ELABORAREA ȘI STUDIUL AEROMATERIALULUI ÎN BAZĂ DE TiO_2 PENTRU APLICAȚII FOTOCATALITICE

FABRICATION AND INVESTIGATION OF TiO_2 AEROMATERIAL FOR PHOTOCATALYTIC APPLICATIONS

Simon BUSUIOC, ORCID: 0009-0006-2601-4015
Vladimir CIOBANU, ORCID: 0000-0002-4588-2866
Tudor BRANIȘTE, ORCID: 0000-0001-6043-4642
Victor ZALAMAI, ORCID: 0000-0002-1882-2622
Veaceslav URSACHI, ORCID: 0000-0003-4488-850X
Eduard MONAICO, ORCID: 0000-0003-3293-8645
Ion TIGHINEANU, ORCID: 0000-0003-0893-0854
Universitatea Tehnică a Moldovei,
Chișinău, Republica Moldova

CZU: 621.315.592

e-mail: simon.busuioc@mib.utm.md
e-mail: vladimir.ciobanu@cnstm.utm.md
e-mail: tudor.braniste@cnstm.utm.md
e-mail: victor.zalamai@cnstm.utm.md
e-mail: vvursaki@gmail.com
e-mail: eduard.monaico@cnstm.utm.md
e-mail: tiginyanu@gmail.com

We report on the fabrication process of TiO_2-based aeromaterial for environmental applications, such as wastewater treatment or as activated photocatalytic air filters. The TiO_2 aeromaterial is obtained by Atomic Layer Deposition technique with the thickness of 50 nm on a substrate-template consisting of ZnO microtetrapods, followed by the selective chemical etching of the ZnO template. The morphological and optical properties, chemical composition and crystalline quality of the fabricated aeromaterial are investigated. By implementing specific technological steps to enhance the crystalline quality of the TiO_2 aeromaterial, it was possible to obtain materials with either anatase phases or a mixed anatase-rutile phase.

Keywords: *titanium dioxide, aeromaterial, ZnO microtetrapods, photocatalysis, sacrificial template.*

INTRODUCERE

Oxidul de titan (TiO_2) este la moment unul dintre cele mai importante materiale pentru fotocataliză și pigmentare; este de asemenea utilizat pe larg la fabricarea elementelor optice ale echipamentelor de cercetare. Această importanță se datorează benzii

interzise largi de 3.0 - 3.2 eV. La moment, proprietățile optice ale acestui material sub formă de straturi subțiri, nanofire sau nanotuburi este bine cunoscut, ceea ce nu se poate spune despre structurile aero-TiO_2, care s-au dovedit a manifesta proprietăți unice pentru alte materiale, precum GaN [1] sau Ga_2O_3 [2].

TiO_2 poate fi depus sub formă de straturi subțiri pentru îmbunătățirea proprietăților optice ale oglinzilor dielectrice; este utilizat ca degradant al poluanților și în producția de energie regenerabilă. Materialul poate fi crescut sub formă de nanofire cu lungimi de la câțiva micrometri până la centimetri. Nanotuburile din TiO_2, ca exemplu, sunt utilizate pentru fabricarea fotoanozilor celulelor solare sensibilizate cu coloranți [3].

Materialul TiO_2 este întrebuințat pe larg la procesele de fotocataliză [4] din cauza benzii interzise largi, astfel fiind activată doar de excitarea luminii ultraviolete. În prezent se efectuează cercetări asupra acestui material pentru optimizarea procesului de recombinare a perechilor electron-gol. Cea mai răspândită metodă pentru sporirea activității de fotocataliză este doparea cu diferite elemente atât metalice [5], cât și nonmetalice. De exemplu, doparea cu metale precum Al, Cu, Mo sau W duce la îngustarea benzii interzise și, respectiv, la mărirea activității de fotocataliză la iradiere din spectrul vizibil de lumină [6].

MATERIALE ȘI METODE

Obținerea stratului de sacrificiu de ZnO

Rețeaua de sacrificiu din tetrapozi de ZnO a fost fabricată prin procedeul transportului din flacără. Pentru aceasta, microparticule de zinc au fost amestecate cu polimer polivinil butiral, care a fost ulterior supus unui proces termic la temperatura de 800°C, în final obținându-se tetrapozi de ZnO de diferite dimensiuni. Ulterior, tetrapozii din ZnO au fost presați într-o cameră de inox cu mărimea de 24 × 12 mm^2 pentru a pregăti peleți cu grosimea de 2 mm și cu densitatea materialului de 0.5 g/cm^3. Pentru sporirea stabilității mecanice, peleții au fost tratați termic în aer la temperatura de 950°C timp de o oră.

