



UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI
BABEȘ-BOLYAI TUDOMÁNYEGYETEM
BABEȘ-BOLYAI UNIVERSITÄT
BABEȘ-BOLYAI UNIVERSITY
TRADITIO ET EXCELLENTIA



ȘCOALA DOCTORALĂ
DE FIZICĂ

UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI
Școala doctorală de Fizică

**Studiul morfologiei și structurii unor
materiale pe bază de carbon cu potențial în
aplicații electro-analitice**

-Rezumatul tezei de doctorat -

Conducător științific:

Prof. Dr. Habil. Lucian Baia

Absolvent:

Mihai Marius Rusu

Cluj-Napoca

-2022-

ABSTRACT

Procesul de inginerie al nanocompozitelor este crucial pentru progresul și inovarea unor varii domenii de aplicații, cum ar fi catalizatori, sistemele microfluidice precum și dispozitive lab-on-chip, energetice sau senzori. Teza de față prezintă caracterizarea și stadiile incipiente de dezvoltare a unui astfel de sistem nanocompozit având potențiale aplicații în domeniul electroanalitic, cum ar fi detecția de metale grele și/sau a peroxidului de hidrogen (H_2O_2). Nanocompozitul se bazează pe xerogeluri de carbon (CX) și aerogeluri (CA) obținute prin metoda sol-gel pornind de la sistemul rezorcinol-formaldehidă (RF) și incluzând prin co-sintetiză cu precursori de bismut (Bi) și fier (Fe). Această abordare permite unele aspecte cheie, cum ar fi: conservarea unei forme monolitice, stabilitate chimică, dispersie crescută a nanoparticulelor, control asupra caracteristicilor poroase și inserția într-o matrice de carbon conductoare. Teza se bazează pe investigațiile morfologice și structurale ale efectelor induse prin variația unor parametrii de sinteză, cum ar fi: concentrația precursorului de fier, metoda de uscare și condițiile obținute din timpul pirolizei. Analizele se bazează pe diferite tehnici, cum ar fi: difracția cu raze X pe pulberi (XRD), spectroscopia micro-Raman, porosimetria de adsorbție/desorbție N_2 , microscopia electronică de baleiaj (SEM) și metode avansate specifice microscopiei electronice în transmisie (TEM). Astfel, s-au evidențiat prezența unor nanoparticule hibride Bi-O-Fe (BFO), dinamica de creștere a nanoparticulelor la diverse temperaturi și formarea nanostructurilor grafitice asistate de nanoparticule de Fe în interiorul xerogelurilor CBiFe prin: HR-TEM, SAED, CDF, STEM/EDX, și un experiment *in situ* TEM, combinate cu tehnici de procesare a imaginilor (segmentare, urmărirea particulelor etc.). Modificările induse de nanocompozit sunt reflectate prin răspunsul lor electrochimic folosind spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS), detecția de metale grele prin voltametrie de undă pătrată (SWASV) și detecție de H_2O_2 prin amperometrie. Corelațiile dintre parametrii de sinteză, proprietățile materialului și performanțele electrochimice reprezintă un punct de plecare înspre dezvoltarea unor noi platforme senzore.

Cuvinte cheie: Xerogeluri de carbon, nanoparticule Bi/Fe, grafitizare, microscopie electronică, caracterizare de nanocompozite, detecție de Pb^{2+} , detecție de H_2O_2

Cuprins

1. Introducere	5
<i>Motivații și scopul tezei</i>	5
<i>Structura tezei</i>	6
2. Xerogeluri și aerogeluri de carbon obținute din resorcinol-formaldehidă	7
2.1. <i>Aspecte istorice și perspectivele cercetării xerogelurilor și aerogelurilor pe bază de carbon</i>	7
2.2. <i>Etapele de sinteză a xerogelurilor și aerogelurilor pe bază de carbon.....</i>	7
2.2. <i>Nanocompozite cu aplicații senzoriale</i>	8
2.3. <i>Materiale carbonice derivate din RF și mecanismul de grafitizare eterogenă</i>	9
3. Tehnici de caracterizare a nanocompozitelor	10
3.1 <i>Difracția de raze X pe pulberi (XRD)</i>	10
3.2 <i>Spectroscopia micro-Raman.....</i>	10
3.3 <i>Metoda adsorbției/desorbției de N₂.....</i>	10
3.4 <i>Microscopia electronică de baleiaj (SEM).....</i>	10
3.5 <i>Miroscopia electronică în transmisie (TEM)</i>	10
3.6 <i>Tehnici electrochimie.....</i>	10
4. Aspecte experimentale	10
4.2 <i>Sinteza nanocompozitelor</i>	10
4.3 <i>Metode de caracterizare</i>	10
4.4 <i>Electrode preparation and electrochemical tests.....</i>	11
5. Nanocompozite binare CBi – xerogeluri și aerogeluri	12
5.1 <i>Introducere</i>	12
5.2 <i>Efectul metodei de uscare asupra porozității nanocompozitelor</i>	12
5.3 <i>Migrația bismutului la diverse scări</i>	14
5.4 <i>Efecte asupra parametrilor structurali</i>	14
5.5 <i>Concluzii.....</i>	14
6. Compozite ternare CBiFe: variația concentrației de Fe	15
6.1 <i>Introducere</i>	15
6.3 <i>Xerogelurile CBiFe obținute prin co-sinteză.....</i>	16
6.5 <i>Concluzii.....</i>	18
7. Sisteme CBiFe la temperaturi înalte: efectul grafitizării.....	18
7.1 <i>Introducere</i>	18
7.2 <i>Efecte morfologice și structural induse prin proceduri diferite de uscare, prelucrare și piroliză la temperaturi înalte</i>	19
7.3 <i>O caracterizare avansată a eșantionului grafitizat</i>	21
7.4 <i>Concluzii.....</i>	21

8. Încălzirea <i>in situ</i> TEM a unui xerogel de tip RF-CBiFe.....	22
8.2 Stadiile de evoluție termică evidențiate prin TG/DTG și <i>in situ</i> TEM	22
8.3 Dinamica nanoparticulelor și mecanismul de grafitizare	22
8.4 Concluzii.....	25
9. Efecte induse la scară nano prin piroliză: nanostructuri întâlnite în xerogeluri de tip CBiFe.....	26
9.1 Introducere	26
9.2 Componentele pe bază de Bi și Fe la scară nano.....	27
9.3 Matricea de carbon la scară nano.....	29
9.4 Concluzii.....	31
10. Efecte induse la scară microscopică și asupra porozității prin piroliză	31
10.1 Introducere	31
10.2 Distribuția spațială a fazelor Bi/Fe	31
10.3 Distribuția spațială a nanostructurilor grafitice: explorări prin investigații complementare SEM/EDX și micro-Raman	33
10.4 Analize de porosimetrie prin adsorbție/desorbție de N ₂	36
10.5 Efecte induse asupra dimensiunii agregatelor CBiFe.....	36
10.6 Concluzii.....	36
11. Teste electrochimice și corelații	37
11.1 Introducere	37
11.2 Caracterizarea EIS a electrozilor modificați de tip GC/Chit/CBi(Fe).....	37
11.3 Detecția de Pb ²⁺ prin SWASV.....	38
11.4 Detecția de H ₂ O ₂ prin amperometrie.....	39
11.6 Concluzii.....	40
12. Concluzii generale și perspective.....	40
Concluzii generale.....	40
Direcții viitoare de studiu și perspective	41
Referințe	42
Publicații pe tema tezei doctorale	45

1. Introducere

Motivații și scopul tezei

Pentru unii, a avea acces la apă potabilă poate fi un lux, pre care aproximativ 771 de milioane de oameni nu și-l permit.¹ Dintr-o gamă varietă de tipuri de poluanți, metalele grele se găsesc pe lista prioritara a contaminanților chimici conform politicilor curente.^{2,3} Testarea calității apei presupune însă costuri ridicate. Se remarcă un efort continuu de a dezvolta noi sisteme de monitorizare a calității apei și de tehnologii de depoluare. Căutarea de materiale pentru electrode bazate pe nanocompozite pentru proiectarea de senzori noi este adiacentă acestei provocări. Cerințele pe care aceste materiale trebuie să le respecte includ: performanța ridicată la detecția concentrațiilor scăzute de poluant, costuri reduse, ecologice și compatibilitate cu tehnologii de miniaturizare.

Materialele și compozitele pe bază de carbon au prezentat mereu un grad de interes crescut, datorită structurii atomice a carbonului, a diverselor forme alotropice specifice și a gamei vaste de interacțiuni fizice și chimice pe care sistemele naturale și omul le experimentează. Printre altele, xerogelurile și/sau aerogelurile pe bază de carbon reprezintă o subclasă cunoscută ca o structuri având cu o porozitate controlabilă și ca un mediu vitros, electric conductiv și cu suprafețe mari. Aceste materiale sunt obținute printr-o sinteză sol-gel cu precursori de tip rezorcinol-formaldehidă (RF), urmată de o etapă de uscare și apoi de pirolizare. În ultimii douăzeci de ani, incorporarea de săruri metalice în sinteză a dus la formarea de noi nanocompozite cu potențial în stocarea energiei, dar și în senzorială, adsorbție pe centri magnetici, filtre etc. Din această varietate, gelurile de carbon dopate cu bismut și fier sunt considerate materiale cu potențial în analiza electrochimică a mediilor apoase.⁴⁻⁹

Bismutul este considerat unul dintre cei mai eficienți compuși cu toxicitate redusă care sunt utilizați pentru detecția metalelor grele,¹⁰ fiind de asemenea sensibile și față de alți compuși de natură biologică, cum ar fi glucoza.¹¹ Nanoparticulele pe bază de fier (metalice sau oxidice) prezintă multiple funcționalități cum ar fi proprietățile magnetice specifice, proprietăți de catalizare a creșterii de nanostructuri de carbon, dar și performanțe în detecția unor compuși relevanți d.p.d.v. biochimic, cum ar fi peroxidul de hidrogen,¹² glucoza,¹³ warfarina,¹⁴ paracetamolul.¹⁵

Un alt factor care a alimentat acest studiu este conștientizarea expunerii zilnice la diferiți factori perturbatori, cum ar fi metalele grele, pesticidele sau contaminanții radioactivi și din alt punct de vedere, lipsa unor tehnologii performante dar și accesibile pentru detecție, diagnosticare sau chiar pentru contracararea efectelor nocive. Având în vedere exemplul expunerii crescute a sistemelor biologice la contaminanți ai metalelor grele (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , etc.), s-a evidențiat că astfel de factori perturbatori pot declanșa procese complexe de stres oxidativ în diferite sisteme biologice, afectând echilibrul dintre producția de specii active de oxigen (O_2^- , 1O_2 , OH^- și H_2O_2) și sistemele antioxidante enzimatic.¹⁶⁻¹⁹ O abordare interesantă ar putea fi legată de dezvoltarea unui material nanocompozit care poate detecta atât factorii generatori de stres (de ex. specii ale metalelor grele), cât și ale efectelor generate (de ex. activitate H_2O_2).

Ținând cont de aceste aspecte, studiul curent a urmărit realizarea unor noi materiale multifuncționale pornind de la o sinteză sol-gel RF modificată prin integrarea simultană a unor noi componente: precursorii Bi și de Fe. În acest context, caracterizarea noilor materiale și nanocompozite și a modului în care variația parametrilor de sinteză va influența performanțele

Capitolul 1. Introducere

materialului reprezintă una dintre cele mai valoroase interfețe generatoare de progres dinspre etapele preliminare de sinteză înspre soluții optime și aplicații comerciale.

Primul obiectiv a constat în obținerea unui material nanocompozit printr-o metodă robustă și ieftină, care să posede caracteristici de detecție a metalelor grele și/sau H_2O_2 atunci când este utilizat ca material electrodic. Cel de-al doilea obiectiv este esențial pentru prezenta teză, și anume, caracterizarea nanocompozitelor noi din punct de vedere al compoziției, morfologiei și structurii și evaluarea relațiilor dintre parametrii de sinteză, parametrii materiali și performanța electrochimică. Al treilea obiectiv a fost de a investiga activitatea de grafitizare catalizată de Fe în astfel de nanocompozite, proces care se presupune a conduce la performanțe crescute prin îmbunătățirea fenomenelor de transport de sarcină.

Structura tezei

Capitolul 2 introduce sinteza sol-gel cu precursori de rezorcinol-formaldehidă (RF) ca subramură a materialelor carbonice, urmărind aspectele istorice și etapele de sinteză. Capitolul rezumă apoi direcția de cercetare materialele nanocompozite derivate din sol-gelul RF și protocoalele specifice. Capitolul se încheie cu o prezentare generală a literaturii de specialitate privind mecanismul de grafitizare eterogen (HG) găsit în diferite sisteme de carbon, inclusiv materialele pe bază de carbon derivate din sinteza sol-gel RF. **Capitolul 3** rezumă principalele tehnici de caracterizare utilizate pentru materialele pe bază de carbon vitros și nanocompozitele derivate. Precum și tehnicile electrochimice care au fost utilizate în timpul studiilor curente. **Capitolul 4** prezintă detaliile experimentale: procedura de sinteză, aparatura și tehnicile de caracterizare și metoda de obținere a electrozilor modificați cu nanocompozit și tehnicile electrochimice de caracterizare. Analiza morfologică și structurală a unor xerogeluri (CX) și aerogeluri (CA) „binare” CBi este prezentată în **capitolul 5**. Efectul adăugării de fier în timpul co-sintezei și impregnării nanocompozitelor "ternare" CBiFe este tratat în **capitolul 6**. În **capitolul 7**, o probă CBiFe cu activitate de grafitizare considerabilă este comparată cu variantele sale negrafitizate: o probă de aerogel, precum și xerogeluri sub formă de pulbere și monolit. **Capitolul 8** urmărește studiul evoluției termice a morfologiei și structurii unui xerogel CBiFe prin tehnica TG/DTG/DTA și prin intermediul unui experiment *in situ* TEM. Aceasta reprezintă una dintre pietrele de temelie ale studiului curent, deoarece permite clasificarea caracteristicilor morfologice și structurale în mai multe etape și oferă feedback util cu privire la dinamica sistemului și mecanismul de grafitizare. **Capitolul 9** prezintă un studiu sistematic privind efectele induse la scară nano de piroliza în diverse atmosfere. Analiza continuă în **capitolul 10**, unde efectele pirolizei în Ar asupra unor structuri monolitice de tip CXBiFe sunt investigate la micro-scară și din punct de vedere a porozității. **Capitolul 11** încheie partea experimentală cu un rezumat al rezultatelor electrochimice obținute pentru electrozii de carbon sticloși modificați cu chitosan și un set de nanocompozite CBi și CBiFe. Rezultatele subliniază aplicabilitatea lor generală ca materiale pentru detecția electrochimică a metalelor grele (Pb^{2+}) și a bio-markerilor (H_2O_2). În cele din urmă, concluziile generale și limitele studiului sunt prezentate în paralel cu noile direcții de studiu în **capitolul 12**.

2. Xerogeluri și aerogeluri de carbon obținute din resorcinol-formaldehidă

2.1. Aspecte istorice și perspectivele cercetării xerogelurilor și aerogelurilor pe bază de carbon

Printre primele geluri organice poroase pe bază de RF au fost raportate de Pekala et al.²² Cercetările grupului privind aerogelurile pe bază de RF și de carbon au evidențiat relații importante între diferiți parametri de sinteză (cum ar fi raporturile rezorcinol-catalizator (R/C), raportul fază solidă/solvent, tipul de precursor și temperatura de piroliză) și morfologia și structura lor finală.²³ În tandem, au fost investigate efectele ultrastructurii lor specifice asupra diferitelor proprietăți fizice, cum ar fi proprietățile lor mecanice,²³ mecanismele de transport electric²⁴, conductivitatea termică^{25,26} și comportamentul lor electrochimic^{27,28}. Diferite aplicații, cum ar fi supercapacitoarele,²⁹ deionizarea apei³⁰ și adsorbția de poluanți³¹ au fost evidențiate ca potențiale aplicații. Capacitatea de a combina proprietățile structurilor de carbon cu alte sisteme de nanoparticule a înflorit ulterior interesul cercetării în domeniul gelurilor pe bază de carbon și nanocompozite în perioada 2010-2020, aflându-se în prezent în expansiune. Tendințele ulterioare se concentrează pe (1) noi arhitecturi de rețea 3D bazate pe diferite materii prime de carbon, inclusiv nanotuburi de carbon sau geluri pe bază de grafen, (2) nanocompozite complexe organice/anorganice de carbon,³² (3) dopaj hetero-atom al structurilor de gel carbonic,³³ modelare și miniaturizare,^{34,35} precum și îmbunătățirea proprietăților mecanice.^{36,37}

2.2. Etapele de sinteză a xerogelurilor și aerogelurilor pe bază de carbon

Reacțiile resorcinol-formaldehidă în fază lichidă

Conform unor studii recente,³⁸ sinteza rețelelor de carbon derivate din rezorcinol-formaldehidă constă într-un proces complex în mai multe etape descris în **Figura 2.1**. Principalele fenomene care conduc la morfologia asemănătoare gelului pretind: (1) dimerizarea/oligomerizarea asistată de catalizator a precursorilor, (2) reacțiile exoterme rapide de adiție R-F, (3) reticulare indusă termic sau formarea rețelei solide prin poli-condensare. Rolul catalizatorului (cel mai frecvent Na₂CO₃, precum și alte săruri metalice din timpul co-sintezei nanocompozitelor³⁹) este de a transfera electroni în rezorcinol, astfel încât să se obțină derivați hidroximetil de rezorcinol, urmați de legături cu grupurile adiacente și formarea unor roiuri (cluster) primare.²³ Roiurile, denumite în continuare unități structurale de bază (BSU), au o formă sferoidală, în timp ce dimensiunea și conectivitatea lor sunt puternic influențate de mai multe variabile de sinteză.

Stadiul de polimerizare

Odată ce BSU sunt formate, se inițiază reacțiile de reticulare intra-BSU. Datorită naturii endotermice ale reacției, compoziția necesită sigilare și încălzire la temperaturi cuprinse între 40-80 °C.³⁹ Conform literaturii, mecanismele prin care se obține starea de gel se bazează în principal pe o separare microscopică a fazelor (asociată cu descompunerea spinodală) și secundar pe mecanismul de creștere (asociată cu nucleație și condensare).^{38,40} Timpul de gelifiere depinde de pH și temperatură și, de obicei, variază între 1-7 zile. Produsul rezultat este numit "sol-gel", deoarece rezultatul este privit ca o rețea polimerizată (gel) umplută cu lichid nereacționat (sol).

Capitolul 1. Introducere

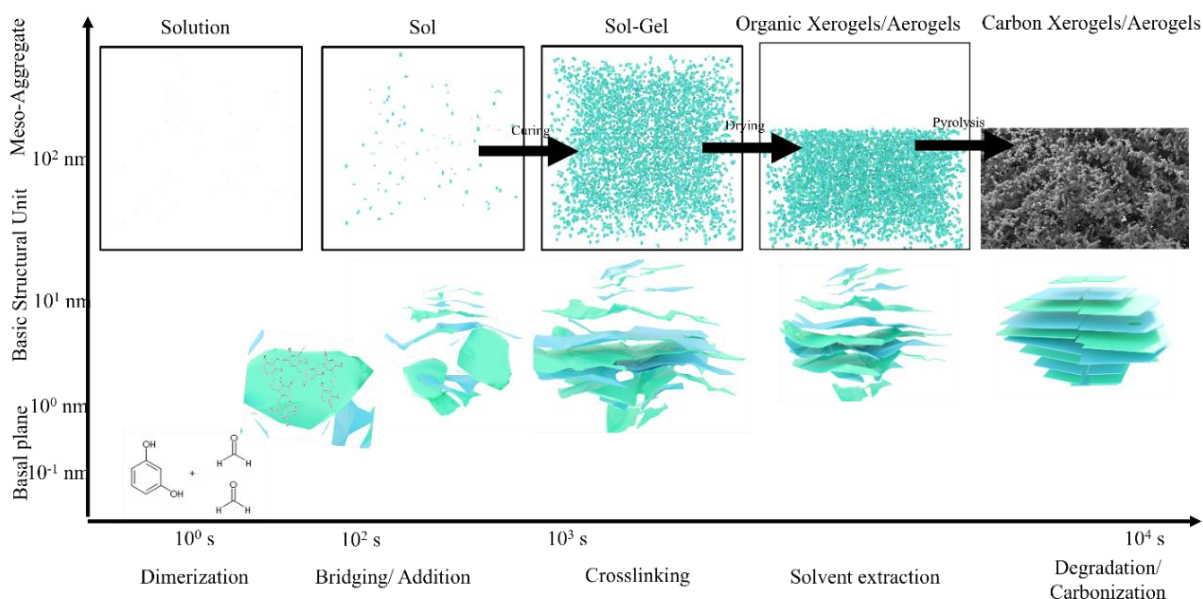


Figura 2.1. Stadiile principale sintezei de xerogeluri și aerogeluri de carbon prin metoda sol-gel cu precursori RF

Etapă de uscare

După gelifiere și maturare, compusul sol-gel urmează o etapă de uscare. Extracția fazei lichide va avea un impact fundamental asupra structurii rețelei porilor. Prin efectuarea unei uscări în condiții ambientale, se obțin morfologii de tip "xerogel" având caracteristici poroase scăzute datorită forțelor capilare mari prin care rețeaua de pori colapsează. Pentru a minimiza formarea fisurilor sau distrugerea stării monolitice a probei, se poate aplica o etapă de schimb al solventului inițial (de exemplu apa) cu un solvent cu evaporare rapidă (de exemplu etanol) și fiind miscibil cu lichidul de uscare supercritic (de exemplu CO₂). Prin aplicarea unui proces de uscare supercritic, se poate conserva structura poroasă inițială, obținându-se astfel morfologii de tip "aerogel".

Etapă de piroliză

Rolul principal al tratamentelor termice pirolitice este de a transforma polimerul derivat din RF într-o rețea de carbon cu proprietăți conductoare, un aspect extrem de important pentru performanța lor ca materiale de electrozi. În timpul acestui proces, au loc transformări structurale și morfologice: (1) clusterurile polimerice sunt transformate în BSU de carbon vitros, (2) densificările suportului de carbon care au loc de obicei la nivelul micro-porilor (în jur de 1-2 nm).⁴¹

2.2. Nanocompozite cu aplicații senzitive

Nanocompozite binare de tipul CBi

În ultimele decenii, materialele pe bază de bismut au fost introduse ca materiale biocompatibile, care în contextul analizelor electrochimice, au înlocuit cu succes rolul activ jucat de electrozii pe bază de mercur în detecția de metale grele.⁴² Acest lucru se datorează în principal capacității sale de a forma "aliaje fuzibile" cu alte metale, cum ar fi Hg, Pb, Cd, Zn etc. Studiile indică performanțe electrochimice comparabile cu sistemele pe bază de mercur (fond scăzut, domeniu analitic larg și selectivitate bună), dar și interferențe cu oxigen scăzute, stabilitate mecanică îmbunătățită și de alte avantaje precum: rapiditate în răspuns, portabilitate și sensibilitate și limite de detecție remarcabile.^{48,49} Una dintre provocări este reducerea suplimentară a costurilor

Capitolul 2. Xerogeluri și aerogeluri pe bază de carbon obținute din resorcinol-formaldehidă

și a cantității necesare de bismut, menținând în același timp performanța crescută.⁴³ Acest lucru poate fi exploatat folosind sisteme nanocompozite CBi, prin dispersarea bismutului ca nanoparticule cu o suprafață electrochimică mare.

