



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

OBȚINEREA DIOXIDULUI DE TITAN PRIN METODA SOL-GEL. PROCESE DE HIDROLIZĂ

Andreia MOLEA, Violeta POPESCU

OBTAINING OF TITANIUM DIOXIDE BY SOL-GEL METHOD. HYDROLYSIS PROCESSES

The paper presents a comparative study of a series of data from literature related to the obtaining of titanium dioxide by sol-gel method by hydrolysis processes. It presents the main parameters of the production process, the heat treatment applied in order to obtain crystalline phases of interest. Also the paper summarizes the treatment methods applied in order to avoid the process of agglomeration of formed particles.

Cuvinte cheie: dioxid de titan, metoda sol-gel, proces de hidroliză proprietăți fotocatalitice

1. Introducere

În ultimul deceniu s-au dezvoltat o serie de metode de obținere a dioxidului de titan cu proprietăți fotocatalitice.

Datorită acestei proprietăți dioxidul de titan are aplicații multiple printre care amintim decontaminarea apei de diferiți poluanți organici și anorganici, obținerea celulelor solare, auto-curățarea și anti-aburirea suprafețelor și fabricarea pigmentilor albi.

Dioxidul de titan (TiO_2) este unul dintre cei mai investigați oxizi metalici datorită următoarelor avantaje: este ieftin, lipsit de toxicitate și are capacitatea de a absorbi lumina în domeniul ultraviolet și de a declanșa o serie de reacții fotochimice.

Datorită proprietăților fotochimice [1, 2], optice [3, 4], dielectrice [5] pe care le are TiO_2 , acesta are aplicații în decontaminarea apei pentru înlăturarea unor poluanți organici [6, 7, 8].

Se utilizează de asemenea ca anozii în fotoelectrochimie [9] sau la fabricarea senzorilor de gaz [10].

Metodele uzuale de obținere a dioxidului de titan sunt metode chimice: sol-gel prin hidroliza alcoxizilor [11, 12, 13], depunere chimică din băi [14, 15], piroliză [16, 17, 18]. Există și metode sonochimice moderne de obținere a dioxidului de titan [19, 20].

Metoda sol-gel reprezentată de procesul de hidroliză al alcoxizilor este cea mai facilă metodă de sintetizare a TiO_2 cu proprietăți fotocatalitice, deoarece echipamentele și precursorii necesari elaborării metodei sunt ieftine.

Prin tehnica sol-gel urmată de centrifugare se pot obține filme de TiO_2 depuse pe diferite substraturi.

Procesele sol-gel sunt cele mai utilizate metode de obținere a pulberilor, filmelor și fibrelor de dioxid de titan.

Tehnica sol-gel are următoarele avantaje:

- sunt necesare temperaturi de sintetizare mai mici comparativ cu metodele de depunere chimică și piroliză;

- se obțin materiale pure și omogene [21].

Lucrarea reprezintă o sinteză a datelor din literatură în legătură cu metodele de obținere a dioxidului de titan prin metoda sol-gel prin procese de hidroliză a alcoxizilor .

2. Hidroliza alcoxizilor

Prin hidroliza alcoxizilor de titan se pot obține nanopulberi de TiO_2 . Parametrii procesului influențează proprietățile produșilor rezultați. Dintre aceștia menționăm: concentrația reactanților, pH-ul soluției, temperatura la care se desfășoară procesul de hidroliză, natura catalizatorilor.

Alcoxizii sunt compuși în care cationii metalici sunt legați de o unitate hidrocarbonat prin intermediul oxigenului. Formula generală a unui alcoxid este $M(OR)_n$, unde M = orice cation metalic, iar R = metil, etil, propil, butil sau alte grupe alchil.

Alcoxizii sunt substanțe lichide sau solide ușor fuzibile, solubile în solvenți organici, ușor de purificat prin distilare și sunt sensibili la acțiunea apei.

Etapele procesului de hidroliză a alcoxizilor în vederea obținerii TiO_2 sunt prezentate schematic în figura 1.

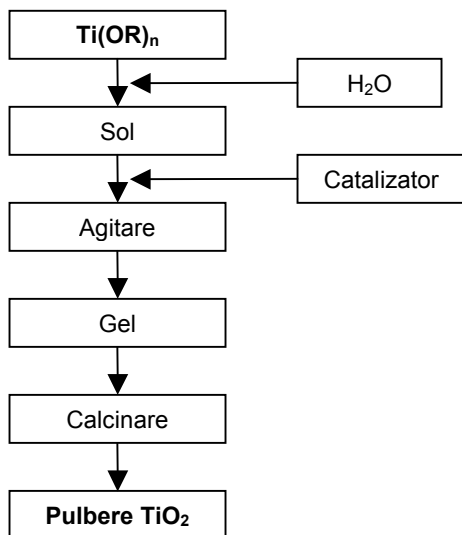
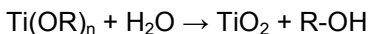
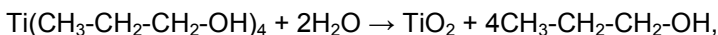


