

多孔钼钛氧化物的自支撑制备及其结构转变

李力成¹, 何甜甜¹, 赵学娟², 钱 祺¹, 王 磊¹, 李小保¹

(1. 南京林业大学 化学工程学院, 南京 210037; 2. 南京工程学院 材料工程学院, 南京 211167)

摘 要: 通过 MoO_3 与 TiO_2 相互支撑的方法制备了一系列多孔钼钛氧化物, 并在此基础上研究了该材料结构在随焙烧温度变化过程中的转变机制, 通过 XRD、BET、FESEM、TG/DTG 等表征分析, 当焙烧温度低于 600°C 时, MoO_3 呈固体状态, 通过 MoO_3 与 TiO_2 相互支撑可以制备出比表面积高达 $182 \text{ m}^2/\text{g}$ 的介孔钼钛氧化物, 可负载更多分散良好的 MoO_3 , 其加氢脱硫性能显著优于常规浸渍法制备的催化材料; 当焙烧温度高于 600°C 时, MoO_3 呈熔融状态, “自支撑效应”消失, 钼钛氧化物孔结构发生坍塌。

关 键 词: 钼钛氧化物; 自支撑; 比表面积; 结构转变; 加氢脱硫

中图分类号: TQ34 文献标识码: A

Self Supported Synthesis of Porous Molybdenum-titanium Oxide and the Resulting Structural Transformation

LI Li-Cheng¹, HE Tian-Tian¹, ZHAO Xue-Juan², QIAN Qi¹, WANG Lei¹, LI Xiao-Bao¹

(1. College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China)

Abstract: A series of porous molybdenum-titanium oxide (Mo-TiO_2) were prepared by mutual support of MoO_3 and TiO_2 , and the resulting structural transformation with calcination temperature was also studied in the present study. The as-prepared samples were characterized mainly by XRD, BET, FESEM, and TG/DSC. When the calcination temperature was lower than 600°C , MoO_3 can maintain solid state. Mesoporous Mo-TiO_2 with surface area of $182 \text{ m}^2/\text{g}$ was obtained via mutual support of MoO_3 and TiO_2 . The oxide loaded by more well-dispersed MoO_3 possessed significantly better hydrodesulfurization performance than that prepared by impregnation did. As MoO_3 was fused at above 600°C , “self supported effect” was disappeared and the porous structure of Mo-TiO_2 collapsed finally.

Key words: molybdenum-titanium oxide; self support; surface area; structural transformation; hydrodesulfurization

以 TiO_2 为载体的钼钛氧化物因其优良的催化性能在加氢、选择性催化、光催化等反应体系中受到广泛关注^[1-3]。然而, 常规 TiO_2 的比表面积比其他传统载体材料(例如 SiO_2 和 Al_2O_3)小, 限制了活性组分的负载量, 使其难以为反应提供足够多的

活性位点。另外, 由于 TiO_2 热稳定性低、孔结构易在高温下坍塌^[4-5], 因而通过高温焙烧难以得到大比表面积多孔结构的 TiO_2 基催化材料。到目前为止, 提高 TiO_2 的比表面积依然是 TiO_2 基催化材料的研究热点。

收稿日期: 2016-01-28; 收到修改稿日期: 2016-03-25

基金项目: 国家自然科学基金(21406118, 91434109, 91334202); 南京林业大学和南京工程学院人才启动基金(GXL2014036, YKJ201310); 江苏高校优势学科建设工程资助项目
National Natural Science Foundation of China (21406118, 91434109, 91334202); Startup Funding from Nanjing Forestry University (GXL2014036) and Nanjing Institute of Technology (YKJ201310); Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions

作者简介: 李力成(1986-), 男, 博士, 讲师. E-mail: llc0024@yahoo.com

在之前大量的研究工作中, 普遍采用溶胶-凝胶法制得多孔 TiO_2 , 其比表面积可高达 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上, 但该方法使用的原料较为昂贵^[6-7]。此外, 模板法也是较普遍采用的多孔材料制备方法, 该法先获得具有高比表面积或者孔径均匀的非晶前驱体, 然后移除模板得到晶态的多孔材料, 但是需要注意模板去除过程对材料结构及其后续催化性能造成的影响^[8-9]。由钛酸盐出发通过水热法可合成比表面积达 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上的 TiO_2 纳米管, 但水热法条件苛刻, 存在一定的危险^[10-11]。除此之外, pH 摆动法、多步凝胶法等新方法也可在一定程度上改进 TiO_2 的结构^[12-13]。在我们前期研究中, 由 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 K_2CO_3 等原材料通过高温固相烧结制备了钛酸钾, 经离子交换获得多孔非晶态钛酸盐衍生物 ($\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), 再进一步焙烧脱水后制得介孔 TiO_2 , 其比表面积可达 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上^[14]。然而, 高比表面积 TiO_2 需要通过高温焙烧负载 MoO_3 , 由于 TiO_2 的热稳定性差, 多次高温焙烧会进一步减小 TiO_2 载体催化材料的比表面积。通过向 TiO_2 材料中引入 K、Al、Si 等结构助剂可以有效提高其热稳定性^[15-17], 但是结构添加剂对催化活性中心的影响机制尚未见文献报道。