Creșterea ALD a oxidului de titan

Dioxidul de titan a fost depus folosind un reactor ALD Veeco Savannah S200 de la Veeco Instruments Inc. echipat cu o cameră sub formă de disc (diametru de 300 mm, înălțime de 7 mm). $TiCl_4$ a fost folosit ca precursor de Ti, iar apa deionizată (H_2O) a fost folosită ca sursă de oxigen. Azotul de înaltă puritate a fost utilizat în calitate de gaz de transport. Temperatura substratului a fost menținută la 150°C. Impulsul optimizat și timpii de purjare au fost 0.2/120/0.015/120 s pentru un ciclu de depunere ALD de TiO_2 ($TiCl_4/N_2/H_2O/N_2$). S-a constatat că un impuls de 200 ms pentru $TiCl_4$ este suficient pentru a satura suprafața. Datorită reactivității scăzute a $TiCl_4$ cu H_2O, a fost adăugat un timp de expunere de 60 s cu supapele închise, pentru a permite precursorilor să reacționeze complet. Timpul de expunere a fost scurt, iar cel de evacuare – îndelungat, din cauza suprafeței mari. Rata de creștere s-a determinat a fi de 0.16 nm/ciclu. În total s-au aplicat 310 cicluri pentru acoperirea microtetrapozilor de ZnO cu TiO_2.

Corodarea umedă a ZnO

Corodarea stratului de sacrificiu de ZnO a fost efectuată într-o soluție apoasă de acid citric cu concentrația de 0.1 M la temperatura camerei timp de 72 de ore. Corodarea chimică a avut loc înainte de tratamentul termic pentru a obține aero-TiO_2, schimbarea ordinii tehnologice a acestor doi pași duce la formarea în final a compusului aero-Zn_2TiO_4 [7].

Studiul morfologiei, compoziției chimice și structurale

Morfologia probelor a fost analizată cu microscopul electronic FEI-Nova NanoLab 600i DualBeam echipat cu analizatorul EDX Ametek model ELECT PLUS, utilizat la analiza chimică a probelor. Analiza structurală a fost efectuată cu un difractometru de raze X (XRD) de tip Bruker AXS D8 DISCOVER în configurație standard θ – 2θ Bragg–Brentano, cu radiația Cu Kα1 (λ = 0.15406 nm) ce funcționează la o tensiune de 40 kV și la un curent de 40 mA. Datele de difracție au fost colectate în intervalul 20 - 80 ° cu o rezoluție a pasului de 0.025 °.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

În Figura 1 sunt prezentate imagini SEM și rezultatele analizei chimice EDX a probelor din aero-TiO_2 obținute în urma corodării chimice umede a substratului de sacrificiu ce constă din microtetrapozi de ZnO și ulterior supuse tratamentului termic în aer timp de o oră. Se poate observa că microtetrapozii goi în interior din TiO_2, cu grosimea pereților de 50 nm, repetă forma tetrapozilor inițiali din ZnO în urma procesării chimice și termice. Analiza EDX a arătat lipsa prezenței de ZnO în interiorul tuburilor formate din TiO_2.

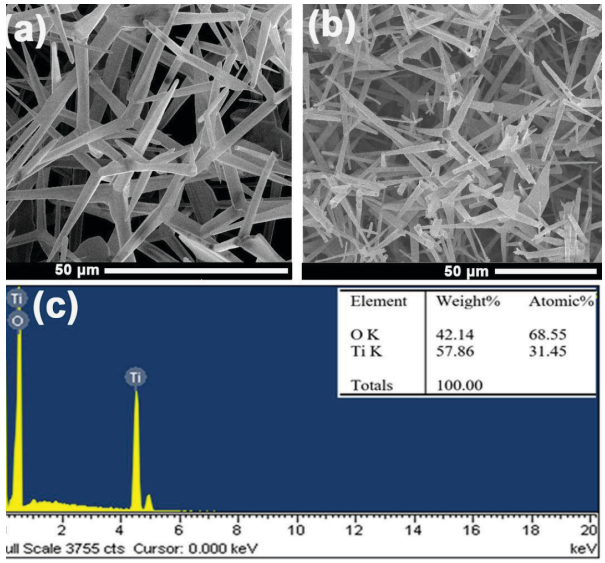


Fig. 1. Imagine SEM a microtetrapozilor inițiali din ZnO (a), aero-TiO_2 (b) și rezultatele analizei chimice EDX a materialului final aero-TiO_2 (c).

