

ŘÍZENÍ STRUKTURY OXIDU TITANIČITÉHO METODOU SOL-GEL POMOCÍ INVERZNÍCH MICEL

PETR KLUSOŇ a PETR KAČER

*Ústav organické technologie, Fakulta chemické technologie,
Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28
Praha 6*

Věnováno prof. Ing. Josefu Paškovi k 70. narozeninám

Došlo dne 31.III.2000

Klíčová slova: metoda sol-gel, sol-gel v prostředí inverzních micel, fotoaktivita oxidu titaničitého, nanostrukturované tenké vrstvy TiO_2

1. Úvod

Částice kovových oxidů připravených metodou sol-gel zpravidla vykazují značnou strukturní a fázovou uniformitu¹. Nejrozšířenější variace metody sol-gel bývá spojována s hydrolyzou kapalných kovových alkoxidů^{2,3}. Výchozí alkoxid je transformován (hydrolyza a polykondenzace) na polymerní gel^{1,4,5} obsahující zesíťované řetězce $-\text{O}-\text{kov}-\text{O}-$. Vlastnosti gelu a konečného produktu (kovového oxidu) do značné míry závisejí na uspořádání a kinetice gelace. Struktura kovového oxidu je určována i způsobem, jakým se dále zpracovává polymerní gel. Je-li produktem oxid titaničitý (ve formě anatasu) lze, vzhledem k jeho fyzikálně-chemickým vlastnostem, uvažovat o celé řadě specifických aplikací. Jejich praktická realizovatelnost však závisí na parametrech a mikrostruktuře připraveného materiálu. Právě metoda sol-gel může vést k TiO_2 se značně vysokým povrchem, velmi malými částicemi uniformní velikosti a tvaru, s definovanou mesoporézní strukturou a úzkou distribucí. Polymerní gely lze v počáteční fázi gelace nanášet i na povrch vhodného nosiče (křemen, sklo) a připravit tak transparentní tenké vrstvy o tloušťce (v závislosti na počtu potahovacích cyklů a složení gelu) od několika nm do několika mikrometrů^{6,7}. Převážná většina aplikací oxidu titaničitého vychází z jeho polovodičových vlastností⁸⁻¹¹. Jestliže částice TiO_2 absorbuje foton (v případě anatasu záření s vlnovou délkou kratší než $\lambda = 365 \text{ nm}$) dojde k přeskočení elektronu z valenčního pásu přes zakázané pásmo do pásma vodivostního¹². Fotoexcitovaný elektron s redukčními vlastnostmi za sebou (ve valenčním pásu) zanechává elektronovou vakanci (elektronovou díru), která má silné oxidační účinky^{4,12}. Fotoaktivní oxid titaničitý se používá ve formě tenkých vrstev, nanostrukturovaných membrán, vláken, lamel, uniformních koloidních částic, atd. v palivových článcích, fotovoltaičských článcích, jako koloidní nebo tenkovrstvé transparentní elektrody a mikroelektrody (např. Grätzelova cela) v elektrochemii a elektrokatalýze, v mikrooptice a elektrooptice a jako fotoaktivní oxidační nebo redukční katalyzátor pro reakce v plynné i kapalně fázi^{1,3,4,6-26}.

2. Oxid titaničitý metodou sol-gel v inverzně micelárním prostředí

Nejpoužívanějším alkoxidem pro přípravu částic¹ TiO_2 metodou sol-gel bývá tetraisopropoxid titaničitý (TIOP). Tato sloučenina, stejně jako většina ostatních alkoxidů tranzitních

Obr. 1. Schematické znázornění inverzní micely surfaktantu Triton X-100 v cyklohexanu s nízkým molárním poměrem voda/surfaktant

Obr. 2. Schematické znázornění inverzní micely surfaktantu Triton X-100 v cyklohexanu s vysokým molárním poměrem voda/surfaktant

