

溶胶-凝胶辅助水热双模板法制备球形介孔 TiO₂

王殿平, 刘守新*

东北林业大学生物质材料教育部重点实验室, 黑龙江哈尔滨 150040

摘要: 以聚乙二醇和共嵌段化合物 F127 为双模板剂, 采用溶胶-凝胶辅助水热法制备了球形介孔 TiO₂ (MS-TiO₂)。采用扫描电镜、透射电镜、X 射线衍射、热重分析和低温 N₂ 吸附-脱附对样品进行了结构表征, 并以苯酚为降解模型物在紫外光下对其活性进行了评价。结果表明, 所得 TiO₂ 为球形介孔结构, 孔径为 6.5~12.6 nm, 比表面积最高可达 106.9 m²/g, 孔体积 0.21 cm³/g, 球形颗粒直径 200~300 nm, 由粒径为 15~20 nm 的小晶粒组成。随着焙烧温度的升高, TiO₂ 的比表面积和孔体积减小, 孔径增大。双模板剂的使用比单一模板剂更能形成稳定的立体网状球形胶束, 并有效抑制 TiO₂ 前驱体的团聚, 诱导其形成球形介孔结构。其中, 在 500 °C 下焙烧所制 MS-TiO₂ 样品表现最高的光催化活性, 苯酚降解率达 86.4%, 为 TiO₂ 的 1.3 倍。

关键词: 双模板剂; 二氧化钛; 介孔; 球形; 表面活性剂; 苯酚

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

收稿日期: 2012-05-25. 接受日期: 2012-06-26.

*通讯联系人. 电话/传真: (0451)82191204; 电子信箱: liushouxin@126.com

基金来源: 国家科技支撑计划 (2012BAD32B04); 高等学校博士学科点专项科研基金 (20100062110003); 中央高校基本科研业务费专项基金 (DL11EB01).

Preparation of Mesoporous TiO₂ Spheres via Sol-Gel Assisted Hydrothermal Method Using Double Templates

WANG Dianping, LIU Shouxin*

Key Laboratory of Bio-based Material of Science and Technology of Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin 150040, Heilongjiang, China

Abstract: Mesoporous TiO₂ (MS-TiO₂) spheres were prepared by a sol-gel assisted hydrothermal method using double-surfactant (PEG and F127) as templates. Scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray diffraction, thermal gravimetry, and N₂ adsorption-desorption were used for catalyst structural characterization. Phenol was used as a model compound for photocatalytic activity test. The results showed that MS-TiO₂ spheres with uniform diameter of 200–300 nm, which was composed by 15–20 nm of TiO₂ crystals, can be obtained. Maximum specific surface area as high as 106.9 m²/g, together with pore diameter of 6.5–12.6 nm and pore volume of 0.21 cm³/g, can be achieved under the optimum conditions. With increasing calcination temperature, specific surface area and pore volume of MS-TiO₂ decreased, and pore diameter enlarged. Double templates can form a more stable spherical micelle, inhibit the growth and particle aggregation of TiO₂ precursor and promote its self-assembly into spherical structure. MS-TiO₂ prepared at 500 °C exhibited the highest activity with the phenol degradation of 86.4%, which is about 1.3 times that of TiO₂ without templates.

Key words: double templates; titanium dioxide; mesopore; sphere; surfactant; phenol

Received 25 May 2012. Accepted 26 June 2012.

*Corresponding author. Tel/Fax: +86-451-82191204; E-mail: liushouxin@126.com

This work was supported by the National Key Technology R&D Program (2012BAD32B04), the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (20100062110003), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (DL11EB01).

介孔 TiO₂ 具有特殊的晶型骨架、较高的比表面积、优良的传输性能和较强的氧化能力, 从而广泛应

用于光催化、光电转换以及电极材料、生物制药等领域^[1-4]。纳米管^[5]、有序介孔膜^[6]、纳米球^[7]、纳米

花^[8]、纳米晶须^[9]等形貌控制成为近几年的研究热点. 制备高比表面积、高结晶度、可控的介孔结构和特定形貌的 TiO₂ 是本领域的热点和前沿. 制备方法主要包括溶胶-凝胶法^[10]、水热法^[11]、超声法^[12]和微波-水热法^[13]、模板法^[14,15]. 其中, 溶胶-凝胶法制备介孔材料最为简单, 它在添加或不加结构导向剂的情况下即可合成介孔材料, 但合成条件对产物形貌的影响较大; 水热法通常被用来制备特殊形貌的样品, 它具有结晶度高、不会团聚、能量消耗低等溶胶-凝胶法不具备的特点, 同时水热过程中能保持前驱体形态不发生改变, 但随着晶粒尺寸的减小, 晶粒之间出现聚集生长现象, 容易出现取向连生和枝蔓晶生长. 因此, 将溶胶-凝胶法和水热法联用, 可有效克服上述缺点^[16].

