

非离子表面活性剂模板合成介孔 TiO₂ 的研究

张述林¹, 余 鸿², 李敏娇², 李 娟²

(1. 材料腐蚀与防护四川省重点实验室, 四川 自贡 643000; 2. 绿色催化四川省高校重点实验室, 四川 自贡 643000)

摘 要:文章以非离子表面活性剂聚乙二醇和 OP 乳化剂为模板, 醋酸为抑制剂, 通过溶胶凝胶法制备了介孔 TiO₂, 通过正交试验得到了制备介孔 TiO₂ 光催化剂的较优实验条件为: 固定钛酸丁酯 10 mL, V_{乙醇}:V_{钛酸丁酯} = 6:1, 醋酸 4 mL, 水 8 mL, PEG-1000 与 OP-10 的质量比 1:3。用 SEM 和 XRD 对所制备的催化剂进行了表征, 以罗丹明 B 为模拟有机污染物对催化剂的光催化脱色性能进行了考察。结果表明, 在优化条件下得到的介孔 TiO₂ 具有良好的光催化性能。

关键词:介孔二氧化钛; 非离子表面活性剂; 光催化

中图分类号:TQ013.1

文献标志码:A

引 言

根据国际纯粹和应用化学联合会的定义^[1-2], 按照孔径大小, 多孔材料可分为微孔、介孔和大孔 3 种。孔径小于 2 nm 的为无机微孔材料, 包括硅钙石、活性炭和泡沸石等, 由于合成沸石分子筛的孔径尺寸均小于 1.5 nm, 限制了其在吸附, 催化与分离等方面的应用^[3-5]。孔径大于 50 nm 的为大孔材料, 孔径在 20 - 50 nm 之间的称为介孔材料, 如一些气凝胶、微晶玻璃等, 他们具有比微孔材料大得多的孔径, 而且具有发达的孔道结构。

介孔 TiO₂ 作为一种重要的功能性材料, 具有独特的物理化学和光学性质。因而在光催化剂、电极膜材料等方面有广泛的应用。尽管介孔 TiO₂ 材料的应用研究还处于刚刚起步的阶段, 但随着人们研究的不断深入, 它在各领域的的应用将会日益广泛。

目前国内关于介孔材料的研究工作主要集中在模板剂的选择、合成方法、新材料的合成和催化应用等方面^[6-7], 所使用的模板剂通常为单一的阳离子表面活性剂和非离子型模板剂, 复合模板剂合成介孔材料的研究

较少。据文献报道, Antonelli^[8]以十二烷基胺为模板, HCl 为抑制剂在乙醇溶液中水解法合成了具有规则孔道、比表面积较大的介孔 TiO₂, 但是通过萃取方式脱除模板后, 介孔 TiO₂ 结构部分发生了坍塌, 比表面积下降。Yoshikazu^[9]等用烷基伯胺 (C = 4, 6, 8, 10, 12) 作为模板剂制得大比表面积 (688 m²·g⁻¹) 层状介孔结构的 TiO₂, 随烷基碳数增加, d₁₀₀ 晶格间距呈线性增大。Fabrice 等^[10]也采用烷基伯胺 (C = 10, 12, 16) 为模板, 在乙醚丙酮的乙醇溶液中水解合成了比表面积为 688 m²·g⁻¹ 的介孔结构的 TiO₂。

由于非离子型表面活性剂不能在水中离解为离子, 稳定性高, 不受酸、碱、盐所影响等特点, 故以非离子表面活性剂聚乙二醇和 OP 乳化剂为模板, 醋酸为抑制剂, 通过溶胶-凝胶法制备介孔 TiO₂, 通过正交试验优化制备介孔 TiO₂ 光催化剂的实验条件, 用 SEM 和 XRD 对所制备的介孔 TiO₂ 进行表征。同时以罗丹明 B 为模拟有机污染物对优化条件下得到的介孔 TiO₂ 进行光催化脱色性能考察。结果表明, 在优化条件下得到的介孔 TiO₂ 具有良好的光催化性能。

收稿日期:2013-07-13

基金项目:绿色催化四川省高校重点实验室资助项目(LYJ03;LYJ1203)

作者简介:张述林(1964-),男,四川平昌人,教授,主要从事材料化学方面的研究,(E-mail)zsl16938@163.com

1 实验部分

1.1 主要实验仪器和药品

实验仪器:马弗炉(KSW-4-U型,北京电炉厂);电磁搅拌器(DJ-1型,常州国华电器有限公司);光化学反应仪(SGY-II,开封市宏兴科教仪器厂);JSM-5900LV型扫描电镜;紫外可见分光光度计(WGY-10型,上海美普达仪器有限公司)。

