

Contractor: INCDIE 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 2: Experimentări preliminare de obținere de micro/nanomateriale prin sinteză chimică și radiochimică. Testare metode și generatoare pentru obținere de micro/nanomateriale pe cale electrodinamică.

Termen: 15.06.2018

1. Obiectivul proiectului:

Obiectivul general al proiectului este obținerea de micro/nanomateriale și se concentrează pe patru priorități tematice, păstrând însă caracterul specific problematicei 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:

P1: Obținere de nanoparticule carbonice conductive prin metode electrodinamice

- adaptarea generatoarelor de înaltă tensiune, respectiv generatorul de impulsuri repetabile și generatorul de monoimpuls de mare putere;
- testarea generatoarelor de impuls de înaltă tensiune, respectiv: obținerea oscilogramelor (tensiune/curent) caracteristice descărcărilor în aer și lichid;
- confecționarea vaselor tehnologice/celule pentru obținerea nanostructurilor carbonice.

B2. Obținere de nanoparticule metalice prin sinteză radiochimică

- realizarea de experimentări preliminare pentru obținere de nanoparticule de Ag prin sinteză radiochimică;
- studierea parametrilor de sinteză ce influențează caracteristicile finale ale nanoparticulelor de Ag (dimensiune, forma, dispersie, proprietăți antimicrobiene): concentrația de precursor de ioni de Ag, tipul și concentrația agentului de stabilizare și doza de iradiere;
- caracterizarea fizico-chimică a nanoparticulelor de Ag radiosintetizate.

B3. Obținere de heterostructuri de tip ZnO-grafenă prin sinteză chimică

- obținerea prin sinteză chimică a unor hibrizi pe bază de oxid de zinc și derivați grafenici și caracterizarea lor preliminară din punct de vedere structural, spectral și morfologic.

B4. Obținere de microfibre conductive cu nanotuburi carbonice

- În cadrul acestui obiectiv specific, în etapa curentă s-a urmărit realizarea de experimentări preliminare pentru obținere de suspensii stabilizate cu agent tensioactiv utilizând surfactant dodecil sulfat de sodiu (DSS - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}$). Investigarea dispersiilor nanotuburilor carbonice cu DSS în vederea determinării caracteristicilor structurale ale acestora necesare evaluării unor condiții de procesare pentru filarea în mediu umed de microfibre carbonice cu nanotuburi carbonice.

4. Rezultate preconizate pentru atingerea obiectivului fazei:

În această etapă au fost urmărite următoarele rezultate:

- Experimentări preliminare de obținere de micro/nanomateriale prin sinteză chimică și radiochimică.

- o experimentări preliminare pentru obținere de nanoparticule de Ag prin sinteză radiochimică; studierea parametrilor de sinteză ce influențează caracteristicile finale ale nanoparticulelor de Ag (dimensiune, forma, dispersie, proprietăți antimicrobiene): concentrația de precursor de ioni de Ag, tipul și concentrația agentului de stabilizare și doza de iradiere; caracterizarea fizico-chimică a nanoparticulelor de Ag radiosintetizate; P2
 - o obținerea prin sinteză chimică a unor hibrizi pe bază de oxid de zinc și derivați grafenici și caracterizarea lor preliminară din punct de vedere structural, spectral și morfologic; P3
 - o experimentări preliminare pentru obținere de suspensii stabilizate cu agent tensioactiv utilizând surfactant dodecil sulfat de sodiu (DSS - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}$). Investigarea dispersiilor nanotuburilor carbonice cu DSS în vederea determinării caracteristicilor structurale ale acestora necesare evaluării unor condiții de procesare pentru filarea în mediu umed de microfibre carbonice cu nanotuburi carbonice
- Testare metode și generatoare pentru obținere de micro/nanomateriale pe cale electrodinamică
- teste și încercări privind obținerea nanostructurilor de carbon cu două tipuri de generatoare de înaltă tensiune, adaptate pentru a deveni adecvate tipurilor de impulsuri specifice:
 - generator tip Marx de impulsuri repetabile prin metoda descărcării în aer;
 - generator de impuls de curent de mare energie prin metoda "exploding wire". (1)

5. Rezumatul fazei: (maxim 5 pagini)

P1. Obținere de nanoparticule carbonice conductive prin metode electrodinamice

În conformitate cu obiectivele actualei faze, s-au realizat teste și încercări privind obținerea nanostructurilor de carbon cu două tipuri de generatoare de înaltă tensiune:

- generator tip Marx de impulsuri repetabile prin metoda descărcării în aer;
- generator de impuls de curent de mare energie prin metoda "exploding wire".

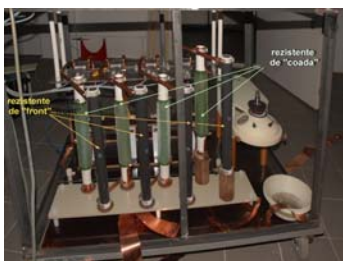


Fig. 5.1 Adaptarea generatorului de impulsuri repetitive: schimbarea rezistențelor și adaptarea celulei de proces.

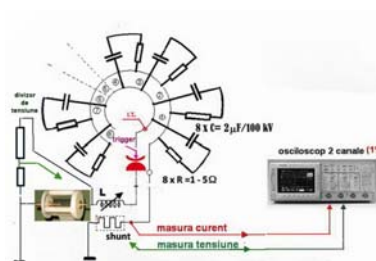


Fig. 5.2 Adaptarea celulei de proces la generatorul pentru "exploding wire"

Pentru testarea Generatorului Marx s-au înregistrat oscilograme pentru evidențierea măririi duratei impulsului aperiodic de cca 4 ori după creșterea valorii rezistențelor "de coadă" de la 1 Ω la 50 Ω . Frecvența de repetiție a impulsurilor nu s-a modificat, ea aflându-se, în continuare, în gama 1÷10 Hz. Această frecvență de repetiție este variabilă,

depinde de curentul de încărcare al condensatoarelor și, deci, crește atunci când autotransformatorul furnizează o tensiune de ieșire mai ridicată.

Pentru generatorul monoimpuls aperiodic s-au înregistrat formele de undă caracteristice, tensiune/curent, pentru explodarea unui fir de grafit cu diametrul 0,9 mm, generatorul fiind încărcat la aproximativ 3 kV (curentul descărcării cca 3300 A iar energia descărcării aproximativ 200 J).

Au fost testate cele două metode de obținere de nanoparticule, metoda descărcării în arc, respectiv metoda "exploding wire" utilizând generatoarele adaptate pentru experimentele respective.

Prin ambele metode s-au obținut rezultate promițătoare, asemănătoare cu cele raportate în literatura de specialitate, desi obiectivul inițial al fazei nu specifica analiza nanostructurilor de carbon. Au fost experimentate două variante experimentale prin metoda descărcării în arc și o variantă experimentală prin metoda "exploding wire", respectiv:

Experiment/metoda descărcării în arc	Variante experimentale	U (kV)	Electrod – bară grafit		
			anod	catod	distanța
			Φ (mm)	Φ (mm)	(mm)
1	ME 1	31	5	5	1
2	ME 2	31	0,9	5	1
Experiment/metoda "exploding wire"		U (kV)	I (kA)	E (kJ)	timp (μ s)
1	ME3	7	10	1,5	10

Rezultatele cele mai evidente în privința similitudinilor cu datele raportate în literatură s-au obținut prin metoda "exploding wire", rezultând structuri grafitice de tip "nanosheets". Prin metoda descărcării în arc s-au obținut nanostructuri de tip sferulitic aglomerate sub forma unor agregate.

S-au raportat diferite nanostructuri de carbon la energii de descărcare situate în intervalul 0,5 ÷ 50 kJ, pentru diferite configurații curent/tensiune.

P2. Obținere de nanoparticule metalice prin sinteză radiochimică

În acord cu obiectivele fazei actuale s-au realizat teste preliminare obținere a NpAg prin sinteza radiochimică și s-a studiat influența concentrației de ioni de Ag, a tipului și concentrației de agent de stabilizare și a dozei de iradiere asupra proprietăților NpAg.

Într-un prim set de experimente au fost supuse iradierii (2-100 kGy) soluții apoase de PVP cu diferite concentrații de ioni de argint: 15 mM și 25 mM, în prezența alcoolului izopropilic (Aip).

O primă indicație a formării de NpAg a fost modificarea culorii soluție în galben-brun. Spectele de UV-Vis au evidențiat existența benzii SPR (Surface Plasmon Resonance) caracteristică NpAg (Fig. 1). NpAg prezintă o formă sferică cu dimensiuni cuprinse între 10-90 nm (Fig.2), în funcție de concentrația de ioni de Ag. Dimensiunea medie a NpAg scade cu doza de iradiere și cu concentrația de precursor de ioni de Ag.

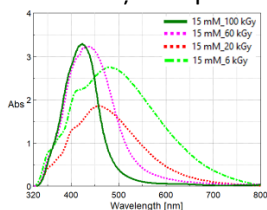


Fig.1 Spectre UV-Vis obținute pe soluția PVP/Ag⁺

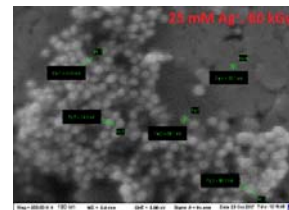
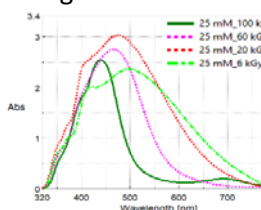


Fig.2 Micrografie SEM NpAg

Într-un alt set de experimente au fost iradiate (5-100 kGy) soluții de PVA/Ag⁺ (1.1 mM)/Aip și PVP/Ag⁺(1.1 mM)/Aip. Spectrele UV-Vis înregistrate au prezentat banda SPR caracteristică NpAg (Tab. 1-2). S-a observat că dimensiunea medie a NpAg, scade cu doza de iradiere pentru ambele sisteme. NpAg sunt mai mici, în concentrație mai mare și cu o dispersie dimensională mai mică în cazul PVP, comparativ cu PVA.

Tabel 5.1 Parametri SPR: PVA/Ag⁺/Aip

Doza (kGy)	SPR (nm)	A* (u.a.)	FWHM (nm)
5	410	2,20	112,3
30	407	2,43	110,2
60	408	2,29	112,4
100	405	2,43	96,8

* diluție apă deionizată:4/6(v/v)

Tabel 5.2 Parametri SPR: PVP/Ag⁺/Aip

Doza (kGy)	SPR (nm)	A** (u.a.)	FWHM (nm)
5	406	1,78	67,3
30	398	1,39	86,5
60	399	1,33	88,1
100	397	0,66	90,0

* diluție apă deionizată:2/8(v/v)

Analiza de DLS a confirmat datele de spectroscopie UV-Vis, evidențiind faptul ca NpAg obținute au dimensiuni mai mici de 40 nm, iar prin difracție de raze X (XRD) s-a pus în evidență prezența fazei de Ag cubic. NpAg au prezentat o activitate antifungică locală și o activitate antibacteriană (*Staphylococcus Sp.*) mare cu o zonă de inhibiție cuprinsă între 17-31 mm.

Capacitatea de acoperire a NpAg de către polimerii utilizați a fost pusă în evidență prin formarea de legături PVA-Ag, respectiv PVP-Ag, prin spectroscopie FTIR.

De asemenea, rezultatele experimentale au arătat că și concentrația de agent de stabilizare din soluție reprezintă un factor important pentru obținerea de NpAg cu dimensiune controlată. La concentrații mici (< 1%) de agent de stabilizare dimensiunile NpAg sunt de dimensiune mică (sub 10 nm) și în concentrație mare.

