

UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI Facultatea de Fizică Școala Doctorală de Fizică



Teză de Doctorat

O nouă metoda solvotermală pentru sinteza oxidului de grafenă redus și potențialul său în dezvoltarea unor noi compozite pe bază de polimeri pentru materiale termice de interfața

Raluca Țărcan

Coordonator Științific C.S.I Dr. Habil. Ioan Botiz

Cluj-Napoca 2024

Cuprins

Scop și Motivație	4
Structura Tezei	4
PARTEA I - STUDIU DE LITERATURĂ	6
Capitolul 1. Prezentare Generală a Grafenei, Oxidului de Grafenă și Oxidului de Grafenă Redu	s7
1.1. Istorie și Definiții	7
1.2. Metode de Sinteză	8
1.3. Relația Structură-Proprietate în Grafenă și în Derivatele Sale	9
Capitolul 2. Oxidul de Grafenă Redus în Ziua de Azi	11
Referințe	13
PARTEA II - CONTRIBUȚII ORIGINALE	16
Capitolul 3. Oxidul de Grafenă Redus în Soluție Apoasă	17
3.1. Context și Motivație	17
3.2. Materiale și Metode	17
Reducerea Oxidului de Grafenă în Apă	17
3.3. Rezultate și Discuții	18
3.3.1. Oxidul de Grafenă Redus și Dispersiile Sale în Apă	18
3.3.2. Filme Subțiri din Dispersiile Apoase ale Oxidului de Grafenă Redus	20
3.4. Concluzii	23
Capitolul 4. Oxidul de Grafenă Redus în Dimetilformamidă	24
4.1. Context și Motivație	24
4.2. Materiale și Metode	24
4.2.1. Optimizarea Metodei Solvotermale de Reducere a Oxidului de Grafenă în Apă:DMF (1	:9 v/v)
Folosind Microunde	24
4.2.3. Sinteza Oxidului de Grafenă Redus în DMF Pur	25
4.3. Rezultate și Discuții	25
4.3.1. Optimizarea Metodei Solvotermale de Reducere a Oxidului de Grafenă în Apă:DMF (1	:9 v/v)
Folosind Microunde	25
4.3.2. Sinteza Oxidului de Grafenă Redus in DMF Pur	25

4.4. Concluzii	
Capitolul 5. Dezvoltarea Unor Filme Subțiri din Compozite PMMA/RGO	pentru Materiale Termice de
Interfață	
5.1. Context și Motivație	
5.2. Materiale și Metode	
5.2.1. Prepararea Probelor	
5.3. Rezultate și Discuții	
5.3.1. Rezultate Experimentale	
5.3.2. Rezultatele Simulărilor	
5.4. Concluzii	
Referințe	
Concluzii Generale Și Perspective	
Diseminarea Rezultatelor Cercetării	
Lista Publicațiilor ISI în Legătură cu Teza de Doctorat	
Lista Altor Publicații ISI	
Participarea la Conferințe Științifice	
Proiecte de Cercetare	

Scop si Motivație

Materialele de interfață termică (TIM) sunt materiale eficiente care se dispun la interfața a două componente într-un asamblaj electronic pentru a îmbunătăți gestionarea termică a sistemului și pentru a disipa eficient excesul de căldură. Polimerii sunt adesea folosiți în dezvoltarea TIM-urilor, însă majoritatea dintre ei prezintă o conductivitate termică scăzută. Prin urmare, este necesară folosirea unor materiale de umplutură cu proprietăți termice excelente pentru a îmbunătăți eficiența termică a compozitelor pe bază de polimeri utilizate în astfel de aplicații.

Oxidul de grafenă redus (RGO) prezintă proprietăți termice remarcabile foarte asemănătoare cu cele ale grafenei pure, motiv pentru care este extrem de potrivit pentru a fi utilizat ca material de umplutură în dezvoltarea unor noi compozite pe bază de polimeri pentru materiale de interfață termică.

Cu toate acestea, în timp ce majoritatea polimerilor sunt ușor dispersați și procesați în soluție, oxidul de grafenă redus (RGO) prezintă anumite dificultăți, deoarece are loc aglomerarea fulgilor de RGO în soluție datorită interacțiunilor puternice de tip Van der Waals.

Prin urmare, scopul acestei teze a fost dezvoltarea unor noi materiale de interfață termică bazate pe compozite polimerice termoconductoare, explorând, în același timp, procesabilitatea oxidului de grafenă redus în apă și solvenți organici. Ne-am propus să găsim un solvent comun potrivit atât pentru prelucrarea polimerilor, cât și a RGO-ului. În acest proces ne-am străduit să (1) maximizăm concentrația în care RGO ar putea fi obținut și stabilizat în apă folosind o metodă de sinteză hidrotermală asistată de microunde și (2) să obținem o dispersie stabilă de RGO într-un solvent organic în concentrație cât mai mare pentru amestecarea acestuia cu soluția polimerică. Numaidecât, performanța compozitului polimer/RGO a fost evaluată și demonstrată pentru folosirea lui în dezvoltarea unor noi materiale de interfață termică.

Structura Tezei

Această teză este structurată în două părți principale (Partea I - Studiu de Literatură și Partea ÎI - Contribuții Originale) și urmărește un fir clar de la unitatea de bază a materialelor pe bază de grafenă - atomul de carbon - la complexitatea structurii și a proprietăților lor, metodele de sinteză și aplicabilitatea lor practică, cu accent în special pe oxidul de grafenă redus (RGO).

Capitolul 1 include un studiu de literatură care rezumă cunoștințe actualizate despre grafenă, GO și RGO. Acest capitol se concentrează pe cele mai frecvent utilizate metode de sinteză, modul în care

acestea afectează structura materialelor rezultate și, desigur, relația dintre structură și proprietățile unice și remarcabile pe care aceste materiale le posedă.

Capitolul 2 prezintă aplicabilitatea vastă și de ultimă oră a RGO în toate aspectele vieții. De la aplicațiile de stocare a energiei și dispozitive optoelectronice, până la bioaplicații și nanomedicină, oxidul de grafenă redus s-a dovedit a fi o alternativă excelentă datorită proprietăților sale remarcabile, similare celor ale grafenei pure.

Capitolul 3 este primul capitol care discută rezultatele cercetării din această teză. Am explorat procesabilitatea RGO în apă și am optimizat metoda de sinteză hidrotermală asistată de microunde a RGO cu ajutorul hidrazinei și a amoniacului. Am încercat să maximizăm concentrația în care RGO poate fi sintetizat folosind această metodă și investigăm comportamentul dispersiei de RGO în apă atunci când este folosit pentru depunerea de filme subțiri prin spin-coating și drop-casting.

În Capitolul 4 prezentăm o nouă metodă de sinteză pentru RGO în dimetilformamidă (DMF). Metoda propusă de noi este eficientă și ușor de realizat, și implică reducerea asistată de microunde a unei dispersii de GO în DMF la 120 °C, în doar 30 de minute, fără a utiliza agenți de reducere sau de stabilizare suplimentari. Acest lucru a condus la dispersii omogene și stabile de RGO în DMF. Succesul acestei metode de sinteză a fost confirmat printr-o analiză în profunzime a materialului obținut utilizând metode de analiză spectroscopică și microscopică.

În continuare, în Capitolul 5 demonstrăm aplicabilitatea metodei de sinteză raportată în Capitolul 4. În această privință, am amestecat dispersia de RGO în DMF cu polimetil-metacrilat (PMMA) pentru a obține filme subțiri din compozite PMMA/RGO cu proprietăți termice îmbunătățite. În timpul investigării proprietăților termice ale compozitului produs, am observat o creștere remarcabilă a conductivității termice cu până la 210% pentru compozitul PMMA/RGO cu o concentrație de 0.5% în procente masice de RGO. Acest rezultat deschide noi oportunități pentru utilizarea acestui tip de compozite ca materiale de interfață termică pentru industriile auto.

În Apendice am inclus unele informații suplimentare legate de dezvoltarea metodei de sinteză pentru RGO în DMF (Apendicele A), și rezultatele simulărilor obținute pentru compozitul PMMA/RGO, demonstrând potențialul său de performanță ca material termic de interfață (Apendicele B).

PARTEA I

STUDIU DE LITERATURĂ

Capitolul 1. Prezentare Generală a Grafenei, Oxidului de Grafenă și Oxidului de Grafenă Redus

1.1. Istorie și Definiții

Pentru foarte mult timp s-a crezut că alotropul bidimensional al carbonului (Figura 1.1.1.), poate exista doar teoretic, fiind instabil din punct de vedere termodinamic. Cu toate acestea, în 2004, profesorii Andre Geim și Konstantin Novoselov au efectuat exfolierea mecanică a grafitului folosind o metodă simplă cu bandă scotch și au izolat cu succes pentru prima dată o fâșie individuală de grafenă [1]. Numaidecât, în 2010 au câștigat Premiul Nobel pentru această descoperire remarcabilă, marcând începutul unei noi ere: "era grafenei".



