

Teza, în ansamblul său, însumează 170 de pagini din care un sfert este dedicat unui amplu studiu bibliografic, structurat în 8 subcapitole referitoare la:

- Proprietățile și metodele de obținere a grafenei prin exfoliere, metode electrochimice și depunere chimică din faza de vapori (CVD);
- Metodele de funcționalizare covalentă și non-covalentă ale grafenei pentru stabilizarea fulgilor de grafenă sau oxid de grafenă sub formă de dispersii stabile, modul de utilizare ca filler a grafenei funcționalizate în matrici polimerice; de asemenea, sunt analizate proprietățile mecanice și electro-optice precum și potențialul acestor materiale pentru diverse aplicații.
- Metodele de sinteză ale doturilor de carbon prin tehnici „top-down” (utilizând metode hidrotermale/solvotermale, electrochimice) și „bottom-up” (plecând de la precursori pe bază de molecule organice mici sau polimerice), proprietățile optice și de emisie a fluorescenței specifice doturilor de carbon;
- Metodele de obținere, caracterizare și aplicațiile nanocompozitelor formate din carbon și matrici polimerice pe bază de poli(3-hexil)tiofen și polidioxitiofen:polistirensulfonat. Sunt prezentate proprietățile acestor polimeri. De asemenea, este prezentat stadiul cercetării pentru aplicații ce includ tranzistori organici cu efect de câmp, memristori, filme nanocompozite cu aplicații în ecranare electromagnetică și metode de obținere a aerogelurilor pe bază de grafenă. Avantajele nanocompozitelor polimerice pe grafena fiind evidențiate prin studii din literatura de specialitate.

Partea a-II-a a tezei, consacrată contribuției originale este structurată în cinci mari capitole.

Capitolul 2 prezintă obiectivele, strategia adoptată pentru îndeplinirea acestora, elementele de originalitate și rezultatele obținute.

Capitolul 3 intitulat “Precursori grafitici” prezintă experimentările efectuate pentru obținerea nanomaterialelor grafenice utilizate în continuare ca filleri în matrici polimerice. În prima parte este prezentată prepararea oxidului de grafenă prin metoda Hummers în șapte variante ale rețetei de bază și procesul de purificare. Dimensiunile, morfologia și structura oxidului de grafenă (GO) și a oxidului de grafenă redus (RGO) obținute experimental au fost determinate folosind microscopia electronică de baleiaj (SEM), microscopia de forță atomică (AFM), microscopia electronică de transmisie (TEM) sau cea de înaltă rezoluție (HRTEM),

spectrometrie FTIR, Raman și difracție de raze X. Fulgii monoatomici de GO obținuți au grosimea de 1.05 nm și respectiv 2.11 nm pentru două straturi suprapuse; grosimea măsurată pentru 2 straturi monoatomice RGO suprapuse este 0.83 nm, iar cea corespunzătoare unui strat monoatomic de RGO este de 0.4-0.41 nm. Sunt prezentate și câteva exemple ale utilizării oxidului de grafenă obținut experimental în dispozitive pe bază de senzori.

În partea doua a acestui capitol este prezentată sinteza doturilor de carbon în trei variante experimentale, modul de purificare și mecanismul de formare al doturilor de carbon. Capitolul se încheie cu caracterizarea morfologică, analiză prin tehnici FTIR, Raman, difracție cu raze X. Proprietăților optice ale doturilor obținute experimental au fost evaluate din spectrele de absorbție UV-Vis și din spectrele de fotoluminescență. Astfel, doturile de carbon obținute prin sinteză din propilencarbonat au diametrul mediu de 4-5 nm, iar cele obținute din etilencarbonat au dimensiuni cuprinse între 2 și 5 nm; ambele tipuri prezintă fotoluminescență intensă.

Capitolul 4 prezintă în detaliu experimentările pentru obținerea nanocompozitului grafenă/poli (3-hexil)tiofen (P3HT). Este prezentată metoda de funcționalizare covalentă a grafenei cu tetrametilxililen diizocianat (TMXDI) și reducerea ulterioară. Avantajul utilizării unui izocianat alifatic este stabilizarea grafenei funcționalizate cu acest izocianat în cloroform. Filmele din grafenă/poli 3-hexil tiofen au fost caracterizate morfologic, structural și electric (spectrometrie SEM, AFM, UV-Vis, FTIR, Raman, difracție de raze X, curbe curent-tensiune sub iluminare).

Filmele depuse din soluții cu concentrații de 0.35% pe substraturi de SiO_2/Si au o grosime medie cuprinsă între 20-80 nm și au fost evaluate în două dispozitive de tip tranzistori organici cu efect de câmp (OFET). Dispozitivele realizate experimental pot fi utilizate ca fotodetectori în domeniul UV-Vis-NIR ("near infrared"). Curbele curent-tensiune (I-V) sub iluminare au indicat o sensibilitate a detectorului IRGO/P3HT în domeniul UV-Vis de aproximativ cinci ori mai mare decât răspunsul dispozitivelor fabricate numai cu P3HT.

De asemenea, este descrisă metoda de preparare a nanocompozitului format din P3HT- doturi de carbon (GQD/P3HT), metodele de prelucrare în filme pentru obținerea unor structuri interdigitate (IDT) și măsurătorile electrice efectuate pe aceste structuri, pentru evaluarea proprietăților de transport și a efectului memristiv. Pe baza datelor experimentale este explicat mecanismul de conducție în dispozitive realizate cu filme de nanocompozite GQD-P3HT.