P3. Obținere de heterostructuri de tip ZnO-grafenă pentru aplicații în domeniul energiei

În baza studiului de literatură realizat în prima etapă a proiectului și în concordanță cu planul de experimentări stabilit în corelație cu obiectivele propuse, în cadrul etapei curente s-a urmărit obținerea prin sinteza chimică a unor hibrizi pe bază de oxid de zinc și derivați grafenici și caracterizarea lor preliminară din punct de vedere structural, spectral și morfologic.

Pentru obținerea structurilor hibride menționate, s-a utilizat metoda de sinteză *in situ*, care presupune creșterea oxidului de zinc direct pe structura grafenică prin amestecarea precursorilor și reducerea simultană a acestora prin **tehnica hidrotermală**. Creșterea *in situ* a hibrizilor pe bază de derivați de grafenă permite un control bun al morfologiei, densității și orientării structurilor hibride, rezultând arhitecturi cu conductivitate ridicată. De asemenea, prezintă avantajul unei acoperiri mai uniforme și dense.

Sintezele au presupus reacția într-o suspensie apoasă de oxid de grafit a acetilacetatului de zinc(II) cu etanolamină și un precursor organic (L), în bombe de digestie având volumul de 23 ml, la temperaturi de 120-180 °C timp de 12-24 h. Amestecul de reacție a fost lăsat să se răcească lent până la temperatura camerei, apoi probele au fost filtrate și spălate cu apă distilată. Drept precursori organici au fost testate molecule politopice cu atomi donori de oxigen și/sau azot: acizi (poli)carboxilici (acid izoftalic, acid ascorbic, acid izonicotinic), polioli (catecol, rezorcină, hidrochinonă, pirogalol), compuși cu atomi donori de N (hidrazină, uree).

Oxidarea grafitului s-a realizat aplicând metoda Hummers cu modificări.

Dintre cele zece variante experimentale de hibrizi pe bază de oxid de zinc și derivați grafenici preparați în cadrul acestei etape am selectat pentru comparare șapte probe (H-1 – H-7) obținute în urma reacției oxidului de grafit preparat cu acetilacetonatul de zinc(II), etanolamină și diverși precursori organici, la temperaturi de 120-180 °C.

Caracterizarea preliminară din punct de vedere structural, spectral și morfologic a tuturor materialelor hibride obținute s-a făcut prin XRD, SEM, Raman, TG.

Descompunerea termică, în atmosferă protejată (N_2), până la 1000 °C, a hibrizilor obținuți a pus în evidență pierderi de masă nesemnificative (de cca 1-2 %), ceea ce dovedește stabilitatea acestora, precum și faptul că nu există resturi organice nereacționate.

În scopul studierii efectelor aplicării unui tratament termic, hibrizii sintetizați au fost încălziți în atmosferă protejată (N_2) până la 1000 °C. S-a constatat creșterea suprafeței oxidului de grafenă, a dispersiei ZnO și a omogenității probelor odată cu creșterea temperaturii. În plus, analiza EDAX a indicat o creștere semnificativă a procentului de carbon pentru proba tratată termic la 1000 °C comparativ cu proba inițială, sintetizată la 120 °C.

Pe baza analizelor preliminare efectuate s-a concluzionat că cele mai promițătoare rezultate (din punctul de vedere al dimensiunii particulelor, omogenității probei și dispersiei oxidului de zinc în matricea grafenică) au fost obținute folosind ca precursori organici acidul izoftalic, hidrochinona și ureea.

În etapa următoare se va încerca optimizarea metodei de preparare prin varierea altor parametri de reacție (timp de reacție, natura solventului, raport molar ZnO:oxid de grafenă). Caracterizarea materialelor obținute va fi aprofundată prin efectuarea de studii de conductivitate în vederea identificării potențialului aplicativ al acestora.

4. Obținere de microfibre conductive cu nanotuburi carbonice

În cadrul acestui obiectiv specific, în etapa curentă s-a urmărit realizarea de experimentări preliminare pentru obținere de suspensii stabilizate cu agent tensioactiv utilizând surfactant dodecil sulfat de sodiu (DSS - $CH_3(CH_2)_{11}SO_4Na$) – funcționalizare necovalentă. Investigarea dispersiilor nanotuburilor carbonice cu DSS în vederea determinării caracteristicilor structurale ale acestora necesare evaluării unor condiții de procesare pentru filarea în mediu umed de microfibre carbonice cu nanotuburi carbonice.

S-au folosit nanotuburi carbonice cu mai mulți pereți, MWCNT, achiziționate de la firma Raymor Industries Inc., Québec, Canada, cu diametru interior <8 nm, lungime (10 ÷ 30) μ m, puritate >95%, conținut de C97% și suprafața specifică de 500 m²/g. Alegerea surfactantului ionic a fost motivată de solubilitatea sa ridicată în medii apoase, de disponibilitatea informațiilor despre proprietățile sale și de mărimea mică a moleculelor DSS care facilitează funcționalizarea necovalentă.

Spectrele Raman ale pulberii pure de MWCNT au fost înregistrate cu ajutorul unui Spectrometru Raman dispersiv, Model LabRAM HR Evolution, Horiba și au fost achiziționate în domeniul spectral cuprins între (1000 - 3400) cm⁻¹ la un timp de achiziție de 10 secunde, utilizând o rețea de difracție cu 600 gr/mm și ocular de 50x

(apertură numerică de 0,75). Spectrul Raman a aratat existența benzilor caracteristice materialelor grafitice (D, G, 2D), cu un grad de dezordine ridicat dat de intensitatea benzii D și o valoare medie a raportului intensității ID/IG = 1,52 ce arată că nanotuburile carbonice prezintă un grad mare de defecte.

Pentru obținerea suspensiilor de MWCNT s-au preparat trei tipuri soluții apoase de DSS dodecil sulfat de sodiu (Sigma, L4509, 99%) cu concentrații de 5 g/l, 10 g/l și 20 g/l folosind apă distilată. Pentru fiecare concentrație de DSS au fost adăugate 6 mg de MWCNT (0,2 mg/ml) au fost adăugate la 30 ml de soluție DSS astfel încât să se obțină concentrația dorită MWCNT/DSS (25, 50 și 100). . Au fost preparate câte trei probe pentru fiecare raport MWCNT/DSS. Nanotuburile carbonice au fost disperstate prin ultrasonare în baie timp de 30 min., la 50°C – baie de gheață într-o baie cu ultrasunete Marvel Falc, 285 W, MOD – UTA 60.

Probele cu soluții DSS cu concentrațiile 10 g/l și 20 g/l în care s-au dispersat prin ultrasonare MWCNT au rămas stabile fără să prezinte o segregare a nanotuburilor carbonice de mediul dispersant. După obținerea soluțiilor au fost realizate experimente de filare cu ajutorul unui dispozitiv de tip piston cu duză. În această etapa a cercetării, din aceste dispersii, au fost extrudate utilizând duzele următoare: 22G – 700 μm, 25G - 500 μm și 29G - 330 μm. Pentru studiul filării și al dispersiilor, soluțiile MWCNT/DSS au fost extrudate pe discuri de sticlă NBK-7 Scott, pe care au fost depuse un strat transparent conductiv (ITO) cu rezistența de suprafață de ~ 30 Ω/□. Discurile de sticlă au diametrul de 20 mm și grosimea de 1 mm.

Datele de analiză prin microscopie electronică cu baleiaj demonstrează că prezența DSS are ca rezultat o acțiune de dispersie puternică a MWCNT în mediu apos și apariția unui strat adsorbit de molecule de surfactant MWCNT/DSS10 și MWCNT/DSS-20 sunt omogene și stabile. Grosimea stratului de adsorbție este de ~4 nm. Comparția imaginilor luate la diferite concentrații de DSS arată că în soluțiile de DSS o dată cu creșterea concentrației de SDS până 20 g/l dispersiile MWCNT/DSS devin mai omogene. Microfibre din dispersie MWCNT/DSS-20 au extrudate printr-o duză 29G - 330 μm pe discuri de sticlă NBK-7 Schott cu ITO substrat prezintă o bună aliniere a fasciculului de MWCNT.

Se propune continuarea cercetărilor prin utilizarea în experimentările ulterioare de nanotuburi carbonice cu un singur perete SWCNT cu un raport ID/IG < 1 (ID<<IG) respectiv cu cât mai puține defecte de structură.

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).

P1. Obținere de nanoparticule carbonice conductive prin metode electrodinamice **Adaptarea generatorului de impulsuri repetabile de tensiune/curent**

Generatorul Marx capabil să furnizeze diferite forme de undă prin modificarea parametrilor (R, L, C) a fost dezvoltat inițial pentru fragmentarea selectivă a conglomeratelor cu ajutorul impulsurilor repetitive de înaltă tensiune.

Pentru aplicația actuală, a fost adaptat în conformitate cu cerințele tehnice ale proiectului, astfel:

- s-au mărit valorile rezistențelor "de front" și "de coadă", pentru a asigura o creștere a rise-time-ului, respectiv o creștere a duratei impulsului (tabel 1):

Tabel 6.1 Parametrii caracteristici generatorului Marx, înainte și după adaptare

Parametru	Inițial	Adaptat	Rol
Rezistența de încărcare	20 k Ω	20 k Ω	Determina frecvența de repetiție a impulsurilor
Rezistența "de front"	1 Ω	3 Ω	Mărirea timpului de creștere (<i>risetime</i>) $t = 2 RC = 2 \cdot 3 \Omega \cdot 100 \text{ nF} = 6 \cdot 10^{-7} \text{ s} \approx 600 \text{ ns}$.
Rezistența "de coadă"	1 Ω	50 Ω	Mărirea duratei impulsului $t = 2 RC = 2 \cdot 50 \Omega \cdot 100 \text{ nF} = 10 \cdot 10^{-6} \text{ s} \approx 10 \mu\text{s}$.

- în locul vasului tehnologic dedicat fragmentării selective s-a adaptat o celulă de proces specifică acestei aplicații (figura 6.1).

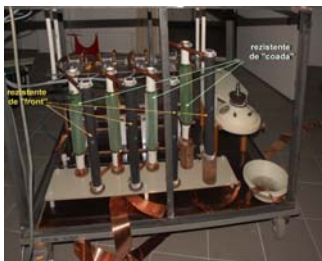


Fig.6.1 Adaptarea generatorului de impulsuri repetitive: schimbarea rezistențelor și adaptarea celulei de proces.

Testarea generatorului de impulsuri repetitive de tensiune/curent

În oscilogramele din figura 6.2 se observă mărirea duratei impulsului aperiodic de cca 4 ori după creșterea valorii rezistențelor "de coadă" de la 1 Ω la 50 Ω . Frecvența de repetiție a impulsurilor nu s-a modificat, ea aflându-se, în continuare, în gama 1 $\square$ 10 Hz. Această frecvență de repetiție este variabilă, depinde de curentul de încărcare al condensatoarelor și, deci, crește atunci când autotransformatorul din circuit furnizează o tensiune de ieșire mai ridicată.

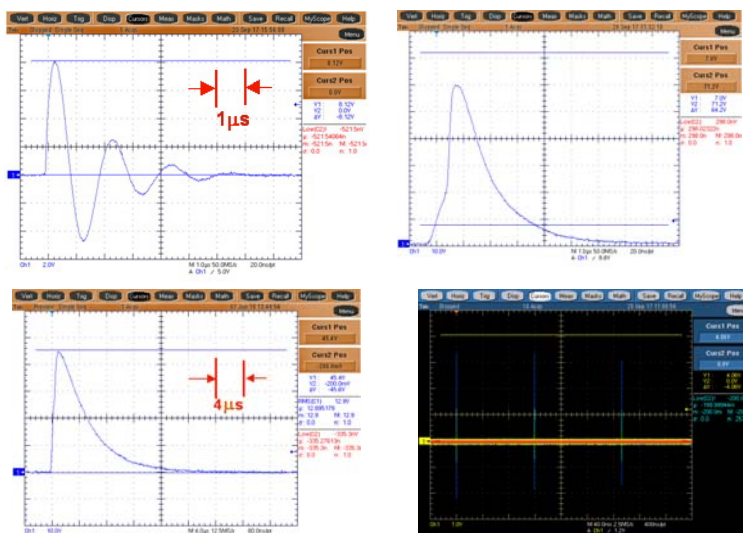


Fig. 6.2 Forme de undă caracteristice, înainte și după adaptarea generatorului de impulsuri repetitive

Sintetizând cele de mai sus, se poate scrie:

- amplitudinea impulsului se modifică prin autotransformatorul T1 corelat cu modificarea distanței dintre electrozii eclatorului (sau modificarea presiunii în eclator/eclatoare);
- energia impulsului se modifică prin capacitatea generatorului, respectiv prin mărirea duratei impulsului;
- mărirea/micșorarea duratei impulsului se realizează prin modificarea rezistențelor generatorului ("de front", "de coadă").