Figura 1.1.1. Diferitele forme alotropice ale carbonului. Reprodusă cu permisiune din [2]

Grafena poate fi definită ca fiind un cristal bidimensional având atomi de carbon hibridizați sp² dispuși sub forma unei rețele hexagonale, asemănătoare fagurelui de miere. Prezintă proprietăți optice, electronice și mecanice excelente, ceea ce i-a adus denumirea de "material minune". Totodată, grafena poate fi considerată unitatea fundamentală a celorlalte forme alotropice ale carbonului, precum fulerenele, nanotuburile de carbon și grafitul, dar și pentru derivații săi: oxidul de grafenă (GO) și oxidul de grafenă redus (RGO).

1.2. Metode de Sinteză

Este nevoie de un control riguros al metodei de sinteză în producerea grafenei pentru a putea obține o grafenă cu structură ideală și, în consecință, cu proprietăți ideale. În general, metodele de sinteză pentru grafenă sunt împărțite în două categorii majore: *bottom-up* și *top-down* (Figura 1.2.1).



Figura 1.2.1. Schema simplă a metodelor de sinteză a grafenei prin procedeele bottom-up si top-down Reprodusă cu permisiune din [3].

Procedeele de tip *bottom-up* includ metode precum depunerea chimică de vapori (chemical vapor deposition, CVD) sau creșterea epitaxială și presupun utilizarea unor precursori pe bază de carbon, cum ar fi hidrocarburile [4-8] sau gazele purtătoare de carbon [4, 9, 10]. Folosind echipamente complexe și condiții extreme, cum ar fi temperaturi sau presiuni ridicate, atomii de carbon vor nuclea pe un substrat și vor forma rețeaua hexagonală de carbon hibridizat sp² a grafenei. Aceste metode duc la formarea unei grafene cu o arie mare a suprafeței, cu foarte puține defecte și cu proprietăți excelente [11], dar în cantități destul de mici. Procedurile și echipamentele sunt complexe și costisitoare și, prin urmare, mulți oameni de știință preferă să utilizeze alte metode pentru sinteza grafenei.

Metodele *top-down* presupun exfolierea grafitului folosind diferite procedee mecanice, electrochimice sau chimice [12, 13]. Aceste metode duc, în general, la obținerea unor derivate pe bază de grafenă, cum ar fi oxidul de grafenă (GO) și oxidul de grafenă redus (RGO). Aceștia prezintă defecte și impurități în structurile lor și au proprietăți alterate, dar foarte asemănătoare cu cele ale grafenei pure. Cu toate acestea, metodele *top-down* sunt mai ușoare și mai ieftine și pot fi utilizate pentru a obține grafena în cantități mai mari.

Una dintre cele mai utilizate metode pentru sinteza grafenei și a derivaților săi este metoda chimică de oxido-reducere a grafitului, ilustrată în Figura 1.2.2.



Figura 1.2.2. Sinteza schematică a RGO prin procedeul de oxido-reducere chimică a grafitului. Reprodusă cu permisiune din [12].

Primul pas în acest proces este reprezentat de oxidarea chimică a grafitului folosind procedee bine cunoscute în literatura de specialitate [14-21], ducând la formarea oxidului de grafit (GO). Exfolierea ulterioară duce la formarea oxidului de grafenă, care reprezintă, de fapt, fâșii individuale de grafenă cu defecte structurale cauzate de atașarea grupărilor funcționale cu oxigen pe suprafața sa în timpul procesului de oxidare. În urma reducerii, grupările care conțin oxigen sunt parțial îndepărtate și are loc o restaurare parțială a rețelei sp², ceea ce duce la formarea oxidului de grafenă redus (RGO), un material cu proprietăți excelente foarte asemănătoare cu cele ale grafenei pure.

Parametrii metodei de sinteză pot influența nu numai structura grafenei, ci și proprietățile sale necesare pentru anumite aplicații, ceea ce face fundamentală înțelegerea modului în care structura materialului influențează proprietățile acestuia.

1.3. Relația Structură-Proprietate în Grafenă și în Derivatele Sale

O singură fâșie de grafenă are o grosime de 0.35 nm, iar dintre doi atomi de carbon este de ~0.142 nm. Fiecare atom de carbon prezintă patru electroni de valență. Trei dintre ei, situați în orbitalii 2s, $2p_x$ și $2p_y$, sunt implicați în legăturile σ din planul bazal care formează structura rigidă a rețelei hexagonale și sunt responsabili pentru proprietățile termice și mecanice ale materialului [22-24]. Cel de-al patrulea electron de valență este situat în orbitalii $2p_z$, orientați perpendicular pe planul bazal. Toți acești electroni din orbitalii $2p_z$ sunt delocalizați, formând legăturile π și sunt în principal

responsabili pentru proprietățile optice și electrice ale grafenei [25]. În plus, structura cristalină bidimensională a grafenei prezintă o suprafață specifică mare de ~2630 m² g⁻¹ [26]. În ciuda faptului că are grosimea unui singur atom, grafena este de o sută de ori mai rigidă decât oțelul, având un modul Young de 1 TPa și o rezistență la tracțiune de 130 GPa [26, 27]. Conductivitatea termică a grafenei poate ajunge până la 5300 W m⁻¹ K⁻¹ [28], motiv pentru care este un candidat excelent pentru fabricarea dispozitivelor care necesită o disipare eficientă a căldurii. Mobilitatea purtătorilor de sarcină (electroni și găuri) în grafenă este de ~200.000 cm² v⁻¹ s⁻¹ [29, 30], motivând astfel performanțele sale electronice ridicate. Grafena este foarte transparentă, având o transmisie optică de 97.7% și absoarbe 2.3% din lumina incidentă [31].

Toate aceste proprietăți remarcabile fac grafena un candidat excelent pentru o multitudine de aplicații, în special pentru diverse dispozitive electronice și optoelectronice.

Capitolul 2. Oxidul de Grafenă Redus în Ziua de Azi¹

Oxidul de grafenă redus (RGO) este un derivat al grafenei, având o structură eterogenă care prezintă un plan bazal format din atomi de carbon hibridizați sp² dispuși sub forma unei rețele hexagonale, foarte asemănătoare cu grafena pură. În plus, RGO prezintă defecte structurale cauzate de grupele funcționale cu oxigen atașate pe suprafața planului bazal. Datorită structurii sale, posedă proprietăți optoelectronice, conductive și mecanice foarte asemănătoare cu cele ale grafenei pure, făcând RGO un material avantajos pentru a fi utilizat în diverse aplicații biologice, de mediu, catalitice sau de detectare, dar și pentru dispozitive optoelectronice și de stocare. Mai mult, grupările funcționale cu oxigen atașate pe suprafața planului său bazal oferă RGO-ului niște proprietăți care nu sunt caracteristice grafenei, cum ar fi stabilitatea coloidală, dispersabilitatea și procesabilitatea în soluție apoasă.

Acest capitol include o trecere în revistă diversificată a aplicațiilor RGO (Figura 2.1.), cu accent pe relația dintre sinteza, funcționalizarea sau procesarea RGO, funcționalitatea îmbunătățită a compozitelor sau a dispozitivelor, și structura RGO. Capitolul este adaptat în întregime din lucrarea noastră publicată anterior [32].



Figura 2.1. Varietatea aplicațiilor RGO. Reprodusă cu permisiune din [32].

Fără îndoială RGO posedă versatilitate în diverse domenii tehnologice, având aplicabilitate într-un număr tot mai mare de dispozitive. Acest capitol concluzionează că RGO este avantajos mai ales

¹ Acest capitol este adaptat în întregime din lucrarea noastră publicată anterior [32] R. Tarcan, O. Todor-Boer, I. Petrovai, C. Leordean, S. Astilean, and I. Botiz, "Reduced graphene oxide today," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 8, pp. 1198-1224, 2020, doi: 10.1039/c9tc04916a

atunci când este încorporat în amestecuri binare, ternare sau cuaternare. Compozitele pe bază de RGO cu arhitecturi complexe prezintă proprietăți inovatoare și îmbunătățite, ele putând fi ușor sintetizate pornind de la diverse structuri precursoare (foi, tije, panglici, fire, particule, sfere etc.) și prin diferite procese fizice sau sintetice (reacții chimice, procese termice, funcționalizare, polimerizare etc.). Combinarea diferitelor componente ale compozitelor cauzează efecte sinergice diverse și extrem de benefice. Compozitele de tip multi-componente prezintă un număr crescut de efecte sinergice pozitive în special în senzori, aplicații mecanice, reologice și anticorozive.

Totodată, s-a demonstrat că, pentru fabricarea eficientă a bateriilor, compozitele bazate pe RGO trebuie să prezinte o structură tridimensionala poroasa, facilitând transferurile de sarcină și procesele de difuzie ionică.

Pentru a cunoaște pe deplin potențialul RGO trebuie dezvoltate noi metode de sinteză și procesare pentru a extinde și îmbunătăți gama sa de proprietăți. De exemplu, dezvoltarea și implementarea unei noi metode de sinteză din care să rezulte suspensii stabile de RGO în solvenți organici în concentrație mare ar face ca, în viitor, RGO sa fie indispensabil în fabricarea dispozitivelor optoelectronice flexibile organice și a compozitelor pe bază de polimeri.

