



ACADEMIA ROMÂNĂ

Institutul de Chimie Fizică „Ilie Murgulescu”

Rezumatul tezei de doctorat

**Studiul proprietăților electrochimice și electrocatalitice
ale unor materiale multicomponent micro și
nanostructurate**

Conducător de doctorat:

Dr. Nicolae Spătaru

Doctorand:

Radu Mihai Marian

București

2022

Cuprinsul integral al tezei

Listă de abrevieri

INTRODUCERE

CAPITOLUL I - CELULELE DE COMBUSTIBIL – SISTEME VIABILE DE CONVERSIE ELECTROCHIMICĂ

I.1 Celule de combustibil: generalități, evoluție

I.1.1 Tipuri de celule de combustibil

I.2 Celule de combustibil cu metanol

I.2.1 DMFC, principii de funcționare

I.2.2 Oxidarea electrochimică a metanolului

I.3 Catalizatori anodici caracteristici DMFC

I.3.1 Electro-catalizatori mono-component

I.3.2 Electro-catalizatori bi-component

I.3.3 Electro-catalizatori multicomponent

I.4 Efectul naturii suportului asupra activității electrocatalitice

CAPITOLUL II – TEHNICI ȘI METODE UTILIZATE

II.1 Ecuații cinetice

II.2 Clasificarea metodelor de investigare a proceselor de electrod

II.2.1 Măsurători staționare potențostatice și galvanostatice

II.2.2 Metode bazate pe variația liniară a potențialului în timp

II.2.2.1 Voltametria cu baleiaj liniar de potențial simplu

II.2.2.2 Voltametria ciclică

II.2.3 Metode în curent alternativ

II.2.4 Circuitul echivalent al celulei

CAPITOLUL III – Comportarea electrochimică a nanotuburilor de oxid de siliciu tratate termic în atmosferă de hidrogen și utilizarea lor ca suport pentru electrocatalizatori

III.1 Realizarea electrozilor de lucru $\text{SiO}_2\text{-NT/BDD}$

III.2 Determinarea morfologie suprafeței prin măsurători SEM

III.3 Evaluarea activității electrochimice a nanotuburilor de SiO_2 .

Rolul defectelor de suprafață

III.4 Masuratori de spectroscopie electrochimică de impedanță

III.5 Influența tratamentului termic în atmosferă de hidrogen

III.6 Oxidarea anodică a metanolului pe nanotuburi SiO₂-NT-H modificate cu platină

III.7 Concluzii și perspective

CAPITOLUL IV - Îmbunătățirea performanțelor electrocatalitice ale sistemelor Pt/TiO₂ prin tratament laser al suportului oxidic

IV.1 Introducere. Posibile avantaje ale suportului de TiO₂

IV.2 Tratarea filmelor de TiO₂ și obținerea sistemelor Pt/TiO₂

IV.3 Modificarea prin tratament laser a caracteristicilor morfologice și texturale ale suprafeței oxidului de titan

IV.4 Efectul tratamentului laser asupra compoziției chimice de suprafață

IV.5 Activitatea fotoelectrocatalitică a filmelor de oxid de titan

IV.6 Analiza morfologiei și compoziției chimice de suprafață a sistemelor Pt/N-TiO₂ și Pt/LT-TiO₂

IV.7 Activitatea electrochimică a electrozilor de TiO₂ modificați cu nanoparticule de platină

IV.8 Oxidarea anodică a metanolului la Pt/LT-TiO₂, proces fotoasistat

IV.9 Concluzii și perspective

CAPITOLUL V - Performanțele ca suport pentru electrocatalizatori ale compozitelor grafenă – pulbere de diamant conductor

V.1 Grafena ca suport pentru electrocatalizatori

V.2 Obținerea electrozilor de lucru

V.3 Caracterizarea compozitului GR-BDDP și a componentelor individual

V.4 Efectul adăugării pudrei de diamant dopat cu bor

V.5 Activitatea electrochimică a compozitului GR-BDDP

V.6 Caracterizarea sistemelor hibride Pt/GR și Pt/GR-BDDP și activitatea lor electrocatalitică pentru reacția de oxidare a metanolului

V.7 Concluzii și perspective

CONCLUZII GENERALE

BIBLIOGRAFIE

DISEMINAREA REZULTATELOR

Cuvinte cheie

Electrocataliză; materiale hibride; oxidarea anodică a metanolului; materiale suport pentru electrocatalizatori;

Introducere

Lucrarea de doctorat intitulată **“Studiul proprietăților electrochimice și electrocatalitice ale unor material multicomponent micro și nanostructurate”** a fost elaborată în intenția de a aduce într-o mică măsură o contribuție proprie într-un domeniu științific care a fost, și continuă să fie, în atenția cercetătorilor din domeniul electrochimiei, și anume acela al celulelor de combustibil. Acest concept este considerat unul prioritar deoarece poate constitui o posibilitate de atenuare a problemelor legate de poluarea mediului înconjurător și de diminuarea rezervelor de combustibili fosili, probleme esențiale la nivel global, a căror rezolvare face obiectul celor mai multe proiecte de cercetare care cuprind într-o oarecare măsură o componentă “ecologică”.

Pornind de la aceste considerații, principalele obiective ale lucrării de față au constat în obținerea de noi sisteme electrocatalitice pe bază de platină (prin depunerea electrochimică a acesteia pe diferite materiale suport micro sau nanostructurate) și în studierea performanțelor acestora pentru reacția de oxidare anodică a metanolului. S-a acordat de asemenea atenție efectului naturii suportului asupra activității electrocatalitice globale și măsurii în care sistemele propuse ar putea constitui alternative viabile la electrocatalizatorii clasici Pt/C utilizați în prezent în pilele de combustibil cu metanol.

Lucrarea este structurată în cinci capitole: în primele două capitole sunt prezentate datele de literatură utilizate pentru susținerea experimentelor proprii, iar în următoarele trei capitole rezultatele obținute în urma acestor experimente ce au urmărit studiul proprietăților electrochimice ale unor noi materiale hibride (pe care le considerăm relevante pentru domeniul celulelor de combustibil cu metanol) și activitatea lor electrocatalitică.

Capitolul III “Comportarea electrochimică a nanotuburilor de oxid de siliciu tratate termic în atmosferă de hidrogen și utilizarea lor ca suport pentru electrocatalizatori”^[94]

Unul dintre domeniile de cercetare care se află într-o continuă dezvoltare în ultima perioadă este cel dedicat materialelor nano-structurate, în principal datorită numărului mare de potențiale aplicații în numeroase domenii, cum ar fi nanomedicină, biosenzori, nanoelectronică și conversia energiei solare.^[95]

Dioxidul de siliciu de dimensiuni nano este printre cele mai populare materiale deoarece este ușor accesibil, foarte stabil și poate fi obținut în diferite structuri cu diferite morfologii și proprietăți distincte.^[96] Cu toate aceste oportunități de utilizare în diverse aplicații (chiar și în domeniul electrochimiei) folosirea extensivă a oxidului de siliciu convențional ca material de electrod este oarecum împiedicată de lipsa conductivității electronice intrinseci a rețelei de SiO₂, cu toate că au fost concepute mai multe moduri de a atenua acest dezavantaj ca de exemplu prin dispersia în silice a unor nanoparticule metalice^[97] sau prin inserția de polimeri conductivi.^[98] În acest context, s-a acordat o atenție deosebită electrozilor din carbon ceramic, în general obținuți prin încorporarea în matricea de SiO₂ a unor diferite tipuri de structuri carbonice, cum ar fi nanotuburile,^[99; 100] grafenele,^[101] sau pudra de diamant conductor.^[102] Aceste materiale compozite sunt relativ ușor obținute prin procedee sol-gel fiind considerate de asemenea foarte potrivite pentru aplicațiile electrochimice datorită fereastrei largi de potențial, polarității ajustabile și stabilității ridicate.^[103]

Pentru acest studiu utilizarea ca substrat a diamantului dopat cu bor (BDD) s-a considerat a fi alegerea potrivită deoarece este de presupus că prin combinarea a două materiale extrem de stabile cum sunt diamantul și silicea s-ar putea obține noi tipuri de materiale robuste de electrod.

III.1 Realizarea electrozilor de lucru SiO₂-NT/BDD

Nanotuburile de SiO₂ au fost obținute printr-o metodă sol-gel modificată^[114] și anume: într-o soluție ce conținea acid tartric, apă ultrapură și etanol s-a barbotat amoniac timp de 10 min și apoi s-a adăugat prin picurare tetraortosilicat peste soluția agitată și răcită la 0°C. Gelul astfel obținut a fost lăsat în repaus 5 ore apoi uscat la 100°C timp de o oră și încălzit timp de trei ore la 500°C. Astfel, s-au obținut în final nanotuburi de siliciu calcinat SiO₂-NT, o parte dintre fiind calcinate în continuare timp de o oră la 500°C în atmosferă de hidrogen pentru obținerea nanotuburilor de oxid de siliciu hidrogenat (SiO₂-NT-H).

III.2 Determinarea morfologie suprafeței prin măsurători SEM

Morfologia nanotuburilor obținute a fost examinată prin SEM, rezultatele din Fig. III.1 demonstrând că structurile tubulare goale de SiO₂ sunt predominante, deși fragmente de SiO₂-NT sunt de asemenea încorporate în cea mai mare parte a materialului. Diametrul exterior al nanotuburilor variază de la cca. 300 nm până la cca. 3 μm, în timp ce grosimea peretelui fluctuează în intervalul 100-200 nm. Lungimea nanotuburilor poate atinge mai mult de 100 μm, iar suprafața lor exterioară este bine

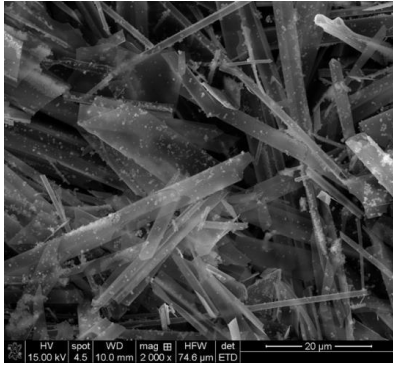


Fig. III.1 Imagine SEM cu nanotuburile de SiO₂ calcinat.

decorată cu nanoparticule sferice de SiO₂.^[109]

În literatura de specialitate datele despre aplicațiile electrochimice ale siliciului nedopat sunt destul de rare și nu există un studiu detaliat al comportamentului electrochimic al acestor tipuri de materiale. Cu toate acestea, s-a acordat o oarecare atenție obținerii de nanoparticule de Ru(bpy)₃²⁺-SiO₂ care pot fi posibili candidați pentru senzori chimici regenerabili.^[116-118]

III.3 Evaluarea activității electrochimice a nanotuburilor de SiO₂. Rolul defectelor de suprafață.

Pentru evaluarea activității electrochimice s-au realizat măsurători de voltametrie ciclică și s-a observat, oarecum neașteptat, că răspunsul voltametric prezintă două picuri distincte, caracteristice prezenței Ru(bpy)₃²⁺.

O primă explicație a acestui comportament ar fi dată de presupunerea că depunerea SiO₂-NT s-a realizat incomplet pe suprafața BDD iar procesul redox poate continua, deși mai lent, în zonele neacoperite. O astfel de ipoteză este însă infirmată de faptul că, așa cum este ilustrat de insetul din Fig. III.2, electrodul SiO₂-NT/BDD este inactiv atunci când speciile Ru(Bpy)₃²⁺ au fost înlocuite de cuplul redox Fe(CN)₆^{3-/4-}. Aceste rezultate au indicat faptul că SiO₂-NT prezintă o structură a suprafeței, o compoziție chimică și proprietăți electronice favorabile pentru a permite activitatea electrochimică a ionilor complecși Ru(bpy)₃²⁺ încărcati pozitiv în timp ce, dimpotrivă, atunci când implicăm în procesul redox cuplul cu sarcină negativă Fe(CN)₆^{3-/4-} nu se observă un răspuns electrochimic al electrocului.

