



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

PROPRIETĂȚILE STRUCTURALE ALE DIOXIDULUI DE TITAN

Andreia MOLEA, Violeta POPESCU

STRUCTURAL PROPERTIES OF TITANIUM DIOXIDE

This paper presents a series of literatures data on the structure of titanium dioxide obtained by sol-gel technique. Obtaining a crystalline structure of TiO_2 depends on temperature and the thermal treatment applied later and also depend on the catalysts used in the preparation process. Photocatalytic properties of titanium dioxide are given by anatas crystalline structure, a structure obtained by heat treatment between 100°C and 500°C .

Cuvinte cheie: dioxid de titan, difracție de raze X, proprietăți structurale

1. Introducere

Dioxidul de titan este un material cu proprietăți multifuncționale. O atenție deosebită s-a acordat în ultimii ani obținerii și proprietăților dioxidului de titan cu proprietăți fotocatalitice [1, 2, 3, 4], cu aplicații legate de degradarea poluanților [5, 6, 7], realizarea celulelor fotoelectrochimice [8]. De interes sunt de asemenea și filmele de dioxid de titan depuse pe diverse substraturi în scopul obținerii unor caracteristici speciale (de exemplu suprafețe cu proprietăți de auto-curățare [9, 10]).

Proprietățile optice ale dioxidului de titan, care determină caracteristicile fotocatalitice depind și de proprietățile structurale ale acestuia, de aceea studiarea proprietăților structurale reprezintă un aspect important în investigarea acestui tip de material.

Lucrarea prezintă o serie de date din literatură legate de structura dioxidului de titan.

2. Proprietățile structurale ale dioxidului de titan

Determinarea proprietăților structurale, mai exact a structurii cristaline ale dioxidului de titan se realizează prin difracție de raze X (XDR).

TiO₂ are diferite forme cristaline: brookit, anatas și rutil. Brookitul are structura cristalină ortorombică, iar anatasul și rutilul au o structură cristalină de tip tetragonal. Fazele brookit și anatas se transformă ireversibil în faza cea mai stabilă termodinamic (rutilul), la temperaturi de peste 800 °C. Faza anatas de TiO₂ este cea mai des folosită drept fotocatalizator în domeniul ultraviolet (UV). Eficiența fotocatalitică a TiO₂ este influențată de proprietățile structurale, suprafața specifică, distribuția și dimensiunea particulelor [11].

Pentru exemplificare sunt prezentate în continuare formele cristaline ale anatasului și rutilului (figura 1). Y.C. Lee a obținut TiO₂ prin metoda sol-gel pornind de la precursorul tetra-izopropoxid de titan în prezența unor catalizatori acizi sau bazici, la temperatura de 150 °C, timpul de reacție fiind de 12 ore. Proba a fost apoi calcinată la temperatura de 500 °C timp de 3 ore [12]. Prin difracție de raze X, s-a constatat că în prezența catalizatorului acid, faza rutil de TiO₂ tinde să se stabilizeze în defavoarea fazei anatas, cu toate că pulberea a fost supusă unui tratament termic timp îndelungat. Rezultatele obținute de Y.C. Lee [12] prin difracție de raze X sunt prezentate în figura 2. În cazul tratamentului cu catalizator bazic, faza anatas devine mai stabilă, chiar și la temperaturi ridicate (700 °C).

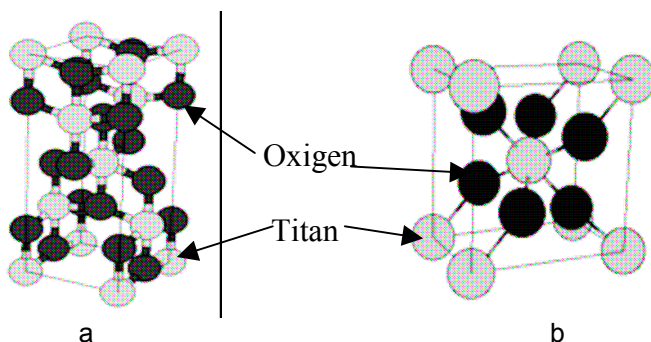


Fig. 1 Celulele elementare cristaline ale anatasului (a) și rutilului (b)

În cazul unor procese de hidroliză modificată în două etape [12] sol-ul este supus unui tratament cu acid pentru a forma particule primare de TiO_2 , urmat de un tratament bazic în vederea obținerii fazei anatas a pulberii de TiO_2 , cu distribuție uniformă a particulelor. În difractogramelor obținute în urma proceselor de hidroliză modificată în două etape se arată că după tratamentul cu acid urmat de tratamentul cu bază, la 700°C , se obține o fază anatas aproape pură. C. Su ș.a. [13] a observat același lucru, și anume că la $400, 500, 600$ și 700°C se obține TiO_2 sub formă de anatas și rutil. Transformarea de la faza anatas în rutil începe sub temperatura de 400°C , transformându-se în rutil în proporție de 100 % la temperatura de calcinare de 600°C .

