



UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI

Facultatea de Științe Aplicate

Școala Doctorală de Științe Aplicate



REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

**SINTEZA NANOPARTICULELOR DE PLATINĂ PRIN
METODA DE ABLAȚIE LASER PULSATĂ ÎN MEDIU
LICHID FOLOSIND LASERUL CU EXCIMERI KrF**

Doctorand

Oana – Andreea LAZĂR

Conducător Științific

Prof. Dr.rer.nat. Marius ENĂCHESCU

București, 2023

CUPRINS

STUDIUL DE LITERATURA

CAPITOLUL 1. PREZENTARE GENERALĂ A LITERATURII PRIVIND METODA DE ABLAȚIE LASER PULSATĂ ÎN LICHID PENTRU SINTEZA NANOPARTICULELOR DE

Pt	10
1.1. INTRODUCERE	10
1.2. PROPRIETĂȚILE ȘI PRINCIPIUL DE FUNCȚIONARE AL LASERULUI	14
1.3. CONFIGURAȚIE EXPERIMENTALĂ A METODEI PLAL	21
1.4. PARAMETRII TEHNOLOGICI AI PROCESULUI PLAL	23
1.4.1. Lungimea de undă laser	23
1.4.2. Lățimea fasciculului laser	23
1.4.3. Fluența laserului	24
1.4.4. Rata de repetiție	25
1.4.5. Ținta	26
1.4.6. Mediul lichid	27
1.5. MECANISMUL DE ABLAȚIE ȘI FORMARE AL NANOPARTICULELOR	31
1.6. METODE DE STUDIU A PROCESULUI PLAL	33
1.7. FABRICAREA NANOPARTICULELOR METALICE PRIN PROCESUL PLAL	34
1.7.1. Nanoparticule de Platină	34
1.7.2. Nanoparticule de Aur	39
1.7.3. Nanoparticule de Argint	41
1.8. CONCLUZII	47
BIBLIOGRAFIE	47
CONTRIBUȚII ORIGINALE	64
CAPITOLUL 2. METODE EXPERIMENTALE	64
2.1 SINTEZA Pt-NPs PRIN ABLAȚIE LASER PULSATĂ ÎN MEDIU LICHID	64
2.2 TEHNICI DE ANALIZĂ STRUCTURALE ȘI MORFOLOGICE	66
2.2.1 Spectroscopie Ultraviolet/Vizibil (UV/Vis)	66
2.2.2 Microscopie electronică de baleiaj și transmisie de înaltă rezoluție – Spectroscopie de raze X cu dispersie de energie (HR-STEM-EDX)	66
2.2.3 Spectrometrie de masă cu analiză directă în timp real (DART-MS)	67
2.2.4 Difracție cu raze X (XRD)	67
2.2.5 Spectroscopie Raman cu amplificarea suprafaței (SERS)	68
2.2.6 Spectroscopie în Infraroșu cu Transformată Fourier (ATR-FTIR)	69

CAPITOLUL 3. SINTEZA NANOPARTICULELOR DE PLATINĂ FOLOSIND ABLAȚIA LASER CU EXCIMERI KrF ÎN APĂ BIDISTILATĂ	70
3.1. INTRODUCERE	70
3.2. MATERIALE ȘI METODE	74
3.2.1 Sinteza Pt-NPs	74
3.2.2 Metode de caracterizare Pt-NPs	76
3.3. REZULTATE ȘI DISCUȚII	76
3.1. Efectul RR asupra sintezei Pt-NPs când fluența laser este constantă	79
3.2. Efectul schimbării fluentei laser pentru sinteza Pt-NP la RR constant	91
3.3. Investigația HR-STEM pentru Pt-NPs	95
3.4. Confirmarea prezenței Pt în soluția finală	95
3.4. CONCLUZII	97
BIBLIOGRAFIE	98
CAPITOLUL 4. FABRICAREA NANOPARTICULELOR DE Pt PRIN ABLAȚIE LASER PULSATĂ ÎN SOLUȚIE APOASĂ DE ETANOL FOLOSIND LASERUL CU EXCIMERI KrF	103
4.1. INTRODUCERE	103
4.2. MATERIALE ȘI METODE	106
4.2.1. Fabricarea coloizilor Pt-NPs	106
4.2.2 Caracterizarea coloizilor Pt-NPs	107
4.3. REZULTATE ȘI DISCUȚII	110
4.3.1. Efectul fluenței laser	119
4.3.2. Rolul ratei de repetiție a laserului	124
4.3.3. Influența concentrației de etanol	129
4.3.4. Utilizarea Pt-NPs în analiza SERS	136
4.4. CONCLUZII	137
BIBLIOGRAFIE	138
CAPITOLUL 5. SINTEZA DE Pt-NPs ÎN SOLUȚIE DE IZOPROPANOL CU LASERUL EXCIMER KrF ȘI UTILIZAREA LOR ÎN SERS	143
5.1. INTRODUCERE	143
5.2. DETALII EXPERIMENTALE	145
5.2.1. Sinteza Pt-NPs	145
5.2.2. Metode de caracterizare ale Pt-NPs	146
5.3. REZULTATE ȘI DISCUȚII	148

5.3.1. Importanța concentrației de izopropanol asupra sintezei de Pt-NPs	157
5.3.2. Evoluția Pt-NPs în timpul procesului PLAL	163
5.3.3. Investigarea microstructurii	173
5.3.4. Aplicația Pt-NPs fabricate	176
5.4. CONCLUZII	177
BIBLIOGRAFIE	179
CAPITOLUL 6. FABRICAREA NANOPARTICULELOR DE PT PRIN ABLAȚIE CU LASER CU IMPULS CU UN LASER KrF EXCIMER ÎNTR-UN SOLVENT EUTECTIC PE BAZĂ DE CLORURĂ DE COLINĂ	186
6.1. INTRODUCERE	186
6.2. MATERIALE ȘI METODE	189
6.2.1. Fabricarea coloizilor Pt-NPs	189
6.2.2. Caracterizarea optică și morfologică a Pt-NPs	190
6.3. REZULTATE SI DISCUTII	192
6.3.1. Selectarea parametrilor tehnologici potriviți pentru PLAL	192
6.3.2. Studiul dependenței caracteristicilor Pt-NPs de rata de repetiție a laserului (RR)	195
6.3.3. Influența timpului de ablație asupra creșterii Pt-NPs	202
6.3.4. Investigarea microstructurii	209
6.3.5. Aplicarea Pt-NPs sintetizate	210
6.4. CONCLUZII	211
BIBLIOGRAFIE	212
LISTĂ DE LUCRĂRI PUBLICATE DE AUTOR	217
TABEL CENTRALIZATOR IF, AIS ȘI SRI AL LUCRĂRILOR PUBLICATE	220
LISTĂ DE PREZENTĂRI LA CONFERINȚE INTERNAȚIONALE	221

SCOPUL LUCRĂRII ȘI PREZENTAREA TEZEI

Nanotehnologia, definită drept „orice tehnologie care permite construirea la scara nano cu aplicații în lumea reală”, a cunoscut o evoluție spectaculoasă, contribuind semnificativ la progresul tehnologic în diferite domenii științifice, cum sunt: fizica, chimia, biologia, știința materialelor, medicina sau farmacia. Materialele nanostructurate (de exemplu: metale, aliaje, semiconductori, polimeri), datorită proprietăților fizico-chimice specifice pe care le posedă, printre care: dimensiune, raport suprafață-volum și puritate, permit dezvoltarea unor noi structuri, sisteme sau dispozitive cu un potențial larg de aplicabilitate în nano-electronică, sănătate, energie sau biotehnologie [1].

În funcție de metoda de sinteză și parametrii folosiți se pot construi arhitecturi diferite, cu proprietăți controlate. Astfel, specificitatea nanomaterialelor este strâns legată de modul de preparare, deoarece chiar și o ușoară modificare a condițiilor de lucru poate determina o schimbare semnificativă a caracteristicilor acestora [1,2].

Fiecare procedură de preparare a nanomaterialelor se caracterizează printr-o serie de avantaje și dezavantaje. Metodele de sinteză tradiționale, cum sunt: descompunerea termică, reducerea chimică, hidroliza, metodele solvotermale, hidrotermale, electrochimice sau fizice necesită de obicei precursori chimici relativ costisitori, implică reacții cu schimb de ligand, utilizează agenți de stabilizare sau surfactanți și generează o serie de produși secundari cu un anumit nivel de toxicitate [3-5]. În consecință, este de așteptat ca progresul în domeniul tehnicilor de sinteză să conducă la depășirea dezavantajelor mai sus menționate și să îmbunătățească funcționalitatea și puritatea nanomaterialelor obținute.

În ultimele decenii, o atenție deosebită a fost acordată metodelor de sinteză care utilizează laserul pulsant, considerate drept tehnici eficiente atât pentru obținerea unor game largi de materiale nanostructurate sau cu dimensiuni sub-micronice, cât și pentru controlul riguros al suprafeței și al structurii electronice și/sau cristaline ale acestora. Interacțiunea laserului cu materialul sursă poate avea loc în diferite medii, facilitând astfel producerea unor materiale diverse. Procedeele de sinteză utilizând laserul pulsant, prin optimizarea principalilor parametri de control printre care: lungimea de undă a laserului pulsant, energia aplicată, durata de reacție, rata de repetiție și natura solventului, oferă o serie de avantaje comparativ cu metodele convenționale chimice și fizice, pentru un control mult mai fin al dimensiunilor,

compoziției, suprafeței și structurii cristaline, corelate ulterior cu proprietățile catalitice, electronice, termice, optice și mecanice ale nanomaterialului produs [4,6,7].

Sintetic, principalele avantaje ale metodologiilor de sinteză utilizând laserul pulsant sunt [6,7]:

- reprezintă un proces aparținând „chimiei verzi”, deoarece nu necesită utilizarea suplimentară a unor agenți de complexare, de reducere sau surfactanți. În aceste condiții, zonele catalitic active ale nanoparticulelor nu sunt blocate de prezența unor molecule care să adere la suprafața atomilor;
- în urma procesului de sinteză nu rezultă produși secundari de reacție potențial toxici, astfel încât este considerată o metodă cu impact minim asupra mediului;
- configurația experimentală este relativ simplă și puțin costisitoare;

metoda de sinteză a nanomaterialelor utilizând laserul pulsant permite obținerea unor nanoparticule uniforme din punct de vedere dimensional. De asemenea, se pot produce cantități de ordinul gramelor pentru timpi relativ scurți de ablație, în funcție de rata de repetiție aplicată, astfel încât este considerată adecvată pentru utilizări industriale.

În domeniul sintezei nanomaterialelor, un mare interes a fost acordat în ultimii ani utilizării metodei de ablație laser pulsant în lichid (*Pulsed Laser Ablation in Liquids, PLAL*), cu ajutorul căreia au fost obținute diverse tipuri de nanomateriale caracterizate prin morfologii, faze și structuri specifice, printr-un proces având o singură etapă. Mai mult, acestea s-au dovedit deosebit de atractive pentru aplicații în domeniul senzorilor, al catalizatorilor/electrocatalizatorilor, al dispozitivelor optice, ca și în domeniul biomedical.

Nanoparticulele metalice aparținând clasei de nanomateriale zero-dimensionale (0-D) sunt de o deosebită importanță datorită proprietăților optice și electrice unice pe care le posedă, ceea ce facilitează utilizarea lor într-o gamă largă de aplicații [1,2].

Printre acestea, nanoparticulele de Pt sunt larg folosite drept catalizatori în diferite procese industriale și în industria auto, ca și în domeniile ale energiei și ale protecției mediului, în special datorită avantajelor pe care le oferă, din punct de vedere al selectivității, duratei de viață, sau al potențialului de reutilizare. Aparținând grupei de metale nobile, platina se caracterizează printr-o stabilitate ridicată față de procesele de oxidare și coroziune. Datorită activității sale catalitice ridicate, Pt reprezintă un catalizator esențial pentru reacțiile

electrochimice care au loc în funcționarea pilelor de combustie și în producerea hidrogenului prin electroliza apei, îmbunătățind randamentul reacțiilor de oxidare ale hidrogenului și oxigenului (HOR, ORR), ca și ale reacției de reducere a hidrogenului (HER) [7-9].

În acest context, lucrarea de față are ca obiectiv studiul obținerii și caracterizării nanoparticulelor de platina aplicând metoda de ablație laser pulsată utilizând laserul cu excimeri KrF, folosind diferite medii lichide, respectiv: (i) apa bidistilată; (ii) soluții apoase de etanol cu diferite concentrații; (iii) soluții apoase de izopropanol având diferite concentrații; și (iv) sisteme de „lichide ionice analoge” sau solvenți eutectici (*Deep Eutectic Solvents*, notați DES) care au la bază amestecuri eutectice ale clorurii de colină cu rol de acceptor de legături de hidrogen (HBA) cu compuși activând drept donor de legături de hidrogen (HBD), respectiv: uree, glicerina și etilenglicol. Suplimentar, soluțiile coloidale pe baza de nanoparticule de Pt sintetizate utilizând ablația laser pulsată în medii lichide au fost ulterior aplicate pentru îmbunătățirea semnalului în timpul detecției unui compus organic, respectiv albastru de metilen, prin metoda spectroscopiei Raman cu amplificare la suprafață, SERS (*Surface Enhanced Raman Spectroscopy*).

Teza de doctorat cuprinde **șase capitole**, din care primul prezintă studiul de literatură, iar cinci prezintă contribuțiile originale.

Capitolul 1, primul capitol din partea de literatură, descrie rezultatele publicate privind metoda ablației laser pulsată în mediu lichid, incluzând informații referitoare la principalii parametri de operare, printre care: lungimea de undă laser, fluența și rata de repetiție, ținta și natura mediului lichid. În continuare, sunt prezentate rezultate din literatură privind sinteza unor diferite tipuri de nanoparticule metalice utilizând tehnica PLAL, ca și domeniile de aplicabilitate asociate.

Partea de *contribuții originale* începe cu **capitolul 2** care prezintă detaliat o serie de tehnici experimentale care au fost utilizate atât în vederea sintezei prin ablație laser în mediu lichid a nanoparticulelor de Pt, cât și pentru caracterizarea acestora, valorificând infrastructura de înaltă performanță existentă în cadrul laboratoarelor Centrului pentru Știința Suprafeței și Nanotehnologie (CSSNT) din Universitatea Politehnică din București.

Capitolele 3, 4, 5 și 6 prezintă investigațiile efectuate referitoare la sinteza nanoparticulelor de Pt folosind metoda PLAL și diferite medii lichide, respectiv: apa bidistilată, soluții apoase de etanol și izopropanol în diferite concentrații, ca și sisteme de solvenți eutectici având la baza amestecuri eutectice ale clorurii de colină cu uree, glicerină și

etilenglicol. A fost demonstrată posibilitatea de sinteză a nanoparticulelor de Pt prezentând dimensiuni medii foarte mici, de ordinul 1 - 4 nm. Este prezentată în detaliu influența parametrilor tehnologici ai metodei de ablație, incluzând fluența laser, rata de repetiție, timpul de ablație și mediul lichid utilizat, asupra caracteristicilor morfologice și structurale ale nanoparticulelor de Pt obținute. De asemenea, a fost investigată și posibilitatea de aplicare a nanoparticulelor de Pt astfel sintetizate pentru detecția unui compus organic, respectiv albastru de metilen, prin metoda spectroscopiei Raman cu amplificare la suprafață, SERS.

Teza de doctorat se încheie cu concluziile finale și cu perspectivele de dezvoltare ulterioară.

La finalul fiecărui capitol sunt incluse și referințele bibliografice consultate.

Rezultatele originale din teză au fost valorificate prin publicarea unui număr de 18 articole în reviste de specialitate cotate ISI, 2 capitole de carte, precum și prin prezentări la 12 conferințe internaționale.

Rezumatul de față cuprinde într-o formă concisă conținutul capitolelor 1-6, care se referă la studiul de literatură privind metoda de ablație pulsate în lichid, la contribuțiile originale și concluziile cercetărilor. Numerotarea figurilor, tabelor, ecuațiilor și indicațiilor bibliografice corespunde cu aceea din teză.