Capitolul 5 prezintă experimentările pentru obținerea nanocompozitului din grafenă/polistiren:sulfonat (PEDOT:PSS). Dispersarea directă a fulgilor de grafenă în matricea polimerică este dificilă, pentru că nu duce la obținerea unui compozit omogen. O metodă eficientă și simplă utilizată a fost dispersarea oxidului de grafenă (GO) în soluția apoasă de PEDOT:PSS, urmată de reducerea acestuia. Datorită grupărilor polare GO a fost ușor dispersat în soluția apoasă de PEDOT:PSS, iar reducerea acestuia a fost făcută în soluție, utilizând agenți reducători pe bază de hidrazină, borohidru de sodiu sau acid iodhidric. Reducerea a fost efectuată și în film uscat utilizând hidrazină, parțial prin încălzire la temperaturi de 80-100°C sau combinat. O metodă eficientă de reducere in situ a oxidului de grafenă este utilizarea combinată a temperaturii și hidrazinei (utilizarea vaporilor de hidrazină) în prezența filmului uscat. Avantajul metodei constă în protejarea substratului flexibil (PET), care nu este afectat de temperatură sau de vaporii de hidrazină

Este prezentată metoda de preparare a filmelor subțiri, caracterizarea proprietăților nanocompozitului obținut, metoda de obținere a filmelor flexibile laminate într-o structură sandwich în folii de PET ce pot fi utilizate ca scut de ecranare electromagnetică. Măsurătorile efectuate pe filme laminate GO/PEDOT:PSS cu grosimi de 50-60 micrometri și filme RGO/PEDOT:PSS cu grosimi de 10-20 micrometri au arătat că compozitul GO/PEDOT:PSS obținut oferă o ecranare situată între 22 și 25 dB, asemănătoare cu atenuarea introdusă de aluminiu, care este în domeniul 26 și 30 dB. În cazul compozitelor RGO/PEDOT:PSS, ecranarea este îmbunătățită cu 5-10 dB, pe măsură ce crește cantitatea de filler (RGO) în matricea polimerică.

Nanocompozitele RGO/PEDOT:PSS îmbină atât proprietățile conductive ale celor două materiale cât și un grad de percolare ridicat între filler și matricea polimerică. Avantajul soluției de polimer PEDOT:PSS este că poate fi depus pe substraturi din soluție apoasă sau în amestec cu solvenți prin turnare, spinare, imersie sau printare.

Capitolul 6 prezintă experimentările pentru obținerea și caracterizarea aerogelurilor compozite grafenă-polianilină (GA-PANI), a aerogelurilor compozite pe bază de grafenă decorate cu doturi de carbon (GA-CDs) și a aerogelurilor pe bază de grafenă-SiO₂(GA) cu proprietăți specifice, orientate spre aplicații țintă. Ca referință a fost luat un aerogel comercial pe bază de grafenă (Graphene Supermarket).

Dispersia de oxid de grafenă (GO), utilizată la obținerea aerogelurilor a fost preparată prin ultrasunarea oxidului de grafit în apă deionizată timp de 1 oră la frecvențe combinate de 25/45

kHz, pentru obținerea unei concentrații de 4 mg/ml. Doturile de carbon (GQD) au fost preparate din etilen carbonat (EC) prin metoda hidrotermală, urmata de dispersare în etanol la o concentrație de 2 mg/ml. Polianilina (PANI) a fost preparată prin polimerizarea anilinei în prezența de persulfat de amoniu.

Este descrisă prepararea aerogelurilor prin metoda sol-gel urmată de tratamentul hidrotermal pentru cele trei tipuri de aerogeluri. Atât precursorii utilizați cât și aerogelurile obținute au fost caracterizate morfologic și structural.

Este prezentat mecanismul de formare al gelului umed format din oxid de grafenă/doturi de carbon. Precipitarea oxidului de grafenă în soluție apoasă poate fi explicat prin formarea punților de hidrogen între grupările polare, aflate de-o parte și de alta în planul sp^2 (epoxi) și grupările polare (pasivante), existente pe suprafața doturilor de carbon (hidroxi și carboxil). Astfel, fulgii GO pierd proprietățile hidrofile prin blocarea lor cu doturi de carbon, pierzând stabilitatea în apă.

Proprietățile aerogelurilor au fost evaluate în aplicații țintă orientate pentru absorbția de solvenți, proprietăți de ecranare electromagnetică sau senzori de presiune. Aerogelurile GA și GA/CD (10:1) au fost testate pentru evaluarea capacității de absorbție la solvenți organici cu polarități diferite. aerogelul pe bază de grafenă (GA) are o absorbție îmbunătățită pentru solvenții nepolari (toluen și diclorbenzen), în timp ce aerogelul format din grafenă-doturi de carbon (GA/GQD) prezintă o absorbție îmbunătățită pentru solvenți polari (NMP, izopropanol și THF). O explicație posibilă poate fi dată de faptul că prin prezența doturilor de carbon dopate cu azot în aerogelul GA/GQD este indus un grad mai ridicat de hidrofilie, comparativ cu aerogelul GA. Aerogelul comercial Graphene Supermarket a fost evaluat ca senzor de presiune prin decoararea acestuia cu dioxid de staniu și nitrura de galiu.

Lucrarea se încheie cu concluzii finale și perspective prezentate în **capitolul 7**, care sintetizează rezultatele experimentale obținute, evidențiind intențiile pentru cercetări viitoare.