相比之下, 自支撑合成技术无需引入其他物种、无需残留杂质影响, 可利用复合物自身各组分相互支撑来保护材料的微观结构和提高材料的热稳定性^[18-21]。因此, 本研究通过自支撑方法制备了介孔钼钛氧化物, 探讨了氧化物结构与加氢脱硫性能间的构效关系, 并进一步探讨了自支撑作用对钼钛氧化物孔结构的影响。

1 实验方法

1.1 钼钛氧化物的制备

多孔钼钛氧化物(Mo-TiO_2)是由一种多孔钛酸

盐衍生物($\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)制备而成, 该材料制备过程在前期工作中已有报道^[14], 其结构数据如表 1 所示。

将干燥的钛酸盐衍生物加入到钼酸铵 ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 水溶液中, 搅拌 0.5 h, 加热、蒸干, 经不同温度焙烧之后得到多孔钼钛氧化物 (Mo-TiO_2) 的前驱体, 记作 $\text{Mo(I)-TiO}_2(x)$, x 为焙烧温度。然后, 将前驱体 Mo(I)-TiO_2 置于氨水中, 溶解前驱体中过量的 MoO_3 , 搅拌 2 h 后过滤, 去离子水洗涤沉淀物, 干燥后得到多孔 Mo-TiO_2 , 标记为 $\text{Mo-TiO}_2(x)$ 。

1.2 表征

采用 D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)解析样品的晶相结构, 扫描范围 $5^\circ \sim 60^\circ$, 扫描步长 $0.05^\circ/\text{step}$, 扫描速率 $0.2 \text{ s}/\text{step}$; 采用 TristarII 3020M 比表面孔隙吸附测定仪测定样品的比表面积、孔分布和孔容; 热重分析(TGA-DTA, Model SDT 2960)在 $35 \sim 950^\circ\text{C}$ 的空气气氛中进行, 升温速率 $10 \text{ mL}/\text{min}$; 采用 Hitachi S-4800 场发射扫描电镜(FESEM)分析样品的微观形貌, 操作电压 5 kV。采用 ADVANT'XP 型 X 射线荧光光谱仪(XRF)测定样品中 MoO_3 的含量。

1.3 催化活性测试

多孔钼钛氧化物的加氢脱硫性能测试在微型固定床反应器上进行, 以二苯并噻吩(DBT)作为脱硫模型化合物, 1 wt% DBT/十氢萘作为模拟柴油反应液(硫含量为 $1.770 \text{ mg}/\text{g}$), 预硫化液为 3% CS_2 /十氢萘。先将催化剂预硫化 10 h, 温度为 300°C , 压力为 2 MPa, 氢油比(V/V)为 600, 体积空速为 6 h^{-1} 。待预硫化过程结束, 管路切换成反应液进行脱硫反应。反应 6 h 后开始采集样品, 每隔 1 h 采集一次。产物通过气相色谱检测, 采用归一法计算 DBT 的转化率。

表 1 不同钼钛氧化物的结构数据

Table 1 Structural data of various porous molybdenum-titanium oxides

Samples	Crystalline phase	Crystalline particle size / nm^a	Surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Average pore size / nm	MoO_3 content / %
Titanate derivate	Amorphous	/	234	0.17	3.2	/
TiO_2	Anatase	8.6^A	103	0.20	5.9	/
$\text{Mo-TiO}_2(400)$	Anatase	4.7^A	182	0.14	3.7	16.1
$\text{Mo-TiO}_2(500)$	Anatase	6.2^A	173	0.21	4.9	14.0
$\text{Mo-TiO}_2(600)$	Anatase/rutile	$14.1^A, 19.3^R$	39	0.16	14.1	9.2
$\text{Mo-TiO}_2(700)$	Rutile	19.0^R	7.0	0.03	/	2.9
$\text{Mo-TiO}_2(800)$	Rutile	21.5^R	3.2	<0.01	/	2.5

a : The crystalline particle size of anatase and rutile TiO_2 of composites are calculated by Scherrer equation^[22]. "A" remarks the particle size of anatase TiO_2 while "R" remarks the particle size of rutile TiO_2

