

ACADEMIA ROMÂNĂ
Institutul de Chimie-Fizică "Ilie Murgulescu"

IRINA ENACHE (căs. STANCIU)

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

**Nanomateriale oxidice pe bază de TiO_2 cu
aplicații în domeniul energiei și al
catalizei**

Conducător științific,

Academician Dr. MARIA MAGDALENA ZAHARESCU

București, 2016

CUPRINS

I. INTRODUCERE	3
II. DATE DE LITERATURĂ CU PRIVIRE LA NANOMATERIALELE OXIDICE	9
II.1. Abordări generale privind sinteza nanomaterialelor	9
II.2. Metode de preparare a nanomaterialelor oxidice	11
II.2.1. Metoda precipitării/coprecipitării	13
II.2.2. Metoda hidrotermală/solvotermală	14
II.2.3. Metoda sonochimică	16
II.2.4. Metoda microemulsiilor	17
II.2.5. Sinteza electrochimică	18
II.2.6. Depunere din fază de vapori	19
II.2.7. Metoda sol-gel	21
II.2.8. Metoda sol-gel în câmp de microunde	26
II.3. Tehnici de caracterizare a nanomaterialelor oxidice	28
II.3.1. Analiza termică	29
II.3.2. Difrakția de raze X (XRD)	30
II.3.3. Microscopia electronică de baleiaj (SEM)	31
II.3.4. Microscopia electronică de transmisie (TEM)	32
II.3.5. Microscopia de forță atomică (AFM)	32
II.3.6. Spectroscopia în infraroșu	33
II.3.7. Spectroscopia UV-Vis	34
II.3.8. Spectroelipsometria	35
III. CONTRIBUȚII ORIGINALE	37
III.1. Obiectivele tezei (Justificarea alegerii sistemelor studiate)	37
III.2. Materiale și metode de preparare	38
III.3. Tehnici de caracterizare	42
III.3.1. Caracterizarea filmelor nanostructurate pe bază de TiO ₂ dopat cu V	42
III.3.2. Caracterizarea gelurilor nanostructurate pe bază de TiO ₂ dopat cu V	42
III.3.3. Caracterizarea pulberilor nanostructurate pe bază de TiO ₂ dopat cu V	43
III.4. Rezultate obținute	45
III.4.1. Filme nanostructurate pe bază de TiO ₂ dopat cu V	45
III.4.1.1. Influența metodei de preparare	45
III.4.1.1.1. Considerații generale	45
III.4.1.1.2. Proprietăți morfologice ale filmelor obținute	47
III.4.1.1.3. Proprietăți structurale ale filmelor obținute	53
III.4.1.1.4. Proprietăți optice ale filmelor obținute ..	56

III.4.1.1.5	Comportamentul termic	63
III.4.1.1.6.	Concluzii parțiale	64
III.4.1.2.	Influența substratului	64
III.4.1.2.1.	Considerații generale	64
III.4.1.2.2.	Proprietăți morfologice ale filmelor obținute	66
III.4.1.2.3.	Proprietăți structurale ale filmelor obținute	72
III.4.1.2.4.	Proprietăți optice ale filmelor obținute ..	74
III.4.1.2.5.	Concluzii parțiale	79
III.4.2.	Pulberi nanostructurate pe bază de TiO_2 dopat cu V	80
III.4.2.1.	Pulberi obținute prin metoda sol-gel	80
III.4.2.1.1.	Considerații generale	80
III.4.2.1.2.	Proprietăți structurale ale gelurilor și pulberilor obținute	81
III.4.2.1.3.	Proprietăți morfologice ale pulberilor obținute	83
III.4.2.1.4.	Concluzii parțiale	86
III.4.2.2.	Pulberi obținute prin metoda sol-gel în câmp de microunde	87
III.4.2.2.1.	Considerații generale	87
III.4.2.2.2.	Comportamentul termic	88
III.4.2.2.3.	Proprietăți structurale ale pulberilor obținute	96
III.4.2.2.4.	Concluzii parțiale	97
III.4.2.3.	Aplicații ale pulberilor de TiO_2 dopat cu V	98
III.4.2.3.1.	Studii catalitice ale pulberilor obținute prin metoda sol-gel	98
III.4.2.3.2.	Studii catalitice ale pulberilor obținute prin metoda sol-gel în câmp de microunde	101
III.4.2.3.3.	Concluzii parțiale	102
CONCLUZII		103
BIBLIOGRAFIE		106
ANEXE		122

Cuvinte cheie: TiO_2 , TiO_2 dopat cu V, filme, pulberi, metoda sol-gel, metoda sol-gel în câmp de microunde

1. Introducere

Nanomaterialele desemnează acele materiale care au cel puțin o dimensiune de ordin nanometric (1 – 100 nm) [1, 2]. Conform lui Siegel [3], nanomaterialele pot fi împărțite în zerodimensionale (sau nanoparticule), unidimensionale (se pot prezenta sub formă de nanofire, nanofibre, nanocabluri și nanotuburi), bidimensionale (reprezentate de filme) și tridimensionale.

Domeniul materialelor nanostructurate anorganice s-a bucurat de un interes crescând, lucru datorat faptului că nanomaterialele prezintă proprietăți electrice, optice, mecanice și magnetice net superioare omologilor lor vrac (*bulk*) [2]. Acest fapt poate fi explicat prin aceea că nanomaterialele au dimensiuni mici, suprafață specifică mare, raport suprafață-volum mare și capacitatea de a forma suprafețe reactive foarte rezistente și cu durată mare de viață [4].

Din categoria materialelor nanostructurate, oxizii metalici, în special materialele semiconductoare oxidice cu bandă interzisă largă, datorită proprietăților lor electrice și optice variate, au beneficiat de-a lungul timpului de un interes deosebit. Acestea pot fi transparente în vizibil și infraroșu și pot fi atât izolatoare cât și semiconductoare. Dintre oxizii metalici cu bandă largă, o aplicabilitate deosebită o are dioxidul de titan care.

Folosirea sa intensă, în special în procese fotocatalitice, se datorează unor proprietăți specifice, cum ar fi: rezistență mare la coroziune, valori mari ale benzii interzise pentru modificările sale polimorfe (3 eV-rutil și 3,2 eV-anatas), durată mare de viață a electronilor excitați, etc. Principalul dezavantaj al folosirii sale în aceste procese îl reprezintă utilizarea unui procent mic din energia solară (doar 7%) [5]. Incercările actuale sunt direcționate spre obținerea unor catalizatori pe bază de dioxid de titan cu reactivitate mare în lumină vizibilă ($\lambda > 400$ nm) [6, 7]; o metodă de a obține acest lucru o reprezintă doparea dioxidului de titan cu elemente nemetalice sau metalice.

Printre metalele folosite pentru a îmbunătăți activitatea fotocatalitică a TiO_2 în vizibil se numără și vanadiul, studiile realizate până în prezent arătând că se produce o îmbunătățire destul de mare prin dopare cu acest metal. O explicație posibilă ar fi aceea că, prin iradiere cu lumină vizibilă, centrii de vanadiu excitați donează electroni în banda de conducție a TiO_2 , lucru care permite oxidarea moleculelor adsorbite la suprafață. Vanadiul pare a fi deci un candidat destul de interesant pentru a obține dioxid de titan dopat care să prezinte proprietăți valoroase [5].

Dioxidul de titan poate fi preparat sub forma a diferite morfologii (nanoparticule, nanofire, nanotuburi, structuri mezoporoase) [8], pentru obținerea sa fiind disponibilă o gamă largă de metode de sinteză, atât în fază lichidă: metoda hidrotermală/solvotermală, metoda sonochimică, sinteza electrochimică, metoda sol-gel, sinteza în câmp de microunde [9], cât și din fază de vapori: pulverizarea, depunerea atomică a straturilor, depunerea pulsată cu laser, depunerea chimică din fază de vapori, depunerea fizică din fază de vapori, spray piroliza [10].

Dintre metodele de sinteză disponibile pentru obținerea TiO_2 , tehnica sol-gel este o metodă eficientă și versatilă care poate fi întrebuințată atât pentru obținerea filmelor, cât și a

pulberilor. Diversi oxizi metalici au fost obținuți prin această metodă, ca: ZrO_2 , ZnO , WO_3 , Al_2O_3 , Nb_2O_5 , TiO_2 , oxizi ai pământurilor rare, etc. [11].