Adaptarea generatorului de monoimpuls aperiodic pentru metoda "exploding wire"

Generatorul de monoimpuls aperiodic folosit pentru metoda "exploding wire" este dedicat încercărilor de curență intensi (în principal varistoare și descărcătoare cu oxizi metalici). Prin adaptarea celulei de proces specifice, acesta poate fi folosit cu succes la explodarea firelor de grafit în aer sau mediu lichid (apă deionizată).

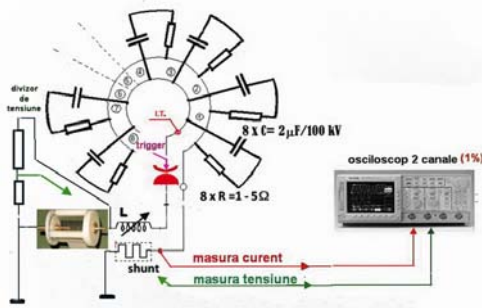


Fig. 6.3 Adaptarea celulei de proces la generatorul de monoimpuls aperiodic pentru metoda "exploding wire"

Testarea generatorului de monoimpuls aperiodic pentru metoda "exploding wire"

În figura 6.4 se arată pentru comparație, formele de undă caracteristice, tensiune/curent, pentru cele două cazuri: încărcarea varistoarelor/descărcătoarelor cu oxizi metalici, respectiv explodarea unui fir de grafit cu diametrul 0,9 mm, generatorul fiind încărcat la aproximativ 3 kV (curentul descărcării cca 3300 A iar energia descărcării aproximativ 200 J).

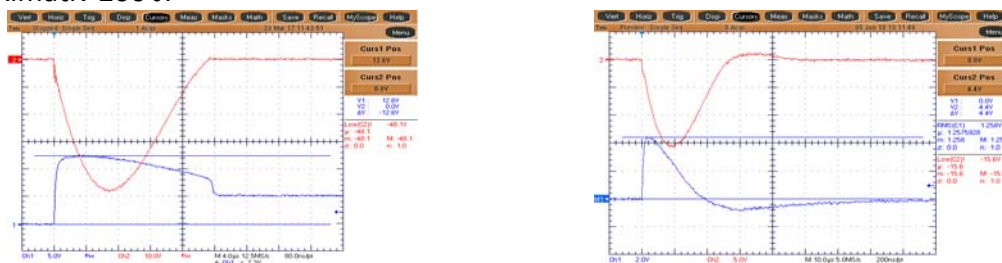


Fig. 6.4 Forme de undă caracteristice (tensiune/curent), înainte și după adaptarea generatorului de monoimpuls aperiodic pentru metoda "exploding wire"

Testarea metodelor de obținere de nanoparticule prin descărcare în arc, utilizând generatorul de impulsuri repetabile de tensiune/current, respectiv generatorul de monoimpuls aperiodic pentru metoda "exploding wire"

Testarea metodelor de obținere de nanoparticule de carbon prin descărcare în arc, respectiv "exploding wire" s-a realizat prin efectuarea unor experimente specifice, utilizând generatoarele de impulsuri repetabile de tensiune/current, respectiv de

monoimpuls aperiodic, adaptate pentru cerințele proceselor respective, după cum s-a arătat anterior. Energia nominală a generatorului de impuls aperiodic de mare putere este de 125 kJ deci, se pot realiza descărcări cu o energie mult mai mare, așa cum se arată mai departe, singura condiție fiind ca celula de proces să reziste solicitările respective (presiune, temperatură și forțe electrodinamice).

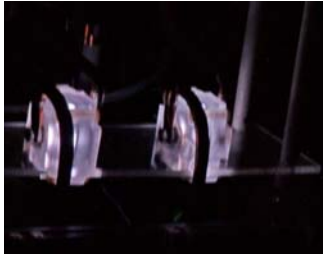
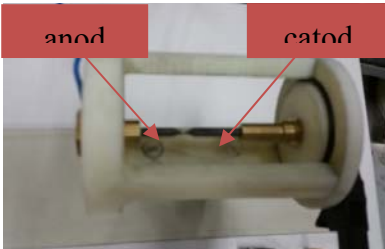
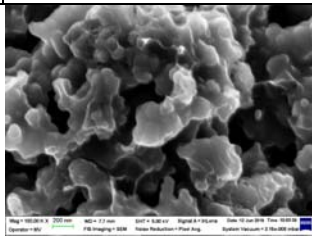
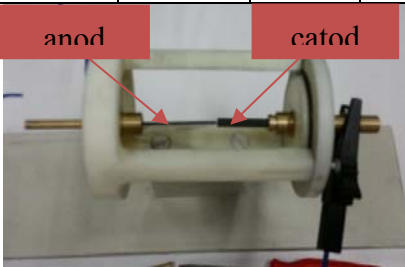
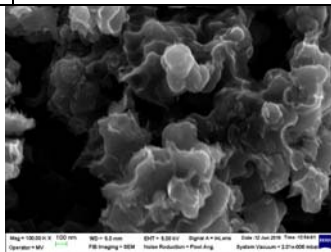


Fig.6.5. Descarcarea sincrona a generatorului de impulsuri repetitive: eclatoare si celula de proces

Descriere experimente pentru testarea metodei de descărcare în arc

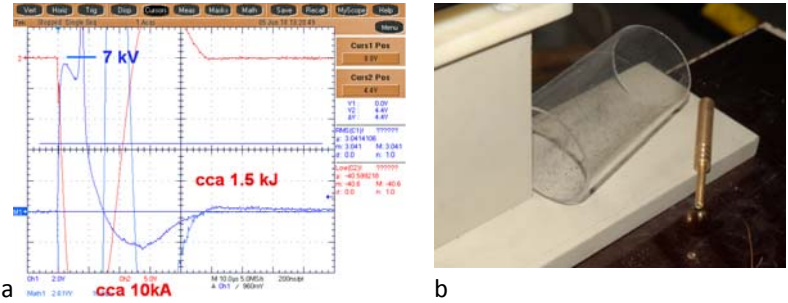
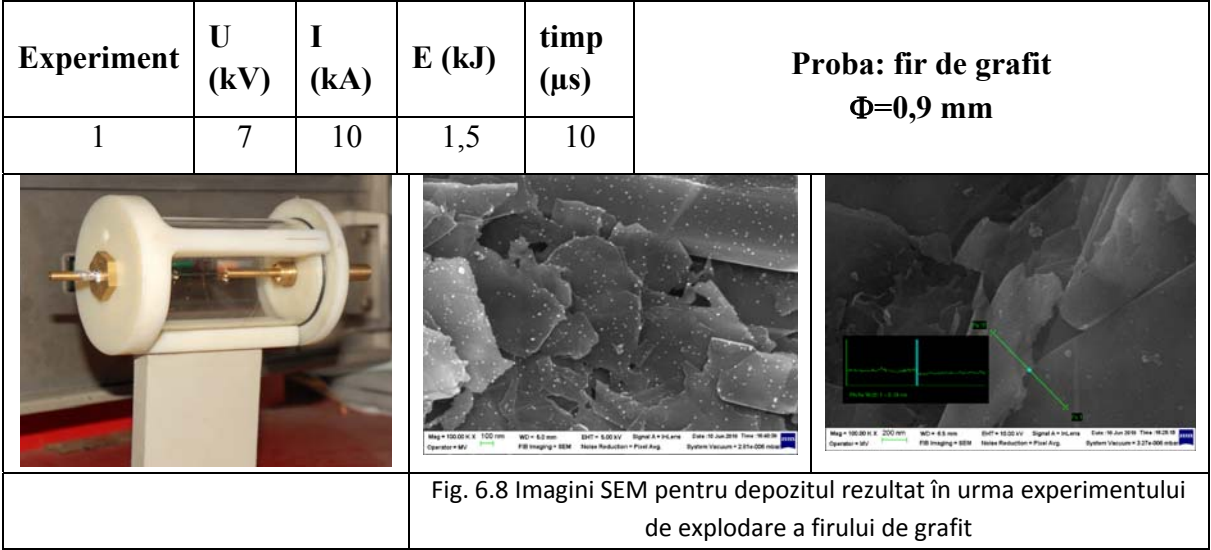
Experiment	U* (kV)	Electrod – bară grafit			
		anod	catod	distanța	
		Φ (mm)	Φ (mm)	(mm)	
1	31	5	5	1	
					
					Fig. 6.6 Imagine SEM a pulberii depuse la catod prin descărcare în arc (experiment 1)
2	31	0,9	5	1	
					
					Fig. 6.7 Imagine SEM a pulberii depuse la catod prin descărcare în arc (experiment 2)

În figura 6.6 reprezentând imagini SEM caracteristicile particulelor prelevate din depozitul de la catod (experiment 1), se observă prezența unor structuri sferice [1] de dimensiuni relativ reduse (zeci de nm) sau lineare de dimensiuni mai mari (cca 200 nm) cu structură similar unor aglomerări de nanoparticule sferice de diferite dimensiuni [1, 2,3]. Pentru decelarea structurii formațiunilor identificate este necesară investigarea prin microscopie electronică de transmisie pentru a confirma structura cristalină [1].

Pulberea prelevată de pe catod în urma experimentului 2 (figura 6.7), prezintă un amestec de structuri sferice (cu dimensiuni de câteva zeci până la cca 100 nm), în cea mai mare parte puternic coalescente în formațiuni de dimensiuni mari (sute de nanometri, cu structură aparent plană).

Testarea metodei de obținere de nanoparticule prin "exploding wire", utilizând generatorul de monoimpuls aperiodic

Cu ajutorul generatorului de monoimpuls aperiodic s-au obținut, în limita rezistenței la șoc a celulei de proces realizată în această fază a proiectului, descărcări cu energia maximă de cca 1,5 kJ (7kV, 10 kA, cca 10 μs) – vezi figura 6.9.



Imaginile SEM arată formarea de nano-straturi bine exfoliate, cu grosimea de până la câțiva nm (în imagine, un profil cu înălțimea de cca 8 nm). Acest rezultat, similar unor rezultate prezentate în literatură [4] (figura 6.9), arată că straturile de grafit se obțin prin explozia barei de grafit în condițiile experimentului și că legătura dintre ele se datorează forțelor Van der Waals.

Bibliografie

1[] Bajpai, R., Rapoport, L., Amsalem, K., Wagner, H.D., Rapid growth of onion-like carbon nanospheres in a microwave oven, Cryst. Eng. Comm., 2016, 18, pp. 230-239.

[2] González, J.G.D., Tabare, L.H., Pujals D.C., Palma, V.H., Toledo, A.M., de Fuentes, O.A., Trujillo, J.X.S., Martínez, A.B., Desdín García, L.F., Carbon nanostructures obtained by underwater arc discharge of graphite electrodes: Synthesis and characterization, Proceedings of the XV Workshop on Nuclear Physics

and IX International Symposium on Nuclear and Related Techniques WONP-NURT'2015, February 9-13, 2015, Havana, Cuba.

