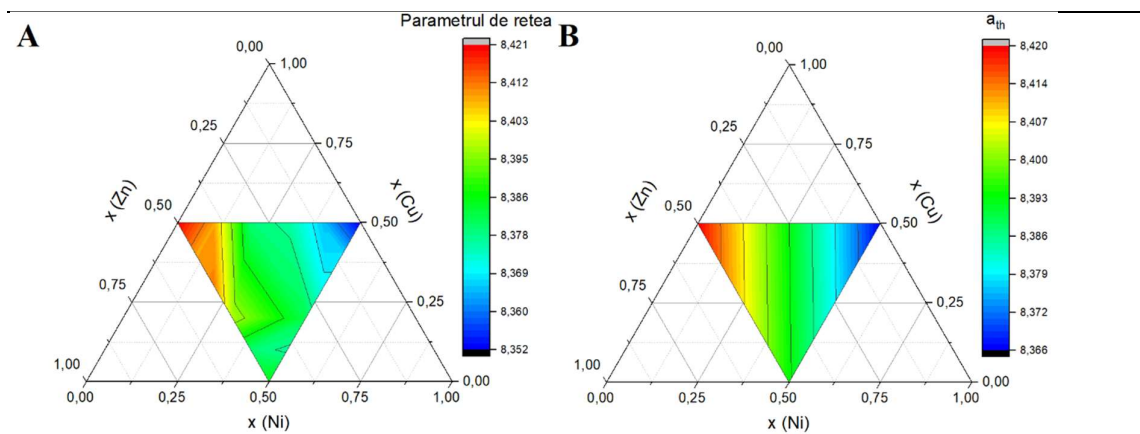


Figura V.5. Valorile experimentale (a) și teoretice (b) ale parametrului de rețea

