

## 单分散介孔 TiO<sub>2</sub> 微球的溶胶-凝胶法制备及其光催化性能

杨立荣, 刘志刚, 张 丽, 封孝信, 王春梅

(华北理工大学材料科学与工程学院, 河北省无机非金属材料重点实验室, 唐山 063009 河北)

**摘 要:** 以钛酸异丙酯为钛源, 利用三嵌段共聚物 EO<sub>106</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>106</sub>(F127)修饰的溶胶-凝胶法合成单分散介孔 TiO<sub>2</sub> 微球。利用小角和广角 X 射线衍射、N<sub>2</sub> 吸附-脱附、透射电镜、场发射扫描电镜、紫外-可见光漫反射技术对样品进行表征。以亚甲基蓝(MB)为目标降解物, 在紫外光照射下, 评价介孔 TiO<sub>2</sub> 微球的光催化性能。结果表明: F127 加入量为 14%, 450 °C 热处理制得的单分散介孔微球由锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒(10 nm)聚积而成, 介孔孔道均匀有序, 比表面积为 158.2 m<sup>2</sup>/g, 孔容为 0.361 cm<sup>3</sup>/g, 最可几孔径为 9.6 nm。单分散介孔 TiO<sub>2</sub> 微球的活性优于 P25, 光催化反应 30 min 时对 MB 溶液的降解率达 100%。

**关键词:** 二氧化钛; 介孔; 微球; 光催化活性

中图分类号: TQ134 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2016)01-0075-06

网络出版时间: 2015-11-17 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2310.TQ.20151223.1719.012.html>

### Preparation and Photocatalytic Activity of Monodisperse Mesoporous TiO<sub>2</sub> Microspheres by Sol-gel Method

YANG Lirong, LIU Zhigang, ZHANG Li, FENG Xiaoxin, WANG Chunwei

(Hebei Province Key Lab of Inorganic Nonmetallic Materials, School of Materials Science and Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, Hebei, China)

**Abstract:** The monodisperse mesoporous TiO<sub>2</sub> microspheres were prepared by a triblock copolymer (EO<sub>106</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>106</sub>(F127)) modified sol-gel method with titanium(IV) isopropoxide as a titanium source. The prepared sample was characterized by X-ray diffraction, N<sub>2</sub> adsorption-desorption, transmission electron microscopy, field emission scanning electron microscopy and UV-visible diffuse reflectance spectroscopy, respectively. The photocatalytic activities of mesoporous TiO<sub>2</sub> microspheres were characterized with methylene blue (MB) solution as a target pollutant under ultraviolet light. The results show that the TiO<sub>2</sub> microspheres prepared with 14% concentration of F127 and sintered at 450 °C are formed *via* the accumulation of the nanoparticles (anatase, 10 nm), and the specific surface areas, pore volume and pore diameter are 158.236 m<sup>2</sup>/g, 0.361 cm<sup>3</sup>/g and 9.6 nm, respectively. The degradation rate of MB is almost 100% within 30 min, and the mesoporous TiO<sub>2</sub> microspheres exhibit a greater photocatalytic activity, compared to commercial P25.

**Keywords:** titanium oxide; mesoporous; microsphere; photocatalytic Activity

控制材料颗粒的大小和形貌, 特别是制备出具有均匀尺寸和规则形貌的单分散材料, 是当前材料科学中的研究热点之一<sup>[1]</sup>。单分散体系的颗粒特点是均一和表面性质相同, 由此赋予其很多独特的性质和越来越广泛的应用。与无孔材料相比, 球形介孔单分散颗粒在吸附介质、多孔膜等方面得到了更广泛的应用。其中, 具有多孔结构和高比表面积的

介孔 TiO<sub>2</sub>, 在光催化氧化降解环境污染物、染料敏化太阳能电池等方面, 具有广阔的应用前景<sup>[2-3]</sup>。

介孔 TiO<sub>2</sub> 球形或类球形颗粒的合成方法较多。Wang 等<sup>[4]</sup>利用超声波辐照法制备了颗粒尺寸范围为 50~200 nm 的球形或类球形介孔 TiO<sub>2</sub>, 其由小颗粒纳米晶聚集而成, 具有无序的蠕虫状孔结构。韩一丹等<sup>[5]</sup>利用离子液体修饰溶胶-凝胶法制备尺

收稿日期: 2015-08-10。 修订日期: 2015-09-23。

基金项目: 河北省自然科学基金项目(No E2015209317)

第一作者: 杨立荣(1974—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2015-08-10. Revised date: 2015-09-23.