Urmând ruta alcoxidică, sintezele se realizează utilizând alcoxiți ca precursori ai Ti, un alcool ca solvent, apa ca reactiv în reacția de hidroliză și acizi anorganici, ca și catalizatori. În cursul reacției sol-gel, se formează structuri tridimensionale reticulate dense, care se transformă în geluri, iar acestea, printr-un tratament termic adecvat conduc la nanostructuri (filme, pulberi) amorfe sau cristaline.

În ceea ce privește filmele de TiO_2 , acestea se obțin prin depunerea solurilor viscoase pe diverse substraturi, prin tehnici de aplicare a unei pelicule (centrifugare, imersie, pulverizare) [12].

Beneficiile procesului sol-gel sunt numeroase și printre ele se numără: obținerea nanomaterialelor cu puritate mare, temperatură de procesare relativ scăzută, posibilitatea controlului stoichiometriei, obținerea materialelor cu forme diferite și/sau cu structură predeterminată [13, 14].

Deoarece metoda convențională sol-gel prezintă încă o serie de dezavantaje, cum ar fi durată mare de sinteză, temperatura ridicată de calcinare, ceea ce conduce la agregarea particulelor și scăderea performanțelor catalitice, se încearcă în continuare îmbunătățirea ei, de exemplu prin combinare cu acțiunea microundelor [15, 16]. Prin iradiere cu microunde se asigură condițiile obținerii de nanoparticule monodisperse prin încălzirea directă și rapidă a probei, ceea ce conduce la descompunere instantanee a precursorilor și obținerea unei soluții suprasaturate, iar energia este transferată direct reactanților, permițând astfel creșterea uniformă a nanocristalelor [8, 17].

Încălzirea cu ajutorul microundelor se face rapid și uniform ca urmare a cuplării directe a moleculelor din soluție prin polarizare sau conducție. Polarizarea este procesul de formare a dipolilor, iar moleculele polare se aliniază cu un câmp electric oscilant, în timp ce conducția este procesul în care purtătorii de sarcină liberi și ionii se deplasează ca răspuns la un câmp electric generat. Coliziunile rezultate din rotația dipolilor în timpul polarizării și ale purtătorilor de sarcină în timpul conducției, dau energie atomilor și moleculelor din soluție sub formă de căldură [18].

Până în prezent, acțiunea benefică a microundelor în cadrul sintezei sol-gel, a fost folosită cu precădere în procese de uscare și tratament termic, dar nu și pentru realizarea propriu-zisă a sintezei. Așadar, rezultatele prezentate în această teză prezintă caracter de originalitate, prin faptul că microundele au fost folosite pentru iradierea soluțiilor sol-gel.

Obiectivul principal al tezei l-a constituit *obținerea, prin metoda sol-gel și metoda sol-gel în câmp de microunde, a nanofilmelor și nanopulberilor pe bază de dioxid de titan pur și dopat cu vanadiu, cu posibile aplicații în domeniul energiei și al catalizei. De asemenea, s-a urmărit efectul iradierii cu microunde asupra proprietăților produșilor finali obținuți, precum și corelarea dintre compoziție, structură și proprietățile materialelor oxidice obținute.*

Astfel, **prima direcție de cercetare** a fost reprezentată de *obținerea și caracterizarea filmelor de dioxid de titan dopat cu vanadiu cu posibile aplicații în domeniul oxizilor conductori transparenți*, direcție mai puțin abordată până în prezent. *În vederea obținerii soluțiilor destinate depunerii filmelor s-a utilizat atât metoda sol-gel cât și metoda sol-gel în câmp de microunde, iar caracterizarea filmelor a fost efectuată din punct de vedere morfologic, structural și optic.*

A doua direcție de cercetare a fost reprezentată de *studierea nanopulberilor pe bază de dioxid de titan dopat cu vanadiu obținute în urma tratării termice a gelurilor rezultate prin folosirea metodei sol-gel convențională și a metodei sol-gel asistată de microunde. Pulberile obținute au fost caracterizate din punct de vedere termic, structural și morfologic, fiind testate în reacții fotocatalitice și de splitare a apei.*

A treia direcție de cercetare a constat în *stabilirea influenței microundelor asupra procesului sol-gel și deci, asupra proprietăților nanofilmelor și a nanopulberilor obținute. Iradierea soluțiilor cu microunde a condus la apariția unor specii moleculare diferite și s-a reflectat atât în comportamentul termic diferit al gelurilor, cât și în proprietățile optice ale filmelor, respectiv în proprietățile fotocatalitice ale pulberilor.*

Teza de față este structurată în 3 Capitole care urmăresc îndeplinirea obiectivelor propuse.

Capitolul 1 cuprinde informații generale referitoare la nanomateriale, în special despre oxizii metalici nanostructurați, cu accent pe importanța nanomaterialelor semiconductoare oxidice cu bandă interzisă largă, precum TiO_2 . De asemenea, au fost identificate metodele prin care se pot îmbunătăți proprietățile TiO_2 , una dintre aceste căi, respectiv doparea cu vanadiu, fiind abordată în cadrul prezentei teze.

Capitolul 2 este împărțit în două subcapitole. În primul subcapitol sunt descrise principalele metode de sinteză a nanomaterialelor oxidice, inclusiv a TiO_2 , cu accent pe metodele folosite pentru obținerea nanofilmelor și a nanopulberilor din prezenta teză. Al doilea subcapitol este alocat prezentării metodelor de caracterizare a nanomaterialelor oxidice din punct de vedere structural, morfologic, optic și catalitic.

Capitolul 3 conține cele mai importante rezultate obținute în cadrul prezentei teze și este împărțit în două subcapitole, corespunzător celor două tipuri de nanomateriale structurate obținute: filme și pulberi.

2. Rezultate experimentale

Filme nanostructurate pe bază de TiO_2 dopat cu vanadiu

Influența metodei de preparare asupra proprietăților filmelor [19]

În cadrul tezei s-au obținut filme pe bază de TiO_2 pur și TiO_2 dopat cu vanadiu prin metoda clasică sol-gel și metoda sol-gel asistată de microunde. Pentru a investiga influența dopantului asupra proprietăților filmelor de TiO_2 dopat, s-au selectat două rapoarte molare diferite, pe baza datelor de literatură [20, 21], respectiv $\text{TiO}_2:\text{V}_2\text{O}_5 = 99,95:0,05$ și $\text{TiO}_2:\text{V}_2\text{O}_5 = 98:2$, rapoarte care corespund unui procent atomic de 0,03 % V, respectiv 1,12 % V. Obținerea filmelor multistrat a fost realizată prin imersia substraturilor în soluțiile preparate, imersia făcându-se cu viteză controlată de coborâre, respectiv de retragere de 5 cm/min.

Filmele obținute prin cele două metode folosite au prezentat o suprafață omogenă, continuă și bună aderență la substrat. Iradierea soluțiilor sol-gel cu microunde a condus la filme cu o morfologie îmbunătățită comparativ cu cea a filmelor obținute prin metoda clasică sol-gel: aspect mai dens și mai omogen (Fig. 1), rugozitate mai mică (Fig. 2) și grosime mai mare (Tabel 1).