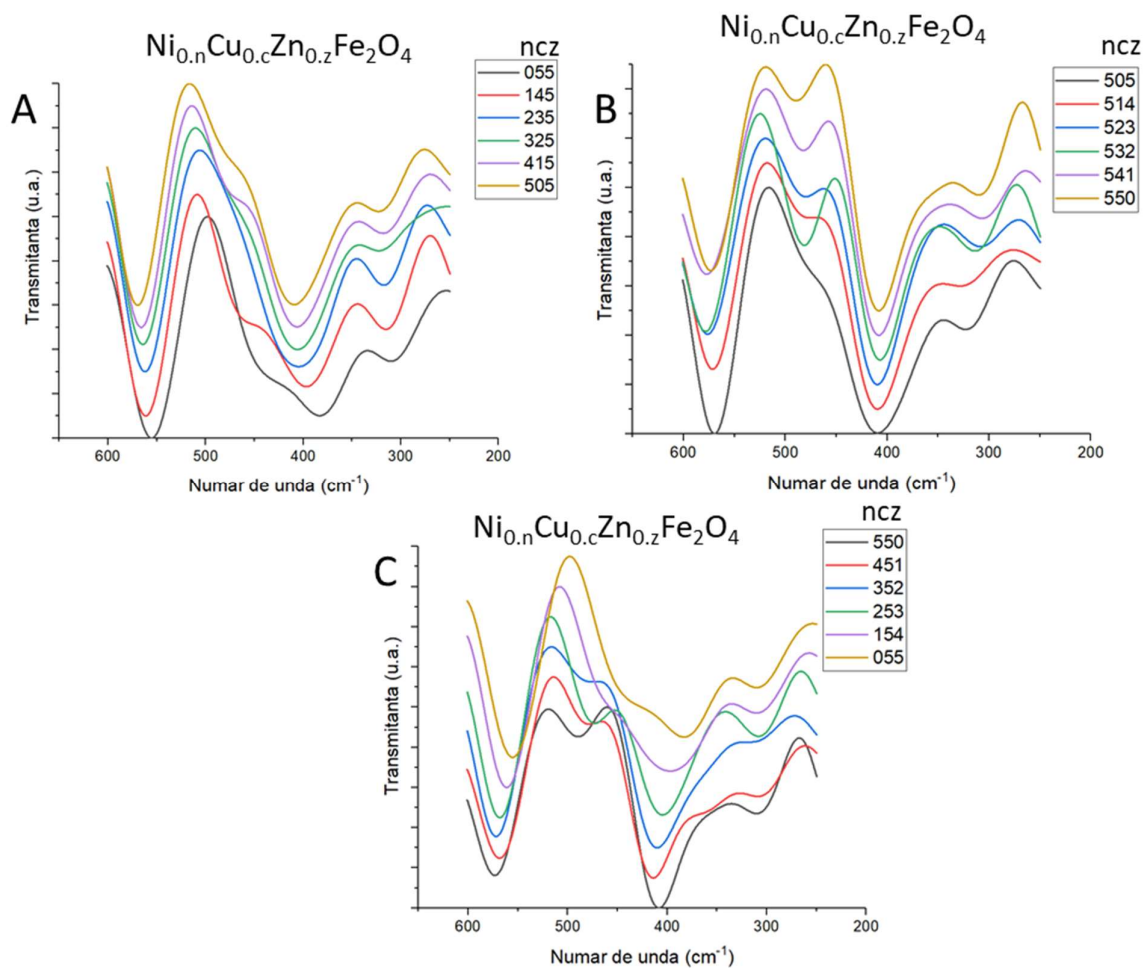


Figura V.7. Deconvoluția spectrele FT-IR pentru a) Zn constant; ¶ b) Ni constant; ¶ c) Cu constant



Comportamentul magnetic al probelor este superparamagnetic pentru majoritatea probelor cu excepția a patru probe bogate în cupru ce prezintă câmp coercitiv ușor crescut (4-30 Oe). Magnetizația de saturația variază cu compoziția prin efectul indirect asupra dimensiunii medii de cristalit. Probele bogate în nichel și zinc depășesc dimensiunea critică situată în regiunea 13-15 nm cu apariția magnetizației remanente și a câmpului coercitiv diferite de zero.

