

工业硫酸氧钛合成有序介孔 TiO₂ 及其机理研究

田从学^{1,2}, 张昭¹

(1. 四川大学 化工学院, 成都 610065; 2. 攀枝花学院, 攀枝花 617000)

摘要: 采用复合表面活性剂 CTAB 和 P123 形成的超分子模板为结构导向剂, 以工业硫酸氧钛液为钛源, 控制溶液 pH 值及水解条件调控 TiOSO₄ 的水解缩聚及与模板剂的自组装速率, 钛水解胶粒通过界面作用形成介孔前驱体, 脱模后制得二维六方, 比表面积为 205.7 m²/g, 平均孔径为 3.28 nm 的锐钛型有序介孔 TiO₂. 用 XRD、HRTEM、SAED 及等温 N₂ 吸附等对样品进行了表征, 初步探讨了介孔的形成过程. 钛水解胶粒和复合模板剂通过界面处的静电和氢键等相互作用, 协同形成介孔结构, 属协同作用机理.

关键词: 有序介孔二氧化钛; 硫酸氧钛; 复合模板剂; 形成机理

中图分类号: O614; TQ424

文献标识码: A

Synthesis of Ordered Mesoporous TiO₂ from Industrial Titanyl Sulfate Solution and its Formation Mechanism

TIAN Cong-Xue^{1,2}, ZHANG Zhao¹

(1. School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. Panzhihua University, Panzhihua 617000, China)

Abstract: Using composite template (CTAB and P123) as structure-directing agents, industrial titanyl sulfate as Ti source, the precursor of mesoporous TiO₂ was prepared *via* controlling the hydrolysis and condensation rate of industrial TiOSO₄, self-assembly rate of template and pH value of solution. The as-prepared materials were characterized by XRD, HRTEM, SAED and nitrogen adsorption-desorption. Ordered mesoporous anatase titania is obtained after template removal, with hexagonal mesopore, S_{BET} of 205.7 m²/g, average pore diameter of 3.28 nm. The formation process of mesopore belongs to cooperative formation mechanism, *i. e.* the hydrolysis colloid particles of titanium and composite template interact through static force and hydrogen bond on the interface, cooperating to form mesopore.

Key words: ordered mesoporous titania; titanyl sulfate; composite template; formation mechanism

自 1992 年 Mobil 公司首次模板合成 M41S 介孔分子筛以来, 有序介孔材料以其独特的结构和自身特有的性质引起了人们的广泛关注^[1]. 介孔二氧化钛作为一种非硅基过渡金属氧化物介孔材料, 由于其具有高的比表面积, 发达有序的孔道结构, 孔径尺寸在一定范围内可调, 表面易于改性等特点, 使其在催化、水处理、空气净化、太阳能电池、纳米材料微反应器和生物材料等领域表现出广阔的应用前景而备受瞩目^[2-6]. 自介孔 TiO₂ 首次合成报道以来, 蒸发诱导自组装、溶胶-凝胶工艺、水热合成和超声辐照等方法

已用于介孔 TiO₂ 的合成制备^[7-10]. 但由于过渡金属氧化物具有可变的配位数及氧化态, 较难得到稳定的介孔结构, 且介孔 TiO₂ 的合成制备研究大多以价格昂贵的有机钛源或分析纯无机钛源为原料, 多用单一模板剂作为结构导向剂, 在非水体系中通过 sol-gel 工艺路线合成, 且难以获得稳定有序的介孔结构. Tan 等^[11]报道了采用试剂级 Ti(SO₄)₂ 为钛源合成出介孔 TiO₂, 但其结构有序性欠佳. 硫酸法钛白生产工艺中的水解原料工业 TiOSO₄ 液具有高钛、高酸、高铁, 及水解条件苛刻等特点, 以其为原料通过模板法合成

介孔材料,很难控制钛液水解及缩聚速率和表面活性剂的自组装结构.此外,已报道的对介孔 TiO_2 形成过程的分析也大多以非水体系为基础,酸度相对较低,且与钛源和不同浓度表面活性剂组装有着直接的关系^[12,13],未见探讨高酸度下水体系中由工业钛液形成介孔 TiO_2 的机理报道.

前期研究中本课题组以工业钛液作为起始钛源,研究了前驱体热处理、外场作用及脱模方法等对介孔 TiO_2 结构及热稳定性等的影响^[14-16],但所得产物的有序度较低,对介孔形成过程也未深入涉及.本研究以工业硫酸钛为钛源,十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和聚氧乙烯聚氧丙烯聚氧乙烯三嵌段共聚物 $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ (P123)为复合模板,通过调控钛液的水解和复合模板的自组装形成介孔结构,脱模后得到结构有序的锐钛型介孔二氧化钛.通过结构分析和介孔形成过程探讨其介孔 TiO_2 的形成机理.

