

由蜂窝状结构 TBT/PMMA 杂化膜制备有序孔结构的 TiO_2 膜

申延明, 刘丹, 吴静, 刘雅祺, 姬生菲, 李天舒

(沈阳化工学院 化学工程学院, 沈阳 110142)

摘要: 采用 Breath Figures 法制备了蜂窝状结构的 TBT/PMMA 前驱体膜, 气相水热处理 (VPH)、热裂解前驱体膜, 制备了 TiO_2 有序孔结构膜, 探讨了气相水热处理、经热裂解去除前驱体膜中聚合物成分过程中结构的变化, 结果表明 VPH 过程中 TBT 水解成氢化氧化钛水合物, 形成完善的一 $\text{Ti}-\text{O}-$ 网络结构, 抵御了高温热裂解去除聚合物过程中“液化”聚合物的影响, 最终得到有序孔结构的 TiO_2 膜。同未经水热处理而直接热裂解得到的 TiO_2 膜相比, 有序孔结构的 TiO_2 膜紫外光电化学响应显著提高, 其光电流密度约为前者的 3 倍。

关键词: Breath Figures 法; 气相水热处理; 蜂窝状结构; 有序孔结构; TiO_2 膜; 光电催化

中图分类号: O647

文献标识码: A

Preparation of Ordered Porous TiO_2 Film from Honeycomb Structured TBT/PMMA Hybrid Film

SHEN Yan-Ming, LIU Dan, WU Jing, LIU Ya-Qi, JI Sheng-Fei, LI Tian-Shu

(Department of Chemical Engineering, Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: TBT/PMMA organic-inorganic hybrid honeycomb patterned film was prepared by Breath Figures method, then it was suffered vapor phase hydrothermal treatment and transformed into ordered porous TiO_2 film *via* pyrolysis process. The hole structure was investigated during the vapor phase hydrothermal treatment and pyrolysis process. The results show that, during the vapor phase hydrothermal treatment, TBT hydrolyzes to titanium hydrogen oxide hydrates, forming the stronger $-\text{Ti}-\text{O}-$ networks, which therefore prevents the PMMA from “liquefied” in the pyrolysis process, as a result the ordered porous TiO_2 film is obtained. Compared with non-hydrothermal treated TiO_2 film, the resulted ordered porous TiO_2 film enhances the photoelectrochemical response and its photocurrent density is increased by 3 times under UV light irradiation.

Key words: Breath Figures; vapor phase hydrothermal treatment; honeycomb pattern; TiO_2 film; ordered porous structure; photoelectrocatalysis

具有有序孔结构的 TiO_2 多孔薄膜在催化、电池、化学传感器、光带隙材料等领域中有着广泛应用前景, 尤其是在光催化领域的研究备受瞩目^[1-2]。目前, 制备有序多孔材料大多采用模板法, 常用的有单分散聚合物颗粒模板法、乳液模板法、表面活性剂或嵌段共聚物模板法、以及生物模板法等^[3-4]。在这些模板法中均采用聚合物作为结构导向剂, 制备出有机/无机复合前驱体膜, 然后去除其中的有机组分, 制得 TiO_2 等无机多孔材料膜。Breath Figures 法, 又称水辅助法 (Water-assisted method), 即将聚合物溶解在易挥发的溶剂 (氯仿、二硫化碳、苯或甲苯等) 中, 配制成一定浓度的溶液, 在高湿度的环境下, 有机溶剂挥发, 聚合物

溶液表面温度迅速降低, 潮湿空气中的水滴会凝结在膜表面, 并形成规整排列, 待有机溶剂和膜表面的水滴挥发完全, 规整如蜂窝状的孔洞结构就会留在聚合物膜表面。该法制备过程简单, 孔径易于控制, 在制备多孔材料方面得到了快速的发展, 采用该法已成功制备出多种聚合物或有机/无机多孔膜^[5-8]。

聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 具有较好的透明性、化学稳定性, 在制备纳米粒子或薄膜中应用广泛^[9-11]。由于 PMMA 结构中既含有疏水基团, 又含有亲水基团, 满足 Breath Figures 法制备多孔材料的要求, 同时, PMMA 中的酯基具有亲水性, 可以与无机

