

Contractor: INCIE ICPE-CA
Cod fiscal: RO13827850

Autoritate Contractanta: MCI

RAPORT DE ACTIVITATE AL FAZEI

Contractul nr.: 35N/2018

Proiectul: PN18240102 „Ecotehnologii avansate pentru obținerea de micro/ nanomateriale”

Faza 1: Analiza stadiului actual al cercetării în domeniul producerii de micro/nanomateriale prin eco-tehnologii avansate (metode electrodinamice, sinteza radiochimică, sinteză chimică). Stabilirea plan de experimentări pentru obținerea de micro/nanomateriale prin metode electrodinamice, sinteză chimică/radiochimică

Termen: 15.04.2018

1. Obiectivul proiectului:

Obiectivul general al proiectului este obținerea de micro/nanomateriale și se concentrează pe patru priorități tematice, păstrând însă caracterul specific problematicii proiectului astfel încât abordarea fiecărei direcții tematice să se facă în contextul specificității activității și strategiei de dezvoltare a institutului ICPE-CA.

Acest obiectiv general se va realiza prin îndeplinirea următoarelor obiective specifice:

- P1. Obținere de nanoparticule carbonice conductive prin metode electrodinamice - se urmărește obținerea de micro/nanoparticule carbonice conductive prin dezvoltarea unor tehnologii bazate pe metode electrodinamice: impulsuri electrice de înaltă tensiune și sau descărcări în plasmă/arc electric.
- P2. Obținere de nanoparticule metalice prin sinteză radiochimică – se urmărește dezvoltarea de tehnologii bazate pe utilizarea radiațiilor ionizante pentru sinteza nanoparticulelor metalice (pe bază de Ag) ca alternativă tehnologică prietenoasă mediului, rapidă și mai puțin costisitoare față de metodele convenționale de obținere.
- P3. Obținere de heterostructuri de tip ZnO-grafenă pentru aplicații în domeniul energiei - se urmărește obținerea de noi materiale hibride pe bază de oxid de zinc și grafenă cu caracteristici modulate
- P4. Obținere de microfibre conductive cu nanotuburi carbonice – se urmărește obținerea de microfibre conductive cu nanotuburi carbonice prin tehnici de sinteză chimică și electrofilare umedă a unor dispersii de nanotuburi de carbon în solvenți și/sau polimeri specifici.

2. Rezultate preconizate pentru atingerea obiectivului:

Conform obiectivului general, proiectul va avea ca rezultate finale următoarele:

- Metodă de obținere de nanoparticule carbonice conductive utilizând impulsuri electrice repetitive de înaltă tensiune
- Variante experimentale de micro/nanomateriale obținute prin metode electrodinamice
- Variante experimentale de nanoparticule de Ag, diferențiate prin caracteristicile dimensionale
- Variante experimentale de hibrizi pe bază de oxid de zinc și grafenă
- Variantă experimentală de instalație de electrofilare microfibre
- Variante experimentale de microfibre cu nanotuburi de carbon

3. Obiectivul fazei:

Această etapă a proiectului are următoarele obiective:

- Analiza stadiului actual în ceea ce privește sinteza de nanoparticule carbonice conductive prin metode specifice. Stabilirea unui plan de experimentari pentru etapele următoare ale proiectului (P1).
- Analiza stadiului actual al cercetării în domeniul producerii de nanoparticule metalice prin sinteza radiochimică și stabilirea unui plan de experimentări pentru obținerea acestor nanoparticule (P2).
- Analiza stadiului actual în ceea ce privește sinteza de heterostructuri pe baza de oxid de zinc și derivați grafenici prin metode chimice și stabilirea unui plan de experimentari privind dezvoltarea de strategii de sinteza de noi materiale composite pe baza de oxid de zinc și oxid de grafenă în prezența unor molecule organice, folosind sinteza solvotermală (P3).
- Analiza stadiului actual al cercetării în domeniul producerii de microfibre conductive cu nanotuburi carbonice prin filare în câmp electric și stabilirea unui plan de experimentări pentru obținerea de microfibre conductive cu nanotuburi carbonice prin filare în câmp electric (P4).

4. Rezultate preconizate pentru atingerea obiectivului fazei:

În această etapă au fost urmărite următoarele rezultate:

- Studiu privind metodele electrodinamice de obținere a nanostructurilor de carbon, metode care implică plasma sub diferitele ei forme și medii de dezvoltare și plan de experimentari ce urmărește experimentarea următoarelor metode: descărcări electrice cu impulsuri repetitive de înaltă tensiune în mediu lichid organic; "exploding wire" pentru un fir/bară de grafit în apă; generarea de nanostructuri prin impulsuri repetabile de înaltă tensiune în atmosferă controlată cu depunere pe catod și/sau în flux de gaz (P1).
- Studiu documentar privind stadiul actual al cercetării în domeniul radiochimic al nanoparticulelor de argint și influența parametrilor de proces (precursor, agent de stabilizare, agent de captare a radicalilor hidroxil, doza de iradiere) asupra caracteristicilor finale ale nanoparticulelor și plan de experimentări pentru obținerea acestor nanoparticule (P2).
- Studiu documentar privind sinteza de heterostructuri pe bază de oxid de zinc și derivați grafenici prin metode chimice și stabilirea unui plan de experimentări privind dezvoltarea de strategii de sinteză de noi materiale composite pe bază de oxid de zinc și oxid de grafenă în prezența unor molecule organice, folosind sinteza solvotermală (P3).
- Studiu documentar privind producerea de microfibre conductive cu nanotuburi carbonice prin filare în câmp electric și stabilirea unui plan de experimentări pentru obținerea de microfibre conductive cu nanotuburi carbonice prin filare în câmp electric (P4).

5. Rezumatul fazei: (maxim 5 pagini)

1. Obținere de nanoparticule carbonice conductive prin metode electrodinamice

Nanoparticulele generate și de puse prin diferite metode prezintă diferențe în ceea ce privește controlul parametrilor cum ar fi, de exemplu, dimensiunea particulelor, tipul de substrat, suprafața, densitatea, morfologia, structura cristalină și puritatea. Un anumit tip de particule ar putea să prezinte avantaje într-o anumită privință, dar să fie mai puțin utile dintr-un alt punct de vedere și, prin urmare, nu este întotdeauna evident ce tip de particule sau ce metodă de depunere ar trebui să fie folosite. Nu toate metodele se pretează în mod identic la obținerea unui anumit tip de nanoparticule, așa încât, alegerea metodelor de generare și depunere este dependentă de natura dorită a nanoparticulelor și de destinația lor de utilizare.

O importanță deosebită s-a acordat investigării parametrilor ce influențează generarea și producerea nanoparticulelor, astfel încât, proprietățile lor să poată fi proiectate și controlate pentru a îndeplini anumite specificații. Metodele electrodinamice de obținere a nanostructurilor de carbon, metode care implică plasma sub diferitele ei forme și medii de dezvoltare, au deschis perspective tehnologice noi atât sub aspectul calității materialului obținut, cât și sub aspectul diversității.

Plasma în lichid (metoda performanta de obținere a nanoparticulelor)

Există **două metode** clasice de generare a plasmă în lichid. **Prima metodă** constă într-o o descărcare care produce plasmă liniară în lichid; străpungerea dielectrică a lichidului se transformă într-un tip de descărcare corona, având în vedere clasificarea generală a plasmă. În timpul descompunerii dielectrice a apei, micro-bulele sunt formate în apropierea electrodului prin ~~cavitate~~ produsă fie de un câmp electric înalt, fie prin încălzirea datorată unui curent conductiv; plasmă este generată în aceste micro-bule. **Cavitația** este un fenomen în care se formează bule de vapori în interiorul unui lichid în mișcare sau sub acțiunea câmpului ultrasonic sau electric. Odată cu creșterea vitezei curentului de lichid, presiunea statică în interiorul tubului de curent se micșorează și, la un moment dat (când este atinsă viteza critică), poate să scadă până aproape de zero, ceea ce provoacă apariția unor goluri în masa lichidului. Acest lucru e datorat dilatării bulelor de vapori. Fiind antrenate în zonele cu presiune mai mare, aceste bule se comprimă brusc produc șocuri hidraulice, un sunet specific și eventual de luminescență.

Pentru a genera o descărcare în lichid, într-o soluție apoasă, este necesară o tensiune electrică de **50 până la 400 kV** și un curent de **100 A** sau mai mare (**5 MW - 40 MW**). Din punct de vedere industrial, este dificil să se realizeze și să se mențină o putere electrică atât de mare. În consecință, multe metode folosesc o tensiune în impulsuri cu o durată de 1 μ s sau mai mică. Apariția unei descărcări în fază lichidă generează raze ultraviolete, șocuri valuri și căldură localizată, împreună cu speciile chimic active formate de plasma rezultată.

A doua metodă constă în generarea de bule prin încălzire, prin unde de șoc și/sau prin introducerea de gaz în lichid pentru a crea plasmă în lichid. Deoarece aplicarea energiei electrice nu este întotdeauna ~~întotdeauna~~ de o străpungere dielectrică a lichidului, în multe cazuri plasma poate fi generată cu o putere de **10 kW** sau chiar mai mică sub forma unei descărcări propriu-zise, a unei descărcări corona sau ca descărcare în arc electric. S-au identificat două căi de reacție de la **monomeri** la **hidrocarburi aromatice policiclice (HAP)**, inclusiv grafenele, și acestea sunt prezentate în figura de mai sus. O cale de reacție (calea de reacție 1) este din centrul plasmă. Soluția este vaporizată de un câmp electric puternic între electrozi. Soluția astfel vaporizată formează o fază gazoasă între electrozii care este transformată în plasmă după descărcarea electrică. În plasmă, compușii organici au fost aproape complet descompuși, similar cu produsele obținute prin sinteza de piroliză. Între timp, atomii de H și moleculele C_2 au fost principalele produse de la centrul plasmă. Moleculele C_2 se supun reacțiilor de asociere, și anume carbonizarea, la temperaturi mai ridicate de aproximativ 4000-5000 K. În final, reacția generală furnizează grafit, grafene și alte materiale (funingine). Prin contrast, moleculele C_2 au fost generate la interfața dintre plasmă și soluție. Temperatura din jurul interfeței a rămas mai aproape de temperatura soluției. Aceste molecule C_2 pot exista ca C_2H_2 și/sau C_2H_4 deoarece hidrogenarea poate să apară la astfel de temperaturi. Aceste molecule reacționează cu moleculele principale din soluție - în cazul nostru, hexan, hexadecan, ciclohexan și benzen - și astfel moleculele principale sunt asociate/polimerizate.

Plan de experimentari

Având în vedere studiul documentar realizat, s-a elaborat un plan de experimentari pentru obținerea nanostructurilor de carbon prin metode electrodinamice (plasmă în mediu gazos și în lichide) care va fi implementat în etapele următoare ale proiectului. Există trei metode care vor fi experimentate și raportate:

- Descărcări electrice cu impulsuri repetitive de înaltă tensiune în domeniul 10-100 kV, frecvența de repetiție a impulsurilor 1-10 Hz, în mediu lichid organic (hexan, benzen, xilen etc.);
- "Exploding wire" pentru un fir/bară de grafit în apă - energia maximă a impulsului, 50 kJ;
- Generarea de nanostructuri prin impulsuri repetabile de înaltă tensiune cu parametri specificați mai sus, în atmosferă controlată (gaz inert) - cu depunere pe catod și/sau în flux de gaz (aerosol).

