

Raport stiintific

Privind implementarea proiectului in perioada ianuarie-decembrie2014

Realizarea modelului experimental de nanoparticule magnetice dopate cu TiO₂ acoperite de polimer siloxanic: rezultate obtinute pentru nivele de dopare cu Ti (utilizarea fluxurilor scazute/crescute de precursor al Ti)

- 1. Sinteza prin piroliza laser a nanoparticulelor magnetice (cu miezul maghemita-oxid de fier) acoperite de polimer carbosilanic (precursor HDMSO) dopat cu TiO₂- nivelul de dopare cu Ti este scazut/crescut*
- 2. Analize de UV-VIS, XRD, TEM, SEM*
- 3. Caracterizare magnetica*
- 4. Masurarea activitatii fotocatalitice a nanoparticulelor pe baza de TiO₂*

Introducere

In procesele de fotocataliza, TiO₂ este considerat semiconductorul ideal fiind utilizat in procesele de fotodegradare ale compusilor organici datorita proprietatilor sale: suprafata specifica mare, absorbtie eficienta a luminii, dispersie buna [1-3]. Prin introducerea de ioni de Fe in structura TiO₂, noul compozit magnetic format poate fi separat/colectat din apele reziduale prin aplicarea unui camp magnetic extern. Astfel, au fost raportate mai multe studii dedicate nanoparticulelor tip miez/invelis, in care miezul este Fe iar invelisul este TiO₂, fiind considerate materiale ieftine si netoxice [4-7]. Pe de alta parte, studiile recente au aratat o scaderea a eficientei TiO₂ in procesele de fotodegradare a compusilor organici atunci cand este introdus miezul magnetic, fiind necesara introducerea unui invelis inert de SiO₂ care sa acopere miezul de Fe [8] imbunatatind astfel stabilitatea si dispersabilitatea acestuia in solutiile corozive. De remarcat este faptul ca acest tip de nanocompozite au fost obtinute folosind metode ce implica mai multe etape [9-11].

In acesta etapa raportam obtinerea de nanocompozite magnetice de TiO₂ acoperite/inglobate in invelis/matrice de SiO₂ folosind **metoda intr-o singura treapta-piroliza laser**.

1. Sinteza prin piroliza laser a nanoparticulelor magnetice (cu miezul maghemita-oxid de fier) acoperite de polimer carbosilanic (precursor HMDSO) dopat cu TiO_2 - nivelul de dopare cu Ti este scazut/crescut

Nanoparticule magnetice de TiO_2 acoperite/inglobate in invelis/matrice de SiO_2 au fost obtinute folosind ca metoda de sinteza piroliza laser. Principiul metodei a fost descris in detaliu in rapoartele anterioare, in cadrul acestei etape fiind necesare modificari privind sistemul de introducere a gazelor in camera de reactie. Tinand cont de fluxul precursorilor și de diametrul fasciculului laser a fost dezvoltat un nou sistem care consta din trei duze concentrice, controland astfel zona de reactie. Astfel, precursorii patrund in camera de reactie fara sa reactioneze chimic inainte de a intalni radiatia laser, asa cum este prezentat schematic in Fig.1 , valorile parametrilor de sinteza fiind expuse in Tabelul1.

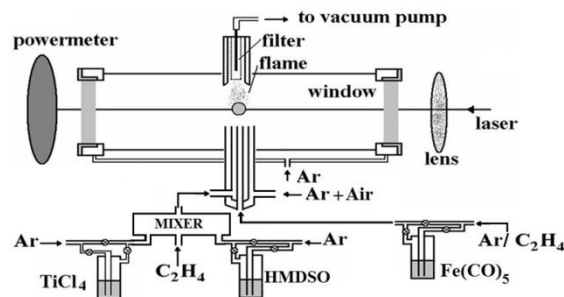


Fig. 1. Schema instalatiei de sinteza prin piroliza laser a nanocompozitelor pe baza de TiO_2

Alegerea acestei geometrii a avut ca scop formarea de ioni Fe^{3+} miez metalic acoperit cu TiO_2 și SiO_2 pentru a oferi proprietati magnetice imbunatatite, comparativ cu cele ale nanoparticulelor de TiO_2 pur. In prima etapa a experimentelor de sinteza s-a urmarit obtinerea de nanopulberi de TiO_2 pur cu faza anatas majoritara vizand aplicatiile fotocatalitice(proba T). In cea de-a doua etapa s-a trecut la introducerea miezului magnetic in structura TiO_2 prin introducerea unui flux de vapori de $Fe(CO)_5$ in zona de reactie antrenati de un gaz inert-Ar (proba denumita TF). Cea de-a treia etapa a avut ca scop imbunatatirea stabilitatii si dispersabilitatii nanoparticulelor de TiO_2 magnetice prin introducerea in zona de reactie a vaporilor de HMDSO antrenati de un flux constant de gaze diferite (pentru proba TFS-1 gaz inert Ar și pentru proba TFS-2 a fost folosita C_2H_4).

