



**UNIVERSITATEA „BABEŞ-BOLYAI”  
FACULTATEA DE FIZICĂ  
CLUJ-NAPOCA**



**Maria Maier**

**CARACTERIZAREA STRUCTURALĂ A  
COMPUŞILOR OXIDICI  $\text{LaB}_5\text{AlGaO}_{12}$**

**REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT**

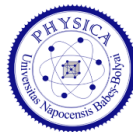
**Conducător științific**

**Prof.dr. Simion Simon**

**Cluj-Napoca, 2016**



**UNIVERSITATEA „BABEȘ-BOLYAI”  
FACULTATEA DE FIZICĂ  
CLUJ-NAPOCA**



**Maria Maier**

**CARACTERIZAREA STRUCTURALĂ A  
COMPUȘILOR OXIDICI  $\text{LaB}_5\text{AlGaO}_{12}$**

**REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT**

**Conducător științific**

**Prof.dr. Simion Simon**

**Cluj-Napoca, 2016**

## **Cuprins**

Introducere

Cap. I. Materiale catalitice

- 1. Metode de obținere a materialelor catalitice**
- 2. Metoda sol-gel**

Cap. II. Metodele fizice utilizate pentru caracterizarea sistemelor studiate

- 1. Analiza termică diferențială**
- 2. Difrakția de raze X**
- 3. Microscopia electronică de baleiaj - SEM**
- 4. Spectroscopia IR**
- 5. Spectroscopia MAS-NMR**

Cap. III. Rezultate experimentale

### **Sinteza probelor**

- 1. Analiza termică diferențială**
- 2. Caracterizarea prin difracție de raze X**
- 3. Caracterizarea prin microscopie electronică de baleiaj - SEM**
- 4. Caracterizarea prin spectroscopie IR**
- 5. Caracterizarea prin spectroscopie MAS-NMR**

Concluzii

Bibliografie

Anexa I - Lista Figuri

Anexa II – Lista Tabele

Anexa III - Lista Abrevieri

### *Cuvinte cheie:*

Xerogel; structură locală; stabilitate termică; XRD; FTIR, borate; galiu; rezonanță magnetică nucleară

## Introducere

Cercetările efectuate pentru obținerea unor materiale noi, cu aplicații în tehnologiile avansate, includ de multă vreme sistemele cu aplicații catalitice, și atrag în continuare interesul pentru mai buna lor cunoaștere. O sinteză recentă [1] subliniază importanța sistemelor nanostructurate cu pământuri rare în filtrele pentru automobile, convertorii catalitici reprezentând una din cele mai importante părți ale sistemului de control al emisiilor la autovehicule, pentru combaterea poluării atmosferice. Proprietățile specifice ale materialele nanostructurate pot conduce la crearea de poziții structurale foarte eficiente pentru activitatea lor catalitică [2].

O serie largă de catalizatori oxidici pot fi obținuți prin metoda sol-gel, cea mai folosită metodă de sinteză pentru obținerea oxizilor poroși cu suprafață specifică mare, asociată cu uscarea, calcinarea și în final cu activarea. Proprietățile catalizatorilor pot fi influențate considerabil de modul de sinteză și mai ales de tratamentele termice aplicate după sinteza primară, adică de istoria lor termică [5]. Oxizii micști poroși sunt intens studiați datorită potențialelor aplicații ca materiale suport în combustia catalitică [6-8], adăugarea de pământuri rare, cum este lantanul, contribuind la menținerea porozității probelor supuse tratamentelor termice [9]. Prezența în aceste sisteme a pământurilor rare, a elementelor post-tranziționale, cum sunt aluminiul și galiul, și a borului metaloid conferă pe lângă bune proprietăți catalitice și proprietăți optice și magnetice interesante [10]. Prezența aluminiului și galiului în rețea face materialul mai rezistent, deoarece unitățile structurale  $AlO_4$  și  $GaO_4$  pot reticula cu lanțurile de bor învecinate [11]. De asemenea, este interesant de observat influența pe care o are adăugarea lantanului și borului [12, 13] asupra tranziției de la  $\alpha$ - la  $\gamma$ - $Al_2O_3$  și asupra stabilității aluminiului pentacoordinat, care determină

proprietățile catalitice ale compușilor de acest tip. Sistemele cu proprietăți structurale și catalitice stabile la 850 °C sunt de așteptat să prezinte o stabilitate și durabilitate ridicată în condiții normale de lucru pentru catalizatorii auto, deoarece temperatura gazelor evacuate în motoarele auto nu depășește această temperatură [14, 15]. Pentru aplicații specifice, cum ar fi convertorul catalitic de la automobile, este importantă păstrarea porozității și suprafeței specifice ridicate chiar și la temperaturi înalte, peste 800 °C. Efectul stabilizator al pământurilor rare, mai ales al lantanului, asupra  $\gamma$ -aluminei este cunoscut [16], dar mecanismul prin care pământurile rare deplasează tranziția de la sistemul  $\gamma$ - la  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  spre temperaturi mai înalte este încă în discuție.

Studiile efectuate în cadrul acestei teze au urmărit caracterizarea structurală a unor compuși oxidici de tip La-B-Al-Ga sintetizați prin metoda sol-gel și tratați termic la diferiți parametri (temperatură și durată) pentru a pune în evidență condițiile în care apar modificările structurale care să favorizeze proprietățile lor catalitice.

Cercetările s-au axat pe investigarea modificărilor intervenite în structura locală, și evoluția acestor modificări în timpul procesului de sinteză și de tratament termic la diferite temperaturi și pentru perioade de timp diferite, asupra sistemului oxidic  $\text{LaB}_5\text{AlGa}$  lantan-bor-aluminiu-galiu, folosind ca tehnici de investigare analiza termică diferențială (DTA), difracția de raze X (XRD), microscopia electronică de baleiaj (SEM), spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR) și rezonanța magnetică nucleară MAS NMR pe nucleele  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{71}\text{Ga}$ .

***Prepararea probelor și măsurătorile au fost efectuate în cadrul Institutului de Cercetări Interdisciplinare în Bio-Nano-Științe și la Centrul Național de Rezonanță Magnetică din cadrul Facultății de Fizică a Universității „Babeș-Bolyai” din Cluj-Napoca.***

## Rezultate experimentale

### Sinteza probelor

Am preparat sistemul oxidic  $\text{LaB}_5\text{AlGaO}_{12}$  /  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$  prin metoda sol-gel folosind soluții apoase de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , mixate la temperatura camerei cu glicerină anhidră ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ), la pH ușor bazic.

Descompunerea azotaților și a acidului boric a fost susținută de oxidarea simultană a glicerolului adăugat în concentrație de 10 %. După 2 ore de încălzire la 95 °C a început procesul de gelare și continuând încălzirea la această temperatură timp de 24 ore am obținut o masă solidă spongioasă. Din aceasta am pregătit probe de xerogel tratate timp de 30 minute la temperaturi curpinse între 250 și 950°C. După fiecare tratament termic probele au fost scoase din cuptor și răcite la temperatura camerei [32].

Temperaturile de tratament au fost alese pe baza rezultatelor de analiză termică și a celor de difracție de raze X.

Un al doilea set de probe  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$  sol-gel a fost fost preparat din soluții apoase folosind aceiași precursori de puritate p.a,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , și glicerină anhidră. Solutia rezultată a fost încălzită la 95 °C timp de 90 min, obținându-se la sfârșit un gel vâcos. În continuare am tratat eșantioane de xerogel la temperaturi până la 850 °C timp de 0.5, 5, 15, 30 minute, și 24 ore [33].

### 1. Analiza termică diferențială

Curbele de analiză termică (Fig. 11) înregistrate pe proba preparată prin metoda sol-gel după uscare la 95 °C pun în evidență mai multe evenimente. În curba TGA se observă o primă pierdere de masă în jur de 100 °C datorată îndepărtării apei libere și a apei adsorbite, asociată cu evenimentul endotermic pus în evidență la această temperatură în curba

DTA. Pierderea de masă de 21.6 % care are loc între 150 și 300 °C corespunde eliminării apei și glicerolului din pori, precum și descompunerii glicerolului și a rezidurilor de azotați, însoțită de semnale exotermice în curba DTA. Ultima pierdere de masă de 10.6 % este datorată procesului de dehidroxilare [34]. Evenimentele exotermice observate la temperaturi mai înalte denotă inițierea unor procese de cristalizare, iar semnalul endotermic de la 865 °C poate fi asociat unui proces parțial de topire.

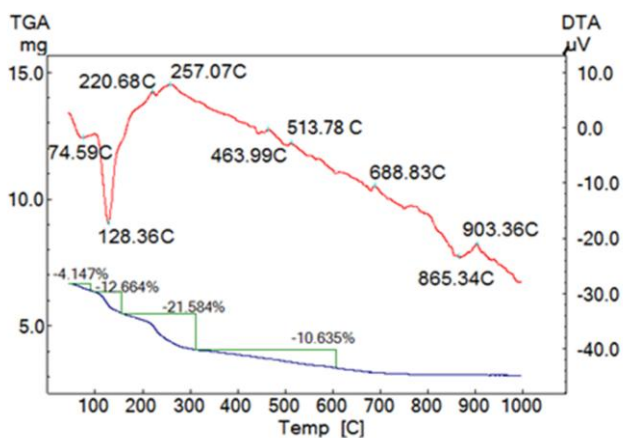
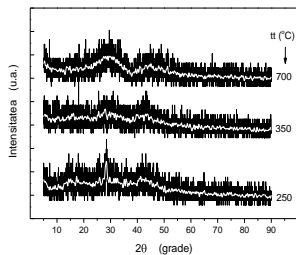


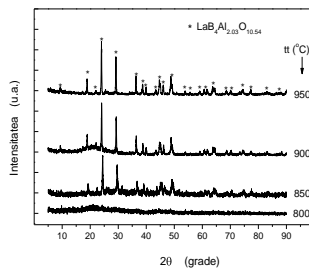
Fig. 1 Curbele DTA și TGA înregistrate pe proba uscată la 95 °C

## 2. Caracterizarea prin difracție de raze X

Pentru primul set de probe tratate timp de 30 minute se remarcă (Fig. 12) că după tratamentul efectuat la 250 °C apare o linie slabă de difracție ce poate fi atribuită unei mici cantități de reziduri de azotați folosiți ca precursori în sinteza sol-gel a probelor, dar această linie practic dispare după tratamentul de la 350 °C. De altfel, datele DTA/TG au pus în evidență prezența unor reziduri de azotați și descompunerea lor până la 300 °C.



