Ministerul Educației
Universitatea din Pitești

GORGOI C. Ecaterina Magdalena (MODAN)

TEZĂ DE DOCTORAT

Conducător științific,
Prof. univ. dr. habil. Adriana-Gabriela PLĂIAȘU

Universitatea din Pitești
2022

Universitatea din Pitești

GORGOI C. Ecaterina Magdalena (MODAN)

STUDII ȘI CERCETĂRI PRIVIND ELABORAREA UNOR OXIZI NANOSTRUCTURAȚI PENTRU CONVERTOARELE CATALITICE

REZUMAT

Conducător științific,
Prof. univ. dr. habil. Adriana-Gabriela PLĂIAȘU
Echipa de îndrumare: Prof. univ. dr. habil. Eduard Laurențiu NIȚU
Prof. univ. dr. habil. Ștefan Lucian TABACU
Conf. univ. dr. fiz. Cătălin Marian DUCU

Universitatea din Pitești
2022

ROMÂNIA
MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII
UNIVERSITATEA DIN PITEȘTI
Str. Târgu din Vale, nr. 1, Cod poștal 110040-Pitești, Jud. Argeș
Tel./fax: +40 348 453 100/123; CUI 4122183 CAEN 8542
http://www.upit.ro

DECIZIA NR. 281/30.05.2022

AVÂND ÎN VEDERE:

Aplicarea și respectarea dispozițiilor:

- Codului studiilor universitare de doctorat aprobat prin H.G. 134/2011 cu modificările și completările ulterioare;
- Ordinului MEC 4.621/2020 privind aprobarea Regulamentului CNATDCU și Ordinul MEC 5229/2020, anexa 2, Metodologia de evaluare a tezelor de doctorat
- Aprobarea de către C.S.U.D. a propunerii comisiei pentru susținerea publică a tezei de doctorat a domnișoarei **Ecaterina Magdalena GORGOI (MODAN)**, adresată de conducatorul de doctorat **prof.univ.dr.habil. Adriana-Gabriela PLĂIAȘU.**

În temeiul dispozițiilor art. 213, alin. (6) din Legea Educației și Cercetării nr. 1/2011, cu modificările și completările ulterioare;

În conformitate cu dispozițiile Ordinului MEC nr. 3476 din 11.03.2020, privind exercitarea calității de ordonator de credite și a atribuțiilor specifice funcției de rector, domnul conf. univ. dr. ing. Dumitru CHIRLEȘAN emite următoarea:

DECIZIE:

Se numește comisia de doctorat pentru susținerea publică a tezei de doctorat intitulată: **„STUDII ȘI CERCETĂRI PRIVIND ELABORAREA UNOR OXIZI NANOSTRUCTURAȚI PENTRU CONVERTOARELE CATALITICE".**

Comisia are următoarea componență:

Președinte: Conf.univ.dr. ing. **Dumitru CHIRLEȘAN**
Universitatea din Pitești

Conducător de doctorat: Prof.univ.dr.habil. **Adriana-Gabriela PLĂIAȘU**
Universitatea din Pitești

Referenți oficiali :

1. Prof.univ.dr. ing. **Petrică VIZUREANU**,
Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi din Iași

2. Prof.univ. dr. ing. **Vasile BRATU**
Universitatea Valahia din Târgoviște

3. Conf.univ.dr Marian **Cătălin DUCU**,
Universitatea din Pitești

Compartimentul Studii doctorale și postdoctorale și Școala doctorală Interdisciplinară vor asigura îndeplinirea prezentei decizii.

ROMÂNIA MINISTERUL EDUCAȚIEI UNIVERSITATEA DIN PITEȘTI

RECTOR,

Conf. univ. dr. ing. DUMITRU CHIRLEȘAN

Mulțumiri

Pe această cale, doresc să le mulţumesc tuturor acelor oameni deosebiți care mi-au oferit consultanță științifică și care și-au rupt din timpul lor liber pentru a-mi oferi sprijin şi ajutor.

Doamnei ***prof. univ. dr. habil. Gabriela Adriana PLĂIAȘU*** sincere mulţumiri şi sentimente de recunoştinţă pentru îndrumare și sprijinul acordat în elaborarea tezei de doctorat, pentru răbdare, generozitate, şi înţelegere.

Deosebită gratitudine datorez membrilor comisiei de îndrumare: ***prof. univ. dr. habil. Eduard Laurențiu NIȚU, prof. univ. dr. habil. Ștefan TABACU, conf. univ. dr. fiz. Cătalin Marian DUCU*** pentru timpul preţios acordat, pentru sfaturile ştiinţifice valoroase cât şi pentru îndrumarea competentă şi permanentă pe parcursul elaborării şi realizării acestei teze de doctorat.

Mulțumiri cordiale *doamnei* ***conf. univ. dr. Carmen Mihaela Topală*** și *domnului* ***prof. univ. dr. Sebastian PÂRLAC*** pentru tot sprijinul acordat.

Alese mulțumiri domnilor ***dr.fiz. Denis Aurelian NEGREA și dr. fiz. Sorin Georgian MOGA*** din Centrul Regional de Cercetare-Dezvoltare pentru Materiale, Procese și Produse Inovative Destinate Industriei de Automobile pentru timpul şi sfaturile ştiinţifice, adresându-le pe această cale recunoştinţa mea.

Alese mulțumiri doresc să adresez doamnei ***C.S. I dr. Mădălina POPESCU*** de la Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Metale Neferoase și Rare.

Totodată, doresc să le mulţumesc celor din cadrul ***IP AUTOMATIC DESIGN*** pentru realizarea echipamentului în vederea utilizării cercetării experimentale.

În mod deosebit vreau să mulțumesc familiei mele pentru dragostea necondiționată, suportul moral, înțelegerea și încurajările oferite permanent pe tot parcursul acestor ani.

CUPRINS

Simboluri și abrevieri 8

INTRODUCERE..... 9

CAPITOLUL 1. Convertoare catalitice. Stadiul actual al cercetării 12
1.1. Tipuri de convertoare catalitice 12
1.2. Reducerea catalitică selectivă 12
1.3. Concluzii 12
CAPITOLUL 2. Materiale oxidice nanostructurate pentru convertoare catalitice 13
2.1. Materiale oxidice nanostructurate. Stadiul actual al cercetării 13
2.2. Cercetări privind elaborarea și caracterizarea oxidului de titan nanostructurat..... 13
2.2.1. Metode de elaborare 14
2.2.1.1. Metoda hidrotermală 14
2.2.1.2. Metoda sol-gel..... 14
2.2.1.3. Metoda hidrolitică 15
2.2.1.4. Metoda hidrolitică asistată de ultrasunete..... 15
2.2.1.5. Metoda hidrolitică asistată de microunde..... 15
2.3. Cercetări privind elaborarea și caracterizarea oxidului de fier nanostructurat..... 16
2.3.1. Metode de elaborare 16
2.3.1.1. Metoda sintezei hidrolitice..... 16
2.3.1.2. Metoda asistată de microunde 17
2.3.1.3. Descompunerea termică 17
2.3.1.4. Metoda sol-gel..... 17
2.3.1.5. Metoda hidrolitică asistată de ultrasunete..... 17
2.4. Concluzii privind materialele oxidice nanostructurate pentru convertoare catalitice..... 18
Capitolul 3. Metodologia cercetării experimentale 19
3.1. Obiectivele cercetărilor 19
3.1.1. Obiectivul general 19
3.1.2. Obiectivele specifice 19
3.2. Proiectarea modelelor experimentale de elaborare a oxidului de fier nanostructurat..... 19
3.3. Construirea modelelor experimentale pentru obținerea oxidului de fier nanostructurat..... 20
3.4. Demonstrarea funcționalității modelelor experimentale..... 20
CAPITOLUL 4. Contribuții privind elaborarea oxidului de fier nanostructurat

prin sinteză hidrolitică 21
4.1 Elaborarea oxidului de fier nanostructurat la 65ºC 21
4.2. Caracterizarea morfo-structurală a pulberilor elaborate la 65ºC 21
4.2.1. Caracterizarea morfologică și elementală 21
4.2.2. Caracterizarea structurală 23
4.2.2.1. Variația dimensiunii de cristalit în funcție de concentrația precursorului 24
4.2.3. Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR) 25
4.3. Elaborarea oxidului de fier dopat cu K la 65^{0}C 25
4.4. Caracterizarea morfo-structurală a pulberilor dopate cu K elaborate prin coprecipitare la 65°C 25
4.4.1. Caracterizarea morfologică și elementală 25
4.4.2. Caracterizarea structurală 26
4.4.2.1. Variația parametrilor de rețea pentru pulberile pure și dopate în funcție de temperatura de sinteză 26
4.5. Concluzii privind elaborarea oxidului de fier nanostructurat la 65^{0}C 27
4.6. Elaborarea oxidului de fier nanostructurat la 85ºC 28
4.7. Caracterizarea morfo-structurală a pulberilor elaborate la 85ºC 28
4.7.1. Caracterizarea morfologică și elementală 28
4.7.2. Caracterizarea structurală 30
4.7.2.1. Variația dimensiunii de cristalit în funcție de concentrația precursorului 31
4.7.2.2. Variația dimensiunii de cristalit în funcție de temperatura de sinteză 31
4.8. Elaborarea oxidului de fier nanostructurat dopat cu K la 85^{0}C 31
4.9. Caracterizarea morfo-structurală a pulberilor dopate cu K elaborate prin coprecipitare la 85°C 32
4.9.1. Caracterizarea morfologică și elementală 32
4.9.2. Caracterizarea structurală 32
4.10. Concluzii privind elaborarea oxidului de fier nanostructurat la 85^{0}C 33
4.11. Elaborarea oxidului de fier nanostructurat prin sinteza hidrolitică asistată de microunde 34
4.12. Caracterizarea morfo-structurală a pulberilor elaborate prin sinteza hidrolitică asistată de microunde 34
4.12.1. Caracterizarea morfologică și elementală 34
4.12.2. Caracterizarea structurală 36
4.12.2.1. Variația dimensiunii de cristalit în funcție de concentrația precursorului 37
4.13. Elaborarea prin coprecipitare asistată de microunde a oxidului de fier dopat cu K 37

4.14. Caracterizarea morfo-structurală a pulberilor dopate cu K elaborate prin coprecipitare asistată de microunde 37
4.14.1. Caracterizarea morfologică și elementală..... 37
4.14.2. Caracterizarea structurală..... 38
4.15. Concluzii privind elaborarea oxidului de fier nanostructurat prin sinteza hidrolitică asiatată de microunde..... 39
CAPITOLUL 5. Contribuţii privind elaborarea oxidului de fier nanostructurat prin sinteza hidrotermală 40
5.1. Elaborarea oxidului de fier nanostructurat prin sinteza hidrotermală 40
5.2. Caracterizarea morfo-structurală a pulberilor elaborate prin sinteza hidrotermală 40
5.2.1. Caracterizarea morfologică și elementală..... 40
5.2.2. Caracterizarea structurală..... 41
5.2.2.1. Variația dimensiunii de cristalit în funcție de temperatura de sinteza..... 41
5.3. Concluzii privind elaborarea oxidului de fier nanostructurat prin sinteza hidrotermală 41
CAPITOLUL 6. Analiza comportamentului mecanic a comprimatelor crude oxidice..... 42
6.1. Considerații generale 42
6.2 Efectele vibrațiilor asupra degradadării structurilor 42
6.3. Realizarea comprimatelor crude oxidice..... 42
6.4. Măsurarea răspunsului vibrator al ansamblului tobă catalitică în condiții normale de utilizare pe automobil..... 43
6.5. Concluzii privind realizarea comprimatelor crude oxidice pentru convertoarele catalitice 44
CAPITOLUL 7. Contribuţii inovatoare și perspective..... 45
Validarea cercetărilor prin diseminarea rezultatelor 47
Bibliografie 49

Simboluri și abrevieri

Abrev.	Semnificație
XRD	➢ Difracție de radiații X
TEM	➢ Microscopie electronică de transmisie
SEM	➢ Microscopie electronică de baleiaj
EDXRF	➢ Spectrometrie de fluorescență de radiații X cu dispersie după energie
RMN	➢ Rezonanța Magnetică Nucleară
HRTEM	➢ Microscopia electronică de înaltă rezoluție prin transmisie
FT-IR	➢ Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier
FESEM	➢ Microscopie electronică de scanare a emisiilor de câmp
DLS	➢ Împrăștiere dinamică a luminii
TGA	➢ Analiza termo-gravimetrică
EDX	➢ Spectroscopie de radiații X cu dispersie după energie
HC	➢ Hidrocarbură
SCR	➢ Reducere catalitică selectivă
PVP	➢ Polivinilpirolidon
IR	➢ Infraroșu
CCTC	➢ Catalizator cu trei căi
DOC	➢ Catalizator de oxidare diesel

INTRODUCERE

Teza de doctorat cu titlul ***Studii și cercetări privind elaborarea unor oxizi nanostructurați pentru convertoarele catalitice*** are ca obiectiv principal realizarea unui sistem funcțional de elaborare a nanomaterialelor oxidice pentru convertoarele catalitice. Modelul experimental propus pentru elaborarea oxizilor nanostructurați are drept scop transferul tehnologiei realizată la nivel de laborator în industrie. Direcțiile de cercetare se focalizează pe construirea și validarea unui model experimental de elaborare a oxidului de fier nanostructurat. Oxidul de fier nanostructurat poate avea un rol esențial, atât ca element catalitic activ, cât și ca suport secundar pentru fixarea unor catalizatori activi. Alegerea oxidului de fier se bazează pe diversitatea morfologică, la scară nanometrică, corelată cu proprietăţile magnetice și domeniul vast de aplicații catalitice.

În vederea îndeplinirii obiectivului general se au în vedere următoarele obiective specifice:

OS1. *Proiectarea, construirea și demonstrarea funcționalității modelului experimental pentru obținerea prin sinteza hidrolitică a oxidului de fier nanostructurat;*

OS2. *Proiectarea, construirea și demonstrarea funcționalității modelului experimental pentru obținerea prin sinteza hidrotermală a oxidului de fier nanostructurat;*

OS3. *Proiectarea, construirea și demonstrarea funcționalității modelului experimental pentru obținerea prin sinteza hidrolitică asistată de microunde a oxidului de fier nanostructurat.*

La realizarea *obiectivului principal al activității doctorale de cercetare*, prezenta teză de doctorat are contribuțiile următoare: *Realizarea stadiului actual al cercetării privind materialele oxidice nanostructurate pentru convertoarele catalitice; Dezvoltarea tehnologiei de elaborare prin sinteză hidrolitică a oxidului de fier nanostructurat; Dezvoltarea tehnologiei de elaborare prin sinteză hidrolitică asistată de microunde a oxidului de fier nanostructurat; Dezvoltarea tehnologiei de elaborare prin sinteză hidrotermală a oxidului de fier nanostructurat; Caracterizarea morfo-structurală a pulberilor elaborate; Îmbunătățirea procesului tehnologic de obținere a oxidului de fier nanostructurat; Realizarea unui model experimental de elaborare a oxidul de fier nanostructurat pentru convertoare catalitice prin sinteză hidrolitică; Analiza comportamentului mecanic a comprimatelor crude oxidice; Testarea la vibrații a comprimatelor crude oxidice; Validarea funcționalității modelului de sinteză a comprimatelor crude oxidice pentru convertoarele catalitice.*

Teza de doctorat este structurată în șapte capitole.

Capitolul 1 intitulat ***Convertoare catalitice. Stadiul actual al cercetării***, cuprinde prezentarea sintetică a stadiului actual al cercetărilor referitoare la tipurile de convertoare catalitice și la reducerea catalitică selectivă. Debutul capitolului face referire la o scurtă istorie a convertorului catalitic. În continuare, se descriu tipurile de convertoare catalitice pentru emisiile gazelor de eșapament auto. Din studiu rezultă că modul cel mai eficient de a controla emisiile de gaze sunt convertoarele catalitice pe bază de materiale oxidice, care transformă gazele de eșapament în apă, dioxid de carbon și azot. Capitolul se încheie cu concluzii privind convertoarele catalitice.

În cadrul ***Capitolul 2,*** cu titlul ***Materiale oxidice pentru convertoare catalitice,*** se prezintă principalele categorii de oxizi nanostructurați cu utilizări în convertoarele catalitice, importanța temei de cercetare experimentală. Se continuă cu cercetările privind elaborarea și caracterizarea oxidului de titan, respectiv a oxidului de fier. Astfel, sunt descrise: structura, proprietățile și principalele metode de elaborare a nanoparticulelor de oxizi de titan și fier și anume: metoda de precipitare, descompunere termică, hidrotermală, asistată de microunde, sinteză hidrolitică asistată de ultasunete. În finalul acestui capitol sunt formulate concluziile pentru cercetările efectuate privind materiale oxidice pentru convertoare catalitice.

Capitolul 3, intitulat ***Metodologia cercetării experimentale,*** cuprinde prezentarea detaliată a obiectivului general și ale obiectivelor specifice, etapele cercetărilor experimentale, și planificarea desfășurării activităților, conform diagramei Gantt. Capitolul începe cu proiectarea modelelor experimentale în care sunt stabilite metodele de sinteză, precursorii, agenții de hidroliză și parametrii experimentali. Capitolul continuă cu construirea modelelor experimentale pentru obținerea oxidului de fier nanostructurat. De asemenea, se descriu metodele și tehnicile care demonstrează funcționalitatea modelelor experimentale, și anume: difracția de radiații X, microscopia electronică de baleiaj, spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier, analiza structurală a comprimatelor crude și testarea la vibrații, cu echipamentele disponibile în laboratorul de Materiale Avansate din cadrul CRC&D, Universitatea din Pitești.

În cadrul ***Capitolul 4,*** cu titlul ***Contribuții privind elaborarea prin sinteză hidrolitică a oxidului de fier*** se prezintă prima etapă a cercetărilor experimentale și anume elaborarea oxidului de fier nanostructurat pur și dopat cu K la 65°C. Morfologia oxidului de fier pur și dopat cu K este prezentă prin analiza SEM cu microscopul electronic, Hitachi SU8230. Dimensiunea medie de particule s-a determinat folosind programul de analiză de imagine ImageJ, iar prin metoda de analiză EDS s-au determinat compozițiile chimice elementale ale probelor elaborate. Analiza de fază cantitativă şi calitativă, realizată cu difractometrul de radiații X Rigaku Ultima IV, și analizele FT-IR realizate cu ajutorul spectrometrului Jasco 6300 completează analiza morfologică. Cercetările continuă cu elaborarea oxidului de fier nanostructurat pur și dopat cu K la 85°C. Pulberile s-au caracterizat morfo-structural prin SEM, XRD și FTIR. Contribuțiile pe tema tezei de doctorat continuă cercetările experimentale cu sinteza prin hidroliză asistată de microunde a oxidului de fier pur și dopat cu K. Pulberile de oxid de fier nanostructurat pur și dopat cu K s-au caracterizat din punct de vedere morfo-structral. Pentru fiecare sinteză de elaborare s-a îmbunătățit procedeul tehnologic introducând operația de spălare după calcinare, cu scopul de a înlătura prezența ionilor de Cl^- și îmbunătățirea temperaturii de sinteză. Capitolul se încheie cu prezentarea concluziilor privind elaborarea prin sinteză hidrolitică a oxidului de fier .

Capitolul 5, cu titlul ***Contribuții privind elaborarea prin sinteza hidrotermală a oxidului de fie***r, include descrierea sintezei hidrotermale de elaborare a oxidului de fier nanostructurat. Sinteza hidrotermală a fost efectuată la laboratorul de Materiale Nanostructurate, Institutul de Metale Neferoase şi Rare, Bucureşti, pe baza acordului de parteneriat între Universitatea din Pitești și institut. Sinteza s-a realizat la presiunea de 20

bari şi temperaturi diferite (85°C, 150°C și 200°C). Probele au fost caracterizate prin microscopie electronică de baleiaj (SEM), difracție de radiații X (XRD).

Capitolul se încheie cu prezentarea concluziilor privind elaborarea prin sinteza hidrotermală a oxidului de fier.

În ***Capitolul 6***, ***Analiza comportamentului mecanic a comprimatelor crude oxidice***, se prezintă considerațiile generale privind vibrațiile, efectele acestora asupra degradadării structurilor, măsurarea răspunsului vibrator al ansamblului tobă catalitică în condiții normale de utilizare pe automobil și examinarea integrității structurale a comprimatelor crude oxidice. În continuarea capitolului se detaliează etapele de obținere a comprimatelor crude oxidice, prin compactarea pulberilor de cordierită, pulberilor de oxid de fier și liantului polivinilpirolidon (PVP). Echipamentul utilizat pentru realizarea comprimatelor crude a fost realizat în cadrul IP AUTOMATIC DESIGN, pe baza acordului de parteneriat. Comprimatele crude oxidice s-au supus testării la vibrații timp de 4h la frecvențele de rezonanță a vibrațiilor de 300 Hz, și 330 Hz. Sistemul compus din: generator de semnale armonice, amplificator de putere și excitator electrodinamic a fost utilizat pentru comprimatele crude, care s-au supus testării la vibrații Pentru examinarea comprimatelor s-a utilizat microscopul metalografic.

Capitolul se finalizează prin prezentarea concluziilor privind realizarea comprimatelor crude oxidice pentru convertoarele catalitice.

Capitolul 7 cu titlul ***Contribuţii inovatoare și perspective*** sintetizează contribuţiile relevante și originale la elaborarea şi derularea programului de cercetare experimentală care a stat la baza tezei de doctorat. Cercetările experimentale derulate în cadrul studiilor doctorale deschid oportunități noi de dezvoltare în domeniul nanomaterialelor, cu aplicații catalitice, în special pe bază de oxid de fier, sintetizat hidrolitic. Deoarece condițiile de elaborare sunt versatile, se pot transfera în industrie prin utilizarea modelului experimental propus.

Teza de doctorat se încheie cu prezentarea articolelor proprii, ce validează cercetările experimentale prin diseminare, și cu lista referințelor bibliografice, ce cuprinde 166 titluri.

