

# 醇热法制备介孔 TiO<sub>2</sub> 及其光催化性能\*

刘士荣 龚雁 倪忠斌 陈明清

(江南大学化学与材料工程学院 无锡 214122)

**摘要** 以十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 为模板剂, 钛酸正四丁酯 (TBOT) 为钛源, 异丙醇为溶剂, 通过醇热法合成介孔 TiO<sub>2</sub>, 用 N<sub>2</sub> 吸附-脱附、XRD、TEM 等技术对合成样品进行了表征。以亚甲基蓝的降解为模型反应, 对介孔 TiO<sub>2</sub> 催化性能进行评价并与商品 DegussaP-25 比较。实验结果表明, 比表面积为 248.8 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 孔径为 4.92 nm 的锐钛矿晶型介孔 TiO<sub>2</sub> 具有很高的催化活性。

**关键词** 纳米粉体, 介孔 TiO<sub>2</sub>, 醇热法, 光催化

**分类号** O614.411 X703

**文章编号** 1005-3093(2010)06-0610-05

## Preparation of the Mesoporous TiO<sub>2</sub> by the Alcohothermal Method and its Photocatalytic Activity

LIU Shirong\*\* GONG Yan NI Zhongbin CHEN Mingqing  
(School of Chemical & Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122)

\* Supported by National Nature Science Foundation of China, No.20671043.

Manuscript received March 25, 2010; in revised form September 26, 2010.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel: 13218799962, E-mail: liushirong1@yahoo.com.cn

**ABSTRACT** Mesoporous titania was prepared by alcohol-heating method using cetyltrimethyl ammonium bromide(CTAB) as a template, tetra-n-butyl titanate(TBOT) as titanium source and anhydrous ethanol as a solvent. The products were characterized by N<sub>2</sub> adsorption-desorption, XRD and TEM. The catalytic activity of mesoporous titania was investigated by the photocatalytic degradation of methylene blue and compared with Degussa P-25. The results show that the anatase TiO<sub>2</sub> powder with the specific surface area of 248.8 m<sup>2</sup>/g, and a pore radius of 4.92 nm, has better photocatalytic activity.

**KEY WORDS** nanopowder, mesoporous TiO<sub>2</sub>, alcohothermal method, photocatalysis

1998 年, Yang<sup>[1]</sup> 等首次报道利用嵌段共聚物为模板剂在非水溶液中合成了介孔 TiO<sub>2</sub>。Yu<sup>[2]</sup> 等报道了有序介孔 TiO<sub>2</sub> 在光催化降解丙酮中的催化活性, 首次将有序介孔 TiO<sub>2</sub> 引入到光催化领域。研究表明, 影响介孔 TiO<sub>2</sub> 光催化剂活性的主要因素是介孔 TiO<sub>2</sub> 的晶型和微晶尺寸<sup>[3,4]</sup>。介孔 TiO<sub>2</sub> 材料的传统制备方法是溶胶-凝胶法, 一般需要经过 500 °C 以上高温处理, 才能获得锐钛矿晶型, 不仅存在温度高、能耗大等缺点, 而且伴随着 TiO<sub>2</sub> 的高温晶化过程, 介孔结构有较大的破坏, 从而降低了光催化性能<sup>[5,6]</sup>。因此, 有的学者研究了用低温技术制备介孔 TiO<sub>2</sub> 的方法<sup>[7,8]</sup>。

醇热技术以有机溶剂代替水为反应介质, 可以有效降低钛醇盐的水解速率, 有利于介孔 TiO<sub>2</sub> 骨架结构的形成<sup>[9-11]</sup>。同时由于降低了 TiO<sub>2</sub> 颗粒表面羟基的存在, 使介孔 TiO<sub>2</sub> 颗粒的团聚程度大为降低。本文以钛酸四正丁酯 (TBOT) 为钛源, 阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 为模板剂, 异丙醇为溶剂, 通过醇热法在较低温度下合成介孔 TiO<sub>2</sub>, 有效回收了模板剂。通过低温 N<sub>2</sub> 吸附-脱附、XRD、TEM 等技术对合成样品进行了表征, 探讨了反应温度、反应时间和模板剂用量对介孔 TiO<sub>2</sub> 比表面积的影响。研究了介孔 TiO<sub>2</sub> 对亚甲基蓝光催化降解的作用。

