

In acord cu propunerea de proiect, in etapa IV/2015 a proiectului au fost atinse urmatoarele obiective.

## O1/ Identificarea parametrilor care afecteaza proprietatile fizico-chimice ale nanoparticulelor bimetalice ne-nobile (Co si Ni) depuse pe suport de SBA-15.

### A1.1. Prepararea materialelor CoNi/SBA-15 prin metoda MDI.

### A1.2. Prepararea CoNi/SBA-15 cu mai multe rapoarte $M_1:M_2$ .

In aceasta etapa, avand in vedere rezultatele etapelor anterioare, au fost extinse studiile privind depunerea de nanoparticule bimetalice pe suport de silice mezoporoasa de tip SBA-15 cu proprietati texturale optimizate la nanoparticule pe baza de cobalt si nichel. SBA-15 folosit in calitate de suport a fost calcinat si stocat in conditii de umiditate controlata pana la prepararea materialelor catalitice prin metoda MDI. Pentru prepararea probelor s-a luat in calcul un grad de incarcare cu metal de 5 wt. %. In aceasta etapa, studiile au fost directionate in special asupra materialelor monometalice Co/SBA-15 si Ni/SBA-15 (activitatea A1.1) si asupra efectului raportului masic  $M_1:M_2$  ( $M_1$ = cobalt,  $M_2$  = nichel ;  $M_1:M_2 = 8:2, 5:5, 2:8$  ;  $M^0 = 5$  wt.%) (activitatea A1.2) asupra proprietatilor fizico-chimice ale sistemului bimetalic CoNi/SBA-15. Pentru sinteza acestor materiale, s-au folosit azotati de cobalt si nichel in calitate de precursori metalici. Probele obtinute prin MDI au fost uscate la 25 °C, 48 h si apoi calcinate la 500 °C (rampa de 1.5 °C/min, 6 h la temperatura finala).

## O2/ Caracterizarea avansata a materialelor CoNi/SBA-15.

### A2.1. Caracterizarea materialelor CoNi/SBA-15 in raport cu proprietatile structurale si texturale.

### A2.2. Caracterizarea compozitiei chimice in masa si la suprafata a materialelor CoNi/SBA-15.

Dupa calcinare, materialele CoNi/SBA-15 obtinute prin MDI au fost analizate in raport cu structura, textura, compozitia chimica in masa si la suprafata, proprietatile optice si structura electronica prin diverse tehnici precum: ICP-OES, EDX, DRX (unghiuri mari si mici), fizisorbtia azotului, TEM si DR UV-vis.

### Selectie a celor mai semnificative rezultate

In Tabelul 1 sunt prezentate datele obtinute din analiza chimica si DRX la unghiuri mari si mici. Conform analizei ICP-OES, procentele masice pentru probele de tip CoNi/SBA-15 sunt apropiate de cele teoretice, atat in ce priveste cantitatea de metal raportata la suport, cat si rapoartele masice dintre cele doua metale. In Figura 1 sunt colectate difractogramele de raze X inregistrate la unghiuri mici (Figura 1 A, B) pe baza carora se evalueaza gradul de ordonare al silicei SBA-15, atat cea libera, precum si cea incarcata cu oxizi metalici. Toate difractogramele prezinta planuri de difractie (100), (110) si (200) tipice materialului mezoporos ordonat cu pori cilindrici si paraleli, cu simetrie hexagonala de tip  $p6mm$ . Mai mult, gradul de ordonare la mare distanta este foarte bun, fapt dovedit si de prezenta planurilor de difractie la valori 2 theta intre 2 si 3 ° si anume, (210) si (300) (Figura 1 B).

