

# 室温下以 Gemini 表面活性剂为模板剂合成介孔 $\text{TiO}_2$

邓凤萍<sup>1</sup>, 李岳<sup>1</sup>, 岂兴红<sup>2</sup>, 武胜岩<sup>2</sup>, 张文辉<sup>1</sup>

(长春理工大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 化学与环境工程学院, 长春 130022)

**摘要:** 采用双子型季铵盐类阳离子表面活性剂溴代 Gemini1231 做模板剂, 用溶胶-凝胶(sol-gel)法在室温合成了介孔  $\text{TiO}_2$  材料, 用 TG-DTA、XRD、 $\text{N}_2$  吸附-脱附、TEM 等进行表征. 结果表明, 用该模板剂合成的介孔  $\text{TiO}_2$  材料, 合适的煅烧温度为  $480^\circ\text{C}$ , 其比表面积可达  $383.8\text{ m}^2/\text{g}$ , 最可几孔径为  $5.8\text{ nm}$ , 广角 XRD 测试发现较强的锐钛矿型特征峰, 而未发现金红石相特征衍射峰, 说明本实验制备的介孔  $\text{TiO}_2$  为稳定锐钛矿型. 通过小角 X 射线衍射分析发现, 产物具有规整有序的介孔结构.

**关键词:** 介孔  $\text{TiO}_2$ ; Gemini1231; 模板剂

中图分类号: TQ134; O641

文献标识码: A

## Synthesis of Mesoporous $\text{TiO}_2$ Using Gemini Surfactant at Room Temperature

DENG Feng-Ping<sup>1</sup>, LI Yue<sup>1</sup>, QI Xing-Hong<sup>2</sup>, WU Sheng-Yan<sup>2</sup>, ZHANG Wen-Hui<sup>1</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China; 2. College of Chemical and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

**Abstract:** Using Gemini231 quaternary ammonium salts cationic surfactant as template, mesoporous titanium dioxide material was synthesized by sol-gel method at room temperature. The synthesized samples were investigated by thermogravimetric-differential thermal analysis, X-ray diffraction, nitrogen adsorption-desorption and transmission electron microscope (TEM) techniques. The results show that the obtained mesoporous  $\text{TiO}_2$  calcined at  $480^\circ\text{C}$  have a high specific surface area up to  $383.8\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , and a mean pore size of about  $5.8\text{ nm}$  in diameter, and crystallized anatase framework. No rutile phase is found. Small-angle X-ray diffraction analysis shows that the sample has an ordered mesoporous structure.

**Key words:** mesoporous  $\text{TiO}_2$ ; gemini1231; templates

作为一种新型功能材料,  $\text{TiO}_2$  介孔材料在催化、吸附和分离等领域的广阔应用前景, 使其合成研究受到人们的逐渐重视, 各种不同类型的表面活性剂越来越多地应用到  $\text{TiO}_2$  介孔材料的合成中<sup>[1,2]</sup>. 研究表明, 介孔  $\text{TiO}_2$  的比表面积和孔径大小与所选用的表面活性剂分子烷基链长以及合成方法有关. 目前, 采用水热法<sup>[3,4]</sup>、沉淀法<sup>[5]</sup>和室温水解<sup>[6]</sup>等方法合成介孔  $\text{TiO}_2$  的报道较多, 采用的模板剂有单一表面活性剂<sup>[6,7]</sup>复合表面活性剂<sup>[8]</sup>以及聚合物<sup>[9,10]</sup>. 但这些报道中, 一般工艺较复杂, 有的得不到理想的比表面积和孔结构, 或无机骨架的晶化不理想, 稳定性较差. 这

些因素限制了介孔  $\text{TiO}_2$  的实际应用. 本研究采用双十二烷基三甲基溴化铵 (Gemini 1231) 作模板剂, 它的主链共有 26 个 C 原子, 链长较长, 无毒且有优良的可溶性<sup>[11]</sup>. 在室温下合成具有较大比表面积和较高稳定性的锐钛矿型介孔  $\text{TiO}_2$ .

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

钛酸四正丁酯 (TBOT, 上海惠世生化试剂有限公司), 溴代 Gemini1231 (含水量 50%, 河南省道纯化工

技术有限公司),无水乙醇(AR),冰醋酸(AR),二次蒸馏水.

CJJ78-1 型磁力搅拌器(上海梅香仪器有限公司),烘箱(上海市实验仪器厂有限公司,101A-2 型),马弗炉(RJM-2.8-12,沈阳市节能电炉厂),PHS-25 数显酸度计(上海雷磁仪器厂).