1 实验部分

取定量的模板剂 CTAB 和 P123 于 25°C 下溶于乙醇/水(1:3,体积比)的混合液中,并向其中滴加三乙醇胺(TEA)1mL,混合均匀.另取适量工业硫酸氧钛液(TiOSO_4 ,其中 TiO_2 含量为 260.25g/L,有效酸 512g/L,酸钛比 1.97,铁钛比 0.19)加水稀释(稀释比 1:4,体积比),并用氨水(1:1 体积比)调节 $\text{pH} \approx 0.50$,得硫酸钛稀释液.然后将硫酸钛稀释液于 25°C 下逐滴向模板剂溶液中滴加,控制原料的摩尔比: $\text{Ti}/\text{CTAB}/\text{P123} = 1:0.2:0.02$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti} = 40:1$,加料结束后继续反应 3h,然后静置陈化 24h,再于 60°C 陈化 12h,最后于 120°C 水热处理 3h.之后将形成的沉淀进行离心分离、洗涤(蒸馏水洗涤 3 次,无水乙醇洗涤 2 次),减压过滤后于 140°C 烘干,研磨后即得介孔 TiO_2 前驱体.前驱体再经臭氧氧化、盐酸/无水乙醇 3 次萃取,最后进行热处理,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 125°C 保温 1h, 300°C 保温 1h, 450°C 保温 2h,即得产物介孔 TiO_2 .

样品的低角衍射(LAXRD)和广角衍射(WAXRD)分析在 PHILIPS X 射线衍射仪(X'Pert pro MPD)上进行,Cu $\text{K}\alpha$ 辐射($\lambda = 0.154056\text{nm}$),扫描范围 $2\theta = 1^\circ \sim 10^\circ$ (低角衍射)及 $2\theta = 20^\circ \sim 70^\circ$ (广角衍射),扫描步长 0.01° ,每步扫描时间 0.01s;样品的高分辨透射(HRTEM)照片和选择区域电子衍射(SAED)照片由日本电子公司的 JEOL JEM-2010 型高分辨透射电子显微镜拍摄,加速电压为 120kV;样品的 N_2 吸附-脱附等温线测试在比表面及孔径分析仪(Quantachrome,NOVA 1000e)上进行,并用 BET 方程计算样品的比表面积,BJH 法计算孔径和孔容,测试液氮温度为 -196°C ,测试前样品在 300°C 和绝对压力

663Pa 脱气 3h.

2 结果和讨论

2.1 结构形貌分析

图 1 为介孔 TiO_2 的低角和广角衍射图谱.合成产物低角衍射图谱(图 1(a))显示在 $2\theta = 2.28^\circ$ 附近有一很强的衍射峰出现,其后还有两个较弱的衍射峰,各衍射峰对应的 d 值分别为 3.88、2.24 和 1.94nm,比例关系大约为 $1:(1/\sqrt{3}):(1/2)$,衍射数据指标化后与二维六方介观空间结构(空间群为 p6mm)的(100)、(110)和(200)晶面衍射吻合,这与文献[17]报道的二维六方有序介孔材料的衍射谱图一致.晶面(100)的衍射峰强度大且半峰宽窄,表明产物的孔道结构周期性长,有序度高,为二维六方的有序介孔 TiO_2 .由二维六方的晶面(100)计算其晶胞参数 a_0 为 4.48nm,即对应孔道结构的心-心间距为 $a_0 = 4.48\text{nm}$ ^[18-20].前驱体和产物的广角 XRD 衍射图谱(图 1(b))均有明显的衍射峰出现,其位置和强度与锐钛矿型 TiO_2 特征衍射谱(JCPDS 21-1272)一致(各峰对应的衍射晶面如图 1(b)中所标),无其它杂峰,表明合成样品为锐钛矿型 TiO_2 .尽管工业硫酸氧钛溶液中含有较高的铁离子,但因 Ti^{3+} 的存在使铁以 Fe^{2+} 形式存在,其对应水解沉淀的 pH 为 4.5~7.0,在本研究条件下钛的水解 pH 最终约在 1.5 左右, Fe^{2+} 不会水解沉积出来.前驱体经热处理脱模后衍射强度变大,峰形变窄,结晶度提高,这归因于热处理促进了孔壁的晶化,同时对介孔 TiO_2 的孔道结构起到稳定作用,使其热处理脱模后依然保持良好的介孔结构.

