

摘 要

本文以硫酸钛和尿素为原料, 采用水热法在低温下直接制备出锐钛矿型纳米 TiO_2 ; 研究了水热合成温度、时间、反应物配比和浓度等因素对水热过程的影响, 并通过 XRD、SEM 等手段进行表征; 结果说明, 最佳实验条件下合成的 TiO_2 粒径为 20nm 左右, 比表面积为 $67.49\text{m}^2/\text{g}$ 。利用光催化降解甲基橙的实验研究了纳米 TiO_2 的光催化活性, 甲基橙反应 6h 后的降解率为 97.7%; 重复多次使用后, 纳米 TiO_2 仍保持较高的光催化活性。

在水热法制备纳米 TiO_2 粒子基础上, 以 CTAB、P123 和 CTAB/P123 为模板, 并采用两步焙烧法制备出 TiO_2 介孔材料, 研究了不同模板剂对介孔结构形成过程的影响。采用 SXRD、 N_2 吸附平衡等温线、HRTEM 等手段对介孔 TiO_2 进行表征; 结果表明, 以 CTAB/P123 复合模板制备的介孔 TiO_2 , 其有序性较高且孔径较大, S_{BET} 为 $320.46\text{m}^2/\text{g}$, 由 BJH 方法计算其孔径为 4.48nm 左右。介孔 TiO_2 的光催化活性明显高于纳米 TiO_2 粒子, 光催化反应 4h, 甲基橙的降解率即可达到 98.1%。SXRD 和 N_2 吸附平衡等温线结果说明, 介孔 TiO_2 在 350°C 下保持良好的热稳定性, 孔径较大且有序性较高, 随着热处理温度的升高, 其热稳定性开始下降, 500°C 煅烧后 TiO_2 的介孔结构被完全破坏。

关键词: 水热法, TiO_2 , 介孔, 光催化, 甲基橙

Abstract

Anatase TiO_2 nanoparticles with average particle size in 20nm and specific surface area in $67.49\text{m}^2/\text{g}$ were prepared directly using titanium sulfate and urea as raw materials by a simple hydrothermal process at low temperature. The influence of hydrothermal treatment time, hydrothermal treatment temperature, the molar ratio and concentration of the reactants on the as-prepared samples was investigated via XRD and SEM. Their photocatalytic activities were valuated by the probe reaction of methly orange degradation. The results indicated that the degradation rate of methly orange is 97.7% after a 6-hour photocatalytic treatment and that TiO_2 nanopaticles still show high photocatalytic activity of 81.2% methly orange degradation rate after a three 6-hour photocatalytic treatment.

The mesoporous TiO_2 powders were fabricated via the introduction of surfacant template into hydrothermal process and two-step calcinations was used to remove template. The obtained mesoporous TiO_2 through different templates were characterized by SXRd, BET absorption and HRTEM, and the acting mechanisms of different templates were discussed. It was found that the use of composite CTAB/P123 as a template led to the orderly mesoporous TiO_2 with $320.46\text{m}^2/\text{g}$ in S_{BET} and 4.48nm in pore diameter, which degraded 98.1% of methly orange after 4-hour photocatalytic treatment, showing higher photocatalytic activity than nano-sized TiO_2 . The results of SXRd and BET absorption indicated that the orderly mesoporous structure was still obtained after calcining at 350°C , got unstable with an further increase in calcining temperature and was destroyed completely after calcining at 500°C .

Key words: Hydrothermal process, Titanium dioxide, Mesoporous, Photocatalysis, Methly orange

声 明

本学位论文是我在导师的指导下取得的研究成果，尽我所知，在本学位论文中，除了加以标注和致谢的部分外，不包含其他人已经发表或公布过的研究成果，也不包含我为获得任何教育机构的学位或学历而使用过的材料。与我一同工作的同事对本学位论文做出的贡献均已在论文中作了明确的说明。

研究生签名： 张 建

2006 年 6 月 29 日

学位论文使用授权声明

南京理工大学有权保存本学位论文的电子和纸质文档，可以借阅或上网公布本学位论文的全部或部分内容，可以向有关部门或机构送交并授权其保存、借阅或上网公布本学位论文的全部或部分内容。对于保密论文，按保密的有关规定和程序处理。

研究生签名： 张 建

2006 年 6 月 29 日

1 绪论

1.1 光催化材料概述

近年来,随着全球工业化进程的加速,环境污染问题日趋严重。全球性的环境污染及生态破坏,已经引起人们对环境问题给予足够的关注。目前,人们已在传统环境产业技术的基础上,研究和开发了一系列用于环境污染治理的新技术和新方法,其中以纳米材料及其光催化技术为主体的高科技技术已经广泛应用于世界环境的保护和治理中。

纳米半导体材料在光照下,通过把光能转化为化学能,促进化合物的合成或使化合物降解的过程称之为光催化^[1,2]。1972年,日本东京大学 Fujishima 和 Honda 在 *Nature* 杂志上首先报道了在太阳光的照射下用 TiO_2 作为光催化剂分解水制备氢气^[3],标志着光催化新时代的开始。1976年, Carey 报道了 TiO_2 水浊液在近紫外光的照射下可以使多氯联苯脱氯^[4],开创了光催化氧化技术在水处理应用中的先河。

随着研究的深入,人们发现半导体多相光催化技术作为一种环境友好的新技术,在降解污染物方面具有如下优点:①降解没有选择性,能使有害物质完全分解,不会产生二次污染;②可以在常压下操作,反应条件温和,减少了操作上的困难;③不需要大量消耗除光以外的其它物质,可以降低能量和原材料的消耗;④能够达到除毒、脱色、去臭的目的;⑤光催化剂具有廉价、无毒、稳定以及可以重复利用等特点。基于以上优点,纳米材料光催化技术在环境污染治理方面显示出良好的应用前景^[5-9]。

1.2 TiO_2 光催化材料

1.2.1 TiO_2 光催化材料简介

目前,在光催化降解有机污染物的研究中所采用的光催化剂多为 n 型半导体材料,如 TiO_2 、 ZnO 、 CdS 、 WO_3 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 等,其中 ZnO 、 CdS 、 TiO_2 具有较好的催化活性,但在光照下 ZnO 和 CdS 不稳定,以至在光氧化与光腐蚀的竞争中,常因光腐蚀产生 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} ,这些离子对生物有毒性,对环境有害。

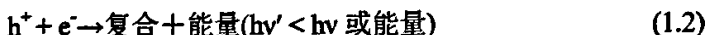
TiO_2 光催化材料是当前最有应用潜力的一种光催化剂,与其它半导体材料相比,它的优点是:①光照后不发生光腐蚀,耐酸碱性好,化学性质稳定,对生物无毒性;②来源丰富,世界年消费量为 350 万吨;③能隙较大,产生光生电子和空穴的电势电位高,有很强的氧化性和还原性;④ TiO_2 为白色粉末,根据需要可制成白色或无色块体和薄膜。因此半导体光催化剂的研究主要集中于纳米 TiO_2 的制备与应用上^[10-14]。

有关 TiO_2 的应用涉及环境保护、建筑材料、汽车、医疗及照明等多个领域^[15-37],被公认为将引起 21 世纪的“光清洁革命”。从利用 TiO_2 实现太阳能转换^[15,16],到环境保护领域包括光催化降解大气和水中的污染物^[17-30],以及利用 TiO_2 薄膜表面的超

亲水性制造不用擦拭的汽车后视镜、防水汽和防污的玻璃^[31-33]，此外 TiO₂ 还可用于光催化灭菌消毒^[34-37]等领域。日本 TOTO 公司已将涂覆有 TiO₂ 纳米薄膜的抗菌瓷砖和卫生陶瓷商业化生产，用于医院、食品加工等场所^[38]。国外已用 TiO₂ 光催化技术进行大规模难降解有机废水处理和饮用水深度处理试验，在欧洲已在进行光催化净化河流试验^[39]。

1.2.2 TiO₂ 光催化机理^[40,41]

TiO₂ 属于一种宽禁带半导体材料，它的带隙为 3.2eV，相当于波长为 387nm 的光能量。在波长小于 387nm 的紫外光照射下，吸收光辐射发生电子跃迁，价带电子被激发到导带，从而形成电子-空穴对。激发态的导带电子和价带空穴又能重新合并，使光能以热能或其他形式散发掉。



当催化剂存在合适的俘获剂或表面缺陷态时，电子和空穴的重新复合得到抑制，在它们复合之前，就会在催化剂表面发生氧化还原反应。价带空穴是良好的氧化剂，导带的电子是良好的还原剂。大多数光催化氧化反应是直接或间接的利用空穴的氧化能。在光催化半导体中，空穴具有更大的反应活性，是携带量子的主要部分，一般与表面吸附的 H₂O 或 OH⁻ 离子反应形成具有强氧化性的羟基自由基。



电子与表面吸附的氧分子反应，分子氧不仅参与还原反应，还是表面羟基自由基的另外一个来源，具体的反应式如下：



上面的式子中，产生了非常活泼的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)，超氧离子自由基($\cdot\text{O}_2^-$)以及 $\cdot\text{OOH}$ ，这些都是氧化性很强的活泼自由基，能够破坏 C-C、C-H、C-N、C-O、N-H 等键，使催化剂表面吸附的有机物发生一系列化学变化，并最终氧化成 CO₂，H₂O 等无机小分子，对光催化起着决定性作用。

1.2.3 纳米 TiO₂ 制备方法

纳米材料的制备方法通常可分为物理法和化学法，纳米 TiO₂ 多采用化学法制备。

化学法又可分为气相法、液相法和固相法。采用气相法制备纳米 TiO_2 时, 反应速度快, 能实现连续生产, 制得的产品纯度高、分散性好、表面活性大。但由于气相法反应是在高温下瞬间完成, 对反应器的构型、设备的材质、加热及进料方式等均有很高的要求, 目前气相法在我国还处于小试阶段^[42,43]。

用于制备纳米 TiO_2 的液相化学法有溶胶-凝胶法^[44-48]、液相沉积法^[49]、超声化学法^[50]、微乳液法^[51]和水热合成法^[52-56]等。液相法生产纳米 TiO_2 的优点是: 原料来源广泛, 成本较低, 设备简单, 便于大规模生产。但是传统的液相法实验周期都相对较长且制备的 TiO_2 通常呈非晶态, 需经过高温煅烧才能将其转变为具有光催化活性的锐钛矿型 TiO_2 , 但热处理过程容易造成粒子的增大和比表面积的减小, 从而大大降低 TiO_2 的光催化性能。

水热法是近年来发展起来的一种制备纳米粉体的方法^[52-56]。采用水热法制备纳米 TiO_2 , 即在高压反应釜中加入 TiO_2 的前驱体溶液, 在高温、高压条件下进行反应, 控制一定的条件可以直接获得不同晶型的 TiO_2 粉体, 不需要经过后期的晶化处理。水热法制得的纳米粉体具有粒度分布窄, 团聚程度低, 成分纯净, 结晶良好等优点, 而且制备过程污染小, 成本较低。因此, 本文选择水热法制备纳米 TiO_2 光催化材料。

在水热体系中, TiO_2 晶体的结晶过程包括成核过程和生长过程, 可分为如下几步: ①晶核形成过程; 随着体系温度的升高, 在前驱体溶液中逐渐析出极细颗粒作为晶核。②晶核的长大以及水合二氧化钛的生成。③晶化过程; 随着水热体系温度的进一步提高, 水合二氧化钛的结晶水脱去, 生成纳米二氧化钛结晶。

因此, 影响成核和生长过程的水热工艺因素都将最终影响所制备粉体的晶粒大小。成核速率的大小影响生成晶粒的尺寸, 成核速率大, 成核时间短, 生成晶粒的粒径就小; 成核速率小, 成核时间长, 生成晶粒的粒径就大。

1.2.4 TiO_2 光催化材料研究现状

近几年来, TiO_2 光催化材料一直是材料学及催化科学研究的热点^[42,43]。目前, 纳米 TiO_2 粉体的制备工艺已较为成熟并进入产业化批量生产阶段, 但由于以下两个原因, 限制了 TiO_2 光催化材料的实际应用^[42,43]: 一是激发波长的限制, 锐钛矿型纳米 TiO_2 半导体的禁带宽度为 3.2eV, 只能被 $\lambda < 387\text{nm}$ 的紫外光辐射激发, 这种紫外辐射线在太阳能射线中仅占 4%~6%, 使得太阳能的利用率很低; 二是光催化量子产率和催化效率较低, 纳米 TiO_2 光生电子-空穴对的复合率较高, 导致光催化剂的活性较低。

人们在提高 TiO_2 光催化材料的可见光光催化活性和催化效率以及太阳能利用率等方面做了大量的深入研究^[57-60], 采用过渡金属掺杂、贵金属沉积、染料敏化等技术对 TiO_2 光催化剂进行表面修饰或改性处理, 可以减小光催化材料的禁带宽度, 扩展其光响应范围。但这些改性方法都有其不足之处, 如过渡金属掺杂 TiO_2 会降低其

紫外光活性；染料光敏化在近红外区吸收很弱，其吸收光谱不能与太阳光谱很好地匹配；贵金属沉积对降解物有选择性等。

国内外的研究表明, 非金属掺杂实现半导体光催化材料的可见光化是研究的热点^[58-60]。自 2001 年 Asahi 等^[61]发现, N 掺杂 TiO_2 光催化剂在不降低 TiO_2 紫外光活性的条件下还具有可见光活性, 且稳定性好, 从而掀起了 N 掺杂 TiO_2 的研究热潮。目前已经实现了 N、C、S、 X_2 等非金属元素的对 TiO_2 光催化材料的掺杂。这种新型的在可见光激发下具有高催化活性的材料称为“第二代光催化剂”。但目前对于这种催化剂的研究仍处于初级阶段, 还存在许多有待解决的问题, 如: ①可见光下激发的价带空穴氧化能力比紫外光下激发空穴氧化能力弱, 这种价带空穴是否对污染物完全降解还有待进一步研究; ②对 N 掺杂机理仍存在争议。目前对掺杂后的电子微观结构、能级状态以及掺杂后光催化剂的寿命了解甚少, 只有对其机理有了充分的认识, 才能制备出更有效且符合实际要求的 N 掺杂 TiO_2 光催化剂。

1.3 介孔 TiO_2 光催化材料

1.3.1 TiO_2 介孔材料简介

按照国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)的定义^[62], 多孔材料可按其孔径的大小分为三类: 小于 2nm 为微孔(micropore), 2~50nm 为介孔(mesopore), 大于 50nm 为大孔(macropore)。介孔材料由于具有可调的规整介孔孔道、高的比表面积、显著的吸附性质和高的热稳定性等诸多优点, 一经问世即成为工业应用(如吸附和分离、离子交换、光催化剂、分子筛等)的首选^[63-65]。

与纳米 TiO_2 相比, TiO_2 介孔材料具有更大的比表面和孔体积, 更好的热稳定性和水热稳定性, 以及其发达有序的孔道结构, 孔径均一、可调, 表面易于改性等特性, 是一种更为高效的光催化材料, 几乎可将所有的有机物氧化分解为无机物; 此外, 介孔结构更利于反应物和产物的扩散, 使其广泛应用于催化、吸附、分离等领域。

介孔结构的高比表面积增加了其表面吸附的 H_2O 和 -OH, H_2O 和 -OH 与光生空穴反应产生具有强氧化性 OH, 介孔结构更利于反应物和产物的扩散, 因此介孔 TiO_2 比纳米粒子 TiO_2 具有更高的光催化活性; TiO_2 稳定、无毒、易成膜等特性, 使其成为选择最多的半导体电极膜材料^[66]。染料敏化的介孔 TiO_2 太阳能电池^[67], 利用其介孔结构的高比表面, 可以大大增加光敏染料分子对太阳光的化学吸附量, 制成的太阳能电池可获得 10%~11% 的光电转换效率。

TiO_2 介孔材料除可作光催化剂、电极膜材料外, 在催化剂载体, 化学传感器, 发光材料, 纳米材料微反应器, 甚至药物释放的包埋材料, 酶或蛋白运送过程中的保护层材料等方面有望发挥更大的作用^[66-68]。

1.3.2 TiO_2 介孔材料的合成

介孔材料根据孔的空间排列分布,可分为有序介孔材料和无序介孔材料;从材料科学的角度来看,介孔材料按它们的组成和结构又可分为硅系介孔材料和非硅系介孔材料^[69-72]。有序介孔材料是90年代迅速兴起的一类新型纳米结构材料,其区别于无序介孔材料的特性在于其孔道结构大小均匀、排列有序且孔径在一定范围内连续可调。它是利用具有双亲性质(含有亲水和疏水基团)的有机表面活性剂作为模板剂,与无机源进行界面反应,以某种协同或自组装方式形成由无机离子聚集体包裹的规则有序的胶束组装体,然后通过煅烧或萃取方式除去有机物质,从而形成具有介孔结构的无机结构材料。

1.3.2.1 有序介孔材料合成机理

自从MCM-41介孔分子筛首次被报道以来^[73],人们便不断提出一些机理来解释这种有序排列的介孔结构的形成过程,其中最具有代表性的是Mobil公司的科学家们最早提出的液晶模板机理^[73](Liquid Crystal Templating Mechanism, LCT)。

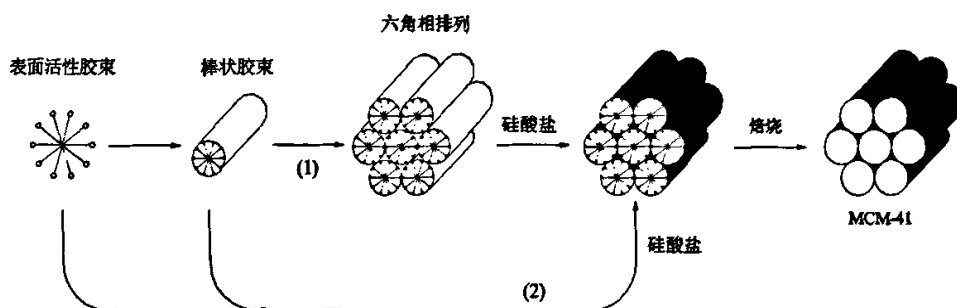


图1 液晶模板机理

液晶模板机理认为MCM-41介孔材料的合成有两条可能途径(图1)。途径一:表面活性剂的浓度较大时,在溶剂中逐渐形成六方有序排列的液晶结构,无机源的加入,在液晶胶束聚集体表面沉淀,缩聚固化形成无机孔壁;途径二:无机源与表面活性剂相互作用,按照某种自组装方式排列成六方有序的液晶结构,同时在溶液中沉淀下来。

液晶模板机理普遍适用于硅系介孔材料的合成。因此, Huo等人^[74]在上述途径二的基础上,提出了具有普遍意义的广义液晶模板机理(Generalized Liquid Crystal Templating Mechanism),并将其推广到非硅系介孔材料的合成中。

广义液晶模板机理认为:无机源和表面活性剂分子之间依靠协同模板作用形成三维有序液晶排列结构,随后进一步缩聚,形成介孔结构。这种协同模板作用主要包括以下三种类型:一是靠静电相互作用的电荷匹配模板;二是靠氢键相互作用的中性模

板；三是靠共价键相互作用的配位体辅助模板。

除了液晶模板机理外，人们还提出了其它不同的模型来解释有序介孔材料的合成过程，如Monnier等人^[75]提出的有机无机离子在界面处的电荷匹配模型等等。这些机理虽侧重点不同，但都是基于无机-有机离子之间的相互作用而完成自组装过程的原理。

1.3.2.2 TiO_2 介孔材料合成方法

非硅系介孔材料的合成机理是从硅系介孔材料的合成发展而来的，因此其合成方法也是从硅系介孔材料的合成方法延伸而来。目前， TiO_2 介孔材料的合成方法主要有溶胶-凝胶法、液相沉积法、室温水解法等^[76-80]。这几种方法合成的工艺过程虽然有所不同，但其基本原理相似，都是以有机表面活性剂形成的有序聚集体作为模板，与无机源进行界面反应，以某种协同或自组装方式形成有机-无机杂化材料，通过煅烧或溶剂萃取等方式脱除表面活性剂，从而形成孔径与模板尺寸相仿的有序介孔 TiO_2 。

在有序介孔材料的合成过程中，表面活性剂的存在为有序介孔结构的形成提供了空间上的模板。目前，用来制备介孔 TiO_2 的表面活性剂主要有以下几种类型：

1) 离子型表面活性剂模板

表面活性剂一般可分为离子型和非离子型表面活性剂。目前，用于合成介孔 TiO_2 的离子型表面活性剂主要有磷酸盐和季铵盐等。根据广义液晶模板机理的协同模板作用，离子型表面活性剂与无机物种之间主要依靠静电相互作用，界面间的电荷匹配原则是控制自组装过程和最终的产物结构的主要因素。

Antonelli 和 Ying^[77]最早以十四烷基磷酸酯为模板剂，采用改进的溶胶-凝胶法合成出具有六方结构的介孔 TiO_2 ，350℃焙烧去除模板剂后比表面积可达 $200\text{m}^2/\text{g}$ ，孔径集中在 3.2 nm。de A A 等^[78]以 CTAB 为模板剂，采用蒸发诱导的自组装反应合成出稳定的有序介孔 TiO_2 ，比表面在 $280\sim 370\text{m}^2/\text{g}$ 。

一般，离子型表面活性剂作为合成介孔 TiO_2 的模板，存在下面几个问题：①离子型表面活性剂分子量相对较小，得到的介孔 TiO_2 孔壁较薄，高温煅烧过程中无法承受相变产生的应力，易引起骨架坍塌，热稳定性差；②离子型表面活性剂与无机孔壁靠之间依靠静电作用结合牢固，很难通过煅烧或溶剂萃取法完全去除，如磷酸酯模板剂，残余的磷易使介孔 TiO_2 催化活性中心中毒，影响其催化活性^[79]。