Pentru punerea în aplicare a acestui plan de experimentări, se vor folosi generatoare de impulsuri de înaltă tensiune existente sau realizate în cadrul altor proiecte, adaptate în conformitate cu cerințele specificate în cadrul documentației.

2. Obținere de nanoparticule metalice prin sinteză radiochimică

Nanoparticulele metalice (NpM) sunt caracterizate prin compoziție chimică, formă, dimensiune și monodispersie diferite. Pentru a modifica aceste caracteristici, există trei metode de sinteză a acestora: chimice, fizice și biologice [1]. Principiul de sinteză radiochimică a Np metalice are la bază

radioliza soluțiilor apoase prin intermediul energiei radiației ionizante care transferă către materialul iradiat o cantitate foarte mare de energie, cu câteva ordine de mărime mai mare decât energia medie necesară ruperii oricărei legături chimice, transferul este neselectiv, aceasta fiind principala diferență față de procesele foto-chimice [2]. Interația energiei radiației ionizante cu soluția ionilor metalici induce ionizarea și excitarea solventului și conduce la formarea de specii radiolitice, în special electronul hidratat și atomii de $H^\bullet$ (Fig. 1, Ec. (1)-(3)).

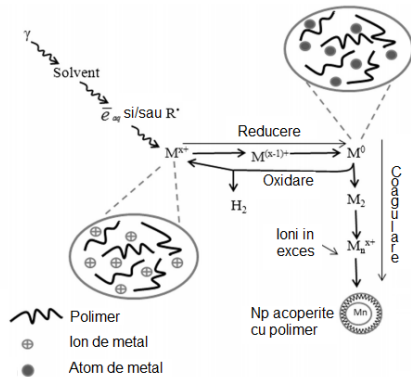


Fig. 1 - Schema de reducere prin intermediul radiațiilor ionizante a ionului metalic în soluție, în prezența unui stabilizator [3]

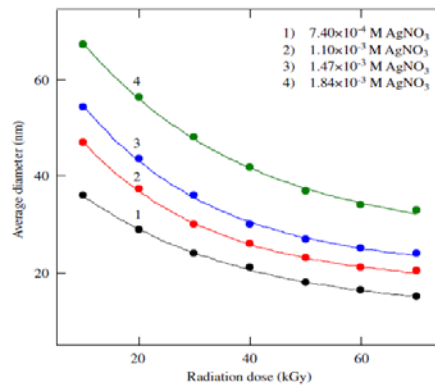
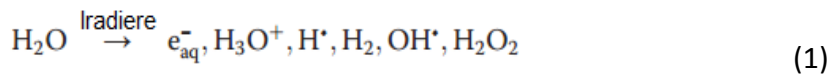


Fig. 2 - Influența parametrilor de proces asupra dimensiunii medii a nanoparticulelor de Ag [4]



Metoda de sinteză radiochimică este o metodă ce se poate realiza într-o singură în condiții blânde de temperatură și presiune, nu este necesară utilizarea unui agent chimic de reducere (reducerea se realizează) cu ajutorul electronului hidratat rezultat din procesul de radioliza al apei, nanoparticulele rezultate au dispersie uniformă și stabilitate mare, controlul dimensional fiind realizat prin controlul dozei de iradiere.

Sinteza radiochimică a nanoparticulelor metalice prin iradiere este influențată de o serie de parametrii experimentali precum alegerea solventului și stabilizatorului, a raportului dintre precursor și stabilizator, a valorii pH-ului în timpul sintezei și a dozei de iradiere. Toți acești parametri pot determina dimensiunea, distribuția și suprafața specifică a nanoparticulelor rezultate. În general, pentru sinteza Np de Ag se porneste de la o soluție apoasă de $AgNO_3$ în prezența unui agent de stabilizare (PVA, PVP, polivinil sulfat de sodiu, chitosan, poli(acrilamidă) etc.) și agent de captare a radicalului hidroxil (de obicei se folosește alcool isopropilic). Nanoparticulele de Ag au formă sferică cu dimensiuni cuprinse între 10-80 nm [4-8]. Dimensiunea medie a nanoparticulelor de Ag obținute este dependentă de concentrația precursorului și de doza de iradiere. La doze mari, evenimentele de nucleație sunt mai multe decât numărul de ioni, sinteza radiochimică produce nanoparticule de dimensiuni mici, iar la doze mici, când evenimentele de nucleație sunt mai reduse decât numărul total de ioni, nanoparticulele metalice au dimensiuni mai mari.

De asemenea, există posibilitatea unor procese de reticulare inter- și intramoleculare între moleculele de polimer prin mecanisme de interacție radicalică, ca etapă secundară de reducere prin radiații gama. La doze mari, polimerul devine o matrice complexă datorită formării de legături de hidrogen inter- și intramolecular, precum și prin radioreticularea radicalică între constituenții cu structură

ciclică a moleculelor de polimer [9]. Astfel, este împiedicată agregarea nanoparticulelor metalice, ajungându-se la formarea unor nanoparticule de dimensiuni mai mici.

Bibliografie

1. Yashiro K. *Journal of the Society of Powder Technology*. **43** (7), 515-521 (2006)
2. Fiti M.B. *Dozimetria chimică a radiațiilor ionizante*. Ed. Academiei, București (1973)
3. Belloni J., *Catal. Today*, **113**, 141–156 (2006)
4. Naghavi K., Saion E., Rezaee K., Yunus W.M.M. *Radiat. Phys. Chem.*, **79**, 1203-1208 (2010)
5. Eghbalifam N., Frounchi M., Dadbin. *Int. J. Biol. Macromol.* **80**, 170-178 (2015)
6. Choi S.H., Zhang Y.P., Gopalan A., Lee K.P., Kang H.D., *Colloids and Surfaces A. Physicochem. Eng. Aspects* **256**, 165–170 (2005)
7. Siliman Y.S. *Radiat. Phys. Chem.* **102**, 60-67 (2014)
8. Li T., Park H.G., Choi S.-H.. *Mater. Chem. Phys.*, **105**, 325–330 (2007)
9. M. Kassae, A. Akhavan, N. Sheik, R. Beteshobabrud. *Radiat. Phys. Chem.* **77**, 1074–1078 (2008)

3. Obținere de heterostructuri de tip ZnO-grafenă pentru aplicații în domeniul energiei

Heterostructurile pe bază de oxid de zinc și grafenă suscită un mare interes datorită afinității remarcabile a celor două materiale. Ambele prezintă rețea hexagonală, această bună compatibilitate structurală permițându-le asocierea în compozite care prezintă proprietăți performante și superioare comparativ cu cele ale componentelor individuale.

Atât oxidul de zinc, cât și grafenă formează cu ușurință agregate datorită interacțiunilor van der Waals și efectelor de suprafață. Prin ancorarea oxidului de zinc pe suprafața straturilor grafenice se poate elimina acest inconvenient, realizându-se simultan atât dispersarea particulelor de ZnO, cât și împiedicarea aglomerării straturilor de grafenă. În plus, studiile au demonstrat că grafenă prezintă abilitatea de a interacționa cu stările excitate ale particulelor semiconductoare atașate de straturile grafenice, conducând la un transfer de sarcină eficient. În prezența luminii, ZnO absoarbe fotoni, generând purtători de sarcină, în timp ce grafena facilitează conducția rapidă a electronilor generați.

În funcție de aplicația avută în vedere, au fost utilizate numeroase strategii de sinteză pentru proiectarea și fabricarea nanostructurilor compozite pe bază de ZnO și derivați grafenici. Aceste strategii se încadrează în două abordări sintetice fundamentale diferite:

- **metoda asamblării** hibrizilor din componentele individuale pre-sintetizate – se obțin separat derivații carbonici și oxidul de zinc, după care are loc asamblarea hibridului (covalent sau electrostatic).
- **metoda *in situ*** – presupune creșterea oxidului de zinc direct pe structura grafenică prin amestecarea precursorilor și reducerea simultană a acestora pe diferite căi: chimică, hidrotermală, electrochimică etc.

În general, procesele de asamblare sunt mai simple decât metoda *in situ*, dar produc materiale de calitate mai slabă, cu fenomene nedorite ca agregare, contact imperfect, reziduuri și neuniformități ale straturilor. Pe de altă parte, creșterea *in situ* a hibrizilor pe bază de derivați de grafenă permite un control mai bun al morfologiei, densității și orientării structurilor hibride, rezultând arhitecturi cu conductivitate ridicată.

Numeroase materiale compozite grafenă-ZnO au fost identificate pentru diverse aplicații, printre care descompunerea fotocatalitică în UV sau vizibil a unor coloranți organici, supercapacitori, celule solare, materiale cu proprietăți antibacteriene, (bio)senzori etc.

În baza studiului de literatură realizat corelat cu obiectivele propuse, a fost stabilit un plan de experimentări pentru etapele următoare ale proiectului, avându-se în vedere următoarele activități:

- a) dezvoltarea de strategii de sinteză de noi materiale compozite pe bază de oxid de zinc și oxid de grafenă în prezența unor molecule organice, folosind sinteza solvotermală;
- b) studiul influenței parametrilor de reacție asupra hibrizilor obținuți;
- c) caracterizarea și identificarea potențialului aplicativ al materialelor obținute.

Vor fi baleiați mai mulți parametri de reacție: natura moleculelor organice, temperatura, timpul de reacție la temperatura maximă, natura solventului, raportul molar ZnO:oxid de grafenă.

4. Obținere de microfibre conductive cu nanotuburi carbonice

Cercetarea efectuată în cadrul acestui obiectiv are ca scop dezvoltarea unei metode de electrofilare umedă de nanofibre carbonice utilizând nanotuburi carbonice de tip MWCNT sau SWCNT. Electrofilarea este o metodă eficientă pentru producerea nanofibrelor netesute dar, pentru a electrofila continuu nanofibre carbonice, este nevoie o cercetare prin care se urmărește a se dezvolta o metodă aparte, esențială pentru prepararea de materialelor complexe cu fir continuu, mai degrabă decât netesute. Această cercetare se va concentra pe electrofilarea continuă de fire cu nanofibre și efectele acestei metode de filare asupra caracteristicilor fizico - chimice ale fibrelor obținute.

În mod obișnuit, procesele de obținere a fibrelor cu nanotuburi carbonice sunt împărțite în două categorii de bază, și anume, **filarea umedă** și **filarea uscată** [1]. Există, de asemenea, mai multe rapoarte privind filarea fibrelor cu nanotuburi carbonice utilizând **metode în câmp electric** (de exemplu electrofilarea), metode ce pot fi tratate ca o categorie separată [2], [3], [4].