CAPITOLUL 1. Convertoare catalitice. Stadiul actual al cercetării

Emisiile de eșapament ale motorului trebuie strict controlate din cauza consecințelor negative asupra mediului și sănătății. Modul cel mai eficient de a controla emisiile de gaze de eșapament îl constituie utilizarea convertoarele catalitice, care transformă gazele de eșapament în apă, dioxid de carbon și azot. Convertoarele catalitice au suferit mai multe etape de dezvoltare de-a lungul anilor [1].

1.1. Tipuri de convertoare catalitice

Cele mai vechi convertoare, care datează din anii 1970, erau convertizoare „oxidante" sau „bidirecționale", deoarece numai oxidările HC și CO din evacuare s-au produs printr-un catalizator. Aceste convertoare mai vechi nu au reușit să controleze emisiile de oxizi de azot. Convertizoarele „oxidante" sau „bidirecționale" au fost înlocuite cu convertoarele de catalizator cu trei căi.

1.2. Reducerea catalitică selectivă

Reducerea catalitică selectivă (SCR) este în prezent principala tehnică de remediere în cazul motoarelor cu ardere prin comprimare [19]. Reacția SCR necesită un agent de reducere pentru oxizii de azot. Reductantul, cum ar fi amoniacul (NH_3), care trebuie introdus în evacuare, reduce selectiv NOx cu ajutorul unor catalizatori specifici, în loc să fie oxidat de excesul de oxigen [19].

1.3. Concluzii

Din analiza lucrărilor ştiinţifice de specialitate privind materialele utilizate pentru convertoare catalitice s-au desprins următoarele concluzii: convertorul catalitic este un dispozitiv situat în sistemul de evacuare având rolul de a reduce cantitatea gazelor de eșapament toxice generate din procesul de ardere; hidrocarburile, monoxidul de carbon și oxizii de azot sunt principalii poluanți ai gazelor de eșapament; reacțiile chimice de bază care au loc în convertorul catalitic sunt oxidarea CO și HC pentru a obține CO_2 și reducerea NOx pentru a obține N_2 și H_2O; diferența dintre convertoarele catalitice pentru motoarele cu ardere prin scânteie sau motoarele cu ardere prin comprimare este guvernată de tipul de combustibil care produce arderea în motorul automobilului; convertorul catalitic cu trei căi este utilizat pentru motorul cu ardere prin scânteie, în timp ce la motoarele cu ardere prin comprimare se aplică convertorul diesel de oxidare pentru a se reduce la HC și CO și apoi filtrul de particule diesel este utilizat pentru a elimina NO_X. Cu toate acestea, în prezent, industria auto înlocuiește convertorul de oxidare diesel pentru o combinație de convertoare catalitice cu trei căi și filtru de particule diesel datorită performanțelor sale mai bune; cel mai eficient mod de a controla emisiile de evacuare sunt convertoarele catalitice cu diferite tipuri de catalizatori care transformă gazele de eșapament în apă, dioxid de carbon și azot; reducerea catalitică selectivă poate fi clasificată în funcție de reductanții utilizați în trei grupe după cum urmează: HC-SCR; H_2-SCR; NH_3-SCR; catalizatorii utilizați în procesul SCR pot fi clasificați în general după cum urmează: catalizatori de metal nobil; catalizatori de oxid metalic și catalizatori pe bază de zeolit; catalizatorii nobili pe bază de metal au o activitate mai mare și proprietăți speciale la temperaturi scăzute, de obicei se utilizează metal nobil (Pt, Pd, Rh).

CAPITOLUL 2. Materiale oxidice nanostructurate pentru convertoare catalitice

2.1. Materiale oxidice nanostructurate. Stadiul actual al cercetării

Cercetătorii în domeniul nanotehnologiei studiază continuu corelația aplicații-proprietăți noi, deoarece la nano-scală, prin manipularea atomilor și moleculelor se modifică proprietățile macro și se pot produce materiale cu aplicații noi. Rezultatele acestor cercetări se găsesc diseminate în bazele de date internaționale ISI Web of Science și Scopus, prezentând creșteri importante în ultimii 6 ani, conform figurii. 2.1.

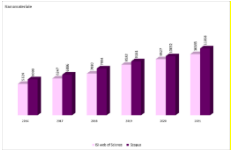


Fig. 2.1 Variația numărului de publicații în domeniul nanomaterialelor în bazele de date ISI Web of Science și Scopus

Avantajele privind aplicațiile materialelor nano-structurate sunt reflectate prin numărul crescător al diseminării cercetărilor în fluxul principal de publicații în ISI Web of Science și Scopus sintetizat în fig. 2.2-2.4.

Fig. 2.2 Variația numărului de publicații în domeniul aplicațiilor nanomaterialelor în bazele de date ISI Web of Science și Scopus

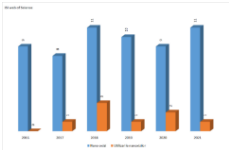


Fig. 2.3 Variația numărului de publicații în domeniul nano-oxizilor și utilizările acestora, în bazele de date ISI Web of Science

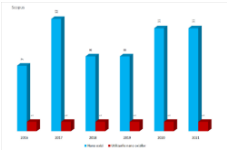


Fig. 2.4 Variația numărului de publicații în domeniul nano-oxizilor și utilizările acestora, în baza de date Scopus

Cercetările electuate până în prezent, în articolele științifice evidențiază tipuri de materiale oxidice nanostructurate, care joacă un rol important în numeroase domenii ale fizicii, chimiei și științei materialelor [28].

2.2. Cercetări privind elaborarea și caracterizarea oxidului de titan nanostructurat

Oxidul de titan TiO_2 este un material de mare interes datorită proprietăților chimice, fizice, optice și electronice care fac ca acest material să fie o referință în mai multe aplicații catalitice. Proprietățile sale depind de cristal, structura și dimensiunea particulei care influențează suprafața activă. ***Oxidul de titan TiO_2*** reprezintă unul

dintre cei mai studiaţi compuşi anorganici din chimie, deoarece este un oxid alcalin a cărui sinteză, proprietăţi fizice şi chimice, precum şi utilizări a reprezentat obiectul a numeroase studii, pentru toate formele sale cristalografice (anatas, rutil şi brookit). Rezultatele cercetărilor experimentale indică faptul că cele mai importante metode pentru obținerea nanoparticulelor de oxid de titan sunt cele chimice, fizice și biologice (fig. 2.6).

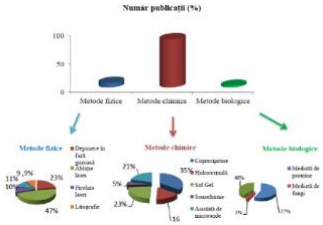


Fig. 2.5 Numărul de publicații având ca subiect tipul sintezei oxidului de titan

Studiul scientometric efectuat ca referință anul 2019, an în care se observă creșterea semnificativă a numarului de publicații în domeniul nanomaterialelor privind metodele chimice de elaborare relevă că sinteza de obținere prin coprecipitare prezintă 35% din totalul de 12.800 publicații, metoda sol- gel prezintă 23%, metoda asistată de microunde prezintă 21%, metoda hidrotermală prezintă 16% și metoda sonochimiei prezintă 5%.

2.2.1. Metode de elaborare

2.2.1.1. Metoda hidrotermală

Sinteza hidrotermală este o metodă utilă pentru a elabora nanoparticule mono-disperse și omogene. Prin această metodă s-au obținut nanoparticule, nanotuburi, nanofibre, nanofire, nanoplăci și structuri poroase de oxid de titan pornind de la diverși precursori [69]. În urma cercetărilor privind stadiul actual al utilizării metodei hidrotermale, pentru elaborarea oxidului de titan nanostructurat, sunt prezentate sintetic morfologiile oxidului de titan, precursorii utilizați, metoda de caracterizare, fazele obținute, suprafața specifică și dimensiunile de cristalit. Se poate concluziona că obținerea nanostructurilor de oxid de titan pe cale hidrotermală prezintă următoarele avantaje și dezavantaje: ***Avantaje:*** o rută versatilă, ce necesită precursori accesibili și condiții ușor de controlat. ***Dezavantaje***: costul ridicat al echipamentelor.

2.2.1.2. Metoda sol-gel

Sinteza sol-gel reprezentată de procesul de hidroliză al alcoxizilor este cea mai folosită metodă de elaborare a TiO_2 cu proprietăţi fotocatalitice, întrucât echipamentele şi precursorii necesari elaborării metodei sunt ieftini. Parametrii procesului (concentraţia reactanţilor; pH-ul soluţiei; temperatura la care se

desfăşoară procesul de hidroliză; natura catalizatorilor) influenţează proprietăţile produşilor rezultaţi. [75]. În urma cercetărilor privind stadiul actual al utilizării metodei sol-gel, sunt prezentate morfologiile oxidului de titan, precursorii, condițiile de reacție, metoda de caracterizare, fazele obținute și dimensiunile de cristalit. Se poate concluziona că obținerea nanostructurilor de oxid de titan prin metoda sol-gel prezintă următoarele avantaje și dezavantaje: ***Avantaje***: sintetizează produși de înaltă puritate, deoarece precursorii alcoxidici pot fi purificați prin recristalizare sau distilare, metodă simplă și eficientă pentru a produce o acoperire de înaltă calitate. ***Dezavantaje***: utilizare de soluţii organice care pot fi toxice; preț ridicat al precurosilor.

2.2.1.3. Metoda hidrolitică

Această metodă se bazează pe hidroliza precursorilor cu agenți de hidroliză ce permitomogenizarea la nivel molecular, astfel elaborandu-se nanoparticule de TiO_2 [81]. Sunt prezentate morfologiile oxidului de titan obținute pornind de la diferiți precursori prin precipitare și rezultatele caracterizării morfo-structurale. Se poate concluziona că obținerea nanostructurilor de oxid de titan prin metoda precipitării prezintă următoarele avantaje și dezavantaje: ***Avantaje***: preparare simplă și rapidă, controlul dimensiuni particulelor. ***Dezavantaje***: nu funcționează bine dacă reactivii au viteze de precipitare diferite, timp mare de sinteză.

2.2.1.4. Metoda hidrolitică asistată de ultrasunete

Abordarea sonochimică a fost utilizată în sinteza diferitelor materiale nanostructurate incluzând coloizi, aliaje, oxizi, carburi și metale de tranziție cu suprafață ridicată. Sunt prezentate morfologii ale oxidului de titan, precursorii, metoda de caracterizare, fazele obținute și dimensiunile de cristalit. Se poate concluziona că obținerea nanostructurilor de oxid de titan prin metoda hidrolitică asistată de ultrasunete prezintă următoarele avantaje și dezavantaje: ***Avantaje***: numărul de etape de reacție redus, îmbunătățește rata de reacție, modifica complet mecanismele reacțiilor. ***Dezavantaje***: echipament costisitor.

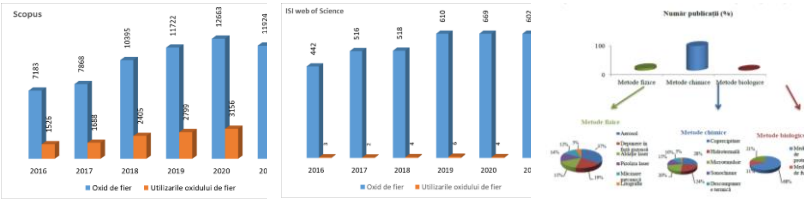
2.2.1.5. Metoda hidrolitică asistată de microunde

Aceasta este o metoda simplă, biodegradabilă ce asigură o încălzire rapidă care permite elaborarea de nanoparticule de oxid metalic de dimensiuni reduse, cu cristalinitatea dorită și dispersibilitate bună. Metoda necesită agenți stabilizatori suplimentari, evitând astfel contaminarea nanoparticulelor cu produse intermediare, ceea ce este extrem de important pentru procesele catalitice.

Se poate concluziona că obținerea nanostructurilor de oxid de titan prin metoda hidrolitică asistată de microunde prezintă următoarele avantaje și dezavantaje: ***Avantaje***: controlul parametrilor de reacţii, necesita timp redus pentru sinteză. ***Dezavantaje***: echipament costisitor.

2.3. Cercetări privind elaborarea și caracterizarea oxidului de fier nanostructurat

Oxidul de fier este un compus mineral existent în natură ce prezintă mai multe structuri cristaline și de asemenea, proprietăți structurale și magnetice diferite [91]. Principalele forme cristaline ale acestui mineral sunt: hematita (α-Fe_2O_3); magnetita (Fe_3O_4); maghemita (γ-Fe_2O_3) [81]. Studiile privind diseminarea cercetărilor indică faptul că din totalul publicațiilor privind oxidul de fier, abordarea utilizărilor acestuia variază din punct de vedere al numărului publicațiilor în bazele de date ISI Web of Science și Scopus, iar din punctul de vedere al metodelor pentru obținerea nanoparticulelor de oxid de fier cele mai studiate sunt cele fizice, chimice și biologice (fig. 2.6 a și 2.6 b) [113].



a) **b)**

Fig. 2.6 a) Variația numărului de publicații având ca subiect oxidul de fier în bazele de date ISI Web of Science și Scopus

b) Variația numărului de publicații având ca subiect tipul sintezei oxidului de fier

Studiul scientometric efectuat pentru anul 2019 privind metodele chimice de elaborare relevă că sinteza de obținere prin hidroliză prezintă 28% din totalul de 15.800 publicații, metoda hidrotermală prezintă 24 %, metoda microemulsiei prezintă 20 %, metoda sonochimiei prezintă 15%, metoda descompunerii termice prezintă 10%, iar restul de 3% reprezinte alte metode chimice.

2.3.1. Metode de elaborare

2.3.1.1. Metoda sintezei hidrolitice

Cea mai folosită metodă pentru obținerea Fe_xO_y este sinteza hidrolitică. Metodă constă în amestecarea precursorilor care conțin Fe^{2+}/Fe^{3+}=1:2 în soluții bazice la temperatura camerei sau la temperatură ridicată. Dimensiunea și morfologia nanoparticulelor de Fe_xO_y depind de tipul de săruri utilizate (sulfați, cloruri, nitrați, percloruri etc.), raportul de concentrație Fe^{2+}/Fe^{3}, temperatura de reacție, valoarea ph, rezistența ionică a mediului și ceilalți parametri de reacție (de exemplu, viteza de agitare, viteza de scădere a soluției de bază) [115]. Se poate concluziona că obținerea nanostructurilor de oxid de fier prin sinteza hidrolitică prezintă următoarele avantaje și dezavantaje: ***Avantaje***: metodă simplă și rapidă ce necesită precursori

accesibili și condiții ușor de controlat. ***Dezavantaje***: reproductibilitate scăzută de la lot la lot.

2.3.1.2. Metoda asistată de microunde

Această metodă produce o încălzire omogenă care induce o nucleare și o cineticăde creștere uniformă în întreaga soluție. Se poate concluziona că obținerea nanostructurilor de oxid de fier prin metoda hidrolitică asistată de microunde prezintă următoarele avantaje și dezavantaje: ***Avantaje***: consum redus de energie; încălzirea rapidă și uniformă. ***Dezavantaje***: echipament costisitor, nestoechiometrie.

2.3.1.3. Descompunerea termică

Descompunerea termică este una dintre cele mai studiate metode pentru elaborarea controlată a diferitelor tipuri de nanoparticule. Elaborarea nanoparticulelor prin descompunere termică are la bază descompunerea termică a diferiților precursori de fier (săruri sau combinații complexe) în mediu organic la temperatură înaltă. Ca mediu organic se utilizează solvenți cu temperatură de fierbere înaltă și surfactanți. Morfologia și dimensiunea nanoparticulelor elaborate pot fi influențate de raportul dintre reactivii folosiți în reacție, temperatura și timpul de reacție [128]. Se poate concluziona că obținerea nanostructurilor de oxid de fier prin metoda descompunerii prezintă următoarele avantaje și dezavantaje: ***Avantaje***: obținerea de nanoparticule monodisperse. ***Dezavantaje***: temperatura mare de reacție; nanoparticulele se dispersează doar în solvenți nepolari.

2.3.1.4. Metoda sol-gel

Cui și colaboratorii săi [134] au reușit să elaboreze nanoparticule monodisperse de oxizi de fier α-Fe_2O_3, γ-Fe_2O_3 și Fe_3O_4 printr-o rută sol-gel la temperatură medie. Formarea diferitelor structuri finale de oxid de fier depinde doar de procesul de uscare. Se poate concluziona că obținerea nanostructurilor de oxid de fier prin metoda sol-gel prezintă următoarele avantaje și dezavantaje: ***Avantaje***: sintetizează produși de înaltă puritate, deoarece precursorii alcoxidici pot fi purificați prin distilare sau recristalizare, metodă simplă, economică şi eficientă pentru a obține materiale și filme subțiri. ***Dezavantaje***: preț ridicat al precursorilor, utilizare de soluţii organice care pot fi toxice.

2.3.1.5. Metoda hidrolitică asistată de ultrasunete

Această metodă a fost aplicată pentru sinteza diferitelor nanoparticule de oxid de fier. De exemplu, magnetită potate fi elaborată prin sonicarea acetatului de fier (II) în apă, în atmosferă de argon. Se poate concluziona că obținerea nanostructurilor de oxid de fier prin metoda hidrolitică asistată de ultrasunete prezintă următoarele avantaje și dezavantaje: ***Avantaje***: numărul de etape de reacție redus, poate declanșa reacții fără reactivi externi, îmbunătățește rata de reacție. ***Dezavantaje***: echipament costisitor.

2.4. Concluzii privind materialele oxidice nanostructurate pentru convertoare catalitice

Pe baza analizei privind cercetările efectuate privind sinteza și caracterizarea oxiduluide titan s-au desprins concluziile ce urmează: stabilitatea diferitelor faze ale TiO_2 depinde de dimensiunea particulelor, astfel anatas-ul prezintă faza cea mai stabilă termodinamic atunci când nanoparticulele sunt mai mici de 11 nm, iar rutilul s-a dovedit a fi cel mai stabil pentru nanoparticule cu o dimensiune mai mare de 35 nm; faza anatas a TiO_2 este cunoscută pentru aplicaţiile sale în fotocataliză, senzor de gaze, celule solare şi sisteme electrochimice; faza rutil a TiO_2 are aplicaţii în construcţia condensatoarelor electrice, a filtrelor, a circuitelor de putere şi capacitoarelor datorită constantei sale dielectrice mari; dimensiunea a TiO_2 are un impact asupra proprietăților sale și asupra activității fotocatalitice; până în prezent metodele pentru elaborarea dioxidului de titan, includ sintezele chimice: hidrotermală, sol-gel, co-precipitării, sonochimiei, asistată de microunde folosind o varietate de precursori precum alcoxizi de titan, tetraclorură de titan, butoxid de titan, izopropoxid de titan; dimensiunea de cristalit ale nanoparticulelor de oxid de titan elaborate prin metoda hidrotermală variază de la 7,5 nm până la 24 nm [72-74]; prin metoda asistată de microunde s-au elaborat nanoparticule de oxid de titan acăror dimensiune de cristalit variază de la 11 nm până la 100 nm [88-90]; dimensiunea nanparticulelor de oxid de titan elaborate prin metoda sonochimei variază de la 15 nm până 38 nm [85-87]; prin metoda sol gel s-au obținut nanoparticule de oxid de titan a căror dimensiunede cristalit variază de la 23 nm până la 40 [76-78] nm; dimensiunea nanoparticulelor de oxid de titan elaborate prin metoda precipităriivariază de la 4,5 nm până 47,3 nm [82-84]; tehnicile utilizate pentru carcaterizarea morfo-structurală a oxidului de titan sunt: SEM, XRD, TEM.

Pe baza analizei privind cercetările efectuate privind sinteza și caracterizarea oxiduluide fier s-au desprins concluziile ce urmează: magnetita, Fe_3O_4 prezintă cel mai puternic magnetism dintre oxizii de fier; hematita, α-Fe_2O_3, fiind oxidul cel mai stabil și semiconductor de tip n în condiții de mediu, poate fi utilizat pe scară largă în catalizatori, pigmenți și senzori de gaz; nanoparticulele de oxid fier (Fe_3O_4 și γ-Fe_2O_3) având proprietăți superparamagnetice și toxicitățile scăzute, sunt deosebit de utile pentru aplicațiile catalitice în special în domeniul medical, cum ar fi imagistica prin rezonanțamagnetică (RMN). Pentru aceste aplicații, nanoparticulele Fe_3O_4 și γ-Fe_2O_3 mai mici de 20 nm, prezintă proprietăți superparamagnetice; diverse morfologii ale nanoparticulelor de oxid de fier (nanosfere, plăci, tetraedre, cuburi, nanofire, nanotuburi, nanoflori, nanoinele) au fost elaborate după diferite protocoale de sinteză; metodele pentru elaborarea TiO_2, includ sintezele chimice(hidrotermală, sol-gel, co-precipitării, sonochimiei, asistată de microunde) folosind o varietate de precursori ale sărurilor de Fe^{2+}, Fe^{3+} (cloruri, sulfați, acetați, azotați); dimensiunea nanoparticulelor de oxid de fier elaborate prin metoda coprecipitării variaza de la 3 nm până la 82 nm [116-121] ; prin metoda asistată de microunde s-au elaborat nanoparticule de oxid de fier acăror dimensiune variază de la 5 nm până la 32 nm [121-127]; dimensiunea nanoparticulelor de oxid de fier sintetizate prin metoda descompuneriitermice variază de la 4 nm până la 30 nm [129-133]; prin metoda sol gel s-au obținut nanoparticule de oxid de fier a căror dimensiune variază de la 5 nm până la 11 nm [123, 134]; dimensiunea nanoparticulelor de oxid de fier elaborate prin metoda sonochimiei variază de la 10 nm până la 79,197 nm [135-137]; nanoparticulele de oxid de fier au fost caracterizate prin SEM, TEM, XRD, FT-IR.