Referințe:

- K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science*, vol. 306, pp. 666-669, 2004, doi: doi:10.1126/science.1102896
- M. Scarselli, P. Castrucci, and M. De Crescenzi, "Electronic and optoelectronic nano-devices based on carbon nanotubes," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 24, p. 313202, 2012, doi: 10.1088/0953-8984/24/31/313202
- [3] R. S. Edwards and K. S. Coleman, "Graphene synthesis: relationship to applications," *Nanoscale*, vol. 5, pp. 38-51, 2013, doi: 10.1039/c2nr32629a
- Y. Yan, F. Z. Nashath, S. Chen, S. Manickam, S. S. Lim, H. Zhao, E. Lester, T. Wu, and C. H. Pang, "Synthesis of graphene: Potential carbon precursors and approaches," *Nanotechnology Reviews*, vol. 9, pp. 1284-1314, 2020, doi: doi:10.1515/ntrev-2020-0100
- [5] R. Kumar, R. K. Singh, and D. P. Singh, "Natural and waste hydrocarbon precursors for the synthesis of carbon based nanomaterials: Graphene and CNTs," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 58, pp. 976-1006, 2016, doi: https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.120
- [6] Y. Lu and X. Yang, "Molecular simulation of graphene growth by chemical deposition on nickel using polycyclic aromatic hydrocarbons," *Carbon*, vol. 81, pp. 564-573, 2015, doi: https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.09.091
- T. Liang, Y. Kong, H. Chen, and M. Xu, "From Solid Carbon Sources to Graphene," *Chinese Journal of Chemistry*, vol. 34, pp. 32-40, 2016, doi: https://doi.org/10.1002/cjoc.201500429
- [8] M. I. Kairi, M. Khavarian, S. A. Bakar, B. Vigolo, and A. R. Mohamed, "Recent trends in graphene materials synthesized by CVD with various carbon precursors," *Journal of Materials Science*, vol. 53, pp. 851-879, 2018, doi: 10.1007/s10853-017-1694-1
- [9] Y. M. Manawi, Ihsanullah, A. Samara, T. Al-Ansari, and M. A. Atieh, "A Review of Carbon Nanomaterials' Synthesis via the Chemical Vapor Deposition (CVD) Method," *Materials*, vol. 11, p. 822, 2018, doi:
- [10] D. G. Papageorgiou, I. A. Kinloch, and R. J. Young, "Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites," *Progress in Materials Science*, vol. 90, pp. 75-127, 2017, doi: https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.07.004
- [11] K. A. Madurani, S. Suprapto, N. I. Machrita, S. L. Bahar, W. Illiya, and F. Kurniawan, "Progress in Graphene Synthesis and its Application: History, Challenge and the Future Outlook for Research and Industry," *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 9, p. 093013, 2020, doi: 10.1149/2162-8777/abbb6f

- [12] N. Kumar, R. Salehiyan, V. Chauke, O. Joseph Botlhoko, K. Setshedi, M. Scriba, M. Masukume, and S. Sinha Ray, "Top-down synthesis of graphene: A comprehensive review," *FlatChem*, vol. 27, p. 100224, 2021, doi: https://doi.org/10.1016/j.flatc.2021.100224
- [13] J. Y. Lim, N. M. Mubarak, E. C. Abdullah, S. Nizamuddin, M. Khalid, and Inamuddin, "Recent trends in the synthesis of graphene and graphene oxide based nanomaterials for removal of heavy metals — A review," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 66, pp. 29-44, 2018, doi: https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.05.028
- B. C. Brodie, "XIII. On the atomic weight of graphite," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 149, pp. 249-259, 1859, doi: doi:10.1098/rstl.1859.0013
- [15] L. Staudenmaier, "Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure," Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, vol. 31, pp. 1481-1487, 1898, doi: https://doi.org/10.1002/cber.18980310237
- [16] U. Hofmann and E. König, "Untersuchungen über Graphitoxyd," Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, vol. 234, pp. 311-336, 1937, doi: https://doi.org/10.1002/zaac.19372340405
- U. Hofmann and R. Holst, "Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd," Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series), vol. 72, pp. 754-771, 1939, doi: https://doi.org/10.1002/cber.19390720417
- [18] W. S. Hummers, Jr. and R. E. Offeman, "Preparation of Graphitic Oxide," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 80, pp. 1339-1339, 1958, doi: 10.1021/ja01539a017
- [19] H. L. Poh, F. Šaněk, A. Ambrosi, G. Zhao, Z. Sofer, and M. Pumera, "Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties," *Nanoscale*, vol. 4, pp. 3515-3522, 2012, doi: 10.1039/c2nr30490b
- [20] D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, and J. M. Tour, "Improved Synthesis of Graphene Oxide," *ACS Nano*, vol. 4, pp. 4806-4814, 2010, doi: 10.1021/nn1006368
- [21] D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. S. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, and J. M. Tour, "Correction to Improved Synthesis of Graphene Oxide," *ACS Nano*, vol. 12, pp. 2078-2078, 2018, doi: 10.1021/acsnano.8b00128
- [22] Z. Zhen and H. Zhu, "1 Structure and Properties of Graphene," in *Graphene*, H. Zhu, Z. Xu,D. Xie, and Y. Fang, Eds.: Academic Press, 2018, pp. 1-12.
- [23] A. Bandyopadhyay, P. Dasgupta, and S. Basak, "Anisotropic Nanofillers in TPE," in *Engineering of Thermoplastic Elastomer with Graphene and Other Anisotropic Nanofillers*,

A. Bandyopadhyay, P. Dasgupta, and S. Basak, Eds., Singapore: Springer Singapore, 2020, pp. 17-99.

- [24] W. Yu, L. Sisi, Y. Haiyan, and L. Jie, "Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review," *RSC Advances*, vol. 10, pp. 15328-15345, 2020, doi: 10.1039/d0ra01068e
- [25] D. R. Cooper, B. D'Anjou, N. Ghattamaneni, B. Harack, M. Hilke, A. Horth, N. Majlis, M. Massicotte, L. Vandsburger, and E. Whiteway, "Experimental review of graphene," *arXiv preprint arXiv:1110.6557*, 2011, doi:
- [26] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, and R. S. Ruoff, "Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications," *Advanced Materials*, vol. 22, pp. 3906-3924, 2010, doi: https://doi.org/10.1002/adma.201001068
- [27] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene," *Science*, vol. 321, pp. 385-388, 2008, doi: 10.1126/science.1157996
- [28] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau, "Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene," *Nano Letters*, vol. 8, pp. 902-907, 2008, doi: 10.1021/nl0731872
- [29] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak, and A. K. Geim, "Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer," *Physical Review Letters*, vol. 100, p. 016602, 2008, doi: 10.1103/PhysRevLett.100.016602
- [30] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. L. Stormer, "Ultrahigh electron mobility in suspended graphene," *Solid State Communications*, vol. 146, pp. 351-355, 2008, doi: https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.02.024
- [31] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim, "Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene," *Science*, vol. 320, pp. 1308-1308, 2008, doi: 10.1126/science.1156965
- [32] R. Tarcan, O. Todor-Boer, I. Petrovai, C. Leordean, S. Astilean, and I. Botiz, "Reduced graphene oxide today," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 8, pp. 1198-1224, 2020, doi: 10.1039/c9tc04916a

PARTEA II

CONTRIBUȚII ORIGINALE

Capitolul 3. Oxidul de Grafenă Redus în Soluție Apoasă

3.1. Context si Motivație

Oxidul de grafenă redus (RGO) prezintă o chimie a suprafeței unică, cu domenii de carbon hibridizat sp², responsabile pentru caracterul său hidrofobic, și cu grupări funcționale cu oxigen atașate pe suprafața sa, responsabile pentru comportamentul său hidrofil. Cu toate acestea, datorită interacțiunilor puternice de tip Van der Waals, are loc aglomerarea foilor grafitice, ceea ce duce la o stabilitate redusă în soluție.

În cadrul unui studiu, Dan Li et al. [1] au arătat că, fiind dispersate în apă, fâșiile de GO sunt încărcate negativ, ca urmare a ionizării grupărilor carboxilice și hidroxilice [2, 3]. Prin urmare, formarea coloizilor GO stabili în apă depinde de hidrofilitate și repulsie electrostatică. Având în vedere că grupările carboxilice rămân atașate de planul bazal după procesul de reducere [4], ele vor fi, de asemenea, încărcate negativ în soluție apoasă. Prin urmare, Dan Li et al. au sugerat că dispersiile RGO ar putea fi stabilizate în apă fără a se folosi agenți stabilizatori sau de funcționalizare, ci printr-un control riguros al pH-ului și prin repulsii electrostatice. Ei au propus o metodă pentru obținerea unor dispersii stabile de RGO în apă în concentrație de 0.05 wt.% prin reducerea unei dispersii de GO în apă cu hidrat de hidrazină și în prezența amoniacului, sugerând un raport optim de hidrazină:GO de 7:10.

Mai apoi, metoda reducerii GO cu hidrazina și amoniac a fost optimizată de Iliuț et al. [5], printr-un protocol ce presupune înlocuirea încălzirii convenționale cu încălzirea într-un reactor cu microunde. Astfel, GO a fost redus cu succes la RGO în doar 20 de minute, prin încălzire la 100 °C. Cu toate acestea, metoda a condus, de asemenea, la o concentrație scăzută de RGO de numai ~ 0.05 mg/mL.