Un astfel de comportament ar putea fi înțeles luând în considerare faptul că suprafețele de SiO₂ sunt în mod tipic încărcate negativ datorită prezenței grupărilor hidroxil și a Si-O⁻,^[119] aceste grupuri acționând ca niște centri puternic respingători față de ionii Fe(CN)₆⁴⁻, blocând astfel accesul lor la suprafața electrocului. Se poate prin urmare concluziona că responsabilă pentru comportamentul electrochimic global este de fapt prezența pe suprafața a SiO₂-NT.

Această presupunere este puternic susținută de observația că tratamentul termic necesar obținerii de SiO₂-NT a condus la formarea unei cantități neneglijabile de specie Si³⁺ la suprafață, pe lângă cele prevalente de Si⁴⁺.^[115] Speciile Si³⁺ ar putea fi

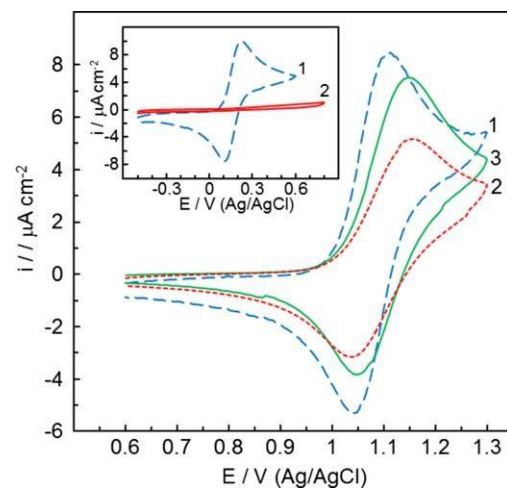


Fig. III.2 Voltamogramele ciclice înregistrate pentru BDD (1); SiO₂-NT/BDD (2) și SiO₂- NT-H/BDD (3) în soluție de 0,2 M KCl + 0,1 mM Ru(bpy)₃Cl₂ la viteza de baleiaj de 20 mV/s. Inset: voltamograme ciclice pentru aceiasi electrozi în soluție 0,2 M KCl + 0,12 M K₄Fe(CN)₆

considerate defecte negative, deoarece reprezintă de fapt specii de Si^{4+} pe care este localizat un electron. Apariția acestor defecte negative va perturba evident electroneutralitatea globală iar pentru a se realiza neutralitatea sarcinilor acest proces trebuie să fie însoțit neapărat de formarea unor defecte pozitive.

Având în vedere toate acestea, o strategie potrivită pentru a evidenția rolul defectelor de suprafață ar trebui să implice modificarea în mod corespunzător a concentrației lor, urmată de investigarea efectului asupra comportamentului electrochimic al $\text{SiO}_2\text{-NT}$. Aparent, cel mai simplu mod de a modifica concentrația defectelor de suprafață (și posibil chiar a naturii) lor ar fi efectuarea unei calcinări ulterioare într-o atmosferă controlată.^[115; 126; 127] S-a constatat că prezența moleculelor de H_2 conduce la scăderea numărului de legături labile, dar favorizează mult generarea de vacanțe de oxigen.^[130]

III.4. Măsurători de spectroscopie electrochimică de impedanță (EIS)

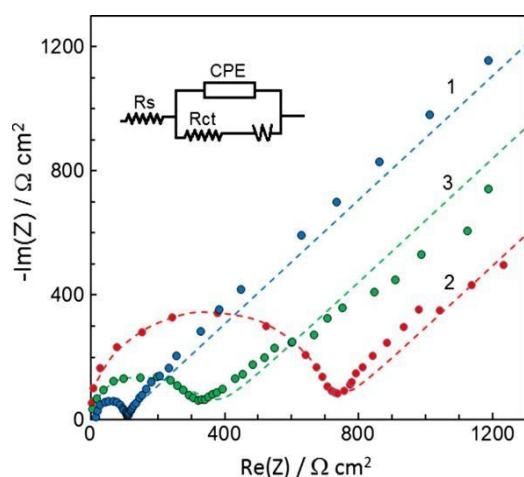


Fig. III.5 Reprezentări Nyquist obținute în soluție de 0.2 M KCl și 0.25 mM $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ pentru electrozii de BDD (1), $\text{SiO}_2\text{-NT/BDD}$ (2) și $\text{SiO}_2\text{-NT-H/BDD}$ (3) la potențiale aplicate de 1.07 V (1) și 1.10 V (2,3). Inset: circuitul electric echivalent folosit pentru a simula spectrele de impedanță.

nemodificat, acest lucru fiind reflectat de valoarea mult mai mică ($93 \Omega \text{ cm}^2$) a rezistenței de transfer de sarcină.

III.5 Influența tratamentului termic în atmosferă de hidrogen.

Pentru a obține mai multe informații despre modul în care tratamentul termic în atmosferă de hidrogen influențează activitatea electrochimică pentru procesul redox în care sunt implicate speciile $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$, voltamograme ciclice înregistrate atât

pentru SiO₂-NT/BDD cât și pentru SiO₂-NT-H/BDD au fost comparate cu simulările realizate cu ajutorul programului DigiSim 3.03.

Pentru a pune mai bine în evidență acest comportament sarcinile catodice corespunzătoare voltamogramelor experimentale și simulate au fost comparate pentru ambele tipuri de nanotuburi SiO₂. Astfel, în cazul SiO₂-NT valoarea experimentală (31,8 μC cm⁻²) este similară celei obținută în urma simulării (31,4 μC cm⁻²), în timp ce în cazul SiO₂-NT-H simularea a condus la o sarcină de 41,4 μC cm², cu cca. 37% mai mare decât valoarea experimentală (30,1 μC cm²). Aceasta indică faptul că, deși recalcinarea în atmosferă de hidrogen are ca rezultat o creștere a numărului de centri activi pentru procesul anodic, acest tratament nu conduce la un efect similar și pentru procesul catodic. O astfel de comportare este oarecum surprinzătoare deoarece sarcina electrică a defectelor pozitive (posibile acceptoare de electroni) ar trebui să o compenseze pe aceea a defectelor negative (posibile donoare de electroni) și ar fi fost prin urmare de așteptat ca o creștere a numărului celor din urmă (demonstrată de concentrația mai mare de specii Si³⁺ observată în XPS) să conducă și la o creștere corespunzătoare a curentului catodic.

III.6 Oxidarea anodică a metanolului pe nanotuburi SiO₂-NT-H modificate cu platină

Pentru a evalua mai concret utilitatea nanotuburilor de SiO₂ calcinat a fost evaluată și eficiența acestora ca material suport pentru depunerile de platină, o atenție specială fiind acordată nanotuburilor de SiO₂ hidrogenate, în cazul cărora a fost observată o îmbunătățire a proprietăților electrochimice.

Pentru a aprecia activitatea electrocatalizatorului de platină, oxidarea anodică a metanolului a fost aleasă ca reacție test, iar răspunsul voltametric înregistrat este caracteristică oxidării metanolului la electrozi de platină deoarece prezintă două picuri anodice: primul format în timpul baleiajului anodic la cca. 0,8 V și cel de-al doilea la cca. 0,6 V, observat la baleiajul în sens invers, catodic.

Pentru a încadra aceste rezultate într-un context mai practic, electrodul Pt/SiO₂-NT-H/BDD, a fost utilizat pentru realizarea unor experimente potențiostatice în regim staționar, regim realizat prin creșterea potențialului aplicat în trepte de 10 V, cu un interval intermediar de 10 min între trepte care să permită stabilizarea curentului la fiecare valoare de potențial. Deoarece comportarea la potențiale mai mici prezintă mai mult interes pentru aplicațiile practice s-a observat că pentru un potențial aplicat mai mic decât cca. 0,5 V panta Tafel este de aproximativ 116 mV/decadă indicând faptul că etapa determinantă de viteză implică dehidrogenarea moleculelor de metanol,^[138] în timp ce pentru potențiale mai mari panta Tafel crește semnificativ până la 220mV decade⁻¹, acest comportament fiind de obicei atribuit faptului că determinantă de viteză devine oxidarea intermediarilor de reacție (de tip CO) adsorbiți.^[139] În ambele cazuri aceste valori ale pantei Tafel sunt încurajatoare deoarece se încadrează rezonabil de bine în intervalul 115–289 mV/decadă specific pentru catalizatorii convenționali PtRu^[140-142] descriși în literatură.

Capitolul IV “Îmbunătățirea performanțelor electrocatalitice ale sistemelor Pt/TiO₂ prin tratament laser al suportului oxidic” [146]

IV.1 Introducere. Posibile avantaje ale suportului de TiO₂

Pornind de la lucrările de pionierat de la începutul anilor 1950 ^[147] conceptul de celule de combustibil cu metanol a continuat să atragă un interes crescând, datorită faptului că acestea erau considerate o alternativă viabilă pentru conversia energetică. Un avantaj suplimentar al utilizării unor astfel de sisteme pe scară largă îl reprezintă posibilitatea de atenuare a problemelor legate de poluarea mediului și de lipsa combustibililor fosili. În prezent, pilele de combustibil cu metanol pe bază de Pt necesită foarte mult electrocatalizator iar acest lucru este destul de costisitor.^[148] Prin urmare, numeroase grupuri de cercetare au depus eforturi susținute pentru a găsi electrocatalizatori activi, fără metale prețioase. La momentul actual principala metodă pentru realizarea de electrocatalizatori cu proprietăți adecvate o constituie minimizarea conținutului de platină, cu menținerea, pe cât posibil, a unei activități electrocatalitice ridicate.^[149]

O modalitate adecvată prin care se pot evita astfel de probleme o reprezintă depunerea platinei (sau a aliajelor sale) pe un substrat de oxid de titan, acest lucru permițând o dispersie uniformă a nanoparticulelor de electrocatalitice.^[161] Mai mult de atât, s-a demonstrat că, atunci când sunt depuși pe substraturi de TiO₂, catalizatorii pe bază de Pt prezintă o activitate sporită pentru oxidare anodică a metanolului, datorită interacțiunilor puternice metal-suport, a reactivării parțiale a centrilor activi prin *hydrogen spillover* și a prezenței pe suprafața TiO₂ a grupărilor –OH care pot acționa ca donori de oxigen, facilitând oxidarea speciilor adsorbite de CO. Nu în ultimul rând trebuie remarcat faptul că substratul de oxid de titan poate contribui la stimularea oxidării metanolului, odată ce reacția globală va fi, într-o oarecare măsură, fotoasistată.

Fără îndoială, unul dintre cele mai remarcabile atuuri ale titanului constă în faptul că expunerea sa la aer sau la soluții duce la pasivarea spontană a suprafeței, datorită formării unui foarte subțire (4-6 nm) strat protector cristalin sau amorf de TiO₂.^[190; 191] Studii mai recente au demonstrat că, datorită faptului că sunt suficient de subțiri pentru a permite tunelarea electronilor, filmele de titan formate în aer pot fi utilizate cu succes ca suporturi pentru platină în reacția de reducere a oxigenului.^[192]

IV.2 Tratarea filmelor de TiO₂ și obținerea sistemelor Pt/TiO₂

Pentru a permite formarea unei suprafețe uniforme filmul de oxid de titan a fost supus unei proceduri de tratare chimică, frecvent utilizată în literatura de specialitate.^[193-195] Ulterior, unele dintre probe au fost supuse unui procedeu de gravare în care setările laserului au fost ajustate astfel încât să se poată evita semnificativ oxidarea substratului de titan.^[187] Particulele de platină au fost depuse electrochimic din soluție 0,1 M KNO₃ + 0,01 M HClO₄ + 4,5 mM H₂PtCl₆, prin aplicarea unor impulsuri potențiostatice consecutive (potențial aplicat –0,15 V) de 5s fiecare, atât pe filmele de oxid de titan formate nativ la contactul cu aerul (N–TiO₂) cât și pe cele tratate cu laser (LT–TiO₂). Măsurătorile electrochimice au fost efectuate cu un potențiostat PAR 273A,

într-o celulă de sticlă cu trei electrozi, în care s-a utilizat ca referință un electrod Ag/AgCl(în KCl saturat) și un contraelectrod de platină.