表面活性剂可弱化界面, 其分子结构是影响模板法合成介孔材料孔道结构、有序度和形貌的关键因素. 自 Antonelli 等^[17]首次以烷基磷酸盐阴离子表面活性剂为模板剂, 采用改进的溶胶-凝胶法直接合成了介孔 TiO₂ 以来, 人们对此开展了大量研究. 目前, 用于合成介孔 TiO₂ 的表面活性剂主要包括十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、嵌段共聚物 (P123)、长链胺、磷酸烷基酯和聚乙二醇 (PEG) 等^[18–20]. 在众多形貌研究中, 球形结构因其在能源和环境领域较大的应用潜力而备受关注. 球形介孔 TiO₂ 结合了球形宏观形貌和微观介孔结构的双重优势, 从而显示出优良的使用性能. Chen 等^[21]以表面活性剂十六烷基胺为模板剂, 采用溶胶-凝胶结合水热法合成出能有效提高光电转换效率, 直径为 850 nm 左右的球形介孔 TiO₂. 但是, 单一的模板剂对介孔 TiO₂ 结构的调控有限, 而双模板法在制备介孔 TiO₂ 上表现出良好前景. Sheng 等^[22]以三嵌段物 F127 和十二烷基胺 (DDA) 双表面活性剂为模板剂合成了介孔 TiO₂. Smatt 等^[23]用双模板法合成了硅柱. Zhao 等^[24]以聚苯乙烯球和 P123 为双模板, 采用溶胶-凝胶法制备了高度有序的球形介孔锐钛矿 TiO₂. Zhang 等^[25]用 Brij98 和 CTAB 双模板剂作为结构导向剂合成出平均孔径为 7 nm, 比表面积高达 279.0 m²/g 的介孔 TiO₂. Kim 等^[26]以不同链长的双嵌段共聚物 Lutensol AT 18 和 Lutensol AT 25 通过溶胶-凝胶法合成出孔径为 5.1 nm 的球形 TiO₂.

本文以 PEG 为模板剂, 利用其能改变相分离速

度从而改变产物整体形貌的特性, 并配以长链三嵌段聚合物 F127, 将溶胶-凝胶和超分子模板剂有机结合, 并助以水热处理, 来合成球形介孔 TiO₂ (MS-TiO₂), 并对其形貌、晶相和光催化性能进行表征和评价, 同时探讨双模板剂作用下 MS-TiO₂ 的生成机理.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

在磁力搅拌下, 将 5 ml 钛酸四丁酯 (TBT, AR, 天津市化学试剂一厂) 逐滴加入到 30 ml 醋酸 (AR, 天津市光复科技发展有限公司) 溶液 (20%) 中, 即得 A 液; 另一烧杯中加入 20 ml 无水乙醇 (AR, 天津市光复科技发展有限公司) 和 1 g 的 F127 (Sigma-Aldrich), 10.35 g 的 PEG1000 (天津市光复精细化工研究所), 于室温磁力搅拌 4 h, 得溶液 B. 磁力搅拌下将 B 液逐滴加入到 A 液中, 均匀混合 24 h, 后将其转入 60 ml 有聚四氟乙烯内衬的水热釜中, 在 130 °C 反应 26 h. 将所得产物分别用蒸馏水和无水乙醇反复洗涤. 自然干燥. 将制得的粉末转入石英管式反应器分别在 400, 500, 600 和 700 °C 下焙烧 2 h, 即得球形介孔 TiO₂, 记为 MS-TiO₂-(R_F, R_P)-T. R_F 和 R_P 分别为 F127/TBT 和 PEG/TBT 的质量比; T 为焙烧温度. 同法制备不加模板剂的 TiO₂ 作为对比样, 记为 TiO₂-T.

1.2 催化剂表征

利用扫描电镜 (SEM, FEI QUANTA200, 美国) 观测 MS-TiO₂ 样品的表面形貌和颗粒大小. 利用透射电镜 (TEM, FEI Tecnai G2, 美国) 观测样品表面的孔径大小及其分布情况. 利用全自动比表面及孔隙度分析仪 (ASAP 2020, 美国麦克) 测定 MS-TiO₂ 的比表面积、孔体积和孔径, 于液氮温度下进行 N₂ 吸附-脱附实验. 利用日本理学 D/max-rB 型 X 射线衍射仪 (XRD, Cu K_α 射线, 45 kV, 40 mA) 分析样品的晶型结构; 根据 Scherrer 公式计算晶粒尺寸. 利用 P.E. Pyris 1 型热重分析仪在 N₂ 环境下对 MS-TiO₂ 进行热重 (TG) 分析.

1.3 催化剂评价

光催化反应在 250 ml 石英夹套式反应器中进行^[27]. 石英管内置 8 W 紫外灯 (主波长 254 nm) 为光源, 反应器外层以铝箔包覆. 催化剂用量为 1.0

g/L. 在光催化反应开始前, 避光磁力搅拌 30 min, 以使模型物苯酚溶液 (0.05 g/L) 在催化剂表面达到吸附平衡. 通入空气 (80 ml/min) 进行反应. 反应 3 h 后取样 5 ml, 过滤, 以北京普析通用仪器公司 TU-1900 型双光束紫外-可见分光光度计于 $\lambda = 270$ nm 处测量吸光度, 根据朗伯-比尔定律计算苯酚浓度.

