

聚合物有序孔凝胶模板制备三维有序二氧化钛材料

容建华 杨振忠*

(中国科学院化学研究所分子科学中心, 高分子物理与化学国家重点实验室, 北京 100080. * 联系人, E-mail: yangz@pplas.icas.ac.cn)

摘要 以聚合物有序大孔凝胶为模板, 结合溶胶/凝胶过程合成了三维有序二氧化钛材料, 重点研究了聚合物凝胶组成对无机材料形态的影响. 当凝胶网络中不含酸时, 得到无机单分散微球有序排列的结构. 当聚合物凝胶含有酸时, 得到无机有序孔材料. 分析了酸在无机物的溶胶/凝胶过程中的催化作用和对产物结构的影响.

关键词 模板技术 聚合物有序凝胶 胶体晶 二氧化钛

近年来, 纳米/微米尺度下具有结构特征的新材料在传感器、控制释放、催化、选择性分离等领域的应用引起了人们的极大兴趣. 模板技术是合成上述材料的有效手段. 模板技术指以一种物质为模型物, 复制出具有特定形状或界面结构和产物的方法. 表面活性剂^[1,2] 和嵌段共聚物^[3,4] 的液晶相结构, 胶体颗粒及其有序排列结构^[5~7], 乳液液滴^[8], 氧化铝膜孔^[9], 电纺丝纤维^[10] 等都曾被用作模板, 通过原位聚合、原位反应、纳米颗粒渗透或溶胶-凝胶等过程, 制备了金属、聚合物和无机的介孔或大孔材料、中空微球、纳米管、纳米纤维等. 最近, 研究者们以聚合物凝胶为模板制备了 TiO₂ 及其与金属的杂化物^[11,12]、四氧化三铁^[13]、硫化镉^[14] 等材料. 例如 Caruso 等人^[12] 以聚合物大孔凝胶为模板, 在凝胶内部通过原位反应制备了二氧化钛网络, 并提出了模板作用机理. 他们认为二氧化钛颗粒涂覆在凝胶孔壁内表面而形成了具有与模板类似的无机孔材料. 但由于所用的聚合物凝胶缺乏有序性, 因而得到的二氧化钛的结构也是无序的. Mann 等人^[14] 采用一种枯草杆菌 (*bacillus sarbtilis*) 作为模板 (这种菌分子链上带有羧基团, 是一种天然的聚合物凝胶), 将模板浸于 SiO₂, TiO₂, CdS 和 Fe₂O₃ 等胶体溶胶中, 然后在一定条件下凝胶化得到相应的多孔材料. 结果表明, 胶粒本身所带电荷性质对最终材料的结构有很大的影响, 当纳米颗粒与聚合物链上带有相同的电荷时, 纳米颗粒才能够进入模板内部, 否则只能吸附在外壁. 凝胶模板的优点在于具有可溶胀性, 使得前体或反应物的填充率大大提高; 而普通模板的骨架不可溶胀, 故填充率较低, 需要重复多次填充才能得到理想的产物^[15]. 此外, 前体或反应产物在模板的空隙中和凝胶大分子链中的渗入可以控制, 因而可能赋予产

物结构的多样性.

本文报道以自制的聚合物有序孔凝胶为模板, 制备具有不同结构的二氧化钛材料, 既保证了高填充率, 又保证了产物结构的有序性, 为研究凝胶模板的作用机理提供了便利. 此外, 二氧化钛具有许多特性, 如光催化活性、超双亲特性和光电特性^[16,17], 在化学、医药、生物、环境等多种领域有着广泛的应用.

1 实验

聚合物有序孔凝胶通过模板法制备. 按表 1 配置单体溶液, 加入到试管中, 将经 800℃ 烧结 2 h 的粒径为 290 nm 的二氧化硅模板 (见文献[18]) 分别浸泡在溶液中 (几分钟内模板即完全透明), 通氮气除氧 20 min, 随后加入引发剂过硫酸铵, 混匀后放入 55℃ 油浴中反应 2 h. 将 SiO₂/聚合物凝胶复合物从凝胶体系中剥离, 用氢氟酸除掉二氧化硅模板, 用去离子水洗至中性即得到有序孔凝胶, 分别命名为 HG1 和 HG2.

