

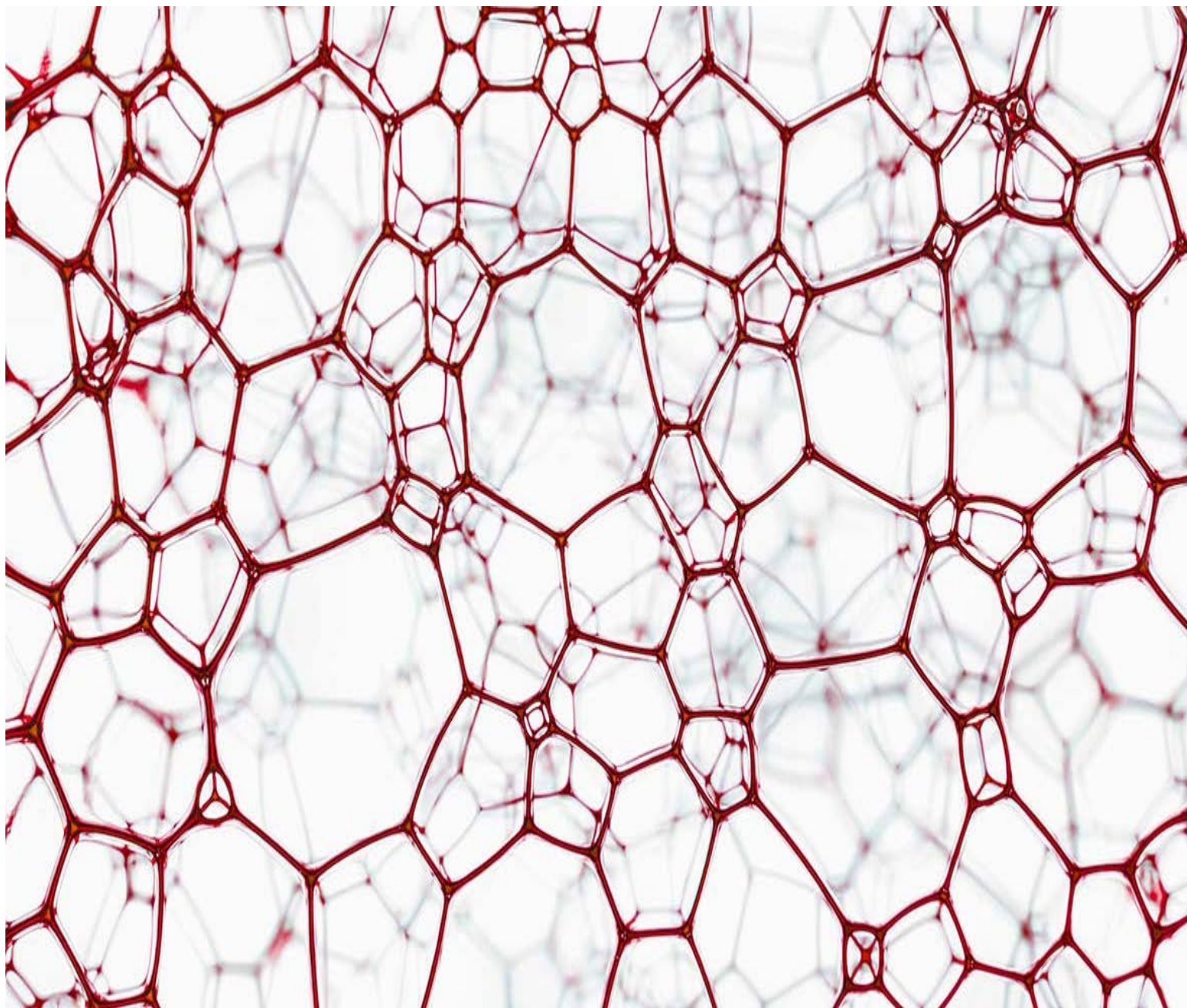
Article de recherche

MATÉRIAUX ET FABRICATION

Structure cristalline de TiO₂ « à la carte »

 Jaime Benavides  Charles Trudeau  Luis Felipe Gerlein Reyes

 Sylvain G. Cloutier



RÉSUMÉ:

Le dioxyde de titane est un matériau céramique polyvalent utilisé dans plusieurs domaines, notamment le traitement de l'eau, la production et la transformation de l'énergie et la modification de surfaces. Ces applications propres au TiO₂ découlent de ses propriétés optoélectroniques uniques, qui dépendent fortement de la structure cristalline. De la recherche aux applications industrielles, la possibilité d'inclure des couches minces de TiO₂ cristallin sans procédés chimiques à haute température ou autres est essentielle à la fabrication additive et s'inscrit dans la nouvelle révolution industrielle 4.0.

