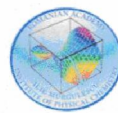




ACADEMIA ROMÂNĂ
INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICĂ "ILIE MURGULESCU"



REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

PROIECTAREA, SINTEZA, CARACTERIZAREA ȘI TESTAREA UNOR MATERIALE OXIDICE NANOSTRUCTURATE PENTRU APLICAȚII SENZORIALE ȘI PIEZOELECTRICE

Conducător științific:

Dr. Măriuca Gartner

Doctorand:

Mariana Balaban (căs.Chelu)

București, 2021

Cuprins

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUCERE | 3 |
| 2 DATE DE LITERATURĂ CU PRIVIRE LA MATERIALE OXIDICE NANOSTRUCTURATE | 6 |
| 2.1. Filme subțiri și nanostructuri pe bază de SnO ₂ | 6 |
| 2.2. Filme subțiri și nanostructuri pe bază de ZnO | 7 |
| 2.3 Considerații generale privind sinteza filmelor și nanostructurilor oxidice | 10 |
| 2.4 Metode de preparare a materialelor oxidice nanostructurate | 11 |
| 2.5 Metoda sol-gel | 11 |
| 2.6 Metoda sol gel asistată de microunde | 13 |
| 2.7 Metoda hidrotermală | 14 |
| 2.8 Teoria nucleației și creșterii particulelor | 15 |
| 2.9 Senzori chimici – caracteristici generale | 18 |
| 2.10 Senzori electrochimici pe baza de filme de SnO ₂ | 19 |
| 2.11 Senzori de gaze – caracteristici generale | 23 |
| 2.12 Materiale piezoelectrice - caracteristici generale | 28 |
| 3. OBIECTIVELE TEZEI | 33 |
| 4. TEHNICI DE CARACTERIZARE A MATERIALELOR | 34 |
| REZULTATE EXPERIMENTALE | 37 |
| 5. Materiale cu proprietăți electroanalitice | 38 |
| 5.1. Electrozi modificați cu filme de oxid de staniu | 38 |
| 5.2. Caracterizarea structurală | 40 |
| 5.3. Caracterizare morfologică | 41 |
| 5.4. Caracterizarea electrochimică | 44 |
| 5.5. Detecția electrochimică a ionilor azotit | 47 |
| 5.5.1. Determinarea voltametrică a ionilor azotit | 51 |
| 5.5.2. Determinarea amperometrică a ionilor azotit | 52 |
| 5.6. Concluzii parțiale | 56 |

| | | |
|---------------|--|------------|
| 6. | Materiale cu proprietăți de detecție a gazelor | 58 |
| 6.1. | Materiale nanostructurate pe bază de ZnO-NiO | 59 |
| 6.2. | Descrierea substratului | 59 |
| 6.3. | Sinteza chimică | 60 |
| 6.4. | Caracterizare structurală | 61 |
| 6.5. | Caracterizare morfologică | 62 |
| 6.6. | Proprietăți de detecție a formaldehidei | 64 |
| 6.7. | Concluzii parțiale | 67 |
| 7. | Materiale cu proprietăți piezoelectrice | 68 |
| 7.1. | Nanostructuri PMMA / ZnO 1D depuse pe substraturi metalice (Pt, Au, Ti) | 70 |
| 7.1.1. | Obținerea filmelor de ZnO prin metoda sol-gel | 72 |
| 7.1.2. | Obținerea nanostructurilor de ZnO 1D prin sinteză hidrotermală | 73 |
| 7.1.3. | Polimeri utilizați în aplicații piezoelectrice | 74 |
| 7.1.4. | Măsurători elipsometrice | 76 |
| 7.1.5. | Caracterizare structurală | 77 |
| 7.1.6. | Caracterizare morfologică | 81 |
| 7.1.7. | Măsurători piezoelectrice | 89 |
| 7.1.8. | Măsurători electrice | 93 |
| 7.2. | Nanostructuri PMMA / CuO / ZnO / Pt | 98 |
| 7.2.1. | Caracterizare structurală | 100 |
| 7.2.2. | Caracterizare morfologica prin SEM | 101 |
| 7.2.3. | Măsurători piezoelectrice | 103 |
| 7.3. | Nanostructuri de ZnO dopate cu (Li sau Ag) | 104 |
| 7.3.1. | Caracterizare structurală | 106 |
| 7.3.2. | Caracterizare morfologică prin AFM | 109 |
| 7.3.3. | Concluzii parțiale | 125 |
| 8. | Concluzii generale, contribuții originale, direcții de cercetare viitoare și diseminarea rezultatelor | 126 |
| 8.1. | Concluzii generale | 126 |
| 8.2. | Contribuții originale | 129 |

| | |
|--|------------|
| 8.3. Direcții de cercetare viitoare | 130 |
| 8.4. Diseminarea rezultatelor | 131 |

Notă: Numerotarea paginilor din acest cuprins este cea din teza de doctorat.

Cuvinte cheie: senzori, proprietăți piezoelectrice, sol gel, nanostructuri

Introducere

Pe măsură ce înțelegerea materialelor nanometrice evoluează, crește și importanța obținerii lor cu suprafețe active cât mai mari, care să asigure o sensibilitate înaltă, pentru aplicații tehnologice din domeniul senzorilor, mediului sau medical [1-9]. Materiale precum SnO_2 și ZnO care sunt abundente în natură și netoxice sunt studiate din perspectiva unor noi abordări, datorită capacităților și a stabilității lor chimice excelente [10-15].

Principalul obiectiv al tezei constă în **sinteza și realizarea de materiale oxidice nanostructurate prin metode sustenabile și prietenoase cu mediul, pentru aplicații sensoristice și piezoelectrice** care să facă transferul de la stadiul de laborator către nivelul tehnologic.

Strategia de **proiectare** are în vedere modelarea, alegerea și combinarea precursorilor și a metodelor optime de sinteză, potrivite substraturilor utilizate.

În cadrul tezei sunt prezentate rezultatele obținute privind sintetizarea și testarea a trei sisteme de nanomateriale: **SnO_2 , ZnO-NiO** , precum și nanostructuri de tip **ZnO 1D , CuO-ZnO și $\text{ZnO 1D dopat cu Li sau Ag}$** .

(1) Pentru **SnO_2** s-a efectuat o investigație complexă privind formarea unor electrozi modificați cu filme subțiri oxidice, dar și pentru obținerea unui senzor electrochimic. Senzorul a fost obținut din soluții preparate prin metoda sol gel și sol gel asistată de microunde și integrat într-o platformă electrochimică ce face posibilă utilizarea acesteia ca minidispozitiv mobil.

(2) Pentru sistemul **ZnO-NiO** , s-au realizat microstructuri de tip 1 D în mai multe etape, utilizând atât metoda sol gel, cât și tehnica hidrotermală. Stratul sensibil bicomponent obținut prin combinarea unor metode de sinteză foarte simple și ieftine reprezintă o modalitate de îmbunătățire a materialelor clasice de detecție a gazelor, prin creșterea suprafețelor active și a selectivității.

(3) Pentru sistemele de tipul **ZnO nedopat și $\text{ZnO dopat cu Li sau Ag}$** s-au realizat nanostructuri de tip 1 D, iar pentru **CuO-ZnO** s-au obținut nanostructuri de tip „nano-flowers”. Prin combinarea metodei de depunere sol gel cu cea hidrotermală, împreună cu utilizarea de polimeri cu caracteristici speciale, de tipul **PMMA** (polimetilmetacrilat) sau **PVDF** (fluorura de poliviniliden) aceste materiale au prezentat proprietăți piezoelectrice.

Pentru fiecare dintre aceste trei sisteme de materiale au fost utilizate substraturi diferite.

Design-ul materialelor nanostructurate a fost realizat în funcție de configurația, dimensiunile, materialul și tipul de substrat utilizat pentru fiecare sistem în parte.

Întreaga concepție a senzorilor și a componentelor piezo active (materiale nanostructurate depuse pe substraturi) a fost elaborată având în vedere aplicațiile finale.

Această teza este structurată în 8 capitole care urmăresc îndeplinirea obiectivelor propuse.

În **capitolul 1**, Introducere, după o scurtă prezentare a importanței domeniului abordat, este evidențiat scopul principal al tezei.

Capitolul 2 cuprinde informații generale referitoare la importanța materialelor oxidice nanostructurate precum SnO₂ și ZnO, care împreună cu alți oxizi semiconductori pot conduce la obținerea de senzori sau componente pentru generare de energie. Au fost precizate noțiunile de bază privind atât senzorii chimici, cât și materialele piezo-active, aplicațiile acestora, mecanismele de detecție implicate în procesul senzorial, precum și mecanismele de generare de energie.

Capitolul 3 evidențiază obiectivul principal al tezei, precum și obiectivele specifice.

Capitolul 4 este dedicat prezentării metodelor de caracterizare a nanomaterialelor oxidice din punct de vedere structural, morfologic, electric, electroanalitic și piezoelectric.

Rezultatele experimentale ale tezei de doctorat sunt prezentate în capitolele 5-7, astfel:

În **capitolul 5** sunt prezentate rezultatele privind obținerea, caracterizarea și testarea unor materiale cu proprietăți electrocatalitice pe baza de filme de SnO₂, precum și realizarea unui senzor electrochimic și integrarea acestuia într-o platformă electrochimică pentru detecția ionilor azotit din ape curgătoare.

Capitolul 6 prezintă studiul unui microsenzor ce conține un material sensibil bicomponent pe baza de ZnO-NiO dedicat detecției gazelor, precum compușii organici volatili. A fost investigată posibilitatea obținerii unui microsenzor cu consum redus de energie, care să conducă la detecția ambientală a formaldehidei conform condițiilor standard ale unui senzor de gaz comercial.

Capitolul 7 este dedicat studiului unor materiale cu proprietăți piezoelectrice depuse prin metode chimice în mai mulți pași pe substraturi multiple complexe, care să conducă la generare de energie. Au fost realizate trei sisteme de materiale: ZnO 1D acoperit cu polimetilmetacrilat (PMMA), CuO-ZnO acoperit cu PMMA și ZnO 1D dopat cu (Li, Ag) acoperit cu fluorură de poliviniliden (PVDF).

În **capitolul 8** este prezentată o sinteză a celor mai importante contribuții aduse de prezenta teză, precum și diseminarea rezultatelor.