2) 非离子型表面活性剂模板

用于合成介孔 TiO_2 的非离子型表面活性剂有长链伯胺、聚氧乙烯、嵌段共聚物等。采用非离子型表面活性剂作为模板剂，体系中由于不存在强的静电作用，无机前驱体和表面活性剂之间仅通过氢键和共价键相互作用，所形成的介孔材料具有更高的长程有序性和无机壁厚，从而使介孔结构具有更高的热稳定性。

Yoshitake 等人^[81]用长链烷基(C=10, 12, 16, 18)伯胺模板合成了螺旋形孔道的

介孔 TiO_2 ，孔径随模板分子碳数增加呈非线性增加，表面积达 $1200\text{m}^2/\text{g}$ ，螺旋形的孔道结构有利于反应物到达活性中心，从而改善了 TiO_2 的催化活性。赵文宽等^[82]以十二胺和十八胺为模板剂，室温下直接水解钛酸丁酯制备出六方相的中孔 TiO_2 ，其孔径分别为 2.9nm 和 3.3nm ，经 350°C 热处理后比表面积为 $230\text{m}^2/\text{g}$ ， 500°C 热处理后中孔结构被破坏， TiO_2 转变成锐钛矿型。近年来，以嵌段共聚物为模板合成介孔材料的报道越来越多^[83-86]，下面将单独介绍。

3) 嵌段共聚物模板

高分子嵌段共聚物是一种新型的非离子表面活性剂^[87]，嵌段共聚物作模板具有其它表面活性剂没有的优点：①嵌段共聚物的临界胶团浓度(CMC)和临界胶团温度(CMT)都较低，增加浓度至 CMC 或升高温度至 CMT，都可以在溶剂中形成胶束聚集体；②嵌段共聚物分子量大，在溶剂中除了电荷排斥作用外，还有强的空间位阻效应，使形成的胶束聚集体具有更强的稳定性；③嵌段共聚物胶束化行为较慢，为纳米材料的组装提供了一定的时间和空间；④通过改变嵌段共聚物中亲水(或疏水)链段的含量、共聚物的分子量等还可以调节介孔材料的孔径。以嵌段共聚物为模板剂制得的介孔材料比表面积大，孔壁厚且有纳米微晶区，孔径分布有序程度高，热稳定性高。

近年来，以 PEO-PPO-PEO 高分子三元嵌段共聚物为模板剂制备介孔材料的报道相对较多^[83-88]。Yang 等^[83]首次利用高分子嵌段共聚物 $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ 和 $\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$ 为模板剂，在非水溶剂中以氯化物为前驱体合成出 TiO_2 、 ZrO_2 等介孔材料。复旦大学乐英红等^[88]以 $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ 为模板剂在中性条件下制备 TiO_2 介孔分子筛，并通过实验证明通过引入稀土元素可以有效增大介孔材料的比表面和孔体积，提高介孔结构稳定性。

1.3.3 TiO_2 介孔材料研究现状

TiO_2 介孔材料作为一种非硅系介孔材料，其最大的问题就是热稳定性较差，介孔结构有序性不高，高温煅烧去除有机模板剂的过程也容易导致介孔结构的塌陷，从而降低了介孔 TiO_2 的比表面和孔容孔径。针对这个问题，人们致力于开发新的实验方法，采用新型模板剂，来合成有序性高的 TiO_2 介孔材料^[89-97]；并通过掺杂改性等技术来提高介孔结构的热稳定性。目前，国内外研究多集中于以下几个方面：

1) 采用高分子嵌段共聚物作为模板剂，无机前驱体和这种新型表面活性剂之间仅通过氢键相互作用，高温煅烧去除模板剂的温度相对较低，不会对介孔结构造成破坏。Bernd 等^[89]采用新型嵌段共聚物 PHB-PEO 为模板剂，以 TiCl_4 为前驱体超声水解制备出具有立方晶相的介孔 TiO_2 。Zheng 等^[90]以 1,2-二氧基丙酸、丙三醇等所形成的嵌段高聚物为模板，通过钛酸丁酯的溶胶-凝胶过程，合成出高度有序的 TiO_2 介孔材料，孔径约 50nm 。此外，将嵌段共聚物与其它表面活性剂作为复合模板体系^[91-94]，

对合成介孔结构是有利的,在体系中一种表面活性剂起到的是结构引导作用,而另一种表面活性剂起到的则是辅助模板作用^[94]。根据 Hiroaki Imai 等人的研究^[95],采用 F127 作为辅助模板剂时, F127 胶束会包覆在纳米颗粒—模板剂复合物的表面,有利于抑制纳米粒子的生长并且形成稳定有序的介孔结构。

2) 通过掺杂过渡金属元素或者稀土元素来提高介孔材料的稳定性。目前已经掺杂过的元素有 Zr、Ce、La 等。乐英红等^[88]以高分子嵌段共聚物为模板剂在中性条件下制备介孔 TiO_2 , 在合成原料中加入少量的稀土离子大大提高了介孔材料的比表面和孔体积,而且提高焙烧温度对产物的比表面和孔体积的影响较小。张金龙等^[96]制备的稀土 La 掺杂的介孔 TiO_2 , 不仅提高了介孔结构的热稳定性,也大大提高了其光催化活性。说明稀土离子进入孔壁对介孔材料有一定的稳定作用;高温焙烧过程中,掺杂稀土元素不仅可以抑制 TiO_2 晶粒的生长,还可以提高其晶相转化温度。

3) 采用非模板剂法来合成介孔材料,避免高温煅烧去除模板剂的过程对介孔结构造成破坏。Jimmy 等^[97]不用模板剂由超声诱导凝聚法快速合成了孔径分布窄、螺旋状孔结构的介孔 TiO_2 , 该方法合成的介孔 TiO_2 孔壁较厚,具有高温(673K)热稳定性,但其结构缺少长程有序性。目前,非模板法合成介孔 TiO_2 逐渐受到重视。

1.4 本论文的选题意义及主要内容

1.4.1 本论文选题意义

我国目前每年约有 10 亿立方米的染料废水未经处理即排放到环境水系中,对生态环境和饮用水都会造成极大的危害,这一问题已引起国家环境部门及世界的关注。

由于纳米 TiO_2 光催化材料具有光化学性质稳定、催化效率高、氧化能力强、无毒无害、价廉、在实际应用中工艺流程简单、操作条件容易控制、无二次污染等优点,作为光催化剂在废水处理中的应用正受到人们日益广泛的关注^[17-26]。研究表明纳米 TiO_2 在紫外光照射下可以将水中烃类、卤代烃、酸、表面活性剂、染料、含氮有机物、有机磷杀虫剂、木材防腐剂和燃料油等迅速的降解为 CO_2 、 H_2O 等无害物质^[21]。

从实际应用和商业化方面考虑,必须进一步提高和改进 TiO_2 的光催化活性,使其具有更广泛的应用价值。

TiO_2 介孔材料具有比纳米 TiO_2 更大的比表面和孔体积,更好的热稳定及水热稳定性,以及其发达有序的孔道结构,孔径均一、可调,表面易于改性等特性,是一种更为高效的光催化材料。介孔 TiO_2 用于废水处理,可以提高水相中有机物在催化剂表面的富集浓度,有利于有机污染物的吸附降解及半导体光生电子-空穴的分离,从而加快了反应速度,提高了催化效率,进而提高处理多种有机物及工业废水的能力。

1.4.2 本论文主要内容

本文从废水处理的实际意义出发,成功制备出高比表面积 of 介孔 TiO_2 光催化材料,并对其光催化性能进行了一定的研究。

首先利用水热法在较低温度下直接合成出锐钛矿型 TiO_2 纳米晶,系统研究了各实验因素如水热合成温度、时间,反应物配比及前驱体浓度等对水热过程的影响,优化合成条件,得到水热法合成 TiO_2 的最佳实验条件;

在该最佳实验条件下,选择合适的表面活性剂将纳米 TiO_2 组装成介孔结构;着重讨论了表面活性剂的类型对介孔形成过程和介孔结构的影响,并研究了介孔 TiO_2 的热稳定性能。

最后利用 TiO_2 光催化材料对甲基橙溶液的降解能力,研究了水热法合成的纳米 TiO_2 和介孔 TiO_2 的光催化活性,实验表明介孔 TiO_2 的光催化活性明显高于纳米 TiO_2 ,在废水处理等领域具有广泛的应用前景。

2 纳米 TiO_2 光催化材料的水热制备及表征

TiO_2 光催化材料在环境净化方面具有重要的应用前景,从实际应用和商业化方面考虑,必须进一步提高和改进 TiO_2 的光催化活性,使其具有更广泛的应用价值。

近年来,以水热法制备纳米 TiO_2 粉体的研究受到广泛关注,已成为极具前景的一个发展方向^[52~56]。目前, TiO_2 水热制备过程中各种因素的影响规律、水热过程的机理、动力学研究和水热过程工艺调整等方面内容是水热研究的热点。

本章以硫酸钛和尿素为原料,采用水热法在低温下直接合成锐钛矿型纳米 TiO_2 ,通过 XRD、SEM 等表征手段考察了水热合成温度、时间,前驱体配比及浓度等因素对水热过程的影响;深化了对水热合成规律的认识,同时为下章继续合成 TiO_2 介孔材料探索出最佳实验条件。

2.1 实验部分

2.1.1 实验原料

实验所用原料见表 2.1.1。

表 2.1.1 实验原料

| 原料名称 | 分子量 | 规格 | 生产厂家 |
|--------------------------------------|--------|------|--------------|
| 硫酸钛 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ | 240.02 | C.P. | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 尿素 CH_4ON_2 | 60.06 | A.R. | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 无水乙醇 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | 46.07 | A.R. | 国药集团化学试剂有限公司 |

2.1.2 实验设备

实验用设备规格型号及生产商见表 2.1.2。

表 2.1.2 实验设备

| 设备名称 | 规格型号 | 生产厂商 |
|-----------|-----------|-------------------|
| 电子分析天平 | AB104-N | 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司 |
| 磁力加热搅拌器 | 79-1 型 | 江苏省金坛市医疗仪器厂 |
| 电热恒温鼓风干燥箱 | DHG-9076A | 上海精宏实验设备有限公司 |
| 箱式电阻炉 | SX-2-8-10 | 上海实验仪器厂有限公司 |
| 微型空气压缩机 | KY-III型 | 绍兴市卫星医疗设备制造有限公司 |
| 超声波清洗器 | KQ-50B 型 | 昆山市超声仪器有限公司 |
| 反应釜 | 100ml | 自制 |

2.1.3 实验过程

准确称取 12g 硫酸钛(0.05mol)溶于 100ml 蒸馏水中,用磁力搅拌器搅拌至完全溶解,再称取 6g 尿素(0.1mol)溶于上述溶液中,继续搅拌至尿素完全溶解为止。将上述前驱体溶液转移至 100ml 内衬为聚四氟乙烯的反应釜中,填充度在 80%左右。将反应釜旋紧密闭后至于马福炉中在一定温度下水热处理一段时间。反应完成后,取出反应釜,冷却至室温。将反应产物分别用蒸馏水、无水乙醇洗涤至中性,再置于 70℃ 烘箱中干燥即可得到白色的 TiO₂ 粉末。其制备工艺流程图如图 2.1.1 所示。

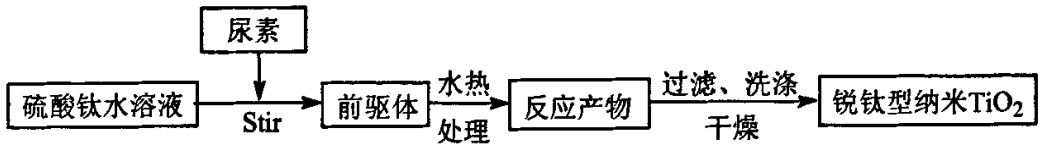
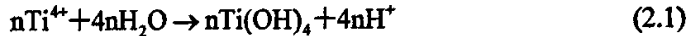


图 2.1.1 水热法合成纳米 TiO₂ 工艺流程图

2.1.4 实验原理

硫酸钛水解制备 TiO₂ 的反应机理如下:



Ti⁴⁺ 经过水解转化为由 TiO₂ 组成的初级粒子, 数个初级粒子经过团聚晶化后形成晶核, 后形成的初级粒子分别在各个晶核上团聚。由于反应(2.1)为一个水解平衡反应, 反应一定时间后, 溶液酸性太强, 抑制水解反应的继续进行。在反应液中加入尿素, 尿素在水热条件下发生如下分解反应:



尿素的分解使体系的 pH 值增大, 有利于反应(2.1)和(2.2)向右进行。当水热处理时间延长或者水热温度升高时, 尿素完全分解, Ti(SO₄)₂ 的水解加快, 完全生成 TiO₂。同时, 尿素的水解还有利于 TiO₂ 球形颗粒的形成^[52]。

2.1.5 纳米 TiO₂ 的表征^[98,99]

2.1.5.1 X 射线衍射(XRD)

XRD 可以用来分析 TiO₂ 光催化剂的物相, 如无定形, 金红石型、锐钛矿 TiO₂ 等, 并且可以通过 Scherrer 公式(2.4), 采用半高宽法, 计算出样品的晶粒度大小:

$$D = K_1 \lambda / (\beta_{1/2} \cos \theta) \quad (2.4)$$

式中: D 为晶粒度; K_1 为晶体的形状因子, 取 0.89; 对于 CuK_α 辐射, 波长 $\lambda = 0.1542\text{nm}$; θ 为衍射角; $\beta_{1/2}$ 为主峰的半峰宽(弧度)。

本实验采用德国 Bruker 公司 D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪进行 XRD 测试, CuK_α 辐射管电压 40kV, 管电流 40mA, 扫描角度 10~70°。

2.1.5.2 扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)

应用 SEM 和 TEM 可直接观察样品表面形貌、外表面的几何形态、粒子大小和粒度分布等。本实验采用日本日立公司 S-4800 型场发射扫描电子显微镜和日本 JEOL 公司 2200CX 型透射电子显微镜进行产物的表征。

2.1.5.3 比表面积(BET)

利用 N₂ 吸附容量法, 根据 Brunauer-Emmett-Teller(BET)方程计算其比表面积^[100]。实验采用美国 Coulter 公司 SA3100 型比表面分析仪, 200℃脱气 60min, 在 N₂ 温度下测定。

2.2 结果与讨论

本节以 Ti(SO₄)₂ 为原料制备 TiO₂, 为得到粒度均匀、结晶完整、分散良好的 TiO₂ 颗粒, 对影响水热反应的各因素进行了研究, 主要包括水热合成温度及时间, 前驱体的浓度及配比等, 具体实验条件见表 2.2.1。

表 2.2.1 水热合成法影响因素的实验条件选择

| 序号 | 水热温度 T(°C) | 水热时间 t(h) | 反应物配比 nTi(SO ₄) ₂ : n(NH ₂) ₂ CO | Ti(SO ₄) ₂ 浓度 C(mol/L) | 晶粒度 D(nm) |
|----|---------------|--------------|---|--|--------------|
| 1 | 140 | 2 | 1: 2 | 0.5 | — |
| 2 | 160 | 2 | 1: 2 | 0.5 | — |
| 3 | 180 | 2 | 1: 2 | 0.5 | 9.83 |
| 4 | 200 | 2 | 1: 2 | 0.5 | 12.03 |
| 5 | 180 | 1 | 1: 2 | 0.5 | — |
| 6 | 180 | 3 | 1: 2 | 0.5 | 13.0 |
| 7 | 180 | 4 | 1: 2 | 0.5 | 14.13 |
| 8 | 180 | 2 | 1: 1 | 0.5 | — |
| 9 | 180 | 2 | 1: 3 | 0.5 | 9.58 |
| 10 | 180 | 2 | 1: 2 | 0.25 | — |
| 11 | 180 | 2 | 1: 2 | 0.75 | 11.56 |
| 11 | 180 | 2 | 1: 2 | 1.0 | 12.84 |

注: “—” 表示非晶形

2.2.1 水热合成温度的影响

为了研究不同的水热处理温度对水热过程的影响, 分别选择在 140°C 、 160°C 、 180°C 和 200°C 条件下进行水热合成。图 2.2.1 为不同温度下水热合成 2h 得到 TiO_2 粉体的 XRD 谱图。

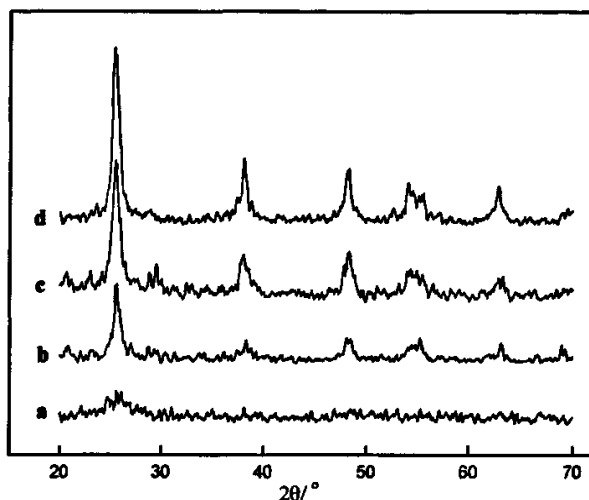
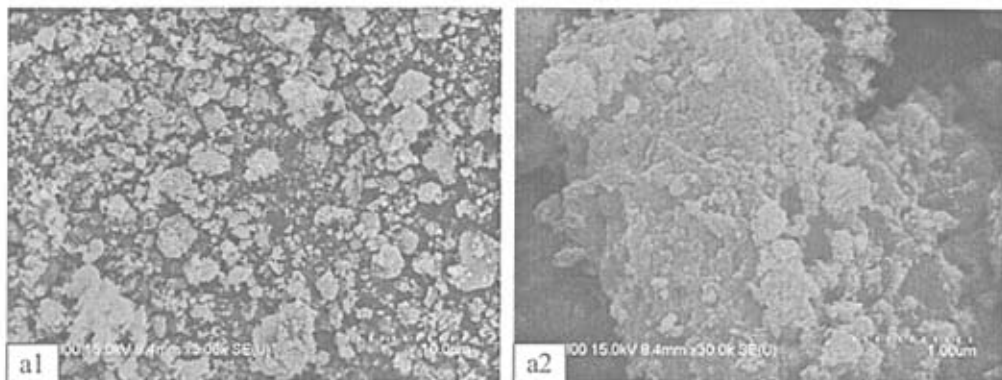


图 2.2.1 不同温度下合成 TiO_2 的 XRD 谱图
(a— 140°C ; b— 160°C ; c— 180°C ; d— 200°C)

从图中可以看出, 水热合成温度为 140°C 时, 衍射峰强度很弱, TiO_2 结晶度很差; 随着反应温度的升高, 衍射峰强度逐渐增加; 温度为 160°C 时, 已经完全呈现锐钛矿型 TiO_2 的特征衍射峰; 温度达到 180°C 时, 衍射峰一定程度的宽化, 所得为结晶度良好的锐钛矿型 TiO_2 ; 当温度上升到 200°C 时, 衍射峰变得尖锐, 样品的晶化程度增大。通过 Scherrer 公式计算可以得出, 180°C 和 200°C 下合成 2h 得到 TiO_2 的晶粒度分别为 9.83nm 和 12.03nm 。

图 2.2.2 是不同温度下水热合成的 TiO_2 的 SEM 照片。



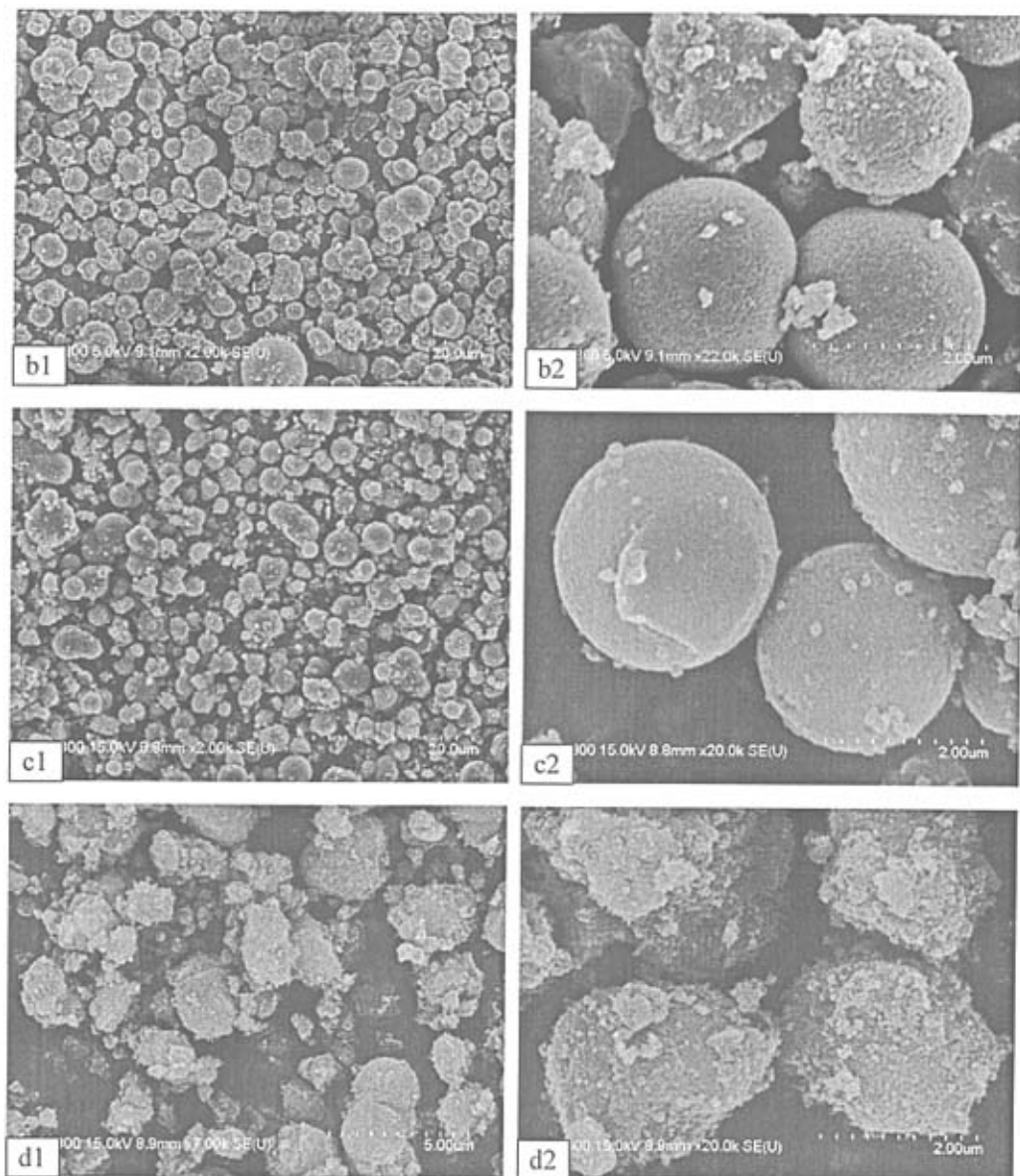


图 2.2.2 不同温度下合成 TiO_2 的 SEM

(a1、a2—140℃；b1、b2—160℃；c1、c2—180℃；d1、d2—200℃)