CAPITOLUL 1. PREZENTARE GENERALĂ A LITERATURII PRIVIND METODA DE ABLAȚIE LASER PULSATĂ ÎN LICHID PENTRU SINTEZA NANOPARTICULELOR DE Pt

1.1. INTRODUCERE

Primul laser cu cristal cu rubin a fost dezvoltat de către Maiman în urmă cu aproape 60 de ani în Hughes Research Laboratories și a fost aplicat în iradierea și producerea diferitelor nanomateriale.[1-3] După apariția sa, metoda de ablație laser pulsată (PLA) a fost utilizată pentru fabricarea diferitelor tipuri de nanostructuri, cum sunt: filme subțiri (TF), nanoparticule (NPs), nanofire (nanowires-NW) sau rețele la nanoscală (NNW) care au fost utilizate în diverse aplicații[4-7].

În general, nanomaterialele, datorită proprietăților unice pe care le posedă, pot fi utilizate într-o gamă largă de aplicații în diverse domenii, inclusiv: cataliză, tratarea apei, stocarea energiei, medicină sau agricultură [8-10]. Două efecte determină comportamentul semnificativ diferit al nanomaterialelor comparativ cu cel al materialelor „bulk” (masive, în vrac) din care sunt produse, respectiv: efectele de suprafață și efectele cuantice [11]. Ele facilitează îmbunătățirea nanomaterialelor cu noi proprietăți catalitice, mecanice, termice, magnetice, electronice și optice [12-14]. Efectele de suprafață care apar în nanomateriale sunt diferite comparativ cu cele prezente în micromateriale sau în materialele în vrac deoarece: (a) nanomaterialele dispersate au o suprafață foarte mare și un număr mare de particule pe unitate de masă, (b) fracția de atomi de la suprafață în nanomateriale este crescută și (c) atomii situați la suprafață în nanomateriale au mai puțini vecini direcți [11, 14]. Prin urmare, ca și o consecință a fiecăreia dintre aceste diferențe, proprietățile fizice și chimice ale nanomaterialelor se modifică comparativ cu materialele de dimensiuni mai mari din a căror compoziție fac parte. În mod normal, zonele cu suprafețe mari și rapoartele suprafață-volum mari dezvoltă reactivitatea nanomaterialelor datorită suprafeței de reacție mai mari [14] conducând la efecte semnificative ale proprietăților suprafeței asupra structurii lor [9]. Mai mult, dispersia nanomaterialelor este un element cheie pentru efectele de suprafață. Interacțiunile de atracție puternice dintre NPs pot duce la aglomerarea și agregarea nanomaterialelor, care afectează negativ suprafața lor și proprietățile lor la scară nanometrică [15]. Această aglomerare a NPs poate fi prevenită prin creșterea potențialului zeta al nanomaterialelor (creșterea forței de respingere) [16], optimizarea gradului lor de hidrofilicitate/hidrofobicitate sau prin optimizarea pH-ului și a forței ionice a mediului de suspensie [13]. Când nanostructurile investigate au dimensiuni cuprinse în intervalul 1 - 100 nm, efectele cuantice devin mai evidente. Aceste nanostructuri cuantice sunt nanostructuri fizice în care particulele subatomice sunt limitate de dimensiunile fizice. Ca urmare al acestui efect de confinare cuantică, unele materiale macroscopice care nu sunt magnetice (Pd, Pt, Au) devin magnetice atunci când sunt utilizate ca nanomateriale în diverse aplicații.

CAPITOLUL 2. METODE EXPERIMENTALE

2.1 SINTEZA Pt-NPs PRIN ABLAȚIE LASER PULSATĂ ÎN MEDIU LICHID

Metoda de ablație laser pulsată în mediu lichid (PLAL) este o metodă fizică, de tip “top-down”, versatilă și relativ simplă, putând fi folosită la temperatura camerei fără utilizarea unei instalații de vid ultra-înalt. Prin urmare, este o tehnică ușor de implementat

prin intermediul căreia se pot obține NPs cu diferite diametre, curate și pure din punct de vedere chimic.

Pt-NPs au fost fabricate prin intermediul tehnicii PLAL folosind laserul cu excimer KrF, iar această configurație experimentală poate fi observată în Figura 2.1.

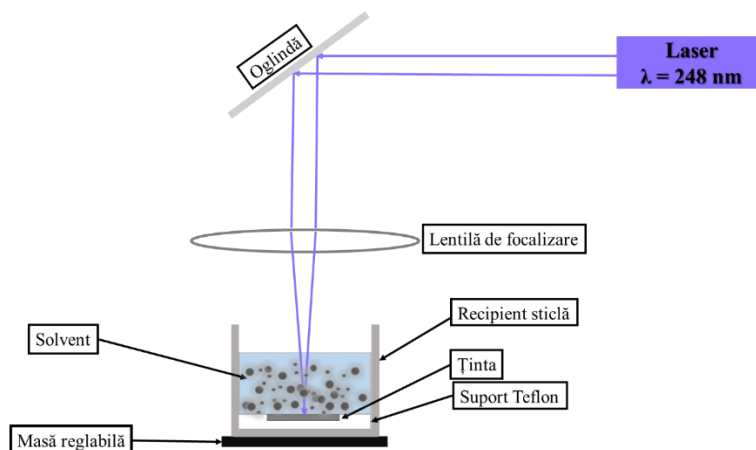


Figura 2.1. Configurația experimentală a metodei PLAL.

După cum se poate observa în Figura 2.1, principiul de funcționare al acestei metode se bazează pe ablația unei ținte metalice care se află într-un mediu lichid. Cu alte cuvinte, în urma procesului de ablație are loc îndepărtarea materialului din țintă și formarea de NPs cu ajutorul mediului lichid. Mai exact, fasciculul laser pulsant este direcționat către o oglindă al cărei rol este de a-l redirecționa către lentila de focalizare biconvexă. Aceasta din urmă are rolul de a-l concentra și redirecționa astfel încât să ajungă perpendicular pe suprafața ținte pentru a avea loc procesul de ablație. Ținta metalică, Pt, este scufundată în mediul lichid (apă bidistilată, etanol etc.) fiind fixată pe un suport din teflon pe suprafața căruia s-a construit o formă similară cu aceea a ținte pentru a o menține fixă pe durata întregului proces de ablație. Ținta, suportul din teflon și lichidul utilizat se află într-un pahar de sticlă în care se realizează procesul de ablație și obținere al NPs.

În toate experimentele, sursa de iradiație utilizată a fost laserul cu excimeri KrF COMPex Pro 205, cu o lungime de undă de 248 nm și cu durata pulsului de 20 ns, produs de Coherent Inc. (Santa Clara, CA, SUA). Fasciculul laser este focalizat folosind o lentilă de cuarț biconvexă cu o distanță focală de 30 cm poziționată înainte de a ajunge fasciculul laser pe suprafața ținte, iar distanța dintre lentilă și suprafața ținte a fost de 30.4 cm. În cazul mediului lichid, apă bidistilată, soluție apoasă de etanol și soluție apoasă de izopropanol, s-a folosit un volum inițial de 6.7 mL, mai puțin în cazul sistemului de lichid ionic pe bază de

clorură de colină cu etilenglicol, ChCl:EG (raportul molar de 1:2) în care s-a utilizat un volum de 13 mL. Parametrii de fabricație precum fluența laser, rata de repetiție (RR), timpul de ablație și mediul lichid au fost optimizați în scopul obținerii de NPs metalice cu diametre cât mai mici. Fluența laser a fost variată de la 2.3, 4.0 și până la 5.8 Jcm⁻², RR a fost modificată având valorile de 10, 30 și 50 Hz., mai puțin în cazul ChCl:EG în care au fost utilizate valori ale RR precum 3, 5, 7 și 10 Hz. Timpul de ablație a fost constant în fiecare proces de ablație pentru cele 4 medii lichide. În ablațiile cu apă bidistilată a fost fixat la 15 minute, în soluție apoasă de etanol la 10 minute, în soluție apoasă de izopropanol a fost variat de la 1 la 10 minute (1, 3, 5, 7 și 10 minute) pentru cele 2 valori ale RR, 10 și 50 Hz, iar în cazul ChCl:EG a fost de 20, 30 și 40 de minute. După obținerea acestor soluții coloidale s-au utilizat diferite tehnici de analiză în scopul evaluării proprietăților Pt-NPs.

2.2 TEHNICI DE ANALIZĂ STRUCTURALE ȘI MORFOLOGICE

2.2.1 Spectroscopie Ultraviolet/Vizibil (UV/Vis)

Proprietățile optice ale probelor de Pt-NPs în urma procesului PLAL au fost determinate prin înregistrarea spectrelor de transmisie în intervalul lungimilor de undă de la 200 până la 900 nm, folosind un spectrofotometru Perkin Elmer Lambda950 echipat cu un detector PbS cu controlor Peltier având rezoluția spectrală de 0.05 nm în domeniul UV/Vis.

2.2.2 Microscopie electronică de baleiaj și transmisie de înaltă rezoluție – Spectroscopie de raze X cu dispersie de energie (HR-STEM-EDX)

Proprietățile morfologice, diametrul mediu, distribuția diametrelor și structura internă, au fost investigate cu ajutorul metodei HR-STEM utilizând sistemul Hitachi HD-2700 care funcționează la o tensiune de accelerare de 200 kV și echipat cu tehnica de dispersie de energie cu raze X (EDX) având un detector X-max 100 TLE de la Oxford Instruments.

2.2.3 Spectrometrie de masă cu analiză directă în timp real (DART-MS)

Spectrometria de masă echipată cu sursa de ionizare cu analiză directă în timp real (DART-MS) este o tehnică analitică și nedistructivă, detectând ionii specifici probei. Analiza elementală a nanoparticulelor a fost studiată utilizând AccuTOF LC—plus 4G MS de la JEOL, Akishima, Japonia, echipat cu o sursă de ionizare DART de la IonSense Inc., Saugus, MA, SUA. Sistemul DART-MS a fost utilizat pentru a confirma prezența atomilor de Pt în coloizii fabricați după finalizarea procesului de ablație laser.

2.2.4 Difracție cu raze X (XRD)

Difracția de raze X este o tehnică nedistructivă utilizată pentru determinarea tipului de structură și orientarea acesteia și dacă structura este cristalină sau nu. Suplimentar, se pot analiza diferite caracteristici structurale ale probei precum: dimensiunea cristalitelor, tensiunea și stresul din material. Structura cristalină a Pt-NPs produse a fost determinată prin intermediul tehnicii de difracție de raze X (XRD) utilizând un difractometru de raze X de înaltă rezoluție produs de Rigaku SmartLab cu o radiație $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) în intervalul lui 2θ de la 30 până la 90°.

2.2.5 Spectroscopie Raman cu amplificarea suprafeței (SERS)

Spectroscopie Raman cu amplificarea suprafeței este o tehnică non-distructivă și de suprafață prin amplificarea împrăștierii semnalului Raman cu ajutorul unor molecule care sunt strâns legate de suprafața metalului. Studiul Raman s-a realizat la temperatura camerei folosind un sistem LabRam HR800 produs de Horiba cu o rezoluție spectrală în domeniul vizibil de 0.6 cm^{-1} . Spectrul Raman a fost generat prin expunerea probei timp de 25 de secunde la o putere de 0.8 mW cu un laser de excitație în roșu având lungimea de undă de 632 nm la magnificarea de 50x și dispersând semnalul emis de probă detectorul CCD utilizând o rețea de 600 linii/mm. S-a folosit această tehnică pentru investigarea influenței Pt-NPs în colorantul albastru de metilen pentru a detecta amplificarea semnalului pigmentului în prezența NPs metalice.

2.2.6 Spectroscopie în Infraroșu cu Transformată Fourier (ATR-FTIR)

Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR) este o metodă spectroscopică vibrațională care este utilă în studiul legăturilor moleculare. Spectrele ATR - FTIR au fost înregistrate la temperatura camerei utilizând un spectrometru IR Perkin Elmer Spectrum Two. Măsurătorile FTIR de reflexie internă totală atenuată au fost efectuate prin medierea a 20 de scanări, cu o rezoluție de 2 cm^{-1} , în intervalul de număr de undă 8500 – 450 cm^{-1} .

CAPITOLUL 3. SINTEZA NANOPARTICULELOR DE PLATINĂ FOLOSIND ABLAȚIA LASER CU EXCIMERI KrF ÎN APĂ BIDISTILATĂ

3.1. INTRODUCERE

Nanoparticulele de platină (Pt-NPs) au atras o atenție semnificativă, datorită proprietăților fizice și chimice, incluzând stabilitatea, dispersia, diametrul, forma și morfologia, care determină aplicațiile finale, variind din domeniul biotehnologiei până la cel al electronicii. Ele pot funcționa drept catalizatori foarte eficienți pentru reducerea gazelor poluante generate de vehicule [1] sau pentru eliminarea protoxidului de azot generat în procesele de ardere [2] și pot îmbunătăți activitatea catalitică pentru reacțiile de reducere a oxigenului în timpul funcționării pilelor de combustie cu membrană schimbătoare de protoni [1,3]. Ele au aplicații importante în reacțiile de reducere a oxigenului (ORR) datorită caracteristicilor sale electrocatalitice remarcabile [4]. Aceste reacții joacă un rol semnificativ în coroziune [5], electroliza apei [6], conversia energiei electrochimice [7], diverse procese industriale [8], etc.

Doi parametri ai metodei de sinteză pentru obținerea de Pt-NPs au fost variați în studiul de față pentru a le ajusta caracteristicile lor, respectiv: fluența laserului și RR. Probele de Pt-NPs au fost produse aplicând fluențe laser constante de 2.3, 4.0 și 5.8 J cm⁻² pentru cinci RR diferite, 10, 20, 30, 40 și, respectiv, 50 Hz, menținând constanți timpul de ablație (15 minute) și volumul solventului utilizat (6.7 mL).

3.1. Efectul RR asupra sintezei Pt-NPs când fluența laser este constantă

Spectrele de transmisie optică UV/Vis ale probelor obținute la fluență laser constantă cu valoarea 2.3 Jcm⁻² dar variind RR în timpul procesului de ablație laser sunt reprezentate în Figura 3.3.

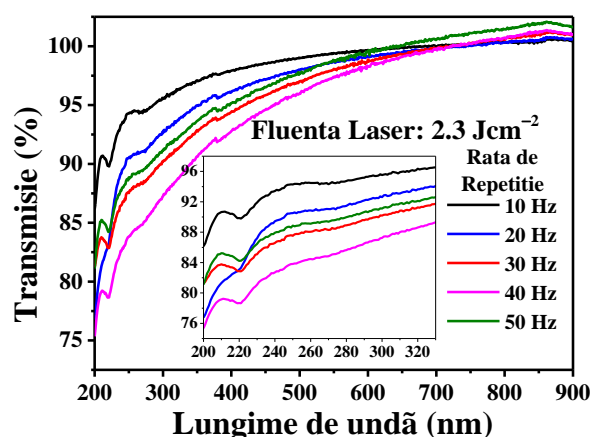


Figura 3.3. Spectrele de transmisie UV/Vis ale Pt-NPs preparate la fluența laser de 2.3 Jcm^{-2} și diferite RR: 10, 20, 30, 40 și 50 Hz.

După cum se poate remarca în Figura 3.3, transmisia optică a Pt-NPs obținute la 10 Hz are valoarea cea mai mare, în jur de 95 % în tot intervalul lungimilor de undă, iar soluția coloidală preparată la 40 Hz are cele mai mici valori ale transmisiei optice. De asemenea, se poate observa că atunci când RR crește de la 10 Hz la 40 Hz valorile transmisiei optice scad de la 95 % până 78 %. Acest lucru este datorat cantității de material ablat obținută în coloidul final. Însă în cazul Pt-NPs fabricate la 50 Hz acest comportament nu mai este valabil, transmisia coloidului fiind mai mare decât cea înregistrată la 30 și 40 Hz. Se consideră că în cazul acestei soluții a avut loc apariția unui fenomen mai pronunțat decât în celelalte probe și anume apariția descărcării optice datorită valorii ridicate a ratei de repetiție și a volumului pierdut în urma procesului PLAL. După cum a fost menționat mai sus, această probă a fost luată în considerare pentru a se observa evoluția creșterii Pt-NPs cu amplificarea RR.

