



有序介孔二氧化钛纳米材料的 制备与应用

周 卫◇著

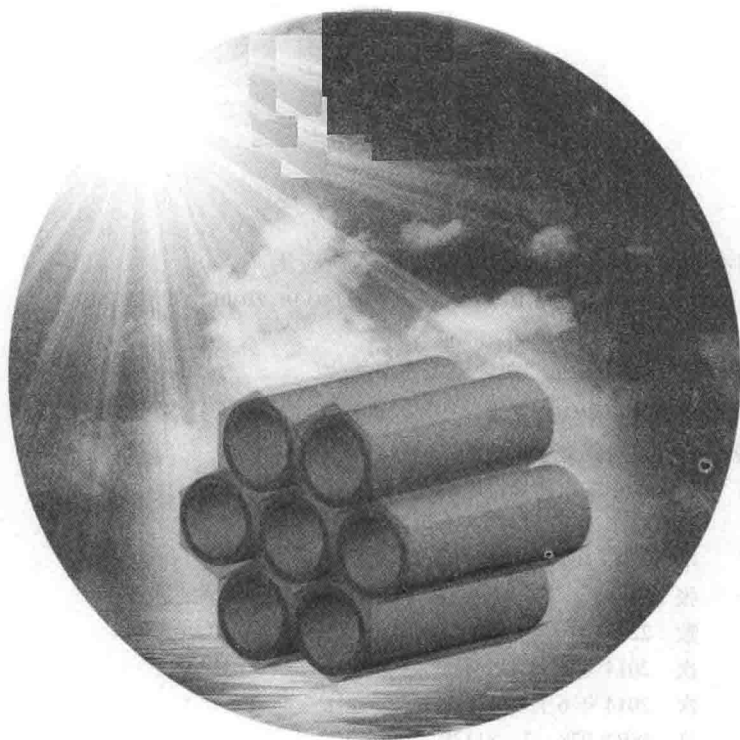


黑龙江大学出版社
HEILONGJIANG UNIVERSITY PRESS



有序介孔二氧化钛纳米材料的 制备与应用

周 卫◇著



黑龙江大学出版社
HEILONGJIANG UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

有序介孔二氧化钛纳米材料的制备与应用 / 周卫著

— 哈尔滨 : 黑龙江大学出版社, 2014. 6

ISBN 978 - 7 - 81129 - 726 - 3

I. ①有… II. ①周… III. ①二氧化钛 - 纳米材料 - 研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 092022 号



有序介孔二氧化钛纳米材料的制备与应用

YOUXU JIEKONG ERYANGHUATAI NAMI CAILIAO DE ZHIBEI YU YINGYONG

周 卫 著

责任编辑 李 丽 肖嘉慧

出版发行 黑龙江大学出版社

地 址 哈尔滨市南岗区学府路 74 号

印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司

开 本 720 × 1000 1/16

印 张 16.25

字 数 227 千

版 次 2014 年 6 月第 1 版

印 次 2014 年 6 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978 - 7 - 81129 - 726 - 3

定 价 37.00 元

本书如有印装错误请与本社联系更换。

版权所有 侵权必究

前 言

多孔材料按照孔直径的大小分为 3 类:微孔材料(孔径小于 2 nm)、介孔材料(孔径介于 2 ~ 50 nm 之间)和大孔材料(孔径大于 50 nm)。相比块体材料和纳米粒子,介孔材料因其独特的结构,具有更优良的物理化学性质。近年来,随着环境污染的日益加剧,光催化技术受到格外青睐,有序介孔二氧化钛纳米晶由于规整的孔道结构、窄的孔径分布以及高的孔隙率,在催化、吸附与分离、光催化降解污水与废气中的污染物、主客体化学等领域显示出了良好的应用前景,从而掀起了人们对介孔二氧化钛纳米材料的研究热潮。国内外的科学工作者在介孔二氧化钛基纳米材料的制备与应用方面开展了一些有意义的研究工作,展示了良好的应用前景。在环境领域,设计合成高活性、高稳定性的有序介孔二氧化钛及其复合体材料,具有重要意义。

