

REZUMAT

Teza de abilitare intitulată **Nanostructuri funcționale obținute prin abordări/metode de tip bottom-up din soluție** prezintă o sinteză a celor mai importante rezultatele științifice obținute ulterior susținerii tezei de doctorat, în perioada 2002-2019. Teza este structurată în trei capitole. În **Capitolul B.1** sunt prezentate succint aspecte fundamentale legate de abordarea bottom-up în sinteza de materiale nanostructurate (multi)funcționale. Rezultatele proprii obținute în acest domeniu sunt prezentate în **Capitolul B 2**. In ultimul capitol (**Capitolul B 3**) sunt discutate direcțiile de cercetare și modul în care autoarea dorește continuarea și dezvoltarea cercetărilor în cazul coordonării unor teze de doctorat în domeniul CHIMIE.

Rezultatele prezentate în lucrare au fost obținute de autoare în cadrul unor granturi individuale postdoctorale (*Nato Science for Peace* și *Nato Visiting Expert*), a unor proiecte de cercetare internaționale (FP7-NMT, ERA-NET) și naționale în calitate de director sau responsabil partener, precum și împreună cu o parte din echipa de doctoranzi&doctori coordonată în cadrul unor studii doctorale, postdoctorale.

Cap. B1. Aspecte fundamentale privind abordarea bottom-up în sinteza de nanostructuri și materiale nanostructurate (multi)funcționale

În jurul anilor 2000 s-a atins convergența sinergetică a diverselor discipline și domenii de cercetare și tehnologice/ingineresti în fabricarea unor sisteme materiale și dispozitive avansate prin tehnologii de înaltă precizie (“Tehnologii Convergente”), care au condus la generarea *nanoștiinței*, *nanotehnologiilor* și *nanomaterialelor* (2007-M.C. Roco). S-au dezvoltat două abordări: abordarea “top-down”(divizarea/”sculptarea” materialelor macroscopice prin metode fizice) și abordarea “bottom-up” (“asamblarea” atomilor și moleculelor în diverse materiale noi prin metode chimice).

Nanoștiința este o “știință fundamentală bazată pe un “concept interdisciplinar”, un “domeniu de convergență” a unor ramuri ale științei (fizică, chimie și biologie) care generează noi cunoștințe fundamentale pe baza cărora s-a dezvoltat un set de tehnici și instrumente specifice (**nanotehnologii**) de manipulare, control și fabricare a sistemelor materiale cu diferite forme și dimensiunii la nano-scară (1-10² nm) (1999, R.C. Merkle; 2004, G. Guisberg; 2007, M.C. Roco și 2018, N.A.C. Lah). Nanotehnologia este considerată “Tehnologia secolului XXI” (2012, N.Taniguchi).

Până în prezent, se cunosc **patru generații de nanostructuri (NSs) și nanomateriale (NMs)**: nanostructuri “pasive”, nanostructuri “active”, “nanosisteme tridimensionale organizate” și respectiv „nanosisteme moleculare eterogene”, dezvoltate pe parcursul ultimilor douăzeci de ani, cunoscuți ca deceniile “Nano-1” (2000-2010) și “Nano-2” (2010-2020) (2007-M.C. Roco).

Nanomaterialele au fost definite în 2008 ca “nano-obiecte discrete cu toate cele trei dimensiuni carteziane mai mici de 100 nm” (ISO), iar în 2011 ca „materiale care au cel puțin o dimensiune în intervalul de la ~ 1 la 100 nm și prezintă fenomene dependente de dimensiune” (USFDA). După 2011 se introduce o diferențiere importantă în clasificarea NMs și NSs funcție de numărul de dimensiuni externe în intervalul 1-100 nm. Prima “clasificare dimensională a nanostructurilor” materiale, produse pe scară largă până la acea dată, a fost introdusă de Pokropivny și Skorokhod și se referă la nanostructuri zero-dimensionale (0D), uni-dimensionale (1D), bi-dimensionale (2D) și tri-dimensionale (3D).