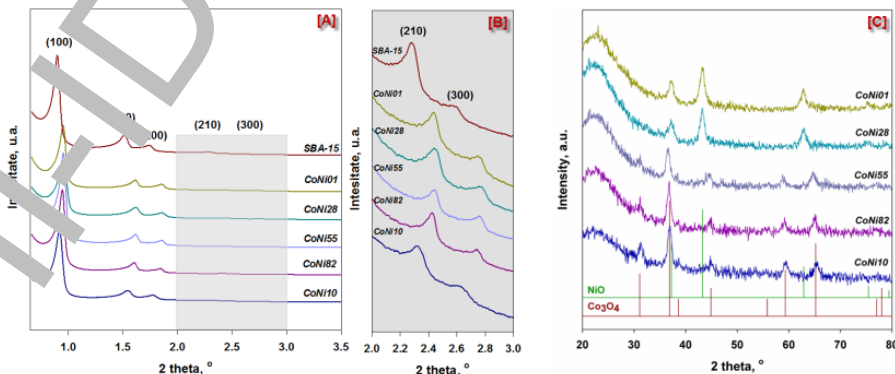


Fig. 1 Difractogramele de raze X la unghiuri mici (A, B) si unghiuri mari (C) pentru probele calcinate de tip CoNi/SBA-15.

Pe baza acestor difractograme s-au calculat valorile distantelor interplanare,  $d_{100}$ , si ale parametrilor celulelor elementare,  $a_0$ , (Tabel 1), valori care se inscriu foarte bine intre cele publicate in literatura de specialitate [1]. Ca observatie generala, se constata faptul ca dupa incarcarea silicei SBA-15 cu azotati de cobalt si/ori nichel, valorile acestor parametri sunt usor diminuate ca urmare a prezentei particulelor oxizilor

acestor metale in porozitatea suportului. Identificarea fazelor oxidice obtinute prin calcinarea azotatilor de cobalt si nichel depusi pe suportul SBA-15 prin metoda MDI a fost realizata pe baza difractiei razelor X la unghiuri mari, intre 20-80 ° (Figura 1C). Difractogramele probelor monocomponente de tip Ni/SBA-15 (CoNi01) si Co/SBA-15 (CoNi10) contin picuri de difractie corespunzatoare fazelor de tip NiO (ICDD 047-1049) si respectiv, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (ICDD 042-1467). Aplicand ecuatia Scherrer, s-au calculat diametrii medii ale cristalitelor acestor oxizi (Tabel 1), valorile obtinute fiind foarte apropiate de valoarea diametrului mezopozilor indicand o confinare a NPs in mezopori. Pentru probele care contin majoritar Ni (CoNi28) si respectiv, Co (CoNi82), fazele cristaline identificate sunt corespunzatoare elementului majoritar. Astfel, pentru proba CoNi28, picurile de difractie corespund fazei de NiO, in timp ce pentru proba CoNi82, fazele cristaline sunt de tip Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

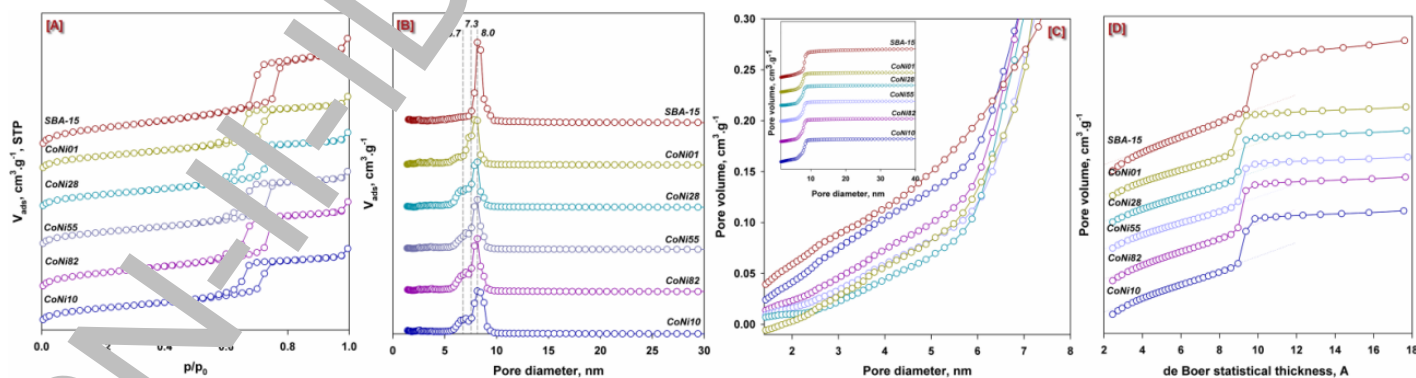
**Tabel 1.** Proprietatile structurale si de compozitie ale suportului SBA-15 si ale materialelor CoNi/SBA-15 calcinate