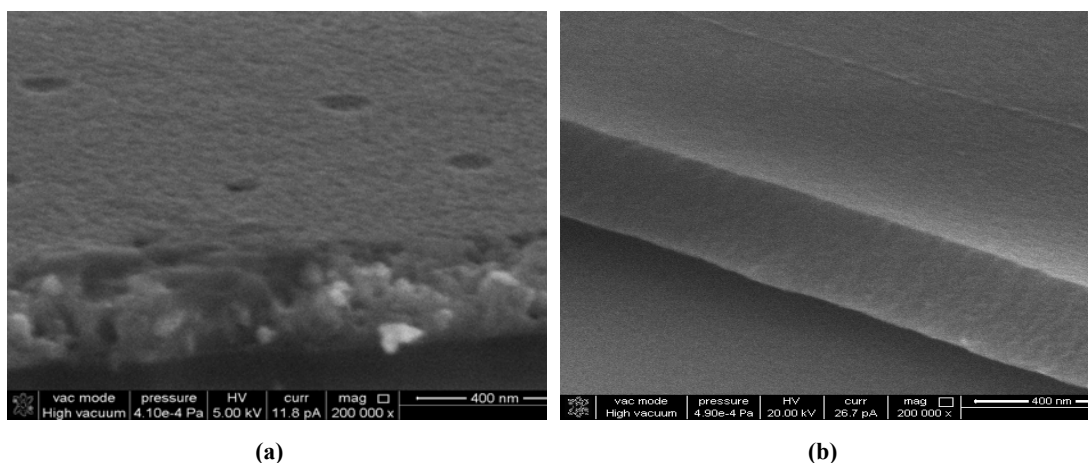


Fig. 1. Micrografii SEM (în secțiune) ale filmelor multistrat (5 straturi) de TiO_2 dopat cu 0,05% V_2O_5 obținute prin metoda sol-gel (a) și metoda sol-gel în câmp de microunde (b)

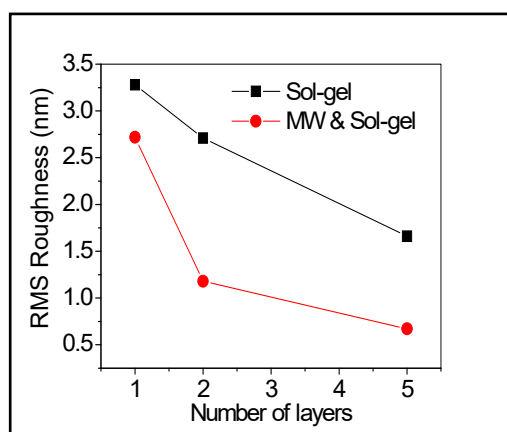


Fig. 2. Variația rugozității filmelor de TiO_2 -2% V_2O_5 , funcție de numărul de straturi depuse

Tabel 1. Valori ale grosimii filmelor obținute prin spectroelipsometrie (SE)

Probă	d_{SE} (nm)
TO5	188
(TO5) _{MW}	202
(TVO5-0,05%)	223
(TVO5-0,05%) _{MW}	228
(TVO5-2%)	175
(TVO5-2%) _{MW}	240

Efectul sinergic al metodei sol-gel în câmp de microunde, combinată cu prezența unui conținut de 0,05% V_2O_5 în filmele de TiO_2 a condus la proprietăți optice îmbunătățite pentru filmele obținute: indici de refracție mai mari (Fig. 3), energia benzii interzise mai mică (Fig. 4) și o transmisie optică mai bună (Fig. 5).

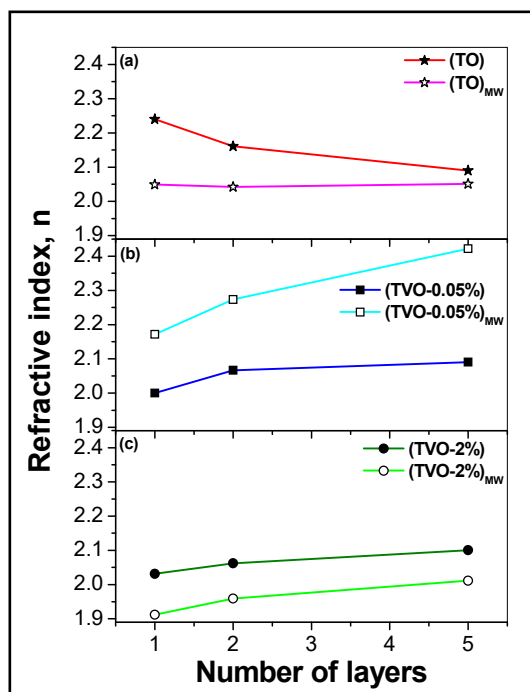


Fig.3. Variația indicelui de refracție pentru filmele obținute, funcție de numărul de straturi depuse

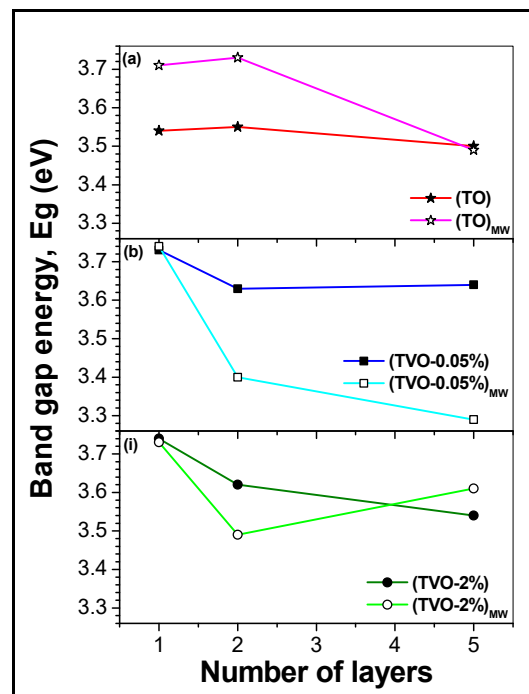


Fig.4. Variația energiei benzii interzise pentru filmele obținute, funcție de numărul de straturi depuse

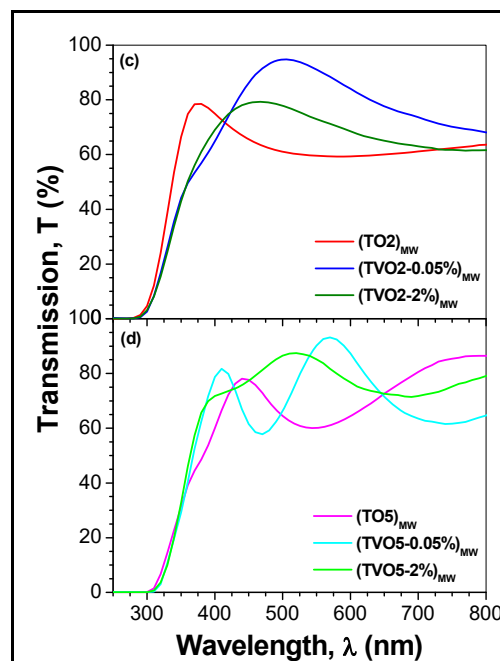
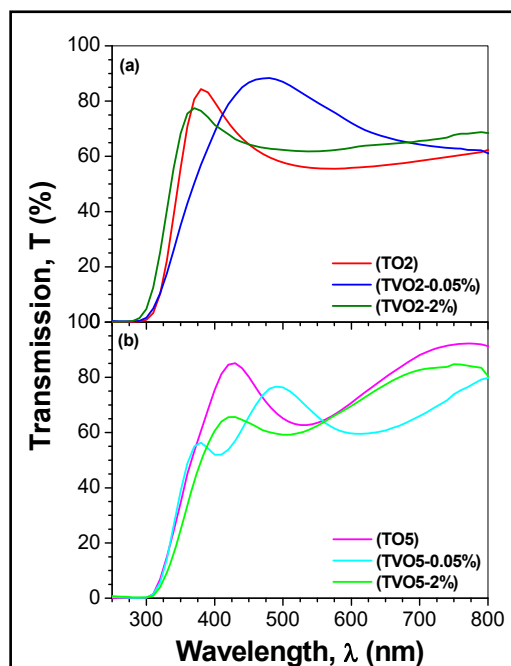


Fig. 5. Transmisia optică a filmelor obținute prin metoda sol-gel (a-b) și (c-d) metoda sol-gel asistată de microunde (a-b), funcție de numărul de straturi și conținutul de V

Influența substratului asupra proprietăților filmelor [22]

Influența naturii substratului asupra proprietăților filmelor obținute a fost investigată prin folosirea mai multor tipuri de substrat, și anume: sticlă de microscop, sticlă de microscop acoperită cu un strat de SiO_2 (sticlă/ SiO_2) și siliciu monocristal (Si/SiO_2), pe care au fost depuse prin imersie soluții de TiO_2 pur, respectiv TiO_2 dopat cu 0,05% V_2O_5 , obținute prin metoda clasică sol-gel și prin metoda sol-gel în câmp de microunde. Procentul de dopant a fost selectat pe baza rezultatelor obținute anterior [19] care au condus la concluzia că filmele cu cele mai bune proprietăți morfologice și optice s-au obținut prin folosirea unui procent de 0,05% V_2O_5 , combinat cu utilizarea metodei sol-gel asistată de microunde.