然而,有序介孔二氧化钛的应用尚有众多亟待解决的问题,如热稳定性差、光生载流子分离效率不高、太阳光利用率低等。这些瓶颈因素如不解决,将制约介孔二氧化钛的实用化进程。笔者将自己十余年对介孔二氧化钛的研究整理成书,较为详尽地阐述了利用溶剂蒸发诱导自组装法控制合成有序介孔二氧化钛纳米材料的机制和内在规律。内容涉及溶剂蒸发诱导自组装法制备蠕虫状和大孔径有序介孔二氧化钛以及高热稳定性有序介孔二氧化钛、有序介孔二氧化钛基异质结复合体材料(包括硫化镉、碳纳米管、二氧化锆、氧化铁、三氧化钨、银簇等离子体)。这为设计和开发新型高性能、高稳定性光催化剂,揭示材料结构与性能之间的关系,优化材料结构提供了理论依据和实验指导。

在本书出版之际,我要特别感谢我的导师付宏刚教授的指导与教诲。导师严谨的治学态度、敏锐的学术思想、广博的专业知识、求实创新的开拓精神与豁达的人生态度使我受益匪浅并将铭记终生,是永远值得我学习的宝贵财富。在本研究过程中还得到了黑龙江大学井立强教授、潘凯教授、史克英教授、袁福龙教授、于海涛教授、辛柏福教授、蒋保江副教授、田春贵副教授、任志宇副教授、谢颖副教授、李明霞副教授、池玉娟副教授的指导和帮助;黑龙江大学的田国辉高级工程师、陈亚杰高级工程师、张新工程师在测试方面给予了帮助和指导;刘克松博士、曲阳博士、王蕾博士、万丽娟博士、杨颖博士、吕仁江博士、刘涛博士、李婷硕士、孙凡飞硕士、齐乐辉硕士、张开富硕士和胡玮瑶硕士在本书完成过程中给予了帮助,在此表示诚挚的感谢。本书研究内容部分来自于国家自然科学基金项目“高度稳定的高晶化度有序介孔二氧化钛及其组装体的合成”(No. 20971040)、“键合型宽带隙半导体氧化物/碳纳米管功能性复合体的合成与性能研究”(No. 20671032)、“贵金属在高热稳定性有序介孔二氧化钛孔道中的控制生长及光催化性能研究”(No. 21101060)和教育部高等学校博士学科点专项科研基金“高热稳定性有序介孔二氧化钛/石墨烯可见光催化剂的构筑及光催化性能”(20112301120002)的研究成果。

本书可作为普通高校、师范院校有关专业本科生、研究生和教师以及相关领域的科研人员进行学习、科研与教学的参考用书。由于作者水平有限,本书难免有错误与不当之处,敬请各位同行、专家和广大读者批评指正。

目 录

第 1 章 概述	1
1.1 引言	1
1.2 介孔二氧化钛	3
1.3 介孔二氧化钛复合体	25
1.4 本书的主要研究内容	38
第 2 章 蠕虫状有序介孔二氧化钛的制备与应用	40
2.1 引言	40
2.2 实验部分	41
2.3 结果与讨论	44
2.4 本章小结	52
第 3 章 大孔径有序介孔二氧化钛的制备 与光催化性能	53
3.1 引言	53
3.2 实验部分	54
3.3 结果与讨论	56
3.4 本章小结	60
第 4 章 高热稳定性大孔径有序介孔二氧化钛的 制备与光催化性能	61
4.1 引言	61

4.2 实验部分	63
4.3 结果与讨论	65
4.4 本章小结	83
第5章 有序介孔二氧化钛/硫化镉复合体的制备 与应用	85
5.1 引言	85
5.2 实验部分	87
5.3 结果与讨论	88
5.4 本章小结	97
第6章 有序介孔二氧化钛/碳纳米管复合体的制备 与应用	98
6.1 引言	98
6.2 实验部分	99
6.3 结果与讨论	103
6.4 本章小结	108
第7章 双孔径介孔二氧化钛/二氧化锆复合体的制备 与光催化性能	109
7.1 引言	109
7.2 实验部分	110
7.3 结果与讨论	112
7.4 本章小结	122
第8章 双功能介孔二氧化钛/氧化铁复合体的制备 与光催化性能	123
8.1 引言	123
8.2 实验部分	124
8.3 结果与讨论	126

