

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI
ȘI UNIVERSITATEA DIN KIEL**

Cu titlul de manuscris

CZU: 539.2:620.3:681.586(043.2)

RAJAT

**REȚELE POROASE DE MATERIALE HIBRIDE
NANOSTRUCTURATE**

134.03 FIZICA NANOSISTEMELOR ȘI NANOTEHNOLOGII

Rezumatul științific al tezei de doctor în științe fizice
și ingineresti (în cotutelă)

Conducători Științifici:

LUPAN Oleg, Doctor habilitat, profesor universitar, Universitatea Tehnică a Moldovei
ADELUNG Rainer, Doctor rer. nat., profesor universitar, Universitatea din Kiel, Germania

CHIȘINĂU, KIEL, 2026

Teza de doctor a fost realizată în cadrul Departamentului **Microelectronică și Inginerie Biomedicală**, Centrul de Nanotehnologii și Nanosenzori al **Universității Tehnice a Moldovei** (UTM), și al Departamentului Știința Materialelor al Universității CAU, Germania (în cotutelă).
Școala Doctorală a Universității Tehnice a Moldovei

Author: Rajat

Conducători Științifici:

LUPAN Oleg, Doctor habilitat în tehnică, profesor universitar, Universitatea Tehnică a Moldovei

ADELUNG Rainer, Doctor rer. nat., profesor universitar, Universitatea din Kiel (CAU), Germania

Comisia de susținere publică (CSP):

TRONCIU Vasile, Doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, Universitatea Tehnică a Moldovei, *președintele CSP*.

LUPAN Oleg, Doctor habilitat în tehnică, profesor universitar, Universitatea Tehnică a Moldovei.

ADELUNG Rainer, Doctor habil. rer. nat., profesor universitar, Universitatea din Kiel, CAU, Germania.

BUZDUGAN Artur, Doctor habilitat în tehnică, profesor universitar, Universitatea Tehnică a Moldovei, referent oficial.

WULFINGHOFF Stephan, Doctor -Ing., profesor universitar, Universitatea din Kiel (CAU), Germania, referent oficial.

SPRINCEAN Veaceslav, Doctor în științe fizice, conf. univ., Universitatea de Stat a Moldovei, referent oficial.

Susținerea va avea loc pe 09 Aprilie 2026, ora 14:00, în ședința Comisiei de susținere publică din cadrul Școlii Doctorale a Universității Tehnice a Moldovei (aprobată prin hotărârea Consiliului Științific al UTM din 27.02.2026, proces verbal nr. 3), str. Studenților 9/7, blocul de studii nr. 3, aud. 3-405, MD – 2068, Chișinău, Republica Moldova.

Teza de doctor și rezumatul științific pot fi consultate la Biblioteca Tehnico-Științifică a Universității Tehnice a Moldovei și pe pagina web a ANACEC (<https://www.anacec.md/>).

Rezumatul a fost expediat la 06 Martie 2026

Autor



RAJAT

Conducători științifici

Doctor habilitat în tehnică, profesor universitar



LUPAN Oleg

Doctor habil. rer. nat., profesor universitar



ADELUNG Rainer

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

Descrierea subiectului:

O scădere continuă a calității mediului ambiant poate fi observată ca urmare a unei combinații de activități umane și factori naturali. Pentru a aborda această problemă, cercetătorii au dezvoltat materiale noi și le-au studiat proprietățile pentru a le utiliza în domeniul detectării gazelor și al creării structurilor poroase pentru captarea dioxidului de carbon. Structurile metalo-organice (MOF) se numără printre cele mai promițătoare materiale în dezvoltarea structurilor poroase pentru captare și a senzorilor de gaz, datorită naturii lor modulare, care facilitează încorporarea unor grupe funcționale specifice pentru personalizarea acestora, precum și prezenței cavităților flexibile, care permit trecerea moleculelor de dimensiuni specifice prin efectul de sită moleculară [1,2]. Așa cum a subliniat Fundația Nobel în 2025, designul și sinteza materialelor la nivel molecular (precum MOF-urile) sunt esențiale pentru abordarea provocărilor globale, de la captarea CO₂ la extragerea apei potabile din aerul deșertic, precum și pentru o multitudine de alte aplicații tehnologice [3]. Monitorizarea continuă cu ajutorul MOF-urilor este necesară pentru a controla și limita emisiile de compuși organici volatili (COV). Monitorizarea în timp real a expunerii individuale la COV, monitorizarea spațială a mediului și cercetarea științifică pot ajuta la atenuarea efectelor nocive ale acestora. Totuși, în mediul ambiant, prezența simultană a 50–300 de COV [4], precum și variațiile extreme de umiditate și de temperatură, fac ca detectarea precisă a gazelor-țintă să fie foarte dificilă. Senzorii de gaz pe bază de oxizi metalici simpli au limitări precum temperatura ridicată de funcționare și selectivitatea slabă. Dezvoltarea materialelor hibride poate remedia problema selectivității și a rezistenței la umiditate. MOF-urile sunt materiale poroase a căror structură posedă proprietăți precum o suprafață specifică ultraridică, locuri de interacțiune preferențiale și flexibilitate structurală. Atunci când sunt utilizate ca strat suplimentar, acestea pot acționa ca concentratori, oferind căi de difuzie selective care facilitează transportul unor analiți specifici către interfața de detectare. În plus, odată cu progresele tehnologice și în analiza datelor, diferiți COV pot fi diferențiați prin detectarea simultană sau secvențială a răspunsurilor de la senzorii individuali din rețelele de senzori. Astfel, efectul sinergic al oxizilor metalici și al MOF, sau al altor materiale funcționalizate și depuse prin diferite tehnici contribuie la dezvoltarea unor materiale mai sensibile și selective, cu o stabilitate ridicată chiar și în condiții de mediu adverse.

Importanța problemei abordate:

Progresele în proiectarea materialelor prin utilizarea hibrizilor care combină oxizi metalici și structuri zeolitice de tip imidazolat (ZIF)–o clasă specială de MOF-uri– pentru valorificarea efectului lor sinergic, au revoluționat știința materialelor moderne. Interacțiunea sinergică dintre oxidul metalic și componentele MOF în structurile hibride îmbunătățește semnificativ performanța de detectare, prin integrarea proprietăților complementare ale fiecărui constituent și atenuarea limitărilor asociate cu senzorii pe bază de oxizi metalici. Dezvoltarea unor structuri hibride robuste bazate pe rețele metal-organice/oxid metalic este de o importanță majoră în domeniul detectării gazelor [1,5–7]. Numeroase materiale sensibile au fost explorate în acest scop, inclusiv ZnO, CuO, oxizi mixți precum ZnO tetrapodal (t-ZnO) și alte nanostructuri pe bază de CuO [8,9]. Principalele deficiențe ale senzorilor de gaz pe bază de oxizi metalici sunt rezistența scăzută la umiditate, selectivitatea slabă și deriva semnalului. [9]. Un strat suplimentar de MOF-uri hidrofobe depus peste oxizii metalici poate rezolva aceste probleme de selectivitate, stabilitate și imunitate la umiditate, prin furnizarea de locuri de interacțiune preferențiale pe suprafață pentru analitul țintă,

utilizând efectul de sită moleculară sau prin doparea ori funcționalizarea unui material adecvat. Proprietățile hidrofobe, conform denumirii, mențin senzorul stabil chiar și în condiții de umiditate ridicată. Există mulți alți factori care influențează proprietățile de detectare, cum ar fi morfologia, porozitatea, suprafața specifică și dimensiunea particulelor materialului sensibil. Nivelul de dopare influențează atât proprietățile optice, cât și cele electrice ale materialului sensibil, prin modificarea concentrației purtătorilor de sarcină, optimizarea eficienței absorbției și introducerea de noi niveluri energetice în structura benzilor. Conversia parțială a suprafeței oxizilor metalici creează locuri active suplimentare la interfață pentru interacțiunea cu analiții țintă, asigurând astfel îmbunătățirea performanței de detectare. De exemplu, acoperirea completă cu nanoplachete de CuO a unei singure microbagete de t-ZnO oferă situsuri (locuri) de interacțiune preferențiale pentru moleculele de hidrogen, în timp ce brațele ramificate ale microbaghetelor t-ZnO împiedică difuzia moleculelor mari de COV, limitând interacțiunea lor la interfață [9].

Detecția secvențială a analiților țintă utilizând o rețea de senzori permite diferențierea mai multor gaze (detecție multicomponentă) prin analizarea diferiților parametri de ieșire, cum ar fi răspunsul senzorului, timpul de răspuns, timpul de recuperare și temperatura optimă de funcționare. Prin încorporarea unor instrumente statistice, cum ar fi analiza componentelor principale (PCA), clasificarea analiților în grupuri distincte devine mai fiabilă, pe baza diferențelor dintre scorurile componentelor principale.

Scopul și obiectivele lucrării:

Teza de doctor are ca scop: (i) sinteza unor materiale hibride avansate bazate pe structuri metalo-organice (MOF/ZIF) și oxizi metalici nanostructurați (MO_x), MOF/ MO_x ; (ii) dezvoltarea și optimizarea unor senzori hibridi de înaltă performanță, bazați pe aceste structuri ZIF-71/CuO:Al, ZIF-8/CuO:Al, ZIF-67/ZnO, ZIF-7/ZnO, ZIF-71/ZnO și ZIF-8/ZnO capabili să asigure o detecție selectivă și stabilă a hidrogenului și a compușilor organici volatili (COV) în condiții de mediu variabile; și (iii) elucidarea mecanismelor fizico-chimice care guvernează interacțiunea gaz-suprafață, pentru a stabili un cadru predictiv în detectarea acestor analiți.

Obiective de cercetare propuse:

- Sinteza unor structuri hibride bazate pe combinații de ZIF-uri (ZIF-67, -7, -71, -8) și oxizi metalici (CuO:Al, ZnO:Al), utilizând o abordare cost-eficientă, precum sinteza din soluție chimică (SCS) pentru oxizi și depunerea prin micropicurare (microdrop-casting) a MOF-urilor la temperatura camerei pentru asamblarea structurilor senzoriale.
- Evaluarea avansată a proprietăților fizico-chimice ale structurilor hibride ZIF-8/CuO:Al și corelarea acestora cu performanța de detectare (sensibilitate și selectivitate) față de hidrogen și n-butanol (ca reprezentant al COV), în condiții de mediu nefavorabile, pe o perioadă îndelungată.
- Investigarea complexă și pe o perioadă extinsă a proprietăților fizico-chimice ale structurilor ZIF-71/CuO:Al și stabilirea corelațiilor între structură, proprietăți și performanța de detectare față de hidrogen și n-butanol la diferite temperaturi de funcționare.
- Realizarea detecției selective și a discriminării diversilor analiți (COV și a hidrogenului gazos) cu profiluri distincte de sensibilitate, prin intermediul detecției secvențiale, utilizând platforme de senzori bazate pe ZIF-67/ZnO, ZIF-7/ZnO, ZIF-71/ZnO și ZIF-8/ZnO.
- Elucidarea mecanismelor de interacțiune gaz-suprafață a fost propusă prin integrarea modelului de ionosorbție, a fizicii transportului și a parametrilor structurii electronice, pentru a stabili un cadru predictiv al recunoașterii selective a analiților cu structuri hibride ZIF/oxid metalic.

Metodologia cercetării științifice:

- ZnO, CuO, ZnO dopat cu Cd și CuO dopat cu Al au fost sintetizate folosind o abordare chimică SCS, urmată de tratament termic convențional sau recoacere termică rapidă în aer (RTA).
- ZIF-urile au fost sintetizate la temperatura camerei, iar dispersiile acestora (de ZIF) au fost preparate în metanol/2-propanol. Sistemele hibride de tip rețea metal-organică/oxid metalic (MOF/MO_x), respectiv structurile pe bază de ZIF/ZnO și ZIF/CuO, au fost elaborate cu o tehnică cost-eficientă, combinând metoda SCS cu depunerea prin micropicurare (microdrop-casting).
- Morfologia, dimensiunea particulelor și distribuția oxizilor metalici sintetizați, precum și dispersia ZIF-urilor pe suprafețele oxizilor metalici, au fost investigate folosind SEM.
- Proprietățile structurale, tranzițiile și transformările de fază, precum și cristalinitatea materialelor hibride dezvoltate au fost analizate folosind difracția de raze X (XRD) inclusiv prin măsurători *in situ* în dependență de temperatură.
- Modurile fononice asociate cu diferitele componente ale materialelor hibride au fost investigate utilizând spectroscopia micro-Raman, pentru a elucidă caracteristicile vibraționale și interacțiunile structurale ale acestora.
- Spectroscopia fotoelectronică cu raze X prin dispersie de energie (EDX) și spectroscopia fotoelectronică cu raze X (XPS) au fost utilizate pentru a determina compoziția chimică, stările de oxidare și interacțiunile de legătură ale diferitelor componente ale materialului hibrid dezvoltat.
- Unitatea de măsură Keithley 2400 SourceMeter, controlat printr-o interfață LabVIEW programabilă (National Instruments), a fost utilizată pentru a caracteriza cu precizie proprietățile electrice ale dispozitivelor elaborate în teză folosind o configurație de măsură în două puncte în diferite medii chimice pentru evaluarea performanței lor de detectare.

Noutatea științifică a rezultatelor cercetărilor:

Lucrarea prezintă dezvoltarea unor materiale hibride bazate pe sisteme nanostructurate și microstructurate de tip rețea metal-organică/oxid metalic (MOF/MO_x), în special de tip ZIF/ZnO și ZIF/CuO, realizate utilizând o abordare cost-eficientă. Contribuția inovatoare adusă comunității științifice constă în investigarea detaliată a proprietăților fizico-chimice ale acestor hibridi și în stabilirea unei metodologii riguroase de corelare a relațiilor structură-proprietate-performanță pentru detectarea selectivă a hidrogenului și a COV în condiții de mediu adverse sau nefavorabile.

(i) Performanțe superioare de detecție și stabilitate: Structurile hibride pe bază de ZIF-8/CuO:Al sunt selective față de hidrogen (de peste 4 ori mai mare) comparativ cu ceilalți analiți testați (acetona, 2-propanolul, n-butanolul și etanolul) la temperatura de operare de 350°C. Structurile hibride pe bază de ZIF-8/CuO:Al au prezentat un răspuns semnificativ (75%) pentru 100 ppm hidrogen chiar și la o umiditate relativă ridicată (RH de 81%), ceea ce permite utilizarea acestora în condiții de umiditate ridicată pe perioade îndelungate. Totodată, structurile hibride dezvoltate au demonstrat stabilitate temporală, menținându-și performanțele de detectare notabile chiar și după patru săptămâni de la măsurătorile inițiale. În plus, s-a atins o limită de detecție foarte scăzută, de 402 ppb.

(ii) Detecția duală și efectul sinergic: Structurile hibride pe bază de ZIF-71/CuO:Al au prezentat selectivitate față de n-butanol la 200°C, răspunsul fiind de aproximativ patru ori mai mare decât răspunsul la hidrogenul gazos și de aproximativ cinci ori mai mare decât răspunsul la acetonă în timpul măsurătorilor inițiale. Detecția duală și efectul sinergic: senzorul hibrid dezvoltat a prezentat o detecție duală a gazului (n-butanol și hidrogen) la diferite temperaturi de funcționare (200 °C, respectiv 250 °C), fenomen atribuit efectului sinergic dintre materialele ZIF-71 și CuO:Al.

(iii) Caracterizarea structurală *in situ* prin difracție de raze X, XRD, în dependență de temperatură a patru ZIF-uri diferite (ZIF-67, ZIF-7, ZIF-71 și ZIF-8) a oferit informații detaliate despre tranzițiile de fază, degradarea termică și transformarea ZIF-urilor în oxizii metalici corespunzători (ZnO sau Co_3O_4) la temperaturi specifice, identificate în teză. Implementarea detecției secvențiale a gazelor pentru cele patru structuri hibride ZIF/ZnO studiate și a structurilor hibride bazate pe omologii săi de ZnO dopat cu Cd a demonstrat selectivitate și răspunsuri optime la 2-propanol, etanol, n-butanol și hidrogen în diferite condiții de operare.

Problema științifică de cercetare soluționată:

Problema soluționată prin prezenta lucrare constă în depășirea limitărilor senzorilor clasici pe bază de oxizi metalici prin dezvoltarea unor materiale hibride avansate de tip rețea metal-organică/oxid metalic (MOF/ MO_x). Materialele hibride sintetizate - sisteme ce integrează micro și nanostructuri de oxizi metalici cu structuri hibride bazate pe ZIF - permit detecția hidrogenului, n-butanului și 2-propanolului în condiții de mediu adverse sau nefavorabile. O înțelegere fundamentală a mecanismelor de degradare termică și de tranziție de fază ale MOF-urilor pe bază de ZIF investigate a fost obținută prin determinarea intervalelor lor de stabilitate termică, confirmând viabilitatea funcționării structurilor ZIF-67, -7, -71 și -8. Structurile hibride pe bază de ZIF-8/ $\text{CuO}:\text{Al}$ și ZIF-71/ $\text{CuO}:\text{Al}$ au prezentat selectivitate față de H_2 chiar și în prezența unor condiții de umiditate ridicată (RH 81%), demonstrând stabilitate pe termen lung și capacitatea de detectare a n-butanolului și a H_2 la diferite temperaturi de funcționare. Prin combinarea analizei *in situ* cu detecția secvențială multisenzor, lucrarea a stabilit corelații riguroase între structură-proprietate-performanță, permițând discriminarea analiților pe baza semnelor lor de răspuns distincte.

Semnificația teoretică:

Semnificația teoretică constă în stabilirea relațiilor structură-proprietate-performanță prin determinarea intervalelor de stabilitate termică și a căilor de transformare oxidativă ale materialelor hibride dezvoltate. Aceste sisteme, bazate pe structuri metalo-organice de tip ZIF (ZIF-67, -7, -71 și -8) și oxizi metalici, au fost investigate prin analiza structurală *in situ*, definind astfel limitele lor operaționale fundamentale și contribuțiile mecanistice în detectarea gazelor. În mod similar, lucrarea aduce o înțelegere critică asupra stabilității radiolitice a MOF-urilor halogenate prin identificarea degradării induse de razele X în cazul ZIF-71, elucidând astfel modul în care anumite grupuri funcționale dictează integritatea structurală sub radiații ionizante și definind pragurile necesare pentru caracterizarea nedistructivă. În plus, au fost dezvoltate modele fizico-chimice pentru a explica mecanismele de detectare a gazelor, încorporând concepte precum energia de activare a adsorbției/desorbției, modularea barierei de potențial la interfața heterostructurilor, polarizabilitatea analiților și momentul dipolar al analiților, afinitatea sporită a analitului țintă față de structurile ZIF, precum și modele de difuzie prin porii ZIF (efectul de sită moleculară) pentru COV și hidrogen. În consecință, aceste descoperiri oferă o înțelegere fizică fundamentală a transportului de sarcină și a interacțiunilor moleculare la interfața hibridă, stabilind un cadru predictiv pentru optimizarea selectivității în tehnologia senzorilor de înaltă performanță. Lucrarea elucidează rolul transferului de sarcină la interfața heterostructurilor formate între oxizi metalici și rețelele ZIF, demonstrând modul în care modularea barierei de potențial și a regiunii de epuizare contribuie decisiv la valoarea semnalului senzorilor în prezența analiților țintă.

Valoarea aplicativă a lucrării constă în următoarele:

- Analiza comparativă a stabilității termice a oferit o foaie de parcurs fundamentală pentru degradarea termică a ZIF-urilor în cadrul sistemelor MOF/ MO_x , oferind date esențiale pentru

integrarea acestora în dispozitive de detectare a gazelor. Cercetarea confirmă fiabilitatea materialelor prin stabilirea limitelor sigure de funcționare: 250 °C (ZIF-67), 375 °C (ZIF-7), respectiv 350 °C (ZIF-71 și ZIF-8), respectiv.

