

真空填充胶晶模板法快速制备三维有序大孔二氧化钛

张 晨 刘缓缓 陈明清 刘士荣*

(江南大学化学与材料工程学院,食品胶体与生物技术教育部重点实验室 无锡 214122)

摘 要 以丙烯酸修饰的聚苯乙烯(PS)胶体晶体为模板,采用“三明治-真空”填充法将钛酸四丁酯的乙醇溶液填充到模板间隙中,煅烧除去模板快速高效制备了表面无覆盖层的三维有序大孔二氧化钛(3DOM TiO₂)材料。制备的3DOM TiO₂具有典型的反蛋白石结构,孔壁完整且孔径大小均匀,呈六方密堆积的FCC结构。其孔径为230 nm左右,收缩率仅为14%,孔与孔之间由小窗口相连。XRD分析表明,500 °C下煅烧制备的3DOM TiO₂为锐钛矿晶型。

关键词 “三明治-真空”填充法,胶体晶体模板,三维有序大孔二氧化钛,锐钛矿

中图分类号:O647

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2014)12-1441-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2014.40048

三维有序大孔(3DOM)材料,具有孔隙高度贯通、孔径分布窄、孔尺寸可调及三维长程有序等一系列结构特点,对于制备光子晶体^[1]、传感器^[2-3]、催化剂^[4]等有重要意义。采用复制胶晶模板的方法已经制备了多种3DOM金属氧化物,如SiO₂、TiO₂、Nb₂O₅、Ta₂O₅和ZrO₂^[4-7]。3DOM TiO₂因其光学及电学特性,在光化学^[8]和电池^[9]领域有广泛的应用而得到了独特的关注。但是,用前驱液填充胶晶模板制备的3DOM TiO₂,无论是材料形貌还是规整性等,均存在不少问题。原因之一是前驱液容易水解,很难控制它的填充程度^[4,7]。二是前驱液粘度较大,容易在3DOM TiO₂表面形成覆盖层导致材料表面孔道堵塞^[10]。

不少学者提出了一些方法,试图解决以上两个问题。例如,将前驱液稀释到乙醇中可以降低其粘度并提高溶胶前驱液的润湿特性。然而,这些方法通常需多次渗透,才能得到坚固的结构^[11-12]。Holland等^[4]采用抽滤填充法,用胶晶模板制备了3DOM TiO₂、ZrO₂和Al₂O₃,但TiO₂前驱液暴露在空气中时易发生水解^[13],而影响其填充效果。近来Bartl^[10]和Cai等^[14]使用在空气和水中稳定存在的前驱液渗透到胶晶模板中,但需要用到氢氟酸这种剧毒和强腐蚀性的化学品,对人体和环境有很大的危害。随后又提出了一种“lift-off/turn over”方法来减少3DOM结构顶部的覆盖层,但该方法步骤繁多,制备方法复杂,且不能完全避免覆盖层的形成。近来Zou等^[7]用强制浸渍的方法制备了3DOM金属氧化物,通过这个方法制备了大面积高孔隙率的3DOM结构的TiO₂、Nb₂O₅、Ta₂O₅和ZrO₂,但这种方法也不能避免覆盖层的形成。

本文用两块载玻片,制成“三明治”结构,在真空下将钛酸四丁酯的乙醇溶液成功填充到了胶晶模板内,制备了表面没有覆盖层、形貌较好的3DOM TiO₂材料,并就前驱液浓度、填充时间、填充次数对材料有序性的影响及材料孔结构特性进行了研究。该方法简单快速易行,填充效率高,填充效果好,为制备3DOM材料提供了一个简便有效的方法。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

苯乙烯(St)、丙烯酸(AA),化学纯,减压蒸馏除阻聚剂;过硫酸铵(APS),分析纯,重结晶提纯;钛酸四丁酯(TBOT),化学纯;无水乙醇,分析纯;以上试剂均由国药集团上海化学试剂有限公司生产。超纯