IV.3 Modificarea prin tratament laser a caracteristicilor morfologice și texturale ale suprafeței oxidului de titan

Modificările caracteristicilor morfologice și texturale ale suprafeței oxidului de titan, induse de tratamentul cu laser, pot fi observate în imaginile SEM din Fig. IV.1. După cum arată Fig. IV.1b, tratamentul are ca rezultat apariția a două rețele ortogonale de linii perpendiculae cu o spațiere regulată. Acestea pot fi identificate mai distinct în imaginile cu contrast Z, care pot fi observate în insetul din Fig. IV.1b, indicând prezența zonelor îmbogățite cu oxigen.^[196] La o scară mărită se poate vedea modificarea fațetelor cu margini ascuțite și zone neregulate (tipice unor suprafețe tratate chimic) observate înainte de aplicarea tratamentului laser (Fig. IV.1c) în suprafețe rotunjite, indicând un proces de solidificare a topiturii (Fig. IV.1d).

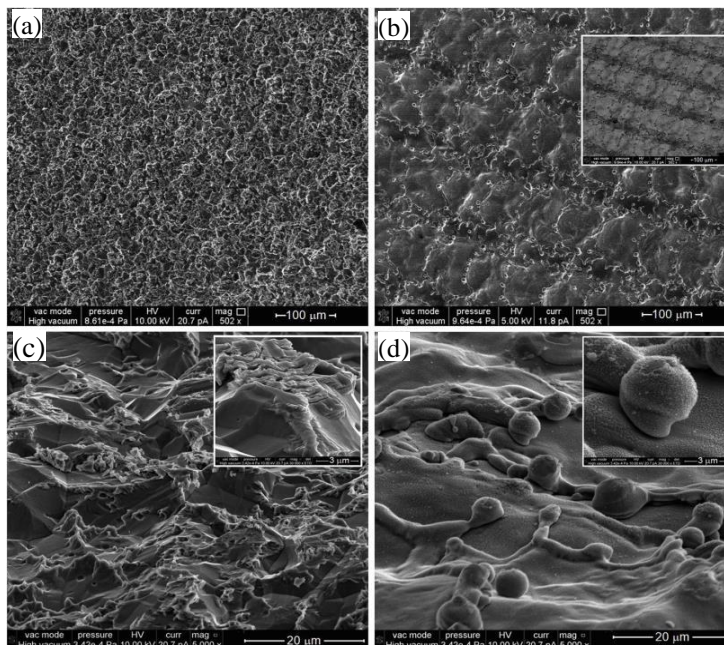


Fig. IV.1 Imagini SEM ale suprafeței oxidului de titan înainte (a,c) și după (b,d) tratamentul laser. Inseturi: (b) imaginea Z-contrast corespunzătoare; (c), (d) imagini locale mărite

IV.4 Efectul tratamentului laser asupra compoziției chimice de suprafață.

Efectul tratamentului cu laser asupra compoziției chimice de la suprafața probelor acoperite cu oxid de titan a fost, de asemenea, explorat prin măsurători XPS iar rezultatele sunt ilustrate de spectrele din Fig. IV.2. S-a observat că înainte de tratament, spectrul deconvolutat Ti 2p prezintă un dublet foarte intens (BE 458,7 și 464,4 eV) caracteristic prezenței TiO₂ și două suplimentare (BE 454.1 și 460.5 eV și BE 456.3 și 461,7 eV), mult mai mici atribuite titanului metalic și suboxidilor de Ti.^[197] În ceea ce privește concentrația relativă de suprafață, dioxidul de titan predomină în mare măsură (90,3%), în timp ce concentrațiile de Ti și suboxizi de titansunt semnificativ mai mici (4,7% și respectiv 5,0%). Așa cum este arătat în Fig. IV.2b, pentru suprafața tratată cu laser, măsurătorile XPS au evidențiat doar prezența TiO₂. Acest lucru sugerează că procesul de topire-solidificare indus de laser a condus și la oxidarea în continuare a cantităților mici de specii de titan cu stări de oxidare maiscăzute.

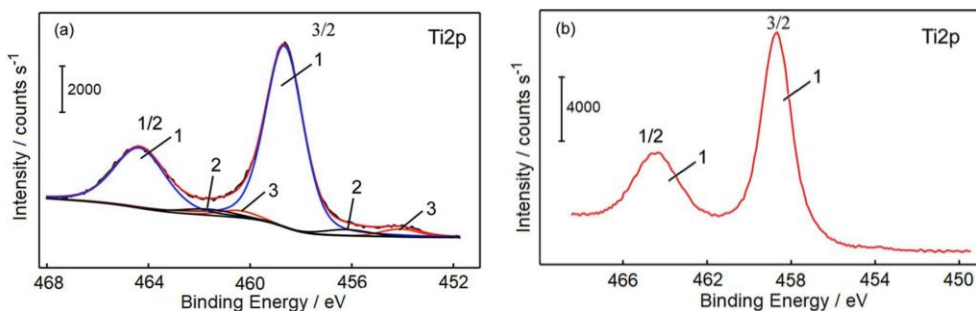


Fig. IV.2 Spectrele XPS de înaltă rezoluție înregistrate pentru regiunea Ti 2p pentru N-TiO₂ (a) și LT-TiO₂ (b) fitate cu funcția Voigt și atribuite Ti⁴⁺ (1), suboxidilor de titan (2) respectiv titanului metallic (3).

IV.5 Activitatea fotoelectrocatalitică a filmelor de oxid de titan

Activitatea fotocatalitică a filmelor de oxid de titan formate nativ (N-TiO₂) și a celor tratate cu laser (LT-TiO₂) a fost determinată într-o soluție de 0,1 M KNO₃ + 0,01 M HClO₄, într-un regim potențodinamic la viteza de baleiere de 10 mV s⁻¹, rezultatele obținute la iluminare UV intermitentă fiind prezentate în Fig. IV.3. După cum era de așteptat pentru semiconductorii de tip n, în ambele cazuri s-au înregistrat efecte fotoanodice și de asemenea s-a observat că tratamentul cu laser a dus la o îmbunătățire semnificativă a fotocurentului (curba 2 din Fig. IV.3).

În insetul din Fig. IV.3 este prezentat răspunsul tipic al curentului la întuneric înregistrat atât pentru N-TiO₂ (curba 1), cât și pentru LT-TiO₂ (curba 2) și s-a observat că, după tratamentul cu laser, curentul capacitiv în intervalul potențial 0,2- 0,4 V, crește cu cca. 33%. Această creștere poate fi atribuită îmbunătățirii suprafeței specifice a filmelor de oxid, observată în măsurătorile SEM (inseturile din Fig. IV.1c și IV.1d). De asemenea interesant este faptul că, așa cum demonstrează rezultatele din Fig. IV.3, în același interval de potențial fotocurentul înregistrat pentru LT-TiO₂ este de aproximativ două ori mai mare decât cel observat pentru N-TiO₂. Aceasta este o indicație clară a faptului că îmbunătățirea fotocurentului nu este doar rezultatul creșterii rugozității suprafeței, ci se datorează și unei mai bune separări a purtătorilor de sarcină. Există motive să credem că speciile de suboxizi de Ti observate în spectrele XPS ale N-TiO₂ pot acționa ca centri de recombinare, având efecte dăunătoare asupra activității fotocatalitice.

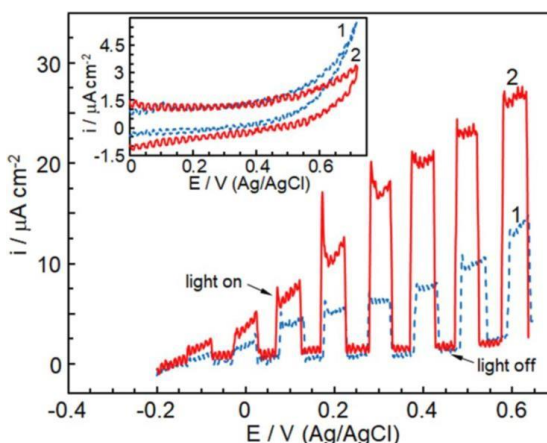


Fig. IV.3. Variația curentului cu potențialul (viteza de baleiere 10 mV s⁻¹) la iluminare UV intermitentă pentru electrozii N-TiO₂ (1) și LT-TiO₂ (2). Inset: Voltamograme înregistrate la întuneric pentru N-TiO₂ (1) și LT-TiO₂ (2). Soluție: 0.1 M KNO₃ + 0.01 M HClO₄

IV.6 Analiza morfologiei și compoziției chimice de suprafață a sistemelor Pt/N-TiO₂ și Pt/LT-TiO₂

Ambele structuri N-TiO₂ și LT-TiO₂ au fost utilizate în continuare ca substraturi pentru depunerea electrochimică a platinei iar morfologia particulelor depuse a fost determinată prin măsurători SEM, rezultatele fiind prezentate în Fig. IV.4. S-a observat că, atunci când sunt depuse pe electrodul N-TiO₂, majoritatea particulelor sunt de dimensiuni relativ mari, fiind cuprinse între 250÷400 nm și tind să se aglomereze, ducând la formarea clusterelor (Fig. IV.4a). În schimb, așa cum ilustrează Fig. IV.4b, utilizarea unui substrat tratat cu laser permite obținerea nu numai a unui material cu o distribuție mai uniformă, dar și o dimensiune medie semnificativ mai mică a particulelor de Pt, de aproximativ 75 nm. S-a observat faptul că procesul de topire-solidificare indus de laser are ca rezultat formarea unor micro-fisuri pe suprafață însă acest lucru nu trebuie să ne îngrijoreze, deoarece aceste crăpături sunt doar superficiale și nu ajung la suprafața titanului, așa cum demonstrează spectrul XPS al electrodului LT-TiO₂ (Fig. IV.2b).

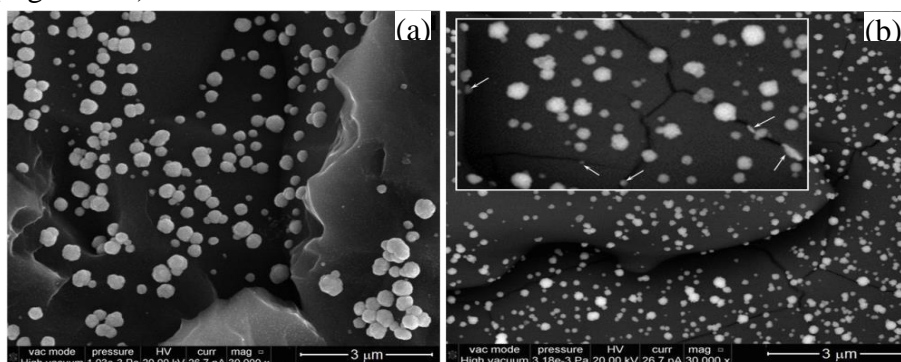


Fig. IV.4 Imaginile SEM înregistrate după stabilizarea electrozilor Pt/N-TiO₂ (a) și Pt/LT-TiO₂ (b). Platina depusă ($\mu\text{g cm}^{-2}$): a) 15.7; b) 15.4. Inset: indicarea prin săgeți a particulelor de platină depuse în fisurile de pe suprafața electrodului Pt/LT-TiO₂

O posibilă explicație pentru dimensiunea mai mare și dispersia mai puțin omogenă a particulelor de Pt pe suprafața electrozilor Pt/N-TiO₂ poate fi furnizată observând că, înainte de tratamentul cu laser, suprafața titanului prezintă un număr mare de muchii ascuțite acest lucru fiind evidențiat în Fig. IV.1c. Astfel se poate spune că în timpul etapei inițiale de depunere a platinei densitatea curentului va fi mai mare pe muchiile substratului, ceea ce va favoriza în mod evident procesul, iar depunerea ulterioară va decurge mai ușor pe platina deja depusă decât pe suprafața oxidului de titan mai puțin conductor. Aceasta va duce la formarea de agregate mai mari. Dimpotrivă, suprafața electrodului LT-TiO₂ este lipsită de astfel de probleme deoarece, după cum au relevat măsurătorile SEM și XPS, în urma tratamentului cu laser rezultă o suprafață oxidică mai uniformă și cu o compoziție chimică omogenă.

