A X-a Conferință Națională multidisciplinară - cu participare internațională,
"Profesorul Dorin PAVEL - fondatorul hidroenergeticii românești",
SEBEŞ, 2010

PROPRIETĂȚILE MORFOLOGICE ALE DIOXIDULUI DE TITAN

Andreia MOLEA

MORPHOLOGICAL PROPERTIES OF TITANIUM DIOXIDE

This paper presents a series of literature data related to morphology of titanium dioxide obtained by hydrolysis of alkoxides. Morphological properties of titanium dioxide depend on particle size, specific surface area and particle distribution. Particle size is influenced directly by obtaining and calcinations temperature, the environment in which the hydrolysis reaction takes place and surfactants.

Cuvinte cheie: dioxid de titan, proprietăți morfologice, microscopie electronică de transmisie

1. Introducere

În ultimele decenii s-au identificat fotocatalizatori bazați pe dioxid de titan, aceştia fiind o alternativă în procesele de epurare, datorită capacității lor de a fotodegrada poluanții din apă şi aer [1, 2]. Proprietățile funcționale ale TiO_2 sunt dependente de faza cristalină, dimensiunea particulelor, suprafața specifică, precum şi distribuția particulelor. Faza cristalină anatas se dovedeşte a avea activitate fotocatalitică mai mare decât faza brookit şi rutil.

Caracteristicile morfologice ale pulberilor şi filmelor de dioxid de titan pot fi puse în evidență prin microscopie electronică de transmisie (TEM) şi microscopie electronică de baleiaj (SEM). Microscopul electronic este astăzi un instrument de studiu indispensabil în fizica şi

ingineria materialelor, oferind informații multiple despre structura intimă a materialelor. Astfel prin SEM se studiază morfologia pulberilor, aspectul suprafeței particulelor, punându-se în evidență oxizi, fisuri, structura de suprafață.

În cazul filmelor subțiri prezintă interes studiul asupra formei, mărimii şi distribuției după mărime a cristalitelor depuse, cât şi compactitatea stratului depus.

Microscopia electronică de transmisie (TEM) se bazează pe efectul caracteristicilor structurale ale materialului de analizat asupra trecerii unui fascicul accelerat de electroni printr-un eşantion foarte subțire (filme). Imaginile obținute prin TEM oferă informații despre: structura limitelor de grăunți, localizarea şi vizualizarea dislocațiilor, planele de alunecare din grăunții cristalini, morfologia şi dispersia fazelor fine [3].

Lucrarea prezintă o serie de date din literatură legate de proprietățile morfologice ale dioxidului de titan.

2. Analiza prin microscopie electronică

Y.C. Lee ş.a. [4] a obținut TiO_2 prin metoda sol-gel în urma procesului de hidroliză a alcoxizilor, folosind ca precursor tetra-izopropoxidul de titan, în prezența catalizatorilor acid şi bază. Prin analiza imaginilor TEM (figura 1), Y.C. Lee [4] a observat că dimensiunea particulelor tratate cu acid (25,45 nm) a fost mai mare comparativ cu dimensiunea particulelor tratate cu catalizator bazic (20,79 nm). În cazul hidrolizei modificate în două etape, imaginile TEM arată că tratamentul cu catalizator acid influențează structura particulelor primare prin formare de agregate, iar prin adăugarea catalizatorului bazic, în a doua etapă de hidroliză, agregatele formate în prima treaptă au fost modificate rezultând după calcinare particule mai fine.

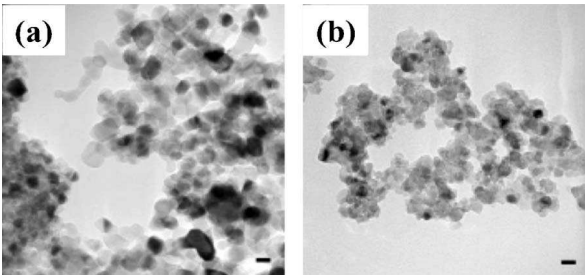

Fig. 1 Imaginile TEM ale particulelor de TiO_2 a) tratate cu catalizator acid, b) tratate cu catalizator bazic [4]

Imaginile TEM a unei probe sintetizate la 70 ^{0}C obținute de A.R. Liu [5] prezentată în figura 2, pun în evidență mărimea particulelor (4-5 nm) de TiO_2.

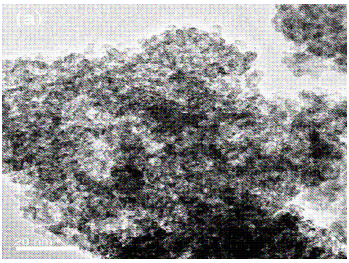

Fig. 2 Imaginea TEM a probei sintetizate la 70^{0}C [5]

În figura 3 este prezentat micrograficul TEM care pune în evidență particule aglomerate, dar distincte cu forme neregulate obținute de către C. Su ş.a. [6] prin hidroliza butoxidului de titan în prezența acidului azotic şi a alcoolului izo-propilic. Gelul obținut a fost supus tratamentului termic la intervalul de temperatură de 400-700 ^{0}C [6]. C. Su a observat o distribuție a dimensiunii particulelor într-un domeniu larg, dimensiunea medie a particulelor fiind de 67 nm.