由 SEM 可以看出，图 a 中 TiO_2 是由纳米粒子堆积而成的不规则团聚体；图 b 中 TiO_2 整体上呈比较规则的球形颗粒，粒径分布在 2~2.5 μm 之间，但从图 b2 中可以观察到样品中还存在部分不规则团聚体，并不完全呈球形颗粒分布；图 c 中 TiO_2 颗粒已比较完善，宏观表现为颗粒均匀、形状规则的几何球形，粒径基本在 2~3 μm 左右；图 d 中 TiO_2 颗粒表现形态发生变化，呈不规则的球形颗粒，与图 c 相比其粒径相对较大。

结合样品的 XRD 谱图可以发现, 图 a 中形貌不规则的产物为非晶态 TiO_2 ; 图 b 中样品形貌基本完善, 稍含部分形貌不规则的颗粒, 但已成较为完善的锐钛矿晶型; 图 c2 形貌相对规则, 晶型也完善, 但可以看到 TiO_2 球形颗粒表面聚集了很多纳米粒子, 可能 TiO_2 颗粒还有继续长大的趋势; 图 d2 中的不规则球形样品是四种反应温度条件下晶化程度最完善的 TiO_2 产物。由此可见水合产物的晶化程度与颗粒形貌无必然联系。

当水热合成温度较低时, TiO_2 结晶不完整, 这是因为温度较低时, $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 水解反应不完全, 尿素的分解也不充分, 产物主要以 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 胶块形式存在造成的, 所以 140°C 时合成的 TiO_2 其 XRD 谱图和 SEM 都呈现非晶型的特征; 随着合成温度的升高, 反应物水解完全, 胶块开始分解并形成晶粒, 且体系中能稳定存在的临界晶核尺寸增大^[55], 因此 TiO_2 球形颗粒长大; 当水热合成温度较高时, TiO_2 成核速度快, 粒子的无规则运动同时加快, 从而形成不规则形状的 TiO_2 颗粒。

综合上述分析结果, TiO_2 的晶化程度随水热合成温度的升高而增大; 水热合成温度为 180°C 时, 得到具有规则几何形状的 TiO_2 球形颗粒, 晶粒结晶完整且粒径相对较小。

2.2.2 水热合成时间的影响

根据上节实验, 控制水热合成温度为 180°C , 改变水热合成时间, 以研究水热合成不同时间对晶化过程的影响。

图 2.2.4 为 180°C 下水热合成不同时间得到 TiO_2 的 XRD 谱图, 曲线 a, b, c, d 对应的水热合成时间分别是 1h、2h、3h、4h。

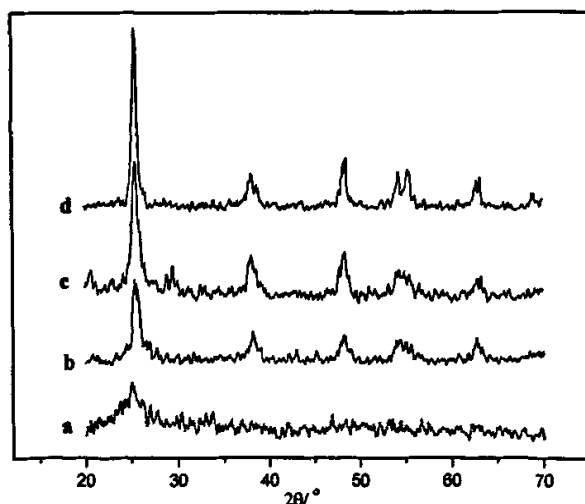
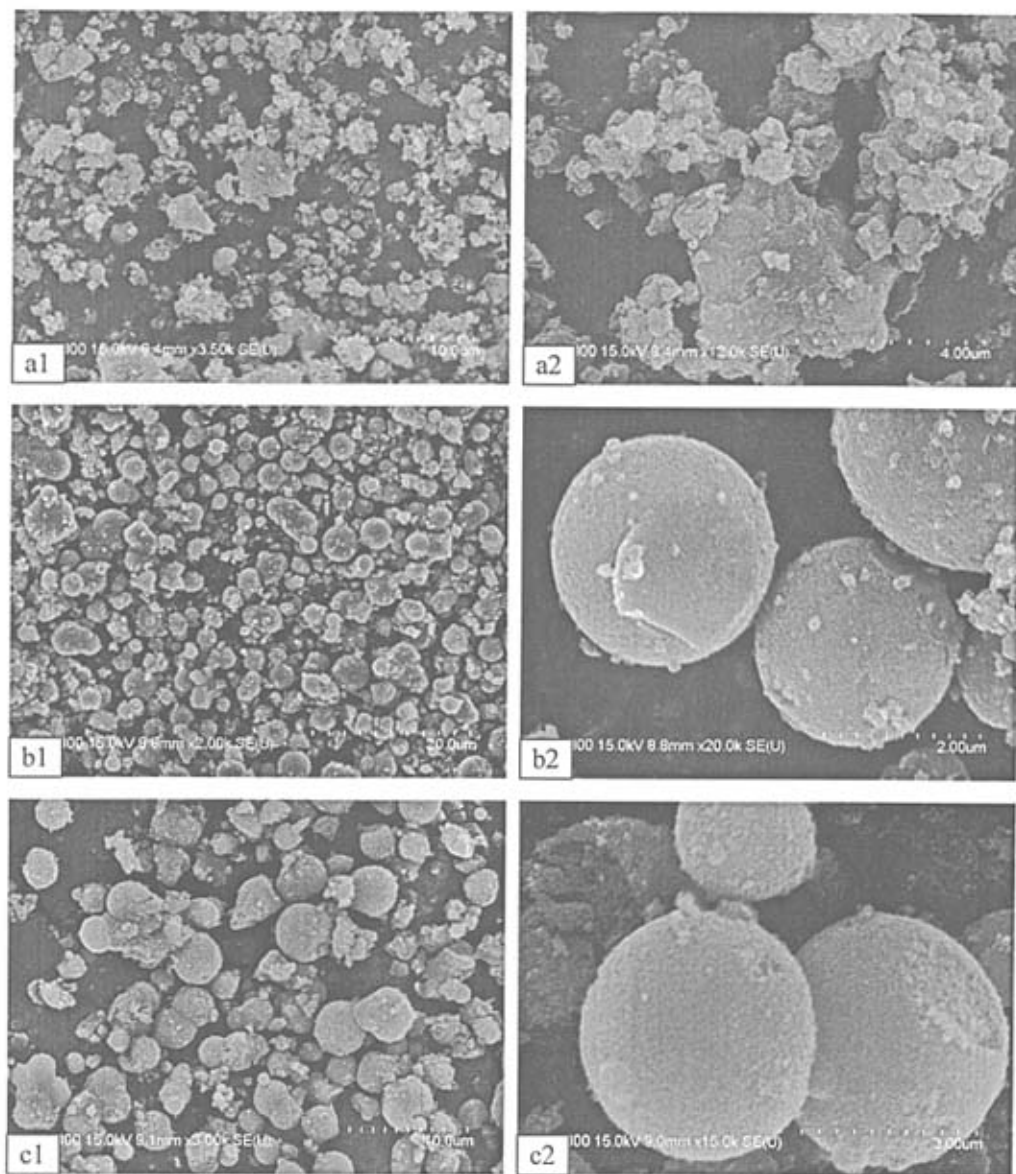


图 2.2.4 合成不同时间 TiO_2 的 XRD 谱图
(a—1h; b—2h; c—3h; d—4h)

从图中可以看出,合成 1h 得到的 TiO_2 呈非晶态;合成 2h 时,已完全呈现锐钛矿型 TiO_2 的特征峰,且特征峰出现一定程度的宽化;随着合成时间的延长,衍射峰强度逐渐增加,晶化程度逐渐增大。通过 Scherrer 公式计算得到,合成 2h、3h 和 4h 得到的 TiO_2 的晶粒度分别为 9.83nm、13.0nm 和 14.13nm。可见,水热合成较短的时间,就可以得到结晶完整的纳米 TiO_2 。

图 2.2.5 是 180℃下水热合成不同时间得到 TiO_2 的 SEM 照片。



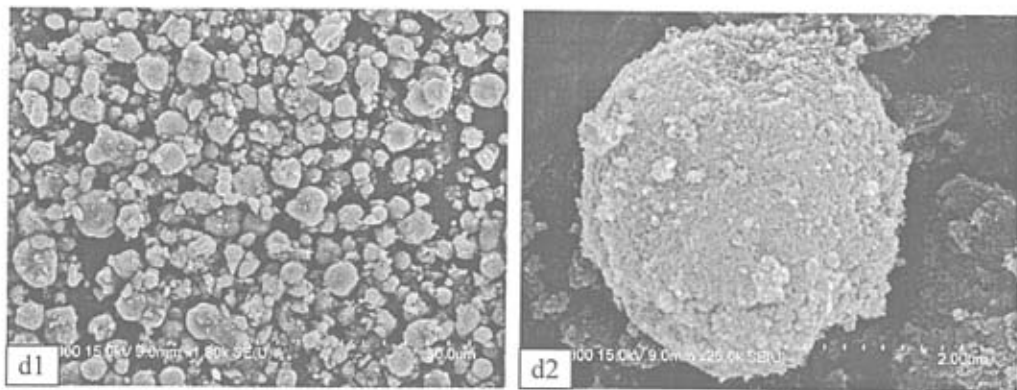


图 2.2.5 不同合成时间下 TiO₂ 的 SEM
(a1、a2—1h; b1、b2—2h; c1、c2—3h; d1、d2—4h)

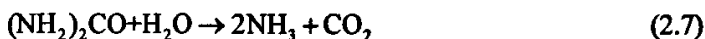
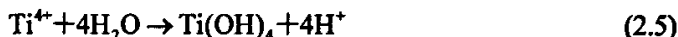
由 SEM 可以看出, 图 a 中无定形 TiO₂ 粒子开始聚集形成不规则的团聚体; 图 b 中 TiO₂ 呈规则的球形颗粒, 粒径分布在 2~3μm 之间; 合成 3h, TiO₂ 的球形颗粒变大, 粒度分布范围变宽, 在 2~4μm 之间; 合成 4h 后, TiO₂ 颗粒开始变成不规则球形, 粒度在 3~4μm 左右。

对比 SEM 图 a2、b2、c2 和 d2, 结合水热合成机理和 XRD 谱图, 可以更直观地分析 TiO₂ 的水热合成过程。水热过程主要包括晶核形成和晶粒长大两个过程, 当水热合成时间较短时, 晶核尚未形成, 得到的 TiO₂ 是非晶态不规则结构; 随着晶化过程的进行, 颗粒形貌趋于完善, 呈规则的几何球形; 合成一段时间后, 水热过程主要是晶粒进一步长大的过程; 但前驱体逐渐被消耗掉, 在溶液中的过饱和度也越来越小, 结晶速率也逐渐减小, 最终体系达到溶解-结晶平衡状态, 继续延长反应时间, 颗粒尺寸增大不明显。

综合上述分析可以得知, 在相同的水热合成温度下, TiO₂ 的晶化程度随着水热合成时间的延长而增大; 水热合成时间为 2h 时, 得到锐钛矿型 TiO₂ 球形颗粒, 结晶度较好且粒径较小。

2.2.3 反应物配比的影响

实验原料 Ti(SO₄)₂ 和 (NH₂)₂CO 之间存在下列平衡关系, 要使 Ti(SO₄)₂ 完全水解, (NH₂)₂CO 和 Ti(SO₄)₂ 的物质的量比值需 ≥2: 1。



本节选用 nTi(SO₄)₂: n(NH₂)₂CO 分别为 1: 1, 1: 2 和 1: 3, 在 180℃ 水热合成 2h, 以讨论反应物对比对水热过程的影响。

从理论上分析, 当 $n\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 : n(\text{NH}_2)_2\text{CO} = 1 : 1$ 时, $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 过量, 不能完全水解为 TiO_2 , 产物中存在大量 $\text{Ti}(\text{OH})_4$, 因此 TiO_2 结晶不完全; 当 $n\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 : n(\text{NH}_2)_2\text{CO} = 1 : 3$ 时, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 过量, 体系中存在大量未分解的 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, 水热合成反应后需经过多次反复洗涤才能除去; 当 $n\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 : n(\text{NH}_2)_2\text{CO} = 1 : 2$ 时, 理论上 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 可以完全水解形成 TiO_2 , 是最理想的反应物配比组成。

图 2.2.6 为不同反应物配比下合成 TiO_2 的 XRD 谱图。从图中可以看出, 当 $n\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 : n(\text{NH}_2)_2\text{CO} = 1 : 1$ 时, 衍射峰强度较弱, 结合以上理论分析, 这可能是产物中存在 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 造成的; 随着 $n(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 的增加, 衍射峰强度逐渐增强, TiO_2 的结晶度也越来越好, 特征峰也出现一定程度的宽化。这是因为加入尿素的量增多, 水热体系的 pH 值增大, 使水解反应向有利于成核方向进行, 成核速率增大, 因此所制备的 TiO_2 粉体的晶粒尺寸呈减小趋势。通过 Scherrer 公式计算得出, $n\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 : n(\text{NH}_2)_2\text{CO} = 1 : 2$ 和 $1 : 3$ 时, TiO_2 的晶粒度分别为 9.83nm 和 9.58nm 。

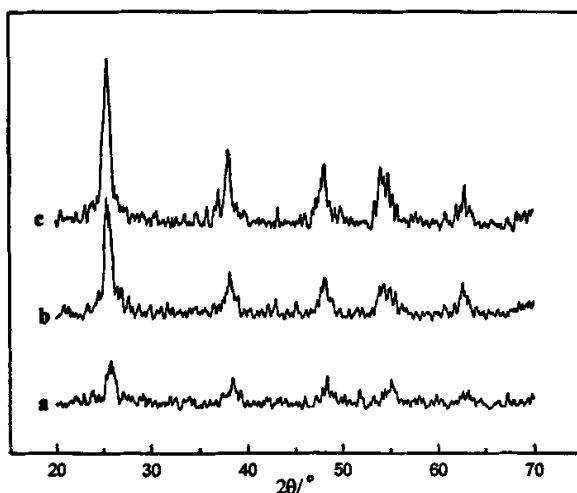


图 2.2.6 不同反应物配比下 TiO_2 的 XRD 谱图
(a—1: 1; b—1: 2; c—1: 3)

虽然 $n\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 : n(\text{NH}_2)_2\text{CO} = 1 : 3$ 时, TiO_2 结晶度更好, 颗粒的晶粒度也相对较小, 但是考虑到此时 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 不能完全分解, 给后处理带来很大麻烦, 且对原料也是一种浪费。因此本实验选定的最佳配比为 $n\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 : n(\text{NH}_2)_2\text{CO} = 1 : 2$ 。

2.2.4 前驱体浓度的影响

前驱体的浓度和 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 浓度直接相关, 本节分别取 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 浓度为 0.25mol/L 、 0.5mol/L 、 0.75mol/L 和 1mol/L , 按 $n\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 : n(\text{NH}_2)_2\text{CO} = 1 : 2$, 在 180°C 水热合成 2h , 以讨论前驱体浓度对晶化过程的影响。

图 2.4.7 是不同反应物浓度合成 TiO_2 的 XRD 谱图。从图中可以看出, $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$

浓度为 0.25mol/L 时, 制得的 TiO_2 成相比较弱, 这是因为 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 浓度太小, 不利于水解反应造成的; 随着反应物浓度的增加, 水解程度增大, 有利于结晶成核, 此时峰形逐渐完善, 衍射峰强度逐渐增加。根据 Scherrer 公式计算得到, $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 浓度为 0.5mol/L 、 0.75mol/L 和 1mol/L 时, TiO_2 的晶粒度分别为 9.83nm 、 11.56nm 和 12.84nm , 说明晶粒的平均粒径随前驱体浓度的增加而增大。

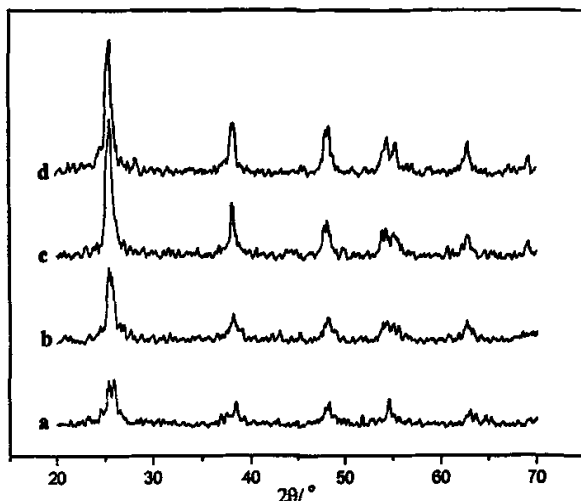


图 2.2.7 不同反应物浓度下 TiO_2 的 XRD 谱图
(a— 0.25mol/L ; b— 0.5mol/L ; c— 0.75mol/L ; d— 1mol/L)

水热合成是以 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 的水解反应为基础的, $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 浓度越大, 越有利于水解, 水解越完全。 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 浓度为 0.25mol/L 时, 浓度太低, 不能完全水解, 因此形成的 TiO_2 结晶度不高, 成相比较弱; 随着 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 浓度的增大, 水解越来越完全, TiO_2 的结晶度也越来越高, 但此时 TiO_2 的晶粒度也将变大。本实验在上述分析的基础上, 综合成相和晶粒度两个因素, 选择反应物 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 的浓度为 0.5mol/L , 此时合成的 TiO_2 有较好的结晶度且平均粒径相对较小。

2.2.5 最佳结果表征

综合上述实验结果, 可以得到水热法合成纳米 TiO_2 的最佳合成条件为: 水热合成温度为 180°C , 水热合成时间 2h , $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 浓度为 0.5mol/L , $n\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 : n(\text{NH}_2)_2\text{CO} = 1 : 2$ 。

图 2.2.8 中 a、b 分别是最佳条件下制备的 TiO_2 的 SEM 照片。从图中可以清楚看出, TiO_2 球状颗粒是由纳米粒子团聚而成的, 小粒子的粒径为 20nm 左右。

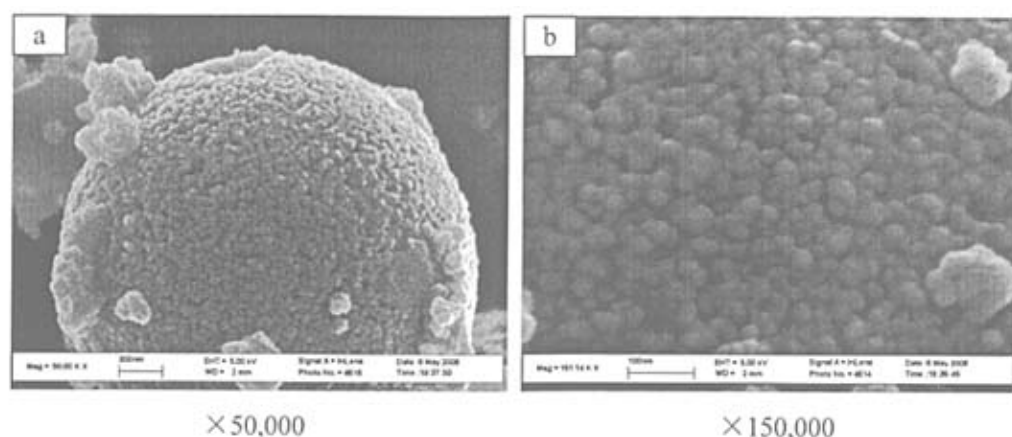


图 2.2.8 最佳实验条件下 TiO_2 的 SEM

图 2.2.9 是 TiO_2 粒子的 TEM 照片，TEM 更直观看出来粒子粒径为 20nm 左右，与 SEM 结果相一致。而由 XRD 衍射峰宽化计算得到的晶粒度为 9.83nm，说明 TiO_2 是多晶结构。该样品比表面测试结果为 $57.49\text{m}^2/\text{g}$ 。

