

溶胶凝胶法制备三维规则排列大孔 TiO_2 材料^{*}

沈 勇, 邬泉周, 李玉光

(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 以聚苯乙烯微球 (Latex Sphere) 离心后形成的三维规则排列的胶晶 (colloid crystal) 作模板, 用钛酸丁酯、水、乙醇等配制的溶胶填充微球之间的间隙, 然后原位形成凝胶, 最后通过焙烧除去微球得到三维规则排列大孔 TiO_2 材料 (3DOM)。溶胶的浓度一般控制在 $0.5 \sim 1.0 \text{ mol/L}$ 之间。焙烧过程的升温速度应控制在 5°C/min 以下。得到的样品表面可观察到五颜六色的彩光。从 SEM 照片可观察到, 球形孔大小均匀, 排列整齐, 孔壁填充完全。孔径在 530 nm 左右, 孔的排列呈面心立方结构, 孔与孔之间由小孔窗相互交连。XRD 表明孔壁含有锐钛矿和金红石两种晶型, 2 种晶型质量分数大约各占 50% 。

关键词: TiO_2 ; 3DOM; 聚苯乙烯微球; 胶晶

中图分类号: O643 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2002) 03-0045-03

增大孔径以便让较大的分子进入空腔中是多孔催化材料研究的热点。从 20 世纪 40 年代开始, 模仿自然界的条件, 采用结构模板剂合成了自然界没有的多孔材料。如用较小的有机分子作模板剂, 可以合成小孔结构的分子筛; 采用排列好的表面活性剂微团作结构导向剂可合成 MCM-41 及其他的中孔材料, 但这些材料的孔径多在 20 nm 以下, 不适合大分子的催化反应。三维规则大孔材料 (3DOM) 具有孔径大 (50 nm 到几百纳米)、分布均匀、排列周期性较强等特点, 在催化剂载体、过滤及分离材料、电池材料及热阻材料等方面有着广泛的应用前景^[1,2]。另外由于其孔径与可见光的波长相当, 3DOM 还是具有光带隙 (optical band gap) 特性的光子晶体的潜能材料, 在光电子及光通讯领域也有着十分诱人的应用前景。

目前 3DOM 主要采用以胶晶作模板的方法来制备。聚苯乙烯微球通过离心或沉降, 微球之间紧密堆积形成胶晶模板。微球之间的间隙用无机前体填充, 焙烧除去微球后得到各种 3DOM 材料^[1-5]。制备所用的无机前体通常是金属醇盐或金属醇盐的乙醇溶液, 例如 Willem 等^[3]在胶晶上直接滴加钛酸丙酯, 经吸收空气中的水分发生水解, 制备了 TiO_2 的三维规则大孔材料。但这种直接滴加金属醇盐的方法所需的水分由空气提供, 这将使得反应不均匀而且难以控制。本文以胶晶为模板, 用钛酸丁酯、水、乙醇等配制的溶胶填充微球间的间隙,

原位形成凝胶, 焙烧后得到 TiO_2 三维规则大孔材料。由于这种方法在填充前已将钛酸丁酯和水进行了充分混合, 因而反应均匀, 孔壁填充得较完全。而且, 通过调节反应物的配比, 可控制反应的速度。

1 实 验

1.1 聚苯乙烯 (PS) 微球 (Latex Sphere) 的制备

将一定量的苯乙烯倒入分液漏斗中, 依次用 0.1 mol/L NaOH 溶液及蒸馏水洗涤 4 次。在 3000 mL 的三颈圆底烧瓶中加入 1700 mL 蒸馏水及洗涤好的苯乙烯, 水浴加热到 70°C 。通入氮气, 搅拌回流。将过硫酸钾引发剂水浴加热到 70°C 。然后加到圆底烧瓶中。温度控制在 $(70 \pm 2)^\circ\text{C}$, 搅拌转速 300 r/min 。28 h 后, 将制得的含聚苯乙烯微球的母液通过玻璃纤维过滤, 除去较大的团聚体, 过滤后的母液静置备用。

