



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2023 00864

(22) Data de depozit: 21/12/2023

(41) Data publicării cererii:  
28/06/2024 BOPI nr. 6/2024

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
FIZICA MATERIALELOR,  
STR.ATOMIȘTILOR NR.405 A, MĂGURELE,  
IF, RO;  
• PRO-VITAM S.R.L.,  
STR. MUNCITORILOR, NR.16,  
SFÂNTU GHEORGHE, CV, RO

(72) Inventatori:  
• BAIBARAC MIHAELA,  
ALEEA BARAJUL DUNĂRII, NR.1, BL.M35,  
SC.5, ET.10, AP.217, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• PARASCHIV MIRELA, STR. MĂRĂȘEȘTI  
NR.8, BL.B2, SC.1, AP.1, MĂGURELE, IF,  
RO;  
• FLORICA ȘTEFANIA, NR.28,  
COMUNA BUCOVAT, DJ, RO;  
• FEJER SZILARD, STR.GAAL SANDOR,  
NR.24, SF.GHEORGHE, CV, RO

(54) **METODĂ DE PREPARARE A ELECTROZILOR  
SERIGRAFIAȚI MODIFICAȚI CU NANOTUBURI DE CARBON  
CU UN SINGUR PERETE, OXIDATE ȘI DECORATE  
CU PUNCTE CUANTICE DE GRAFENĂ PENTRU APLICAȚII  
ÎN DOMENIUL SENZORILOR ELECTROCHIMICI**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere unor electrozi serigrafiați (SPCE) modificați cu nanotuburi de carbon cu un singur perete (SWNT) oxidate și decorate cu puncte cuantice de grafenă (GQD) pentru aplicații în domeniul senzorilor electrochimici. Procedeu, conform invenției, constă în etapele:

I) sinteza SWNT funcționalizate cu grupări carboxil,

II) preparare GQD prin tratament termic în aer la 100°C a SWNT-COOH,

III) interacția GQD-COOH cu cisteamină rezultând GQD conținând grupări tiol (GQD-SH),

IV) oxidare SWNT, rezultând SWNToxidate, care prezintă grupări epoxi, hidroxil, respectiv, carboxil,

V) depunere prin metoda drop casting pe suprafața SPCE a SWNT oxidate și succesiv GQD-SH,

VI) interacția SPCE astfel modificat, cu diciclohexil carbodiimidă urmată de adăugare de nanoparticule de Ag cu dimensiune medie de 10 nm, rezultând electrozi de tip SPCE/SWNT oxidate/GQD-SH/nanoparticule de Ag care sunt testați prin tehnici analitice pentru activitatea electrochimică.

Revendicări: 1

Figuri: 11

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



**METODA DE PREPARARE A ELECTROZILOR SERIGRAFIATI MODIFICAȚI CU NANOTUBURI DE CARBON CU UN SINGUR PERETE OXIDATE ȘI DECORATE CU PUNCTE CUANTICE DE GRAFENĂ PENTRU APLICAȚII ÎN DOMENIUL SENZORILOR ELECTROCHIMICI**

Invenția se referă la metoda de preparare a electrozilor serigrafiați modificați cu nanotuburi de carbon cu un singur perete (single-walled carbon nanotubes - SWNT) oxidate și decorate cu puncte cuantice de grafenă (graphene quantum dots – GQD) pentru aplicații în domeniul senzorilor electrochimici dedicați analizelor privind detecției virusului hepatitei B. Sensorii raportați până în prezent pentru detecția virusului hepatitei B au avut în vedere detectarea fragmentelor reacției polimerazei (“polimerase chain reaction” -PCR) [C.C. Chen, Z.L. Lai, G.J. Wang, C.Y. Wu, Polymerase chain reaction-free detection of hepatitis B virus DNA using a nanostructured impedance biosensor, *Biosens. Bioelectron.*, 77 (2016), pp. 603-608; L. Yang, M. Li, F. Du, G. Chen, A. Yasmeeen, Z. Tang, A novel colorimetric PCR-based biosensor for detection and quantification of hepatitis B virus, *Meth. Mol. Biol.*, 1571 (2017), pp. 357-369]. Un dezavantaj al utilizării metodei PCR este că aceasta este foarte costisitoare, necesitând echipamente care să fie utilizate de personal înalt specializat.

Pentru a depăși acest inconveninet, au fost facute eforturi susținute pentru dezvoltarea unor biosenzori electrochimici bazați pe: i) electrodul de carbon sticlos modificat cu puncte cuantice de grafena (GQDs) [Xiang, Q.; Huang, J.; Huang, H.; Mao, W.; Ye, Z. A label-free electrochemical platform for the highly sensitive detection of hepatitis B virus DNA using graphene quantum dots. *RSC Adv.* 2018, 8, 1820; Wen, J.; Li, M.; Xiao, J.; Liu, C.; Li, Z.; Xie, Y.; Ning, P.; Cao, H.; Zhang, Y. Novel oxidative cutting graphene oxide to graphene quantum dots for electrochemical sensing application. *Mater. Today Commun.* 2016, 8, 127–13] și ii) electrozi modificați cu ADN [Yang, Y.; Li, C.; Yin, L.; Liu, M.; Wang, Z.; Shu, Y.; Li, G. Enhanced Charge Transfer by Gold Nanoparticle at DNA Modified Electrode and Its Application to Label-Free DNA Detection. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014, 6, 7579–7584].

În comparație cu acest progres, un alt tip de electrod care poate fi utilizat în detecția virusului hepatitei B poate fi electrodul serigrafiat de carbon modificat cu SWNT oxidate și decorate cu GQD. De aceea în cele ce urmează atenția va fi focalizată pe prepararea: i) SWNT

oxidat; ii) GQD și iii) electrozilor serigrafiați de carbon (screen-printed carbon electrode – SPCE) modificați cu SWNT oxidate și decorate cu GQD.

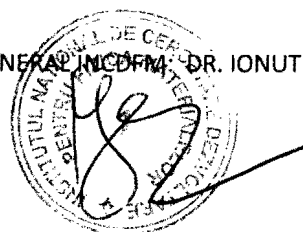
Studiile raportate până în prezent în ceea ce privește oxidarea SWNTs au evidențiat că acest proces poate fi efectuat prin interacția SWNTs cu: i)  $K_2Cr_2O_7$  și  $H_2SO_4$ , când pe suprafața SWNTs pot fi generate grupări carboxil, hidroxil, carbonil și epoxi; și ii) soluția apoasă de  $KMnO_4$ , când sunt generate noi legături  $C=O$  [S. Lefrant, I. Baltog, M. Baibarac, J.Y. Mevellec, O. Chauvet, SERS studies on single-walled carbon nanotubes submitted to chemical transformation with sulfuric acid, Carbon40, 2201, 2002].

În ceea ce privesc metodele de sinteză ale GQD raportate în literatură, acestea au fost:

i) sinteza folosind ca sursă de carbon acidul citric sub iradiere în prezența microundelor [S. P. Moghanlo, H. Valizadeh, Microwave-assisted preparation of graphene quantum dots immobilized nanosilica as an efficient heterogeneous nanocatalyst for the synthesis of xanthenes, Org. Commun. 12, 14-25, 2019]. Aceasta metodă implică prepararea a 2 ml soluție de amoniac 25 % la care se adaugă 15 g de acid citric, amestecul de reacție fiind încălzit la  $145\text{ }^\circ\text{C}$ , pentru 30 min. la 1000 W, proces care este succedat de incubarea în vid la  $70\text{ }^\circ\text{C}$  pentru 15 min. când are loc generarea GQD [S. P. Moghanlo, H. Valizadeh, Microwave-assisted preparation of graphene quantum dots immobilized nanosilica as an efficient heterogeneous nanocatalyst for the synthesis of xanthenes, Org. Commun. 12, 14-25, 2019];

ii) sinteza electrochimică, utilizând ca sursă de carbon straturile de grafenă rezultate prin exfolierea electrozilor de grafit [S.Kapoor, A. Jha, H. Ahmad, S.S. Islam, Avenue to Large-Scale Production of Graphene Quantum Dots from High-Purity Graphene Sheets Using Laboratory-Grade Graphite Electrodes, ACS Omega 5, 18831-18841, 2020]. Obținerea straturilor de grafenă a avut loc la un potențial de 2V, timp de 2 min, după care potențialul a fost crescut la 10 V în prezența unei soluții de electrolit cum ar fi a)  $H_2SO_4$  având concentrația între 2 M - 0.2 M, b)  $H_3PO_4$  0.25 M diluat cu 11 ml de KOH 30 %, c)  $HClO_4$  0.25 M diluat cu 11 ml NaOH 30 %, și d)  $H_2SO_4$  (2.4 g) și 11 ml KOH 30 % în 100 ml apă distilată. Conform articolului publicat de Kapoor et al. [S.Kapoor, A. Jha, H. Ahmad, S.S. Islam, Avenue to Large-Scale Production of Graphene Quantum Dots from High-Purity Graphene Sheets Using Laboratory-Grade Graphite Electrodes, ACS Omega 5, 18831-18841, 2020], suspensia obținută a fost tratată cu apă sau etanol pentru a avea  $pH = 7$  și ultrasonată pentru 2 ore pentru a obține o suspensie omogenă de grafenă. O

DIRECTOR GENERAL INCDFM DR. IONUT ENCULESCU



centrifugare la 3500 rpm și o filtrare folosind filtre de hartie de 0.22  $\mu\text{m}$  a fost efectuată în vederea obținerii straturilor de grafenă. Ulterior, 50 mg de straturi de grafenă au fost interacționate cu 40 ml  $\text{HNO}_3$  5 M la 100  $^\circ\text{C}$  pentru 24 ore sub agitare pentru a micșora dimensiunea straturilor de grafenă. Amestecul a fost apoi spălat cu apă și etanol în vederea atingerii  $\text{pH} = 7$ . Straturile de grafenă au fost suspendate în 20 ml  $\text{H}_3\text{PO}_4$  5 M și 30 ml etilen diamină. Suspensia a fost ultrasonată 2 ore și apoi a fost introdusă într-o autoclavă pentru încălzire la 200  $^\circ\text{C}$  timp de 4, 8 sau 12 ore și apoi a avut loc o răcire a suspensiei până la temperatura camerei, produsul de reacție constând dintr-un precipitat negru și o soluție brună de GQD. Soluția a fost interacționată cu apă și etanolul pentru eliminarea reziduurilor de etilendiamină. Nanoparticulele de grafenă au fost separate prin filtrare la vid folosind hârtie de filtru de 0.22  $\mu\text{m}$  și apoi a avut loc dializa în apă distilată pentru 24 de ore pentru a obține GQD. O metodă electrochimică alternativă aceleia prezentate mai sus a implicat utilizarea a doi electrozi din grafit, poziționați la o distanță unul de celalalt de 2 cm, care au fost imersați într-o soluție de  $\text{NaOH}$  0.1 M, reacția având loc la 10 V. Culoarea soluției a fost maro închis în intervalul a 40 min. indicând generarea GQD. După filtrarea la vid, precipitatul a fost spălat cu apă și etanol pentru a avea  $\text{pH} = 7$  și apoi a avut loc dializa pentru 24 ore în apă distilată.