Metodele de filare umedă se bazează pe extrudarea unei soluții lichide de nanotuburi într-o baie cu un coagulant, coagulantul fiind un lichid care se poate amesteca cu solventul, dar nu poate dispersa nanotuburile [1]. Prin urmare, nanotuburile carbonice sunt precipitate sub formă de fibre lungi. Există trei metode de bază pentru filare, și anume:

- i) din suspensii cristaline lichide de nanotuburi carbonice cu un singur perete (SWNT) dispersate în superacizi (de exemplu acidul clorosulfonic - compus anorganic, cu formula chimică HSO_3Cl) [5], [6], [7], [8] sau din dispersii de nanotuburi carbonice cu mai mulți pereți (MWNT) în etilenglicol (IUPAC: 1,2-etandiol sau $(\text{CH}_2\text{OH})_2$) [9];
- ii) din suspensii stabilizate cu agent tensioactiv [10], [11] care utilizează în mod normal surfactanți precum dodecil sulfat de sodiu (DSS - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}$) sau dodecil sulfat de litiu;
- iii) din dispersii preparate cu ajutorul biomoleculelor, de exemplu ADN sau acid hialuronic [12], [13].

O gamă largă de substanțe pot fi utilizate ca și coagulanți, inclusiv apă [6], [7], alcoolii, [13] compuși polimerici [10], [11], [12], [13], [14]. Pentru a obține fibre fabricate exclusiv din nanotuburi carbonice, trebuie aplicate tratamente ulterioare cum ar fi tratarea termică pentru a îndepărta substanțele chimice reziduale din fibrele obținute.

Cea mai populară metodă de filare umedă este metoda propusă de Ericson et al. care înseamnă filarea fazei de cristal lichid dintr-un superacid [6]. Faza cristalin lichidă este preparată prin dispersia nanotuburilor carbonice cu un singur perete într-un superacid care protonează nanotuburile și provoacă repulsia lor electrostatică, determinând astfel formarea de dispersii omogene cu nanotuburi carbonice [6], [15]. Apoi faza cristalin lichidă este extrudată continuu printr-un capilar în baia de coagulanți apoi, în funcție de coagulantul utilizat, fie înfășurată direct pe un ax rotativ sau spălată înainte de colectare.

În mod similar cu alte fibre obținute prin metoda filării umede, pentru a obține material pur, fibrele trebuie să fie tratate termic la temperaturi foarte ridicate, în caz contrar acestea rămân puternic dopate cu superacizi utilizați pentru dispersie.

Metodele de filare uscată pot fi clasificate după numărul de etape, astfel:

- metode de obținere într-o etapă în care fibrele sunt extrase direct din reactorul de depunere chimică din fază de vapori (CVD) [16], [17], [18], [18];
- metode de obținere în două etape care se bazează pe filarea altor ansambluri de nanotuburi carbonice: rețelele de nanotuburi de carbon, [19], [20], [21], [22], pâsle din nanotuburi carbonice [23], [24] și filme cu nanotuburi carbonice [24], [25].

Bibliografie

- [1] A. Jorio, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*. Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [2] J. Ma, J. Tang, H. Zhang, N. Shinya, and L.-C. Qin, *Ultrathin carbon nanotube fibrils of high electrochemical capacitance*, ACS Nano, vol. 3, no. 11, 2009, pp. 3679–3683.
- [3] J. Ma, J. Tang, Q. Cheng, H. Zhang, N. Shinya, and L.-C. Qin, *Effects of surfactants on spinning carbon nanotube fibers by an electrophoretic method*, Sci. Technol. Adv. Mater., vol. 11, no. 6, 2011, p. 65005.
- [4] S. Imaizumi, H. Matsumoto, Y. Konosu, K. Tsuboi, M. Minagawa, A. Tanioka, K. Koziol, and A. Windle, *Top-down process based on electrospinning, twisting, and heating for producing one-dimensional carbon nanotube assembly*, ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 3, no. 2, 2011, pp. 469–475.

- [5] N. Behabtu, C. C. Young, D. E. Tsentelovich, O. Kleiner, X. Wang, A. W. K. Ma, E. A. Bengio, R. F. ter Waarbeek, J. J. de Jong, R. E. Hoogerwerf, and others, *Strong, light, multifunctional fibers of carbon nanotubes with ultrahigh conductivity*, Science (80-.), vol. 339, no. 6116, 2013, pp. 182–186.
- [6] L. M. Ericson, H. Fan, H. Peng, V. A. Davis, W. Zhou, J. Sulpizio, Y. Wang, R. Booker, J. Vavro, C. Guthy, and others, *Macroscopic, neat, single-walled carbon nanotube fibers*, Science (80-.), vol. 305, no. 5689, 2004, pp. 1447–1450.
- [7] V. A. Davis, A. N. G. Parra-Vasquez, M. J. Green, P. K. Rai, N. Behabtu, V. Prieto, R. D. Booker, J. Schmidt, E. Kesselman, W. Zhou, and others, *True solutions of single-walled carbon nanotubes for assembly into macroscopic materials.*, Nat. Nanotechnol., vol. 4, no. 12, 2009.
- [8] W. Zhou, J. Vavro, C. Guthy, K. I. Winey, J. E. Fischer, L. M. Ericson, S. Ramesh, R. Saini, V. A. Davis, C. Kittrell, and others, *Single wall carbon nanotube fibers extruded from super-acid suspensions: Preferred orientation, electrical, and thermal transport*, J. Appl. Phys., vol. 95, no. 2, 2004, pp. 649–655.
- [9] S. Zhang, K. K. K. Koziol, I. A. Kinloch, and A. H. Windle, *Macroscopic fibers of well-aligned carbon nanotubes by wet spinning*, Small, vol. 4, no. 8, 2008, pp. 1217–1222.
- [10] B. Vigolo, A. Penicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Pailler, C. Journet, P. Bernier, and P. Poulin, *Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes*, Science (80-.), vol. 290, no. 5495, 2000, pp. 1331–1334.
- [11] M. E. Kozlov, R. C. Capps, W. M. Sampson, V. H. Ebron, J. P. Ferraris, and R. H. Baughman, *Spinning Solid and Hollow Polymer-Free Carbon Nanotube Fibers*, Adv. Mater., vol. 17, no. 5, 2005, pp. 614–617.
- [12] J. N. Barisci, M. Tahhan, G. G. Wallace, S. Badaire, T. Vaugien, M. Maugey, and P. Poulin, *Properties of Carbon Nanotube Fibers Spun from DNA-Stabilized Dispersions*, Adv. Funct. Mater., vol. 14, no. 2, 2004, pp. 133–138.
- [13] J. M. Razal, K. J. Gilmore, and G. G. Wallace, *Carbon Nanotube Biofiber Formation in a Polymer-Free Coagulation Bath*, Adv. Funct. Mater., vol. 18, no. 1, 2008, pp. 61–66.
- [14] S. Badaire, V. Pichot, C. Zakri, P. Poulin, P. Launois, J. Vavro, C. Guthy, M. Chen, and J. E. Fischer, *Correlation of properties with preferred orientation in coagulated and stretch-aligned single-wall carbon nanotubes*, J. Appl. Phys., vol. 96, no. 12, 2004, pp. 7509–7513.
- [15] A. N. G. Parra-Vasquez, N. Behabtu, M. J. Green, C. L. Pint, C. C. Young, J. Schmidt, E. Kesselman, A. Goyal, P. M. Ajayan, Y. Cohen, and others, *Spontaneous dissolution of ultralong single-and multiwalled carbon nanotubes*, ACS Nano, vol. 4, no. 7, 2010, pp. 3969–3978.
- [16] R. M. Sundaram, K. K. K. Koziol, and A. H. Windle, *Continuous direct spinning of fibers of single-walled carbon nanotubes with metallic chirality*, Adv. Mater., vol. 23, no. 43, 2011, pp. 5064–5068.
- [17] Y.-L. Li, I. A. Kinloch, and A. H. Windle, *Direct spinning of carbon nanotube fibers from chemical vapor deposition synthesis*, Science (80-.), vol. 304, no. 5668, 2004, pp. 276–278.
- [18] H. W. Zhu, C. L. Xu, D. H. Wu, B. Q. Wei, R. Vajtai, and P. M. Ajayan, *Direct synthesis of long single-walled carbon nanotube strands*, Science (80-.), vol. 296, no. 5569, 2002, pp. 884–886.
- [19] M. Zhang, K. R. Atkinson, and R. H. Baughman, *Multifunctional carbon nanotube yarns by downsizing an ancient technology*, Science (80-.), vol. 306, no. 5700, 2004, pp. 1358–1361.
- [20] M. Miao, *Electrical conductivity of pure carbon nanotube yarns*, Carbon N. Y., vol. 49, no. 12, 2011, pp. 3755–3761.
- [21] X. Zhang, K. Jiang, C. Feng, P. Liu, L. Zhang, J. Kong, T. Zhang, Q. Li, and S. Fan, *Spinning and processing continuous yarns from 4-inch Wafer scale super-aligned carbon nanotube arrays*, Adv. Mater., vol. 18, no. 12, 2006, pp. 1505–1510.
- [22] X. Zhang, Q. Li, Y. Tu, Y. Li, J. Y. Coulter, L. Zheng, Y. Zhao, Q. Jia, D. E. Peterson, and Y. Zhu, *Strong carbon-nanotube fibers spun from long carbon-nanotube arrays*, small, vol. 3, no. 2, 2007, pp. 244–248.
- [23] L. Zheng, X. Zhang, Q. Li, S. B. Chikkannanavar, Y. Li, Y. Zhao, X. Liao, Q. Jia, S. K. Doorn, D. E. Peterson, and others, *Carbon-Nanotube Cotton for Large-Scale Fibers*, Adv. Mater., vol. 19, no. 18, 2007, pp. 2567–2570.
- [24] W. Ma, L. Song, R. Yang, T. Zhang, Y. Zhao, L. Sun, Y. Ren, D. Liu, L. Liu, J. Shen, and others, *Directly synthesized strong, highly conducting, transparent single-walled carbon nanotube films*, Nano Lett., vol. 7, no. 8, 2007, pp. 2307–2311.
- [25] W. Ma, L. Liu, R. Yang, T. Zhang, Z. Zhang, L. Song, Y. Ren, J. Shen, Z. Niu, W. Zhou, and others, *Monitoring a micromechanical process in macroscale carbon nanotube films and fibers*, Adv. Mater., vol. 21, no. 5, 2009, pp. 603–608.

6. Rezultate, stadiul realizării obiectivului fazei, concluzii și propuneri pentru continuarea

proiectului (se vor preciza stadiul de implementare a proiectului, gradul de indeplinire a obiectivului cu referire la tintele stabilite si indicatorii asociati pentru monitorizare si evaluare).

1. Obținere de nanoparticule carbonice conductive prin metode electrodinamice

În cadrul actualei faze a proiectului s-au realizat cu succes cele două obiective majore:

- **studiu documentar** privind stadiul actual al cercetării în domeniul metodelor de producere a nanostructurilor de carbon cu ajutorul plasmelor, în aer și în lichid prin metode electrodinamice;
- elaborarea, în urma realizării acestui studiu a unui **Plan de experimentari** pentru etapele următoare.