- Dezvoltarea structurilor hibride pe bază de ZIF-8/CuO:Al, care au demonstrat o detecție selectivă a hidrogenului cu o limită de detecție (LOD) extrem de scăzută, de aproximativ 402 ppb. Această performanță este esențială pentru aplicații critice, precum detectarea scurgerilor incipiente de hidrogen în infrastructurile energetice.

- Implementarea capacității de detecție duală prin utilizarea structurilor ZIF-71/CuO:Al, care permit monitorizarea selectivă a n-butanolului și a hidrogenului prin modularea temperaturii de funcționare (200 °C, respectiv 250 °C). La 200 °C, senzorul prezintă un răspuns față de n-butanol de patru ori mai mare decât cel pentru hidrogen, asigurând o discriminare eficientă a analiților.

- Demonstrarea selectivității specifice a senzorului hibrid pe baza de ZIF-67/ZnO față de etanol la 250 °C, în timp ce selectivitatea față de hidrogen a fost observată pentru celelalte trei structuri hibride: ZIF-7/ZnO, ZIF-71/ZnO și ZIF-8/ZnO.

- Implementarea unei metodologii de fabricare sustenabilă și scalabilă, bazată pe tehnici de sinteză chimică în soluție (SCS) și microdepunere la temperatura camerei (*microdrop-casting*). Această abordare reduce semnificativ consumul energetic și costurile de obținere față de metodele convenționale, facilitând ulterior integrarea senzorilor hibridi în dispozitive portabile.

Tezele științifice înaintate spre susținere:

- Robustețea structurală, localizarea stărilor de defect și configurația chimică a rețelelor metal-organice ZIF-67, -7, -71 și -8 au fost determinate pentru diferite temperaturi de operare prin caracterizarea complexă a proprietăților structurale, electrice și chimice ale materialelor hibride dezvoltate în lucrare.

- Mecanismele fundamentale de degradare termică și de tranziție de fază cristalină pentru hibridii ZIF/MO_x, (ZIF-67, -7, -71 și -8)/oxizii de zinc (ZnO:Cd), au fost stabilite prin utilizarea difracției de raze X (XRD) *in situ* în dependență de temperatură. Această investigație a permis identificarea intervalelor de stabilitate termică și evidențierea proceselor de transformare din ZIF-67, -7, -71 și -8 în oxizii metalici corespunzători (ZnO sau Co₃O₄), confirmând viabilitatea funcționării sigure a acestor materiale în dispozitivele senzoriale elaborate în lucrare.

- Elucidarea proprietăților structurale și fizico-chimice ale materialului hibrid pe bază de ZIF-71/CuO:Al, corelată cu explicarea mecanismelor de detecție și a fenomenelor fizice interfațiale subiacente.

- Demonstrarea rolului decisiv al hibridizării nanomaterialului CuO:Al cu rețele metal-organice ZIF-71, și formarea structurii ZIF-71/CuO:Al, în îmbunătățirea capacității de detecție duală a gazelor la diferite temperaturi de funcționare (200 °C și 250 °C), fenomen atribuit efectului sinergic dintre aceste materiale. S-a stabilit că selectivitatea față de n-butanol la 200 °C este dictată de polarizabilitatea ridicată a ZIF-71/CuO:Al, în timp ce la 250 °C, heterostructura dezvoltată prezintă o selectivitate superioară față de hidrogen datorită difuziei facilitate prin porii rețelei.

- Fundamentarea detecției selective a hidrogenului gazos utilizând materialul hibrid pe bază de ZIF-8/CuO:Al, proces guvernat de efectul de sită moleculară. S-a stabilit că, în seria analiților testați, n-butanolul prezintă o sensibilitate sporită datorită polarizabilității electronice superioare în comparație cu acetona sau etanolul.

Rezultatele științifice au fost obținute parțial la Universitatea Tehnică a Moldovei (UTM), Moldova în cotutelă cu Universitatea din Kiel, Germania, Compania specializată AIRSENSE ANALYTICS din Germania, în cadrul proiectului Horizon SENNET. Pe baza rezultatelor obținute, este posibilă implementarea în continuare a activităților de cercetare inovatoare la UTM.

Aprobarea rezultatelor științifice:

Rezultatele de bază ale tezei de doctorat au fost discutate și prezentate la reuniunile semestriale și anuale din cadrul Departamentului de Microelectronică și Inginerie Biomedicală al Universității Tehnice a Moldovei (2023-2026); la întâlnirile periodice ale consorțiului SENNET de două ori pe an în cadrul proiectului HORIZON Europe (2023-2026); la seminarul științific al Departamentului de Microelectronică și Inginerie Biomedicală al Universității Tehnice a Moldovei (2025, 2026); au fost diseminate și prezentate unui public larg în cadrul a 4 conferințe științifice naționale și internaționale, inclusiv: Târgul Internațional de Inovație și Educație Creativă pentru Tineret (ICE-USV) Suceava, România, 2023; MOFSIM 2024, Montpellier, Franța, 2024; a 15-a Conferință Internațională *IEEE „Nanomateriale: Aplicații și Proprietăți”*, Bratislava, Slovacia, 7-12 septembrie 2025, Conferința E-Health și Bioinginerie (EHB), Iași, România, 2024; și Conferința Internațională privind Nanotehnologiile și Ingineria Biomedicală (ICNBME), 2025, Moldova.

Investigațiile din cadrul tezei se încadrează în direcțiile prioritare de cercetare și dezvoltare ale Europei, inclusiv ale Republicii Moldova:

Programul-cadru al Uniunii Europene pentru cercetare și inovare, Orizont Europa, în temeiul acordului de grant nr. 101072845, SENNET, <https://sennet-project.eu/>.

Publicații legate de subiectul tezei

Rezultatele obținute au fost publicate în 24 de lucrări științifice, dintre care 14 sunt direct legate de tema tezei; inclusiv o cerere de brevet; 6 articole evaluate de tip *peer-review* în jurnale internaționale indexate în baze de date academice majore, precum SCOPUS și Web of Science (ISI). Toate articolele *peer-review* au fost publicate în jurnale cu un factor de impact mai mare de 3,1. Un articol a fost publicat în jurnale din Registrul Național al jurnalelor de specialitate (JES), iar 6 lucrări/postere au fost prezentate sau publicate în cadrul unor conferințe naționale și internaționale. O listă completă a publicațiilor autorului este prezentată la sfârșitul tezei.

Nagpal, Rajat: **h-index**=5+; **i-10 index**=3+. Număr de citări pe Google Scholar - 67+; SCOPUS=45+, 12 lucrări ISI în Scopus, Scopus ID: 59194131400; WoS ID: KPA-8644-2024.

Volumul și structura tezei:

Teza de doctorat în cotutelă constă dintr-o introducere, cinci capitole care conțin 104 pagini de text de bază, 40 de figuri, 7 tabele și 37 de ecuații, concluzii generale și recomandări, 4 anexe și bibliografie cu 272 de referințe.

Cuvinte cheie: MOF, ZIF, ZnO, sinergie, CuO, sită moleculară, materiale hibride, MOF/MO_x, senzor.

Conținutul de bază al lucrării

Introducerea cuprinde descrierea subiectului și a problemei abordate în cadrul temei de cercetare, precum și importanța dezvoltării de noi sisteme hibride MOF/oxid metalic. Aceasta oferă o analiză a stării actuale a cercetărilor pe această temă, definește scopul și obiectivele studiului și subliniază noutatea științifică a acestuia. Introducerea rezumă, de asemenea, tezele științifice principale înaintate spre susținere, justifică fiabilitatea rezultatelor și enumeră conferințele științifice la care s-a participat. În cadrul acestora, principalele constatări ale cercetării

efectuate pe tema tezei au fost diseminate prin prezentări orale, prezentări de tip poster și discuții științifice, publicații recenzate, beneficiind de aprobarea comunității științifice.

Capitolul 1 include abordările posibile pentru depășirea limitelor oxizilor metalici și aplicațiile acestora în domeniul senzorilor prin utilizarea unei varietăți de concepte, în special cea a senzorilor hibridi bazați pe structuri metal-oxid/rețea metalo-organică. Urmează o discuție detaliată despre stabilitatea structurilor metalo-organice, despre factorii cheie care afectează fazele lor structurale și despre corelația corespunzătoare dintre proprietățile structurale ale acestora. Sunt discutate în detaliu și conceptele teoretice ale metodelor de caracterizare, cum ar fi spectroscopia fotoelectronică cu raze X (XPS), microscopia electronică de baleiaj (SEM), difracția de raze X (XRD) și spectroscopia Raman. În secțiunea finală a acestui capitol, aplicațiile materialelor hibride pentru detecția compușilor organici volatili și a hidrogenului sunt discutate în detaliu, utilizând literatura de specialitate recentă.

Capitolul 2 prezintă abordările experimentale, inclusiv metodele simple și cost-eficiente de sinteză utilizate pentru creșterea oxizilor metalici (ZnO, CuO sau ZnO:Cu, CuO:Al), sinteza structurilor zeolitice de tip imidazolat ZIF-MOF, MOF/MO_x, și dezvoltarea sistemelor corespunzătoare MOF/oxid metalic, și anume materialelor hibride pe bază de ZIF/ZnO și ZIF/CuO. Urmează secțiunea care include metodele experimentale utilizate pentru caracterizarea structurală, termică, chimică, de adsorbție și electrică a materialelor hibride elaborate.

Capitolul 3 prezintă o discuție detaliată asupra proprietăților fizico-chimice ale sistemelor MOF/oxid metalic sau MOF/MO_x, și anume asupra structurilor hibride pe bază de ZIF-8/CuO:Al. Aceasta este urmată de o elucidare a caracteristicilor de suprafață și interfațiale ale hibridilor dezvoltați, precum și de o evaluare a proprietăților lor electronice și de transport de sarcină în prezența moleculelor de gaz testate ca senzor.

Figura 1(a) prezintă imaginile SEM ale structurilor hibride ZIF-8/CuO:Al. Imaginile SEM ale peliculei de CuO:Al înainte de acoperirea cu ZIF-8 au prezentat structuri intergranulare și relevă granule de CuO:Al de formă triunghiulară, cu dimensiuni aproximative cuprinse între 130 nm și 200 nm, distribuite aleatoriu, fără nicio orientare preferențială. S-a observat că granulele de CuO:Al sunt interconectate omogen, ceea ce poate fi atribuit tratamentului termic, RTA (600 °C, 60 s). În urma depunerii nanoparticulelor de ZIF-8 peste pelicula de CuO:Al, acestea acoperă uniform întreaga suprafață a CuO:Al, așa cum se arată în Figura 1(a). Imaginea SEM relevă morfologia rombic-dodecaedrică a nanoparticulelor de ZIF-8 și o dimensiune a acestora estimată la 70 nm. Caracteristicile structurale ale heterostructurilor hibride ZIF-8/CuO:Al au fost investigate utilizând XRD. Difractograma XRD a probei investigate prezintă două reflexii principale corespunzătoare CuO la unghiuri de 2θ de 38,81° și 35,56°, care corespund planurilor rețelei (1 1 1) și (1 1 $\bar{1}$) ale fazei monoclinice a CuO. Acest lucru poate fi confirmat prin referința cardului PDF 1526990. Există mai multe alte vârfuri prezente în difractogramă care corespund contactelor electrice de Au, marcate cu #, așa cum se arată în Figura 1(b). Prezența Au a fost confirmată folosind fișa PDF de referință nr. 1100138. La valorile inferioare ale intervalului 2θ , de la 7° la 32°, au fost prezente mai multe reflexii, care corespund ZIF-8. Reflexia dominantă, cu cea mai mare intensitate, a fost observată la $2\theta = 7,20^\circ$, ceea ce corespunde planului (0 1 1) al ZIF-8. Poziția tuturor reflexiilor ZIF-8 a fost confirmată folosind un model de referință simulat, obținut din fișierul cu informații cristalografice [10]. Prezența Al nu este confirmată prin XRD, ceea ce poate fi atribuit concentrației sale scăzute și limitei de detecție. Nu s-a observat nicio fază de oxid de aluminiu în timpul analizei XRD a structurilor hibride ZIF-8/CuO:Al, deși acest lucru a fost

confirmat în analiza compozițională EDX a filmului studiat. Stările vibraționale ale structurilor CuO:Al și ale heterostructurilor hibride ZIF-8/CuO:Al au fost studiate utilizând spectroscopia Raman (Figura 1(c)). Spectrul nanostructurilor CuO:Al prezintă o fază monoclinică și afișează trei moduri active Raman: A_g (286 cm^{-1}), B_g^1 (327 cm^{-1}) și B_g^2 (614 cm^{-1}), ceea ce poate fi confirmat utilizând literatura de specialitate [11]. În mod similar, spectrul Raman al heterostructurilor hibride ZIF-8/CuO:Al a fost înregistrat în intervalul $100\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$. Deplasările micro-Raman observate sub 200 cm^{-1} ($100,4\text{ cm}^{-1}$, $146,2\text{ cm}^{-1}$ și $186,6\text{ cm}^{-1}$) pot fi atribuite modurilor structurii rețelei ZIF-8. Alte deplasări micro-Raman observate la numere de undă mai mari, cum ar fi $296,3\text{ cm}^{-1}$, 688 cm^{-1} , 1146 cm^{-1} și 1458 cm^{-1} , pot fi atribuite vibrațiilor de întindere (ν) ale legăturilor Zn-N, vibrației de îndoire în afara planului a inelului imidazolat, vibrației de îndoire a legăturii C5-N și, respectiv, vibrației de îndoire a metilului. Atribuirea deplasărilor Raman poate fi confirmată prin compararea valorilor acestor vibrații cu literatura raportată [12], în special la 278 cm^{-1} , 686 cm^{-1} , 1146 cm^{-1} și respectiv 1458 cm^{-1} . Toate modurile vibraționale comparate au fost confirmate, cu excepția celui de la $296,3\text{ cm}^{-1}$, care prezintă o deplasare spre albastru în modul vibrațional Zn-N. Aceasta poate fi atribuită defectelor localizate, cum ar fi *linkerii* lipsă sau locurile metalice necoordonate [13]. Două moduri suplimentare au fost observate la 2932 cm^{-1} și 3135 cm^{-1} . Acestea pot fi atribuite modurilor de vibrație de întindere antisimetrică (ν) ale legăturilor C-H în gruparea metil și, respectiv, în inelul imidazolat [14,15]. Toate observațiile și implicațiile studiate confirmă faptul că rețeaua MOF ZIF-8 își păstrează structura după depunerea pe structurile de CuO:Al.

Testele de stabilitate termică efectuate pe pulberea de ZIF-8 sub curent de aer sintetic (50 mL/min) au arătat o pierdere în greutate neglijabilă până la $380\text{ }^\circ\text{C}$, indicând absența solvenților fizisorbiți sau a conținutului de umiditate și confirmând integritatea structurală a cadrului în intervalul de temperatură cuprins între $20\text{ }^\circ\text{C}$ și $380\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 1(d)). Ulterior, prin creșterea suplimentară a temperaturii la $640\text{ }^\circ\text{C}$, s-a observat o pierdere treptată în greutate de aproximativ $65,1\%$, care poate fi atribuită colapsului structurii organice și descompunerii *linkerilor* 2-metilimidazol [16]. În plus, prin creșterea temperaturii la $800\text{ }^\circ\text{C}$, s-a observat un platou relativ stabil, care poate fi atribuit transformării ZIF-8 în ZnO stabil termic, fapt confirmat de literatura de specialitate raportată anterior [17]. Pentru a investiga în continuare aria suprafeței specifice a nanoparticulelor de ZIF-8, s-au efectuat măsurători ale izotermei de adsorbție-desorbție N_2 la temperatura de 77 K , rezultatele fiind prezentate în Figura 1(e). Interesant este că izoterma ZIF-8 a prezentat un comportament de Tip I, indicând o structură microporoasă. Aria suprafeței BET (Brunauer-Emmet-Teller) obținută a fost cuantificată la $1647\text{ m}^2/\text{g}$, ceea ce este în bună concordanță cu literatura de specialitate [18]. Pentru a investiga poziția stărilor de defect deasupra benzii de valență, energia de activare (E_a) a structurilor hibride ZIF-8/CuO:Al a fost evaluată prin măsurarea curentului (I) într-un mediu ambiental pe un interval de temperatură de la temperatura camerei ($25\text{ }^\circ\text{C}$) la $350\text{ }^\circ\text{C}$. Panta regresiei liniare poate fi calculată folosind o curbă reprezentată grafic între $\ln(I)$ și $1/T$ (așa cum se arată în Figura 1(f)), care se referă la energia de activare (E_a) împărțită la constanta Boltzmann (k_B) în conformitate cu ecuația Arrhenius [19].

Panta curbei reprezentate grafic este de aproximativ $-2,4 \times 10^3\text{ K}$, ceea ce duce la o energie de activare estimată de aproximativ $0,2\text{ eV}$ de la banda de valență la starea de defect. Această energie de activare se aliniază cu nivelurile de capcană sau stările de defect (V_{Cu}) raportate în literatura de specialitate [20]. Aceste niveluri de capcană servesc ca stări acceptoare și sunt parte integrantă a conductivității de tip p prezentate de CuO. Poziționate chiar deasupra benzii de valență, aceste niveluri de capcană superficiale facilitează excitația termică a electronilor din

banda de valență la nivelul acceptorului, generând ulterior goluri în banda de valență care contribuie la conducția electrică prin goluri.

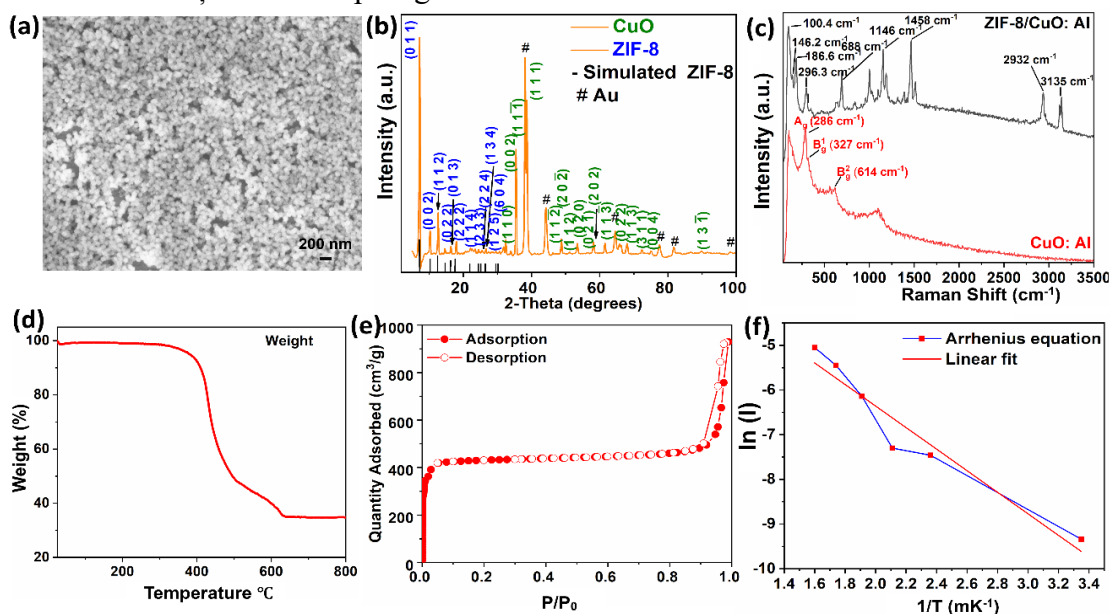


Fig. 1. (a) Imagine SEM a heterostructurilor hibride ZIF-8/CuO:Al. (b) Difractograma XRD a structurilor hibride ZIF-8/CuO:Al. (c) Spectrele Raman ale structurilor ZIF-8/CuO:Al și CuO:Al. (d) Profilul TGA pentru descompunerea termică a ZIF-8 în aer sintetic. (e) Curba izotermei de adsorbție-desorbție N₂ a nanoparticulelor ZIF-8. (f) Diagrama Arrhenius a $\ln(I)$ vs $1/T$ cu ajustarea liniară corespunzătoare pentru calculul energiei de activare a structurilor hibride ZIF-8/CuO:Al.