Nanocompozite binare de tipul CFe

În contextul compozitelor pe bază de C și Fe, pe lângă domeniul tradițional al metalurgiei, s-au remarcat direcții cum ar fi sinteze prin reacții Fischer-Tropsch catalizate de Fe și utilizarea nanoparticulelor metalice (Ni, Fe, Cr etc.) în producția de nanostructuri de carbon. Adiacent, nanoparticulele de fier sunt, de asemenea, investigate ca materiale active în detecția electrochimică a unor compuși specifice proceselor biologice, cum ar fi H₂O₂,^{12,20} glucoză,⁵³ dopamină.⁴⁴ Datorită stabilității lor, a timpului de analiză și a costurilor mai mici, acestea pot reprezenta o alternativă sistemelor de detecție pe bază de enzime sau de nanoparticulelor ale metale nobile.

2.3. Materiale carbonice derivate din RF și mecanismul de grafitizare eterogenă

Gelurile de carbon derivate din RF sunt în general ne-grafitizabile (hard carbons) deoarece sunt incapabile să grafitizeze spontan sub temperaturi de 2000 °C. În același timp, se investighează noi metode de îmbunătățire a proprietăților lor electrice. O tendință se referă la integrarea directă a nanostructurilor de carbon, ca și nanotuburi de carbon,⁴⁵ grafen⁴⁶ etc. în geluri de carbon derivate din RF. Cu toate acestea, aditivii de carbon nanostructurați pot adăuga complexitate sistemului, crescând în același timp costurile de producție. Astfel, grafitizarea eterogenă catalizată de metal (HG) a gelurilor RF, a reprezentat o alternativă promițătoare.

Mecanisme grafitizării eterogene

Mecanismul HG poate fi înțeles folosind modelele Vapor-Lichid-Solid (VLS) și/sau Vapor-Solid-Solid (VSS) descrise în mai multe etape: (1) activarea termică a catalizatorului, (2) dizolvarea speciilor de carbon din materiile prime (găsite în stări gazoase, lichide sau solide), (3) adsorbția pe suprafața catalizatorului, (4) descompunerea moleculară a speciilor adsorbite, (5) difuzia pe suprafață/în volum și saturația catalizatorului cu carbon urmată de (6) precipitarea carbonului ca structuri ordonate, cum ar fi fâșii de grafen, nano-sfere, nanofibre sau nanotuburi. În timpul studiilor incipiente, numeroase metalele au fost clasificate după eficiența lor de a cataliza grafitizarea.⁴⁷ Bismutul a fost unul dintre metalele slab grafitizante (printre Ca, Pb, Cd, Zn, Al, Si), în timp ce Fe este unul dintre cele mai eficiente (printre Ni, Cr, V, Ti și Co).⁴⁷ Principala provocare în obținerea unui randament de grafitizare ridicat se referă la numărul mare de variabile implicate: temperatura, tipul catalizatorului, tipul de materie primă, condițiile atmosferei de piroliză, modificările induse termic în structura și morfologia catalizatorului etc.

Contribuțiile grupului de cercetare aduse în cadrul prezentei teze

În timpul stagiului doctoral, grupul nostru de cercetare a investigat perspectivele îmbinării nanocompozitelor CBi cu cele de tip CFe într-un material multifuncțional CBiFe prin utilizarea unei sinteze sol-gel robuste.^{5,7-9} S-a demonstrat inițial că astfel de sisteme pot detecta atât metale grele (Pb²⁺), cât și bio-markeri (H₂O₂).⁷ Următoarele studii s-au concentrat pe efectele induse de variația concentrațiilor inițiale de fier⁹ și a condițiilor de piroliză.⁸ Mecanisme HG au fost investigate în nanocompozite ternare CBiFe, subliniind rolul condițiilor de piroliză și legătura puternică cu activarea rolului de catalizator al Fe.⁸ Din cunoștințele noastre, acestea au fost primele studii raportate pe sisteme C-Bi-Fe obținute prin sol-gel, sisteme care arată de asemenea performanțe de detecție bune a metalelor grele și/sau H₂O₂.

3. Tehnici de caracterizare a nanocompozitelor

3.1 Difrakția de raze X pe pulberi (XRD)

3.2 Spectroscopia micro-Raman

3.3 Metoda adsorbției/desorbției de N₂

3.4 Microscopia electronică de baleiaj (SEM)

3.5 Microscopia electronică în transmisie (TEM)

3.6 Tehnici electrochimie.

4. Aspecte experimentale

4.2 Sinteza nanocompozitelor

Metoda sol-gel modificată pentru prepararea nanocompozitelor binare și ternare a constat în următoarele:^{5,9} s-a dizolvat nitrat de bismut Bi(NO₃)₃·5H₂O (1,20 g, 2,47 mmol) și rezorcinol (2,00 g, 18,17 mmol) în glicerol formal (10 ml) la temperatura camerei și în condiții de agitare. Formaldehida s-a adăugat apoi la soluția omogenă, fixând un raport molar R/F de 0.5 pe parcursul întregului set de experimente. S-a introdus progresiv hidroxid de amoniu (10%, 4 ml) și acid acetic glacial (12 ml). Pentru nanocompozitele ternare CBiFe, s-au adăugat amestecului diferite cantități de acetat de fier (0.01-1.2 g). După o agitare de 10 minute, soluția s-a transferat într-un cilindru de sticlă. Conținutul s-a sigiliat și s-a păstrat timp de 60 °C timp de 72 de ore pentru gelificare. Gelurile organice rezultate sunt clătite în continuare cu acid acetic și etanol.

Uscarea gelurilor constă fie într-o procedură de uscare ambientală (expunerea la aer la temperatura camerei timp de 3 zile) pentru a obține o morfologie xerogel sau o uscare supracritică cu CO₂ pentru a produce morfologii de tip aerogel. Tratamentele de piroliză au fost efectuate în cuptoare cu tuburi de cuarț la diferite temperaturi, de obicei incluzând un pretratament.

4.3 Metode de caracterizare

Măsurătorile de difracție de raze X (XRD) au fost efectuate cu un difractometru Shimadzu 6000 echipat cu sursă de radiații Cu-K_α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) și un monocromator din grafit.

Măsurătorile de adsorbție/desorbție de azot la 77 °K au fost efectuate cu ajutorul unui echipament ADP Sorptomatic (Thermo Electron Corp.), după o degazare a ~ 100 mg din materialul testat pentru 20 de ore la 102 °C în vid (<1 mPa). Suprafața specifică a fost determinată utilizând metoda BET (Brunauer-Emmet-Teller) cu 3 parametrii, iar distribuția dimensiunii porilor și volumul cumulativ al porilor au fost evaluate utilizând metoda BJH (Barret-Joyner-Halenda) aplicată pe izoterma de desorbție. Volumele cumulate de micropori și diametrul estimat al microporilor au fost determinate prin metoda HK (Horvath-Kawazoe).

Pentru investigațiile spectroscopice Raman, s-a utilizat un sistem Renishaw în Via Reflex Raman echipat cu un detector Ren Cam CCD. Spectrele au fost achiziționate folosind linia laser de

532 nm și obiective de diferite mărimi (20 x – 100 x). Timpii de integrare au variat între 10-30 s, iar puterea laserului a fost de 1 mW pentru a nu deteriora probele. Spectrele Raman au fost înregistrate cu o rezoluție spectrală de 4 cm^{-1} .

Pentru investigațiile SEM, s-a utilizat un sistem dual beam FEI Quanta 3D FEG – cu operare în vid înalt, echipat cu detector EDT (Everhart Thornley Detector). Pentru investigarea suprafeței și compoziției elementale, s-a utilizat un detector de raze X dispersive ApolloX SDD Energy (EDX).

Investigațiile TEM au fost efectuate pe probe după mojarare și dispersare în apă sau etanol. Micrografiile achiziționate în câmp luminos (BF), câmp întunecat conic (CDF), de înaltă rezoluție (HRTEM) și STEM-HAADF, împreună cu modele de difracție selectivă a electronilor (SAED) au fost achiziționate folosind FEI Tecnai G² F20 X-Twin TEM care funcționează la 200 kV.

Investigațiile TEM avansate au fost efectuate în timpul unui stagiu de cercetare la Ecole Polytechnique, Palaiseau, Franța. S-a utilizat un microscop Titan-Themis cu corecție Cs (care funcționează la 200 kV) în modul HAADF-STEM și pentru analize elementale s-a utilizat un detector SuperX. Experimentele de încălzire *in situ* TEM au fost efectuate cu ajutorul unui microscop cu atmosferă ajustabilă Titan (ETEM) cu corecții Cs pe imagine, operând la o tensiune de 300 kV și echipat cu o cameră CCD UltraScan 2k x 2k și o cameră electronică K2. Probele au fost dispersate pe suprafața membranelor de încălzire specifice cu ferestre SiN_x și montate pe un suport de probă Protochips Fusion. Mai multe detalii sunt furnizate în altă publicație.⁸

Analiza termică (TG-DTG-DTA) a fost efectuată cu ajutorul unui echipament NETZSCH STA 409 PC/PG. Xerogelul organic sub formă de pulbere a fost plasat într-un creuzet de alumina și încălzit la 1100 °C folosind o rată de încălzire de 10 °C/min, sub fluxul N₂ (0,5 ml/min).

4.4 Electrode preparation and electrochemical tests

Înainte de testele electrochimice, electrozii de carbon sticloși (GC, aria geometrică de 0,07 cm²) sunt lustruiți cu un mix de alumina (1 μm și apoi 0,1 μm Stuers, Copenhaga, Danemarca). Particulele de alumina și orice alți contaminanți sunt apoi îndepărtați prin spălarea suprafeței GC cu apă bi-distilată, urmată de sonicare timp de 5 minute într-o baie de acetonă.

Apoi se prepară o soluție de chitosan (Chit): 10 mg Chit se dizolvă în 10 ml de acid acetic 0,1 M. Se adaugă o cantitate constantă de nanocompozit CBi/CBiFe (1 g/L). Amestecul este sonicat timp de 2 ore. În cele din urmă, o picătură de 5 μL a suspensiei este imobilizată pe GC și uscată sub ecran de sticlă timp de 2 ore la temperatura camerei.

Măsurătorile electrochimice au fost efectuate cu un analizor electrochimic controlat de PC (AUTOLAB PGSTAT302N EcoChemie, Utrecht, Olanda). S-a folosit o celulă cu trei electrozi: electrodul modificat a fost folosit ca electrod de lucru, un fir Pt a reprezentat contra-electrodul, iar Ag/AgCl, KCl_{a stat} electrodul de referință. Mai multe detalii sunt prezentate în alte publicații.^{5-7,9,20}

5. Nanocompozite binare CBi – xerogeluri și aerogeluri

5.1 Introducere

Efectele etapei de uscare asupra compoziției, morfologiei și structurii unor xerogeluri și aerogeluri CBi monolitice sunt investigate în următoarele paragrafe. Probele au fost obținute prin co-sinteză menținând aceleași proporții ale precursorilor. După cum se prezintă în **Tabelul 5.1**, s-a modificat numai metoda de uscare.

Tabelul 5.1. Detalii experimentale pentru probele CBi de temperatură înaltă investigate

	Proba	Sinteză	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O [g]	Uscare și procesare	Condiții piroliză
1	X _{CBi}	Co-sinteză	1.2	ambientală, monolitic	Gaz purjare: Ar Pretratament: 250 °C, 2 h Piroliză: 750°C, 2h
2	A _{CBi}			supracritică (CO ₂), monolit	

5.2 Efectul metodei de uscare asupra porozității nanocompozitelor

Izotermele de adsorbție și desorbție prezentate în **Figura 5.1** indică faptul că izotermele de adsorbție X_{CBi} și A_{CBi} sunt materiale compacte microporoase și, respectiv, predominant mezoporoase. ⁴⁸ În **Tabelul 5.2**, principalii parametri morfologici și structurali sunt rezumați. Investigațiile SEM și TEM completează constatările anterioare: după cum s-a observat, xerogelurile prezintă unele caracteristici microporoase, în timp ce aerogelurile dezvăluie o structură ierarhică a porilor, inclusiv clasa macro-porilor (**Figura 5.2**).

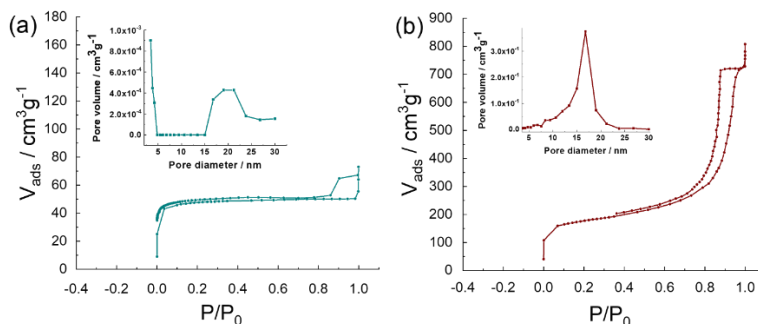


Figura 5.1 Izoterme N₂ și distribuții mesopori obținute pentru (a) X_{CBi} și (b) eșantioane A_{CBi}

Tabelul 5.2. Parametrii morfologici și structurali ai probelor CBi xaerogel și aerogel

Sample	S _{BET} (m ² /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	D _{meso} (nm)	V _{micro} (cm ³ /g)	D _{micro} (nm)	C/O/Bi (at%)		
X _{CBi}	149	0.03	17	-	-	95.9	3.2	0.9
A _{CBi}	570	1.012	14	0.29	2	95.9	2.7	0.5

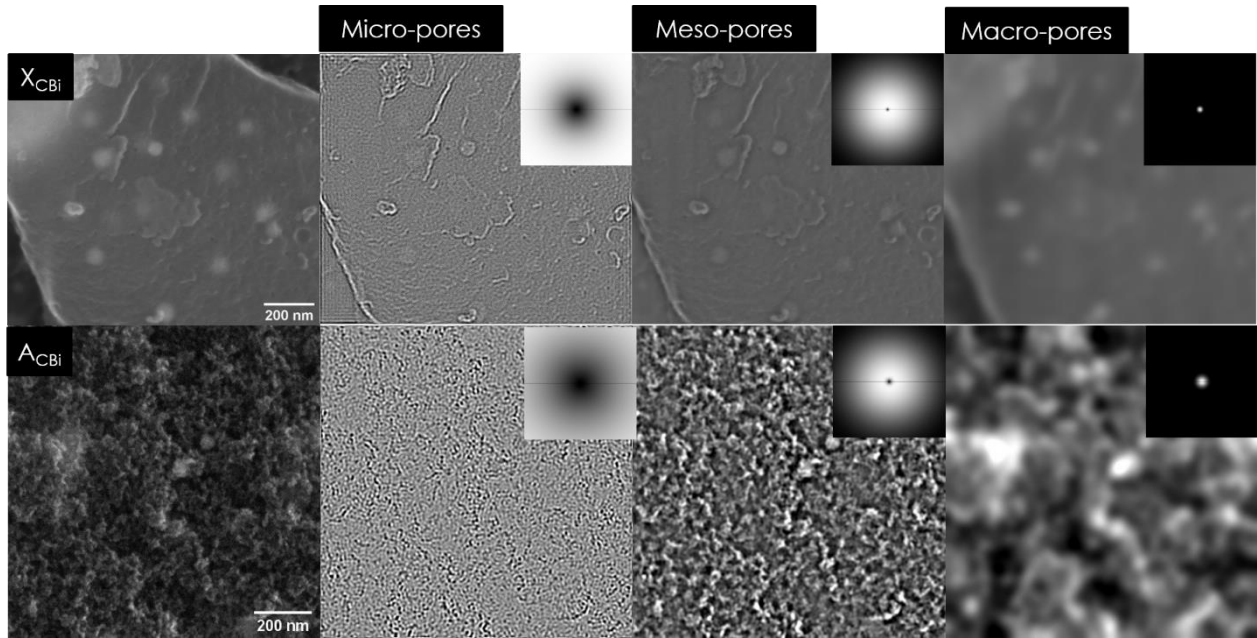


Figura 5.2. Domenii de frecvență spațială din micrografele SEM achiziționate pentru probele $X_{C_{Bi}}$ și $A_{C_{Bi}}$ corelate cu prezența microporilor, mezopozilor și macropozilor. Inserțiile indică cu alb porțiunile din FFT ale micrografelor SEM selectate pentru reconstrucția iFFT

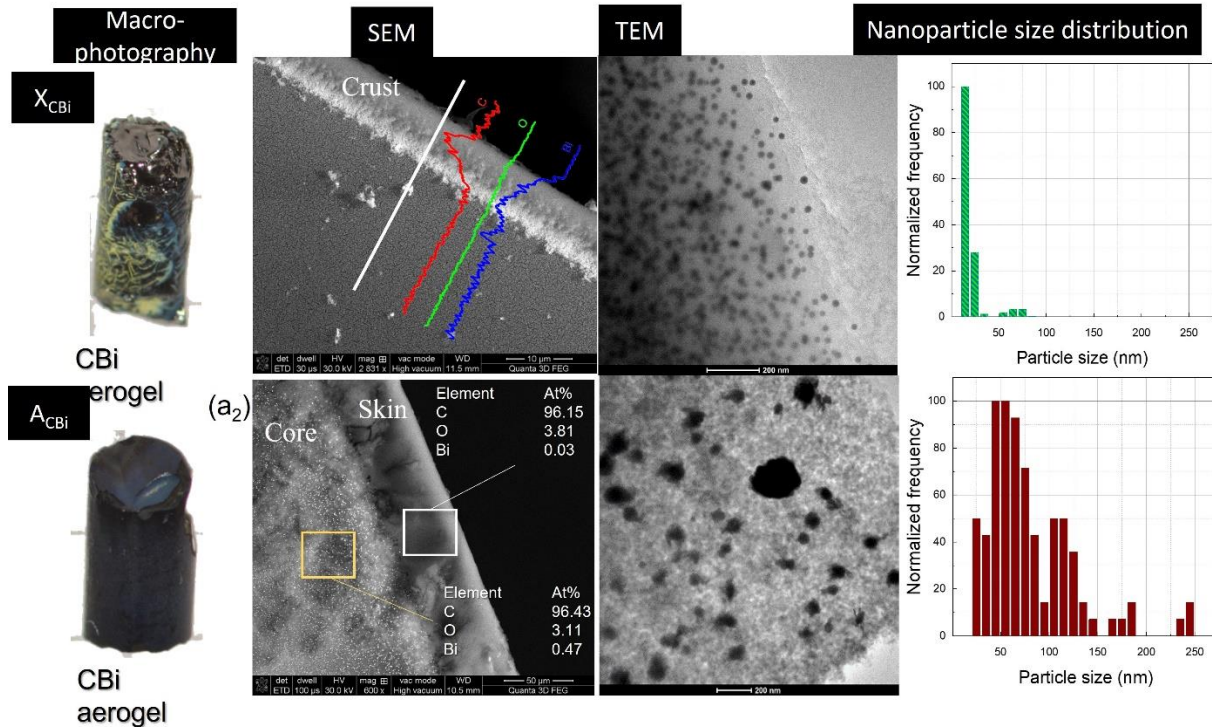


Figura 5.3. Caracteristici observate din vedere laterală monolit la mărimi mici, marginea transversală și miezul nanocompozitelor $X_{C_{Bi}}$ / $A_{C_{Bi}}$ folosind distribuția dimensiunii nanoparticulelor SEM / EDX, TEM și TEM derivate Bi.

5.3 Migrația bismutului la diverse scări

Distribuția fazelor de bismut în astfel de compozite a fost analizată la (1) crusta exterioară a monoliților și (2) în secțiune transversală, așa cum este prezentat în **Figura 5.3**. Pentru eșantionul X_{CBi} , crusta exterioară este compusă din structuri bazate pe Bi/Bi₂O₃, în timp ce regiunea omologă din proba A_{CBi} este sărăcită în faze cu Bi. În secțiunea transversală a celor două tipuri de monoliți, s-a evidențiat o dispersie de nanoparticule bazate pe Bi pe o scară largă. Pentru xerogeluri, prezența nanoparticulelor este evidențiată la mărimi mai mari.

După cum se remarcă în imaginile TEM din **Figura 5.3**, pentru X_{CBi} suportul de carbon este colapsat într-o structură compactă având nanoparticule sferoidale de Bi încorporate. Acestea prezintă o distribuție de dimensiuni bimodală (conform **Figura 5.3**). Modul dominant este centrat la 25 nm, iar cel secundar în jur de 110 nm (domeniul observat a fost între 2-170 nm). Pentru eșantionul A_{CBi} , distribuția de dimensiuni este mai largă: diametrele nanoparticulelor au fost înregistrate aproximativ între 20 și 370 nm, cu abateri clare de la geometria sferică. Natura bimodală este relativ menținută, cu două maxime aparente la 60 nm și 120 nm.

Cuantificările spectrelor EDX (**Tabelul 5.2**) indică faptul că monolitul X_{CBi} a prezentat concentrații de Bi mai mari în comparație cu A_{CBi} atât în miezul monolitic, cât și în crustă. Analizele indică un grad de mobilitate crescut al fazelor de Bi în structuri de tip aerogel și potențiale pierderi suferite în timpul proceselor de uscare și de piroliză.

5.4 Efecte asupra parametrilor structurali

Caracteristicile structurale ale probelor X_{CBi} și A_{CBi} au fost analizate prin XRD, HRTEM și spectroscopie Raman. Primele două tehnici au evidențiat pentru proba X_{CBi} , un amestec a două faze cristaline: β -Bi₂O₃ și Bi metalic, în timp ce pentru proba A_{CBi} s-au observat fazele β -Bi₂O₃ și (BiO)₂CO₃. Prin spectroscopie Raman, s-au obținut informații cu privire la suportul de carbon, informații reflectate prin regiunea benzilor D și G specifice materialelor pe bază de carbon. Probele indică caracteristici similare (raportul $I_D/I_G \sim 0,89$). Un efect subtil de lărgire a benzilor este observat pentru A_{CBi} , fapt care sugerează un grad crescut de dezordine și contribuții ale suprafeței.

5.5 Concluzii

Rezultatele confirmă faptul că, prin supunerea sistemului sol-gel la o uscare ambientală, structura porilor se prăbușește ducând la contracție, fisuri macroscopice și o pierdere semnificativă a volumului de pori și a suprafeței specifice. Analiza SEM a probelor monolitice sugerează că forțele capilare ridicate care se dezvoltă pe pereții porilor în timpul uscării ambientale pot conduce suspensia cu precursori nereactați spre partea exterioară a monolitului, favorizând formarea unei cruste bogate în compuși pe bază de bismut. Acest efect se va menține și pentru sistemele ternare CBiFe. Pentru aerogelul CBi, schimbul de solvenți și uscarea supercritică vor conserva structura rețelei de pori, prevenind în același timp formarea stratului de metal/oxid pe suprafață probabil datorită purjării amestecurilor de CO₂/sol în afara sistemului. Acest lucru va duce la monoliți cu aspect mai omogen, dar și la pierderi în concentrațiile de Bi. După cum s-a observat din rezultatele SEM/TEM, structura rețelei porilor va influența procesul de creștere a nanoparticulelor Bi. Datorită suprafeței mari și a sistemului de pori conexe specific aerogelului, transportul în masă al componentei Bi este îmbunătățit, rezultând o creștere în dimensiunea nanoparticulelor, ai agregatelor suplimentare și distanțelor medii dintre particule.