2 结果与讨论

2.1 SEM 和 TEM 结果

图 1 为不同模板剂含量时制备的 MS-TiO₂-(R_F, R_P)-500 样品的 SEM 照片. 由图可见, 当只加入模板剂 PEG 时 ($R_P = 2.5$), 所得 TiO₂ 呈现大小不均的球形结构, 并且团聚十分严重; 当只加入模板剂 F127 时 ($R_F = 0.21$), TiO₂ 仍以团聚体出现, 但体系得到一定分散. 当保持 F127 用量不变 ($R_F = 0.21$), PEG/TBT 质量比 $R_P = 0.63$ 时, MS-TiO₂ 有成球的趋势, 但团聚现象较严重且不均匀, 团聚体表面光滑, 大小为 3 μm 左右; 至 $R_P = 1.1$ 时 MS-TiO₂ 开始逐步分散, 同时尺寸变小, 粒径在 500

nm 左右; 继续增加 PEG 用量, 当 $R_P = 2.5$ 时, 所得 MS-TiO₂ 分散性能良好, 且颗粒尺寸分布趋于均匀, 球形直径为 200~300 nm. 由此可见, 模板剂 PEG 能降低钛前驱体之间的团聚并促进颗粒的分散^[28,29]. 这是由于在反应体系中, PEG 通过和钛羟基间的氢键作用吸附在钛前驱体表面, 使体系与结合物的相容性下降而发生相分离; 而当 PEG 加入量较少时, 体系相分离速度过快, 表现为宏观的堆积和团聚现象^[30,31].

另外, 保持 PEG 用量不变 ($R_P = 2.5$), 当 F127/TBT 质量比 $R_F = 0.21$ 时, 所得 TiO₂ 呈均匀分散的球形结构, 并且排列整齐; 至 $R_F = 0.42$ 时 MS-TiO₂ 开始出现团聚现象, 团聚体尺寸增大 (为 500~1000 nm); 当 $R_F = 0.63$ 时, 团聚现象严重, 球形结构几乎消失. 这是由于长链的 F127 作为模板剂时, 通过氢键作用对 TiO₂ 的形貌有一定调控作用, 但其长链在焙烧过程中容易导致骨架坍塌, 加入量过多致使其整体球形结构经焙烧后容易发生改变.

综上所述, 双模板剂的使用对产物形貌结构的影响比使用单一模板剂时更显著^[32].

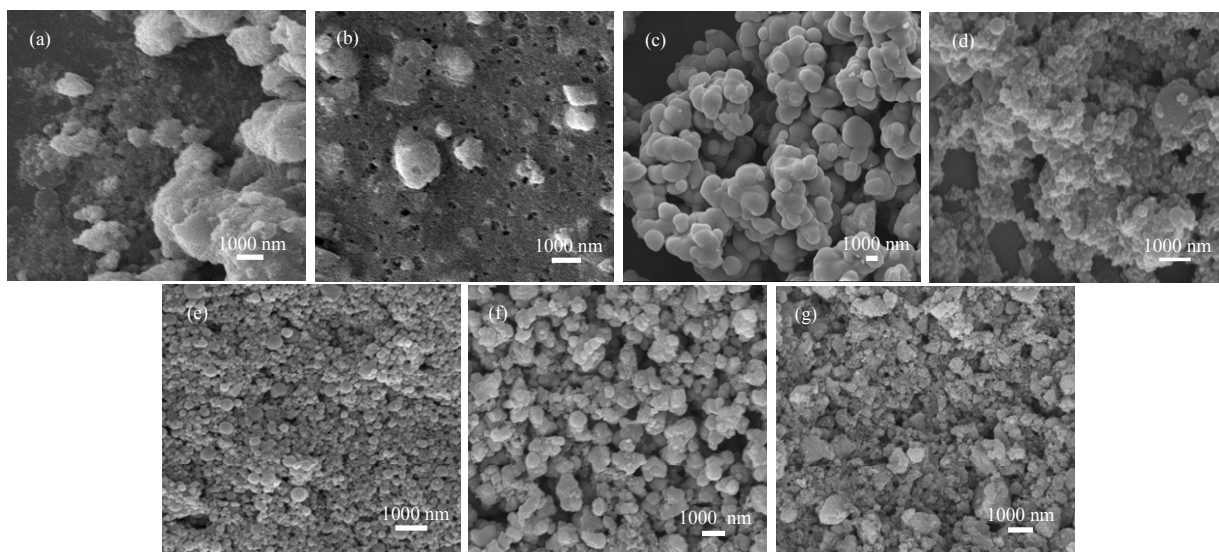


图 1 不同模板剂含量时所制 MS-TiO₂ 样品的 SEM 照片

Fig. 1. SEM images of MS-TiO₂ prepared with different template mass ratios at 500 °C; (a) $R_P = 2.5$, $R_F = 0$; (b) $R_P = 0$, $R_F = 0.21$; (c) $R_P = 0.63$, $R_F = 0.21$; (d) $R_P = 1.1$, $R_F = 0.21$; (e) $R_P = 2.5$, $R_F = 0.21$; (f) $R_P = 2.5$, $R_F = 0.42$; (g) $R_P = 2.5$, $R_F = 0.63$. MS—mesoporous; R_P —PEG/TBT mass ratio; R_F —F127/TBT mass ratio; PEG—polyethylene glycol; F127—pluronic F-127; TBT—tetrabutyl titanate.

图 2 为最佳模板剂比例 ($R_P = 2.5$, $R_F = 0.21$) 时所制备的 MS-TiO₂-500 样品的 TEM 照片. 由图可以看出, 样品的晶粒均匀, 直径在 15~20 nm 间, 有规则的孔隙. 与 SEM 结果一致. 球形纳米颗粒的选区

电子衍射图可呈现明亮而清晰的同心衍射环 (图 2(b) 中插图), 由 HRTEM 照片算得其晶格间距为 0.35 nm; 与锐钛矿相的 (101) 晶面间距相吻合^[33] (见图 2(c)).