表 1 聚合物有序凝胶组成 ^{a)}					
凝胶	w(水)/g	w(DMA)/g	w(AA)/g	w(MBA)/g	w(APS)/mg
HG1	2.00	1.200	0	0.060	1.70
HG2	3.00	1.300	0.300	0.080	1.70

a) DMA: N,N-二甲基丙烯酰胺; AA: 丙烯酸; MBA: N,N-亚甲基双丙烯酰胺; APS: 过硫酸铵

有序凝胶中的水用无水乙醇(EtOH)完全置换出来 (防止钛酸酯在水存在下快速水解缩合), 将其浸泡在钛酸四丁酯(TBT)或钛酸四丁酯/乙醇 (体积比 1:1) 溶液中, 静置 5 h 以保证模板内外溶液交换达平衡状态. 然后取出有序凝胶, 吸干表面溶液, 再浸入乙醇/水 (体积比 1:1) 溶液中, 静置 5 h 实现水解缩合过程. 将得到的有序凝胶/TiO₂ 复合物在

60℃下干燥,然后在管式炉中高温煅烧 2 h 除去模板,同时使 TiO₂ 结晶. 煅烧温度分别选择 450, 600 和 900℃,研究煅烧温度对产物结晶和形态的影响.

有序凝胶采用冷冻干燥法¹⁾制样,其他样品室温掰断后在真空下喷金,然后用 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜观察形貌. 冷冻干燥制样过程:将含水凝胶样品在-50℃下冷冻 4 h,然后在低于-10℃真空干燥 24 h,使冰直接升华为水,样品本身因不受毛细管力而保持在水中的状态. 将二氧化钛材料磨碎,用乙醇分散成浓度约 0.1 %的分散液,超声 20 min 使其分散均匀,滴于碳膜覆盖的铜网上,用 Hitachi HF-100 型透射电子显微镜观察其形态. 将二氧化钛材料研成粉末,用 Rigaku D/max-2500 型广角 X 射线衍射仪(WAXS)测定其晶型.

2 结果与讨论

2.1 聚合物有序孔凝胶形态观察

以二氧化硅胶体晶为模板,通过在模板空隙中引发溶液聚合反应,再用氢氟酸除去模板即得到聚合物有序凝胶. 图 1(a)是二氧化硅模板断面的 SEM 图,粒径约为 290 nm 的单分散二氧化硅小球排列成有序胶体晶结构. 由于 Bragg 衍射效应使得模板在光照下呈现出角度依赖性的鲜艳颜色,证明了模板结构的有序性. 聚合物凝胶 HG1 浸于水中,呈现出鲜艳的绿色,如图 1(c)中的光学照片,表明此凝胶结构的有序性. 凝胶在自然干燥后失水,体积收缩,变成无色透明固体. 为了固定凝胶在水中的形态,采用冷冻干燥的方法除去水,然后用 SEM 观察其形态,如