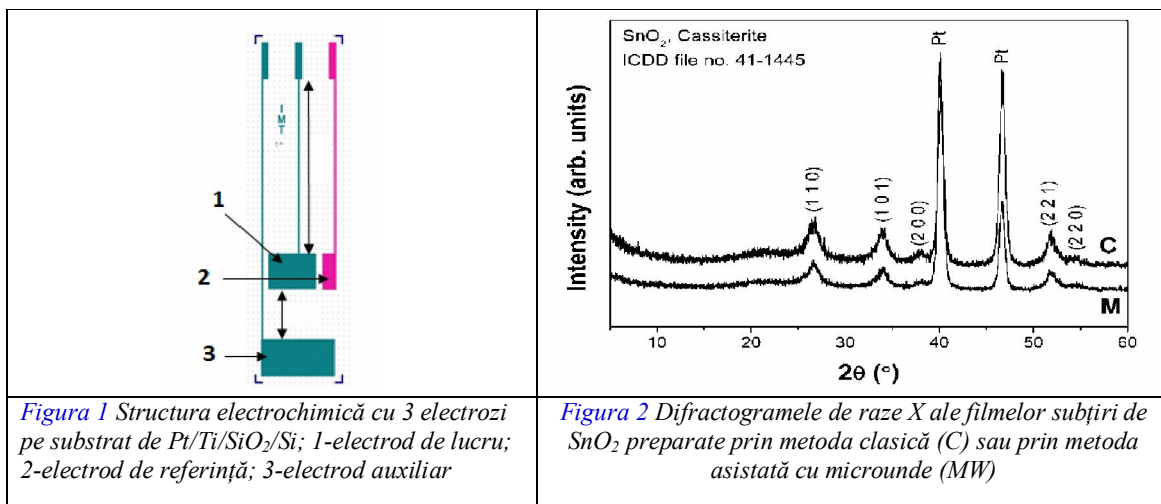
Rezultate experimentale

Materiale cu proprietăți electroanalitice

În acest capitol sunt prezentate rezultatele obținute în urma unui studiu complex privind obținerea, caracterizarea și optimizarea unor noi electrozi (**Figura 1**) modificați cu filme de SnO₂ depuse pe traductoare electrochimice pentru detecția speciilor de ioni azotit din ape. Astfel,

- au fost preparați electrozi modificați cu filme de SnO₂, sintetizate atât prin metoda sol gel clasică (abreviată C), cât și prin cea asistată de microunde (abreviată MW);
- electrozii obținuți au fost caracterizați prin metode electrochimice și fizico-chimice;
- a fost realizat un senzor electrochimic pentru detecția ionilor azotit din ape curgătoare.

Structura cristalină a filmelor subțiri de SnO₂ (depușe din soluții sintetizate prin metoda sol gel clasică și cea asistată cu microunde) obținute după tratamentul termic a fost caracterizată prin difracție cu raze X (Figura 2). Pentru ambele tipuri de depuneri au fost identificate două faze cristaline de casiterit.



Morfologia ambelor tipuri de filme investigată prin măsurători AFM a evidențiat o porozitate specifică a filmului sol gel de SnO₂, indusă de metoda de preparare. Imaginile SEM au arătat acoperiri de SnO₂ ce au prezentat suprafețe nanogranulare.

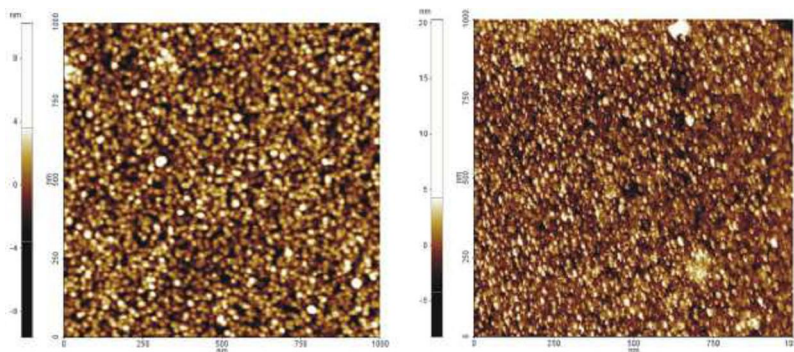


Figura 3 Imagini AFM la scala (1x1) μm² ale morfologiei filmelor de SnO₂ preparate prin metoda sol gel (C) (stânga) și asistată de MW (dreapta)

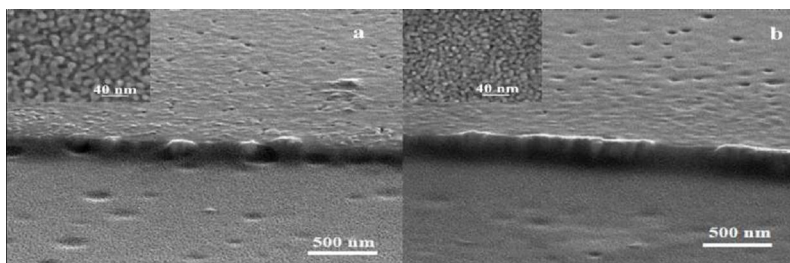
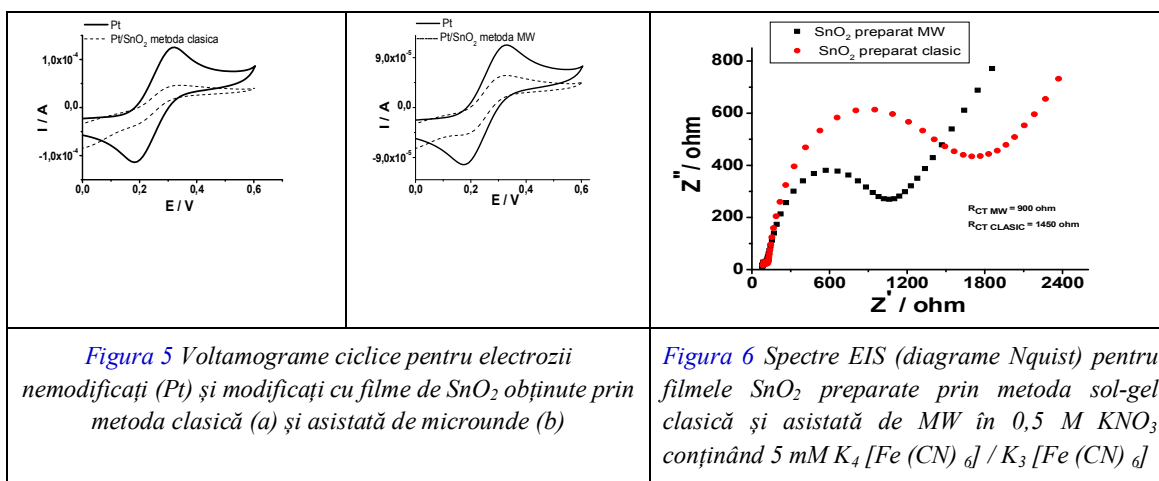


Figura 4 Imagini SEM pentru filmele de SnO₂ preparate prin: (a) metoda sol gel (C) și (b) asistată de MW

Ambele tipuri de filme au fost caracterizate electrochimic prin voltametrie ciclică și spectroscopie de impedanță electrochimică.



Ariile suprafețelor electroactive pentru filmele de SnO₂ obținute prin ambele metode au fost calculate cu ajutorul ecuației Randles-Sevcik:

$$I_p = 2,69 \times 10^5 A D^{\frac{1}{2}} n^{\frac{3}{2}} v^{\frac{1}{2}} C, \quad (1)$$

Unde n este numărul de electroni implicați în procesul redox, A este aria electrodului (cm²), D este coeficientul de difuzie al speciei în soluție ($7,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), C este concentrația speciei în volumul de soluție (mol cm⁻³) și v este viteza de baleiere a potențialului (V s⁻¹). Suprafețele electroactive ale filmelor SnO₂ preparate prin metode sol gel clasice și asistate de MW au fost de 0,024 și 0,032 cm². Există o creștere de aproximativ 33% a suprafeței electroactive pentru acoperirea cu SnO₂ preparată prin metoda asistată de MW comparativ cu cea obținută prin metoda sol gel clasică.

Luând în considerare toate rezultatele obținute din caracterizările morfologice, structurale și electrochimice pentru cele două tipuri de acoperiri, următoarele investigații au fost efectuate numai pentru filmele de SnO₂ obținute prin metoda asistată de microunde deoarece aceste rezultate sugerau o mai bună conductivitate și capacitate de transfer de electroni.

Pentru oxidarea electrochimică a ionilor azotit la ioni azotat s-a calculat numărul de electroni transferați la interfața dintre electrod și soluția de electrolit, conform ecuației

Laviron:

$$I_p = \frac{nFQv}{4RT} \quad (2)$$

unde, Q este sarcina consumată obținută prin integrarea ariei picului anodic, I_p curentul de vârf anodic pentru azotiți, n numărul de electroni consumați, v viteza de scanare, F constanta Faraday, R constanta gazului și T temperatura.

Curentul de pic a crescut odată cu viteza de scanare conform ecuației:

$$I_p (A) = 4,9 \times 10^{-5} + 5,28 \times 10^{-4} v (Vs^{-1}) \quad (3)$$

Numărul de electroni implicați în reacția generală a fost 2, iar oxidarea electrochimică a ionilor azotit la interfața electrodului SnO₂/Pt /Ti/SiO₂/Si cu soluția de electrolit ar putea fi considerată o reacție de transfer cu doi electroni. Mecanismul propus pentru oxidarea NO₂⁻ ar putea fi exprimat folosind următoarele reacții:



Din studiul vitezei de baleiere asupra procesului de oxidare a ionilor azotit s-a conchis ca acesta este un proces controlat atât de difuzie cât și de suprafața (adsorbția speciilor pe suprafață), curentul a crescut liniar atât cu rădăcina pătrată a vitezei de baleiere cât și cu viteza de baleiere.

Studiul efectului pH-ului soluției tampon asupra răspunsului senzorului electrochimic a demonstrat ca pH-ul egal cu 5 este cel optim pentru detecția ionilor azotit (Figura 7). Curentul picului de oxidare a crescut de la pH 3 pana la pH 5 și pentru valori ale pH-ului mai mari de 5 a scăzut.

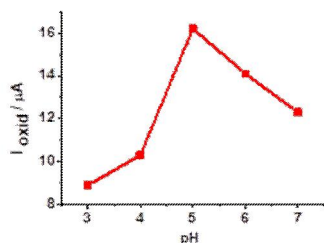


Figura 7 Reprezentarea grafică a curentului de oxidare funcție de pH pentru electrodul de SnO₂/Pt/Ti/SiO₂/Si în 0,1M PBS conținând 0,8 mM NO₂⁻

Prin urmare, soluția de tampon fosfat 0,1 M cu pH pH = 5 a fost aleasă ca electrolit pentru toate măsurătorile electrochimice.

Filmele de SnO₂ preparate prin metoda sol gel asistată de MW au prezentat o activitate electrocatalitică excelentă în oxidarea ionilor azotit.

Conform Directivei privind apa potabilă (Directiva 98/83 / CE a Consiliului din 3 noiembrie 1998), limita maximă admisibilă privind azotiții din apă este de 0,5 mg

/l. Răspunsul senzorului preparat prin metoda sol gel asistată de MW a fost testat prin cronoamperometrie. S-au făcut adaosuri succesive de concentrații diferite de ioni azotit în soluția tampon fosfat 0,1 M de pH = 5, la un potențial aplicat de 0,8V. Figura 8 prezintă răspunsul amperometric al electrodului SnO₂/Pt/Ti/SiO₂/Si în timpul adăugării diferitelor concentrații de ioni azotit. In acest timp, soluția 0,1M PB a fost agitată continuu, cu viteză constantă. Un răspuns rapid al electrodului a fost demonstrat prin faptul ca semnalul curentului a crescut rapid când s-a adăugat o anumită concentrație de ioni azotit și curentul de răspuns a atins o stare stabilă pentru un timp mai mic de 3 secunde.