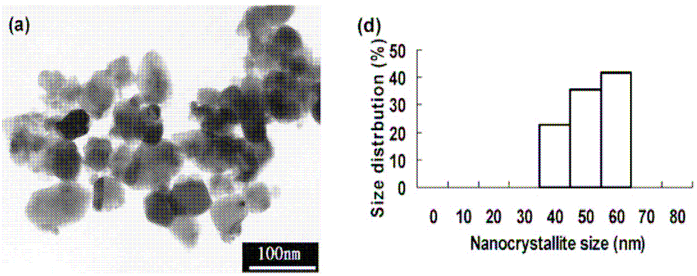

Fig. 3 Micrograficul TEM a pulberii de TiO_2 calcinată la 500 ^{0}C şi distribuția dimensiunii particulelor [6]

Spre deosebire de C. Su, K. Yu ş.a. lucrează în mediu de acid azotic şi polietilen glicol, în baie de gheață [7]. K. Yu ş.a. [7] a pus în evidență prin imaginea TEM că dimensiunea particulelor obținute prin calcinare la 450 ^{0}C este de 40 nm (figura 4),

N.M. Tuan ş.a. a obținut filme de TiO_2 depuse pe substrat de sticlă prin metoda sol-gel urmată de centrifugare [8].

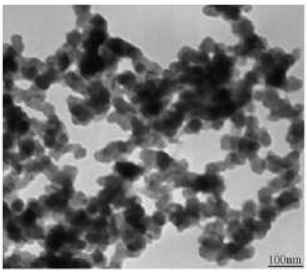

Fig. 4 Imaginea TEM a pulberii de TiO_2 calcinate la 450 ^{0}C

N.M. Tuan [8] a folosit ca precursor tetra-izopropoxidul de titan în mediu de acid clorhidric şi alcool etilic. Pentru a stabiliza soluția coloidală a adăugat polietilen glicol. N.M. Tuan a arătat prin imaginile TEM din figura 5 că particulele de TiO_2 au un diametru mediu sub 20 nm fiind influențat de pH-ul la care s-a lucrat.

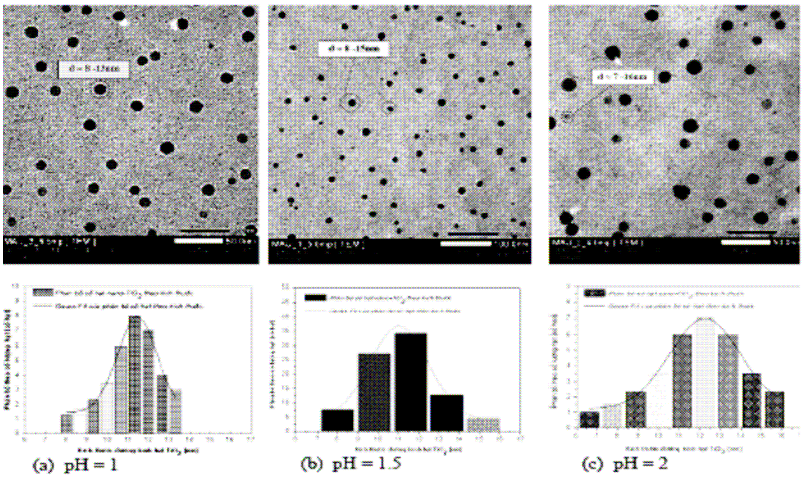

Fig. 5 Imaginile TEM ale nanoparticulelor de TiO_2 obținute la (a) pH = 1, (b) pH = 1,5, (c) pH = 2 [8]

S.K. Sharma ş.a. [9] a constatat, ca şi o observație vizuală, că filmele de TiO_2 au fost depuse uniform pe substrat, că sunt compacte şi fără fisuri. În figura 6 este redată imaginea AFM a filmelor de TiO_2 depuse pe substrat de sticlă şi recoapte la 350 ^{0}C timp de 8 ore.