水(18.2 M Ω /cm, NW Ultra-pure Water System);载玻片首先分别在丙酮和乙醇中超声清洗 30 min,然后用超纯水清洗干净,再于超纯水中清洗超声清洗 3 次,每次 10 min,然后烘干备用。

S-4800 型扫描电子显微镜(日本日立公司);D8Advance X 射线衍射仪(德国 Bruker/AXS 公司);ASAP2020 型全自动比表面积及中孔/微孔分析仪(美国麦克公司);ZETAPALS 型 ZETA 电位及粒度分析仪(美国 Brookhaven 公司);FLA5000 型微型光纤光谱仪(杭州晶飞科技有限公司)。

1.2 三维有序大孔 TiO₂ 的制备

1.2.1 聚苯乙烯(PS)胶晶模板的制备 采用无皂乳液聚合法制备丙烯酸修饰的 PS 微球。典型的制备方法是将 13.5 mL St 和 1.0 mL AA 以及 125.0 mL 超纯水加入四口烧瓶中,在转速为 300 r/min 下连续搅拌,同时通入 N₂ 气并加热。温度达到 75 ℃ 并恒温 30 min 后,快速加入溶解在 20.0 mL 超纯水水中的引发剂。继续反应 10 h 后终止,冷却得到乳白色乳液,乳液无需提纯除杂。测得该乳液微球粒径为 267 nm,分散系数 0.005(见图 1A)。取浓度为 6% 的 PS 乳液超声分散 3 次,每次 10 min,然后将其均匀涂覆在载玻片上,水平放置,在恒温恒湿箱中,控制温度 60 ℃,湿度 40%,加热 0.5 ~ 1 h 后溶剂完全蒸发即得到颜色鲜艳的胶体晶体薄膜(见图 1B)。

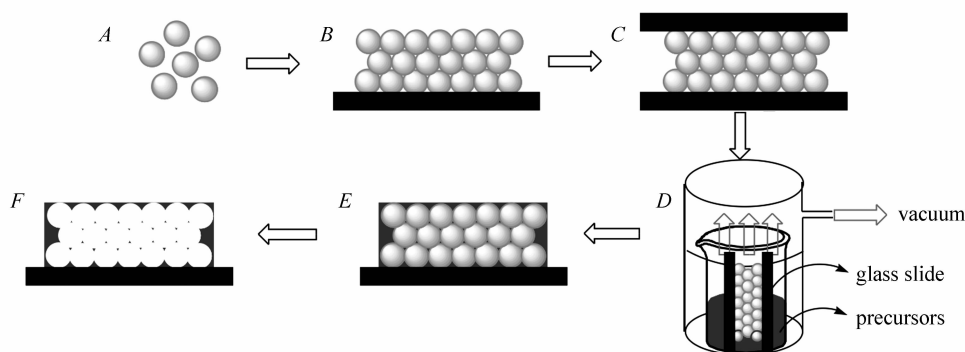


图 1 3DOM TiO₂ 的制备过程示意图

Fig. 1 Fabrication process of 3DOM TiO₂

1.2.2 胶晶模板的填充及除去 将 PS 胶晶模板在 80 ℃ 下预热处理 30 min。在预热处理后的模板表面覆盖一层载玻片,用夹子固定牢固,形成“三明治”结构(如图 1C)。将酞酸四丁酯和无水乙醇按一定的体积比常温下混合搅拌 2 h,得到前驱液。然后将“三明治”结构垂直放入前驱液中,于真空干燥釜中,控制真空度 -0.6 ~ 0.8 MPa 下,边抽真空边填充,前驱液即填充到模板空隙中(如图 1D)。空气中自然干燥 24 h(如图 1E)。在马弗炉中采用两段升温过程去除模板(先以 3 ℃/min 中升温到 300 ℃ 保温 2 h,再以 2 ℃/min 升温到 500 ℃ 保温 2 h),冷却到室温即得到 3DOM TiO₂ 样品(如图 1F)。