Senzorul electrochimic dezvoltat pe bază de SnO₂ a prezentat răspuns liniar atât pe domeniul de concentrații cuprins între 0,01 și 0,4 mM, cât și pe domeniul de concentrații

cuprins între 0,4 și 1 mM. Curba de calibrare cu bara de erori a electrodului modificat cu film de SnO₂ este inserată în Figura 8, iar ecuația corespunzătoare este:

$$I (\mu A) = 0,16 + 22,56 C (mM) \quad (6)$$

Pe domeniul liniar de la 0,01 la 0,4 mM, sensibilitatea obținută a fost de 22,56 μA / mM, iar limita de detecție (LOD) a fost de 1,7 (± 0,05) μM (0,08 mg / L, mai mică decât limita directivei CE de 0,5 mg / L). Limita de cuantificare a fost de 5,6 (± 0,16) μM (0,27 mg / l).

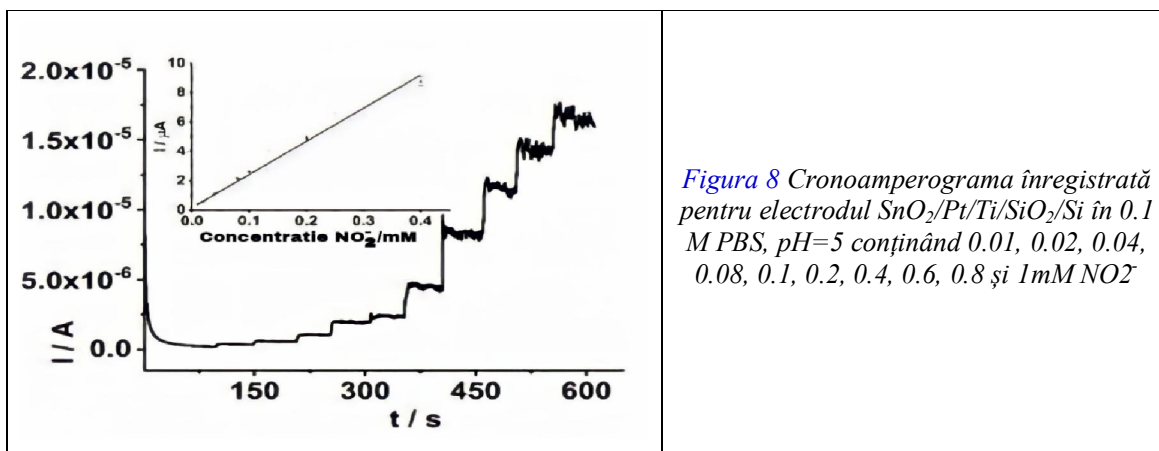


Figura 8 Cronoamperograma înregistrată pentru electrodul SnO₂/Pt/Ti/SiO₂/Si în 0.1 M PBS, pH=5 conținând 0.01, 0.02, 0.04, 0.08, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 și 1mM NO₂⁻

Studiul de selectivitate și gradul de regăsire în probe reale

Răspunsul senzorului electrochimic preparat folosind metoda sol gel asistată de MW (SnO₂/Pt/Ti/SiO₂/Si) nu a fost influențat de nici una din speciile interferente folosite în studiul de față (Figura 9), curentul rămânând nemodificat până la următorul adaos de ioni azotit, când semnalul a crescut. Concentrația speciilor interferente (KNO₃, Na₂SO₄, CaCl₂, Na₂CO₃, KCl, glucoză) a fost de cinci ori mai mare (1 mM) decât concentrația ionilor azotit (0.2 mM).

Următorul pas în dezvoltarea senzorului electrochimic a fost stabilirea gradului de regăsire în probe reale ca: lapte (Dorna), bere (Ursus), apa minerală (Bucovina) și apă de la rețeaua regională de distribuție. Probele au fost diluate (1:9) cu soluție tampon fosfat 0.1 M, pH=5 la care a fost adăugată o concentrație cunoscută de ioni azotit. Gradul de regăsire în probele de apă a fost între 100 și 110%, iar pentru bere și lapte a fost de 83,3 și 90 %. Acest răspuns demonstrează o bună performanță a senzorului, răspunsul acestuia nefiind influențat de efectul matrice al probei.

Răspunsul senzorului dezvoltat a fost testat după patru săptămâni, timp în care semnalul analitic a scăzut cu 20%, demonstrând o stabilitate operațională acceptabilă.

Limita de detecție a senzorului electrochimic a fost de 1.7 μM (0.08 mg/L), concentrație sub limita directivei europene (0,5 mg/L).

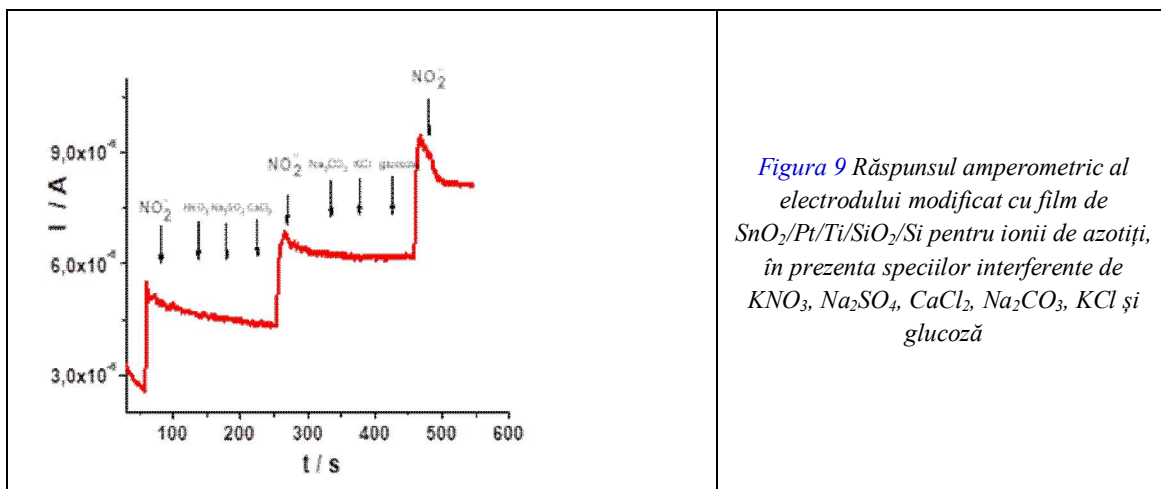


Figura 9 Răspunsul amperometric al electrodului modificat cu film de $\text{SnO}_2/\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ pentru ionii de azotiți, în prezența speciilor interferente de KNO_3 , Na_2SO_4 , CaCl_2 , Na_2CO_3 , KCl și glucoză

Rezultatele au arătat că:

- Au fost preparați noi electrozi modificați cu filme de SnO_2 pentru determinarea ionilor azotit din apă. Filmele de SnO_2 au fost preparate prin metoda sol gel și sol gel asistată de microunde și depuse cu picătura pe suprafața electrodului de lucru. Au fost obținute acoperiri uniforme și stabile.
- Comparativ, filmele de SnO_2 preparate prin metoda sol gel asistată de microunde au prezentat suprafețe electrochimic active mai mari. Caracterizarea morfologică și structurală a evidențiat faptul că filmele prezintă o bună cristalinitate și uniformitate, precum și formarea unor particule mai mici în filmul de SnO_2 preparat prin metoda sol gel MW, față de filmul de SnO_2 preparat prin metoda sol gel clasică, cu o distribuție mai puțin uniformă, ceea ce poate conduce la o creștere a reactivității.
- Filmele de SnO_2 obținute au fost stabile și au prezentat proprietăți electrocatalitice foarte bune în oxidarea ionilor azotit.
- Senzorul electrochimic pentru detecția azotiților a prezentat un răspuns liniar pe un domeniu de concentrații cuprins între 10 și 400 μM , cu o sensibilitate de 22,56 $\mu\text{M}/\text{mM}$ și o limită de detecție de 1,7 μM , precum și un bun grad de regăsire în probe reale bun și o bună selectivitate în prezența posibilelor specii interferente.
- Metoda utilizată pentru prepararea electrozilor modificați este una accesibilă, ieftină și ușor de realizat.
- Senzorul $\text{SnO}_2/\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ a fost integrat într-o platformă electrochimică ce poate funcționa ca un minidispozitiv portabil pentru detecția ionilor azotit din ape curgătoare. Această platformă are 4 cuve în care se introduc probe de apă pentru detecția poluanților.

Materiale cu proprietăți de detecție a gazelor

În acest capitol sunt prezentate rezultatele studiului privind obținerea, caracterizarea și testarea unui material sensibil bicomponent pe bază de microstructuri de ZnO / NiO pentru detecția formaldehidei gazoase. Au fost avute în vedere:

- obținerea prin sinteză chimică a stratului sensibil bicomponent de ZnO / NiO , folosind metode simple, de exfoliere lichidă și sinteză hidrotermală;
- caracterizarea morfologică și structurală a microstructurii obținute;
- testarea proprietăților de detecție a compușilor organici volatili, în special a formaldehidei.

Proba ZnO / NiO a fost depusă pe substraturi de alumina (traductoare) miniaturizate, cu electrozi interdigitali de Au pe partea din față și un încălzitor din Pt pe partea din spate (Figura 10).

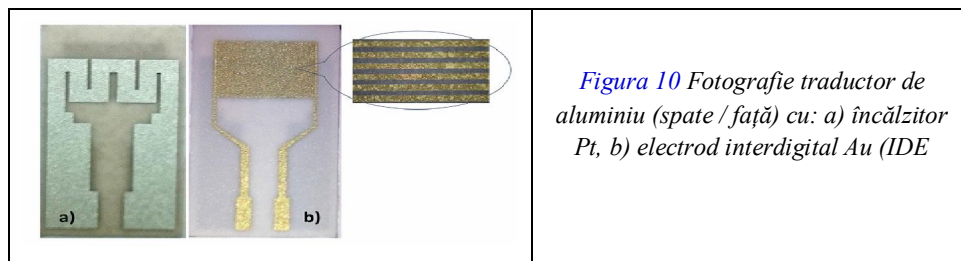


Figura 10 Fotografie traductor de aluminiu (spate / față) cu: a) încălzitor Pt, b) electrod interdigital Au (IDE)

Stratul sensibil a fost obținut printr-o abordare chimică simplă, ieftină și prietenoasă cu mediul înconjurător, prin creșterea de structuri ierarhice de ZnO pe nanoparticule de NiO, prin exfoliere lichidă și sinteză hidrotermală.

În prima etapa a fost depus un strat de NiO obținut prin exfoliere lichidă și tratament termic la 350 °C timp de 1 oră, cu o viteză de încălzire de 5 °C / min.

În a doua etapă, microstructuri de ZnO au fost crescute prin sinteză hidrotermală pe stratul subțire de granule sinterizate de NiO, pentru a obține stratul sensibil de ZnO / NiO. Microstructura obținută a fost tratată termic la 350 °C pentru 1 oră, cu o viteză de încălzire de 5 °C/min.

În difractogramele de raze X (Figura 11) pentru proba obținută, pe lângă reflexiile substratului (Au și alumina), a fost detectată și prezența NiO (linia de intensitate maximă), precum și faza zincit a oxidului de zinc, cu o orientare preferențială pronunțată după direcția [001]. Caracterizarea morfologică efectuată prin AFM a evidențiat prezența stratului de NiO depus pe substratul de Au/alumină (Figura 12).