2 结果与讨论

2.1 结构信息和催化性能

所有样品的结构参数如表 1 所示, $\text{Mo-TiO}_2(400)$ 和 $\text{Mo-TiO}_2(500)$ 的比表面积分别为 $182 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $173 \text{ m}^2/\text{g}$, 两者的比表面积均显著高于没有自支撑的 $\text{TiO}_2(103 \text{ m}^2/\text{g})$ 。图 1 显示 $\text{Mo-TiO}_2(400)$ 与 $\text{Mo-TiO}_2(500)$ 两者的 N_2 等温吸附脱附线基本重叠, 表明它们的孔结构相似; $\text{Mo-TiO}_2(400)$ 和 $\text{Mo-TiO}_2(500)$ 的 N_2 吸附主要发生在 $0.4 < P/P_0 < 0.6$ 区间, 并且两者吸附脱附线中均存在明显的 H1 型滞后环, 这是典型的 IV 等温线特征, 表明两种氧化物具有典型的介孔结构^[23]; 其他结构数据如孔容和平均孔径等详见表 1。当焙烧温度升至 600°C 时, $\text{Mo-TiO}_2(600)$ 的比表面积降到 $39 \text{ m}^2/\text{g}$, 明显低于 $\text{Mo-TiO}_2(500)$; 随着焙烧温度进一步升高, 钼钛氧化

物的孔结构发生急剧坍塌, $\text{Mo-TiO}_2(700)$ 和 $\text{Mo-TiO}_2(800)$ 的比表面积分别仅为 $7.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $3.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

图 2 为多孔钼钛氧化物的 FESEM 照片。如图 2(a)所示, $\text{Mo-TiO}_2(400)$ 由大量的小晶粒团聚而成, 各晶粒间的空隙为 $\text{Mo-TiO}_2(400)$ 的孔道; $\text{Mo-TiO}_2(500)$ 与 $\text{Mo-TiO}_2(400)$ 的形貌基本一致; 然而, 与 $\text{Mo-TiO}_2(400)$ 和 $\text{Mo-TiO}_2(500)$ 形貌不同的是, $\text{Mo-TiO}_2(600)$ 的晶粒尺寸更大, 且出现晶粒间部分熔合的现象。当焙烧温度继续升高时, 在 $\text{Mo-TiO}_2(700)$ 和 $\text{Mo-TiO}_2(800)$ 中很难观察到分散状的晶粒, 晶粒相互间完全熔合。

由图 3 可知, 当焙烧温度低于 600°C , 自支撑合成的氧化物($\text{Mo-TiO}_2(400)$, $\text{Mo-TiO}_2(500)$)比表面积高于没有支撑作用的 TiO_2 , 说明自支撑可以在高温焙烧过程中有效地维持钼钛氧化物的孔结构。当焙烧温度高于 600°C , Mo-TiO_2 和 TiO_2 的比表面积均有

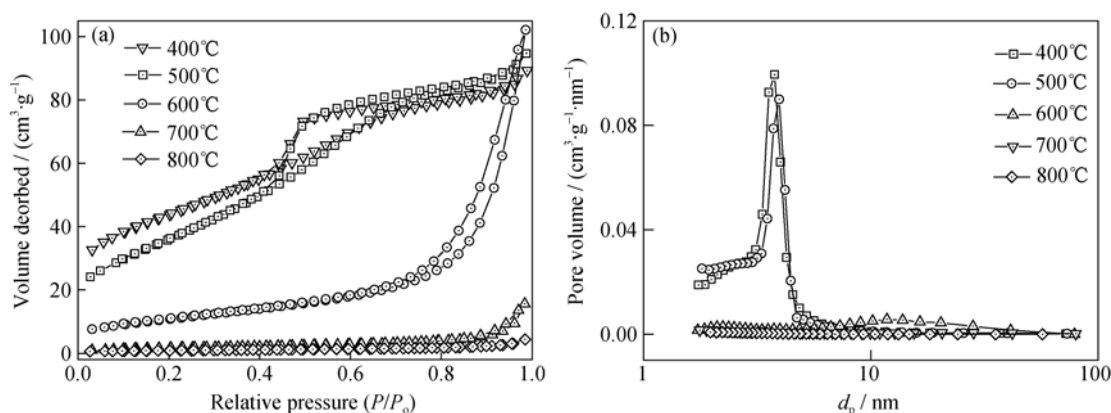


图 1 不同焙烧温度制备多孔钼钛氧化物的 N_2 吸附/脱附等温曲线(a)和孔径分布图(b)

Fig. 1 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distributions (b) of porous Mo-TiO_2 with different calcination temperatures