6. Compozite ternare CBiFe: variația concentrației de Fe

6.1 Introducere

Capitolul se bazează pe analiza efectelor induse de conținutul de Fe asupra morfologiei și structurii în cazul a trei seturi de probe CBiFe obținute prin co-sinteză (aerogeluri tratate la 1050 °C și xerogeluri tratate la 750 °C) și co-sinteză urmată de impregnare (xerogeluri tratate la 1050 °C). Detaliile experimentale pentru sinteza fiecărui set sunt prezentate în **Tabelul 6.1**.

Probele de aerogel (setul CABiFe0-3) au prezentat contribuții foarte mici ale fazelor cu Bi, în timp ce xerogelurile (setul CXBiFe0-3) au prezentat atât faze de oxid metalic Bi, cât și Fe. Probele rezultate prin co-sinteză, urmată de impregnare și piroliză la 1050 °C sub flux de Ar (proba A1050_imp) și respectiv flux de N₂ (proba N1050_imp) indică, de asemenea, contribuții mici ale fazelor de bismut. În schimb faze de tip α -Fe, γ -Fe respectiv α -Fe₂O₃ și γ -Fe₂O₃ devin puternic evidențiate prin tehnicile XRD, XPS și Raman. Detalii suplimentare sunt furnizate aici numai pentru probele de xerogel tratate la 750 °C sub N₂ (setul CXBiFe0-3), acestea având aparent mai puține pierderi și un răspuns electrochimic superior celorlalte seturi de probe.

Tabelul 6.1. Parametrii de sinteză pentru nanocompozitele CBiFe cu concentrații diferite de Fe

	Proba	Sinteză	Fe(OAc) ₂ [g]*	Uscare/ procesare	Pyrolysis conditions
CBiFe aerogel samples					
1	CABiFe0	Co-sinteză	0.00	Aerogel, monolitic	Gaz purjare: Ar Pretreatment: 250 °C, 2 h Piroliză: 1050°C, 1h
2	CABiFe1		0.01		
3	CABiFe2**		0.06		
4	CABiFe3		0.12		
CBiFe xerogels samples					
5	CXBiFe0	Co-sinteză	0.00	Xerogel, monolitic	Gaz purjare: N ₂ Pretreatment: 250 °C, 2 h Piroliză: 750°C, 1h
6	CXBiFe1		0.01		
7	CXBiFe2		0.12		
8	CXBiFe3***		1.2		
11	A1050_imp	RFXBiFe2 +impregnare	0.06 g (+ 0.1 M)	Xerogel, monolitic	Gaz purjare: N ₂ Pretreatment: 250 °C, 2 h Piroliză: 1050°C, 1h
12	N1050_imp		0.06 g (+ 0.1 M)		Gaz purjare: Ar Pretreatment: 250 °C, 2 h Piroliză: 1050°C, 1h

*Ceilalți parametri de sinteză au fost nemodificați. (de ex. raporturile R:C, R:F și M_{Bi(NO₃)₃}=1,2g),

** Prototip pentru probele din **capitolul 7**, ***Prototip pentru probele tratate în **capitolele 8-10**.

6.3 Xerogelurile CBiFe obținute prin co-sinteza

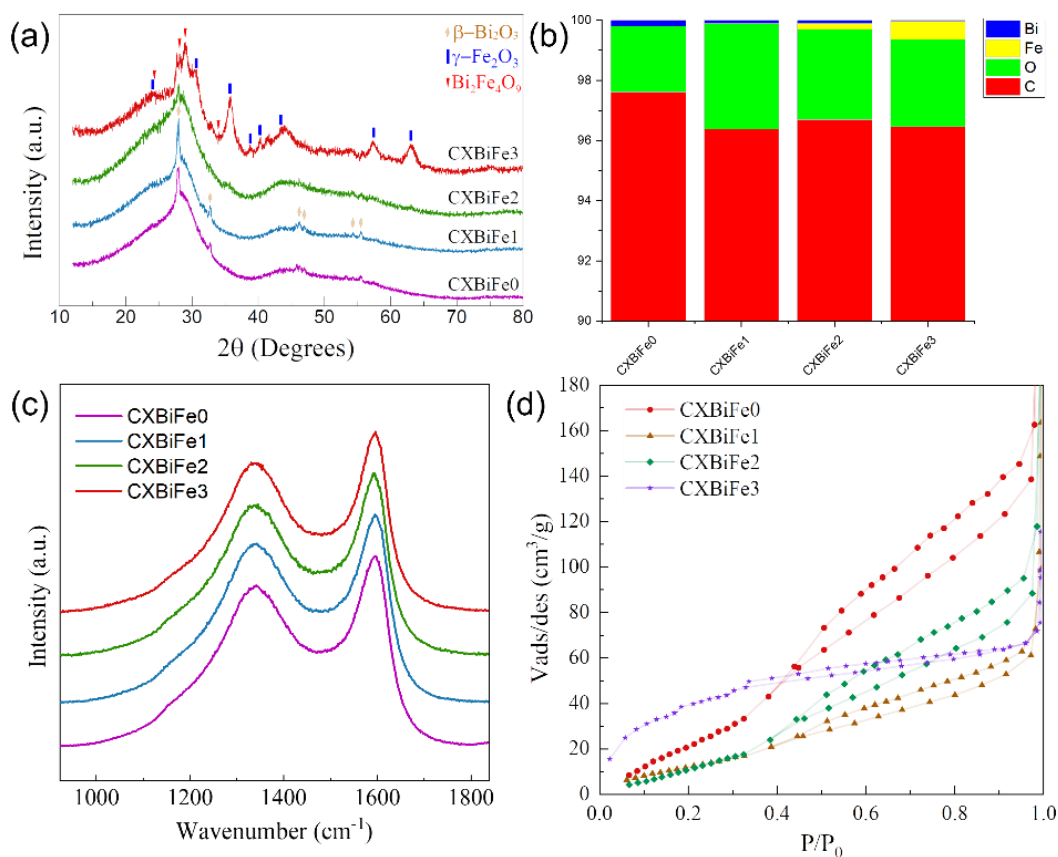


Figura 6.1. Efectul diferitelor concentrații de Fe în xerogelurile CbiFe evidențiat prin: (a) XRD, (b) compoziția elementală (% atm) obținută prin cuantificarea spectrelor SEM-EDX, (c) spectrele Raman, (d) izotermele N₂

Difractogramele de raze X sunt prezentate în **Figura 6.1a**. În plus față de cele două semnale de carbon vitros discutate anterior, un alt semnal larg este observat la $\sim 2\theta = 30^\circ$, atribuit oxidului de bismut amorf. Semnalele atribuite fazei de Bi₂O₃ în structură tetragonală sunt cele mai vizibile pentru compozitele CBiFe cu un conținut scăzut de Fe. La concentrații mai mari, se observă o amorfizare a fazelor de Bi₂O₃ și noi semnale specifice fazelor Fe₃O₄ / γ-Fe₂O₃. În plus, semnalele suplimentare observate doar pentru CXBiFe3 la $2\theta = 28.2$ și 29.0° au fost atribuite fazei Bi₂Fe₄O₉ (mult). Compoziția elementală a nanocompozitelor (**Figura 6.1b**) confirmă creșterea concentrației de Fe la % și față de setul de aerogeluri, confirmă contribuții mai mari de Bi și mai mici de O. În spectrele Raman (**Figura 6.1c**), randamentul grafitizării, exprimat prin raportul I_D/I_G, nu indică nicio diferențiere clară între probe. Rezultatele XRD și Raman sugerează astfel faptul că mecanismele de grafitizare catalizată de Fe ar putea fi neglijate în acest context. **Figura 6.1d** indică izoterme de adsorbție de tip III la concentrații scăzute de Fe (specifice unor interacțiuni slabe adsorbat-adsorbant),⁴⁸ în timp ce o izotermă de tip I este observată pentru proba CXBiFe3. Ramurile de desorbție descriu histereze de tip H3-H4, specifice porilor în formă de fantă în sistemele mezoporoase și microporoase. Parametrul S_{BET} variază ne-monoton cu concentrația Fe: de la S_{BET} = 185 m²/g obținut pentru CXBiFe0, valorile scad la 65 m²/g pentru CXBiFe1, urmat de o creștere la 79 respectiv 162 m²/g pentru probele CXBiFe2 și CXBiFe3. Acest lucru se corelează cu o creștere a volumelor de micropori, în timp ce volumul mesopore posedă o tendință opusă.

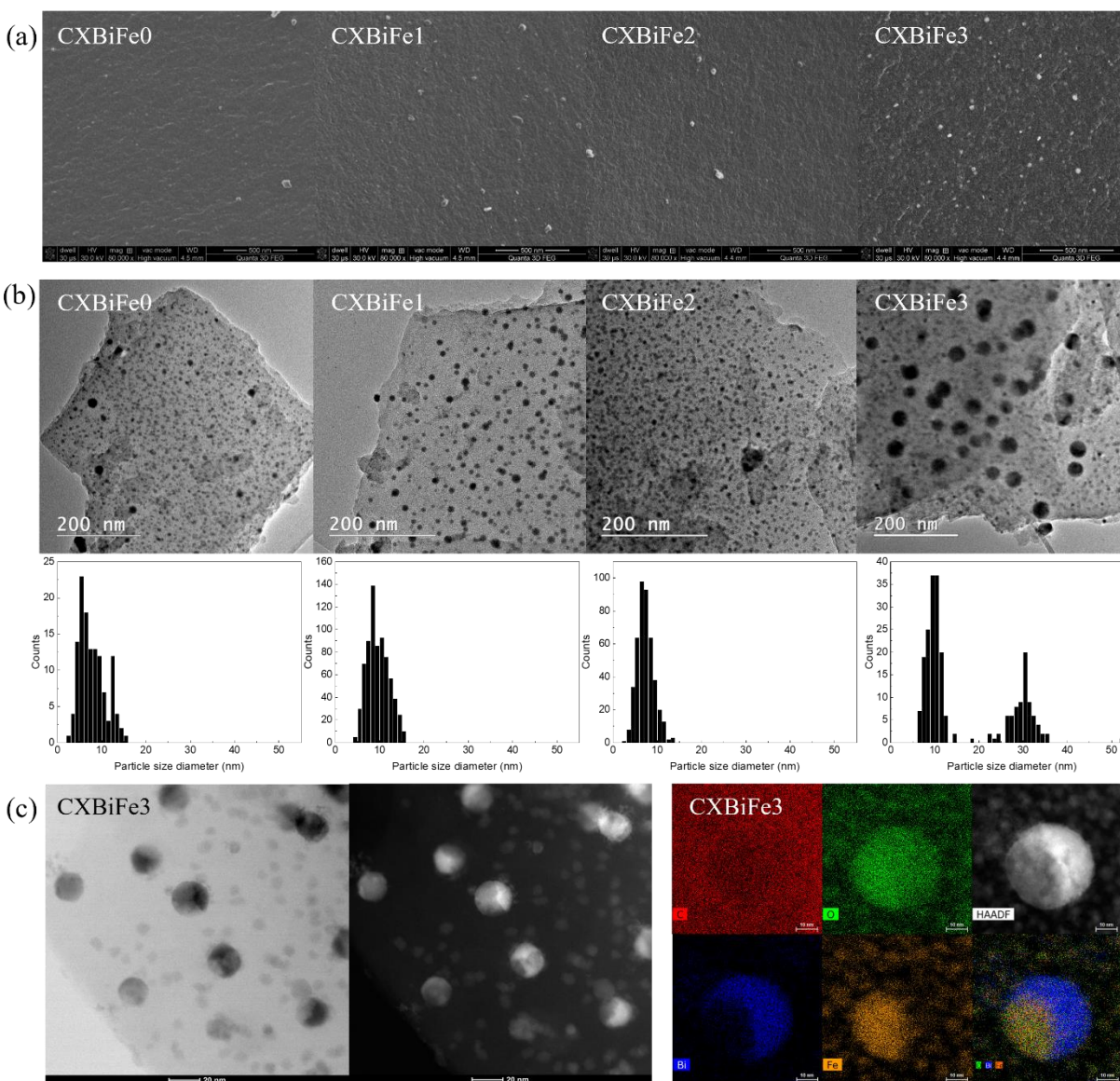


Figura 6.2. Investigații prin microscopie electronică ale nanocompozitelor CBiFe cu concentrații diferite de Fe: (a) micrografii SEM (la 8000x), (b) distribuții de dimensiuni particulelor derivate TEM și TEM pentru toate probele investigate și (c) observații ale nanoparticulelor hibride BFO prin STEM-BF, STEM- HAADF și STEM-EDX. Hărțile chimice indică distribuția carbonului elementar (roșu), oxigenului (verde), bismutului (albastru) și fierului (portocaliu)

Rezultatele celor două analize SEM și (S)TEM relevă o tendință de creștere a dimensiunii medii a nanoparticulelor prin creșterea concentrației de Fe (**Figura 6.2**). Aparent, eșantionul CXBiFe3 prezintă o distribuție de dimensiuni pronunțat bimodală, având un mod secundar centrat la ~30 nm. Mai mult, prin analiza acestora la scară nano folosind modul STEM-HAADF și STEM-EDX (**Figura 6.2c**), nanoparticulele dezvăluie o natură hibridă (denumite nanoparticule BFO) datorată hetero-distribuției atomilor de Bi și Fe. Astfel, regiunile Fe_2O_3 , pot acționa ca locuri de ancorare pentru fracțiile mobile de Bi, explicând, de asemenea, creșterea dimensiunii observată. Spre deosebire de CXBiFe0, probele CXBiFe1-4 vor conține suprafețe Bi modificate Fe. Acest lucru poate modifica atât răspunsul lor electrochimic, cât și activitatea de grafitizare.

6.5 Concluzii

Probele de aerogel cu concentrații diferite de Fe au evidențiat contribuții foarte scăzute ale fazelor Bi (tratament la 1050 °C), în timp ce xerogelurile au prezentat atât faze de oxid metalic Bi, cât și Fe (tratament la 750 °C). Pentru setul de probe xerogel, interacțiunile Bi-O-Fe au fost evidențiate prin intermediul investigațiilor XRD și TEM/STEM, prin prezența unor faze cristaline de mulit $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ precum și nanoparticule hibride BFO. Nu s-au observat semne de activitate de grafitizare și nici modificări semnificative ale benzilor Raman D și G specifice carbonului. Măsurătorile de adsorbție N_2 efectuate pe xerogeluri indică caracteristici microporoase și suprafețe BET mai mari obținute odată cu creșterea conținutului de Fe.

S-au studiat și xerogeluri obținute prin co-sinteză, ulterior îmbogățite prin impregnare cu Fe, apoi pirolizate la 1050 °C în fluxuri de Ar și N_2 . În atmosferă N_2 se obțin condiții mai reactive care vor tinde să afecteze atât suporturile de carbon, cât și starea de reducere a nanoparticulelor încorporate. Analiza XRD și XPS dezvăluie un amestec de faze Fe (stări metalice și oxidice). Faza dominantă găsită în proba tratată cu Ar a fost atribuită hematitei. Faza dominantă găsită în probele tratate cu N_2 a fost atribuită maghemitei. Prezența structurilor grafitice catalizate Fe a fost confirmată în timpul investigațiilor TEM pentru acest set de probe, în timp ce investigațiile micro-Raman și XRD nu au putut sublinia faza grafitizată. Acest fapt sugerează o activitate de grafitizare aflată într-o stare incipientă și că o creștere a concentrației de Fe nu conduce în mod absolut necesar înspre sisteme CBiFe puternic grafitizate.

7. Sisteme CBiFe la temperaturi înalte: efectul grafitizării

7.1 Introducere

După analiza efectelor induse prin variația concentrațiilor precursorilor Fe, prezenta investigație se concentrează asupra modului în care parametrii de uscare (uscarea ambientală versus uscarea supercritică) și prelucrarea mecanică a probelor sub formă de pulberi sau monoliți vor afecta morfologia și structura nanocompozitelor CBiFe la temperatură ridicată (a se vedea detaliile experimentale prezentate în **Tabelul 7.1**). Cea mai interesantă probă reprezintă o pulbere de xerogel CXBiFe pirolizată la 1050 °C timp de 1h în flux de N_2 care a evidențiat o activitate ridicată de grafitizare (proba G).⁸

Tabelul 7.1. Detalii experimentale pentru probele CBiFe obținute prin piroliză la temperatură înaltă

	Proba	Sinteză	$\text{Fe}(\text{OAc})_2$ [g]	Uscare / procesare	Condiții piroliză
1	A2M	Co-sinteză	0.06	Aerogel, monolitic	Gaz purjare: Ar Pretreatment: 250 °C, 2 h Piroliză: 1050°C, 1h
2	X2M			Xerogel, monolitic	
3	X2P			Xerogel, pulbere	
4	G			Xerogel, pulbere	Gaz purjare: N_2 Pretreatment: 250 °C, 2 h Piroliză: 1050°C, 1h

7.2 Efecte morfologice și structural induse prin proceduri diferite de uscare, prelucrare și piroliză la temperaturi înalte

Difractogramele de raze X ale setului investigat sunt prezentate în **Figura 7.1a**. Ca și înainte, se remarcă prezența fazei de carbon vitros, marcată de semnalele largi centrate la $2\theta = 20.5^\circ$ și respectiv $2\theta = 44^\circ$, mai bine evidențiată pentru probele A2M și X2P. Regiunea găsită între $2\theta = 40^\circ$ și 50° este reprezentativă pentru reflexiile (100)/(101) reprezentând dispunerea ordonată de atomi în planul bazal (grafenic) al BSU carbonice. Fazele de fier, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ și $\gamma\text{-Fe}$, sunt, de asemenea, observate în difractogramele probelor X2M și G. Faza $\gamma\text{-Fe}$ nu a fost evidențiată în eșantionul X2P, probabil datorită unui grad de reducere inferior. Reflexia puternică observată la $2\theta = 25,75^\circ$ pentru eșantionul G este atribuită planelor (002) specifice materialelor grafitice. Nu au fost detectate faze semnificative Bi/Bi₂O₃, cu excepția monolitului X2M, unde domină prin excelență o fază de Bi metalică. Acest aspect demonstrează avantajele conservării structurii monolitice în etapele premergătoare pirolizei.

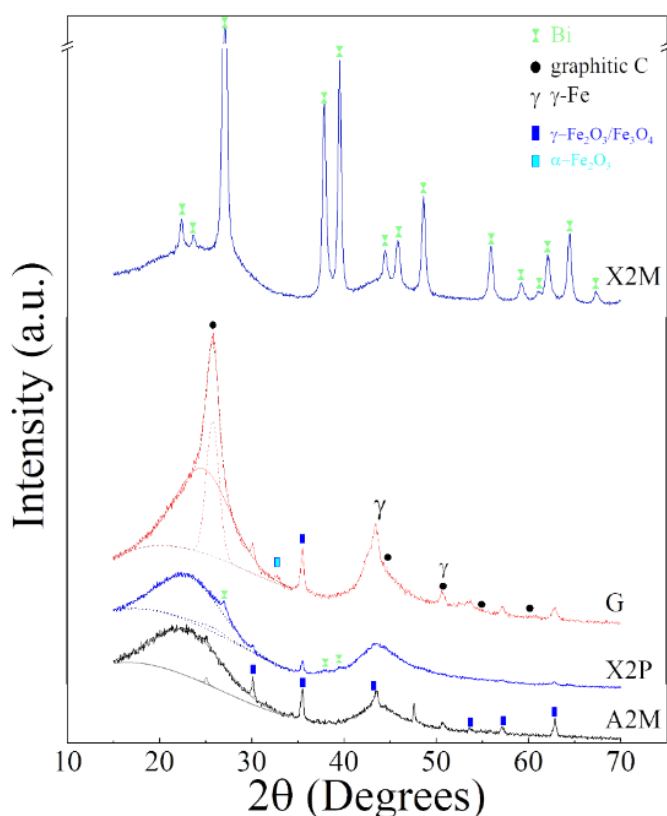


Figura 7.1. Difractograme de raze X ale setului investigat

Tabelul 7.2. Parametrii extrași din măsurătorile de adsorbție N₂ utilizând modelele BET, BJH și HK

Sample	S _{BET} (m ² /g)	V _{meso} [cm ³ /g]	V _{micro} [cm ³ /g]
X2M	50	0.05	0.02
X2P	456	0.04	0.16
A2M	804	2.80	0.3
G	489	0.41	0.2

Proba de xerogel X2P relevă o izotermă de adsorbție de tip I (materiale microporoase) și o histereză H4 nedefinită (pori în formă de fantă în sistemele mezoporoase). Eșantionul X2M prezintă o microporozitate mai mică decât X2P, având caracteristici similare cu monoliții xerogel CXBiFe investigați în capitolul anterior. Pe de altă parte, eșantioanele G și A2M indică izotermele de tip IV și un comportament histeretic intermediar între H3 și H1, reprezentând semne clare ale unei rețele de pori bine definite, atât cu contribuții microporoase cât și mezoporoase (**Tabelul 7.2**).

Capitolul 7. Sisteme CBiFe la temperaturi înalte: efectul grafitizării

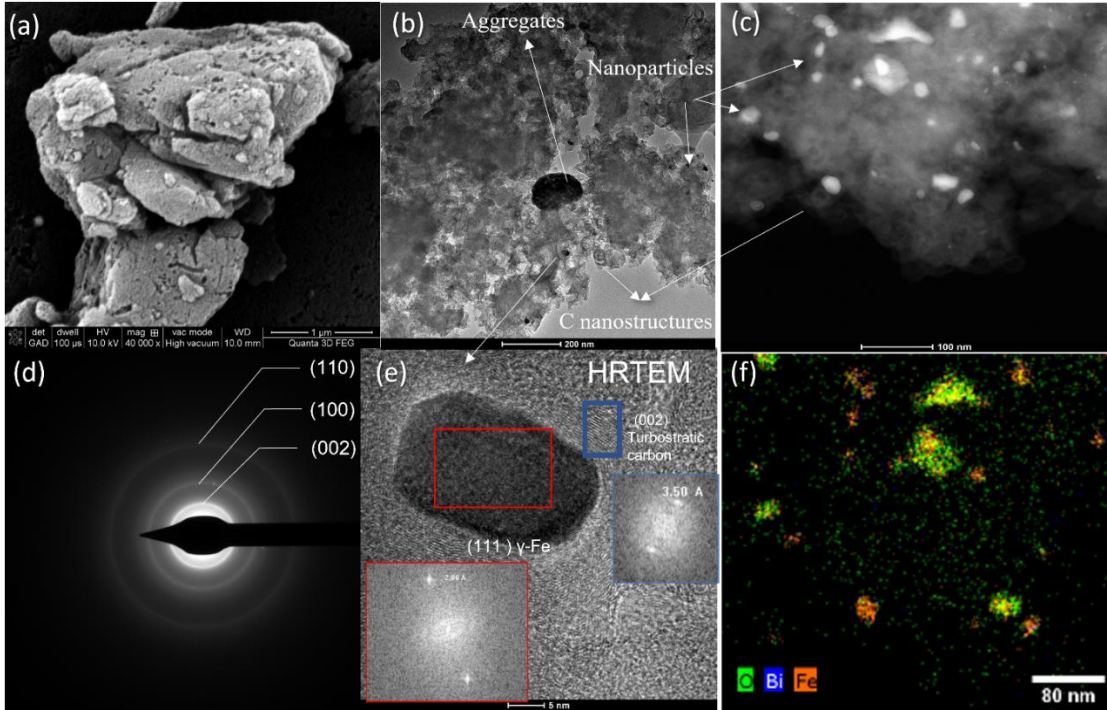


Figura 7.2. Analiza la scară nano a regiunilor grafitizate specifice eşantionului G: (a) imagini SEM, (b) BF-TEM, (c) STEM, (d) difractogramă SAED, (e) imagini HRTEM ale unei nanoparticule Fe cu înveliș grafitic și (f) hartă STEM-EDX obținută pentru regiunea reprezentată la (c).

