



UNIUNEA EUROPEANĂ

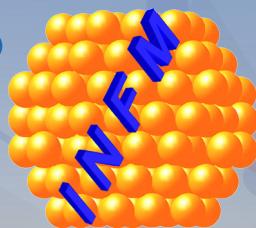


Instrumente Structurale
2014-2020

**ANALIZE FIZICO-CHIMICE, MATERIALE NANOSTRUCTURATE
ȘI DISPOZITIVE PENTRU APLICAȚII ÎN DOMENIUL FARMACEUTIC
ȘI MEDICAL DIN ROMÂNIA (AMD-FARMA-MED-RO)**

2016-2020

**Catalog de analize fizico-chimice, materiale
nanostructurate și aplicații pentru domeniul
farmaceutic și medical**



Scurtă prezentare

Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Materialelor (INCDFM), are activitatea focalizată în domeniul cercetării fundamentale și aplicative, o specială atenție fiind acordată fizicii corpului solid și științei materialelor. În ultimii zece ani, activitatea INCDFM a fost finanțată de către Ministerul Educației și Cercetării (MEC) prin intermediul proiectelor aferente Programului Național de Cercetare-Dezvoltare I și II, Programul Operațional Sectorial "Creșterea Competitivității Economice", programe internaționale (FP7, SCOPES, M-ERA NET, etc.) și nu în ultimul rând prin Programul Operațional Competitivitate (POC) 2014-2020. Patru proiecte finanțate prin POC 2014-2020 sunt în prezent în derulare în INCDFM. Două dintre acestea sunt finanțate prin acțiunea 1.1.4 Atragerea de personal din străinătate și altele două sunt finanțate prin acțiunea 1.2.3 Parteneriate pentru transfer de cunoștințe.

Unul din proiectele finanțate prin acțiunea 1.2.3 în cadrul POC 2014-2020, în baza contractului de finanțare nr. 58/05.09.2016, este focalizat pe analize fizico-chimice, materiale nanostructurate și dispozitive pentru aplicații în domeniul farmaceutic și medical din România.

Obiectivul general al acestui proiect este transferul de cunoștințe de la INCDFM la întreprinderi din domeniul economic al sănătății și industriei farmaceutice prin:

i) realizarea de analize fizico-chimice utilizând împrăștierea Raman, spectroscopia de absorbție în domeniile UV-VIS-NIR și IR, fotoluminescență, microscopie electronică de baleiaj (SEM) și microscopie electronică prin transmisie de înaltă rezoluție (HRTEM), termogravimetrie (TGA), difracție de raze X (XRD), măsurători de unghi de contact, spectroscopie de fotoelectroni de raze X (XPS), voltametrie ciclică, dicroism circular magnetic, etc.;

ii) realizarea unor materiale nanostructurate pentru identificarea ingredientelor farmaceutice în vederea evaluării controlului calității medicamentelor și în analizele medicale;

iii) implementării spectroscopiei Raman și IR exaltată prin plasmoni de suprafață (SERS și SEIRA) în departamentele de cercetare-dezvoltare și în fluxurile tehnologice ale producătorilor de medicamente;

iv) realizarea de noi biosenzori optici și electrochimici pentru diagnosticare în domeniul endocrin și oncologic.



Cuprins

Analize fizico-chimice efectuate în INCDFM

Caracterizări optice	4
Caracterizări structurale, morfologice și compoziționale	10
Caracterizări magnetice, termice și electrochimice	16

Gama de materiale nanostructurate preparată în INCDFM pentru aplicații în domeniul farmaceutic și medical

Materiale nanostructurate anorganice	21
Materiale compozite bazate pe nanoparticule de carbon	33

Aplicații la nivel de laborator realizate în INCDFM în domeniul farmaceutic și medical

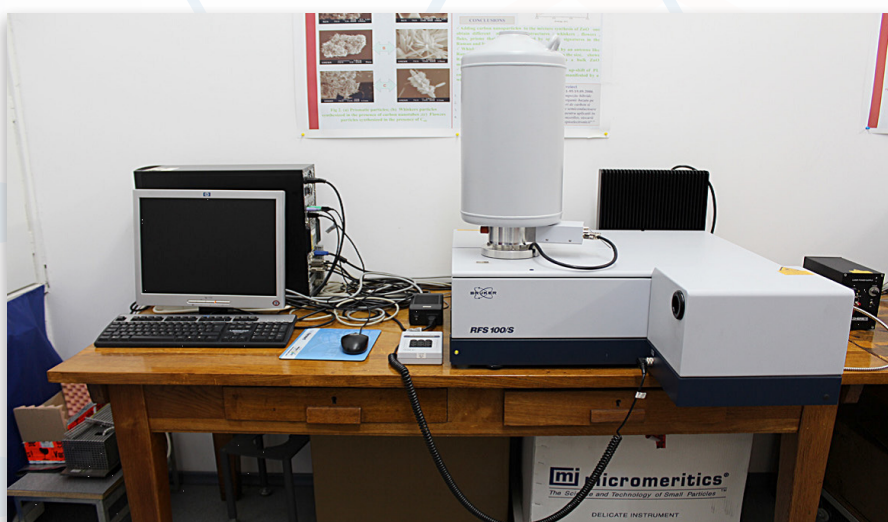
Domeniul farmaceutic	45
Domeniul medical	46

ANALIZE FIZICO-CHIMICE EFECTUATE ÎN INCDFM

CARACTERIZĂRI OPTICE



Sistem Raman cu Triplu Monocromator și Microscop Confocal, Model T64000 (Horiba Jobin Yvon)



Spectrometru FT RAMAN, model RFS 100/S (Bruker Optics)



Spectrofluorimetru, model Fluorolog 3-22 (Horiba Jobin Yvon)

Caracterizarea materialelor prin spectroscopie de absorbție UV-VIS-NIR

DESCRIERE

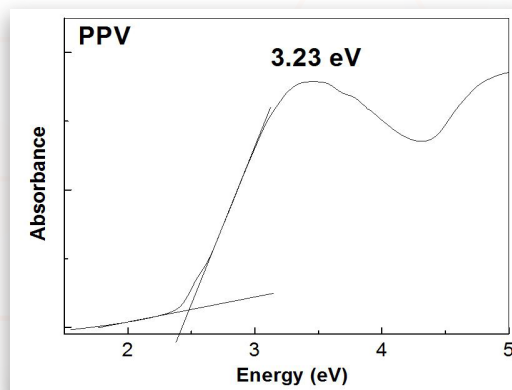
Spectroscopia de absorbție UV-VIS-NIR este o metodă de analiză chimică și structurală a materialelor, ce implică înregistrarea spectrală a unui fascicul de lumină trecut prin proba investigată. Metoda exploatează absorbția care are loc la frecvențe corespunzătoare tranzițiilor electronice din stare fundamentală în stare excitată.

FACILITĂȚI

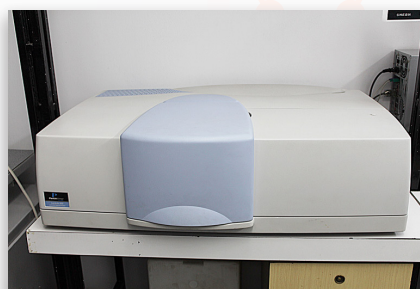
- tipuri de experimente: absorbanța (A), transmitanța (%T), reflectanța (%R);
- înregistrări de spectre de absorbție în domeniul standard UV-VIS (200...850 nm);
- înregistrări de spectre de absorbție în domeniul NIR (850...3300 nm);
- înregistrări de spectre de reflectanță pe materiale cu reflexie difuză ridicată;
- înregistrări de spectre de reflectanță pe materiale cu reflexie speculară;
- probe: lichide și solide;
- temperatura probei: 300 K

INFRASTRUCTURA

- Spectrofotometru de Absorbție UV-VIS-NIR, model LAMBDA 950 (Perkin Elmer);
- Sferă Integratoare (60 mm);
- Accesoriu de Reflectanță Universal.



Spectrul UV-VIS al poli(p-fenilen vinilenului) (PPV) [M. Baibarac, I. Baltog, M. Ilie, B. Humbert, S. Lefrant, C. Negriță, J. Phys. Chem. C 120, 5694, 2016].



Spectrofotometru de Absorbție UV-VIS-NIR, model LAMBDA 950 (Perkin Elmer).

Caracterizarea materialelor prin spectroscopie de absorbție IR

DESCRIERE

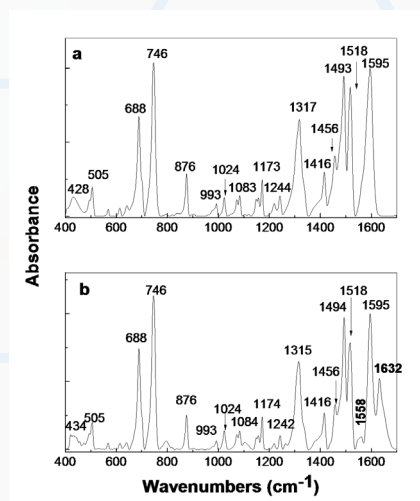
Spectroscopia IR este o tehnică a spectroscopiei vibraționale bazată pe fenomenul de absorbție selectivă a radiației din domeniul infraroșu (moleculele absorb frecvențe specifice din IR ce corespund frecvențelor modurilor lor normale de vibrație). Întrucât un spectru în infraroșu reprezintă o "amprentă" a probei investigate, spectroscopia IR este un instrument important în analiza structurală și compozițională a materialelor.

FACILITĂȚI

- tipuri de experimente: absorbanța (A), transmitanța (%T);
- înregistrări de spectre de absorbție în domeniul spectral standard (370-7500 cm^{-1});
- înregistrări de spectre de absorbție în domeniul infraroșu îndepărtat (50-680 cm^{-1});
- înregistrări de spectre de absorbție cu accesoriul de reflexie totală atenuată (ATR);
- probe: lichide și solide;
- temperatura probei: 300 K

INFRASTRUCTURA

- Spectrometru FTIR, model VERTEX 70 (Bruker Optics);
- Accesoriu ATR, model Golden Gate (Specac)



Spectrul FTIR al difenilaminei (a) și al compozitului difenilamina/oxid de grafenă în stare redusă după iradierea UV (b) [I. Smaranda, A.M. Benito, W.K. Maser, I. Baltog, M. Baibarac, J. Phys. Chem. C 118, 25704, 2014].



Spectrometru FTIR, model VERTEX 70 (Bruker Optics).



Caracterizarea materialelor prin spectroscopie Raman

DESCRIERE

Spectroscopia Raman este o tehnică a spectroscopiei vibraționale bazată pe fenomenul de împrăștiere inelastică a luminii (efect Raman). Metoda oferă informații esențiale despre compoziția chimică, structura moleculară, excitațiile de joasă frecvență în solide (ex. fononi acustici, plasmoni, magnoni), orientarea cristalină, temperatură, tensiunile mecanice din material, tranzițiile de fază.

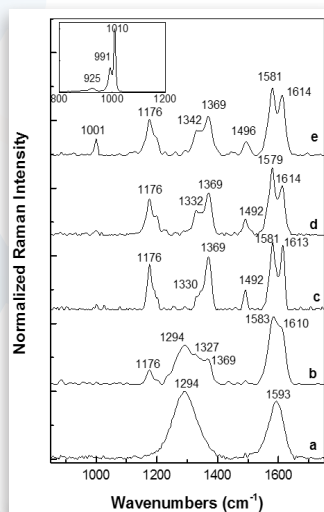
FACILITĂȚI

- surse de excitare laser: (a) laser Argon (linii principale la 514.5 nm și 488 nm); (b) laser Krypton (linii la 647.1 nm și 676.4 nm); (c) laser YAG:Nd (linie la 1064 nm);
- înregistrări de spectre Raman în condiții de rezonanță (Raman rezonant);
- înregistrări de spectre Raman utilizând tehnici SERS;
- înregistrări de spectre Raman sub microscop (micro-Raman);
- înregistrări de spectre Raman cu rezoluție spațială (laterală și în adâncime);
- Raman mapping;
- probe: lichide și solide;
- temperatura probei: în domeniul 77...873 K

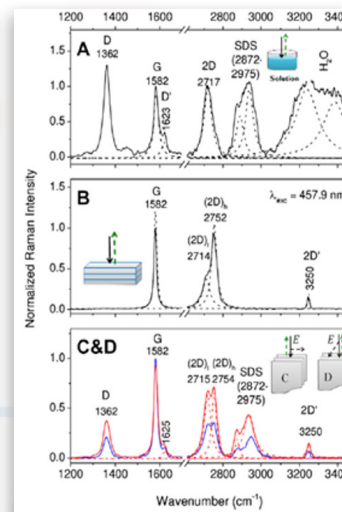
INFRASTRUCTURA

- Sistem Raman cu Triplu Monocromator și Microscop Confocal, model T64000 (Horiba Jobin Yvon);
- Spectrometru FT RAMAN, model RFS 100/S (Bruker Optics)

- Sistem de răcire-încălzire probe, model THMS600 (Linkam)



Spectrele Raman ($\lambda_{exc} = 1064$ nm) ale oxidului de grafenă în stare redusă (a) și ale compozitelor sale cu polidifenilamina obținute prin efectuarea a 25 (b), 50 (c) și 100 (d) voltamograme ciclice în domeniul de potențial (+100 ; +900) mV vs. Ag/AgCl. Inseratul corespunde spectrului Raman al $H_3PW_{12}O_{40}$ [I. Smaranda, A.M. Benito, W.K. Maser, I. Baltog, M. Baibarac, J. Phys. Chem. C 118, 25704, 2014].



Spectrele Raman ($\lambda_{exc} = 457.9$ nm) ale grafenei asamblate în trei straturi dispersată în soluția apoasă de surfactant (a) și ale filmului solid vizualizat de sus (b) în lumină nepolarizată și respectiv polarizată în lungul și perpendicular pe straturile de grafenă (c și d) [M. Baibarac, I. Baltog, L. Mihut, I. Pasuk, S. Lefrant, Carbon 51, 134, 2013].

Caracterizarea materialelor prin spectroscopie de fotoluminescență

DESCRIERE

Spectroscopia de fotoluminescență (fluorescență sau fosforescență) este o tehnică non-contact și non-distructivă ce comportă analiza spectrală și/sau temporală a radiației emise de proba fotoexcitată. Metoda oferă informații importante privind structura electronică și dinamica stărilor excitate.

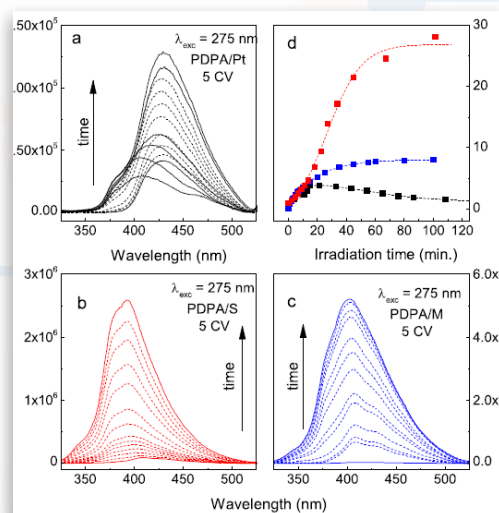
FACILITĂȚI

- înregistrări de spectre de emisie în domeniul standard UV-Vis (290...850 nm);
- înregistrări de spectre de emisie în domeniul NIR (850...1550 nm);
- înregistrări de spectre de excitare ale fotoluminescenței (260...600 nm);
- achiziție sincronă;
- înregistrarea curbelor de stingere ale fotoluminescenței (scala temporală: 50 ns...50μs)
- probe: lichide și solide (bulk, pudre și filme subțiri);
- geometrii de măsurare: right angle și front face;
- temperatura probei: în domeniul 77...300 K

INFRASTRUCTURA

- Spectrofluorimetru, model Fluorolog 3-22 (Horiba Jobin Yvon);

- Extensie NIR;
- TCSPC life time upgrade.



Spectrele de fotoluminescență (PL) ale polidifenilaminei sintetizate electrochimic pe electrodul de Pt (a) și în prezența nanotuburilor de carbon semiconductoare (b) și metalice (c) utilizând lungimea de undă de excitare 275 nm. Influența timpului de iradiere asupra intensității PL este prezentată în Fig. (d) [M. Baibarac, I. Baltog, I. Smaranda, A. Magrez, Carbon 81, 426, 2015].

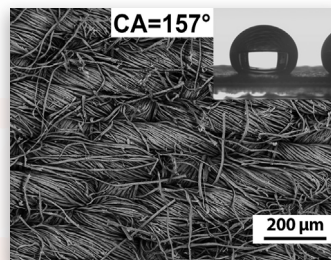
Caracterizarea materialelor prin măsurarea unghiului de contact

DESCRIERE

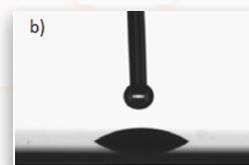
Măsurarea unghiurilor de contact cu variația temperaturii în domeniul 20-400 °C.
Măsurarea tensiunilor superficiale/interfaciale în domeniul 20-200 °C.
Măsurarea energiilor de suprafață ale solidelor cu variația temperaturii în domeniul 20-400 °C.

INFRASTRUCTURA

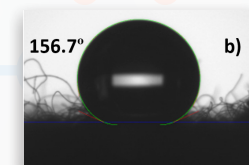
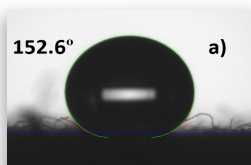
Determinările se fac cu Sistemul DSA 100 de la firma Kruss.



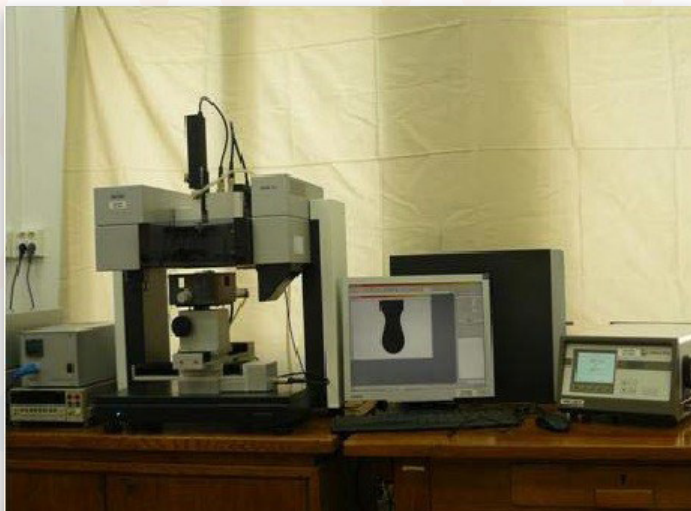
Țesătură acoperită cu ZnO TF în vid, la o distanță de separare țintă-la-substrat de $d = 5$ cm. Inserția: picătură de apă în mod static cu CA de 157° [A.C. Popescu, L. Duță, G. Dorcioman, I.N. Mihăilescu, G.E. Stan, I. Pasuk, I. Zgură, T. Beica, I. Enculescu, A. Ianculescu, I. Dumitrescu, J. Appl. Phys. 110, 064321, 2011].



Picături de apă pe plăci tratate la: a) 240°C; b) 1000°C. [I. Zgură, R. Moldovan, C.C. Negrilă, S. Frunză, V. Cotorobai, L. Frunză, J. Optoelectr. Adv. Mat. 15, 62, 2013]



Picături de apă în contact cu suprafața probelor: a) PES1; b) ZnO/PES1 [L. Frunză, N. Preda, E. Matei, S. Frunză, C.P. Ganea, A.M. Vlaicu, L. Diamandescu, A. Dorogan, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 51, 1427, 2013].



Spectre de absorbție IR prin scanare cu 6.25μm/pixel

DESCRIERE

Caracterizarea materialului, aflat în regiuni microscopice, ale unei probe solide, lichide, în stare de pudră sau pastă, prin intermediul absorbției caracteristice în IR. Scanarea rapidă permite studierea cineticii unor reacții chimice sau a unui proces dinamic de obținere (formare) a unui material.

INFRASTRUCTURA

Sistemul conține două componente principale:

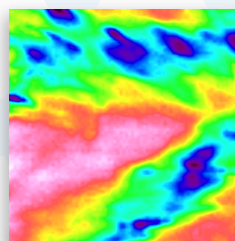
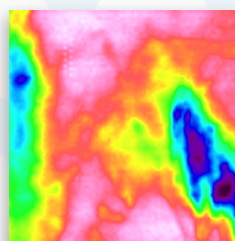
- Spectrometrul FTIR SPECTRUM 100, cu modalități de lucru, în transmisie/reflexie. Detector de înaltă performanță MCT răcit cu azot lichid. Software pentru control și analiză;
- FTIR Imaging System SPOTLIGHT 400.

Dimensiune pixeli (Pixel size): 50 μm, 25 μm, 6,26 μm. Permite iluminarea probei, în vizibil pentru punerea în punct a sistemului optic pentru colectarea spectrelor IR; Permite selectarea mărimii suprafeței scanate.

Măsuța-suport cu deplasare pe două axe, cu realizarea de scanare (mapping); deplasarea măsuței este programabilă, cu o rezoluție de 10 μm; Software de analiză și control.

Echipamentul are două moduri de lucru:

- Point Mode; Domeniul spectral: 10.500 - 500 cm^{-1}
- Image Mode; Domeniul spectral: 7.800 - 650 cm^{-1}



Imagini FTIR scan pentru probe reprezentative de poliester SiOx/P2 și SiOx/P [L. Frunză, I. Zgură, M. Enculescu, S. Frunză, C.P. Ganea, O. Rașoga, F. Cotorobai, A. Dorogan, J. Optoelectr. Adv. Mat. 16, 176, 2014].



Caracterizarea materialelor prin spectroscopie dielectrică

DESCRIERE

Caracterizarea proprietăților electrice ale unor materiale organice sau anorganice, dielectrice, piezoelectrice, feroelectrice, piroelectrice. Studii fundamentale: tranziții de fază, relaxare dielectrică, polarizare interfacială, procese electrochimice.

INFRASTRUCTURA

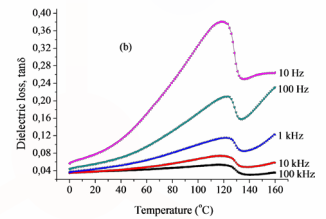
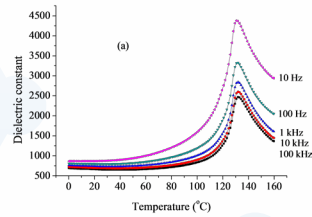
Echipamentul de măsură pentru spectroscopia dielectrică de bandă largă este alcătuit din două (unități) module independente. Acestea sunt dotate cu softul WinDETA pentru achiziția, prezentarea și prelucrarea datelor.

În modulul de joasă frecvență, măsurătorile sunt efectuate între 30 μ Hz și 10 MHz și la temperaturi între -150 °C și +400 °C.

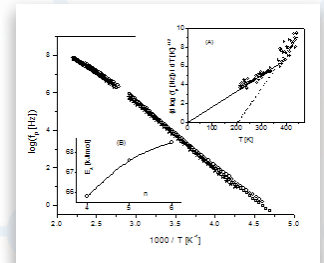
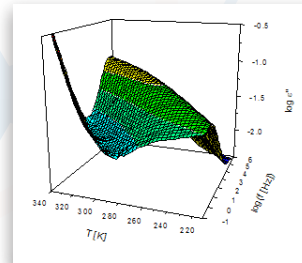
Domenii de măsură: Z: 0.01...10¹⁴ Ohm, C: 1fF...1F; pierderi 10⁻⁵...10⁴; Ualt: 10⁻⁴...3 Vrms; UC: -40...+40 V. Precizia relativă de măsurare a impedanței, capacității este <3x10⁻⁵; a factorului de pierderi este <3x10⁻⁵; a unghiului de fază este <2x10⁻³ grade.

Modulul de frecvență înaltă utilizează tehnica reflexiei pe o linie coaxială, de Radio Frecvență. Domeniul de frecvență este între 1MHz și 3 GHz, iar cel de temperatură, între -150°C și +400°C. Echipamentul poate măsura impedanțe de la 0.1 Ohm până la 50 kOhm, cu o rezoluție a factorului de pierderi < 2 x 10⁻³ grade.

Pentru ambele echipamente precizia de măsurare a temperaturii este de 0.01 °C, iar precizia de stabilizare a temperaturii este 0.1 °C.



Valoarea constantei dielectrice este cuprinsă între 4382 și 2470 la temperatura Curie ($T_c = 132$ °C) și pentru frecvențe în domeniul 10 Hz-100 kHz. Pierderile dielectrice, de la 10 Hz până la 100 kHz, la T_c au valori între $\tan\delta=0.267$ și 0.0354. Aceste valori sunt comparabile cu cele din literatură. Ceramicile preparate din nanopulbere (dimensiunea cristalitelor de 20-30 nm) prezintă proprietăți dielectrice bune [M. Cernea, C. Galassi, B. Vasile, P. Ganea, R. Radu, G. Ghiță, J. Mater. Res. 25, 1057, 2010].



Pierderea dielectrică a probei CP4B/ A380 în funcție de frecvență și temperatură și viteza de relaxare τ_p în funcție de inversul temperaturii pentru procesele de suprafață ale compozitelor: O - CP4B/A380, \diamond - CP5B/A380, * - CP6B/A380 [S. Frunză, A. Schönhals, L. Frunză, T. Beica, I. Zgură, P. Ganea, D. Stoenescu, Chem. Phys. 372, 51, 2010].

Elipsometrie Spectroscopică

DESCRIERE

Prin elipsometrie se măsoară schimbarea polarizării luminii reflectate de o suprafață. Măsurătorile se pot efectua în diferite condiții de temperatură, sau în câmp electric și/sau magnetic.

SERVICIILE OFERITE

Acest elipsometru, cât și elipsometria în general, este folosit pentru cercetare pe toată gama de materiale: semiconductori, dielectrice, polimeri, metale, straturi simple și multiple.

Tipurile de măsurători care se pot face cu acest aparat sunt:

- Elipsometrie în reflexie și transmisie
- Elipsometrie generalizată (Anisotropie, Birefrință)
- Reflectanța (R) și Transmitanța (T)
- Depolarizare
- Scaterometrie

INFRASTRUCTURA

Elipsometru spectroscopic cu variație unghiulară marca Woollam tip V-VASE (<https://www.jawoollam.com/products/vase-ellipsometer>); accesorii / opțiuni:

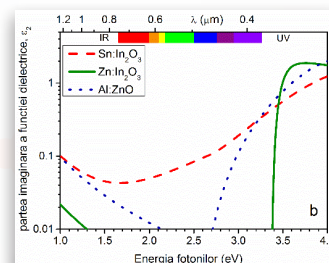
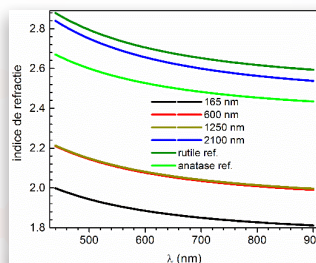
translatore 150x150 mm, celulă pentru lichide (5ml) pentru studiul interfețelor solid/lichid, celula de temperatură INSTEC (-160°C to 600°C). Principale caracteristici: i) domeniul spectral de măsură : 193 -2200nm (6.4 -0.56eV); ii) unghi de incidență variabil (setare automată): 25° la 90°.

Informația dobândită (exemple): i) grosime de strat, funcție dielectrică (indici de refracție, n , și coeficienți de extincție, k), rugozitate optică; ii) mapping, line profile (dimensiune spot caracterizare 2mm x 6 mm); iii) lărgimea benzii interzise, alte tranziții bandă bandă; iv) compoziție aliaje (ex. $Al_xGa_{1-x}N$) sau nanocompozite; porozitate; v) proprietăți electrice ale straturilor subțiri transparente și conductoare: rezistivitate, concentrație de purtători ($>10^{18}$ cm⁻³), mobilitate, timp de împrăștiere; vi) scaterometrie; și vii) spectroscopie convențională (transmitanță, reflectanță) cu lumină liniar polarizată.





Elipsometru spectroscopic cu variație unghiulară



Echipamentul existent în INCDFM și două exemple de rezultate obținute în urma analizei spectrelor de elipsometrie: dispersia indicilor de refracție a filmelor subțiri fotocatalitice de TiO_2 de diferite grosimi obținute prin pulverizare în magnetron [S. Daviosdottir, R. Shabadi, A.C. Gâlcă, I. Hl. Andersen, K. Dirscherl, R. Ambat, Appl. Surf. Sci., 313:677, 2014]; dispersia părții imaginare a funcțiilor dielectrice ale oxizilor transparenți și conductori [A. C. Gâlcă, G. Socol, L. Trincă, V. Crăciun, Appl. Surf. Sci., 281:96, 2013].

Dicroism circular magnetic (MCD)

DESCRIERE

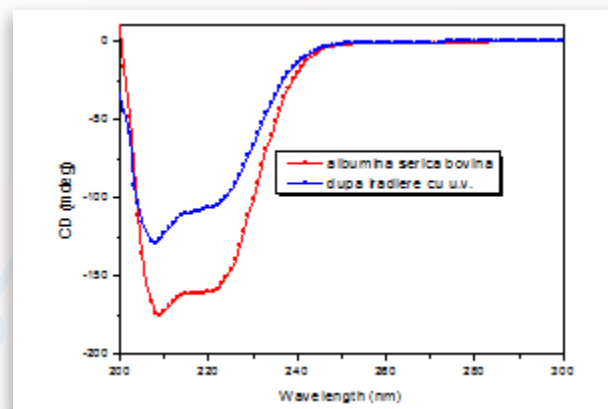
- Determinarea gradului de împachetare moleculară a proteinelor, structură secundară (α -helix, β -sheet);
- Schimbări structurale după mutageneză;
- Stabilitate moleculară la variații de: pH, denaturare, temperatură, stabilizatori și polaritate solvent; modificări conformaționale datorate interacțiilor proteină-proteină [S. Comoroșan, S. Poloșan, I. Popescu, L. Pâslaru, A. Năstase, R. Mitrică, E. Ionescu, BBA- Bioenergetics, 1817, S130, 2012].