Proba	ICP		DRX unghiuri mici		DRX unghiuri mari		
	Co wt. %	Ni wt. %	$d_{100}^a$ (nm)	$a_0^b$ (nm)	$D_{Co_3O_4}^c$ (nm)	$D_{NiO}^c$ (nm)	$D_{NiCo_2O_4}^c$ (nm)
SBA-15	-	-	9.9	11.4	-	-	-
CoNi01	-	4.94	9.3	10.7	-	9.4	-
CoNi28	0.98	4.63	9.4	10.8	-	7.9	-
CoNi55	2.72	3.09	9.4	10.8	-	-	10.4
CoNi82	5.29	1.66	9.4	10.8	11.1	-	-
CoNi10	5.21	-	9.7	11.2	11.7	-	-

<sup>a</sup> $d_{100}$  distanta interplanara; <sup>b</sup> $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$ . <sup>c</sup>marimea cristalitelor calculate cu ecuatia Scherrer:  $d_{hkl} = K(\lambda/\beta)\cos\theta$ .

Difractograma probei cu un continut egal in cobalt si nichel (CoNi55) contine picuri de difractie deplasate usor spre valori mai mici comparativ cu cele corespunzatoare fazei de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, indicand formarea unei faze cristaline noi. Pe baza analizei calitative s-a identificat aceasta faza ca fiind spinelul de tip NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ICDD 20-0781). Se poate afirma astfel, ca la acest raport masic in Ni cobalt si nichel este favorizata migrarea atomilor de nichel in retea de tip spinel in care ocupa centele octaedrice, in timp ce atomii de cobalt sunt distributi intre centrele octaedrice si tetraedrice [2].

Mezoporozitatea acestor materiale a fost evaluata cu ajutorul fizisorbtiei azotului. Izotermele inregistrate sunt centralizate in Figure 2A. Ca o prima observatie, se poate afirma ca aceste izoterme sunt de tipul IV cu histerezis de tip H1 specifice materialului mezostructurat de tip SBA-15. Distributia marimii porilor (Figura 2B) este ingusta avand un maxim la 7.0 nm. Interesant de remarcat faptul ca izotermele de desorbctie corespunzatoare probelor care contin oxizi metalici prezinta o usoara intarziere in inchiderea buclei de histerezis, asociata cu prezenta unor noi mezopori de tip "calimara de cerneala". Asa cum s-a aratat anterior [3, 4], acest tip de pori se formeaza prin blocarea partiala a porilor principali cu nanoparticule avand diametrul egal cu diametrul mediu al mezopozilor, fenomen cunoscut sub denumirea de „confinare” a nanoparticulelor. Acest blocaj este reflectat in curbele de distributie a marimii porilor prin aparitia unui nou maxim la 7.3 nm (proba CoNi28) si respectiv, 6.7 nm (restul probelor). Acest maxim este din ce in ce mai bine conturat cu cresterea cantitatii de cobalt in proba.



**Fig. 2.** Izotermele de adsorbție-desorbție a azotului (A), distribuția marimii porilor calculata prin NL-DFT (B), reprezentarile CPV (C) si t-plot (D) pentru probele calcinate de tip CoNi/SBA-15 si ale suportului SBA-15.

