

## REZUMAT RAPORT STIINTIFIC SINTETIC INTERMEDIAR

privind implementarea proiectului in perioada iunie-decembrie 2021

### • ETAPA 1

#### WP1. Prepararea si caracterizarea nanomaterialului pe baza de chitosan/grafene obtinut prin exfoliere electrochimica

*Activitatea 1.1: Prepararea materialului nanocompozit pe baza de chitosan si grafene*

*Activitatea 1.2: Caracterizarea morfologica si structurala a materialului nanocompozit pe baza de chitosan si grafene*

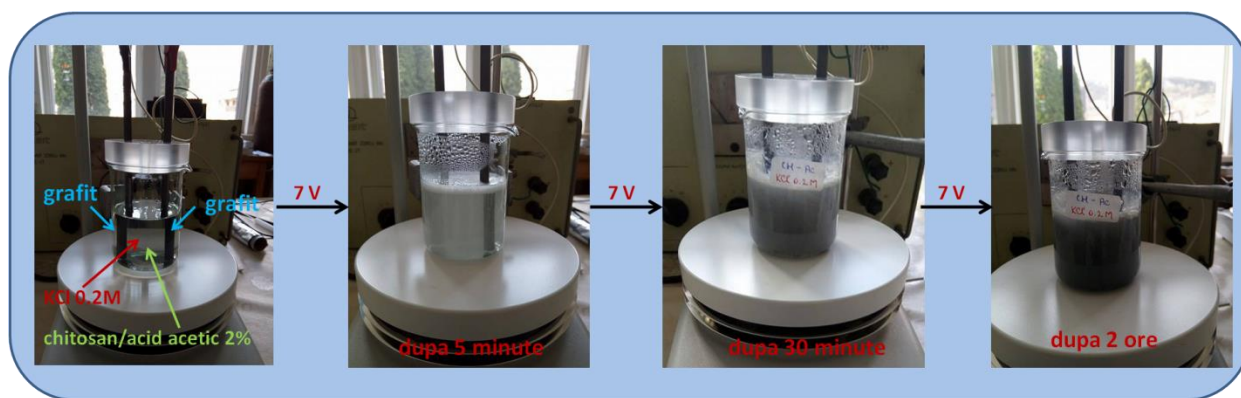
#### WP2. Optimizarea procesului de proiectare a electrozilor modificati

*Activitatea 1.3: Electrozi de carbune sticlos avand suprafata activa modificata cu noul material nanocompozit pe baza de chitosan si grafene*

*Activitatea 1.4: Electrozi serigrafati avand suprafata activa modificata cu noul material nanocompozit pe baza de chitosan si grafene*

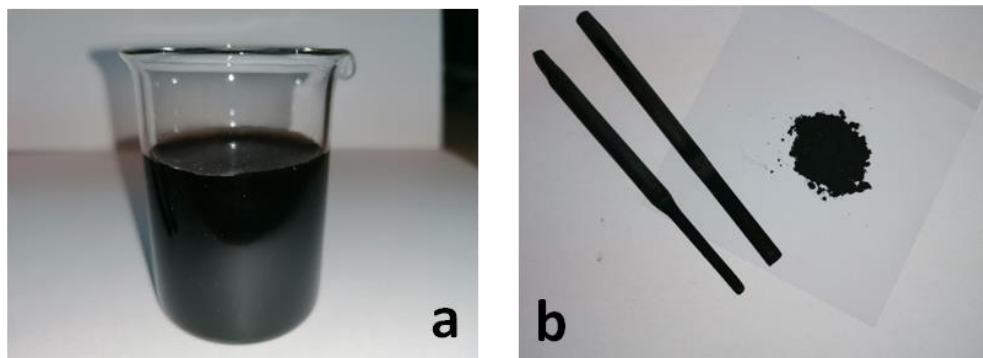
#### Activitatea 1.1: Prepararea materialului nanocompozit pe baza de chitosan si grafene