Obr. 3. SEM mikrofotografie surového gelu⁴¹

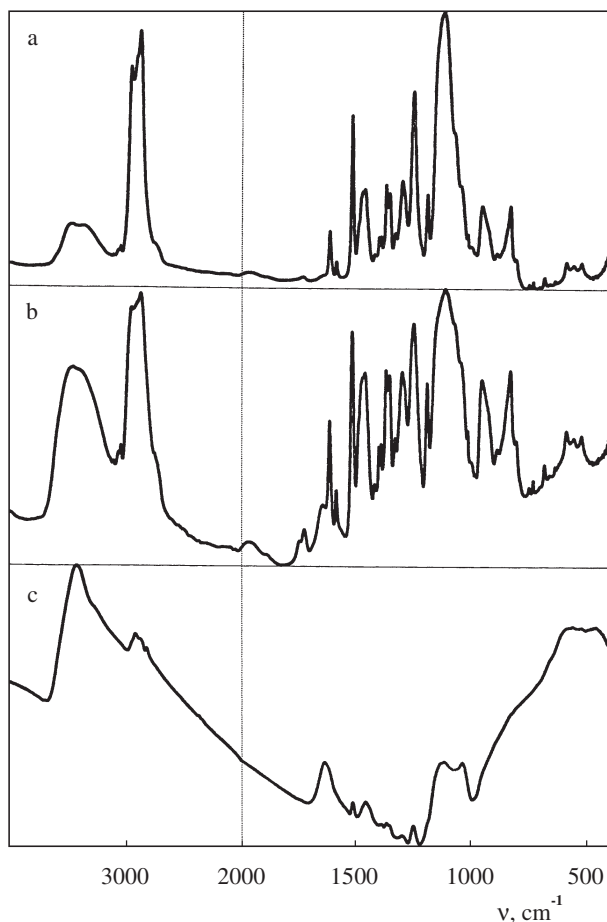
kovů, rychle hydrolyzuje za vzniku sraženiny, a to i v přítomnosti vzdušné vlhkosti^{1,4,26-28}. Protože částice tvořící sraženinu jsou velké a strukturně nehomogenní je účelné tento proces omezit a výrazně zpomalit ve prospěch polykondenzace^{1,7}. Ve srovnání s jinými postupy^{6,13,22,25,29-31} je zvláště vhodná tzv. metoda sol-gel řízená přítomností inverzně uspořádané micely vhodného surfaktantu, v angličtině zpravidla uváděná^{1,7,27,32} pod označeními „the surfactant mediated sol-gel method“ nebo „sol-gel with surfactant templating“. Tento postup umožňuje značnou kontrolu kinetiky hydrolyzy (omezená dostupnost molekul vody) a je možné i vhodnou volbou struktury surfaktantu a složením reakční směsi ovlivňovat tvar, velikost a strukturu výsledných částic. Malé (definované) množství vody obsažené uvnitř inverzní micely (agregát složený z molekul surfaktantu, jehož hydrofilní řetězce směřují dovnitř micely) slouží k hydrolyze TIOP v omezeném rozsahu a v prostoru přesně určeném typem molekuly povrchově aktivní látky a strukturou jimi tvořené inverzní micely. Převažující fází je organické nepolární rozpouštědlo (např. cyklohexan), které nemůže s molekulami vody výrazněji soutěžit v solvaci hydrofilních skupin tenzidu. S postupující gelací vznikají částice s velikostí, tvarem a strukturou danými vlastnostmi surfaktantu (micely) a molárním poměrem voda/surfaktant^{1,7}. Tvar částic se v závislosti na tvaru prostoru vymezeného pro gelaci uvnitř micely může lišit^{1,33,34} od monodisperzních koulí o velikosti několika nm až po dlouhé částice s vysokým stupněm prostorové orientace (např. lamelární uspořádání). Hodnota zmíněného poměru voda/surfaktant ovlivňuje nejenom kinetiku gelace, ale i tvar vznikajících částic. Obrázek 1 znázorňuje schematicky případ, kdy je molární poměr voda/surfaktant tak nízký, že molekuly vody jsou aso-

Obr. 4. SEM mikrofotografie tenké vrstvy TiO₂ na povrchu křemenné destičky⁴¹

ciovány pouze s koncovými skupinami hydrofilního řetězce. Ve druhém případě (obrázek 2) jsou solvatovány všechny hydrofilní skupiny polyoxyethylenového řetězce. Navzdory tomu, že oba obrázky představují pouze schematické znázornění a v žádném případě nevystihují uspořádání skutečné micely, jsou na těchto příkladech rozdílné prostory vymezené pro hydrolyzu dobře patrné. Micely (nereálně nízké agregační číslo) jsou v obou schématech tvořeny molekulami neionogenního surfaktantu Triton X-100³⁵⁻³⁹ v cyklohexanu.