S-au efectuat scanări XPS ale probelor CuO:Al (referință), ZIF-8/CuO:Al parțial acoperit (acoperire redusă) și ZIF-8/CuO:Al aproape complet acoperit (acoperire ridicată) pentru a analiza chimia suprafeței tuturor celor trei probe. Spectrele de scanare ale tuturor celor trei probe, cu liniile lor de fotoemisie corespunzătoare fiecărei specii, sunt prezentate în Figura 2(a). Spectrele de scanare de rezoluție joasă (survey spectra) ale peliculei CuO:Al (referință) și ale structurilor hibride ZIF-8/CuO:Al (acoperire redusă) au prezentat un semnal mic de la Na-1s, care poate fi atribuit reziduurilor de Na rămase din soluția precursorului (tiosulfat de sodiu pentahidrat) utilizată în procesul de sinteză. Pentru proba CuO:Al (referință), liniile fotoelectronice au fost observate de la Cu, O și C (Figura 2(a) (iii)). Mai mult, proba CuO:Al acoperită cu ZIF-8 (acoperire redusă) a prezentat linii fotoelectronice Zn-2p, N-1s și C-1s (Figura 2(a) (ii)) similare cu heterostructurile ZIF-8/CuO:Al (cu grad de acoperire cvasitotal) (Figura 2(a) (i)). În plus, linii fotoelectronice legate de Cu au fost observate și pentru proba CuO:Al acoperită cu ZIF-8 (acoperire redusă) din cauza acoperirii incomplete a peliculei de CuO:Al de către ZIF-8. Cu toate acestea, linia fotoelectronică legată de Cu nu a fost observată în structurile ZIF-8/CuO:Al (cu grad de acoperire cvasitotal). Spectrele de înaltă rezoluție au furnizat informații detaliate despre stările chimice și legăturile elementelor, concentrându-se pe electronii de la nivelurile de bază (*core levels*), ceea ce nu este realizabil folosind doar spectrele de studiu general (*survey spectra*). Spectrele de înaltă rezoluție pentru structurile ZIF-8/CuO:Al (acoperire ridicată) sunt ilustrate în Figura 2(b-c). Acestea au demonstrat mediul chimic al nivelurilor centrale ale elementelor prezente, folosind componente deconvolute pentru a obține informații despre starea de legătură. Componenta C-1 observată la

287,0 eV poate fi asociată cu atomul de carbon legat de doi atomi de azot în ZIF-8, precum și cu atomul de carbon legat de oxigen prin oxidare, deoarece o mică linie fotoelectronică O-1s este observată și în spectrele de studiu ale structurilor ZIF-8/CuO:Al (acoperire cvasitotală) (Figura 2).

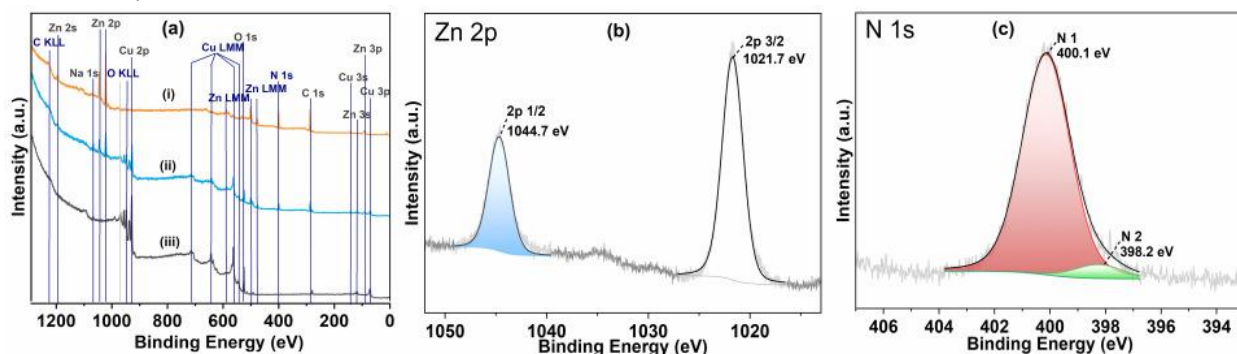


Fig. 2. Spectre XPS ale probelor selectate de CuO:Al și ZIF-8/CuO:Al: (a) spectre generale (*survey*) etichetate pentru: (i) ZIF-8/CuO:Al (cu grad de acoperire cvasitotal), spectrul prezintă liniile XPS caracteristice ZIF-8 pentru Zn, N și C, indicând acoperirea completă a substratului, (ii) ZIF-8/CuO:Al (cu un grad de acoperire scăzut sau redusă), liniile specifice substratului pentru Cu sunt încă vizibile, și (iii) proba de referință din CuO:Al. (b-c) Spectre de înaltă rezoluție ale probei ZIF-8/CuO:Al (acoperire cvasitotală): (b) Zn-2p și (c) N-1s.

În plus, componentele deconvolute ($\text{Zn-}2p_{3/2}$ și $\text{Zn-}2p_{1/2}$) ale spectrului Zn-2p (Figura 2(b)) sunt observate la 1021,7 eV și, respectiv, 1044,7 eV. Diferența dintre energiile de legătură ale acestor două linii fotoelectronice este de aproximativ 23 eV, ceea ce corespunde stării de oxidare +2 a zincului prezentă în ZIF-8 [21]. În timp ce cealaltă componentă C-2 poate fi asociată cu atomul de carbon legat de un atom de azot în inelul imidazolat, linia fotoelectronică observată corespunzătoare spectrului N-1s poate fi deconvoluată în două componente N-1 și N-2, așa cum se arată în Figura 2(c). Componenta N-1 (mai intensă) este observată la 400,1 eV, care poate fi atribuită atomului de azot legat în ligandul imidazolat de Zn^{2+} în cadrul ZIF-8. Pe de altă parte, componenta N-2 mai puțin intensă este observată la 398,2 eV, care poate fi atribuită linkerului 2-metilimidazolat necoordonat.

Figura 3(a) prezintă comportamentul de detectare a gazului al senzorului simplu elaborat pe bază de CuO:Al și al senzorului hibrid ZIF-8/CuO:Al față de 100 ppm dintr-o serie de gaze reducătoare relevante: hidrogen, n-butanol, 2-propanol, etanol, acetona și amoniac la temperaturi de funcționare cuprinse între 250 °C și 350 °C. Prin creșterea temperaturii de la 250 °C la 350 °C, răspunsul față de H_2 a crescut constant, observându-se un răspuns maxim de 170% la 350 °C. În schimb, celelalte gaze au prezentat curbe de răspuns în formă de clopot, caracteristice senzorilor, cu maxime la 250 °C, urmate de o scădere a răspunsului de detectare la temperaturi mai ridicate din cauza desorbției accelerate [22]. Cel mai înalt răspuns a fost observat pentru n-butanol dintre moleculele ABE (acetona-butanol-etanol) la toate temperaturile de operare testate, indicând o afinitate de adsorbție mai mare decât acetona și etanolul, în conformitate cu izotermele de adsorbție competitivă din sistemele ABE ternare [23]. Senzorul preparat a demonstrat o selectivitate față de n-butanol de aproximativ 1,3 și, respectiv, 1,6 ori mai mare decât la etanol și acetona. Răspunsul la hidrogen la temperatura de operare de 350 °C a depășit pe cel al celorlalte gaze cu un factor mai mare de patru. Limita teoretică de detecție (*LDL*) cea mai scăzută a senzorului este definită ca fiind concentrația minimă a unui analit care poate fi detectată în mod fiabil. Limita teoretică minimă de

deteție ($LDL = (3 \times rms_{noise}) / \text{Panta dreptei de regresie}$) a senzorului este definită ca fiind concentrația minimă a unui analit care poate fi detectată în mod fiabil. Figura 3(b) ilustrează relația dintre răspunsul de detectare a gazului (S) și concentrația de hidrogen.

Factorul rms_{noise} este determinat a fi 0,18%, iar panta (S) a răspunsului de detectare în funcție de concentrația analitului este de 1,34%/ppm. În consecință, LDL pentru senzorul hibrid pe bază de ZIF-8/CuO:Al este de aproximativ 402 ppb.

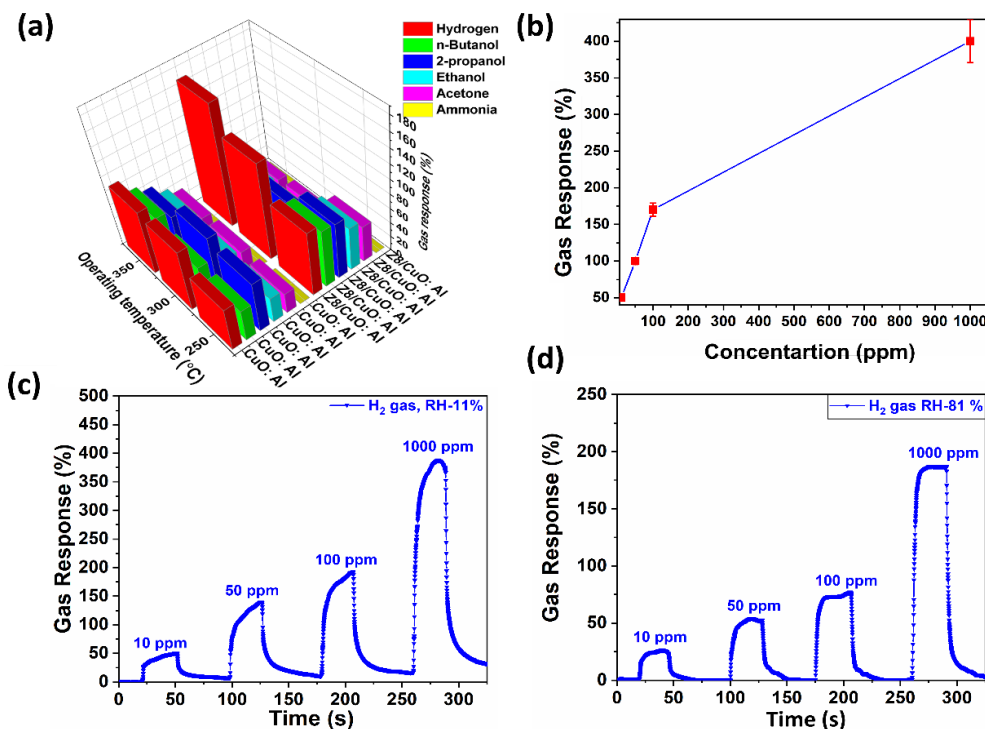


Fig. 3. (a) Caracteristicile comparative de detectare a gazelor ale senzorilor din pelicule de CuO:Al și ale celor hibridi pe bază de ZIF-8/CuO:Al la diferite temperaturi de funcționare. (b) Răspunsul senzitiv (%) al senzorului hibrid ZIF-8/CuO:Al în funcție de concentrația de hidrogen. Răspunsul la gaz al senzorului hibrid pe bază de ZIF-8/CuO:Al la diferite concentrații de hidrogen și valori ale RH: (c) la RH 11% și (d) la RH 81%.

Caracteristicile de răspuns la gaz ale structurilor hibride ZIF-8/CuO:Al au fost evaluate prin expunerea la concentrații variabile de hidrogen, cuprinse între 10 și 1000 ppm, în condiții de funcționare cu o umiditate relativă (RH) de 11% la 350 °C (Figura 3(c)). Senzorul demonstrează capacitatea de a detecta fiabil chiar și concentrații de hidrogen de până la 10 ppm, rezultând un răspuns de aproximativ 50%. Pe măsură ce concentrația de hidrogen crește, se observă o creștere corespunzătoare a răspunsului, atingând aproape 400% la o concentrație de 1000 ppm. În plus, o creștere a umidității relative la 81% duce la o scădere ulterioară a răspunsului de detectare a gazului la aproximativ 75% pentru o concentrație de 100 ppm, așa cum se arată în Figura 3(d).

Structurile hibride au fost utilizate în studii de detectare a gazelor și a analiților țintă, iar mecanismele de detectare corespunzătoare au fost discutate pe baza efectului de cernere moleculară. Mecanismul de detectare a gazelor și selectivitatea pentru analiții țintă pot fi înțelese folosind diferite modele. Selectivitatea ridicată față de hidrogen poate fi atribuită efectului de cernere moleculară sau sită moleculară, care permite moleculelor mici de hidrogen să treacă prin porii ZIF-8. Prezența stratului ZIF-8 a permis difuzia analiților țintă prin pori conform regimului

de difuzie Knudsen. La atingerea interfeței ZIF-8 și CuO:Al, mecanismul de detectare poate fi înțeles folosind modelul ionosorbției.

Capitolul 4 prezintă proprietățile fizice și chimice ale structurilor hibride pe bază de ZIF-71/CuO:Al, urmate de o analiză a proprietăților termice și de sorbție ale particulelor ZIF-71.

Investigațiile inițiale privind morfologia suprafeței structurilor CuO:Al și a structurilor hibride pe bază de compozit ZIF-71/CuO:Al au fost efectuate folosind SEM. Imaginea SEM din Figura 4(a) a relevat o acoperire uniformă a particulelor ZIF-71 pe structurile intergranulare de CuO:Al care acoperă întregul substrat al lamei de sticlă. Nanocrystalitele de CuO:Al au prezentat orientări aleatorii, indicând o creștere izotropă în timpul procesului de recoacere [24]. În plus, analiza SEM a structurilor hibride ZIF-71/CuO:Al a evidențiat o acoperire cvasitotală a suprafeței CuO:Al cu particule ZIF-71 care prezintă o morfologie de dodecaedru rhombic în urma depunerii a 100 μL de dispersie ZIF-71 prin *microdrop-casting*. Această imagine facilitează o evaluare preliminară a dimensiunii particulelor, acestea fiind estimate în intervalul 500 nm-750 nm. Difractograma XRD a structurilor hibride ZIF-71/CuO:Al este prezentată în Figura 4(b). Reflexii proeminente ale CuO au fost detectate la $38,83^\circ$ și $35,67^\circ$, corespunzătoare planurilor rețelei (111) și (1 1 -1) ale CuO (card PDF nr. 1526990). Au fost etichetate reflexii Bragg bine rezolvate pe întreg intervalul de măsurare de 2θ (de la 2° până la 90°), care pot fi atribuite CuO (nr. card PDF 1526990), Au (nr. card PDF 1100138) și ZIF-71 [25]. Reflexii semnificative suplimentare asociate cu Au, evidente în Figura 4(b), provin de la electrozii interdigitați din Au (IDE) utilizați pentru caracterizarea electrică. Figura 4(c) prezintă spectrul micro-Raman al peliculei ZIF-71/CuO:Al, dezvăluind câteva vârfuri caracteristice care indică faptul că integritatea structurală a rețelei ZIF-71 este păstrată. Vârfurile sub 200 cm^{-1} sunt atribuite structurii rețelei ZIF-71, aliniindu-se cu studiile anterioare [26]. Vârful de la 443 cm^{-1} corespunde vibrației de întindere a legăturii Zn-N [27]. Vârfurile de la 667 cm^{-1} , 1009 cm^{-1} și 1063 cm^{-1} sunt asociate cu deformarea în plan a inelelor de legătură ale ligandului imidazolat, așa cum s-a raportat anterior [28]. În plus, vârfurile din apropierea valorilor de 295 cm^{-1} , 343 cm^{-1} și 629 cm^{-1} corespund modurilor vibraționale A_g , B_g^1 , și B_g^2 ale peliculei de CuO, respectiv [29]. Benzile Raman la 1290 cm^{-1} și 1240 cm^{-1} se datorează vibrațiilor C-H, în timp ce vârful la 1331 cm^{-1} este asociat cu întinderea C=N în cadrul inelului imidazolat, așa cum s-a verificat prin investigații anterioare [30]. Stabilitatea termică a particulelor de ZIF-71 a fost evaluată utilizând TGA. Pierderea de masă (TG) și pierderea în greutate derivată (DTG) sunt ilustrate în Figura 4(d), demonstrând o pierdere neglijabilă până la 400°C , confirmând că ZIF-71 este stabil termic în acest interval de temperatură. O pierdere semnificativă de masă în jurul valorii de 415°C este atribuită descompunerii structurii ZIF-71, ducând la formarea ZnO. Pierderea totală de masă observată în intervalul $400^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C}$ a fost de 88%, depășind pierderea teoretică de masă de 76% așteptată la transformarea ZIF-71 în ZnO. Această discrepanță dintre pierderea teoretică de masă și cea experimentală poate fi explicată prin prezența linkerilor/liganzilor 4,5-diclorimidazol coordonați la atomii terminali de zinc de la suprafața cristalului [31]. Aria suprafeței și distribuția dimensiunilor porilor particulelor de ZIF-71 au fost analizate prin măsurarea unei izoterme de adsorbție-desorbție a azotului la 77 K. Izoterma prezentată în Figura 4(e) prezintă o inflexiune distinctă la presiuni relative scăzute ($P/P_o < 0,1$), caracteristică unei izoterme de tip I conform clasificării IUPAC, confirmând o structură microporoasă cu diametre ale porilor mai mici de 2 nm. Figura 4.2(d) ilustrează distribuția dimensiunii porilor BET, relevând

o suprafață specifică BET calculată de $969,9 \pm 6,3 \text{ m}^2/\text{g}$ cu o dimensiune medie a porilor de $16,3 \text{ \AA}$, ceea ce este în strânsă concordanță cu datele din literatura de specialitate [32].

Localizarea stărilor defecte poate fi determinată folosind graficul Arrhenius prin calcularea energiei de activare corespunzătoare (E_a). Energia de activare (E_a) a peliculei de CuO:Al a fost evaluată prin reprezentarea grafică a logaritmului natural al curentului ($\ln I$) în raport cu inversul temperaturii corespunzătoare ($1/T$) (vezi Figura 4(f)).