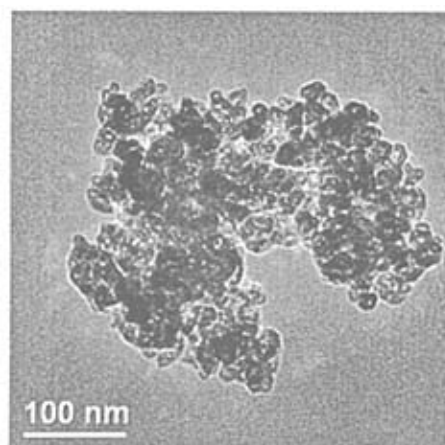


图 2.2.9 最佳实验条件下 TiO_2 的 SEM

2.3 本章小结

本章以硫酸钛和尿素为原料，采用水热法制备纳米 TiO_2 ，研究了水热合成温度、时间以及反应物配比和浓度等因素对水热过程的影响，并通过 XRD、SEM 等手段进行表征，得到以下结论：

- 1) 水热合成温度较低时， $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 水解不完全，不利于 TiO_2 物相的形成；随着温度的升高，水解趋于完全，产物呈锐钛矿型，且颗粒粒径增大形貌规整；当水热合成温度较高时， TiO_2 锐钛矿相更加完善，但形成的 TiO_2 粒子形状不规则。
- 2) 当水热合成时间较短时，晶核尚未形成；随着晶化过程的进行，颗粒形貌趋

于完善, 晶粒进一步长大; 延长合成时间, 体系达到溶解-结晶平衡状态, 颗粒尺寸增大不明显。

3) 随着尿素物质的量的增加, 体系的 pH 值增大, 有利于水解反应向成核方向进行, 成核速率增大, 成核时间短, 制备的 TiO_2 粉体的晶粒尺寸呈减小趋势。

4) 随着体系中 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 的浓度增大, 成核生长有充分的物质, 有利于促使晶粒的长大。

5) 水热法合成 TiO_2 的最佳实验条件为: $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 浓度 0.5mol/L 、 $n\text{Ti}(\text{SO}_4)_2:n(\text{NH}_2)_2\text{CO}=1:2$ 、合成温度 180°C 、合成时间 2h ; 合成的 TiO_2 球形颗粒粒径为 20nm 左右, 比表面积为 $67.49\text{m}^2/\text{g}$ 。

3 水热法合成介孔 TiO₂ 及其表征

通常情况下,采用模板剂组装法与改进的溶胶-凝胶法相结合,制备的介孔 TiO₂ 其光催化活性并不理想,主要有两个方面的原因:①该方法合成的介孔 TiO₂ 其孔壁结构大都是无定形或者是半晶结构,不含有锐钛矿型,由于结晶度较差,光催化活性也较低;②模板剂和介孔 TiO₂ 结合的比较牢固、难以完全去除,减少了 TiO₂ 光催化反应的活性位置;虽然高温煅烧可以去除有机模板剂,也可以使得无定形的 TiO₂ 晶化成为锐钛矿型;但煅烧过程容易造成 TiO₂ 晶粒的长大,并且因为表面羟基的缩合,不可避免将导致介孔结构发生坍塌。

目前,关于水热法制备介孔 TiO₂ 的报道相对较少,许多问题还有待进一步解决,如介孔结构的形成的机理,模板剂的去除,介孔结构的热稳定性和水热稳定性等。

本章在上述水热法直接合成锐钛矿型纳米 TiO₂ 的基础上,将水热法与纳米粒子自组装法相结合,即通过表面活性剂的模板作用使纳米粒子形成介孔结构,最后除去表面活性剂,即可得到具有介孔结构的锐钛矿型 TiO₂。

3.1 实验部分

3.1.1 实验原料

实验原料见表 3.1.1

表 3.1.1 实验原料

| 原料名称 | 分子量 | 规格 | 生产厂家 |
|---|--------|------|--------------|
| 硫酸钛 Ti(SO ₄) ₂ | 240.02 | C.P. | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 尿素 CH ₄ ON ₂ | 60.06 | A.R. | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 无水乙醇 C ₂ H ₅ OH | 46.07 | A.R. | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB) | 364.46 | A.R. | 上海凌峰化学试剂有限公司 |
| EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀ (P123) | 5750 | | 德国 BASF 公司 |

3.1.2 实验设备

实验设备同表 2.1.2。

3.1.3 实验过程

首先,称取一定质量的表面活性剂,超声处理 30min 使其完全溶解于 100ml 蒸馏水中;准确称取 12g 硫酸钛(0.05mol)溶于上述溶液中,用磁力搅拌器搅拌至完全溶解;再加入 6g 尿素(0.1mol),继续搅拌至尿素完全溶解为止。将上述前驱体溶液转移至 100ml 内衬为聚四氟乙烯的反应釜中,填充度在 80%左右。将反应釜旋紧密闭后至于

马福炉中在 180°C 下水热处理 2h。反应完成后, 取出反应釜, 冷却至室温。将反应产物分别用蒸馏水、无水乙醇洗涤至中性, 再置于 70°C 烘箱中干燥, 最后通过高温煅烧去除有机表面活性剂即可得到具有介孔结构的 TiO_2 。水热法制备工艺流程图如图 3.1.1 所示。

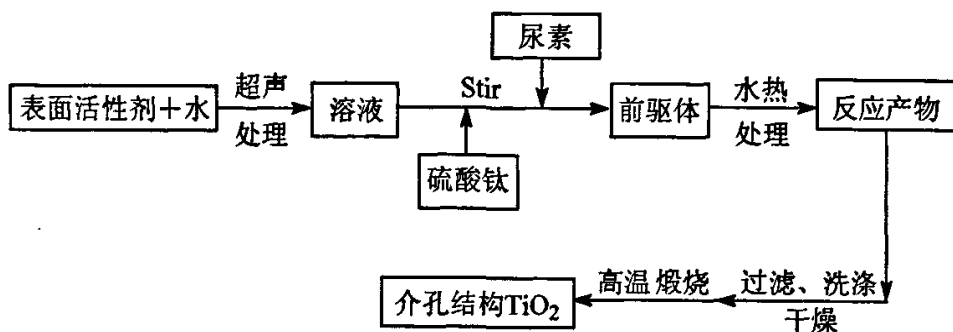


图 3.1.1 水热法制备介孔 TiO_2 工艺流程图

3.1.4 TiO_2 介孔材料的表征

除纳米 TiO_2 的常用表征方法外, 小角度 X 射线衍射(SXRD)、 N_2 的吸附平衡等温线以及高分辨率透射电镜(HRTEM)是用来表征介孔材料最主要的手段。

3.1.4.1 小角度 X 射线衍射(SXRD)

SXRD 是表征介孔材料最常用的方法。在小角度散射区域内($2\theta < 10^\circ$)出现的衍射峰是确认介孔结构存在的有力判据之一。介孔 TiO_2 的特征衍射峰是 $2\theta < 2^\circ$ 范围内出现的尖锐的(110)衍射峰^[101]。根据布拉格方程, 特征峰位置越低(即 2θ 角越小), 其(110)面对应的晶间距 d 值和晶胞参数也就越大, 相应的介孔 TiO_2 的孔径越大、孔壁越厚; 而特征峰越尖锐, 则说明介孔结构的有序性越好。

本实验采用德国 Bruker 公司 D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪, CuK_α 辐射, 管电压 40kV, 管电流 40mA, 2θ 范围为 $0.7\sim 10^\circ$ 。

3.1.4.2 N_2 吸附平衡等温线

根据国际纯粹化学与应用化学联合会(IUPAC^[102,103])的定义, 吸附平衡等温曲线共有6种不同的类型。通常介孔材料多表现为IV型吸附平衡等温线, 在较低的相对压力下发生的吸附主要是单分子层吸附; 随着压力增大逐渐变为多层吸附, 当压力达到一定程度足以发生毛细管凝聚时, 在吸附等温线上表现为一个突越, 这是介孔材料吸附的主要特点; 之后则是外表面吸附, 吸附量随相对压力增大缓慢递增并逐渐达到饱和。

发生突跃时的压力大小与样品的孔径大小有关,压力越大,样品的孔径越大;此外突跃的变化幅度较大、斜率较高时,则表示孔道的均一性好,即孔径大小分布均匀。

本实验采用美国 Micromeritics 公司 ASAP 2020 型比表面积分析仪,200℃脱气处理 180min 后,在 N_2 温度下(77K)测试 BET。根据物质的 N_2 吸附平衡等温线,可以得到通过 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 方法计算孔径孔容,根据 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方程计算其比表面积^[100]。

3.1.4.3 高分辨率透射电镜(HRTEM)

为了研究介孔材料孔道结构及其形貌,常借助于 HRTEM 对其进行观察。HRTEM 照片上呈现的平行线被认为是管状六方型孔道的平行排列,而海绵状的介孔分布被认为是缺乏长程有序的晶相排列。

本实验采用日本 JEOL 公司 2200CX 型高分辨率透射电子显微镜测试。

3.1.4.4 热分析方法(DSC-TG)

一般根据热分析曲线可以研究物质变化过程^[104]。采用有机表面活性剂为模板合成介孔材料时,可以根据 DSC-TG 曲线来分析有机表面活性剂的分解温度,从而确定高温煅烧去除模板的温度。

本实验采用美国 TA 公司 SDT-Q600 型热分析仪,空气气氛下测试,升温速率 20K/min,温度范围 50~500℃。

3.2 结果与讨论

3.2.1 模板剂的选用

用于合成介孔材料的表面活性剂主要有离子型和非离子型表面活性剂。根据广义液晶模板机理的协同模板作用,离子型表面活性剂与无机物种之间主要依靠静电相互作用,去除较难;而非离子型表面活性剂与无机前驱体之间仅通过氢键和共价键相互作用,相对容易去除,对介孔结构的破坏较小。

自 1995 年 Antonelli 和 Ying^[77]以十四烷基磷酸酯阴离子表面活性剂为模板合成出具有六方结构的介孔 TiO_2 后,人们便着力于开发新的实验方法、采用多种模板剂,来合成具有介孔结构的 TiO_2 ^[89-97]。研究表明,将嵌段共聚物与其它表面活性剂作为复合模板体系,有利于抑制纳米粒子的生长并且形成稳定有序的介孔结构。

本章选用了两种具有代表性的有机表面活性剂作为模板,并将它们组合成复合模板用于介孔 TiO_2 的合成;考察了不同类型的模板剂在有序介孔材料合成中的作用机理,并研究了介孔 TiO_2 的热稳定性。

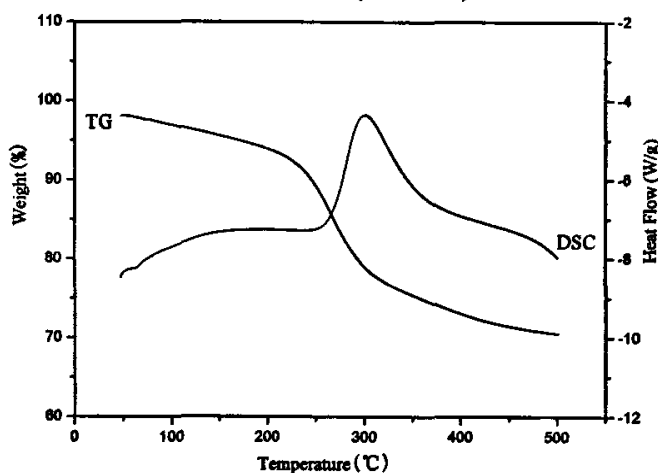
所选用的三种模板剂如下:

- ① CTAB, 常用季铵盐类阳离子表面活性剂, 其 CMC 约为 $9.20 \times 10^{-4} \text{mol/L}$;
- ② P123, 三元嵌段共聚物非离子型表面活性剂, 其 CMC 是 0.04%;
- ③ CTAB/P123 复合模板体系。

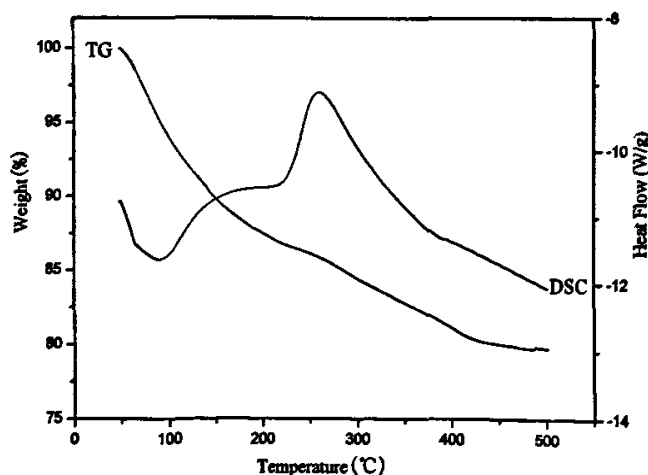
3.4.2 模板剂的脱除

以有机表面活性剂作为模板剂合成介孔 TiO_2 时, 表面活性剂在合成过程中形成胶束聚集体起到结构导向作用, 必须通过高温煅烧或溶剂萃取脱除后才能形成介孔结构。萃取法由于周期长且操作复杂, 一般较少使用。绝大部分研究都采用高温煅烧过程来脱除表面活性剂。

表面活性剂的脱除温度, 通常由其热分解温度来决定。图 3.4.1 是以 CTAB、P123 为模板剂得到的水热合成产物的热分析曲线(DSC-TG)。



(1) 以 CTAB 为模板剂



(2) 以 P123 为模板剂

图 3.4.1 水热合成产物的 DSC-TG 曲线

图(1)中样品所用模板剂是 CTAB, 由 DSC 曲线可以看出, 该样品在 $250\sim 380^\circ\text{C}$ 之间有一个明显的放热峰, 对应 TG 曲线上 20% 左右的失重, 说明该样品中 CTAB 的热分解温度主要在 $250\sim 380^\circ\text{C}$ 范围内。

图(2)以 P123 为模板剂合成的产物的 DSC-TG 曲线, 由图中可以看出, 该样品中 P123 的分解放热峰主要集中在 $210\sim 390^\circ\text{C}$ 之间; 此外 DSC 曲线在 100°C 左右有一较大的吸热峰, 这是因为 P123 是三元嵌段共聚物, 其 PEO 段亲水性较强, 在水热过程中吸收了大量水分, 水分的蒸发造成了吸热峰的产生。

高温煅烧过程对产物的结构影响较大, 或多或少都会引起无机骨架结构的收缩, 破坏 TiO_2 介孔结构的有序性。而采用两步焙烧法脱除模板剂^[89,90], 首先将模板剂在较低的温度下充分分解、断链, 然后在较高的温度下氧化脱除, 从而可以起到降低煅烧过程对介孔结构完整性和有序性的破坏的作用。本文在此方法基础上, 结合图 3.4.1 中的 DSC-TG 曲线, 选择在 200°C 热处理 2h 使有机表面活性剂充分碳化, 然后在 350°C 煅烧至表面活性剂完全脱除, 以制得具有介孔结构的 TiO_2 。

3.4.3 不同类型表面活性剂对介孔结构的影响

分别以 CTAB、P123、CTAB/P123 作模板, 其水热合成产物采用上述两步焙烧法脱除有机表面活性剂, 先在 200°C 热处理 2h, 再经 350°C 煅烧一定时间至表面活性剂完全分解, 得到相应的介孔 TiO_2 分别用 A、B、C 表示。采用 SXRD、 N_2 吸附平衡等温线以及电镜分析等方法对产物进行表征, 以研究介孔结构的性质, 并分析了不同类型表面活性剂对 TiO_2 介孔结构的影响规律。

3.4.3.1 SXRD 表征

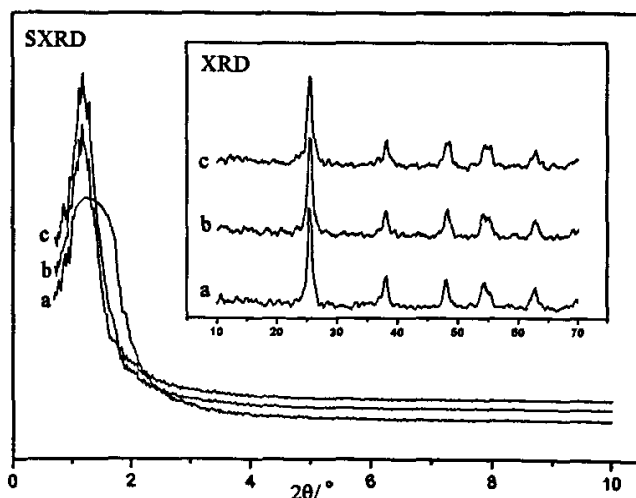


图 3.4.2 不同模板剂合成介孔 TiO_2 的 SXRD 和 XRD 谱图
(a—CTAB; b—P123; c—CTAB/P123)

图 3.4.2 是以不同表面活性剂为模板合成的介孔 TiO_2 的 SXRD 谱图($2\theta < 10^\circ$)和广角 XRD 谱图($10 \sim 70^\circ$), 其中 a、b、c 代表的产物分别是以 CTAB、P123、CTAB/P123 作模板合成的。

从图中可以看出, 在 SXRD 谱图中, 样品 a、b、c 在 $1^\circ < 2\theta < 2^\circ$ 时均出现了明显的(110)衍射峰, 说明三种产物都具有 TiO_2 介孔结构; 对应的广角 XRD 谱图中, 样品 a、b、c 也均出现了锐钛矿型 TiO_2 的特征峰, 且呈相良好, 衍射峰有一定程度的宽化, 这说明介孔 TiO_2 的无机孔壁是由锐钛矿型 TiO_2 纳米粒子组成的。

对比 SXRD 谱图中样品 a、b、c 的特征峰位置和强度, 可以发现:

(1) 样品 a 对应的小角衍射峰强度最弱、 2θ 角最大(1.34° 处), 说明以 CTAB 为模板制备的 TiO_2 产物, 其介孔结构的有序性最差, 形成的介孔孔径最小;

(2) 与样品 a 相比, 样品 b、c 的小角衍射峰明显变尖锐, 2θ 角均在 1.22° 左右。其中, 样品 c 的特征峰强度比样品 b 更加尖锐, 说明以 CTAB/P123 复合体系为模板制得的介孔 TiO_2 有序性最高, 这可能与复合模板的协同效应有关。

上述 SXRD 结果说明, 以 CTAB、P123、CTAB/P123 作模板都可以得到具有介孔结构的 TiO_2 ; 其中以 CTAB/P123 复合模板制得的介孔 TiO_2 有序性最高; 而以 CTAB 为模板得到 TiO_2 , 其介孔结构的有序性最差且孔径最小。

3.4.3.2 N_2 吸附平衡等温线

图 3.4.3 是采用不同模板剂合成的介孔 TiO_2 的 N_2 吸附平衡等温线, 其中样品 a、b、c 所用模板剂分别为 CTAB、P123、CTAB/P123。

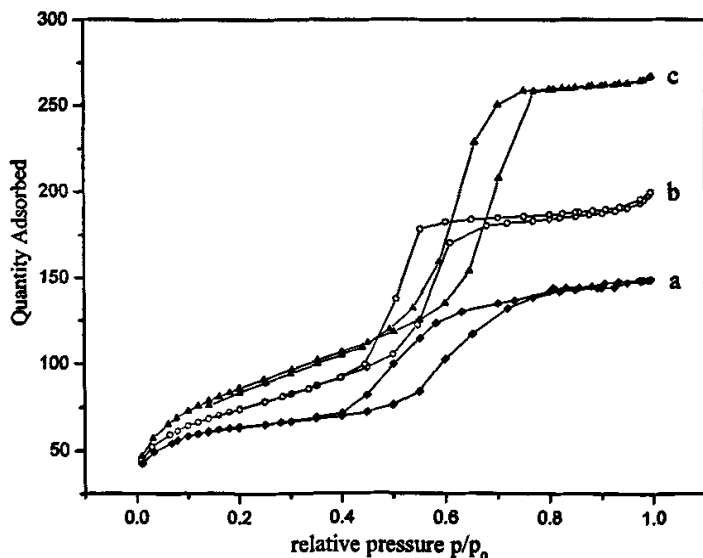


图 3.4.3 不同模板剂合成介孔 TiO_2 的 N_2 吸附平衡等温线
(a—CTAB; b—P123; c—CTAB/P123)

由图 3.4.3, 可以得到以下结论:

1) 曲线 a、b、c 均属于典型的 IV 型 N₂ 吸附平衡等温线(根据 IUPAC 分类), 说明这三种 TiO₂ 产物均属于介孔材料;

2) 对比 a、b、c 三者的 N₂ 吸附平衡等温线, 可以清楚看出样品 a 发生毛细管凝聚时的压力最小, 其突越的幅度和斜率也最小, 说明该 TiO₂ 产物的孔径分布均一性最差、孔径最小; 与之相比, 曲线 b、c 的突越幅度和斜率明显增大, 其中又以 c 的突越的幅度最大、斜率最高, 说明由复合表面活性剂 CTAB/P123 为模板所得的 TiO₂ 介孔结构的有序度最好; 但从图上不能直观看出曲线 b、c 发生毛细管凝聚时的压力, 不能定性比较两者的孔径大小;