Nanoștiința a introdus *concepte noi* care definesc relațiile proprietăților fizice și chimice cu **dimensiunea** nanometrică și cu *forma* nanomaterialului. Acestea generează *efecte noi* (*efecte de*

suprafață, efecte cuantice) care conduc la **proprietăți și funcții noi** în cazul nanomaterialelor, comparativ cu materialele similare macroscopice, care au condus la **aplicațiile emergente** din ultimele două decenii.

Nanochimia este una dintre ramurile emergente ale nanoștiinței (2013, G.A. Ozin). Principalul deziderat al nanochimiei este crearea de nanostructuri chimice elementare (“blocuri de construcție” BBs) cu formă și dimensiune bine definite la nanoscară și (auto)asamblarea lor controlată în materiale micro/macroscopice funcționale proiectate a priori pentru anumite aplicații.

În ultimul deceniu, metodele chimice din soluție (“soft chemistry”, “chimie dulce”) au fost intens utilizate pentru sinteza NSs elementare dar și a MNSSs, dovedindu-se abordarea cea mai adecvată pentru construirea nanostructurilor dorite prin asamblarea moleculelor, pe baza proiectării produsului final prin modelarea mecanismului de reacție în acord cu legile cineticii și termodinamicii chimice [42]. **Nanochimia din soluție** reprezintă ”un teren de oportunități pentru construcția proiectată a nanomaterialelor funcționale” (2010, C. Sanchez et al). Metodele chimice din soluție oferă cea mai mare versatilitate din punct de vedere compozițional (sunt singurele metode adecvate obținerii de materiale hibride complexe) și omogenitate chimică ridicată, cu instalații simple și consumuri energetice scăzute.

Cap. B2. Contribuții științifice la sinteza din soluție a nanostructurilor (multi)funcționale include rezultate proprii în obținerea prin metode din soluție a unor nanostructuri elementare 0D, 1D, 2D și a unor nanostructuri asamblate sau autoasamblate 2D și 3D, precum și studii de analiză termică și cinetică chimică a precursorilor&intermediarilor și respectiv a proceselor implicate în obținerea acestora.

Prin metode de (co)precipitare modificate au fost sintetizate **nanostructuri 0D** de tip puncte cuantice (QDs) și nanoparticule oxidice și hibride pe bază de ZnO. In ceea ce privește sinteza de QDs, strategia a fost de a explora modificarea și reglarea proprietăților ZnO, pe baza naturii chimice a grupării terminale nehidrolizabile a agentului de funcționalizare organosilanic (MPS, VTMO, GPTMS etc) asupra dimensiunii QDs rezultate și a proprietăților lor optice, antimicrobiene, biologice și fotocatalitice. S-a pus în evidență variația E_g și a fotoluminescenței cu creșterea raportului [Zn]/[Si], concomitent cu scăderea dimensiunii QDs. Acest efect, atribuit naturii chimice a grupării terminale a agentului de funcționalizare prin injecția de ϵ în BV a ZnO, nu a mai fost raportat în literatura de specialitate anterior acestui studiu. Au fost efectuate studii de sinteză a NPs Ag/ZnO și Ag/ZnO/chitosan (CS), precum și Mn:ZnO, Fe:ZnO, Cu:ZnO, Cu:ZnO/microceluloză(MC) și a proprietăților lor fotocatalitice și antimicrobiene.

Referitor la sinteza de **nanostructuri 1D oxidice**, lucrarea prezintă rezultate privind obținerea, în colaborare cu CENIMATi3N/FCT/Univ NOVA Lisabona și IMT București, de nanofire semiconductoare de tip-n (ZnO) și n/n (ZnO/TiO₂) prin depuneri din baia chimică (CBD) și prin metode hidro/solvo-termale, simple sau asistate de microunde (MW), pe substraturi din sticlă, siliciu și polimer (PET, PC) pentru aplicații electronice și optoelectronice. Sunt prezentate rezultate obținute în integrarea directă a NSs 1D în dispozitive de detectare a gazelor și de fotodetecție, prin creșterea localizată a ZnO 1D utilizând metodele de sinteză menționate mai sus pe diferite substraturi (cuarț, sticlă, Si, SiO₂/Si sau ITO/sticlă) paternate prin litografie chimică (microcontact printing), litografie cu fascicul de electroni (EBL) sau fotolitografie. S-a studiat cinetica de formare și creșterea NSs1D din soluție.

