

介孔 TiO_2 的合成与表征

刘红霞, 杨 春

(南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 采用模板导向自组合法, 以 P123 为模板剂合成了介孔 TiO_2 材料, 考察了使用混合钛源和单一钛源、以及混合钛源中原料配比和单一钛源中体系酸度的不同对介孔产物结构的影响. 用 N_2 吸-脱附等温线、TEM、XRD 等对样品的结构进行了表征. 结果表明, 混和钛源中原料配比的改变, 对其结构、形貌影响不大; 而用单一钛源时, 体系酸度的改变, 对其结构、形貌影响较大.

[关键词] 介孔 TiO_2 , 合成, 混和钛源, 单一钛源

[中图分类号] O643.3 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2008)02-0065-04

Synthesis and Characterization of Mesoporous TiO_2

Liu Hongxia, Yang Chun

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract Mesoporous TiO_2 were synthesized by using P123 as a template via self-assembly route. Effect of Ti precursors including mixed and single Ti precursor as well as the ratio of different Ti species in mixed precursors and the acidity in single precursor on the structures of mesoporous TiO_2 was studied. The samples were characterized with N_2 adsorption-desorption, TEM, XRD analysis techniques. The results indicate that the molar ratio of different Ti species in the mixed Ti precursor system do not significantly affect the structure and morphology of the products, while the acidity in the system using single Ti precursor has a distinct effect on the structure and morphology of the products.

Key words mesoporous TiO_2 , synthesis, mixed Ti precursor, single Ti precursor

TiO_2 是一种在紫外光照射下具有光催化活性的重要金属氧化物半导体材料, 在环境净化、太阳能转换、化学传感等方面有广泛的应用. 自介孔氧化物材料问世以来, 介孔 TiO_2 的合成制备就备受人们关注, 因为介孔 TiO_2 具有较大的比表面积, 均匀的孔径, 使其具有普通纳米 TiO_2 无法比拟的优势. EISA 法^[1-4] 是合成介孔 TiO_2 的主要方法之一, 所谓 EISA (evaporation induced self assembly) 法是指将含有表面活性剂、无机前驱体的稀溶液在一定的温度下蒸干, 随着溶剂的逐渐挥发, 溶液中形成液晶相, 无机前驱体附着在有机液晶上形成有机-无机复合介孔结构. 本文以 EISA 方法为基础, 以 P123 为模板剂, 乙醇为溶剂, 利用廉价的工业级异丙醇钛和化学纯 TiCl_4 为无机前驱体, 合成介孔 TiO_2 材料. 考察了原料配比、体系酸度对介孔 TiO_2 结构的影响, 用 N_2 -吸附、TEM、XRD 等手段对样品进行了表征.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

嵌段共聚物聚乙醚-聚丙醚-聚乙醚 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, P123), Ahrich 公司生产; 无水乙醇、盐酸, 分析纯; 四氯化钛, 化学纯; 钛酸异丙酯, 工业品.

广角 XRD 在日本理学公司 D/max- γC 型转靶 X 射线衍射仪上进行, $\text{CuK}\alpha$ 射线, 管电压 40 kV; 管电

收稿日期: 2007-06-11

基金项目: 国家自然科学基金 (20473037), 江苏省教育厅自然科学基金 (04KJB150069), 国家人事部留学人员科技活动 (2005103SB9BH51) 资助项目.

通讯联系人: 杨 春, 研究员, 研究方向: 多相催化. E-mail: yangchun@njjnu.edu.cn

流 40mA, 扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 70^\circ$. 氮气吸附-脱附实验采用美国 Micromeritics ASAP 2020 型比表面和孔隙率测定仪测定, 样品在测定前于 120°C 预脱气 6 h. TEM 影像用 JEOL JEM - 2100 型高分辨透射电子显微镜测定, 加速电压为 200 kV.