Conform studiului documentar realizat, s-a concluzionat că există **două metode** clasice de generare a plasmelor în lichid. **Prima metodă** constă într-o o descărcare care produce plasmă liniară în lichid; străpungerea dielectrică a lichidului se transformă într-un tip de descărcare coronă, având în vedere clasificarea generală a

plasmei. În timpul descompunerii dielectrice a apei, micro-bulele sunt formate în apropierea electrodului prin cavitație produsă fie de un câmp electric înalt, fie prin încălzirea datorată unui curent conductiv; plasma este generată în aceste micro-bule. **Cavitația** este un fenomen în care se formează bule de vapori în interiorul unui lichid în mișcare sau sub acțiunea câmpului ultrasonic sau electric. Odată cu creșterea vitezei curentului de lichid, presiunea statică în interiorul tubului de curent se micșorează și, la un moment dat (când este atinsă viteza critică), poate să scadă până aproape de zero, ceea ce provoacă apariția unor goluri în masa lichidului. Pentru a genera o descărcare în lichid, într-o soluție apoasă, este necesară o tensiune electrică de **50 până la 400 kV** și un curent de **100A** sau mai mare (**5 MW - 40 MW**). Din punct de vedere industrial, este dificil să se realizeze și să se mențină o putere electrică atât de mare. În consecință, multe metode folosesc o tensiune în impulsuri cu o durată de 1 μ s sau mai mică.

A doua metodă constă în generarea de bule prin încălzire, prin unde deșoc și/sau prin introducerea de gaz în lichid pentru a crea plasmă în lichid. Deoarece aplicarea energiei electrice nu este întotdeauna însoțită de o străpungere dielectrică a lichidului, în multe cazuri plasma poate fi generată cu o putere de **10 kW** sau chiar mai mică sub forma unei descărcări propriu-zise, a unei descărcări coronă sau ca descărcare în arc electric. În prezent, metodele de generare a plasmei în lichid pot fi împărțite în patru categorii și, având fiecare caracteristici proprii, este necesar să se selecteze un tip de plasmă adecvată în funcție de scop și utilizare finală. Având în vedere configurațiile electrozilor și sursele de energie, plasma generată în lichid poate fi clasificată ca în figura de mai jos:

- (1) **Plasma A:** descărcare directă între doi electrozi utilizând o sursă de alimentare AC (impulsuri repetabile).
- (2) **Plasma B:** descărcare de contact între un electrod și suprafața electrolitului din jur utilizând o sursă de alimentare de curent continuu.
- (3) **Plasmă C:** plasmă generată fie cu iradiere cu frecvență radio (RF) sau cu microunde.
- (4) **Plasma D:** plasma generată utilizând tehnica de ablație laser.

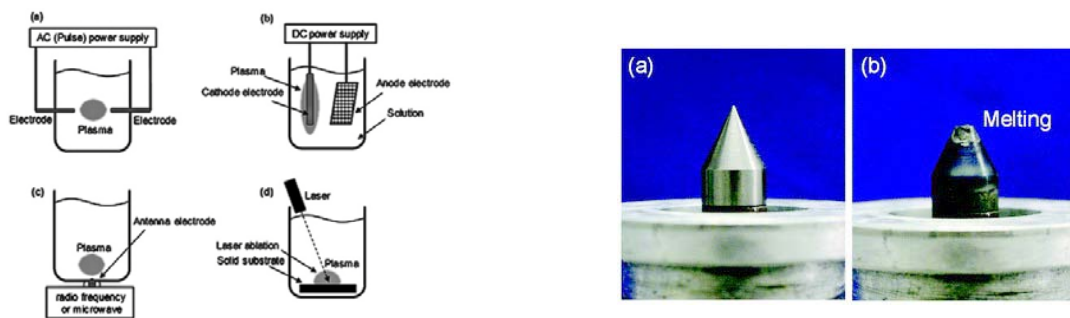


Fig. 1 Tehnologii utilizate pentru obținerea nanoparticulelor de carbon cu ajutorul plasmei în lichide; în dreapta electrozi de wolfram înainte și după utilizare prin metoda (c).

A doua metodă investigată constă în aplicarea unor impulsuri repetabile de înaltă tensiune (descărcări electrice) în atmosferă controlată (gaz inert), cu electrozi de grafit. În figura de mai jos sunt reprezentate metodele generale de obținere a nanoparticulelor de carbon prin metoda descărcării în atmosferă controlată:

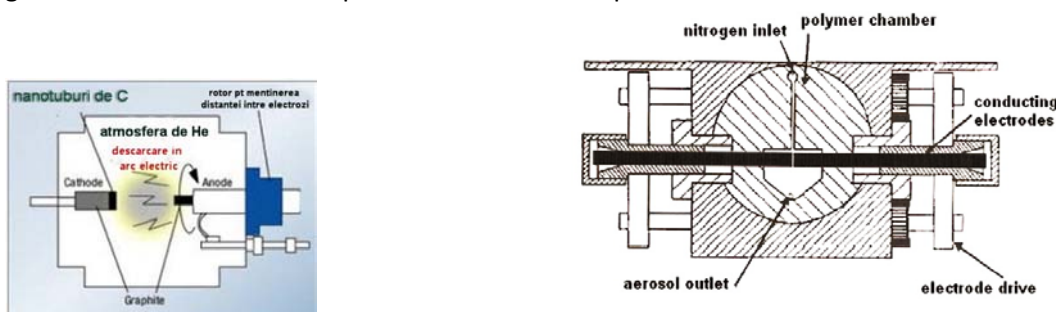


Fig. 2 Obținerea de nanostructuri de carbon prin descărcări electrice de înaltă tensiune în atmosferă controlată: cu acumulare pe catod, respectiv n curent de azot (aerosol).

Pe de altă parte, procesul de explozie electrică în lichid pentru obținerea de nanostructuri de carbon și de diferite alte materiale este o tehnologie nouă, cu un potențial deosebit datorită, în primul rând, faptului că, în timpul exploziei, se crează temperaturi și presiuni deosebit de ridicate. INCDIE ICPE-CA beneficiază de un mare avantaj deoarece deține o infrastructură adecvată - generatoare de impuls de înaltă tensiune și mare putere; în figura de mai jos este arată schema de principiu a instalației adecvate metodei "exploding wires".

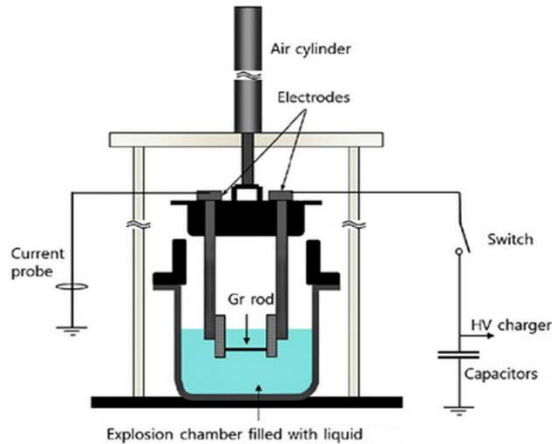
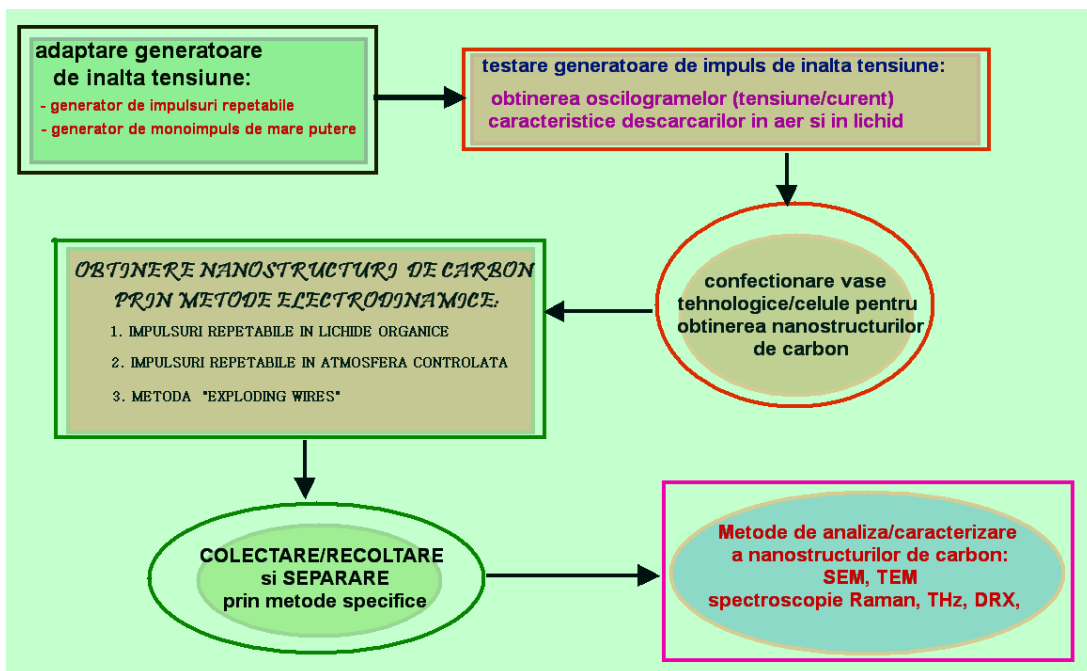


Fig. 3 Schema de principiu a setup-ului pentru dezvoltarea metodei "exploding wires" în mediu lichid, în vederea obținerii de nanostructuri de carbon. [C. Cho, Y. S. Jin, Y. B. ŞKİŃ -H. Institutul de Cercetări Electrotehnice, Changwon 642-120, Coreea]

Având în vedere studiul documentar realizat, s-a elaborat un plan de experimentări pentru obținerea nanostructurilor de carbon prin metode electrodinamice (plasmă în mediu gazos și în lichide) care va fi implementat în etapele următoare ale proiectului. Există trei metode care vor fi experimentate și raportate:

- Descarcări electrice cu impulsuri repetitive de înaltă tensiune în domeniul 10-100 kV, frecvență de repetiție a impulsurilor 1-10 Hz, în mediu lichid organic (hexan, benzen xilen, etc.);
- "Exploding wire" pentru un fir/bară de grafit în apă - energia maximă a impulsului, 50 kJ;
- Generarea de nanostructuri prin impulsuri repetabile de înaltă tensiune cu parametrii specificați mai sus, în atmosfera controlată (gaz inert) - cu depunere pe catod și/sau în flux de gaz (aerosol).

În sinopticul de mai jos sunt prezentate etapele următoare de dezvoltare ale subproiectului:



Pentru punerea în aplicare a acestui plan de experimentări, se vor folosi generatoare de impulsuri de înaltă tensiune existente sau realizate în cadrul altor proiecte, adaptate în conformitate cu cerințele specificate în cadrul documentației (figurile de mai jos).