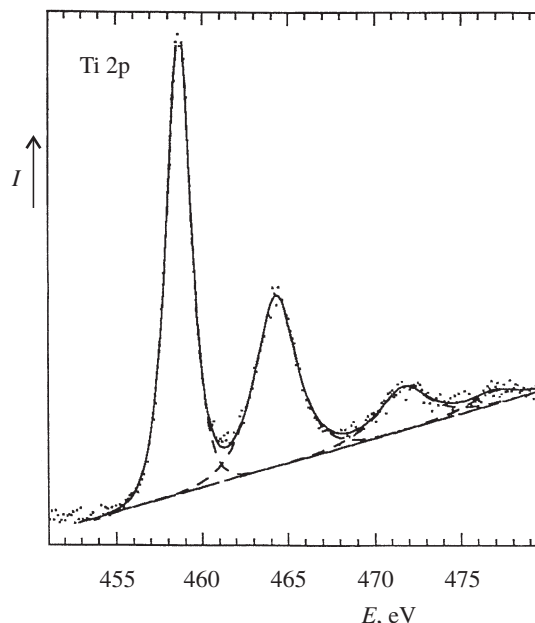
Tato sloučenina se sumárním vzorcem C₃₃H₆₀O_{10,5} obsahuje ve své molekule dlouhý polyoxyethylenový řetězec zakončený hydroxylovou skupinou. Při hodnotách^{34,40} molárního poměru voda/surfaktant $R = 0$ až 1 jsou molekuly vody přednostně asociovány s koncovou hydroxyskupinou. Teprve při vyšších hodnotách dochází k postupné solvaci i dalších skupin v hydrofilní části molekuly. Micela tohoto surfaktantu (netvoří sférické micely) má zdánlivý hydrodynamický průměr spočítaný pro sférické částice ze Stokesovy a Einsteinovy rovnice^{34,40} přibližně $D_h \sim 61,0$ nm při $R \sim 1$ (303 K) s agregačním číslem asi 40.

Některé vlastnosti surového gelu jsou dobře patrné⁴¹ z obrázku 3. Gel usušený ve vakuu při teplotě 372 K se vyznačuje značnou transparentností a homogenitou povrchu. To vše jsou vlastnosti nezbytné pro přípravu tenkých transparentních vrstev s minimálním rozsahem povrchových defektů. Příkladem je vysoce transparentní tenká vrstva o tloušťce asi ~120 nm připravená opakovaným namáčením (dip coating) křemenné destičky v gelujícím roztoku (počáteční fáze) na obrázku 4 (po termickém zpracování). Surové amorfní gely se dále upravují tak, aby byl získán TiO₂ se strukturou anatasu. Tato krystalo-



Obr. 5. IR spektra čistého surfaktantu Triton X-100 (a), typického surového gelu (b) a gelu po superkritické extrakci (c)⁴¹

grafická fáze je totiž na rozdíl od rutilu, brookitu a amorfni formy výrazně fotoaktivní, což souvisí s vysokou (ireverzibilní) hydroxylací povrchu. Nejjednodušším způsobem je termické zpracování^{1,7,27,32,33}, při kterém dojde k rozkladu organického podílu a zároveň, při vhodné zvolené teplotě, ke vzniku elementárních krystalitů anatasu. Teplotní meze fázových přechodů mezi amorfni formou, anatasem a rutilem jsou dosti široké a závisí též na zvoleném teplotním gradientu a na fyzikálně chemických vlastnostech prekurzoru. Přímé termické zpracování má řadu úskalí. Jsou to především značný rozsah krystalizace a ztráta mikrostruktury^{11,18,20,21,29,30} při teplotách nutných pro totální rozklad organického podílu. Tuto skutečnost můžeme opět dokumentovat⁴¹ na příkladu částic gelu připraveného v prostředí inverzní micely surfaktantu Triton X-100. Gel zpracovaný při teplotě 473 K je amorfni (pseudoamorfni) a jeho specifický povrch určený metodou BET činí 487 m².g⁻¹. Při teplotě 723 K je struktura anatasu již dobře patrná s $S(\text{BET}) = 679 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Ovšem, jak bylo prokázáno⁴¹ termogravimetrickou analýzou a hmotnostní spektrometrií, teplota nutná pro totální rozklad surfaktantu je asi 923 K. Při této teplotě stále ještě nedochází ke vzniku rutilu, ale hodnota specifického povrchu je již výrazně nižší právě vzhledem ke značnému rozsahu krystalizace. Rutil se objevuje jako fázová příměs při teplotě 1023 K, a při teplotě 1123 K jde