Utilizarea tehnicii de imagistică HR - STEM, așa cum este prezentat în Figura 3.5, evidențiază caracteristicile morfologice ale probelor fabricate la fluență constantă de 2.3 Jcm^{-2} dar la diferite valori ale lui RR de la 10 Hz (Fig. 3.5I), 20 Hz (Fig. 3.5II), 30 Hz (Fig. 3.5III), 40 Hz (Fig. 3.5IV) și până la 50 Hz (Fig. 3.5V). Datorită unei caracteristici speciale a tehnicii, imaginile de ZC - contrastul de fază al masei atomice (Figura 3.5a) și cele de transmisie (Figura 3.5b) au fost achiziționate simultan, la aceeași mărire (x500K) și în aceeași locație pe probă, fiind denumite și imagini co - localizate.

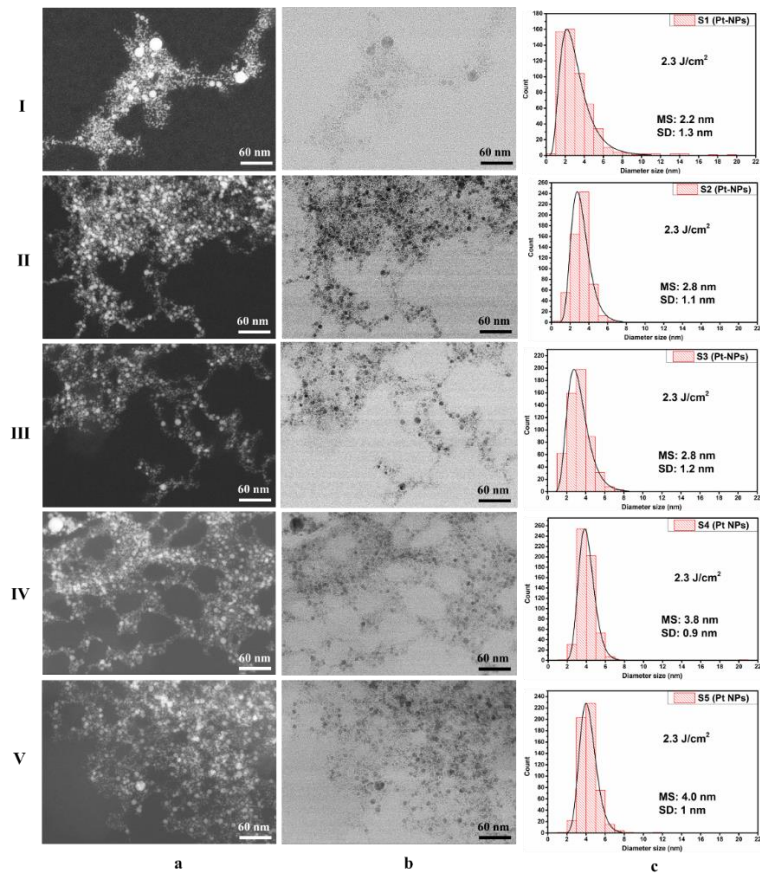


Figura 3.5. Pt-NPs sintetizate la fluența laser de 2.3 J/cm^2 : a) imagini ZC; b) imagini TEM; c) distribuția dimensiunilor corespunzătoare pentru diferite RR: I) P1 (10 Hz), II) P2 (20 Hz), III) P3 (30 Hz), IV) P4 (40 Hz) și V) P5 (50 Hz).

Imaginile HR-STEM au arătat că Pt-NPs prezintă, în principal, o formă predominant sferică ; de asemenea, sunt prezente multe nanoparticule aglomerate , cu dimensiuni foarte mici. Pentru a avea o statistică bună, un număr de circa 550 de Pt-NPs individuale au fost măsurate prin intermediul software-ului ImageJ, iar histogramele lor au fost ajustate cu distribuție lognormală.

Cea mai mică valoare a dimensiunii medii de 2.2 nm a fost determinată în cazul Pt-NPs obținute la 10 Hz RR, așa cum se poate vedea în Figura 3.5 (I-c). Pentru coloidul fabricat folosind valoarea RR-ului de 20 Hz, valoarea diametrului mediu crește la 2.8 nm (vezi Figura 3.5 (II-c)). În cazul NPs fabricate la 30 Hz, valoarea diametrului mediu rămâne aceeași după cum se poate observa și în Figura 3.5 (III-c). Cu toate acestea, pentru coloizii obținuți la 40 și 50 Hz, valorile diametrelor medii ale Pt-NPs cresc până la 3.8 nm și, respectiv, 4.0 nm, așa cum se poate remarca și în Figura 3.5(IV-c, V-c).

S-a observat o creștere a dimensiunii medii de la 2.2 la 4.0 nm. În Figura 3.6, este reprezentat graficul dintre diametrul mediu al Pt-NPs versus RR la fluența laser de 2.3 J/cm^2 .

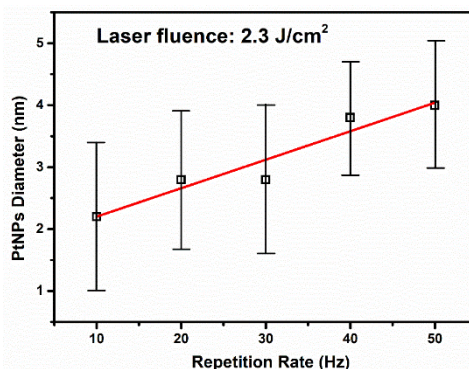


Figura 3.6. Diametrul mediu al Pt-NPs crește liniar cu RR.

O astfel de dependență liniară este confirmată de lucrările anterioare pe Au-NPs și Ag-NPs [62,63]. Cu toate acestea, acesta este primul raport al sintezei de Pt-NPs folosind un laser excimer KrF ca sursă de iradiere.

3.3. Investigația HR-STEM pentru Pt-NPs

Imaginile HR-STEM ale Pt-NPs individuale, achiziționate la mărirea de $\times 8000K$ (Figura 3.17a), demonstrează obținerea formei sferice, cristalinitatea și natura complet metalică a NPs. Prin utilizarea unor astfel de imagini, au fost măsurate profilurile corespunzătoare cu valorile distanței interplanare pentru probele investigate, P1 și P11 (a se vedea Figura 3.17b). Așadar, distanțele interplanare de 0.22 nm și 0.23 nm (Figura 3.17b) pentru planele cristaline ale Pt (111) au fost obținute din pătratele roșii desenate în imaginile obținute cu electronii transmiși (Figura 3.17a). Aceste valori sunt aproape identice cu valoarea ideală de 0.23 nm pentru materialul cristalin de platină cu o structură de tip FCC [65-69].

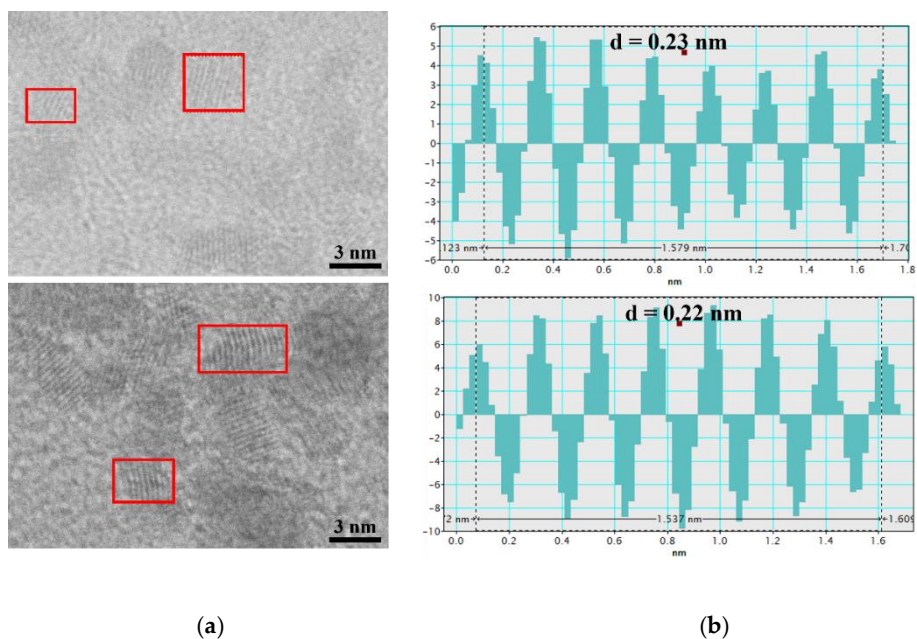


Figura 3.17. a) Imagine HR-STEM a coloizilor Pt-NPs fabricați la 10 Hz RR pentru P1 și P11; b) profilul corespunzător pentru măsurarea distanței inter-planare.

3.4. Confirmarea prezenței Pt în soluția finală

Analizele EDX efectuate pe proba P1 în aceeași poziție cu analiza TEM (Figura 3.18 (I- a)) confirmă că natura NPs din coloizi este Pt. Tehnica EDX este utilă pentru a identifica compoziția elementală a probei investigate. Cartografierea EDX a Pt-NPs este ilustrată în Figura 3.18 - partea stângă, iar distribuția Pt-NPs pe grila de Au poate fi văzută în culoarea galbenă. Deoarece pe suprafața grilei de Au există un strat subțire de carbon pentru susținerea probei investigate (Pt-NPs), distribuția carbonului este, de asemenea, observată în roșu.

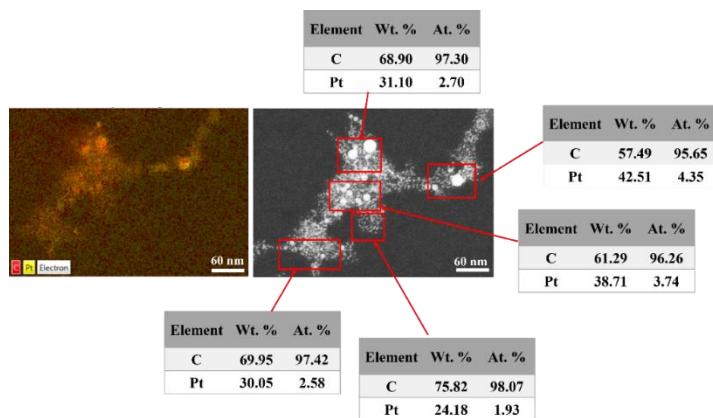


Figura 3.18. Analiza EDX a Pt-NPs achiziționată la mărire x500K: analiza de cartografiere (partea stângă) și analiza compoziției elementare (partea dreaptă).

Compoziția elementală a probelor în procente atomice și masice a fost determinată din spectrele EDX corespunzătoare zonelor indicate prin dreptunghiuri roșii așa cum se arată în Figura 3.18 - partea dreaptă. Media procentuală masică a Pt-NPs s-a dovedit a fi în jur de 33.31%, iar restul de 66.69% a fost atribuită materialului de carbon. Media procentuală atomică a Pt-NPs a fost determinată a fi de 3.06%, iar restul de 96.94% pentru carbon.

Merită să fie menționat faptul că analiza EDX a fost efectuată pentru NPs cu cel mai mic diametru mediu (2.2 nm) confirmând prezența Pt în coloizi. DART - MS este un instrument foarte sensibil pentru a identifica prezența unei anumite mase atomice în probă și a fost aplicată ca o tehnică complementară.

S-a folosit MS echipat cu o sursă DART fără nicio pregătire suplimentară a soluției, iar prezența Pt a fost confirmată printr-o analiză directă a soluției finale obținută.

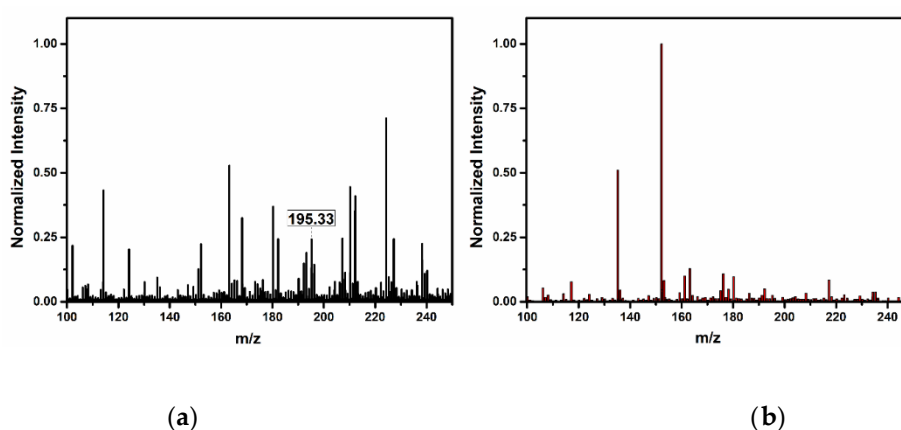


Figura 3.19. Spectre DART - MS: a) spectrul soluției coloidale Pt-NPs b) spectrul pentru DDW.

Spectrul DART-MS al probei investigate prezintă o linie vizibilă la 195.33 u. (Figura 3.19a) corespunzătoare masei atomice a platinei (masa atomică standard pentru Pt este 195.09 u.). Pe de altă parte, linia de platină lipsește în spectrul apei bidistilate din Figura 3.19b înainte de procesul de ablație. Aceasta este o dovadă directă a prezenței Pt în soluția coloidală, care este susținută și de măsurătorile rețelei cristaline a platinei cu HR-STEM și analiza EDX.

CAPITOLUL 4. FABRICAREA NANOPARTICULELOR DE Pt PRIN ABLAȚIE LASER PULSATĂ ÎN SOLUȚIE APOASĂ DE ETANOL FOLOSIND LASERUL CU EXCIMERI KrF

În capitolul 4 a fost folosit un nou solvent și anume, o soluție apoasă de etanol, iar trei parametri ai metodei de sinteză pentru obținerea de Pt-NPs au fost variați pentru a le ajusta caracteristicile lor: fluența laserului, RR și concentrația etanolului. Probele de Pt-NPs au fost produse sub fluențe laser constante de 2.3, 4.0 și 5.8 Jcm⁻² pentru trei valori ale RR diferite de 10, 30 și 50 Hz, utilizând concentrațiile de etanol de la 10, 20, 40, 60, 80 până la 100 %, menținând constante timpul de ablație (10 minute) și volumul solventului utilizat (6.7 mL).

4.3.3. Influența concentrației de etanol

Comparația între spectrele de transmisie optică a coloizilor produși este prezentată în Figura 4.14. Mai mult, sunt prezentate două spectre UV/Vis: Figura 4.14-a include datele obținute atunci când spectrul a fost înregistrat folosind ca soluție de referință concentrația inițială de etanol înainte de ablație, și Figura 4.14-b, care conține datele obținute cu concentrația de etanol calculată după finalizarea procesului de ablație determinată cu ajutorul Ecuației (4.1). Pe de o parte, fără corecție, în Figura 4.14-a a apărut o bandă în intervalul 200-220 nm. Valorile de transmisie ale acestei benzi scad odată cu creșterea concentrației de etanol. Când este folosită concentrația etanolului de peste 60 %, efectul comentat mai sus este mai pronunțat. Pe de altă parte, atunci când concentrația de etanol calculată este utilizată drept referință, așa cum este ilustrat în Figura 4.14-b, această bandă nu este observată, evidențiindu-se influența concentrației de etanol evaporat în spectrele UV/Vis. În restul discuției, ne vom concentra pe spectrele corectate cele din Figura 4.14-b. Banda de transmisie între 230 nm și 340 nm este atribuită rezonanței plasmonice de suprafață în cazul Pt-NPs. Poziția minimă a benzii oscilează odată cu creșterea concentrației de etanol. În tot intervalul măsurat, valorile de transmisie optică ale spectrelor corespunzătoare scad odată cu creșterea concentrației componente volatile în soluție.