1.2 介孔 TiO_2 的合成

以混合 T 源为原料合成介孔 TiO_2 : 将 1 g 模板剂 P123 溶于 20 g 乙醇中, 分别加入 0.35、0.27、0.12 mL TiCl_4 和 2 mL $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$, 使体系中各物质的摩尔配比为 $\text{P123}:\text{TiCl}_4:\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4:\text{EtOH} = 2.5 \times 10^{-2}:X:1:64.2$ (X 分别为 0.47、0.36、0.16). 搅拌 2 h 将溶液转入培养皿中, 在烘箱中 40°C 进行溶剂挥发、老化至形成干燥的浅黄色软膜 (约 4 d). 将膜于马弗炉中 380°C 焙烧 6 h 脱除模板剂 P123 得到的样品分别记为 TiO_2-1 、 TiO_2-2 、 TiO_2-3 .

以单一 T 源为原料合成介孔 TiO_2 : 将 1 g 模板剂 P123 溶于 20 g 乙醇中, 分别加入 1.2 mL 浓度为 x mol/L 的 HCl (x 分别为 4、1) 和 3 mL $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$, 使体系中各物质的摩尔配比为 $\text{P123}:\text{HCl}:\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4:\text{乙醇}:\text{H}_2\text{O} = 1.7 \times 10^{-2}:X \times 10^{-1}:1:43:7$ (X 分别为 4、8、1.2), 搅拌 2 h 将溶液转入培养皿中, 在烘箱中 40°C 进行溶剂挥发、老化至形成干燥的块状物 (约 3 d). 将此块状物于马弗炉中 380°C 焙烧 6 h 脱除模板剂 P123 得到的样品分别记为 TiO_2-4 、 TiO_2-5 .

表 1 不同条件下介孔 TiO_2 的合成

Table 1 Synthesis of mesoporous TiO_2 in different conditions

样品	$\text{TiCl}_4:\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ 摩尔比	酸	体系 pH
TiO_2-1	0.47:1	—	1
TiO_2-2	0.36:1	—	1
TiO_2-3	0.16:1	—	1.5-2
TiO_2-4	0:0.01	1.2 mol/L HCl	1.5
TiO_2-5	0:0.01	1.1 mol/L HCl	3

所有样品的合成条件总结于表 1.

2 结果与讨论

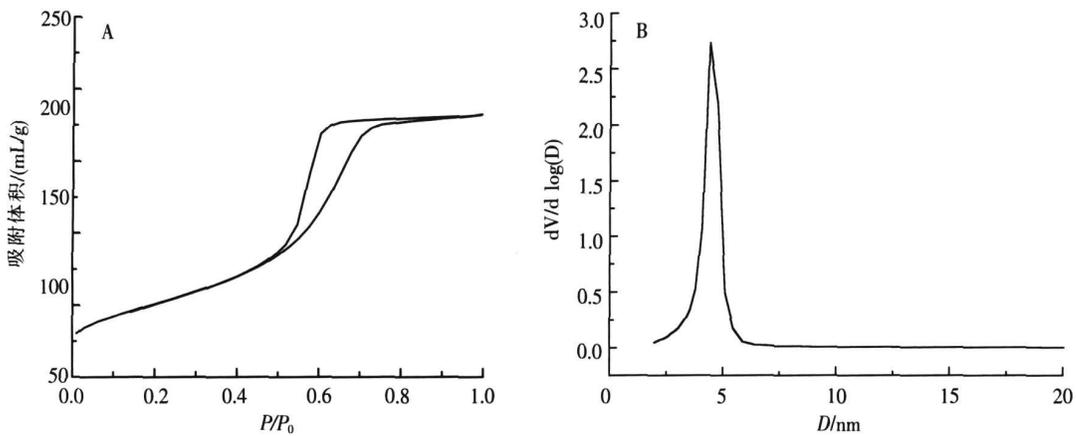
在以混合 T 源为原料合成介孔 TiO_2 的过程中, 由于 TiCl_4 和乙醇反应放出 HCl 所以体系的酸度是很高的. 这样高的酸度抑制了 T 物种的聚合. 又由于没有向体系中加入水, 故钛酸酯的水解很慢. 这样体系中 T 物种的水解、聚合速度是极其缓慢的, 在整个 40°C 老化过程中都没有凝胶形成, 直至溶剂挥发至干 (数日之久). 这便是所谓 EISA 法的特点. 在这种方法中, T 物种缓慢地围绕、包裹在液晶模板上形成有机-无机复合介孔结构. 另外, TiCl_4 用量越多, 体系酸度越高, 溶剂挥发越困难, $\text{TiCl}_4:\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ 摩尔比为 0.47 时体系溶剂难以蒸干, 比较粘稠, 表面形成膜, 需不断搅拌才能使溶剂挥发完全; 而配比为 0.16 的体系, 溶剂较易蒸干.

