

• 研究论文 •

## 胶体模板法制备有序大孔 TiO<sub>2</sub> 材料

麻明友\*

(湖南吉首大学化学化工学院 吉首 416000)

**摘要** 以单分散的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)微球为胶体模板, 采用钛酸丁酯、水、乙醇、盐酸等配成的混合溶胶填充在微球间空隙, 经水解形成凝胶, 然后通过程序升温焙烧去掉单分散的 PMMA 微球, 可得有序 TiO<sub>2</sub> 大孔材料. 实验结果表明, 溶胶的配比为 V(钛酸丁酯): V(水): V(乙醇): V(盐酸)=5:2:3:1, 在空气中凝胶 20 h. 去掉单分散的 PMMA 微球的程序升温控制的条件为 1 °C/min 的升温速率升到 250 °C 恒定 3 h, 再以 2 °C/min 的升温速率升到 450 °C 恒定 8 h, 最后以 10 °C/min 的降温速率降到室温.

**关键词** 聚甲基丙烯酸甲酯微球; 二氧化钛; 溶胶-凝胶法; 大孔材料

## Synthesis of Ordered Macroporous Titania Using Colloid as Template

MA, Ming-You\*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou 416000)

**Abstract** The ordered macroporous titania were synthesized using PMMA sphere colloid crystal as template and the Sol-Gel method. The PMMA spheres were removed by calcinations. The results showed that the sol of Ti(BuO)<sub>4</sub>, water, ethanol and hydrochloric acid was prepared according to volume ratio of V[Ti(BuO)<sub>4</sub>]: V(H<sub>2</sub>O): V(EtOH): V(HCl) is 5:2:3:1 and the gelled time was 20 h in air. Set the temperature program of calcinating PMMA spheres as follows: the rate of warming temperature was 1 °C/min from room temperature to 250 °C and 2 °C/min from 250 °C to 450 °C, maintained it at 250 °C for 3 h, and at 450 °C for 8 h, the rate of decelerating temperature was 10 °C/min from 450 °C to room temperature.

**Keywords** poly(methyl methacrylate) microsphere; titania; sol-gel method; macroporous

多孔材料可分为微孔材料、介孔材料、大孔材料等三种<sup>[1]</sup>. 由于大孔材料具有孔径大、分布均匀、排列有序等特点, 在大分子的催化、过滤及分离材料、电池材料以及热阻材料等方面有着广泛的应用前景<sup>[2,3]</sup>, 尤其是处于亚微米的有序的大孔材料, 这个尺寸正好与光波的波长数量级相当, 它可作为光子晶体材料, 在光电子及光通讯领域有着广泛的应用前景<sup>[4-6]</sup>, 近年来已经成为材料领域的研究热点之一.

迄今为止, 在诸多的有序大孔材料合成方法中, 胶

体模板是制备有序大孔材料的主要方法之一, 该方法简便、经济、不仅所制得到大孔材料孔径分布窄而且空隙率高. 它首先是将胶体粒子排列形成胶体晶体, 再以胶体晶体作为模板, 用溶胶-凝胶法在模板空隙中填充、最后去除模板得到有序大孔材料<sup>[7]</sup>. 二氧化钛因具有较高的折射率(>2.5), 其有序亚微米的大孔材料在光学性能方面有潜在的应用前景. 我们采用聚甲基丙烯酸甲酯微球(PMMA)形成胶体模板, 用钛酸丁酯、水、乙醇、盐酸等配成混合溶胶填充在微球间空隙, 然后凝胶、陈化.

\* E-mail: mamy\_9589@163.com

Received March 13, 2006; revised April 26, 2006; accepted June 7, 2006.

湖南省教育厅(No. 05C140)资助项目.

最后通过程序升温焙烧去掉 PMMA 微球, 从而得到有序大孔 TiO<sub>2</sub> 材料.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

甲基丙烯酸甲酯(MMA), 化学纯, 使用前新蒸; 偶氮二异丁腈, 化学纯, 使用前重结晶; 钛酸丁酯, 化学纯; 乙醇, 分析纯; 浓盐酸, 化学纯; 去离子水自制.

### 1.2 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)微球合成

将新蒸的 MMA、去离子水按一定的比例加入反应器中, 通入氮气, 搅拌回流. 超级恒温水浴加热使温度升至所需反应温度(75±0.1) °C, 搅拌转速为 400 r/min, 在 N<sub>2</sub> 的保护下, 加入偶氮二异丁腈, 反应 2 h 后. 将制得的母液通过玻璃布过滤, 除去大团聚体, 离心沉降、干燥得到 PMMA 微球.