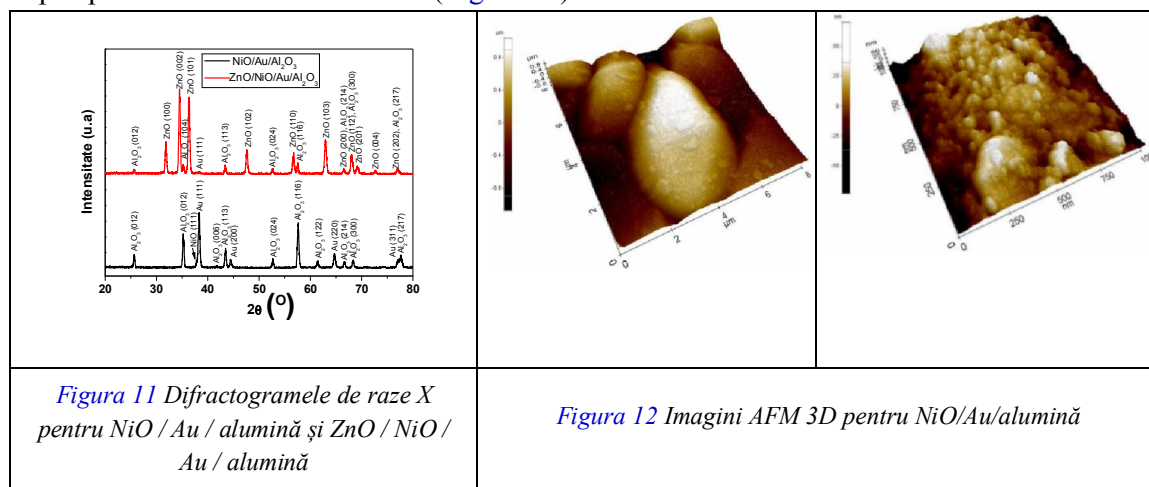


Figura 11 Difractogramele de raze X pentru NiO / Au / alumina și ZnO / NiO / Au / alumina

Figura 12 Imagini AFM 3D pentru NiO/Au/alumina

Stratul de ZnO depus deasupra filmului de NiO /Au/alumina a fost înregistrat la scara de (8x8) μm² (cu o lungime de câțiva micrometri) dezvoltate în timpul sintezei hidrotermale (Figura 13). Microstructurile de ZnO crescute hidrotermal sunt puternic atașate și formate ierarhic pe suprafața stratului de NiO, sub formă de microblocuri, orientate aleator pe suprafață. Din Figura 13 putem observa că microstructura de ZnO / NiO obținută este foarte ordonată, continuă și uniformă și prezintă blocuri masive bine aliniate (cel mai probabil compuse din tije de ZnO adiacente, tip coloană) cu lungimi de câțiva micrometri.

Microstructurile analizate prezintă un rol important în creșterea suprafeței active de detecție a filmului sensibil.

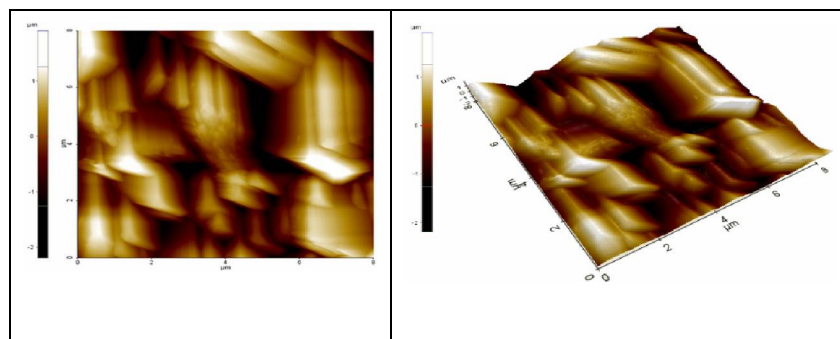


Figura 13 Imagini AFM 2D (stânga) și 3D (dreapta) pentru microstructura ZnO / NiO / Au / alumină

Răspunsul electric al microstructurii realizate, în prezența a diferite concentrații de formaldehidă, la temperatura camerei, este prezentat în Figura 14.

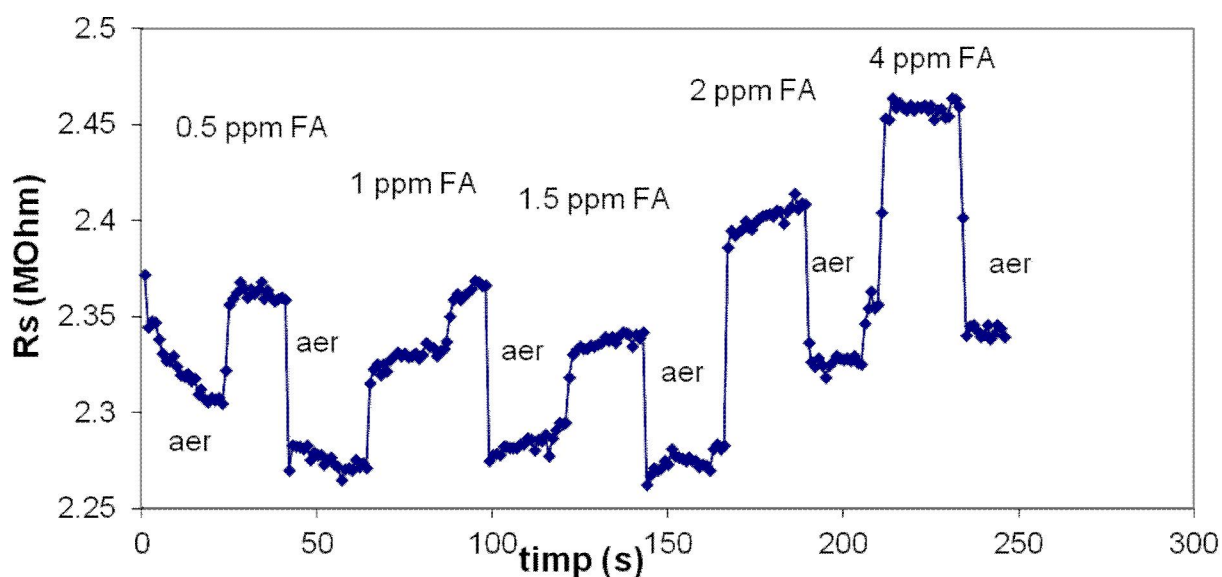


Figura 14 Răspunsul probei pentru diferite concentrații de formaldehidă, Tcam, DC

Rezultate obținute:

- Realizarea unei microstructuri de tip ZnO / NiO depusă pe traductor miniaturizat cu strat de Au/alumină, prin sinteze chimice din soluție.
- Stratul de NiO a fost sintetizat prin exfoliere lichidă, iar microstructura de ZnO a fost crescută pe stratul de NiO prin sinteză hidrotermală, la temperatură joasă.
- Analiza XRD a evidențiat prezența fazei zincit de ZnO bine cristalizată.
- Imaginile AFM au pus în evidență formarea unei microstructuri de ZnO de tip microblocuri bine aliniate, depusă peste un strat granular de NiO.

- Stratul sensibil bicomponent de ZnO / NiO a prezentat proprietăți de detecție a formaldehidei la temperatura camerei, având o limită de detecție de 0,5 ppm.
- Proba a fost obținută printr-o metodă simplă, facilă, la temperatură joasă și din precursori netoxici.

Materiale cu proprietăți piezoelectrice

Acest capitol prezintă rezultatele experimentale privind proiectarea, sinteza prin metode chimice, caracterizarea prin diferite tehnici și testarea unor materiale piezoelectrice, obținute printr-o abordare chimică „verde”. Materialele 1D care au un efect piezoelectric direct pot fi utilizate în dezvoltarea dispozitivelor de generare și stocare a energiei durabile. *Obținerea de energie neconvențională, prin conversia energiei mecanice într-o sursă de energie electrică, cu materiale inteligente, biocompatibile și prin metode ieftine este o direcție de actualitate pentru domeniul energiei și pentru mediu.*

În această teză a fost investigată influența substratului asupra caracteristicilor structurale, morfologice și piezoelectrice prin studierea comparativă a unor nanostructuri de ZnO 1D depuse pe substraturi metalice rigide de tip multistraturi de **Pt/Ti/SiO₂/Si** și **Au/Ti/SiO₂/Si** și pe material metalic flexibil, de tipul foliei de **Ti**. Substraturile metalice de tip Pt sau Au/Ti/SiO₂/Si au fost proiectate dimensional pentru aplicații piezoelectrice și fabricate în cadrul IMT București.

Utilizând aceste trei substraturi metalice diferite au fost realizate trei structuri piezoelectrice, de tip ZnO 1D, în condiții de sinteză asemănătoare.

Au fost studiați principalii factori care influențează calitatea stratului de germeni de nucleere și nucleația acestora: concentrația soluției, grosimea stratului de nucleere și tratamentul termic.

S-au obținut și studiat trei modele piezoelectrice de tipul:

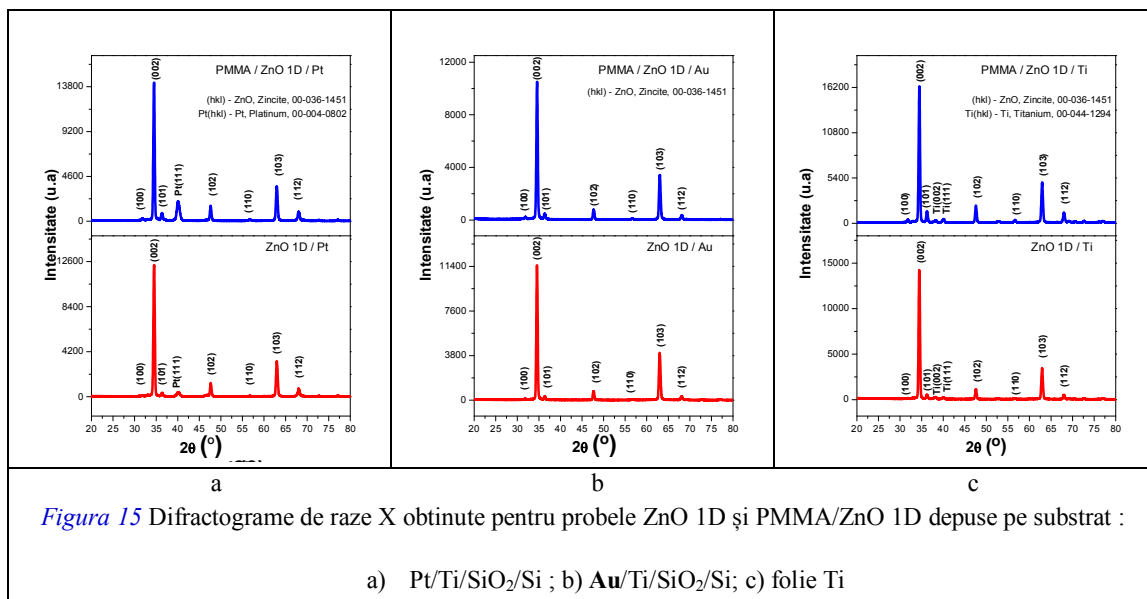
- PMMA /nanofire de ZnO depuse pe substraturi de Pt, Au sau Ti,
- PMMA/nanostructuri de CuO/ZnO depuse pe substrat de Pt
- PVDF/nanofire de ZnO dopate cu (Li sau Ag) depuse pe substraturi de Pt sau Ti.