INFRASTRUCTURA

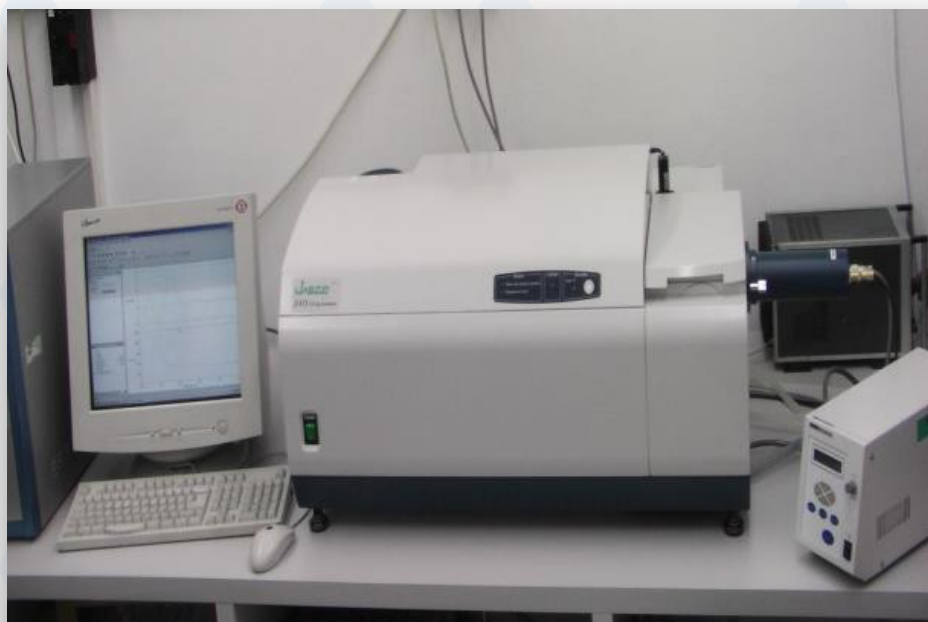
Spectrometru JASCO J-815

- Măsurători de fluorescență - domeniul 163-900 nm
- Măsurători simultane de absorbție dicroism și fluorescență.
- Controlarea temperaturii cu termostat de tip Peltier între -10 și +110C.

- Dicroism circular magnetic- în câmp magnetic static de 1.5T și temperatura variabilă între 80 și 500K.



Dicroismul circular al albuminei serice bovine [S. Comoroșan, S. Poloșan, I. Popescu, E. Ionescu, R. Mitrică, L. Cristache, A.E. State, Eur. Biophys. J. Biophys., 39, 1483, 2010].



Spectrometrul JASCO J-815



CARACTERIZĂRI STRUCTURALE, MORFOLOGICE ȘI COMPOZIȚIONALE

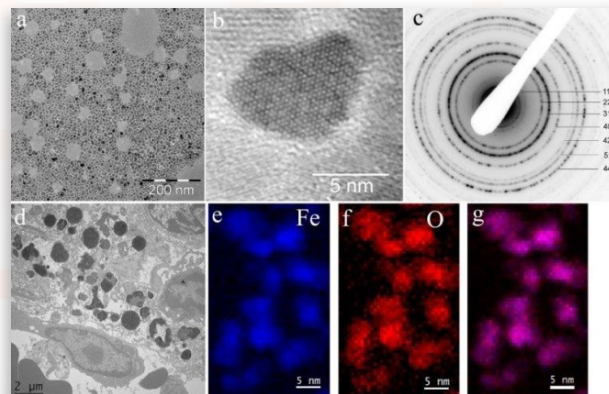


Microscopul electronic analitic de înaltă rezoluție prin transmisie JEM 2100

Caracterizare microstructurală și compozițională prin microscopie electronică prin transmisie (TEM)

DESCRIERE

Microscopia electronică analitică prin transmisie (TEM) permite determinări morfologice la scală nanometrică și subnanometrică, determinări microstructurale (identificarea fazelor cristaline prin difracție de electroni și microscopie electronică de înaltă rezoluție) precum și determinări compoziționale (analiză chimică elementală prin tehnica EDS, trasarea de hărți de compoziție prin cartografie EDS în mod STEM sau prin tehnica EELS-SI). Această tehnică de caracterizare poate fi folosită pentru determinarea proprietăților morfo-structurale ale nanosistemelor complexe folosite în aplicațiile biomedicale pentru diagnosticul și tratamentul diferitelor boli. Un exemplu de nanosistem studiat cu ajutorul TEM este cel al agenților de contrast RMN pe bază de nanoparticule de oxid de fier folosiți pentru diagnosticarea afecțiunilor inflamatorii. Au fost studiate biotransformările suferite de aceste nanoparticule în timp, după introducerea lor în organism.



Imagini TEM ale nanoparticulelor de oxid de fier înainte (a) și după introducerea în organism (d); Imagine HRTEM a unei particule (b) și diagrama de difracție de electroni pe aria selectată (c) care permit identificarea fazei structurale $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemită); cartografia chimică la scală nanometrică prin EELS-SI a fierului (e) și oxigenului (f) precum și harta compusă (g). [V.A. Maraloiu et al., *Nanomed-Nanotechnol.*, 12 (1), 191, 2016; A. Tamion et al., *Nano Research.*, 9 (8), 2398, 2016].

Caracterizare morfologică și compozițională a materialelor prin microscopie electronică de baleiaj (SEM)

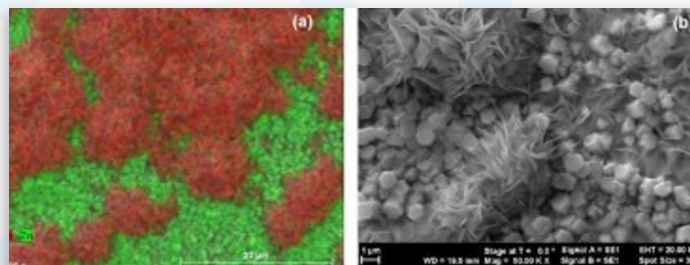
DESCRIERE

Caracterizare microstructurală, determinări compoziționale: analiza chimică elementală prin tehnica EDX, trasarea de hărți de compoziție prin cartografie EDX, trasare de hărți de uniformitate a elementelor luminescente prin trasarea de hărți CL.

INFRASTRUCTURA

- Microscop electronic analitic cu baleiaj Evo 50 XVP (Carl Zeiss), catod de LaB6 care permite o rezoluție de 2 nm;
- Accesoriu pentru analiză chimică elementală prin dispersia după energie a razelor X (Bruker) cu rezoluție de 133 eV;

- Accesoriu de catodoluminescență (200 -1300 nm).



(a) Harta EDX și (b) imaginea de microscopie electronică de baleiaj SEM a unui film nanostructurat SmO/ZnO cu luminescență intensă [E. Matei, M. Enculescu, I. Enculescu, *Electrochim. Acta*, 95, 170, 2013].



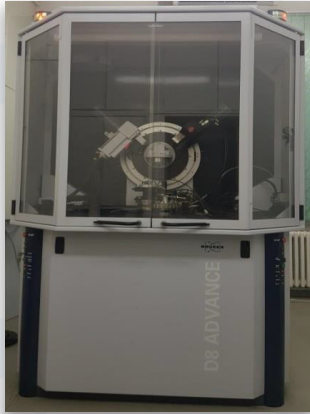
Microscop electronic prin transmisie analitic de înaltă rezoluție JEOL ARM 200F.



Măsurători de difracție de raze X pentru analiza materialelor policristaline sub formă de pulberi și filme subțiri

CARACTERIZĂRI DE PULBERI ȘI BULK

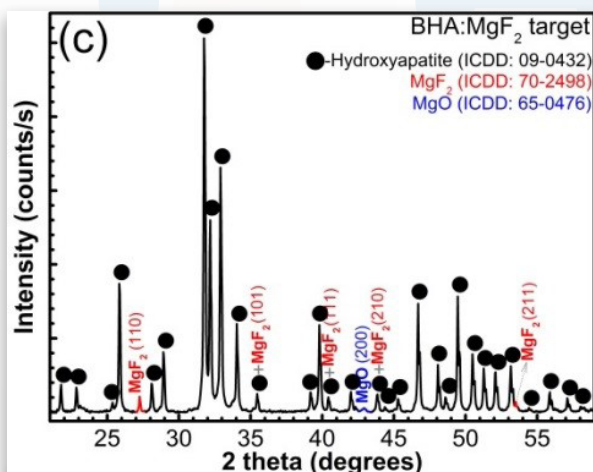
D8-ADVANCE TYPE (BRUKER-AXS GERMANIA, 2007)



Scurtă descriere a aparatului Difractometru cu geometrie de măsurare cu parafofocalizare Bragg-Brentano, cu goniometru vertical. Difractometrul este echipat cu un tub cu anod de cupru. Este disponibil de asemenea un tub de raze X cu anod de molibden pentru cazul în care este nevoie de măsurători la vectori de împrăștiere mari. Aparatul este echipat cu un detector liniar de tip Lynx-Eye, cu o fereastră unghiulară de 2° , care asigură măsurători rapide și de calitate, și oferă o viteză de acumulare/colectare de ~100 de ori mai mare față de detectorii clasici punctuali. Se poate atașa o cameră de temperatură de tip MRI TB-Wide Range, pentru măsurători in situ între -180°C și 450°C .

Analize Analize de fază calitative și cantitative ale materialelor policristaline. Analiza detaliată a structurii la nivelul aranjamentului atomic prin determinarea cu precizie de $\sim 10^{-4}$ Å a parametrilor rețelei cristaline, rafinarea structurii celulei prin analiza Rietveld, analiza orientării preferențiale a cristalitelor, etc.

EXEMPLE



[I. Mihăilescu, G.E. Stan, et al., Mater. Sci. Eng. C 59,863, 2016]

CARACTERIZĂRI DE FILME SUBȚIRI

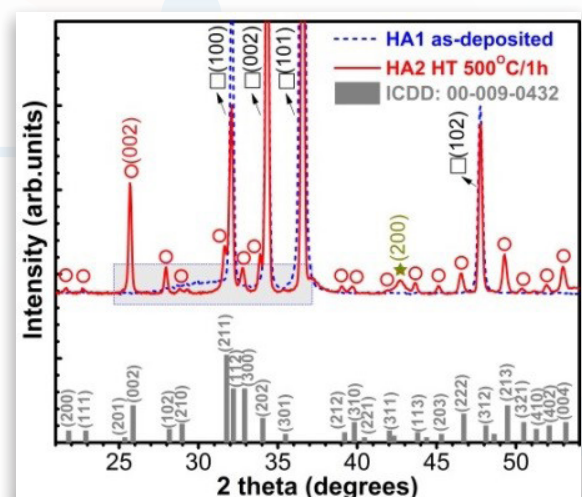
D8-ADVANCE TYPE (BRUKER-AXS GERMANIA, 2006)



Scurtă descriere a aparatului Difractometru de raze X de înaltă rezoluție, cu goniometru vertical, prevăzut cu tub de raze X cu anod de cupru și cu detector cu scintilație. Aparatul este prevăzut cu o oglindă Göbel și un dublu monocromator de Ge (220), care asigură un fascicul paralel și puternic monocromatizat.

Analize Analiza filmelor subțiri izotrope, texturate sau epitaxiale. Se efectuează analize în incidență razantă pentru filme izotrope, curbe rocking pentru filme texturate, analiza filmelor hetero-epitaxiale (determinarea orientării în plan, a relațiilor epitaxiale între film și substrat sau între multi-straturi, deformări și tensiuni determinate de epitaxie, etc). Reflectometrie de raze X pentru determinarea nedestructivă și de mare precizie a grosimii filmelor subțiri cristaline sau amorfă, de la câțiva nanometri până la cca. 100 nm.

EXEMPLE



[A.I. Bită, G.E. Stan, et al., J. Adhes. Sci. Technol. 30, 1968, (2016)]



Calculul prin Teoria funcționalei de densitate electronică (DFT)

Teoria funcționalei de densitate electronică (DFT), construită pe baza teoremelor Hohenberg și Kohn (1964-1965), a devenit un instrument practic de calcul al structurii electronice, respectiv de simulare și modelare de materiale, prin introducerea și rezolvarea ecuațiilor uni-particulă Kohn și Sham (1965). Astfel, problema cuantică a interacțiunii multiparticulă, rezolvabilă clasic prin metode bazate pe funcții de undă numai pentru sisteme mici, a fost transpusă într-o problemă tractabilă matematic și computațional pentru sisteme extinse, prin calculul interacțiunii unei particule independente cu un câmp efectiv creat de toate celelalte particule din vecinătatea ei.

O dată cu creșterea deosebit de puternică a capacităților sistemelor hardware și algoritmilor de calcul, metodele DFT au evoluat continuu, atât prin rafinarea funcționalei de schimb și corelații electronice - factori cheie care limitează precizia mărimilor calculate - cât și prin abordarea unui domeniu din ce în ce mai larg de proprietăți de material (structura cristalină și moleculară, geometrie clustere, proprietăți mecanice, termice, vibraționale, de transport termic și electric, optice, magnetice, excitonice).

În prezent, există un număr de aproximativ 30-40 de coduri cuantice DFT care stabilesc standardele în domeniu, disponibile public pe bază de licență sau freeware, cât și o gamă foarte diversificată de soft-uri de vizualizare și procesare de structuri cristaline și moleculare. Datorită creșterii preciziei metodelor DFT, care se apropie din ce în ce mai mult de precizia metodelor specifice chimiei cuantice, acestea sunt utilizate intensiv în designul de materiale biocompatibile, incluzând germeni pentru diferitele tipuri de țesuturi, compuși macromoleculari, vectori purtători de medicamente la țesuturi specifice. De asemenea, utilizarea metodelor de calcul DFT a devenit deosebit de atractivă pentru industria farmaceutică, marile corporații având departamente dedicate proiectării și evaluării prin metode computaționale a noilor tipuri de compuși biomoleculari.

În INCDFM avem o experiență de o decadă în design-ul computațional de materiale pe bază de metode DFT. Au fost studiate proprietățile structurale, optice, magnetice și de conducție electrică ale unor materiale oxidice cu defecte punctuale, magnetismul de spin și orbital în sisteme oxidice și intermetalice, proprietățile electronice la suprafață și ale unor interfețe [1-5]. Scopul nostru este, ca pe baza structurii electronice calculate, să înțelegem mecanismele fundamentale de interacțiune, la nivel atomic, iar în cadrul unor modele teoretice și folosind metode multi-scaling să determinăm proprietățile de material la scală macroscopică. Recent, am studiat proprietățile oxidului de titan în faza de anatas, modificat prin dopare cu ioni de mangan și prezența vacanțelor de oxigen, ca material magnetic biocompatibil [1]. Rezultatele, în curs de publicare, ne-au permis evaluarea proprietăților acestui material în vederea posibilei sale utilizări ca vector de transport de compuși biologici. De asemenea, calculele efectuate pentru oxidul de zinc dopat cu ioni metalici, ne-au permis evaluarea proprietăților de conducție și magnetice ale acestor sisteme [6]. Prezentăm în Figurile 1 și 2 densitățile de stări (DOS) obținute pe sistemele dopate cu ioni de titan și respectiv mangan, iar în Figura 3 este dată dependența conductivității dc în funcție de concentrație și temperatură pentru sistemele analizate. Prin dezvoltarea unui centru de calcul de înaltă performanță (High Performance Computing, HPC) cât și prin utilizarea metodelor de calcul masiv (High Throughput Calculations) vom avea posibilitatea abordării unor studii pe clase de (nano) materiale de utilitate stringentă în aplicații critice pentru societate.

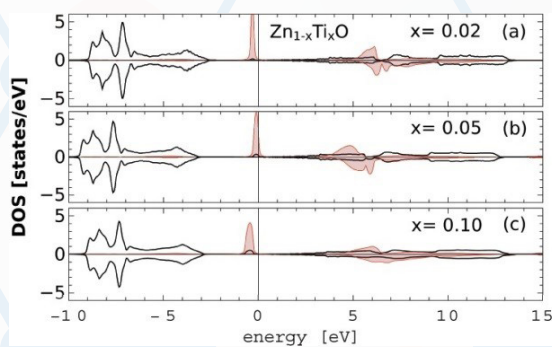


Fig. 1

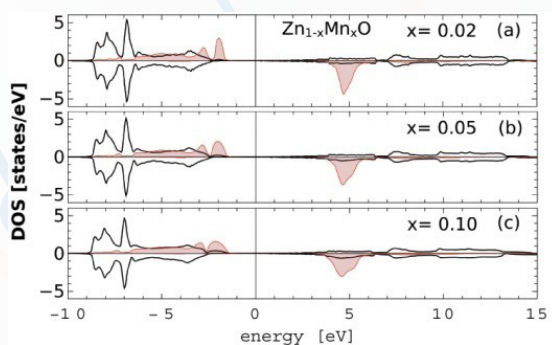


Fig. 2

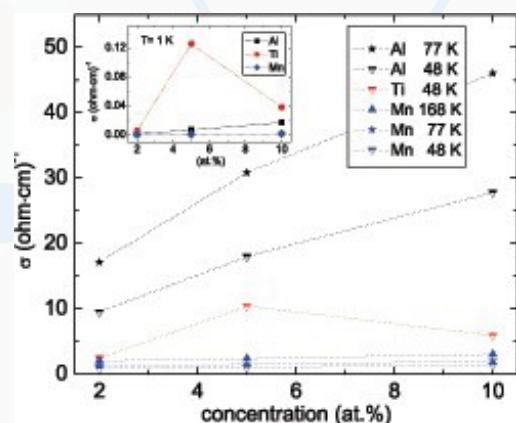


Fig. 3

- [1] R. Plugaru, N. Plugaru, to be published; [2] R. Plugaru, N. Plugaru, *J. Phys.: Condens. Matter* 28, 224008, 2016; [3] G. A. Nemnes, C. Goehry, T. L. Mitran, A. Nicolaev, L. Ion, S. Antohe, N. Plugaru, A. Manolescu, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 17, 30417, 2015; [4] N. Plugaru, M. Valeanu, R. Plugaru, *J. Campo, J. Appl. Phys.*, 115, 023907, 2014; [5] R. Plugaru, T. Sandu, N. Plugaru, *Results in Physics* 2, 190, 2012.



Spectroscopia de fotoelectroni

DESCRIERE

Se analizează distribuția fotoelectronilor emiși în funcție de energia lor cinetică și se deduc energiile de legătură ale electronilor în speciile atomice din probă. Acestea sunt specifice fiecărui tip de atomi în parte și, mai mult, pentru același atom, variații ale energiilor de legătură pot fi determinate în funcție de starea chimică a speciei atomice respective. Metoda are o sensibilitate de suprafață de 2-3 nm, din cauza parcursului liber mediu al fotoelectronilor emiși din probă. Pentru probe și heterostructuri semiconductoare sau feroelectrice, se pot determina curbura de bandă din semiconductor la suprafețe și interfețe. Folosindu-se excitarea cu UV, se analizează fotoelectronii din banda de valență (UPS).

ECHIPAMENTE UTILIZATE

Toate echipamentele funcționează în ultravid, 10^{-11} - 10^{-9} mbar și conțin (i) o sursă de raze X cu anod dual Al/Mg K_{α} (1486,7 și respectiv 1253,6 eV), rezoluție cca. 0,9 eV; (ii) o sursă de raze X monocromatizată Al K_{α} 1 cu monocromator de cuarț (1486,74 eV), rezoluție cca. 0,5-0,6 eV; (iii) analizoare de electroni de tip semisferic; (iv) tunuri de electroni aspersoare (flood gun) pentru neutralizare; (v) tunuri de ioni (Ar^{+}) pentru curățarea probelor prin corodare, permițând de asemenea profilul compozițional în adâncime (depth profiling); (vi) lămpi de UV (He I, 21,2 eV și He II, 40,8 eV). Măsurătorile pot fi efectuate și cu rezoluție unghiulară. În cazul XPS, măsurătorile cu rezoluție unghiulară permit determinări structurale prin difracție de fotoelectroni (XPD). În cazul UPS, măsurătorile cu rezoluție unghiulară permit determinarea experimentală a structurii de bandă (ARUPS). Unul dintre echipamente permite și discriminarea fotoelectronilor în funcție de spinul lor, pentru analiza probelor magnetice. Două dintre echipamente sunt integrate în clustere, cu posibilitatea transferului probelor în ultravid între incintele de analiză prin spectroscopii de fotoelectroni și incintele de preparare și caracterizare preliminară prin epitaxie din fascicul molecular (MBE) și prin microscopie de baleiaj cu efect tunel (STM). Unul din aceste două clustere este în momentul de față delocalizat pe linia SuperESCA a facilității de radiație de sincrotron Elettra, Trieste, Italia. Al treilea cluster are posibilități de spectromicroscopie pe arie de până la $2 \mu\text{m}$ și este interfațat cu o celulă catalitică de presiune și temperatură ridicată (4 bar / 1000°C).

PRINCIPALE CARACTERISTICI

Energii cinetice: de la 0 eV până la energia maximă de excitare.

Specii atomice care pot fi analizate: toate, cu excepția hidrogenului.

Unghiuri de extracție a electronilor: $0-70^{\circ}$.

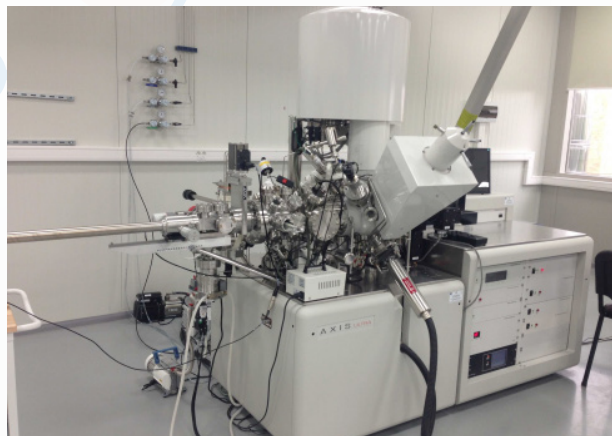
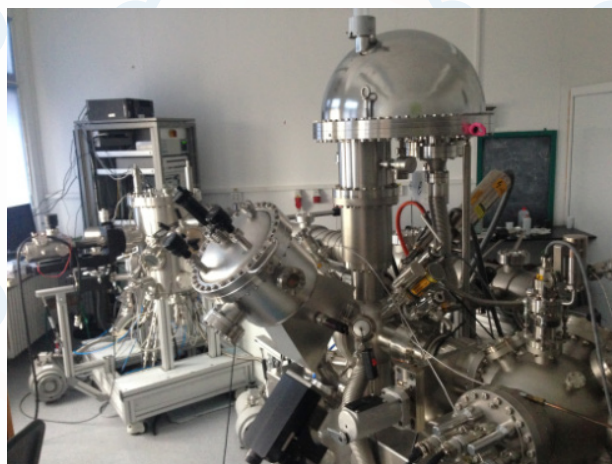
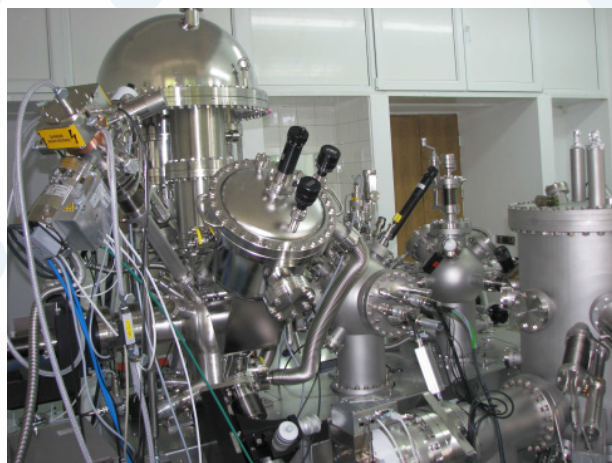
Putere maximă radiație X incidentă: 400 W.

Putere maximă radiație UV: 300 W

Eficiența de detecție cu rezoluție de spin: 0,1%

INFORMAȚIA DOBÂNDITĂ

Compoziții atomice cu sensibilitate de suprafață, stări de ionizare, cuantificarea compușilor chimici formați, profilul compozițional și/sau de compuși chimici formați în adâncimea probelor (depth profiling), evaluarea curbura de bandă la contactele metal-semiconductor sau la suprafețele feroelectrice, analiza *in situ* a reacțiilor moleculare pe suprafață, structura probelor monocristaline, structura de bandă experimentală, eventual cu rezoluție de spin.



Cele 3 instalații XPS ale Institutului.



Investigarea morfologiei suprafețelor prin microscopia de forță atomică

DESCRIERE

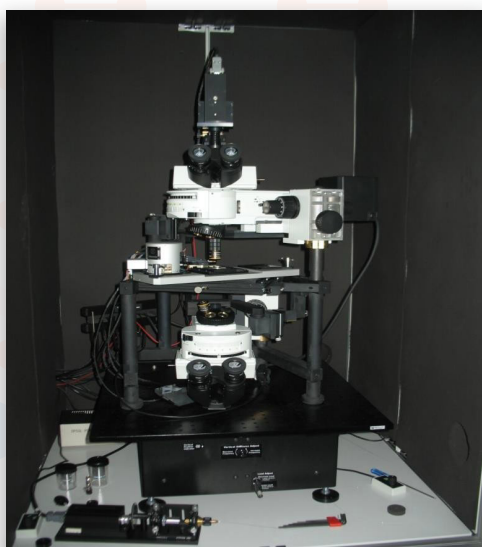
Cu ajutorul microscopiei de forță atomică se pot obține informații despre topografia suprafețelor cu o rezoluție pe verticală sub 0.5 Å. Se pot investiga probe organice, anorganice, dar și biologice. Este o metodă de investigare nedistructivă (din familia SPM) și nu necesită pregătiri preliminare ale probelor.

FACILITĂȚI:

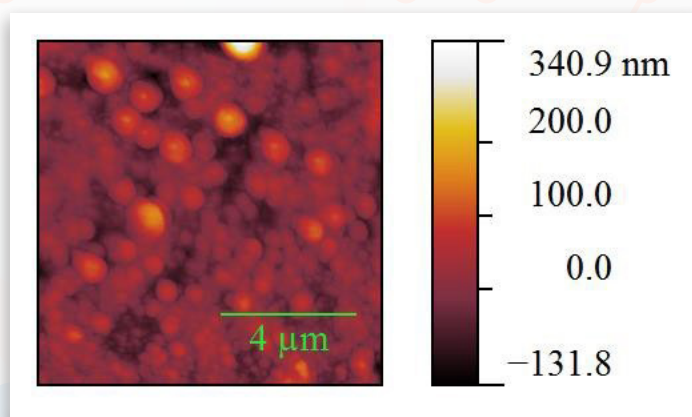
- Monitorizare cu camera CCD;
- Sistemul prevăzut inițial cu o (1) sondă și cu posibilitatea de upgradare până la 4 sonde.
- Domeniul de scanare al SPM-ului: scanare de înaltă rezoluție a probelor de ordinul a 70 de micrometri pe direcțiile X, Y și Z pentru fiecare modul de scanare pentru sondă.
- Rezoluția sistemului de scanare: < 0.05 nm (Z); <0.15 nm (XY)

INFRASTRUCTURA:

SNOM MultiView 4000 cu microscop dual, facilități de AFM și confocalitate (Producator: Nanonics-Israel)



SNOM Multiview 4000



Imaginea AFM a unui strat de 5,10,15,20-tetra(4-pyridil)21H,23H-porphyrine (TPyP) depus prin evaporare laser pulsată, asistată matriceal (MAPLE). [M. Socol et al., Appl. Surf. Sci. 374, 403, 2016].

CARACTERIZĂRI MAGNETICE, TERMICE ȘI ELECTROCHIMICE



Sistem de măsură a proprietăților fizice (PPMS) (Quantum Design)



Magnetometru bazat pe detecție SQUID
(Superconducting Quantum Interference) (Quantum Design)



Magnetometru cu probă vibrantă (VSM) (Cryogenics)

Caracterizarea proprietăților magnetice ale materialelor cu aplicații în domeniul medical

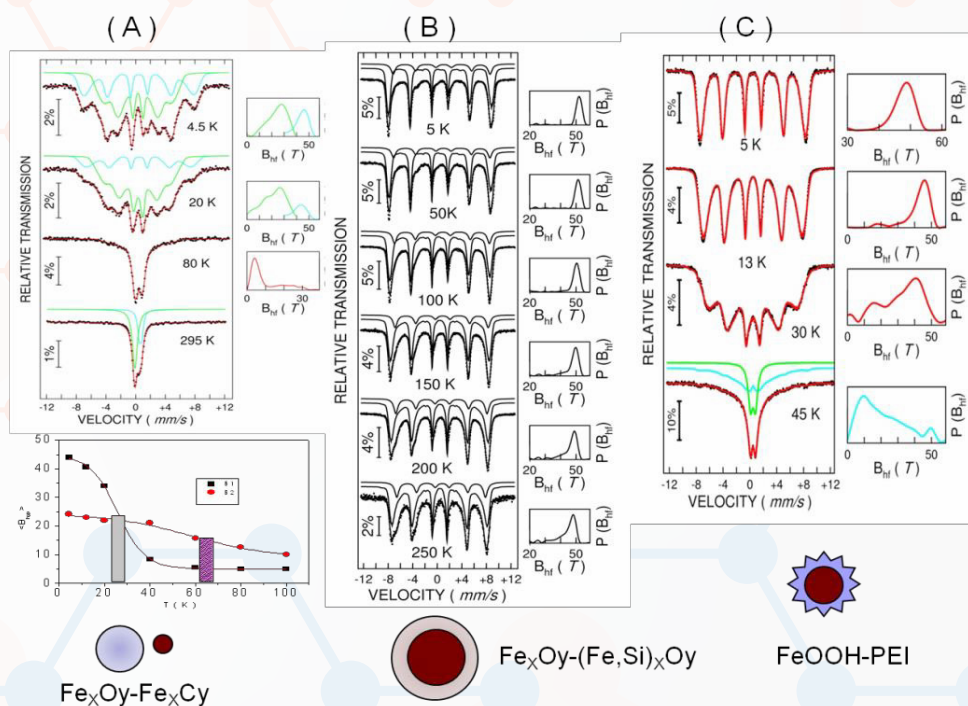
DESCRIERE

Magnetometrul SQUID și cele două magnetometre cu proba vibrantă permit o caracterizare magnetică completă în câmp magnetic de până la 9T și într-un interval larg de temperatură (2-1000K). Pot fi realizate diferite tipuri de măsurători magnetice (magnetizare remanentă și de saturație, susceptibilitate magnetică AC și DC, câmp coercitiv, coeficienți de anizotropie, etc.) în funcție de temperatură, frecvență, și câmp magnetic aplicat.

Magnetometria/Polarimetria bazată pe efecte Magneto-Optice (Kerr și Faraday) evidențiază atât comportamentul magnetic al filmelor metalice și al multistraturilor destinate aplicațiilor în senzorică (inclusiv pentru detecția bio-moleculor), dar pot fi adaptate și pentru investigarea Puterii Rotatoare

Optice în soluții diluate conținând molecule chirale (sunt posibile de asemenea măsurători de concentrații/ variații de concentrații, în timp real cu o fereastră de timp de 0.01 s).

Sunt de asemenea disponibile spectrometre Mössbauer ce funcționează la diferite temperaturi, utilizate pentru investigarea atomică a structurii electronice, a interacțiilor magnetice locale și a compozițiilor fazelor de Fe (sunt posibile și măsurători Mössbauer pe structură conținând Sn și Eu). Acest serviciu profesional este singular în România, aflându-se la cel mai înalt nivel internațional, fiind dezvoltat de-a lungul a mai mult de 50 de ani. Este o metodă foarte eficientă în Chimie și Cataliză, oferind o caracterizare complexă a oxizilor pe bază de Fe dar și a altor compuși ce conțin izotopi Mössbauer specifici.