3) 由图中还可以看出三种样品的 N₂ 吸附平衡等温线均具有 H1 型滞后环^[103], 并且以样品 c 最为典型。根据 IUPAC 定义, H1 型滞后环是由大小均匀且形状规则的孔造成的, 常见的孔结构有: 独立的圆筒形细长孔道, 粒径大小均一分布较窄或者是由大小均一的球形粒子堆积而成的孔穴。

综合上述分析可以得知: 以 CTAB/P123 复合模板制得的 TiO₂, 其介孔结构有序性最好, 而以 CTAB 为模板的产物有序性最差且其介孔孔径最小; 该结果与 SXRD 的分析结果相一致。

3.4.3.3 孔容孔径分析

根据 N₂ 吸附平衡等温线, 通过 BJH 方法计算孔容孔径, 并根据 BET 方程计算其比表面积, 结果见表 3.4.1。

表 3.4.1 介孔 TiO₂ 的结构参数

| 样品 | 模板剂 | 孔容(cm ³ /g) | 孔径(nm) | S _{BET} (m ² /g) |
|----|-----------|------------------------|--------|--------------------------------------|
| A | CTAB | 0.294 | 3.06 | 189.89 |
| B | P123 | 0.416 | 4.74 | 250.44 |
| C | CTAB/P123 | 0.576 | 4.48 | 320.46 |

由表 3.4.1 可以看出:

- 1) 以 CTAB 为模板制得的介孔 TiO₂, 其孔容孔径最小, S_{BET} 也最小;
- 2) 样品 B 和 C 相比, 孔容和 S_{BET} 都有增大, 但孔径却相对减小。

3.4.3.4 表面活性剂的作用机理分析

由 SXRD、N₂ 吸附平衡等温线、孔容孔径等数据得出下面几条规律, 现从表面活性剂的作用机理出发分析其原因:

- 1) 孔径大小影响因素

液晶模板机理认为: 当表面活性剂的浓度大于其 CMC 时, 在溶剂中逐渐形成六

方有序排列的液晶结构，从而在合成过程中充当模板起到结构导向的作用。介孔材料的孔径大小在一定范围内可以进行调变，其基本原理就是通过改变胶束的尺寸和体积，从而得到不同孔径的介孔材料。现已有多种调变介孔材料孔径的方法^[84,85,94,107]，其中使用不同类型的表面活性剂作模板剂是控制产物孔径的主要因素^[84,85]。

CTAB 是一种季铵盐类表面活性剂，其模板作用效果是由分子结构(极性基团的大小和数量、碳氢链的长度和体积)来决定的；而 P123 高分子嵌段共聚物，其模板作用效果是由亲水部分(PEO)和疏水部分(PPO)的大小和比例来决定的^[103]。CTAB 和 P123 的分子量分别是 364.46 和 5750，因此形成的胶束聚集体的尺寸和体积相差较大，故形成的介孔孔径也差别较大。以 CTAB/P123 复合表面活性剂作模板时，CTAB 与 P123 胶束中的疏水部分 PPO 发生水合作用^[86]，从而使 P123 疏水基链长变短，形成的胶束尺寸和体积变小，形成的介孔孔径变小 (见图 3.4.4)。

因此，分别以 CTAB、P123 和 CTAB/P123 为模板剂制备介孔 TiO_2 时，其介孔孔径大小在理论上应为 $r(\text{CTAB}) < r(\text{CTAB/P123}) < r(\text{P123})$ ；上述实际表征结果与之相符。

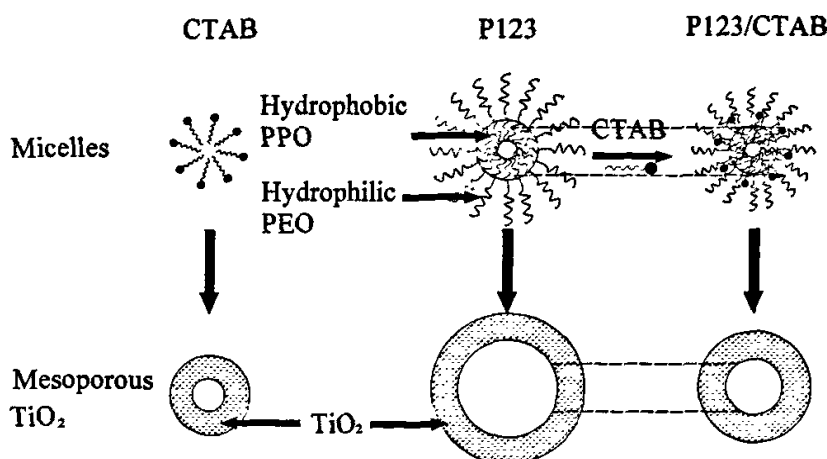


图 3.4.4 不同类型表面活性剂合成介孔 TiO_2 示意图

2) 介孔结构有序性影响因素

以离子型表面活性剂作为模板合成介孔材料时，模板剂与无机孔壁之间依靠静电作用相互结合，很难通过煅烧或溶剂萃取法完全去除；以 CTAB 为模板制备的 TiO_2 ，350℃ 热处理也不能完全除去有机模板，因此制得的 TiO_2 介孔结构的有序性较差。

而采用 P123 作为模板剂时，无机前驱体和表面活性剂之间仅通过氢键和共价键相互作用，350℃ 煅烧即可完全除去，不会对介孔结构造成破坏，因此形成的介孔 TiO_2 具有更高的有序性。

采用复合模板体系,对合成介孔结构是有利的,在体系中一种表面活性剂起到的是结构引导作用,而另一种表面活性剂起到的则是辅助模板作用^[94]。如图 3.4.4,以 CTAB/P123 为模板剂时,CTAB 与 P123 疏水部分 PPO 发生水合作用,共同充当模板的作用。P123 的亲水部分 PEO 具有一定的柔和性,在合成介孔 TiO_2 过程中,其胶束会包覆在 CTAB 表面,降低了 CTAB 与 TiO_2 前驱体之间的界面曲率^[91-93],从而可以大大提高 TiO_2 介孔结构的有序性。此外, P123 作为一种辅助模板,还可以抑制粒子的生长的作用^[93]。

因此,以 CTAB/P123 复合模板合成的 TiO_2 介孔结构有序性最好, P123 的作用效果次之, CTAB 效果最差。

3) 比表面积影响因素

由于以 CTAB 为模板形成的 TiO_2 介孔结构有序性最差,孔径最小,因而其 S_{BET} 最小;虽然 TiO_2 的孔径 $r(\text{CTAB/P123}) < r(\text{P123})$,但由于以复合模板 CTAB/P123 制备的介孔 TiO_2 ,其介孔结构的有序性非常高,且其孔体积也大于以 P123 为模板制得的介孔 TiO_2 ,因此其 S_{BET} 最大。因此,比表面积的大小顺序为 $S_{\text{BET}}(\text{CTAB}) < S_{\text{BET}}(\text{P123}) < S_{\text{BET}}(\text{CTAB/P123})$ 。

3.4.4 TiO_2 介孔结构的热稳定性研究

本节采用 SXRD、 N_2 吸附平衡等温线和 HRTEM 等手段研究了以 CTAB/P123 为模板剂制备的 TiO_2 介孔结构的热稳定性,其中 TiO_2 介孔材料是采用两步焙烧法经不同温度煅烧而得。

3.4.4.1 SXRD 表征

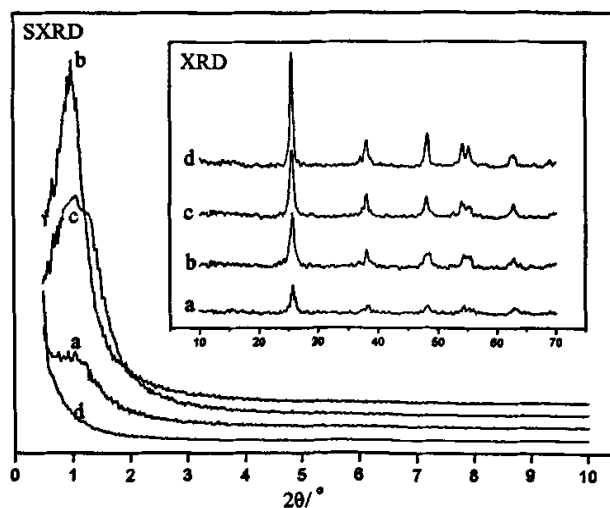


图 3.4.5 不同煅烧温度下介孔 TiO_2 的 SXRD 和 XRD 谱图
(a—未煅烧; b—350°C; c—400°C; d—500°C)

图 3.4.5 是不同煅烧温度下介孔 TiO_2 的 SXRD 和 XRD 谱图。从图中可以得到以下结论:

1) 曲线 a 对应的样品是未经过热处理的 TiO_2 , XRD 谱图表征其具有锐钛矿型 TiO_2 的特征峰且呈相良好; 对应的 SXRD 谱图在 $1\sim 2^\circ$ 之间有一宽峰且峰强度很弱, 说明样品中存在部分介孔结构, 但有序性差; 由于该样品未经过高温煅烧去模板剂的过程, 其介孔结构的存在可能是因为后处理过程中多次洗涤溶解了部分表面活性剂造成的。

2) 曲线 b、c、d 对应的热处理温度分别为 350°C 、 400°C 和 500°C 。由对应的广角 XRD 谱图可看出, 随着热处理温度的升高, TiO_2 产物的晶化程度越来越高, 但依然保持良好的锐钛矿晶型。

3) SXRD 谱图中, 在 $2\theta < 2^\circ$, 曲线 b 有一个尖锐的小角衍射峰, 说明 350°C 煅烧后模板剂已基本完全脱除, TiO_2 介孔结构的有序性较高; 曲线 c 的特征峰变宽、峰强度下降, 这是因为随着热处理温度的升高, 模板剂的脱除过程给介孔结构造成了一定程度的破坏, 因此 400°C 煅烧后 TiO_2 介孔结构的有序性下降; 500°C 煅烧后, 曲线 d 已没有任何衍射峰存在, 说明此时有序介孔结构已经完全遭到破坏。

3.4.4.2 N_2 吸附平衡等温线

图 3.4.6 是不同煅烧温度下介孔 TiO_2 的 N_2 吸附平衡等温线, 曲线 a 对应的产物未煅烧处理, 曲线 b、c、d 对应的煅烧温度分别为 350°C 、 400°C 和 500°C , 其产物分别用 A、B、C、D 表示。

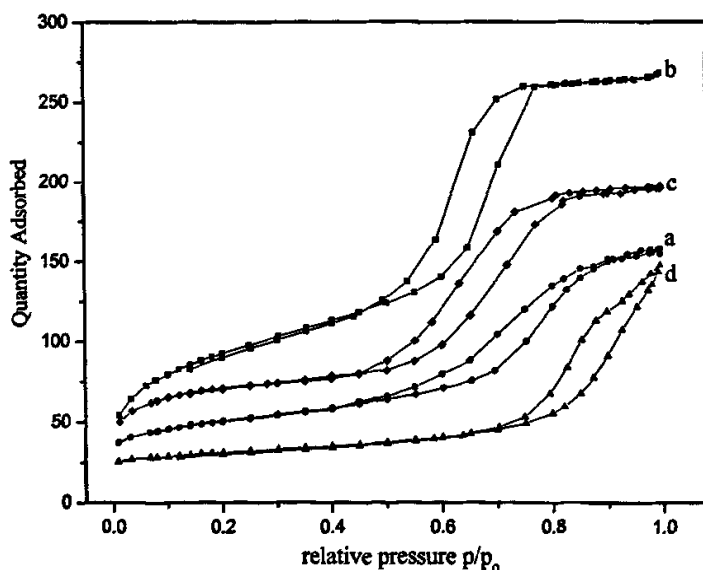


图 3.4.4 不同热处理温度下介孔 TiO_2 的 N_2 吸附平衡等温线
(a—未煅烧; b— 350°C ; c— 400°C ; d— 500°C)

孔容孔径和比表面计算结果见表 3.4.2。

表 3.4.2 介孔 TiO_2 的结构参数

| 样品 | 煅烧温度(°C) | 孔容(cm^3/g) | 孔径(nm) | $S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$ |
|----|----------|------------------------------|--------|---------------------------------------|
| A | — | 0.294 | 2.56 | 189.89 |
| B | 350 | 0.576 | 4.48 | 320.46 |
| C | 400 | 0.404 | 3.89 | 226.87 |
| D | 500 | 0.339 | 6.92 | 143.23 |

结合 N_2 吸附平衡等温线和孔容孔径数据分析可知：

1) 根据 IUPAC 定义，曲线 a 呈 IV 型吸附等温线，但其发生毛细管凝聚时的压力小，且突越的幅度小、斜率低，说明 TiO_2 介孔结构不明显，其介孔的存在可能是洗涤过程中溶解了部分模板剂造成的，因此介孔结构有序性差，孔径较小且分布不均；

2) 曲线 b 呈 IV 型吸附等温线且有 H1 型滞后环，发生突越时压力最大，突越的幅度和斜率也最大，说明介孔结构的有序性最高、孔径最大且分布均匀，进一步说明 TiO_2 介孔结构在 350°C 保持良好的热稳定性；

3) 曲线 c 也属于 IV 型吸附等温线且有 H1 型滞后环，但和曲线 b 相比，突越的幅度和斜率有所降低；说明 400°C 煅烧后 TiO_2 的有序性降低，这可能是因为煅烧温度升高，部分介孔结构坍塌造成的，因此孔容孔径也相对减小；

4) 曲线 d 的吸附等温曲线介于 II 型和 IV 型之间，一般大孔材料的吸附等温线表现为 II 型，这说明 TiO_2 的孔径变大；但孔容和比表面却减小，这可能是因为 500°C 高温煅烧使介孔结构完全坍塌、部分孔道连通形成更大的孔径造成的，因而有序性随之降低， S_{BET} 也随之减小。

综合上述分析可知， TiO_2 介孔材料在 350°C 煅烧后保持良好的热稳定性，形成的有序介孔孔径较大；随着热处理温度的升高， TiO_2 的介孔结构遭到不同程度的破坏，热稳定性开始下降；400°C 煅烧后，部分介孔结构坍塌，但整体上还保持介孔材料的特性；500°C 煅烧后 TiO_2 的介孔结构完全坍塌，部分孔道连通成更大的孔结构，介孔的有序性完全破坏。

3.4.4.3 HRTEM 表征

图 3.4.5 是以 CTAB/P123 为复合模板 350°C 煅烧后介孔 TiO_2 的 HRTEM 照片。从图 a 中可以看出，介孔 TiO_2 整体上是粒径为 10nm 左右的 TiO_2 纳米粒子堆积而成的；图 b 中介孔分布较为有序，孔径大小约为 3nm，呈蠕虫状，说明 TiO_2 介孔结构短程有序。介孔的存在绝大部分是表面活性剂的模板作用形成的，也可能是颗粒之间堆积而成的空隙造成的。

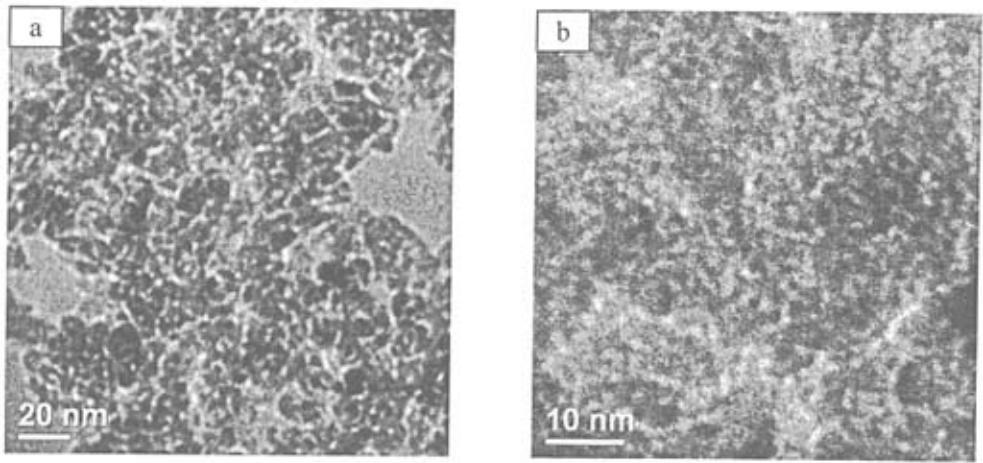


图 3.4.5 350℃煅烧后 TiO₂ 的 HRTEM 照片

3.4.4.4 孔径分布曲线分析

图 3.4.6 是以 CTAB/P123 为复合模板 350℃煅烧后介孔 TiO₂ 的孔径分布曲线。从图中可以看出,介孔 TiO₂ 的孔径分布范围较窄,孔径基本均一,其最可几孔径在 4.5nm 左右,对应的比表面积为 320.46 m²/g。

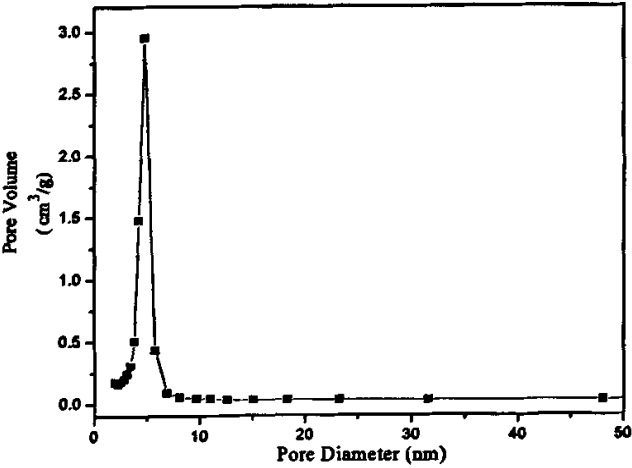


图 3.4.6 350℃煅烧后 TiO₂ 的孔径分布曲线

3.5 本章小结

- 1) 以硫酸钛和尿素为原料,在水热法合成锐钛矿型纳米 TiO₂ 的基础上,引入有机表面活性剂做模板形成介孔结构,采用两步焙烧法脱除模板后,形成无机骨架为锐钛矿型的介孔 TiO₂。
- 2) 选用离子型表面活性剂 CTAB、非离子型表面活性剂 P123 以及 CTAB/P123

复合体系为模板剂，制备出 TiO_2 介孔材料；通过 SXR D、 N_2 吸附脱附曲线等表征结果说明，以 CTAB/P123 复合体系为模板合成的介孔 TiO_2 ，其有序性较高且孔径较大， S_{BET} 为 $320.46\text{m}^2/\text{g}$ ，经 BJH 方法计算得到孔径约为 4.48nm ；提出了 CTAB/P123 复合模板的作用机理，并从理论上做了进一步说明。

3) 研究了以 CTAB/P123 复合模板体系制备的 TiO_2 介孔材料的热稳定性能；通过 SXR D、 N_2 吸附平衡等温线结果表明， TiO_2 介孔材料在 350°C 煅烧后保持良好的热稳定性，孔径较大且有序性较高；随着热处理温度的升高，其热稳定性开始下降，骨架结构逐渐被破坏， 500°C 煅烧后 TiO_2 的介孔结构被完全破坏。

4 TiO₂ 光催化性能的研究

由于纳米 TiO₂ 光催化材料具有光化学性质稳定、催化效率高、氧化能力强、无毒无害、价廉、在实际应用中工艺流程简单、操作条件容易控制、无二次污染等优点，作为光催化剂在废水处理中的应用正受到人们日益广泛的关注。

4.1 目标反应物的选择

染料废水是目前较难降解的工业废水之一。我国目前每年约有 10 亿立方米的染料废水未经处理即排放到环境水系中，对生态环境和饮用水都会造成极大的危害。

本文综合考虑了对环境治理的实际意义和测试的条件，选择了甲基橙为目标反应物，来研究 TiO₂ 光催化材料降解废水中有机污染物的性能。

从结构上来划分，甲基橙属于偶氮染料。我国目前每年约有 10 亿立方米的染料废水未经处理即排放到环境水系中，是目前较难降解的工业废水之一，对生态环境和饮用水都会造成极大的危害。染料多为人工合成的有机化合物，绝大多数具有毒性，其中偶氮类染料约占全部染料的 50%左右。根据已有实验分析，甲基橙是较难降解的有机物，因而以它作为研究对象具有一定的代表性和现实意义。

另外，甲基橙溶液对可见光有一定的吸收，可使用分光光度计通过测量其吸光度来分析其浓度的变化，这种方法简单、快捷。

本章以 TiO₂ 光催化降解甲基橙的反应为基础，对比了水热法合成的纳米 TiO₂ 和介孔 TiO₂ 的光催化活性，对 TiO₂ 光催化材料在废水处理中的应用具有一定的现实指导意义。

4.2 光催化降解实验

4.2.1 实验试剂及仪器

实验试剂：

甲基橙，327.34，A.R.，上海三爱思试剂有限公司；

实验仪器：见表 4.2.1。

表 4.2.1 实验仪器

| 仪器名称 | 型号 | 生产厂商 |
|----------|--------------------|----------------------------|
| 磁力加热搅拌器 | 79-1 型 | 江苏省金坛市医疗仪器厂 |
| 三用紫外线分光仪 | 30W | 上海安亭科学仪器厂 |
| 台式离心机 | TDL-40B | 上海安亭科学仪器厂 |
| 分光光度计 | Ultrospec 4300 pro | 瑞典 Amersham Biosciences 公司 |

4.2.2 甲基橙溶液标准曲线的绘制

甲基橙的最大吸收波长在 460nm 处。将甲基橙溶液配置成不同浓度的标准溶液，在最大波长处测定甲基橙标准溶液的吸光度，得到甲基橙溶液的吸光度 A 与浓度 C 之间的标准工作曲线，如图 4.2.1 所示。根据曲线拟合，得到标准曲线方程为： $A=0.067C-0.012$ ，相关系数 $R=0.9997$ 。