2 结果与讨论

2.1 PS 胶晶模板和 3DOM TiO₂ 的形貌分析

图 2A 和图 2B 分别为 PS 胶体晶体的表面及截面 SEM 照片。由图 2A 和 2B 可以看出,PS 胶体晶体表面排列规则有序,几乎无点、线缺陷及团聚现象,呈现六方紧密堆积的 fcc 结构。图 2A 右上角是 PS 蒸发自组装过程中的光学照片,表明形成的三维有序结构对可见光产生了 Bragg 衍射现象。图 2C 和图 2D 为制备的 3DOM TiO₂ 的表面及截面 SEM 照片。从图中可以看出,3DOM TiO₂ 为 PS 胶体晶体的精确反复复制,具有典型的反蛋白石结构。两个大孔之间中心距离为 230 nm,相对于胶晶模板,收缩率为 14%,但收缩率较文献报道^[14] 的 33% 收缩率明显要小。图 1C 插图可看出,每个大孔底部有 3 个小孔,每个小孔孔径为 67 nm,表明 3DOM TiO₂ 大孔之间通过小孔相连,从而构成三维、开放的孔道结构。值得注意的是,3DOM TiO₂ 表面形貌规整,几乎无前驱液的覆盖,表明本方法成功制备了表面无覆盖层的 3DOM TiO₂。

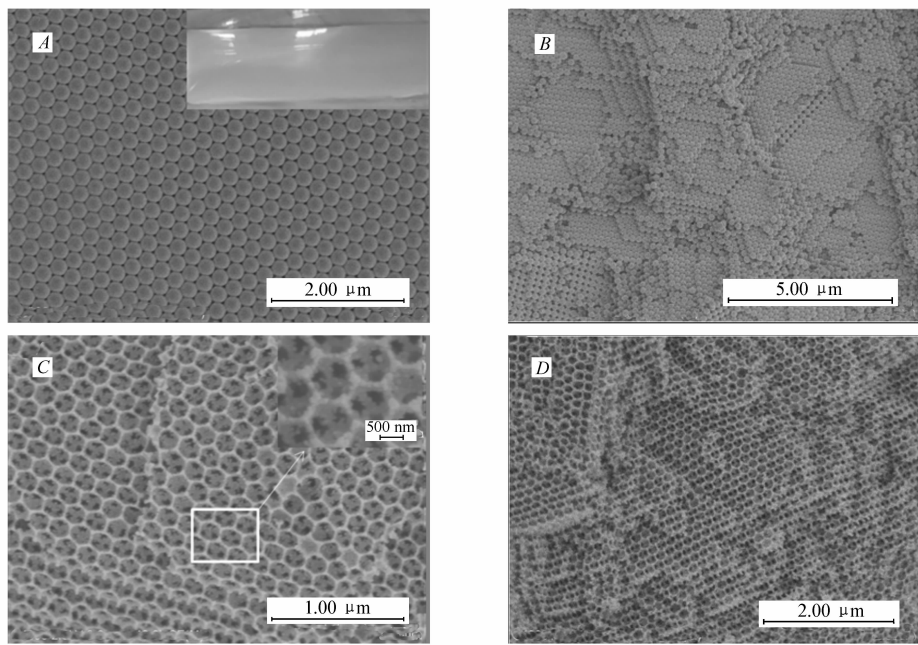


图 2 PS 胶体晶体及 3DOM TiO₂ 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of colloidal crystals and 3DOM TiO₂

A,B. the surface and cross-section of colloidal crystals; *C,D*:the surface and cross-section of 3DOM TiO₂

图 3 为 3DOM TiO₂ 和胶体晶体的反射光谱图。从图 3 可以看出,其反射光谱呈单一尖锐的峰,进一步说明了胶体晶体和 3DOM TiO₂ 孔道结构的高度有序性,且最大吸收波长与 Bragg 衍射定律相符合。