Aplicand algoritmi specifici, s-au calculat valorile proprietatilor texturale care sunt centralizate in Tabelul 2. Asa cum era de asteptat, valorile corespunzatoare probelor incarcate cu oxizi metalici sunt inferioare celor corespunzatoare suportului SBA-15. Un aspect interesant de investigat a constat in modificarea valorilor

volumului si suprafetei microporilor. In realitate, aceste valori sunt atribuite porozitatii dezvoltate in peretele de silice in timpul sintezei SBA-15, cand catenele polietilenoxidice ale P123 raman in exteriorul micelui de surfactant fiind ulterior inconjurate de reseaua anorganica de silice. Prin calcinare, aceste resturi organice sunt distruse creand astfel porii intramurali si pe baza dimensiunii lor pot fi clasificati in micropori si mezopori secundari [5]. Acestia pot fi evaluati atat din reprezentarile  $t$ -plot (Figura 1D), cat si din cele ale volumului cumulat, *cumulativ pore volume-CPV* (Figura 1C).

**Tabel 2.** Proprietatile texturale ale suportului SBA-15 si ale materialelor CoNi/SBA-15 calcinate

Proba	$S_{BET}^a$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$S_{mezo}^b$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$S_{\mu}^c$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$V_{\mu}^d$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	$V_{\mu}^e$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	$D_p^f$ (nm)
SBA-15	858	194	195	1.34	0.090	8.0
CoNi01	616	530	103	0.91	0.043	7.3; 8.0
CoNi28	608	533	91	0.93	0.035	6.7; 8.0
CoNi55	619	546	106	0.93	0.042	6.7; 8.0
CoNi82	720	638	140	1.07	0.059	6.7; 8.0
CoNi10	760	676	186	1.08	0.082	6.7; 8.0

<sup>a</sup> $S_{BET}$  = suprafata specifica evaluata cu ecuatia BET ( $P/P_0 = 0.1-0.25$ ). <sup>b</sup> $S_{mezo}$  = suprafata mezoporilor evaluata din reprezentarea  $t$ -plot; <sup>c</sup> $S_{\mu}$  si <sup>e</sup> $V_{\mu}$  = suprafata si respectiv volumul microporilor evaluate din reprezentarea  $t$ -plot; <sup>d</sup> $V_{total}$  = volumul porilor determinat la  $P/P_0 = 0.97$ ; <sup>f</sup> $D_p$  = diametrul porilor deteminat cu metoda NL-DFT pentru pori cilindrici.

Comparand rezultatele obtinute din exploatarea celor doua variante, s-a observat o neconcordanță între acestea (Tabel 3). Astfel, valorile calculate din  $t$ -plot pentru probele care contin oxizi metalici sunt mai mari decat cele teoretice si cele obtinute prin reprezentarea CPV. Aceasta neadverțenta are ca origine o porozitate extrinseca suportului si care nu poate fi atribuita decat formării de pori in oxizii rezultati prin calcinarea azotatilor corespunzatori. Interesant de remarcat ca acestia au o contributie mult mai mare in cazul  $Co_3O_4$  decat in cazul NiO. Acest aspect este foarte important pentru diferite aplicatii, ca de exemplu pentru procese de adsorbție si cataliza in care transferul de masa este un aspect important.