而在以单一钛源为原料的合成过程中, 体系的酸度是用 HCl 调节的. HCl 水溶液的使用, 意味着同时向体系中引入了水, 这样钛酸酯的水解速度增大. 这时体系酸度的不同, 将导致 T 物种的聚合速度明显不同. 用 4 mol/L HCl 时, 体系酸度高, 聚合速度慢, 在 40°C 老化过程中才形成 TiO_2 凝胶; 而用 1 mol/L HCl 时, 体系酸度低, 对聚合的抑制作用小, 聚合速度明显加快, 在老化前的搅拌过程中就出现凝胶了.

图 1 显示了以混合 T 源为原料合成的样品的典型 N_2 吸-脱附等温线和 BJH 孔径分布曲线. 可见, 样品具有 IUPAC 定义的 IV 型吸附曲线 (图 1A), 在相对压力 P/P_0 为 0.45~0.75 之间出现毛细管凝聚现象, 等温线发生突跃, 表明样品具有介孔结构^[5]. 从图 1A 还可看到, 等温线的滞后环形状为 H2 型, 表明孔的形状可能为墨水瓶形或笼状, 而非圆柱形^[1,6]. 图 1B 的孔径分布显示, 样品的孔径分布较窄 (即孔径均一), 并在中孔区.

表 2 列出了各样品由 N_2 吸附实验测得的孔结构参数. 可见, 随 $\text{TiCl}_4/\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ 比降低, 表面积略有增加, 孔径却略有下降, 而孔容变化不大. 但总的来说, 三个样品的孔参数变化不大, 这可能是在以混合 Ti 源为原料的合成中, 钛酸酯的水解很慢, 所以若体系酸度改变不大, 则各样品的聚合速度也相差不大的缘故.

单一 T 源合成的样品的 N_2 吸-脱附等温线示于图 2A. 可见, 样品也具有 IV 型等温线, 即具有介孔尺寸的孔道. 但 TiO_2-4 样发生介孔充填 (突跃) 的相对压力较 TiO_2-5 高, 表明前者孔径较大. 体系酸度不同的两样品的滞后环形状也有所不同, TiO_2-4 接近 H1 型, TiO_2-5 为 H2 型, 表明前者具有比较均匀的近圆柱形的介孔孔道, 而后者则具有墨水瓶形或笼状介孔. 图 2B 则示出了样品的孔径分布. 可见酸度高

图 1 TiO₂-3 的 N₂ 吸附-脱附等温曲线(A)及孔径分布(B)Fig.1 N₂ adsorption-desorption isotherms (A) and pore size distribution plot (B) for TiO₂-3

的样品(TiO₂-4)孔分布较宽且孔径较大.表2中的孔结构参数也显示,体系酸度较高时得到的样品(TiO₂-4)表面积较小,而孔径、孔容较大.

表 2 样品的孔结构数据

Table 2 Pore structure data of samples

样品	TiCl ₄ :Ti(OPr ⁱ) ₄ 摩尔比	体系 pH	S _{BET} (m ² /g)	V _t (m ³ /g)	D _t (nm)
TiO ₂ -1	0.47:1	1	158.9	0.26	4.8
TiO ₂ -2	0.36:1	1	169.3	0.26	4.4
TiO ₂ -3	0.16:1	1.5-2	185.9	0.28	4.4
TiO ₂ -4	0:0.01	1.5	159.6	0.33	5.9
TiO ₂ -5	0:0.01	3	193.4	0.25	4.2

S_{BET}: specific surface area V_t total pore volume at signal point D_t BH pore size calculated with desorption curve