图 2 为合成产物介孔 TiO_2 的高分辨透射电镜(HRTEM)照片及选区电子衍射图谱(SAED).HRTEM 照片(图 2(a))可见在样品边缘的表面有明显规整清晰的条纹,条纹间距为 2.2~2.4nm,该值对应

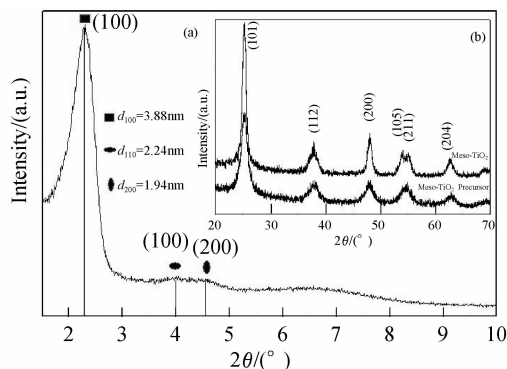


图 1 介孔 TiO_2 的低角(a)和广角(b)衍射图谱

Fig. 1 Low-angle (a) and wide-angle (b) XRD patterns of mesoporous titania

于低角 XRD 衍射分析的晶面(110),表明 TiO₂ 具有有序的六方介孔结构,这与前面的低角衍射分析结果一致. 产物 HRTEM 照片中条纹的选区电子衍射图谱(图 2(b))中出现多条清晰的 Debye-Scherrer 电子衍射环,由测定时对应的像距 80cm 及衍射环距环心的距离分析可知,这些衍射环与锐钛矿型 TiO₂ 的电子衍射图谱一致^[21],表明合成产物为锐钛矿型 TiO₂. 电子衍射环条纹细且清晰,表明样品结晶性好,晶型明显,这与前面的广角 XRD 衍射分析结果吻合.

介孔材料具有发达的孔道结构和大的比表面积,进行 N₂ 等温吸附-脱附时,氮气在介孔孔道内发生毛

细管凝聚,由于吸附-脱附不完全可逆而引起等温线呈迟滞环形状,可根据等温曲线分析计算孔道结构参数. 图 3 为合成产物介孔 TiO₂ 的 N₂ 吸附-脱附等温线与孔径分布曲线. 产物的 N₂ 吸附-脱附等温曲线(图 3(a))有明显的迟滞环,形状为典型的第 IV 类 Langmuir 吸附-脱附等温线,迟滞环呈 H1 型,表明产物具有典型的介孔结构特征. 迟滞环曲线在相对压力 0.40~0.80 之间较陡地升降,结合前述 HRTEM 表征,表明产物 TiO₂ 具有圆筒形的细长介孔孔道,孔径分布窄,这也可从其孔径分布曲线(图 3(b))更直观地看到. 孔径分布曲线为一窄而尖的峰,孔径分布窄,最可几孔径为 3.63nm. BET 法计算得介孔 TiO₂ 的比表面积 S_{BET} 为 205.7m²/g,由 BJH 方法分析计算得孔容 $V_p = 0.179\text{cm}^3/\text{g}$,平均孔径 $D_{\text{BJH}} = 3.28\text{nm}$. 结合前面低角 XRD 衍射分析结果,介孔 TiO₂ 的孔壁厚度 $T(T = a_0 - D_{\text{BJH}})$ ^[18] 为 1.20nm. 根据文献[22]报道,以晶面(100)和 BET 测试数据计算介孔 TiO₂ 的孔隙率 φ 和孔壁密度 w_d ,采用比重法测得二氧化钛的骨架体积 $V_s = 0.345\text{cm}^3/\text{g}$,则其对应的孔壁密度 $w_d(w_d = 1/V_s)$ 为 2.90g/cm³,计算得产物介孔 TiO₂ 的孔隙率 $\varphi(\varphi = V_p/(V_p + V_s) \times 100\%)$ 为 34.2%. 分析结果表明合成产物为孔隙较为发达、孔径分布窄的有序介孔二氧化钛.