组分 TiO_2 或其前体钛酸四丁酯(TBT)相互结合,从而将无机组分 TiO_2 固定在形成的聚合物有序多孔结构中,制得多孔蜂窝状的有机/无机前驱体膜. 去除有机/无机前驱体膜中有机组分目前主要采用溶剂萃取或热裂解方法,其中热裂解去除有机组分是一种十分有效的方法,因为在热裂解过程中不仅能够去除有机组分,同时可以形成具有光催化活性锐钛矿型的 TiO_2 . 然而,在热裂解去除有机组分的过程中最初前驱体膜中的有序多孔结构往往改变,甚至遭到破坏. 因此开发一种去除有机组分过程中保持前驱体膜的有序孔结构的有效方法十分必要.

本工作采用 PMMA 作为有机物模板,以钛酸四丁酯(TBT)为 TiO_2 的前体,由 Breath Figures 法制备 TBT/PMMA 有序多孔前驱体膜,提出气相水热处理方法处理前驱体膜,使前驱体膜中的 TBT 充分水解,形成高强度的无机网络结构,以使热裂解过程中保持有序孔结构不被破坏.

1 实验部分

1.1 试剂及原料

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),分子量 350000, Alfa Aesar 公司产品;钛酸四丁酯(TBT)分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司;氯仿,分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心产品;葡萄糖,天津市大茂化学试剂厂出品;导电玻璃(ITO)型号 STN-SI-10,面电阻 $\leq 10\Omega/\square$,购于深圳南玻显示器材科技有限公司.

1.2 膜的制备及表征

配制 1mg/mL 的 TBT 以及 20mg/mL 的 PMMA 的氯仿溶液,按 $w(\text{PMMA}):w(\text{TBT})=10:1$ 迅速将两种溶液混合,制成混合溶液作为铸膜溶液,室温下用微量移液器取 $30\mu\text{L}$ 的该溶液浇铸在 ITO 片上,立即用经过水饱和的 400mL/min 的湿空气(相对湿度 60%)吹拂溶液表面,待溶剂和水挥发后,形成固化的 TBT/PMMA 前驱体膜. 将前驱体膜在 100°C 下气相水热处理,然后在 500°C 焙烧 2h,得多孔 TiO_2 薄膜.

采用扫描电镜(型号:日本电子 JEOL6360LV)观察膜的形貌;红外光谱分析采用美国 Nicolet NEXUS 470 红外光谱仪测定, KBr 压片,测量范围 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$;晶相分析采用德国 Bruker 公司的 D8 型 X 射线衍射仪, Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 射线,以 $0.05^\circ/\text{s}$ 速度在 $3^\circ\sim 80^\circ$ 范围扫描样品.

采用三电极系统测试蜂窝状多孔 TiO_2 薄膜的光电催化性能, TiO_2 薄膜为工作电极,铂网为辅助电极, Ag/AgCl 为参比电极. 电解池为自制的带有石英窗(光照面积 1cm^2),光源为 500W 氙灯(CHF-XM500,北京畅拓科技有限公司),经波长 254nm 紫

外透过滤光片过滤,光强由紫外照射强度仪(TN2254,台湾泰纳)测定,并维持在 $5.2\text{mW}/\text{cm}^2$,输出的电信号由电化学工作站(RST5200,苏州瑞思特仪器有限公司)记录.