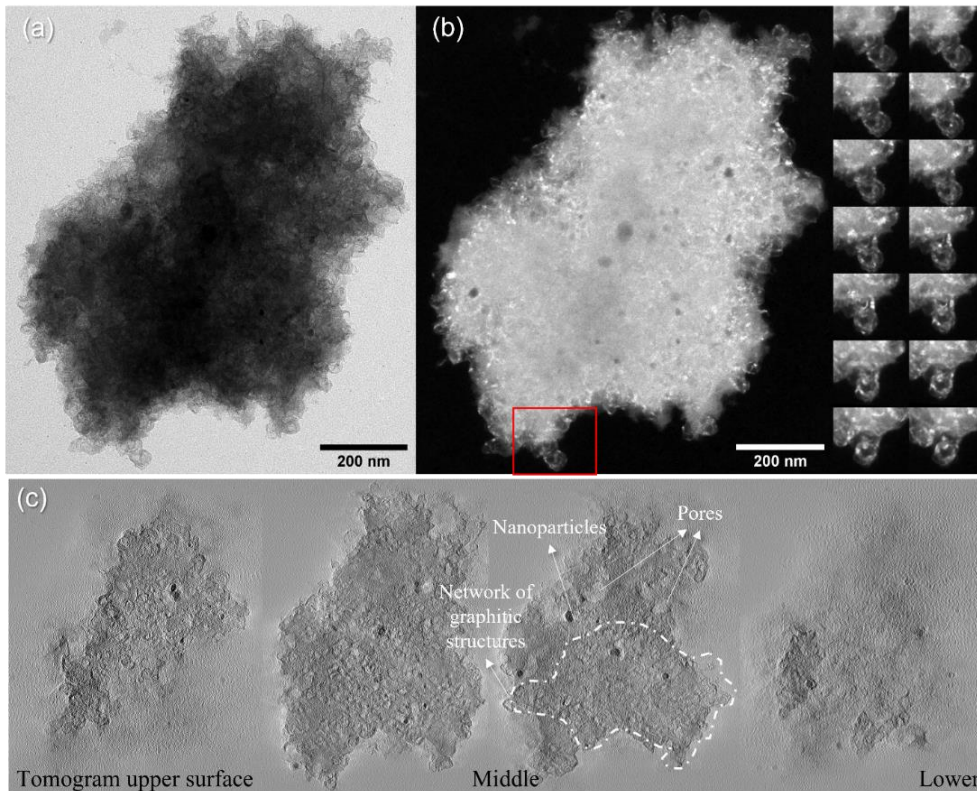


Figura 7.3. Morfologia unei agregate CBiFe grafitizate: (a) imagini BF, (b) CDF la diferite unghiuri de înclinare α și (c) Felii ale reconstrucției 3D a secvenței de înclinare BF.

7.3 O caracterizare avansată a eșantionului grafitizat

În **Figura 7.2a-c**, se pot compara agregatele CBiFe din eșantionul G observate la mărimi similare prin tehnicile SEM, TEM și, respectiv, HAADF-STEM. Prezența în difracogramele SAED a unui inel bine definit de difracție corespunzător planului grafitic (002) (**Figura 7.2d**) confirmă prezența nanostructurilor grafitizate la scară nano. Din analiza imaginilor TEM, s-au remarcat tuburi sau învelișuri grafitice de o grosime a peretelui de 6 ± 3 nm și diametre exterioare de 37 ± 12 nm, valori apropiate de diametrele porilor identificați prin analizele SEM. Investigațiile HR-TEM privind nanostructurile de carbon (**Figura 7.2e**) indică distanțe interplanare între 3.4 și 3.6 Å, corespunzătoare planelor (002) în structuri grafitice cu defecte sau turbostratice. Nanoparticula înconjurată de învelișul grafitizat indică plane cu o distanță interplanară de 2.09 Å, corespunzătoare planului (111) al structurii γ -Fe. Hărțile chimice prezentate în **Figura 7.2f** descriu distribuția spațială a elementelor C, O, Fe, Bi. În timp ce Bi este foarte diluat în sistem, elementele Fe și O se suprapun diferit cu nanoparticulele, explicat prin prezența fazelor oxidice respectiv reduse.

Pentru a obține detalii cu privire la morfologia structurilor grafitice, s-au înregistrat micrografii TEM în modurile CDF și BF la diferite unghiuri de înclinare. În timpul înclinării, cele mai luminoase regiuni din micrografiile CDF relevă structurile grafitice continue, cu simetrii conice/cilindrice de tipul nano-cochiliilor și nanofibrelor. Nanofibrele sunt relativ scurte și prezintă o dispunere sinuasă, greu de diferențiat în modul convențional TEM. Prin reconstrucția 3D, acestea s-au evidențiat cu succes, împreună cu faza carbonică amorfă, nanoparticule și pori non-grafitizați de dimensiuni remarcabile (**Figura 7.3**). Nanofibrele de carbon identificate au prezentat lungimi de ~120 nm.⁸

7.4 Concluzii

Proba G este descrisă ca un nanocompozit bazat pe suportul de carbon amorf în interiorul căruia se poate dezvolta o rețea densă și complexă de pori ne-grafitizați și pori cu pereți grafitizați obținuți prin activitatea catalitică a nanoparticulelor de Fe. Lungimea porilor grafitici este estimată undeva în intervalul de 20-120 nm, cu un diametru mediu de ~40 nm și o grosime a peretelui de ~5 nm. Distanța medie dintre structurile grafitice variază considerabil în agregatele CBiFe de la distanțe comparabile cu lungimea structurilor grafitice la valori mai mari. Conform modelelor de percolație a materialelor compozite, tranziția din starea izolatoare la cea conductoare are loc atunci când masa dispersată a fazei conductoare atinge o valoare critică numită prag de percolație.⁴⁹ În cazul compozitelor CNT/polimer, Li et al. a observat că valoarea pragului de percolație pentru un amestec CNT/epoxi depindea de trei variabile: (1) *raportul de dimensiuni al CNT-ului*, (2) *gradul de aglomerare al CNT-urilor la scară nano* și (3) *distribuția uniformă la scară micrometrică*.⁵⁰ De asemenea, în timpul studiilor unor rețele aleatorii de SWCNT-uri, Snow et al. a caracterizat pragul de percolație ca o densitate de CNT-uri la care distanța medie dintre nanotuburi este egală cu lungimea lor medie și că proprietățile rețelei pot fi tratate ca uniforme *dacă dimensiunea macroscopică a sistemului (omogen) este mult mai mare decât distanța medie dintre nanotuburi*.⁵¹ Astfel, investigațiile generale sugerează că pragul de percolație ar putea să nu fie atins, macroscopic, cel mai probabil din cauza porozității inerente, a raportului de dimensiuni scăzut și a gradului complex de aglomerare.⁵⁰

8. Încălzirea *in situ* TEM a unui xerogel de tip RF-CBiFe

8.2 Stadiile de evoluție termică evidențiate prin TG/DTG și *in situ* TEM

Pentru investigarea efectelor induse termic, s-a ales rețeta specifică probei CXBiFe₃ (1,2 mg precursori Bi, precursor Fe de 1,2 mg). Eșantionul obținut de xerogel organic este denumit în continuare "OX". În cadrul unui stadiu de cercetare la Ecole Polytechnique, Franța, s-a efectuat o analiză TG/DTA pentru a stabili programul termic pentru experimentul *in situ* TEM precum și al pirolizelor ulterioare.

Curbele TG/DTG/DTA înregistrate între temperatura camerei și 1100 °C (**Figura 8.1a**) prezintă patru regimuri principale de temperatură: Eșantionul evidențiază o pierdere în greutate de ~25% în intervalul termic de (20,250 °C), timp în care mai multe maxime DTG și procese DTA endotermale sunt evidențiate la ~ 100, 170 și 200 °C. Cea mai semnificativă pierdere de masă (~30%) se resimte pe intervalul termic 250-600 °C și continuă cu o pierdere de 10% între 600 și 900 °C. Pe acest domeniu, datele DTA prezintă un semnal exoterm larg, probabil asociat cu efecte de piroliză și combustie. Pe intervalul termic final, eșantionul tinde să piardă 20% din masă, cu viteze crescute având maxime DTG la ~ 910 și 1015 °C. Curba DTA prezintă semnale foarte mici la 884, 950 și 1035 °C, posibil corelate cu procese de reducere și topire al fazelor oxidice.⁸

Pe baza acestor rezultate, programul termic pentru experimentul de încălzire TEM *in situ* a fost ales așa cum este descris în **Figura 8.1b**. Condițiile izoterme au fost menținute timp de 15-30 de minute pentru a proteja rețeaua și membranele de orice șoc termic și pentru a facilita investigarea mai multor regiuni. După o stabilizare la 600 °C, au fost utilizate rate de creștere mai rapide (50 °C/min) pentru a reduce timpul total al experimentului. Secvențele video au fost înregistrate în timpul izotermelor de la 750, 800 și 900 °C, când s-a observat cea semnificativă dinamică a sistemului. De asemenea, a fost înregistrată tranziția de la 800 la 900 °C, în timpul căreia s-a observat un maxim de activitate precum și cele mai extinse evenimente de grafitizare. Micrografiile TEM reprezentative și distribuțiile de dimensiuni ale nanoparticulelor înregistrate pe regiunea principală de interes sunt prezentate în **Figura 8.1c-h**.

Datele cumulate TG/DTA și *in situ* TEM au servit unei clasificări în 4 etape a produselor de piroliză: (1) stadiul incipient de descompunere (100-250 °C), (2) carbonizarea primară (250-750 °C), (3) etapa de reducere/grafitizare incipientă (600-800 °C), urmată de (4) etapa avansată de grafitizare (800-900 °C). Descrierea fiecărei etape în ceea ce privește procesele termice și caracteristicile nanoparticulelor este detaliată în altă parte.⁸

8.3 Dinamica nanoparticulelor și mecanismul de grafitizare

Dinamica sistemului observată pe parcursul înregistrărilor video a fost analizată folosind programul TrackMate din cadrul softului FIJI⁵² pentru a extrage date cu privire la mișcarea și creșterea nanoparticulelor în funcție de temperatură. A fost evaluată deplasarea relativă a nanoparticulelor detectate, respectiv vitezele medii și maxime. În prealabil, secvențele video au fost prelucrate (calibrare, corecție de drift, inversiune, reducere de zgomot, mediere și substragere) astfel încât să se realizeze eficient discriminarea nanoparticulelor în mișcare în raport cu suportul de carbon și particulele în repaus. Rezultatele sunt prezentate în **Figura 8.2a**.

Capitolul 8. Încălzirea *in situ* TEM a unui xerogel de tip RF-CBiFe

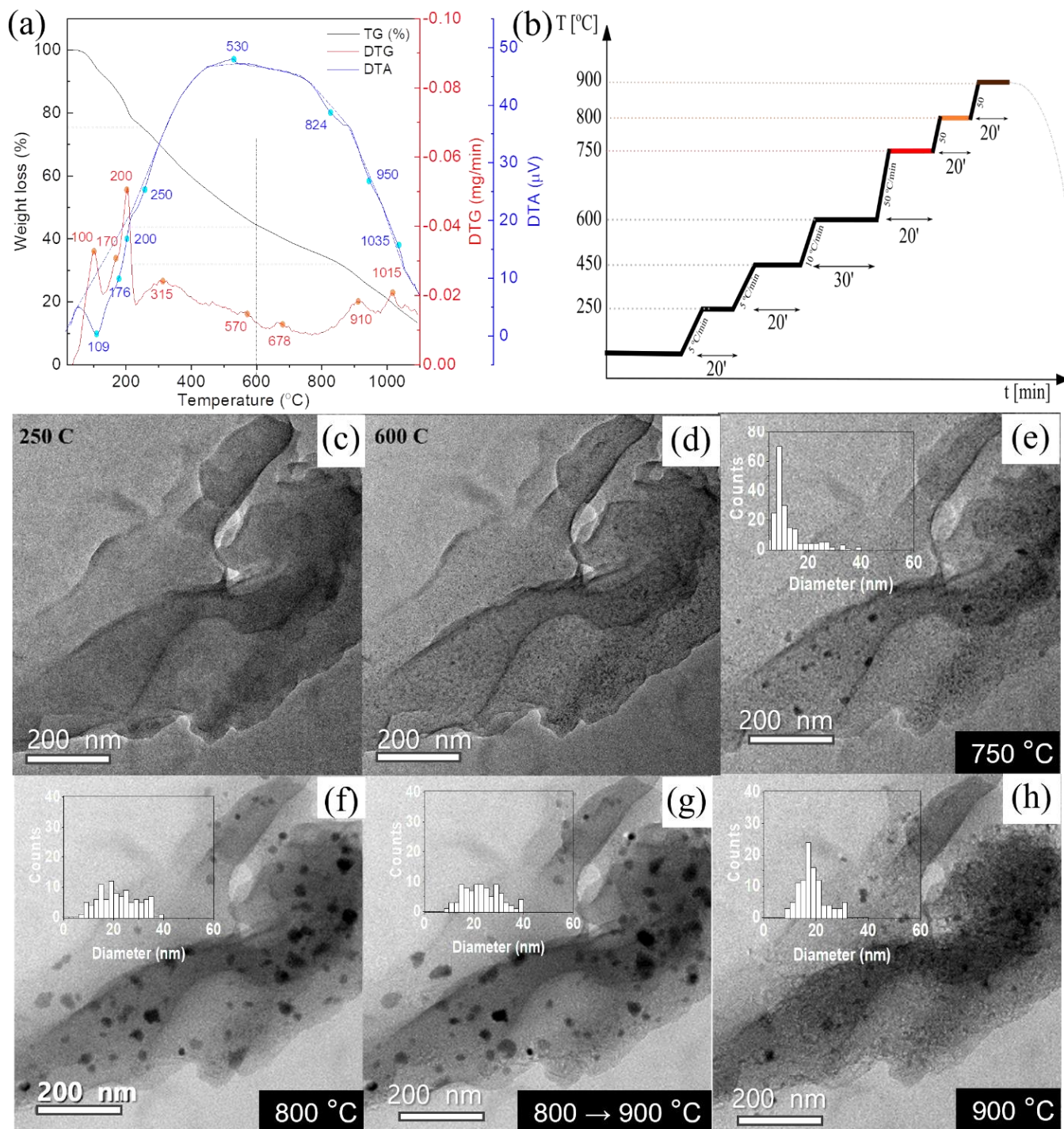
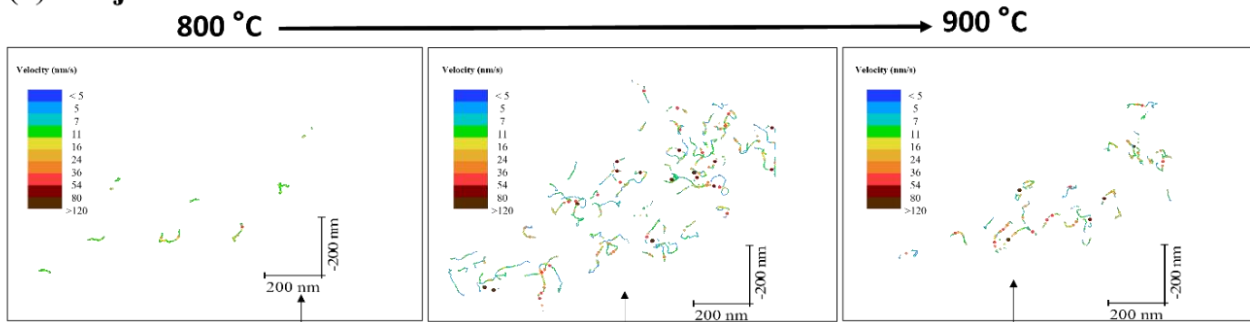


Figura 8.1. Investigații termice ale probei OX: (a) curbe TG/DTG-DTA măsurate sub flux N₂, (b) programul termic ales pentru experimentul *in situ* TEM și seriile de imagini BF-TEM respectiv distribuțiile de dimensiuni ale nanoparticulelor în timpul creșterii în agregat la (c) 250 °C, (d) 600 °C, (e) 750 °C, (f) 800 °C, (g) în timpul tranziției de la 800 la 900 °C și (h) la 900 °C după maximumul activității de grafitezare.

(a) Trajectories



(b) Micrographs

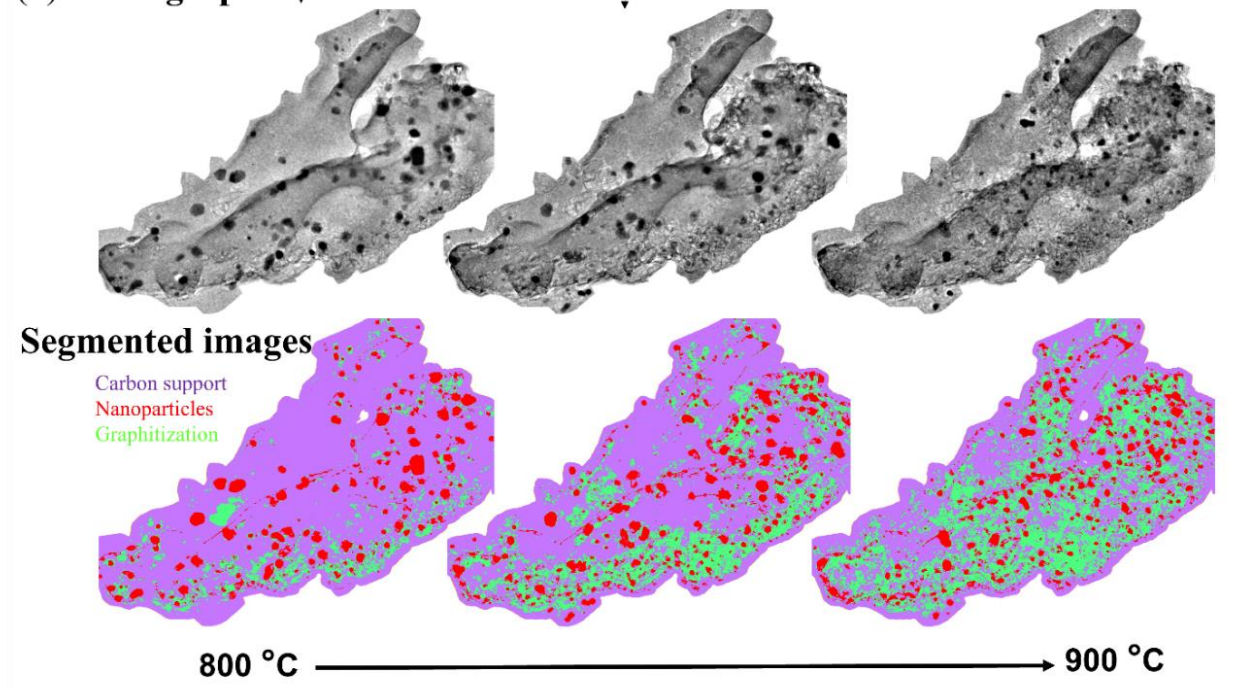


Figura 8.2. Relația dintre mișcarea nanoparticulelor și textura agregatului indusă prin grafitizare: (a) traiectoriile detectate ale nanoparticulelor (cu vitezele aparente între 5 și 120 nm/s redată după un cod de culori) și (b) modificări texturale observate în micrografiile BF-TEM înainte și după segmentare (mov = fond, roșu = nanoparticule, verde = zona grafitizată)

În **Figura 8.2b**, sunt prezentate rezultatele unei secvențe de clasificare și segmentare efectuate folosind plugin-ul Weka inclus în FIJI⁵² prin care s-a urmărit modificarea texturii prin activarea procesului de grafitizare catalizată de nanoparticulele de Fe. După cum se observă, mobilitatea nanoparticulelor (**Figura 8.2a**) și activitatea de grafitizare (**Figura 8.2b**) sunt corelate.

Rezultatele au fost exprimate în continuare ca distribuții ale vitezelor (proiecția xy) față de temperatură și indicii particulelor detectate ("indicele traiectoriei") în **Figura 8.3a**. Se poate observa un vârf care descrie activitatea maximă undeva între 800 și 900 °C. Viteza medie indică o creștere cu temperatura de la 16 nm/s pentru 750 °C la 54 nm/s, obținută în timpul tranzitului de la 800 la 900 °C, urmată de o scădere spre staționaritate la 900 °C (**Figura 8.3b**). Rata de creștere

a nanotuburilor obținute prin metoda CVD este în general descrisă ca o dependență exponențială de temperatură:

$$\gamma = B e^{-\frac{E_a}{k_B T}}, \quad (8.1)$$

unde γ reprezintă rata de creștere, T este temperatura absolută, k_B = constanta Boltzmann, E_a este energia de activare și B corespunde unui coeficient de proporționalitate. Energia de activare pentru creșterea structurilor grafite în interiorul CBiFe a fost determinată folosind acest model, prin reprezentarea $\ln(\gamma)$ în raport cu $1/(k_B T)$ (**Figura 8.3c**). Energia de activare găsită la temperaturi mai scăzute a fost $E_a = 0.68$ eV, asociată cu difuzia de suprafață a carbonului ca proces de limitare a ratei.^{69,138} În timpul activității maxime de grafitizare (creșterea între 800 și 900 °C), s-au obținut valori mai mici ale lui $E_a = 0,29-0,34$ eV. Acest lucru sugerează unele limitări din cauza încetirii transferului de masă și a proceselor de adsorbție de carbon.^{69,138}

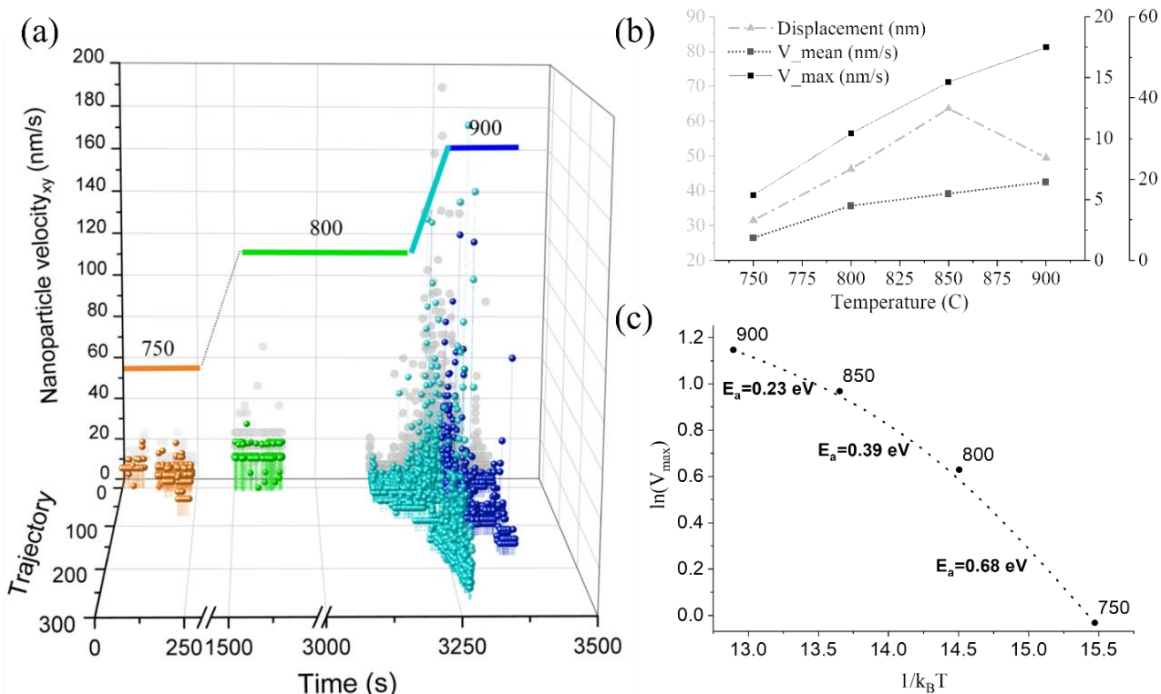


Figura 8.3. Dinamica nanoparticulelor din timpul experimentului TEM: (a) viteza nanoparticulelor în funcție de timp și de indicele traieectoriei detectate (b) parametrii statistici mediați pe întregul set de nanoparticule detectate - deplasarea estimată (nm), vitezele medii, maxime în funcție de temperatură și (c) energiile de activare aparente determinate cu ajutorul modelului exponențial de creștere a nanotuburilor de carbon

8.4 Concluzii

În timpul investigațiilor TEM *in situ* de grafitizare în interiorul unui sistem CBiFe, nanoparticulele arată deplasare aparentă limitată (50-120 nm înainte de staționare și dispariție). Asociem aceste efecte cu concentrații mai mici de materii prime (gazoase) disponibile. Spre deosebire de configurațiile tipice CVD, unde presiunea parțială a sursei de carbon este relativ constantă, evoluția termică a unor specii precum CH_4 și CO scad odată cu avansarea tratamentului după 600 °C. În concluzie, presupunem că o creștere a presiunii parțiale de CO (și CH_4) poate adăuga mai multe beneficii: reducerea carbotermală și activarea catalizatorului eficientă, împreună cu creșterea în lungime ale structurilor grafite pe suprafața CBiFe, în final randamente de grafitizare crescute.