**Fig. 2** Difractogramele de raze X ale probelor tratate până la 700 °C timp de 30 min.



**Fig. 3** Difractogramele de raze X ale probelor tratate până la 900 °C timp de 30 min

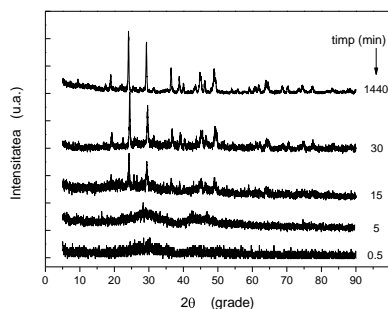
După tratamentul de la 700 °C se înregistrează o linie de difracție largă (Fig. 12), tipică structurilor vitroase, la fel și după tratamentul efectuat la 800 °C (Fig. 13). Începând însă cu temperatura de tratament de 850 °C (Fig. 13), este pusă în evidență dezvoltarea fazei cristaline de tip  $\text{LaAl}_{2.03}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.54}$  (JCPDS card no. 87-0484), de compoziție  $(\text{Al,Ga})_{2.03}\text{B}_4\text{O}_{10.54}$ .

Analiza prin difracție de raze X pe al doilea set de probe tratate la 850 °C timpi diferiți, de la 0.5 min până la 24 ore, pune în evidență starea vitroasă a xerogelului  $\text{LaB}_5\text{AlGaO}_{12}$  după 0.5 și 5 min de tratament (Fig. 14). După 15 min de tratament încep să apară nanocristalite de tip  $\text{LaAl}_{2.03}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.54}$  [35]. În faza cristalină  $\text{LaAl}_{2.03}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.54}$  atomii de lantan, aluminiu și bor apar hexacoordinați, pentacoordinați și respectiv tetracoordinați. Prelungirea tratamentului la 24 ore (1440 min) amplifică dezvoltarea acestei faze cristaline, fără să favorizeze formarea vreunei alte faze ordonate structural.

Dimensiunea cristalelor,  $D$ , determinată cu ecuația Scherrer ( $D = k\lambda/\beta\cos\theta$ , unde  $k$  este un factor adimensional apropiat de 1, cu valoare tipică în jur de 0.9,  $\lambda$  este lungimea de undă a radiației X folosite,  $\beta$  este lărgimea liniei de difracție la semiînălțimea ei, și  $\theta$  este unghiul de difracție Bragg)



crește ușor de la 25 nm după 15 min, la 27 nm după 30 min, și la 31 nm după 24 ore de tratament la 850 °C.



**Fig. 4** Difractogramele de raze X ale probelor tratate la timpi diferiți la 850 °C

Se remarcă faptul că această creștere de dimensiune a cristalitelor este foarte mică de la valoarea determinată după tratamentul de 15 min până la cea determinată după tratamentul mult mai îndelung de 24 ore, ceea ce sugerează că durata tratamentului mărește numărul de cristalite și prea puțin dimensiunea lor.

### 3. Caracterizarea prin microscopie electronică de baleiaj - SEM

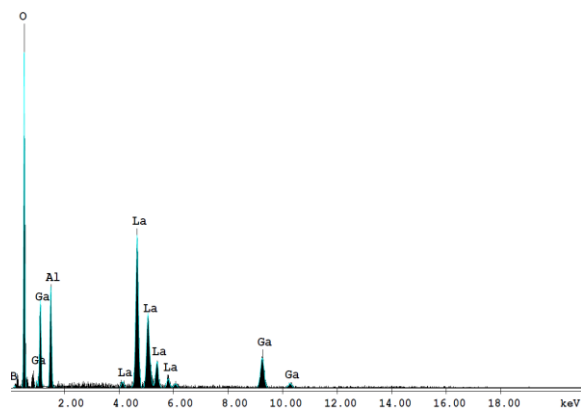
Analiza elementală a fazei cristaline identificate prin difracție de raze X s-a efectuat cu un microscop electronic de baleiaj FEI Quanta 3D FEG, folosind programul de prelucrare EDAX Genesis FEI pentru sistemul SEM-EDX. Compoziția chimică a fazei cristaline  $\text{La}(\text{Al,Ga})_{2,03}\text{B}_4\text{O}_{10,54}$ , determinată prin analiza de spectroscopie de raze X cu dispersie după energie (EDX) la microscopul electronic de baleiaj (scanning electron microscope / SEM) arată prin raportul  $\text{Ga}/\text{Al} = 0.3$  că aproximativ o treime din pozițiile aluminiului sunt ocupate de galiu (Fig. 15 și 16).

Dimensiunea medie a cristalitelor  $\text{La}(\text{Al,Ga})_{2,03}\text{B}_4\text{O}_{10,54}$ , determinată din difractogramele de raze X cu ecuația Scherrer, este tipică

pentru materialele nanostructurate și indică o creștere cu temperatura de tratament de la 27 nm la 37 nm. Linia de difracție largă din jurul valorii  $2\theta = 21^\circ$  înregistrată după tratamentul efectuat la  $900^\circ\text{C}$  indică prezența unei faze vitrificate bogate în bor, ceea ce se corelează cu evenimentul asociat topirii, înregistrat la  $865^\circ\text{C}$  în curba DTA (Fig. 11). Pentru determinarea compoziției elementale din spectrul EDX (Fig. 16) s-a folosit EDAX Genesis FEI software package pentru sistemul SEM–EDX. Analiza elementelor s-a efectuat cu cuantificare EDAX ZAF.



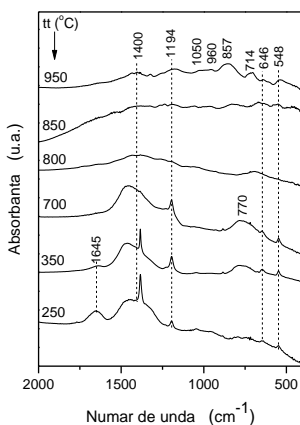
*Fig. 5* Imaginea SEM și rezultatele EDX pentru proba tratată 30 min la  $900^\circ\text{C}$



*Fig. 6* Spectrul EDX pentru proba tratată 30 min la  $900^\circ\text{C}$ .

#### 4. Caracterizarea prin spectroscopie IR

În sticlele borate multicomponente matricea amorfă constă în principal din unități  $\text{BO}_3$  și  $\text{BO}_4$  [36]. Prin analize spectroscopice în infraroșu s-au obținut mai multe informații structurale și pentru probele tratate izocron la temperaturi cuprinse între 250 și 900 °C. Diferențele observate în benzile de absorbție înregistrate în domeniul spectral până la  $2000 \text{ cm}^{-1}$  (Fig. 17) sunt datorate efectului temperaturii de tratament asupra unităților structurale.



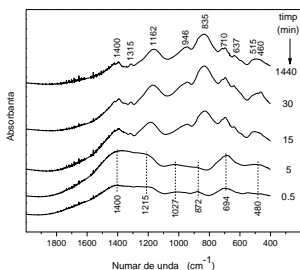
*Fig. 7 Spectrele FTIR ale probelor rezultate după tratamente termice aplicate timp de 30 min la diferite temperaturi*

Compușii pe bază de bor, atât cei cristalini cât și cei necristalini, sunt formați prin interconectarea unităților triunghiulare  $\text{BO}_3^{3-}$  și tetraedrale  $\text{BO}_4^-$  care conduc la linii caracteristice de absorbție în infraroșu înregistrate în jur de  $1300\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$  și respectiv  $850\text{-}1050 \text{ cm}^{-1}$  [37-40].

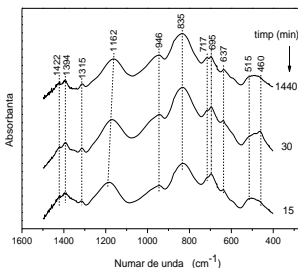
Spectrele probelor analizate prezintă o asemănare aparentă după tratamente la temperaturi de până la 700 °C, și la fel se observă o asemănare pentru temperaturi de tratament peste 800 °C. Banda de absorbție de la 1645

$\text{cm}^{-1}$  corespunde vibrației de deformare a legăturilor H-O-H de apă. Banda intensă de la  $1384 \text{ cm}^{-1}$  este atribuită grupărilor reziduale ale azotaților și dispare după tratamente aplicate la temperaturi mai ridicate, așa cum de altfel s-a văzut atât în analiza termică diferențială cât și în difracția de raze X. Banda largă și dominantă de la  $1464 \text{ cm}^{-1}$  provine de la unitățile  $\text{BO}_3$ , banda de la  $1194 \text{ cm}^{-1}$  este atribuită tot legăturilor din unități  $\text{BO}_3$ , și anume vibrațiilor de întindere a legăturii B-O, banda de absorbție de la  $770 \text{ cm}^{-1}$  este corelată cu vibrațiile de întindere a legăturii Al-O în grupările tetraedrice  $\text{AlO}_4$ , iar benzile din domeniul spectral  $650 - 400 \text{ cm}^{-1}$  sunt asociate cu vibrații de întindere în grupări octaedrale  $\text{AlO}_6$ . Pentru banda de la  $646 \text{ cm}^{-1}$  s-ar putea considera și vibrațiile de deformare în afara planului / "out-of-plane" a legăturii B-O în unități  $\text{BO}_3$  precum și vibrații ale legăturilor La-O sau Ga-O în grupările lantanului sau galiului [41-43].