1. Nanostructuri PMMA / ZnO 1D depuse pe substraturi metalice (Pt, Au, Ti)

Aceste materiale au fost obținute prin sinteze chimice în mai multe etape.

Prin măsurători elipsometrice a fost determinată grosimea stratului de nucleere de ZnO depus. Astfel, pentru stratul depus pe Pt/Ti/SiO₂/Si grosimea stratului a fost de aproximativ 60 nm, iar pentru stratul depus pe folie de Ti grosimea a fost de aproximativ 90 nm.

Caracterizarea structurală a evidențiat prezența fazei zincit a ZnO, cu o structură de wurtzită (Figura 15). S-a observat că toate probele au prezentat o linie de difracție dominantă pentru planul (002), ceea ce indică un grad ridicat de creștere anizotropă a nanofirelor de ZnO de-a lungul axei c sau direcției [001]. Dimensiunea medie a cristalitelor a fost calculată ca fiind de ~21 nm pentru probele fără polimer și de ~25 nm pentru probele cu polimer.



Morfologia structurilor depuse pe substrat de Au/Ti/SiO₂/Si a fost investigată prin TEM (Figurile 16-19) și SEM (Figurile 20-21).

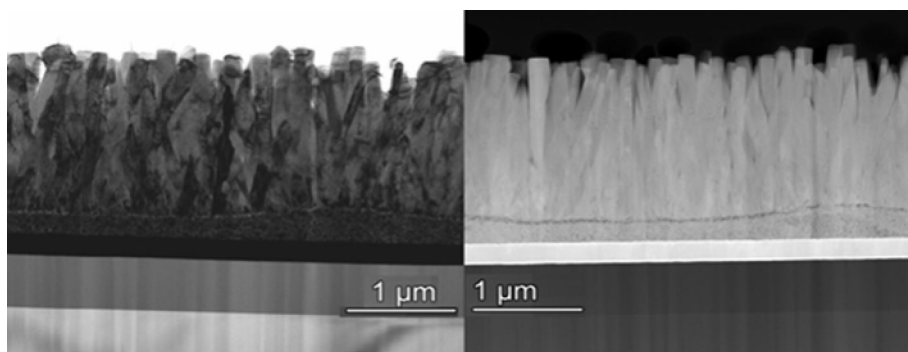


Figura 16 Imagini BF TEM și HAADF pentru proba ZnO 1D acoperită cu PMMA și depusă pe substrat de Au

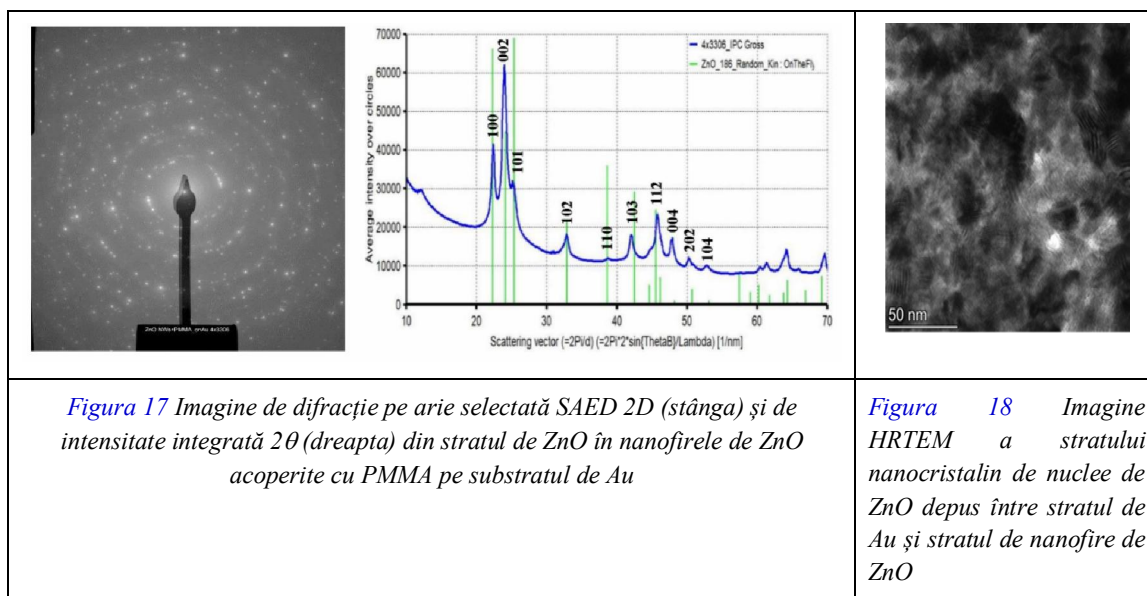


Figura 17 Imagine de difracție pe arie selectată SAED 2D (stânga) și de intensitate integrată 2θ (dreapta) din stratul de ZnO în nanofirele de ZnO acoperite cu PMMA pe substratul de Au

Figura 18 Imagine HRTEM a stratului nanocristalin de nuclee de ZnO depus între stratul de Au și stratul de nanofire de ZnO

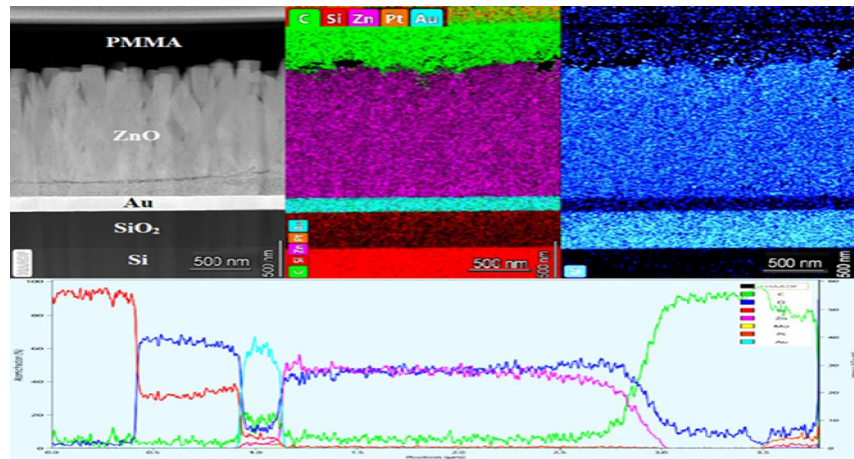


Figura 19 Harta HAADF și EDS: C-verde, Si-rosu, Zn-magenta, Au-cyan (centru) și O-blue (dreapta) din proba de nanofire de ZnO acoperită cu PMMA depusă pe substrat de Au

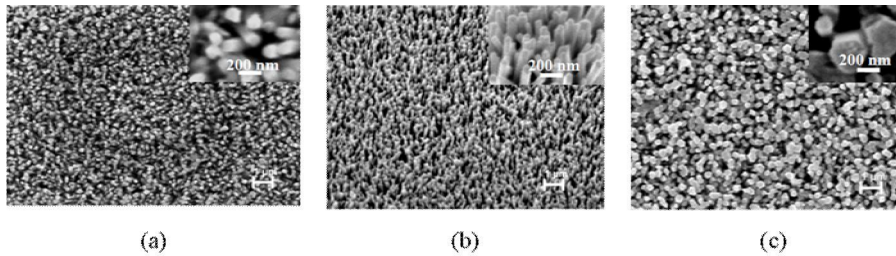


Figura 20 Imagini SEM (de sus) pentru nanofire de ZnO crescute pe (a) Pt; (b) Au; (c) Ti

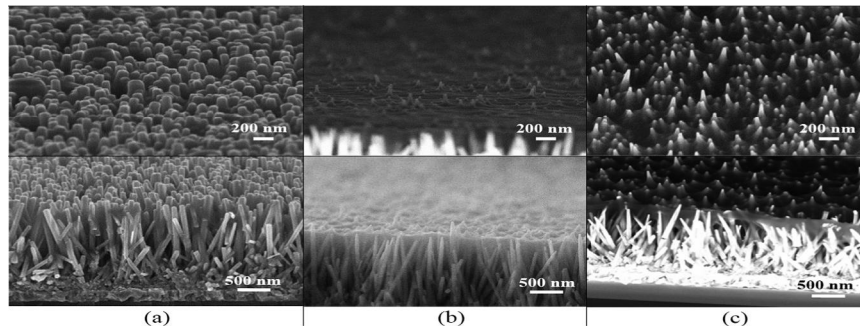
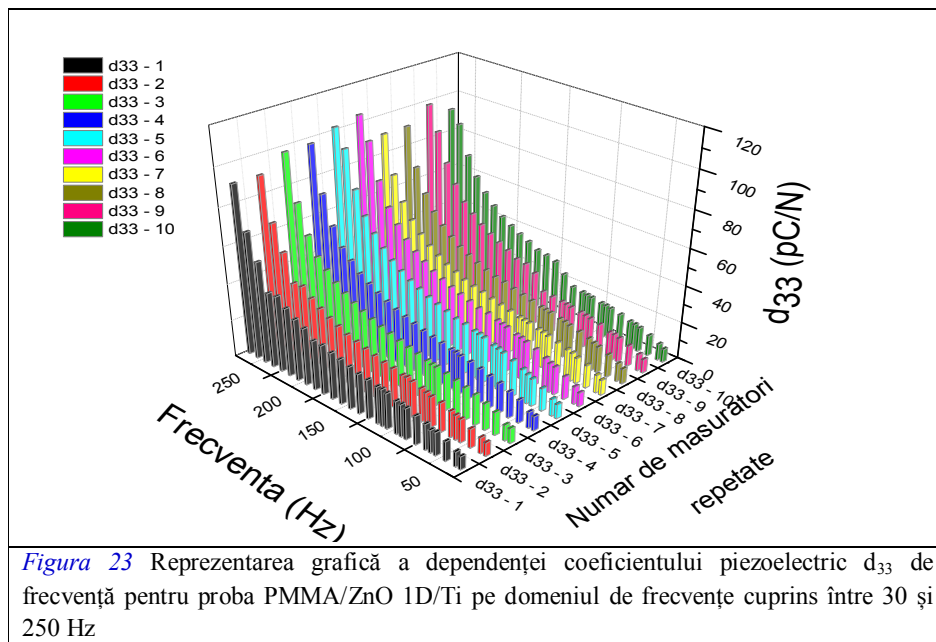
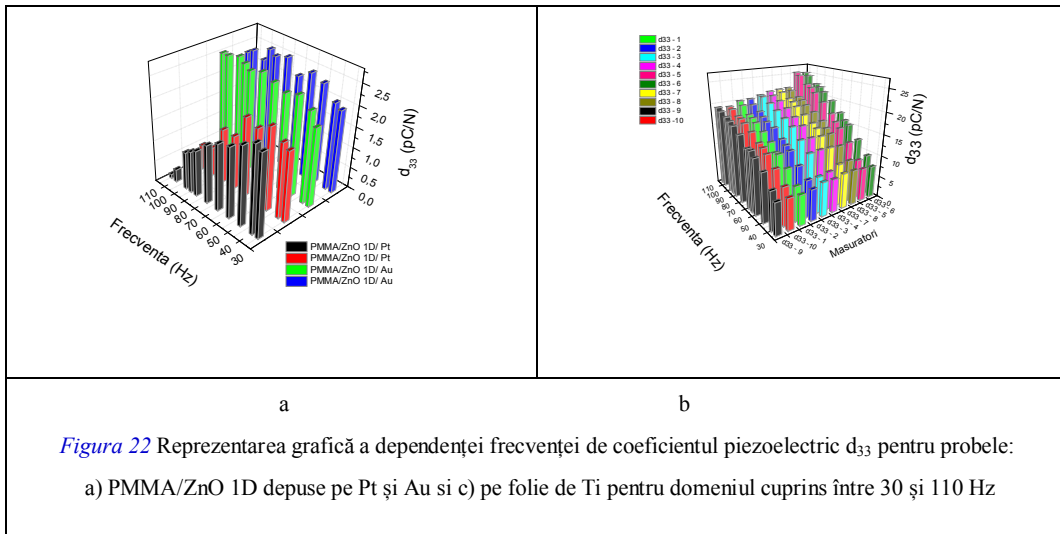