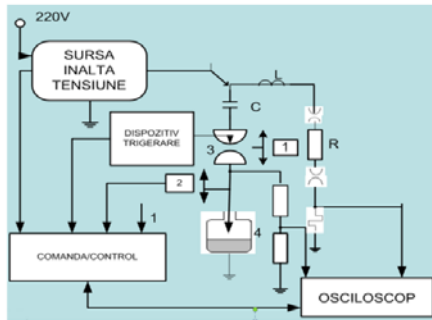


Fig. 4 Principiul celor două generatoare de impuls de înaltă tensiune/mare putere care vor fi folosite la producerea nanostructurilor de carbon prin metode electrodinamice (plasmă)

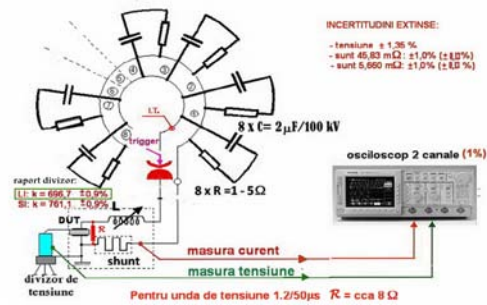
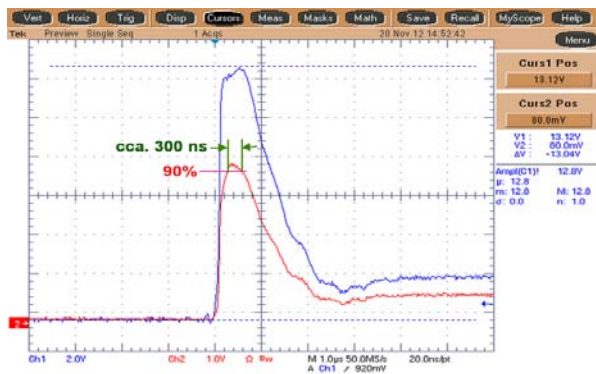


Fig. 5 Forma de undă caracteristică pentru impulsuri repetabile de înaltă tensiune respectiv monoimpuls de mare putere, obținută în cadrul experimentelor preliminare.



Bibliografie

1. F. Kazemizadeh, R. Malekfar, P. Parvin, Pulsed laser ablation synthesis of carbon nanoparticles in vacuum, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Volume 104, 2017, Pages 252-256
2. G.K. Yogesh, E.P. Shuaib, D. Sastikumar, Photoluminescence properties of carbon nanoparticles synthesized from activated carbon powder (4% ash) by laser ablation in solution, Materials Research Bulletin 91 (2017) 220–226
3. T.T. Bui and M.C. Dang, Gold nanoparticles created by rapid thermal annealing process applied to thin film solar cell, Eur. Phys. J. Appl. Phys. (2016) 76: 10301
4. D.T. Ha et al, On the theory of three types of polaritons (phonon, exciton and plasmon polaritons), J. Phys.: Conf. Ser. 865 (2017) 012007
5. M. Messing, Engineered Nanoparticles Generation, Characterization and Applications (2011)
6. E. Tatarova, N. Bundaleska, J.Ph. Sarrette, C.M. Ferreira, Plasmas for environmental issues: from hydrogen production to 2D materials assembly, Plasma Sources Science and Technology, Volume 23, Number 6
7. T. Morishita, T. Ueno, G. Panomsuwan, J. Hieda, A. Yoshida, M.A. Bratescu, N. Saito, Fastest Formation Routes of Nanocarbons in Solution Plasma Processes, Scientific Reports volume 6, Article number: 36880 (2016)
8. S. Horikoshi, N. Serpone, In-liquid plasma: a novel tool in the fabrication of nanomaterials and in the treatment of wastewaters, RSC Adv., 2017, 7, 47196
9. F. Heiligtag, M. Niederberger, The fascinating world of nanoparticle research, Materials Today Volume 16, Numbers 7/8, 2013
10. T.-P. Teng, L. Lin, C.-C. Yu, Preparation and Characterization of Carbon Nanofluids by Using a Revised Water-Assisted Synthesis Method, Journal of Nanomaterials, Volume 2013 (2013), Article ID 582304, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/582304>
11. O.B. Nazarenko, A.P. Ilyin, Nanopowders Production by Electrical Explosion of Wires: Environmental Applications Proceedings of the 3rd Environmental Physics Conference, 19-23 Feb. 2008, Aswan, Egypt

12. Kotov, Y.A., Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders, Journal of Nanoparticle Research (2003) 5: 539, <https://doi.org/10.1023/B:NANO.0000006069.45073.0b>
13. N.S. Koprinarov, M.A. Konstantinova, Carbon Structures Produced as a Result of Periodically Repeated Spark Discharge in Xylene, Journal Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, Volume 20, 2012 - Issue 4-7: Proceedings of the Joint International Conference "Advanced Carbon Nanostructures", Pages 463-467
14. R. Gunnarsson, Titanium oxide nanoparticle production using high power pulsed plasmas, Linköping Studies in Science and Technology, Thesis No. 1748
15. V.A. Vons, L.C.P.M. de Smet, D. Munao, et al., Silicon nanoparticles produced by spark discharge, J Nanopart Res (2011) 13: 4867. <https://doi.org/10.1007/s11051-011-0466-0>
16. A.A. Efimov, A.A. Lizunova, I.A. Volkov, D.A. Mylnikov, P.V. Arsenov, V.V. Ivanov, A new approach to the high-yield synthesis of nanoparticles by spark discharge, Journal of Physics: Conference Series 741 (2016) 012035
17. A. Kohut, On the plasma and electrode erosion processes in spark discharge nanoparticle generators, PH.D. DISSERTATION, 2017

2. Obținere de nanoparticule metalice prin sinteză radiochimică

Aplicațiile curente ale radiațiilor ionizante și relația acestora cu nanotehnologia este un domeniu de cercetare care a câștigat o atenție deosebită în ultimii ani. Nanoparticule de argint (NpAg) sunt utilizate în domenii precum cel medical, alimentară și industrie, datorită proprietăților lor fizice și chimice ce includ conductivitatea electrică ridicată, optică și termică, precum și proprietățile biologice [1]. Np de Ag sunt folosite și în domeniul antimicrobian pentru tratarea fungilor, virușilor și bacteriilor [2], obținerea de membrane de filtrare a apei pentru tratarea bacteriilor și a altor microbi prezenți în apă [3].

În această lucrare s-a realizat un studiu documentar al datelor recente privind metodele de obținere a nanoparticulelor metalice (NpM), în special cele de argint, cu o focalizare pe obținerea de nanoparticule prin intermediul radiațiilor ionizante. Metodele de caracterizare fizico-chimică a nanoparticulelor metalice vor fi dezbătute pe larg în etapele următoare ale proiectului, când vor fi caracterizate nanoparticulele de Ag obținute în cadrul lucrărilor experimentale.

METODE DE SINTEZĂ A NpM. Nanoparticulele metalice (Np) sunt caracterizate prin compoziție chimică, formă, dimensiune și monodispersie diferite. Pentru a modifica aceste caracteristici, există trei metode de sinteză a acestora: chimice, fizice și biologice [4].

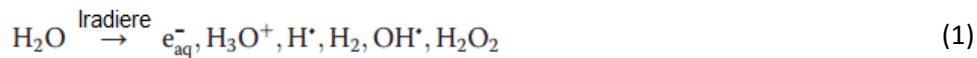
Majoritatea metodelor de obținere a coloizilor metalici sunt bazate pe reducerea precursorului ionului metalic în soluție în prezența unui agent de stabilizare. Dintre acestea, cele mai utilizate tehnici sunt: termoliza [5], reducerea chimică [6], sinteză electrochimică [7], microemulsii [8], ablație laser [9], microunde [10], sinteza biologică: bacterii, fungi, plante [11], s.a. Toate aceste metode de sinteză implică utilizarea de agenți care reduc și cu risc biologic ridicat pentru mediul înconjurător, iar pentru protejarea acestuia este necesară dezvoltarea de metode curate, prietenoase mediului de sinteză a nanoparticulelor metalice așa cum este sinteza radiochimică.

Sinteză radiochimică. Principiu. Influența parametrilor de sinteză. Unul din cele mai mari avantaje de obținere a nanoparticulelor metalice prin intermediul radiațiilor ionizante este acela că poate fi realizată în condiții blânde cum ar fi la presiune și temperatură ambiante și cu mare reproductibilitate [12], **principalul agent reducător în absența oxigenului este electronul hidratat** ce prezintă un potențial redox foarte negativ. Acest fapt permite ca orice ion metalic să fie redus la atomi metalici zero-valenți fără utilizarea de agenți chimici de reducere. De asemenea, permite formarea unor **nanoparticule cu dispersie uniformă și stabilitate mare**. Controlul dimensiunii clusterului de nanoparticule și a structurii de cristale prin controlul precis al nucleației poate fi realizat prin alegerea corectă a dozei de iradiere [13].

Nanoparticulele coloidale sau faza solidă la nivel nano formată în câmp de radiații ionizante pot fi supuse unor procesări ulterioare în funcție de aplicația dorită. Sinteza cu radiații ionizante permite **obținerea la preț mic a unor cantități mari** de nanoparticule cu dimensiuni și structură controlabilă, ceea ce o face adecvată pentru aplicabilitate la scară industrială [14, 15].

Principiul metodei de sinteză radiochimică. Principiul de sinteză radiochimică a Np metalice are la bază radioliza soluțiilor apoase prin intermediul energiei radiației ionizante care transferă către materialul iradiat o cantitate foarte mare de energie, cu câteva ordine de mărime mai mare decât energia medie necesară ruperii

oricărei legături chimice, transferul este neselectiv, aceasta fiind și principala diferență față de procesele foto-chimice [16]. Interacția energiei radiației ionizante cu soluția ionilor metalici induce ionizarea și excitarea solventului și conduce la formarea de specii radiolitice, în special electronul hidratat și atomi de $H^\bullet$ (Fig. 6, Ec. (1)-(3)).



Aceste specii sunt agenți de reducere puternici cu potențialele redox $E^0(H_2O/e_{aq}^-) = -2,87 V_{NHE}$ și $E^0(H^\bullet/H^+) = -2,3 V_{NHE}$ și pot reduce ionii metalici din soluție particule metalice zero-valente.



Prin acest mecanism se elimină necesitatea utilizării unor agenți de reducere chimici, precum și reacțiile secundare asociate acestora. Mai mult, prin varierea dozei de iradiere, cantitatea de nuclee zero-valente poate fi controlată.