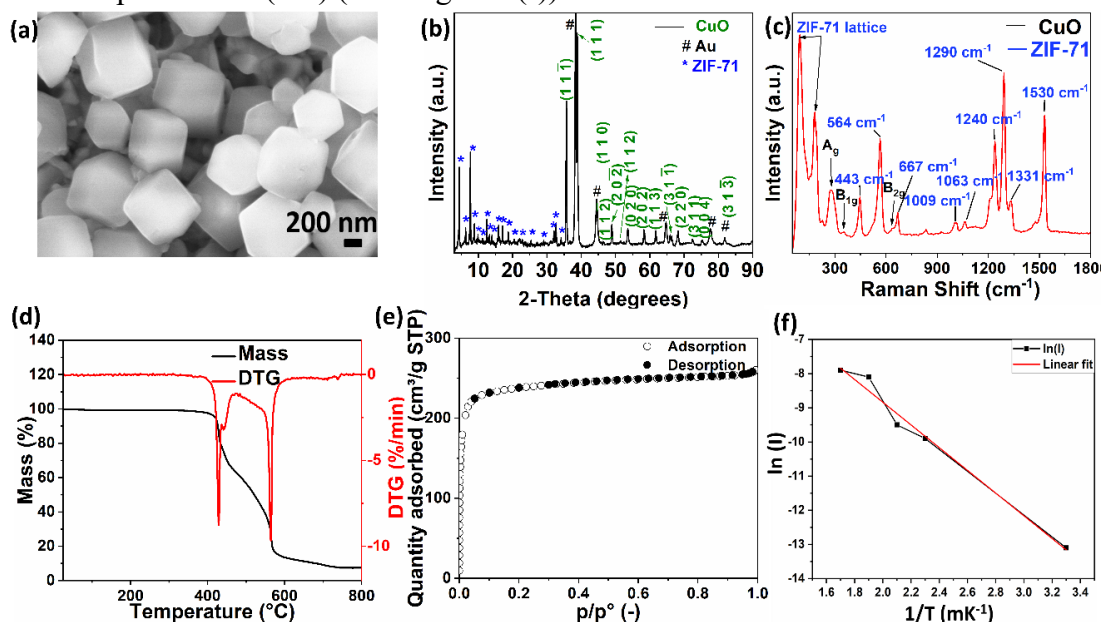


Fig. 4. (a) Imagine SEM a structurilor ZIF-71/CuO:Al. (b) Difractograma XRD a structurilor ZIF-71/CuO:Al pe substrat cu electrozi din Au. (c) Spectrul Raman ale structurilor ZIF-71/CuO:Al. (d) Analiza stabilității termice a ZIF-71/CuO:Al utilizând TGA. (e) Izoterma de adsorbție-desorbție a azotului pentru structurile ZIF-71/CuO:Al. (f) Reprezentarea Arrhenius a $\ln(I)$ vs $1/T$ pentru calcularea energiei de activare.

Panta curbei rezultate este de aproximativ $3,32 \times 10^3 \text{ K}$. Energia de activare (E_a) a fost calculată la aproximativ $0,28 \text{ eV}$. Energia de activare determinată (E_a) corespunde nivelului de defect sau stărilor de captare a golurilor (V_{Cu}) [33]. Mai exact, aceasta corespunde stărilor acceptoare superficiale ale cuprului, spre deosebire de stările acceptoare profunde observate în alți oxizi metalici (de exemplu, MgO) [34].

Compoziția chimică a suprafeței structurilor ZIF-71/CuO:Al, inclusiv stările elementare, de oxidare și legăturile chimice, a fost caracterizată folosind instrumentul științific XPS. Spectrul general din Figura 5(a) dezvăluie semnale atribuite carbonului și azotului din unitățile de imidazolat, cationilor de zinc și anionilor de clor din ligandul organic. Absența semnalelor de cupru și aluminiu confirmă acoperirea cvasitotală a suprafeței de către ZIF-71. Un vârf minor pentru O-1s sugerează o oxidare minimă a suprafeței, în ciuda depozitării prelungite a probei la aer înainte de măsurare. Spectrele XPS de înaltă rezoluție, prezentate în Figurile 5(b)-(c), oferă informații detaliate. Spectrul Zn-2p (Figura 5(b)) prezintă vârfuri caracteristice de divizare spin-orbită la $1021,7 \text{ eV}$ (Zn-2p_{3/2}) și $1044,7 \text{ eV}$ (Zn-2p_{1/2}) cu o divizare de $23,0 \text{ eV}$ [35], indicând o singură specie de zinc. Componenta energiei de legare mai mare se aliniază cu studiile anterioare cu raze X de sincrotron care au relevat degradarea ZIF-71 [36], în timp ce Zn-2p a rămas stabil, validându-i rolul de referință pentru energia de legare. Regiunea Cl-2p (Figura 5(c)) prezintă patru

vârfuri corespunzătoare a două dublete de spin-orbită: Cl 2 și Cl 2' la 201,3 și 202,9 eV atribuite legăturilor C-Cl [37], și Cl 1 și Cl 1' la 199,1 și respectiv 200,7 eV [36], asociate cu legăturile Zn-Cl formate în timpul degradării induse de raze X [36]. Dubletele C-Cl constituie 71% din intensitatea Cl, în timp ce produsele de degradare Zn-Cl reprezintă 21%. Specia Cl la 285,2 eV este astfel legată de produse de degradare caracterizate prin legături C-C sau C-H care nu sunt legate de clor sau azot.

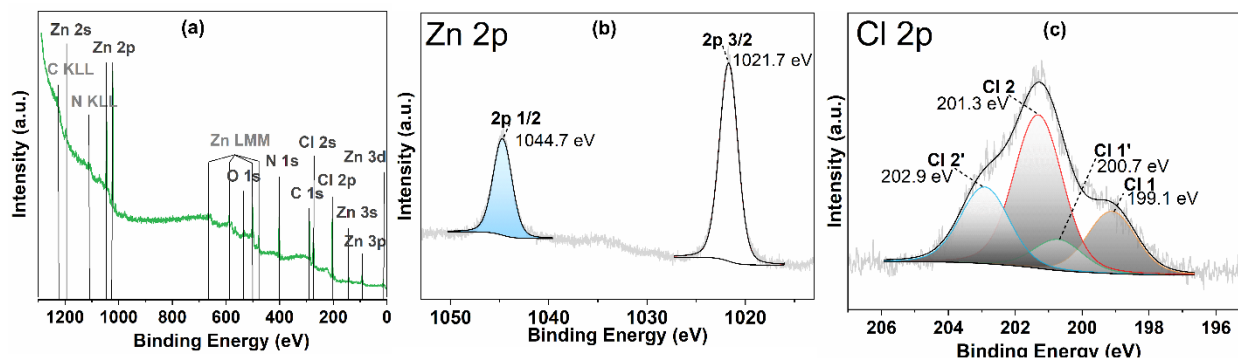


Fig. 5. Spectre XPS ale heterostructurilor ZIF-71/CuO:Al: (a) spectrul general (survey); și spectre de rezoluție înaltă pentru: (b) regiunea Zn-2p, și (c) regiunea Cl-2p.

Materialul hibrid ZIF-71/CuO:Al demonstrează un efect sinergic al componentelor sale individuale, permițând detectarea eficientă a n-butanolului și hidrogenului la diferite temperaturi de funcționare. Rezultatele comparative ale performanțelor de detecție la umiditate relativă scăzută (10%) și ridicată (50%) sunt în Figura 6(a) și (b), după 21 de zile de la măsurătorile inițiale.

Figura 6(a) prezintă răspunsul senzorului (S) pe bază de ZIF-71/CuO:Al la 10% RH, demonstrând răspunsul maxim pentru n-butanol la 200°C, în timp ce la 250°C, toate gazele de testare au prezentat răspunsuri îmbunătățite, în special hidrogenul.

Figura 6(b) ilustrează răspunsul senzorului la diverși analiți țintă la o umiditate relativă de 50%, măsurat la 21 de zile după testarea inițială. Trecând de la temperatura de operare de 200 °C la 250 °C, senzorul a demonstrat o selectivitate crescută față de 100 ppm hidrogen gazos. Compararea Figurilor 6(a) și 6(b) evidențiază efectul umidității: creșterea RH de la 10% la 50% a degradat substanțial răspunsul senzorului la n-butanol la toate temperaturile de funcționare studiate. Acest comportament este atribuit, probabil, acoperirii incomplete a suprafeței ZIF-71 și adsorbției competitive dintre ionii de hidroxil și moleculele de oxigen.

Mecanismele de detectare corespunzătoare, bazate pe modelul de ionosorbție și fizica transportului, sunt discutate pentru a explica rezultatele observate și procesele fizice subiacente. Adsorbția ionilor de oxigen pe suprafața senzorului prin intermediul capcanelor de suprafață creează o barieră de potențial ridicat și un strat de acumulare de goluri, provocând îndoirea ascendentă a benzii și o scădere consecutivă a rezistenței stratului de acumulare. La expunerea la n-butanol la 200 °C, speciile de oxigen adsorbite corespunzătoare reacționează cu analitul, eliberând electroni care se recombina cu golurile din materialul masiv (sau bulk). Această recombinare duce la scăderea concentrației de goluri în stratul de acumulare, rezultând o îndoire descendentă a benzii ($q\Delta V = \Delta\Phi$) și o creștere a rezistenței stratului de acumulare [8]. Conform modelului de difuzie, numărul Knudsen (K_n) a fost calculat pentru n-butanol și hidrogen la două temperaturi de funcționare diferite (200 °C și 250 °C), unde s-a observat o selectivitate dependentă de temperatură. Valorile calculate la 200 °C (n-butanol: 122 și hidrogen: 267) și la 250 °C (n-butanol: 135 și hidrogen: 294) indică clar că ambele gaze, la ambele temperaturi de operare, se

încadrează în regimul de difuzie Knudsen ($K_n > 10$). Cu toate acestea, pelicula ZIF-71 nu este complet lipsită de defecte de tip „*pinhole*” (sau pori de străpungere). Transportul prin limitele granulelor și alte defecte minore pot reduce local numărul Knudsen (K_n) în anumite zone. Prin urmare, se poate concluziona că transportul intrinsec al n-butanolului și hidrogenului prin porii ZIF-71 la ambele temperaturi are loc predominant prin difuzie Knudsen, deși pot apărea contribuții localizate din difuzia de tranziție sau moleculară la limitele granulelor și la defecte. Dimensiunile moleculare ale n-butanolului, acetonei și 2-propanolului sunt comparabile cu dimensiunea porilor, facilitând accesul printr-un efect de cernere moleculară. Cu toate acestea, n-butanolul prezintă o afinitate mai puternică pentru locurile de adsorbție ale ZIF-71 în comparație cu molecule mai mici, cum ar fi acetona și 2-propanolul, datorită lanțului său de carbon mai lung, care amplifică interacțiunile van der Waals în cadrul ZIF-71 [38].

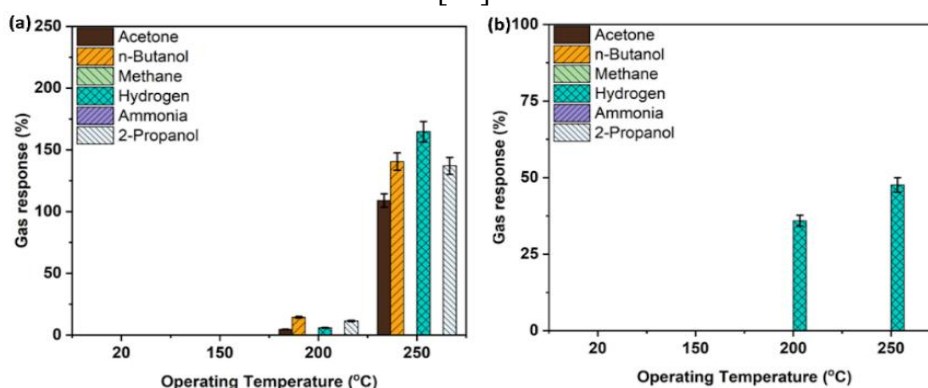


Fig. 6. Răspunsul senzorului la o serie de gaze cu o concentrație de 100 ppm la diferite temperaturi de funcționare pentru senzorul hibrid ZIF-71/CuO:Al la (a) umiditate relativă scăzută (10%) și (b) umiditate relativă ridicată (50%).

Capitolul 5 este dedicat unei cercetări cuprinzătoare despre proprietățile fizico-chimice avansate, dar și de detectare ale heterostructurilor hibride pe bază de ZIF/ZnO elaborate.

Figura 7(a)-(d) ilustrează imagini SEM ale celor patru senzori hibridi, inclusiv heterostructuri hibride bazate pe ZIF-67/ZnO, ZIF-7/ZnO, ZIF-71/ZnO și ZIF-8/ZnO. Morfologia suprafeței structurilor hibride a fost studiată folosind instrumentul SEM. Imaginile SEM ale structurilor ZIF-67/ZnO și ZIF-7/ZnO au relevat o morfologie dodecaedrică, cu dimensiuni ale particulelor ZIF de 200 nm pentru ambele ZIF-uri, în micrografele lor respective (Figurile 7(a) și (b)). În plus, micrografiile SEM corespunzătoare structurilor ZIF-71/ZnO și ZIF-8/ZnO au relevat dimensiuni ale particulelor în intervalul cuprins între 500 și 700 nm și, respectiv, de aproximativ 70 nm (Figurile 7(c) și (d)). Mai mult, particulele ZIF-71 și ZIF-8 au prezentat, de asemenea, o morfologie dodecaedrică. Pentru a studia proprietățile structurale ale probelor preparate, s-a efectuat o investigație XRD (difracție de raze X).

Deoarece discuția cuprinde două serii cu un total de zece probe, denumirile similare se repetă de mai multe ori. Pentru a evita această repetare, se propune o schemă de codificare astfel: ZnO (0A), ZIF-67/ZnO (1A), ZIF-7/ZnO (2A), ZIF-71/ZnO (3A), ZIF-8/ZnO (4A), ZnO dopat cu Cd (M0), ZIF-67/ZnO dopat cu Cd (M1), ZIF-7/ZnO dopat cu Cd (M2), ZIF-71/ZnO dopat cu Cd (M3) și ZIF-8/ZnO dopat cu Cd (M4). Caracteristicile structurale ale seriilor de probe au fost examinate utilizând difracția de raze X (XRD). Investigațiile structurale ale tuturor structurilor hibride studiate evidențiază maxime distincte de difracție, care indică o cristalinitate ridicată

(Figurile 7(e) - (f)). Modelul XRD corespunzător ZnO:Cd se potrivește bine cu structura hexagonală de tip Wurtzit (PDF 2300112). În ZnO:Cd, reflexia dominantă a fost observată la $34,43^\circ$, care corespunde planului (0 0 2), indicând o creștere preferențială de-a lungul axei c , perpendiculară pe substrat. Prezența reflexiilor înalt cristaline, corespunzătoare ZIF-urilor: ZIF-67 [39], ZIF-7 [40], ZIF-71 [41], și ZIF-8 [42], a fost marcată, așa cum se arată în Figura 7(e). Aceasta a relevat că reflexia dominantă a tuturor ZIF-urilor corespunde familiei de planuri [1 1 0]. Prin compararea reflexiilor XRD ale probelor 0A și M0, se poate observa o deplasare clară de aproximativ $0,12^\circ$ pentru planul (1 0 1) (Figura 7(f)). Electrozii interdigitați de Au (IDE) au fost utilizați pentru realizarea contactelor electrice pe probe, iar reflexiile Au observate au corespuns cu cele ale standardului Au (PDF 1100138). În mod similar, după doparea cu Cd, s-a observat o deplasare a reflexiei către valori mai mici ale unghiului 2θ (Figura 7(f)). În studiile anterioare, încorporarea Cd-ului a dus la deplasarea către valori inferioare ale 2θ [43]. Acest lucru poate fi atribuit prezenței unei raze ionice mai mari a ionului de Cd^{2+} ($\sim 0,92 \text{ \AA}$) care substituie ionii de Zn^{2+} ($\sim 0,74 \text{ \AA}$) în pozițiile cristalografice [44].

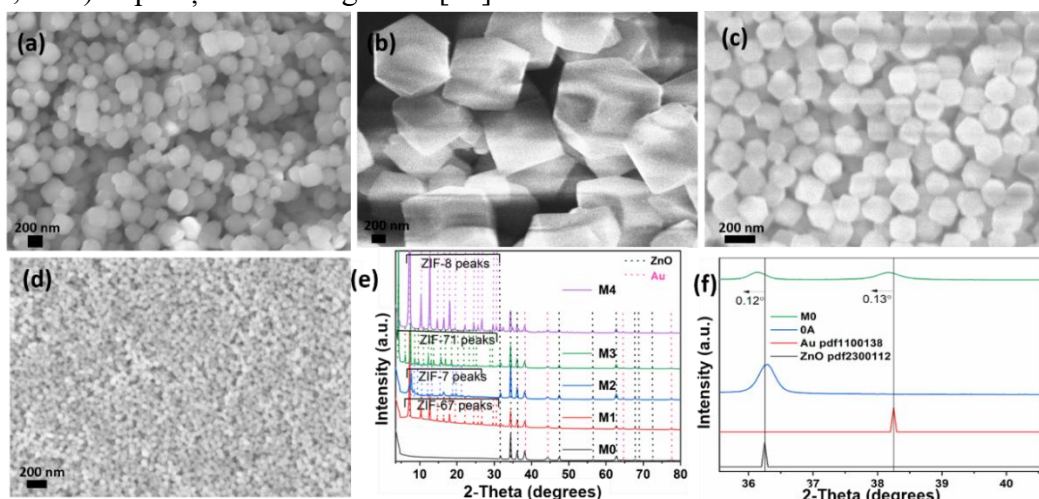


Fig. 7. Micrografii SEM ale structurilor hibride bazate pe (a) ZIF-67/ZnO, (b) ZIF-7/ZnO, (c) ZIF-71/ZnO și (d) ZIF-8/ZnO. Difractograme de raze X (XRD) ale seriilor de probe: (e) M0, M1, M2, M3 și M4. (f) comparația între probele 0A și M0 pentru a evidenția deplasarea maximului de difracție (sau reflexiei) datorată dopării cu Cd.

Se pune un accent deosebit pe analiza prin difracție de raze X *in situ* în dependență de temperatură a ZIF-urilor (ZIF-67, ZIF-7, ZIF-71 și ZIF-8), care a oferit informații despre degradarea termică, tranziția de fază și transformările structurale ale ZIF-urilor în oxizii metalici corespunzători și corelează relațiile structură-proprietate-performanță în materialele hibride rezultate. Măsurătorile XRD *in situ* dependente de temperatură au fost efectuate într-un interval de temperatură cuprins între 30°C și $\geq 500^\circ\text{C}$, pentru toate probele studiate pe bază de ZIF (Figurile 8(a)-(f)).

Pentru ZIF-67, prin creșterea temperaturii de la 30°C la 250°C , s-a observat că intensitatea reflexiilor XRD a scăzut, indicând o pierdere a cristalinității structurii ZIF-67 (Figura 8(a)). Aceasta poate fi atribuită stresului termic. Prin creșterea temperaturii la valori mai mari (500°C), s-a observat transformarea completă a structurii ZIF-67 în Co_3O_4 . La 250°C , s-a observat coexistența atât a reflexiilor ZIF-67, cât și a fazei Co_3O_4 rezultate prin transformare. Investigațiile XRD pe ZIF-7 au demonstrat o schimbare de fază, prin creșterea temperaturii de la 50 la 100°C .

