

## Wpływ efektu nanoskali na własności fotokatalityczne tlenku tytanu(IV)

M. Grześkowiak <sup>a</sup>, R. Babilas <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Student Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, SKN Materiałów Magnetycznych i Kompozytowych  
email: maregrz987@student.polsl.pl

<sup>b</sup>Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Materiałów Nanokrystalicznych i Funkcjonalnych oraz Zrównoważonych Technologii Proekologicznych  
email: rafal.babilas@polsl.pl

**Streszczenie:** W artykule dokonano przeglądu literatury na temat tlenku tytanu(IV) oraz skupiono się na jego własnościach fotokatalitycznych w odniesieniu do potencjalnej poprawy tych własności w skali nanometrycznej. Ponadto opisano mechanizm reakcji fotokatalitycznej zachodzącej w materiale oraz przytoczono przykłady jego zastosowania w przemyśle.

**Abstract:** The article reviews the literature on titanium(IV) oxide and focuses on its photocatalytic properties with reference to the potential improvement of these properties at the nanometric scale. In addition, the mechanism of the photocatalytic reaction occurring in the material is described, and examples of its application in industry are given.

**Słowa kluczowe:** tlenek tytanu(IV), ditlenek tytanu, fotokataliza, własności fotokatalityczne, efekt nanoskali

### 1. WSTĘP

Tlenek tytanu(IV), inaczej ditlenek tytanu ( $\text{TiO}_2$ ) jest bezzapachowym ciałem stałym o biało-szarym zabarwieniu. To najtrwalszy i najbardziej rozpowszechniony tlenek tego metalu. Charakteryzuje się wysoką temperaturą topnienia (ok.  $1830^\circ\text{C}$ ) i temperaturą wrzenia (ok.  $2500^\circ\text{C}$ ) oraz tym, że nie roztwarza się w wodzie. W dużych ilościach jest wytwarzany od 1916 roku. W naturze występuje w trzech odmianach polimorficznych jako tetragonalne rutil i anataz oraz rombowy brukit, z których dwie ostatnie w temperaturze powyżej  $800^\circ\text{C}$  ulegają przemianom w najbardziej stabilny spośród nich rutil. Na skalę przemysłową materiał ten produkowany jest z rud tytanu lub ilmenitu ( $\text{FeTiO}_3$ ). Szeroko stosowany w różnych gałęziach przemysłu, najczęściej używany do produkcji pigmentów i farb nazywany bywa jako biel tytanowa lub Pigment White. Poprawia takie własności powierzchni jak twardość czy współczynnik odbicia światła oraz chroni przed szkodliwym i degradującym działaniem

promieniowania ultrafioletowego. W przemyśle spożywczym znany jest jako związek E171, czyli barwnik o białym kolorze, który wykorzystywany jest przy produkcji słodczy, czy w przemyśle kosmetycznym do wyrobu past jako czynnik wybielający. Bardzo krytykowany i posądzany o wywoływanie skutków nowotworczych nie cieszy się dobrą sławą u części konsumentów, choć zgodnie z rozporządzeniem Wspólnoty Europejskiej nr 1272/2008 i z dyrektywą Rady 67/548/EWG substancja ta nie jest klasyfikowana jako niebezpieczna (UE 1999) [1, 7, 9].

Zgodnie z obecnym trendem obserwowanym w technice, również w przypadku tlenku tytanu(IV) poszukuje się nowych możliwości zastosowania tego materiału przez rozdrobnienie jego struktury. Mimo tego, że niektóre cechy pozostają bez względu na różnice w wielkości takie same lub podobne, to własności fotokatalityczne w skali nanometrycznej okazują się być o wiele bardziej podatne na rozmiar poszczególnych cząstek. Jest to związane z rozwinięciem powierzchni właściwej oraz zwielenieniem atomów powierzchniowych w udziale objętościowym omawianego materiału. Im silniejsze jest rozdrobnienie tlenku tytanu(IV), tym bardziej widoczne są rozbieżności pomiędzy mikrostrukturą a jej wersją nanostrukturalną (tablica 1.). Zjawisko to nosi nazwę efektu nanoskali i jest typowym zabiegiem wykorzystywanym w celu poprawy lub kształtowania nowych własności materiałów konwencjonalnych [1-3].

