

# Nano-senzor de hidrogen în baza unui singur nanotub de TiO<sub>2</sub>

Enachi Mihail<sup>1\*</sup>, Oleg Lupan<sup>2</sup>, Tudor Braniște<sup>1</sup>, Andrei Sarua<sup>3</sup>, Rainer Adelung<sup>4</sup>, Ion Tiginyanu<sup>1,5</sup>

1. Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor, Universitatea Tehnică a Moldovei.

2. Catedra Microelectronică și Inginerie Biomedicală, Universitatea Tehnică a Moldovei

3. H.H. Wills Physics Laboratory, Universitatea din Bristol, Marea Britanie

4. Functional Nanomaterials, Institute for Materials Science, Universitatea Christian-Albrechts din Kiel, Germania

5. Academia de Științe a Moldovei.

\*enachem2002@yahoo.com

**Abstract** — În lucrarea dată a fost realată posibilitatea practică de realizare a unui senzor de H<sub>2</sub> în baza unui singur nanotub de TiO<sub>2</sub>. Tubul de TiO<sub>2</sub> a fost obținut prin dispersarea membranei nanotubulare de TiO<sub>2</sub>, obținute la rândul sau prin anodizarea electrochimică a folii de Ti. Răspunsul la gaze a fost studiat pentru nanotuburile individuale obținute inițial, cu structură cristalină amorfă, precum și pentru tuburile tratate termic cu structură cristalină Anatase precum și structura cristalină Anatase/Rutile. Sa determinat că cel mai pronunțat răspuns la gaze se atestă în cazul nanosenzorului confecționat în baza unui singur nanotub de TiO<sub>2</sub> cu structură cristalină Anatase/Rutile.

**Cuvinte cheie** – nanotuburi, nanosenzori, TiO<sub>2</sub>, anodizare electrochimică

## I. INTRODUCERE

Dioxidul de Titan (TiO<sub>2</sub>) precum și procesul de oxidare anodică a titanului (Ti) în diferiți electroliți a fost studiat de mai mulți ani [1]. Prin utilizarea procedurii de oxidare anodică este posibil de obținut masive nanostructurate poroase sau nanotubulare de dioxid de titan (TiO<sub>2</sub>). Acest material prezintă un mare interes pentru multe aplicații ca conversia energiei solare, catalizator la descompunerea componenților organici, catalizator în reacțiile de descompunere electrochimică a apei, material activ în cazul senzorilor de hidrogen etc. [2-6]. Factorul cheie în multe din aceste aplicații depinde de posibilitatea obținerii materialelor nanostructurate cu structuri de tuburi, pori sau sfere. Recent, am demonstrat că anodizarea folii de Ti la temperaturi mai mici de 0°C duce la formarea unor masive nanotubulare de TiO<sub>2</sub> cu o distribuție quasi ordonată și un aranjament compact [7]. Acest tip de aranjament oferă perspective de utilizare a masivelor nanotubulare de TiO<sub>2</sub> în elemente fotonice [8].

Multe lucrări sunt dedicate proprietăților senzoriale ale senzorilor în baza TiO<sub>2</sub>. Senzorii de gaze în baza TiO<sub>2</sub> au fost realizați prin diferite procese cum ar fi evaporarea termică a prafului de TiO [9], depunere electrochimică [10], anodizare electrochimică în soluții apoase ce conțin ioni de fluor [11-13], sau electroliți organici [14]. Proprietățile senzoriale ale TiO<sub>2</sub> au fost investigate pe senzorii cu formă peliculară [10], dote sau masive tubulare [11-14]. Din cele cunoscute de noi, în literatura de specialitate nu au fost prezentate nanodispozitive sensibile la H<sub>2</sub> în baza unui singur nanotub de TiO<sub>2</sub>.

## II. PARTEA EXPERIMENTALĂ

Nanotuburile de dioxid de titan au fost obținute prin anodizarea electrochimică a folii de Ti (producător Sigma-Aldrich) cu grosimea de 0,25 mm și cu puritatea de 99,7%. Înainte de a oxida anodic, proba a fost degresată în baie de ultrasunet în acetonă și spirit izopropilic, urmată de o spălare în apă deionizată, iar apoi a fost uscată în flux de azot. Soluția utilizată a fost descrisă în articolele anterioare [15]. Anodizarea pe o durată de 2 ore ne-a permis obținerea unor membrane nanotubulare cu grosimea de 20 mm și cu diametrul interior al tubului de circa 120 nm.