9. Efecte induse la scară nano prin piroliză: nanostructuri întâlnite în xerogeluri de tip CBiFe

Tabelul 9.1. Notația probei și parametrii utilizați în timpul pirolizei nanocompozitelor CXBiFe

Sample	Xerogel State	Pretreatment (*)	Temp [°C]	Dwell time [h]	
Samples treated at high temperatures under N₂					
N750_1M	Monoliths	N ₂ , 250 °C, 2 h	750	1	
N900_5M			900	5	
N1050_1M			1050	1	
N750_1M2 (**)			N ₂ , 450 °C, 2 h	750	1
Samples treated at high temperatures under Ar (95%) - H₂ (5%) (**)					
NAH750_1M	Monoliths	N ₂ , 450 °C, 2 h	600	1	
NAH600_1M			750		
NAH900_1M			900		
NAH750_1P	Powders		600		
NAH600_1P			750		
NAH900_1P			900		
Samples treated at high temperatures under Ar					
A600_2M	Monoliths	Ar, 250 °C, 2 h	600	2	
A750_2M			750		
A900_2M			900		
A1050_2M			1050		
A1050_2M2			No		1050
A1050_2p2			Powders		No

(*) S-a utilizat aceeași rată de creștere a temperaturii (3 °C / min) pentru toate programele termice. (**) Setul NAH și probele N750_1M, N750_1p au fost pirolizate într-un al doilea cuptor cu tub de cuarț (Laboratoarele PMC de la Ecole Polytechnique, Franța). Celelalte pirolize au fost realizate cu instalația utilizată inițial în capitolele anterioare.



Figura 9.1. Monoliți CXBiFe după piroliză sub (a) Ar, (b) N₂ și (c) N₂ / Ar + H₂ la diferite temperaturi

9.1 Introducere

În acest capitolul se investighează modificările induse de piroliză care au loc în nanocompozitele CBiFe la scară nanometrică, pentru a completa investigațiile anterioare *in situ* TEM și TG-DTA cu date structurale și compoziționale. Particularitățile fiecărui program termic care au fost investigate în următoarele două capitole se regăsesc în **Tabelul 9.1**.

Probele obținute după piroliză sunt prezentate în **Figura 9.1**. Ca și în cazurile anterioare, monoliții pirolizați în timpul sub flux de N₂ și Ar prezintă o crustă metal/oxidică cu un colorit

albastru-vernii (atribuit depunerilor Bi) portocaliu ruginiu (atribuit agregatelor Fe_2O_3). Pe de altă parte, se remarcă în **Figura 9.1** absența crustelor oxidice pentru setul NAH (Ar/ H_2) și proba N750_1M2, demonstrând condiții superioare de reducere. Toate seturile au fost supuse investigațiilor XRD, TEM, SEM și Raman. Însă nanostructuri de carbon au fost evidențiate numai în setul de probe tratat în Ar, mai exact, în cazul probei A1050_2M. Din acest motiv, acest set a fost selectat pentru analize morfologice și structurale în detaliu, precum și pentru investigații electrochimice. Principalele rezultate sunt prezentate în paragrafele de mai jos.

9.2 Componentele pe bază de Bi și Fe la scară nano

Investigații XRD

Difractogramele de raze X surprind tranzițiile de fază induse prin creșterea temperaturii de tratare, așa cum se arată în **Figura 9.2**. Probele A600_2M și A750_2M prezintă faze cristaline β - Bi_2O_3 împreună cu γ - Fe_2O_3 . Pentru probele tratate sub 1050 °C, în apropierea celui mai puternic semnal atribuit β - Bi_2O_3 , se remarcă un semnal amorf suplimentar ($2\theta \sim 28^\circ$). Principalele semnale β - Bi_2O_3 găsite pentru A750_2M descresc în raport cu cel amorf. O posibilă explicație s-ar baza pe interacțiunile Bi-O-Fe care în condițiile date pot concura cu procesul de cristalizare în fază de Bi_2O_3 .⁹ Faze reduse de Bi și Fe devin dominante în cazul probelor A900_2M și A1050_2M. După pirolizare la 1050 °C, se remarcă o pierdere în semnalele specifice Bi, efect atribuit pierderilor prin reducere și topire de-a lungul celor 2 ore de tratament. Semnalele γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ sunt mai bine definite simultan cu γ -Fe. Nu sunt evidențiate contribuții clare ale reflecției (002) pentru carbonul turbostratic, ceea ce contrastează cu constatările TEM in situ prezentate în capitolul anterior.

Investigații TEM

Investigațiile TEM ale celor trei seturi de probe N, NAH și A prezintă aceleași trăsături dominante specifice etapei de carbonizare/reducere (distribuții bi-modale, creșteri în dimensiuni cu temperatura, mici abateri de la sfericitate și o matrice de carbon fără schimbări considerabile în textură). Structurile hibride BFO evidențiate în **capitolul 6** au fost, de asemenea, observate în probele actuale la diferite temperaturi și tipuri de atmosfere. Având în vedere temperaturile mai mici de topire în bulk ale Bi și Bi_2O_3 ($T_{\text{Bi}} = 271^\circ\text{C}$ și $T_{\text{Bi}_2\text{O}_3} = 817^\circ\text{C}$) și Fe_2O_3 și Fe ($T_{\text{Fe}} = 1538^\circ\text{C}$ și $T_{\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4} \sim 1567\text{-}1597^\circ\text{C}$), faza Bi va difuza mai eficient pe suprafața carbonului, în timp ce grăunții de Fe_2O_3 pot deservi drept situri de ancorare, astfel explicându-se formarea BFO hibride la temperaturi scăzute.⁹ Analiza STEM/EDX pe eșantioanele tratate la 750 și 1050 °C în N_2 relevă prezența nanoparticulelor hibride ca în **Figura 9.3**. Se poate observa că acestea apar mai frecvent la temperaturi de 750 °C. În schimb, pentru proba tratată la 1050 °C, nanoparticulele cu o compoziție omogenă pe bază de Fe (sau Bi) devin mai bine reprezentate. Hărțile STEM-EDX care reflectă distribuția elementelor Bi și Fe confirmă această tendință. Datele sunt consistente cu analizele XRD.

Capitolul 9. Efecte induse la scară nano prin piroliză

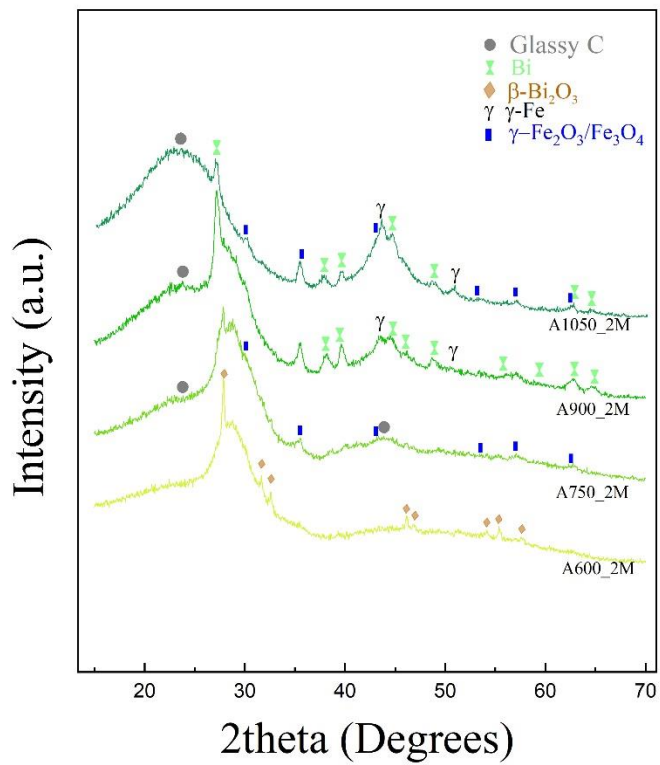


Figura 9.2. Difractograme de raze X înregistrate pentru probele tratate sub debit ar la temperaturi diferite

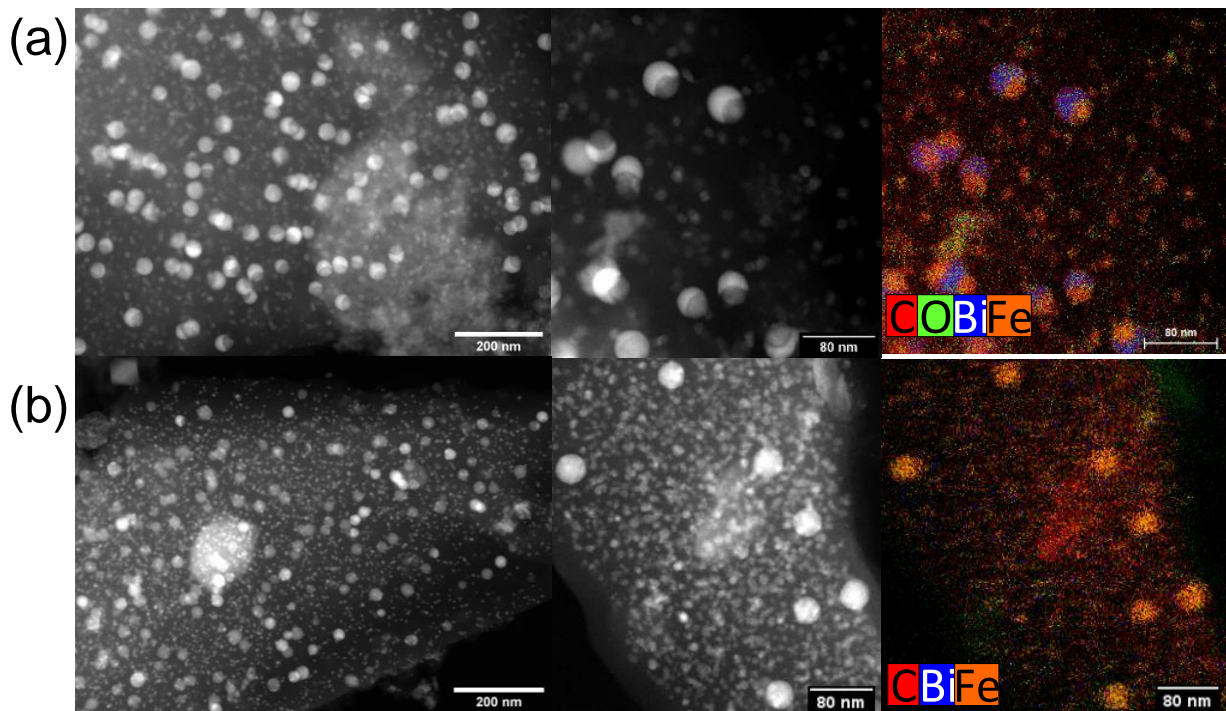


Figura 9.3. Micrografiile STEM-HAADF și hărțile STEM-EDX obținute pe eșantioane tratate sub N_2 la (a) 750 °C și (b) 1050 °C.

9.3 Matricea de carbon la scară nano

Investigații STEM

În modul STEM, unitățile structurale de bază (BSU) au fost discriminate pentru probele A600_2M și A900_2M (**Figura 9.4**). Două filtre iFFT sunt, de asemenea, aplicate micrografiilor pentru a reduce zgomotul și pentru o mai bună distingere.⁵⁵ Astfel, se arată că xerogelurile obținute prin co-sinteză sunt alcătuite dintr-o rețea de mărgelile cu dimensiuni mai mici de 4 nm. Evoluția structurală a suportului pe bază de carbon a fost caracterizată prin difracție de electroni (**Figura 9.5**) prin care se relevă inele de difracție mai bine definite pentru tratamente aplicate peste 700 °C care corespund distanțelor interplanare ~ 2.0 Å și ~ 1.2 Å caracteristice planelor (100)/(101) și (110)/(112) din componența BSU-urilor de xerogel de carbon sau alte structuri similare.⁵⁶ Acest lucru ar putea fi corelat cu tranziția izolator-conductor observată de alții.⁵⁷ Pentru regiuni din eșantionul A1050_2M (partea dreaptă din **Figura 9.5**), s-au au descoperit structuri grafite cu difractograme SAED similare probei G analizate în **capitolul 7**.

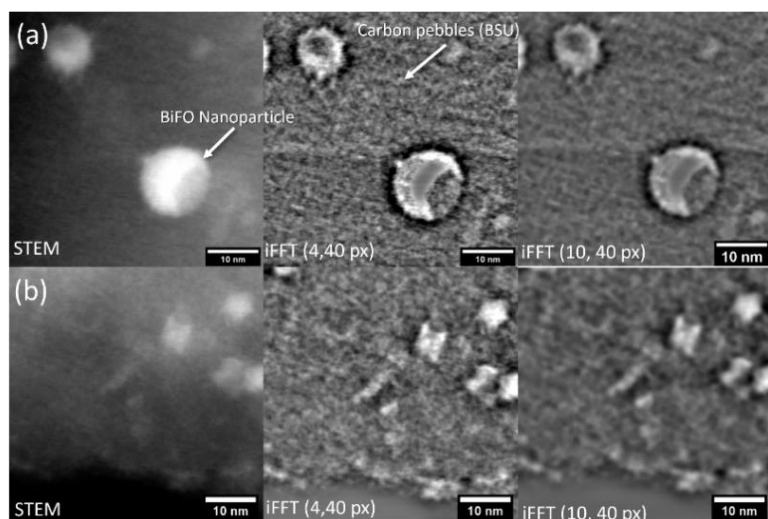


Figura 9.4. Analiza STEM-HAADF a eșantioanelor (a) A600_2M și (b) A900_2M relevând BSU-urile ca mărgelile cu dimensiuni sub ~ 4 nm

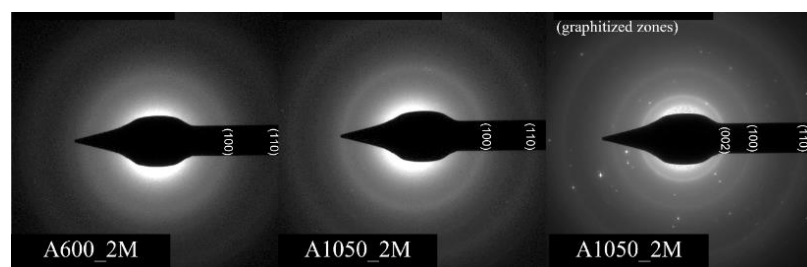


Figura 9.5. Efectul temperaturii de piroliză asupra cristalinității suportului de carbon, vizualizat prin SAED pentru nanocompozitele CXBiFe tratate în Ar

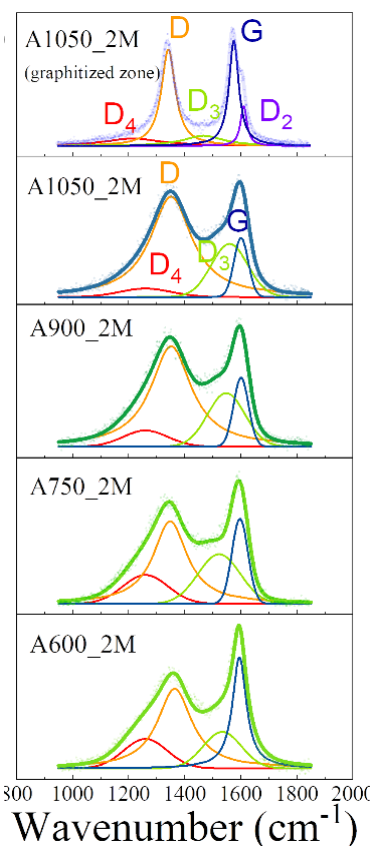


Figura 9.6. Spectrele Raman ale nanocompozitelor CXBiFe tratate la diferite temperaturi în flux de Ar

Analize prin spectroscopie Raman

Spectrele Raman specifice sistemelor CbiFe după pirolize la temperaturi diferite sunt evidențiate în **Figura 9.6**. Probele probele tratate la temperaturi mai ridicate nu au prezentat un

Capitolul 9. Efecte induse la scară nano prin piroliză

fundal pronunțat ca proba OX și cele tratate la 600 °C. Acest efect a fost corelat cu reducerea conținutului de grupări CH.⁵⁸ Mai departe, fondul a fost extras în vederea efectuării unei deconvoluții a regiunii DG. Pentru seturile de probe pirolizate în Ar și Ar/H₂ la aceleași temperaturi, s-a observat o creștere treptată a raportului I_D/I_G. Rezultatul deconvoluției cu 4 benzi sunt suprapuse spectrelor (**Figura 9.6**), iar raportul I_D/I_G versus poziția benzii G este reprezentat pentru toate probele investigate în acest studiu în **Figura 9.7**. Trenduri de deplasare spre valori mai mari respectiv o scădere a lărgimii la semiînălțime au fost remarcate în cazul benzii G odată cu creșterea temperaturii pirolizei. Aceleași modificări spectrale au fost observate în timpul sondării nanocompozitelor tratate în Ar cu o linie de excitație de 785 nm. Având în vedere traiectoriile de amorfizare/ordonare propuse de Ferrari et al.,⁵⁹ datele obținute se interpretează în favoarea ordonării sistemelor unor sisteme nano-cristaline bogate în sp², în concordanță cu observațiile STEM ale BSU-urilor și cu evoluția termică a difractogramelor SAED. Regiunile grafitizate induse de activitatea catalitică a nanoparticulelor Fe (eșantionul A1050_2M, **Figura 9.6sus**), generează spectre Raman cu benzi D și G mult mai înguste centrate la 1341 și, respectiv, 1575, fără contribuții semnificative ale benzilor D₄ și D₃ întâlnite în structuri bogate în defecte. Banda D₂ a fost de asemenea evidențiată ca umăr al benzii G și inclusă ca și contribuție separată în timpul deconvoluției. În regiunea spectrelor Raman de ordinul doi (2500 – 3500 cm⁻¹), intensitatea benzilor scade odată cu temperaturii de piroliză relativ la benzile D și G. Totuși, regiunile grafitizate prezintă o bandă 2D amplificată. Aceste caracteristici se găsesc de asemenea, în alte structuri, cum ar fi nanotuburi de carbon și nano-fibre și sunt specifice unui grad superior de grafitizare.

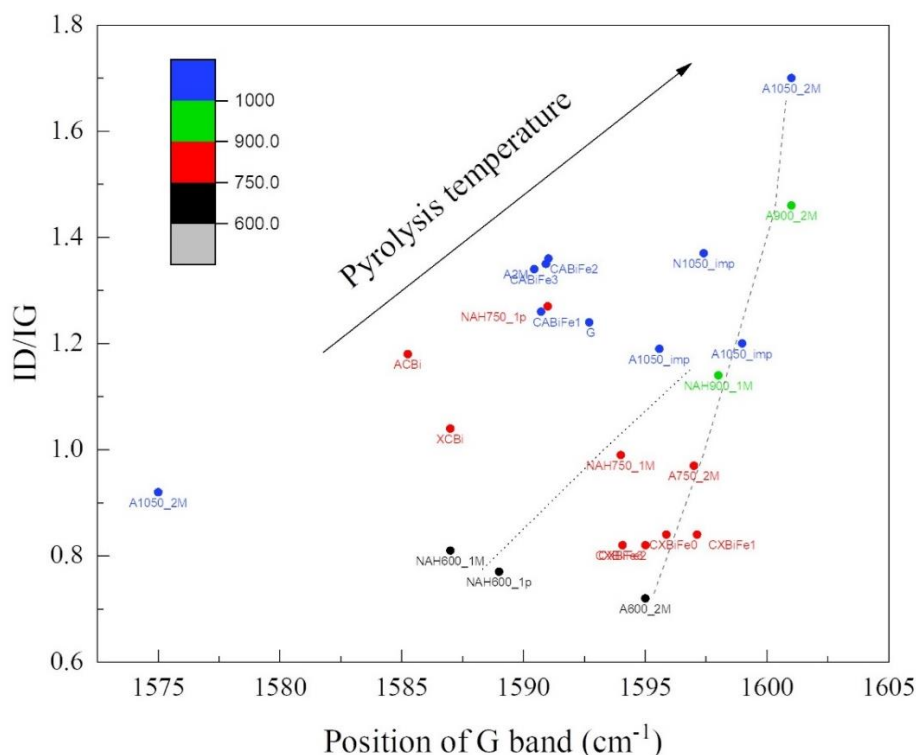


Figura 9.7. Reprezentarea raportului I_D/I_G în funcție de poziția benzii G obținute prin fitarea cu 4 benzi a spectrelor Raman pentru xerogeluri și aerogeluri pe bază de CBi(Fe)

9.4 Concluzii

S-au evidențiat principalele tranziții de fază care apar în timpul pirolizei la temperaturi diferite. Prin investigații STEM, SAED și Raman, s-a evidențiat natura nano-cristalină a suportului de carbon și aspectul de rețele microporoase cu BSU-uri sub 4 nm. Comparativ cu testele *in situ* TEM, se înregistrează o întârziere în evoluția morfologiei și structurii pentru probele tratate în cuptoarele cu tub de cuarț. Datele sugerează că în timpul stadiului de reducere, când se ating temperaturile de topire ale Bi_2O_3 sau descompunerea peritectică a fazei $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($T_{\text{Bi}_2\text{O}_3} \sim 824 \text{ }^\circ\text{C}$ și $T_{\text{BFO}} \sim 825\text{-}937 \text{ }^\circ\text{C}$)⁶⁰⁻⁶¹, nanoparticulele hibride se pot separa în regiuni bogate în Bi și Fe. Această separare se produce mai eficient în condiții de vid înalt ca și în cazul experimentului *in situ* TEM.⁸ Diferențele observate între probele prezente și experimentul TEM in situ pot fi explicate datorită tratamentelor semnificativ mai lungi, într-un mediu în care oxigenul și bismutul se conservă mai eficient, astfel condiționând tranziția înspre stadiul grafitizării avansate. Aceste constrângeri se adaugă proceselor de limitare a creșterii nanostructurilor grafitice amintite în capitolul anterior. Totuși, nanostructuri grafitice au fost evidențiate în cazul probei A1050_2M prin TEM, SAED și spectroscopie Raman, care sugerează o stare incipientă a procesului de grafitizare. Analizele la micro- și mesoscopice vor stabili gradul de extindere al regiunilor grafitizate.