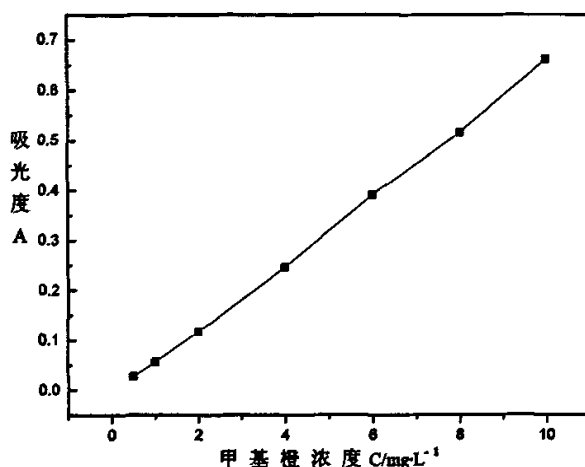


图 4.2.1 甲基橙溶液标准工作曲线

4.2.3 实验方法

在体积为 100ml，浓度一定的甲基橙溶液中加入一定量 TiO₂ 光催化材料，先超声分散 20min 使其完全分散，然后在磁力搅拌条件下，用两根功率为 15W 的紫外灯进行照射（保持一定距离），每隔 1.5h 或 2h 取一定量的反应悬浮液，离心分离除去 TiO₂ 粉体，取上清液用分光光度计测定降解液在最大吸收波长处的吸光度 A 。根据标准工作曲线可以计算催化一定时间后甲基橙的降解率 α ：

$$\alpha = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \text{ 或 } \alpha = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (4.1)$$

式中， C_0 —光照前反应液中甲基橙溶液浓度，mg/L；

C_t —光照时间为 t 时反应液中甲基橙溶液剩余浓度，mg/L；

A_0 —光照前甲基橙溶液的吸光度；

A_t —光照时间为 t 时甲基橙溶液的吸光度。

4.3 结果与讨论

本节首先以水热法(最佳实验条件下)合成的 TiO₂ 光催化材料为基础，探讨了不同 TiO₂ 添加量对甲基橙溶液的降解性能以及等量 TiO₂ 对不同初始浓度甲基橙溶液的降

解性能的作用规律，从而确定了光催化剂最佳用量和甲基橙的适当降解浓度；

在对水热法 TiO₂ 产物的光催化性能的深入研究中，按初步探索的 TiO₂ 添加量和甲基橙浓度进行光催化实验，主要研究了不同实验条件下合成的 TiO₂ 粒子的光催化活性，从而得到光催化活性最高的 TiO₂ 的水热合成条件，并研究了此条件下 TiO₂ 光催化剂的重复使用效果；

然后研究了不同类型表面活性剂合成的 TiO₂ 介孔材料的光催化性能，并探讨了不同煅烧温度下产物的光催化性能；

最后对比了水热法合成的纳米 TiO₂ 和介孔 TiO₂ 对甲基橙的光催化降解能力，对于 TiO₂ 光催化剂的实际应用具有现实指导意义。

4.3.1 空白试验

在其他实验条件相同的情况下，分别进行了两个空白实验：

①不加 TiO₂ 催化剂，有紫外光照射；②加 TiO₂ 催化剂，但无紫外光照射。

实验条件及结果如表 4.3.1 所列。

表 4.3.1 空白实验

| TiO ₂ 添加量 (mg/L) | 紫外光 照射状态 | 甲基橙初始浓度 C ₀ (mg/L) | 光催化降解时间 t(h) | 降解率 α (%) |
|--------------------------------|-------------|----------------------------------|-----------------|--------------|
| 0 | 有 | 10 | 8 | 0 |
| 2 | 无 | 10 | 8 | 1.94 |

空白试验的光催化降解曲线如图 4.3.1 所示。图(1)是在紫外光照射下，未添加 TiO₂ 催化剂的甲基橙溶液降解曲线；在连续 8h 不间断照射后，甲基橙溶液浓度基本保持不变，说明在此条件下无降解反应发生。图(2)是添加了 TiO₂ 催化剂，但无紫外光照射条件下，甲基橙溶液的降解曲线；降解 8h 后，甲基橙溶液的浓度只发生了微小的变化，降解率只有 1.94%，此条件下的降解反应十分缓慢。

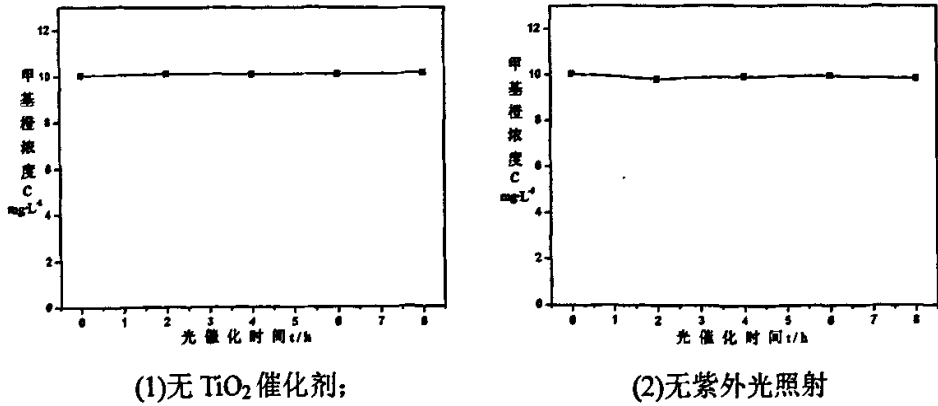


图 4.3.1 空白试验

上述实验结果说明，本实验中 TiO₂ 光催化剂是甲基橙降解的必要条件，紫外光照射是降解甲基橙溶液的重要条件。

4.3.2 TiO₂ 添加量对光催化性能的影响

光催化反应中，催化剂用量是至关重要的因素。固定甲基橙浓度为 10mg/L，改变 TiO₂ 添加量，比较其对甲基橙溶液降解性能的影响，本实验选用的 TiO₂ 添加量分别为 1g/L、2g/L、4g/L、6g/L 和 8g/L，见表 4.3.2。

表 4.3.2 不同 TiO₂ 添加量的光催化实验结果

| TiO ₂ 添加量 (mg/L) | 甲基橙初始浓度 C ₀ (mg/L) | 降解时间 t(h) | 甲基橙降解后浓度 C(mg/L) | 降解率 α (%) |
|--------------------------------|----------------------------------|--------------|---------------------|--------------|
| 1 | 10 | 6 | 1.1749 | 88.3 |
| 2 | 10 | 6 | 0.5894 | 94.1 |
| 4 | 10 | 6 | 0.2296 | 97.7 |
| 6 | 10 | 4.5 | 0.1537 | 98.5 |
| 8 | 10 | 6 | 1.5050 | 85.0 |

图 4.3.2 是不同 TiO₂ 添加量对一定浓度甲基橙溶液的光催化降解曲线。从图中可以清楚地看出，当 TiO₂ 添加量为 6g/L 时，对 10mg/L 甲基橙溶液的光催化降解效果最好，紫外光连续照射 4.5h 后，甲基橙浓度即可降为 0.1537mg/L，降解率达到 98.5%。

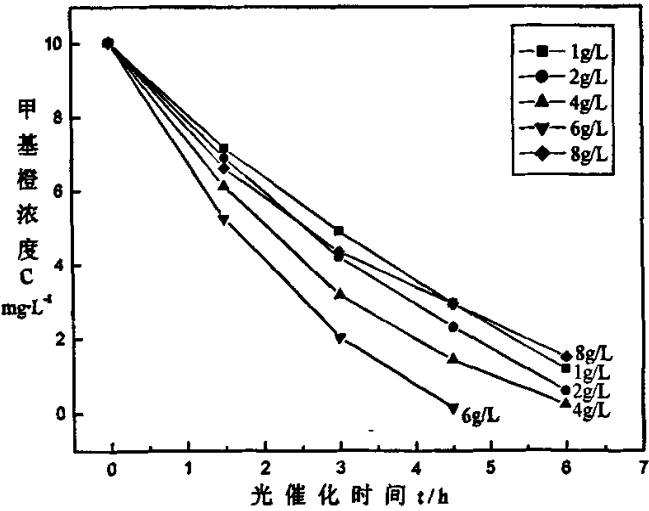


图 4.3.2 不同 TiO₂ 添加量光催化降解曲线

当 TiO₂ 添加量小于 6g/L 时，随着 TiO₂ 光催化剂用量的增加，甲基橙的光催化降解效率呈上升趋势，这是因为当 TiO₂ 用量较小时，甲基橙溶液中催化剂含量较低，

对甲基橙的吸附能力较弱,并且此时系统的紫外光也得不到充分的利用,因此光催化活性较差,甲基橙降解率较低;随着催化剂用量的增加,对甲基橙的吸附能力相应增强,从而光催化活性得到提高,甲基橙降解率也随之上升。但当 TiO₂ 添加量为 8g/L 时,甲基橙的降解效果反而下降,紫外光照射 6h 后降解率仅为 85.0%,TiO₂ 光催化活性明显下降,这是因为 TiO₂ 粒子间的遮蔽作用明显,且系统的紫外光是一定的,继续增加催化剂用量只会使催化剂之间的遮蔽现象更加严重,导致某些催化剂颗粒会因为得不到光照而失去光催化活性,无法发挥光催化作用,反而会造成催化剂的浪费。

综上所述,选择适宜的催化剂用量,使紫外光和催化剂都得到充分应用是很重要的,本实验中 TiO₂ 光催化降解浓度为 10mg/L 甲基橙溶液的最佳用量是 6g/L。但在实际应用中可以将 TiO₂ 用量选定在 4~6g/L 之间,因为 TiO₂ 用量为 4g/L 时,对甲基橙的降解率为 97.7%,接近于 6g/L 时 98.3%的降解率,只是降解时间相对较长。在降解效果接近的情况下,选择较少的 TiO₂ 投加量还可以减少资源的浪费,因此本论文在以下的光催化降解实验中均选用 4g/L 的 TiO₂ 添加量。

4.3.3 TiO₂ 对不同浓度甲基橙溶液的降解性能

研究表明,甲基橙溶液浓度为 0~45mg/L 时,浓度与吸光度呈良好的线性关系^[108]。为了考察 TiO₂ 光催化材料对不同浓度甲基橙溶液的降解性能,本节选择 4 种不同初始浓度的甲基橙溶液进行光催化实验,见表 4.3.3。

表 4.3.3 不同浓度甲基橙溶液的光催化实验

| 甲基橙初始浓度 C ₀ (mg/L) | TiO ₂ 添加量 (mg/L) | 降解时间 t(h) | 甲基橙降解后浓度 C(mg/L) | 降解率 α (%) |
|----------------------------------|--------------------------------|--------------|---------------------|--------------|
| 10 | 4 | 6 | 0.2296 | 97.7 |
| 20 | 4 | 8 | 0.8897 | 95.6 |
| 30 | 4 | 16 | 0.7327 | 97.5 |
| 40 | 4 | 22 | 1.2499 | 96.9 |

图 4.3.3 是不同初始浓度甲基橙溶液的光催化降解曲线。从图中可以看出,不同浓度的甲基橙溶液经等量 TiO₂ 光催化降解到相同浓度,所需时间差别很大;随甲基橙初始浓度的增大,光催化降解所需时间逐渐延长。甲基橙浓度为 10mg/L、20mg/L、30mg/L 和 40mg/L 时,降解率达到 90%,所需的光催化时间分别为 5.02h、7.00h、13.34h 和 19.43h;这是因为一定量的 TiO₂ 光催化剂对物质的吸附能力是有限的,当甲基橙初始浓度增大到一定限度时,甲基橙不仅不能被 TiO₂ 完全吸附而且甲基橙大分子会遮蔽 TiO₂ 对紫外光的吸收,因此其光催化性能开始下降,降解所需时间延长。

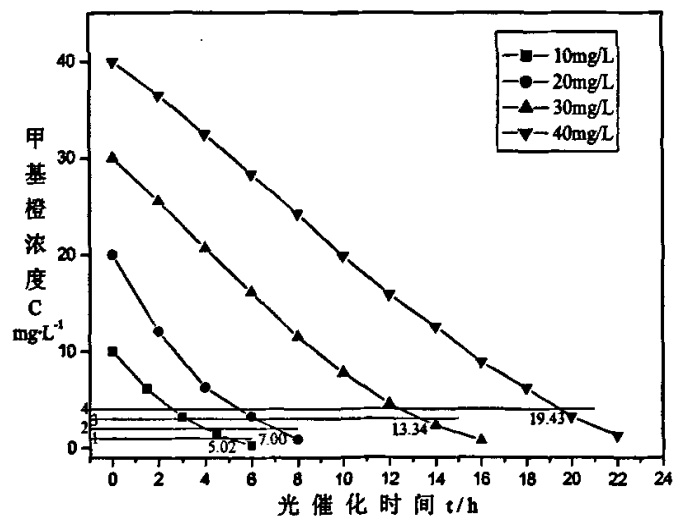


图 4.3.3 不同初始浓度甲基橙溶液的光催化降解曲线

等量催化剂下，不同浓度的甲基橙溶液，虽然其降解程度不同，但其光催化降解趋势基本上都是一致的，呈线性下降的趋势。根据图中的数据进行线性拟合，发现甲基橙浓度与时间基本呈直线关系；TiO₂ 对不同初始浓度的甲基橙溶液降解的速率方程见表 4.3.4，其中反应速率常数即为光催化降解速率。由此可见，当甲基橙初始浓度为 20mg/L 时，反应的速率常数最大，所以本实验条件下，初始浓度为 20mg/L 的甲基橙溶液光催化降解速率最快。

表 4.3.4 不同浓度甲基橙溶液降解动力学方程

| 甲基橙初始浓度 C ₀ (mg/L) | 降解动力学方程 | 反应速率常数 |
|----------------------------------|-------------------------------|--------|
| 10 | C _t =9.042-1.616t | 1.616 |
| 20 | C _t =17.902-2.351t | 2.351 |
| 30 | C _t =28.408-1.896t | 1.896 |
| 40 | C _t =39.224-1.828t | 1.828 |

由表 4.3.4 可见，浓度 10mg/L 的甲基橙溶液，光催化降解 6h 后，降解率可达到 95.6%，20mg/L 的甲基橙降解 8h 后为 97.7%，降解率无太大差别，但降解时间有明显差别，10mg/L 的甲基橙溶液降解所需时间较之短 2h。考虑到实际实验条件，本论文选用初始浓度为 10mg/L 的甲基橙溶液作为光催化降解的目标反应物，并将降解时间定为 6h，根据其降解率来判断 TiO₂ 的光催化活性。

4.3.4 水热合成条件对纳米 TiO_2 光催化性能的影响

在 2.2 节中, 改变实验条件制备了纳米 TiO_2 。本节主要考察了不同合成条件下制得的 TiO_2 产物的光催化性能, 以研究影响 TiO_2 光催化性能的主要因素。

4.3.4.1 水热合成温度对 TiO_2 光催化性能的影响

由于锐钛矿型 TiO_2 具有较好的光催化性能, 而无定形 TiO_2 催化活性较差, 故本实验选取了 160°C 、 180°C 和 200°C 条件下合成的锐钛矿型 TiO_2 粒子进行光催化性能研究, 见表 4.3.5。

表 4.3.5 不同合成温度下 TiO_2 的光催化实验

| TiO_2 合成温度 ($^\circ\text{C}$) | 甲基橙初始浓度 C_0 (mg/L) | TiO_2 添加量 (mg/L) | 降解时间 t(h) | 甲基橙降解后浓度 C(mg/L) | 降解率 α (%) |
|---|-------------------------|------------------------------|--------------|---------------------|---------------------|
| 160 | 10 | 4 | 6 | 2.3154 | 76.8 |
| 180 | 10 | 4 | 6 | 0.2296 | 97.7 |
| 200 | 10 | 4 | 6 | 1.6075 | 83.9 |

图 4.3.4 是不同水热温度下合成的 TiO_2 粒子光催化降解甲基橙溶液的曲线图, 甲基橙溶液浓度为 10mg/L , TiO_2 添加量为 4g/L 。

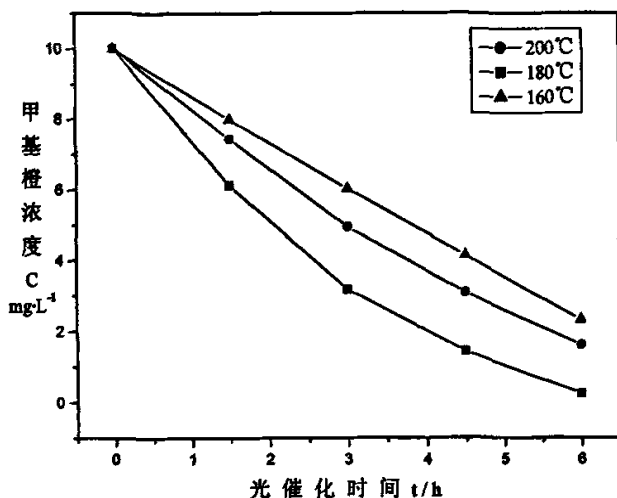


图 4.3.4 不同合成温度下 TiO_2 的光催化降解曲线

从图中可以看出, 水热合成温度为 180°C 时, TiO_2 的光催化活性最好, 光催化 6h 后甲基橙的降解率为 97.7%, 而水热温度为 160°C 和 200°C 时, 对应的甲基橙降解率分别为 76.8% 和 83.9%。这可能是因为水热合成温度较低时, $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 不能水解, TiO_2 结晶不完整, 甚至以 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 胶块的形式团聚在一起, 造成比表面积下降, 因此 TiO_2 的光催化活性不高; 随着水热处理温度的升高, 胶块开始分解并形成晶粒, 比表面积

增大，光催化活性增高；随着温度的进一步升高，TiO₂ 晶粒长大，比表面积减小，对物质吸附性能降低，因此光催化活性也随之下降。

4.3.4.2 水热合成时间对 TiO₂ 光催化性能的影响

本节主要研究了 180℃下不同水热时间合成的 TiO₂ 粒子的光催化性能。由于合成时间为 1h 的 TiO₂ 呈非晶型，光催化活性差^[41]，所以选取水热合成时间分别为 2h、3h、4h 时制得的锐钛矿型 TiO₂ 进行光催化降解甲基橙的研究，见表 4.3.6。

表 4.3.6 不同合成时间下 TiO₂ 的光催化实验

| TiO ₂ 合成时间 (h) | 甲基橙初始浓度 C ₀ (mg/L) | TiO ₂ 添加量 (mg/L) | 降解时间 t(h) | 甲基橙降解后浓度 C(mg/L) | 降解率 α (%) |
|------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|--------------|---------------------|--------------|
| 2 | 10 | 4 | 6 | 0.2296 | 97.7 |
| 3 | 10 | 4 | 6 | 2.4054 | 76.0 |
| 4 | 10 | 4 | 6 | 3.6060 | 63.9 |

图 4.3.5 是不同合成时间下得到的 TiO₂ 光催化降解甲基橙的曲线图，甲基橙溶液的浓度为 10mg/L，TiO₂ 添加量为 4g/L。

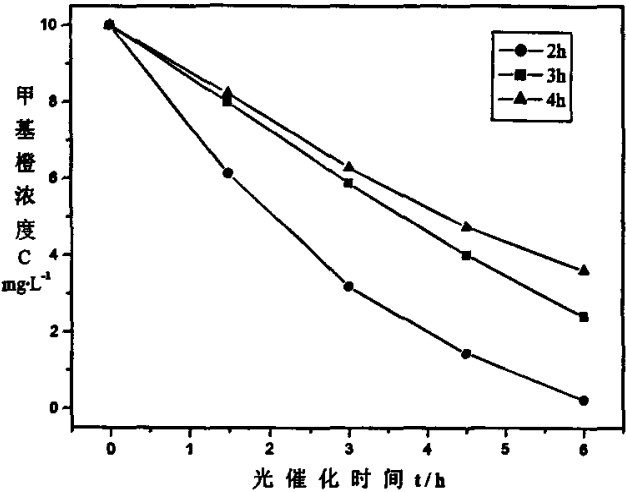


图 4.3.5 不同合成时间下 TiO₂ 的光催化降解曲线

从图中可以看出，水热合成时间为 2h 时，TiO₂ 光催化活性最好，光催化 6h 后甲基橙的降解率为 97.7%；随着合成时间的延长，TiO₂ 产物的光催化降解甲基橙的性能反而下降。这是因为随着合成时间的延长，生成 TiO₂ 的粒径变大，比表面积减小，对物质吸附性能降低，光催化活性也随之下降；水热 4h 合成的 TiO₂，其紫外光连续照射 6h 后甲基橙的降解率仅为 63.9%。

4.4.4.3 反应物浓度及对比对 TiO₂ 光催化性能的影响

不同反应物浓度及反应物配比下合成的 TiO₂，其光催化降解甲基橙的性能实验见表 4.3.7。

表 4.3.7 不同反应物浓度及配比下 TiO₂ 的光催化实验

| $n\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$: $n(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ | $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 浓度(mol/L) | 甲基橙 初始浓度 C_0 (mg/L) | TiO ₂ 添加量 (mg/L) | 降解 时间 t (h) | 甲基橙 降解后浓度 C (mg/L) | 降解率 α (%) |
|--|---|-----------------------------|-----------------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|
| 1: 2 | 0.5 | 10 | 4 | 6 | 0.2296 | 97.7 |
| 1: 2 | 0.75 | 10 | 4 | 6 | 1.8202 | 81.8 |
| 1: 2 | 1.0 | 10 | 4 | 6 | 2.6456 | 73.5 |
| 1: 3 | 0.5 | 10 | 4 | 6 | 4.8216 | 51.8 |