iii) sinteza GQD folosind ca sursă de carbon oxidul de grafenă (GO) [B. Ahmed, S. Kumar, A.K. Ojha, F. Hirsch, S. Riese, I. Fischer, Facile Synthesis and Photophysics of Graphene Quantum Dots, J. Photochem. Photobio. A: Chem.364, 671-678, 2018]. În acest caz, pudra de GO a fost dispersată în apă și ultrasonată timp de o ora în vedere exfolierii și apoi a interacționat cu 20  $\mu\text{l}$   $\text{N}_2\text{H}_4$ , amestecul de reacție fiind introdus într-o autoclavă și încălzit la 120  $^\circ\text{C}$  pentru 12 ore. După răcire la temperatura camerei, precipitatul a fost spălat cu etanol, uscat în aer la 60  $^\circ\text{C}$ , când rezultă o pudra neagră de GQD;

iv) obținerea GQD din muti-straturi de grafenă [J. Ali, G. Siddiqui, Y.J. Yang, K.T. Lee, K. Um, K.H. Choi, Direct synthesis of graphene quantum dots from multilayer graphene flakes through grinding assisted co-solvent ultrasonication for all-printed resistive switching arrays, RSC Adv. 6, 5068, 2016]. În acest caz, 120 mg grafenă și 0.1 ml de N-metil pirolidona (NMP) au fost amestecate pentru 360 min., după care amestecul a fost uscat la 100  $^\circ\text{C}$  pentru o ora. Ulterior, 10 ml NMP, 10 ml 1, 2-diclorbenzen (DCB) și 100 mg de grafenă uscată au fost amestecați sub agitare magnetică timp de o ora la 1000 rpm la temperatura camerei, și apoi încă 4 ore la 300 rpm. Produsul

DIRECTOR GENERAL INCDEM: DR. IONUT ENCULESCU

de reacție a fost ultrasonat într-o baie de apă cu gheață timp de 4 ore și apoi centrifugat pentru 30 min. la 5000, 8000, 10000 și 13500 rpm. Evaporarea solvenților a avut loc în aer la 100 °C, fapt care a permis obținerea pudrei de GQD.

v) GQD obținute din surse de carbon bazate pe C<sub>60</sub> [C.K. Chua, Z. Sofer, P. Simek, O. Jankovsky, K. Klimova, S. Bakardjieva, S.H. Kuckova, M. Pumera, Synthesis of Strongly Fluorescent Graphene Quantum Dots by Cage-Opening Buckminsterfullerene, ACS Nano 9, 2548-2555, 2015]. Conform referinței [C.K. Chua, Z. Sofer, P. Simek, O. Jankovsky, K. Klimova, S. Bakardjieva, S.H. Kuckova, M. Pumera, Synthesis of Strongly Fluorescent Graphene Quantum Dots by Cage-Opening Buckminsterfullerene, ACS Nano 9, 2548-2555, 2015], 2.5 g C<sub>60</sub> și 1.3 g NaNO<sub>2</sub> au fost amestecați cu 57 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98 %, amestecul de reacție fiind răcit la 0 °C. La acest amestec de reacție s-a adăugat 7.5 g KMnO<sub>4</sub> timp de 2 ore. După 4 ore, amestecul de reacție a fost încălzit la 35 °C pentru 30 min. și apoi au fost adăugați 125 ml apă, un tratament termic fiind efectuat la temperatura de 70 °C, pentru 15 min. Ulterior s-a adăugat 300 ml apă pentru eliminarea reactanților nereacționați și s-a adăugat H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3%, amestecul de reacție fiind neutralizat cu o soluție de NaOH 1 M pentru a avea pH = 8;

vi) metoda exfolierii grafitului în prezența etil aceto-acetatului (EAA) [S. Sarkar, D. Gandla, Y. Venkatesh, P.R. Bangal, S. Ghosh, Y. Yang, S. Misra, Graphene quantum dots from graphite by liquid exfoliation showing excitation-independent emission, fluorescence upconversion and delayed fluorescence, Phys. Chem. Chem.Phys, 18, 21278-21287, 2016]. În acest caz, protocolul raportat de S. Sarkar et al. a implicat amestecarea a 60 ml EAA cu 100 mg NaOH, timp de 30 min., când are loc adăugarea a 200 mg grafit pudră. Amestecul de reacție a fost ultrasonat la o frecvență de 10 KHz, timp de 2 ore, și centrifugat la 10000 rpm, GQD rezultat fiind filtrat și apoi supus unei dialize folosind membrane de 3.5 kDa, timp de 24 ore. Soluția galbenă a fost concentrată prin evaporare într-un evaporator rotativ, pudra rezultată fiind apoi dispersată în dimetilformamidă (DMF) și apă ;

și

vii) sinteza electrochimică a GQD utilizând ca sursă de carbon nanotuburi de carbon cu mai mulți pereți (MWNTs) [D.B. Shinde, V.K. Pillai, Electrochemical Preparation of Luminescent Graphene Quantum Dots from Multiwalled Carbon Nanotubes, Chem. Eur J., 18, 12522-12528, 2012]. În acest caz au fost dispersate 4.5 mg MWNTs într-un litru de DMF astfel încât după filtrare

DIRECTOR GENERAL INCDFM: DR. IONUT ENCULESCU

a fost obținută o dispersie stabilă câteva săptămâni având concentrația de 4.5 mg/l. Dispersia de MWNTs în DMF a fost utilizată pentru prepararea unui film subțire rezultat din 50  $\mu$ l depus pe un electrod de cărbune sticlos, cu diametrul de 2 mm. După aplicarea unui potențial de +1 V, pentru 15 ore, în soluția de electrolit constând din LiClO<sub>4</sub> în propilen carbonat, și apoi a unui potențial la -1 V pentru 2 ore, electrodul a fost ultrasonat în apă distilată în scopul colectării GQD, cu dimensiune de 23 $\pm$ 2 nm, care a fost supus dializei câteva zile pentru eliminarea ionilor de Li<sup>+</sup> și a altor impurități. Efectuarea unui tratament termic la 90 °C înainte de ultrasonare și a dializei a permis obținerea GQD cu dimensiunea de 3 $\pm$ 0.3 nm.

O analiză atentă a literaturii de specialitate a indicat că modurile de vibrație active în IR ale GQD, funcție de metoda de sinteză adoptată, sunt situate în cazul:

i) sintezei de GQD prin metoda creșterii de jos în sus sub iradiere în prezența microundelor și utilizând ca reactanți acidul citric și soluția de amoniac, la cca. 1193 cm<sup>-1</sup>, 1408 cm<sup>-1</sup>, 1729 cm<sup>-1</sup> și 3427 cm<sup>-1</sup>, acestea fiind atribuite modurilor vibraționale C-O, O-H, C=O și respective O-H [S.P. Moghanlo, H. Valizadeh, Microwave-assisted preparation of graphene quantum dots immobilized nanosilica as an efficient heterogeneous nanocatalyst for the synthesis of xanthenes, Org. Commun. 12, 14-25, 2019];

ii) sintezei GQD având ca sursă de carbon grafene de înaltă puritate, la cca. 1080-1255 cm<sup>-1</sup>, 1500-1600 cm<sup>-1</sup>, 1670-1710 cm<sup>-1</sup>, 2300-2400 cm<sup>-1</sup> și 3300-3800 cm<sup>-1</sup>, acestea fiind atribuite modurilor vibraționale de întindere C-O-C în gruparea epoxi, atomii de C cu hibridizare sp<sup>2</sup> existenți în legăturile C=C, C=O ale grupării carboxil, CO<sub>2</sub> și respectiv de întindere a legăturii O-H ale grupării hidroxil [S. Kappor, A. Jha, H. Ahmad, S.S. Islam, Avenue to Large-Scale Production of Graphene Quantum Dots from High-Purity Graphene Sheets Using Laboratory-Grade Graphite Electrodes, ACS Omega 5, 18831-18841, 2020];

iii) sintezei GQD din multi-straturi de grafene, la cca. 1358 cm<sup>-1</sup>, 1380 cm<sup>-1</sup>, 1674 cm<sup>-1</sup>, 1742 cm<sup>-1</sup>, 2924 cm<sup>-1</sup> și 3429 cm<sup>-1</sup>, care au fost atribuite modurilor vibraționale C-H în compuși din grupa alcanilor, C-H, de întindere a legăturii C=C în inelele aromatice, grupării carbonil, C-H și respectiv grupării hidroxil [J. Ali, G. Siddiqui, Y. J. Yang, K. T. Lee, K. Um, K.H. Choi, Direct synthesis of graphene quantum dots from multilayer graphene flakes through grinding assisted co-solvent ultrasonication for all-printed resistive switching arrays, RSC Adv. 6, 5068, 2016];

DIRECTOR GENERAL INCDFM: DR. IONUT ENCULESCU



85

iv) sintezei GQD folosind fulerena ca sursă de carbon, la cca.  $1050\text{ cm}^{-1}$ ,  $1230\text{ cm}^{-1}$ ,  $1370\text{ cm}^{-1}$ ,  $1390\text{ cm}^{-1}$ ,  $1600\text{ cm}^{-1}$ ,  $1720\text{ cm}^{-1}$  și  $3400\text{ cm}^{-1}$ , care au fost atribuite modurilor vibraționale de întindere a legăturii C-O, C-O din gruparea hidroxil, C=O, C-O în gruparea carboxil, C=C, de întindere a legăturii C=O a grupării carboxil și de întindere a legăturii O-H [C.K. Chua, Z. Sofer, P. Simek, O. Jankovsky, K. Klimova, S. Bakardjieva, S.H. Kuckova, M. Pumera, Synthesis of Strongly Fluorescent Graphene Quantum Dots by Cage-Opening Buckminsterfullerene, ACS Nano 9, 2548-2555, 2015];

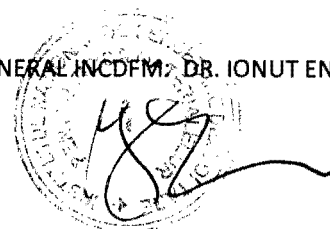
v) sinteza GQD prin exfolierea în diferiți solvenți organici a grafitului urmată de procese de oxidare, la cca.  $1375\text{ cm}^{-1}$ ,  $2981\text{ cm}^{-1}$  și  $3423\text{ cm}^{-1}$  care au fost atribuite modurilor vibraționale de întindere a legăturii C-H, de legătură C-H și de întindere a legăturii O-H [S. Sarkar, D. Gandla, Y. Venkatesh, P.R. Bangal, S. Ghosh, Y. Yang, S. Misra, Graphene quantum dots from graphite by liquid exfoliation showing excitation-independent emission, fluorescence upconversion and delayed fluorescence, Phys. Chem. Chem.Phys. 18, 21278-21287, 2016]. În cazul GQD, obținute din multi straturi de grafenă prin măcinare asistată de co-solvatate în prezența ultrasunetelor, a fost raportat un spectru de fotoluminescență (PL) care prezintă două benzi de emisie cu maximele la 442 și 493 nm, intensitatea acestora crescând cu creșterea lungimii de undă de excitare în domeniul 300-350 nm [J. Ali, G. Siddiqui, Y.J. Yang, K. T. Lee, K. Um, K.H. Choi, Direct synthesis of graphene quantum dots from multilayer graphene flakes through grinding assisted co-solvent ultrasonication for all-printed resistive switching arrays, RSC Adv. 6, 5068, 2016].