Posibilități de a decela între diferite tipuri de nanoparticule de oxid de Fe prin spectroscopie Mossbauer. Diferiți parametri de interes pentru aplicații bio-medicale (compoziție a fazelor, structuri core-shell, dimensiuni de particule și morfologie, parametri magnetici și de relaxare, etc.) pot fi obținuți pentru sisteme de nanoparticule compozit cu dimensiunea minimă de particule de câțiva nm [V. Kuncser et al., *Size effects in nanostructures*, 2014 ; G. Schinteie et al., *J.Alloy. Compd.* **564**, 27-34, 2013].

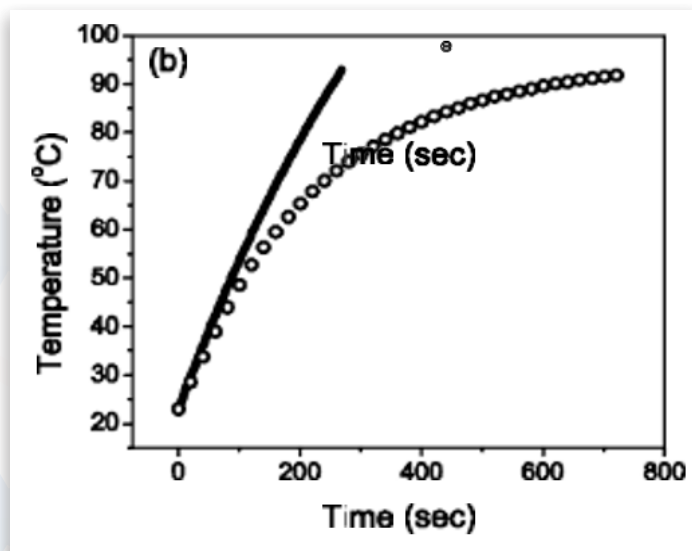
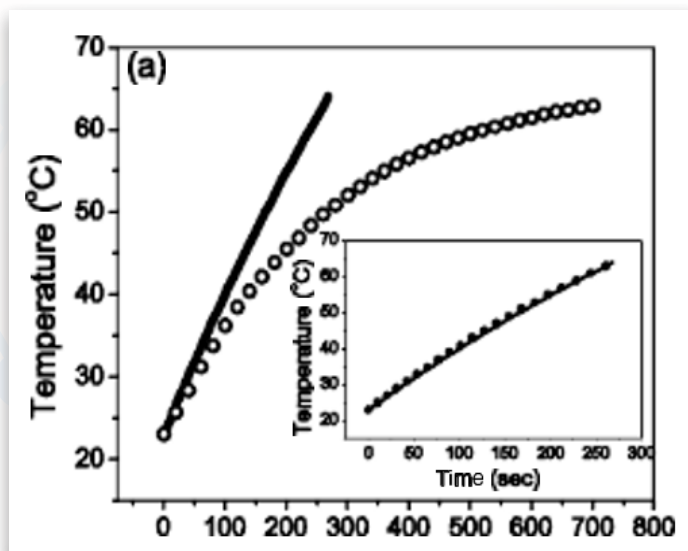
Un echipament avansat, Physical Property Measurement System (PPMS14), poate fi folosit pentru studiul complementar privind proprietăți magnetice, călduri specifice, difuzivitate și conductivitate termică, coeficienți Seebeck și Hall, conductivitate electrică, efecte magneto-rezistive și magneto-calorice.

Determinarea ratei specifice de absorbție și a transferului termic de la câmpuri magnetice alternative la coloizi, mediată de entități nano-micro magnetice (ex.: aplicații în hipertermie magnetică sau eliberarea controlată de medicamente) poate fi realizată prin dispozitive specifice, folosind metodele bine stabilite (principal, metoda presupune analiza creșterii de temperatura versus timp sub influența unui câmp magnetic AC în soluții cu entități micro/nano magnetice). [M. Văleanu et al., *J.Phys.D:Appl Phys.* **49**, 075001, 2016, N. Iacob et al., *Eur Phys. J.* **38**, 57, 2015]



Dispozitiv de încălzire de la Ambrell pentru determinarea ratei specifice de absorbție în coloizi) -stânga- și procedura tipică de extragere a curbei de încălzire adiabată, exemplificată în cazul unui ferrofluid cu fracție volumică mică (0.004) supus unui câmp magnetic AC de amplitudine $H=19$ kA/m (a) și $H= 31.7$ kA/m (b) - dreapta.

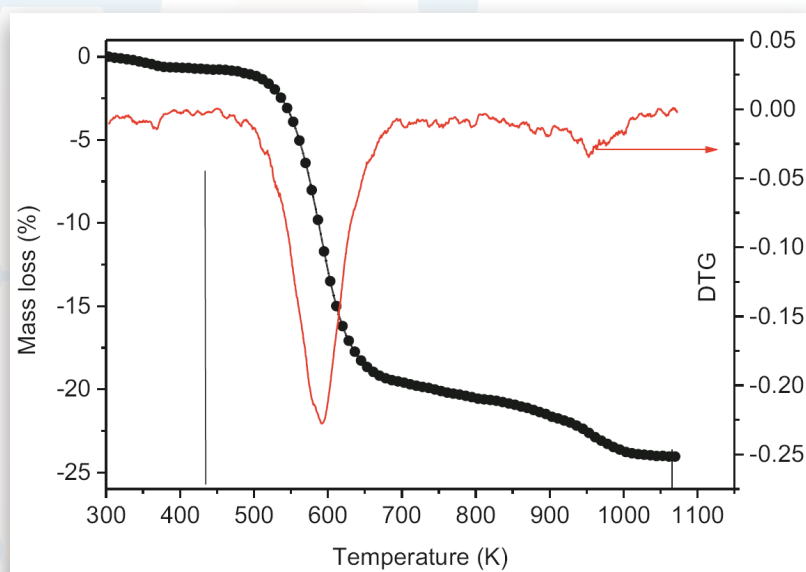




[Size Effects in Nanostructures, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2014), V.Kuncser și L.Miu editori; G.Schinteie, V.Kuncser, P.Palade et al., J. Alloy. Compd., 564, 27, 2013; N.Iacob, G.Schinteie, P.Palade, C.M.Ticos, V.Kuncser, Eur.Phys.E, 38, 57, 2015; N.Iacob, G.Schinteie, C.Bartha, P.Palade, L.Vekas, V.Kuncser, J.Phys.D. Appl. Phys, 49, 295001, 2016]

Investigarea nanocompozitelor prin metode convenționale: analiză termogravimetrică (TGA), analiză termică diferențială (DTA) și calorimetria de scanare diferențială (DSC)

Studiul comportării cu temperatura al materialelor poate releva aspecte variate legate de componența materialelor, de interacțiunile între componente și nu în ultimul rând, de transformările de fază. Ramurile de analiză termică implicate în astfel de studii sunt respectiv analiza termogravimetrică (TGA), analiza termică diferențială (DTA) și calorimetria de scanare diferențială (DSC). Institutul nostru posedă aparatura menționată, și anume: un aparat Diamond TG-DTA (Perkin Elmer) și un altul DSC 204 F1 (Netzsch). Ambele instrumente asigură o plajă relativ largă de temperaturi și viteze de scanare. Aici ne vom mărgini să evidențiem utilizarea lor în studiul materialelor compozite: fie o serie de compozite ce conțin aerosil (A) și cianobifenil (8CB) în proporții diferite. În primul rând, marja de variație a componentelor a fost între 0.20 și 12 g de A în 1cm³ de 8CB și măsurătorile TG au avut rolul de a determina conținutul probelor. În plus, s-a văzut că procesul termic era multistep ceea ce s-a regăsit prin DTA și apoi, prin spectroscopie FTIR; DSC a pus în evidență tranziții de fază numai pe probele cu conținut mic și mediu de aerosil. [S. Frunză, H. Kosslick, A. Schonhals, L. Frunză, I. Enache, T. Beică, J. Non-Cryst. Solids 325, 103, 2013].



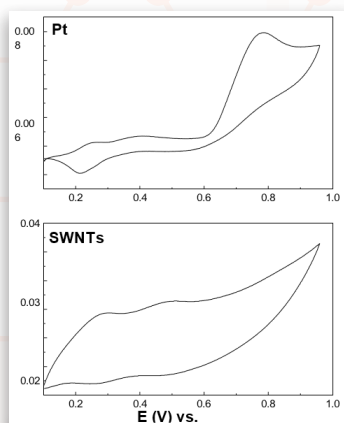
Investigarea conținutului de cianobifenil în compozite a fost din ce în ce mai mult extinsă și s-au introdus mărimi noi, cum ar fi densitatea speciilor adsorbite. [S. Frunză, L. Frunză, C.P. Ganea, I. Zgură, A.R. Bras, A. Schonhals, Eur. Phys. J. Plus 131, 27, 2016]



Caracterizarea electrochimică a materialelor

DESCRIERE

Principalele metode folosite pentru caracterizarea electrochimică a materialelor sunt: voltametria ciclică, cronoamperometria, cronopotențimetria, spectroscopia de impedanță electrochimică și testarea materialelor ca electrozi pentru baterii și senzori electrochimici. Infrastructura existentă constă dintr-un potențiostat/galvanostat mono-canal Voltalab 80 de la Radiometer Analytical dotat cu un program de achiziție Volta Master 4 și un potențiostat multi-canal Origaflex de la Orignalys. Principalele informații privesc procesele de oxidare și reducere care au loc la interfața electrod/ electrolit și reversibilitatea/ ireversibilitatea lor.



Voltamogramele ciclice înregistrate pe electrozii de Pt și de SWNTs imersați în soluția semiapoasă 1M HCl + 10^{-2} M DPA+ 10^{-2} M $H_3PMo_{12}O_{40}$ în DMF : H_2O 1 : 1 [I. Smaranda, M. Baibarac, I. Baltog, J.Y. Mevellec, S. Lefrant, J. Solid State Chem. 197, 352, 2013].



Potențiostatul/galvanostat Voltalab 80.

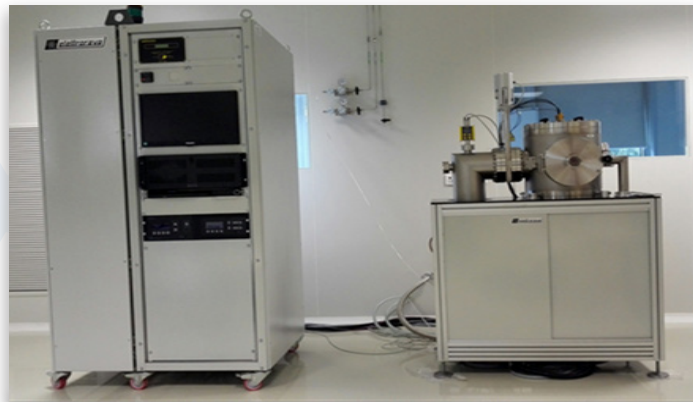


Potențiostatul multi-canal Origaflex.

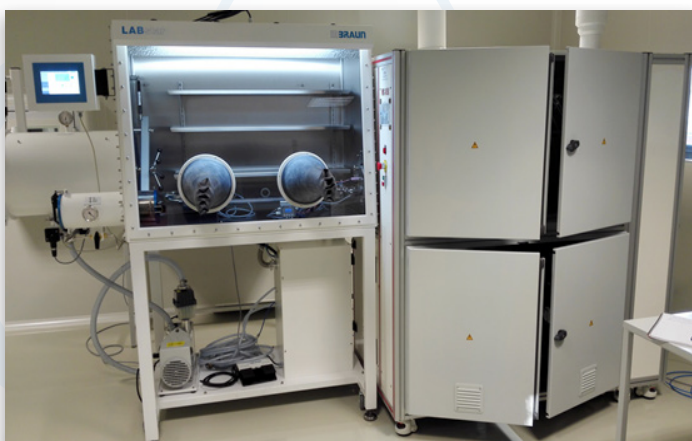
GAMA DE MATERIALE NANOSTRUCTURATE PREPARATE ÎN INCDFM PENTRU APLICAȚII ÎN DOMENIUL FARMACEUTIC ȘI MEDICAL



Instalație CVD grafenă



Instalație CVD depunere polimeri



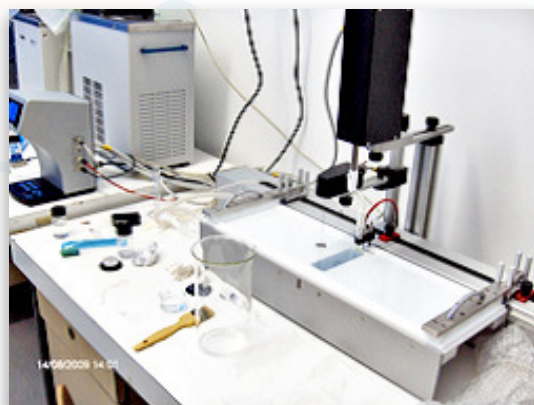
Instalație CVD depunere oxizi



Depunere de multi-straturi organice



Instalație de depunere filme metalice



Instrument Langmuir-Blodgett KSV 2000

Materiale nanostructurate anorganice

Particule de oxid de zinc (ZnO) cu structură unidimensională și tridimensională

DESCRIERE

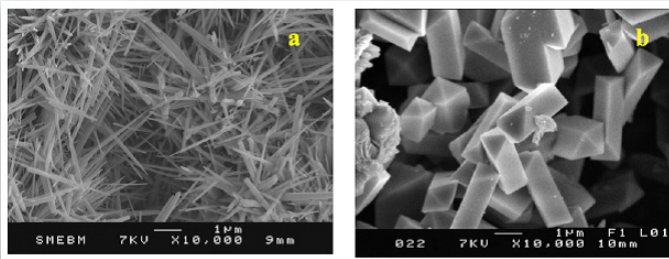
În funcție de mediul de reacție, ZnO poate fi obținut sub diferite forme morfologice (fire, baghete, piramide, tuburi, etc.). Metodele de sinteză folosite pentru ZnO sunt epitaxie moleculară, evaporare termică, depunere chimică și electrochimică, depunere hidrotermală, metoda sol-gel și metoda precipitării.

ZnO CU STRUCTURĂ UNIDIMENSIONALĂ

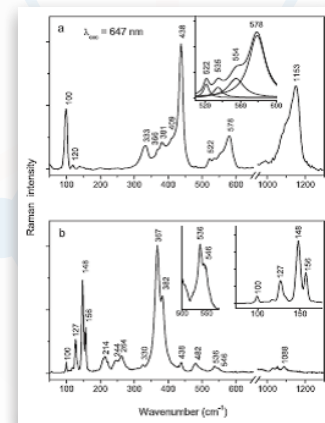
METODE DE SINTEZĂ

O soluție de NaOH 4M (30 ml) și SDS 0.2M (5ml) a fost adăugată la soluția de ZnCl₂ 1M (20 ml) sub agitare pentru 15 min la 3 °C. Amestecul diluat în 100 ml apă a fost amestecat 1.5 ore și apoi lăsat la 85 și 25 °C, când a fost obținut un produs alb care după filtrare, spălare și uscare conduce la particule cu structura morfologică unidimensională și paralelipipedică corespunzând ZnO și Zn(OH)₂.

MORFOLOGIA ȘI PROPRIETĂȚILE OPTICE



Imaginile SEM ale particulelor de ZnO (a) și Zn(OH)₂ (b)

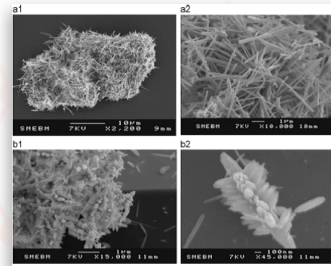


Spectrele Raman înregistrate la $\lambda_{exc}=647$ nm, ale particulelor de ZnO (a) și Zn(OH)₂ (b) [M. Baibarac, I. Baltog, T. Velula, I. Pasuk, S. Lefrant, N. Gautier, J. Phys. Cond. Mater, 21, 445801, 2009]

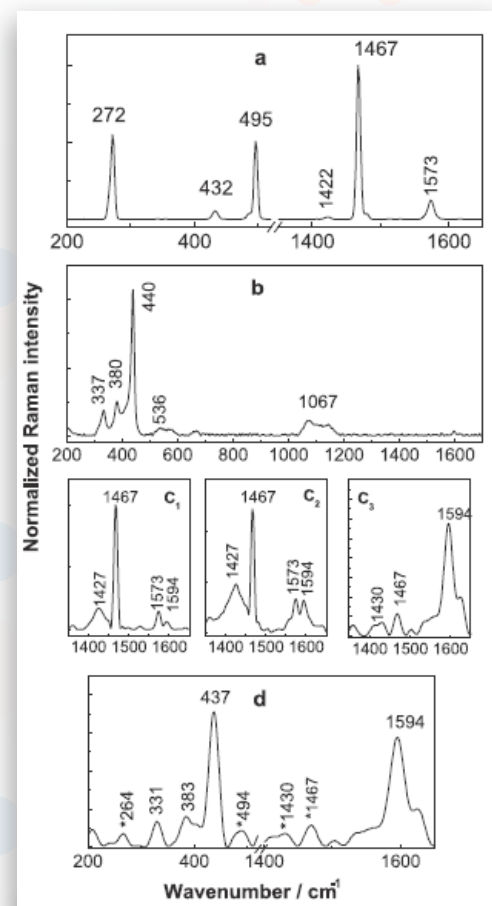
PARTICULE DE ZnO CU STRUCTURĂ TRIDIMENSIONALĂ

Metoda de sinteză utilizată este cea raportată de [P. Li, Y. Wei, H. Liu, A. Wang în Chem. Commun. 24, 2856, 2004] modificată prin adăugarea fullerenei [M. Baibarac, I. Baltog, A. Matea, S. Lefrant, J. Cryst. Growth, 419, 158, 2015].

MORFOLOGIA ȘI PROPRIETĂȚILE OPTICE



Imaginile SEM ale ZnO de tip ace (a₁, a₂) și de tip floare (b₁, b₂) în prezența C₆₀ [M. Baibarac, I. Baltog, A. Matea, S. Lefrant, J. Cryst. Growth, 419, 158, 2015].



Spectrele Raman înregistrate la $\lambda_{exc}=1064$ nm ale C₆₀, ZnO de tip ace și particulele de tip floare rezultate în urma interacției ZnO cu C₆₀ [M. Baibarac, I. Baltog, A. Matea, S. Lefrant, J. Cryst. Growth, 419, 158, 2015]

APLICAȚII

Oxidul de zinc are aplicații în domeniul: citotoxicității-stoparea ciclului celular [M.R. Jo, H.E. Chung, H.J. Kim, S.H. Bae, M.R. Go, J. Yu, S.J. Choi, Mol. Cell. Toxicol. 12, 281, 2016] și în disfuncția mitocondrială [W.I. Ryu, Y.H. Park, H.C. Bae, J.H. Kim, S.H. Jeong, H. Lee, S.W. Son, Mol. Cell. Toxicol. 10, 387, 2014].



Nanofire de ZnO preparate prin depunere electrochimică în absența unui șablon

DESCRIERE

Nanofirele sunt o clasă foarte importantă de nanostructuri de ZnO, care datorită proprietăților lor fizice unice: raport mare suprafață la volum, bandă interzisă directă (3.37 eV) și o energie de legătură excitonică de 60 meV, proprietăți electrice deosebite, etc. pot avea un potențial mare de utilizare în aplicații.

METODE DE SINTEZĂ

Pentru a prepara nanofire de ZnO se utilizează electrodepunerea în absența unui șablon, metodă ce presupune utilizarea unor electrozi metalici interdigitați ca electrod de lucru, într-o configurație tipică de trei electrozi. În această tehnică se folosește o baie electrochimică conținând 0.1 mM $Zn(NO_3)_2$ și 100 mM KCl, la o temperatură de 90 °C, și se aplică potențiale de electrodepunere diferite. Pentru fabricarea

electrozilor metalici interdigitați de Ti/Au pe plachete de SiO_2/Si sunt implicate tehnici de fotolitografie, pulverizare catodică în magnetron în RF și evaporare termică în vid.

Nanofirele de ZnO crescute electrochimic în absența unui șablon au diametre sub 100 nm relevate de microscopia electronică de baleiaj (Fig.1a). Acestea prezintă proprietăți optice controlabile prin modificarea concentrației de defecte în nanofire, a emisiilor din UV și vizibil, prin intermediul parametrilor de electrodepunere (Fig.1b), și proprietăți electrice măsurabile prin autocontactarea acestora din procesul de creștere, fără a face pași suplimentari de litografie, având un mecanism de conducție dominant de tipul curenți limitați de sarcină spațială (CLSS, Fig.1c) [E. Matei, A. Costaș, C. Florica, M. Enculescu, I. Pintilie, L. Pintilie, I. Enculescu, Mater. Sci. Semicond. Process., 42, 364, 2016].

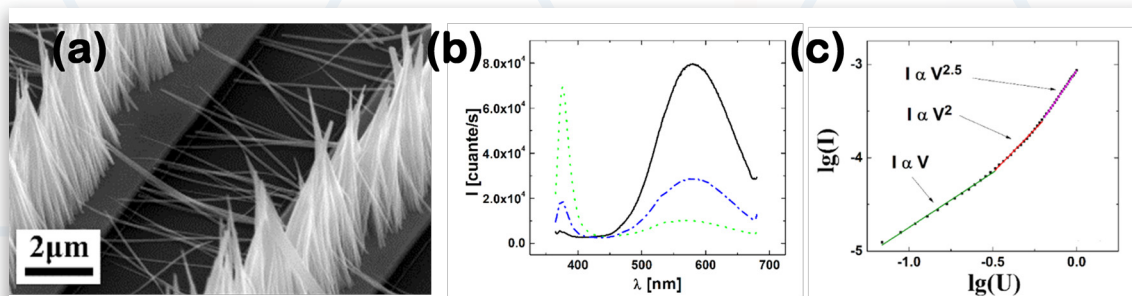


Fig. 1 (a) Imaginea SEM a nanofirelor de ZnO crescute pe electrozi metalici interdigitați de Ti/Au la potențialul de depunere de -1000 mV; (b) Spectrele de fotoluminescență ale probelor obținute la potențiale de depunere distincte (c) Reprezentarea curentului în funcție de tensiune la 20 K pentru nanofirele de ZnO din imaginea SEM.

APLICAȚII

În literatura de specialitate, nanofirele de ZnO sunt folosite în aplicații de tipul: diode emițătoare de lumină, celule solare, senzori de gaz, biosenzori etc. [X. Li, C. Zhao, X. Liu, Microsyst. Nanoeng., 1, 15014, 2015].

Nanofire de ZnO obținute prin depunere electrochimică în șablon

DESCRIERE

ZnO este un semiconductor cu bandă direct de tip n cu o lărgime a benzii interzise de 3.3 eV, energie mare de legătură a excitonilor și mobilitate mare a electronilor, fiind un material biocompatibil, dizolvându-se ușor prin imersarea în soluții apoase.

METODA DE SINTEZĂ

Nanofirele de ZnO sunt preparate prin depunere electrochimică în șablon, o metodă eficientă de preparare a nanofirelor cu proprietăți controlate folosind pori cu dimensiunea și forma dorită (obținuți prin iradiere cu ioni grei). Depunerea electrochimică se face într-o configurație tipică de 3 electrozi: o folie de platină de 2 cm² (electrodul auxiliar), o membrană nanoporoasă de polycarbonat (electrod de lucru) și un electrod de calomel saturat (electrod de referință). Nanofirele de ZnO sunt crescute într-o baie electrochimică conținând 0.1 M $Zn(NO_3)_2$, la o temperatură de 90 °C [C. Florica, E. Matei, A. Costaș, M. E. Toimil-Molares, I. Enculescu, Electrochim. Acta, 137, 290, 2014].

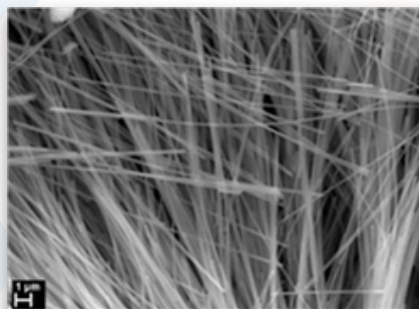


Fig. 1. Imaginea SEM a nanofirelor de ZnO.

Pentru integrarea nanofirelor de ZnO în dispozitive de tipul tranzistor cu efect de câmp (Fig. 2a), o suspensie de nanofire de ZnO se obține prin ultrasonare în alcool izopropilic. Pentru contactarea nanofirelor de ZnO prin litografie cu fascicul de electroni (EBL), o picătură din suspensia de nanofire de ZnO este plasată pe electrozi metalici interdigitați de Ti/Au, obținuți prin combinarea fotolitografiei cu pulverizarea catodică cu magnetron în RF și evaporarea termică în vid. Imaginea SEM a unui nanofir de ZnO crescut electrochimic în șablon și contactat prin EBL este prezentată în Fig. 2b. Rezultatele măsurătorilor electrice realizate pe



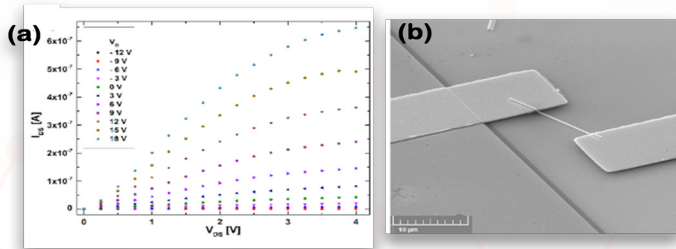


Fig. 2. Caracteristicile de ieșire (a) pentru un tranzistor cu efect de câmp având canal un nanofir de ZnO, (b) Imaginea SEM a unui nanofir de ZnO contactat prin EBL.

un tranzistor cu efect de câmp având canal un nanofir individual de ZnO, prezentate în Fig. 2a, au evidențiat un comportament tipic unui dispozitiv cu canal de tip n.

APLICAȚII

Dispozitivele pe bază de nanofire individuale de ZnO pot fi folosite în aplicații biomedicale, bio-senzori, fotodetectori, celule solare [X. Liu et al., *Sens. Actuat. B: Chem.* **176**, 22, 2013].

Microparticule de sulfură de zinc (ZnS)

DESCRIERE

ZnS este un semiconductor II-VI, cu bandă largă (3.68-3.8 eV) la 300 K având tranziție bandă-bandă la 336 nm. În film subțire ZnS este transparent și poate fi folosit cu succes în dispozitivele optoelectronice și fotovoltaice. Acest material poate fi sintetizat atât sub formă de cristale cât și sub formă de pulbere. Se găsește sub două forme de cristalizare, cubică și hexagonală, putând trece din cubic în hexagonal în urma unui tratament termic la 1050 °C.

METODE DE SINTEZĂ:

ZnS în forma cubică se prezintă sub forma unei suspensii albe, obținute prin amestecarea soluțiilor apoase de Na_2S și $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (conc. 1M).

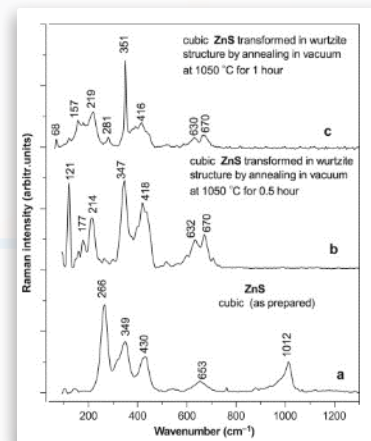
ZnS în forma de cristalizare hexagonală se obține prin tratarea termică la 1050 °C a ZnS în formă de cristalizare cubică, în vid, la presiunea de 10^{-5} bari timp de o oră.

Monitorizarea transformării ZnS din structura cubică în structura hexagonală poate fi efectuată prin spectroscopie Raman, după cum este prezentat în figura alăturată.

APLICAȚII

ZnS prezintă aplicații în domeniul optoelectronicii și celulelor solare, laserilor și dispozitivelor din

spintronică, la monitorizarea activității la nivel celular și în imagistica in-vivo și ca agent de contrast în imagistica de rezonanță magnetică [L. Lou, K. Yu, Z. Zhang, B. Li, J. Zhu, Y. Wang, R. Huang, Z. Zhua, *Nanoscale*, **3**, 2315, 2011].



Spectrul Raman înregistrat la $\lambda_{\text{exc}}=1064$ nm pe particule de ZnS, în forma cubică (curba a) și transformată în formă hexagonală, în urma tratamentului termic, la 1050 °C, sub vid, la o presiune de 10^{-5} mbari, pentru 30 min (curba b), respectiv o oră (curba c) [M. Scocioreanu M. Baibarac, I. Baltog, I. Pasuk, T. Velula, J. *Solid State Chem.*, **186**, 217, 2012].

Nanoparticule de sulfură de zinc (ZnS)

DESCRIERE

ZnS este un material semiconductor prezentând o luminescență intensă. Fazele cristaline cubică, stabilă la $T < 1023$ °C și hexagonală, stabilă la temperaturi mai înalte, prezintă o bandă interzisă directă de 3.72 eV, respectiv 3.77 eV, și un domeniu de transparență de la 0.5 la 15 micrometri. Spectrul de luminescență al ZnS pur prezintă pe lângă emisia bandă-bandă de la 315 nm, o emisie la 405 nm atribuită vacanțelor de sulf. Activarea cu ioni de tranziție (Mn^{2+} , Cu^{2+} , Eu^{2+} , ...) conduce la benzi de emisie suplimentare. Poziția, intensitatea și timpul de viață al acestora depinde de impuritate, modificându-se în cazul nanoparticulelor de ZnS (nanoZnS) cu diametrul $d < 5$ nm, datorită efectelor cuantice și influenței sporite a stratului de suprafață.

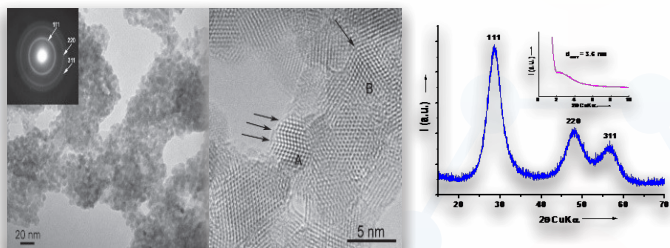
METODA DE SINTEZĂ A NANOZNS

Nanoparticulele de ZnS pur sau dopat se prepară la $T < 60$ °C prin coprecipitare din soluții apoase cu metanol a acetatului de zinc - $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ plus dopantul, cu sulfura de sodiu - Na_2S , în prezența unui surfactant. Structura, diametrul și compoziția stratului de suprafață al nanoparticulelor de ZnS sunt controlate prin variația temperaturii de reacție, a pH-ului și a concentrației soluțiilor reactante.