Structura locală din xerogelurile amorphe se schimbă odată cu creșterea temperaturii de tratament. Se observă că apar benzi noi de absorbție în jur de  $1050, 960, 857 \text{ cm}^{-1}$  – atribuite unităților  $\text{BO}_4$ , și la  $714 \text{ cm}^{-1}$  – banda ce provine preponderent de la aluminiu pentacoordinat [44]. Semnalul de la  $857 \text{ cm}^{-1}$  ar putea include atât contribuții de la bor cât și de la aluminiu tetracoordinat. Deoarece în faza cristalină  $\text{LaAl}_{2.03}\text{B}_4\text{O}_{10.5}$  aluminiul apare doar pentacoordinat, speciile/unitățile  $\text{AlO}_4$  și  $\text{AlO}_6$  ar fi excluse, sau, dacă ar fi să existe, ele s-ar găsi în faze atât de restrânse încât nu pot fi detectate prin difracție de raze X. În spectrele FTIR ale probelor încă vitroase după tratamentul la  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  timp foarte scurt, 0,5 și 5 min, benzile de absorbție apar la  $480, 694, 872, 1027, 1215$  și  $1400 \text{ cm}^{-1}$  (Fig. 18). Benzile de la  $1215$  și  $1400 \text{ cm}^{-1}$  sunt atribuite unităților  $\text{BO}_3$ , cea de la  $872$  și  $1027 \text{ cm}^{-1}$  unităților  $\text{BO}_4$ , iar cele de la  $480$  și  $694 \text{ cm}^{-1}$  sunt legate de aluminiul hexacoordinat și respectiv pentacoordinat [45]. La banda largă din jurul numărului de undă  $694 \text{ cm}^{-1}$  ar putea fi de asemenea considerată o contribuție provenită de la aluminiul tetracoordinat [46].



**Fig. 8** Spectrele FTIR înregistrate după perioade diferite de tratament la 850 °C.

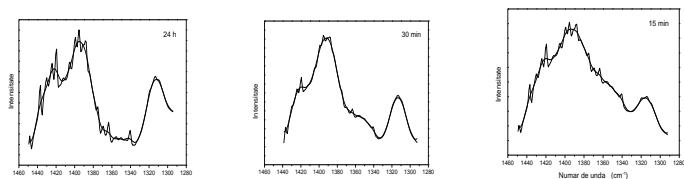


**Fig. 9** Spectrele FTIR ale probelor tratate la 850 °C între 15 min și 24 ore.

În sticlele care conțin și  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  a fost identificată o bandă de absorbție în jur de  $610\text{-}620\text{ cm}^{-1}$  atribuită vibrațiilor unităților structurale  $\text{GaO}_4$  [11, 47].  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  este considerat formator de rețea vitroasă în sticlele oxidice atunci când ionii  $\text{Ga}^{3+}$  sunt preferențial tetracoordinați. Sarcina negativă a tetraedrelor  $\text{GaO}_4$  este compensată fie prin localizarea în vecinătate a unui ion modificador sau prin generarea de oxigeni tricoordinați asociați cu defecte de structură. Tetraedrele  $\text{GaO}_4$  pot intra în rețeaua vitroasă și pot alterna cu tetraedrele  $\text{BO}_4$ . În alte rețele vitroase, ionii de galiu au fost identificați în poziții de modificador, în unități structurale  $\text{GaO}_6$  [11, 48]. Galiul este mai greu decât aluminiul ( $^{70}\text{Ga}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ) și are raza ionică mai mare ( $r_{\text{Ga}} = 0.6\text{ \AA}$   $r_{\text{Al}} = 0.5\text{ \AA}$ ), iar ionii  $\text{Ga}^{3+}$  au intensitatea de câmp cationic (raportul dintre sarcină și pătratul razei ionice) mai mică decât ionii  $\text{Al}^{3+}$ ; prin urmare este de așteptat o deplasare a benzii de absorbție în infraroșu spre numere de undă mai mici decât pentru aluminiu.

După tratamentul aplicat timp de 15 min, și inclusiv după cel de 24 ore, spectrele IR sunt foarte asemănătoare (Fig. 19) dar diferite de cele înregistrate pentru probele amorfe. Fosta linie largă de la  $1400\text{ cm}^{-1}$  apare acum cu trei componente la  $1422$ ,  $1394$  and  $1315\text{ cm}^{-1}$ , toate atribuite unor vibrații de întindere a legăturilor B-O în unități  $\text{BO}_3$  modificate de

distorsiuni locale de vecinătate [45, 49, 50]. Aceste componente sunt clar evidențiate în liniile de absorbție netezite (Fig. 20).



**Fig. 10** Benzile FTIR din domeniul spectral  $1290-1450\text{ cm}^{-1}$ , după netezire.

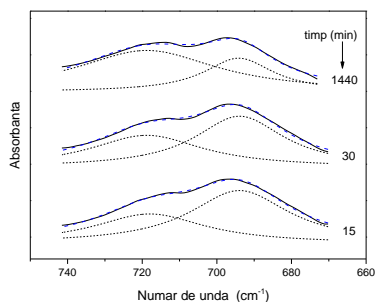
Deconvoluția cu trei componente nu fitează bine banda largă, dar o primă comparație a intensităților relative ale componentelor de la  $1422$ ,  $1394$  și  $1315\text{ cm}^{-1}$  permite estimarea contribuției lor în funcție de timpul de tratament. Se observă o ușoară creștere a componentei de la  $1315\text{ cm}^{-1}$  pe seama componentelor de la  $1422$  and  $1394\text{ cm}^{-1}$  (Tabelul 1). Frecvența de vibrație mai mare a legăturilor B-O care dau componenta de la  $1315\text{ cm}^{-1}$  indică o micșorare a lungimii legăturilor B-O.

**Tabelul 1** Contribuțiile relative (%) ale componentelor de la  $1422$ ,  $1394$  și  $1315\text{ cm}^{-1}$ , în funcție de timpul de tratament.

Componenta		$1422\text{ cm}^{-1}$	$1394\text{ cm}^{-1}$	$1315\text{ cm}^{-1}$
Timpul de tratament	15 min	34	50	16
	30 min	26	52	22
	24 h	30	43	27

Banda de absorbție înregistrată pentru probele vitroase la  $1215\text{ cm}^{-1}$ , atribuită de asemenea unităților  $\text{BO}_3$ , după cristalizare este deplasată spre numere de undă mai mici, cu o ușoară dependență de timpul de tratament, și anume la  $1188\text{ cm}^{-1}$  după 15 min și la  $1162\text{ cm}^{-1}$  după 24 ore. Banda nouă înregistrată la  $946\text{ cm}^{-1}$ , precum și banda de la  $835\text{ cm}^{-1}$ , care acum apare deplasată spre numere de undă mai mici în comparație cu  $872\text{ cm}^{-1}$ , în

probele vitroase, sunt atribuite unităților  $\text{BO}_4$ . Analiza benzilor legate de unitățile  $\text{BO}_3$  și  $\text{BO}_4$  arată o creștere considerabilă a numărului de unități  $\text{BO}_4$  după 15 minute de tratament la  $850^\circ\text{C}$ . Benzile de la numere de undă apropiate de  $710\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 18) corespund benzii de absorbție de la  $694\text{ cm}^{-1}$  din xerogelurile necristaline, atribuite aluminiului tetra- și pentacoordinat, iar după tratamente cu durată mai mare de 15 minute se înregistrează două componente la  $695$  și  $717\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 19), ceea ce denotă două vecinătăți diferite pentru unitățile de aluminiu în probele cristalizate.



**Fig. 11** Deconvoluția liniei de absorbție din domeniul spectral  $670\text{-}740\text{ cm}^{-1}$ .

**Tabelul 2** Contribuțiile relative (%) ale componentelor de la  $717$  și  $695\text{ cm}^{-1}$ , funcție de timpul de tratament.

Componenta		$717\text{ cm}^{-1}$	$695\text{ cm}^{-1}$
Timpul de tratament	15 min	38.5	61.5
	30 min	44.3	55.7
	24 h	73.3	26.7

Descompunerea cu două linii fitează bine banda de absorbție din acest domeniu spectral (Fig. 21) și indică preponderența componentei de la

717  $\text{cm}^{-1}$  odată cu creșterea duratei de tratament până la 24 ore (Tabelul 2). Spectrele în infraroșu ale aluminaților anorganici [51] se compun din benzi caracteristice pentru unități  $\text{AlO}_4$  „condensate” (în domeniul 900-700  $\text{cm}^{-1}$ ), unități  $\text{AlO}_4$  „izolate” (în domeniul 800-650  $\text{cm}^{-1}$ ), unități  $\text{AlO}_6$  „condensate” (în domeniul 680-500  $\text{cm}^{-1}$ ) și unități  $\text{AlO}_6$  „izolate” (în domeniul 530-400  $\text{cm}^{-1}$ ). Chiar dacă se consideră că la componenta de la 695  $\text{cm}^{-1}$  își pot aduce contribuția și unități  $\text{AlO}_4$  “izolate”, intensificarea componentei de la 717  $\text{cm}^{-1}$  odată cu creșterea duratei de tratament este atribuită unităților  $\text{AlO}_5$ , corelate cu dezvoltarea fazei cristaline de tip  $\text{LaAl}_{2.03}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.54}$  bine evidențiată prin difracție de raze X. Se observă totodată și o creștere în intensitate a benzilor de la 637, 515 și 460  $\text{cm}^{-1}$  atribuite vibrațiilor în unități octaedrice  $\text{AlO}_6$  [46]. Cu privire la banda de absorbție de la 637  $\text{cm}^{-1}$ , nu sunt excluse contribuții de la vibrațiile legăturilor La-O și/sau Ga-O în poliedrele de lantan sau galiu [41, 45, 52, 53], iar pentru benzile de la 515 și 460  $\text{cm}^{-1}$  trebuie luate în considerare și vibrațiile de tipul celor observate pentru  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  [54],  $\text{La}_2\text{O}_3$  [55], sau vibrații care apar de la legături între cationii  $\text{Ga}^{3+}$  și  $\text{La}^{3+}$  prin intermediul oxigenului.