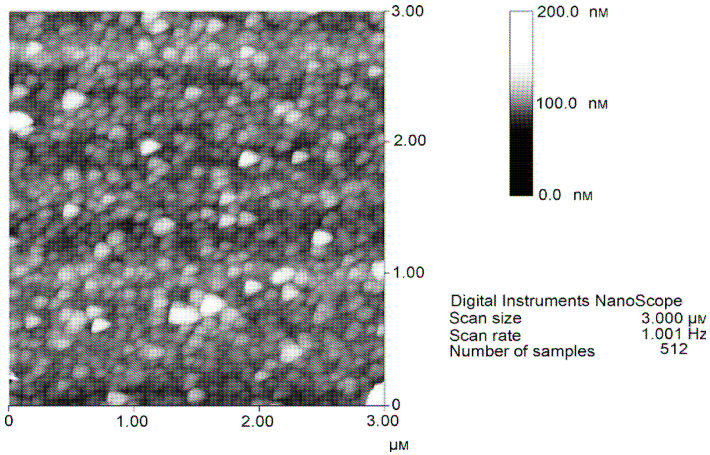

Fig. 6 Imaginea AFM a filmelor de TiO_2 [9]

În imaginea AFM se observă că forma particulelor este aproape sferică şi au dimensiunile cuprinse între 20 nm şi 120 nm.

3. Concluzii

■ Morfologia dioxidului de titan, respectiv dimensiunea şi forma particulelor obținute prin metoda sol-gel depinde de temperatura de obținere şi de tratamentele termice aplicate ulterior.

■ Astfel se pot obține particule cu dimensiuni cuprinse între 20 şi 120 nm pornindu-se de la precursori de tetra-izopropoxid de titan şi butoxid de titan, la temperaturi de obținere cuprinse de la 0 ^{0}C la150 ^{0}C

■ Tratamentul termic ridicat determină creşterea dimensiunii particulelor, deci scăderea suprafeței specifice.

■ S-a constatat că se pot obține particule nanometrice de TiO_2 prin hidroliza alcoxizilor la temperaturi de obținere şi calcinare relativ scăzute.

■ Utilizarea unor agenți tensioactivi a permis obținerea unor filme de TiO_2 compacte şi fără microfisuri. Filmele de TiO_2 investigate prin AFM au o distribuție foarte uniformă a particulelor. Acestea au forma aproape sferică şi dimensiuni cuprinse între 20 nm şi 120 nm.

BIBLIOGRAFIE

[1] Arana, J., Pulido, Melian, E., Rodrıguez, Lopez, V.M., Pena, Alonso, A., Dona, Rodrıguez, J.M., Gonzalez, Dıaz, O., Perez, Pena, J., *Photocatalytic degradation of phenol and phenolic compounds Part I. Adsorption and FTIR study*. În J. Hazard. Mater., nr. 146/2007 pag. 520-528.

[2] Ambrus, Z., Balazs, N., Alapi, T., Wittmann, G., Sipos, P., Dombi, A., Mogyorosi, K., *Synthesis, structure and photocatalytic properties of Fe(III)-doped TiO_2 prepared from $TiCl_3$*. În Appl. Catal. B: Environ., nr. 81/2008, pag. 27-37.

[3] Chicinaş, I., Molinari, A., *Microscopia electronică de baleiaj şi metode de analiză asociate*, în Volumul Noi tehnologii pentru materiale avansate de Canta T. et al, U.T. Press (1997)

[4] Lee, Y.C., Jung, Y.J., Park, P.Y., Ko, K.H., *Preparation of TiO2 powder by modified two-stage hydrolysis.* În Journal of Sol-Gel Science and Technology, nr. 30/2004, pag. 21–28

[5] Liu, A.R., Wang, S.M., Zhao, Y.R., Zheng, Z., *Low-temperature preparation of nanocrystalline TiO_2 photocatalyst with a very large specific surface area*. În Jurnalul Materials Chemistry and Physics, nr. 99/2006, pag. 131–134V

[6] Su, C., Lin, K.-F., Lin, Y.-H., You, B.-H., *Preparation and characterization of high-surface-area titanium dioxide by sol-gel process.* În J Porous Mater, nr. 13/2006, pag. 251–258

[7] Yu, K., Zhao, J., Guo, Y., Ding, X., Hari-Bala, Liu, Y., Wang, Z., *Sol–gel synthesis and hydrothermal processing of anatase nanocrystals from titanium n-butoxide*. În Jurnalul Materials Letters, nr. 59/2005, pag. 2515 – 2518

[8] Tuan, N.M., Nha, N.T., Tuyen, N.H., *Low-temperature synthesis of nano-TiO2 anatase on nafion membrane for using on DMFC.* În Journal of Physics: Conference Series 187/2009

[9] Sharma, S.K., Vishwas, M., Rao, K.N., Mohan, S., Reddy, D.S., Gowda, K.V.A., *Structural and optical investigations of TiO_2 films deposited on transparent substrates by sol–gel technique*. În Journal of Alloys and Compounds, nr. 471/2009, pag. 244–247

[10] Bejan, M., *În lumea unităților de măsură,* ediția a doua revăzută şi adăugită, Editura Academiei Române şi Editura AGIR, Bucureşti, 2005.

Drd. Ing. Andreia MOLEA
Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca
e-mail: Andreia.MOLEA@chem.utcluj.ro