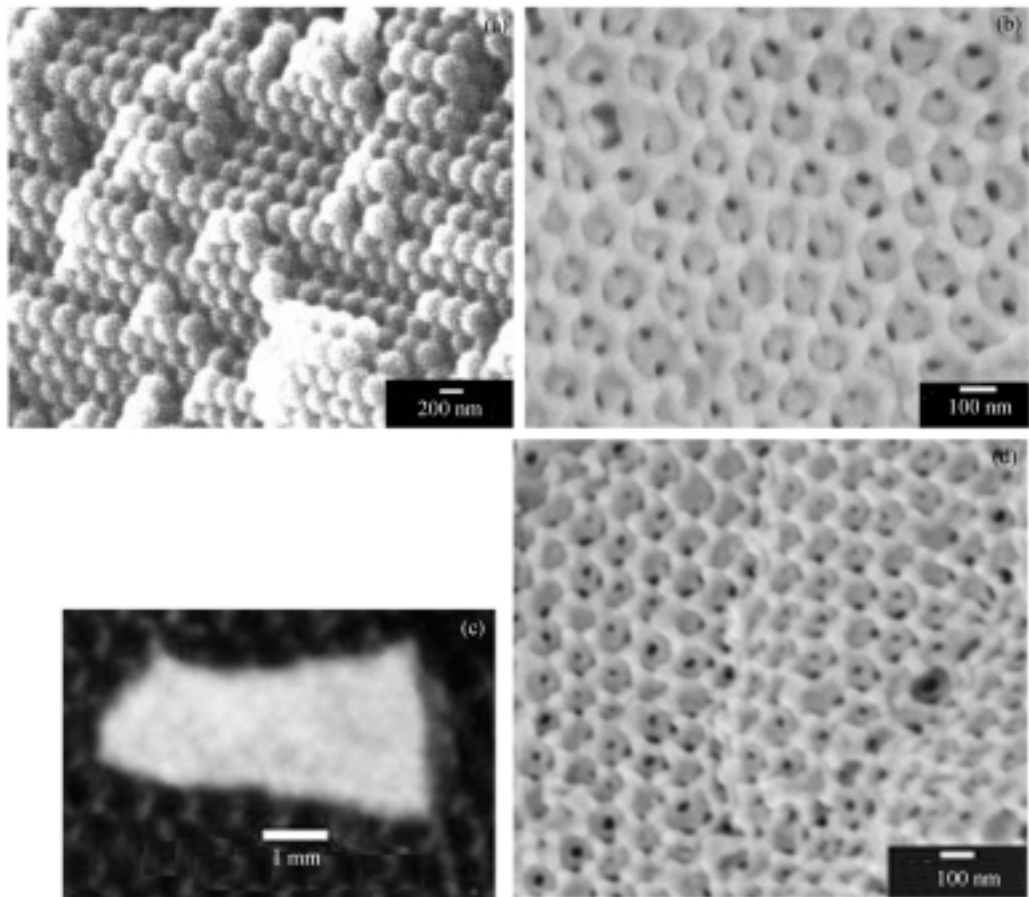


图 1 几种典型有序样品的形态
(a) 二氧化硅有序模板的 SEM 形态; (b) 冷冻干燥凝胶 HG1 的 SEM 形态; (c) 凝胶 HG1 在水中的光学照片;
(d) 冷冻干燥凝胶 HG2 的 SEM 形态

1) Yang Z Z, Rong J H. SEM observation of morphology of ordered polymeric hydrogels. The 7th Meeting of the UK Polymer Colloids Forum April, University of Surrey, Guildford, England, 2001

图 1(b)所示. 凝胶中的孔尺寸均一, 并且排列有序, 孔与孔之间通过小通道相互连通. 干燥后凝胶的孔径约为 100 nm, 这归于冷冻干燥过程中凝胶壁的收缩. 事实上, 凝胶在水中的形状及大小与原二氧化硅模板相同, 说明凝胶在水中孔的尺寸与模板中二氧化硅球的尺寸相等. 凝胶 HG2 中加入了丙烯酸共聚单体使得聚合物链上带有羧酸基团, 其形态和外观与 HG1 相同, 也为有序孔结构, 只是孔大小略有差别, 这可能是由于凝胶壁的化学组成不同造成的, 但又由于凝胶壁的交联度和固含量都较大, 因此差别并不明显. 其冷冻干燥后的 SEM 图像见图 1(d).