实验药品:钛酸丁酯,冰醋酸,无水乙醇(99.9%),聚乙二醇(PEG-1000),OP乳化剂(op-10),罗丹明 B。

1.2 TiO₂ 制备

取总醇量 1/3 的无水乙醇,加入适量冰醋酸,搅拌下加入 10 mL 钛酸丁酯,搅拌 30 min,形成淡黄色溶液 A;取总醇量 1/3 的无水乙醇,搅拌加入聚乙二醇和 OP 乳化剂,形成混合溶液 B,将混合溶液 B 缓慢滴加到溶液 A 中,并不断搅拌;取总醇量 1/3 的无水乙醇,加入去离子水,混合均匀,缓慢加入到上述混合溶液中,不断搅拌;滴加盐酸调节 pH 值为 2,搅拌至溶胶生成。将得到的溶胶陈化 4 天,形成凝胶,110 °C 干燥得到干凝胶;将干凝胶研磨成粉,放入马弗炉在 450 °C 下煅烧 3 小时得到白色 TiO₂ 粉末。

1.3 正交实验

实验选取无水乙醇与钛酸丁酯的体积比、抑制剂的量、加水量和聚乙二醇与 OP 乳化剂的质量比四个因素作为变量因素,考察其对制备介孔 TiO₂ 及其光催化活性的影响。为了综合考虑各个条件对制备 TiO₂ 及其光催化活性的影响,设计了正交实验,从而得出较优的制备条件。以固定钛酸丁酯实验用量为 10 mL, pH 为 2.0,选择以下实验因素与钛酸丁酯不同配比列出正交表头,见表 1。

表 1 制备介孔 TiO₂ 正交实验因素水平表

水平	A 醋酸/mL	B 水/mL	C PEG-1000:OP (质量比)	D V _{乙醇} :V _{钛酸丁酯} (体积比)
1	2	3	3:1	3:1
2	4	5	1:1	4:1
3	6	8	1:3	6:1

实验采用的评判标准是:将制得的 TiO₂ 用于光催化降解罗丹明 B,以罗丹明 B 的脱色率为正交实验的评分值。选择正交表及表头设计选 L₉(3⁴) 正交表,见表 2。

1.4 催化剂表征

采用丹东方圆仪器有限公司 DX-2600 型 X 射线衍

表 2 制备介孔 TiO₂ 正交表

实验号	A	B	C	D
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

射仪。辐射源为 CuK α , $\lambda = 1.5406$ nm,管压 40 kV,电流 25 mA,扫描速度 2°/min,扫描范围 10° ~ 90°。根据 Scherrer 公式计算纳米材料的尺寸, $D = 0.89\lambda / (B - b) (\pi/180) \cos\theta$, 式中 D 是沿垂直于晶面(hkl)方向的晶粒直径;K 是 Scherrer 常数 = 0.89; λ 是 X 光波长, B 是半波高的线宽; θ 为衍射角。

通过 JSM-5900LV 型扫描电镜对所得样品形貌进行表征,扫描电镜的参数为:加速电压:15 kV,发射电流:5 μ m。观测介孔 TiO₂ 的表面形貌。

1.5 光催化脱色实验

1.5.1 模拟有机废水的配制

用于光催化脱色的模拟染料废水是用罗丹明 B 人工配制的。配制方法如下:准确称取罗丹明 B 5 mg,用蒸馏水溶解,转入 500 mL 容量瓶,定容,配制成浓度为 10 mg/L 的罗丹明 B 模拟废水储备液。

1.5.2 空白实验

在 SGY-II 光化学反应仪的石英试管中加入 50 mL 浓度为 10 mg/L 的罗丹明 B 溶液,打开光化学分析电源,用 500 W 高压汞灯(主波长 365 nm)分别光照射 3 个小时,离心分离后取上清液用 V-1100 可见分光光度计测样品中罗丹明 B 的吸光度 A。