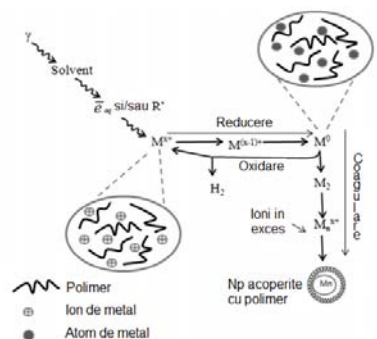
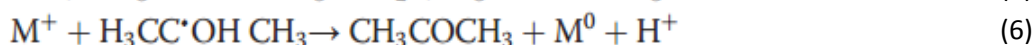
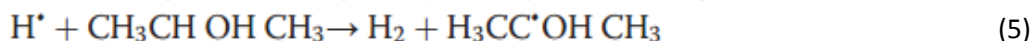
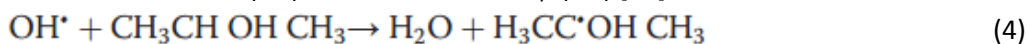


Fig. 6 Schema de reducere prin intermediul radiațiilor ionizante a ionului metalic în soluție, în prezența unui stabilizator. Atomii izolați (M^0) se coagulează în clustere și pot fi stabilizați utilizând liganzi, polimeri sau suport solid [17]

Pe de altă parte, radicalii hidroxil ($OH^\bullet$), induși de radioliza apei, cu un potențial redox $E^0(OH^\bullet/H_2O) = +2,8 V_{NHE}$ pot oxida ionii sau atomii la stări de oxidare ridicate. Pentru a evita acest lucru este necesară introducerea în soluțiile de precursori a unor captori de radicali $OH^\bullet$, precum alcooli primari sau secundari. De exemplu, izopropanolul poate capta radicalii $OH^\bullet$ și $H^\bullet$ și să se transforme în radicali secundari, care, de asemenea, pot reduce ionii metalici (M^+) în atomi zero-valenți (M^0) [17]:



Influența parametrilor de sinteza radiochimică. Sinteza radiochimică a nanoparticulelor metalice prin iradiere este influențată de o serie de parametrii experimentali precum alegerea solventului și stabilizatorului, a raportului dintre precursor și stabilizator, a valorii pH-ului în timpul sintezei și a dozei de iradiere. Toți acești parametri pot determina dimensiunea, distribuția și suprafața specifică a nanoparticulelor rezultate.

Influența solventului. Studiile de obținere a nanoparticulelor metalice au sugerat faptul că viteza de reducere în prezența radiațiilor ionizante poate fi modificată alegând un solvent adecvat. Prin adăugarea unei fracții de etilen-glicol în soluția apoasă de azotat de Ag, în sinteza Np de Ag prin radiații ionizante conduce la creșterea cantității de particule reduse [18].

Influența agentului de stabilizare. Toate materialele nanostructurate posedă o energie superficială foarte mare datorită suprafeței specifice mari, fiind instabile termodinamic sau metastabile. Nanoparticulele coloidale sunt atrase unele de altele, pe distanță scurtă, prin forțe van der Waals, ceea ce conduce la agregarea particulelor și destabilizarea sistemului coloidal. Stabilitatea este realizată atunci când forțele de repulsie echilibrează forțele de atracție prin stabilizare electrostatică și/sau sterică.

Există câteva tipuri de stabilizatori ce depind de tipul de metal, metoda de preparare și aplicația finală a nanoparticulelor metalice. Spre exemplu, polimerii ce conțin grupări funcționale de tipul $-NH_2$, $-COOH$ și $-OH$ prezintă o afinitate ridicată pentru atomii de metal. Cei mai utilizați agenți de stabilizare pentru sinteza nanoparticulelor metalice includ: alcoolul polivinilic (PVA), Polivinilpirolidona (PVP), polivinil sulfatul de sodiu

(PVS), poliacrilamida (PAM), poli-N-metilacrilamida (PNMAM), polietilen-imina, dodecil sulfat de sodiu (SDS) [19, 20], chitosan [21] etc. Acești agenți de stabilizare trebuie aleși astfel încât să nu producă reducerea ionului metalic înainte de începerea procesului de radioliză.

Eghbalifam et al [14] au obținut nanoparticule de argint cu un diametru mediu de 70 nm prin iradierea unei soluții de AgNO_3 (diverse concentrații) la doze de iradiere cuprinse între 5-15 kGy. Ca agent de captare a radicalilor hidroxil s-a folosit izopropanolul, iar ca agent de stabilizare PVA/alginat de sodiu. Eficiența antibacteriană a fost testată prin expunerea acestor structuri compozite la tulpini bacteriene pe bază de *Staphylococcus aureus* și *Escherichia coli* utilizând testul de difuzie în agar. Zona de inhibiție împotriva acestor tulpini bacteriene s-a dovedit a fi dependentă de concentrația de precursor de argint, precum și de doza de iradiere, ele mai extinse zone fiind observate la doza de iradiere (15 kGy) și concentrația de Ag^+ (1.33 % wt) cele mai mari.

PVP poate fi utilizat ca agent de stabilizare al coloizilor de Ag, Au, Pd, și Pt, obținuți radiochimic, în soluții apoase deaerate sau soluții organice (acetona și 2-propanol) ale sărurilor metalice la doze de 20 kGy [22], împiedicând agregarea nanoparticulelor sub acțiunea interacțiilor electrostatice.

Într-un alt studiu [23] au fost obținute nanoparticule de argint pornind de la precursor de AgNO_3 și iradierea în prezența gelatinei. Gelatina este capabilă să interacționeze cu nanoparticulele de argint radiosintetizate (până la 100 kGy) prin interacții electrostatice permițând formarea de legături de hidrogen cu acestea, având rol de acoperire a nanoparticulelor dar și de stabilizare. Iradierea gama poate fi utilizată și pentru sinteza de heterostructuri core-shell ca ZnO/Ag [15] cu utilizări multiple ca: senzori chimici de gaz, biosenzori, dispozitive optoelectronice.

Prin sinteza radiochimică au fost obținute și alte tipuri de structuri nano bicomponent de tipul aliajelor (Ag-Ni, Al-Ni, Au-Pt), core-shell ($\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, ZnO/Ag [15]) sau heterostructuri (FePt/Au) [13, 19].

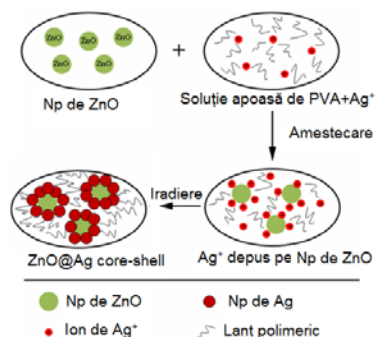


Fig. 7 Mecanismul de formare a heterostructurilor nanocompozite ZnO/Ag [15]

Influența Ph-ului mediului. O valoare optimă a Ph-ului contribuie la prevenirea reoxidării, la minimizarea coroziunii nanoparticulelor metalice și evitarea aglomerării nanoparticulelor. Un pH optim pentru sinteza radiochimică a nanoparticulelor de Ag trebuie să fie ușor bazic [24].

Influența dozei de iradiere. Pe lângă agenții de stabilizare, au fost realizate studii privind influența dozei asupra proceselor de nucleație și agregare.

Naghavi et al [25] au obținut soluții coloidale de nanoparticule de argint utilizând reducerea prin intermediul radiațiilor gama, pornind de la precursor de AgNO_3 , de diferite concentrații, polivinil-pirolidona (PVP) ca agent de stabilizare a Np de Ag, izopropanol ca captor de radicali hidroxil și apă deionizată ca solvent. Dimensiunea medie a nanoparticulelor de Ag obținute este dependentă de concentrația precursorului și de doza de iradiere (Fig. 8).

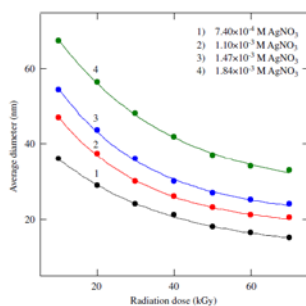


Fig. 8 Influența parametrilor de proces asupra dimensiunii medii a nanoparticulelor de Ag [25]

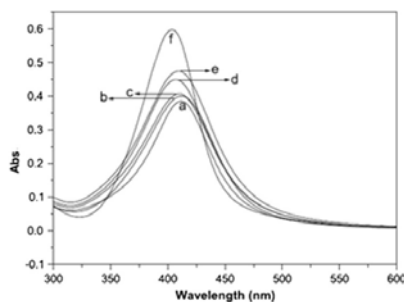


Fig. 9 Spectrele de absorbție optică a nanoparticulelor de Ag: a) 1 kGy, b) 2 kGy, c) 4,5 kGy, d) 12 kGy, e) 18 kGy, f) 24 kGy [26]

Odată cu creșterea dozei de iradiere are loc o scădere a dimensiunii nanoparticulelor. La doză mare, evenimentele de nucleație sunt mai multe decât numărul de ioni, sinteza radiativă produce nanoparticule de dimensiuni mici, proces urmat de agregarea acestora. La doze mici, când evenimentele de nucleație sunt mai reduse decât numărul total de ioni, nanoparticulele metalice au dimensiuni mari. Pe de altă parte, există posibilitatea unor procese de reticulare inter- și intramoleculare între moleculele de polimer prin mecanisme de interacție radicalică, ca etapă secundară de reducere prin radiații gama. La doze mari, polimerul devine o matrice complexă datorită formării de legături de hidrogen inter- și intramolecular, precum și prin radioreticularea radicalică între constituienți cu structură ciclică a moleculelor de polimer. Astfel, este împiedicată agregarea nanoparticulelor metalice, ajungându-se la formarea unor nanoparticule de dimensiuni mai mici. Spre exemplu, Rau et al [26], în sinteza nanoparticulelor de Argint prin intermediul ioniilor în prezență de gumă arabică, au observat că odată cu creșterea dozei de iradiere a crescut și intensitatea absorbției optice cu o deplasare a spectrului spre lungimi de unde mai mari, indicând o creștere a numărului de nanoparticule. Deplasarea spre dreapta a picului de absorbție poate fi atribuită modificării dimensiunilor particulelor (Fig. 9).

Nivelul dozei de iradiere poate conduce și la modificarea formei nanoparticulelor obținute. La doze de până la 30 kGy forma nanoparticulelor este majoritar sferică, iar la doza de 100 kGy forma devine triunghiulară conform studiului realizat de Abedini et al. [24].