### 1 实验方法

实验用试剂: 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、钛酸正四丁酯 (TBOT)、异丙醇、乙醇、冰醋酸、盐酸等为分析纯。介孔 TiO<sub>2</sub> 的制备: 将 1.5 g CTAB 加

\* 国家自然科学基金 20671043 资助项目。

2010 年 3 月 25 日收到初稿; 2010 年 9 月 26 日收到修改稿。

本文联系人: 刘士荣

入到 40 mL 的异丙醇溶液中, 搅拌溶解至均匀相。然后加入 4 mL 钛酸正四丁酯, 持续搅拌, 再逐滴滴加 1 mL 冰醋酸, 继续搅拌半小时形成前驱液。将前驱液装入 100 mL 高压晶化釜中, 120 °C 下醇热反应 48 h, 抽滤并用乙醇洗涤, 直到无泡沫生成, 然后在 80 °C 下干燥 24 h。得到介孔 TiO<sub>2</sub> 粉末。将得到的乙醇洗涤液通过蒸馏浓缩, 缓慢析出白色固体, 抽滤烘干, 测定红外光谱并与 CTAB 标准红外光谱对照, 确认白色固体为模板剂 CTAB, 计算回收率为 85% 以上。

广角 XRD 在德国 Bruker 公司 D8ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪上测定: 辐射源 CuK $\alpha$ , 管电压 36 kV, 管电流 20 mA, CuK $\alpha$ 1 辐射,  $\lambda=10540.6$  nm; 小角 XRD 在日本 Rigaku D/max2550VB/PC 转靶 X-射线衍射仪上测定: 发射狭缝为 0.5°, 扫描范围 0.5–8°, 扫描速度 1°/min。N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线在 Quantachrome 公司 NOVA 4000e 自动物理吸附测定仪测定。BET 方程计算样品比表面, BJH 等效圆柱模型计算孔分布。样品的比表面积数据在北京化分有限公司的 ST-2000 型比表面及孔径测定仪上测定。TEM 分析用美国 FEI 公司的 TecnaiG2 F20 场发射电子显微镜, 样品测定前以乙醇水溶剂为分散剂, 超声分散 15 min。

光催化反应在自制的光催化反应器中进行。在室温下, 取一定体积和浓度的亚甲基蓝溶液于反应器中, 再加入一定量的光催化剂, 置于暗处充分搅拌预吸附 30 min 后, 用 14 W 的紫外灯进行照射, 每隔一定时间取样, 经离心分离后取上层清液用紫外-可见分光光度计测定  $\lambda=664$  nm 处的吸光度, 根据公式  $\eta=(C_0 - C)/C_0 = (A_0 - A)/A_0$  计算亚甲基蓝的降解率,  $A_0$  为反应的初始吸光度值,  $A$  为反应  $t$  时刻溶液中亚甲基蓝的浓度。光降解条件为: 光催化剂用量 0.5% (亚甲基蓝的质量分数), 亚甲基蓝溶液初始浓度 30 mg/L, 溶液 pH=7。

## 2 结果与讨论

### 2.1 有序介孔 TiO<sub>2</sub> 的形成

在 TBOT:CTAB: 异丙醇 = 4 mL:1.5 g:40 mL, 反应温度为 120 °C, 醇热反应 48 h 的条件下, 制得 TiO<sub>2</sub> 粉体, 测定其 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线 (图 1), 样品的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线在  $P/P_0=0.5-0.85$  之间有一个较为明显的标志介孔结构的 IV 型滞后环<sup>[12]</sup>, 这是由于氮气在孔道中的毛细凝聚所引起的, 由滞后环的形状可以判断孔道接近于两端开口的管状毛细孔。BET 法测得其比表面积为 248.8 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 比孔容为 0.371 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>。通过 BJH 法处理氮气吸附-脱附等温线得到的样品孔径分布图可看出样品具有集中的介孔孔径分布, 最可见孔径为 4.95 nm。