În cadrul acestui capitol noi ne propunem să maximizăm concentrația în care RGO poate fi obținut în apă în dispersie stabilă, folosind metoda hidrotermală asistată de microunde, considerând abordările discutate mai sus.

3.2. Materiale și Metode

Reducerea Oxidului de Grafenă în Apă

Pentru această reacție de reducere am folosit metoda hidrotermală asistată de microunde. Un amestec de dispersie GO în apă, hidrazină și amoniac a fost plasat într-un tub de cuarț și introdus într-un reactor cu microunde Anton Paar Monowave 300, unde a fost încălzit la 100 °C timp de 20 de minute,

cu scopul de a obține dispersii RGO de 0.5, 1, 2 și 3 mg/mL. Cantitățile fiecărui reactant sunt prezentate mai jos, în Tabelul 3.2.1.

Concentrația dorita de RGO dispersat în apă (mg/mL)	GO 1 mg/mL (µL)	GO 5 mg/mL (µL)	Αpă (μL)	Hidrat de hidrazină 25% (µL)	Amoniac 28% (µL)	рН
0.5	500	n/a	500	22	8	107
1	1000	n/a	n/a	44	16	10.9
2	n/a	400	600	88	32	11.1
3	n/a	600	400	132	48	11.2

Tabelul 3.2.1. Cantitățile reactanților utilizați pentru reducerea GO la RGO în apă în concentrații de 0.5, 1, 2, și 3 mg/mL.

3.3. Rezultate și Discuții

3.3.1. Oxidul de Grafenă Redus și Dispersiile Sale în Apă

Primele rezultate au fost observațiile preliminare, și anume faptul că, în urma procesului de reducere, culoarea soluțiilor s-a schimbat de la maro deschis, caracteristic pentru GO, la negru, caracteristic pentru RGO, sugerând că procesul de reducere a avut loc. Imaginile digitale ale soluției GO în apă și dispersiile RGO rezultate de 0.5, 1, 2 și 3 mg/mL sunt ilustrate în Figura 3.3.1.1., alături de imaginea unei dispersii RGO în concentrație de 0.05 mg/mL, sintetizată folosind metoda dezvoltată anterior în laboratorul nostru [5].



Figura 3.3.1.1. Imaginile digitale ale (**a**) dispersiei GO în apă și dispersiile RGO în apă: (**b**) 0.05 mg/mL, (**c**) 0.5 mg/mL, (**d**) 1 mg/mL, (**e**) 2 mg/mL, (**f**,**g**) 3 mg/mL.

Am observat că dispersia RGO de 0.5 mg/mL era stabilă și nu prezenta nicio aglomerare a fulgilor imediat după reducere, însă soluțiile RGO de 1, 2 și 3 mg/mL prezentau câțiva fulgi care au putut fi îndepărtați cu

succes prin centrifugare. Cu toate acestea, probele cu RGO în concentrație mai mare aveau stabilitate limitată (< 24h) înainte ca aglomerarea fulgilor să aibă loc. Pentru caracterizarea ulterioară am selectat dispersia RGO de 2 mg/mL, fiind proba cu cea mai mare concentrație și cea mai buna reproductibilitate și stabilitate.

Pentru a confirma succesul reacției de reducere, am efectuat analiza UV-vis și Raman atât pentru GO, cât și pentru RGO (Figura 3.3.1.2.).



Figura 3.3.1.2. (a) Spectrul UV-vis și (b) spectrul Raman pentru soluțiile de GO și RGO în apă..

Spectrele UV-vis atât pentru GO, cât și pentru RGO prezintă peak-uri caracteristice particularităților lor structurale. Pentru GO, peak-ul cu maximul de absorbție la ~226 nm este caracteristic tranzițiilor π - π * din legăturile C=C prezente în structura aromatică a planului bazal grafitic, în timp ce umărul vizibil la ~300 nm este rezultatul tranzițiilor n- π * caracteristice legăturilor C=O din grupele funcționale cu oxigen prezente pe suprafața GO [6]. În urma reacției de reducere, nu numai că are loc schimbarea culorii soluției de la maro la negru, dar spectrul UV-vis este, de asemenea, diferit. Maximul de absorbție caracteristic legăturilor C=C apare deplasat spre roșu la ~263 nm, umărul caracteristic legăturilor C=O dispare complet, iar absorbanța crește pe tot domeniul vizibil și infraroșu apropiat. Aceste modificări sugerează faptul că grupările purtătoare de oxigen au fost parțial îndepărtate, ceea ce a dus la o restaurare a rețelei atomilor de carbon sp² în planul bazal grafitic, confirmând succesul procesului de reducere.

În spectrul Raman regăsim cele două benzi caracteristice structurilor pe bază de carbon, benzile D și G. Banda D oferă informații cu privire la defectele prezente în rețeaua sp², în timp ce banda G rezultă din vibrațiile de întindere în plan ale legăturilor C=C. În urma reducerii GO, lățimea benzii se îngustează, iar raportul benzilor I_D/I_G crește de la 1.01 în GO la 1.12 în RGO, indicând succesul procesului de reducere, cu o restaurare parțială a rețelei conjugate sp².

3.3.2. Filme Subțiri din Dispersiile Apoase ale Oxidului de Grafenă Redus

Investigațiile ulterioare au inclus un studiu asupra depunerii de filme subțiri din dispersiile apoase ale RGO, folosind două tehnici bine cunoscute, spin-coating și drop-casting, morfologia filmului fiind observată și caracterizată cu ajutorul microscopiei optice (Figurile 3.3.2.1. și 3.3.2.2.).

Utilizând metoda spin-coating (Figura 3.3.2.1.), am observat că vitezele mari de rotație duc la îndepărtarea instantanee a picăturii de soluție de pe substrat, ducând la depunerea unor filme extrem de subțiri, cu fulgi mici distribuiți aleatoriu pe substrat. Pe de altă parte, la viteze mici de rotație are loc aglomerarea fulgilor de RGO, ducând la formarea unor agregate mai mari. O metodă mai bună a fost să depunem filmele pornind de la viteze mici de rotație, cum ar fi 200 rpm, urcând treptat până la 1300 rpm, si menținând fiecare viteză de rotație timp de 60 s. Acest lucru a dus la depunerea unor filme mai groase și mai uniforme, însă, cu toate acestea, metodele au condus la distribuția aleatorie a fulgilor RGO pe substrat și la o morfologie aleatorie a filmelor.

Depunerea RGO prin drop-casting la diferite temperaturi (Figura 3.3.2.2.) oferă noi perspective asupra modului în care temperatura de procesare influențează morfologia filmului. Cele mai uniforme filme au fost obținute la temperatura camerei și la 50 °C, în timp ce la temperaturi de până la 80-100 °C încep să apară mai multe defecte în structura filmelor ca urmare a ratei mai mari de evaporare a apei. La temperaturi de peste 100 °C, când evaporarea apei are loc instantaneu, filmele au prezentat și mai multe defecte, făcându-le improprii pentru aplicații ulterioare.

Analiza filmelor subțiri depuse prin drop-casting la temperatura camerei cu ajutorul microscopiei de forță atomică (AFM) a confirmat morfologia uniformă a filmelor, cu unele caracteristici structurale distribuite aleatoriu, împreună cu structuri alungite, strâns împachetate, formate prin aglomerarea fulgilor RGO (Figura 3.3.2.3.). În plus, grosimea filmului a fost aproximată la câteva zeci de nanometri.



Figura 3.3.2.1. Imagini optice ale filmelor RGO depuse prin spin-coating la (**a**,**b**) 1000 rpm, 60 s; (**c**,**d**) 200 rpm, 300 s; (**e**,**f**) viteze de rotație crescând gradual de la 200 rpm la 1300 rpm menținând 60 s fiecare. Imaginile optice au fost obținute la două magnificații diferite (**a**,**c**,**e**) 20×; (**b**,**d**,**f**) 10×.



Figura 3.3.2.2. Imagini optice ale filmelor RGO depuse prin drop-casting la (**a**) temperatura camerei; (**b**) 50 °C; (**c**) 80 °C; (**d**) 100 °C; and (**e**) 200 °C. (**f**) Exemplu de defecte la marginea unui film depus la 110 °C. Toate imaginile au magnificația 10×



Figura 3.3.2.3. Imaginile obținute cu ajutorul microscopiei de forță atomică pentru filmele RGO depuse prin drop-casting la temperatura camerei. (**a**) fază; (**b**) topografie; (**c**) imagine de topografie 3D.

3.4. Concluzii

Am obținut dispersii RGO stabile în apă în concentrații mai mari de 0.05 mg/mL folosind o metodă de sinteză hidrotermală asistată de microunde, prin reducerea GO în prezența hidratului de hidrazină și a amoniacului. Dispersiile au prezentat o stabilitate limitată și au fost dificil de procesat ca filme subțiri, ceea ce a dus la distribuția aleatorie a fulgilor pe substrat și la morfologii aleatorii ale filmelor. Din păcate, RGO obținut folosind acest protocol nu a fost promițător pentru scopul nostru, și anume amestecarea cu soluție polimerică. Prin urmare, în capitolul următor, folosim un solvent organic, *N*,*N*-dimetilformamida, pentru a dezvolta o nouă metodă de sinteză pentru RGO cu potențială aplicabilitate în dezvoltarea compozitelor pe bază de polimeri și RGO.