10. Efecte induse la scară microscopică și asupra porozității prin piroliză

10.1 Introducere

Scopul este de a obține informații despre influența pirolizei asupra nanocompozitului la scări mai mari în ceea ce privește: (1) distribuția spațială a diferitelor faze întâlnite în monoliții nanocompozite CXBiFe, (2) micro- și mezoporozitatea și (3) evoluția dimensiunii agregatelor CBiFe în timpul măcinării. Pentru aceasta, analize amănunțite au fost efectuate pe setul de A600-1050_2M în stare de monoliți.

10.2 Distribuția spațială a fazelor Bi/Fe

Macro-fotografie și investigații SEM/EDX

Reconstrucțiile panoramice obținute din micrografiile SEM ale secțiunilor transversale ale monoliților sunt prezentate în **Figura 10.1**. Acestea conturează și prezența cavitațiilor, a fisurilor. Straturile bogate în oxid care formează crusta de oxid metalic sunt observate în vecinătatea suprafeței laterale. Compoziția derivată din EDX din miez se bazează pe C ca element primar (peste 90 la%), urmată de O (3-7 la%), Fe (0.2-1.3 la%) și Bi (sub 0.8 la%). O tendință de scădere a contribuțiilor Bi se observă odată cu creșterea temperaturii, care este în concordanță cu studiile anterioare XRD.

Miezul monolitului se bazează pe structuri agregate cu un aspect sticlos-neted. Structuri microscopice aciculare pe bază de bismut au fost observate mai frecvent în probele pirolizate la temperaturi mai scăzute și sunt considerate principala cale prin care se obțin în material. La mărimi mai mari, agregatele CBiFe dezvăluie prezența nanoparticulelor încorporate în suportul de carbon. Este de reținut că aceasta este caracteristica dominantă în nanocompozitele CBiFe, care se menține în timpul investigațiilor TEM și SEM pe probe după mojarare.

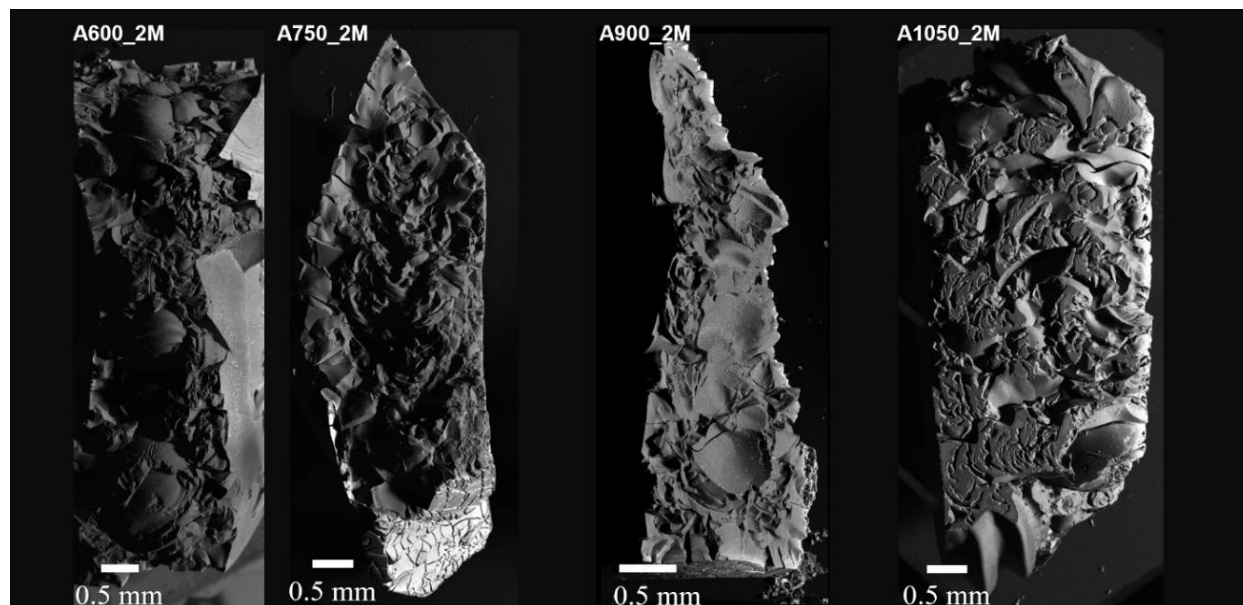


Figura 10.1. Analiza la scară mezoscopică a monoliților CBiFe fracturați: reconstrucție panoramică folosind micrografii SEM (mărire 50x). Proba A1050_2M a fost șlefuită înainte de analiza microscopică.

Distribuții de dimensiuni ale nanoparticulelor (NPSH) și ale domeniilor Voronoi (VDSH)

Distribuția nanoparticulelor în suportul de carbon care formează miezul monolitic este evaluată folosind SEM și tehnici de procesare de imagini avansate (filtrarea imaginilor, clasificare și segmentare urmată de teselare Voronoi) (**Figura 10.2**). Datele NPSH și VDSH s-au obținut din analiza SEM a pulberilor rezultate prin mojararea monoliților. Micrografiile SEM au fost achiziționate la mărimi de 24000-80000x. Analiza statistică a datelor obținute este rezumată pentru fiecare probă în termeni de D_{np} - diametrul mediu al nanoparticulei și diametrul mediu al domeniului Voronoi D_{VD} , astfel cum sunt prezentate în **Tabelul 10.1** împreună cu valorile obținute pentru probele investigate în capitolele anterioare. Se poate observa o creștere cu temperatura atât a dimensiunii nanoparticulelor, cât și a distanței dintre particule, împreună cu o descreștere a densității populației de nanoparticule detectate. Pentru etapele viitoare, metoda necesită îmbunătățiri la precizie, timp de procesare și analize de date. Prelucrarea probelor prin înglobare în rășină și șlefuire fină, respectiv analiza panoramică a suprafeței, pot furniza informații de interes (de exemplu gradienti în distribuția de dimensiuni ale nanoparticulelor după distanța de la suprafața monolitului) și un suport statistic considerabil.

Aici, acoperirea microscopică medie a centrilor metal/oxidici θ^{63} este exprimată ca:

$$\theta = \left(\frac{D_{np}}{D_{VD}} \right)^2$$

Este de așteptat ca în timpul experimentelor de piroliză, parametrul θ să prezinte un maxim în timpul etapei de reducere și grafitizare incipientă, urmată de o scădere datorată pierderilor Bi (condiții similare cu TEM in situ). Cu toate acestea, având în vedere constrângerile amintite în capitolul anterior, inflexiunea este întârziată la temperaturi mai ridicate și nu a putut fi deci confirmată experimental pe aceste seturi de probe. Populația de nanoparticule pe bază de Fe poate crește după divizarea BFO, iar scăderea dimensiunii poate avea loc în timpul etapelor de reducere/grafitizare avansată.

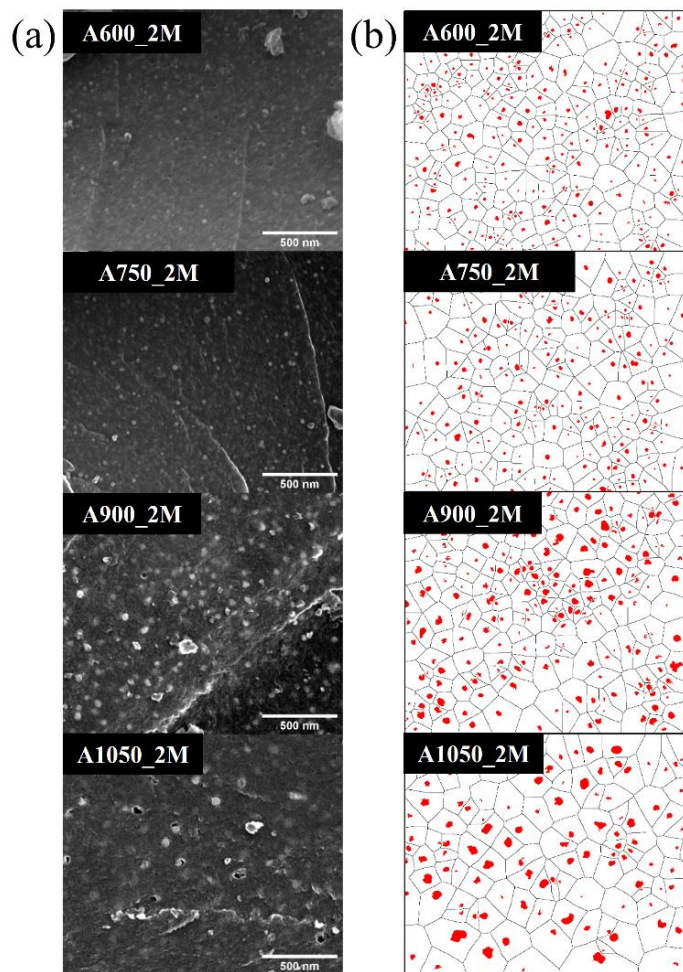


Figura 10.2 Analiza SEM a distribuțiilor nanoparticulelor în probele tratate în Ar: (a) micrografii SEM la 80 000 x din agregate expuse prin mojarare, (b) rezultatele secvenței de prelucrare a imaginilor pentru detecția nanoparticulelor și teselare Voronoi

Tabelul 10.1. Mediile diametrelor nanoparticulelor (D_{np}), domeniilor Voronoi (D_{VD}) și acoperirii microscopice (θ) pentru diferite probe de xerogel și aerogel CBi(Fe)

Sample	Temp. [°C]	D_{np} [nm]	D_{VD} [nm]	θ
A600_2M	600	19	119	0.03
A750_2M	750	21	128	0.03
A900_2M	900	29	140	0.04
A1050_2M	1050	36	164	0.05
X _{Bi} _750N ₂	750	30	101	0.09
A _{Bi} _750N ₂	750	108	176	0.38
N750_1M	750	9	75	0.01
N1050_1M	1050	39	176	0.05

10.3 Distribuția spațială a nanostructurilor grafite: explorări prin investigații complementare SEM/EDX și micro-Raman

Profilele Raman 1D au fost achiziționate din diferite regiuni și la scări diferite: secțiune transversală a miezului (16 puncte pe 2080 μm), secțiune transversală a unui agregat CBiFe (100 spectre la 100 μm), profil de înălțime pe crustă (50 puncte la 5 μm) și trei regiuni diferite găsite în apropierea interfeței miez-crustă (~ 1 punct/ μm). Spectrele au fost normate pentru analiză și interpretare. Datele înregistrate sunt rezumate în **Figura 10.3** ca grafice 3D. În ceea ce privește miezul monolitic, s-a constatat că datele spectrale conțin numai semnalele specifice carbonului amorf conform cu cele prezentate în **capitolul 9**, secțiunea 9.3. Acest lucru sugerează o omogenitate considerabilă a caracteristicilor structurale ale carbonului găsite în miezul monolitului CBiFe, considerat ca element dominant. Profilul de adâncime obținut din crustă indică prezența unor benzi de intensitate scăzută la 215, 286, 401, 480, 615 cm^{-1} și care au fost atribuite amestecului de magnetită (Fe_3O_4) și maghemită ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).^{86,147}

Capitolul 10. Efecte induse la scară microscopică și asupra porozității prin piroliză

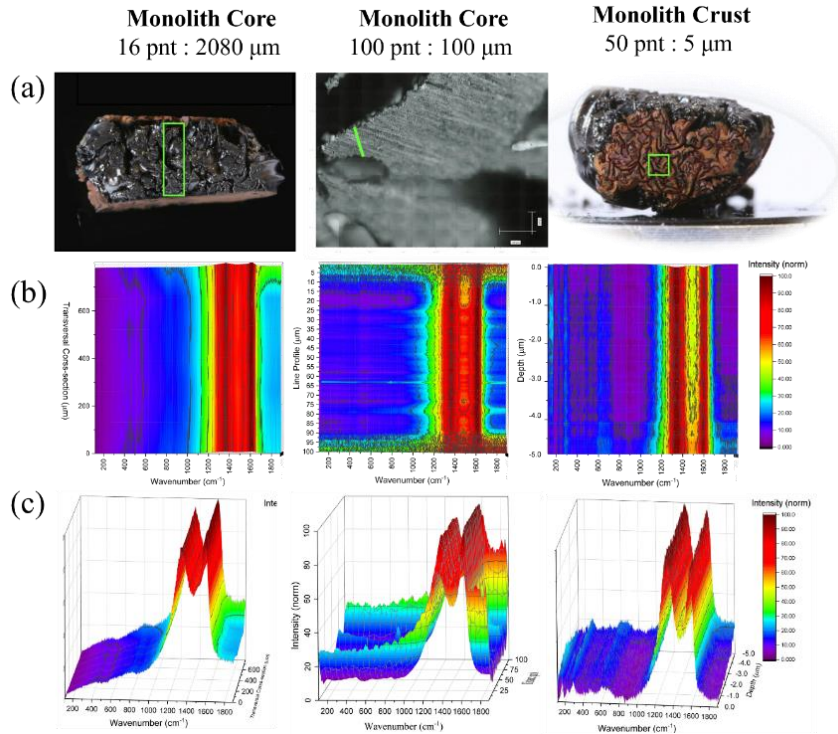


Figura 10.3. Profile Raman obținute din diferite regiuni ale monolitului A1050_2M: (a) secțiune transversală din întreaga grosime a monolitului, (b) secțiune transversală a unei agregate CXBiFe și (c) un profil de adâncime de 5 μm obținut din crusta monolitului

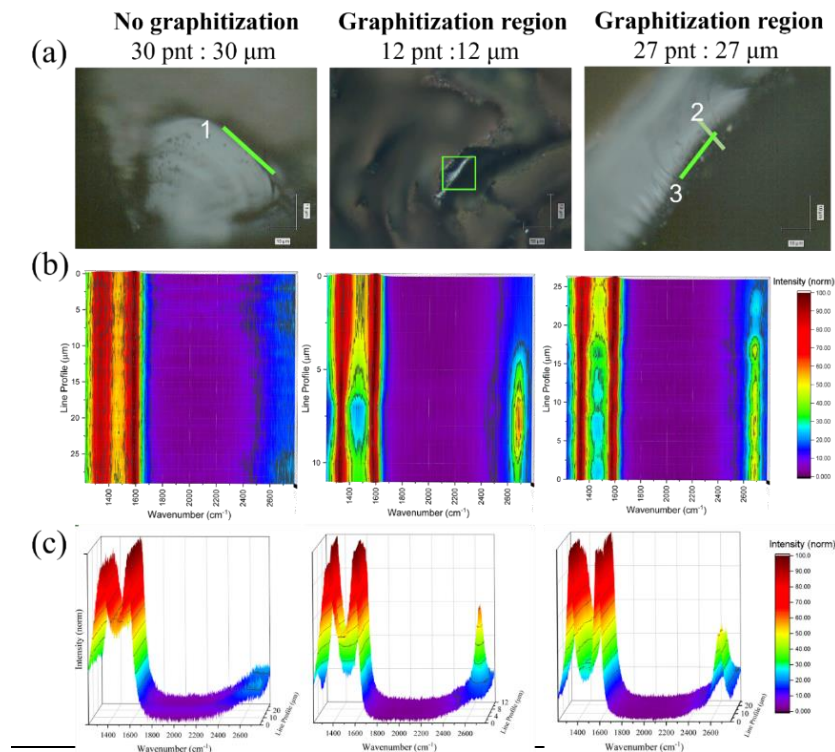


Figura 10.4. Profile Raman obținute din regiuni de tranziție ale monolitului A1050_2M: (a) linia 1 = regiune care nu prezintă grafritizare și regiune cu grafritizare investigată din două direcții diferite (b) linia 2 și respectiv (c) linia 3

Capitolul 10. Efecte induse la scară microscopică și asupra porozității prin piroliză

Regiunile izolate care se găsesc în crevase, la interfața miez-crustă (**Figura 10.4**) indică prezența carbonului grafitizat: se poate observa că maximele vârfurilor $2D_1$ sunt corelate cu minimele între benzile D și G, ambele considerate a avea o dependență spațială clară. Având în vedere că distanța dintre două spoturi laser adiacente este de $\sim 1 \mu\text{m}$, iar diametrul sondei este $\sim 0,83 \mu\text{m}$, se găsește un interval de dimensiuni estimat de $2,5\text{-}5 \mu\text{m}$ pentru regiunile grafitizate. Aceste valori sunt apropiate ca dimensiune de formațiunile insulelor cu nanoparticule pe bază de Fe observate în micrografele SEM din **Figura 10.5**. Astfel de caracteristici confirmă faptul că procesul de grafitizare catalitică este activ la 1050°C , cel puțin într-un stadiu incipient în regiuni izolate găsite pe suprafața monolitului la interfața miez-crustă. Aici, concentrațiile de Fe sunt ridicate, împreună cu cea a sursei de carbon gazos și concomitent cu niveluri de oxigen suficient de scăzute.

Măsurătorile Raman s-au dovedit extrem de utile în discriminarea diferitelor faze de carbon, precum și în detectarea oxizilor metalici. Forma complexă, non-planară a probelor și timpii lungi de achiziție necesari pentru hărțile Raman reprezintă principalele provocări pentru o caracterizare ulterioară a distribuției spațiale a fazelor nanocompozite la o scară mai largă.

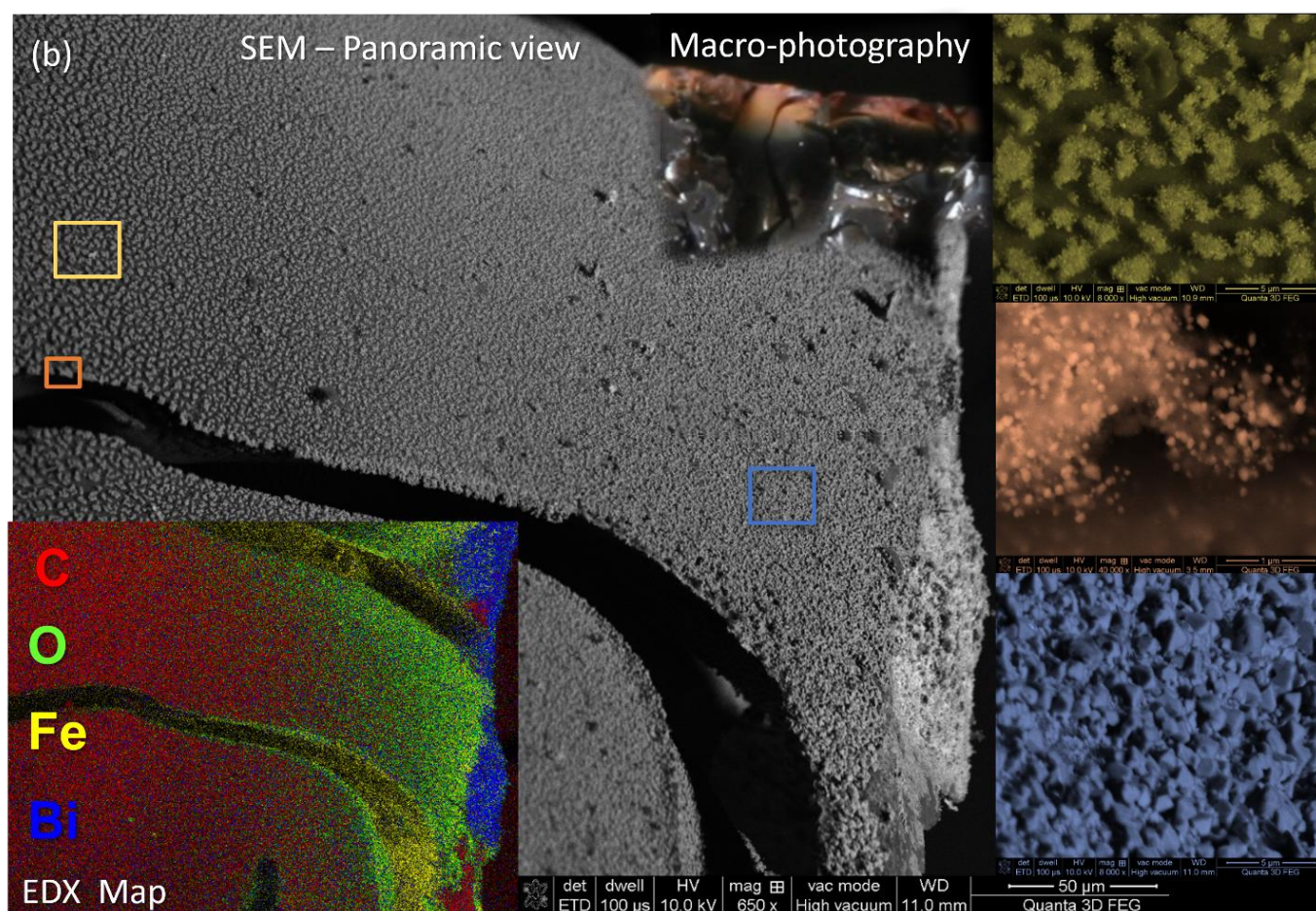


Figura 10.5. Analiză SEM/EDX la interfața miez-crustă a monolitului A1050_2M relevând distribuția elementală (C/O/Fe/Bi), formațiuni insulare cu nanoparticule (dreapta sus/centru, galben/portocaliu) tranzitând înspre aggregate de micro-critale (dreapta jos, albastru)

10.4 Analize de porosimetrie prin adsorbție/desorbție de N₂

Măsurătorile de adsorbție N₂ au fost efectuate pentru a evalua efectul indus de tratamentul pirolizei asupra caracteristicilor mezoporoase ale compozitelor. Rezultatele sunt specifice monoliților mojarati după etapa pirolizei (mesoporozitate scăzută) cu micropori non-rigizi de tip fantă, similare pigmentilor și sistemelor de carbon activ. Proba de xerogel netratată indică o suprafață specifică $S_{\text{BET}} = 10 \text{ m}^2/\text{g}$. Procesul de activare termică favorizează creșterea suprafeței ($S_{\text{BET}} = 229 \text{ m}^2/\text{g}$ pentru A600_2M). Creșterea ulterioară a temperaturii de tratament indică o scădere treptată: 146, 91 și 16 m²/g pentru A750_2M, A900_2M și A1050_2M. Rezultatele obținute sugerează că temperatura de piroliză va afecta porozitatea nanocompozitelor CBiFe printr-un proces de densificare la scară de micro-pori. Acest lucru este confirmat de studii similare în care s-a observat, de asemenea, o scădere progresivă a suprafeței și a volumului de micropori și o creștere a macroporozității,⁴¹ necuantificată în studiile curente.