样品小角 XRD 衍射图 (图 2) 中在  $2\theta=1.1^\circ$  出现了一个峰宽较窄、峰强较强的衍射峰, 这是由于介孔结构的高度规整性所产生的 Bragg 反射造成的, 标志着有序介孔结构的形成。表明以 CTAB 为模板剂并在较低的温度下用醇热法下获得了具有有序介孔结构的 TiO<sub>2</sub>。

样品广角 XRD 衍射图 (图 3) 中在  $2\theta=25.3^\circ$ 、 $37.7^\circ$ 、 $47.8^\circ$  等位置出现较强的衍射峰分别对应于锐钛矿 (101)、(004) 和 (200) 等晶面。根据 Scherrer 公

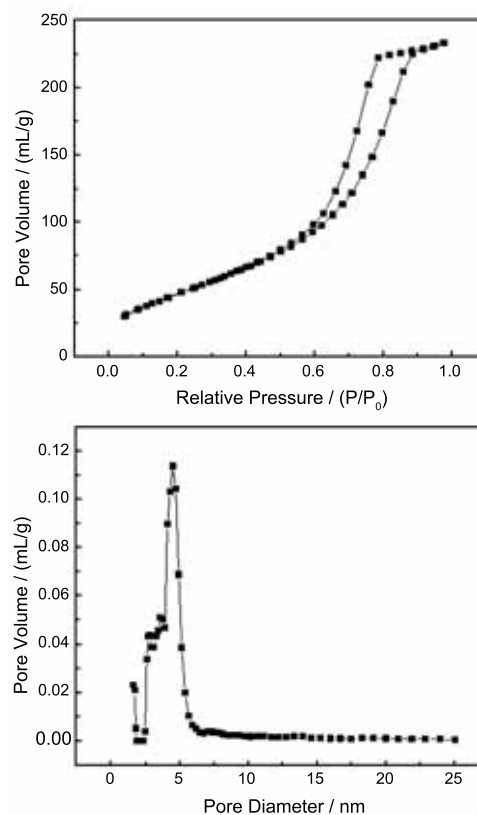


图 1 样品 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线和孔径分布图

Fig.1 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms and the pore diameter distribution of the sample