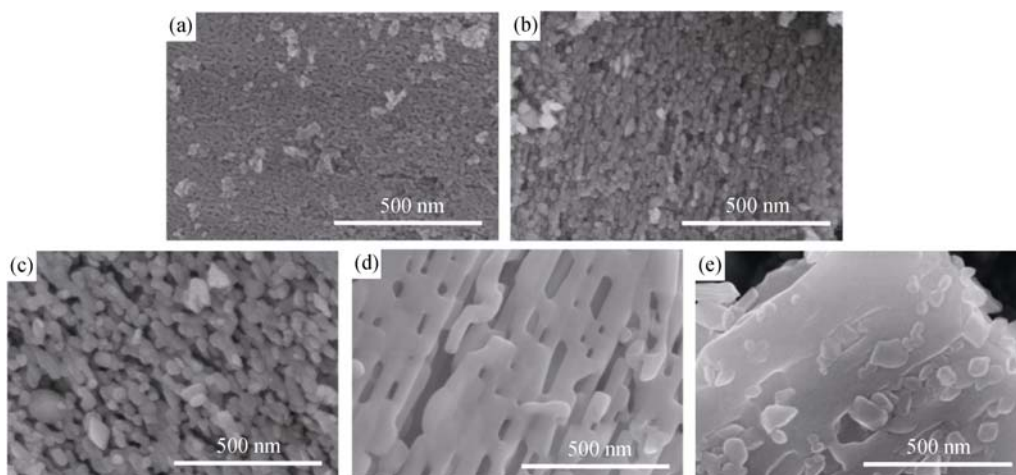


图 2 不同焙烧温度制备多孔钼钛氧化物的 FESEM 照片

Fig. 2 FESEM images of porous Mo-TiO_2 calcined at different temperatures

(a) 400°C ; (b) 500°C ; (c) 600°C ; (d) 700°C ; (e) 800°C

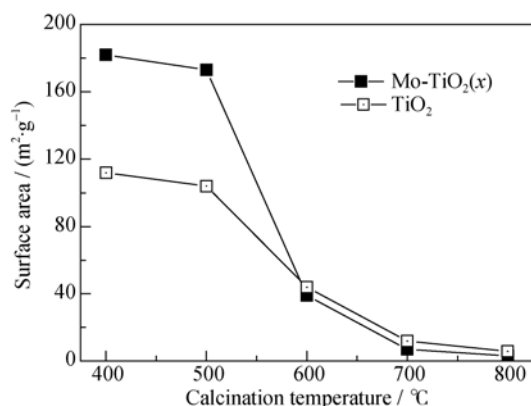


图 3 不同焙烧温度制备 Mo-TiO₂ 和 TiO₂ 比表面积的比较

Fig. 3 Comparison on the surface area of Mo-TiO₂ and TiO₂ calcined at different temperatures

所减小, 自支撑 Mo-TiO₂ 的比表面积略低于相同温度烧制的 TiO₂, 表明当高于 600℃ 时, 自支撑对氧化物孔结构的维持效果减弱。

图 4 显示了不同多孔 Mo-TiO₂ 的加氢脱硫性能数据。如图所示, Mo-TiO₂(400) 表现出了最佳的加氢脱硫性能, 其 DBT 转化率为 80%, Mo-TiO₂(500) 的 DBT 转化率达到 62%, Mo-TiO₂(400) 和 Mo-TiO₂(500) 两组催化材料的加氢脱硫性能显著优于没有自支撑制备的对比样品(control sample), 其 DBT 转化率仅为 48%, 这主要与 Mo-TiO₂(400) 和 Mo-TiO₂(500) 两组催化材料具有更高的比表面积有关。高的比表面积不仅可以提供更多的反应界面, 而且还能负载更多的活性物质^[12, 24], 如表 1 所示, 两者的 MoO₃ 含量均高于对比样品。由此可知, 催化材料比表面积低, 活性组分负载量小, 进而导致其加氢脱硫性能差, 故高温焙烧的 Mo-TiO₂(600)、Mo-TiO₂(700) 和 Mo-TiO₂(800) 的 DBT 转化率低于对比样品。