Fig. 1 Etapele procesului de hidroliză

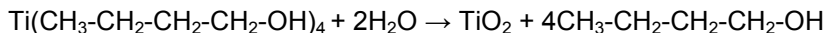
Ecuția reacției generale a procesului este:



În cazul utilizării alcoxidului de terța-izopropoxid de titan are loc reacția:



iar în cazul butoxidului de titan, reacția chimică este următoarea:



Y.C. Lee ș.a. [11] și A.R. Liu [12] au folosit ca precursori, în vederea obținerii pulberii de TiO_2 sub formă cristalină de anatas, alcoxidul de tetra-izopropoxid de titan. Y.C. Lee ș.a. a obținut nanopulberea de TiO_2 în prezența catalizatorilor acid și/sau bază, în mediu de etanol, la temperatura de 150°C , în timp ce A.R. Liu a obținut nanopulberea de TiO_2 sub formă de anatas la temperaturi scăzute, și anume la 25°C și 75°C , fără a utiliza catalizatori.

Timpul de reacție în ambele cazuri a fost de 12 ore. Durata de uscare a gelului obținut în experimentul lui A.R. Liu a fost de 12 ore la

temperatura de 100 °C, în timp ce Y.C. Lee a calcinat gelul obținut la 500 °C, timp de 3 ore, în vederea obținerii fazei cristaline de anatas.

Y.C. Lee et al. a folosit ca precursor tetra-izopropoxidul de titan în mediu de alcool etilic, raportul molar fiind de 1/5 [11]. Soluția obținută a fost agitată timp de o oră, iar apoi filtrată. Filtratul a fost uscat la 150 °C timp de 12 ore și apoi supus tratamentului termic la temperatura de 500 °C timp de 3 ore.

În aceeași lucrare Lee ș.a. a descris metoda de obținere a nanopulberii de TiO₂ folosind ambii catalizatori printr-un proces de hidroliză modificată în două etape.

Tratamentul în prezența catalizatorului acid s-a aplicat în prima etapă, pentru a se obține particule primare fine, urmată de o etapă de tratare în prezența catalizatorului bazic în vederea obținerii pulberii de TiO₂ sub formă de anatas, având o distribuție uniformă a particulelor, fără aglomerări de particule.

Liu și colaboratorii a folosit și el ca precursor tetra-izopropoxidul de titan, la care a adăugat 120 ml apă pură. Soluția formată a fost agitată la 70 °C, și respectiv la 25 °C, timp de 12 ore în vederea obținerii gelului de TiO₂ [12]. Gelul format a fost spălat cu apă distilată, iar apoi uscat la 100 °C timp de 24 ore.

Spre deosebire de A.R. Liu și Y.C. Lee, C. Su ș.a. [22] și K. Yu ș.a. [23] folosesc ca precursori butoxidul de titan, obținând nanopulberi de TiO₂, folosind ca mediu de reacție mediul acid dat de prezența acidului azotic și alcoolul izo-propilic [22], respectiv de acidul azotic și polietilen glicol [23]. C. Su ș.a. a preparat sol-ul din precursorul de butoxid de titan în mediu de alcool izo-propilic, adăugând acid azotic și apă. Amestecul a fost hidrolizat, peptizat și gelificat în aer, la temperatura de 100 °C timp de 3 ore. Gelul uscat au fost calcinat la o temperatură cuprinsă între 400-700 °C timp de o oră pentru a forma cristalele de TiO₂.

În această lucrare Su ș.a. pune în evidență activitatea fotocatalitică prin fotodegradarea albastrului de metilen sub acțiunea luminii ultraviolete (UV). O soluție apoasă de albastru de metilen de 5x10⁻⁵ mol/l a fost amestecată cu o probă de dioxid de titan obținută prin metoda descrisă anterior. Amestecul a fost agitat timp de 30 de minute, la întuneric, pentru a se realiza echilibrul complet de adsorbție a procesului. În timpul iradierii cu radiații ultraviolete, în soluția obținută s-a barbotat azot. Pentru determinarea cantității de albastru de metilen s-a utilizat spectroscopia UV-VIZ.

Comparativ cu C.Su ș.a., K. Yu ș.a. a obținut nanocristalite de TiO_2 la temperatura de 0°C , prin hidroliza butoxidului de titan în baie de gheață [23].

