

RAPORTARE STIINTIFICA 2019 – Etapa 2

Proiect 3: Materiale nanostructurate pe baza de carbon pentru dezvoltarea de senzori pentru monitorizarea unor gaze si hidrocarburi aromatice policiclice” in cadrul PN-III-P1-1.2-PCCDI-2017-0619

Denumire: Obținerea materialelor compozite si analize chimico-fizice avansate

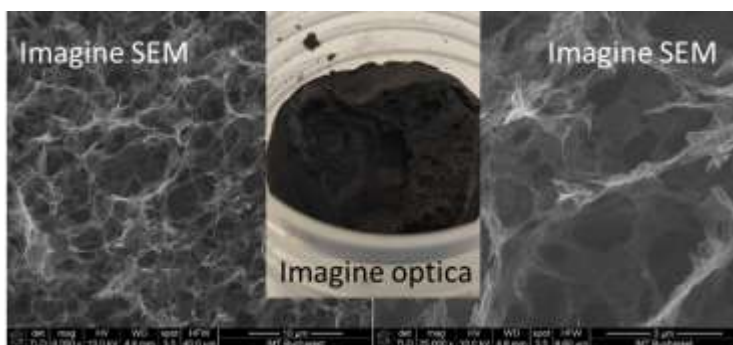
Rezultate asteptate: Aerogel pe baza de carbon nanostructurat si nanoparticule de tip MaMbCh₂ si C/MaMbCh₂

Activitate 2.10: Dezvoltare metoda de sinteza aerogel pe baza de carbon nanostructurat

Indicator de realizare: 1 metoda de sinteza

Metoda 1 – sinteza aerogel

Sinteza de aerogel pe baza de carbon nanostructurat a avut ca punct de plecare oxidul de grafena (2 mg/mL, solutie apoasa). Un volum de 25 mL a fost dispersat cu ajutorul ultrasunetelor (20 kHz, 130 W, 60 min, puls ON – 5 s, puls OFF – 10 s, amplitudine 20%, Sonics Vibra Cell), temperatura solutiei fiind mentinuta sub 40°C. Ulterior solutia apoasa de oxid de grafena a fost transferata intr-un recipient de teflon autoclavabil care a fost introdus intr-o etuva termostata la 180°C, timp de 12 h. Dupa acest tratament hidrotermal, recipientul de teflon a fost imersat in azot lichid, urmarindu-se inghetarea dispersiei din recipient pentru a putea fi supusa procesului de liofilizare (-110°C, 0.032 mbar, 48 h). Dupa terminarea procesului de liofilizare, continutul recipientului de teflon a fost tratat termic pentru a conferi rezistenta mecanica (800°C, 2 h, N₂), in final rezultand o structura tipica de aerogel (asa cum



reiese din imaginile de microscopie electronica (SEM) care evidentiaza o structura poroasa tipica).

Figura 1. Imagine optica si de microscopie electronica de baleiaj ilustrand aerogelul pe baza de carbon.

Metoda 2 – depunere aerogel pe substrat conductor

Sinteza de aerogel pe baza de carbon nanostructurat a avut ca punct de plecare oxidul de grafena (2 mg/mL, solutie apoasa). Un volum de 25 mL a fost dispersat cu ajutorul ultrasunetelor (20 kHz, 130 W, 60 min, puls ON – 5 s, puls OFF – 10 s, amplitudine 20%, Sonics Vibra Cell), temperatura solutiei fiind mentinuta sub 40°C. Ulterior solutia apoasa de oxid de grafena a fost transferata intr-un recipient de teflon autoclavabil care a fost introdus intr-o etuva termostata la 180°C, timp de 12 h. Dupa acest tratament hidrotermal, solutia din recipient a fost centrifugata (1 h, 18 000 rpm, 4°C), la final fiind recuperat precipitatul intr-un volum de 2.5 mL apa distiliata si redispersat la ultrasunete (20 kHz, 130 W, 3 min, puls ON – 5 s, puls OFF – 10 s, amplitudine 20%, Sonics Vibra Cell) temperatura solutiei fiind mentinuta sub 40°C. Un volum (100 μL) din dispersia rezultata a fost depus pe plachete de grafena nanocristalina (NCG, 1.2 x 1.8 cm) crescuta pe Si/SiO₂.

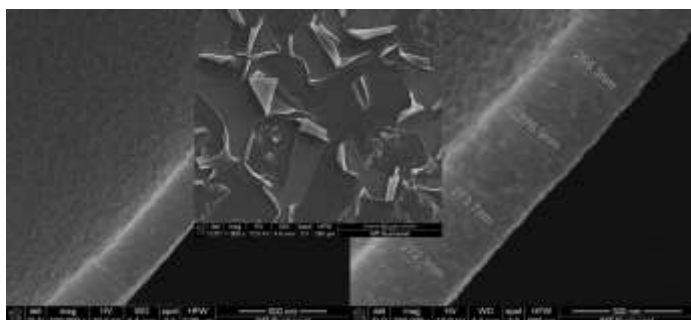


Figura 2. Imagini de microscopie electronica de baleiaj ilustrand aerogelul pe baza de carbon obtinut sub forma unui film slab aderent la substratul de grafena nanocristalina.