[3] Eskizeybek, V., Aydin, E., Avci, A., Carbon Nanostructures Synthesized by Arc Discharge in Liquid Nitrogen, Conference: International Symposium on Advances in Applied Mechanics and Modern Information Technology, 2011.

[4] Nguyen, M.T., Kim, J.H., Lee, J.G., et al., Phase Structures and Magnetic Properties of Graphite Nanosheets and Ni-Graphite Nanocomposite Synthesized by Electrical Explosion of Wire in Liquid, Met. Mater. Int., 2018.

P2. Obținere de nanoparticule metalice prin sinteză 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. Toti acești parametri pot determina dimensiunea, distribuția și suprafața specifică a nanoparticulelor rezultate.

În cadrul acestei etape au fost realizate cercetări preliminare de obținere a unor soluții coloidale de nanoparticule de Ag prin intermediul radiațiilor ionizante gama, pornind de la sisteme formate din ioni de Ag (soluție de azotat de argint) stabilizate cu alcool polivinilic (PVA) și polivinilpirolidonă (PVP). A fost studiat efectul tipului și concentrației de agent de stabilizare, a concentrației de precursor de ioni de Ag și a dozei de iradiere asupra caracteristicilor finale ale nanoparticulelor de Ag: dimensiune, formă, proprietăți antimicrobiene.

Obținerea soluțiilor apoase Ag^+ /Agent stabilizare/Agent captare radicali OH

În soluțiile apoase PVP (4%) și PVA (6%) a fost introdus AgNO_3 în diferite concentrații (1.1, 15, 10, 25 mM), la 70 °C sub agitare magnetică, pH-ul fiind menținut la valori ușor bazice cu NaOH. În soluții s-a barbotat N_2 (pentru eliminarea O_2) și s-a adăugat alcool izopropilic în raport volumic de 1/5 cu soluția de polimer/ Ag^+ .

Iradierea probelor

Soluțiile au fost supuse iradierii, în recipiente de sticlă, la doze cuprinse între 2-100 kGy (doza debit: 1.2 kGy/h) într-o instalație radiologică Ob-Servo Sanguis (Institutul de Izotopi, Ungaria), dotată cu surse de γ ^{60}Co . Iradierea s-a făcut la temperatura camerei și presiunea atmosferică.

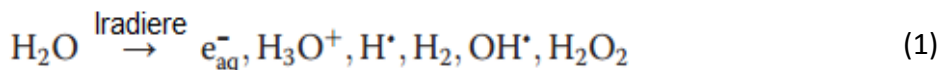
Caracterizarea nanoparticulelor de argint obținute

Nanoparticulele de argint au fost caracterizate din punct de vedere fizico-chimic utilizând diferite tehnici de analiză: *Spectrometrie UV-Vis* (Jasco V-570), *Spectrometrie FTIR* (Jasco FTIR-4200), *Dynamic Light Scattering* (DLS, 90 Plus Particle Size Analyzer, Brookhaven Instruments), *Difracție de raze X* (XRD, Bruker-AXS tip D8 DISCOVER), *Scanning Electron Microscopy* (SEM Auriga, Carl Zeiss SMT).

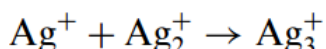
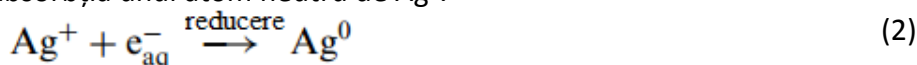
Testarea antimicrobiană a fost utilizată pentru a determina proprietățile antimicrobiene ale nanoparticulelor sintetizate. Testele au fost realizate prin expunere la o suspensie de fungi și o tulpină bacteriană (*Staphylococcus sp*).

Rezultate și discuții

Interacțiunea radiațiilor γ cu materia în soluții apoase conduce la generarea de electroni liberi prin procese absorbție fotoelectrică și împrăștiere Compton, dar și la producerea de specii ca electroni hidratați (e_{aq}^-) și radicali de hidrogen prin radioliza apei [1].



Electronii hidratați și radicalii (atomii liberi) de hidrogen ($\text{H}^\bullet$) sunt specii puternic reducătoare și pot reduce ionii de Ag^+ la Ag^0 metalic (Ec (2)). Atomul de Ag^0 poate interacționa cu ionii de Ag^+ formând clustere de argint relativ stabile (Ec. (3)) [2]. Nanoparticulele de argint se formează fie prin combinarea acestor clustere, fie prin absorbția unui atom neutru de Ag^0 .



Pe de altă parte, radicalii hidroxil ($\text{OH}^\bullet$) rezultați tot din procesul de radioliză a apei au capacitatea de a oxida ionii sau atomii la stări de oxidare superioare. De aceea, pentru a preveni acest lucru se utilizează captori de radicali $\text{OH}^\bullet$ ca alcoolul izopropilic (Aip) sau compuși de tipul antioxidanților sintetici sau naturali.

Influența concentrației de precursor și a dozei de iradiere asupra proprietăților NpAg

Într-un prim set de experimente au fost supuse iradierii soluții apoase de PVP (utilizat ca agent de stabilizare) cu diferite concentrații de ioni de argint: 15 mM și 25 mM, în prezența alcoolului izopropilic (agent de captare a radicalilor hidroxi). Iradierea a fost realizată la doze cuprinse între 2 și 100 de kGy.

În urma iradierii, soluțiile au căpătat o culoare galbenă care constituie o primă indicație a formării de nanoparticule de argint. Odată cu creșterea dozei de iradiere culoarea devine mai închisă, probabil datorită creșterii concentrației de NpAg (fig. 6.10).

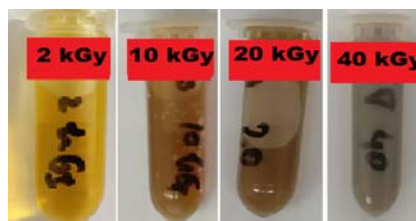


Fig. 6.10 Schimbarea de culoare a soluției de NpAg radiosintetizate în funcție de doza de iradiere. Concentrație de precursor: 25 mM Ag^+

Spectroscopia de UV-Vis este o tehnică larg utilizată pentru confirmarea și caracterizarea structurală a nanoparticulelor de argint din soluțiile coloidale. Spectrul de absorbție optică al nanoparticulelor de Ag este dominat de banda SPR (Surface Plasmon Resonance). Spectrele de absorbție pe toate probele analizate au prezentat benzi de absorbție SPR caracteristice nanoparticulelor de Ag cu maxime cuprinse între 420 și 500 nm (Fig. 6.11).

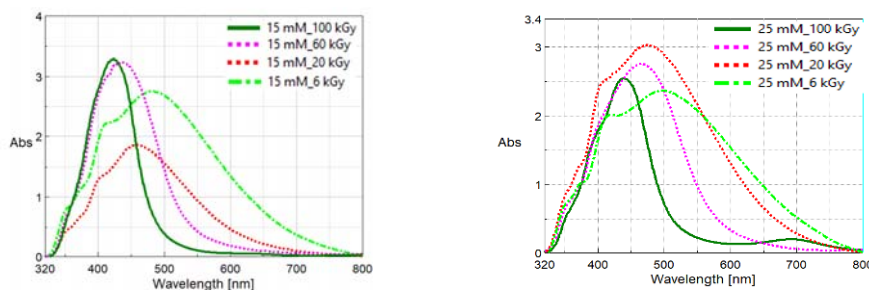


Fig. 6.11 Spectre UV-Vis obținute pe soluția apoasă de PVP cu 15 mM și 25 mM de AgNO_3

Tabel 6.2 Parametrii benzii SPR. Influența concentrației de Ag^+ și a dozei de iradiere

Doza (kGy)	15 mM Ag^+			25 mM Ag^+		
	SPR (nm)	A *(u.a.)	FWHM *(nm)	SPR (nm)	A (u.a.)	FWHM (nm)
6	482	2,73	210,8	499	2,36	243,5
20	458	1,86	164,3	477	3,00	202,5
60	437	3,20	114,9	465	2,70	146,2
100	424	3,29	82,0	439	2,51	98,0

*A - absorbanță; FWHM - Full Width at Half Maximum

Din analiza datelor obținute (Fig. 6.11, Tabelul 6.2) poate fi observată o deplasare a maximului de absorbție SPR spre lungimi de undă mai mici pe măsură ce crește doza de iradiere: de la 499 nm (6 kGy) la 439 nm (la 100 kGy) pentru o concentrație de ioni de Ag^+ de 25 mM, respectiv de la 482 nm (la 6 kGy) la 424 nm (la 100 kGy) pentru concentrația de ioni de Ag^+ de 15 mM. Aceaste deplasare semnifică faptul că dimensiunile medii ale NpAg devin mai mici pe măsură ce crește doza de iradiere concomitent cu scăderea concentrației de precursor de ioni de argint. Rezultatele obținute sunt în acord cu cele obținute în literatura de specialitate [3,4]. Spectrele de absorbție prezintă o structură multipic, datorată absorbției unor particule de dimensiuni diferite ceea ce indică o polidispersie mare a nanoparticulelor de Ag sintetizate, în special la doze mici de iradiere. La doze mari, benzile SPR devin mai ascuțite și mai înguste, iar structura multipic este mai puțin evidentă. Polidispersia mare este sugerată și de valorile mari ale FWHM (Full Width at Half Maximum).

Microscopia electronica de baleiaj (Fig. 6.12) a pus în evidență faptul că nanoparticulele de argint radiosintetizate au forma majoritar sferică și dimensiuni cuprinse între 10 și 67 de nm pentru concentrația de 15 mM Ag^+ , respectiv între 12 nm și 93 nm pentru concentrația de 25 mM. Datele SEM se corelează foarte bine ce cele obținute din spectroscopia de UV-Vis.

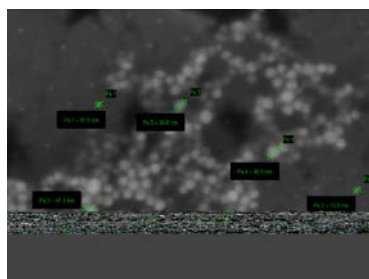


Fig. 6.12a Micrografie SEM: 15 mM Ag⁺. D=60 kGy

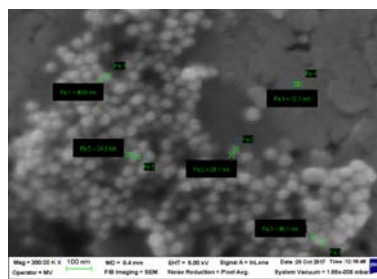


Fig. 6.12b - Micrografie SEM: 25 mM Ag⁺. D=60 kGy

Nanoparticule de Ag au fost testate și prin expunere la suspensie de specii de fungi cu scopul de a determina dacă acestea prezintă sau nu proprietăți antifungice (Fig. 6.13).

Din figura 6.13 se poate observa că la doze mari eficiența antifungică este mai mare decât la doze mici; soluțiile obținute din ioni de Ag⁺ la concentrația de 15 mM prezintă o zonă de inhibiție mai mare decât la concentrația de 25 mM. La ambele concentrații de ioni de Ag⁺, la doze mici de iradiere, apar fructificații de *C. globosum* și *P. variotii*. Eficiența antifungică mai mare la 15 mM Ag⁺, la 60 kGy poate fi datorată dimensiunilor mai mici ale nanoparticulelor de argint radiosintetizate în aceste condiții [3,5].