2 结果与讨论

2.1 前驱体膜的形貌分析

图 1 为制备的具有蜂窝状孔结构的 TBT/PMMA 前驱体膜的 SEM 照片,由图可以看出合成的前驱体膜具有较好的蜂窝状孔结构,孔径在 $13\mu\text{m}$ 左右,与采用 Breath Figures 法由其它聚合物形成的蜂窝状孔结构相比,孔径大了约 1.5 倍^[8]. 这是由于本实验体系中在起始的成膜溶液中添加无机组分 TBT,铸膜前 TBT 与 PMMA 在溶液中均匀分布,在成膜过程中随着有机溶剂的挥发,聚合物溶液表面温度迅速降低,高湿度环境中的水汽快速凝结到聚合物溶液表面形成微米级的水滴,水滴沉入有机溶液中,被聚合物包裹、稳定,稳定的水滴进行自组装形成蜂窝状排列,由于水的存在,PMMA 的亲水端则向着水滴移动,同时溶液中的 TBT 发生部分或完全水解,形成 $\text{O}-\text{Ti}-\text{O}$ 网络结构. 成膜过程中,聚合物包裹水滴是关键的一步,它不仅有效地防止了水滴的融合,又限制了水滴的生长,还保证了水滴尺寸的均匀性,而聚合物包裹水滴的程度决定于聚合物的超疏水界面^[12], PMMA 中 $-\text{OCH}_3$ 酯基是亲水性基团,PMMA 亲水性较大,在成膜过程中凝结在聚合物表面的水不能及时被聚合物有效地包裹而相互融合,形成较大的孔. 由图 1 中箭头所指的孔中间的“带”是由于两个相邻的小孔融合后所形成的,这说明在成膜过程中发生了孔的融合.

2.2 气相水热处理对去除前驱体膜中聚合物的影响

在热裂解去除前驱体膜中 PMMA 时,考虑到 PMMA 存在玻璃化温度(实验测得 PMMA 的玻璃化温度为 150°C),在热裂解过程中达到玻璃化温度后

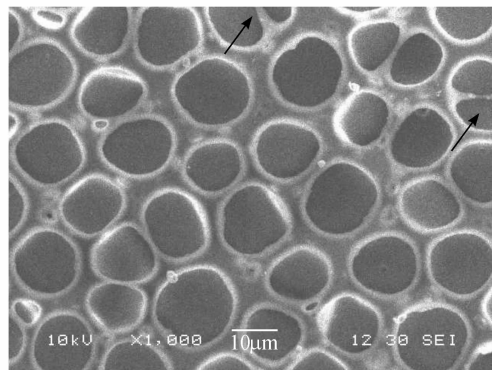


图1 制备的 TBT/PMMA 前驱体膜的 SEM 照片

Fig.1 SEM image of as-prepared TBT/PMMA precursor film

PMMA 呈现“流化”状态,这种具有流动性的“液化化”PMMA 将破坏已经形成的蜂窝状 TiO₂ 或 TiO₂ 团簇的网络结构,即使实验中直接采用 500℃ 这样远高于 PMMA 玻璃化温度,使 PMMA 快速分解的条件下,蜂窝状结构也未能保持住(见图 2)。

此现象说明若要在热裂解过程中保持前驱体膜的蜂窝状结构不被破坏,则需要加强前驱体膜中无机组分 O—Ti—O 网络结构的强度,以使其在热裂解过程中抵抗“液化化”PMMA 的影响^[13]。

实验中采用气相水热方法处理前驱体膜,目的是使 TBT 在高温、高湿度条件下彻底水解,完善并加强 O—Ti—O 网络结构的强度。图 3 是前驱体膜经过气相水热处理 72h 后的 SEM 照片,可以看出水热处理后,前驱体膜的蜂窝结构并未改变,但是,孔壁的厚度比前驱体膜有所降低。经过水热处理后的前驱体膜经 500℃ 下热裂解后,基本上保持住了蜂窝状的孔结构(见图 4),可见 O—Ti—O 网络结构的强度在水热处理后得到了加强,能够抵御热处理过程中“液化化”PMMA 的影响。

2.3 成膜过程分析

为探索成膜过程中膜结构的变化,分别对前驱

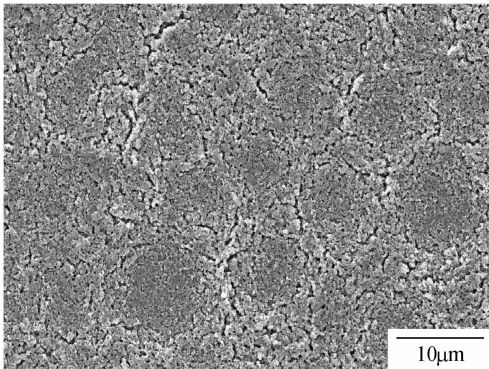


图 2 未处理的前驱体膜经 500℃ 煅烧后的 SEM 照片
Fig.2 SEM image of TBT/PMMA precursor films without any treatment calcined at 500℃