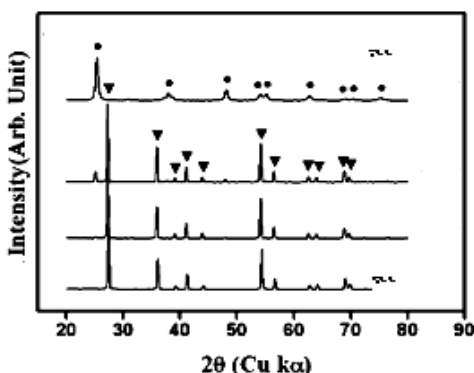


Fig. 2 Difractograma XRD a unei pulberi de TiO_2 obținute prin hidroliza modificată în două etape, calcinate la 500°C timp de 3 ore și la 700°C timp de 1 oră (●: anatas, ▼: rutil) [12]

A.R. Liu [14] a observat că pulberea obținută la temperatura de 25°C prin hidroliza precursorului de tetra-izopropoxid de titan, urmată de uscare la 100°C , timp de 24 ore este amorfă.

Cu ajutorul difracției de raze X (XRD) a pus în evidență că se poate obține pulbere de TiO_2 la temperatura de 70°C sub formă de anatas și brookit. Peak-urile difractogramelor sunt observate în figura 3.

K. Yu ș.a. [15] obține fază anatas de TiO_2 prin metoda sol-gel folosind ca precursor butoxidul de titan, diferența față de experimentele anterioare fiind temperatura la care lucrează (0°C).

În figura 4 este reprezentată difractograma XRD obținută de K. Yu ș.a. la temperatura de 0°C [15].

N.M. Tuan ș.a. [8] și S.K. Sharma ș.a. [16] obțin filme de TiO_2 prin tehnica sol-gel urmată de centrifugare.

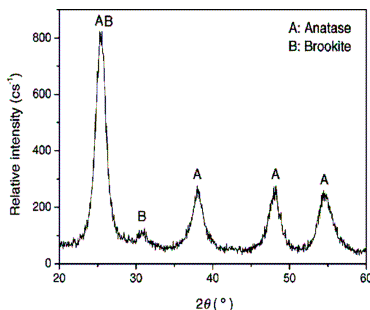


Fig. 3 Difractograma XRD a unei pulberi de TiO_2 obținute la 70°C [14]

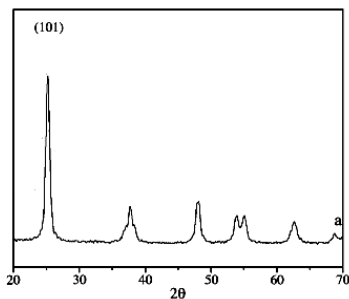


Fig. 4 Difractograma XDR a pulberii de TiO_2 obținute la 0°C [15]

Ambii autori folosesc ca precursor tetra-izopropoxidul de titan reacția având loc în mediu acid, în prezență de alcool etilic și acid clorhidric. Diferența dintre cele două experimente fiind temperatura la care de lucrează. N.M. Tuan ș.a. [8] lucrează la temperatura de 80°C , apoi uscă proba în vid, timp de 8 ore la temperatura de 60°C , în timp ce S.K. Sharma [16] obține gelul la temperatura de 25°C , apoi gelul este supus calcinării la temperaturi cuprinse între $250 - 350^\circ\text{C}$, timp de 8 ore. Filmele au fost depuse pe substrat de sticlă, membrană Nafion și cuarț. Faza cristalină obținută de ambii autori este anatasul. La valoarea unghiului $2\theta < 20^\circ$ în difractograma XRD apare faza amorfă corespunzătoare substratului de sticlă folosit pentru depunerea filmelor de TiO_2 (figura 5).

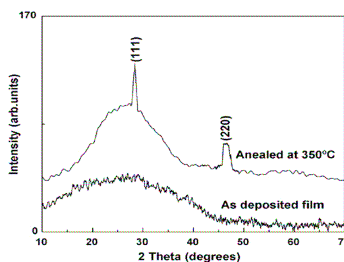
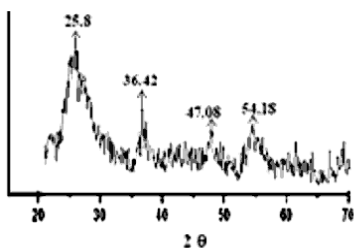


Fig. 5 Maximele de difracție ale unei difractogramme XRD pentru filme de TiO_2 depuse pe substrat de sticlă [8, 16]

3. Concluzii

■ Structura dioxidului de titan obținut prin metoda sol-gel depinde de temperatura de obținere și de tratamentele termice aplicate ulterior. Astfel la temperaturi de calcinare cuprinse între intervalul $100 - 500^\circ\text{C}$

se obține faza cristalină de anatas a TiO_2 , iar la temperaturi mai mari de $500\text{ }^\circ\text{C}$ se obține faza cristalină rutil a dioxidului de titan.