Ulterior plachetele NCG astfel modificate au fost introduse in liofilizator (-110°C, 0.032 mbar, 18 h) si la final au fost tratate termic (800°C, 2 h, N₂). Spre deosebire de structura tipica de aerogel a rezultat un film cu grosime de aprox. 280 nm, insa slab aderent la substratul de grafena nanocristalina.

Rezumat: In aceasta etapa s-a dorit obtinerea unor structuri de tip aerogel pe baza de carbon, in vederea detectiei electrochimice a hidrocarburilor aromatice policiclice (HAP). S-a incercat obtinerea unui film de aerogel pe un substrat conductor, i.e. de grafena nanocristalina (NCG), astfel incat sa poata fi folosit drept electrod de lucru intr-o celula electrochimica. In urma experimentelor de laborator s-a luat decizia de a continua activitatea experimentală pentru detectia hidrocarburilor aromatice policiclice folosind drept electrod de lucru grafena nanocristalina (NCG). Detaliile experimentale sunt ilustrate in *Activitate 2.12: Analiza fizica/(electro)chimica a nanomaterialelor experimentale pe baza de carbon*

Activitate 2.11: Obtinerea nanocompozitelor de tip C/MaMbCh₂

Indicator de realizare: 1 metoda de sinteza

Metoda 1 – sinteza nanocompozit de tip C/MaMbCh₂

Precursorii utilizati sunt oxidul de grafen (GO) de concentratie de 0.9 mg/mL si pulbere de CuGaO₂. Suspensia a fost inghetata la -22°C si apoi supusa liofilizarii cu ajutorul unui liofilizator construit de catre colectivul INCEMC prin modificarea cuptorului GSL-1500X (MTI Corporation). Liofilizarea a avut loc la presiunea mai mica de 1 Torr, folosind capcana de vapori cu azot lichid. Dupa ce procesul de liofilizare s-a incheiat temperatura a fost crescuta in vid conform tabelului 1 cu viteza de 4°C/minut unde au fost mentinute 60 minute si racite apoi in mediu inert odata cu cuptorul pâna la temperatura camerei rezultând probele P1T1 – S2.

Tabel 1. Conditii experimentale pentru obtinerea aerogelurilor PIT2, PIT3, S1 si S2

Nume proba	CuGaO ₂ % masic	Temperatura tratament °C
PIT2	0	240
PIT3	0	300
S1	1	300
S2	4	300

CuGaO₂ utilizat a fost obtinut in conditii hidrotermale utilizând nitrati ca saruri metalice si etilenglicol pentru pastrarea starii de oxidare a cuprului la 1+. Puritya fazica a semiconductorului a fost demonstrata din spectrul XRD utilizând difractometrul X'Pert PRO MPD. Probele de aerogel PIT2, PIT3, S1 si S2 (Fig. 3) au fost studiate prin SEM/EDX. Micrografii reprezentative si harti elementale EDS pentru toate probele sunt prezentate in Figura 3.



Figura 3. Fotografii ale probelor de aerogel (A) PIT2 (B) S1 si S2.

Proba PIT3 (Figura 3 (A)), care a fost obtinuta prin tratament termic la 300°C (Tabel 1), are o dimensiune medie a porilor mai mare decat proba PIT2 obtinuta la 240°C. Acest fenomen se datoreaza densitatii reduse a gruparilor hidrofilice G-COOH, G-OH, G-CO, atasate de foile de grafena. O densitate mai mare a gruparilor functionale conduce la adsorbția unei cantitati mari de apa din atmosfera, care condensand distruge integritatea structurala a aerogelului colapsand structura, ceea ce se manifesta in imaginile SEM prin scaderea dimensiunii medii a porilor. De asemenea, se observa distributia omogena a suprastructurilor de CuGaO₂ in masa de aerogel pe baza de grafen.