First author: YANG Lirong (1974—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: ylr2005@126.com

寸为 20 nm 左右的介孔 TiO<sub>2</sub>, 且具有规律的孔径分布。Sun 等<sup>[6]</sup>利用十二烷基硫酸钠辅助水热法制备了尺寸为 20~30 nm 的球形介孔 TiO<sub>2</sub>, 其孔径约为 2 nm。Tang 等<sup>[7]</sup>在不添加模板剂的条件下利用水热法合成了直径为 2~4 μm 的介孔 TiO<sub>2</sub>。Tong 等<sup>[8]</sup>利用溶胶-凝胶法制备了直径为 500 nm 的球形介孔 TiO<sub>2</sub>, 其孔径为 5.4 nm。目前, 介孔 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒研究的较多, 其活性与 P25 的相当或稍高, 且存在分离回收利用难的问题。

本研究利用三嵌段共聚物 F127 修饰的溶胶凝胶法合成介孔 TiO<sub>2</sub> 微球, 平均球径为 1 μm, 孔道规则, 光催化活性远高于 P25。并考察了 F127 加入量和热处理温度对其介孔结构的影响, 以甲基蓝(MB)为目标降解物, 测试了其光催化活性。

## 1 试验

### 1.1 样品制备

称取适量三嵌段共聚物 PEO<sub>106</sub>PPO<sub>70</sub>PEO<sub>106</sub> ( $M_w = 12\ 600$ , Pluronic F-127, Aldrich), 并将其溶于 100 mL 蒸馏水中, 放入集热式磁力加热搅拌器中于 40 °C 下加热搅拌溶解后, 将一定量的浓硫酸加入到溶液中, 搅拌均匀得溶液 A。分别称取 4.5 mL 乙酰丙酮(分析纯)和 12.5 mL 钛酸异丙酯(Aldrich, 97%), 混合均匀得溶液 B。将溶液 B 逐滴滴加到溶液 A 中并不断搅拌, 得浅黄色溶液 C。将溶液 C 于 55 °C 恒温水浴 10 h, 再放入聚四氟乙烯反应釜中, 于 90 °C 水热 10 h。得到的沉淀用蒸馏水和无水乙醇各洗涤 3 次, 并在 60 °C 烘干后, 置于箱式电阻炉中以 1 °C/min 的速率升温至 450 °C~600 °C, 保温 2 h, 随炉冷却至室温, 得到光催化剂样品。

### 1.2 样品表征

利用日本理学公司的 D/max 2500V/PC 型 X 射线衍射仪分析样品的物相。利用美国 Quanta Chrome 公司 Autosorb-1 型孔隙比表面分析仪测定 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线, 测定前样品在 300 °C, 7.79×10<sup>2</sup> Pa 下脱气 4 h。使用日本日立公司 S-4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察表面及其形貌。利用日本电子公司 JEOL 2010 EX 型透射电子显微镜(TEM)研究样品的内部结构。利用日立公司 U-3010 型分光光度计测量紫外-可见光(UV-Vis)漫反射光谱, 波长范围 220~800 nm, 参比物为 BaSO<sub>4</sub>。

### 1.3 光催化性能测试

光催化降解实验在比朗(上海)仪器有限公司生

产的 BL-GHX-V 型光催化反应仪中进行, 光源为 500 W 汞灯。

准确称取 0.05 g 光催化剂样品加入到装有 50 mL、浓度为 50 mg/L 甲基蓝(MB)溶液的石英管中, 搅拌 30 min 以达到吸附-脱附平衡。打开紫外灯照射溶液, 每隔 10 min 取样 1 次, 连续照射 60 min。每次取出溶液离心 5 min (转速为 10 000 r/min), 取上层清液, 利用紫外-可见分光光度计测量 MB 溶液在最大吸收波长(664 nm)处的吸光度, 利用 Lambert-Beer 定律计算 MB 溶液的浓度。同时, 在相同实验条件下测试商用 P25 TiO<sub>2</sub> 粉末的光催化活性作为对比。