CARACTERIZAREA NANOZNS

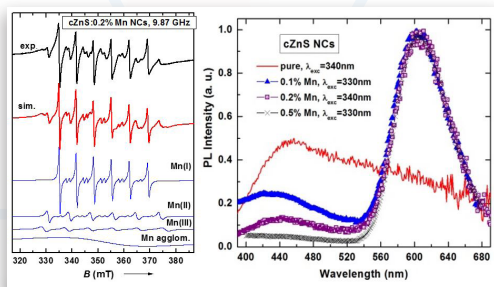
Structura și dimensiunea medie a nanoparticulelor de ZnS se determină prin difracție de raze X (XRD) și difracție de electroni, iar dimensiunile și morfologia acestora prin microscopie electronică în transmisie/cu baleiaj de înaltă rezoluție (HRTEM/HRSTEM).





Imagine TEM a nanoZnS sub formă de aglomerat mezoporos. Inset: difracția de electroni (stânga).

Prezența și localizarea impurităților activatoare se determină prin spectroscopie optică, rezonanță paramagnetică electronică (EPR) și microscopie electronică în transmisie analitică (AHRTEM).



Spectrul EPR al nanoZnS:Mn cubic și deconvoluția sa în contribuții de la ionii Mn^{2+} localizați în miezul, pe suprafața și în interstițiile dintre nanoparticulele aglomerate (stânga). Spectrul de emisie pentru nanoZnS pur și dopat cu Mn^{2+} în concentrații crescătoare (dreapta). [M. Ștefan, S. V. Nistor, D. Ghica, C. D. Mateescu, M. Nikl, R. Kucerkova, Phys. Rev. B 83, 045301, 2011]

APLICAȚII

Datorită stabilității, non-toxicității și luminescenței intense, controlabile, nanoparticulele de ZnS dopate și funcționalizate cu biomolecule specifice reprezintă nanobioprobe fluorescente de mare interes pentru imagistica moleculară, inclusiv pentru detecția cancerului și angiogeneza. Pe lângă aplicații în diagnostic, nanoZnS bioactivat poate fi folosit în terapia fotodinamică. [A.K. Visheratina, I.V. Martynenko, A.O. Orlova, Y.G. Maslov, V.G. Maslov, A.V. Fedorov, A.V. Baranov, Y.K. Gun'ko, J. Opt. Technol. 81, 444, 2014]

Sulfura de cadmiu (CdS)

DESCRIERE

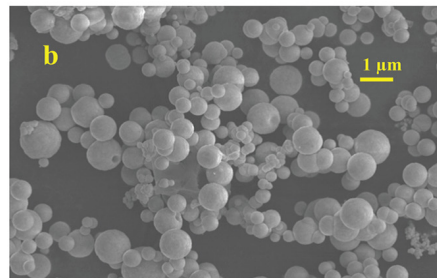
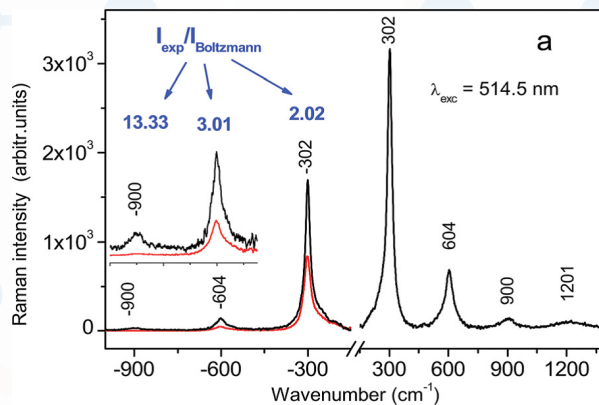
Sulfura de cadmiu (CdS) este un compus bazat pe elementele grupelor IIB-VIA. În funcție de gradul de puritate și dimensiunea particulelor poate avea diferite culori, de la un galben foarte deschis până la un oranj închis. CdS este un semiconductor cu bandă directă (2.42 eV) ceea ce îl recomandă pentru o mare varietate de aplicații.

METODE DE SINTEZĂ

CdS de tip sferă - Metoda de sinteză adoptată este cea publicată de B. Zhang et al. [Mater. Lett. 62, 1827, 2008] care implică interacția soluțiilor apoase de $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ și $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ la temperatura de 100 °C. Spectrele Raman Stokes și anti-Stokes ale acestor micro și nanoparticule sunt prezentate în figura alăturată.

APLICAȚII

CdS are aplicații în domeniul tratamentelor UV, fotorezistenței la expunere, sistemelor de sterilizare pentru igienizarea apelor, aerului, echipamentelor și a instrumentarelor medicale. Alte aplicații se referă la iradierea pielii și fluorescența bacteriilor [J. A. B. Howie, G. K. Rowles, P. Hawkinst, Meas. Sci. Technol., 2, 1070, 1991].



Spectrele Raman (a) Stokes și anti-Stokes ale CdS la $\lambda_{exc} = 514.5$ nm (b) Imaginea SEM a pulberii de CdS [M. Baibarac, I. Baltog, S. Lefrant, J. Appl. Phys. 110, 053106, 2011].



Nanofire de CdS obținute electrochimic

DESCRIERE

CdS este un semiconductor cu bandă directă ($E_g=2.4$ eV) și un potențial candidat pentru diferite dispozitive electronice cum ar fi fotodetectori bazați pe nanofire, ghiduri de undă, materiale laser ș.a.m.d. Metoda șablon care folosește membrane polimerice ce conțin pori obținuți prin iradiere cu ioni grei și corodare chimică este folosită pentru a obține nanofire de sulfură de cadmiu.

METODA DE SINTEZĂ

Membrane polimerice (30 μm grosime) care conțin pori uniform distribuiți sunt utilizate ca șablon, după iradierea cu ioni grei și corodarea chimică a urmelor de ioni grei în soluții care conțin NaOH și metanol. Utilizând un strat de aur depus ca electrod pe spatele membranei polimerice, nanofirele de CdS sunt crescute electrochimic în interiorul porilor rezultați prin corodare. Nanofirele de CdS au o cristalinitate deosebită, fapt demonstrat de secțiunile transversal rectangulare (Fig.1).

În cazul depunerii electrochimice se pot obține nanofire multisegment (ex. Ni/CdS/Ni). După contactare prin depunerea de electrozi de Au pe ambele fețe ale

membranei, proprietățile electrice ale nanofirelor au fost măsurate în domeniul de temperaturi 40-300 K. A fost observată o rezistență electrică activă cu o energie de activare de 0.27 eV la o temperatură mai mare de 180 K. Caracteristicile I-V au o formă simetrică, neliniară (Fig. 2) [M. Ghenescu et al. *Physica E*, **40**, 2485, 2008].

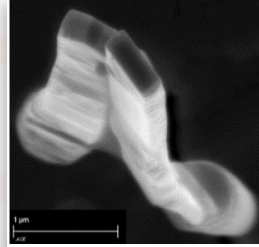


Fig.1. Imaginea SEM a nanofirelor de CdS.

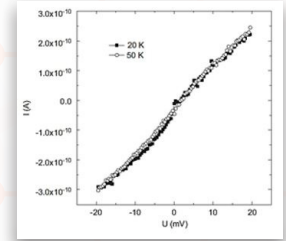


Fig.2. Caracteristicile I-V măsurate pentru nanofire de Ni/CdS/Ni la 20K și 50K.

APLICAȚII

CdS poate fi folosită pentru aplicații biomedicale, în special în imagistica in vivo și in vitro, folosind un înveliș pentru a reduce toxicitatea și a îmbunătăți biocompatibilitatea [J. Reyes-Esparza et al., *J. Nanobiotechnol.*, **13**, 83, 2015].

Iodura de plumb (PbI₂)

DESCRIERE

PbI₂ este un material semiconductor cu bandă direct, care la temperatură joasă și excitare în banda fundamentală de absorbție, prezintă o bandă excitonică de luminescență intensă la 2.5 eV acompaniată de două benzi mai mici situate la 2.44 eV și 2.07 eV, a căror intensitate depinde de calitatea cristalului. Structura de tip strat a PbI₂, cu atomii aranjați succesiv în secvențe repetitive I-Pb-I, similar unor structuri de tip "quantum wells", este caracterizată de legături covalente puternice între straturi și legături slabe de tip van der Waals de-a lungul axei cristalografice c. Această caracteristică structurală este foarte importantă în ceea ce privește abilitatea de a modela noi proprietăți optice și electrice rezultate din intercalarea între straturi a atomilor străini, ionilor sau moleculelor organice.

METODE DE SINTEZĂ

Micro- și nanocristale de PbI₂

Particulele cu dimensiuni și forme diferite de PbI₂: reacția chimică a KI cu Pb(NO₃)₂ în apă (A), metanol (M), etanol (E) și acetonitril (Ac) la temperatura camerei;

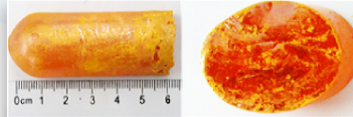
Monocristal de PbI₂

Metoda Bridgman de sinteză a monocristalului de PbI₂: încălzirea materialului policristalin deasupra punctului de topire urmată de răcirea lentă într-o geometrie orizontală sau verticală.

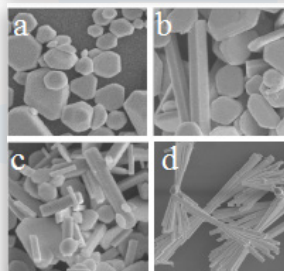
APLICAȚII

În medicină, aplicațiile iau în considerare semnalul fundamental impus de natura stocastică a interacțiilor

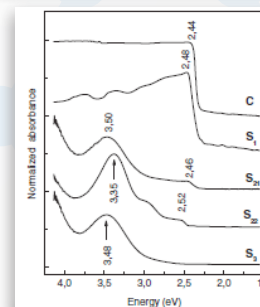
razelor X în PbI₂ utilizate în mamografie [H.K. Kim, C.H. Lim, J. Tanguay, S. Yun, I.A. Cunningham, *Med. Phys.*, **39**, 2478-2490, 2012].



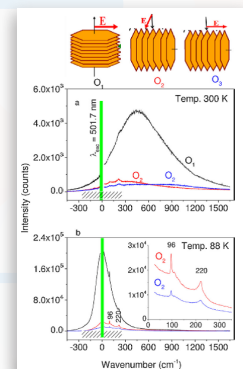
Monocristalul de PbI₂ crescut prin metoda Bridgman



Imaginile SEM ale particulelor produse din reacția dintre KI și Pb(NO₃)₂ în A (a), M (b), E (c) și Ac (d)



Spectrele de absorbție UV-VIS ale particulelor coloidale preparate în A (S₁), M (S₂₁), E (S₂₂) și Ac (S₃). Spectrul (C) corespunde monocristalului de PbI₂ monocristal [M. Baibarac, N. Preda, L. Mihaș, I. Baltog, S. Lefrant, J.Y. Mevellec, *J. Phys. Condens. Matter*, **16**, 2345, 2004].



Banda excitonică de luminescență a monocristalului de PbI₂ în funcție de vectorul de polarizare a luminii laser incidente ($\lambda_{exc}=501.7$ nm). Imaginea inserată reprezintă spectrele Raman ale probei de PbI₂ [M. Baibarac, I. Smaranda, M. Scocioreanu, R.A. Mitran, M. Enculescu, M. Galațanu, I. Baltog, *Mater. Res. Bulletin*, **70**, 762, 2015].



Dioxidul de titan (TiO₂)

DESCRIERE

Dioxidul de titan (TiO₂) este un material semiconductor cu proprietăți optice (indice de refracție mare, absorbția radiațiilor ultraviolete), fotocatalitice și de fotoconducție ce determină utilizarea sa într-o varietate largă de produse de consum, aplicații tehnologice și biomedicale. Prin proprietățile sale fotocatalitice TiO₂ poate genera interferențe și artefacte experimentale în cadrul testelor biochimice in vitro [T. Popescu, A.R. Lupu, L. Diamandescu et al., *J. Nanopart. Res.* 15:1449, 2013; A.R. Lupu, T. Popescu, *Toxicol in Vitro* 27, 1445, 2013; T. Popescu, A.R. Lupu, V. Rădițoiu et al., *J. Colloid. Interface. Sci.* 457, 108, 2015]. Toxicitatea in vitro a nanoparticulelor de TiO₂ depinde de proprietățile fizico-chimice ale suprafeței acestuia (sarcina, suprafața specifică, hidrofobicitate) dar și de starea fiziologică a celulelor folosite [R.L. Andreea, L. Cremer, T. Popescu, *Int. J. Nanomater. Nanotechnol. Nanomed.* 1: 002, 2015; T. Popescu, A.R. Lupu et al., *SEE J. Immunol.*, 2016, <http://dx.doi.org/10.3889/seejim.2016.20007>].

METODE DE SINTEZĂ

Sinteza hidrotermală a nanoparticulelor de TiO₂ nedopate și dopate cu Fe

TiO₂ dopat cu Fe³⁺ (1 at. %)(FeHT) a fost sintetizat prin coprecipitare (din TiCl₄ și FeCl₃). Precipitatul obținut a fost tratat hidrotermal la 200 °C timp de o oră. Materialul nedopat (HT) a fost realizat folosind numai precursorul de titan.

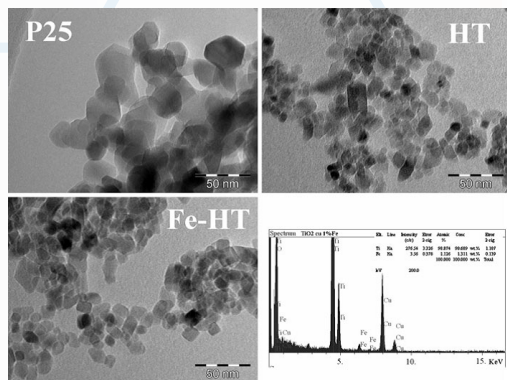


Fig.1 Imagini TEM și spectru EDX pentru nanoparticule de TiO₂: Degussa P25, HT și FeHT [T. Popescu et al. 2013].

APLICAȚII

TiO₂ apare ca pigment în produse farmaceutice, alimente, cosmetice și produse de îngrijire personală. Este folosit în tehnologii antibacteriene [L. Windler et al., *Environ. Sci. Technol.* 46, 8181, 2012; T. Zuccheri et al., *Materials*, 6, 3270, 2013], administrarea țintită a medicamentelor și aplicații biomedicale de laborator [Y. Qin et al., *J. Mater. Chem.* 21, 18003, 2011; R. W. Cheyne et al., *Nanoscale Res. Lett.* 6, 423, 2011; H. Shi et al., *Part. Fibre Toxicol.*, 10, 15, 2013].

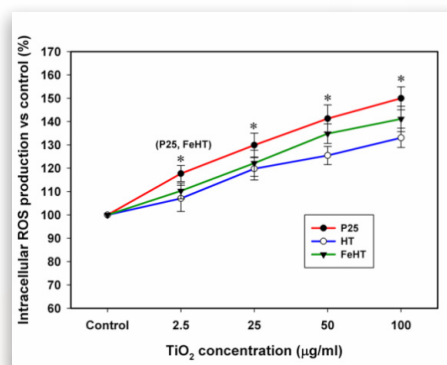


Fig. 2 Producția de radicali liberi de oxigen în celule RAW 264.7 tratate cu nanoparticule de TiO₂ Degussa P25, HT și FeHT [T. Popescu et al. 2016].

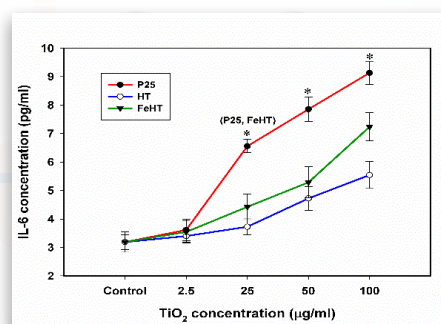


Fig. 3 Eliberarea interleukinei IL-6 de către celule RAW 264.7 tratate cu nanoparticule de TiO₂ Degussa P25, HT și FeHT [T. Popescu et al. 2016].

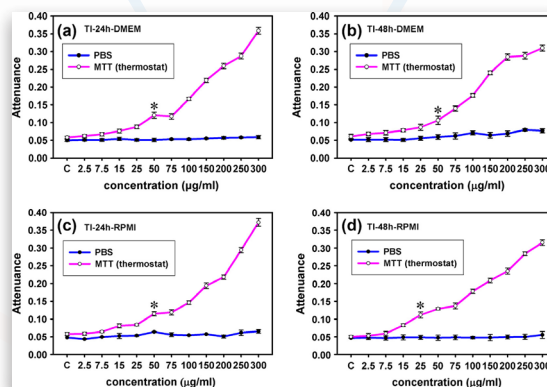


Fig. 4 Interferențe produse de TiO₂ Degussa P25 în testul de citotoxicitate cu MTT - reacția TiO₂-MTT în absența celulelor, în diferite medii de cultură [A.R. Lupu, T. Popescu, 2013].



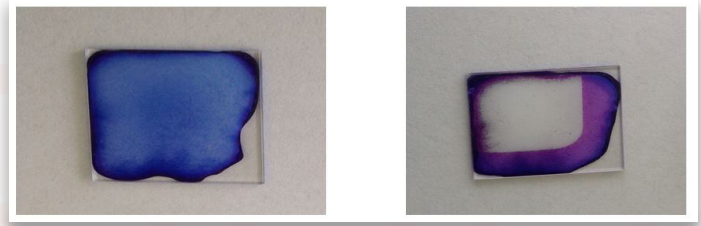
Dioxid de Titan (TiO₂) codopat

DESCRIERE

Dioxidul de titan este un semiconductor oxidic, netoxic, ieftin și cel mai cunoscut fotocatalizator. Din cauza energiei benzii interzise de ~ 3.2 eV lucrează bine în regiunea UV a spectrului solar (numai 5 % din spectrul total). Proprietățile fotocatalitice depind puternic de procedeul de sinteză, de materiile prime utilizate și de parametrii termodinamici ai procesului. Pentru extinderea benzii de absorbție către spectrul vizibil și creșterea randamentului fotocatalitic s-au propus diferite dopaje sau codopaje cu cationi metalici, anioni, pământuri rare, etc.

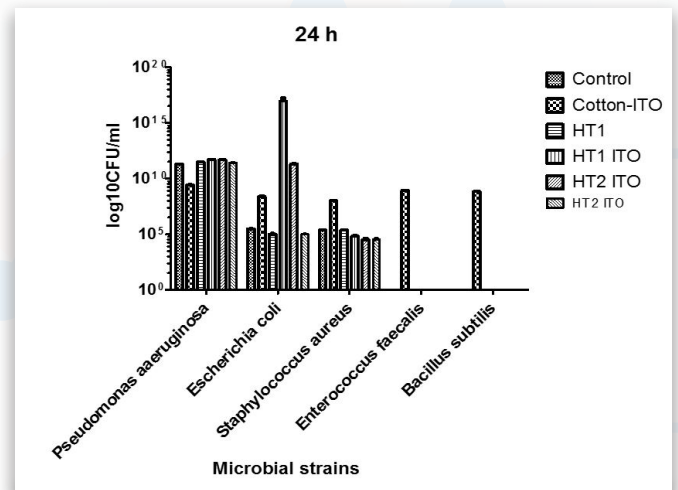
METODA DE SINTEZĂ

Utilizând metoda hidrotermală și/sau activarea mecanică de mare energie am obținut TiO₂ nanoscatat (15-20 nm) dopat și codopat cu Fe-Eu sau Fe-N, cu proprietăți fotocatalitice remarcabile atât în UV cât și în spectrul vizibil. Aceștia au fost testați în reacția fotocatalitică de descompunere a albastrului de metil și, de asemenea, în reacțiile de degradare fotocatalitică ale unor poluanți organici de tip fenol, clorofenol [L. Diamandescu, F. Vasiliu, D. Tărăbășanu-Mihăilă, M. Feder, A.M. Vlaicu, C.M. Teodorescu, D. Macovei, I. Enculescu, V. Pârvulescu, E. Vasile, Mater. Chem. Phys. 112, 146, 2008; F. Vasiliu, L. Diamandescu, D. Macovei, C. M. Teodorescu, D. Tărăbășanu-Mihăilă, A. M. Vlaicu, V. Pârvulescu, Top. Catal. 52, 544, 2009].



Test fotocatalitic pe albastru de metil (AM), demonstrând efectul de degradare fotocatalitică a albastrului de metil (AM) depus pe TiO₂ (1%) Fe-N. A: filmul inițial de AM; B: după iluminare UV timp de 120 min, la $\lambda = 368$ nm).

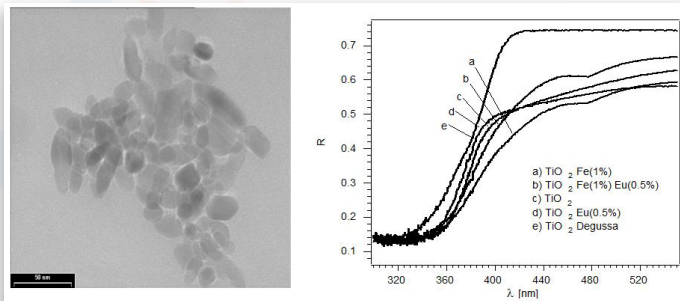
Folosind materiale din bumbac, impregnate cu TiO₂- (1%) Fe-N, a fost demonstrat efectul antimicrobian notabil în cazul bacteriilor Gram pozitive (*S. aureus*, *Enterococcus faecalis*, *Bacillus subtilis*) și biocompatibilitate în vitro față de țesutul epidermic uman confirmând absența citotoxicității la timp scurt de expunere.



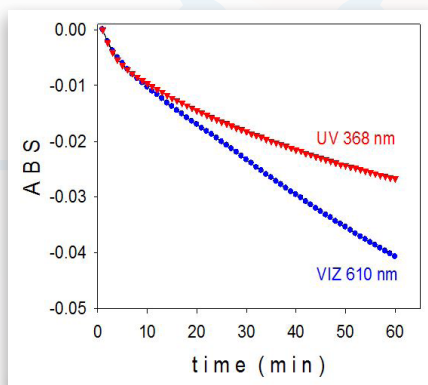
Logaritmul valorilor numărului de unități de colonie (CFU)/mL de celule viabile înregistrate după 24 h de contact cu tricotatele de bumbac impregnate cu fotocatalizatorul TiO₂- (1%) Fe-N. [M. S. Stan, I. C. Nica, A. Dinischiotu, E. Varzaru, O. G. Iordache, I. Dumitrescu, M. Popa, M. C. Chifiriuc, G. G. Pircalabioru, V. Lazar, E. Bezirtzoglou, M. Feder, L. Diamandescu; Materials 9, 789, 2016].

APLICAȚII

Purificarea apelor prin neutralizarea substanțelor poluante din surse farmaceutice, steroizi, antibiotici, ftalați, dezinfectanți, pesticide, conservanți, aditivi, a substanțelor organice volatile din aer; efecte de autocurățire (ferestre, materiale de construcții), sterilizarea instrumentarului medical, a incintei blocului operator, neutralizarea bacteriilor și a cianotoxinelor, etc. [R. Fagan, D. E. Mc Cormack, D. D. Dionysiou, S. C. Pillai, Mat. Sci. Semicon. Proc. 42, 2, 2016].



Imagina TEM și Reflectanța sistemelor TiO₂-Fe-Eu.



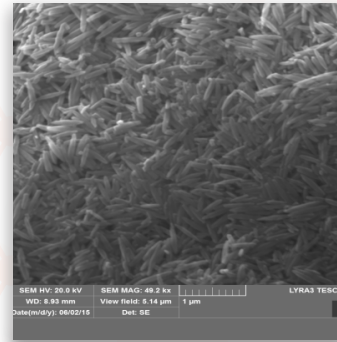
Absorbanța sistemului TiO₂ -1% Fe-N în UV și vizibil.



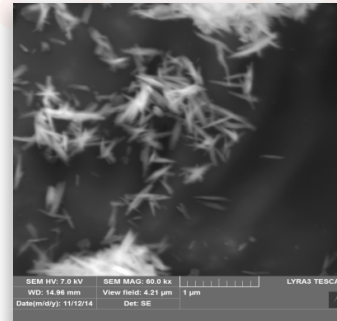
Nanoparticule magnetice pe bază de Fe - oxizi de Fe

METODE DE SINTEZĂ PENTRU NANOPARTICULE PE BAZĂ DE OXIZI DE FIER

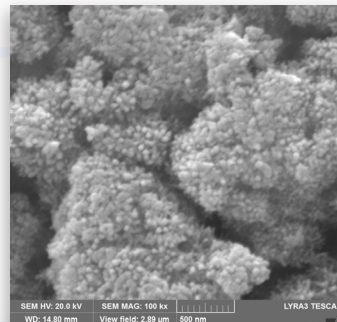
1. Prepararea nanoparticulelor de hematită monodispersate cu formă elipsoidală prin **metoda hidrotermală** folosind o autoclavă cu presiune înaltă și facilitate de agitare magnetică. Condiții de preparare: mediu apos, precursor de FeCl_3 , surfactant $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, temperatura de aproximativ $200\text{ }^\circ\text{C}$. Tratatamentul termic în atmosferă de hydrogen/argon permite obținerea de nanoparticule de magnetită (Fe_3O_4) la temperaturi de aproximativ $250\text{ }^\circ\text{C}$, utilizarea unor temperaturi de $300\text{ }^\circ\text{C}$ ducând la obținerea fierului metalic. [P. Palade, C. Plăpcianu, I. Mercioniu, C. Comănescu, G. Schinteie, Dig. J. Nanomater. Bios. 11, 53, 2016]



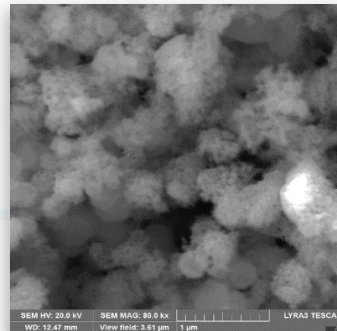
2. Prepararea particulelor aciculare de goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) prin **co-precipitare** folosind sare de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ și soluții apoase de KOH la temperatura de aproximativ $70\text{ }^\circ\text{C}$. Se pot obține ca goetita pură sau goetita dopată cu metale de tranziție. Depinzând de raportul reactanților, concentrația soluțiilor apoase, timpul și temperatura de tratare, se pot obține particule aciculare cu diverse lungimi și raport al lungimilor pe direcții diferite. [P. Palade, C. Plăpcianu, I. Mercioniu, C. Comănescu, G. Schinteie, Dig. J. Nanomater. Bios. 11, 53, 2016]



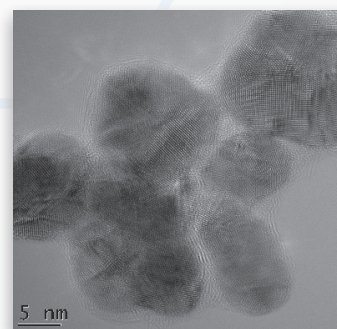
3. Prepararea nanoparticulelor de hematite prin **metoda bazată pe utilizarea microundelor** folosind soluție apoasă de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ și uree. În funcție de puterea microundelor și timpul de tratament se pot obține particule cu diferite dimensiuni. Nanoparticulele de hematite obținute sunt amorfe, cu formă sferică și diametru mai mic de 50 nm . [P. Palade, C. Plăpcianu, I. Mercioniu, C. Comănescu, G. Schinteie, A. Leca, R. Vidu, Ind. Eng. Chem. Res. 2016]



4. Prepararea nanoparticulelor de hematită (magnetită) folosind **template-uri** (de ex.: MSU-H, MCM-41) **prin infiltrarea soluțiilor de săruri metalice de Fe în porii dioxidului de siliciu nanoporos**, urmat de tratament termic. Nanoparticulele se pot localiza înăuntrul porilor template-ului, porii dioxidului de Si putând fi îndepărtați folosind NaOH sau HF. Astfel, rămân doar nanoparticulele de mărimi diferite în funcție de dimensiunile porilor. [P. Palade, C. Comănescu, I. Mercioniu, J. Ovonic. Res. 6, 155, 2012]



5. Prepararea nanoparticulelor de Fe-Au de aproximativ 10 nm prin **metoda "micelei inverse"** ce implică **micro-emulsii** folosind soluții apoase de FeCl_3 , surfactant și co-surfactant ca CTAB/ $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ / $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-OH}$ / H_2O și HAuCl_4 ca precursor pentru Au. Pentru a obține nanoparticule de Au-Fe, NaBH_4 s-a folosit ca agent reducător. [V. Kuncser, L. Miu ed., Size Effects in Nanostructures, Spring-Verlang, Berlin Heidelberg, 2014]

**APLICAȚII**

Nanoparticule magnetice pe bază de oxizi de fier au aplicații în domeniul senzorilor [Q. Wu, Y. Sun, D. Zhag, S. Li, X.H. Wang, D.Q. Song, Biosens. Bioelectron. 86, 95, 2016].



Oxizi de fier

METODA DE SINTEZĂ

Obținerea particulelor de oxid de fier la scară nanometrică s-a realizat prin metoda de coprecipitare [D. Predoi, C.M. Valsangiacom, J. Optoelectron. Adv. Mater. 9, 1797, 2007]. Amestecul stoichiometric apos conținând FeCl_2 și FeCl_3 ($\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+} = 1/2$) a fost precipitat picătură cu picătură într-o soluție alcalină la temperatura de 100 °C. Precipitarea amestecului s-a realizat într-o soluție de hidroxid de sodiu. După precipitare amestecul a fost ținut sub agitație continuă timp de 30 minute. Soluția obținută a fost decantată pe un magnet permanent. Separarea s-a realizat prin centrifugare. Precipitatul negru format (magnetita, Fe_3O_4) a fost transformat în maghemită ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) prin tratamente repetate cu acid azotic (HNO_3 , 2 mol·L⁻¹) și azotat de fier ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, 0.3 mol·L⁻¹). Precipitatul rezultat a fost izolat prin decantare pe un magnet după care a fost centrifugat, spălat cu acetonă și redispersat în apă deionizată. În etapa finală produsul obținut a fost amestecat în proporții diferite cu diferite soluții de polimer biocompatibil cum ar fi dextranul [C. S. Ciobanu et al., Chem. Cent. J. 6, 1, 2012; D. Predoi, Dig. J. Nanomater.Bios. 2, 169, 2007]. Oxidul de fier obținut a fost caracterizat din punct de vedere structural și morfologic [S. L. Iconaru et al., Nanoscale Res. Lett. 1, 2012; D. Predoi, Dig. J. Nanomater Bios., 5, 779, 2010]. În Figura 1 este prezentat spectrul de difracție de raze X al nanoparticulelor de oxid de fier acoperite cu dextran. Maximele de difracție de la (111), (220), (311), (400), (422), (511) și (440) au fost asociate maghemitei iar parametrul de rețea calculat a fost egal cu 8.36 Å. De asemenea, s-a arătat că în spectrul de difracție nu există maxime suplimentare ce ar putea fi asociate impurităților. Dimensiunea medie a particulelor a fost calculată cu formula lui Scherer [R.M. Cornell, U. Schertmann, Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterisation. VCH:Weinheim; 1991] și a fost estimată la aproximativ 7.7 nm

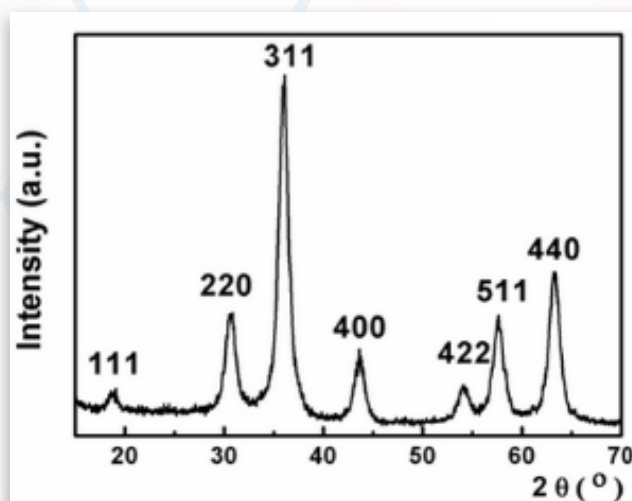


Fig. 1 Spectrul de difracție de raze X al particulelor de oxid de fier acoperite cu dextran.