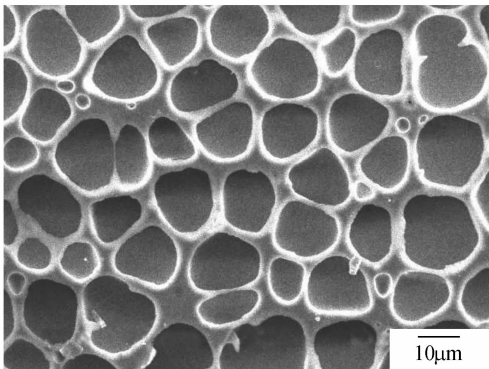


图 3 气相水热处理 72h 后前驱体膜的 SEM 照片
Fig.3 SEM image of PMMA/TBT precursor film after vapor hydrolysis treatment at 100℃ for 72h

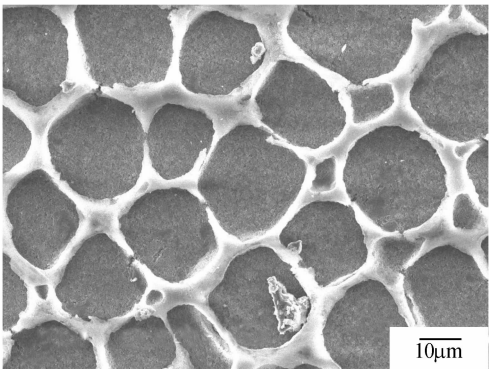


图 4 焙烧经气相水热处理后膜的 SEM 照片
Fig.4 SEM image of the vapor hydrolysis treated film calcinated at 500℃ for 2 h

体膜、水热处理后以及热裂解后的膜分别进行了 IR 和 XRD 分析,结果见图 5 和图 6。

图 5 的 IR 谱图中,前驱体膜的红外谱图综合了 PMMA 和 TBT 的谱图特征,2950cm⁻¹ 及 1730cm⁻¹ 处的吸收峰分别为 PMMA 中的 C—H、C=O 吸收峰^[9,14],1450、1380cm⁻¹ 处吸收峰对应于 C—H 的反对称和对称弯曲振动,1340 ~ 1210cm⁻¹、1050 ~ 1210cm⁻¹ 的吸收峰对应于 C—O 振动,这些吸收峰来自于 PMMA 和 TBT 中相应基团的振动。但是 3500cm⁻¹ 处宽化的 Ti—OH 振动峰以及 900 ~ 400cm⁻¹ 处宽化的 Ti—O—Ti 吸收峰^[11] 的出现,表明成膜过程中 TBT 发生了部分水解。前驱体膜经过 72h 气相水热处理后,3500cm⁻¹ 处的 Ti—OH 振动峰增强,且 1420 ~ 1300cm⁻¹ 出现了 O—H 的伸缩振动峰,表明水热处理后形成了更多的 Ti—OH 基团,而前驱体膜中 900 ~ 400cm⁻¹ 弱的、宽化的吸收峰强度增强,并且分列为两个主要的吸收峰,一个位于 660cm⁻¹ 附近,归属于 Ti—O—Ti 吸收峰,另一个位于 453cm⁻¹