La chimie douce pour faire de la céramique

La céramique existe depuis des milliers d'années et offre de nombreux usages technologiques. Elle est normalement fabriquée tant au laboratoire qu'à l'échelle industrielle par réaction chimique de poudres à des températures supérieures à 1000 °C. Dans la nature, les diatomées, des microorganismes unicellulaires, peuvent produire des coquilles protectrices en céramique à température ambiante dans des environnements humides comme l'océan, à l'aide de la silice dissoute dans l'eau. Ce procédé, appelé « chimie douce », nécessite beaucoup moins d'énergie que les procédés à températures élevées.



Figure 1 Différentes coquilles en céramique des diatomées

De nos jours, la chimie sol-gel, issue de la chimie douce, nous permet de produire des céramiques à température ambiante. L'industrie utilise largement cette méthode dans la production de poudres et de revêtements. Un exemple bien connu est le Bureau des brevets de Francfort, dont les fenêtres sont dotées d'un revêtement architectural sol-gel.

Le revêtement influence la transmission et l'absorption de différentes longueurs d'onde de lumière pour donner un aspect réfléchissant uniforme et esthétique, tout en atténuant « l'effet de serre » du bâtiment, réduisant ainsi les coûts de climatisation en été.

Améliorer les propriétés en combinant deux structures cristallines

Dans le domaine des semi-conducteurs, l'utilisation des céramiques est liée à leurs propriétés optoélectroniques et ces propriétés changent en fonction de leur structure cristalline. Le dioxyde de titane (TiO₂) est un semi-conducteur remarquable doté de propriétés optoélectroniques uniques [1], idéal pour la conversion photovoltaïque et photocatalytique. Il possède plusieurs structures cristallines, les plus populaires étant l'anatase et le rutile.



Figure 2 Cristal d'anatase à l'état naturel

L'anatase sert principalement de couche bloquante pour les dispositifs optoélectroniques ou photovoltaïques, grâce à sa large bande interdite de 3,2 eV [2]. Quant au rutile, sa bande interdite électronique inférieure, 3,0 eV, convient mieux aux applications photoélectrochimiques [3]. Lorsque l'anatase et le rutile sont combinés, on observe une amélioration des propriétés du TiO₂ [4], [5]. Ces dernières années, nous nous sommes penchés sur les possibilités qu'apporterait un mélange de ces deux structures si les phases cristallines étaient réparties exactement comme souhaité pour influencer efficacement cette synergie entre l'anatase et le rutile. La prochaine question évidente était : comment faire?



Figure 3 Cristal de rutile à l'état naturel

Obtenir la cristallinité et les propriétés optoélectroniques souhaitées à partir du TiO₂ amorphe nécessite des températures supérieures à 500 °C pour l'anatase et à 800 °C pour le rutile [6]. Or, la cristallisation à haute température produit soit de l'anatase, soit du rutile et limite leur utilisation combinée. Aussi, les températures élevées utilisées pour former l'anatase et le rutile peuvent nuire grandement aux dispositifs sensibles à la température. Compte tenu du grand nombre de possibilités offertes par le TiO₂ dans la création de nouvelles technologies flexibles, légères et portables nécessitant des substrats à basse température, les chercheurs ont tenté de cristalliser le TiO₂ avant de l'intégrer dans les dispositifs. Ils ont partiellement réussi à éviter la cristallisation à haute température, mais le degré de cristallinité et les propriétés optoélectroniques du TiO₂ résultant sont loin de l'objectif [7]. D'autres approches possibles sont l'irradiation au laser à faible intensité de poudres de TiO₂ sous vide [8] ou de nanoparticules de TiO₂ dopées avec du Fe et de l'Al sous conditions anaérobies pour provoquer la cristallisation au moyen de l'optique [9]. Ces méthodes éliminent complètement le recours aux températures élevées, mais les conditions sous vide et l'absence de contrôle précis du motifs des films obtenus en font des solutions non intéressantes pour l'industrie ni compatibles avec la nouvelle révolution industrielle 4.0.