În imaginea de microscopie electronică în transmisie (TEM) pot fi observate nanoparticule de oxid de fier (Figura 2A). Se poate observa în mod clar că produsul obținut este în întregime compus din cristale cu un nivel relativ uniform având o morfologie sferică. Distribuția de dimensiune a fost determinată prin măsurarea diametrului mediu, D , de aproximativ 500 de particule (Figura 2C). Din Figura 2C se poate observa că avem o distribuție uniformă. Dimensiunea medie a nanoparticulelor monodisperse este de 7 ± 0.2 nm. Figura 2B prezintă, imaginea de difracție de electroni pe o arie selectată (SAED) înregistrată într-o zonă care conține un număr mare de nanoparticule. Inelele observate în imaginea SAED pot fi indexate ca (220), (311), (400), (422), (511) și (440) reflecții ale maghemitei cubice în acord cu rezultatele XRD.

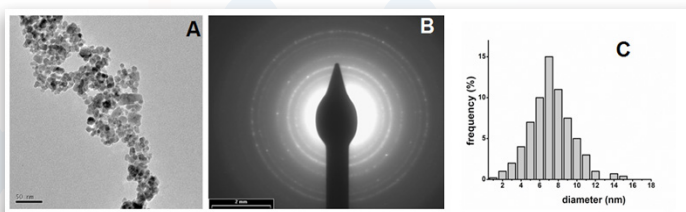


Fig. 2 Imagine TEM care prezintă o distribuție omogenă a nanoparticulelor de oxid de fier (A), difracția de electroni pe o arie selectată (B) și distribuția de dimensiune a particulelor de oxid de fier (C).

APLICAȚII

Oxizii de fier au aplicații în domeniul senzorilor chimici de etanol [S.H. Kim, A.A. Ibrahim, R. Kumar, A. Umar, M. Abaker, S.W. Hwang, S. Baskoutas, J. Nanosci. Nanotechnol. 16, 2944, 2016] și în direcționarea magnetică a medicamentelor la locul țintă [S. Odenbach, Biomedical Engineering-Biomedizinische Technik 60, 477, 2015].

Straturi de grafenă sintetizate prin epitaxie din fascicul molecular pornind de la carbon pur

Proprietățile extraordinare ale grafenei, în special proprietățile de semiconductor cu banda interzisă nulă promovează acest sistem ca o componentă versatilă pentru distribuirea de medicamente anticancer [Z. Liu, J.T. Robinson, X.M. Sun, H.J. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 10876, 2008] și pentru ablația tumorală foto-termică [K. Yang, S. Zhang, G.X. Zhang, X.M. Sun, S.T. Lee, Z. Liu, *Nano Lett.* **10**, 3318, 2010]. Până în momentul de față, arii extinse de straturi monoatomice de grafenă au fost crescute prin depunere chimică din vapori (CVD) pe folii de cupru ultracurate; însă, pentru a fi exploatabilă, grafena va trebui să fie asociată cu substraturi formate din semiconductorul de bandă interzisă mare sau cu izolatori. Astfel, mai multe tehnologii de transfer al grafenei pe substraturile de interes au fost dezvoltate [J.W. Suk, A. Kitt, C.W. Magnuson, Y.F. Hao, S. Ahmed, J.H. An, A.K. Swan, *ACS Nano* **5**, 6916, 2011; Y. Zhang, L.Y. Zhang, C.W. Zhou, *Acc. Chem. Res.* **46**, 2329, 2013], cel mai adesea printr-un proces cu 4 pași: (i) sinteza prin metoda CVD pe metale; (ii) acoperirea grafenei cu polimetil metacrilat (PMMA); (iii) eliminarea metalului prin atac cu acizi; (iv) plasarea grafenei pe substratul de interes și eliminarea PMMA prin spălare cu acetonă. Aceste procese, deși realizate îngrijit, cu toți pașii intermediari de degazare pentru eliminarea solvenților, spălări cu apă deionizată (etc.) sfârșesc prin a produce defecte și prin a oxida parțial straturile de grafene, care în final prezintă o multitudine de radicali ancorați pe ea, acest fapt având o influență negativă asupra proprietăților electronice [A. Rajapitamahuni, J. Hoffman, C. H. Ahn, X. Hong, *Nano Lett.* **13**, 4374, 2013] și asupra proprietăților chimice sau biochimice asociate (lăsând la o parte aplicațiile deja bine documentate ale oxidului de grafenă [Z. Liu, J.T. Robinson, X.M. Sun, H.J. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 10876, 2008]). Astfel, devine de dorit să se obțină creșterea straturilor de grafenă direct pe substraturile dorite, în condiții atomice curate. Recent, grupurile noastre au reușit să demonstreze sinteza unor straturi de carbon cu proprietăți asemănătoare grafenei pe substraturi izolatoare (zircotitanat de plumb ferroelectric, atomic curat) direct prin evaporarea carbonului dintr-o sursă de evaporare de înaltă performanță cu bombardament electronic, împreună cu ajustarea fină a temperaturii substratului, toate procesele având loc în condiții de vid ultraînalt [N.G. Apostol, G.A. Lungu, I.C. Bucur, C.A. Tache, L. Hrib, L. Pintilie, D. Macovei, C.M. Teodorescu, *RSC Adv.* **6**, 67883, 2016]. Figura 1 prezintă spectre de fotoelectroni C 1s, arătând reactivitatea scăzută a carbonului cu substratul, iar Figura 2 prezintă spectre de absorbție de raze X la limita K a carbonului, care evidențiază o prevalență a legăturilor sp^2 orientate paralel cu suprafața. Acest procedeu poate fi adaptat pentru orice tip de izolator sau de substrat inert, care nu se descompune la temperaturi mai scăzute de 550 °C. De exemplu, acest procedeu ar putea fi adaptat pe nanoparticule superparamagnetice de oxid de fier de tip SPION, în vederea asocierii hipertermiei magnetice cu țintirea pasivă de eficiență ridicată și terapia foto-termică a sistemelor PEG-grafenă.

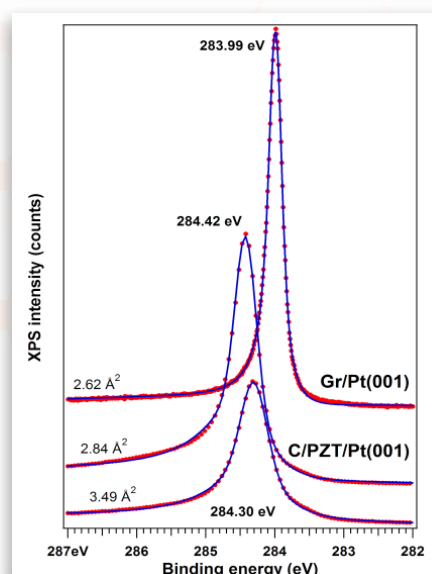


Fig.1 Spectroscopie de fotoelectroni C 1s a straturilor de grafenă crescute pe PZT(001) sau direct pe Pt(001) prin epitaxie bazată pe carbon.

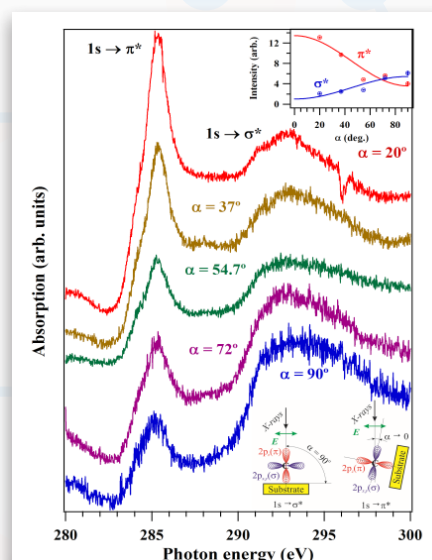


Fig. 2 Structura fină din vecinătatea limitei K de absorbție a carbonului în funcție de unghiul de incidență a fasciculului polarizat liniar pe probă, pentru stratul conținând un atom de carbon pe 3.49 Å².

APLICAȚII

Grafena are aplicații în studiul viabilității celulare și a răspunsului inflamator [L. Muzi, F. Mouchet, S. Cadarsi, I. Janowska, J. Russier, C. Menard-Moyon, G. Risuleo, B. Soula, A.M. Galibert, E. Flahaut, E. Pinelli, L. Gauthier, A. Bianco, *2D Materials* **3**, 025009, 2016].



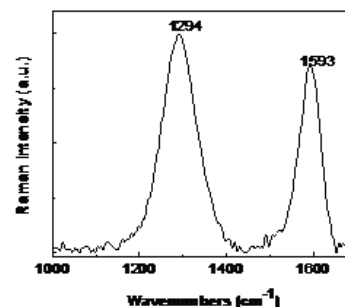
Oxidul de grafenă și forma sa redusă

METODE DE SINTEZĂ A OXIDULUI DE GRAFENĂ (GO)

O metodă adesea folosită pentru sinteza GO este metoda Hummer modificată, care pornește de la fulgii de grafit expandați în acid (5 g în 125 ml H₂SO₄), la care se adaugă NaNO₃ (2,75 g), pe baie de gheață pentru a menține temperatura sub 5 °C și KMnO₄ (15 g) adăugat treptat, sub agitare puternică continuă [W. S. Hummers, R. E. Offeman, J. Am. Chem. Soc. 80, 1339, 1958]. După adăugarea oxidantului vasul se încălzește la 30-35 °C și se menține la această valoare, agitând continuu, amestecul de reacție lăsându-se la temperatura camerei peste noapte. Amestecul de reacție se încălzește la 95 °C și se menține timp de 15 min. Pentru oprirea reacției se adaugă 280 mL de apă deionizată și 5 mL de H₂O₂, ulterior urmând purificarea amestecului cu soluție de HCl pentru îndepărtarea ionilor de sulfat, respectiv cu apa deionizată pentru îndepărtarea ionilor clorură.

METODA DE SINTEZĂ A FORMEI REDUSE A OXIDULUI DE GRAFENĂ (RGO)

Se pregătește o dispersie apoasă de foi exfoliate de GO (0.45 mg/mL). Printr-o filtrare în vid rezultă filme independente GO de 10 μm grosime. Expunerea la vapori de monohidrat de hidrazină și ulterior tratamentul termică sub argon la 700 °C a condus la formarea unor filme independente de RGO.



Spectrul Raman al RGO înregistrat la lungimea de undă de excitare egală cu 1064 nm. [I. Smaranda, A.M. Benito, W.K. Maser, I. Baltog, M. Baibarac, J. Phys. Chem. C 118, 25704, 2014]

APLICAȚII

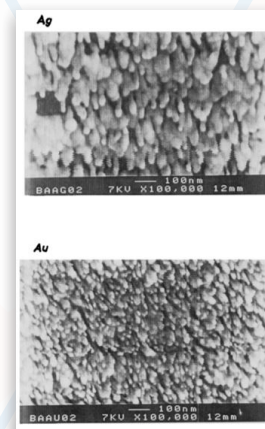
GO și RGO pot fi folosite ca materiale pentru stocarea energiei [Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, A. Velamakanni, R. D. Piner, R. S. Ruoff, Carbon 2010, 48, 2118], în domeniul biosenzorilor [C-H. Lu, H-H. Yang, C-L. Zhu, Z. Chen, G-N. Chen, Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 4785; Y. Wang, Z. Li, D. Hu, C-T. Lin, J. Li, Y. Lin, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 9274, Y. Song, Y. Chen, L. Feng, J. Ren, X. Qu, Chem. Commun. 2011, 47, 4436], în bio-imagistică și alte aplicații biomedicale, printre care eliberarea controlată a medicamentelor [Z. Liu, J.T. Robinson, X. Sun, H. Dai, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 10876].

Filme rugoase de Au și Ag

METODA DE SINTEZĂ

Prepararea filmelor rugoase de Ag și Au a fost realizată conform protocolului publicat de J.L. Martinez, et al., [Phys. Rev. B 33 5917, 1986]. Pe scurt, pentru prepararea filmelor de Ag și Au a fost folosită tehnica evaporării în vid, viteza de depunere a filmelor pe lamele de microscop fiind de 1nm/s la o presiune mai mică de 10⁻⁵ Torr, la incidentă razantă ($\theta_{in} \sim 80^\circ$). Funcție de condițiile experimentale folosite pot fi preparați suporturi metalici cu diferite grosimi ale filmului și parametrii de rugozitate [M. Baibarac, M. Cochet, M. Lapkowski, L. Mihaș, S. Lefrant, I. Baltog, Synth. Met. 96, 63, 1998]

Grosimea filmului de Au e (nm)	Parametrul de rugozitate h (nm)
250	12
150	20
100	35
60	50



Evaluarea prin microscopie electronică de baleiaj a suportilor rușoși de Ag și Au [M. Baibarac, M. Lapkowski, A. Pron, S. Lefrant, I. Baltog, J. Raman Spectrosc. 29, 825-832, 1998].

APLICAȚII

Filmele metalice de Au/Ag pot fi folosite în domeniul biosenzorilor [exemplu: Z. Yang, J. Lei, X.C. Sun, C. Lei, Y. Zhou, Y. Liu, Anal. Methods 7, 2391, 2015].

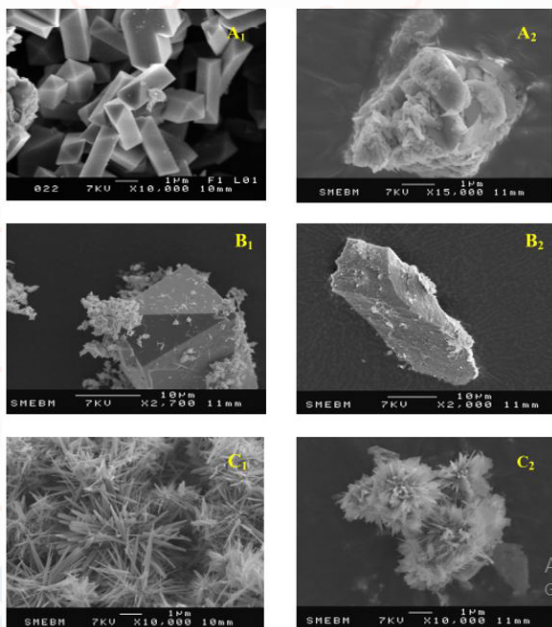


Materiale compozite bazate pe nanoparticule de carbon

Compozite pe bază de oxid de zinc și nanotuburi de carbon (ZnO/CNTs)

METODA DE SINTEZĂ

Metoda de sinteză a ZnO în prezența dodecil-sulfatului de sodiu (SDS) implică câteva etape: (i) o soluție apoasă de NaOH (4M, 30 ml) + SDS (0.2 M; 5 ml) este adăugată la o soluție apoasă de ZnCl₂ (1M, 20 ml) sub agitare la 3 °C timp de 3h; (ii) amestecul, diluat cu apă este adus la temperatura camerei când are loc formarea unei suspensii albe sub agitare continuă; (iii) amestecul cu particule de ZnO este lăsat timp de 5 ore la 85 și 25 °C și (iv) produsul alb este filtrat, spălat cu apă deionizată și uscat în vid la temperatura camerei. Procedura de sinteză este similară și în cazul compozitelor pe bază de ZnO/CNT, când o cantitate de 20 mg CNTs a fost adăugată la soluția de SDS. [M. Baibarac, I. Baltog, T. Velula, I. Pasuk, S. Lefrant, N. Gautier, J. Phys.:Condens. Matter, 21, 445801, 2009]



Imaginile SEM ilustrând transformarea morfologică a ZnO la 85 și 25 °C prin tratamentul termic la 150 °C. Particulele cu structura sub formă de piramidă dublă, sintetizate la 25 °C, înainte și după tratamentul termic, sunt prezentate în figurile A₁, B₁ și A₂, B₂ și particulele cu structura sub formă de ace sintetizate la 85 °C sunt prezentate în figurile C₁ și C₂.

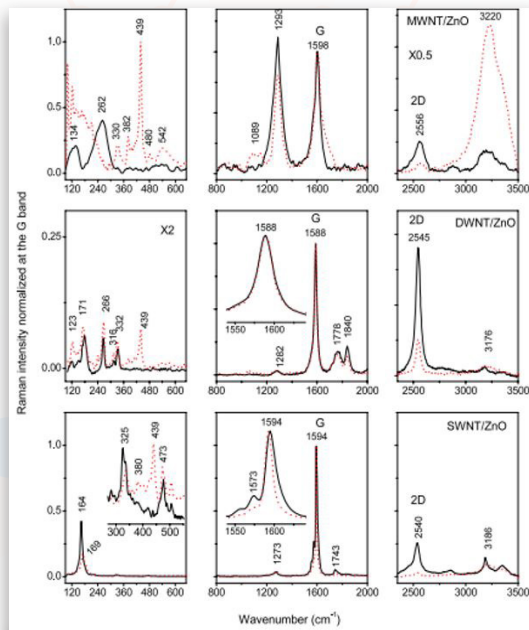
APLICAȚII

Compozitele pe bază de ZnO/CNTs cu formă morfologică de tip ace sunt utilizate ca materiale active în bateriile reîncărcabile cu ioni de Li [M. Baibarac, I. Baltog, T. Velula, I. Pasuk, S. Lefrant, N. Gautier, J. Phys.:Condens. Matter, 21, 445801, 2009].

Compozite bazate pe nanotuburi de carbon și polistiren

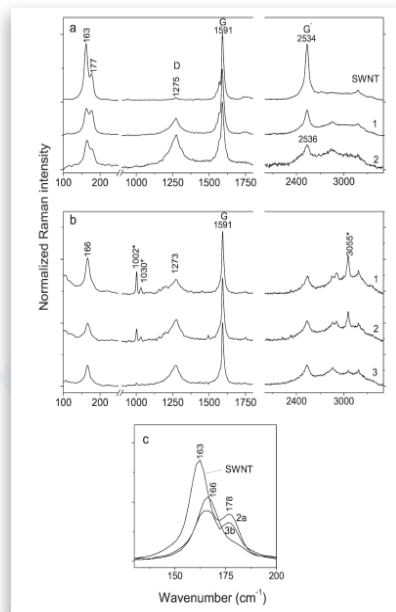
METODA DE SINTEZĂ

Sinteza polistirenului (PST) a fost efectuată conform protocolului raportat de Y. Chen și K.C. Lin [J. Polym. Sci., Part A, Gen. Pap., 37, 2969, 1999]. Pe scurt sinteza polistirenului a fost efectuată prin polimerizarea radicalică a stirenului în prezența inițiatorului peroxid de benzoil dizolvat în benzen. Reacția de polimerizare are loc la temperatura de 90 °C, timp de 5 ore. Reacția de propagare a lanțului macromolecular a fost oprită prin adăugarea de metanol, urmată de filtrare, spălare și uscare până la masă constantă. Adăugarea diferitelor concentrații procentuale masice de nanotuburi de carbon cu un singur perete (single-walled carbon nanotubes -SWNTs) 0.01, 0.1, 0.5 și 1% la amestecul de reacție a permis funcționalizarea covalentă a SWNTs cu PST. Caracteristicile vibraționale ale compozitelor PST/SWNTs evidențiate prin spectroscopie SERS și FTIR sunt prezentate în figurile alăturate.



Curbele roșii (punctate) prezintă spectrele Raman la $\lambda_{exc} = 1064$ nm ale compozitelor formate din ZnO cu structura morfologică sub formă de ace și CNTs (cu un singur perete-SWNT, cu perete dublu-DWNT sau cu mai mulți pereți-MWNT). Curbele negru (solide) prezintă spectrele Raman ale CNTs.





Spectrele SERS ($\lambda_{exc}=1064$ nm) ale filmelor de: (a) SWNTs, SWNTs funcționalizate cu PST în urma polimerizării radicalice a stirenului în prezența a 0.001 g SWNT (curba 1) și 0.002 g SWNT (curba 2); (b) Amestecuri de PST și SWNT având concentrații de SWNT egale cu 0.01% (curba 3), 0.1% (curba 2) și 1% (curba 1). [M. Baibarac, I. Baltog, S. Lefrant, J. Y. Mevellec, C. Bucur, *Diam.Rel. Mater.* 17, 1380, 2008]

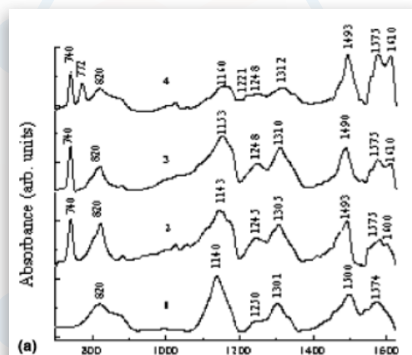
APLICAȚII

Compozitele PST/CNT au aplicații în domeniul electrocatalizei peroxidazei [H.Y. Zhao, Q.L. Sheng, J.B. Zheng, *Microchim. Acta* 176, 177, 2012] și în domeniul imunosenzorilor [E. Mendoza, J. Orozo, C. Jimenez-Jorquera, A.B. Gonzalez-Guerrero, A. Calle, L.M. Lechuga, C. Fernandez-Sanchez, *Nanotechnology* 19, 075102, 2008].

Compozite bazate pe polianilină și nanotuburi de carbon

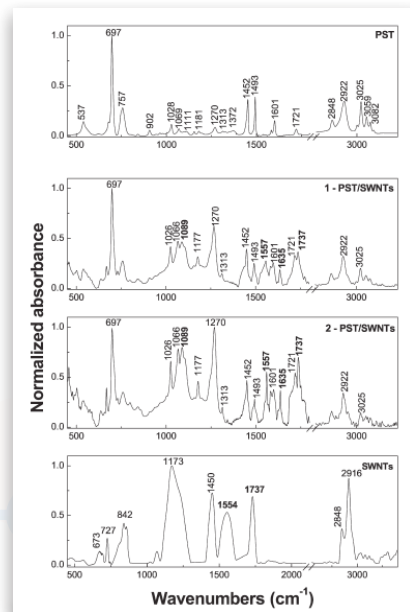
METODA DE SINTEZĂ

Trei metode de sinteză sunt utilizate pentru a prepara compozitele bazate pe polianilină (PANI) și nanotuburi de carbon cu un singur perete (SWNT): i) interacția directă a polimerului conductor cu SWNT, ii) polimerizarea electrochimică a anilinei pe electrozi metalici modificați cu SWNT și iii) polimerizarea chimică a anilinei în prezența SWNT. În comparație cu primele două metode, în ultimul caz, a fost demonstrată formarea de compozite bazate pe PANI și fragmente de nanotuburi de carbon [M. Baibarac, I. Baltog, S. Lefrant, J.Y. Mevellec, O. Chauvet, *Chem. Mater.* 15, 4149, 2003]. Protocolul folosit pentru polimerizarea electrochimică a anilinei pe suprafața electrodului de Au acoperit cu un film de SWNT implică utilizarea voltametriei ciclice când electrodul de lucru a fost imersat într-o soluție apoasă de 0.5 M HCl și 0.05 M anilină, domeniul de potențial folosit fiind (-200 ; +700) mV, electrodul de referință constând din electrodul de calomel saturat și un contra-electrod care corespunde unui spirale de Pt. Spectrele FTIR ale probelor preparate prin această metodă, înainte și după interacția cu un mediu bazic, precum și structura chimică sunt atasate alăturat.

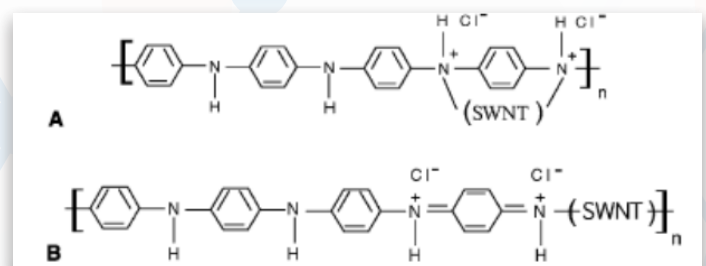


Spectrele FTIR ale polianilinei emeraldină sare (curba 1a) și a compozitelor de SWNT funcționalizate cu polianilina sare (curbele 2-4 în Figura a). Aceste compozite au fost sintetizate electrochimic prin realizarea a 75, 150 și 300 de voltamograme ciclice (curbele 4, 3 și 2) pe suprafața electrodului de Au acoperit cu un film de SWNT. [M. Baibarac, I. Baltog, C. Godon, S. Lefrant, O. Chauvet, *Carbon*, 42, 3143-3152, 2004]

APLICAȚII Compozitele pe bază de PANI/SWNT au aplicații în domeniul biosenzorilor pentru determinarea paracetamolului [E. Bayram, E. Akyilmaz, *Sens. Actuators B: Chem.*, 233, 409, 2016].



Spectrele FTIR ale SWNT, PST și compozitului pe bază de SWNT funcționalizat cu polimer, în prezența a 0.001 g SWNT (curba 1-PST/SWNTs) și 0.002 g SWNT (curba 2-PST/SWNT) [M. Baibarac, I. Baltog, S. Lefrant, J. Y. Mevellec, C. Bucur, *Diam.Rel. Mater.* 17, 1380, 2008].

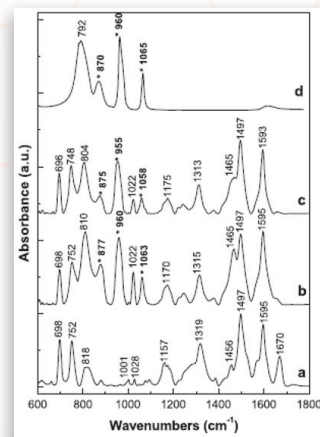
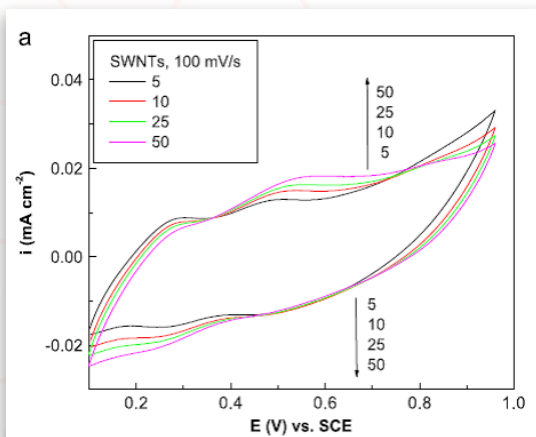


Structura chimică a compozitelor obținute prin polimerizarea electrochimică a anilinei pe suprafața electrodului de Au acoperit cu un film de SWNT. [M. Baibarac, I. Baltog, C. Godon, S. Lefrant, O. Chauvet, *Carbon*, 42, 3143-3152, 2004]

Compozite pe bază de polidifenilamină și nanotuburi de carbon

METODE DE SINTEZĂ

O metodă adoptată pentru sinteza compozitelor bazate pe poli difenilamină (PDPA) și nanotuburile de carbon cu un singur perete (SWNT) este polimerizarea electrochimică folosind voltametria ciclică când are loc creșterea lanțului macromolecular al PDPA dopat cu heteropolianioni $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ pe suprafața electrodului de Pt acoperit cu un film de SWNT. Voltamogramele ciclice aferente procesului de polimerizare a difenilaminei pe suprafața electrodului de lucru precum și spectrele de absorbție IR și de împrăștiere Raman sunt prezentate mai jos. [I.Smaranda, M. Baibarac, I. Baltog, J.Y. Mevellec, S. Lefrant, J. Solid. State Chem., 197, 352, 2013].



Voltamogramele ciclice înregistrate pe electrodul de Pt acoperit cu un film de SWNT imersat într-o soluție semi-apoasă de 1M HCl, 10^{-2} M difenilamină și 10^{-2} M $H_3PMo_{12}O_{40}$ în dimetilformamidă și apă - raport volumetric 1:1. Viteza de baleiere este de 50 mV s^{-1} .

Spectrele FTIR ale PDPA în starea nedopată (curba a), $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ (curba d), PDPA dopată cu $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ depusă electrochimic prin voltametria ciclică pe durata a 5 (curba b) și 25 cicluri (curba c).

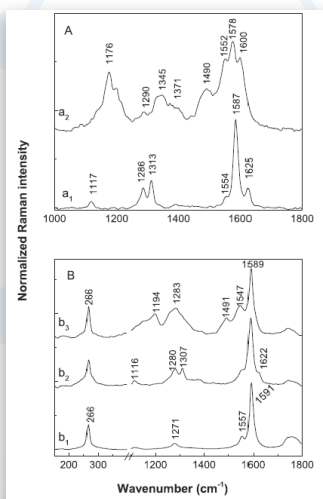
APLICAȚII

Compozitele bazate pe PDPA și SWNT pot fi folosite ca un mediu de extracție a pesticidelor [H. Bagheri, Z. Ayazi, A. Es'haghi, A. Aghakhani, J. Chromatogr. A, 1222, 13, 2012] și în domeniul stocării energiei [M. Baibarac, I. Baltog, S. Lefrant, P. Gomez Romero, Mat. Sci. Eng. B- Adv. Funct Solid-State Mat. 176, 110, 2011].

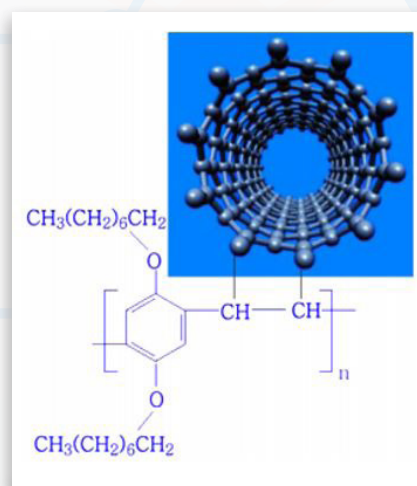
Compozite bazate pe poli[(2,5-bisociloxi)-1,4-fenilen-vinilen] și nanotuburi de carbon

METODA DE SINTEZĂ

Conform studiilor de spectroscopie Raman, FTIR și fotoluminescență, interacția chimică a poli[(2,5-bisociloxi)-1,4-fenilen-vinilen] (BO-PPV) cu SWNT în mediu de $CHCl_3$ conduce la o funcționalizare covalentă a nanotuburilor de carbon cu BO-PPV în stare nedopată [M. Baibarac, I. Baltog, I. Smaranda, M. Ilie, M. Scocioreanu, J.Y. Mevellec, S. Lefrant, Synth. Met., 195, 276, 2014]. Obținerea atât a polimerului în stare dopată cât și a SWNT funcționalizat covalent cu BO-PPV în stare dopată poate fi realizată prin voltametria ciclică când filmele de BO-PPV sau de compozit BO-PPV/SWNT sunt oxidate electrochimic în prezența $LiClO_4$ în CH_3CN . [M. Baibarac, I. Baltog, I. Smaranda, M. Ilie, M. Scocioreanu, J.Y. Mevellec, S. Lefrant, Synth. Met., 195, 276, 2014].