La temperaturi mai scăzute (30 °C și 50 °C), reflexiile de difracție corespund fazei I. La temperaturi mai ridicate (100 °C), s-au observat modificări semnificative ale reflexiilor XRD. O reflexie emergentă la un unghi de 2θ de 6,77°, însoțită de o ușoară deplasare a altor vârfuri la unghiuri mai mici (Figura 8(b)). Aceste modificări duc la transformarea fazei inițiale (faza I) în faza II, ceea ce poate fi atribuit eliberării solventului de sinteză sau moleculelor de solvent de dispersie (DMF sau metanol). Aceasta este urmată de rearanjarea structurii ZIF-7. Odată cu creșterea temperaturii peste 325 °C, se observă o scădere a intensității reflexiei principale de la $2\theta = 8,36^\circ$, așa cum se arată în Figura 8(c). Aceasta indică o descompunere lentă și pierderea cristalinității structurii (faza II), ceea ce poate fi atribuit stresului termic. Prin trecerea de la faza I la faza II, s-a observat o pierdere de simetrie în structura cristalină. Prin creșterea temperaturii peste 325 °C, s-a observat o pierdere incrementală a ordinii pe rază lungă (planurile *hkl*) la valori 2θ mai mari de 10°. Mai mult, s-a observat transformarea ZIF-7 în ZnO, ambele faze coexistând la 375 °C, iar disocierea completă a structurii ZIF-7 a fost observată la 400°C. Efectul creșterii temperaturii a fost, de asemenea, observat în mod clar asupra intensității reflexiilor ZIF-71 (Figura 8(d)). Prin creșterea temperaturii de la 30 °C la 325 °C, s-a observat o pierdere treptată a cristalinității și o descompunere lentă a structurii ZIF-71, ceea ce poate fi atribuit stresului termic. În plus, creșterea temperaturii de studiu la 350 °C a condus la apariția reflexiilor ZnO și la diminuarea aproape completă a intensității reflexiilor ZIF-71. Efectul temperaturii a fost observat și asupra valorii FWHM a reflexiilor XRD, prin creșterea temperaturii de la 30 °C la 325 °C, s-a observat o amorfizare semnificativă și o lărgire a maximelor de difracție XRD. Odată cu apariția reflexiilor ZnO, cristalinitatea se îmbunătățește la temperaturi mai ridicate. În mod similar, efectul unei creșteri a temperaturii a fost observat și asupra caracteristicilor structurale ale rețelei ZIF-8. Prin creșterea temperaturii de studiu de la 30 °C la 300 °C, s-a observat o pierdere treptată a intensității difracției, iar descompunerea lentă în structura ZIF-8 poate fi atribuită stresului termic. Prin creșterea suplimentară a temperaturii la 325°C, s-a observat o pierdere incrementală a indicilor Miller de ordin lung peste 13° (2θ) la 325 °C și s-a observat o coexistență a reflexiilor ZIF-8 și ZnO. În plus, efectul creșterii temperaturii de la 30 °C la 325 °C a fost observat și asupra valorii FWHM a vârfurilor XRD. Cu toate acestea, transformarea completă a ZIF-8 în ZnO a fost observată la 350 °C, iar o creștere suplimentară a temperaturii de la 325 °C la 500 °C evidențiază o îmbunătățire a cristalinității și o scădere a lărgirii reflexiilor. Mai mult, o creștere a temperaturii de la 30 °C la 325 °C a arătat o ușoară deplasare ($\sim 0,12^\circ$) a reflexiilor de difracție către unghiuri mai mari de 2θ (Figura 8(e)). Aceasta provoacă o contracție a rețelei ZIF-8 datorită eliberării moleculelor oaspete din structură. Prin creșterea suplimentară a temperaturii de la 400 °C la 800 °C, s-a observat o deplasare a reflexiei XRD cu $0,2^\circ$ către unghiuri mai mari de 2θ (Figura 8(f)).

Rezultatele XRD dependente de temperatură in situ au arătat că structura ZIF-8 se deteriorează la temperaturi mai mari (325 °C) în comparație cu ZIF-67 (250 °C), ceea ce nu poate fi înțeles doar luând în considerare conceptul energiilor de legătură. O analiză mai profundă a chimiei coordinative între Co și Zn și N oferă câteva informații semnificative, care explică această observație. Este bine cunoscut faptul că configurația stratului exterior al Zn ($3d_{10}4s_2$) este complet umplută, în timp ce pentru Co ($3d_74s_2$) aceasta este incompletă. S-a demonstrat că Zn formează o coordonare saturată cu N, în timp ce Co formează o coordonare nesaturată cu N, ceea ce îl face pe acesta din urmă mai predispus la oxigenare în comparație cu legătura Zn-N. Aceasta are ca rezultat o descompunere termică mai rapidă a ZIF-67 la 250 °C. O înțelegere fundamentală a mecanismelor de degradare termică și de tranziție de fază ale MOF-urilor bazate pe ZIF investigate a fost obținută

prin determinarea intervalelor lor de stabilitate termică, confirmând funcționarea stabilă a ZIF-67, ZIF-7, ZIF-71 și ZIF-8 până la 250 °C, 375 °C, 350 °C și, respectiv, 350 °C.

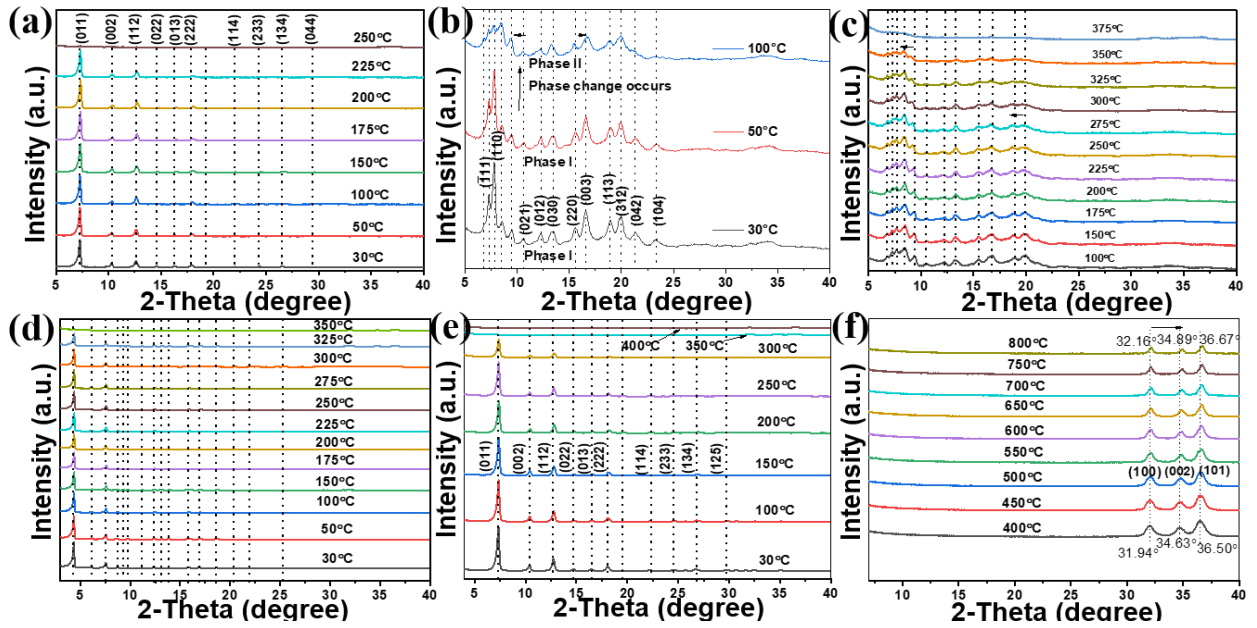


Fig. 8. Studiu *in situ* prin XRD dependent de temperatură pentru patru tipuri de particule ZIF studiate: (a) ZIF-67, (b, c) ZIF-7, (d) ZIF-71 și (e, f) ZIF-8.

Spectrele Raman ale probelor pe bază de ZnO (1A, 2A, 3A și 4A) cu patru acoperiri ZIF diferite, cum ar fi ZIF-67, ZIF-7, ZIF-71 și respectiv ZIF-8, au fost investigate în detaliu. În proba 1A, au fost observate modurile vibraționale corespunzătoare structurii ZnO și ZIF-67 (Figura 9(a)).

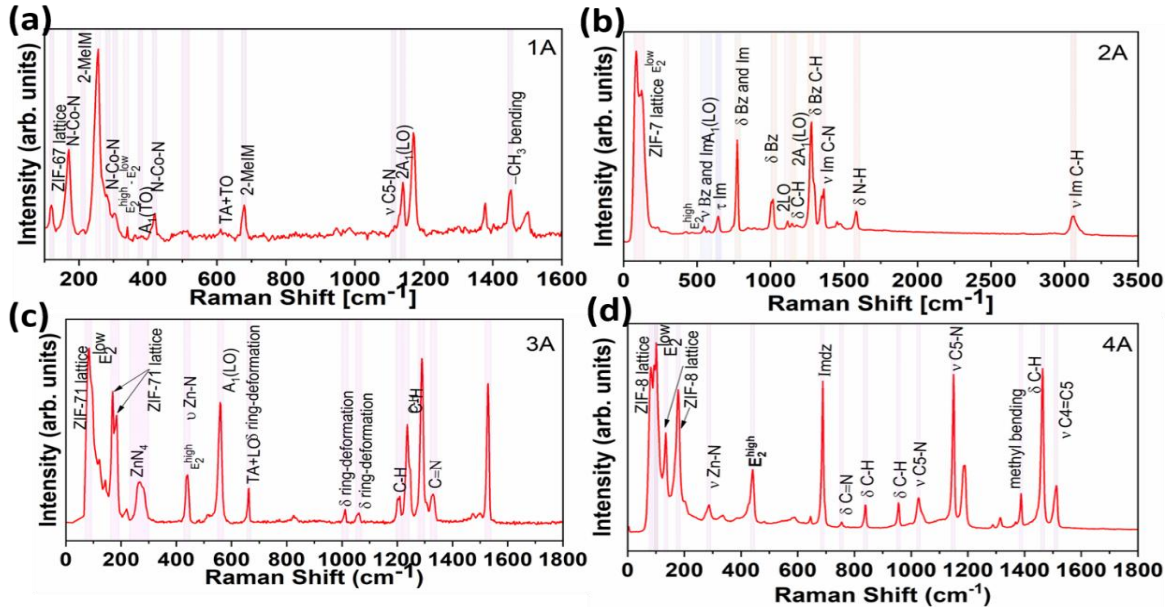


Fig. 9. Spectrele Raman ale heterostructurilor ZIF/ZnO: (a) 1A, (b) 2A, (c) 3A și (d) 4A, respectiv.

Mai exact, modurile vibraționale corespunzătoare structurii ZIF-67 au fost observate la 120, 171, 256, 281, 419, 679, 1110 și 1452 cm^{-1} , care corespund vibrațiilor rețelei sale, deformării N-Co-N, vibrațiilor linkerului, deformării N-Co-N, deformării N-Co-N, vibrațiilor linkerului,

vibrației de întindere ν -C5-N și, respectiv, vibrațiilor de deformare ale grupării metil, coroborate cu rezultatele publicate anterior [15]. Pentru proba 2A, modurile vibraționale corespunzătoare structurii ZIF-7 au fost observate la 83,9, 121,6, 547,3, 644,3 și 1345 cm^{-1} (Figura 9(b)). Acestea sunt asociate cu structura rețelei, vibrațiile de rețea (83,9 și 121,6 cm^{-1}), întinderea legăturilor în inelele de legătură sau liganzii de legătură (547,3 și 1345 cm^{-1}), respectiv cu inelele de benzimidazolat (Bz) și imidazolat (Im) [45].

În plus, modurile fononice corespunzătoare structurii ZIF-71 au fost observate la 84, 169,7, 183,9, 266,6, 422,3, 660,9, 1011,3, 1054,9, 1209,4, 1236, 1288 și 1328 cm^{-1} (Figura 9(c)). Aceste moduri sunt asociate cu vibrațiile de rețea ale ZIF-71 (84, 169,7 și 183,9 cm^{-1}) [26], configurația tetraedrică a ZnN_4 (266,6 cm^{-1}) [26], întinderea legăturii Zn-N (422,3 cm^{-1}) [26], deformarea inelului dicloroimidazolat în plan (660,9, 1011,3 și 1054,9 cm^{-1}) [28], și vibrațiile de deformare și întindere C-H și C=N (1209,4, 1236, 1288 și 1328 cm^{-1}) [26], respectiv. Mai mult, modurile fononice corespunzătoare structurii rețelei ZIF-8 au fost observate la 82, 135 și 179 cm^{-1} , ceea ce a coroborat bine rezultatele publicate anterior [15]. Aceste moduri observate pot fi atribuite modificărilor structurale și tranzițiilor de fază din structura rețelei ZIF-8 [15].

Alte moduri fononice au fost observate la 285, 1025, 1146 și 1512 cm^{-1} , care pot fi atribuite vibrațiilor de întindere Zn-N, C5-N, C5-N și C4=C5 din inelul imidazolat, respectiv [12]. Restul modurilor fononice observate corespund vibrațiilor de deformare în plan sau în afara planului (Figura 9(d)). Studiul comparativ al probelor M1 și 1A (Figura 10(a)) a demonstrat deplasarea Raman a ambelor probe în intervalul 0-1600 cm^{-1} . O deplasare clară a modurilor fononice corespunzătoare poate fi atribuită razei ionice mai mari a Cd-ului în comparație cu cea a ionului de Zn în rețeaua ZnO, ceea ce a dus la creșterea stresului rețelei. Acest fapt a oferit informații despre interacțiunile electron-fonon. Profilul de stabilitate termică a fost evaluat pentru toate cele patru ZIF-uri utilizând analiza TGA (Figura 10(b)). Acesta a demonstrat stabilitatea termică a particulelor ZIF-67, ZIF-7, ZIF-71 și ZIF-8 până la temperaturile de 330 °C, 480, 410 și 370 °C, moment în care reducerea în greutate crește până la 360, 540, 580 și respectiv 610 °C. La o temperatură finală de 800°C, reziduurile de masă rămase au fost de 34,5%, 34,1% și 25,6% pentru ZIF-67, ZIF-7 și respectiv ZIF-8. Aceste valori au fost coroborate cu masele teoretice ale reziduurilor de 36,3%, 35,4% și 25,4%, care corespund formării oxizilor metalici respectivi, Co_3O_4 pentru ZIF-67 și ZnO pentru ZIF-7 și ZIF-8. În schimb, masa reziduală pentru ZIF-71 a fost observată a fi de 5,2%, ceea ce este semnificativ mai mic decât masa reziduală teoretică de 23,4%.

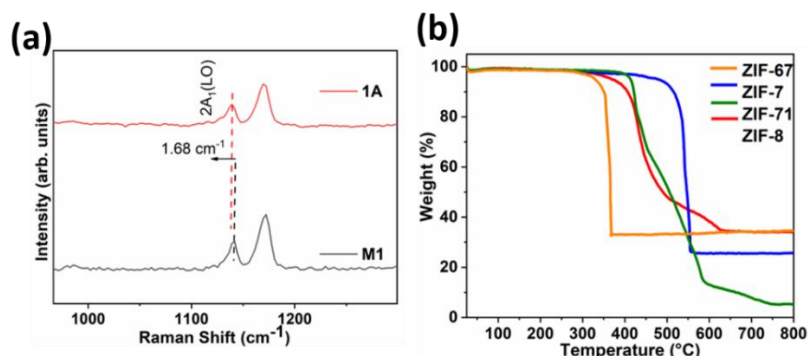


Fig. 10. (a) Studiu comparativ al probelor M1 și 1A și (b) analiza stabilității termice a tuturor celor patru ZIF-uri utilizând metoda TGA.

Pentru a examina chimia suprafeței structurilor hibride pe bază de ZnO dopat cu Cd și acoperite cu ZIF, a fost utilizată tehnica de analiză a suprafeței XPS pe setul de probe M1-M4.

După cum s-a dedus din spectrele generale (*survey*) ale probelor măsurate (Figura 11(i)), liniile fotoelectronice ale nivelurilor de nucleu (*core levels*) și maximele electronice Auger corespunzătoare tranzițiilor LMM. Întregul spectru al probei conține linii ale nivelurilor de nucleu, cum ar fi C 1s, N 1s, O 1s și Zn 2p, ceea ce a confirmat prezența C, N, O și Zn în fiecare probă măsurată. Mai mult, prezența nivelului de nucleu Co 2p a fost observată în proba M1, fapt care corespunde metalului central din structura ZIF-67 [46].

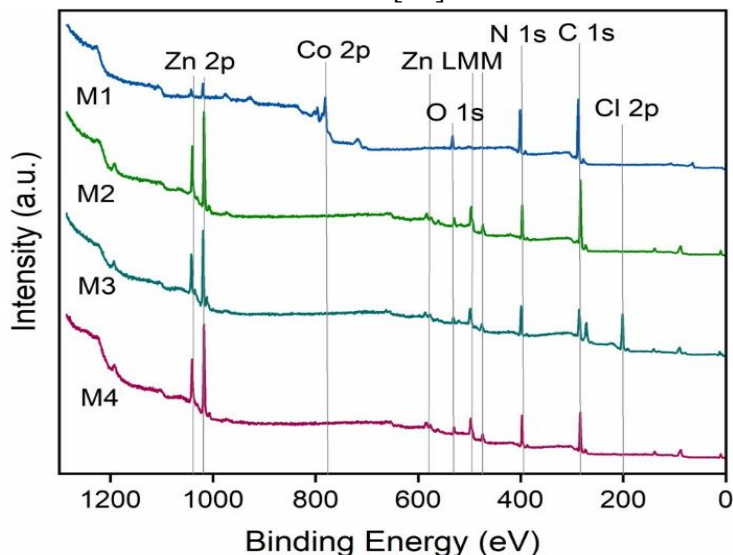


Fig. 11. Spectre XPS ale probelor de ZnO dopate cu Cd și acoperite cu ZIF: M1 (ZIF-67), M2 (ZIF-7), M3 (ZIF-71) și M4 (ZIF-8).

În proba M3, prezența Cl a fost confirmată prin cele două linii fotoelectronice distincte de la Cl-2s și Cl-2p, ceea ce a fost asociat cu prezența ligandului/linkerului dicloroimidazolat în cadrul ZIF-71 [35]. Prezența Zn 2p la nivel de nucleu în probele M2-M4 era așteptată datorită faptului că zincul este metalul central în structurile acestora [47]. Cu toate acestea, prezența nivelului de nucleu Zn-2p (cu intensitate scăzută) a fost observată și în proba M1, care nu este prezentă în ZIF-67, dar provine din ZnO. Aceasta a indicat faptul că ZIF-67 nu acoperă întreaga suprafață de ZnO, ceea ce poate fi atribuit grosimii neomogene și prezenței potențialelor goluri datorate abordării de turnare prin picurare. Mai mult, influența substratului a fost observată și în proba M3, observându-se un vârf lateral distinct al semnalului Zn 2p, care poate fi asociat cu suprafața ZnO la o sarcină de suprafață diferită. Efectul dopării, adică prezența Cd, nu a fost observat în spectrele de studiu ale niciunei probe din cauza concentrației scăzute de dopant în ZnO.

Rezultatele detecției gazelor au fost evaluate pentru toate probele măsurate din seria 1A-4A (Figura 12(a)-(d)) și seria de probe M1-M4. Senzorii hibridi dezvoltati au prezentat o selectivitate apreciabilă față de: etanol (pentru proba 1A), 2-propanol și n-butanol (pentru probele M1, 1A, 4A, M2 și M4) și hidrogen (pentru probele 2A, 3A, 4A, M2, M3 și M4).

Efectul dopării cu Cd a fost observat asupra rezultatelor detecției gazelor, probele corespunzătoare seriei M prezentând selectivitate față de n-butanol și hidrogen la 150 și respectiv 300°C. Mecanismul de transport a demonstrat că trecerea predominantă a analiților testați a urmat regimul de difuzie Knudsen, deși, datorită prezenței porilor de străpungere (*pinholes*) și a limitelor de graunte, difuzia moleculară și cea de tranziție au contribuit, de asemenea, în regiuni localizate.