A utilizat două soluții: soluția (a), preparată prin diluarea n-butoxidului cu alcool etilic anhidru, și soluția (b), obținută prin amestecarea apei distilate cu alcool etilic anhidru, acid azotic și polietilen glicol. Soluția (b) a fost amestecată cu soluția (a), în condiții de agitare puternică, rezultând astfel sol-ul. S-a produs instantaneu un precipitat alb, care a fost agitat cel puțin două ore. Precipitatul a fost separat de soluție prin centrifugare, iar apoi redispersat în alcool etilic pentru a reduce procesul de aglomerarea a particulelor. Materialul rezultat a fost supus calcinării la 450°C pentru îndepărtarea substanțelor volatile și pentru formarea cristalitelor de oxid.

Prin hidroliza alcoxizilor urmată de centrifugare se pot obține filme de TiO_2 pe diferite substraturi.

Astfel, N.M. Tuan ș.a. [24] și S.K. Sharma ș.a. [25] au obținut filme de TiO_2 pe diferite substraturi. N.M. Tuan ș.a. a folosit substrat de sticlă și membrană Nafion N117 [24]. A amestecat timp de 30 minute alcool etilic 95 % cu acid clorhidric 37 %, apoi a adăugat precursorul de tetra-izopropoxid de titan, amestecând încă o oră. În soluția obținută s-a adăugat apă formându-se sol-ul. În solul obținut s-a adăugat polietilen glicol, s-a încălzit la 80°C și s-a amestecat timp de 10 minute. Astfel s-a obținut o soluție de dioxid de titan și polietilen glicol. Această soluție a fost preparată la pH 1,5, 2 și 1. Soluțiile au fost centrifugate pe substrat de sticlă și membrană Nafion N117, uscate în vid timp de 8 ore la 60°C obținându-se nanocristalite de TiO_2 sub formă cristalină de anatas depuse.

S.K. Sharma a obținut filme de TiO_2 pe substrat transparent de sticlă și cuarț [25]. Depunerea filmelor de TiO_2 a fost realizată prin tehnica sol-gel, la temperatura camerei, prin dizolvarea precursorului de tetra-izopropoxid de titan într-o baie de alcool.

Pentru a evita precipitarea timpurie a oxidului, S.K. Sharma a adăugat 5 ml acid clorhidric concentrat la 100 ml alcool etilic. După adăugarea acidului clorhidric, soluția a fost agitată puternic cu un agitator magnetic timp de o oră.

Soluția obținută a fost apoi menținută într-un pahar de laborator închis ermetic timp de o oră, în vederea obținerii gelului.

Gelul a fost centrifugat pe diferite substraturi pentru a obține filme.

Filmele au fost preîncălzite în aer la 60°C timp de 4 ore, iar apoi recoapte la temperaturi diferite (250 , 300 și 350°C), timp de 8 ore.

3. Concluzii

■ Prin hidroliza alcoxizilor se pot sintetiza, la temperaturi joase, în prezența sau în lipsa catalizatorilor, nanopulberi de TiO_2 cu proprietăți fotocatalitice, având diferite faze cristaline. Se mai pot obține și filme de TiO_2 depuse pe diferite substraturi prin metoda sol-gel urmată de centrifugare.

■ Prin metoda sol-gel, care este o metodă neconvențională de sinteză, se obțin la temperaturi relativ scăzute, materiale cu caracteristici superioare, dintre care amintim puritatea ridicată, caracter nanocristalin și compoziția granulometrică reglabilă în limite largi.

■ Datorită proprietăților fotocatalitice, dioxidul de titan are aplicații în decontaminarea apei, purificarea aerului, auto-curățirea și anti-aburirea suprafețelor, cât și la fabricarea pigmentilor albi.

■ Având în vedere faptul că dioxidul de titan cu proprietăți fotocatalitice are structură de anatas, pentru conferirea acestor proprietăți este necesară aplicarea unor tratamente termice cuprinse între 100°C și 500°C .

■ Structura dioxidului de titan este influențată și de temperatura de obținere și de catalizatorii utilizați în procesul de preparare, respectiv de pH-ul soluției.

BIBLIOGRAFIE

- [1] Silva, C.G. , Faria, J.L., *Anatase vs rutile efficiency on the photocatalytic degradation of clofibrac acid under near UV to visible irradiation*. În Jurnalul Photochemical & Photobiological Sciences, nr. 8/2009, pag. 705–711.
- [2] Janitabar-Darzi, S., Mahjoub, A.R., Nilchi, A., *Investigation of structural, optical and photocatalytic properties of mesoporous TiO_2 thin film synthesized by sol-gel templating technique*. În Jurnalul Physica E, nr. 42/2009, pag.176–181.
- [3] Hawkeye, M.M., Brett, M.J., *Controlling the optical properties of nanostructured TiO_2 thin films*. În Jurnalul Phys. Status Solidi A206, nr. 5/2009, pag. 940–943.
- [4] Jiang, K., Zakutayev, A., Stowers, J., Anderson, M.D., Tate, J., McIntyre, D.H., Johnson, D.C., Keszieler, D.A., *Low-temperature, solution processing of*

TiO₂ thin films and fabrication of multilayer dielectric optical elements. În Jurnalul Solid State Sciences, nr. 11/2009, pag. 1692–1699.