2.2 前驱液浓度对 3DOM TiO₂ 形貌的影响

图 4A、4B、4C、4D 分别为酞酸四丁酯和乙醇体积比为 1:5、1:10、1:15、1:20 时,填充 1 min 情况下制备的 3DOM TiO₂ 的形貌图。图 4A 显示 3DOM TiO₂ 孔结构不规整、孔壁较厚,表面大孔被大量堵塞。这是由于,当酞酸四丁酯浓度较大时,前驱液粘度较大,流动性变差,容易在模板表面形成凝胶而造成填充不完整。而图 4D 显示 3DOM TiO₂ 孔壁薄,骨架的机械强度不好,在煅烧的过程中部分孔坍塌并破坏。这是由于,当酞酸四丁酯浓度太低时,前驱液对胶晶的填充效率大大降低。只有在合适的前驱液浓度时(见图 4B、图 4C),制备的 3DOM TiO₂ 骨架完整,长程有序度较好,且孔的有序度明显提高。

2.3 填充次数对 3DOM TiO₂ 形貌的影响

图 5A~D 分别为填充 1 次、2 次、3 次和 4 次(每次的填充时间为 1 min)时 3DOM TiO₂ 的 SEM 照片。从图可以看出,随着填充次数的增加,孔壁的厚度提高,但孔的有序性逐渐降低,这是因为,随着填充次数的增加,虽然增加了 3DOM TiO₂ 的孔壁厚度,但模板的有序度遭到破坏,且从表面观察不到三维开放的孔道结构,说明表面大孔被堵塞。这与已有文献报道的 3DOM TiO₂ 表面形貌相类似。采用“三明治”结构真空填充法,前驱液只需要填充 1 min,就能够得到形貌规整、三维开放孔道结构的 3DOM TiO₂。这是由于“三明治”结构的毛细作用明显增加,填充效率大大增加,无需多次填充就可以快速高效制备形貌良好、结构规整的 3DOM TiO₂。

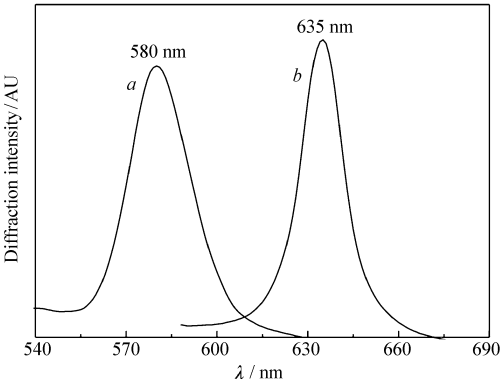


图 3 3DOM TiO₂ (a) 和胶体晶体(b) 的反射光谱图
Fig. 3 Bragg diffraction spectra of 3DOM TiO₂ (a) and colloidal crystals(b)