### 1.3 PMMA 胶体晶体生成

将 PMMA 微球分散在水中, 超声震荡一定时间形成胶体溶液, 然后将胶体溶液转移到自制的沉降池中, 静置数天后自然沉降形成乳白色胶体晶体.

### 1.4 有序 TiO<sub>2</sub> 大孔材料的制备

按 V(钛酸丁酯): V(水): V(乙醇): V(盐酸) = 5: 2: 3: 1 制成溶胶, 用钛酸丁酯的溶胶浸渍 PMMA 胶晶, 暴露在空气中 20 h 凝胶、陈化, 最后通过程序升温焙烧去掉 PMMA 微球, 程序升温控制条件为在通空气的石英玻璃管中以 1 °C/min 的升温速率升到 250 °C, 恒定 3 h, 再以 2 °C/min 的升温速率升到 450 °C, 恒定 8 h, 然后, 再以 10 °C/min 的降温速率降到室温, 即可得到有序 TiO<sub>2</sub> 大孔材料.

### 1.5 结构和性能的测试

利用 KYKY-2800 型扫描电镜观察 PMMA 微球和有序 TiO<sub>2</sub> 大孔材料的外貌; 并从电镜照片选 100 个微球或孔径, 测出不同微球粒径和孔径; 求出平均粒径  $\bar{d}$ , 计算出粒径的分散系数  $D$ .  $D = \delta / \bar{d}$ ,

$$\delta = [\sum(d_i - \bar{d})^2 / (n - 1)]^{1/2}$$

式中  $\delta$  为标准方差,  $d_i$  为单个粒子的直径,  $\bar{d}$  为粒子的平均粒径,  $n$  为粒子数目.

利用 D/MAX-III A X 射线(粉末)衍射仪(日本理学, Cu K $\alpha$ ,  $\lambda = 0.15404$  nm)分析 TiO<sub>2</sub> 的晶型; 利用 CRY-2 型差热分析仪(标样 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)配合 TGA/SETA851 热重分析仪对 TiO<sub>2</sub> 大孔材料进行热分析, 升温速率均为 10 °C/min.

## 2 结果与讨论

### 2.1 影响单分散 PMMA 微球合成的因素

采用偶氮二异丁腈为引发剂, 通过无皂乳液聚合合成 PMMA 微球<sup>[8]</sup>, 实验发现引发剂的用量、单体浓度、反应温度对微球的粒径和分散系数有很大的影响. 引发剂用量越小, 微球粒径增大; 单体 MMA 浓度增大时, 微球粒径增大; 温度升高, 微球粒径增大. 通过控制反应单体浓度、引发剂的用量、反应温度等, 可以合成不同粒径的 PMMA 微球. 图 1 是当 MMA 和 H<sub>2</sub>O 用量分别为 25 和 100 mL, 反应温度为 70 °C, 引发剂用量为 0.07 g 时合成的 PMMA 微球的 SEM 图, 由图 1 可以计算出, PMMA 微球的平均粒径为 200 nm, 粒径的分散系数  $D$  为 5.8%, 这说明微球大小均匀, 粒径分布为单分散性.

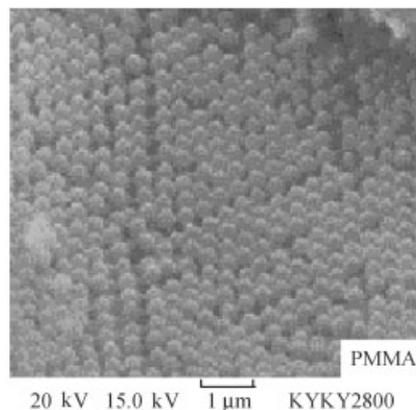


图 1 PMMA 微球的扫描电镜照片  
Figure 1 SEM images of PMMA microspheres

### 2.2 PMMA 胶体晶体生成

PMMA 微球胶体溶液暴露在空气中, 随着溶剂不断的挥发, 微球在重力场和表面张力的作用下不断沉降, 最终得到排列有序的胶体晶体. 由于 PMMA 微球的密度小, 加上水的表面张力大, 胶体需要放置数天, 若要加快沉降速度可选用低表面张力的溶剂(如乙醇等)在真空条件下进行实验. 理论计算表明微球的面心立方的排列是最稳定的排列<sup>[9]</sup>. 图 2 是 PMMA 微球的胶晶的断面的 SEM 图. 从图 2 看出, PMMA 微球被排列成三维有序的面心立方紧密堆积的多晶结构.