Din grupa **nanostructuri 2D**, lucrarea prezintă obținerea prin metoda sol-gel (clasică, variantele non-alkoxidică și alkoxidică, sau modificată cu diferiți surfactanți) a două grupe de filme subțiri funcționale pentru tranzistori pe bază de filme subțiri (TFT) în electronică transparentă&flexibilă și senzori: filme subțiri oxidice transparente și conductoare (TCO) și filme subțiri hibride transparente și dielectrice (“porți dielectrice”). Referitor la filmele TCO, studiate pentru înlocuirea filmelor scumpe (ITO) utilizate în pre-

zent ca TCO în dispozitive de afișare și gageturi, s-au obținut filme Al:ZnO performante cu transparență 90% (în Vis) și conductivitate electrică comparabilă cele mai bune din literatură (TOP 25/2016 in Thin Solid Films, Surf. Coat. Tech. 2004), ~ 400citări. S-a studiat cinetica de descompunere a precursorilor și de cristalizare a filmelor Al:ZnO. În ceea ce privește filmele dielectrice subțiri (60-120 nm) high-k, cele mai performante (constantă dielectrică 10-16) au fost cele de ZrO₂-PMMA, performanțe dielectrice similare nefiind raportate în literatură pentru filme de acest tip (brevet 2019, V.Musat, E. Herbei).

Lucrarea prezintă două tipuri de **nanestructuri autoasamblate 2D și 3D multifuncționale**, și anume nanoestructuri 2D multistrat și o nanoestructură 3D obținută prin creștere biomimetică. Primul exemplu se referă la heteroestructuri hibride complexe multistrat (3-4 straturi) de tip 3D-221 pe bază de oxizi metalici semiconductori de ZnO (nanoestructurat 1D) și Nb:TiO₂ (film mesoporos), neîntâlnite în literatură la data efectuării studiului, și testarea lor în detectarea vaporilor de alcoolii inferiori. Structura acestor senzori, în care diametrul și orientarea nanofirelor ZnO pot fi controlate prin porozitatea stratului mască de Nb:TiO₂ mesoporos cu rol de șablon de tip “hard template” (paternare chimică), indică o selectivitate ridicată pentru metanol. În ceea ce privește nanoestructurile **3D-11**, am dezvoltat, în colaborare cu un colectiv de la Facultatea de Medicină dentară de la Universitatea OVIDIUS din Constanța, studii privind obținerea pe care biomimetică a unor noi straturi bioceramice hibride multifuncționale pe bază de hidroxiapatită și chitosan (HAP-CS), în mediu de salivă artificială (AS) și sub acțiune de hidrogel CS-Emdogain (EMD), pentru restaurarea smalțului dentar și pentru protetică în general. Studiul a pus în evidență că sinteza biomimetică a materialelor hibride CS-HAP poate reprezenta o soluție pentru remineralizare, concomitent cu asigurarea unor proprietăți antimicrobiene și combaterea demineralizării ulterioare. A fost propus un mecanism de creștere a stratului hibrid CS-HAP.

Cap. B.3. Direcții de dezvoltare academică și cercetare. Prin coordonarea până în prezent de proiecte de cercetare și studii doctorale & postdoctorale în domeniul NSMs, am creat în UDJG un colectiv mixt de doctoranzi și doctori chimisti, fizico-chimisti și ingineri cu expertiză în domeniul nanotehnologiilor chimice, care dezvoltă cercetări interdisciplinare. Având în vedere potențialul uriaș al nanochimiei în sinteza de noi nanoestructuri funcționale, îmi propun să promovez în continuare **conceptele și metodologiile nanoștiinței și nanotehnologiilor în cercetările de chimie aplicată**, cu dezvoltarea colaborărilor interdisciplinare, inițiate anterior, între colectivele de cercetare din domeniile de chimie, știința și ingineria materialelor, precum și alte domenii ingineresti din UDJG. În acest scop, consider că ar fi benefic dezvoltarea unui curs de “NanoChimie aplicată” în cadrul școlii doctorale din UDJG, înființarea unui program de master și de cercetare în domeniul nanochimiei și nanoestructurilor funcționale, în colaborare cu școlile doctorale și cu alte centre de cercetare din UDJG, din țară și străinătate.