vi) În cazul probei de GQD obținute prin piroliza acidului citric banda de PL are maximul la 460 nm, când lungimea de undă de excitare variază de la 320 nm la 400 nm [M. Masteri-Farahani, F. Askari, Spectrochim. Acta Part A: Molec & Biomolec. Spectrosc. 206, 448-453, 2019].

vii) Folosind  $C_{60}$  ca sursă de carbon pentru sinteza GQD, spectrul de PL al GQD a fost raportat a fi caracterizat prin două maxime la ca. 630-700 nm, când lungimea de undă de excitare este egală cu 325 nm [C.K. Chua, Z. Sofer, P. Simek, O. Jankovsky, K. Klimova, S. Bakardjieva, S. H. Kuckova, M. Pumera, Synthesis of Strongly Fluorescent Graphene Quantum Dots by Cage-Opening Buckminsterfullerene, ACS Nano, 9, 2548-2555, 2015].

viii) Proba de GQD obținută prin exfolierea grafitului în solvenți de tipul DMF, etil acetate sau apa, au evidențiat o banda de PL la 530 nm când lungimea de undă de excitare a fost

DIRECTOR GENERAL INCDFM: DR. IONUT ENCULESCU



84

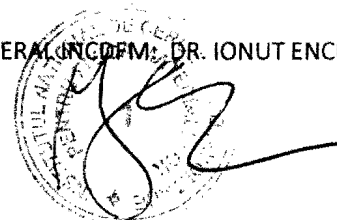
de 450 nm [S. Sarkar, D. Gandla, Y. Venkatesh, P. R. Bangal, S. Ghosh, Y. Yang, S. Misra, Phys. Chem. Chem. Phys. 2016, doi:10.1039/C6CP0528J]. Studii raportate în 2012 au evidențiat că spectrele de excitare a fotoluminescenței (PLE) au maximele localizate între 350-500 nm, când lungimea de undă de emisie variază între 423 - 585 nm în cazul GQD în DMF și respectiv între 280 - 450 nm când lungimea de undă de emisie variază între 410 - 600 nm în cazul GQD în H<sub>2</sub>O. Spectrele PLE ale particulelor de GQD cu dimensiunea de  $3 \pm 0.3$  nm rezultate din MWNTs ca sursă de carbon pentru sinteza GQD au evidențiat două tranziții electronice la 268 nm și 346 nm atribuite nivelelor HOMO și respectiv LUMO [D.B. Shinde, V.K. Pillai, Electrochemical Preparation of Luminescent Graphene Quantum Dots from Multiwalled Carbon Nanotubes, Chem. Eur. J. 18, 12522-12528, 2012]. O dependență a profilului și intensității spectrelor de fotoluminescență (PL) funcție de lungimea de undă de excitare și de dimensiunea GQD a fost de asemenea raportată de D.B. Shinde et al. [D.B. Shinde, V.K. Pillai, Electrochemical Preparation of Luminescent Graphene Quantum Dots from Multiwalled Carbon Nanotubes, Chem. Eur. J. 18, 12522-12528, 2012].

Studiile prin spectroscopie Raman ale GQD au evidențiat în cazul:

i) sintezei electrochimice a GQD, folosind grafitul ca sursă de carbon, că liniile Raman de la cca.  $1300 \text{ cm}^{-1}$  și  $1595 \text{ cm}^{-1}$ , etichetate ca linii D și G, sunt atribuite modurilor vibraționale ale atomilor de C hibridizați  $sp^3$ , caracteristice legăturilor C-C prezente în defectele structurii carbonice și respectiv modului  $E_{2g}$  [Gayathri, S.; Jayabal, P.; Kottaisamy, M.; Ramakrishnan, V. Synthesis of few layer graphene by direct exfoliation of graphite and a Raman spectroscopic study. AIP Adv. 2014, 4, No. 027116.]. Raportul între intensitățile liniilor Raman D și G variaza între 0.78 și 0.94 [S. Kappor, A. Jha, H. Ahmad, S.S. Islam, Avenue to Large-Scale Production of Graphene Quantum Dots from High-Purity Graphene Sheets Using Laboratory-Grade Graphite Electrodes, ACS Omega 5, 18831-18841, 2020].

ii) sintezei hidrotermale a GQD, utilizând straturi de GO dispersate în apă ca sursă de carbon care au fost interacționate cu hidrazină, că raportul între intensitățile liniilor Raman D și G este egal cu 0.75 [B. Ahmed, S. Kumar, A.K. Ojha, F. Hirsch, S. Riese, I. Fischer, Facile Synthesis and Photophysics of Graphene Quantum Dots, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 364, 671-678, 2018];

DIRECTOR GENERAL INCDFM: DR. IONUT ENCULESCU





iii) sintezei GQD, care utilizează ca sursa de carbon multi-straturile de grafenă, benzile D și G au maximele la cca.  $1353\text{ cm}^{-1}$  și  $1591\text{ cm}^{-1}$ , raportul intensităților acestor benzi Raman a fost raportat a fi egal cu 0.88 [J. Ali, G. Siddiqui, Y.J. Yang, K. T. Lee, K. Um, K. H. Choi, Direct synthesis of graphene quantum dots from multilayer graphene flakes through grinding assisted co-solvent ultrasonication for all-printed resistive switching arrays, RSC Adv. 6, 5068, 2016];

iv) sintezei GQD, care utilizează fulerena ca sursă de carbon, benzile D și G sunt localizate la  $1350\text{ cm}^{-1}$  și  $1580\text{ cm}^{-1}$ , când spectrele sunt înregistrate la lungimea de undă de excitare de 532 nm. Raportul intensităților benzilor D și G a fost egal cu 0.41. [C.K. Chua, Z. Sofer, P. Simek, O. Jankovsky, K. Klimova, S. Bakardjieva, S.H. Kuckova, M. Pumera, Synthesis of Strongly Fluorescent Graphene Quantum Dots by Cage-Opening Buckminsterfullerene, ACS Nano 9, 2548-2555, 2015];

v) sintezei GQD, care are loc prin exfolierea grafitului în solvenți organici, benzile D și G au fost raportate a fi situate la cca.  $1329.17\text{ cm}^{-1}$  și respectiv  $1579.36\text{ cm}^{-1}$ , raportul intensităților acestor benzi fiind egal cu 0.862 [S. Sarkar, D. Gandla, Y. Venkatesh, P.R. Bangal, S. Ghosh, Y. Yang, S. Misra, Graphene quantum dots from graphite by liquid exfoliation showing excitation-independent emission, fluorescence upconversion and delayed fluorescence, Phys. Chem. Chem.Phys. 18, 21278-21287, 2016].

În ceea ce privesc metodele utilizate pentru modificarea SPCE, acestea sunt: i) depunerea unei soluții prin picurare cunoscuta sub numele de “drop-casting”, ii) amestecarea cernelurilor și imprimarea și iii) depunerea electrochimică [G. Paimard, E. Ghasali, M. Baeza, Screen-printed electrodes: fabrication, modification and biosensing applications, Chemosensors 11(2), 113, 2023].

În continuare se prezintă un exemplu de realizare a invenției. Metoda de preparare a SPCE modificate cu SWNT oxidate și decorate cu GQD a implicat următoarele etape:

a) obținerea SWNT-COOH a implicat: a<sub>1</sub>) purificarea a 0.2 g SWNTs de puritate Aldrich conform protocolului prezentat de Ryabenko et al. [Ryabenko, A.G.; Dorofeeva, T.V.; Zvereva, G.I. UV-VIS-NIR spectroscopy study of sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing and Van-der-Walls SWNT/SWNT interaction. Verification of the SWNT content measurements by absorption spectroscopy. Carbon 2004, 42,1523-1535]; cantitatea rezultată a fost de cca.0.16 g

82

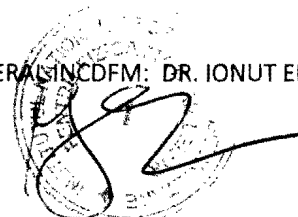
de SWNT purificate; a<sub>2</sub>) pregătirea unei soluții de HNO<sub>3</sub> 68% și HCl 36.5% în raportul volumetric de 1:3; a<sub>3</sub>) adăugarea a 0.2 g SWNTs rezultați din etapa 1) la soluția de HNO<sub>3</sub>:HCl și în scopul omogenizării a fost efectuată ultrasonarea timp de 5 min. și o agitare magnetică timp de 10 min.; a<sub>4</sub>) ulterior a fost efectuată filtrarea și spălarea cu apă distilată (2 l) astfel încât pH soluției rezultate să fie egal cu 7; și a<sub>5</sub>) uscarea în etuvă la temperatura de 60 °C urmată de o uscare la 100 °C la vid timp de 2 ore. Schema 1 descrie reacțiile care au loc în cazul preparării SWNT-COOH.

b) obținerea punctelor cuantice de grafenă prin tratamentul termic în aer la 100 °C a SWNT-COOH, când produsul de reacție conține suplimentar legăturile C-C și C=C specifice grafenei și grupări funcționale de tip -COOH (compus abreviat GQD-COOH); 100 mg GQD-COOH au fost dispersate în etanol absolut, prin ultrasonare la 37 kHz, timp de o ora;

c) interacția GQD-COOH cu cisteamina conform Schemei 2, când rezultă GQD conținând grupări tiol. compus abreviat GQD-SH; 100 mg GQD-COOH în etanol au fost interacționate cu 1 ml de cisteamina 1 mM în etanol, timp de 24 de ore, după care a avut loc filtrarea amestecului de reacție. Produsul colectat a fost dispersat sub ultrasonare la 37 kHz timp de 20 min în DMF, când a rezultat o soluție ușor verzuie, care corespunde GQD-SH.