1.2 样品制备

称取一定量溴代 Gemini1231 模板剂,减压蒸馏至无水,加入 60mL 无水乙醇,搅拌 1h,加几滴冰醋酸,调节 pH 值至5.5,然后逐滴加入一定量的钛酸四丁酯,搅拌 30min,缓慢加入 20mL 二次蒸馏水,继续搅拌 2h.在室温下陈化 3d,洗涤过滤并烘干,得到样品后留出一部分作差热分析,其余在马弗炉中分别在 400、480、550℃煅烧 3h.经反复试验,合成样品的配合比见表 1.

表 1 实验试剂配合比

Table 1 Ratio of reagents in the experiment

Sample	<i>n</i> (TBOT; Gemini123)	Ethanol absolte/mL	H <sub>2</sub> O/mL
a	0.50	60	20
b	0.75	60	20
c	1.00	60	20

1.3 试样表征

TG-DTA 分析采用 ZRY-2P 高温综合热分析仪(上海精密仪器仪表有限公司),取样6.8mg,测试温度范围为室温至 800℃,参照物为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,升温速率为 10℃/min.用 X 射线衍射仪(D/Max-rA,日本理学)分析样品结构有序性及晶型和孔径大小,测试条件:CuKα 线,波长 λ = 1.5418 Å,石墨单色器,管电压 40kV,管电流 60mA.SSA-4000 型吸附仪(北京波奥德电子技术有限公司)测试粉体的比表面积和孔径分布,取样0.435g,以 N<sub>2</sub> 吸附质,液氮温度下测量.测量前样品先于 100℃脱气 5h.采用日本 JEOL-2010 透射电子显微镜(TEM)观测样品孔道形貌结构,加速电压为 200kV.

2 结果与讨论

2.1 差热分析

图 1 是煅烧前 b 样品的 TG-DTA 曲线.从曲线可知,样品的质量损失大致可分为三个阶段:① 由室温到 230℃为一段平缓的失重曲线,主要是由凝胶中的吸附水、乙醇等挥发所致,质量损失率为7.60%.② 从 230 ~ 478℃,出现模板剂氧化燃烧和热分解的质量损失台阶,质量损失为32.3%.前两段总失重率为39.3%.③480℃之后TG和DTA曲线趋向平稳,

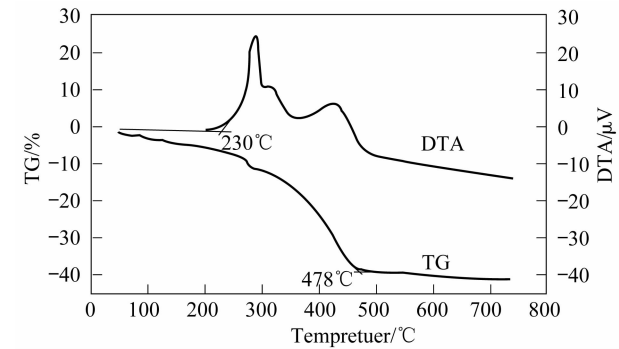


图 1 煅烧前样品 b 的 TG-DTA 曲线图  
Fig.1 TG and DTA curves of sample b before calcintion

说明模板剂已经去除完毕.由此可知,样品的煅烧温度定为 480℃最佳.

2.2 小角 X 射线衍射分析

在 480℃煅烧的样品 a、b、c 的小角 X 射线衍射图谱(XRD)如图 2 所示.样品 b 在 2θ = 1.64°出现较强衍射峰,这是(100)晶面的单反射,是由于有序的介孔结构而产生的布拉格反射<sup>[12]</sup>,标志着有序介孔结构的形成,通常情况下小角区的衍射峰象征孔道分布均匀的结构<sup>[12]</sup>.利用布拉格公式:

$$\lambda = 2d\sin\theta$$

可估算对应的晶面间距 *d* 为7.49nm.样品 a 的主衍射峰强度次之,而 c 样品的特征峰较弱,且向低角度偏移,这是由于模板剂用量大,生成的介孔孔壁薄,孔径大,在高温煅烧时大部分孔被破坏. b 样品在1.64°、2.76°、4.22°等处出现多个明显次级衍射峰,说明样品 b 生成了规整有序的孔道结构.

2.3 广角 X 射线衍射分析

图 3 是在不同温度下煅烧的样品 b 的 XRD 图谱,可以发现,经过 400、480、550℃煅烧的样品在 2θ = 25.48°、37.80°、48.20°均有明显的衍射峰,分别对应于锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的(101)、(103)、(200)晶面,具有典型的锐钛型TiO<sub>2</sub>晶体结构.其中,经过480℃煅