Prin metoda de depunere folosită, s-au obținut filme de TiO_2 nedopat și dopat cu V cu grosime similară, porozitate intrinsecă, suprafețe cu rugozitate scăzută (sub 2 nm) (Fig. 6); rugozitatea și grosimea filmelor a fost puțin influențată de natura substratului.

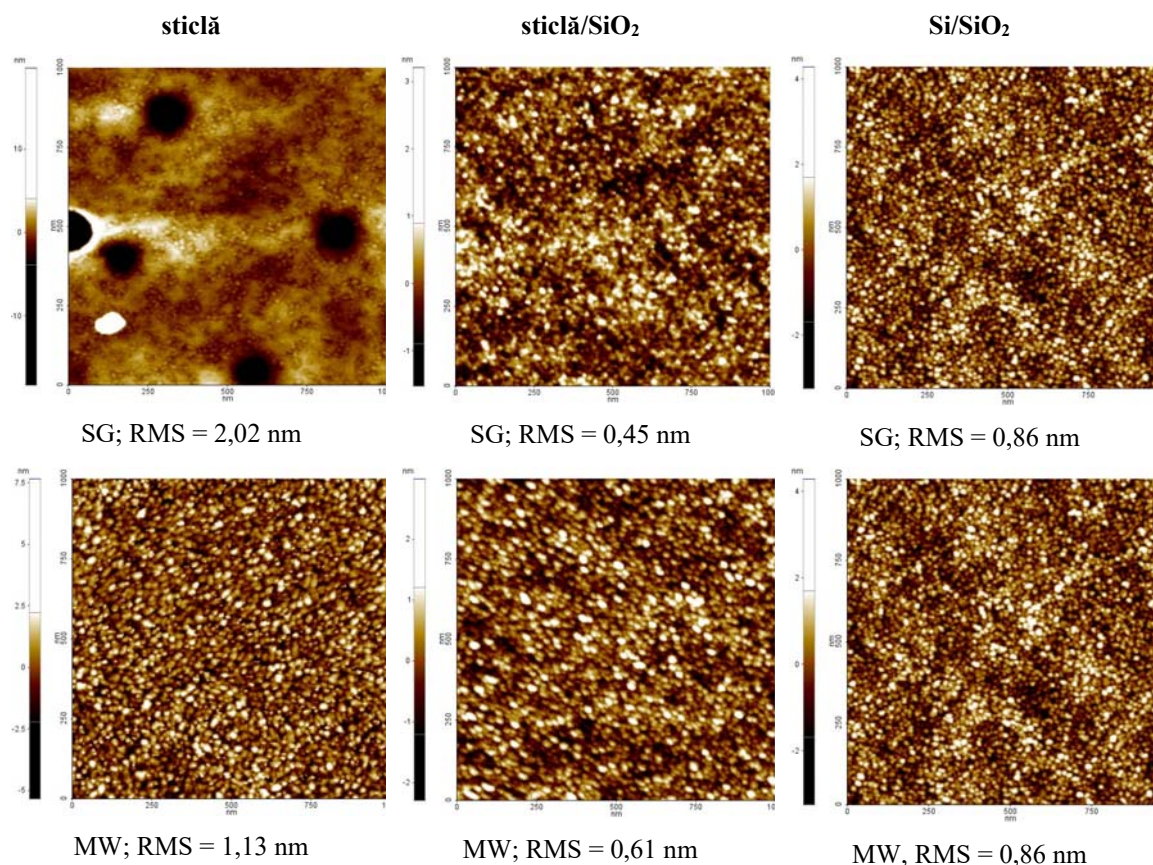


Fig. 6. Morfologia AFM a filmelor de TiO_2 dopat cu 0,05% V_2O_5 (5TVO) obținute (SG-metoda sol-gel, SG+MW-metoda sol-gel în câmp de microunde)

Prin difracție de raze X (Fig. 7 și 8), pentru toate filmele obținute, indiferent de natura substratului folosit, s-a pus în evidență prezența fazei cristaline anatas. Influența diferitelor substraturi folosite pentru depunerea filmelor, s-a observat în gradul diferit de cristalizare, fiind bine cunoscut faptul că substraturile cristaline induc cristalizarea filmelor depuse.

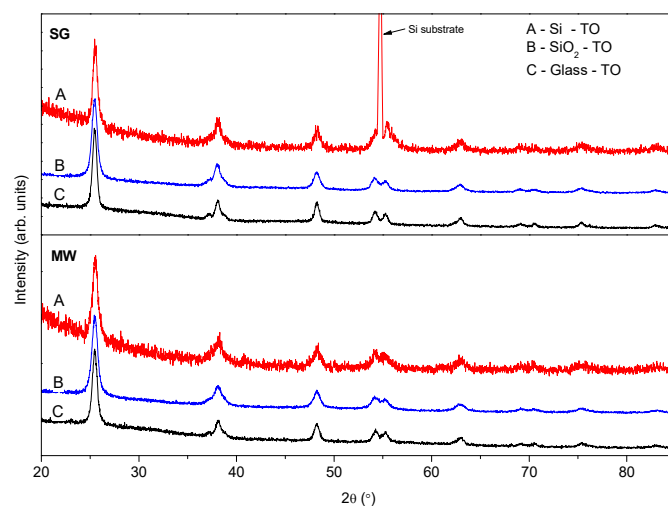


Fig. 7. Difractogramele de raze X ale filmelor de TiO₂ pur: A-Si/SiO₂ (roșu), B-sticlă/SiO₂ (albastru) și C-sticlă (negru)

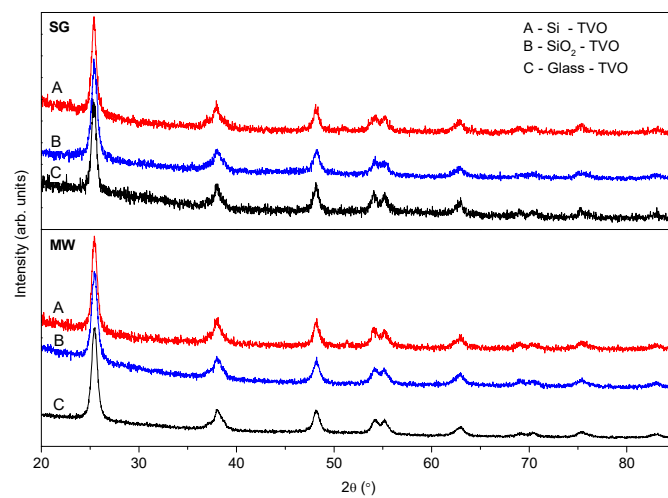


Fig. 8. Difractogramele de raze X ale filmelor de TiO₂-0,05%V: A-Si/SiO₂ (roșu), B-sticlă/SiO₂ (albastru) și C-sticlă (negru)

Influența substratului asupra indicilor de refracție este mai clară în cazul filmelor de TiO₂ dopat cu V obținute prin metoda sol-gel asistată de microunde, valorile indicilor de refracție ai acestor filme fiind mai mari în cazul substraturilor de sticlă și sticlă acoperită cu SiO₂ (Fig. 9).

Această comportare este inversă celei manifestate de filmele pe bază de TiO_2 nedopat

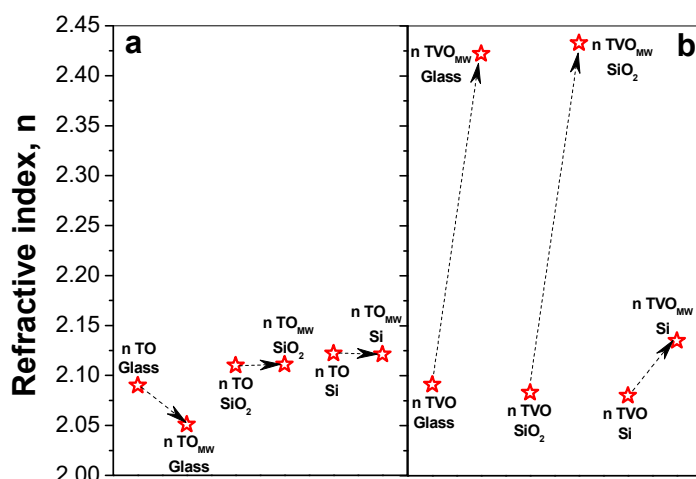


Fig. 9. Indicii de refracție ai filmelor de TiO_2 (a) și TiO_2 -V (b), determinați la $\lambda = 630 \text{ nm}$

S-au stabilit următoarele concluzii parțiale:

- Filmele obținute prin metoda sol-gel în câmp de microunde au prezentat proprietăți îmbunătățite comparativ cu filmele obținute prin metoda sol-gel clasică, respectiv: (1) o structură compactă și continuă cu rugozitate foarte scăzută, (2) filme cu grosime mai mare, (3) indici de refracție mai mari și transmisie mai bună.
- Cele mai bune proprietăți optice (transmisie de peste 90%, indice de refracție mare, energia benzii interzise mică) au fost obținute pentru filmele de TiO_2 dopat cu 0,05% V_2O_5 , în prezența microundelor, caracteristicile optice îmbunătățite recomandând aceste filme pentru aplicații în domeniul oxizilor conductori transparenți.
- Interacțiunea dintre film și substrat este importantă doar pentru depunerea primului strat. Influența substratului nu se mai face remarcată în cazul filmelor multistrat (5 straturi), acestea având proprietăți similare: grosime, porozitate, rugozitate, fază cristalină.
- Influența substratului este vizibilă în variația indicelui de refracție al filmelor de TiO_2 dopat cu V depuse prin metoda sol-gel asistată de microunde.