Toate aceste asemănări structurale care se păstrează după formarea fazei cristaline de tip  $\text{LaAl}_{2.03}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.54}$  în urma tratamentului aplicat la 850 °C, indiferent de durata tratamentului, susțin faptul că sistemul analizat este stabil termic la temperaturi ridicate, și acest rezultat susține o proprietate importantă pentru materialele care ar urma să fie utilizate la temperaturi apropiate de 850 °C, prospectate în vederea aplicațiilor catalitice pentru reducerea poluării cu produși ai motoarelor cu ardere internă.

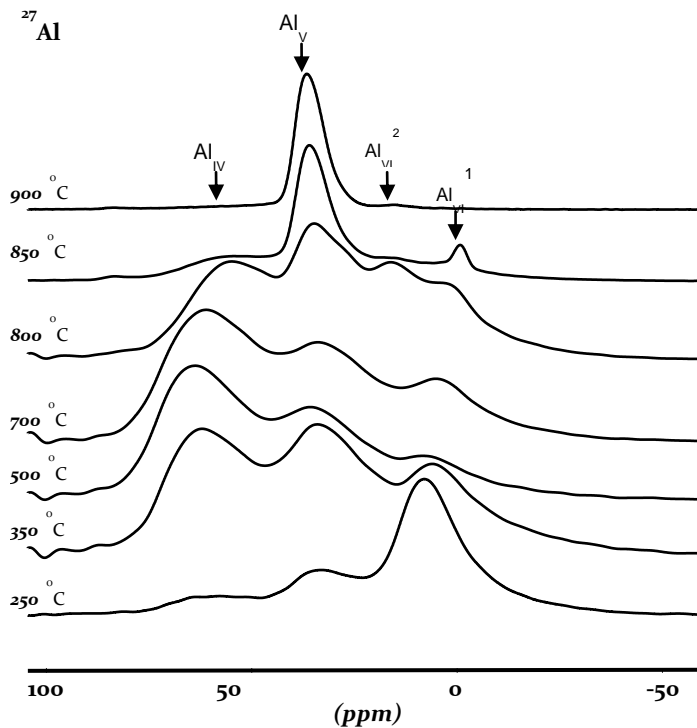
## 5. Caracterizarea prin spectroscopie MAS-NMR

Analiza spectrelor MAS-NMR a nucleelor  $^{27}\text{Al}$  (Fig. 22) evidențiază clar dispariția speciilor de aluminiu tetra- și hexacoordinat după



tratamentul efectuat la 900 °C. Acest lucru este foarte bine ilustrat de datele summarize în Tabelul 3 și cele reprezentate în Figura 25.

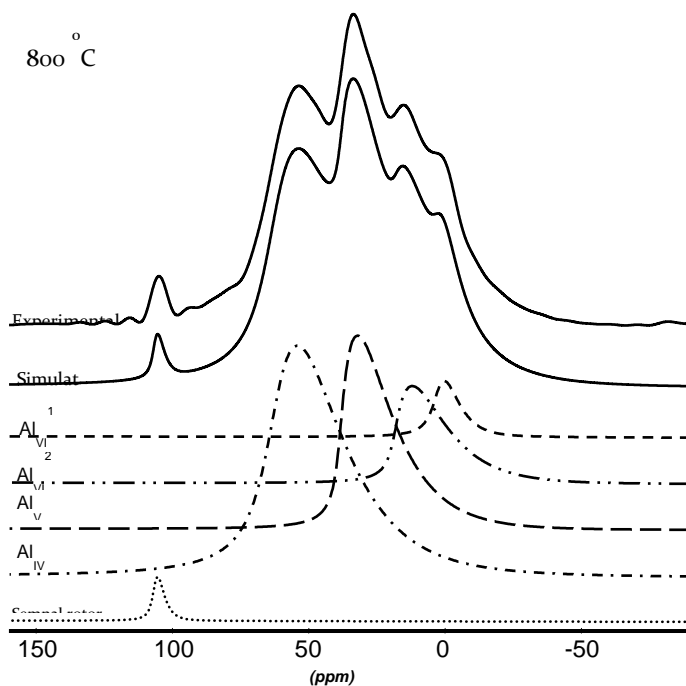
Contribuția diferitelor specii [56] a fost determinată prin deconvoluție, așa cum se ilustrează pentru proba tratată la 800 °C (Fig. 23).



**Fig. 12** Spectrele  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR înregistrate după tratamente termice cu durata de 30 min aplicate la diferite temperaturi.

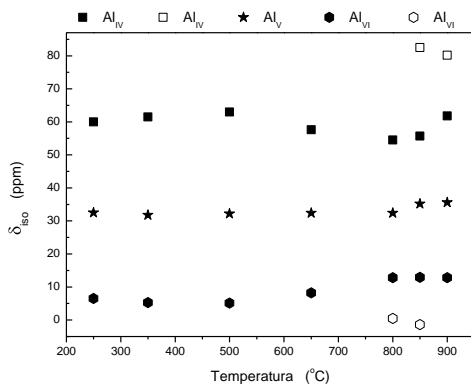
Valorile deplasărilor chimice ale componentelor din semnalul  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR pe baza cărora s-au identificat coordinerile atomilor de aluminiu (Fig. 24) arată că pentru temperaturi de tratament peste 800 °C apar două tipuri de vecinătăți pentru speciile tetra- și hexacoordinate, dar acest lucru nu

se observă pentru speciile pentacoordinate. Acest rezultat indică păstrarea practic neschimbată a vecinătății aluminiului pentacoordinat la temperaturi peste 800 °C.



**Fig. 13** Deconvoluția spectrului  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR cu programul Dmfit pentru proba obținută după tratamentul termic cu durata de 30 min la 800 °C

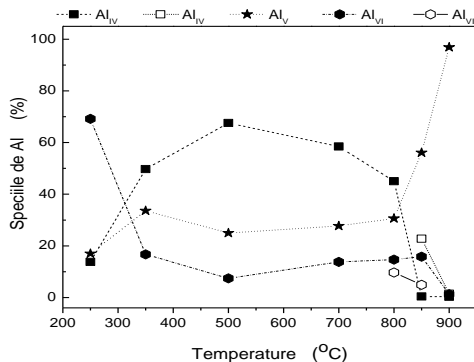
Erorile de estimare sunt  $\pm 0.5$  ppm pentru deplasarea chimică izotropă ( $\delta_{\text{iso}}$ ) și  $\pm 2.5\%$  pentru ponderea/fracția diferitelor specii exprimată prin intensitatea relativă (I) a liniilor deconvoluționate.



**Fig. 14** Dependența deplasărilor chimice asociate speciilor  $Al_{IV}$  tetra-,  $Al_V$  penta- și  $Al_{VI}$  hexacoordinate de temperatura de tratament.

**Tabelul 3** Deplasarea chimică izotropă ( $\delta_{iso}$ ) și fracția diferitelor specii de aluminiu exprimată prin intensitatea relativă ( $I$ ) a componentelor rezultate din deconvoluția liniilor de rezonanță  $^{27}Al$  MAS-NMR.

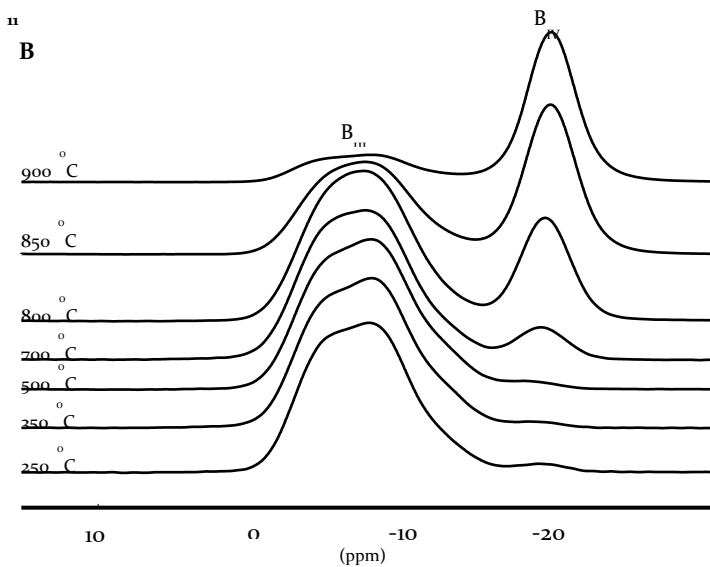
	$Al_{IV}$	$Al_V$	$Al_{VI}$	Unitati		tt(°C)
				$\delta_{iso}$ (ppm)	I (%)	
250	6.5	32.5	6.5	6	13.8	250
	69.2	17.0	69.2	61.5	49.7	
350	5.3	31.8	5.3	31.8	63.0	350
	16.7	33.6	16.7	33.6	67.6	
500	5.1	32.2	5.1	32.2	63.0	500
	7.4	25.0	7.4	25.0	67.6	
700	8.2	32.4	8.2	32.4	57.6	700
	13.8	27.7	13.8	27.7	58.5	
800	12.8	32.4	12.8	32.4	54.5	800
	0.5	30.6	14.7	30.6	45.0	
850	14.7	35.2	14.7	35.2	82.5	850
	-1.4	56.1	15.8	56.1	55.7	
900	15.8	35.6	15.8	35.6	22.8	900
	4.9	96.9	12.8	96.9	0.4	
	1.3		1.3		1.5	
					0.3	



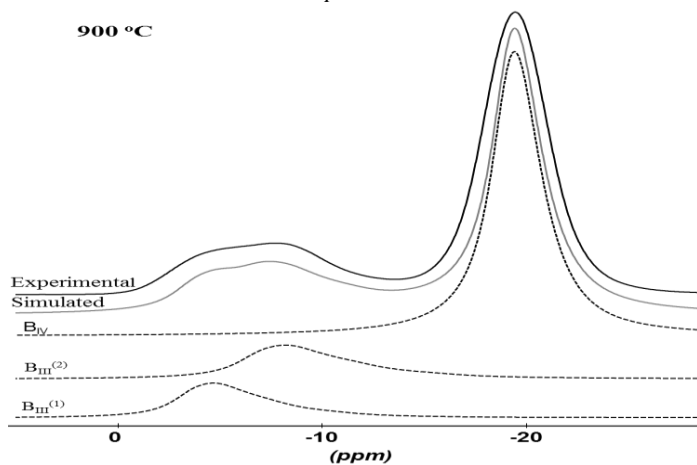
**Fig. 15** Dependența ponderii speciilor de aluminiu  $Al_{IV}$  tetra-,  $Al_V$  penta- și  $Al_{VI}$  hexa-coordonate de temperatura de tratament.