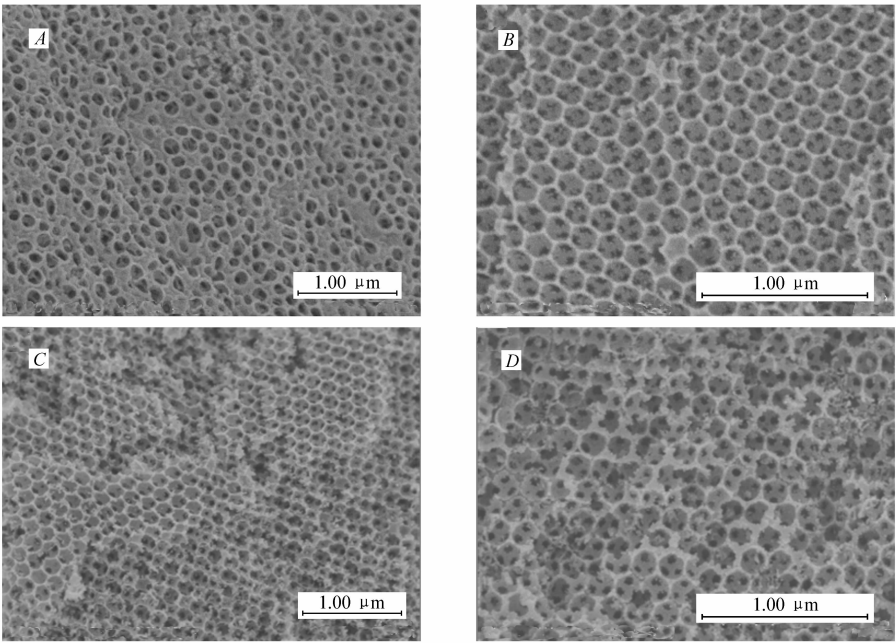


图 4 不同前驱液浓度下 3DOM TiO₂SEM 照片

Fig. 4 SEM images of 3DOM TiO₂ at different precursors' concentration
 $V(\text{TBOT}):V(\text{EtOH}):A. 1:5; B. 1:10; C. 1:15; D. 1:20$

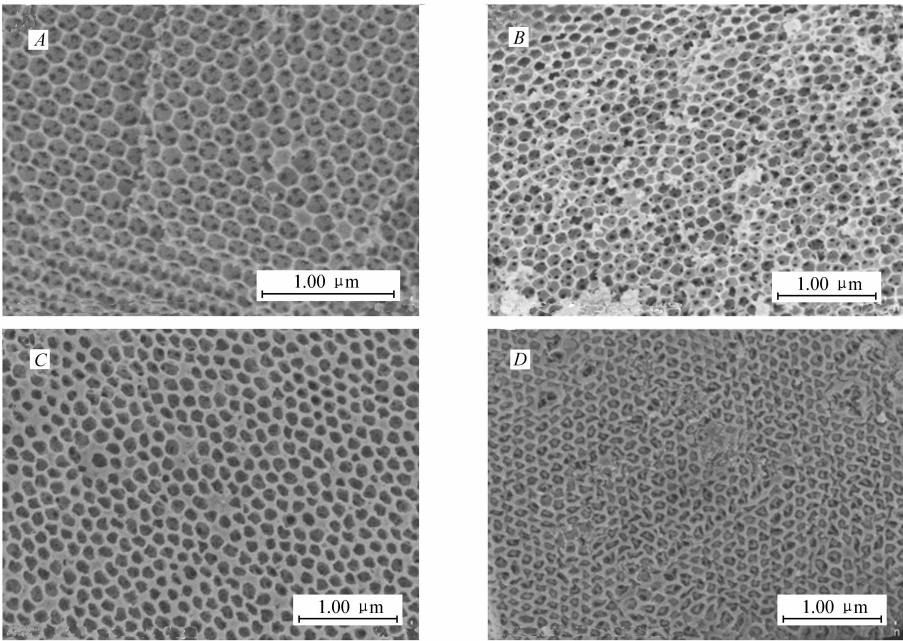


图 5 不同填充次数的 3DOM TiO₂SEM 照片

Fig. 5 SEM images of 3DOM TiO₂ at different filling times
 $A. \text{ one time}; B. \text{ two times}; C. \text{ three times}; D. \text{ four times}$

2.4 3DOM TiO₂的 XRD 分析

图 6 为 500 ℃下煅烧除去模板得到的3DOM TiO₂的 XRD 图。与标准锐钛矿衍射峰数据比较,其中衍射角 2θ 为 25.4°、37.8°、48.1°、55.1°和 62.7°分别属于锐钛矿的(101)、(104)、(200)、(211)和(204)晶面的衍射峰,表明 500 ℃下煅烧得到的3DOM TiO₂为完全的锐钛矿晶型且不存在钛的其它氧化

