

UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI



Cu titlul de manuscris  
C.Z.U: 685.586:621.315.55:620.3(0.43)

**MAGARIU NICOLAE**

**PROPRIETĂȚILE FIZICO-CHIMICE ȘI MODELELE SENZORILOR ÎN BAZA  
SEMICONDUCTORILOR OXIDICI NANOMETRICI**

**233.01 NANO-MICROELECTRONICĂ ȘI OPTOELECTRONICĂ**

Teză de doctor în științe inginerești

Conducător științific:

LUPAN Oleg  
doctor habilitat în tehnică,  
conferențiar universitar.  
05.27.01-Electronica corpului solid,  
microelectronică, nanoelectronică

Autor:

MAGARIU Nicolae

**CHIȘINĂU, 2023**

**© Magariu Nicolae, 2023**

## CUPRINS

ADNOTARE .....	6
ABSTRACT .....	7
АННОТАЦИЯ.....	8
LISTA ABREVIERILOR .....	9
INTRODUCERE .....	10
1 ANALIZA METODELOR ȘI TEHNICILOR DE OBȚINERE A STRUCTURILOR ȘI NANOFIRELOR ÎN BAZĂ DE OXIZI SEMICONDUCTORI.....	19
1.1 Structuri noi pentru detectarea diferitor tipuri de compuși organici volatili .....	19
1.2 Materiale utilizate pentru producerea și folosirea în baterii electrice și senzori .....	27
1.3 Elaborarea dispozitivelor în baza nanofirelor pentru detectarea compușilor ușor inflamabili.....	38
1.4 Modele ale senzorilor în baza structurilor din semiconductori .....	45
1.5 Concluzii la capitolul 1 .....	46
2 ELABORAREA TEHNOLOGIEI DE OBȚINERE A STRUCTURILOR ȘI NANOFIRELOR DE OXIZI.....	47
2.1 Elaborarea structurilor senzor de Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZnO pentru detectarea compușilor organici volatili .....	47
2.1.1 Caracterizarea structurală, morfologică, vibrațională, chimică și spectroscopică a structurilor Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZnO .....	51
2.2 Obținerea structurilor de Au/CuO/Cu <sub>2</sub> O/ZnO:Fe și polimer PV/CuO/Cu <sub>2</sub> O/ZnO:Fe.....	51
2.3 Obținerea nanofirelor de ZnO tratate hidrotermal .....	53
2.3.1 Caracterizarea nanofirelor de ZnO depuse electrochimic și fabricarea nanosenzorilor de gaz.....	55
2.4 Obținerea prin metoda pulverizării în vid a structurilor de Au/CuO/Cu <sub>2</sub> O și Au/TiO <sub>2</sub> /CuO/Cu <sub>2</sub> O pentru senzori .....	56
2.4.1 Calcule DFT și determinarea energiei de adsorbție pentru structurile CuO/Cu <sub>2</sub> O și TiO <sub>2</sub> /CuO/Cu <sub>2</sub> O. ....	58
3 CERCETAREA PROPRIETĂȚILOR STRUCTURILOR DE Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZnO și Au/TiO <sub>2</sub> /CuO/Cu <sub>2</sub> O LA VAPORII COMPUȘILOR ORGANICI VOLATILI ȘI DIN BATERIILE ELECTRICE .....	61
3.1 Cercetarea proprietăților peliculelor de Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZnO nanostructurate.....	61
3.1.1 Morfologia structurilor Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZnO .....	64
3.1.2 Mecanismul propus de detectare a gazului .....	68
3.2 Studiarea proprietăților senzoriale ale structurilor de Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZnO pentru detectarea compușilor din componența bateriilor electrice .....	69

3.2.1 Proprietățile morfologice ale structurilor $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ .....	69
3.2.2 Caracterizarea XRD și Micro-Raman a structurilor $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ .....	70
3.2.3 Proprietățile senzoriale ale structurilor $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ .....	71
3.2.4 Mecanismul propus de detectare a compușilor volatili din bateriile electrice .....	74
3.2.5 Rezultatele calculelor DFT ale structurilor $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ .....	76
3.2.6 Procesul de adsorbție studiat prin intermediul calculelor DFT.....	80
3.3 Cercetarea structurilor $\text{Au}/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ și $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ pentru detectarea compușilor LP30 și $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ din bateriile electrice. ....	82
3.3.1 Cercetarea structurilor ca senzor de compuși ai bateriilor electrice.....	83
3.3.2 Mecanismul de detecție a compușilor din bateriile electrice .....	84
3.3.3 Rezultatele calculelor DFT a adsorbției gazelor și vaporilor .....	86
3.4 Concluzii la capitolul 3 .....	90
4 STUDIAREA STRUCTURILOR POLIMER/OXID DE CUPRU PESTE OXID DE ZINC ȘI A NANOFIRELOR DE ZnO .....	92
4.1 Studiarea proprietăților structurilor $\text{Au}/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}:\text{Fe}$ și polimer $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}:\text{Fe}$ .....	92
4.1.1 Proprietățile morfologice ale structurilor $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}:\text{Fe}$ și polimer $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}:\text{Fe}$ .....	93
4.1.2 Caracterizarea polimerului PV .....	93
4.1.3 Proprietățile structurale ale structurilor de $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}:\text{Fe}$ .....	95
4.1.4 Proprietățile senzoriale ale structurilor $\text{Au}/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}:\text{Fe}$ și $\text{PV}/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}:\text{Fe}$ .....	97
4.1.5 Proprietățile senzoriale la compușii din componența bateriilor electrice.....	101
4.2 Studiarea nanofirelor de ZnO depuse electrochimic și tratate hidrotermal .....	103
4.2.1 Proprietățile morfologice .....	103
4.2.2 Măsurările XRD .....	104
4.2.3 Măsurările Raman .....	105
4.2.4 Proprietățile senzor și mecanismul propus de detecție a gazului .....	106
4.2.5 Calcule DFT pentru interacțiunea moleculei de gaz $\text{H}_2$ cu suprafețele ZnO (0001) și ZnO (1010) .....	112
4.3 Modelul senzorului de gaz pe baza structurilor $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ , $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ și $\text{Au}/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}:\text{Fe}$ .....	114
4.4 Concluzii la capitolul 4 .....	116
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI .....	118
BIBLIOGRAFIE .....	120
ANEXA 1. Caracteristicile curen-tensiune ale structurilor de $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ .....	146

ANEXA 2. Tabelul Energiei de Adsorbție pentru structurile CuO/Cu <sub>2</sub> O.....	149
ANEXA 3. Compararea dinamică a densității curentului pentru nanofirele ZnO.....	150
ANEXA 4. Morfologia suprafeței rețelelor din nanofire de ZnO .....	151
ANEXA 5. Tabel comparativ pentru senzori de H <sub>2</sub> și a gazelor care se pot elimina în timpul funcționării bateriilor sau electroliți .....	152
ANEXA 6. Implementarea rezultatelor științifice.....	155
MULȚUMIRI.....	159
Declarația privind asumarea răspunderii .....	160
CURRICULUM VITAE .....	161
LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE, ȘTIINȚIFICO-METODICE-DIDACTICE LA TEMA TEZEI.....	163

## ADNOTARE

### MAGARIU Nicolae, „ Proprietățile fizico-chimice și modelele senzorilor în baza semiconductorilor oxidici nanometrici ”, teză de doctor în științe ingineresti, Chișinău, 2023

**Structura tezei:** Teza este scrisă în limba română și constă din introducere, 4 capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 421 de titluri, 118 pagini text de bază, 57 figuri și 4 tabele. Rezultatele obținute au fost publicate în 18 lucrări care sunt la tema tezei, inclusiv: 1 brevet de invenție; 6 articole recenzate în reviste cotate ISI și SCOPUS (dintre care unul cu Factor de Impact 19.069 și trei cu Factor de Impact: 10.3); 1 articol în reviste din Registrul Național al revistelor de profil, JES; 10 lucrări prezentate, recenzate și publicate la Conferințe Naționale și Internaționale, în total 35 de lucrări științifice.

**Cuvinte-cheie:** oxid de zinc, oxid de aluminiu, oxid de cupru, nanotehnologii, structuri, electroliți, senzori de gaze, baterii, semiconductorii.

**Scopul lucrării:** constă în obținerea structurilor Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO, Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O și Au/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O prin metode și tehnologii cost-eficiente; identificarea structurilor și a nanofirelor cu sensibilitate și selectivitate la gaze (H<sub>2</sub>) și compuși organici volatili (COV) (2-propanol și etanol), testați comparativ și la alte gaze din categoria COV; obținerea structurilor senzor stabili la umiditatea relativă; detectarea compușilor din componența bateriilor electrice; elaborarea și propunerea unor modele a senzorilor pe baza structurilor semiconductoare.

**Obiectivele cercetării:** cercetarea proprietăților fizico-chimice, inclusiv senzoriale, ale structurilor în bază de: (i) Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO cu diferite grosimi ale oxidului de aluminiu; (ii) Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe și cu depunerea polimerului PV; (iii) Au/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O cu diferite grosimi ale oxidului de cupru; (iv) tratamentul în vapori a nanofirelor de ZnO pentru senzori; (v) propunerea unui model de simulare a senzorilor elaborați.

**Noutatea și originalitatea științifică:** asigurarea stabilității caracteristicilor pe termen lung, reglarea sensibilității selective, precum și îmbunătățirea răspunsului față de compușii organici volatili (COV), H<sub>2</sub> și compușii din componența bateriilor electrice a structurilor Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO, Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe, Au/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O și a nanofirelor de ZnO. Cu ajutorul echipamentelor moderne au fost studiate proprietățile morfologice, structurale, chimice, vibraționale: XRD, SEM, Raman, HRTEM, TEM, SAED, EDX și XPS pentru demonstrarea calității și caracteristicilor fizico-chimice ale structurilor obținute. Pentru a simula interacțiunea moleculelor de gaz cu suprafața structurilor studiate au fost efectuate calculele teoriei DFT, ce permite de a simula/modela mecanismele de detectare a gazului ce au loc la suprafața structurilor elaborate.

**Problema științifică și de cercetare soluționată** constă în obținerea structurilor și nanofirelor sensibile și selectivitate la gaze: (H<sub>2</sub>), compuși organici volatili (COV: 2-propanol și etanol) și compușilor din componența bateriilor electrice (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> și LiPF<sub>6</sub>), stabile în timp și la umiditatea relativă înaltă.

**Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a lucrării** are ca scop de a propune și elabora mecanismele fizico-chimice de detectare a gazelor, a COV și a compușilor din componența bateriilor electrice de către structurile obținute pe bază de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO, Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe, Au/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O și pe baza nanofirelor de ZnO tratate, precum și exemplificarea aplicațiilor pentru detectarea gazelor și a diferitor vapori de COV (2-propanol și etanol) care sunt stabile în timp și imune/stabile la umidități relative înalte. Mecanismele de detectare propuse au fost susținute de calculele teoriei funcționale și simulările DFT, ce permit de a simula și modela procesele de interacțiune a gazelor sau vaporilor COV la suprafața structurilor elaborate din semiconductorii oxidici nanometrici.

**Implementarea rezultatelor științifice.** Rezultatele științifice obținute au fost utilizate parțial în procesul educativ, la elaborarea tezelor de licență și masterat la departamentul MIB, din cadrul UTM. Apoi în baza rezultatelor științifice obținute a fost obținut un act de implementare a cercetărilor inovaționale la Facultatea CIM, UTM, precum și un brevet de invenție.

## ABSTRACT

**MAGARIU Nicolae, ,, Physico-chemical properties and models of sensors based on nanoscale oxide semiconductors”, the scientific degree of Doctor in Engineering Sciences, Chisinau, 2023**

**Structure of the thesis:** The thesis is written in Romanian language and consists of an introduction, 4 chapters, general conclusions and recommendations, a bibliography of 421 titles, 118 pages of basic text, 57 figures and 4 tables. The obtained results were published in 35 scientific papers, 18 of which are on the topic of the thesis, including: 1 invention patent; 6 peer-reviewed articles in ISI and SCOPUS rated journals (one of which with Impact Factor 19.069 and three of which with Impact Factor: 10.3); 1 article in journal from the National Register of professional journals, JES; 10 publications were presented, reviewed and published at National and International Conferences.

**Key words:** zinc oxide, aluminum oxide, copper oxide, nanotechnologies, structures, electrolytes, gas sensors, batteries, semiconductors.

**The aim of the work:** consists in obtaining layered structures Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO, CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe, Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O and Au/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O, through cost-effective methods and technologies; identification of structures and nanowires with sensitivity and selectivity to gases (H<sub>2</sub>) and volatile organic compounds (VOCs) (2-propanol and ethanol); obtaining sensor structures stable at relative humidity; detection of compounds from the composition of electrical batteries (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> and LiPF<sub>6</sub>) with developed layered structures.

**Research objectives:** research on the physico-chemical properties, including sensory, of nano-heterostructures based on: (i) Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO structures with different thicknesses of aluminum oxide; (ii) Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe and with PV polymer overlayer deposition; (iii) Au/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O with different copper oxide thicknesses; (iv) hydrothermal treatment in vapor of ZnO nanowires to improve sensor performances; (v) proposing a sensor simulation model.

**Scientific novelty and originality:** ensuring the long-term stability of the characteristics and adjusting the selective sensitivity, as well as improving the response to volatile organic compounds (VOCs), H<sub>2</sub> and compounds in the composition of electrical batteries of layered structures Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO, Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe, Au/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O and hydrothermally treated ZnO nanowires. Using the modern equipment were studied the morphological, structural and vibrational properties: by using XRD, SEM, Raman, HRTEM, TEM, SAED, EDX and XPS to demonstrate the quality and physico-chemical characteristics of the obtained structures oxide semiconductors. In order to simulate the interaction of gas molecules with the surface of the studied structures, the calculations of the DFT theory were chosen, which allows to simulate and model the gas detection mechanisms that take place on the surface of the layered structures.

**The scientific and research problem solved** consists in obtaining sensitive oxide semiconductor-based structures and nanowires and selectivity to gases: (H<sub>2</sub>), volatile organic compounds (VOC: 2-propanol, and ethanol) and compounds from the composition of electrical batteries (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> and LiPF<sub>6</sub>), stable over time and at high relative humidity.

**The theoretical significance and applied value** of the work consist in the proposed physico-chemical mechanisms for the detection of gases, VOCs and compounds from the composition of electrical batteries by the structures obtained on Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO, Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe, Au/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O and based on hydrothermally treated ZnO nanowires, as well as exemplifying applications for sensing gases and various VOC vapors (2-propanol and ethanol), that are highly stable over time and to high humidities. The proposed detection mechanisms were supported by functional theory calculations and DFT simulations, which allow simulating the interaction processes of VOC gases or vapors on the surface of the structures made from developed nanometric oxide semiconductors.

**The scientific results:** The obtained scientific results were partially used in the educational process, in the elaboration of bachelor's and master's theses at the MIB department, within the UTM. Then, based on the scientific results obtained, an invention patent was filed and an act of implementation of innovative research at the Faculty of CIM, UTM.

## АННОТАЦИЯ

**МАГАРИУ Николае, „ Физико-химические свойства и модели сенсоров на основе наноразмерных оксидных полупроводников ”, Кандидатская диссертация по техническим наукам, Кишинев, 2023**

**Структура диссертации:** Диссертация написана на румынском языке и состоит из введения, 4 глав, общих выводов и рекомендаций, библиографии из 421 наименований, 118 страниц, 57 рисунков и 4 таблицы. Результаты опубликованы в 35 научных статьях, из них 18 научных работах по теме диссертации, в том числе: 1 патент на изобретение; 6 статьи в рецензируемых журналах ISI и SCOPUS (один из которых с импакт-фактором 19.069; три из которых с импакт-фактором 10.3); 1 статья в журналах из Национального реестра профильных журналов, JES; 10 докладов представлены, рассмотрены и опубликованы на национальных и международных конференциях.

**Ключевые слова:** оксид цинка, оксид алюминия, оксид меди, нанотехнологии, структуры, электролиты, газовые сенсоры, аккумуляторы, полупроводники.

**Цель работы:** заключается в получении структур  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ ,  $\text{Au}/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}:\text{Fe}$ ,  $\text{Au}/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  с помощью экономичных методов и технологий; идентификация чувствительности и селективности к газам ( $\text{H}_2$ ) и летучим органическим соединениям (ЛОС) (2-пропанол и этанол); получение сенсорных наноструктур, устойчивых к относительной влажности; обнаружение соединений в электрических батареях с помощью полупроводниковых оксидных структур.

**Задачи исследования:** исследование физико-химических свойств, в том числе сенсорных, структур на основе: (i)  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  с различной толщиной оксида алюминия; (ii)  $\text{Au}/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}:\text{Fe}$  и с осаждением полимера; (iii)  $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  с различной толщиной оксида меди; (iv) обработка паром нанонитей  $\text{ZnO}$  для наносенсора; (v) предложение модели датчика.

**Научная новизна и оригинальность:** повышение долговременной стабильности за счет улучшения характеристик, регулирование селективной чувствительности, а также улучшение отклика на летучие органические соединения (ЛОС),  $\text{H}_2$  и соединениях в составе электрических батарей гетероструктуры  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ ,  $\text{Au}/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}:\text{Fe}$ ,  $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  и нанонитей  $\text{ZnO}$ . С помощью современного оборудования были изучены морфологические, структурные, химические и вибрационные свойства: XRD, SEM, Raman, HRTEM, TEM, SAED, EDX и XPS для определения качества и физико-химических характеристик полученных структур. Для моделирования взаимодействия молекул газа с поверхностью исследуемых структур были выбраны расчеты по теории функционала электронной плотности DFT, позволяющей моделировать механизмы обнаружения газа, происходящие на поверхности структур разработанные из нанометрических оксидов полупроводников.

**Решаемая научно-исследовательская задача** заключается в получении чувствительных структур и нанонитей и их селективности по отношению к газам: ( $\text{H}_2$ ), летучим органическим соединениям (ЛОС: 2-пропанол и этанол) и соединениям из состава электрических батарей ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$  и  $\text{LiPF}_6$ ), которые стабильны во времени и при высокой относительной влажности.

**Теоретическая значимость и прикладная ценность работы** заключаются в том, чтобы предложить и разработать физико-химические механизмы обнаружения газов, ЛОС и соединений из состава электрических батарей с помощью структур, полученными на основе  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ ,  $\text{Au}/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}:\text{Fe}$ ,  $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  и на основе гидротермально-обработанных нанонитей  $\text{ZnO}$ , а также примеры применения для измерения газов и различных паров ЛОС (2-пропанола и этанола), которые стабильны во времени и не чувствительны к высокой относительной влажности. Предложенные механизмы обнаружения были подкреплены расчетами функциональной теории и моделированием DFT, которые позволяют моделировать процессы взаимодействия газов или паров ЛОС на поверхности структур.

**Внедрение научных результатов.** Полученные научные результаты частично использовались в учебном процессе, при разработке бакалаврских и магистерских диссертаций на департаменте МБИ, в рамках ТУМ. Затем на основе полученных научных результатов был получен патент на изобретение и акт о проведении инновационных исследований на факультете ЦИМ, ТУМ.



## LISTA ABREVIERILOR

- **ALD** – depunerea straturilor atomice;
- **AUT** – tratamentul în autoclavă;
- **Ce** –Cesiu
- **COV** – compuși organici volatili;
- **CTA, TA** – tratament termic convențional;
- **DFT** – metoda funcționalei de densitate (Density Functional Theory)
- **ECD** – depunerea electrochimică;
- **EDX** – dispersia energiei razelor-X (Energy Dispersive X-ray Analysis)
- **Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** –oxid de fier
- **FTIR** - spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier
- **HRTEM** – microscopia electronică cu transmisie de rezoluție înaltă (High Resolution TEM)
- **HT** – tratamentul hidrotermal;
- **iCVD** – depunere chimică în vapori inițiată;
- **KIB** – bateriile K-ion
- **LIB** – baterii litiu-ion;
- **NIB** – bateriile Na-ion
- **PAW** -proiect augmentat wave
- **Q-1D** – cuasi-unidimensionale;
- **RTA** – tratament termic rapid;
- **SCS** – sinteza chimică din soluții;
- **SEM** – microscopia electronică cu scanare (Scanning Electron Microscopy)
- **SnO<sub>2</sub>** - oxid de staniu
- **TEM** – microscopia electronică cu transmisie (Transmission Electron Microscopy)
- **TiO<sub>2</sub>** -dioxid de titan
- **TMA** –Trimetilaluminiiu
- **UV** – ultraviolet
- **V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**-pentoxid de vanadiu
- **WO<sub>3</sub>** -oxid de wolfram
- **XPS** – spectroscopia fotoelectronică cu raze-X (X-ray Photoelectron Spectroscopy)
- **XRD** – difracția cu raze-X (X-ray diffraction)
- **ZnO**- oxid de zinc
- **STM** -microscopie cu scanare tunel

## INTRODUCERE

**Actualitatea temei abordate.** Datorită evoluției continue, nanotehnologiile au fost dezvoltate pentru diferite domenii aplicative și sunt utilizate de la industria ușoară pînă la industria de producție a utilajelor pentru diferite ramuri ale economiei mondiale, de la științele naturii la biomedicină și la diverse aplicații. Odată cu dezvoltarea tehnologiilor au fost elaborate, aplicate un șir de materiale și instrumente ajungându-se să fie implimentate la cea mai mică scară, scara nanometrică. Datorită nanomaterialelor și structurilor dezvoltate rapid de comunitatea științifică internațională, s-a ajuns la o arie de aplicare importantă a acestora, care este tehnologia senzorilor de gaze. Volumul invențiilor la nivel mondial pentru obținerea senzorilor de gaze este într-o continuă creștere. În ultimii ani bugetul alocat pentru studierea senzorilor înregistrează o creștere de la 1,1 miliarde USD în 2021 la 1,5 miliarde USD până în 2026, deoarece astăzi senzorii sunt utilizați în toate domeniile industriei mondiale. Printre factorii importanți care duc la creșterea numărului mare de senzori de gaz, putem nominaliza detectarea, ca de exemplu, a hidrogenului, etanolului și a compușilor organici volatili (COV) care sunt o clasă de substanțe chimice care se pot evapora la temperatura ambiantă (presiune de vapori  $\geq 0,01$  kPa la 20°C). COV, numărându-se în mii, sunt omniprezenți în mediu și provin dintr-o varietate de surse naturale și antropice. COV-urile includ în principal alcani, alchene, hidrocarburi aromatice, esteri, eteri, cetone, aldehide etc. Aproximativ 30% dintre COV sunt compuși toxici și mirositori conform lui Chen și colab. (2011) [1]. COV-urile pot irita ochii și sistemul respirator superior, iar expunerea de scurtă durată poate provoca dureri de cap, greață, vărsături și slăbiciune a membrelor; în unele cazuri pot apărea convulsii, comă și pierderea memoriei. Câteva tipuri de COV sunt substanțe chimice sintetice, cu un volum mare de producție și sunt utilizate în produse de uz casnic și industriale, inclusiv vopsele, conservanți pentru lemn, spray-uri cu aerosoli, dezinfectanți, substanțe repulsive pentru molii, construcții, materiale și mobilier, echipamente de birou (de exemplu, copiatoare, imprimante, markere și fluide de corecție), consumabile pentru hobby, materiale de artizanat și în producția de cauciuc sintetic, rășină și polimeri, pesticide pentru care în timpul de producere sunt utilizate diferite hidrocarburi. Datorită faptului ca câteva tipuri de COV sunt mutageni, genotoxici, neurotoxici și cancerigeni, studiile au arătat că expunerea la COV crește riscul de a dezvolta diferite boli periculoase [2]. Fumul de tutun și gazele evacuate de automobile conțin sute de tipuri COV [2–8]. Procesarea termică a alimentelor și arderea biomasei pot emite o serie de COV [5]. La fel este cunoscut că solvenții clorurați pot persista sub pământ în soluri și acvifere de mică adâncime timp de zeci de ani și pot polua apele subterane. COV pot pătrunde în mediile subterane prin diferite căi, ca de exemplu: evacuări de la suprafață (tuburi cu scurgeri și deversări), degajări

subterane (rezervoare subterane), conducte de canalizare cu scurgeri. Detectarea COV în mediile subterane se bazează pe o varietate de tehnici, însă toate acestea necesită o atenție specială pentru a limita pierderea de compuși volatili în timpul procesului de colectare.

Un domeniu actual în care se utilizează pe larg senzorii de gaz și de compuși COV este biomedicina. Deși mai multe studii au raportat efecte adverse asupra sănătății cauzate de expunerea la COV, evaluarea sarcinilor interne ale corpului a reprezentat o provocare, din cauza lipsei unor metode analitice adecvate. Metodele tradiționale de evaluare a expunerii la COV includ determinarea acestor substanțe chimice în aer, în special în aerul din interior, și calcularea dozei de expunere prin inhalare. Astfel de metode implică mai multe ipoteze legate de scenariile de expunere și incertitudinile asociate acestora. În ultimii ani, măsurarea dozei interne este recunoscută ca o abordare ideală pentru a evalua expunerea umană la COV. Specimenele umane cum ar fi componentele respiratorii, sângele și urina au fost utilizate pentru cuantificarea dozei interne de expunere, iar urme de COV au fost găsite în respirația expirată imediat după expunere. Cu toate acestea, concentrațiile de COV din respirație scad rapid după expunere, ceea ce poate subestima dozele reale de expunere. Deoarece COV pot fi eliberați în sânge înainte de a ajunge la organe cum ar fi ficatul, evaluarea concentrațiilor lor în sânge poate oferi informații fiabile despre expuneri. Cu toate acestea, colectarea sângelui este o procedură invazivă. COV-urile au timpi de înjumătățire foarte scurți în sânge (de obicei, de ordinul orelor) și se pot evapora rapid în aer în timpul prelevării. Nivelurile sanguine ale COV pot scădea rapid după încetarea expunerii. Detectarea unor mici cantități de vaporilor de acetonă, permite controlul glucozei pentru monitorizarea diabetului zaharat [3].

O problemă actuală la nivel mondial este problema energetică, care are ca scop de a utiliza resurse alternative de energie sau de a folosi combustibili ecologici. Ca combustibili ecologici poate fi utilizarea hidrogenului și a etanolului. Bateriile pe baza litiu-ion (LIB) prezintă un interes din ce în ce mai mare datorită potențialului ridicat de a asigura stocarea eficientă a energiei și durabilitatea mediului de funcționare. Acest tip de baterii sunt utilizate, nu doar în dispozitive portabile cum ar fi calculatoarele personale, telefoanele mobile și altele, dar sunt componente de bază a mașinilor electrice, care au o popularitate tot mai mare de la o zi la alta. Astăzi piața mondială este dominată de bateriile pe baza litiu-ion care datorită avantajelor lor în comparație cu alte sisteme de baterii, cum ar fi capacitatea și tensiunea specifică ridicată, lipsa memoriei, auto-descărcare mică și interval mare pentru temperaturi de operare. Un rol important pentru utilizarea bateriilor este siguranța, iar pentru evitarea producerilor accidentelor și incendiilor care pot duce la consecințe grave, cum ar fi generarea continuă de căldură și a scurgerilor de gaze, care într-un final pot provoca deteriorarea materialelor și aprinderea materialelor combustibile, de aceea este necesar de a mări nivelul siguranței. Siguranța bateriei este determinată de materialele care sunt folosite în

timpul de producere. Astfel, explicarea reacțiilor electrochimice ce se produc în timpul procesului de funcționare a bateriilor, a proprietăților materialelor și a reacțiilor secundare care apar în LIB-uri este fundamentală în evaluarea siguranței bateriei electrice. Cei mai importanți factori care controlează reacțiile din interiorul bateriei sunt tensiunea și temperatura. Astfel, obținerea senzorilor de gaze la scară micro- și nanometrică pentru a acoperi cererile în creștere de pe piața globală necesită și abordări noi în tehnologia de producere, precum și obținerea acestora cu parametri îmbunătățiți sau chiar noi, iar nanostructurile și nanofirele din oxizi semiconductori sunt candidați excelenți pentru a face față acestor provocări și de a oferi soluții reale.

Unul din gazele care se poate elimina în timpul funcționării bateriilor electrice în urma reacțiilor chimice ce au loc este hidrogenul ( $H_2$ ), iar strategiile de dezvoltare pentru formarea de orașe inteligente 100% regenerabile sunt de neatins fără sisteme energetice inteligente în care hidrogenul, cu zero emisii de carbon, joacă un rol crucial în atenuarea variabilității producției de stocare a energiei electrice pe termen lung. Fiind un gaz inflamabil incolor, inodor și fără gust, hidrogenul nu poate fi detectat de simțurile umane și, prin urmare, sunt necesare alte mijloace pentru a detecta prezența acestuia și a cuantifica concentrația. Măsurarea rapidă și precisă a concentrației de hidrogen gazos este esențială pentru a alerta asupra formării de amestecuri potențial explozive cu aerul și pentru a ajuta la prevenirea riscului de explozie. De aceea apare necesitatea de a avea senzori și dispozitive pe baza nanofirelor care permit detectarea hidrogenului chiar la cele mai mici concentrații și la umiditate relativă înaltă. La fel, hidrogenul se consideră a fi un combustibil ecologic ca fiind unul dintre șase combustibili alternativi pentru vehicule și identificat ca o dezvoltare a pieții resurselor energetice [6] deoarece este un gaz cu emisii zero de dioxid de carbon ( $CO_2$ ), care face parte din categoria gazelor cu efect de seră (GES). Prin urmare, producția, depozitarea și transportul hidrogenului gazos devine foarte riscantă și devine esențială monitorizarea nivelului concentrației de hidrogen gazos pentru a evita orice situații periculoase. Pe lângă faptul că hidrogenul este considerat unul dintre combustibilii alternativi, hidrogenul are o gamă largă de utilizare ca de exemplu în diferite procese de fabricație, cum ar fi procesarea petrolului și producția de amoniac. De asemenea, aplicațiile în medicină se dezvoltă deoarece posedă caracteristici terapeutice, acționând ca un antioxidant, conform multor cercetări anterioare, în principal, pentru că elimină selectiv radicalii hidroxil și crește enzimele antioxidante din corpul uman sau, producția de dispozitive electronice, iar hidrogenul este o componentă vitală care funcționează fie ca reactant, ca captator de  $O_2$ , fie ca gaz purtător [5]. Astfel, este necesar să se analizeze hidrogenul pentru că structura chimică permite elucidarea reactivității sale în multe procese de fabricație. Legătura unică puternică din molecula  $H_2$  este ușor înlocuită cu legături la fel de puternice ale altor elemente. Acest lucru permite hidrogenului să formeze compuși cu o gamă largă de elemente, rezultând în  $H_2O$ , peroxid, hidrură, acid, alcalini, compuși organici și mulți alți

compuși. Disponibilitatea diferitelor sarcini ( $H^+$ ,  $H_0$ ,  $H$ ) și dimensiunii în diverși compuși care conțin H rezultă din adăugarea sau îndepărtarea unui electron. În cele mai multe cazuri, hidrogenul molecular acționează ca agent reducător (de exemplu: reacționează cu nemetale sau participă în procesul de producere a unor metale, cum ar fi molibdenul, wolfram, metalele din grupa platinei, germaniul). Aplicațiile pe scară largă ale hidrogenului în producție necesită, de asemenea, disponibilitatea varietăților senzorilor de hidrogen, deoarece senzorii dați au mai multe avantaje față de metodele convenționale de detectare a hidrogenului menționate mai sus, inclusiv costul lor mai mic, dimensiunea mai mică și răspunsul mai rapid. Aceste avantaje le fac mai potrivite pentru detectarea portabilă a hidrogenului și într-o gamă largă de aplicații. Astfel de senzori sunt bine stabiliți pentru utilizare în industrie, unde pot fi calibrați în mod regulat și operați de personal instruit. Cu toate acestea, apariția unei economii de hidrogen oferă impulsul pentru producerea de senzori de hidrogen cu costuri reduse, întreținere redusă, ușor de instalat, ușor de utilizat și de precizie, corespunzător pentru utilizarea de către persoane neinstruite într-o varietate de aplicații.

Elaborarea modelor senzorilor va permite de a simula proprietățile senzoriale folosind softurile moderne. Astfel în urma rezultatelor obținute va apărea posibilitatea de a anticipa răspunsurile față de gaze în condiții de laborator, dar și de a facilita integrarea lor în dispozitive.

**Importanța problemei abordate.** Nanomaterialele și structurile de oxizi individuali, cum ar fi ZnO,  $Al_2O_3$ , CuO/Cu<sub>2</sub>O,  $TiO_2$  și nanofirele de ZnO, au anumite dezavantaje printre care putem menționa: selectivitatea joasă față de un gaz sau mai mulți compuși, degradarea în timp la fel este un dezavantaj deoarece are loc distrugerea materialelor utilizate la producerea nanostructurilor și/sau influența umidității relative asupra valorii sensibilității [6,7]. Dezavantajele enumerate mai sus au sporit eforturile de a combina toate metodele de producere a senzorilor utilizând astăzi tehnologiile de ultimă generație. Se cunoaște că prin diferite abordări și anume: controlul porozității, morfologiei și a grosimii suprafeței diferitor structuri pe baza semiconductorilor oxidici se poate de a controla selectivitatea și sensibilitatea față de anumiți compuși organici volatili.

Utilizarea metodei de depunere atomică ALD a permis posibilitatea obținerii diferitelor tipuri de heterostructuri și anume p-n, n-n și n-p [8]. Ca urmare, pot fi obținuți diferiți senzori care pot detecta diferite tipuri de gaze, de la hidrogen la compuși organici volatili (2-propanol, n-butanol, acetonă) [8–10]. Prin metoda ALD pot fi depuși diferiți oxizi, de ex. NiO sau de tip diferit (p-n) CuO- $TiO_2$ , CuO-ZnO [11,12], astfel, obținându-se structuri și heterojuncțiuni cu proprietăți senzoriale îmbunătățite sau chiar noi.

O altă metodă care permite de a obține structuri noi care pot detecta multe gaze este de a dopa cu impurități în timpul producerii oxizilor semiconductori, ca de exemplu Fe și alte metale [11,13] sau pulverizarea cu metale nobile astfel are loc formarea de structuri noi multistrat. Astfel,

prin pulverizare cu diferite metale nobile în dependență de materialul pulverizat se obțin senzori care pot detecta hidrogenul, cât și compuși organici volatili în mod mai selectiv [14,15].

Utilizarea polimerilor la fel devine o metodă eficientă pentru îmbunătățirea proprietăților senzoriale ale structurilor pe baza ZnO [13], iar îmbinarea metodelor sintezei din soluții chimice, metodei ALD și folosirea unui strat de polimer permite de a obține senzori care pot detecta compuși organici volatili [13,16].

Elaborarea nanofirelor de ZnO pentru detectarea rapidă a hidrogenului poate duce ca-n viitorul apropiat să se proiecteze nanodispozitive care se vor putea integra în mașinile electrice, pentru a mări siguranța și a evita accidentele create în urma scurgerilor combustibililor sau gazelor. Este cunoscut că un automobil poate să ardă doar câteva minute, iar disponibilitatea de a preveni astfel de accidente este primordială [17].

**Scopul și obiectivele lucrării.** Teza de doctor are ca scop obținerea structurilor Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO, Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe, Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O și Au/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O utilizând metodele și tehnologiile cost-eficiente; identificarea nanofirelor și structurilor cu sensibilitate și selectivitate la gaze (H<sub>2</sub>) și compuși organici volatili (COV) (2-propanol și etanol); obținerea structurilor stabile în timp și imune la umiditatea relativă; detectarea compușilor din componența bateriilor electrice; elaborarea unor modele și mecanisme a senzorilor pe baza structurilor semiconductoare oxidice.

**Obiective de cercetare propuse:**

1. Cercetarea proprietăților senzoriale ale nanomaterialelor oxidice obținute:
  - (I) Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO cu diferite grosimi ale oxidului de aluminiu;
  - (II) Au/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O cu diferite grosimi ale oxidului de cupru;
  - (III) PV/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe prin depunerea polimerului PV;
  - (IV) Nanofirele de ZnO crescute la diferite tratamente post- depunere.
2. Determinarea proprietăților fizico-chimice ale acestor structuri de oxizi.
3. Cercetarea proprietăților senzoriale în timp și la umidități relativ înalte.
4. Explicarea mecanismelor de detecție a gazelor și propunerea modelelor senzorilor elaborați.

**Ipoteza de cercetare:** menținerea stabilității caracteristicilor fizico-chimice pe o perioadă îndelungată, dirijarea sensibilității și selectivității selective, precum și mărirea răspunsului față de compuși organici volatili (COV), H<sub>2</sub> și compușilor din componența bateriilor electrice a structurilor Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO, Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe, PV/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe, Au/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O, a nanofirelor din ZnO tratate și elaborarea modelelor senzorilor din nanomateriale oxidice.

**Sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor de cercetare alese.** Prin metoda SCS și ALD au fost obținute structurile Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO cu diferite grosimi ale stratului oxidului de aluminiu (5-18 nm). Utilizând metoda pulverizării cuprului metalic și ALD, au fost

obținute structurile Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O și Au/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O. Combinarea metodei SCS și pulverizării cuprului metalic și depunerea unui strat de polimer au permis de a obține structuri noi, Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe și PV/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe, iar utilizarea diferitor tratamente post-depunere au permis de obține diferiți nanosenzori de ZnO.

Cu ajutorul echipamentelor moderne au fost efectuate cercetările: SEM, XRD, Raman, TEM, HRTEM, SAED, EDX și XPS pentru determinarea calității și diferitor caracteristici a structurilor și nanofirelor elaborate. Calculele teoriei funcționale a densității (DFT) a structurilor, prin simularea interacțiunii moleculelor de gaz/COV cu suprafața structurilor și nanofirelor, au fost efectuate pentru modelarea mecanismelor de detectare propuse și de a cunoaște efectele și fenomenele care au loc la suprafața și interfața structurilor obținute.

A fost demonstrat că în baza structurilor de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO se pot obține senzori pentru detectarea COV. În cazul structurilor Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO cu grosimea de 15 nm de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s-a obținut un senzor selectiv la vaporii de 2-propanol, iar în cazul unei pelicule mai subțiri cu grosimea de 10 nm de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s-a obținut un senzor selectiv la compușii din componența bateriilor electrice. Datorită peliculei de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> care are proprietăți de stabilizare s-au obținut senzori stabili în timp pentru 2-propanol cu menținerea răspunsului constant mai mult de 2 ani, iar în cazul testării compusului C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> mai mult de 120 de zile. În cazul structurilor Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O și Au/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O s-a demonstrat că sunt selective la diferiți compuși din componența bateriilor electrice. Structurile Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe și polimer PV/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe sunt selective la vaporii de etanol și H<sub>2</sub>. Aceste tipuri de structuri permit detectarea vaporilor de Etanol și H<sub>2</sub> chiar și la umidități relative înalte, iar în cazul structurilor de PV/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe, răspunsul față de H<sub>2</sub> la umidități relative înalte nu se modifică. Nanofirele în baza oxidului de zinc studiate care au fost obținute au demonstrat că sunt selective la vaporii de hidrogen chiar și la cele mai mici concentrații și cu cei mai mici timpi de răspuns și recuperare.

**Problema științifică de cercetare soluționată**, constă în obținerea structurilor și nanofirelor sensibile și selectivitate la gaze: (H<sub>2</sub>), compuși organici volatili (COV: 2-propanol și etanol) și compușii din componența bateriilor electrice (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> și LiPF<sub>6</sub>) stabile în timp și la umiditatea relativă înaltă.

**Semnificația teoretică** are ca scop de a elabora mecanismele fizico-chimice de detectare a gazelor, a COV și a compușilor din componența bateriilor electrice de către structurile obținute pe bază de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO, Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe, Au/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O și pe baza nanofirelor de ZnO tratate, precum și exemplificarea aplicațiilor pentru detectarea gazelor și a diferitor vapori de COV (2-propanol și etanol) care sunt stabile în timp și răspund la umidități înalte. Mecanismele de detectare propuse au fost susținute de calculele teoriei funcționale și simulările DFT, ce permit de simula/modela procesele de interacțiune a gazelor sau vaporilor COV la suprafața structurilor.

**Implementarea rezultatelor științifice.** Rezultatele științifice obținute au fost utilizate parțial în procesul educativ, la elaborarea tezelor de licență și masterat la departamentul MIB, din cadrul UTM. Apoi în baza rezultatelor științifice este obținut un brevet de invenție la tema tezei.

Tezele științifice înaintate spre susținere:

1. Obținerea structurilor de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO cu diferite grosimi ale oxidului de aluminiu permite detectarea sensibilă și selectivă la 2-propanol și C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> cu stabilitate în timp controlate prin diferite grosimi ale peliculei de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
2. Depunerea nanostratului de TiO<sub>2</sub> peste structurile de CuO/Cu<sub>2</sub>O cu diferite grosimi ale oxidului de cupru permite modificarea selectivității de la compusul LiPF<sub>6</sub> la C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> din componența bateriilor electrice și mărirea răspunsului față de C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>.
3. Obținerea structurilor de Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe sensibile la cele mai mici concentrații de etanol și C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, iar depunerea stratului de polimer PV/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe permite modificarea selectivității la H<sub>2</sub> cu influență minimă a umidității relative înalte asupra proprietăților senzoriale ale acestora;
4. Tratatamentul în vapori a nanofirelor de ZnO permite mărirea răspunsului și selectivității față de H<sub>2</sub> gaz;
5. Elaborarea modelelor senzorilor vor permite simularea rezultatelor care pot fi obținute în condiții de laborator și facilitate integrării acestora în dispozitive.

**Aprobarea rezultatelor științifice.** Rezultatele de bază ale tezei de doctor prezentate la ședințele și seminarele Centrului de Nanotehnologii și Nanosenzori, ale Departamentului Microelectronică și Inginerie Biomedicală, Universitatea Tehnică a Moldovei (2017 – 2022); raportate, discutate, apreciate pozitiv și prezentate la 10 conferințe științifice internaționale și naționale, printre care: International Conference on Nanomaterials: Application & Properties (NAP), 2018 (Zatoka), 2019 (Odesa), Ukraine; International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering (ICNBME), 2019, International Conference on Electronics, Communications and Computing (ECCO) 2019, 2021 Chișinău, Moldova.

Investigațiile din teză se înscriu în direcțiile prioritare de cercetare-dezvoltare ale Republicii Moldova: Proiectul ”Instituțional 45inst-15.817.02.29A” – 1 (2015-2019); Proiectul ”Tineri Cercetători 17-TC-19.80012.50.04A” – 1 (2019); Proiectul ”NATO Science for Peace and Security Programme (SPS) G5634” – 1 (2019-2022), Proiectul Program de Stat 2020-2023 20.80009.5007.09 „Elaborarea și lansarea seriei de nanosateliți cu misiuni de cercetare de pe Stația Spațială Internațională, monitorizarea, postoperarea lor și promovarea tehnologiilor spațiale “.



**Publicații la tema tezei.** Rezultatele principale ale tezei au fost publicate în 18 lucrări științifice, și anume un brevet de invenție al Republicii Moldova; 6 articole recenzate în reviste cotate ISI și SCOPUS de circulație internațională, inclusive, unul cu factor de impact mai mare ca 19 și unul ca prim-autor; 1 articol în revista JES din Registrul Național al revistelor de profil; precum și 10 lucrări prezentate și publicate la Conferințe Naționale și Internaționale. Total 35 publicații, iar SCI Hirsch index= 8. Numărul de citări internaționale > 160(conform SCOPUS).

**Volumul și structura tezei.** Teza este constituită din introducere, patru capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografia din 421 de titluri și 5 anexe. Conține 118 pagini text de bază, 57 figuri și 4 tabele.

**Cuvinte-cheie:** oxid de zinc, oxid de aluminiu, oxid de cupru, nanotehnologii, structuri, electroliți, senzori de gaze, baterii, semiconductori.

#### **Conținutul de bază al lucrării.**

**Introducerea** unde se descrie actualitatea și importanța temei de cercetare prezintă o analiză actuală a nivelului despre importanța cercetărilor care se efectuează pentru detectarea compușilor organici volatili (COV), necesitatea elaborării surselor alternative de energie și descrierea compușilor care pot fi folosiți ca resurse alternative de energie. Sunt prezentate scopul și obiectivele tezei, tezele principale înaintate spre susținere.

În **Capitolul întâi** sunt expuse diferite metode și tehnici de obținere a structurilor și nanofirelor pe bază de oxizi semiconductori, care sunt materialele utilizate și etapele. Se efectuează o sinteză a domeniilor de aplicare a diferitor structuri și nanofire în calitate de senzori, care pot detecta compușii organici volatili și cei din componența bateriilor electrice. Se prezintă care sunt materialele care pot fi folosite la producerea catodilor și anozilor din bateriile electrice, cât și a compușilor care sunt utilizați în bateriile electrice, dar și metode de a asigura siguranța acestora. Sunt prezentate unele calcule și softuri pentru elaborea modelelor senzorilor.

În **Capitolul 2** sunt descrise metodele de obținere a oxizilor și dispozitivele utilizate la caracterizarea proprietăților structurilor și nanofirelor în bază de oxizi semiconductori; creșterea peliculelor de  $\text{TiO}_2$  și  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prin metoda depunerii straturilor atomice, precum și a  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  prin pulverizare și oxidare; depunerea peliculelor nanostructurate de  $\text{ZnO}$  utilizând metoda sintezei chimice din soluții SCS prin doparea cu diferite impurități cum ar fi Fe; obținerea nanofirelor prin diferite regimuri de tratamente a soluțiilor.

În **Capitolul 3** sunt prezentate rezultatele obținute în urma studierii tuturor proprietăților fizico-chimice pentru aplicații senzoriale ale structurilor de  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  și  $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  unde au fost studiate proprietățile senzoriale față de compuși organici volatili (COV) și cei din componența bateriilor electrice, unde se demonstrează obținerea diferitor tipuri de senzori prin controlul grosimii multistrat.

*Capitolul 4* se bazează pe elaborarea și studierea structurilor de PV/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe și nanofirelor de ZnO tratate pentru detectarea electroliților din bateriile electrice, etanolului și hidrogenului la diferite concentrații și umidități relative. Tot în acest capitol este prezentat modelul unui senzor pe baza structurilor Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO. Astfel a fost prezentat un model care a permis obținerea unor rezultate comparative cu cele obținute în condiții de laborator.

La sfârșitul fiecărei capitole sunt prezentate concluziile asupra cercetărilor și rezumatul principalelor rezultate obținute. Concluziile și recomandările finale exprimă rezultatele principale și publicate în reviste de specialitate, care justifică valoarea teoretică și practică a cercetărilor efectuate privind eficiența structurilor și nanofirelor în baza oxizilor semiconductori cercetați.

# 1 ANALIZA METODELOR ȘI TEHNICILOR DE OBTINERE A STRUCTURILOR ȘI NANOFIRELOR ÎN BAZĂ DE OXIZI SEMICONDUCTORI

În capitolul dat se analizează metodele, tehnologiile și materialele care se utilizează în procesele de elaborare a senzorilor pentru detectarea compușilor organici volatili, hidrogenului și compușilor volatili care sunt în componența bateriilor electrice.

## 1.1 Structuri noi pentru detectarea diferitor tipuri de compuși organici volatili

Compușii organici volatili (COV), care provin din surse multiple, cum ar fi articolele de uz casnic, aparatele de gătit, vopseaua, rafinările de petrol și emisiile de evacuare a vehiculelor, sunt vapori extrem de periculoși care afectează în mod semnificativ sănătatea umană și calitatea aerului în diferite medii industriale [18–21]. Câteva tipuri de COV sunt substanțe chimice sintetice, cu un volum mare de producție. COV au fost și sunt utilizați în produse de uz casnic și industriale, inclusiv vopsele, conservanți pentru lemn, aerosoli, dezinfectanți, substanțe repulsive pentru molii, pesticide, materiale de construcții, mobilier, echipamente de birou (de exemplu, copiatoare, imprimante și unele substanțe utilizate pentru corecție) și alte consumabile, materiale de artizanat și în producția de cauciuc sintetic, rășină și polimeri [22–28]. În SUA, COV au fost clasificați ca acroleina, acrilamidă, acrilonitril, clorură de vinil, oxid de etilenă, (etil)benzen, 1-bromopropan, 1,3-butadienă, disulfură de carbon, oxid de propilen, stiren, tetracloretilena, toluenul, tricloretilena și xilenul ca poluanți periculoși ai aerului. Benzenul, 1,3-butadiena și tricloretilena sunt clasificați ca compuși drept cancerigeni cunoscuți de către Agenția Internațională pentru Cercetare a Cancerului [29–31], iar alte tipuri de COV sunt mutageni, genotoxici, neurotoxici, deoarece expunerea omului prin inhalare poate duce la diferite boli [2,32].

Există numeroase inițiative de cercetare în curs de dezvoltare pentru a îndeplini reglementările de mediu provocatoare. Au fost dezvoltate tehnologii multiple de recuperare (de exemplu, adsorbție, desorbție, separare prin membrană și condensare) și abordări oxidative (oxidare catalitică, incinerare termică, degradare biologică, descompunere fotocatalitică și oxidare netermică a plasmei). Fiecare dintre aceste tehnologii, totuși, are limitări practice, care sunt, de obicei, atribuite varietății diferitor tipuri de COV și a condițiilor asociate cu sursele de emisie. Tehnicile bazate pe adsorbție sunt într-adevăr potrivite doar pentru controlul emisiilor de COV foarte diluate, deoarece se bazează, de obicei, pe abordări de condensare, care sunt, în general limitate, la îndepărtarea solvenților volatili [33].

Absorbția este un proces costisitor în care poluanții sunt captați de un lichid pentru separare și recuperare, iar eliminarea solventului uzat este problema comună cu care se confruntă aceste procese [34].

Utilizarea metodei cu separarea membranei este o altă metodă de îndepărtare a COV datorită avantajelor sale de funcționare simplă și design compact. Cu toate acestea, procesul de separare prin membrană este costisitor, iar operarea/întreținerea acestei tehnologii necesită investiții majore. Condensatul la temperatură joasă este consumator de energie și se aplică doar pentru tratarea solvenților evaporativi. Degradarea biologică este în general selectivă, sensibilă la concentrație, la temperatură și eficientă numai pentru hidrocarburi cu greutate mică și foarte solubile, și necesită, de obicei, un timp de reținere al stratului gol relativ lung. Descompunerea fotocatalitică are activitate cu spectru larg față de diferiți poluanți organici la temperatura camerei. Cu toate acestea, eficiența cuantică este relativ scăzută și are ca rezultat capacitatea de oxidare limitată a acestei tehnologii. Un mediu foarte reactiv poate fi creat cu plasmă non-termică fără a cheltui cantități mari de energie, în timp ce se formează produse secundare de reacție nedorite, cum ar fi ozonul,  $\text{NO}_x$  și alți compuși, și este necontrolat din cauza neselectivității și capacității limitate a utilajelor folosite [35,36].

Tratarea termică este o abordare convenabilă și eficientă, dar deseori necesită temperaturi înalte ( $>800\text{ }^\circ\text{C}$ ) pentru a obține oxidarea completă a fluxurilor de COV foarte concentrate. Datorită cererii mari de energie, această tehnologie nu este foarte economică, deși căldura degajată de incinerare poate fi recuperată. Mai mult, oxidarea termică incompletă a COV poate produce, de asemenea, numeroase produse secundare nedorite. Distrugerea catalitică profundă a COV în  $\text{CO}_2$  și  $\text{H}_2\text{O}$  este una dintre cele mai eficiente și fezabile din punct de vedere economic tehnologii investigate în prezent pentru îndepărtarea fluxurilor de COV diluate ( $<0,5\text{ vol } \%$ ). În plus, în unele cazuri, selectivitatea produsului în procesele de oxidare catalitică poate fi controlată [33–36].

În ultimii ani, au fost publicate o gamă largă de publicații consacrate elaborării tehnologiilor de confecționare a senzorilor de COV pe baza oxizilor metalici ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , ș.a) cu proprietăți semiconductoare. În calitate de senzori de gaze se utilizează pelicule nanostructurate, nanofire, heterojoncțiuni confecționate prin diferite metode: sinteza chimică din soluții, depunerea straturilor atomice, solvotermală, ș.a. [20,21,37]. Acestea sunt considerați o opțiune destul de promițătoare cu potențial excelent pentru aplicarea lor în dispozitive portabile, datorită costului redus, eficienței ridicate, metodei simple de preparare și stabilității bune [18–21,37–41]. Astfel, detectarea compușilor ca: etanolul, acetona, formaldehida, toluenul, metanolul, acetilena, n-butanol, 2-propanol, necesită dezvoltarea a noi senzori care pot detecta rapid compușii dați chiar și la cele mai mici concentrații.

Însă, necătând la numărul mare de cercetări, totuși senzorii de COV au selectivitate mică la diferite gaze, sensibilitate la temperaturi înalte ( $\sim 200-400$  °C). Mai mult ca aceasta răspunsul senzorului depinde și de umiditatea mediului ambiant. Detectarea selectivă a concentrațiilor scăzute de COV este foarte importantă pentru a susține monitorizarea continuă a sănătății umane și pentru siguranța mediului [37].

În cazul senzorului pentru detectarea etanolului Mei și colab. [42] au sintetizat o nanostructură 3D de SnO<sub>2</sub> folosind metoda hidrotermală, astfel au fost detectate cele mai mici concentrații de etanol ( $\approx 50$  ppb). Răspunsul față de etanol se datorează faptului că structura subțire a SnO<sub>2</sub>, împreună cu modelarea conductanței acestei nanostructuri mici de SnO<sub>2</sub>.

Khoang și colab. [43] au raportat că nanostructurile SnO<sub>2</sub>/ZnO la fel pot fi utilizate ca senzori de etanol. În cazul dat, nanostructurile de SnO<sub>2</sub> inițial au fost sintetizate folosind metoda de evaporare termică, iar nanostructurile de ZnO au fost crescute perpendicular pe SnO<sub>2</sub> prin metoda hidrotermală. Nanostructurile SnO<sub>2</sub>/ZnO au răspuns la vaporii de etanol chiar și la aplicarea diferitor gaze cum ar fi, NH<sub>3</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> și CH<sub>4</sub>. Răspunsul selectiv față de vaporii de etanol se poate explica prin faptul că structurile SnO<sub>2</sub>/ZnO sunt considerate locuri active suplimentare.

Un alt tip de nanostructuri în baza SnO<sub>2</sub> au fost elaborate de Liu și colab. [44], unde se descrie că la obținerea acestora s-a utilizat metoda hidrotermală fără șablon, bazată pe mecanismul Ostwald din interior spre exterior, iar în rezultat s-au obținut nanostructuri de SnO<sub>2</sub> cu miez gol și înveliș.

În afară de nanostructurile de SnO<sub>2</sub>, Zhang și colab. [45] au raportat obținerea nanobaghetii de tip p-n, unde s-a utilizat o metodă ușoară la sinteza a acesteia în baza CuO/ZnO. Răspunsul îmbunătățit la etanol a fost atribuit în principal unui strat de epuizare mai larg pe suprafața CuO/ZnO rezultat din formarea heterojuncțiunii p-n între nanoparticulele de tip p CuO și nanobaghetă ZnO de tip n.

La fel ca și în cazul etanolului, senzorii de acetonă au atras o atenție deosebită în ultimii ani. Într-adevăr, în zilele noastre monitorizarea acetonei, detectarea celor mai mici concentrații de la câteva părți per milion (ppm), a fost realizată cu ușurință prin intermediul diferitor oxizi semiconductori. Ca de exemplu, ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sunt cei mai utilizați senzori pentru detectarea vaporilor de acetonă. Un alt oxid semiconductor care poate detecta concentrații mici de acetonă este WO<sub>3</sub>. Righettoni și colab. [46] au sintetizat nanoparticule de WO<sub>3</sub> dopate cu impurități de Si, iar testarea la vaporii de acetonă au demonstrat selectivitate chiar și la cele mai mici concentrații a acetonei ( $\approx 80$  ppb).

Kim și colab. [47] au funcționalizat cu nanoparticule de Au, Pd și Au/Pd nanobaghetă de WO<sub>3</sub> sintetizate pentru detectarea acetonei. În cazul nanobaghetelor de WO<sub>3</sub> funcționalizate cu

nanoparticule de Au sau Pd, sensibilitatea față de acetonă se datorează faptului ca Au și Pd au capacitate excelentă de disociere catalitică a moleculelor de oxigen cât și a moleculelor de acetonă. În cazul funcționalizării cu nanoparticule de Au/Pd sensibilitatea ridicată poate fi atribuită efectului sinergetic datorită modificării structurii electronice a nanoaliajelor Pd-Au, care îmbunătățește adsorbția și activarea speciilor de gaz țintă de pe suprafața materialului. În afară de  $\text{WO}_3$  alte materiale care pot fi utilizate ca senzori de acetonă ar fi  $\text{In}_2\text{O}_3$  obținute prin utilizarea soluțiilor sol-gel non-apoase a nanosferelor în baza  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Pt}$  cu diametre de 6-8 nm. Karmaoui și colab. [47] au demonstrat că în timpul procesul de preparare din soluții s-au păstrat nanoparticulele metalice de platină formate în timpul sintezei.

Printre gazele din categoria COV extrem de toxice și cu efecte cancerigene este formaldehida. Prin urmare elaborarea senzorilor care pot detecta vaporii de formaldehidă devine esențială, iar senzorii în bază  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{NiO}$  și materiale hibride au demonstrat sensibilitate înaltă [48]. Zhang și colab. [49] au sintetizat nanosfere goale de  $\text{LaFeO}_3$  folosind nanosfere de carbon. Nanosferele obținute sunt selective la formaldehidă, iar aceasta se datorează faptului că datorită porozității mari de la suprafață apar multe locuri active conferite de stuctura goală.

Un material hibrid pentru detectarea formaldehidei în baza  $\text{CdO}$  și  $\text{ZnO}$  dopat cu Sn a fost obținut de Han și colab.[50], unde s-a demonstrat că dopantul de Sn (2,2 mol %) poate îmbunătăți răspunsul față de formaldehidă în comparație cu alți dopanți. Mai mult, materialul de detectare a gazului formaldehidă pe bază de  $\text{ZnO}$  activat cu  $\text{CdO}$  și 10 mol%  $\text{CdO}$  activat cu 2,2 mol%  $\text{ZnO}$  dopat cu Sn au prezentat cea mai mare sensibilitate la formaldehidă. Peng. [51] a cercetat proprietățile de detectare a formaldehidei cu nanobaghetele de  $\text{ZnO}$  sub iluminare UV. Autorii au raportat că sub iradierea UV răspunsul față de formaldehidă este mai mare în comparație cu lipsa iradierii UV. Răspunsul se datorează faptului că sub iradierea UV are loc o mărire a numărului de electroni fotogenerați și goluri în  $\text{ZnO}$ . Ioni de oxigen adsorbiți pot fi neutralizați cu golurile generate foto și apoi reacționează cu moleculele de formaldehidă foto-active. În final, numărul de goluri fotogenerate și oxigenul adsorbit pe nanobaghetă se micșorează în timpul reacției. Prin urmare, o creștere a conductibilității prin oxidarea foto-catalitică a formaldehidei rezultă din trei aspecte. În primul rând, cantitatea de goluri fotogenerate consumate este mai mare decât cea a electronilor fotogenerați. În al doilea rând, numărul de electroni captați este redus esențial pe suprafața nanobaghetelor, datorită scăderii adsorbției oxigenului. În al treilea rând, înălțimea barierei de potențial de interfață este redusă pentru consumul de oxigen adsorbit.

Senzorul în baza oxidului de nichel poate fi utilizat pentru detectarea formaldehidei, iar Castro și colab. [52] au descris că utilizarea unui sensor cu grosimea de 150 nm de  $\text{NiO}$  a demonstrat un răspuns mai mare în comparație cu grosimea de 300 nm de  $\text{NiO}$ . Astfel s-a obținut un răspuns mai mare folosind grosimea mai mică a stratului de  $\text{NiO}$ .

La fel ca și în cazul senzorului pentru acetonă se poate de utilizat și  $\text{WO}_3$  pentru detectarea formaldehidei. Deng și colab. [53] au demonstrat că  $\text{WO}_3$  mezoporos poate detecta formaldehida la temperatura camerei. Aceasta se datorează faptului că numărul mare a mezopozilor a ridicat nivelul de  $\text{O}_2$  oferind posibilitatea de a avea loc mai multe reacții.

Datorită faptului că oxidul de zinc are o aplicare largă pentru senzorii de gaze, s-a demonstrat că diferite structuri bazate pe ZnO pot fi utilizate pentru detectarea altui gaz din categoria COV, toluenul [54]. Lou și colab. [54] au examinat proprietățile de detectare ale toluenului cu materialele ZnO (PdO-ZnO) funcționalizate cu PdO, utilizându-se structura ierarhică sintetizată folosind metoda hidrotermală. Ei au raportat că senzorul PdO-ZnO a prezentat un răspuns la toluen de aproximativ de 4-5 ori mai mare decât cel al ZnO pur la temperatura de operare de 240 °C. Acest fapt s-ar putea datora structurilor ierarhice bine aliniată și încorporării unei interfețe între nanobaghetele de ZnO și nanoparticulele de PdO depuse pe ZnO. Autorii au emis ipoteza că, cu ajutorul PdO moleculele de oxigen ar putea fi adsorbite mai ușor la suprafața nanobaghetelor de ZnO. Datorită acestui proces, crește atât cantitatea de oxigen adsorbită, cât și rata de conversie a moleculei/ionului, rezultând un grad mai mare și mai rapid de epuizare a electronilor din nanobaghetele de ZnO. Prin urmare, răspunsul nanobaghetelor de ZnO funcționalizate cu PdO este mai mare decât ZnO nefuncționalizat.

În cazul nanobaghetelor de ZnO cu diametrul de 60 nm dopate cu  $\text{TiO}_2$  obținute de Zeng și colab. [55] prin metoda hidrotermală s-a demonstrat că senzorul ZnO dopat cu  $\text{TiO}_2$  a prezentat un răspuns îmbunătățit, timpi de răspuns și recuperare mai mici decât în cazul celui de ZnO nedopat, precum și o temperatură mică de operare.

Alt material care poate fi utilizat ca senzor pentru toluen este  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , iar Liu și colab. [56] au sintetizat  $\text{Co}_3\text{O}_4$  mezoporos folosind metoda de nanoturnare utilizând siliciu mezoporos (SBA-15) ca șablon dur și  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ca sursă de cobalt. Autorii au arătat că, în comparație cu omologii săi neporosi,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  mezoporos are un răspuns foarte bun la toluen în intervalul 1-1000 ppm. Mai mult,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  mezoporos a prezentat, de asemenea, o selectivitate ridicată pentru detectarea toluenului, în comparație cu alți COV, cum ar fi etanolul, formaldehida, etanolul, acetona, metanolul și amoniacul.

Metanolul este un alt gaz din categoria COV care are aplicare largă. Pe lângă utilizarea senzorilor în baza oxizilor de  $\text{SnO}_2$ , ZnO,  $\text{In}_2\text{O}_3$  și  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se mai pot enumera diferite materiale pentru elaborarea senzorilor de metanol. Han și colab. [57] au sintetizat nanosfere poroase de  $\text{In}_2\text{O}_3$  pure și dopate cu Ce (Cesiu) utilizând metoda hidrotermală. În comparație cu nanosferele de  $\text{In}_2\text{O}_3$  nedopate, nanosferele poroase de  $\text{In}_2\text{O}_3$  dopate cu Ce au prezentat o performanță excelentă de detectare a metanolului la temperatura de operare de 320 °C și au stabilitate ridicată pe termen lung. Autorii au menționat trei factori principali pentru îmbunătățirea proprietăților de detectare a

gazelor cu senzori dopați cu Ce: dimensiunea cristalitului a fost redusă considerabil prin încorporarea elementului Ce, apoi suprafața specifică mare oferă locuri mai active pentru moleculele de oxigen adsorbite pe suprafața acestuia; dopajul cu impurități de Ce influențează în mod eficient proprietățile electronice ale  $\text{In}_2\text{O}_3$  eliberând electroni în banda de conducție, ceea ce a dus la mărirea concentrației de electroni liberi; în cele din urmă, datorită capacității Ce de a prelua și elibera oxigen în reacțiile de oxidare și reducere, iar în rezultat are loc adsorbție a mai multor specii de oxigen, ceea ce duce la creșterea răspunsului.

Yang și colab. [58] au preparat nanosfere goale de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  folosind metoda hidrotermală într-o singură etapă fără șablon și au utilizat-o pentru a fabrica un senzor care poate detecta metanolul. Senzorul a prezentat o performanță de detectare a metanolului la temperatura de operare de  $280\text{ }^\circ\text{C}$ , cu un răspuns ( $R_a/R_g \approx 25$ ) pentru concentrația de 10 ppm de metanol și timpi mici de răspuns și de recuperare. În plus, cea mai joasă limită de detecție atinsă a fost de 1 ppm cu valoarea de răspuns de  $R_a/R_g \approx 2.5$ , în timp ce o înaltă selectivitate față de metanol a fost asigurată în prezența unor COV similari.

Qin și colab. [59] au sintetizat compuși macroporoși tridimensionali ( $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeO}_3$ ) printr-o metodă simplă de șablon PMMA (poli-metil-metacrilat). Senzorul pe bază de  $\text{La}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{FeO}_3$  a arătat cel mai mare răspuns de gaz față de metanol la temperatura de operare de  $190\text{ }^\circ\text{C}$ . Suplimentar, a arătat o selectivitate excelentă față de metanol în comparație cu alți COV. Autorii au atribuit această îmbunătățire a proprietăților de detectare a gazului nu numai structurii sale macro-mezoporoase ordonate, ci și dopajului  $\text{Mg}^{2+}$ , care a îmbunătățit semnificativ proprietățile de detectare a gazului combinând efectul compensării electrovalenței și compensarea vacanțelor de oxigen.

Acetilena este un gaz combustibil și foarte exploziv. Performanțele de detectare a acetilenei raportate până acum necesită îmbunătățiri semnificative, cum ar fi răspuns înalt, timpi mici de răspuns și recuperare, selectivitate și stabilitate [60]. Senzorii în bază de ZnO pot fi utilizați și la detectarea acetilenei.

Tamaekong și colab. [61] au folosit nanoparticule de ZnO funcționalizate cu nanopuncte de Pd ca senzori de acetilenă. Senzorii fabricați au arătat un comportament bun de detectare față de  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Autorii au atribuit răspunsul înalt efectului catalitic al Pd. Acest catalizator îmbunătățește detectarea gazului reducător al oxidului de metal printr-un mecanism de scurgere. Această interacțiune este o reacție chimică prin care aditivii ajută procesul redox al oxizilor metalici [61]. Termenul „spillover” se referă la procesul în care catalizatorii metalici disociază moleculele în atomi pe suprafața semiconductorului. La diferite temperaturi de operare, reactanții sunt mai întâi adsorbiți pe suprafața particulelor de aditiv și apoi migrează pe suprafața oxidului pentru a reacționa cu speciile de oxigen de la suprafață, afectând conductivitatea suprafeței. ZnO/oxid de



grafen redus (rGO) și nanostructurile hibride ZnO/rGO încărcate cu Ag ca materiale sensibile pentru detectarea acetilenei la temperatură joasă au fost investigate recent de Uddin și colab. [62,63] unde a fost obținut răspunsul ( $R_a/R_g \approx 18.2$ ) la concentrația vaporilor de 100 ppm.

Benzenul este cunoscut pentru toxicitatea ridicată și proprietățile cancerigene, iar prezența sa în atmosferă este foarte frecventă din cauza diferitelor activități umane care îl produc, însă foarte puține lucrări au fost dedicate monitorizării exclusive a acestui COV.

Zhu și colab. [64] au raportat un senzor de benzen foarte sensibil bazat pe nanoparticule mixte de ZnO-TiO<sub>2</sub>. Ei au obținut o sensibilitate înaltă la detectarea benzenului, cu timpi mici de răspuns și recuperare la temperatura de operare de 370 °C. În special, autorii au descoperit că proprietățile de detectare a gazelor ale senzorilor de ZnO-TiO<sub>2</sub> depind de concentrația de TiO<sub>2</sub> care afectează sensibilitatea gazului prin modificarea structurii de fază, a microstructurii și a conductivității. Prin adăugarea a doar 5–10% de TiO<sub>2</sub> s-au micșorat dimensiunile granulelor conducând la o performanță destul de bună de detectare a COV în aer, în intervalul 10–200 ppm la temperatura de operare de 370 °C, cu mărirea concentrației de TiO<sub>2</sub>. Deși senzorul realizat a arătat o sensibilitate excelentă la benzen, acesta a avut o selectivitate mică în comparație cu alți COV, cum ar fi acetona și etanolul.

Wang și colab. [65] au sintetizat o nanostructură octaedrică de Cu<sub>2</sub>O și au investigat performanța lor de detectare față de benzen și NO<sub>2</sub>. Comparând nanostructura octaedrică Cu<sub>2</sub>O și nanobaghetele de Cu<sub>2</sub>O, s-a demonstrat o sensibilitate sporită și o selectivitate ridicată față de benzen pentru prima structură. La temperatura de operare de 230 °C, s-a obținut răspunsul ( $R_a/R_g \approx 10$ ) cu timpi mici de răspuns și recuperare (3, respectiv 4 s). Mai mult, ei au arătat posibilitatea de a utiliza același material pentru a monitoriza NO<sub>2</sub> la temperatura de operare de 50 °C datorită sensibilității și selectivității ridicate față de ultima specie gazoasă în condițiile de mai sus.

Vaishnav și colab. [66] au dezvoltat un senzor în baza ITO (Indium tin oxide) cu peliculă subțire pentru detectarea benzenului. Se poate de menționat că pentru a îmbunătăți performanța senzorului, au fost fabricați diferiți senzori cu straturi subțiri cu diferite impurități de Cr, MnO, MgO și Cu, depuse pe partea superioară a suprafeței ITO. S-a observat că senzorul cu strat de Cr pe ITO prezintă o modificare relativă maximă a rezistenței peliculei sugerând o sensibilitate mai mare. Acest fapt s-ar putea datora în principal energiei de suprafață ridicate a Cr în comparație cu Mn, Mg și Cu [66]. La temperatura de operare de 210 °C a peliculei de Cr/ITO de grosime mică, s-a obținut un răspuns liniar în intervalul concentrațiilor de 30–100 ppm de benzen și o selectivitate bună în comparație cu toluenul.

În comparație cu COV menționați mai sus, există puține lucrări de cercetare privind dezvoltarea senzorilor de ciclohexenă, 2-propanol și n-butanol. Gao și colab. [67,68] au propus un senzor de ciclohexenă pe bază de oxid de metal. Ei au sintetizat nanobaghetete de WO<sub>3</sub> prin metoda

hidrotermală. Senzorul  $\text{WO}_3$  a arătat cel mai bun răspuns de ( $R_a/R_g \approx 21$ ) la ciclohexenă la 1000 ppm în comparație cu cel de 15 la acetonă și 6 la etanol. La fel și pentru senzorii de ciclohexenă, puține lucrări raportează despre utilizarea oxizilor metalici ca senzori de 2-propanol. Huang și colab. [69] au sintetizat nanostructuri solide din hematită prin metodă hidrotermală economică fără șablon. În comparație cu alte nanostructuri de hematită, nanostructurile poroase de hematită au prezentat o performanță mai bună în detectarea gazelor datorită suprafeței lor mari și structurii goale poroase. După cum s-a raportat, senzorul poros  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a arătat o sensibilitate ridicată la 100 ppm 2-propanol ( $R_a/R_g \approx 24$ ). Cu toate acestea, acest senzor nu a fost selectiv pentru 2-propanol, deoarece răspunde și la acetonă într-un mod similar. Spre deosebire de ultimii doi COV de mai sus, pot fi găsite lucrări suplimentare cu privire la utilizarea oxizilor metalici pentru detectarea n-butanolului. Kaneti și colab. [70] au raportat o serie de materiale pe bază de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ca senzori de n-butanol. S-a constatat că nanocompozitele ternare  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Au}$  prezintă răspunsuri mai mari ( $R_a/R_g \approx 113$ ) la 100 ppm n-butanol în comparație cu materialele de detectare  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  unice și  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  binare de  $R_a/R_g \approx 11.7$  și, respectiv,  $R_a/R_g \approx 54.4$ , chiar și funcționând la temperaturi relativ mici de operare (225 °C). Echipa de cercetare au atribuit sensibilitatea sporită a nanocompozitelor ternare efectului de sensibilizare chimică indus de nanoparticulele Au și existenței unor straturi de epuizare conjugate în nanocompozite care au provocat o scădere mai mare a rezistenței la expunerea la gaz.