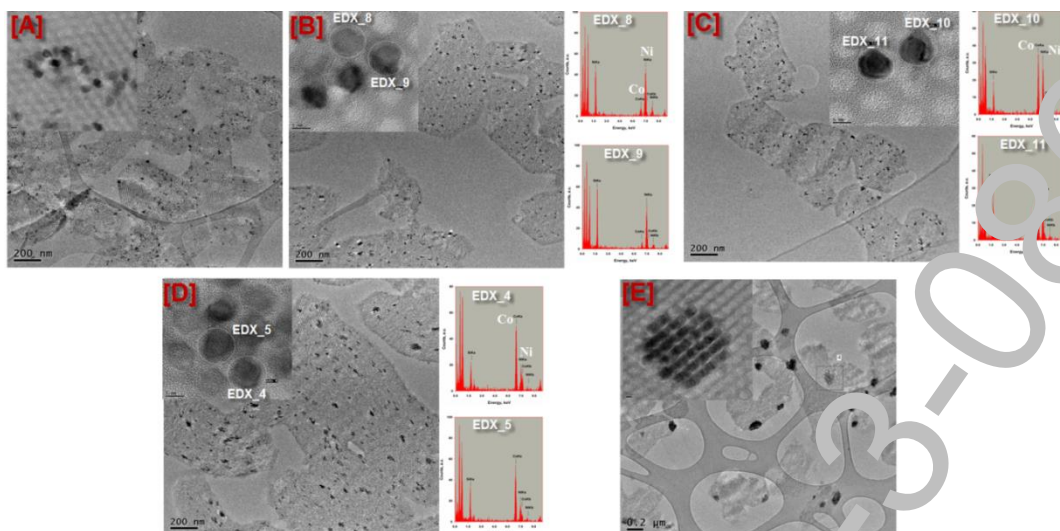
**Tabel 3.** Determinarea porozitatii NPs confinate in mezoporii suportului SBA-15

Proba	$S_{\mu}^{teoretic\ a}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$S_{\mu}^{exp}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$S_{\mu NPs}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$V_{\mu}^{teoretic\ c}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$V_{\mu}^{exp}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$V_{\mu NPs}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )
SBA-15	195	195	0	0.09	0.09	0
CoNi01	86	103	17	0.035	0.042	0.007
CoNi28	75	91	16	0.029	0.036	0.007
CoNi55	73	106	33	0.027	0.039	0.012
CoNi82	82	140	58	0.032	0.054	0.022
CoNi10	84	186	102	0.036	0.08	0.044

<sup>a</sup> $S(V)_{\mu}^{teoretic} = S(V)_{BET} - S_{mezo}$ ; <sup>c</sup> $S(V)_{\mu}^{exp} > S(V)_{BET} - S(V)_{mezo}$ ;

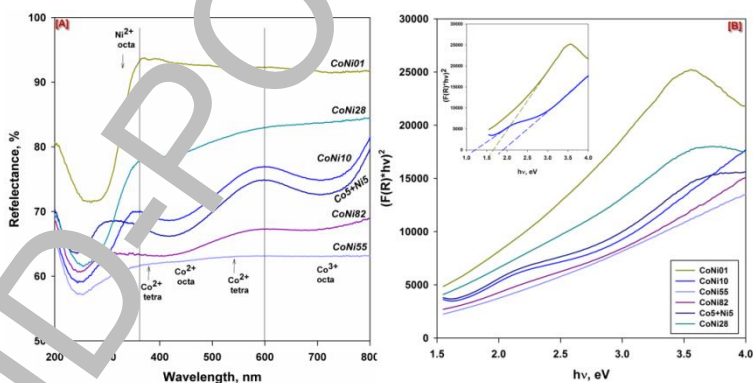
Morfologia nanoparticulelor oxidice precum si localizarea lor, au fost analizate cu ajutorul microscopiei de transmisie, TEM (Figura 3A-E). In cazul particulelor bicomponente, TEM a fost cuplat cu difractia de electroni (TEM/EDX) (Figura 3B-F) pentru a analiza calitativ si cantitativ compozitia chimica a acestor nanoparticule. Imaginile TEM arata o localizare a particulelor oxidice policristaline sub forma de nanoroduri in interiorul porilor. Inesi nu se constata pentru niciuna dintre probe localizarea particulelor in exteriorul suportului, se poate observa totusi o scadere a distributiei acestora in interiorul mezoporilor odata cu cresterea continutului de cobalt. Astfel, se pot identifica doua extreme. Prima apartine probei monocomponente de nichel, pentru care nanoparticulele oxidice sunt distribuite relativ uniform in porozitatea suportului, in vreme ce a doua extrema apartine probei monocomponente de cobalt, pentru care se identifica *patch-uri* relativ mari (Figura 3A), confirmand astfel rezultatele obtinute in etapele anterioare ale proiectului. In primul caz, stabilizarea particulelor de NiO sunt datorate atat efectului de confinare, cat si interactiunii chimice dintre precursorul de nichel cu suportul de silice cu formare de filosilicati de nichel [4-8]. In cazul cobaltului, prezenta oxizilor de cobalt in interiorul porilor este explicata prin aceleasi fenomene, cu mentiunea ca in cazul cobaltului cantitatea de filosilicat de cobalt este mai mica decat in cazul nichelului, favorizand astfel migrarea acestora in porii SBA-15. Mai mult, in studiul recent acceptat spre publicare am demonstrat ca prepararea NPs pe baza de cobalt prin metoda MDI (sau IWI-MD) utilizand apa ca solvent conduce la o cantitate mult mai mica de filosilicati de cobalt decat prin utilizarea unui solvent organic (etanol) sau a metodei two solvents (presupune o umectare incipienta a solidului cu un solvent organic hidrofil si un un volum de apa mult mai mic decat volumul porilor pentru dizolvarea azotatului metalic) [9].