Conținutul ridicat de aluminiu pentacoordinat, obținut în urma tratamentului efectuat la 900 °C, este esențial pentru aplicațiile catalitice [12, 13, 57]. Ponderele unităților  $BO_3$  și  $BO_4$  în aceste probe a fost determinată pe baza deconvoluției spectrelor MAS-NMR ale nucleelor  $^{11}B$  (Fig. 26 și 27). Evoluția lor funcție de temperatura de tratament este reprezentată în Figura 28.

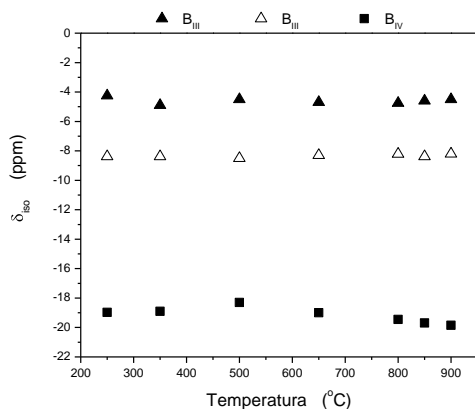
Valorile deplasărilor chimice ale componentelor din semnalul  $^{11}B$  MAS-NMR pe baza cărora s-au identificat coordinările atomilor de bor (Fig. 28) arată că apar două tipuri de vecinătăți pentru speciile tricoordonate în unitățile  $BO_3$ . Pe de altă parte, creșterea temperaturii de tratament favorizează dezvoltarea unităților  $BO_4$  (Fig. 29).



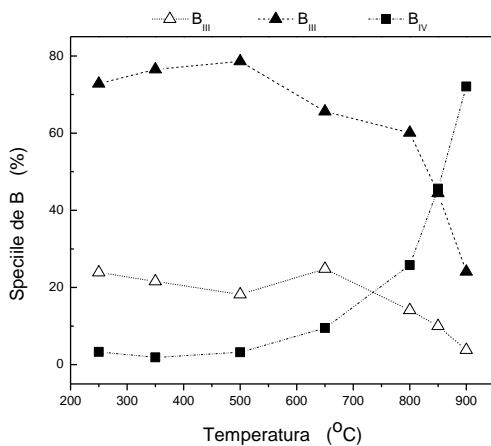
**Fig. 16** Spectrele  $^{11}\text{B}$  MAS-NMR ale probelor tratate 30 min la diferite temperaturi



**Fig. 17** Deconvoluția spectrului  $^{11}\text{B}$  MAS NMR cu programul Dmfit pentru proba obținută după tratamentul termic cu durata de 30 min la 900 °C.



**Fig. 18** Dependența deplasărilor chimice asociate speciilor de bor  $B_{III}$  tri- și  $B_{IV}$  tetra-coordonate de temperatura de tratament.

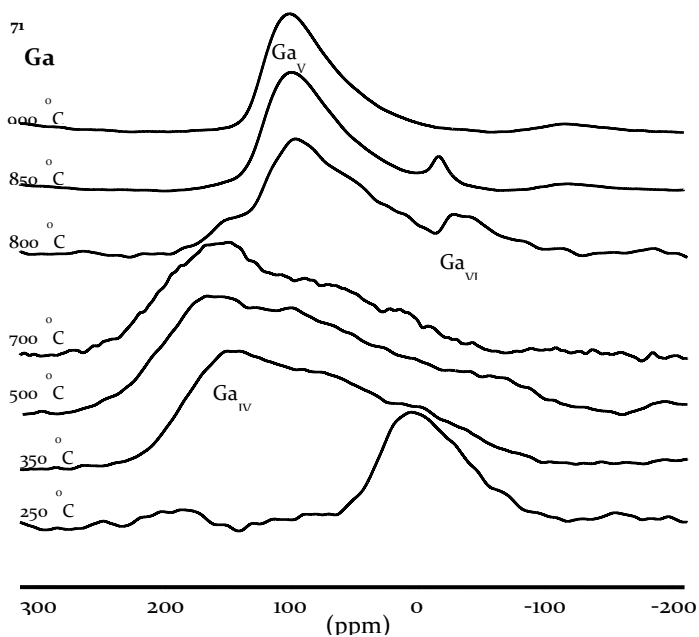


**Fig. 19** Dependența ponderii speciilor de bor  $B_{III}$  tri- și  $B_{IV}$  tetra-coordonate de temperatura de tratament.

Numărul mare al acestor unități  $B_{IV}$ , 72.1%, estimat din măsurătorile MAS-NMR pe nucleele  $^{11}\text{B}$  după tratamentul efectuat la 900 °C (Tabelul 4) susțin atribuirea benzii de absorbție de la 857  $\text{cm}^{-1}$  din spectrul

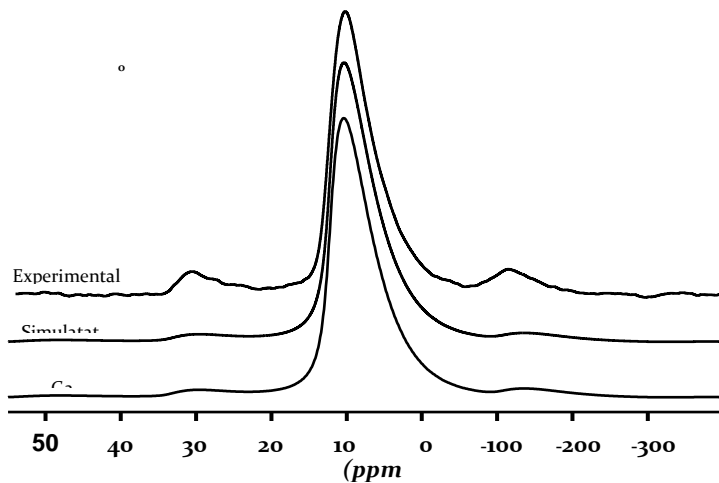


componentelor din semnalul  $^{71}\text{Ga}$  MAS-NMR pe baza cărora s-au identificat coordinerile atomilor de galiu (Fig. 32) arată că speciile pentacoordinate apar numai după tratamente la temperaturi peste  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Există puține studii care raportează realizarea pentacoordinării galiului [59-64], și este menționat un singur studiu care descrie un sistem cu galiu în care galiul este exclusiv pentacoordinat [60]. Studiile pe care le-am efectuat în cadrul prezentei teze arată că mărirea temperaturii de tratament termic la  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  conduce la pentacoordinarea avansată a galiului,  $95.3\% \text{ Ga}_V$ , iar după tratamentul de la  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  galiul este exclusiv pentacoordinat (Fig. 33 și Tabelul 5).

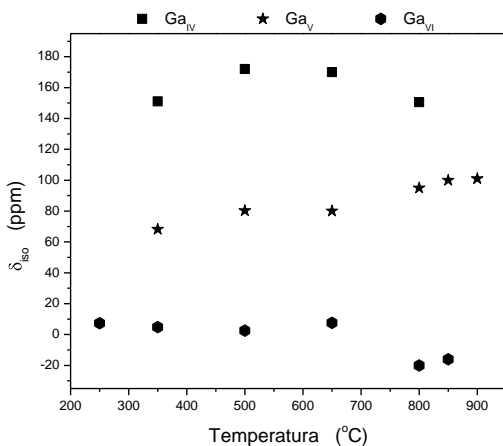


**Fig. 20** Spectrele  $^{71}\text{Ga}$  MAS NMR ale probelor tratate termic timp de 30 min la diferite temperaturi

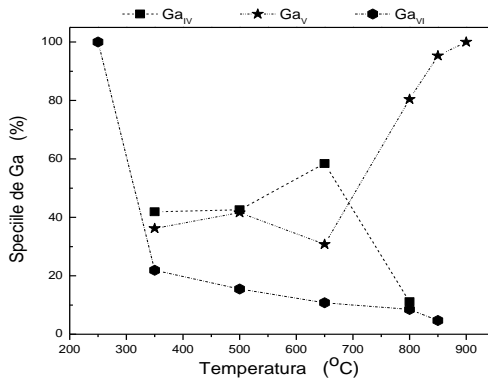




**Fig. 21** Deconvoluția spectrului  $^{71}\text{Ga}$  MAS NMR cu programul Dmfit pentru proba obținută după tratamentul termic cu durata de 30 min la  $900^\circ\text{C}$ .