Pe baza expertizei acumulate până în prezent în domeniul sintezei din medii lichide (soluții și hidrogeluri) și caracterizării avansate a NSs și NSMs funcționale, doresc ca în etapa următoare să continui și să dezvolt, în colaborare cu colective din UDJG, din țară și străinătate, cercetările în domeniul care l-aș denumi **Chimia nanoStructurilor funcționale hibride**, cu următoarele trei direcții:

1. Abordarea nanoestructurilor și nanosistemelor hibride “by design”.
2. Sinteza de nanoestructuri 2D și filme hibride flexibile biocompatibile pentru dispozitive de nano/bioelectronică și drug-delivery.
3. Abordări bottom-up biomimetice pentru sinteza de materiale hibride multifuncționale cu structură ierarhică.

Cuvinte cheie

- Nanostiință, nanotehnologii, nanochimie, bottom-up, efect de dimensiune, efect de formă, efecte cuantice, puncte cuantice, fire cuantice, foi cuantice, nanostructuri funcționale, 0D NSs, 1D NSs, 2D NSs, 3D NSMs;
- ZnO, Al:ZnO, Fe:ZnO, Mn:ZnO, Ag/ZnO, TiO₂, ZrO₂, organosilani, săruri de bispiridină, polimetilmetacrilat, hidroxiapatită, chitosan, nanocompozite, materiale hibride;
- Sinteze din soluție/"soft chemistry", (co)precipitare, sol-gel, autoasamblare coloidală (dip-coating, spin-coating), creștere din baia chimică, creștere hidro/solvotermală, sinteză asistată de microunde (MW), autoasamblare "template free", paternare chimică (microcontact printing), creștere NSs în zone localizate, creștere biomimetică, sinteze/abordări hibride, analize termice, cinetică izotermă, cinetică neizotermă, cinetică eterogenă, mecanisme de reacție;
- FTIR, Raman, XPS, UV-Vis-NIR, HR-SEM, HR-TEM, TEM-SAED, SEM-EDX, absorbantă, reflectanță, fluorescență;
- Fotoluminescență, fotocataliza, cataliză, activitate antimicrobiană, filme transparente&conductoare (TCO), filme dielectrice "high-k", nanostructuri semiconductoare, electronică transparentă și flexibilă, senzori de radiații (UV), senzori de gaze, senzori de alcoolii, protetică.

ABSTRACT

The thesis of habilitation, entitled **Functional nanostructures obtained by bottom-up approaches/methods from the solution**, presents a synthesis of the most important scientific results obtained after the defense of the doctoral thesis, in the period 2002-2019. The thesis is structured in three chapters. **Chapter B.1** briefly presents fundamental aspects related to the bottom-up approach in the synthesis of (multi) functional nanostructured materials. The own results related to these fields are presented in **Chapter B 2**. In the last chapter (Chapter B 3) are discussed how the author wants to continue and develop the research directions in the case of coordinating doctoral theses in Chemistry.

The results presented in the paper were obtained by the author within individual postdoctoral grants (*Nato Science for Peace* and *Nato Visiting Expert*), international (FP7-NMT, ERA-NET) and national research projects as director or responsible partner, as well as together with a part of the team of doctoral students & doctors coordinated within some doctoral/postdoctoral studies.

Chapter B1. Fundamentals of the bottom-up approach in the synthesis of nanostructures and (multi) functional nanostructured materials. Around the 2000s the synergetic convergence of various disciplines and fields of research and technology/engineering in the manufacture of advanced material systems and devices through high precision technologies ("Convergent Technologies") was achieved, which led to the generation of nanoscience, nanotechnologies and nanomaterials. (2007-MC Roco). Two approaches have been developed: "top-down" approach (dividing macroscopic materials by physical methods) and "bottom-up" approach (assembling atoms&molecules into new materials by chemical method).