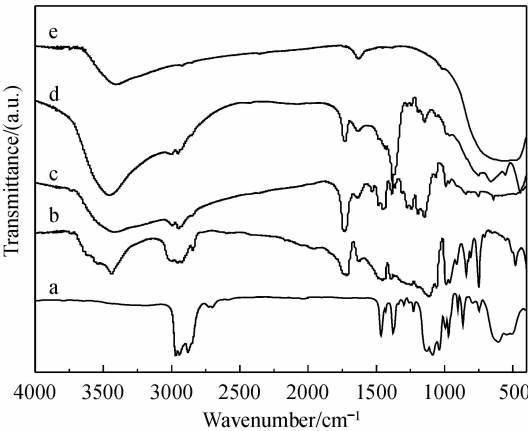


图 5 样品的红外谱图
Fig.5 FT-IR spectra of the samples
(a) TBT; (b) PMMA; (c) PMMA/TBT precursor film; (d) PMMA/TBT precursor film after vapor hydrolysis treatment at 100℃ for 72h; (e) TiO₂ film obtained by calcination of VPH treated film

处, 归属于 Ti—O 振动峰, 表明部分 Ti—OH 基团转化为 Ti—O—Ti 基团, O—Ti—O 的网络结构得到了加强, 进而形成 TiO_2 晶体^[9]. TBT 的特征吸收峰消失, 表明 TBT 已完全水解. 500°C 热裂解水热处理后的前驱体膜后的图谱中, 出现典型的 TiO_2 吸收峰, $900 \sim 400\text{cm}^{-1}$ 的 Ti—O—Ti 以及 Ti—O 的吸收峰强度明显增强, 说明焙烧后前驱体膜中有机物组分被彻底去除, 形成了 TiO_2 晶体.

由图 6 可以看出, 前体聚合物在 18.39° 、 35.49° 处弥散、宽化的衍射峰属于 PMMA 的非晶特征衍射峰^[14]. 前驱体膜的 XRD 图谱中 PMMA 的特征峰依然存在, 但在 34.41° 、 36.26° 、 39.45° 处出现了衍射峰, 归属于氢氧化钛水合物 (titanium hydrogen oxide hydrate), $\text{H}_2\text{Ti}_x\text{O}_{1+x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Ti}_x\text{O}_{2x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ^[13], 说明在成膜过程中 TBT 发生了水解, 在高湿度条件下形成了水和化合物. 前驱体膜经过 72h 水热处理后, 该水合物的衍射峰强度增强, 晶型不断完善. XRD 谱图中的衍射峰具有较好的倍数关系, 表明氢氧化钛水合物具有层状结构的特征, 但低角度的 $2\theta = 11.54^\circ$, 相比于文献中报道的 $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的 $2\theta = 9.78^\circ$ 有了较大的移动, 这可能与本实验中水热处理时间长有关. 500°C 热裂解水热处理后膜的 XRD 谱图中出现的衍射峰与锐钛矿型 TiO_2 的特征衍射峰 (JCPDS 21-1272) 吻合, 说明热裂解后获得的膜为锐钛矿型 TiO_2 无机膜, 按照谢乐公式估算出 TiO_2 颗粒大小为 8.7nm .

结合 IR 与 XRD 分析结果可以推断成膜过程如下: 配制成膜的起始溶液中 TBT 与 PMMA 均匀地分布在有机溶液中, 成膜时当溶液接触到水分, 部分 TBT 发生水解反应, 生成 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 或其它水解中间产物, 水解产物通过共价键或氢键连接在 PMMA 中

亲水性的酯基上, 而氢氧化物一旦形成, 缩聚反应发生, 包括失水缩聚和失醇缩聚, 最终形成—Ti—O—网络结构^[15], 而这些—Ti—O—网络结构被“锚定”在聚合物上, 保持着由聚合物形成的蜂窝状结构. 水热处理过程中, 更多的 TBT 发生水解, —Ti—O—网络结构更加完善、坚固, 能够抵御热裂解, 去除聚合过程中聚合物状态变化带来的影响, 最终维持蜂窝状结构.