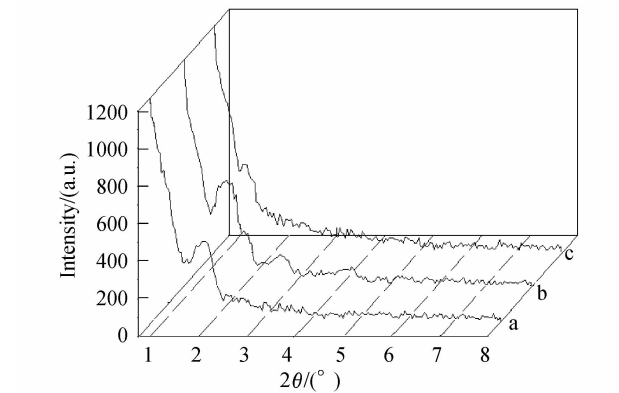


图 2 480℃煅烧的样品 a、b、c 的小角 XRD 图谱  
Fig.2 Small-angle XRD patterns of samples a, b, c calcined at 480℃

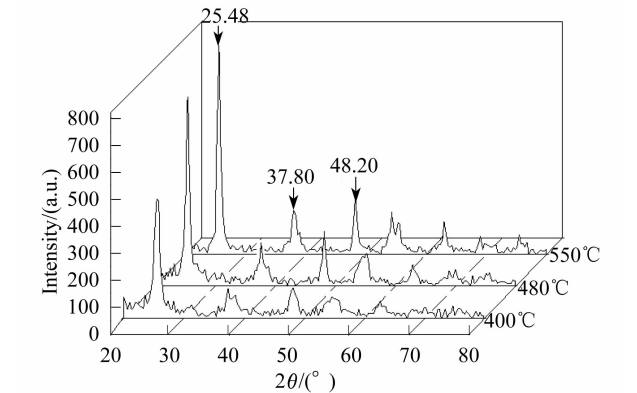


图 3 样品 b 在不同煅烧温度的广角 XRD 图谱  
Fig. 3 Wide-angle XRD patterns of sample b calcined at different temperatures

烧样品的衍射峰强度已经接近 550℃煅烧样品的衍射峰强度,因此煅烧温度为 480℃即可. 而且,在  $2\theta = 27.40^\circ$  位置均未发现金红石相最强特征衍射峰,说明本实验制备的介孔 TiO<sub>2</sub> 为稳定单一锐钛矿型.

2.4 氮吸附测试

以下所表征样品的煅烧温度为 480℃. 图 4 为样品的吸附-脱附等温线,从本实验样品 TiO<sub>2</sub> 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线可以看出,脱附过程和吸附过程不可逆,在一定压力范围内出现滞后环,呈典型介孔材料 Langmiur IV 型曲线,表明样品为介孔结构. b 样品对应的滞后环区间最窄,并且毛细凝聚现象显著,所得样品的孔径分布窄. c 样品滞后环不明显且无毛细凝聚现象,说明模板剂用量多,使孔壁变薄,煅烧后孔道塌陷,与小角 XRD 测试结果相符. 通过 BJH 法处理氮气吸附-脱附等温线得到样品的孔径分布. 由图 5 可看出样品 b 具有集中的介孔孔径分布,最可几孔径为 5.8nm. BET 法测得其比表面积为  $383.8\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

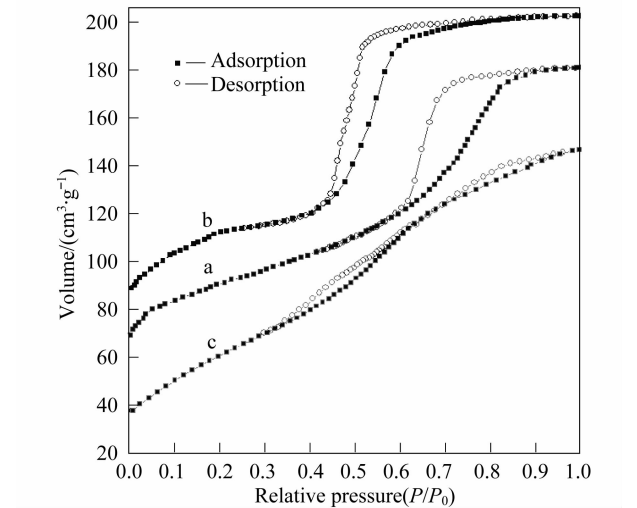


图 4 480℃煅烧的样品 a、b、c 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线  
Fig. 4 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of samples a, b, c calcined at 480℃

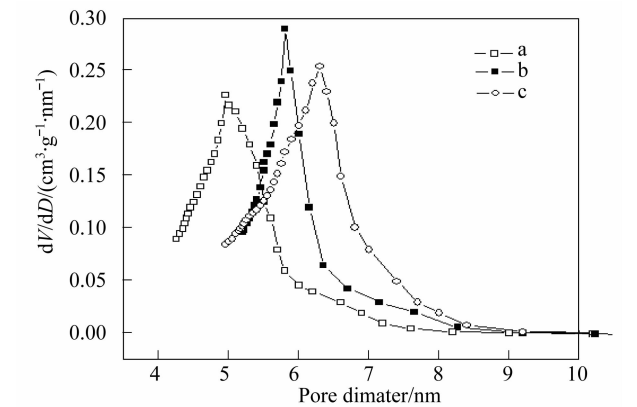


图 5 480℃煅烧的样品 a、b、c 的 BJH 孔径分布曲线  
Fig. 5 BJH pore size distributions of samples a, b, c calcined at 480℃