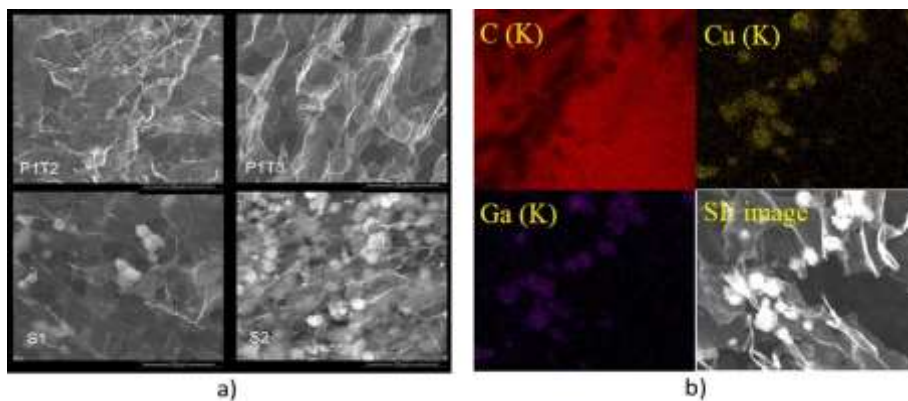
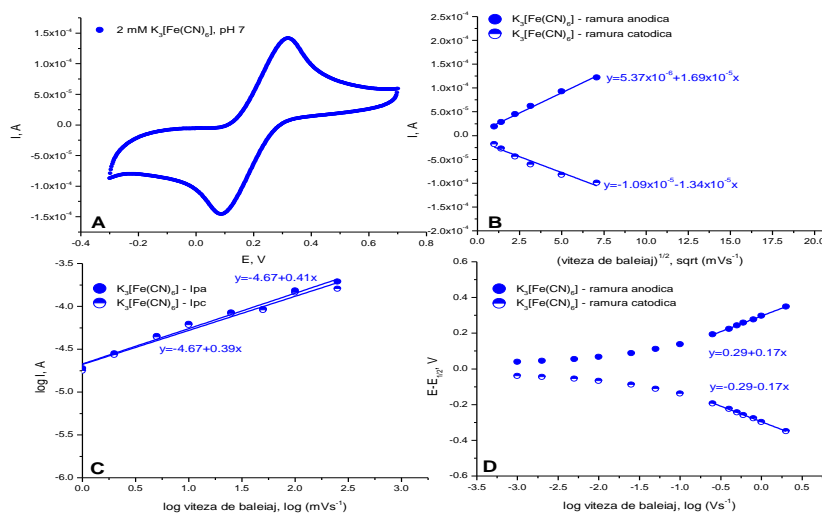


Figura 3. Aerogeluri pe baza de grafen si $CuGaO_2$ /grafen. a) Imagini SEM a PIT2, PIT3, S1 si S2; b) Harta compozitionala EDS a probei S1.

Activitate 2.12: Analiza fizica/(electro)chimica a nanomaterialelor experimentale pe baza de carbon

Indicator de realizare: 1 raport de caracterizare

In aceasta etapa a fost investigat electrodul din grafena nanocrystalina (NCG) din punct de vedere electrochimic, fiind evaluat potentialul acestui nanomaterial pe baza de carbon pentru detectia hidrocarburilor aromatice policiclice, drept model fiind ales antracenu. Astfel se observa ca procesele electrochimice la electrodul NCG este guvernat de procesul de difuzie (Grafic 1 (B)) fiind inasa



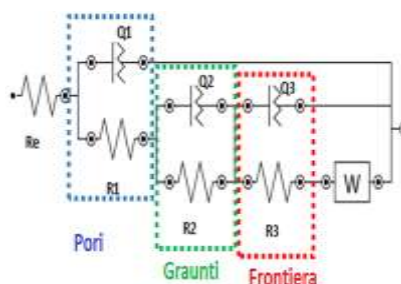
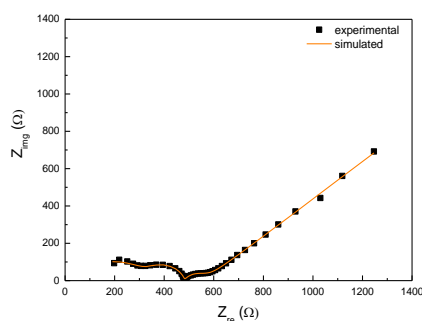
Grafic 1. Caracterizare electrochimica a grafenei nanocrystaline folosita ca electrod de lucru.

Tabel 2. Date EIS

R_e, Ω	8.59	R_2, Ω	116.7
CPE_1	$Q_1 = 4.38 \times 10^{-7} \text{ } ^8F_s^{\alpha-1}$ $\alpha_1 = 0.654$ ----- $C_1 = 1.25 \times 10^{-10} \text{ F}$	CPE_3	$Q_3 = 0.1 \times 10^{-3} \text{ } F_s^{\alpha-1}$ $\alpha_3 = 0.809$ ----- $C_3 = 3.43 \times 10^{-5} \text{ F}$
R_1, Ω	358.7	R_3, Ω	97.5
CPE_2	$Q_2 = 1.55 \times 10^{-8} \text{ } F_s^{\alpha-1}$ $A_2 = 0.991$ ----- $C_2 = 1.55 \times 10^{-8} \text{ F}$	$W, \Omega \text{ } s^{1/2}$	4.11×10^{-3}
		χ^2	2×10^{-4}