Capitolul 3. Metodologia cercetării experimentale

În urma studiului bibliografic efectuat în capitolul 2, se evidențiază faptul că interesul cercetării pentru oxizii nanostructurați este în continuă creștere. În urma analizei scientometrice, în perioada 2016-2021, cercetările sunt focalizate pe obținerea de oxizi nanostructurați cu aplicabilitate în realizarea convertoarelor catalitice, prin substituirea metalelor din grupa platinei (PGM-uri), din ce în ce mai greu disponibile din minereuri. Deoarece în convertorul catalizalitic reacțiile chimice sunt la temperaturii ridicate, gazele de eșapament nu trebuie să se răcească, iar calitatea combustibilul poate determina reacții adverse din partea convertorului catalitic, reducându-i durata de viață, utilizarea oxizilor metalici nanostructurați, sub formă de pulberi, poate deveni soluția optimă pentru realizarea de catalizatori eficienți și ieftini. Dintre aceștia, oxizii de titan și fier au atras interesul prin versatilitatea metodelor de sinteză. Obținerea oxidului de titan într-o singură varietate polimorfă (faza anatas), de interes pentru convertoarele catalitice, este greu de controlat în timpul procesului de elaborare.

Cercetările din cadrul tezei de doctorat vizează următoarele ***direcţii de cercetare***: ***dezvoltarea metodelor de elaborare a unor oxizi nanostructurați pentru convertoarele catalitice; caracterizarea morfo-structurală; analiza comportamentului mecanic a comprimatelor crude; testarea la vibrații.***

3.1. Obiectivele cercetărilor

3.1.1. Obiectivul general

Obiectivul general al cercetărilor din cadrul tezei îl constituie ***elaborarea unor oxizi nanostructurați pentru convertoare catalitice.***

3.1.2. Obiectivele specifice

În vederea îndeplinirii obiectivului general se au în vedere următoarele obiective specifice: ***OS1*** proiectarea, construirea și demonstrarea funcționalității modelului experimental pentru obținerea prin sinteza hidrolitică a oxidului de fier nanostructurat; ***OS2*** proiectarea, construirea și demonstrarea funcționalității modelului experimental pentru obținerea prin sinteza hidrotermală a oxidului de fier nanostructurat; ***OS3*** proiectarea, construirea și demonstrarea funcționalității modelului experimental pentru obținerea prin sinteza hidrolitică asistată de microunde a oxidului de fier nanostructurat. Activitățile experimentale pentru fiecare tip de sinteză sunt stabilite conform diagramei Gantt.

3.2. Proiectarea modelelor experimentale de elaborare a oxidului de fier nanostructurat

Pentru îndeplinirea obiectivelor specifice este necesară stabilirea metodologiei de cercetare experimentală. ***Etapa 1 constă în proiectarea modelelor experimentale de obținere a oxidului de fier nanostructurat***

Activități: Planificarea experimentelor; Stabilirea metodelor de sinteză; Stabilirea precursorilor; Stabilirea agenților de hidroliză și a solvenților; Stabilirea parametrilor experimentali.

3.3. Construirea modelelor experimentale pentru obținerea oxidului de fier nanostructurat

Etapa 2 constă în construirea modelelor experimentale pentru obținerea oxidului de fier nanostructurat.

Modelul experimental al sintezei hidrolitice -oxidul de fier nanostructurat pur și dopat se elaborează prin metoda hidrolitică (precipitare și coprecipitare). Metoda constă în reacția unei sări solubile/săruri și a unui agent de hidroliză cu formare de pulberi. Procesul hidrolitic al reacției este infuențat de: concentrația precursorului; temperatura reacției; elementul dopant. Echipamentele utilizate în sinteza hidrolitică sunt: recipient de hidroliză, agitator magnetic cu senzor de temperatură și pH-metru. Calcinarea pulberilor se realizează cu cuptorul de tratamente termice Nobatherm.

Modelul experimental al sintezei hidrolitice asistată de microunde - pentru elaborarea oxidului de fier nanostructurat prin sinteza hidrolitică asistată de microunde s-a stabilit utilizarea $FeCl_3$, ca precursor iar, ca agent de hidroliză, hidroxidul de sodiu NaOH. În identificarea parametrilor necesari de elaborare a oxidului de fier nanostructurat și a oxidului de fier dopat cu K, hidroliza asistată de microunde și sinteza prin coprecipitare asistată de microunde s-au realizat la diferite puteri ale microundelor. Sinteza hidrolitică asistată de microunde s-a efectuat cu ajutorul echipamentului NEOS GR aflat în dotarea Laboratorului pentru Materiale Avansate, din cadrul CRC&D.

Modelul experimental al sintezei hidrotermale-sinteza hidrotermală a fost efectuată la Laboratorul de Materiale Nanostructurate, Institutul de Metale Neferoase şi Rare Bucureşti, utilizând autoclava Berghof.

3.4. Demonstrarea funcționalității modelelor experimentale

Etapa 3 constă în demonstrarea funcționalității modelelor experimentale propuse anterior pentru care s-au stabilit următoarele activități: caracterizarea morfo-structurală a pulberilor oxidice elaborate; analiza comportamentului mecanic a comprimatelor crude oxidice; testarea la vibrații; validarea modelelor experimentale; diseminarea rezultatelor.

CAPITOLUL 4. Contribuții privind elaborarea oxidului de fier nanostructurat prin sinteză hidrolitică

4.1 Elaborarea oxidului de fier nanostructurat la 65ºC

Sinteza hidrolitică a oxidului de fier constă în hidroliza soluțiilor precursoare (0,1M; 0,4M; 0,7M $FeCl_3$) în prezența agentului de hidroliză NaOH cu concentrația 2M. Precursorii utilizați în sinteza hidrolitică au fost de calitate analitică. Pentru prepararea soluțiilor s-a utilizat apa distilată, iar pentru spălarea probelor sintetizate s-a folosit alcool etilic. Elaborarea oxidului de fier nanostructurat prin sinteza hidrolitică a fost realizată în trei etape: nucleație, spălarea și tratamentul termic.

4.2. Caracterizarea morfo-structurală a pulberilor elaborate la 65ºC

4.2.1. Caracterizarea morfologică și elementală

Morfologia oxidului de fier elaborat prin sinteza hidrolitică a fost analizată cu ajutorul microscopului electronic, Hitachi SU8230. Dimensiunea medie de particule a fost determinată folosind programul de analiză de imagine ImageJ. Micrografiile SEM ale pulberilor de oxid de fier elaborate prin sinteza hidrolitică la 65°C sunt prezentate în următoarele figuri: fig. 4.2.1, 4.2.4, și 4.2.7 ilustrează micrografiile SEM ale pulberii colectate și uscate la temperatura camerei, timp de 12h; fig. 4.2.2, 4.2.5 și 4.2.8 ilustrează micrografiile SEM ale pulberilor calcinate la 300°, timp de 3h; fig. 4.2.3, 4.2.6 și 4.2.9 ilustrează micrografiile SEM ale pulberilor calcinate la 800°C, timp de 3h.

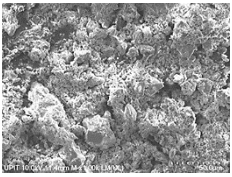


Fig. 4.2.1 Micrografie SEM a probei P_1 din lotul 1P

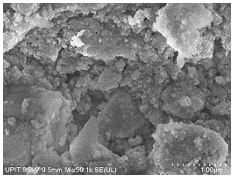


Fig. 4.2.2 Micrografie SEM a probei P_2 din lotul 1P

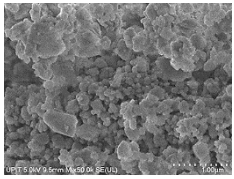


Fig. 4.2.3 Micrografie SEM a probei P_3 din lotul 1P

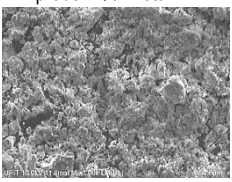


Fig. 4.2.4 Micrografie SEM a probei P_4 din lotul 2P

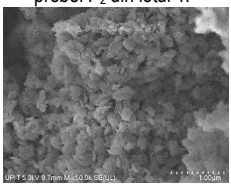


Fig. 4.2.5 Micrografie SEM a probei P_5 din lotul 2P

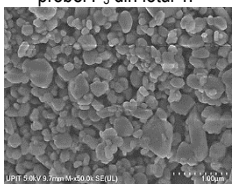


Fig. 4.2.6 Micrografie SEM a probei P_6 din lotul 2P

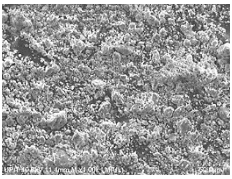


Fig. 4.2.7 Micrografie SEM a probei P_7 din lotul 3P

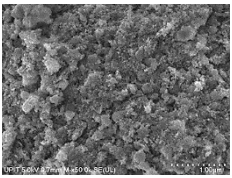


Fig. 4.2.8 Micrografie SEM a probei P_8 din lotul 3P

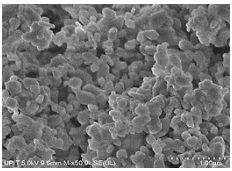


Fig. 4.2.9 Micrografie SEM a probei P_9 din lotul 3P

Din analiza imaginilor SEM se observă aglomerarea particulelor, fenomen întâlnit în sinteza hidrolitică datorită legaturilor H-O, iar cu creșterea temperaturii, morfologia particulelor se schimbă de la plachete (fig.4.2.2, 4.2.5 și 4.2.8), la formă de sferă și poliedre (fig.4.2.3, 4.2.6, 4.2.9). În fig. 4.2.10 este prezentată suprapunerea de spectre EDS. Suprapunerea spectrelor este necesară pentru evidențierea variației concentrației în funcție de concentrația precursorului de la 0, 1 M la 0,7 M.

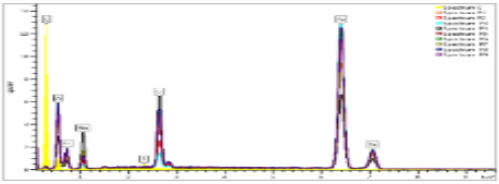


Fig. 4.2.10 Suprapunerea spectrelor EDS ale pulberilor din loturile 1P, 2P şi 3P

Din analiza spectrelor EDS se poate observa apariţia pick-urilor corespunzătore elementelor Fe, O, Na, Cl. Prezenţa impurităţilor (NaCl) în spectre indică necesitatea spălării pulberilor cu etanol.

Îmbunătățirea procesului de elaborare Procesul de elaborare s-a îmbunătățit prin introducerea etapei de spălare, după calcinarea precipitatelor. Pulberile de oxid de fier, spălate cu apă distilată și alcool etilic pentru îndepărtarea impurităților, din procesul de elaborare, au fost din nou caracterizate morfologic prin SEM, iar morfologiile sunt prezentate în următoarele figuri: fig. 4.2.11, 4.2.13 și 4.2.15 ilustrează micrografiile SEM ale pulberilor calcinate la 300°C, timp de 3h, după spălare; fig. 4.2.12, 4.2.14 și 4.2.16 ilustrează micrografiile SEM ale pulberilor calcinate la 800°C, timp de 3h, după spălare.

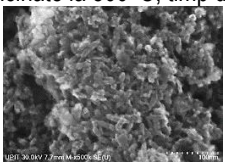


Fig. 4.2.11 Micrografie SEM a probei P_{2s} din lotul 1P

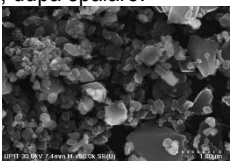


Fig. 4.2.12 Micrografie SEM a probei P_{3s} din lotul 1P

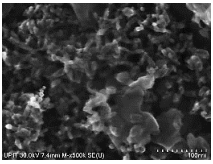


Fig. 4.2.13 Micrografie SEM a probei P_{5s} din lotul 2P

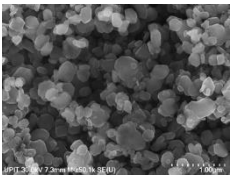


Fig. 4.2.14 Micrografie SEM a probei P_{6s} din lotul 2P

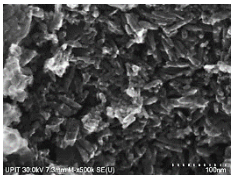


Fig. 4.2.15 Micrografie SEM a probei P_{8s} din lotul 3P

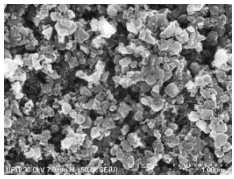


Fig. 4.2.16 Micrografie SEM a probei P_{9s} din lotul 3P

Din analiza micrografiilor SEM se observă aglomerarea particulelor, iar cu creșterea temperaturii de calcinare, se observă modificarea morfologiei particulelor de la plachete, (fig.4.2.11 - 15) la sfere și poliedre cu formă neregulată (fig. 4.2.12 - 16). Pentru fiecare pulbere s-a determinat valoarea medie a dimensiunii de particulă.

Suprapunerea de spectre EDS ale pulberilor oxidului de fier elaborate prin sinteza hidrolitică la 65^0C este prezentată în fig. 4.2.17, și confirmă existența Fe și O cu procente masice .

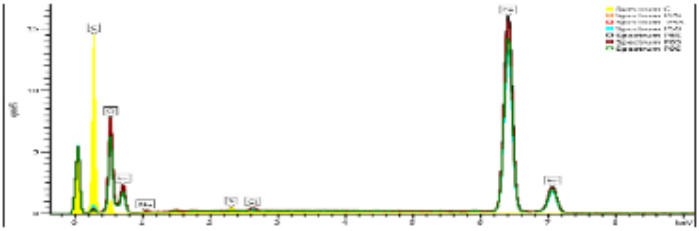


Fig. 4.2.17 Suprapunerea spectrelor EDS ale pulberilor P_{2s}, P_{3S}, P_{5s},P_{6S}, P_{8s},P_{9S}, din loturile 1P, 2P şi 3P, după spălare

Spectrele EDS pun în evidență pick-urile de fier, iar pick-urile de clor în pulberile P_{2s} ,P_{5s}, P_{8s} confirmă faptul că Cl^- nu s-a eliminat complet în urma spălărilor repetate cu apă distilată și alcool etilic.

4.2.2. Caracterizarea structurală

Analizele de difracție ale radiaţiilor X pentru oxidul de fier elaborat prin sinteza hidrolitică au fost realizate cu ajutorul difractometrului de radiații X Rigaku Ultima IV, dotat cu un detector D/teX Ultra, monocromator de grafit pt radiatia k_β și cu un goniometru vertical, în focalizare Bragg-Brentano. Difractogramele X au fost înregistrate folosind radiație CuK_α în intervalul de măsurare 2θ:(18^0-100^0), cu un pas de $0{,}05^0$, viteza de scanare fiind de 3^0/min. Analiza spectrului XRD a fost realizată cu ajutorul programului PDXL 2, iar compușii cristalini au fost identificați cu ajutorul bazei de date PDF 4.

Analiza de fază calitativă În fig. 4.2.18 este ilustrată suprapunerea spectrelor de radiații X obţinute în intervalul de măsurare 2θ:(18^0-100^0) cu un pas de $0{,}05^0$, viteza de scanare fiind de 3^0/min, ale pulberilor elaborate la 65^oC.

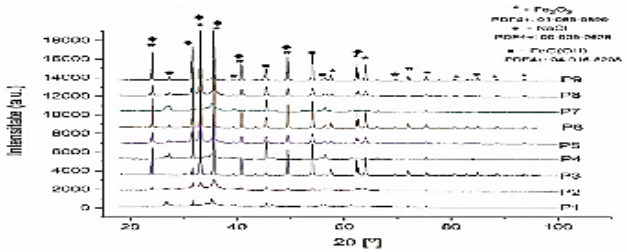


Fig. 4.2.18 Suprapunerea spectrelor de radiații X ale pulberilor din loturile 1P, 2P şi 3P

Prin analiza de fază calitativă s-a pus în evidenţă prezenţa următoarelor faze: goetit, hematită şi clorură de sodiu.

Analiza de faza calitativă și cantitativă după îmbunătățirea procesului de elaborare

Din suprapunerea spectrelor de radiații X prezentate în fig. 4.2.19 ale pulberilor elaborate prin sinteza hidrolitică la 65°C, la care s-a îmbunătățit procesul de sinteză prin introducerea etapei de spălare se observă formarea pick-urilor de difracție corespunzătoare unei singure faze cristaline, Fe_2O_3, hexagonală cu grupul spațial R-3c, în acord cu fişa PDF4+2020- DB: 01-085-0599. Astfel, se demonstrează că introducerea etapei de spălare după calcinare îmbunătățește procesul de sinteză.

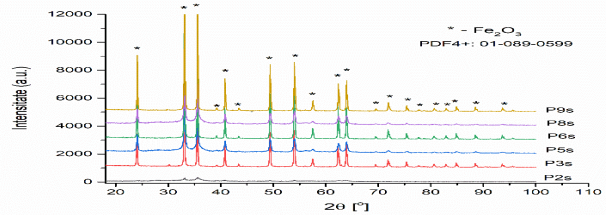


Fig. 4.2.19 Suprapunerea spectrelor de radiații X ale pulberilor din loturile 1P, 2P şi 3P, după spălare

4.2.2.1. Variația dimensiunii de cristalit în funcție de concentrația precursorului

La modificarea temperaturii de calcinare la 800^{0}C se constată o creștere a dimensiunii de cristalit. De asemenea, prin creșterea concentrației precursorului Fe^{3+}, de la 0,1 M la 0,7 M, se observă o creștere a dimensiunii de cristalit de la 8 nm la 24 nm. Aceste variații se pot explica prin creșterea densității centrelor de nucleație în etapa de precipitare.Rezultatele experimentale sunt în concordanță cu cercetările lui Abdelmajid L. din lucrarea „*Control of the shape and size of iron oxide (α-Fe_2O_3) nanoparticles synthesized through the chemical precipitation method* [148].

4.2.3. Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)

Pentru o caracterizare complementară a pulberilor de oxid de fier nanostructurat s-a realizat un studiu vibrațional folosind spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR) cu scopul de a confirma formarea oxidului de fier. Conform fig. 4.2.20 și 4.2.21, spectrele (FT-IR) ale pulberilor P_5 și P_8 elaborate prin sinteza hidrolitică la 65^0C au fost înregistrate în intervalul de 400-4000 cm^{-1}.

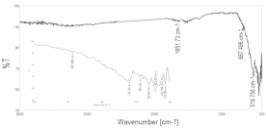


Fig. 4.2.20 Spectrul FT-IR al pulberii P_{5s}

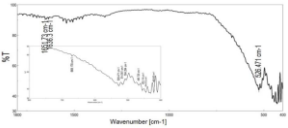


Fig. 4.2.21 Spectrul FT-IR al pulberii P_{8s}

Benzile puternice sub 700 cm^{-1} reprezintă trăsături caracteristice Fe_2O_3 și sunt atribuite modului de întindere Fe-O [149].

4.3. Elaborarea oxidului de fier dopat cu K la 65^0C

Soluţia constructivă folosită pentru creşterea suprafeţei active a cordieritei este fie prin diminuarea dimensiunii de particulă, fie prin doparea oxidului de fier cu alte elemente, pentru sporirea activităţii catalitice, de exemplu metale alcaline, K. Potasiul a fost ales ca dopant, deoarece ajută la modificarea proprietăților structurale și electronice ale materialului, facilitând formarea speciilor O^-/O^{2-}, creând locuri libere de oxigen necesare pentru detectarea gazelor [151].

4.4. Caracterizarea morfo-structurală a pulberilor dopate cu K elaborate prin coprecipitare la 65^oC

4.4.1. Caracterizarea morfologică și elementală

Micrografiile SEM ale pulberilor de oxid de fier dopate cu 5% at. K, elaborate prin coprecipitare la 65°C, sunt prezentate în următoarele figuri: fig. 4.4.1 ilustrează micrografia SEM a pulberii dopată și uscată la temperatura camerei, timp de 12h; fig. 4.4.2 ilustrează micrografia SEM a pulberii dopată și calcinată la 300°C, timp de 3h; fig. 4.4.3 ilustrează micrografia SEM a pulberii dopată și calcinată la 800°C, timp de 3h.

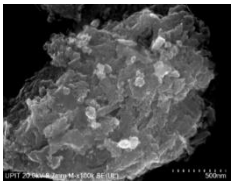


Fig. 4.4.1 Micrografia SEM a probei PK1

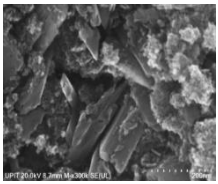


Fig. 4.4.2 Micrografia SEM a probei PK2

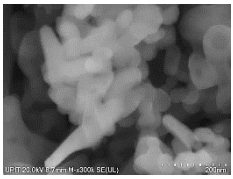


Fig. 4.4.3 Micrografia SEM a probei PK3

Din examinarea imaginilor SEM se constată aglomerarea particulelor, iar cu creșterea temperaturii de calcinare se observă apariția morfologiilor diferitele ale particulelor, care se schimbă de la plachete (fig.4.4.2), la poliedre cu forme neregulate (fig.4.4.3).

Prezența ionului dopant K este pusă în evidență prin metoda de analiză EDS.

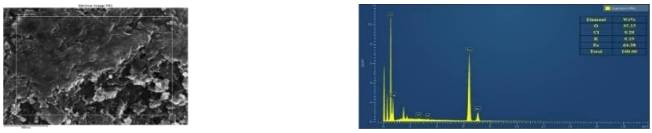


Fig. 4.4.4 Aria selectată și analiza chimică elementală EDS pentru pulberea PK1 dopată cu 5% at K^+, elaborată la 65 ^oC, prin coprecipitare

Din observarea spectrelor EDS (fig.4.4.6) se poate identifica apariția pick-urilor corespunzătoare elementelor Fe, O, K și Cl. Prezența Cl^- se explică prin faptul că nu s-a eliminat complet la spălarea cu apă distilată și alcool etilic. În spectrul EDS pentru proba PK3 s-au regăsit doar pick-uri de Fe și O, absența pick-ului de K putându-se explica prin faptul că, s-a evaporat la temperatura de calcinare mai mare, 800 ^oC (potasiul rezistă până la temperatura de topire 770 ^oC).

4.4.2. Caracterizarea structurală

Din suprapunerea spectrelor de radiații X ale pulberilor dopate elaborate prin sinteza hidrolitică la 65^oC, prezentate în figura 4.4.5, se observă formarea pick-urilor de difracție corespunzătoare unei singure faze cristaline, Fe_2O_3, hexagonală cu grupul spațial R-3c în probele PK2, respectiv PK3, în acord cu fișa PDF4+2020- DB: 01-085-0596, iar pentru proba PK1 s-a identificat formarea fazei cristaline, goetită, FeO(OH), în acord cu fișa PDF4+2020- DB: 01-073-6522, nu s-a identificat K cristalizat, ceea ce demonstrează că doparea s-a realizat cu succes.