## 2 结果与讨论

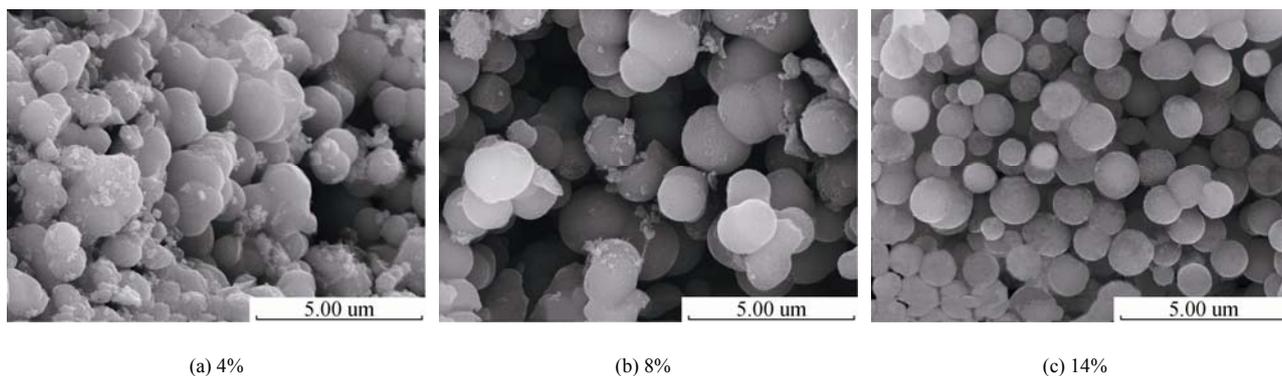
### 2.1 F127 加入量对样品形貌和孔结构的影响

图 1 为不同 F127 加入量制得的光催化剂的 FESEM 图片。由图 1 可知, F127 加入量为 4% 时, 同时存在扭曲的球形颗粒和纳米粒子团聚体, 近球形颗粒少且大小不均匀。随 F127 加入量的增加, 单分散球形颗粒增多, 微球球径变小; 当 F127 加入量达 14% 时, 颗粒为形状规则的球形颗粒, 微球粒径在 0.7~1.5 μm, 平均球径为 1 μm 左右, 而且表面光滑。产生上述现象的原因与溶液的粘度有关。三嵌段共聚物 F127 加入量直接决定了液相中形成的胶束的浓度, 也决定了溶液的粘度。TiO<sub>2</sub> 微球可能的形成过程如图 2 所示。当 F127 加入量较低时, 形成的胶束浓度低, 溶液的粘度低; 当温度提高到 55 °C, TiO<sub>2</sub> 纳米粒子在液相中的布朗运动速度加快, 颗粒间容易碰撞结合并聚集成较大的粒子而沉降, 由于纳米粒子聚集的速度较快, 使其形成的微粒大小不均匀, 形状不规则; 随着胶束浓度的增大, 表面活性剂与钛前驱物之间的比例增大, 溶液粘度增加, 在相同的温度下, 纳米粒子间碰撞结合的阻力增加, 聚集的速率变缓, 结构及形貌有足够的空间和时间调整, 易形成粒径分布窄、直径较小的 TiO<sub>2</sub> 微球。

图 3 为不同 F127 加入量制备的光催化剂样品的小角 XRD 谱。由图 3 可知: 当 F127 加入量为 4% 和 8% 时, 在小角度范围内未出现明显的衍射峰或衍射峰强度低, 表明此时样品并未形成有序的介孔结构; 当 F127 加入量为 14% 时, 在  $2\theta = 0.49^\circ$  处产生了强度较强、宽度较窄的小角衍射峰, 表明合成的样品中孔结构规则性较强, 孔径较大。介孔的形成过程, 是与无机物与胶束相互作用、胶束表面缩合及有机/无机复合物片段键联的过程同时进行的,