complicat de eventuale procesele adsorbitive evidentiate prin valori ale pantei diferite de 0.5 (Grafic 1 (C)). Coeficientul de difuzie pentru mediatorul redox $K_3[Fe(CN)_6]$ a fost estimat cu ajutorul ecuatiei Randles-Sevcik, valoarea obtinuta ($7.92 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) concordand cu datele din literatura [1,2,3,4]. In ceea ce priveste valoarea coeficientului α (indicator al gradului de reversibilitate, Grafic 1 (D)) acesta a fost 0.65 fiind aproape de 0.5 (reactie redox reversibila). Din datele EIS (Grafic 2) se observa o valoare scazuta a rezistentei de contact

(Re) (Tabel 2), foarte important din punct de vedere al conductiei electronice, cat si faptul ca structura microscopica a electrodului poate fi considerata avand o orientare nepreferentiala a domeniilor nanocristaline de grafena care confera un aspect poros grafenei nanocristaline.



Grafic 2. Caracterizare prin spectroscopie de impedanta (EIS) a electrodului NCG si ilustrarea circuitului echivalent folosit pentru modelare.

Studii preliminare de electrochimie si de microscopie electronica desfasurate pe electrozi screen-printed tratati termic si modificati cu aerogeluri pe baza de G-OG

Pentru studiile electrochimice s-a folosit un potențioanalizator/galvanostat system – AUTOLAB 320N (Metrohm Autolab B.V.) cu software NOVA, iar imaginile de microscopie electronica de scara nanometrice au fost obtinute folosind Nova NanoSEM 630 (FEI Company, SUA) studiul fiind facut impreuna cu echipa IMT. Electrozii studiati au fost electrozii screen-printed Metrohm DropSens 350, alcătuiti dintr-un substrat ceramic (dimensiuni 3,4 x 1 x 0,05) pe care sunt fixati: electrodul de lucru din Pt ($\phi = 4 \text{ mm}$), contra-electrodul (Pt) si electrodul de referinta (Ag).

Prima serie de experimente a constat in studiul comparativ prin voltametrie ciclica si EIS a 4 electrozi screen-printed, dintre care 3 au fost tratati termic la 250, 350 si 500 °C, timp de 2 h, iar al patrulea a fost utilizat ca stare (fara tratament termic). Prin efectuarea experimentelor din acest set s-a urmarit identificarea celui in care variaza proprietatile electrochimice ale electrozilor in functie de tratamentul termic aplicat. Motivul pentru care s-a aplicat tratamentul termic a avut de-a face cu faptul ca in urmatoarea etapa a procesului de obtinere a senzorilor amperometrici electronici vor fi modificati cu aerogeluri, iar formarea acestora presupune aplicarea unui tratament termic. S-a dorit sa se aleaga temperatura potrivita in care sa se desfasoare acest tratament, in asa fel incat proprietatile electrochimice ale electrozilor modificati cu aerogeluri sa ramana cat mai apropiate de cele ale electrodului netratat termic.

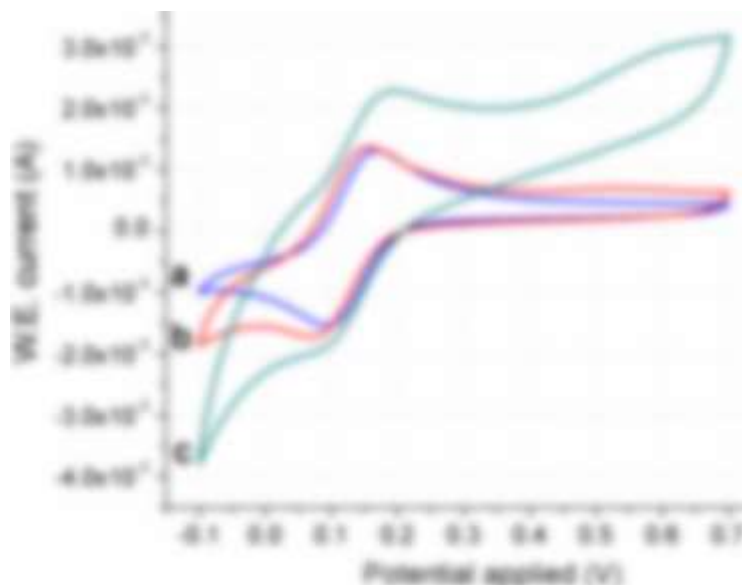
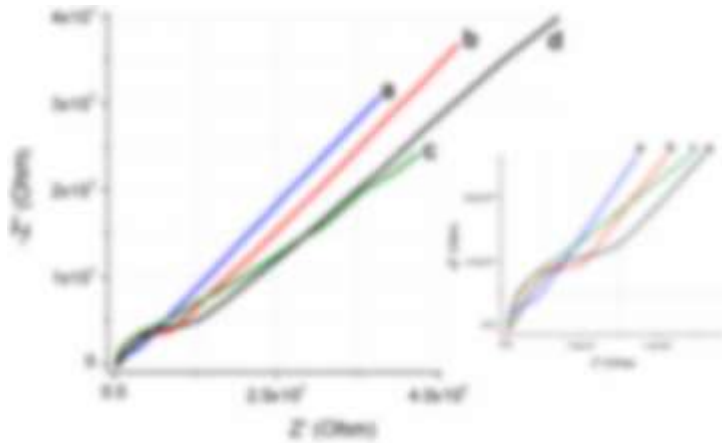