Capitolul 4. Oxidul de Grafenă Redus în Dimetilformamidă²

4.1. Context și Motivație

Este deja cunoscut faptul că atât grafena, cât și RGO ar putea fi stabilizați în solvenți apoși și organici utilizând surfactanți sau agenți stabilizatori [7-9]. Aceștia sunt, în general, dificil de îndepărtat și pot afecta proprietățile și performanța compozitelor sau a dispozitivelor. Există, totuși, anumiți solvenți care au demonstrat abilitatea de a menține dispersii stabile de grafenă în concentrații destul de ridicate, fără ajutorul agenților de stabilizare [10]. Vorbim despre solvenți cu energii de suprafață similare cu cele ale planului bazal al grafenei, de ~70–80 mJ/m², și tensiuni superficiale de ~40–50 mJ/m². Astfel, cei mai buni solvenți pentru a obține dispersii RGO stabile sunt *N*-metil-pirolidonă (NMP), *N*,*N*-dimetilformamidă (DMF) și dimetilsulfoxid (DMSO) [11].

În acest capitol ne propunem să obținem dispersii stabile de RGO în DMF folosind o metodă solvotermală asistată de microunde pentru a reduce GO în DMF fără a folosi alți agenți reducători sau stabilizatori. Am avut ca referință un studiu anterior care raportează reducerea GO în DMF folosind reflux prelungit (până la 72 ore) într-un amestec de H₂O:DMF (1:9), fără a utiliza agenți reducători [12].

Acest capitol este adaptat în întregime din lucrarea noastră publicată anterior [13] - R. Tarcan, M. Handrea-Dragan, O. Todor-Boer, I. Petrovai, C. Farcau, M. Rusu, A. Vulpoi, M. Todea, S. Astilean, and I. Botiz, "A new, fast and facile synthesis method for reduced graphene oxide in N,N-dimethylformamide," *Synthetic Metals*, vol. 269, p. 116576, 2020.

4.2. Materiale și Metode

4.2.1. Optimizarea Metodei Solvotermale de Reducere a Oxidului de Grafenă în Apă:DMF (1:9 v/v) Folosind Microunde

Primul pas în dezvoltarea metodei a fost optimizarea protocolului raportat anterior de Kim et al. [12] și adaptarea acestuia la metoda solvotermală asistată de microunde. Dispersia GO în apă:DMF (1:9) a fost supusă unui tratament cu microunde într-un reactor Anton Paar Microwave 300 timp de 30 de minute la 60, 80, 100, 120 și 140 °C. Rezultatele obținute sunt discutate în Secțiunea 4.3.1.

² Acest capitol este adaptat în întregime din lucrarea noastră publicată anterior [13] - R. Tarcan, M. Handrea-Dragan, O. Todor-Boer, I. Petrovai, C. Farcau, M. Rusu, A. Vulpoi, M. Todea, S. Astilean, and I. Botiz, "A new, fast and facile synthesis method for reduced graphene oxide in N,N-dimethylformamide," *Synthetic Metals*, vol. 269, p. 116576, 2020.

4.2.3. Sinteza Oxidului de Grafenă Redus în DMF Pur

În urma optimizării metodei de reducere solvotermală a oxidului de grafenă în apă:DMF (1:9 v/v) cu ajutorul microundelor, am folosit un protocol similar pentru reducerea dispersiilor GO de concentrație 0.5, 1 și 2 mg/mL în DMF pur. Fiecare soluție GO a fost supusă reducerii asistate de microunde timp de 30 de minute la 100, 120, 140 și 160 °C.

4.3. Rezultate și Discuții

4.3.1. Optimizarea Metodei Solvotermale de Reducere a Oxidului de Grafenă în Apă:DMF (1:9 v/v) Folosind Microunde

Studiul anterior raportat de Kim et al. [12] discuta faptul că refluxul îndelungat (12, 24 și 27 h) al dispersiei GO într-un amestec apă:DMF poate duce la formarea RGO sub forma unui precipitat negru. Prin implicarea microundelor în proces și reducerea timpilor de reacție, noi am demonstrat că este posibilă nu numai eficientizarea și facilitarea întregului proces, ci și obținerea RGO dispersat omogen în soluție. Totodată, am observat că procesul de reducere are loc abia după tratarea dispersiilor GO în apă:DMF la temperaturi de pana la120 și 140 °C. Succesul reacției a fost confirmat folosind analiza UV-vis.

4.3.2. Sinteza Oxidului de Grafenă Redus in DMF Pur

Observațiile preliminare privind reducerea asistată de microunde a dispersiilor GO în DMF în concentrații de 0.5, 1 și 2 mg/mL la diferite temperaturi sunt rezumate în Tabelul 4.3.2.1. Pentru a evalua calitatea RGO rezultat după tratamentul cu microunde, am selectat soluția GO de 1 mg/mL tratată la 120 °C timp de 30 de minute, după îndepărtarea prealabilă celor câțiva fulgi vizibili. Am folosit spectroscopiile UV-vis și Raman pentru a înregistra spectrele în soluție și, respectiv, în filme subțiri (Figura 4.3.2.3).

Tabelul 4.3.2.1. Observații asupra dispersiilor RGO în DMF după reducerea solvotermală asistată de microunde a dispersiilor GO în DMF.

C _{GO} (mg/mL)	MW 100°C	MW 120°C	MW 140°C	MW 160°C
0.5	fără fulgi culoare maro închis	fără fulgi	mulți fulgi	nedispersat
1	fără fulgi	foarte puțini fulgi, îndepărtați prin centrifugare sau ultrasonare	nedispersat	nedispersat
2	fără fulgi	mulți fulgi	nedispersat	neefectuat



Figura 4.3.2.3. (a) Spectrele de absorbție UV-vis ale GO, RGO și DMF înainte și după tratamentul cu microunde. Linia gri punctată verticală este pentru ghidare vizuală. (b) Spectrele Raman ale filmelor GO și RGO depuse pe un substrat de cuarț. Inserția prezintă spectre Raman ușor netezite corespunzătoare regiunii spectrale 2300–3200 cm⁻¹. (Reprodusă cu permisiune din [13])

În spectrul UV-vis pentru GO, maximul de absorbție, caracteristic pentru tranzițiile π - π * din legăturile C=C, apare la ~265 nm, iar umărul, caracteristic pentru tranzițiile n- π * rezultate din legăturile C=O, este vizibil la ~300 nm. Pe de altă parte, în RGO, maximul apare ușor deplasat spre roșu la ~271 nm, umărul dispare și absorbanța crește de-a lungul întregului domeniu, indicând faptul că grupările funcționale cu oxigen au fost parțial îndepărtate, urmat de o restaurare a rețelei sp². Spectrele UV-vis pentru ambele probe par neconvenționale în comparație cu ceea ce am văzut pentru GO și RGO în apă, iar posibilele cauze ale acestor diferențe sunt explicate în cadrul tezei.

Spectrele Raman prezintă aceleași două benzi, D și G, iar raportul acestor benzi a crescut de la 0.93 în GO la 1.08 în RGO, indicând un număr mai mare al defectelor în cadrul rețelei grafitice, cauzate de eliminarea grupărilor care conțin oxigen de pe suprafața fâșiilor GO, ducând la formarea unor noi locuri vacante și dislocări. În plus, banda 2D apare la 2705 cm⁻¹ în GO și la 2675 cm⁻¹ în RGO, oferind informații cu privire la numărul de straturi grafitice, iar banda D+D' apare la 2930 cm⁻¹ în GO și la 2914 cm⁻¹ în RGO, aceasta fiind vizibilă mai ales în structurile care prezinta defecte. Raportul benzilor I_{2D}/I_G poate oferi informații cu privire la numărul de straturi din structura RGO, iar în cazul nostru, acest raport este mai mic decât 1, indicând o structură RGO de tip multi-strat.

Imaginile obținute folosind microscopia electronică cu scanare (SEM) pe filme depuse prin dropcasting atât pentru GO, cât și pentru RGO, au indicat prezența unor fulgi agregați și încrețiți, cu dimensiuni de \sim 8–10 µm. Imaginile obținute cu ajutorul microscopului electronic de transmisie (TEM) au surprins, de asemenea, fulgi individuali de GO și RGO încrețiți, iar folosind spectroscopia de raze X cu dispersie de energie cuplată cu microscopia electronică de transmisie (TEM-EDX) am identificat compoziția chimică a acestor fulgi și am înregistrat o creștere a raportului C/O de la 5.3 în GO la 7.9 în RGO, confirmând, încă o dată, succesul reacției de reducere.