Efectul concentrației precursorului metallic. Prin creșterea concentrației inițiale de ioni, dimensiunea finală a nanoparticulelor metalice crește [25]. Prin creșterea concentrației ionilor metalici are loc o creștere a vitezei de asociere a ionilor formând particule mai mari. Li et al. [27] au obținut prin sinteza radiochimică Np de Ag și Au pornind de soluțiile apoase de AgNO_3 și HAuCl_4 în prezența alcoolului izopropilic și PVP. Analiza TEM a arătat o creștere a dimensiunilor nanoparticulelor de la 7 nm la cea mai mică concentrație de ioni (2×10^{-4} M) la 15 nm pentru o concentrație mai mare (2×10^{-3} M) (Fig. 10)

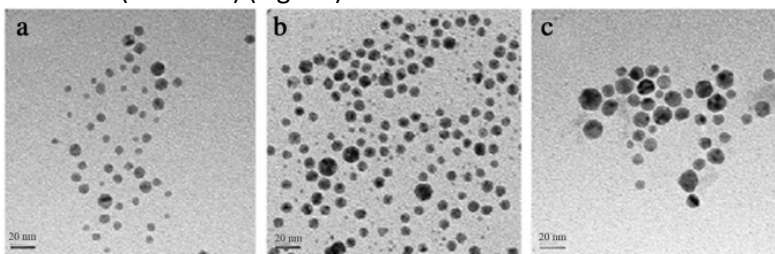


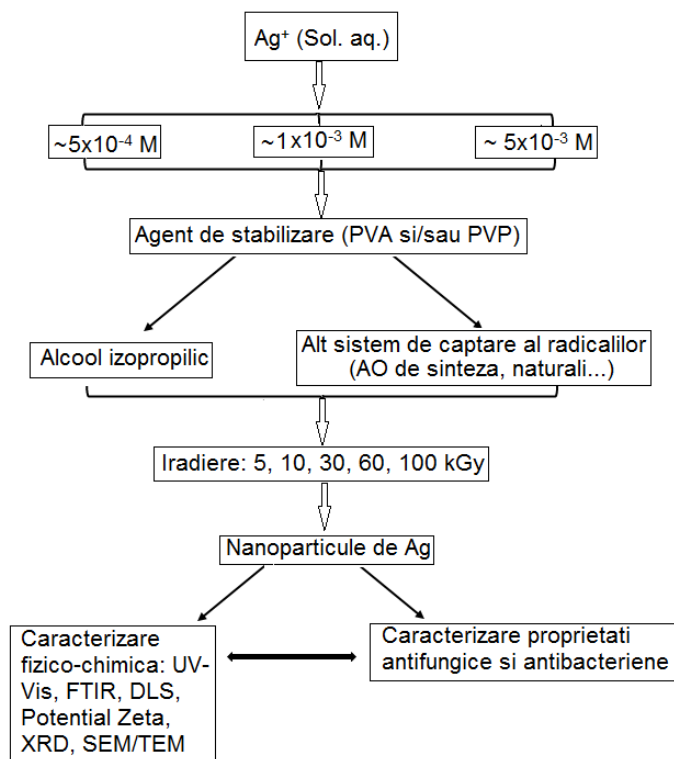
Fig. 10 Imagine TEM nanoparticule de Au, sintetizate radiochimic: a) 2×10^{-4} M; b) 1×10^{-3} M; c) 2×10^{-3} M [27]

De asemenea, prin absorbția polimerului pe suprafața nanoparticulei metalice [28] poate fi redusă energia superficială și aglomerarea nanoparticulelor. Prin creșterea concentrației de ioni are loc reducerea capacității polimerului de acoperire a suprafeței nanoparticulelor, ceea ce conduce la formarea de particule cu dimensiuni mai mari.

PLAN DE EXPERIMENTARI

Prezentul proiect isi propune obtinerea de solutii coloidale de nanoparticule de argint prin intermediul radiatiilor ionizante. Pentru realizarea obiectivelor, activitatea de cercetare este impartita in doua etape principale:

Alegerea parametrilor de sinteza a nanoparticulelor metalice. Alegerea si optimizarea parametrilor de sinteza prezinta un rol important in obtinerea de nanoparticule metalice cu proprietati antifungice si antibacteriene. In figura 11 este prezentat schematic un plan de experimentari pentru obtinerea radiochimica a unor solutii coloidale de nanoparticule de argint.



Caracterizarea nanoparticulelor de argint obtinute. Nanoparticulele de argint, astfel obtinute, vor fi caracterizate din punct de vedere al proprietatilor fizico-chimice, prin diferite tehnici de analiza: UV-Vis (caracterizare SPR Np Ag), FTIR (formarea de legaturi polimer-Np Ag), DLS (evaluare diametru hidrodinamic mediu nanoparticule), XRD (structura cristalina a aglomerărilor de Np de Ag), SEM/TEM (analiza morfo-structurala; dimensiune si forma nanoparticule de Ag), Potential zeta (informatii despre stabilitatea sistemului coloidal de nanoparticule). Aceste proprietati vor fi corelate cu proprietatile antifungice si antibacteriene ale nanoparticulelor de Ag radiosintetizate.

Fig. 11 Plan de experimentări pentru obținerea NpAg prin sinteză radiochimică

Bibliografie

1. Gurunathan, S.; Park, J.H.; Han, J.W.; Kim, J.H. *Int. J. Nanomed.*, **10**, 4203–4222. (2015)
2. Monteiro D.R., Gorup L.F., Takamiya A.S., Ruvollo-Filho A.C., Camargo E.R.D. *Int. J. Antimicrob. Agents*, **34**, 103-110 (2009)
3. Ahamed M., Alsalhi M.S., Siddiqui M.K. *Clin. Chim. Acta.*, **411**, 1841-1848 (2010)
4. Yashiro K. *Journal of the Society of Powder Technology*, **43** (7), 515-521 (2006)
5. Cushing B.L., Kolesnichenko V.L., O'Connor C.J. *Chem Rev-Columbus*, **104**, 3893–3946 (2004)
6. James C. *Platinum Metals Rev.* **56** (2), 83-98 (2012)
7. Starowicz M., Stypuła B., Banaś J. *Electrochemistry Communications*, **8** (2), 227-230 (2006)
9. Amendola V., Meneghetti M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 3805-3821 (2009)
10. Liu Z., Lee Y.Y., Chen W., Han M., Gan L.M. *Langmuir*, **20.1**, 181-187 (2004)
11. Ionel Popa, Ioana-Maria Nicola, Victoria Ceara, Cristian Boboc, Cristiana Alexandra Danes, *EEA*, **64**, nr.2, 104-111. (2016)
12. Kharisov B.I., Kharissova O.V., Méndez U.O., *FL: CRC Press*; (2013)
13. Abedini A., Daud A.R., Hamid M.A.A., Othman N. K., Saion E. *Nanoscale Research Letters*, **8**, 474-484 (2013)
14. Eghbalifam N., Frounchi M., Dadbin. *Int. J. Biol. Macromol.* **80**, 170-178 (2015)
15. Abedini A., Saraji M., Bakar A.A., Menon P.S., Shaari S. *Plasmonics* <https://doi.org/10.1007/s11468-017-0571-8> (2017)
16. Fiti M.B. *Dozimetria chimică a radiatiilor ionizante*. Ed. Academiei, București (1973)
17. Belloni J., *Catal. Today*, **113**, 141–156 (2006)
18. Mukherjee T. *Int. J. Chem.* **1**, 10–15 (2012)

19. Belloni J., Mostafavi M. *Radiation chemistry of nanocolloids and clusters*. In: Jonah, C.D., Rao, B.S.M. (Eds.), *Radiation chemistry: present status and future trends*. Elsevier, 411–452 (2001)
20. Georgakilas V., Gournis D., Tzitzios V., Pasquato L., Guldi D.M., Prato M., *J. Mater. Chem.* **17**, 2679 (2007)
21. Vo K.D.N., Kowandy Ch., Dupont L., Coqueret X., Hien N.Q., *Radiat. Phys. Chem.*, **94**, 84–87, (2014)
23. Siliman Y.S. *Radiat. Phys. Chem.*, **102**, 60–67 (2014)
24. Abedini A., Menon P.S., Daud A.R., Hamid M.A.A., Shaari S. *J. Radianal. Nucl. Chem.* **307**, 985–991 (2016)
25. Naghavi K., Saion E., Rezaee K., Yunus W.M.M. *Radiat. Phys. Chem.*, **79**, 1203–1208 (2010)
26. Rao Y., Banerjee D., Datta A., Das S., Guin R., Saha A. *Radiat. Phys. Chem.* **79**, 1240–1246 (2010)
27. Li T., Park H.G., Choi S.-H.. *Mater. Chem. Phys.*, **105**, 325–330 (2007)
28. Zhou F., Zhou R., Hao X., Wu X., Rao W., Chen Y., Gao D.. *Radiat. Phys. Chem.* **77**, 169–173 (2008)

3. Obținere de heterostructuri de tip ZnO-grafenă pentru aplicații în domeniul energiei

În cadrul acestei etape, s-a urmarit analiza stadiului actual in ceea ce priveste sinteza de heterostructuri pe baza de oxid de zinc si derivati grafenici prin metode chimice. S-a realizat un studiu de literatura privind cele mai frecvent utilizate tehnici de obtinere de hibridi ZnO-grafena, cu evidentierea importantei acestora in controlul produsilor obtinuti.

În baza studiului de literatura realizat corelat cu obiectivele propuse, a fost stabilit un plan de experimentari pentru etapele urmatoare ale proiectului, avandu-se in vedere urmatoarele activitati:

- a) dezvoltarea de strategii de sinteza de noi materiale composite pe baza de oxid de zinc si oxid de grafena in prezenta unor molecule organice, folosind sinteza solvotermala
- b) studiul influentei parametrilor de reactie asupra hibrizilor obtinuti
- c) caracterizarea si identificarea potentialului aplicativ al materialelor obtinute

Vor fi variati mai multi parametri de reactie: natura moleculelor organice, temperatura, timpul de reactie la temperatura maxima, natura solventului, raportul molar ZnO:oxid de grafenă.

Materialele oxidice micro-/nanostructurate joacă în prezent un rol important în multe aplicații. Pentru obținerea lor au fost utilizate numeroase metode, sinteza chimică fiind una dintre tehnicile importante. Aceasta presupune folosirea unei mari varietăți de precursori și condiții de sinteză (temperatură, timp, concentrație, pH etc.) și modificarea acestor parametri conduce la nanoparticule cu dimensiuni, forme și proprietăți diferite.

O abordare relativ nouă implică utilizarea polimerilor de coordinație pentru producerea de nanoparticule oxidice cu structuri remarcabile (și implicit cu proprietăți deosebite) [1-4]. Potențialul compușilor moleculari ai Zn(II) ca precursori pentru oxidul de zinc a fost investigat de mai multe grupuri de cercetători, care au demonstrat că se pot sintetiza materiale cu morfologii și proprietăți controlate [5, 6]. Prin utilizarea de liganzi accesibili și ieftini pentru prepararea polimerilor de coordinație aceasta strategie de sinteza poate fi utilizata pentru producerea de materiale oxidice la costuri rezonabile.

În ultimul deceniu, noi structuri hibride ce combină derivați grafenici și compuși anorganici (particule metalice, oxizi sau sulfuri) au fost dezvoltate pentru o mare varietate de aplicații, printre care optica, medicina, celule solare, supercapacitori, (foto)cataliza, (bio)senzori. Între acestea, heterostructurile pe baza de oxid de zinc și grafena suscita un mare interes datorita afinității remarcabile a celor doua materiale. Ambele prezinta rețea hexagonală, aceasta buna compatibilitate structurala permițându-le asocierea în compozite care prezinta proprietăți și performanțe superioare comparativ cu cele ale componentelor individuale [7-13].

Atât oxidul de zinc, cat și grafena formează cu ușurință agregate datorită interacțiunilor van der Waals si efectelor de suprafață. Prin ancorarea oxidului de zinc pe suprafața straturilor grafenice se poate elimina acest inconvenient, realizându-se simultan atât dispersarea particulelor de ZnO, cât și împiedicarea aglomerării straturilor de grafena. In plus, studiile au demonstrat că grafena prezintă abilitatea de a interacționa cu stările excitate ale particulelor semiconductoare atasate de straturile

grafenice, conducând la un transfer de sarcină eficient. În prezența luminii, ZnO absoarbe fotoni, generând purtători de sarcină, în timp ce grafena facilitează conducția rapidă a electronilor generați.