Tabelul 1. Parametrii experimentali si rezultatele EDS pentru probele pe baza de TiO_2^a

Sample	$\Phi_{Ar_{ref}}$ [sccm]	Φ_{Air} [sccm]	Φ_{TiCl_4} [sccm]	$\Phi_{C_2H_4}$ [sccm]	Φ_{Ar} , H_2MSO [sccm]	$\Phi_{Fe(CO)_5}$ [sccm]	$\Phi_{C_2H_4}$ $Fe(CO)_5$ [sccm]	P [mbar]	Yield [g/h]	EDAX (at%)				
										Fe	Ti	O	Si	C
T	600	1400	200	30	0	0	0	450	1.05	0	29.07	64.80	0	6.13
TF	600	1400	200	30	0	10	0	450	1.03	1.67	31.51	56.87	0	9.95
TFS-1	600	1400	200	30	20	10	0	450	1.92	1.68	16.53	61.09	12.36	8.34
TFS-2	600	1400	200	30	20	0	10	450	2.25	1.92	13.69	57.10	13.70	13.59

^a Urmatorii parametri au fost mentinuti constanti: debitul de Ar pentru ferestre ($\Phi_{Ar_{window}} = 1750$ sccm), presiunea in camera de reactie ($P_{mbar} = 450$) si puterea laser ($P_{watt} = 400$).

2. Analize UV-Vis, XRD, TEM, SEM

Rezultate EDX

In Tabelul 1 sunt prezentati parametri experimentali si rezultatele EDX analiza elementara semi cantitativa pentru toate probele. Rezultatele analizelor indica o buna corelare intre fluxul de gaze precursorare și conținutul de Si, si deoarece introducerea $Fe(CO)_5$ se face folosind etilena in proba TFS-2 (in comparatie cu TFS-1), cresterea sa, este de asemenea corelata cu cresterea continutului de carbon si fier. Procentul de fier din probele pe baza de TiO_2 creste (proba TFS-2) deoarece in procesul de piroliza laser etilena joaca si rolul de sensibilizator si prin introducerea ei in amestec intim cu precursorul de fier conduce atat la descompunerea ei cat si a celorlalti precursori implicati in reactie.

Rezultate XRD

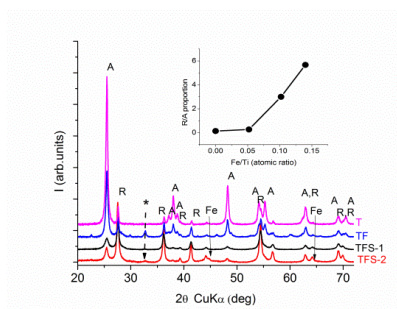


Fig. 2.

Difractogramele XRD pentru probele T, TF, TFS-1 si TFS-2 cu identificarea picurilor: anatas (A) rutil (R), fier(Fe) si $\alpha-Fe_2O_3$

Difractogramele XRD prezentate in Fig.2 indica in toate probele un amestec de faze anatas (fisier JCPDS 21-1272) si rutil (fisier JCPDS 21-1276). Introducerea de Fe in experimentele de sinteza favorizeaza formarea fazei rutil a TiO_2 . Proportia fazelor anatas si rutil a fost evaluata in conformitate cu formula empirica Spurr și Myers [12] evidentiind o crestere aproape liniara cu raportul atomic Fe / Ti asa cum este estimat prin masuratorile EDAX (inset Fig. 2). In proba cu cea mai mare cantitate de Fe (TFS-2) au fost identificate picurile corespunzatoare Fe metalic (fișier JCPDS 06-0 696), rezultatele fiind in buna corelatie si cu analiza Mossbauer. Difractogramele indica deasemenea picuri slabe de Fe in special in proba TFS-1. Deasemenea, toate probele care contin Fe prezinta un pic comun identificat ca fiind corespunzator fazei $\alpha-Fe_2O_3$ (JCPDS file 39-0238) fiind usor de observat in cazul probei TFS-1. Existenta unei faze amorfe este luata in considerare in special in probele in care a fost introdus HMDSO. Determinarea marimii medii a cristalitelor a fost calculata folosind formula Scherrer pentru primele doua maxime corespunzatoare celor doua faze ale TiO_2 , rezultatele fiind prezentate in Tabelul 2. Se observa ca introducerea fierului in experimentele de sinteza are ca efect scaderea dimensiunii medii a cristalitelor de TiO_2 .