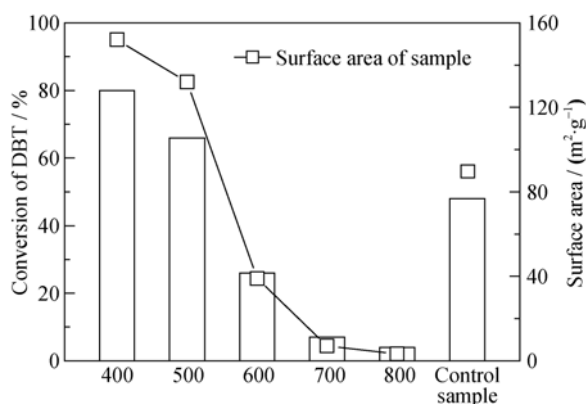


图 4 不同多孔钼钛氧化物和对比样品的加氢脱硫性能图

Fig. 4 Hydrodesulfurization performance of various porous Mo-TiO₂

2.2 焙烧过程对孔结构的影响分析

在多数情况下, 材料的比表面积会随着其晶体结构的转变而发生变化, 因此需要进一步分析各焙烧温度制备的多孔钼钛氧化物的晶体结构。图 5 显示 Mo-TiO₂(400) 和 Mo-TiO₂(500) 在 $2\theta=25.3^\circ$ 、 37.8° 、 48° 处有三个微弱的衍射峰, 对应的是锐钛矿 TiO₂ 的 (101)、(004) 和 (200) 晶面 (JSDC: 21-1272), 这表明两种钼钛氧化物中的 TiO₂ 为锐钛矿相。在 Mo-TiO₂(600) 中的锐钛矿特征峰峰高增强, 但峰宽减小, 说明其 TiO₂ (见表 1) 较 Mo-TiO₂(400) 和 Mo-TiO₂(500) 发生晶粒生长, 从表 1 的晶粒尺寸数据也可得到证明。此外, 在 $2\theta=27.4^\circ$ 、 36.1° 、 41.2° 和 54.3° 处出现了四个金红石相的特征峰 (JSDC: 21-1276), 表明在 Mo-TiO₂(600) 制备过程中发生了锐钛矿向金红石的转变。根据李灿等报道^[17], 锐钛矿向金红石转变是由锐钛矿晶粒相互熔合形成了金红石相, 这解释了在图 2 的 FESEM 中 Mo-TiO₂ (600、700、800) 样品出现晶粒熔合现象的原因。锐钛矿向金红石的转晶会导致 TiO₂ 比表面积急剧下降^[25], 因此, 这也解释了 Mo-TiO₂(600) 的比表面积为何明显低于 Mo-TiO₂(400) 和 Mo-TiO₂(500)。前期研究结果已经证明, 由钛酸盐衍生物合成的 TiO₂ 具有相对较好的热稳定性, 其锐钛矿向金红石相的转变温度可高达 800℃^[26], 但是本实验结果显示 Mo-TiO₂ 的转变温度仅为 600℃, 当焙烧温度进一步提升后, 在 Mo-TiO₂(700) 和 Mo-TiO₂(800) 的 XRD 图谱中仅能观察到金红石型 TiO₂。显然, 钼钛氧化物中 TiO₂ 转变温度的降低与 MoO₃ 有关, 故需要研究钼钛氧化物中 MoO₃ 的状态。

如图 6 所示, 在 $2\theta=12.8^\circ$ 、 23.3° 、 25.7° 、 27.3° 、 33.7° 和 39.1° 处均出现强衍射峰, 分别对应的是正

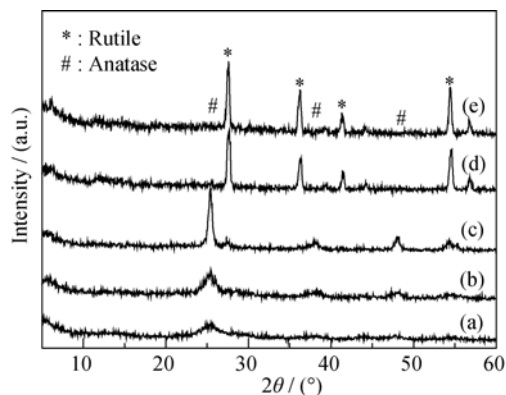


图 5 不同焙烧温度制备多孔钼钛氧化物的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of porous Mo-TiO₂ calcined at different temperatures

(a) 400℃; (b) 500℃; (c) 600℃; (d) 700℃; (e) 800℃

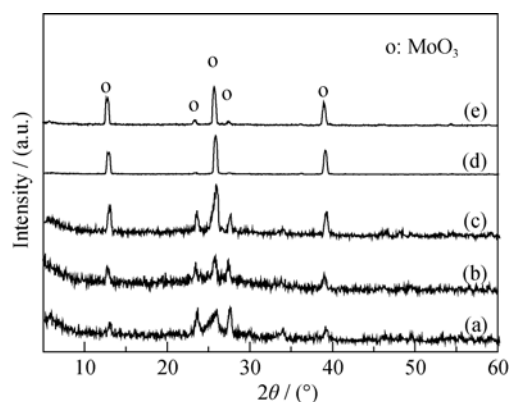


图 6 不同焙烧温度制备 Mo(I)-TiO₂ 前驱体的 XRD 图谱
Fig. 6 XRD patterns of precursor Mo(I)-TiO₂ calcined at different temperatures
(a) 400°C; (b) 500°C; (c) 600°C; (d) 700°C; (e) 800°C

交相 MoO₃ 的(200)、(101)、(400)、(210)、(111)和(600)晶面^[27], 未观察到锐钛矿的特征峰, 这归因于锐钛矿在 $2\theta=25^\circ$ 处信号最强的特征峰被 MoO₃ 的特征峰覆盖。所有样品的峰高均随着焙烧温度的升高而增强, 而在同一样品中不同峰峰高的增加速率不同, 差别最大的是(101)、(400)和(210)这几个晶面所对应的特征峰, (400)晶面的峰高(记作 $I(400)$)随着焙烧温度的升高而增加明显, 相比之下, 与(101)和(210)晶面(记作 $I(101)$ 和 $I(210)$)对应的峰高则增加较为缓慢, 表明 MoO₃ 主要向(400)晶面方向生长, 这是正交相 MoO₃ 晶体生长的典型特征^[28]。