Analiza EDX a diferitelor nanoparticule oxidice indica atat prezenta ambelor elemente, cat si respectarea raportului masic teoretic dintre ele.



**Fig. 3** Imagini TEM reprezentative pentru probele monocomponente Ni/SBA-15 (A) si Co/SBA-15 (E) si bicomponente CoNi28 (B), CoNi10 (C) si CoNi82 (D) alaturi de spectre EDX.

Structura electronica, stările de oxidare si gradul de coordinare a cationilor de nichel si cobalt existenti la suprafata nanoparticulelor preparate in acesta etapa a proiectului au fost evaluate cu ajutorul spectroscopiei in domeniul UV-vis cu reflectanta difuza. In acest scop s-a analizat atat benzile de absorbtie, cat si energiile benziilor interzise (*band gap*) [10]. Energia benzii interzise este corelata cu coeficientul de absorbtie prin relatia Tauc,  $(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$ , unde  $\alpha$  = coeficientul de absorbtie,  $A$  = constanta,  $h\nu$  = energia fotonilor,  $E_g$  = energia benzii interzise si  $n$  = index care ia valoarea 1/2, 3/2, 2 sau 3, in functie de tranzitia electronica responsabila pentru absorbtie. Pentru tranzitiile directe permise,  $n = 1/2$ . Deoarece in mod curent se inregistreaza spectrul reflectantei, coeficientul  $\alpha$  este substituit in reprezentarea Tauc de catre coeficientul  $F(R)$ , provenit din transformarea Kubelka-Munk. Reprezentand grafic  $(F(R)h\nu)^2$  vs  $(h\nu)$  se obtine o curba a carei tangenta va intersecta axa x intr-un anumit punct. Acest punct de inflexiune corespunde valorii energiei benzii interzise. In Figura 4 sunt centralizate spectrele UV-Vis (A) si curbele Tauc (B), iar valorile band gap-urilor sunt centralizate in tabelul



**Fig. 4** Spectre DR UV-Vis (A), curbele Tauc,  $(F(R) \cdot h\nu)^2$  vs  $(h\nu)$  (B) pentru materialele de tip CoNi/SBA-15.