Figura 4. Voltamograme ciclice inregistrate pentru electrozii screen-printed tratati si netratati termic: (a) electrod netratat termic; (b) electrod tratat termic la 250 °C; (c) electrod tratat termic la 350°C. Conditii: interval de potential $-0.1 \div 0.7 \text{ V}$, ciclul 3, $v = 50 \text{ mV/s}$.

Ca solutie de lucru s-a folosit un amestec de $2 \text{ mM } K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O + K_4[Fe(CN)_6]$ in $10 \text{ mM } PBS + 0.1M \text{ KCl}$. Solutia a fost aplicata cu microspatula pe electrozii screen-printed, fiind inregistrate voltamograme ciclice in intervalul de potential $-0.1 \div 0.7 \text{ V}$, la viteza de scara $v = 50 \text{ mV/s}$. Pe voltamogrammele

ciclice inregistrate (Figura 4) s-au observat picurile anodice si catodice caracteristice cuplului redox Fe^{2+}/Fe^{3+} . Cu cat temperatura la care au fost supusi electrozii a fost mai mare, cu atat procesul de oxidare observat a fost mai putin reversibil. Astfel, proprietatile electrochimice ale electrozilor studiati s-au tratati in ordine: electrod netratat termic, electrod tratat termic la 250 °C, electrod tratat termic la 350 °C si electrod tratat termic la 500 °C.

Pentru studiile EIS s-a lucrat în condițiile potențialului de echilibru calcat pentru cuplul Fe^{2+}/Fe^{3+} din celula de voltametrie ciclică înregistrată pentru electrozii tratat termic ($E = 0.13$ V). În figura 5 sunt văzute curbele Nyquist obținute în cazul celor 4 electrozi. Având în vedere alura curbelor Nyquist înregistrate se poate afirma că în cazul electrozilor tratat termic rezistența la transferul de sarcină și rezistența în contact au fost cele mai mici, iar procesul de difuziune a fost mai prezent comparativ cu cel al electrozilor stabili. Dintr-un electrozilor tratat termic cele mai bune caracteristici electrochimice le-a avut



electrozilor tratat în 250 °C. Pe măsura creșterii temperaturii în care a avut loc tratamentul termic scade proprietățile s-au îmbunătățit.

Figura 5. Curbe Nyquist înregistrate pe electrozii screen-printed studiați: (a) electrod netratat termic; (b) electrod tratat termic la 250 °C; (c) electrod tratat termic la 350 °C și (d) electrod tratat termic la 500 °C.

Concluzia în care s-a ajuns în urma efectuării probei este de a se spune că, dintr-un electrozilor tratat termic, proprietățile

electrochimice ale celui tratat în 250 °C au fost cele mai apropiate de proprietățile electrozilor netratat.

Ținând cont de aceasta concluzie s-au pregătit electrozii pentru al doilea set de experimente. Aceștia au fost electrozii screen-printați DB 550 tratați termic în 250 °C (împ de 1h) și a căror suprafață a fost modificată ulterior cu aerogelul pe baza de grafen – oxid de grafen (G-OX) realizate în urma unui tratament termic ulterior, la 250 °C (împ de 1h). S-au obținut 3 seturi de electrozi: un electrod modificat cu aerogel din G-OX, un electrod modificat cu aerogel cu particule de $CuFeO_2$ amestecate cu grafen și G-OX și un electrod modificat cu aerogel cu particule de $CuFeO_2$ din sistem în amestec cu G-OX. Înaintea efectuării experimentelor de voltametrie ciclică și de EIS cei trei electrozi screen-printați au fost analizați prin SEM, fiind înregistrate imagini pe aerogelurile cu care acestea au fost modificate (Figurile 6-8).