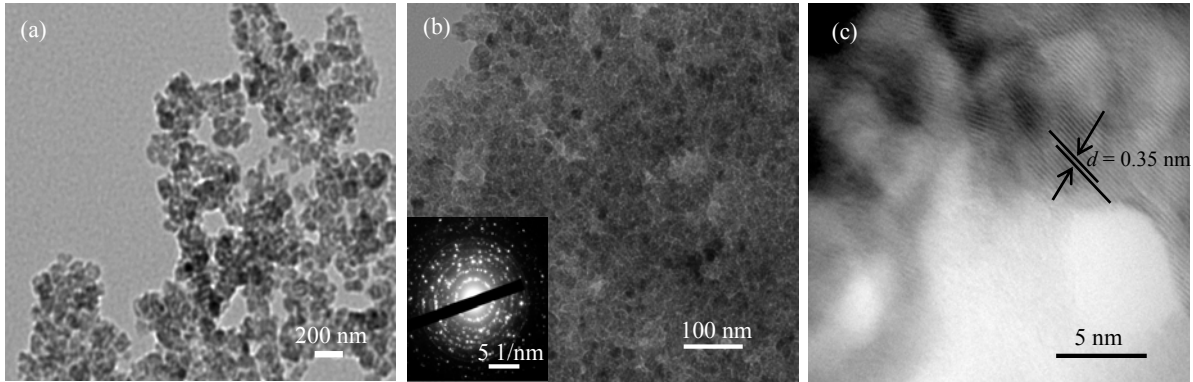
图2 MS-TiO₂-500 样品的 TEM 照片

Fig. 2. TEM images of MS-TiO₂-500 prepared with $R_p = 2.5$ and $R_f = 0.21$. The number after MS-TiO₂ means that the sample was calcined at the temperature (°C).

2.2 孔结构分析

图3为不同焙烧温度下MS-TiO₂样品的N₂吸附-脱附等温线及孔径分布。可以看出,所有样品在 $p/p_0 < 0.4$ 低压区内,吸附层的厚度随着压力的增加

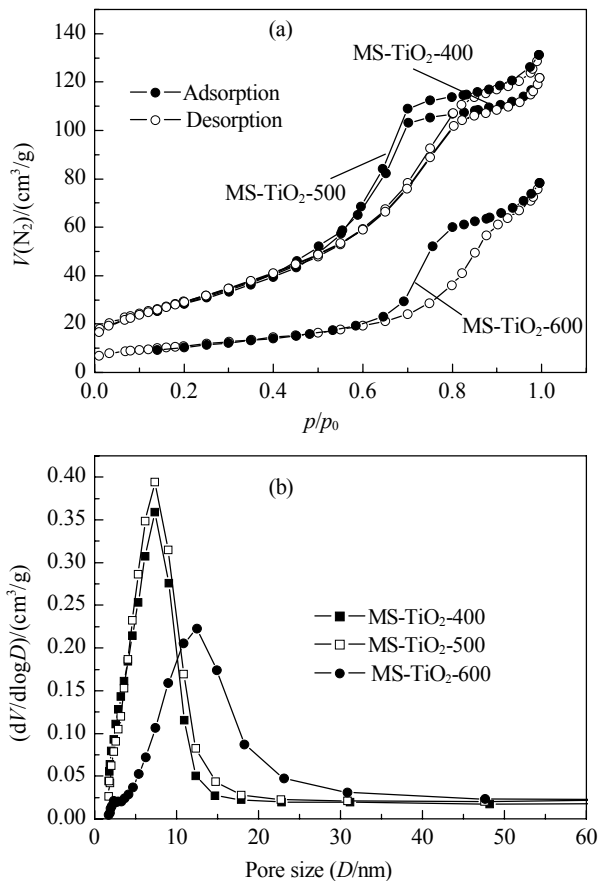


图3 不同温度下焙烧所得MS-TiO₂样品的N₂吸附-脱附等温线及孔径分布

Fig. 3. N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and corresponding pore size distribution (b) of MS-TiO₂ samples calcined at different temperatures.

而增加;当相对压力 $p/p_0 = 0.4\sim 0.9$ 均出现了较宽的滞后环。按IUPAC的分类,吸附等温线属于IV型,滞后环为H2型,为典型的介孔材料^[32]。宽滞后环的出现说明样品中含有大量的介孔^[34]。随着焙烧温度的升高,滞后环逐渐向相对压力较高的范围移动,说明样品的孔径增大。还可以看出,MS-TiO₂样品的孔径随着焙烧温度的增加而增大。这是由于模板剂的逐步烧失导致骨架坍塌所致。

表1为不同条件下所得MS-TiO₂的结构性质。由表可见,当焙烧温度从400°C升高至500°C时,MS-TiO₂的比表面积没有变化,但孔体积增加,说明在温度升高过程中模板剂逐步烧失,同时体系得到很好的分散。此时样品的比表面积和孔体积相对较大,分别为106.9 m²/g和0.21 cm³/g。当焙烧温度升高到600°C以上时,样品的比表面积迅速降低,孔径迅速增加。这是由于双模板剂骨架先后坍塌,晶粒增大所致^[35]。当增加模板剂PEG的用量时,所得

表1 MS-TiO₂样品的比表面积及孔结构特征

Table 1 Specific surface area and pore structure parameters of MS-TiO₂ samples.