10.5 Efecte induse asupra dimensiunii agregatelor CBiFe

În schimb, datorită modificărilor porozității, proprietățile mecanice ale sistemelor CBiFe se modifică, odată cu condițiile de piroliză aplicate. Acest lucru se reflectă, de asemenea, în distribuția dimensiunii agregatelor după o măcinare a probelor în condiții controlate. Dimensiunea medie obținută din măsurătorile DLS pentru agregatele CBiFe este $D_{\text{DLS}} = 1400, 740, 655, 570 \text{ nm}$ de la tratamente mai mici la tratamente mai mari. Rezultatele SEM și DLS confirmă astfel că, în condiții de măcinare controlată, temperatura de piroliză va avea, de asemenea, un impact asupra distribuțiilor de dimensiuni ale pulberilor CBiFe. Este posibil ca acest efect să contribuie la modificări ale acoperirii globale a suprafeței electrodului și, prin urmare, distribuția de dimensiuni a granulelor CBiFe poate fi un parametru important atunci când se compară performanțele electrochimice ale electrozilor modificali cu diferite pulberi CBiFe, chiar dacă parametrii de depunere de ex. cantitatea de nanocompozit sau volumul suspensiei depuse pe electrod se mențin.

10.6 Concluzii

În sinteza materialelor nanocompozite CBiFe, s-a observat că etapa de piroliză va afecta mai mulți parametri la diferite scări spațiale. În stadiile de carbonizare/reducere, s-a observat creșterea în dimensiuni nanoparticulelor cu temperatura, împreună cu coalescența și pierderi de Bi, schimbări în populația de nanoparticule și distanțarea dintre acestea, confirmate prin SEM-EDX și teselare Voronoi. Investigațiile SEM și Raman indică faptul că miezul monoliților are o distribuție preponderent omogenă a caracteristicilor de carbon vitros. Semnele de grafitizare eterogenă sunt observate preponderent în regiunea de tranziție miez-crustă, sugerând că procesul ar putea fi sensibil la suprafață, sau centrele de nucleație se pot forma inițial spre zona de suprafață. Studiile de sorbție N₂ au evidențiat o tendință de densificarea la scară de micro-pori cu creșterea temperaturii de piroliză. O creștere a caracteristicilor macro-poroase nu a putut fi cuantificată. În schimb, efectul acesteia asupra proprietăților mecanice a fost indirect determinat prin obținerea unor dimensiuni mai mici ale agregatelor CBiFe obținute în aceleași condiții de mojarare.

11. Teste electrochimice și corelații

11.1 Introducere

În acest capitol sunt prezentate principalele rezultatele ale caracterizării electrochimice ale electrozilor din carbon vitros modificați cu sisteme CXBi(Fe) și chitosan (Chit) folosind tehnicile spectroscopiei de impedanță electrochimică (EIS), voltametrie anodică de unde pătrate (SWASV) în prezența metalelor grele (Pb^{2+}) și amperometrie în prezența peroxidului de hidrogen (H_2O_2). Mai multe detalii sunt prezentate în alte surse.^{5,7,9} În următoarele paragrafe se vor contura și corelațiile între efectele induse de variațiile parametrilor de sinteză și caracteristicile senzore.

11.2 Caracterizarea EIS a electrozilor modificați de tip GC/Chit/CBi(Fe)

Rezultatele obținute prin fitarea spectrelor EIS folosind un circuit echivalent Randles⁵ sunt prezentate în **Figura 11.1** pentru fiecare set de probe investigate. Rezultatele obținute pentru setu de probe care descriu efectele variației concentrației de Fe în timpul co-sintezei (CXBiFe0-3) și de îmbogățire prin impregnare (A/N2_imp) (a se vedea **capitolul 7**) indică un efect negativ asupra rezistenței la transferul sarcinii (R_{CT}) și a elementului de fază constantă (CPE) cu creșterea concentrației de Fe. Pentru setul de probe care descrie efectele pirolizei (setul A600-1050_2M descris în **capitolele 10-11**), atât R_{CT} , cât și CPE scad cu temperatura, în concordanță cu o scădere a caracteristicilor poroase, precum, a tranziției izolator-conductor pentru suportul de carbon. Alte efecte, cum ar fi inițierea proceselor de reducere pot contribui, de asemenea. Pentru o mai bună discriminare a fiecărei contribuții sunt necesare mai multe investigații suplimentare. Efectele induse de diferitele proceduri de uscare (uscare ambientală versus supercritică descrise în **capitolele 5-7**) indică faptul că morfologiile de tip xerogel au valori R_{CT} și răspuns capacitiv (CPE) mai mici. Acest lucru se observă și în cazul xerogelului grafitizat în comparație cu varianta sa aerogel (probele G și A2M descrise în capitolul 7). Măsurători suplimentare vor fi efectuate pentru xerogelurile negrafitizate (X2M și X2p) pentru a compara contribuțiile aduse de grafitizare respectiv compactare spectrelor EIS.

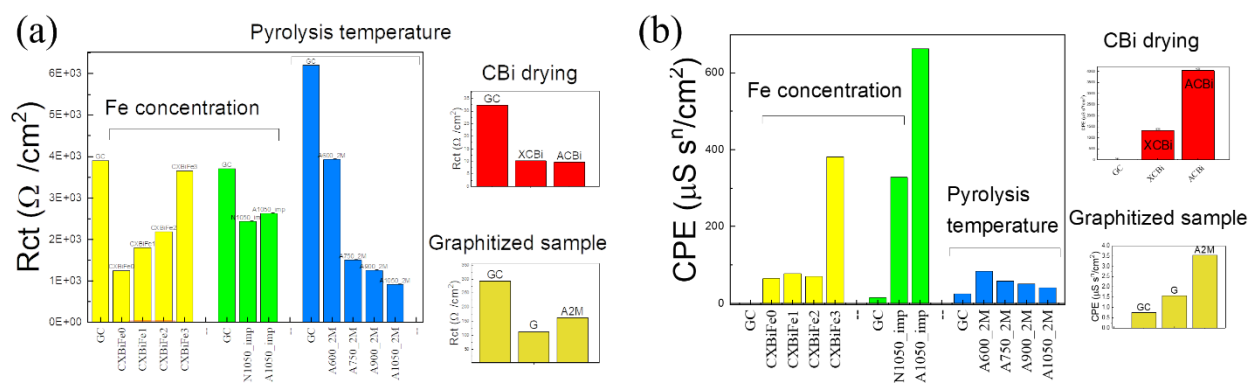


Figura 11.1. Rezultate EIS pentru electrozi modificați GC-Chit-CBi(Fe): (a) rezistența la transferul de sarcină (R_{CT}) și (b) elementul de fază constantă (CPE) pentru diferite seturi de probe CBi(Fe). Valorile sunt comparate cu cele obținute pentru electrozul de carbon sticlos (GC) în timpul testelor efectuate pe fiecare set de probă.

11.3 Detecția de Pb^{2+} prin SWASV

Rezultatele detecției de Pb^{2+} în concentrații mici folosind SWASV cu diverși electrozi modificați GC-Chit-CBiFe sunt rezumate în **Figura 11.2**. În general, rezultatele indică faptul că majoritatea nanocompozitelor CBi și CBiFe pot detecta Pb^{2+} în concentrații foarte mici relativ la pragul acceptat de standardele pentru apă potabilă. Xerogeluri similare pe bază de CBi au indicat performanțe bune de detecție pe intervale largi de concentrații între ~ 5 -500 nM.⁴ Studiile prezente demonstrează performanțe bune chiar și pentru concentrații mult mai mici: 1pM - 10 sau 10-100 pM relativ la ~ 50 nM, care reprezintă pragul maxim de Pb^{2+} din ape potabile recomandat de WHO³). Datele susțin astfel aplicabilitatea probelor investigate ca potențiale materiale pentru senzori ai metalelor grele.

Se observă corelații bune între datele SWASV și parametrul suprafața specifică (S_{BET}). De asemenea, se obțin corelații bune între S_{BET} și parametrii Raman și EIS. Astfel, suntem tentați să corelăm performanțele îmbunătățite și cu proprietăți îmbunătățite de transport de sarcină^{57,66} și efecte ale densificării matricii conductoare.⁴¹

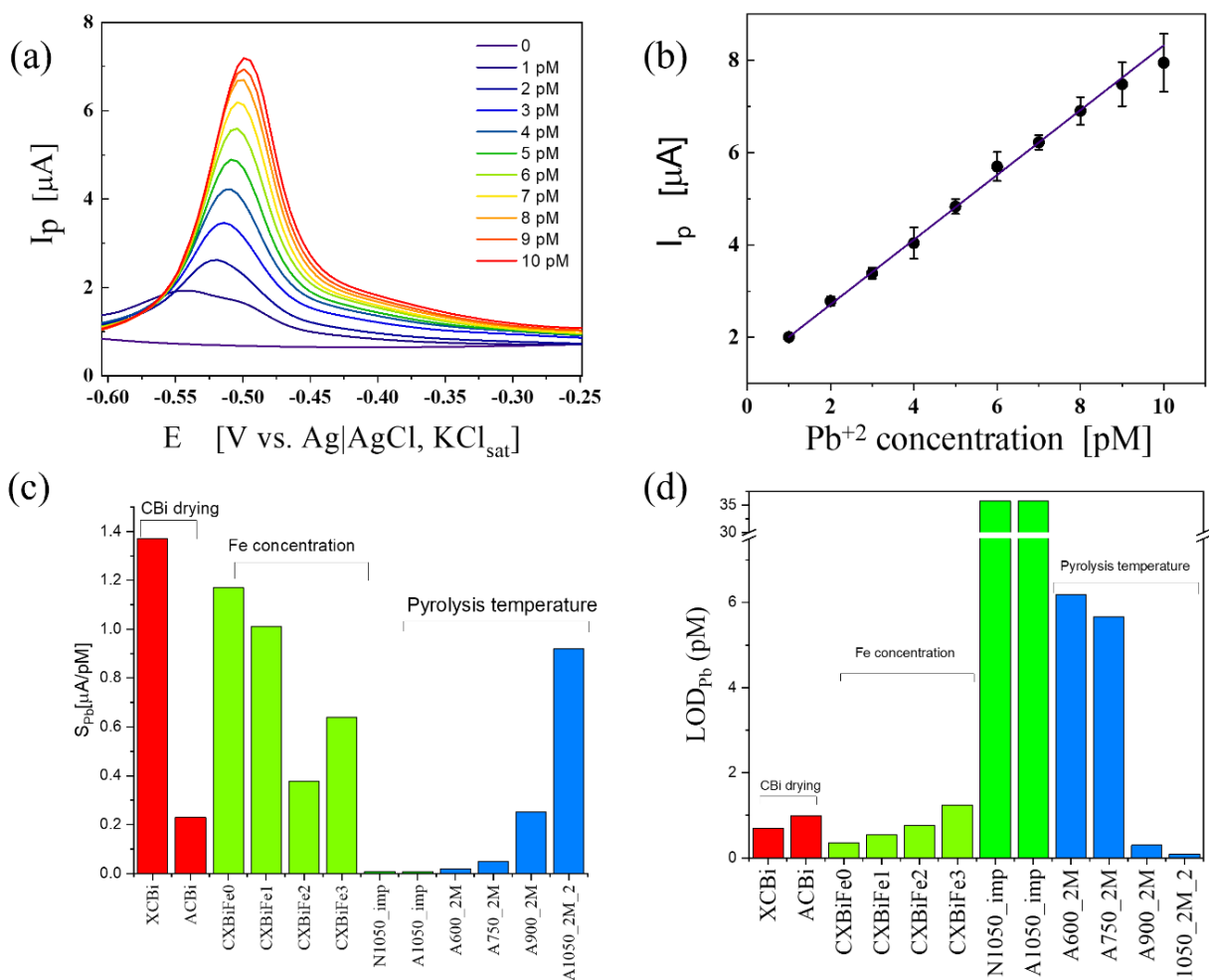


Figura 11.2. Detecția Pb^{2+} folosind electrozi GC-Chit-CBi(Fe): (a) SWASV pentru concentrații variabile Pb^{2+} , (b) curba de calibrare specifică unui electrod modificat, (c) sensibilitățile de detecție Pb^{2+} și (d) limitele de detecție obținute pentru diferiți electrozi GC/Chit/CBi(Fe) în condiții și intervale de concentrație similare

Investigațiile anterioare, împreună cu alte studii fundamentale⁶³ sugerează alte contribuții ar trebui luate în calcul, contribuții ale unor efecte necuantificate aici, cum ar fi: distribuția spațială ale nanoparticulelor, regiunea electrochimică activă a nanoparticulelor (afectată de interacțiunile Bi-O-Fe) și acoperirea suprafeței macroscopice a electrozilor (influențată de parametrii de distribuție și depunere a dimensiunii agregate CBi / CBiFe). Urmând procedurile descrise în **capitolul 10**, sugerăm că tehnicile de microscopie electronică pot fi utilizate pentru a evalua variațiile la scară micro ale modificărilor electrozilor care, adică pot urmări acoperirea macroscopică a suprafeței (Θ) a electrozilor înainte și după utilizarea lor în experimente electrochimice, în timp ce prin TEM, s-sau putut evalua modificările la scară nanometrică, adică suprafața nanoparticulelor înainte și după testele SWASV.⁵ Aceste observații progesează înspre o conjctură între investigații experimentale și modelele teoretice care explică procesele recurente din timpul testelor SWASV.

11.4 Detecția de H₂O₂ prin amperometrie

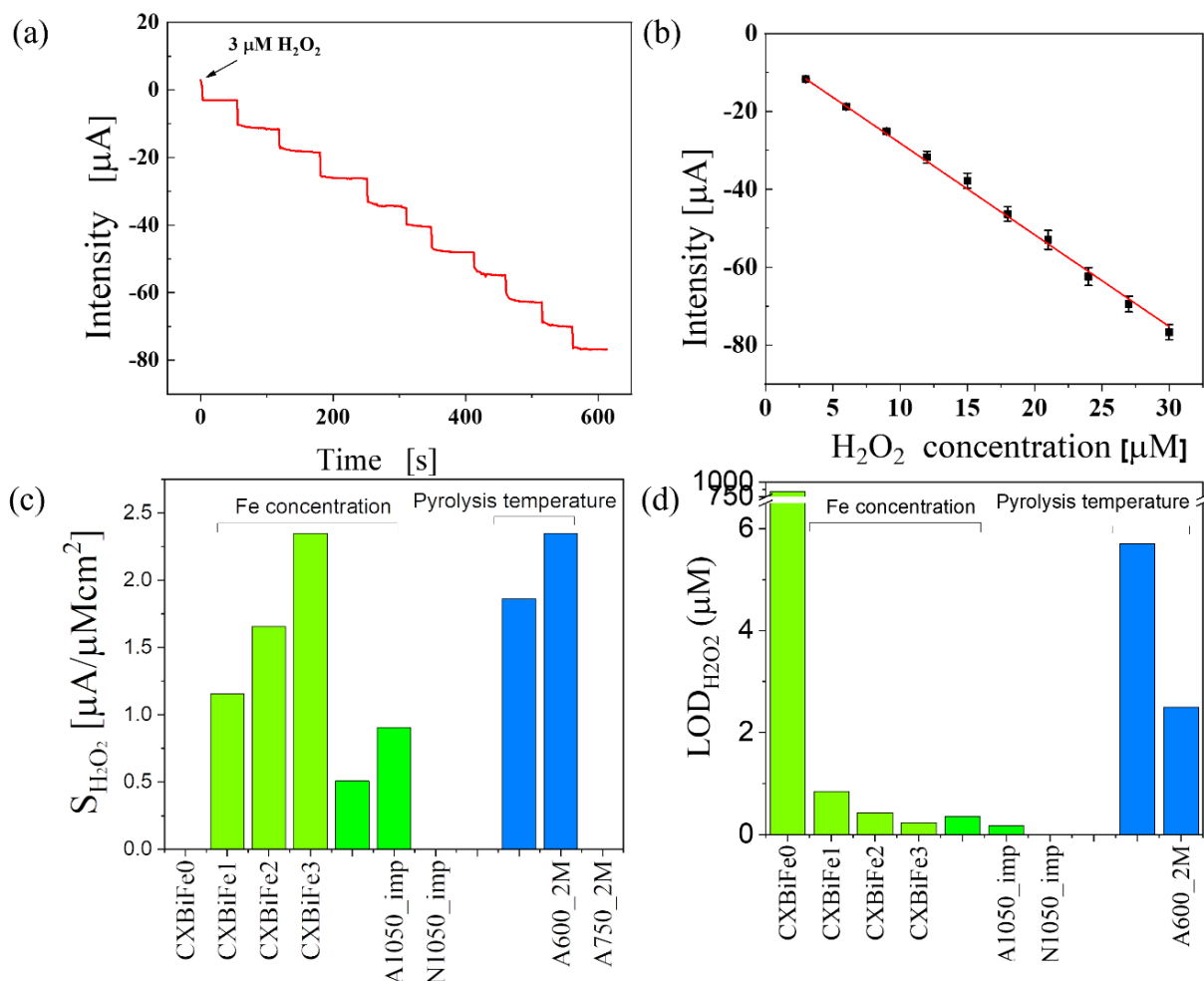


Figura 11.3. Detecția H₂O₂ folosind electrozi GC-Chit-CXBiFe: (a) o curbă amperometrică specifică din timpul măsurătorii amperometrice obținută prin adăugarea succesivă a 3 μM H₂O₂ (b) curba de etalonare specifică unui sistem GC/Chit/CXBiFe, (c) sensibilitățile de detecție de H₂O₂ și (d) limitele de detecție obținute pentru diferiți electrozi modificați CBiFe în condiții și intervale de concentrație similare

Capitolul 11. Teste electrochimice și corelații

Performanța de detecție de H_2O_2 ale electrozilor modificați cu sisteme CXBiFe și Chit a fost evaluată prin tehnica amperometriei.⁹ O curbă de răspuns specifică unui electrod GC/Chit/CXBide este prezentată în **Figura 11.3a**. Măsurătorile indică un timp scurt de stabilizare rapid (~ sub 6s), un avantaj al sistemelor investigate. Sistemele binare (eșantionul CBiFe0) nu au arătat activitate relevantă în acest sens. Deși s-a observat efectul negativ al adăugării Fe asupra eficienței de detecție Pb^{2+} , performanțele de detecție H_2O_2 cresc odată cu concentrația Fe în nanocompozitele ternare CXBiFe. Se observă o corelație bună între concentrația inițială de Fe, parametrii EIS și $LOD_{Pb^{2+}}$. Parametrul $S_{H_2O_2}$ prezintă o creștere neliniară cu concentrația precursorului Fe. Modificările induse în matricea de carbon, reflectate prin parametrii S_{BET} și I_D / I_G nu prezintă concordanțe cu parametrii electrochimici analizați. Datele nu exclud faptul că interacțiunile care conduc la structuri BFO pot fi responsabile pentru relația neliniară dintre concentrația de Fe și sensibilitatea de detecție.

11.6 Concluzii

Xerogelurile și aerogelurile nanocompozite CBi(Fe) au fost caracterizate electrochimic și testate cu succes ca materiale pentru senzori de detecție de metale grele și/sau bio-markeri (H_2O_2). Este dovedit faptul că sistemele ternare CBiFe dețin caracteristici multifuncționale, deoarece detectează atât metale grele, cât și H_2O_2 , cu anumite dezavantaje observate: interacțiunile Bi-O-Fe pot scădea performanța generală a sistemelor. Corelația dintre investigațiile electrochimice și cele morfo-structurale susțin această afirmație. Cu toate acestea, piroliza ridicată și prelucrarea nanocompozitului ca monolit pot duce la relaxări ale acestor constrângeri prin efectele multi-scalare analizate în capitolele anterioare. Studiul atestă o arhitectură complexă care ar trebui luată pe deplin în considerare în descrierea comportamentului electrochimic și pentru a optimiza în continuare sistemele de detecție. Acestea s-au dovedit a fi stabile și robuste. Cantități mici de nanocompozite sunt necesare pentru a obține un sistem de electrozi funcțional. Utilizarea metalelor nobile, a enzimelor sau a materialelor de carbon mai pretențioase, cum ar fi aerogelurile de carbon, nanotuburi sau grafene, pot fi evitate, prin urmare, reducând astfel costurile de producție.

12. Concluzii generale și perspective

Concluzii generale

S-au obținut nanocompozite de tip xerogel și aerogel de carbon cu nanoparticule încorporate pe bază de Bi și Fe prin modificarea unei tehnici sol-gel RF într-o cosinteză cu precursori de Bi și Fe. Diferite variante de nanocompozite au fost obținute prin variația parametrilor de sinteză cum ar fi concentrația de Fe, metoda de uscare, procesarea gelurilor ca monoliți și pulberi, respectiv parametrii tratamentului termic. Testele electrochimice demonstrează că nanocompozitele de tip CBi respectiv CBiFe posedă capacități de detecție a metalelor grele (de ex. Pb^{2+} , Cd^{2+} , etc.). În plus Compozitele ternare pot de altfel detecta și bio-markeri (H_2O_2).

Procedura de uscare (uscare ambientală versus uscare supercritică) induce o schimbare dramatică a porozității probei, compoziției și cristalinității nanocompozitelor CBi și CBiFe. Testele sugerează că o uscare ambientală este mai eficientă atât din perspectiva performanțelor electrochimice de detecție a ionilor de Pb^{2+} , cât și din perspectiva reducerii costurilor de sinteză.

Introducerea precursorului de Fe prin co-sinteză și prin îmbogățiri ulterioare în urma unei etape adiacente de impregnare asigură capacitatea de detecție de H_2O_2 a nanocompozitelor. Această abordare duce, de asemenea, la un compromis, deoarece prezența Fe va afecta negativ eficiența detectării metalelor grele. Prin investigațiile TEM și STEM/EDX, s-au evidențiat noi nanoparticule hibride de tip janus având o distribuție eterogenă a fazelor Bi și Fe, sugerând că acoperirea parțială a suprafeței electroactive (Bi) cu oxid de fier sau cu oxizi de tip $Bi_2Fe_4O_9$ ar fi principalul motiv pentru scăderea performanțelor electrochimice.