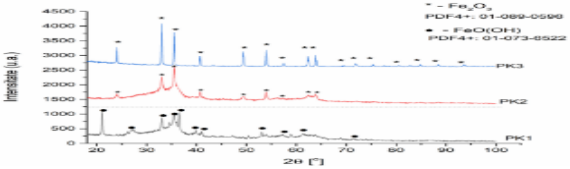


Fig. 4.4.5. Suprapunerea spectrelor de radiații X ale pulberilor dopate PK1, PK2 şi PK3

4.4.2.1. Variația parametrilor de rețea pentru pulberile pure și dopate în funcție de temperatura de sinteză

Conform suprapunerii spectelor (fig.4.4.6) de difracție, atât pentru pulberile dopate cât și pentru cele pure, se poate observa o singură fază, hematită.

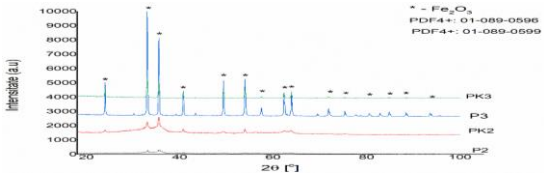


Fig. 4.4.6. Suprapunerea spectrelor de radiații X ale pulberilor pure P_2, P_3 şi dopate PK2, PK3

Din analiza spectelor de difracție de radiație X, coroborate cu datele privind parametrii cristalografici putem afirma că doparea cu K s-a realizat cu succes și poate fi una de tip substituțional, deoarece fazele asociate compușilor pe bază de K nu apar în spectru și parametrul cristalografic a este mai mare după dopare. Raza atomică de K este de 220 pm, în timp ce raza atomică de fier este 125 pm, astfel încât putem concluziona că un atom de K substituie un atom de Fe și provoacă o creșterea a parametrului de rețea.

4.5. Concluzii privind elaborarea oxidului de fier nanostructurat la 65^{0}C

Rezultatele privind elaborarea oxidului de fier nanostructurat la 65^{0}C au fost sintetizate în tabelul 4.1

Tabelul 4.1 Rezultate SEM, XRD și FT-IR pentru sinteza hidrolitică la 65°C

Cod probă	Parametri	Rez. SEM Morfologie/ Dim. medie particulă (nm)	Rez. XRD Fază/ Dim.cristalit (nm)	Rez. FT-IR (cm^{-1})
1P/P_3	0,1M Fe^{3+}, pH=11/65°C 800 ^{o}C	Sferă /65 nm	Hematită / NaCl	
2P/P_6	0,4M Fe^{3+}, pH=11/65°C 800°C	Sferă/ 87 nm	Hematită / NaCl	
3P/P_9	0,7M Fe^{3+}, pH=11/ 65°C 800 ^{o}C	Sferă/ 93 nm	Hematită / NaCl	
1P/P_{3s}	0,1M Fe^{3+}, pH=11/65°C 800 ^{o}C	Sferă /60 nm	Hematită / 48 nm	
2P/P_{6s}	0,4M Fe^{3+}, pH=11/65°C 800°C	Sferă /74 nm	Hematită / 58 nm	
3P/P_{9s}	0,7M Fe^{3+}, pH=11/ 65°C 800 ^{o}C	Sferă/ 88 nm	Hematită / 59 nm	
1P/P_{2s}	0,1M Fe^{3+}, pH=11/65°C 300 ^{o}C	Sferă /plachetă/6/30 nm	Hematită / 8nm	
2P/P_{5s}	0,4M Fe^{3+}, pH=11/65°C 300°C	Sfere/plachetă/ 8 nm/ 31 nm	Hematită / 23 nm	669 cm^{-1}
3P/P_{8s}	0,7M Fe^{3+}, pH=11/ 65°C 300 ^{o}C	Sfere/plachetă/ 9 nm/41 nm	Hematită / 24 nm	669 cm^{-1}
PK2	0,1M Fe^{3+}0,025M K^+, pH=11/ 65°C /300 ^{o}C	Plachetă/ 161 nm	Hematită / 8 nm	
PK3	0,1M Fe^{3+}, 0,025 M K^+pH=11/ 65°C /800 ^{o}C	Poliedru / 64 nm	Hematită / 48 nm	

Parametrii necesari pentru sinteza oxidului de fier nanostructurat pur la 65°C sunt: 0,1M $FeCl_3$ / 0,4M $FeCl_3$ / 0,7M $FeCl_3$; 2M NaOH; pH=11; $t_{sinteză}$=2h30min; $t_{calcinare}$=300 ^{o}C; $t_{calcinare}$=3h, spălare după calcinare; parametrii necesari pentru sinteza oxidului de fier nanostructurat dopat cu K la 65 ^{o}C sunt: 0,1M $FeCl_3$; 0,025M KCl; 2M NaOH; pH=11; $t_{sinteză}$=2h30min; $T_{calcinare}$=800°C; $t_{calcinare}$=3h.

4.6. Elaborarea oxidului de fier nanostructurat la 85ºC

Elaborarea oxidului de fier nanostructurat s-a realizat utilizând același protocol experimental (v.§ 4.1), singurul parametru care variază este temperatura. Prin această sinteză s-au obținut 3 pulberi corespunzătoare concentrațiilor de 0,1 M $FeCl_3$, 3 pulberi pentru o concentrație de 0,4 M $FeCl_3$ și 3 pulberi pentru o concentratie de 0,7 M $FeCl_3$.

4.7. Caracterizarea morfo-structurală a pulberilor elaborate la 85ºC

4.7.1. Caracterizarea morfologică și elementală

Microscopia electronică de baleiaj cu cuplaj EDS a fost utilizată pentru caracterizarea morfologiei şi compoziţiei elementale a pulberilor elaborate prin sinteza hidrolitică la 85°C. Fig. 4.7.1, 4.7.4 și 4.7.7 prezintă micrografiile SEM ale pulberii, colectate și uscate în aer timp de 12h. Fig. 4.7.2, 4.7.5 și 4.7.8 prezintă micrografiile SEM ale pulberii calcinate la 300 °C, timp de 3h. Fig. 4.7.3, 4.7.6 și 4.7.9 prezintă micrografiile SEM ale pulberii calcinate la 800 °C , timp de 3h, din loturile 4P, 5P și 6P.

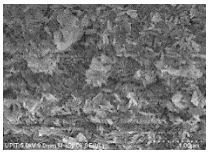


Fig. 4.7.1 Micrografie SEM a probei P_{10} din lotul 4P

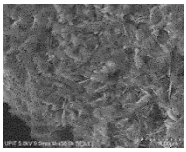


Fig. 4.7.2 Micrografie SEM a probei P_{11} din lotul 4P

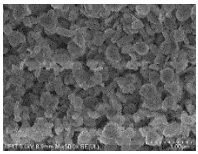


Fig. 4.7.3 Micrografie SEM a probei P_{12} din lotul 4P

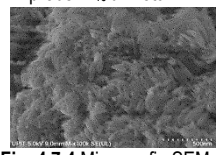


Fig. 4.7.4 Micrografie SEM a probei P_{13} din lotul 5P

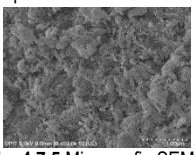


Fig. 4.7.5 Micrografie SEM a probei P_{14} din lotul 5P

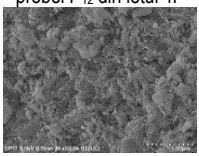
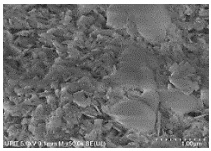


Fig. 4.7.6 Micrografie SEM a probei P_{15} din lotul 5P



. 4.7.7 Micrografie SEM a probei P_{16} din lotul 6P

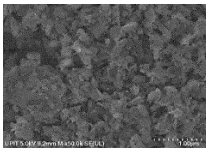


Fig. 4.7.8 Micrografie SEM a probei P_{17} din lotul 6P

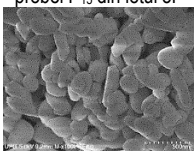


Fig. 4.7.9 Micrografie SEM a probei P_{18} din lotul 6P

Din analiza imaginilor SEM se observă aglomerarea particulelor specifice sintezei apoase, iar cu creșterea temperaturii, diferite morfologii ale particulelor se schimbă de la fusuri (fig.4.7.1, 4.7.4), la plachete cu formă neregulată fig.4.7.2, 4.7.5, 4.7.7, 4.7.8 până la formă sferică (fig.4.7.3, 4.7.6, 4.7.9). Comparativ cu rezultatele

obținute de Farahmandjou M. și colaboratorii săi, se observă că prin creșterea temperaturii sintezei de elaborare a oxidului de fier, morfologia particulelor se schimbă de la plachete la sfere [153]. Suprapunerea de spectre EDS este prezentată în figura 4.7.10.

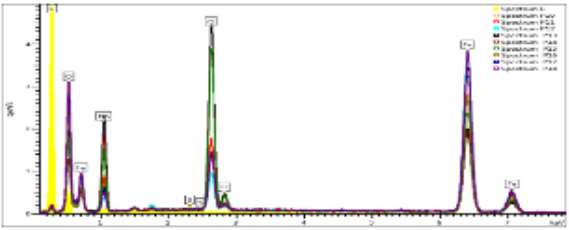


Fig. 4.7.10 Suprapunerea spectrelor EDS ale pulberilor din loturile 4P, 5P şi 6P

Din analiza spectrelor EDS se poate observa apariţia pick-urilor corespunzătoare elementelor Fe, O, Na, Cl. Prezenţa impurităţilor (Cl^-) în spectre indică necesitatea spălării pulberilor cu etanol și apă distilată așa cum s-a observat și la sinteza la 65°C.

Îmbunătățirea procesului de elaborare Procesul de elaborare s-a îmbunătățit prin introducerea etapei de spălare, după calcinarea precipitatelor. Pulberile de oxid de fier, spălate cu apă distilată și alcool etilic pentru îndepărtarea impurităților, din procesul de elaborare au fost din nou caracterizate morfologic prin SEM, iar morfologiile sunt prezentate în următoarele figuri: fig. 4.7.11, 4.7.13 și 4.7.15 ilustrează micrografiile SEM ale pulberilor calcinate la 300°C, timp de 3 h, după spălare; fig. 4.7.12, 4.7.14 și 4.7.16 ilustrează micrografiile SEM ale pulberilor calcinate la 800°C, timp de 3 h, după spălare.

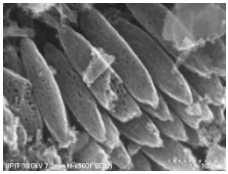


Fig. 4.7.11 Micrografie SEM a probei P_{11s} din lotul 4P

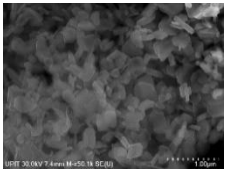


Fig. 4.7.12 Micrografie SEM a probei P_{12s} din lotul 4P

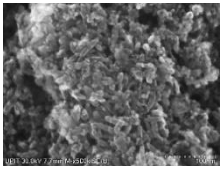


Fig. 4.7.13 Micrografie SEM a probei P_{14s} din lotul 5P

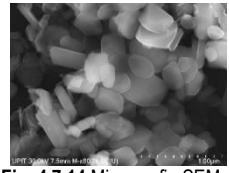


Fig. 4.7.14 Micrografie SEM a probei P_{15s} din lotul 5P

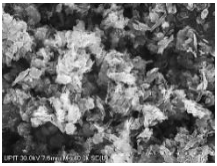


Fig. 4.7.15 Micrografie SEM a probei P_{17s} din lotul 6P

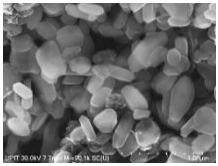


Fig. 4.7.16 Micrografie SEM a probei P_{18s} din lotul 6P

Din analiza imaginilor SEM se observă aglomerarea particulelor, iar cu creșterea temperaturii de calcinare, morfologia particulelor se schimbă de la fusuri (fig.4.7.14) la plachete și sfere (fig. 4.7.15; 4.7.17). Suprapunerea spectrelor EDS este prezentată în fig. 4.7.17.

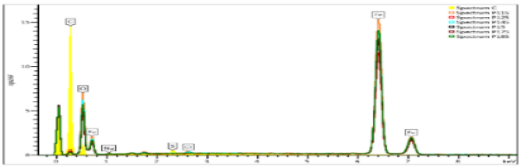


Fig. 4.7.17 Suprapunerea spectrelor EDS ale pulberilor P_{11s},P_{12S}, P_{14s},P_{15S}, P_{17s},P_{18S} din loturile 4P, 5P şi 6P, după spălare

Din analizele EDS se poate observa doar prezenţa pick-urilor de Fe și O din pulberile P_{12s} ,P_{14s}, P_{17s} și P_{18s}. Prezența urmelor de Cl^- în pulberile P_{11s}, P_{14s}, poate fi explicată prin faptul că, ionul de Cl^- nu s-a eliminat complet în urma spălărilor repetate cu apă distilată și alcool etilic.

4.7.2. Caracterizarea structurală

Analiza de faza calitativă Figura 4.7.25 prezintă suprapunerea spectrelor de radiații X pentru pulberile din loturile 4P, 5P, 6P elaborate prin sinteza hidrolitică la temperatura de 85°C.

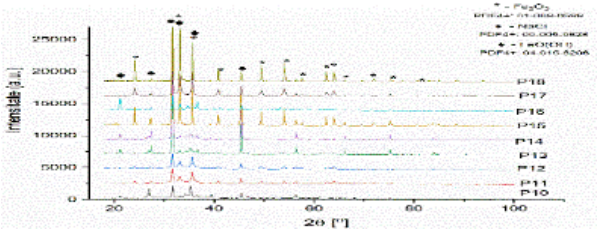


Fig. 4.7.18 Suprapunerea spectrelor de radiații X ale pulberilor din loturile 4P, 5P şi 6P,

Se remarcă în spectrele de radiații X ale pulberilor, prezența pe lânga faza majoritară hematită, şi maxime secundare asociate unor faze ca, de exemplu, goetită, akaganeită și clorură de sodiu.

Analiza de fază calitativă și cantitativă după îmbunătățirea procesului de elaborare În fig. 4.7.26 este prezentată suprapunerea de spectre de radiații X ale pulberilor elaborate prin sinteza hidrolitică la 85^{0}C, după spălare pentru loturile 4P, 5P și 6P.

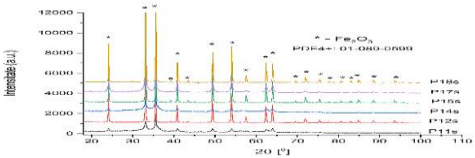


Fig. 4.7. 19 Suprapunerea spectrelor de radiații X ale pulberilor din loturile 4P, 5P şi 6P, după spălare

Din analiza suprapunerii spectrelor de radiații X prezentate mai sus se pot observa maximele de difracţie caracteristice structurii hexagonale a hematitei.

4.7.2.1. Variația dimensiunii de cristalit în funcție de concentrația precursorului

În cazul pulberilor elaborate prin sinteza hidrolitică la 85^{0}C, la temperaturi de calcinare de 300^{0}C, respectiv de 800^{0}C se observă, că prin creșterea concentrație precursorului Fe^{3+} de la 0,1M la 0,7M s-a constatat o creștere a dimensiunii de cristalit (Fig.4.7.27 și 4.7.28). Acestă variație s-a dovedit a fi în acord cu rezultatele obținute și de Fouad în lucrarea cu titlul *Improved size, morphology and crystallinity of hematite (α-Fe_2O_3) nanoparticles synthesized via the precipitation route using ferric sulfate precursor* [155], în care se precizează că dimensiunea calculată cu relația Scherrer a variat de la 14 nm până la 26 nm în funcție de concentrația precursorului.

4.7.2.2. Variația dimensiunii de cristalit în funcție de temperatura de sinteză

Comparativ cu rezultatele obținute prin sinteza hidrolitică la 65^{0}C se constată că odată cu creșterea temperaturii de sinteză cresc și dimensiunile de cristalit. Pentru 0,1 M Fe^{3+} și temperatura de calcinare 300°C, dimensiunea de cristalit a variat de la 8 nm la 11nm, în funcție de temperatura de sinteză de la 65^{0}C la 85^{0}C. Rezultatele obținute și de Aleksandr Spivakov și colaboratorii săi relevă că prin creșterea temperaturii sintezei de elaborare a oxidului de fier cresc dimensiunile de cristalit [156].

4.8. Elaborarea oxidului de fier nanostructurat dopat cu K la 85^{0}C

Elaborarea oxidului de fier nanostructurat dopat cu 5% at. K s-a realizat după metoda prezentată în subcapitolul 4.3, temperatura fiind singurul parametru care s-a variat. Echipamentele utilizate în această sinteză sunt aceleași ca și pentru oxidul de fier nanostructurat pur.

4.9. Caracterizarea morfo-structurală a pulberilor dopate cu K elaborate prin coprecipitare la 85°C

4.9.1. Caracterizarea morfologică și elementală

Micrografiile SEM ale pulberilor de oxid de fier dopate cu 5% at. K obținute prin coprecipitare la 85^{0}C sunt prezentate în figurile 4.9.1; 4.9.2 și 4.9.3 , astfel: fig. 4.9.1 ilustrează micrografia SEM a pulberii dopată și uscată la temperatura camerei, timp de 12h; fig. 4.9.2 ilustrează micrografia SEM a pulberii dopată și calcinată la 300°C, timp de 3h; fig. 4.9.3 ilustrează micrografia SEM a pulberii dopată și calcinată la 800°C, timp de 3h.

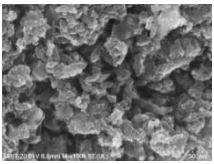


Fig. 4.9.1 Micrografie SEM a probei PK4

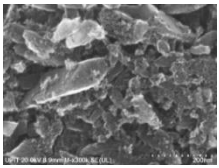


Fig. 4.9.2 Micrografie SEM a probei PK5

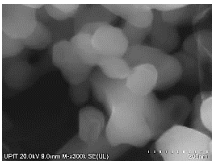
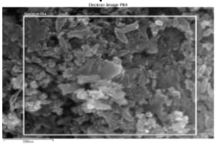


Fig. 4.9.3 Micrografie SEM a probei PK6

Din imaginile SEM se poate observa că particulele sunt aglomerate, iar cu creșterea temperaturii de calcinare se constată apariția diferitelor morfologii ale particulelor care se schimbă de la plachete cu forme neregulate (fig.4.9.2), la sfere și poliedre neregulate (fig.4.9.3). Prin metoda de analiza EDS s-a pus în evidentă prezenta ionului dopant, K.



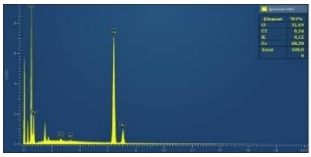


Fig. 4.9.4 Aria selectată și analiza chimică elementală EDS pentru pulberea PK4+5% at. K ,elaborată la 85^{0}C prin coprecipitare

Din imaginile spectrelor EDS (fig.4.9.4) se poate observa apariția pick-urilor corespunzătoare elementelor Fe, O, K și Cl. Prezența urmelor ionului de clor (Cl^-) în pulberile PK4 și PK5 poate fi explicată prin faptul că, acesta (Cl^-) nu s-a eliminat în urma spălărilor repetate cu apă distilată și alcool etilic.

4.9.2. Caracterizarea structurală

Caracterizarea structurală realizară prin XRD se prezintă prin suprapunerea de spectre de radiații X ale pulberilor dopate cu K elaborate prin sinteza hidrolitică la 85^{0}C, în fig. 4.9.7.

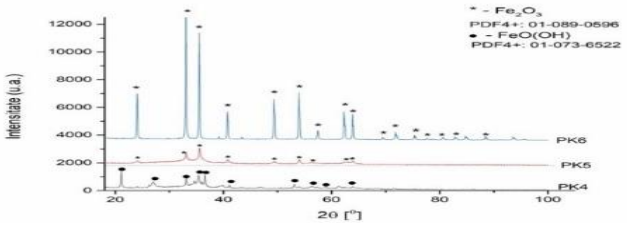


Fig. 4.9.5 Suprapunerea spectrelor de radiații X ale pulberilor dopate PK4, PK5 şi PK6

Din analiza suprapunerii spectrelor de radiații X prezentate mai sus se pot observa pentru pulberile PK5 și PK6 maximele de difracţie caracteristice structurii hexagonale a hematitei, iar pentru pulberea PK4 s-a identificat o singură fază cristalină, goetită.

4.10. Concluzii privind elaborarea oxidului de fier nanostructurat la 85^{0}C

Rezultatele privind elaborarea oxidului de fier nanostructurat la 85^{0}C au fost sintetizate în tabelul 4.2

Tabelul 4.1 Rezultate SEM, XRD și FT-IR pentru sinteza hidrolitică la 85°C

Cod probă	Parametri	Rezultate SEM Morfologie/ Dim. Medie particulă (nm)	Rezultate XRD Fază/ Dim.cristalit (nm)	Rezultate FT-IR (cm^{-1})
4P/P$_{12}$	0,1M Fe^{3+}, pH=11/85°C/ 800 ^{o}C	Sferă /95 nm	Hematită / NaCl	
5P/P$_{15}$	0,4M Fe^{3+}, pH=11/85°C/ 800°C	Sferă/ 150 nm	Hematită / NaCl	
6P/P$_{18}$	0,7M Fe^{3+}, pH=11/ 85°C/ 800 ^{o}C	Sferă/ 159 nm	Hematită / NaCl	
4P/P$_{12s}$	0,1M Fe^{3+}, pH=11/85°C /800 ^{o}C	Sferă /plachetă/92 nm/ 237 nm	Hematită / 49nm	
5P/P$_{15s}$	0,4M Fe^{3+}, pH=11/85°C /800°C	Sferă /plachetă/110 nm / 265 nm	Hematită / 58 nm	
6P/P$_{18s}$	0,7M Fe^{3+}, pH=11/ 85°C /800 ^{o}C	Sferă/ poliedru / 128 nm / 249	Hematită / 59 nm	
4P/P$_{11s}$	0,1M Fe^{3+}, pH=11/85°C /300 ^{o}C	Fus / 54 nm /221 nm	Hematită / 11nm	
5P/P$_{14s}$	0,4M Fe^{3+}, pH=11/85°C/ 300°C	Sfere/plachetă/ 9 nm/ 40 nm	Hematită / 12 nm	669 cm^{-1}
6P/P$_{17s}$	0,7M Fe^{3+}, pH=11/ 85°C /300 ^{o}C	Plachetă /268 nm	Hematită / 24 nm	669 cm^{-1}

Parametrii necesari pentru sinteza oxidului de fier nanostructurat pur la 85°C sunt: 0,4 $FeCl_3$; 2M NaOH; pH=11; $t_{sinteză}$=2h30min; $T_{calcinare}$=300°C; $t_{calcinare}$=3h, spălare după calcinare; parametrii necesari pentru sinteza oxidului de fier nanostructurat dopat cu K la 85°C sunt: 0,1M $FeCl_3$; 0,025M KCl; 2M NaOH; pH=11; $t_{sinteză}$=2h30min; $T_{calcinare}$=800°C; $t_{calcinare}$=3h.