Obr. 6. XPS spektrum linky Ti 2p (cit.⁴¹) (intenzita I proti vazebné energii E)

již o fázi převažující. Hodnota $S(\text{BET})$ při této teplotě činí pouhých 187 m².g⁻¹.

3. Využití superkritické extrakce

V této souvislosti se jako vhodná metoda pro výrazné snížení obsahu organických látek ve struktuře gelu před vlastním termickým zpracováním jeví superkritická extrakce⁴²⁻⁴⁴. Postup založený na využití superkritické tekutiny představuje zajímavý fyzikálně chemický systém. Některé vlastnosti superkritických tekutin, jako např. úplná mísitelnost s permanentními plyny a velikost difuzních koeficientů připomínají standardní plyny, vysoká hustota umožňující rozpouštění celé řady složitých organických látek je spíše vlastností kapalin. Vhodným médiem pro tento proces je superkritický oxid uhličitý (kritický bod –7,4 MPa a 304 K).

Surový gel zpracovaný superkritickou extrakcí oxidem uhličitým se výrazně mění. Dochází k podstatnému snížení obsahu organických látek, což se vizuálně projevuje přeměnou gelu na jemný prášek (aerogel). Názorně je tato změna doložena⁴¹ IČ spektry na obrázku 5. První z nich představuje spektrum čistého surfaktantu Tritonu X-100, druhé typického surového gelu (sušeného při 372 K) a třetí gelu po superkritické extrakci. „Otisk palce“ surfaktantu v počátečním gelu je evidentní stejně jako výrazné snížení jeho koncentrace v gelu po superkritické extrakci. Ve třetím spektru jsou již patrné intenzivní a široké pásy charakteristické pro Ti–O vibrace (pod 900 cm⁻¹). Intenzita a síla těchto pásů je tak výrazná, že poskytuje jasný důkaz existence Ti–O vibrací v důsledku přítomnosti polymerní struktury –Ti–O–Ti–O–Ti–O– nebo oxidu titaničitého.

Analýza⁴¹ XPS spekter povrchů (do hloubky ~5 nm) gelů po superkritické extrakci naznačuje, že hodnoty vazebných energií (pro Ti 2p a O 1s) a struktura Ti 2p spektra jsou

mu termickému rozkladu. První linky (XRD) charakteristické pro anatas se začínají objevovat až při teplotě 773 K a jsou výrazně difuznější než linky pocházející od krystalitů anatasu získaného přímým rozkladem při 723 K. Specifický povrch gelu po superkritické extrakci se pohybuje okolo $630 \pm 5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, který se po termickém zpracování při 773 K zvyšuje na $S_{\text{BET}} = 781 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Na obrázku 8 jsou srovnány⁴¹ dvě adsorpční izotermy N_2 změřené při 77 K na gelu po superkritické extrakci a na TiO_2 s označením P-25 od firmy Degussa, který patří v současné době k nejrozšířenějším foto-oxidačním katalyzátorům na bázi anatasu. Plocha povrchu materiálu P-25 činí⁴⁵ $47,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Ze srovnání obou izoterem je zřejmé, že disperzita superkriticky extrahovaného gelu je extrémně vysoká.