Tablica 1. Różnice we własnościach fotokatalitycznych  $TiO_2$  zależne od stopnia rozdrobnienia jego struktury [1]

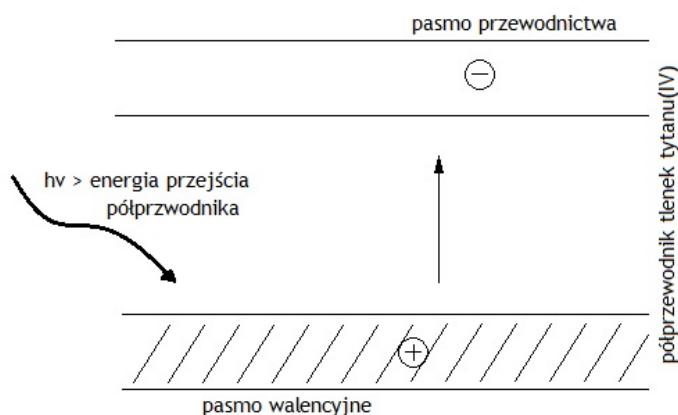
Table 1. Differences in photocatalytic properties of  $TiO_2$  depending on the degree of fragmentation of its structure [1]

Własność	Mikro- $TiO_2$	Nano- $TiO_2$
Powierzchnia właściwa	ok. 12 m <sup>2</sup> /g	>300 m <sup>2</sup> /g
Barwa	biały	transparentny
Aktywność fotokatalityczna	niska	wysoka
Absorpcja promieniowania UV	średnia	wysoka
Hydrofilowość	średnia	wysoka

## 2. MECHANIZM REAKCJI FOTOKATALITYCZNEJ TLENKU TYTANU(IV)

Definicja fotokatalizy według Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) jest następująca: fotokataliza to proces chemiczny, który polega na zmianie szybkości reakcji chemicznej z udziałem światła w obecności fotokatalizatora. W omawianym przypadku fotokatalizatorem jest  $TiO_2$ , będący półprzewodnikiem, który absorbując kwant promieniowania, pochodzący np. od światła słonecznego, rozpoczyna reakcję chemiczną. Podczas naświetlania tego materiału promieniowaniem o energii równej lub większej niż energia przejścia półprzewodnika, absorbowany jest foton. Powoduje to powstanie dziury elektronowej przez przeniesienie elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa (rys. 1.) oraz pojawienie się cząsteczek anionorodników ponadtlenkowych ( $O_2^{\bullet-}$ ). Szerokość przerwy energetycznej tlenku tytanu(IV) znajduje się w przedziale  $E_g=3,0\div 3,2$  eV, co odpowiada długości fali  $\lambda=380\div 420$  nm, a więc mieszczącej się w zakresie oddziaływania promieniowania UV oraz dolnej granicy światła widzialnego. Wytwarzanie się takich par

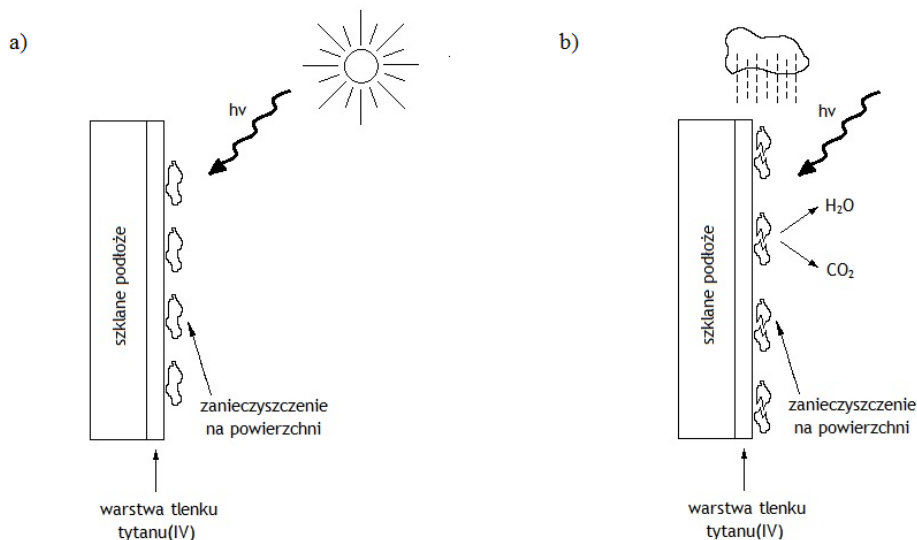
elektron ( $e^-$ ) dziura ( $h^+$ ) odbywa się w całej objętości materiału, do której trafiły kwanty pochodzące od promieniowania o odpowiedniej energii.