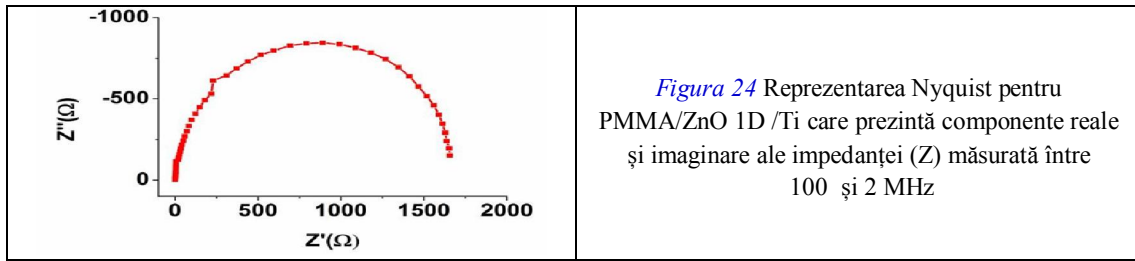
Figura 21 Imagini SEM (în secțiune) ale nanofirelor de ZnO după depunerea PMMA crescute pe: (a) substrat Pt; (b) substrat de Au; și (c) substrat Ti

În continuare, structurile piezoelectrice au fost realizate prin metalizare cu argint pe față pentru folia de Ti, iar pentru substraturile de Pt și Au atât pe față cât și pe spatele probelor.

Testarea proprietăților piezoelectrice a fost făcută prin măsurarea coeficientului piezoelectric direct d_{33} (Figurile 22-23).

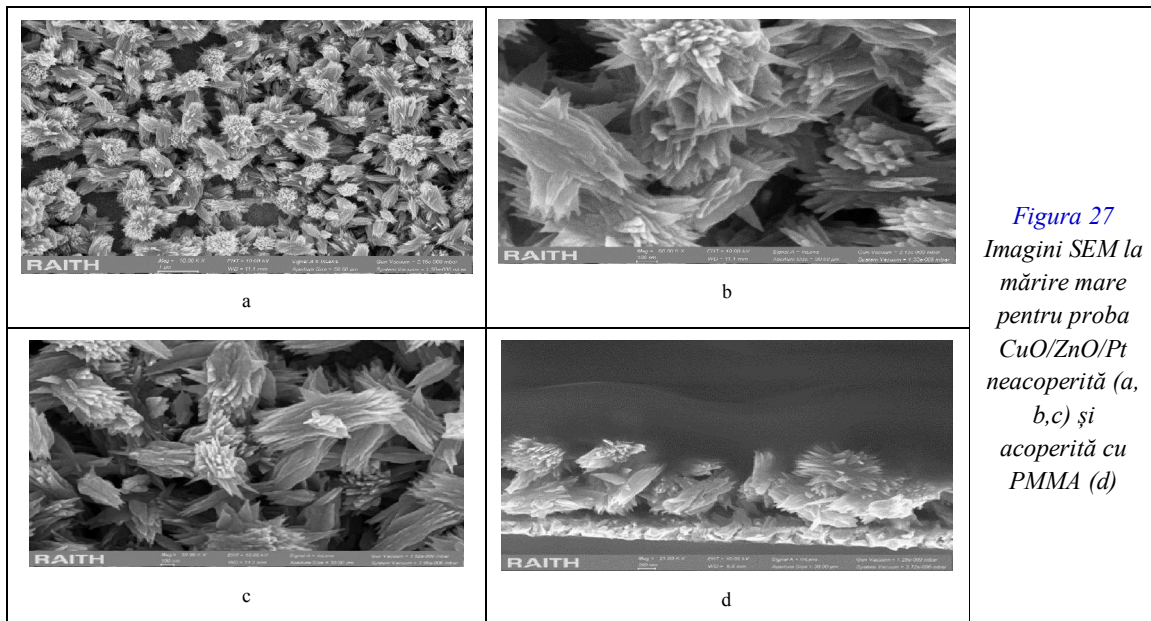
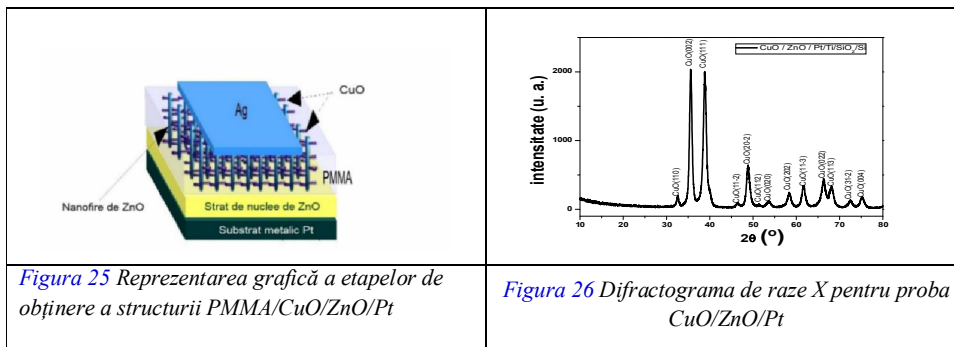


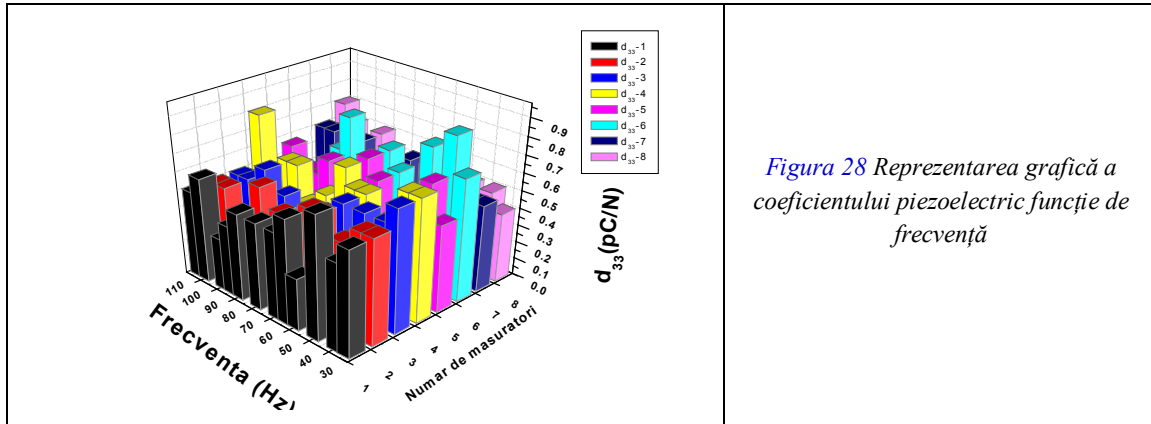
Pentru optimizarea structurilor piezoelectrice PMMA/ZnO 1D depuse pe substrat de Pt, s-a variat atât viteza și timpul de depunere prin centrifugare („spinning”) a soluțiilor sol-gel, pentru obținerea stratului de nuclee de ZnO, cât și grosimea stratului de polimer. S-au efectuat măsurători electrice pentru probele optimizate în curent continuu, utilizând un electrod superior extern, prin varierea forței statice de apăsare. Au fost înregistrate diverse valori ale tensiunii de ieșire, rezistențelor celor două probe (ca medie a trei valori înregistrate) și au fost calculate intensitatea, densitatea de curent și densitatea de putere, în funcție de aria fiecărei probe. Măsurarea proprietăților electrice pentru proba PMMA/ZnO 1D realizată pe folie de Ti care a arătat cea mai bună performanță piezoelectrică, a fost realizată prin spectroscopie de impedanță. Această măsurătoare a oferit informații suplimentare despre relația dintre performanța piezoelectrică a dispozitivului și relația acestuia cu structura și mecanismul de conversie a energiei (*Figura 24*).



2. Nanostructuri PMMA / CuO / ZnO / Pt

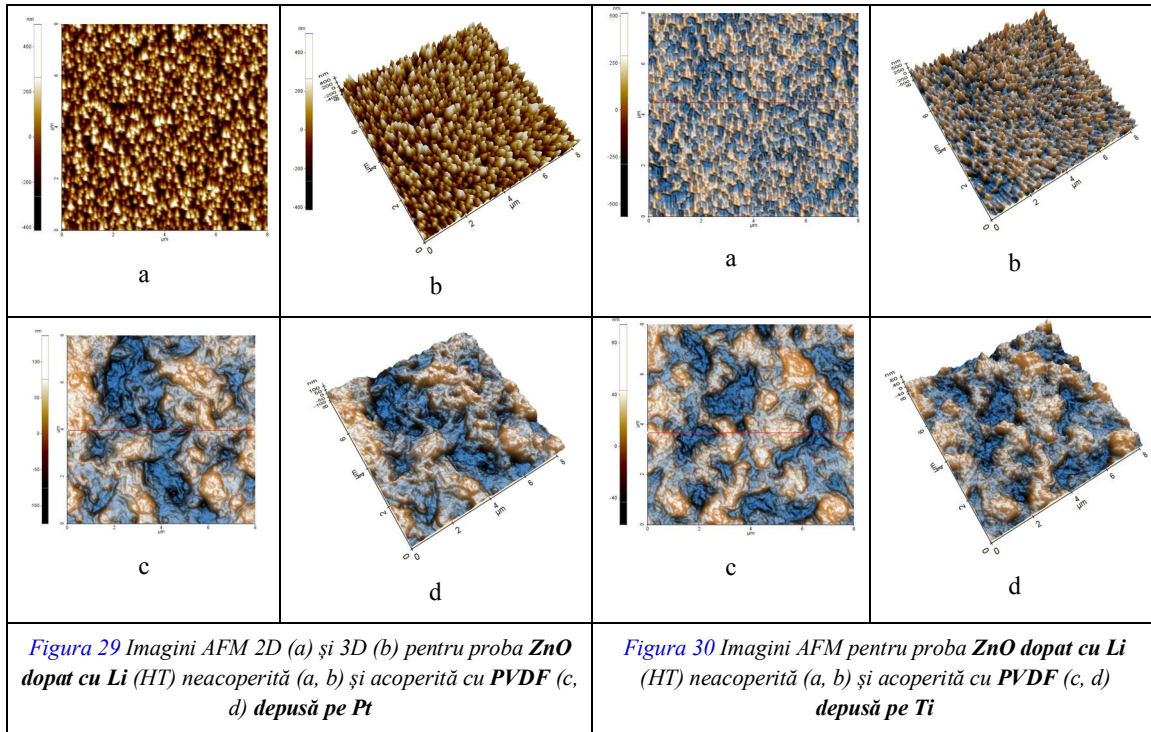
Acest model piezoelectric a fost obținut printr-o sinteză în patru pași, urmând etapele descrise în capitolul anterior pentru structura PMMA/ZnO 1D/ (Pt, Au, Ti). Diferența a constat în cea de a treia etapă, când au fost obținute nanostructuri de CuO, prin sinteză hidrotermală la temperatură joasă. S-a obținut o nanostructură de PMMA/ CuO/ZnO /Pt reprezentată grafic în *Figura 25*, care a fost caracterizată structural (XRD) (*Figura 26*) și morfologic (SEM) (*Figura 27*), apoi a fost măsurat coeficientul piezoelectric direct d_{33} pe un domeniu de frecvențe cuprins între 30 și 110 Hz (*Figura 28*).