| Sample | R_p | R_f | $A_{BET}/$ (m ² /g) | Mesopore volume (cm ³ /g) | Average pore diameter (nm) |
|--------------------------|-------|-------|-----------------------------------|---|-------------------------------|
| MS-TiO ₂ -400 | 2.5 | 0.21 | 107.8 | 0.19 | 6.5 |
| MS-TiO ₂ -500 | 2.5 | 0.21 | 106.9 | 0.21 | 7.1 |
| MS-TiO ₂ -600 | 2.5 | 0.21 | 39.3 | 0.12 | 11.1 |
| MS-TiO ₂ -700 | 2.5 | 0.21 | 16.8 | 0.06 | 12.6 |
| MS-TiO ₂ -500 | 1.1 | 0.21 | 67.9 | 0.16 | 9.3 |
| MS-TiO ₂ -500 | 0.6 | 0.21 | 39.2 | 0.13 | 11.8 |
| MS-TiO ₂ -500 | 2.5 | 0.42 | 79.3 | 0.25 | 10.4 |
| MS-TiO ₂ -500 | 2.5 | 0.63 | 77.7 | 0.19 | 9.1 |
| MS-TiO ₂ -500 | 2.5 | 0 | 78.6 | 0.19 | 9.3 |
| MS-TiO ₂ -500 | 0 | 0.21 | 56.2 | 0.20 | 18.3 |

样品的比表面积从 39.3 m²/g ($R_p = 0.63$, $R_f = 0.21$) 增加到 106.9 m²/g ($R_p = 2.5$, $R_f = 0.21$), 对应的介孔孔体积从 0.13 cm³/g 增加到 0.21 cm³/g, 而平均孔径从 11.8 nm 减小到 7.1 nm. 可见 PEG 用量对样品的介孔结构以及形貌的影响较大. 与 SEM 结果相符. 当 PEG 加入量较少时, 体系相分离速度较快, 此时体系凝胶相占据的体积分数较小, 表现为颗粒堆积, 比表面积和孔体积偏小^[31]. 提高 PEG 的用量有助于提高 MS-TiO₂ 的比表面积以及增加孔径和孔体积. 这可能是由于 PEG 用量的增加导致所形成的胶束数目减少造成的^[36]. 但随着另一模板剂 F127 的增加, MS-TiO₂ 的比表面积、孔体积和孔径从 106.9 m²/g, 0.21 cm³/g 和 7.1 nm ($R_f = 0.21$) 减小到 79.3 m²/g, 0.25 cm³/g 和 10.4 nm ($R_f = 0.42$) 以及 77.7 m²/g, 0.19 cm³/g 和 9.1 nm ($R_f = 0.63$). 这和 F127 的特性有关^[33].

使用单一模板剂 PEG 时, MS-TiO₂ 的比表面积和孔体积分别为 78.6 m²/g 和 0.19 cm³/g. 这与保持 R_p 不变, 只改变 R_f 时的很接近, 说明 PEG 对 MS-TiO₂ 介孔结构的贡献最大. 而只使用单一模板剂 F127 时, MS-TiO₂ 比表面积和孔体积分别为 56.2 m²/g 和 0.20 cm³/g. 这与保持 R_f 不变, 只改变 R_p 时值相比, 变化幅度较大, 说明长链的 F127 对介孔结构的影响不大, 只对 MS-TiO₂ 的形貌产生影响. 这与 SEM 的结果一致.

综上所述, 说明双模板剂的配合使用比使用单一模板剂更有利于 MS-TiO₂ 球形结构的形成, 整体结构的稳定, 并促进其介孔集中分布.

2.3 XRD 结果

图 4 不同温度下焙烧所得 TiO₂ 和 MS-TiO₂ 样品的 XRD 谱. 可以看出, 400 °C 焙烧所得 MS-TiO₂ 样品在 $2\theta = 25.3^\circ$ 处出现了较明显的锐钛矿相特征峰; 至 500 °C 以上时, 可清晰看到锐钛矿相 TiO₂ 的各个特征峰: $2\theta = 25.3^\circ$ (101), 37.29° (004), 48.9° (200), 54.0° (105), 55.3° (211), 62.4° (204) 和 68.7° (116) (JCPDS 21-1272) 均强度增加且峰宽变窄, 说明样品的结晶度提高, 晶粒变大. 另外, 各样品中未出现任何杂质峰, 说明双模板剂的引入并未改变 MS-TiO₂ 的晶相组成及结构. 当焙烧温度提高到 700 °C 时, 样品在 $2\theta = 27.4^\circ$ 处出现微弱的金红石相的特征峰 (0.5%). 而 TiO₂ 样品在 600 °C 焙烧时

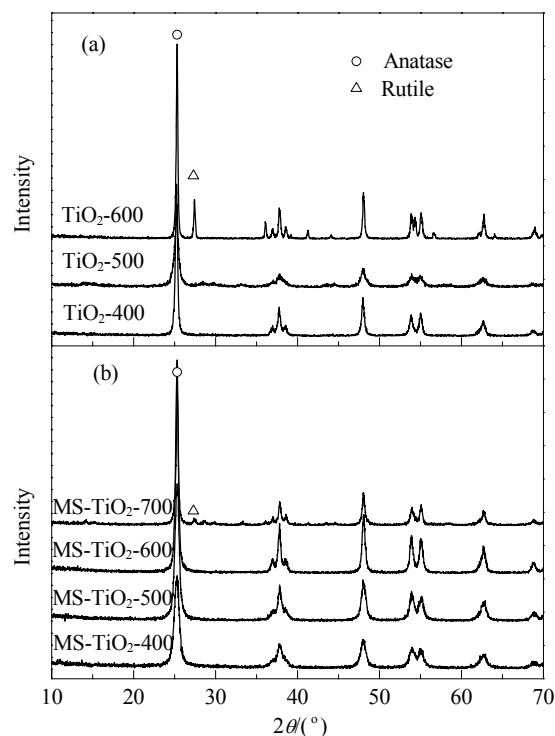


图 4 不同焙烧温度下 TiO₂ 和 MS-TiO₂ 的 XRD 谱

Fig. 4. XRD patterns of TiO₂ (a) and MS-TiO₂ (b) samples calcined at different temperatures.