Tabelul 2. Parametrii cristalografici estimati in urma masuraratorilor XRD pentru nanocompozitele pe baza de TiO_2

Sample	TiO ₂ phases (R = rutile, A = anatase)		
	R/A proportion	D _A (nm)	D _R (nm)
T	0.14	22	34
TF	0.27	18	24
TFS-1	3.00	10	17
TFS-2	5.67	14	20

Rezultate TEM

Imaginile TEM pentru probele T, TF si TFS-1 corespunzatoare in Fig. 3a-c prezinta nanoparticule cu dimensiuni si forme diferite (rotunde, alungite sau fatetate). Particule cu morfologii de tip miez-invelis au putut fi identificate in proba TFS-1, in care grosimea invelisului de carbon /SiO₂ amorf difera. Imaginile SAED corespunzatoare celor trei probe si

prezentate ca inset in Fig. 3a-c., permit identificarea fazelor formate in nanocompozitele studiate. In proba de TiO_2 pur (T) au putut fi identificate planele ((101), (200), (105) și (204)) corespunzatoare fazei anatas, in timp ce faza rutil a putut fi pusa in evidenta in probele care contin Fe (inset Fig. 3c), existand o buna corelare cu rezultatele obtinute in urma analizei XRD.

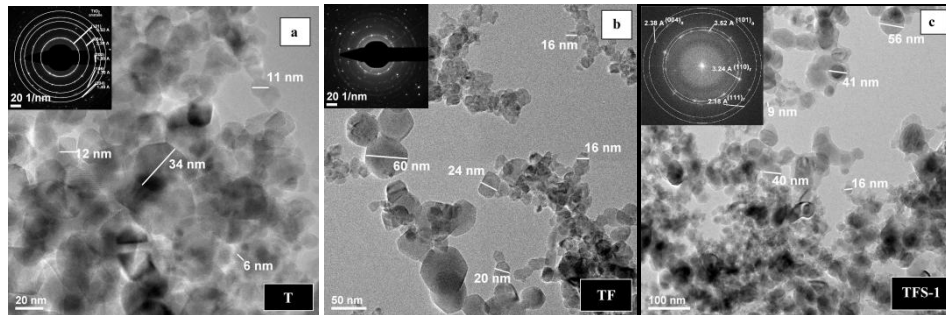


Fig. 3. Imagini TEM si SAED(inset) corespunzatoare nanocompozitelor pe baza de TiO_2 a –proba T; b-proba TF si c — proba TFS-1

Imaginile HRTEM sunt prezentate in Fig. 4 corespunzatoare probelor TF (a, c) si TFS-1(b). Acestea indica nanoparticule in faza anatas, rutil (fiind identificate distantele interplanare corespunzatoare $d=3.52 \text{ \AA}$ si 3.24 \AA) si $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($d=3.7 \text{ \AA}$) care par a fi acoperite/inglobate cu invelis/matrice de SiO_2 amorf – acest rezultat intarind informatiile obtinute in urma analizelor SAED si XRD.

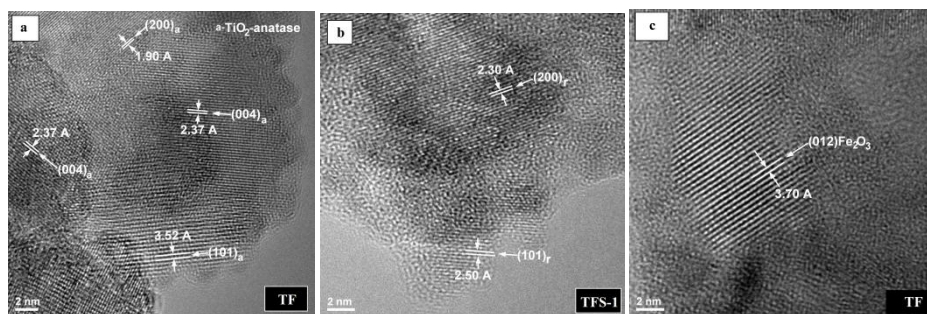


Fig. 4. Imagini HRTEM prezentand identificarea distantele interplanare corespunzatoare: a -anatas (101), (004), (200); b – rutil (101), (200) si c – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (110) and (023)