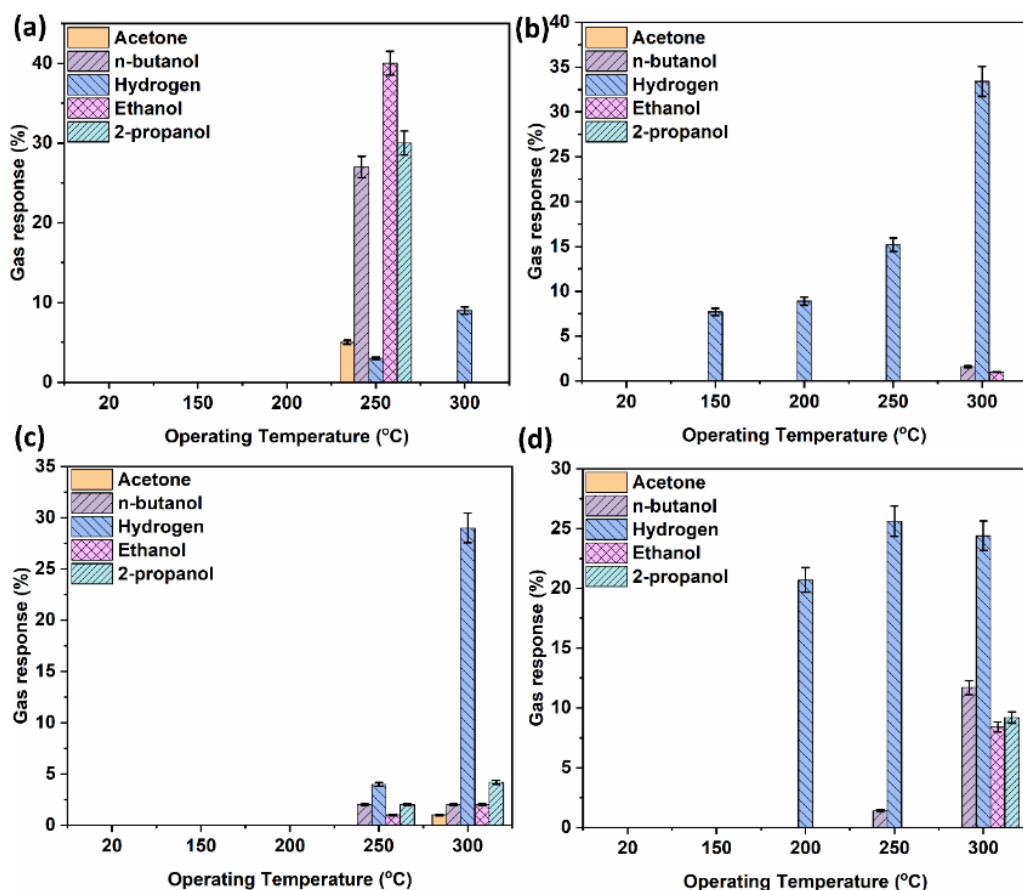


Fig. 12. Rezultatele detecției gazelor pentru seriile de probe elaborate: (a) 1A, (b) 2A, (c) 3A și (d) 4A, respectiv.

Acest capitol abordează, de asemenea, aplicarea acestor structuri hibride în dispozitivele de detectare a gazelor și explică mecanismele de detectare corespunzătoare folosind modele adecvate, inclusiv efectul de heterostructură *p-n*, modelul de ionosorbție, fizica transportului și altele. S-a observat că, pentru toate probele studiate, răspunsurile de detectare au apărut în intervalul de temperatură 150-300 °C, ceea ce a indicat clar dominanța speciilor monoionice de oxigen (O^-) [48]. Captarea electronilor din banda de conducție ZnO de către speciile monoionice de oxigen adsorbite a dus la o creștere a funcției de lucru mecanic de suprafață și la îndoirea ascendentă a benzii în ZnO (Figura 13). Aceasta, la rândul său, a dus la o creștere a rezistenței electrice a ZnO. În urma expunerii la gaze reducătoare (n-butanol, etanol, 2-propanol, hidrogen și acetonă), electronii prinși au fost eliberați înapoi în banda de conducție a ZnO [8], ceea ce a contribuit la o scădere a rezistenței electrice a ZnO. Aceasta a dus la o reducere a îndoirii ascendente a benzii ($q\Delta V = qV_1 - qV_2$), iar stratul dublu electric (EDL) a devenit mai subțire.

Fiecare capitol al tezei se încheie cu concluziile cercetării și un rezumat al principalelor rezultate obținute. Concluziile și recomandările finale exprimă principalele rezultate, publicate în reviste, care justifică aplicațiile practice ale cercetării asupra structurilor hibride dezvoltate.

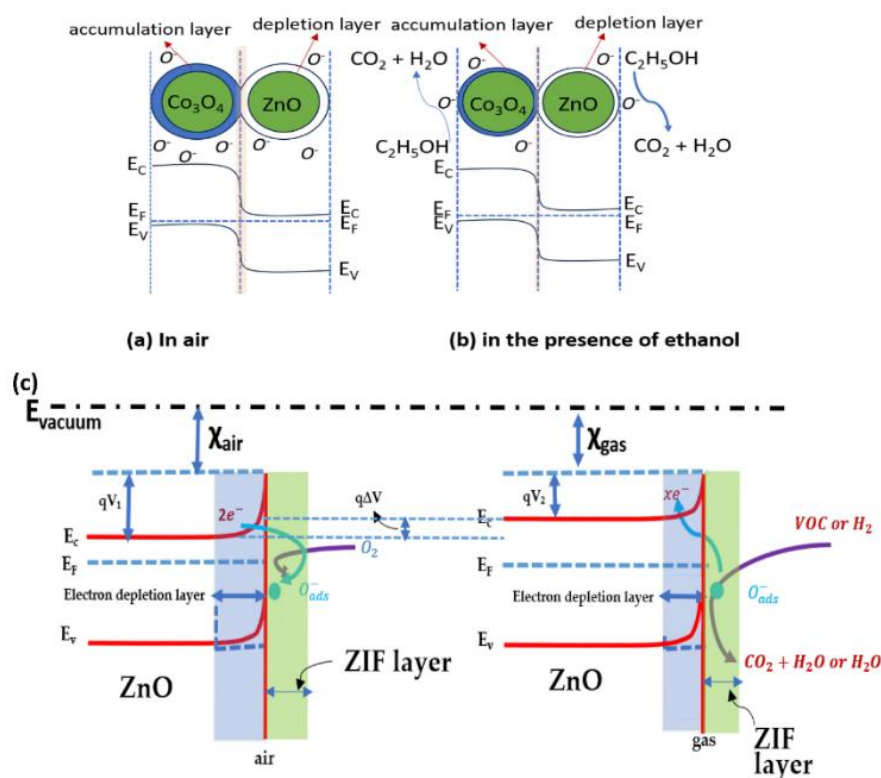


Fig. 13. Mecanismul propus de detectare a gazelor prin heterostructuri $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$ (a) în aer și (b) în etanol. (c) Schemă a mecanismului de detectare a gazelor în ZnO acoperit cu ZIF, ilustrând diagramele benzilor de energie la expunerea la gaze reducătoare (compuși organici volatili - COV și H_2).

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

Cercetarea propusă a avut ca scop dezvoltarea de structuri hibride, și anume sisteme nanostructurate și microstructurate de tip rețea metalo-organică (Metal-Organic Framework – MOF)-oxid metalic, bazate pe ZIF/CuO:Al sau ZIF/ZnO:Cd pentru îmbunătățirea funcționalității. Acestea au fost însoțite de o caracterizare avansată pentru analiza lor structurală și chimică, în vederea corelării proprietăților fizico-chimice cu mecanismele de detectare în condiții de mediu adverse. Prin integrarea sinergică a rețelelor metalo-organice de tip ZIF cu oxizi metalici dopați, s-au dezvoltat senzori hibridi cu stabilitate termică ridicată și performanțe superioare de detecție selectivă a hidrogenului și COV, demonstrând un potențial remarcabil pentru monitorizarea mediului în condiții de umiditate extremă. Astfel, pe baza rezultatelor obținute, se pot formula următoarele **concluzii** generale:

1. O înțelegere fundamentală a mecanismelor de degradare termică și de tranziție de fază ale MOF-urilor bazate pe ZIF investigate în lucrare a fost obținută prin determinarea intervalelor lor de stabilitate termică *in situ*, confirmând funcționarea stabilă a ZIF-67, ZIF-7, ZIF-71 și ZIF-8 până la 250 °C, 375 °C, 350 °C și, respectiv, 350 °C [5] [6] [49].
2. Senzorul hibrid MOF/ MO_x pe bază de ZIF-8/CuO:Al a prezentat o integritate structurală bine definită, o suprafață specifică ridicată și o morfologie stabilă, confirmate prin analizele avansate (XRD, SEM, XPS, micro-Raman și BET). Stabilitatea termică de până la 380 °C și performanța selectivă în detecția gazelor, în special pentru hidrogen și n-butanol, evidențiază potențialul acestuia în aplicații practice [5].

3. Senzorul hibrid MOF/MO_x pe bază de ZIF-71/CuO:Al a demonstrat o structură monoclinică stabilă de CuO cu o depunere uniformă de ZIF-71, confirmată prin analize XRD, SEM, XPS și micro-Raman. Peliculele elaborate și studiate au prezentat dimensiuni ale cristalitelor la scară nanometrică (aproximativ 57 nm) cu dimensiuni mai mari (500-700 nm), reflectând o creștere coerentă, controlată și o bună uniformitate a suprafeței [6].
4. Studiul bazat pe heterostructurile ZIF/ZnO a confirmat orientări cristalografice preferențiale și dimensiunile cristalitelor la scară nanometrică ale tuturor ZIF-urilor cercetate *in situ* (ZIF-67, ZIF-7, ZIF-71 și ZIF-8) cu tehnicile XRD și TGA în dependență de temperatură care au relevat stabilitate termică și transformări de fază în oxizii corespunzători. Spectroscopia Raman a oferit informații vibraționale detaliate, în timp ce doparea cu Cd în ZnO a indus stres/tensiuni în rețeaua cristalină, evidențiate prin deplasări ale maximelor Raman. Detecția secvențială a gazelor a demonstrat răspunsuri selective față de COV și hidrogen gazos, recomandând optimizarea suplimentară a nivelurilor de dopare și a arhitecturii peliculei pentru o sensibilitate sporită și o stabilitate pe termen lung [5-7][49].
5. Senzorul hibrid pe bază de ZIF-8/CuO:Al a prezentat o sensibilitate apreciabilă (75%) pentru 100 ppm hidrogen gazos chiar și la o umiditate relativă mare (RH 81%), permițând aplicarea sa în condiții adverse. În plus, a fost atinsă o limită de detecție foarte scăzută de 402 ppb, ceea ce este avantajos pentru diverse aplicații, inclusiv detectarea scurgerilor incipiente de hidrogen [5,7].
6. Senzorul hibrid pe bază de ZIF-8/CuO:Al a prezentat o selectivitate apreciabilă la hidrogen (de peste 4 ori mai mare) față de alți analiți testați, cum ar fi acetona, 2-propanolul, n-butanolul și etanolul, la temperaturi mai ridicate (350 °C) [5,7].
7. Senzorul hibrid pe bază de ZIF-71/CuO:Al a prezentat o selectivitate pentru n-butanol la 200 °C, care a fost de aproximativ patru ori mai mare decât pentru hidrogenul gazos și de aproximativ cinci ori mai mare decât pentru acetona, în timpul măsurătorilor inițiale [6].
8. Detecția duală a gazelor (n-butanol și hidrogen) la diferite temperaturi de funcționare (200 °C și 250 °C) demonstrată de ZIF-71/CuO:Al poate fi atribuită efectului sinergic dintre ZIF-71 și CuO:Al. La temperaturi mai scăzute (200 °C), s-a observat selectivitate pentru n-butanol față de alți analiți testați datorită polarizabilității ridicate a n-butanolului în comparație cu acetona, ceea ce afectează puterea de interacțiune a analitului testat cu structura ZIF-71. La temperaturi mai ridicate, hidrogenul poate difuza ușor prin pori și prezintă o selectivitate mai mare la 250 °C. Se recomandă optimizarea suplimentară a grosimii stratului de acoperire și testarea stabilității dispozitivului pentru a îmbunătăți performanța practică [6].

Pe baza concluziilor generale obținute, se pot formula următoarele **recomandări**:

1. Pentru a preveni degradarea termică și tranzițiile de fază în MOF-urile bazate pe ZIF și structurile hibride MOF-oxid metallic (MOF/MO_x), funcționarea trebuie menținută sub limitele lor de stabilitate termică respective: 250 °C (ZIF-67), 375 °C (ZIF-7), 350 °C (ZIF-7) și 350 °C (ZIF-8).
2. Se recomandă utilizarea unor tehnici simple și cost-eficiente, cum ar fi sinteza chimică SCS și depunerea prin micropicurare (*microdrop-casting*), pentru a obține structuri hibride ZIF/ZnO sau ZIF/CuO.

3. Se recomandă caracterizarea completă a proprietăților fizico-chimice ale structurilor hibride MOF/MO_x pe bază de ZIF pentru optimizarea performanței acestora în condiții de mediu adverse. Testele termice și testele de sorbție ale particulelor de ZIF-8 au demonstrat stabilitatea termică până la 380 °C și structura microporoasă a ZIF-8, ceea ce este avantajos pentru aplicațiile de detecție. Analiza XPS a relevat integritatea stratului de ZIF-8 pe pelicula de CuO:Al, confirmând fezabilitatea structurilor hibride elaborate.
4. Datorită naturii hidrofobe și stabilității termice, structura ZIF-8 își menține proprietățile în condiții de mediu adverse. Senzorul hibrid pe bază de ZIF-8/CuO:Al a prezentat o sensibilitate apreciabilă (75%) față de 100 ppm hidrogen chiar și la o umiditate relativă de 81% la 350 °C. Această configurație a senzorului hibrid a prezentat o selectivitate pentru hidrogen de >4 ori mai mare în comparație cu alți analiți testați (COV precum etanol, acetonă, 2-propanol și n-butanol).
5. Se recomandă asigurarea unei acoperiri uniforme și complete cu particule de ZIF-71 sau de ZIF-8 pe ZnO sau CuO pentru performanța dispozitivelor de detecție. Senzorul hibrid pe bază de ZIF-71/CuO:Al a prezentat o sensibilitate de patru ori mai mare pentru n-butanol comparativ cu hidrogenul și de cinci ori comparativ cu acetona la 200 °C. La o temperatură mai ridicată (250 °C), s-a observat selectivitate pentru hidrogen pentru senzorul hibrid pe bază de ZIF-71/CuO:Al.
6. Se recomandă modularea selectivității față de seria de alcooli prin doparea adecvată cu Cd a substratului de ZnO în senzorii hibridi pe bază de ZIF-67/ZnO. În timp ce heterostructurile ZIF-67/ZnO prezintă o sensibilitate mai mare pentru etanol, în cazul structurilor hibride ZIF-67/ZnO: Cd, cea mai mare sensibilitate este observată pentru n-butanol sau 2-propanol la 250 °C, respectiv 300 °C.

Bibliografie

- [1] R. NAGPAL, N. ABABII, O. LUPAN, Comprehensive Advances in Gas Sensing: Mechanisms, Material Innovations, and Applications in Environmental and Health Monitoring, Materials Today Electronics (2025) 100192. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mtelec.2025.100192>.
- [2] L.H.T. NGUYEN, A. MIRZAEI, J.Y. KIM, T.B. PHAN, L.D. TRAN, K.C.W. WU, H.W. KIM, S.S. KIM, T.L.H. DOAN, Advancements in MOF-based resistive gas sensors: synthesis methods and applications for toxic gas detection, Nanoscale Horiz. 10 (2025) 1025–1053. <https://doi.org/10.1039/d4nh00662c>.
- [3] Nobel Foundation, Press release of Nobel Prize in Chemistry 2025, 2025. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2025/press-release/> (accessed February 9, 2026).
- [4] E. GALLEG0, J.F. PERALES, J.M. CALAF, Continuous monitoring of volatile organic compounds through sensorization. Automatic sampling during pollution/odour/nuisance episodic events, Atmos. Environ. 299 (2023) 119657. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2023.119657>.
- [5] R. Nagpal, M. Sugihara, N. Magariu, T. Tjardts, N. Meling-Lizarde, T. Strunskus, T. Ameri, R. Ameloot, R. Adelung, O. Lupan, Humidity-tolerant selective sensing of hydrogen and n-butanol using ZIF-8 coated CuO:Al film, Mater. Chem. Front. 9 (2025) 3425–3442. <https://doi.org/10.1039/D5QM00565E>.

- [6] R. NAGPAL, M. SUGIHARA, C. LUPAN, T. TJARDTS, N. MELING-LIZARDE, T. STRUNSKUS, H. QIU, R. ADELUNG, R. AMELOOT, O. LUPAN, ZIF-71-Coated CuO:Al with Enhanced Gas-Sensing Performance for n-Butanol and Hydrogen, *ACS Appl. Electron. Mater.* 7 (2025) 10198–10215. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.5c01659>.
- [7] O. LUPAN, R. NAGPAL, D. LITRA, M. BRINZA, M. SUGIHARA, R. AMELOOT, S. RAILEAN, T. AMERI, R. ADELUNG, S. SCHRÖDER, F. FAUPEL, Hybrid Nanomaterials for Biomedical Sensors, in: V. Sontea, I. Tiginyanu, S. Railean (Eds.), 7th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, Springer Nature Switzerland, Cham, 2025: pp. 162–176.
- [8] R. NAGPAL, C. LUPAN, A. BÎRNAZ, A. SEREACOV, E. GREVE, M. GRONENBERG, L. SIEBERT, R. ADELUNG, O. LUPAN, Multifunctional Three-in-One Sensor on t-ZnO for Ultraviolet and VOC Sensing for Bioengineering Applications, *Biosensors (Basel)*. 14 (2024) 293. <https://doi.org/10.3390/bios14060293>.
- [9] B. CHAKRABORTY, D. LITRA, A.K. MISHRA, C. LUPAN, R. NAGPAL, S. MISHRA, H. QIU, S. RAILEAN, O. LUPAN, N.H. DE LEEUW, R. ADELUNG, L. SIEBERT, Ultra-selective hydrogen sensors based on CuO - ZnO hetero-structures grown by surface conversion, *J. Alloys Compd.* 1002 (2024) 175385. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.175385>.
- [10] M. ATTWA, A. SAID, M. ELGAMAL, Y. EL-SHAER, S. ELBASUNEY, Bespoke Energetic Zeolite Imidazolate Frameworks-8 (ZIF-8)/Ammonium Perchlorate Nanocomposite: A Novel Reactive Catalyzed High Energy Dense Material with Superior Decomposition Kinetics, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 34 (2024) 387–400. <https://doi.org/10.1007/s10904-023-02834-2>.
- [11] L. MISHRA, V.K. DWIVEDI, H.K. DARA, V.K. CHAKRADHARY, S. ITHINENI, A.G. PRABHUDESSAI, S. NEHAR, Core/Shell-Like Magnetic Structure and Optical Properties in CuO Nanoparticles Synthesized by Green Route, *ACS Sustainable Resource Management* 1 (2024) 2472–2481. <https://doi.org/10.1021/acssusresmgt.4c00325>.
- [12] B. OLANIYAN, B. SAHA, Comparison of Catalytic Activity of ZIF-8 and Zr/ZIF-8 for Greener Synthesis of Chloromethyl Ethylene Carbonate by CO₂ Utilization, *Energies (Basel)*. 13 (2020). <https://doi.org/10.3390/en13030521>.
- [13] J. LIU, Z. GAO, Y. HUANG, Y. SONG, Structural changes and CO₂ adsorption performance in Zn₂(BDC)₂DABCO metal-organic framework under high-pressure and high-temperature conditions, *Can. J. Chem.* 0 (n.d.) null. <https://doi.org/10.1139/cjc-2024-0166>.
- [14] J. LI, H. CHANG, Y. LI, Q. LI, K. SHEN, H. YI, J. ZHANG, Synthesis and adsorption performance of La@ZIF-8 composite metal–organic frameworks, *RSC Adv.* 10 (2020) 3380–3390. <https://doi.org/10.1039/C9RA10548D>.
- [15] J. NARIMBI, S. BALAKRISHNAN, T.S. PEROVA, G. DEE, G.F. SWIEGERS, Y.K. GUN'KO, XRD and Spectroscopic Investigations of ZIF—Microchannel Glass Plates Composites, *Materials* 16 (2023). <https://doi.org/10.3390/ma16062410>.
- [16] A. DEACON, L. BRIQUET, M. MALANKOWSKA, F. MASSINGBERD-MUNDY, S. RUDIĆ, T. L. HYDE, H. CAVAYE, J. CORONAS, S. POULSTON, T. JOHNSON,