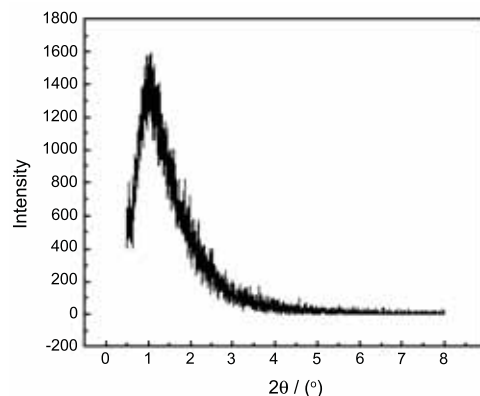


图 2 样品小角 XRD 衍射图

Fig.2 Small-angle XRD diagram of the original powder

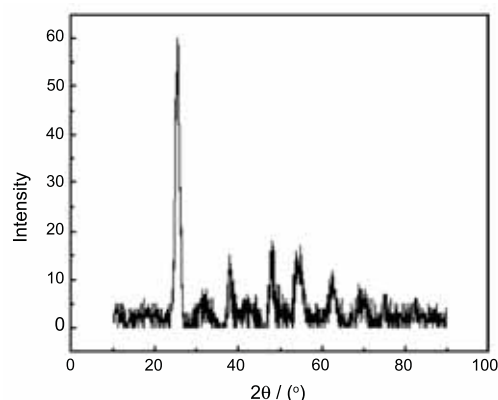


图3 样品广角 XRD 衍射图

Fig.3 XRD diagram of the original powder

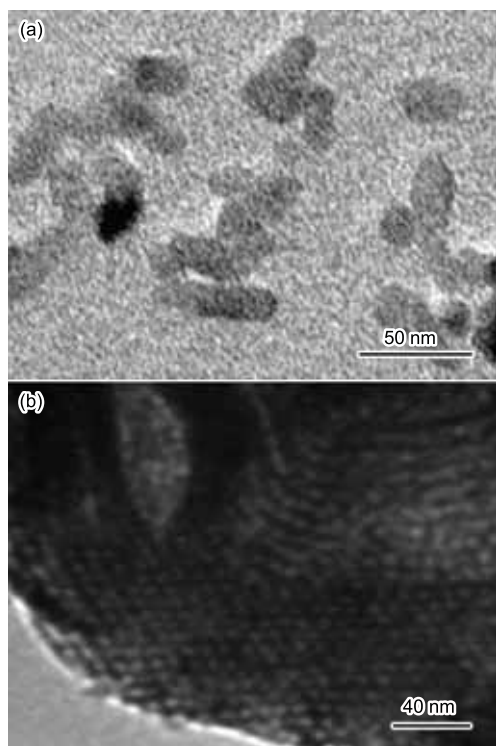


图4 样品 TEM 形态

Fig.4 TEM image of the sample

式:  $D_{hkl} = K\lambda / B_{hkl} \cos\theta$  式中:  $D$  为垂直平面  $hkl$  的晶粒尺寸;  $B_{hkl}$  为衍射峰的半宽度;  $K$  是常数 (一般

取值为 0.89);  $\theta$  为 Bragg 角;  $\lambda$  为测定时所用的 X 射线波长。计算出锐钛矿晶粒平均粒径为 13.1 nm, 即介孔材料的孔壁主要由这些锐钛矿粒子堆砌而成。

由样品 TEM 图 (图 4a) 可见,  $\text{TiO}_2$  样品分散性好, 无明显团聚现象, 这是由于在醇热法合成中, 以有机溶剂代替了水溶剂, 可以大大减低  $\text{TiO}_2$  颗粒表面羟基的存在, 纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒间的团聚现象得到改善, 分散性也随之提高。从图 4b 可以清晰看到有序的  $\text{TiO}_2$  孔道的分布, 孔道直径约为 9 nm。

迄今为止, 晶态介孔  $\text{TiO}_2$  的获得主要是采取 350 °C 以上高温焙烧, 但通常造成介孔孔道迅速坍塌。本文则通过采取 120 °C 醇热晶化 48 h 合成出具有锐钛矿晶型的有序介孔  $\text{TiO}_2$  粉体。并且得到的介孔  $\text{TiO}_2$  比表面积为  $248.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。目前比表面积超过  $150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  的介孔  $\text{TiO}_2$  的文献报道很少。实验表明, 用醇热法可以在较低温度下制备比表面积大、锐钛矿晶型比较完整的介孔  $\text{TiO}_2$ , 且模板剂可以通过简单方法回收。

## 2.2 反应温度对介孔 $\text{TiO}_2$ 比表面积的影响

在原料配比以及反应时间不变的条件下, 考察反应温度不同对于介孔  $\text{TiO}_2$  的比表面积影响。测得的比表面积如表 1 所示。可以看出, 随着反应温度的升高, 样品的比表面积先增大后减小, 这说明一定的反应温度有利于介孔结构的形成, 在 120 °C 时, 体系的温度、压力达到最佳, 介孔  $\text{TiO}_2$  的比表面积最大。继续升高反应温度比表面积呈下降趋势, 这可能是由于介孔的结构遭到破坏而导致有序性的降低。

## 2.3 模板剂用量对介孔 $\text{TiO}_2$ 比表面积的影响

在原料配比固定, 反应温度为 120 °C 的条件下, 考察不同模板剂用量对介孔  $\text{TiO}_2$  比表面积的影响。测得的比表面积如表 2 所示, 随着模板剂用量增多, 样品比表面积先增大后减少, 3 号样品比表面积最大。4 号样品模板剂用量最多, 但是比表面积却较 2、3 号样品低。这是因为介孔形成的过程同时是无机物种同胶束相互作用、在胶束表面的缩合及有机/无机复合物片段键联的过程, 无机物种与胶束数之间达到一定比例是形成有序介孔的前提。过多的模板剂可能