Primul pas in cadrul proiectului a fost reprezentat de sinteza materialului de lucru, adica a nanocompozitului pe baza de chitosan si grafene. Materialele pe baza de carbon ocupa o pozitie fruntasa in multe domenii de cercetare datorita remarcabilelor proprietati fizice, mecanice si electrice, dar si datorita activitatii catalitice/electro-catalitice exceptionale. Capacitatea de a fi combinate cu diferite matrici polimerice conduce la obtinerea unei noi clase de materiale nanocompozite hibride cu o gama larga de aplicabilitate (ex. industria alimentara, senzori si biosenzori, tratarea apei sau industria farmaceutica). Materialul hibrid de lucru a fost preparat prin metoda exfolierii grafitului, in solutie de chitosan / 0.2 M KCl - acid acetic 2% (Figura 1).



**Figura 1.** Exfolierea electrochimica a grafitului in solutie de chitosan / 0.2 M KCl - acid acetic 2%, prin aplicarea unei tensiuni de 7V

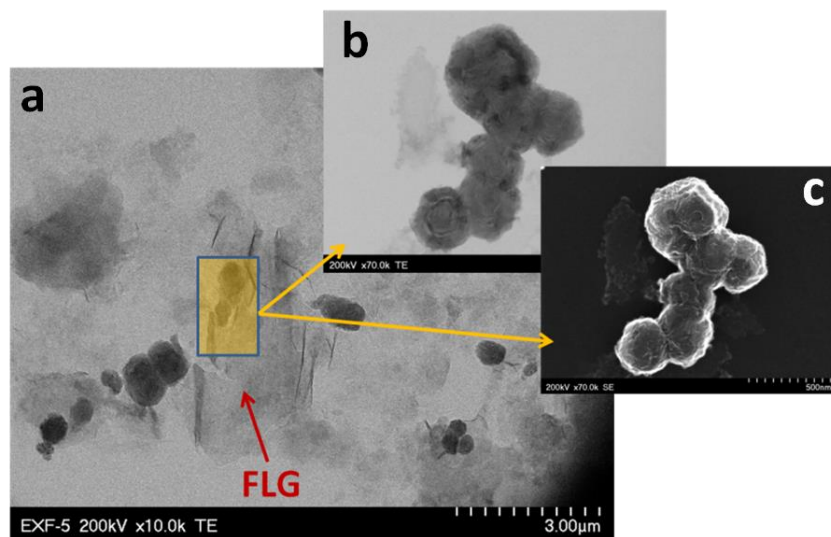
Nanomaterialul exfoliat pe baza de chitosan si grafene astfel obtinut a fost denumit in continuare EXF si a fost utilizat fie sub forma de solutie, fie sub forma de pulbere, rezultata dupa liofilizare (vezi Figura 2).



**Figura 2.** (a) Solutia finala rezultata dupa spalarea materialului obtinut in urma exfolierii grafitului; (b) cele doua bare de grafit folosite in celula electrochimica (se observa ,consumarea' anodului ca urmare a exfolierii) si pulberea (EXF) obtinuta prin liofilizarea solutiei

### **Activitatea 1.2: Caracterizarea morfologica si structurala a materialului nanocompozit pe baza de chitosan si grafene**

In vederea stabilirii morfologiei nanocompozitului hibrid obtinut, s-a utilizat microscopia electronica de scanare (SEM) si microscopia electronica prin transmisie (TEM) (Figura 3), iar pentru a stabili distributia elementelor in interiorul nanocompozitului s-a recurs la maparea STEM-EDX (Figura 4).