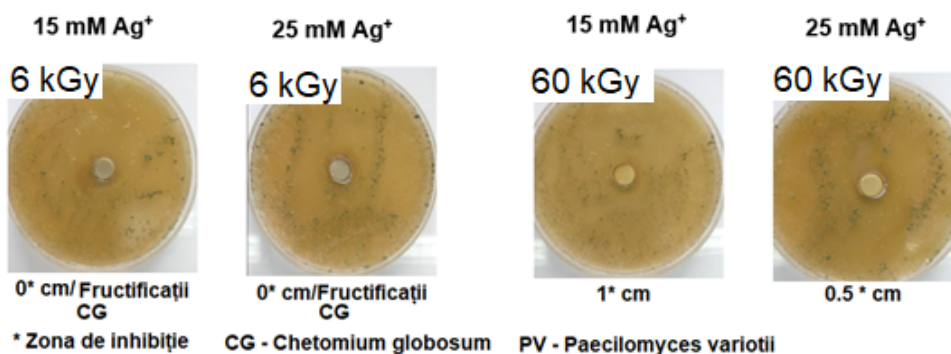


Fig. 6.13 Proprietățile antifungice ale Np de Ag radiosintetizate (dupa 21 de zile)

Influența tipului de agent de stabilizare și a dozei de iradiere asupra proprietăților NpAg

Într-un alt set de experimente au fost iradiate soluții apoase de PVA și PVP cu o concentrație de 1,1 mM Ag⁺ în prezența alcoolului izopropilic, cu scopul de a vedea influența tipului de polimer folosit ca agent de stabilizare asupra proprietăților finale ale Np Ag.

În figura 6.14 este prezentată modificarea de culoare a soluțiilor coloidale de NpAg la iradiere. Colorarea soluțiilor este o primă indicație a formării nanoparticulelor de Ag.

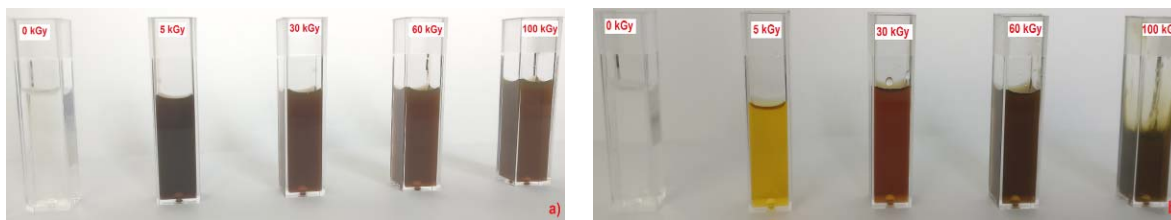


Fig. 6.14 Modificarea de culoare a soluțiilor coloidale cu doza de iradiere: a) PVA/Ag⁺/Aip; b) PVP/Ag⁺/Aip

În figurile 6.15 și 6.16 sunt prezentate spectrele UV-Vis ale soluțiilor coloidale de nanoparticule de argint. În tabelele 2-3 sunt prezentați sintetic parametrii caracteristici benzii SPR ale probelor analizate.

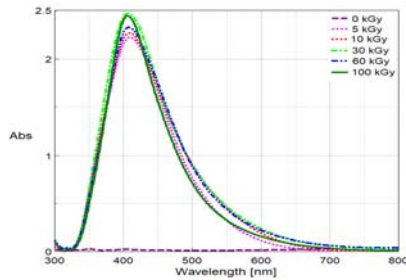


Fig. 6.15 Spectrele UV-vis înregistrate pe sistemul coloidal Ag/PVA/Aip. Soluții diluate cu apă deionizată: 4:6 (v/v)

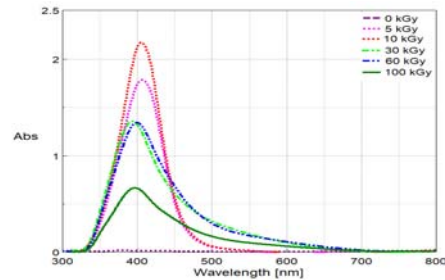


Fig. 6.16 Spectrele UV-vis înregistrate pe sistemul coloidal Ag/PVP/Aip. Soluții diluate cu apă deionizată: 2:8 (v/v)

Deplasarea maximului de absorbție SPR spre lungimi de undă mai mici odată cu creșterea dozei de iradiere indică faptul că dimensiunile NpAg devin mai mici cu creșterea dozei de iradiere, în acord cu și cu datele de literatură [3,6]. Se poate observa că nanoparticulele de Ag obținute în prezență de PVP au dimensiuni medii mai mici și un grad de polidispersie mai mic decât cele obținute în prezență PVA.

Tabel 6.3 Parametri SPR: PVA/Ag⁺/Aip

Doza (kGy)	SPR (nm)	A* (u.a.)	FWHM (nm)
5	410	2,20	112,3
30	407	2,43	110,2
60	408	2,29	112,4
100	405	2,43	96,8

* diluție apă deionizată:4/6(v/v)

Tabel 6.4 Parametri SPR: PVP/Ag⁺/Aip

Doza (kGy)	SPR (nm)	A** (u.a.)	FWHM (nm)
5	406	1,78	67,3
30	398	1,39	86,5
60	399	1,33	88,1
100	397	0,66	90,0

* diluție apă deionizată:2/8(v/v)

Analiza DLS efectuată pe cele două sisteme coloidale a confirmat datele de spectroscopie de UV-Vis. Diametrul mediu al nanoparticulelor de Ag a fost sub 40 nm pentru toate probele obținute, mult mai mic în cazul PVP și a scăzut cu creșterea dozei de iradiere (Tabelul 6.5).

Tabel 6.5 Diametrul mediu al NpAg determinat prin DLS

Doza (kGy)	Sistemul PVA/Ag ⁺ /Aip	Sistemul PVA/Ag ⁺ /Aip
	D _{mean} (nm)	D _{mean} (nm)
5	30	42
30	25	4,7
60	23	2,3
100	23	35

Analiza calitativă de fază prin difracție de raze X a evidențiat prezența fazei de Ag cubic în toate probele investigate (Fig. 6.17). Identificarea s-a efectuat cu ajutorul bazei de date ICDD (International Center of Diffraction Data), folosindu-se fișe PDF.

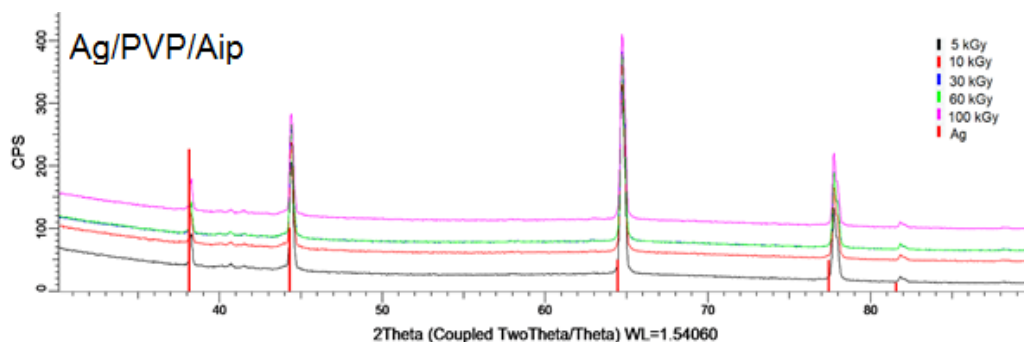


Fig. 6.17 Spectre XRD obținute pe sistemul coloidal Ag/PVP/Aip

Capacitatea agentului de stabilizare (PVA, PVP) de a acoperi NpAg și de a evita aglomerarea acestora a fost evidențiată prin spectroscopie FTIR. Formarea legăturilor PVA-Ag (acoperirea NpAg cu PVA) produce modificări în spectrul FTIR al PVA-Ag (Fig. 6.18) prin scăderea intensităților benzilor corespunzătoare unor grupări carbonil sau -OH active [7]: 1745 cm^{-1} (C=O), 1424 cm^{-1} [(OH)-C-OH] și 1096 cm^{-1} [(C-O)-C-OH] și care sugerează formarea de legături chimice între PVA și Ag.

Crearea unei legături chimice în cazul PVP este evidențiată în spectrul FTIR (Fig. 6.19) prin scăderea intensității benzilor corespunzătoare grupărilor C=O, respectiv C-N [7].

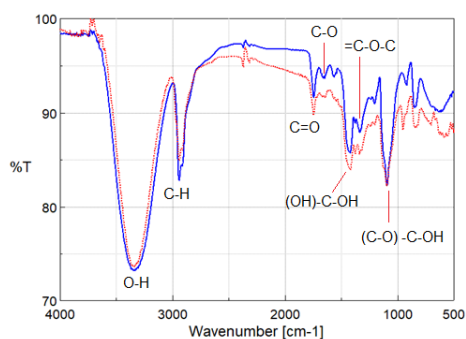


Fig. 6.18 Spectrele FTIR comparative: PVA (fără Ag, albastru); PVA/Ag+ (roșu); D=60 kGy

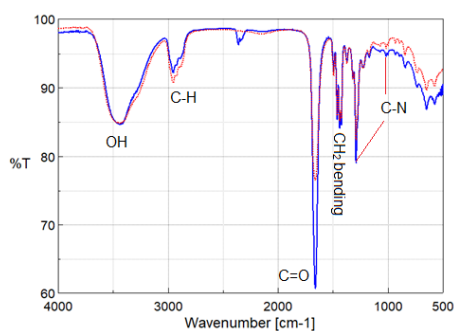


Fig. 6.19 Spectrele FTIR comparative: PVP (fără Ag, albastru); PVP/Ag+ (roșu); D=60 kGy

Expunerea la suspensia de fungi a relevat faptul că nanoparticulele de argint sintetizate atât în prezența PVA, cât și a PVP, prezintă o rezistență antifungică locală (Fig. 6.20).

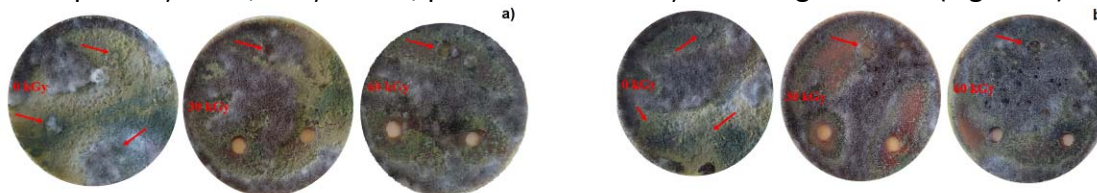


Fig. 6.20 - Expunere la suspensie de fungi (după 28 zile): a) Sistem Ag/PVA/Aip; b) Sistem Ag/PVP/Aip

Expunerea la suspensie de bacterii (*Staphylococcus sp.*) a evidențiat zone de inhibiție cuprinse între 18 și 31 mm pentru toate tipurile de probe de nanoparticule de Ag (Fig. 6.21). Se observă faptul că dimensiunea zonei de inhibiție depinde atât de agentul de tipul cât și de doza de iradiere.



Fig. 6.21 Eficiența NpAg în inhibarea dezvoltării *Staphylococcus* sp.

Influența concentrației agentului de stabilizare

În figura 6.22 sunt prezentate spectrele de absorbție UV-Vis înregistrate pe soluțiile coloidale de PVA/Ag⁺/Aip, la diferite concentrații de PVA. Se poate observa că la concentrații mici de PVA, maximele SPR apar la cca. 395 nm ceea ce corespunde la dimensiuni foarte mici de nanoparticule. De asemenea, la concentrații de PVA mici concentrația nanoparticulelor de argint obținute este mai mare decât la concentrații mari, așa cum rezultă din valorile absorbanțelor. Valorile mici ale parametrului FWHM indică un grad mic de polidispersie dimensională a NpAg.