4. Závěr

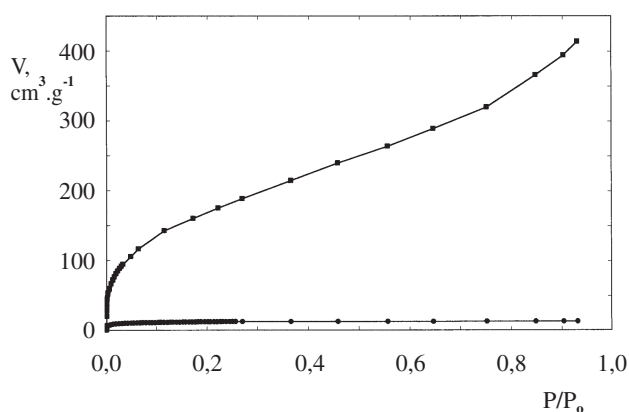
Metoda sol-gel vedená v prostředí inverzní micely doplněná superkritickou extrakcí představuje perspektivní postup pro přípravu oxidu titaničitého s mimořádně vysokým povrchem a s definovatelnou (nastavitelnou) mikrostrukturou. Výsledkem je kvalitativně nový materiál zcela odlišný ve svých fyzikálně chemických vlastnostech od v současnosti běžně používaného TiO_2 . Tyto vlastnosti představují výrazné rozšíření jeho stávajících aplikačních možností.

Autoři děkují dr. Z. Bastlovi z Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR za změření XPS spekter a jejich interpretaci.

LITERATURA

1. Papoutsis D., Lianos P., Yianoulis, Koutsoukos P.: *Langmuir* 10, 1684 (1994).
2. Zhao G., Utsumi S., Kozuka H., Yoko T.: *J. Mater. Sci.* 33, 3655 (1998).
3. Fendler J. H.: *Curr. Opin. Colloid Surface Sci.* 1, 202 (1996).
4. Lopez T., Sanchez E., Bosch P., Meas Y., Gomez R.: *Mater. Chem. Phys.* 32, 141 (1992).
5. Peres-Durand S., Rouviere J., Guizard C.: *Colloids Surf., A* 98, 251 (1995).
6. Tada H., Tanaka M.: *Langmuir* 13, 360 (1997).
7. Stathatos E., Lianos P., DelMonte F., Levy D., Tsiourvas D.: *Langmuir* 13, 4295 (1997).
8. Pelizzetti E., Minero C., Borgarello E., Tinucci L., Serpone N.: *Langmuir* 9, 2995 (1993).
9. Rivera A. P., Tanaka K., Hisanaga T.: *Appl. Catal., B* 3, 37 (1993).
10. Lichtin N. N., Avudaitai M.: *Res. Chem. Intermed.* 20, 755 (1994).
11. Ohtani B., Ogawa Y., Nishimoto S.: *J. Phys. Chem.* 101, 3746 (1997).
12. Ferry J. L., Glaze W. H.: *Langmuir* 14, 3551 (1998).
13. Anderson C., Bard A. J.: *J. Phys. Chem.* 99, 9882 (1995).
14. Ohko Y., Fujishima A., Hashimoto K.: *J. Phys. Chem.* 102, 1724 (1998).
15. Matthews R. W.: *J. Phys. Chem.* 91, 3328 (1987).
16. Muggli D. S., Lowery K. H., Falconer J. L.: *J. Catal.* 180, 111 (1998).

Obr. 7. SEM mikrofotografie tenké vrstvy gelu po superkritické extrakci na povrchu PVA folie⁴¹



Obr. 8. Adsorpční izotermy dusíku změřené na povrchu gelu (■) po superkritické extrakci a na povrchu (●) oxidu titaničitého P-25 (cit.⁴¹)

analogické s hodnotami ($E_{\text{B}} = 458,6 \text{ eV}$) a strukturou spektra anatasu (obrázek 6). To naznačuje, že v rámci struktury aerogelu, který nebyl teplotně zpracováván se již vyskytuje tetrahedrální forma oxidu titaničitého organizovaná do struktury identické s anatasem. Význam tohoto závěru je značný, neboť by v případě přítomnosti fotoaktivního anatasu bez potřeby výraznější teplotní úpravy bylo možné použít jako nosiče tenkých vrstev i teplotně málo odolné plastické hmoty. Příklad⁴¹ gelu naneseného na povrchu PVA folie a zpracovaného superkritickou extrakcí je ukázán na obrázku 7.