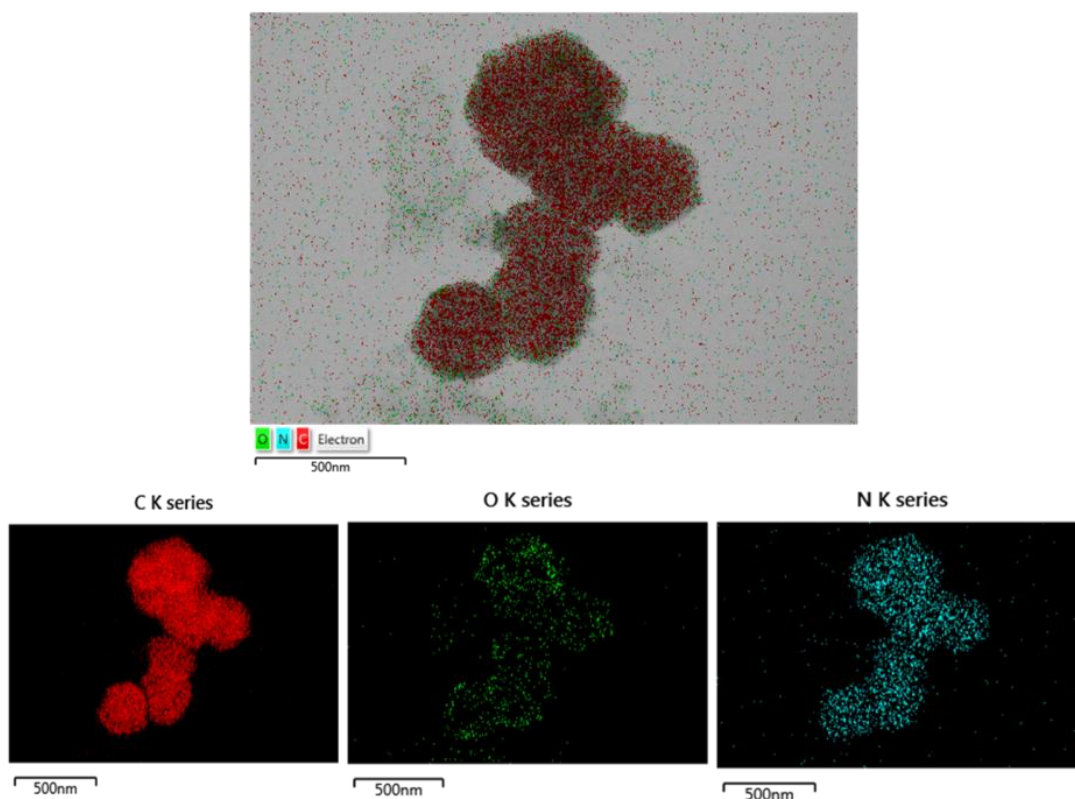


**Figura 3.** Imagini TEM (a, b) si SEM ale materialului nanocompozit EXF (c) scala: 3μm si 500nm pentru TEM; 500nm pentru SEM

Materialul obtinut dupa exfolierea electrochimica a grafitului in solutie de chitosan/KCl 0.2M - acid acetic 2% consta intr-un amestec de faze: pe de-o parte avem structura bidimensionala de tip foaie de hartie usor sifonata, de mari dimensiuni (500 – 3000 nm), cu incretiri caracteristice si suprapuneri de foi (