首先研究不同反应物配比合成的 TiO₂ 光催化剂对甲基橙催化性能的影响。以 $n\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$: $n(\text{NH}_2)_2\text{CO}=1: 2$ 和 $1: 3$ 时合成的锐钛矿型 TiO₂ 作光催化剂降解甲基橙溶液为例，甲基橙溶液浓度为 10mg/L，TiO₂ 添加量为 4g/L 时，其光催化曲线如图 4.3.6 所示。

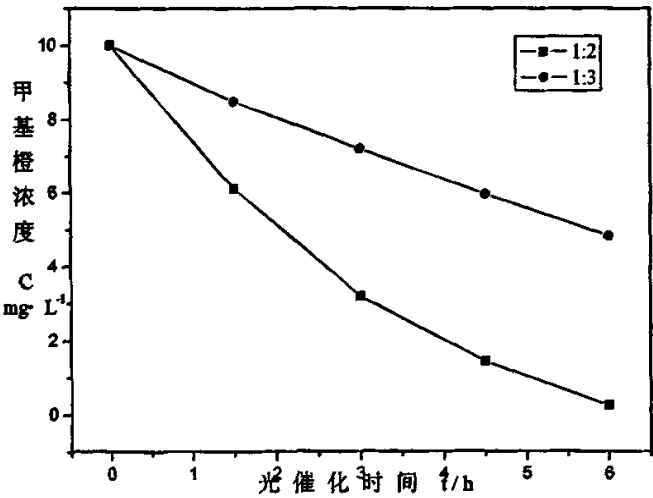


图 4.3.6 不同反应物配比合成 TiO₂ 的光催化降解曲线

从图中可以看出，当 $n\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$: $n(\text{NH}_2)_2\text{CO}=1: 2$ 时，TiO₂ 的光催化活性明显好于 $1: 3$ 时的效果。这是因为 $n\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$: $n(\text{NH}_2)_2\text{CO}=1: 3$ 时， $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 过量，不能完全分解，最终产物中还留有部分 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 造成的； $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 吸附在 TiO₂ 表面不仅会降低其对甲基橙的吸附性能，并会对 TiO₂ 粒子产生一定的遮蔽作用，影响其对紫外光的吸收，所以光催化活性大大降低。本实验未考虑 $n\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$: $n(\text{NH}_2)_2\text{CO}=1: 1$ 的影响，因为此条件下 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 水解不完全，合成的产物中存在大量 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ，

影响 TiO₂ 的光催化活性。

为了研究制备过程中 Ti(SO₄)₂ 的浓度对 TiO₂ 光催化性能的影响, 本节以 Ti(SO₄)₂ 浓度为 0.5mol/L、0.75mol/L 和 1mol/L 时合成的锐钛矿型 TiO₂ 作光催化剂来降解甲基橙溶液, 甲基橙溶液浓度 10mg/L, TiO₂ 添加量 4g/L, 降解曲线如图 4.3.7 所示。

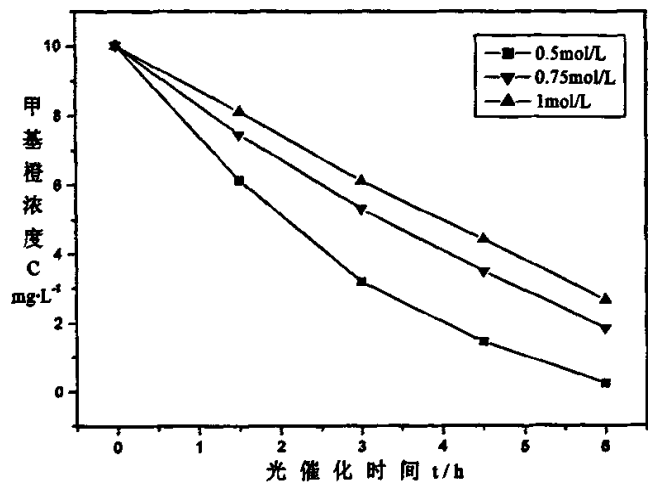


图 4.3.7 不同反应物浓度合成 TiO₂ 的光催化降解曲线

从图中可以看出, Ti(SO₄)₂ 浓度为 0.5mol/L 时, TiO₂ 的光催化活性最高; 随 Ti(SO₄)₂ 浓度的增大, TiO₂ 的光催化活性逐渐降低。这是因为随着 Ti(SO₄)₂ 浓度的增大, 其水解反应越来越完全, 形成的 TiO₂ 粒径增大, 比表面积的减小, 光催化活性降低。

综合上述分析, 光催化活性最好的 TiO₂, 其对应的合成条件分别为水热合成温度 180℃, 水热合成时间 2h, 反应物配比 nTi(SO₄)₂: n(NH₂)₂CO=1: 2, Ti(SO₄)₂ 浓度 0.5mol/L。

4.3.4.5 TiO₂ 重复使用次数的影响

以水热法最佳实验条件下合成出来的 TiO₂ 作光催化剂, 研究 TiO₂ 的重复使用次数及使用时间对光催化降解甲基橙性能的影响, 见表 4.3.8。

表 4.3.8 TiO₂ 的重复使用次数实验

| TiO ₂ 使用次数 (次) | 甲基橙 初始浓度 C ₀ (mg/L) | TiO ₂ 添加量 (mg/L) | 降解时间 t(h) | 甲基橙 降解后浓度 C(mg/L) | 降解率 α (%) | TiO ₂ 回收率 (%) |
|---------------------------|--------------------------------|-----------------------------|-----------|-------------------|-----------|--------------------------|
| 1 | 10 | 4 | 6 | 0.2296 | 97.7 | 96.88 |
| 2 | 10 | 3.875 | 6 | 1.1002 | 89.0 | 95.25 |
| 3 | 10 | 3.691 | 6 | 1.7778 | 81.2 | 96.47 |

图 4.3.8 是 TiO_2 不同使用次数对甲基橙溶液的光催化降解曲线, 甲基橙溶液浓度为 10mg/L , TiO_2 添加量为 4g/L 。 TiO_2 光催化剂样品需经多次洗涤并干燥处理后才能再次使用。

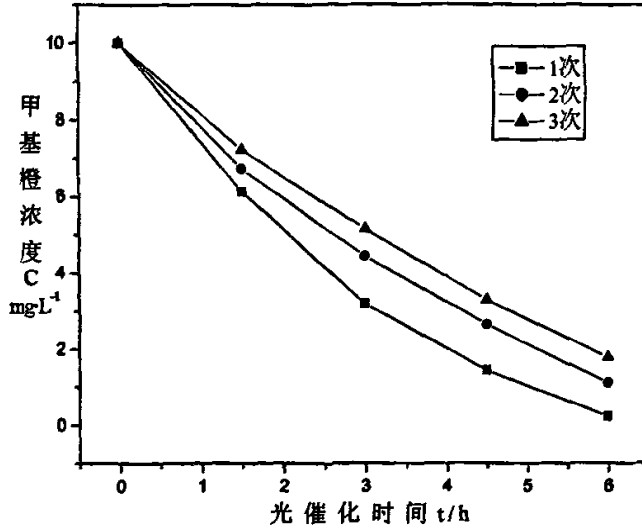


图 4.3.8 TiO_2 的重复使用次数光催化降解曲线

从图中可以看出, 随着 TiO_2 使用次数的增加, TiO_2 的光催化活性也逐渐下降, 但下降趋势缓慢。降解率降低的原因可能是: ① TiO_2 在催化剂过程中表面吸附了甲基橙分子, 经多次洗涤并不能完全除去, 从而降低了 TiO_2 的吸附和催化性能; ②另外, 由于 TiO_2 光催化剂中吸附了部分甲基橙分子, 其实际光催化剂用量也相对减少。因此随着 TiO_2 光催化剂使用次数的增加, 光催化时间的增长, 其光催化活性逐渐减小, 甲基橙的降解率呈下降趋势。

实验结果说明 TiO_2 光催化剂重复使用三次、使用时间达到 18h 后, 仍具有较高的光催化活性。但是随着实验次数的增加, 使用时间的延长, 催化活性逐渐降低, 故产物 TiO_2 的有效光催化时间值得进一步深入研究。

4.3.5 介孔 TiO_2 的光催化性能

4.3.5.1 不同模板剂下合成的介孔 TiO_2 的光催化性能

在文中 3.4.3 节以 CTAB、P123、CTAB/P123 三种不同模板剂合成了锐钛矿型介孔 TiO_2 , 本节采用上述三种介孔 TiO_2 作光催化剂, 研究了其光催化降解甲基橙的性能, 实验条件及结果见表 4.3.9。

表 4.3.9 以不同模板剂合成的介孔 TiO₂ 的光催化实验

| 模板剂 | S _{BET} (m ² /g) | 甲基橙 初始浓度 C ₀ (mg/L) | TiO ₂ 添加量 (mg/L) | 降解 时间 t(h) | 甲基橙降 解后浓度 C(mg/L) | 降解率 α (%) |
|-----------|---|--------------------------------------|-----------------------------------|------------------|-------------------------|--------------|
| CTAB | 189.89 | 10 | 4 | 4 | 2.8762 | 71.2 |
| P123 | 250.44 | 10 | 4 | 4 | 0.9135 | 90.8 |
| CTAB/P123 | 320.46 | 10 | 4 | 4 | 0.1861 | 98.1 |

用三种不同模板剂制得的介孔 TiO₂ 光催化材料对甲基橙溶液的光催化降解曲线如图 4.3.9 所示，甲基橙初始浓度为 10mg/L，介孔 TiO₂ 添加量为 4g/L。

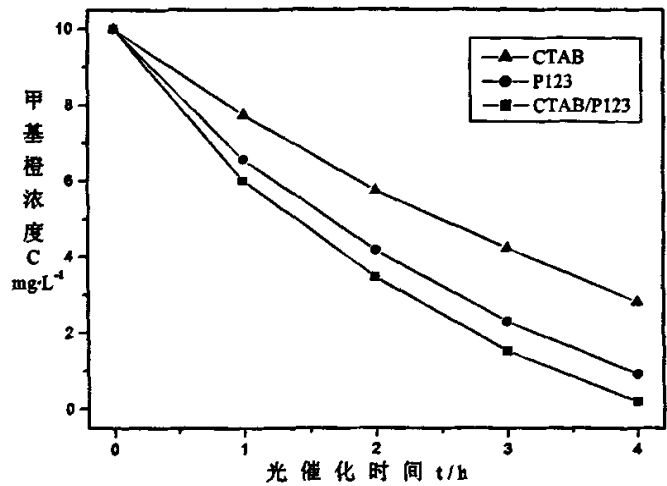


图 4.3.9 不同模板剂下合成的介孔 TiO₂ 的光催化降解曲线

从图中可以看出，以 CTAB/P123 复合体系为模板制得的介孔 TiO₂ 其光催化活性最高，以 P123 为模板合成的介孔 TiO₂ 次之，CTAB 为模板合成的介孔 TiO₂ 光催化活性最差。这主要与 TiO₂ 光催化材料介孔结构的有序性及比表面大小有关，介孔结构的有序性越高，比表面越大，其对物质的吸附性能越高，因而其光催化降解甲基橙的活性越大。

4.3.5.2 煅烧温度对介孔 TiO₂ 光催化活性的影响

以表面活性剂为模板合成的 TiO₂ 必须通过高温煅烧去除模板后才能形成介孔结构，煅烧温度对 TiO₂ 的介孔结构有一定的影响，从而对介孔 TiO₂ 的光催化性能也有一定的影响。

本文在 3.4.4 节中以 CTAB/P123 为复合模板剂并经不同温度煅烧制备了锐钛矿型 TiO₂ 介孔材料，本节采用上述介孔 TiO₂ 作光催化剂研究了其光催化降解甲基橙的性

能，实验条件及结果见表 4.3.10。

表 4.3.10 不同煅烧温度下介孔 TiO₂ 的光催化活性

| 煅烧温度 (°C) | S _{BET} (m ² /g) | 甲基橙 初始浓度 C ₀ (mg/L) | TiO ₂ 添加量 (mg/L) | 降解 时间 t(h) | 甲基橙降 解后浓度 C(mg/L) | 降解率 α (%) |
|--------------|---|--------------------------------------|-----------------------------------|------------------|-------------------------|--------------|
| 未煅烧 | 189.89 | 10 | 4 | 4 | 2.9113 | 70.9 |
| 350 | 320.46 | 10 | 4 | 4 | 0.1861 | 98.1 |
| 400 | 226.87 | 10 | 4 | 4 | 1.2843 | 87.2 |
| 500 | 143.23 | 10 | 4 | 4 | 1.5346 | 84.7 |

经不同温度煅烧而得的介孔 TiO₂ 对甲基橙溶液的光催化降解曲线如图 4.3.10 所示，甲基橙初始浓度为 10mg/L，介孔 TiO₂ 添加量为 4g/L。

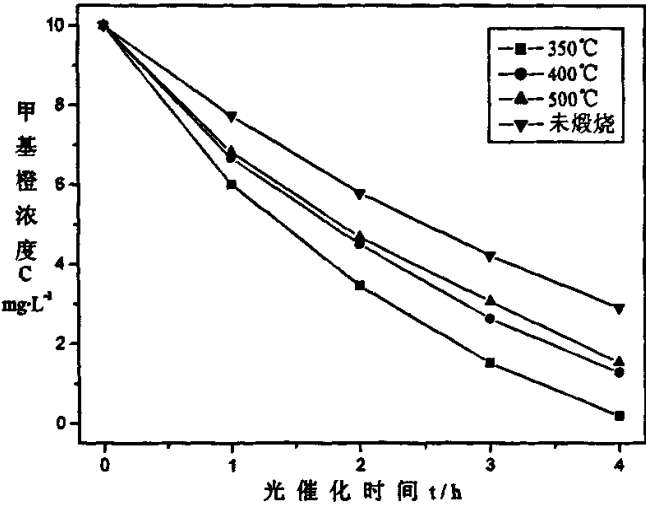


图 4.3.10 不同煅烧温度下介孔 TiO₂ 的光催化降解曲线

从图中可以看出，没有经过高温煅烧的介孔 TiO₂ 其光催化活性最低，这是因为样品中存留大量的模板剂，这些有机物占据了介孔结构中的反应活性位置，阻碍了甲基橙进入反应中心，因此其光催化活性较低。煅烧温度为 350℃ 时，介孔 TiO₂ 光催化活性最高，因为此温度下模板剂基本完全脱除，其介孔结构有序性最好，比表面积最大，对物质的吸附能力最强。随着煅烧温度的提高，光催化活性降低，这是因为 TiO₂ 介孔材料的无机孔壁热稳定性较差，煅烧温度越高，其孔壁越容易塌陷，介孔结构消失，TiO₂ 的吸附性能也因此受到影响。

由此得到，煅烧温度对 TiO₂ 产物的催化性能有较大影响，其中 350℃ 煅烧产物的催化效果最佳。这与所得 TiO₂ 的结构有密切关系，即具有较高有序性介孔结构的 TiO₂ 样品具有较好的光催化性能。

4.3.6 介孔 TiO_2 与纳米 TiO_2 光催化性能的对比

图 4.3.1 是介孔 TiO_2 与纳米 TiO_2 颗粒对甲基橙光催化降解性能的对比分析。由图可知, 以 CTAB/P123 为复合模板剂条件下制得的介孔 TiO_2 为光催化剂, 反应 4h 后, 甲基橙的降解率即可达到 98.1%; 而以水热法最佳实验条件下制备的纳米 TiO_2 为光催化剂时, 甲基橙 4h 的降解率仅为 66.7%, 说明介孔 TiO_2 的光催化活性明显提高。这是因为介孔 TiO_2 的有序性较高, 比表面积较大, 而有序介孔的存在使 TiO_2 对物质的吸附能力大大提高, 因而光催化活性也明显提高。

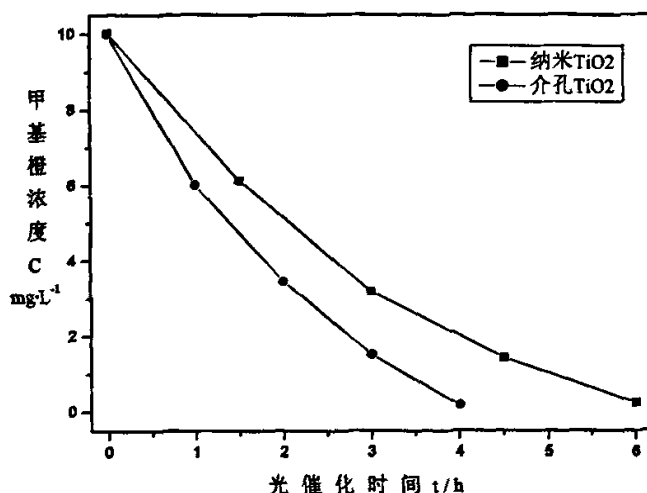


图 4.3.11 介孔 TiO_2 与纳米 TiO_2 光催化降解曲线

4.5 本章小结

本章以水热法制备的纳米 TiO_2 和介孔 TiO_2 为光催化剂, 甲基橙为目标降解物进行光催化实验, 得出以下结论:

- 1) 在一定范围内, TiO_2 的光催化活性随催化剂用量的增大而提高; TiO_2 的浓度过高, 则会使催化剂之间产生遮蔽现象, 催化效果下降。
- 2) 以水热法不同条件下制备的纳米 TiO_2 为光催化剂降解甲基橙, 实验结果表明, 水热法合成的纳米 TiO_2 其最佳催化效果为: 光催化反应 6h, 甲基橙降解率 97.7%; TiO_2 重复使用三次、连续降解 18h 后, 仍具有较高的光催化活性, 甲基橙的降解率为 81.2%。
- 3) 以 CTAB、P123 和 CTAB/P123 为模板制备的 TiO_2 介孔材料, 对甲基橙溶液光催化降解 4h 后的降解率依次为 71.2%、90.8% 和 98.1%, 说明介孔结构的有序性越高、 S_{BET} 越大, 其对物质的吸附性能越高, 光催化活性越大。
- 4) 煅烧温度对介孔 TiO_2 的光催化活性影响较大, 350℃ 煅烧后的 TiO_2 介孔有序性最好, 光催化活性最高; 随煅烧温度的升高, 介孔 TiO_2 的光催化性能也随之下降。

5 结论

5.1 本文结论

本文从废水处理的实际意义出发,采用水热法制备纳米 TiO_2 和介孔 TiO_2 光催化材料,并将其用于光催化降解水体中有机污染物的研究,主要得出以下结论:

- 1) 以硫酸钛和尿素为原料,采用水热法直接制备出锐钛矿型纳米 TiO_2 ;通过优化合成条件,得到水热法制备纳米 TiO_2 的最佳工艺条件为: $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 浓度为 0.5mol/L , $n\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 : n(\text{NH}_2)_2\text{CO} = 1 : 2$, 合成温度 180°C , 反应时间 2h ;此条件下制备的 TiO_2 粒径约为 20nm 左右,比表面积为 $67.49\text{m}^2/\text{g}$ 。
- 2) 在水热法合成纳米 TiO_2 的基础上,以 CTAB、P123 和 CTAB/P123 为模板,并采用两步焙烧法制备出 TiO_2 介孔材料,同时研究了三种不同模板剂的作用机理;其中以 CTAB/P123 复合体系为模板条件下制备的介孔 TiO_2 ,其有序性较高且孔径较大,比表面为 $320.46\text{m}^2/\text{g}$,孔径在 4.48nm 左右。
- 3) 研究了以 CTAB/P123 复合模板体系制备的介孔 TiO_2 的热稳定性能; TiO_2 介孔材料在 350°C 煅烧后保持良好的热稳定性,孔径较大且有序性较高;随着热处理温度的升高,其热稳定性能下降, 500°C 煅烧后 TiO_2 的介孔结构被完全破坏。
- 4) 利用甲基橙的降解实验研究 TiO_2 光催化活性;以水热法最佳工艺条件下制备的纳米 TiO_2 为光催化剂,反应 6h 后,甲基橙的降解率为 97.7% ;重复多次使用后,仍保持较高的光催化活性。
- 5) 介孔 TiO_2 的光催化活性明显高于纳米 TiO_2 ,其中以 CTAB/P123 为复合模板制得的 TiO_2 为光催化剂,反应 4h ,甲基橙的降解率即可达到 98.1% 。

5.2 本课题的发展趋势及进一步研究建议

由于时间关系和实验条件的限制,本文对介孔 TiO_2 的制备和其性能研究只进行了初步的探讨,尚需进一步研究。针对国内外研究进展和在实验过程中遇到的问题,认为本课题的研究方向主要有以下几个方面:

- 1) 进一步研究不同类型表面活性剂在合成介孔材料过程中的模板作用机理及其对形成介孔结构的有序性、形貌和孔径大小的影响;
- 2) 介孔 TiO_2 的热稳定性较差,高温煅烧容易破坏其介孔结构,可以通过掺杂过渡金属元素或者稀土元素来提高介孔材料的稳定性;
- 3) 探索非模板法制备介孔 TiO_2 的工艺条件,从而可以避免高温煅烧脱除模板剂的过程给介孔结构造成的破坏;
- 4) 针对介孔 TiO_2 光催化材料在污水处理中的应用,直接将其与废水混合组成悬浮体系,通过搅拌或鼓入空气使其均匀分散,同样存在易凝聚、不易沉降、难以回收