物。用 Scherrer 公式计算得到, TiO_2 晶粒大小约为 12 nm, 表明大孔骨架由纳米 TiO_2 粒子组成。

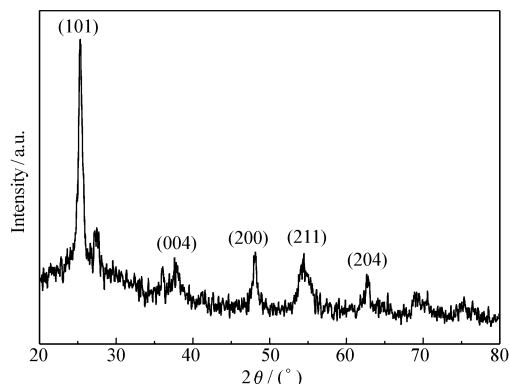


图 6 3DOM TiO_2 的 XRD 衍射图

Fig. 6 XRD pattern of 3DOM TiO_2

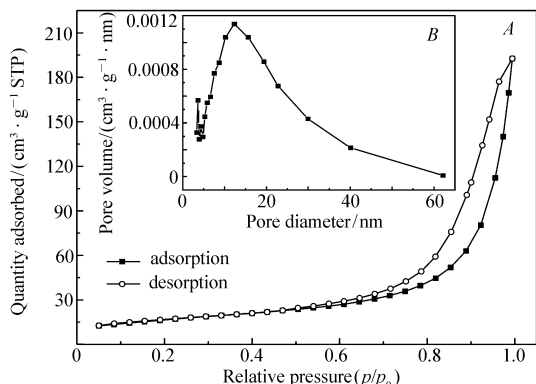


图 7 3DOM TiO_2 的 N_2 吸附-脱附等温曲线 (A) 和孔径分布 (B)

Fig. 7 N_2 adsorption-desorption isotherms (A) and pore diameter distribution (B) of 3DOM TiO_2

2.5 3DOM TiO_2 的比表面积分析

图 7A、B 分别为 3DOM TiO_2 的 N_2 等温吸脱附曲线和孔径分布。从图中可以看出, 3DOM TiO_2 的 BET 比表面积为 $87.7 \text{ m}^2/\text{g}$, 较文献报的 $57 \text{ m}^2/\text{g}$ [14] 大。在较大范围的相对压力 ($p/p_0 < 0.6$) 内, 等温线趋于平衡, 斜率较小, 且没有迟滞现象出现, 说明该吸附过程为可逆过程, 该相对压力下发生的主要是微孔或介孔的单分子层吸附, 且微孔和介孔的含量丰富。图 7B 孔径分布图显示, 介孔孔径最大为 12.8 nm, 表明该介孔为纳米 TiO_2 粒子。当相对压力增大时 ($p/p_0 > 0.6$), 吸脱附曲线开始分离并出现明显的迟滞环, 吸附曲线的斜率开始急剧增大, 说明样品中含有大孔结构。

3 结 论

用“三明治-真空”填充法成功制备了表面无覆盖层, 孔道贯通的 3DOM TiO_2 材料。在 500°C 下煅烧除去模板后, 大孔孔径较 PS 模板有一定程度的收缩, 但并不影响整体上大孔的三维有序排列。该方法在适当的前驱液浓度下, 仅需填充一次, 填充 1 min, 即可制备出孔径大小均匀, 排列整齐的 3DOM TiO_2 。填充效果好, 填充率高, 操作简单易行, 大大简化了制备工艺流程, 可用于其它三维有序大孔金属氧化物的制备。