Gely po superkritické extrakci zpracované termicky jsou odolnější⁴¹ ke krystalizaci než surové gely podrobené přímé-

17. Ohya Y., Saiki H., Tanaka T., Takahasi Y.: J. Am. Ceram. Soc. 79, 825 (1996).
18. Xu Q., Anderson M. A.: J. Am. Ceram. Soc. 76, 2095 (1995).
19. Shin H., De Guire M. R., Heuer A. H.: J. Appl. Phys. 83, 3311 (1998).
20. Suresh C., Biju V., Mukundan P., Warriar K. G. K.: Polyhedron 17, 3131 (1998).
21. Tsai S. J., Cheng S.: Catal. Today 33, 227 (1997).
22. Yoko T., Hu L., Kozuka H., Sakka S.: Thin Solid Films 283, 188 (1996).
23. Vinodgopal K., Hotchandani S., Kamat P. V.: J. Phys. Chem. 97, 9040 (1993).
24. Terabe K., Kato K., Miyazaki H., Yamaguchi S., Imai A., Iguchi Y.: J. Mater. Sci. 29, 1617 (1994).
25. Pelizzetti E., Minero C., Borgarello E., Tinucci L., Serpone N.: Langmuir 9, 2995 (1993).
26. Fernandez A., Lassaletta G., Jimenez V. M., Justo A., Gonzales-Felipe A. R., Herrmann J. M., Tahiri H., Ait-Ichou Y.: Appl. Catal., B 7, 49 (1995).
27. Peres-Durand S., Rouviere J., Guizard C.: Colloids Surf., A 98, 251 (1995).
28. Puccetti G., Leblanc R. M.: J. Phys. Chem. B 102, 9002 (1998).
29. Keddie J. L., Braun P. V., Giannelis P.: J. Am. Ceram. Soc. 77, 1592 (1994).
30. So W. W., Park S. B., Moon S. J.: J. Mater. Sci. Lett. 17, 1219 (1998).
31. Imai H., Hirashima H., Awazu K.: Thin Solid Films 351, 91 (1999).
32. Fujii H., Ohtaki M., Eguchi K.: J. Am. Chem. Soc. 120, 6832 (1998).
33. Herrmann J. M., Tahiri H., Ait-Ichou Y., Lassaletta G., Gonzales-Felipe A. R., Fernandez A.: Appl. Catal. B 13, 219 (1997).
34. Zhu D. M., Feng K. I., Schelly Z. A.: J. Phys. Chem. 96, 2382 (1992).
35. Mitsuda K., Kimura H., Murahasi T.: J. Mater. Sci. 24, 413 (1989).
36. Brown W., Rymden R., van Stam J., Almgren M., Svensk G.: J. Phys. Chem. 93, 2512 (1989).
37. Jha R., Ahluwalia J. C.: J. Phys. Chem. 95, 7782 (1991).
38. Anderson B., Olofsson G.: J. Chem. Soc., Faraday Trans 1 84, 4087 (1988).
39. Funasaki N., Hada S., Neya S.: Bull. Chem. Soc. Jpn. 62, 1725 (1989).
40. Zhu D. M., Schelly Z. A.: Langmuir 8, 48 (1992).
41. Kluson P., Kacer P., Cajthaml T., Kalaji M.: nepublikované výsledky.
42. Bach I., Cole-Hamilton D. J.: Chem. Commun. 66, 1463 (1998).
43. Jessop P. G., Hsiao Y., Ikariya T., Novori R.: J. Am. Chem. Soc. 118, 344 (1996).
44. Kroscher O., Koppel R. A., Froba M., Baiker A.: J. Catal. 178, 284 (1998).
45. Kavan L., Grätzel M., Rathovský J., Zukal A.: J. Electrochem. Soc. 143, 394 (1996).

P. Klusůň and P. Kačer (*Department of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Preliminary Specification of the Structure of Photoactive TiO₂ by the Surfactant-Mediated Sol-Gel Method**

Small titania particles with very high surface areas could be generated from titanium(IV) isopropoxide within templates of reverse micelles of a surfactant by the sol-gel method. Aggregates of non-ionic surfactant Triton TX-100 in cyclohexane are given as an example of a suitable reverse micelle environment. Well transparent crude gels obtained by hydrolysis of the initial alkoxide could be decomposed either directly to photoactive anatase or first treated with supercritical fluid extraction to significantly reduce the content of organics in the gel structure. The effect of temperature on the extent of TiO₂ crystallisation is discussed. A synthetic route to the anatase form of TiO₂ with a very high specific surface area and a well developed mesoporous and microporous structure is presented.