F127 加入量的不同, 溶于水后形成的胶束浓度和粘度不同, 同时无机物与胶束间的比例不同, 当无机

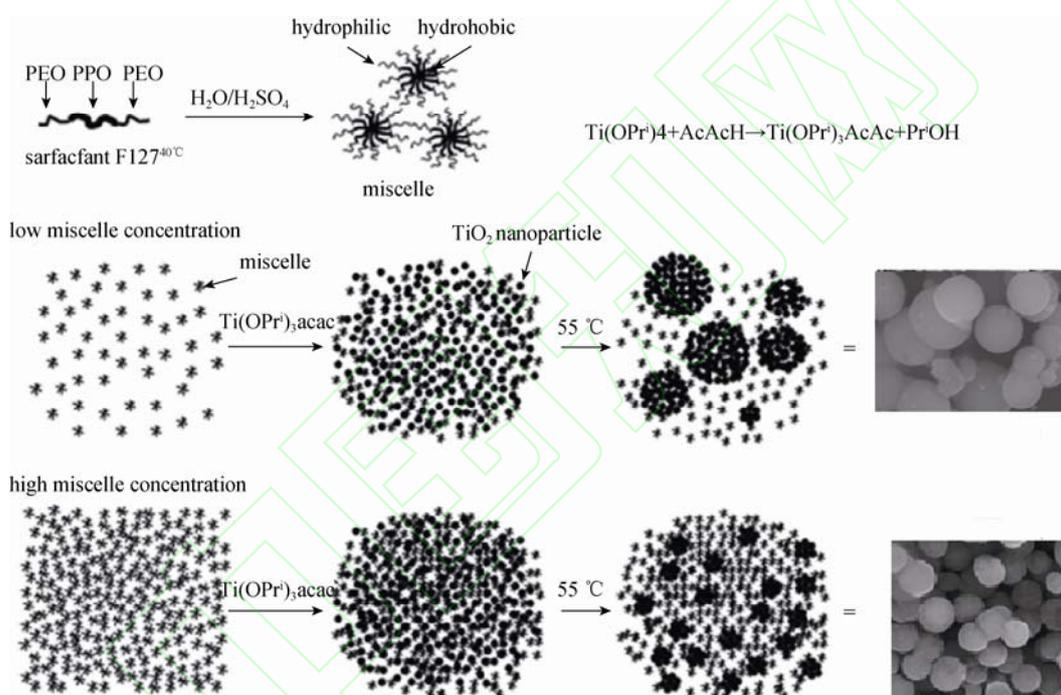
物与胶束间达到一定的比例时才会形成有序介孔结构。由图 1 和图 3 可知, 适宜的 F127 加入量为 14%。



(a) 4%

(b) 8%

(c) 14%

图 1 不同 F127 加入量制得的 TiO<sub>2</sub> 微球的 FESEM 照片Fig. 1 FESEM images of TiO<sub>2</sub> microspheres prepared with different concentration of F127图 2 二氧化钛微球的形成过程<sup>[9-10]</sup>Fig. 2 Formation process of TiO<sub>2</sub> microspheres<sup>[9-10]</sup>

## 2.2 热处理温度对样品孔结构的影响

利用热处理的方式脱除前驱物中的 F127, 前驱物样品在热处理的过程中对介孔孔道有重要影响。F127 加入量为 14%、不同煅烧温度得到的光催化剂试样的小角 XRD 谱如图 4a 所示。由图 4a 可知, 只有 450 °C 热处理的样品产生了峰型尖锐、峰强较强的小角衍射峰, 说明此温度下存在有序介孔孔道。在 550 和 600 °C 时并未形成有序介孔, 说明热处理温度过高, 有可能导致有序介孔孔道坍塌; 故适宜的热处理温度为 450 °C。图 4b 为 450 °C 热处理的光催化剂样品的广角 XRD 谱。由图 4b 可知, 450 °C 热处

理的光催化剂为晶化程度较好的锐钛矿 TiO<sub>2</sub>, 其衍射峰位置及峰值强度与标准卡片(JCPDS 21-1272)一致, 通过计算, 其晶胞参数  $a = b = 0.3785 \text{ nm}$ ,  $c = 0.9514 \text{ nm}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , 为四方晶系。按 Scherer 公式, 以(101)晶面衍射峰的峰宽计算得出样品的平均晶粒尺寸约为 10 nm。

## 2.3 FESEM 和 TEM 分析

为了更直观的观察介孔 TiO<sub>2</sub> 微球的形貌和微观结构, 对 F127 加入量为 14%、450 °C 热处理的介孔 TiO<sub>2</sub> 微球形貌进行了 FESEM 和 TEM 分析, 如图 5 所示。由图 5a 可知, TiO<sub>2</sub> 微球表面光滑, 微球

尺寸大小较均匀, 平均直径大约在 1 μm 左右。由图 5b 可观察到有序孔道存在, 构成孔壁粒子的大小在 10nm 左右。从样品的 HRTEM 照片(图 5c)可以看到孔壁上锐钛矿晶格的存在, 其插图电子衍射谱,