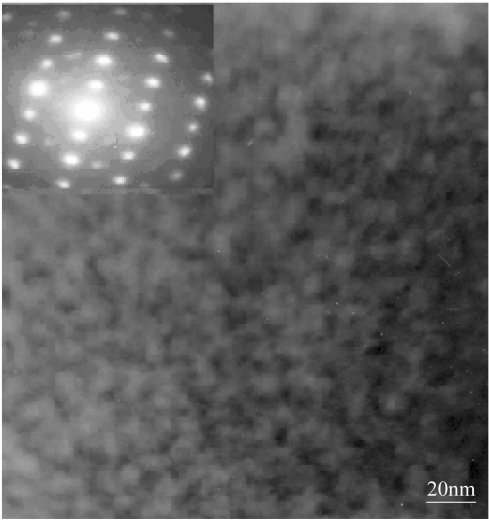


图 6 480℃煅烧的样品 b 的 TEM 图像和电子衍射照片  
Fig. 6 TEM and electron diffraction pattern of sample b calcined at 480℃

由表 2 可以看出,采用双季铵盐类阳离子表面活性剂 Gemini1231 所制备的介孔孔径和比表面积均比文献报道的采用其它模板剂时大.

可以预见,随着孔道规整且大比表面积的介孔材料的合成,介孔 TiO<sub>2</sub> 作为光催化剂在水处理、空气净化、太阳能电池、气体传感器和石油化工等诸多领域将得到更广泛的应用<sup>[7,11-13]</sup>.

2.5 TEM 分析

图 6 为 480℃煅烧样品 b 的 TEM 照片,可观察到介孔孔道分布均匀,形状相似,为蠕虫蛀状孔道结构,孔径约 6nm,与 BJH 法得出的介孔孔径相近. 从电子衍射照片中可见,该样品为单晶结构.

3 结论

采用新型双子型季铵盐类阳离子表面活性剂

表 2 各样品的孔径和比表面积  
Table 2 Pore size and specific surface area of each samples

Number	Template	Combination mode	Mean pore size/nm	Specific surface area/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
1	$\text{C}_{16}\text{PyCl}^{[7]}$	Single template	2.60	215.6
2	Brij(35) and(PEG) <sup>[8]</sup>	Composite template	3.40	252.0
3	$\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ (P123) <sup>[9]</sup>	Polymer	4.00	300.0
4	PEG <sup>[10]</sup>	Polymer	3.92	149.5
5	Gemini1231	Used in the experiment	5.80	383.8

Gemini 1231 做模板剂,在室温下制备了介孔  $\text{TiO}_2$ ,当模板剂与钛源比例为0.75时可以合成最可几孔径为5.8nm,比表面积达 $383.8\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,孔道结构规则的锐钛矿型介孔  $\text{TiO}_2$ .

参考文献:

[1] 于宏燕,杨 儒,李 敏,郭玉宝. 材料导报,2003,**17**(3):27-30.

[2] 范晓星,于 涛,邹志刚. 功能材料,2006,**37**(1):6-9.

[3] Wang Y D, Ma C L ,Sun X D,*et al.* *Materials Letters*, 2002, **54**(2):359-361.

[4] KolenkoY V, Maximov V D, Garshev A V, *et al.* *Chemical Physic Letters*, 2004, **388**(5):411-414.

[5] Wang H, Miao J J, Zhu J M, *et al.* *Langmuir*, 2004, **20**(11):738-742.

[6] 张雪红,罗来涛. 硅酸盐学报,2005,**33**(1):12-15

[7] Zhang X H, Luo L T, Duan Z H. *Journal of Functional Materials*, 2005,**36**(6):952-957.

[8] 王金忠,赵 岩,张彩磊. 物理化学学报,2003,**19**(3):251-255.

[9] 刘月明,吴海虹,吴 鹏,等. 化学学报,2005,**63**(24):2241-2244.

[10] 王海滨,贾 娜,霍冀川. 硅酸盐通报,2006,**25**(4):97-100.

[11] 游毅,郑 欧,邱 羽. 物理化学学报, 2001,**17**(1):74-78.

[12] Antonelli D M, Ying J Y. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*,1995,**34**(8):2014-2019.

[13] Otomel O, Stucky D J. *Chem. Comm.*, 2004,**55**(11):1016-1017.