Caracterizarea prin spectroscopie UV-Vis

Proprietatile optice ale celor trei tipuri de probe(TiO_2 pur/ TiO_2 magnetic/ TiO_2 magnetic acoperit cu SiO_2) au fost investigate prin determinarea largimii benzii interzise (E_g). Valoarea acesteia raportata in literatura este de 3.2eV corespunzatoare fazei anatas a TiO_2 . Maximul de absorbtie si largimea de banda au fost determinate din spectrele de absorbanta folosind

formalismul K-M (Kubelka–Munk) si plotarea Tauc [13,14] prin extrapolare(Fig.5) pentru cele 3 tipuri de probe.

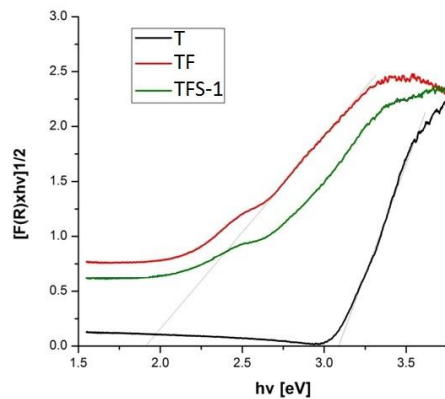


Fig. 5. Spectrele de absorbtia in tranzitie indirecta $F(R)^{1/2}$ vs E (eV) pentru probele T, TF si TFS-1

3. Caracterizare magnetica

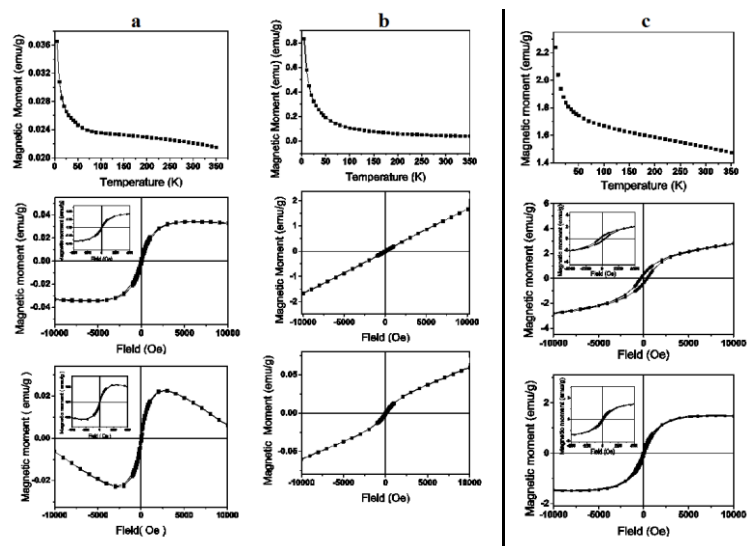


Fig. 6. FC-ZFC si curbele de histerzis pentru probele T (a), TF (b) si TFS-2 (c)

Au fost analizate magnetic si Mossbauer cele 4 probe si anume T (fara Fe), TF (oxid de Fe dizolvat in TiO_2) si TFS-2/TFS-2 (oxid de Fe dizolvat in TiO_2 si SiO_2).

In cazul probei fara Fe (T), se poate evidential o magnetizare de saturatie (obtinuta la 5 K, $B > 0.5$ T) de aprox $3.4 \cdot 10^{-2}$ emu/g. Deoarece proba nu contine Fe sau alte elemente magnetice traditionale, magnetizarea observata se poate asocial defectelor matricii de TiO_2 , careia ii confera un comportament tipic de diluted magnetic oxide (DMO). La temperature camerei, semnalul magnetic devine si mai slab, permitand observarea diamagnetismului

specific compusului oxidic. Prin sustragerea componentei diamagnetice, se obtine o component magnetica ordonata la distanta, cu magnetizarea de saturatie de aprox $2 \cdot 10^{-2}$ emu/g care prezinta un camp coercitiv de aprox 100 Oe la 5 K si 30 Oe la RT, subliniind inca o data caracterul DMO al probei. In sfarsit, magnetizarea obtinuta in functie de temperature intr-un camp aplicat de 5000 Oe), subliniaza prezenta unei componente ordonate magnetic inclusive la temperature camerei, la care se adauga o componenta paramagnetica ce prezinta un inceput de ordonare sub temperature de 50 K.