■ Structura dioxidului de titan depinde de asemenea de tipul catalizatorilor utilizați în procesul de preparare. Astfel catalizatorii acizi favorizează obținerea fazei cristaline rutil, iar catalizatorii bazici stabilizează faza cristalină anatas chiar dacă proba este supusă unui tratament termic timp îndelungat.

■ Aplicarea tratamentelor termice determină transformări de fază. Astfel, un tratament aplicat la temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ unei pulberi de dioxid de titan sub formă de anatas determină transformarea acesteia în rutil.

■ Având în vedere faptul că dioxidul de titan cu proprietăți fotocatalitice are structură de anatas, pentru conferirea acestor proprietăți optime este necesară aplicarea unor tratamente termice cuprinse între $100\text{ }^\circ\text{C}$ până la $500\text{ }^\circ\text{C}$.

BIBLIOGRAFIE

- [1] Fujishima, A., Rao, T.N., Tryk, D.A., *Titanium dioxide photocatalysis*. În Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, pag. 1-21.
- [2] Herrmann, J.M., *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and application to the removal of various types of aqueous pollutants*. În Jurnalul Catalysis Today, nr.53, pag. 115-129.
- [3] Nada, A.A., Barakat, M.H., Hamed, H.A., Mohamed, N.R., Veziroglu, T.N., *Studies on the photocatalytic hydrogen production using suspended modified TiO_2 photocatalysts*. În International Journal of Hydrogen Energy, pag. 687-691.
- [4] Anpo, M., Takeuchi, M., *The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation*. În Journal of Catalysis, volumul 216, pag. 505-516.
- [5] Bayarri, B., Gimenez, J., Curco, D., Esplugas, S., *Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol by TiO_2/UV : Kinetics, actinometries and models*. În Jurnalul Catalysis Today, nr. 101/2005, pag. 227-236.
- [6] Gaya, U.I., Abdullah, A.H., *Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems*. În Journal of Photochemistry and Photobiology, (2008).
- [7] Shimizu, N., Ninomiya, K., Ogino, C., Rahman, M.M., *Potential uses of titanium dioxide in conjunction with ultrasound for improved disinfection*. În Biochemical Engineering Journal.
- [8] Tuan, N.M., Nha, N.T., Tuyen, N.H., *Low-temperature synthesis of nano- TiO_2 anatase on nafion membrane for using on DMFC*. În Journal of Physics: Conference Series 187/2009.

- [9] Armstrong, A.R., Armstrong, G., Canales, J., Garcia, R., Bruce, P.G., *Lithium-Ion Intercalation into TiO₂-B Nanowires*. În Adv. Mater., nr. 17/2005, pag. 862–865.
- [10] Richards, B.S., Cotter, J.E., Honsberg, C.B., *Enhancing the surface passivation of TiO₂ coated silicon wafers*. În Appl. Phys. Lett. 80/2008, pag. 1123–1125.
- [11] Silva, C.G., Faria, J.L., *Anatase vs. rutile efficiency on the photocatalytic degradation of clofibric acid under near UV to visible irradiation*. În Jurnalul Photochemical & Photobiological Sciences, nr. 8/2009, pag. 705–711.
- [12] Lee, Y.C., Jung, Y.J., Park, P.Y., Ko, K.H., *Preparation of TiO₂ powder by modified two-stage hydrolysis*. În J of Sol-Gel Science and Technology, nr. 30/2004, pag. 21–28.
- [13] 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.
- [14] Liu, A.R., Wang, S.M., Zhao, Y.R., Zheng, Z., *Low-temperature preparation of nanocrystalline TiO₂ photocatalyst with a very large specific surface area*. În Jurnalul Materials Chemistry and Physics, nr. 99/2006, pag. 131–134.
- [15] 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.
- [16] Sharma, S.K., Vishwas, M., Rao, K.N., Mohan, S., Reddy, D.S., Gowda, K.V.A., *Structural and optical investigations of TiO₂ films deposited on transparent substrates by sol-gel technique*. În Journal of Alloys and Compounds, nr. 471/2009, pag. 244–247.

Drd. Ing. Andreia MOLEA
Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca
e-mail: Andreia.MOLEA@chem.utcluj.ro
Prof.Dr.Ing. Violeta POPESCU
Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca, membru AGIR
e-mail: Violeta.Popescu@chem.utcluj.ro