Analiza cu ajutorul spectroscopiei cu fotoelectroni de raze X (XPS) arată modificări semnificative in spectrului obținut pentru proba de RGO, comparativ cu GO. Intensitățile peak-urilor rezultate din grupările C–C (sp³) și din grupările care conțin oxigen sunt mai mari în spectrul pentru GO și sunt reduse semnificativ în spectrul pentru RGO. În plus, în cazul RGO, peak-ul rezultat din gruparile C=C (sp²) prezintă o creștere semnificativă în intensitate comparativ cu GO. Aceste rezultate indică faptul că după procesul de reducere, rețeaua sp² este restabilită și grupările care conțin oxigen sunt parțial eliminate, concluzie susținută și de creșterea raportului C/O de la 0.61 în GO la 2.52 în RGO.

Imaginile AFM au confirmat faptul că avem o structură de tip multi-strat în RGO, cu fulgii depuși unul peste celălalt. Analiza înălțimii profilurilor secțiunilor transversale (Figura 4.3.2.6b) a indicat că, în medie, fiecare fulg de RGO are o înălțime de aproximativ 3.9 ± 0.5 nm, sugerând posibilitatea că fiecare fulg de RGO ar fi alcătuit din aproximativ 11 fâșii RGO.



Figura 4.3.2.4. (a,b) Imaginile SEM pentru GO (a) și RGO (b). (c,d) Imaginile TEM pentru GO (c) și RGO (d). (e,f) Spectrele TEM-EDX pentru GO (e) și RGO (f). Inserțiile în (c) și (d) sunt imaginile SAED corespunzătoare pentru GO și RGO. (Reprodusă cu permisiune din [13])



Figura 4.3.2.5. Spectrele C1s XPS pentru (**a**) GO și (**b**) RGO și deconvoluțiile lor corespunzătoare. Săgețile gri punctate indică fracțiunile CF₂ și CF₃. Linia gri punctată verticală este utilizată pentru ghidarea vizuală. (Reprodusă cu permisiune din [13]).



Figura 4.3.2.6. (a) Imaginea AFM 3D de înălțime reprezentând structura de tip multi-strat a RGO-ului depus pe sticlă. (b) Înălțimea profilurilor secțiunilor transversale pe distanța indicată de linia punctată albastră din inserție (imaginea AFM de înălțime reprezintă imaginea ilustrata în (a)). Dimensiunea imaginii prezentate în (a) este aproximativ egala cu cea a inserției din (b). (Reprodusă cu permisiune din [13])

4.4. Concluzii

În cadrul acestui capitol raportăm o nouă metodă solvotermală asistată de microunde pentru obținerea unor dispersii stabile de RGO în DMF în concentrație cât mai mare, prin reducerea unei soluții GO de 1 mg/mL, la 120 °C, timp de 30 de minute. Metoda noastră este mai avantajoasă în comparație cu altele raportate în literatură, deoarece (1) implică folosirea unui singur solvent: DMF, (2) nu implică folosirea unor agenți reducători sau stabilizatori suplimentari, (3) duce la formarea unor dispersii stabile care pot fi procesate sub forma unor filme subțiri și (4) este rapidă, ușoară și rentabilă. Totodată, metoda este promițătoare pentru creșterea dispersabilității RGO și în alți solvenți organici, precum și pentru dezvoltarea unor noi compozite care conțin RGO și polimeri sau alte materiale.

Capitolul 5. Dezvoltarea Unor Filme Subțiri din Compozite PMMA/RGO pentru Materiale Termice de Interfață³

5.1. Context și Motivație

Una dintre cele mai mari provocări rezultate în urma miniaturizării și integrării electronicelor în dispozitive cât mai mici și mai puternice, este dezvoltarea unor noi metode pentru a disipa eficient căldura excesivă produsă de aceste dispozitive. Materialele de interfață termică (TIM) sunt niște candidați excelenți pentru acest rol, datorită proprietăților lor excelente de gestionare termică. În plus, RGO este, de asemenea, bine cunoscut pentru proprietățile sale unice similare cu cele ale grafenei, având inclusiv o bună conductivitate termică. Astfel, obiectivul acestui capitol este de a dezvolta un nou compozit bazat pe PMMA (polimetil-metacrilat) și RGO și de a explora posibilitatea folosirii acestuia in aplicațiile de îmbunătățire a managementului termic. Dispersiile RGO obținute prin metoda raportată în Capitolul 4 sunt promițătoare pentru dezvoltarea unor astfel de compozite. Prin urmare, am folosit dispersii stabile de RGO în DMF, ca material de umplutură pe baza de carbon, și polimetil-metacrilat (PMMA), ca matrice polimerică. Doar o cantitate mică de RGO a fost integrată în compozitul RGO/PMMA, asigurându-ne, totodată, că rezistivitatea electrică generală a compozitului rămâne aproape de valorile PMMA-ului.

Acest capitol este adaptat în întregime din lucrarea noastră publicată anterior [14] - R. Tarcan, M. Handrea-Dragan, C.-I. Leordean, R. C. Cioban, G.-Z. Kiss, D. Zaharie-Butucel, C. Farcau, A. Vulpoi, S. Simon, and I. Botiz, "Development of polymethylmethacrylate/reduced graphene oxide composite films as thermal interface materials," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 139, p. e53238, 2022.

5.2. Materiale și Metode

5.2.1. Prepararea Probelor

Compozitele pe bază de PMMA/RGO au fost preparate printr-o metodă simplă bazată pe amestecarea soluțiilor. Am amestecat o soluție foarte concentrată de PMMA în DMF cu dispersia RGO preparată tot DMF, obținând astfel soluțiile compozitelor polimerice cu un conținut de RGO

³ Acest capitol este adaptat în întregime din lucrarea noastră publicată anterior [14] R. Tarcan, M. Handrea-Dragan, C.-I. Leordean, R. C. Cioban, G.-Z. Kiss, D. Zaharie-Butucel, C. Farcau, A. Vulpoi, S. Simon, and I. Botiz, "Development of polymethylmethacrylate/reduced graphene oxide composite films as thermal interface materials," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 139, p. e53238, 2022, doi: https://doi.org/10.1002/app.53238

de 0.25% și, respectiv, 0.5% (PMMA + 0.25% RGO și PMMA + 0.5% RGO). Pentru o caracterizare ulterioară am pregătit filme subțiri prin drop-casting-ul acestor soluții pe substrat de sticlă.

5.3. Rezultate și Discuții

5.3.1. Rezultate Experimentale

Spectrele Raman înregistrate atât pentru PMMA, cât și pentru compozitele PMMA/RGO sunt prezentate în Figura 5.3.1.2. Spectrul PMMA prezintă mai multe benzi rezultate in urma diferitelor moduri de vibrație ale grupărilor funcționale prezente în molecula PMMA. Diferențele semnificative sunt vizibile după adăugarea RGO în amestec, ceea ce duce la apariția benzilor D și G la 1338 și, respectiv, 1598 cm⁻¹, indicând faptul că RGO este distribuit omogen in matricea polimerică.



Figura 5.3.1.2. Spectrele Raman înregistrate pentru PMMA, PMMA+0.25%RGO, și PMMA+0.25%RGO (a), și normalizate la banda de la 812 cm⁻¹ (b). (Reprodusă cu permisiune din [14])

Caracterizările ulterioare au implicat analizele SEM și AFM ale filmelor subțiri. Imaginile SEM prezentate în Figura 5.3.1.3a,b ilustrează filme omogene de PMMA și PMMA/RGO. Se poate observa că filmul PMMA este mai neted, fără caracteristici semnificative, în timp ce filmul din compozitul PMMA/RGO prezintă o suprafață mai rugoasă datorată prezenței fâșiilor RGO în amestec.

Imaginile AFM (Figura 5.3.1.3c–h) oferă perspective noi asupra microstructurii filmelor, dezvăluind diferențe importante între suprafețele filmului PMMA și cele ale filmului PMMA/RGO. Datorită prezenței fâșiilor RGO în matricea polimerică, suprafața filmului prezintă mai puțini pori, dar de dimensiuni relativ mai mari, comparativ cu filmele PMMA, unde porii erau în general mai mici și mai dens împachetați. În plus, filmul PMMA prezintă o structură mai amorfă, în timp ce filmul compozitului PMMA/RGO prezintă caracteristici structurale mai mari și mai rigide, datorită

prezenței fulgilor RGO în amestec și, eventual, datorită anumitor agregări moleculare care ar putea apărea în jurul structurilor carbonice.



Figure 5.3.1.3. (**a**,**b**) Micrografii SEM reprezentând filme PMMA (**a**) și PMMA+0.5%RGO (**b**) depuse pe substrat de sticlă. (**c**–**h**) Imagini de topografie AFM (**c**–**f**) și imagini de fază (**g**–**h**) care evidențiază suprafețele filmelor PMMA (**c**,**e**,**g**) și PMMA+0.5%RGO (**d**,**f**,**h**) la diferite magnificații. Inserțiile din (**c**) și (**d**) afișează histogramele de dimensiune, ilustrând pori aleatorii cu dimensiuni diferite pe cele două suprafețe corespunzătoare. (Reprodusă cu permisiune din [14])

Mai departe, a fost necesar să determinăm proprietățile termoconductoare ale compozitelor PMMA/RGO și să evaluăm potențialul acestora în dezvoltarea materialelor de interfață termică. Măsurătorile experimentale utilizând metoda *transient hot bridge* ne-au ajutat să determinăm atât conductivitatea termică (k), cât și capacitatea calorică (c_p). Rezultatele obținute sunt rezumate în Tabelul 5.3.1.1 și corespund filmelor PMMA și PMMA/RGO.