1.5.3 制备的介孔 TiO₂ 光催化实验

在 SGY-II 光化学反应仪的石英试管中分别加入 1~9 组不同实验条件所制备的介孔 TiO₂ 50 mg,再分别加入 50 mL 浓度为 10 mg/L 的罗丹明 B 溶液,打开光化学分析电源,用 500 W 高压汞灯(主波长 365 nm)分别光照射 3 个小时,离心分离后取上清液测其吸光度 A,通过以下公式计算 1~9 组不同条件所制备的介孔 TiO₂ 降解罗丹明 B 溶液的脱色率。

$$\eta_t = (A_0 - A) / A_0 \times 100\%$$

η_t —— t 时刻罗丹明 B 溶液脱色率

A_0 ——起始时刻罗丹明 B 溶液的吸光度

A —— t 时刻罗丹明 B 溶液的吸光度

2 实验结果与讨论

2.1 制备条件的优化

正交实验结果见表3,对表3各组数据进行极差分析,结果见表4。

表3 罗丹明B的脱色率

试验号	A	B	C	D	脱色率率(%)
1	1	1	1	1	38.1
2	1	2	2	2	36.6
3	1	3	3	3	69.6
4	2	1	2	3	71.6
5	2	2	3	1	41.2
6	2	3	1	2	44.5
7	3	1	3	2	25.6
8	3	2	1	3	39.7
9	3	3	2	1	26.9

表4 正交实验极差分析

试验号	A	B	C	D
K1	144.3	135.3	122.3	106.2
K2	157.3	117.5	135.1	106.7
K3	92.2	141.0	136.4	180.9
K1/N	48.1	45.1	40.8	35.4
K2/N	52.4	39.2	45.0	35.6
K3/N	30.7	47.0	45.5	60.3
极差	21.7	7.8	4.7	24.9
优化条件	A2	B3	C3	D3
主次因素	D > A > B > C			

注:A:抑制剂的量

B:加水量

C:聚乙二醇与OP乳化剂的质量比

D:无水乙醇与钛酸丁酯的体积比

从表4可以看出,A、D两个因素的极差都很大,是影响实验的主要因素,通过极差计算的结果,得出各因素对指标影响的大小顺序为:D > A > B > C。

由此可以得出制备介孔TiO₂的较优条件是D₃A₂B₃C₃,即:固定钛酸丁酯为10 mL,乙醇与钛酸丁酯的体积比为6:1,醋酸4 mL,蒸馏水8 mL,PEG-1000与OP-10的质量比为1:3。

2.2 抑制剂对制备介孔TiO₂的影响

在制备介孔TiO₂的过程中,抑制剂的选择以及用量也是一个重要的因素。文献报道表明^[11-12],凝胶时间、凝胶的形态随水解条件的不同而变化。在合成介孔TiO₂的过程中,通常选择盐酸、硝酸和醋酸等做为抑制剂。选用醋酸作为抑制剂,同盐酸、硝酸相比,以醋酸作为抑制剂时,酸性催化作用较弱,降低了钛酸丁酯的水解速度,使生成的溶胶浓度减小而不易凝化。而用盐酸、硝酸作为抑制剂,酸度加大,胶粒表面双电层中[OH⁻]减小,双电层变薄,胶粒表面所荷电量减小,相互

排斥能减小,会加速胶体的凝聚。

本文选用醋酸作为抑制剂,当醋酸用量小,抑制作用相应减弱,使钛酸丁酯的水解速度不能有效的减缓,造成TiO₂聚集在一起,不易分散;当醋酸量加大,会使胶粒表面双电层中[OH⁻]减小,双电层变薄,胶粒表面所荷电量减小,相互排斥能减小,从而会加速胶体的凝聚,影响介孔TiO₂的结构。由表4可知,在乙醇为60 mL、钛酸丁酯为10 mL的情况下,醋酸作为抑制剂的最佳用量为4 mL。

2.3 加水量对介孔TiO₂结构的影响

加水量多少直接影响水解聚合产物的结构。加水量多能使溶胶的凝胶时间大大缩短,有时会立即产生Ti(OH)₄沉淀,较多的含水量可降低TiO₂薄膜的表面积和气孔体积;水量少时,会形成不连续的薄膜,对介孔TiO₂的结构有一定的影响。由表4可知,在乙醇为60 mL、钛酸丁酯为10 mL的情况下,最佳加水量为8 mL。

2.4 复合模板剂的比对介孔TiO₂结构的影响

由表4可知,复合模板剂的比对介孔TiO₂光催化性能的影响最小。

2.5 优化条件下制备的催化剂表征

在优化条件下D₃A₂B₃C₃,即:V_{乙醇}:V_{钛酸丁酯}=6:1(乙醇为60 mL、钛酸丁酯为10 mL),醋酸4 mL,水8 mL,PEG-1000:OP-10=1:3制备的TiO₂ SEM如图1所示。