4.11. Elaborarea oxidului de fier nanostructurat prin sinteza hidrolitică asistată de microunde

Sinteza hidrolitică a oxidului de fier asistată de microunde constă în hidroliza soluțiilor precursoare în prezența agentului de hidroliză, care au fost supuse încălzirii dielectrice generată de interacțiunile dintre momentele dipolului molecular și radiațiile electromagnetice de înaltă frecvență.

4.12. Caracterizarea morfo-structurală a pulberilor elaborate prin sinteza hidrolitică asistată de microunde

4.12.1. Caracterizarea morfologică şi elementală

Morfologia şi compoziţia elementală ale pulberilor din loturile 7P, 8P respectiv 9P au fost studiate prin microscopie electronică de baleiaj. Micrografiile pulberilor de oxid de fier elaborate prin sinteza hidrolitică asistată de microunde sunt prezentate în următoarele figuri: fig. 4.12.1, 4.12.4 și 4.12.7 ilustrează micrografiile SEM ale pulberii colectate și uscate în aer; fig. 4.12.2, 4.12.5 și 4.12.8 ilusteaza micrografiile SEM ale pulberii calcinate la 300°C, timp de 3h; fig. 4.12.3, 4.12.6 și 4.12.9 ilusteaza micrografiile SEM ale pulberii calcinate la 800°C, timp de 3.

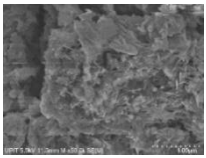


Fig. 4.12.1 Micrografie SEM a probei P_{19} din lotul 7P

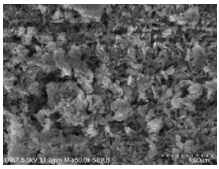


Fig. 4.12.2 Micrografie SEM a probei P_{20} din lotul 7P

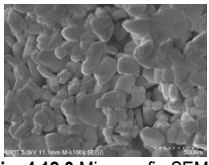


Fig. 4.12.3 Micrografie SEM a probei P_{21} din lotul 7P

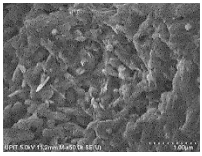


Fig. 4.12.4 Micrografie SEM a probei P_{22} din lotul 8P

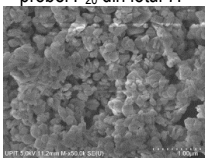


Fig. 4.12.5 Micrografie SEMa probei P_{23} din lotul 8P

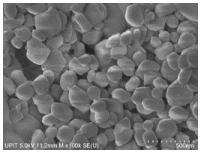


Fig. 4.12.6 Micrografie SEM a probei P_{24} din lotul 8P

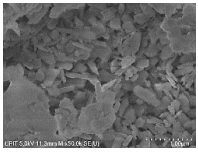


Fig. 4.12.7 Micrografie SEMa probei P_{25} din lotul 9P

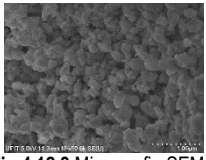


Fig.4.12.8 Micrografie SEM a probei P_{26} din lotul 9P

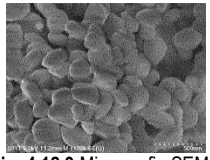


Fig. 4.12.9 Micrografie SEM a probei P_{27} din lotul 9P

Din analiza imaginilor SEM se observă aglomerarea particulelor, iar cu creșterea temperaturii, se observă că, morfologia particulelor se schimbă de la plachete

(fig. 4.12.1, 4.12.7, 4.12.7, 4.12.2, 4.12.3) la sfere (fig. 4.12.3, 4.12.6., 4.12.9). În fig. 4.12.10 este prezentată suprapunere de spectre EDS ale pulberilor din loturile 7P, 8P şi 9P.

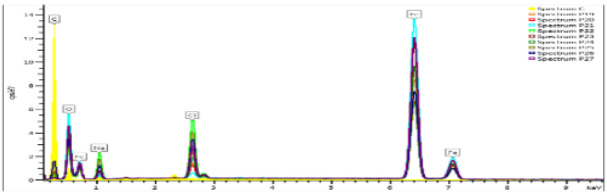


Fig. 4.12.10 Suprapunerea spectrelor EDS ale pulberilor din loturile 7P, 8P şi 9P

Din analizele EDS se poate observa prezenţa impurităţilor (NaCl) care indică necesitatea spălării pulberilor cu etanol.

Îmbunătățirea procesului de sinteză Procesul de elaborare s-a îmbunătățit prin introducerea etapei de spălare, după calcinarea precipitatelor. Pulberile de oxid de fier, spălate cu apă distilată și alcool etilic pentru îndepărtarea impurităților, din procesul de elaborare au fost din nou caracterizate morfologic prin SEM, iar morfologiile sunt prezentate în următoarele figuri: fig. 4.12.14, 4.12.16 și 4.12.18 ilustrează micrografiile SEM ale pulberii calcinate la 300°C timp de 3h, după spălare; fig. 4.12.15, 4.12.17 și 4.12.19 ilustrează micrografiile SEM ale pulberii calcinate la 800°C timp de 3h, după spălare.

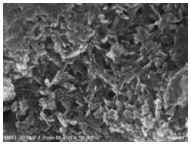


Fig. 4.12.11 Micrografie SEM a probei P_{20s} din lotul 7P

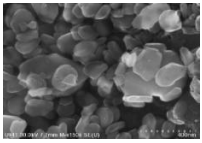


Fig. 4.12.12 Micrografie SEM a probei P_{21s} din lotul 7P

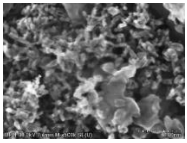


Fig. 4.12.13 Micrografie SEM a probei P_{23s} din lotul 8P

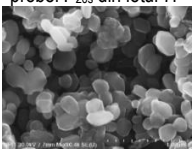


Fig. 4.12.14 Micrografie SEM a probei P_{24s} din lotul 8P

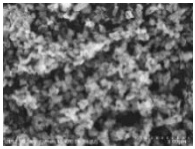


Fig. 4.12.15 Micrografie SEM a probei P_{26s} din lotul 9P

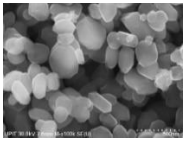


Fig. 4.12.16 Micrografie SEM a probei P_{27s} din lotul 9P

Din analiza imaginilor SEM se poate observa aglomerarea particulelor, iar cu creșterea temperaturii de calcinare, morfologia particulelor se schimbă de la plachete (fig.4.12.14., 4.12.16, și 4.12.18) la formă de sferă și poliedre cu formă neregulată (fig.4.12.15, 4.12.17 și 4.12.19). Valorile măsurate au fost folosite pentru a calcula o valoare medie pentru fiecare pulbere din loturi diferite. Figura 4.12.17 ilustrează suprapunerea de spectre EDS ale pulberilor din loturile 7P, 8P şi 9P.

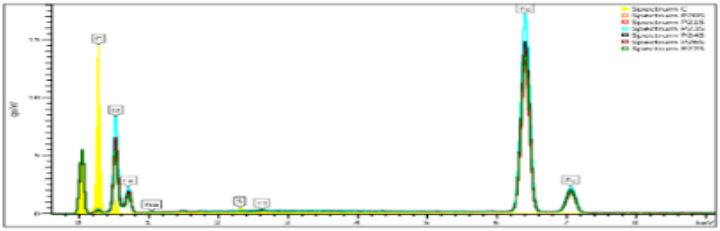


Fig. 4.12.17 Suprapunerea spectrelor EDS ale pulberilor din loturile 7P, 8P şi 9P, după spălare

Din analizele EDS se poate observa prezenţa elementelor Fe și O pentru pulberile P_{20s}, P_{26s}, P_{27s}. Prezența urmelor ionului de clor (Cl^-) din pulberile P_{21s} ,P_{23s}, P_{24s} poate fi explicată prin faptul că, acesta (Cl^-) nu s-a eliminat în urma spălărilor repetate cu apă distilată și alcool etilic.

4.12.2. Caracterizarea structurală

Analiza de faza calitativă Suprapunerea de spectre de radiații X ale pulberile din loturile 7P, 8P, 9P elaborate prin sinteza hidrolitică asistată de microunde este prezentată în figura 4.12.18.

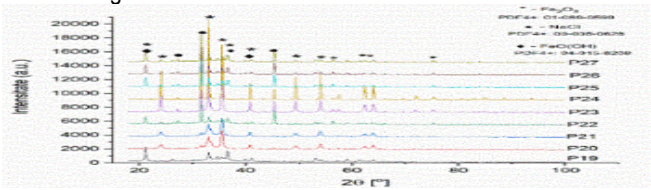


Fig. 4.12.18 Suprapunerea spectrelor de radiații X ale pulberilor din loturile 7P, 8P şi 9P, înainte de spălare

Putem menţiona faptul că în spectrele de radiații X ale pulberilor pe lângă faza majoritară hematită sunt evidenţiate şi maxime secundare asociate unor faze de clorură de sodiu. Apariţia clorurii de sodiu în spectre se consideră impuritate din procesul de elaborare ale pulberilor.

Analiza de fază calitativă și cantitativă după îmbunătățirea procesului de elaborare Pentru îmbunătățirea procesului de sinteză cu scopul de a obține o singură fază se introduce operația de spălare după calcinarea precipitatelor. Aceasta reprezintă suprapunerea spectrelor de radiații X pentru pulberile spălate din loturile 7P, 8P, 9P, elaborate prin sinteza hidrolitică asistată de microunde. Analiza structurală este prezentată în fig. 4.12.19

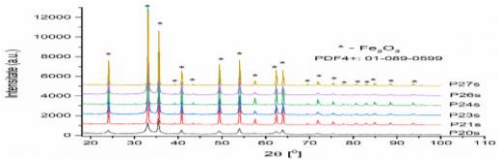


Fig. 4.12.19 Suprapunerea spectrelor de radiații X ale pulberilor din loturile 7P, 8P şi 9P, după spălare

Spectrele de radiații X, prezentate mai sus, evidențiază formarea unei singure faze caracteristice hematitei cu o structură hexagonală în acord cu ICDD-PDF-01-089-0599.

4.12.2.1. Variația dimensiunii de cristalit în funcție de concentrația precursorului

Creșterea dimensiunii de cristalit în funcție de concentrația molară a precursorului Fe^{3+} de la 0,4 M până la 0,7 M a fost observată și în cazul pulberilor de hematită elaborate prin sinteza hidrolitică asistată de microunde.Rezultatele sunt în concordanță cu cele obținute de Ibrahim și colaboratorii săi, în care se specifică că prin creșterea concentrației Fe^{3+} are loc o creștere a dimensiunii de cristalit [163].

4.13. Elaborarea prin coprecipitare asistată de microunde a oxidului de fier dopat cu K

Sinteza hidrolitică a oxidului de fier asistată de microunde constă în coprecipitarea soluțiilor precursoare 0,1 M $FeCl_3$ și 0,025M KCl în prezența agentului de hidroliză 2 M NaOH, care au fost supuse încălzirii dielectrice generată de interacțiunile dintre momentele dipolului molecular și radiațiile electromagnetice de înaltă frecvență. Precursorii utilizați în sinteza hidrolitică asistată de microunde au fost de calitate analitică.

4.14. Caracterizarea morfo-structurală a pulberilor dopate cu K elaborate prin coprecipitare asistată de microunde

4.14.1. Caracterizarea morfologică și elementală

În fig. 4.14.1; 4.14.2 și 4.14.3 sunt prezentate micrografiile SEM ale pulberilor de oxid de fier dopate cu 5% at. K elaborate prin coprecipitare asistată de microunde, astfel: fig. 4.14.1 ilustrează micrografia SEM a pulberii dopată și uscată la temperatura camerei, timp de 12h; fig. 4.14.2 ilustează micrografia SEM a pulberii dopată și calcinată la 300°C, timp de 3h; fig. 4.14.3 ilustează micrografia SEM a pulberii dopată și calcinată la 800°C, timp de 3h.

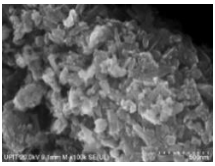


Fig. 4.14.1 Micrografie SEM a probei PK7

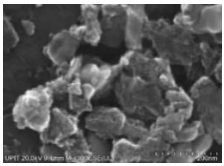


Fig. 4.14.2 Micrografie SEM a probei PK8

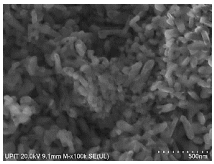
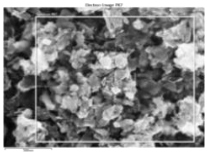


Fig. 4.14.3 Micrografie SEM a probei PK9

Din imaginile SEM se poate observa aglomerarea particulelor specifice procesului de sinteză hidrolitică, iar odată cu creșterea temperaturii de calcinare se constată apariția morfologiilor diferite ale particulelor, care se schimbă de la plachete (fig.4.14.2) la poliedre cu forme neregulate (fig.4.14.3).



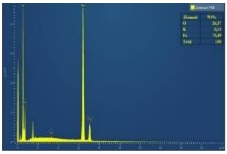


Fig. 4.14.4 Aria selectată și analiza chimică elementală EDS pentru pulberea PK7 dopată cu 5% at. K prin coprecipitare asistată de microunde

Din imaginile spectrelor EDS (fig.4.14.4) se poate observa apariția pick-urilor corespunzătoare elementelor Fe, O, K.

4.14.2. Caracterizarea structurală

Caracterizarea structurală realizată prin XRD se prezintă prin suprapunerea de spectre de radiații X ale pulberilor dopate cu K elaborate prin sinteza hidrolitică asistată de microunde.

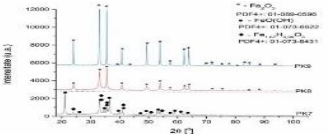


Fig.4.14.1 Suprapunerea spectrelor de radiații X ale pulberilor dopate cu K PK7, PK8 şi PK9

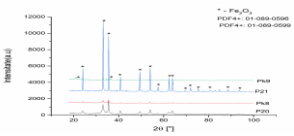


Fig.4.14.2 Suprapunerea de spectre de radiații X ale pulberilor pure P_{20}, P_{21} şi dopate cu K PK8, PK9

Din analiza suprapunerii spectrelor de radiații X prezentate mai sus se pot observa pentru pulberile PK8 și PK9 maximele de difracţie caracteristice structurii hexagonale a hematitei, iar pentru pulberea PK7 s-au identificat următoarele faze: goetită (FeO(OH)) și hematită nesoechiometrică ($Fe_{1,67}H_{0,99}O_3$). Prezența unei singure faze, hematită, se confirmă și în cazul pulberilor pure și dopate cu K, elaborate prin sinteza hidrolitică asistată de microunde, prin suprapunerea spectrelor de radiații X (fig.4.14.2).

4.15. Concluzii privind elaborarea oxidului de fier nanostructurat prin sinteza hidrolitică asiatată de microunde

Rezultatele privind elaborarea oxidului de fier nanostructurat prin sinteza hidrolitică asiatată de microunde sunt sintetizate în tabelul 7.3

Tabelul 7. 1 Rezultate SEM, XRD și FT-IR pentru sinteza hidrolitică asistată de microunde

Cod probă	Parametri	Rez. SEM Morfologie/ Dim. Medie particulă (nm)	Rez. XRD Fază/ Dim.cristalit (nm)	Rez. FT-IR (cm^{-1})
$7P/P_{21}$	0,1M Fe^{3+}, pH=11/200 W/ 800 ^{o}C	Sferă /113 nm	Hematită/NaCl	
$8P/P_{24}$	0,4M Fe^{3+}, pH=11/300 W/ 800°C	Sferă/ 145 nm	Hematită/NaCl	
$9P/P_{27}$	0,7M Fe^{3+}, pH=11/ 400 W/ 800 ^{o}C	Sferă/ 171 nm	Hematită/NaCl	
$7P/P_{21s}$	0,1M Fe^{3+}, pH=11/200 W/ 800 ^{o}C	Sferă /98nm	Hematită /49 nm	
$8P/P_{24s}$	0,4M Fe^{3+}, pH=11/300 W/ 800°C	Sferă /plachetă/126 nm /176 nm	Hematită /60 nm	
$9P/P_{27s}$	0,7M Fe^{3+}, pH=11/ 400 W/ 800 ^{o}C	Sferă/ 131 nm	Hematită /62 nm	
$7P/P_{20s}$	0,1M Fe^{3+}, pH=11/300 W /300 ^{o}C	Plachetă/ 110 nm	Hematită /10 nm	
$8P/P_{23s}$	0,4M Fe^{3+}, pH=11/85°C /300°C	Plachetă/ 252 nm	Hematită /31 nm	669 cm^{-1}
$9P/P_{26s}$	0,7M Fe^{3+}, pH=11/ 85°C /300 ^{o}C	Plachetă/ 395 nm	Hematită /33 nm	669 cm^{-1}
PK8	0,1M Fe^{3+}0,025 M K^{+}, pH=11/ 350W//300 ^{o}C	Plachetă/ 117 nm	Hematită /15 nm	
PK9	0,1M Fe^{3+}, 0,025 M K^{+} pH=11/ 350 W /800 ^{o}C	Poliedru/plachetă / 75 nm/174 nm	Hematită / 40 nm	

Parametrii necesari pentru pentru sinteză hidrolitică asistată de microunde a oxidului de fier nanostructurat cu dimensiuni de cristalit sub 25 nm sunt: 0,1FeCl3; 2M NaOH; tsinteză = 12 min; 2M NaOH; P= 300 W; pH=11; $T_{calcinare}$=300°C; $t_{calcinare}$=3h, spălare după calcinare; parametrii necesari pentru sinteză hidrolitică asistată de microunde a oxidului de fier nanostructurat dopat cu K cu dimensiuni de cristalit sub 25 nm sunt: 0,1$FeCl_3$; 0,025M KCl; 2M NaOH; $t_{sinteză}$ = 12 min; 2M NaOH; P= 350 W; pH=11; $T_{calcinare}$=300°C; $t_{calcinare}$=3h.

CAPITOLUL 5. Contribuții privind elaborarea oxidului de fier nanostructurat prin sinteza hidrotermală

5.1. Elaborarea oxidului de fier nanostructurat prin sinteza hidrotermală

Sinteza hidrotermală constă într-un tratament termic sub presiune în prezenţa precursorilor şi hidroxizilor, într-o autoclavă ce conţine o soluţie apoasă. Sinteza hidrotermală a fost efectuată la Laboratorul de Materiale Nanostructurate, Institutul de Metale Neferoase şi Rare, Bucureşti.

5.2. Caracterizarea morfo-structurală a pulberilor elaborate prin sinteza hidrotermală

5.2.1. Caracterizarea morfologică și elementală

Micrografiile pulberilor de oxid de fier elaborate prin sinteza hidrotermală sunt prezentate în următoarele figuri: fig. 5.1 ilustrează micrografia SEM a pulberii GP1 la 85^{0}C; fig. 5.2 ilustrează micrografia SEM a pulberii GP2 la 150^{0}C; fig. 5.3 ilustrează micrografia SEM a pulberii GP3 la 200^{0}C.

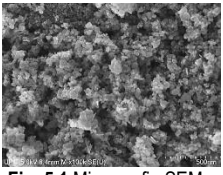


Fig. 5.1 Micrografie SEM a probei GP_1

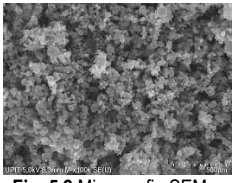


Fig. 5.2 Micrografie SEM a probei GP_2

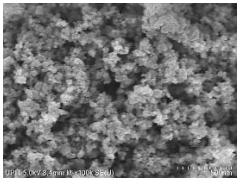


Fig. 5.3 Micrografie SEM a probei GP_3

Pulberea GP_1, elaborată la 85°C, prezintă o morfologie uniformă, în care majoritatea formelor observabile sunt poliedre (fig.5.1). Particulele poliedrice sunt prezentate și în micrografiile pulberei GP_2 sintetizată la 150°C (fig.5.2). Analiza elementală prin EDS ale pulberilor elaborate determină prezența elementelor din compoziție (fig. 5.4).

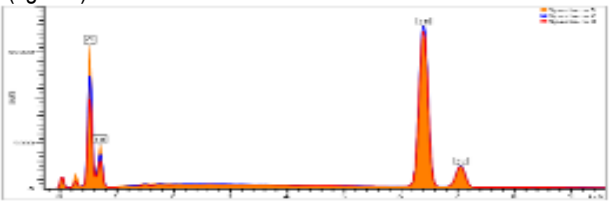


Fig. 5.4 Suprapunere de spectre EDS ale pulberilor GP_1, GP_2 și GP_3

Din analiza spectrelor EDS se poate observa apariţia pick-urilor corespunzătoare elementelor Fe, O, fără impurităţi, ceea ce confirmă că sinteza hidrotermală este o rută optimă pentru obținerea oxidului de fier nanostructurat.