Celula electrochimică este confecționată după modelul cu trei electrozi, cu electrodul de platină drept catod, proba supusă tratamentului electrochimic drept anod și electrodul de Ag/AgCl (1M KCl) drept electrod de referință. Potențialul dintre electrodul de măsură și cel de referință, precum și curentul de oxidare anodică, a fost măsurat de multimetru digital Keithley 2400.

Pentru analiza și caracterizarea probelor a fost utilizat microscopul electronic cu baleiaj Ultra 55 Zeiss FEG (5 kV) dotat cu detector EDX pentru analiza compoziției chimice.

Echipamentul Raman (WITec Raman) a fost utilizat pentru caracterizarea împrăstierii Raman a nanotuburilor. Excitarea probei a fost realizată cu laserul Nd:YAG linia 532,2nm și puterea de 4 mW [16].

Separarea nanotuburilor individuale din membrana nanotubulară a fost realizată utilizând baia cu ultrasunet. Membrana a fost plasată într-un vas cu etanol și supusă ulterior acțiunii ultrasunetului pe o durată de 10 s. Astfel a fost obținută o soluție de etanol cu nanotuburi de TiO<sub>2</sub> dispersate în ea. Apoi o picătură de etanol ce conține

nanotuburi de  $\text{TiO}_2$ , cu pipeta, a fost plasată pe suportul de Si cu contacte de Au. Nanotuburile au fost plasate între contacte utilizând micro-manipuloarele în interiorul instalației FIB/SEM.

Pentru depunerea contactelor de Pt pe nanotuburile singulare de  $\text{TiO}_2$  a fost utilizat echipamentul FIB/SEM instrument Dualbeam Helios Nanolab (FEI) (10 kV, 0.17 nA) [16].

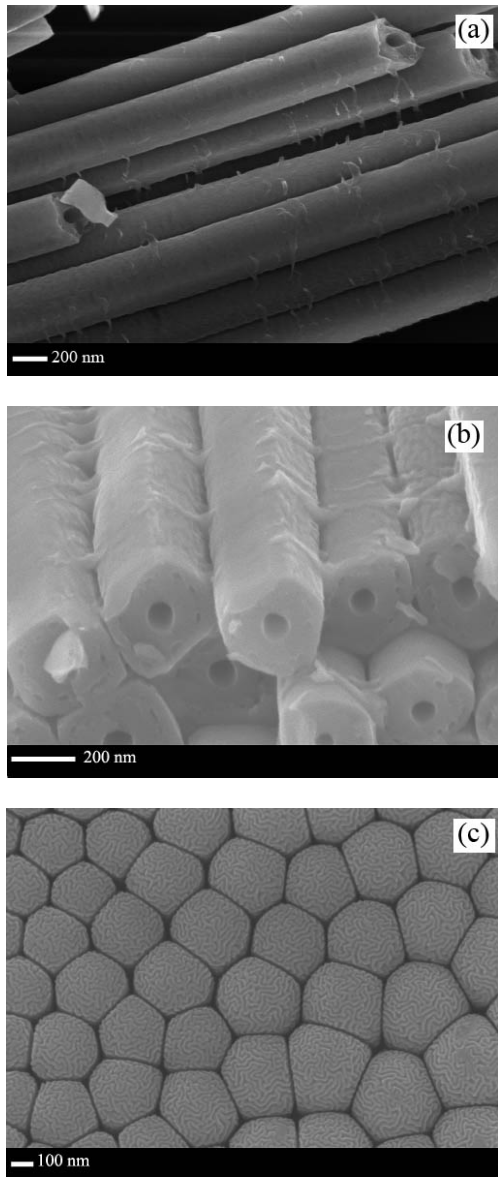


Fig. 1. Imaginile SEM ale membranei nanotubulare de  $\text{TiO}_2$  utilizate la realizarea senzorilor: (a) vedere laterală; (b) vedere în secțiune; (c) vedere de jos, se observă amprentele nanotubulare.