2.2 合成机理分析

模板剂 CTAB(占合成体系质量分数 1%~2%)的浓度超过其 10 倍临界胶束浓度 CMC,易在溶液中组装成棒状胶束. 加入少量 P123 形成混合表面活性剂体系时,由于极性头之间的相互作用,P123 降低了 CTAB 极性头端基之间的排斥力,使 CTAB 和 P123 之间有净相互作用;同时 P123 分子中端基 EO 的氧原子在水溶液中部分质子化而荷正电,导致其与 CTAB 的相互作用减弱一些. 二者混合后使 CTAB 极性头基间的排斥降低,混合表面活性剂由于极性头基间相互作用产生协同效应,使得形成混合胶束的 CMC 下降,且其亲水基界面荷正电^[23]. 另一方面,由于体系酸度高,无机钛离子水解不彻底,在溶液中形成较低聚合度的以 $[\text{Ti}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{(4-x)+}$ 为单元的多核钛初级胶体粒子,在其形成的表面上吸附大量 OH⁻ 和水分子,而使多核钛胶粒表面显负电性. 这样,表面活性剂胶束和钛胶粒在界面处因静电作用(S^+I^-)、氢键作用(N^0I^0)和分子间力发生结合,并以此为晶核进一步诱导钛水解、缩聚. 随着钛水解的进行,界面电荷逐渐被中和,表面电位降低,相互间的斥力减弱,同时胶束水解物聚集体之间通过 Ti—O 键及其外部吸附的羟基,通过氢键及范德华力等作用再进一步产生聚集,形成具有一定相特征的更大结构,最终沉积

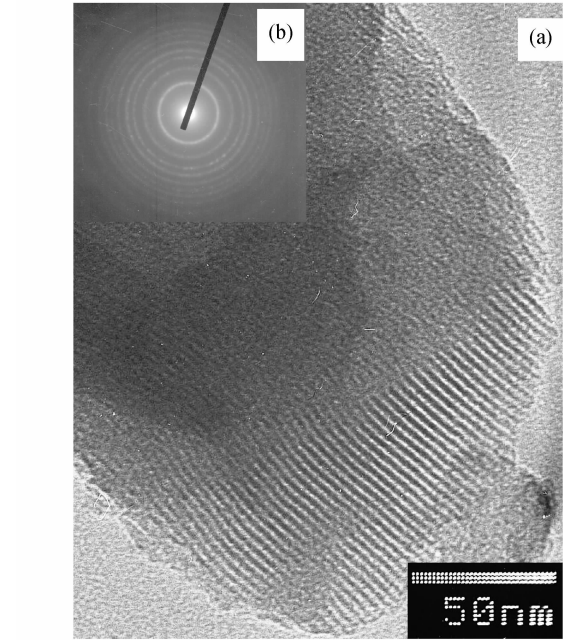


图 2 介孔 TiO₂ 的 HRTEM 照片(a)和 SAED 图谱(b)
Fig. 2 HRTEM image (a) and SAED pattern (b) of mesoporous titania

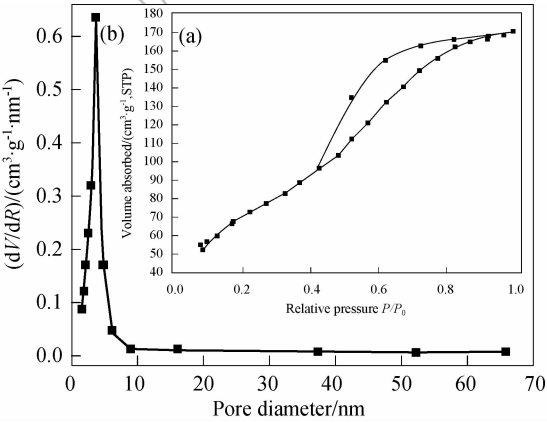


图 3 介孔 TiO₂ 的 N₂ 吸附-脱附等温线(a)与孔径分布曲线(b)
Fig. 3 Nitrogen isotherms (a) and pore size distribution (b) of mesoporous titania