Metode de obținere

În funcție de aplicația avută în vedere, au fost utilizate numeroase strategii de sinteză pentru proiectarea și fabricarea nanostructurilor compozite pe bază de ZnO și derivați grafenici. Aceste strategii se încadrează în două abordări sintetice fundamentale diferite:

i. metoda asamblării hibridilor din componentele individuale pre-sintetizate – se obțin separat derivații carbonici și oxidul de zinc, după care are loc asamblarea hibridului (covalent sau electrostatic).

ii. metoda *in situ* – presupune creșterea oxidului de zinc direct pe structura grafenică prin amestecarea precursorilor și reducerea simultană a acestora pe diferite căi: chimică, hidrotermală, electrochimică etc.

În general, procesele de asamblare sunt mai simple decât metoda *in situ*, dar produc materiale de calitate mai slabă, cu fenomene nedorite ca agregare, contact imperfect, reziduuri și neuniformități ale straturilor. Pe de altă parte, creșterea *in situ* a hibridilor pe bază de derivați de grafenă permite un control mai bun al morfologiei, densității și orientării structurilor hibride, rezultând arhitecturi cu conductivitate ridicată.

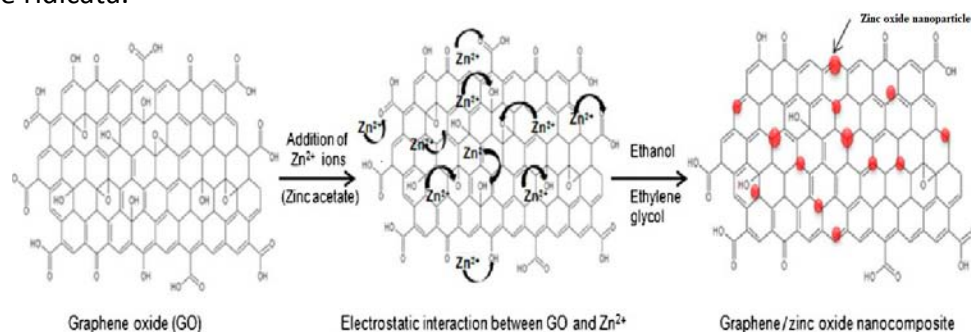


Fig. 1. Reprezentarea schematică a procesului de asamblare electrostatică a hibridilor pe bază de ZnO și grafenă [14]

În baza studiului de literatură realizat corelat cu obiectivele propuse, a fost stabilit un plan de experimentări pentru etapele următoare ale proiectului, avându-se în vedere următoarele activități:

a) dezvoltarea de strategii de sinteză de noi materiale compozite pe bază de oxid de zinc și oxid de grafenă în prezența unor molecule organice, folosind sinteza solvotermală

b) studiul influenței parametrilor de reacție asupra hibridilor obținuți

c) caracterizarea și identificarea potențialului aplicativ al materialelor obținute

Vor fi variați mai mulți parametri de reacție: natura moleculelor organice, temperatura, timpul de reacție la temperatura maximă, natura solventului, raportul molar ZnO:oxid de grafenă. Se va acorda o atenție deosebită reproductibilității sintezelor și purității materialelor preparate.

În scopul valorificării heterostructurilor obținute, acestea vor fi caracterizate complex, folosind aparatura și resursele umane existente în institut. Astfel, se au în vedere următoarele caracterizări: structura, proprietățile optice, suprafața specifică, stabilitatea termică etc. Potențiale aplicații vor fi identificate în funcție de proprietățile fiecărui material, cu precădere în domeniile energiei și protecției mediului.

Bibliografie

1. Applications of metal-organic coordination polymers as precursors for preparation of nano-materials, M. Y. Masoomi, A. Morsali, Coordination Chemistry Reviews, 2012, 256(23-24), 2921-2943.

2. Transformation of Metal-Organic Frameworks/Coordination Polymers into Functional Nanostructured Materials: Experimental Approaches Based on Mechanistic Insights, K.J. Lee, J.H. Lee, S. Jeoung, H.R. Moone, Accounts Of Chemical Research, 2017, 50(11), 2684-2692
3. Metal-Oxide Nanoparticles with Desired Morphology Inherited from Coordination-Polymer Precursors, J. Zhao, M. Li, J. Sun, L. Liu, P. Su, Q. Yang, C. Li, Chem. Eur. J., 2012, 18, 3163 – 3168
4. Metal/metal oxide nanostructures derived from metal–organic frameworks, Y. Song, X. Li, L. Sunb, Li W., RSC Adv., 2015, 5, 7267–7279
5. Novel nano coordination polymer based synthesis of porous ZnO hexagonal nanodisk for higher gas sorption and photocatalytic activities, M. Rakibuddin, R. Ananthakrishnan, Applied Surface Science, 2016, 362, 265–273
6. New Zn(II) Coordination Polymers Constructed from Amino-Alcohols and Aromatic Dicarboxylic Acids: Synthesis, Structure, Photocatalytic Properties, and Solid-State Conversion to ZnO, C. Paraschiv, A. Cucos, S. Shova, A. M. Madalan, C. Maxim, D. Visinescu, B. Cojocaru, V. I. Parvulescu, M. Andruh, Cryst. Growth Des., 2015, 15, 799–811
7. Amorphous Bimetallic Oxide-Graphene Hybrids as Bifunctional Oxygen Electrocatalysts for Rechargeable Zn-Air Batteries, L. Wei, H.E. Karahan, S.L. Zhai, H.W. Liu, X.C. Chen, Z. Zhou, Y.J. Lei, Z.W. Liu, Y. Chen, Advanced Materials, 2017, 29(38), 1701410
8. Hydrogen sensor based on graphene/ZnO nanocomposite, K. Anand, O. Singh, M.P. Singh, J. Kaur, R.C. Singh, Sens. Actuators B, 2014, 195, 409–415.
9. Graphene-assisted controlled growth of highly aligned ZnO nanorods and nanoribbons: growth mechanism and photoluminescence properties, R. K. Biroju, P.K. Giri, S. Dhara, K. Imakita, M. Fujii, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2014, 6, 377–387
10. Enhanced performance of dye-sensitized solar cells with graphene/ZnO nanoparticles bilayer structure, H. Chih-Hung, L. Cheng-Chih, C. Lung-Chien, C. Po-Shun, J. Nanomaterials, 2014, 748319
11. Solution-processed ZnO-chemically converted graphene gas sensor, T.V. Cuong, V.H. Pham, J.S. Chung, E.W. Shin, D.H. Yoo, S.H. Hahn, Mater. Lett., 2010, 64, 2479–2482
12. Synthesis of zinc oxide nanoparticles on graphene-carbon nanotube hybrid for glucose biosensor applications, K.-Y. Hwa, B. Subramani, Biosens. Bioelectron., 2014, 62, 127–133
13. Depositing ZnO nanoparticles onto graphene in a polyol system, W. Zou, J. Zhu, Y. Sun, X. Wang, Mater. Chem. Phys., 2011, 125, 617–620
14. A graphene/zinc oxide nanocomposite film protects dental implant surfaces against cariogenic Streptococcus mutans, S. Kulshrestha, S. Khan, R. Meena, B. R. Singh, A. U. Khan, Biofouling: The Journal of Bioadhesion and Biofilm Research, 2014, 30:10, 1281-1294

4. Obținere de microfibre conductive cu nanotuburi carbonice

În această etapă a fost realizat un studiu privind stadiului actual al cercetării în domeniul obținerii de microfibre conductive cu nanotuburi carbonice:

- procesele de obținere a fibrelor cu nanotuburi carbonice sunt împărțite în două categorii de bază, și anume, **filarea umedă** și **filarea uscată**.
- altă metodă de filare a fibrelor cu nanotuburi carbonice utilizând **metode în câmp electric** (de exemplu electrofilarea).

În cazul **filării umede** au fost identificate trei metode de bază pentru filare, și anume:

- a) din suspensii cristaline lichide de nanotuburi carbonice cu un singur perete (SWNT) dispersate în superacizi (de exemplu acidul clorosulfonic - compus anorganic, cu formula chimică HSO_3Cl) sau din dispersii de nanotuburi carbonice cu mai mulți pereți (MWNT) în etilenglicol (IUPAC: 1,2-etandiol sau $(\text{CH}_2\text{OH})_2$);
- b) din suspensii stabilizate cu agent tensioactiv care utilizează în mod normal surfactanți precum dodecil sulfat de sodiu ($\text{DSS} - \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}$) sau dodecil sulfat de litiu;
- c) din dispersii preparate cu ajutorul biomoleculelor, de exemplu ADN sau acid hialuronic.

În general, toate metodele de filare implică:

- i. formarea fibrelor;
- ii. coagularea/gelatinizarea/solidificarea;
- iii. tensionarea (tragerea)/alinirea.

A fost elaborată o metodă de experimentare bazată pe filarea umedă

- Metoda elaborată prin care pot fi preparate fibre carbonice cuprinde următoarele etape:
 - a) prepararea unei soluții de nanotuburi de carbon într-un dispersant de tip super acid;
 - b) extrudarea soluției pentru a furniza un extrudat; și
 - c) coagularea extrudatului pentru a îndepărta solventul foarte acid. Concentrația de nanotuburi de carbon în solventul super acid este aleasă astfel încât soluția este într-o stare de tip lichid cristalin

A fost elaborat un plan de experimentare

- Procurarea echipamentelor necesare, a precursorilor și caracterizarea acestora

Principalii precursorii propuși pentru obținerea microfibrilor cu nanotuburi carbonice sunt:

- a. nanotuburi carbonice cu un singur perete (SWCNT) cu o chiralitate armchair și conducție metalică
 - b. nanotuburi carbonice cu mai mulți pereți (MWCNT);
 - c. fibre PAN;
 - d. agenți dispersanți pentru nanotuburi carbonice; agenți dispersanți pentru fibre PAN și **coagulanți pentru dispersiile filate**
- **Experimentări privind filarea de microfibre cu nanotuburi carbonice prin metoda filării umede.**
 - **Caracterizarea și testarea microfibrilor;**
 - a) Microfibrele cu nanotuburi de carbon vor fi investigate din punct de vedere morfologic prin microscopie electronică de baleiaj și prin microscopie optică.
 - b) Vor fi evaluate proprietățile mecanice și electrice

Concluzii

Stadiul realizării obiectivului fazei: obiectivele fazei au fost indeplinite.

- A fost realizat un studiu documentar format din patru capitole privind analiza stadiului actual al cercetării în domeniul producerii de micro/nanomateriale prin eco-tehnologii avansate (metode electrodinamice, sinteza radiochimică, sinteză chimică).
- În baza analizei documentare a fost stabilit planul de experimentări pentru continuarea de micro/nanomateriale prin metodele specificate: metode electrodinamice, sinteză chimică/radiochimică.

Concluzii și propuneri pentru continuarea proiectului: se propune continuarea proiectului conform planificării inițiale, pentru etapa următoare: F2. Experimentări preliminare de obținere de micro/nanomateriale prin sinteză chimică și radiochimică. Testare metode și generatoare pentru obținere de micro/nanomateriale pe cale electrodinamică.