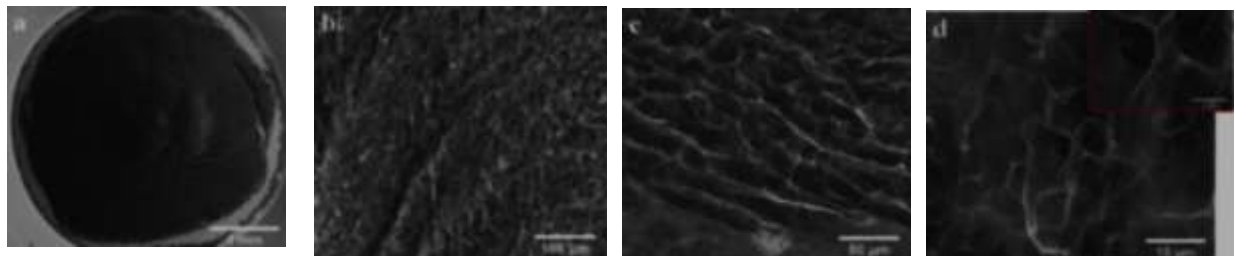


Figura 6. Imagini SEM înregistrate pentru aerogelul din G-OX.

Înțelegem din cele 4 imagini de ansamblu a aerogelului din G-OX. Structura aerogelului este parțial compactă, dar după cum se observă din imaginile Gb-d, există zone în care acesta și-a găsit aspectul spongios, caracteristic tipului de material de aerogel. Porii aerogelului au dimensiuni de câteva microni. Spre deosebire de aerogelul din G-OX, cel cu particule de $CuFeO_2$ amestecate cu grafen și G-OX are aspect spongios și suprafața este acoperită de fibre. După cum se observă din imaginile 7b materialul are un aspect mai caracteristic aerogelurilor sau dimensiunile porilor sunt mult mai reduse decât în cazul aerogelului fără particule conductoare. Particulele de $CuFeO_2$ din amestec înțeleg cu diferite morfologii, inclusiv înșurubate, cu dimensiuni variabile.

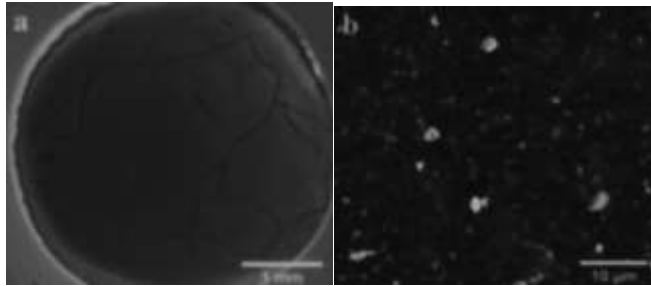


Figura 7. Imagini SEM inregistrate pe aerogelul cu particule de CuGaO_2 amestecate cu grafena si G-OG.

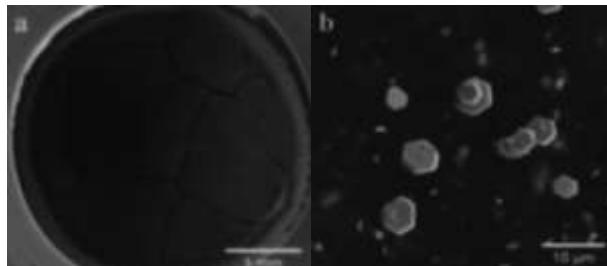


Figura 8. Imagini SEM inregistrate pe aerogelul cu particule de CuGaO_2 din sinteza in amestec cu G-OG.

Detaliile observate in imaginile 8a, obtinute pe aerogelul cu particule de CuGaO_2 din sinteza in amestec cu G-OG, sunt foarte semnificative ca cele din imaginile 7a. Imaginile 8a evidențiază aspectul spongiat al materialului caracterizat și aspectul distributiv de fibre și anisotrop. In imaginile 8b se observă particule de CuGaO_2 cu diferite dimensiuni, unele fiind mai mari decât în cazul aerogelului cu particule de CuGaO_2 amestecat cu grafena și G-OG (imaginile 7b). Acest lucru poate apărea din cauza prezenței materialului aerogel: schimbarea flexibilității aerogelului de grafen conduce la colapsarea parțială a structurii aerogelului și la existența porilor cu dimensiuni mai mici decât în cazul aerogelului pur. Astfel, creșterea dimensiunii particulelor de CuGaO_2 este posibilă datorită faptului că aerogelul este mai flexibil și poate să se deformeze în jurul particulelor de CuGaO_2 . Cu toate acestea, imaginile SEM sugerează că particulele mici sunt uniform distribuite în aerogel, o parte dintre acestea fiind în jurul și în interiorul porilor în imaginile SEM. Într-un alt caz, acestea sunt acoperite cu grafen în timpul procesului de sinteză.