就出现很明显的金红石相 (17%). 说明双模板剂的加入抑制样品相转变的发生.

表 2 为根据 Scherrer 公式算的各 TiO₂ 和 MS-TiO₂ 样品的晶粒尺寸. 可以看出, 随着焙烧温度的升高, 样品的晶粒尺寸逐渐增大, 但在相变温度范围内晶粒尺寸增大的幅度不大.

表 2 不同焙烧温度下 TiO₂ 和 MS-TiO₂ 样品的晶粒尺寸
Table 2 Crystallite size of TiO₂ and MS-TiO₂ samples calcined at different temperatures

| Calcination temperature (°C) | Crystallite size (d/nm) | |
|------------------------------|-------------------------|---------------------|
| | TiO ₂ | MS-TiO ₂ |
| 400 | 13.8 | 11.0 |
| 500 | 18.8 | 13.4 |
| 600 | 31.5 | 19.5 |
| 700 | — | 23.8 |

2.4 TG/DTG 结果

图 5 为 MS-TiO₂-500 样品的 TG/DTG 曲线. 可以看出, MS-TiO₂ 在 200 °C 以下失重约为 2.49%, 主要是样品中的易挥发组分 (如水分、乙醇、醋酸等) 损失^[37,38]; 在 200~500 °C 下, 失重约为 5.50%, 主要是由于双模板剂的逐步分解, 样品中残留的无定形

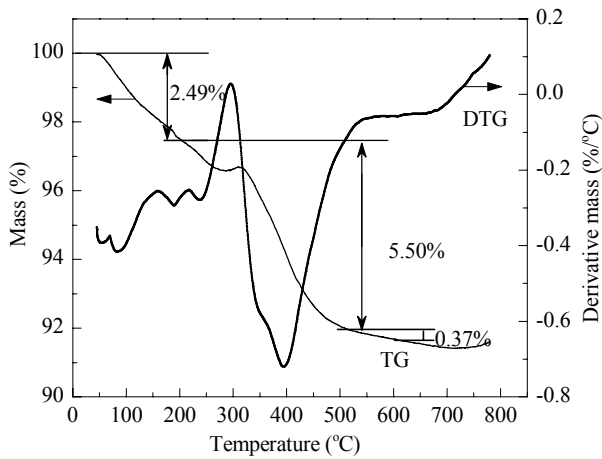


图5 MS-TiO₂样品的TG/DTG曲线
Fig. 5. TG-DTA curves of MS-TiO₂ sample.

炭、羧酸盐组分和一些羟基基团所致。500~600 °C 失重率为 0.37%，可能是因为 MS-TiO₂ 中残留微量的双模板进一步炭化骨架坍塌所致，和孔结构一致。还可以看出，在 300~400 °C 失重速率最大，并且出现两个失重峰，350 °C 不明显的失重峰对应于 F127 炭化分解所致；400 °C 处为 PEG 热解损失所致^[39]。500 °C 后失重趋于稳定，说明在 500 °C 下焙烧 2 h 可以完全除去模板剂。

2.5 光催化活性

图 6 为 MS-TiO₂ 和 TiO₂ 样品活性测试结果。可以看出，随着焙烧温度的升高，所得 MS-TiO₂ 样品对苯酚的降解率增加，至 500 °C 时达最大值 (86.4%)，高于 P25。继续升高焙烧温度，样品的活性开始降低，至 700 °C 时苯酚降解率只有 23%。这是由于 MS-TiO₂-500 样品的比表面积和孔体积最大，能提供更多的反应活性位，有利于苯酚的降解。而

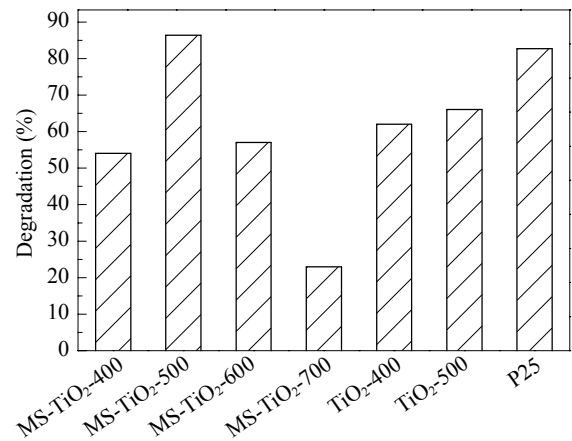


图6 不同温度下焙烧 TiO₂ 和 MS-TiO₂ 紫外光照 3 h 对苯酚的降解率

Fig. 6. Phenol degradation over TiO₂ and MS-TiO₂ samples calcined at different temperatures after 3 h under UV irradiation.