表 1 反应温度对介孔  $\text{TiO}_2$  比表面积影响

Table 1 Effect of the reaction temperature on the performance of mesoporous  $\text{TiO}_2$

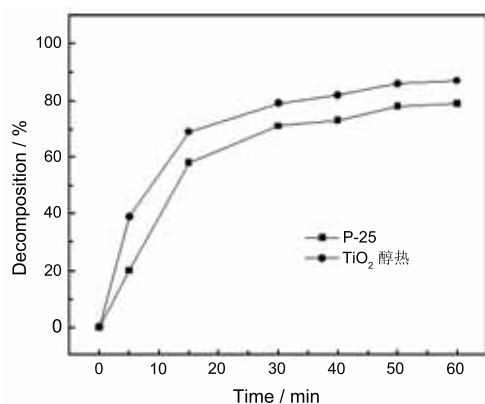
samples	T/°C	SBET/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Pore volume/( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
1	100	157.6	0.263
2	110	180.9	0.311
3	120	248.8	0.371
4	130	170.7	0.301
5	140	140.6	0.243

表 2 CTAB 用量对介孔 TiO<sub>2</sub> 比表面积影响Table 2 Effect of CTAB quantity on the performance of mesoporous TiO<sub>2</sub>

samples	W(CTAB)/g	S <sub>BET</sub> /(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Pore volume/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
1	0.5	176.1	0.304
2	1	192.3	0.33
3	1.5	248.8	0.371
4	2	180.5	0.312

表 3 反应时间对介孔 TiO<sub>2</sub> 比表面积影响Table 3 Effect of the reaction time on the performance of mesoporous TiO<sub>2</sub>

samples	t/(d)	S <sub>BET</sub> /(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Pore volume/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
1	1	149.1	0.247
2	2	248.8	0.371
3	4	335.2	0.458
4	6	268.8	0.392

图 5 介孔 TiO<sub>2</sub> 和 P-25 的亚甲基蓝光降解率Fig.5 Photodecomposition rate curves of methylene blue for mesoporous TiO<sub>2</sub> and P-25

会通过影响表面上的作用对自组装过程产生不利的导向,造成介孔有序度的下降,从而对比表面积产生不利影响。

#### 2.4 反应时间对介孔 TiO<sub>2</sub> 比表面积的影响

在模板剂用量为 1.5 g 和反应温度为 120 °C 的情况下,考察不同醇热反应时间对介孔 TiO<sub>2</sub> 比表面积的影响。测得的比表面积如表 3 所示,随着反应时间的增加,比表面积逐渐增大,反应时间 4 天的样品比表面积最大可达到 335.2 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>。但是当反应时间延长至 6 天,比表面积反而有所下降,这可能是由于介孔有序性开始变差所造成的。

#### 2.5 介孔 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性评价

在相同实验条件下,以介孔 TiO<sub>2</sub> 和商品 P-25 TiO<sub>2</sub> 为光催化剂,亚甲基蓝的光降解率结果见图 5。光照 1.0 h 后它们的光降解率分别为 93.37% 和 86.51%,由此可知介孔 TiO<sub>2</sub> 具有更好的催化活性。

实验测定 P-25 TiO<sub>2</sub> 的比表面积为 29 m<sup>2</sup>/g,晶型主要为锐钛矿型。由此分析,介孔 TiO<sub>2</sub> 光催化活性大的主要原因是介孔 TiO<sub>2</sub> 比表面积大,具有多孔结构,因而提高了 TiO<sub>2</sub> 与有机分子的接触几率,空穴表面传输速率快,减少了电子空穴复合几率和催化剂失活的可能性,介孔 TiO<sub>2</sub> 表面富含羟基,吸附水的能力增强,水和羟基可与 TiO<sub>2</sub> 表面的空穴反应产生羟基自由基,而羟基自由基是降解有机物的强氧化剂,从而有利于提高 TiO<sub>2</sub> 的光催化效率。