d) oxidarea SWNTs prin interacția SWNTs cu soluția apoasă de KMnO<sub>4</sub> și H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, când conform Schemei 3, după interacția succesivă cu apa distilată, produsul de reacție denumit "SWNT oxidate" conține SWNTs care prezintă grupări epoxi (etichetate ca [SWNTO]), grupări hidroxil (etichetate ca [SWNT-OH]) și grupări carboxil (etichetate ca [SWNT-COOH]). Etapele pentru obținerea SWNT-COOH a implicat: d<sub>1</sub>) purificarea a 0.2 g SWNTs de puritate Aldrich conform protocolului raportat de Ryabenko et al. [Ryabenko, A.G.; Dorofeeva, T.V.; Zvereva, G.I. UV-VIS-NIR spectroscopy study of sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing and Van-der-Walls SWNT/SWNT interaction. Verification of the SWNT content measurements by absorption spectroscopy. Carbon 2004, 42,1523-1535]. Pe scurt metoda implică în prezența H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98%): HNO<sub>3</sub> (68%) (raport volumetric de 3:1) are loc purificare SWNTs, timp de 4 ore la reflux la temperature de 60 °C; cantitatea rezultată a fost de cca. 0.16 g de SWNT purificate; d<sub>2</sub>) pregătirea unei soluții de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.32 M; d<sub>3</sub>) interacția a 1.264 g de KMnO<sub>4</sub> cu soluția de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.32 M; d<sub>4</sub>) adăugarea a 0.2 g SWNTs rezultați din etapa d<sub>1</sub>) la soluția de KMnO<sub>4</sub> în H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; în scopul omogenizării a fost efectuată ultrasonarea timp de 5 min. și o agitare magnetică timp de 10 min.; d<sub>5</sub>) ulterior a fost efectuată filtrarea și spalarea cu apă distilată (2 l) astfel încât pH soluției

DIRECTOR GENERAL INCDFM: DR. IONUT ENCULESCU



rezultate să fie egal cu 7; și d<sub>6</sub>) uscarea în etuva la temperatura de 60 °C, operație urmată de o uscare la 100 °C la vid timp de 2 ore.

e) depunerea prin metoda “drop casting” pe suprafața SPCE a “SWNT oxidate” și succesiv a GQD-SH în vederea decorării “SWNT oxidate” cu GQD-SH;

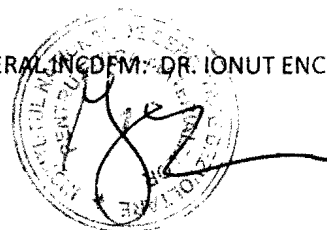
f) interacția SPCE modificat cu “SWNT oxidate” decorate cu GQD-SH cu dicitlohexil carbodiimidă. Compusul care interacționează cu dicitlohexil carbodiimida este SWNT-COOH, conform Schemei 4.

g) în scopul testării activității electrochimice a electrozilor de tip SPCE/SWNT oxidate/GQD-SH s-au adaugat prin metoda “drop casting” 25 μl de nanoparticule de Ag cu dimensiunea medie de 10 nm. Electrolitul utilizat pentru testarea activității electrochimice a electrozilor de tip SPCE/SWNT oxidate/GQD-SH/nanoparticule de Ag a fost solutia de Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> 5 mM și KCl 0.01 M.

În scopul evidențierii reacțiilor de mai sus, în Figurile 1 și 2 sunt prezentate spectrele Raman ale SWNT, SWNT-COOH și SWNT oxidate (abreviate ca SWNT-OX), înregistrate la lungimile de unda de excitare egale cu 1064 și 676 nm. Înregistrarea spectrelor Raman la lungimea de undă de excitare de 1064 nm a fost efectuată cu spectrofotometrul FTRaman, model MultiRam de la Bruker. Spectrele Raman înregistrate la lungimea de undă de 676 nm au fost înregistrate cu spectrofotometrul Raman T64000 de la Horiba Jobin Yvon, echipat cu un laser cu Kr.

Modificările remarcate în Figurile 1 și 2 sunt :

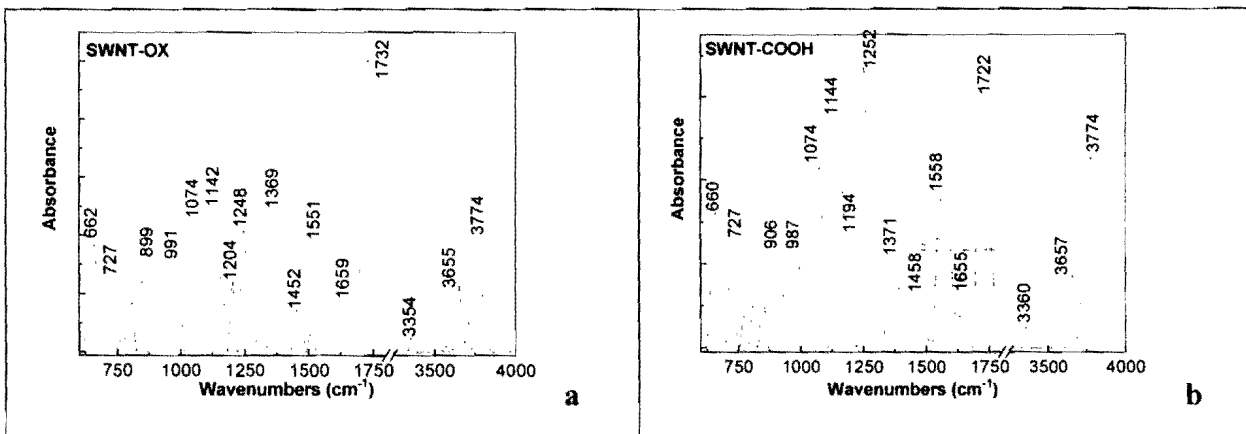
a) la lungimea de undă de excitare de 1064 nm, a<sub>1</sub>) o scădere a intensității liniei Raman asociate modului vibrațional radial respirator (RBM) [Dresselhauss MS, Dresselhauss G, Eklund PC. Science of fullerenes and carbon nanotubes. New York: Academic, 1996] simultan cu o deplasare a maximului acestei benzi de la 163 cm<sup>-1</sup> (Figura 1a) la 191 cm<sup>-1</sup> (Figura 1b) și 197 cm<sup>-1</sup> (Figura 1c), a<sub>2</sub>) o creștere a intensității benzii D asociate stării de dezordine sau defectelor induse structurii grafiteice a nanotuburilor de carbon [Dresselhauss MS, Dresselhauss G, Eklund PC. Science of fullerenes and carbon nanotubes. New York: Academic, 1996] simultan cu deplasare sa de la 1281 cm<sup>-1</sup> (Figura 1a) la 1337 cm<sup>-1</sup> (Figura 1b) și 1325 cm<sup>-1</sup> (Figura 1c) ; a<sub>3</sub>) o modificare a poziției benzii G asociată modului tangențial [Dresselhauss MS, Dresselhauss G, Eklund PC. Science of



80

fullerenes and carbon nanotubes. New York: Academic, 1996] de la  $1594\text{ cm}^{-1}$  (Figura 1a) la  $1609\text{ cm}^{-1}$  (Figura 1b) și  $1607\text{ cm}^{-1}$  (Figura 1c), variație acompaniată de prezența unei noi benzi la cca.  $1695\text{ cm}^{-1}$  (Figura 1b) și  $1694\text{ cm}^{-1}$  (Figura 1c) și a) prezența a noi benzi în domeniul spectral  $1700\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ , având maximele la cca.  $1892\text{ cm}^{-1}$  (Figura 1b) și  $1903\text{ cm}^{-1}$  (Figura 1c);

b) la lungimea de undă de excitare de  $676\text{ nm}$ , b<sub>1</sub>) o scădere a intensității liniei Raman asociate modului vibrațional RBM simultan cu o deplasare a maximului acestei benzi de la  $175\text{ cm}^{-1}$  (Figura 2a) la  $182\text{ cm}^{-1}$  (Figura 2b) și  $183\text{ cm}^{-1}$  (Figura 2c), b<sub>2</sub>) o creștere a intensității benzii D, modificare însoțită de o deplasare a maximului acestei benzi de la  $1312\text{ cm}^{-1}$  (Figura 2a) la  $1318\text{ cm}^{-1}$  (Figura 2b) și  $1316\text{ cm}^{-1}$  (Figura 2c) și b<sub>3</sub>) o modificare importantă a profilului benzii G, când se observă că are loc o scădere a intensității benzii asociate interacției Breit-Wigner-Fano (BWF) [Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Eklund PC. Science of fullerenes and carbon nanotubes. New York: Academic, 1996] simultan cu o deplasare a sa de la  $1540\text{ cm}^{-1}$  (Figura 2a) la cca.  $1555\text{ cm}^{-1}$  (Figura 2b) și  $1557\text{ cm}^{-1}$  (Figura 2c), variație acompaniată de o deplasare a benzii de la  $1589\text{ cm}^{-1}$  (Figura 2a) la cca.  $1594\text{ cm}^{-1}$  (Figura 2b) și  $1603\text{ cm}^{-1}$  (Figura 2c) și o variație a raportului între intensitățile benzilor Raman de la  $1589\text{-}1603\text{ cm}^{-1}$  și  $1540\text{-}1557\text{ cm}^{-1}$  de la  $1.18$  (Figura 2a) la  $0.36$  (Figura 2b) și  $0.24$  (Figura 2c).



**Figura 3.** Spectrele IR ale SWNT-OX (a) și SWNT-COOH (b)

Spectrele IR ale SWNT-OX și SWNT-COOH au fost înregistrate cu spectrofotometrul FTIR, model Vertex 70, de la Bruker. Benzile IR calculate teoretic ale SWNT și modurile lor de vibrație au fost determinate a fi localizate la  $670\text{-}691\text{-}774\text{-}775$ ,  $870\text{-}876$ ,  $905\text{-}970$ ,  $1034$ ,  $1110\text{-}1130$ ,  $1248\text{-}1261\text{-}1365\text{-}1370$ ,  $1455$ ,  $1499\text{-}1501$ ,  $1582\text{-}1588$  și  $1710\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ , acestea fiind atribuite ordinului întâi  $A_2$ , ordinului întâi  $E_1$ ,  $2E_{25}$  pentru tuburile având chiralitatea  $(15,0)$ ,  $2A_1$  pentru tuburile având