**Fig. 22** Dependența deplasărilor chimice asociate speciilor  $\text{Ga}_{\text{IV}}$  tetra-,  $\text{Ga}_{\text{V}}$  penta- și  $\text{Ga}_{\text{VI}}$  hexacoordinate de temperatura de tratament.



**Fig. 23** Dependența ponderii speciilor Ga<sub>IV</sub> tetra-, Ga<sub>V</sub> penta- și Ga<sub>VI</sub> hexacoordinate de temperatura de tratament.

**Tabelul 5** Deplasarea chimică izotropă ( $\delta_{iso}$ ) și fracția diferitelor specii de galiu exprimată prin intensitatea relativă ( $I$ ) a componentelor rezultate din deconvoluția liniilor de rezonanță  $^{71}\text{Ga}$  MAS-NMR.

Ga <sub>VI</sub>	Ga <sub>V</sub>	Ga <sub>IV</sub>	Unitati		$\mu$ (°C)
			$\delta_{iso}$ (ppm)	$I$ (%)	
7.3	100				250
4.8	68.2	151.0	$\delta_{iso}$ (ppm)	$I$ (%)	350
21.9	36.2	41.9			500
2.5	80.2	172	$\delta_{iso}$ (ppm)	$I$ (%)	700
15.5	41.6	42.6			800
7.5	80	170	$\delta_{iso}$ (ppm)	$I$ (%)	850
10.8	30.8	58.4	$\delta_{iso}$ (ppm)	$I$ (%)	900
-20	95	150.5	$\delta_{iso}$ (ppm)	$I$ (%)	
8.5	80.4	11.1			
-16	100		$\delta_{iso}$ (ppm)	$I$ (%)	
4.7	95.3				
	101		$\delta_{iso}$ (ppm)	$I$ (%)	
	100				

Studiile MAS-NMR pe nucleele  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{11}\text{B}$  și  $^{71}\text{Ga}$  din probele tratate la temperaturi peste  $850\text{ }^\circ\text{C}$  pun în evidență similarități în privința coordinării galiului și aluminiului, remarcându-se că după tratamentul de la  $900\text{ }^\circ\text{C}$  galiul apare numai pentacoordinat, ca și aluminiul. În acest fel rezultatele NMR întăresc concluzia că faza cristalină de tip  $\text{LaAl}_{2.03}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.54}$  identificată pentru sistemul de compoziție  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$  investigat în această lucrare este  $\text{La}(\text{Al}/\text{Ga})_{2.03}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.54}$ .

Toate aceste date coroborate cu alte rezultate [41] obținute pentru sistemele lantano-galo-borate  $25\text{La}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot (75-x)\text{B}_2\text{O}_3$  și  $25\text{La}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (75-x)\text{B}_2\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 25\text{ mol}\%$ ) care arată că  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  și  $\text{B}_2\text{O}_3$  acționează ca formatori de rețea vitroasă, pe când  $\text{La}_2\text{O}_3$  acționează ca modificador de rețea, deschid o nouă perspectivă cu privire la sistemul investigat  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ , în care în urma tratamentului termic, începând cu  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , se dezvoltă unic o fază cristalină de tip  $\text{LaAl}_{2.03}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.54}$ , în care atomii de aluminiu sunt parțial înlocuiți cu atomi de galiu. Acest lucru este explicat de asemănările unor proprietăți prezentate de galiu și aluminiu, diferite de cele ale lantanului și borului (Tabelul 6).

Diferența mică între razele ionice ale aluminiului și galiului, electronegativitatea lor, precum și apropierea mai mare a tăriei legăturii lor M-O, față de valorile pentru bor și lantan, pot explica înlocuirea parțială a aluminiului cu galiu în cristalitele  $\text{La}(\text{Al}/\text{Ga})_{2.03}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.54}$  de tip  $\text{LaAl}_{2.03}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.54}$ .

**Tabelul 6** Razele ionice, tipul de coordinare, intensitatea de câmp ionic, tăria legăturii simple cu oxigenul M-O și electronegativitatea cationilor care intră în sistemul studiat.

Caion/M	Coord.	Raza ionica Shannon [65, 66] (Å)	Intensitatea de camp ionic (Å <sup>-2</sup> )	Intensitatea/taria legaturii M-O [67] kJ/mol	Electroneg. Pauling
B <sup>3+</sup>	4	0.25	48	808.8 ±20.9	2.04
Al <sup>3+</sup>	4 6	0.53 0.675	10.68 6.58	511 ±3	1.61
Ga <sup>3+</sup>	4 6	0.61 0.76	8.06 5.19	353.5 ±41.8	1.81

Analiza spectrelor MAS-NMR pe nucleele <sup>27</sup>Al, <sup>71</sup>Ga și <sup>11</sup>B în probele tratate la temperatura de 850 °C de la 0.5 min până la 24 ore conduce la rezultate în bună concordanță cu rezultatele obținute prin spectroscopia FTIR și le completează.

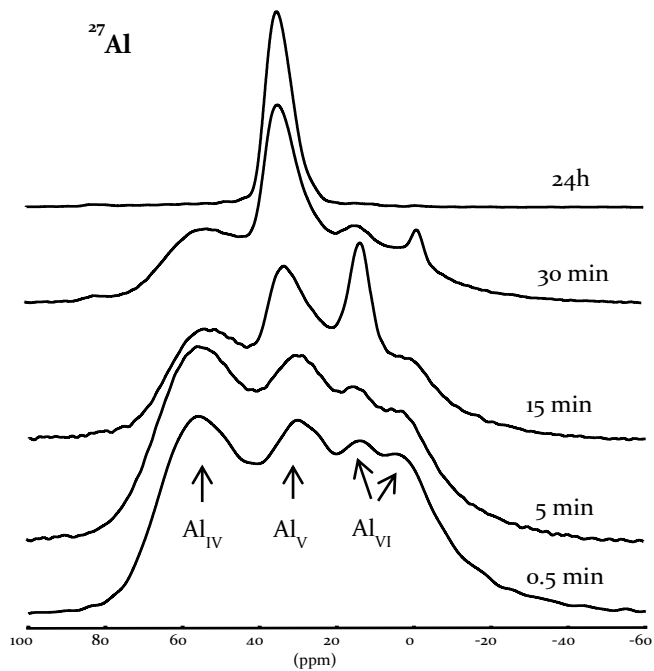
Pentru nucleele <sup>27</sup>Al (Fig. 34) în proba tratată timp de 24 ore apar numai specii pentacoordinate de aluminiu, la fel și pentru nucleele <sup>71</sup>Ga (Fig. 35).

Datele obținute pentru probele tratate 24 ore sunt în bună corelație cu cele obținute pentru probele tratate la 900 °C timp de 30 min.

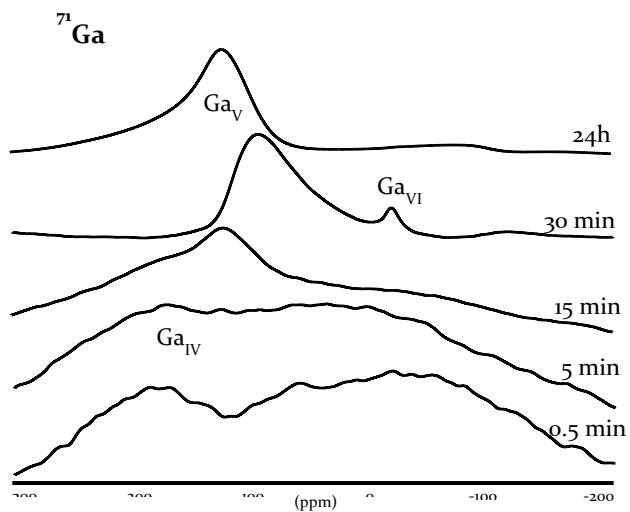
Remarcăm însă o lărgire a liniei atribuite galiului pentacoordinat în proba obținută după tratamentul de 24 ore la 850 °C, fapt care atestă o sensibilitate mai mare a acestei specii la expunerea îndelungată la temperatura de 850 °C.

Rezultatele cu privire la nucleele <sup>11</sup>B (Fig. 36) confirmă preponderența covârșitoare a unităților BO<sub>4</sub> față de unitățile BO<sub>3</sub> odată cu creșterea duratei de tratament termic [68].

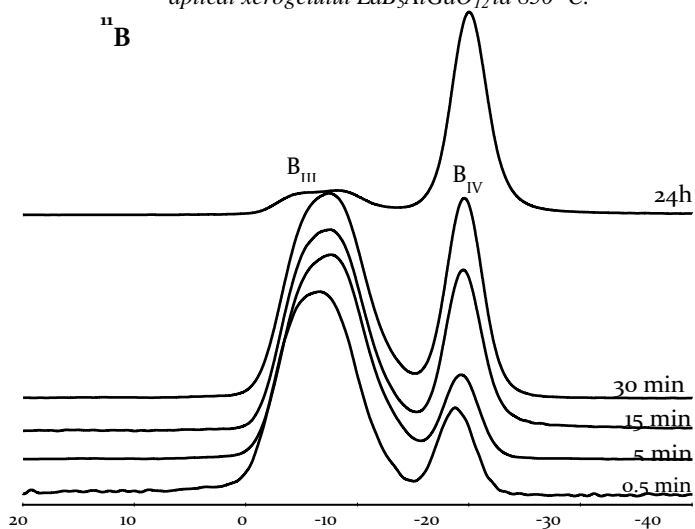
Creșterea considerabilă a numărului de unități  $\text{BO}_4$  după 15 minute de tratament la  $850\text{ }^\circ\text{C}$  evidențiată prin analiza benzilor de absorbție în infraroșu este foarte bine susținută de evoluția raportului dintre unitățile  $\text{BO}_3$  și  $\text{BO}_4$  așa cum arată rezultatele  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR.