Méthode proposée

Par conséquent, il semble que la production de TiO₂ cristallin de haute qualité sous des conditions ambiantes reste aujourd'hui un défi technique majeur pour la production de dispositifs optoélectroniques à faible coût. Nous avons donc mis au point une méthode beaucoup plus simple, basée sur la chimie sol-gel, pour produire une encre de nanoparticules de TiO₂ amorphe (10 nm), riche en lacunes d'oxygène (défauts). En raison de la concentration élevée de défauts, les films créés à partir de notre encre amorphe TiO₂ peuvent absorber de l'énergie sous forme de lumière au lieu de chaleur et peuvent être cristallisés en anatase et en rutile à la température et à l'air ambiants par irradiation au laser.

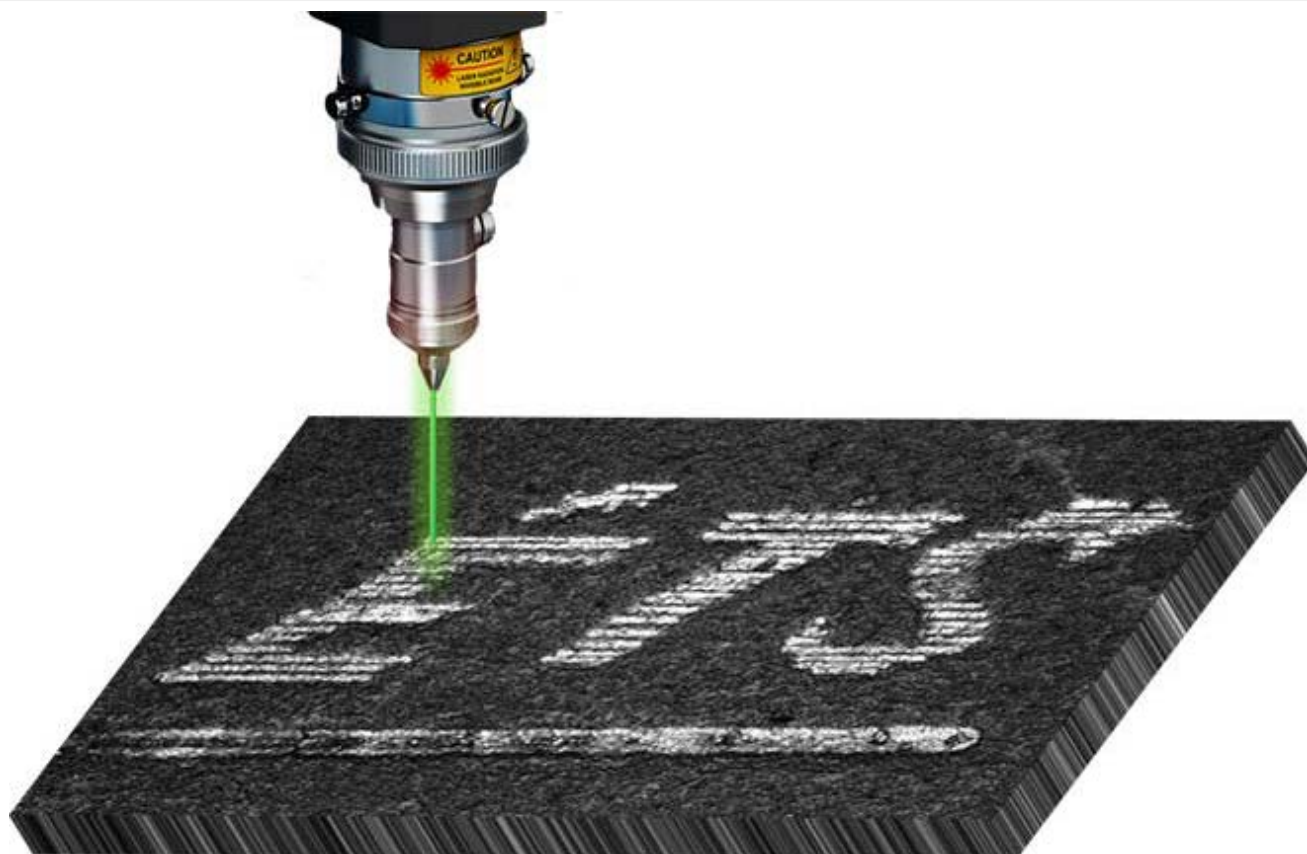


Figure 4 Modelage de structure cristalline « à la carte »