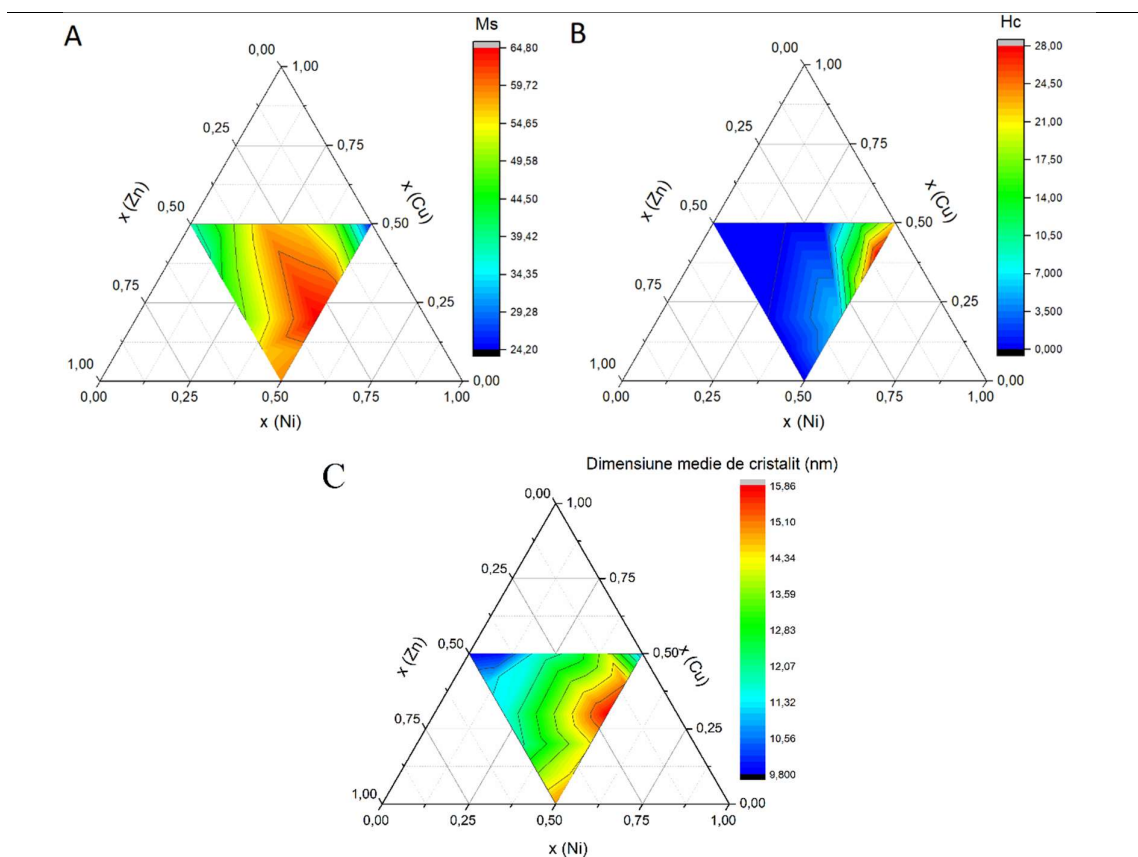


Figura V.10. Valorile a) magnetizației de saturație, b) coercitivității și c) dimensiunii de cristalit funcție de compoziție

Proprietățile electrice în funcție de frecvența curentului electric și umiditate într-un domeniu larg de valori. Valori crescute ale permitivității electrice se observă pentru probele bogate în nichel care este un purtător de sarcină de tip n. Sensibilitatea probelor la umiditate, cuantificată prin raporturile permitivității relative și rezistivității electrice în prezența și absența stimulului variază cu microstructura probelor. S-a observat o corelație între variațiile permitivității și dimensiunea medie de cristalit și o sensibilitate crescută a probelor bogate în nichel. Valorile sensibilității evaluate prin rezistivitate ating valori maxime pentru un conținut ridicat de cupru similar variației densității.

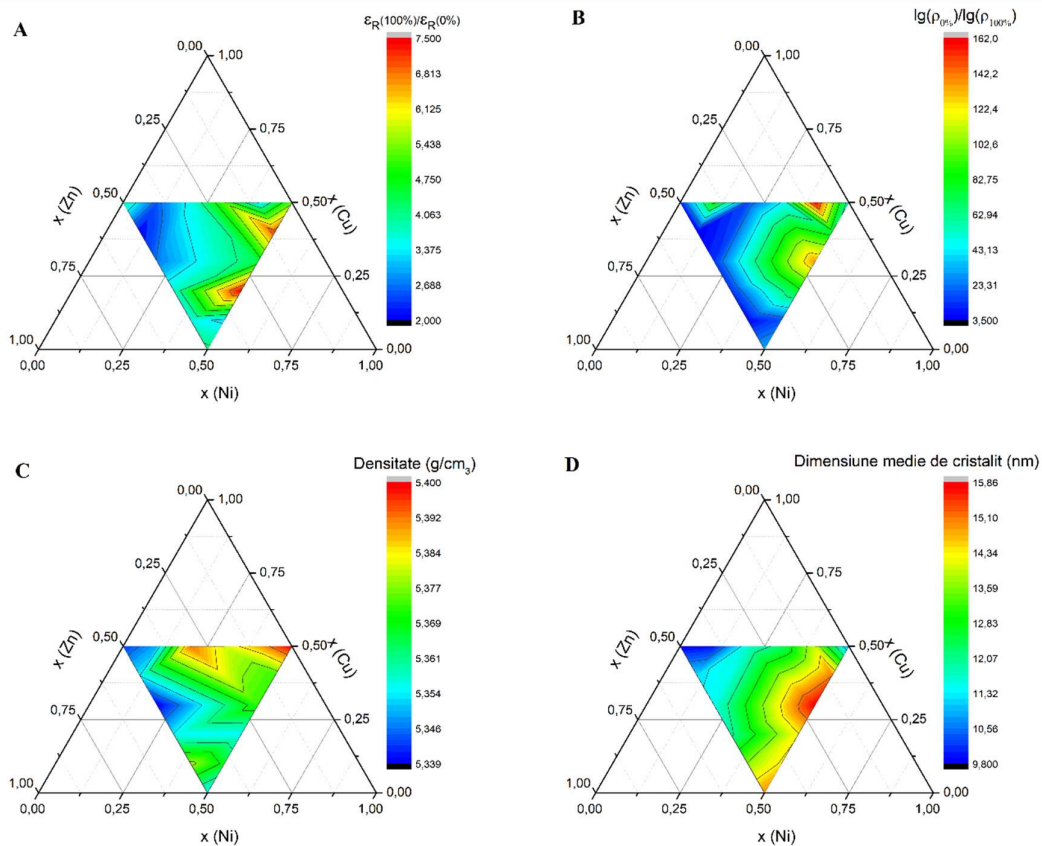


Figura V.13. Valorile sensibilității în regim de măsură a permitivității relative în funcție de umiditate (a), respectiv a rezistivității electrice (b), densității calculate din XRD (c) și dimensiunii medii de cristalit (d)