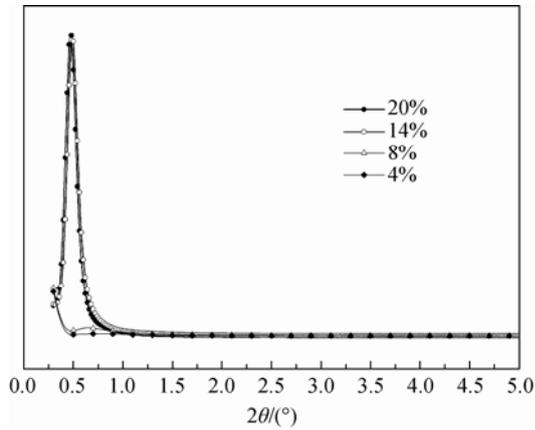
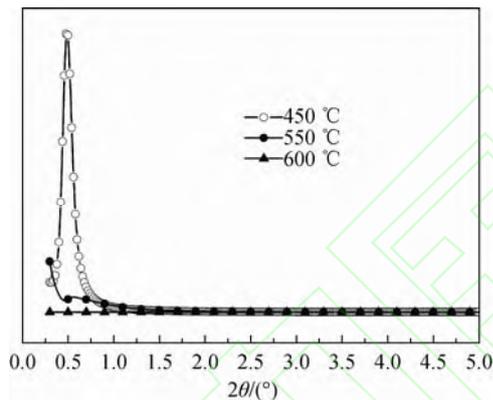
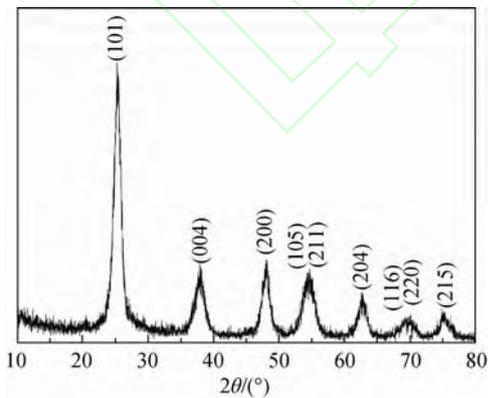


图 3 不同 F127 加入量制得的 TiO<sub>2</sub> 微球小角 XRD 谱  
Fig. 3 Low-angle XRD patterns of TiO<sub>2</sub> microspheres with different concentration of F127



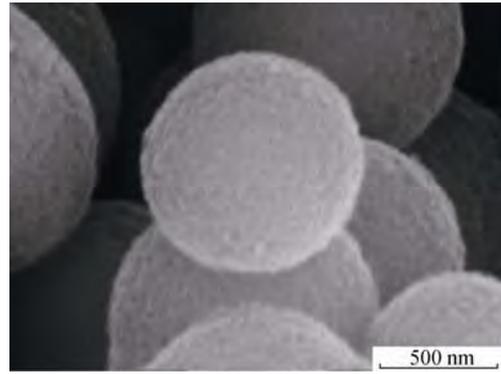
(a) Small angle XRD patterns



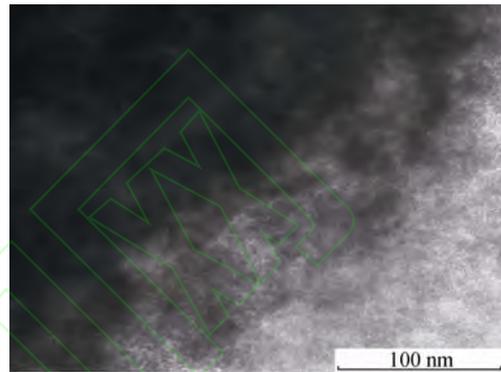
(b) Normal XRD patterns

图 4 不同热处理温度得到的介孔 TiO<sub>2</sub> 微球的小角 XRD 谱和 450 °C 热处理样品的广角 XRD 谱

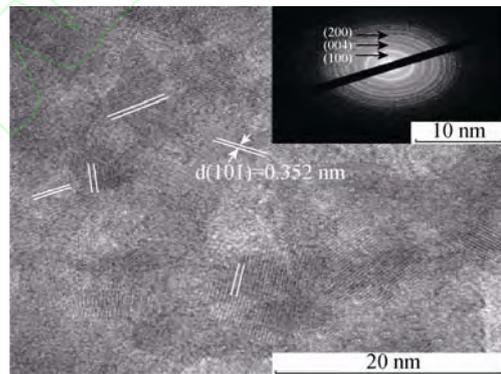
Fig. 4 Small angle and normal XRD patterns of TiO<sub>2</sub> microspheres sintered at different temperatures and its wide-angle XRD pattern sintered at 450 °C