- Understanding the ZIF-L to ZIF-8 transformation from fundamentals to fully costed kilogram-scale production, *Commun. Chem.* 5 (2022). <https://doi.org/10.1038/s42004-021-00613-z>.
- [17] G. MANI, A. V KUMAR, S. MATHEW, ZIF-8 derived ZnO: a facile catalyst for ammonium perchlorate thermal decomposition††Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d3su00256j>, *RSC Sustainability* 1 (2023) 2081–2091. <https://doi.org/https://doi.org/10.1039/d3su00256j>.
- [18] J. QIU, X. XU, B. LIU, Y. GUO, H. WANG, L. YU, Y. JIANG, C. HUANG, B. FAN, Z. ZENG, L. LI, Size-Controllable Synthesis of ZIF-8 and Derived Nitrogen-Rich Porous Carbon for CO₂ and VOCs Adsorption, *ChemistrySelect* 7 (2022) e202203273. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/slct.202203273>.
- [19] R. NAGPAL, C. LUPAN, A. BUZDUGAN, V. GHENEA, O. LUPAN, Effect of Pd functionalization on optical and hydrogen sensing properties of ZnO: Eu films, *Optik (Stuttg)*. (2025) 172247. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2025.172247>.
- [20] F. DE SOUZA LUCAS, H. PENG, S. JOHNSTON, P.C. DIPPO, S. LANY, L.H. MASCARO, A. ZAKUTAYEV, Characterization of defects in copper antimony disulfide, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 21986–21993. <https://doi.org/10.1039/C7TA07012H>.
- [21] A.I.A. SOLIMAN, A.M.A. ABDEL-WAHAB, H.N. ABDELHAMID, Hierarchical porous zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8) and ZnO@N-doped carbon for selective adsorption and photocatalytic degradation of organic pollutants, *RSC Adv.* 12 (2022) 7075–7084. <https://doi.org/10.1039/d2ra00503d>.
- [22] P. SHANKAR, J.B.B. RAYAPPAN, Room temperature ethanol sensing properties of ZnO nanorods prepared using an electrospinning technique, *J. Mater. Chem. C* 5 (2017) 10869–10880. <https://doi.org/10.1039/C7TC03771F>.
- [23] C. GAO, J. WU, Q. SHI, H. YING, J. DONG, Adsorption breakthrough behavior of 1-butanol from an ABE model solution with high-silica zeolite: Comparison with zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8), *Microporous and Mesoporous Materials* 243 (2017) 119–129. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.02.009>.
- [24] O. LUPAN, V. CRETU, V. POSTICA, N. ABABII, O. POLONSKYI, V. Kaidas, F. SCHÜTT, Y.K. MISHRA, E. MONAICO, I. TIGINYANU, V. SONTEA, T. STRUNSKUS, F. FAUPEL, R. ADELUNG, Enhanced ethanol vapour sensing performances of copper oxide nanocrystals with mixed phases, *Sens. Actuators B Chem.* 224 (2016) 434–448. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.10.042>.
- [25] X. DONG, Y.S. LIN, Synthesis of an organophilic ZIF-71 membrane for pervaporation solvent separation, *Chem. Commun.* 49 (2013) 1196–1198. <https://doi.org/10.1039/C2CC38512K>.
- [26] A.F. MÖSLEIN, J.-C. TAN, Vibrational Modes and Terahertz Phenomena of the Large-Cage Zeolitic Imidazolate Framework-71, *J. Phys. Chem. Lett.* 13 (2022) 2838–2844. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.2c00081>.
- [27] J. ETHIRAJ, F. BONINO, C. LAMBERTI, S. BORDIGA, H₂S interaction with HKUST-1 and ZIF-8 MOFs: A multitechnique study, *Microporous and Mesoporous Materials* 207 (2015) 90–94. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.12.034>.

- [28] J. YE, J.-C. TAN, J. YE, J. TAN, High-Performance Triboelectric Nanogenerators Incorporating Chlorinated Zeolitic Imidazolate Frameworks with Topologically Tunable Dielectric and Surface Adhesion Properties, *Nano Energy* (2023). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2023.108687>.
- [29] Y. DENG, A.D. HANDOKO, Y. DU, S. XI, B.S. YEO, In Situ Raman Spectroscopy of Copper and Copper Oxide Surfaces during Electrochemical Oxygen Evolution Reaction: Identification of CuIII Oxides as Catalytically Active Species, *ACS Catal.* 6 (2016) 2473–2481. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00205>.
- [30] Y. ZHANG, M. GUTIÉRREZ, A.K. CHAUDHARI, J.-C. TAN, Dye-Encapsulated Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF-71) for Fluorochromic Sensing of Pressure, Temperature, and Volatile Solvents, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 37477–37488. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c10257>.
- [31] G. ORTIZ, H. NOUALI, C. MARICHAL, G. CHAPLAIS, J. PATARIN, Energetic Performances of “ZIF-71–Aqueous Solution” Systems: A Perfect Shock-Absorber with Water, *The Journal of Physical Chemistry C* 118 (2014) 21316–21322. <https://doi.org/10.1021/jp505484x>.
- [32] J. FARRANDO-PEREZ, A. MISSYUL, A. MARTÍN-CALVO, C. ABREU-JAUREGUI, V. RAMÍREZ-CEREZO, L. DAEMEN, Y.Q. CHENG, A.J. RAMIREZ-CUESTA, S. CALERO, C. CARRILLO-CARRIÓN, J. SILVESTRE-ALBERO, Molecular recognition-induced structural flexibility in ZIF-71, *J. Mater. Chem. A Mater.* (2024). <https://doi.org/10.1039/d4ta03813d>.
- [33] D.O. SCANLON, B.J. MORGAN, G.W. WATSON, A. WALSH, Acceptor Levels in p-Type Cu₂O Rationalizing Theory and Experiment, *Phys. Rev. Lett.* 103 (2009) 96405. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.096405>.
- [34] H. RAEBIGER, S. LANY, A. ZUNGER, Origins of the p-type nature and cation deficiency in Cu₂O and related materials, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 45209. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.045209>.
- [35] L. MALEPE, T.D. NDINTEH, P. NDUNGU, M.A. MAMO, A humidity tolerance and room temperature carbon soot@ZIF-71 sensor for toluene vapour detection, *Mater. Res. Bull.* 181 (2025) 113076. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2024.113076>.
- [36] W. LI, T. MA, P. TANG, Y. LUO, H. ZHANG, J. ZHAO, R. AMELOOT, M. TU, Nanoscale Resist-Free Patterning of Halogenated Zeolitic Imidazolate Frameworks by Extreme UV Lithography, *Advanced Science* 12 (2025) 2415804. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/advs.202415804>.
- [37] Z. SHAO, L. DING, W. ZHU, C. FAN, K. DI, R. YUAN, K. WANG, Highly selective detection and removal of mercury ions in the aquatic environment based on magnetic ZIF-71 multifunctional composites with sufficient chlorine functional groups, *Science of The Total Environment* 921 (2024) 171085. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.171085>.
- [38] S. BHATTACHARYYA, K.C. JAYACHANDRABABU, Y. CHIANG, D.S. SHOLL, S. NAIR, Butanol Separation from Humid CO₂-Containing Multicomponent Vapor Mixtures by Zeolitic

- Imidazolate Frameworks, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (2017) 9467–9476.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02604>.
- [39] X. FENG, M.A. CARREON, Kinetics of transformation on ZIF-67 crystals, *J. Cryst. Growth* 418 (2015) 158–162. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.02.064>.
- [40] B.N. JOSHI, J.-G. LEE, S. AN, D.-Y. KIM, J.S. LEE, Y.K. HWANG, J.-S. CHANG, S.S. AL-DEYAB, J.-C. TAN, S.S. YOON, Tuning crystalline structure of zeolitic metal–organic frameworks by supersonic spraying of precursor nanoparticle suspensions, *Mater. Des.* 114 (2017) 416–423. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.11.001>.
- [41] R. BANERJEE, A. PHAN, B. WANG, C. KNOBLER, H. FURUKAWA, M. O’KEEFFE, O.M. YAGHI, High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture, *Science* (1979). 319 (2008) 939–943.
- [42] M. THI THANH, T. VINH THIEN, V. THI THANH CHAU, P. DINH DU, N. PHI HUNG, D. QUANG KHIEU, Synthesis of Iron Doped Zeolite Imidazolate Framework-8 and Its Remazol Deep Black RGB Dye Adsorption Ability, *J. Chem.* 2017 (2017) 5045973.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1155/2017/5045973>.
- [43] O. LUPAN, T. PAUPORTÉ, T. LE BAHERS, I. CIOFINI, B. VIANA, High Aspect Ratio Ternary Zn_{1-x}Cd_xO Nanowires by Electrodeposition for Light-Emitting Diode Applications, *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 14548–14558. <https://doi.org/10.1021/jp202608e>.
- [44] G.-R. LI, W.-X. ZHAO, Q. BU, Y.-X. TONG, A novel electrochemical deposition route for the preparation of Zn_{1-x}Cd_xO nanorods with controllable optical properties, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 282–285. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.11.024>.
- [45] Y. SUN, Y. LI, J.-C. TAN, Liquid Intrusion into Zeolitic Imidazolate Framework-7 Nanocrystals: Exposing the Roles of Phase Transition and Gate Opening to Enable Energy Absorption Applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 41831–41838.
<https://doi.org/10.1021/acsaami.8b16527>.
- [46] X. YANG, S. JIANG, Z. ZHANG, B. LI, M. XU, The preparation of ZIF-67 and its synergistic effect on fire performance of intumescent flame retardant polypropylene, *J. Therm. Anal. Calorim.* 148 (2023) 9547–9560. <https://doi.org/10.1007/s10973-023-12316-9>.
- [47] M. MARTÍNEZ-SALAZAR, N. TIEMPOS FLORES, A. OBREGÓN-ZÚÑIGA, O.I. ARILLO-FLORES, N.E. DÁVILA-GUZMÁN, D.J. MICHAELIS, J. RAZIEL ÁLVAREZ, E. HERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, Dye Removal Utilizing ZIF-71 and Hydrophobic ZIF-71(ClBr): Kinetic and Equilibrium Studies, *ACS Omega* 10 (2025) 43404–43414.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.4c09336>.
- [48] T.P. MOKOENA, H.C. SWART, K.T. HILLIE, Z.P. TSHABALALA, M. JOZELA, J. TSHILONGO, D.E. MOTAUNG, Enhanced propanol gas sensing performance of p-type NiO gas sensor induced by exceptionally large surface area and crystallinity, *Appl. Surf. Sci.* 571 (2022) 151121. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151121>.
- [49] RAJAT, Nagpal, SUGIHARA, M., LUPAN, C., MAGARIU, N., TJARDTS, T., MELING-LIZARDE, N., STRUNSKUS, T., JETTER, J., QIU, H., CHAKRABORTY, B., AMERI, T., QUANDT, E., ADELUNG, R., AMELOOT, R., LUPAN, O. In-situ temperature-dependent

properties of metal-organic frameworks ZIF-coated ZnO hybrid structures: structural and advanced spectroscopic insights, revised/accepted, ACS Omega, March, 2026.

LISTA PUBLICAȚIILOR AUTORULUI PE TEMA TEZEI DE DOCTORAT

Articole în reviste internaționale listate în ISI și SCOPUS:

1. **RAJAT Nagpal**, ABABII, N., LUPAN, O., Comprehensive Advances in Gas Sensing: Mechanisms, Material Innovations, and Applications in Environmental and Health Monitoring, *Material Today Electronics* 2026, 15, 100192, ISSN 2772-9494, *Acceptat 10 December 2025*, <https://doi.org/10.1016/j.mtelec.2025.100192> (Factorul de impact: 7.4)
2. **RAJAT, Nagpal**, SUGIHARA, M., MAGARIU, N., TJARDTS, T., MELING-LIZARDE, N., STRUNSKUS, T., AMERI, T., AMELOOT, R., ADELUNG, R., LUPAN, O. Humidity- tolerant selective sensing of hydrogen, and n-butanol using ZIF-8 coated CuO:Al films, *Materials Chemistry Frontiers* 2025, 9, pp. 3425-3442, <https://doi.org/10.1039/D5QM00565E> (Factorul de impact: 6.4)
3. **RAJAT, Nagpal**, SUGIHARA, M., LUPAN, C., TJARDTS, T., MELING-LIZARDE, N., STRUNSKUS, T., QIU, H., ADELUNG, R., AMELOOT, R., LUPAN, O. ZIF-71 coated CuO:Al with enhanced gas sensing performance for n-butanol and hydrogen, *Appl Elec Mater* 2025, 7, pp. 10198-10215, <https://doi.org/10.1021/acsaelm.5c01659> (Factorul de impact: 4.7)
4. **RAJAT, Nagpal**, LUPAN, C., BUZDUGAN, A., GHENEA, V., LUPAN, O. Effect of Pd functionalization on optical and hydrogen sensing properties of ZnO: Eu films, *Optik* 2025, 325, 172247, <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2025.172247> (Impact Factor: 3.1)
5. **RAJAT, Nagpal**, LUPAN, C., BÎRNAZ, A., SEREACOV, A., GREVE, E., GRONENBERG, M., SIEBERT, L.; ADELUNG, R.; LUPAN, O. Multifunctional Three-in-One Sensor on t-ZnO for Ultraviolet and VOC Sensing for Bioengineering Applications, *Biosensors* 2024, 14, pp. 293, <https://doi.org/10.3390/bios14060293> (Factorul de impact: 5.6)
6. **RAJAT, Nagpal**, SUGIHARA, M., LUPAN, C., MAGARIU, N., TJARDTS, T., MELING-LIZARDE, N., STRUNSKUS, T., JETTER. J., QIU, H., CHAKRABORTY, B., AMERI, T., QUANDT, E., ADELUNG, R., AMELOOT, R., LUPAN, O. In-situ temperature-dependent XRD and advanced spectroscopic insights and defect-mediated properties in ZIF-coated ZnO hybrid structures, *depus în ACS Applied Nano Materials*, în curs de revizuire (Factorul de impact: 5.5)

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

7. **RAJAT, Nagpal**, CHIRIAC, M., SEREACOV, A., BIRNAZ, A., ABABII, N., LUPAN, C., BUZDUGAN, A., SANDU, I., SIEBERT, L., PAUPOURÉ, T., LUPAN, O., ANNEALING EFFECT ON UV DETECTION PROPERTIES OF ZnO:Al STRUCTURES, *Journal of Engineering Science*, Vol. 30 (4) 2023, pp. 45–62, [https://doi.org/10.52326/jes.utm.2023.30\(4\).04](https://doi.org/10.52326/jes.utm.2023.30(4).04), ISSN: 287-3474, B⁺

Articole din lucrările evenimentelor științifice incluse în bazele de date Web of Science și SCOPUS:

8. **RAJAT, Nagpal**, CHIRIAC, M., SUGIHARA, M., LITRA, D., MAGARIU, N., LUPAN, C., ZINICOVSCHI, V., AMELOOT, R., LUPAN, O. Sensory Properties of CuO/Cu₂O Nanostructures Coated with Zeolitic Imidazolate Frameworks, *E-Health and Bioengineering Conference (EHB)*, IASI, Romania, *IEEE Xplore*, 2024, pp. 1-4, doi: [10.1109/EHB64556.2024.10805729](https://doi.org/10.1109/EHB64556.2024.10805729), ISBN:979-8-3315-3214-7

9. LUPAN, O., **RAJAT, Nagpal**, LITRA, D., BRINZA, M., SUGIHARA, M., AMELOOT, R., SERGHEI, R., AMERI, T., ADELUNG, R., SCHRODER, S., FAUPEL, F., Hybrid Nanomaterials for Biomedical Sensors, *7th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, 2025, IFMBE Proceedings*, vol 134. Springer, pp. 162-176, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-032-06494-3_18, ISBN: 978-3-032-06494-3
10. **RAJAT, Nagpal**, LUPAN, C., VIANA, B., PAUPOURÉ, T., LUPAN, O., ADELUNG, R., Study on the Optical and Gas Sensing Properties of Eu-Doped ZnO, *IEEE 14th International Conference Nanomaterials: Applications and Properties*, IEEE Xplore, 2024, pp. 1-4, <https://doi.org/10.1109/NAP62956.2024.10739686>, ISBN: 979-8-3503-8012-5

Articole în lucrările conferințelor naționale și ale evenimentelor științifice:

11. **RAJAT, Nagpal**, LUPAN, C., SANDU, I., BÎRNAZ, A. UV LIGHT DETECTION BASED ON ZnO NETWORKS. *At the conference: Integration through research and innovation*, State University of Moldova, Chisinau, Moldova, November 9-10, 2023, pp. 752-757, Disponibil: https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/201035, ISBN: 978-9975-62-687-3

În volumul de rezumate ale conferințelor științifice internaționale (în străinătate)

12. **RAJAT, Nagpal**, SIEBERT, L., LUPAN, C., PADUNNAPPATTU, A., POSCHMANN, MIRJAM P.M., STOCK, N., ADELUNG, R., LUPAN, O. Metal Organic Framework based low powered ultraviolet signal detection. Poster presentation: *MOFSIM 2024*, Montpellier, April 10-12, 2024, pp. 90 (Cartea de rezumate).Disponibil:<https://drive.google.com/file/d/10KpC8RzHq7JqZbHrqf2nRcGnRRZMFmg2/view>
13. LUPAN, O., BRINZA, M., LITRA, D., **RAJAT, Nagpal**, SCHRODER, S., SUGIHARA, M., STRUNSKUS, T., AMELOOT, R., AMERI, T., ADELUNG, R., FAUPEL, F., Nanomaterials for Biomedical and Industrial Hybrid Sensors, *IEEE 15th International Conference on "Nanomaterials: Applications & Properties"*, Bratislava, Slovakia, Sept. 7-12, 2025, pp. 09nna-10 – 09nna-11 (Cartea de rezumate). Disponibil: https://ieeenap.org/data/Book_of_Abstracts_2025.pdf

Brevete emise de Agenția de Stat pentru Proprietatea Intelectuală:

14. **RAJAT, Nagpal**, SUGIHARA, M., MAGARIU, N., TROFIM V., LUPAN, C., AMELOOT, R., Process for manufacturing hydrogen sensor based on CuO:Al-ZIF-8 nanostructures, Patent app., entr. no. 7587 data 23.10.2025, AGEPI

ABSTRACT

In the Ph.D. thesis entitled „**Porous Networks of Nanostructured Hybrid Materials**”, submitted by **Rajat**, for conferring the scientific joint doctoral degree in physical sciences at Technical University of Moldova (UTM), in the speciality 134.03 „Physics of nanosystems and nanotechnologies”, and in engineering at Kiel University, Germany.

Structure of the thesis: The thesis was carried out jointly at the UTM, Department of Microelectronics and Biomedical Engineering, Center for Nanotechnology and Nanosensors and Kiel University, Faculty of Engineering, Chair for Functional Nanomaterials, Germany. The thesis is written in English language and consists of an introduction, five chapters, general conclusions and recommendations, bibliography with 273 references, 104 pages of basic text, 40 figures, 7 tables, and 37 equations. The research results obtained were published in 25 scientific publications, 14 of which are directly related to the topic of the thesis, including one patent application; six peer-reviewed articles in international journals indexed in the ISI, WoS, and SCOPUS databases. All peer-reviewed articles were published open-access in journals with an impact factor greater than 3. One article in JES (Journal of Engineering Sciences) and six works were presented and published at National and International Conferences after review.