Pulberi nanostructurate pe bază de TiO_2 dopat cu vanadiu

Pulberi obținute prin metoda sol-gel [23]

În cadrul prezentei tezei s-au studiat, de asemenea, pulberi pe bază de TiO_2 dopat cu vanadiu, obținute prin gelifierea soluțiilor utilizate la depunerea filmelor. Pentru a investiga influența dopantului asupra proprietăților catalitice ale pulberilor obținute, s-au utilizat cantități diferite de vanadiu și anume: 0,03 % V, respectiv 1,12 % V.

În vederea obținerii pulberilor, gelurile au fost uscate la 100 °C, timp de 16 ore, apoi au fost tratate termic în vederea eliminării apei și a reziduurilor organice, la 300 °C, respectiv la 450 °C, timp de 1 oră, cu o viteză de creștere a temperaturii de 1 °C/minut. Temperatura la care s-a făcut tratamentul termic s-a stabilit pe baza rezultatelor analizei termogravimetrice, respectiv a analizei termodiferențiale.

Pulberile au fost caracterizate din punct de vedere structural, morfologic, precum și al proprietăților de adsorbție.

S-a constatat că, concentrația diferită de vanadiu folosită pentru doparea TiO_2 (0,05% sau 2% V_2O_5) nu a influențat în mare măsură proprietățile structurale și morfologice ale probelor (Fig. 10).

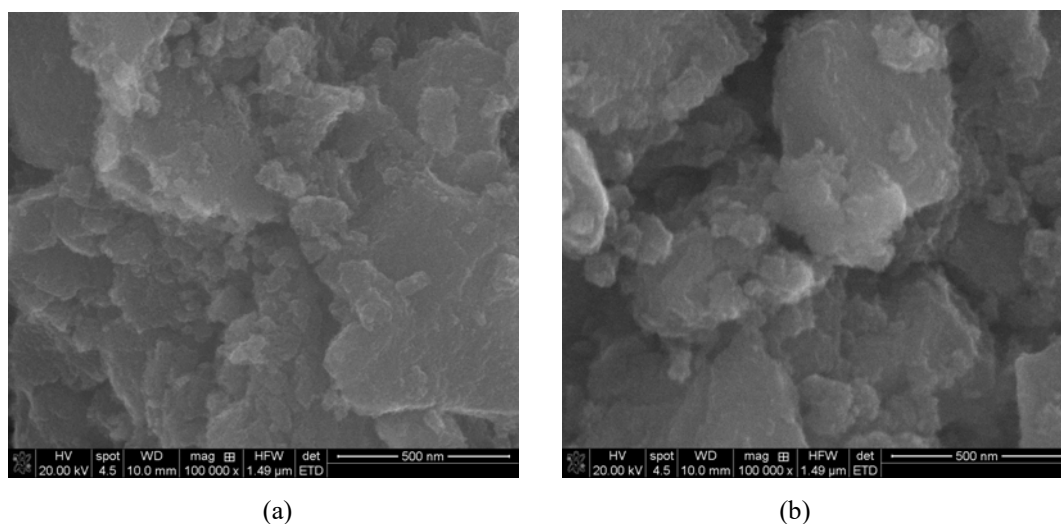


Fig. 10. Imagini SEM pentru pulberile sol-gel obținute: TiO_2 -0,05% V_2O_5 (a) și TiO_2 -2% V_2O_5 (b)

În cazul pulberii de TiO_2 dopat cu cantitate mai mare de vanadiu (1,12 %V), folosind dispersia energiei de raze X, s-a reușit punerea în evidență a prezenței dopantului (1,10 %V), (Fig. 11).

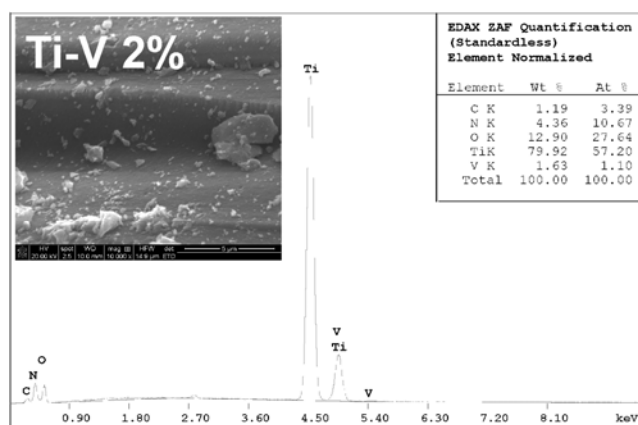


Fig. 11. Spectrul EDX pentru proba TiO_2 -2% V_2O_5

În ceea ce privește parametrii texturali, (aria suprafeței specifice (S_{BET}) și volumul total al porilor (V_{total})), se observă că aceștia au crescut o dată cu creșterea procentului de vanadiu, în timp ce diametrul mediu al porilor (D)), a scăzut (Tabel 2).

Tabel 2. Aria suprafeței specifice (S_{BET}), volumul total al porilor (V_{total}) și dimensiunea porilor (D) probelor de TiO_2 dopat cu V, obținute prin metoda sol-gel

Probă	S_{BET} (m^2/g)	V_{total} (cm^3/g)	D (nm)
TiO_2 -0,05% V_2O_5	150,1	0,11	3,1
TiO_2 -2% V_2O_5	242,7	0,13	2,5

Pulberi obținute prin metoda sol-gel în câmp de microunde [24]

Cercetarea din cadrul prezentei teze cuprinde, de asemenea, rezultatele obținute privind influența microundelor asupra comportamentului termic al gelurilor de TiO_2 și TiO_2 dopat cu vanadiu, în comparație cu metoda sol-gel clasică.

Stabilitatea termică a gelurilor rezultate, în prezența și în absența câmpului de microunde, a fost investigată atât prin analiză termogravimetrică și termodiferențială (TG/DTG/DTA), cât și prin analiză termogravimetrică și termodiferențială cuplată cu analiza gazelor degajate (TG/DTA/EGA).

Pentru probele de TiO_2 nedopat, din curbele TGA/DTA/DTG se poate observa că descompunerea termică a gelurilor nu a fost influențată în mod esențial de metoda de preparare (Fig. 12).