IV.7 Activitatea electrochimică a electrozilor de TiO₂ modificați cu nanoparticule de platină

Activitatea electrochimică a electrozilor modificați cu nanoparticule de Pt a fost determinată prin voltametrie ciclică într-o soluție de 0,1 M KNO₃ + 0,01 M HClO₄ la viteza de baleiaj de 20 mV s⁻¹. În insetul din Fig. IV.6 sunt prezentate

răspunsurile voltametrice înregistrate după stabilizare, atât pentru electrodul Pt/N–TiO₂ (curba 1), cât și pentru Pt/LT–TiO₂ (curba 2), forma acestora indicând un comportament caracteristic platinei în medii acide. De asemenea, este demn de remarcat faptul că, pentru electrodul Pt/LT–TiO₂, picul apărut la baleiajul în sens catodic (care precede adsorbția hidrogenului) este deplasat anodic cu cca. 100 mV, spre deosebire de cazul electrocului Pt/N–TiO₂. Acest lucru indică faptul că, atunci când platina este depusă pe un substrat tratat cu laser, oxizi de Pt formați în timpul scanării anodice directe sunt mai puțin stabili și vor suferi mai ușor reduceri electrochimice.

Pentru a evalua influența tratamentului cu laser al substratului TiO₂ asupra activității electrocatalitice a platinei depuse, s-a investigat prin voltametrie ciclică oxidarea anodică a metanolului, în Fig. IV.6 fiind prezentate răspunsurile înregistrate în timpul celui de-al cincilea ciclu atât pentru Pt/N–TiO₂ (curba 1), cât și Pt/LT–TiO₂ (curba 2). Cum era de așteptat, voltamograma pentru oxidarea metanolului la electrodul Pt/LT–TiO₂ prezintă două picuri anodice bine definite: un pic pe ramura anodică (situat la aproximativ 0,55 V) corespunzător oxidării metanolului pe platina oxidată și altul, pe ramura de întoarcere, având potențialul de pic de cca 0,35 V, de obicei atribuit eliminării de pe suprafața Pt (mai mult sau mai puțin lipsită de oxid) a speciilor carbonice parțial oxidate formate în timpul scanării anodice.^[202] Pentru electrodul Pt/N–TiO₂ (curba 1 din Fig. IV.6), forma voltamogramei, potențialele de pic mai mari și picul slab definit apărut în timpul baleiajului direct (potențial de pic cca 0,74 V) indică o cinetică mai lentă pentru oxidarea metanolului. O posibilă explicație pentru acest comportament constă în dimensiunea medie mai mare a particulelor de platină, deoarece oxidarea metanolului este favorizată semnificativ de dimensiunile mai mici ale particulelor, în timp ce particulele mai mari sunt pe deplin active doar la potențiale mai ridicate.^[113; 203]

De asemenea s-a constatat că la valori mai mari de cca. 0,8 V ale potențialelor (care sunt, totuși, de interes limitat pentru aplicații practice) voltamograma înregistrată pentru electrodul Pt/LT–TiO₂ (curba 2 din Fig. IV.6) a prezentat un pic suplimentar în jurul a 0,9 V care ar putea fi atribuit oxidării monoxidului de carbon legat linear de particulele de Pt,^[204] acest proces având loc în timpul evoluției incipiente a oxigenului și conducând la formarea CO₂.^[205]

Un criteriu frecvent utilizat pentru evaluarea activității pentru oxidarea metanolului a electrocatalizatorilor pe bază de platină este raportul dintre densitățile

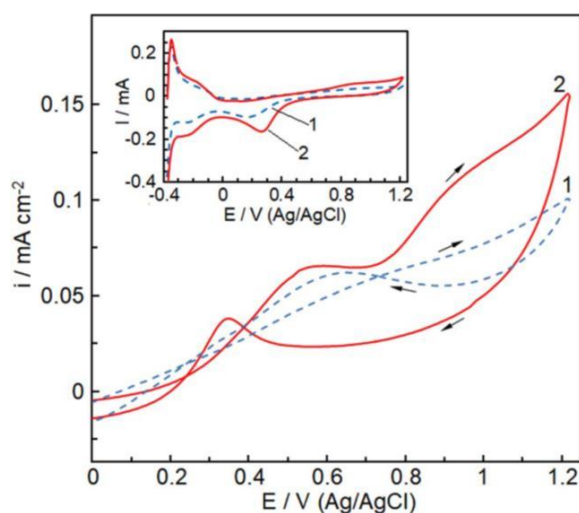


Fig. IV.6 Voltamogramele ciclice caracteristice înregistrate pentru electrozii de Pt/N–TiO₂ (1) și Pt/LT–TiO₂ (2) pentru al cincilea ciclu de baleiaj în soluție de 0.1 M KNO₃ + 0.01 M HClO₄ + 2.25 M CH₃OH la viteza de 20 mV s⁻¹. Inset: Răspunsurile voltametrice corespunzătoare înregistrate în absența metanolului.

de curent (i_f/i_r) corespunzătoare picurilor apărute pe cele două sensuri de baleiaj (direct și invers). Astfel o valoare mai mare a raportului indică o rezistență mai bună la dezactivare prin adsorbție puternică de specii carbonice intermediare. În cazul de față, după cum indică fig. IV.6, raportul i_f/i_r pentru Pt/N-TiO₂ este de aproape 0,8, în timp ce utilizarea unui substrat tratat cu laser a dus la o valoare de cca. 1.5. Aceasta este o dovadă clară a unei rezistențe mai bune la dezactivare în timpul oxidării metanolului pentru electrodul de Pt/LT-TiO₂.

IV.8 Oxidarea anodică a metanolului la Pt/LT-TiO₂, proces fotoasistat

Pentru a evalua beneficiile utilizării platinei pe suport de TiO₂ tratat cu laser pentru aplicații în domeniul celulelor de combustibil, au fost efectuate experimente cronoamperometrice în prezența CH₃OH 3 M, prin aplicarea unui potențial constant de 0,5 V. După cum este ilustrat în curbele din Fig. IV.7, iradierea UV a suprafeței electrodului Pt/LT-TiO₂ are ca rezultat o creștere semnificativă a curentului de oxidare a metanolului.^[206]

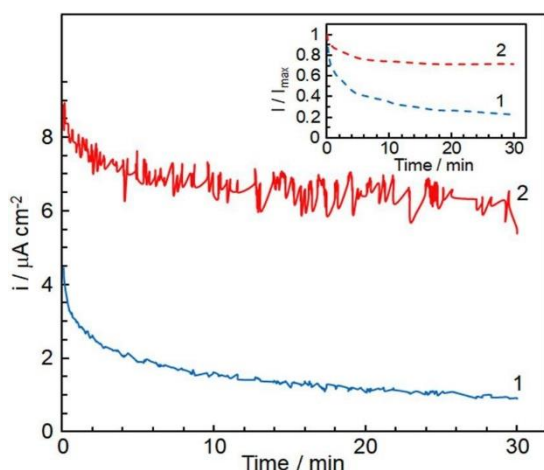


Fig. IV.7 Măsurătorile cronoamperometrice înregistrate pentru oxidarea metanolului în soluție de 0.1 M KNO₃ + 0.01 M HClO₄ + 3.0 M CH₃OH pentru electrodul Pt/LT-TiO₂ la întuneric (1) și sub radiație UV (2). Inset: Dependența de timp a curentului de oxidare normalizat la valoarea maximă.

Pentru a pune mai bine în perspectivă aceste rezultate, în insetul din Fig. IV.7 se prezintă dependența de timp a curentului de oxidare normalizat față de valoarea sa maximă (i/i_{max}). S-a constatat că după 30 de minute de polarizare continuă în întuneric rezultă o scădere a curentului la cca. 20% din valoarea inițială (curba 1 din inserția din Fig. IV.7) în timp ce, sub iradiere UV această scădere este mai puțin semnificativă (până la aproximativ 70% din valoarea curentului maxim).^[207]

Este important de reținut că marea majoritate a sistemelor Pt/TiO₂ relevante pentru aplicații în celule de combustibil constau din platină depusă pe particule de oxid de titan, cu o suprafață activă ridicată și adecvate utilizării în sisteme de electrod membranare.^[176] Obținerea unor astfel de sisteme implică de obicei depunerea chimică a platinei, care ar putea să nu

asigure întotdeauna un contact electric metal-oxid foarte bun. Având în vedere acest lucru, putem susține faptul că este mai avantajos să se depună platină electrochimic, ca în lucrarea de față, astfel asigurându-ne că tot metalul nobil este în contact electric direct cu substratul de oxid de titan și, prin urmare, poate fi în principiu activ electrochimic.

Capitolul V “Performanțele ca suport pentru electrocatalizatori ale compozitelor grafenă-pulbere de diamant conductor”^[216]

V.1 Grafena ca suport pentru electrocatalizatori

Utilizarea cu succes a diferitelor forme de carbon în numeroase aplicații electrochimice a marcat o etapă importantă în căutarea extinsă de materiale de electrod extrem de performante. În multe cazuri s-a constatat că materialele din carbon cum sunt grafenele le depășesc pe cele pe bază de metale nobile, în principal datorită avantajelor notabile, cum ar fi o bună activitate electrocatalitică pentru diferite procese redox, fereastră largă de potențial, stabilitate mecanică și electrochimică satisfăcătoare și nu în ultimul rând un raport costuri-eficiență optim.^[217] Cu toate acestea, a fost observat destul de des că, atât din punct de vedere al suprafeței specifice cât și al activității electrochimice, performanțele electrozilor modificaliți cu grafenă prin *drop-casting* nu sunt la fel de notabile ca cele obținute prin modificarea cu un singur strat.^[228; 229] Motivul principal al acestui comportament pare să fie faptul că astfel de electrozi sunt obținuți de obicei prin simpla imobilizare a materialului grafenic pe un anumit substrat conductor și, datorită interacțiunilor van der Waals, foile de grafenă tind să se aglomereze putându-se chiar reordona sub formă de particule de grafit. Această agregare nu are ca rezultat doar o suprafață activă mai mică, ci duce și la o scădere a accesibilității centrilor de reacție situați pe muchiile planelor,^[229] care sunt mult mai activi pentru procesele redox decât cei aflați pe planele bazale.^[230]

Una dintre cele mai utilizate abordări pentru a atenua astfel de probleme este utilizarea *distanțierilor*, care sunt de fapt diferite tipuri de nanoparticule, introduse în mod intenționat între straturile de grafenă pentru a preveni agregarea lor. O diferență de aceasta este picurarea a unei suspensii de grafenă în amestec cu pulbere sau nanotuburi de carbon care a condus, de asemenea, la un grad semnificativ de separare a straturilor, cu efecte benefice asupra eficienței transportului de ioni pe suprafața grafenei.^[241; 242]

Aceste rezultate ne-au determinat să investigăm măsura în care pulberea de diamant conductor dopat cu bor (BDDP) poate fi folosită în același scop, o astfel de abordare fiind promițătoare nu numai prin caracteristicile deosebite ale diamantului conductor,^[243] ci și prin faptul că doparea diamantului se poate realiza destul de ușor prin costuri scăzute și nu în ultimul rând faptul că particulele de diamant sunt disponibile comercial,^[244; 245] astfel obținerea de BDDP se poate realiza destul de simplu.