### III. REZULTATE ȘI DISCUȚII

În rezultatul anodizării electrochimice descrise anterior au fost obținute membrane compuse din nanotuburi de  $\text{TiO}_2$ . În figura 1a este prezentată imaginea SEM laterală a membranei nanotubulare de  $\text{TiO}_2$ . În figura 1b este prezentată vederea în secțiune. Imaginea SEM a stratului inferior a membranei nanotubulare de  $\text{TiO}_2$  în care se observă amprentele individuale ale nanotuburilor este prezentată în figura 1c. Important de notat că, contrar așteptărilor, suprafața inferioară nu

prezintă un strat neted, ci acesta este ”brăzdat” de numeroase circumvoluțiuni și prezintă un desen unic pentru fiecare tub în parte. Acest desen este ca o amprentă a tubului, oferind pe viitor posibilitatea identificării fiecărui tub în parte.

De menționat că nanotuburile obținute constau de fapt din doi pereți care sunt izolați între ei de un mic spațiu, după cum se observă din imaginea SEM în secțiune, figura 1b. Structura tubulară cu pereți dubli a fost observată anterior și de către alte grupuri de cercetători [17]. Conform observațiilor experimentale asupra imaginilor din figura 1b, nanotuburile sunt separate între ele de spații nanometrice fiind totodată legate cu formațiuni nanomembranare. Ulterior acest fapt ne permite separarea mai ușoară a nanotuburilor.

Pentru a obține nanotuburi cu diferită formă cristalină, membranele inițiale au fost supuse tratamentului termic post anodizare. Astfel membranele au fost tratate termic la temperatura de  $450^\circ\text{C}$ , timp de 2 ore, pentru a obține nanotuburi cu structura cristalină Anatase. După tratamentul termic la  $650^\circ\text{C}$  au fost obținute nanotuburi cu structură cristalină mixtă (Anatase și Rutile). Astfel au fost fabricate trei tipuri de nanotuburi cu structura cristalină amorfă, Anatase și mixtă (în care au fost detectate atât faza Anatase cât și faza Rutile). Aceste date au fost confirmate de rezultatele analizei micro Raman, prezentate în figura 2.

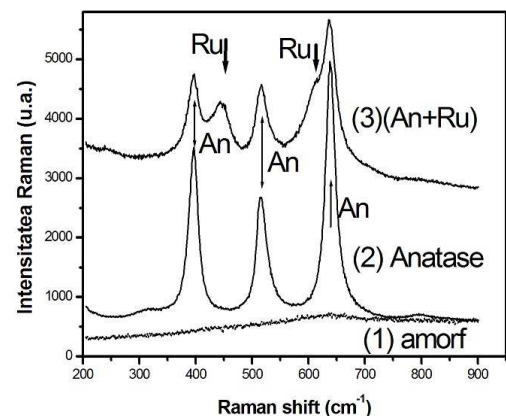


Fig. 2. Rezultatele analizei Raman obținute de pe nanotuburile de  $\text{TiO}_2$  inițiale, tratate termic la  $450^\circ\text{C}$  și tratate termic la  $650^\circ\text{C}$ .

Din datele prezentate în fig. 2 se poate vedea că nanotuburile de  $\text{TiO}_2$  obținute inițial au structura amorfă (curba 1, fig. 2), în timp ce cele tratate termic la  $450^\circ\text{C}$  prezintă o structură cristalină Anatase (curba 2, fig. 2). Vârfurile de la  $399$ ,  $514$  și  $639$   $\text{cm}^{-1}$  corespund fazei Anatase [18]. Pe lângă aceste trei vârfuri în spectrul Raman pentru probele tratate termic la  $650^\circ\text{C}$  mai sunt observate două vârfuri la  $447$  și  $612$   $\text{cm}^{-1}$ , vârfuri ce corespund fazei Rutile (curba 3, fig. 2) [19].

În figura 3 este prezentată imaginea SEM obținută de pe nanosenzorul de gaz fabricat în FIB/SEM în baza unui singur nanotub de  $\text{TiO}_2$  cu structura cristalină Anatase (fig.3a). Nanosenzori similari au fost obținuți și de pe alte probe cu structură cristalină amorfă, Anatase și mixtă (amestec de Anatase și Rutile). Curba dependenței curent tensiune prezintă o caracteristică quasi-liniară (fig. 3b). De notat că potențialul aplicat asupra senzorilor a

fost în limitele de +10V și -10V. Drept material pentru confecționarea contactelor pe nanotuburi a servit Pt.