Evaluarea sistematică a compoziției și microstructurii probelor ce conțin Ni, Cu și Zn indică influențe specifice fiecărui metal. Prezența nichelului conduce la creșterea dimensiunii medii de cristalite respectiv a valorile magnetizației de saturație, iar în complementaritate cu un conținut ridicat de cupru conduce la apariția comportamentului ferimagnetic cu câmp coercitiv minor. Prezența cuprului în probe conduce la creșterea densității care se reflectă în mod special asupra variațiilor proprietăților electrice și conduce la creșterea sensibilității la umiditate în regim de măsură a rezistivității electrice. Evaluarea integrală a probelor *sugerează proprietăți electrice și magnetice de interes pentru probele bogate în nichel și cupru* în timp ce probele bogate în zinc au dimensiune medie de cristalit, magnetizație de saturație și sensibilitate reduse, exploatabile în *alte aplicații cum ar fi fotocataliza*.

## Concluzii generale

Principalul obiectiv al studiilor întreprinse în perioada stagiului doctoral a fost reducerea costurilor de sinteză pentru obținerea de ferite cu aplicații în varii domenii, cu accent pe generarea de căldură în câmp magnetic și obținerea de senzori. Pentru aceasta a fost necesară optimizarea metodei folosind precursori și surfactanți accesibili. După optimizarea metodei a fost necesară evaluarea nanomaterialelor în privința aplicațiilor de interes și compararea rezultatelor cu date din literatură pentru a confirma eficiența similară sau îmbunătățită. Studiile au un grad de complexitate crescător, începând cu caracterizarea primară (difracție de raze X și microscopie electronică) în etapa de optimizare. Studiile sistematice urmăresc atât structura și morfologia nanoparticulelor cât și proprietățile acestora cu accent pe potențialul aplicativ.

- ✓ Pentru ***evaluarea surfactantului*** s-au obținut și caracterizat 24 de probe distincte.

S-au obținut 12 probe în dodecilsulfat de sodiu și 12 probe în ulei de palmier conținând 6 cationi divalenți. Toate probele au fost caracterizate prin difracție de raze X și microscopie electronică. Evaluarea dimensiunii medii de cristalite indică o reproductibilitate moderată pentru probele în ulei de palmier. Analiza morfologică indică formarea de nanoparticule iregulate în prezența dodecilsulfatului de sodiu și obținerea de particule sferice în ulei de palmier.

- ✓ ***Optimizarea parametrilor de sinteză*** s-a efectuat pentru ferita de cobalt în prezența carboximetilcelulozei ca surfactant fiind evaluată temperatura de reacție, viteza de variație a pH-ului și temperatura de calcinare

Temperatura de lucru induce cele mai mari variații ale dimensiunii. Creșterea temperaturii conduce la scăderea dimensiunii medii de cristalit. Viteza de variație a pH-ului induce modificări minore ale dimensiunii medii de cristalite și poate reprezenta o sursă adițională de erori. Temperatura de calcinare poate fi utilizate pentru compensarea diferențelor de dimensiune între probe. Magnetizația de saturație a probelor variază similar datelor din literatură. Câmpul coercitiv crește odată cu dimensiunea pe tot domeniul de măsură, indicând un avantaj al metodei dezvoltate. Rata specifică de adsorbție a probelor variază liniar cu proprietățile magnetice care la rândul lor depind de parametrii de sinteză/

- ✓ Îmbunătățirea proprietăților magnetice și a ratei specifice de adsorbție a fost efectuată prin inserarea de dopanți voluminoși în rețeaua feritei de cobalt cum ar fi yterbiu, disprosiu și gadoliniu.