De la même manière que la régulation de la température produit de l'anatase (500 °C) ou du rutile (800 °C), nous déterminons le motif désiré de structure cristalline sur des films de TiO₂ amorphes simplement en ajustant la puissance du laser. La cristallisation se produit après 6 secondes d'irradiation et la spectroscopie Raman sert à confirmer la cristallinité des films. Ce qui est encore plus remarquable, c'est que l'anatase et le rutile ne sont plus incompatibles et peuvent coexister ensemble, selon le motif désiré. Ainsi s'ouvre la possibilité d'explorer la synergie entre l'anatase et le rutile. En fait, nous travaillons actuellement à reproduire cette expérience à des échelles beaucoup plus grandes, de l'ordre de mm², à l'aide d'un graveur au laser commercial peu coûteux ([imprimante 3D BIBO](#)). Notre objectif ultime est d'automatiser le procédé de cristallisation et de lier la production de films de TiO₂ cristallin de haute qualité à la technologie électronique imprimée flexible.

Conclusion

Nous pensons que cette méthode de production de TiO₂ cristallin, précise, reproductible évolutive, et applicable à l'industrie ouvre la voie à de nouvelles plates-formes à base de TiO₂, en particulier pour la conversion de l'énergie, le stockage et l'environnement. Nous ne sommes peut-être pas encore capables de produire de la céramique de manière aussi efficace que les diatomées, mais nous y parviendrons grâce au pouvoir révolutionnaire de la nanotechnologie.

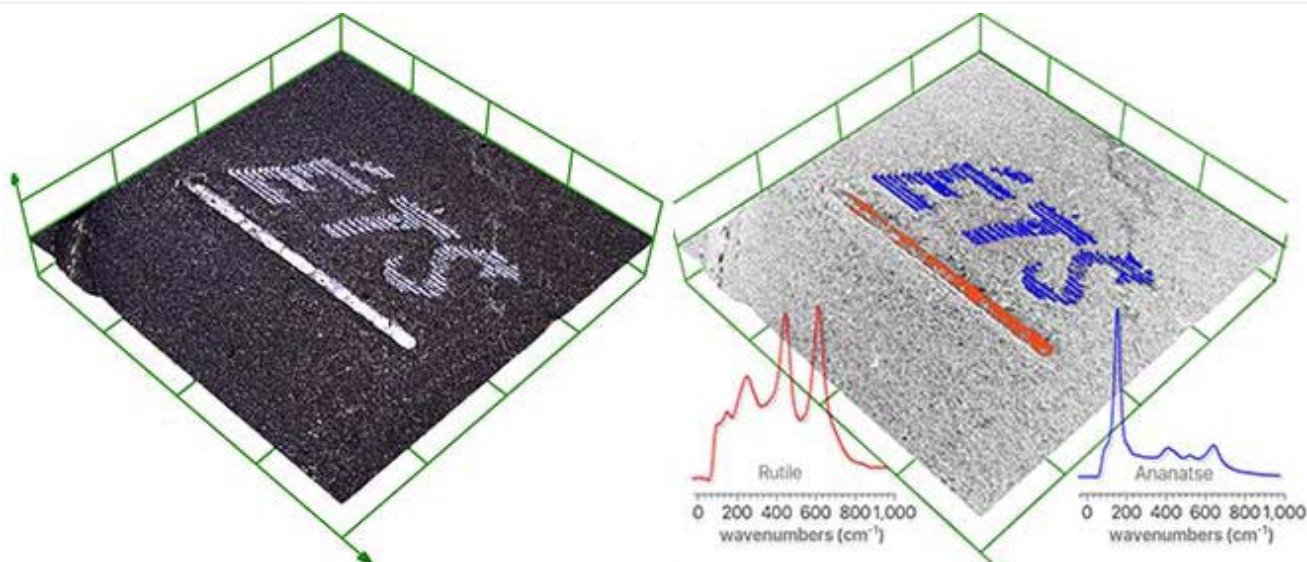


Figure 5 Structure cristalline « à la carte ». À gauche : logo ÉTS sur un film de TiO₂ amorphe. À droite : zones en anatase et en rutile et spectres Raman. Le bleu et le rouge représentent respectivement l'anatase et le rutile.

Information additionnelle

Pour plus d'informations sur cette recherche, veuillez lire l'article suivant : Benavides, J.A. ; Trudeau, C.P. ; Gerlein, L.P. ; Cloutier, S.G. 2018. Laser Selective Photoactivation of Amorphous TiO₂ Films to Anatase and/or Rutile Crystalline Phases. ACS Appl. Energy Mater. 1, 8, 3607–3613.