chiralitatea (10,10),  $2E_9$  (10,10) +  $2E_{19}$  (15,0) +  $2E_{10}$  (14,7), ordinului întâi  $A_2$ ,  $2E_{12}$  (10,10) +  $2E_6$  (15,0) +  $2E_9$  (14,7), ordinului întâi  $A_2$ , ordinului întâi  $E_1$  și  $2A_1$  (10,10) +  $2E_6$  (15,0) +  $2E_{21}$  (14,7) [U.J. Kim, X.M. Liu, C.A. Furtado, G. Chen, R. Saito, J. Jing, M.S. Dresselhaus, P. C. Eklund, Infrared-Active Vibrational Modes of Single-Walled Carbon Nanotubes PRL 95, 157402, 2005]. În comparație cu modurile vibraționale raportate în cazul SWNTs, spectrele IR ale SWNT-OX și SWNT-COOH prezintă următoarele diferențe: i) o deplasare către energii mici a benzii IR de la  $670\text{ cm}^{-1}$  (SWNT) la  $662\text{ cm}^{-1}$  (SWNT-OX) și  $660\text{ cm}^{-1}$  (SWNT-COOH); ii) o deplasare către energii mari a benzii IR de la  $970\text{ cm}^{-1}$  și  $1130\text{ cm}^{-1}$  (SWNT) la  $991\text{ cm}^{-1}$  și  $1142\text{ cm}^{-1}$  (SWNT-OX) și respectiv la  $987\text{ cm}^{-1}$  și  $1144\text{ cm}^{-1}$  (SWNT-COOH); și iii) prezența unor noi benzi la  $1204\text{ cm}^{-1}$  și  $1659\text{ cm}^{-1}$  (SWNT-OX) și respectiv la  $1194\text{ cm}^{-1}$  și  $1655\text{ cm}^{-1}$  (SWNT-COOH). Comparând spectrele IR ale SWNT-OX și SWNT-COOH se observă: a) modificări importante în absorbanta benzilor IR situate în domeniile spectrale: i)  $1000\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  și  $1700\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$  și respectiv ii)  $1700\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$  și  $3300\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ ; b) benzi IR localizate la numere de undă diferite în cazul: i) SWNT-COOH, acestea fiind situate la  $1194$ ,  $1458$ ,  $1558$ ,  $1655$ ,  $1722$  și  $3360\text{ cm}^{-1}$  și ii) SWNT-OX, care sunt localizate la  $1204$ ,  $1248$ ,  $1452$ ,  $1551$ ,  $1659$ ,  $1732$  și  $3354\text{ cm}^{-1}$ ; c) raportul între absorbanta benzilor IR situate la  $3774$  și  $3655\text{-}3657\text{ cm}^{-1}$  este egal cu 2.64 în cazul SWNT-COOH și 1.65 în cazul SWNT-OX; și d) benzile IR cu absorbanta cea mai mare sunt în cazul: d<sub>1</sub>) SWNT-OX, banda cu maximul la  $1732\text{ cm}^{-1}$  și d<sub>2</sub>) SWNT-COOH, benzile cu maximele la  $1252$  și respective  $1722\text{ cm}^{-1}$ . O explicație pentru absorbanta mai mare a benzii IR situate în domeniul spectral  $1700\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$  în cazul SWNT-OX în comparație cu cea raportată în cazul SWNT-COOH poate fi dată luând în considerare reacțiile care au loc în cazul generării celor doi compuși (Schemele 1 și 3). În domeniu spectral menționat mai sus adesea este raportat modul vibrațional de întindere al grupării funcționale  $\text{-COOH/ -COO-}$  [S. Liang, G. Li, R. Tian, Multi-walled carbon nanotubes functionalized with a ultrahigh fraction of carboxyl and hydroxyl groups by ultrasound-assisted oxidation, J. Mater. Sci. 51, 3513, 2016]. Conform Schemelor 1 și 3 o pondere mai mare a grupărilor carboxil este observată în cazul compusului SWNT-OX. Benzile IR având maximele la  $3360\text{-}3354\text{ cm}^{-1}$  și  $3774\text{ cm}^{-1}$  sunt asociate modurilor vibraționale de întindere ale legăturii OH în gruparea carboxil și respectiv a legăturilor de hidrogen [Silverstein, R.M.; Bassler, G.C.; and Morrill, T.C. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 4th ed. New York: John Wiley and Sons, 1981] care pot apare între SWNT-COOH.

Figura 4 prezintă spectrele IR ale SH-GQD înainte și după interacția cu dicitohexil carbodiimidă.

DIRECTOR GENERAL INCDFM: DR. IONUT ENCULESCU

79

78

Conform Figurii 4a, benzile IR ale GQD-SH sunt localizate la  $1103\text{ cm}^{-1}$ ,  $1367\text{ cm}^{-1}$ ,  $1541\text{ cm}^{-1}$ ,  $1620\text{ cm}^{-1}$  și  $1735\text{ cm}^{-1}$ , ele fiind atribuite modurilor vibraționale de întindere ale legăturilor C-O, C=O, C=C în structura aromatică și C=O aparținând grupării carboxil. Interacția cu diciohexil carbodiimidă induce o creștere a absorbantei benzilor IR situate la  $1365\text{ cm}^{-1}$  și  $1740\text{ cm}^{-1}$ .

Analizele de fotoluminescență (PL) și de excitare a fotoluminescenței (PLE) au fost efectuate folosind spectrofotometrul Fluorolog 3.2.2.1 de la Horiba Jobin Yvon, având ca sursă de excitare o lampa cu Xe, măsurătorile fiind efectuate în geometria "right-angle". În cazul probei de GQD-SH se observă conform: i) Figurii 5, că spectrul de PLE este caracterizat printr-o bandă cu maximumul la  $375\text{ nm}$ ; și ii) Figurii 6, maximumului spectrului de PL care este localizat la  $437\text{ nm}$ , are o componentă la  $453\text{ nm}$ , intensitatea celor două benzi de emisie modificându-se când lungimea de undă de excitare este egală cu  $374$  și  $400\text{ nm}$ .

În Figura 7a se observă că liniile Raman ale GQD-COOH etichetate în literatură ca benzi D și G sunt situate la  $1282\text{ cm}^{-1}$  și  $1602\text{ cm}^{-1}$ , raportul intensităților acestor linii Raman fiind egal cu 1.21. Interacția GQD-COOH cu cisteamina a indus în spectrul Raman, conform Figurii 7b, următoarele modificări: a) o deplasare a benzilor D și G la cca.  $1294\text{ cm}^{-1}$  și  $1595\text{ cm}^{-1}$ ; și b) o modificare a raportului intensităților benzilor D și G la cca. 2.19. Creșterea intensității benzii D atribuite stării de defecte adică creșterii ponderii atomilor de carbon cu hibridizarea  $sp^3$  în compație cu banda G care a fost atribuită modurilor vibraționale care implică atomii de carbon cu hibridizarea  $sp^2$  [F. Liu, Y. Sun, Y. Zheng, N. Tang, M. Li, W. Zhong, Y. Du, Gram-scale synthesis of high-purity graphene quantum dots with multicolor photoluminescence, RSC Adv. 5, 103428, 2015; H. Kalita, V.S. Palaparthi, M.S. Baghini, M. Aslam, Electrochemical synthesis of graphene quantum dots from graphene oxide at room temperature and its soil moisture sensing properties, Carbon 165, 9, 2020] probează că a avut loc o funcționalizare a GQD cu cisteamina, conform Schemei 2.

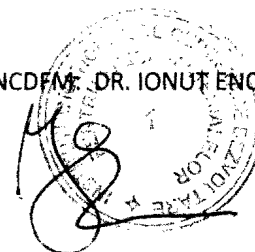
Figura 8 prezintă spectrele de PLE și PL ale SWNT-COOH/GQD-SH. Spectrele de PLE și PL au fost înregistrate cu spectrofotometrul Fluorolog 3.2.2.1 de la Horiba Jobin Yvon. Lungimea de undă de emisie folosită în cazul înregistrării spectrelor de PLE a fost de  $528\text{ nm}$ . Spectrul de PLE este caracterizat printr-o bandă având maximumul la  $368\text{ nm}$ . În cazul spectrelor de PL, când lungimea de undă de excitare este  $368\text{ nm}$  se observă că maximumul benzii de emisie este situat la  $466\text{ nm}$ . O modificare a benzii de emisie este observată când lungimea de undă de excitare este egală cu  $425\text{ nm}$ , maximumul spectrului de PL fiind localizat la  $503\text{ nm}$ . Dependența maximumului spectrului de PL,

77

funcție de lungimea de undă de excitare, în cazul GQD este un comportament care a fost recent raportat de X. Hu și colab. [X. Hu, X. Y. Ma, J. Tian, Z. Huang, Rapid and facile synthesis of graphene quantum dots with high antioxidant activity, *Inorg. Chem. Commun.* 122, 108288, 2020]. Conform Figurii 8, când spectrele de PL sunt înregistrate la aceeași lungime de undă de excitare egală cu 368 nm, intensitatea spectrului de PL este  $2.04 \times 10^7$  cuante/sec în timp ce la lungimea de undă de excitare de 425 nm, intensitatea spectrului de PL este  $6 \times 10^6$  cuante/sec.

Testarea activității electrochimice a electrodului SPCE/SWNT-OX/GQD-SH/nanoparticule de Ag a fost efectuată utilizând o celula cu un singur compartiment care a fost cuplată la un potentiostat/galvanostat Voltalab 80 de la Radiometer Analytica. Figura 9 prezintă voltamogramele ciclice ale SPCE, SPCE/SWNT-OX și SPCE/GQD-SH în prezența soluției 5 mM de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  și 0.01 M KCl. În toate cazurile, pe măsură ce viteza de scanare a potențialului crește se observă că are loc o creștere a densităților de curent anodic și catodic. Acest comportament este observat și în cazul Figurii 10, adică în cazul SPCE/SWNT-OX/GQD-COOH și SPCE/SWNT-OX/GQD-COOH/Ag și respectiv în Figura 11, adică în cazul SPCE/SWNT-OX/GQD-SH/Ag. Focalizând atenția asupra modificărilor voltamogramelor ciclice la aceeași viteză de scanare a potențialului, de exemplu de 100 mV/s, se observă în cazul electrozilor: i) SPCE, că densitățile de curent ale maximumului de oxidare și de reducere sunt egale cu  $1.14 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$  și  $1.3 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$  în timp ce potențialul maximumului de oxidare și de reducere este localizat la +0.366 V și -0.024 V; ii) SPCE/SWNT-OX, ca densitățile de curent ale maximumului de oxidare și de reducere sunt egale cu  $1.15 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$  și  $1.04 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$  în timp ce potențialul maximumului de oxidare și de reducere este localizat la +0.329 V și -0.045 V; iii) SPCE/GQD-SH că densitățile de curent ale maximumului de oxidare și de reducere sunt egale cu  $1.22 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$  și  $1.084 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$  în timp ce potențialul maximumului de oxidare și de reducere este localizat la +0.354 V și -0.076 V; iv) SPCE/SWNT-OX/GQD-COOH/Ag, că densitățile de curent ale maximumului de oxidare și de reducere sunt egale cu  $1.69 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$  și  $1.77 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$  în timp ce potențialul maximumului de oxidare și de reducere este localizat la +0.22 V și -0.005 V. Creșterea densității de curent a maximumului de oxidare în cazul electrodului SPCE/SWNT-OX/GQD-SH/Ag în comparație cu ceilalți electrozi analizați, indică o creștere a ariei suprafeței electrodului și a transferului de electroni de la interfața electrod/electrolit. Nanoparticulele de Ag permit reducerea ionilor de  $\text{Ag}^+$  la Ag pe suprafața electrodului.