(A) Spectrele SERS (Surface Enhanced Raman Scattering), înregistrate la $\lambda_{exc}=1064 \text{ nm}$ ale filmului de BO-PPV depus pe suport rugos de Au înainte (a₁) și după efectuarea a 3 voltamograme ciclice (a₂). (B) Spectrele SERS ale filmului de SWNT (33% metallic și 66% semiconductor) (b₁) și compozitelor de BO-PPV/SWNT înainte (b₂) și după efectuarea a 3 voltamograme ciclice (b₃).



Structura moleculară a BO-PPV.

APLICAȚII

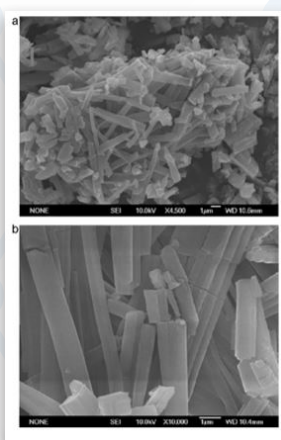
SWNT funcționalizate cu BO-PPV atât în stare nedopată cât și în stare dopată pot avea aplicații ca strat activ în diodele polimerice emițătoare de lumină și în domeniul stocării energiei.



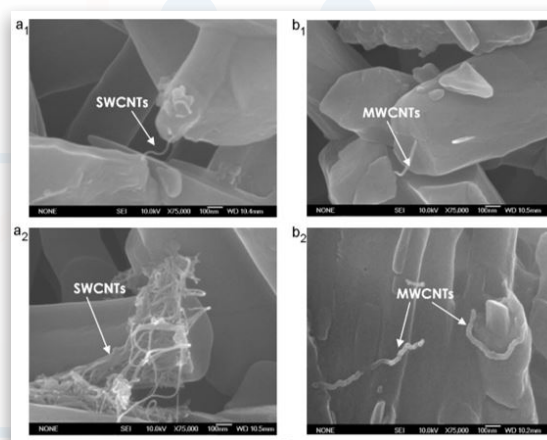
Compozite bazate pe poli o-fenilendiamină și nanotuburi de carbon

METODA DE SINTEZĂ

Metoda de polimerizare a o-fenilen diamină (OPD) folosită în INCDFM este cea raportată de [X. Sun, M. H. Agner, Langmuir 23, 10441, 2007, X. Lu, H. Mao, D. Chao, X. Zhao, W. Zhang, Y. Wei, Matter. Lett. 61, 1400, 2007] și implică utilizarea unei soluții apoase de OPD (0.09g ; 20 ml) la care se adaugă 2.34 ml soluție apoasă de clorură ferică de concentrație 0.71M, sub agitare viguroasă la temperatura camerei. Interacția celor doi compuși conduce la formarea unui precipitat de culoare roșu-marونیu, care este spălat de câteva ori cu apă, iar la final produsul este uscat în vid la 50°C pentru 24 de ore. Folosind microscopia electronică de baleiaj, formarea unor fibre de poli o-fenilendiamina (POPD) cu diametrul între 0.3-1.5 μm și lungimea între 1.5-5 μm după cum este ilustrat în figura alăturată [M. Baibarac, I. Baltog, M. Scocioreanu, B. Ballestros, J.Y. Mevellec, S. Lefrant, Synth. Met. 161, 12344, 2011]. Fibre cu caracteristici similare pot fi obținute și pe cale electrochimică [M. Baibarac, I. Baltog, M. Scocioreanu, B. Ballestros, J.Y. Mevellec, S. Lefrant, Synth. Met. 161, 12344, 2011]. În vederea obținerii de materiale compozite, nanotuburi de carbon de tipul SWNT și MWNT au fost adăugate la soluția de monomer care era ultrasonată timp de 5 min. Structuri de tip miez-coajă bazate pe fibre de POPD și nanotuburi de carbon pot fi obținute conform figurii alăturate [M. Baibarac, I. Baltog, M. Scocioreanu, B. Ballestros, J.Y. Mevellec, S. Lefrant, Synth. Met. 161, 12344, 2011].



Imaginile SEM ale POPD în stare dopată sintetizat prin polimerizarea chimică a OPD-ului în prezența FeCl₃ (a) și prin polimerizarea electrochimică a OPD în prezența LiClO₄ (b).



Imaginile SEM ale compozitelor de POPD/SWNT și POPD/MWCNT sintetizate prin polimerizarea chimică a OPD în prezența CNT (a₁; b₁) și prin interacția directă a POPD cu nanotuburile de carbon (a₂; b₂).

APLICAȚII

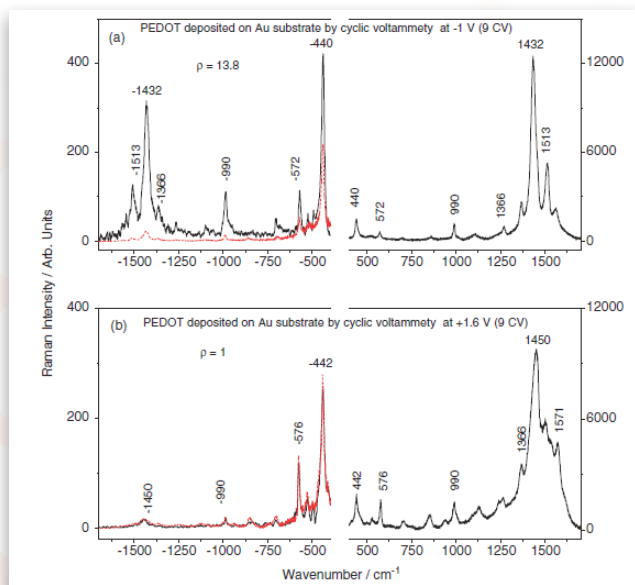
Compozitele bazate pe POPD și nanotuburi de carbon au aplicații în domeniul medical, fiind folosite în realizarea testelor privind imunitatea la diferiți compuși dăunători sănătății [T. Ohsaka, T. Watanabe, F. Kitamura, N. Oyama, K. Tokuda, Journal of the Chemical Society, Chem. Commun., 16, 1072, 1991.; C. Malitesta, F. Palmisano, L. Torsi, P.G. Zamboni, Anal. Chem., 62, 2735, 1990].

Compozite pe bază de nanotuburi de carbon și poli 3, 4-etilendioxitiofen

METODA DE SINTEZĂ

În INCDFM, poli 3,4-etilendioxitiofen (PEDOT) poate fi sintetizat atât prin polimerizarea chimică [I. Baltog, M. Baibarac, S. Lefrant, P. Gomez-Romero, J. Nanosci. Nanotechnol. 9, 6204, 2009] cât și prin polimerizarea electrochimică a monomerului 3, 4-etilendioxitiofen (EDOT) [I. Baltog, M. Baibarac, S. Lefrant, J.Y. Mevellec, J. Raman Spectrosc. 42, 303, 2011]. În cel de al doilea caz, sinteza filmelor de PEDOT și a compozitelor PEDOT/SWNT a fost realizată folosind electrozi de Au și filme de SWNT depuse pe suprafața electrodului de Au și soluții 0.5 M EDOT și 0.1 M LiClO₄ în CH₃CN, înregistrarea voltamogramelor ciclice având loc în domeniul de potențial de la -1000 (forma nedopată) până la +1600 mV (forma dopată) față de electrodul de referință Ag/Ag⁺ cu o viteză de baleiaj de 100 mV/s [I. Baltog, M. Baibarac, S. Lefrant, J.Y. Mevellec, J. Raman Spectrosc. 42, 303, 2011]. Spectrele Raman ale PEDOT și compozitelor PEDOT/SWNT sunt prezentate în figurile alăturate.

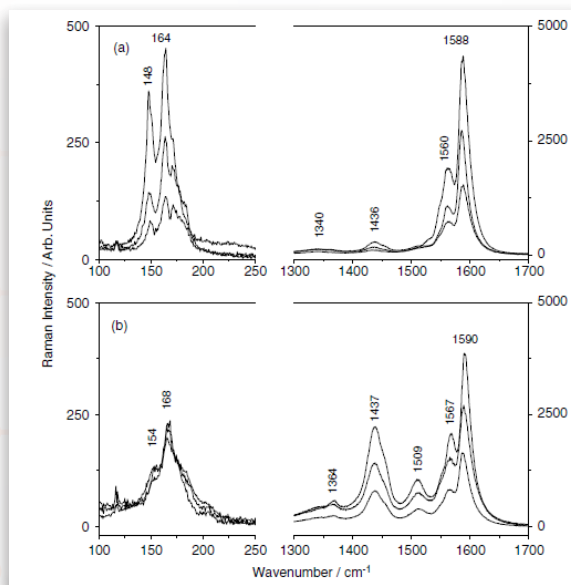




Spectrele Raman ale PEDOT sintetizat prin voltametrie ciclică cu oprire la potențialul de -1V (a) și +1.6 V (b). Curba de culoare roșie reprezintă replica anti-Stokes pentru efectul Raman nerezonant care este calculată cu formula Boltzmann aplicată spectrelor Raman Stokes. Spectrele Raman au fost înregistrate la $\lambda_{exc} = 514.5 \text{ nm}$ [I. Baltog et al., J. Raman Spectrosc. 42, 303, 2011].

APLICAȚII

PEDOT și compozitele sale cu nanotuburi de carbon sunt folosite în domeniul biosenzorilor [N. Rozlosnik, Anal. Bioanal. Chem., 395, 637, 2009].

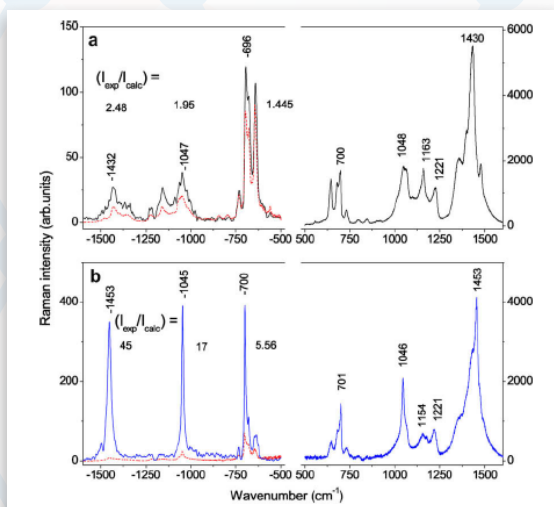


Spectrele Raman ($\lambda_{exc} = 514.5 \text{ nm}$) ale filmului subțire de SWNT/PEDOT depus electrochimic pe o placuță de aur prin voltametrie ciclică cu oprire la un potențial de -1V vs Ag/Ag+. În (a) și (b) de jos în sus, sunt prezentate spectrele înregistrate după 3, 9, 15 și respectiv 25, 50 și 100 voltamograme ciclice. Banda Raman de la 1436 cm^{-1} indică formarea PEDOT în stare nedopată [I. Baltog et al., J. Raman Spectrosc. 42, 303, 2011].

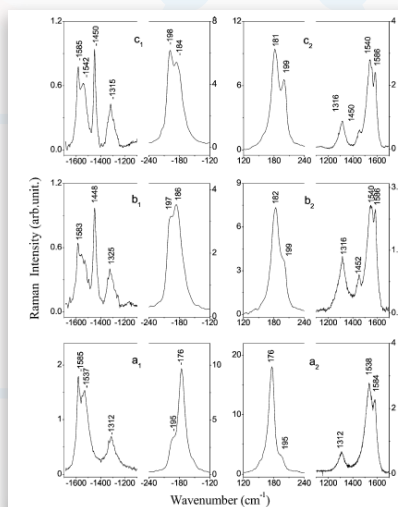
Compozitele pe bază de nanotuburi de carbon și compuși macromoleculari de tipul poli 2, 2'-bitiofen și a copolimerilor săi cu polipirenil

METODA DE SINTEZĂ

În INCDFM, sinteza electrochimică a poli 2, 2'-bitiofenului (PBTh) [M. Baibarac, I. Baltog, S. Lefrant, Carbon 47, 1389, 2009] și a copolimerului bazat pe PBTh și polipiren (Py) [M. Baibarac, I. Baltog, I. Smaranda, M. Scocioreanu, J.Y. Mevellec, S. Lefrant, Appl. Surf. Sci. 209, 11, 2014] precum și a compozitelor sale cu SWNT a fost realizată prin voltametrie ciclică în intervalul de potențial (-500; +1800) mV vs Ag/Ag⁺ cu o viteză de baleiere de 100 mV s^{-1} , când electrodul de Au și electrodul de Au modificat cu un film de SWNT au fost imersați într-o soluție de i) 10^{-1} M BTh, și 10^{-1} M LiClO₄ 10^{-2} M Py și respectiv ii) 10^{-1} M BTh, 10^{-2} M Py și 10^{-1} M NaClO₄ în CH₃CN.

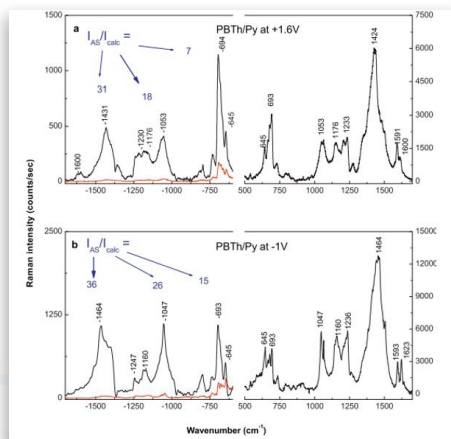


Spectrele Raman la $\lambda_{exc} = 676 \text{ nm}$ ale filmului de PBTh preparat în timpul a 2 și 10 voltamograme ciclice. [M. Baibarac, I. Baltog, S. Lefrant, Carbon 47, 1389, 2009].



Spectrele Raman la $\lambda_{exc} = 676 \text{ nm}$ ale filmului de SWNT (a₁, a₂) și ale compozitului PBTh/SWNT (b₁, b₂) înainte și după interacția cu NH₄OH [M. Baibarac, I. Baltog, S. Lefrant, Carbon 47, 1389, 2009].





Spectrele Raman în domeniul Stokes și anti-Stokes (curbele negre) la $\lambda_{exc}=676$ nm pentru filmul de copolimer depus electrochimic pe suport rugos de Au în timpul a 25 voltamograme ciclice. Curbele roșii indică replicile anti-Stokes calculate cu formula lui Boltzmann aplicată spectrelor Stokes. [M. Baibarac, I. Baltog, I. Smaranda, M. Scocioreanu, J.Y. Mevellec, S. Lefrant, Appl. Surf. Sci. 209, 11, 2014]

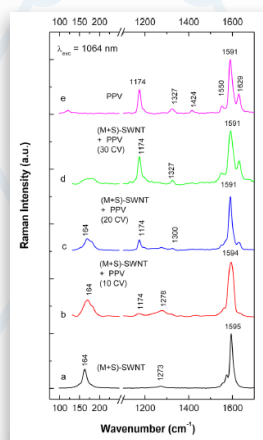
APLICAȚII

O aplicație invocată pentru compozitele PBTh/SWNT a fost în domeniul stocării de energie. În acest context, o prezentare a tehnologiilor microbateriilor pentru dispozitivele medicale a fost raportată de M. Nathan în Curr. Pharm. Biotechno. 11, 404, 2010.

Compozite pe bază de poli (para-fenilen vinilen) și nanotuburi de carbon

METODA DE SINTEZĂ

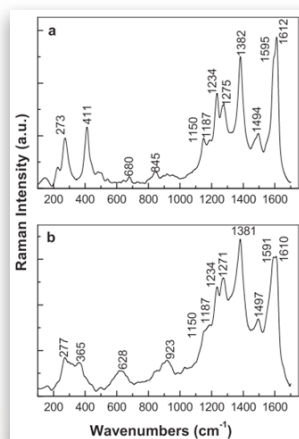
Compozitele bazate pe poli (para-fenilen vinilen) (PPV) și nanotuburi de carbon (SWNT) pot fi preparate prin : i) conversia termică a precursorului de PPV în prezența a diferitelor cantități de SWNT (1-64%) [H. Ago, K. Petritsch, M.S.P. Shaffer, A.H. Windle, R.H. Friend, Adv. Mater. 11, 1281, 1999 ; J. Wery, H. Aarab, S. Lefrant, E. Faulques, E. Mulazzi, R. Perego, Phys.Rev. B: Condens. Matter. Mater. Phys. 67, 115202, 2003; M. Baibarac, F. Massuyeau, J Wery, I. Baltog, S. Lefrant, J. Appl. Phys. 111, 083109, 2012] și ii) reducerea electrochimică a $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrabromo-p-xilen (TBPX) în prezența SWNT [M. Baibarac, I. Baltog, M. Ilie, B. Humbert, S. Lefrant and C. Negriță, J. Phys. Chem. C, 120, 5694, 2016]. Electrosinteza compozitelor PPV/SWNT implică: a) prepararea unor suspensii de SWNT în toluen ultrasonate timp de 10 min, care sunt depuse sub formă de filme pe suporti rugoși de Au folosiți ca electrod de lucru și b) electropolimerizarea TBPX (0.02 M) în prezența bromurii de tetrabutilamoniu (TBAB) 0.1 M în dimetilformamidă (DMF) în domeniul de potențial (-2;+2)V față de electrodul de referință Ag/AgCl la o viteză de baleiere de 100 mV/s. Pregătirea filmelor de compozit PPV/SWNT prin metoda conversiei termice a soluției de precursor presupune ultrasonarea amestecului de precursor de PPV cu SWNT și depunerea filmelor pe suporti de cuarț, Si, Ag sau Au, care au fost convertite termic în vid la 300 °C, timp de 48 h. În figura alăturată sunt prezentate spectrele Raman ale SWNT metalice și semiconductoare funcționalizate electrochimic cu PPV.



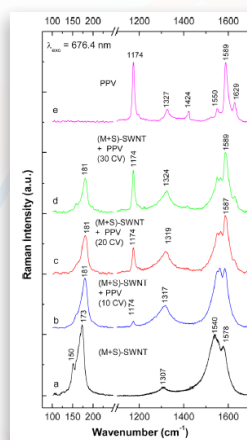
Spectrele Raman ($\lambda_{exc}=1064$ nm) ale SWNT (a) și ale compozitelor PPV/SWNT sintetizate prin electroreducerea TBPX timp de 10 (b), 20 (c), 30 (d) și a PPV. [M. Baibarac, I. Baltog, M. Ilie, B. Humbert, S. Lefrant, C. Negriță, J. Phys. Chem. C, 120, 5694, 2016]

APLICAȚII

Diminuarea intensității fotoluminescenței compozitelor PPV/SWNT, prin doparea electrochimică a polymerului conjugat, permite previzionarea unor aplicații în domeniul senzorilor optici și electrochimici.



Spectrele SERS la $\lambda_{exc}=676$ nm ale filmelor de polipiren în stare nedopată și dopată, preparate în timpul a 25 cicluri. [M. Baibarac, I. Baltog, I. Smaranda, M. Scocioreanu, J.Y. Mevellec, S. Lefrant, Appl. Surf. Sci. 209, 11, 2014]



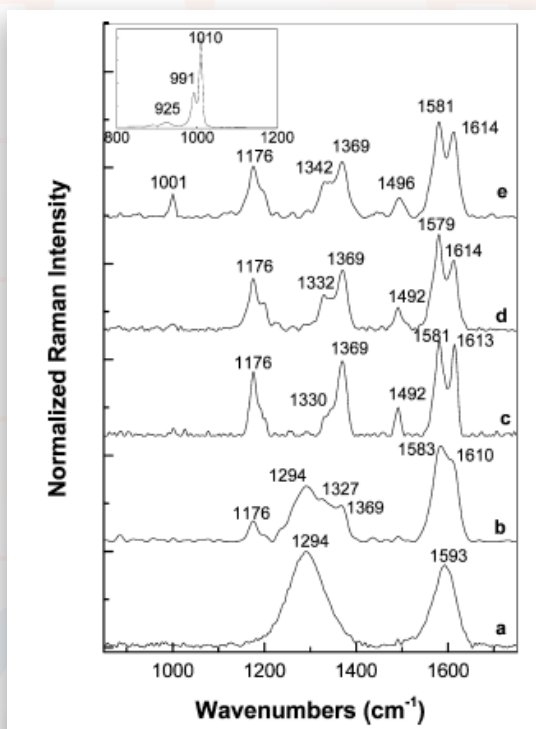
Spectrele Raman ($\lambda_{exc}=676.4$ nm) ale SWNT (a) și ale compozitelor PPV/SWNT sintetizate prin electroreducerea TBPX timp de 10 (b), 20 (c), 30 (d) și a PPV. [M. Baibarac, I. Baltog, M. Ilie, B. Humbert, S. Lefrant, C. Negriță, J. Phys. Chem. C, 120, 5694, 2016].



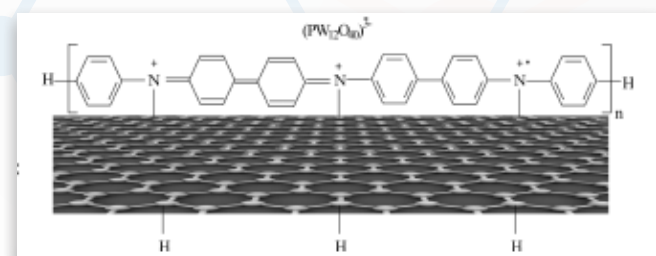
Compozite bazate pe poli difenilamină și oxid de grafenă în stare redusă

METODA DE SINTEZĂ

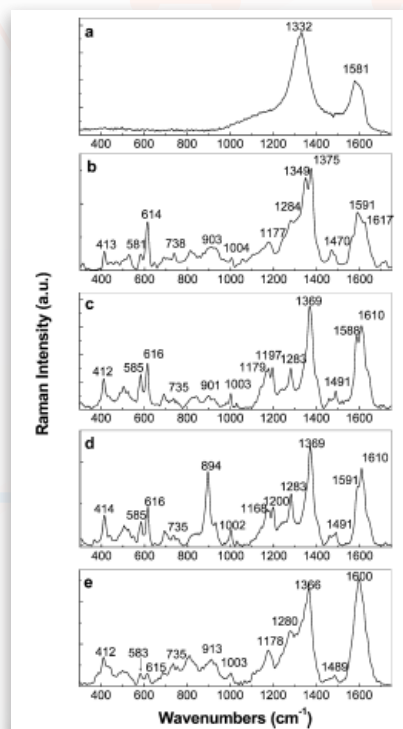
Electropolimerizarea difenilaminei (DPA) în prezența acidului fosforwolframic ($H_3PW_{12}O_{40}$) și a oxidului de grafenă în stare redusă (RGO) prin voltametrie ciclică (10^{-2} M DPA, 10^{-3} M PTA și 1 M HCl în DMF:H₂O (1:1 raport volumetric) a fost efectuată în domeniul de potențial (+100 ; +960)mV vs Ag/AgCl la viteza de baleiere de 50 mV s⁻¹ când are loc obținerea compozitelor de tipul RGO funcționalizat covalent cu polidifenilamina (PDPA) dopată cu heteropolianionii $H_3PW_{12}O_{40}$ [I.Smaranda, A.M. Benito, W.K. Maser, I. Baltog, M. Baibarac, Phys. Chem. C, 118, 25704, 2014]. Structura moleculară a acestor compozite precum și spectrele Raman sunt prezentate în figurile alăturate.



Spectrele Raman înregistrate la $\lambda_{exc}=1064$ nm ale filmului de RGO depus pe suport de Au înainte (a) și după sinteza electrochimică a PDPA pe durata a 25 (b), 50 (c), și 100 voltamograme ciclice (d), și filmul de PDPA depus pe suport de Au după 100 voltamograme ciclice (e). Insertul corespunde spectrului Raman al $H_3PW_{12}O_{40}$.



Structura moleculară a RGO funcționalizat covalent cu PDPA dopată cu heteropolianionii $H_3PW_{12}O_{40}$.



Spectrele Raman înregistrate la $\lambda_{exc}=647$ nm. Filmul de RGO depus pe suport de Au înainte (a) și după sinteza electrochimică a PDPA pe durata a 25 (b), 50 (c), și 100 voltamograme ciclice (d), și filmul de PDPA depus pe suport de Au după 100 voltamograme ciclice (e).

APLICAȚII

Potențialele aplicații biomedicale (imagistică, senzori electrochimici, etc.) vor lua în considerare atât proprietățile fotoluminescente cât și cele electrochimice ale compozitului PDPA/PW12/RGO.

Compozite bazate pe poli (para fenilen) și oxid de grafenă în stare redusă

METODA DE SINTEZĂ

Conversia termică implică adăugarea oxidului de grafenă în stare redusă (preparat conform lucrărilor publicate de D.C. Marcano et al. [ACS Nano, 4, 4806, 2010] și S.Eigher et al., [Carbon, 50, 3666, 2012]) la soluția de precursor de PPV sintetizată conform protocolului publicat de J.D. Stenger-Smith et al. [Polymer, 30, 1048, 1989]. Conversia termică a fost efectuată la temperatura de 300 °C, și la presiunea de 10⁻⁶ Torr, timp de 10 ore [M. Baibarac, M. Ilie, I. Baltog, et al., RSC Adv. 7, 6931, 2017].

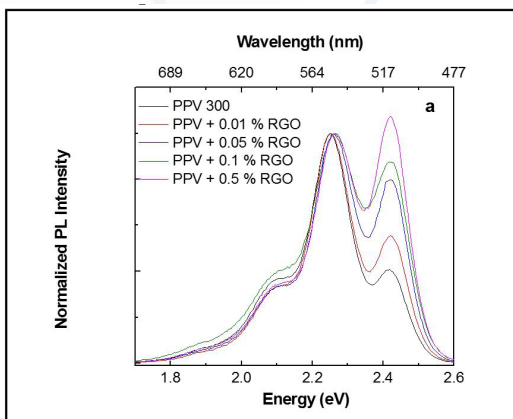


Fig. 1 Spectrele de fotoluminescență (PL) ($\lambda_{exc} = 440$ nm) ale compozitelor PPV/RGO cu 0% (curba neagră), 0.01% (curba roșie), 0.05% (curba verde), 0.1% (curba albastră) și 1% RGO (curba magentă) obținute prin conversie termică la 300 °C.

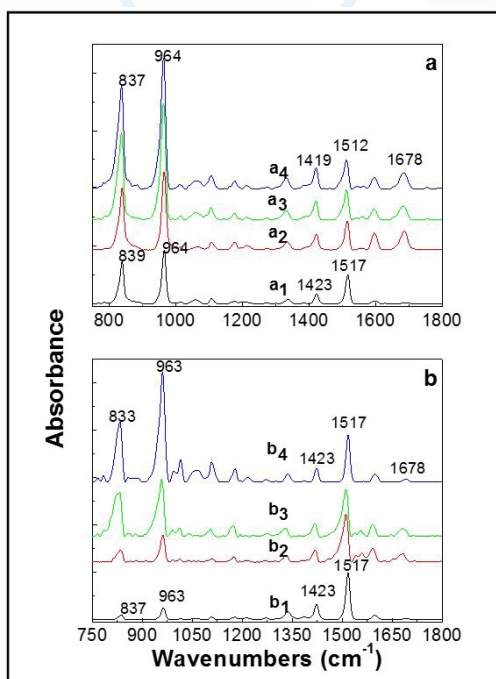


Fig. 2 Spectrele IR polarizate p (a) și s (b) ale compozitelor PPV/RGO având concentrația de RGO egală cu 0 (a₁, b₁), 0.01% (a₂, b₂), 0.05% (a₃, b₃) și 0.1% (a₄, b₄).

APLICAȚII

Compozitele PPV/RGO au aplicații ca materiale active în dispozitivele electronice portabile pe bază de materiale organice [B.H. Wee et al., Adv. Funct. Mater., 23, 4657, 2013], în domeniul supercapacitorilor [B.H. Wee, et al. Langmuir, 30, 5267, 2014] și al biosenzorilor [E. Smela, Adv. Mat., 15, 481, 2013].

Polimerizarea electrochimică a $\alpha, \alpha', \alpha'', \alpha'''$ -tetrabromo-p-xilen (TBPX) (0.02 M) în prezența bromurii de tetrabutilamoniu (TBAB) (0.1 M) și diferite concentrații de RGO, în amestec de solvenți, dimetilformamidă și apă. Filmele au fost sintetizate în intervalul de potențial (-2; +2) V față de Ag/AgCl, fiind depuse pe suporturi de Au.

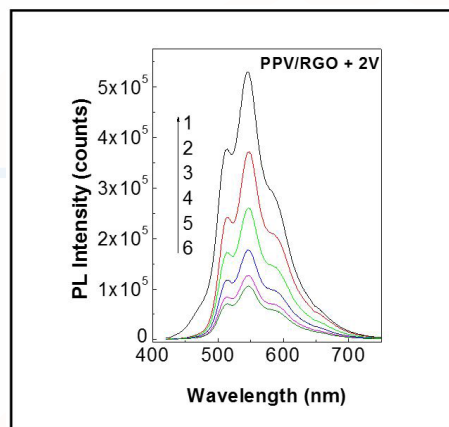


Fig. 3 Spectrele de PL ($\lambda_{exc} = 440$ nm) ale filmelor electrosintetizate în prezența soluției de 0.02 M TBPX și 0.1 M TBAB în DMF:H₂O în absența (1) și prezența a 0.01% RGO (2), 0.025% RGO (3), 0.05% RGO (4), 0.1% RGO (5) și 0.5% RGO (6).

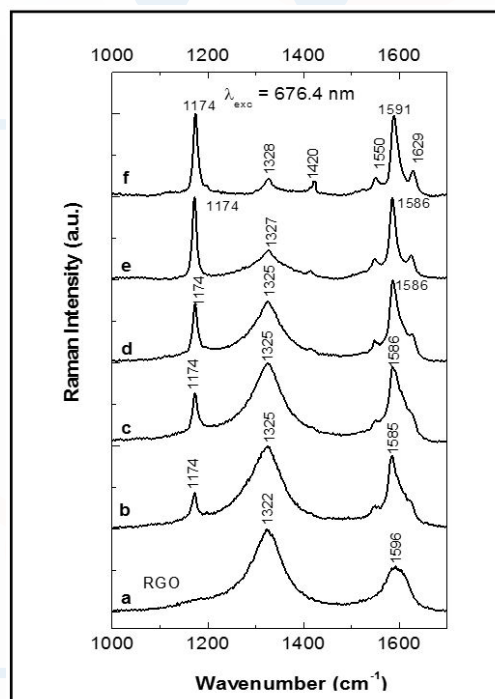


Fig. 4 Spectrele Raman ($\lambda_{exc} = 676$ nm) ale filmelor electrosintetizate în prezența soluției de 0.02 M TBPX și 0.1 M TBAB în DMF:H₂O în absența (f) și prezența a 0.01% RGO (e), 0.025% RGO (d), 0.05% RGO (c), 0.1% RGO (b). Curba a indică spectrul Raman al RGO.