2.2 TiO₂ 形态观察

水凝胶中的水被乙醇置换后再浸入 TBT 中, 两样品略有收缩, HG1 凝胶呈半透明状, HG2 凝胶则完全透明, 表明羧酸的引入使得凝胶骨架与 TBT 的亲性和增强. 为了检验 TBT 是否能完全渗入到凝胶孔

壁中, 我们将聚合时在模板外形成的本体凝胶(不含有序孔), 即纯的 PDMA 和 P(DMA-AA)分别浸入到 TBT 中, 结果发现两种凝胶都能被 TBT 渗透. 这说明在 TBT 中浸泡之后, 两种有序孔凝胶中的孔内和孔壁均含有 TBT. 在水/乙醇溶液中进行水解和缩合反应后, 得到白色的 TiO₂/聚合物凝胶复合物. 两样品在室温干燥和煅烧后都有较明显的收缩, 但形状保持不变. 以 HG1 凝胶为模板制备的复合物经 450℃煅烧后得到 TiO₂ 样品, 其断面 SEM 形态如图 2(a)所示. 直径约 140 nm 单分散 TiO₂ 小球排列成胶体晶结构, 与 HG1 凝胶有序孔结构相反. 其中每个单分散 TiO₂ 小球又由大约 10 nm 的二氧化钛纳米颗粒组成, 使得小球表面粗糙. 因此, 凝胶 HG1 的模板作用与硬的有序孔模板类似^[19], 二氧化钛小球只存在于聚合物凝胶大孔内, 而骨架内部没有二氧化钛纳米颗粒形成. 另一方面, 凝胶模板作用又与硬