Wang și colab. [71] au sintetizat nanostructuri  $\text{SnO}_2$  mezoporoase utilizând metoda hidrotermală. Nanostructurile  $\text{SnO}_2$  au prezentat o sensibilitate ridicată, selectivitate și o relație liniară bună cu concentrațiile de n-butanol variate de la 5 ppm la 100 ppm la scară logaritmică.

Huang și colab. [22] au raportat o nanostructură ZnO la scară largă, asemănătoare unei flori, folosind o soluție care a fost obținută la temperatura camerei. Senzorul a arătat o sensibilitate bună și un răspuns rapid la n-butanol.

În contextul aplicațiilor din lumea reală, parametrul de răspuns este influențat de mai mulți factori, inclusiv morfologia [72], microstructura, doparea, defecte ale heterojuncțiunilor ale senzorilor COV, precum și umiditatea relativă [38]. Performanța de răspuns și selectivitate a senzorilor de gaz pot fi îmbunătățite în continuare prin controlul proprietăților lor în special, prin dezvoltarea de noi oxizi multistratificați sau nano-heterostructurați cu o acoperire de pelicule ultrasubțiri de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Aceste pelicule oferă un strat de protecție eficient împotriva mediilor dure, deoarece pot rezista la temperaturi ridicate și/sau medii inaccesibile [73–75].

O abordare dezvoltată recent pentru a îmbunătăți sensibilitatea senzorilor chemiirezistivi față de COV obișnuiți implică prepararea de nanomateriale mixte sau nano-heterostructurate/multistratificate, inclusiv oxid de cupru, oxid de zinc, oxid de indiu, oxid de aluminiu, oxid de titan și alți oxizi metalici semiconductori. Literatura de specialitate include

rapoarte privind fabricarea de noi structuri de  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  [12],  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$  [37],  $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$  [76],  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  și  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  [77],  $\text{ZnO-SnO}_2$  [78] și funcționalizarea lor cu nanopuncte de Ag, Pt și Au [12,79,80]. Aceste structuri au fost utilizate ca dispozitive senzoriale pentru detectarea, compușilor organici volatili sau în producția celulelor solare [81], fotodetectoare [82], fotocatalizatori [76,83] și diode emițătoare de lumină [84].

## 1.2 Materiale utilizate pentru producerea și folosirea în baterii electrice și senzori

Epuizarea combustibililor fosili și impactul proceselor industriale asupra mediului au motivat cercetătorii și guvernele diferitor țări ale lumii să caute o soluție durabilă alternativă, optând în cele din urmă pe surse alternative de energie regenerabilă, cum ar fi energia solară, eoliană și biomasa. Toate tipurile date de surse alternative de energie sunt ecologice și durabile. Însă, energia obținută de la sursele alternative necesită stocarea ei în acumulatori (baterii) pentru a putea fi utilizată în timpul când sursele nu generează această energie (lipsa vântului, iluminării). Acumulatorii (bateriile electrice) trebuie să îndeplinească următoarele cerințe: capacitate mare, timp de încărcare și volum mic.

Bateriile litiu-ion (LIB) prezintă astăzi un interes din ce în ce mai mare datorită potențialului lor ridicat de a asigura stocarea eficientă a energiei și durabilitatea mediului de funcționare [85]. Dezvoltarea rapidă și continuă a tehnologiilor și nanotehnologiilor necesită un volum mai mare de resurse energetice. Îmbunătățirea continuă a performanței și prețului bateriilor litiu-ion (LIB) a permis dezvoltarea tehnologiilor pentru mărirea nivelului de stocare a energiei. Densitatea de energie a LIB-urilor a crescut de la aproximativ  $90 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$  la nivelul celulei în anii 1990 la peste  $250 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$  astăzi, [86] ceea ce a permis aplicarea lor cu succes în dispozitive electronice portabile, vehicule electrice (EV) și altele. În 2018, numărul de vehicule electrice a depășit cifra de 5,1 milioane de vehicule, în creștere cu 2 milioane față de anii precedenți, iar numărul vânzărilor de mașini electrice noi aproape dublându-se [86,87]. De-a lungul deceniilor de dezvoltare, au fost stabilite arhitectura celulelor și tipurile de materiale utilizate pentru electrozii LIB-urilor. Olivine (de exemplu,  $\text{LiFePO}_4$ , adică LFP), oxizi stratificați (de exemplu,  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ , adică NCA și  $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ , adică NMC) și spinel (de exemplu,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , adică LMO) sunt utilizați în mod obișnuit ca catodi, care sunt separați de un anod de grafit printr-un separator polimeric scufundat într-un electrolit lichid organic pe bază de carbonat. Îmbunătățirile de producție au redus semnificativ costul modulelor LIB de la peste  $1000 \text{ USD kWh}^{-1}$  la mai puțin de  $150 \text{ USD kWh}^{-1}$  în prezent [86,88]. Îmbunătățirea constantă și creșterea rapidă a pieței expune, de asemenea, diferite provocări pentru bateriile litiu-ion (Li-ion). Printre acestea se pot enumera: stocarea energiei pe bază de ioni: (1) așteptări continue

pentru reducerea prețurilor, în special, la scară largă a aplicațiilor precum EV; (2) cum va fi ridicată și mai mult densitatea de energie, având în vedere că nu există o altă foaie de parcurs pentru materialele catodice sau anodice cu densitate de energie mai mare; (3) probleme legate de resurse; (4) siguranță.

Deși ionul de Li este integrat în rețea [89], se estimează că prețul de stocare a energiei trebuie să se micșoreze și mai mult pentru a sprijini generarea de energie electrică bazată pe energie eoliană și solară, în special, odată ce aplicațiile cu valoare mai mare în rețea, cum ar fi pe măsură ce reglarea frecvenței și transferul de sarcină sunt epuizate. În plus, piața emergentă a vehiculelor electrice necesită baterii auto cu costuri mai mici și cu densitate energetică mai mare pentru a mări distanțele de călătorie la niveluri suficiente pentru modelele tipice de condus.

Metoda de utilizare a diferitor tipuri de ioni în LIB-uri este în curs de implementare, cu compuși  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$  (adică, NMC) dominând catodul, iar grafitul (atât sintetic, cât și natural) este încă folosit aproape exclusiv pentru anod. În timp ce anozii din Si pur sau amestecați în anozii de grafit, ar crește energia specifică și densitatea energetică a celulelor Li-ion [90–92], conținutul de Si din celulele comerciale de astăzi este foarte limitat din cauza perioadei de utilizare mici care este cauzată de SEI nepasivat pe Catozii Si [93–95]. NMC au evoluat de la compuși cu cantități egale de Ni, Mn, Co „111” la materiale cu conținut ridicat de Ni, cum ar fi „622”, „811” (numerele specifică cantitatea relativă de Ni, Mn și Co). Conținutul de Ni mai mare micșorează tensiunea de încărcare la nivelul superior, permițând astfel o capacitate mai mare, iar câștigurile de la modificarea ulterioară a catodului devin din ce în ce mai mult limitate. Cea mai serioasă problemă pentru extinderea în continuare a tehnologiei actuale Li-ion este, cel mai probabil, legată de problema resurselor de metale. În materialele NMC este nevoie de aproximativ 1 kg de Ni sau Co per kW·ora de stocare a energiei. Când industria Li-ion va ajunge la capacitatea de 1 TW·ora de producție/an, va fi necesar de aproximativ 1 milion de tone de combinat (Ni, Co). Aceasta se va apropia de 30-40% din producția actuală de Ni și trecând de jumătate din toată producția de Co din lume. În timp ce problema Co este bine documentată [96], limitările resurselor de Ni abia acum apar. E necesar de menționat că 1 TW·ora de capacitate Li-ion poate asigura doar 10 milioane de vehicule electrice ( $\approx 10\%$  din producția anuală mondială de vehicule) cu o baterie de 100 kW·ora (necesară pentru a conduce 350 de mile). Cercetările SNE din Coreea estimează că piața Li-ion va atinge o producție anuală de peste 3 TW·ora. [97] Este puțin probabil ca acest lucru să poată fi susținut de compușii chimici utilizați la producerea catodului, cu excepția  $\text{LiFePO}_4$ . În timp ce noi direcții pentru materialele catodice bazate pe metale cu mai puține resurse limitate sunt promițătoare, [98–102] orice material catodic nou este cu cel puțin 10 ani de la comercializarea pe scară largă datorită termenului foarte lung de optimizare, testare și certificare a noilor materiale. Odată cu progresele la nivel de materiale ale

LIB-urilor apropiindu-se de limite [103] cerințele pentru costuri mai mici, densitate energetică mai mare și preocupările tot mai mari legate de resursele naturale au declanșat investigarea așa-numitelor tehnologii „dincolo de Li-ion”.

Bateriile Na-ion (NIB) și bateriile K-ion (KIB) sunt două exemple de tehnologii „dincolo de Li-ion” care pot rezolva problemele legate de resurse cu care se confruntă LIB-urile, în special, ca alternative rentabile în aplicații. Densitatea energiei este de mai mică importanță, cum ar fi nivelarea sarcinii pentru rețelele electrice. Capacitatea de a utiliza specii redox ieftine, cum ar fi Mn și Fe în catodii NIB sau KIB în loc de Co și Ni, presupune să micșoreze costul total al unei celule. Costurile materiilor prime pentru materialele catodice active selectate pentru LIB, NIB și KIB, sunt comparate. De asemenea, densitățile de energie gravimetrică ale celulelor complete construite folosind aceste materiale. Deoarece costul materialelor contribuie în mod semnificativ la costul total al celulei în prezent, precursorii de materiale activi catodici remarcabil de ieftini utilizați în NIB-uri sau KIB-uri sunt probabil să conducă la economii semnificative de costuri. De exemplu, oxidul de fier de sodiu cu structură P2 stratificat ( $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ , adică P2-NMFO) și catodul de litiu nichel cobalt mangan oxid ( $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ , adică, NCM622) oferă un specific similar energiei ( $244.3 \text{ Wh kg}^{-1}$  celulă pentru NCM622 în comparație cu  $190.1 \text{ Wh kg}^{-1}$  celulă pentru P2-NMFO:  $\sim 28\%$  reducere); cu toate acestea, costul materiilor prime pentru P2-NMFO este de peste 30 de ori mai mic decât pentru NCA. În timp ce costul materiilor prime cu siguranță nu stabilește prețul catodului, acesta are un rol important la stabilirea prețului. NIB-urile pot permite, de asemenea, o reducere suplimentară a costurilor prin înlocuirea colectorului de curent din cupru din LiB-uri cu unul din aluminiu sau oțel inoxidabil [104,105].

Diferiți ioni din bateriile multivalente oferă o altă cale interesantă pentru a atinge o densitate de energie mai mare pentru diferite aplicații. Fiecare ion multivalent individual poartă mai multe sarcini, ceea ce duce la capacități mai mari decât cele obținute folosind ionii de litiu pentru stocarea aceluiași număr de ioni de lucru într-un electrod.

Electrolizii folosiți pentru obținerea bateriilor pe baza NIB-urilor sunt diferiți. Printre aceștea putem enumera compușii care au în componența lor electroliți organici cu săruri de sodiu ( $\text{NaClO}_4$ ), hexafluorofosfat de sodiu ( $\text{NaPF}_6$ ) și bis(fluorosulfonil)imidă de sodiu (NaFSI), care la rândul lor pot fi dizolvați în compuși unici sau binari, cum ar fi: carbonatul de propilenă (PC), carbonatul de etilenă (EC), dimetil carbonat (DMC) și carbonat de dietil (DEC) [106], iar electroliții EC/DMC joacă un rol important pentru modificarea stratului SEI (interfața de electrolit solid) din bateriile pe baza NIB.

Dioxidul de mangan și derivații săi reprezintă o familie complexă și diversă de compuși cu diferite caracteristici electrochimice, care a fost revizuită de Thackeray și colab. [107,108]

Diverse forme de  $\text{MnO}_2$  au fost investigate pentru aplicații atât în bateriile cu litium primare, cât și în cele secundare. Cele mai importante sisteme reîncărcabile includ spinel  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  [109,110]  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  stratificat [111] și  $\alpha\text{-MnO}_2$  [112–114]. Pentru sistemele nereîncărcabile, dioxidul de mangan electrolitic tratat termic (HEMD) dezvoltat de Keda și colab. [115] un material catodic din punct de vedere comercial, utilizat pe scară largă în bateriile produselor portabile de larg consum încă din anii 1980 [116]. Dioxidii de mangan sunt ieftini și netoxici, cu densități mari de energie specifică (aproximativ  $200 \text{ mA}\cdot\text{oră g}^{-1}$ ). Bateriile  $\text{Li}/\text{MnO}_2$  oferă o tensiune nominală ridicată de 3 V cu auto-descărcare lentă și funcționează într-un interval larg de temperatură [115]. Dintre câțiva polimorfi ai  $\text{MnO}_2$ ,  $\gamma\text{-MnO}_2$  este cea mai activă formă electrochimică care constă din domenii de piroluzit ( $\beta\text{-MnO}_2$ ) și ramsdelit [107]. Poate fi preparat chimic [117] sau electrolitic [118]. Ikeda și colab. a arătat că deshidratarea dioxidului de mangan electrolitic prin tratament termic ( $>300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) a îmbunătățit caracteristicile de descărcare [115]. Mecanismul de descărcare propus mai jos pentru reducerea  $\text{Mn}^{4+}$  la  $\text{Mn}^{3+}$  prin intercalarea  $\text{Li}^+$  a fost confirmat de rapoarte ulterioare cu detalii suplimentare despre descărcarea în mai multe etape. Procesul poate fi descris conform ecuației: [119–123]



Bateriile cu litium mangan sunt utilizate mai ales în aplicații de putere mică sau medie. Capacitatea slabă de descărcare de mare viteză a bateriei  $\text{Li}/\text{MnO}_2$  împiedică aplicarea acesteia în zonele în care sunt necesare puteri mai mari. S-a demonstrat că utilizarea de  $\text{MnO}_2$  nanostructurat poate îmbunătăți performanța de descărcare de mare viteză a bateriilor  $\text{Li}/\text{MnO}_2$  [124,125]. Acoperirile de suprafață au fost, de asemenea, aplicate pentru a îmbunătăți proprietățile electrochimice ale  $\text{MnO}_2$  [126,127]. Deoarece EMD poate fi depus cu ușurință galvanostatic pentru a forma pelicule conforme, acestea au fost aplicate în diferite microbaterii cu arhitectură 3D [128–130]. De obicei, un substrat este scufundat într-o soluție de  $\text{Mn}^{2+}$  și  $\text{MnO}_2$  este depus conform reacției:



Grosimea și conformitatea peliculei pot fi controlate de condițiile de depunere. Microbateriile cu o matrice verticală de nanofire  $\text{MnO}_2$  ca catod au prezentat o capacitate mare și o capacitate de viteză bună [128]. Microbateria cu microelectrozi interdigitați bicontinue tridimensionali proiectați de Pikul și colab. are o densitate de putere excepțional de mare de  $7,4 \text{ mW cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$  și o densitate de energie decentă (aproximativ  $1 \mu\text{W}\cdot\text{oră cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ ) [130].

Catodul  $\text{LiMnO}_2$  (LMO) este promițător, deoarece Mn este mult mai ieftin și mai puțin toxic în comparație cu Co sau Ni. LMO anhidru și stoichiometric stratificat a fost preparat cu aproape două decenii în urmă [131], îmbunătățind metodele apoase anterioare care au indus impurități, stoichiometrii diferite, cristalinitate slabă și modificarea nedorită a structurii în timpul

funcționării [132]. Cu toate acestea, performanța de funcționare a LMO nu este încă satisfăcătoare (i) deoarece structura stratificată are tendința de a se schimba structura spinelului în timpul extracției ionilor de Li [132] și (ii) deoarece Mn se scurge din LMO în timpul funcționării [133]. Dizolvarea Mn are loc atunci când ionii  $Mn^{3+}$  suferă o reacție de disproporționare pentru a forma  $Mn^{2+}$  și  $Mn^{4+}$ , iar acest proces este observat pentru toți catozii care conțin Mn. Se crede că  $Mn^{2+}$  este solubil în electrolit și poate destabiliza anodul. Într-adevăr, s-a observat că concentrația de Mn în electrolit și anod crește odată cu învechirea pentru catozii care conțin Mn [134–137]. De asemenea, se vede că impedanța anodului crește odată cu dizolvarea Mn pe anozii de carbon [136], dar nu LTO [138]. Stabilizarea LMO prin dopajul cationic a fost realizată atât experimental, cât și teoretic [139], dar chiar și așa, stabilitatea slabă a ciclului OMO (în special la temperaturi ridicate) a împiedicat comercializarea pe scară largă.

Eforturile continue de cercetare privind dezvoltarea materialului catodic mai puțin costisitor decât LCO au dus la obținerea catodului  $Li(Ni_{0,5}Mn_{0,5})O_2$  (NMO). NMO ar putea fi un material atractiv, deoarece poate menține o densitate de energie similară cu LCO, reducând în același timp costurile prin utilizarea metalelor de tranziție cu costuri mai mici. Prezența Ni permite obținerea unei capacități mai mari de extracție a Li. Cu toate acestea, amestecarea cationilor poate cauza difuzie scăzută a Li și poate duce la o capacitate neatrăgătoare de viteză [140]. Modelarea computațională recentă a prezis că cationii metalelor de tranziție cu valență scăzută ( $Ni^{2+}$ ) furnizează căi cu viteză mare și deformare scăzută, care sunt factorii cruciali pentru a obține o capacitate de viteză ridicată în catozii stratificați. Catodul din NMO sintetizat recent prin metoda schimbului de ioni a arătat o concentrație foarte scăzută de defecte în NMO și o capacitate de până la  $180 \text{ mA}\cdot\text{oră g}^{-1}$  chiar și la o rată foarte mare de  $6 \text{ }^\circ\text{C}$  [141]. Adăugarea de Co în  $Li(Ni_{0,5}Mn_{0,5})O_2$  s-a dovedit a fi o modalitate eficientă de a îmbunătăți stabilitatea structurii în continuare [142].  $LiNi_xCo_yMn_zO_2$  (NCM) are o capacitate specifică similară sau mai mare decât LCO și o tensiune de operare similară, având în același timp costuri mai mici, deoarece conținutul de Co este redus.  $LiNi_{0,33}Co_{0,33}Mn_{0,33}O_2$  este forma comună de NMC și este utilizat pe scară largă pe piața bateriilor.

Unele dintre eforturile recente, cum ar fi formarea de catozi de NMC macroporoase, au arătat o capacitate specifică reversibilă de până la  $234 \text{ mA}\cdot\text{oră g}^{-1}$  și o stabilitate bună a ciclului chiar și la  $508 \text{ }^\circ\text{C}$  [143].  $LiMO_2$  stabilizat cu  $Li_2MnO_3$  (unde  $M = Mn, Ni, Co$ ) poate atinge, de asemenea, o capacitate mare ( $>200 \text{ mA}\cdot\text{oră g}^{-1}$ ) în condiții de funcționare de tensiune înaltă (4,5–3,0 V) [144].  $Li_2MnO_3$  este activat la  $>4,5 \text{ V}$ , eliberând  $Li_2O$  [145] în ciclul inițial care furnizează  $Li^+$  suplimentar.

Recent, a fost raportat un nou material catodic cu compoziție medie de  $LiNi_{0,68}Co_{0,18}Mn_{0,14}O_2$ , în care fiecare particulă constă dintr-un material în vrac înconjurat de un strat exterior cu gradient de concentrație [146]. Materialul în vrac este un oxid stratificat bogat în

nichel ( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ) pentru o densitate mai mare de energie/putere (conținutul mai mare de Ni permite o extracție mai mare de Li fără deteriorarea structurii), în timp ce stratul exterior este NMC substituit cu Mn și Co ( $\text{LiNi}_{0.46}\text{Co}_{0.23}\text{Mn}_{0.31}\text{O}_2$ ) pentru o viață mai bună și siguranță. Se propune ca stabilitatea acestui material să provină din  $\text{Mn}^{4+}$  stabil din stratul de suprafață. Prin urmare, degajarea gazului datorată reacției dintre ionul de Ni și electrolit este întârziată.

Modurile „Spinel”  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  (de asemenea LMO) [107] beneficiază de abundența, costul și compatibilitatea cu mediul a Mn. Li ocupă locurile tetraedrice 8a și Mn este situat în locurile octaedrice 16d într-o matrice de anioni de oxigen.  $\text{Li}^+$  poate difuza prin locurile interstițiale vacante tetraedrice și octaedrice din structura tridimensională. Funcționarea insuficientă pe termen lung se crede că provine din reacții secundare ireversibile cu electrolitul, pierderea de oxigen din  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  delitiat, dizolvarea Mn și formarea de  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  tetragonal la suprafață, în special la viteze rapide [147]. Prin urmare utilizarea nanoparticulelor, performanța perioadei de utilizare poate fi mult îmbunătățită datorită lungimii mai scurte de difuzie a  $\text{Li}^+$  și a transportului electronic îmbunătățit. Multe grupuri de specialiști din diferite centre de cercetare au sintetizat nanofire LMO și LMO mezoporoase, care demonstrează rezultate promițătoare [148–151]. Deși scăderea lungimii de difuzie determină și problema dizolvării, aceasta poate fi reprimată cu o acoperire de suprafață de ZnO [152], structură stratificată bogată în Mn [153], dopaj cu metal [154], stoichiometria oxigenului [155], amestecarea cu diferite materiale catodice [156] și formând un strat catod SEI stabil [157,158]. Recent, s-a demonstrat că un nou spinel  $\text{Li}_{1.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$  bogat în litium mezoporos comandat care a îmbunătățit performanța electrochimică în comparație cu spinelul în vrac [157].

Catodul din  $\text{LiCoO}_2$  (LCO) introdus de Goodenough [159] este prima și cea mai de succes formă comercială de catozi stratificați de oxid de metal de tranziție. A fost comercializat inițial de compania SONY, iar acest material este încă folosit în majoritatea bateriilor comerciale Li-ion. Co și Li, situate în locuri octaedrice, ocupă straturi alternative și formează o simetrie hexagonală. LCO este un material catod foarte atractiv datorită capacității sale specifice teoretice relativ ridicate de  $274 \text{ mA}\cdot\text{oră g}^{-1}$ , capacității volumetrice teoretice mari de  $1363 \text{ mA}\cdot\text{oră cm}^{-3}$ , auto-descărcare scăzută, tensiune mare de descărcare și performanțe bune de funcționare [160]. Limitările majore sunt costul ridicat, stabilitatea termică scăzută și scaderea rapidă a capacității la rate de curent ridicate sau în timpul utilizării pe o perioadă îndelungată.

Catozii LCO sunt scumpi din cauza prețului ridicat al Co. Stabilitatea termică scăzută se referă la eliberarea exotermă de oxigen atunci când un catod din oxid de litium metalic este încălzit peste un anumit punct, rezultând o reacție în urma căreia pot izbucni flăcări [161]. Evadarea termică este o preocupare majoră în aplicarea bateriilor Li-ion, rezultând, de exemplu, interzicerea zborurilor efectuate de aeronavele de tip Boeing 787 în 2013 [162]. În timp ce această problemă este generală pentru catozii de intercalare a oxidului de metal tranzițional, LCO are cea mai scăzută



stabilitate termică dintre orice material catodic comercial [163]. Deși stabilitatea termică este, de asemenea, dependentă în mare măsură de factori non-materiali, cum ar fi designul celulei și dimensiunea celulei, LCO experimentează de obicei evadare termică după 200 °C din cauza unei reacții exoterme între oxigenul eliberat și materialele organice. Funcționarea în condițiile de limită (delitierea peste 4,2 V, ceea ce înseamnă aproximativ 50% sau mai multă extracție de Li) induce distorsiunea rețelei de la simetria hexagonală la simetria monoclinică. Această schimbare deteriorează performanța la utilizare [164]. Diferite metale (Mn, Al, Fe, Cr) [165–167] au fost studiate ca dopanți/înlocuitori parțiali pentru Co și au demonstrat performanțe promițătoare, dar limitate. Acoperirile cu diverși oxizi metalici ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) [168,169] au fost mai eficiente în îmbunătățirea stabilității LCO și a caracteristicilor de performanță chiar și în timpul funcționării la limită, deoarece materialul de oxid stabil din punct de vedere mecanic și chimic ar putea reduce modificarea structurală a LCO și reacțiile secundare din electrolit.

Catodul  $\text{LiNiO}_2$  (LNO) are aceeași structură cristalină cu  $\text{LiCoO}_2$  și o capacitate specifică teoretică similară de  $275 \text{ mA}\cdot\text{oră g}^{-1}$ . Densitatea sa de energie relativ mare și costul mai mic în comparație cu materialele pe bază de Co sunt principalele forțe motrice ale cercetării acestui material. Cu toate acestea, catozii LNO puri nu sunt favorabili, deoarece ionii  $\text{Ni}^{2+}$  au tendința de a substitui golurile  $\text{Li}^+$  în timpul sintezei și dilatării, blocând căile de difuzie a Li [170]. LNO este, de asemenea, și mai instabil termic decât LCO, deoarece  $\text{Ni}^{3+}$  este mai ușor redus decât  $\text{Co}^{3+}$  [171]. Substituția parțială a Ni cu Co s-a dovedit a fi o modalitate eficientă de a reduce tulburarea cationică [172]. Stabilitatea termică și performanța electrochimică insuficientă la starea de încărcare ridicată poate fi îmbunătățită prin adăugarea unei cantități mici de Al [173]. În rezultat, s-a obținut că catodul  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  (NCA) este o utilizare comercială relativ răspândită, de exemplu, în bateriile Panasonic pentru vehiculele electrice Tesla. NCA are o capacitate mare de descărcare utilizabilă ( $200 \text{ mA}\cdot\text{oră g}^{-1}$ ) și o durată lungă de stocare în comparație cu catodul convențional de oxid pe bază de Co.

În comparație cu Li, anozii metalici multivalenți oferă o îmbunătățire suplimentară a densității energiei volumetrice (de exemplu, o densitate teoretică a energiei volumetrice de  $\sim 3833 \text{ mA}\cdot\text{oră cm}^{-3}$  pentru Mg, comparativ cu  $\sim 2046 \text{ mA}\cdot\text{oră cm}^{-3}$  pentru Li) [103]. Cu toate acestea, realizarea bateriilor multivalente cu densitate mare de energie rămâne limitată de catozii multivalenți disponibili în prezent. Însă trebuie de remarcat faptul că atât densitățile de capacitate gravimetrică, cât și volumetrice ale unei celule  $\text{Mg}/\text{Ti}_2\text{S}_4$  (definite ca densitățile de energie gravimetrică și volumetrică la nivel de celulă împărțite la tensiune) sunt mai mari ( $107$  și  $275,8 \text{ mA}\cdot\text{oră cm}^{-3}$ ) decât cele dintre LIB-urile de astăzi (de exemplu,  $66$  și  $171 \text{ mA}\cdot\text{oră cm}^{-3}$  pentru NCM-622/grafit și  $71$  și  $183 \text{ mA}\cdot\text{oră cm}^{-3}$  pentru NCA/grafit). Densitatea de mare capacitate a  $\text{Mg}/\text{Ti}_2\text{S}_4$  indică faptul că sistemele prototip actuale de Mg pot furniza o densitate de energie mult

mai mare decât sistemele Li ion actuale dacă ar putea fi găsiți catozi de Mg care funcționează la tensiuni similare cu cele ale catozilor Li-ion. În plus, față de avantajele potențiale ale densității de energie și/sau densității capacității, bateriile multivalente oferă, de asemenea, avantaje pe termen lung în ceea ce privește costul și disponibilitatea resurselor durabile, datorită abundenței mai mari de compuși de Mg și Ca față de cea a Li. Totodată, configurații de celule similare cu cele ale LIB-urilor actuale pot fi utilizate cu anodi metalici Mg sau Ca pentru bateriile multivalente, deoarece aceste metale sunt mai puțin predispuse la creșterea dendritică decât Li, ceea ce permite bateriilor multivalente să utilizeze cunoștințele de fabricație deja stabilite de industria LIB. Acești factori ar reduce și mai mult costul bateriilor multivalente și ar accelera comercializarea acestora. Prin urmare, dacă pot fi dezvoltate materiale pentru electrozi cu densitate mare de energie, bateriile cu Mg și Ca sunt probabil capabile să ofere combinația unică de densitate mare de energie și costuri reduse.

Materiale folosite la producerea anozilor și catozilor trebuie să fie imune și la compușii din componența bateriei. Astfel, apare necesitatea de a elabora senzori care vor putea detecta compușii dați, iar senzorii în baza oxizilor semiconductori sunt candidați perfecți deoarece senzorii pe baza oxizilor semiconductori pot fi obținuți prin metode simple și cost eficiente [174]. Printre compușii folosiți la producerea bateriilor putem enumera:  $C_3H_6O_2$ ,  $C_4H_{10}O_2$ ,  $LiNO_3$ ,  $LiPF_6$ .

Oxizii metalici semiconductori sunt în prezent cercetați intens ca senzori de gaz datorită proprietăților lor excelente de detectare a gazelor, vaporilor sau radiațiilor ultraviolete, într-o varietate de domenii relevante [19,175]. Senzorii de oxid de cupru funcționalizați cu metale nobile Ag, Au, Pt și Pd s-au dovedit a fi selectivi pentru hidrogen, etanol sau alți compuși volatili [14,176,177]. Studiile din literatură au raportat că modificarea grosimii oxidului poate îmbunătăți răspunsul la etanol [176] și că senzorii funcționalizați cu nanopuncte Pd pot detecta concentrații scăzute de hidrogen, în timp ce senzorii funcționalizați cu nanopuncte Ag sau Ag-Pt sunt selectivi față de vaporii de n-butanol [14]. Nanofirele bazate pe oxidul de metal ZnO pot detecta, de asemenea, concentrații mici de hidrogen [178]. Mai multe echipe de cercetare au dezvoltat, de asemenea, senzori de etanol bazați pe nanostructuri de  $SnO_2$  obținute prin diferite metode, care sunt selective la concentrații scăzute de vapori de etanol, în timp ce nu numai ZnO, dar și dioxidul de titan, oxidul de staniu, oxidul de wolfram și oxidul de fier s-au dovedit a fi potrivite pentru detectarea hidrogenului [42–44,179].

Oxidul de cupru depus peste oxidul de zinc dopat cu impurități de Fe s-a dovedit, de asemenea, a fi foarte selectiv pentru vaporii de etanol [13] și depunerea unui strat de polimer a fost utilizată pentru a obține pe baza oxidului de zinc un senzor de hidrogen care este stabil la umiditate relativă ridicată [13,174]. Senzorii au fost, de asemenea, capabili să detecteze vaporii componentelor  $LiNO_3$ ,  $C_3H_6O_2$  și  $C_4H_{10}O_2$  ale electrolitului bateriei. Acești senzori multi-

nanostraturi permit detectarea și monitorizarea combustibililor ecologici, cum ar fi etanolul și hidrogenul, și vaporii de electroliți din baterii, ceea ce este esențial pentru creșterea siguranței în diverse aplicații [13,174,180]. Sensorii sunt foarte importanți pentru bateriile electrice pentru a măsura orice modificare de temperatură sau compoziție în timpul funcționării înainte de explozie [174]. Sensorii ar putea funcționa independent de tipul de celulă a bateriei, arătând posibilitatea de a le utiliza în Li-ion, Li-S, precum și în baterii complet cu stare solidă.

Cu toate acestea, umiditatea continuă să fie o problemă care deteriorează performanța senzorilor de gaz fabricați din oxid de metal. În special aceasta este cazul celor utilizați în baterii sau în zonele conexe pentru detectarea timpurie a pericolelor [181,182]. De exemplu, apa se poate forma condensat pe carcasa bateriei sau pe sistem sau chiar pe senzorul în sine. [181,183]. Acest lucru se poate întâmpla din cauza mediului. Modificările mediului în timpul utilizării zilnice sau atunci când un dispozitiv de răcire/încălzire a aerului este utilizat între baterii pentru a controla temperatura înainte sau în timpul utilizării. Acest lucru este deosebit de pronunțat pentru condiții calde sau reci. Problema umidității senzorilor cu oxid metalic de gaz poate fi rezolvată prin utilizarea unui strat ultrasubțire de polimer hidrofob suplimentar deasupra senzorului de gaz de oxid metalic pentru a-l putea folosi, de ex. pentru detectarea timpurie a pericolelor în baterii. Pentru a obține un control precis la scară nanometrică asupra creșterii stratului subțire de polimer hidrofob și pentru a preveni degradarea suprafeței oxidului metalic de către solvenți organici, straturile subțiri de polimer au fost depuse prin depunere chimică în vapori inițiată fără solvent (iCVD). Procesul iCVD este un instrument versatil pentru depunerea conformă, fără solvenți, a peliculelor subțiri de polimer de înaltă calitate, cu grosimi de la câțiva micrometri [184,185] până la nanostraturi ultrasubțiri [186–188]. Mecanismul de reacție este o polimerizare a radicalilor liberi din faza de vapori, care poate fi adaptat cu precizie de parametrii de depunere [189–191]. Procesul a fost deja utilizat pentru diferite funcționalizări de suprafață [192–194] și este deosebit de atractiv datorită condițiilor de depunere care păstrează complet grupările funcționale ale monomerilor. Creșterea tipică CVD permite o depunere conformă în continuare pe substraturi cu suprafețe mari, precum și pe geometrii complexe, iar procesul poate fi integrat cu ușurință în liniile de procesare microelectronice existente.[195–197] De asemenea, straturile de polimer pot îmbunătăți cu ușurință protecția împotriva coroziunii la temperaturi ridicate [198–203]. De asemenea în comparație cu abordările chimice umede, iCVD permite, combinații unice de diferiți (co)-monomeri sau monomer și inițiator, deoarece nu este necesar un solvent comun. Acest avantaj este deosebit de important pentru acest studiu, deoarece trebuie să se obțină atât stabilitatea termică, cât și proprietățile hidrofobe. Sensorii de gaz sunt adesea operați la temperaturi ridicate, iar învelișul polimer hidrofob nu ar trebui degradat în timpul procesului. Această cerere este rezolvată în această lucrare printr-un compus ciclosiloxan stabil termic cu grupări terminale hidrofobe care s-au

dovedit a-și păstra caracterul hidrofob chiar și la temperaturi ridicate. În acest scop, monomerul 1,3,5-trimetil-1,3,5-trivinilciclotrisiloxan (V3D3) este combinat cu inițiatorul fluorură de perfluorbutansulfonil (PFBSF) în procesul iCVD [16].

Întrucât atât bateriile Li-ion, cât și bateriile Li-S conțin diverși compuși în electroliții lor, cum ar fi solvenți și diverse săruri precum 1,3-dioxolan (DOL,  $C_3H_6O_2$ ), dimetilcarbonat (DMC,  $C_3H_6O_3$ ) sau 1,2-dimetoxietan (DME,  $C_4H_{10}O_2$ ) și  $LiNO_3$ , LITFSI sau  $LiPF_6$  [13,174]. Bateriile cu stare solidă, pe de altă parte, conțin componente solide, care se bazează totuși pe aceleași componente stoichiometrice precum DME solidificat în combinație cu alte săruri precum  $Li_7P_3S_{11}$  [204]. Bateriile lichide Li-ion sau Li-S, care au densități de energie sporite, sunt considerate una dintre soluțiile care pot contribui la creșterea utilizării eficiente a resurselor de energie regenerabilă. Au fost dezvoltate electrozi cu capacități reversibile mari, inclusiv materiale catodice care pot funcționa la tensiuni înalte și materiale anodice care pot funcționa la tensiuni joase, aproape de 0 V față de ionii Li/Li.

În timpul funcționării bateriei, se pot dezvolta diverse scurgeri de vapori, inclusiv 1,2-dimetoxietan (DME,  $C_4H_{10}O_2$ ), 1,3-dioxolan (DOL,  $C_3H_6O_2$ ), carbonat de dimetil (DMC,  $C_3H_6O_3$ ), etil-metil carbonat (EMC,  $C_4H_8O_3$ ), carbonat de etilenă (EC,  $C_2H_4O_3$ ) și  $LiNO_3$  [205].  $LiNO_3$  este unul dintre cei mai obișnuiți aditivi de sare în bateriile Li-S, important pentru formarea omogenă a unui strat de pasivare a interfeței cu electrolit solid (SEI) pe anodul bateriei.  $LiNO_3$  posedă, un rol important în dezvoltarea bateriilor Li-S, deoarece îmbunătățește reacțiile redox și rata de auto-descărcare. La fel  $LiNO_3$  este unul dintre obișnuiții aditivi de sare din bateriile Li-S, important pentru formarea omogenă a unui strat de pasivare a interfeței cu electrolit solid (SEI) pe anodul bateriei. În plus, în anozii cu litiu metalic, apa reacționează cu litiu metal pentru a genera  $H_2$  gaz, hidroxizi și oxizi, care nu au conductivitate ionică, influențând astfel performanța bateriei, dar aceste gaze pot fi detectate de senzori și preveni deteriorarea bateriei.

Unul dintre compușii care joacă un rol crucial în toate tipurile de baterii denumite mai sus este 1,3-dioxolan (DOL). Compusul este utilizat pentru reacții de polimerizare în interiorul bateriei și pe suprafața anodului Li pentru a proteja suprafața anodului de reacțiile secundare parazitare și promovarea formării unui strat SEI. Atât  $LiNO_3$ , cât și DOL participă la formarea interfeței cu electrolitul solid. Recent, s-a demonstrat că DOL prezent în afara producției stratului SEI este un compus esențial pentru bateriile Li-ion și Li-S. Diferite concentrații de DOL în combinație cu alți compuși pot fi utilizate pentru a produce electroliții necesari bateriilor electrice. 1,2-dimetoxietanul (DME,  $C_4H_{10}O_2$ ) în combinație cu  $Li_7P_3S_{11}$ , care sunt solvenți în bateriile Li-ion și Li-S, joacă un rol important în producția de masă a bateriilor cu stare solidă. Un amestec de DME, DOL și 1 M bis-(trifluormetansulfonil)imidă (LiTFSI) a fost raportată ca fiind unul dintre cei mai adecvați și mai folosiți electroliți pentru bateriile Li-S. Cu toate acestea, acest amestec poate duce la formarea

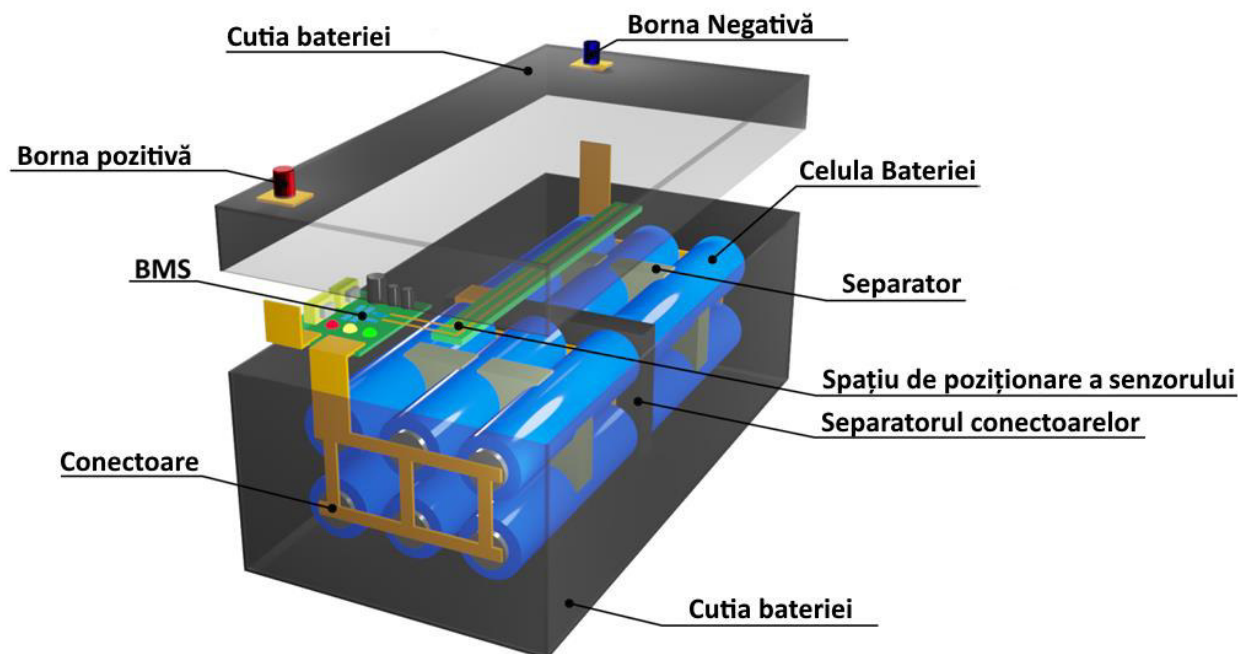
de polisulfurilor solubile, care sunt responsabile de reacții nedorite, cum ar fi naveta polisulfură. Îmbunătățirea electrolitului format de DME și DOL va crește stabilitatea chimică a conductivității ionice a acestuia. Pentru bateriile Li-ion,  $\text{LiPF}_6$  este cea mai stabilă sare folosită în electroliții comerciali (nu sunt compatibile cu bateriile Li-S din cauza unei reacții nucleofile). Sarea produce gaz  $\text{PF}_5$  în timpul evacuării termice a bateriei.  $\text{LiPF}_6$ , care este un alt compus utilizat în electrolitul bateriilor, produce gaz  $\text{PF}_5$  în timpul evaporării termice a bateriei. La temperatura camerei,  $\text{LiPF}_6$  se poate disocia în funcție de următoarea reacție chimică:



$\text{PF}_5$  poate reacționa în continuare cu umiditatea, ducând la formarea unor specii reactive, cum ar fi  $\text{POF}_3$ , care pot distruge straturile interfațiale de pe electroliți, pot dizolva unele metale de tranziție din catod și în cele din urmă pot descompune electrolitul. Pentru detectarea acestor produse de baterie, au fost propuse diferite structuri de senzori, dar materialele heterostructurate prezintă un interes deosebit datorită posibilității de a dezvolta dispozitive portabile pentru astfel de aplicații.

Detectarea precoce a vaporilor produși de solvenții bateriilor Li-ion sau a produselor lor de degazare, cum ar fi 1,3-dioxolan ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ ), 1,2-dimetoxietan ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ ), săruri LiTFSI și  $\text{LiNO}_3$  dizolvate într-un amestec de DOL:DME, sărurile  $\text{LiPF}_6$ , dioxidul de azot ( $\text{NO}_2$ ) și pentafluorura de fosfor ( $\text{PF}_5$ ) eliberate în timpul evaporării termice necesită senzori care pot trimite un avertisment către sistemul de management al bateriei. Acest lucru permite deconectarea bateriei de la sistem și previne distrugerea sau explozia acesteia. Structurile  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  și  $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  funcționalizate cu nanoparticule de metale nobile și curate au fost utilizate anterior pentru a simula cu succes proprietățile de detectare ale compușilor volatili din componența bateriilor electrice.

Fuga termică a bateriei „Run away-ul” (BTR), de exemplu, este un proces critic care determină o dezvoltare rapidă a căldurii și poate produce vapori sau gaze [206]. Vaporii eliberați în timpul descompunerii chimice în BTR vor provoca expansiunea bateriilor [206]. Reacțiile chimice devin intense la temperaturi ridicate, ducând la eliberarea a mai multă căldură și la volatilizarea mai multor electroliți, care poate provoca în cele din urmă explozia bateriei dacă nu este declanșat un mecanism de siguranță [206,207], iar în acel moment în care gazele/vaporii erupți se vor amesteca cu aerul și în cele din urmă se vor aprinde sau vor deteriora catodii și anozii compuși din diferite materiale. Se propune utilizarea senzorilor de gaz în interiorul pachetului de baterii pentru a detecta din timp posibilele scurgeri de electroliți sau compuși de descompunere. Aceste informații pot fi transmise sistemului de management al bateriei, care poate deconecta întregul circuit pentru a preveni deteriorarea și a evita distrugerea bateriei. Conceptul schematic al acumulatorului este prezentat în Figura 1.1



**Fig. 1.1. Conceptul schematic al acumulatorului și poziționarea senzorilor[208]**

### **1.3 Elaborarea dispozitivelor în baza nanofirelor pentru detectarea compușilor ușor inflamabili**

Pe măsură ce populația mondială crește spectaculos, cererea pentru diverse produse și servicii crește, exponențial. Scenariul actual de creștere industrială, împreună cu creșterea numărului populației, justifică o cerere foarte mare de energie, care trebuie să fie furnizată prin surse convenționale și regenerabile de energie. Energia regenerabilă (solară, eoliană) este dependentă de condițiile naturale (soare, nouri, precipitații). Datorită acestor factori utilizarea energiei alternative în condiții nefavorabile pentru producerea ei, apare necesitatea dezvoltării tehnologiilor de stocare a energiei [209].

Oamenii de știință au încercat cu rigurozitate să găsească soluții alternative la această situație de criză prin tehnici, care sunt în mare parte ecologice și nu se adaugă la amprenta care este creată astăzi de emisiile mari de carbon [210]. În acest context, este probabil de menționat că generarea de energie pe bază de hidrogen este o practică acceptată la nivel global pentru obținerea de energie curată. De cele mai multe ori, tehnologia hidrogenului este comparată cu bateriile litiu-ion, în care, datorită naturii funcționării sistemului (cum ar fi electrolizele și celulele de combustibil), problema eficienței sale este subliniată.

Hidrogenul este, de asemenea, utilizat din abundență în diverse aplicații industriale, este utilizat pe scară largă ca purtător de energie, ca reactanți în procesele de fabricație ca gaz medical [211] și legate de spațiu. Prin urmare, a arătat cu siguranță o cale de avans pentru gestionarea

cerințelor stricte de energie curată ale lumii. Fiind un gaz inflamabil incolor, inodor și fără gust, hidrogenul nu poate fi detectat de simțurile umane și, prin urmare, sunt necesare alte mijloace pentru a detecta prezența acestuia și a cuantifica concentrația. Măsurarea rapidă și precisă a concentrației de hidrogen este esențială pentru a alerta asupra formării de amestecuri potențiale explozive cu aerul și pentru a ajuta la prevenirea riscului de explozie. Astfel, producția, depozitarea și transportul hidrogenului devine foarte riscantă și devine esențială problema de monitorizare a concentrației de hidrogen pentru a evita orice situație periculoasă. Multe metode și tehnologii convenabile au fost dezvoltate de cercetători pentru a monitoriza concentrația de hidrogen.

Diferite tipuri de instrumente analitice, cum ar fi spectroscopul infraroșu (IR), spectrometrul de chemiluminiscență, spectroscopul de adsorbție ultravioletă (UV) și coloanele de cromatografie în gaze au fost utilizate din abundență pentru monitorizarea concentrațiilor de hidrogen [212–215]. Instrumentele date au dovedit un răspuns bun și o gamă largă de detecție. Totuși acestea suferă de deficiențe cum ar fi dimensiunea și greutatea mare, costul ridicat, procesul fiind unul consumator de timp, necesarul de personal calificat pentru a le opera, probleme de întreținere și portabilitate etc. Limitările menționate mai sus limitează funcționarea continuă a unor astfel de instrumente. Senzorii de hidrogen au mai multe avantaje, inclusiv costul lor mai mic, dimensiunea mai mică și răspunsul mai rapid. Aceste avantaje le fac mai potrivite pentru detectarea hidrogenului. Astfel de senzori stabili sunt benefici pentru utilizarea în industrie, unde pot fi calibrați în mod regulat și operați de personal instruit. Cu toate acestea, apariția unei economii de hidrogen oferă impulsul pentru producerea de senzori de hidrogen cu costuri reduse, întreținere redusă, ușor de instalat și ușor de utilizat în diverse spații

În deceniul actual, tehnologiile de dezvoltare a senzorilor bazate pe semiconductori cu oxid de metal (MOS) au apărut ca o metodă de detectare ușoară, rentabilă, rapidă, sensibilă și simplă [216,217]. Materialele din categoria semiconductoarelor cu oxid de metal care sunt utilizate pe scară largă pentru detectarea hidrogenului sunt: ZnO, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> și Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etc. Unele studii sugerează utilizarea eficientă a materialelor pe bază de carbon, cum ar fi oxidul de grafen (GO) și nanotuburile de carbon pentru detectarea sensibilă la H<sub>2</sub> [179,218,219]. Forma și dimensiunea MOS joacă un rol esențial în aplicațiile de adsorbție la suprafață, cum ar fi reacțiile de detectare a gazelor și fotocatalitice [220,221]. Nanostructurile și nanosferele goale oferă o suprafață mare care facilitează interacțiuni mai mari cu moleculele de gaz prin difuzie [222].

Se dezvoltă idei și strategii pentru îmbunătățirea sensibilității și schimbarea eficacității elementului de detectare în proiectarea și dezvoltarea senzorilor de gaz. Prin efortul lor continuu în dezvoltarea tehnologică a performanței senzorilor prin utilizarea diferitelor elemente, s-au cunoscut îmbunătățiri majore în ultima perioadă [223]. Performanța senzorului include sensibilitatea și selectivitatea față de diferite tipuri de gaze, timpii de răspuns și de recuperare scăzuți ai

elementului de detectare, temperatura de operare scăzută la care poate fi efectuată detectarea și utilizarea redusă a puterii etc. [224]. Metodele utilizate pentru îmbunătățirea performanței includ detectarea asistată de lumină, dopajul nanoparticulelor metalice cu MOS și realizarea de compozite cu materiale pe bază de carbon [225–228]. În prezența luminii vizibile, electronii trec din banda de valență a materialului semiconductor în banda de conducție și crește răspunsul general prin creșterea numărului purtătorilor de sarcină. Funcțioanalizarea cu metale nobile, cum ar fi Aur (Au), Platină (Pt), Argint (Ag) și Paladiu (Pd) etc., [14,40,225,229–231] determină îmbunătățirea performanței senzorilor de gaz prin îmbunătățirea procesului de transfer de sarcină. În mod similar, materialele pe bază de carbon îmbunătățesc eficiența transferului de sarcină a senzorului prin furnizarea unei căi conductoare pentru electronii excitați. Puține studii sugerează că compozitul din material pe bază de metal, carbon și polimer este un element sensibil eficient pentru detectarea gazului  $H_2$  la temperatura camerei. Grupările funcționale atașate grafenului permit să interacționeze cu molecule polare/grupuri de polimeri. Acest tip de interacțiune este utilă în realizarea materialului compozit între două materiale. De asemenea, combinația dintre proprietățile electronice, chimice și fizice ale celor două materiale îmbunătățește performanța de detectare a  $H_2$ . Adăugarea de nanoparticule metalice ajută la adsorbția moleculelor de gaz  $H_2$  prin disocierea catalitică a  $H_2$  molecular în H atomic, iar H atomic se difuzează cu ușurință în locurile interstițiale ale structurii metalice.

Senzorii chemiorezistivi pe bază de polimer pot fi utilizați pentru detectare a gazului  $H_2$  [13]. Srivastava și col. au folosit pelicule subțiri de polianilină decorată cu  $TiO_2$  (PANI) pentru detectarea gazului  $H_2$  la temperatura camerei [232]. Moleculele de hidrogen protonează atomii de azot din PANI și formează o punte între cele două lanțuri adiacente. Această reacție oferă purtători de sarcină delocalizați suplimentari și crește conductivitatea peliculei subțiri. Dopajul nanoparticulelor de  $TiO_2$  cu PANI formează o heterojoncțiune între cele două materiale care creează o regiune de epuizare încărcată pozitiv pe suprafața nanoparticulelor de  $TiO_2$ . Prin urmare, răspunsul senzorului crește datorită transferului de electroni între particulele îmbunătățite. Hidrogenul poate fi detectat și de sistemul de celule electrochimice cu electrolit solid. Folosind acest tip de sistem, Fadeyev ș.a. au folosit oxizi de metal pe bază de Zn, Sn, Cr și In ca electrozi de detectare cu argint ca electrod de referință pentru detectarea la temperaturi înalte (450-700 °C) a gazului  $H_2$  [233]. Când un gaz reducător precum  $H_2$  este trecut în sistem, reacțiile redox au loc la electrodul respectiv și generează o diferență de potențial între electrozi. Cinetica reacțiilor depinde de structura și tipul materialului electrodului. În acel studiu, [233] electrodul din  $SnO_2$  a prezentat cel mai mare răspuns. Pati și colab. au studiat ZnO dopat cu indiu pentru detectarea la temperaturi ridicate de operare (200-300 °C) a gazului  $H_2$  cu selectivitate față de  $NO_2$  la temperaturi de operare mai mici [234]. Materialul de detectare arată schimbarea purtătorului majoritar de tip  $p$  la  $n$  la o



temperatură de operare mai ridicată, rezultând o schimbare a răspunsului rezistiv (creștere până la descreștere) către gazul  $H_2$  (reducător). În timp ce, pentru  $NO_2$  (gaz oxidant), nu a fost observată o astfel de modificare a răspunsului rezistiv. Motivul unui astfel de comportament a fost atribuit împrăștierii purtătorului de sarcină (similar pentru electroni și goli) în prezența gazului oxidant  $NO_2$  [235]. Interesant este că unele dintre entitățile biologice, cum ar fi bacteriile Rhodobacter, pot fi utilizate și ca mediu de detectare a  $H_2$  prin răspuns fluorescent. Wecker ș.a. a folosit această metodă pentru a detecta producția de  $H_2$  [236]. Liu și colab. au dezvoltat diode Schottky pe bază de pelicule subțiri  $Pd/WO_3/ZnO/Si$  pentru detectarea gazului  $H_2$  [237]. Când dioda este expusă la gaz  $H_2$ , atomii de H disociați reacționează cu moleculele de oxigen adsorbite și formează un strat de dipol. Formarea stratului de dipol ridică nivelul Fermi al materialului și scade înălțimea barierei și permite trecerea unui număr mare de electroni prin peliculele subțiri. Schimbarea de tensiune a diodei a fost analizată ca răspuns în prezența gazului  $H_2$  [237].

$H_2$  este folosit și în mediul radioactiv și necesită un sistem de monitorizare foarte dezvoltat pentru a evita orice dezastru catastrofal. Duy și colab. au studiat efectul iradierii cu raze gamma asupra proprietății de detectare a  $H_2$  a peliculelor subțiri de  $PdSnO_2$ . Iradierea gamma induce un defect de oxigen în peliculele subțiri de  $SnO_2$  și crește răspunsul sensorului. De asemenea, dopajul cu Pd îmbunătățește performanța sensorului, permițând materialului să detecteze concentrațiile scăzute de gaz  $H_2$  în mediul radioactiv. Creșterea locurilor libere de oxigen sub doze mari de iradiere gamma a fost confirmată prin analiza optică a probelor. [237] Materialele pe bază de carbon, cum ar fi grafenul și nanotubul de carbon (CNT) sunt, de asemenea, utilizate ca material compozit pentru a îmbunătăți performanța materialelor de detectare a gazelor pe bază de oxid de metal. Dhall ș.a. a folosit compozitul grafen- $Pd/SnO_2$  pentru detectarea sensibilă a  $H_2$  și etanol.[238] Grafenul are o structură 2D cu o suprafață mare, o conductivitate mare a electronilor și o funcție de lucru mai scăzută decât Pd, ceea ce duce la transferul de electroni de la grafen la Pd. În prezența moleculelor de gaz  $H_2$  are loc formarea de hidrură ( $PdH_x$ ) care are și funcția de lucru inferioară. Prin urmare, adăugarea de grafen devine utilă în îmbunătățirea performanței de detectare a gazului a unui material pe bază de oxid de metal/nanoparticule de metal. În mod similar, Reddeppa și colab. au adăugat oxid de grafen redus (rGO) cu nanobaghetă de GaN și a folosit materialul nanocompozit pentru detectarea  $H_2$  sub iluminare cu lumină UV [239]. Adăugarea de rGO asigură un transfer îmbunătățit de sarcină de la GaN în prezența  $H_2$ . De asemenea, expunerea la lumina UV permite transferul de electroni din banda de valență a materialului semiconductor în banda de conducție. Acești electroni foto-generați i-au parte și la reacțiile de detectare a hidrogenului. Pentru a îmbunătăți performanța unora dintre oxizii metalici, tratamentul termic a fost utilizat ca o metodă eficientă. Yang și colab. au tratat termic nanobaghetete de  $MoO_3$  la  $300\text{ }^\circ\text{C}$  și au obținut o îmbunătățire semnificativă a proprietății de detectare a  $H_2$ .

Tratamentul termic la temperatură înaltă permite creșterea concentrației locurilor de defect  $\text{Mo}^{5+}$  în nanostructura  $\text{MoO}_3$  [240]. Aceste locuri de defect acționează ca gazdă a moleculelor de oxigen de gaz din mediu pentru chemiosorbție. Prin urmare, tratamentul termic crește speciile de oxigen adsorbite, ceea ce îmbunătățește și mai mult performanța de detectare datorită mai multor molecule de gaz  $\text{H}_2$  care interacționează cu speciile de oxigen. Moleculele de oxigen chemiosorbite captează electronii liberi de pe suprafața nanostructurii ceea ce mărește lățimea regiunii de epuizare și crește rezistența materialului. În prezența  $\text{H}_2$ , are loc formarea moleculei de  $\text{H}_2\text{O}$  cu eliberarea electronilor capturați și în rezultat se micșorează lățimea regiunii de epuizare și rezistența materialului.

Majoritatea materialelor semiconductoare pe bază de oxid metalic au purtători de sarcină (electroni) de tip  $n$ , ceea ce arată o scădere a rezistenței în prezența  $\text{H}_2$ . Cu toate acestea, există unele materiale semiconductoare de tip  $p$ , cum ar fi  $\text{CuO}$ , care sunt sensibile la  $\text{H}_2$  gaz la temperatură relativ ridicată de operare ( $200\text{ }^\circ\text{C}$ ) [241]. Materialul semiconductor de tip  $p$  are golurile ca purtător majoritar de sarcină. În prezența  $\text{H}_2$ , eliberarea electronilor capturați are ca rezultat recombinarea golurilor și a electronilor. Prin urmare, în prezența  $\text{H}_2$  rezistența materialului de tip  $p$  crește. Materialele semiconductoare pe bază de oxid de metal răspund în cea mai mare parte prin schimbarea rezistivă în prezența  $\text{H}_2$ . Cu toate acestea, urmând o abordare diferită Shafieyan ș.a. au folosit nanoparticule coloidale de  $\text{MoO}_3$  pentru detectarea  $\text{H}_2$  prin metoda de schimbare a culorii [242]. În prezența  $\text{H}_2$ , culoarea soluției devine albastră din transparentă. În timp ce, expunerea pe termen lung (5 minute) face ca soluția să fie tulbure. Expunerea la  $\text{H}_2$  transformă  $\text{MoO}_3$  non-plasmonic în  $\text{MoO}_{3-x}$  plasmonic datorită intercalării atomilor de hidrogen. Creșterea concentrației purtătorilor de sarcină și reducerea benzii interzise au fost observate după expunerea la  $\text{H}_2$ . Acest fenomen a fost observat prin analiza UV prin apariția unei benzi de absorbție de rezonanță plasmonică de suprafață localizată (LSPR). Srivastava ș.a. a iradiat pelicule subțiri de tantal ( $\text{Ta}$ )/Polanilină ( $\text{PANI}$ ) cu ioni energetici  $\text{Au}^{+12}$  și a analizat efectul acestuia asupra proprietății de detectare a  $\text{H}_2$  [243]. Iradierea  $\text{Ta}$  topește peliculele subțiri și formează o suprafață aspră, poroasă, cu o suprafață mare. Această metodă îmbunătățește semnificativ proprietatea materialului de detectare a hidrogenului datorită numărului crescut de locuri de adsorbție.

Choi și colab. au studiat efectul calcinării asupra proprietăților de detectare a gazelor a peliculelor subțiri de  $\text{CuO}$  de tip  $p$  [244]. Calcinarea la temperatură ridicată (până la  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ) crește concentrația golurilor, cristalinitatea și raportul suprafață-volum, ceea ce în cele din urmă îmbunătățește performanța senzorului.

Senzorii de hidrogen sunt reprojecțiați continuu cu diverse îmbunătățiri de performanță în ultimii câțiva ani. Scenariul tehnologic actual s-a orientat acum spre detectarea scurgerilor la nivel

extrem de mici (ppb) de hidrogen. Moleculele de hidrogen se scurg prin fisuri și găuri foarte mici cu debit mare datorită dimensiunii sale mai mici.

În cazul ZnO, s-a constatat că metodele chimice directe pentru sinteza nanofirelor (NF) dopate, cum ar fi evaporarea termică, depunerea chimică în vapori sau tehnicile sintetice în stare solidă, necesită temperaturi de tratamente termic peste 500 °C [245–248]. Căile de soluție apoasă, inclusiv depunerea electrochimică, constituie metode alternative pentru dopajul la temperatură relativă mică [249–253] a nanofirelor și nanobaghetelor, cu avantaje suplimentare ale simplității, implementării rapide și costurilor reduse. Totodată metoda electrochimică permite controlul concentrației de dopant, orientării și densității nanobaghetelor formate prin ajustarea potențialelor de depunere, a densităților de curent, a temperaturii și/sau a concentrațiilor de ioni [249–253]. Cadmiul (Cd) este un dopant pentru ZnO, deoarece Zn și Cd aparțin aceluiași grup din Tabelul Periodic și ambele ocupă același tip de structură, wurtzite [249,251]. Astfel, structura stabilă a wurtzitei ZnO este de așteptat să fie păstrată la dopare cu Cd la concentrații scăzute [250–252]. Nanostructurile unidimensionale arată un potențial mare pentru aplicațiile de nanodispozitive [254–256] pe baza raportului lor mare suprafață la volum și a fluxului controlat al purtătorilor de sarcină.

Micro- și nanostructurile cvasi-unidimensionale (Q-1D), cum ar fi firele, tijele, fibrele și tuburile de oxizi metalici sunt elemente cheie pentru nanoelectronica, în special cea flexibilă, electronica portabilă, inclusiv nanosenzorii, și au atras un mare interes în cercetarea dispozitivelor de înaltă performanță cu specificații unice. Nanostructurile [38,257,258] ZnO Q-1D sunt studiate datorită potențialului lor imens de aplicare, [254,258] de ex. microdispozitive optoelectronice sau chiar nanoelectronice flexibile [225,254,259], nanosenzori de gaz [38,260,261], diode emițătoare de lumină, [262,263] tranzistori etc.[264]

Pentru fabricarea ZnO NF sunt utilizate diferite tehnici, inclusiv metode chimice și fizice, [263,265–267], precum și diferite metode au fost folosite pentru a îmbunătăți proprietățile de detectare a gazului. De exemplu, Drobek și echipa lui au raportat o metodologie generală pentru îmbunătățirea selectivității senzorilor de nanofire cu oxizi metalici semiconductori, bazată pe acoperirea nanofirelor de ZnO cu membrane subțiri de sită moleculară. La fel Weber și colaboratorii au raport asupra efectului sinergic al nanoparticulelor de Pd cu alte nanomateriale [268–271]. Dintre gama largă de tehnici, metoda electrochimică a devenit o tehnică avantajoasă pentru sinteza structurilor ZnO Q-1D, fiind rentabilă și având posibilitatea de depunere pe suprafețe mari de structuri cu proprietăți optice excelente. Mai mult, NF-le pot fi depuse la temperaturi mai mici în comparație cu alte tehnici [265,272,273]. Metoda electrochimică permite, de asemenea, doparea eficientă a ZnO NF-lor cu o diversitate de metale ionice, și anume Cd, Eu, Ag, Cu, Cl, Al, etc.[182,225,274–278].

Recent, dopajul și funcționalizarea suprafeței într-un singur pas cu nanoparticule de Pd și Au a fost realizată prin metoda electrochimică [261,276,279,280]. Pe baza nano- și microstructurilor individuale crescute prin metoda electrochimică cum ar fi ZnO NF dopat cu Ag, NF modificat cu Au, ZnO NF modificat cu Pd, au fost obținuți nanosenzori de înaltă performanță pentru detectarea H<sub>2</sub> în intervalul temperaturilor de operare 25 – 150 °C [225,276,281]. De exemplu, dopajul cu Al a ZnO NF este posibil să se detecteze compuși organici volatili la temperatura camerei cu o stabilitate excelentă pe termen lung [274]. Un alt avantaj al metodei electrochimice este posibila sinteză a ZnO NF pe substraturi flexibile [282], care este importantă pentru aplicarea în diferite medii dispozitive electronice portabile, inclusiv senzori de gaz și fotodetectoare UV [283,284].

În timp ce efectele dopării și funcționalizării suprafeței asupra performanțelor de detectare a luminii ultraviolete și a gazelor ale NF unice de ZnO, obținute prin metoda electrochimică, au fost studiate pe larg, s-a acordat mai puțină atenție influenței tratamentului termic post-depunere. Lucrările anterioare au arătat că tratarea termică a ZnO NF are o influență esențială asupra proprietăților structurale și optice ale probelor [285,286]. Cu toate acestea, tratamentul termic convențional (CTA) nu s-a putut realiza pe substraturi flexibile sau alte substraturi pentru dispozitive electronice portabile sau altfel, care nu pot rezista, din cauza proceselor de topire, contaminare sau deteriorare la temperaturi mai mari (>200 °C).

Astfel, este esențială o comparație amănunțită a influenței tratamentelor de temperatură post-sinteză, cum ar fi tratarea hidrotermală, tratamentul cu autoclavă sau tratamentul termic convențional în medii diferite (aer sau în mediu de vapori de apă). În mod specific, trebuie investigate efectele lor asupra proprietăților structurale, electronice și de detectare a gazelor ale ZnO NF electrodepuse dintr-un mediu clorurat. Pentru îmbunătățirea calității metodei electrochimice ZnO NF și modificarea proprietăților suprafeței acestora [285]. Deoarece proprietățile de detectare ale nanostructurilor individuale cu raport mare suprafață-volum sunt foarte dependente de proprietățile suprafeței, efectul de stabilizare pentru viitoarele dispozitive pe substraturi flexibile este de așteptat.

Rețelele ZnO de nanofire au fost crescute prin metoda electrochimică urmată de tratamentul hidrotermal post-creștere în vapori de H<sub>2</sub>O și tratamentul termic convențional în mediu normal la aceleași temperaturi și durate în scop de comparare [286]. Performanțele vibraționale, optice ale senzorilor și probelor galvanizate și tratate au fost investigate în detaliu. Nanofirele individuale de ZnO au fost încorporate în micro-dispozitive care utilizează echipamente de microscopie electronică cu fascicul de ioni focalizați (FIB/SEM). Măsurătorile de detectare a gazelor și UV au demonstrat că performanțele dispozitivelor fabricate ar putea fi îmbunătățite semnificativ prin creșterea temperaturii de electrodepunere, precum și prin

tratamentul post-creștere, în special prin hidrotermal unul cu abur de apă la 150 °C timp de 12 ore. Rezultatele obținute în această cercetare reprezintă un pas înainte semnificativ pentru elaborarea de dispozitive cu senzori de gaz de performanță superioară bazate pe un singur nanofir ZnO pentru nanoelectronica flexibilă.

#### **1.4 Modele ale senzorilor în baza structurilor din semiconductori**

Pe parcursul ultimilor ani senzorii de gaz pe bază de ZnO, CuO dar și alte tipuri de semiconductori au atras atenția cercetătorilor datorită aplicațiilor lor pe o gamă largă. Cu toate acestea la momentul dat există o lipsă de informație privitor la principiul modelării și simulării senzorilor cu ajutorul softurilor moderne. Printre softurile moderne putem enumera PSPICE, OrCAD, MATLAB și multe altele care au atras atenția datorită posibilităților largi de proiectare a dispozitivelor noi și de interpretare a datele experimentale. Astăzi MATLABUL permite simularea a mai multor procese care sunt implimentate în industria avia [287,288]. În lucrarea lui Hakim și colab. autorii au utilizat MATLABUL pentru simularea unor senzori smart [289], iar Froll a demonstrat detectarea unui senzor de CO<sub>2</sub> în automotive [290]. Datorită faptului că efectuarea unor experiențe în laborator sunt îndelungate și necesită multe costuri suplimentare, simularea proceselor folosind unele softuri ne va permite de a efectua unele experimente. În acest scop se poate de elabora un model matematic al senzorului de gaz folosind datele de intrare și ieșire, iar modelul analitic va permite folosirea proprietăților chimice și fizice ale senzorului. Astfel, modelul analitic care are la baza sa proprietățile chimice și fizice ale peliculei nanostructurate de oxid va determina comportarea senzorului. Alt soft care va permite simularea unor senzori de gaz este PSpice-ul. În lucrarea lui Kouda și colab., au modelat în PSpice senzori de gaze în aplicații industriale [291], iar Llobet și colab. au simulat senzori de gaz la diferite temperaturi de operare și la diferite concentrații ale gazului [292]. În lucrarea lui Postica și colab.[293], autorii au elaborat un model PSpice pentru detectarea razelor UV și a vaporilor de hidrogen în baza unui nanosenzor de ZnO. Acest soft de simulare poate fi utilizat ca unul dintre softurile care sunt utilizate pentru Proiectarea Asistată de Calculator deoarece are avantajul de a simula multe componente electronice. În baza bibliotecilor și modelelor care sunt ca exemple și folosirea modelelor Parametric, Fourier sau diferite analize printre care se enumeră și Monte Carlo pot fi studiați, caracterizați și optimizați senzorii dintr-un circuit. Astăzi datorită numărului mare de companii producătoare de senzori pentru a atrage un număr cât mai mare de cumpărători acestea pun la dispoziția clientului toată informația despre senzorul dat și anume următoarele componente (caracteristicile, scheme de utilizare a senzorului, designul), iar în foarte multe cazuri includ și modelul Pspice care va permite modelarea electrică a senzorilor în diferite circuite electrice.

## 1.5 Concluzii la capitolul 1

În capitolul dat au fost studiate diferite metode recente de obținere a structurilor oxidice și nanofirelor pentru detectarea COV, a hidrogenului și compușilor din componența bateriilor electrice.

1. Din analiza literaturii de specialitate, se poate deduce că oxizii ZnO, SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> și  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cu diferite morfologii precum nanoparticule, nanotuburi, nanofibre, nanofire, nanobaghetete pot fi folosiți pentru detectarea COV. Selectivitatea rămâne totuși o problemă relevantă a senzorilor de gaz COV pe bază de oxid. Prin urmare, pentru acești senzori trebuie utilizate noi materiale în baza oxizilor semiconductori ca structuri cu selectivitate mai mare, iar dispozitivele cu senzori COV pentru aplicații practice trebuie să îndeplinească cerințe stricte de durabilitate, fiabilitate și eficiență energetică. Trebuie efectuate investigații suplimentare, cum ar fi teste de precizie, calibrare și robustețe. Pe baza acestui fapt, există un număr mare de priorități pentru utilizarea senzorilor în baza oxizilor semiconductori multistrat sau heterostructuri, dispozitive eficiente, fiabile și atractive pentru detectarea COV.

2. Bateriile pe baza Li-ion pot fi una dintre soluțiile care vor duce la rezolvarea problemelor energetice cu care se confruntă societatea mondială. Însă, necesitatea de a avea senzori care pot detecta cele mai mici concentrații ale compușilor volatili din componența bateriilor devine o problemă importantă. Astfel senzorii pe baza oxizilor semiconductori heterostructurați, ca de exemplu ZnO, CuO vor juca un rol important la detectarea acestor compuși, care vor permite de a evita producerea accidentelor care pot avea urmări grave.