Difracția de raze X confirmă obținerea fazelor dorite și formarea fazelor secundare la grade mare de dopare. Dimensiunea medie de cristalit este puternic afectată de tipul și cantitatea de lantanid. Spectroscopia de infraroșu și Raman indică distorsiuni puternice ale rețelei spinelice. Microscopie electronică indică formarea de particule cubice bine definite cu grad mediu de aglomerare. Analiza elementală confirmă obținerea rapoartelor dorite. Proprietățile magnetice și rata specifică de adsorbție a probelor variază cu compoziția prin efectul de modificare a dimensiunii medii de cristalit. Eficiența maximă de încălzire a fost obținute pentru proba  $\text{CoFe}_{1.95}\text{Dy}_{0.05}\text{O}_4$  cu o creștere a ratei specifice de adsorbție de aproximativ 25 %

- ✓ **Optimizarea proprietăților electrice** pentru obținerea de senzori a fost efectuată prin utilizarea de tratamente termice succesive asupra feritelor mixte Co-Ni.

S-au sintetizat prin metoda co-precipitării 7 probe de ferite mixte Co-Ni și feritele simple aferente. Toate probele au fost supuse la 4 etape de calcinare cu înregistrarea proprietăților magnetice și electrice după fiecare tratament. S-a confirmat obținerea fazei dorite prin difracție de raze X, spectroscopie FT-IR și analiză elementală. S-a observat că proprietățile magnetice variază cu compoziția dar suferă modificări minor în urma etapelor succesive de calcinare confirmând definirea structurii cristaline după prima calcinare.

Modificările majore ale proprietăților electrice pentru fiecare probă indică efectul specific al calcinării asupra microstructurii probelor prin modificarea porozității și a gradului de aglomerare. Temperatura de calcinare poate fi utilizate pentru creșterea sensibilității probelor la umiditate. Sensibilitatea maximă este atinsă la 700 °C pentru ferita de cobalt, 1100 °C pentru ferita de nichel, iar 4 din cele 5 compoziții mixte ating sensibilitatea maximă la temperatura intermediară, 900 °C.

- ✓ **Studiul sistematic al feritelor terțiare Ni-Cu-Zn** s-a realizat prin sinteza și caracterizarea a 16 probe de ferite binare și terțiare.

Toate probele au fost caracterizate prin difracție de raze care confirmă obținerea rapoartelor dorite prin intermediul parametrului de rețea. Acesta variază similar valorilor calculate. Dimensiunea medie de cristalit variază cu compoziția fiind mai mare pentru probele bogate în nichel și cupru. Spectroscopia de infraroșu confirmă modificările structurale sugerate de parametrul de rețea prin deplasări ale benzilor specifice. Majoritatea probelor prezintă

comportament superparamagnetic cu excepția probelor bogate în nichel și cupru ce depășesc dimensiunea critică aproximată la 15 nm, prezentând câmp coercitiv mic. Magnetizația de saturație a probelor variază puternic cu compoziția, fiind parțial corelată cu dimensiunea medie de cristalit.

Proprietățile electrice, evaluate prin intermediul permitivității relative și rezistivității electrice, variază cu compoziția în funcție de frecvența curentului aplicat și prezența umidității. Odată cu creșterea frecvenței permitivitatea scade în timp ce rezistivitatea electrică suferă modificări mai puțin vizibile. Sensibilitatea probelor față de umiditate se obține pentru probele bogate în nichel și cupru indiferent de regimul de măsură. Densitatea și dimensiunea medie de cristalit sunt considerați parametri definitorii ai sensibilității la umiditate.

Studiile efectuate sunt *originale* prin abordarea utilizată și compozițiile obținute generând un volum mare de informații de interes practic. Studiile au un caracter puternic *interdisciplinar* prin corelarea parametrilor de sinteză, a structurii și a proprietăților derivate. Caracterizarea probelor folosește abordări *inovative* de utilizarea complementară a mai multor metode și combină utilizarea datelor de literatură și a principiilor teoretice pentru a explica cât mai corect variațiile observate. Structura studiilor a fost concepută având în vedere scopul principal de reducere a costurilor cu păstrarea eficienței pentru aplicațiile dorite. S-a dovedit că prin utilizarea metodei descrise comportamentul magnetic și electric al probelor poate fi controlat prin intermediul compoziției și parametrilor de sinteză, probele obținute având potențial aplicativ real.

