

胶晶模板法合成三维有序大孔金属氧化物材料

李 石¹, 赵东风¹, 郑经堂², 赵玉翠²

(1. 中国石油大学(华东)化学化工学院环境科学与工程系, 山东 青岛 266555)

(2. 中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室, 山东 东营 257061)



李 石

摘 要: 以自然沉积组装的聚苯乙烯(PS)微球为胶晶模板, 分别以浓度为50%的钛酸四丁酯醇溶液和锆酸四丁酯醇溶液为前驱体对模板进行填充, 最后通过煅烧除去模板得到了三维有序大孔(3DOM)TiO₂、ZrO₂材料。从SEM照片可观察到, 3DOM TiO₂、ZrO₂材料可以看成是PS模板的逆复制, 孔径大小均匀, 与PS模板相比具有一定的收缩。进一步通过TEM照片观察, 3DOM材料整体上呈面心立方结构, 孔壁完整致密。XRD显示, 制备的3DOM的TiO₂和ZrO₂孔壁分别为锐钛矿型和单斜晶型。

关键词: 金属醇盐; 三维有序大孔材料; 胶晶模板; 二氧化钛; 二氧化锆

中图分类号: TQ317 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2010)07-0049-04

Preparation of Three-Dimensionally Ordered Macroporous Metallic Oxide Materials by Colloidal Crystal Templating Method

LI Shi¹, ZHAO Dongfeng¹, ZHENG Jingtang², ZHAO Yucui²

(1. Department of Environmental Science and Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266555, China)

(2. State Key Laboratory of Heavy Oil, China University of Petroleum, Dongying 257061, China)

Abstract: Three-dimensionally ordered macroporous TiO₂ and ZrO₂ materials were successfully synthesized by gravitational sedimentation PS microspheres as colloidal crystal template and ethanol solutions of metal alkoxides as precursor. The interstices between template microspheres was filled with precursor solution which concentration was 50% by capillary force, and eventually PS template was removed by two-step calcinations. The SEM and TEM images indicated that the macroporous structures were arranged orderedly and periodically in a face-centered cubic (fcc) structure. The obtained samples can be looked as the inverse duplication of PS template, although there were some shrinkages. The results of XRD showed the cell wall of the macroporous samples consisted of anatase and monoclinic phase, respectively.

Key words: metal alkoxide; three-dimensionally ordered macroporous materials; colloidal crystal template; TiO₂; ZrO₂

1 前 言

三维有序大孔(3DOM)材料是上世纪末刚刚兴起的多孔材料领域的研究热点^[1-5]。3DOM材料不仅具有多孔材料的一般特点, 如比表面积大、孔隙率高等, 而且还具有孔结构排列周期性强、孔径分布窄、孔尺寸均匀可调及整体结构三维长程有序等一系列的自身特点。大孔孔壁通常由纳米粒子组成, 将纳米粒子材料的特性和有序的大孔结构相结合, 有利于产生新颖的功能或特性, 也使得3DOM材料在新型催化剂或催化剂载体、大

分子催化、电极材料及光敏材料等方面具有很好的应用潜力^[6-10]。另一方面, 3DOM材料内部的三维有序空间点阵结构具有明显的光子带隙效应, 在宏观上即可观察到鲜艳绚丽的彩光, 是成为具有完全带隙结构光子晶体的理想材料, 在光学集成电路、光散射二极管、光子开关等光控领域具有非常广阔的应用前景。

胶晶模板法是使用最为广泛、同时也是最为简单的3DOM材料合成方法, 由于其成本低廉、对仪器设备的要求不高, 适用于普通实验室, 因而获得了广泛的采用。胶晶模板法过程示意图如图1所示。

本文以聚苯乙烯(PS)微球为胶晶模板, 以商业化的2种金属醇盐钛酸四丁酯和锆酸四丁酯为前驱体, 合成了三维有序大孔TiO₂和ZrO₂, 并通过扫描和透射电镜对其结构进行了分析, 为其进一步的应用研究奠定了

收稿日期: 2010-02-10

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2010CB833101)

通信作者: 李 石, 男, 1978年生, 讲师

基础。

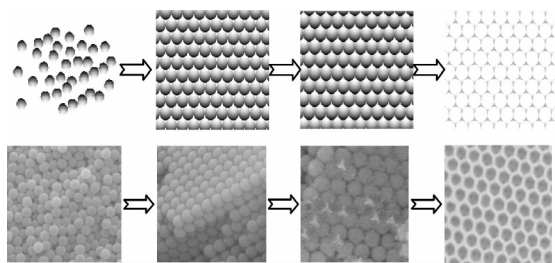


图 1 胶晶模板过程示意图

Fig. 1 Process diagram of colloidal crystal templating method

2 实验

2.1 实验原料

实验原料包括苯乙烯单体、过硫酸钾、氢氧化钠、钛酸四丁酯、无水乙醇等,由国药集团化学试剂有限公司生产,锆酸四丁酯由 Fluka 公司生产。苯乙烯单体在使用前,先用 10% NaOH 溶液洗涤数次,以除去其中的阻聚剂,然后再用蒸馏水洗至中性,其它药品均未经过任何处理。