3. Senzorii de hidrogen în baza oxizilor semiconductori vor juca un rol important în asigurarea siguranței oamenilor datorită proprietăților sale. Economia emergentă a hidrogenului impune la dezvoltarea de noi senzori de hidrogen în cantități mai mari pe bază de corp solid și, de asemenea, cu o varietate mai mare, deoarece diferitele tehnologii de senzori sunt mai potrivite pentru diferite aplicații. Procedurile de testare și validare combinate cu standardele relevante pot sprijini dezvoltarea continuă a tehnologiilor de detectare a hidrogenului. Utilizarea polimerilor vor permite a obține senzori pentru detectarea hidrogenului chiar și la umidități relative înalte.

4. Elaborea modelelor senzorilor cu ajutorul softurilor moderne vor permite de a simula proprietățile senzoriale ale senzorilor în baza structurilor din semiconductori la diferite temperaturi de operare, dar și de a facilita integrarea acestora în dispozitive.

## 2 ELABORAREA TEHNOLOGIEI DE OBTINERE A STRUCTURILOR ȘI NANOFIRELOR DE OXIZI

### 2.1 Elaborarea structurilor senzor de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO pentru detectarea compușilor organici volatili

Pentru fabricarea structurilor senzor din Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO/substrat pentru răspunsul față de compușilor organici volatili au fost elaborate câteva etape tehnologice.

Nanostructurile din oxid de zinc columnare au fost sintetizate din soluții chimice (SCS) folosind sulfat de zinc la 95 °C pe substraturi de siliciu SiO<sub>2</sub>/Si sticlă sau cuarț. Straturile nanostructurate au fost produse în urma tratamentului termic cât și a tratamentului fonic rapid post depunere. În acest scop s-a utilizat soluția de sulfat de zinc (ZnSO<sub>4</sub>) și hidroxidul de sodiu (NaOH). Etapa de obținere a ZnO poate fi descris în felul următor: în soluția de sulfat de zinc (ZnSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O) 0,25-0,75M în apă deionizată a fost adăugat hidroxidul de sodiu (NaOH), în rezultat are loc reacția:



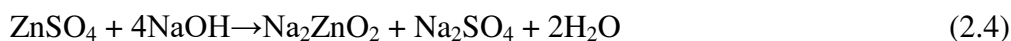
în urma căreia apare hidroxidul de zinc sub formă de precipitat alb:



Deoarece s-a obținut un compus amfoter și prin adăugarea soluției de NaOH are loc dizolvarea acestuia:



În rezultat s-a obținut Na<sub>2</sub>ZnO<sub>2</sub> iar reacția generală este:



Apoi a avut loc depunerea peliculelor nanostructurate de ZnO în soluția (Na<sub>2</sub>ZnO<sub>2</sub>) timp de până la 10 secunde, urmând clătirea substratului în apă deionizată la temperatură mai mare de 90 °C. Clătirea în apa deionizată și produsul obținut pot fi descrise prin reacția:



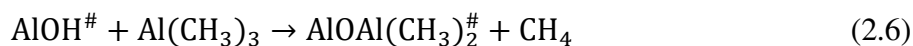
Detalii despre procedura de preparare a ZnO pot fi găsite în lucrările [294–297], în timp ce secțiunea transversală a structurii acestor pelicule a fost raportată în lucrarea [40]. Tratamentul termic standard într-un cuptor electric la 450, 550 și 650 °C timp de 120 min a fost utilizat ca proces de tratament termic post-creștere, care a îmbunătățit cristalinitatea peliculelor de ZnO nanocolumnare depuse în SCS [294,296,298,299].

Ulterior a fost depusă o peliclulă ultrasubțire (5, 7, 10, 12, 15 și 18 nm) de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pe suprafața peliculelor nanostructurate din oxid de zinc [300] folosind o metodă de depunere a stratului atomic termic (ALD) (Picosun's R200) la 75 °C, cu numere diferite de cicluri ALD pentru a controla grosimea nanostratului superior [37,301]. Depunerea în straturi atomice este o tehnică

capabilă să depună o varietate de materiale ca pelicule subțiri din faza de vapori. Tehnologia ALD este o mare promisiune în tehnologiile emergente de conversie a semiconductoarelor și oxizilor. Pe măsură ce cerințele dispozitivului solicită structuri mai mici, ALD a demonstrat avantaje potențiale față de metodele alternative de depunere, cum ar fi depunerea chimică în vapori (CVD) și diferite tehnici de depunere în vapori fizice (PVD), datorită conformității și controlului asupra grosimii materialelor și compoziție. Aceste caracteristici provin din natura ciclică, de autosaturare a proceselor ALD. ALD a fost introdus popular ca epitaxie a stratului atomic (ALE) de Suntola și Antson în 1977, depunând ZnS pentru afișaje cu ecran plat [302]. Pe măsură ce procesele ALE au fost dezvoltate pentru a încorpora metale și oxizi de metal, multe materiale au fost depuse nonepitaxial și a fost adoptată denumirea mai generală de ALD pentru a reflecta acest lucru. De asemenea trebuie remarcat, că multe proceduri ALD au fost dezvoltate dintr-o varietate de procese CVD. Spre deosebire de analogia cu CVD, procedurile ALD prezintă expunerea alternativă a precursorilor chimici pentru a forma materialul dorit, iar în unele cazuri și la temperaturi semnificativ mai mici. Procesul este alcătuit din impulsuri alternante secvențiale de precursori chimici gazoși care reacționează pe substrat. Aceste reacții individuale la suprafața gazului sunt numite „semireacții” și reprezintă în mod corespunzător doar o parte din creșterea materialelor. În timpul fiecărei semireacții, precursorul este impulsionat într-o cameră sub vid ( $<1$  Torr) pentru o perioadă de timp desemnată pentru a permite precursorului să reacționeze complet cu suprafața substratului printr-un proces de autolimitare care nu lasă mai mult de un monostrat atomic la suprafață. Ulterior, în cameră este introdus un gaz purtător inert (de obicei,  $N_2$  sau Ar) pentru a îndepărta orice precursor nereacționat sau subproduși ai reacției. Această procedură este apoi urmată de impulsul precursorului contra-reactant și de curățare, creând până la un strat de material dorit. Acest proces durează până când se obține grosimea adecvată a peliculei. De obicei, procesele ALD sunt efectuate la temperaturi modeste ( $<350$  °C). Intervalul de temperatură în care creșterea este saturată depinde de procesul specific ALD și este denumit „fereastră de temperatură ALD”. Temperaturile din afara ferestrei au ca rezultat, în general, rate mici de creștere și depunere de tip non-ALD din cauza unor efecte precum: cinetica reacției lente sau condensarea precursorului (la temperatură scăzută) și descompunerea termică sau desorbția rapidă a precursorului (la temperatură ridicată). Pentru a beneficia de numeroasele avantaje ale ALD, este de dorit să se opereze în cadrul ferestrei ALD desemnate pentru fiecare proces de depunere. Avantajele primare ale ALD sunt toate derivate din controlul secvențial, autosaturant, al reacției la suprafața gazului în timpul procesului de depunere. În primul rând, conformitatea filmelor depuse cu ALD este adesea factorul critic în alegerea ALD față de tehnicile de depunere concurente, cum ar fi CVD sau pulverizarea. Conformitatea raportului de aspect ridicat și a materialelor structurate tridimensional este posibilă prin caracteristica sa de autolimitare, care limitează reacția la suprafață la cel mult un strat de



precursor. Cu un timp suficient de impuls al precursorului, acesta se poate dispersa în șanțuri adânci, permițând o reacție completă cu întreaga suprafață. Ciclurile ulterioare permit o creștere uniformă pe structuri cu raport de aspect ridicat, în timp ce CVD și PVD pot suferi de neuniformitate din cauza reacțiilor de suprafață mai rapide și, respectiv, a efectelor de umbră. Tehnologia Picoflow™ a fost utilizată pentru a obține depuneri uniforme de acoperire cu nanostrat pe structuri cu raport de aspect ridicat, cum ar fi rețele de nanofire sau materiale cu morfologii dificile, cum ar fi peliculele interpenetrante pe bază de coloană. Trimetilaluminu (TMA) a fost folosit ca sursă de aluminiu, care a fost oxidat folosind H<sub>2</sub>O după chemisorbție. Acesta este considerat a fi un proces ALD ideal care prezintă stabilitate termică, precum și reactivitate ridicată. Cele două jumătăți de reacții consecutive sunt date de reacțiile (2.6) și (2.7):



unde hash (#) denotă specia de suprafață. Creșterea ALD cu auto-terminare a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> într-o depunere atomică strat cu strat în care grosimea peliculei crescută este controlată cu precizie prin repetarea numărului de cicluri. Legătura puternică Al-O ajută la conducerea mecanismului de reacție. Expunerea alternativă la TMA și H<sub>2</sub>O are ca rezultat creșterea Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD și este eficientă și se autotermină în timp. Creșterea peliculei de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD este aproape independentă de materialul substrat utilizat pentru creștere. După formarea unui monostrat pe substrat, precursorii în exces sunt purjați de un gaz inert precum argonul și impulsurile ulterioare ale gazului reactant reacționează cu precursorul adsorbit, formând pelicula subțire dorită. Creșterea peliculei are loc într-un mod strat cu strat, deoarece a existat absența reacțiilor în fază gazoasă. Reacția globală de reacție ridicată este dată în reacția (2.8):

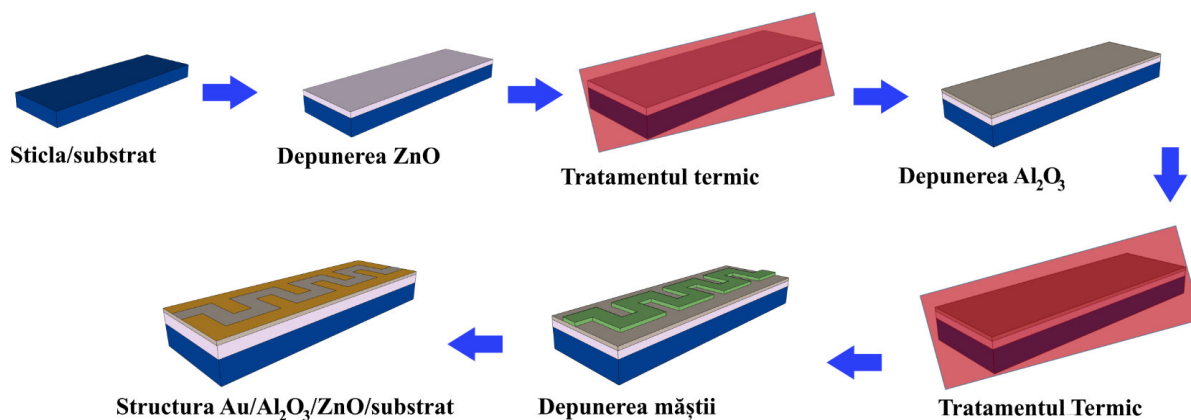


TMA reacționează cu gruparea hidroxil de suprafață; reacția se oprește după ce reacția de suprafață este finalizată și excesul de TMA este îndepărtat în timpul procesului de purjare. Apoi, H<sub>2</sub>O urmează aceeași procedură și reacționează cu gruparea metil de suprafață până când reacția de suprafață este finalizată. Un ciclu compus din expunere secvențială TMA și H<sub>2</sub>O și aceste cicluri sunt repetate pentru a obține grosimea peliculei. Ceilalți precursori de metal utilizați în creșterea Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD sunt Al (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AlOCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, [303] AlCl<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, [304] (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl, [305] și sursele de oxigen raportate sunt O<sub>2</sub> [304] sau H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, [306].

În cazul dat au fost aplicate impulsuri alternative cu o durată de 0,2 s per impuls pentru a introduce precursorii în camera reactorului în care au fost crescute monostraturile de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Gazul N<sub>2</sub> a fost utilizat pentru a transporta vaporii precursorilor în precamera de reacție și pentru a elimina subprodușii din reactorul ALD.

Pentru a studia grosimea stratului de acoperire al peliculei ultrasubțiri de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depus pe nanostructurile de ZnO, a fost folosită o abordare de sinteză în flăcără [307] pentru a pregăti un sistem model adecvat constând din nanofire de ZnO, care au fost acoperite omogen folosind metoda ALD cu parametri de proces identici. Astfel de nanofire sunt considerate sisteme extrem de congruente care ocolesc metodele avansate de preparare a probelor necesare pentru imagistica prin microscopie electronică (TEM). Acest sistem presupune ca rețele nano de ZnO cu porozitate înaltă și auto-asamblate se bazează pe oxidarea termică directă a pulberii metalice de Zn într-un cuptor. O cantitate definită de pulbere de Zn (Sigma Aldrich,  $<10\mu\text{m}$ ,  $\geq 98\%$ , CAS#: 7440-66-6), de obicei aproximativ 2 g, este distribuită în interiorul unui creuzet ceramic. Creuzetul este introdus într-un cuptor (Nabertherm LE2/11) care este preîncălzit la  $900\text{ }^\circ\text{C}$  și este suflat continuu cu azot gazos ( $\text{N}_2$ ). Debitul de  $\text{N}_2$  este reglat la aproximativ 150–200 l/oră. După două minute de proces, fluxul de gaz este schimbat de la  $\text{N}_2$  la aer sub presiune pentru a furniza oxigen sistemului. Procesul este oprit după alte zece minute fie prin oprirea cuptorului și lăsarea acestuia să se răcească, fie prin scoaterea creuzetului din cuptor [300]. În ambele cazuri, procesul a dat un produs alb asemănător bumbacului cu o densitate foarte scăzută. Procesul general de sinteză durează doar  $\approx 12$  min [300].

După depunere ALD s-a obținut structura de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  care au fost tratate termic la  $620\text{ }^\circ\text{C}$  timp de 40 de minute într-un cuptor pentru a îmbunătăți cristalinitatea și stabilitatea în timpul măsurătorilor de detectare a compușilor organici volatili.



**Fig. 2.1** Reprezentarea schematică a fluxului tehnologic pentru obținerea structurilor Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO.

Procesul de obținere a structurilor de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO este prezentat în figura 2.1. Acesta constă din următoarele etape: (i) pregătirea substratului de sticlă sau cuarț; (ii) pe substratul de sticlă sau cuarț se depune pelicula nanostructurată de ZnO prin SCS; (iii) tratamentul termic timp de 2 ore a peliculei de ZnO; (iv) depunerea stratului ultrasubțire de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prin metoda ALD; (v)

tratamentul termic timp de 40 minute la 620 °C după depunerea oxidului de aluminiu; (vi) depunerea măștii de Al sau Au în formă de meandru, apoi depunerea Au; (vii) senzorul final, structura Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO.

### ***2.1.1 Caracterizarea structurală, morfologică, vibrațională, chimică și spectroscopică a structurilor Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO***

Morfologia structurilor Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO a fost măsurată utilizând un microscop electronic cu scanare Zeiss Ultraplus (SEM) la 7 kV. Pentru a studia reproductibilitatea tehnicii de depunere, uniformitatea straturilor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și posibilele efecte de cristalizare în timpul tratamentului termic ulterior, s-au efectuat investigații cu ajutorul microscopiei electronice cu transmisie (TEM) ale nanostructurilor de ZnO acoperite cu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pentru structurile de ZnO s-a utilizat un microscop JEOL JEM2100 echipat cu un catod termoionic LaB<sub>6</sub> care funcționează la 200 kV. Spectroscopia cu raze X cu dispersie de energie (EDXS) a fost efectuată utilizând un sistem Oxford AztecEnergy/TEM EDXS cu un detector de deriva de siliciu (SD) de 80 mm<sup>2</sup>. Datele de scanare a liniilor au fost filtrate trece-jos în timpul numărării pentru a reduce raportul semnal-zgomot și pentru a îmbunătăți modelele de raze X. Structurile cristalografice au fost investigate folosind difracția cu raze X pe pulbere (XRD) cu o unitate Seifert 3000 care funcționează cu radiație CuKα1 (1,540598 Å) la 40 kV și 40 mA. Experimentele MicroRaman au fost măsurate folosind linia de 532 nm de la un laser ca sursă de lumină de excitație.

Investigațiile despre stoichiometrie și compoziția chimică, au fost efectuate utilizând spectroscopia de fotoelectroni cu raze X (XPS, Omicron Nano-Technology GmbH, Al-anode, 240W) atât pe eșantioane de peliculă subțire columnară de ZnO, cât și de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO depuse pe substraturi de sticlă de cuarț. Software-ul CasaXPS (versiunea 2.3.16) a fost folosit pentru a corecta încărcarea potențială, prin ajustarea liniei principale C-1 a tuturor experimentelor la 284,5 eV, care este valoarea de referință a carbonului accidental [300].

### **2.2 Obținerea structurilor de Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe și polimer PV/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe**

Pelicule nanostructurate de ZnO:Fe au fost crescute prin metoda soluțiilor chimice (SCS) în băi apoase pe lame de sticlă (76 mm × 25 mm × 1 mm) sau cuarț. Impuritățile de Fe au fost adăugate în timpul elaborării soluției complexe a oxidului de zinc. Setul dat de probe a fost notat ca set “unu” în numele probei și a fost detectată de EDX de 0.18 at. %[308]. Detaliile experimentale pot fi găsite în publicația la tema tezei [308], dar și mai sus.

În baza caracterizărilor XRD, XPS, EDX și FL se poate specula că ionii de Fe există în pozițiile reticulate ale rețelei cristaline și nu în cele interstițiale, precum a fost raportat și în lucrarea [309].

Pentru a obține heterojoncțiunea p-n, pe ZnO:Fe au fost depuse straturi ultra-subțiri de CuO-Cu<sub>2</sub>O cu grosimi de 20 nm. Acest pas se realizează printr-o etapă de pulverizare cu un sistem personalizat cu magnetroni DC și RF urmată de tratamente termice la 420 °C timp de 30 de minute a CuO/Cu<sub>2</sub>O. Pentru alt set de probe, peliculele subțiri de polimer au fost depuse într-un reactor iCVD descrisă în lucrările la tema tezei [185,310]. Monomerul V3D3 a fost păstrat într-un vas de sticlă și încălzit la 60 °C pentru a-și crește presiunea de vapori. Debitul de vapori a fost stabilit la 0,2 sccm folosind o supapă de dozare cu debit scăzut (Swagelok) către reactor. Inițiatorul PFBSF a fost menținut la temperatura camerei într-un vas de sticlă și transportat printr-o supapă cu ac (Varian) în reactor. Debitul inițiatorului a fost de 0,1 sccm. Sistemul a fost operat în regim de flux continuu. Presiunea constantă a procesului de 40 Pa a fost controlată de o supapă (615, TVA), care a primit răspuns invers de la un manometru capacitiv (instrumente Baratron, MKS) conectat la reactor. Proba inițială fost menținută la 30 °C printr-o buclă de scurgere a apei din spate folosind un termostat (CC-K6, Huber). O matrice de filamente NiCr încălzită (Goodfellow) este situată deasupra etajului de probă. Este încălzit rezistiv printr-o sursă de alimentare de 26W (Polaris 65-10, Knürr-Heinzinger). În cele din urmă, electrozii din Au au fost depuși pe partea superioară a probelor de Cu<sub>2</sub>O/CuO/ZnO:Fe acoperite cu nanostraturi de polimer PV3D3 printr-o mască în formă de meandru din Au [177,311,312]. Grosimea contactelor superioare din Au fiind de ~ 180 nm și o separare între contacte de aur de 1 mm. Ținta Au (puritate: 4n = 99,99%, rază: 2,5 cm) care a fost produsă de Evochem GmbH, Germania, a fost montată pe magnetron (DC). Presiunea camerei în timpul pulverizării Au a fost de  $3,55 \times 10^{-3}$  mbar, în timp ce debitul de Ar a fost de aproximativ 16 sccm și puterea de pulverizare a fost stabilită la 51 W, permițând o viteză de depunere de aproximativ 47 nm/min. [12,313].

Spectrele FTIR ale filmelor subțiri de polimer au fost înregistrate de un spectrometru FTIR (Vertex 80v, Bruker) în modul de transmisie. Intervalul de scanare a fost de la 500 cm<sup>-1</sup> la 4000 cm<sup>-1</sup> și rezoluția a fost de 4 cm<sup>-1</sup>. Toate măsurătorile au fost efectuate în vid după o clătire prealabilă cu azot. Spectrele înregistrate au fost corectate la linia de bază cu o corecție polinomială a liniei de bază folosind un soft de procesare a graficelor. Unghiurile de contact cu apa au fost determinate folosind o setare a unghiului de contact (OCA 3, DataPhysics). Pentru fiecare probă au fost efectuate trei evaluări și apoi calculată media. Grosimea peliculelor depuse au fost determinate utilizând un elipsometru cu spectroscopie cu unghi variabil (VASE) (M-2000UI, J.A. Woollam Co.). În acest scop, au fost măsurate patru unghiuri diferite (55°, 60°, 65° și 75°). Intervalul de lungimi de undă a fost de la 200 nm la 1750 nm. Rezultatele obținute au fost montate printr-o

combinație de un strat pentru substratul de siliciu, un strat de 1,64 nm pentru oxidul nativ pe substratul de siliciu și un strat Cauchy pentru pelicula de polimer PV. Pentru vizualizarea structurii moleculare, a fost efectuată mai întâi o optimizare a geometriei prin câmpul de forță al MMFF94. Calculele ulterioare ale teoriei funcționale a densității (DFT) au fost efectuate cu Pachetul Northwest Computational Chemistry (NWChem 6.8, Pacific Northwest National Laboratory) [314]. Funcționala hibridă B3LYP [315–317] a fost aplicată împreună cu setul de bază cc-pVDZ [313]. Moleculele au fost vizualizate folosind Avogadro (Versiunea 1.2.0, Avogadro).

Spectroscopia fotoelectronului cu raze X (XPS, Omicron Nano-Technology GmbH, Al-anode, 240W) este utilizată pentru a găsi compoziția chimică a unei probe de Si acoperite prin iCVD cu polimer PV și inițiator PFBSF cu o grosime de 25 nm. Corectarea sarcinii a fost făcută cu linia C 1s de carbon la 284,5 eV. Pentru a studia spectrele XPS, a fost implicat CasaXPS (versiunea soft 2.3.16). Măsurătorile morfologice, structurale, chimice, micro-Raman (MR) și studiile XPS au fost efectuate așa cum s-a menționat în lucrările anterioare la tema tezei [318–320]. Caracteristicile de detecție a gazelor au fost obținute folosind configurația și protocolul descris în lucrările la tema tezei [39,177,311,312]. A fost folosit un instrument Keithley 2400 controlat de computer pentru a aplica tensiunii și pentru a înregistra continuu măsurătorile electrice, care au fost procesate prin software-ul LabView (National Instruments). Răspunsurile la gaz și COV au fost calculate după formula 2.9: [13]

$$S = \frac{R_g - R_a}{R_a} * 100\% \quad (2.9)$$

unde  $R_g$  și  $R_a$  sunt rezistențele electrice ale probelor expuse la gaz/COV și, respectiv, în condiții normale de mediu [177,262,281,284,285,310]. Electrolitul bateriei a fost preparat după cum urmează: Electrolitul etichetat ca ((LiNO<sub>3</sub>) este compus din 0,7 M litiu bis (trifluormetansulfonil) imidă (LiTFSI, Sigm a-Aldrich) și azotat de litiu 0,25 M (LiNO<sub>3</sub>, Sigma-Aldrich) dizolvate în 1,3-dioxolan și 1,2-dimetoxietan (v/v = 2/1) (ambele de la Sigma- Aldrich). În plus, numai solvenții utilizați, și anume 1,3-dioxolan și 1,2-dimetoxietan (marcați ca C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> și C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>) au fost investigați individual și, prin urmare, au fost utilizați fără alte tratamente.

### 2.3 Obținerea nanofirelor de ZnO tratate hidrotermal

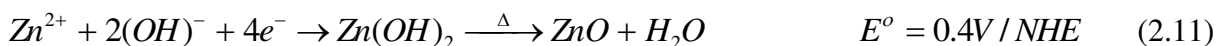
Matricele din nanofire de ZnO au fost crescute prin electrodepunere dintr-o soluție de 0,20 mM ZnCl<sub>2</sub> (Merck, 99,0%, CAS-7646-85-7) în H<sub>2</sub>O menținută la 70 °C, apoi crescută cu o treaptă de 10 °C/probă până la 90 °C, precum a fost raportat [263,282,285,286]. Soluția din 0,1 M de KCl (Sigma-Aldrich, 99,5%, CAS-7447-40-7) a fost adăugată ca aditiv, pentru a obține o conductivitate electrică fiabilă în electrolitul pe bază de H<sub>2</sub>O [285]. Pe baza rapoartelor privind

creșterea de ZnO prin electrodepunere, conținutul de clorură este întotdeauna mai mare (> 22 ori) decât conținutul de zinc din soluția electrochimică [266,272,274,285]. Straturile de ZnO au fost electrodepuse pe un substrat de sticlă având deasupra un strat conductiv de fluor-staniu-oxid (FTO) (rezistența peliculei fiind de  $10 \Omega/\square$ ) [225,263,276,281]. Substratul de FTO/sticlă a fost folosit ca electrod de lucru (WE) într-o configurație clasică cu 3 electrozi pentru electrodepunerea nanofirelor ZnO [266,272,274,285]. Înainte de procesul de electrodepunere, substraturile FTO au fost curățate mai întâi într-o baie cu ultrasunete cu acetonă (100%, CAS-67-64-1), apoi cu  $C_2H_5OH$  (100%, CAS-64-17-5), 5 min fiecare și apoi clătite cu  $H_2O$  deionizat ( $18,22 M\Omega \cdot cm$ ) timp de 10 s [266,272,273,277,285]. Apoi substraturile au fost scufundate în  $HNO_3$  (45%, diluat de la 68%, CAS-7697) timp de 60 s și clătite cu  $H_2O$  deionizat în baia cu ultrasunete timp de 5 min [285]. Substratul curățat a fost atașat la un electrod de lucru rotativ [285]. Electrocul de referință a fost montat într-un tub-braț al celulei separate la temperatura camerei, așa cum este raportat în lucrările anterioare [261,274,275]. Contraelectrodul (CE) utilizat în timpul electrodepunerii a fost un fir spiralat de platină (Pt) [285]. Procesul ECD a fost realizat la  $-1,0 V$  controlat cu un galvanostat Autolab PGSTAT30a. (potentiostat), [285] monitorizat de software-ul AutoLab. Acesta a fost rotit constant cu o viteză  $\omega=300$  rot/min [279,321]. Valoarea pH-ului băii ECD la început a fost în jur de 5.50 [321]. Celula ECD a fost introdusă într-o a doua baie mai mare cu termoreglare și menținută constantă la  $70^\circ C$ ,  $80^\circ C$  sau  $90^\circ C$ , cu o incertitudine de  $\pm 0,2^\circ C$  pentru trei experimente diferite, respectiv. Electrocul a fost saturat cu  $O_2$  extra pur timp de 50 minute înainte și în timpul ECD [277,278]. ECD pentru sinteza rețelelor ZnO NF pe FTO a fost oprită când sarcina electrică transmisă în timpul sintezei a fost de aproximativ  $15.4 C \cdot cm^{-2}$  la  $70^\circ C$ ,  $14.3 C \cdot cm^{-2}$  la  $80^\circ C$  și  $11.2 C \cdot cm^{-2}$  la  $90^\circ C$  [278].

Principalele reacții fizico-chimice în timpul creșterii matricei catodice din oxid de zinc nanofire într-o soluție apoasă de  $ZnCl_2$  pot fi descrise după cum urmează: [285,322]



Reacția de reducere a oxigenului în procesul electrochimic are loc



ZnO NF sunt crescute după cum urmează: [285,322]



Nanofirele de ZnO au fost depuse electrochimic pe FTO la  $-1,0$  V, iar modificările în timp ale densității curentului electric ( $j$ ) au fost salvate în software-ul AutoLab [285]. Figura A3.1 reprezintă modificările dependente de timp ale densității curentului electric pentru electrodepunerea ZnO la  $70$  °C,  $80$  °C și  $90$  °C. Curbele ilustrate indică clar că în procesul de electrodepunere a nanofirelor acestea sunt conductori electrici datorită densităților de curent electric colectate la electrod care sunt menținute la valorile necesare ( $70$ °C),  $1,8$  (la  $80$  °C) și  $1,2$   $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (la  $90$ °C) după  $3000$  s de ECD. Figura A3.2 prezintă voltamogramele ciclice pe substraturi FTO pentru probele crescute la  $70$  °C și  $80$  °C măsurate cu o rată de scanare de  $11$   $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  [277]. După cum se poate observa, unda catodică începe la aproximativ  $-850$  mV față de electrodul de calomel saturat (SCE). Densitatea maximă de curent a fost de aproximativ  $1,13$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  la  $-1,29$  V față de SCE pentru eșantioanele/probele crescute la  $70$ °C și  $1,26$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  la  $-1,29$  V față de SCE la  $80$  °C. Acest vârf poate fi desemnat reducerii electrochimice a oxigenului molecular [277,278]. Rezultatele care au fost observate în ambele cazuri, pot fi descrise prin acoperirea mare a suprafeței/substratului FTO cu nanofire din oxid de zinc la scanarea directă [277,278].

După procesul electrodepunerii, nanofirele ZnO obținute au fost mai întâi clătite cu apă deionizată pentru a curăța proba de săruri de clorură și alte specii nedorite și apoi secționată în trei părți egale. În timp ce o parte a fost folosită ca probă de referință, celelalte două părți au fost tratate termic folosind tratamentul convențional și tratamentul hidrotermal la  $150$  °C în aer timp de  $12$  ore și, respectiv, tratament hidrotermal post-creștere la  $150$  °C timp de  $12$  ore în mediu de vapori de apă cu abur, respectiv. [285,286] Tratamentul hidrotermal (HT) a fost efectuat la  $150$  °C într-o autoclavă din oțel inoxidabil cu o căptușeală interioară de  $100$  mL din teflon [263,282]. Pentru a exclude contactul direct al nanofirelor din ZnO cu apa, proba a fost fixată la aproximativ  $3,5$  cm deasupra suprafeței apei deionizate în autoclavă [263,282]. Astfel, pentru a evalua influența tratamentului convențional și tratamentul hidrotermal asupra nanofirelor de ZnO au fost preparate trei seturi de probe în aceleași condiții.

### ***2.3.1 Caracterizarea nanofirelor de ZnO depuse electrochimic și fabricarea nanosenzorilor de gaz***

Detalii despre procedurile experimentale, precum și metodele de caracterizare a probelor pot fi găsite în rapoartele anterioare [263,277,285,323,324]. Pentru a investiga efectul tratamentului hidrotermal și tratamentul convențional asupra performanțelor de detectare a gazelor ale probelor, nano- și microstructurile pregătite au fost integrate în nanodispozitive. Procedura de fabricare a nanodispozitivelor folosind echipamentul FIB/SEM poate fi găsită în

publicațiile anterioare [225,254,260]. Conform acestei tehnici, până la opt nano- și microstructuri individuale din diferiți oxizi și alte materiale cu diametrul de până la 20-30 nm pot fi integrate într-un dispozitiv [3] sub forma de un cip/pastilă special proiectat în baza unui substrat  $\text{SiO}_x/\text{Si}$  de 800 nm grosime cu contacte Au/Cr [279]. Structurilor individuale li s-au aplicat contacte cu Au utilizând nanodepunerea de Pt fără mască cu fascicul de electroni într-un instrument FIB/SEM. Instrumentul permite de a evita implantarea Ga sau atunci când se folosește Ga pentru depunerea complexă de Pt, expunând doar marginile nanofirelor pentru un timp mai scurt. Fasciculele duale (5,0 kV, 0,175 nA), formează structurile Au/Pt/ZnO/Pt/Au cu două contacte. Astfel, se obțin nanodispozitive în baza ZnO NF individuale. Măsurătorile electrice și de detecție a gazelor au fost realizate conform metodei prezentate în rapoartele anterioare [39,225,260].

#### **2.4 Obținerea prin metoda pulverizării în vid a structurilor de Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O și Au/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O pentru senzori**

Structurile Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O și Au/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O au fost depuse pe un substrat de sticlă cu dimensiunile (2,5 × 7,5 cm). La fel în loc de sticlă poate fi utilizat și un substrat de cuarț. Inițial substratul de sticlă a fost curățat folosind o soluție de HCl 11%. După aceasta a fost clătit cu apă deionizată și acetonă, iar după clătire a fost supus la o baie cu ultrasunete în etanol [14]. Substratul a fost apoi clătit cu apă deionizată, urmând procedura descrisă în lucrările anterioare [40,176]. Structurile obținute de CuO/Cu<sub>2</sub>O cu grosimile de 10, 30 și 50 nm, au fost notate ca Cu10, Cu30 și Cu50, au fost depuse prin pulverizare în vid a cuprului metalic, folosind un sistem magnetron RF personalizat, așa cum este detaliat în lucrările anterioare [14,176]. Straturile metalice obținute au fost supuse tratamentului termic într-un cuptor la o temperatură de 420 °C timp de 30 min în aer, rezultând fază mixtă CuO( $\bar{1}11$ )/Cu<sub>2</sub>O(111) [177,312]. Pentru a crește structurile multistrat Au/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O, abordarea ALD/pulverizare/tratament a fost utilizată pentru a depune stratul de TiO<sub>2</sub> deasupra structurilor CuO/Cu<sub>2</sub>O crescute conform procesului descris în lucrările anterioare [14,176,325]. Structurile cu trei straturi TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O au fost supuse unui tratament termic într-un cuptor la 600 °C timp de 3 ore.

După prepararea materialelor heterostructurate, electrozii din Au au fost depuși printr-o mască în formă de meandru deasupra probelor nano-stratificate de TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O [208]. Contactele superioare din Au având o grosime de 180 nm și o separare de 1 mm între ele. Ținta din Au a fost montată pe magnetron (DC) (puritate: 4n = 99,99%, rază: 2,5 cm) care a fost produsă de Evochem GmbH, Germania. Presiunea camerei în timpul pulverizării Au a fost de  $3,55 \pm 10^{-3}$  mbar, în timp ce debitul de Ar a fost de aproximativ 16 sccm și puterea pulverizării a fost setată la 51 W, permițând o rată de depunere de aproximativ 47 nm/min [37].



Procesul tehnologic pentru fabricarea structurilor de Au/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O este prezentat în figura 2.2: (a) Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O (setul nr. 1 al dispozitivului final) și (b) structurile de Au/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O (setul nr. 2 al dispozitivului final). Procesul general poate fi descris după cum urmează: Pasul 1 - substratul de sticlă pre-curățat este pulverizat cu nanoparticule de cupru cu o rază de aproximativ 2-5 nm pentru a obține pelicule ultra-subțiri de cupru cu grosimi cuprinse între 10 și 50 nm; Pasul 2 - tratament termic într-o sobă la temperatura de 420 °C timp de 30 min (pentru seturile de probe Cu10, Cu30) sau 60 min (pentru seturile de probe Cu50) în aer pentru a obține structuri de Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O. Etapele 3 și 4 din figura 2.2a prezintă depunerea contactelor din Au prin utilizarea de măști metalice de tip meandru cu un spațiu de 1 mm între ele. În pasul 5, obținem dispozitivul 1 pe baza straturilor de CuO/Cu<sub>2</sub>O. Urmând pașii 3 și 4 din figura 2.2b, unde peliculele subțiri de TiO<sub>2</sub> sunt depuse cu o grosime de 20 nm și apoi tratate termic într-un cuptor la temperatura de 420 °C timp de 30 min (pentru seturile de probe Cu10, Cu30) sau 60 min (pentru seturile de probe Cu50) în aer, obținem structuri de Au/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O cu mai multe straturi. Etapele 5 și 6 din figura 2.2b reprezintă depunerea contactelor din Au (figura 2.2a). În cele din urmă, pasul 7 reprezintă setul final de dispozitive nr. 2, structuri de TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O cu contacte din Au.

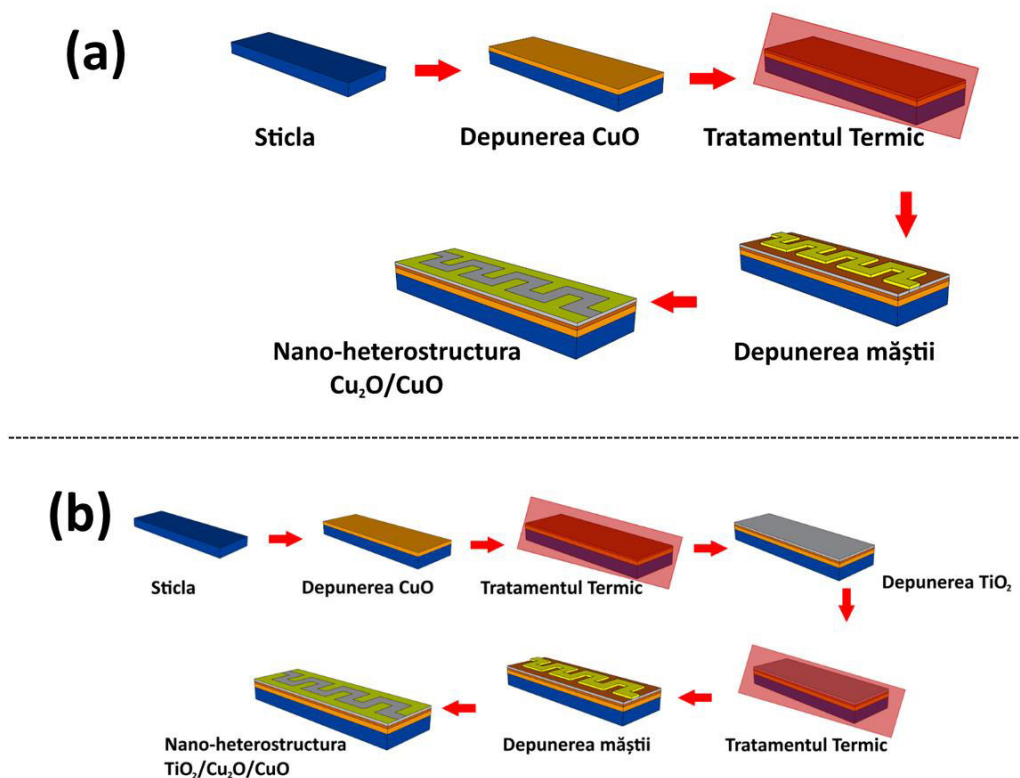


Fig. 2.2. Etapele de obținere a structurilor: (a) Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O și (b) Au/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O.

#### 2.4.1 Calcule DFT și determinarea energiei de adsorbție pentru structurile CuO/Cu<sub>2</sub>O și TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O.

Structurile CuO( $\bar{1}11$ )/Cu<sub>2</sub>O(111) și TiO<sub>2</sub>(111)/CuO( $\bar{1}11$ )/Cu<sub>2</sub>O(111) dar și reactivitatea lor față de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, PF<sub>5</sub> și H<sub>2</sub>O au fost simulate folosind softul Viena Ab Initio Simulation Package (VASP) [326]. S-a folosit funcționalitatea schimb-corelație de aproximare simplă a gradientului generalizat (GGA) dezvoltată de Perdew, Burke și Ernzerhof (PBE) pentru toate calculele, în cadrul formalismului nerestricționat al DFT. S-a ales o limită de energie cinetică de 400 eV pentru setul de bază periodică a undelor plane utilizat pentru a extinde stările de valență Kohn-Sham (KS). Hamiltonianul KS a fost diagonalizat folosind o combinație a schemei de iterație Davidson blocate pentru faza inițială, care a fost apoi trecută la metoda de minimizare reziduală de inversare directă în subspațiul iterativ (RMM-DIIS) până la diferența de energie în două. Nivelurile *3d4s* de Cu și Ti, nivelurile *3s3p* de P, nivelurile *2s2p* de F, O, N și C și nivelul *1s* de H au fost tratate ca stări de valență [208]. Electronii de miez și interacțiunea lor cu nivelurile de valență au fost modelați folosind pachetul (proiect augmentat wave (PAW)), care include, de asemenea, contribuțiile nesferice ale gradientului de densitate în termenii de un centru [208]. A fost folosită o metodă pentru amestecarea densităților de sarcină, incluzând până la orbitalii *g* ai densităților de sarcină PAW cu un centru, în timp ce funcția de sarcină-dielectrică propusă de Kerker a fost folosită pentru aproximarea inițială. O consecvență și parametri precisi au fost folosiți pentru corecția dispersiei pe distanță lungă cu o funcție de amortizare Becke și Johnson [D3-(BJ)] și a fost adăugată la energia standard Kohn-Sham DFT, pentru a obține distanțe mai bune nelegate și energii de interacțiune necovalente. Un parametru GGA Hubbard constrâns  $U_{\text{eff}} = 4,0$  eV pentru Cu și 4,4 eV pentru Ti a fost utilizat pentru a îmbunătăți descrierea corelațiilor electronilor din învelișul *3d* al cationilor în fazele de masă ale Cu<sub>2</sub>O, CuO și TiO<sub>2</sub>. Optimizările geometriei au fost efectuate folosind un optimizator de linie Newton, care este o tehnică eficientă a gradientilor conjugați, cu o dimensiune maximă permisă a pasului  $\lambda = 0,2$  Å și o dimensiune a pasului cu diferență finită de  $5 \times 10^{-3}$  Å aplicată pentru a calcula curbura. Optimizările geometriei s-au oprit când forțele Hellmann-Feynman asupra tuturor atomilor au atins pragul minim de  $0,01$  eV·Å<sup>-1</sup>. Aceste setări au dus la convergența energiei electronice totale la  $1$  meV atom<sup>-1</sup>.

Calculul electronic ale interfețelor înainte și după adsorbțiile moleculare au fost calculate în spațiul reciproc folosind grile Monkhorst–Pack (MP)31 centrate pe  $\Gamma$  de  $5 \times 5 \times 1$  *k*-puncte, în acord cu studiile anterioare [232]. Simulări ale moleculelor de adsorbat izolate au fost efectuate prelevând doar punctul  $\Gamma$  al zonei Brillouin (BZ), folosind o celulă cu dimensiunile de  $20 \times 21 \times 22$  Å<sup>3</sup> și simetrie întreruptă. Ocupările parțiale electronice în timpul optimizărilor geometriei pentru toate sistemele noastre au fost determinate utilizând o valoare  $\sigma = 0,05$  eV pentru toate calculele. Cu toate acestea, metoda tetraedrului cu corecții Blöchl a fost utilizată în calculele statice

finale pentru a obține energii precise și proprietăți electronice pentru structura optimizată a sistemelor descrise de mai mult de un singur punct  $k$ . Corecțiile dipolului au fost aplicate în direcția perpendiculară pe planul suprafeței pentru a ține cont de orice dipol creat de interacțiunea cu adsorbția de pe partea relaxată a plăcii și pentru a îmbunătăți convergența electronică. Sarcinile atomice au fost alocate folosind un algoritm rapid și robust pentru descompunerea Bader a densității electronice. Toate reprezentările structurale și fluxurile de densitate de sarcină au fost create utilizând programul Visualization for Electronic and Structural Analysis (VESTA). Extragerea și analiza densitatea proiectată a stărilor (PDOS) și diferențele de densitate de încărcare au fost efectuate folosind VASPKIT [327]. PDOS-urile au fost reprezentate folosind OriginPro.

Diferențele de densitate de încărcare ( $\Delta\rho$ ) au fost calculate conform:

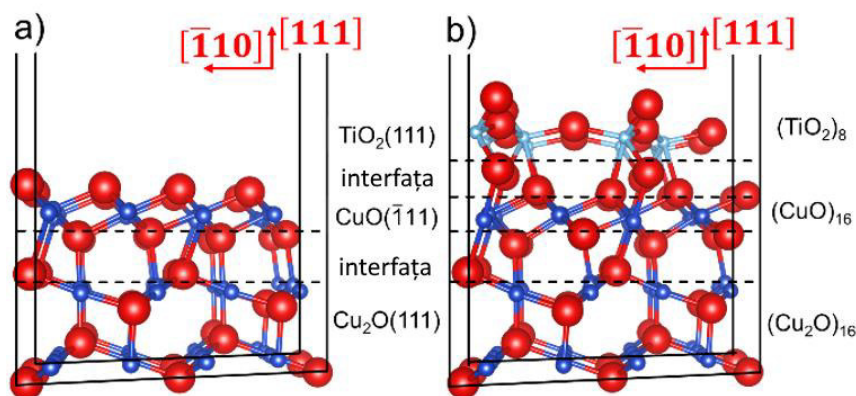
$$\Delta\rho = \rho_{\text{mol+surf}} - \rho_{\text{mol}} - \rho_{\text{surf}} \quad (2.13)$$

unde  $\rho_{\text{mol+surf}}$  este densitatea de sarcină a structurii cu molecula care interacționează și  $\rho_{\text{mol}}$  precum și  $\rho_{\text{surf}}$  sunt densitatea de sarcină a fragmentelor moleculare și de suprafață cu aceeași geometrie a configurației de adsorbție.

Energia de adsorbție ( $E_{\text{ads}}$ ) a fost calculată folosind ecuația:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{mol+surf}} - E_{\text{mol}} - E_{\text{surf}} \quad (2.14)$$

unde  $E_{\text{mol+surf}}$ ,  $E_{\text{mol}}$  și  $E_{\text{surf}}$  se referă la energia plăcii de suprafață cu adsorbatul, energia moleculei izolate și, respectiv, energia interfeței curate, în configurațiile lor fundamentale.



**Fig. 2.3. Vederi laterale ale structurilor optimizate ale (a) interfețelor binare CuO( $\bar{1}11$ )/Cu<sub>2</sub>O(111) și (b) ternare TiO<sub>2</sub>(111)/CuO( $\bar{1}11$ )/Cu<sub>2</sub>O(111). Sunt indicate direcțiile cristalografice și secvența de stivuire a straturilor atomice. Atomii de O sunt prezentați în roșu, atomii de Cu sunt indicați în albastru închis și atomii de Ti sunt indicați în albastru deschis [208].**

Structura binară CuO( $\bar{1}11$ )/Cu<sub>2</sub>O(111) a fost simulată folosind o placă care conține o unitate de formulă (f.u.) de Cu<sub>2</sub>O și 16 f.u. de CuO cu o suprafață de 125.512 Å<sup>2</sup>. A fost adăugat un strat subțire de 8 f.u. de TiO<sub>2</sub> pe suprafața superioară a sensorului binar pentru a construi

heterojonțiunea ternară  $\text{TiO}_2(111)/\text{CuO}(\bar{1}11)/\text{Cu}_2\text{O}(111)$  (figura 2.3). A fost adăugat un spațiu de vid de 20 Å în direcția perpendiculară pe suprafață pentru a evita interacțiunea dintre celulele vecine. Partea de jos a celulelor de simulare a cuprins două secvențe de stivuire care au fost păstrate înghețate în pozițiile lor optimizate în vrac/volum pentru a imita aceste faze, în timp ce straturile rămase au fost lăsate să se relaxeze.

Procesul de calcul DFT și Energiei de adsorbție este tipic și pentru  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  și nanofirelor de ZnO.

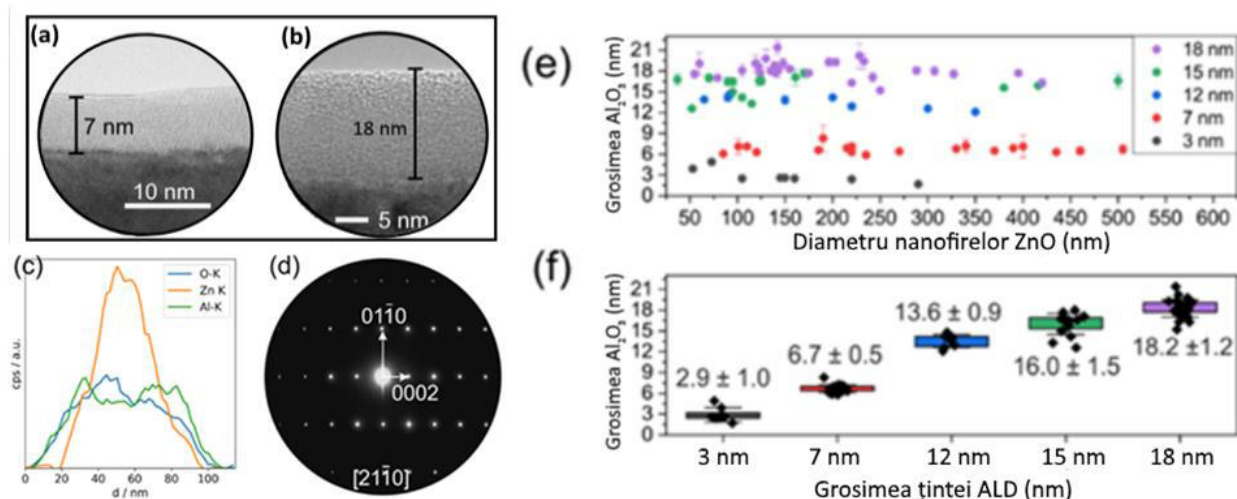
### **3 CERCETAREA PROPRIETĂȚILOR STRUCTURILOR DE Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO și Au/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O LA VAPORII COMPUȘILOR ORGANICI VOLATILI ȘI DIN BATERIILE ELECTRICE**

În capitolul dat se analizează efectul depunerii peliculelor ultra-subțiri de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cu diferite grosimi peste peliculele columnare de ZnO și sunt studiate proprietățile fizico-chimice și senzorial ale structurilor Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO.

#### **3.1 Cercetarea proprietăților peliculelor de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO nanostructurate**

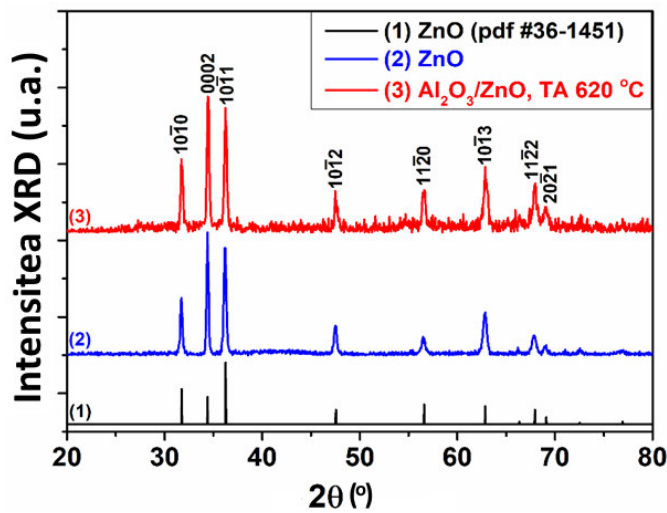
Structurile de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO depuse prin SCS, ALD și tratate termic au fost examinate cu TEM pentru a determina grosimea stratului pentru acoperirile amorfe de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> care variază de la 5 până la 18 nm. Probele cu grosimea de 5, 7, 10, 12, 15, 18 nm au fost obținute prin metoda ALD după 50, 70, 100, 120, 150, respectiv 180 cicluri de depunere (Figura 3.1), iar apoi au fost supuse tratamentului termic la 620 °C timp de 40 minute. Nanostructurile de ZnO prezintă o cristalinitate ridicată, ceea ce permite identificarea distinctă a interfeței dintre componentele amorfe și cristaline ale Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și ZnO dar și măsurători precise ale grosimii învelișului amorf din Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Micrografiile TEM și HRTEM de înaltă rezoluție sunt prezentate pentru structuri reprezentative de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO cu 7 și 18 nm de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în Figura 3.1a,b până și după tratamentul termic la 620 °C timp de 40 minute, evidențiind planurile de rețea (0001) ale ZnO acoperite cu stratul ultrasubțire de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Analiza chimică printr-o scanare de linii EDXS înregistrată pe o structură de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO este prezentată în Figura 3.1c. În figura dată este confirmată omogenitatea acoperirii cu oxid de aluminiu din jurul nanostructurii. Analiza HRTEM, precum și experimentele extinse de difracție a electronilor în zona selectată (Figura 3.1d) indică rezistența la cristalizare a oxidului amorf la temperaturi de până la 620 °C, având în vedere absența reflexiilor dintr-o a doua fază nanocristalină. Însă, nu s-au observat modificări semnificative în grosimea sau omogenitatea straturilor după tratamentul termic. Pentru a determina fiabilitatea procesului ALD care vizează depunerea straturilor de 5-18 nm de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, grosimile măsurate ale peliculei sunt evaluate statistic și comparate cu diametrul nanostructurii ZnO (Figura 3.1e) și cu grosimea vizată din Figura 3.1f. După cum era de așteptat, diagramele de împrăștiere demonstrează o variație mică a grosimilor peliculelor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în comparație cu diametrul ZnO.



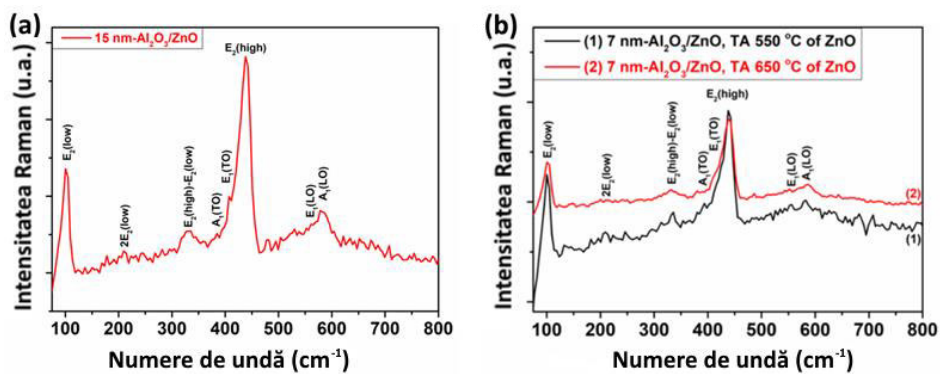
**Fig. 3.1.** Imagini TEM ale structurilor  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  acoperite cu 7 și 18 nm de oxid de aluminiu. Micrografiile HRTEM prezintă structurile  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  înainte (a) și după (b) tratamentul termic la 620 °C. (c) Analiză chimică prin scanarea liniilor EDXS pe o heterostructură. (d) Modelul de difracție a electronilor al structurii  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  care arată doar reflexii atribuite ZnO. (e) Diagramă de dispersie a grosimii măsurate a acoperirii cu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  față de diametrul ZnO pentru diferite procese ALD și (f) diagrame cu casete care rezumă valorile medii ale grosimii  $\text{Al}_2\text{O}_3$  față de grosimea vizată.

Evaluarea difracției de raze X (XRD) a fost efectuată pentru a investiga textura structurilor  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  crescute prin combinarea abordărilor SCS și ALD. Unghiul  $2\theta$  al modelelor XRD variază între  $20^\circ$  și  $80^\circ$  pentru ZnO, pe baza cartei PDF #36-1451, atât pentru pelicula columnară de ZnO, cât și pentru structura  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  cu o grosime a peliculei de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 15 nm după tratamentul termic la 620 °C timp de 40 de minute (Figura 3.2). Reflexiile hkil semnificative corespund  $(10\bar{1}0)$ ,  $(0002)$ ,  $(10\bar{1}1)$ ,  $(10\bar{1}2)$ ,  $(11\bar{2}0)$ ,  $(10\bar{1}3)$ ,  $(11\bar{2}2)$  și  $(20\bar{2}1)$  planurilor ale ZnO (pdf #36-1452, Zincite syn) la valorile  $2\theta$  de  $31.7^\circ$ ,  $34.3^\circ$ ,  $36.2^\circ$ ,  $47.5^\circ$ ,  $56.6^\circ$ ,  $62.65^\circ$ ,  $67.9^\circ$  și  $69.1^\circ$ . În experimentele date nu au fost detectate reflexii asociate cu fazele cristaline de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Comparând distribuția intensității reflexiilor ZnO din probele cercetate cu referire la modelele de pulbere XRD de ZnO, am constatat că intensitatea crescută a reflexiilor 0002 indică o anumită textură cristalină a materialului, sugerând că o fracțiune mare de ZnO columnar crește de-a lungul direcției axei paralele cu suprafețele senzorului.



**Fig. 3.2.** Difractogramele XRD ale: ZnO, indexate pe baza cardului PDF #36-1451 (curba 1); ZnO pur (curba 2); și structuri Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO care conțin un nano-strat de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cu grosime de 15 nm după tratamentul termic la 620 °C (curba 3).

Spectrul micro-Raman la temperatura de cameră al structurilor Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO cu grosimea peliculei de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 15 nm după tratamentul termic la 620 °C timp de 40 minute este prezentat în Figura 3.3a. Maximele de intensitate ridicată la 100 și 437 cm<sup>-1</sup> pot fi atribuite modurilor E<sub>2(jos)</sub> și E<sub>2(finalt)</sub> ale oxidului de zinc [328,329]. Vârfurile suplimentare la 210, 331, 384, 407, 570 și 580 cm<sup>-1</sup> pot fi atribuite modului 2E<sub>2(jos)</sub> de ordinul doi E<sub>2(jos)</sub>- E<sub>2(finalt)</sub>, împrăștiere multifon, A<sub>1</sub>(TO), E<sub>1</sub>(Modurile TO), A<sub>1</sub>(LO) și E<sub>1</sub>(LO) (suprapunere) ale oxidului de zinc, respectiv[308,329,330].



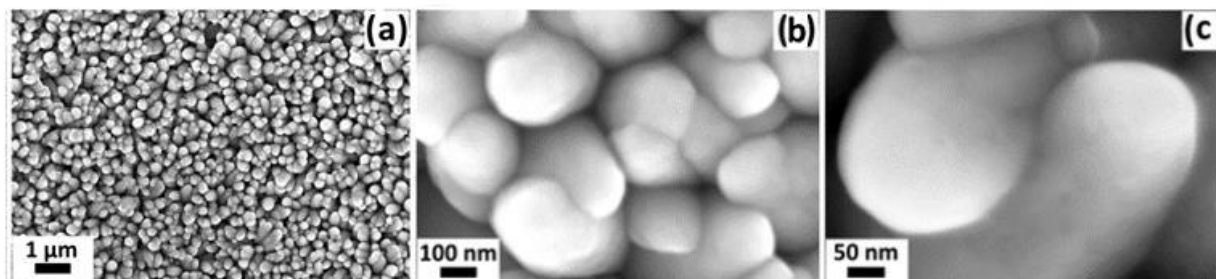
**Fig 3.3.** (a) Spectrul micro-Raman la temperatura camerei al structurilor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO tratate care conțin un nano-strat de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cu grosimea de 15 nm. (b) Spectrele Micro-Raman ale structurilor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO după tratamentul termic al stratului de bază de ZnO la 550 °C (curba 1) și 650 °C (curba 2), urmată de tratamentul termic la 620 °C timp de 40 de minute după depunerea Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cu grosimea de 7 nm.

Spectrul Raman al structurilor Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO după tratamentul termic al peliculelor nanostructurate de ZnO la 550 și 650 °C și acoperirea lor cu un strat ultrasubțire de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cu

grosimea de 7 nm, urmat de tratamentul termic la 620 °C timp de 40 min. este prezentat în Figura 3.3b. Nu au fost detectate vârfuri asociate cu fazele cristaline ale  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ceea ce indică faptul că nanomaterialul expus este un strat de oxid de aluminiu amorf.

### 3.1.1 Morfologia structurilor $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$

Figura 3.4 prezintă imaginile SEM ale structurilor de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  acoperite cu oxid de aluminiu cu o grosime de 15 nm și ulterior tratate termic la 620 °C timp de 40 minute. Observăm că are loc prezentarea peliculelor formate din coloane interconectate care sunt îmbinate pe întreaga suprafață, acestea formează căi favorabile pentru fluxul de current electric prin astfel de probe. Din figurile 3.4b și 3.4c, s-a măsurat diametrul mediu ( $D$ ) al nanocristaliților, care este de aproximativ 300 nm. Abaterea standard a distribuției diametrului coloanelor a fost raportată în lucrările [40,308]. Măsurătorile SEM afișează forma columnară a nanostructurilor, (Figura 3.4), care se compară bine cu micrografiile în secțiune transversală ale peliculelor columnare raportate anterior [40]. Datorită coloanelor foarte înclinate, care formează o structură de suprafață foarte aspră, fațetele laterale polare sunt expuse în mare măsură, acționând ca centre/site-uri de adsorbție pentru moleculele COV în timpul investigațiilor senzorului. Una dintre aceste fațete active este suprafața nepolară ( $10\bar{1}0$ ), care a fost studiată pe larg pentru aplicațiile de detectare a gazelor [331,332].

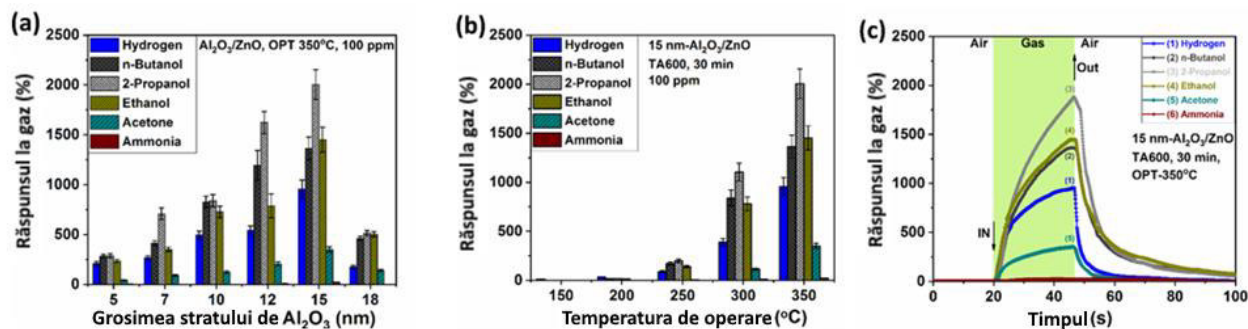


**Fig. 3.4. Imagini SEM la: (a) scară mică; și (b,c) imagini SEM cu mărimi mari ale peliculelor subțiri de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  care conțin un nano-strat de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cu grosimea de 15 nm supuse tratamentului termic post-depunere la 620 °C timp de 40 de minute.**

Performanțele la detectare ale structurilor de  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  cu diferite grosimi ale stratului de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  variind de la 5-18 nm au fost cercetate pentru mai multe gaze, inclusiv hidrogen, n-butanol, 2-propanol, etanol, acetonă și amoniac, la temperatura de operare de 350 °C, așa cum este prezentat în figura 3.5a. Valorile măsurate indică faptul că grosimile peliculei de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 12-15 nm în stratul superior conduc la cel mai mare răspuns și la cea mai mare selectivitate față de vaporii de 2-propanol. Cea mai mică valoare de răspuns la 2-propanol este de 284%, care a fost observată pentru senzorul care conține un strat ultrasubțire de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cu



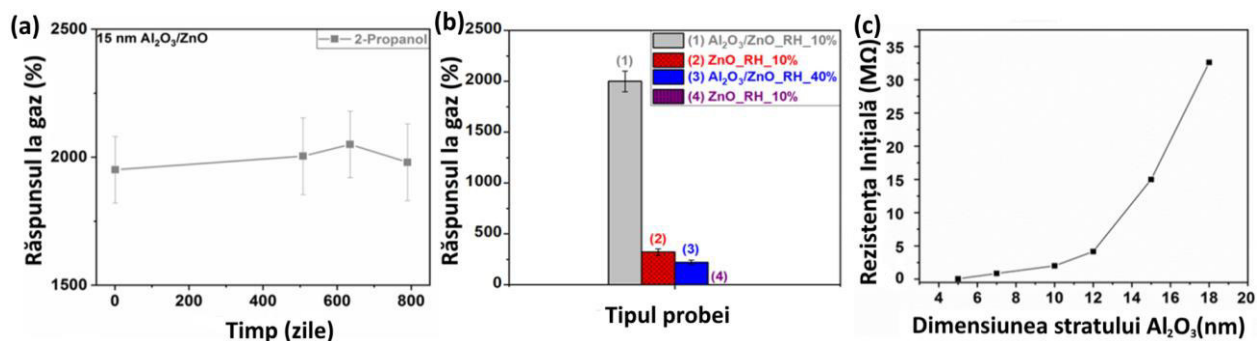
grosimea de doar 5 nm, în timp ce răspunsul cel mai mare față de 2-propanol, cu valoarea de 2000%, este atins pentru senzorul care conține strat de oxid de aluminiu cu o grosime de 15 nm.



**Fig. 3.5 (a) Răspunsul în funcție de grosimea stratului de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5, 7, 10, 12, 15, 18 nm), (b) răspunsul față de temperaturile de operare, și (c) răspunsul dinamic al structurilor de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO care conține un nano-strat de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cu o grosime de 15 nm.**

Răspunsul structurilor Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO cu o grosime de 15 nm a oxidului de aluminiu a fost măsurat pe parcursul a doi ani. Figura 3.6a indică că răspunsul este în esență același chiar și după o perioadă atât de lungă de timp, ceea ce este foarte important pentru utilizarea senzorilor de gaz în aplicații de siguranță. Pentru acoperiri mai groase, valorile răspunsului la gaz scad drastic, deoarece 15 nm este grosimea maximă a stratului superior de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, care încă permite stratului inferior de ZnO al heterojuncțiunii să participe la mecanismul de detectare a 2-propanolului [300]. Influența grosimii stratului de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> asupra valorii răspunsului la gaz poate fi explicată prin rezistența electrică inițială a structurii Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO. Figura 3.6c indică rezistența inițială a structurii Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO, care depinde proporțional de grosimea stratului superior de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Figura 3.6c prezintă că pe măsură ce grosimea stratului de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crește, crește și rezistența electrică inițială a structurii. Cea mai mică valoare a rezistenței a fost obținută pentru structura cu un strat de suprafață cu grosimea de 5 nm, iar cea mai mare rezistență a fost obținută pentru stratul cu grosimea de 18 nm. La aplicarea vaporilor de 2-propanol, au fost observate răspunsuri diferite în funcție de grosimea peliculelor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depuse peste peliculele nanostructurate de ZnO. Cel mai mare răspuns de gaz ~2000 % a fost obținut pentru o grosime optimă de 15 nm. Senzorii cu o grosime mai mică sau una mai mare a stratului de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au răspunsuri mai mici, pentru grosimea 5 nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s-a obținut răspunsul ~250 %, iar la grosimea de 18 nm a stratului de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> răspunsul este ~500 % față de vaporii de 2-Propanol. Reacția gazului prezintă un comportament semiconductor de tip n, ceea ce înseamnă că rezistența la acțiunea gazului se micșorează și interfața cu ZnO participă la procesul de detectare [78]. La grosimea de 5 nm a stratului superficial, rezistența electrică a heterojuncțiunii din oxid de aluminiu/oxid de zinc este cea mai scăzută, ceea ce înseamnă că senzorul are doar o concentrație mică de electroni disponibili pentru a participa la detectarea vaporilor de 2-propanol [78]. Pe măsură ce grosimea oxidului de

aluminii crește, la fel crește și numărul de electroni implicați în mecanismul de detectare a vaporilor de 2-propanol [300].



**Fig. 3.6. (a) Variația răspunsului la vaporii de 2-propanol în timp pentru structurile de Au/15 nm-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO. (b) Influența umidității relative asupra răspunsului la 2-propanol la diferite valori ale umidității relative pentru peliculele nanostructurate de ZnO și structurile Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO. (c) Rezistența electrică inițială a structurii Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO în funcție de grosimea stratului de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

În ciuda măsurării celei mai mari rezistențe pentru probele cu grosimea de 18 nm pentru stratul de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deșus peste nanostructurile de ZnO, răspunsul gazului a fost mai scăzut, ceea ce este determinat de durata de viață a tunelării purtătorilor de sarcină, care este mai lungă pentru probele cu grosime mai mică [78]. Acest fapt poate fi justificat pe baza numărului mai mare de purtători de sarcină și a timpilor de tunel mai scurți, rezultând că o grosime de 15 nm a stratului de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> este cea mai bună pentru detectarea vaporilor de 2-propanol [78]. Pentru a oferi mai multe informații, s-au efectuat simulări computaționale DFT pentru a raționaliza contribuția fiecărei componente a interfeței columnare, adică stratul de bază de ZnO și stratul de suprafață de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la mecanismul de detectare, rezultatele fiind raportate în subcapitolul de mai jos.

Pentru a oferi mai multe perspective asupra proprietăților structurii sensorului cu stratul ultrasubțire cu grosimea de 15 nm de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deșus peste nanostructurile de ZnO și pentru a compara performanța acestuia cu senzorii din pelicule ZnO netratate termic, am studiat și răspunsul la gazele cu o concentrație de 100 ppm la diverse temperaturi de operare. Figura 3.5b afișează răspunsul la vaporii de 2-propanol, care are loc la temperaturi de operare egale cu și peste 200 °C, unde valoarea răspunsului este cea mai scăzută, la aproximativ 20%. Mărirea temperaturii de operare duce la o creștere a răspunsului, care atinge valoarea de aproximativ 2000% la temperatura de operare de 350 °C. Totodată, a fost cercetat efectul umidității relative asupra răspunsului 2-propanol la temperatura de operare de 350 °C pentru senzorii de Au/ZnO și structura Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO cu grosimea de 15 nm pentru Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 3.6b). Răspunsul la gaz al

senzorului acoperit cu oxid de aluminiu scade drastic cu un factor de 10 la 40% la umiditatea relativă. În comparație cu probele de ZnO pur, este evident că stratul de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> protejează pelicula de ZnO împotriva influenței umidității relative, asigurând un răspuns ridicat la gaz a structurii Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO/substrat. Figura 3.5b indică, de asemenea, răspunsul la alte gaze, cum ar fi hidrogenul și etanolul, care pot fi detectate la temperatura de operare la 200 °C, în timp ce răspunsul față de vaporii de acetonă apare începând cu temperatura de operare de 250 °C. Figura 3.5c reprezintă răspunsurile dinamice ale senzorului care se recuperează complet la temperatura de operare de 350 °C după oprirea fluxului fiecăruia dintre gazele testate: hidrogen, etanol, 2-propanol, n-butanol și acetonă, cu o concentrație de 100 ppm fiecare. Răspunsul a fost determinat din relația: [300]

$$S = \frac{\Delta G}{G_{aer}} * 100\% = \frac{G_{gaz} - G_{aer}}{G_{aer}} * 100\% \quad (3.1)$$

unde  $G_{aer}$  este conductanța probei în aer și  $G_{gaz}$  este conductanța probei în gazele testate [333].

Timpii de răspuns și de recuperare pentru 2-propanol, care sunt prezentați în tabelul 3.1, au fost definiți în lucrările anterioare [329,334] ca timpul necesar pentru a obține, recupera 90% din răspunsul complet. O comparație a parametrilor publicați în literatură pentru alți senzori pentru 2-propanol este prezentată în Tabelul 3.1.

**Tabelul 3.1.** Parametrii senzorilor de 2-propanol raportați cu valori mari ale răspunsului la gaz.

Materialul	2-Propanol conc. (ppm)	Răspunsul la gaz (Sensibilitate) ( $R_{gaz}/R_{aer}$ ), ( $R_{aer}/R_{gaz}$ ) sau (%)	Temperatura de operare (°C)	Timpul de răspuns (s)	Timpul de recuperare (s)	Anul Publicării
WO <sub>3</sub> Nanofolii [335]	200	4.31	250	70	115	2019
ZnO Nanotuburi [336]	700	45	RT	450	550	2016
CuO [337]	300	24	300	13	247	2016
TiO <sub>2</sub> nanotuburi [338]	1000	36	RT	200	250	2014
Pd/TiO <sub>2</sub> nanobaghetă [339]	5000	3.31	200	900	1020	2016
<b>Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO</b>	<b>100</b>	<b>2000</b>	<b>350</b>	<b>30</b>	<b>50</b>	<b>Teza</b>

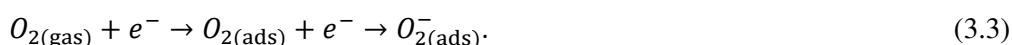
### 3.1.2 Mecanismul propus de detectare a gazului

Oxidul de aluminiu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), care este cunoscut pentru proprietățile sale excelente de pasivare a suprafeței [340], cu un număr de lungimi de benzi interzise, în funcție de polimorful metastabil particular, inclusiv  $\gamma$ ,  $\eta$ ,  $\delta$ ,  $\theta$  și  $\chi$  [341]. Zou și colab. [342] au demonstrat că învelișul amorf de oxid de aluminiu alterează conductivitatea structurii compozite  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ , ceea ce duce la o creștere a numărului de reacții catalitice care au loc la suprafață, unde sunt adsorbite speciile de oxigen  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{O}_2^-$  și  $\text{O}^-$  [342–344].