(a) FESEM



(b) TEM



(c) HRTEM (Insert is the SAED pattern)

图 5 介孔 TiO<sub>2</sub> 微球的 FESEM 和 TEM 图像  
Fig. 5 FESEM and TEM images for mesoporous TiO<sub>2</sub> microspheres

显示出对应于锐钛矿型(101)晶面的 Debye-Scherrer 环, 说明产物的骨架是由锐钛矿纳米粒子连接而成的; 晶体的晶格条纹间距为 0.352 nm, 对应于锐钛矿型的(101)晶面。上述结果与光催化剂的小角和广角 XRD 分析结果是一致的。

### 2.4 N<sub>2</sub> 吸附-脱附分析

图 6 为 F127 加入量为 14%、450 °C 热处理的介孔 TiO<sub>2</sub> 微球样品的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温曲线和孔径分布曲线。由图 6 可以看出, TiO<sub>2</sub> 微球的滞后环所对应的相对压力  $P/P_0$  在 0.6-0.98 之间, 滞后环发生了

位移,而且吸附-脱附等温曲线在高的相对压力  $P/P_0$  处出现陡峭的突跃。该曲线属于 IUPAC 定义的 IV 型吸附等温线,说明光催化剂样品为介孔固体材料。由孔径分布曲线可以看出,介孔 TiO<sub>2</sub> 材料的孔径分布窄,表明所得介孔材料的孔道均一。利用 Barret-Joyner-Halende 模型计算得到,介孔 TiO<sub>2</sub> 微球最可几孔径为 9.6 nm, BET 比表面积为 158.2 m<sup>2</sup>/g, 孔容为 0.361 cm<sup>3</sup>/g。结合小角 XRD 图谱和 TEM 分析结果,表明该方法制得的样品属于典型的有序介孔 TiO<sub>2</sub> 材料。

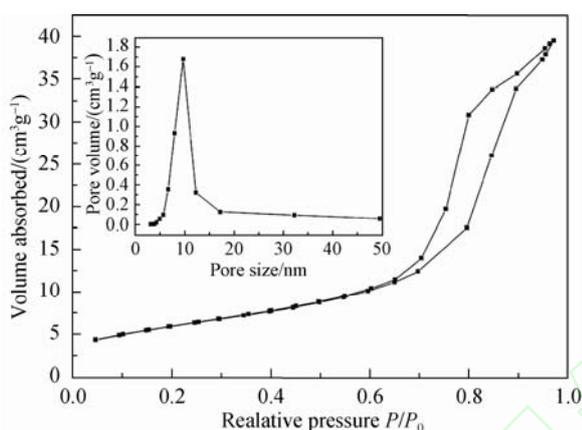


图 6 介孔 TiO<sub>2</sub> 微球的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温曲线和孔径分布曲线

Fig. 6 N<sub>2</sub> absorption-desorption isotherms and pore diameter distribution of mesoporous TiO<sub>2</sub> microspheres

## 2.5 紫外可见光漫反射光谱

图 7 为介孔 TiO<sub>2</sub> 微球和商用 P25 粉末的紫外-可见光吸收光谱。从图 7 可见,介孔 TiO<sub>2</sub> 在紫外和可见光范围内( $\leq 700$  nm)的吸收系数都明显大于商用 P25 粉末,吸收带边发生了明显的红移现象,这与文献的结果是一致的<sup>[7]</sup>。造成这一现象的原因,可能与其外形、尺寸大小和晶体缺陷的存在有关<sup>[11]</sup>。介孔 TiO<sub>2</sub> 微球较高的光吸收系数和吸收边的红移,使其有可能在紫外和可见光范围内具有较高的光催化活性。

## 2.6 光催化性能测试

图 8 为介孔 TiO<sub>2</sub> 微球和 P25 对 MB 光催化降解曲线。由图 8 可见,以商用 P25 作光催化剂降解 MB 溶液时,紫外光照 20 min 后开始发生降解,且降解速度快,光照 50 min 后基本上不再发生降解,光照 60 min 时 MB 降解率为 94%。在相同条件下以介孔 TiO<sub>2</sub> 微球作光催化剂,光照 10 min 就开始缓慢降解,光照 10~20 min 时降解速率最快,当光照时