În analiza structurală XRD din Figura 2a, curba (1) arată prezența în abundență a ZnO în cazul unei probe ce nu a fost supusă corodării umede a ZnO. Curba (2) arată structura cristalină amorfă obținută după corodarea umedă a stratului de sacrificiu ZnO. După tratamentul termic la 800°C se observă prezența în mare parte a fazei anatas și mai puțin a fazei rutil (Fig. 2b).

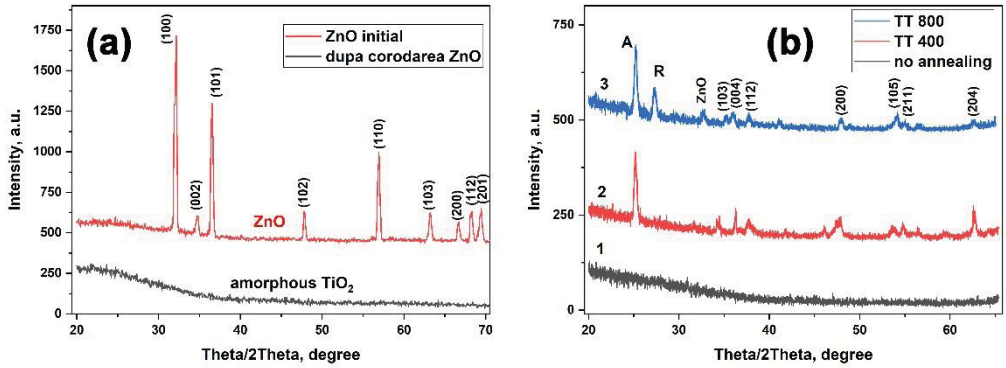


Fig. 2. Analiza XRD a probelor din TiO_2: (a) șablonul inițial de ZnO și proba cu depunere de TiO_2 urmată de corodarea ZnO; (b) probele cu ZnO corodat și tratate termic la 400°C și la 800°C.

Pentru a deduce tipurile de defecte în aeromaterialul elaborat, a fost efectuat studiul fotoluminescenței (FL). În Figura 3 sunt prezentate spectrele FL ale probelor de TiO_2 obținute în urma tratamentului termic la temperatura de 400°C și de 800°C. Spectrele demonstrează emisie luminescentă în diapazonul spectral de la 2.0 până la 3.5 eV, care constă dintr-o bandă de emisie mai intensă la 3.0 eV și o bandă de emisie cu intensitatea mai redusă la aproximativ 2.5 eV. Se poate de asemenea observa că banda de emisie cu energia cuantelor mai mare este mai puternic stinsă decât cea cu energia cuantelor mai mică, atunci când temperatura crește de la 10 K până la 300 K.

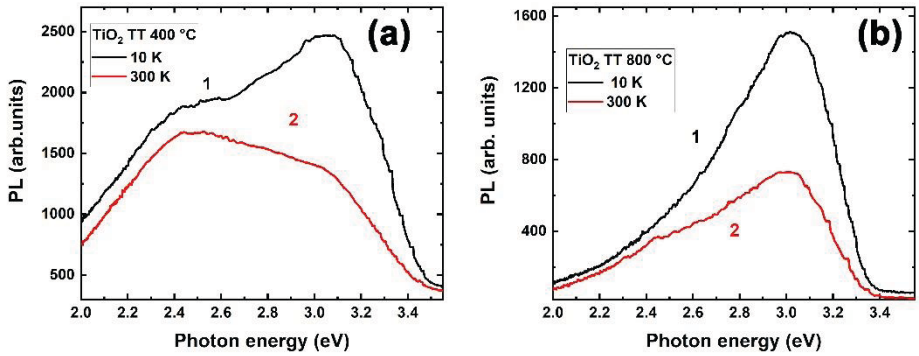


Fig. 3. Spectrele de fotoluminescență măsurate la 10 K (curba 1) și la 300 K (curba 2) ale probelor din TiO_2 tratate termic la 400°C (a) și la 800°C (b) cu corodarea chimică ulterioară.

După cum a fost demonstrat în Figura 2, probele tratate termic la 400°C duc la formarea TiO_2 de tip anatas, banda interzisă a acestuia fiind de 3.2 eV, conform literaturii [8]. Astfel, se poate trage concluzia că banda de emisie de la 3.1 eV provine de la tranzițiile din apropierea benzii interzise. Banda de emisie verde (2.5 eV) este atribuită recombinării excitonilor auto-captați, conform teoriei Toyozawa a autolocalizării [9]. Din cauza benzii energetice indirecte, emisia excitonilor liberi este rar întâlnită. Minimul benzii de conducție se află în punctul Γ al zonei Brillouin, iar maximul benzii de valență este situat în punctul M al zonei Brillouin [9]. Respectiv, purtătorii de sarcină, care ocupă aceste stări în banda de valență și în banda de conducție, nu pot recombina pe cale radiativă fără participarea fononilor [10,11]. Vacanțele de oxigen permit o captare eficientă a purtătorilor de sarcină. Captarea electronilor și golurilor poate avea loc și pe diferite niveluri energetice de suprafață.