进一步解析 MoO₃ 生长与焙烧温度的关系, 可以发现其 $I(400)$ 分别与 $I(101)$ 、 $I(210)$ 的比值和焙烧温度间存在一定的线性关系如图 7 所示。根据 JDS: 47-1320, MoO₃ 的 $I(400)/I(101)$ 和 $I(400)/I(210)$ 标准比值分别为 1.11 和 1.22, 标准比值与两条拟合曲线间的交点大约为 450°C。众所周知, MoO₃ 在 450°C 时开始熔融, 其在 TiO₂ 表面会以单分子层形式

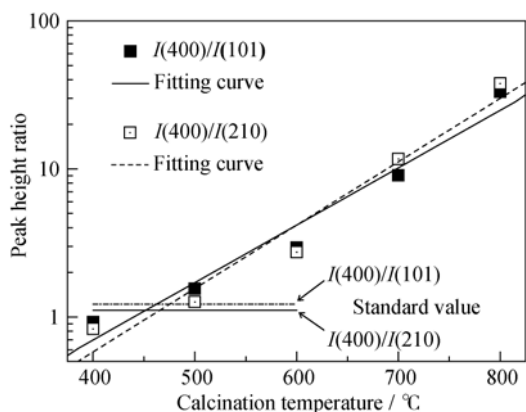


图 7 多孔钼钛氧化物的峰高比值对比图
Fig. 7 Peak height ratio of porous Mo-TiO₂ composites

自发开展^[29]。钼钛氧化物中 MoO₃ 的晶体生长状态可以通过峰高比值和标准值的比较来判断: 当钼钛氧化物的峰高比值低于标准值时, 表明 MoO₃ 未发生晶体生长, 意味着 MoO₃ 在该条件下没有熔融; 若样品的峰高比值高于标准值, 表明在焙烧过程中 MoO₃ 处于熔融状态。由此可知, 钼钛氧化物中的 MoO₃ 在 400°C 焙烧条件下呈固体状态, Mo-TiO₂(500) 中 MoO₃ 的峰高比值与标准比值接近, 表明 Mo-TiO₂(500) 中的 MoO₃ 在 500°C 下大部分呈固体状态, 且伴有少部分熔融。在 Mo-TiO₂(600)、Mo-TiO₂(700) 和 Mo-TiO₂(800) 中 MoO₃ 比值明显高于标准值, 所以这几组样品的 MoO₃ 在焙烧过程中处于完全熔融状态。

通过热分析技术对钼钛氧化物的焙烧过程进行研究, 钼酸铵与钛酸盐衍生物混合物的 TG 和 DSC 分析如图 8。TG 曲线显示钼酸铵与钛酸盐衍生物混合物的失重主要分为两个阶段: 物理吸附水的蒸发、钼酸铵和钛酸盐衍生物结合水的脱除等过程均发生在 400°C 以下^[30]; 第二阶段始于 700°C 而终于 920°C, 这个阶段失重非常明显, 主要归因于 MoO₃ 的挥发^[31]。此外, TG 曲线显示混合物在 400~700°C 间没有质量损失, 但并不意味其在焙烧过程中没有发生化学反应, 从 DSC 曲线中可观察到混合物在该温度区间内存在轻微的吸热过程, 主要归因于 MoO₃ 的熔融吸热。熔融的 MoO₃ 一方面无法为 TiO₂ 孔道提供支撑, 另一方面可能为 TiO₂ 的转晶提供了液相环境, 这与某些陶瓷材料在烧制过程中熔盐的作用相似^[32-33]。

2.3 结构转变机理的探讨

综合上述分析结果可知, 多孔钼钛氧化物的结构主要受焙烧温度的影响。如图 1 和图 3 所示, 催化材料的比表面积随着焙烧温度的升高而减少,

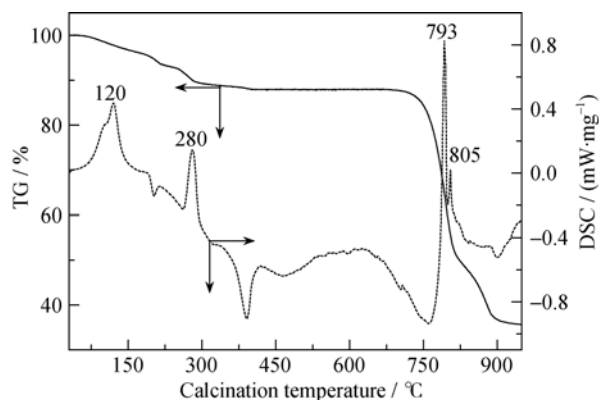


图 8 钼酸铵与钛酸盐衍生物混合物的 TG 和 DSC 曲线图
Fig. 8 TG and DSC curves of hybrid of ammonium molybdate and titanate derivative