1.2 TiO_2 三维规则大孔材料 (3DOM) 的制备

将微球母液离心 $12 \sim 24 \text{ h}$, 转速为 $900 \sim 1000 \text{ r/min}$ 。然后去掉上面的清液, 在室温下空气中干燥即得到胶晶模板。以钛酸丁酯作为钛源, 按以下比例 (摩尔比) $\text{Ti}(\text{OBu})_4 \cdot \text{EtOH} \cdot \text{HAc} \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O} = 2 : 24 : 1 : 17 : 5$ 制成透明 TiO_2 溶胶。将 TiO_2 溶胶滴加到已制成的胶晶模板中, 抽滤后, 在 $60 \sim 70^\circ\text{C}$ 干燥 60 min , 重复多次。采用程序升温控制, 在通空气的条件下, 缓慢升温至 300°C , 恒定 5 h , 再升温至 450°C , 恒定 5 h , 即制得 TiO_2 3DOM 样品。

* 收稿日期: 2002-01-15

基金项目: 广东省十五重点资助项目 (A3040302)

作者简介: 沈勇 (1967-), 男, 讲师; E-mail: cedc05@zsu.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 Latex Sphere 的规则排列

Latex Sphere 的规则排列是制备 3DOM 材料的关键。将微球母液缓慢沉降或离心可以得到三维规则排列的胶晶 (colloid crystal)。缓慢沉降法得到的胶晶排列非常规则, 但时间太长, 往往需要数月。快速离心只需十多小时就能得到周期排列的 3D 胶晶。离心使得微球紧密接触, 排挤掉微球之间的液体, 从而形成密堆积的胶晶^[6]。

图 1 是胶晶的 SEM 图。图 1 (a) 表明微球的直径为 600 nm 左右。图 1 (b) 是经离心后制得的胶晶模板。从图中可观察到, 微球大小均匀, 排列整齐有序。从图上所示的晶面 {100}, {111} 可以看出, 胶晶模板具有面心立方的结构。

微球的堆积方式从理论上讲可以有多种, 如六方密堆积 hcp、面心立方 fcc, 体心立方 bcc。尽管 hcp 与 fcc 的自由能相差很小, 但 Woodcock 的计算表明刚性球体的 fcc 排列是最稳定的排列^[7]。本实验也证明通过离心得到的胶晶是 fcc 排列的。

实验中, 将母液离心 12 ~ 24 h 后, 在离心管的底部可观察到色彩斑斓的彩光, 这是由于微球的直径在可见光的波长范围, 从微球上反射回来的光之间发生 Bragg 衍射的结果。

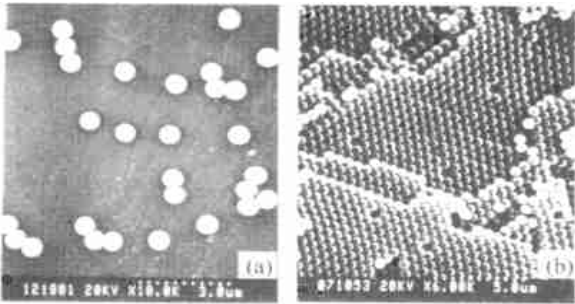


图 1 Latex Sphere 的 SEM 图

Fig 1 The SEM micrographs of latex spheres

2.2 微球之间的间隙填充溶胶

滴加在胶晶上的溶胶, 由于毛细管的作用力进入微球之间的间隙。溶胶的润湿性能、流动性以及加入量对形成排列整齐的大孔结构材料有重要的影响。fcc 的胶晶中体积的 74% 空间为微球所占据, 剩下 26% 的空间将被溶胶填充。要使溶胶充分占据整个间隙, 则必须考虑溶胶对微球表面的润湿性能以及溶胶的浓度的影响。由于 PS 微球表面的憎水性, 带有憎水基团的溶胶能充分润湿微球, 钛酸丁酯含有憎水基团, 能较充分润湿微球。这是溶胶填充间隙的首要条件。用不含憎水基团的溶胶制得