5.2.2. Caracterizarea structurală

Spectrele XRD prezentate în fig. 5.5 arată că toate aceste pulberi prezintă o singură faza cristalină cu structură cubică, magnetită.

Comparând pick-urile de difracție pentru pulberea GP_3, cu GP_2 și GP_1, se observă din spectre, că aceasta prezintă intensităţi mai mari și mai înguste, la temperatură mai mare (200°C). Cristalinitatea pulberilor de magnetită s-a produs la temperatură de 200°C.

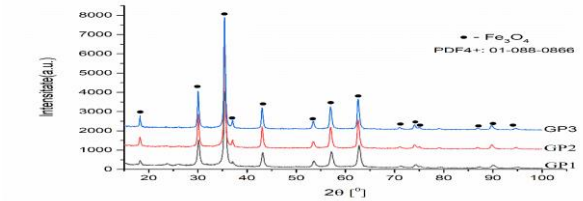


Fig. 5.5 Suprapunerea de spectre de radiații X ale pulberilor GP_1, GP_2 și GP_3

5.2.2.1. Variația dimensiunii de cristalit în funcție de temperatura de sinteza

Odată cu creșterea temperaturii de sinteză se constată o creștere a dimensiunii de cristalit de la 13 nm la 27 nm. Rezultatele experimentale sunt în concordanță cu cercetarea condusă de Phong și colaboratorii săi în lucrarea cu titlul *Iron oxide nanoparticles: tunable size synthesis and analysis in terms of coreshell structure and mixed coercive model* [164].

5.3. Concluzii privind elaborarea oxidului de fier nanostructurat prin sinteza hidrotermală

Rezultatele privind elaborarea oxidului de fier nanostructurat prin sinteza hidrotermală sunt sintetizate în tabelul 7.4

Tabelul 7.2 Rezultate SEM, XRD și FT-IR pentru sinteza hidotermală

Cod probă	Parametri	Rez. SEM Morfologie /Dim. Medie particulă (nm)	Rez. XRD Fază/ Dim.cristalit (nm)
GP_1	0,4M Fe^{3+}, pH=11/ **85 °C**	Poliedru/21 nm	Magnetită/ 13 nm
GP_2	0,4M Fe^{3+}, pH=11/ **150 °C**	Poliedru / 23 nm	Magnetită/16 nm
GP_3	0,4M Fe^{3+}, pH=11/ **200 °C**	Poliedru / 27 nm	Magnetită/27 nm

Parametrii necesari de sinteză hidrotermală a oxidului de fier nanostructurat cu dimensiuni sub 25 nm sunt : $FeCl_2 \cdot 4H_2O$:$FeCl_3 \cdot 6H_2O$=1:2; 0,4M NaOH; $t_{sinteză}$ =85^{0}C; $t_{sinteză}$ = 1h30min; pH=11.

CAPITOLUL 6. Analiza comportamentului mecanic a comprimatelor crude oxidice

6.1. Considerații generale

Vibrațiile constituie în primul rând un produs al progresului tehnic, un agent mecanic cu acțiune dăunătoare asupra oamenilor, cladirilor și mașinilor, și abia în al doilea rând o mișcare a cărei energie este folosită în procese industriale utile.

Mișcarea vibratorie într-un punct al unui sistem poate fi răspunsul la o excitație aplicată sistemului, caracteristicile mișcării depinzând de proprietățile dinamice ale acestuia. Excitația poate fi ”dinamică”, exprimată prin forțe, cupluri sau presiuni, sau ”cinematică”, exprimată prin deplasarea, viteza sau accelerația unui punct al sistemului. Relația excitație-răspuns depinde de sistem.

Analiza în frecvență a vibrațiilor se face în cazul vibrațiilor periodice sau aleatoare, la care se măsoară spectre de frecvență.

6.2 Efectele vibrațiilor asupra degradadării structurilor

Chiar dacă defecțiunea mecanică datorată oboselii materialelor este, de departe, cel mai cunoscut efect de degradare al vibrațiilor, o construcție mecanică vibrantă poate ceda în practică și din alte motive. Defecțiunea poate fi cauzată, de exemplu, de apariția uneia sau a câtorva amplitudini de vibrație excesive (materiale casante, defecțiuni de contact, coliziuni între două sisteme vibrante) sau de faptul că o anumită valoare a amplitudinii de vibrație este depășită pentru o perioadă prea mare de timp. Fenomenul de oboseală se consideră un fenomen mecanic de degradare cecea ce înseamnă o cedarea locală a materialului sau, cu alte cuvinte, o deplasare a straturilor atomice.

6.3. Realizarea comprimatelor crude oxidice

Compactarea pulberilor elaborate prin sinteza hidrolitică în vederea obținerii de comprimate crude s-a realizat urmând 2 etape: ***Umplerea matriței și compactarea.*** Comprimatele crude au fost examinate la microscopul metalografic Olympus BX51M, înainte de testarea la vibrații cu scopul de a evidenția integritatea structurală.

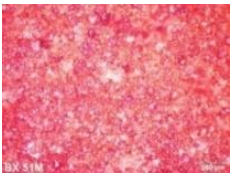


Fig. 6.2. Microstructură în suprafață a C1, M 10X

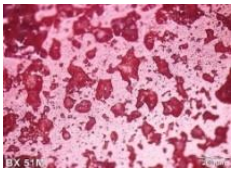


Fig. 6.3 Microstructură în suprafață a C2, M 10X

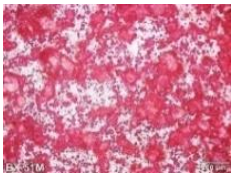


Fig. 6.4 Microstructură în suprafață a C3, M 10X

Prin examenul microscopic s-a pus în evidență lipsa fisurilor ceea ce demonstrează realizarea de comprimate omogene (fig.6.3-.4).

6.4. Măsurarea răspunsului vibrator al ansamblului tobă catalitică în condiții normale de utilizare pe automobil

Frecvențele de excitație ale motorului sunt în funcție de turația acestuia și poate fi calculată cu relația (1) **f=((nr.rot/min)/60·4):2**

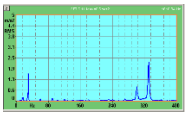


Fig. 6.9 Analiza în frecvență a vibrațiilor măsurate pe carcasa convertorului catalitic la turația 1000 rpm

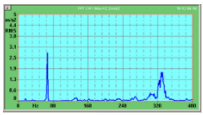


Fig. 6.10 Analiza în frecvență a vibrațiilor măsurate pe carcasa convertorului la turația 2000 rpm

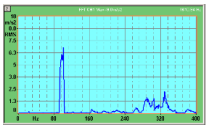


Fig. 6.11 Analiza în frecvență a vibrațiilor măsurate pe carcasa convertorului catalitic la turația 3000 rpm

Au fost efectuate măsurători la 1000 rpm, 2000 rpm și 3000 rpm și rezultatele au fost prelucrate, apoi prin aplicarea FFT (transformată Fourier rapidă), care convertește un semnal în componente spectrale individuale și, astfel, oferă informații de frecvență despre semnal. Din analiza spectrelor de frecvență se evidențiază doua vărfuri/peak-uri caracteristice, astfel primul vârf/peak este localizat în zona, în care apare frecvența de excitație, și al doilea vârf/peak localizat în zona frecvenței de 320 Hz. S-a urmărit integritatea structurală a comprimatelor crude oxidice. Din diagramele de excitație s-a determinat accelerația la frecvența de rezonanță (arms=62,8 m/s2 arms=15,7 m/s2). Aceste valori sunt superioare celor determinate pe suportul convertorului catalitic.

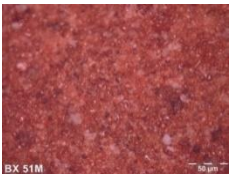


Fig. 6.14 Microstructură în suprafață a C1 după testarea la vibrații: 4h, 300Hz, 62,8 m/s^2, M 10X

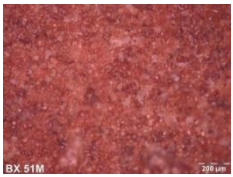


Fig. 6.15 Microstructură în suprafață a C1 după testarea la vibrații: 4h, 330Hz, 15,7 m/s^2, M 10X

Prin analiza micrografiilor optice se observă lipsa fisurilor ceea ce confirmă faptul că, parametrii de obținere prezentați sunt necesari pentru comprimatele crude omogene. Din rezultatele experimentale se desprind concluziile: frecvența de rezonanță la nivelul carcasei convertorului catalitic indusă de prezența amortizorului de vibrații s-a situat în intervalul 300-330 Hz;din analiza integrității structurale nu s-au evidențiat fisuri în comprimatele crude oxidice supuse testării la vibrații; condițiile de obținere a comprimatelor crude oxidice pentru utilizarea la convertoarele catalitice sunt: pulbere de cordierit, liant (PVP), pulberi de oxid de fier nanostructurat pur și dopat cu K de 3%, presiune de 7 bari; frecvența de rezonantă corespunde unei turații a motorului de ~9600

rpm, aflată în afara domeniului de funcționare a motoarelor cu ardere internă utilizate convențional în industria de automobile.

6.5. Concluzii privind realizarea comprimatelor crude oxidice pentru convertoarele catalitice

În urma desfășurării activităților stabilite în programul experimental se propune următorul model de sinteză a comprimatelor crude oxidice pentru convertoarele catalitice:

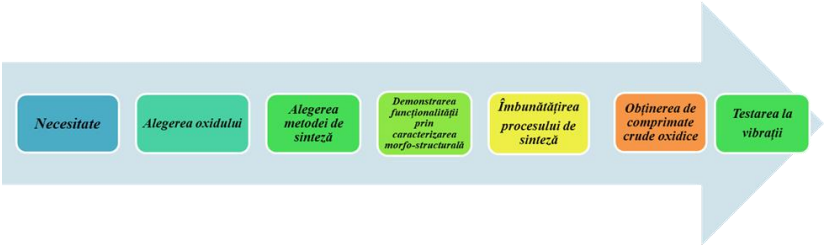


Fig.6.17. Diagrama modelului de sinteză a comprimatelor crude oxidice pentru convertoarele catalitice

Necesitatea obținerii unor oxizi nanostructurați. Utilizarea oxizilor nanostructurați pentru convertoarele catalitice privind diminuarea poluanților la motoarele cu ardere internă este una larg studiată, dovadă numărul mare de publicații (2200), luând ca an de referință anul 2019, iar aplicarea cercetărilor legate de noi materiale oxidice, pentru convertoarele catalitice suscită un interes de mare actualitate pentru industria de automobile, și nu numai.

Alegerea oxidului. Oxidul de fier nanostructurat poate avea un rol esențial atât ca element catalitic activ, cât și ca suport secundar pentru fixarea unor catalizatori activi.

Alegerea metodei de sinteză. Sinteza hidrolitică a oxidului de fier nanostructurat la 65^0C se dovedește a fi metoda optimă de obținere de oxid de fier cu dimensiuni de particule cele mai mici în comparație cu sinteză hidrolitică la 85^0C și sinteza hidrotermală.

Demonstrarea caracterizării morfo-structurale. Caracterizarea morfo-structurală prin SEM și XRD are scopul de a confirma obținerea de dimensiuni nanometrice. Morfologia pulberilor prin SEM relevă particule de tip sferice cu dimensiuni între 6 nm și 9 nm.

Îmbunătățirea procesului de sinteză. În analiza structurală prin XRD spectrele indică prezența ionilor de Cl^-, ca impuritate, de aceea a fost necesar îmbunătățirea procesului, care s-a realizat prin introducerea unei etape de spălare în procesul de sinteză, proces ce a constat în eliminarea ionilor de Cl^- prin spălări repetate cu apă distilată și alcool etilic după calcinare.

Obținerea comprimatelor crude oxidice. Amestecul de pulbere de cordierit cu pulberi de oxid de fier nanostructurat (pur și dopat cu K) și liantul PVP se utilizează pentru obținerea comprimatelor crude.

Testarea la vibrații. Comprimatele crude oxidice au fost testate la vibrații , în condiții de rezonanță induse de amortizorul de vibrații, cu scopul de a determina integritatea structurii comprimatelor.

CAPITOLUL 7. Contribuţii inovatoare și perspective

Din analiza stadiului actual al cercetării privind elaborarea și caracterizarea materialelor oxidice pentru convertoarele catalitice, s-au desprins concluziile următoare:

În raport cu stadiul actual și direcțiile de cercetare-dezvoltare privind elaborarea de oxizi nanostructurați pentru convertoarele catalitice, s-a asumat ca obiectiv general al activității de cercetare-dezvoltare în cadrul doctoratului (v.§ 3.1.1): ***elaborarea unor materiale oxidice nanostructurate pentru convertoare catalitice.***

Concluziile relevante privind activitatea de cercetare-dezvoltare de doctorat pentru atingerea obiectivului său principal, remarcate din cercetările experimentale realizate conform metodologiei de cercetare (v.§ 3.2), sunt prezentate în funcție de procesul de elaborare.

Modelul experimental al sintezei hidrolitice la 65°C constă în: Elaborarea pulberile de oxid de fier nanostructurat la 65°C; Caracterizarea din punct de vedere morfo-structural prin SEM, XRD și FT-IR; Îmbunătățirea procesului de sinteză prin introducerea operației de spălarea cu apă distilată și alcool etilic, pentru îndepărtarea ionilor de Cl^-, după calcinare.

Contribuțiile originale privind ***sinteza hidrolitică la 65°C sunt:*** Obținerea, pentru prima dată, a particulelor sferice după calcinare la 300°C și spălare, cu dimensiuni ce variază de la 6 nm la 9 nm, odată cu creșterea concentrației precursorului de la 0,1M Fe^{3+} la 0,7M Fe^{3+} **(în cercetările raportate în studiile de specialitate nu s-au mai obținut dimensiuni atât de mici prin această sinteză și la acești parametri);** Obținerea, pentru prima dată, a plachetelor după calcinare la 300°C si spălare, cu dimensiune ce variază de la 30 nm la 41 nm, odată cu creșterea concentrației precursorului, de la 0,1M Fe^{3+} la 0,7M Fe^3; Obținerea, pentru prima dată, a particulelor sferice ale pulberilor după calcinare la 800^{0}C și spălare, cu dimensiuni ce variază de la 60 nm la 88 nm, odată cu creșterea concentrației precursorului de la 0,1 M Fe^{3+} la 0,7 M Fe^3; Obținerea, pentru prima dată, a modificărilor morfologice ale particulelor de la plachete la formă de sferă și poliedre cu formă neregulată, în funcție de temperatura de calcinare; Îmbunătățirea procesului de elaborare constă în variația temperaturii de calcinare de la 800^{0}C la 300^{0}C, corelată cu o scădere a dimensiunii de cristalit de la 48 nm la 8 nm la concentrația 0,1 M Fe^{3+} , respectiv de la 59 nm la 24 nm la concentrația 0,7 M Fe^{3+}; Obținerea, pentru prima dată, a pulberilor de Fe_2O_3 dopat cu K, în procent 5% at. prin sinteza hidrolitică la 65°C; Obținerea, pentru prima dată, a modificărilor morfologice particulelor, care se schimbă de la plachete, la poliedre cu forme neregulate, odată cu creșterea temperaturii de calcinare de la 300^{0}C la 800^{0}C.

Modelul experimental al sintezei hirolitice la 85°C constă în***:*** Pulberile elaborate de oxid de fier nanostructurat s-au obținut la 85°C S-au caracterizat morfo-structural prin SEM, XRD și FT-IR; Îmbunătățirea a procesului de sinteză, prin introducerea operatiei de spălare pentru îndepărtarea ionilor de Cl^-.

Contribuțiile originale privind ***sinteza hidrolitică la 85°C:*** Obținerea pentru prima dată a particulelor sferice calcinate la 300°C, pentru pulberea P_{14s} cu dimensiunea de 9 nm (v.§ 4.7.2); Obținerea pentru prima dată a ***morfologiei de tip fus***; Obținerea pentru prima dată a modificărilor morfologice particulelor, de la fusuri la plachete și sfere în funcție de temperatura de calcinare (v.§ 4.6 și 4.7.1); Îmbunătățirea procesului de elaborare constă în variația temperaturii de calcinare de la 800^{0}C la 300^{0}C, corelată cu o scădere a dimensiunii de cristalit de la 49 nm la 11 nm la concentrația 0,1M Fe^{3+} , respectiv de la 60 nm la 19 nm la concentrația 0,7 M Fe^{3+} (v.§ 4.7.2); Obținere, pentru prima dată, a pulberilor de Fe_2O_3 dopat cu K, în procent 5% at. prin sinteza hidrolitică la 85°C; Obținerea, pentru prima dată, a modificărilor morfologice

particulelor, care se schimbă de la plachete, la poliedre cu forme neregulate, în funcție de temperatura de calcinare (v.§ 4.8.1 și 4.8.2).

Modelul experimental al sintezei hidrolitice asistată de microunde constă în: Elaborarea pulberilor de oxid de fier nanostructurat prin sinteza hidrolitică asistată de microunde; Caracterizarea morfo-structural prin SEM, XRD; Îmbunătățirea procesului de sinteză prin introducerea operației de spălare, după calcinare,care a determinat o micșorare a dimensiunilor de particulă.

Contribuțiile originale privind ***sinteza hidrolitică asistată de microunde:*** Obținerea, pentru prima dată, a modificărilor morfologice particulelor, care se schimbă de la plachete, la formă de sferă si poliedre cu formă neregulată (v.§ 4.11.1); Îmbunătățirea procesului de elaborare prin variația temperaturii de calcinare de la 800^0C la 300^0C, corelată cu o scădere a dimensiunii de cristalit de la 49 nm la 10 nm la concentrația 0,1M Fe^{3+}, respectiv de la 62 nm la 33 nm la concentrația 0,7M Fe^{3+} (v.§ 4.12.2); Obținerea, pentru prima dată de pulberi de Fe_2O_3 dopat cu K, în procent 5% at. prin sinteza hidrolitică asistată de microunde; Obținerea, pentru prima dată, a modificărilor morfologice ale particulelor, care se schimbă de la plachete, la poliedre cu forme neregulate, în funcție de temperatura de calcinare; Îmbunătățirea procesului de elaborare constă în variația temperaturii de calcinare de la 8000C la 3000C, corelată cu o scădere a dimensiunii de cristalit de la 40 nm la 15 nm.

Modelul experimental al sintezei hidrotermale constă în: Elaborarea pulberilor de oxid de fier nanostructurat prin sinteza hidrotermală; Caracterizarea morfo-structurală prin SEM și XRD.

Contribuțiile originale privind ***sinteza hidrotermală:*** Obținerea, pentru prima dată de morfologii de tip poliedric, cu dimensiuni nanometrice ce variază de la 21 nm la 27 nm, în funcție de temperatura de sinteză de la 85^0C la 200^0C (v. § 5.1 și 5.2.1); Îmbunătățirea procesului de elaborare constă în scăderea de la 200^0C la 85^0C corelată cu o scădere a dimensiunii de cristalit de la 27 nm la 13 nm (v. § 5.2).

Astfel, parametrii necesari pentru: sinteză hidrotermală a oxidului de fier nanostructurat cu dimensiuni de cristalit sub 25 nm sunt: $FeCl_2 \cdot 4H_2O$:$FeCl_3 \cdot 6H_2O$=1:2; 2M NaOH ; $T_{sinteză}$ =85^0C; $T_{sinteză}$ =150^0C ; $t_{sinteză}$ = 1h30min; pH=11.

Analiza comportamentului mecanic și testarea la vibrații Obținerea de comprimate crude oxidice din pulberile elaborate prin sinteza hidrolitică, liantul, PVP și pulberea de cordierită s-au presat la 7 bari pentru; Examinarea comprimatele crude prin microscopie optică și testarea la vibrații, în condițiile normale de funcționare pe carcasa convertorului catalitic. (v.§ 6.2).

Contribuțiile originale privind analiza comportamentului mecanic și testarea la vibrații:

Analiza comportamentului mecanic a comprimatelor crude oxidice supuse testării la vibrații, nu a evidențiat degradări; condițiile necesare de obținere a comprimatelor crude oxidice pentru utilizarea la convertoarele catalitice sunt : liant (PVP), pulbere de oxid de fier nanostructurat pur și dopat în procent de 3 %, presiunea de 7 bari.

Cercetările experimentale derulate în cadrul studiilor doctorale deschid oportunități noi de dezvoltare în domeniul nanomaterialelor, cu aplicații catalitice, în special pe bază de oxid de fier, sintetizat hidrolitic. Deoarece condițiile de elaborare sunt versatile, acestea se pot transfera în industrie prin utilizarea modelului experimental propus

Validarea cercetărilor prin diseminarea rezultatelor

Articole indexate ISI

1. Adriana-Gabriela Plăiașu, Cătălin Marian Ducu, Sorin Georgian Moga, Aurelian Denis Negrea, **Ecaterina Magdalena Modan**, ***Nanostructured transition metal oxides obtained by SPVD,*** Manufacturing Review, **2020**, 7, 12, https://doi.org/10.1051/mfreview/2020009
2. **Ecaterina Magdalena Modan**, Catalin Marian Ducu, Carmen Mihaela Topala, Sorin Georgian Moga, Denis Aurelian Negrea, Adriana-Gabriela Plăiașu, ***Nanostructured iron oxide powders by microwave assisted synthesis,*** Journal of Science and Arts, 2021, 4,57, 1081-1094, https://doi.org/10.46939/J.Sci.Arts-21.4-b03.

Articole indexate ISI Proceedings

1. **Ecaterina Magdalena Modan,** Cătălin Marian Ducu, Sorin Georgian Moga, Aurelian Denis Negrea, Adriana Gabriela Plăiașu, ***Comparative analysis of the morphology of doped zinc and copper oxide nanopowders***, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, 2019**/10/1, DOI: 10.1088/1757-899X/564/1/012045.
2. **Ecaterina Magdalena Modan**, Cătălin Marian Ducu, Carmen Mihaela Topală, Sorin Georgian Moga, Aurelian Denis Negrea***, Chemical synthesis of iron oxide particles of catalysis***, Conference: 2021 13th International Conference on Electronics, Computers and Artificial Intelligence (ECAI), 1-3 July **2021**, Publisher: IEEE, **DOI:** 10.1109/ECAI52376.2021.9515054.
3. **Ecaterina Magdalena Modan**, Cătălin Marian Ducu, Carmen Mihaela Topală, Sorin Georgian Moga, Aurelian Denis Negrea, ***The influence of the precursor concentration on the morphology and size of iron oxide particles elaborated by chemical synthesis***, Conference: 2021 13th International Conference on Electronics, Computers and Artificial Intelligence (ECAI), 1-3 July **2021**, Publisher: IEEE, DOI: 10.1109/ECAI52376.2021.9515101.