2.2 实验过程

采用无皂乳液聚合技术^[11-12]制备亚微米级单分散聚苯乙烯胶体微球。将一定比例蒸馏水和苯乙烯单体加入 500 mL 三口烧瓶,并置于 75 °C 恒温水浴中,连续搅拌回流 2 h。随后加入 NaHCO₃ 和引发剂 KPS,继续搅拌 26~30 h,直到观察不到烧瓶壁上有油珠出现,反应结束后得到稳定的 PS 胶体微球乳液。整个反应过程在氩气保护下进行。将制得的聚苯乙烯母液超声分散 30 min,放入平底沉降池中,室温下自然干燥 30 d 后,即得到重力沉积的聚苯乙烯胶晶模板,使用前在 110 °C 下热处理 10 min。

以浓度为 50% 的钛酸四丁酯乙醇溶液和锆酸四丁酯乙醇溶液为前驱体,对 PS 胶晶模板进行填充。将 PS 模板浸渍于前驱体溶液 20 min 后,真空抽滤除去多余的溶胶,然后在 70 °C 下干燥 2 h,重复上述填充过程数次。最后利用两段升温过程去除 PS 模板,即在升温速率小于 3 °C/min 条件下,将钛酸四丁酯填充后的 PS 模板缓慢升温至 300 °C 恒温 4 h,再升温至 500 °C,恒温 2 h,得到 3DOM TiO₂ 样品;而对锆酸四丁酯填充后的 PS 模板缓慢升温至 300 °C 恒温 4 h 后,再升温至 600 °C 恒温 6 h,得到 3DOM ZrO₂ 样品。

2.3 分析表征

PS 模板、3DOM TiO₂ 和 ZrO₂ 的表面形貌使用 FEI 公司 QUANTA200 型扫描电子显微镜观察,加速电压

30 kV,真空度 10⁻⁵ Pa;样品的透射结构采用日本 JEOL 公司 JEM2010 型透射电子显微镜(TEM)分析,操作电压 200 kV;晶型分析在 Panalytical 公司 XPert Pro 型粉末衍射仪上进行,工作电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA。

3 实验结果及分析

3.1 PS 模板的形貌分析

图 2a, b 是 PS 胶晶模板表面和断面的 SEM 照片。从图 2 可以看出,实验制备的 PS 微球粒径均匀,平均粒径 350 nm。自然沉积组装后的 PS 胶晶模板排列有序规则,微球堆积紧密。而且从图 2b 可以看出,模板不仅表面排列整齐规则,而且内部同样有序性良好。尽管其在局部存在一定的点或线缺陷,但整体上基本属于面心立方结构。宏观上从不同的角度观察发现,PS 模板可以看到明显绚丽的彩光,这是由于从微球上反射回来的可见光发生 Bragg 衍射的缘故,同时也从另一方面反应了 PS 胶晶模板的高度有序性。

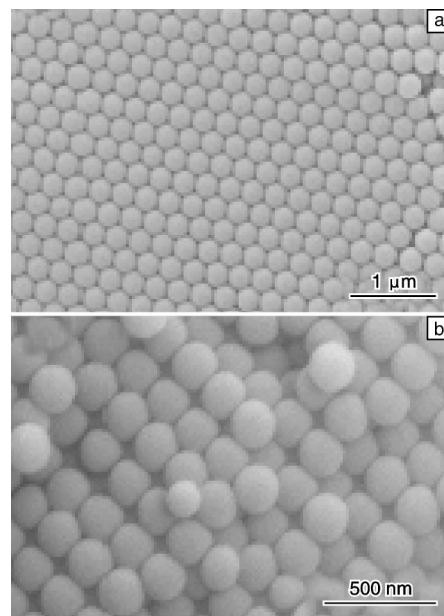


图 2 PS 胶晶模板表面(a)和断面(b)的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of surface (a) and section (b) of PS colloidal crystal templating

3.2 3DOM TiO₂ 和 ZrO₂ 的结构表征分析

本实验中,配制的前驱体醇溶液是通过毛细作用填充到 PS 模板微球的间隙中,随后通过煅烧过程发生模板氧化去除和相应的液固转化。

利用 SEM 对获得的 3DOM TiO₂ 和 ZrO₂ 样品进行观察,照片如图 3 所示。

从图 3 可以看出,三维有序大孔材料可以看成是 PS 胶晶模板的逆复制,合成的大孔 TiO₂ 和 ZrO₂ 在大

面积范围内排列整齐有序,孔壁均匀,呈典型的三维有序大孔结构。大孔平均孔径分别为 260 nm 和 280 nm,与微球粒径为 350 nm 的 PS 模板相比有一定的收缩,收缩率分别为 25.8% 和 20%,这主要是由于煅烧过