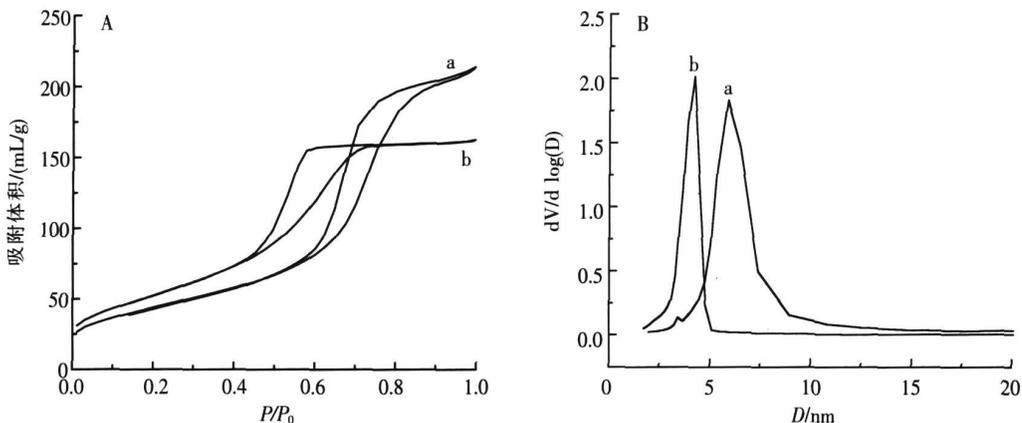
图 2 样品 TiO₂-4(a)和 TiO₂-5(b)的 N₂ 吸-脱附等温线(A)和孔径分布(B)Fig.2 N₂ adsorption-desorption isotherms(A) and pore size distribution plot(B) for TiO₂-4(a) and TiO₂-5(b)

图 3 给出了样品的 TEM 照片,其中 b、d、f 是与 a、c、e 相对应的样品的高放大倍数照片.由混合钛源合成的样品的典型 TEM 如图 3a、b 所示.可见,样品呈不规则的球形粒子状,粒子尺寸约 10 nm.样品上的介孔并非有序孔道,而是由纳米 TiO₂ 粒子堆积形成的粒子间堆积孔,从图 3b 中也可看出,样品已有相当部分晶化,形成了一个晶化区.同样地,单一 Ti 源合成的样品也为纳米粒子(见图 3c、e),其介孔也是粒子间的堆积孔.但合成时酸度的不同,导致粒子形状明显不同.酸度高时呈不规则球形(图 3c),酸度较低时呈麦粒形(图 3e).球形粒子的尺寸约 7~8 nm.图 3d、f 也显示,不论酸度高低,样品均有相当程度的晶化.

样品的小角 XRD(略)不显示任何衍射峰,再一次表明样品不具有有序孔道结构.但样品的广角 XRD(图 4)却显示,不论混合钛源还是单一钛源合成的样品均在 $2\theta = 25.2^\circ, 37.9^\circ, 48.1^\circ, 54.1^\circ, 62.6^\circ$ 处有 5 个明显的特征衍射峰,分别归属于锐钛矿相的 (101)、(004)、(200)、(105) 和 (204) 晶面的衍射,表明样品至少