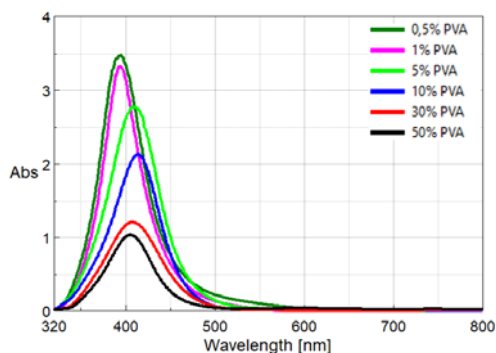


Fig. 6.22 Spectrele UV-vis înregistrate pe sistemul coloidal PVA/Ag⁺/Aip. Influența concentrației de PVA

Bibliografie

- [1] - SR EN ISO 60068-2-10. *Incarcari de mediu Partea 2-10: Metode de incercare. Incercarea J: recomandari mucegaiuri* (2010)
- [2]- Belloni J., *Nucleation, growth and properties of nanoclusters studied by radiation chemistry: application to catalysis*. Catal. Today, **113**, 141–156 (2006)
- [3] - Chen M., Feng Y.G., Wang X., Li T.C., Zhang J.Y., *Silver nanoparticles capped by oleylamine: formation, growth, and self-organization*. Langmuir **23**, 5296-5304 (2007)
- [4]- Naghavi K., Saion E., Rezaee K., Yunus W.M.M. *Influence of dose on particle size of colloidal silver nanoparticles synthesized by gamma radiation*. Radiat. Phys. Chem., **79**, 1203-1208 (2010)
- [5] Li W.R., Xie X.B., Shi Q.S., Zeng H.Y., Ou-Yang Y.S., Chen Y.B.. *Antibacterial activity and mechanism of silver nanoparticles on Escherichia coli*. Appl. Microbiol. Biotechnol. **85** (4), 1115-1122 (2010)
- [6] Besinis A., De Peralta T., Handy R.D., *The antibacterial effects of silver, titanium dioxide and silica dioxide nanoparticles compared to the dental disinfectant chlorhexidine on Streptococcus mutans using a suite of bioassays*, Nanotoxicology **8**, 1–16 (2014)
- [7] - Abedini A, Daud A.R., Hamid M.A.A., Othman N. K., Saion E. *A review on radiation-induced nucleation and growth of colloidal metallic nanoparticles*. Nanoscale Research Letters, **8**, 474-484 (2013)
- [8] Zhang Z., Zhang X., Xin Z., Deng M., Wen Y., Song Y. *Synthesis of monodisperse silver nanoparticles for ink-jet flexible electronics*. Nanotechnology, **22**, 425601 (2011)

[9] Clinical and Laboratory Standard Institute: M100-S24 *Performance standards for antimicrobial susceptibility Testing; Twenty-fourth informational supplement* (2014)

P3. Obținere de heterostructuri de tip ZnO-grafenă pentru aplicații în domeniul energiei

În etapa curentă s-a urmărit obținerea prin sinteza chimică (tehnica hidrotermală) a unor noi hibrizi pe bază de oxid de zinc și derivați grafenici și caracterizarea lor preliminară din punct de vedere structural, spectral și morfologic prin XRD, SEM, Raman, TG.

Abordarea sintetică a presupus testarea unui număr mare de precursori organici cu atomi donori de oxigen și/sau azot, fiind preparate zece materiale hibride noi (variate experimentale).

Descompunerea termică, în atmosferă protejată (N_2), până la $1000^\circ C$, a hibrizilor obținuți a pus în evidență pierderi de masă nesemnificative (de cca 1-2 %), ceea ce dovedește stabilitatea acestora, precum și faptul că nu există resturi organice nereacționate.

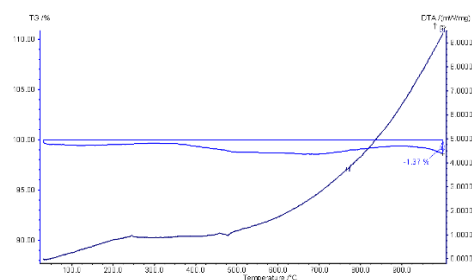


Fig. 6.23. Curbele TG și DTA înregistrate pentru proba H-1

Difractogramele hibrizilor indică formarea ZnO cu structura tipică de wurtzită. Prin această tehnică nu s-a putut evidenția prezența materialelor grafenice.

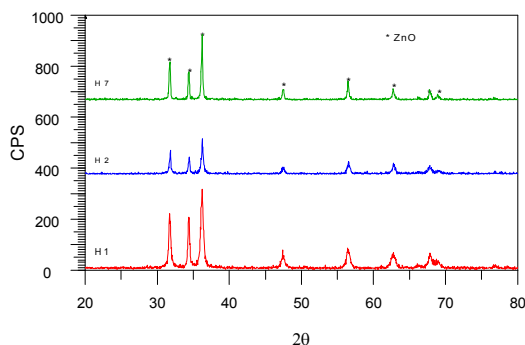
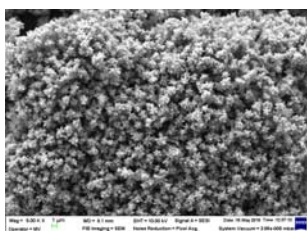


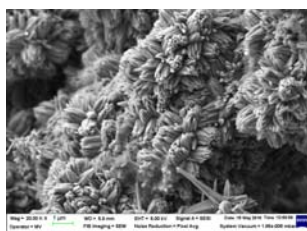
Fig. 6.24 Difractogramele hibrizilor H-1, H-2 și H-7

Analiza morfologiei materialelor preparate a fost studiată prin microscopie electronică de baleiaj.

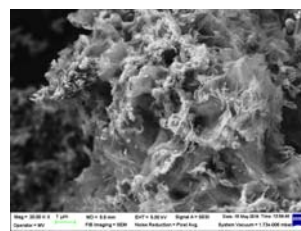
Tabel 6.6 Imagini SEM înregistrate pentru hibrizii H-1 – H-7



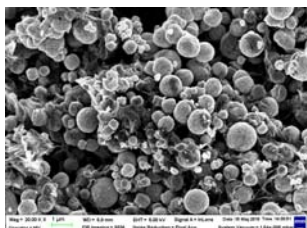
H-1



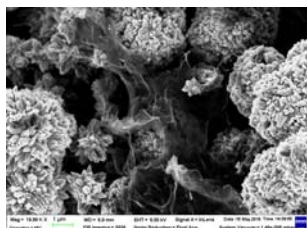
H-2



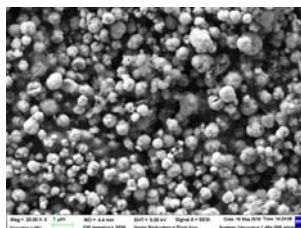
H-3



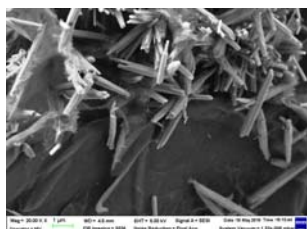
H-4



H-5



H-6

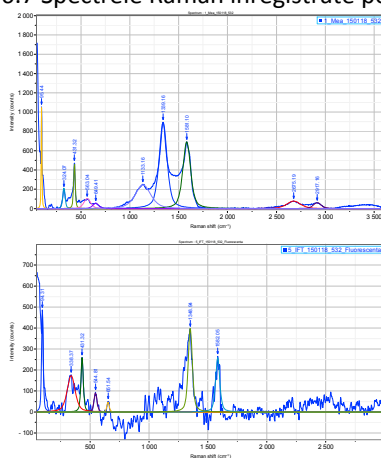


H-7

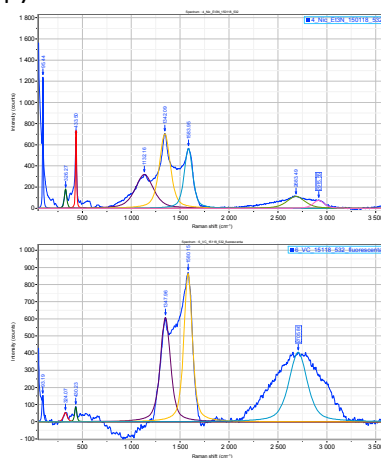
Se poate observa că în cazul probelor H-3 – H-6 s-a obținut o mai bună omogenitate, precum și o mai bună dispersie a oxidului de zinc în matricea grafenică.

Au fost înregistrate spectrele Raman pentru toate probele preparate. În toate cazurile se observă benzile datorate oxidului de zinc în intervalul $90-650\text{ cm}^{-1}$, precum și prezența a două picuri caracteristice oxidului de grafenă la aproximativ 1340 și 1580 cm^{-1} , corespunzătoare benzilor D, respectiv G. Raportul intensităților benzilor D și G (raportul I_D/I_G) facilitează estimarea defectelor din materialele grafenice, o valoare mare a acestuia indicând un număr mai mare de defecte.

Tabel 6.7 Spectrele Raman înregistrate pentru hibridii H-1 – H-7



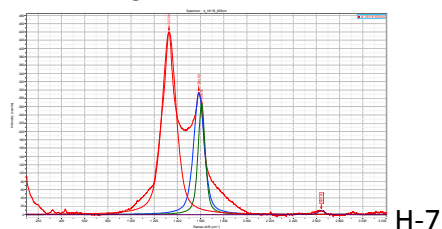
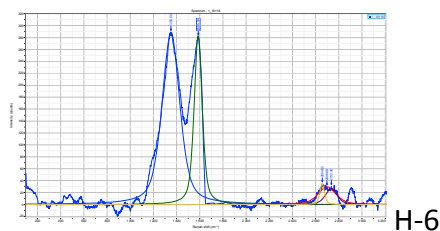
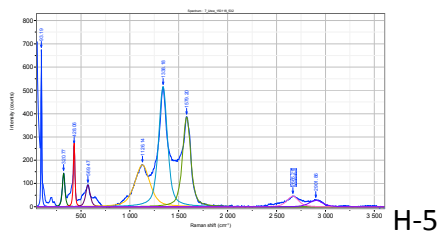
H-1



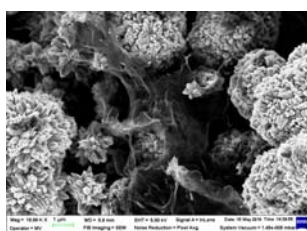
H-2

H-3

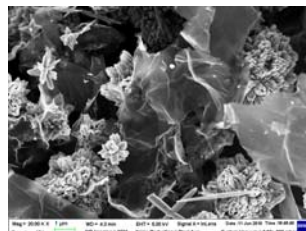
H-4



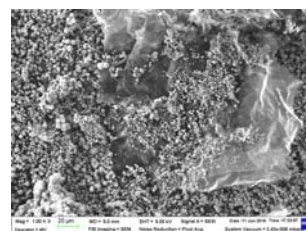
Parametrul de reacție variat a fost temperatura, sintezele desfasurandu-se la 120°C, 180°C și 1000°C.



120 °C



180 °C



1000 °C

S-a constatat creșterea suprafeței oxidului de grafenă, a dispersiei ZnO și a omogenității probelor odată cu creșterea temperaturii. În plus, analiza EDAX a indicat o creștere semnificativă a procentului de carbon pentru proba tratată termic la 1000 °C comparativ cu proba inițială, sintetizată la 120°C (fig. 6.25).

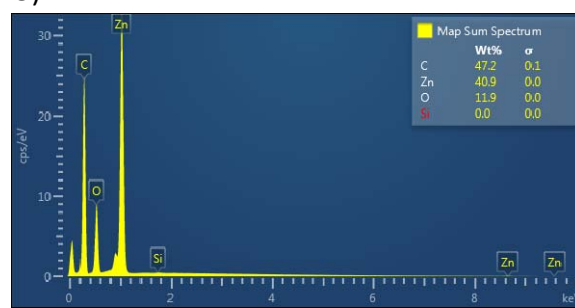
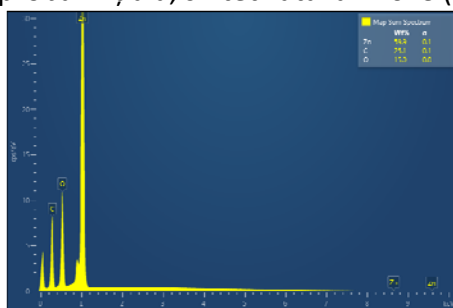


Fig. 6.25. Analiza EDAX pentru hibridii pe bază de uree sintetizați la 120 °C (stânga) și la 1000 °C (dreapta)

Raportul I_D/I_G calculat din intensitățile observate în spectrul Raman (fig. 6.26) scade de la 1,34 pentru proba sintetizată la 120°C la 0,84 în cazul probei preparate la 1000°C, ceea ce indică o creștere a gradului de ordine structurală cu temperatura.