间达到 30 min 时, MB 溶液基本降解完全,降解率几乎为 100%,明显优于商用 P25。

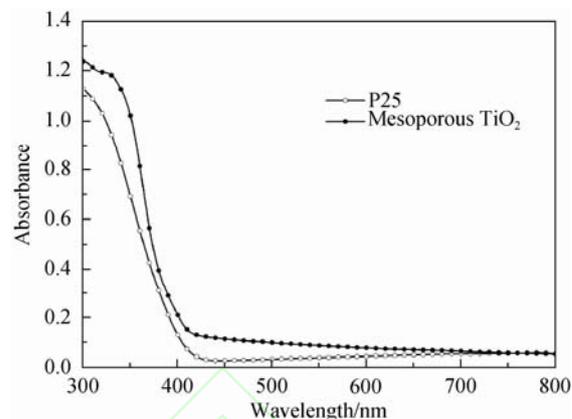


图 7 介孔 TiO<sub>2</sub> 微球和商用 P25 粉末的紫外-可见光吸收光谱

Fig. 7 UV-visible absorption spectra of the mesoporous TiO<sub>2</sub> microspheres and P25 powders

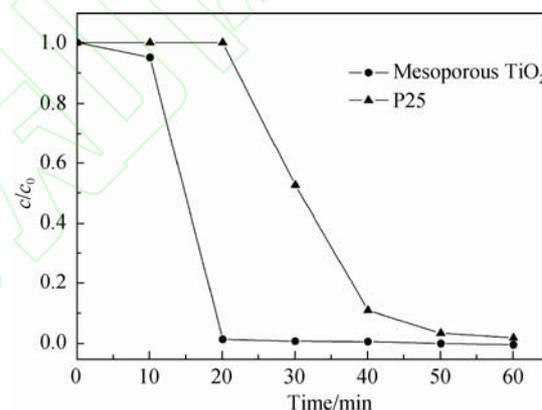


图 8 介孔 TiO<sub>2</sub> 微球和 P25 对亚甲基蓝光催化降解曲线

Fig. 8 Photocatalytic degradation curves of the mesoporous TiO<sub>2</sub> microspheres and P25 powders

与 P25 粉体相比,介孔 TiO<sub>2</sub> 微球为光催化剂降解 MB 溶液,降解速率快,降解程度高,其原因可能有 2 个方面。一方面,介孔 TiO<sub>2</sub> 粉体含有有序介孔结构,与 P25 粉体相比,其比表面积大,提高了其与有机分子接触几率,同时其吸附水和羟基的能力增强;而羟基自由基是降解有机物的强氧化剂,这就相当于介孔 TiO<sub>2</sub> 的羟基自由基远多于 P25 催化剂。另一方面,介孔 TiO<sub>2</sub> 微球是由 10 nm 的小晶粒聚集而成,晶粒尺寸较 P25 (25 nm) 小;另外,由图 7 可知,在紫外区时,介孔 TiO<sub>2</sub> 微球的光吸收系数大于 P25,表明介孔 TiO<sub>2</sub> 微球对光的吸收强,被激发产生的电子-空穴对多,光催化性能越强<sup>[12]</sup>。基于上述两点原因,介孔 TiO<sub>2</sub> 微球的光催化活性优于商用 TiO<sub>2</sub> 粉体 P25。

为了明确介孔TiO<sub>2</sub>微球的循环使用寿命,将每次光催化完全降解MB后的光催化剂离心分离回收,烘干、350 °C热处理后,再次加入到相同的实验环境中进行亚甲基蓝的光催化降解试验。图9显示了介孔TiO<sub>2</sub>微球光催化降解MB的循环性能,与第1次相比,循环利用后的活性稍有降低,但亚甲基蓝的最终降解效果均在93%以上,表明介孔TiO<sub>2</sub>微球具有较好的光催化稳定性。

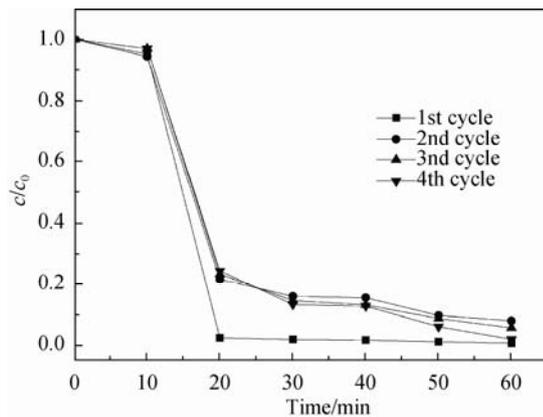


图9 介孔TiO<sub>2</sub>微球在降解亚甲基蓝反应中的稳定性  
Fig. 9 Methylene blue Photo-degradation stability of the mesoporous TiO<sub>2</sub> microspheres