Pentru a cerceta răspunsul la gaze a nanosenzorului în baza unui singur nanotub de  $\text{TiO}_2$ , dispozitivul a fost plasat în instalația de testare respectivă [16]. Pentru toți senzori cu structuri cristaline diferite, răspunsul la  $\text{H}_2$  a fost testat la temperatura camerei. În cazul tuturor senzorilor s-a observat o creștere a curentului în momentul expunerii la  $\text{H}_2$  și o restabilirea la valoarea inițială în absența hidrogenului.

Răspunsul senzorului este destul de stabil și se repetă pe parcursul mai multor cicluri de expunere la gaze. Cu toate acestea, din câte se observă din fig. 4 există deosebiri semnificative în răspunsul la gaz pentru fiecare senzor în parte. După încetarea expunerii la gaze, în cazul nanotuburilor amorfă și a celor cu structură cristalină Anatase se observa două pante, o pantă mai rapidă și alta mai lentă. În cazul senzorilor obținuți din nanotuburi amorfă valoarea curentului crește până la valoarea maximă mai lent decât în cazul senzorilor nanotubulari cu structura cristalină Anatase. Iar în cazul nanosenzorilor cu structura cristalină Anatase și Rutile, se observă că timpul de reacție este mult mai rapid.

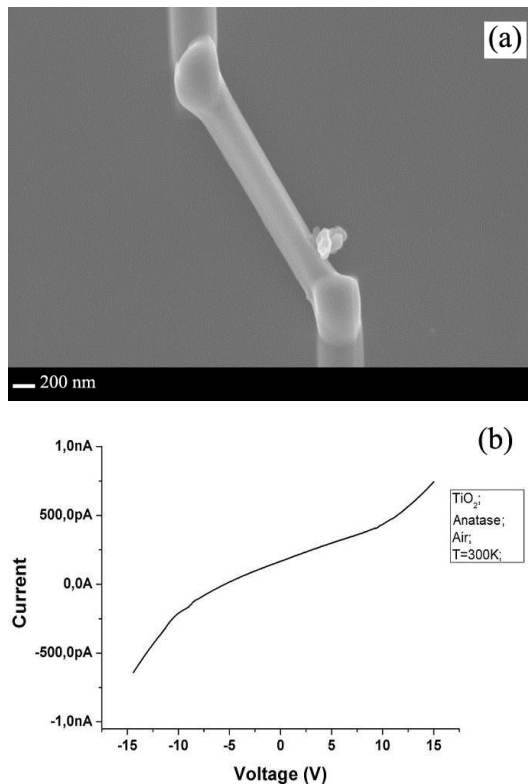


Fig. 3. (a) Imaginea SEM a nanosenzorului de gaz realizat în baza unui singur nanotub cu structura cristalină Anatase, (b)- dependența curent tensiune a senzorului.

La deconectarea gazului în cazul senzorilor realizați din nanotuburi de  $\text{TiO}_2$  amorfă și cu structură cristalină Anatase scăderea curentului are loc în doua trepte, prima în care curentul scade cu 90% din valoarea maxima timp de 30-40 s după care urmează panta mai puțin abruptă într-un timp de 20-30s (fig. 4a). În cazul senzorilor cu structura cristalină Anatase (fig. 4b) în prima etapă are loc o scădere rapidă a curentului cu o durată de circa 5s, urmată de una lentă cu o durată de circa 110s.

Cele mai bune rezultate au fost obținute în cazul senzorilor tratați termic la  $650^\circ\text{C}$ , adică dispozitivelor în baza nanotuburilor de  $\text{TiO}_2$  cu structură cristalină mixtă (Anatase și Rutile). Timpul de răspuns în cazul senzorilor dați a fost cel mai mic, cu valoare de circa 1-2 secunde, de asemenea și timpul de recuperare după expunerea la gaz.