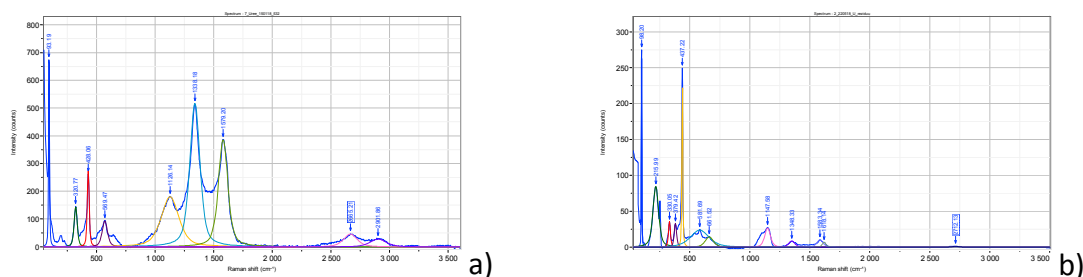


Fig. 6.26 Spectrele Raman pentru hibridii pe bază de uree sintetizați la: a) 120°C, b) 1000°C

Pe baza analizelor preliminare efectuate s-a concluzionat că cele mai promițătoare rezultate (din punctul de vedere al dimensiunii particulelor, omogenității probei și dispersiei oxidului de zinc în matricea grafenică) au fost obținute folosind ca precursori organici acidul izoftalic, hidrochinona și ureea.

În etapa următoare se va încerca optimizarea metodei de preparare prin varierea altor parametri de reacție (timp de reacție, natura solventului, raport molar ZnO:oxid de grafenă). Caracterizarea materialelor obținute va fi aprofundată prin efectuarea de studii de conductivitate în vederea identificării potențialului aplicativ al acestora.

Bibliografie

- [1]- Belloni J., *Nucleation, growth and properties of nanoclusters studied by radiation chemistry: application to catalysis*. Catal. Today, **113**,141 –156 (2006)
- [2] - Chen M., Feng Y.G., Wang X., Li T.C., Zhang J.Y., Silver nanoparticles capped by oleylamine: formation, growth, and self-organization. Langmuir **23**, 5296-5304 (2007)
- [3]- Naghavi K., Saion E., Rezaee K., Yunus W.M.M. *Influence of dose on particle size of colloidal silver nanoparticles synthesized by gamma radiation*. Radiat. Phys. Chem., **79**, 1203-1208 (2010)
- [4] Li W.R., Xie X.B., Shi Q.S., Zeng H.Y., Ou-Yang Y.S., Chen Y.B.. *Antibacterial activity and mechanism of silver nanoparticles on Excherichia coli*. Appl. Microbiol. Biotechnol. **85** (4), 1115-1122 (2010)
- [5] Besinis A., De Peralta T., Handy R.D., *The antibacterial effects of silver, titanium dioxide and silica dioxide nanoparticles compared to the dental disinfectant chlorhexidine on Streptococcus mutans using a suite of bioassays*, Nanotoxicology **8**, 1–16 (2014)
- [6] - Abedini A, Daud A.R., Hamid M.A.A., Othman N. K., Saion E. *A review on radiation-duced nucleation and growth of colloidal metallic nanoparticles*. Nanoscale Research Letters, **8**, 474-484 (2013)
- [7] Zhang Z., Zhang X., Xin Z., Deng M., Wen Y., Song Y. *Synthesis of monodisperse silver nanoparticles for ink-jet flexible electronics*. Nanotechnology, **22**, 425601 (2011)

4. Obținere de microfibre conductive cu nanotuburi carbonice

În această etapă s-a experimentat funcționalizarea non-covalentă a nanotuburilor carbonice cu mai mulți pereți (MWCNT). S-au folosit nanotuburi carbonice cu mai mulți pereți, MWCNT, achiziționate de la firma Raymor Industries Inc., Québec, Canada.

Tabel 6.7 Caracteristicile nanotuburilor carbonice cu mai mulți pereți de la firma Raymor Industries Inc.

Caracteristici	MWCNT
Diametru interior	<8 nm
Lungime	(10 ÷ 30) μm
Puritate	>95%
Continut de C	97%
Suprafața specifică	500 m^2/g

Funcționalizarea necovalentă a nanotuburilor carbonice de tip MWCNT

Ca surfactant s-a utilizat dodecil sulfat de sodiu (DSS). O alegere a surfactantului ionic a fost motivată de solubilitatea sa ridicată în medii apoase, de disponibilitatea informațiilor despre proprietățile sale și de mărimea mică a moleculelor DSS care facilitează funcționalizarea necovalentă. Dodecil sulfat de sodiu, sinonim cu lauril sulfat de sodiu, este un compus organic sintetic cu formula $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}$. Este un surfactant anionic și nanotuburile carbonice de tip MWCNT pot fi dispersate în medii apoase ca nanotuburi individuale înconjurate de faza adsorbită de dodecil sulfat de sodiu.

Tabel 6.8 Dispersiile de MWCNT în DSS utilizate în cercetare.

Proba	Soluția de DSS (g/l)	Concentrația MWCNT (mg/l)	Raportul MWCNT/DSS
MWCNT/DSS-5	5	200	25
MWCNT/DSS-10	10	200	50
MWCNT/DSS-20	20	200	100

S-a folosit dodecil sulfat de sodiu (Sigma, L4509, 99%) așa cum a fost primit. Pentru fabricarea suspensiilor de MWCNT s-au preparat trei tipuri soluții apoase de DSS cu concentrații de 5 g/l, 10 g/l și 20 g/l folosind apă distilată. Pentru fiecare concentrație de DSS au fost adăugate 6 mg de MWCNT (0,2 mg/ml) au fost adăugate la 30 ml de soluție DSS. Au fost preparate câte trei probe pentru fiecare raport MWCNT/DSS.

Nanotuburile de carbon au fost cântărite și transferate într-un pahar de sticlă, cu formă înaltă, de capacitate de 50 ml. Peste cantitatea de MWCNT a fost adăugat un volum de DSS astfel încât să se obțină concentrația dorită MWCNT/DSS (25, 50 și 100).

Nanotuburile carbonice au fost disperstate prin ultrasonare în baie timp de 30 min., având grijă ca temperatura apei să nu crească peste 5°C – baie de gheață într-o baie cu ultrasunete Marvel Falc, 285 W, MOD – UTA 60 (la nevoie se adaugă periodic bucăți de gheață).

A fost preparată și o dispersie de MWCNT în apă distilată în aceleași condiții de ultrasonare utilizând 6 mg MWCNT în 30 ml apă distilată.

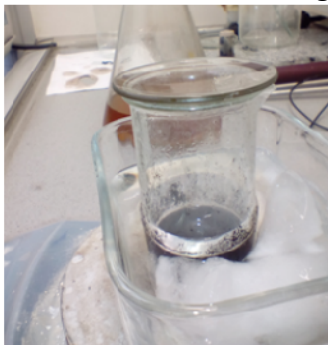


Fig. 6.27 Nanotuburi MWCNT disperstate prin ultrasonare pe baie de gheață.

După obținerea soluțiilor au fost realizate experimente de filare cu ajutorul unui dispozitiv de tip piston cu duză. În această etapă a cercetării, din aceste dispersii, au fost extrudate utilizând duzele următoare: 22G – 700 μm , 25G – 500 μm și 29G – 330 μm .

Pentru studiul filării și al dispersiilor, soluțiile MWCNT/DSS au fost extrudate pe discuri de sticlă NBK-7 Scott, pe care au fost depuse un strat transparent conductiv (ITO) cu

rezistența de suprafață de $\sim 30 \text{ } \Omega/\square$. Discurile de sticlă au diametrul de 20 mm și grosimea de 1 mm.

Rezultate și discuții

Spectrometria Raman a fost utilizată pentru caracterizarea nanotuburilor carbonice MWCNT. În figura 1 este prezentat spectrul Raman înregistrat pe o probă de MWCNT. În spectrul înregistrat se poate observa existența benzilor tipice materialelor carbonice:

- o bandă la cca. 1577 cm^{-1} (**banda G**) atribuită vibrației în plan a legăturii C-C (carbon sp^2) cu un umăr la cca. 1605 cm^{-1} (cunoscută ca **banda D'**), caracteristic materialelor de tip grafitic cu defecte;
- o bandă la 1339 cm^{-1} (**banda D**), atribuită dezordinii induse de defecte și de gradul de curbare în rețeaua nanotubului
- o banda la 2680 cm^{-1} (banda 2D). cunoscută ca banda "overtone" a benzii D.

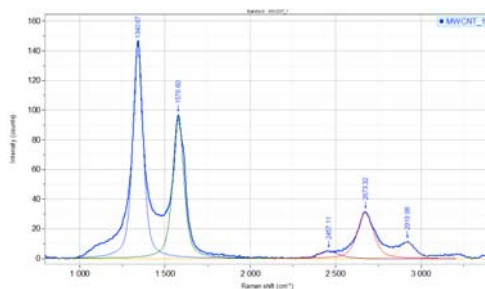


Figura 6.28 Spectrul Raman înregistrat pe MWCNT: $I_D/I_G = 1.52$

p	a	w
1340.67 D	147.443	67.5245
1576.6 G	97.2682	72.8306
2673.32 2D	31.4817	108.067
2457.11	5.00473	144.955
2919.98	11.1064	103.093

unde: p - Raman shift (cm^{-1}) (poziția bandă); a - intensitatea benzi; w - FWHM (Full Width at Half Maximum)

Spectrul Raman a aratat existența benzilor caracteristice materialelor grafitice (D, G, 2D), cu un grad de dezordine ridicat dat de intensitatea benzii D.

Valoarea raportului intensității $I_D/I_G = 1.52$, arată că nanotuburile carbonice prezintă un grad mare de defecte. Aceasta reprezintă o dificultate suplimentară în funcționalizarea nanotuburilor carbonice. Pentru experimentările ulterioare se propune utilizarea de nanotuburi carbonice cu un singur perete SWCNT cu un raport I_D/I_G ($I_D \ll I_G$) respectiv cu cât mai puține defecte de structură.

Probele dispersate au fost lăsate în laborator timp de o săptămână. Probele cu soluții DSS cu concentrațiile 10 g/l și 20 g/l în care s-au dispersat prin ultrasonare MWCNT au rămas stabile fără să prezinte op segregare a nanotuburilor carbonice de mediul dispersant. Probele cu soluții DSS cu concentrațiile 5 g/l au prezentat o omogenitate scăzută iar dispersiile în apă distilată arată că după ultrasonare nanotuburile carbonice s-au depus la baza vasului de sticlă, Figura

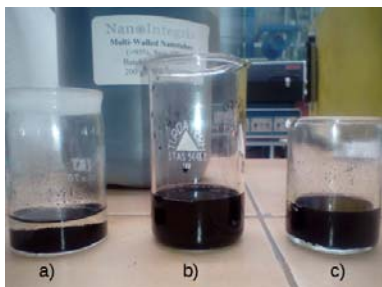


Fig. 6.29 Dispersii experimentate: a) MWCNT în apă distilată, MWCNT/DSS -10 și MWCNT/DSS-20.