Tabelul 5.3.1.1. Valorile medii ale datelor experimentale obținute atât pentru filmele PMMA, cât și pentru filmele compozite PMMA/RGO și utilizate ulterior ca input pentru simulările numerice. (Reprodus cu permisiune din [14]).

Material	<i>k</i> (W/mK)	$c_p(J/kgK)$
PMMA	0.197425	1360.5
PMMA + 0.25% RGO	0.219725	1368.25
PMMA + 0.5% RGO	0.612667	1637

Am înregistrat o creștere a capacității calorice și a conductivității termice de 0.6% și, respectiv, 11.3% pentru PMMA+0.25%RGO, în timp ce pentru PMMA+0.5%RGO creșterea capacității calorice a fost de 20.3%, iar conductivitatea termică a fost crescută cu 210%, demonstrând că până și o cantitate mică de RGO poate îmbunătăți semnificativ proprietățile termice ale compozitului.

5.3.2. Rezultatele Simulărilor

Pentru a evalua atât eficiența, cât și fiabilitatea TIM-urilor nou fabricate din compozite PMMA/RGO, am efectuat simulări termice tranzitorii folosind TIM-uri nu numai în configurație de bază, ci și întrun asamblaj electronic realist. Am utilizat software-ul Ansys Mechanical Solver pentru a rula simulările, iar temperaturile rezultate au fost folosite pentru a evalua performanța termică a tuturor TIM-urilor studiate.

Inițial, am considerat o configurație de bază de tip "chip-TIM-heat sink", compusă dintr-un cip de siliciu activ termic (Si) în partea superioară, un disipator de căldură din aluminiu (Al) în partea inferioara, și un TIM cu diferite grosimi h de 0.1, 0.5 și 1 mm dispus între primele două. Prin evaluarea curbelor de impedanță (Figura 5.3.2.1.), rezultatele au arătat că, pe măsură ce crește conținutul de RGO din probă, starea de echilibru a sistemului este atinsă mai rapid și rezistența termică R_{th} este redusă considerabil pentru toate TIM-urile, cu o scădere mai pronunțată a R_{th} odată cu creșterea grosimii TIM.



Figura 5.3.2.1. (a–c) Curbele de impedanță termica (*Z*_{th}) determinate pentru (**a**) PMMA, și TIM-urile pe bază de (**b**) PMMA+0.25%RGO și (**c**) PMMA+0.5%RGO considerând diferitele grosimi are TIM-urilor. (Reprodusă cu permisiune din [14])

În a doua etapă a simulărilor ne-am concentrat atenția asupra unui scenariu mai apropiate de realitate, așa-numitul model "LFPak56-PCB-TIM-heat sink". Acest model include un tranzistor, LFPak56, lipit pe o placă de circuit (PCB) cu șase straturi conductoare (Cu), care a fost atașată ulterior la un disipator (AlSi₁₂Cu₁(Fe)) prin TIM-urile nou obținute de diferite grosimi ($h = \{0.1, 0.5, 1 \text{ mm}\}$). În acest studiu am luat în considerare separat două scenarii principale de răcire ale sistemelor active: *bottom-side cooling* (răcirea din partea inferioară, prin PCB), și *top-side cooling* (răcirea din partea superioară, prin carcasa din plastic a tranzistorului).

În scenariul bottom-side cooling, toate curbele de impedanță termică generate pentru fiecare TIM (Figura 5.3.2.3a–c) au arătat faptul că creșterea grosimii TIM-urilor determină o creștere a valorilor impedanței termice finale Z_{th} . Acest fenomen poate fi explicat prin faptul că, în timp ce părăsește sistemul, căldura parcurge o cale mai lunga iar rezistenta termică este mai mare. În plus, am observat, de asemenea, că starea de echilibru a sistemului este atinsă mai lent cu cât grosimea TIM-urilor este mai mare. Cu toate acestea, prezența RGO în sistem îmbunătățește managementul termic general odată cu creșterea grosimii TIM-urilor și, considerând constantele de timp termice (Tabelul 5.3.2.1), determină atingerea mai rapidă a stării de echilibru a întregului sistem..



Figura 5.3.2.3. (**a**–**f**) Curbele de impedanță termică Z_{th} corespunzând scenariilor de răcire bottom-side (**a**–**c**) si top-side (**d**–**f**) pentru configurațiile LFPak56, înregistrate pentru TIM-uri cu diferite grosimi. (Reprodusă cu permisiune din [14])

Tabelul 5.3.2.1. Constantele de timp termice determinate pentru modelul de răcire bottom-side. (Reprodus cu permisiune din [14]).

	Constantele de timp termice (s)			
\downarrow Material/Grosime \rightarrow	0.1 mm	0.5 mm	1 mm	
PMMA	4.4	14.5	28.8	
PMMA + 0.25% RGO	4.2	13.1	26.1	
PMMA + 0.5% RGO	3.15	5.92	10.36	

Curbele de impedanță Z_{th} calculate în cazul scenariului de răcire top-side sunt reprezentate în Figura 5.3.2.3d–f și se observă un comportament foarte similar cu cel din scenariul anterior de tip bottomside. Cu toate acestea, valorile finale R_{th} au înregistrat o creștere de aproximativ 4 ori, demonstrând o gestionare mai slabă a căldurii în acest scenariu. În plus, deși tendințele constantelor de timp termic s-au dovedit a fi destul de similare cu valorile obținute pentru scenariul de răcire bottom-side (Tabelul 5.3.2.2), valorile generale au fost de aproximativ 3 ori mai mari și, prin urmare, sugerează faptul că starea de echilibru termic a fost atinsă într-un mod mai lent comparativ cu scenariul de răcire top-side.

	Constantele de timp termice (s)		
\downarrow Material/Grosime \rightarrow	0.1 mm	0.5 mm	1 mm
PMMA	23.8	65.25	92.6
PMMA + 0.25% RGO	22.56	59.83	85.1
PMMA + 0.5% RGO	16.1	29.2	41.2

Tabelul 5.3.2.2. Constantele de timp termice determinate pentru modelul de răcire top-side. (Reprodus cu permisiune din [14]).

În comparație cu scenariul de răcire bottom-side, performanța termică în in scenariul top-side a fost redusă semnificativ. Acest lucru poate fi explicat prin faptul că, în timp ce în primul caz căldura ar călători de la cipul de siliciu prin placa de circuit cu șase straturi de cupru conductoare, în cel de-al doilea caz, căldura trebuie să treacă la TIM și la disipator printr-un material de plastic destul de slab conductor. Astfel, în ciuda căii mai lungi, conductivitatea crescută a componentelor a făcut ca scenariul de răcire bottom-side să fie mai eficient pentru disiparea căldurii. În plus, stratul de cupru a ajutat la scăderea temperaturii cipului oferind, totodată, o zonă mai mare de contact cu disipatorul.

5.4. Concluzii

In cadrul acestui capitol, am folosit dispersia RGO în DMF obținută prin intermediul metodei solvotermale asistate de microunde raportată în capitolul anterior pentru a dezvolta compozite PMMA/RGO folosind o metodă simplă de amestecare a celor două soluții. Investigațiile Raman, SEM și AFM au confirmat faptul că RGO este distribuit omogen în matricea polimerică. Am determinat proprietățile termoconductoare ale compozitului și am înregistrat o creștere a conductivității termice cu 210% pentru compozitul PMMA/RGO cu un conținut de doar 0.5% RGO, comparativ cu PMMA. Am simulat comportamentul unui TIM pe bază de PMMA/RGO în cadrul unui asamblaj electronic și am arătat că managementul termic este îmbunătățit odată cu creșterea conținutului de RGO și a grosimii TIM-urilor , în special într-un model de răcire bottom-side.