Nanomaterials were defined in 2008 as "discrete nano-objects with all three Cartesian dimensions less than 100 nm" (ISO), and in 2011 as "materials that have at least one size in the range of ~ 1 to 100 nm and presents size-dependent phenomena" (USFDA). After 2011, an important differentiation is introduced in the classification of NMs and NSs depending on the number (n) of external dimensions in the range 1-100 nm. The first "dimensional classification of nanostructures" materials produced on a large scale up to that date was introduced by Pokropivny and Skorokhod, and referred to zero-dimensional (0D), one-dimensional (1D), two-dimensional (2D) and tri-dimensional (3D) nanostructures. **Nanoscience** has introduced new concepts that define the relationships of physical and chemical properties with the nanometric dimension and the shape of the nanomaterial. They generate new effects (surface effects, quantum effects) that produce new properties and functions in the case of nanomaterials, com-

pared to similar macroscopic materials, which have led to emerging applications in the last two decades. **Nanochemistry** is one of the emerging branches of nanoscience (2013, G.A. Ozin). The main desideratum of nanochemistry is the creation of elementary chemical nanostructures (“building blocks” BBs) with well-defined shape and size at the nanoscale and their controlled (self) assembly in functional micro/macroscopic materials designed a priori for certain applications. In the last decade, the chemical methods in the solution (“soft chemistry”) have been intensively used for the synthesis of elementary NSs but also of MNSs, proving to be the most appropriate approach for building the desired nanostructures by BBs assembly, based on the design of the final product by modeling the reaction mechanism according to the kinetics and thermodynamics laws. The nanochemistry in the solution represents “a field of opportunities for the designed construction of functional complex hybrid nanomaterials” (2010, C. Sanchez et al).

Chapter B2., Scientific contributions to the solution synthesis of (multi)functional nanostructures, includes own results on the obtaining from solution of 0D-2D elementary nanostructures and some assembled or self-assembled 2D and 3D nanostructures, as well as studies on thermal analysis and chemical kinetics of precursors & intermediates and the processes involved in obtaining them, respectively.

Modified **0D nanostructures (QDs)** and ZnO-based oxide and hybrid nanoparticles were synthesized by modified (co) precipitation methods. Regarding the synthesis of QDs, the strategy was to explore the modification of in situ ZnO NPs size and their optical, antimicrobial and photocatalytic properties, based on the chemical nature of the nonhydrolysable terminal group of organosilane functionalizing agent (MPS, VTMO, GPTMS etc.). There was a decrease in bandgap energy and an increase in photoluminescence with the increase in the [Zn]/[Si] ratio, simultaneously with a decrease in the size of QDs. This effect, attributed to the chemical nature of the terminal grouping of the functionalizing agent by injection of ϵ into BV of ZnO, has not been reported in the literature before this study. Synthesis studies of Ag/ZnO and Ag/ZnO/chitosan (CS), as well as Mn:ZnO, Fe:ZnO, Cu:ZnO, Cu:ZnO/microcellulose (MC) and their photocatalytic and antimicrobial properties were performed.

Regarding the synthesis of **1D oxide nanostructures**, the paper presents results regarding the obtaining, in collaboration with CENIMATi3N/FCT/Univ NOVA Lisbon and IMT Bucharest, of n-type (ZnO) and n/n (ZnO/TiO₂) semiconductor nanowires by deposits from chemical bath (CBD) and by simple or microwave-assisted hydro/solvothermal (MW) methods, on glass, silicon and polymer substrates (PET, PC) for electronic and optoelectronic applications. The results obtained in the direct integration of 1D NSs in gas detection and photodetection devices are presented, by the localized increase of 1D ZnO using the synthesis methods mentioned above on different substrates (quartz, glass, Si, SiO₂ / Si or BTI / glass) patterned by chemical lithography (microcontact printing), electron beam lithography (EBL) or photolithography. The kinetics of the formation and growth of NSs1D in the solution were studied.

From the group of **2D nanostructures**, the paper presents the obtaining by the sol-gel method (classical, non-alkoxide or alkoxide variant, or modified with different surfactants) of two groups of functional thin films for thin film transistors (TFT) in transparent & flexible electronics and sensors: transparent and conductive oxide thin films (TCO) and hybrid transparent and dielectric thin films (dielectric gate). Regarding TCO films, designed to replace the expensive films (ITO) currently used as TCO in display devices and gadgets, high-performance Al:ZnO films were obtained with 90% transparency (in Vis) and the electrical conductivity comparable with literature (TOP 25, Thin Solid Films 2006). The kinetics of precursors decomposition and crystallization of Al:ZnO films were studied. Regarding high-k dielectric

thin films (60-120 nm), the best results (dielectric const. 10-16) were obtained for ZrO₂-PMMA films, similar data not being reported in the literature for this type films (patent 2019, V. Musat, E. Herbei).