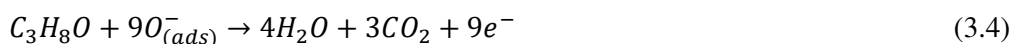
În publicațiile anterioare [345,346] se arată că  $\text{Al}_2\text{O}_3$  disociază conform următoarei relații:



Structura  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  a fost obținută prin combinarea metodei SCS cu tehnologia ALD. Regiunea de interfață sau joncțiunea formată între acești doi oxizi semiconductori joacă un rol important în mecanismul de detectare a gazului. Adsorbția oxigenului din atmosferă la suprafața heterojoncțiunii duce la un transfer de electroni din banda de conducție către diferitele specii de oxigen ( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}_2^-$ ) formate la suprafața [347]. Îndepărtarea acestor specii de oxigen duce la instalarea sarcinii spațiale la suprafața structurii. Expunerea structurilor la COV și alte gaze de test declanșează diverse reacții la suprafață, iar în rezultat au loc reacții de dehidrogenare și formarea diferite specii de oxigen. Mecanismul [175] general acceptat pentru detectarea gazelor și a COV folosind dispozitive pe bază de oxid de zinc ( $\text{ZnO}$ ), implică reacții de adsorbție și desorbție care determină adsorbția oxigenului ( $\text{O}^{2-}$ ) în urma extragerii unui electron  $e^-$  din oxidul semiconductor. Acest proces poate fi reprezentat astfel [175]:

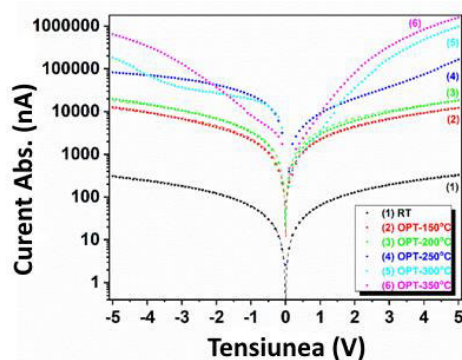


Speciile de oxigen  $\text{O}_{(\text{ads})}$  care se formează pe suprafața oxidului de zinc atunci când senzorul este expus la aer interacționează cu vaporii de 2-Propanol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ) aplicați conform relației:



Putem observa din ecuația (3.4) că numărul de electroni crește în stratul de acumulare după ce se formează  $\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{CO}_2$ , iar ca rezultat avem creșterea curentului electric care poate fi detectat prin structură [329]. Conform literaturii  $\text{Al}_2\text{O}_3$  disociază în  $\text{Al}^{3+}$ , specii de oxigen și electroni liberi, care catalizează eficient reacțiile de dehidrogenare de pe suprafața structurilor și sunt responsabile pentru răspunsul ridicat la gazul 2-propanol, după cum au menționat Zou și colab.[342].

Figura 3.7 indică că caracteristicile curent-tensiune (I-V) au caracter/comportament ohmic la temperatura de cameră și la temperaturi de operare de 150-200 °C. Caracteristica I-V se modifică la temperaturi ridicate de funcționare/operare între 250 și 350 °C, demonstrând comportamentul nelinier al senzorului datorită creșterii conductivității acestuia [177,348,349]. S-a mai observat că valorile curentului electric sunt destul de mici, de ordinul  $\mu\text{A}$ , până la temperatura de operare de 200 °C. Cu toate acestea, valoarea curentului electric crește la ordinul miliamperilor (mA) după mărirea temperaturii de operare de la 250 la 350 °C, datorită creșterii conductivității electrice [295,329,350].



**Fig. 3.7. Caracteristicile curent-tensiune ale senzorului din structura Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO cu grosimea stratului de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 15 nm la diferite temperaturi de operare, variind de la temperatura de cameră (linia neagră), la 150 °C (linia roșie), 200 °C (linia verde), 250 °C (linie albastră), 300 °C (linie cyan), până la 350 °C (linie magenta).**

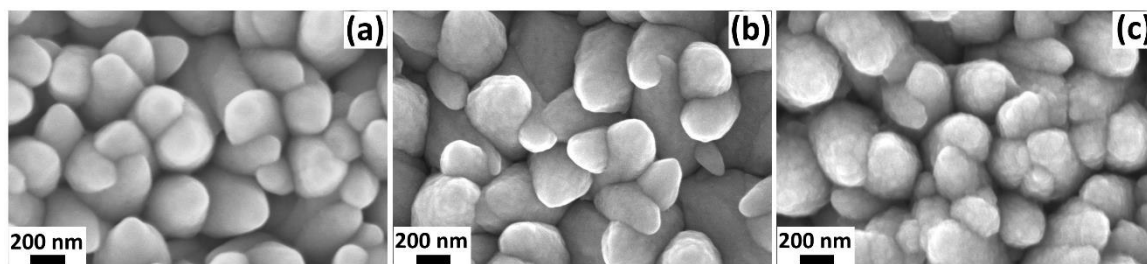
### 3.2 Studiarea proprietăților senzoriale ale structurilor de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO pentru detectarea compușilor din componența bateriilor electrice

În subcapitolul dat este prezentat răspunsul structurilor Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO față de compuși volatili din componența bateriilor electrice, deoarece astăzi cu dezvoltarea tehnologiilor apare necesitatea de a avea mai multe resurse energetice ecologice. Bateriile electrice pot fi una dintre soluțiile pentru evitarea poluării accentuate care are loc astăzi. Astfel apare necesitatea de a avea senzori obținuți prin metode cost-eficiente care pot detecta compușii volatili care sunt în componența bateriilor electrice.

#### 3.2.1 Proprietățile morfologice ale structurilor Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO

Morfologia suprafeței și compoziția structurilor sintetizate sunt analizate în această secțiune. Figura 3.8 prezintă imaginile SEM ale structurii suprafeței și morfologiei structurilor Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO, indicând o peliculă densă de granule columnare interpenetrante. Creșterea timpului de depunere a ALD a condus la mărirea grosimii stratului de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> format peste ZnO, care poate fi

observată ca o structurare a suprafeței deasupra granulelor columnare depuse pe substrat (Figura 3.8a-c). Este demn de remarcat faptul că, pentru o grosime a stratului de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 7 nm, aproape nu apar policristale la suprafață (vezi Figura 3.8), în timp ce odată cu creșterea grosimii acestui strat de suprafață policristalitele devin mai pronunțate după tratamentul termic la 600 °C (Figura 3.8. b ,c).



**Fig. 3.8. Imagini SEM ale structurilor  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  după tratamentul termic la 600 °C timp de 30 min care conțin un nanostrat subțire  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cu grosimea de: (a) 7 nm; (b) 10 nm; și (c) 12 nm.**

### **3.2.2 Caracterizarea XRD și Micro-Raman a structurilor $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$**

Pentru a studia cristalinitatea straturilor structurilor  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  formate, a fost efectuată caracterizarea XRD. Figura 3.9a arată difractograma XRD al structurilor  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  cu grosimea de 10 nm pentru stratul  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , în timp ce XRD al structurilor  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  cu grosimi de 7 și 12 nm ale stratului  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sunt prezentate în Figura A1.2. Indiferent de grosimea stratului de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , vârfurile de difracție detectate pentru toate structurile  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  sunt indicative ale ZnO ( $10\bar{1}0$ ), (0002), ( $10\bar{1}1$ ), ( $10\bar{1}2$ ), ( $11\bar{2}0$ ), ( $10\bar{1}3$ ), ( $11\bar{2}2$ ), ( $20\bar{2}1$ ) și (0004). Cele mai evidențiate vârfuri au fost obținute pentru planele ( $10\bar{1}0$ ), (0002), ( $10\bar{1}1$ ) și ( $10\bar{1}3$ ) la valori pentru  $2\theta$  de 31.77, 34.46, 36.26 și, respectiv, 62.85°, (0002) fiind vârf predominant. Nu au fost identificate vârfurile atribuite fazelor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ceea ce se explică prin faptul că stratul de oxid de aluminiu poate fi considerat amorf sau foarte fin după tratamentul termic la 600 °C [351].

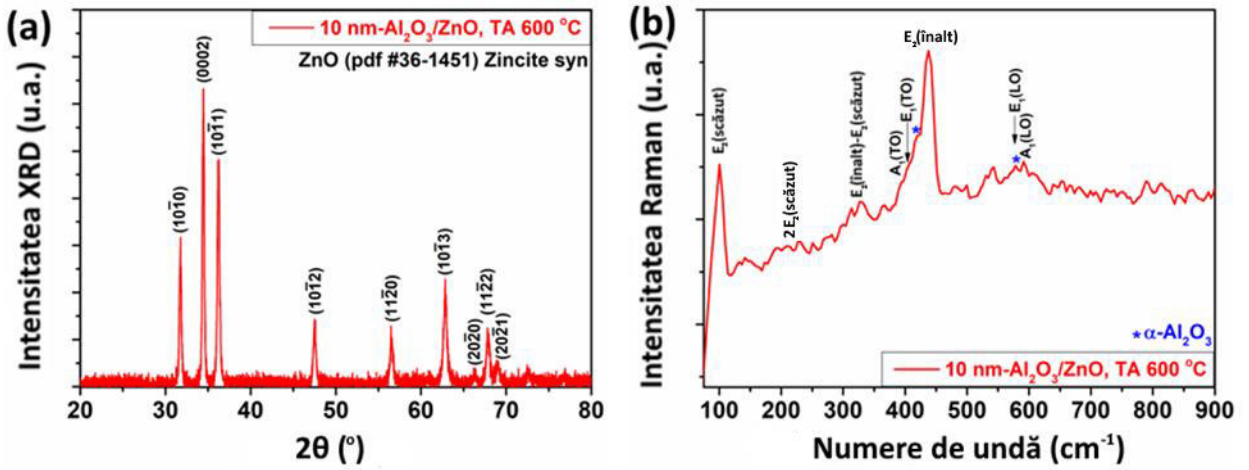


Fig. 3.9. (a) Modelul de difracție de raze X (XRD); (b) spectrul micro-Raman al straturilor structurate de 10 nm- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  tratate termic (TA) la 600 °C timp de 30 minute.

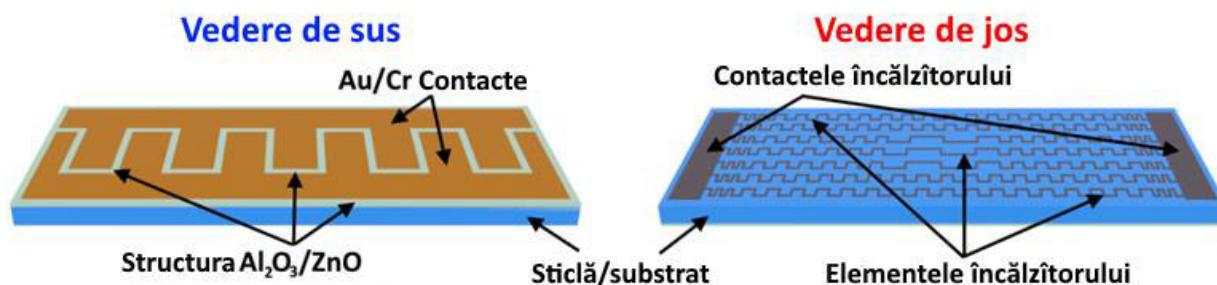
Măsurările Micro-Raman oferă informații detaliate despre calitatea și faza materialului cristalin, ceea ce este foarte important pentru a înțelege performanța de transport și interacțiunea fononului cu purtătorii liberi. Spectrele Micro-Raman ale structurilor  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  obținute prin combinarea metodelor ALD și SCS, care au fost colectate folosind linia laser Nd:YAG la 532 nm, sunt prezentate în Figura 3.9b și este cuprins în intervalul între 70-900  $\text{cm}^{-1}$ . Spectrul micro-Raman al structurilor de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  cu grosimea de 10 nm pentru stratul de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  după tratamentul termic la 600 °C timp de 30 minute este prezentat în Figura 3.9b. Se poate observa că cele mai mari vârfuri de intensitate sunt la numerele de undă de 100 și 437  $\text{cm}^{-1}$ , care pot fi atribuite modurilor nepolare  $E_2(\text{jos})$  și  $E_2(\text{înalt})$  ale ZnO, respectiv [328,329]. Se știe că ZnO cu structură wurtzit aparține grupului spațial  $C_{6v}^4$  ( $P6_3mc$ ). ZnO are 12 moduri de fonon, iar în punctul  $\Gamma$  al zonei Brillouin, teoria grupurilor prezice existența următoarelor moduri:  $\Gamma = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$  [328]. Vârful la aproximativ 204  $\text{cm}^{-1}$  este atribuit modului de ordinul doi  $2E_2(\text{jos})$  [352], cel de la 330  $\text{cm}^{-1}$  atribuit dispersării multifononilor  $E_2(\text{înalt})-E_2(\text{jos})$  [330], în timp ce vârfurile la 385 și 410  $\text{cm}^{-1}$  sunt atribuite modurilor optice transversale  $A_1(\text{TO})$  și  $E_1(\text{TO})$  respectiv. Celelalte două vârfuri la 578 și 590  $\text{cm}^{-1}$  sunt atribuite modurilor de suprapunere  $A_1(\text{LO})$  și  $E_1(\text{LO})$  ale ZnO, respectiv [308,329,330].  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  aparține grupului spațial  $D_{3d}$  și are două unități de formulă pe celulă unitate primitivă, ceea ce duce la modurile optice  $\Gamma = 2A_{1g} + 2A_{1u} + 3A_{2g} + 2A_{2u} + 5E_g + 4E_u$  în punctul  $\Gamma$  al zonei Brillouin. Astfel, vârfurile active Raman la 418 și 578  $\text{cm}^{-1}$  sunt atribuite modurilor optice  $A_{1g}$  și respectiv,  $E_u$  ale fazei  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [353].

### 3.2.3 Proprietățile senzoriale ale structurilor $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$

Datorită faptului că senzorii rezistivi de gaz prezintă proprietăți superioare pentru detectarea mediului și avertizarea timpurie a evadării termice a bateriei în comparație cu senzorii

de ardere catalitică, senzorii conductivi termic, senzorii QCM (cristal de cuarț și acoperirea sa selectivă a suprafeței), senzorii electrochimici sau senzorii cu infraroșu [12], s-a propus cercetarea performanțelor de detecție a gazelor ale structurilor sintetizate cu grosimi diferite ca senzori rezistivi în prezența compușilor volatili din componența bateriilor electrice [5,14]. În același timp, aceste structuri pot fi folosite și ca senzor de temperatură, deoarece pot determina temperatura pe baza rezistenței electrice a structurii. Astfel, senzorul elaborat este 2 în 1 funcționează ca senzor de temperatură la temperaturi scăzute și ca senzor de gaz la temperaturi relativ ridicate.

În Figura 3.10 este prezentată structura schematică a senzorului investigat pe baza structurilor Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO pe un substrat de sticlă și contacte Au/Cr sub formă de meandru (Vedere de sus) și a încălzitorului amplasat pe partea opusă (Vedere de jos) pentru a obține temperaturile de operare necesare.



**Fig. 3.10. Vedere de sus și de jos a structurii senzorului investigat pe baza Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO.**

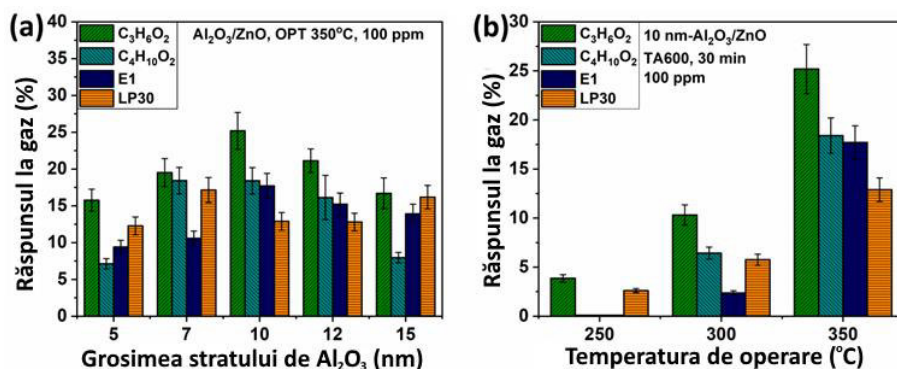
Pentru a utiliza aceste structuri ca senzor de temperatură, modificarea rezistenței electrice a fost studiată în funcție de temperatura de operare (vezi Figura A1.3). Figura A1.3 prezintă caracteristica ideală (linia roșie) a rezistenței electrice pentru semiconductori și rezultatele experimentale ale structurii (linia neagră) în funcție de temperatură. Din figura A1.3, relația a fost determinată folosind rezistența electrică la temperatura necesară și următoarea ecuație:

$$R = \alpha \exp\left(-\frac{T}{T_0}\right) + R_0 \quad (1)$$

unde  $R$  este rezistența calculată,  $\alpha$  este coeficientul de temperatură,  $T$ - este temperatura de operare,  $T_0$  este temperatura inițială și  $R_0$  este rezistența inițială.

Performanțele de detecție a gazelor ale structurilor Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO sintetizate cu diferite grosimi au fost cercetate în prezența diferitor compuși din bateriile electrice [330,354]. În figura 3.11a este prezentat răspunsul la compușii C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, E1 și LP30 (100 ppm) ale structurilor Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO pentru diferite grosimi de 5, 7, 10, 12, 15 nm ale peliculelor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la temperatura de operare de 350 °C. Se observă o sensibilitate și selectivitate pentru C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> pentru toate grosimile stratului de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Structura care conține stratul de 10 nm prezentând în general cel mai mare răspuns de ~25%.



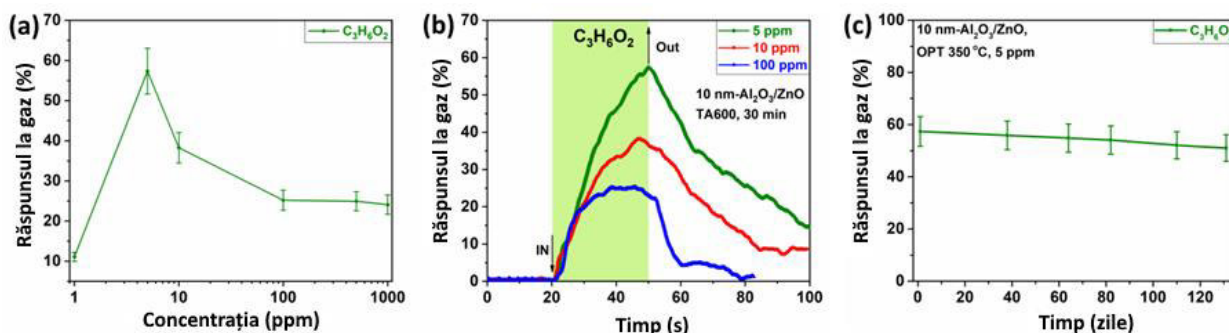


**Fig. 3.11 (a) Răspunsul structurii Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO în funcție de diferite grosimi de 5, 7, 10, 12, 15 nm a stratului de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (b) Răspunsul față de temperaturile de operare a setului de probe de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO care conține stratul de 10 nm de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> după tratamentul termic (TA) la 600 °C timp de 30 de minute.**

Figura 3.11b indică faptul că temperatura de operare joacă un rol important asupra valorii răspunsului, care crește pentru 100 ppm de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, E1 și LP30 cu temperatura. La temperatura de operare de 250 °C, există răspuns numai pentru vaporii de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> și LP30 cu valori de ~ 4% și de ~ 3%, respectiv. Cu toate acestea, prin mărirea temperaturii de operare la 300 °C, apare un răspuns pentru toți vaporii cu selectivitate înaltă pentru C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> cu valoarea de ~10% și pentru C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> cu valoarea de ~6%. Prin mărirea temperaturii de operare cu 50 °C, până la valoarea de 350 °C, s-a constatat că răspunsul la toți vaporii crește, în timp ce selectivitatea rămâne aceeași pentru vaporii de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Caracteristicile curent-tensiune demonstrează, de asemenea, caracteristici duble neliniare, în funcție de temperaturile de operare, (vezi Anexa 1).

Selectivitatea și răspunsul la vaporii de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> au fost cercetate la o concentrație de 100 ppm, care a prezentat cel mai mare răspuns pentru structurile de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO cu grosimea de 10 nm a stratului de acoperire din Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ulterior, măsurătorile răspunsului la gaz au fost efectuate la diferite concentrații de vapori de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (1, 5, 10, 100, 500 și 1000 ppm), care sunt prezentate în Figura 3.12a. Cel mai mare răspuns de ~58% a fost detectat la concentrația de vapori de doar 5 ppm de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Cu mărirea concentrației vaporilor de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> se observă o micșorare a răspunsului gazului, și ajungând la valoarea de ~24% la cea mai mare concentrație de 1000 ppm. Aceasta înseamnă că concentrația mare de vapori (~ 1000 ppm) accelerează reacțiile chimice pe suprafață care au loc în timpul mecanismului de detectare, saturând astfel probele mai rapid, (vezi Figura A1.4, Anexa 1). Figura 3.12b ilustrează răspunsul dinamic la vapori de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> cu diferite concentrații de la care s-au calculat timpii de răspuns și timpii de recuperare. Timpii de răspuns  $\tau_r$  sunt 21.74, 21.91 și 10.29 s, iar timpii de recuperare  $\tau_d$  sunt >50.2, >50 și 23.8 s pentru concentrațiile de vapori de 5, 10 și 100 ppm respectiv. Figura 3.12b prezintă că la concentrațiile de 5 și 10 ppm are loc o recuperare parțială, dar la concentrația de 100 ppm are loc o recuperare totală

după oprirea furnizării vaporilor de test. Figura 3.12c arată variația răspunsului la 5 ppm de vapori de  $C_3H_6O_2$  în timp pentru structura care conține stratul de 10 nm de  $Al_2O_3$ , unde putem observa că răspunsul rămâne aproximativ constant datorită stratului de  $Al_2O_3$ .



**Fig. 3.12. (a) Răspunsul probelor de Au/ $Al_2O_3$ /ZnO la diferite concentrații de  $C_3H_6O_2$  (cu o grosime de 10 nm a stratului de  $Al_2O_3$  și tratate termic la  $600\text{ }^\circ\text{C}$  timp de 30 min). (b) Răspunsuri dinamice la concentrații de 5, 10 și 100 ppm ale probei de Au/ $Al_2O_3$ /ZnO cu o grosime de 10 nm a stratului de  $Al_2O_3$  tratate termic (TA) la  $600\text{ }^\circ\text{C}$  timp de 30 minute. (c) Variația răspunsului la 5 ppm de vapori de  $C_3H_6O_2$  în timp pentru proba care are stratul superficial de 10 nm de  $Al_2O_3$  peste ZnO.**

### 3.2.4 Mecanismul propus de detectare a compușilor volatili din bateriile electrice

Heterojoncțiunile bazate pe oxizi metalici pot duce la proprietăți noi, cum ar fi o sensibilitate și selectivitate îmbunătățite, așa cum a fost raportat în studiile anterioare [308,353]. Unul dintre principalele motive pentru acest comportament este interfața sau joncțiunea dintre doi oxizi metalici semiconductori, care joacă un rol important în detectarea gazelor, datorită adsorbției oxigenului atmosferic la suprafața heterojoncțiunii. În cazul structurilor din oxid de zinc (ZnO), aceasta duce la transferul de electroni de la suprafețele oxidului către o anumită specie de oxigen ( $O^{2-}$ ,  $O^-$ ,  $O_2^-$ ) formată la suprafață [19,353], conform reacției:



În cazul oxidului de aluminiu ( $Al_2O_3$ ), acesta poate duce la disociere [345,346] conform reacției:



În cazul structurilor Au/ $Al_2O_3$ /ZnO, fiindcă sunt diferite lățimi ale benzilor energetice ale oxidului de aluminiu și oxidului de zinc s-a format un contact Schottky. În cazul dat observăm că caracteristicile current-tensiune sunt tipice contactului Schottky și va duce la o îndoire în sus a benzii energetice din ZnO, iar cea mai evidențiată caracteristică a fost obținută în cazul structurii Au/ $Al_2O_3$ /ZnO cu grosimea stratului oxidului de aluminiu de 10 nm.

La expunerea gazului 1,3-dioxolane, din cauza prezenței diferitor specii de oxigen la suprafață are loc formarea unei regiuni de epuizare cu conductivitate scăzută la suprafață și în rezultat se îngustează canalele curentului din structura Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO. Astfel, moleculele dioxolanului pot interacționa cu ionii de oxigen de la suprafață. Procesul dat poate fi descris utilizând următoarea reacție chimică. [354,355]:



Reacția (3.6) arată că o creștere a numărului de electroni duce la o creștere a curentului electric care circulă prin heterojoncțiune, explicând sensibilitatea mare obținută pentru vaporii de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Procesul de interacțiune a vaporilor 1,3-dioxolan cu ionii de oxigen de la suprafața structurii Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO este prezentat în figura A1.4

Selectivitatea înaltă față de 1,3-dioxolane a structurii Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO cu grosimea oxidului Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 10 nm poate fi explicată și prin efectului lungimii Debye pentru ZnO [356–358] care se poate calcula folosind relația de mai jos:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon k T}{q^2 n_c}} \quad (3.8)$$

unde  $\epsilon$ ,  $k$ ,  $T$ ,  $q$  și  $n_c$  sunt constanta dielectrică statică, constanta lui Boltzmann, temperatura absolută, sarcina electrică și concentrația purtătorilor de sarcinii, respectiv.

Se cunoaște că lungimea Debye pentru semiconductorii de tip n poate fi controlată prin concentrația donatorilor din interiorul rețelei. Printre atomii care pot controla lungimea Debye se enumeră și Al<sup>3+</sup> [359]. Astfel ionii de Al<sup>3+</sup> care se obțin în urma ecuației (2) permit controlul lungimii Debye pentru ZnO. În acest caz s-a obținut ca grosimea de 10 nm a oxidului de aluminiu (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) este egală cu lungimea Debye și s-a obținut o regiune epuizată de electroni și în rezultat are loc o modificare mare a rezistenței electrice la aplicarea gazului cercetat, rezultând un răspuns înalt. Cu mărirea stratului oxidului de aluminiu mai mare de 10 nm, are loc modificarea lungimii Debye și-n rezultat se obține că regiunea epuizată de electroni este mică, deci în consecință are loc o modificare mică a rezistenței la aplicarea gazului și totodată avem și un răspuns mai mic.

Astfel putem menționa că selectivitatea înaltă pentru 1,3-dioxolane a structurii Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO se poate explica în felul următor:

1) S-a obținut un contact Schottky, iar cea mai pronunțată caracteristică este în cazul utilizării grosimii de 10 nm de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peste ZnO, iar la aplicarea gazului nivelul Fermi se deplasează în sus în apropiere de banda de conducție [174].

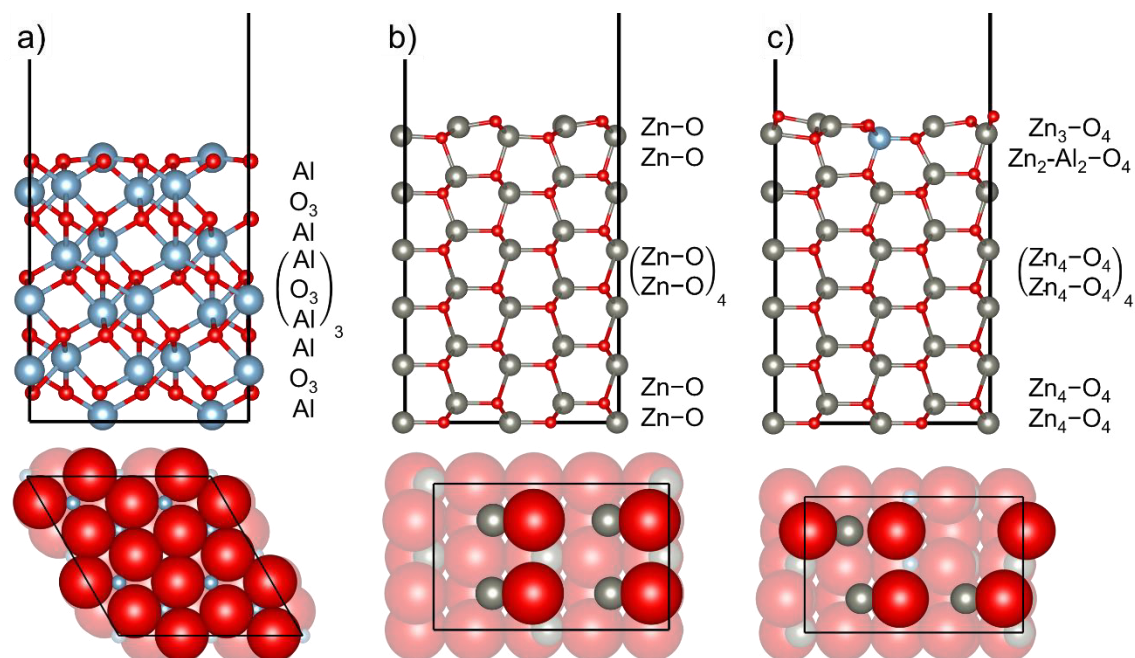
2) În cazul structurii  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  care are grosimea de 10 nm a peliculei de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s-a obținut lungimea Debye egală pentru  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , care permite o selectivitate înaltă pentru 1,3-dioxolane datorită formării regiunii de epuizare a electronilor [174].

### 3.2.5 Rezultatele calculelor DFT ale structurilor $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$

Punctul de plecare pentru simularea computațională reacțiilor de suprafață este suprafața  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  curată cu simetria hexagonală și fațeta  $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$  cât și interfața  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}(10\bar{1}0)$  cu simetrie ortorombică. Plăcile stabile nepolare, simetrice și stoichiometrice [360] utilizate pentru a reprezenta fațetele  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  și  $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$  au fost create din faza de masă cu parametrii rețelei optimizați și coordonatele interne, folosind tehnicile de energie minimă aplicate la dislocare, interfață și energii de suprafață (METADISE) cod [346]. S-a introdus o regiune goală de 20 Å între plăcile de suprafață, pentru a asigura interacțiuni neglijabile cu celulele învecinate. Ionii din straturile inferioare ale celulei de simulare, cuprinzând două secvențe de stocare, au fost ținuti înghețați în pozițiile lor optimizate în vrac pentru a imita materialul extins, în timp ce ionilor din straturile rămase li s-a permis să se miște fără restricții. Au fost incluse corecții de dipol în direcția ortogonală cu suprafața [343,361], care este necesară pentru a stinge orice dipol generat de speciile moleculare adsorbate [207,362], chiar dacă plăcile de suprafață actuale sunt nedipolare.

Fățeta  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  a fost simulată folosind o celulă cu o suprafață mare de  $78,16 \text{ \AA}^2$ , în timp ce fațeta  $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$  și structura  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}(10\bar{1}0)$  au fost reprezentate de celule de simulare cu o suprafață de  $68,22 \text{ \AA}^2$ . Placa de calcul a suprafeței  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  constă din 100 de atomi distribuiți în cinci secvențe de stivuire cuprinzând 4 unități de formulă (f.u.) fiecare. Plăcile de simulare ale fațetei  $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$  și interfața  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}(10\bar{1}0)$  conțin 96 și respectiv 95 de atomi, ocupând 6 secvențe de stivuire dublă de 8 f.u. fiecare. Plăcile de suprafață construite au fost caracterizate printr-o grosime minimă de 9,9 Å pentru fațeta  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  și o lățime maximă de 14,8 Å pentru sistemele  $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$  și  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ . Au fost testate riguros numărul de straturi relaxate și totale, precum și dimensiunea spațiului de vid până când s-a obținut o convergență energetică sub 1 meV per atom [174].

Stocarea planurilor ionice este (Al)-(O3)-(Al) pentru cea mai stabilă terminație a suprafeței  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ [362], cu ionii din paranteză așezând aproximativ în același strat, așa cum este ilustrat în figura 3.13a.



**Fig. 3.13.** Vederile de sus și de jos reprezintă proiecțiile laterale și superioare ale structurilor optimizate ale suprafeței (a)  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ , (b) suprafeței  $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$  și (c)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}(10\bar{1}0)$  interfața. Se precizează aranjarea straturilor atomice și direcțiile cristalografice. Planurile expuse care conțin ioni cu legături suspendate sunt evidențiate în proiecția de sus. Atomii de O sunt în roșu, atomii de Zn sunt în gri și atomii de Al sunt în albastru [174].

Terminația Al a suprafeței  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  este o suprafață Tasker de tip 2 [360], ale cărei planuri expuse prezintă o structură asemănătoare vrac constând din anioni O de trei ori subcoordonăți decorăți cu 1/3 monostrat (ML) din 3 cationi de Al coordonați cu 3 legături suspendate. După relaxarea terminației Al, s-a constatat că ionii de Al de trei ori proeminenți s-au deplasat spre interior cu 0,66 Å. Cationii din straturile duble de sub suprafață au devenit mai apropiați cu 0,23 Å, stratul de Al-4 mișcându-se spre exterior cu 0,21 Å și planul Al-3 migrând spre volum, arătând o deplasare de 10% a celor mai adânci atomi. Stratul O subcoordonat și stratul de sub suprafață O-5 s-au deplasat spre suprafață cu 0,05 și, respectiv, 0,04 Å, deoarece preferă să se afle cât mai aproape de cationi [174].

$\text{ZnO}(10\bar{1}0)$  este o suprafață Tasker de tip 1 [360], compusă din planuri stoichiometrice duble de stivuire, care sunt separate de 0,94 și 1,88 Å, așa cum este afișat în Figura 3.13b. Crearea suprafeței din masa ZnO duce la reducerea numărului de coordonare al ionilor expuși, adică Zn și O devin de 3 ori, în comparație cu mediul lor de coordonare piramidală pătrată distorsionată de 5 ori în vrac [363,364]. Calculele sugerează că atomii de suprafață și de sub suprafață se deplasează spre volum în timpul optimizării geometriei, cu cea mai mare schimbare de poziție de 0,55 Å

obținută pentru Zn subcoordonat. S-a descoperit că atomii de O de trei ori s-au mișcat cu 49% din deplasarea observată pentru cationii aceluiași strat stoichiometric. Cu toate acestea, atomii de Zn ai stratului de Zn-O-2 au migrat cu doar 36% din distanța acoperită de contraanionii aceleiași unități stoichiometrice, care a fost 0,14 Å. Deși, mai puțin pronunțată, scaderea straturilor stoichiometrice Zn-O-3 și Zn-O-4 a arătat un comportament similar cu Zn-O-1 și respectiv Zn-O-2. Ionii de Zn din straturile Zn-O-3 și Zn-O-4 s-au deplasat spre volum cu 0,16 și, respectiv, 0,02 Å, în timp ce anionii O corespunzători au migrat cu 0,14 și respectiv, 0,04 Å. Cea mai stabilă interfață Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO (10 $\bar{1}$ 0) a fost construită prin înlocuirea a doi ioni de Zn din stratul de Zn-O-2 cu atomi de Al și prin crearea unui loc liber de Zn în stratul de cationi subcoordonați pentru a se asigura că placa de suprafață rămâne neutră de încărcare, (vezi Figura 3.13c) [174,365]. Simulările efectuate de 3 ori indică faptul că 2/3 din ionii Zn au migrat cu 0,03 Å spre interior în timpul optimizării geometriei, în timp ce restul 1/3 dintre cationii expuși au migrat spre exterior cu 0,04 Å. Atomii mari de Al au fost deplasați spre interior cu 0,17 Å în raport cu poziția ocupată inițial de cationii Zn pe suprafața curată relaxată, în timp ce cationii mici Zn rămași din stratul Zn-O-2 au preferat să se miște cu 0,07 Å spre suprafață. Acest model de relaxare a condus la ceea ce o jumătate din cationi să se deplaseze spre suprafață cu 0,09 Å în stratul de Zn-O-3 și cealaltă jumătate se deplasează în direcția opusă, dar numai cu 0,04 Å. Acest efect a fost redus în stratul de Zn-O-4, unde jumătate dintre atomii de Zn s-au deplasat spre interior cu 0,05 Å, iar cationii rămași au migrat în exterior cu o medie de 0,02 Å. Calculele DFT arată că 75% dintre atomii de O subcoordonați s-au deplasat spre volum cu o medie de 0,20 Å, iar ceilalți 25% s-au deplasat către suprafață la aceeași distanță. Cu toate acestea, s-a observat că straturile Zn-O-2, Zn-O-3 și Zn-O-4 au migrat în direcții alternative cu 0,10, 0,04 și, respectiv, 0,02 Å [174].

Energia liberă interfacială ( $\sigma_{\text{int}}$ ) a fost estimată ca:[174]

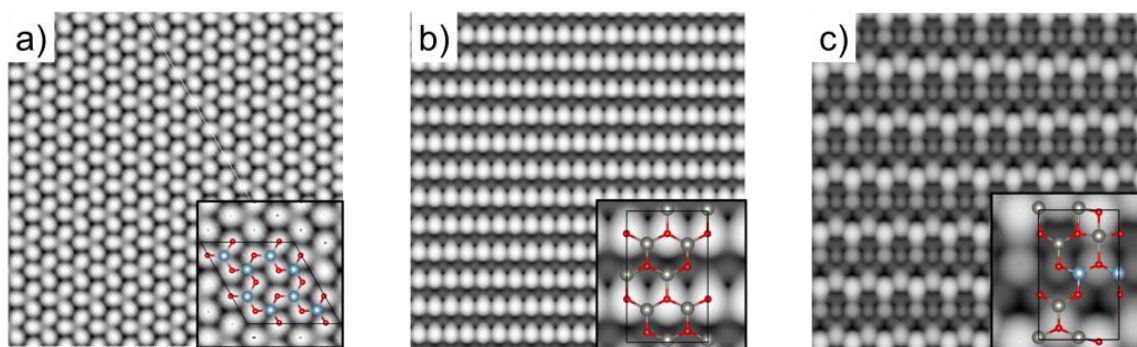
$$\sigma_{\text{int}} = \gamma_r + (E_{\text{int}} + n_{\text{ZnO}}E_{\text{ZnO}} - n_{\text{Al}_2\text{O}_3}E_{\text{Al}_2\text{O}_3})/A, \quad (3.8)$$

unde  $E_{\text{int}}$  este energia heterojuncțiunii;  $E_{\text{ZnO}}$  și  $E_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  sunt energiile vrac ale 1 f.u. de ZnO și, respectiv, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; și  $n_{\text{ZnO}}$  și  $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  reprezintă numărul unităților de formulă pentru ZnO îndepărtat și, respectiv, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adăugat pentru a forma interfața [174].

Din simulările efectuate și din lucrările anterioare [362,364], s-a stabilit că ZnO(10 $\bar{1}$ 0) este suprafața cea mai stabilă, în timp ce  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) este sistemul cel mai puțin stabil, deoarece au cele mai mici și mai mari energii de suprafață ( $\gamma_r$ ), respectiv, vezi tabelul A1.1 din Anexa 1. S-a folosit schema de partiție Bader [355,358] pentru a calcula sarcinile atomice (q), care sunt puțin mai mari pentru cationii expuși ai materialelor părinte și a interfeței decât pentru cationii de sub suprafață. Cu toate acestea, s-a constatat că sarcina scade la formarea heterojuncțiunii pentru Zn în foaia Zn<sub>3</sub>-O<sub>4</sub>-1 și pentru Al în stratul Zn<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>-O<sub>4</sub>-2 în raport cu aceiași cationi din suprafețele

curate. Calculele noastre sugerează că această pierdere de sarcină este compensată de creșterea sarcinii pozitive pe Zn în planul  $Zn_2-Al_2-O_4-2$  și de sarcina negativă a anionilor atât în straturile expuse, cât și sub suprafață ale interfeței. Funcția de lucru ( $\Phi$ ), care cuantifică energia necesară pentru a transfera cel mai liber electron reținut de la nivelul Fermi ( $E_F$ ) al suprafeței în vid, a fost obținută prin scăderea  $E_F$  la potențialul vidului ( $E_{vac}$ ). Simulările efectuate arată că formarea interfeței reduce funcția de lucru a sensorului la 5,35 eV, care este cea mai mică valoare obținută în această lucrare, explicând sensibilitatea și reactivitatea mai mare a acestui sistem [174].

Cadrul metodologiei Tersoff-Hamann[356], implementat în programul HIVE [359], a fost folosit pentru a simula imaginile de microscopie cu scanare tunel (STM) care au fost utilizate anterior în sismul nenumăratelor materiale [207,362,366]. Valoarea eșantionului utilizată pentru calculul imaginilor STM caracterizează împrejurimile nivelului Fermi ( $E_F$ ), adică banda de valență maximă și benzile de conducție minime. Prejudecățile negative utilizate pentru a calcula profilurile STM ale suprafețelor goale și ale interfeței indică faptul că electronii localizați la banda de valență se deplasează spre vârful sondei, ceea ce ajută la rezolvarea ionilor de O expuși ca pete mai luminoase decât cationii. Imaginile arată, de asemenea, atomii de Al expuși pe suprafața  $\alpha-Al_2O_3(0001)$ , în timp ce atomii de Zn sunt greu de identificat în fața  $ZnO(10\bar{1}0)$  vezi Figura 3.14a,b. Totuși, crearea vacanței de Zn în stratul de suprafață expus, precum și introducerea atomilor de Al în stratul de sub suprafață induce o reorganizare a sarcinii în interfața  $Al_2O_3/ZnO(10\bar{1}0)$  care duce la o rezoluție mai bună a cationilor în imaginea STM, (vezi Figura 3.14c) [174].



**Fig. 3.14. Profiluri simulate de microscopie de scanare cu tunel (STM) ale (a) fațetei  $\alpha-Al_2O_3(0001)$ , (b) fațetei  $ZnO(10\bar{1}0)$  și (c) interfeței  $Al_2O_3/ZnO(10\bar{1}0)$ . Deviația utilizată a fost (a)  $V = -2,5$  eV, (b)  $V = -2,0$  eV și (c)  $V = -2,0$  eV; densitatea utilizată a fost (a)  $\rho = 0,0036$  e  $\text{\AA}^{-3}$ , (b)  $\rho = 0,0040$  e  $\text{\AA}^{-3}$  și (c)  $\rho = 0,0010$  e  $\text{\AA}^{-3}$ , iar distanța de vârf utilizată a fost (a)  $d = 1,50$   $\text{\AA}$ , (b)  $d = 2,00$   $\text{\AA}$  și (c)  $d = 2,40$   $\text{\AA}$ . Sunt specificate direcțiile cristalografice. Atomii de O sunt în roșu, atomii de Zn sunt în gri și atomii de Al sunt în albastru[174].**

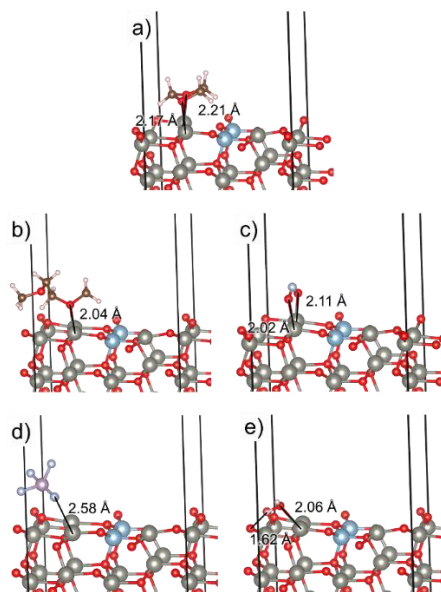
### 3.2.6 Procesul de adsorbție studiat prin intermediul calculelor DFT

În acest caz se efectuează o analiză comparativă și cuprinzătoare a chimiei suprafețelor  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  și  $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ , precum și structura  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ , unde a fost simulată interacțiunea cu  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2$  și  $\text{PF}_5$ , care sunt componente importante ale bateriilor litiu-ion, precum și  $\text{H}_2\text{O}$  pentru a evalua impactul umidității asupra senzorului. A fost presupus că E1 și LP30, care sunt electroliți de baterie care conțin  $\text{LiNO}_3$  și, respectiv,  $\text{LiPF}_6$ , ca substanțe dizolvate principale, se descompun și eliberează  $\text{NO}_2$  [367] și respectiv  $\text{PF}_5$  [368], care sunt gaze anorganice. Au fost investigate configurațiile de legare în care atomii de O și F încărcăți negativ ai adsorbaților coordonează cationii încărcăți pozitiv expuși la suprafețele senzorilor. Deoarece adsorbția pe suprafețele  $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$  oferă un model al senzorului neacoperit, s-a luat în considerare doar interacțiunea cu locul Zn cel mai apropiat de dopantul Al din interfața  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ . Atomii moleculari care formează interacțiunile au fost localizați inițial la aproximativ 1,5 Å deasupra suprafețelor înainte de a permite întregului sistem să se relaxeze complet la configurațiile lor de adsorbție stabile termodinamic, urmând aceeași abordare utilizată în articolele anterioare [363,364]. Tabelul A1.1 din Anexa 1 prezintă energiile de interacțiune ( $E_{\text{ads}}$ ) pentru adsorbția adsorbaților cu suprafețele  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ ,  $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$  și  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ . Cele mai mari energii de adsorbție au fost calculate pentru interacțiunile cu suprafața  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ , în timp ce cele mai mici energii de legare au fost calculate pentru suprafața  $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ . Cea mai mare diferență de energie între suprafețele părinte  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  și  $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$  a fost calculată la 1,44 eV pentru  $\text{PF}_5$  și cea mai mică diferență de energie de legare la 0,16 eV a fost obținută pentru  $\text{H}_2\text{O}$ . Energia de adsorbție a adsorbaților este mai mare la Zn decât la locurile Al ale structurilor  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ , iar această preferință crește de la  $\text{PF}_5$  la  $\text{H}_2\text{O}$ . Ordinea descrescătoare a energiilor de adsorbție simulate și calculate pe cea mai favorabilă poziție Zn a interfeței  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}(10\bar{1}0)$  este  $E_{\text{ads}}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2) > E_{\text{ads}}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2) \approx E_{\text{ads}}(\text{H}_2\text{O}) > E_{\text{ads}}(\text{NO}_2) > E_{\text{ads}}(\text{PF}_5)$ . Important, tendința energiilor de adsorbție calculate sugerează că umiditatea nu va afecta detectarea compușilor organici volatili. Simulările noastre [174] arată că cea mai mare energie de adsorbție este eliberată de  $\text{PF}_5$  pe suprafața  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ , în timp ce energia de legare a  $\text{PF}_5$  este cea mai mică pe fața  $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ . Energiile de adsorbție simulate pentru componentele electrolitului bateriei la locul Zn al interfeței  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}(10\bar{1}0)$  sunt în acord excelent cu investigația noastră a răspunsului la gaz. Calculele noastre [174] descriu, de asemenea, efectul creșterii lățimii stratului de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  care duce la o reducere și, respectiv, la o creștere a selectivității față de  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$  și LP30, care este calculată ca  $\text{PF}_5$ . Transferurile de sarcină calculate indică faptul că numai  $\text{NO}_2$  și  $\text{PF}_5$  au câștigat densitate electronică la adsorbție pe suprafețele  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  și  $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ , care au fost de 20 de ori mai mari pe prima decât pe cea din urmă. Cu toate acestea, cea mai mare sarcină donată de adsorbații organici materialelor



părinte a fost observată pe suprafața ZnO(10 $\bar{1}$ 0). Toate moleculele de gaz au câștigat sarcină de electroni la adsorbție pe locurile de Al ale interfeței Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO(10 $\bar{1}$ 0), dar numai adsorbția organici și H<sub>2</sub>O au donat densitate de electroni la pozițiile Zn [174].

Geometriile celor mai stabile interacțiuni dintre molecule și locul Zn al interfeței Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO(10 $\bar{1}$ 0), care sunt afișate în Figura 3.15. După cum sa menționat anterior, moleculele organice prezintă cea mai mare preferință pentru heterojoncțiune, unde am obținut distanțe între cationii Zn de suprafață și atomii moleculari de O de 2,04 și ~2,19 Å pentru interacțiunile cu C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> și C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> respectiv. De asemenea, s-au găsit dovezi că inelul C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> se află uniform în raport cu suprafața, pentru a permite celor doi atomi de O să coordoneze doi atomi de Zn expuși din apropiere, ceea ce explică energia mare de adsorbție a acestei molecule. Cu toate acestea, doar unul dintre atomii de O ai C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> leagă suprafața Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO(10 $\bar{1}$ 0), deoarece celălalt atom de O al său nu este într-o poziție favorabilă pentru a coordona alt atom de Zn. Molecula de NO<sub>2</sub> formează un mod de adsorbție cu 2 procese la suprafața, unde atomii de O ai adsorbatului coordonează atomii de Zn la 2,02 și 2,11 Å. Cea mai mare distanță de 2,58 Å a fost simulată pentru cea mai puțin stabilă interacțiune a PF<sub>5</sub>, sugerând că acest adsorbat rămâne slab fiziosorbit la suprafață, cu modificări intramoleculare neglijabile în ceea ce privește speciile izolate. În cele din urmă, atomul de O al H<sub>2</sub>O coordonează atomul de Zn la 2,06 Å, în timp ce unul dintre atomii săi de H formează o legătură de hidrogen cu un anion de suprafață din apropiere [174].



**Fig. 3.15 Adsorbția (a) C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, (b) C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, (c) NO<sub>2</sub>, (d) PF<sub>5</sub> și (e) H<sub>2</sub>O pe locul Zn al suprafeței Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO(10 $\bar{1}$ 0). Sunt indicate distanțele interatomice și direcțiile cristalografice sunt afișate cu privire la substratul ZnO(10 $\bar{1}$ 0). Atomii O sunt în roșu, atomii H sunt în alb, atomii C sunt în maro, atomii F sunt în albastru deschis, atomii P sunt în roz, atomii Zn sunt în gri și atomii Al sunt în albastru [174].**

### 3.3 Cercetarea structurilor Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O și Au/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O pentru detectarea compușilor LP30 și C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> din bateriile electrice.

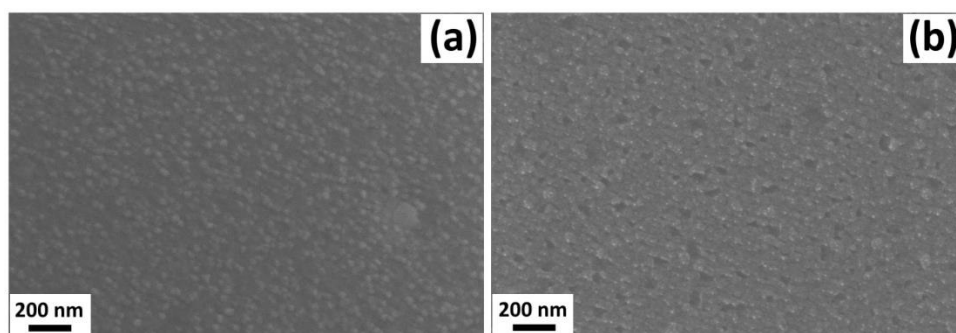


Fig. 3.16. Imagini SEM ale: (a) structura CuO/Cu<sub>2</sub>O; și (b) structura TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O cu grosimea CuO/Cu<sub>2</sub>O de 10 nm.

Figura 3.16a prezintă imaginea SEM ale probelor de nanocristalite CuO/Cu<sub>2</sub>O cu grosimea de 10 nm [176] și tratate termic la 420 °C timp de 30 min în aer. Peliculele ultra-subțiri au o aderență foarte bună la substraturile microscopice de sticlă. Morfologie reprezentând un film format din nanocristalit. Figura 3.16b prezintă imaginile SEM ale structurilor TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O din care se poate observa că nanocristalitele prezentate în Figura 3.16a sunt acoperite cu un strat de TiO<sub>2</sub>, care constă din nanogranule.

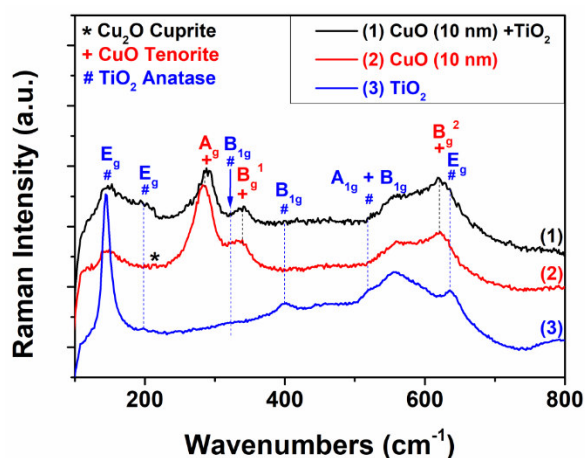


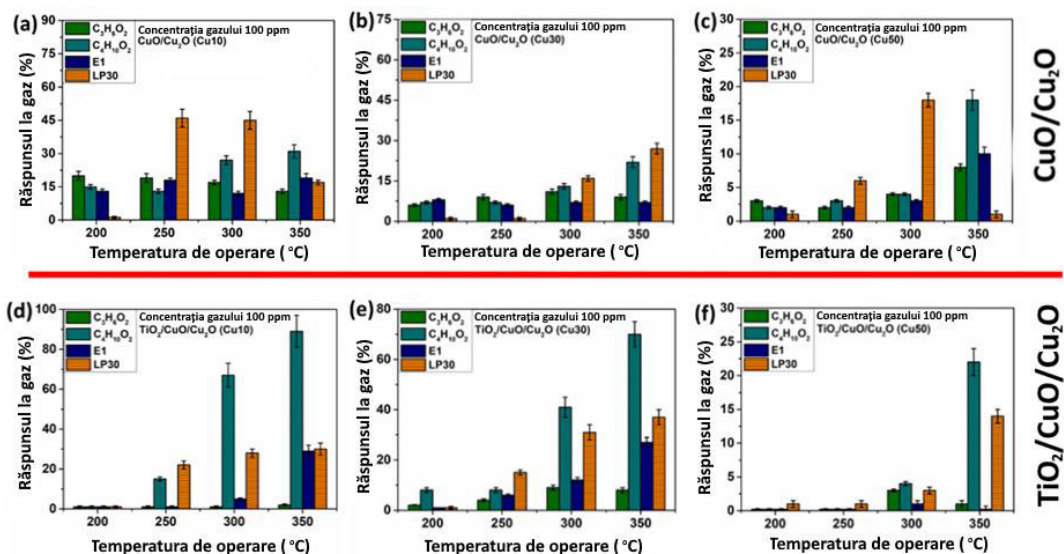
Fig. 3.17. Spectrele Micro-Raman ale peliculelor nanocristaline subțiri de structuri TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O, filmelor CuO/Cu<sub>2</sub>O și stratului de TiO<sub>2</sub>.

Spectroscopia Micro-Raman a fost folosită pentru a investiga caracteristicile la scară nanometrică, și anume, dinamica rețelei (interacțiunea electron-fonon) a nanomaterialelor CuO/Cu<sub>2</sub>O și TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O. Spectrele micro-Raman în intervalul 100–1000 cm<sup>-1</sup> au fost

obținute la temperatura camerei pentru nanomaterialele  $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  și  $\text{TiO}_2$ , așa cum se arată în Figura 3.17. Din Figura 3.17 se poate observa că în probele  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  (curba 2) există faza Tenorit, precum și faza Cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ , marcată cu asterisc „\*”), dar în structurile  $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  (curba 1) această fază dispare, datorită faptului că pelicula are o grosime de numai 10 nm, iar după depunerea stratului de  $\text{TiO}_2$  și tratamentul structurilor, această fază de Cuprite trece în faza de Tenorit [208].

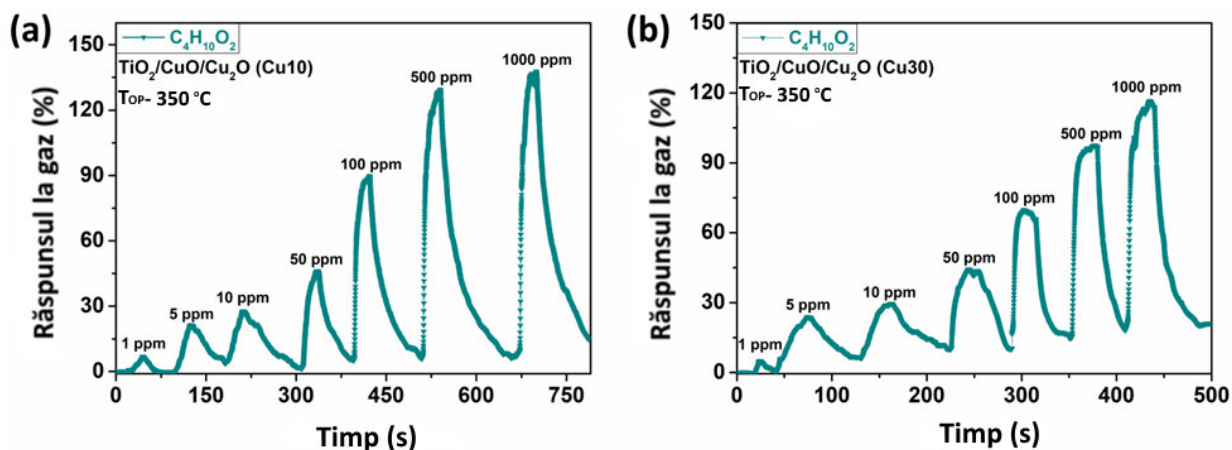
### 3.3.1 Cercetarea structurilor ca senzor de compuși ai bateriilor electrice

Figura 3.18 prezintă răspunsul la  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ , E1 și LP30 față de temperaturile de operare 200-350 °C pentru: structurile de  $\text{Au}/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  (Figura 3.18 a, b, c) și structurile de  $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  (Figura 3.18 d, e, f) cu grosimi diferite de 10 nm (Cu10), 30 nm (Cu30) și 50 nm (Cu50) la o concentrație de gaz de 100 ppm. Din figura 3.18 a,b,c se poate observa că la toate grosimile probelor de  $\text{Au}/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ , răspunsul este la toate gazele, dar probele sunt mai selective la LP30, în special probele de  $\text{Au}/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  cu grosimi de 10 nm (Cu10) la temperaturile de operare 250 °C și 300 °C cu răspunsul de ~46% la temperatura de operare de 250 °C și ~45% la temperatura de operare de 300 °C. Pentru probele de  $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  (Figura 3.18 d, e, f), se poate observa că selectivitatea se modifică la  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$  și cele mai mari răspunsuri sunt la temperaturi de operare de 300 °C și 350 °C cu valori la 300 °C de ~67%, ~41% și ~4% și la temperatura de operare de 350 °C, valorile răspunsului sunt ~89%, ~70% and ~22% pentru Cu10, Cu30 și Cu50 respectiv.



**Fig.3.18 Răspunsul la ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ , E1 și LP30) față de temperaturile de operare pentru structurile: (a, b, c)  $\text{Au}/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  și (d, e, f)  $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  cu grosimi diferite de 10 nm (Cu10), 30 nm (Cu30) și 50 nm (Cu50), respectiv.**

Măsurările la diferite concentrații față de compusul  $C_4H_{10}O_2$  a structurilor Au/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O demonstrează o creștere liniară a răspunsului în dependență de concentrații de vapori aplicate. În figura 3.19 este prezentat răspunsul structurilor Au/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O (Cu10) și Au/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O(Cu30) față de  $C_4H_{10}O_2$ .



**Fig. 3.19.** Răspunsul dinamic la diferite concentrații de vapori de  $C_4H_{10}O_2$  (1, 5, 10, 50, 100, 500 și 1000 ppm) la temperatura de operare de 350 °C a probelor de Au/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O cu grosimi de: (a) 10 nm (Cu10) și (b) 30 nm (Cu30) respectiv.

Din figura 3.19 se poate observa că chiar și la concentrații foarte mici de vapori (1 ppm), probele sunt capabile să detecteze acești vapori de  $C_4H_{10}O_2$  cu răspunsul de ~7%, iar odată cu creșterea concentrațiilor are loc creșterea valorii de răspuns, obținându-se astfel la cea mai mare concentrație de vapori (1000 ppm) o valoare de răspuns de 136% pentru probele de Au/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O cu grosimi de 10 nm (Figura 3.19a) și valoarea răspunsului de 116% pentru probele de Au/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O cu grosimi de 30 nm (Figura 3.19b).

### 3.3.2 Mecanismul de detecție a compușilor din bateriile electrice

Bateriile electrice folosesc diferiți solvenți și săruri ca electroliți și produse de degazare, cum ar fi carbonatul de dimetil (DMC), carbonatul de etil metil (EMC), carbonatul de dietil (DEC), carbonatul de etilenă (EC), 1,2-dimetoxietanul (DME), săruri de 1,3-dioxolan (DOL), LiPF<sub>6</sub>, LiTFSI și LiNO<sub>3</sub>. Acești compuși pot fi, de asemenea, amestecați, de ex. DOL:DME [369].

Electrolitul din celulele cu litiu trebuie să fie anhidru pentru o durată lungă de viață și să aibă conductivitate și stabilitate ridicată pentru un interval mare de temperaturi și tensiuni [370].

Se cunoaște că sarea LiPF<sub>6</sub> folosită în bateriile Li-ion a fost prima care a fost comercializată și rămâne cea mai folosită sare pentru aceste baterii [371], datorită combinației sale de proprietăți

bine echilibrate și restricții concomitente. Două dintre aceste proprietăți binecunoscute ale sării  $\text{LiPF}_6$  sunt stabilitatea sa slabă și reactivitatea cu apa [372–374].

La temperatura camerei, sarea solidă  $\text{LiPF}_6$  se dizolvă în solvenți aprotici pentru a forma electroliți și poate fi în echilibru cu produșii săi de descompunere, vezi ecuația chimică (1.7) [374,375] și o schemă este prezentată în Figura A2.1 din Anexa 2. Aceasta explică faptul că senzorul pe baza structurilor  $\text{Au/CuO/Cu}_2\text{O}$  și  $\text{Au/TiO}_2/\text{CuO/Cu}_2\text{O}$  pot detecta diferiți compuși din componența bateriilor electrice.

La contactul cu moleculele de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiPF}_6$  formează  $\text{HF}$  și alți produși în urma procesului de hidroliză [374]:



Deoarece fluorura de fosforil ( $\text{POF}_3$ ) este un compus reactiv, aceasta suferă cu ușurință o hidroliză suplimentară conform următoarei ecuații [376]:

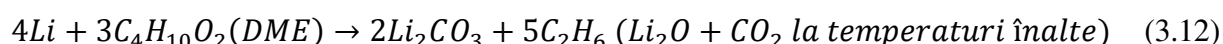


Rezultatul ecuației (3.10) conduce la generarea suplimentară de  $\text{HF}$  și acid difluorofosforic (vezi Figura A2.1), care reacționează în continuare foarte lent cu apa [377]:



$\text{HF}$  este un compus foarte toxic cu un miros tăios sub formă de gaz sau soluție apoasă. Inhalarea a doar câteva ppm de  $\text{HF}$  din cauza unei scurgeri a bateriei, de exemplu în interiorul unei mașini, poate duce la intoxicație acută [376]. Prin urmare, este esențial să poată fi detectați instantaneu vaporii  $\text{LiPF}_6$  pentru a preveni orice efecte negative.

La fel ca sărurile, electroliții utilizați în baterii, cum ar fi 1,2-dimetoxietanul (DME), joacă, de asemenea, un rol foarte important în timpul funcționării bateriilor și pot duce la evadarea termică atunci când interacționează cu litiu-metal [378] conform următoarei ecuații:



La temperaturi înalte ( $>400^\circ\text{C}$ ), trebuie avută în vedere și generarea de oxigen care are loc în interiorul celulei și reacțiile de ardere cu implicarea oxigenului [378]. Astfel, în cazul unei celule de aerisire, oxigenul din exterior este ușor disponibil pentru reacții exoterme, de ex. în cazul 1,2-dimetoxietanului (a se vedea figura A2.1) [378]:



Trebuie avută mare grijă la utilizarea sărurilor și solvenților de înaltă puritate pentru a evita introducerea umidității în timpul proceselor de amestecare sau umplere a bateriilor electrice [378].

Monitorizarea strictă a sărurilor, solvenților electroliti și a produselor lor de degazare este crucială pentru gestionarea corectă și de înaltă performanță a sistemului, care este necesară pentru a preveni orice amenințare de distrugere a bateriei și consecințele acesteia. Senzorii pe bază de oxid de metal semiconductor sunt promițători pentru detectarea timpurie a scurgerilor de săruri, solvenți electroliti și produse de degazare din baterie.

Studiile anterioare au arătat [176] că pe suprafața structurilor Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O și Au/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O se formează un strat/zonă de acumulare de goluri la temperaturi scăzute, iar ionii de oxigen pot fi adsorbiți pe suprafață în diferite forme, de ex. ca specii O<sup>-2</sup>, O<sup>-</sup> și O<sub>2</sub><sup>-</sup>, la temperaturi cuprinse în intervalul 20-500 °C, iar la temperaturi ridicate de 300– 350 °C, ionii/speciile de oxigen sunt sub formă de O<sup>-</sup> pe suprafața structurii. Reacțiile care au loc la suprafață afectează lățimea zonei de acumulare a golurilor pentru faza CuO cuprinsă între 5,2 și 16,5 nm, așa cum se arată în lucrările anterioare [177,379,380]. Cele mai mari răspunsuri au fost observate în structurile Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O și Au/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O, cu grosimea CuO de 10 nm (Cu10), care este de ordinul lungimii Debye [156,381]. Ecuațiile pentru formarea oxigenului pe suprafața structurilor sunt prezentate mai jos:



Aplicarea vaporilor de LiPF<sub>6</sub> față de structura Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O și datorită aflării la suprafață a diferitor specii de oxigen va duce la interacțiunea vaporilor de LiPF<sub>6</sub> cu speciile de oxigen, iar în rezultat va avea loc descompunerea electrolitului în molecule de H<sub>2</sub>O, CO și CO<sub>2</sub> [382].

Când vaporii de C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> sunt aplicați/adsorbiți pe suprafața structurii multistrat Au/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O, are loc o reacție exotermă în urma căreia se obțin molecule de CO<sub>2</sub> și H<sub>2</sub>O:



Efectele negative cauzate de apa din baterii au fost deja menționate mai sus. Astfel de senzori pot fi foarte utili pentru detectarea gazelor care se pot elimina în urma deteriorării bateriilor, deoarece este necesar de a preveni scurgerile de gaze și evitarea accidentelor care pot avea loc.

### 3.3.3 Rezultatele calculelor DFT a adsorbției gazelor și vaporilor

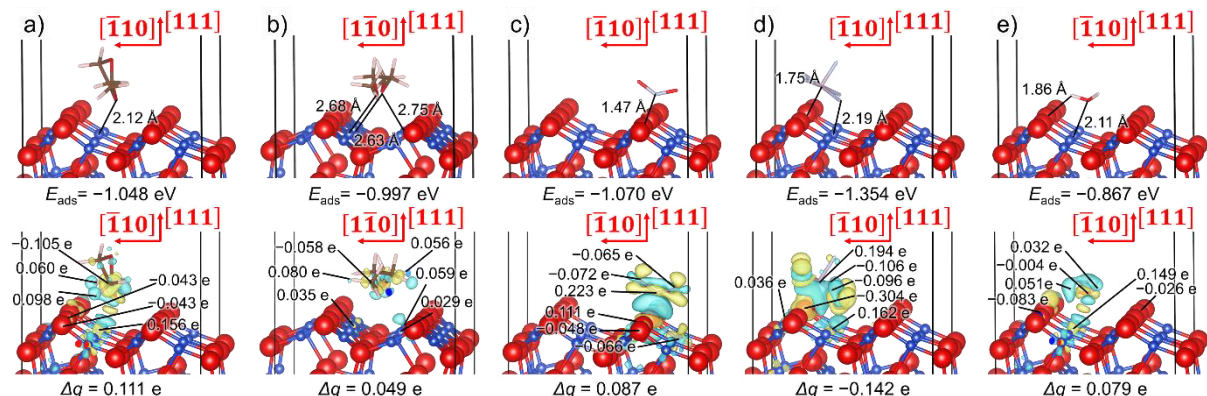
Pentru a explica experimentele de răspuns la gaz, s-au efectuat simulări ab-initio sistematice ale interacțiunii suprafețelor senzorilor CuO( $\bar{1}11$ )/Cu<sub>2</sub>O(111) și TiO<sub>2</sub>(111)/CuO( $\bar{1}11$ )/Cu<sub>2</sub>O(111) cu C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, PF<sub>5</sub> și H<sub>2</sub>O. Pentru moleculele

organice, H<sub>2</sub>O și PF<sub>5</sub>, a fost investigată adsorbția prin coordonarea O sau F încărcate negativ cu cationii de suprafață Cu și Ti. Pentru NO<sub>2</sub>, am plasat atomul de N care interacționează direct cu anionii O expuși la suprafețe. De asemenea, s-a permis atomilor de H ai H<sub>2</sub>O să formeze legături de hidrogen cu ionii de O suprafață, în timp ce atomilor de O ai NO<sub>2</sub> li s-a permis să coordoneze suplimentar cationii subcoordonăți ai fațetelor. Atomii care interacționează la interfețe au fost plasați inițial la aproximativ 1,5 Å unul de celălalt, înainte de a optimiza energiile și geometriile întregului sistem, în acord cu studiile anterioare [364,383].

Tabelul A2.1 din Anexa 2 prezintă energiile de adsorbție ( $E_{ads}$ ) calculate pentru adsorbțiile moleculare pentru structura CuO( $\bar{1}11$ )/Cu<sub>2</sub>O(111) și structura TiO<sub>2</sub>(111)/CuO( $\bar{1}11$ )/Cu<sub>2</sub>O(111). Energia de adsorbție de -1,354 eV arată că PF<sub>5</sub> interacționează mai puternic de 3 ori cu poziția O a structurii CuO( $\bar{1}11$ )/Cu<sub>2</sub>O(111) decât oricare dintre celelalte gaze testate. Molecula de NO<sub>2</sub> eliberează doar o energie de adsorbție puțin mai mare de 3 ori pe locul crestei O decât C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> sau C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> și de 3 ori pe atomul de Cu, cu preferința termodinamică a acestor adsorbați față de structura binară în intervalul -1,070 și - 0,995 eV. Pe de altă parte, H<sub>2</sub>O are de trei ori cea mai mică energie de adsorbție  $E_{ads}=-0,867$  eV calculată pentru locul de Cu al structurii CuO( $\bar{1}11$ )/Cu<sub>2</sub>O(111). În ciuda preferinței termodinamice clare de cel puțin 228 meV pentru toți adsorbații față de unul dintre locurile de adsorbție, a fost găsită o diferență neglijabilă a energiilor de adsorbție pentru C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> pe cei doi atomi de Cu expuși. Ordinea descrescătoare a energiilor de adsorbție calculată pentru structura ternară TiO<sub>2</sub>(111)/CuO( $\bar{1}11$ )/Cu<sub>2</sub>O(111) este  $E_{ads}(C_4H_{10}O_2) > E_{ads}(NO_2) > E_{ads}(C_3H_6O_2) > E_{ads}(PF_5) > E_{ads}(H_2O)$ . Cele mai stabile configurații de adsorbție au fost calculate pentru C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> și NO<sub>2</sub> pentru structura ternară, în timp ce cea mai mare rezistență a interacțiunii pentru C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, PF<sub>5</sub> și H<sub>2</sub>O a fost obținută cu CuO( $\bar{1}11$ )/Cu<sub>2</sub>O(111). Tendința energiilor de adsorbție observate pentru adsorbați pe structurile cercetate sunt în conformitate cu experimentele de răspuns la gaz. Adsorbția competitivă a H<sub>2</sub>O și a celorlalte molecule luate în considerare indică faptul că umiditatea nu va reduce performanța celor două modele de senzori. Configurațiile cu cea mai mare putere de adsorbție calculată pentru C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, PF<sub>5</sub> și H<sub>2</sub>O pentru structura CuO( $\bar{1}11$ )/Cu<sub>2</sub>O(111) sunt prezentate în panourile de sus din Figura 3.20.