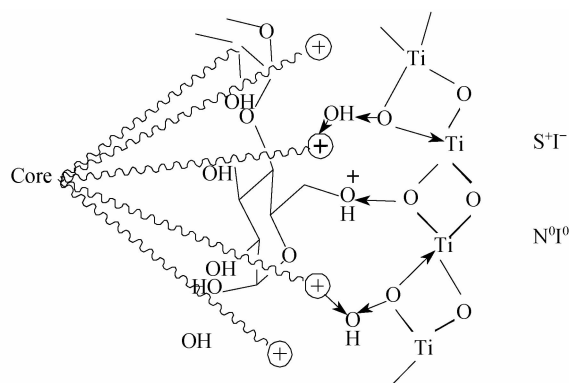


图4 介孔 TiO_2 的界面作用示意图

Fig. 4 Schematic diagram of the interface action for mesoporous titania

出来。由表面活性剂堆积参数 $g = V/a_0 l_c$, $g = V/d_0 l_c$ (其中 d_0 是表面活性剂亲水极性头所占的有效面积, V 是表面活性剂疏水链所占的有效体积, l_c 是疏水链的有效长度), 计算可得 CTAB 的 $g = 0.39$, 当 $1/3 < g < 1/2$ 时易于形成 $p6mm$ 的二维六方结构。本研究中复合模板剂溶液以 CTAB 为主, 且 P123 也易于生成平面六方的 $p6mm$ 介观结构^[23-25], 这与前面 XRD 分析合成 TiO_2 为二维六方介孔结构的结果一致。CTAB 烷基疏水链 l_c 约长 2.17 nm, 形成棒状胶束的直径约 4.34 nm, 但由于形成胶束界面电荷的压缩作用及疏水链的卷曲, 加之后期热处理时孔径的收缩等因素, 使得介孔孔径缩小, 产物孔径缩至 3.28 nm。由复合表面活性剂界面的协同作用, 钛水解粒子在界面的聚集及与复合模板的相互作用方式等可见, 介孔 TiO_2 的形成过程属协同作用机理, 其界面作用示意图如图 4。

3 结论

采用工业 TiOSO_4 液为原料, CTAB 和 P123 混合表面活性剂作结构导向剂, 调控溶液 pH 值及水解条件来控制钛的水解缩聚速率及其与模板剂胶束的作用, 在强酸性水体系中通过超分子模板诱导作用合成出比表面积较大、二维六方、孔径分布窄的锐钛型介孔 TiO_2 。合成过程中水合二氧化钛胶粒与复合模板剂在界面处通过静电、氢键及分子间力作用形成前驱体, 整个介孔结构形成过程属于协同作用机理。

参考文献:

- [1] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. *Nature*, 1992, **359** (6397): 710-712.
- [2] Stark W J, Wegner K, Pratsinis S E, et al. *J. Catal.*, 2001, **197** (1): 182-191.
- [3] Thelakkat M, Schmitz C, Schmidt H W. *Adv. Mater.*, 2002, **14** (8): 577-581.
- [4] Niederberger M, Bart M B. *Chem. Mater.*, 2002, **14** (10): 4364-4370.
- [5] Morris D, Egdel R G. *J. Mater. Chem.*, 2001, **11** (12): 3207-3210.
- [6] Puzenat E, Pichat P. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2003, **160** (1-2): 127-133.
- [7] Antonelli D M, Ying J Y. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, **34** (18): 2014-2017.
- [8] Gibaud A, Grosso D, Smarsly B, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107** (57): 6114-6118.
- [9] Kambe S, Murakoshi K, Kitamura T, et al. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells.*, 2000, **61** (4): 427-441.
- [10] Yu J C, Yu J, Zhang L, et al. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2002, **148** (1-3): 263-271.
- [11] Tan Ruiqin, He Yu, Zhu Yongfa, et al. *Journal of Materials Science*, 2003, **38**: 3973-3978.
- [12] Kolen'ko Y V, Maximov V D, Garshev A V, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **388** (4-6): 411-415.
- [13] Luca V, Watson J N, Ruschena M, et al. *Chem. Mater.*, 2006, **18** (5): 1156-1168.
- [14] 田从学, 张昭, 何菁萍, 等. 稀有金属材料与工程, 2006, **35** (Z2): 185-189.
- [15] 田从学, 张昭, 沈俊, 等. 稀有金属材料与工程, 2007, **35** (Z3): 631-636.
- [16] 柳强, 田从学, 张昭. 中国有色金属学报, 2007, **17** (5): 807-812.
- [17] Devi G S, Hyodo T, Shimizu Y, et al. *Sensor Actuat B-Chem.*, 2002, **87** (1): 122-129.
- [18] 张立德. 纳米材料. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [19] Pedersen J S, Gerstenberg M C. *Colloids Surf. A*, 2003, **213** (2-3): 175-187.
- [20] Zhang K W, Khan A. *Macromolecules*, 1995, **28** (11): 3807-3812.
- [21] Yun H S, Miyazawa K, Zhou H S, et al. *Adv. Mater.*, 2001, **13** (18): 1377-1380.
- [22] 黄惠忠. 纳米材料分析. 北京: 化学工业出版社, 2003: 254.
- [23] 赵国玺, 朱玮瑶. 表面活性剂作用原理. 北京: 中国轻工业出版社, 2003.
- [24] Tanford C. *The hydrophobic effect*, New York: Wiley-Interscience, 1973: 52.
- [25] Kim J M, Sakamoto Y, Hwang Y K, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106** (10): 2552-2558.