Rysunek 1. Schematyczny zarys procesu fotowzbudzenia  $TiO_2$  [1]

*Figure 1. Schematic outline of the  $TiO_2$  photoexcitation process [1]*

Warunkiem przeprowadzenia reakcji z substratem jest znalezienie się pary elektron-dziura na powierzchni fotokatalizatora. Jeśli proces fotokatalityczny przebiega w środowisku wilgotnym to na dodatnio naładowanej powierzchni fotokatalitycznej  $TiO_2$  zachodzą reakcje chemiczne pomiędzy powstałymi dziurami elektronowymi a cząsteczkami wody, tzn. pobieraniu z nich elektronów, dzięki czemu wygenerowane zostają rodniki hydroksylowe ( $\bullet OH$ ). Mechanizm ten służy np. do rozkładu zanieczyszczeń zalegających na szybach pokrytych warstwą tlenku tytanu(IV), dlatego że powstałe reaktywne formy tlenu (RFT), głównie  $O_2^{\bullet -}$  i  $\bullet OH$  utleniają je do postaci wody i dwutlenku węgla, które to łatwo ulegają usunięciu z powierzchni materiału przy pomocy opadów deszczu (rys. 2.) [1, 4-8].



Rysunek 2. Poglądowy schemat mechanizmu reakcji fotokatalitycznej usuwania zabrudzeń na powierzchni szkła samoczyszczącego: a) dostarczanie kwantu energii, b) absorbpcja elektronu z wody zawartej w otoczeniu [1]

*Figure 2. An illustrative scheme of the photocatalytic reaction mechanism for removing impurities on the surface of self-cleaning glass: a) supplying the energy quantum, b) absorbing the electron from the water contained in the environment [1].*

### 3. CZYNNIKI WPLYWAJĄCE NA EFEKTYWNOŚĆ PROCESU FOTOKATALIZY TLENKU TYTANU(IV)

Głównymi czynnikami mającymi istotny wpływ na własności fotokatalityczne tlenku tytanu(IV) są jego odmiana polimorficzna, powierzchnia właściwa oraz wielkość krystalitów, ponieważ decydują one o: liczbie zaadsorbowanych na powierzchni grup  $\bullet\text{OH}$ , szerokości przerwy energetycznej czy szybkości rekombinacji par elektron-dziura [1, 4, 5].

#### 3.1. Odmiana polimorficzna

Podczas wykonywania badań fotokatalitycznych używa się dwóch odmian polimorficznych  $\text{TiO}_2$ : anatazu i rutylu. Choć wyniki przeprowadzanych prób nie wskazują jednoznacznie lidera, to na ogół aktywniejszą fotokatalitycznie formą okazuje się być anataz. Jako przyczynę takiego zjawiska podaje się większy stopień hydroksylacji powierzchni oraz dłuższy czas trwania rekombinacji pomiędzy fotowzbudzonymi elektronami i dziurami i ich szybsza migracja do powierzchni niż w przypadku rutylu. W niektórych pracach przedstawiono lepsze efekty od anatazu po zmieszaniu obu postaci tlenku tytanu(IV) w stosunku masowym 70-80% anatazu i 20-30% rutylu [1, 4, 5].

#### 3.2. Powierzchnia właściwa

Wielkość powierzchni właściwej fotokatalizatora determinuje liczbę centrów aktywnych uczestniczących w reakcji fotokatalitycznej. Im mniejszy rozmiar poszczególnych cząstek materiału, tym większy udział w całej objętości mają atomy powierzchniowe, co bezpośrednio przyczynia się do większego rozwinięcia jego powierzchni właściwej. Właśnie w tym celu korzysta się z omawianego wcześniej efektu nanoskali, aby jak najbardziej spotęgować występowanie w materiale atomów powierzchniowych przez rozdrobnienie jego struktury, ponieważ pozwala to na drastyczne skrócenie czasu potrzebnego do migracji par elektron-dziura na powierzchnię cząstki oraz uzyskanie większego dostępu do strefy działania padającego na materiał promieniowania, a to przekłada się na poprawę aktywności fotokatalizatora w porównaniu do jego konwencjonalnego odpowiednika. Dzięki rozdrabnianiu struktury materiału dochodzi również do znaczącego zwiększenia liczby wytwarzanych rodników  $\bullet\text{OH}$ , od których w dużej mierze zależy efektywność procesu fotokatalizy [1, 4, 5].

#### 3.3. Wielkość krystalitów

Równie ważnym parametrem wpływającym na aktywność fotokatalizatora, co powierzchnia właściwa, jest wielkość krystalitów wchodzących w skład większych aglomeratów tworzących nanomateriał. Badania szerokości przerwy energetycznej tlenku tytanu(IV) dowiodły, że istnieje zależność pomiędzy wielkością krystalitów a energią potrzebną na jej pokonanie przez wybite z pasma walencyjnego elektrony. Określono, że przerwa energetyczna ditlenku tytanu zbudowanego z nanokrystalicznych ziaren o rozmiarze 1-10 nm jest o ok. 0,2 eV większa niż dla monokryształu. Poszerzenie przerwy energetycznej powoduje zwiększenie potencjału utleniającego fotowzbudzanych elektronów i dziur. Nanorozmiar krystalitów przyczynia się do krótszej drogi migracji większej liczby par elektron-dziura z wnętrza półprzewodnikowego fotokatalizatora, które

znajdując się na powierzchni cząstek intensywniej uczestniczą w procesie fotoutleniania, co decyduje o lepszych własnościach fotokatalitycznych  $\text{TiO}_2$  [1, 4, 5].