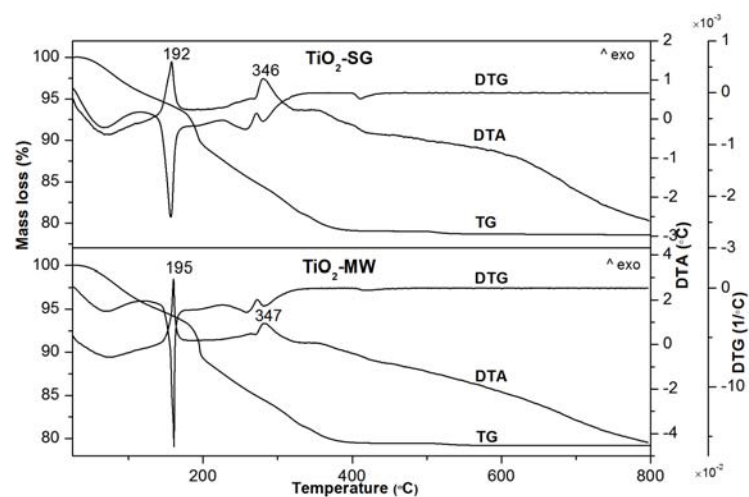
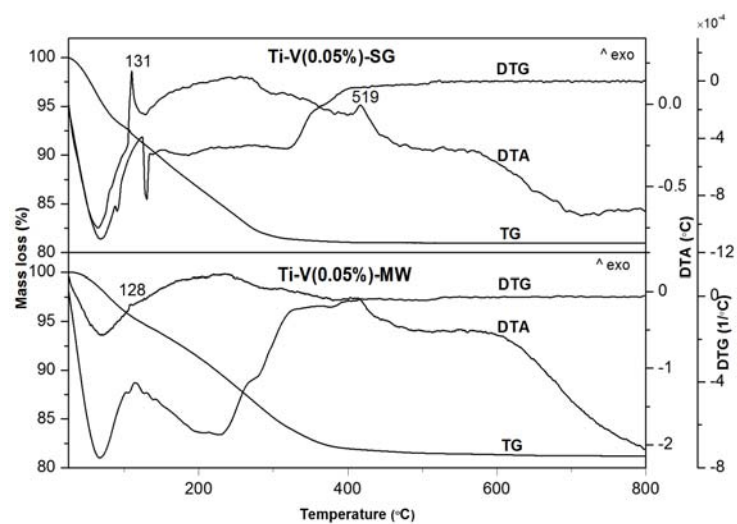
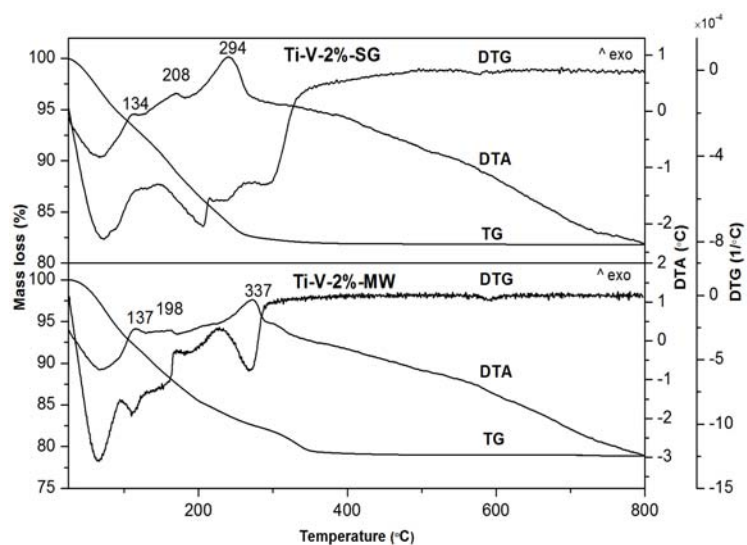


Fig. 12. Curbele DTA/TGA/DTG ale gelurilor de TiO_2 nedopat obținute (SG - metoda sol-gel, MW - metoda sol-gel în câmp de microunde)



(a)

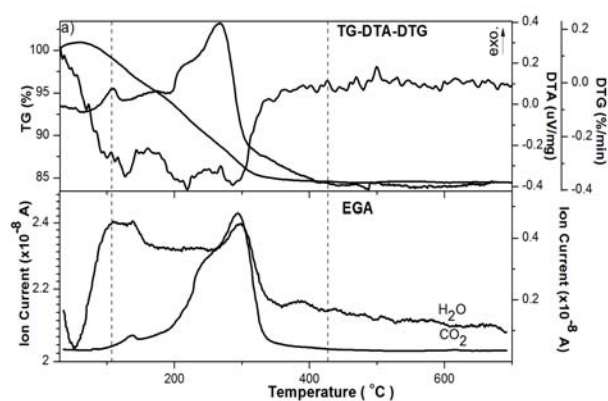


(b)

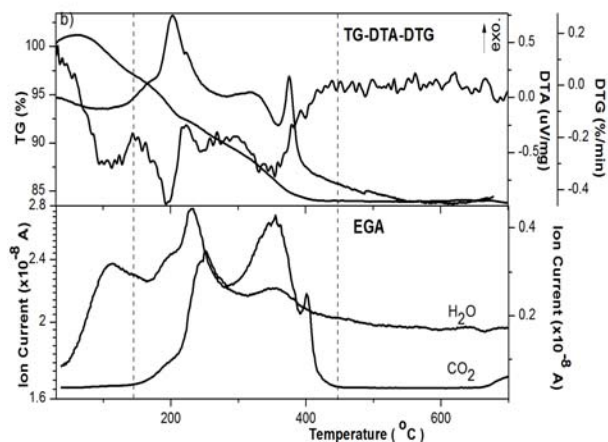
Fig. 13. Curbele DTA/TGA/DTG ale gelurilor dopate obținute: Ti-V 0,05% (a) și Ti-V 2% (b)

În cazul probelor $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$, s-a pus în evidență atât influența dopantului, cât și a metodei de preparare, asupra descompunerii termice a gelurilor (Fig. 13). Diferențele observate în comportamentul probelor ar putea fi corelate cu diferitele specii moleculare prezente în gelurile obținute prin folosirea metodelor diferite de preparare (metoda sol-gel și metoda sol-gel asistată de microunde), precum și a cantității diferite de dopant.

Măsurătorile TG/DTA/EGA au confirmat comportamentul termic diferit al gelurilor de TiO_2 dopat cu V obținute prin metoda sol-gel în câmp de microunde. Gazele degajate au fost aceleași (H_2O și CO_2), atât în cazul gelurilor sol-gel, cât și în cazul gelurilor obținute prin iradierea soluțiilor sol-gel cu microunde, dar degajarea lor s-a realizat la temperaturi și în cantități diferite (Fig. 14).



(a)



(b)

Fig. 14. Curbele TG/DTG/DTA/EGA ale probelor de TiO_2 dopat cu 2% V_2O_5 obținute prin metoda sol-gel (a) și metoda sol-gel asistată de microunde (b)

Studii catalitice ale pulberilor de TiO_2 dopat cu V obținute [23]

Testele fotocatalitice au fost efectuate în prezența luminii solare obținută cu ajutorul unui simulator. Datele din literatură au raportat că doparea TiO_2 cu vanadiu are un efect benefic asupra activității sale fotocatalitice [25], scăderea energiei benzii interzise a TiO_2 prin dopare cu

vanadiu fiind considerat a fi principalul motiv pentru îmbunătățirea acestei activități.

Pulberile de TiO_2 dopat cu vanadiu obținute prin metoda sol-gel clasică, respectiv prin metoda sol-gel în câmp de microunde, au fost testate în reacții de disociere a apei și de oxidare a metanolului. Vitezele de reacție, exprimate ca $\mu\text{mol H}_2$ sau CO_2/g de catalizator au fost calculate în domeniul liniar al zonelor de activitate, după stabilirea stării de echilibru.

În cazul catalizatorilor obținuți prin metoda sol-gel, proba cu conținut mai mare de vanadiu ($\text{TiO}_2\text{-}2\% \text{ V}_2\text{O}_5$) a fost mai activă în producerea H_2 ($1,3 \mu\text{mol H}_2/\text{oră}$, comparativ cu $0,5 \mu\text{mol H}_2/\text{oră}$ pentru proba $\text{TiO}_2\text{-}0,05\% \text{ V}_2\text{O}_5$), în timp ce viteza de formare a CO_2 în domeniul liniar a fost relativ apropiată pentru cei doi catalizatori investigați ($3,6 \mu\text{mol CO}_2/\text{oră}$ pentru $\text{TiO}_2\text{-}0,05\% \text{ V}_2\text{O}_5$ și $4,3 \mu\text{mol CO}_2/\text{oră}$ peste $\text{TiO}_2\text{-}2\% \text{ V}_2\text{O}_5$) (Fig. 15).