Ca o prima observatie, toate spectrele contin o banda in regiunea UV la ~250 nm care este atribuita transferului de sarcina de tip LMCT,  $O^{2-} \rightarrow M^{n+}$ . Conform benzilor de absorbtie din Figura 6A, proba monocomponenta pe baza de nichel, CoNi01, contine  $Ni^{2+}$  octaedric in NiO, care da o banda la ~320 nm, in timp ce proba monocomponenta pe baza de cobalt, CoNi10, prezinta un spectru cu mai multe benzi de absorbtie, cu maxime la 235, 410 si 720 nm. Benzile din domeniul VIS sunt largi, indicand prezenta mai multor benzi suprapuse care provin din absorbtile diverselor specii de  $Co^{2+}$  si  $Co^{3+}$  in coordinare octaedrica si coordonata din spinelul  $Co_3O_4$ . Pentru probele bicomponente de cobalt si nichel, benzile de absorbtie corespund cationilor de cobalt si respectiv de nichel. Desi, de obicei, pe baza spectrelor UV-Vis se calculeaza doua sau trei valori ale band gap-ului, „adevarata” energie a benzii interzise este cea corespunzatoare valorii  $E_{g2}$ , corespunzatoare lungiilor de unda mari, de obicei intre 600-800 nm, si care este datorata tranzitiilor electronice  $d-d$  de la  $Co\ 3d-t_{2g}$  la  $Co\ 3d-e_g$  (sau de la  $Ni\ 3d-t_{2g}$  la  $Ni\ 3d-e_g$ ) [13, 17, 20].



Studiile anterioare au aratat ca dimensiunea si morfologia nanoparticulei de oxid metalic au o influenta majora asupra valorii energiei la care loc excitatia electronica ca urmare a modificarii defectelor de retea [12, 21, 22].

**Tabel 4.** Energiile de tranzitii calculate pe baza curbelor Tauc.

Proba	Eg (eV)			Eg (eV) [Valori publicate in literatura]	Referinta
	[Valori obtinute in cadrul proiectului]				
	Low energy	High energy			
Eg <sub>1</sub>	Eg <sub>2</sub>	Eg <sub>3</sub>			
CoNi01	-	1.57	3.55	3.6-4.3	11
CoNi28	1.10	-	3.80		
CoNi55	-	1.50	4.40	2.10; 4.30 1.97; 3.40 2.6; 2.63	13
CoNi82	1.05	1.82	4.30		
CoNi10	1.18	1.91	4.35	2.38; 2.52; 3.44 1.50-2.50 2.22; 3.55 1.48; 2.19 1.50; 2.00 1.77; 3.15 1.70; 2.75 1.75-1.92; 1.15-1.4 1.43-1.51; 1.5-1.9	12 14 15 16 17 18 19 20

Astfel, cu cat dimensiunea particulei este mai mica, cu atat excitatia electronica are loc la energie mai mare. Analizand datele din Tabelul 4, se observa ca energia band gap-ului ( $E_g$ ) creste cu cresterea cristalitului de oxid contrar datelor din literatura. Oricum, intervalul de valori la care se incadreaza marimea cristalitelor este destul de restrans (7.9-13.7 nm) pentru a putea observa o influenta a dimensiunii cristalitului asupra valorii energiei benzii interzise. De asemenea, se observa o crestere a acestei energii si cu cresterea cantitatii de cobalt. Daca se iau in considerare si imaginile TEM care arata aglomerarea particulelor cu cresterea cantitatii de cobalt, s-ar putea afirma ca o agregarea a particulelor in patch-uri ar necesita o energie mai mare pentru ca excitatia electronica sa aiba loc. Oricum valorile obtinute sunt in linie cu majoritatea celor publicate in literatura, recomandand materialele pe baza de cobalt preparate in cadrul proiectului si in alte aplicatii decat cele ale catalizei eterogene, precum: senzori optici si de gaze, materiale electrocromice, absorbtia energiei solare, materiale optoelectronice si fotocataliza.

**Rezultatele originale ale studiilor au constituit subiectul a 6 comunicari la manifestari stiintifice internationale si 3 articole ISI publicate** <sup>9,23,24</sup>).