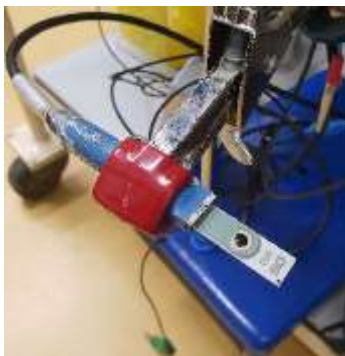


Figura 9. Electrode modificat cu aerogel pe baza de G-OG.

In continuare s-a trecut la caracterizarea electrochimică a electrozilor tip DRP150 pe baza de aerogeluri. In figura 9 este prezentat unul dintre electrozii modificați, studiat prin voltametrie ciclică și EIS. Soluția de electroliți folosită pe parcursul acestui set de experimente a fost de $1 \text{ mM } \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ în $10 \text{ mM } \text{PBS} + 0.1 \text{ M } \text{KCl}$. Soluția a fost aplicată cu ajutorul unei pipete pe electrozii modificați, fiind înregistrate voltamogramme ciclice în intervalul de potențial $-0.1 \text{ V} \text{ } \dots \text{ } 0.5 \text{ V}$, la viteză de varzare $v = 50 \text{ mV/s}$ și curbele Nyquist ($300 \text{ kHz} - 0.1 \text{ Hz}$). În timpul experimentelor electrozii au fost ținuți în contact cu soluția de electroliți timp de 10 minute pentru ca aerogelul să se înmoaie cu soluția de electroliți.

In figura 10 sunt redate graficele Nyquist înregistrate pentru cei 3 electrozii modificați cu aerogeluri.

Din curbele Nyquist înregistrate pe cei trei electrozi studiați reiese că electrozii modificați cu aerogel și particule de CuGaO_2 din sinteza în amestec cu G-OG au avut cea mai mică rezistență în transferul de sarcină. În prezența particulelor mici ale acestui aerogel, iar acest amestec fiind aplicat pe electrozii modificați cu aerogeluri pe baza de G-OG cu particule de CuGaO_2 se poate considera că pentru măsurarea timpului ulterior de prezență de obținere a unor surse supercapacitive pe baza de aerogeluri cu G-OG, cu optimizările în detactia sărurilor și a unor hidrocarburi parafinice aromatice.

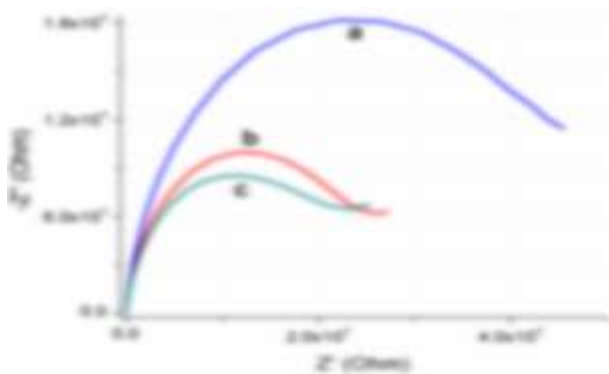


Figura 10. Spectre Nyquist inregistrate pe electrozii screen-printed studiate. (a) electrod modificat cu aerogel din G-OG; (b) electrod modificat cu aerogel cu particule de CuGaO_2 amestecate cu grafena si G-OG; (c) electrod modificat cu aerogel cu particule de CuGaO_2 din sinteza in amestec cu G-OG.

Concluzii. Clasificarea Nyquist' obtinuta in cazul primului set de experimente nu scutit ca, dintre electrozii tratati termic, cel expus la 250°C a avut varianta la transferul de sarcina si varianta la contact cele mai mici, iar in cazul acestui electrod procesul de difuziune a fost cel mai pronuntat. Pentru ambele tipuri de experimente, proprietatile electrochimice ale electrozilor tratati termic au fost cele mai bune, iar dintre electrozii tratati termic cel mai bine s-a comportat cel expus la 250°C . Pe vremea cresterii temperaturii la care a avut loc tratamentul termic ameste proprietații s-au imbunatatit.

Din imaginile SEM inregistrate in cadrul celui de-al doilea set de experimente, pe aerogelurile cu care au fost modificati electrozii de lucru, s-a observat ca structura aerogelului din G-OG a fost partial colapsata, dar au fost identificate zone in care acesta si-a pastrat aspectul aerat, caracteristic aerogelurilor. In schimb aerogelurile in a carea componenta s-au rugat pe lângă G-OG si particule de CuGaO_2 , au avut aspect sferic si suprafața caracterizata de fibre. Cu toate acestea, studiile electrochimice au evidentiat faptul ca electrozii modificati cu aceste aerogeluri, in special cel modificat cu aerogel cu particule de CuGaO_2 din sinteza in amestec cu G-OG, au avut varianta la transferul de sarcina mai mica decat a avut-o electrodul modificat cu aerogel fara particule solide.