V.2 Obținerea electrozilor de lucru

Pentru lucrarea de față s-a utilizat grafenă (GR) disponibilă comercial (Goodfellow), în timp ce pulberea de diamant conductor (BDDP) a fost preparată la Tokyo University of Science prin depunerea chimică din stare de vapori în plasmă a unui strat de diamant dopat cu bor pe o pulbere de diamant natural. S-a amestecat un eșantion de grafen (6 mg) cu 30 μL soluție Nafion (5%) și 970 μL alcool izopropilic, suspensia obținută fiind sonicată timp de o oră. Procedura similară a fost urmată prin

utilizarea unui amestec GR-BDDP (5:1). Pentru a pregăti electrozii de lucru, s-au picurat cantități adecvate din suspensiile de mai sus pe substraturi care au constatat din filme de diamant policristalin crescute pe plăcuțe de siliciu. După uscarea în aer la temperatura camerei, unii dintre electrozii modificați au fost folosiți ca suport pentru depunerea de platină, efectuată dintr-o soluție de 0,5 M H_2SO_4 + 4,8 mM H_2PtCl_6 , prin aplicarea unor impulsuri potențiostatice consecutive la un potențial aplicat de - 0.15V timp de 5s pentru fiecare impuls, cantitatea de platină depusă fiind apoi calculată, pentru ambele tipuri de electrozi, prin integrarea sarcinilor anodice din timpul depunerii.

Experimentele electrochimice au fost efectuate în condiții de dezaerare, într-o celulă de sticlă convențională cu trei electrozi la temperatura camerei, cu ajutorul unui potențiostat PAR 273A, contra-electrodul fiind constituit dintr-un sită de platină iar ca referință utilizându-se un electrod Ag/AgCl în soluție saturată de KCl. Pentru măsurătorile de oxidare anodică a CO, soluția de electrolit (0,5 M H_2SO_4) a fost dezaerată prin barbotare de Ar timp de 30 min, apoi CO a fost introdus în soluție timp de 15 min, pentru a permite adsorbția lui. Înainte de începerea măsurătorilor de voltametrie ciclică, soluția a fost din nou tratată cu argon timp de 30 min pentru a îndepărta CO dizolvat iar pe întreaga perioadă de barbotare electrodul a fost menținut la un potențial aplicat de -0,25 V.

V.3 Caracterizarea compozitului GR-BDDP și a componentelor individuale

Spectroscopia Raman este una dintre cele mai puternice tehnici de studiu a structurii materialelor carbonice. Fiecare tip de carbon alotrop poate fi identificat într-un spectru Raman (RS) prin caracteristicile sale specifice. În Fig. V.1 sunt prezentate spectrele Raman ale grafenei (GR), pulberii de diamant dopat cu bor (BDDP) și a substratului de film de diamant (BDD)

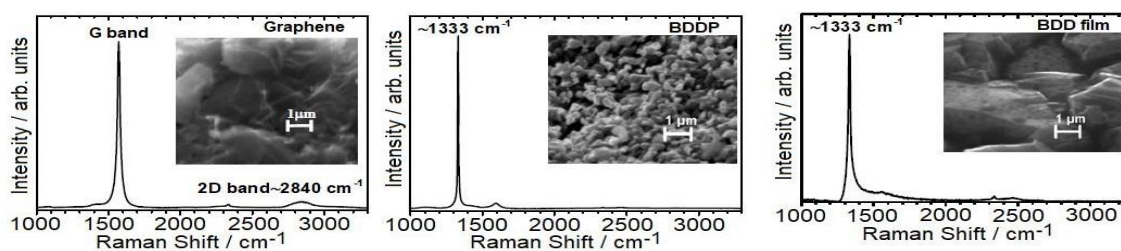


Fig. V.1 Spectrele Raman și imaginile SEM corespunzătoare grafenei (GR), pudrei dediamant dopat cu bor (BDDP) și filmului de diamant nemodificat (BDD)

V.4 Efectul adăugării pudrei de diamant dopat cu bor

Pentru a verifica efectul adăugării de BDDP asupra compoziției chimice de suprafață a electrozilor modificați cu grafen au fost efectuate măsurători XPS, Fig.V.3 prezintă spectre caracteristice înregistrate pentru GR (Fig. V.3a) și GR-BDD (Fig.V.3b).

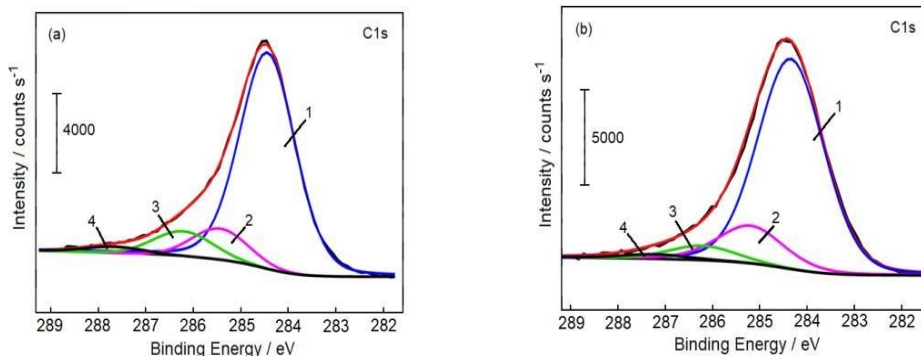


Fig. V.3 Spectrele XPS înregistrate pentru GR (a) respectiv GR-BDDP (b) fitate prin suprapunerea curbelor Gauss-Lorentz atribuite: carbonului sp^2 (1), carbonului sp^3 (2), C-O (3) și a grupelor C=O (4).

În ambele cazuri spectrele deconvolute prezintă patru picuri, cel mai mare, situat la 284,4 eV, fiind atribuit prezenței carbonului sp^2 din inelul de grafen C-C.^[256; 257] Al doilea pic, situat la 285,3 eV, indică prezența, chiar și în eșantionul GR, a unei anumite cantități de carbon sp^3 . Deși oarecum surprinzătoare, această caracteristică este în concordanță cu rezultatele anterioare din literatura de specialitate care demonstrează că oxidul de grafen redus rămâne extrem de dezordonat^[258] și constă atât din specii de carbon sp^2 , cât și sp^3 , pozițiile picurilor XPS fiind deplasate la cca. 284,5 și respectiv cca. 285 eV. Alte două picuri au fost observate și atribuite carbonului legat de oxigen printr-o legătură simplă (C–O) și grupărilor carboxilate (C=O) situate la energii de legare de 286,3 și respectiv 287,6 eV.^[256] În ceea ce privește concentrația relativă de suprafață, speciile de carbon hibridizate sp^2 prevalează în ambele cazuri (78,8% pentru GR și 77,2% pentru GR-BDDP), în timp ce adăugarea pulberii de diamant conductor conduce la o creștere ușoară a conținutului de suprafață de carbon sp^3 (de la 10,2 % la 14,8%). S-a observat, de asemenea, că încorporarea BDDP determină o scădere deloc neglijabilă a concentrației de suprafață a grupărilor funcționale oxigenate, de la 8,8% la 6,5% pentru C–O și de la 2,2% la 1,5% pentru C=O.

V.5 Activitatea electrochimică a compozitului GR-BDDP

Pentru a evalua direct efectul prezenței pulberii de diamant conductor asupra activității electrochimice a electrozilor modificați cu grafenă, s-au efectuat experimente preliminare de voltametrie ciclică și rezultatele obținute atât cu GR cât și cu GR-BDDP au fost comparate. Răspunsurile voltametrice caracteristice ilustrate în Fig. V.4 arată că adăugarea de BDDP are ca rezultat nu doar un curent de pic ușor mai mare, ci și o scădere a separării picurilor anodic-catodic.

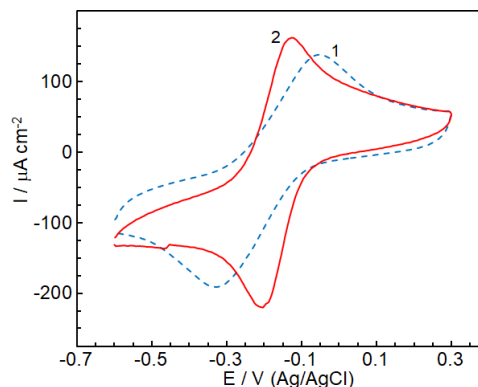


Fig. V.4 Voltamograme ciclice pentru GR (1) și GR-BDDP (2) în soluție de 1M KCl + 1 mM $Ru(NH_3)_6Cl_2$ (viteză de baleiaj 20 mV s^{-1})

Pentru a compara mai bine, din punct de vedere al morfologiei, cele două tipuri de electrozi a fost estimat și un factor de porozitate ce poate fi calculat prin următoarea formulă $P = k [I_p(500 \text{ mV s}^{-1}) / I_p(5 \text{ mV s}^{-1})]$, unde $I_p(500 \text{ mV s}^{-1})$ și $I_p(5 \text{ mV s}^{-1})$ sunt curenții depic anodic la vitezele de baleiaj corespunzătoare, în timp ce k reprezintă raportul $(5/500)^{1/2}$.^[260] Valorile P de 1,05 și 1,23 au fost determinate pentru cei doi electrozi GR și respectiv GR-BDDP, ceea ce indică faptul că adăugarea BDDP are ca rezultat o morfologie mai puțin compactă și, prin urmare, mai poroasă a stratului de carbon. Aceste observații sunt, de asemenea, în concordanță cu îmbunătățirea aparentă a activității electrocatalitice observate pentru GR-BDDP deoarece s-a demonstrat anterior că un factor de porozitate mai mare implică o separare mai mică între picuri.^[259]

V.6 Caracterizarea sistemelor hibride Pt/GR și Pt/GR-BDDP și activitatea lor electrocatalitică pentru reacția de oxidare a metanolului

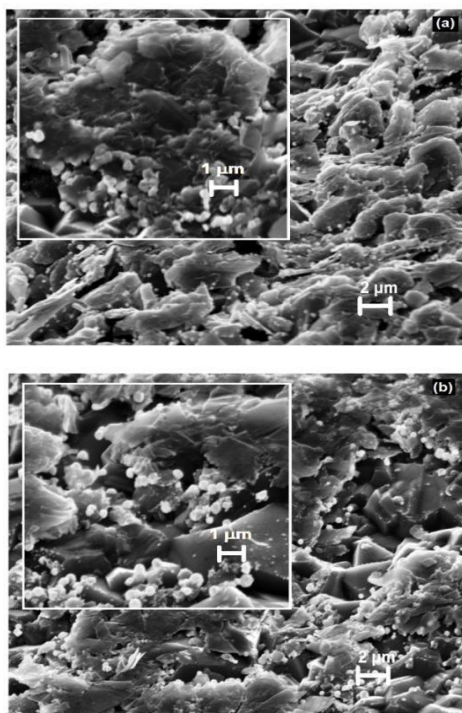


Fig. V.6 Imagini SEM pentru electrozii Pt/GR (a) și Pt/GR-BDDP (b)

Atât straturile de GR cât și cele de GR-BDDP au fost utilizate în continuare ca suport pentru electrodepunerea platinei, iar în Fig. V.6 sunt prezentate imaginile SEM ale electrozilor astfel obținuți. Se pare că pe suportul de grafenă particulele de platină sunt mai mici având o dimensiune medie, aproximativ 250 nm și sunt distribuite mai uniform (Fig. V.6a), în timp ce, pe substratul de GR-BDDP, se observă o creștere a tendinței de aglomerare care duce la dimensiunea medie mai mare de aproximativ 530 nm a particulelor de metalnobil (Fig. V.6b).