Panourile de jos din Figura 3.20 ilustrează diferența de densitate de sarcină ( $\Delta\rho$ ) pentru modurile de adsorbție care au eliberat cea mai mare energie de adsorbție, unde s-au indicat, de asemenea, atomii care au suferit cea mai vizibilă variație a densității electronilor. Anionii de suprafață O au câștigat densitate electronică, care a fost compensată parțial de cationii de Cu care au pierdut sarcina electronică la interacțiunea dintre C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> și H<sub>2</sub>O, adică adsorbații care s-au încărcat pozitiv și PF<sub>5</sub>. Spre deosebire de adsorbțiile în care moleculele și-au pierdut sarcina, calculele implică faptul că interacțiunea NO<sub>2</sub> a furnizat 0,066 e unui atom de Cu din apropiere, în

timp ce locul de adsorbție O al structurii binare a donat 0,111 e. Diferențele de densitate de sarcină indică faptul că cea mai mare parte a sarcinii transferate de moleculele organice a fost furnizată de atomii de H, cu fracție redistribuită către atomii de C. Atomii centrali de N și P au experimentat donații mari de sarcină de 0,223 și, respectiv, 0,194 e, în timp ce atomii terminali de O ai NO<sub>2</sub> și atomii de F ai PF<sub>5</sub> au câștigat densitate de electroni. În ciuda câștigului de sarcină minor al atomului de O din H<sub>2</sub>O, atomii de H au pierdut 0,032 și 0,051 e la adsorbție.



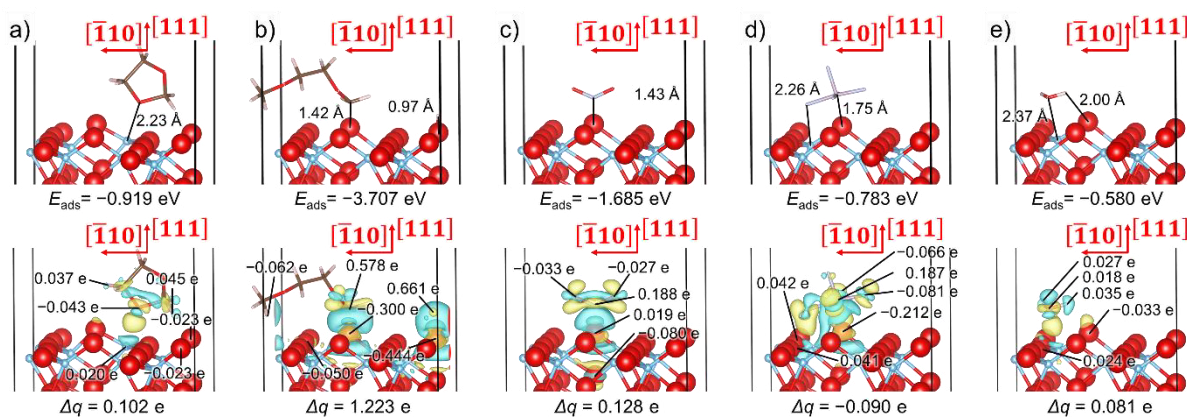
**Fig. 3.20 Adsorbția (a) C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, (b) C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, (c) NO<sub>2</sub>, (d) PF<sub>5</sub> și (e) H<sub>2</sub>O pe structura CuO( $\bar{1}11$ )/Cu<sub>2</sub>O(111) [208].**

Distanțele interatomice sunt afișate în panourile de sus, în timp ce fluxul de densitate de încărcare ( $\Delta\rho$ ) este reprezentat în panourile de jos. Regiunile de câștig și epuizare a densității de electroni sunt afișate în galben și, respectiv, verde. Izosuprafețele afișează o valoare de  $\pm 0,003 \text{ e \AA}^{-3}$ . De asemenea, sunt indicate transferurile de sarcină ( $\Delta q$ ) și diferențele de densitate a sarcinii atomice pentru atomii care au suferit cea mai mare modificare. O valoare negativă a transferului de sarcină indică faptul că specia câștigă sarcină de electroni. Direcțiile cristalografice sunt indicate în raport cu substratul Cu<sub>2</sub>O(111). Structurile binare sunt afișate folosind reprezentarea bile, în timp ce adsorbția sunt afișate folosind reprezentarea "stick". Atomii O sunt prezentați în roșu, atomii H sunt indicați în alb, atomii C sunt prezentați în maro, atomii F sunt afișate în albastru deschis, atomii P sunt afișate în roz și atomii Cu sunt indicați în albastru închis [208].

Figura 3.21 prezintă cele mai favorabile moduri de adsorbție moleculară calculate pentru componentele bateriei sau produsele lor de degazare pentru structura ternară. Una dintre grupările metil ale C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> suferă o dehidrogenare, permițând carbonului nesaturat și atomilor de hidrogen disociați să coordoneze direct anionii O de suprafață, explicând cea mai mare putere de adsorbție simulată. Adsorbția de NO<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, PF<sub>5</sub> și H<sub>2</sub>O prezintă structuri de adsorbție similare atât în heterojuncțiunile binare CuO/Cu<sub>2</sub>O, cât și în cele ternare TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O. Cu toate acestea, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, PF<sub>5</sub> și H<sub>2</sub>O preferă să stea mai departe de structura ternară decât de structura binară, în timp ce pentru NO<sub>2</sub> este invers, susținând energiile relative de adsorbție ale acestor adsorbți.



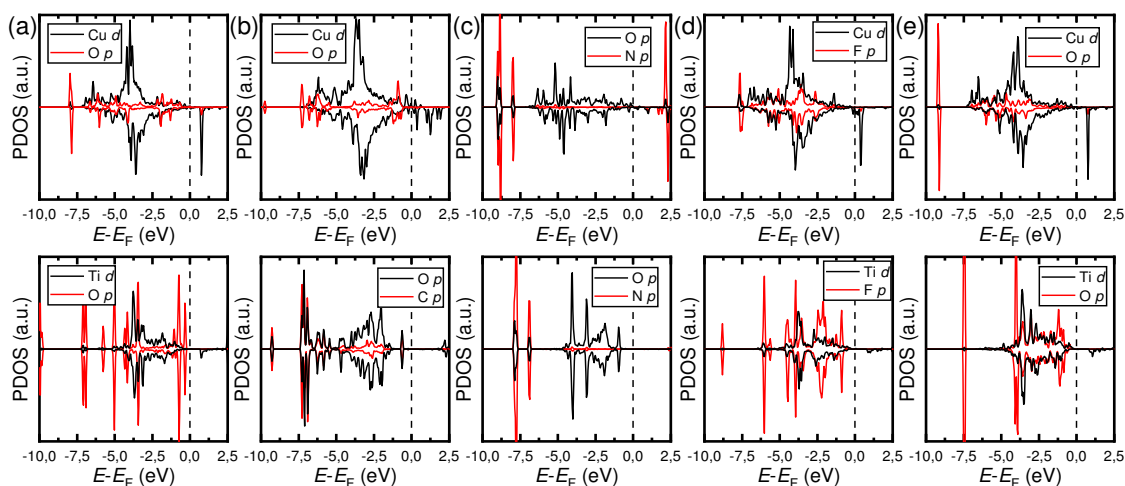
Simulările prezintă o corelație bună între tendința energiilor de adsorbție și transferurile de sarcină Bader calculate pentru adsorbați la interacțiunea cu  $\text{TiO}_2(111)/\text{CuO}(\bar{1}\bar{1}\bar{1})/\text{Cu}_2\text{O}(111)$ , așa cum se arată în tabelul A2.1 din Anexa 2. S-a constatat că numai  $\text{PF}_5$  și-a crescut densitatea de electroni la interacțiunea cu structura ternară, în timp ce ordinea crescătoare a valorii absolute a transferurilor de sarcină este  $\Delta q(\text{H}_2\text{O}) < \Delta q(\text{PF}_5) < \Delta q(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2) < \Delta q(\text{NO}_2) < \Delta q(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2)$ . Diferența de densitate de sarcină pentru cele mai exoterme interacțiuni moleculare cu  $\text{TiO}_2(111)/\text{CuO}(\bar{1}\bar{1}\bar{1})/\text{Cu}_2\text{O}(111)$  alături de atomii care au experimentat cea mai mare modificare a sarcinii electronilor sunt afișate în panourile de jos din Figura 3.21. Similar cu structura binară, anionii O ai structurii ternare au arătat o preferință de a câștiga sarcină, în timp ce cationii de Ti au donat densitatea electronică la interacțiunea moleculelor organice. Cu toate acestea, adsorbția de  $\text{NO}_2$  a retras 0,019 e de la suprafața locului O, donând 0,080 e atomului de O din stratul de sub suprafață. Așa cum era de așteptat, locul de adsorbție de O al  $\text{PF}_5$  a câștigat 0,212 e, dar atomii de O din apropiere au pierdut 0,040 e, în timp ce atomul de O care formează legătura de hidrogen cu  $\text{H}_2\text{O}$  a primit 0,033 e și un anion O vecin a donat 0,024 e. Carbonul (C) interacționând din  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ , N din  $\text{NO}_2$  și P din  $\text{PF}_5$  au pierdut 0,578, 0,188, și 0,187 e respectiv, în timp ce ceilalți atomi din acești adsorbați au arătat o preferință de a câștiga densități de sarcină mai mici. Analiza diferenței de densitate a sarcinii indică faptul că H disociaț de  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$  a donat și 0,661 e. C din  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$  care coordonează interfața și-a crescut densitatea de electroni cu 0,043 e, dar atomii de H din grupările  $\text{CH}_2$  vecine au donat 0,037 și 0,045 e, respectiv. A fost descoperit că cei trei atomi din molecula de  $\text{H}_2\text{O}$  au donat sarcini minore structurii ternare.



**Fig. 3.21** Adsorbția (a)  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ , (b)  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ , (c)  $\text{NO}_2$ , (d)  $\text{PF}_5$  și (e)  $\text{H}_2\text{O}$  pe structurile  $\text{TiO}_2(111)/\text{CuO}(\bar{1}\bar{1}\bar{1})/\text{Cu}_2\text{O}(111)$  [208].

De asemenea, s-a calculat densitatea proiectată a stărilor (PDOS) a atomilor care interacționează pentru cele mai stabile moduri de adsorbție termodinamice. Panourile superioare (Figura 3.22 (a), (b), (d) și (e)) indică faptul că ambele canale de spin ale stărilor  $d$  ocupate ale

Cu au caracteristici foarte similare pentru interacțiunile  $C_3H_6O_2$ ,  $C_4H_{10}O_2$ ,  $PF_5$  și respectiv  $H_2O$ , cu structura binară.



**Figura 3.22 Proiecții atomice ale densității stărilor (PDOS) pentru cele mai stabile moduri de adsorbție a (a)  $C_3H_6O_2$ , (b)  $C_4H_{10}O_2$ , (c)  $NO_2$ , (d)  $PF_5$  și (e)  $H_2O$  pe  $CuO(\bar{1}11)/Cu_2O(111)$  (panourile superioare) și interfețele  $TiO_2(111)/CuO(\bar{1}11)/Cu_2O(111)$  (panourile inferioare). PDOS sunt reprezentați grafic doar pentru atomii care interacționează, adică electronii d ai ionilor Cu și Ti, stările p ale atomilor O, N, P și F și orbitalii s ai atomilor H. Liniile verticale întrerupte reprezintă nivelul Fermi [208].**

Primele simulări ale interacțiunii vaporilor produși de solvenții bateriilor sau de produsele lor de degazare sunt în conformitate cu răspunsul la gaz. S-a descoperit că structura binară are o preferință mai mică decât interfața ternară pentru adsorbție. Sensorul  $CuO(\bar{1}11)/Cu_2O(111)$  arată selectivitate față de  $PF_5$ , în timp ce  $C_4H_{10}O_2$  are cea mai favorabilă interacțiune cu materialul ternar  $TiO_2(111)/CuO(\bar{1}11)/Cu_2O(111)$ . Aceste interacțiuni își datorează energiile mari de adsorbție distorsiunilor experimentate de molecule la interacțiunea cu suprafețele, de ex.  $PF_5$  devine o piramidă pătrată, în timp ce una dintre grupările metil ale  $C_4H_{10}O_2$  suferă o dehidrogenare. PDOS simulat ilustrează hibridizarea eficientă între benzile atomilor care interacționează din interfețe și adsorbți. Analiza Bader arată că atomul O al heterojuncțiunii binare donează sarcină atomului P cu deficit de electroni al  $PF_5$ , în timp ce fragmentul  $C_4H_9O_2$  transferă densitatea electronică anionului O al sensorului ternar, explicând formarea legăturilor covalente la interfețe.

### 3.4 Concluzii la capitolul 3

1. Îmbinarea metodelor SCS pentru obținerea peliculelor columnare nanostructurate de ZnO cu ALD pentru depunerea  $Al_2O_3$  cu diferite grosimi (5-18 nm) urmate de tratamentul termic timp de 40 minute la temperatura de 620 °C a permis obținerea structurilor  $Al_2O_3/ZnO$ ,

care în urma cercetărilor tuturor proprietăților, inclusiv a celor senzoriale, au fost obținuți senzori stabili pe o perioadă mai mult de 2 ani la vaporii de 2-propanol cu răspunsul de 2000 %, a structurilor cu grosimea peliculei de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 15 nm care are proprietăți stabile în timp;

2. Obținerea altor structuri  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  folosind metodele SCS și ALD, însă alte regimuri ale tratamentului termic timp de 30 minute și temperatura de 600 °C, a permis de a elabora senzori care pot detecta compușii volatili din componența bateriilor electrice. Astfel au fost obținuți senzori care detectează vaporii  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$  a structurilor  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  cu grosimea stratului de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 10 nm la cele mai mici concentrații de doar 1 ppm și având cel mai mare răspuns de 58% la concentrația de 5 ppm, care la fel sunt stabili în timp datorită peliculei de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  suprastrat;

3. Structurile în baza oxidului de cupru obținute prin pulverizarea cuprului metalic și a tratamentului termic a permis de obține senzori care sunt selectivi la alți compuși volatili din componența bateriilor electrice și anume au cu selectivitate înaltă la vaporii LP30( $\text{LiPF}_6$ ). Depunerea peliculei de  $\text{TiO}_2$  a permis modificarea selectivității către vaporii  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$  cu răspunsul de ~85% la temperatura de operare 350 °C. În cazul măsurării la diferite concentrații a vaporilor  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$  s-a observat o creștere liniară a răspunsului în dependență cu concentrația vaporilor;

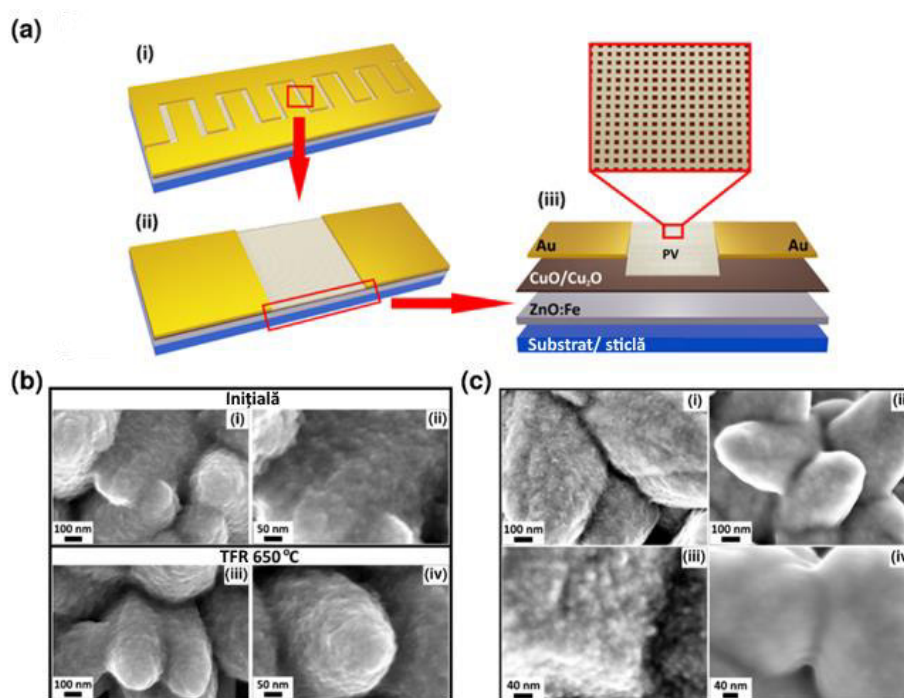
4. Obținerea structurilor  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  folosind metoda SCS și ALD și diferite regimuri de tratamente termice și durate de timp a permis obținerea senzorilor care pot detecta vaporii de 2-propanol în cazul folosirii a unui strat mai gros de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (de 15 nm), micșorarea grosimii stratului de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (de 10 nm) a permis obținerea senzorilor ce pot detecta compusul  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$  din componența bateriilor electrice. Structurile în baza oxidului de cupru și folosirea stratului ultrasubțire de  $\text{TiO}_2$  a permis obținerea altor tipuri de senzori care pot detecta diferiți compuși din componența bateriilor electrice. Astfel structurile  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  permit detectarea vaporilor de  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ ,  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  detectează vaporii LP30( $\text{LiPF}_6$ ) și  $\text{TiO}/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  sunt selectivi față de vaporii  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ .

## 4 STUDIAREA STRUCTURILOR POLIMER/OXID DE CUPRU PESTE OXID DE ZINC ȘI A NANOFIRELOR DE ZnO

### 4.1 Studiarea proprietăților structurilor Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe și polimer CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe

În capitolul dat sunt prezentate rezultatele studiului structurilor Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe și polimer PV/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe pentru detectarea vaporilor de hidrogen cu stabilitate înaltă la umiditatea relativă.

O ilustrare schematică a unei structuri CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe/substrat acoperită cu un strat subțire de 25 nm de polimer PV este prezentată în Figura 4.1a cu inserții pentru structura integrală a senzorului (i), precum și structura senzorului dintre cele două contacte electrice din Au (ii) și structura senzorului stratificat (iii).



**Fig. 4.1. (a) Ilustrarea schematică a structurilor CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe acoperite cu polimer PV deasupra și contacte din Au. (b) Imagini SEM ale structurilor CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe: (i, ii) inițiale; și (iii, iv) RTA la 650 °C timp de 1 min. (c) Imagini SEM ale structurilor CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe cu RTA la 650 °C cu scara de 40 nm și 100 nm: (i, ii) inițiale; și (iii, iv) acoperite cu nanostrat PV de 25 nm pe suprafața superioară.**

Substratul de sticlă este acoperit cu o peliculă nanostructurată de ZnO:Fe după care s-a depus un strat subțire de CuO/Cu<sub>2</sub>O cu grosimea de 20 nm, urmat de depunerea unui strat de

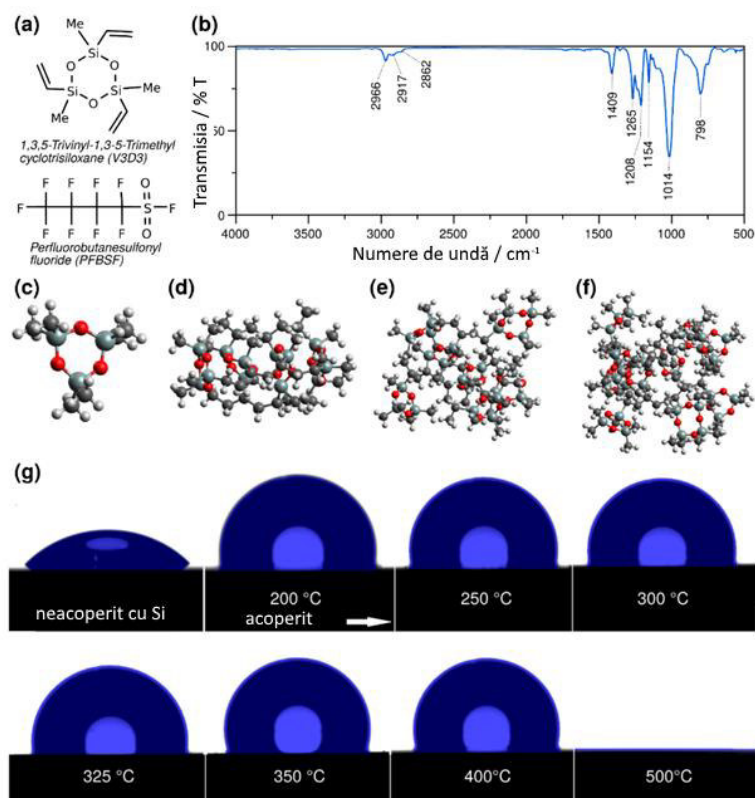
polimer PV cu grosimea de 25 nm, în final contacte din Au obținute prin utilizarea unei măști în formă de meandru.

#### ***4.1.1 Proprietățile morfologice ale structurilor CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe și polimer CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe***

Figura 4.1b prezintă imaginile SEM ale structurilor CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe la mărimi mici și mari, respectiv. Figura 4.1b (i) și (ii) prezintă probele inițiale, iar Figura 4.1b (iii) și (iv) prezintă probele care au fost tratate termic rapid (RTA) la 650 °C. Se poate observa că senzorii obținuți sunt formați din pelicule nanostructurate de ZnO:Fe cu un strat de CuO/Cu<sub>2</sub>O deasupra suprafeței și care acoperă întregul substrat. Figura 4.1c prezintă imaginile SEM ale structurilor CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe, care au fost tratate termic rapid la 650 °C și, ulterior, acoperite cu polimer PV (Figura 4.1c (ii) și (iv)) la scări diferite. Probele fără acoperire cu polimer PV pe suprafață sunt prezentate pentru comparație în Figura 4.1c (i) și (iii). Din figurile 4.1c (ii) și 4.1c (iv) se poate observa că suprafața structurilor este mai netedă în comparație cu proba neacoperită, ceea ce indică acoperirea lor completă cu filmul polimerului PV.

#### ***4.1.2 Caracterizarea polimerului PV***

Polimerul PV3D3 prezintă trei grupări de vinil V3D3 și se formează după polimerizarea radicalilor liberi prin intermediul grupărilor de vinil în procesul iCVD. Datorită inelului de ciclosiloxan, acesta are un volum liber relativ mare și astfel permite trecerea mai ușor a moleculelor de gaz. Pentru a obține un caracter hidrofob, a fost utilizată ca inițiator fluorură de perfluorbutansulfonil (PFBSF) care oferă grupări terminale perfluorbutil, care conduc la un comportament hidrofob al filmului PV3D3. Spectrul FTIR al filmului PV3D3 depus cu monomer V3D3 și inițiator PFBSF, prezentat în Figura 4.2b, nu conține benzi în intervalul grupărilor de vinil, care este, de obicei, între 1500 cm<sup>-1</sup> și 1800 cm<sup>-1</sup> [384]. Aceste descoperiri indică astfel că monomerul și inițiatorul sunt complet polimerizate cu succes la PV3D3. Banda de aproximativ 1014 cm<sup>-1</sup> indică că inelul din ciclosiloxan a fost păstrat cu succes [384] datorită condițiilor ușoare de depunere în procesul iCVD. Datorită utilizării inițiatorului PFBSF, pot fi observate funcționalități suplimentare de fluoropolimer în spectrul FTIR. Benzile la 1154 cm<sup>-1</sup> și 1208 cm<sup>-1</sup> sunt atribuite întinderii simetrice și respective, asimetrice C-F [13,289].



**Fig. 4.2. Structurile chimice ale monomerului (V3D3) și inițiatorului (PFBSF) (a) structurile chimice ale monomerului PV; (b) Spectrul FTIR al filmului subțire din polimer PV depus; (c) Modelul hexametilciclotrisiloxan utilizat pentru a determina dimensiunile inelului siloxane; (d) Cazul cel mai dens în care toate cele trei grupări de vinil se conectează la toate cele trei grupuri de vinil ale moleculelor adiacente; (e) Două grupări de vinil ale moleculei V3D3 sunt conectate la două grupări de vinil ale V3D3 adiacent. (f) Doar o grupă de vinil este conectată la o grupă de vinil a atomului adiacent; (g) Unghiul de contact cu apa al plachetei de siliciu neacoperite și după acoperirea cu folii subțiri PV3D3 [13].**

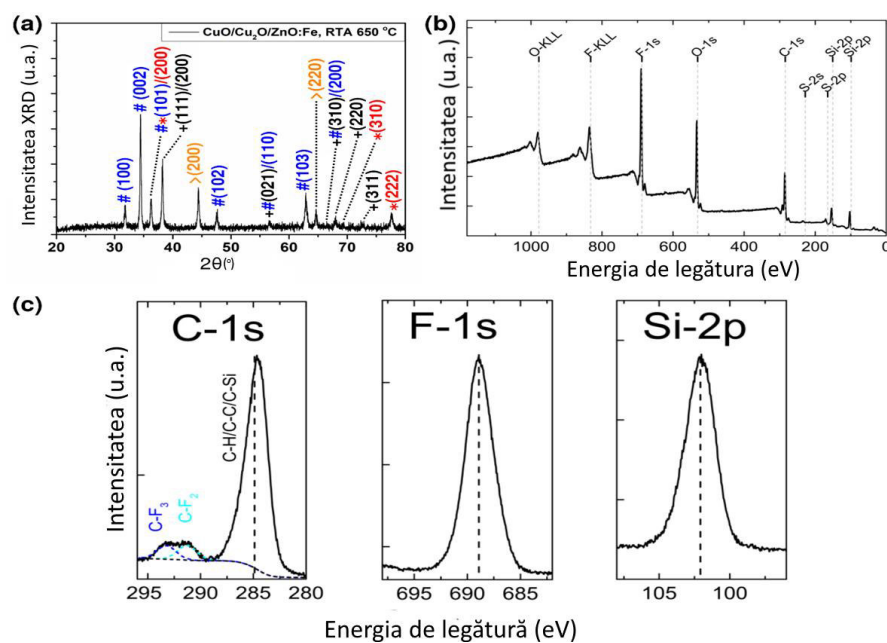
Polimerii prezintă, de obicei, volum liber. Acest fapt permite difuzia gazelor și, prin urmare, este interesant pentru senzorii de gaz menționați mai sus. În special, inelele de ciclosiloxan relativ mari, care sunt conservate în timpul polimerizării, asigură o cantitate relativ mare de volum liber. Distanțele din inelele ciclosiloxanului sunt calculate folosind un model simplu de hexametilciclotrisiloxan, cum se prezintă în Figura 4.2c. În acest scop, inelul din ciclosiloxan este optimizat mai întâi cu geometria prin câmpuri de forță MMFF94 pentru a vizualiza aranjamentul molecular. Calcule suplimentare DFT au fost efectuate utilizând hibridul funcțional Becke, cu 3 parametri, Lee–Yang–Parr (B3LYP) [315–317] și setul de bază cc-pVDZ [313]. Distanța dintre un atom de siliciu și oxigenul neadiacent este de 3,33 Å. Acestea se întind pe o rețea relativ largă, astfel încât moleculele mici de gaz pot trece prin stratul de polimer și pot

ajunge la suprafața superioară a senzorului. Toate cele trei grupuri de vinil se conectează la cele trei grupe de vinil ale unei alte molecule V3D3, așa cum este ilustrat în Figura 4.2d. Este extrem de puțin probabil să aibă loc un aranjament în care toate cele trei grupuri de vinil ale tuturor moleculelor V3D3 sunt exact conectate la cele trei grupări de vinil ale altei molecule. Mai probabil sunt conexiunile a două grupări de vinil cu două grupări de vinil ale unei molecule adiacente (a se vedea figura 4.2e) sau conexiunea doar a unei grupe de vinil cu o grupă de vinil a moleculei adiacente (a se vedea figura 4.2f), așa cum se vede din radicalul liber subiacent și mecanismul de polimerizare în iCVD pentru filmele subțiri PV3D3. Acest lucru are ca rezultat distanțe libere de până la 5,570 Å. În realitate, toate cele trei aranjamente apar în polimer cu probabilități diferite, rezultând o rețea relativ largă. Așa cum se găsește de obicei în polimeri, acest fapt are ca rezultat o densitate scăzută și, în consecință, o permeabilitate ridicată pentru gaze. Prin urmare, este foarte probabil ca moleculele de gaz să poată difuza prin filmul de polimer și să ajungă la suprafața superioară a senzorului. Umiditatea este ținută departe de suprafață datorită grupurilor terminale hidrofobe, așa cum este demonstrat în Figura 4.2g cu măsurătorile unghiului de contact cu apa (WCA). O placă de siliciu care prezintă, de obicei, un comportament hidrofil prezintă un comportament hidrofob după acoperirea cu filmul subțire de polimer. Unghiul de contact rezultat este de  $105,8^{\circ} \pm 0,6^{\circ}$ . Grosimea filmului determinată prin elipsometrie spectroscopică cu unghi variabil (VASE) este de  $25 \text{ nm} \pm 0,8 \text{ nm}$ . Senzorii vor funcționa la diferite temperaturi înalte de operare (OPT). Prin urmare, stabilitatea utilizării filmelor subțiri PV3D3 depuse la diferite temperaturi de operare sunt investigate așa cum se arată în figura 4.2g. După tratamentul termic, substraturile acoperite prezintă un comportament hidrofob până la temperaturi de tratament de  $400^{\circ}\text{C} - 450^{\circ}\text{C}$ . Numai pentru probele tratate la  $500^{\circ}\text{C}$  se observă o aliniere completă, care este cel mai probabil din cauza oxidării suprafeței, astfel cum se raportează, de obicei, în literatura de specialitate [13]. Acest fapt indică că peliculele hidrofobe PV3D3 sunt foarte potrivite pentru aplicarea preconizată în senzorii de gaz care pot funcționa până la  $450^{\circ}\text{C}$ .

#### ***4.1.3 Proprietățile structurale ale structurilor de CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe***

În figura 4.3a sunt prezentate difractogramele XRD ale structurilor CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe după tratamentul termic rapid la  $650^{\circ}\text{C}$  cu durata de 60 de secunde în care se vede coexistența fazelor de CuO, Cu<sub>2</sub>O și ZnO astfel încât la valorile  $2\theta$  de  $38,25^{\circ}$ ,  $56,54^{\circ}$ ,  $66,48^{\circ}$ ,  $68,03^{\circ}$  și  $72,34^{\circ}$  s-au obținut reflexiile (hkl) pentru oxidul de cupru. CuO (Tenorit) cu planele Miller ale (111)/(200), (021), (310), (220) și (311). Structura cristalină CuO (tenorit) este în simetrie monoclinică cu grupul spațial C2/c53 cu constantele rețelei  $a = 4,685 \text{ Å}$ ,  $b = 3,425 \text{ Å}$ ,  $c = 5,13 \text{ Å}$  și  $\beta = 99,549^{\circ}$  [385]. Reflexii la  $26,21^{\circ}$ ,  $69,44^{\circ}$  și  $77,57^{\circ}$  cu indicile Miller ale (200), (310) și

(222), este atribuită fazei  $\text{Cu}_2\text{O}$  (Cuprit) care are o structură cubică, de tip cuprit, a grupul spațial  $T_h^2 - Pn3$  [65W] sau  $O_h^4 - Pn3$  [72P] [386]. Reflexii la  $2\theta$  de  $31.85^\circ$ ,  $34.45^\circ$ ,  $36.31^\circ$ ,  $47.68^\circ$ ,  $56.54^\circ$ ,  $62.88^\circ$  și  $66.48^\circ$  cu planurile Miller (100), (002), (101), (102), (110), (103) și respectiv (200), este atribuită oxidului de zinc ZnO, conform cardului (pdf # 36-1451) Zincite syn, care are o structură hexagonală [11]. În plus, reflexiile la  $2\theta$  de  $44,39^\circ$  și  $64,68^\circ$  sunt atribuite Au metalic, care se datorează contactelor electrice depuse Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe/substrat. În Figura 4.3b este prezentat spectrul XPS al probei de siliciu acoperit cu PV3D3. Se găsesc linii XPS corespunzătoare elementelor C, F, Si, O și S [387]. Scanările de înaltă rezoluție ale C 1s, F 1s și Si 2p sunt măsurate și prezentate în Figura 4.3c pentru a analiza structura chimică a probei. Vârful C1s al probei prezintă trei componente. Componenta la 284,5 eV aparține legăturilor C-H/C-C și C-Si [387,388]. Componenta la 286.2 eV este atribuită legăturilor C-O, componenta la 291.3 eV la C-F2 și componenta la 293.2 eV la legăturile C-F3 din fragmentele de inițiator PFBSF care sunt încorporate în polimer [188,387,388]. Legăturile C-F sunt atribuite inițiatorului PFBSF din procesul iCVD și, de asemenea, cantitatea mică de S provine din reziduurile inițiatorului. Vârful F-1s pentru proba acoperită se găsește la 688,8 eV și demonstrează că F este în probă în acord cu semnalul C 1s [185,188,387,388]. Scanarea de înaltă rezoluție a Si 2p împreună cu O vârful 1s, iar vârful C-1s și F-1s demonstrează că PV3D3 a fost acoperit cu succes pe substratul Si. Prezența în esență a unei singure linii Si-2p indică faptul că numai Si din PV3D3 este vizibil și substratul este complet acoperit cu polimer [13].



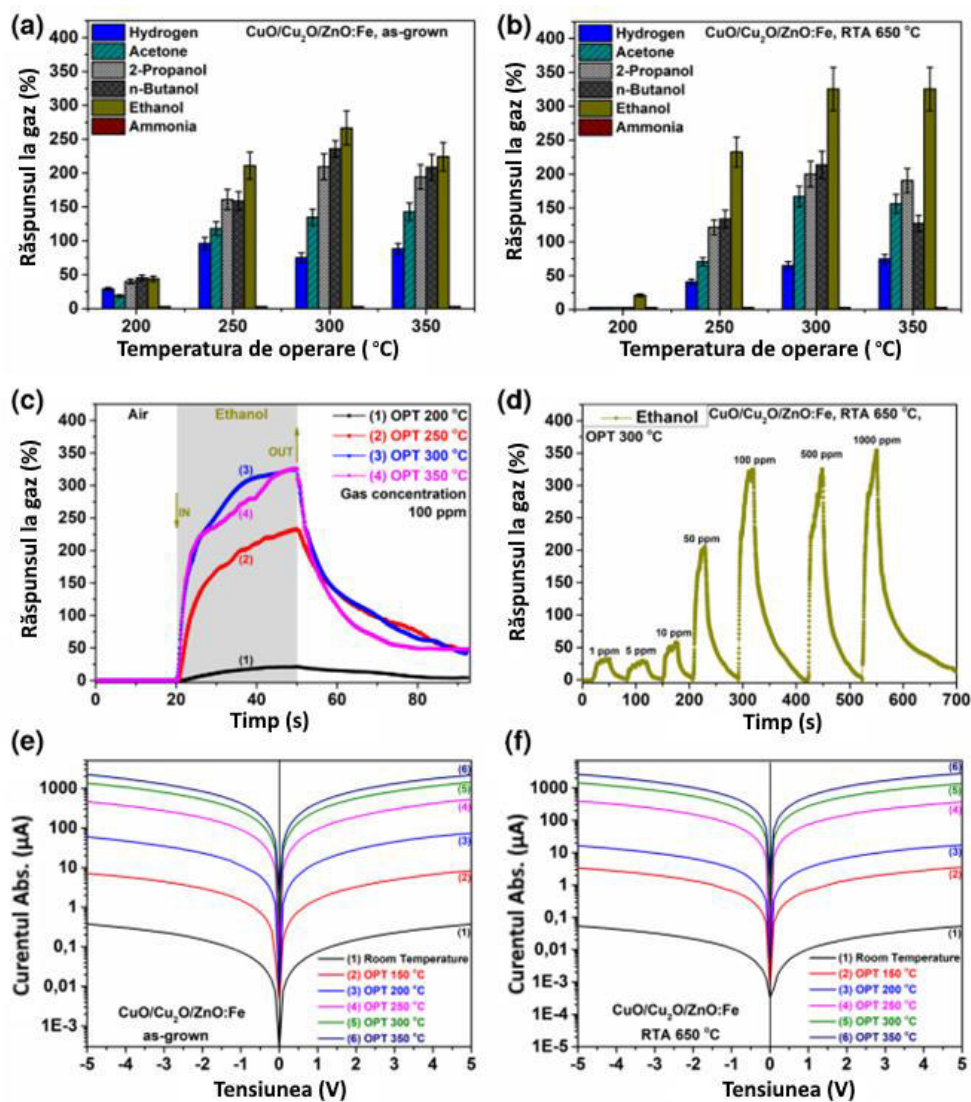
**Fig. 4.3 (a) Difractograma XRD a structurilor  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}:\text{Fe}$  cu tratament RTA la  $650^\circ\text{C}$ . (b) Spectrul XPS. (c) Deconvoluția spectrelor XPS C-1s, F-1s, Si-2p.**



#### 4.1.4 Proprietățile senzoriale ale structurilor Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe și

##### PV/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe

În Figura 4.4 este prezentată dependența răspunsului a structurilor Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe față de hidrogen, acetonă, 2-propanol, n-butanol, etanol și amoniac în dependență de temperatura de operare a structurilor (a) inițiale; și (b) RTA la 650 °C.



**Fig. 4.4.** (a) Dependența răspunsului senzorului la gaze (hidrogen, acetonă, 2-propanol, n-butanol, etanol și amoniac) față de temperatura de operare a structurilor Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe: (a) inițiale; și (b) RTA la 650 °C. (c) Răspunsurile dinamice la vaporii de etanol cu o concentrație de 100 ppm la diferite temperaturi de operare; (d) Răspunsurile dinamice la vaporii de etanol cu diferite concentrații (1, 5, 10, 50, 100, 500 și 1000 ppm), structurilor Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe cu RTA la 650 °C. (e) Caracteristicile curent-tensiune a structurilor Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe: (e) inițiale; și (f) RTA la 650 °C.

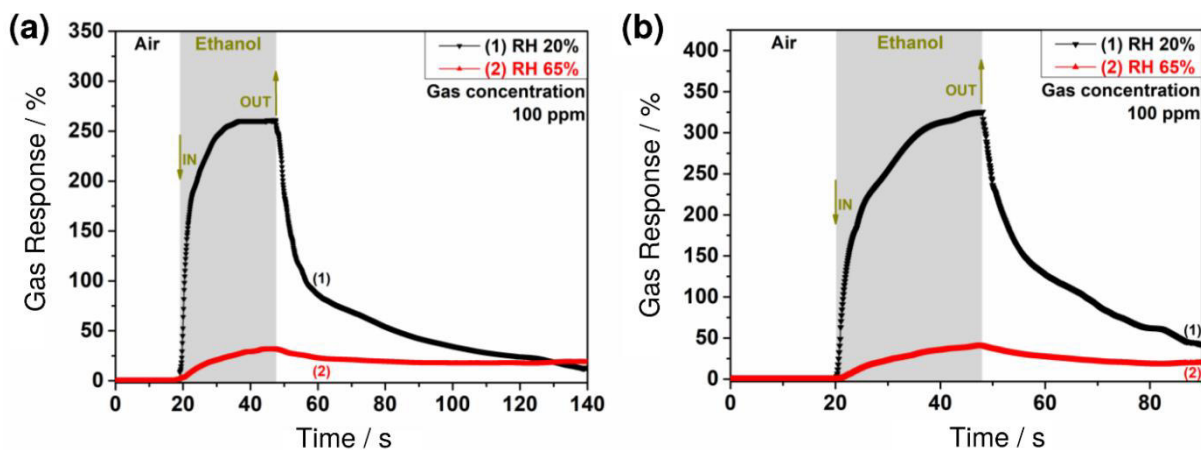
În urma testării la diferite gaze s-a observat că structurile Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe sunt selective față de vaporii de etanol și cel mai mare răspuns este pentru structurile Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe după RTA la 650 °C (vezi Figura 4.4b). Figura 4.4b indică faptul că din toate temperaturile de operare cercetate: 200 °C, 250 °C, 300 °C și 350 °C, iar temperatura optimă de operare este de 300 °C-350 °C. Răspunsul la vaporii de etanol la temperaturile de operare cercetate sunt de ~21%, ~232%, ~325% și 325% respectiv. Răspunsul este de tip *p* deoarece rezistența structurilor crește în momentul aplicării gazului de test. Figura 4.4c prezintă răspunsul dinamic la vaporii de etanol cu o concentrație de 100 ppm la diferite temperaturi de operare: 200 °C, 250 °C, 300 °C și 350 °C. Din aceste rezultate, timpii de răspuns/recuperare au fost determinați a fi de 90% din răspunsul total și s-au obținut următoarele valori de timp pentru fiecare temperatură de operare, după cum urmează: timpii de răspuns  $\tau_r = \sim 17,7$  s,  $\sim 18,1$  s,  $\sim 13,9$  s și 20,3 s, respectiv, iar timpii de recuperare  $\tau_d = \sim 32,2$  s,  $>50$  s,  $>50$  s și, respectiv,  $>50$  s.

Răspunsul dinamic la vaporii de etanol al structurilor Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe care demonstrează repetabilitatea detectării poate fi găsit în Anexa 4.

Figura 4.4d prezintă răspunsul dinamic la vaporii de etanol cu diferite concentrații la temperatura de operare de 300 °C pentru structurile Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe cu RTA la 650 °C. Se poate observa că la concentrații mici de 1 și 5 ppm răspunsul este mai mare cu ~ 30% pentru ambele, iar limita de detecție a vaporilor de etanol este extrapolată în figura din Anexa 4 și crește odată cu creșterea concentrației. Răspunsurile la gazele respective la 10, 50, 100, 500 și 1000 ppm sunt: ~57%, ~204%, ~322%, ~324% și, respectiv, ~355%.

Figurile 4.4e și 4.4f prezintă caracteristica curent-tensiune pentru structurile Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe crescute (Figura 4.4e) și tratată termic rapid la 650 °C (Figura 4.4f).

Caracteristicile current-tensiune pentru toate structurile sunt ohmice la toate temperaturile de operare, începând cu temperatura camerei (caracteristicile current-tensiune liniare sunt prezentate în Anexa 4). În Figura 4.5, răspunsurile dinamice ale structurilor Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe la vaporii de etanol cu concentrație de 100 ppm sunt prezentate la diferite concentrații de umiditate relativă (20% și 65%) pentru temperatura de operare 300 °C: inițială (Figura 4.5a) și tratată termic rapid la 650 °C (Figura 4.5b).



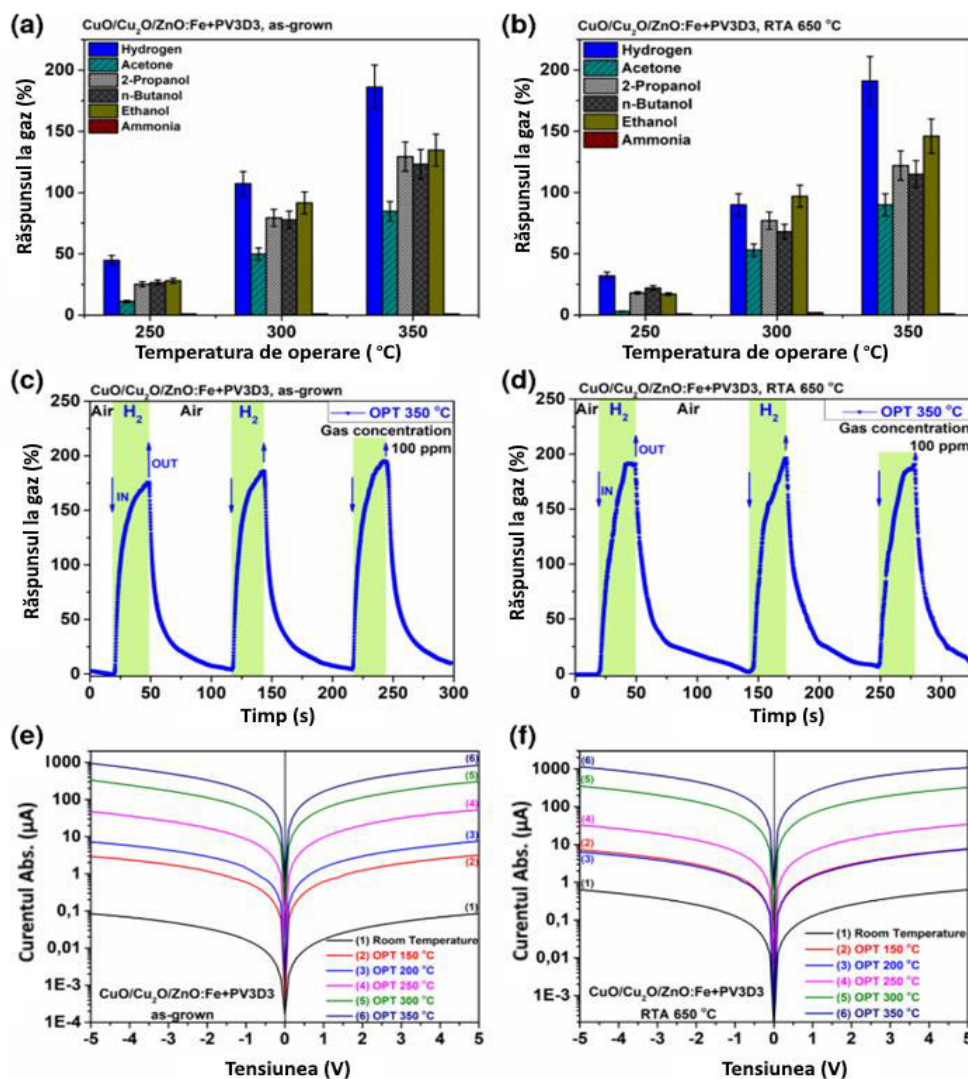
**Fig. 4.5. Răspunsul dinamic ale structurilor Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe la vaporii de etanol cu concentrația de 100 ppm la diferite umidități relative la OPT 300 °C: (a) proba inițială; și (b) proba tratată termic rapid la 650 °C.**

Se poate observa că răspunsul la vaporii de etanol la o umiditate relativă de 65% scade drastic cu aproximativ 88%, comparativ cu răspunsul la o umiditate relativă de 20% pentru proba tratată termic rapid la 650 °C. Acest lucru nu este, așa cum era de așteptat, benefic pentru senzorii de gaz, deoarece fiabilitatea senzorilor utilizați scade drastic la concentrații mai mari de umiditate relativă.

Figura 4.6 prezintă răspunsurile la gazele: hidrogen, acetonă, 2-propanol, n-butanol, etanol și amoniac în funcție de temperatura de operare a structurilor Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe acoperite cu polimerul PV3D3.

Sunt prezentate rezultatele pentru probele obținute (Figura 4.6a) și probele supuse tratamentului fonic rapid (RTA la 650 °C) (Figura 4.6b). Din figurile 4.6a și 4.6b se poate observa că structurile inițiale și tratate termic rapid confirmă o creștere a selectivității față de hidrogen gazos. Pentru toate temperaturile de operare (250 °C, 300 °C și 350 °C), iar cea optimă este la 350 °C, așa cum se arată în Figura 4.6a. Răspunsurile la hidrogenul gazos la temperaturile de operare aplicate este de ~44%, ~107% și 186%, respectiv. Pentru structurile tratate termic rapid la 650 °C, (Figura 4.6b), temperatura optimă de operare este, de asemenea, de 350 °C. Răspunsurile la hidrogenul gazos la temperaturile de operare (250 °C, 300 °C și 350 °C) este de ~32%, ~90% și 191% respectiv. Pentru a îmbunătăți selectivitatea și pentru a scădea temperatura de operare, structurile Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe pot fi funcționalizate cu metale nobile, așa cum sa demonstrat în lucrările anterioare [12,14]. Figurile 4.6c și 4.6d prezintă răspunsul dinamic la hidrogen la temperatura de operare de 350 °C pentru structurile Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe acoperite cu polimer PV. Din acest grafic, se poate observa că pentru toate tipurile de structuri acoperite cu polimer PV răspunsul la hidrogen este ≈200%. Rezultatele confirmă o repetabilitate destul de

bună și restabilirea completă a răspunsului după oprirea gazului de test la fiecare impuls. Seturile de probe au fost testate pe parcursul unui an. Acestea prezintă aceleași caracteristici, ceea ce indică o stabilitate ridicată pe termen lung.



**Fig. 4.6.** Dependența răspunsului la gazele (hidrogen, acetonă, 2-propanol, n-butanol, etanol și amoniac) față de temperatura de operare a structurilor Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe acoperite cu polimer PV: (a) proba inițială; și (b) proba tratată RTA la 650 °C.

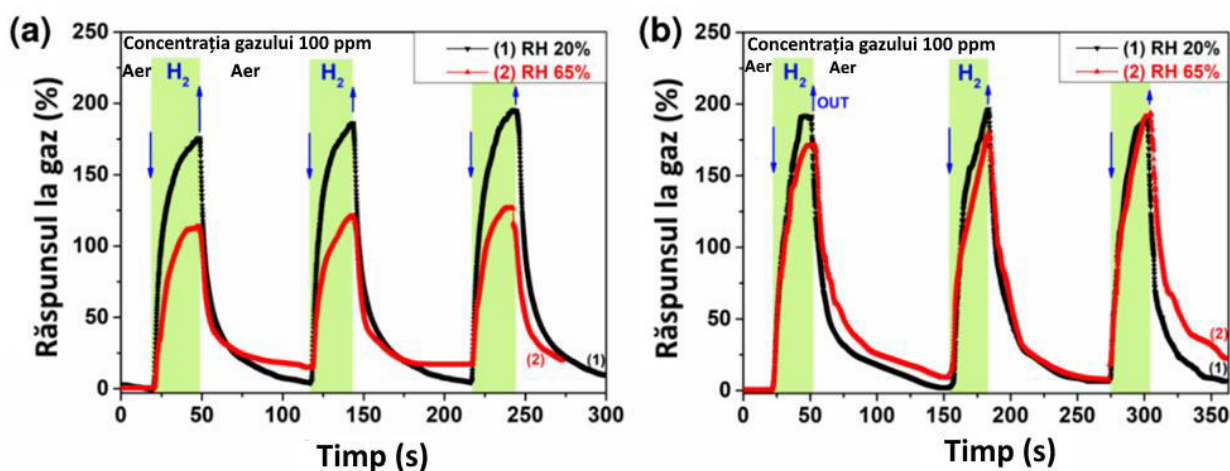
(c) Răspunsul dinamic la hidrogen la temperatura de operare de 350 °C al structurilor Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe acoperite cu polimer PV: (c) proba inițială și (d) proba tratată RTA 650 °C. (e) Caracteristicile curent-tensiune ale structurilor Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe acoperite cu polimer PV: (e) proba inițială; și (f) proba tratată RTA la 650 °C.

Figurile 4.6e și 4.6f prezintă caracteristicile curent-tensiune ale structurilor cu CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe acoperite cu polimer PV inițiale, respectiv, tratate termic rapid (RTA la 650

°C). Caracteristicile current-tensiune pentru toate structurile sunt ohmice la toate temperaturile de operare, începând cu temperatura camerei.

În Figura 4.7 este prezentat răspunsul dinamic la hidrogen cu concentrația de 100 ppm la diferite concentrații ale umidității relative (20% și 65%) pentru structurile de CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe acoperite cu polimer PV la temperaturi de operare de 300 °C pentru structurile inițiale (Figura 4.7a) și RTA la 650 °C (Figura 4.7b).

Pentru structurile inițiale, răspunsul la hidrogen la umiditate relativă de 65% scade la jumătate din răspunsul la umiditate relativă de 20%, cum se indică în Figura 4.7a. În cazul structurilor tratate RTA la 650 °C se poate observa că răspunsul la hidrogen la umiditatea relativă de 65% rămâne același ca răspunsul la 20% umiditate relativă, cum este prezentat în Figura 4.7b. După cum este prezentat în Figura 4.7, se poate observa repetabilitatea senzorială. Răspunsurile la hidrogen la diferite valori ale umidității relative sunt prezentate în Anexa 5 (Figura A5.1). Comparația detaliată cu datele din literatură a senzorilor H<sub>2</sub> stabili la umiditatea relativă. Acest fapt este foarte benefic pentru senzorii de gaz, deoarece acești noi senzori protejați pot fi utilizați în concentrații mari de umiditate relativă sau în medii diferite. Rezultatele sunt prezentate în tabelul din Anexa 5 (Tabelul A5.1).

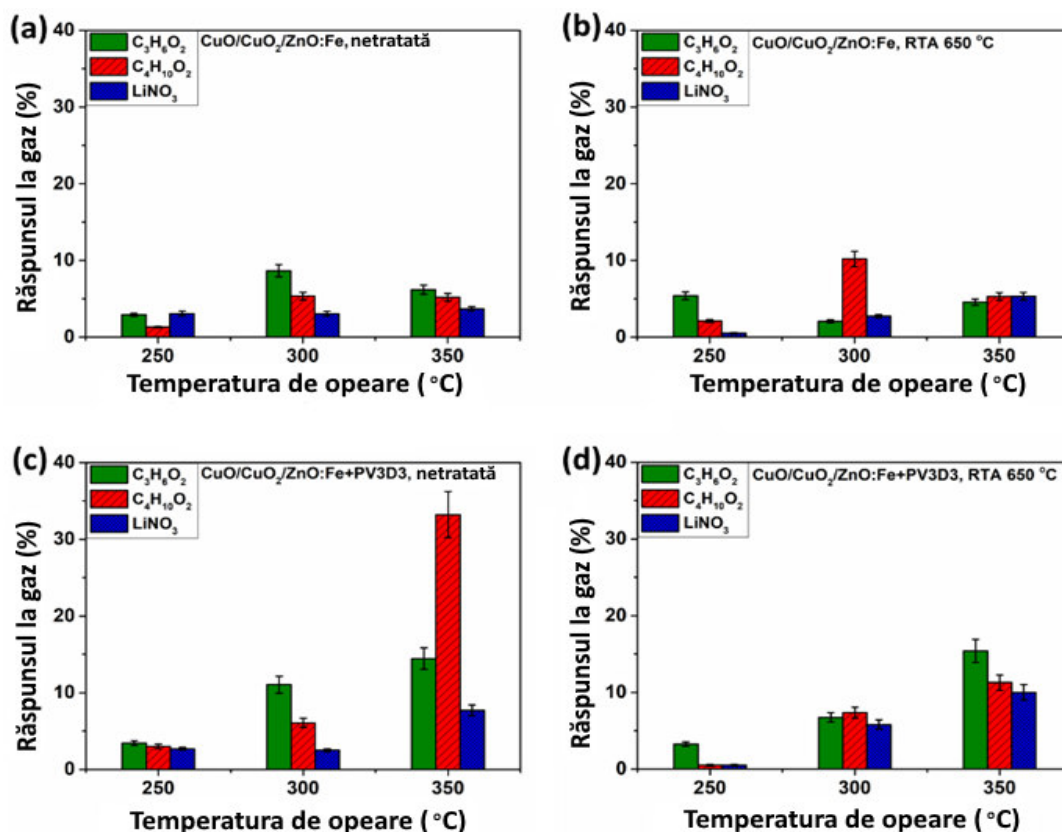


**Fig. 4.7 Răspunsul dinamic la hidrogen gazos cu concentrație de 100 ppm la diferite concentrații de umiditate relativă a structurilor Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe acoperite cu polimer PV la temperatura de operare de 350 °C: (a) proba inițială; și (b) proba tratată termic rapid la 650 °C.**

#### **4.1.5 Proprietățile senzoriale la compuşii din componența bateriilor electrice**

Pentru a testa senzorii în ceea ce privește aplicarea în baterii, sunt cercetați la electroliții din baterie și solvenții corespunzători ai acestora. Rezultatele sunt prezentate în Figura 4.8.

Au fost investigați electroliții pentru bateriile Li-Sulf cu componente utilizate în mod obișnuit precum  $C_3H_6O_2$ ,  $C_4H_{10}O_2$  și  $LiNO_3$  [13]. Luând în considerație că bateriile Li-Sulf sunt din ce în ce mai dezvoltate în domeniu, este necesar să se evalueze deja comportamentul lor termic și gazos în timpul utilizării. Este afișat răspunsul la trei vapori diferiți ( $C_3H_6O_2$ ,  $C_4H_{10}O_2$  și  $LiNO_3$ ), care sunt tipici pentru acești electroliți de baterie cu o concentrație de 100 ppm față de temperaturile de operare pentru structurile Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe fără acoperire cu polimer PV (Figura 4.8a și 4.8b) și structurile acoperite cu polimer PV (figura 4.8c și 4.8d).



**Fig. 4.8 Răspunsurile la diferite gaze ( $C_3H_6O_2$ ,  $C_4H_{10}O_2$  și  $LiNO_3$ ) față de temperaturile de operare pentru probe de: (a) Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe, inițiale; (b) Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe cu polimer PV, tratate RTA la 650 °C; (c) CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe cu polimer PV, inițiale; și (d) Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe cu polimer PV, tratate RTA la 650 °C.**

După cum s-a observat în Figura 4.8, toate probele au răspuns la cei trei vapori de electroliți care conțin produse de descompunere care apar în mod obișnuit. De asemenea, se poate observa că pentru structura Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe acoperită cu polimer PV (Figura 4.8c) cel mai mare răspuns a fost obținut pentru vaporii de  $C_4H_{10}O_2$  la temperatura de operare de 350 °C. Aceste răspunsuri ale senzorilor elaborați sunt extrem de benefice și importante pentru prevenirea și detectarea timpurie a pericolelor în caz de perforare, penetrare bruscă, precum și

îmbătrânirea electrozilor bateriei. Acești electroliți, sunt de obicei, carbonați organici sau solvenți de eter, care pot produce hidrogen la descompunere, [389–391] și, înafară de producția de hidrogen, la temperaturi peste 140 °C, are loc vaporizarea electroliților (inclusiv  $C_3H_6O_2$ ,  $C_4H_{10}O_2$  și  $LiNO_3$ ), care pot genera o cantitate enormă de căldură și pot apărea emisii de particule și pot apărea primele defecțiuni ale bateriilor, iar mai târziu ajung la pista termică (TR) [207]. Din acest motiv, detectarea rapidă și fiabilă a hidrogenului și a vaporilor de electroliți din baterii este deosebit de importantă pentru prevenirea defecțiunii întregului sistem de baterii, iar rezultatele prezentate în acest studiu reprezintă o nouă cale promițătoare pentru utilizarea în aplicațiile sistemului de baterii [13].

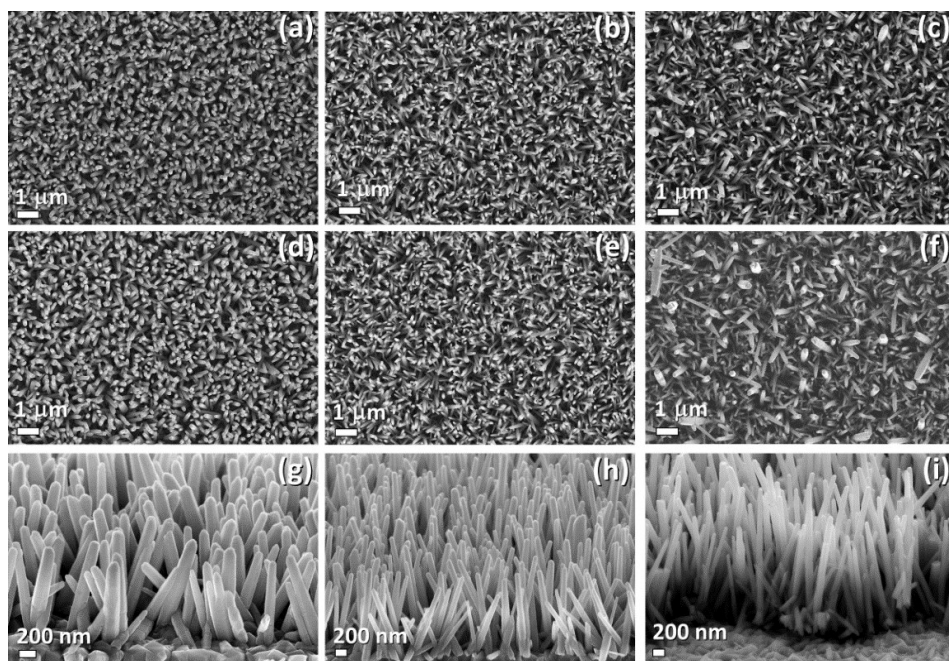
## **4.2 Studiarea nanofirelor de ZnO depuse electrochimic și tratate hidrotermal**

În subcapitolul dat se studiază metodele de elaborare a nanofirelor și nanosenzorilor de ZnO și prin metoda tratamentelor electrochimice în vapori la temperatura de 70, 80 și 90 °C. Au fost investigate proprietățile morfologice, vibraționale, chimice, structurale și senzoriale ale nanofirelor elaborate. Au fost elaborați nanosenzori dintr-un nanofir individual.

### **4.2.1 Proprietățile morfologice**

Proprietățile morfologice ale nanofirelor de ZnO obținute prin tratamentul hidrotermal (HT) și tratamentul termic convențional (CTA) sunt prezentate în Figura 4.9. Raportul de aspect al nanofirelor din ZnO n-a fost modificat în esență după tratament, în urma rezultatelor recente pe probele de ZnO sintetizate prin metoda depunerii electrochimice (ECD) [285,392]. Conform vederii de sus și secțiunii transversale (Figura 4.9) a fost estimat un diametru de 70-100 nm. Pentru nanosenzorii/nanofirele crescuți la 70 °C unde se observă un diametrul mediu ( $D$ ) de ~ 100 nm, care este același pe întreaga suprafață având uniformitate și o suprafață complet acoperită. Lungimea nanobaghetelor este de ~ 1  $\mu$ m cu planuri de capăt hexagonale clar observabile. Nu s-au observat modificări semnificative ale morfologiei după tratamente cu CTA sau HT la 150 °C.

Cu toate acestea, după ce s-au observat suprafețe mai netede ale nanobaghetelor, iar cele crescute la 80 °C sunt mai subțiri în diametru decât cele crescute la 70 °C cu un diametru de  $D \sim 70 - 90$  nm și o lungime de ~ 2  $\mu$ m. De asemenea, pentru aceste probe, diametrul mediu a fost aproape similar pe întreaga suprafață.



**Fig. 4.9.** Imagini SEM ale nanofirelor ZnO electrodepuse (vedere de sus) inițial și după tratamentul post-sinteză: (a) inițial la 70 °C (2,5 ore); (b) inițial la 80 °C (2,5 ore); (c) inițial la 90°C (2,5 ore); (d) inițial la 70°C (2,5 ore) și tratat hidrotermal HT la 150 °C în mediu de vapori de H<sub>2</sub>O, 12 ore; (e) inițial la 80 °C (2,5 ore) și HT la 150 °C, 12 ore într-o autoclavă; (f) inițial la 90 °C (2,5 ore) și tratat - HT la 150 °C, 12 ore; (g) vedere înclinată cu 65° a imaginii (d); (h) vedere înclinată cu 65° a imaginii (e); (i) Vedere înclinată cu 65° a imaginii (f).

Se poate observa că nanofirele sunt aliniat. Pentru probele crescute la 90 °C, se pot observa ZnO nanofire cu o gamă mai largă de diametre. Diametrele individuale ale acestor structuri sunt neuniforme, variind între 70 - 200 nm, în timp ce lungimea medie este de aproximativ ~ 3 μm. În Figura 4.9 se observă o influență a ratei de creștere pentru probele electrodepuse la 70°C până la 80°C și 90°C, chiar dacă densitatea curentului electric este cea mai mare pentru probele depuse la 70 °C. După cum se poate observa, tratamentul nu provoacă modificări semnificative, ceea ce este în conformitate cu rezultatele XRD. Cu toate acestea, după tratamentul HT post-creștere la 150 °C timp de 12 ore în vapori de apă sau abur, fațetele laterale devin mai netede.

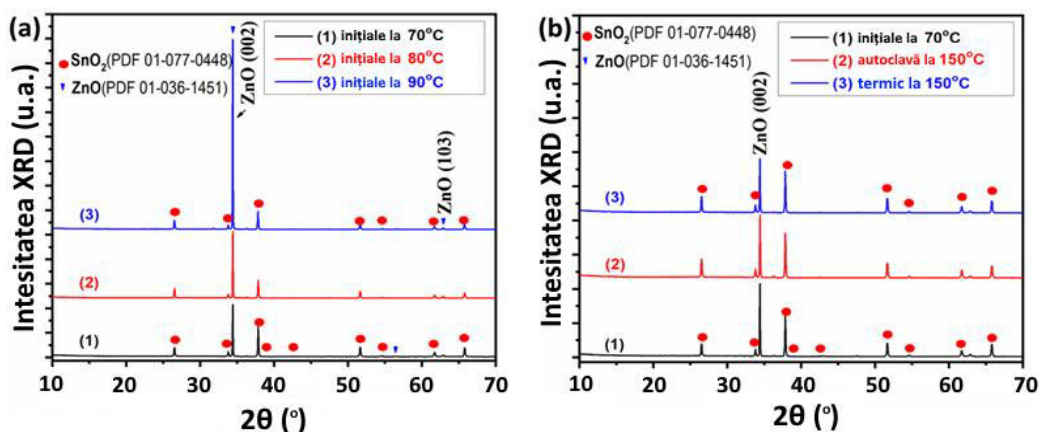
#### 4.2.2 Măsurările XRD

În figura 4.10a sunt prezentate spectrele XRD ale probelor de ZnO electrodepuse la 70, 80 și 90 °C, iar Figura 4.10b prezintă difractogramele XRD ale probelor de ZnO electrodepuse la 70 °C și tratate în vapori HT sau AUT și tratate convențional la 150 °C. Vârfurile care provin din substratul SnO<sub>2</sub> (conform PDF 01-077-0488 card 33) au fost marcate cu puncte roșii. Reflexia



detectată cu cea mai mare intensitate este la  $2\theta$  valori de  $34.43^\circ$ , care corespund planului rețelei (002). Alte reflecții cu intensitate semnificativ mai mică au fost detectate la  $31.8^\circ$ ,  $36.2^\circ$ ,  $47.5^\circ$ ,  $56.7^\circ$  și  $62.8^\circ$  corespunzătoare planurilor de rețea (100), (101), (102), (110) și (103). Respectiv rezultatele obținute indică că probele structurale ZnO cresc cu o direcție preferată (002), adică rețelele de nanofire au rețele cristaline excelente de aliniere a axei  $c$  pe suprafața mare a substratului FTO.

Din Figura 4.10b se poate observa că după tratamentul în autoclavă și tratamentul convențional la  $150^\circ\text{C}$  intensitatea vârfului corespunzător planului (002) rămâne cu o intensitate mai mare în comparație cu celelalte vârfuri de difracție, demonstrând că tratamentul termic post-creștere nu induce modificări de orientare ale nanofirului de ZnO în axa  $c$ . Lățimea completă la jumătatea maximă (FWHM) a vârfului (002) al rețelelor de oxid nanofire pe substrat FTO sunt  $0.1248^\circ$ ,  $0.0936^\circ$  și  $0.0930^\circ$  (vezi Figura 4.10b) pentru probele inițiale, după tratament termic și hidrotermal în autoclavă la  $150^\circ\text{C}$ , respectiv. Aceste valori scăzute ale lățimii FWHM indică o cristalinitate ridicată a materialului electrodepus chimic, chiar și la o temperatură mai scăzută de  $70^\circ\text{C}$ , care poate fi îmbunătățită în continuare prin tratament hidrotermal sau convențional în sobă [285].

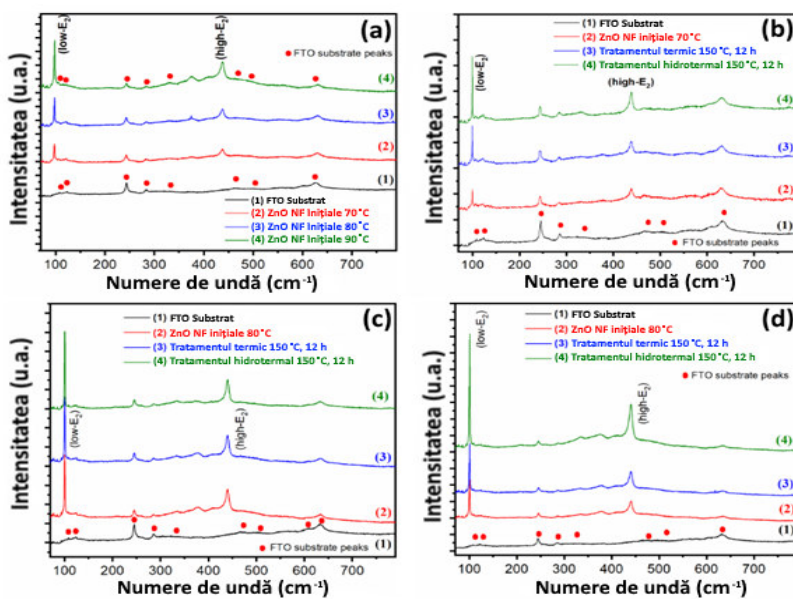


**Fig. 4.10.** Difractograme XRD ale ZnO nanofire electrodepuse chimic la: (a)  $70^\circ\text{C}$ ,  $80^\circ\text{C}$  și  $90^\circ\text{C}$ , (b) la  $70^\circ\text{C}$  și tratate la  $150^\circ\text{C}$  în aer și tratat hidrotermal-HT în autoclavă la  $150^\circ\text{C}$  în autoclavă cu vapori de  $\text{H}_2\text{O}$  în mediu.

#### 4.2.3 Măsurările Raman

În figura 4.11 sunt prezentate spectrele micro-Raman ale ZnO nanofire depuse pe FTO înregistrate la temperatura de cameră. Pentru toate probele este caracteristică, prezența vibrațiilor de mare intensitate la  $440$  și  $100\text{ cm}^{-1}$ , corespunzând modurilor  $E_{2\text{inalt}}$  și  $E_{2\text{jos}}$ , respectiv. Vârfulurile

largi marcate cu puncte roșii pot fi atribuite substratului FTO [285]. Prezența vârfului slab la 410  $\text{cm}^{-1}$  corespunde unui mod  $E_{1\text{TO}}$  [393]. Deoarece regulile de selecție Raman prevăd că modurile TO sunt interzise, prezența modului  $E_{1\text{TO}}$  poate sugera că nu toate structurile sunt orientate perpendicular pe substrat, iar în cazul luminii incidente este paralel cu axa  $c$  a nanofirului de ZnO [394]. Prin urmare, s-ar putea sugera că nanofirele de ZnO sunt cvasi orientate în raport cu axa  $c$ , ceea ce este în conformitate cu rezultatele anterioare SEM și XRD [394]. În Figura 4.11 se observă creșterea intensității modurilor  $E_{2\text{inalt}}$  și  $E_{2\text{jos}}$ , caracteristică rețelei de wurtzit, este cauzată de creșterea temperaturii de sinteză de la 70 la 90 °C. Figurile 4.11 (b-d) arată că tratamentele hidrotermale și tratamentul termic în sobă au ca rezultat creșterea suplimentară a intensității și ascuțirea modurilor  $E_{2\text{inalt}}$  și  $E_{2\text{jos}}$ . Mai mult decât atât, tratamentul hidrotermal are ca rezultat o cristalizare mai bună a probelor, adică este mai eficient în îmbunătățirea proprietăților optice [282,286,395]. Din figura 4.11 se poate observa, de asemenea, că intensitatea modurilor  $E_{2\text{inalt}}$  și  $E_{2\text{jos}}$  crește după tratamentul hidrotermal sau termic în sobă. Deci, în toate cazurile investigate, în dependență de temperatura de creștere, se poate indica o calitate crescută a cristalului a probelor tratate [282,286,395].