Rezultatele prezentate sugerează deschiderea de noi orizonturi în dezvoltarea nanomaterialelor pe bază de ferite de tip spinel. *Perspectivele* includ evaluarea probelor obținute în condiții reale și evaluarea de noi compoziții cu scopul îmbunătățirii proprietăților. Una din ele mai importante direcții de viitor este funcționalizarea și stabilizarea feritelor pentru aplicații în hipertermie și evaluarea acestora în mediul biologic, în special a compozițiilor derivate de la ferita de cobalt. A doua direcție principală este reprezentată de dezvoltarea de senzori de gaze prin evaluarea combinațiilor ternare în prezența unor specii gazoase de interes și stabilirea metodelor de îmbunătățire a sensibilității și specificității acestora.

## Contribuții personale

### Articole

#### Prim autor

1. **C. Virlan**, G. Bulai, O.F. Caltun, R. Hempelmann, and A. Pui, "Rare earth metals' influence on the heat generating capability of cobalt ferrite nanoparticles," *Ceram. Int.*, 42, 11958-11965, (2016).

Scor AIS: **3.000**; Factor de impact **2.758**

2. **C. Virlan**, O.F. Caltun, D. Lutic, and A. Pui, "New bio-surfactant used in the synthesis of functionalized nanoferrites as potential catalysts," *Curr. Nanosci.*, 13 (3), 247-253 (2017).

Scor AIS: **0.407**; Factor de impact **0.934**

3. **C. Virlan**, F. Tudorache, and A. Pui, "Increased sensibility of mixed ferrite humidity sensors by subsequent heat treatment (accepted)," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, (2017). (In press)

Scor AIS: **2.245**; Factor de impact **1.534**

#### Co-autor

1. D.G. Cozma, D. Gherca, I. Mihalcea, **C. Virlan**, N. Cornei, and A. Pui, "Correlation between size of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles determined from experimental and calculated data by different mathematical models," *Curr. Nanosci.*, 10 869–876 (2014).

Scor AIS: **0.407**; Factor de impact **0.934**

2. R.G. Ciocarlan, A. Pui, D. Gherca, **C. Virlan**, M. Dobromir, V. Nica, M.L. Craus, I.N. Gostin, et al., "Quaternary  $\text{M}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (M = Ni, Zn, Co, Mn) ferrite oxides: Synthesis, characterization and magnetic properties," *Mater. Res. Bull.*, 81, 63–70 (2016).

Scor AIS: **0.981**; Factor de impact **2.435**

Scor AIS cumulativ: **7.040**

Factor de impact cumulativ: **8.595**

### **Conferințe internaționale:**

1. **Prezentare poster:** 1st Autumn School on Physics of Advanced Materials (PAMS-1), **2014**, Iasi, Romania; **C. Virlan**, D. Gherca, A. Pui, Photocatalytic evaluation of ferrite nanoparticles synthesized in palm oil
2. **Prezentare orală:** New Trends in Environmental Chemistry, **2015**, Galati, Romania; **C. Virlan**, O. F. Caltun, G. Bulai, R. Hempelmann, A. Pui, Evaluation of doped cobalt ferrite for biomedical applications.
3. **Prezentare poster:** Workshop on Amorphous and Nanostructured Magnetic Materials ANMM, **2016**, Iasi, Romania; **C. Virlan**, O. F. Caltun, G. Bulai, R. Hempelmann, A. Pui; Rare earth doped co ferrite for technological applications.
4. **Prezentare poster:** Photocatalytic and Superhydrophilic Surfaces Workshop, **2015**, Guimaraes, Portugal; **C. Virlan**, O. F. Caltun, G. Bulai, R. Hempelmann, A. Pui, Synthesis and characterization of rare earth doped ferrite nanoparticles for potential photocatalytic applications.
5. **Prezentare poster:** Young Researchers' International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, **2016**, Cluj-Napoca, Romania; **C. Virlan**, O. F. Caltun, G. Bulai, R. Hempelmann, A. Pui, XRD and FT-IR analyses in the investigation of magnetic properties of doped ferrites.
6. **Prezentare poster:** 2nd Autumn School on Physics of Advanced Materials (PAMS-2), **2016**, Cluj-Napoca, Romania; **C. Virlan**, O.F, Caltun, F. Tudorache, A.Pui; Electrical and magnetic properties variations with high temperature treatment in Co-Ni mixed ferrite.