DIRECTOR GENERAL INCDFM DR. IONUȚ ENGULESCU



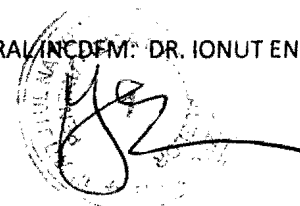
76

**METODA DE PREPARARE A ELECTROZILOR SERIGRAFIATI MODIFICAȚI CU NANOTUBURI DE CARBON CU UN SINGUR PERETE OXIDATE ȘI DECORATE CU PUNCTE CUANTICE DE GRAFENĂ PENTRU APLICAȚII ÎN DOMENIUL SENZORILOR ELECTROCHIMICI**

**RE V E N D I C A R E**

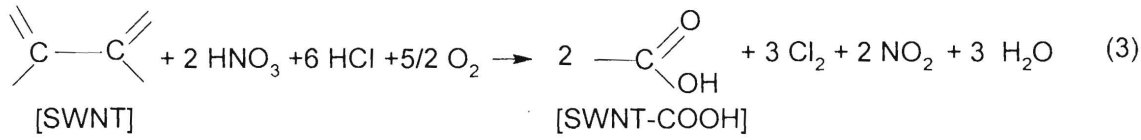
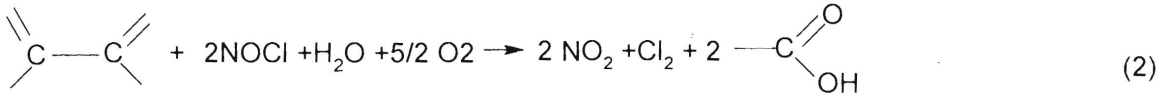
1. Metoda de preparare a electrozilor serigrafiați modificați cu nanotuburi de carbon cu un singur perete oxidate și decorate cu puncte cuantice de grafenă pentru aplicații în domeniul senzorilor electrochimici este caracterizată prin aceea că are următoarele etape de realizare: i) sinteza nanotuburilor de carbon cu un singur perete (SWNT) funcționalizate cu grupări carboxil implică interacția SWNT cu o soluție de  $\text{HNO}_3$  68% și  $\text{HCl}$  36.5%; ii) obținerea punctelor cunaticice de grafenă conținând grupări funcționale de tip carboxil implică tratamentul termic în aer la  $100\text{ }^\circ\text{C}$  a SWNT-COOH; iii) interacția GQD-COOH cu cisteamina când rezultă GQD conținând grupări tiol (GQD-SH); iv) interacția SWNTs cu soluția apoasă de  $\text{KMnO}_4$  și  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , când sunt obținute "SWNT oxidate" conținând SWNTs care prezintă grupări epoxi (etichetate ca [SWNTO]), grupări hidroxil (etichetate ca [SWNT-OH]) și grupări carboxil (etichetate ca [SWNT-COOH]); v) depunerea prin metoda "drop casting" pe suprafața SPCE a "SWNT oxidate" și-suecesiv a GQD-SH în vederea decorării "SWNT oxidate" cu GQD-SH; și vi) interacția SPCE modificat cu "SWNT oxidate" decorate cu GQD-SH cu dicitlohexil carbodiimidă.

DIRECTOR GENERAL INCDFM: DR. IONUT ENCULESCU



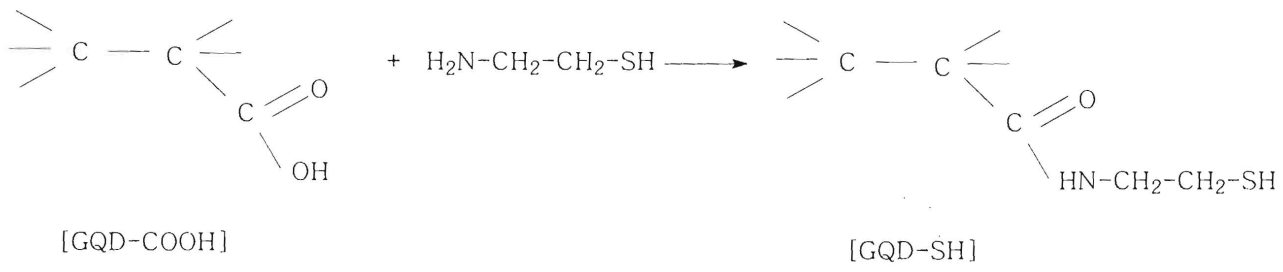


74



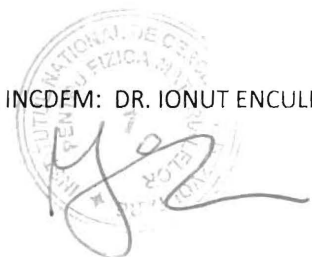
**Schema 1.** Reacțiile SWNTs cu  $\text{HNO}_3$  și  $\text{HCl}$ , când sunt obținute SWNT-COOH