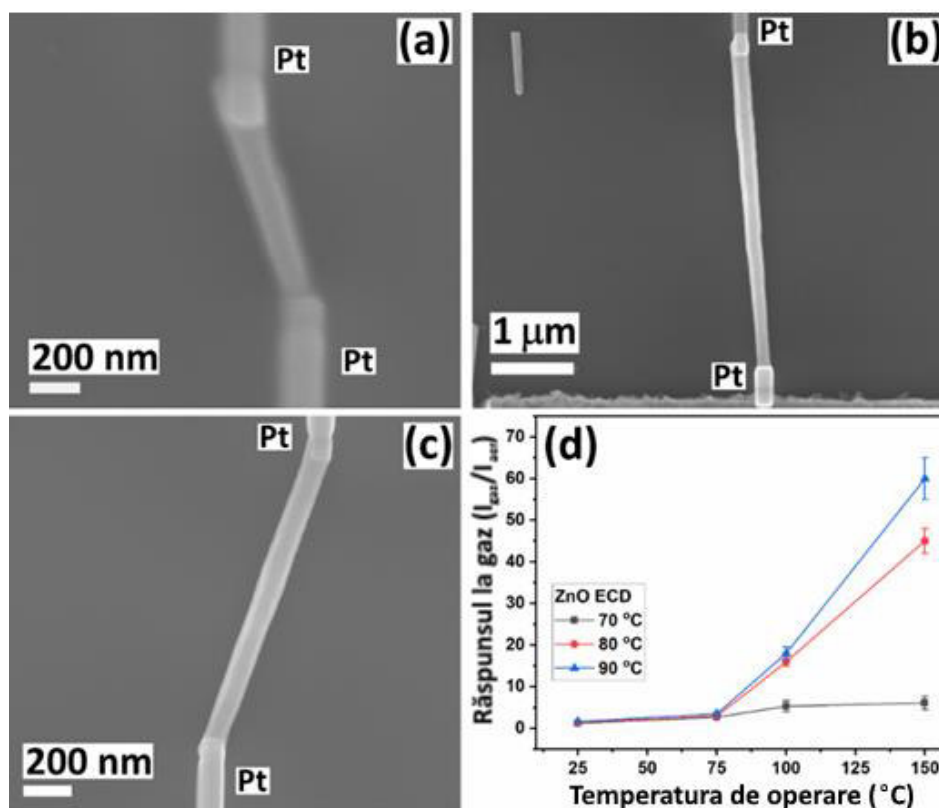


**Fig. 4.11.** Spectrele Raman pentru rețele de nanofire ZnO inițiale și tratate pe substrat FTO măsurate la temperatura camerei: (a) compararea probelor inițiale la diferite temperaturi 70 °C, 80 °C și 90 °C; (b) compararea probelor inițiale la 70 °C și supuse diferitelor tratamente post-creștere; (c) compararea probelor inițiale la 80 °C; și (d) compararea probelor crescute la 90 °C și supuse diferitelor tratamente post-creștere.

#### 4.2.4 Proprietățile senzor și mecanismul propus de detecție a gazului

Pentru a investiga proprietățile de detectare la temperatura de cameră ale nanofirelor ZnO electrodepusă la diferite temperaturi la gaze reducătoare, nanostructurile individuale au fost

integrate în dispozitive. Imaginile SEM ale nanofirelor de ZnO individuale depuse electrochimic la 70 °C, 80 °C și 90 °C au integrate pe un cip special proiectat sunt prezentate în Figura 4.12a-c [279]. Deoarece răspunsul la gaz depinde foarte mult de modificările lățimii regiunii de epuizare a electronilor pe suprafață a ZnO datorită proceselor de adsorbție/desorbție a speciilor gazoase/vapori, [396] utilizarea nanostructurilor cu diametru mai mic este crucială pentru fabricarea nanosenzorilor de gaz de înaltă performanță [396]. În cazul nostru, nanofirele de ZnO au fost integrate astfel ca să fie cu un diametru în același interval. Acest lucru este de o importanță majoră, deoarece valoarea diametrului structurii este unul dintre cei mai importanți parametri care determină proprietățile de detectare a gazelor ale dispozitivelor [3,279]. De asemenea, trebuie luată în considerare dependența sensibilității sensorului de diferite temperaturi ale soluției electrolitilor. După cum se poate observa din Figura 4.12a-c, raza modificărilor de-a lungul structurii nanosenzorului este de ordinul a aproximativ 85 până la 110 nm.



**Fig. 4.12.** Imagini SEM ale microdispozitivelor/senzorilor obținuți pe baza nanofirelor ZnO individuale sintetizate la: (a) 70 °C, (b) 80 °C și (c) 90 °C. (d) Răspunsul la 100 ppm de hidrogen față de temperatura de operare a acestor dispozitive.

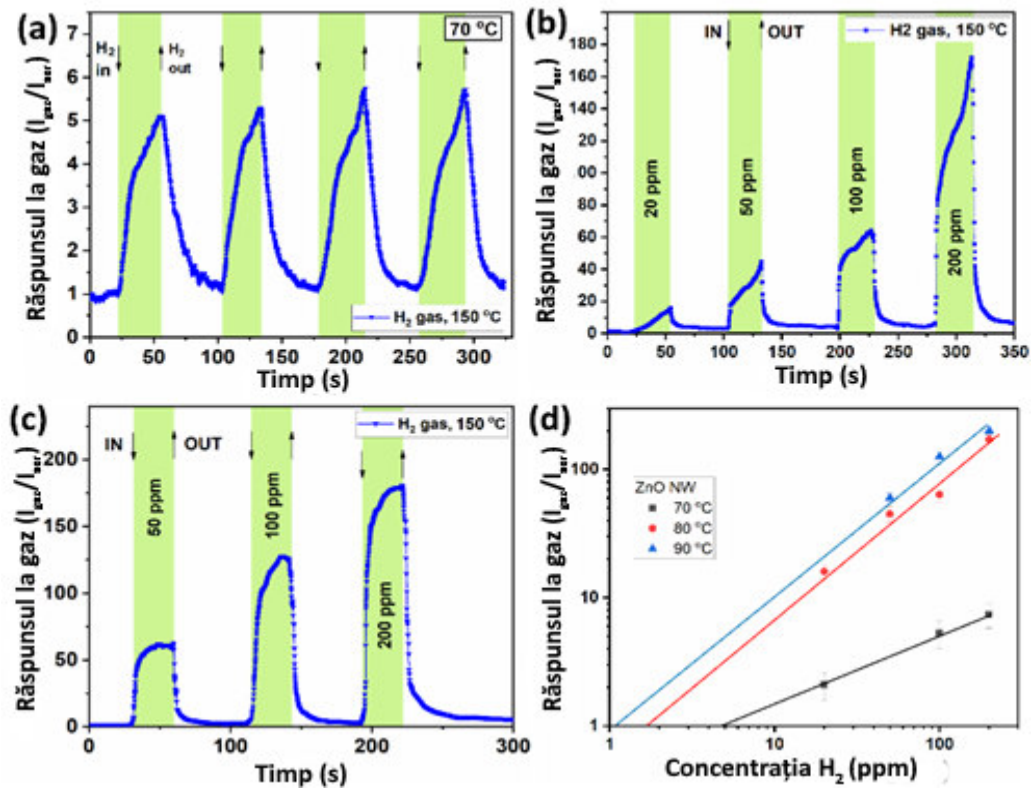
Performanțele de detectare a gazelor au fost măsurate la temperaturi de operare în intervalul 25 °C – 150 °C. Nu au fost aplicate temperaturi de operare mai mari pentru a preveni deteriorarea contactelor Pt/ZnO. Figura 4.12d prezintă răspuns la hidrogen în funcție de temperatura de operare a dispozitivelor la concentrația de 100 ppm. Conform datelor obținute,

răspunsul crește cu majorarea temperaturii de operare de la 25 °C la 150 °C. De asemenea, o creștere a temperaturii soluției de electrolit pentru creșterea ZnO de la 70 °C la 90 °C arată un răspuns mai mare. Cel mai mare răspuns de gaz de ~ 60 a fost obținut pentru nanofirul de ZnO crescut la 90 °C și măsurat la temperatura de operare de 150 °C.

În Figura 4.13 este prezentat răspunsul dinamic al nanofirului de ZnO individual, sintetizat la 70 °C testat la 150 °C la expuneri multiple de H<sub>2</sub> gaz cu 100 ppm. Astfel este demonstrată repetabilitate bună a nanosenzorilor fabricați. Abaterea standard reziduală a răspunsului la gaz pentru toate probele este limitată la valoarea de 10%. În figurile 4.13a și 4.13b este prezentat răspunsul dinamic la H<sub>2</sub> cu diferite concentrații la temperatura de operare de 150 °C pentru senzorul cu nanofir de ZnO individual sintetizat la 80 °C și la 90 °C. Se observă o recuperare completă a semnalului la linia de bază electrică de pornire după evacuarea gazului H<sub>2</sub> din camera de testare. Acest fapt este foarte important pentru aplicarea în timp real în monitorizarea concentrațiilor de hidrogen gazos. Timpul de răspuns și timpii de recuperare pentru detectarea a 100 ppm de H<sub>2</sub> gaz sunt de 26 s și 35 s pentru nanofirul crescut la 70 °C, 21 s și 20 s pentru nanofirul crescut la 80 °C, 17 s și 16 s pentru nanofirul crescut la 90 °C. Prin urmare, (figurile 4.11a-c) indică faptul că nanofirele crescute la temperaturi mai ridicate au o saturație mai rapidă a răspunsului la gaz și o recuperare mai rapidă a semnalului în comparație cu probele depuse electrochimic la temperatură mai scăzută.

Figura 4.13d prezintă valoarea răspunsului la gaz pentru nanofirele ZnO individuale electrodepute la 70 °C, 80 °C și 90 °C față de concentrația de hidrogen la 150 °C, demonstrând o dependență a legii puterii a răspunsului gazului de concentrația de hidrogen [39]. Criteriul  $I_{\text{gaz}}/I_{\text{aer}} > 1,2$  a fost utilizat pentru a determina limita inferioară de detecție (LDL) a nanosenzorului [3]. Pentru nanofirele obținute la 70°C, 80°C și 90°C, valoarea estimată a LDL este de ~5 ppm, ~1,8 ppm și ~1,1 ppm, respectiv. În ansamblu, rezultatele prezentate demonstrează că utilizarea nanofirelor de ZnO electrodepute la temperaturi mai ridicate, în special la 90°C, este preferabilă pentru fabricarea de nanosenzori de gaz cu performanțe mai mari. Inclusiv, răspunsul la gaz, timpul de răspuns/recuperare și cea mai mică limită de detecție au fost îmbunătățite.

În continuare, a fost investigată influența tratamentului termic convențional post-creștere în aer și a tratamentului hidrotermal în vapori de apă la 150°C timp de 12 ore asupra detectării gazului. S-au folosit nanofirele ZnO crescute la 80 °C. Figura 4.14a prezintă răspunsul la 100 ppm de H<sub>2</sub> gaz în funcție de temperatura de operare a nanofirelor ZnO individuale și tratate convențional sau folosind tratamentul în autoclavă.

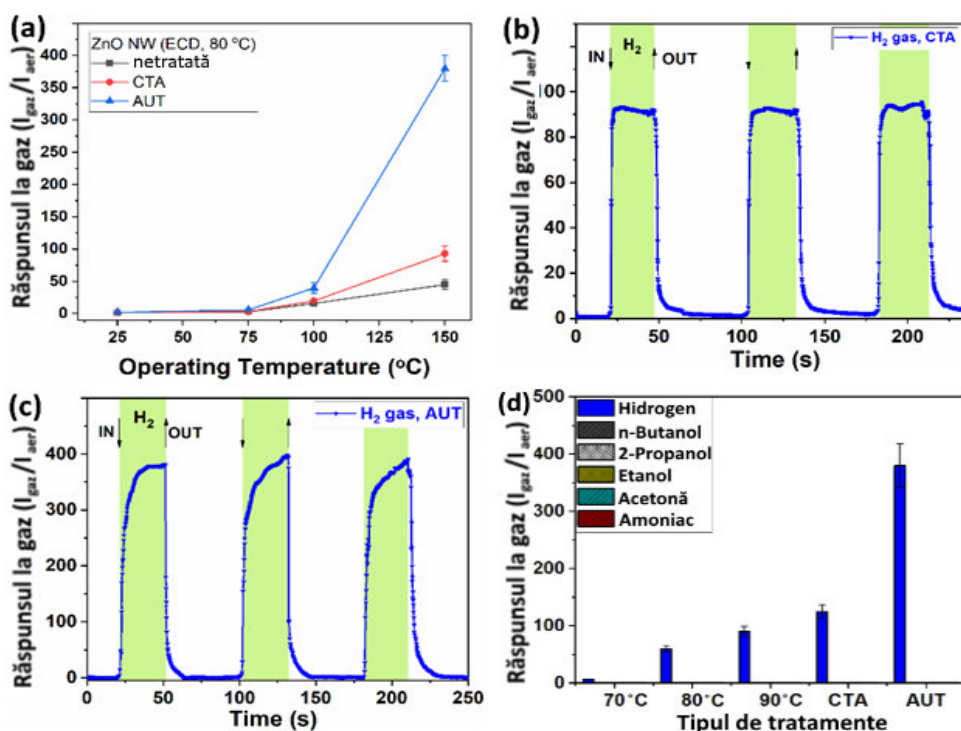


**Fig. 4.13. (a) Răspunsul dinamic al nanofirului de ZnO individual sintetizat la 70 °C la H<sub>2</sub> la temperatura de operare de 150 °C la expuneri multiple de H<sub>2</sub> gaz cu 100 ppm, precum și la diferite concentrații de hidrogen gazos pentru un singur nanofir de ZnO sintetizat la: (b) 80 °C și (c) 90 °C. (d) Dependența răspunsului nanofirelor de ZnO individuale sintetizate la 70 °C, 80 °C și 90 °C de concentrația gazului H<sub>2</sub> la 150 °C.**

Ambele tratamente post-creștere au condus la o îmbunătățire suplimentară a valorii răspunsului la gaz pentru nanofirele de ZnO depuse electrochimic. Cea mai mare creștere a răspunsului a fost obținută la proba prin tratamentul hidrotermal în abur de apă. La 150 °C, valoarea răspunsului la 100 ppm de H<sub>2</sub> este 45, 93 și 380 pentru nanofirul de ZnO tratat convențional și, respectiv, tratamentul hidrotermal. Tratamentul post-creștere nu afectează temperatura optimă de operare a probelor, prezentând însă cel mai mare răspuns la 150 °C.

Răspunsul dependent de timp la 150 °C până la 100 ppm de hidrogen gazos dintr-un singur nanofir de ZnO sintetizat la 80 °C prin metoda electrochimică și tratamentul convențional sau tratamentul hidrotermal este prezentat în figurile 4.14b și, respectiv, 4.14c, demonstrând repetabilitate excelentă și recuperarea totală a nanosenzorului. Răspunsurile și timpii de recuperare sunt de ~5 s și ~10 s pentru probele după tratamentul CTA și, respectiv, ~11 s și, respectiv, ~10 s pentru probele cu tratamentele hidrotermale. Pentru a verifica selectivitatea senzorilor, măsurătorile de detectare a gazului au fost efectuate la temperatura de operare de 150 °C la 100 ppm de amoniac, 2-propanol, butanol, acetonă, etanol și hidrogen (vezi Figura 4.14d).

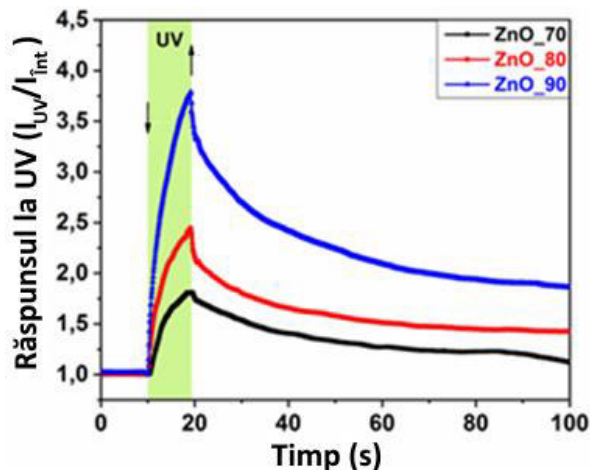
În toate cazurile, nu a fost găsită sensibilitate/răspuns detectabil la alți vapori, demonstrând selectivitatea ridicată a nanofirelor de ZnO față de gazul H<sub>2</sub>.



**Fig. 4.14. (a) Răspunsul față de temperatura de operare a nanofirelor individuale de ZnO sintetizate la 80 °C și tratate convențional sau tratate hidrotermal la 150 °C, 12 ore într-o autoclavă la 100 ppm de hidrogen gazos. Răspuns în modul dinamic la 150 °C față de 100 ppm de gaz H<sub>2</sub> a nanofirului ZnO sintetizat la 80 °C și tratat prin: (b) CTA sau (c) HT la 150 °C, 12 ore într-o autoclavă. (d) Răspunsul la gaz al dispozitivelor fabricate măsurat la 150 °C față de 100 ppm de diferite gaze și vapori (amoniac, n-butanol, 2-propanol, acetonă, etanol și hidrogen).**

De asemenea nanosenzorii fabricați au fost testați la iradierea UV, așa cum sa raportat anterior [397]. Figura 4.15 prezintă răspunsul UV al nanofirelor individuale crescute la 70, 80 și 90°C. Valoarea răspunsului UV a fost determinată folosind relația  $I_{UV}/I_{\text{întuneric}}$ , unde  $I_{UV}$  și  $I_{\text{întuneric}}$  este curentul electric sub iluminare UV și în întuneric. Răspunsul la iradierea UV al nanofirelor crescute la 70, 80 și 90°C este de ~1,80, ~2,7 și ~3,75. Prin urmare, cel mai mare răspuns a fost obținut pentru nanofirul crescut la 90°C. Analizând Figura 4.15, se poate observa că timpii de răspuns sunt mult mai scurți decât timpii de recuperare. Concluziile similare au fost raportate de Liu și colab., adică performanțe mai mari de detecție a UV ale nanofirelor de ZnO cu cristalinitate mai mare [398]. Cu toate acestea, în studiul tezei, acest lucru este demonstrat și

anume, pentru structurile individuale, unde nu este prezentă nicio influență a efectului de joncțiune nanofir-nanofir.



**Fig. 4.15. Răspunsul UV al nanofirelor individuale de ZnO crescute prin electrodepunere la 70 °C, 80 °C și 90 °C.**

Pentru nanostructurile individuale de oxizi semiconductori, mecanismul de detectare a gazului este asociat fenomenelor de suprafață [225,260]. Ca rezultat al raportului enorm suprafață-volum, adsorbția/desorbția moleculelor de gaz poate duce la modificări dramatice ale proprietăților electrice [3,396]. La expunerea probelor cu nanofire individuale de ZnO la aerul ambiant în intervalul de temperatură de la 25 la 150 °C, în principal speciile de oxigen sunt adsorbite la suprafață prin extragerea electronilor liberi din ZnO, după cum urmează: [225,399]



Această extracție va produce formarea unei regiuni de epuizare a electronilor (EDR) la suprafața nanofirelor de ZnO și la îngustarea canalului de conducere prin nanofir, adică o creștere a rezistenței dispozitivului [329]. Tendința observată de creștere a răspunsului la gaz cu creșterea temperaturii de operare poate fi discutată pe baza energiei termice înalte a moleculelor de H<sub>2</sub> și a reacției acestora cu oxigenul adsorbit, după cum urmează:



Acest fapt are ca rezultat o îngustare a regiunii de epuizare a electronilor EDR, ceea ce duce la scăderea rezistenței nanofirului de ZnO. Selectivitatea excelentă a nanofirelor de ZnO individuale la H<sub>2</sub> poate fi explicată pe baza prezenței Pt ca contacte [329]. Pd sau Pt, datorită proprietăților catalitice ridicate pentru legarea și disocierea moleculei de H<sub>2</sub>, sunt metale nobile

care, contribuie în mod semnificativ la o selectivitate sporită a răspunsului față de hidrogen [400].

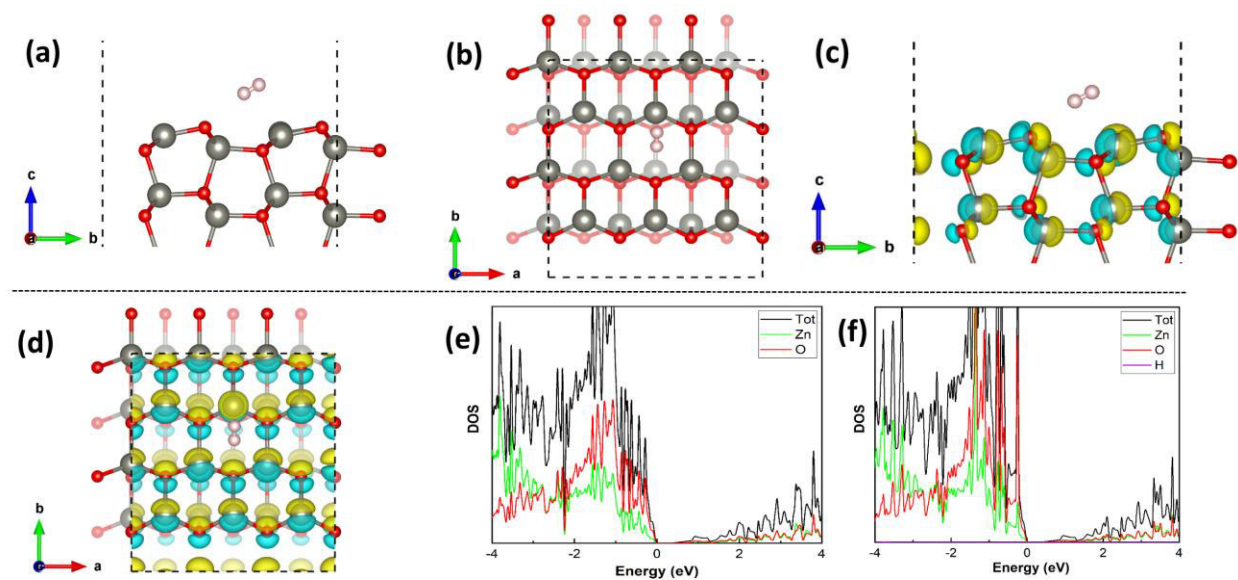
Nanofirele de ZnO integrate în senzor prezintă răspunsuri diferite la gaz, fiindcă au fost sintetizate la diferite și temperaturi prezintă practic același diametru al structurii. Din investigațiile asupra proprietăților structurale și optice, s-a constatat că temperatura mai mare a băii ECD poate duce la un nanomaterial cu o cristalinitate mai înaltă. Prin urmare, principala cauză a îmbunătățirii performanțelor de detectare a gazelor poate fi cristalinitatea mai mare a materialelor care are ca rezultat formarea de contacte cu o calitate superioară. De asemenea, s-a observat că tratamentul convențional și tratamentul hidrotermal poate duce la îmbunătățiri suplimentare ale proprietăților de detectare a gazului. Acest lucru poate fi explicat și printr-o cristalinitate îmbunătățită semnificativ [282], precum și printr-o scădere eficientă a concentrației ionilor de Cl, așa cum a fost demonstrat de rezultatele noastre și în lucrările anterioare [282,285,286]. De asemenea, așa cum au demonstrat și alte studii, dopajul nanofirelor de ZnO cu Cl poate duce la conducție metalică care ar putea afecta negativ proprietățile de detectare a gazelor ale dispozitivelor [275].

#### ***4.2.5 Calcule DFT pentru interacțiunea moleculei de gaz H<sub>2</sub> cu suprafețele ZnO (0001) și ZnO (10 $\bar{1}$ 0)***

Pentru a înțelege mai bine interacțiunea moleculei de gaz H<sub>2</sub> cu nanofirul de ZnO, au fost efectuate calcule DFT pe două suprafețe active de ZnO. Atât suprafețele polare terminate cu Zn (0001) cât și cele nepolare (10 $\bar{1}$ 0) au fost găsite suprafețe foarte active și studiate pe larg pentru detectarea gazelor și experimente catalitice [401]. Aici s-au făcut calcule pe ambele două suprafețe pentru a înțelege detectarea gazului H<sub>2</sub> pe nanofirul de ZnO. În primul rând, structura wurtzită în vrac modelată și parametrii rețelei calculați [ $a = b = 3.19571 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.14371 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ] (vezi Figura A4.1) s-au dovedit a se potrivi bine cu experimentele ( $a = b = 3.2490 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.2052 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ , and  $\gamma = 120^\circ$ ) [402]. Parametrii calculați ai rețelei în acest studiu sunt, de asemenea, în acord cu rezultatele anterioare calculate DFT ale lui Cook și colab. ( $a = b = 3.1959 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.1585 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ , and  $\gamma = 120^\circ$ ) [403].

Dipolul macroscopic al suprafeței polare (0001) a fost stins prin îndepărtarea unui atom de Zn de sus și a unui atom de oxigen din partea inferioară a suprafeței. Stratul superior al acestei suprafețe ZnO (0001) este format din 3 atomi de Zn și 4 O cu parametrii rețelei  $a = 6,51 \text{ \AA}$  și  $b=6,51 \text{ \AA}$ . Prin aceasta, au fost luate în considerare un total de 6 straturi atomice în modelul plăcii și cele patru straturi inferioare fixate la pozițiile lor de masă, în timp ce cele 2 straturi de sus au fost lăsate să se relaxeze.





**Fig. 4.16. Interacțiunea moleculei de hidrogen pe suprafața ZnO (0001) cu vederi laterale (a) și de sus (b). Graficul diferenței de densitate de încărcare a interacțiunii moleculei de H<sub>2</sub> pe suprafața ZnO (0001) cu vederi laterale (c) și de sus (d), unde culorile galben și albastru indică densitățile de sarcină pozitive și negative în (e/Bohr<sup>3</sup>). Densitatea stărilor pentru (e) suprafața ZnO (0001) și (f) a moleculei de H<sub>2</sub> pe ZnO (0001) [178]**

S-a observat că, după relaxarea suprafeței ZnO (0001), legătura Zn-O din straturile superioare se micșorează (lungimea legăturii Zn-O se modifică la 1,85 și 1,92 Å de la 1,88 și, respectiv, 1,94 Å) formând un aranjament de legătură mai puternic (Figura A4.1). Apoi, o moleculă de hidrogen a fost plasată închisă la toate locurile posibile de suprafață. Acesta arată că molecula de hidrogen se disociază de suprafață având o energie de adsorbție de -4,42 eV (a se vedea această valoare comparând figurile 4.16(a, b)). Această disociere spontană a moleculei de H<sub>2</sub> a fost găsită mai devreme pentru suprafețele dopate cu ZnO (0001) [404]. În continuare a fost efectuată analiza de sarcină Bader pentru a cuantifica transferul de sarcină. S-a observat că sarcina Bader de -0,06 este transferată la moleculă de la suprafață, ca rezultat al interacțiunii suprafață-moleculă, așa cum se arată în graficul diferenței de densitate a sarcinii din figurile 4.16 (c, d). Pentru a cuantifica în continuare modificările structurii electronice, a fost calculată densitatea electronică a stărilor (DOS). Rezultatele arată că există schimbări considerabile în stările benzii de valență și conducție ca rezultat al interacțiunii moleculei H<sub>2</sub> așa cum se arată în figurile 4.16 (e, f). Aici, energia Fermi se schimbă de la -2,735 eV pentru suprafața ZnO (0001) la -1,352 eV după adsorbția moleculei de H<sub>2</sub> pe această suprafață.

Pentru a studia interacțiunea moleculei de H<sub>2</sub> cu suprafața ZnO (10 $\bar{1}$ 0), a fost folosită structura recent modelată a suprafeței (10 $\bar{1}$ 0) o terminație cu suprafața (Figura A4.2). S-a

observat o energie de  $1.119 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$  prezentând mai multă stabilitate în comparație cu altele. Structura relaxată a suprafeței ( $10\bar{1}0$ ) este prezentată în Figura A4.1.

### 4.3 Modelul senzorului de gaz pe baza structurilor Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO, Au/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O și Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe

PSpice este un soft care poate modela comportamentul unui circuit care poate fi elaborat din dispozitive analogice sau digitale. La baza funcționării PSpicelui stă construirea sistemului de ecuații, ce sunt rezolvate prin diferite metode. Astfel cu ajutorul softului se poate de simulat o gamă largă de aplicații, de la cele mai simple amplificatoare până la dispozitive în componența cărora se pot integra senzorii de gaze.

În continuare este propusă metoda elaborării unui model a unui senzor folosind Pspice. În cazul dat vom utiliza modelul analitic care are la baza sa procesele fizice și unele date experimentale care au fost obținute în condiții de laborator. Pentru aceasta este necesar ca senzorul pe care dorim să-l simulăm să corespundă unor cerințe. Printre acestea putem să enumerăm următoarele cerințe: 1) Rezultatele care se vor obține în urma simulării trebuie să fie cât mai apropiate de cele experimentale; 2) Senzorul să aiba același număr de intrări și de ieșiri; 3) Să aibă un număr mic de restricții pentru utilizarea senzorului; 4) Să se folosească cele mai simple moduri de utilizare.

Se cunoaște ca senzorii de gaz pe bază de ZnO datorită faptului că ușor se pot elabora, utilizând metodele cost-eficiente, au o gamă largă de utilizare, printre care putem menționa și detectarea diferitor tipuri de gaze. La baza funcționării senzorului în timpul care pot detecta diferite scurgeri de gaz stau diferite specii de oxigen. Însă, oxigenul este acela care poate să afecteze unele procese, ca de exemplu: chemosorbția, sensibilitatea la gaz cât și înălțimea barierei de potențial. Astfel pentru cazul nostru pentru detectarea unei specii de gaz, care este determinată de procesele de chemosorbție pentru a ridica sensibilitatea și selectivitatea față de un gaz se pot folosi anumiți catalizatori. Conform modelelor de detectare a gazului care pot fi propuse moleculele 2-Propanol vor adsorbite la suprafața structurilor Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO. Astfel, conform datelor experimentale, în regim static ( $T=\text{const}$ ), conductibilitatea electrică a senzorului la interacțiunea cu vaporii de 2-Propanol va succeda următoare izotermă [292]:

$$G_s = G_0 + kC^r \quad (4.3)$$

unde C- concentrația gazului, G<sub>0</sub>- conductanța inițială, k- coeficientul sensibilității, iar r- exponentului legii puterii pentru oxizi.

Însă răspunsul senzorului depinde de temperatura de operare a dispozitivului. În acest caz ecuația (4.3) va fi următoare:

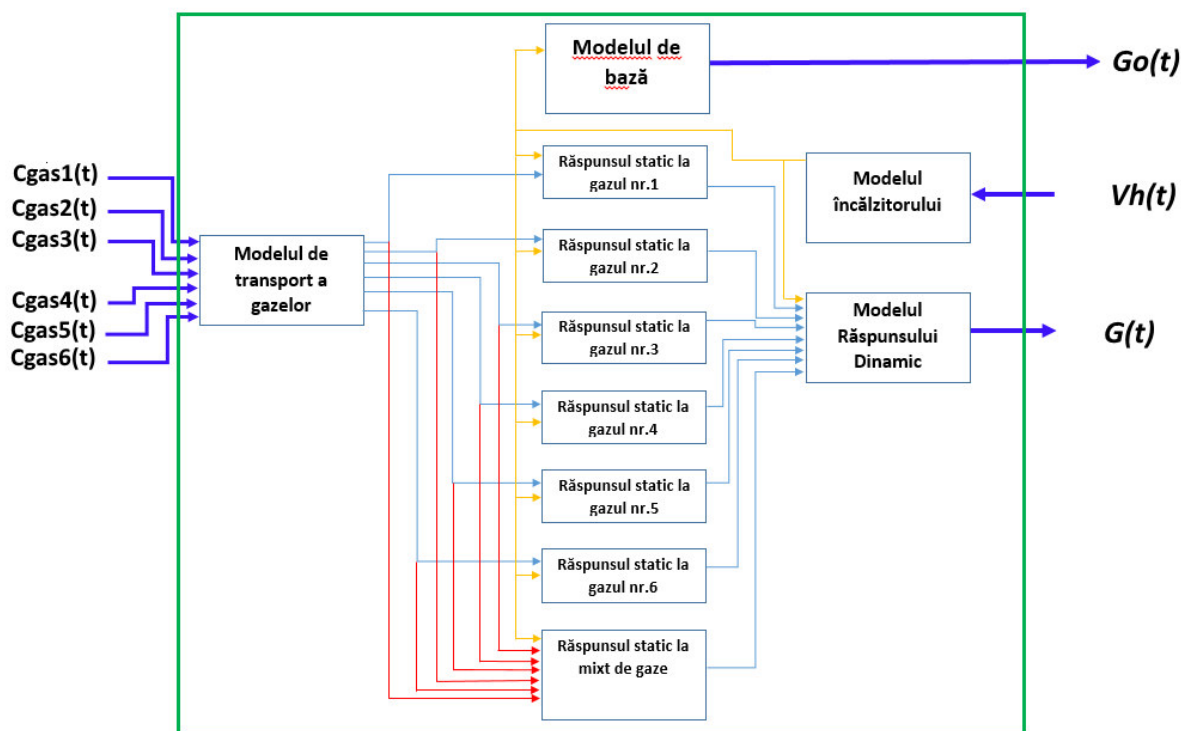
$$G_0 = G_{0T} \exp\left(-\frac{E_{A0}}{kT}\right) \quad (4.4)$$

unde  $k$ - constanta Boltzmann,  $T$ - temperatura absolută în grade Kelvini,  $E_a$ - energia de activare.

Modelarea senzorului se va face în așa fel ca acesta să funcționeze ca într-un sistem real. Dar, datorită faptului că este imposibil de a crea pulsuri ideale de gaz, la intrarea senzorului unde este blocul de intrare vom folosi un filtru trece-jos. Acest filtru este utilizat pentru a modifica forma pulsurilor de gaz, obținându-se forma experimentală. Modelul încălzitorului simulează elementul de încălzire și este folosit pentru a modifica temperatura de operare a senzorului. Astfel prin modificarea tensiunii încălzitorului va loc modificarea temperaturii de operare a senzorului și a dispozitivului cu o anumită întârziere care poate fi calculată folosind relația [292]:

$$T_{dispozitiv}(t) = T_{med.ambient} + \alpha \sqrt{1 + \beta V_h^2(t)} - 1 \quad (4.5)$$

unde  $\alpha$ ,  $\beta$  sunt coeficienții ce reflectă pierderile conductive a căldurii,  $V_h(t)$ - tensiunea modificată a încălzitorului,  $T_{dispozitiv}$ - temperatura de operare a dispozitivului.



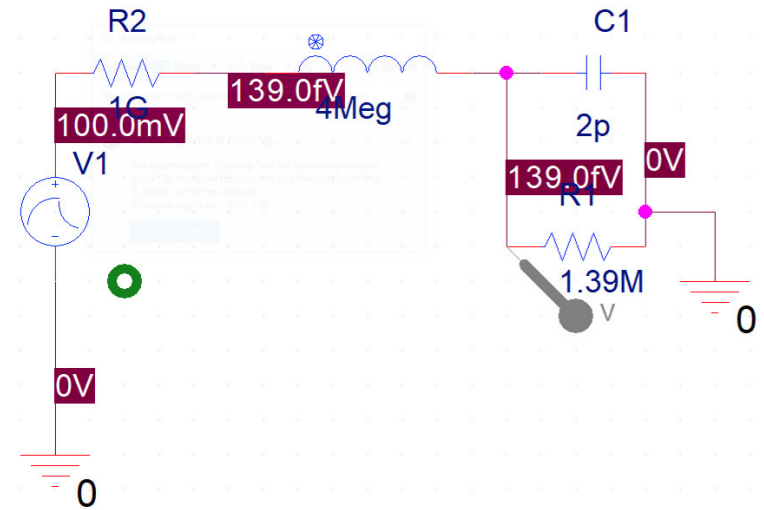
**Fig. 4.17. Schema bloc a modelului senzorului de gaz**

Schema dată este alcătuită din mai multe module:

- modulul de transport a gazului;
- modulul răspunsului static la gaz și la amestecul de gaze;
- modulul răspunsului dinamic a gazului;
- modulul încălzătorului;

- modulul de bază.

Pentru aceasta se va putea de elaborat următoarea schema pentru simulare.



**Fig. 4.18. Schema pentru simularea senzorului.**

Răspunsul gazului se va putea determina folosind următoarea ecuație:

$$G_s = G_{OT} e^{-\frac{E_{A0}}{KT}} + \left( k_{iT} e^{-\frac{E_{Ai}}{KT}} \right) C_i^{n_i KT}, i - \text{numarul gazului} \quad (4.6)$$

În urma simulării schemei prezentate în figura 4.18, au fost obținute următoarele rezultate care sunt prezentate în Anexa 4 (figura A4.2). În figura A4.2 s-a obținut răspunsul similar a valorilor curenților față de vaporii de 2-Propanol și Etanol. S-a observat că sunt valorile curenților obținute pentru 2-Propanol sunt mai mari față de Etanol, exact cum s-a obținut și în cazul măsurării în condiții de laborator.

#### 4.4 Concluzii la capitolul 4

1. Folosirea metodei SCS pentru obținerea peliculelor nanostructurate de ZnO, dopate cu impurități de Fe, urmată de pulverizarea cuprului metalic și a tratamentului termic a permis obținerea senzorilor selectivi la vaporii de etanol, care pot detecta cele mai mici concentrații de 1 ppm.
2. Structurile obținute în baza oxidului de cupru și oxidului de zinc permit detectarea compușilor din componența bateriilor electrice și au o selectivitate față de vaporii C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, unde s-a obținut răspunsul de ~ 10% la 300 °C;
3. Depunerea stratului de polimer PV a permis modificarea selectivității de la etanol la H<sub>2</sub> (~200% la 350 °C) a structurilor oxid de cupru peste ZnO:Fe și păstrează aceeași valoare a

răspunsului față de H<sub>2</sub> la umiditate înaltă, astfel obținându-se senzorii care pot detecta hidrogenul inclusiv în condiții de umiditate relativă înaltă;

4. Rezultatele obținute experimental demonstrează că tratamentul hidrotermal HT în vapori de apă-abur pentru nanofirele de ZnO este o metodă eficientă de a obține performanțe înalte a nanosenzorului în detectarea hidrogenului. La temperatura de operare de 150 °C a fost obținut răspunsul gazului de ~ 380 la concentrația de 100 ppm.

5. Modelul elaborat/propus în cadrul acestui studiu permite de a obține răspunsuri față de gaze în condiții de laborator. Astfel elaborarea unor modele ale senzorilor v-a permite de a anticipa răspunsurile față de vaporii de diferite gaze, dar și de a facilita integrarea acestora în dispozitive.

## CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

În urma efectuării cercetărilor propuse pentru detectarea compușilor organici volatili, vaporilor electrolitilor din bateriile electrice și  $H_2$  au fost obținute diferite structuri care pot detecta acești compuși. Astfel în baza rezultatelor obținute se pot formula următoarele concluzii generale:

1. Structurile pe baza  $Au/Al_2O_3/ZnO$  obținute prin combinarea metodele SCS și ALD au permis de a obține senzori selectivi față de vaporii de 2-propanol stabili în timp mai mult de 2 ani, unde se demonstrează ca răspunsul față de 2-propanol rămâne neschimbat [300].

2. Structurile  $Au/Al_2O_3/ZnO$  obținute prin combinarea metodelor SCS și ALD, însă folosind diferite temperaturi și durate ale tratamentului termic a permis de a obține noi senzori stabili în timp care vor permite detectarea componentelor din bateriile electrice, de LIB. Astfel s-au obținut senzori selectivi față de vapori  $C_3H_6O_2$ , cel mai mare răspuns fiind arătat pentru structura cu o grosime a stratului de  $Al_2O_3$  de 10 nm [174].

3. Structurile de  $Au/CuO/Cu_2O$  cu grosimea de 10 nm, care au fost obținute utilizând tratamentul termic la  $420\text{ }^\circ\text{C}$  timp de 30 minute peste  $ZnO:Fe$ , în urma căreia a fost obținută structura  $Au/CuO/Cu_2O/ZnO:Fe$  sunt selective la vaporii de etanol cu cel mai mare răspuns de 325% la temperaturi de operare de  $300\text{ }^\circ\text{C}$  -  $350\text{ }^\circ\text{C}$  [13].

4. Depunerea statului de polimer PV deasupra structurilor  $Au/CuO/Cu_2O/ZnO:Fe$  a permis de a obține o schimbare a selectivității de la vapori de etanol la hidrogen gazos, precum și o influență redusă a umidității relative ridicate asupra răspunsului senzorului [13].

5. Structurile obținute prin pulverizarea cuprului metalic și urmate de tratamentul termic în sobă  $CuO/Cu_2O$  pot detecta vaporii  $LP(LiPF_6)$  la temperaturi mici de operare, iar prin depunerea unui strat ultrasubțire de  $TiO_2$ , au fost obținute structuri selective față de compusul  $C_4H_{10}O_2$  chiar și la concentrația de 1 ppm [208].

6. A fost demonstrat că tratamentul în vapori de apă/aburi este o metodă eficientă pentru majorarea răspunsului nanofirelor individuale de  $ZnO$ , pentru detectarea vaporilor de  $H_2$ , la cele mai mici concentrații cu cei mai mici timpi de răspuns și recuperare [178].

7. Elaborarea modelelor senzorilor vor permite de a aproxima unele măsuratori care pot fi obținute în urma testării la gaz a diferitor structuri din diferiți semiconductori.

În urma analizei rezultatelor obținute pot fi formulate următoarele recomandări:

1. Se recomandă folosirea structurilor  $Au/Al_2O_3/ZnO$  cu grosimea stratului de  $Al_2O_3$  de 15 nm pentru detectarea în timp a vaporilor de 2-propanol.

2. Se recomandă folosirea structurilor  $Au/Al_2O_3/ZnO$  cu grosimea stratului de  $Al_2O_3$  de 10 nm pentru detectarea vaporilor  $C_3H_6O_2$  din componența bateriilor electrice.

3. Pentru detectarea hidrogenului la umidități înalte se recomandă de a folosi structurile Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO acoperite cu un strat subțire de polimer PV.
4. Se recomandă de folosirea structurilor Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O pentru detectarea vaporilor LiPF<sub>6</sub> din componența bateriilor electrice, iar a structurilor Au/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O pentru detectarea celor mai mici concentrații a vaporilor de C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>.
5. Se recomandă de a folosi nanofirele individuale de ZnO pentru a detecta rapid cele mai mici concentrații de hidrogen.
6. Se recomandă de a utiliza PSpice pentru a elabora unele modele pentru senzorii de gaz.

## BIBLIOGRAFIE

1. CHEN, J., LI, G., HE, Z., AN, T. Adsorption and Degradation of Model Volatile Organic Compounds by a Combined Titania–Montmorillonite–Silica Photocatalyst. In: *J. Hazard. Mater.* 2011, 190, pp. 416–423, ISSN 03043894.
2. WANG, D., YU, H., SHAO, X., YU, H., NIE, L. Direct and Potential Risk Assessment of Exposure to Volatile Organic Compounds for Primary Receptor Associated with Solvent Consumption. In: *Environ. Pollut.* 2018, 233, pp. 501–509, ISSN 1873-6424 (Electronic).
3. LUPAN, O., POSTICA, V., WOLFF, N., POLONSKYI, O., DUPPEL, V., KAIKAS, V., LAZARI, E., ABABII, N., FAUPEL, F., KIENLE, L., et al. Localized Synthesis of Iron Oxide Nanowires and Fabrication of High Performance Nanosensors Based on a Single Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanowire. In: *Small* 2017, 13, pp. 1602868, ISSN 16136810.
4. U. S. Department of Energy Alternative Fuels Data Center Available online: <https://afdc.energy.gov/fuels/>.
5. SHIMOUCHI, A., NOSE, K., MIZUKAMI, T., CHE, D.-C., SHIRAI, M. Molecular Hydrogen Consumption in the Human Body During the Inhalation of Hydrogen Gas. In Proceedings of the Oxygen Transport to Tissue XXXV; Van Huffel, S., Naulaers, G., Caicedo, A., Bruley, D.F., Harrison, D.K., Eds.; Springer New York: New York, NY, 2013; pp. 315–321.
6. MAITY, A., MAJUMDER, S.B. NO<sub>2</sub> Sensing and Selectivity Characteristics of Tungsten Oxide Thin Films. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2015, 206, pp. 423–429, ISSN 0925-4005.
7. VLACHOS, D.S., SKAFIDAS, P.D., AVARITSIOTIS, J.N. The Effect of Humidity on Tin-Oxide Thick-Film Gas Sensors in the Presence of Reducing and Combustible Gases. In: *Sensors Actuators B Chem.* 1995, 25, pp. 491–494, ISSN 0925-4005.
8. MARICHY, C., PINNA, N. Atomic Layer Deposition to Materials for Gas Sensing Applications. In: *Adv. Mater. Interfaces* 2016, 3, pp. 1600335, ISSN 21967350.
9. YUE, Q., SHAO, Z., CHANG, S., LI, J. Adsorption of Gas Molecules on Monolayer MoS<sub>2</sub> and Effect of Applied Electric Field. In: *Nanoscale Res. Lett.* 2013, 8, pp. 425, ISSN 1556-276X.
10. BAI, J., ZHAO, C., GONG, H., WANG, Q., HUANG, B., SUN, G., WANG, Y., ZHOU, J., XIE, E., WANG, F. Debye-Length Controlled Gas Sensing Performances in NiO@ZnO p-n Junctional Core–Shell Nanotubes. In: *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2019, 52, pp. 285103, ISSN 0022-3727.
11. HOPPE, M., ABABII, N., POSTICA, V., LUPAN, O., POLONSKYI, O., SCHÜTT, F., KAPS, S., SUKHODUB, L.F., SONTEA, V., STRUNSKUS, T., et al. (CuO-Cu<sub>2</sub>O)/ZnO:Al Heterojunctions for Volatile Organic Compound Detection. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2018, 255, pp. 1362–1375, ISSN 09254005.
12. ABABII, N., HOPPE, M., SHREE, S., VAHL, A., ULFA, M., PAUPOURÉ, T., VIANA, B., CRETU, V., MAGARIU, N., POSTICA, V., et al. Effect of Noble Metal Functionalization and Film Thickness on Sensing Properties of Sprayed TiO<sub>2</sub> Ultra-Thin Films. In: *Sensors Actuators, A Phys.* 2019, 293, pp. 242–258, ISSN 09244247.
13. SCHRÖDER, S., ABABII, N., LUPAN, O., DREWES, J., MAGARIU, N., KRÜGER, H., STRUNSKUS, T., ADELUNG, R., HANSEN, S., FAUPEL, F. Sensing Performance of CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe Heterostructure Coated with Thermally Stable Ultrathin Hydrophobic PV3D3 Polymer Layer for Battery Application. In: *Mater. Today Chem.* 2022, 23, pp. 100642, ISSN 24685194.
14. LUPAN, O., ABABII, N., SANTOS-CARBALLAL, D., TERASA, M.I., MAGARIU, N., ZAPPA, D., COMINI, E., PAUPOURÉ, T., SIEBERT, L., FAUPEL, F., et al. Tailoring the Selectivity of Ultralow-Power Heterojunction Gas Sensors by Noble Metal Nanoparticle Functionalization. In: *Nano Energy* 2021, 88, pp. 106241, ISSN 2211-2855.
15. LUPAN, O., POSTICA, V., HOPPE, M., WOLFF, N., POLONSKYI, O., PAUPOURÉ, T.,



- VIANA, B., MAJÉRUS, O., KIENLE, L., FAUPEL, F., et al. PdO/PdO<sub>2</sub> Functionalized ZnO:Pd Films for Lower Operating Temperature H<sub>2</sub> Gas Sensing. In: *Nanoscale* 2018, 10, pp. 14107–14127, ISSN 2040-3364.
16. SCHRÖDER, S., ABABII, N., BRÎNZĂ, M., MAGARIU, N., ZIMOCH, L., BODDULURI, M.T., STRUNSKUS, T., ADELUNG, R., FAUPEL, F., LUPAN, O. Tuning the Selectivity of Metal Oxide Gas Sensors with Vapor Phase Deposited Ultrathin Polymer Thin Films. In: *Polymers (Basel)*. 2023, 15, pp. 524, ISSN 2073-4360.
  17. MARTINS, L.S., GUIMARÃES, L.F., BOTELHO JUNIOR, A.B., TENÓRIO, J.A.S., ESPINOSA, D.C.R. Electric Car Battery: An Overview on Global Demand, Recycling and Future Approaches towards Sustainability. In: *J. Environ. Manage.* 2021, 295, pp. 113091, ISSN 0301-4797.
  18. LIN, T., LV, X., HU, Z., XU, A., FENG, C. Semiconductor Metal Oxides as Chemoresistive Sensors for Detecting Volatile Organic Compounds. In: *Sensors (Switzerland)* 2019, 19, pp. 233, ISSN 14248220.
  19. ZAPPA, D., GALSTYAN, V., KAUR, N., MUNASINGHE ARACHCHIGE, H.M.M., SISMAN, O., COMINI, E. “Metal Oxide -Based Heterostructures for Gas Sensors”- A Review. In: *Anal. Chim. Acta* 2018, 1039, pp. 1–23, ISSN 18734324.
  20. LI, T., ZENG, W., WANG, Z. Quasi-One-Dimensional Metal-Oxide-Based Heterostructural Gas-Sensing Materials: A Review. In: *Sensors Actuators, B Chem.* 2015, 221, pp. 1570–1585, ISSN 09254005.
  21. CHOI, S.J., KIM, I.D. Recent Developments in 2D Nanomaterials for Chemiresistive-Type Gas Sensors. In: *Electron. Mater. Lett.* 2018, 14, pp. 221–260, ISSN 20936788.
  22. HUANG, J., WU, Y., GU, C., ZHAI, M., YU, K., YANG, M., LIU, J. Large-Scale Synthesis of Flowerlike ZnO Nanostructure by a Simple Chemical Solution Route and Its Gas-Sensing Property. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2010, 146, pp. 206–212, ISSN 09254005.
  23. KAWAMURA, K., VESTERGAARD, M., ISHIYAMA, M., NAGATANI, N., HASHIBA, T., TAMIYA, E. Development of a Novel Hand-Held Toluene Gas Sensor: Possible Use in the Prevention and Control of Sick Building Syndrome. In: *Measurement* 2006, 39, pp. 490–496, ISSN 0263-2241.
  24. TEIXEIRA, L.S.G., LEÃO, E.S., DANTAS, A.F., PINHEIRO, H.L.C., COSTA, A.C.S., DE ANDRADE, J.B. Determination of Formaldehyde in Brazilian Alcohol Fuels by Flow-Injection Solid Phase Spectrophotometry. In: *Talanta* 2004, 64, pp. 711–715, ISSN 0039-9140.
  25. WANG, H., NIE, L., LI, J., WANG, Y., WANG, G., WANG, J., HAO, Z. Characterization and Assessment of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emissions from Typical Industries. In: *Chinese Sci. Bull.* 2013, 58, pp. 724–730, ISSN 1861-9541.
  26. BARTZIS, J., WOLKOFF, P., STRANGER, M., EFTHIMIOU, G., TOLIS, E.I., MAES, F., NØRGAARD, A.W., VENTURA, G., KALIMERI, K.K., GOELEN, E., et al. On Organic Emissions Testing from Indoor Consumer Products’ Use. In: *J. Hazard. Mater.* 2015, 285, pp. 37–45, ISSN 0304-3894.
  27. KUMAR, P., DEEP, A., KIM, K.-H., BROWN, R.J.C. Coordination Polymers: Opportunities and Challenges for Monitoring Volatile Organic Compounds. In: *Prog. Polym. Sci.* 2015, 45, pp. 102–118, ISSN 0079-6700.
  28. LEIDINGER, M., SAUERWALD, T., CONRAD, T., REIMRINGER, W., VENTURA, G., SCHÜTZE, A. Selective Detection of Hazardous Indoor VOCs Using Metal Oxide Gas Sensors. In: *Procedia Eng.* 2014, 87, pp. 1449–1452, ISSN 1877-7058.
  29. <https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/06/mono93.pdf> WHO, World Health Organization (WHO). IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Available online: <https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/06/mono93.pdf>.
  30. ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological

- Profile for Trichloroethylene.
31. EPA, United States Environmental Protection Agency (EPA). Initial List of Hazardous Air Pollutants with Modifications.
  32. LAMPLUGH, A., HARRIES, M., XIANG, F., TRINH, J., HECOBIAN, A., MONTOYA, L.D. Occupational Exposure to Volatile Organic Compounds and Health Risks in Colorado Nail Salons. In: *Environ. Pollut.* 2019, 249, pp. 518–526, ISSN 0269-7491.
  33. MORETTI, E.C. Reduce VOC and HAP Emissions. In: *Chem. Eng. Prog.* 2002, 98, pp. 30–40.
  34. KOŁODZIEJ, A., ŁOJEWSKA, J. Optimization of Structured Catalyst Carriers for VOC Combustion. In: *Catal. Today* 2005, 105, pp. 378–384, ISSN 0920-5861.
  35. IRANPOUR, R., COX, H.H.J., DESHUSSES, M.A., SCHROEDER, E.D. Literature Review of Air Pollution Control Biofilters and Biotrickling Filters for Odor and Volatile Organic Compound Removal. In: *Environ. Prog.* 2005, 24, pp. 254–267, ISSN 0278-4491.
  36. SANTOS, S., JONES, K., ABDUL, R., BOSWELL, J., PACA, J. Treatment of Wet Process Hardboard Plant VOC Emissions by a Pilot Scale Biological System. In: *Biochem. Eng. J.* 2007, 37, pp. 261–270, ISSN 1369-703X.
  37. LUPAN, O., ABABII, N., MISHRA, A.K., BODDULURI, M.T., MAGARIU, N., VAHL, A., KRÜGER, H., WAGNER, B., FAUPEL, F., ADELUNG, R., et al. Heterostructure-Based Devices with Enhanced Humidity Stability for H<sub>2</sub> Gas Sensing Applications in Breath Tests and Portable Batteries. In: *Sensors Actuators, A Phys.* 2021, 329, pp. 112804, ISSN 09244247.
  38. GALSTYAN, V., KAUR, N., ZAPPA, D., NÚÑEZ-CARMONA, E., SBERVEGLIERI, V., COMINI, E. Chemical Gas Sensors Studied at SENSOR Lab, Brescia (Italy): From Conventional to Energy-Efficient and Biocompatible Composite Structures. In: *Sensors (Switzerland)* 2020, 20, pp. 579, ISSN 14248220.
  39. CRETU, V., POSTICA, V., MISHRA, A.K., HOPPE, M., TIGINYANU, I., MISHRA, Y.K., CHOW, L., DE LEEUW, N.H., ADELUNG, R., LUPAN, O. Synthesis, Characterization and DFT Studies of Zinc-Doped Copper Oxide Nanocrystals for Gas Sensing Applications. In: *J. Mater. Chem. A* 2016, 4, pp. 6527–6539, ISSN 20507496.
  40. LUPAN, C., KHALEDIALIDUSTI, R., MISHRA, A.K., POSTICA, V., TERASA, M.-I., MAGARIU, N., PAUपोर्टÉ, T., VIANA, B., DREWES, J., VAHL, A., et al. Pd-Functionalized ZnO:Eu Columnar Films for Room-Temperature Hydrogen Gas Sensing: A Combined Experimental and Computational Approach. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, 12, pp. 24951–24964, ISSN 1944-8244.
  41. HÜBNER, M., SIMION, C.E., TOMESCU-STĂNOIU, A., POKHREL, S., BÂRSAN, N., WEIMAR, U. Influence of Humidity on CO Sensing with P-Type CuO Thick Film Gas Sensors. In: *Sensors Actuators, B Chem.* 2011, 153, pp. 347–353, ISSN 09254005.
  42. MEI, L., DENG, J., YIN, X., ZHANG, M., LI, Q., ZHANG, E., XU, Z., CHEN, L., WANG, T. Ultrasensitive Ethanol Sensor Based on 3D Aloe-like SnO<sub>2</sub>. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2012, 166–167, pp. 7–11, ISSN 0925-4005.
  43. KHOANG, N.D., TRUNG, D.D., VAN DUY, N., HOA, N.D., VAN HIEU, N. Design of SnO<sub>2</sub>/ZnO Hierarchical Nanostructures for Enhanced Ethanol Gas-Sensing Performance. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2012, 174, pp. 594–601, ISSN 0925-4005.
  44. LIU, S., XIE, M., LI, Y., GUO, X., JI, W., DING, W., AU, C. Novel Sea Urchin-like Hollow Core–Shell SnO<sub>2</sub> Superstructures: Facile Synthesis and Excellent Ethanol Sensing Performance. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2010, 151, pp. 229–235, ISSN 0925-4005.
  45. ZHANG, Y.-B., YIN, J., LI, L., ZHANG, L.-X., BIE, L.-J. Enhanced Ethanol Gas-Sensing Properties of Flower-like p-CuO/n-ZnO Heterojunction Nanorods. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2014, 202, pp. 500–507, ISSN 0925-4005.
  46. RIGHETTONI, M., TRICOLI, A., PRATSINIS, S.E. Si:WO<sub>3</sub> Sensors for Highly Selective Detection of Acetone for Easy Diagnosis of Diabetes by Breath Analysis. In: *Anal. Chem.* 2010, 82, pp. 3581–3587, ISSN 0003-2700.

47. KIM, S., PARK, S., PARK, S., LEE, C. Acetone Sensing of Au and Pd-Decorated WO<sub>3</sub> Nanorod Sensors. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2015, 209, pp. 180–185, ISSN 09254005.
48. CHUNG, P.-R., TZENG, C.-T., KE, M.-T., LEE, C.-Y. Formaldehyde Gas Sensors: A Review. In: *Sensors* 2013, 13, pp. 4468–4484, ISSN 1424-8220.
49. ZHANG, H., SONG, P., HAN, D., WANG, Q. Synthesis and Formaldehyde Sensing Performance of LaFeO<sub>3</sub> Hollow Nanospheres. In: *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures* 2014, 63, pp. 21–26, ISSN 1386-9477.
50. HAN, N., WU, X., ZHANG, D., SHEN, G., LIU, H., CHEN, Y. CdO Activated Sn-Doped ZnO for Highly Sensitive, Selective and Stable Formaldehyde Sensor. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2011, 152, pp. 324–329, ISSN 09254005.
51. PENG, L., ZHAI, J., WANG, D., ZHANG, Y., WANG, P., ZHAO, Q., XIE, T. Size- and Photoelectric Characteristics-Dependent Formaldehyde Sensitivity of ZnO Irradiated with UV Light. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2010, 148, pp. 66–73, ISSN 0925-4005.
52. CASTRO-HURTADO, I., HERRÁN, J., MANDAYO, G.G., CASTAÑO, E. Studies of Influence of Structural Properties and Thickness of NiO Thin Films on Formaldehyde Detection. In: *Thin Solid Films* 2011, 520, pp. 947–952, ISSN 00406090.
53. DENG, L., DING, X., ZENG, D., TIAN, S., LI, H., XIE, C. Visible-Light Activate Mesoporous WO<sub>3</sub> Sensors with Enhanced Formaldehyde-Sensing Property at Room Temperature. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2012, 163, pp. 260–266, ISSN 09254005.
54. LOU, Z., DENG, J., WANG, L., WANG, L., FEI, T., ZHANG, T. Toluene and Ethanol Sensing Performances of Pristine and PdO-Decorated Flower-like ZnO Structures. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2013, 176, pp. 323–329, ISSN 0925-4005.
55. ZENG, Y., ZHANG, T., WANG, L., KANG, M., FAN, H., WANG, R., HE, Y. Enhanced Toluene Sensing Characteristics of TiO<sub>2</sub>-Doped Flowerlike ZnO Nanostructures. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2009, 140, pp. 73–78, ISSN 0925-4005.
56. LIU, S., WANG, Z., ZHAO, H., FEI, T., ZHANG, T. Ordered Mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for High-Performance Toluene Sensing. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2014, 197, pp. 342–349, ISSN 0925-4005.
57. HAN, D., SONG, P., ZHANG, S., ZHANG, H., XU, Q., WANG, Q. Enhanced Methanol Gas-Sensing Performance of Ce-Doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Porous Nanospheres Prepared by Hydrothermal Method. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2015, 216, pp. 488–496, ISSN 0925-4005.
58. YANG, H.M., MA, S.Y., YANG, G.J., JIN, W.X., WANG, T.T., JIANG, X.H., LI, W.Q. High Sensitive and Low Concentration Detection of Methanol by a Gas Sensor Based on One-Step Synthesis  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hollow Spheres. In: *Mater. Lett.* 2016, 169, pp. 73–76, ISSN 0167-577X.
59. QIN, J., CUI, Z., YANG, X., ZHU, S., LI, Z., LIANG, Y. Three-Dimensionally Ordered Macroporous La<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> as High Performance Gas Sensor to Methanol. In: *J. Alloys Compd.* 2015, 635, pp. 194–202, ISSN 0925-8388.
60. ZHANG, L., ZHAO, J., ZHENG, J., LI, L., ZHU, Z. Hydrothermal Synthesis of Hierarchical Nanoparticle-Decorated ZnO Microdisks and the Structure-Enhanced Acetylene Sensing Properties at High Temperatures. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2011, 158, pp. 144–150, ISSN 0925-4005.
61. TAMA EKONG, N., LIEWHIRAN, C., WISITSORAAT, A., PHANICHPHANT, S. Acetylene Sensor Based on Pt/ZnO Thick Films as Prepared by Flame Spray Pyrolysis. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2011, 152, pp. 155–161, ISSN 0925-4005.
62. IFTEKHAR UDDIN, A.S.M., PHAN, D.-T., CHUNG, G.-S. Low Temperature Acetylene Gas Sensor Based on Ag Nanoparticles-Loaded ZnO-Reduced Graphene Oxide Hybrid. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2015, 207, pp. 362–369, ISSN 0925-4005.
63. UDDIN, A.S.M.I., CHUNG, G.-S. Synthesis of Highly Dispersed ZnO Nanoparticles on Graphene Surface and Their Acetylene Sensing Properties. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2014, 205, pp. 338–344, ISSN 0925-4005.