### **Stagiu de practică – 6 luni (Erasmus +)**

Departamentul de Chimie Fizică - Universitatea Saarland, Saarbrücken, Germania.

Perioada: Februarie-Iulie 2015

Cordonator: Prof. Dr. h.c. Rolf Hempelmann

## Bibliografie selectivă

- (1) Mathew, D. S.; Juang, R. S. *Chem. Eng. J.* **2007**, *129* (1–3), 51–65.
- (2) Srivastava, R.; Yadav, B. C. *Int. J. Green Nanotechnol.* **2012**, *4* (2), 141–154.
- (3) Kefeni, K. K.; Msagati, T. A. M.; Mamba, B. B. *Mater. Sci. Eng. B* **2017**, *215*, 37–55.
- (4) Laurent, S.; Dutz, S.; Häfeli, U. O.; Mahmoudi, M. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2011**, *166* (1–2), 8–23.
- (5) Lu, A. H.; Salabas, E. L.; Schuth, F. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46* (8), 1222–1244.
- (6) Gherca, D.; Cornei, N.; Mentré, O.; Kabbour, H.; Daviero-Minaud, S.; Pui, A. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *287*, 490–498.
- (7) Gherca, D.; Pui, A.; Nica, V.; Caltun, O.; Cornei, N. *Ceram. Int.* **2014**, *40* (7 PART A), 9599–9607.
- (8) Tudorache, F.; Petrila, I.; Popa, P. D.; Tascu, S. *Compos. Part B Eng.* **2013**, *51* (3), 106–111.
- (9) Deatsch, A. E.; Evans, B. A. *J. Magn. Magn. Mater.* **2014**, *354*, 163–172.
- (10) Hergt, R.; Dutz, S.; Michael, R.; Röder, M. *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20* (38), 385214.
- (11) Sutka, A.; Mezinskis, G. *Front. Mater. Sci.* **2012**, *6* (2), 128–141.
- (12) Valenzuela, R. *Phys. Res. Int.* **2012**, *2012*.
- (13) Sutka, A.; Arlis, K. <sup>–</sup>; Gross, A. *Sensors Actuators B* **2016**, *222*, 95–105.
- (14) **Virlan, C.**; Caltun, O. F.; Lutic, D.; Pui, A. *Curr. Nanosci.* **2017**, *13*, 1–7.
- (15) Ciocarlan, R. G.; Pui, A.; Gherca, D.; **Virlan, C.**; Dobromir, M.; Nica, V.; Craus, M. L.; Gostin, I. N.; Caltun, O.; Hempelman, R.; Cool, P. *Mater. Res. Bull.* **2016**, *81*, 63–70.
- (16) Pui, A.; Gherca, D.; Cornei, N. *Mater. Res. Bull.* **2013**, *48* (4), 1357–1362.
- (17) **Virlan, C.**; Bulai, G.; Caltun, O. F.; Hempelmann, R.; Pui, A. *Ceram. Int.* **2016**.
- (18) Hergt, R.; Dutz, S.; Müller, R.; Zeisberger, M. *J. Phys. Condens. Matter* **2006**, *18* (38), S2919–S2934.
- (19) **Virlan, C.**; Tudorache, F.; Pui, A. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2017**.
- (20) Tudorache, F.; Popa, P. D.; Dobromir, M.; Iacomi, F. *Mater. Sci. Eng. B* **2013**, *178* (19), 1334–1338.
- (21) Shrotri, J. J.; Kulkarni, S. D.; Deshpande, C. E.; Mitra, A.; Sainkar, S. R.; Anil Kumar, P. S.; Date, S. K. *Mater. Chem. Phys.* **1999**, *59* (1), 1–5.
- (22) Jadhav, P. A.; Devan, R. S.; Kolekar, Y. D.; Chougule, B. K. *J. Phys. Chem. Solids* **2009**, *70* (2), 396–400.