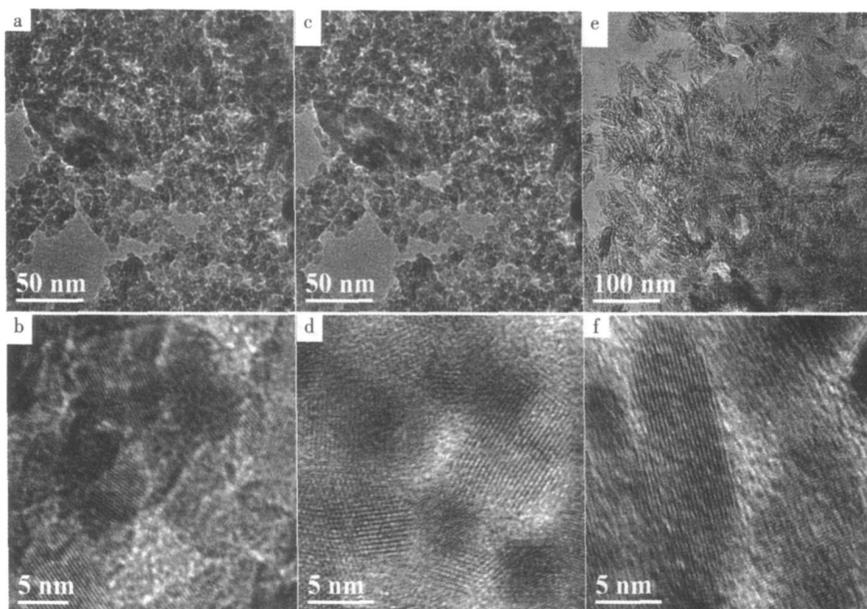


图 3 样品 TiO_2 -3(a, b), TiO_2 -4(c, d) 和 TiO_2 -5(e, f) 的 TEM 照片
Fig.3 TEM images of TiO_2 -3 (a, b), TiO_2 -4 (c, d) and TiO_2 -5 (e, f)

已部分晶化为锐钛矿相,与 TEM 结果一致。

3 结论

(1) 在相近的酸度 ($\text{pH} = 1 \sim 2$) 下不论用混合 Ti 源还是单一 Ti 源,都得到球形纳米 TiO_2 粒子,然而尽管样品的形貌相似,孔结构却不尽相同:用单一 Ti 源得到的样品孔容、孔径较大,由滞后环反映出来的孔的形状也有所不同。

(2) 使用混合 Ti 源时,在我们考察的范围内, Ti 源配比的改变对酸度影响不大,且由于没有水加入,各体系的水解聚合速度相似,所得样品的孔参数和形貌也相似。使用单一 Ti 源且酸度较低 ($\text{pH} = 3$) 时,所得样品的形貌发生改变,但孔结构参数却与使用混合 Ti 源在高酸度下得到的样品相似。

(3) 不论用混合 Ti 源还是单一 Ti 源,只要经高温焙烧,样品都会发生晶化,形成锐钛矿相。

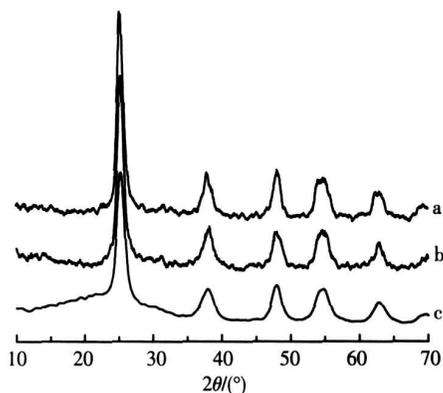


图 4 样品 TiO_2 -1(a), TiO_2 -3(b) 和 TiO_2 -5(c) 的广角 XRD
Fig.4 Wide-angle XRD of TiO_2 -1(a), TiO_2 -3(b) and TiO_2 -5(c)

[参考文献]

- [1] Yang P D, Zhao D Y, Margolese D I et al. Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks [J]. Nature, 1998, 396: 152-155
- [2] Tian B Z, Yang H F, Liu X Y, et al. Fast preparation of highly ordered non-siliceous mesoporous materials via mixed inorganic precursors [J]. Chem Commun, 2002, 2(17): 1824-1825
- [3] Soller-Illia G. J. deA. A, Louis A, Sanchez C. Synthesis and characterization of mesostructured titania-based materials through evaporation-induced self-assembly [J]. Chem Mater, 2002, 14(2): 750-759
- [4] Choi S Y, Marnett M, Coombs N, et al. Thermally stable two-dimensional hexagonal mesoporous nanocrystalline anatase TiO_2 : Bulk and crack-free thin film morphologies [J]. Adv Funct Mater, 2004, 14(4): 335-344
- [5] Feng P Y, Bu X H, Pine D J. Control of pore sizes in mesoporous silica templated by liquid crystals in block copolymer-surfactant-water systems [J]. Langmuir, 2000, 16(12): 5304-5310
- [6] Yang P D, Zhao D Y, Margolese D I et al. Block copolymer templating syntheses of mesoporous metal oxides with large ordering lengths and semicrystalline framework [J]. Chem Mater, 1999, 11(10): 2813-2826

[责任编辑: 顾晓天]