Stadiile de evoluție termică ale compozitelor CBiFe au fost evidențiate în timpul unui experiment *in situ* TEM după cum urmează: (1) descompunere a precursorilor (~100-250 °C), (2) carbonizare (~250-750 °C), (3) reducere (~600-800 °C) și (4) grafitizare asistată Fe (~800-900 °C). Investigațiile multi-scalare de morfologie și structură efectuate pe eșantioane pirolizate în diferite condiții completează observațiile TEM. Sistemele sunt caracterizate ca un matrici de carbon nanocristaline (dimensiuni sub 4 nm) care formează o rețea preponderent microporoasă conductoare la sfârșitul etapei de carbonizare (600-750 °C). Odată cu creșterea temperaturilor (750-1050 °C), nanocompozitele prezintă o compactare progresivă, reducerea și divizarea accentuată a nanoparticulelor hibride BFO. Pierderi de metal se pot remarca la temperaturi ridicate, concomitent cu inițierea stadiului de grafitizare (900-1050 °C). S-au evidențiat de asemenea și alți parametri afectați de condițiile de piroliză, cum ar fi dimensiunea agregatelor de CBiFe și acoperirea microscopică definită ca raportul dintre dimensiunea medie a nanoparticulelor și dimensiunea medie a domeniilor Voronoi. Aceștia pot juca un rol semnificativ în înțelegerea arhitecturii electrodului atunci și mai departe în modelarea răspunsului electrochimic. De aceea se recomandă includerea lor în viitoare analize experimentale și teoretice.

Activitatea de grafitizare a fost evidențiată după o pirolize la 1050 °C pentru o probă de xerogel CBiFe aflată într-un stadiu avansat de grafitizare (semnal XRD evident asociat grafitizării, faze grafitice care tind să formeze o rețea interconexă) și doar în stadiu incipient de grafitizare pentru alte probe aflate, deși acestea au inclus concentrații mai mari de catalizator. Din punct de vedere aplicativ, testele sugerează că nanocompozitele aflate în stadiul final pot detecta Pb^{2+} și H_2O_2 în ciuda pierderilor semnificative de Bi și a unui răspuns capacitiv crescut.

Referințe

În ansamblu, sistemele CBiFe investigate, au demonstrat un potențial crescut în aplicații precum detectarea metalelor grele. Concentrațiile de Pb^{2+} foarte mici în intervalul 1-10 pM, mult sub standardele existente pentru apă potabilă, au put fi detectate cu succes. Cele mai bune rezultate au fost observate pentru sistemele binare, adică xerogelurile CBi cu o temperatură intermediară de piroliză, dar nanocompozitele CBiFe au prezentat caracteristici multifuncționale datorită capacității lor de a detecta atât Pb^{2+} , cât și H_2O_2 . Obținerea unor sisteme monolitice CBi și CBiFe prin co-sinteză s-a dovedit a fi o metodă robustă, cu pierderi de Bi mai mici comparativ cu variante precum cele în stare de pulberi. Aceste sisteme pot fi considerate ca puncte de pornire pentru viitori electrozi miniaturizați și dispozitive multifuncționale.

Direcții viitoare de studiu și perspective

După cum s-a observat, teza actuală explorează o interfață complexă între sinteză, caracteristici de material și răspuns electrochimic, fiecare domeniu având mai multe variabile care trebuie luate în considerare în abordări sistematice. Un nou studiu aflat în derulare investighează xerogeluri și aerogeluri CBiFe la temperaturi ridicate ca rețele poroase și în care se dorește evaluarea transportului și mobilității moleculelor de apă confinate în interiorul acestor rețele. O altă direcție în desfășurare se referă la procesarea probelor în vederea analizei la scară mesoscopică/macrosopică a distribuției spațiale a fazelor întâlnite în CBiFe. Sper ca rezultatele generale să alimenteze căutarea unor perspective mai profunde în caracterizarea materialelor nanocompozite și să poată contribui la proiectarea viitorilor senzori pentru analiza urmelor de metale grele nu doar pentru medii apoase, ci și pentru medii mai complexe. Pe baza experienței obținute în cadrul prezentei teze, lucrările viitoare se vor extinde înspre caracterizarea multiscalare a materialelor complexe, cum ar fi nanocompozitele sau structurile ierarhice cu impact asupra mediului și aplicațiilor energetice, unde efectele legate de rețea, cum ar fi fenomenele de percolație, necesită instrumente avansate de caracterizare și în general o înțelegere mai profundă.

Referințe

- (1) <https://www.charitywater.org>. <https://www.charitywater.org> (accessed 2022-03-24).
- (2) Geneva: World Health Organization. *Guidelines for Drinking-Water Quality: Fourth Edition Incorporating the First Addendum*; 2017.
- (3) European Parliament and the Council. Directive 2013/35/EU. *National Primary Drinking Water Regulations Contaminant - Directive 2013/35/EU 2009*, 1.
- (4) Gich, M.; Fernández-Sánchez, C.; Cotet, L. C.; Niu, P.; Roig, A. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, 1 (37), 11410–11418. <https://doi.org/10.1039/c3ta12190a>.
- (5) Rusu, M. M.; Fort, C. I.; Cotet, L. C.; Vulpoi, A.; Todea, M.; Turdean, G. L.; Danciu, V.; Popescu, I. C.; Baia, L. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2018**, 268, 398–410. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.04.103>.
- (6) Fort, C. I.; Cotet, L. C.; Vulpoi, A.; Turdean, G. L.; Danciu, V.; Baia, L.; Popescu, I. C. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2015**, 220, 712–719. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.05.124>.
- (7) Fort, C. I.; Rusu, M. M.; Pop, L. C.; Cotet, L. C.; Vulpoi, A.; Baia, M.; Baia, L. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2021**, 21 (4), 2323–2333. <https://doi.org/10.1166/jnn.2021.18963>.
- (8) Rusu, M. M.; Vulpoi, A.; Maurin, I.; Cotet, L. C.; Pop, L. C.; Fort, C. I.; Baia, M.; Baia, L.; Florea, I. *Microscopy and Microanalysis* **2022**, 1–13. <https://doi.org/10.1017/S1431927622000241>.
- (9) Fort, C. I.; Rusu, M. M.; Cotet, L. C.; Vulpoi, A.; Florea, I.; Tuseau-Nenez, S.; Baia, M.; Baibarac, M.; Baia, L. *Molecules* **2021**, 26 (1), 117. <https://doi.org/10.3390/molecules26010117>.
- (10) Švancara, I.; Prior, C.; Hočevar, S. B.; Wang, J. *Electroanalysis* **2010**, 22 (13), 1405–1420. <https://doi.org/10.1002/elan.200970017>.
- (11) Tian, K.; Prestgard, M.; Tiwari, A. *Materials Science and Engineering: C* **2014**, 41, 100–118. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.04.013>.
- (12) Prieto-simo, B.; Armatas, G. S.; Pomonis, P. J.; Nanos, C. G.; Prodromidis, M. I. **2004**, No. 12, 1026–1034.

- (13) Mani, V.; Devasenathipathy, R.; Chen, S. M.; Subramani, B.; Govindasamy, M. *International Journal of Electrochemical Science* **2015**, *10* (1), 691–700.
- (14) Gholivand, M. B.; Torkashvand, M. *Materials Science & Engineering C* **2014**. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.12.003>.
- (15) Carrasco-Díaz, M. R.; Castillejos-López, E.; Cerpa-Naranjo, A.; Rojas-Cervantes, M. L. *Microporous and Mesoporous Materials* **2017**, *237* (January), 282–293. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.09.035>.
- (16) Hegedüs, A.; Erdei, S.; Horváth, G. *Plant Science* **2001**, *160* (6), 1085–1093. [https://doi.org/10.1016/S0168-9452\(01\)00330-2](https://doi.org/10.1016/S0168-9452(01)00330-2).
- (17) Vinodhini, R.; Narayanan, M. *Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences* **2009**, *33* (4), 273–278. <https://doi.org/10.3906/vet-0711-18>.
- (18) Mushtakova, V. M.; Fomina, V. A.; Rogovin, V. v. *Izvestiia Akademii nauk. Serii biologicheskaja / Rossiiskaia akademiia nauk* **2005**, *32* (3), 336–338.
- (19) Flora, S. J. S.; Mittal, M.; Mehta, A. *Indian Journal of Medical Research* **2008**, *128* (4), 501–523.
- (20) Fort, C. I.; Cotet, L. C.; Danciu, V.; Turdean, G. L.; Popescu, I. C. *Materials Chemistry and Physics* **2013**, *138* (2–3), 893–898. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.12.079>.
- (21) Bollella, P.; Fusco, G.; Tortolini, C.; Sanzò, G.; Favero, G.; Gorton, L.; Antiochia, R. *Biosensors and Bioelectronics*. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.03.068>.
- (22) Pekala, R. W. *Journal of Materials Science* **1989**, *24* (9), 3221–3227. <https://doi.org/10.1007/BF01139044>.
- (23) Pekala, R. W.; Alviso, C. T.; LeMay, J. D. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1990**, *125* (1–2), 67–75. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(90\)90324-F](https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)90324-F).
- (24) Lu, X.; Caps, R.; Fricke, J.; Alviso, C. T.; Pekala, R. W. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1995**, *188* (3), 226–234. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00191-3](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00191-3).
- (25) Fung, A. W. P.; Wang, Z. H.; Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Pekala, R. W.; Endo, M. *Physical Review B* **1994**, *49* (24), 17325–17335. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.17325>.
- (26) Reynolds, G. A. M.; Fung, A. W. P.; Wang, Z. H.; Dresselhaus, M. S.; Pekala, R. W. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1995**, *188* (1–2), 27–33. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00029-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00029-1).
- (27) Mayer, S. T.; Pekala, R. W.; Kaschmitter, J. L. *J Electrochem Soc* **1993**, *140* (2), 446–451. <https://doi.org/10.1149/1.2221066>.
- (28) Pekala, R. W.; Farmer, J. C.; Alviso, C. T.; Tran, T. D.; Mayer, S. T.; Miller, J. M.; Dunn, B. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, *225* (1–3), 74–80. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00011-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00011-8).
- (29) Miller, J. M.; Dunn, B.; Tran, T. D.; Pekala, R. W. *J Electrochem Soc* **1997**, *144* (12). <https://doi.org/10.1149/1.1838142>.
- (30) Farmer, J. C.; Fix, D. v.; Mack, G. v.; Pekala, R. W.; Poco, J. F. *Journal of The Electrochemical Society* **1996**, *143* (1), 159–169. <https://doi.org/10.1149/1.1836402>.
- (31) Farmer, J. C.; Fix, D. v.; Pekala, R. W.; Nielsen, J. K.; Volpe, A. M.; LAWRENCE LIVERMORE NATIONAL LAB CA, 1996.
- (32) Moreno-Castilla, C.; Maldonado-Hódar, F. J. *Carbon N Y* **2005**, *43* (3), 455–465. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.10.022>.
- (33) Kiciński, W.; Szala, M.; Člapa, T.; Syczewski, M.; Borkowski, A. *Carbon N Y* **2018**, *127*, 479–490. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.11.036>.
- (34) Sharma, C. S.; Katepalli, H.; Sharma, A.; Teixidor, G. T.; Madou, M. J. *ECS Transactions* **2014**, *61* (7), 45–54. <https://doi.org/10.1149/06107.0045ecst>.
- (35) Sharma, C. S.; Verma, A.; Kulkarni, M. M.; Upadhyay, D. K.; Sharma, A. *ACS Applied Materials and Interfaces* **2010**, *2* (8), 2193–2197. <https://doi.org/10.1021/am100512c>.
- (36) Hasegawa, G.; Shimizu, T.; Kanamori, K.; Maeno, A.; Kaji, H.; Nakanishi, K. *Chemistry of Materials* **2017**, *29* (5), 2122–2134. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04706>.
- (37) Wang, X.; Lu, L.-L.; Yu, Z.-L.; Xu, X.-W.; Zheng, Y.-R.; Yu, S.-H. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54* (8), 2397–2401. <https://doi.org/10.1002/anie.201410668>.
- (38) Lewicki, J. P.; Fox, C. A.; Worsley, M. A. *Polymer (Guildf)* **2015**, *69*, 45–51. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.05.016>.
- (39) Al-Muhtaseb, S. A.; Ritter, J. A. *Advanced Materials* **2003**, *15* (2), 101–114. <https://doi.org/10.1002/adma.200390020>.
- (40) Schaefer, D. W.; Pekala, R.; Beaucage, G. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1995**, *186*, 159–167. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00043-7](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00043-7).
- (41) Maldonado-Hódar, F. J.; Moreno-Castilla, C.; Rivera-Utrilla, J.; Hanzawa, Y.; Yamada, Y. Catalytic. *Langmuir* **2000**, *16* (9), 4367–4373. <https://doi.org/10.1021/la991080r>.

Referințe

- (42) Wang, J.; Lu, J.; Hocevar, S. B.; Farias, P. A. M.; Ogorevc, B. *Analytical Chemistry* **2000**, *72* (14), 3218–3222. <https://doi.org/10.1021/ac000108x>.
- (43) Serrano, N.; Alberich, A.; Díaz-Cruz, J. M.; Ariño, C.; Esteban, M. Coating Methods, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2013**, *46*, 15–29. <https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2013.01.012>.
- (44) Adekunle, A. S.; Agboola, B. O.; Pillay, J.; Ozoemena, K. I. *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2010**, *148* (1), 93–102. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.03.088>.
- (45) Haghgoo, M.; Yousefi, A. A.; Mehr, M. J. Z.; Léonard, A. F.; Philippe, M. P.; Compère, P.; Léonard, A.; Job, N. *Journal of Materials Science* **2015**, *50* (18), 6007–6020. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9148-0>.
- (46) Campbell, P. G.; Worsley, M. A.; Hiszpanski, A. M.; Baumann, T. F.; Biener, J. *Journal of Visualized Experiments* **2015**, No. 105, 3–9. <https://doi.org/10.3791/53235>.
- (47) Weisweiler, W.; Subramanian, N.; Terwiesch, B. *Carbon N Y* **1971**, *9* (6). [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(71\)90008-X](https://doi.org/10.1016/0008-6223(71)90008-X).
- (48) Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W.; Maurin, G.; Llewellyn, P. (Second E., Eds.; Elsevier: Oxford, 2014; pp 1–24. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097035-6.00001-2>.
- (49) Ma, P.-C.; Siddiqui, N. A.; Marom, G.; Kim, J.-K. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2010**, *41* (10), 1345–1367. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.07.003>.
- (50) Li, J.; Ma, P. C.; Chow, W. S.; To, C. K.; Tang, B. Z.; Kim, J. K. *Advanced Functional Materials* **2007**, *17* (16), 3207–3215. <https://doi.org/10.1002/adfm.200700065>.
- (51) Snow, E. S.; Novak, J. P.; Campbell, P. M.; Park, D. *Applied Physics Letters* **2003**, *82* (13), 2145–2147. <https://doi.org/10.1063/1.1564291>.
- (52) Schindelin, J.; Arganda-Carreras, I.; Frise, E.; Kaynig, V.; Longair, M.; Pietzsch, T.; Preibisch, S.; Rueden, C.; Saalfeld, S.; Schmid, B.; Tinevez, J.-Y.; White, D. J.; Hartenstein, V.; Eliceiri, K.; Tomancak, P.; Cardona, A. *Nature Methods* **2012**, *9* (7), 676–682. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2019>.
- (53) Kharlamova, M. v. **2017**, 826–856. <https://doi.org/10.3762/bjnano.8.85>.
- (54) van de Burgt, Y.; Bellouard, Y.; Mandampambil, R. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16* (11), 5162–5173. <https://doi.org/10.1039/c4cp00061g>.
- (55) Althea, G.; Reynolds, M. Electronic Transport and Photoconductive Properties of Resorcinol-Formaldehyde-Based Carbon Aerogels, PhD Thesis, By. **1995**.
- (56) Czigány, Z.; Hultman, L. *Ultramicroscopy* **2010**, *110* (7), 815–819. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2010.02.005>.
- (57) Najeh, I.; ben Mansour, N.; Dahman, H.; Alyamani, A.; el Mir, L. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2012**, *73* (6), 707–712. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2011.12.007>.
- (58) Merlen, A.; Buijnsters, J.; Pardanaud, C.; Gerardus Buijnsters, J. *Coatings* **2017**, *7* (10), 153. <https://doi.org/10.3390/coatings7100153i>.
- (59) Ferrari, A. C.; Robertson, J. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2004**, *362* (1824), 2477–2512. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1452>.
- (60) Guenther, G.; Theissmann, R.; Guillon, O. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118* (46), 27020–27027. <https://doi.org/10.1021/jp509841s>.
- (61) Lu, J.; Qiao, L. J.; Fu, P. Z.; Wu, Y. C. *Journal of Crystal Growth* **2011**, *318* (1), 936–941. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysro.2010.10.181>.
- (62) Compton, R. G.; Banks, C. E. IMPERIAL COLLEGE PRESS, 2010. <https://doi.org/10.1142/p726>.
- (63) Ward Jones, S. E.; Chevallier, F. G.; Paddon, C. A.; Compton, R. G. *Analytical Chemistry* **2007**, *79* (11), 4110–4119. <https://doi.org/10.1021/ac070046b>.
- (64) Testa-Anta, M.; Ramos-Docampo, M. A.; Comesaña-Hermo, M.; Rivas-Murias, B.; Salgueiriño, V. *Nanoscale Advances* **2019**, *1* (6), 2086–2103. <https://doi.org/10.1039/c9na00064j>.
- (65) Shebanova, O. N.; Lazor, P. *Journal of Raman Spectroscopy* **2003**, *34* (11), 845–852. <https://doi.org/10.1002/jrs.1056>.
- (66) Najeh, I.; Mansour, N. B. E. N.; Dahman, H.; Alyamani, A.; Mir, L. E. L. *Sensors & Transducers* **2014**, *27* (May), 285–289.

Publicații pe tema tezei doctorale

- (1) **Rusu, M. M.**; Fort, C. I.; Cotet, L. C.; Vulpoi, A.; Todea, M.; Turdean, G. L.; Danciu, V.; Popescu, I. C.; Baia, L. Insights into the Morphological and Structural Particularities of Highly Sensitive Porous Bismuth-Carbon Nanocomposites Based Electrochemical Sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2018**, 268, 398–410. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.04.103>. (AIS = 0.8)
- (2) Fort, C. I.; **Rusu, M. M.**; Pop, L. C.; Cotet, L. C.; Vulpoi, A.; Baia, M.; Baia, L. Preparation and Characterization of Carbon Xerogel Based Composites for Electrochemical Sensing and Photocatalytic Degradation. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2021**, 21 (4), 2323–2333. <https://doi.org/10.1166/jnn.2021.18963>. (AIS = 0.142)
- (3) Fort, C. I.; **Rusu, M. M.**; Cotet, L. C.; Vulpoi, A.; Florea, I.; Tuseau-Nenez, S.; Baia, M.; Baibarac, M.; Baia, L. Carbon Xerogel Nanostructures with Integrated Bi and Fe Components for Hydrogen Peroxide and Heavy Metal Detection. *Molecules* **2021**, 26 (1), 117. <https://doi.org/10.3390/molecules26010117>. (AIS = 0.694)
- (4) **Rusu, M. M.**; Vulpoi, A.; Maurin, I.; Cotet, L. C.; Pop, L. C.; Fort, C. I.; Baia, M.; Baia, L.; Florea, I. Thermal Evolution of C–Fe–Bi Nanocomposite System: From Nanoparticle Formation to Heterogeneous Graphitization Stage. *Microscopy and Microanalysis* **2022**, 1–13. <https://doi.org/10.1017/S1431927622000241>. (AIS = 0.968)

Patente relevante tezei doctorale:

Coteș L.C., Baia L. G., Forș C.I., Pop L.C., Rusu M. M. – Procedeu de obținere a materialelor compozite de tipul carbon nanoporos/grafen/nanoparticule de bismut și fier/ oxide de titan cu proprietăți analitice și de fotodegradare, A 2017 00826, RO 133255 A2, accepted in 2020.

Publicații pe direcții adiacente:

- (5) **Rusu, M. M.**; Wahyuono, R. A.; Fort, C. I.; Dellith, A.; Dellith, J.; Ignaszak, A.; Vulpoi, A.; Danciu, V.; Dietzek, B.; Baia, L. Impact of Drying Procedure on the Morphology and Structure of TiO₂ Xerogels and the Performance of Dye Sensitized Solar Cells. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2017**, 81 (3). <https://doi.org/10.1007/s10971-016-4237-3>.
- (6) Tarcan, R.; Handrea-Dragan, M.; Todor-Boer, O.; Petrovai, I.; Farcau, C.; **Rusu, M.**; Vulpoi, A.; Todea, M.; Astilean, S.; Botiz, I. A New, Fast and Facile Synthesis Method for Reduced Graphene Oxide in N,N-Dimethylformamide. *Synthetic Metals* **2020**, 269. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116576>.
- (7) Anghel, I.; Lisa, G.; Șofran, I.-E.; Mitroi-Symeonidis, F.-C.; **Rusu, M. M.**; Baia, M.; Baia, L.; Magyari, K.; Danciu, V.; Cotet, L. C.; Stroe, M.; Baibarac, M. Pyrolysis and Combustion of Polystyrene Composites Based on Graphene Oxide Functionalized with 3-(Methacryloyloxy)-Propyltrimethoxysilane. *Journal of Polymer Engineering* **2021**. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2021-0071>.
- (8) Todea, M.; Simon, V.; Muresan-Pop, M.; Vulpoi, A.; **Rusu, M. M.**; Simion, A.; Vasilescu, M.; Damian, G.; Petrisor, D. M.; Simon, S. Silica-Based Microspheres with Aluminum-Iron Oxide Shell for Diagnosis and Cancer Treatment. *Journal of Molecular Structure* **2021**, 1246, 131149. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131149>.
- (9) Suarasan, S.; Tira, C.; **Rusu, M. M.**; Craciun, A.-M.; Focsan, M. Controlled Fluorescence Manipulation by Core-Shell Multilayer of Spherical Gold Nanoparticles: Theoretical and Experimental Evaluation. *Journal of Molecular Structure* **2021**, 1244, 130950. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130950>.

Participare la conferințe științifice

- (1) **Rusu M. M.**; Florea I.; Vulpoi A.; Baia L.; Ardelean I. Investigating phenomena in porous composite materials: from the setting of cement pastes to the pyrolysis of C-BiFe xerogels, BRAMAT, 2022, Brașov, Romania. (**Prezentare orală**)
- (2) **Rusu M. M.**; Vulpoi A., Fort C.I.; Cotet L.C.; Florea I.; Baia M.; Baia L. Characterization of nanocomposite xerogel systems based on carbon, bismuth and iron, CSDC-MIF, 2020, Iași, Romania (**Prezentare orală**)
- (3) **Rusu M. M.**; Vulpoi A., Fort C.I.; Cotet L.C.; Baia M.; Baia L. An attempt to understand heavy metal deposition processes on electrodes modified with C-Bi nanocomposites using electron microscopies, CREMS, 2019, Poiana Brașov, Romania (**Poster**)
- (4) **Rusu M. M.**; Vulpoi A., Fort C.I.; Cotet L.C.; Baia M.; Baia L. Composite materials based on Bi-Fe nanoparticles / Carbon Xerogel with environmental analytical applications, ICPAM-PAMS, 2016, Cluj-Napoca, Romania (**Poster**)
- (5) **Rusu M. M.**; Cotolan N.; Lazar A.; Fort C.I. Baia L.; Cotet L.C. In situ preparation of Graphene/Porous Carbon/Bi-Fe nanoparticle heterostructures for analytical applications, Graphene Week, 2016, Warsaw, Poland (**Poster**)

Premii obținute la competiții naționale sau internaționale

Premiul I la competiția de articole științifice “Mircea Stoian” Scientific Paper Competition, 2019 (ediția II) pentru articolul intitulat “Insights into the Morphological and Structural Particularities of Highly Sensitive Porous Bismuth-Carbon Nanocomposites Based Electrochemical Sensors”, *Sensors and Actuators B: Chemical*.