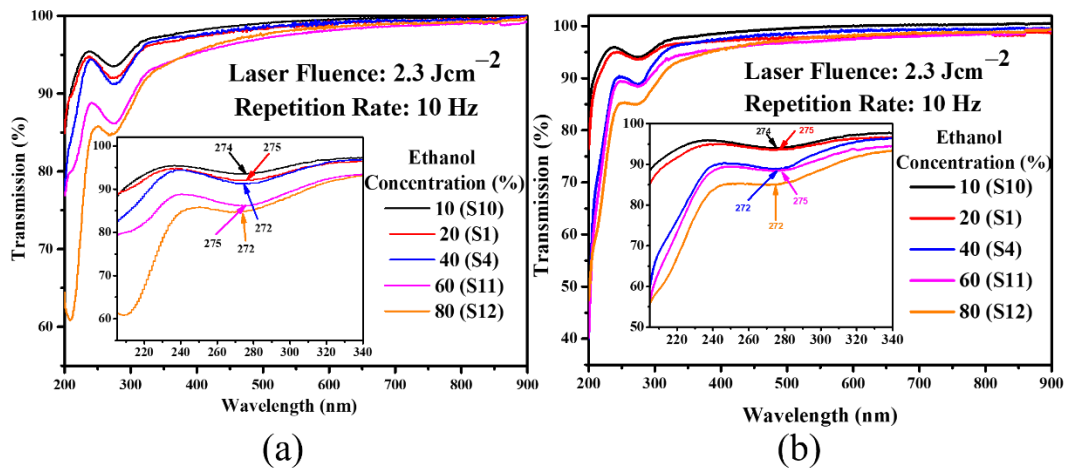


Figura 4.14. Spectrele de transmisie optică ale Pt-NPs fabricate la concentrații de etanol diferite (10, 20, 40, 60 și 80 %), fluență laser (2.3 Jcm^{-2}) și 10 Hz: a) necorectate și b) corectate. Figura inserată este o mărire în intervalul 205-340 nm.

Caracterizarea morfologică a Pt-NPs prin HR-STEM este prezentată în Figura 4.16 de la I la V (a, b) și distribuțiile mărmilor corespunzătoare sunt prezentate în Figura 4.16-c.

După cum se poate observa din toate imaginile (Figura 4.16I-Va, b) un nivel ridicat de aglomerare este prezentat în coloizi investigați. Dimensiunea caracteristică a agregatelor crește lent odată cu creșterea concentrației de etanol de la 10 % până la 40 %, cea mai mare fiind observată la 40 %. Creșterea suplimentară a concentrației de etanol până la 60 % duce la o diminuare rapidă a dimensiunii agregatelor, în timp ce la o concentrație de etanol de 80 % a devenit din nou mai mare. Când se variază concentrația etanolului de la 10 % până la 60 %, diametrul mediu a NPs scade de la $2.17 \pm 0.92 \text{ nm}$ până la $1.7 \pm 0.7 \text{ nm}$. O creștere suplimentară, până la 80 % nu afectează diametrul mediu. Dimensiunile NPs sunt distribuite în intervalul 1- 8 nm. Valorile diametrului mediu obținute în cazul Pt-NPs produse cu fluența laser de 2.3 Jcm^{-2} permit să se presupună o dependență de aproximare liniară cu concentrația etanolului, care este prezentată în Figura 4.17.

În general, se poate observa că diametrul mediu al NPs scade cu creșterea concentrației etanolului.

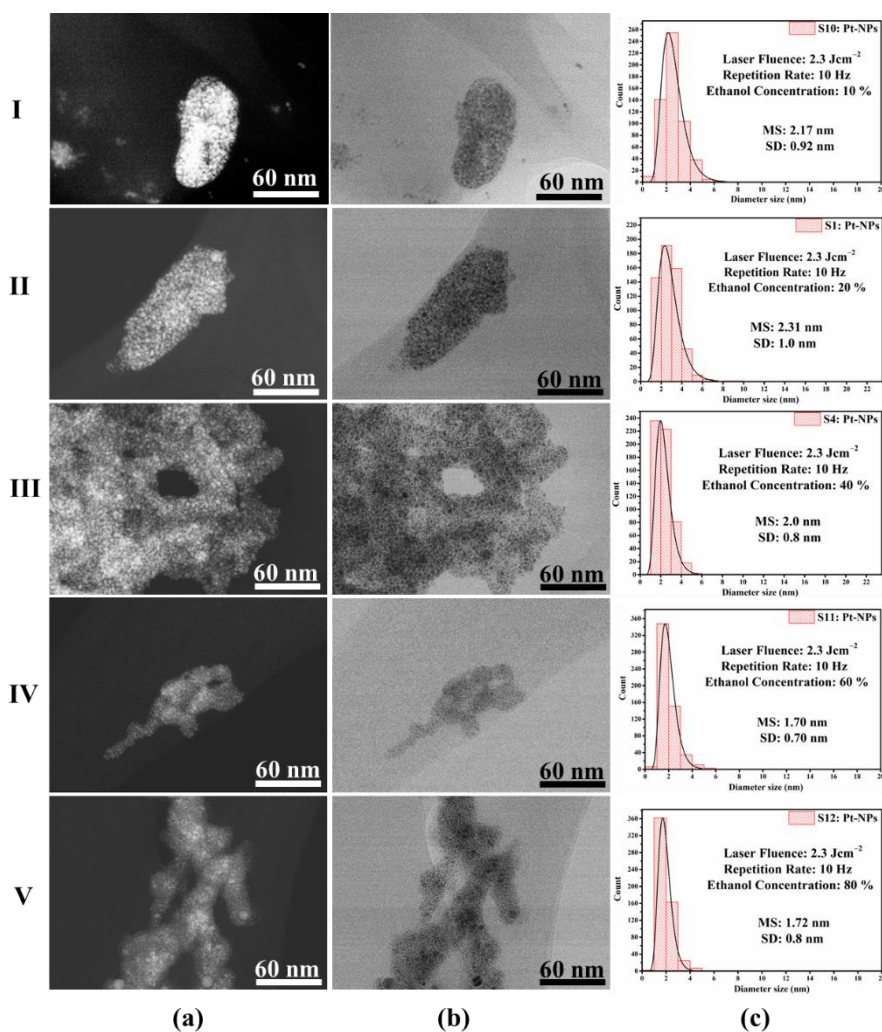


Figura 4.16. Imagini co-localizate HR-STEM pentru Pt-NPs obținute la valoare constantă pentru RR de 10 Hz și o fluență laser de 2.3 Jcm^{-2} , dar concentrații diferite ale etanolului (10 % - I, 20 % - II, 40 % - III, 60 % - IV și 80% - V): a) imagini ZC, b) imagini TEM și c) histogramele corespunzătoare.

O posibilă explicație a acestui comportament ar putea fi aceea că, odată cu creșterea concentrației de etanol, absorbția energiei laser crește (Figura 4.17), ceea ce înseamnă că valoarea fluenței laserului scade atunci când atinge suprafața țintei, așa cum s-a comentat mai sus. În consecință, cantitatea de material ablat ar trebui să fie redusă, iar acest lucru determină sinteza unor NPs mai mici.

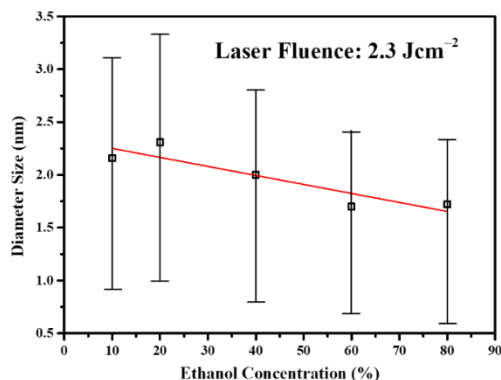


Figura 4.17. Dependența liniară a dimensiunii diametrelor medii ale Pt-NPs obținute la parametrii constanți, RR de 10 Hz și fluență laser de 2.3 Jcm^{-2} , față de concentrațiile etanolului (10 - 80 %).

Difractograma obținută în urma analizei XRD a Pt-NPs pe substrat de Si este prezentată în Figura 4.19-a. Picurile de difracție la $2\theta = 39.9, 46.4$ și 81.7° corespund planurilor cristaline indexate ale platinei (111), (200) și, respectiv, (311) (card Nr. 1011107), confirmând formarea de Pt-NPs cu o structură cubică cu fețe centrate (FCC) [46-48]. Modelul de difracție de raze X al NPs s-a potrivit cu cel al țintei de Pt utilizată în sinteza nanomaterialului, după cum se poate vedea în Figura 4.19-b [49].

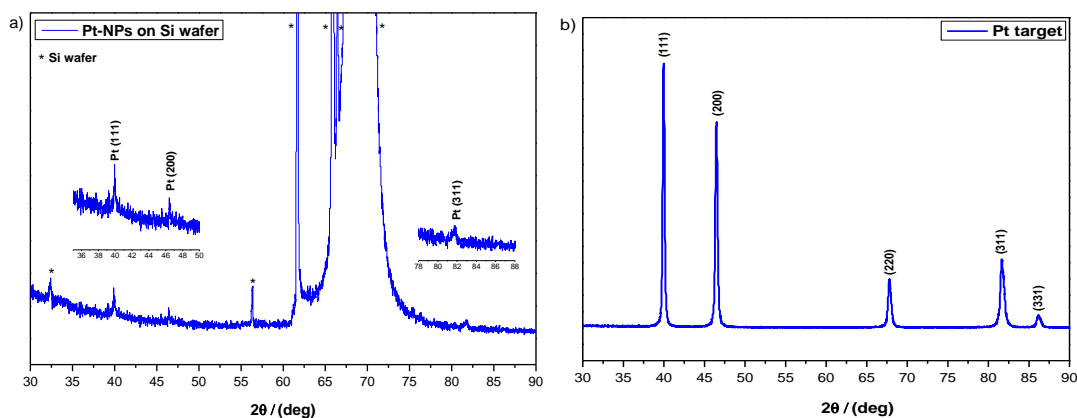


Figura 4.19. Difractograma de raze X ale: a) Pt-NPs depuse pe substrat de Si și b) ținta de Pt.

Distanța interplanară (d) din analiza XRD este 0.25, 0.19 și 0.12 pentru planurile cristaline ale Pt (111), (200) și, respectiv, (311). Prin urmare, rezultatele obținute din analiza XRD sunt în bună concordanță cu cele din analiza HR-STEM.

4.3.4. Utilizarea Pt-NPs în analiza SERS

Chiar dacă, metalele nobile precum Pt au fost considerate inactice pentru spectroscopia Raman cu amplificarea suprafeței (SERS), mai multe grupuri au demonstrat utilizarea structurilor de Pt ca substraturi active SERS [12,13]. În această lucrare a fost investigată contribuția împrăștierii ale Pt-NPs sintetizate în detectarea albastrului de metilen (MB). MB este un colorant antifungic folosit în acvacultură datorită capacității sale de a preveni bolile peștilor. Spectrele Raman ale soluției uscate de MB sunt prezentate în Figura 4.21, cu picurile principale la 446 și 1625 cm^{-1} , atribuite legaturii C-N-C și, respectiv, modurilor de întindere C-C. După cum s-a putut observa, benzile caracteristice ale colorantului sunt slabe și greu de observat. În aceeași figură, în culoare roșie, este prezentat spectrul soluției uscate de MB cu Pt-NPs, sintetizate la fluență laser de 2.3 Jcm^{-2} și RR de 50 Hz în soluție apoasă cu concentrație etanolului de 80 %. Picurile pentru MB au devenit foarte intense, datorită activității Pt-NPs. Picurile caracteristice ale colorantului prezintă o mică deplasare la 448 și 1627 cm^{-1} . Luând în considerare banda în jur de 1627 cm^{-1} , raportul dintre intensitatea acesteia pentru MB adsorbit cu și, respectiv, fără substrat SERS ($I_{\text{SERS}} / I_{\text{Ref}}$) este de 14.8, indicând o creștere a semnalului mai mult decât un ordin de mărime.

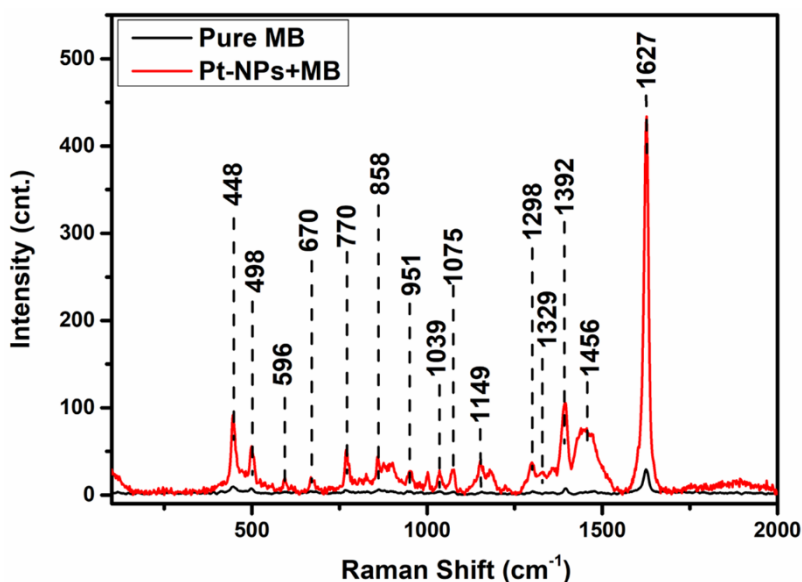


Figura 4.21. Spectrele Raman ale colorantului MB (curba neagră) și ale coloidului Pt-NPs - MB (curba roșie).

CAPITOLUL 5. SINTEZA DE Pt-NPs ÎN SOLUȚIE DE IZOPROPANOL CU LASERUL CU EXCIMERI KrF ȘI UTILIZAREA LOR ÎN SERS

În capitolul 5 a fost introdus un mediu lichid din aceeași gamă de solvenți pe bază de alcool, respectiv o soluție apoasă de izopropanol și au fost variați patru parametri ai metodei de sinteză pentru obținerea de Pt-NPs pentru a le ajusta proprietățile optice și morfologice: fluența laserului, RR, timpul de ablație și concentrația izopropanolului. Probele de Pt-NPs au fost produse sub fluențe laser constante de 2.3, 4.0 și 5.8 Jcm⁻² pentru trei valori ale RR diferite de 10, 30 și 50 Hz în diferite concentrații de izopropanol de la 10, 20, 30, 40, 60, 80 până la 100 %, variind timpul de ablație (1, 3, 5, 7 și 10 minute), dar menținând constant volumul solventului (6.7 mL).

5.3.1. Importanța concentrației de izopropanol asupra sintezei de Pt-NPs

Au fost efectuate o serie de experimente pentru a studia influența diferitelor concentrații în soluția apoasă de izopropanol utilizată ca mediu lichid în metoda PLAL. Concentrațiile de izopropanol incluse în experiment au fost - 10, 20, 30, 40, 60, 80 și, respectiv, 100 %. Prin măsurarea coloizilor obținuți ca rezultat al ablației, s-au determinat spectrele UV/Vis ale Pt-NPs, acestea fiind prezentate în Figura 5.1-a. Este relevant să se sublinieze că o soluție de referință cu concentrația de pornire corespunzătoare de izopropanol a fost utilizată pentru a obține fiecare spectru. Ceilalți parametri tehnologici utilizați pentru realizarea acestei serii au aceleași valori pentru toate probele, fluența laser de 2.3 Jcm⁻², RR de 10 Hz și timp de ablație de 10 min. Valorile tuturor spectrelor din regiunea de peste 340 nm sunt aproximativ aceleași. Sub această valoare diferențele dintre spectre devin evidente. În toate spectrele există binecunoscuta bandă plasmonică cu limite între aproximativ 240 nm și 340 nm. Lățimea este neschimbată pentru probele individuale. Poziția minimumului său este secvențial ușor deplasată în roșu de la 269 nm pentru proba P1 (10 % izopropanol) la 275 nm pentru P7 (100 % izopropanol). În unele dintre spectre, exact la - 40, 60, 80 și 100 %, apare o a doua bandă. O caracteristică care indică faptul că spectrele de măsurare pot fi considerate nesigure se află în intervalul între 200 și 220 nm, unde valorile de transmisie sunt peste 100 %, aproape de 160 % pentru o concentrație a izopropanolului de 80 %. Prin urmare, pentru a obține spectre UV/Vis reale, lichidul de referință ar trebui schimbat. În loc de o soluție cu o concentrație inițială de izopropanol, se folosește una cu o concentrație calculată conform

procedurii descrise mai sus în ecuația (5.1). Spectrele rezultate sunt prezentate în Figura 5.1 (b). Procedura comentată depășește principozopropanollul dezavantaj al procedurii originale de obținere a spectrelor UV/Vis exprimate în prezența valorilor de transmisie care depășesc 100 %. Acest fapt face spectrele corectate mai reale și justifică utilizarea lor în continuare ca și bază pentru analiza proprietăților Pt-NPs obținute, vezi Figura 5.1-b.