#### Referinte

- Zhang, F; Yan, Y; Yang, H; Meng, Y; Yu, L; Tu, J; Zhao, D. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 8723.
- Zhu, Y; Ji, X; Wu, Z; Song, W; Hou, H; Liu, Z; Li, X; Chen, Q; Banks, C.E. *J. Power Sources*, 2014, **267**, 888
- Sietsma, J.R.A.; Meeldijk, J.D.; Versluijs-Helders, J.; Broersma, A.; van Dillen, A.J.; de Jongh, P.E.; de Jong, K.P. *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 2921
- Dumitriu, E; Raport stiintific privind implementarea proiectului PN-II-ID-PCE-2011-3-0868, (2013).
- Galarneau A; Cambon, H; Di Renzo, F; Ryoo, R; Choi, M; Fajula, F; *New J. Chem.*, 2003, **27**, 73.
- Dumitriu, E; Raport stiintific privind implementarea proiectului PN-II-ID-PCE-2011-3-0868, (2012).
- Ungureanu, A; Dragoi, B; Chiriac A; Royer, S; Duprez, D; Dumitriu, E. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 12529.
- Ungureanu, A.; Dragoi, B.; Chiriac, A.; Ciotonea, C.; Royer, S.; Duprez, D.; Mamede, A.S.; Dumitriu, E. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 3010
- Dragoi, B; Ungureanu, A.; Ciotonea, C.; Chiriac, A; Petit, S; Royer, S; Dumitriu, E. *Microporous and Mesoporous Mater.*, 2015, DOI: [10.1016/j.micromeso.2015.11.028](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.11.028).
- Herrera, J.E; Resasco, D.E. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 3738.
- Mohseni Meybodi, S; Hosseini, S.A; Rezaee, M; Sadrezaad, S.K; Mohammadyani, D, *Ultrasonics Sonochemistry*, 2012, **19**, 841.
- Anu Prathap, M.U; Wei C; Sun, S; Xu, ZJ, *Nano Research*, 2015 DOI: [10.1007/s12274-015-0769-z](https://doi.org/10.1007/s12274-015-0769-z).
- Anu Prathap, M.U; Srivastava, R, *Nano Energy* 2013, **2**, 1046.
- Qiao L; Xiao H; Meyer, M; Sun, J. N; Rouleau, C.M; Puzos, A.A; Geoghegan, D.B; Ivanov, I.N; Yoon, M; Weber, W.J; Bieganski, M.D, *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**, 4628.
- Farhadi, S; Safabakhsh, S; Zaringhadam P, *J. Nanostruc. Chem.*, 2013, **3**, 69.
- Patil, V; Joshi, P; Chougule, M; Sen, S, *Soft Nanosci. Lett.*, 2012, **2**, 1.
- Barreca, L; Massignan, C; Daolio, S; Fabrizio, M; Piccirillo, C; Armelao, L; Tondello, E, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 588.
- Gu, F; Li, C; Li, Y; Zhang, L, *J. Crystal Growth*, 2007, **304**, 369.
- Singh, P.K.S; Masanain, S.K., *Acta Phys. Polonica A*, 2014, **125**, 139.
- Roy, S; Ghosh, S; Kanti Naskar, M, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2015, **17**, 10160
- Stiller, K; Nalwa H.S. (Ed.) in *Handbook of Thin Films Materials*, vol. 5: *Nanomaterials and Magnetic Thin Films*, 2002, Academic Press.
- Xie H.-M; Fu S.-Y; Zhu, L.-P; Li Y.-Q; Yang, G, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 1966.
- Ademar, M.; Ciotonea, C.; De Oliveira Vigier K.; Royer, S.; Ungureanu, A.; Dragoi, B.; Dumitriu, E.; Jérôme, F., *ChemSusChem*, 2015, **8**, 1885.
- Kudolf, C; Abi-Ghaida, F; Dragoi, B; Ungureanu, A; Mehdi, A; Dumitriu, E, *Catal. Sci. Technol.*, 2015, **5**, 3735