### 2.3 有序 TiO<sub>2</sub> 大孔材料的制备与表征

面心立方的胶晶中体积的 74% 空间为微球所占据, 还剩余 26% 的空间. 在静态下, 将钛酸丁酯的乙醇溶液加入到紧密堆积的 PMMA 微球的胶晶中, 钛酸丁酯通过毛细管力的作用很快渗透到微球的空隙中, 然后吸收空气中的水, 发生水解, 形成 Ti—O—Ti 键. 随着水解不断的进行, 先形成干凝胶, 其水解缩合过程仍在进行. 溶胶的配比对溶胶的填充也有很大的影响. 溶胶太浓,

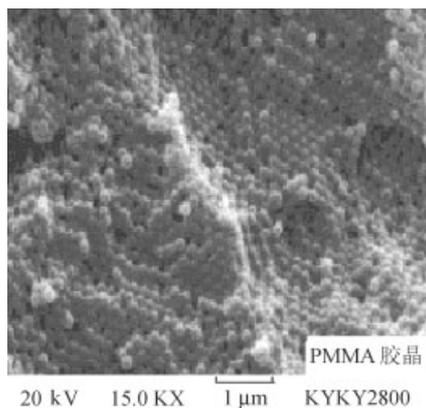


图2 PMMA 微球排列的扫描电镜照片

Figure 2 SEM images of array of PMMA microspheres

很难进入到微球的间隙内, 溶胶太稀溶胶用量会增大, 会造成 TiO<sub>2</sub> 骨架缺陷. 实验发现, 溶胶的配比为 V(钛酸丁酯): V(水): V(乙醇): V(盐酸)=5:2:3:1 时比较合适, 能使微球之间间隙得到充分的填充. 图 3 为大孔 TiO<sub>2</sub> 杂合体前驱体的差热重分析图, 从图 3 的失重图可以看出失重分两个阶段, 在 100~250 °C 的失重是由残余水份和溶剂挥发所致, 另一种大约 250 °C 开始, 在 285 °C 达到最大速率, 在 300 °C 后失重呈缓慢下降趋势. 这可能是 PMMA 燃烧所致, 从样品的差热曲线可以看出在 150 °C 附近的吸收峰是由残余水份和溶剂挥发所致, 在 325 °C 附近的放热峰是 PMMA 模板燃烧所致, 在 400 °C 附近的吸热峰对应的失重曲线失重较小, 是发生晶型转变造成的, 该峰是对应从无定形 TiO<sub>2</sub> 向锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的晶型转变. 高温煅烧的方法除去 PMMA 模板可得到晶化了的紧密连接的有序大孔 TiO<sub>2</sub> 材料. 从图 3 可以知道聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)在 300 °C 已经完全分解, TiO<sub>2</sub> 在 400~450 °C 会从无定形 TiO<sub>2</sub> 向锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的晶相转变. 因此选用在室温至 450 °C 温度范围程序控温煅烧除去 PMMA 模板. 程序控温的条件是以 1 °C/min 的升温速率升到 250 °C 恒定 3 h, 再以 2 °C/min 的升温速率升到 450 °C 恒定 8 h, 最后以 10 °C/min 的降温速率降到室温. 在煅烧开始阶段, 100 °C 以下主要是残留的溶剂的挥发, 100~250 °C 是 PMMA 的溶化阶段, 在 250~450 °C 的温度范围, PMMA 微球主要是氧化分解, 为了使 PMMA 微球缓慢熔化及分解, 升温速率不能太快, 否则不利于大孔结构的形成. 图 4 为煅烧后大孔 TiO<sub>2</sub> 材料的广角 XRD 图, 同微米级标准的 TiO<sub>2</sub> 锐钛矿相 XRD 图相比较可知, 450 °C 煅烧后的大孔 TiO<sub>2</sub> 材料的晶型属于锐钛矿型, 由半高宽化法(HWFM)可以估算颗粒直径大小大约为 10.0 nm, 这与电镜观察到大孔 TiO<sub>2</sub> 孔壁的尺寸结果是一致的.