程中模板和孔壁共同收缩造成的。由于在煅烧过程中受热的不均匀性,3DOM TiO_2 和 ZrO_2 样品在局部会有一些缺陷,如图 3 中所示的团聚、断裂、缺陷及不规则结构等。

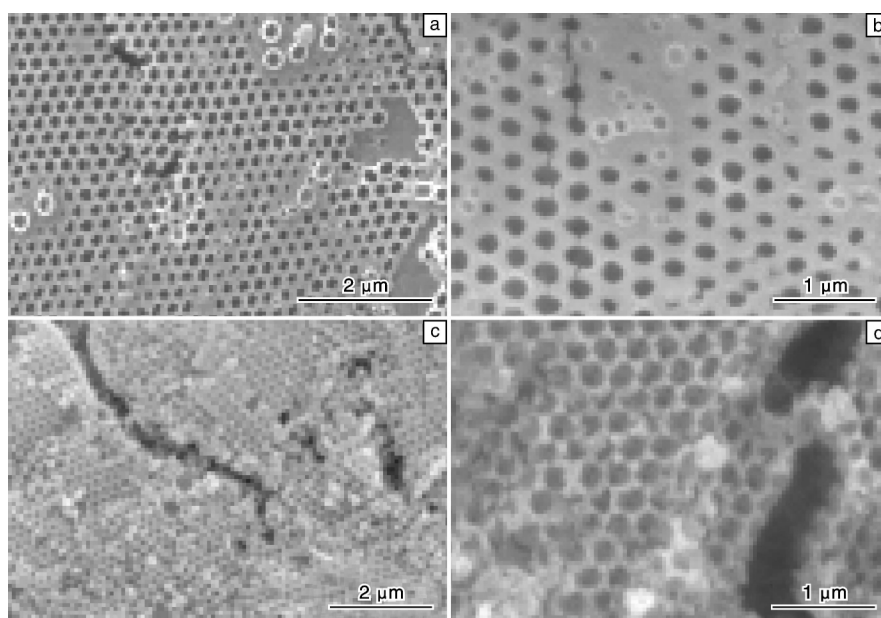


图 3 3DOM TiO_2 (a, b) 和 ZrO_2 (c, d) SEM 照片

Fig. 3 SEM images of 3DOM TiO_2 (a, b) and ZrO_2 (c, d)

为了进一步观察 3DOM 材料的内部结构,我们选择 3DOM ZrO_2 样品进行 TEM 分析,照片如图 4 所示。

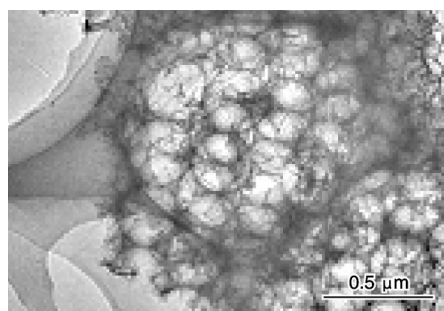


图 4 3DOM ZrO_2 的 TEM 照片

Fig. 4 TEM image of 3DOM ZrO_2

从图 4 可以看到,大孔结构不仅存在于材料表面,而且还存在于材料内部,大孔材料整体上呈规则的紧密堆积结构,孔壁完整致密,说明前驱体对 PS 胶晶模板内部填充效果良好,样品的整个结构具有良好的三维有序性的特点。

最后对样品分别进行 XRD 图谱分析,如图 5 所示。结果表明,制备的 3DOM TiO_2 和 ZrO_2 样品孔壁分别为锐钛矿型和单斜晶型结构。

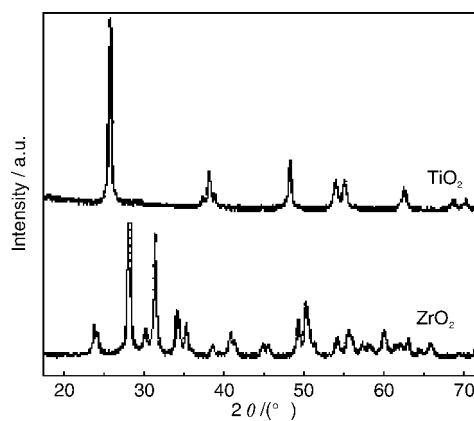


图 5 3DOM TiO_2 和 ZrO_2 的 XRD 谱图

Fig. 5 XRD patterns of 3DOM TiO_2 and ZrO_2

4 结 论

以自然沉积的 PS 胶体微球为胶晶模板,2 种商业化的金属醇盐溶液为前驱体,经填充-固化-煅烧过程成功合成了三维有序大孔 TiO_2 和 ZrO_2 材料。大孔孔径相对于 PS 胶晶模板分别有 25.8% 和 20% 的收缩,尽管在局部结构上存在一定缺陷和不足,但并不影响整体上的三维有序大孔排列结构。这种整齐有序的大孔结构结