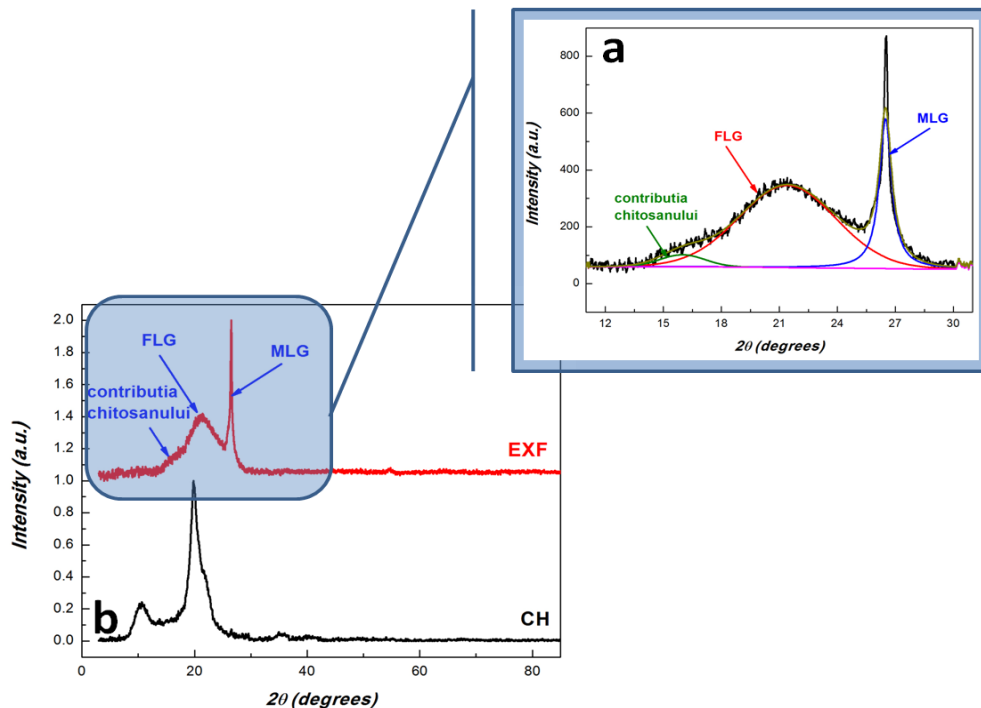
asa cum este indicat de liniile intunecate din Figura 5a) tipica pentru grafenele cu numar redus de straturi (FLG - few layer graphene); si, din loc in loc, se poate observa prezenta unor pete intunecate care decoreaza straturile de grafena. Aceste structuri sferice compacte apar datorita interactiunilor dintre straturile de grafena si retea polimerica a chitosanului (Figura 5b,c).

Maparea STEM-EDX (Figura 4) arata o distributie uniforma a atomilor de C si O in regiunile asemanatoare foi matasoase, confirmand structura grafenelor cu numar redus de straturi (FLG), in timp ce, o distributie mai densa si compacta a atomilor de C si O, concomitent cu identificarea atomilor de N apare in regiunile aglomerarilor sferice, confirmand prezenta contributiei grafenelor multistrat (MLG) dopate cu atomi de azot.



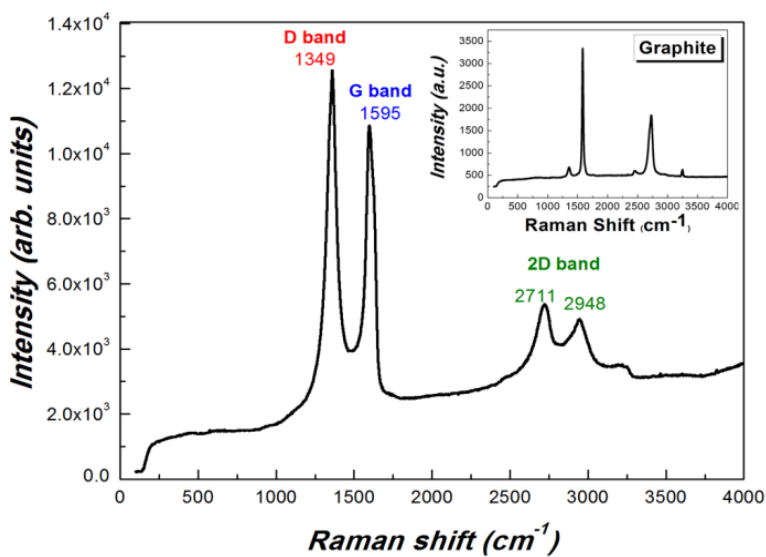
**Figura 4.** Identificarea prin mapare STEM-EDX a elementelor componente (C, O si N) corespunzătoare materialului nanocompozit EXF