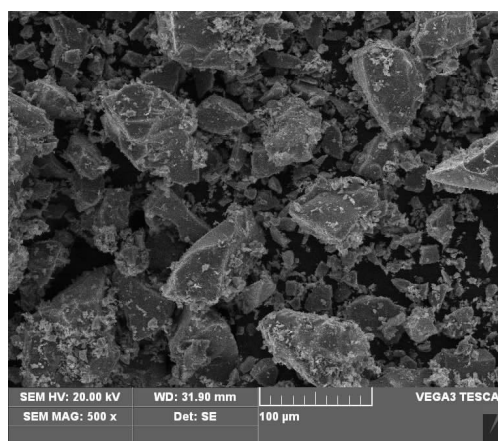


图1 优化条件下制备的TiO₂的SEM图

聚乙二醇和OP乳化剂是两种典型的非离子型表面活性剂,它们的毒性较低,而且具有较好的乳化、分散、渗透和增溶等特性。将两种表面活性剂合理搭配使用,可增强乳化能力,改变其亲水特性。复合表面活性剂在合成过程中扮演模板剂的作用,滴加钛酸丁酯(TBOT)后,溶液变成浅黄色,由于体系中尚未加入水,无水解物

产生。当加入醇水混合溶液后,由于金属醇盐存在负电性烷氧基 OR,使得金属原子极易受到亲核进攻,加入水后会立即发生水解和聚合反应,钛粒子聚集在胶束的周围,胶束之间的空隙为溶剂所填充。由于溶液中有醋酸作为抑制剂,降低了 TBOT 的水解速度,在分子水平上改变了生成粒子的前驱体,易于生成透明的块状凝胶而不易于形成沉淀。将所制的溶胶静止晶化一定时间,然后进行煅烧去除模板剂等有机物,最后形成与胶束大小类似的孔道,孔壁为 TiO₂。由图 1 可以看出,所制备的 TiO₂ 为不规则的块状,大小不均匀。

为证实样品是否具有规则的介孔结构,对优化条件下制备的 TiO₂ 的粉末进行广角 XRD 测试如图 2 所示。

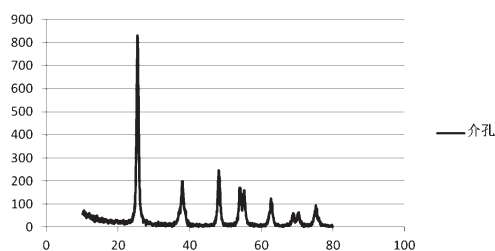


图 2 优化条件下制得的 TiO₂ 的广角 XRD 衍射图

从图 2 可知,在优化条件下制得的 TiO₂ X 射线衍射图与标准图对比,表明在 25° ~ 26° 之间出现了锐钛矿 TiO₂ 特征衍射峰,且峰型高而尖,说明所得样品为锐钛矿型 TiO₂,晶型较好,从半峰宽的变化可以推测在优化条件下合成的 TiO₂ 颗粒半径小,具有较大的表面积,因而具有良好的光催化性能,这一结果与光催化脱色实验结果相一致。

根据 X 射线衍射理论,在晶粒尺寸小于 100 nm 时,样品晶粒尺寸可以用 Debye - Scherrer 公式计算, $D = 0.89\lambda / (B - b) (\pi/180) \cos\theta$, 用谢勒公式对优化条件下所得 TiO₂ 进行计算,通过计算得晶粒大小为 29.80 nm,属于介孔范围。

2.6 优化条件下制备介孔 TiO₂ 光催化脱色实验

在 HXSEI 光化学反应仪的石英试管中加入优化条件 (D₃A₂B₃C₃, 即: 固定钛酸丁酯为 10 mL, V_{乙醇}: V_{钛酸丁酯} = 6: 1, 醋酸 4 mL, 水 8 mL, PEG - 1000: OP - 10 = 1: 3) 下制备的介孔 TiO₂ 50 mg, 再加入 50 mL 浓度为 10 mg/L 的罗丹明 B 溶液, 打开光化学分析仪电源, 用高压汞灯分别进行照射 3 个小时, 离心分离后取上清液测其吸光度 A, 根据公式计算出罗丹明 B 溶液脱色率为 75%, 表明在较优条件下, 制备的介孔 TiO₂ 具有良好的光催化性能。

3 结 论

本文以非离子表面活性剂为模板合成了介孔 TiO₂ 材料, 并对产物进行表征, 评价了介孔 TiO₂ 材料的光催化性能。通过研究获得结论如下:

(1) 以非离子表面活性剂聚乙二醇和 OP 乳化剂为模板通过溶胶凝胶法合成出了有序的介孔 TiO₂ 材料, 找到实验室最佳制备条件: 在固定钛酸丁酯的用量为 10 mL 的情况下, V_{乙醇}: V_{钛酸丁酯} 为 6: 1, 醋酸 4 mL, 水 8 mL, PEG - 1000 与 OP - 10 的质量比为 1: 3。

(2) 通过正交实验分析出, 影响 TiO₂ 光催化活性的因素由大到小是无水乙醇与钛酸丁酯的体积比、抑制剂的量、加水量、聚乙二醇与 OP 乳化剂的质量比。

(3) 在较优条件下, 以非离子表面活性剂聚乙二醇和 OP 乳化剂为模板通过溶胶凝胶法合成介孔 TiO₂ 材料在紫外光的照射下, 脱色率达到 75%, 具有良好的光催化活性。

参 考 文 献:

- [1] 王连洲, 施剑林, 禹 剑, 等. 介孔氧化硅材料的研究进展[J]. 无机材料学报, 1999, 14(3): 333-341.
- [2] Goswami D Y. A Review of Engineering Developments of Aqueous Phase Solar Photocatalytic Detoxification and Disinfection Processes[J]. Solar Energy Eng. 1997, 46: 107-119.
- [3] 刘守新, 刘 鸿. 光催化及光电催化基础与应用[M]. 北京: 化学出版社, 2006.
- [4] Hoffmann M R, Martin S T. Environmental Application of Semiconductor Photocatalysis [J]. Chem. Rev. 1995, 95 (1): 69-96.
- [5] 胡曰博, 何 文, 周大利, 等. 有序介孔 TiO₂ 材料的合成、表征与应用[J]. 化工科技, 2005, 13(4): 42-45.
- [6] 乐英红, 马臻华, 伟 明, 等. 二氧化钛介孔分子筛的合成和表征[J]. 化学学报, 2000, 58(7): 777-780.
- [7] Cong Y, Tian B, Zhang J. Improving the thermal stability and photocatalytic activity of nanosized titanium dioxide via L_a³⁺ and N co-doping[J]. Appl. Catal. B: Environ., 2011, 101: 376-381.
- [8] Haque E, Jun J W, Jhung S H. Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron

- terephthalate(MOF-235)[J]. *J. Hazard. Mater.* 2011, 185 (1):507-511.
- [9] Yoshikazu K Tsuyoshi. Mesoporous Titania Prepared in the Presence of Alkylamine[J]. *Chem. Ind. Jpn.* 2001, 34 (3):319-325.
- [10] Fabrice L, Patricia J D, Mourad I, et al. Study of the Formation of Mesoporous Titania via a Template Approach and of Subsequent Li Insertion[J]. *Mater. Chem.* 2002, 12 (5):3245-3249.
- [11] Doeuff S, Henry M, Sanchez C, et al. Hydrolysis of titanium alkoxides: modification of the molecular precursor by acetic acid[J]. *Non-Cryst. Solids*, 1987, 89: 206-217.
- [12] 苏碧桃, 孙丽萍, 孙巧珍, 等. 纳米二氧化钛催化剂的制备及其光催化性能[J]. *兰州大学学报: 自然科学版*, 2000, 36(6):75-78.

Study on Preparation of Mesoporous TiO₂ Using Nonionic surfactant as Template

ZHANG Shu-lin¹, YU Hong², LI Min-jiao², LI Juan²

(1. Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan Province, Zigong 643000, China;

2. Key Laboratory of Green Catalysis of Sichuan Institutes of Higher Education, Zigong 643000, China)

Abstract: In this paper, mesoporous TiO₂ is prepared by sol-gel method with polyethylene glycol and OP as the template, and acetic acid as the inhibitor. Orthogonal tests are designed and the optimal experimental conditions for preparing mesoporous TiO₂ photocatalyst can be summarized as follows: the volume of fixed butyl titanate is 10 ml, V(ethanol): V(Tetrabutylorthotitanate) = 6:1, the volume of acetic acid and water is 4 and 8 mL respectively, PEG-1000: OP-10 is 1:3. The prepared photocatalysts are characterized by XRD and SEM. The photocatalytic activity for decolorization of catalyst with rhodamine B aqueous solution as the model pollutant is investigated. The results show that the mesoporous TiO₂ prepared under the optimal condition has excellent photocatalytic performance.

Key words: mesoporous Titania; nonionic surfactant; photocatalysis