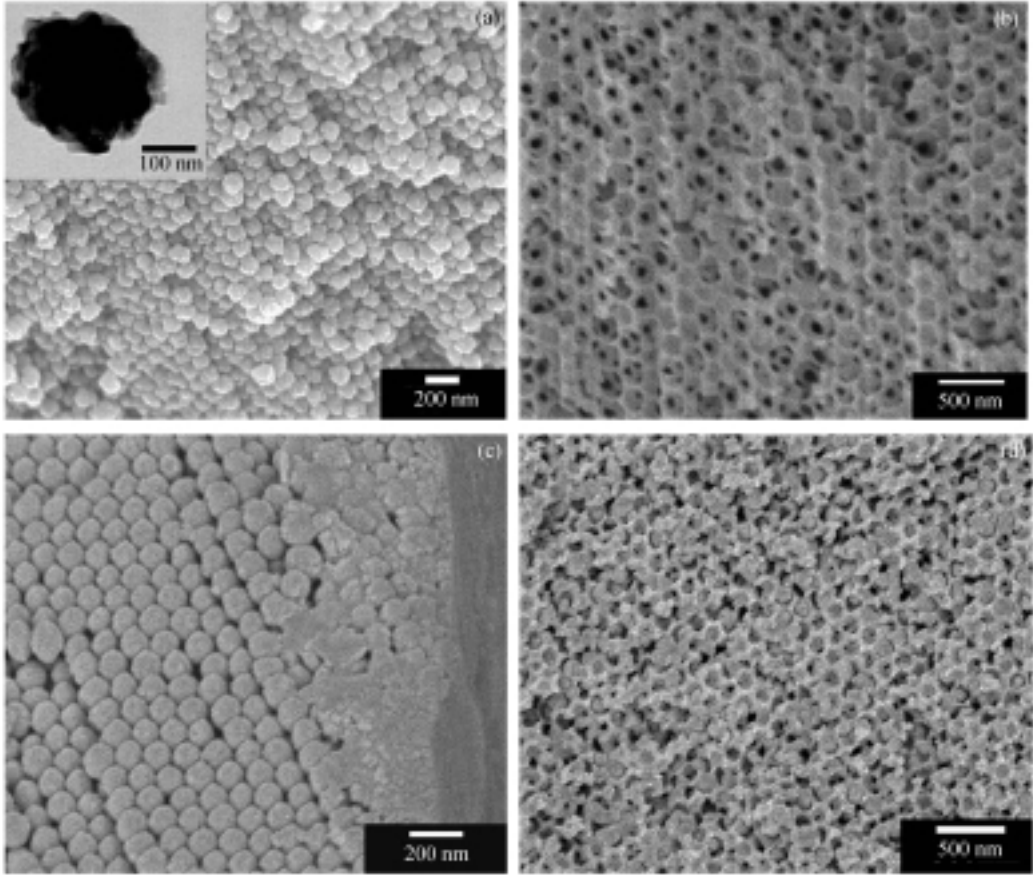


图 2 有序二氧化钛材料的扫描电子显微镜图

(a) 以凝胶 HG1 为模板得到的二氧化钛的内部区域; (b) 以凝胶 HG2 为模板得到的二氧化钛的内部区域; (c) 以凝胶 HG1 为模板得到的二氧化钛的外部区域; (d) 以凝胶 HG2 为模板得到的二氧化钛的外部区域

的有序孔模板不同,前者由于聚合物凝胶本身的敏感特性(如温敏性、pH 敏感性等),凝胶孔的尺寸可以调节,因而可以调节无机物微球的尺寸,而后者却不能.二氧化钛小球形成的有序结构在超声作用下,可以碎裂为单个小球,TEM 结果表明其内部为实心结构(见图 2(a)中插图).

当采用带有羧酸的 HG2 凝胶制备 TiO_2 时,情况则完全不同.由 HG2 凝胶为模板得到的 TiO_2 样品中心区域断面的 SEM 形态如图 2(b)所示.约 170 nm 的均匀孔有序排列,且通过小通道相互连接,其结构与 HG2 模板相同,都为有序孔结构.这表明二氧化钛颗粒在聚合物凝胶骨架内部,而不是在凝胶孔内形成.有趣的是此样品结构并不均匀,从样品的中心向外层存在着有序孔结构向致密的双重结构的过渡过程.靠近样品外层,结构变得较为致密,除了 TiO_2 有序孔结构外,在孔洞内也有 TiO_2 纳米颗粒形成,并聚集成球(见图 2(d)).而由 HG1 凝胶为模板制备的 TiO_2 样品结构均匀(图 2(c),样品外层),虽然在材料表面有一层致密的皮层(这是由于吸附在凝胶表面的 TBT 水解缩聚反应造成的),但紧邻皮层之下就是单分散的 TiO_2 小球排列的有序结构,表明整个样品内部结构均匀,同时说明聚合物凝胶骨架内部并没有 TiO_2 生成.

用稀释的 TBT 前体溶液(TBT/无水乙醇(1:1,体积比))代替纯的 TBT,考察前体浓度对产物结构的影响.图 3(a)为由 HG1 凝胶为模板得到的 TiO_2 的 SEM 图,其结构仍由单分散小球组成,粒径约为 130 nm(使用纯 TBT 时,粒径约为 140 nm),排列方式与

使用纯 TBT 时得到的二氧化钛结构相同(图 2(a)),透射电子显微镜结果(图 3(a)中插图)表明小球为实心结构.可见,以 HG1 凝胶为模板时,无机物前体浓度对产物结构没有显著影响.由凝胶 HG2 为模板得到的 TiO_2 材料(图 3(b)),具有有序孔结构,孔径为 135 nm 左右,并且样品外层仍然为有序孔结构,整个样品结构均匀.

粉末广角 X 射线衍射结果表明,上述 TiO_2 样品在 450℃ 煅烧之前为无定型结构,而煅烧之后转变成锐钛晶型.温度提高时,如 900℃, TiO_2 转变为金红石晶型,但 TiO_2 颗粒间相互融合而使有序结构遭到破坏.在 600℃ 下烧结后,两种晶型共存,且有序结构得以完整保持.在保持有序结构的前提下,控制二氧化钛具有不同晶型,从而具有不同性质如催化活性和折光指数,这对于其在光催化或光子晶体方面的应用是重要的.