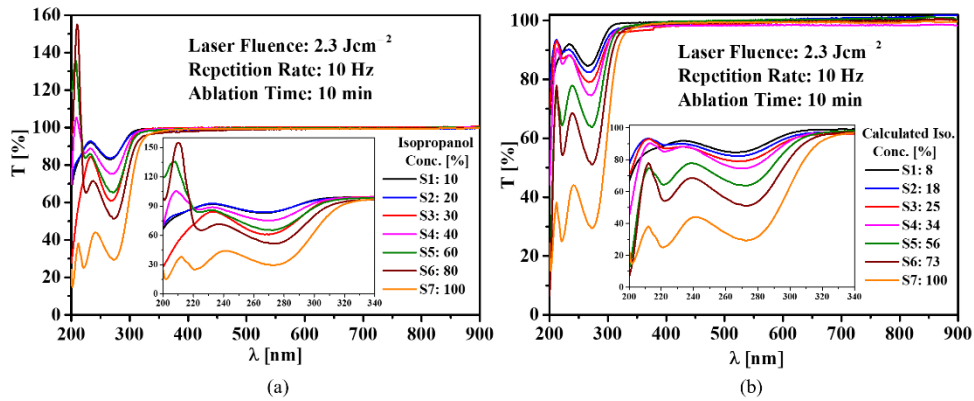


Figura 5.1. Spectre optice UV/Vis ale Pt-NP-urilor fabricate cu fluențe laser și RR mai mici timp de 10 minute în diferite concentrații de izopropanol (10 % - 100 %): (a) spectre dobândite cu concentrații inițiale și (b) spectre corespunzătoare cu concentrații calculate folosind ecuația (5.1).

Imaginile electronice de tip HR-STEM obținute pe Pt-NPs fabricate cu valori mai mici și constante ale fluenței laser (2.3 Jcm^{-2}) și RR (10 Hz) dar cu o concentrație variabilă de izopropanol în intervalul de la 10 la 100 % sunt prezentate în Figura 5.8 I-VII. Au fost aplicate două tipuri de imagini diferite și anume, ZC - imaginea de contrast de fază prezentate în Figura 5.8 (a) și imagini TEM, așa cum se poate vedea în Figura 58 (b).

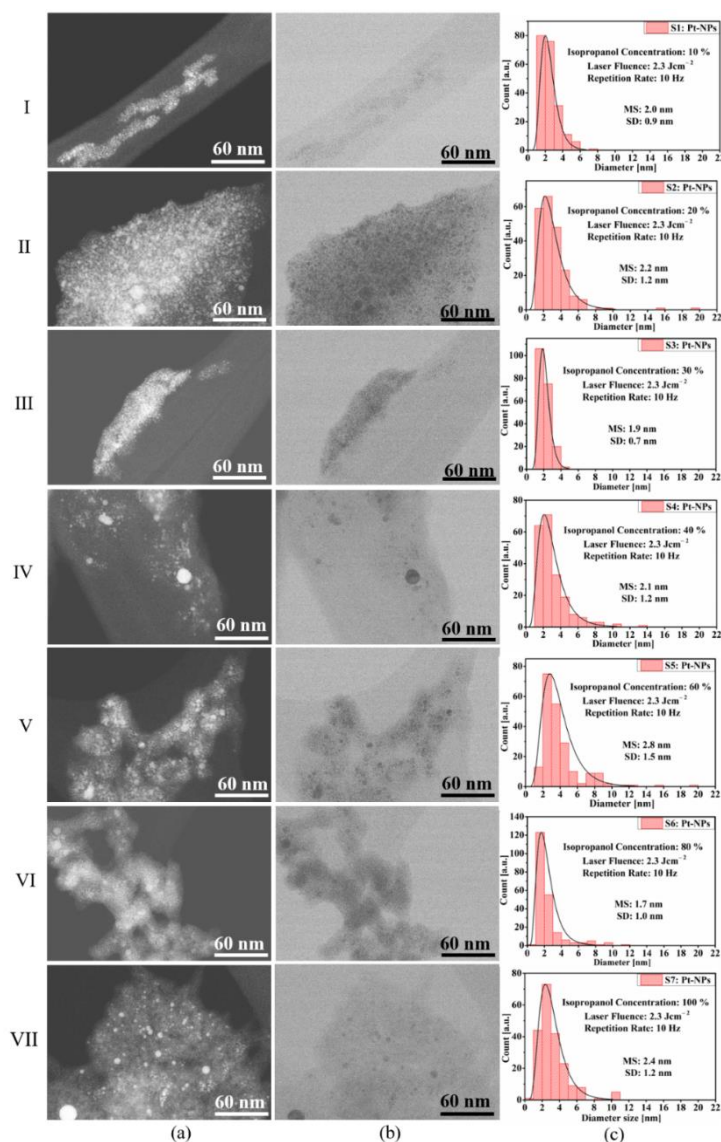


Figura 5.2. Imagini HR-STEM ale Pt-NPs fabricate cu valori scăzute ale fluenței laser și RR în diferite concentrații de izopropanol (10 - 100 %): (a) imagini ZC, (b) imagini TEM și (c) histograme corelate.

Imaginile electronice HR-STEM prezentate, Figura 5.8 (a) și (b), arată formarea agregatelor cu dimensiuni în intervalul micronilor care sunt formate din NPs sferice foarte mici. Este dificil de determinat orice dependență a formei și dimensiunii agregatelor pe concentrația de izopropanol. Ca o impresie generală, agregatele formate în coloizii cu concentrație inițială de izopropanol mai mică par mai compacte, în timp ce cele cu concentrație mai mare sunt mai ramificate, cu excepția probelor P1 și P7 unde comportamentul este opus. Dependența de concentrația inițială de izopropanol a valorilor diametrului mediu și deviația standard a distribuției dimensiunilor de Pt-NPs nu arată nicio

tendință definită. Valoarea diametrului mediu oscilează începând de la 2.0 nm pentru concentrația izopropanolului de 10 %, atingând un maxim de 2.8 nm la 60 % și din nou scăzând la 2.4 nm când se folosește izopropanol pur (100 %). Cea mai mică valoare a diametrului mediu de 1.7 nm se obține la concentrația izopropanolului de 80 %. Valoarea deviației standard este de ± 0.9 nm, iar pentru concentrația izopropanolului de 10 %, arată o valoare maximă de ± 1.5 nm când se folosește 60 % și scade la ± 1.2 nm când se aplică concentrația de 100 %. Cea mai mică valoare a deviației standard de ± 0.7 nm este atinsă la concentrația inițială de izopropanol de 30 %.

5.3.4. Aplicația Pt-NPs fabricate

În ciuda faptului că Pt-NPs au fost considerate inactive pentru metoda SERS, mai mulți cercetători au raportat folosirea materialului de Pt ca substraturi de lucru în SERS [31 - 33]. Cu toate acestea, E. Kammer și colab. au aplicat Pt-NPs cu diametre de la 29 nm până la 107 nm pentru detectarea melaminei și s-a observat o creștere a activității SERS atunci când au fost utilizate Pt-NPs cu diametre de 29 nm [34]. În această secțiune, a fost studiat rolul activ al Pt-NPs în detectarea albastrului de metilen. În Figura 5.18 sunt prezentate spectrele Raman ale ambelor probe investigate, albastru de metilen pur (spectru negru) și Pt-NPs mici având diametrul mediu de 1.72 nm, fabricate cu fluența laser (2.3 Jcm^{-2}), 10 Hz pentru 10 minute în concentrația izopropanolului de 80 % (spectru roșu) soluție apoasă care a fost amestecată cu albastru de metilen pur și uscată pe o lamelă de sticlă. Picurile Raman situate în apropierea valorilor de 466 cm^{-1} și 1625 cm^{-1} au fost atribuite modurilor de îndoire C-N-C (skeletal bending) și de întindere C-C. După cum se poate observa în Figura 5.18 - spectrul negru, benzile specifice ale pigmentului au intensități foarte scăzute și sunt greu de observat. Picurile intensităților pentru albastru de metilen au devenit puternic pronunțate în timp ce au fost implicate Pt-NPs din cauza activității lor în pigment. Picul albastrului de metilen arată o schimbare semnificativă la 1625 cm^{-1} , în timp ce caracteristica picului pentru modul scheletic vibrațional, C-N-C (466 cm^{-1}), are aceeași intensitate scăzută. Luând în considerare banda în jur de 1625 cm^{-1} , raportul dintre intensitatea acesteia pentru MB adsorbit cu și, respectiv, fără substrat SERS ($I_{\text{SERS}} / I_{\text{Ref}}$) este de 25.3, indicând o creștere a semnalului mai mult decât un ordin de mărime.

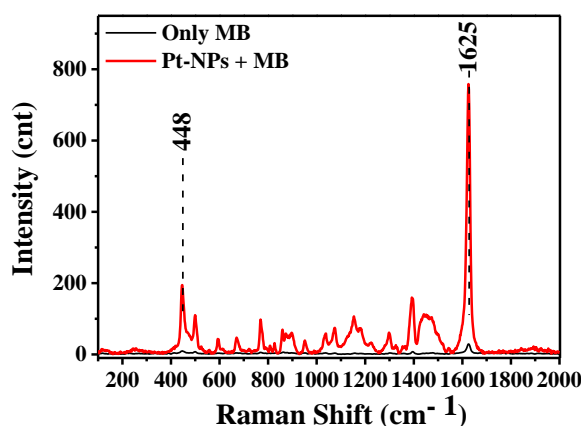


Figura 5.18. Spectre Raman pe albastru de metilen pur (profilul negru - a) și soluție mixtă între Pt-NPs și albastru de metilen (roșu - b).

CAPITOLUL 6. FABRICAREA NANOPARTICULELOR DE PT PRIN ABLAȚIE CU LASER CU IMPULS CU UN LASER CU EXCIMERI KrF ÎNTR-UN SOLVENT EUTECTIC PE BAZĂ DE CLORURĂ DE COLINĂ.

În capitolul 6, pentru sinteza nanoparticulelor de Pt utilizând tehnica PLAL a fost utilizat un solvent diferit, respectiv un solvent eutectic pe bază de clorură de colină și etilen glicol în raport molar de 1:2 (notat ILEG) și o soluție apoasă a acestuia cu etanol, în raport volumic 1:3. Au fost variați doi parametri ai metodei de sinteză pentru obținerea de Pt-NPs în scopul ajustării proprietăților optice și morfologice: RR și timpul de ablație, menținând fluența laserului constantă. Astfel, probele de Pt-NPs au fost produse aplicând o valoare a fluenței laserului de 2.3 J cm^{-2} , pentru patru valori ale RR diferite (3, 5, 7 și 10 Hz) variind timpul de ablație (20, 30 și 40 minute), dar menținând constant volumul inițial al mediului lichid (13 mL).

6.3.2. Studiul dependenței caracteristicilor Pt-NPs de rata de repetiție a laserului (RR)

a) ILEG pur

În Figura 6.4 sunt prezentate spectrele de transmisie optică ale unei serii de coloizi produși prin PLAL în ILEG pur ca mediu lichid, aplicând aceeași fluență laser de 2.3 J cm^{-2} , pentru o durată de ablație de 40 min și la diferite valori ale ratei de repetiție, respectiv de: 3,

5, 7 și 10 Hz (drept lichid de referință se folosește ILEG pur). Ca tendință generală, comparând spectrele între ele, se poate observa o scădere a valorilor de transmisie pe tot intervalul de măsurare odată cu creșterea ratei de repetiție. Acest fenomen se explică prin transferul crescut de energie de la raza laser la țintă și cantitatea crescută corespunzător de material ablat. În fiecare spectru individual se poate observa prezența a trei benzi distincte cu valori de transmisie reduse în raport cu regiunile din imediata lor apropiere. Prima dintre ele este delimitată aproximativ de la capătul cu lungimea de undă scurtă al intervalului măsurat la aproximativ 220 nm, cu un minim la aproximativ 205 nm, dar cu poziție diferită în fiecare spectru. A doua bandă este situată în intervalul aproximativ de la 230 nm la 250 nm, cu un minim de aproximativ 240 nm în spectrul Pt-NPs create la RR de 3 Hz, în timp ce pentru celelalte spectre această bandă este foarte slab pronunțată încât este dificil să le fie confirmată prezența. Limitele celei de-a treia benzi sunt între aproximativ 247 nm și 350 nm, cu un minim la aproximativ 290 nm. Trebuie remarcat faptul că, în timp ce limitele acestei benzi sunt diferite, poziția minimului este aproape aceeași.

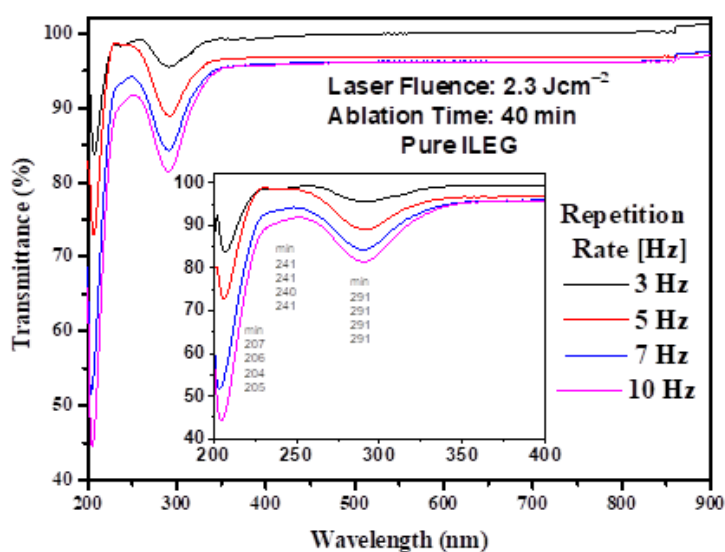


Figura 6.4. Spectre de transmisie optică produse cu 2.3 Jcm^{-2} pentru un timp de ablație de 40 de minute la diferite valori ale ratei de repetiție - 3, 5, 7 și, respectiv, 10 Hz.

Proprietățile morfologice ale probelor considerate au fost investigate prin măsurători HR-STEM iar rezultatele sunt prezentate în Figura 6.6 (I-IV). Imaginile ZC și TEM sunt prezentate în Figura 6.6-a,b și histogramele corespunzătoare (Fig. 6.6-c) au fost compilate pentru a determina distribuția dimensiunilor și valorile dimensiunii medii.