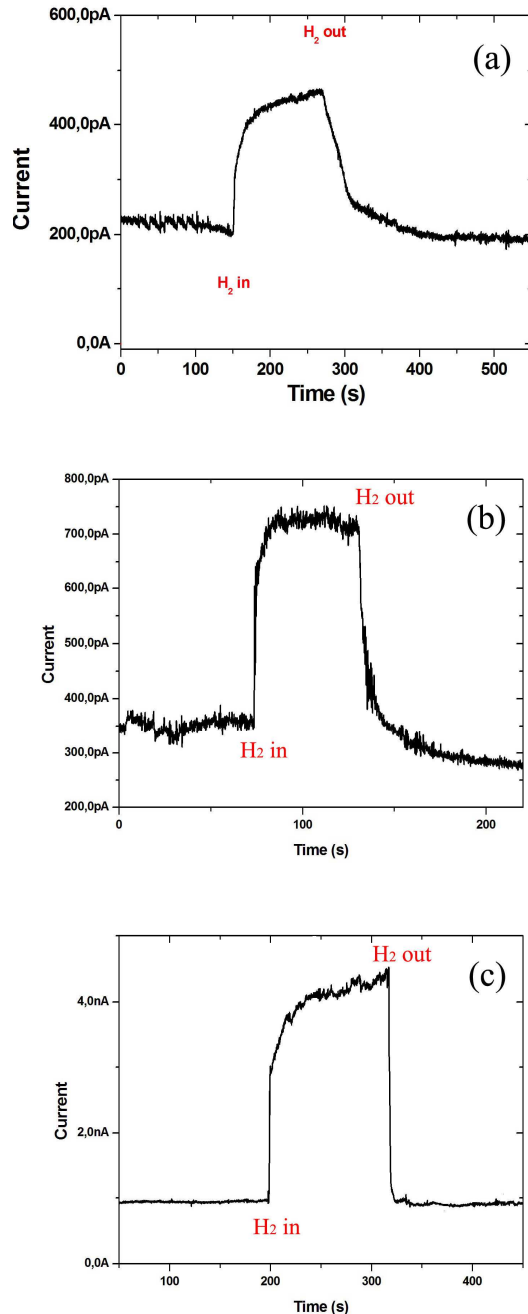


Fig. 4. Răspunsul senzorilor nanotubulari de  $\text{TiO}_2$  cu structura cristalină (a)- amorfă, (b)- Anatase și (c)- Anatase și Rutile la  $\text{H}_2$ .

#### IV. CONCLUZII

Astfel pentru prima dată s-a demonstrat posibilitatea realizării unui nanosenzor de gaze în baza unui singur nanotub de  $\text{TiO}_2$ . S-a observat că cel mai rapid răspuns la gaze se atestă în cazul nanosenzorilor în care este prezentă atât faza Anatase cât și faza de cristalizare Rutile, într-un nanotub de  $\text{TiO}_2$ . În ceea ce privește

selectivitatea și răspunsul senzorului la alte gaze, aceasta urmează a fi investigată ulterior.

#### MULȚUMIRI

Rezultatele prezentate au fost obținute în cadrul proiectului 11.817.05.19A “ Template de nanotuburi de TiO<sub>2</sub> pentru aplicații în senzori de gaze și dispozitive optoelectronice” susținut financiar de Academia de Științe a Moldovei. Oleg Lupan aduce mulțumiri fundației Alexander von Humboldt pentru susținere.