In cazul probei TF, prezenta a cel putin 2 componente magnetice este evidentiata prin ciclul obtinut la temperature de 300 K, care sugereaza prezenta unei component ordonate magnetic si a unei component paramagnetice. Deoarece spectrul Mossbauer obtinut pe aceeasi proba peste temperatura de 60 K este complet paramagnetic, ramane ca aceasta component sa fie atribuita prezentei ionilor de Fe^{3+} din material (spectrul Mossbauer la 60 K evidentiaza si o contributie de sub 5% de Fe^{2+}). Concluzia este ca cea de a doua component, feromagnetica, nu este asociata ionilor de Fe ci ramane sa fie de asemenea asociata matrivii de TiO_2 . La temperature scazute (5 K), spectrul Mossbauer arata prezenta unor faze de Fe^{3+} ordonate magnetic, distributia de campuri hyperfine fiind simulate prin prezenta a 3 sexteti magnetic de vaori de camp hyperfin variind de la 46 la 40 T. Prin deplasările izomere, fazele fierului sunt atribuite unor oxizi de Fe, puternic impurificati cu ioni de Ti, aceste faze formand clusteri foarte mici, cu temperature de blocare de aprox 30 K in fereastra de timp Mossbauer (sugerand dimensiuni de 2-3 nm), echivalenta cu o temperature de blocare mult mai mica intr-o fereastra de timp magnetometrica. Lipsa saturatiei magnetizarii observata in ciclul magnetic de la 5 K, este in concordant cu structura foarte defecta a clusterilor si predominanta semnalului magnetic de la Fe. Prin sustragerea componentei super-paramagnetice la camera se obtine o magnetizare, pe component ordona magnetic de aprox $2 \cdot 10^{-2}$ emu/g, foarte apropiata de primul caz, sugerand ca prezenta ionilor de Fe nu imbunatateste caracterul de DMO al matricii (fierul in singe contribuind numai cu semnal superparamagnetic la camera). Suprapunerea celor 2 faze (ordonata magnetic si respectiv superparamagnetica la camera- cu tendinta de blocare magnetica sub temperature de 60 K-) este evidentiata si de masuratorile $M(T)$ in 5000 Oe.

Pentru proba TFS-1, rezultatele magnetice sunt asemanatoare probei TF, cu mentiunea ca in acest caz faza superparamagnetica isi aduce o contributie de aprox 2-3 ori mai mica (si deoarece aceasta se datoreaza in special oxizilor de Fe, ar sugera prezenta unei cantitato de 2-3 ori mai mica de Fe), iar contributia ordonata magnetic este numai $1 \cdot 10^{-2}$ emu/g, deci aprox

50% din contributia adusa de matrice in primele 2 cazuri. Explicam aceasta prin prezenta SiO_2 , care se pare ca micsoreaza numarul de defecte magnetice in matrice. Aceste aspect se pot evidential si din pct de vedere al spectroscopiei Mossbauer care evidentiaza prezenta unor clusteri de oxid de Fe puternic impurificati cu Ti/Si, dimensiunea media a clusterilor (95% de Fe^{3+} si 5% de Fe^{2+}) fiind mai mica decat in proba precedenta (temp de blocare in Mossbauer este de aprox 20 K), iar cantitatea de ioni de Fe complet dispersati este mai mare.