JB

Jaime Benavides

Jaime A Benavides est étudiant au doctorat au Département de génie électrique de l'ÉTS. Ses recherches portent sur les solutions sol-gel, les nanomatériaux, l'impression 3D, l'optoélectronique et les dispositifs photovoltaïques.

Programme : Génie électrique

Chaire de recherche : Chaire de recherche du Canada sur les matériaux et composants optoélectroniques hybrides

CT

Charles Trudeau

Charles P Trudeau est étudiant au doctorat au Département de génie électrique de l'ÉTS. Ses recherches portent sur l'électronique flexible imprimable et la caractérisation de semi-conducteurs.

Programme : Génie électrique

Chaire de recherche : Chaire de recherche du Canada sur les matériaux et composants optoélectroniques hybrides

LG

Luis Felipe Gerlein Reyes

Luis Felipe Gerlein est étudiant au doctorat à l'ÉTS. Ses recherches portent sur la nanofabrication et la caractérisation de dispositifs optoélectroniques à base de chalcogénures de plomb, de nanostructures à base de carbone et de matériaux pérovskite.

Programme : Génie électrique

Chaire de recherche : Chaire de recherche du Canada sur les matériaux et composants optoélectroniques hybrides



Sylvain G. Cloutier

Sylvain G. Cloutier est professeur au Département de génie électrique à l'ÉTS. Il est spécialiste des nanotechnologies et des matériaux optoélectroniques.

Programme : Génie électrique

Chaire de recherche : Chaire de recherche du Canada sur les matériaux et composants optoélectroniques hybrides Chaire de recherche ArianeGroup sur les matériaux émergents dans le domaine de l'aéronautique et du spatial

Références

- [1] S. M. Gupta and M. Tripathi, "A review of TiO₂ nanoparticles," *Chin. Sci. Bull.*, vol. 56, no. 16, p. 1639, Jun. 2011.
- [2] L. Kavan, M. Zkalo, O. Vik, and D. Havlicek, "Sol-gel titanium dioxide blocking layers for dye-sensitized solar cells: electrochemical characterization," *Chemphyschem Eur. J. Chem. Phys. Phys. Chem.*, vol. 15, no. 6, pp. 1056–1061, Apr. 2014.
- [3] S.-D. Mo and W. Y. Ching, "Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite," *Phys. Rev. B*, vol. 51, no. 19, pp. 13023–13032, May 1995.
- [4] A. J. Gardecka et al., "High efficiency water splitting photoanodes composed of nano-structured anatase-rutile TiO₂ heterojunctions by pulsed-pressure MOCVD," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 224, pp. 904–911, May 2018.
- [5] A. Kafizas, C. J. Carmalt, and I. P. Parkin, "Does a Photocatalytic Synergy in an Anatase–Rutile TiO₂ Composite Thin-Film Exist?," *Chem. – Eur. J.*, vol. 18, no. 41, pp. 13048–13058, Oct. 2012.
- [6] X. Chen and S. S. Mao, "Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications," *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 7, pp. 2891–2959, Jul. 2007.
- [7] M. Dürr, A. Schmid, M. Obermaier, S. Rosselli, A. Yasuda, and G. Nelles, "Low-temperature fabrication of dye-sensitized solar cells by transfer of composite porous layers," *Nat. Mater.*, vol. 4, no. 8, pp. 607–611, Aug. 2005.
- [8] P. C. Ricci, A. Casu, M. Salis, R. Corpino, and A. Anedda, "Optically Controlled Phase Variation of TiO₂ Nanoparticles," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 34, pp. 14441–14445, Sep. 2010.
- [9] G. C. Vásquez et al., "Laser-Induced Anatase-to-Rutile Transition in TiO₂ Nanoparticles: Promotion and Inhibition Effects by Fe and Al Doping and Achievement of Micropatterning," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 21, pp. 11965–11974, May 2015.

Références images

L'image d'en-tête a été achetée sur Istock.com et est protégée par des droits d'auteur.

La figure 1 provient de Wikipedia.org, source. Licence CC 3.0.

La figure 2 provient de Wikipedia.org, source. Licence CC 3.0.

La figure 3 provient de Wikipedia.org, source. Licence CC 3.0.

Les figures 4 et 5 proviennent des auteurs. La licence 3.0 de Substance s'applique.