等问题,所以在介孔 TiO_2 制备技术完善的基础上,也要加强其负载化和固定化的研究,扩大其实用化范围。

一般说来,良好的光催化剂载体应具有以下特点:良好的透光性、在不影响 TiO_2 光催化活性的前提下与 TiO_2 颗粒间具有较强的结合力、比表面积大、对被降解的污染物有较强吸附性、易于固液分离、有利于固液传质及化学惰性。

例如,在污水处理中将 TiO_2 光催化材料固定在某些载体上,可以起到如下作用:①固定 TiO_2 可防止 TiO_2 流失并且易于回收,克服悬浮相 TiO_2 的缺点;②提高 TiO_2 的利用率,即在载体表面负载了一层 TiO_2 ,增加 TiO_2 的比表面积;③提高光催化剂活性,一些载体可同 TiO_2 发生相互作用,有利于电子和空穴的分离并增加对反应物的吸附,提高 TiO_2 的光催化活性;④提高光源利用率,将 TiO_2 固定在载体上后,不存在催化剂离子间的遮蔽问题,有利于提高光催化活性;⑤便于对 TiO_2 催化剂进行表面修饰并制成各种形状的反应器。

致 谢

本论文是在宋洪昌教授的悉心指导下完成的。宋老师渊博的学术思想、严谨的治学态度、广博的人文精神和平易近人的生活品质给我留下了深刻的印象。两年来，宋老师对我敏锐而富有启发性的指导更使我受益终生。在此论文完成之际，谨向宋老师致以最崇高的敬意和衷心的感谢！

衷心感谢李凤生教授的指导，李老师清晰的思路、辨证的方法、深厚的知识、丰富的经验以及倡导的团队学术氛围使我受益匪浅。感谢刘宏英老师、白桦萍老师、邓国栋老师、杨毅老师、姜伟老师、顾志明老师对我学习和生活上的指导和关怀！

感谢周继东博士后、刘磊力博士后、郭效德博士、陈伟凡博士、刘冠鹏博士、刘建勋博士、段红珍博士、王毅博士以及时志权师兄对我论文实验上的指导和建议！

感谢王慧硕士、费书梅硕士、王英会硕士、吴垠硕士、高海炼硕士、刘小娣硕士、张李晶硕士、于吉义硕士、杨永林硕士、刘渊硕士、王建华硕士以及李苗苗博士、陈志鹏博士对我学习和生活上的关心和帮助！

非常感谢教研室的徐磊、刘永、于永州、蔡泉源、刘洋、李彩侠等同学对我实验的支持和帮助！

衷心感谢中心测试室的车呈芳老师在热分析和比表面测试上的大力支持！感谢刘孝恒老师在 XRD 和 TEM 测试中给予的帮助！感谢装药所的周伟良老师和李煜同学在 BET 上提供的便利！

最后，深深地感谢我的家人和朋友多年来对我的支持、理解和鼓励！

参考文献

- [1] Frank S N, Bard A J. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Cyanide and Sulfite in Aqueous Solutions at Semiconductor Powers. *J Phys Chem*, 1997, 81: 1484~1486
- [2] Frank S N, Bard A J. Photochemistry of colloidal semiconducting iron oxide polymorphs. *J Phys Chem*, 1987, 91: 5076~5083
- [3] Fujishima A, Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 1972, 238: 37~38
- [4] Carey J H, Lawrence J, Tosine H M. Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, 1976, 16(6): 697~701
- [5] Hoffman M R, Martin S T, Choi W Y, et al. Environmental application of semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 1995, 95(1): 69~96
- [6] 马红梅, 朱志良. 半导体多相光催化技术研究现状及发展趋势. *环境保护科学*, 2006, 32(1): 28~30
- [7] 张莉, 王立明, 张立娟等. 有机污染物的半导体光催化降解研究进展. *太阳能学报*, 2005, 26(2): 228~234
- [8] 田蒙奎, 上官文峰, 欧阳自远等. 光解水制氢半导体光催化材料的研究进展. *功能材料*, 2005, 36(10): 1489~1492
- [9] 杨亚辉, 陈启元, 尹周澜等. 光催化分解水的研究进展. *化学进展*, 2005, 17(4): 631~642
- [10] 孙晓君, 蔡伟民, 井立强等. 二氧化钛半导体光催化技术研究进展. *哈尔滨工业大学学报*, 2001, 33(4): 534~541
- [11] 沈迅伟, 袁春伟. 基于二氧化钛多相光催化的环境净化技术研究及进展. *东南大学学报(自然科学版)*, 2004, 34(6): 872~878
- [12] 朱素芳, 袁斌, 张子间等. 纳米 TiO_2 光催化的改良及其在环境工程中的新应用. *环境污染治理技术与设备*, 2003, 4(11): 16~20
- [13] 彭晓春, 陈建庚, 黄鹄等. n- TiO_2 光催化机理及其在环境保护中的应用研究进展. *环境污染治理技术与设备*, 2002, 3(3): 1~6
- [14] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2000, 1(1): 1~21
- [15] 葛伟杰, 周保学, 张哲等. 染料敏化太阳能电池纳米 TiO_2 制备及多孔电极膜研究进展. *环境化学*, 2005, 24(6): 726~731

- [16] 曾隆月, 戴松元, 王孔嘉等. 染料敏化纳米薄膜太阳能电池 TiO₂ 薄膜的研究进展. 太阳能学报, 2005, 26(4): 589~596
- [17] Li X Z, Liu H. Photocatalytic Oxidation Using a New Catalyst-TiO₂ Microsphere-for Water and Wastewater Treatment. Environ Sci Technol, 2003, 37: 3989~3994
- [18] Yan huizhen, Fan Rongtao. Application of Solar Engery-Titanium Dioxide Photo Catalytic Technology in Water Treatment. J Environ Health, 2005, 22(3): 231~233
- [19] Guohong Liu, Yongfa Zhu, Xinrong Zhang, et al. Chemiluminescence Dtermination of Chlorinated Volatile Organic Compounds by Conversion on Nanometer TiO₂. Anal Chem, 2002, 74: 6279~6284
- [20] 隋少峰, 刘志艳, 张红等. 二氧化钛光降解饮用水中藻毒素的研究进展. 中国公共卫生, 2004, 20(7): 875~876
- [21] 文晨, 方维海. TiO₂ 光催化剂在污水处理中的应用. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(3): 68~71
- [22] 李辉, 李友明. 纳米 TiO₂ 光催化氧化技术在造纸废水处理中的应用. 中国造纸, 2003, 22(8): 45~48
- [23] 崔玉民. 光催化技术在降解有机染料污染物方面的应用. 感光科学与光化学, 2004, 22(6): 434~443
- [24] 张勇, 邓绍平, 苏茜等. TiO₂ 光催化降解有机磷农药的机理和应用研究. 成都理工大学学报(自然科学版), 2005, 32(4): 386~390
- [25] 陈世夫, 赵梦月, 陶耀武等. 玻璃纤维上负载 TiO₂ 光催化降解有机磷农药. 环境科学, 1996, 17(4): 33~35
- [26] 刘秀华, 傅依备, 许云书等. 水处理中多相光催化反应器的研究进展. 催化学报, 2005, 26(5): 433~439
- [27] 柴学红. 纳米光催化建筑材料降解室内外有害气体的应用研究. 北京: 北京工业大学, 2003
- [28] 古政荣, 陈爱平. 活性炭-纳米二氧化钛复合光催化空气净化网的研制. 华东理工大学学报, 2000, 26(4): 367~371
- [29] Zhang Y P, Yang R, Zhao R Y. A model for analyzing the performance of photocalytic air cleaner in removing volatile organic compounds. Atmospheric Environmen, 2003, 37(24): 3395~3399
- [30] Ao C H, Lee S C, Yu J C. Photocatalysis TiO₂ supported on glass fiber for indoor air purification-effect of NO on the photodegration of CO and NO₂. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2003, 156(2): 171~177
- [31] Wang R, Hashimoto K, Fujishima A. Light-Induced Amphiphilic Surface. Nature,

- 1997, 388: 431~432
- [32] Wang R, Hashimoto K, Fujishima A. Photogeneration of highly amphiphilic TiO₂ Surfaces. *Advanced Materials*, 1998, 10(2): 135~138
- [33] 吴延鹏, 马重芳. 光催化技术在建筑环境与设备中的应用及研究现状. *暖通空调*, 2006, 36(3): 29~36
- [34] Ibanez J A, Litter M I, Pizarro, et al. Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ on enterobacter cloacae. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003, 157(1): 81~85
- [35] Amézage M P, Silveyra M R, Córdoba-F L, et al. TEM evidence of ultrastructural alteration on *Pseudomonas aeruginosa* by photocatalytic TiO₂ thin films. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2003, 70: 45~50
- [36] 肖新颜, 陈焕钦, 万彩霞. TiO₂ 光催化空气净化及抗菌材料的研究与应用. *化学研究与应用*, 2002, 14(5): 507~510
- [37] 朱梅英, 崔晓莉. 纳米 TiO₂ 在医学领域中的应用研究进展. *复旦学报(医学版)*, 2005, 32(2): 249~252
- [38] 黄汉生. 日本二氧化钛光催化剂环境净化技术开发动向. *现代化工*, 1998, (12): 39~42
- [39] 宁艳春, 蒲文晶. 纳米二氧化钛的制备及其光催化应用进展. *化工环保*, 2004, 24: 117~119
- [40] 张金龙, 陈锋, 何斌. 光催化. 上海: 华东理工大学出版社, 2004
- [41] 高濂, 郑珊, 张青红. 纳米氧化钛光催化材料及应用. 北京: 化学工业出版社, 2002
- [42] 张文彬, 周燕. 纳米 TiO₂ 光催化研究进展. *钢铁钒钛*, 2005, 26(4): 26~33
- [43] 颜鲁婷, 司文捷, 苗赫濯. 纳米 TiO₂ 光催化材料的研究进展. *材料科学与工程学报*, 2004, 22(5): 760~763
- [44] Wang Yuling, Du Haiyan, Han Jing, et al. Synthesis of Anatase TiO₂ Nanoparticles by Improved Sol-Gel Process at Low Temperature. *Journal of rare earths*, 2005, 23: 306~308
- [45] Guangshe Li, Liping Li, Juliana Boerio-Goates, et al. High Purity Anatase TiO₂ Nanocrystal: Near Room-Temperature Synthesis, Grain Growth Kinetics, and Surface Hydration Chemistry. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 8659~8666
- [46] Haimei Liu, Wensheng Yang, Ying Ma, et al. Synthesis and Characterization of Titania Prepared by Using a Photoassisted Sol-Gel Method. *Langmuir* 2003, 19: 3001~3005

- [47] 钱东, 闫早学, 石毛等. 溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 纳米颗粒及其光催化性能. 中国有色金属学报, 2005, 15(5): 817~822
- [48] 王海, 吴玉, 徐柏庆. 方形锐钛矿 TiO₂ 纳米晶的合成及表征. 高等学校化学学报, 2005, 26(4): 607~610
- [49] 王晓萍, 于云, 高濂等. 液相沉积法制备 TiO₂ 薄膜及其亲水性能研究. 功能材料与器件学报, 2000, 6(2): 89~94
- [50] 国伟林, 杨中喜, 王西奎等. 纳米二氧化钛的超声化学法合成. 硅酸盐学报, 2004, 32(8): 1008~1012
- [51] 范金山. 微乳液法制备 TiO₂ 纳米粉体及其光催化性能研究. 人工晶体学报, 2006, 35(2): 347~350
- [52] 余家国, 熊建锋, 程蓓. 高活性二氧化钛光催化剂的低温水热合成. 催化学报, 2005, 26(9): 745~749
- [53] 任成军, 钟本和, 周大利等. 水热法制备高活性 TiO₂ 光催化剂的研究进展. 稀有金属, 2004, 28(5): 903~906
- [54] 蒋玉龙, 王智宇, 唐培松等. 量子尺寸纳米 TiO₂ 的水热制备及光催化性能. 浙江大学学报(工学版), 2005, 39(3): 440~444
- [55] 郑燕青, 施尔畏, 元如林等. 二氧化钛晶粒的水热制备及其形成机理研究. 中国科学 (E 辑), 1999, 29(3): 206~213
- [56] Tang Peisong, Hong Zhanglian, Zhou Shifeng, et al. Preparation of Nanosized TiO₂ Catalyst with High Photocatalytic Activity under Visible Light Irradiation by Hydrothermal Method. Chinese Journal of Catalysis, 2004, 25(12): 925~927
- [57] 廖振华, 陈建军, 姚可夫等. 纳米 TiO₂ 光催化剂负载化的研究进展. 无机材料学报, 2004, 19(1): 17~24
- [58] 石建稳, 郑经堂. 纳米 TiO₂ 光催化剂可见光化的研究进展. 化工进展, 2005, 24(8): 841~844
- [59] 彭峰, 黄垒, 陈水辉. 非金属掺杂的第二代二氧化钛光催化剂研究进展. 现代化工, 2006, 26(2): 18~22
- [60] 刘维良, 卢丹丽, 何志平等. 氮掺杂 TiO₂ 光催化剂的研究进展. 中国陶瓷工业, 2006, 13(1): 29~32
- [61] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. Science, 2001, 293(5528): 269~271
- [62] Everett D H. IUPAC manual of symbols and terminology. Pure Appl Chem, 1972, 31: 578~638
- [63] Ulrike Ciesla, Ferdi Schuth. Ordered mesoporous materials. Microporous and

- Mesoporous Materials, 1999, 27: 131~149
- [64] Akira Taguchi, Ferdi Schuth. Ordered mesoporous materials in catalysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 77: 1~45
- [65] Vlasov Y A. Synthesis of photonic crystals for optical wavelengths from semiconductor quantum dots. *Adv Mater*, 1999, 11: 165~168
- [66] 王维波, 李学萍, 肖绪瑞. 多孔薄膜电极的制备、微结构及光电化学性能研究. *感光科学与光化学*, 1997, 15(2): 66~72
- [67] 范乐庆, 吴季怀, 林建明等. 染料敏化太阳能电池的二氧化钛膜性能研究. *感光科学与光化学*. 2003, 21(3): 231~237
- [68] 张毅, 孙以材, 潘国峰. TiO₂ 氧传感器的研究与进展. *传感器技术*, 2005, 24(2): 8~11
- [69] 宋春敏, 阎子峰. 介孔分子筛研究新进展. *化学研究与应用*, 2004, 16(5): 601~606
- [70] 陈航榕, 施剑林, 禹剑等. 非硅组成有序介孔材料合成及应用. *硅酸盐学报*, 2000, 28(3): 259~263
- [71] 雷家珩, 熊洪超, 陈永熙. 非硅系介孔材料及其应用. *硅酸盐学报*, 2004, 32(8): 1003~1007
- [72] 陈龙, 陈文, 马志勇等. 过渡金属体系有序介孔材料研究进展. *材料导报*, 2004, 18(1): 10~12
- [73] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, et al. A New family of Molecular-Sieves prepared with Liquid-Crystal Template. *J Am Chem Soc*, 1992, 114: 10834~10843
- [74] Huo Q S, Margolese D I, Ciesla U, et al. Generalized synthesis of Periodic Surfactant Inorganic Composite Materials. *Nature*, 1994, 368: 317~321
- [75] Monnier A, Schuth F, Huo Q, et al. Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures. *Science*, 1993, 261: 1299~1303
- [76] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. Ordered mesoporous molecular-sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 1992, 359: 710~712
- [77] Antonelli D M, Ying J Y. Synthesis of hexagonally packed mesoporous TiO₂ by a modified Sol-Gel method. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1995, 34(18) : 2014~2017
- [78] G J de A A Soler-Illia, A Louis, C Sanchez. Synthesis and Characterization of Mesostructured Titania-Based Materials through Evaporation-Induced Self-Assembly. *Chem Mater*, 2002, 14: 750~759
- [79] Trong D. A simple route for the synthesis of mesostructured lamellar and hexagonal phosphorus-free titania(TiO₂). *Langmuir*, 1999, 15: 8561~8564
- [80] Yoshitake H, Sugihara T, Tatsumi T. Preparation of wormhole-like mesoporous TiO₂

- with an extremely large surface area and stabilization of its surface by chemical vapor deposition. *Chem Mater*, 2002, 14(3): 1023~1029
- [81] Yoshitake H, Sugihara T, Tatsumi T. Preparation of wormhole-like mesoporous TiO₂ with an extremely large surface area and stabilization of its surface by chemical vapor deposition. *Chem Mater*, 2002, 14(3): 1023~1029
- [82] 赵文宽, 孙育斌, 马庆华等. 中孔二氧化钛的合成和表征. *催化学报*, 1999, 20(3): 375~377
- [83] Yang P D, Zhao D Y, Margolese D I. Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks. *Nature*, 1998, 296: 152~153
- [84] Zhao D Y, Feng J L, Huo Q S, et al. Triblock copolymer synthesis of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, 1998, 279: 548~552
- [85] Zhao D Y, Huo Q S, Feng J L, et al. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 6024~6036
- [86] Cardoso da Silva, Olofsson G, Schillen K. Influence of Ionic Surfactants on the Aggregation of Poly(Ethylene Oxide)-Poly(Propylene Oxide)-Poly(Ethylene Oxide) Block Copolymers Studied by Differential Scanning and Isothermal Titration Calorimetry. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 1239~1246
- [87] 苏延磊, 郭晨, 刘会洲. PEO-PPO-PEO 嵌段共聚物胶团化及其应用研究进展. *化工学报*, 2003, 54(4): 489~496
- [88] 乐英红, 马臻, 华伟明等. 二氧化钛介孔分子筛的合成和表征. *化学学报*, 2000, 58(7): 777~780
- [89] Bernd Smarsly, David Grosso, Torsten Brezesinski et al. Highly Crystalline Cubic Mesoporous TiO₂ with 10-nm Pore Diameter Made with a New Block Copolymer Template. *Chem Mater*, 2004, 16: 2948~2952
- [90] 郑金玉, 丘坤元, 危岩. 有机小分子模板法合成二氧化钛中孔材料. *高等学校化学学报*, 2000, 21(4): 647~649
- [91] T Czuryzkiewicz, F Kleitz, F Schuth, et al. Combined use of cosurfactant mixtures and swelling agents in the synthesis of mesoporous titanium oxophosphates. *Chem Mater*, 2003, 15: 3704~3709
- [92] F Kleita, J Blanchard, B Zibrowius, et al. Influence of Cosurfactants on the Properties of Mesoporous Materials. *Langmuir*, 2002, 18(12): 4963~4971
- [93] Keisei Suzuki, Kenichi Ikari, Hiroaki Imai. Synthesis of silica nanoparticles having a well-ordered mesoporous using a double surfactant system. *J Am Chem Soc*, 2004,

126: 462~463

- [94] Wen-Hua Zhang, Lei Zhang, Jinghai Xiu, et al. Pore size design of ordered mesoporous silicas by controlling micellar properties of triblock copolymer EO₂₀PO₇₀EO₂₀. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 89: 179~185
- [95] Hiroshi Hirashima, Hiroaki Imai, Vladimir Balek. Preparation of meso-porous TiO₂ gels and their characterization. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, 285: 96~100
- [96] 张金龙, 袁帅, 盛巧蓉等. 一种制备二氧化钛介孔材料的方法. CN: 1594101. 2004, 7
- [97] Jimmy C Y, Zhang L Y, Yu J G. Rapid synthesis of mesoporous TiO₂ with high photocatalytic activity by ultrasound-induced agglomeration. *New J Chem*, 2002, 26(4): 416~420
- [98] 刘国光, 张学治, 丁雪军等. 二氧化钛光催化剂的表征方法研究. *环境污染治理技术与设备*, 2003, 4(4): 55~60
- [99] 邓晓燕, 崔作林, 杜芳林等. 纳米二氧化钛的热分析表征. *无机材料学报*, 2001, 16(6): 1089~1093
- [100] Jinyin Zheng, Jiebin Pang, Kunyuan Qiu, et al. Synthesis of mesoporous titanium dioxide materials by using a mixture of organic compounds as a non-surfactant template. *J Mater Chem*, 2001, 11: 3367~3372
- [101] 王金忠, 赵岩, 张彩璐. 复合模板剂下有序介孔 TiO₂ 的制备研究. *物理化学学报*, 2003, 19(3): 251~255
- [102] Jimmy C Yu, Lizhi Zhang, Zhi Zheng, et al. Synthesis and Characterization of Phosphated Mesoporous Titanium Dioxide with High Photocatalytic Activity. *Chem Mater*, 2003, 15: 2280~2286
- [103] 徐如人, 庞文琴等. *分子筛与多孔材料化学*. 北京: 科学出版社, 2004
- [104] 付姚, 曹望和, 夏天等. TiO₂ 纳米粒子热处理过程相变原因研究. *功能材料*, 2005, 36(2): 250~252
- [105] Bourlinos A B, Karakassides M A, Petidis D. Synthesis and characterization of iron-contain porous silica by the exchange method of the template. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 4375~4380
- [106] He J, Yang X B, Evans D G, et al. New methods to remove organic templates from porous materials. *Mater Chem Phys*, 2003, 77: 270~275
- [107] Sayari A, Yang Y, Kruk M, et al. Expanding the pore size of MCM-41 silicas: Use of amines as expanders in direct synthesis and postsyntheses procedures. *J Phys Chem B*, 1999, 103: 3651~3658

- [108] 王怡中, 符燕, 汤鸿霄. 甲基橙溶液多相光催化降解. 环境科学, 1998, 19(1): 1~4