Keywords: MOFs, ZIFs, ZnO, CuO, synergistic, molecular sieving effect, hybrid materials, MOF/MO, sensor.

Research purpose: This PhD thesis aims to develop hybrid materials/systems based on metal-organic frameworks/metal oxide (MOF/MO) for improved functionality, advanced characterization for detailed investigation of their physicochemical properties and establishing their correlation with sensing performance. The main objectives include evaluating the performance of the developed MOF/MO hybrid systems and sensors for selective detection of target analytes (hydrogen and volatile organic compounds) under adverse environmental conditions, elucidating the corresponding detection mechanism and enabling differentiation of analytes.

Objectives: An extensive investigation of physicochemical properties of the ZIF/ZnO and ZIF/CuO based MOF/MO hybrid structures and their employment for gas sensing applications based on metal-organic framework (MOF)-metal oxide (MOF/MO) systems: (i) ZIF-71/CuO:Al, for the detection of hydrogen and n-butanol at different operating temperatures; (ii) ZIF-8/CuO:Al hybrid structures for hydrogen and VOCs sensing under adverse environmental conditions; (iii) development of multi-sensors arrays for complex analyte differentiation using ZIFs/ZnO and ZIFs/Cd-doped ZnO based MOF/MO hybrid structures.

Scientific originality and the novelty of the research: Hybrid structures based on metal-organic framework (MOF)-metal oxide (MOF/MO) systems, namely ZIF/ZnO structures, were developed using a simple and cost-effective approach. A detailed investigation of physicochemical properties of the ZIFs/ZnO and ZIFs/CuO-based hybrid materials and the establishment of a methodology to correlate structure-property-performance relationship for the selective detection of tested analytes, including volatile compounds VOCs and hydrogen gas in adverse environmental conditions is novel which makes it interesting for the scientific community. A methodology combining *in-situ* analysis at different temperatures with sequential detection for comprehensive gas differentiation using multiple sensors was established. The ZIF-8/CuO:Al-based hybrid structures exhibited appreciable gas response (75%) to 100 ppm hydrogen, even at a relative humidity of RH 81%, enabling their applications under adverse humid conditions for extended periods of investigations. The developed ZIF-71/CuO:Al hybrid sensor exhibited dual gas sensing for n-butanol and hydrogen at different operating temperatures of 200 °C and 250 °C, respectively.

The scientific problem addressed: The research work established structure-property-performance correlations of hybrid structures based on metal-organic framework (MOF)-metal oxide (MOF/MO) systems—for example, ZIF-n (n = 67, 7, 71, 8) combined with metal oxides such as ZnO:Cu and CuO:Al. The synergistic effect of different metal oxides with MOFs on their gas sensing performance to VOCs and hydrogen under adverse conditions was identified. Highly sensitive and selective hydrogen gas detection, even in high-humidity conditions and at low detection limits, opens up new areas of applicability.

The theoretical significance and applications of the work: The theoretical significance lies in establishing structure-property-performance relationships by determining the thermal stability ranges and oxidative transformation pathways of metal-organic frameworks ZIF-n (n = 67, 7, 71, 8) and metal oxides (Co₃O₄/ZnO) through *in-situ* structural analysis at different temperatures, thus defining their fundamental operational limits and mechanistic contributions in gas sensing. Establishing a critical understanding of the radiolytic stability of halogenated MOFs by identifying X-ray-induced degradation in ZIF-71, thus elucidating how specific functional groups dictate structural integrity under ionizing radiation and defining the thresholds necessary for non-destructive characterization. The ZIF-8/CuO:Al-based hybrid structures exhibited selective detection of hydrogen compared to other tested analytes and a low detection limit of ~402 ppb was achieved, which is advantageous for various applications, including the detection of very small amounts of hydrogen gas leaks. ZIF-71/CuO:Al-based hybrid structures exhibited dual gas sensing performance for n-butanol and hydrogen at 200 °C and 250 °C, respectively, where n-butanol sensing response at 200 °C is four times higher than response to hydrogen gas. ZIF-67/ZnO hybrid sensor exhibited ethanol selectivity at 250 °C, where as selectivity to hydrogen was observed for other three hybrid structures (ZIF-7/ZnO, ZIF-71/ZnO, and ZIF-8/ZnO). The practical applications of the presented work in wearable device applications for the effective sensing performance of hydrogen and different VOCs in indoor and outdoor environment and possible radiolytic detection.

Implementation of scientific results: The obtained scientific results were partially implemented within the DMIB-FCIM at the UTM, as well as one patent application.

ADNOTARE

la teza de doctorat intitulată „**Rețele Poroase de Materiale Hibride Nanostructurate**“, prezentată de **Rajat**, pentru conferirea titlului științific de doctor în științe fizice la Universitatea Tehnică a Moldovei (UTM), specialitatea 134.03 „Fizica nanosistemelor și nanotehnologiilor“ și în inginerie la Universitatea din Kiel (în cotutelă).

Structura tezei: Teza a fost realizată în comun la UTM, Centrul de Nanotehnologii și Nanosenzori, Departamentul Microelectronică și Inginerie Biomedicală și Universitatea din Kiel, Facultatea de Inginerie, Catedra Nanomateriale Funcționale, Germania (în cotutelă). Teza este scrisă în limba engleză și constă dintr-o introducere, cinci capitole, concluzii generale și recomandări, o bibliografie cu 273 de referințe, 104 pagini de text de bază, 40 de figuri, 7 tabele și 37 de ecuații. Rezultatele obținute au fost diseminate în 25 lucrări științifice, dintre care 14 sunt direct corelate cu tema tezei, incluzând: o cerere de brevet de invenție; 6 articole recenzate în reviste internaționale indexate în bazele de date ISI, Web of Science și Scopus. Toate articolele recenzate au fost publicate Open Access în reviste cu un factor de impact mai mare de 3, iar un articol în revista JES și 6 lucrări prezentate și publicate la conferințe.

Cuvinte-cheie: MOF, ZIF, ZnO, CuO, sinergic, efect de cernere moleculară, materiale hibride, MOF/MO, senzor.

Scopul cercetării: Teză de doctorat își propune să dezvolte sisteme hibride de tip oxid metalic-rețea metalo-organică (MOF/MO) pentru o caracterizare avansată a proprietăților fizico-chimice și stabilirea corelației acestora cu performanța și funcționalitate îmbunătățită de detecție a gazelor (compușilor organici volatili (COV) și hidrogen). Evaluarea fizico-chimică avansată a sistemelor hibride oxid metalic-rețea metal-organică și a senzorilor pentru detectarea selectivă a analiților (hidrogen și COV) în diverse condiții de mediu, elucidarea mecanismului de detectare corespunzător pe baza răspunsurilor utilizând senzori multipli din MOF/MO_x.

Obiective: O investigație extinsă a proprietăților fizico-chimice ale structurilor hibride pe bază de ZIF/ZnO sau ZIF/CuO și utilizarea acestora în aplicații de senzor pe baza sistemelor de oxid metalic-rețele metalo-organice (MOF/MO): (i) ZIF-71/CuO:Al, pentru detecția hidrogenului și a n-butanolului la diferite temperaturi de operare; (ii) structuri hibride de tip ZIF-8/CuO:Al pentru detectarea hidrogenului și a COV în diverse medii; (iii) dezvoltarea matricelor multisenzori utilizând structuri hibride MOF/MO, în particular ZIFs/ZnO și ZIFs/ZnO:Cd.

Originalitate științifică și noutatea cercetării: Structurile hibride MOF/MO bazate pe rețele metalo-organice (MOF)-oxid metalic, și anume heterostructuri ZIF/ZnO. O investigație detaliată a proprietăților fizico-chimice ale materialelor hibride pe bază de ZIF/ZnO și ZIF/CuO și stabilirea unei metodologii pentru corelarea relației structură-proprietate-performanță pentru detectarea selectivă a compușilor organici volatili COV și hidrogen, reprezintă o noutate pentru comunitatea științifică. A fost stabilită o metodologie care combină analiza *in-situ* cu detectarea secvențială pentru diferențierea completă a analiților de test utilizând senzori multipli pe bază de MOF/MO. Structurile hibride pe bază de ZIF-8/CuO:Al au prezentat un răspuns înalt (75%) față de 100 ppm hidrogen chiar și la o umiditate relativă ridicată de 81%, permițând aplicațiile acestora în condiții de umiditate pentru perioade lungi de timp. Senzorul hibrid pe bază de ZIF-71/CuO:Al dezvoltat a demonstrat o detecție duală a gazelor (n-butanol și hidrogen) la temperaturi de operare diferite, 200°C și 250°C, respectiv.

Problema științifică abordată: Lucrarea a stabilit corelații structură-proprietăți-performanță ale structurilor hibride bazate pe rețele MOF/MO. A fost identificat efectul sinergic al diferiților oxizi metalici cu MOF asupra performanței lor de detecție a COV și a H₂. Detectarea H₂ cu răspuns și selectivitate ridicată, chiar și în condiții de umiditate înaltă și limite de detecție scăzute, deschide noi domenii de aplicabilitate.

Semnificația teoretică și aplicațiile lucrării: Semnificația teoretică rezidă în stabilirea relațiilor structură-proprietate-performanță prin determinarea intervalelor de stabilitate termică și a căilor de transformare oxidativă ale rețelelor metalo-organice de tip ZIF (ZIF-67, ZIF-7, ZIF-71 și ZIF-8) și a oxizilor metalici dopați prin analiză structurală *in-situ*, definind astfel limitele operaționale fundamentale și contribuțiile la mecanismul senzor. Înțelegerea stabilității radiolitice a MOF prin identificarea degradării induse de razele X în ZIF-71, elucidând astfel modul în care grupele funcționale specifice dictează integritatea structurală sub acțiunea radiațiilor ionizante și definind pragurile necesare pentru o caracterizare non-distructivă. Structurile hibride pe bază de ZIF-8/CuO:Al au prezentat o detecție selectivă a H₂ în comparație cu alți analiți testați și s-a atins o limită de detecție de doar ~402 ppb, ceea ce este avantajos pentru diverse aplicații, inclusiv detectarea unor cantități foarte mici de scurgeri incipiente de H₂. Structurile hibride pe bază de ZIF-71/CuO:Al au prezentat performanțe duale de detecție a gazelor pentru n-butanol și H₂ gaz la 200 °C și respectiv 250 °C, unde răspunsul de detecție a n-butanol la 200 °C este de patru ori mai mare decât răspunsul la H₂ gazos. Senzorul hibrid ZIF-67/ZnO a prezentat selectivitate pentru etanol la 250 °C, în timp ce selectivitatea față de H₂ a fost observată pentru alte structuri hibride (ZIF-7/ZnO, ZIF-71/ZnO și ZIF-8/ZnO). Aplicațiile practice pot fi pentru detecție eficientă a H₂ și a diferiților analiți (COV) în medii interioare și exterioare și detecție radiolitică.

Implementarea rezultatelor științifice: Rezultatele științifice obținute au fost implementate parțial în cadrul DMIB-FCIM din cadrul UTM, fiind depusă, de asemenea, o cerere de brevet de invenție.

KURZFASSUNG

In der Dissertation mit dem Titel „**Porous Networks of Nanostructured Hybrid Materials**“, eingereicht von **Rajat** zur Erlangung des gemeinsamen akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften an der Technischen Universität Moldau (UTM) im Fachbereich 134.03 „Physik von Nanosystemen und Nanotechnologien“ sowie des Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften an der Universität zu Kiel.

Struktur der Dissertation: Die Dissertation wurde gemeinsam an der UTM, DMBE, Zentrum für Nanotechnologie und Nanosensoren und der Universität zu Kiel, Technische Fakultät, Lehrstuhl für Funktionale Nanomaterialien. Die Arbeit ist in englischer Sprache verfasst und gliedert sich in eine Einleitung, fünf Kapitel, allgemeine Schlussfolgerungen und Empfehlungen, ein Literaturverzeichnis mit 273 Quellen, 104 Seiten Haupttext, 40 Abbildungen, 7 Tabellen und 37 Gleichungen. Die erzielten Ergebnisse wurden in 25 wissenschaftlichen Publikationen veröffentlicht, von denen 14 einen direkten Bezug zum Thema der Dissertation aufweisen. Dazu gehören: eine Patentanmeldung, 6 begutachtete Artikel (Peer-Review) in internationalen Fachzeitschriften, die in den Datenbanken ISI und Scopus indexiert sind. Sämtliche begutachteten Artikel wurden als Open-Access-Publikationen veröffentlicht. Zudem wurden ein Artikel im JES publiziert und 6 Beiträge auf nationalen sowie internationalen Konferenzen präsentiert.

Schlüsselwörter: MOFs, ZIFs, ZnO, CuO, Synergie, Molekularsiebeffekt, Hybridmaterialien, MOF/MO, der Sensor.

Forschungsziel: Diese Dissertation zielt auf die Entwicklung von Hybridsystemen auf Basis von Metalloxiden und MOFs zur Verbesserung der Funktionalität, die Anwendung fortschrittlicher Charakterisierungsmethoden zur detaillierten Untersuchung ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften sowie die Etablierung ihrer Korrelation mit den Detektionsmechanismen ab. Zu den Hauptzielen gehören die Leistungsbewertung der entwickelten Hybridsysteme und Sensoren zur selektiven Detektion von Zielanalyt-Gasen (Wasserstoff und VOCs) unter widrigen Umweltbedingungen, die Aufklärung der entsprechenden Detektionsmechanismen.

Zielsetzung: Eine umfassende Untersuchung der physikalisch-chemischen Eigenschaften von ZIF/ZnO- oder ZIF/CuO-Hybridstrukturen und deren Einsatz für Sensoranwendungen basierend auf: (i) ZIF-71/CuO:Al zur Detektion von Wasserstoff und n-Butanol bei verschiedenen Betriebstemperaturen; (ii) ZIF-8/CuO:Al-Hybridstrukturen für die Wasserstoff- und VOC-Sensorik unter widrigen Umweltbedingungen; (iii) Entwicklung von Multisensor-Arrays zur Differenzierung komplexer Analyten unter Verwendung von ZIFs/ZnO-Hybridstrukturen.

Wissenschaftliche Originalität und Neuheit der Forschung: Hybride Strukturen auf Basis von MOF-Metalloxid-Systemen, insbesondere ZIF/ZnO-Strukturen, wurden mittels eines einfachen und kostengünstigen Ansatzes entwickelt. Eine detaillierte Untersuchung der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Hybridmaterialien auf ZIFs/ZnO- und ZIFs/CuO-Basis sowie die Etablierung einer Methodik zur Korrelation der Struktur-Eigenschaft-Leistungs-Beziehung für den selektiven Nachweis der getesteten Analyten – einschließlich VOCs und Wasserstoff unter widrigen Umweltbedingungen – stellt eine wissenschaftliche Neuerung dar, die für die Fachwelt von großem Interesse ist. Es wurde eine Methodik etabliert, die *In-situ*-Analysen mit sequenzieller Detektion zur umfassenden Gasdifferenzierung mittels mehrerer Sensoren kombiniert. Die Hybridstrukturen auf ZIF-8/CuO:Al-Basis zeigten eine beachtliche Sensitivität (75%) gegenüber 100 ppm Wasserstoff, selbst bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 81 %, was ihren Einsatz unter widrigen, feuchten Bedingungen über längere Zeiträume ermöglicht. Der entwickelte ZIF-71/CuO:Al-Hybridsensor wies eine duale Gasdetektion (n-Butanol und Wasserstoff) bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen (200°C und 250°C) auf.

Die untersuchte wissenschaftliche Fragestellung: Die Forschungsarbeit etablierte Struktur-Eigenschaft-Leistungs-Korrelationen für Hybridstrukturen auf der Basis von metall-organischen Gerüstverbindungen (MOF) und Metalloxid-Systemen (MOF/MO), wie zum Beispiel ZIF-n (n = 67, 7, 71, 8) in Kombination mit Metalloxiden wie ZnO:Cu und CuO:Al. Dabei wurde der synergetische Effekt verschiedener Metalloxide in Kombination mit MOFs auf deren Gasdetektionsleistung gegenüber VOCs und Wasserstoff unter widrigen Bedingungen identifiziert. Die hochempfindliche und selektive Wasserstoffdetektion, selbst unter Bedingungen hoher Luftfeuchtigkeit und bei niedrigen Nachweisgrenzen, eröffnet neue Anwendungsbereiche.

Die theoretische Bedeutung und die Anwendungsgebiete der Arbeit: Die theoretische Bedeutung liegt in der Etablierung von Struktur-Eigenschaft-Leistungs-Beziehungen durch die Bestimmung der thermischen Stabilitätsbereiche und oxidativen Transformationspfade von metallorganischen ZIF-Gerüstverbindungen (ZIF-67, ZIF-7, ZIF-71 und ZIF-8) sowie Metalloxiden mittels *In-situ*-Strukturanalyse, wodurch deren fundamentale Betriebsgrenzen und mechanistische Beiträge zur Gassensorik definiert werden. Ebenso wurde ein kritisches Verständnis der radiolytischen Stabilität halogener MOFs durch die Identifizierung der röntgeninduzierten Degradation in ZIF-71 erarbeitet, wodurch aufgeklärt wurde, wie spezifische funktionelle Gruppen die strukturelle Integrität unter ionisierender Strahlung diktiert und welche Schwellenwerte für eine zerstörungsfreie Charakterisierung notwendig sind. Die Hybridstrukturen auf ZIF-8/CuO:Al-Basis zeigten eine selektive Detektion von Wasserstoff im Vergleich zu anderen getesteten Analyten, wobei eine niedrige Nachweisgrenze von ~402 ppb erreicht wurde, was für verschiedene Anwendungen, einschließlich der Detektion kleinster Wasserstoffleckagen, vorteilhaft ist. Hybridstrukturen auf ZIF-71/CuO:Al-Basis wiesen eine duale Gasdetektionsleistung für n-Butanol und Wasserstoff bei 200°C bzw. 250°C auf, wobei das Ansprechverhalten auf n-Butanol bei 200 °C viermal höher ist als auf Wasserstoffgas. Der ZIF-67/ZnO-Hybridsensor zeigte eine Ethanol-Selektivität bei 250°C, während bei den anderen drei Hybridstrukturen (ZIF-7/ZnO, ZIF-71/ZnO und ZIF-8/ZnO) eine Selektivität gegenüber Wasserstoff beobachtet wurde. Die praktischen Anwendungen der vorgestellten Arbeit liegen im Bereich der Wearable-Devices für die effektive Detektion von Wasserstoff und verschiedenen VOCs in Innen- und Außenbereichen und radiolytischer Detektion.

Umsetzung der wissenschaftlichen Ergebnisse: Die erzielten wissenschaftlichen Ergebnisse wurden teilweise am DMIB-FCIM der UTM implementiert; zudem wurde eine Patentanmeldung eingereicht.

RAJAT

**REȚELE POROASE DE MATERIALE HIBRIDE
NANOSTRUCTURATE**

134.03 FIZICA NANOSISTEMELOR ȘI NANOTEHNOLOGIILOR

Rezumatul tezei de doctorat în științe fizice (UTM) și inginerie (Universitatea
din Kiel)

Aprobat spre tipar:
Hârtie offset. RISO Typing
Coli de tipar 2.5

Formatul hârtiei 60×84 1/16
Tirajul 40 ex.
Comanda nr.

UTM, MD 2004, mun. Chisinau, bd. Stefan cel Mare si Sfant, no. 168.
“TEHNICA-UTM” Publishing House
MD-2045, Chisinau mun., 9/9 Studentilor street