不加入模板剂时所制的 TiO₂ 样品在 500 °C 焙烧时苯酚降解率最高 (66%)。

2.6 MS-TiO₂ 的形成机理

图 7 为 MS-TiO₂ 的形成机理图。当 TBT 加到 F127 和 PEG 组成的反应体系中时，在磁力搅拌下，模板剂的长链逐步展开，露出亲水-疏水基团 (图 7(a))。钛酸四丁酯在醋酸根离子的螯合作用下缓慢水解为大聚合物的钛前驱体 $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_n(\text{CH}_3\text{COO})^*$ ，形成带有钛前驱体的杂乱排列，双模板长短链的配合共同形成了稳定的亲水-疏水界面，使钛前驱体得到很好的分散^[40~42]；在水热处理过程中，模板剂自组装形成亲水基在外，憎水基在内的球形胶束，长链的 F127 形成较疏松的胶束，而短链的 PEG 形成的胶束则填充于 F127 胶束内部，双模板的联合使用形

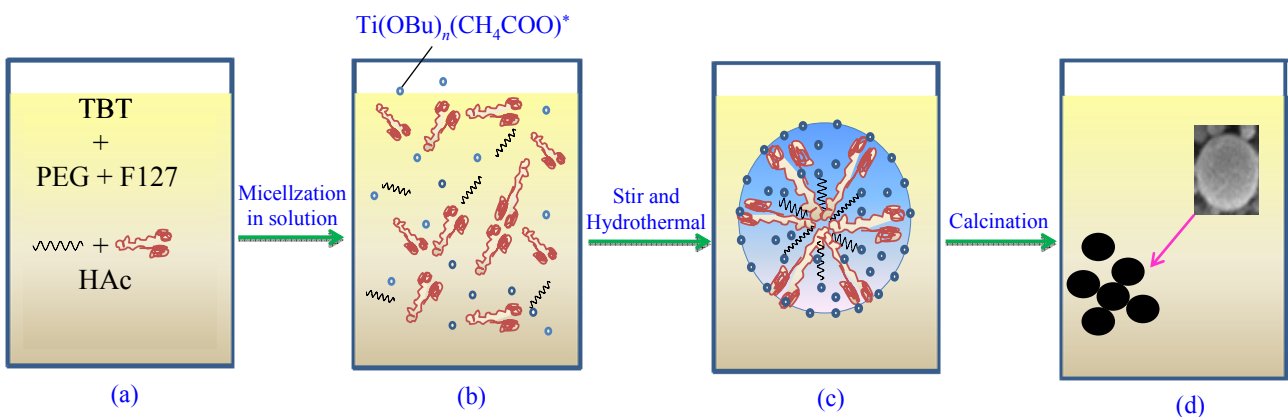


图7 双模板剂作用下球形介孔 TiO₂ 的形成机理

Fig. 7. Proposed formation mechanism of spherical mesoporous TiO₂ prepared using double templates.

成长短链组合的立体网状结构,使钛前驱体均匀分布于胶束内外。F127 疏松胶束形成骨架结构,控制 TiO₂ 球形结构的形成;而内部的 PEG 则控制 TiO₂ 介孔结构的形成。这从上文中得到证实。焙烧去除模板剂后形成排列规整、分散性好的球形介孔 TiO₂ (图 7(d))。在该反应过程中,双模板剂的使用形成了稳定的共聚胶团体系,比单一的模板剂疏水性更高,更有利于球形结构的控制^[18,43];长短结合的长链提供了用于合成介孔的可能性,有利于介孔尺寸的集中分布。

3 结论

以 PEG 和 F127 为双模板剂,采用溶胶-凝胶辅助水热法可以制得分散均匀的球形介孔 TiO₂。双模板剂配合使用比单一模板剂对所制 TiO₂ 形貌的影响显著,在双模板剂作用 ($R_p = 2.5$, $R_f = 0.21$) 下,球形介孔 TiO₂ 形态结构为最优。随着焙烧温度升高, TiO₂ 的比表面积和孔体积减小,孔径增大。水热过程中,双模板剂自组装形成球形胶束,并以 F127 球形胶束为骨架,PEG 胶束填充内部的稳定的亲水-疏水立体网状胶束,有利于 TiO₂ 前驱体通过氢键均匀吸附于模板剂表面,经焙烧去除模板剂后生成球形介孔结构。相比于 P25,双模板法合成的 MS-TiO₂ 均表现出优良的催化活性和稳定性,具有较好的应用潜力。