参 考 文 献

- [1] Rinne S A, García-Santamaría F, Braun P V. Embedded Cavities and Waveguides in Three-Dimensional Silicon Photonic-crystals[J]. *Nat Photonics*, 2008, **2**(1): 52-56.
- [2] Lee K, Asher S A. Photonic Crystal Chemical Sensors: pH and Ionic Strength[J]. *J Am Chem Soc*, 2000, **122**(39): 9534-9537.
- [3] Lee Y J, Pruzinsky S A, Braun P V. Glucose-Sensitive Inverse Opal Hydrogels: Analysis of Optical Diffraction Response[J]. *Langmuir*, 2004, **20**(8): 3096-3106.
- [4] Holland B T, Blanford C F, Stein A. Synthesis of Macroporous Minerals with Highly Ordered Three-Dimensional Arrays of Spheroidal Voids[J]. *Science*, 1998, **281**(5376): 538-540.
- [5] Velev O D, Lenhoff A M. Colloidal Crystals as Templates for Porous Materials[J]. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2000, **5**(1): 56-63.
- [6] Xia Y, Gates B, Yin Y, et al. Monodispersed Colloidal Spheres: Old Materials with New Applications[J]. *Adv Mater*, 2000, **12**(10): 693-713.
- [7] Chen X, Li Z, Ye J, et al. Forced Impregnation Approach to Fabrication of Large-Area, Three-Dimensionally Ordered Macroporous Metal Oxides[J]. *Chem Mater*, 2010, **22**(12): 3583-3585.
- [8] Chen J I L, von Freymann G, Kitaev V, et al. Effect of Disorder on the Optically Amplified Photocatalytic Efficiency of Titania Inverse Opals[J]. *J Am Chem Soc*, 2007, **129**(5): 1196-1202.

- [9] Rodriguez I, Ramiro-Manzano F, Atienzar P, *et al.* Solar Energy Harvesting in Photoelectrochemical Solar Cells[J]. *J Mater Chem*, 2007, **17**(30):3205-3209.
- [10] Galusha J W, Tsung C K, Stucky G D, *et al.* Optimizing Sol-Gel Infiltration and Processing Methods for the Fabrication of High-Quality Planar Titania Inverse Opals[J]. *Chem Mater*, 2008, **20**(15):4925-4930.
- [11] Wijnhoven J E G J, Bechger L, Vos W L. Fabrication and Characterization of Large Macroporous Photonic Crystals in Titania[J]. *Chem Mater*, 2001, **13**(12):4486-4499.
- [12] Ni P, Dong P, Cheng B, *et al.* Synthetic SiO₂ Opals[J]. *Adv Mater*, 2001, **13**(6):437-441.
- [13] Stein A, Schroden R C. Colloidal Crystal Templating of Three-dimensionally Ordered Macroporous Solids: Materials for Photonics and Beyond[J]. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2001, **5**(6):553-564.
- [14] Cai Z, Teng J, Xiong Z, *et al.* Fabrication of TiO₂ Binary Inverse Opals without Overlayers *via* the Sandwich-vacuum Infiltration of Precursor[J]. *Langmuir*, 2011, **27**(8):5157-5164.

Rapid Fabrication of Three-dimensional Ordered Macroporous Titanium Dioxide *via* Vacuum Filling of Colloidal Crystal Templates

ZHANG Chen, LIU Huanhuan, CHEN Mingqing, LIU Shirong*

(School of Chemical and Material Engineering; the Key Laboratory of Food Colloids and Biotechnology, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract The three-dimensional ordered macroporous titanium dioxide (3DOM TiO₂) was rapidly fabricated *via* a sandwich-vacuum method. In this method, tetrabutyl titanate in ethanol solution was filled in the voids between the acrylic acid-modified polystyrene (PS) colloidal crystals that served as the templates and calcified to form 3DOM TiO₂. The template was removed during calcination. 3DOM TiO₂ has a typical inverse opal structure, and the macropores are arranged in a face-centered cubic (fcc) structure and interconnect with each other by small windows. The average diameter of macropores is about 230 nm with a shrinkage of about 14%. The XRD result shows that the structure of macropores calcined at 500 °C is anatase.

Keywords sandwich-vacuum method, colloidal crystal template, three-dimensional ordered macroporous titanium dioxide, anatase