的样品经焙烧后几乎得不到三维规则大孔材料。另外, 溶胶的浓度对溶胶的填充也有较大的影响, 浓度太高 ($> 1 \text{ mol/L}$), 溶胶粘性太强, 流动性差, 很难进入间隙内, 不利于形成三维规则大孔骨架结构。浓度太低 ($< 0.5 \text{ mol/L}$), 形成三维骨架缺陷较多。滴加的次数增加, 能使微球之间的间隙得到充分的填充, 但次数太多 (> 5 次), 对三维骨架影响不大, 而过量的无机物会沉积在表面。

2.3 焙烧除去微球

目前以胶晶作模板制备三维规则大孔材料常用焙烧的方法除去微球。焙烧条件对大孔材料的制备有着重要的影响。焙烧过程中, 聚苯乙烯经历许多过程, 如玻璃态、分解及氧化等。为了更好地控制焙烧过程, 对聚苯乙烯微球进行 TGA 分析。图 2 是 PS (微球) 以 $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 的速度从室温升到 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 的 TGA 曲线。 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下的失重是溶剂的蒸发, $310 \text{ }^\circ\text{C}$ 开始的迅速失重是聚苯乙烯燃烧所引起的。燃烧对产物的结构极为不利, 因为大量的气泡会损坏 3D 结构。因此, 升温速度和空气流速是很重要的影响因素。较低的升温速度 ($< 5 \text{ }^\circ\text{C/min}$) 有利于聚苯乙烯的缓慢熔化及分解, 而在较高的升温速度 ($> 10 \text{ }^\circ\text{C/min}$) 下, 有大量气泡产生, 较快的空气流速会加速分解反应, 不利于 3D 大孔结构的形成。此外, 在 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧时间过长 ($> 15 \text{ h}$) 及焙烧温度过高 ($> 800 \text{ }^\circ\text{C}$), 孔壁会自动收缩, 从而破坏了孔的三维结构。

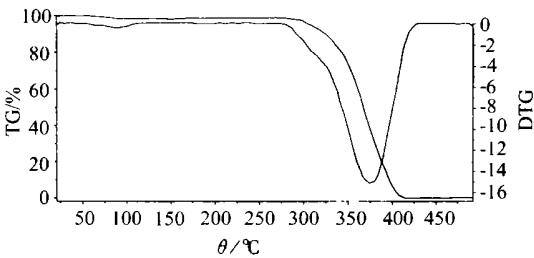


图 2 PS 以 $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 的速度从室温升到 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 的 TGA 曲线

Fig 2 The TGA curves of PS from room temperature to $500 \text{ }^\circ\text{C}$ at heating rate of $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$

2.4 TiO_2 三维规则大孔结构的表征

焙烧好的样品可以观察到五颜六色的彩光, 这是由于可见光照射到样品后发生 Bragg 衍射的结果。图 3 是 TiO_2 3DOM 的 SEM 图。在图 3 (a) 中, 可以看到孔的大小非常均匀, 直径比微球略小, 在 530 nm 左右。说明焙烧过程, 孔结构发生了收缩。此外, 微孔呈规则的六角形, 微孔间呈密堆积排列, 保持了微球的 fcc 结构。图 3 (b) 是放