DIRECTOR GENERAL INCDFM: DR. IONUT ENCULESCU

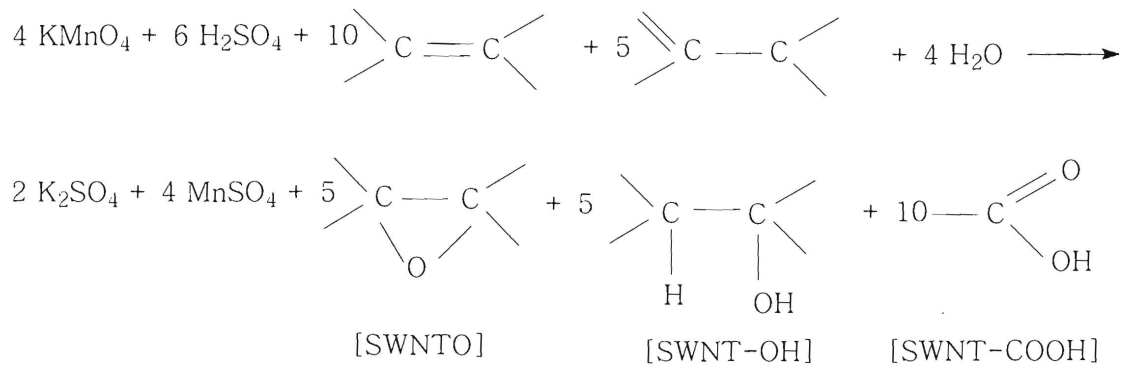


**Schema 2.** Interacția GQD-COOH cu cisteamina

DIRECTOR GENERAL INCDFM: DR. IONUT ENCULESCU

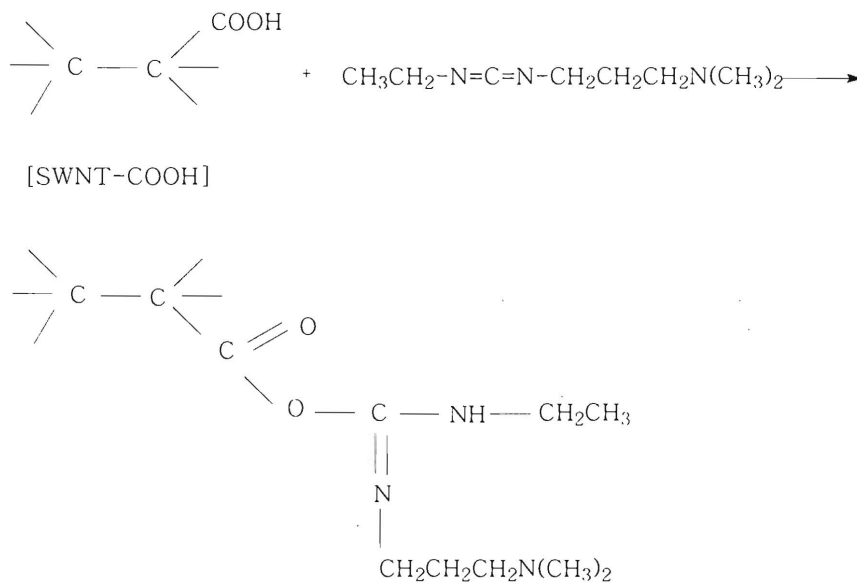


72

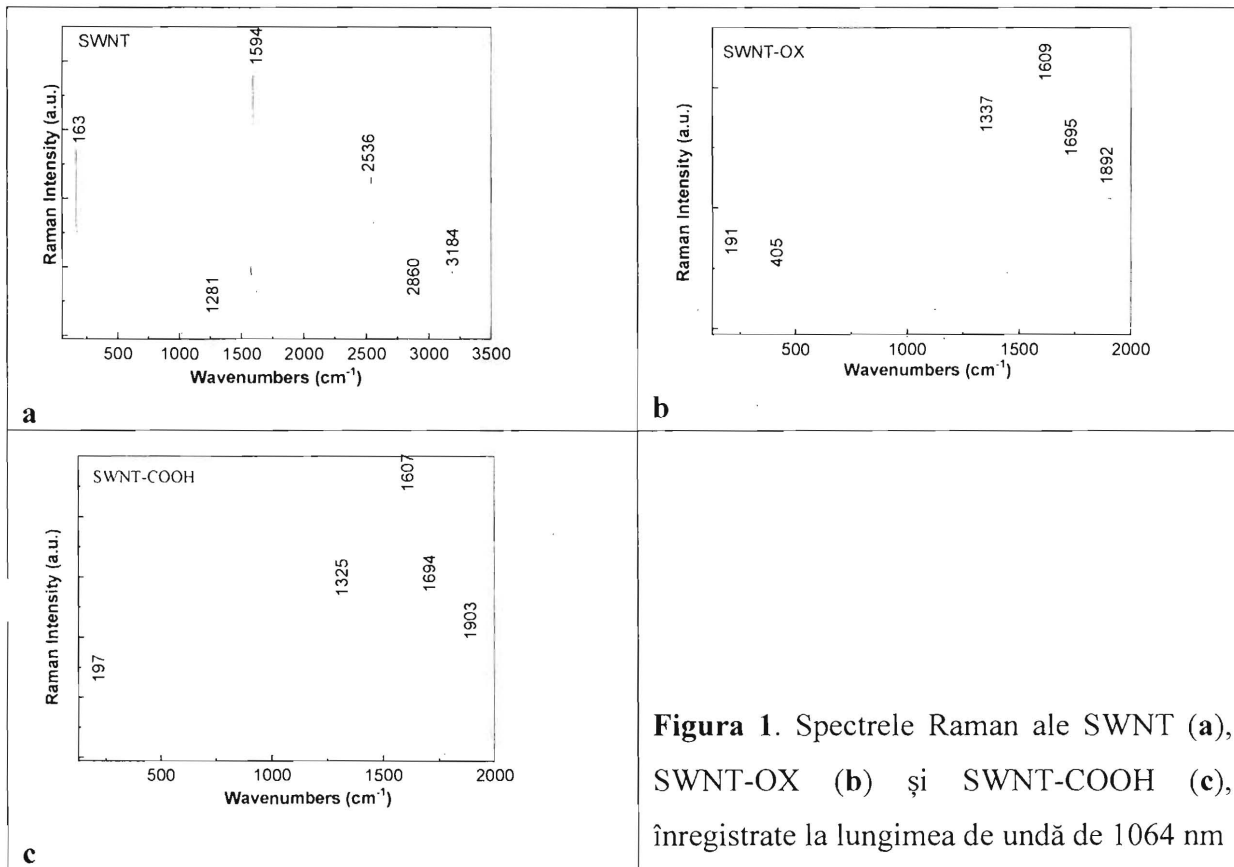


**Schema 3.** Interacția SWNTs cu  $\text{KMnO}_4$  și  $\text{H}_2\text{SO}_4$  când sunt obținute “SWNT oxidate”

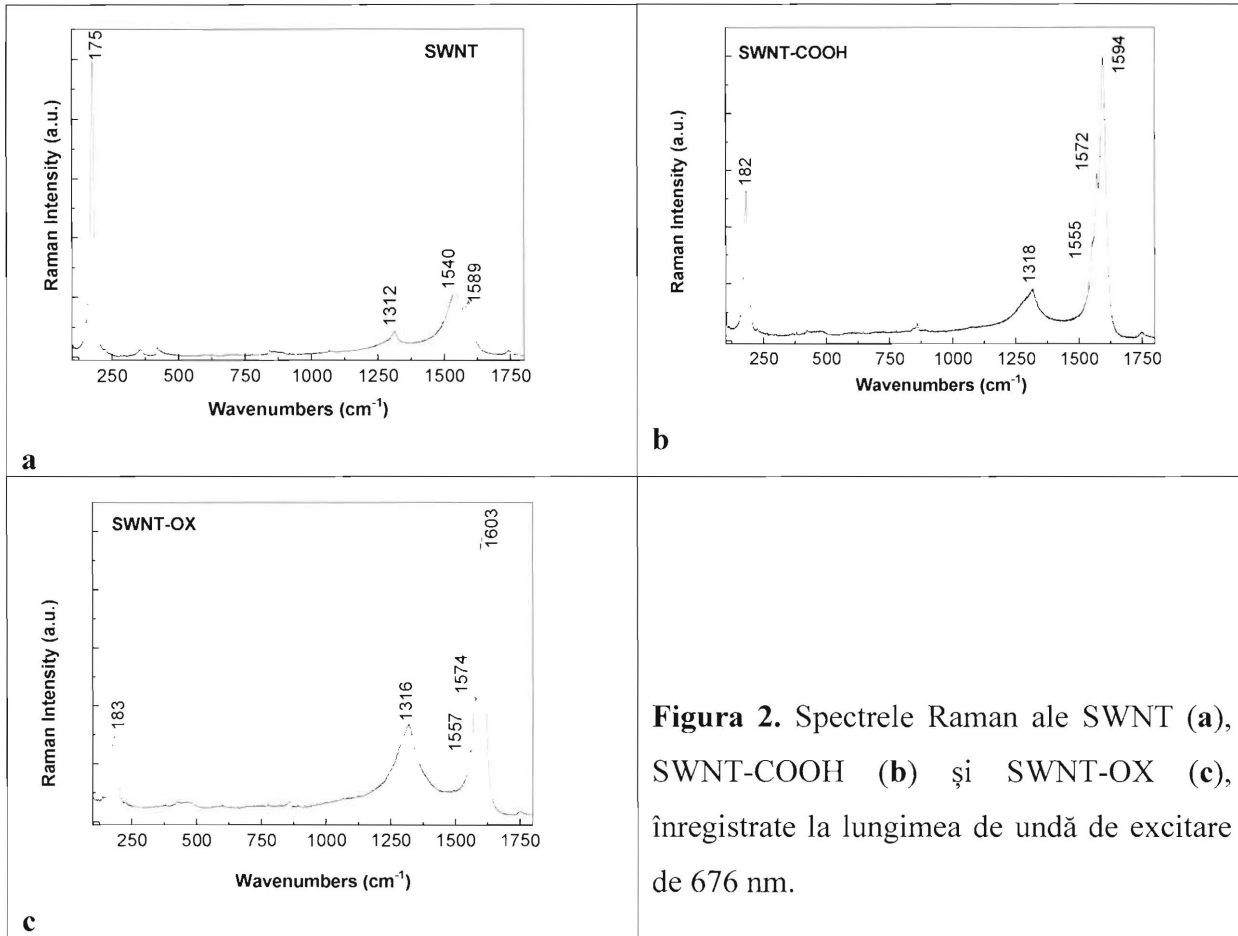




**Schema 4.** Interacția SWNT=COOH cu diciclohexil carbodiimida



**Figura 1.** Spectrele Raman ale SWNT (a), SWNT-OX (b) și SWNT-COOH (c), înregistrate la lungimea de undă de 1064 nm



DIRECTOR GENERAL INCDFM: DR. IONUT ENCULESCU

68

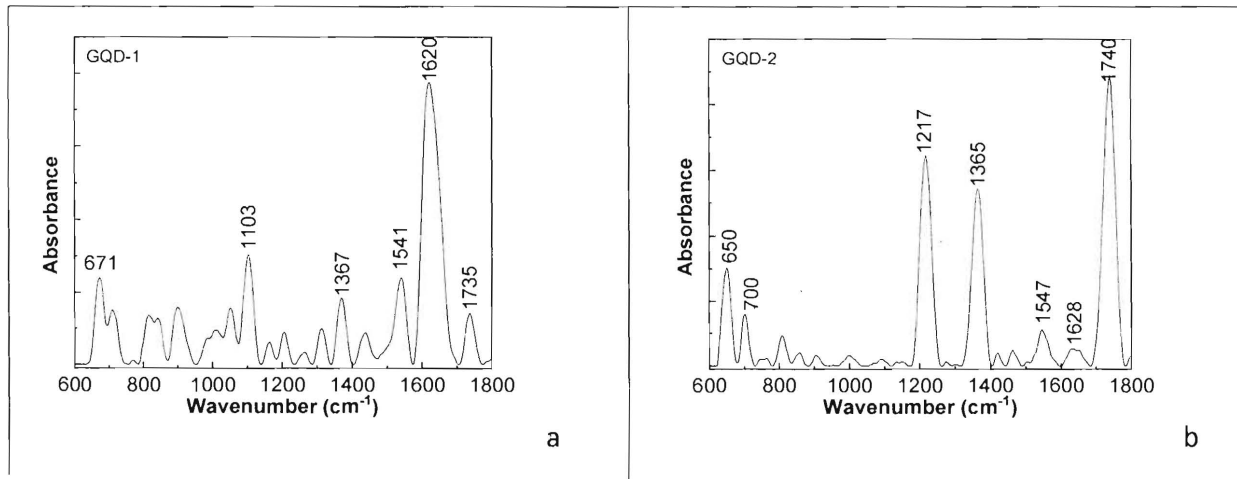
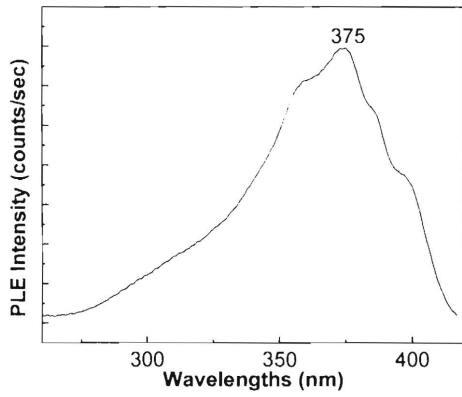


Figura 4. Spectrele IR ale: a) SH-GQD (GQD-1) și b) SH-GQD interacționat cu dicitlohexil carbodiimida (GQD-2)

DIRECTOR GENERAL INCDFM: DR. IONUT ENCULESCU

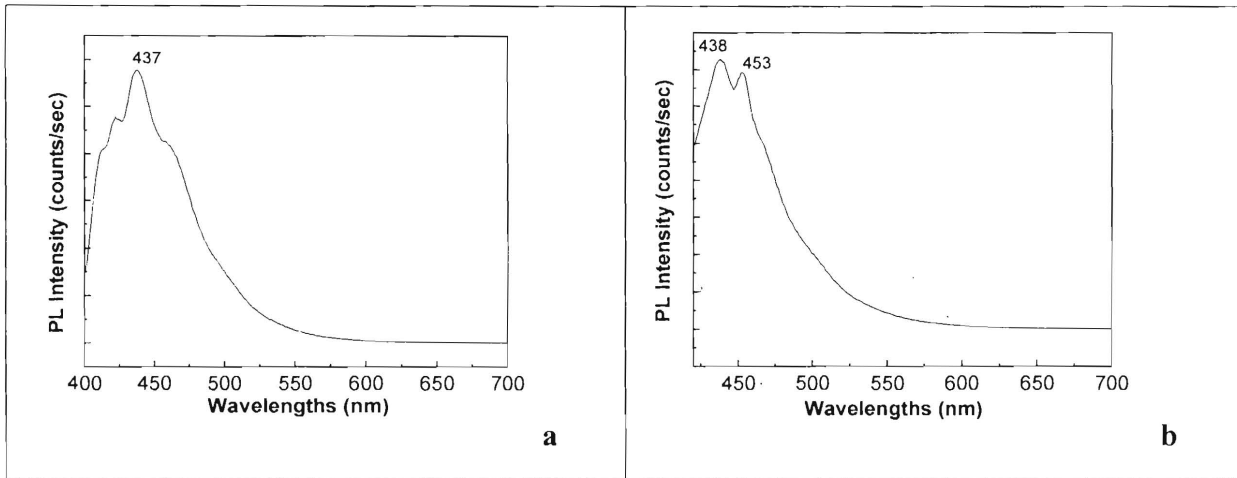


**Figura 5.** Spectrul de PLE al GQD-SH

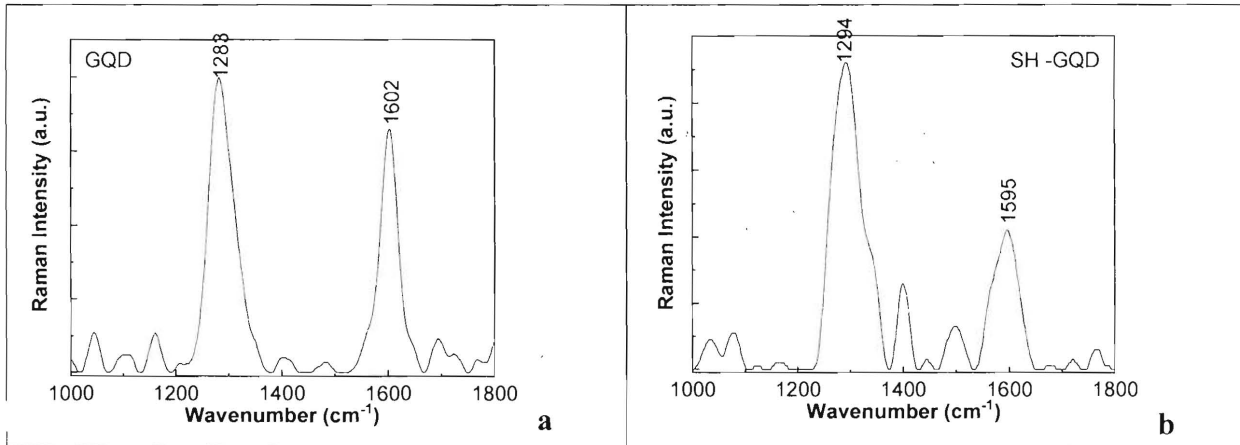
DIRECTOR GENERAL INCDFM: DR. IONUT ENCULESCU

The image shows an official circular stamp of the National Institute for Research and Development in Microelectronics and Nanotechnology (INCDFM). The stamp contains the text 'INCDFM' and 'ROMANIA'. Overlaid on the stamp is a handwritten signature in black ink.