Activitate 2.13: Diseminarea rezultatelor

Indicator de realizare: 2 lucrari ISI/non ISI

- 1) Albu C, Eremia SAV, Veca ML, Avram A, Popa RC, Pachiu C, et al. Dataset on large area nano-crystalline graphite film (NCG) grown on SiO_2 using plasma-enhanced chemical vapour deposition. Data Brief 2019;24.
- (2) Albu C, Eremia SAV, Veca ML, Avram A, Popa RC, Pachiu C, et al. Nano-crystalline graphite film on SiO_2 : Electrochemistry and electro-analytical application. Electrochim Acta 2019;303:284-292.
- (3) Ursu D, Vajda M, Miclău M. Hydrothermal synthesis of 3D hierarchical flower-like CuGaO_2 with high surface area for dye-sensitised solar cell. Micro Nano Lett 2019;14(8):872-876.
- (4) Cristina Mosoarca, Radu Banica, Stefania Rus, Petrica-Andrei Linul, Daniel Ursu, Cosmin Pascariu, Surface morphology and Raman study of graphene/ CuGaO_2 aerogels, Proceedings of the 25th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, 7-8 octombrie 2019, Szeged, Ungaria, http://www2.sci.u-szeged.hu/isaep/actuals_archives.htm

Lucrari prezentate:

1. Daniel Ursu, Marinela Miclău, Petrica Linul, Radu Banica, One step hydrothermal synthesis of $\text{CuGaO}_2/\text{rGO}$ nanostructures, TIM 19 Physics Conference. 29 - 31 May 2019, Timisoara, Romania.
2. P. Linul, D. Ursu, R. Banica, C. Mosoarca, M.-C. Pascariu, A. Radoi, O. Tutunaru, B.-O. Taranu, Preliminary electrochemical and microscopy studies performed on screen-printed electrodes modified with G-OG based aerogels, TIM 19 Physics Conference, 29 - 31 May 2019, Timisoara, Romania.
3. Cristina Mosoarca, Daniel Ursu, Petrica-Andrei Linul, Bogdan-Ovidiu Taranu, Radu Banica, Graphene/ CuGaO_2 based aerogel synthesis, Conferinta Internationala de Stiintele Vietii. Universitatea de Stiinte Agricole si Medicina Veterinara "Regele Mihai I al României" a Banatului din Timisoara, 23 - 24 Mai 2019, România.

4. Mosoarca, C., Ursu, D., Taranu, B.O., Ienascu, I.M.C., Linul, P.A., Iacob, A., Banica, R. Graphene/CuGaO₂ aerogel synthesis for screen-printed electrodes, "DKMT Euroregion Conference" June 06-08, 2019, Novi Sad, Serbia.
5. C. Mosoarca, R. Banica, B-O. Taranu, I. Sebarchievici, C. Pascariu, D. Ursu, Synthesis and characterization of aerogels – research directions at INCEMC, Ziua Mediului 2019 (Institutul de Cercetari pentru Energii Regenerabile, Universitatea Politehnica Timisoara), 5 iunie 2019, Timisoara, România. – Prezentare orală.
6. Cristina Mosoarca, Radu Banica, Stefania Rus, Petrica-Andrei Linul, Daniel Ursu, Cosmin Pascariu, Surface morphology and Raman study of graphene/CuGaO₂ aerogels, 25th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, Hungary, 7-8 October 2019.
7. GRAPHENE QUANTUM DOTS – POLYMER (GQDS – PEG600) NANOCOMPOSITE AS ELECTRODE MODIFIER FOR ANTHRACENE DETERMINATION, C. Ciobanu, M.C. Stoian, A.A. Apostol, A. Radoi, CAS 2019 - an IEEE event, SINAIA, ROMANIA, 9-11 OCTOBER 2019.

¹S. J. Konopka, B. McDuffie, Diffusion coefficients of ferri- and ferrocyanide ions in aqueous media, using twin-electrode thin-layer electrochemistry, *Anal. Chem.* 42(1970) 1741 – 1746.

²S. K. Trabelsi, N. B. Tahar, R. Abdelhedi, Electrochemical behavior of caffeic acid, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 1647 – 1654.

³M. Behpour, S. Masoum, M. Meshki, Determination of trace amounts of thymol and caffeic acid in real samples using a graphene oxide nanosheet modified electrode: application of experimental design in voltammetric studies, *RSC Adv.* 4 (2014) 14270 – 14280.

⁴C. Giacomelli, K. Ckless, D. Galato, F. S. Miranda, A. Spinelli, Electrochemistry of caffeic acid aqueous solutions with pH 2.0 to 8.5, *J. Braz. Chem. Soc.* 13 (2002) 332 – 338.