Compozite bazate pe nanotuburi de carbon și hidrocarburi aromatice condensate

METODA DE SINTEZĂ

Compozitele bazate pe nanotuburi de carbon cu un singur perete (SWNTs) și hidrocarburi aromatice condensate au fost obținute prin interacția mecano-chimică nehidrostatică care a avut loc la 0.58 GPa timp de 5 min. O descriere detaliată a metodei de sinteză și principalele caracteristici vibraționale sunt prezentate prin spectroscopie Raman conform figurilor atașate [S. Lefrant, I. Baltog, M. Baibarac, J. Schreiber, O. Chauvet, Phys. Rev. B 65, 235401, 2005].

Modificările vibraționale observate în Figurile 1 și 2 evidențiază o interacție chimică a SWNTs cu hidrocarburi aromatice care confirmă atât o funcționalizare necovalentă a SWNTs cu hidrocarburi aromatice condensate cât și formarea unor particule similare fullerenei (C_{60}). Fragmentele de SWNTs similar fullerenei sunt evidențiate în Fig. 2 prin linia Raman cu maximul situat la 1460 cm^{-1} .

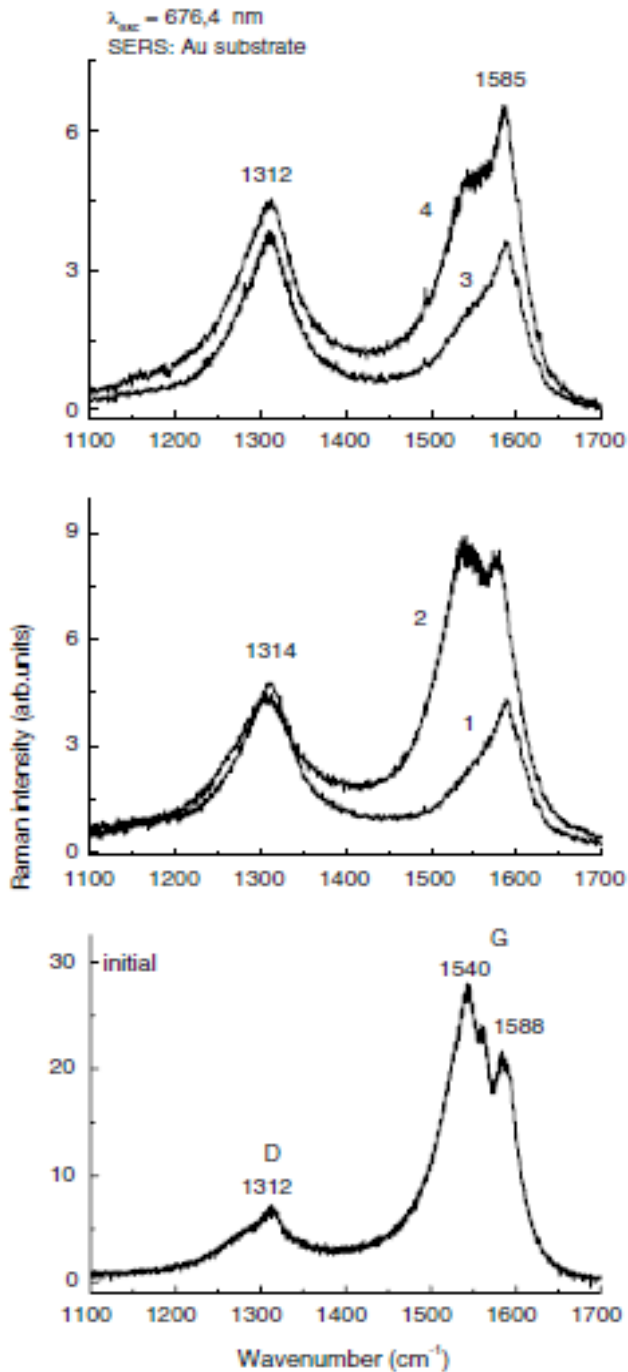


Fig. 1 Spectrele SERS ale SWNTs înainte (în starea inițială) (a) și după interacția mecano-chimică cu bifenil (1), naftalină (2), p-terfenil (3) și fenantren (4).

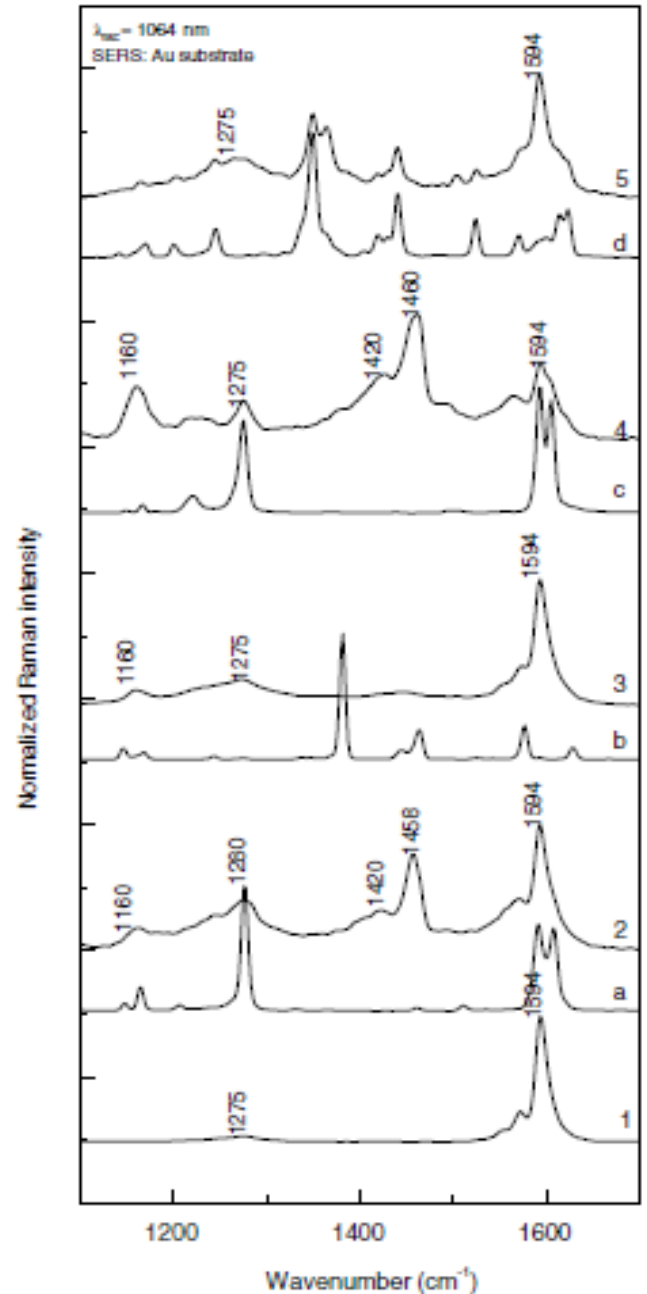


Fig. 2 Spectrele SERS ($\lambda_{exc} = 1064\text{ nm}$) ale SWNTs (1) interacționate mecano-chimic cu bifenil (2), naftalină (3), p-terfenil (4) și fenantren (5). Curbele (a)-(d) corespund spectrelor Raman ale bifenilului, naftalinei, p-terfenilului și respectiv, fenantrenului.

APLICAȚII

O aplicație raportată până în prezent pentru compozitele bazate pe SWNTs funcționalizate necovalent cu hidrocarburi aromatice de tipul piren - polietilen glicol a fost în domeniul terapiei fototermeale. [J. Kuewhan et al., Biochip J., 6, 396, 2012].

Compozite bazate pe nanotuburi de carbon și fulerenă

METODA DE SINTEZĂ

Compozitele bazate pe nanotuburi de carbon cu un singur perete (SWNTs) și fulerenă (C_{60}) au fost obținute prin interacția directă a celor doi compuși. În acest scop au fost preparate soluții de SWNTs și C_{60} în N-metil pirolidona (NMP) cu concentrația de 0.2%. Prin amestecarea a 1 ml SWNTs în NMP și 1 ml C_{60} în NMP și stocarea soluției rezultate timp de 30 de zile au rezultat compozite de tipul [(SWNTs) $\cdot C_{60}$] care sunt caracterizate prin spectrele Raman înregistrate la lungimile de undă de excitare de 676.4 și 1064 nm conform figurilor atașate [S. Lefrant, I. Baltog, M. Baibarac, J. Schreiber, O. Chauvet, Phys. Rev. B 65, 235401, 2002].

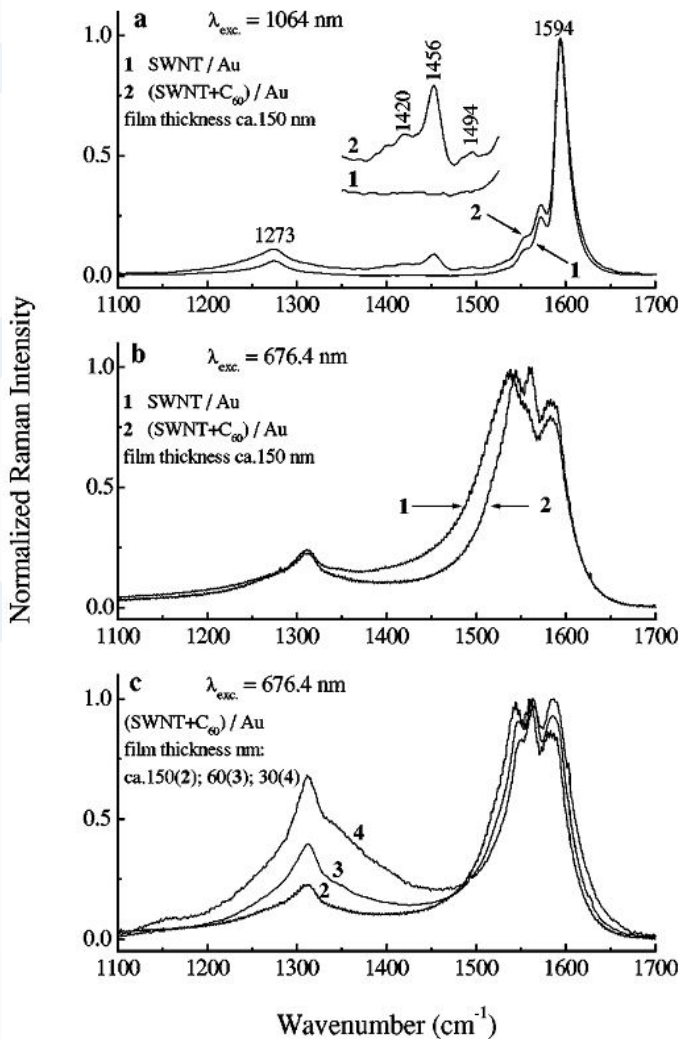


Fig. 1 Spectrele SERS ale filmelor de SWNTs și ale compozitului [(SWNTs) $\cdot C_{60}$] înregistrate la lungimile de undă de excitare de 1064 nm (a) și 676.4 nm (b). În Fig. (b) este ilustrată transformarea nanotuburilor de carbon metalice în prezența C_{60} și în Fig. (c) este ilustrată variația spectrelor SERS ale compozitului pe măsură ce grosimea filmului scade de la 150 nm (curba 2) la 60 nm (curba 3) și 30 nm (curba 4).

Fig. 1 ilustrează în domeniul spectral 1100-1700 cm^{-1} două benzi a căror poziție și profil depinde de lungimea de undă de excitare. În domeniul 1100-1400 cm^{-1} , banda Raman indică defectele induse pe structura nanotubului de carbon sau starea de dezordine a rețeaua grafitică, aceasta fiind adesea etichetată ca

banda D. În domeniul 1400-1700 cm^{-1} este observată o bandă complexă atribuită modului de vibrație tangențial, care în cazul spectrelor înregistrate la lungimea de undă de excitare de 676.4 nm prezintă o componentă în domeniul energiilor mici etichetată în literatură drept componenta Breit-Wigner-Fano [M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, 1996].

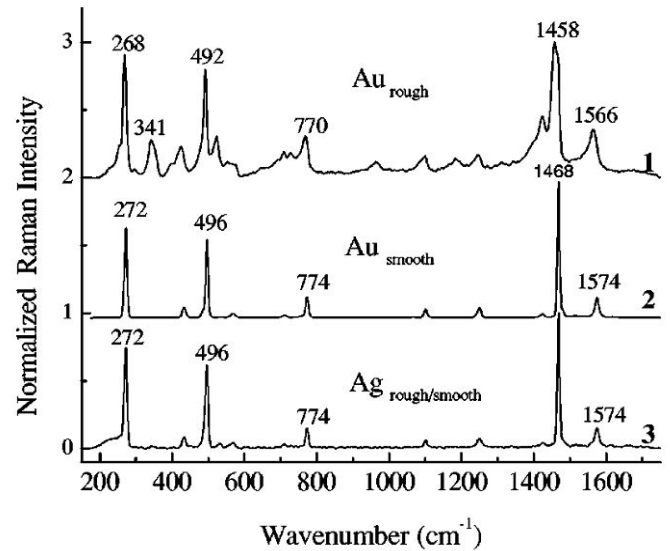


Fig. 2 Spectrele SERS ($\lambda_{exc} = 1064$ nm) ale C_{60} înregistrate în funcție de tipul și rugozitatea suportului metalic. Toate filmele au grosimea de 150 nm.

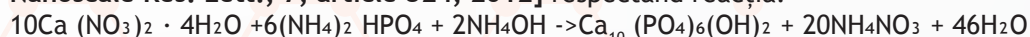
Conform Fig. 2, linia Raman a filmului de C_{60} depus pe suport de Au are maximumul situat la 1458 cm^{-1} , fiind asociat modului de vibrație al inelului pentagonal al fullerenei [R. L. Garell, T.M. Heeme, C.A. Szafranski, F. Diederich, F. Ettl, R. L. Hetten, J. Am. Chem. Soc. 113, 6302, 1991]. Descreșterea semilărgimii benzii Raman situată în domeniul spectral 1400 - 1700 cm^{-1} , în Figurile 1b și 1c, a fost interpretată a fi o contribuție a transferului de sarcină realizat între SWNTs și C_{60} , compuși cunoscuți a fi buni donori și respectiv, acceptori de electroni.

APLICAȚII

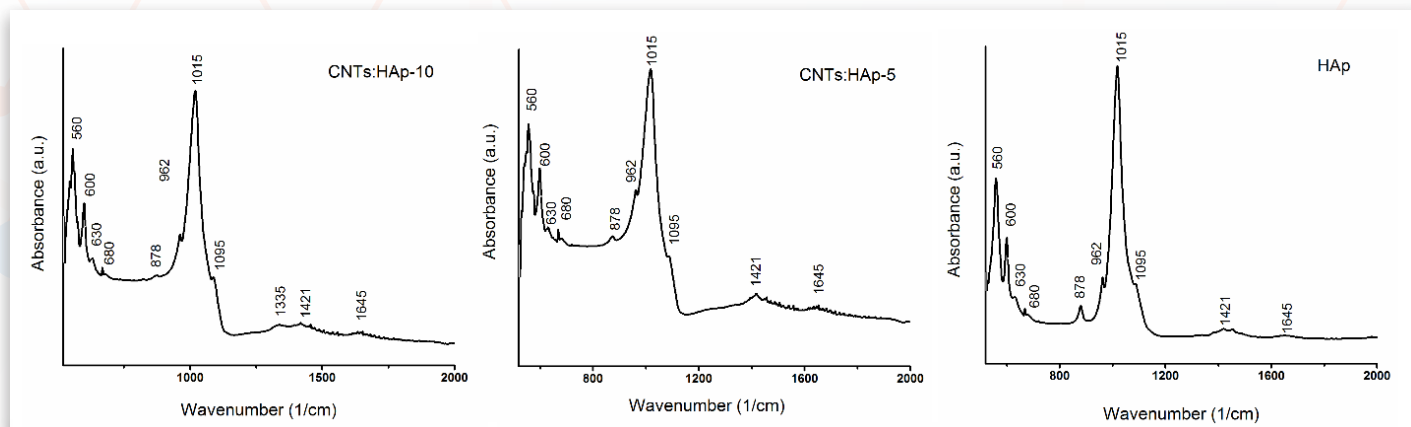
O aplicație raportată recent pentru compozitele privind nanotuburile de carbon funcționalizate cu fulerenă și lichide ionice a fost aceea privind determinarea electrochimică a diazepamului în tablete, urină și alte probe biologice. [M. Rehim-Nasrabadi, A. Khoshroo, M. Mazloum-Ardakani, Sensor. Actuat. B-Chem. 240, 125, 2017].

Compozite bazate pe hidroxiapatită-nanotuburi de carbon: preparare și caracterizare fizico-chimică

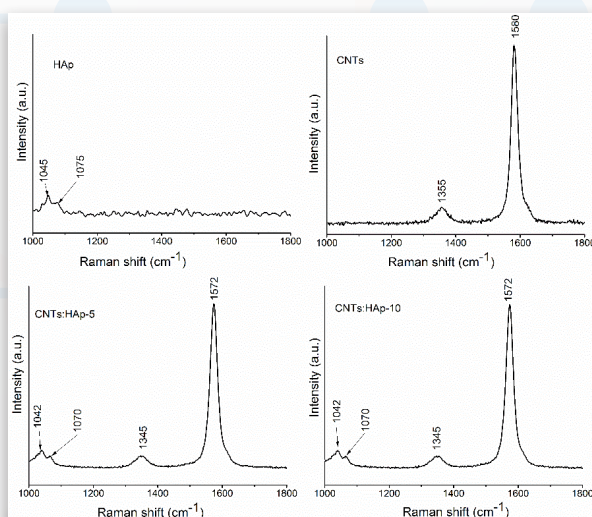
Obținerea nanocompozitelor pe bază de nanotuburi de carbon-hidroxiapatită (CNTs:HAp) a fost realizată printr-o metodă adaptată de co-precipitare [S. Constanda, M. S. Stan, C. S. Ciobanu, M. Motelica-Heino, R. Guégan, K. Lafdi, A. Dinischiotu, D. Predoi, J. Nanomater., Volume Article ID 3941501, 10 pages, 2016]. Nitratul de calciu tetrahidrat a fost dizolvat în 300 mL de apă deionizată. 0.5 g sau 1 g de CNTs au fost adăugate în soluția cu conținut de nitrat de calciu. Amestecul obținut a fost ultrasonat timp de 12 ore pentru omogenizare. În același timp, fosfatul diacid de amoniu a fost dizolvat în 300 mL de apă deionizată astfel încât raportul molar Ca/P să fie menținut la valoarea de 1.67. Soluția cu conținut de fosfat diacid de amoniu a fost picurată peste amestecul omogen format din nitrat de calciu tetrahidrat și CNTs, sub agitare continuă la temperatura de 50 °C timp de 12 ore. pH-ul soluției a fost constant ajustat și menținut la valoarea 10, în timpul reacției, cu ajutorul unei soluții de amoniac. Amestecul rezultat a fost spălat de mai multe ori cu apă deionizată menținând un pH neutru. Compozitele CNTs: HAp-5 (0.5 g de CNTs adăugat în soluția $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) și CNTs:HAp-10 (1 g de CNTs adăugat în soluția $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) au fost uscate într-o etuvă la o temperatură de 80 °C timp de 48 de ore. Sinteza hidroxiapatitei (HAp; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) a fost realizată conform metodei raportate de [C. S. Ciobanu, F. Massuyeau, L. V. Constantin, D. Predoi, Nanoscale Res.Lett., 6, article 613, 2011; C. S. Ciobanu, S. L. Iconaru, P. Le Coustumer, L. V. Constantin și D. Predoi, Nanoscale Res. Lett., 7, article 324, 2012] respectând reacția:



Spectrele FTIR și Raman ale acestui material compozit sunt prezentate în figurile alăturate.



Spectrele FTIR ale HAp și compozitelor CNTs:HAp.



Spectrele Raman ale HAp, CNT, CNTs:HAp-5 și CNTs:HAp-10.

APLICAȚII

Compozitul HAp/CNT are aplicații în domeniul ortopedic [D. Lajiri, S. Ghosh, A. Agarwal, Mat. Sci. Eng.: C 32, 1727, 2012].



Material complex bazat pe nanotuburi de carbon funcționalizate cu stearat de bariu și porfirine cu Mn

DESCRIERE

Nanotuburile de carbon cu un singur perete (SWNT) sunt caracterizate prin legături covalente puternice, o structură uni-dimensională unică, o extraordinară rezistență la rupere, iar din punct de vedere al conducției electrice pot fi metalice sau semiconductoare. SWNT sunt extrem de sensibile la perturbațiile cauzate de specii încărcate electric aflate în apropierea peretelui. Moleculele încărcate electric pot modula energiile stărilor de suprafață ale SWNT sau se poate realiza un transfer de sarcină de la molecula încărcată electric la SWNT.

Funcționalizarea nanotuburilor de carbon și ultrasonarea crește dispersia lor în solvenți. Al doilea scop, pentru care se funcționalizează (covalent sau necovalent) SWNT, este că acestea pot fi acordate astfel pentru a detecta selectiv anumite specii gazoase [Aplicația nr. 10/940,324 13 sept. 2004 „Carbon dioxide nanoelectronic sensor”]. De asemenea funcționalizarea poate induce un stres mecanic sau o schimbare a formei nanotubului la interacția cu substanța de analizat, modificări măsurabile electric.

METODA DE PREPARARE

SWNT mai întâi sunt funcționalizate cu stearat de bariu prin ultrasonare în benzen. Nanotuburile trebuie să fie 25 % metalice și 75% semiconductoare. Folosind metoda Langmuir - Blodgett se obțin multistraturi de stearat de bariu și nanotuburi de carbon pe un suport adecvat. Aceste multistraturi sunt acoperite cu un strat dezordonat de porfirină de mangan.

APLICAȚII

Acest material complex integrat pe un suport cu contacte electrice s-a dovedit a avea o rezistență electrică sensibilă la prezența NO_2 (Fig. 1), fiind totodată insensibilă la CO și CH_4 [M. Popescu, I. D. Șimândan, F. Sava, A. Velea, E. Fagadar-Cozma, Dig.J.Nanomater. Bios., 6, 1253, 2011]. În medicină astfel de senzori au fost propuși pentru diagnosticarea, monitorizarea și dirijarea tratamentului în cazul crizelor de astm [U.S. patent No. US 2008/0221806 A1, Sep. 11, 2008 „Sensor having a thin-film inhibition layer nitric oxide converter and monitor”]. NO prezent în aerul expirat este un indicator al inflamației căilor respiratorii. Prin conversia NO în NO_2 printr-un procedeu adecvat, se creează condițiile pentru detecție folosind acest senzor.

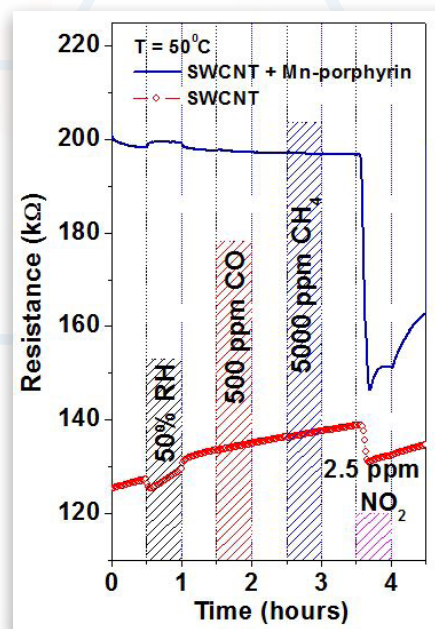


Fig. 1. Variația rezistenței sensorului măsurată în diferite medii la temperatura de 50°C.

APLICAȚII LA NIVEL DE LABORATOR REALIZATE ÎN INCDFM ÎN DOMENIUL FARMACEUTIC ȘI MEDICAL

DOMENIUL FARMACEUTIC

Descompunerea fotocatalitică a ibuprofenului provenit din poluări farmaceutice în ape, pe catalizatori de oxid de titan

A fost studiată descompunerea fotocatalitică a ibuprofenului, care poluează apele. Mai întâi a fost caracterizat catalizatorul, aplicând mai multe metode de studiu: XRD, TEM, reflexie difuză UV-VIS, adsorbție de azot. Dispariția ibuprofenului din apele reziduale a fost urmărită prin spectroscopie UV-VIS, dar și cu alte metode (în colaborare: GC/MS, HPLC, ESI-TOF-MS).

Tratarea fotocatalitică cu oxid de Ti conduce la mineralizarea rapidă a ibuprofenului. În Fig. 1 se observă dispariția maximului datorat ibuprofenului, în cursul reacției. S-au putut observa chiar și produși de reacție intermediari care sunt mai ales specii oligomere.

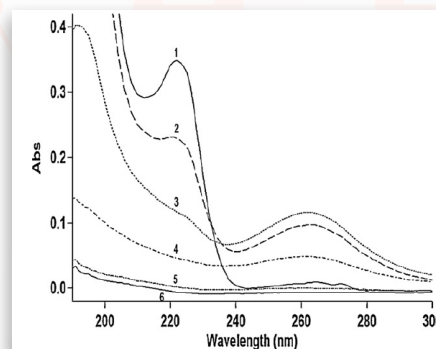


Fig. 1. Spectrul UV al soluției apoase de ibuprofen (sarea de sodium) după tratare prin iradiere pe catalizator P25 la diferite rapoarte catalizator/IBP [J. Choina, H. Kosslick, Ch. Fischer, G.-U. Flechsig, L. Frunză, A. Schulz, Appl. Catal. B: Environ. 129, 589, 2013].

Efectul colesterolului asupra depunerii filmelor de beta-amiloid 1-40 și 1-42

Au fost obținute prin metoda drop-cast și/sau dipping și/sau Langmuir-Blodgett filme din amiloid beta, AB(1-40) și (1-42) pure și dopate cu colesterol. Amilozii sunt importanți deoarece prezintă funcții biologice dar pot fi și folosiți ca nanomateriale în nanotehnologie și biotehnologie. Morfologia suprafeței substratului de depunere are un rol determinant asupra forțelor de adeziune și în formarea și stabilitatea filmelor multistrat realizate pe acestea (Fig. 1). A fost analizat efectul colesterolului asupra morfologiei filmelor de amiloid și apariției structurilor fibrilare [C. Breazu, A. Stănculescu, M. Socol, O. Rașoga, Dig. J. Nanomater. Bios., 10, 299, 2015].

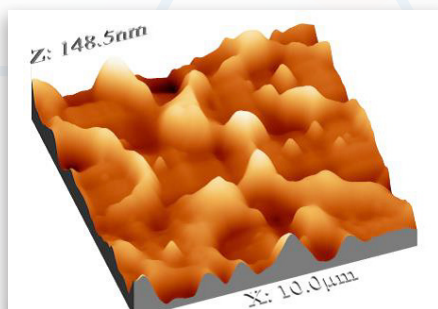


Fig. 2: Imaginea 3D obținută prin AFM a unui film de AB(1-42) depus prin drop-cast.

Imaginea AFM a unui film de AB(1-42) depus pe substrat de Si (Fig. 2) prezintă o morfologie de clusteri și fibrile groase (RMS: 21.33 nm).

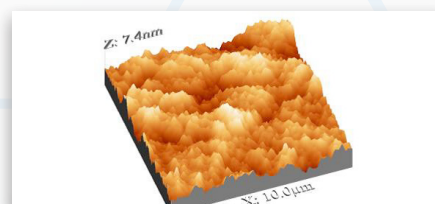


Fig. 1: Imaginea 3D obținută prin AFM a unui substrat din cuarț.

Se poate observa în Fig. 1 că acest substrat (cuarț) are o rugozitate redusă (RMS: 1 nm) fiind foarte potrivit pentru depuneri întrucât filmele tind în general să copieze suprafața substratului de depunere.

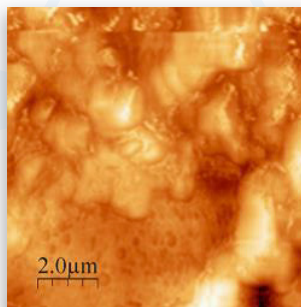


Fig. 3: Imaginea AFM (2D) a unui film de colesterol depus prin Langmuir-Blodgett.

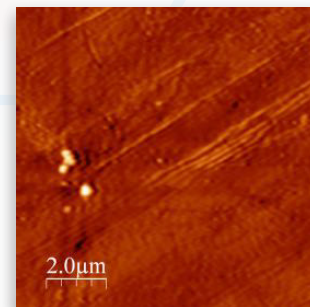


Fig. 4: Imaginea 2D obținută prin AFM a unui film de AB(1-40)+Ch obținut prin dipping pe cuarț.

Așa cum se poate remarca din Fig. 3 se vede că și colesterolul poate fi depus ca atare pe un substrat solid (RMS: 32.46 nm pe substrat de cuarț). Efectul



colesterolului ca și dopant asupra morfologiei amiloidului (Fig. 4) simulează efectul colesterolului din sângele uman asupra procesului de agregare al amiloidului (RMS: 2.59 nm). Practic, condițiile noastre experimentale simulează interacția dintre amiloid și colesterol evidențiind faptul că proprietățile membranei celulare (reprezentate de colesterol) afectează procesul de agregare al depunerilor de amiloid.

DOMENIUL MEDICAL

Acoperiri implantologice bioceramice

În prezent, cercetările din domeniul biomedical sunt orientate către identificarea și integrarea clinică de biomateriale sintetice și soluții noi pentru ranforsarea sau protezarea țesuturilor vii. Pentru următoarea generație de implanturi ortopedice și dentare este previzionată creșterea biointegrării prin înlocuirea suprafețelor metalice cu cele înalt bioactive, în vederea reducerii timpului de vindecare osoasă și reluarea cât mai rapidă de către pacient a activităților sale socio-profesionale. Hidroxiapatita [HA , $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$], pură și dopată, și biosticlele silicatiche cu concentrații mari de modificatori de rețea (i.e., elemente alcaline și alcalino-pământoase) sunt principalele familii de materiale bioactive utilizate în medicină. Trecerea la o nouă generație de implanturi mai bine acceptate de organism și care să nu mai necesite operații de revizie presupune îndeplinirea unor obiective bine definite în interacția implant - țesut viu: crearea unor legături chimice puternice între implant și țesut, compatibilizarea modului de elasticitate implant - os și eliminarea difuziilor ionice reziduale din implantul metalic.