Masuratorile de difractia de raze X, pe pulbere, au fost utilizate pentru a caracteriza in mod complementar puritatea fazei si natura cristalina a nanomaterialului exfoliat. Prin deconvolutia maximelor de difractie au fost determinate trei tipuri de informatii structurale: numarul de straturi pentru grafenele componente (n), distanta interplanara dintre straturile de grafena (d) si dimensiunea medie a cristalitelor (D). Ca rezultat al procesului de exfoliere electrochimica, materialul obtinut apare ca un amestec de grafene cu numar redus de straturi (FLG) adica grafene bi-strat (73,75%) si grafene multistrat (MLG; 26 straturi; 22,38 %) si MLG) si o mica contributie asociata chitosanului (3,87%) confirmand rezultatul masuratorilor de microscopie electronica (vezi Figura 5a).



**Figura 5.** (a) Deconvolutia celui mai intens peak care apare in difractograma probei EXF;  
 (b) Reprezentare comparativa a difractogramelor asociate chitosanului (CH) si nanomaterialului exfoliat pe baza de grafene si chitosan (EXF)

Spectroscopia Raman este un instrument de analiza extrem de util in cercetarea materialelor pe baza de grafene. Aceasta metoda se utilizeaza pentru a determina numarul si orientarea straturilor de grafena, calitatea straturilor de grafene, dopajul, defectele si grupurile functionale, dar si efectul perturbarilor asupra materialului.