Pentru aplicarea cu succes a CNT-urilor în producerea microfibrilor, este necesar să se cunoască mecanismul de adsorbție a moleculelor de surfactant pe nanotuburi. Nu există o înțelegere clară a mecanismelor moleculare de formare a complexilor dintre CNT-uri și agenții tensioactivi. Agitarea mecanică prin ultrasunete produce dispersia temporară a CNT-urilor în medii apoase, cu toate acestea este adesea urmată ulterior de aglomerarea CNT-urilor dispersate. Abordările chimice sunt concepute pentru a modifica energia de suprafață a peretelui CNT fie fizic (tratament necovalent), fie chimic (tratament covalent). Funcționalizarea chimică agresivă, cum ar fi utilizarea de superacizi la temperaturi ridicate, ar putea introduce defecte structurale care să ducă la proprietăți inferioare pentru nanotuburile de carbon. Tratamentul necovalent cu DSS este deosebit de atractiv din cauza posibilității de a adsorbi diverse grupări pe suprafața CNT fără a perturba sistemul π din rețeaua de nanotuburi carbonice.

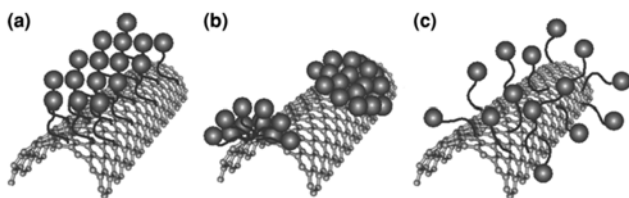


Fig. 6.30 Adsorbția surfactanților: un SWCNT încapsulat într-o micelă cilindrică printr-o adsorbție aliniată a) a amfifililor, b) adsorbție hemimicelară, c) adsorbție aleatorie

DSS dispersează CNT-urile în soluții apoase, în principal prin interacțiuni hidrofobe/hidrofile, în care "coada" hidrofobă a unei molecule de surfactant este adsorbită pe suprafața fasciculelor de nanotuburi carbonice în timp ce "capul" său hidrofil se asociază cu apă pentru dizolvare.

Interacțiunea dintre MWCNT și DSS prin segmentul hidrofob determină o încărcare superficială negativă a suprafeței și o repulsie sterică, care îmbunătățește stabilitatea dispersiei MWCNT/DSS. Putem trage concluzia că surfactantul care conține un segment hidrofob cu catenă liniară, lung și un segment terminal hidrofil se dovedește a fi un dispersant adecvat pentru dispersia stabilă de MWCNT. Există diferențe mari între morfologia suspensiilor fără și cu DSS. Cantitățile optime pentru obținerea unei dispersii omogene stabile CNT sunt MWCNT/DSS-20 și MWCNT/DSS-10.

Datele de analiză prin microscopie electronică cu baleiaj demonstrează că prezența DSS are ca rezultat o acțiune de dispersie puternică a CNT în mediu apos și apariția unui strat adsorbit de molecule de surfactant. Grosimea stratului de adsorbție este de ~ 4 nm. Compararea imaginilor luate la diferite concentrații de DSS arată că în soluțiile de DSS o dată cu creșterea concentrației de SDS până la 20 g/l dispersiile MWCNT/DSS devin mai omogene.

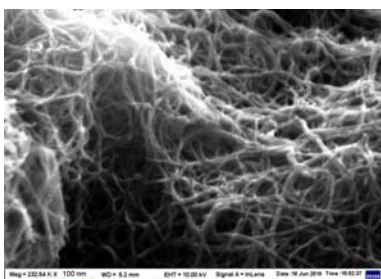


Fig. 6.31 Nanotuburi carbonice MWCNT pure, nedispersate

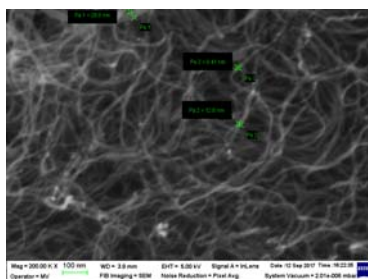


Fig. 6.32 a) Dispersie MWCNT/DSS-10 pe disc de sticlă NBK-7 Schott cu ITO substrat; b) Dispersie MWCNT/DSS-10 pe disc de sticlă NBK-7 Schott cu ITO substrat

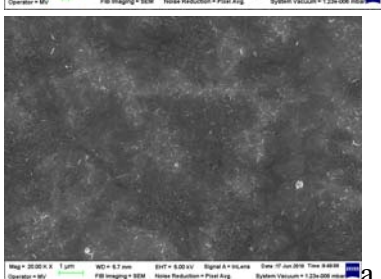
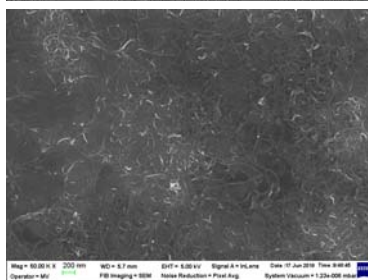
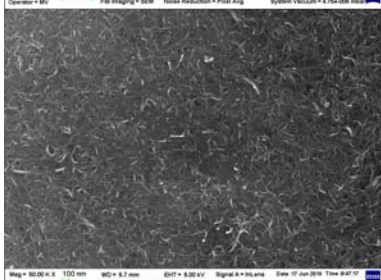


Fig. 6.33 a) Dispersie MWCNT/DSS-20 pe disc de sticlă NBK-7 Schott cu ITO substrat; b) Dispersie MWCNT/DSS-20 pe disc de sticlă NBK-7 Schott cu ITO substrat)

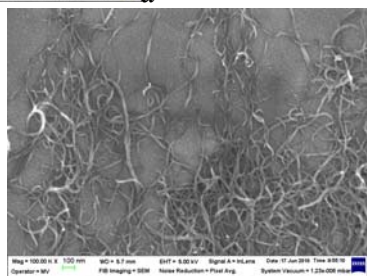
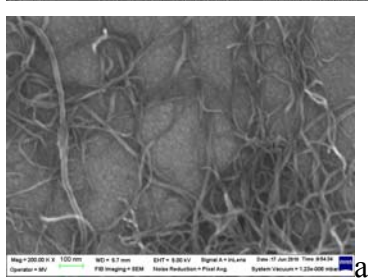


Fig. 6.34 a) Dispersie MWCNT/DSS-20 pe disc de sticlă NBK-7 Schott cu ITO substrat

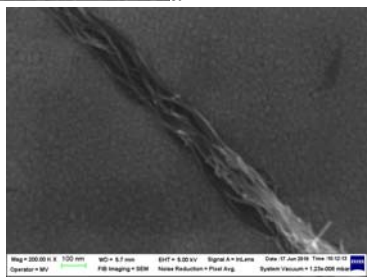
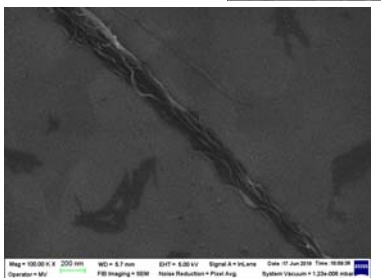


Fig. 6.35 Microfibre din dispersie MWCNT/DSS-20 extrudate printr-o duză 29G - 330 μ m pe disc de sticlă NBK-7 Schott cu ITO substrat

O diferență notabilă nu a fost observată între dispersiile de MWCNT cu o concentrație de SDS de 5 g/l și cele preparate în soluții mai concentrate. Microfibre din dispersie MWCNT/DSS-20 au fost extrudate printr-o duză 29G - 330 μ m pe disc de sticlă NBK-7 Schott cu ITO substrat. Se observă o bună aliniere a fasciculului de MWCNT.

Stadiul realizării obiectivului fazei: obiectivele fazei au fost indeplinite.

P1 - Obținere de nanoparticule carbonice conductive prin metode electrodinamice

În conformitate cu obiectivele actualei faze, s-au realizat teste și încercări privind obținerea nanostructurilor de carbon cu două tipuri de generatoare de înaltă tensiune:

generator tip Marx de impulsuri repetabile prin metoda descărcării în aer;

generator de impuls de curent de mare energie prin metoda "exploding wire".

Ambele generatoare au fost adaptate pentru a deveni adecvate tipurilor de impulsuri specifice.

Prin ambele metode s-au obținut rezultate promițătoare, asemănătoare cu cele raportate în literatură de specialitate, desi obiectivul inițial al fazei nu specifica analiza nanostructurilor de carbon.

Rezultatele cele mai evidente în privința similitudinilor cu datele raportate în literatură s-au obținut prin metoda "exploding wire", rezultând structuri grafitice de tip "nanosheets". Prin metoda descărcării în arc s-au obținut nanostructuri de tip sferulitic aglomerate sub forma unor agregate.

P2. Obținere de nanoparticule metalice prin sinteză radiochimică

În cadrul acestei etape au fost realizate experimente preliminare de obținere a unor nanoparticule de Ag prin sinteză radiochimică, pornind de la soluții apoase de PVA și PVP, ioni de Ag (AgNO_3) și alcool izopropilic. Sinteza nanoparticulelor de Ag a fost confirmată vizual prin apariția culorii galben-brună la soluțiile iradiate, dar și prin diferite tehnici de analiză: spectroscopie de UV-Vis (cu maxime de absorbție SPR caracteristice NpAg), XRD (spectrul de difracție corespunzător Ag cu structură cubică) și DLS (dimensiuni medii ale nanoparticulelor mai mici de 40 nm);

Rezultatele experimentale au arătat ca sinteza radiochimică este o metodă simplă și rapidă de obținere a nanoparticulelor de Ag cu dimensiune controlabilă, realizată într-o singură etapă. Dimensiunea NpAg, ce influențează proprietățile finale ale acestora este dependentă de doza de iradiere, de tipul și concentrația agentului de stabilizare și de concentrația de precursor metalic:

- dimensiunea medie a nanoparticulelor scade cu creșterea dozei de iradiere și depinde de agentul de stabilizare utilizat. În cazul PVA diametrul mediu al nanoparticulelor de Ag scade de la 30 nm (la 5 kGy) la cca. 23 nm (100 kGy). În cazul PVP diametrul mediu scade de la 42 nm (5 kGy) la 2-4 nm (30-100 kGy);
- caracteristicile finale ale NpAg obținute radiochimic în prezența PVP (dimensiuni mai mici, distribuție dimensională mică, concentrații mai mari de Np) sunt mai bune decât cele obținute în prezența PVA;
- la concentrații mici de agent de stabilizare (0.5-1%) NpAg sintetizate sunt de dimensiuni mai mici și în concentrație mai mare decât cele obținute la concentrații mai mari de agent de stabilizare (10-50%), așa cum rezultă din maximele de absorbție SPR și din valorile absorbanțelor.

P3. Obținere de heterostructuri de tip ZnO-grafenă pentru aplicații în domeniul energiei

Pe baza analizelor preliminare efectuate s-a concluzionat că cele mai promițătoare rezultate (din punctul de vedere al dimensiunii particulelor, omogenității probei și dispersiei oxidului de zinc în matricea grafenică) au fost obținute folosind ca precursori organici acidul izoftalic, hidrochinona și ureea.

4. Obținere de microfibre conductive cu nanotuburi carbonice

S-au realizat experimentări preliminare pentru obținere de suspensii stabilizate cu agent tensioactiv utilizând surfactant dodecil sulfat de sodiu (DSS - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}$) – funcționalizare necovalentă și experimentări preliminare pentru extrudarea dispersiilor de MWCNT de diverse concentrații sub formă de microfibre fibre, utilizând o duză 29G - 330 μm .

Concluzii si propuneri pentru continuarea proiectului: se propune continuarea proiectului conform planificarii inițiale, pentru etapa următoare: Realizare modele experimentale de micro/nanomateriale prin ecotehnologii avansate (metode electrodinamice, radiochimice, chimice).