Referințe:

- D. Li, M. B. Müller, S. Gilje, R. B. Kaner, and G. G. Wallace, "Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets," *Nature Nanotechnology*, vol. 3, pp. 101-105, 2008, doi: 10.1038/nnano.2007.451
- T. Szabó, O. Berkesi, P. Forgó, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, and I. Dékány,
 "Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides," *Chemistry of Materials*, vol. 18, pp. 2740-2749, 2006, doi: 10.1021/cm060258+
- [3] A. Lerf, H. He, M. Forster, and J. Klinowski, "Structure of Graphite Oxide Revisited," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, pp. 4477-4482, 1998, doi: 10.1021/jp9731821
- S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide," *Carbon*, vol. 45, pp. 1558-1565, 2007, doi: https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034
- [5] M. Iliut, A.-M. Gabudean, C. Leordean, T. Simon, C.-M. Teodorescu, and S. Astilean,
 "Riboflavin enhanced fluorescence of highly reduced graphene oxide," *Chemical Physics Letters*, vol. 586, pp. 127-131, 2013, doi: https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.09.032
- [6] S. Saxena, T. A. Tyson, S. Shukla, E. Negusse, H. Chen, and J. Bai, "Investigation of structural and electronic properties of graphene oxide," *Applied Physics Letters*, vol. 99, 2011, doi: 10.1063/1.3607305
- M. Lotya, Y. Hernandez, P. J. King, R. J. Smith, V. Nicolosi, L. S. Karlsson, F. M. Blighe,
 S. De, Z. Wang, I. T. McGovern, G. S. Duesberg, and J. N. Coleman, "Liquid Phase
 Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions," *Journal* of the American Chemical Society, vol. 131, pp. 3611-3620, 2009, doi: 10.1021/ja807449u
- [8] M. J. Fernández-Merino, J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, L. Guardia, P. Solís-Fernández, D. Salinas-Torres, D. Cazorla-Amorós, E. Morallón, A. Martínez-Alonso, and J. M. D. Tascón, "Investigating the influence of surfactants on the stabilization of aqueous reduced graphene oxide dispersions and the characteristics of their composite films," *Carbon*, vol. 50, pp. 3184-3194, 2012, doi: https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.10.039
- [9] P. Laaksonen, M. Kainlauri, T. Laaksonen, A. Shchepetov, H. Jiang, J. Ahopelto, and M. B. Linder, "Interfacial Engineering by Proteins: Exfoliation and Functionalization of Graphene by Hydrophobins," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, pp. 4946-4949, 2010, doi: https://doi.org/10.1002/anie.201001806

- [10] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, and J. N. Coleman, "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite," *Nature Nanotechnology*, vol. 3, pp. 563-568, 2008, doi: 10.1038/nnano.2008.215
- [11] Y. Hernandez, M. Lotya, D. Rickard, S. D. Bergin, and J. N. Coleman, "Measurement of Multicomponent Solubility Parameters for Graphene Facilitates Solvent Discovery," *Langmuir*, vol. 26, pp. 3208-3213, 2010, doi: 10.1021/la903188a
- [12] S. Kim, K. Choi, and S. Park, "Solvothermal reduction of graphene oxide in dimethylformamide," *Solid State Sciences*, vol. 61, pp. 40-43, 2016, doi: https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.07.013
- [13] R. Tarcan, M. Handrea-Dragan, O. Todor-Boer, I. Petrovai, C. Farcau, M. Rusu, A. Vulpoi, M. Todea, S. Astilean, and I. Botiz, "A new, fast and facile synthesis method for reduced graphene oxide in N,N-dimethylformamide," *Synthetic Metals*, vol. 269, p. 116576, 2020, doi: https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116576
- [14] R. Tarcan, M. Handrea-Dragan, C.-I. Leordean, R. C. Cioban, G.-Z. Kiss, D. Zaharie-Butucel, C. Farcau, A. Vulpoi, S. Simon, and I. Botiz, "Development of polymethylmethacrylate/reduced graphene oxide composite films as thermal interface materials," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 139, p. e53238, 2022, doi: https://doi.org/10.1002/app.53238

Concluzii Generale Și Perspective

În cadrul acestei teze, am maximizat, mai întâi, concentrația în care se poate obține RGO dispersat stabil în apă. Chiar dacă probele au prezentat o stabilitate limitată (< 24h) înainte ca aglomerarea fulgilor să aibă loc, această perioadă de timp este, totuși, suficientă pentru a utiliza RGO-ul obținut în diverse aplicații tehnologice.

Am dezvoltat, în continuare, o nouă metodă de sinteză pentru RGO în DMF folosind metoda solvotermală asistată de microunde. Metoda noastră presupune reducerea unei dispersii GO în DMF într-un reactor cu microunde, la 120 °C, în numai 30 de minute, fără a utiliza agenți suplimentari de reducere sau stabilizare.

Am demonstrat aplicabilitatea dispersiei RGO în DMF obținută prin metoda noastră și am dezvoltat cu succes noi materiale de interfață termică pe bază de compozite PMMA/RGO

Am investigat proprietățile termoconductoare ale filmelor subțiri din compozite PMMA/RGO și am observat o creștere cu 210% a conductivității termice pentru compozitul care conține 0.5% RGO comparativ cu PMMA, demonstrând că până și o cantitate mică de RGO poate îmbunătăți semnificativ proprietățile termice ale compozitului. Simulând comportamentul compozitului ca TIM într-un asamblaj electronic, am demonstrat că prezența RGO ar putea avea un impact major asupra îmbunătățirii managementului termic al sistemului electronic.

În viitor, se poate studia eficiența metodei solvotermale asistate de microunde pentru sinteza RGO în alți solvenți organici, precum *N*-metil-pirolidonă (NMP) sau dimetilacetamidă (DMAc). Totodata, se poate explora în continuare potențialul dispersiei RGO în DMF în dezvoltarea de noi TIM-uri si pentru integrarea sa în alte compozite și dispozitive.

Diseminarea Rezultatelor Cercetării

Lista Publicațiilor ISI în Legătură cu Teza de Doctorat

R. Tarcan, O. Todor-Boer, I. Petrovai, C. Leordean, S. Astilean, I. Botiz. "Reduced graphene oxide today." *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 8, pp. 1198-1224, 2020. **AIS: 1.163; IF: 6.4.**

R. Tarcan, M. Handrea-Dragan, O. Todor-Boer, I. Petrovai, C. Farcau, M. Rusu, A. Vulpoi, M. Todea, S. Astilean, I. Botiz. "A new, fast and facile synthesis method for reduced graphene oxide in *N*,*N*-dimethylformamide." *Synthetic Metals*, vol. 269, p. 116576, 2020. AIS: 0.479; IF: 4.4.

R. Tarcan, M. Handrea-Dragan, C.-I. Leordean, R. C. Cioban, G.-Z. Kiss, D. Zaharie-Butucel, C. Farcau, A. Vulpoi, S. Simon, and I. Botiz, "Development of polymethylmethacrylate/reduced graphene oxide composite films as thermal interface materials" *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 139, p. e53238, 2022. **AIS: 0.363; IF: 3.0.**

Lista Altor Publicații ISI

O. Todor-Boer, I. Petrovai, **R. Tarcan**, L. David, S. Astilean, I. Botiz. "Control of microstructure in polymer: Fullerene active films by convective self-assembly." *Thin Solid Films*, vol. 697, p. 137780, 2020. **AIS: 0.315; IF: 2.1.**

O. Todor-Boer, I. Petrovai, **R. Tarcan**, A. Vulpoi, L. David, S. Astilean, I. Botiz. "Enhancing photoluminescence quenching in donor-acceptor PCE11:PPCBMB films through the optimization of film microstructure." *Nanomaterials*, vol. 9, p. 1757, 2019. **AIS: 0.7071; IF: 5.3.**

O. Todor-Boer, I. Petrovai, **R. Tarcan**, A-M. Craciun, L. David, S. B. Angyrus, S. Astilean, I. Botiz. "Altering the optoelectronic properties of neat and blended conjugated polymer films by controlling the process of film deposition." *Journal of Optoelectronics & Advanced Materials*, vol. 21, p. 367, 2019. **AIS: 0.053; IF: 0.5.**

Participarea la Conferințe Științifice

R. Tarcan, O. Todor-Boer, I. Petrovai, L. David, S. Astilean, I. Botiz, "A study on reduced graphene oxide dispersion in water and influence of concentration on film quality", in *12th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM)*, Heraklion, Greece, 22–28 September 2018 – poster presentation

R. Tarcan, M. Potara, O. Todor-Boer, I. Petrovai, S. Astilean, I. Botiz, "Dispersing reduced graphene oxide in organic solvent for optoelectronic devices", in *Interfaces in Organic and Hybrid Thin-Film Optoelectronics (INFORM Final Meeting)*, Valencia, Spain, 5–7 March 2019 – poster presentation.

R. Tarcan, M. Handrea-Dragan, O. Todor-Boer, I. Petrovai, C. Farcau, M. Rusu, A. Vulpoi, M. Todea, S. Astilean, I. Botiz, "Synthesis of reduced graphene oxide in *N*,*N*-dimethylfomamide for future polymer-based composites", in *International Congress of Apollonia University XXXI Edition*, Iasi, Romania, 2 March 2021 – oral presentation (virtual session).

R. Tarcan, M. Handrea-Dragan, C.I. Leordean, R.C. Cioban, C. Farcau, A. Vulpoi, S. Simon, I. Botiz, "Improving thermal properties of PMMA/RGO composite thin films for thermal interfaces", in *International Congress of Apollonia University XXXII Edition*, Iasi, Romania, 28 February – 2 March 2022 – poster presentation.

Proiecte de Cercetare

Director de Proiect

PN-III-P1-1.1-MC-2019-1557 – Research Mobility Project – at POLYMAT, Basque Center for Macromolecular Design & Engineering, University of Basque Country, Donostia–San Sebastian, Spain, 11 November – 9 December 2019.

Asistent de Cercetare

PN-III-P4-ID-PCE-2016-0837, at Interdisciplinary Research Institute in Bio-Nanophotonics, Babes-Bolyain University, Cluj-Napoca, Romania, December 2018 – December 2019.

PN-III-CERC-CO-PED-2-2019, at Interdisciplinary Research Institute in Bio-Nanophotonics, Babes-Bolyain University, Cluj-Napoca, Romania, September 2020 – September 2021.