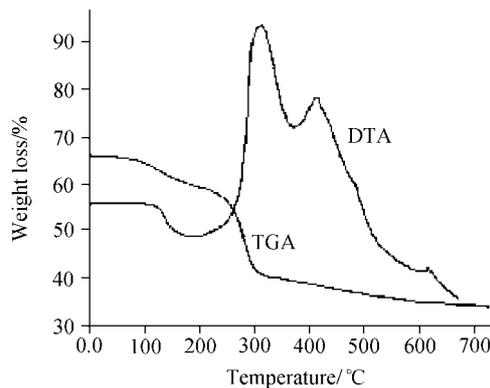


图3 大孔 TiO<sub>2</sub> 前驱体的 DTA/TGA 图

Figure 3 The DTA/TGA pattern of precursor macroporous TiO<sub>2</sub>

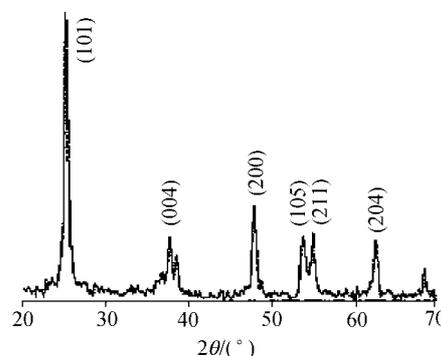


图4 有序 TiO<sub>2</sub> 大孔材料的 XRD 图

Figure 4 The XRD pattern of ordered macroporous TiO<sub>2</sub>

图 5 为煅烧后大孔 TiO<sub>2</sub> 材料的 SEM 图, 由图 5 可以计算出, 微孔的平均直径为 180 nm, 孔径的分散系数 *D* 为 5.5%, 从图 5 可以看出其孔紧密堆积排列有序、微孔呈规则的六角形、大小均匀, 孔径分布为单分散性, 孔壁的 TiO<sub>2</sub> 紧密连结, 孔壁的尺寸大约在十几微米, 孔的直径明显小于 PMMA 微球, 说明在煅烧的过程中孔结构发生了收缩.

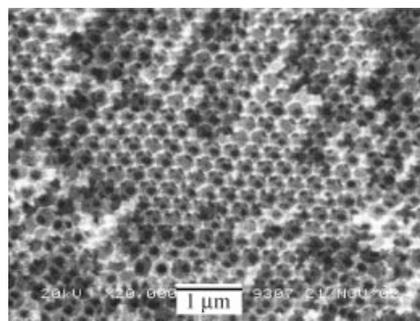


图5 有序 TiO<sub>2</sub> 大孔材料 SEM 照片

Figure 5 The SEM images of ordered macroporous TiO<sub>2</sub>

### 3 结论

综上所述, 以 PMMA 微球形成胶体模板, 采用钛酸丁酯、水、乙醇、盐酸等配成的混合溶胶, 填充微球间隙, 经水解形成凝胶. 然后通过程序升温焙烧去掉 PMMA 微球制得有序 TiO<sub>2</sub> 大孔材料. 实验结果表明, 微球的大小、均匀性、模板的规则排列、溶胶的配比、去除的工艺是影响大孔 TiO<sub>2</sub> 材料形成的主要因素.

### References

- 1 Xie, Y.-X.; Chen, W.; Xu, Q. *Mater. Rev.* **2002**, (1), 51 (in Chinese).  
(谢永贤, 陈文, 徐庆, 材料导报, **2002**, (1), 51.)
- 2 Stein, A. *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *44*, 227.
- 3 Velv, O. D.; Jede, T. A.; Lobo, R. F.; Lenhoff, A. M. *Nature* **1997**, 389, 447.
- 4 Xia, Y.-N. *Adv. Mater.* **2000**, *12*(10), 693.
- 5 Zakhidov, A. A.; Baughman, R. H.; Iqbal, Z. *Science* **1998**, 282, 897.
- 6 Lin, S. Y.; Fleming, J. G.; Hetherington, D. L.; Smith, B. K.; Biswas, R.; Ho, K. M.; Sigalas, M. M.; Zubrzycki, W.; Kurtz, S. R.; Bur, J. *Nature* **1998**, *394*, 251.
- 7 Yan, H. W.; Blandford, C. F.; Blandford, B. T. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1134.
- 8 Zhu, S.-X.; Du, J.-H.; Jin, X.-G.; Chen, L.-S. *Acta Polym. Sin.* **1998**, (1), 118 (in Chinese).  
(朱世雄, 杜金环, 金熹高, 陈柳生, 高分子学报, **1998**, (1), 118.)
- 9 Subramanian, G.; Vinothan, N.; Manoharan, N. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1261.

(A0603133 ZHAO, C. H.; DONG, H. Z.)