2.4 光电催化性能测试

光电流是半导体电极的一个重要特性. 半导体在光照作用下产生光致空穴与电子, 电子在外加电压的作用下转移到对电极, 形成光电流. 光电流的增大, 就意味着光电转换效率增大, 光生空穴数量增多, 有机物就能得到迅速降解. 图 7 为多孔 TiO_2 薄膜电极在 0.1mol/L NaNO_3 溶液中的光电流-电位曲线. 从图中可以看出, 在紫外光照射下, 电流密度随外加偏置电位的增加而增大, 最后逐渐趋于平缓. 对 n 型半导体材料而言, 费米能级 (E_F) 的位置可以近似地被认为是导带边界位置, 而 E_F 可以用其平带电位来估算. 只有当外加电位超过平带电位时, n 型半导体材料才能产生光电流, 所以没有光电流通过界面时的电位就是平带电位的位置. 平带电位值越负, 意味着光照后导带上被激发电子具有越强的还原能力, 易于将电子转移给 H^+ 生成 H_2 , 从而有利于光生电子-空穴对的分离, 提高材料的光催化性能^[16]. 本实验制备的多孔 TiO_2 薄膜电极在 0.1mol/L NaNO_3 溶液中, 测得其平带电位值为 -0.8V , 平带电位值较负, 从理论上能够说明其应具有较强的光催化活性. 比较未经水热处理而直接焙烧的膜与经水热处理后焙烧得到的有序孔膜的 $I-E$ 曲线发现, 两者的平带电位均为 0.8V , 表明 TiO_2 的晶型并未发生变化, 但是后者的饱和光电流密度约为前者的 3 倍, 且光电流-电压特性斜率也有所增大, 说明在相同紫外光

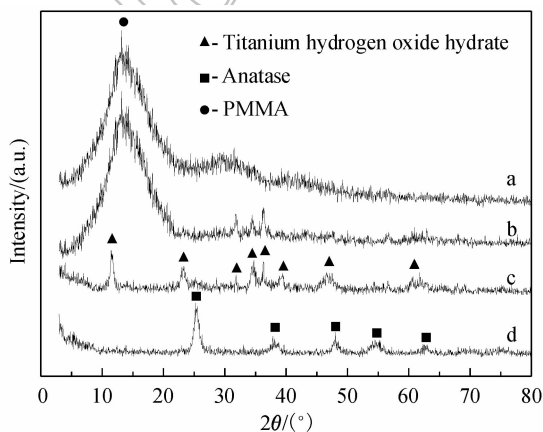


图 6 样品的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of the samples

(a) PMMA; (b) PMMA/TBT precursor film; (c) PMMA/TBT precursor film after vapor hydrolysis treatment at 100°C for 72h; (d) TiO_2 film obtained by calcination of VPH treated film

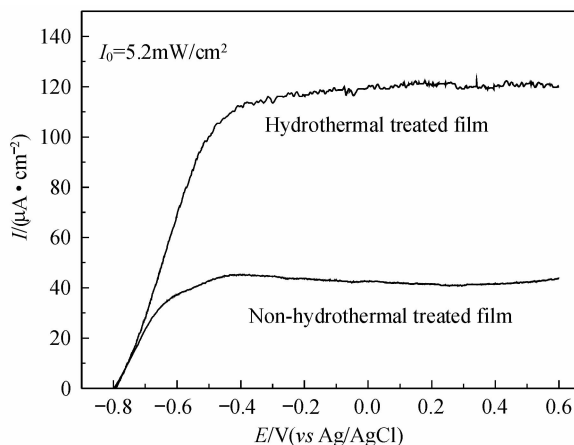


图 7 在 0.1mol/L NaNO_3 溶液中 TiO_2 膜的光电流扫描曲线

Fig. 7 Photocurrent-potential curves of porous TiO_2 films in 0.1mol/L NaNO_3 solution

照下,有序孔结构 TiO₂膜电极上生成更多的光生电荷,当对光阳极施加相同偏压时,更多光生电子被转移至对电极,留下更多光生空穴参与氧化反应^[17]。

3 结论

采用气相水热处理 TBT/PMMA 前驱体膜,之后热裂解去除其中有机组分 PMMA 的方法,可以有效地将多孔阵列 TBT/PMMA 前驱体膜转化为多孔阵列 TiO₂膜。水热处理过程中,TBT 水解成氢化氧化钛水合物,形成完善、坚固的—Ti—O—网络结构,抵御了热裂解去除聚合物过程中聚合物状态变化带来的影响,维持了前驱体膜的蜂窝状孔结构,最终得到有序孔结构的 TiO₂膜。有序孔结构的 TiO₂膜的光电催化性能优于未经水热处理而直接热裂解得到的 TiO₂多孔膜,饱和光电流约为后者的3倍。