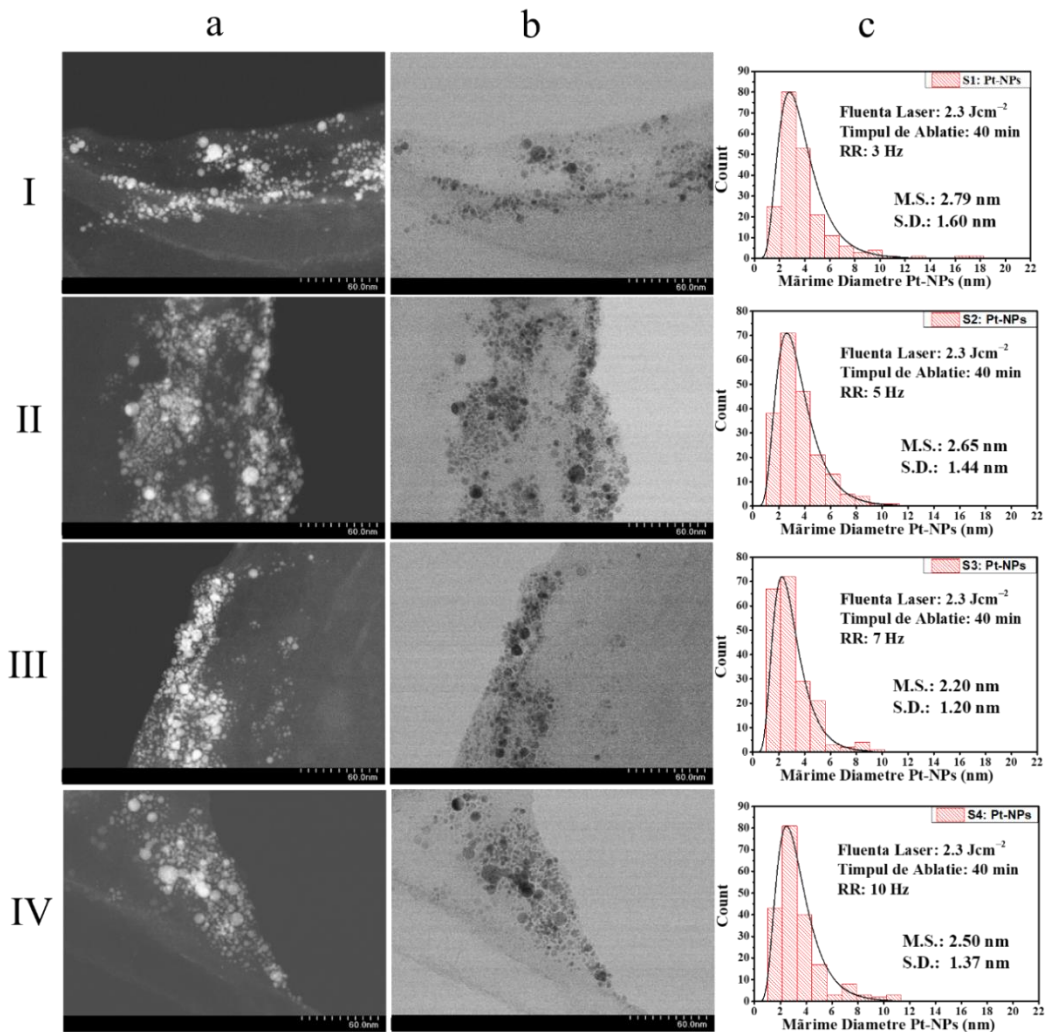


Figura 6.6. Imagini HR-STEM co-localizate pentru coloizii Pt-NPs obținuti în ILEG pur la fluență laser constantă de 2.3 Jcm^{-2} și timp de ablație de 40 de minute, pentru patru valori diferite ale RR – 3, 5, 7 și, respectiv, 10 Hz: a) imagini ZC, b) imagini TEM și c) distribuțiile corespunzătoare ale dimensiunilor nanoparticulelor

După cum se poate observa din imaginile co-localizate (ZC – Fig. 6.6 a, TEM – Fig. 6.6 b) forma Pt-NPs sintetizate este predominant sferică, nivelul de agregare este relativ scăzut și sunt în principal separate în toate probele. În această serie, Pt-NPs preparate cu RR de 7 Hz prezintă cea mai mică valoare a diametrului, de $2.20 \pm 1.20 \text{ nm}$, iar cele mai mari NPs, de $2.79 \pm 1.60 \text{ nm}$, au fost obținute prin aplicarea unei RR de 3 Hz. Acest fenomen ar putea fi atribuit manifestării efectului de fotofragmentare.

b) soluție de ILEG cu etanol (1:3)

În Figura 6.7 sunt ilustrate spectrele de transmisie optică a patru ansambluri de Pt-NPs sintetizate prin PLAL într-o soluție cu un raport 1:3 între ILEG și etanol pur (99.9 %). Cei patru coloizi sunt fabricați cu rate de repetiție de 3, 5, 7 și respectiv 10 Hz, menținând constanți ceilalți parametri tehnologici – fluență laser 2.3 Jcm^{-2} și timp de ablație de 40 de minute. În spectrul de Pt-NPs create cu valori ale RR de 3, 5 și 7 Hz, banda plasmonilor de aproximativ 290 nm caracteristică probelor individuale nu poate fi distinsă. Minimul benzii presupus a fi datorat unei tranziții între benzi la aproximativ 202 nm este clar pronunțat în toate cele patru spectre, iar banda cu minim în jur de 240 nm este greu de spus dacă există. Cele trei spectre ale Pt-NPs sintetizate cu 3 – 7 Hz RR sunt aproape paralele între ele. Arată că modificările ratei de repetiție în acest interval afectează cu greu procesul de ablație cu soluția aleasă. Pentru Pt-NPs create cu cea mai mare RR de 10 Hz, valorile de transmisie în aproape întregul interval de lungimi de undă măsurat sunt mai mici decât valorile lor corespunzătoare în celelalte trei spectre. Aceasta este legată de cantitatea crescută de material ablat asociată cu schimbul de energie crescut între fasciculul laser și țintă. Se păstrează gradul de manifestare al celor două benzi în jurul 202 nm, respectiv 240 nm. Cu toate acestea, în intervalul de la aproximativ 250 nm până la aproximativ 320 nm este clar vizibilă o bandă largă fără structură atribuită benzii caracteristice pentru rezonanța plasmonului de suprafață a Pt-NPs.

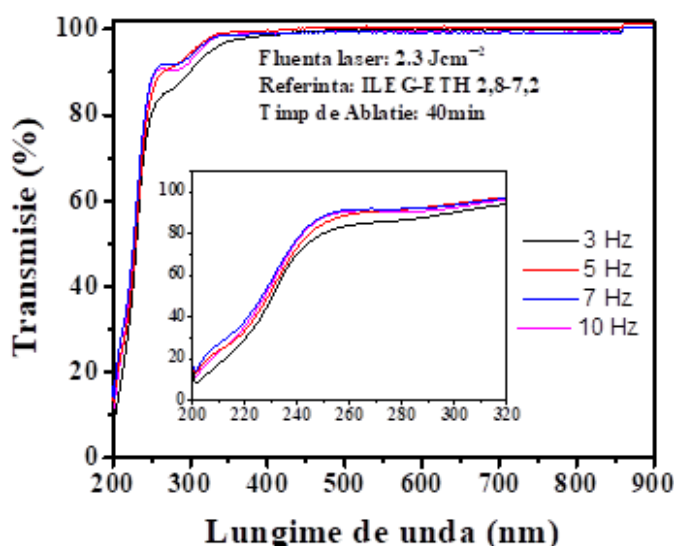


Figura 6.7. Spectre optice UV/Vis ale Pt-NPs produse de PLAL în soluție de ILEG și etanol (raport volumic 1:3) cu patru valori diferite ale ratei de repetiție – 3, 5, 7 și respectiv 10 Hz.

Figura 6.9 (I-IV) prezintă rezultatele obținute folosind analiza HR-STEM pentru a determina caracteristicile morfologice ale Pt-NPs. Imaginile co-localizate sunt organizate în mod similar cu cazul anterior când mediul lichid a fost reprezentat de ILEG pur (ZC și TE – Fig. 6.9a,b și histogramele corespunzătoare Fig. 6.9c).

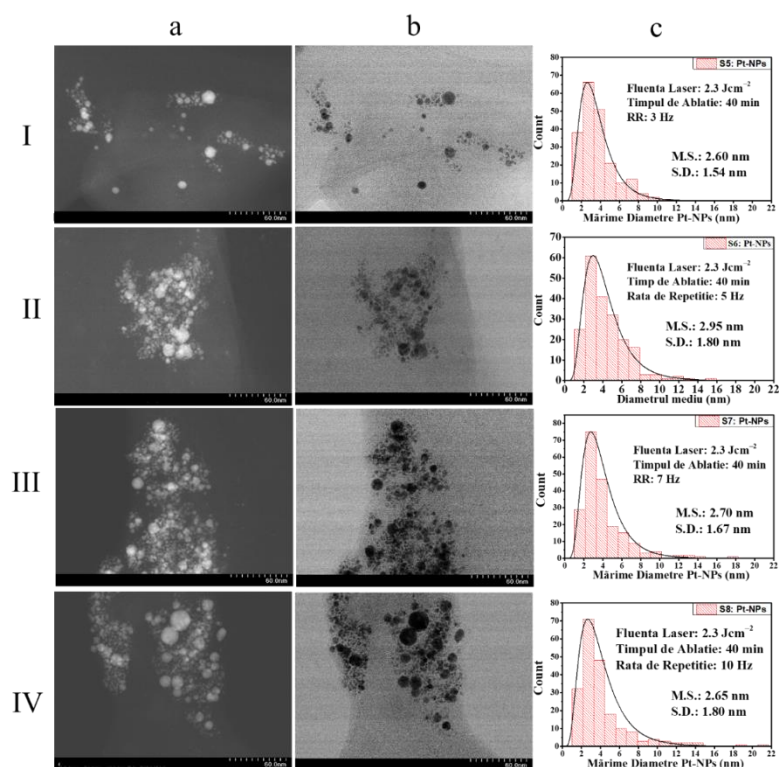


Figura 6.9. Imagini HR-STEM co-localizate pentru Pt-NPs obținuți în soluție de ILEG și etanol (1:3) la o fluență laser constantă de 2.3 Jcm^{-2} , timp de ablație de 40 de minute și patru valori diferite ale RR - 3, 5, 7 și respectiv 10 Hz: a) imagini ZC, b) imagini TEM și c) distribuțiile corespunzătoare ale dimensiunilor nanoparticulelor

Analizând imaginile de mai sus (ZC – Fig. 6.9a, TEM – Fig. 6.9b) nu se poate observa o formă diferită de cea sferică, iar nivelul de agregare este relativ scăzut. Cea mai mică valoare a diametrului mediu este de $2.60 \pm 1.54 \text{ nm}$ pentru Pt-NPs preparate cu RR de 3 Hz, iar cele mai mari NPs, de $2.95 \pm 1.80 \text{ nm}$, au fost obținute pentru Pt-NPs fabricate cu RR de 5 Hz. Cantitatea sporită de material ablat crește probabilitatea de a construi Pt-NPs mai mari, dar și probabilitatea de fotofragmentare. Cele două procese concurează și care dintre ele prevalează ar putea fi stabilit prin experiment.

6.3.5 Determinarea degradării

Spectroscopia FTIR a fost aplicată pentru a stabili modificările posibile ale solventului eutectic ILEG după iradierea acestuia în timpul procesului de ablație. În Figura 6.19 sunt prezentate două spectre ale ILEG înainte de procesul de ablație și ale coloidului produs după ablația de 40 min cu lungime de undă de 248 nm, fluență laser 2.3 J cm^{-2} și respectiv RR 7 Hz iar în Tabelul 6.4 sunt enumerate grupele funcționale relevante folosind spectroscopia FTIR. Compararea spectrelor a arătat potrivirea lor perfectă. Cercetările viitoare vor investiga în detaliu aceste aspecte. Picul FTIR situat între $3135\text{-}3690 \text{ cm}^{-1}$ este atribuit grupării O-H din clorura de colină și DES pe bază de etilenglicol, care este în acord cu alte date de literatură. [43,44] În spectrul soluției finale a coloidului în ILEG, apare aceeași grupare (O-H) care este neschimbată. În plus, maximele din regiunea $3000\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$ ILEG arată prezența benzilor de întindere C-H și CH_2 . Maximul de la 954 cm^{-1} se poate atribui grupării cuaternare de amoniu a ChCl și picul de la 1232 cm^{-1} reprezintă vibrația de întindere a legăturii C-N [45]. Prezența Cl în DES este evidențiată la 515 cm^{-1} , iar analiza FT-IR sugerează că procesul de ablație în ILEG nu conduce la formarea de noi grupări funcționale în amestec. Se poate astfel aprecia că acest mediu lichid utilizat în PLAL este stabil și nu apar procese de descompunere/degradare, cu apariția unor alți compuși noi.

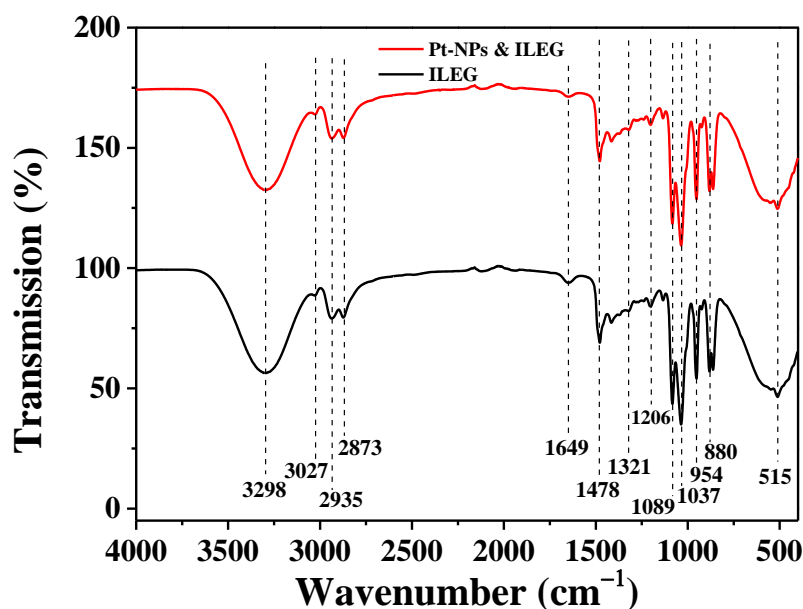


Figure 6.19. Spectre FTIR: ILEG pur – spectrul negru și Pt-NPs fabricate – spectrul roșu

A fost aplicată și spectroscopia Raman pe aceleași probe, așa cum este ilustrat în Figura 6.20. Examinând spectrele Raman ale compusului ILEG, se poate constata că

maximele caracteristice situate la 712, 861, 950, 1048, 1085, 1268, 1455, 2881, 2937, 2975 și 3030 cm^{-1} aparțin grupărilor corespunzătoare compusului ILEG [46]. Așa cum se poate observa analizând spectrele prezentate în Figura 6.20, nu se evidențiază o modificare vizibilă a picurilor în mediul lichid după iradierea cu fasciculul laser. În consecință, se poate considera în această etapă că interacțiunea fasciculului laser cu solvenul nu se modifică în interiorul compusului organic pentru a forma o nouă substanță. Rezultatele experimentale obținute prin spectroscopia FTIR și spectroscopia Raman demonstrează că procesul PLAL nu transformă compoziția și structura moleculară a mediului ILEG.

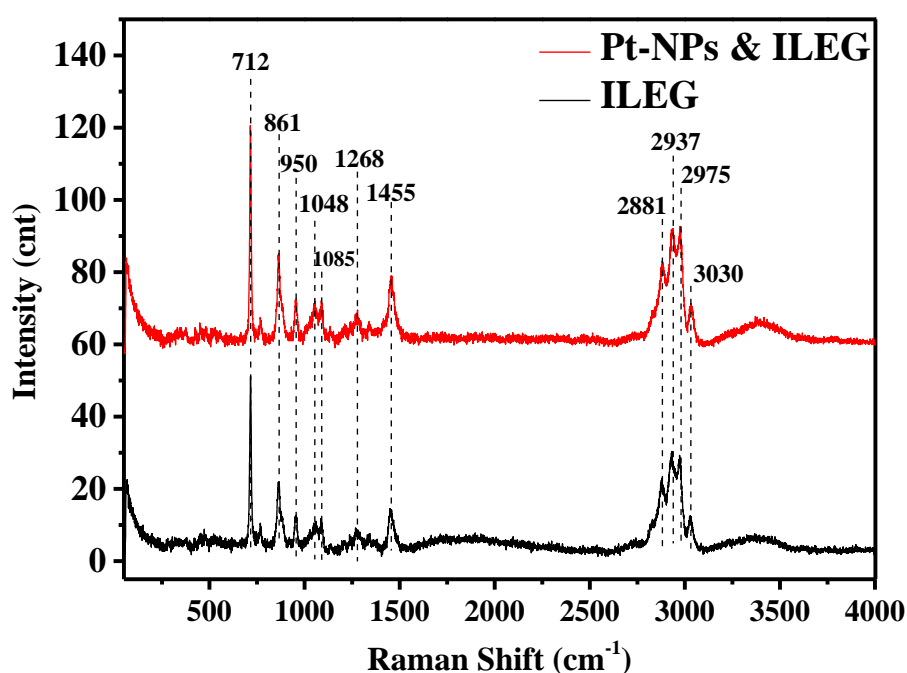


Figure 6.20. Spectre Raman: ILEG pur (curba neagră) și Pt-NPs sintetizate (curba roșie)

6.3.6. Aplicarea Pt-NPs sintetizate

În general, metalele nobile, inclusiv Pt, au fost considerate o perioadă îndelungată de timp substraturi inactive pentru metoda SERS. Totuși, datorită importanței platinei în special în cataliza eterogena, au fost efectuate investigații susținute în vederea utilizării sale ca substrat activ de lucru SERS [35–37].