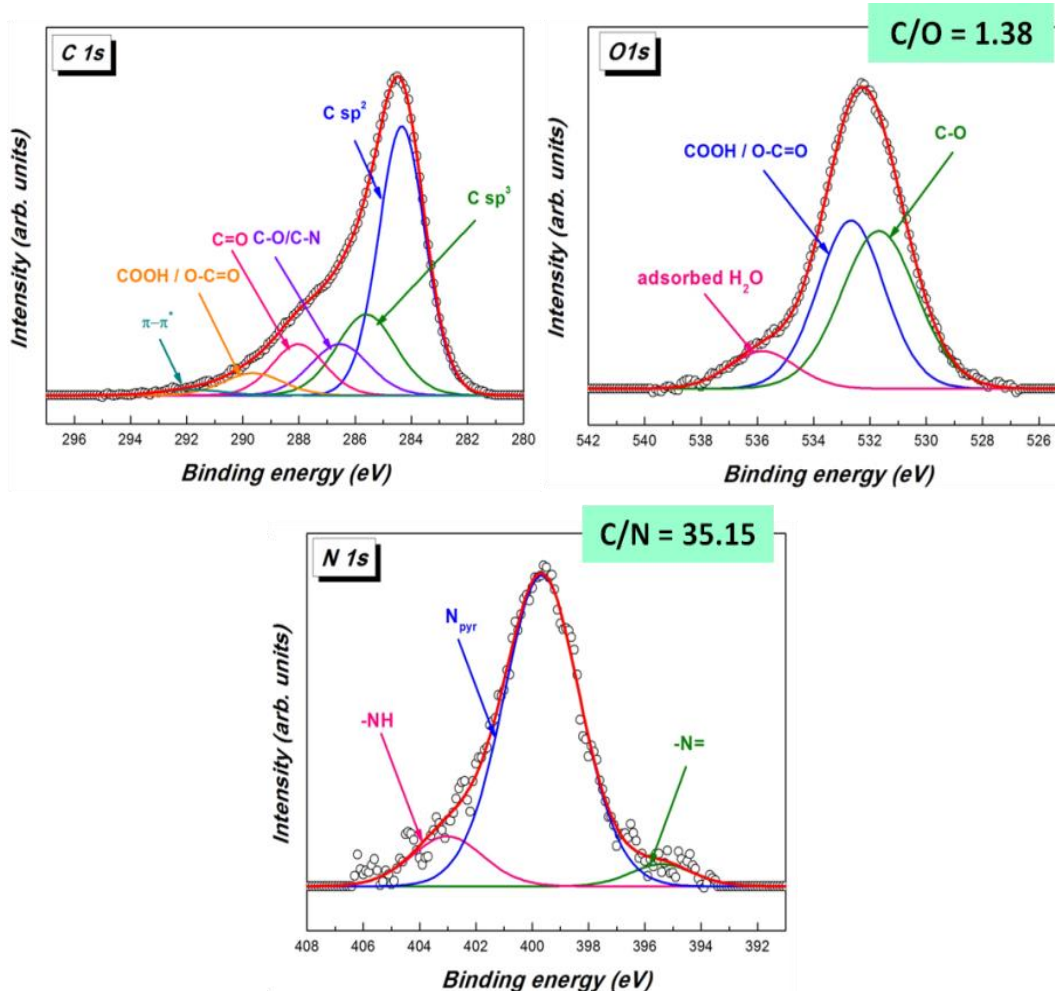


**Figura 6.** Spectrul Raman asociat probei nanocompozite EXF  
 Inset: spectrul Raman corespunzator grafitului

Atat rezultatele analizelor Raman (Figura 6), cat si cele obtinute pentru masuratorile de difractie de raze X , indica faptul ca proba EXF are o cristalinitate ridicata, ceea ce reprezinta un mare avantaj pentru utilizarea ulterioara si aplicabilitate in domeniul detectiei electrochimice.

Principalele caracteristici ( $I_G/I_D$ ,  $I_G/I_{2D}$  si FWHM (2D)) obtinute din spectrele Raman pentru EXF sunt:  $I_G/I_D = 0.865$ ,  $I_G/I_{2D} = 2.209$  si  $L_a = 19,18$  nm. De asemenea, se poate observa ca banda 2D are o forma lorentziana cu largimea la semiinaltime FWHM  $\approx 104.79$   $\text{cm}^{-1}$ . Valorile obtinute sunt similare cu alte rezultate raportate in literatura, confirmand structura grafenelor cu numar redus de straturi.

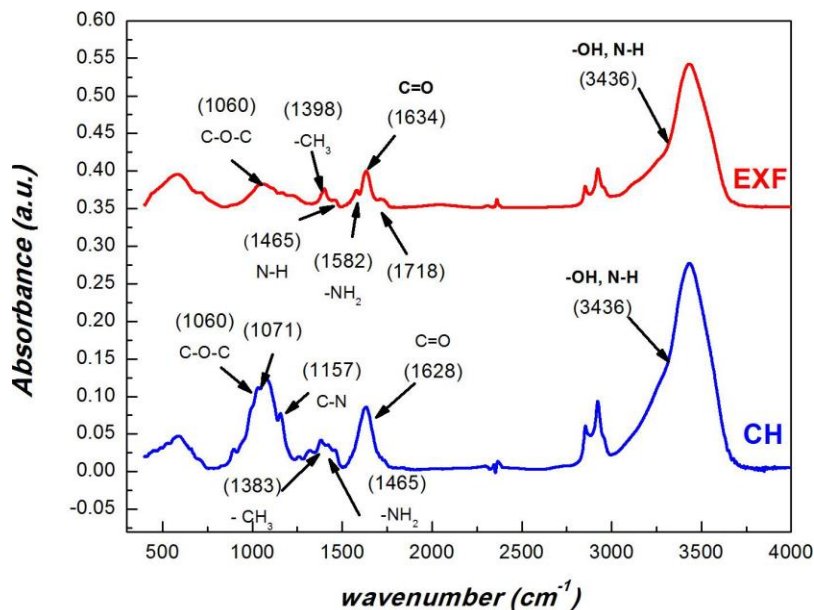
Pentru confirmarea compozitiei elementale a materialului nanocompozit EXF, a fost folosita tehnica spectroscopie fotoelectronice in domeniul razelor X (XPS) - vezi Figura 7. Prezenta defectelor structurale, dar si a gruparilor care contin oxigen a fost, confirmata prin inregistrarea si deconvolutia spectrului de inalta rezolutie corespunzator fotoemisiei de pe nivelele  $1s$  ale oxigenului. atomic C/O s-a dovedit a fi 1.38. Prezenta emisiei de pe nivelele interne N  $1s$  confirma dopajul cu heteroatomi al materialului nanocompozit obtinut. Raportul C/N a fost calculat a fi 35.15, sugerand doar o contributie foarte mica a matricei de chitosan in materialul final obtinut ca urmare a exfolierii electrochimice a grafitului.