Proba TFS-2 prezinta o magnetizare consistenta la camera (de aprox 1.5 emu/g, de aprox un ordin de marime mai mare decat in probele precedente). La temperature scazute se observa o suprapunere a unei contributii paramagnetice si a unei ordonate magnetic (magnetizare de saturatie si camp coercitiv) componenta magnetica avand o magnetizare de saturatie tot de ordinul 1.5 emu/g. Campul coercitiv este de aprox 350 Oe la 5 K si 115 Oe la camera, deci de valori mult superioare celor observate in probele precedente. Cum magnetizarea legata de prezenta unei faze tip DMS poate lua numai valori foarte mici (de ordinal 0.1-0.2 emu/g), iar valoarea magnetizarii fazei ordonate magnetic la camera este foarte apropiata de cea a fazei ordonate magnetic la temp scazute, aceasta ar indica prezenta unei faze magnetice distinct, separate de cea cu *character DMS*. Raspunsul la aceasta problema este dat de spectroscopia Mossbauer, care cu exceptia fazelor de oxid de fier (clusteri cu dimensiuni medii de 2-3 nm, dar cu dispersie in dimeniune mult mai mare decat in proba precedent), evidentiaza si o faza de camp hyperfin de aprox 30 T cu deplasare izomera neglijabila, care poate fi asociata numai unor faze de Fe metallic puternic impurificate. Contributia acestei faze scade de la 27% la 5 K, la 15% la 30 K, dupa care ramane aprox constanta (campul hyperfin mediu ramanand si el stationar la aprox 29 T), *sugerand formarea unor NP de fier cu temperature de blocare ridicata(probabil peste camera) si explicand astfel magnetizarea consistent a acestei probe.*

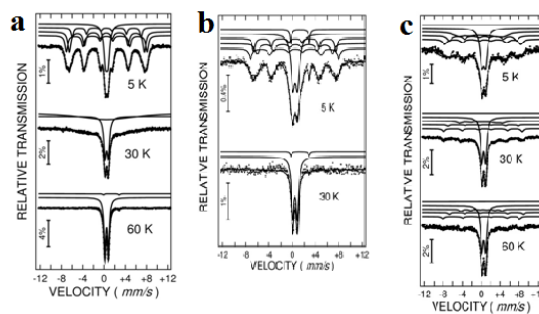


Fig.7 Spectrele Mossbauer la temperatura joasa pentru probele (a)TF,(b)TFS-1 si (c) TFS-2

4. Activitatea fotocatalitice a nanoparticulelor pe baza de TiO_2

In Tabelul 3 sunt prezentate valorile largimii benzii interzise pentru cele trei tipuri de probe. De remarcat este faptul ca toate probele sintetizate prin piroliza laser prezinta o micorare a benzii interzise comparativ cu proba comerciala Degussa P25(3.2eV), cea mai mica valoare obtinandu-se pentru proba de TiO_2 magnetic denumita TF ($E_g = 1.85 \text{ eV}$). Aceasta shiftare a absorbtiei spre rosu a celor 3 tipuri de probe este promitatoare pentru o imbunatatire a eficientei fotocatalitice in domeniul vizibil.

Tabelul 3. Valorile largimii benzii interzise in cele trei tipuri de probe obtinute prin piroliza laser

Sample	Bandgap energy (eV) for Indirect transition type
T	3.08
TF	1.85
TFS-1	2.22

Concluzii

Au fost obtinute cu succes nanoparticule magnetic- $\text{TiO}_2@ \text{SiO}_2$ folosind metoda pirolizei laser; aceasta tehnica oferind avantajul ca procesele de dopare si acoperire sa aiba loc simultan, intr-o singura etapa. Nanocompozitele obtinute prezinta o buna cristalinitate continand TiO_2 in amestec de faza anatas si rutil(dimensiunea medie de cristalit 13-34nm) , Fe metallic/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, fiind acoperite/inglobate cu invelis/matrice de SiO_2 amorf. Caracterizarea acestora, vizand proprietatile magnetice si fotocatalitice, indica faptul ca nanocompozitele obtinute prezinta un caracter tipic de oxid/semiconductor diluat magnetic si o micorare a largimii benzii interzise pana la valoarea de 1.85eV, facand din acestea un candidat promitator ca si fotocatalizator activ in lumina vizibila.

Referinte

[1] K. W. Kim, S. H. You, S. S. Park, G. H. Kang, W. T. Bae, and D. W. Shin, "Effect of experimental conditions on photocatalytic efficiency in TiO_2 powder slurry systems," Journal of Ceramic Processing Research, vol. 9, no. 5, 530–537, 2008.

[2] I. Arslan, I. A. Balcioglu, and D. W. Bahnemann, "Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO_2 -photocatalysts," Applied Catalysis B, vol. 26, no. 3, 193–206, 2000.