**Fig. 24** Dependența spectrelor  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR de durata de tratament aplicat xerogelului  $\text{LaB}_5\text{AlGaO}_{12}$  la  $850\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Fig. 25** Dependența spectrelor  $^{71}\text{Ga}$  MAS-NMR de durata de tratament aplicat xerogelului  $\text{LaB}_5\text{AlGaO}_{12}$  la  $850^\circ\text{C}$ .



**Fig. 26** Dependența spectrelor  $^{11}\text{B}$  MAS-NMR de durata de tratament aplicat xerogelului  $\text{LaB}_5\text{AlGaO}_{12}$  la  $850^\circ\text{C}$ .

## Concluzii

1. S-a obținut prin metoda sol-gel un sistem oxidic necristalin nou, de compoziție  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$  în care s-a urmărit realizarea prin tratament termic a unor structuri adecvate pentru materiale cu aplicații potențiale în cataliză. S-au studiat efectele structurale ale tratamentului termic prin creșterea până la  $950\text{ }^\circ\text{C}$  a temperaturii de tratament cu o durată de 30 minute, precum și efectul creșterii duratei tratamentului termic la temperatura de  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , de la 0.5 min la 24 ore.
2. În sistemul studiat se păstrează o structură amorfă în probele tratate la  $850\text{ }^\circ\text{C}$  până la 5 minute, iar după 15 minute de tratament se dezvoltă nanocristalite de tip  $\text{LaAl}_{2,03}(\text{B}_4\text{O}_{10})_{0,54}$ , care se consolidează prin prelungirea tratamentului până la 24 ore fără să se formeze alte faze cristaline.
3. Dimensiunea nanocristalitelor este apropiată de 30 nm și rămâne sub 40 nm atât în urma creșterii temperaturii cât și a duratei de tratament termic, care însă determină o creștere considerabilă a numărului acestor nanocristalite.
4. Rezultatele studiilor efectuate prin spectroscopie FTIR și MAS-NMR arată că structura amorfă a probelor se realizează cu unități  $\text{BO}_3$ ,  $\text{BO}_4$ ,  $\text{AlO}_4$ ,  $\text{AlO}_5$ ,  $\text{AlO}_6$ ,  $\text{GaO}_4$ ,  $\text{GaO}_5$  și  $\text{GaO}_6$ . În probele cristalizate se observă o creștere a numărului unităților  $\text{BO}_4$  iar pentru unitățile  $\text{BO}_3$  sunt evidențiate trei vecinătăți distincte. Creșterea numărului de specii de aluminiu și aluminiu pentacoordinat este în favoarea proprietăților de materiale cu potențial în aplicații catalitice.
5. Prolungirea duratei de tratament termic efectuat la  $850\text{ }^\circ\text{C}$  de la 15 min la 24 ore afectează nesemnificativ structura sistemului

$\text{LaAlGaB}_5\text{O}_{12}$ , rezultat care îl recomandă pentru aplicații catalitice în acest domeniu de temperatură, domeniu de interes pentru motoarele auto.

6. S-a obținut pentru prima dată faza cristalină de tip  $\text{LaAl}_{2.03}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.54}$  cu compoziția  $\text{La}(\text{Al}/\text{Ga})_{2.03}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.54}$  în care aproximativ o treime din atomii de aluminiu sunt înlocuiți cu atomi de galiu.
7. Speciile de aluminiu și galiu pentacoordinat sunt prezente deja în xerogelul precursor necristalin.
8. În noul compus  $\text{La}(\text{Al}/\text{Ga})_{2.03}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.54}$  rezultat prin tratamentul termic aplicat la  $850\text{ }^\circ\text{C}$  timp de 30 min se realizează complet atât pentacoordinarea atomilor de aluminiu cât și de galiu, favorabilă proprietăților catalitice.
9. ***Sistemul oxidic monofazic  $\text{La}(\text{Al}/\text{Ga})_{2.03}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.54}$  în care ionii de aluminiu și galiu sunt exclusiv pentacoordinați este raportat pentru prima dată în literatura de specialitate internațională.***



## Bibliografie

1. D. Fino, S. Bensaid, M. Piumetti, N. Russo, A review on the catalytic combustion of soot in Diesel particulate filters for automotive applications: From powder catalysts to structured reactors, *Appl. Catal. A Gen.* 2016, 509, 75–96.
2. Y. Li, B. Zhang, X. Xie, J. Liu, Y. Xu, W. Shen, Novel Ni catalysts for methane decomposition to hydrogen and carbon nanofibers, *J. Catal.* 2006, 238 (2) 412-424.
3. M. Campanati, G. Fornasari, A. Vaccari, Fundamentals in preparation of heterogeneous catalysts, *Catal. Today* 2003, 77, 299–314.
4. C. Perego, P. Villa, Catalyst preparation methods, *Catal. Today* 1997, 34, 281-305.
5. J.A. Schwarz, C. Contescu, A. Contescu, Methods for preparation of catalytic materials, *Chem. Rev.* 1995, 95 (3) 477–510.
6. S. Jauhar, S. Singhal, Substituted cobalt nano-ferrites,  $\text{CoM}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ;  $0.2 \leq x \leq 1.0$ ) as heterogeneous catalysts for modified Fenton's reaction, *Ceram. Int.* 2014, 40, 11845-11855.
7. G. Frenzer, W.F. Maier, Amorphous porous mixed oxides: Sol-gel ways to a highly versatile class of materials and catalysts, *Annu. Rev. Mater. Res.* 2006, 36, 281-331.
8. M. Vasilescu, G. Borodi, S. Simon, MAS NMR and SEM study of local structure changes induced by heat treatment in  $\text{La}_2\text{B}_4\text{Al}_2\text{O}_{12}$ , *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2003, 5, 153-156.
9. D. Neagu, J.T.S. Irvine, Structure and properties of  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  Ceramics for use as anode materials in solid oxide fuel cells, *Chem. Mater.* 2010, 22, 5042-5053.
10. O.K. Kuvandikov, N.I. Leonyuk, Kh.O. Shakarov, Z.M. Shodiev, B.U. Amonov, U.E. Nurimov, O.A. Sulaimonov, Magnetic properties of rare-earth ferro- and aluminoborates  $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $\text{M} = \text{Fe}$  or  $\text{Al}$  and  $\text{R} = \text{Y}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Er}$ , or  $\text{Dy}$ ), *Russ. Phys. J.* 2014, 56, 1398- 1402.
11. M. Srinivasa Reddy, G. Naga Raju, G. Nagarjuna, N. Veeraiah, Structural influence of aluminium, gallium and indium metal oxides by means of dielectric and spectroscopic properties of  $\text{CaO-Sb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  glass system, *J. Alloy Compd.* 2007, 438, 41–51.
12. S. Simon, G.J.M.P van Moorsel, A.P.M. Kentgens, E. de Boer, High fraction of penta-coordinated aluminium in amorphous and crystalline aluminium borates, *Solid State NMR*, 1995, 5 (2) 163-173.
13. D. Iuga, S. Simon, E. de Boer, A. P. M. Kentgens, A nuclear magnetic resonance study of amorphous and crystalline lanthanum-aluminates, *J. Phys. Chem. B* 1999, 103 (36) 7591-7598.
14. W.Z. Zhao, T. Suna, K.T.V. Grattana, Y.H. Shen, A.I. Al-Shamma'a, Temperature monitoring of vehicle engine exhaust gases under vibration

- condition using optical fibre temperature sensor systems, *J. Phys. Conf. Ser.* 2006, 45, 215-222.
15. S. Sun, W. Chu, W. Yang, Ce-Al mixed oxide with high thermal stability for Diesel soot combustion, *Chin. J. Catal.* 2009, 30, 685-689.
  16. D.L. Trimm, Catalyst design for reduced coking (review), *Appl. Catal.* 1983, 5 (3) 263-290.
  17. R.D. Gonzalez, T. Lopez, R. Gomez, Sol-Gel preparation of supported metal catalysts, *Catalysis Today* 1997, 35, 293-317.
  18. C.J. Brinker, G.W.Scherer, *Sol-Gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, Inc.: New York, 1990.
  19. O. Lev, M. Tsionsky, L.Rabinovich, V. Glezer, S. Sampath, I. Pankratov, J. Gun, Organically modified sol-gel sensors, *Anal. Chem.* 1995, 67 (1) 22A-30A
  20. L.L. Hench, J.K. West, The sol-gel process, *Chem. Rev.* 1990, 90 (1) 33-72.
  21. C.J. Brinker, G.W.Scherer, Sol → gel → glass: I. Gelation and gel structure, *J. Non-Cryst. Solids* 1985, 70 (3) 301-322.
  22. K.D. Keffer, in: *Solids Based Polymer Science: A Comprehensive Resource*; eds. J.M. Zeigler, F.W.G. Fearon, ACS Advances in Chemistry Ser.No. 224, American Chemical Society: Washington, DC, 1990, pp. 227-240
  23. C.J. Brinker, Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure, *J. Non-Cryst. Solids* 1988, 100 (1-3) 31-50.
  24. H.K.D.H. Bhadeshia, *Thermal analyses techniques. Differential thermal analysis*, University of Cambridge, Material Science and Metallurgy, 2002.
  25. E. Tifrea, Al. Dumitrescu, G.Maris, *Universul în radiație X*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1987.
  26. D. Bojin, D. Bunea, F. Miculescu, M. Miculescu, *Microscopie electronică de baleiaj și aplicații*, Ed. AGIR, București, 2005.
  27. S. Astilean, *Spectroscopia IR și Raman. Metode și tehnici moderne de spectroscopie optica*, Vol.I, Ed. Casa Cartii de Știință, Cluj-Napoca, 2002.
  28. M. Avram, Gh. D. Mateescu, *Spectroscopia în infraroșu. Aplicații în chimia organică*, Ed. Tehnică, București, 1966.
  29. T. Iliescu, D. Maniu, S. Cinta Pinzaru, R. Grecu și S. Astilean, *Aplicații ale spectroscopiei vibraționale*, Ed. Casa Cărții de Știință, Cluj-Napoca, 2002.
  30. A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press, London and New York, 1961.
  31. D. Massiot, F. Fayon, M. Kapron, I. King, S. Le Calve, B. Alonso, J. -O. Durand, B. Bujoli, et al., Modelling one and two-dimensional solid-state NMR spectra, *Magn. Reson. Chem.* 2002, 40 (1) 70-76.
  32. R.V.F. Turcu, A. Samoson, **M. Maier**, D.L. Trandafir, S. Simon, High fraction of penta-coordinated aluminum and gallium in lanthanum-