### 3 结 论

1. 以 CTAB 为模板剂,用醇热法制备得到了具有有序孔道的锐钛矿型介孔 TiO<sub>2</sub>,适宜的制备条件为:原料配比 TBOT : CTAB : 异丙醇为 4 mL : 1.5 g : 40 mL,醇热温度 120 °C,反应时间 48 h,得到介孔 TiO<sub>2</sub> 的比表面积为 248.8 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,孔容为 0.371 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>,最可几孔径为 4.92 nm。且模板剂可以回收。

2. 随着模板剂用量增加、反应时间的延长和反应温度的升高,介孔 TiO<sub>2</sub> 的比表面积先增大后下降。表明介孔 TiO<sub>2</sub> 的有序性降低。

3. 介孔 TiO<sub>2</sub> 对亚甲基蓝光降解催化活性优于商品 P-25。

#### 参 考 文 献

- P.D.Yang, D.Y.Zhao, D.I.Margolese, B.F.Chemelka, G.D.Stucky, Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks, *Nature*, **396**, 152(1998)
- J.C.Yu, Wang Xinchun, Fu Xianzhi, Pore-wall chemistry and photocatalytic activity of mesoporous titania molecular sieve films, *Chem. Mater.*, **16**, 1523(2004)

- 3 C.K.Sang, C.H.Min, H.H.Sung, W.L.Chung, H.J.Jong, S.K.Jae, K.Y.IK, J.K.Eui, Optical and photocatlytic properties of Pt-photodeposited sol-gel TiO<sub>2</sub> thin films, *Materials Letter*, 59(16),2059(2005)
- 4 M.V.Jorge, F.R.Claudio, C.Sergio, B.Pedro, H.L.Victor, The influence of surfactants on the roughness of titania sol-gel films, *Material Characterization*, **58**(3), 233(2007)
- 5 K.N.P.Kumar, K.Keizer, A.J.Burggraaf, T.Oknbo, H.Nagamoto, S.Morooka, Densification of nanostructured titania assisted by a phase transformation, *Nature*, **358**, 48(1992)
- 6 J.C.Yu, J.G.Yu, J.C.Zhao, Enhanced photocatalytic activity of mesoporous and ordinary TiO<sub>2</sub> thin films by sulfuric acid treatment, *Appl catal: B*, **36**(1), 31(2002)
- 7 D.L.Liao, B.Q.Liao, Shape, size and photocatlytic activity control of TiO<sub>2</sub> nanoparticles with surfactants,*Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*, **187**(2,3), 363(2007)
- 8 Jian Zhu, zhen Feng Bian, Jie Ren, Yong Mei Liu, Yong Cao, He-Xing Li, Wei-Liu Dai, He-Yong He, Kang-Nian Fan, An intergrated low temperature approach to highly photoactive nanocrystalline mesostructured titania, *Catal.Commun*, **8**(7), 971(2007)
- 9 K.W.Rajeev, Liu Yunping, C.F.Joshua, L.C.Vicki, Preparation of mesoporous TiO<sub>2</sub> thin films by surfactant templating, *Non-cryst Solids*, **285**(1), 90(2001)
- 10 R K, Lin Y P, Falkner J C, Solvothermal synthesis and characterization of anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals with uitrahigh surface area, *Journal of Colloid and Interface Science*, **302**(2), 530(2006)
- 11 Y.Aita, M.Komatsu, S.Yin, S.Tsugi, Phase-compositional control and visible light photocatalytic activity of nitrogen-doped titania via solvothermal process, *Journal of Solid State Chemistry*, **177**(9), 3235(2004)
- 12 XU Ruren, PANG Wenqin, *Chemistry-Zeolites and Porous Materials* (Beijing, Science Press, 2004, 145)  
(徐如人, 庞文琴, 分子筛与多孔材料化学 (北京, 科学出版社, 2004, 145))