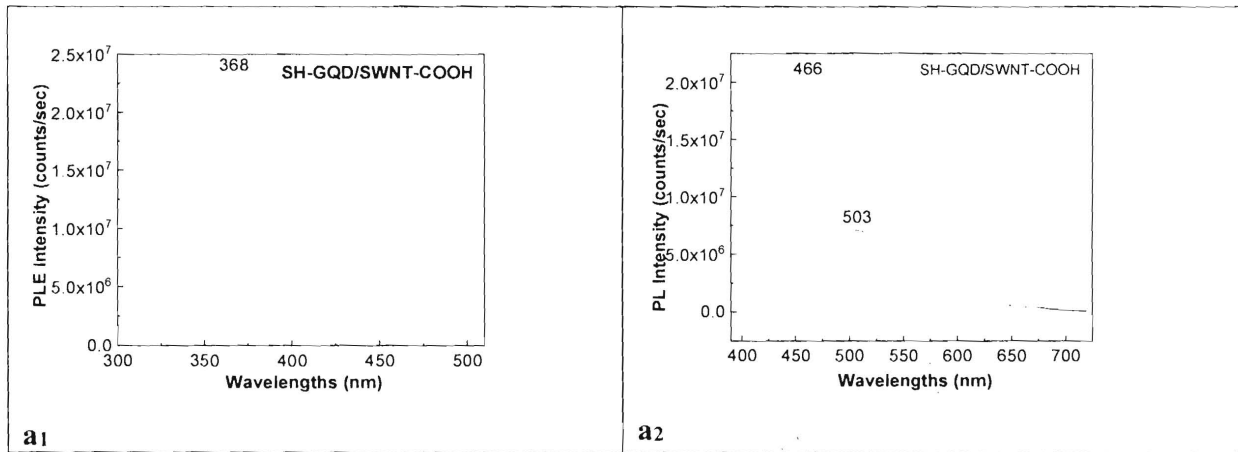
**Figura 6.** Dependența spectrelor de PL ale GQD-SH cu lungimea de undă de excitare: 374 nm (a) și 400 nm (b)



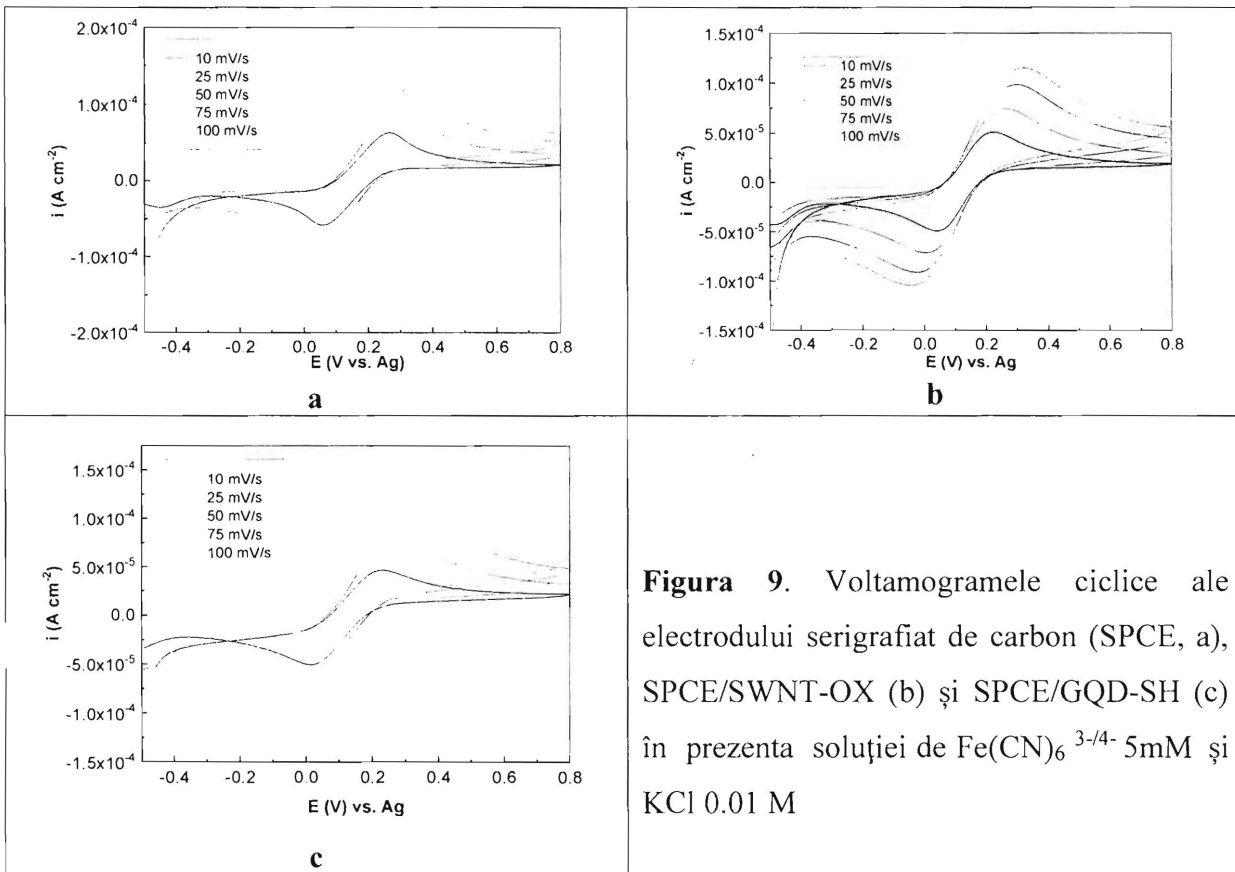
**Figura 7.** Spectrul Raman al GQD preparate folosind ca sursa de carbon SWNT-COOH (a) și GQD-SH (b) înregistrate la lungimea de undă de excitare de 1064 nm.

DIRECTOR GENERAL INCDFM: DR. IONUT ENCULESCU

The stamp is circular and contains the text 'ROMANIA' at the top, 'CENTRUL NATIONAL DE CERCETARE SI DEZVOLTARE' around the perimeter, and 'INCDFM' in the center. A handwritten signature is written over the stamp.



**Figura 8.** Spectrele de PLE și PL ale GQD/SWNT-COOH ( $a_1$ ,  $a_2$ ). Spectrele de PL înregistrate la lungimea de undă de excitare egală cu 368 nm, 377 nm și 425 nm sunt reprezentate prin culorile roșu, albastru și negru.



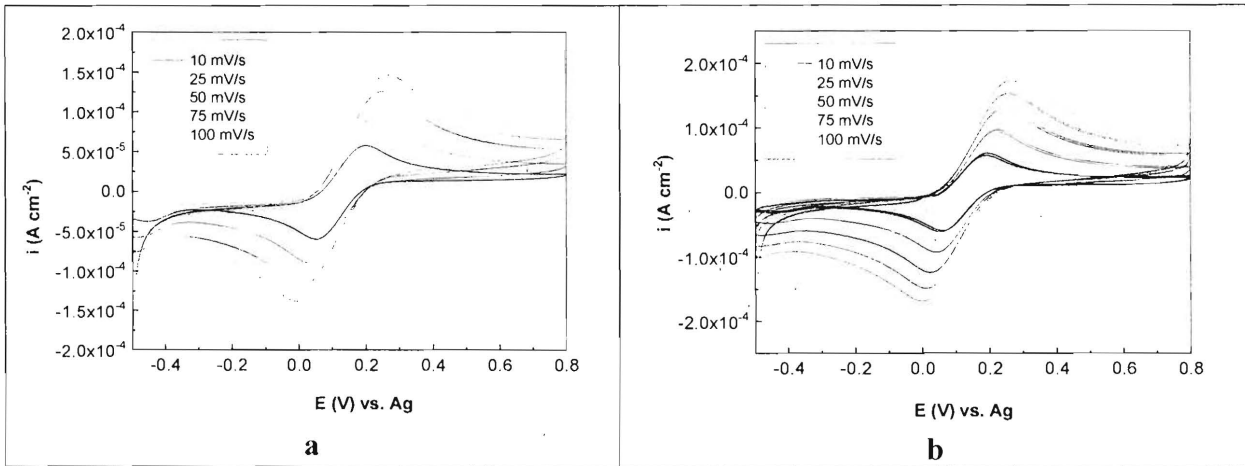
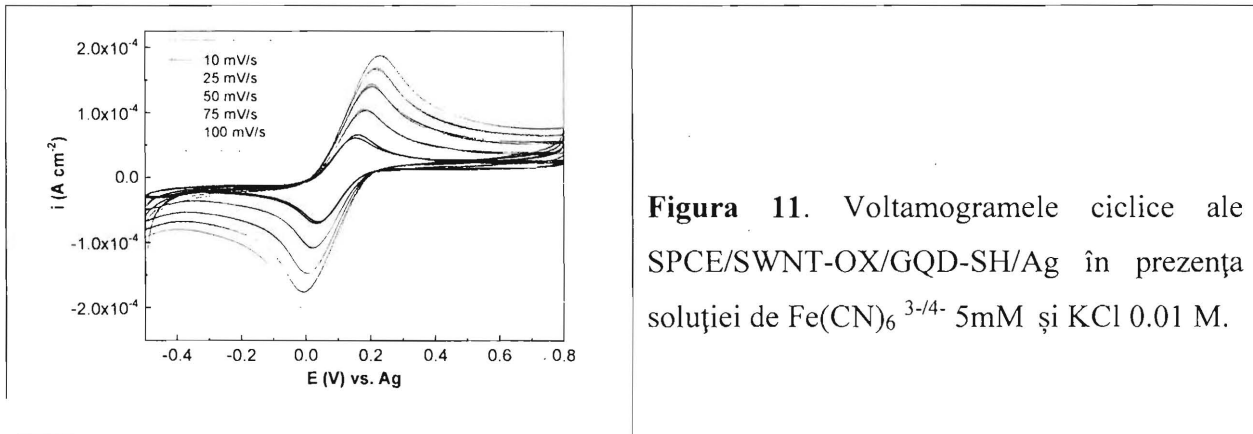


Figura 10. Voltamogramele ciclice ale SPCE/SWNT-OX/GQD-COOH (a) și SPCE/SWNT-OX/GQD-COOH/Ag (b) în prezența soluției de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  5mM și KCl 0.01 M

61



**Figura 11.** Voltamogramele ciclice ale SPCE/SWNT-OX/GQD-SH/Ag în prezența soluției de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  5mM și KCl 0.01 M.