- aluminum-gallium borates, *J. Am. Ceram. Soc.* 2016, DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.10.004
33. **M. Maier**, D.L. Trandafir, S. Simon, Effect of heat treatment time on local structure of lanthanum-aluminum-gallium-borate xerogels, *Ceram. Int.* 2016, 42 (4) 4764-4767.
34. B. Dou, V. Dupont, P. T. Williams, H. Chen, Y. Ding, Thermogravimetric kinetics of crude glycerol, *Bioresource Technol.* 2009, 100 (9) 2613-2620.
35. P. Yang, W. Yu, J.Y. Wang, J.Q. Wei, Y.G. Liu,  $\text{LaAl}_{2.03}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.54}$ , *Acta Cryst.* 1998, C54, 11-12.
36. S. Simon, R. Grecu, V. Simon, Infrared spectroscopic studies on amorphous and crystalline lanthanum aluminoborates, *Mod. Phys. Lett. B* 2002, 16, 291-298.
37. J. Krogh-Moe, Interpretation of the infra-red spectra of boron oxide and alkali borate glasses, *Phys. Chem. Glasses*, 1965, 6 (2) 46-54.
38. B. N. Meera, J. Ramakrishna, Raman spectral studies of borate glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 1993, 159 (1-2) 1-21.
39. T. Satyanarayana, I. V. Kityk, M. Piasecki, P. Bragieli, M. G. Brik, Y. Gandhi, N. Veeraiah, Structural investigations on  $\text{PbO-Sb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{:CoO}$  glass ceramics by means of spectroscopic and dielectric studies, *J. Phys. - Condens. Mater.* 2009, 21 (24) 245104.
40. Y. Gandhi, N. Purnachand, K. S. V. Sudhakar, T. Satyanarayana, N. Veeraiah, Influence of modifier oxides on some physical properties of antimony borate glass system doped with  $\text{V}_2\text{O}_5$ , *Mater. Chem. Phys.* 2010, 120 (1) 89-97.
41. I.N. Chakraborty, D.E. Day, Effect of  $\text{R}^{3+}$  ions on the structure and properties of lanthanum borate glasses, *J. Am Ceram. Soc.* 1985, 68 (12) 641-645.
42. A. Jaworski, B. Stevansson, B. Pahari, K. Okhotnikov, M. Eden, Local structures and al/si ordering in lanthanum aluminosilicate glasses explored by advanced  $^{27}\text{Al}$  NMR experiments and molecular dynamics simulations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, 14 (45) 15866-15878.
43. A. Masuno, S. Kohara, A.C. Hannon, E. Bychkov, H. Inoue, Drastic connectivity change in high refractive index lanthanum niobate glasses, *Chem. Mater.* 2013, 25 (15) 3056-3061.
44. B. T. Poe, P. F. McMillan, C. A. Angell, R. K. Sato, Al and Si coordination in  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  glasses and liquids: a study by NMR and IR spectroscopy and MD simulations, *Chem. Geol.* 1992, 96 (3-4) 333-349.
45. D.L. Griscom, Borate Glass Structure, in: L. D. Pye, V. D. Frechette, N. J. Kreidl (Eds.), *Borate Glasses: Structure, Properties, Applications*, Plenum Press, New York, 1978, pp.1-128.
46. L. Fernandez-Carrasco, D. Torrens-Martin, L.M. Morales, S. Martinez-Ramirez, Infrared spectroscopy in the analysis of building and construction

materials, in: T. Theophanides (Ed.), *Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology*, InTech Europe, Rijeka, 2012, pp.369-382.

47. G. Jagan Mohini, N. Krishnamacharyulu, G. Sahaya Baskaran, N. Veeraiiah, Role of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ions on the structural and bioactive behaviour of  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{CaO}$  glass system, *Int. J. Emerg. Techn. & Res. / IJETR* 2015, 3 441-447.

48. W.-H. Huang, C.S. Ray, D.E. Day, Color and selected properties of  $\text{PbO}$ - $\text{BiO}_{1.5}$ - $\text{GaO}_{1.5}$  glasses *J. Am. Ceram. Soc.* 1994, 77, 1017-1024.

49. C. Su, D.L. Suarez, Coordination of adsorbed boron: A FTIR spectroscopic study, *Environ. Sci. Technol.* 1995, 29, 302-311.

50. R.S. Chaliha, A. Tarafder, K. Annapurna, B. Karmakar, Preparation and properties of  $\text{BaBiBO}_4$ - $\text{SiO}_2$  glasses, *Int. J. Appl. Glass Sci.* 2010, 1, 368-377.

51. P. Tarte, Infrared spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of  $\text{AlO}_4$  tetrahedra and  $\text{AlO}_6$  octahedra, *Spectrochim. Acta A* 1967, 23A, 2127-2143.

52. A. Jaworski, B. Stevansson, B. Pahari, K. Okhotnikov, M. Eden, Local structures and Al/Si ordering in lanthanum aluminosilicate glasses explored by advanced  $^{27}\text{Al}$  NMR experiments and molecular dynamics simulations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, 14, 15866-15878.

53. A. Masuno, S. Kohara, A.C. Hannon, E. Bychkov, H. Inoue, Drastic connectivity change in high refractive index lanthanum niobate glasses, *Chem. Mater.* 2013, 25, 3056–3061.

54. V.M. Bermudez, S.M. Prokes, Infrared spectroscopy and surface chemistry of  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  nanoribbons, *Langmuir* 2007, 23, 12566-12576.

55. D. Tsoutsou, G. Scarel, A. Debernardi, S.C. Capelli, S.N. Volkos, L. Lamagna, S. Schamm, P.E. Coulon, M. Fanciulli, Infrared spectroscopy and X-ray diffraction studies on the crystallographic evolution of  $\text{La}_2\text{O}_3$  films upon annealing, *Microelectron. Eng.* 2008, 85, 2411–2413.

56. T.R. Lopes, G.R. Goncalves, E. de Barcellos Jr., M.A. Schettino Jr., A.G. Cunha, F.G. Emmerich, J.C.C. Freitas, Solid state  $^{27}\text{Al}$  NMR and X-ray diffraction study of alumina-carbon composites, *Carbon*, 2015, 93, 751-761.

57. D. Pan, Q. Xu, Z. Dong, S. Chen, F. Yu, X. Yan, B. Fan, R. Li, Facile synthesis of highly ordered mesoporous cobalt-alumina catalysts and their application in liquid phase selective oxidation of styrene, *RSC Adv.* 2015, 5 (119) 98377-98390.

58. S. Simon, Magnetic resonance studies on amorphous and crystalline lanthanum aluminoborates, *Phys. Chem. Glasses-B* 2006, 47 (4) 489-492.

59. S. M. Bradley, R. F. Howe, R. A. Kydd, Correlation between  $^{27}\text{Al}$  and  $^{71}\text{Ga}$  NMR chemical shifts, *Magn. Reson. Chem.* 1993, 31 (10) 883–886.

60. D. Massiot, T. Vosegaard, N. Magneron, D. Trumeau, V. Montouillout, P. Berthet, T. Loiseau, B. Bujoli,  $^{71}\text{Ga}$  NMR of reference  $\text{Ga}_{\text{IV}}$ ,  $\text{Ga}_{\text{V}}$ , and

- Ga<sub>VI</sub> compounds by MAS and QPASS, extension of gallium/aluminum NMR parameter correlation, *Solid State Nucl. Mag.* 1999, 15 (3) 159-169.
61. D. Massiot, R. Revel, C. Magnenet, D. Bazin, Characterization of an Al-, Ga-based catalyst by Ga NMR and XAS, *Solid State Nucl. Mag.* 2000, 16 (1-2) 103-108.
62. F. Turcu, S. Simon, S. Constantinescu, N. Grecu, D. Iuga, Structural changes of piezoelectric La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub> induced by paramagnetic ions revealed by <sup>71</sup>Ga multiple quantum magic angle spinning, *Solid State Nucl. Mag.* 2009, 36 (2) 92-95.
63. A. Caron, B. Doumert, G. Tricot, The xGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(100 - x)NaPO<sub>3</sub> glass system: preparation, properties and structural analysis by solid state NMR, *Mater. Chem. Phys.* 2014, 147 (3) 1165-1170.
64. S. B. Narendranath, A. K. Yadav, T. G. Ajithkumar, D. Bhattacharyya, S. N. Jha, K. K. Dey, T. Raja, R. N. Devi, Investigations into Variations in Local Cationic Environment in Layered Oxide Series in GaO<sub>3</sub>(ZnO)<sub>m</sub> (m = 1-4), *Dalton Trans.* 2014, 43 (5) 2120-2126.
65. R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst.* 1976, A32 (5) 751-767.
66. J. E. Huheey, E. A. Keiter, R.L. Keiter, in *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th edition, HarperCollins, New York, USA, 1993
67. J.A. Kerr, in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Edited by D. R. Lide. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 81-st ed., 2000
68. **M. Maier**, D.-L. Trandafir, B. Frentiu, S. Simon, NMR characterization of some lanthanum aluminum gallium borates, International Conference, Bio-Nano-Spec, Cluj-Napoca, Sept. 4-7, 2011.