Articole indexate în bazele de date internaționale

1. **Ecaterina Magdalena Modan**, ***Review on the titanium oxide for catalytic applications***, SCIENTIFIC BULLETIN, AUTOMOTIVE series, year XXV, no. 29, **2019** DOI https://doi.org/10.26825/bup.ar.2019.007.
2. **Ecaterina Magdalena Modan**, Adriana-Gabriela Plăiasu, ***Review on the elaboration and morfo-structural characterization of iron oxide for catalytic Applications,*** The Annals of "Dunarea de Jos" University of Galati. Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science, **2019**, DOI: https://doi.org/10.35219/mms.2019.3.04.
3. **Ecaterina Magdalena Modan**, Adriana-Gabriela Plăiașu, ***An overview on metal-oxide catalytic converters,*** SCIENTIFIC BULLETIN, AUTOMOTIVE Article history Received 15.08.2020 Accepted 15.10.**2020** DOI https://doi.org/10.26825/bup.ar.2020.002.
4. **Ecaterina Magdalena Modan**, Adriana Gabriela Plăiașu, ***Advantages and disadvantages of chemical methods in the elaboration of nanomaterials***, The Annals of "Dunarea de Jos" University of Galati. Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science, **2020** Article DOI: https://doi.org/10.35219/mms.2020.1.08.

Participări în proiecte

Membru în proiectul: **Proiect 2**: *Obținerea de nanomateriale prin tehnici laser/plasmă și convenționale (termice, chimice) pentru reducerea catalitică a poluanților gazoși eliberați de motoarele cu ardere internă"* din **Proiectul complex**: *Materiale avansate și tehnologii laser/plasmă de procesare pentru energii și poluare: creșterea potențialului aplicativ și al*

interconectării științifice în domeniul eco-nanotehnologiilor câștigat prin competiție, cod proiect: PN-III-P1-1.2-PCCDI-2017-0755.

Participări cursuri de perfecționare

1. Şcoala de training "Substitution of CRM: preparation of extreme materials by application of HP-HT and SPS methods", Cracovia, în perioada 7-9 februarie 2019.
2. Şcoala de training "Nanomaterials synthesis and advanced characterization techniques at nanometer and atomic scale", Bucuresti, în perioada 4-7 iunie 2019.

Lucrări publicate în domenii conexe tezei de doctorat

1. **Ecaterina Magdalena Modan,** Adriana-Gabriela Plăiaşu, Cătălin Marian Ducu, Sorin Georgian Moga, Maria Magdalena Dicu, Dumitru Chirlesan, Morpho-Structural and Mechanical Characterization of Alloyed Steel, Revista de Chimie - 70(11):3847-3850, DOI: 10.37358/RC.70.19.11.7657.
2. Tratamente termice, Adriana-Gabriela Plaiasu, Radu-Nicolae Dobrescu, **Ecaterina-Magdalena Modan**, Ed. Universitații din Pitesti, Îndrumar de laborator 2019, e-ISBN 978-606-560-630-2.

Bibliografie

1. Bera P., Hegde M., *Recent advances in auto exhaust catalysis,* Journal of the Indian Institute of Science, 90, 2010, 299-325.
2. Hall CW. A *Biographical Dictionary of People in Engineering*, From the Earliest Records Until 2000: Purdue University Press; 2008.
3. Vessel SP., *Corning Researchers Honored for Pollution-Control Invention* Journal of Failure Analysis and Prevention, 5, 2005, 4.
4. Kritsanaviparkporn E., Baena-M. F. M., Reina T. R., Catalytic Converters for Vehicle Exhaust: Fundamental Aspects and Technology Overview for Newcomers to the Field, Chemistry, 3, 2021, 630–646, https://doi.org/10.3390/chemistry3020044.
5. Nova I, Tronconi E., *Urea-SCR technology for deNOx after treatment of diesel exhausts*: Springer; 2014.139, https://doi.org/10.1007/978-1-4899-8071-7.
6. Skalska K., Miller J.S., Ledakowicz S. *Trends in NOx abatement*: *A review*. Sci. Total Environ, 408, Science of the Total Environment 2010,3976-89, htpps://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.06.001
7. Twigg M.V, *Rôles of catalytic oxidation in control of vehicle exhaust emissions*, Catalysis Today,117, 2006, 407-18, htpps://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.06.044.
8. Klepetar D.,*Technology-Forcing and Law-Forcing*, The California Effect in Environmental Regulatory Policy, 2012.
9. Auvray X. *Fundamental studies of catalytic systems for diesel emission control*, Chalmers University of Technology, 2013.
10. Zelenka P., Cartellieri W., Herzog P. *Worldwide diesel emission standards, current experiences and future needs*, Applied Catalysis B: Environmental, 10, 1996, 3-28, https://doi.org/10.1016/0926-3373(96)00021-5.
11. https://sparesboyz.com/catalytic-converter/catalytic_convertor_f_28-10-2010/
12. Twigg M.V., *Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions*, Applied Catalysis B: Environmental, 70, 2007, 2-15 https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.02.029.
13. Ding Y., Zheng H., Li J., Zhang S., Liu B., Ekberg C., *An efficient leaching of palladium from spent catalysts through oxidation with Fe (III),* Materials 12, 2019, 1205, https://doi.org/10.3390/ma12081205.
14. Khajepour A., Fallah M.S., Goodarzi A., *Electric and Hybrid Vehicles: Technologies, Modeling and Control-A Mechatronic,* Approach: John Wiley & Sons; 2014.
15. Russell A., Epling W.S., *Diesel Oxidation Catalysts*, Catalysis Reviews, 53, 2011, 337-423, https://doi.org/10.1080/01614940.2011.596429.
16. Zelenka P., Ostgathe K., Lox E., *Reduction of Diesel Exhaust Emissions by Using Oxidation Catalysts*, Journal of fuels and lubricants 99, 1990,703-713, https://www.jstor.org/stable/44580416.
17. Robert J.F., Ronald M.H., Catalytic converters: state of the art and perspectives, Catalysis Today, 51, 1999, 351-360, https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00024-3.
18. Haaß F., Fuess H., *Structural characterization of automotive catalysts*. Adv.Eng.Mater. 7, 2005, 899-913, https://doi.org/10.1002/adem.200500120.
19. Nova I., Tronconi E. *Urea-SCR technology for deNOx after treatment of diesel exhausts*: Springer Publishing; 1, 2014, 117-120, https://doi.org/10.1007/s40825-014-0004-5.
20. Held W., König A., Richter T., Puppe L. Catalytic NOx Reduction in Net Oxidizing Exhaust Gas, Journal of fuels and lubricants 99, 1990, 209-216, https://www.jstor.org/stable/44580383.
21. Bowers WE., *Reduction of nitrogen-based pollutants through the use of urea solutions containing oxygenated hydrocarbon solvents*, Patents; 1988.
22. Jacob E., *Process and Device for Selective Catalytic NOx Reduction in Exhaust Gases Containing Oxygen*., European Patent EP0612777B1,1997.
23. Gabrielsson PLT., *Urea-SCR in Automotive Applications*, Topics in Catalysis. 28, 2004, 177-184, https://doi.org/10.1023/B:TOCA.0000024348.34477.4c
24. Hu Z., Yang R.T, *Recent Progress and Future Challenges in Selective Catalytic Reduction of NO by H_2 in the Presence of O_2*, Industrial & Engineering Chemistry Research. 58, 2019, 10140–10153, https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01843.
25. Madia G., Koebel M., Elsener M., Wokaun A., *The Effect of an Oxidation Precatalyst on the NOx Reduction by Ammonia SCR*, Industrial & Engineering Chemistry Research. 41, 2002; 3512-3517, https://doi.org/10.1021/ie0200555.

26. Nova I., Ciardelli C., Tronconi E., Chatterjee D., Bandl K. B., *NH_3–NO/NO_2 chemistry over V-based catalysts and its role in the mechanism of the Fast SCR reaction*, Catalysis Today. 114, 2006, 3-12, https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.02.012.
27. Luo J.Y, Hou X, Wijayakoon P, Schmieg S.J, Li W, Epling W.S., *Spatially resolving SCR reactions over a Fe/zeolite catalyst,* Applied Catalysis B: Environmental, 102, 2011, 110 119, https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.11.031.
28. Wu H B., Chen J S., Hng H H., and Wen Lou X., Nanostructured metal oxidebased materials as advanced anodes for lithium-ion batteries, Nanoscale, 4, 2012, 2526, https://doi.org/10.1039/C2NR11966H.
29. Lin-Hua X., Dnyaneshwar S. P., Jiazhi Y.,and Jingzhong X., Metal Oxide Nanostructures: Synthesis, Properties, and Applications, Journal of Nanotechnology,2015, 2015, 2. https://doi.org/10.1155/2015/135715.
30. Chavali, M.S., Nikolova, M.P., Metal Oxide Nanoparticles and Their Applications in Nanotechnology. SN Applied Sciences., 1, 2019, 607, https://doi.org/10.1007/s42452-019-0592-3
31. Zhang J., Liu J., Peng Q., Wang X. and Li Y., Nearly monodisperse Cu_2O and CuO nanospheres: preparation and applications for sensitive gas sensors, Chemistry of materials 18, 2006, 867, https://doi.org/10.1021/cm052256f.
32. Rodrigues J., Cerqueira A F R., Sousa M G., Santos N F., Pimentel A., Fortunato E., da Cunha A F., Monteiro T. and Costa F M., *Exploring the potential of laser assisted flow deposition grown ZnO for photovoltaic applications* , Materials Chemistry and Physics 177, 2016, 332, http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.04.033.
33. Danish, M.S.S., Bhattacharya, A., Stepanova, D., Mikhaylov, A., Grilli, M.L., Khosravy, M., Senjyu, T. A Systematic Review of Metal Oxide Applications for Energy and Environmental Sustainability, Metals, 2020, 10, 1604, https://doi.org/10.3390/met10121604.
34. Cheng H., Jianxun S., Cheng L., Lina W., Changchun Z. and Xingdong Z., Synthesis of nano zirconium oxide and its application in dentistry, Nanotechnology Reviews, 8, 2019, 396, https://doi.org/10.1515/ntrev-2019-0035
35. Atul D., and William S., Cerium Oxide Nanoparticles: A Brief Review of Their Synthesis Methods and Biomedical Applications, Antioxidants,7, 2018, 97., doi: 10.3390/antiox7080097.
36. Adawiyah J..H., Zainab N.J., Imad H.M.Al-H., Review on: Titanium Dioxide Applications, Energy Procedia, 157, 2019, 17, https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.11.159
37. Neera S., Preeti S., *Review article on synthesis and applications of aluminium oxide nanoparticles*, International Research Journal of Engineering and Technology,7,2020,730.
38. Pârvulescu V.I., Grange P., Delmon B., *Catalytic removal of NO*. Catalysis Today. 1998;46(4):233-316. https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00399-X.
39. Moliner M., Franch C., Palomares E., Grill M., Corma A., *Cu-SSZ-39, an active and hydrothermally stable catalyst for the selective catalytic reduction of NOx*, Chemical Communications. 48, 2012;8264-8266, https://doi.org/10.1039/C2CC33992G.
40. Busca G., Larrubia M.A., Arrighi L., Ramis G., *Catalytic abatement of NOx*, *Chemical and mechanistic aspects*, Catalysis Today, 107, 2005, 108:139-48 https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.077.
41. Husnain N., Wang E., Li K., Anwar M.T., Mehmood A., Gul M., Li D., Jinda M., *Iron oxide-based catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NOx with NH_3*, Reviews in Chemical Engineering, 35, 2019, 239–264, https://doi.org/10.1515/revce-2017-0064.
42. Shen B., Liu T., Zhao N., Yang X., Deng L., *Iron-doped Mn-Ce/TiO_2 catalyst for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3*, Journal of Environmental Sciences, 22, 2010, 1447–1454, https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60274-6.
43. Liu C., Yang S., Ma L., Peng Y., Hamidreza A., Chang H., *Comparison on the performance of α-Fe_2O_3 and γ-Fe_2O_3 for selective catalytic reduction of nitrogen oxides with ammonia*, Catal. Lett. 143, 2013, 697–704, htpps://doi.org/10.1007/s10562-013-1017-3.
44. Wang X., Gui K., *Fe_2O_3 particles as superior catalysts for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3*, Journal of Environmental Sciences, 25, 2013, 2469–2475, https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60331-3.
45. Belver C., Bedia J., Rodriguez J.Zr, *Doped TiO_2 supported on delaminated clay materials for solar photocatalytic treatment of emerging pollutants*, Journal of Hazardous Materials, 322, 2015, 233–242, 10.1016/j.jhazmat.2016.02.028.

46. Weon S., Choi J., Park T., Choi., *Freestanding doubly openended TiO_2 nanotubes for efficient photocatalytic degradation of volatile organic compounds*. Applied Catalysis B: Environmental, 205, 2017, 386–392, https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.048.
47. Pinho L., Rojas M., Mosquera M.J., *Ag-SiO_2-TiO_2 nanocomposite coatings with enhanced photoactivity for self-cleaning application on building materials*, Applied Catalysis B: Environmental, 178, 2015, 144–154, https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.002.
48. Kim H.K, Mhamane D., Kim MS, Roh H.K, Aravindan V., Madhavi S., Roh K.C, Kim K.B, *TiO_2-reduced graphene oxide nanocomposites by microwave-assisted forced hydrolysis as excellent insertion anode for Li-ion battery and capacitor*, Journal of Power Sources, 327, 2016, 171–177, https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.07.053.
49. Liang C., Wu Z., Li P., Fan J., Zhang Y., S G, *Chemical bath deposited rutile TiO_2 compact layer toward efficient planar heterojunction perovskite solar cells* Applied Surface Science 391, 2017, 2–9, 10.1016/j.apsusc.2016.06.171.
50. Hou Y., Yang J., Jiang Q., Li W., Zhou Z., Li X., Zhou S., *Enhancement of photovoltaic performance of perovskite solar cells by modification of the interface between the perovskite and mesoporous TiO_2 film*, Sol Energy Mater Sol Cells, 155, 2016, 101–107, https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.05.004.
51. Shen Z., Wang G., Tian H., Sunarso J., Liu L., Liu J., Liu S., *Bilayer photoanode films of hierarchical carbon-doped brookite-rutile TiO_2 composite and anatase TiO_2 beads for efficient dye-sensitized solar cells*, Electrochim Acta, 216, 2016, 429–437, 10.1016/j.electacta.2016.09.047.
52. Cui Y., He X., Zhu M., Li X., *Preparation of anatase TiO_2 microspheres with high exposure (001) facets as the light scattering layer for improving performance of dye- sensitized solar cells*, Journal of Alloys and Compounds, 694, 2017, 568–573, 10.1016/j.jallcom.2016.10.032.
53. Fujishima A., Zhang X., Tryk D. A., *TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena*, Surface Science Reports, 63, 2008, 515-582, https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001.
54. Henderson, M. A., *A surface science perspective on TiO_2 photocatalysis*, Surface Science Reports, 66, 2011,185-297, https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2011.01.001.
55. Pelaez, M., Nolan, N., Pillai, S. C., Seery, M. K., Falaras, P., Kontos, A. G., Dulop, P. S. M., Hamilton, J. W. J., Birne, J. A., O'Shea, K., Entezari, M. H., & Dionysion, D. D., Applied Catalysis, 125, 2015, 331.
56. Bourikas K., Kordulis C. and Lycourghiotis A., *Titanium Dioxide (Anatase and Rutile)*: Surface Chemistry, Liquid–Solid Interface Chemistry, and Scientific Synthesis of Supported Catalysts, Chemical Reviews, 114, 2014, 9754–9823, https://doi.org/10.1021/cr300230q.
57. Kathleen A. D., J., *Titanium dioxide*, Journal of Chemical Education 59, 1982,158, https://doi.org/10.1021/ed059p158.
58. Pavasupree J., Jitputti S., Ngamsinlapasathian S., Yoshikawa S., *Hydrothermal synthesis, characterization, photocatalytic activity and dye-sensitized solar cell performance of mesoporous anatase TiO_2 nanopowders*, Materials Research Bulletin, 43, 2008, 149–157, https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.02.028.
59. Fan Z., Meng F., Zhang M., Wu Z., Sun Z., Li A., *Solvothermal synthesis of hierarchical TiO_2 nanostructures with tunable morphology and enhanced photocatalytic activity*, Appl Surf Sci, 360, 2016, 298–305, https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.021.
60. Li H., Shen X., Liu Y., Wang L., Lei J., Zhang J., *Titanate nanowire as a precursor for facile morphology control of TiO_2 catalysts with enhanced photocatalytic activity*, Journal of Alloys and Compounds, 687, 2016, 927–936, https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.320.
61. Cortéz-Lorenzo A., Escamilla-Perea L., Esquivel-Escalante K., Velázquez-Castillo R. *Modified gel casting of microwave assisted synthesized sulfur-doped anatase for photocatalytic degradation of organic compounds*, Catalysis Today, 282, 2017,159–167, https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.10.015.
62. Sun S., Zhang J., Gao P., Wang Y., Li X., Wu T., Wang Y., Chen Y., Yang P., *Full visible- light absorption of TiO_2 nanotubes induced by anionic S22− doping and their greatly enhanced photocatalytic hydrogen production abilities*, Applied Catalysis B: Environmental, 206, 2017, 168–174, https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.027.
63. Nakata K., Fujishima *A., TiO_2 photocatalysis: Design and applications*, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 13, 2012, 169-189, https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001.
64. Verbruggen S.W., *TiO_2 photocatalysis for the degradation of pollutants in gas phase: From morphological design to plasmonic enhancement*, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 24, 2015, 64-82, https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.07.001 .

65. Wu Z., Gu Z., Zhao W., Wang H., *Photocatalytic oxidation of gaseous benzene over nanosized TiO_2 prepared by solvothermal method*, Chinese Science Bulletin, 52, 2007, 3061-3067.
66. Hernández-Alonso M.D., García-Rodríguez S., Suárez S., Portela R., Sánchez B., *Revisiting the hydrothermal synthesis of titanate nanotubes: new insights on the key factors affecting the morphology*,Nanoscale, 3, 2011, 2233, https://doi.org/10.1039/C1NR10081E.
67. Wang M., Zhang F., Zhu X., Qi Z., Hong B., Ding J., Bao J., Sun S., Gao C. *Drifts Evidence for Facet-Dependent Adsorption of Gaseous Toluene on TiO_2 with Relative Photocatalytic Properties*. Langmuir, 31, 2015,1730-1736, https://doi.org/10.1021/la5047595.
68. Yu J., Wang G., Cheng B., Zhou M., *Effects of hydrothermal temperature and time on the photocatalytic activity and microstructures of bimodal mesoporous TiO_2 powders*, Applied CatalysisB: Environmenta, 69, 2007, 171-180, https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.06.022.
69. Kobayashi M, Tomita K, Petrykin V, Yin S, Sato T, Yoshimura M, Kakihana M., *Hydrothermal synthesis of nanosized titania photocatalysts using novel water-soluble titanium complexes*, Solid State Phenom, 124, 2007,723–726, https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.124-126.723.
70. Adjimi S, Sergent N, Roux J et all, *Photocatalytic paper based on sol–gel titania nanoparticles immobilized on porous silica for VOC abatement*, Applied Catalysis B: Environmental, 154, 2014, 123–133, https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.02.011.
71. Elsellami L, Dappozze F, Fessi N et all, *Highly photocatalytic activity of nanocrystalline TiO_2 (anatase, rutile) powders prepared from $TiCl_4$ by sol–gel method in aqueous solutions*, Process Safety and Environmental Protection, 113, 2014, 109–121, https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.09.006.
72. Chen K., Zhu, L., Yang K., *Tricrystalline TiO_2 with enhanced photocatalytic activity and durability for removing volatile organic compounds from indoor air*, Journal of Environmental Sciences, 32, 2015, 189-195, https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.10.023.
73. Cano-Casanova L., Amorós-Pérez A., Ouzzine M., Lillo-Ródenas M.A., Román- Martínez M.C., *One step hydrothermal synthesis of TiO_2 with variable HCl concentration*, Applied Catalysis B: Environmental, 220, 2018, 645-653, https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.060.
74. Yu L., Wang L., Sun X., Ye D., *Enhanced photocatalytic activity of rGO/TiO_2 for the decomposition of formaldehyde under visible light irradiation*, Journal of Environmental Sciences, 73, 2018, 38-146, https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.01.022.
75. Brinker, C. J.; Scherer, G. W. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, 1st ed.; Academic Press, Inc.: San Diego, 1990.
76. Kaygili O., Niyazi B., Tatar C, Ates T., İnce T., *Sol-Gel Synthesis And Characterization Of TiO_2 Powder*, International Journal of Innovative Engineering Applications, 1, 2017, 38-40, ISSN 2587-1943.
77. Mutuma B.K, Shao G.N, Kim W.D, Kim H.T., *Sol-gel synthesis of mesoporous anatase- brookite and anatase-brookite-rutile TiO_2 nanoparticles and their photocatalytic properties*, Journal of Colloid and Interface Science, 442, 2015, 1-7, https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.11.060.
78. Neethumol V., Manjusha H., Dr. A. Cherian B., *Rutile Titania Nanoparticles*, *Effect Of Gelatin On The Sol-Gel Synthesis And It Characterization*, International Journal of Technical Research and Applications, 3, 2015, 233-237, ISSN: 2320-8163.
79. Vishwas M., Sudhir K. S. , K. Narasimha R., Mohan S, , Arjuna Gowda K. V., Chakradhar R. P. S., *Sol Gel Synthesis, Characterization And Optical Properties Of TiO_2 Thin Films Deposited On Ito/Glass Substrates*, Modern Physics Letters B, 24, 2010, 807–816, https://doi.org/10.1142/S0217984910022871.
80. Tanattha R, Nirun W., Sumetha S., Surasing C, *Preparation and properties of TiO_2 thin films deposited on different substrates by sol-gel method*, Advanced Materials Research, 979, 2014, 355-358, https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.979.355.
81. James A S, Cristian C, Adriana C, *Methods for Preparation of Catalytic Materials*, Chemical Reviews, 95, 1995, 477-510, https://doi.org/10.1021/cr00035a002.
82. Namin H.E., Hashemipour H., Ranjbar M, *Effect Of Aging And Calcination On Morphology And Properties Of Synthesized Nanocrystalline TiO_2*, International Journal of Modern Physics B, 22, 2008, 3210, https://doi.org/10.1142/S0217979208048127.
83. Weeraman B., Vichuda L., Porntip S., Paveena L, *Synthesis of TiO_2 nanoparticles via a simple precipitation method and photocatalytic performance*, Materials Research Express. 2018; 5,11, https://orcid.org/0000-0002-2503-8844.