[5] Zhou, L., Hoffmann, R.C., Zhao, Z., Bill, J., Aldinger, F., *Chemical bath deposition of thin TiO₂-anatase films for dielectric applications*. În Jurnalul Thin Solid Films, nr. 516/2008, pag. 7661–7666.

[6] Bayarri, B., Gimenez, J., Curco, D., Esplugas, S., *Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol by TiO₂/UV: Kinetics, actinometries and models*. În Jurnalul Catalysis Today, nr. 101/2005, pag. 227–236. [7] 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. Photochemistry Reviews* 9, nr.1/2008, pag. 1-12.

[8] 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, nr. 48/2010, pag. 416-423.

[9] Berger, T., Lana-Villarreal, T., Monllor-Satoca, D., Gomez, R., *The electrochemistry of transparent quantum size rutile nanowire thin films prepared by one-step low temperature chemical bath deposition*. În revista Chemical Physics Letters, nr. 447/2007, pag. 91–95.

[10] Karunakaran, B., Uthirakumar, P., Chung, S.J., Velumani, S., Suh, E.-K., *TiO₂ thin film gas sensor for monitoring ammonia*. În Revista Materials Characterization, nr. 58/2007, pag. 680–684.

[11] 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.

[12] 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.

[13] S. Wang, L.J. Ji, B. Wu, Q. Gong, Y. Zhu, J. Liang, *Influence of surface treatment on preparing nanosized TiO₂ supported on carbon nanotubes*. În Jurnalul Applied Surface Science 255, pag. 3263–3266.

[14] Zumeta, I., Gonzalez, B., Espinosa, R., Ayllon, J.A., Vigil, E., *Two-layer TiO₂ nanostructured photoelectrode with underlying film obtained by microwave-activated chemical bath deposition (MW-CBD)*. În Jurnalul Semicond. Sci. Technol, nr.19/2004, pag. 52–55.

[15] Vigil, E., Dixon, D., Hamilton, J.W.J., Byrne, J.A., *Deposition of TiO₂ thin films on steel using a microwave activated chemical bath*. În Jurnalul Surface & Coatings Technology, nr. 203/2009, pag. 3614–3617.

[16] Shinde, P.S., Sadale, S.B., Patil, P.S., Bhosale, P.N., Bruger, A., Neumann-Spallart M., Bhosale C.H., *Properties of spray deposited titanium dioxide thin films and their application in photoelectrocatalysis*. În Solar Energy Materials & Solar Cells, nr. 92/2008, pag. 283–290.

[17] Chen, D., Jiang, Z., Geng, J., Zhu, J., Yang, D., *A facile method to synthesize nitrogen and fluorine co-doped TiO₂ nanoparticles by pyrolysis of (NH₄)₂TiF₆*. În J Nanopart Res, nr. 11/2009, pag. 303–313.

- [18] Figgemeier, E., Kylberg, W., Constable, E., Scarisoreanu, M., Alexandrescu, R., Morjan, I., Soare, I., Birjega, R., Popovici, E., Fleaca, C., Gavrila, L., Florescu, Prodan, G., *Titanium dioxide nanoparticles prepared by laser pyrolysis: Synthesis and photocatalytic properties*. În Jurnalul Applied Surface Science, nr. 254/2007, pag. 1037–1041.
- [19] Latt, K.K., Kobayashi, T., *TiO₂ nanosized powders controlling by ultrasound sol–gel reaction*. În Jurnalul Ultrasonics Sonochemistry, nr. 15/2008, pag. 484–491.
- [20] Ohayon, E., Gedanken, A., *The application of ultrasound radiation to the synthesis of nanocrystalline metal oxide in a non-aqueous solvent*. În Jurnalul Ultrasonics Sonochemistry, nr. 17/2010, pag. 173–178.
- [21] Crișan, M., Brătleanu, A., Răileanu, M., Crișan, D., Teodorescu, V.S., Birjega, R., Marinescu, V.E., Madarász, J., Pokol, G., *TiO₂-based nanopowders obtained from different Ti-alkoxides*. În Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 88/2007, pag. 171–176.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] 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 volumul 187, nr. 1/2009.
- [25] 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