De asemenea, a fost interesant de remarcat faptul că, pentru Pt/GR-BDDP, separarea ușor mai bună a straturilor de grafenă promovează într-o oarecare măsură formarea de clustere pe marginile lor, deși particule mici de Pt sunt depuse și pe suportul de BDDP. Datorită acestei caracteristici, platina depusă constă în principal din agregate mai bine expuse, care ar trebui să fie, cel puțin în principiu, mai accesibile pentru compușii

activi electrochimic.

În prezent, cercetările ample efectuate pe electrocatalizatorii de platină depuși pe carbon sunt motivate în mare măsură de posibilitatea lor utilizare ca materiale de electrod active pentru sisteme de conversie a energiei, printre care celulele de combustibil cu metanol sunt probabil cele mai promițătoare. Cu toate acestea, o oxidare anodică eficientă a metanolului este adesea împiedicată de tendința marcată a platinei de a adsorbi puternic intermediarii de reacție (în special CO), ceea ce duce la „otrăvirea” electrocatalizatorului. Aceste motive ne-au determinat să investigăm oxidarea anodică a monoxidului de carbon adsorbit ireversibil, în absența CO

dizolvat (așa cum a fost prezentat în secțiunea experimentală), iar Fig. V.8 prezintă voltamogramele de stripping, corectate pentru curentul de fond, înregistrate atât pentru Pt/GR (curbele la și lb) și Pt/GR-BDDP (curba 2).

S-a observat, oarecum surprinzător, că în cazul electrozilor Pt/GR monoxidul de carbon nu este complet eliminat în timpul primului ciclu (curba 1a), iar oxidarea sa continuă chiar pe parcursul celui de-al doilea ciclu consecutiv (curba lb) acesta reprezentând cca. 24,6% din sarcina totală de stripping.

În Fig. V.8 se poate remarca faptul că, în timpul oxidării CO, a fost observat un singur pic destul de larg pentru Pt/GR-BDDP (curba 2), în timp ce la Pt/GR același proces duce la apariția a trei picuri, care sunt de cele mai multe ori atribuite prezenței mai multor tipuri de site-uri active pe care speciile de monoxid de carbon sunt legate diferit.^[264; 265] Desorbția monoxidului de carbon în cazul

electrodului Pt/GR pare să fie facilitată într-o anumită măsură, deoarece, după cum s-a estimat din integrarea sarcinilor de stripping din Fig. V.8, cca. 23% din CO este oxidat la valori de potențial mai mici decât cea corespunzătoare debutului aceluiași proces la Pt/GR-BDDP. Există motive pentru a crede că aceasta ar putea fi rezultatul cantității mai mari de specii Pt oxigenate, evidențiate în urma măsurătorilor XPS, care pot acționa ca donori de oxigen, promovând astfel desorbția oxidativă a monoxidului de carbon. Evident, în cazul de față acesta este doar un avantaj aparent, deoarece s-a observat că la electrodul Pt/GR procesul de desorbție a CO este împiedicat de morfologia particulară a substratului de grafenă.

Prin integrarea sarcinilor anodice din timpul oxidării CO atât pentru Pt/GR (curbele 1a și lb) cât și pentru Pt/GR-BDDP (curba 2) am estimat suprafețele active ale depunerii de Pt din cca. $19 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ și cca. $17 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, prin asumarea unei valori de $0,42 \text{ mC cm}^{-2}$ pentru suprafața netedă a platinei.^[266] Acest lucru nu a fost neașteptat deoarece, după cum au demonstrat măsurătorile SEM, utilizarea unui suport grafenic permite depunerea particulelor de Pt mai mici. Cu toate acestea, îmbunătățirea suprafeței specifice a platinei este mai puțin importantă decât s-ar fi așteptat pe baza diferenței de dimensiuni destul de mari între particulele depuse pe cele două substraturi, observate în urma măsurătorilor SEM. Acest lucru indică faptul că pentru Pt/GR-BDDP dimensiunea mai mare a particulelor de Pt este compensată într-o oarecare măsură de faptul că, datorită morfologiei suportului, acestea sunt mai accesibile soluției de electroliți.

Pentru a estima efectul adăugării de BDDP asupra performanțelor platinei pentru oxidarea electrochimică a metanolului, s-au efectuat experimente de voltametrie ciclică iar în Fig. V.9 sunt prezentate răspunsurile caracteristice pentru Pt/GR (curba 1) și Pt/GR-BDDP (curba 2) înregistrate în timpul celui de-al cincilea ciclu de baleiaj consecutiv. Măsurătorile au avut loc într-o soluție de $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 3,22 \text{ M CH}_3\text{OH}$ la viteza de baleiaj de 20 mV s^{-1} .

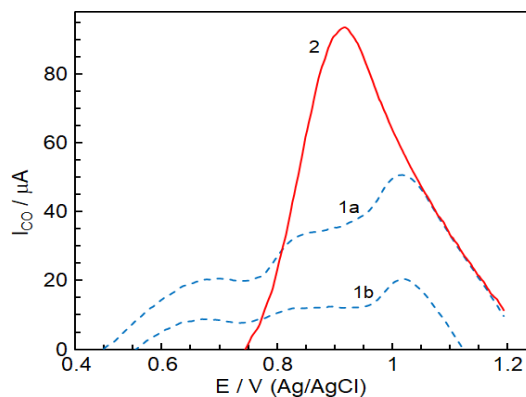


Fig. V.8 Voltamogramele procesului de îndepărtare a CO adsorbit, proces care are loc într-o soluție 0.5 M H_2SO_4 pentru Pt/GR (1) pe parcursul primului ciclu (a) și respectiv al celui de-al doilea (b) și în mod similar pentru electrodul Pt/GR-BDDP (2) la viteza de scanare de $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

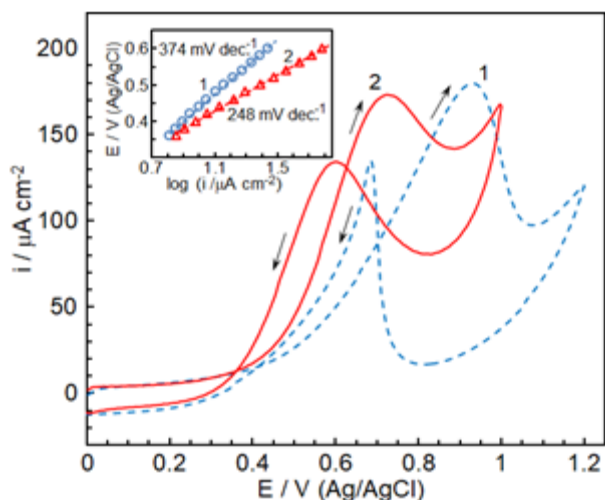


Fig. V.9 Voltamograme ciclice înregistrate în timpul celui de-al cincilea ciclu în soluție 0,5 M H_2SO_4 + 3,22 M CH_3OH cu viteza de scanare de 20 mV/s apentru electrodul Pt/GR (1) și Pt/GR-BDDP (2). Inset: măsurători de polarizare în regim staționar pentru oxidarea metanolului

normalizat la suprafața activă electrochimic a catalizatorului Pt așa cum a fost estimată în urma calculelor anterioare și s-a observat că, deși înălțimea picurilor corespunzătoare înregistrate pentru cele două tipuri de electrozi este similară, utilizarea unui substrat GR-BDDP are ca rezultat o deplasare catodică notabilă de aproximativ 200 mV a picului principal de oxidare. Acest comportament indică clar că structura mai puțin compactă a suportului indusă de adăugarea BDDP facilitează în mod semnificativ procesul general.

Pentru a obține o perspectivă mai bună asupra acestor informații, s-au efectuat, de asemenea, măsurători de polarizare în regim staționar, în aceeași soluție acidă conținând metanol, prin creșterea potențialului aplicat în trepte de 20 mV și așteptarea a 5 minute după fiecare aplicare pentru stabilizarea curentului. Din insetul din Fig. V.9 se pot observa pantele Tafel obținute de 374 mV decadă⁻¹ pentru Pt/GR respectiv 248 mV decadă⁻¹ pentru Pt/GR-BDDP. Se poate observa că prin utilizarea substratului GR-BDDP, panta pentru oxidarea metanolului este scăzută cu cca. 30%, ceea ce este un avantaj inerent al electrozului Pt/GR-BDDP. Este demn de remarcat faptul că, deși este oarecum ridicată, o pantă Tafel de 248 mV decadă⁻¹ nu este lipsită de interes practic, deoarece este încă în intervalul de 115-289 mV decadă⁻¹ raportat pentru catalizatorii convenționali PtRu.

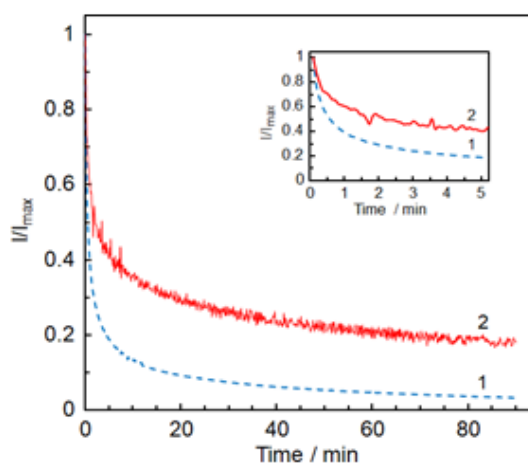


Fig. V.10 Cronoamperogramele pentru oxidarea metanolului în soluție 0,5 M H_2SO_4 și 3,22M CH_3OH pentru Pt/GR (1) și Pt/GR-BDDP (2). Potențial aplicat: (1) 0.710 V; (2) 0.570 V. Inset: cronoamperogramele înregistrate în primele minute ale procesului

Stabilitatea activității electrocatalitice a ambelor tipuri de electrozi a fost investigată prin cronoamperometrie iar în Fig. V.10 sunt ilustrate rezultatele măsurătorilor de polarizare pe termen lung efectuate în soluția de 0,5 M H₂SO₄ + 3,22 M CH₃OH. Pentru a asigura o bază fiabilă pentru comparație, experimentele au fost efectuate la potențialele corespunzătoare valorilor de semipic și anume 0,710 V pentru Pt/GR și respectiv 0,570 V pentru Pt/GR-BDDP, iar curentul de oxidare a metanolului a fost normalizat la valoarea sa maximă (I/I_{max}). Așa cum se poate observa din insetul din Fig. V.10, încă din primele minute ale electrolizei, curentul de oxidare scade mai brusc la electrodul Pt/GR și s-a observat că după 90 min de polarizare continuă, valoarea sa atinge cca. 3,5% din valoarea sa inițială, în timp ce la Pt/GR-BDDP scăderea este mai puțin marcantă curentul ajungând până la circa 18% din valoarea maximă. Pare rezonabil să presupunem că această sensibilitate mai scăzută la dezactivare este rezultatul faptului că îndepărtarea CO din site-urile Pt este facilitată de utilizarea suportului GR-BDDP, după cum demonstrează experimentele de stripping.

CONCLUZII GENERALE

Lucrarea de față a abordat posibilitatea utilizării ca suport al electrocatalizatorilor platinici a nanotuburilor de SiO₂, a straturilor subțiri de TiO₂ și a unor compozite diamant conductor-grafenă. În toate cazurile, înaintea elaborării materialelor de electrod multicomponent, s-au căutat metode cât mai directe care să asigure celor trei tipuri de suport proprietăți favorabile pentru utilizarea lor ca substrat pentru electrocatalizatorul platinic.