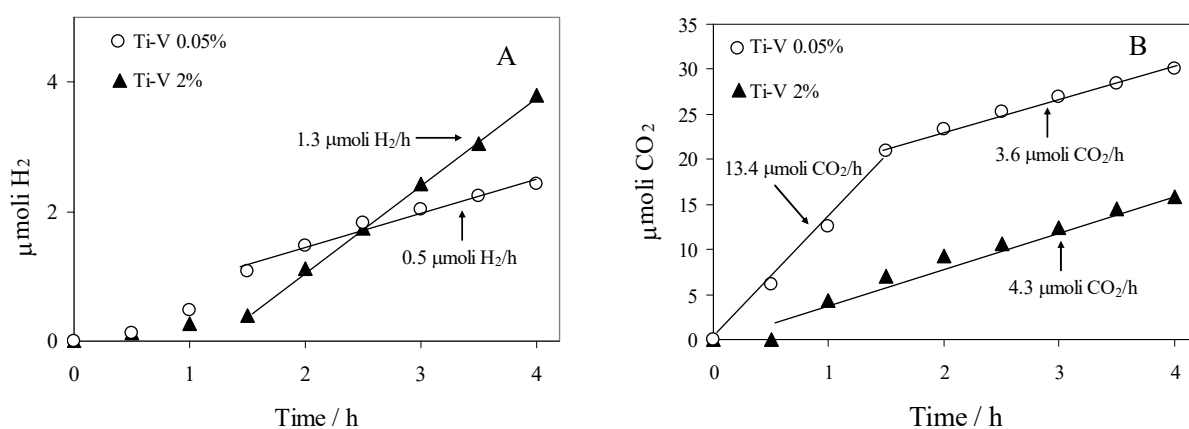


Fig. 15. Evoluția în timp a formării H_2 (A) și CO_2 (B) pentru pulberile de $\text{TiO}_2\text{-}0,05\% \text{ V}_2\text{O}_5$ și $\text{TiO}_2\text{-}2\% \text{ V}_2\text{O}_5$, obținute prin metoda sol-gel

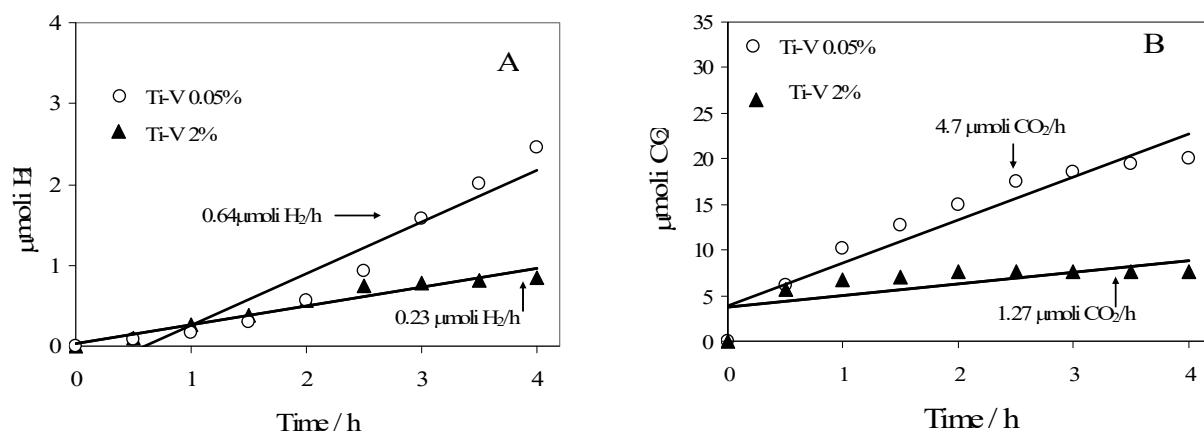


Fig. 16. Evoluția în timp a formării H_2 (A) și CO_2 (B) pentru pulberile de $\text{TiO}_2\text{-}0,05\% \text{ V}_2\text{O}_5$ și $\text{TiO}_2\text{-}2\% \text{ V}_2\text{O}_5$, obținute prin metoda sol-gel în câmp de microunde

În cazul probelor de TiO_2 dopat cu vanadiu, obținute prin iradierea soluțiilor cu microunde, catalizatorul cu procent mai mic de dopant s-a dovedit a fi mai activ atât în ceea ce privește generarea de H_2 ($0,64 \mu\text{mol H}_2/\text{h}$, comparativ cu $0,23 \mu\text{mol H}_2/\text{h}$ pentru catalizatorul

TiO₂-2%V₂O₅), cât și în mineralizarea metanolului (4,7 μmol CO₂/h, comparativ cu 1,27 μmol CO₂/h pentru catalizatorul TiO₂-2%V₂O₅) (Fig. 16).

De remarcat este faptul că, raportat la catalizatorul TiO₂-0,05% V₂O₅ obținut prin metoda sol-gel (în cazul căruia s-au obținut 0,5 μmol H₂/h, respectiv 3,6 μmol CO₂/h), catalizatorul similar sintetizat în câmp de microunde, este mai activ din punct de vedere fotocatalitic (0,64 μmol H₂/h, respectiv 4,7 μmol CO₂/h), în aceleași condiții de reacție.

S-au stabilit următoarele concluzii parțiale:

- Descompunere termică mai complexă a gelurilor obținute prin metoda sol-gel asistată de microunde poate fi atribuită prezenței unor specii diferite și a unui număr mai mare de specii moleculare în gel. Prezența speciilor moleculare diferite în soluții în momentul gelifierii acestora poate influența proprietățile pulberilor rezultate.
- Nu au fost observate diferențe semnificative ale proprietăților structurale și morfologice în cazul pulberilor sol-gel dopate cu cantități diferite de vanadiu (0,03%, respectiv 1,12%), în schimb proba TiO₂-2%V₂O₅ a avut aria suprafeței specifice cu aproape 100 m²/g mai mare comparativ cu proba TiO₂-0,05%V₂O₅, ceea ce este de așteptat să influențeze activitatea fotocatalitică a probelor.
- Rezultatele comparative ale testelor fotocatalitice în condiții de iradiere solară ale celor două probe dopate obținute prin metoda sol-gel, au arătat că proba TiO₂-2% V₂O₅ este un catalizator mai bun pentru disocierea apei, în timp ce catalizatorul TiO₂-0,05% V₂O₅ este mai activ în oxidarea metanolului.
- În ceea ce privește activitatea fotocatalitică a probelor dopate obținute prin iradierea soluțiilor cu microunde, s-a constatat că, proba TiO₂-0,05% V₂O₅ prezintă proprietăți fotocatalitice îmbunătățite față de proba obținută prin metoda sol-gel, pentru ambele teste realizate.

3. Concluzii

- Prin utilizarea metodei sol-gel și a metodei sol-gel în câmp de microunde, au fost obținute filme și pulberi de TiO₂ nedopat și dopat cu vanadiu, în procente diferite, respectiv 0,05% V₂O₅ (0,03 at.% V) și 2% V₂O₅ (1,12 at.% V).
- Filmele multistrat obținute (cu 2, respectiv 5 straturi) au fost caracterizate din punct de vedere structural, morfologic, al proprietăților optice, iar pulberile au fost investigate din punct de vedere al proprietăților structurale, morfologice, al comportamentului termic și al proprietăților catalitice.
- Iradierea soluțiilor sol-gel cu microunde a condus la comportări diferite ale produșilor de reacție obținuți, diferențe care s-au observat încă din stadiul de soluție. Astfel, soluțiile obținute prin metoda sol-gel asistată de microunde au prezentat o stabilitate crescută față de

cea a soluțiilor obținute prin metoda sol-gel, timpul de gelifiere fiind mai mare (aproape dublu), în funcție și de conținutul de dopant. O stabilitate crescută a soluției este foarte importantă atunci când se dorește obținerea filmelor multistrat.

- De asemenea, filmele obținute prin iradierea soluțiilor cu microunde, au prezentat caracteristici îmbunătățite față de cele obținute prin metoda clasică sol-gel. Cele mai bune proprietăți optice (transmisie optică de peste 90%, indice de refracție mare, energia benzii interzise mică) au fost obținute pentru filmele de TiO_2 dopat cu 0,05% V_2O_5 , în prezența microundelor, caracteristicile optice îmbunătățite recomandând aceste filme pentru aplicații în domeniul oxizilor conductori transparenți.
- Acțiunea microundelor s-a reflectat și în comportamentul termic al gelurilor de TiO_2 dopat cu vanadiu, care a fost unul mult mai complex decât în cazul gelurilor obținute prin metoda clasică sol-gel. Descompunerea termică mai complexă poate fi atribuită numărului diferit de specii moleculare prezente în aceste geluri.
- Nu în ultimul rând, prezența speciilor moleculare diferite în soluții în momentul gelifierii acestora, poate influența proprietățile pulberilor rezultate. Investigațiile fotocatalitice preliminare realizate pentru disocierea apei și oxidarea metanolului au arătat că pulberea cu conținut mai mic de vanadiu (TiO_2 -0,05% V_2O_5), obținută prin metoda sol-gel asistată de microunde, prezintă o activitate fotocatalitică superioară comparativ cu pulberea obținută prin metoda clasică sol-gel.