2.3 模板机理分析

当聚合物凝胶中不含有酸性基团时,模板的作用类似硬的聚苯乙烯或聚甲基丙烯酸甲酯有序孔模板,得到的结构与凝胶模板相反,即从有序孔结构到胶体晶结构.当聚合物凝胶中引入酸性基团时,模板的作用则完全相反,生成的 TiO_2 与模板结构相同,均为有序孔结构.我们认为这是由于酸的催化作用造成的.当聚合物凝胶链上带有羧酸基团时,凝胶壁内部为酸性环境,对于 TBT 的水解缩合反应具有显著的催化作用.当含有 TBT 的凝胶浸入乙醇/水后,凝胶壁内首先反应生成二氧化钛, TBT 或溶胶的浓度降低,使得凝胶孔内 TBT 和溶胶不断向凝胶壁处扩散以补充消

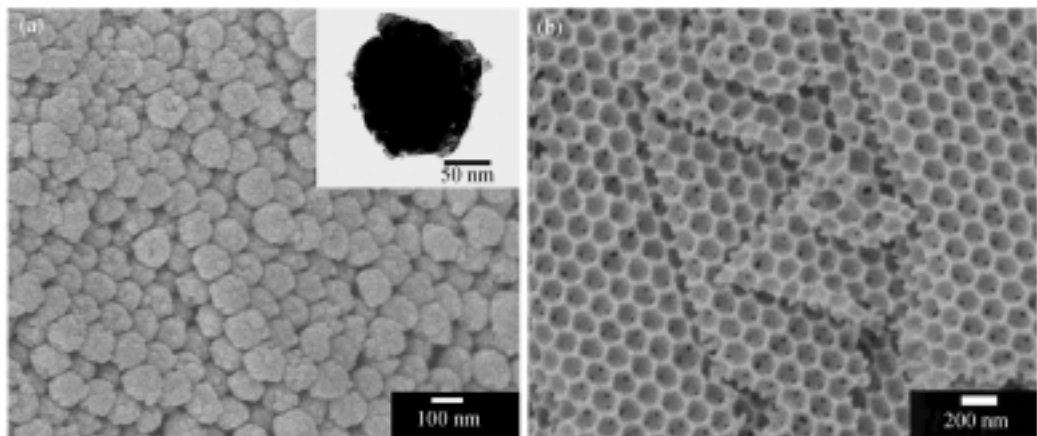


图 3 有序二氧化钛材料的扫描电子显微镜图

(a) 以凝胶 HG1 为模板得到的二氧化钛; (b) 以凝胶 HG2 为模板得到的二氧化钛.所用的无机物前体为 TBT/乙醇(1:1 体积比)溶液

耗的 TBT, 最终造成凝胶孔内几乎不形成 TiO_2 颗粒, 而得到有序孔结构的产物. 另一方面, 凝胶模板外层含水量高, 在外层也同时优先进行溶胶/凝胶过程, 使得样品内部的凝胶孔内的 TBT 或溶胶也向模板外层扩散, 并伴随溶胶/凝胶过程. 向外扩散的无机物在凝胶壁上沉积形成球状, 将模板的窗口通道封死, 使得扩散过程停止, 便形成了由有序孔结构向双重结构的过渡状态. 对于模板凝胶 HG1, 聚合物链中没有酸性基团, 不能使凝胶骨架内的钛酸酯优先发生反应. 当含有钛酸酯的凝胶浸于乙醇/水的溶液中时, 乙醇和水优先沿着阻碍较小的模板孔洞进入模板内部, 导致孔内的钛酸酯优先进行溶胶/凝胶过程, 同时使凝胶壁中的钛酸酯向孔内扩散以补充消耗的前体, 最终形成胶体晶结构.

此外, 我们也选用了另外一种含磺酸的单体(2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸)代替丙烯酸, 考察了凝胶中上述单体含量对制备二氧化钛结构的影响. 结果表明, 只有当含磺酸的单体的含量达到某一临界值时, 才能制备出有序孔材料; 当含量较低时, 得到单分散微球的有序排列结构; 当含量逐渐增加时, 产物由微球的有序排列结构向有序孔结构转变. 丙烯酸单体在凝胶模板中的含量对二氧化硅的结构可能有同样的影响.