64. ZHU, B.L., XIE, C.S., WANG, W.Y., HUANG, K.J., HU, J.H. Improvement in Gas Sensitivity of ZnO Thick Film to Volatile Organic Compounds (VOCs) by Adding TiO<sub>2</sub>. In: *Mater. Lett.* 2004, 58, pp. 624–629, ISSN 0167-577X.
65. WANG, L., ZHANG, R., ZHOU, T., LOU, Z., DENG, J., ZHANG, T. Concave Cu<sub>2</sub>O Octahedral Nanoparticles as an Advanced Sensing Material for Benzene (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) and Nitrogen Dioxide (NO<sub>2</sub>) Detection. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2016, 223, pp. 311–317, ISSN 0925-4005.
66. VAISHNAV, V.S., PATEL, S.G., PANCHAL, J.N. Development of ITO Thin Film Sensor for Detection of Benzene. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2015, 206, pp. 381–388, ISSN 0925-4005.
67. GAO, X., YANG, C., XIAO, F., ZHU, Y., WANG, J., SU, X. WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O Nanoplates: Hydrothermal Synthesis, Photocatalytic and Gas-Sensing Properties. In: *Mater. Lett.* 2012, 84, pp. 151–153, ISSN 0167-577X.
68. GAO, X., SU, X., YANG, C., XIAO, F., WANG, J., CAO, X., WANG, S., ZHANG, L. Hydrothermal Synthesis of WO<sub>3</sub> Nanoplates as Highly Sensitive Cyclohexene Sensor and High-Efficiency MB Photocatalyst. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2013, 181, pp. 537–543, ISSN 0925-4005.
69. HUANG, J., YANG, M., GU, C., ZHAI, M., SUN, Y., LIU, J. Hematite Solid and Hollow Spindles: Selective Synthesis and Application in Gas Sensor and Photocatalysis. In: *Mater. Res. Bull.* 2011, 46, pp. 1211–1218, ISSN 0025-5408.
70. KANETI, Y.V., MORICEAU, J., LIU, M., YUAN, Y., ZAKARIA, Q., JIANG, X., YU, A. Hydrothermal Synthesis of Ternary α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZnO–Au Nanocomposites with High Gas-Sensing Performance. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2015, 209, pp. 889–897, ISSN 0925-4005.
71. WANG, H., QU, Y., CHEN, H., LIN, Z., DAI, K. Highly Selective N-Butanol Gas Sensor Based on Mesoporous SnO<sub>2</sub> Prepared with Hydrothermal Treatment. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2014, 201, pp. 153–159, ISSN 09254005.
72. KOHLMANN, N., HANSEN, L., LUPAN, C., SCHÜRMAN, U., REIMERS, A., SCHÜTT, F., ADELUNG, R., KERSTEN, H., KIENLE, L. Fabrication of ZnO Nanobrushes by H<sub>2</sub>–C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> Plasma Etching for H<sub>2</sub> Sensing Applications. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2021, 13, pp. 61758–61769, ISSN 1944-8244.
73. KWON, J.H., JEONG, E.G., JEON, Y., KIM, D.-G., LEE, S., CHOI, K.C. Design of Highly Water Resistant, Impermeable, and Flexible Thin-Film Encapsulation Based on Inorganic/Organic Hybrid Layers. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, 11, pp. 3251–3261, ISSN 1944-8244.
74. LIU, X.-P., PENG, B., ZHANG, W.-L., ZHU, J. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coating Layer on the High Temperature Conductive Stability of Pt/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Film Electrode. In: *J. Inorg. Mater.* 2019, 34, pp. 605, ISSN 1000-324X.
75. FRENCH, P., KRIJNEN, G., ROOZEBOOM, F. Precision in Harsh Environments. In: *Microsystems Nanoeng.* 2016, 2, pp. 16048, ISSN 2055-7434.
76. DAS, A., PATRA, M., HAZARIKA, M., NAIR, R.G. ZnO-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposite: An Efficient Solar Photocatalyst. In *Proceedings of the AIP Conference Proceedings*; 2019; Vol. 2100, p. 020033.
77. BIGIANI, L., ZAPPA, D., MACCATO, C., GASPAROTTO, A., SADA, C., COMINI, E., BARRECA, D. Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanomaterials Functionalized with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnO: Fabrication, Characterization, and Ammonia Sensing Properties. In: *Adv. Mater. Interfaces* 2019, 6, pp. 1901239, ISSN 21967350.
78. KIM, J.-H., MIRZAEI, A., KIM, H.W., KIM, S.S. Variation of Shell Thickness in ZnO-SnO<sub>2</sub> Core-Shell Nanowires for Optimizing Sensing Behaviors to CO, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, and C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> Gases. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2020, 302, pp. 127150, ISSN 09254005.
79. KIM, J.-H., LEE, J.-H., PARK, Y., KIM, J.-Y., MIRZAEI, A., KIM, H.W., KIM, S.S. Toluene- and Benzene-Selective Gas Sensors Based on Pt- and Pd-Functionalized ZnO

- Nanowires in Self-Heating Mode. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2019, 294, pp. 78–88, ISSN 09254005.
80. KIM, J.-H., WU, P., KIM, H.W., KIM, S.S. Highly Selective Sensing of CO, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, and C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> Gases by Catalytic Functionalization with Metal Nanoparticles. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, pp. 7173–7183, ISSN 1944-8244.
  81. LIU, Z., YANG, P. Optoelectronic Performances on Different Structures of Al-Doped ZnO. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 2018, 101, pp. 5615–5626, ISSN 15512916.
  82. LI, C., HAN, C., ZHANG, Y., ZANG, Z., WANG, M., TANG, X., DU, J. Enhanced Photoresponse of Self-Powered Perovskite Photodetector Based on ZnO Nanoparticles Decorated CsPbBr<sub>3</sub> Films. In: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2017, 172, pp. 341–346, ISSN 09270248.
  83. KUO, T.J., LIN, C.N., KUO, C.L., HUANG, M.H. Growth of Ultralong ZnO Nanowires on Silicon Substrates by Vapor Transport and Their Use as Recyclable Photocatalysts. In: *Chem. Mater.* 2007, 19, pp. 5143–5147, ISSN 08974756.
  84. SAITO, N., HANEDA, H., SEKIGUCHI, T., OHASHI, N., SAKAGUCHI, I., KOUMOTO, K. Low-Temperature Fabrication of Light-Emitting Zinc Oxide Micropatterns Using Self-Assembled Monolayers. In: *Adv. Mater.* 2002, 14, pp. 418–421, ISSN 0935-9648.
  85. BLOMGREN, G.E. The Development and Future of Lithium Ion Batteries. In: *J. Electrochem. Soc.* 2017, 164, pp. A5019–A5025, ISSN 0013-4651.
  86. CANO, Z., BANHAM, D., YE, S., HINTENNACH, A., LU, J., FOWLER, M., CHEN, Z. Batteries and Fuel Cells for Emerging Electric Vehicle Markets. In: *Nat. Energy* 2018, 3, pp. 279–289.
  87. KWADE, A., HASELRIEDER, W., LEITHOFF, R., MODLINGER, A., DIETRICH, F., DROEDER, K. Current Status and Challenges for Automotive Battery Production Technologies. In: *Nat. Energy* 2018, 3, pp. 290–300.
  88. CRABTREE, G. The Coming Electric Vehicle Transformation. In: *Science (80-. )*. 2019, 366, pp. 422–424.
  89. BROWNE, N., POKHAREL, B.K. South Australia’s Power Sector: Renewables, Batteries and the Future Role of Gas. In: *APPEA J.* 2018, 58, pp. 505–507.
  90. KASAVAJJULA, U., WANG, C., APPLEBY, A.J. Nano- and Bulk-Silicon-Based Insertion Anodes for Lithium-Ion Secondary Cells. In: *J. Power Sources* 2007, 163, pp. 1003–1039, ISSN 0378-7753.
  91. LI, H., WANG, Z., CHEN, L., HUANG, X. Research on Advanced Materials for Li-Ion Batteries. In: *Adv. Mater.* 2009, 21, pp. 4593–4607, ISSN 09359648.
  92. SU, X., WU, Q., LI, J., XIAO, X., LOTT, A., LU, W., SHELDON, B.W., WU, J. Silicon-Based Nanomaterials for Lithium-Ion Batteries: A Review. In: *Adv. Energy Mater.* 2014, 4, pp. 1300882, ISSN 16146832.
  93. CHAN, C.K., PENG, H., LIU, G., MCILWRATH, K., ZHANG, X.F., HUGGINS, R.A., CUI, Y. High-Performance Lithium Battery Anodes Using Silicon Nanowires. In: *Nat. Nanotechnol.* 2008, 3, pp. 31–35, ISSN 1748-3395.
  94. PHILIPPE, B., DEDRYVÈRE, R., ALLOUCHE, J., LINDGREN, F., GORGOI, M., RENSMO, H., GONBEAU, D., EDSTRÖM, K. Nanosilicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries: Interfacial Mechanisms Studied by Hard and Soft X-Ray Photoelectron Spectroscopy. In: *Chem. Mater.* 2012, 24, pp. 1107–1115, ISSN 0897-4756.
  95. SZCZECZ, J.R., Jin, S. Nanostructured Silicon for High Capacity Lithium Battery Anodes. In: *Energy Environ. Sci.* 2011, 4, pp. 56–72, ISSN 1754-5692.
  96. OLIVETTI, E.A., CEDER, G., GAUSTAD, G.G., FU, X. Lithium-Ion Battery Supply Chain Considerations: Analysis of Potential Bottlenecks in Critical Metals. In: *Joule* 2017, 1, pp. 229–243, ISSN 25424351.
  97. FU, X., BEATTY, D.N., GAUSTAD, G.G., CEDER, G., ROTH, R., KIRCHAIN, R.E., BUSTAMANTE, M., BABBITT, C., OLIVETTI, E.A. Perspectives on Cobalt Supply

- through 2030 in the Face of Changing Demand. In: *Environ. Sci. Technol.* 2020, 54, pp. 2985–2993, ISSN 0013-936X.
98. LEE, J., URBAN, A., LI, X., SU, D., HAUTIER, G., CEDER, G. Unlocking the Potential of Cation-Disordered Oxides for Rechargeable Lithium Batteries. In: *Science* (80-. ). 2014, 343, pp. 519–522, ISSN 0036-8075.
  99. LUN, Z., OUYANG, B., CAI, Z., CLÉMENT, R.J., KWON, D.-H., HUANG, J., PAPP, J.K., BALASUBRAMANIAN, M., TIAN, Y., MCCLOSKEY, B.D., et al. Design Principles for High-Capacity Mn-Based Cation-Disordered Rocksalt Cathodes. In: *Chem* 2020, 6, pp. 153–168, ISSN 24519294.
  100. LEE, J., KITCHAEV, D.A., KWON, D.-H., LEE, C.-W., PAPP, J.K., LIU, Y.-S., LUN, Z., CLÉMENT, R.J., SHI, T., MCCLOSKEY, B.D., et al. Reversible Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>4+</sup> Double Redox in Lithium-Excess Cathode Materials. In: *Nature* 2018, 556, pp. 185–190, ISSN 0028-0836.
  101. LUN, Z., OUYANG, B., KITCHAEV, D.A., CLÉMENT, R.J., PAPP, J.K., BALASUBRAMANIAN, M., TIAN, Y., LEI, T., SHI, T., MCCLOSKEY, B.D., et al. Improved Cycling Performance of Li-Excess Cation-Disordered Cathode Materials upon Fluorine Substitution. In: *Adv. Energy Mater.* 2019, 9, pp. 1802959, ISSN 1614-6832.
  102. LUN, Z., OUYANG, B., KWON, D.-H., HA, Y., FOLEY, E.E., HUANG, T.-Y., CAI, Z., KIM, H., BALASUBRAMANIAN, M., SUN, Y., et al. Cation-Disordered Rocksalt-Type High-Entropy Cathodes for Li-Ion Batteries. In: *Nat. Mater.* 2021, 20, pp. 214–221, ISSN 1476-4660.
  103. CANEPA, P., SAI GAUTAM, G., HANNAH, D.C., MALIK, R., LIU, M., GALLAGHER, K.G., PERSSON, K.A., CEDER, G. Odyssey of Multivalent Cathode Materials: Open Questions and Future Challenges. In: *Chem. Rev.* 2017, 117, pp. 4287–4341, ISSN 0009-2665.
  104. PETERS, J., PEÑA CRUZ, A., WEIL, M. Exploring the Economic Potential of Sodium-Ion Batteries. In: *Batteries* 2019, 5, pp. 10, ISSN 2313-0105.
  105. BHIDE, A., HOFMANN, J., KATHARINA DÜRR, A., JANEK, J., ADELHELM, P. Electrochemical Stability of Non-Aqueous Electrolytes for Sodium-Ion Batteries and Their Compatibility with Na<sub>0.7</sub>CoO<sub>2</sub>. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, 16, pp. 1987–1998, ISSN 1463-9076.
  106. BOMMIER, C., JI, X. Electrolytes, SEI Formation, and Binders: A Review of Nonelectrode Factors for Sodium-Ion Battery Anodes. In: *Small* 2018, 14, pp. 1703576, ISSN 1613-6810.
  107. THACKERAY, M.M. Manganese Oxides for Lithium Batteries. In: *Prog. Solid State Chem.* 1997, 25, pp. 1–71, ISSN 00796786.
  108. THACKERAY, M.M., ROSSOUW, M.H., DE KOCK, A., DE LA HARPE, A.P., GUMMOW, R.J., PEARCE, K., LILES, D.C. The Versatility of MnO<sub>2</sub> for Lithium Battery Applications. In: *J. Power Sources* 1993, 43, pp. 289–300, ISSN 03787753.
  109. THACKERAY, M.M., DE KOCK, A., ROSSOUW, M.H., LILES, D., BITTIHN, R., HOGE, D. Spinel Electrodes from the Li-Mn-O System for Rechargeable Lithium Battery Applications. In: *J. Electrochem. Soc.* 1992, 139, pp. 363, ISSN 1945-7111.
  110. OHZUKU, T., KITAGAWA, M., HIRAI, T. Electrochemistry of Manganese Dioxide in Lithium Nonaqueous Cell: III . X-Ray Diffractational Study on the Reduction of Spinel-Related Manganese Dioxide. In: *J. Electrochem. Soc.* 1990, 137, pp. 769–775, ISSN 0013-4651.
  111. LUBIN, F., LECERF, A., BROUSSELY, M., LABAT, J. Chemical Lithium Extraction from Manganese Oxides for Lithium Rechargeable Batteries. In: *J. Power Sources* 1991, 34, pp. 161–173, ISSN 03787753.
  112. JOHNSON, C.S., MANSUETTO, M.F., THACKERAY, M.M., SHAO-HORN, Y., HACKNEY, S.A. Stabilized Alpha-MnO<sub>2</sub> Electrodes for Rechargeable 3V Lithium Batteries. In: *J. Electrochem. Soc.* 1997, 144, pp. 2279, ISSN 1945-7111.
  113. ROSSOUW, M.H., LILES, D.C., THACKERAY, M.M., DAVID, W.I.F., HULL, S. Alpha

- Manganese Dioxide for Lithium Batteries: A Structural and Electrochemical Study. In: *Mater. Res. Bull.* 1992, 27, pp. 221–230, ISSN 0025-5408.
114. HUMBERT, M.A., BIENSAN, P., BROUSSELY, M., LECERF, A., DOLLÉ, A., LADHILY, H. A High Performance  $\text{Li}_x\text{MnO}_y$  Cathode Material for Rechargeable Lithium Cells. In: *J. Power Sources* 1993, 44, pp. 681–687, ISSN 0378-7753.
  115. BRODD, R.J. High Energy Primary Batteries. In *Electrochemistry in Industry*; Landau, U., Yeager, E., Kortan, D., Eds.; Springer US: Boston, MA, 1982; pp. 153–179 ISBN 978-1-4684-4238-0.
  116. LINDEN, D. Handbook of Batteries. In: *Fuel Energy Abstr.* 1995, 36, pp. 265.
  117. FERNANDES, J.B., DESAI, B.D., DALAL, V.N.K. Manganese Dioxide — a Review of a Battery Chemical Part I. Chemical Syntheses and x-Ray Diffraction Studies of Manganese Dioxides. In: *J. Power Sources* 1985, 15, pp. 209–237, ISSN 03787753.
  118. THACKERAY, M.M., DE KOCK, A., DE PICCIOTTO, L.A., PISTOIA, G. Synthesis and Characterization of  $\gamma\text{-MnO}_2$  from  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . In: *J. Power Sources* 1989, 26, pp. 355–363, ISSN 03787753.
  119. PISTOIA, G. Some Restatements on the Nature and Behavior of  $\text{MnO}_2$  for Li Batteries. In: *J. Electrochem. Soc.* 1982, 129, pp. 1861–1865, ISSN 0013-4651.
  120. NARDI, J.C. Characterization of the Li/MnO<sub>2</sub> Multistep Discharge. In: *J. Electrochem. Soc.* 1985, 132, pp. 1787, ISSN 1945-7111.
  121. OHZUKU, T., KITAGAWA, M., HIRAI, T. Electrochemistry of Manganese Dioxide in Lithium Nonaqueous Cell: II. X-Ray Diffractonal and Electrochemical Characterization on Deep Discharge Products of Electrolytic Manganese Dioxide. In: *J. Electrochem. Soc.* 1990, 137, pp. 40, ISSN 1945-7111.
  122. OHZUKU, T., KITAGAWA, M., HIRAI, T. Electrochemistry of Manganese Dioxide in Lithium Nonaqueous Cell: I. X-Ray Diffractonal Study on the Reduction of Electrolytic Manganese Dioxide. In: *J. Electrochem. Soc.* 1989, 136, pp. 3169–3174, ISSN 0013-4651.
  123. SHAO-HORN, Y., HACKNEY, S.A., CORNILSEN, B.C. Structural Characterization of Heat-treated Electrolytic Manganese Dioxide and Topotactic Transformation of Discharge Products in the Li-MnO<sub>2</sub> Cells. In: *J. Electrochem. Soc.* 1997, 144, pp. 3147, ISSN 1945-7111.
  124. CHENG, F., ZHAO, J., SONG, W., LI, C., MA, H., CHEN, J., SHEN, P. Facile Controlled Synthesis of  $\text{MnO}_2$  Nanostructures of Novel Shapes and Their Application in Batteries. In: *Inorg. Chem.* 2006, 45, pp. 2038–2044, ISSN 0020-1669.
  125. PENDASHTEH, A., MOUSAVI, M.F., KIANI, M.A., KAZEMI, S.H., RAHMANIFAR, M.S. Synthesis of Micro and Nanostructured  $\text{MnO}_2$  and Their Comparative Study in Lithium Battery. In: *J. Iran. Chem. Soc.* 2012, 9, pp. 389–395, ISSN 1735-2428.
  126. HASHEM, A.M., ABUZEID, H.M., ABDEL-GHANY, A.E., MAUGER, A., ZAGHIB, K., JULIEN, C.M.  $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2$  Composite Powders and Their Electrochemical Properties. In: *J. Power Sources* 2012, 202, pp. 291–298, ISSN 0378-7753.
  127. WANG, J.-G., YANG, Y., HUANG, Z.-H., KANG, F. Interfacial Synthesis of Mesoporous  $\text{MnO}_2$ /Polyaniline Hollow Spheres and Their Application in Electrochemical Capacitors. In: *J. Power Sources* 2012, 204, pp. 236–243, ISSN 0378-7753.
  128. KIM, J.-H., AYALASOMAYAJULA, T., GONA, V., CHOI, D. Fabrication and Electrochemical Characterization of a Vertical Array of  $\text{MnO}_2$  Nanowires Grown on Silicon Substrates as a Cathode Material for Lithium Rechargeable Batteries. In: *J. Power Sources* 2008, 183, pp. 366–369, ISSN 0378-7753.
  129. JOHNS, P., ROBERTS, M., OWEN, J. Conformal Electrodeposition of Manganese Dioxide onto Reticulated Vitreous Carbon for 3D Microbattery Applications. In: *J. Mater. Chem.* 2011, 21, pp. 10153–10159, ISSN 0959-9428.
  130. PIKUL, J.H., GANG ZHANG, H., CHO, J., BRAUN, P. V, KING, W.P. High-Power Lithium Ion Microbatteries from Interdigitated Three-Dimensional Bicontinuous Nanoporous Electrodes. In: *Nat. Commun.* 2013, 4, pp. 1732, ISSN 2041-1723.

131. ARMSTRONG, A.R., BRUCE, P.G. Synthesis of Layered LiMnO<sub>2</sub> as an Electrode for Rechargeable Lithium Batteries. In: *Nature* 1996, 381, pp. 499–500, ISSN 0028-0836.
132. GU, M., BELHAROUAK, I., ZHENG, J., WU, H., XIAO, J., GENC, A., AMINE, K., THEVUTHASAN, S., BAER, D.R., ZHANG, J.-G., et al. Formation of the Spinel Phase in the Layered Composite Cathode Used in Li-Ion Batteries. In: *ACS Nano* 2013, 7, pp. 760–767, ISSN 1936-0851.
133. TU, J., ZHAO, X.B., CAO, G.S., ZHUANG, D.G., ZHU, T.J., TU, J.P. Enhanced Cycling Stability of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by Surface Modification with Melting Impregnation Method. In: *Electrochim. Acta* 2006, 51, pp. 6456–6462, ISSN 00134686.
134. WOHLFAHRT-MEHRENS, M., VOGLER, C., GARCHE, J. Aging Mechanisms of Lithium Cathode Materials. In: *J. Power Sources* 2004, 127, pp. 58–64, ISSN 0378-7753.
135. GOWDA, S.R., GALLAGHER, K.G., CROY, J.R., BETTGE, M., THACKERAY, M.M., BALASUBRAMANIAN, M. Oxidation State of Cross-over Manganese Species on the Graphite Electrode of Lithium-Ion Cells. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, 16, pp. 6898, ISSN 1463-9076.
136. ZHENG, H., SUN, Q., LIU, G., SONG, X., BATTAGLIA, V.S. Correlation between Dissolution Behavior and Electrochemical Cycling Performance for LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>-Based Cells. In: *J. Power Sources* 2012, 207, pp. 134–140, ISSN 0378-7753.
137. ABRAHAM, D.P., SPILA, T., FURCZON, M.M., SAMMANN, E. Evidence of Transition-Metal Accumulation on Aged Graphite Anodes by SIMS. In: *Electrochem. Solid-State Lett.* 2008, 11, pp. A226, ISSN 10990062.
138. HAN, X., OUYANG, M., LU, L., LI, J., ZHENG, Y., LI, Z. A Comparative Study of Commercial Lithium Ion Battery Cycle Life in Electrical Vehicle: Aging Mechanism Identification. In: *J. Power Sources* 2014, 251, pp. 38–54, ISSN 0378-7753.
139. CEDER, G. The Stability of Orthorhombic and Monoclinic-Layered LiMnO<sub>2</sub>. In: *Electrochem. Solid-State Lett.* 1999, 2, pp. 550, ISSN 10990062.
140. ROSSEN, E., JONES, C.D.W., DAHN, J.R. Structure and Electrochemistry of Li<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Ni<sub>1-y</sub>O<sub>2</sub>. In: *Solid State Ionics* 1992, 57, pp. 311–318, ISSN 0167-2738.
141. KANG, K., MENG, Y.S., BRÉGER, J., GREY, C.P., CEDER, G. Electrodes with High Power and High Capacity for Rechargeable Lithium Batteries. In: *Science (80-. )*. 2006, 311, pp. 977–980, ISSN 0036-8075.
142. YABUUCHI, N., OHZUKU, T. Novel Lithium Insertion Material of LiCo<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> for Advanced Lithium-Ion Batteries. In: *J. Power Sources* 2003, 119–121, pp. 171–174, ISSN 0378-7753.
143. SHAJU, K.M., BRUCE, P.G. Macroporous Li(Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub>: A High-Power and High-Energy Cathode for Rechargeable Lithium Batteries. In: *Adv. Mater.* 2006, 18, pp. 2330–2334, ISSN 0935-9648.
144. THACKERAY, M.M., KANG, S.-H., JOHNSON, C.S., VAUGHEY, J.T., BENEDEK, R., HACKNEY, S.A. Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-Stabilized LiMO<sub>2</sub> (M = Mn, Ni, Co) Electrodes for Lithium-Ion Batteries. In: *J. Mater. Chem.* 2007, 17, pp. 3112, ISSN 0959-9428.
145. HY, S., FELIX, F., RICK, J., SU, W.-N., HWANG, B.J. Direct In Situ Observation of Li<sub>2</sub>O Evolution on Li-Rich High-Capacity Cathode Material, Li[Ni<sub>x</sub>Li<sub>(1-2x)/3</sub>Mn<sub>(2-x)/3</sub>]O<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 0.5). In: *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, pp. 999–1007, ISSN 0002-7863.
146. SUN, Y.-K., MYUNG, S.-T., PARK, B.-C., PRAKASH, J., BELHAROUAK, I., AMINE, K. High-Energy Cathode Material for Long-Life and Safe Lithium Batteries. In: *Nat. Mater.* 2009, 8, pp. 320–324, ISSN 1476-1122.
147. THACKERAY, M.M., DE PICCIOTTO, L.A., DE KOCK, A., JOHNSON, P.J., NICHOLAS, V.A., ADENDORFF, K.T. Spinel Electrodes for Lithium Batteries — A Review. In: *J. Power Sources* 1987, 21, pp. 1–8, ISSN 03787753.
148. LEE, H.-W., MURALIDHARAN, P., RUFFO, R., MARI, C.M., CUI, Y., KIM, D.K. Ultrathin Spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanowires as High Power Cathode Materials for Li-Ion Batteries. In: *Nano Lett.* 2010, 10, pp. 3852–3856, ISSN 1530-6984.



149. HOSONO, E., KUDO, T., HONMA, I., MATSUDA, H., ZHOU, H. Synthesis of Single Crystalline Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Nanowires for a Lithium Ion Battery with High Power Density. In: *Nano Lett.* 2009, 9, pp. 1045–1051, ISSN 1530-6984.
150. KIM, D.K., MURALIDHARAN, P., LEE, H.-W., RUFFO, R., YANG, Y., CHAN, C.K., PENG, H., HUGGINS, R.A., CUI, Y. Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Nanorods as Lithium Ion Battery Cathodes. In: *Nano Lett.* 2008, 8, pp. 3948–3952, ISSN 1530-6984.
151. JIAO, F., BRUCE, P.G. Mesoporous Crystalline  $\beta\text{-MnO}_2$ —a Reversible Positive Electrode for Rechargeable Lithium Batteries. In: *Adv. Mater.* 2007, 19, pp. 657–660.
152. SUN, Y.-K., YOON, C.S., OH, I.-H. Surface Structural Change of ZnO-Coated  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  Spinel as 5V Cathode Materials at Elevated Temperatures. In: *Electrochim. Acta* 2003, 48, pp. 503–506, ISSN 00134686.
153. LEE, M.-J., LEE, S., OH, P., KIM, Y., CHO, J. High Performance  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Cathode Materials Grown with Epitaxial Layered Nanostructure for Li-Ion Batteries. In: *Nano Lett.* 2014, 14, pp. 993–999, ISSN 1530-6984.
154. KAKUDA, T., UEMATSU, K., TODA, K., SATO, M. Electrochemical Performance of Al-Doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Prepared by Different Methods in Solid-State Reaction. In: *J. Power Sources* 2007, 167, pp. 499–503, ISSN 03787753.
155. DENG, B., NAKAMURA, H., ZHANG, Q., YOSHIO, M., XIA, Y. Greatly Improved Elevated-Temperature Cycling Behavior of  $\text{Li}_{1+x}\text{Mg}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_{4+\delta}$  Spinels with Controlled Oxygen Stoichiometry. In: *Electrochim. Acta* 2004, 49, pp. 1823–1830, ISSN 00134686.
156. NUMATA, T., AMEMIYA, C., KUMEUCHI, T., SHIRAKATA, M., YONEZAWA, M. Advantages of Blending  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  into  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  Cathodes. In: *J. Power Sources* 2001, 97–98, pp. 358–360, ISSN 0378-7753.
157. CHEN, Z., AMINE, K. Capacity Fade of  $\text{Li}[\text{Sub } 1+x]\text{Mn}[\text{Sub } 2-x]\text{O}[\text{Sub } 4]$ -Based Lithium-Ion Cells. In: *J. Electrochem. Soc.* 2006, 153, pp. A316, ISSN 00134651.
158. LI, B., WANG, Y., RONG, H., WANG, Y., LIU, J., XING, L., XU, M., LI, W. A Novel Electrolyte with the Ability to Form a Solid Electrolyte Interface on the Anode and Cathode of a  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Graphite}$  Battery. In: *J. Mater. Chem. A* 2013, 1, pp. 12954, ISSN 2050-7488.
159. MIZUSHIMA, K., JONES, P.C., WISEMAN, P.J., GOODENOUGH, J.B.  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x < 1$ ): A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density. In: *Mater. Res. Bull.* 1980, 15, pp. 783–789, ISSN 00255408.
160. DU PASQUIER, A., PLITZ, I., MENOCAL, S., AMATUCCI, G. A Comparative Study of Li-Ion Battery, Supercapacitor and Nonaqueous Asymmetric Hybrid Devices for Automotive Applications. In: *J. Power Sources* 2003, 115, pp. 171–178, ISSN 03787753.
161. DAHN, J., FULLER, E., OBROVAC, M., VONSACKEN, U. Thermal Stability of  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  and  $\lambda\text{-MnO}_2$  and Consequences for the Safety of Li-Ion Cells. In: *Solid State Ionics* 1994, 69, pp. 265–270, ISSN 01672738.
162. WILLIARD, N., HE, W., HENDRICKS, C., PECHT, M. Lessons Learned from the 787 Dreamliner Issue on Lithium-Ion Battery Reliability. *Energies* 2013, 6, 4682–4695.
163. DOUGHTY, D.H., ROTH, E.P. A General Discussion of Li Ion Battery Safety. In: *Electrochem. Soc. interface* 2012, 21, pp. 37–44.
164. REIMERS, J.N., DAHN, J.R. Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ . In: *J. Electrochem. Soc.* 1992, 139, pp. 2091–2097, ISSN 0013-4651.
165. STOYANOVA, R., ZHECHEVA, E., ZARKOVA, L. Effect of Mn-Substitution for Co on the Crystal Structure and Acid Delithiation of  $\text{LiMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$  Solid Solutions. In: *Solid State Ionics* 1994, 73, pp. 233–240, ISSN 0167-2738.
166. MADHAVI, S., SUBBA RAO, G. V., CHOWDARI, B.V.R., LI, S.F.Y. Effect of Cr Dopant on the Cathodic Behavior of  $\text{LiCoO}_2$ . In: *Electrochim. Acta* 2002, 48, pp. 219–226, ISSN 0013-4686.
167. ALCÁNTARA, R., JUMAS, J.C., LAVELA, P., OLIVIER-FOURCADE, J., PÉREZ-

- VICENTE, C., TIRADO, J.L. X-Ray Diffraction,  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer and Step Potential Electrochemical Spectroscopy Study of  $\text{LiFeyCo}_{1-y}\text{O}_2$  Compounds. In: *J. Power Sources* 1999, 81–82, pp. 547–553, ISSN 0378-7753.
168. CHO, J., KIM, Y.J., KIM, T.-J., PARK, B. Zero-Strain Intercalation Cathode for Rechargeable Li-Ion Cell. In: *Angew. Chemie Int. Ed.* 2001, 40, pp. 3367–3369, ISSN 1433-7851.
169. SCOTT, I.D., JUNG, Y.S., CAVANAGH, A.S., YAN, Y., DILLON, A.C., GEORGE, S.M., LEE, S.-H. Ultrathin Coatings on Nano- $\text{LiCoO}_2$  for Li-Ion Vehicular Applications. In: *Nano Lett.* 2011, 11, pp. 414–418, ISSN 1530-6984.
170. ROUGIER, A., GRAVEREAU, P., DELMAS, C. Optimization of the Composition of the  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  Electrode Materials: Structural, Magnetic, and Electrochemical Studies. In: *J. Electrochem. Soc.* 1996, 143, pp. 1168, ISSN 1945-7111.
171. ARAI, H. Thermal Behavior of  $\text{Li}_{1-y}\text{NiO}_2$  and the Decomposition Mechanism. In: *Solid State Ionics* 1998, 109, pp. 295–302, ISSN 01672738.
172. KALYANI, P., KALAISELVI, N. Various Aspects of  $\text{LiNiO}_2$  Chemistry: A Review. In: *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2005, 6, pp. 689–703, ISSN 1468-6996.
173. CHEN, C.H., LIU, J., STOLL, M.E., HENRIKSEN, G., VISSERS, D.R., AMINE, K. Aluminum-Doped Lithium Nickel Cobalt Oxide Electrodes for High-Power Lithium-Ion Batteries. In: *J. Power Sources* 2004, 128, pp. 278–285, ISSN 0378-7753.
174. SANTOS-CARBALLAL, D., LUPAN, O., MAGARIU, N., ABABII, N., KRÜGER, H., BODDULURI, M.T., DE LEEUW, N.H., HANSEN, S., ADELUNG, R.  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  Composite-Based Sensors for Battery Safety Applications: An Experimental and Theoretical Investigation. In: *Nano Energy* 2023, 109, pp. 108301, ISSN 22112855.
175. MISHRA, Y.K., MODI, G., CRETU, V., POSTICA, V., LUPAN, O., REIMER, T., PAULOWICZ, I., HRKAC, V., BENECKE, W., KIENLE, L., et al. Direct Growth of Freestanding ZnO Tetrapod Networks for Multifunctional Applications in Photocatalysis, UV Photodetection, and Gas Sensing. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7, pp. 14303–14316, ISSN 1944-8244.
176. LUPAN, O., SANTOS-CARBALLAL, D., ABABII, N., MAGARIU, N., HANSEN, S., VAHL, A., ZIMOCHE, L., HOPPE, M., PAUPOURTE, T., GALSTYAN, V., et al.  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  Multi-Nanolayers as Sensors for  $\text{H}_2$  and Volatile Organic Compounds: An Experimental and Theoretical Investigation. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2021, 13, pp. 32363–32380, ISSN 1944-8244.
177. LUPAN, O., CRETU, V., POSTICA, V., ABABII, N., POLONSKYI, O., KAIDAS, V., SCHÜTT, F., MISHRA, Y.K., MONAICO, E., TIGINYANU, I., et al. Enhanced Ethanol Vapour Sensing Performances of Copper Oxide Nanocrystals with Mixed Phases. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2016, 224, pp. 434–448, ISSN 09254005.
178. LUPAN, O., MAGARIU, N., KHALEDIALIDUSTI, R., MISHRA, A.K., HANSEN, S., KRÜGER, H., POSTICA, V., HEINRICH, H., VIANA, B., ONO, L.K., et al. Comparison of Thermal Annealing versus Hydrothermal Treatment Effects on the Detection Performances of ZnO Nanowires. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2021, 13, pp. 10537–10552, ISSN 19448252.
179. PHAN, D.-T., CHUNG, G.-S. A Novel Pd Nanocube–Graphene Hybrid for Hydrogen Detection. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2014, 199, pp. 354–360, ISSN 09254005.
180. LUPAN, C., MISHRA, A.K., WOLFF, N., DREWES, J., KRÜGER, H., VAHL, A., LUPAN, O., PAUPOURTE, T., VIANA, B., KIENLE, L., et al. Nanosensors Based on a Single ZnO:Eu Nanowire for Hydrogen Gas Sensing. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2022, 14, pp. 41196–41207, ISSN 1944-8244.
181. KIM, W.-K., STEGER, F., KOTAK, B., KNUDSEN, P., GIRGSDIES, U., SCHWEIGER, H.-G. Water Condensation in Traction Battery Systems. In: *Energies* 2019, 12, pp. 1171, ISSN 1996-1073.
182. BOADA, M., LAZARO, A., VILLARINO, R., GIRBAU, D. Battery-Less Soil Moisture

- Measurement System Based on a NFC Device With Energy Harvesting Capability. In: *IEEE Sens. J.* 2018, 18, pp. 5541–5549, ISSN 1530-437X.
183. Sun, H., Hsu, C.-C. Analytical Solution of Water Vapor Condensation in Flow Channel of Battery Pack. In: *J. Heat Transfer* 2019, 141, ISSN 0022-1481.
  184. PRYCE LEWIS, H.G., BANSAL, N.P., WHITE, A.J., HANDY, E.S. HWCVD of Polymers: Commercialization and Scale-Up. In: *Thin Solid Films* 2009, 517, pp. 3551–3554, ISSN 00406090.
  185. SCHRÖDER, S., STRUNSKUS, T., REHDERS, S., GLEASON, K.K., FAUPEL, F. Tunable Polytetrafluoroethylene Electret Films with Extraordinary Charge Stability Synthesized by Initiated Chemical Vapor Deposition for Organic Electronics Applications. In: *Sci. Rep.* 2019, 9, pp. 2237, ISSN 2045-2322.
  186. MOON, H., SEONG, H., SHIN, W.C., PARK, W.-T., KIM, M., LEE, S., BONG, J.H., NOH, Y.-Y., CHO, B.J., YOO, S., et al. Synthesis of Ultrathin Polymer Insulating Layers by Initiated Chemical Vapour Deposition for Low-Power Soft Electronics. In: *Nat. Mater.* 2015, 14, pp. 628–635, ISSN 1476-1122.
  187. LIU, A., GOKTEKIN, E., GLEASON, K.K. Cross-Linking and Ultrathin Grafted Gradation of Fluorinated Polymers Synthesized via Initiated Chemical Vapor Deposition To Prevent Surface Reconstruction. In: *Langmuir* 2014, 30, pp. 14189–14194, ISSN 0743-7463.
  188. SCHRÖDER, S., POLONSKYI, O., STRUNSKUS, T., FAUPEL, F. Nanoscale Gradient Copolymer Films via Single-Step Deposition from the Vapor Phase. In: *Mater. Today* 2020, 37, pp. 35–42, ISSN 13697021.
  189. COCLITE, A.M., HOWDEN, R.M., BORRELLI, D.C., PETRUCZOK, C.D., YANG, R., YAGÜE, J.L., UGUR, A., CHEN, N., LEE, S., JO, W.J., et al. 25th Anniversary Article: CVD Polymers: A New Paradigm for Surface Modification and Device Fabrication. In: *Adv. Mater.* 2013, 25, pp. 5392–5423, ISSN 09359648.
  190. ASATEKIN, A., BARR, M.C., BAXAMUSA, S.H., LAU, K.K.S., TENHAEFF, W., XU, J., GLEASON, K.K. Designing Polymer Surfaces via Vapor Deposition. In: *Mater. Today* 2010, 13, pp. 26–33, ISSN 13697021.
  191. GLEASON, K.K. Chemically Vapor Deposited Polymer Nanolayers for Rapid and Controlled Permeation of Molecules and Ions. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 2020, 38, pp. 20801, ISSN 0734-2101.
  192. LAU, K.K.S., BICO, J., TEO, K.B.K., CHHOWALLA, M., AMARATUNGA, G.A.J., MILNE, W.I., MCKINLEY, G.H., GLEASON, K.K. Superhydrophobic Carbon Nanotube Forests. In: *Nano Lett.* 2003, 3, pp. 1701–1705, ISSN 1530-6984.
  193. CHENG, C., GUPTA, M. Surface Functionalization of 3D-Printed Plastics via Initiated Chemical Vapor Deposition. In: *Beilstein J. Nanotechnol.* 2017, 8, pp. 1629–1636, ISSN 2190-4286.
  194. AKTAS, O.C., SCHRÖDER, S., VEZIROGLU, S., GHORI, M.Z., HAIDAR, A., POLONSKYI, O., STRUNSKUS, T., GLEASON, K., FAUPEL, F. Superhydrophobic 3D Porous PTFE/TiO<sub>2</sub> Hybrid Structures. In: *Adv. Mater. Interfaces* 2019, 6, pp. 1801967, ISSN 2196-7350.
  195. BAXAMUSA, S.H., IM, S.G., GLEASON, K.K. Initiated and Oxidative Chemical Vapor Deposition: A Scalable Method for Conformal and Functional Polymer Films on Real Substrates. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009, 11, pp. 5227–5240.
  196. MONI, P., AL-OBEIDI, A., GLEASON, K.K. Vapor Deposition Routes to Conformal Polymer Thin Films. In: *Beilstein J. Nanotechnol.* 2017, 8, pp. 723–735, ISSN 2190-4286.
  197. GUPTA, M., KAPUR, V., PINKERTON, N.M., GLEASON, K.K. Initiated Chemical Vapor Deposition (ICVD) of Conformal Polymeric Nanocoatings for the Surface Modification of High-Aspect-Ratio Pores. In: *Chem. Mater.* 2008, 20, pp. 1646–1651, ISSN 0897-4756.
  198. VEZIROGLU, S., HWANG, J., DREWES, J., BARG, I., SHONDO, J., STRUNSKUS, T., POLONSKYI, O., FAUPEL, F., AKTAS, O.C. PdO Nanoparticles Decorated TiO<sub>2</sub> Film

- with Enhanced Photocatalytic and Self-Cleaning Properties. In: *Mater. Today Chem.* 2020, 16, pp. 100251, ISSN 24685194.
199. ABDEEN, D., EL HACHACH, M., KOC, M., ATIEH, M. A Review on the Corrosion Behaviour of Nanocoatings on Metallic Substrates. In: *Materials (Basel)*. 2019, 12, pp. 210, ISSN 1996-1944.
  200. BOUKERCHE, S., HIMOUR, A., BOUOUDINA, M., BENSOUICI, F., OUCHENANE, S. Multilayered ZnO/TiO<sub>2</sub> Nanostructures as Efficient Corrosion Protection for Stainless Steel 304. In: *Mater. Res. Express* 2019, 6, pp. 055052, ISSN 2053-1591.
  201. WON, Y., SCHWARTZENBERG, K., GRAY, K.A. TiO<sub>2</sub>-Based Transparent Coatings Create Self-Cleaning Surfaces. In: *Chemosphere* 2018, 208, pp. 899–906, ISSN 00456535.
  202. ADACHI, T., LATTHE, S.S., GOSAVI, S.W., ROY, N., SUZUKI, N., IKARI, H., KATO, K., KATSUMATA, K., NAKATA, K., FURUDATE, M., et al. Photocatalytic, Superhydrophilic, Self-Cleaning TiO<sub>2</sub> Coating on Cheap, Light-Weight, Flexible Polycarbonate Substrates. In: *Appl. Surf. Sci.* 2018, 458, pp. 917–923, ISSN 0169-4332.
  203. BANERJEE, S., DIONYSIOU, D.D., PILLAI, S.C. Self-Cleaning Applications of TiO<sub>2</sub> by Photo-Induced Hydrophilicity and Photocatalysis. In: *Appl. Catal. B Environ.* 2015, 176–177, pp. 396–428, ISSN 09263373.
  204. ITO, S., NAKAKITA, M., AIHARA, Y., UEHARA, T., MACHIDA, N. A Synthesis of Crystalline Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> Solid Electrolyte from 1,2-Dimethoxyethane Solvent. In: *J. Power Sources* 2014, 271, pp. 342–345, ISSN 03787753.
  205. OBROVAC, M.N., CHEVRIER, V.L. Alloy Negative Electrodes for Li-Ion Batteries. In: *Chem. Rev.* 2014, 114, pp. 11444–11502, ISSN 0009-2665.
  206. WANG, Z., ZHU, L., LIU, J., WANG, J., YAN, W. Gas Sensing Technology for the Detection and Early Warning of Battery Thermal Runaway: A Review. In: *Energy & Fuels* 2022, 36, pp. 6038–6057, ISSN 0887-0624.
  207. ESSL, C., SEIFERT, L., RABE, M., FUCHS, A. Early Detection of Failing Automotive Batteries Using Gas Sensors. In: *Batteries* 2021, 7, pp. 25, ISSN 23130105.
  208. LUPAN, O., MAGARIU, N., SANTOS-CARBALLAL, D., ABABII, N., OFFERMANN, J., POOKER, P., HANSEN, S., SIEBERT, L., DE LEEUW, N.H., ADELUNG, R. Development of 2-in-1 Sensors for the Safety Assessment of Lithium-Ion Batteries via Early Detection of Vapors Produced by Electrolyte Solvents. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2023, 15, pp. 27340–27356, ISSN 1944-8244.
  209. PHAM, T.K.N., BROWN, J.J. Hydrogen Sensors Using 2-Dimensional Materials: A Review. In: *ChemistrySelect* 2020, 5, pp. 7277–7297, ISSN 2365-6549.
  210. BASU, A.K., TATIYA, S., BHATT, G., BHATTACHARYA, S. Fabrication Processes for Sensors for Automotive Applications: A Review. In; Bhattacharya, S., Agarwal, A.K., Prakash, O., Singh, S., Eds.; Springer Singapore: Singapore, 2019; pp. 123–142 ISBN 978-981-13-3290-6.
  211. DOLE, M., WILSON, F.R., FIFE, W.P. Hyperbaric Hydrogen Therapy: A Possible Treatment for Cancer. In: *Science* 1975, 190, pp. 152–154, ISSN 0036-8075 (Print).
  212. RICHTER, D., FRIED, A., WERT, B.P., WALEGA, J.G., TITTEL, F.K. Development of a Tunable Mid-IR Difference Frequency Laser Source for Highly Sensitive Airborne Trace Gas Detection. In: *Appl. Phys. B.* 2002, 75, pp. 281–288, ISSN 0946-2171 (Print).
  213. FARIÑA, L., BOIDO, E., CARRAU, F., DELLACASSA, E. Determination of Volatile Phenols in Red Wines by Dispersive Liquid–Liquid Microextraction and Gas Chromatography–Mass Spectrometry Detection. In: *J. Chromatogr. A* 2007, 1157, pp. 46–50, ISSN 0021-9673.
  214. WU, Y., ZHANG, S., WANG, X., NA, N., ZHANG, Z. Development of a Benzaldehyde Sensor Utilizing Chemiluminescence on Nanosized Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In: *Luminescence* 2008, 23, pp. 376–380, ISSN 15227235.
  215. HAN, C.-H., HONG, D.-W., HAN, S.-D., GWAK, J., SINGH, K.C. Catalytic Combustion Type Hydrogen Gas Sensor Using TiO<sub>2</sub> and UV-LED. In: *Sensors Actuators B Chem.*

- 2007, 125, pp. 224–228, ISSN 0925-4005.
216. FINE, G.F., CAVANAGH, L.M., AFONJA, A., BINIONS, R. Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors in Environmental Monitoring. In: *Sensors* 2010, 10, pp. 5469–5502, ISSN 1424-8220.
  217. HERBERGER, S., HEROLD, M., ULMER, H., BURDACK-FREITAG, A., MAYER, F. Detection of Human Effluents by a MOS Gas Sensor in Correlation to VOC Quantification by GC/MS. In: *Build. Environ.* 2010, 45, pp. 2430–2439, ISSN 0360-1323.
  218. RAZI, F., IRAJI ZAD, A., RAHIMI, F. Investigation of Hydrogen Sensing Properties and Aging Effects of Schottky like Pd/Porous Si. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2010, 146, pp. 53–60, ISSN 0925-4005.
  219. PHAN, D.-T., CHUNG, G.-S. Characteristics of Resistivity-Type Hydrogen Sensing Based on Palladium-Graphene Nanocomposites. In: *Int. J. Hydrogen Energy* 2014, 39, pp. 620–629, ISSN 0360-3199.
  220. CHAUHAN, P.S., BHATTACHARYA, S. Highly Sensitive  $V_2O_5 \cdot 1.6H_2O$  Nanostructures for Sensing of Helium Gas at Room Temperature. In: *Mater. Lett.* 2018, 217, pp. 83–87, ISSN 0167-577X.
  221. RAI, A., CHAUHAN, P.S., BHATTACHARYA, S. Remediation of Industrial Effluents. In *Water Remediation*; Bhattacharya, S., Gupta, A.B., Gupta, A., Pandey, A., Eds.; Springer Singapore: Singapore, 2018; pp. 171–187 ISBN 978-981-10-7551-3.
  222. HU, J., SUN, Y., XUE, Y., ZHANG, M., LI, P., LIAN, K., ZHUIYKOV, S., ZHANG, W., CHEN, Y. Highly Sensitive and Ultra-Fast Gas Sensor Based on  $CeO_2$ -Loaded  $In_2O_3$  Hollow Spheres for Ppb-Level Hydrogen Detection. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2018, 257, pp. 124–135, ISSN 09254005.
  223. KAMAT, P. V, MEISEL, D. Nanoparticles in Advanced Oxidation Processes. In: *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2002, 7, pp. 282–287, ISSN 1359-0294.
  224. HUANG, J., WAN, Q. Gas Sensors Based on Semiconducting Metal Oxide One-Dimensional Nanostructures. *Sensors* 2009, 9, 9903–9924.
  225. LUPAN, O., CRETU, V., POSTICA, V., AHMADI, M., CUENYA, B.R., CHOW, L., TIGINYANU, I., VIANA, B., PAUपोर्टÉ, T., ADELUNG, R. Silver-Doped Zinc Oxide Single Nanowire Multifunctional Nanosensor with a Significant Enhancement in Response. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2016, 223, pp. 893–903, ISSN 09254005.
  226. SABOOR, F.H., UEDA, T., KAMADA, K., HYODO, T., MORTAZAVI, Y., KHODADADI, A.A., SHIMIZU, Y. Enhanced  $NO_2$  Gas Sensing Performance of Bare and Pd-Loaded  $SnO_2$  Thick Film Sensors under UV-Light Irradiation at Room Temperature. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2016, 223, pp. 429–439, ISSN 0925-4005.
  227. YE, Z., TAI, H., XIE, T., YUAN, Z., LIU, C., JIANG, Y. Room Temperature Formaldehyde Sensor with Enhanced Performance Based on Reduced Graphene Oxide/Titanium Dioxide. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2016, 223, pp. 149–156, ISSN 0925-4005.
  228. CHOW, L., LUPAN, O., CHAI, G., KHALLAF, H., ONO, L.K., ROLDAN CUENYA, B., TIGINYANU, I.M., URSAKI, V. V, SONTEA, V., SCHULTE, A. Synthesis and Characterization of Cu-Doped ZnO One-Dimensional Structures for Miniaturized Sensor Applications with Faster Response. In: *Sensors Actuators A Phys.* 2013, 189, pp. 399–408, ISSN 0924-4247.
  229. LUO, Y., ZHANG, C., ZHENG, B., GENG, X., DEBLIQUY, M. Hydrogen Sensors Based on Noble Metal Doped Metal-Oxide Semiconductor: A Review. In: *Int. J. Hydrogen Energy* 2017, 42, pp. 20386–20397, ISSN 0360-3199.
  230. YiN, X.-T., TAO, L. Fabrication and Gas Sensing Properties of Au-Loaded  $SnO_2$  Composite Nanoparticles for Low Concentration Hydrogen. In: *J. Alloys Compd.* 2017, 727, pp. 254–259, ISSN 0925-8388.
  231. DHALL, S., JAGGI, N. Room Temperature Hydrogen Gas Sensing Properties of Pt Sputtered F-MWCNTs/ $SnO_2$  Network. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2015, 210, pp. 742–

- 747, ISSN 0925-4005.
232. SRIVASTAVA, S., KUMAR, S., SINGH, V.N., SINGH, M., VIJAY, Y.K. Synthesis and Characterization of TiO<sub>2</sub> Doped Polyaniline Composites for Hydrogen Gas Sensing. In: *Int. J. Hydrogen Energy* 2011, 36, pp. 6343–6355, ISSN 03603199.
  233. FADEYEV, G., KALAKIN, A., DEMIN, A., VOLKOV, A., BROUZGOU, A., TSIAKARAS, P. Electrodes for Solid Electrolyte Sensors for the Measurement of CO and H<sub>2</sub> Content in Air. In: *Int. J. Hydrogen Energy* 2013, 38, pp. 13484–13490, ISSN 03603199.
  234. PATI, S., BANERJI, P., MAJUMDER, S.B. N-to p-Type Carrier Reversal in Nanocrystalline Indium Doped ZnO Thin Film Gas Sensors. In: *Int. J. Hydrogen Energy* 2014, 39, pp. 15134–15141, ISSN 03603199.
  235. KIM, Y.S., HA, S.-C., KIM, K., YANG, H., CHOI, S.-Y., KIM, Y.T., PARK, J.T., LEE, C.H., CHOI, J., PAEK, J., et al. Room-Temperature Semiconductor Gas Sensor Based on Nonstoichiometric Tungsten Oxide Nanorod Film. In: *Appl. Phys. Lett.* 2005, 86, pp. 213105, ISSN 0003-6951.
  236. WECKER, M.S.A., MEUSER, J.E., POSEWITZ, M.C., GHIRARDI, M.L. Design of a New Biosensor for Algal H<sub>2</sub> Production Based on the H<sub>2</sub>-Sensing System of *Rhodobacter Capsulatus*. In: *Int. J. Hydrogen Energy* 2011, 36, pp. 11229–11237, ISSN 0360-3199.
  237. LIU, Y., YU, J., LAI, P.T. Investigation of WO<sub>3</sub>/ZnO Thin-Film Heterojunction-Based Schottky Diodes for H<sub>2</sub> Gas Sensing. In: *Int. J. Hydrogen Energy* 2014, 39, pp. 10313–10319, ISSN 03603199.
  238. DHALL, S., KUMAR, M., BHATNAGAR, M., MEHTA, B.R. Dual Gas Sensing Properties of Graphene-Pd/SnO<sub>2</sub> Composites for H<sub>2</sub> and Ethanol: Role of Nanoparticles-Graphene Interface. In: *Int. J. Hydrogen Energy* 2018, 43, pp. 17921–17927, ISSN 0360-3199.
  239. REDDEPPA, M., PARK, B.-G., KIM, M.-D., PETA, K.R., CHINH, N.D., KIM, D., KIM, S.-G., MURALI, G. H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S Gas Sensing Properties of RGO/GaN Nanorods at Room Temperature: Effect of UV Illumination. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2018, 264, pp. 353–362, ISSN 0925-4005.
  240. YANG, S., LEI, G., LAN, Z., XIE, W., YANG, B., XU, H., WANG, Z., GU, H. Enhancement of the Room-Temperature Hydrogen Sensing Performance of MoO<sub>3</sub> Nanoribbons Annealed in a Reducing Gas. In: *Int. J. Hydrogen Energy* 2019, 44, pp. 7725–7733, ISSN 0360-3199.
  241. NAKATE, U.T., LEE, G.H., AHMAD, R., PATIL, P., HAHN, Y.-B., YU, Y.T., SUH, E. Nano-Bitter Gourd like Structured CuO for Enhanced Hydrogen Gas Sensor Application. In: *Int. J. Hydrogen Energy* 2018, 43, pp. 22705–22714, ISSN 0360-3199.
  242. SHAFIEYAN, A.R., RANJBAR, M., KAMELI, P. Localized Surface Plasmon Resonance H<sub>2</sub> Detection by MoO<sub>3</sub> Colloidal Nanoparticles Fabricated by the Flame Synthesis Method. In: *Int. J. Hydrogen Energy* 2019, 44, pp. 18628–18638, ISSN 0360-3199.
  243. SRIVASTAVA, S., KUMAR, S., VIJAY, Y.K. Preparation and Characterization of Tantalum/Polyaniline Composite Based Chemiresistor Type Sensor for Hydrogen Gas Sensing Application. In: *Int. J. Hydrogen Energy* 2012, 37, pp. 3825–3832, ISSN 0360-3199.
  244. CHOI, Y.-H., KIM, D.-H., HONG, S.-H., HONG, K.S. H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH Sensing Characteristics of Mesoporous P-Type CuO Films Prepared via a Novel Precursor-Based Ink Solution Route. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2013, 178, pp. 395–403, ISSN 09254005.
  245. WANG, F., LIU, B., ZHAO, C., YUAN, S. Synthesis of Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>O Bramble-like Nanostructures. In: *Mater. Lett.* 2009, 63, pp. 1357–1359, ISSN 0167-577X.
  246. ZHOU, S.-M., ZHANG, X.-H., MENG, X.-M., WU, S.-K., LEE, S.-T. Fabrication of Large-Scale Ultra-Fine Cd-Doped ZnO Nanowires. In: *Mater. Res. Bull.* 2006, 41, pp. 340–346, ISSN 0025-5408.

247. LI, Q.H., WAN, Q., WANG, Y.G., WANG, T.H. Abnormal Temperature Dependence of Conductance of Single Cd-Doped ZnO Nanowires. In: *Appl. Phys. Lett.* 2005, 86, pp. 263101, ISSN 0003-6951.
248. CHEN, M.-T., LU, M.-P., WU, Y.-J., SONG, J., LEE, C.-Y., LU, M.-Y., CHANG, Y.-C., CHOU, L.-J., WANG, Z.L., CHEN, L.-J. Near UV LEDs Made with in Situ Doped P-n Homo Junction ZnO Nanowire Arrays. In: *Nano Lett.* 2010, 10, pp. 4387–4393, ISSN 1530-6984.
249. LI, G., ZHAO, W., BU, Q., TONG, Y. A Novel Electrochemical Deposition Route for the Preparation of  $Zn_{1-x}Cd_xO$  Nanorods with Controllable Optical Properties. In: *Electrochem. commun.* 2009, 11, pp. 282–285.
250. PAUPOURTE, T., LUPAN, O., VIANA, B. Tunable Electroluminescence from Low-Threshold Voltage LED Structure Based on Electrodeposited  $Zn_{1-x}Cd_xO$ -Nanorods/p-GaN Heterojunction. In: *Phys. status solidi* 2012, 209, pp. 359–363.
251. LUPAN, O., PAUPOURTE, T., LE BAHERS, T., CIOFINI, I., VIANA, B. High Aspect Ratio Ternary  $Zn_{1-x}Cd_xO$  Nanowires by Electrodeposition for Light-Emitting Diode Applications. In: *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, pp. 14548–14558, ISSN 1932-7447.
252. LUPAN, O., CHOW, L., ONO, L.K., CUENYA, B.R., CHAI, G., KHALLAF, H., PARK, S., SCHULTE, A. Synthesis and Characterization of Ag- or Sb-Doped ZnO Nanorods by a Facile Hydrothermal Route. In: *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, pp. 12401–12408, ISSN 1932-7447.
253. MOCATTA, D., COHEN, G., SCHATTNER, J., MILLO, O., RABANI, E., BANIN, U. Heavily Doped Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots. In: *Science (80-. )*. 2011, 332, pp. 77–81.
254. LUPAN, O., CHAI, G., CHOW, L. Novel Hydrogen Gas Sensor Based on Single ZnO Nanorod. In: *Microelectron. Eng.* 2008, 85, pp. 2220–2225, ISSN 0167-9317.
255. KHAN, R., RA, H.-W., KIM, J.T., JANG, W.S., SHARMA, D., IM, Y.H. Nanojunction Effects in Multiple ZnO Nanowire Gas Sensor. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2010, 150, pp. 389–393, ISSN 0925-4005.
256. ZHOU, J., GU, Y., FEI, P., MAI, W., GAO, Y., YANG, R., BAO, G., WANG, Z.L. Flexible Piezotronic Strain Sensor. In: *Nano Lett.* 2008, 8, pp. 3035–3040, ISSN 1530-6984.
257. KOLMAKOV, A., MOSKOVITS, M. Chemical Sensing And Catalysis By One-Dimensional Metal-Oxide NanostructureS. In: *Annu. Rev. Mater. Res.* 2004, 34, pp. 151–180, ISSN 1531-7331.
258. LU, J.G., CHANG, P., FAN, Z. Quasi-One-Dimensional Metal Oxide Materials—Synthesis, Properties and Applications. In: *Mater. Sci. Eng. R Reports* 2006, 52, pp. 49–91, ISSN 0927-796X.
259. SOCI, C., ZHANG, A., XIANG, B., DAYEH, S.A., APLIN, D.P.R., PARK, J., BAO, X.Y., LO, Y.H., WANG, D. ZnO Nanowire UV Photodetectors with High Internal Gain. In: *Nano Lett.* 2007, 7, pp. 1003–1009, ISSN 1530-6984.
260. LUPAN, O., POSTICA, V., CRETU, V., WOLFF, N., DUPPEL, V., KIENLE, L., ADELUNG, R. Single and Networked CuO Nanowires for Highly Sensitive P-Type Semiconductor Gas Sensor Applications. In: *Phys. status solidi – Rapid Res. Lett.* 2016, 10, pp. 260–266, ISSN 1862-6254.
261. LUPAN, O., POSTICA, V., LABAT, F., CIOFINI, I., PAUPOURTE, T., ADELUNG, R. Ultra-Sensitive and Selective Hydrogen Nanosensor with Fast Response at Room Temperature Based on a Single Pd/ZnO Nanowire. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2018, 254, pp. 1259–1270, ISSN 0925-4005.
262. LU, Y.J., SHI, Z.F., SHAN, C.X., SHEN, D.Z. Chapter 4 - ZnO Nanostructures and Lasers. In *Micro and Nano Technologies*; Tong, C., Jagadish, C.B.T.-N.S.L., Eds.; Elsevier, 2019; pp. 75–108 ISBN 978-0-12-814162-5.
263. LUPAN, O., GUÉRIN, V.M., TIGINYANU, I.M., URSAKI, V. V, CHOW, L., HEINRICH, H., PAUPOURTE, T. Well-Aligned Arrays of Vertically Oriented ZnO

- Nanowires Electrodeposited on ITO-Coated Glass and Their Integration in Dye Sensitized Solar Cells. In: *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2010, 211, pp. 65–73, ISSN 1010-6030.
264. CUI, Y., ZHONG, Z., WANG, D., WANG, W.U., LIEBER, C.M. High Performance Silicon Nanowire Field Effect Transistors. In: *Nano Lett.* 2003, 3, pp. 149–152, ISSN 1530-6984.
  265. PAUपोर्टÉ, T. Design of Solution-Grown ZnO Nanostructures BT - Toward Functional Nanomaterials. In; Wang, Z.M., Ed.; Springer US: New York, NY, 2009; pp. 77–125 ISBN 978-0-387-77717-7.
  266. PAUपोर्टÉ, T., BATAILLE, G., JOULAUD, L., VERMERSCH, F.J. Well-Aligned ZnO Nanowire Arrays Prepared by Seed-Layer-Free Electrodeposition and Their Cassie–Wenzel Transition after Hydrophobization. In: *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, pp. 194–202, ISSN 1932-7447.
  267. SINGH, D.P. Synthesis and Growth of ZnO Nanowires. In: *Sci. Adv. Mater.* 2010, 2, pp. 245–272, ISSN 19472935.
  268. DROBEK, M., KIM, J.-H., BECHELANY, M., VALLICARI, C., JULBE, A., KIM, S.S. MOF-Based Membrane Encapsulated ZnO Nanowires for Enhanced Gas Sensor Selectivity. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, pp. 8323–8328, ISSN 1944-8244.
  269. DROBEK, M., KIM, J.-H., BECHELANY, M., VALLICARI, C., LEROY, E., JULBE, A., KIM, S.S. Design and Fabrication of Highly Selective H<sub>2</sub> Sensors Based on SIM-1 Nanomembrane-Coated ZnO Nanowires. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2018, 264, pp. 410–418, ISSN 0925-4005.
  270. WEBER, M., KIM, J.-H., LEE, J.-H., KIM, J.-Y., IATSUNSKYI, I., COY, E., DROBEK, M., JULBE, A., BECHELANY, M., KIM, S.S. High-Performance Nanowire Hydrogen Sensors by Exploiting the Synergistic Effect of Pd Nanoparticles and Metal–Organic Framework Membranes. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, 10, pp. 34765–34773, ISSN 1944-8244.
  271. WEBER, M., KIM, J.-Y., LEE, J.-H., KIM, J.-H., IATSUNSKYI, I., COY, E., MIELE, P., BECHELANY, M., KIM, S.S. Highly Efficient Hydrogen Sensors Based on Pd Nanoparticles Supported on Boron Nitride Coated ZnO Nanowires. In: *J. Mater. Chem. A* 2019, 7, pp. 8107–8116.
  272. PAUपोर्टÉ, T., CORTÈS, R., FROMENT, M., BEAUMONT, B., LINCOT, D. Electrocrystallization of Epitaxial Zinc Oxide onto Gallium Nitride. In: *Chem. Mater.* 2002, 14, pp. 4702–4708, ISSN 0897-4756.
  273. PAUपोर्टÉ, T., LINCOT, D. Hydrogen Peroxide Oxygen Precursor for Zinc Oxide Electrodeposition I. Deposition in Perchlorate Medium. In: *J. Electrochem. Soc.* 2001, 148, pp. C310, ISSN 1945-7111.
  274. PAUपोर्टÉ, T., LUPAN, O., POSTICA, V., HOPPE, M., CHOW, L., ADELUNG, R. Al-Doped ZnO Nanowires by Electrochemical Deposition for Selective VOC Nanosensor and Nanophotodetector. In: *Phys. status solidi* 2018, 215, pp. 1700824.
  275. WANG, F., SEO, J.-H., LI, Z., KVVIT, A. V, MA, Z., WANG, X. Cl-Doped ZnO Nanowires with Metallic Conductivity and Their Application for High-Performance Photoelectrochemical Electrodes. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014, 6, pp. 1288–1293, ISSN 1944-8244.
  276. LUPAN, O., POSTICA, V., ADELUNG, R., LABAT, F., CIOFINI, I., SCHÜRMAN, U., KIENLE, L., CHOW, L., VIANA, B., PAUपोर्टÉ, T. Functionalized Pd/ZnO Nanowires for Nanosensors. In: *Phys. status solidi - Rapid Res. Lett.* 2018, 12, pp. 1700321, ISSN 18626254.
  277. LUPAN, O., PAUपोर्टÉ, T., VIANA, B., ASCHEHOUG, P. Electrodeposition of Cu-Doped ZnO Nanowire Arrays and Heterojunction Formation with p-GaN for Color Tunable Light Emitting Diode Applications. In: *Electrochim. Acta* 2011, 56, pp. 10543–10549, ISSN 0013-4686.
  278. OLEG, L., CHOW, L. Synthesis and Gas Sensor Applications of Nanostructured ZnO



- Grown at Low Temperatures. In: *Turkish J. Phys.* 2014, 38, pp. 399.
279. LUPAN, O., POSTICA, V., PAUपोर्टÉ, T., VIANA, B., TERASA, M.-I., ADELUNG, R. Room Temperature Gas Nanosensors Based on Individual and Multiple Networked Au-Modified ZnO Nanowires. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2019, 299, pp. 126977, ISSN 09254005.
  280. LUPAN, O., POSTICA, V., PAUपोर्टÉ, T., HOPPE, M., ADELUNG, R. UV Nanophotodetectors: A Case Study of Individual Au-Modified ZnO Nanowires. In: *Sensors Actuators A Phys.* 2019.
  281. LUPAN, O., POSTICA, V., WOLFF, N., SU, J., LABAT, F., CIOFINI, I., CAVERS, H., ADELUNG, R., POLONSKYI, O., FAUPEL, F., et al. Low-Temperature Solution Synthesis of Au-Modified ZnO Nanowires for Highly Efficient Hydrogen Nanosensors. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, 11, pp. 32115–32126, ISSN 1944-8244.
  282. LUPAN, O., PAUपोर्टÉ, T. Hydrothermal Treatment for the Marked Structural and Optical Quality Improvement of ZnO Nanowire Arrays Deposited on Lightweight Flexible Substrates. In: *J. Cryst. Growth* 2010, 312, pp. 2454–2458, ISSN 00220248.
  283. KIM, J.-W., PORTE, Y., KO, K.Y., KIM, H., MYOUNG, J.-M. Micropatternable Double-Faced ZnO Nanoflowers for Flexible Gas Sensor. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9, pp. 32876–32886, ISSN 1944-8244.
  284. TIAN, W., ZHANG, C., ZHAI, T., LI, S.-L., WANG, X., LIU, J., JIE, X., LIU, D., LIAO, M., KOIDE, Y., et al. Flexible Ultraviolet Photodetectors with Broad Photoresponse Based on Branched ZnS-ZnO Heterostructure Nanofilms. In: *Adv. Mater.* 2014, 26, pp. 3088–3093.
  285. LUPAN, O., PAUपोर्टÉ, T., CHOW, L., VIANA, B., PELLÉ, F., ONO, L.K., ROLDAN CUENYA, B., HEINRICH, H. Effects of Annealing on Properties of ZnO Thin Films Prepared by Electrochemical Deposition in Chloride Medium. In: *Appl. Surf. Sci.* 2010, 256, pp. 1895–1907, ISSN 0169-4332.
  286. LUPAN, O., PAUपोर्टÉ, T., TIGINYANU, I.M., URSAKI, V. V., ŞONTEA, V., ONO, L.K., CUENYA, B.R., CHOW, L. Comparative Study of Hydrothermal Treatment and Thermal Annealing Effects on the Properties of Electrodeposited Micro-Columnar ZnO Thin Films. In: *Thin Solid Films* 2011, 519, pp. 7738–7749, ISSN 0040-6090.
  287. PECIAK, M., SKARKA, W. Assessment of the Potential of Electric Propulsion for General Aviation Using Model-Based System Engineering (MBSE) Methodology. In: *Aerospace* 2022, 9, ISSN 2226-4310.
  288. KRAUSE, C., HOLZAPFEL, F. System Automation of a DA42 General Aviation Aircraft. In Proceedings of the 2018 Aviation Technology, Integration, and Operations Conference; American Institute of Aeronautics and Astronautics: Reston, Virginia, June 25 2018.
  289. BAHA, H., DIBI, Z. A Novel Neural Network-Based Technique for Smart Gas Sensors Operating in a Dynamic Environment. In: *Sensors* 2009, 9, pp. 8944–8960, ISSN 1424-8220.
  290. FRODL, R., TILLE, T. A High-Precision NDIR CO<sub>2</sub> Gas Sensor for Automotive Applications. In: *IEEE Sens. J.* 2006, 6, pp. 1697–1705, ISSN 1530-437X.
  291. KOUDA, S., BENDIB, T., BARRA, S., DENDOUGA, A. ANN Modeling of an Industrial Gas Sensor Behavior. In Proceedings of the 2018 International Conference on Communications and Electrical Engineering (ICCEE); IEEE, December 2018; pp. 1–4.
  292. LLOBET, E., VILANOVA, X., BREZMES, J., LÓPEZ, D., CORREIG, X. Electrical Equivalent Models of Semiconductor Gas Sensors Using PSpice. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2001, 77, pp. 275–280, ISSN 0925-4005.
  293. POSTICA, V., CREȚU, V., LUPAN, O. PSpice Model of Hydrogen Nanosensors and Ultraviolet Photodetectors. In: *Int. Conf. Nanotechnologies Biomed. Eng.* 2, pp. 163–166, ISSN ISBN 978-9975-62-343-8.
  294. LUPAN, O., CHOW, L., SHISHIYANU, S., MONAICO, E., SHISHIYANU, T., ŞONTEA, V., ROLDAN CUENYA, B., NAITABDI, A., PARK, S., SCHULTE, A.

- Nanostructured Zinc Oxide Films Synthesized by Successive Chemical Solution Deposition for Gas Sensor Applications. In: *Mater. Res. Bull.* 2009, 44, pp. 63–69, ISSN 00255408.
295. LUPAN, O., SHISHIYANU, S., CHOW, L., SHISHIYANU, T. Nanostructured Zinc Oxide Gas Sensors by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Method and Rapid Photothermal Processing. In: *Thin Solid Films* 2008, 516, pp. 3338–3345, ISSN 00406090.
  296. SHISHIYANU, S.T., LUPAN, O.I., MONAICO, E. V., URSAKI, V. V., SHISHIYANU, T.S., TIGINYANU, I.M. Photoluminescence of Chemical Bath Deposited ZnO:Al Films Treated by Rapid Thermal Annealing. In: *Thin Solid Films* 2005, 488, pp. 15–19, ISSN 00406090.
  297. LUPAN, O.I., SHISHIYANU, S.T., SHISHIYANU, T.S. Nitrogen Oxides and Ammonia Sensing Characteristics of SILAR Deposited ZnO Thin Film. In: *Superlattices Microstruct.* 2007, 42, pp. 375–378, ISSN 07496036.
  298. SHISHIYANU, S.T., SHISHIYANU, T.S., LUPAN, O.I. Sensing Characteristics of Tin-Doped ZnO Thin Films as NO<sub>2</sub> Gas Sensor. In: *Sensors Actuators, B Chem.* 2005, 107, pp. 379–386, ISSN 09254005.
  299. SHISHIYANU, S.T., SHISHIYANU, T.S., LUPAN, O.I. Novel NO<sub>2</sub> Gas Sensor Based on Cuprous Oxide Thin Films. In: *Sensors Actuators, B Chem.* 2006, 113, pp. 468–476, ISSN 09254005.
  300. LUPAN, O., SANTOS-CARBALLAL, D., MAGARIU, N., MISHRA, A.K., ABABII, N., KRÜGER, H., WOLFF, N., VAHL, A., BODDULURI, M.T., KOHLMANN, N., et al. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO Heterostructure-Based Sensors for Volatile Organic Compounds in Safety Applications. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2022, 14, pp. 29331–29344, ISSN 1944-8244.
  301. GAPEEVA, A., BODDULURI, M.T., KAPS, S., RASCH, F., WAGNER, B., ADELUNG, R., LUPAN, O. Mechanical and Wetting Properties of Three-Dimensional Flexible Tetrapodal ZnO Networks ALD-Coated with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In *IFMBE Proceedings*; Tiginyanu, I., Sontea, V., Railean, S., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2020; Vol. 77, pp. 263–267 ISBN 9783030318659.
  302. T. SUNTOLA, J.A. Method for Producing Compound Thin Film 1977, 15.
  303. CHO, W., SUNG, K., AN, K.-S., SOOK LEE, S., CHUNG, T.-M., KIM, Y. Atomic Layer Deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films Using Dimethylaluminum Isopropoxide and Water. In: *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 2003, 21, pp. 1366–1370, ISSN 0734-2101.
  304. HILTUNEN, L., KATTELUS, H., LESKELÄ, M., MÄKELÄ, M., NIINISTÖ, L., NYKÄNEN, E., SOININEN, P., TIITTAD, M. Growth and Characterization of Aluminium Oxide Thin Films Deposited from Various Source Materials by Atomic Layer Epitaxy and Chemical Vapor Deposition Processes. In: *Mater. Chem. Phys.* 1991, 28, pp. 379–388, ISSN 02540584.
  305. JEON, W.-S., YANG, S., LEE, C., KANG, S.-W. Atomic Layer Deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films Using Trimethylaluminum and Isopropyl Alcohol. In: *J. Electrochem. Soc.* 2002, 149, pp. C306, ISSN 00134651.
  306. FAN, J.-F., TOYODA, K. Self-Limiting Behavior of the Growth of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Using Sequential Vapor Pulses of TMA and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. In: *Appl. Surf. Sci.* 1992, 60–61, pp. 765–769, ISSN 01694332.
  307. PAULOWICZ, I., POSTICA, V., LUPAN, O., WOLFF, N., SHREE, S., COJOCARU, A., DENG, M., MISHRA, Y.K., TIGINYANU, I., KIENLE, L., et al. Zinc Oxide Nanotetrapods with Four Different Arm Morphologies for Versatile Nanosensors. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2018, 262, pp. 425–435, ISSN 09254005.
  308. POSTICA, V., HÖLKEN, I., SCHNEIDER, V., KAIKAS, V., POLONSKYI, O., CRETU, V., TIGINYANU, I., FAUPEL, F., ADELUNG, R., LUPAN, O. Multifunctional Device Based on ZnO:Fe Nanostructured Films with Enhanced UV and Ultra-Fast Ethanol Vapour Sensing. In: *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2016, 49, pp. 20–33, ISSN 13698001.
  309. WANG, C., CHEN, Z., HE, Y., LI, L., ZHANG, D. Structure, Morphology and Properties

- of Fe-Doped ZnO Films Prepared by Facing-Target Magnetron Sputtering System. In: *Appl. Surf. Sci.* 2009, 255, pp. 6881–6887, ISSN 0169-4332.
310. SCHRÖDER, S., HINZ, A.M., STRUNSKUS, T., FAUPEL, F. Molecular Insight into Real-Time Reaction Kinetics of Free Radical Polymerization from the Vapor Phase by In-Situ Mass Spectrometry. In: *J. Phys. Chem. A* 2021, 125, pp. 1661–1667, ISSN 1089-5639.
  311. SIEBERT, L., LUPAN, O., MIRABELLI, M., ABABII, N., TERASA, M.-I., KAPS, S., CRETU, V., VAHL, A., FAUPEL, F., ADELUNG, R. 3D-Printed Chemiresistive Sensor Array on Nanowire CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu Heterojunction Nets. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, 11, pp. 25508–25515, ISSN 1944-8244.
  312. LUPAN, O., CRETU, V., POSTICA, V., POLONSKYI, O., ABABII, N., SCHÜTT, F., KAIKAS, V., FAUPEL, F., ADELUNG, R. Non-Planar Nanoscale p–p Heterojunctions Formation in Zn<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub> Nanocrystals by Mixed Phases for Enhanced Sensors. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2016, 230, pp. 832–843, ISSN 09254005.
  313. DUNNING, T.H. Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. I. The Atoms Boron through Neon and Hydrogen. In: *J. Chem. Phys.* 1989, 90, pp. 1007–1023, ISSN 0021-9606.
  314. VALIEV, M., BYLASKA, E.J., GOVIND, N., KOWALSKI, K., STRAATSMA, T.P., VAN DAM, H.J.J., WANG, D., NIEPLOCHA, J., APRA, E., WINDUS, T.L., et al. NWChem: A Comprehensive and Scalable Open-Source Solution for Large Scale Molecular Simulations. In: *Comput. Phys. Commun.* 2010, 181, pp. 1477–1489, ISSN 0010-4655.
  315. BECKE, A.D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. In: *Phys. Rev. A* 1988, 38, pp. 3098–3100, ISSN 0556-2791.
  316. BECKE, A.D. Density-functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. In: *J. Chem. Phys.* 1993, 98, pp. 5648–5652, ISSN 0021-9606.
  317. LEE, C., YANG, W., PARR, R.G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. In: *Phys. Rev. B* 1988, 37, pp. 785–789.
  318. CHOW, L., LUPAN, O., HEINRICH, H., CHAI, G. Self-Assembly of Densely Packed and Aligned Bilayer ZnO Nanorod Arrays. In: *Appl. Phys. Lett.* 2009, 94, pp. 163105, ISSN 0003-6951.
  319. LIAN, J., ANGGARA, K., LIN, M., CHAN, Y. Formation of Hollow Iron Oxide Tetrapods via a Shape-Preserving Nanoscale Kirkendall Effect. In: *Small* 2014, 10, pp. 667–673.
  320. LING, D., HYEON, T. Iron Oxide Nanoparticles: Chemical Design of Biocompatible Iron Oxide Nanoparticles for Medical Applications (Small 9–10/2013). In: *Small* 2013, 9, pp. 1449.
  321. LUPAN, O., PAUPOURÉ, T., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M. Highly Luminescent Columnar ZnO Films Grown Directly on N-Si and p-Si Substrates by Low-Temperature Electrochemical Deposition. In: *Opt. Mater. (Amst.)* 2011, 33, pp. 914–919, ISSN 09253467.
  322. PEULON, S., LINCOT, D. Mechanistic Study of Cathodic Electrodeposition of Zinc Oxide and Zinc Hydroxychloride Films from Oxygenated Aqueous Zinc Chloride Solutions. In: *J. Electrochem. Soc.* 1998, 145, pp. 864–874, ISSN 0013-4651.
  323. LUPAN, O., CHOW, L., CHAI, G., HEINRICH, H. Fabrication and Characterization of Zn–ZnO Core–Shell Microspheres from Nanorods. In: *Chem. Phys. Lett.* 2008, 465, pp. 249–253, ISSN 0009-2614.
  324. LUPAN, O., CHOW, L., CHAI, G., ROLDAN, B., NAITABDI, A., SCHULTE, A., HEINRICH, H. Nanofabrication and Characterization of ZnO Nanorod Arrays and Branched Microrods by Aqueous Solution Route and Rapid Thermal Processing. In: *Mater. Sci. Eng. B* 2007, 145, pp. 57–66, ISSN 0921-5107.
  325. LUPAN, O., POSTICA, V., ABABII, N., REIMER, T., SHREE, S., HOPPE, M., POLONSKYI, O., SONTEA, V., CHEMNITZ, S., FAUPEL, F., et al. Ultra-Thin TiO<sub>2</sub> Films by Atomic Layer Deposition and Surface Functionalization with Au Nanodots for

- Sensing Applications. In: *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2018, 87, pp. 44–53, ISSN 13698001.
326. KRESSE, G., FURTHMÜLLER, J. Efficiency of Ab-Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set. In: *Comput. Mater. Sci.* 1996, 6, pp. 15–50, ISSN 09270256.
  327. WANG, V., XU, N., LIU, J.-C., TANG, G., GENG, W.-T. VASPKIT: A User-Friendly Interface Facilitating High-Throughput Computing and Analysis Using VASP Code. In: *Comput. Phys. Commun.* 2021, 267, pp. 108033, ISSN 0010-4655.
  328. DECREMPS, F., PELLICER-PORRES, J., SAIITA, A.M., CHERVIN, J.-C., POLIAN, A. High-Pressure Raman Spectroscopy Study of Wurtzite ZnO. In: *Phys. Rev. B* 2002, 65, pp. 092101, ISSN 0163-1829.
  329. HOPPE, M., LUPAN, O., POSTICA, V., WOLFF, N., DUPPEL, V., KIENLE, L., TIGINYANU, I., ADELUNG, R. ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> -Functionalized Zinc Oxide Microstructures for Highly Selective Hydrogen Gas Sensing Applications. In: *Phys. status solidi* 2018, 215, pp. 1700772, ISSN 18626300.
  330. CUSCÓ, R., ALARCÓN-LLADÓ, E., IBÁÑEZ, J., ARTÚS, L., JIMÉNEZ, J., WANG, B., CALLAHAN, M.J. Temperature Dependence of Raman Scattering in ZnO. In: *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2007, 75, pp. 165202, ISSN 10980121.
  331. PATOLSKY, F., TIMKO, B.P., ZHENG, G., LIEBER, C.M. Nanowire-Based Nanoelectronic Devices in the Life Sciences. In: *MRS Bull.* 2007, 32, pp. 142–149, ISSN 0883-7694.
  332. PAN, Z.W., DAI, Z.R., WANG, Z.L. Nanobelts of Semiconducting Oxides. In: *Science (80- . )*. 2001, 291, pp. 1947–1949, ISSN 0036-8075.
  333. KUTUKOV, P., RUMYANTSEVA, M., KRIVETSKIY, V., FILATOVA, D., BATUK, M., HADERMANN, J., KHMELEVSKY, N., AKSENENKO, A., GASKOV, A. Influence of Mono- and Bimetallic PtO<sub>x</sub>, PdO<sub>x</sub>, PtPdO<sub>x</sub> Clusters on CO Sensing by SnO<sub>2</sub> Based Gas Sensors. In: *Nanomaterials* 2018, 8, pp. 917, ISSN 2079-4991.
  334. LUPAN, O., POSTICA, V., GRÖTTRUP, J., MISHRA, A.K., DE LEEUW, N.H., ADELUNG, R. Enhanced UV and Ethanol Vapour Sensing of a Single 3-D ZnO Tetrapod Alloyed with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2017, 245, pp. 448–461, ISSN 09254005.
  335. ACHARYYA, S., MANNA, B., NAG, S., GUHA, P.K. WO 3 Nanoplates Based Chemiresistive Sensor Device for Selective Detection of 2-Propanol. In Proceedings of the 2019 IEEE SENSORS; IEEE, October 2019; pp. 1–4.
  336. ACHARYYA, D., BHATTACHARYYA, P. Alcohol Sensing Performance of ZnO Hexagonal Nanotubes at Low Temperatures: A Qualitative Understanding. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2016, 228, pp. 373–386, ISSN 09254005.
  337. GHOSH, A., MAITY, A., BANERJEE, R., MAJUMDER, S.B. Volatile Organic Compound Sensing Using Copper Oxide Thin Films: Addressing the Cross Sensitivity Issue. In: *J. Alloys Compd.* 2017, 692, pp. 108–118, ISSN 09258388.
  338. HAZRA, A., DUTTA, K., BHOWMIK, B., CHATTOPADHYAY, P.P., BHATTACHARYYA, P. Room Temperature Alcohol Sensing by Oxygen Vacancy Controlled TiO<sub>2</sub> Nanotube Array. In: *Appl. Phys. Lett.* 2014, 105, pp. 081604, ISSN 0003-6951.
  339. ŞENNIK, E., ALEV, O., ÖZTÜRK, Z.Z. The Effect of Pd on the H<sub>2</sub> and VOC Sensing Properties of TiO<sub>2</sub> Nanorods. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2016, 229, pp. 692–700, ISSN 0925-4005.
  340. ERNST, M., WALTER, D., FELL, A., LIM, B., WEBER, K. Efficiency Potential of P-Type Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiN<sub>x</sub> Passivated PERC Solar Cells With Locally Laser-Doped Rear Contacts. In: *IEEE J. Photovoltaics* 2016, 6, pp. 624–631, ISSN 2156-3381.
  341. LEVIN, I., BRANDON, D. Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 1998, 81, pp. 1995–2012.