S-a observat astfel că tratarea termică în atmosferă de hidrogen a nanotuburilor de SiO₂ are ca rezultat o creștere de aproximativ patru ori a concentrației de suprafață a defectelor (și prin urmare a densității de centri activi) cu efecte pozitive evidente asupra activității electrochimice.

Experimentele vizând utilizarea ca suport a filmelor subțiri de TiO₂ formate spontan (în aer) pe suprafața titanului metalic au demonstrat că supunerea lor unui tratament laser moderat conduce nu numai la o creștere a rugozității (și deci a suprafeței electrochimic active) ci și la dispariția de pe suprafață a suboxizilor de titan care ar putea juca rolul unor centri de recombinare. Lipsa unor asemenea centri a avut ca efect o mai bună separare a purtătorilor de sarcină fotogenerați și prin urmare un mai important grad de fotoasistare.

În încercarea de a îmbunătăți eficiența ca suport pentru electrocatalizatori a straturilor de grafenă s-a recurs la înglobarea în acestea a unor cantități moderate de pudră de diamant conductor, proces prin care s-a asigurat atât o mai bună expunere a marginilor mai active ale planelor structurilor grafenice, cât și o porozitate sporită a stratului care aduce cu sine un efect electrocatalitic aparent.

Materialele investigate au fost utilizate, atât înainte cât și după tratamentele specifice de mai sus, ca suport pentru depunerea electrochimică a platinei, oxidarea anodică a metanolului fiind folosită ca reacție test pentru aprecierea performanțelor

electrocatalitice ale materialelor de electrod multicomponent obținute. Depunerea platinei pe cale electrochimică este cu deosebire avantajoasă deoarece asigură un bun contact electric suport-catalizator și o mai eficientă utilizare a metalului nobil, odată ce întreaga cantitate depusă va fi electrochimic activă.

Rezultatele au demonstrat că materialele multicomponent studiate prezintă proprietăți electrochimice și electrocatalitice promițătoare, ce le recomandă ca posibili înlocuitori în celulele de combustibil cu metanol ai electrocatalizatorilor Pt/C clasici. De exemplu, utilizarea sistemului Pt/SiO₂-NT-H permite oxidarea metanolului cu pante Tafel cuprinse între 116 și 220 mV/decadă, valori comparabile cu acelea înregistrate pentru electrocatalizatori de tip PtRu, Pt-IrO₂ sau Pt-Co₃O₄. În termeni de fiabilitate, înlocuirea suportului carbonic cu unul pe bază de oxid de siliciu ar putea conduce, datorită stabilității sale chimice și electrochimice deosebite, la o durată de funcționare mai mare și deci la o utilizare mai judicioasă a metalului nobil.

S-a observat de asemenea că tratamentul laser la care au fost supuse filmele de TiO₂ înaintea depunerii platinei conduc la o mai bună activitate electrocatalitică a metalului nobil și la o mai mare rezistență la otrăvire cu CO, ca efect combinat al mai multor factori: o dimensiune mai mică a particulelor, un contact electric Pt-TiO₂ mai bun și o concentrație crescută a grupărilor de suprafață ce conțin oxigen, acestea putând acționa ca donori de oxigen favorizând astfel desorpția oxidativă a intermediarilor de reacție.

Utilizarea ca material de electrod pentru oxidarea metanolului a compozitelor de tip Pt/GR-BDDP a condus la rezultate încurajatoare în termeni de activitate electrocatalitică și rezistență la dezactivare, cel mai probabil datorită faptului că porozitatea mai mare a materialului multicomponent favorizează accesul speciilor din soluție.

Bibliografie selectivă

- [94] N. Spataru, C. Anastasescu, M. M. Radu, I. Balint, C. Negrila, T. Spataru, A. Fujishima, The improvement of SiO₂ nanotubes electrochemical behavior by hydrogen atmosphere thermal treatment, **2018**, *Applied Surface Science*, Vol. 444, p.p. 216–223
- [95] Xiao, L. Zhang, G. Meng, X. Tian, H. Zeng, M. Fang. High density aligned nanowire arrays: microscopic imaging of the unique growth style and their ultraviolet light emission properties, **2006**, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110, pp. 15724-15728.
- [96] J. Wang, P.V.A. Pamidi, D.S. Park. Sol-gel-derived metal-dispersed carbon composite. Amperometric biosensors. **1997**, *Electroanalysis*, Vol. 9, pp. 52-55.
- [97] F. Montilla, M. A. Cotarelo, E. Morallon. Hybrid sol-gel-conducting polymer synthesized by electrochemical insertion: tailoring the capacitance of polyaniline. **2009**, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 19, pp. 305-310.
- [98] D. Salinas-Torres, F. Montilla, F. Huerta, E. Morallon. All electrochemical synthesis of polyaniline/silica sol-gel materials. **2011**, *Electrochimica Acta*, Vol. 56, pp. 3620-3625.
- [99] A. Gamero-Quijano, F. Huerta, D. Salinas-Torres, E. Morallon, F. Montilla. Electrocatalytic performances of SiO₂-SWCNT nanocomposites prepared by electroassisted deposition. **2013**, *Electroanalysis*, Vol. 4, pp. 259-266.
- [100] A. Gamero-Quijano, F. Huerta, D. Salinas-Torres, E. Morallon, F. Montilla. Enhancement of the electrochemical performance of SWCNT dispersed in a silica sol-gel matrix by reactive insertion of a conducting polymer. **2014**, *Electrochimica Acta*, Vol. 135, pp. 114-120.
- [101] Y. Ren, H. Wei, X. Huang, J. Ding. Facile synthesis of SiO₂@C@graphene composites as anode material for lithium ion batteries. **2014**, *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 9, pp. 7784-7794.
- [102] T. Spataru, T. Kondo, C. Anastasescu, I. Balint, P. Osiceanu, C. Munteanu, N. Spataru, A. Fujishima. Silica veils-conductive diamond powder composite as a new propitious substrate for platinum electrocatalysts. **2017**, *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 21, pp. 1007-1014.
- [103] K. Gong, M. Zhang, Y. Yan, L. Su, L. Mao, S. Xiong, Y. Chen. Sol-gel derived ceramic-carbon nanotube nanocomposite electrodes: tunable electrode dimension and potential electrochemical applications. **2004**, *Analytical Chemistry*, Vol. 76, pp. 6500-6505.
- [104] L. Skuja, Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silico dioxide. **1998**, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 239, pp. 16-48.
- [105] S. S. Nekrashevich, V. A. Gritsenko, Electronic structure of silicon dioxide (a review), , **2014**, *Physics of the Solid State*, Vol. 56, pp. 207–222.
- [106] F. Agullo-Lopez, A. Climent-Font, A. Munoz-Martin, J. Olivares, A. Zucchiatti, Ion beam modification of dielectric materials in the electronic excitation regime: cumulative and exciton model, **2016**, *Progress in Materials Science*, Vol. 76, pp. 1–58.
- [107] V. Ryabchuk, Photophysical processes related to photoadsorption and photocatalysis on wide band gap solids: a review, **2004**, *International Journal of Photoenergy*, Vol. 6, pp.95–113.
- [108] Y. G. Andreev, P. G. Bruce, Demonstrating structural deformation in an inorganic nanotube, **2008**, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 130, pp. 9931–9934.

- [109] C. Anastasescu, M. Zaharescu, D. Angelescu, C. Munteanu, V. Bratan, T. Spataru, C. Negrila, N. Spataru, I. Balint, Defect-related light absorption, photoluminescence and photocatalytic activity of SiO₂ with tubular morphology, **2017**, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. C 159, pp. 325–335.
- [114] N. Spataru, K. Tokuhira, C. Terashima, I. Sutanto, D. A. Tryk, S. M. Park, A. Fujishima, Electrochemical behavior of cobalt oxide films deposited at conductive diamond electrodes, **2003**, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 150, pp. E337–E341.
- [115] N. Spataru, X. T. Zhang, T. Spataru, D. A. Tryk, A. Fujishima, Anodic deposition of RuO_x·nH₂O at conductive diamond films and conductive diamond powder for electrochemical capacitors, **2008**, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 155, pp. D73–D77.
- [116] T. Spataru, M. Marcu, N. Spataru, Electrocatalytic and photocatalytic activity of Pt-TiO₂ films on boron-doped diamond substrate, **2013**, *Applied Surface Science*, Vol. 269, pp. 171–174.
- [117] Y. S. Chaudhary, J. Ghatak, U. M. Bhatta, D. Khushalani, One-step method for self-assembly of metal nanoparticles onto faceted hollow silica tubes, **2006**, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 16, pp. 3619–3623.
- [118] D. Wang, Y. Li, Z. Lin, B. Qiu, L. Guo, Surface-enhanced electrochemiluminescence of Ru@SiO₂ for ultrasensitive detection of carcinoembryonic antigen, **2015**, *Analytical Chemistry*, Vol. 87, pp. 5966–5972.
- [119] J. Goldberger, R. Fan, P. Yang, Inorganic nanotubes: a novel platform for nanofluids. **2006**, *Accounts of Chemical Research*, Vol. 39, pp. 239–248.
- [126] H. Yoshida, Silica-based quantum photocatalysis for selective reactions. **2003**, *Solid State and Materials Science*, Vol. 7, pp. 435–442.
- [127] L. Yuliaty, T. Hattori, H. Yoshida, Highly dispersed magnesium oxide species on silica as photoactive sites for photoinduced direct methane coupling and photoluminescence, **2005**, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 7, pp. 195–201.
- [128] F. J. Grunthaner, P. J. Grunthaner, R. P. Vasquez, B. F. Lewis, J. Mesergian, Local atomic and electronic structure of oxide/GaAs and SiO₂/Si interfaces using high-resolution XPS, **1979**, *Journal of Vacuum Science and Technology*, Vol. 16, pp. 1443–1453.
- [129] A. Thogersen, J. H. Selj, E. S. Marstein, Oxidation effects on graded porous silicon anti-reflection coatings, **2012**, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 159, pp. 276–281.
- [130] Y. Ikuta, K. Kajihara, M. Hirano, Sh. Kikugawa, H. Hosono, Effects of H₂ impregnation on excimer-laser-induced oxygen-deficient center formation in synthetic SiO₂ glass, **2002**, *Applied Physics Letters*, Vol. 80, pp. 3916–3918.
- [138] X. Lu, J. Hu, J. S. Foord, Q. Wang, Electrochemical deposition of Pt-Ru on diamond electrodes for the electrooxidation of methanol, **2011**, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 654, pp. 38–43.
- [139] G. Wu, L. Li, B. Q. Xu, Effect of electrochemical polarization of PtRu/C catalysts on methanol electrooxidation, **1999**, *Electrochimica Acta*, Vol. 50, pp. 1–10.
- [140] X. Lu, J. Hu, J. S. Foord, Q. Wang, Electrochemical deposition of Pt-Ru on diamond electrodes for the electrooxidation of methanol, **2011**, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 654, pp. 38–43.