#### REFERINȚE

- [1] Karthik Shankar, Gopal K Mor, Haripriya E Prakasam, Sorachon Yoriya, Maggie Paulose, Oomman K Varghese and Craig A Grimes. Highly-ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays up to 220 μm in length: use in water photoelectrolysis and dye-sensitized solar cells. *Nanotechnology* 18 (2007) 065707 (11pp).
- [2] Kazuhito HASHIMOTO, Hiroshi IRIE and Akira FUJISHIMA. TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics* Vol. 44, No. 12, 2005, pp. 8269–8285.
- [3] Doohun Kim, Poulomi Roy, Kiyong Lee, Patrik Schmuki. Dye-sensitized solar cells using anodic TiO<sub>2</sub> mesosponge: Improved efficiency by TiCl<sub>4</sub> treatment. *Electrochemistry Communications* 12 (2010) 574–578.
- [4] Jun Wang and Zhiqun Lin. Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub> Nanotube Solar Cells: Rational Structural and Surface Engineering on TiO<sub>2</sub> Nanotubes. *Chem. Asian J.* 2012, 7, 2754 – 2762.
- [5] K.O. Awitor, A. Rivaton, J.-L. Gardette, A.J. Down, M.B. Johnson. Photo-protection and photo-catalytic activity of crystalline anatase titanium dioxide sputter-coated on polymer films. *Thin Solid Films*. Volume 516, Issue 8, 29 February 2008, Pages 2286–2291.
- [6] Concepcion Perez-Jorge, Ana Conde, Maria A. Arenas, Ramon Perez-Tanoira, Endhze Matykina, Juan J. de Damborenea, Enrique Gomez-Barrena, Jaime Esteban. In vitro assessment of *Staphylococcus epidermidis* and *Staphylococcus aureus* adhesion on TiO<sub>2</sub> nanotubes on Ti–6Al–4V alloy. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* Volume 100A, Issue 7, pages 1696–1705, July 2012.
- [7] M. Enachi, M. Stevens-Kalceff, I. Tiginyanu, V. Ursaki. Cathodoluminescence of TiO<sub>2</sub> nanotubes prepared by low-temperature anodization of Ti foils. *Materials Letters* 64 (2010) 2155–2158
- [8] V. V. Sergentu, I. M. Tiginyanu, V. V. Ursaki, M. Enachi, S. P. Albu, and P. Schmuki. Prediction of negative index material lenses based on metallo-dielectric nanotubes. *p hys. stat. sol. (RRL)*, 1–3 (2008).
- [9] D. Manno, G. Micocci, R. Rella, A. Serra, A. Taurino, and A. Tepore. Titanium oxide thin films for NH<sub>3</sub> monitoring: Structural and physical characterizations. *J. Appl. Phys.* **82** (1), 1 July 1997.
- [10] Dewei Chu, Adnan Younis and Sean Li. Direct growth of TiO<sub>2</sub> nanotubes on transparent substrates and their resistive switching characteristics. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45** (2012) 355306 (4pp).
- [11] Oomman K. Varghese, Dawei Gong, Maggie Paulose, Keat G. Ong, Craig A. Grimes. Hydrogen sensing using titania nanotubes. *Sensors and Actuators B* 93 (2003) 338–344.
- [12] Gopal K. Mor, Oomman K. Varghese, Maggie Paulose, Keat G. Ong, Craig A. Grimes. Fabrication of hydrogen sensors with transparent titanium oxide nanotube-array thin films as sensing elements. *Thin Solid Films* 496 (2006) 42 – 48.
- [13] Maggie Paulose, Oomman K Varghese, Gopal K Mor, Craig A Grimes and Keat G Ong. Unprecedented ultra-high hydrogen gas sensitivity in undoped titania nanotubes. *Nanotechnology* 17 (2006) 398–402.
- [14] Hao Feng Lu, Feng Li, Gang Liu, Zhi-Gang Chen, Da-Wei Wang, Hai-Tao Fang, Gao Qing Lu, Zhou Hua Jiang and Hui-Ming Cheng. Amorphous TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for low-temperature oxygen sensors. *Nanotechnology* 19 (2008) 405504 (7pp).
- [15] Mihai Enachi, Ion Tiginyanu, Veaceslav Sprincean, and Veaceslav Ursaki. Self-organized nucleation layer for the formation of ordered arrays of double-walled TiO<sub>2</sub> nanotubes with temperature controlled inner diameter. *Phys. Status Solidi RRL* **4**, No. 5–6, 100–102 (2010).
- [16] O. Lupan, V. Cretu, M. Deng, D. Gedamu, I. Paulowicz, S. Kaps, Yogendra K. Mishra, O. Polonskyi, C. Zamponi, L. Kienle, V. Trofim, I. Tiginyanu, and R. Adelung. Versatile Growth of Freestanding Orthorhombic Alpha-Molybdenum Trioxide Nano- and Microstructures by Rapid Thermal Processing for Gas Nanosensors. *J. Phys. Chem. C* 2014, 118, 15068–15078.
- [17] Sergiu P. Albu, Andrei Ghicov, Saule Aldabergenova, Peter Drechsel, Darren LeClere, George E. Thompson, Jan M. Macak, and Patrik Schmuki. Formation of Double-Walled TiO<sub>2</sub> Nanotubes and Robust Anatase Membranes. *Adv. Mater.* 2008, 20, 4135–4139.
- [18] Ohsaka T., Izumi F., and Fujiki Y. Raman spectrum of anatase TiO<sub>2</sub>. *Journal of Raman Spectroscopy*. 1978, 7, 321.
- [19] S. P. S. Porto, P. A. Fleury, and T. C. Damen, Raman Spectra of TiO<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, ZnF<sub>2</sub>, FeF<sub>2</sub>, and MnF<sub>2</sub>. *Phys. Rev.* 154, 522 (1966).