#### 4. ZASTOSOWANIE

Fotokatalityczne własności tlenku tytanu(IV) znajdują zastosowanie w wielu procesach, których celem jest usuwanie zanieczyszczeń ze środowiska. Wykorzystanie energii odnawialnej (np. promieniowania słonecznego) i nieszkodliwy charakter produktów reakcji fotokatalitycznej związków organicznych i nieorganicznych otwierają szerokie spektrum potencjalnych aplikacji tego materiału [1, 5].

Przykładami wykorzystania fotokatalitycznych możliwości  $\text{TiO}_2$  są [1, 5, 10, 11]:

- produkowanie hydrofilowych szklanych powierzchni samoczyszczących i/lub samosterylizujących (np. produkcja okien, lusterek samochodowych),
- oczyszczanie wody z pozostałości różnego rodzaju pestycydów, barwników czy środków powierzchniowo-czynnych,
- oczyszczanie powietrza z niepożądanych zapachów i odorów oraz toksycznych tlenków azotu  $\text{NO}_x$  (pochodzących np. z silników pojazdów), które to dzięki fotokatalizie przy użyciu ditlenku tytanu redukowane są do neutralnych jonów azotanowych  $\text{NO}_3^-$ ,
- zwalczanie wirusów, bakterii, grzybów, a nawet komórek nowotworowych.

#### 5. PODSUMOWANIE

Tlenek tytanu(IV) charakteryzuje się dużą aktywnością fotokatalityczną, która w skali nanometrycznej, dzięki takim zabiegom jak rozwinięcie powierzchni właściwej czy zmniejszenie rozmiaru krystalitów, ulega jeszcze większej poprawie. Bardzo dobre własności fotokatalityczne ditlenku tytanu znalazły zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, od produkcji szyb samoczyszczących i oczyszczania środowiska z niepożądanych substancji, po aplikacje w medycynie do niszczenia szkodliwych komórek. Potrzebne są jednak dalsze badania, które jednoznacznie określą pozytywny wpływ efektu nanoskali na ten materiał.

#### LITERATURA

1. K. Kosmala, R. Szymańska, Nanocząstki tlenku tytanu (IV). Otrzymywanie, właściwości i zastosowanie, Kosmos Problemy Nauk Biologicznych, tom 65 (311), nr 2, s. 235-245, 2016.
2. K. Kurzdłowski, M. Lewandowska, Nanomateriały inżynierskie konstrukcyjne i funkcjonalne, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2015.
3. A. Świdarska-Środa, W. Łojkowski, M. Lewandowska, K. Kurzdłowski, Świat nanocząstek, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2016.
4. E. Grabowska, Otrzymywanie nowych fotokatalizatorów o podwyższonej aktywności w świetle UV oraz Vis, Rozprawa doktorska, Uniwersytet Gdański, Gdańsk, 2011.
5. T. Kasza, Badanie właściwości fotokatalitycznych i charakterystyka fizykochemiczna nanokrystalicznych filmów  $\text{TiO}_2$  na podłożu ceramicznym, Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Kraków, 2007.
6. [http://www.nanopac.pl/podstrona\\_pl.php?link=nanotechnologia&t1=fotokataliza\\_tio2](http://www.nanopac.pl/podstrona_pl.php?link=nanotechnologia&t1=fotokataliza_tio2) [dostęp dnia: 23.09.2018].

7. [https://pl.wikipedia.org/wiki/Tlenek\\_tytanu\(IV\)](https://pl.wikipedia.org/wiki/Tlenek_tytanu(IV)) [dostęp dnia: 24.09.2018].
8. <http://www.nanomarket.pl/i/12/8--fotokataliza.html> [dostęp dnia: 24.09.2018].
9. <https://encyklopedia.pwn.pl/haslo/tytanu-tlenki;3990649.html> [dostęp dnia: 24.09.2018].
10. J.S. Dalton, P.A. Janes, N.G. Jones, J.A. Nicholson, K.R. Hallam, G.C. Allen, Photocatalytic oxidation of NO<sub>x</sub> gases using TiO<sub>2</sub>: a surface spectroscopic approach, *Environmental Pollution*, tom 120, s. 415-422, Elsevier, 2002.
11. Z. Giergiczny, M. Sokołowski, Fotokatalityczne właściwości betonu zawierającego cement TioCem<sup>®</sup>, <http://www.tiocem.pl/technologie> [dostęp dnia: 24.09.2018].