### 3 结论

1) 以钛酸异丙酯为钛源,利用表面活性剂F127修饰的溶胶-凝胶法制备出比表面积大、孔径分布窄的单分散介孔TiO<sub>2</sub>微球。

2) F127加入量为14%、热处理温度为450 °C制得的TiO<sub>2</sub>微球,是由尺寸为10 nm的锐钛矿TiO<sub>2</sub>粒子聚集而成。单分散TiO<sub>2</sub>微球具有有序的孔道结构、窄的孔径分布,比表面积为158.2 m<sup>2</sup>/g,孔容为0.361 cm<sup>3</sup>/g,最可几孔径为9.6 nm。

3) 以MB溶液为模拟污染物进行的光催化实验表明,单分散介孔TiO<sub>2</sub>微球光催化活性高于商用TiO<sub>2</sub>粉体P25,紫外光照30 min时,MB溶液的降

解率几乎达100%。

### 参考文献:

- [1] 王金忠,赵岩,张彩培. 正交设计在溶胶-凝胶法制备单分散球形SiO<sub>2</sub>中的研究[J]. 中国粉体技术, 2003, 9(1): 4–8.  
WANG J Z, ZHAO Y, ZHANG C P. China Powder Sci Technol (in Chinese), 2003, 9(1): 4–8
- [2] 沈晶晶,刘畅,朱育丹,等. 介孔TiO<sub>2</sub>的水热法制备及其光催化性能[J]. 物理化学学报, 2009, 25(5): 1013–1018  
SHEN J J, LIU C Z, YU D, et al. Acta Phys Chim Sin (in Chinese), 2009, 25(5): 1013–1018
- [3] FAN L Q, CHEN Y, WU J H, et al. Efficiency improvement of flexible dye-sensitized solar cells by introducing mesoporous TiO<sub>2</sub> microsphere[J]. Sci China Chem, 2013, 56(10): 1470–1477.
- [4] Wang Y, Tang X, Yin L, et al. Sonochemical synthesis of mesoporous titanium oxide with wormhole-like framework structures[J]. Adv Mater, 2000, 12(16): 1183–1186.
- [5] 韩一丹,王凯,徐志坚,等. 离子液体修饰溶胶-凝胶法制备介孔二氧化钛[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(9): 1289–1293.  
HAN Y D, WANG K, XU Z J, et al. J Chin Ceram Soc, 2012, 40(9): 1289–1293.
- [6] sun B, Zhou G W, SHAO C W, et al. Spherical mesoporous TiO<sub>2</sub> fabricated by sodium dodecyl sulfate-assisted hydrothermal treatment and its photocatalytic decomposition of papermaking waste water [J]. Powder Technol, 2014, 256(2): 118–125.
- [7] TANG G G, ZHANG D, ZHAO L, et al. Template-free synthesis of uniform TiO<sub>2</sub> mesoporous microspheres with enhanced photocatalytic activity[J]. Mater Lett, 2014, 118: 192–195.
- [8] TONG H, ENOMOTO N, INADA M, et al. Synthesis of mesoporousTiO<sub>2</sub> spheres and aggregates by sol-gel method for dye-sensitized solar cells[J]. Mater Lett, 2015, 141: 259–262.
- [9] YANG H G, ZENG H C. Preparation of hollow anatase TiO<sub>2</sub> nanospheres via Ostwald ripening [J]. J Phys Chem B, 2004, 108(11): 3492–3495.
- [10] DONG A G, REN N, TANG Y, et al. General synthesis of mesoporous spheres of metal oxides and phosphates[J]. J Am Chem Soc, 2003, 125(17): 4976–4977.
- [11] YU J G, SU Y R, CHENG B. Template-free fabrication and enhanced photocatalytic activity of hierarchical macro-/mesoporous titania[J]. Adv FuncT Mater, 2007, 17(12): 1984–1990.
- [12] 刘子传,郑经堂,赵东风,等. 禁带宽度和光吸收系数对其光催化性能的影响[J]. 发光学报, 2012, 33(12): 1329–1334.  
LIU Z C, ZHENG J T, ZHAO D F, et al. Chin J Lumin (in Chinese), 2012, 33(12): 1329–1334.