342. ZOU, Y., XI, S., BO, T., ZHOU, X., MA, J., YANG, X., DIAO, C., DENG, Y. Mesoporous Amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Crystalline WO<sub>3</sub> Heterophase Hybrids for Electrocatalysis and Gas Sensing Applications. In: *J. Mater. Chem. A* 2019, 7, pp. 21874–21883, ISSN 2050-7488.
343. ZHU, Y., ZHAO, Y., MA, J., CHENG, X., XIE, J., XU, P., LIU, H., LIU, H., ZHANG, H., WU, M., et al. Mesoporous Tungsten Oxides with Crystalline Framework for Highly Sensitive and Selective Detection of Foodborne Pathogens. In: *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, pp. 10365–10373, ISSN 0002-7863.
344. RAZA, M.H., KAUR, N., COMINI, E., PINNA, N. SnO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 1D Core-Shell Nanowires Heterostructures for Selective Hydrogen Sensing. In: *Adv. Mater. Interfaces* 2021, 8, pp. 2100939, ISSN 2196-7350.
345. PATIL, D.R., PATIL, L.A., AMALNERKAR, D.P. Ethanol Gas Sensing Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Doped ZnO Thick Film Resistors. In: *Bull. Mater. Sci.* 2007, 30, pp. 553–559, ISSN 0250-4707.
346. KWON, C.H., HONG, H.-K., YUN, D.H., LEE, K., KIM, S.-T., ROH, Y.-H., LEE, B.-H. Thick-Film Zinc-Oxide Gas Sensor for the Control of Lean Air-to-Fuel Ratio in Domestic Combustion Systems. In: *Sensors Actuators B Chem.* 1995, 25, pp. 610–613, ISSN 09254005.
347. MATHEW, M., SHINDE, P. V., SAMAL, R., ROUT, C.S. A Review on Mechanisms and Recent Developments in P-n Heterojunctions of 2D Materials for Gas Sensing Applications. In: *J. Mater. Sci.* 2021, 56, pp. 9575–9604, ISSN 0022-2461.
348. VAHL, A., DITTMANN, J., JETTER, J., VEZIROGLU, S., SHREE, S., ABABII, N., LUPAN, O., AKTAS, O.C., STRUNSKUS, T., QUANDT, E., et al. The Impact of O<sub>2</sub>/Ar Ratio on Morphology and Functional Properties in Reactive Sputtering of Metal Oxide Thin Films. In: *Nanotechnology* 2019, 30, pp. 235603, ISSN 13616528.
349. POSTICA, V., LUPAN, O., GAPEEVA, A., HANSEN, L., KHALEDIALIDUSTI, R., MISHRA, A.K., DREWES, J., KERSTEN, H., FAUPEL, F., ADELUNG, R., et al. Improved Long-Term Stability and Reduced Humidity Effect in Gas Sensing: SiO<sub>2</sub> Ultra-Thin Layered ZnO Columnar Films. In: *Adv. Mater. Technol.* 2021, 6, pp. 2001137, ISSN 2365709X.
350. GRÖTTRUP, J., PAULOWICZ, I., SCHUCHARDT, A., KAIAS, V., KAPS, S., LUPAN, O., ADELUNG, R., MISHRA, Y.K. Three-Dimensional Flexible Ceramics Based on Interconnected Network of Highly Porous Pure and Metal Alloyed ZnO Tetrapods. In: *Ceram. Int.* 2016, 42, pp. 8664–8676, ISSN 02728842.
351. RUTKOWSKA, I., MARCHEWKA, J., JELEŃ, P., ODZIOMEK, M., KORPYŚ, M., PACZKOWSKA, J., SITARZ, M. Chemical and Structural Characterization of Amorphous and Crystalline Alumina Obtained by Alternative Sol–Gel Preparation Routes. In: *Materials (Basel)*. 2021, 14, ISSN 1996-1944.
352. ZEFERINO, R.S., FLORES, M.B., PAL, U. Photoluminescence and Raman Scattering in Ag-Doped ZnO Nanoparticles. In: *J. Appl. Phys.* 2011, 109, pp. 14308, ISSN 0021-8979.
353. LI, P.G., LEI, M., TANG, W.H. Raman and Photoluminescence Properties of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Microcones with Hierarchical and Repetitive Superstructure. In: *Mater. Lett.* 2010, 64, pp. 161–163, ISSN 0167577X.
354. CHEN, Y., KANG, Y., ZHAO, Y., WANG, L., LIU, J., LI, Y., LIANG, Z., HE, X., LI, X., TAVAJOHI, N., et al. A Review of Lithium-Ion Battery Safety Concerns: The Issues, Strategies, and Testing Standards. In: *J. Energy Chem.* 2021, 59, pp. 83–99, ISSN 20954956.
355. CUTLER, A.H., ANTAL, M.J., JONES, M. Kinetics and Mechanism of the Vapor Phase Pyrolysis of 1,3-Dioxolane in Steam. In: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 1987, 12, pp. 223–242, ISSN 0165-2370.
356. KIM, J.-H., KATOCH, A., KIM, S.S. Optimum Shell Thickness and Underlying Sensing Mechanism in p–n CuO–ZnO Core–Shell Nanowires. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2016, 222, pp. 249–256, ISSN 0925-4005.

357. MIRZAEI, A., KIM, J.-H., KIM, H.W., KIM, S.S. How Shell Thickness Can Affect the Gas Sensing Properties of Nanostructured Materials: Survey of Literature. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2018, 258, pp. 270–294, ISSN 0925-4005.
358. LEE, J.-H., KIM, J.-H., KIM, S.S. CuO–TiO<sub>2</sub> p–n Core–Shell Nanowires: Sensing Mechanism and p/n Sensing-Type Transition. In: *Appl. Surf. Sci.* 2018, 448, pp. 489–497, ISSN 01694332.
359. YAMAZOE, N. New Approaches for Improving Semiconductor Gas Sensors. In: *Sensors Actuators B Chem.* 1991, 5, pp. 7–19, ISSN 0925-4005.
360. RAMOGAYANA, B., SANTOS-CARBALLAL, D., MAENETJA, K.P., DE LEEUW, N.H., NGOEPE, P.E. Density Functional Theory Study of Ethylene Carbonate Adsorption on the (0001) Surface of Aluminum Oxide  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In: *ACS Omega* 2021, 6, pp. 29577–29587, ISSN 2470-1343.
361. KONDALKAR, V. V., DUY, L.T., SEO, H., LEE, K. Nanohybrids of Pt-Functionalized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO Core–Shell Nanorods for High-Performance MEMS-Based Acetylene Gas Sensor. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, 11, pp. 25891–25900, ISSN 1944-8244.
362. LIZÁRRAGA, R., HOLMSTRÖM, E., PARKER, S.C., ARROUVEL, C. Structural Characterization of Amorphous Alumina and Its Polymorphs from First-Principles XPS and NMR Calculations. In: *Phys. Rev. B* 2011, 83, pp. 94201.
363. P W TASKER The Stability of Ionic Crystal Surfaces. In: *J. Phys. C Solid State Phys.* 1979, 12, pp. 4977, ISSN 0022-3719.
364. POSTICA, V., VAHL, A., SANTOS-CARBALLAL, D., DANKWORT, T., KIENLE, L., HOPPE, M., CADI-ESSADEK, A., DE LEEUW, N.H., TERASA, M.I., ADELUNG, R., et al. Tuning ZnO Sensors Reactivity toward Volatile Organic Compounds via Ag Doping and Nanoparticle Functionalization. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, 11, pp. 31452–31466, ISSN 19448252.
365. Anisimov, V.I., Korotin, M.A., Zaanen, J., Andersen, O.K. Spin Bags, Polarons, and Impurity Potentials in La<sub>2</sub>Mn<sub>x</sub>D. In: *Phys. Rev. Lett.* 1992, 68, pp. 345–348, ISSN 0031-9007.
366. XU, Q.-H., XU, D.-M., GUAN, M.-Y., GUO, Y., QI, Q., LI, G.-D. ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> Composite with Enhanced Gas Sensing Performance. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2013, 177, pp. 1134–1141, ISSN 0925-4005.
367. NEUGEBAUER, J., SCHEFFLER, M. Adsorbate-Substrate and Adsorbate-Adsorbate Interactions of Na and K Adlayers on Al(111). In: *Phys. Rev. B* 1992, 46, pp. 16067–16080.
368. PECK, A., SANTOS-CARBALLAL, D., LEEUW, N., CLAEYS, M. Density Functional Theory Study of the Adsorption of Oxygen and Hydrogen on 3d Transition Metal Surfaces with Varying Magnetic Ordering. In: *South African J. Chem.* 2021, 74.
369. LEBEDEVA, N.P., BOON-BRETT, L. Considerations on the Chemical Toxicity of Contemporary Li-Ion Battery Electrolytes and Their Components. In: *J. Electrochem. Soc.* 2016, 163, pp. A821–A830, ISSN 0013-4651.
370. POZIN, M., WICELINSKI, S. Safety Aspects of Lithium Primary Batteries. In *Electrochemical Power Sources: Fundamentals, Systems, and Applications*; Garche, J., Brandt Systems, and Applications, K.B.T.-E.P.S.F., Eds.; Elsevier, 2019; pp. 83–111 ISBN 978-0-444-63777-2.
371. XU, K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. In: *Chem. Rev.* 2004, 104, pp. 4303–4418, ISSN 0009-2665.
372. ARAVINDAN, V., GNANARAJ, J., MADHAVI, S., LIU, H.-K. Lithium-Ion Conducting Electrolyte Salts for Lithium Batteries. In: *Chem. – A Eur. J.* 2011, 17, pp. 14326–14346, ISSN 0947-6539.
373. LEBEDEVA, N.P., BOON-BRETT, L. Considerations on the Chemical Toxicity of Contemporary Li-Ion Battery Electrolytes and Their Components. In: *J. Electrochem. Soc.* 2016, 163, pp. A821–A830, ISSN 0013-4651.
374. XU, K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. In:

- Chem. Rev.* 2004, 104, pp. 4303–4418, ISSN 0009-2665.
375. SLOOP, S.E., PUGH, J.K., WANG, S., KERR, J.B., KINOSHITA, K. Chemical Reactivity of  $\text{PF}_5$  and  $\text{LiPF}_6$  in Ethylene Carbonate/Dimethyl Carbonate Solutions. In: *Electrochem. Solid-State Lett.* 2001, 4, pp. A42, ISSN 1944-8775.
  376. WIBERG, E., WIBERG, N., HOLLEMAN, A.F. *Inorganic Chemistry*; 1st Englis.; Academic Press; De Gruyter: San Diego, Berlin SE -, 2001; ISBN 0123526515; 9780123526519.
  377. PAFFUMI, E., DE GENNARO, M., MARTINI, G., MANFREDI, U., VIANELLI, S., ORTENZI, F., GENOVESE, A. Experimental Test Campaign on a Battery Electric Vehicle: On-Road Test Results (Part 2). In: *SAE Int. J. Altern. Powertrains* 2015, 4, pp. 2015- 01–1166, ISSN 2167-4205.
  378. POZIN, M., WICELINSKI, S. Safety Aspects of Lithium Primary Batteries. In *Electrochemical Power Sources: Fundamentals, Systems, and Applications*; Garche, J., Brandt Systems, and Applications, K.B.T.-E.P.S.F., Eds.; Elsevier, 2019; pp. 83–111 ISBN 978-0-444-63777-2.
  379. ZOOLFAKAR, A.S., AHMAD, M.Z., RANI, R.A., OU, J.Z., BALENDHRAN, S., ZHUIYKOV, S., LATHAM, K., WLODARSKI, W., KALANTAR-ZADEH, K. Nanostructured Copper Oxides as Ethanol Vapour Sensors. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2013, 185, pp. 620–627, ISSN 0925-4005.
  380. KAMBLE, V.B., UMARJI, A.M. Gas Sensing Response Analysis of P-Type Porous Chromium Oxide Thin Films. In: *J. Mater. Chem. C* 2013, 1, pp. 8167, ISSN 2050-7526.
  381. WILSON, R.L., SIMION, C.E., BLACKMAN, C.S., CARMALT, C.J., STANOIU, A., DI MAGGIO, F., COVINGTON, J.A. The Effect of Film Thickness on the Gas Sensing Properties of Ultra-Thin  $\text{TiO}_2$  Films Deposited by Atomic Layer Deposition. In: *Sensors* 2018, 18, ISSN 1424-8220.
  382. HAN, J.-G., KIM, K., LEE, Y., CHOI, N.-S. Scavenging Materials to Stabilize  $\text{LiPF}_6$  - Containing Carbonate-Based Electrolytes for Li-Ion Batteries. In: *Adv. Mater.* 2019, 31, pp. 1804822, ISSN 0935-9648.
  383. POSTICA, V., VAHL, A., STROBEL, J., SANTOS-CARBALLAL, D., LUPAN, O., CADI-ESSADEK, A., DE LEEUW, N.H., SCHÜTT, F., POLONSKYI, O., STRUNSKUS, T., et al. Tuning Doping and Surface Functionalization of Columnar Oxide Films for Volatile Organic Compound Sensing: Experiments and Theory. In: *J. Mater. Chem. A* 2018, 6, pp. 23669–23682, ISSN 20507496.
  384. G. SOCRATES *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*; John Wiley & Sons, Ed.; 3rd editio.; Chichester, 2004; ISBN ISBN: 978-0-470-09307-8.
  385. TIGINYANU, I.M., LUPAN, O., URSAKI, V.V., CHOW, L., ENACHI, M. Nanostructures of Metal Oxides. In *Comprehensive Semiconductor Science and Technology*; Elsevier, 2011; Vol. 3, pp. 396–479 ISBN 9780444531537.
  386. MADELUNG, O. *Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I*; Madelung, O., Rössler, U., Schulz, M., Eds.; Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, 1998; Vol. 41C; ISBN 3-540-64583-7.
  387. NAUMKIN, A. V, KRAUST-VASS, A., GAARENSTROOM, S.W., POWELL, C.J. NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy Database, National Institute of Standards and Technology.
  388. SEONG, H., BAEK, J., PAK, K., IM, S.G. A Surface Tailoring Method of Ultrathin Polymer Gate Dielectrics for Organic Transistors: Improved Device Performance and the Thermal Stability Thereof. In: *Adv. Funct. Mater.* 2015, 25, pp. 4462–4469.
  389. Metzger, M., Strehle, B., Solchenbach, S., Gasteiger, H.A. Origin of  $\text{H}_2$  Evolution in LIBs:  $\text{H}_2\text{O}$  Reduction vs. Electrolyte Oxidation. In: *J. Electrochem. Soc.* 2016, 163, pp. A798, ISSN 1945-7111.
  390. ORTIZ, D., STEINMETZ, V., DURAND, D., LEGAND, S., DAUVOIS, V., MAÎTRE, P.,

- LE CAËR, S. Radiolysis as a Solution for Accelerated Ageing Studies of Electrolytes in Lithium-Ion Batteries. In: *Nat. Commun.* 2015, 6, pp. 6950, ISSN 2041-1723.
391. GOLUBKOV, A.W., FUCHS, D., WAGNER, J., WILTSCHE, H., STANGL, C., FAULER, G., VOITIC, G., THALER, A., HACKER, V. Thermal-Runaway Experiments on Consumer Li-Ion Batteries with Metal-Oxide and Olivin-Type Cathodes. In: *RSC Adv.* 2014, 4, pp. 3633–3642, ISSN 20462069.
392. LUPAN, O., PAUपोर्टÉ, T., TIGINYANU, I.M., URSAKI, V.V., HEINRICH, H., CHOW, L. Optical Properties of ZnO Nanowire Arrays Electrodeposited on N- and p-Type Si(111): Effects of Thermal Annealing. In: *Mater. Sci. Eng. B* 2011, 176, pp. 1277–1284, ISSN 09215107.
393. WANG, F., HE, H., YE, Z., ZHU, L., TANG, H., ZHANG, Y. Raman Scattering and Photoluminescence of Quasi-Aligned Ternary ZnCdO Nanorods. In: *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2005, 38, pp. 2919–2922, ISSN 0022-3727.
394. LUPAN, O., PAUपोर्टÉ, T., VIANA, B., TIGINYANU, I.M., URSAKI, V. V, CORTÈS, R. Epitaxial Electrodeposition of ZnO Nanowire Arrays on P-GaN for Efficient UV-Light-Emitting Diode Fabrication. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2010, 2, pp. 2083–2090, ISSN 1944-8244.
395. YANG, J., LIU, X., YANG, L., WANG, Y., ZHANG, Y., LANG, J., GAO, M., FENG, B. Effect of Annealing Temperature on the Structure and Optical Properties of ZnO Nanoparticles. In: *J. Alloys Compd.* 2009, 477, pp. 632–635, ISSN 09258388.
396. SCHÜTT, F., POSTICA, V., ADELUNG, R., LUPAN, O. Single and Networked ZnO–CNT Hybrid Tetrapods for Selective Room-Temperature High-Performance Ammonia Sensors. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9, pp. 23107–23118, ISSN 1944-8244.
397. POSTICA, V., HOPPE, M., GRÖTTRUP, J., HAYES, P., RÖBISCH, V., SMAZNA, D., ADELUNG, R., VIANA, B., ASCHEHOUG, P., PAUपोर्टÉ, T., et al. Morphology Dependent UV Photoresponse of Sn-Doped ZnO Microstructures. In: *Solid State Sci.* 2017, 71, pp. 75–86, ISSN 1293-2558.
398. LIU, J., WU, W., BAI, S., QIN, Y. Synthesis of High Crystallinity ZnO Nanowire Array on Polymer Substrate and Flexible Fiber-Based Sensor. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2011, 3, pp. 4197–4200, ISSN 1944-8244.
399. KOLMAKOV, A., ZHANG, Y., CHENG, G., MOSKOVITS, M. Detection of CO and O<sub>2</sub> Using Tin Oxide Nanowire Sensors. In: *Adv. Mater.* 2003, 15, pp. 997–1000.
400. DAS, S.N., KAR, J.P., CHOI, J.-H., LEE, T. IL, MOON, K.-J., MYOUNG, J.-M. Fabrication and Characterization of ZnO Single Nanowire-Based Hydrogen Sensor. In: *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, pp. 1689–1693, ISSN 1932-7447.
401. NYBERG, M., NYGREN, M.A., PETTERSSON, L.G.M., GAY, D.H., ROHL, A.L. Hydrogen Dissociation on Reconstructed ZnO Surfaces. In: *J. Phys. Chem.* 1996, 100, pp. 9054–9063, ISSN 0022-3654.
402. SAWADA, H., WANG, R., SLEIGHT, A.W. An Electron Density Residual Study of Zinc Oxide. In: *J. Solid State Chem.* 1996, 122, pp. 148–150, ISSN 0022-4596.
403. COOKE, D.J., MARMIER, A., PARKER, S.C. Surface Structure of (10 $\bar{1}$ 0) and (11 $\bar{2}$ 0) Surfaces of ZnO with Density Functional Theory and Atomistic Simulation. In: *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, pp. 7985–7991, ISSN 15206106.
404. LUPAN, O., POSTICA, V., GRÖTTRUP, J., MISHRA, A.K., DE LEEUW, N.H., CARREIRA, J.F.C., RODRIGUES, J., Ben Sedrine, N., Correia, M.R., Monteiro, T., et al. Hybridization of Zinc Oxide Tetrapods for Selective Gas Sensing Applications. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9, pp. 4084–4099, ISSN 1944-8244.
405. ALFANO, B., MASSERA, E., POLICHETTI, T., MIGLIETTA, M.L., FRANCIÀ, G. Effect of Humidity on the Hydrogen Sensing in Graphene Based Devices: An Analysis of Chemosensory Afferents and the Projection Pattern in the Central Nervous System. In: 2019; pp. 11–16 ISBN 978-3-658-25154-3.
406. URASINSKA-WOJCIK, B., GARDNER, J.W. H<sub>2</sub>S Sensing in Dry and Humid H<sub>2</sub>



- Environment with P-Type CuO Thick Film Gas Sensors. In: *IEEE Sens. J.* 2018, PP, pp. 1.
407. LUPAN, O., KRÜGER, H., SIEBERT, L., ABABII, N., KOHLMANN, N., BUZDUGAN, A., BODDULURI, M.T., MAGARIU, N., TERASA, M.-I., STRUNSKUS, T., et al. Additive Manufacturing as a Means of Gas Sensor Development for Battery Health Monitoring. In: *Chemosensors* 2021, 9, pp. 252, ISSN 2227-9040.
  408. MIAO, J., CHEN, C., LIN, J.Y.S. Humidity Independent Hydrogen Sulfide Sensing Response Achieved with Monolayer Film of CuO Nanosheets. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2020, 309, pp. 127785, ISSN 0925-4005.
  409. Malyshev, V. V, Pislyakov, A. V Investigation of Gas-Sensitivity of Sensor Structures to Hydrogen in a Wide Range of Temperature, Concentration and Humidity of Gas Medium. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2008, 134, pp. 913–921, ISSN 0925-4005.
  410. CHOO, T.F., SAIDIN, N.U., KOK, K.Y. Hydrogen Sensing Enhancement of Zinc Oxide Nanorods via Voltage Biasing. In: *R. Soc. Open Sci.* 2018, 5, pp. 172372.
  411. JEONG, S.H., YOO, D.-G., KIM, D.Y., LEE, N.-E., BOO, J.-H. Physical Properties and Etching Characteristics of Metal (Al, Ag, Li) Doped ZnO Films Grown by RF Magnetron Sputtering. In: *Thin Solid Films* 2008, 516, pp. 6598–6603, ISSN 0040-6090.
  412. TEIMOORI, F., KHOJIER, K., DEHNAVI, N.Z. On the Dependence of H<sub>2</sub> Gas Sensitivity of ZnO Thin Films on Film Thickness. In: *Procedia Mater. Sci.* 2015, 11, pp. 474–479, ISSN 2211-8128.
  413. REN, Q., CAO, Y.-Q., ARULRAJ, D., LIU, C., WU, D., LI, W.-M., LI, A.-D. Review—Resistive-Type Hydrogen Sensors Based on Zinc Oxide Nanostructures. In: *J. Electrochem. Soc.* 2020, 167, pp. 67528, ISSN 1945-7111.
  414. HJIRI, M., EL MIR, L., LEONARDI, S.G., PISTONE, A., MAVILIA, L., NERI, G. Al-Doped ZnO for Highly Sensitive CO Gas Sensors. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2014, 196, pp. 413–420, ISSN 09254005.
  415. HERMAWAN, A., ASAKURA, Y., KOBAYASHI, M., KAKIHANA, M., YIN, S. High Temperature Hydrogen Gas Sensing Property of GaN Prepared from  $\alpha$ -GaOOH. In: *Sensors Actuators B Chem.* 2018, 276, pp. 388–396, ISSN 0925-4005.
  416. DMELLO, M.E., SUNDARAM, N.G., KALIDINDI, S.B. Assembly of ZIF-67 Metal–Organic Framework over Tin Oxide Nanoparticles for Synergistic Chemiresistive CO<sub>2</sub> Gas Sensing. In: *Chem. – A Eur. J.* 2018, 24, pp. 9220–9223.
  417. A. M. AKHIR, M., REZAN, S.A., MOHAMED, K., ARAFAT, M.M., HASEEB, A.S.M.A., LEE, H.L. Synthesis of SnO<sub>2</sub> Nanoparticles via Hydrothermal Method and Their Gas Sensing Applications for Ethylene Detection. In: *Mater. Today Proc.* 2019, 17, pp. 810–819, ISSN 2214-7853.
  418. LEANGTANOM, P., WISITSORAAT, A., JARUWONGRUNGSEE, K., CHANLEK, N., PHANICHPHANT, S., KRUEFU, V. Highly Sensitive and Selective Ethylene Gas Sensors Based on CeO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> Nanocomposites Prepared by a Co-Precipitation Method. In: *Mater. Chem. Phys.* 2020, 254, pp. 123540, ISSN 0254-0584.
  419. ZHANG, B., WANG, Y., MENG, X., ZHANG, Z., MU, S. High Response Methane Sensor Based on Au-Modified Hierarchical Porous Nanosheets-Assembled ZnO Microspheres. In: *Mater. Chem. Phys.* 2020, 250, pp. 123027, ISSN 0254-0584.
  420. LU, Y., ZHANG, S., DAI, S., LIU, D., WANG, X., TANG, W., GUO, X., DUAN, J., LUO, W., YANG, B., et al. Ultrasensitive Detection of Electrolyte Leakage from Lithium-Ion Batteries by Ionically Conductive Metal-Organic Frameworks. In: *Matter* 2020, 3, pp. 904–919, ISSN 2590-2385.
  421. WANG, H., WANG, H., WANG, Y., SU, X., WANG, C., ZHANG, M., JIAN, M., XIA, K., LIANG, X., LU, H., et al. Laser Writing of Janus Graphene/Kevlar Textile for Intelligent Protective Clothing. In: *ACS Nano* 2020, 14, pp. 3219–3226, ISSN 1936-0851.

## ANEXA 1. Caracteristicile curent-tensiune ale structurilor de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO

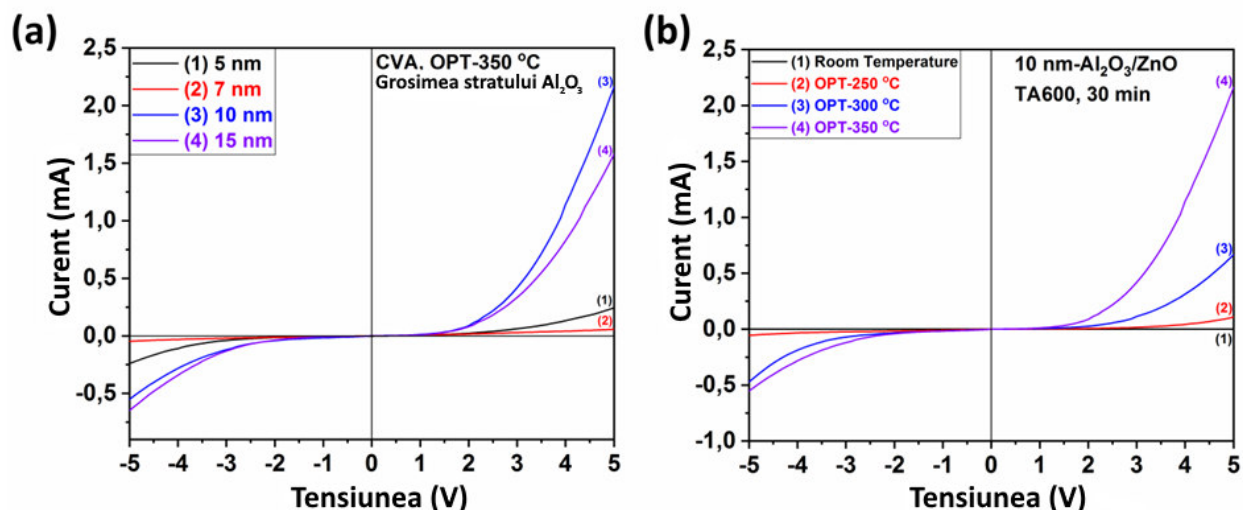


Fig. A1.1 (a) Caracteristicile curent-tensiune ale structurilor de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO cu diferite grosimi ale stratului de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (b) Caracteristicile curent-tensiune ale structurilor Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO cu o grosime de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 10 nm sunt prezentate la diferite temperaturi de operare.

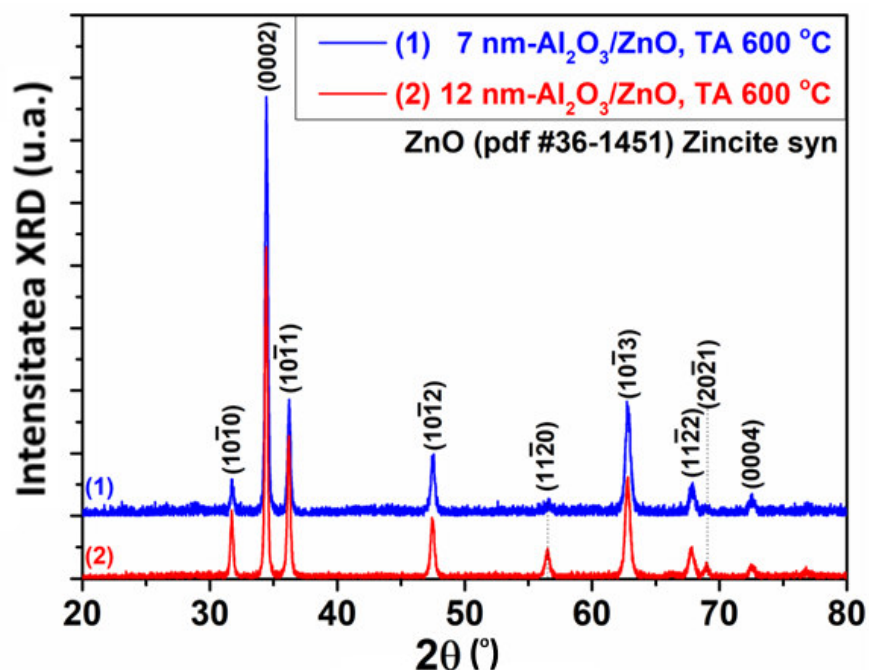


Fig. A1.2. Modele de difracție de raze X (XRD) ale structurilor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO tratate termic la 600 °C timp de 30 de minute cu diferite grosimi ale stratului de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 7 nm – curba 1 și 12 nm – curba 2

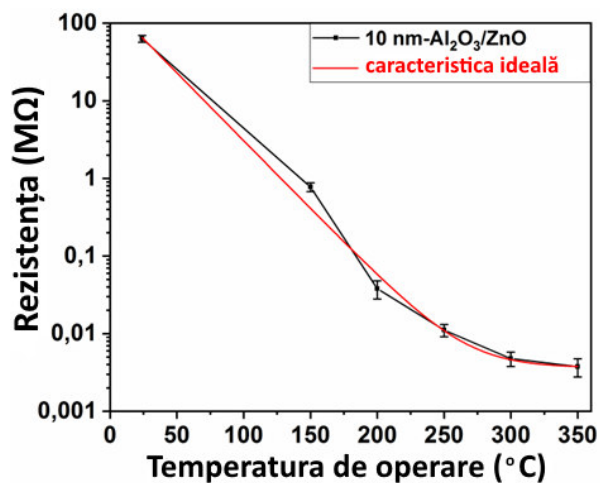


Fig. A.1.3 Rezistența electrică în dependență de temperatura de operare ale structurilor de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ .

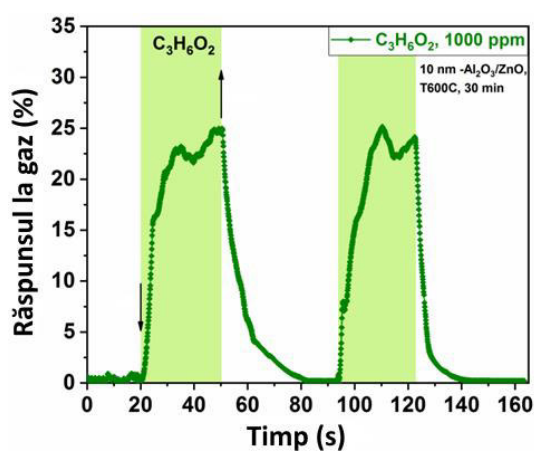


Fig. A.1.4. (a) Răspuns dinamic la 1000 ppm de vapori de  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$  pentru structurile de  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  cu grosimea stratului de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 10 nm, tratate termic la  $600\text{ }^\circ\text{C}$  timp de 30 de minute.

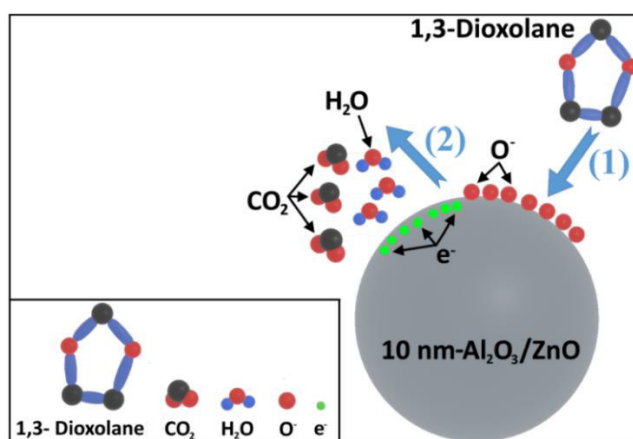


Fig. A1.5. Modelarea interacțiunii moleculei 1,3-dioxolan cu ionii de oxigen de la suprafața structurii  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ .

**Tabelul A1.1.** Energii de adsorbție ( $E_{\text{ads}}$ ) și transferuri de sarcină ( $\Delta q$ ) pentru  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{PF}_5$  și  $\text{H}_2\text{O}$  pe suprafețele  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  and  $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$  precum și pe interfața  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ . Este indicat și locul de adsorbție al adsorbatului. O valoare negativă a lui  $\Delta q$  indică faptul că adsorbatul câștigă sarcină de electroni

Adsorbant	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$		$\text{ZnO}(10\bar{1}0)$		$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}(10\bar{1}0)$		
	$E_{\text{ads}}$ (eV)	$\Delta q$ ( $e^-$ )	$E_{\text{ads}}$ (eV)	$\Delta q$ ( $e^-$ )	Site	$E_{\text{ads}}$ (eV)	$\Delta q$ ( $e^-$ )
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	-1.593	0.019	-1.034	0.048	Al	-0.608	-0.018
					Zn	-1.401	0.065
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$	-1.531	0.019	-0.895	0.044	Al	-0.652	-0.022
					Zn	-1.279	0.040
$\text{NO}_2$	-0.859	-0.428	-0.674	-0.361	Al	-0.226	-0.041
					Zn	-0.861	-0.476
$\text{PF}_5$	-1.783	-0.228	-0.349	-0.016	Al	-0.326	-0.027
					Zn	-0.430	-0.023
$\text{H}_2\text{O}$	-1.297	0.011	-1.138	0.013	Al	-0.103	-0.005
					Zn	-1.226	0.034

Tabelul A2.1

Adsorbant	CuO( $\bar{1}11$ )/Cu <sub>2</sub> O(111)			TiO <sub>2</sub> (111)/CuO( $\bar{1}11$ )/Cu <sub>2</sub> O(111)		
	locul	$E_{\text{ads}}$ (eV)	$\Delta q$ (e)	locul	$E_{\text{ads}}$ (eV)	$\Delta q$ (e)
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	3-fold Cu	-1.048	0.111	Ti	-0.919	0.102
	4-fold Cu	-0.820	0.029			
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	3-fold Cu	-0.995	0.122	O	-3.707	1.223
	4-fold Cu	-0.997	0.049			
NO <sub>2</sub>	ridge 3-fold O	-1.070	0.087	O	-1.685	0.128
PF <sub>5</sub>	4-fold Cu	-0.410	-0.024	O	-0.783	-0.090
	ridge 3-fold O	-1.354	-0.142			
H <sub>2</sub> O	3-fold Cu	-0.867	0.079	Ti	-0.580	0.081
	4-fold Cu	-0.521	0.024			

Tabelul A2.1. Energii de adsorbție ( $E_{\text{ads}}$ ) și transferuri de sarcină ( $\Delta q$ ) pentru C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, PF<sub>5</sub> și H<sub>2</sub>O pentru structurile Au/CuO( $\bar{1}11$ )/Cu<sub>2</sub>O(111) și Au/TiO<sub>2</sub>(111)/CuO( $\bar{1}11$ )/Cu<sub>2</sub>O(111). Este indicat și locul de adsorbție al adsorbatului. O valoare negativă a lui  $\Delta q$  indică faptul că adsorbatul câștigă sarcină de electroni.

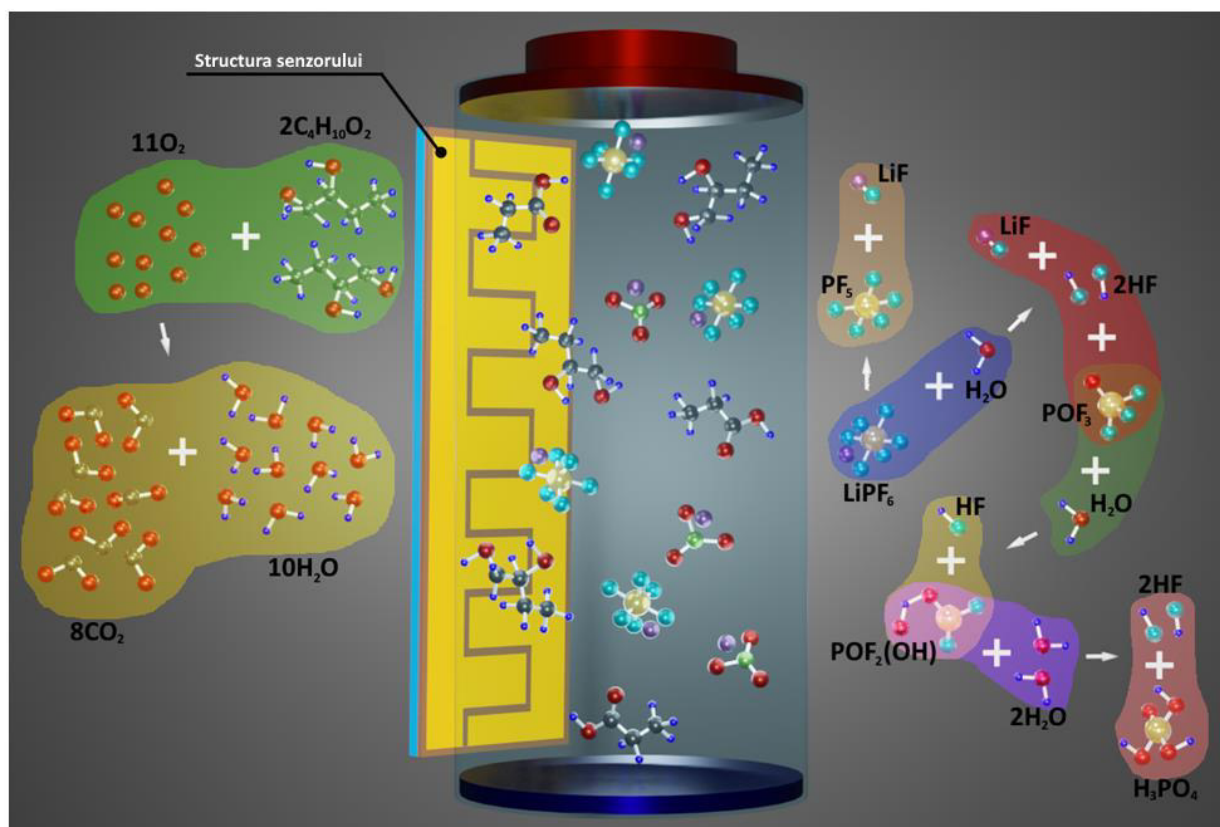


Fig. A2.1. Reprezentarea schematică a proceselor de interacțiune dintre LiPF<sub>6</sub> și C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> cu speciile de mediu.

### ANEXA 3. Compararea dinamică a densității curentului pentru nanofirele ZnO

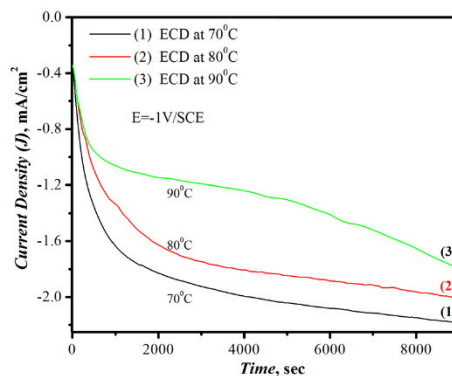


Fig. A3.1. Dependența dinamică a densității curentului față de timpul de depunere pentru depunerea electrochimică a ZnO NWs/NRs pe substrat FTO la 70 °C (vezi curba 1), 80 °C (vezi curba 2), și 90 °C (vezi curba 3) la  $E = -1.0 V/SCE$  cu un astfel de WE rotativ ( $\omega = 301 \text{ rpm}$ ).

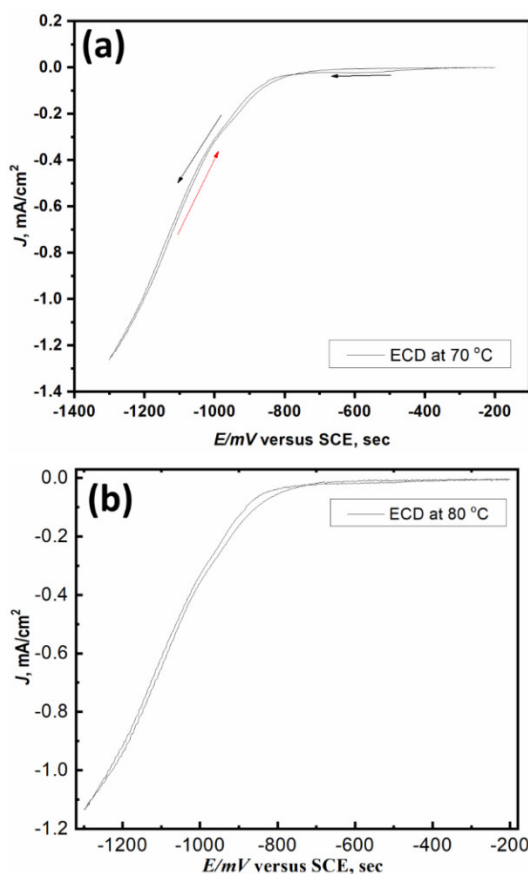


Fig. A3.2. Voltamograme ciclice de electrodepunere de ZnO pe substrat acoperit cu FTO. Prima scanare în baia de electrodepunere care conține  $0.20 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ ZnCl}_2$  în  $0.10 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ KCl}$ . Rata de scanare  $11 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

#### ANEXA 4. Morfologia suprafeții rețelelor din nanofire de ZnO

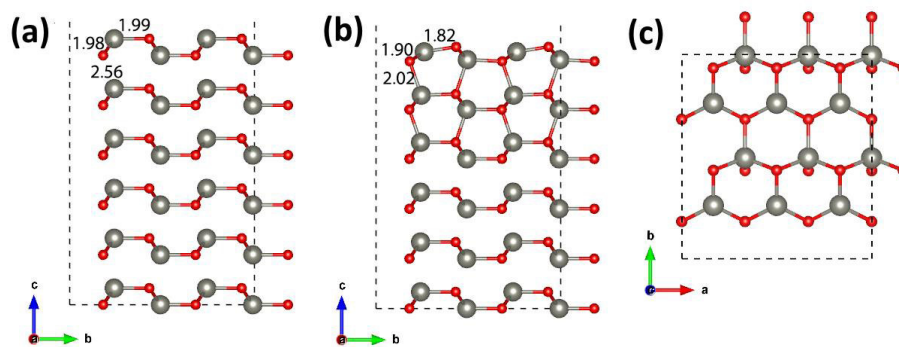


Fig. A4.1. Supercelulă 2\*2 a suprafeții ZnO ( $10\bar{1}0$ ). (a): vedere laterală a structurii nerelaxate, (b): vedere laterală a structurii relaxate și (c) vedere de sus a structurii relaxate.

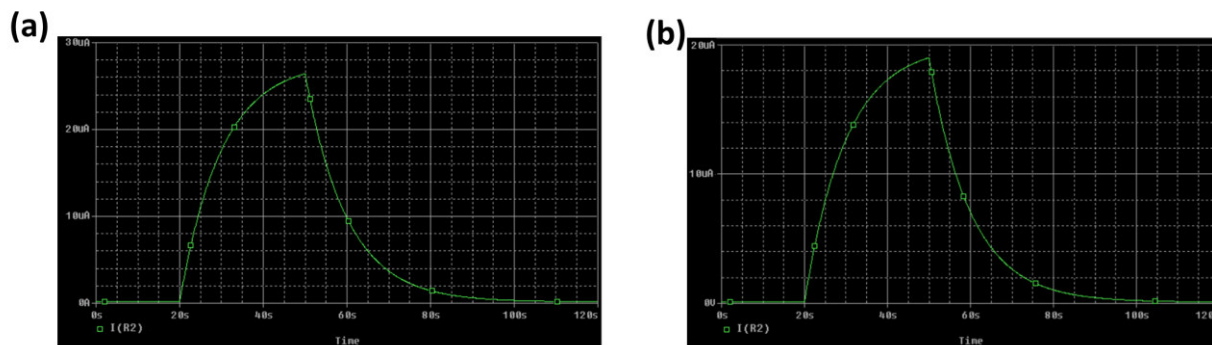


Fig. A4.2. Simularea răspunsului față de vaporii de 2-Propanol și Etanol a structurii Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO care indică repetabilitatea datelor experimentale

**ANEXA 5. Tabel comparativ pentru senzori de H<sub>2</sub> și a gazelor care se pot elimina în timpul funcționării bateriilor sau electroliți**

**Tabelul A5.1**

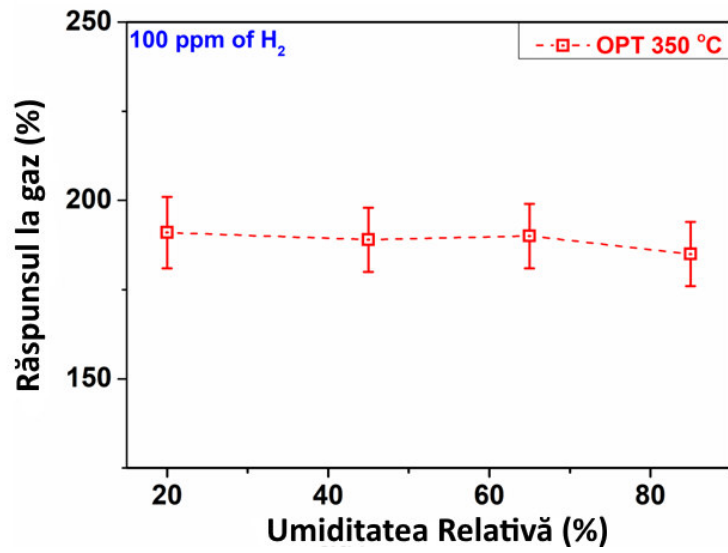
**Tabelul A5.1 Compararea rezultatelor pentru structuri și nanofire pentru detectarea H<sub>2</sub>**

Structura individuală	H <sub>2</sub> conc. (ppm)	Răspul la gaz (Sensibilitatea) (R <sub>g</sub> /R <sub>a</sub> ) sau (R <sub>a</sub> /R <sub>g</sub> )	Temperatura de operare (°C)	Timpul de răspuns (s)	Timpul de recuperare (s)
<b>Pd-foi de grafen</b> [405]	15000	27 %	RT	50	75
<b>CuO pelicule</b> [406]	10	1.22	350	75	85
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO structuri</b> [407]	100	140 %	300	84	85
<b>CuO monostrat de nanofoaie</b> [408]	0.4	83 %	325	80	90
<b>SnO<sub>2</sub> + 29.5 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 0.5 wt% Pt(Pd)</b> [409]	500	37	280	50	60
<b>ZnO:Nr</b> [254]	200	0.04	RT	50	100
<b>ZnO:Nr</b> [410]	2000	0.429	RT	60	49
<b>ZnO:AgN</b> [225]	100	0.6	RT	22	11
<b>ZnO:Ni</b> [411]	100	0.4	RT	100	25
<b>ZnO</b> [412]	40	59	400	102	-
<b>ZnO:Nws</b> [413]	2500	0.9	RT	130	>150
<b>ZnO:Al</b> [397]	100	5	250	19.6	14.7
<b>ZnO:Eu</b> [399]	100	120	250	22	12
<b>CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe cu PV (Polimer) teza</b>	<b>100</b>	<b>191 %</b>	<b>350</b>	<b>35</b>	<b>55</b>
<b>ZnO:Nw Teza</b>	<b>50</b>	<b>61.5</b>	<b>150</b>	<b>4.22</b>	<b>2.1</b>
	<b>100</b>	<b>136</b>	<b>150</b>	<b>6.86</b>	<b>3.2</b>
	<b>200</b>	<b>180</b>	<b>150</b>	<b>5.19</b>	<b>7.6</b>



**Tabelul A5.2. Gaze care se pot elimina în timpul  
funcționării bateriilor sau electroliți**

Structura individuală	Gazul	Răspunsul la gaz	Concentrația (ppm)	Temperatura de operare (°C)	Anul Publicării
<b>Al-ZnO</b>	CO	1.8	50	300	2014 [414]
<b>GaN</b>	H <sub>2</sub>	101.5	750	500	2018 [415]
<b>ZIF-67-SnO<sub>2</sub></b>	CO <sub>2</sub>	16.5	5000	205	2018 [416]
<b>Pd-SnO<sub>2</sub></b>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	28.69	100	350	2019 [417]
<b>CeO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub></b>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	5.18	10	350	2020 [418]
<b>Au-ZnO</b>	CH <sub>4</sub>	4.16	100	250	2020 [419]
<b>IC-MOFs</b>	DMC	55%	200	-	2020 [420]
<b>Graphene</b>	NO <sub>2</sub>	2.95%	100	-	2020 [421]
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO-3D</b>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	10%	100	200	2021 [407]
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	16%	100	300	
<b>CuO:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3D</b>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	28%	100	250	
	LiNO <sub>3</sub>	46%	100	350	
<b>PV3D3/CuO</b>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	33%	100	350	2022 [13]
<b>TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O</b>	<b>C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>89%</b>	<b>100</b>	<b>350</b>	<b>Teza</b>
	<b>LiPF<sub>6</sub></b>	<b>46%</b>	<b>100</b>	<b>250</b>	
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO</b>	<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>25 %</b>	<b>100</b>	<b>350</b>	<b>Teza</b>



**Fig. A5.1. Răspunsurile la H<sub>2</sub> (100 ppm) față de diferite valori ale umidității relative pentru structurile CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe acoperite cu polimer PV și tratat RTA 650 °C la temperatura de operare 300 °C.**

## ANEXA 6. Implementarea rezultatelor științifice

### 1. Bursa de Excelență de Doctorat a Guvernului Republicii Moldova 2019, Conform Hotărârei Nr. 4 din 18-01-2019







REPUBLICA MOLDOVA

Agencia de Stat pentru  
Proprietatea Intelectuală

# BREVET DE INVENȚIE DE SCURTĂ DURATĂ

Nr. 1666

eliberat în temeiul Legii nr. 50/2008 privind protecția invențiilor

Titlul: **Procedeu de obținere a senzorului de *n*-butanol pe baza heterojuncțiunii ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Titular: **UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD**

Data depozit: 2020.05.13

Durata brevetului : 6 ani

Descrierea invenției, revendicările și desenele constituie parte integrantă a prezentului brevet de invenție de scurtă durată



Director general

CHIȘINĂU

APROB  
Decanul Facultății Calculatoare, Informatică și  
Microelectronică a Universității Tehnice a Moldovei  
Doctor în științe, conferențiar universitar  
Dl. Dumitru CIORBĂ

„23” noiembrie 2022



### ACT nr. 10

de implementare a rezultatelor cercetărilor științifice ale dlui lector universitar, magistru Nicolae MAGARIU cu tema ”Obținerea senzorilor de propanol pe bază de AlO/oxid de zinc” în procesul didactic

Comisia în componența: Lupan O. șeful departamentului M.I.B., dr.hab. șt. tehn., Pocaznoi I. dr.șt.fiz.-mat., conf.univ., Railean S. dr.șt.tehn., conf.univ. au alcătuit prezentul act referitor la implementarea rezultatelor științifice ale dlui lect.univ., drd. Magariu N. în procesul didactic la facultatea C.I.M., care constau în următoarele:

- Structurile bazate pe  $Al_2O_3/ZnO$  cu diferite grosimi s-a utilizat în cadrul Practicii de Diplomă (a.2019-2022) precum și la instruirea masteranzilor pe parcursul studiilor la ciclul 2 la facultatea Calculatoare, Informatică și Microelectronică, Departamentul MIB;
- Metoda de obținere a senzorilor de propanol pe bază de oxid de aluminiu/ $ZnO$  în cadrul tezelor de licență în microelectronică și nanotehnologii, ciclul 1.

Rezultatele cercetărilor – procedeu și rezultatele obținute au fost aplicate în anii 2019-2022 la îndeplinirea Lucrărilor de Licență și de Master; la predarea cursurilor „Nanotehnologii și nanomateriale” pentru studenții specialității „Microelectronica și nanotehnologii MN” în a.u. 2020-2022 la departamentul „Microelectronica și Ingineria Biomedicala”, Facultatea C.I.M. a UTM.

Rezultatele cercetărilor permit economie în materiale, tehnologii, energie și timp în comparație cu alte metode existente și sunt destul de utile în procesul de studiu a studenților și masteranzilor UTM.

Prezentul Act nu are teme de remunerare.

Șef departament M.I.B., dr.hab. șt.tehn., prof.univ.

Oleg LUPAN

Membrii comisiei:

Trofim V. dr. hab.șt.tehn, prof.univ.

Pocaznoi I. dr.șt. fiz.-mat., conf.univ.

Railean S. dr.șt. tehn, conf.univ.

## MULȚUMIRI

Rezultatele obținute în teza de doctorat nu este doar munca mea și efortul meu, dar se mai datorează și persoanelor care m-au ajutat și susținut pe parcursul întregii perioade de studii din cadrul Universității Tehnice a Moldovei.

Aduc sincere mulțumiri conducătorului științific, dr. hab., prof., univ., LUPAN Oleg, care m-a îndrumat, susținut, sprijinit și ajutat enorm de mult la elaborarea tezei. Deosebită grațitudine și mulțumiri acord membrilor comisiei de îndrumare: dr. hab., prof., univ., TROFIM Viorel, dr., prof., univ., ȘONTEA Victor și dr., conf., univ., RAILEAN Serghei pentru sfaturile științifice valoroase cât și pentru îndrumarea competentă, permanentă și de cel mai înalt nivel pe parcursul elaborării și realizării acestei teze de doctorat. Multumesc echipei de cercetători de la Centru de Nanotehnologii și Nanosenzori, DMIB, UTM, în particular, dr., ABABII Nicolai, dr., POSTICA Vasile dr., CREȚU Vasilii, care m-au ajutat la sinteza și elaborarea anumitor probelor, precum și analiza datelor de pe acestea prin anumite consultări de valoare.

Aduc sincere mulțumiri întregului colectiv al Departamentului Microelectronică și Inginerie Biomedicală, UTM pentru discuțiile fructuoase, suportul acordat și cunoștințele obținute în timpul studiilor și ședințelor.

Many thanks to dr., prof., ADELUNG Rainer, dr., prof., FAUPEL Franz, dr., prof., LORENZ Kienle and their research groups from Kiel University, Germany, dr. prof., PAUपोर्टÉ Thierry and dr., prof., VIANNA Bruno from PSL Research University, Chimie ParisTech-CNRS, Paris, France, dr., prof., CHOW Lee from University of Central Florida, USA and dr., prof., Nora H. De LEEUW and dr., SANTOS-CARBALLAL David and their research groups from University College London, UK for fruitful scientific collaboration.

Cu deosebit respect,  
Nicolae MAGARIU  
Chișinău, 2023



## Declarația privind asumarea răspunderii

Subsemnatul, declar pe propria răspundere personală că materialele prezentate în teza de doctorat sunt rezultatele propriilor cercetări și realizări științifice. Conștientizez că, în caz contrar, urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

Magariu Nicolae

Semnătura



Data 24.11.2023



## CURRICULUM VITAE

**Numele:** Magariu

**Prenumele:** Nicolae

**Naționalitatea:** Moldovean

**Data nașterii:** 16.09.1992



### EDUCAȚIE ȘI FORMARE

**Studii:**

1999-2008: Studii gimnaziale, Școala Medie Recea, s. Recea, r. Strășeni, Republica Moldova

2008-2011: Studii liceale, profil real, Liceul Teoretic „Ion Vatamanu” or. Strășeni

2011-2015: Studii superioare (licență), Universitatea Tehnică a Moldovei, Facultatea Calculatoare, Informatică și Microelectronică, specialitatea ”Microelectronică și Nanotehnologii”

2015 – 2017: Studii masterat, UTM, FCIM, specialitatea ”Microelectronică și Nanotehnologii”

2017 – 2020: Studii doctorat, Școala doctorală ”Știința Calculatoarelor, Electronică și Energetică”, specialitatea ” 233.01 Nano-Microelectronică și Optoelectronică”

**Experiența profesională:**

01.06.2013 – 01.08.2015: Inginer, Laboratorul de Tehnică Medicală , IEN D. Ghițu din cadrul AȘM

01.06.2017- prezent Inginer, Departamentul Microelectronică și Inginerie Biomedicală, Universitatea Tehnică a Moldovei

01.09.2017 – prezent: Asistent, Lector universitar, Departamentul Microelectronică și Inginerie Biomedicală, Universitatea Tehnică a Moldovei

01.01.2018 – prezent: Cercetător Științific, Centrul de Nanotehnologii și Nanosenzori,

**Cursuri predate:** Circuite și Dispozitive Electronice, Circuite Integrate Digitale, Circuite Analogice și Conversie.

**Domeniile de activitate științifică:** Nanotehnologii cost-eficiente pentru obținerea nanostructurilor și nanofirelor pe baza oxizilor semiconductori; Cercetarea structurilor și nanofirelor în calitate de senzori de gaze ca aplicații în domeniul monitorizării mediului ambiant.

**Participări în proiecte științifice naționale și internaționale:**

1) Proiectul Insttutional UTM-AȘM 45inst-15.818.02.29A, 2015 – 2019.

2) Proiectul Tineri Cercetători 17-TC-19.80012.50.04A, 2019.

3) Proiectul NATO Science for Peace and Security Programme (SPS) under grant G5634, „Advanced Electro-Optical Chemical Sensors” AMOXES, 2019-2022.

4) Proiectul Program de Stat 2020-2023 20.80009.5007.09 „Elaborarea și lansarea seriei de nanosateliți cu misiuni de cercetare de pe Stația Spațială Internațională, monitorizarea, postoperarea lor și promovarea tehnologiilor spațiale “.

Participări la manifestări științifice (naționale și internaționale):

1) Participare și contribuție la a 4-a ediție ”International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering”, 18-21 Septembrie, 2019, în cadrul căreia s-a prezentat 2 articole.

2) Participare la ”International Conference on Electronics, Communications and Computing”, IC ECCO-2019, Octombrie 23 – 26, 2019, în cadrul căreia s-a prezentat 1 articol

3) Participare la ”NANO-2019 SPINTECH + Humboldt Kolleg Conference”, NANO-2019: Limits of Nanoscience and Nanotechnologies, 24-27 Septembrie, 2019, în cadrul căreia s-a prezentat 1 poster

4) Participare la a 9-a ediție ”International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties”, Odesa, Ucraina, 15-20 Septembrie, 2019, în cadrul căreia s-a prezentat 1 articol

5) Participare la a 3-a ediție ”International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering”, 23-25 Septembrie, 2015, în cadrul căreia s-a prezentat 1 articol;

6) Participare la ”Conferința tehnico-științifică a studenților, masteranzilor și doctoranzilor”, 1-3 aprilie, 2020, în cadrul căreia s-a prezentat 2 articole

7) Participare la a 10-a ediție ”International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties”, Odesa, Ucraina, 11-16 Noiembrie, 2020, în cadrul căreia s-a prezentat 1 articol

8) Participare la a 11-a ediție ”International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties”, Odesa, Ucraina, 05-11 Septembrie, 2021, în cadrul căreia s-a prezentat 1 articol

9) Participare la a 12-a ediție ”International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties”, Krakow, Polonia, 11-16 Septembrie, 2022, în cadrul căreia s-a prezentat 1 articol

**Lucrări științifice și științifico-metodice publicate:** în total 35 lucrări științifice, inclusiv: 2 brevete de invenție; 14 articole recenzate în reviste cotate în baza de date ISI și SCOPUS; 10 lucrări prezentate și publicate la Conferințe Naționale și Internaționale; 1 publicație monoautor;

***h-index*** – 8 SCI Hitsh index. Numărul de citări internaționale în SCOPUS de aproximativ 156.

**Premii, mențiuni, distincții, titluri onorifice**

1) Câștigătorul ”Bursei de excelență a Guvernului” pentru anul 2019

2) Premiul Senatului UTM ”Cel mai bun dictator al anului 2019-2020”, gr. II;

**Cunoașterea limbilor:**

Limba maternă: Limba română;

Limba rusă: Nivel avansat;

Limba engleză: Nivel intermediar.

**Date de contact de serviciu:**

Centrul de Nanotehnologii și Nanosenzori, Departamentul Microelectronică și Inginerie Biomedicală, Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău, Str. Studenților 9-7, corpul de studii nr. 3.

E-mail: nicolae.magariu@mib.utm.md, tel. +373 22 50-99-10 ; 50-99-14

## LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE, ȘTIINȚIFICO-METODICE-DIDACTICE LA TEMA TEZEI

a domnului MAGARIU Nicolae, doctorand la forma de învățământ cu  
frecvență

specialitatea: 233.01 Nano-microelectronică și optoelectronică

### LISTA LUCRĂRILOR PUBLICATE LA TEMA TEZEI

#### Articole în reviste internaționale cotate ISI și SCOPUS:

1) SANTOS-CARBALLAL, D., LUPAN, O., **MAGARIU, N.**, KRÜGER H., ABABII, N., BODDULURI, M. T., LEEUW N. D., HANSEN, S., ADELUNG R. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO Composite-Based Sensors for Battery Safety Applications: An Experimental and Theoretical Investigation, *NanoEnergy*, Volume 109, May 2023, 108301 ISSN 22112855, **(Factor de Impact: 19.069)**

2) LUPAN, O., **MAGARIU, N.**, SANTOS-CARBALLAL, D., ABABII, N., OFFERMANN, J., POOKER, P., HANSEN, S., SIEBERT, L., DE LEEUW, N.H., ADELUNG, R. Development of 2-in-1 Sensors for the Safety Assessment of Lithium-Ion Batteries via Early Detection of Vapors Produced by Electrolyte Solvents. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2023, 15, pp. 27340–27356, ISSN 1944-8244 **(Factor de Impact: 10.3)**.

3) LUPAN, O., SANTOS-CARBALLAL, D., **MAGARIU, N.**, MISHRA, A.K., ABABII, N., KRÜGER, H., WOLFF, N., VAHL, A., BODDULURI, M.T., KOHLMANN, N., ADELUNG, R., LEEUW, N. D., HANSEN, S. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO Heterostructure-Based Sensors for Volatile Organic Compounds in Safety Applications. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2022, 14, pp. 29331–29344, ISSN 1944-8244. **(Factor de Impact: 10.3)**.

4) SCHRÖDER, S., ABABII, N., LUPAN, O., DREWES, J., **MAGARIU, N.**, KRÜGER, H., STRUNSKUS, T., ADELUNG, R., HANSEN, S., FAUPEL, F. Sensing Performance of CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe Heterostructure Coated with Thermally Stable Ultrathin Hydrophobic PV3D3 Polymer Layer for Battery

Application. In: *Mater. Today Chem.* 2022, 23, pp. 100642, ISSN 24685194.-(**Factor de Impact: 7.613**).

5) LUPAN, O., **MAGARIU, N.**, KHALEDIALIDUSTI, R., MISHRA, A.K., HANSEN, S., KRÜGER, H., POSTICA, V., HEINRICH, H., VIANA, B., ONO, L.K., CUENYA, B. R., CHOW, L., ADELUNG, R., PAUपोर्टÉ, T. Comparison of Thermal Annealing versus Hydrothermal Treatment Effects on the Detection Performances of ZnO Nanowires. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2021, 13, pp. 10537–10552, ISSN 19448252 (**Factor de Impact: 10.3**).

6) LUPAN, O., KRÜGER, H., SIEBERT, L., ABABII, N., KOHLMANN, N.S, BUZDUGAN, A., BODDULURI, M. T., **MAGARIU, N.**, TERASA, M.-I., STRUNSKUS, T., KIENLE, L., ADELUNG R., HANSEN S. Additive manufacturing as a means of gas sensor development for battery health monitoring, *Chemosensors* 2021, 9(9), pp.252; ISSN 2227-9040 (**Factor de Impact: 4.229**)

**În reviste din Registrul Național al revistelor de profil, cu indicarea categoriei:**

7) SCHRÖDER, S., **MAGARIU, N.**, STRUNSKUS, T., ABABII N., LUPAN, O., FAUPEL, F. New Vapor Deposited Dielectric Polymer Thin Films For Electronic Applications, *Journal of Engineering Science Vol. XXIX (3) 2022*, pp. 34-44 ISSN 2587-3482;

**Articole în lucrările manifestărilor științifice incluse în bazele de date Web of Science și SCOPUS:**

8) **MAGARIU, N.** Effects of Heat Treatment on Palladium-Doped Zinc Oxide on Sensory Selectivity. În: *4th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, 2019 p.259-262* ISBN 978-9975-45-588-6;

9) **MAGARIU, N.**, ABABII, N., ZADOROJNEAC, T., KRÜGER, H., BODDULURI, M. T., PAUपोर्टÉ, T., ADELUNG, R., HANSEN, S., LUPAN O. Semiconducting Oxide-Based Micro-and Nano-Sensors for Environmental and Biomedical Monitoring, În *IEEE 11th International Conference Nanomaterials:*

*Applications & Properties (NAP)*, 05-11 September 2021, ISBN 978-1-6654-3907-7, pp.1-4;

10) LUPAN, O., MAGARIU, N., KRÜGER, H., SEREACOV, A., ABABII, N., RAILEAN, S., ZIMOCHE, L., ADELUNG, R., HANSEN, S. Nano-Heterostructured Materials - Based Sensors for Safety and Biomedical Applications În *IEEE 12th International Conference "Nanomaterials: Applications & Properties" (IEEE NAP-2022)*, Krakow, Poland, Sep. 11-16, 2022, ISBN 978-1-6654-8982-9, pp.1-4;

**Articole în lucrările manifestărilor științifice incluse în alte baze de date acceptate de ANACEC:**

11) MAGARIU, N., PAUPOURÉ, T., LUPAN, O., TiO<sub>2</sub>/ZnO columnar heterostructures În: *International Conference on Electronics, Communications and Computing*, October 23–26, 2019, Chisinau, Moldova, pp. 66, ISBN 978-9975-108-84-3.

**Articole în lucrările manifestațiilor științifice incluse în Registrul materialelor publicate în baza manifestărilor științifice organizate din Republica Moldova**

12) MAGARIU, N., SEREACOV, A., ULFA, M., Efectele formării nano-heterojuncțiilor non-planare a oxizilor de titan și zinc asupra selectivității senzoriale. În: *Conferința Tehnico-științifică A Studenților, Masteranzilor și Doctoranzilor 26-29 martie 2019* ISBN 978-9975-45-588-6 pp.364-368;

13) MAGARIU, N., SEREACOV, A., BODDULURI, M. T., GAPEEVA, A. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO Non-Planar Heterostructures For UV Radiation Sensor Applications, În *Conferința Studenților Masteranzilor și Doctoranzilor UTM, 1-3 aprilie 2020*. ISBN 978-9975-45-633-3, pp. 277-280;

14) ZADOROJNEAC T., ABABII N., MAGARIU N., Sensing Studies of Copper Oxide-Zinc Oxide Heterojunctions to Volatile Organic Compounds, În *Conferința Studenților Masteranzilor și Doctoranzilor UTM, 1-3 aprilie 2020* ISBN 978-9975-45-633-3, pp. 293-296;

15) ZADOROJNEAC, T., MAGARIU, N. Cercetarea structurilor pe bază de oxizi semiconductori pentru monitorizarea mediului În "*Conferința tehnico-științifică a Studenților, Masteranzilor și Doctoranzilor*", 23-25 martie 2021 ISBN: 978-9975-45-700-2, pp. 315-318

16) MAGARIU, N., ABABII, N., POSTICA, V., BODDULURI, M.T., LUPAN, O., ADELUNG R., HANSEN S. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO non-planar heterostructures for VOCs vapors detection În *The 11th International Conference on Electronics, Communications and Computing, 21-22 octomber 2021*, ISBN: 978-9975-45-776-7, pp. 97-100;

17) SCHRÖDER, S., MAGARIU, N., STRUNSKUS, T., ABABII N., LUPAN, O., FAUPEL, F New Vapor Deposited Dielectric Polymer Thin Films for Electronic Applications În *The 11th International Conference on Electronics, Communications and Computing, 21-22 octomber 2021*, ISBN: 978-9975-45-776-7, pp. 94-96;

#### **Brevete de invenție și alte obiecte de proprietate intelectuală (OPI):**

18) LUPAN, O., MAGARIU, N., TROFIM, V. Procedeu de obținere a senzorului de n-Butanol pe baza heterojoncțiunii ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Brevet Nr. 1666 din 31.08.2023