3 结论

以聚(N,N-二甲基丙烯酰胺)体系的有序孔凝胶为模板, 制备二氧化钛有序结构, 重点考察了聚合物凝胶化学组成对产物形态的影响. 当聚合物凝胶中不含有酸性基团时, 得到的二氧化钛具有与模板相反的结构, 即单分散微粒有序排列结构. 当聚合物凝胶中引入酸性基团时, 生成的 TiO_2 与凝胶模板结构相同, 即有序孔结构. 初步提出酸的催化作用是形成上述结构的主要原因. 此外, 还考察了 TBT 浓度和烧结温度对产物结构和晶型的影响.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 20023003, 20128004 和 20104008)及中国科学院化学研究所分子科学中心创新基金资助项目.

参 考 文 献

1 Kresge C T, Leonowicz M E, Hook W J, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid crystal template mechanism. *Nature*, 1992, 359(6397): 710~712

2 Luca V, Maclachlan D J, Hook J M, et al. Synthesis and characterization of mesostructured vanadium oxide. *Chem Mater*,

1995, 7(12): 2220~2223

3 Sohn B H, Cohen R E. Silver nanocluster formation within microphase-separated block copolymers. *Acta Polymerica*, 1996, 47(8): 340~343

4 Wang D, Cao Y, Zhang X, et al. Size control of CdS nanocrystals in block copolymer micelle. *Chem Mater*, 1999, 11(12): 392~398

5 Velev O D, Jede T A, Lobo R F, et al. Porous silica via colloidal crystallization. *Nature*, 1997, 389(6650): 447~448

6 Jiang P, Hwang K S, Millemann D M, et al. Template-directed preparation of macroporous polymers with oriented and crystalline of voids. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(50): 11630~11637

7 Park S H, Xia Y. Macroporous membranes with highly ordered and three-dimensionally interconnected spherical pores. *Adv Mater*, 1998, 10(13): 1045~1048

8 Imhof A, Pine D J. Ordered macroporous materials by emulsion templating. *Nature*, 1997, 389(6654): 948~951

9 Lakshmi B B, Dorhout P K, Martin C R. Sol-gel template synthesis of semiconductor nanostructure. *Chem Mater*, 1997, 9(3): 857~862

10 Caruso R A, Schattka J H, Creiner A. Titanium dioxide tubes from sol-gel coating of electrospun polymer fibers. *Adv Mater*, 2001, 13(20): 1577~1579

11 Caruso R A, Giersig M, Willig F, et al. Porous coral-like TiO_2 structures produced by templating polymer gels. *Langmuir*, 1998, 14(22): 6333~6336

12 Caruso R A, Antonietti M, Giesig M, et al. Modification of TiO_2 network structures using a polymer gel coating technique. *Chem Mater*, 2001, 13(3): 1114~1123

13 Davis S A, Brukett S L, Mendelson B H, et al. Bacterial templating of ordered macrostructures in silica and silica-surfactant mesophases. *Nature*, 1997, 385(6615): 420~423

14 Davis S A, Patel H M, Mayes E L, et al. Brittle bacteria: a biomimetic approach to the formation of fibrous composite materials. *Chem Mater*, 1998, 10(9): 2516~2524

15 Wijnhoven J E G J, Vos W L. Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania. *Science*, 1998, 281(5378): 802~804

16 Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, et al. Photogeneration of highly amphiphilic TiO_2 surface. *Adv Mater*, 1998, 10(2): 135~138

17 Regan B O, Grätzel M. A low-cost high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. *Nature*, 1991, 353(6346): 737~740

18 Rong J H, Yang Z Z, Qi K, et al. Synthesis of ordered porous polystyrene from silica templates. *Chin Sci Bull*, 2001, 46: 306~308

19 Jiang P, Bertone F, Colvin V L. A lost-wax approach to monodisperse colloids and their crystals. *Science*, 2001, 291(5503): 453~457

(2002-04-12 收稿, 2002-07-03 收修改稿)