**Figura 7.** Spectrele XPS de inalta rezolutie corespunzatoare nivelelor  $C1s$ ,  $O1s$  si  $N1s$  ale probei de material nanocompozit EXF



Spectrele FTIR asociate chitosanului si nanocompozitului EXF sunt prezentate in Figura 8. rezultatele FTIR indica existenta interactiunilor dintre lanturile polimerice ale chitosanului si straturile de grafena prin formarea de legaturi intermoleculare.



**Figura 8.** Spectrele Raman corespunzatoare chitosanului respectiv materialului nanocompozit EXF cu identificarea benzilor de adsorbție caracteristice

**Activitatea 1.3: Electrozi de carbune sticlos avand suprafata activa modificata cu noul material nanocompozit pe baza de chitosan si grafene**

In vederea obtinerii de electrozi modificati, materialul nanocompozit pe baza de chitosan si grafene s-a folosit atat sub forma de solutie coloidala obtinuta in urma procesului de exfoliere, cat si sub forma de pudra rezultata dupa liofilizare.



**Figura 9.** Nanomaterial pe baza de chitosan si grafene (EXF) utilizat in modificarea suprafetei active a electrozului de carbune sticlos

Pentru a determina cele mai bune conditii de modificare a suprafetei electrozilor de carbune sticlos s-au efectuat mai multe testari variind cantitatea de material exfoliat pe baza de chitosan si grafene depusa pe suprafata activa a electrozilor (vezi Figura 11) - intre 5 si 20  $\mu\text{L}$



**Figura 10.** Electrozi de carbune sticlos avand suprafata activa modificata cu diferite cantitati de material exfoliat EXF pe baza de chitosan si grafene

**Tabel 1.** Suprafetele active obtinute in cazul a zece electrozi de carbune sticlos avand suprafata activa modificata prin depunerea a patru straturi succesive, a cate 5 $\mu\text{L}$  de solutie coloidala de material nanocompozit EXF obtinut dupa exfolierea barelor de grafit

ELECTROD	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
SUPRAFATA ACTIVA ( $\text{cm}^2$ )	0.0535	0.0498	0.0551	0.0529	0.0504	0.0511	0.0528	0.0486	0.0574	0.0553

In general, electrozii modificati au suprafete active crescute, comparativ cu electrozul nemodificat, datorita rugozitatii induse de straturile de grafena. O diferenta de 10-15% intre suprafetele active ale electrozilor modificati este una absolut normala; aceasta datorandu-se modului in care foile de grafena prezente in compozitia materialului nanocompozit se distribuie si se aranjeaza pe suprafata electrozilor supusi procesului de modificare a suprafetei active.