În această secțiune, a fost studiat rolul activ al Pt-NPs în detectarea albastrului de metilen (MB) prin metoda SERS. În Figura 6.21 sunt prezentate spectrele Raman ale ambelor probe investigate, respectiv: MB pur și MB în prezența nanoparticulelor de Pt având dimensiunea medie de 2.2 nm, fabricate cu o fluență laser de 2.3 Jcm^{-2} , 7 Hz și timp de 40

min în ILEG pur. Picurile Raman situate la aproximativ 448 cm^{-1} și 1625 cm^{-1} au fost atribuite modurilor de îndoire a scheletului C-N-C și modurilor de întindere a legăturii C-C. După cum se poate observa în Figura 6.21, spectrul negru, benzile specifice ale pigmentului au intensități foarte scăzute și sunt dificil de identificat. Picurile MB au devenit mult mai pronunțate în prezența Pt-NP, datorită activității Pt-NPs în pigment (spectrul roșu). Picul MB prezintă o intensificare semnificativă la 1627 cm^{-1} , în timp ce maximum de la 448 cm^{-1} are o intensitate scăzută. Prin urmare, raportul dintre intensitățile MB absorbit în prezența și, respectiv, în absența substratului ($I_{\text{SERS}}/I_{\text{Ref}}$) este de 11.05 pentru picul caracteristic principal cu cea mai mare intensitate poziționată la 1625 cm^{-1} . Rezultatele obținute evidențiază o îmbunătățire semnificativă a semnalului, cu mai mult de un ordin de mărime.

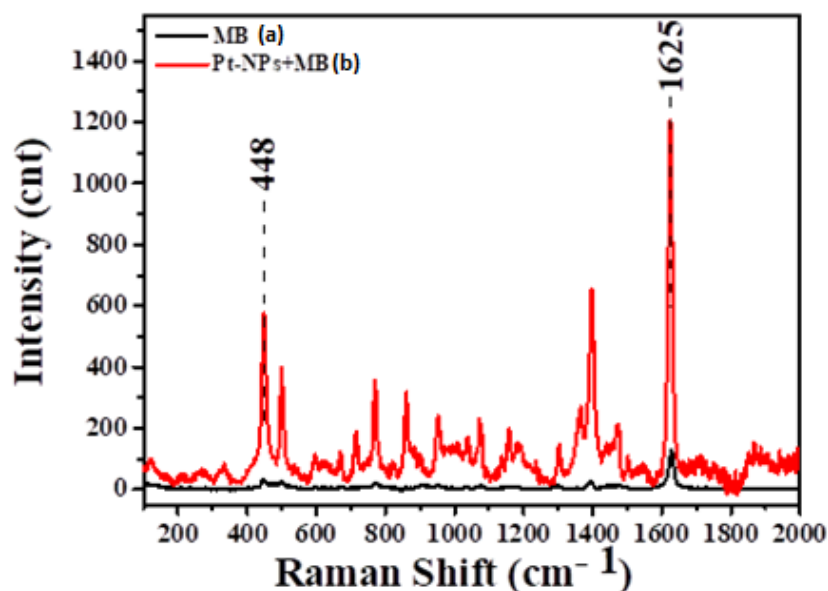


Figura 6.21. Spectre Raman pentru albastru de metilen pur (a) și soluție mixtă între Pt-NPs și albastru de metilen (b).

CONCLUZII

Un studiu vast al sintezei de Pt-NPs în diferiți solvenți precum apă bidistilată, soluție apoasă de etanol, soluție apoasă de izopropanol și solvent eutectic pe bază de clorură de colină și etilenglicol (raport molar 1:2), utilizând tehnica de ablație laser cu excimer KrF și optimizarea acesteia a fost realizat cu succes pentru prima dată.

A fost investigată pe de o parte, influența parametrilor laser, respectiv: fluența laserului, rata de repetiție (RR), energia transferată în lichid și țintă și timpul de ablație asupra procesului de fabricație, iar pe de altă parte au fost analizate în detaliu caracteristicile optice și morfologice ale Pt-NPs fabricate.

Spectroscopia UV/Vis a fost efectuată imediat după fiecare proces de ablație și au fost discutate spectrele corespunzătoare obținute în scopul determinării atât a proprietăților optice ale cât și a prezenței Pt-NPs în soluția coloidală.

Proprietățile morfologice au fost analizate folosind tehnica HR-STEM. S-au putut observa, pe baza imaginilor electronice achiziționate, nanoparticule de Pt având forme predominant sferice. Cele mai mici valori ale diametrului mediu pentru nanoparticulele sintetizate au fost determinate ca fiind: 2.2 nm în apă bidistilată, 1.7 nm în soluție cu o concentrație de 60 % etanol și respectiv 80 % izopropanol, și 2.2 nm când s-a utilizat solventul eutectic de tip ILEG. Aceste valori s-au obținut pentru o fluență laser de 2.3 Jcm^{-2} și o rată de repetiție de 10 Hz, însă în cazul utilizării solventului eutectic de tip ILEG, s-a aplicat o rată de repetiție de 7 Hz.

Pentru prima dată, s-a stabilit o creștere liniară a diametrului Pt-NPs în funcție de rata de repetiție aplicată pe parcursul sintezei, pentru o fluență a laserului de 2.3 Jcm^{-2} furnizată de laserul cu excimeri KrF, utilizând drept mediu lichid apa bidistilată.

Prezența Pt-NPs a fost demonstrată prin analize EDX, măsuratori ale distanței interplanare HR-STEM și complementar, prin analize XRD. Distanțele interplanare măsurate, având valorile de 0.23, 0.22, 0.19 și 0.12 nm, sunt specifice planurilor cristaline (111), (200) și (311) ale Pt-NPs cu structură FCC. Complementar, spectrometria de masă MS-DART a fost aplicată pentru identificarea masei atomice de Pt în soluția coloidală.

Metoda de sinteză a Pt-NPs, PLAL, prezentată în această teză de doctorat este o metodă fizică de tip “top-down”, relativ simplă și ecologică, putând fi cu ușurință transferată în domeniul industrial.

Bibliografie selectivă

Capitolul 1

- [1] *G. W. Yang*, “Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals”, *Progress in Materials Science*, **vol. 52**, Oct. 2006, pp. 648-698.
- [2] *A. Wazeer, A. Das, A. Sinha, A. Karmakar*, “Nanomaterials synthesis via laser ablation in liquid: A review”, *Journal of the Institution of Engineers*, **vol. 104**, Iul. 2022, pp. 413-426.
- [3] *T.H. Maiman*, “Stimulated optical radiation in ruby”, *Nature*, **vol. 187**, no. 493, 1960, pp. 134-136.
- [4] *L. Zhao, Z. Liu, D. Chen, F. Liu, Z. Yang, X. Li, H. Yu, H. Liu, W. Zhou*, “Laser synthesis and microfabrication of micro/ nanostructured materials toward energy conversion and storage”, *Nano-Micro Letters*, **vol. 13**, no. 49, Ian. 2021, pp. 1-48.
- [5] *N. T. K. Thanh, N. Maclean, S. Mahiddine*, “Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution”, *Chemical Reviews*, **vol. 114**, no. 15, Iul. 2014, pp. 7610-7630.
- [6] *I. W. Boyd*, “Thin Film Growth by Pulsed Laser Deposition”, *Laser in der Technik*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994, pp. 349-359.
- [7] *F. Mafuné, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow*, “Formation of gold nanonetworks and small gold nanoparticles by irradiation of intense pulsed laser onto gold nanoparticles”, *Journal of Physical Chemistry B*, **vol. 107**, no. 46, Oct. 2003, pp. 12589-12596.
- [8] *A. Bratovcic*, “Different applications of nanomaterials and their impact on the environment“, *SSRG International Journal of Material Science and Engineering (IJMSE)*, **vol. 5**, no. 1, Apr. 2019, pp. 1–7.
- [9] *K. Gajanan, S. N. Tijare*, “Applications of nanomaterials“, *Materials Today: Proceeding*, **vol. 5**, no. 1, 1093–1096.
- [10] *L. R. Khot, S. Sankaran, J. M. Maja, R. Ehsani, E. W. Schuster*, “Applications of nanomaterials in agricultural production and Crop Protection: A Review”, *Crop Protection*, **vol. 35**, Mai 2012, pp. 64–70.
- [11] *E. Roduner*, “Size matters: Why nanomaterials are different”, *Chemical Society Reviews*, **vol. 35**, no. 7, Mai 2006, pp. 583-592.
- [12] *M.G. Lines*, “Nanomaterials for practical functional uses”, *Journal of Alloys and Compounds*, **vol. 449**, no. 1-2, Ian. 2008, pp. 242–245.
- [13] *A. Gade, A. Ingle, C. Whiteley, M. Rai*, “Mycogenic metal nanoparticles: Progress and applications”, *Biotechnology Letters*, **vol. 32**, no. 5, Ian. 2010, pp. 593–600.
- [14] *C. Buzea, I. I. Pacheco, K. Robbie*, “Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity”, *Biointerphases*, **vol. 2**, no. 4, Dec. 2007, MR17-MR71.

[15] *M.A. Ashraf, W. Peng, Y. Zare, K. Y. Rhee*, "Effects of size and aggregation/agglomeration of nanoparticles on the interfacial/interphase properties and tensile strength of polymer nanocomposites", *Nanoscale Research Letters*, **vol. 13**, no. 214, Jul. 2018, pp. 1-7.

Capitolul 3

[1] *S. Moniri, M. R. Hantehzadeh, M. Ghoranneviss, M. A. Asadabad*, "Study of the optical and structural properties of Pt nanoparticles prepared by laser ablation as a function of the applied electric field", *Applied Physics*, **vol. 123**, no. 684, 2017, pp. 1-11.

[2] *M. I. Mendivil Palma, B. Krishnan, G. A. C. Rodriguez, T. K. Das Roy, D. A. Avellaneda, S. Shaji*, "Synthesis and Properties of Platinum Nanoparticles by Pulsed Laser Ablation in Liquid", *Journal of Nanomaterials*, **vol. 2016**, 2016, pp. 1-11.

[3] *N. Thondavada, R. Chokkareddy, G. G. Redhi*, "Green synthesis of platinum nanoparticles and their biomedical applications", *Green Metal Nanoparticles*, 2018, pp. 603-627.

[4] *B. Lu, Q. Liu, F. Nichols, R. Mercado, D. Morris, N. Li, P. Zhang, P. Gao, Y. Ping, S. Chen*, "Oxygen Reduction Reaction Catalyzed by Carbon-Supported Platinum Few-Atom Clusters: Significant Enhancement by Doping of Atomic Cobalt", *Research*, **vol. 2020**, 2020, pp. 1-12.

[5] *M. Stratmann, J. Müller*, "The mechanism of the oxygen reduction on rust-covered metal substrates", *Corrosion Science*, **vol. 36**, 1994, pp. 327-359.

[6] *T. Zhang, Y. Hu, Y. Zhou, X. Gong, Z. Wang, S. Zhang, M. Wang*, "Oxygen Reduction Reaction from Water Electrolysis Intensified by Pressure and O₂⁻ Oxidation Desulfurization", *Journal of The Electrochemical Society*, **vol. 165**, no. 5, 2018, pp. 139-147.

[7] *M. Liu, L. Wang, K. Zhao, S. Shi, Q. Shao, L. Zhang, X. Sun, Y. Zhao, J. Zhang*, "Atomically dispersed metal catalysts for the oxygen reaction: synthesis, characterization, reaction mechanisms and electrochemical energy applications", *Energy & Environmental Science*, **vol. 12**, 2019, pp. 2890-2923.

[8] *J. N. Tiwari, K. Nath, S. Kumar, R. N. Tiwari, K. C. Kemp, N. H. Le, D. H. Youn, J. Sung Lee, K. S. Kim*, "Stable platinum nanoclusters on genomic DNA-graphene oxide with a high oxygen reduction reaction activity", *Nature Communications*, **vol. 4**, no. 2221, 2013, pp. 1-7.

[65] *M. Hiramatsu, M. Hori*, "Preparation of dispersed platinum nanoparticles on a carbon nanostructured surface using supercritical fluid chemical deposition", *Materials*, **vol. 3**, 2010, pp. 1559-1572.

[66] *Y. W. Ma, Z. R. Liu, B. L. Wang, L. Zhu, J. P. Yang, X. A. Li*, "Preparation of graphene-supported Pt-Co nanoparticles and their use in oxygen reduction reactions", *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Mater.*, **vol. 51**, 2013, pp. 435-438.

[67] *S. Liang, Y. Xia, S. Zhu, S. Zheng, Y. He, J. Bi, M. Liu, L. Wu*, "Au and Pt co-loaded g-C₃N₄ nanosheets for enhanced photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation", *Appl. Surf. Sci.*, **vol. 358**, 2015, pp. 304-312.

[68] *Y. Fan, P. F. Liu, Z. J. Yang, T. W. Jiang, K. L. Yao, R. Han, X. X. Huo, Y. Y. Xiong*, "Bi-functional porous carbon spheres derived from pectin as electrode material for supercapacitors and support material for Pt nanowires towards electrocatalytic methanol and ethanol oxidation", *Electrochim. Acta.*, **vol. 163**, 2015, pp. 140-148.

[69] *W. Huang, H. Wang, J. Zhou, J. Wang, P. N. Duchesne, D. Muir, P. Zhang, N. Han, F. Zhao, M. Zeng, J. Zhong, C. Jin, Y. Li, S.T. Lee, H. Dai*, "Highly active and durable methanol oxidation electrocatalyst based on the synergy of platinum-nickel hydroxide-graphene", *Nat. Commun.*, **vol. 6**, no. 10035, 2015, pp. 1-8.

Capitolul 4

[12] *A. Tąta, B. Gralec, E. Proniewicz*, "Unsupported platinum nanoparticles as effective sensors of neurotransmitters and possible drug carriers", *Applied Surface Science*, **vol. 435**, 2018, pp. 256-264.

[13] *R. Gómez, J. Solla-Gullón, J.M. Pérez, A. Aldaz*, "Nanoparticles-on-electrode approach for in situ surface-enhanced Raman spectroscopy studies with platinum-group metals: Examples and prospects", *Journal of Raman Spectroscopy*, **vol. 36**, 2005, pp. 613-622.

[46] *J. Bandak, J. Petzold, H. Hatahet, A. Prager, B. Kersting, C. Elsner, B. Abel*, "Interconnected electrocatalytic Pt-metal networks by plasma treatment of nanoparticle-peptide fibril assemblies", *RSC Adv.*, **vol. 9**, 2019, pp. 5558–5569.

[47] *W. Ji, W. Qi, S. Tang, H. Peng, S. Li*, "Hydrothermal synthesis of ultrasmall Pt nanoparticles as highly active electrocatalysts for methanol oxidation", *Nanomaterials*, **vol. 5**, 2015, pp. 2203-2211.

[48] *M. Naresh Kumar*, "Green Synthesis and Characterization of Platinum Nanoparticles using *Sapindus mukorossi* Gaertn. Fruit Pericarp", *Asian Journal of Chemistry*, **vol. 29**, 2017, pp. 2541-2544.