4. Contribuții originale

Contribuțiile originale ale tezei, luând în considerare rezultatele obținute, se poate spune că sunt următoarele:

- Utilizarea microundelor, pentru prima dată, pentru iradierea soluțiilor sol-gel pe bază de TiO_2 dopat cu vanadiu.
- Obținerea soluțiilor cu stabilitate crescută prin iradierea acestora cu microunde, lucru deosebit de important atunci când se dorește obținerea filmelor multistrat.
- Obținerea filmelor de TiO_2 dopat cu V cu proprietăți optice superioare (indice de refracție mare, energia benzii interzise mică), ceea ce recomandă aceste filme pentru aplicații în domeniul TCO.
- Îmbunătățirea activității fotocatalitice (splitarea apei și oxidarea metanolului) a pulberilor de TiO_2 dopat cu V prin iradierea soluțiilor cu microunde.

Bibliografie selectivă:

- [1/4*]. K. Savolainen, L. Pylkkanen, H. Norppa, G. Falck, H. Lindberg, T. Tuomi, M. Vippola, H. Alenius, K. Hameri, J. Koivisto, D. Brouwer, D. Mark, D. Bard, M. Berges, E. Jankowska, M. Posniak, P. Farmer, R. Singh, F. Krombach, P. Bihari, G. Kasper, M. Seipenbusch, *Nanotechnologies, engineered nanomaterials and occupational health and safety – a review*, Safety Sci. 48, **2010**, 957 - 963
- [2/5]. D.S. Mathew, R.-S. Juang, *An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions*, Chem. Eng. J. 129, **2007**, 51 - 65
- [3/7]. R.W. Siegel, *Nanophase materials*, Encyclopedia of applied physics, Vol. 11, G.L. Trigg (ed.) Weinheim, VCH, **1994**
- [4/9]. H. Alenius et al., Cap. 3: *Nanomaterials and human health*, Handbook of Nanosafety, **2014**
- [5/16]. H.K. Shon, S. Phuntsho, Y. Okour, D.L. Cho, J.B. Kim, S. Na, J.-H. Kim, *Visible light responsive titanium dioxide (TiO₂) – a review*, JIEC 19, **2008**, 1 - 16
- [6/20]. A.L. Stepanov, *Applications of ion implantation for modification of TiO₂: a review*, Rev. Adv. Mater. Sci. 30, **2012**, 150 - 165
- [7/22]. Y.-C. Nah, I. Paramasivam, P. Schmuki, *Doped TiO₂ and TiO₂ nanotubes: Synthesis and applications*, Chem. Phys. Chem. 11, **2010**, 2698 - 2713
- [8/29]. Y. Wang, Y. He, Q. Lai, M. Fan, *Review of the progress in preparing nano TiO₂: An important environmental engineering material*, J. Environ. Sci. 26, **2014**, 2139 - 2177
- [9/19]. M.M. Byranvand, A.N. Kharat, L. Fathollahi, Z.M. Beiranvand, *A review on synthesis of nano-TiO₂ via different methods*, JNS 3, **2013**, 1 - 9
- [10/31]. L. Curkovic, D. Ljubas, S. Segota, I. Bacic, *Photocatalytic degradation of Lissamine Green B dye by using nanostructured sol-gel TiO₂ films*, J. Alloys Compd. 604, **2014**, 309 - 316
- [11/52]. S. Sakka, Cap. 11.1.2, *Sol-gel process and applications*, Handbook of Advanced Ceramics, Elsevier Inc., **2013**, 883 - 910, <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-385469-8.00048-4>
- [12/58]. C.M. Malengreux, A. Timmermans, S.L. Pirard, S.D. Lambert, J.-P. Pirard, D. Poelman, B. Heinrichs, *Optimized deposition of TiO₂ thin films produced by a non-aqueous sol-gel method and quantification of their photocatalytic activity*, Chem. Eng. J. 195-196, **2012**, 347 - 358
- [13/50]. U.G. Akpan, B.H. Hameed, *The advancements in sol-gel method of doped-TiO₂ photocatalysts - a review*, Appl. Catal. A: General 375, **2010**, 1 - 11
- [14/142]. W.-C. Lin, W.-D. Yang, S.-Y. Jheng, *Photocatalytic degradation of dyes in water using porous nanocrystalline titanium dioxide*, J. Taiwan Instit. Chem. Eng. 43, **2012**, 269 - 274
- [15/143]. X. Li, L. Wang, X. Lu, *Preparation of silver-modified TiO₂ via microwave-assisted method and its photocatalytic activity for toluene degradation*, J. Hazard. Mater. 177, **2010**, 639 - 647
- [16/144]. W. Tongon, C. Chawengkijwanich, S. Chiarakorn, *Visible light responsive Ag/TiO₂/MCM-41 nanocomposite films synthesized by a microwave assisted sol-gel technique*, Superlattices Microstruct. 69, **2014**, 108 - 121
- [17/145]. C. Sciancalepore, F. Bondioli, T. Manfredini, A. Gualtieri, *Quantitative phase analysis and microstructure characterization of magnetite nanocrystals obtained by microwave assisted non-hydrolytic sol-gel synthesis*, Mater. Charact. 100, **2015**, 88 - 97
- [18/147]. B. Reeja-Jayan, K.L. Harrison, K. Yang, C.-L. Wang, A. E. Yilmaz, A. Manthiram, *Microwave-assisted low-temperature growth of thin films in solution*, Sci. Rep. 2, **2012**, doi:10.1038/srep01003
- [19/221]. L. Predoana, **I. Stanciu**, M. Anastasescu, J. M. Calderon-Moreno, M. Stoica, S. Preda, M. Gartner, M. Zaharescu, *Structure and properties of the V-doped TiO₂ thin films obtained by sol-gel and microwave assisted sol-gel method*, J. Sol-Gel Sci. Technol. 78, **2016**, 589 - 599
- [20/134]. T.-B. Nguyen, M.-J. Hwang, K.-S. Ryu, *High adsorption capacity of V-doped TiO₂ for decolorization of methylene blue*, Appl. Surf. Sci. 258, **2012**, 7299 - 7305
- [21/249]. Y.-H. Lin, W.-C. Hung, Y.-C. Chen, H. Chu, *Photocatalytic Degradation of 1, 2-dichloroethane by V/TiO₂: the mechanism of photocatalytic reaction and byproduct*, Aerosol Air Qual. Res. 14, **2014**, 280 - 292
- [22/234]. **I. Stanciu**, L. Predoana, S. Preda, M. Anastasescu, J. M. Calderon-Moreno, M. Stoica, M. Gartner, M. Zaharescu, *Multilayer V doped TiO₂ films obtained by sol-gel and microwave (MW) assisted sol-gel syntheses, deposited on different substrates*, J. Sol-Gel Sci. Technol., în curs de publicare
- [23/256]. **I. Stanciu**, L. Predoana, C. Anastasescu, D. Culita, J. Pandele Cusu, C. Munteanu, A. Rusu, M. Zaharescu, *Structure and properties of vanadium doped TiO₂ powders prepared by sol-gel method*, Rev. Roum. Chim. 59, **2014**, 919 - 929
- [24/271]. **I. Stanciu**, L. Predoana, J. Pandele-Cusu, K. Vojisavljević, S. Preda, M. Anastasescu, B. Malič, M. Zaharescu, *Thermal stability of the TiO₂ and V-doped TiO₂ nanopowders*, J. Therm. Anal. Cal., în curs de publicare
- [25/126]. H. Khan, D. Berk, *Sol-gel synthesized vanadium doped TiO₂ photocatalyst: physicochemical properties and visible light photocatalytic studies*, J. Sol-Gel Sci. Technol. 68, **2013**, 180 - 192

Notă: * - al doilea număr corespunde referinței bibliografice din teză