CONCLUZII

Rezultatele acestui studiu demonstrează posibilitatea de a fabrica aeromaterial din TiO_2 cu morfologie și structură cristalină controlată. Microtetrapozii inițiali interconectați din ZnO sunt transformați în microtetrapozi goi în interior din TiO_2, în urma depunerii acestuia prin procedeul ALD, urmat de corodarea selectivă a oxidului de zinc. În dependență de condițiile de tratament termic al probelor din TiO_2, se pot obține controlat fazele anatas, sau amestecul de faze anatas-rutil. Spectrele FL au demonstrat prezența vacanțelor de oxigen în material, fiind observate câteva benzi de emisie atribuite acestor defecte. Posibilitatea de elaborare a acestor materiale va permite utilizarea acestora în aplicații fotocatalitice pentru degradarea compușilor organici din apă sau filtre de aer.

Referințe;

1. TIGINYANU, I. *et al.* Self-organized and self-propelled aero-GaN with dual hydrophilic-hydrophobic behaviour. In: *Nano Energy*, 2019, vol. 56, pp. 759–769, doi: 10.1016/j.nanoen.2018.11.049.
2. BRANIȘTE, T. *et al.* Aero-Ga2O3 nanomaterial electromagnetically transparent from microwaves to terahertz for internet of things applications. In: *Nanomaterials*, 2020, vol. 10, no. 6, pp. 1–10, doi: 10.3390/nano10061047.
3. HOU, X., AITOLA, K. and LUND, P.D. TiO2 nanotubes for dye-sensitized solar cells – A review. In: *Energy Sci. Eng.*, 2021, vol. 9, no. 7, pp. 921–937, doi: https://doi.org/10.1002/ese3.831.
4. CIOBANU, V. and PLESCO, I. TiO2 Nanotubes for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue. In: *J. Eng. Sci.*, 2021, vol. XXVIII, no. 1, pp. 23–30.
5. ENACHI, M. *et al.* Photocatalytic properties of TiO2 nanotubes doped with Ag, Au and Pt or covered by Ag, Au and Pt nanodots. In: *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2015, vol. 51, no. 1, pp. 3–8, doi: 10.3103/S1068375515010044.

6. IBRAHIM, N.S., LEAW, W.L., MOHAMAD, D., ALIAS, S.H. and NUR, H. A critical review of metal-doped TiO2 and its structure–physical properties–photocatalytic activity relationship in hydrogen production. In: *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020, vol. 45, no. 53, pp. 28553–28565, doi: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.233.
7. CIOBANU, V. *et al.* Aero-TiO_2 Prepared on the Basis of Networks of ZnO Tetrapods. In: *Crystals*, 2022, vol. 12, no. 12, doi: 10.3390/cryst12121753.
8. DETTE, C. *et al.* TiO2 Anatase with a Bandgap in the Visible Region. In: *Nano Lett.*, 2014, vol. 14, no. 11, pp. 6533–6538, doi: 10.1021/nl503131s.
9. TOYOZAWA, Y. Phonon structures in the spectra of solids. In: *J. Lumin.*, 1970, vol. 1–2, pp. 732–746, doi: https://doi.org/10.1016/0022-2313(70)90086-4.
10. CAVIGLI, L., BOGANI, F., VINATTIERI, A., FASO, V. and BALDI, G. Volume versus surface-mediated recombination in anatase TiO2 nanoparticles. In: *J. Appl. Phys.*, 2009, vol. 106, no. 5, p. 53516, doi: 10.1063/1.3211291.
11. KNORR, F.J., MERCADO, C.C. and MCHALE, J.L. Trap-State Distributions and Carrier Transport in Pure and Mixed-Phase TiO_2: Influence of Contacting Solvent and Interphasial Electron Transfer. In: *J. Phys. Chem. C*, 2008, vol. 112, no. 33, pp. 12786–12794, doi: 10.1021/jp8039934.

Mulțumiri. *Lucrarea a fost parțial finanțată de către Agenția Națională pentru Cercetare și Dezvoltare în cadrul proiectului din Programul de Stat #20.80009.5007.20.*