参 考 文 献

- 1 Yang H X, Qian J F, Chen Zh X, Ai X P, Cao Y L. *J Phys Chem C*, 2007, **111**: 14067
- 2 唐玉朝, 黄显怀, 俞汉青, 胡春. 化学进展 (Tang Y Ch, Huang X H, Yu H Q, Hu Ch. *Chem Progr*), 2007, **19**: 225
- 3 He Z L, Zhu Zh F, Li J Q, Zhou J Q, Wei N. *J Hazard Mater*, 2011, **190**: 133
- 4 王晓静, 刘超, 胡中华, 刘亚菲, 陈玉娟, 温祖标. 催化学报 (Wang X J, Liu Ch, Hu Zh H, Liu Y F, Chen Y J, Wen Z B. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 391
- 5 Varghese O K, Paulose M, Grimes C A. *Nat Nanotechnol*, 2009, **4**: 592
- 6 Choi S Y, Mamak M, Coombs N, Chopra N, Ozin G A. *Adv Funct Mater*, 2004, **14**: 335
- 7 Dong A G, Ren N, Tang Y, Wang Y J, Zhang Y H, Hua W M, Gao Z. *J Am Chem Soc*, 2003, **125**: 4976
- 8 向全军, 余家国. 催化学报 (Xiang Q J, Yu J G. *Chin J Catal*), 2011, **32**: 525
- 9 丁玉兰, 柏扬, 李伟, 陈闪山, 朱育丹, 朱银华, 杨祝红, 陆小华. 催化学报 (Ding Y L, Bai Y, Li W, Chen Sh Sh, Zhu Y D, Zhu Y H, Yang Zh H, Lu X H. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 1271
- 10 Serrano D P, Calleja G, Sanz R, Pizarro P. *Chem Commun*, 2004: 1000
- 11 Peng T Y, Zhao D, Dai K, Shi W, Hirao K. *J Phys Chem B*, 2005, **109**: 4947
- 12 Yu J C, Yu J G, Zhang L Zh, Ho W. *J Photochem Photobiol A*, 2002, **148**: 263
- 13 Zhang Sh Q, Wen W, Jiang D L, Zhao H J, John R, Wilson G J, Will G D. *J Photochem Photobiol A*, 2006, **179**: 305
- 14 Yoshitake H, Sugihara T, Tatsumi T. *Chem Mater*, 2002, **14**: 1023
- 15 李伟, 赵莹, 刘守新. 催化学报 (Li W, Zhao Y, Liu Sh X. *Chin J Catal*), 2012, **33**: 342
- 16 Jing X Zh, Li Y X, Yang Q B, Yin Q R. *Mater Sci Eng B*, 2004, **110**: 18
- 17 Antonelli D M, Ying J Y. *Angew Chem, Int Ed*, 1995, **34**: 2014
- 18 Yang P D, Zhao D Y, Margolese D I, Chmelka B F, Stucky G D. *Nature*, 1998, **396**: 152
- 19 Yusuf M M, Imai H, Hirashima H. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2003, **28**: 97
- 20 王晓静, 刘超, 胡中华, 刘亚菲, 陈玉娟, 温祖标. 催化学报 (Wang X J, Liu Ch, Hu Zh H, Liu Y F, Chen Y J, Wen Z B. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 391
- 21 Chen D H, Huang F Zh, Cheng Y B, Caruso R A. *Adv Mater*, 2009, **21**: 2206
- 22 Sheng Q R, Cong Y, Yuan Sh, Zhang J L, Anpo M. *Microporous Mesoporous Mater*, 2006, **95**: 220
- 23 Smatt J H, Schunk S, Linden M. *Chem Mater*, 2003, **15**: 2354
- 24 Zhao J Q, Wan P, Xiang J, Tong T, Dong L, Gao Zh N, Shen X Y, Tong H. *Microporous Mesoporous Mater*, 2011, **138**: 200
- 25 Zhang X T, Zhou G W, Xu J, Bai G W, Wang L. *J Solid State Chem*, 2010, **183**: 1394
- 26 Kim D S, Ham S J, Kwak S Y. *J Colloid Interf Sci*, 2007, **316**: 85
- 27 刘守新, 陈孝云, 陈曦. 催化学报 (Liu Sh X, Chen X Y, Chen X. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 697
- 28 Hüsing N, Launay B, Doshi D, KICKELBICK G. *Chem Mater*, 2002, **14**: 2429
- 29 Torma V, Peterlik H, Bauer U, Rupp W, Hüsing N, Bernstorff S, Steinhart M, Goerigk G, Schubert U. *Chem Mater*, 2005, **17**: 3146
- 30 Shrinivasan S, Breadmore M C, Hosticka B, Landers J P, Norris P M. *J Non-Cryst Solids*, 2004, **350**: 391
- 31 刘茜, 李宏旭, 钱斌, 高焕新, 王仰东, 唐颐, 谢在库. 催化学报 (Liu Y, LI H X, Qian B, Gao H X, Wang Y D, Tang Y, Xie Z K. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 733
- 32 张雅心, 张学军. 北京化工大学学报 (Zhang Y X, Zhang X J. *J Beijing Univ Chem Technol*), 2010, **37**(5): 83
- 33 Yang J, Ferreira J M F. *Mater Lett*, 1998, **36**: 320

- 34 Yu J G, Wang G H, Cheng B, Zhou M H. *Appl Catal B*, 2007, **69**: 171
- 35 Parida K M, Naik B. *J Colloid Interf Sci*, 2009, **333**: 269
- 36 Guo W, Luo G S, Wang Y J. *J Colloid Interf Sci*, 2004, **271**: 400
- 37 Alberius P C A, Frindell K L, Hayward R C, Kramer E J, Stucky G D, Chmelka B F. *Chem Mater*, 2002, **14**: 3284
- 38 Yoo K S, Lee T G, Kim J. *Microporous Mesoporous Mater*, 2005, **84**: 211
- 39 Shamaila S, Sajjad A K L, Chen F, Zhang J L. *Catal Today*, 2011, **175**: 568
- 40 Bu Sh J, Jin Zh G, Liu X X, Yang L R, Cheng Zh J. *Mater Chem Phys*, 2004, **88**: 273
- 41 Yu J C, Zhang L Zh, Yu J G. *New J Chem*, 2002, **26**: 416
- 42 Ding X J, An T Ch, Li G Y, Zhang Sh Q, Chen J X, Yuan J M, Zhao H J, Chen H, Sheng G Y, Fu J M. *J Colloid Interf Sci*, 2008, **320**: 501
- 43 Blin J L, Leonard A, Yuan Zh Y, Gigot L, Vantomme A, Cheetham A K, Su B L. *Angew Chem, Int Ed*, 2003, **42**: 2872