[49] *M. Naresh Kumar*, " Green synthesis and characterization of platinum nanoparticles using *sapindus mukorossi* Gaertn. Fruit Pericarp" *Asian J. Chem.* **vol. 29**, 2017, pp. 2541-2544.

Capitolul 5

[31] *A. Tąta, B. Gralec, E. Proniewicz*, „Unsupported platinum nanoparticles as effective sensors of neurotransmitters and possible drug carriers”, *Appl. Surf. Sci.*, **vol. 435**, 2018, pp. 256-264.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.100>.

[32] *Z.Q. Tian, Z.L. Yang, B. Ren, J.F. Li, Y. Zhang, X.F. Lin, J.W. Hu, D.Y. Wu*, „Surface-enhanced Raman scattering from transition metals with special surface morphology and nanoparticle shape”, in: *Faraday Discuss.*, **vol. 132**, 2006, pp. 159-170. <https://doi.org/10.1039/b507773g>.

[33] *R. Gómez, J. Solla-Gullón, J.M. Pérez, A. Aldaz*, „Nanoparticles-on-electrode approach for in situ surface-enhanced Raman spectroscopy studies with platinum-group metals: Examples and prospects”, *J. Raman Spectrosc.*, **vol. 36**, 2005, pp. 613-622. <https://doi.org/10.1002/jrs.1377>.

Capitolul 6

[35] *R. Gómez, J. Solla-Gullón, J.M. Pérez, A. Aldaz*, Nanoparticles-on-electrode approach for in situ surface-enhanced Raman spectroscopy studies with platinum-group metals: Examples and prospects, *J. Raman Spectrosc.* **vol. 36**, 2005, pp. 613-622. <https://doi.org/10.1002/jrs.1377>.

[36] *E. Kämmer, T. Dörfer, A. Csáki, W. Schumacher, P.A. da Costa Filho, N. Tarcea, W. Fritzsche, P. Rösch, M. Schmitt, J. Popp*, Evaluation of colloids and activation agents for determination of melamine using UV-SERS, *J. Phys. Chem. C.*, **vol. 116**, 2012, pp. 6083–6091.
<https://doi.org/10.1021/jp211863y>.

[37] L. Deng, M.T. Nguyen, T. Yonezawa, „Sub-2 nm Single-Crystal Pt Nanoparticles via Sputtering onto a Liquid Polymer”, *Langmuir*, vol. 34, 2018, pp. 2876–2881. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b04274>.

[43] N. Peeters, K. Janssens, D. de Vos, K. Binnemans, S. Riaño, „Choline chloride–ethylene glycol based deep-eutectic solvents as lixiviants for cobalt recovery from lithium-ion battery cathode materials: Are these solvents really green in high-temperature processes?”, *Green Chem.*, vol.24(17), 2022, pp. 6685–6695. doi:10.1039/d2gc02075k.

[44] S.L. Perkins, P. Painter, C.M. Colina, „Molecular dynamic simulations and vibrational analysis of an Ionic liquid analogue”, *J. Phys. Chem. B*, vol. 117(35), 2013, pp. 10250–10260. doi:10.1021/jp404619x.

[45] M. Saha, M.S. Rahman, M.N. Hossain, D.E. Raynie, M.A. Halim, „Molecular and spectroscopic insights of a choline chloride based therapeutic deep eutectic solvent”, *J. Phys. Chem. A*, vol.124(23), 2020, pp. 4690–4699. doi:10.1021/acs.jpca.0c00851.

[46] C. Rong, X. Juncai, W. Xinyang, M. Qiang, S. Huaneng, Y. Weiwei, X. Qian, „Electrochemical Characteristics and Transport Properties of V(II)/V(III) Redox Couple in a Deep Eutectic Solvent: Magnetic Field Effect”, *Front. Chem.*, vol. 8, 2020, articol 619. doi.org/10.3389/fchem.2020.00619

LISTĂ DE LUCRĂRI PUBLICATE ÎN REVISTE COTATE ISI:

1. G. Li, A. Iakunkov, N. Boulanger, **O.A. Lazăr**, M. Enăchescu, A. Grimm, A. V. Talyzin, “Activated carbons with extremely high surface area produced from cones, bark and wood using the same procedure”, *RSC Advances*, Vol. 13(21), pp. 14543-14553, 2023.
2. **O. A. Lazăr**, A. S. Nikolov, C. C. Moise, G. V. Mihai, M. Prodana, M. Enăchescu, “KrF excimer laser for Pt–NPs synthesis by PLAL in isopropanol solution and their use in a SERS application”, *Journal of Materials Research and Technology*, Vol. 24(4), pp. 7135-7152, 2023.
3. **O. A. Lazăr**, A. S. Nikolov, C. C. Moise, S. Rosoiu, M. Prodana, M. Enăchescu, “Fabrication of Pt nanoparticles by nanosecond pulsed laser ablation in aqueous solution of ethanol using KrF excimer laser”, *Applied Surface Science*, Vol. 609, 155289, 2023.
4. **O. A. Lazăr**, C. C. Moise, A. S. Nikolov, L. B. Enache, G. V. Mihai, M. Enachescu, “The Water-Based Synthesis of Platinum Nanoparticles Using KrF Excimer Laser Ablation”, *Nanomaterials*, Vol. 12(3), 348, 2022.

5. A. T.S.C. Brandão, S. Rosoiu, R. Costa, **O. A. Lazăr**, A. F. Silva, L. Anicai, C. M. Pereira, M. Enăchescu, “Characterization and electrochemical studies of MWCNTs decorated with Ag nanoparticles through pulse reversed current electrodeposition using a deep eutectic solvent for energy storage applications”, *Journal of Materials Research and Technology*, Vol. 15, pp. 342-359, 2021.
6. C. C. Moise, L. B. Enache, V. Anăstăsoaie, **O. A. Lazăr**, G. V. Mihai, M. Bercu, M. Enăchescu, “On the growth of copper oxide nanowires by thermal oxidation near the threshold temperature at atmospheric pressure”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 886, pp. 161130, 2021.
7. C. C. Moise, L. Rachmani, G. Mihai, **O. Lazăr**, M. Enăchescu, N. Naveh, “Pulsed Laser Deposition of SWCNTs on Carbon Fibres: Effect of Deposition Temperature”, *Polymers*, Vol. 13(7), pp.1138, 2021.
8. A. Barra, **O. Lazăr**, A. Pantazi, M. J. Hortigüela, G. Otero-Irurueta, M. Enăchescu, E. Ruiz-Hitzky, C. Nunes, P. Ferreira, “Joining Caffeic Acid and Hydrothermal Treatment to Produce Environmentally Benign Highly Reduced Graphene Oxide”, *Nanomaterials*, vol. 11(3), pp. 732, 2021.
9. A. Cernat, A. Petica, V. Anastasoiaie, **O. Lazăr**, S. J. Györfi, M. B. Irimes, G. Stefan, M. Tertis, Marius Enachescu b, Liana Anicăi b, Cecilia Cristea a, “Detection of hydrogen peroxide involving bismuth nanowires via template-free electrochemical synthesis using deep eutectic solvent”, *Electrochemistry Communications*, Vol. 121, pp. 106869, 2020.
10. **O. A. Lazăr**, A. Marinoiu, M. Raceanu, A. Pantazi, G. Mihai, M. Varlam, M. Enachescu, “Reduced Graphene Oxide Decorated with Dispersed Gold Nanoparticles: Preparation, Characterization and Electrochemical Evaluation for Oxygen Reduction Reaction”, *Energies*, Vol. 13(17), pp. 4307, 2020.
11. G. Melinte, A.Cernat, A. Petica, **O. Lazăr**, M. Enachescu, L. Anicai, C. Cristea, “Electrochemical Non-Enzymatic Detection of Glucose Based on 3D Electroformed Copper on Ni Foam Nanostructures”, *Materials*, Vol. 13(12), pp. 2752, 2020.
12. A. Stanke, V. Kampars, **O.A. Lazăr**, M. Enachescu, “Preparation and Characterization of Fe₂O₃/ SBA-15 for Fischer-Tropsch Process”, *Key Engineering Materials*, Vol 850, pp.144-150, 2020.

13. A. T. S. C. Brandão, L. Anicai, **O. A. Lazăr**, S. Rosoiu, A. Pantazi, R. Costa, M. Enachescu, C. M. Pereira, A. F. Silva, "Electrodeposition of Sn and Sn Composites with Carbon Materials Using Choline Chloride-Based Ionic Liquids", *Coatings*, Vol. 9(12), pp. 798, 2019.
14. A. Barra, N. M. Ferreira, M. A. Martins, **O. Lazăr**, A. Pantazi, A. A. Jderu, S. M. Neumayer, B. J. Rodriguez, M. Enăchescu, P. Ferreira, C. Nunes, "Eco-friendly preparation of electrically conductive chitosan - reduced graphene oxide flexible bionanocomposites for food packaging and biological applications", *Composites Science and Technology*, Vol. 173, pp. 53-60, 2019.
15. S. Inaba, R. Arai, G. Mihai, **O. Lazăr**, C. Moise, M. Enachescu, Y. Takeoka, V. Vohra, "Eco-Friendly Push-Coated Polymer Solar Cells with No Active Material Wastes Yield Power Conversion Efficiencies over 5.5", *ACS Appl Mater Interfaces*, Vol. 20(11), pp. 10785-10793, 2019.
16. M. Iovu, V. Verlan, O. Bordian, M. Enăchescu, A. Popescu, D. Savastru, L. B. Enache, S. Roşoiu, M. Bardeanu, **O. A. Lazăr**, G. Mihai, "Synthesis of glassy composite $As_{0.63}S_{2.70}Sb_{1.37}Te_{0.30}$ and its physical properties", *Optoelectronics and Advanced Materials, Rapid Communications*, 2022, nr. 11-12(16), pp. 538-544. ISSN 1842-6573.
17. O. V. Iaseniuc, M. S. Iovu, A. Pantazi, **O. A. Lazăr**, C. C. Moise, M. Enăchescu," Assessing the structural properties of $GexAs_xSe_{1-2x}$ chalcogenide systems through cross-correlated STEM, XRD and micro-Raman studies", *Optoelectronics and Advanced Materials - Rapid Communications*, 15, 9-10, September-October 2021, pp.498-503 (2021).
18. M. Iovu, I. Culeac, V. Verlan, Olga Bordian, M. Enachescu, A. A. Popescu, D. Savastru, **A. Lazăr**, "Synthesis and optical properties of the glassy compound $As_{0.63}S_{2.70}Sb_{1.37}Te_{0.30}$ ", *Chalcogenide Letters* Vol. 20, No. 5, p. 387 - 392 (2023).

Capitole de Cărți

19. **O. A. Lazăr**, A. S. Nikolov, C. C. Moise, M. Enăchescu,"Pulsed Laser Ablation in Liquids for fabrication of noble metal nanostructures", în *Laser Ablation*, IntechOpen,

United Kingdom, 2023 (under publication, <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.111550>).

20. A. Marinoiu, G. Mihai, **O. A. Lazăr**, S. Roşoiu, M. Prodana, C. Sisu, M. Răceanu, M. Enăchescu, "Facile preparation of graphene-supported platinum-cobalt nanoparticles and their use as electrocatalyst in PEM fuel cells" în *Nanomaterials – functional properties and applications*, ed. Academiei Române, Bucureşti, 2020, vol. 9-38.

LISTĂ DE PREZENTĂRI LA CONFERINŢE INTERNAŢIONALE

1. L. B. Enache, G. Mihai, **O. Lazăr**, S. Rosoiu, A. G. Pantazi, C. Moise, A. A. Messina, M. Enachescu, Stress analysis by XRD and Raman on different semiconductor substrates, 9th International Congress on Microscopy & Spectroscopy (INTERM), 21-29 apr 2022, (P), Oludeniz, Turcia.
2. A. Barra, C. Ruiz-García, C. Bratu, **O. Lazăr**, G. Mihai, M. Darder, P. Aranda, M. Enăchescu, C. Nunes, P. Ferreira, E. Ruiz-Hitzky, "Eco-friendly synthesis of a porous graphene-like material supported on clay", NanoSpain2023, (P), April 25-28, 2023, Tarragona (Spain)
3. G. Mihai, C. Moise, **O. Lazăr**, V. Anastasoie, L. B. Enache, S. Rosoiu, M. Vardaki, A. Pantazi, M. Enachescu, *GaN NANOSTRUCTURING*, The 5th International Conference New Trends on Sensing - Monitoring - Telediagnosis for Life Sciences NT-SMT-LS 2020, 3-4 Iulie NOMARES, Bucureşti, România, ONLINE, (OP) O.4.3.
4. **O. Lazăr**, C. Moise, G. Mihai, L. B. Enache, A. Pantazi, M. Enachescu, *Heavy Metals Ions Detection on Azulene-Azothiadiazole Based CMEs*, The 5th International Conference New Trends on Sensing - Monitoring - Telediagnosis for Life Sciences NT-SMT-LS NOMARES, 3-4 Iulie 2020, Bucureşti, România, ONLINE, (OP) O.4.6. – **premiul I pentru cea mai bună prezentare orală.**
5. L. B. Enache, C. Moise, V. Anastasoie, G. Mihai, **O. Lazăr**, E. M. Ungureanu, L. Anicai, M. Enachescu, *Platinum Nanoparticles as Smart Catalyst Synthesized by KrF Laser Ablation in Liquids*, 9th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries, (P), May 8th – 11th, 2019, Târgovişte.

6. A. Petica, V. Anastasoiaie, **O. Lazăr**, M. Enăchescu, T. Visan, L. Anicai, Electrochemical synthesis of 1D bismuth nanostructures using deep eutectic solvents, 21st Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, (P), 4 – 7 Septembrie, 2019, Constanța.
7. M. Prodana, D. Ionita, C. Moise, **O. Lazăr**, M. Enăchescu, Carbon nano-onions in biomedical applications, 21st Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, (P), 4 – 7 Septembrie, 2019, Constanța.
8. A. Cojocaru, S. P. Rosoiu, **O. Lazăr**, G. Mihai, A. Pantazi, M. Enachescu, L. Anicai, T. Visan, Electrodeposition of nickel-cobalt Alloy / MWCNT composite coatings involving deep eutectic solvents, 21st Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, (P), 4 – 7 Septembrie, 2019, Constanța.
9. G. Mihai, C. Moise, A. Pantazi, **O. Lazăr**, Ș. Marin and M. Enăchescu “Manufacturing and dispersion of SWCNTs as a prerequisite for nanodevice building using Electron Beam Lithography”, Bucharest CA 15107 Fall Meeting on Multi-Functional Nano-Carbon Composite Materials, 6-7 Septembrie 2018, University Politehnica of Bucharest, Bucuresti, Romania. (P);
10. A. Marinoiu, **O. A. Lazăr**, A. Pantazi, G. Mihai and M. Enachescu “Platinum decorated reduced graphene oxide for PEM fuel cells applications”, Bucharest CA 15107 Fall Meeting on Multi-Functional Nano-Carbon Composite Materials, 6-7 Septembrie 2018, University Politehnica of Bucharest, Bucuresti, Romania. (P);
11. G. Mihai, C. Moise, A. Pantazi, A. Jderu, O. Tutunaru, R. Mesterca, **O. Lazăr**, A. Pumnea, D. Dorobantu and M. Enachescu “Optimization of PMMA Processing as a prerequisite for nanodevice building using Electron Beam Lithography”, International Conference CHIMIA 2018 “New Trends in Applied Chemistry” - Ovidius University of Constanta , 24-26 Mai 2018, Constanta, Romania. (OP);
12. A. Pantazi, A. Jderu, R. Mesterca, G. Mihai, **O. Lazar**, S. Marin, O. Tutunaru, D. Dorobantu, A. Pumnea and M. Enachescu “Adhesive properties studies of f-SWCNTs based nanocomposite thin films”, International Conference CHIMIA 2018 “New Trends in Applied Chemistry” - Ovidius University of Constanta, 24-26 Mai 2018, Constanta, Romania. (OP);