The paper also presents two types of new **(self) assembled multifunctional 2D and 3D nanostructures**: multilayer 2D-221 nanostructure and biomimetic 3D-11 nanostructure. The first example refers to a complex multilayer hybrid (3-4 layers) **3D-221** type heterostructure based on semiconductor ZnO (1D nanostructured) and Nb:TiO₂ (mesoporous film), not found in the literature at the time of the study, and testing them in the detection of alcohol vapours. The structure of these sensors, in which the porosity of the mesoporous Nb:TiO₂ mask layer controlled the diameter and orientation of the ZnO nanowires and acts as a "hard template", indicates a high selectivity for methanol. Regarding the **3D-11** nano-structures, we developed, in collaboration with a team from the Faculty of Dentistry Constanța, the biomimetic obtaining of new multifunctional hybrid bioceramic layers based on hydroxyapatite and chitosan (HAP-CS), under CS-Emdogain hydrogel (EMD), for the restoration of tooth enamel and prosthetics in general. The study showed that the biomimetic synthesis of CS-HAP hybrid materials can be a solution for remineralization while ensuring antimicrobial properties and combating subsequent demineralization.

Chapter B.3. Directions for academic and research development. By coordinating so far research projects and doctoral & postdoctoral studies in the field of NSMs, I have created in UDJG a mixed team of PhD students and doctors chemists, physicists and engineers with expertise in nanotechnologies, who develop interdisciplinary research. Given the huge potential of nanochemistry in the synthesis of new functional nanostructures, I intend to further promote the concepts and methodologies of nanosciences and nanotechnologies in applied chemistry research, with the development of interdisciplinary collaborations, previously initiated, between research teams in chemistry, science and materials engineering, as well as other engineering fields in UDJG. To this end, I consider that it would be beneficial to develop a course of "Applied NanoChemistry" within the doctoral school of UDJG, the establishment of a master and research program in the field of nanochemistry and functional nanostructures, in collaboration with doctoral schools and other research centers from UDJG. Based on the expertise gained so far in the field, I want to continue to develop, in collaboration with partners from UDJG, country and abroad, research in the following directions of **chemistry of functional hybrid nanostructures**:

1. Approaching hybrid nanostructures and nanosystems "by design".
2. Synthesis of 2D nanostructures and biocompatible flexible hybrid films for nano/bioelectronics and drug-delivery devices.
3. Biomimetic bottom-up approaches for the synthesis of multifunctional hybrid materials with a hierarchical structure.

Keywords

- o Nanoscience, nanotechnologies, nanochemistry, bottom-up, size effect, shape effect, quantum effects, quantum dots, quantum wires, thin films, functional NSs (NSs), 0D NSs, 1D NSs, 2D NSs, 3D NSMs;
- o ZnO, Al:ZnO, Fe:ZnO, Mn:ZnO, Ag/ZnO, TiO₂, ZrO₂, organosilanes, bispyridine salts, chitosan, micocelullose, polymethylmethacrylate, hydroxyapatite, nanocomposites, hybrid materials;
- o Synthesis in solution, "soft chemistry", (co) precipitation, sol-gel, colloidal self-assembly (dip-coating, spin-coating), chemical bath growth, hydro/solvothermal growth, microwave assisted synthesis (MW), self-assembly, template free, microcontact printing, NSs growth in localized areas, biomimetic growth, hybrid synthesis approaches, iso/nonisothermal kinetics, heterogeneous kinetics, reaction mechanism;
- o Photoluminescence, photocatalysis, catalysis, antimicrobial activity, transparent & conductive films (TCO), high-k dielectric films, semiconductor nanostructures, transparent and flexible electronics, radiation sensors (UV), gas sensors, alcohol sensors, prosthetic multifunctional coatings.