参考文献:

- [1] Tsuru T, Kan-no T, Yoshioka T, *et al.* A photocatalytic membrane reactor for gas-phase reactions using porous titanium oxide membranes. *Catal. Today*, 2003, **82**(1-4): 41-48.
- [2] Wold A. Photocatalytic properties of TiO₂. *Chem. Mater.*, 1993, **5**(3): 280-283.
- [3] Hoa M L K, Lu M, Zhang Y. Preparation of porous materials with ordered hole structure. *Adv. Colloid. Interface Sci.*, 2006, **121**(1/2/3): 9-23.
- [4] 李巍,靳正国,刘志峰,等(LI Wei, *et al.*). 浸渍-提拉法制备胶晶模板及有序多孔薄膜. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2006, **21**(6): 473-480.
- [5] Lu M H, Zhang Y. Microbead patterning on porous films with ordered arrays of pores. *Adv. Mater.*, 2006, **18**(23): 3094-3098.
- [6] Wong K H, Davis T P, Barner-Kowollik C, *et al.* Honeycomb structured porous films from amphiphilic block copolymers prepared via RAFT polymerization. *Polymer*, 2007, **48**(17): 4950-4965.
- [7] Zhang K, Zhang L, Chen Y. Robust organic/inorganic hybrid porous thin films via breath-figure method and gelation process. *Macromol. Rapid Commun.*, 2007, **28**(20): 2024-2028.
- [8] 申延明,吴静,卢欣,等(SENG Yan-Min, *et al.*). 利用 Breath Figure 法制备具有 Honeycomb 结构的有机/无机复合膜. 高等学校化学学报(Chem. J. Chinese U.), 2009, **30**(7): 1464-1468.
- [9] Yuwono A H, Liu B H, Xue J M, *et al.* Controlling the crystallinity and nonlinear optical properties of transparent TiO₂-PMMA nanohybrids. *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**: 2978-2987.
- [10] Jayaraman A, Subramanyam G, Sindhu S, *et al.* Biomimetic synthesis of calcium carbonate thin films using hydroxylated poly(methyl methacrylate) (PMMA) template. *Crystal Growth & Design*, 2007, **7**(1): 142-146.
- [11] Khaled S M, Sui R, Charpentier P A, *et al.* Synthesis of TiO₂-PMMA nanocomposite: using methacrylic acid as a coupling agent. *Langmuir*, 2007, **23**(7): 3988-3995.
- [12] 于春玲,翟锦,高雪峰,等(YU Chun-Ling, *et al.*). 掺杂态聚苯胺蜂窝状有序多孔薄膜的制备及形成机制的探讨. 高等学校化学学报(Chem. J. Chinese U.), 2004, **25**(7): 1322-1324.
- [13] Zhao H, Shen Y, Zhang S, *et al.* A vapor phase hydrothermal modification method converting a honeycomb structured hybrid film into photoactive TiO₂ film. *Langmuir*, 2009, **25**(18): 11032-11037.
- [14] Wang S, Wang M, Lei Y, *et al.* "Anchor effect" in poly(styrene maleic anhydride)/TiO₂ nanocomposites. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1999, **18**(24): 2009-2012.
- [15] 张志林,叶森,孙伟民. 平板波导的溶胶-凝胶法制备与测试. 光子学报, 2009, **38**(3): 561-564.
- [16] 雷建飞,李伟善(LEI Jian-Fei, *et al.*). 多孔阵列 TiO₂/Ti 的光电催化性能. 物理化学学报(Acta Phys.-Chim. Sin.), 2009, **25**(6): 1173-1178.
- [17] 吴建生,宿艳,陈硕,等. 硅掺杂 TiO₂纳米管阵列的制备及光电催化活性的研究. 功能材料, 2009, **40**(9): 1429-1431.