- [141] T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, Methanol electrooxidation on a colloidal PtRu-alloy fuel-cell catalyst, **1999**, *Electrochemistry Communications*, Vol. 1, pp. 1-4.
- [142] C. Roth, N. Martz, F. Hahn, J. M. Leger, C. Lamy, H. Fuess, Characterization of differently synthesized Pt-Ru fuel cell catalysts by cyclic voltammetry, FTIR spectroscopy and single cells. E, **2002**, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 149, pp. 433-439.
- [146] M. M. Radu, N. Becherescu, T. Spataru, P. Osiceanu, M. A. Mihai, J. M. Calderon-Moreno, N. Spataru, A. Fujishima, Improved suitability as catalyst support and more efficient charge carrier separation of native air-formed TiO₂ films by mild laser treatment, **2019**, *Journal of Power Sources*, 437, 226921
- [147] K. Kordesch, G. Simander, Fuel Cells and Their Applications, **1996**.
- [148] H. A. Gasteiger, J. Garche, In Handbook of Heterogeneous Catalysis, **2008**, p. 3084.
- [149] N. Spataru, X. Zhang, T. Spataru, D. A. Tryk, A. Fujishima, Platinum, electrodeposition on conductive diamond powder and its application to methanol oxidation in acid media, B, **2008**, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 155, pp. 264-269.
- [161] J. V. Macpherson, J. P. Gueneau de Mussy, J. L. Delplancke, High-resolution electrochemical, electrical, and structural characterization of a dimensionally stable Ti/TiO₂/Pt electrode, B, **2002**, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 149, pp. 306-313.
- [190] J. W. Schultze, M. M. Lohrengel, Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research, **2000**, *Electrochimica Acta*, Vol. 45, pp. 2499-2513.
- [191] S. Proch, S. Yoshino, N. Takahashi, S. Kosaka, K. Kodama, Y. Morimoto, CO-terminated Pt/Au codeposition on titania nanotube arrays (TNAs), **2017**, *Electrocatalysis*, Vol. 8, pp. 480-491.
- [192] S. Proch, S. Yoshino, N. Takahashi, J. Seki, S. Kosaka, K. Kodama, Y. Morimoto, The native oxide on titanium metal as a conductive model substrate for oxygen reduction reaction studies, **2018**, *Electrocatalysis*, Vol. 9, pp. 608-622.
- [193] S. Trasatti, Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine, **1984**, *Electrochimica Acta*, Vol. 29, pp. 1503-1512.
- [194] A. D. Battisti, G. Lodi, M. Cappadonia, G. Battaglin, R. Kotz, Influence of the valve metal oxide on the properties of ruthenium based mixed oxide electrodes: II. RuO₂/TiO₂ coatings, **1989**, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 136, pp. 2596-2598.
- [195] K. W. Kim, E. H. Lee, J. S. Kim, K. H. Shin, K. H. Kim, Effect of an etching Ti substrate on a catalytic oxide electrode, B, **2001**, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 148, pp. 111-115.
- [196] T. Prikhna, A. P. Shapovalov, G. E. Grechnev, V. G. Boutko, A. A. Gusev, A. V. Kozyrev, M. A. Belogolovskiy, V. E. Moshchil, V. B. Sverdun, Formation of nanostructure in magnesium diboride based materials with high superconducting characteristics, **2016**, *Low Temperature Physics*, Vol. 42, pp. 380-394.
- [197] A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, S. W. Gaarenstroom, C. J. Powell, NIST X-ray photoelectron spectroscopy database. NIST standard reference database 20, **2012**.
- [202] J. N. Tiwari, R. N. Tiwari, G. Singh, K. S. Kim, Recent progress in the development of anode and cathode catalysts for direct methanol fuel cells, **2013**, *Nano Energy*, Vol. 2, pp. 553-578.

- [203] J. J. Pietron, M. B. Pomfret, C. N. Chervin, J. W. Long, D. R. Rolison, Direct methanol oxidation at low overpotentials using Pt nanoparticles electrodeposited at ultrathin conductive RuO₂ nanoskins, **2012**, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 22, pp. 5197-5204.
- [204] G. Q. Lu, W. Chrzanowski, A. Wieckowski, Catalytic methanol decomposition pathways on a platinum electrode, **2000**, *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 104, pp. 5566-5572.
- [205] T. Iwasita, Electrocatalysis of methanol oxidation, **2002**, *Electrochimica Acta*, Vol. 47, pp. 3663-3674.
- [206] C. S. Chen, F. M. Pan, Electrocatalytic activity of Pt nanoparticles deposited on porous TiO₂ supports toward methanol oxidation, **2009**, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 91, pp. 663-669.
- [207] K. Fukutani, M. B. Song, Y. Murata, Photodesorption of CO and CO⁺ from Pt(111): mechanism and site specificity, **1995**, *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 103, pp. 2221-2228.
- 108
- [216] N. Spătaru, J. M. Calderon-Moreno, P. Osiceanu, T. Kondo, C. Terashima, M. Popa, M. M. Radu, D. Culiță, L. Preda, M. A. Mihai, T. Spătaru, Conductive diamond powder inclusion in drop-casted graphene for enhanced effectiveness as electrocatalyst substrate, **2020**, *Chemical Engineering Journal*, 402, 126258
- [217] R. L. McCreery, Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry, **2008**, *Chemical Reviews*, Vol. 108, pp. 2646-2687.
- [228] H. J. Choi, S. M. Jung, J. M. Seo, D. W. Chang, L. Dai, J. B. Baek, Graphene for energy conversion and storage in fuel cells and supercapacitors, **2012**, *Nano Energy*, Vol. 1, pp. 534-551.
- [229] D. A. C. Brownson, L. J. Munro, D. K. Kampouris, C. E. Banks, Electrochemistry of graphene: not such a beneficial material, **2011**, *RSC Advances*, Vol. 1, pp. 978-988.
- [230] C. E. Banks, T. J. Davies, G. G. Wildgoose, R. G. Compton, Electrocatalysis at graphite and carbon nanotube modified electrodes: edge-plane sites and tube ends are the reactive sites, **2005**, *Chemical Communications*, Vol. 36, pp. 829-841.
- 110
- [241] J. Yan, T. Wei, B. Shao, F. Ma, Z. Fan, M. Zhang, C. Zheng, Y. Shang, W. Qian, F. Wei, Electrochemical properties of graphene nanosheet/carbon black composites as electrodes for supercapacitors, **2010**, *Carbon*, Vol. 48, pp. 1731-1737.
- [242] L. Qiu, X. Yang, X. Gou, W. Yang, Z.F. Ma, G. G. Wallace, D. Li, Dispersing carbon nanotubes with graphene oxide in water and synergistic effects between graphene derivatives, **2010**, *Chemistry—A European Journal*, Vol. 16, pp. 10653- 10658.
- [243] A. Fujishima, Y. Einaga, T. N. Rao, D. A. Tryk (ed.), *Diamond Electrochemistry*. BKC Inc., Tokyo, **2005**.
- [244] L. Cunci, C. R. Cabrera, Preparation and electrochemistry of boron-doped diamond nanoparticles on glassy carbon electrodes, **2011**, *Electrochemical and Solid- State Letters*, Vol. 14, pp. 17-19.
- [245] S. Nantaphol, R. B. Channon, T. Kondo, W. Siangproh, O. Chailapakul, C. S. Henry, Boron-doped diamond paste electrodes for microfluidic paper-based analytical devices, **2017**, *Analytical Chemistry*, Vol. 89, pp. 4100-4107.

- [256] Y. Xin, J. Guo Liu, Y. Zhou, W. Liu, J. Gao, Y. Xie, Y. Yin, Z. Zou, Preparation and characterization of Pt supported on graphene with enhanced electrocatalytic activity in fuel cell, **2011**, *Journal of Power Sources*, Vol. 196, pp. 1012-1018.
- [257] K. Panda, B. Sundaravel, B. K. Panigrahi, P. Magudapathy, D. Nandagopala Krishna, K. G. M. Nair, H. C. Chen, I. N. Lin, Structural and electronic properties of nitrogen ion implanted ultra nanocrystalline diamond surfaces, **2011**, *Journal of Applied Physics*, Vol. 110, pp. 044304-1-9.
- [258] M. Marcu, T. Spataru, J. M. Calderon-Moreno, P. Osiceanu, L. Preda, N. Spataru, Anodic voltammetry of epinephrine at graphene-modified conductive diamond electrodes and its analytical application, **2018**, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 165, pp. 523-529.
- [266] T. Vidakovic, M. Christov, K. Sundmacher, The use of CO stripping for in situ fuel cell catalyst characterization, **2007**, *Electrochimica Acta*, Vol. 52, pp. 5606- 5613.

DISEMINAREA REZULTATELOR

Lucrări publicate în jurnale științifice cotate ISI ale căror rezultate au făcut subiectul tezei de doctorat:

1. Nicolae Spătaru, Crina Anastasescu, **Mihai Marian Radu**, Ioan Balint, Catalin Negrila, Tanța Spătaru, Akira Fujishima, The improvement of SiO₂ nanotubes electrochemical behavior by hydrogen atmosphere thermal treatment, 2018, *Applied Surface Science*, Vol. 444, p.p. 216–223 (IF: 5.155)

2. **Mihai Marian Radu**, Nicu Becherescu, Tanța Spăataru, Petre Osiceanu, Marius Alexandru Mihai, Jose Maria Calderon-Moreno, Nicolae Spătaru, Akira Fujishima, Improved suitability as catalyst support and more efficient charge carrier separation of native air-formed TiO₂ films by mild laser treatment, 2019, *Journal of Power Sources*, Vol. 437, Nr. 226921 (IF: 8.247)

3. Nicolae Spătaru, Jose Maria Calderon-Moreno, Petre Osiceanu, Takeshi Kondo, Chiaki Terashima, Monica Popa, **Mihai Marian Radu**, Daniela Culiță, Loredana Preda, Marius Alexandru Mihai, Tanța Spătaru, Conductive diamond powder inclusion in drop-casted graphene for enhanced effectiveness as electrocatalyst substrate, 2020, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 402, Nr. 126258 (IF: 13.273)

Lucrări publicate în jurnale științifice cotate ISI care sunt conexe cu subiectul tezei de doctorat (rezultate care nu sunt incluse în teza de doctorat):

1. Rodica Daniela Baratoiu, Marioara Bem, Ana Cristina Radutiu, Tanta Spataru, **Mihai Marian Radu**, Mariana Voicescu, Gabriela Ionita, Nicolae Stanica, Titus Constantinescu, Alexandru T. Balaban, 1-Picryl-2-phenyl-2-(4-picrylamidophenyl) diazenium betaine and its radical-anion: synthesis and physical properties, 2017, *Monatsh Chem*, Vol. 148, p.p. 1411–1416 (IF: 1.285)

2. Loredana Preda, Takeshi Kondo, Tanta Spataru, Mariana Marin, **Mihai Marian Radu**, Petre Osiceanu, Akira Fujishima, Nicolae Spataru, Enhanced Activity for Methanol Oxidation of Platinum Particles Supported on Iridium Oxide Modified Boron-Doped Diamond Powder, 2017, *ChemElectroChem*, Vol. 4, Nr. 8, p.p. 1908-1915 (IF: 4.446)

3. Tanța Spătaru, **Mihai Marian Radu**, Nicolae Spătaru, Akira Fujishima, Voltammetric determination of N-hydroxysuccinimide at conductive diamond electrodes, 2018, *Analyst*, Vol.10 (**IF: 4.019**)

4. Cristina Maria Buta, **Mihai Marian Radu**, Alice Mischie, Christina Marie Zălaru, Gabriela Ioniță, Marilena Ferbinteanu, Experimental and computational characterization of structural and spectroscopic features of mixed ligand copper complexes-prototypes for square-pyramidal stereochemistry, 2019, *Polyhedron*, Vol. 170, p.p. 771–782 (**IF: 2.343**)

5. Tanța Spătaru, Marius Alexandru Mihai, Loredana Preda, Maria Marcu, **Mihai Marian Radu**, Nicolae Dan Becherescu, Alin Velea, Mohamed Yassine Zaki, Radu Udrea , Veronica Satulu, Nicolae Spătaru, Enhanced photoelectrochemical activity of WO₃-decorated native titania films by mild laser treatment, 2022, *Applied Surface Science*, Vol. 596, Nr.153682 (**IF: 7.392**)