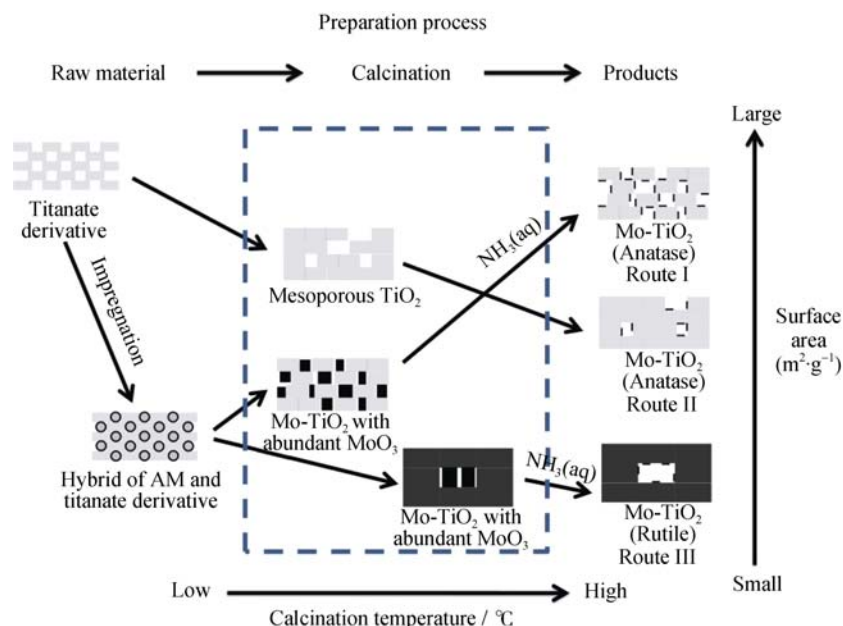


图 9 各种多孔钼钛氧化物的制备过程示意图

Fig. 9 Scheme for preparation process of various porous Mo-TiO₂ composites

当焙烧温度在 500~600℃之间时, 材料的比表面积下降尤为明显, XRD 分析证明这主要是 Mo-TiO₂ 中的 TiO₂ 发生锐钛矿向金红石转晶所致, 而 TiO₂ 的转晶可能与 MoO₃ 发生熔融有关。因此, 在焙烧温度高于 600℃条件下所制得的钼钛氧化物(图 9, 制备途径 III)比表面积低于没有自支撑作用得到的钼钛氧化物(图 9, 制备途径 II)。与之相反, 焙烧温度为 400℃或 500℃时, MoO₃ 主要呈固体状态, 大量的 MoO₃ 在焙烧过程中可以保护 TiO₂ 的孔结构, 用氨水溶解掉前驱体中过量的 MoO₃ 后, 可得到具有高比表面积的钼钛氧化物(图 9, 制备途径 I)。

3 结论

本研究通过自支撑合成技术制备了一系列比表面积从 3.2~182 m²/g 的多孔钼钛氧化物, 高比表面积的钼钛氧化物可以负载更多分散良好的 MoO₃, 进而表现出更好的加氢脱硫性能。XRD 和 TG/DSC 分析发现钼钛氧化物的结构与 MoO₃ 的状态有关, 在焙烧温度低于 600℃时, 固体 MoO₃ 可以支撑 TiO₂ 孔道以防止其坍塌, 故制得的钼钛氧化物其表面积显著高于没有自支撑的样品; 而当焙烧温度升至 600℃及以上时, 钼钛氧化物中的 MoO₃ 发生熔化、挥发, 无法支撑 TiO₂ 的孔道, 同时还促进锐钛矿向金红石转变, 进而导致钼钛氧化物的孔结构坍塌。

参考文献:

- [1] RAMIREZ J, LUIS C, GUIDO B. The role of titania support in Mo-based hydrodesulfurization catalysts. *Journal of Catalysis*, 1999, **184**(1): 59–67.
- [2] CHEN X B, SAMUEL S M. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical Reviews*, 2007, **107**(7): 2891–2959.
- [3] DAHL M, LIU Y D, YIN Y D. Composite titanium dioxide nanomaterials. *Chemical Reviews*, 2014, **114**(19): 9853–9889.
- [4] ZHANG H Z, BANFIELD J F. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, **104**(15): 3481–3487.
- [5] HANAOR D A H, SORRELL C C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, 2011, **46**(4): 855–874.
- [6] MOHAMMADI M R, FRAY D J, MOHAMMADI A. Sol-Gel nanostructured titanium dioxide: controlling the crystal structure, crystallite size, phase transformation, packing and ordering. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, **112**(1): 392–402.
- [7] ANTONELLI D M, JACKIE Y Y. Synthesis of hexagonally packed mesoporous TiO₂ by a modified Sol-Gel method. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1995, **34**(18): 2014–2017.
- [8] LEE D W, LEE K H. Novel eco-friendly synthesis of sucrose-templated mesoporous titania with high thermal stability.

- Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, **142**(1): 98–103.
- [9] JUNG J H, HIDEKI K, KJELD J C B, *et al.* Creation of novel helical ribbon and double-layered nanotube TiO₂ structures using an organogel template. *Chemistry of Materials*, 2002, **14**(4): 1445–1447.
- [10] KASUGA T, MASAYOSHI H, AKIHIKO H, *et al.* Formation of titanium oxide nanotube. *Langmuir*, 1998, **14**(12): 3160–3163.
- [11] CORTES J M A, ESCOBAR J, ANGELES C, *et al.* Highly dispersed CoMoS phase on titania nanotubes as efficient HDS catalysts. *Catalysis Today*, 2008, **130**(1): 56–62.
- [12] DZWIGAJ S, LOUIS C, BREYSSE M, *et al.* New generation of titanium dioxide support for hydrodesulfurization. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, **41**(1): 181–191.
- [13] INOUE S, AKIHIRO M, HIDEHIKO K, *et al.* Preparation of novel titania support by applying the multi-gelation method for ultra-deep HDS of diesel oil. *Applied Catalysis A: General*, 2004, **269**(1): 7–12.
- [14] HE M, LU X H, FENG X, *et al.* A simple approach to mesoporous fibrous titania from potassium dititanate. *Chemical Communications*, 2004(19): 2202–2203.
- [15] OKADA K, NOBUO Y, YOSHIKAZU K, *et al.* Effect of silica additive on the anatase-to-rutile phase transition. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, **84**(7): 1591–1596.
- [16] YANG J, HUANG Y X, Ferreira J M F. Inhibitory effect of alumina additive on the titania phase transformation of a Sol–Gel-derived powder. *Journal of Materials Science Letters*, 1997, **16**(23): 1933–1935.
- [17] ZHANG J, Li M J, FENG Z C, *et al.* UV Raman spectroscopic study on TiO₂. I. phase transformation at the surface and in the bulk. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**(2): 927–935.
- [18] YUAN C Z, ZHOU L, HOU L R. Facile fabrication of self-supported three-dimensional porous reduced graphene oxide film for electrochemical capacitors. *Materials Letters*, 2014, **124**: 253–255.
- [19] WANG Z, Chen G, DING K. Self-supported catalysts. *Chemical Reviews*, 2008, **109**(2): 322–359.
- [20] MAKWANA N M, RAUL Q C, PARKIN I P, *et al.* A simple and low-cost method for the preparation of self-supported TiO₂–WO₃ ceramic heterojunction wafers. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(41): 17602–17608.
- [21] SUN J B, LI B, CAI K P, *et al.* TiO₂ Photolysis device fabricated by direct ink write assembly. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(3): 300–304.
- [22] SPURR R A, HOWARD M. Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-ray diffractometer. *Analytical Chemistry*, 1957, **29**(5): 760–762.
- [23] SHENG Q R, YUAN S, ZHANG J L, *et al.* Synthesis of mesoporous titania with high photocatalytic activity by nanocrystalline particle assembly. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, **87**(3): 177–184.
- [24] LI L C, WANG Y F, SHI K Z, *et al.* Preparation and characterization of mesoporous MoO₃/TiO₂ composite with high surface area by self-Supporting and ammonia method. *Catalysis Letters*, 2012, **142**: 480–485.
- [25] ZHANG J, XU Q, FENG Z C, *et al.* Importance of the relationship between surface phases and photocatalytic activity of TiO₂. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 2008, **47**(9): 1766–1769.
- [26] LI W, BAI Y, LIU C, *et al.* Highly thermal stable and highly crystalline anatase TiO₂ for photocatalysis. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(14): 5423–5428.
- [27] SONG R Q, XU A W, DENG B, *et al.* Novel multilamellar mesostructured molybdenum oxide nanofibers and nanobelts: synthesis and characterization. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**(48): 22758–22766.
- [28] BADICA P. Preparation through the vapor transport and growth mechanism of the first-order hierarchical structures of MoO₃ belts on sillimanite fibers. *Crystal growth & design*, 2007, **7**(4): 794–801.
- [29] ONO T, KAMISUKI H, HISASHI H, *et al.* A comparison of oxidation activities and structures of Mo oxides highly dispersed on group IV oxide supports. *Journal of Catalysis*, 1989, **116**(1): 303–307.
- [30] THORNE A, KRUTH A, TUNSTALL D, *et al.* Formation, structure, and stability of titanate nanotubes and their proton conductivity. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**(12): 5439–5444.
- [31] SHAHEEN W M, SELIM M M. Thermal decompositions of pure and mixed manganese carbonate and ammonium molybdate tetrahydrate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2000, **59**(3): 961–970.
- [32] ZENG T, BAI Y, LI H, *et al.* Preparation of polyhedral copper oxide nanoparticles by molten-salt method and their catalytic performance. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30**(4): 439–442.
- [33] WU X, LI H F, ZHOU J L, *et al.* Fabrication and properties of highly pure BiFeO₃ using a method of solid state reaction-molten salt synthesis with non-equilibrium Process. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29**(11): 1151–1155.