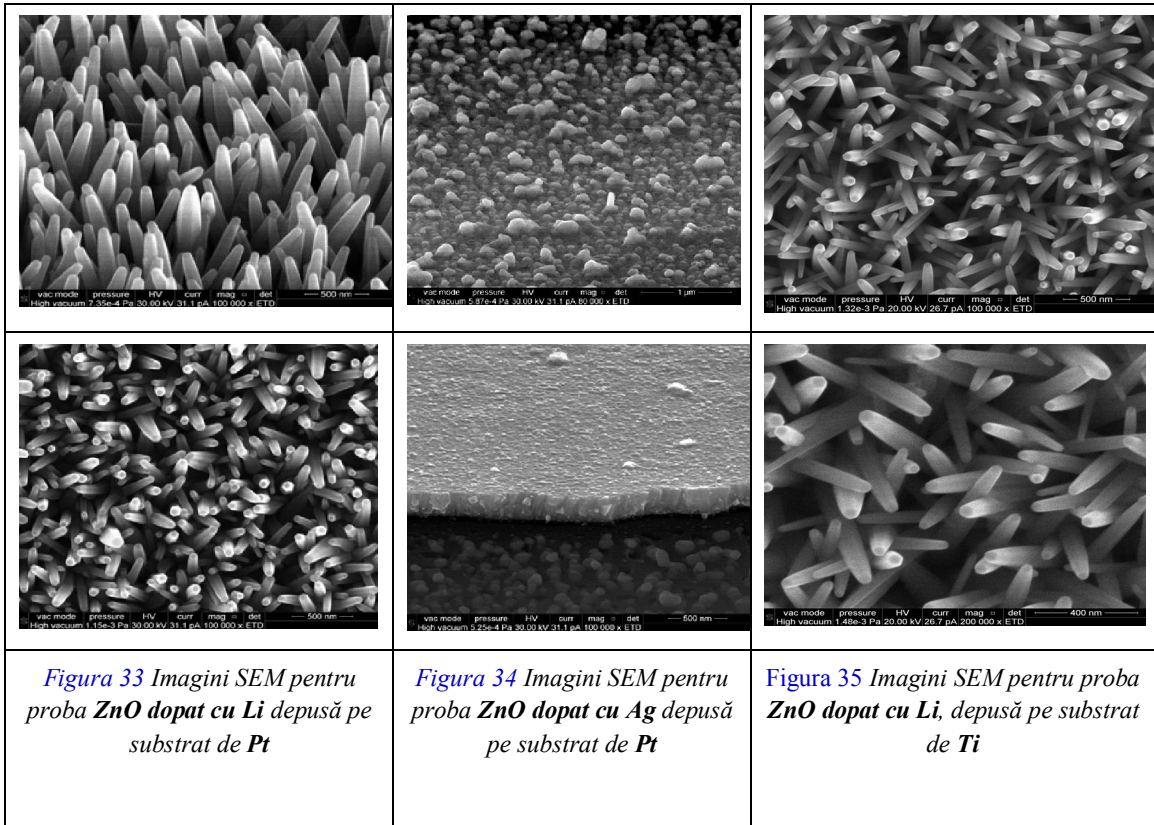
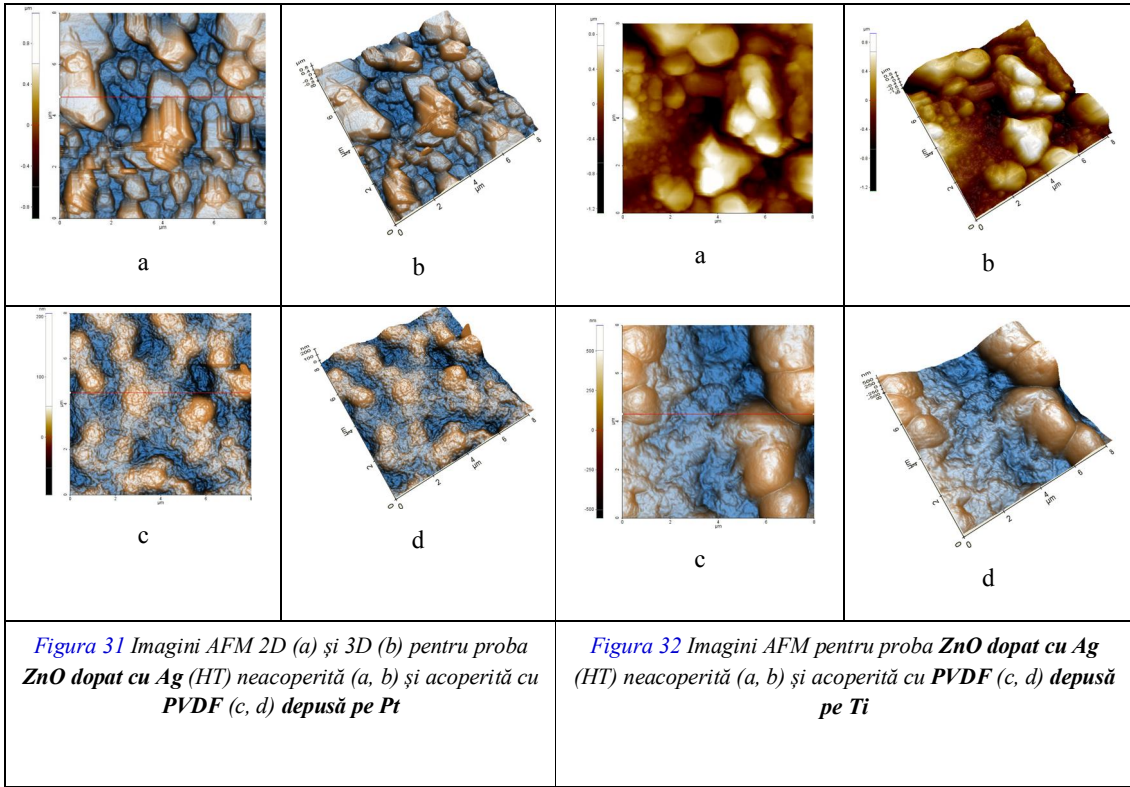




3. Nanostructuri de ZnO dopate cu (Li sau Ag)

Nanostructurile de ZnO dopate cu Li sau Ag s-au realizat urmând aceleași etape de sinteză chimică din soluție prezentate pentru obținerea de nanofire de ZnO nedopate. Substraturile metalice utilizate alese pentru realizarea acestor modele au fost Pt/Ti/SiO₂/Si și folia de Ti. Structurile obținute au fost asamblate în matrici polimerice din soluție de fluorură de poliviniliden (PVDF) și au fost caracterizate structural (XRD) și morfologic (AFM) (Figurile 29-32) (SEM) (Figurile 33-35).





Proprietățile piezoelectrice ale materialelor de ZnO 1D dopat cu (Li, Ag) realizate au fost testate prin măsurarea coeficientului piezoelectric d_{33} (Figura 36). Cel mai bun răspuns l-a prezentat proba PVDF/Ag-ZnO depusă pe substrat de Pt.

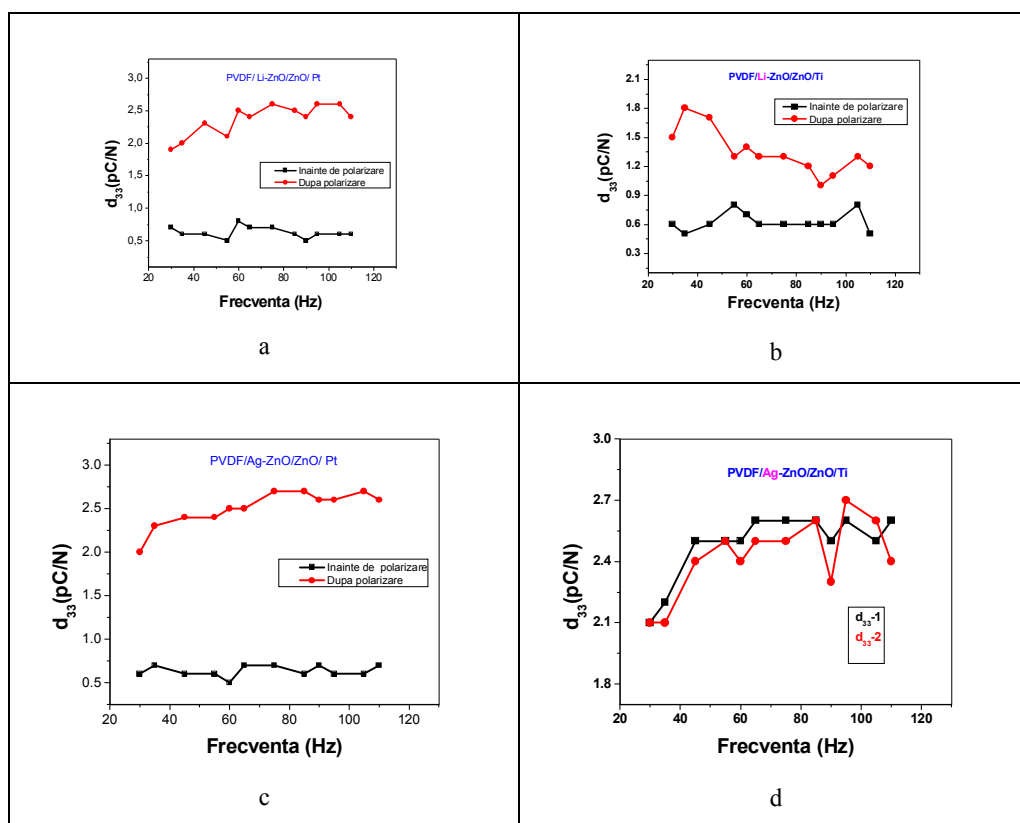


Figura 36 Dependența de frecvență a coeficientului piezoelectric pentru PVDF/ZnO dopat cu Li/Pt (a), PVDF/ZnO dopat cu Li/ Ti (b), PVDF/ZnO dopat cu Ag/ Pt și PVDF/ZnO dopat cu Ag/ Ti (d)

Rezultatele au condus la următoarele concluzii:

- În cadrul acestui capitol s-au obținut trei tipuri de nanostructuri piezoelectrice: **ZnO 1D**, **CuO/ZnO** și **ZnO 1D dopat cu (Li, Ag)**, pe substraturi metalice rigide de tip multistrat (Pt și Au) și flexibile de tipul folie de Ti, acoperite cu polimeri de tipul PMMA sau PVDF.
- Pentru primul tip, investigațiile XRD au confirmat dezvoltarea unei structuri cristaline de tip hexagonal. Pentru al doilea tip, s-a constatat prezența fazei tenorit a CuO. Pentru al treilea tip, parametrii de rețea au arătat ca ionul dopant de Ag a înlocuit centrul Zn din matricea cristalină a nanofirelor, iar ionul dopant de Li care substituie ionii de Zn a fost încorporat în rețeaua ZnO.
- Măsurătorile AFM au arătat cavități semi-sferice mari, de până la 2 μm în diametru și până la 750 nm în adâncime pentru acoperirea cu PMMA în cazul primului model. Pentru modelul ZnO 1D dopat au fost evidențiate depuneri uniforme ale stratului de nuclee de ZnO pentru toate substraturile. În cazul ionului dopant Li s-a observat o creștere uniformă de nanofire, iar în cazul Ag o creștere neuniformă pe toate substraturile. Acoperirea PVDF a fost uniformă pentru toate probele, cu mici diferențe datorate influenței substratului.