84. Morales J., Maldonado A., M., Olvera M. De La L. *Synthesis and Characterization of Nanoestructured TiO_2 Anatase-phase Powders obtained by the Homogeneous Precipitation Meth*od, Computing Science and Automatic Control., 2013, 10.1109/ICEEE.2013.6676015.
85. Hamed A, Mahyar M, Razieh K, Sadrnezhaad S.K, *Sonochemical preparation of TiO_2 nanoparticles. Materials Letter*, 61, 2007, 4559–4561, doi:10.1016/j.matlet.2007.02.051.
86. Ammar I., Wanichaya M., Wisanu P., *Anatase / Rutile TiO_2 composite prepared via sonochemical process and their photocatalytic activity*, Materials Today: Proceedings, 4, 2017, 6159–6165, https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.110.
87. Sriharsha B., Niveditha R. B., Naga R. V., Shireen A. K., Sumedha R. V., Basheer A. M., *Structural and Morphological Studies of TiO_2 Nanorods synthesized by sonochemical route*, 1,2018, 49, International Journal of Current Science Engineering & Technology, https://doi.org/10.30967/ijcrset.1.1.2018.49-51.
88. Andrade-Guel M., Díaz-Jiménez L., Cortés-Hernández D., Cabello-Alvarado C., Ávila- Orta C, Bartolo-Pérez P.. Gamero-Melo P., *Microwave assisted sol–gel synthesis of titanium dioxide using hydrochloric and acetic acid as catalysts*, Bulletin of the Spanish Society of Ceramics and Glass, 58, 2019, 171-177, https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2018.10.005.
89. Ashok Ch., K. Venkateswara R., Shilpa Chakra Ch., Rajendar V., *TiO_2 Nanoparticles: Synthesized By Simple Microwave – Assisted Method Using Room temperature Ionic Liquids,* International Journal Of Multidisciplinary Advanced Research Trends, 2, 2015,104-111, ISSN 2349-7882.
90. Moura K.F. , Maul J. , Albuquerque A.R. , Casali G.P., Longo E., Keyson D., Souza A.G., Sambrano J.R., Santos I.M.G., *TiO_2 synthesized by microwave assisted solvothermal method: Experimental and theoretical evaluation*, Journal of Solid State Chemistry, 210, 2014, 171–177, https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.11.023.
91. Babay S., Mhiri T., Toumi M., *Synthesis, structural and spectroscopic characterizations of maghemite γ-Fe_2O_3 prepared by one-step co-precipitation route*, Journal of Molecular Structure, 1085, 2015, 286-293, https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.12.067.
92. Machala L., Tucek J., Zboril R., *Polymorphous transformations of nanometric iron (III) oxide: a review*, Chemistry of Materials, 23, 2011, 3255- 3272, https://doi.org/10.1021/cm200397g.
93. Zhang Z., Boxall C. and Kelsall G. H., *Photoelectrophoresis of colloidal iron oxides: 1. Hematite (α-Fe_2O_3),* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 73, 1993, 145, https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)80013-5.
94. Wu W., Xiao X .H., Zhang S. F., Zhou J. A., Fan L. X., Ren F. and Jiang C. Z., *Large-scale and controlled synthesis of iron oxide magnetic short nanotubes: shape evolution, growth mechanism, and magnetic properties*, Journal of Physical Chemistry. C., 114, 2010, 16092, https://doi.org/10.1021/jp1010154.
95. Teja S.A, Koh P.Y, *Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticle*s, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 55, 2009, 22-45, https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2008.08.003.
96. Boxall C., Kelsall G. and Zhang Z., *Photoelectrophoresis of colloidal iron oxides. Part 2—magnetite (Fe_3O_4)*, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 92, 1996, 791-802, https://doi.org/10.1039/FT9969200791.
97. Wei W. , Zhaohui W., Taekyung, C. J. and Woo-Sik K., *Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications*, Science and Technology of Advanced Materials, 16, 2015, 43, https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/2/023501.
98. Cullity, B. D, *Introduction to Magnetic Materials* , AddisonWesley: Reading, 1972, 9-80.
99. OV Salata, *Applications of nanoparticles in biology and medicine*, Journal of Nanobiotechnology 2, 2004, 3, https://doi.org/10.1186/1477-3155-2-3.
100. Jiang. J. Z., Lin. R. Lin. W., Nielsen. K., Mørup. S., DamJohansen K., Clasen R., J. Phys 30, 1997, 1459, https://doi.org/10.1088/0022-3727/30/10/012.
101. Benz. M, van der Kraan. A. M, Prins. R, *Reduction of aromatic nitrocompounds with hydrazine hydrate in the presence of an iron oxide hydroxide catalyst*: *II. Activity, X-ray diffraction and Mössbauer study of the iron oxide hydroxide catalyst,* Applied Catalysis A: General – Journal, 172,1998, 149.-157.
102. Lubbe. A. S, Bergemann. C, Brock. F, McClure. D. G. *Physiological aspects in magnetic drug-targeting*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 194, 1999, 149, https://doi.org/10.1016/S0304-8853(98)00574-5.
103. Ambashta R.D., Sillanpää M., *Water purification using magnetic assistance: a review*, Journal of Hazardous Materials 180, 2010, 38–49, https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.105.

104. Hibst H., Schwab E.,Cahn R.W. (Ed.), *Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics*, Advanced Materials, 7, 1993, 352, https://doi.org/10.1002/adma.19950070233.
105. Azhar Uddin M., Tsuda H., Wu S., Sasaoka E., *Catalytic decomposition of biomass tars with iron oxide catalysts*, Journal Fuel, 87, 2008, 451- 459, https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.06.021.
106. Li C., Shen Y., Jia M., Sheng S., Adebajo M. O. and Zhu H.. *Catalytic Combustion of Formaldehyde on Gold/ Iron-Oxide Catalysts*, Catalysis Communications 9, 2008, 355-361, 10.1016/j.catcom.2007.06.020.
107. Shi F., Tse M.K., Pohl M.M., Bruckner A., Zhang S.M., Beller M., *Tuning Catalytic Activity between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis: Improved Activity and Selectivity of Free Nano -Fe_2O_3 in Selective Oxidations* Angewandte Chemie International Edition, 46, 2007, 8866-8868, 10.1002/anie.200703418.
108. Bautista F.M., Campelo J.M., Luna, D. Marinas J.M., Quiros,R.A. Romero A.A.. *Screening of amorphous metal–phosphate catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene*, Applied Catalysis B: Environmental, 70, 2007, 611- 620, 10.1016/j.apcatb.2005.10.039.
109. Frank J.Owens, Charles P. Poole Jr, J. Phys. Chem. Solids. 2009; 1-40, ISBN: 978-0-470-06740-6.
110. Wu W., He Q., Jiang C. Magnetic iron oxide nanoparticles: *Synthesis and surface functionalization strategies*, Nanoscale Research Letters, 3, 2008, 397, 10.1007/s11671-008-9174-9.
111. Jongnam P., Kwangjin A., Yosun H., Je-Geun P., Han-Jin N., Jae-Young K., Jae-Hoon P., Nong-Moon H, Taeghwan H., Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals, Nature Materials, 3, 2004, 891–895, https://doi.org/10.1038/nmat1251.
112. Zhou Z., Zhu X., Wu Park J., An K., Hwang Y., Park J-G., Noh H-J., Kim J-Y. et al*, Ultra-large-scale syntheses of monodisperse*, Chemistry of Materials, 27, 2015, 3505-3515, 10.1038/nmat1251.
113. Roh Y., Vali H., Phelps T.J, Moon J.W, *Extracellular synthesis of magnetite and metal- substituted magnetite nanoparticles*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 6, 2006, 3517-3520, 10.1166/jnn.2006.047.
114. Bharde A.A., Parikh R.Y., Baidakova M., Jouen S., Hannoyer B., Enoki T. et all., *Bacteria-mediated precursor-dependent biosynthesis of superparamagnetic iron oxide and iron sulfide nanoparticles*, Langmuir, 24, 2008, 5787-5794, https://doi.org/10.1021/la704019p.
115. Aftabtalab A., Sadabadi H., Chakra C. S., Rao K. V., SarahShaker, Mahofa, E. P., *Magnetite nanoparticles (Fe_3O_4) synthesis for removal of Chromium (VI) from waste water*, International Journal of Scientific Engineering and Research, 5, 2014, 1419 – 1423 ISSN 2229-5518.
116. Massart R., *Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media*. IEEE Transactions on Magnetics, 17, 1981, 1247–1248, 10.1109/TMAG.1981.1061188.
117. Sun S, Zeng H, *Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles, Journal of the American Chemical Society, 124, 2002*, 8204-8205, https://doi.org/10.1021/ja026501x.
118. Kang Y.S, Risbud S., Rabolt J.F. Stroeve P, *Synthesis and Characterization of Nanometer-Size Fe_3O_4 and γ-Fe_2O_3 Particles*,. Chemistry of Materials, 8, 1996, 2209-2211, https://doi.org/10.1021/cm960157j.
119. Ahn T., Kim J.H., Yang H.M., Lee J.W. and Kim J.D, *Formation Pathways of Magnetite Nanoparticles by Coprecipitation Method*, Journal of Physical Chemistry,116, 2012, 6069-6076, https://doi.org/10.1021/jp211843g.
120. Lassoued A., Dkhil B., Gadri A., Ammar S., *Control of the shape and size of iron oxide (α-Fe_2O_3) nanoparticles synthesized through the chemical precipitation method*, Results in Physics, 7, 2017, 3007–3015, https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.07.066.
121. Khalil, M.I. *Co-precipitation in aqueous solution synthesis of magnetite nanoparticles using iron(III) salts as precursors*, Arabian Journal of Chemistry, 8, 2015, 279-284, https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.02.008.
122. Kirillov V. L., Balaev. D. A., Semenov. S.V., Kirill A. S., Oleg N. M., Size control in the formation of magnetite nanoparticles in the presence of citrate ions, Materials Chemistry and Physics145, 2014, 75, 10.1016/j.matchemphys.2014.01.036.
123. Bilecka I., Djerdj I., and Niederberger M., *One-minute synthesis of crystalline binary and ternary metal oxide nanoparticles*, Chemical Communications, 2008, 886-888, https://doi.org/10.1039/B717334B.
124. Z. Ai, K. Deng, Q. Wan, L. Zhang and S. Lee, *Facile Microwave-Assisted Synthesis and Magnetic and Gas Sensing Properties of Fe_3O_4 Nanoroses*, The Journal of Physical Chemistry C, 114, 2010, 6237-6242, https://doi.org/10.1021/jp910514f.
125. Hu H., Yang H., Huang P., Cui D., Peng Y., Zhang J., Lu F., Lian J. and Shi D., *Unique role of ionic liquid in microwave-assisted synthesis of monodisperse magnetite nanoparticles*, Chemical Communications, 46, 2010, 3866-3868, https://doi.org/10.1039/B927321B.

126. Osborne E.A., Atkins T.M., Gilbert D.A., Kauzlarich S.M., Liu K., Louie A.Y., *Rapid microwave-assisted synthesis of dextran-coated iron oxide nanoparticles for magnetic resonance imaging,* Nanotechnology, *23,* 2012, 215602, https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/21/215602.
127. Guru S., Mishra D., Amritphale S.S., Joshi S., *Influence of glycols in microwave assisted synthesis of ironoxide nanoparticles,* Colloid and Polymer Science*,294,* 2016,294,207–213. doi: 10.1007/s00396-015-3755-9.
128. Wu W., He Q., Jiang C., *Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies*, Nanoscale Research Letters,3, 2008, 397–415, 10.1007/s11671-008-9174-9.
129. Rockenberger J., Scher E. C., and Alivisatos A. P., *A new nonhydrolytic single- precursor approach to surfactant-capped nanocrystals of transition metal oxides*. Journal of the American Chemical Society,121, 1999, 11595–11596, https://doi.org/10.1021/ja993280v.
130. Park J., An K., Hwang Y., Park J. G., Noh H. J., Kim J. Y., Park J. H., Hwang N. M., and Hyeon T., *Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals*, Nature Materials, 3, 2004, 891–895, https://doi.org/10.1038/nmat1251.
131. Maity D., Choo S-G., Yi J., *Synthesis of magnetite nanoparticles via a solvent-free thermal decomposition route,* Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 32, 2009, 1256–1259, https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.11.013.
132. Yu W. W., Falkner J. C., Yavuz C. T., and Colvin V. L., *Synthesis of monodisperse iron oxide nanocrystals by thermal decomposition of iron carboxylate salts*. Chemical Communications journal, 2004, 2306–2307, https://doi.org/10.1039/B409601K.
133. Sun S., Zeng H, *Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles*, Journal of the American Chemical Societ, 28, 2002, 8204-8205, https://doi.org/10.1021/ja026501x.
134. Cui H., Liu Y. and Ren W., *Structure switch between α-Fe_2O_3, γ-Fe_2O_3 and Fe_3O_4 during the large scale and low temperature sol–gel synthesis of nearly monodispersed iron oxide nanoparticles,* Advanced Powder Technology, 24, 2013, 93-97, https://doi.org/10.1016/j.apt.2012.03.001.
135. Vijayakumar R., Koltypin Y., Felner I., Gedanken A., *Sonochemical synthesis and characterization of pure nanometer-sized Fe_3O_4 particle,* Materials Science and Engineering , 286, 2000,101-105, https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)00647-X.
136. Hassanjani R.A., Vaezi M. R., Shokuhfar A., Rajabali Z., *Synthesis of iron oxide nanoparticles via sonochemical method and their characterization*, Particuology 9, 2011, 95-99, https://doi.org/10.1016/j.partic.2010.05.013.
137. Askarinejad A., Bagherzadeh M., Morsali A.. *Sonochemical fabrication and catalytic properties of α-Fe_2O_3 nanoparticles*, Journal of Experimental Nanoscience 6, 2011, 217-225, https://doi.org/10.1080/17458080.2010.489583.
138. Balzar D.,*Voigt-function model in diffraction line-broadening analysis Defect Nanostructure Analysis from Diffraction*, R. L. Snyder et all International Union of Crystallography Monographs on Crystallography, 1999, 10
139. Birkholz M., *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*, 1, 2006, 1-40 https://doi.org/10.1002/3527607595.
140. Fewster PF, *X-ray analysis of thin films and multilayers*, Reports on Progress in Physics, 59, 1996, 339, https://doi.org/10.1088/0034-4885/59/11/001.
141. Hamley IW, Pedersen JS, *Analysis of neutron and X-ray reflectivity*, I. Theory, Journal of Applied Crystallography, 27, 1994, 29, https://doi.org/10.1107/S0021889893006260.
142. Malinovschi V., Ducu C. M., *Difracţia radiaţiilor X pe materiale policristaline*, Editura Universităţii din Piteşti, 2009, ISBN: 978-973-690-929-0.
143. Tobias K., Egbert B., Carl G. F., *A Review of Scanning Electron Microscopy in Transmission Mode and Its Applications*, Advances in Imaging and Electron Physics, 171, 2012, 297-356, https://doi.org/10.1016/B978-0-12-394297-5.00006-4.
144. Anshida M., Leyana K.S., Anju K.N., Nandakumar K., *Characterization of Nanomaterials*, Advances and Key Technologies Micro and Nano Technologies, 12, 2018, 335-336, https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101973-3.00012-2.
145. Ashraf A. I., Frederick R. van de V., and Jacqueline S., *Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Principles and Applications*, Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry, 18, 1997, 93-139, https://doi.org/10.1016/S0167-9244(97)80013-3.
146. P. R. Griffiths and J. A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Chemical Analysis, 83, 1986, https://doi.org/10.1002/bbpc.19860901224.
147. Azalim S., Brahmi R., Agunaou M., Beaurain A., Giraudon J.-M., Lamonier J.-F., *Washcoating of cordierite honeycomb with Ce–Zr–Mn mixed oxides for VOC catalytic oxidation*, Chemical Engineering Journal, 2013, 223, 536-546, https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.017.

148. A. Lassoueda, B. Dkhilb, A.Gadria, S. Ammara, *Control of the shape and size of iron oxide (a-Fe_2O_3) nanoparticlessynthesized through the chemical precipitation method*, Results in Physics 7, 2017, 3007–3015, http://dx.doi.org/10.1016/j.rinp.2017.07.066 2.
149. Wu G., Tan X., Li G., Hu C., *Effect of prepara-tion method on the physical and catalytic propertyof nanocrystalline Fe_2O_3*, Journal of Alloys and Compounds, 504, 2010, 371–376, DOI http://dx.doi.org/ 10.1016/j.jallcom.2010.05.119.
150. Wang W.; Liang L.; Johs A.; Gu B, *Thin films of uniform hematite nano-particles*: control of surface hydrophobicity and self-assembly, Journal of Materials Chemistry18, 2008, 5770-5775, https://doi.org/10.1039/B810164G.
151. Shang Z., Sun M., Che X., Wang W., Wang L., Cao X., Zhan W., Guo Y., Lu G., *The existing states of potassium species in K-doped Co_3O_4 catalysts and their influence on the activities for NO and soot oxidation*, Catalysis Science & Technology, 7, 2017, 4710–4719, https://doi.org/10.1039/C7CY01444A.
152. Modan E.M; Ducu C.M.; Topală C. M.; Moga S. G.; Negrea A. D., *Chemical synthesis of iron oxide particles of catalysis*, Conference 1-3 July 2021, Publisher: IEEE ,DOI: 10.1109/ECAI52376.2021.9515054
153. Farahmandjou M. and Soflaee F., *Synthesis and Characterization of α-Fe2O3 Nanoparticles by Simple Co Precipitation Method*, Physical Chemistry Research., 3, 2015 191-196, https://doi.org/10.22036/PCR.2015.9193.
154. Penn R. L. and Banfield J. F., *Morphology Development and Crystal Growth in Nanocrystalline Aggregates under Hydrothermal Conditions*: Insights from Titania, Geochimica et Cosmochimica Acta 63,1999, 1549-1557, https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00037-X.
155. Diaa E.F. ,Chunhong Z. H., El-Didamony L.Y., Tadele D. M., Ahmer H. S., *Improved size, morphology and crystallinity of hematite (α-Fe_2O_3) nanoparticles synthesized via the precipitation route using ferric sulfate precursor*, Results in Physics 2, 2019, 1253-1261, 10.1016/j.rinp.2019.01.005.
156. Aleksandr S., Chun-Rong L., Yu-Chuan C., Cheng-Chien W., and Dmitriy S., *Magnetic and Magneto-Optical Oroperties of Iron Oxides Nanoparticles Synthesized under Atmospheric Pressure*, Nanomaterials, 10, 2020 ,10, 1888., 10.3390/nano10091888.
157. Modan E.M; Ducu C.M.; Topală C. M.; Moga S. G.; Negrea A. D., *The influence of the precursor concentration on the morphology and size of iron oxide particles elaborated by chemical synthesis*, Conference 1-3 July 2021, Publisher: IEEE, DOI: 10.1109/ECAI52376.2021.9515101.
158. Modan E.M; Ducu C.M.; Topală C. M.; Moga S. G.; Negrea A. D, ***Nanostructured iron oxide powders by microwave assisted synthesis,*** Journal of Science and Arts, 2021, 4,57, 1081-1094, https://doi.org/10.46939/J.Sci.Arts-21.4-b03.
159. Gilbert B., Zhang H., Huang F., Finnegan M. P., Waychunas G. A., and Banfield J. F., *Special Phase Transformation and Crystal Growth Pathways Observed in Nanoparticles*, Geochemical Transactions, 4 ,2003, 20-27, https://doi.org/10.1186/1467-4866-4-20.
160. Lian J., Duan X., Ma J., Peng P., Kim T., and Zheng W., *Hematite (α-Fe_2O_3) with Various Morphologies: ionic liquid-Assisted Synthesis, Formation Mechanism, and Properties*, American Chemical Society 3, 2009, 3749-3761, https://doi.org/10.1021/nn900941e.
161. Penn R. L. and Banfield J. F., *Morphology Development and Crystal Growth in Nanocrystalline Aggregates under Hydrothermal Conditions: Insights from Titania*, Geochimica et Cosmochimica Acta 63, 999, 1549-1557, https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00037-X.
162. Mohammadi S. Z., Khorasani-Motlagh M., Jahani1Sh., Yousefi M., *Synthesis and Characterization of α-Fe_2O_3 Nanoparticles by Microwave Method*, International Journal of Nanoscience and Nanotechnology 8,2012, 87-92.
163. Ibrahim A, Abubakar AB, *Some wet routes for synthesis of hematite nanostructures*, African Journal of Pure and Applied Chemistry 7, 2013, 114–21, https://doi.org/10.5897/AJPAC12.002.
164. Phong P. T., Oanh V. T. K., Lam T. D., Phuc N. X. , Tung L. D., Nguyen T. K. Thanh D. Manh H., *Iron oxide nanoparticles: tunable size synthesis and analysis in terms of coreshell structure and mixed coercive model*, Journal of Electronic Materials, 46,2017, 2533–2539 https://doi.org/10.1007/s11664-017-5337-8.
165. Sujit K. J. and Ajay S., *Optimal automobile muffler vibration and noise analysis*, International Journal of Automotive and Mechanical Engineering, 2013, 7, 864-881, http://dx.doi.org/10.15282/ijame.7.2012.6.0071.