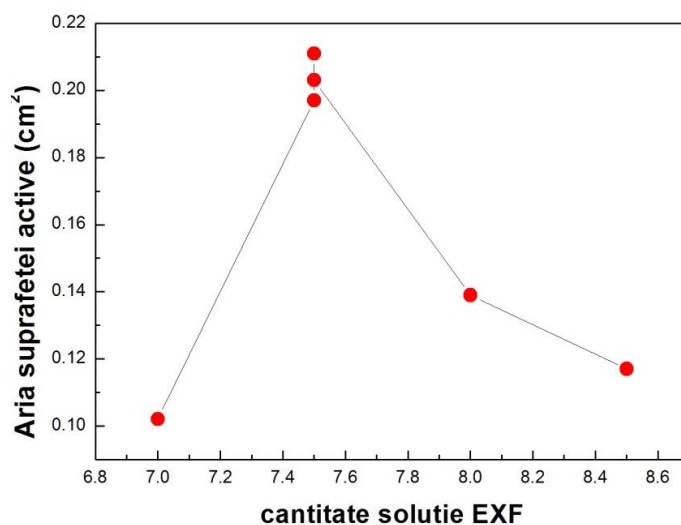
***Activitatea 1.4: Electrozi serigrafati avand suprafata activa modificata cu noul material nanocompozit pe baza de chitosan si grafene***

In scopul reducerii costurilor de productie s-a incercat si utilizarea unor platforme de detectie alternative. Pentru aceasta, solutia rezultata in urma exfolierii grafitului - continand materialul nanocompozit hibrid pe baza de grafene si chitosan EXF - a fost folosita si pentru modificarea suprafetei unor electrozi serigrafati pe baza de carbon achizitionati de la firma Metrohm DropSens (Spania) - vezi Figura 11.



**Figura 11.** Electrozi serigrafiați pe baza de carbon având suprafața activă modificată cu materialul nanocompozit pe baza de chitosan și grafene EXF

Și de această dată s-au efectuat mai multe testări pentru a determina un protocol optimizat de modificare a electrozilor serigrafiați. Pentru aceasta s-au depus cantități diferite de soluție coloidală EXF (până s-a ajuns la cantități de 7, 7.5, 8 și respectiv 8.5  $\mu\text{L}$  soluție/suprafață activă) prin pipetarea în straturi succesive a câte 0.5  $\mu\text{L}$  soluție.



**Figura 12.** Variația ariei active a electrozilor serigrafiați în funcție de cantitatea de material nanocompozit depus pe suprafață

**Tabel 2.** Suprafețele active obținute în cazul a șase electrozi serigrafiați pe baza de carbon având suprafața activă modificată prin depunerea unor cantități diferite de soluție coloidală conținând material nanocompozit EXF obținut după exfolierea barelor de grafit (electrodul 1 - 7  $\mu\text{L}$ ; electrozii 2,3 și 4 - 7.5  $\mu\text{L}$ ; electrodul 5 - 8  $\mu\text{L}$ ; electrodul 6 - 8.5  $\mu\text{L}$ )

ELECTROD	1	2	3	4	5	6
SUPRAFATA ACTIVA ( $\text{cm}^2$ )	0.102	0.197	0.211	0.203	0.139	0.117



## **CONCLUZII**

In prima etapa de implementare a proiectului PORTA-SYD, corespunzatoare perioadei iunie-decembrie 2021 s-a realizat optimizarea procesului de obtinere a materialul nanocompozit pe baza de chitosan/ grefene (EXF) prin tehnica exfolierii electrochimice a grafitului, printr-o metoda ecologica, rapida si economica care nu implica utilizarea solventilor organici. De asemenea, s-a realizat caracterizarea morfologica si structurala a noului material hibrid obtinut si s-a investigat posibilitatea utilizarii materialului nanocompozit in modificarea a doua suprafete de detectie diferite de tipul: electrozi de carbune sticlos (GCE) si electrozi serigrafati pe baza de carbon (SPE) urmand ca in urmatoarea etapa a proiectului sa se studieze comportamentul electrochimic asociat celor doua tipuri de electrozi modificati si sa se testeze aplicabilitatea noilor electrozi modificati in detectia selectiva a Sunset Yellow. Toate obiectivele si activitatile propuse in cadrul acestei etape de proiect au fost indeplinite cu succes.