- Măsurătorile electrice efectuate în curent continuu au arătat valori mici de ieșire pentru probele măsurate, față de alte materiale de tip PZT sau AlN, dar stabile și comparabile cu valorile ale structurilor pe baza de ZnO din literatură.
- Prin spectroscopie de impedanță, utilizând un model simplu RC, a fost aproximată rezistența internă pentru proba PMMA/ZnO 1D depusă pe Ti, (1,2 kΩ) și calculată capacitatea internă (12,51 nF).
- Toate nanostructurile au prezentat proprietăți piezoelectrice. Rezultatele comparative au arătat că pentru probele depuse pe substraturi metalice rigide se obțin coeficienți de 2-3 pC/N, iar pentru probele depuse pe substrat flexibil, coeficientul d_{33} este cuprins între 6,9 și 112 pC/N.

Concluzii generale

În această teză s-au efectuat studii grupate pe trei direcții de cercetare enunțate în introducere:

Materiale cu proprietăți electroanalitice

- Utilizând metoda sol gel clasică și metoda sol gel asistată de microunde s-au obținut electrozi modificați cu **filme de SnO₂** depuse pe traductoare electrochimice.
- Prin alegerea și optimizarea parametrilor de depunere și ai tratamentului termic au fost obținute acoperiri uniforme și stabile. Comparativ, filmele de SnO₂ realizate din soluții sol gel iradiate în câmp de microunde au prezentat o suprafață electrochimic activă mai mare.
- S-a observat că iradierea cu microunde a soluțiilor sol gel a condus la obținerea de filme cu suprafață uniformă și stabilă cu proprietăți electrocatalitice bune în oxidarea ionilor azotit.
- A fost obținut un senzor electrochimic pentru detecția ionilor azotit, ce a prezentat un răspuns liniar pe un domeniu de concentrații cuprins între 10 și 400 μM, cu o sensibilitate de 22,56 μM/mM și o limită de detecție de 1,7 μM, precum și un bun grad de regăsire în probe reale și o bună selectivitate în prezența posibilelor specii interferente.
- Senzorul obținut a fost integrat într-o platformă electrochimică, ca minidispozitiv portabil, pentru aplicații de detecție a ionilor azotit din ape naturale (Figura 37).

1. Materiale cu proprietăți de detecție a gazelor

- Au fost obținute **microstructuri de ZnO/NiO** depuse pe microtraductoare, prin metode combinate de exfoliere lichidă și sinteză hidrotermală, modalități simple și prietenoase cu mediul.
- Microstructurile au fost caracterizate structural și morfologic și au fost investigate pentru detecția formaldehidei gazoase. Morfologia probei a arătat o suprafață activă mare, care a fost corelată cu proprietățile de detecție.
- Succesul acestor microtraductoare constă în detecția formaldehidei (0,5 ppm) la temperatura camerei, deziderat urmărit cu prioritate în ultimii ani, conducând la economii de energie.

2. Materiale cu proprietăți piezoelectrice

- A fost dezvoltată o metodă de obținere de materiale cu arhitecturi piezoelectrice utilizând materiale netoxice, prin reacții de sinteză hidrotermală la temperaturi joase.
- S-au preparat trei modele de materiale piezoelectrice, acoperite cu diferiți polimeri (PMMA și PVDF), pe substraturi metalice simple de tip flexibil, sau multistrat, de tip rigid:
 - a) **PMMA/ZnO 1D** depuse pe substraturi de Pt/Ti/SiO₂/Si, Au/Ti/SiO₂/Si sau Ti,

- b) **PMMA/CuO/ZnO** depuse pe substrat de Pt/Ti/SiO₂/Si;
- c) **PVDF/ ZnO 1D dopat cu (Li sau Ag)** depuse pe substraturi de Pt/Ti/SiO₂/Si sau Ti.
- Modelele obținute au fost caracterizate structural, morfologic, elipsometric, electric și piezoelectric. Măsurătorile elipsometrice au evidențiat grosimea stratului de nucleere depus între substrat și stratul de nanofire de ZnO crescut în următoarea etapă.
 - Investigația morfologică complexă a pus în evidență structura de tip 1D a oxidului de zinc sau de tip „nano flowers”.
 - Performanțele piezoelectrice au fost evaluate comparativ pentru modelele realizate, atât din punct de vedere morfologic, prin măsurarea coeficientului piezoelectric direct, d_{33} .
 - Au fost investigate proprietățile electrice ale nanostructurilor obținute, prin măsurarea curenților direcți de ieșire.
 - Cel mai bun răspuns piezoelectric a fost obținut pentru **nanostructura de ZnO** cu morfologie **1D acoperită cu PMMA** și depusă pe **Ti** în intervalul 6,9 - 112 pC/N, pentru un domeniu de frecvențe cuprins între 30 și 250 Hz (Figura 38).



Figura 37 Platforma electrochimică de detecție realizată:
(1)Recipient pentru probe, (2) dispozitiv de detecție, (3) capac, (4) suport imprimat 3D

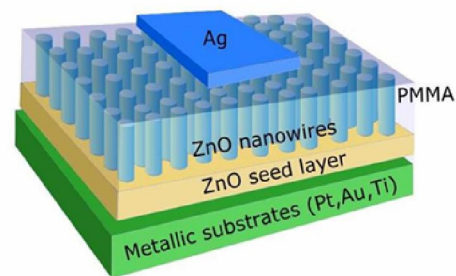


Figura 38 Reprezentarea schematică a structurii piezo-active obținute

Contributii originale

Ținând cont de rezultatele originale obținute în cadrul acestei teze doctorale și făcându-se o raportare la nivelul cunoștințelor actuale în domeniul senzorilor chimici și al materialelor piezoelectrice, contribuțiile aduse de această teză sunt următoarele:

- Realizarea unui senzor electrochimic pentru detecția azoților pe bază de filme sol-gel de SnO₂, care a fost integrat într-o platformă electrochimică ce funcționează ca un minidispozitiv portabil pentru detecția ionilor azotit din ape curgătoare;
- Obținerea unui microsenzor pe filmelor bi-componente de ZnO / NiO, cu proprietăți de detecție a formaldehidei la temperatura camerei, ce va fi integrat într-un dispozitiv portabil;
- Proiectarea unor materialelor de tip multistrat, formate dintr-o structură de ZnO 1D

acoperite cu polimeri ce au condus la obținerea un material cu un coeficient piezoelectric foarte mare în cazul depunerii pe substrat metalic flexibil de Ti.

Direcții de cercetare ulterioară

- Studiile întreprinse în această teză deschid calea pentru noi direcții de dezvoltare a:
- Materialelor piezoelectrice în direcția aplicațiilor practice biomedicale, prin aprofundarea și optimizarea sistemelor pe baza de ZnO realizate, dar și dezvoltarea unor alte sisteme de materiale, precum și caracterizarea și testarea acestora.
 - Integrarea unor sisteme piezoelectrice în dispozitive care să genereze „energie verde”.
 - Dezvoltarea unor materiale stabile și reproductibile ca senzori pentru gazele de seră (CH₄, CO₂, O₃).
 - Obținerea de noi biomateriale prin metode de sinteză ale chimiei „verzi”, ce pot fi integrate ca senzori.

Bibliografie selectivă

- [1] M. O. Orlandi, Tin oxide materials. Elsevier Inc., 2020.
- [2] K. Aguir et al., Trends in metal oxide thin films: Synthesis and applications of tin oxide. Elsevier Inc., 2020.
- [3] A. Janotti and C. G. Van De Walle, “Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor,” Reports Prog. Phys., vol. 72, no. 12, 2009.
- [4] G. V. Aguilar, “Introductory Chapter: A Brief Semblance of the Sol-Gel Method in Research,” in Sol-Gel Method-Design and Synthesis of New Materials with Interesting Physical, Chemical and Biological Properties, IntechOpen, 2018.
- [5] D. Nunes et al., „Synthesis, design, and morphology of metal oxide nanostructures”, 2019.
- [6] G. Cao, “Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications.” World Scientific, 2004.
- [7] X.-Y. Yu et al. , “Nanostructured metal oxides/hydroxides-based electrochemical sensor for monitoring environmental micropollutants,” Trends Environ. Anal. Chem., vol. 3–4, pp. 28–35, 2014.
- [8] A. Mirzaei et al., “Resistive gas sensors based on metal-oxide nanowires,” J. Appl. Phys., vol. 126, no. 24, 2019.
- [9] J. Briscoe and S. Dunn, “Piezoelectric nanogenerators - a review of nanostructured piezoelectric energy harvesters,” Nano Energy, vol. 14, pp. 15–29, 2014.
- [10] I. Dakua and N. Afzulpurkar, “Piezoelectric energy generation and harvesting at the nano-scale: Materials and devices,” Nanomater. Nanotechnol., vol. 3, no. 1, 2013.
- [11] C. Lete et al., “Nitrite electrochemical sensing platform based on tin oxide films,” Sensors Actuators, B Chem., vol. 316, no. November 2019, p. 128102, 2020.
- [12] M. Chelu et al., “High-quality PMMA/ZnO NWs piezoelectric coating on rigid and flexible metallic substrates,” Appl. Surf. Sci., vol. 529, no. February, p. 147135, 2020.
- [13] M. H. Malakooti et al., “Enhanced energy harvesting through nanowire based functionally graded interfaces,” Nano Energy, vol. 52, pp. 171–182, 2018.
- [14] J. Briscoe et al., “Measurement techniques for piezoelectric nanogenerators,” Energy Environ. Sci., vol. 6, no. 10, pp. 3035–3045, 2013.
- [15] G. Romano et al., “Piezoelectric potential in vertically aligned nanowires for high output nanogenerators,” Nanotechnology, vol. 22, no. 46, 2011.
- [16] S. Dey et al., “Voltage-controlled NiO/ZnO p–n heterojunction diode: a new approach towards selective VOC sensing,” Microsystems Nanoeng., vol. 6, no. 1, pp. 1–9, 2020.