- [3] N. Bouanimba, R. Zouaghi, N. Laid, and T. Sehili, "Factors influencing the photocatalytic decolorization of Bromophenol blue in aqueous solution with different types of TiO₂ as photocatalysts," *Desalination*, vol. 275, no. 1-3, 224-230, 2011.
- [4] D. Beydoun, R. Amal, G. K. C. Low, and S. McEvoy, "Novel photocatalyst: titania-coated magnetite. Activity and no. 18, 4387-4396, 2000.
- [5] D. Beydoun, R. Amal, J. Scott, G. Low, and S. McEvoy, "Studies on the mineralization and separation efficiencies of amagnetic photocatalyst," *Chemical Engineering & Technology*, vol. 24, no. 7, 745-748, 2001.
- [6] F. Chen, Y. Xie, J. Zhao, and G. Lu, "Photocatalytic degradation of dyes on a magnetically separated photocatalyst under visible and UV irradiation," *Chemosphere*, vol. 44, no. 5, 1159-1168, 2001.
- [7] D. Beydoun and R. Amal, "Implications of heat treatment on the properties of a magnetic iron oxide-titanium dioxide photocatalyst," *Materials Science and Engineering B*, vol. 94, no. 1, 71-81, 2002.
- [8] D. Beydoun, G. Low, S. McEvoy, Occurrence and prevention of photodissolution at the phase junction of magnetite and titanium dioxide, *J. Molec. Catal. A* 180, pp.193-200, 2002
- [9] D. Bydoun, R. Amal, G. Low, S. McEvoy, Influence of plasma spraying parameter on microstructure and hotocatalytic properties of nanostructured TiO₂-Fe₃O₄ coating, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 283, 23-28, 2008.
- [10] D. Beydoun, R. Amal, G.K.-C. Low, S. McEvoy, Novel photocatalysts: titaniacoated magnetite. Activity and photodissolution, *J. Phys. Chem. B* 104 387-4396, 2000
- [11] D.G. Shchukin, A.I. Kulak, D.V. Sviridov, Magnetic photocatalysts of core-shell type, *Photochem. Photobiol. Sci.* 1 742-744, 2002
- [12] R.A Spurr, H. Myers, Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-Ray diffractometer, *Anal. Chem.* 29, 760, 1957.
- [13] S. Valencia, J. M. Marín, G. Restrepo, Study of the bandgap of synthesized titanium dioxide nanoparticules using the sol-gel method and a hydrothermal treatment, *The Open Materials Science Journal* 4 (2010) 9-14.
- [14] S.Tandon, J. Gupta, Measurement of forbidden energy gap of semiconductors by diffuse reflectance technique, *Phys Stat Sol* 38 (1970) 363-7.

Diseminare

Prezentari la Conferinta Internationale:

1. C. Fleaca, M. Scarisoreanu, I. Morjan, C. Luculescu, A.-M. Niculescu, F. Dumitrache, .E. Vasile, V. Danciu, M. Popa "**One-step laser pyrolysis synthesis of TiO₂ nanoparticles embedded in carbon-silica shells/matrix**" E-MRS Spring Meeting, Lille, France, May 26-30, 2014
2. M. Scarisoreanu, I. Morjan., C.-T. Fleaca, I.P. Morjan, A.-M. Niculescu, E. Dutu, A. Badoi, R. Birjega, C. Luculescu, E. Vasile, V. Danciu, G. Filoti "**Synthesis and photocatalytic properties of novel multifunctional TiO₂-based magnetic nanocomposite**" E-MRS Spring Meeting, Lille, France, May 26-30, 2014

Articole publicate in reviste cotate ISI:

1. C.T. Fleaca, M. Scarisoreanu, I. Morjan, C. Luculescu, A.-M. Niculescu, A. Badoi, E. Vasile' G. Kovacs "**Laser oxidative pyrolysis synthesis and annealing of TiO₂ nanoparticles embedded in carbon-silica shells/matrix**" - accepted for publication

2. M. Scarisoreanu, C.-T. Fleaca, , I. Morjan., I.P. Morjan, A-M..Niculescu, E. Dutu, A.Badoi, R. Birjega, C. Luculescu, E. Vasile, V. Danciu, G. Filoti “**Synthesis and photocatalytic properties of novel multifunctional TiO₂-based magnetic nanocomposite** - under revision

Director Proiect,
Dr. Claudiu Fleaca