În acest context, INCDFM a fost unul dintre inițiatorii cercetărilor pentru studiul și realizarea prin tehnologia pulverizării în câmp magnetron a unei noi generații de implanturi osteointegratoare funcționalizate cu straturi subțiri înalt bioactive și rezistente mecanic.

Prin eforturi proprii și colaborări sinergice, INCDFM a reușit identificarea de algoritmi tehnologici inovativi și viabili [1-4] pentru producerea de implanturi performante biofuncționalizate cu straturi subțiri ($< 1 \mu\text{m}$), aderente, pe bază de hidroxiapatită și biosticle cu diferite grade de resorbabilitate/bioactivitate, pentru biofuncționalizarea implanturilor craniene (Fig. 1 [1]) și respectiv dentare (Fig. 2 [5]). Realizarea de straturi bioactive de hidroxiapatită prin metoda pulverizării magnetronului a reprezentat o premieră națională [2]. La nivel mondial, prepararea straturilor de sticlă bioactivă aderente prin această metodă reprezintă de asemenea o premieră, și a deschis noi orizonturi de cercetare.

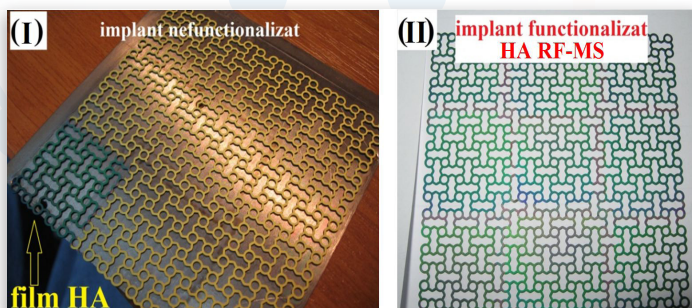


Fig. 1

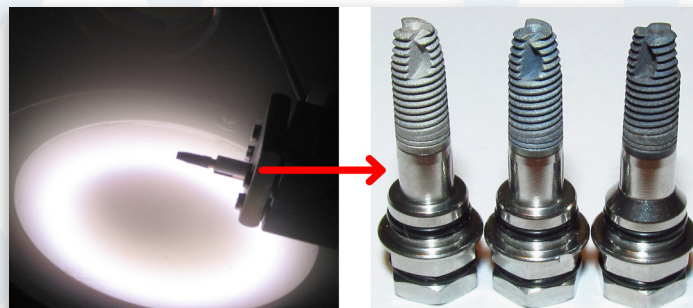


Fig. 2

[1] A. Chiriac, L. Duță, A. Ianculescu, I.N. Mihăilescu, M. Miroiu, S. Petrescu, A.C. Popescu, I. Poata, G. Socol, F. Sima, G. Stan, Brevet OSIM 125989/2014.; [2] L.E. Sima, G.E. Stan, C.O. Moroșanu, A. Melinescu, A. Ianculescu, R. Melinte, J. Neamțu, S.M. Petrescu, J. Biomed. Mater. Res. A 95, 1203, 2010.; [3] G.E. Stan, I. Pasuk, M.A. Hușanu, I. Enculescu, S. Pina, A.F. Lemos, D.U. Tulyaganov, K. El Mabrouk, J.M.F. Ferreira, J. Mater. Sci-Mater. Med. 22, 2693, 2011; [4] A.C. Popa, V.M.F. Marques, G.E. Stan, M.A. Hușanu, A.C. Gâlcă, C. Ghica, D.U. Tulyaganov, A.F. Lemos, J.M.F. Ferreira, Thin Solid Films 553, 166, 2014.; [5] A.C. Popa, G.E. Stan, M. Enculescu, C. Tănase, D.U. Tulyaganov, J.M.F. Ferreira, J. Mech. Behav. Biomd. Mater. 51, 313, 2015.

Dispozitiv și metodă pentru detectarea interacțiunilor de tip antigen viral - anticorp specific, prin determinarea unghiului de contact

BREVET DE INVENȚIE	
(12)	
(21)	Nr. cerere: a 2010 01004
(22)	Data de depozit: 22.10.2010
(45)	Data publicării mențiunii acordării brevetului: 30.10.2013 BOPI nr. 10/2013
(41)	Data publicării cererii: 29.04.2011 BOPI nr. 4/2011
(73)	Titular: <ul style="list-style-type: none"> • INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE DEZVOLTARE PENTRU FIZICA MATERIALELOR, STR.ATOMIȘTILOR NR.105 BIS, MĂGURELE, IF, RO; • INSTITUTUL DE VIROLOGIE "ȘTEFAN S.NICOLAU", ȘOS.MIHAI BRAVU NR.285, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO; • INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO
(72)	Inventatori: <ul style="list-style-type: none"> • FRUNZĂ ȘTEFAN, PRELUNGIREA GHENCEA NR.28, BL.C 5, SC.A, AP.1, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO; • BEICA TRAIAN, STR.CRINUL DE PĂDURE NR.3, BL.G 6, SC.1,AP.23, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
	<ul style="list-style-type: none"> • ZGURA IRINA IONELA, STR.BÎRNOVA NR.6, BL.M 111 C, SC.1, ET.1, AP.7, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO; • FRUNZĂ LIGIA, PRELUNGIREA GHENCEA NR.28, BL.C 5, SC.A, AP.1, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO; • NUȚĂ ALEXANDRINA, ALEEA PLEȘEȘTI NR.3, BL.Z 12, SC.3, AP.32, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO; • SORESCU ANA-ALEXANDRA, STR.DR.OBEDENARU NR.25, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO; • ZAHARIA CORNELIU NICOLAE, BD.BASARABIA NR.84, BL.B 2, SC.A, AP.3, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO; • BUNEA IONICA, STR.AVRIG NR.35, BL.441, SC.A, AP.14, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO
(56)	Documente din stadiul tehnicii: US 7125592 B2; WO 2007/022275 A2

Prezenta invenție se referă la un dispozitiv (în două variante) multistrat pe bază de nanosisteme care să permită detectarea perturbațiilor rezultate în urma interacțiunilor specifice de tip ligand-receptor (antigen-anticorp) și o metodă de determinare a prezenței unor proteine care sunt anticorpi sau agenți patogeni pentru om sau animale, în vederea utilizării lor în diagnosticul medical. Metoda de o înaltă sensibilitate este bazată pe determinarea unghiului de contact al apei pe dispozitivul menționat și reprezintă o alternativă la unele tehnici curente de decelare a agenților patogeni. Invenția face apel la cunoștințe moderne multidisciplinare de interacție antigen-anticorp, straturi de dimensiune nanometrică, reacții chimice de funcționalizare, proprietăți de udare apreciate prin valoarea unghiului de contact.

Metoda pentru detectarea prezenței unor proteine care sunt anticorpi sau agenți patogeni pentru om sau animale este bazată pe determinarea unghiului de contact al apei pure deionizate depusă pe dispozitivul de nanosisteme. În cadrul prezentei invenții, pentru determinarea unghiului de contact este folosită metoda picăturii așezate, atât în forma statică, de echilibru, bazată pe studiul profilului picăturii și pe o teorie fizică exactă, dar mai ales în forma dinamică. Dispozitivul conținut în invenție, pentru detectarea interacțiunilor de tip antigen viral-anticorp specific este format dintr-un substrat reprezentat de suprafața superioară a unei plăci de sticlă, depusă pe rând, cu mai multe straturi foarte subțiri, de ordinul nanometrilor, incluzând în final un strat depus cu o proteină cu un grup funcțional care interacționează specific cu proteina ce urmează a fi identificată, constituită în proba biologică moleculară. Alegerea albuminei serice biotinizate ca proteină cu grup funcțional care interacționează specific, provine de la aceea că pentru cercetarea interacțiunilor de tip antigen-anticorp s-a utilizat ca model experimental sistemul binecunoscut avidina-biotina, aici în forma streptavidină - albumină serică biotinizată.

Metoda pentru detectarea prezenței agenților patogeni virali se bazează pe determinarea unghiului de contact al apei pe dispozitivul de nanostraturi, determinare care se poate efectua cu orice instrument de tip goniometru, disponibil comercial, de exemplu un sistem de analiză a formei picăturilor DSA100 de la Krüss. Măsurătorile de unghi de contact se efectuează în general, prin metoda statică a picăturii așezate. Sistemul optic al aparatului DSA100 captează imaginea și analizează unghiul de contact cu un soft comercial adecvat. Totuși, deoarece măsurătorile necesare invenției sunt de precizie, s-a folosit metoda dinamică a picăturii așezate, a determinării unghiului de avans și de retragere, adică se depune picătura și apoi, se adaugă lichid, treptat, după care se descrește volumul de lichid, tot treptat. Unghiul de contact de avans este unghiul de contact rămas constant deși diametrul picăturii a crescut. Unghiul de retragere este unghiul care se măsoară când se retrage lichidul până se ajunge la volumul maxim retras.

Rezultatul final este modificarea mare (câteva zeci de grade) a unghiurilor de avans și retragere în cazul prezenței antigenului viral.



Activitatea de oxidare a enzimei HRP (horseradish peroxidase) imobilizate în site moleculare: investigațiile spectroscopice arată împiedicarea activității enzimatică

Enzima de tip peroxidaza HRP a fost imobilizată în site moleculare cu anumită structură și funcționalizate cu ioni de cupru sau pe particule de aerosil. Imobilizarea a fost realizată în condiții blânde, care nu denaturează enzima.

Între enzimă și suport există interacții care au fost studiate spectroscopic sau prin analiza termică.

Astfel, spectroscopia FTIR a arătat că spectrul enzimei încărcate în sita moleculară sau pe aerosil nu suferă schimbări majore, în ciuda influenței ionilor de cupru. Fig. 1 prezintă descompunerea în componente gaussiene a benzii numită Amida I.

Maximele găsite în spectru au fost atribuite conform datelor din literatură. În plus, componentele benzii Amida I au fost atribuite formelor structurale binecunoscute pentru peptide/proteine, β -sheet și α -helix. De exemplu, avem benzi la 1623 cm^{-1} (semilărgime 29.9) (β -sheet); la 1641 cm^{-1} (semilărgime 24.0); la 1657 cm^{-1} (semilărgime 10.8) (α -helix); la 1671 cm^{-1} (semilărgime 7.8); la 1684 cm^{-1} (semilărgime 17.8) și la 1686 cm^{-1} (semilărgime 4.6); celelalte se datorează vibrațiilor de întindere ale gupelor care simt efectul interacțiilor. Prin funcționalizare cu ioni de Cu au loc mici deplasări (cațiva cm^{-1}) ale acestor componente.

Activitatea enzimei încorporate a fost testată în

reacția de oxidare a colorantului Alizarin Red S (ARS) cu peroxid de hidrogen. Reacția a fost urmărită prin spectroscopie UV-VIS. S-a găsit că reacția heterogenă e mult mai lentă decât cea omogenă, când are loc o blocare a activității enzimei, prin încorporare în site moleculare. Iar ionii de Cu complexează colorantul, ceea ce împiedică reacția de oxidare.

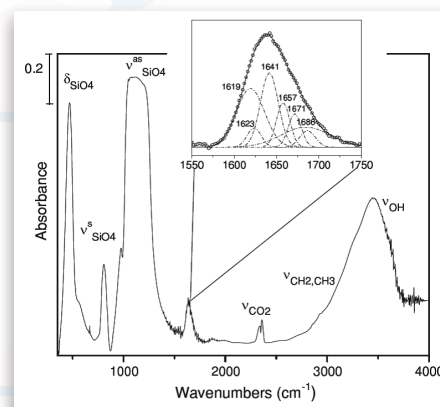


Fig. 1. Spectrul FTIR al HRP/A380 și descompunerea benzii Amida I [L. Frunză, N. Gheorghe, C.P. Ganea, R. Eckelt, H. Kosslick, *Reac. Kinet., Mech. Cat.* 105:195, 2012].

Aplicații ale hidroxiapatitei dopate cu argint

Apariția rezistenței bacteriene la antibiotice reprezintă o problemă majoră de sănătate atât în România cât și în întreaga lume, antibioretistența fiind declarată de către ECDC (European Center for Disease Control) ca fiind una dintre problemele majore de sănătate publică, pe lângă infecția HIV, tuberculoza și gripa. Prognoza este agravată de dezvoltarea biofilmelor bacteriene pe țesuturi și totodată pe materialele utilizate în medicină, datorită toleranței acestora, definită ca abilitatea de a supraviețui în prezența factorilor bactericizi, fără a exprima neapărat o rezistență genetică [1]. Ca urmare, există o nevoie tot mai mare de a identifica noi agenți antibacterieni și antifungici cu profiluri de activitate extinse și toxicitate redusă [1]. S-a demonstrat, că argintul inhibă aderența a numeroase tulpini microbiene care pot invada și se pot multiplica în organismul gazdă, producând infecții severe și chiar letale [1-5]. Mai mult decât atât, argintul este unul dintre cei mai netoxici și siguri agenți antibacterieni din produsele medicale și consumabile precum cosmeticele și textilele. Pe de altă parte, atunci când concentrațiile efective ale nanoparticulelor de argint pe diferite tipuri de organisme sunt determinate,

acestea pot fi aplicate cu succes în terapie, în condiții de siguranță. Cu toate acestea, argintul metalic nu este suficient de puternic pentru a putea fi folosit ca implant metalic. În acest context, studiile noastre s-au axat pe obținerea de pulberi de hidroxiapatită dopată cu diferite concentrații de ioni de argint (Ag:HAp) cu posibile aplicații în domeniul biomedical. Activitatea antimicrobiană specifică relevată de testul calitativ (Figurile 1-3) efectuat pe pulberile de Ag:HAp, au demonstrat faptul că acești compuși interacționează în mod diferit cu tulpinile microbiene.

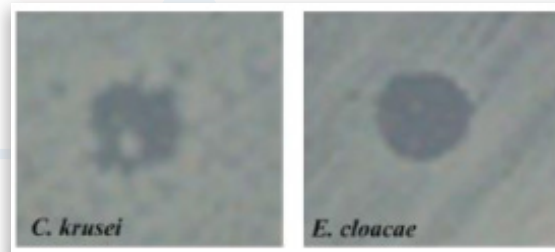


Fig. 1. Testul calitativ al activității inhibitoare al Ag:HAp ($x_{Ag} = 0.2$) asupra dezvoltării *C. krusei* 963, *E. coli* ATCC 25922 și *K. pneumoniae* 2968. [1].



Fig. 2. Testul calitativ al activității inhibitoare al Ag:HAP ($x_{Ag} = 0.3$) asupra dezvoltării *C. krusei* 963, și *E. cloacae* 61R. [1].

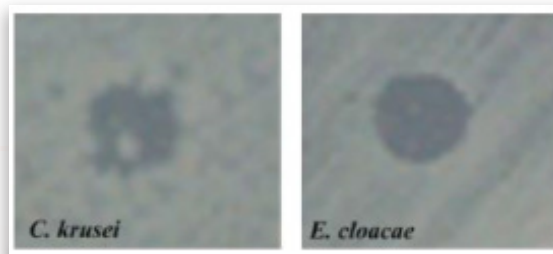


Fig. 3. Testul calitativ al activității inhibitoare al Ag:HAP ($x_{Ag} = 0.4$) asupra dezvoltării *S. aureus* 0364, *C. krusei* 963, *K. pneumoniae* 2968. [1].

În cazul testelor cantitative (Figura 4), activitatea compușilor a fost testată doar pe tulpinile care s-au dovedit a fi sensibile la testele calitative. Compușii testați s-au dovedit a fi foarte activi asupra tulpinii fungice *C. krusei*, indiferent de concentrația de argint testată (Figurile 1-3). Rezultatele testelor antimicrobiene au demonstrat că pulberile de Ag:HAP ($x_{Ag} = 0.2$) au inhibat creșterea tulpinilor microbiene de *C. krusei*, *E. coli* și *K. pneumoniae*. În cazul pulberilor de Ag:HAP ($x_{Ag} = 0.3$) s-a observat că acestea au prezentat un efect inhibitor asupra tulpinilor *C. krusei* și *E. cloacae*. Pe de altă parte, pulberile de Ag:HAP ($x_{Ag} = 0.4$) au avut un efect inhibitor asupra tulpinilor microbiene *S. aureus*, *C. krusei* și *K. pneumoniae*.

Concentrația minimă inhibitorie (MIC) a fost mai mare decât concentrația activă a biofilmului inițial în cazul *E. coli*, egală în cazul *E. cloacae* 61R, *S. aureus* 0364 și *C. krusei* 963 și mai scăzută în cazul *K. pneumoniae* 2968 pentru Ag:HAP ($x_{Ag} = 0.2$) (Figura 4). Pentru Ag:HAP ($x_{Ag} = 0.3$), MIC a fost mai scăzută decât concentrația activă a biofilmului inițial în cazul tulpinilor *E. cloacae* și *K. pneumoniae*, egală în cazul *S. aureus* și mai mare în cazul *E. coli* și *C. krusei*.

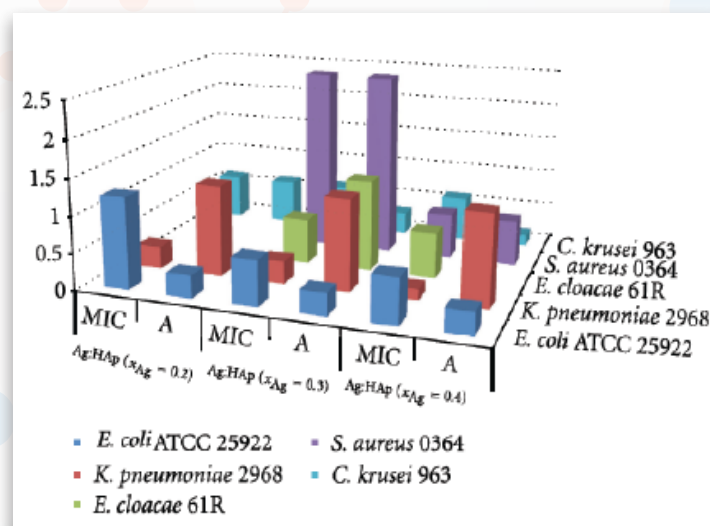


Fig. 4. Reprezentarea grafică a concentrației minime inhibitorie (MIC) și concentrația activă de eradicare a biofilmului (A) a compușilor selectați pe tulpini microbiene dovedite anterior ca fiind susceptibile la compuși în testele de screening calitativ [1].

Mai multe studii au demonstrat că nanoparticulele de argint au o activitate antibacteriană eficientă împotriva tulpinilor *E. coli* și *S. aureus* [1-5]. În plus, o concentrație ridicată de nanoparticule de argint, ar putea cauza efecte adverse asupra sănătății. Pentru a reduce efectele toxice ale argintului, au fost utilizați numeroși polimeri biodegradabili, cu scopul de a acoperi nanoparticulele de argint. Studiile recente asupra nanopulberilor Ag:HAP [1-5] obținute prin metoda coprecipitării au demonstrat o bună activitate antibacteriană. Nanopulberile noi bazate pe hidroxiapatită dopată cu argint vor diminua efectele adverse ale argintului. Studiul de față s-a axat de asemenea, pe dezvoltarea unui biomaterial bazat pe hidroxiapatită dopată cu argint, cu proprietăți antibacteriene și antifungice, eficiența ca fiind dovedită de testele microbiologice. Aceste rezultate încurajatoare ne determină să considerăm că hidroxiapatita dopată cu argint poate fi utilizată în diferite aplicații biomedicale, atât sub formă de pansament, ca strat acoperitor pentru protezele osoase, cât și pentru tratarea infecțiilor survenite în urma contaminării microbiene a rănilor și arsurilor.

REFERINTE

- [1]. C.S. Ciobanu, S. L. Iconaru, M.C. Chifriuc, A. Costescu, P. Le Coustumer, D. Predoi, *BioMed. Res. Int.*, Vol. 2013, Article ID 916218, 10 pg, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/916218>; [2]. C.S. Ciobanu, S.L. Iconaru, I. Pasuk, B.S. Vasile, A.R. Lupu, A. Hermenean, A. Dinischiotu, D. Predoi, *Mater. Sci. Eng. C*, Vol. 33, no. 3, 7pg., 2013; [3]. C. S. Ciobanu, S. L. Iconaru, P. Le Coustumer, L. V. Constantin, D. Predoi, *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, 9pg., 2012; [4]. C. S. Ciobanu, F. Massuyeau, L. V. Constantin, D. Predoi, *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, article no. 613, 2011; [5]. C.L. Popa, C. S. Ciobanu, G. Voicu, E. Vasile, M. C. Chifriuc, S. L. Iconaru, D. Predoi, *Nanoscale Res. Lett.* 10:502, 2015.



Acoperiri electrochimice cu polimeri conductori pentru aplicații medicale

DESCRIERE

Depunerea electrochimică a unor polimeri conductori (polianilină, polipirol) plecând de la monomerii corespunzători, pe fibre electrofilate acoperite cu metale (în special acoperite cu aur). Folosind această tehnică, se păstrează atât flexibilitatea fibrelor polimerice (poli metil metacrilat, nailon, etc.), se asigură o conductivitate foarte bună datorită prezenței filmului de metal, dar și electroactivitate și biocompatibilitate specifică filmului de polimer conductor.

INFRASTRUCTURĂ

- Instalații de electrofilare cu și fără tambur rotativ atașat.
- Instalații de pulverizare catodică cu magnetron.
- Potențiostat de înaltă precizie (VoltaLab PGZ100)

APLICAȚII

Ca aplicație principală, aceste materiale vizează domeniul biomimetici, în principal dezvoltarea de substituenți de țesuturi (mușchi artificiali/actuatori).

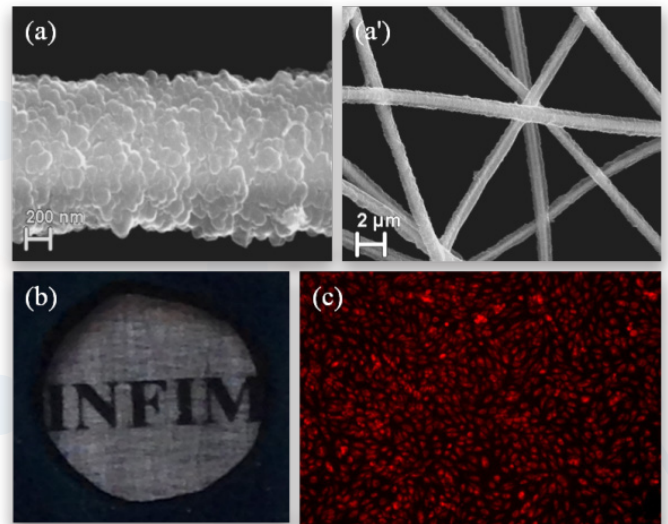


Fig. 1. (a, a') Imaginile SEM ale fibrelor electrofilate acoperite cu polianilină; (b) Fotografie a unei plase acoperite cu polianilină susținută de cadran; (c) Imagine de Microscopie de Fluorescență pentru celulele stem aflate în prezența fibrelor acoperite cu polianilină [M. Beregoi, C. Busuioc, A. Evanghelidis, E. Matei, F. Iordache, M. Radu, A. Dimischiotu, I. Enculescu, Int. J. Pharmac. 510, 465, 2016].

Investigarea prin microscopie de forță atomică a filmelor subțiri de titan pentru realizarea protezelor și implanturilor metalice

Atât Ti cât și aliajele pe bază de Ti sunt utilizate pe scară largă pentru realizarea protezelor și a implanturilor metalice deoarece sunt biocompatibile și prezintă proprietăți chimice și mecanice atractive. Totuși și aceste materiale au anumite limitări. S-a găsit ca TiN se poate folosi ca acoperire protectivă datorită biocompatibilității.

Prin depunerea laser pulsată (PLD) au fost depuse la temperatura camerei (pentru a descrește dimensiunea de grăunțe și oxidarea Ti) filme de TiN cu proprietăți mecanice foarte bune. Din imaginile AFM înregistrate pentru substratul din Ti neacoperit (Fig. 1) se poate remarca morfologia caracterizată de întinderi și adâncituri caracteristică Ti și cu RMS: 4.1 nm.

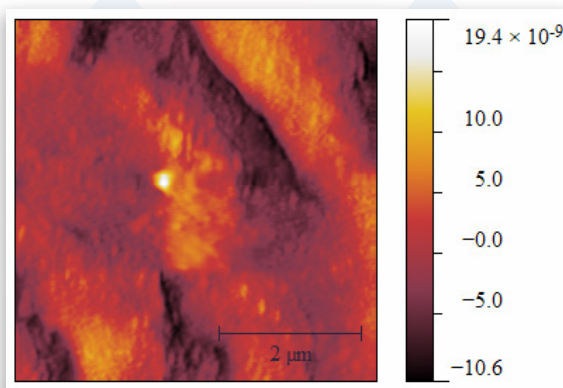


Fig. 1: Imaginea AFM (2D) a unui substrat de Ti nedepus [G. Popescu-Pelin, D. Crăciun, G. Socol, D. Cristea, L. Floroian, M. Badea, M. Socol, V. Crăciun, Rom. Rep. Phys., 67, 4, 1491, 2015].

Odată depus filmul de TiN prin PLD acesta încearcă să copieze substratul din Ti (Fig. 2). Are loc o creștere în rugozitate (RMS: 7 nm) datorită particulelor sferice (300-400 nm) generate probabil în timpul procesului de ablație laser.

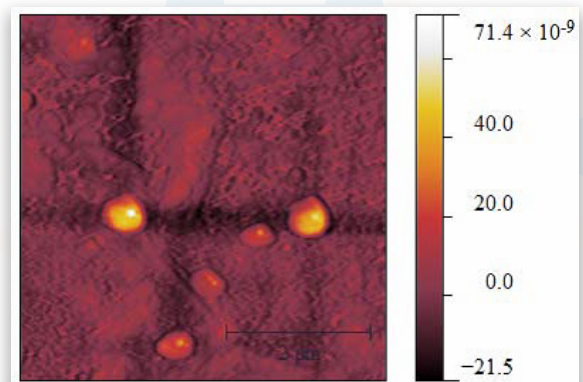
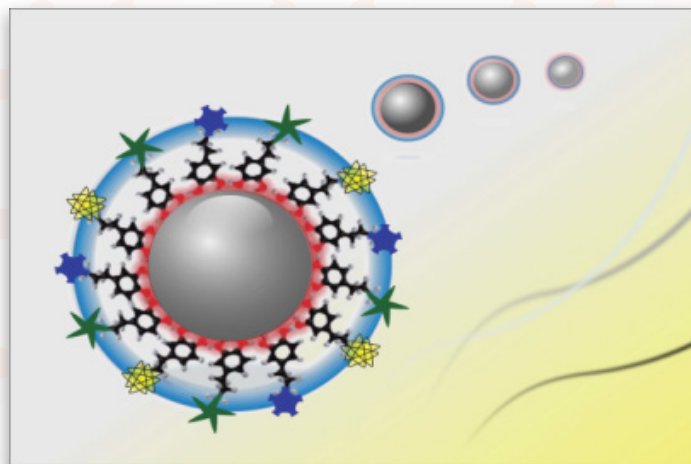


Fig. 2: Imaginea AFM (2D) a unui strat de TiN depus pe Ti [G. Popescu-Pelin, D. Crăciun, G. Socol, D. Cristea, L. Floroian, M. Badea, M. Socol, V. Crăciun, 67, 4, 1491, 2015].

Nanoparticule magnetice pentru aplicații biomedicale

Sistemele de nanoparticule magnetice (în special pe bază de oxizi de Fe) prezintă o multitudine de aplicații bio-medicale, printre cele mai importante fiind: (i) creșterea contrastului în imagistică de rezonanță nucleară, transportul țintit de medicamente sau alternativ, transportul de medicamente/molecule active ghidat în câmp magnetic și posibilitățile de hipertermie magnetică sau alternativ, de eliberare controlată a medicamentelor. Ultimele tendințe sunt de folosire a unor sisteme nanocompozite cu roluri multiple (multifuncționale), ca exemplu tipic fiind structurile tip core-shell în care miezul magnetic să fie utilizat pentru ghidare, încălzire, recuperare, în timp ce coaja să fie utilizată pentru eliberarea controlată a moleculelor active sau catalizarea anumitor reacții chimice. În acest sens, nanoparticulele magnetice nu se folosesc ca atare ci surfactate corespunzător. În figura alăturată este prezentată schematic o structură core-shell (nanocompozit multifuncțional), tipică aplicațiilor bio-medicale [M. Mazur, A. Barras, V. Kuncser, A. Galațanu, et al., *Nanoscale*, 5, 2692, 2013].



În toate aceste structuri complexe, miezul magnetic se comportă ca un actuator (poate transfera în mod controlat căldura prin preluarea de energie de la un câmp magnetic alternativ, poate fi folosit pentru ghidare în gradienti de câmp magnetic static, etc.), în timp ce surfactantul, ca parte activă, poate avea de asemenea un rol multiplu (conferă stabilitate, poate fixa molecule vector care să prezinte afinitate chimică numai pentru anumite molecule specifice, poate fi purtător de medicamente sau catalizatori). Spre exemplificare, în M. Mazur, A. Barras, V. Kuncser, A. Galațanu, et al., [*Nanoscale*, 5, 2692, 2013] au discutat cazul unor nanoparticule de magnetită monodisperse, cu diametrul mediu de aproximativ 25 nm, surfactate cu diverși derivați ai dopaminei; în lucrarea raportată de [K.Turcheniuk, M.Khanal, A.Motorina, P.Subramanian, A. Barras, V.Zaitsev, V. Kuncser, A. Leca, et al., *RSC Adv.* 4, 865, 2014] a fost discutat cazul compozitelor pe bază de grafenă oxidată intercalată cu nanoparticule de oxid de fier și insulină, pentru eliberarea in-vivo a insulinei, iar în V.Kuncser, S. Coman, E.Kemnitz, V.Pârvulescu, [*J.Appl. Phys.* 117 17D724, 2015] a fost discutat cazul nanocompozitelor cu activitate catalitică cu catalizator suportat pe nanoparticule magnetice (nanoparticulele magnetice de magnetită au fost acoperite cu o coaja de silice impregnată cu RuCl_3 în soluție apoasă), partea magnetică putând fi utilizată fie la recuperarea catalizatorului fie la ghidarea orientată a acestuia cu ajutorul câmpului magnetic.

2016-2020

Proiect cofinanțat din Fondul European de Dezvoltare Regională prin Programul Operațional Competitivitate 2014-2020.

Editorul materialului : Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Materialelor

Data publicării : Februarie 2017

Conținutul acestui material nu reprezintă în mod obligatoriu poziția oficială a Uniunii Europene sau a Guvernului României.

Contact

Director proiect : Dr. Mihaela BAIBARAC

E-mail : barac@infim.ro

Telefon : 021.241.81.12

Fax : 021.369.01.77

Adresa : Str. Atomiștilor, Nr. 405A, 077125, Măgurele, România

Website proiect: <http://www.infim.ro/POC-2014-2020/AMD-FARMA-MED-RO/>