大 1.1 万倍的照片, 可以观察到孔洞之间通过孔窗连接, 形成良好的三维孔结构。这是由于微球之间紧密接触的结果。另外, 从右上角的放大图中可观察到孔壁较充实。

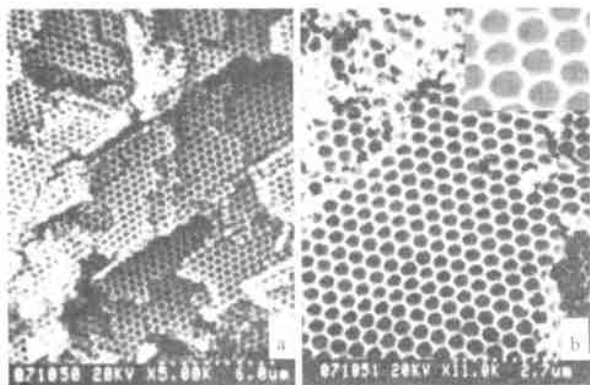


图 3 TiO₂ 3DOM 的 SEM 图

Fig 3 The SEM micrographs of TiO₂ 3DOM

图 4 是 TiO₂ 3DOM 的 XRD 图。25°及 27°有 2 个较强的峰, 表明孔壁中 TiO₂ 呈锐钛矿和金红石 2 种晶型。两峰的面积几乎相同, 2 种晶型的质量分数大约各占 50%。

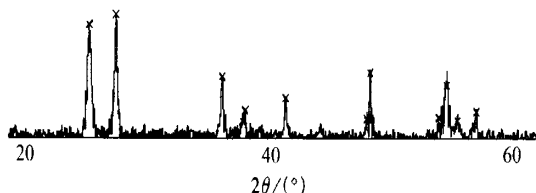


图 4 TiO₂ 3DOM 的 XRD 图

Fig 4 The XRD spectrum of TiO₂ 3DOM

3 结 论

本研究以胶晶为模板, 采用溶胶凝胶法成功制备了 TiO₂ 3DOM 材料, 孔径约 530 nm, 比胶晶尺寸略小, 孔洞间由小孔窗连接, 形成了规则排列、相互连接的三维大孔材料。实验表明, 模板的规则排列、溶胶浓度以及焙烧的升温速度是 3DOM 材料形成的重要影响因素。

参考文献:

- [1] STEIN A. Sphere templating methods for periodic porous solids[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2001, 44—45: 227—239.
- [2] VELEV O D, JEDE T A, LOBO R F, et al. Porous silica via colloidal crystallization[J]. Nature, 1997, 389: 447—448.
- [3] WIJNHOFEN J E G J, VOS W L. Preparation of photonic crystals made of air soheres in titania[J]. Science, 1998: 802—804.
- [4] HOLLAND B T, BLANDFORD C F, STEIN A. Synthesis of highly ordered three dimensional macroporous structures of amorphous or crystalline inorganic oxides, phosphates, and hybrid composites[J]. Chem Mater, 1999, 11: 795—805.
- [5] YAN H W, BLANDFORD C F, BLANDFORD B T, et al. General synthesis of periodic macroporous solids by templated salt precipitation and chemical conversion[J]. Chem Mater, 2000, 12: 1134—1141.
- [6] VOS W L, MEGENS M, van KATS C M, et al. X-ray diffraction of photonic colloidal single crystals[J]. Langmuir, 1997, 13: 6004—6008.
- [7] WOODCOCK L V. Entropy difference between crystal phases[J]. Nature, 1997, 385: 141—143.

Synthesis of 3D Ordered Macroporous (3DOM) Titanium Dioxide by Sol Gel Method

SHEN Yong, WU Quan zhou, LI Yu guang

(School of Chemistry and Chemical Engineering,

Sun Yat sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Periodic macroporous titanium dioxide were successfully synthesized using PS colloid crystal as templates which were made by centrifuging latex sphere, filling in the voids with sol of terabutoxy titane, and then transforming into gel in situ and removing latex sphere by calcinations. The macroporous TiO₂ crystals showed a beautiful iridescence in reflected light. SEM observations indicated that the pores were about 530nm and arrayed periodically in a face centered cubic (fcc) structure and connected each other by small windows. XRD indicated the wall of the pores consisted of about 50% rutile and 50% anatase.

Key words: TiO₂; 3DOM; Latex Sphere; colloid crystal