8.4 本章小结	136
第9章 高热稳定性有序介孔二氧化钛/三氧化钨 可见光催化剂的制备与应用	138
9.1 引言	138
9.2 实验部分	140
9.3 结果与讨论	142
9.4 本章小结	152
第10章 有序介孔二氧化钛/银簇等离子体太阳光 催化剂的制备与应用	154
10.1 引言	154
10.2 实验部分	155
10.3 结果与讨论	157
10.4 本章小节	169
参考文献	170
附 录	235

第1章 概述

1.1 引言

随着社会的飞速发展,人类对赖以生存的化石能源的过度使用导致了温室效应以及大气污染、土壤污染、水污染等一系列严重的环境污染问题,从而极大地破坏了地球的生态环境。^[1-6]环境污染是指对生态系统有害的物质进入环境后对生态系统造成的干扰和损害的现象,具体来说就是有害物质进入环境中后发生扩散、迁移、转化,并跟生态系统的诸要素发生作用,使生态系统的结构与功能发生变化,对人类以及其他生物的生存和发展产生不利影响。^[7-9]环境污染除了给生态系统造成直接的破坏和影响外,污染物的积累、迁移和转化还会引起各种衍生的环境效应,从而给生态系统和人类社会造成间接的更严重的危害。例如,酸雨、臭氧层破坏等就是由大气污染衍生出的环境效应。当然,环境污染最直接的后果是使人类生存环境的质量下降,影响人类的生活质量和身体健康。例如水污染使水环境质量恶化,饮用水源的质量普遍下降,这会威胁人的身体健康,引起胎儿早产或畸形等。

环境污染对人体的危害十分复杂,一般可分为急性、慢性和积累性三种。积累性危害也叫远期危害,主要是致癌、致畸、致突变。^[10-14]全世界每年有500万人死于癌症,世界卫生组织认为癌症主要是由环境因素引起的,而在不同环境因素引起的癌症中,由化学物质引起的癌症占90%。世界卫生组织和联合国环境规划署的报告称:全世界有

18 亿人饮用过受污染的水,每年有 30% 的人因环境污染而患病,中国是世界上环境污染最为严重的国家之一。^[15-17]我国每年污水排放达 360 亿吨,仅 10% 的生活污水和 70% 的工业废水得到处理,其中约有一半的工业污水处理设施的出水达不到国家排放标准。其他未经处理的污水直接排入江河湖海,致使我国的水环境遭受严重的污染和破坏。^[18-20]因此,解决环境问题从而实现人类的可持续发展已成为 21 世纪极具挑战性的课题。

太阳能作为一种可再生能源,对环境无任何污染,取之不尽,用之不竭,是人类可以利用的最丰富的洁净能源。尽管太阳辐射到地球大气层的能量仅为其总辐射能量的二十二亿分之一,但辐射功率也高达十几万亿千瓦,也就是说太阳每秒钟照射到地球上的能量相当于 500 万吨煤完全燃烧产生的能量。^[21,22]由此可见,如果太阳能能被充分利用的话,就会大大减少对环境污染严重的化石能源的使用,这不但解决了全球范围的能源危机,而且环境问题将迎刃而解。那么如何充分利用太阳能成为人类亟待解决的问题。目前,纳米技术与纳米材料在太阳能电池、制氢储氢、光催化等领域都有了一定的应用。^[23-26]因此,纳米技术将有望在利用太阳能解决环境问题方面发挥极为重要的作用。

光催化氧化(photo catalytic oxidation, PCO)法是近年来出现的高级水处理技术,在一定的反应时间内通常可以将有机物完全矿化为 CO_2 和 H_2O 等简单无机物,避免了二次污染,简单、高效,是一种应用性很强的高级氧化技术。所谓光催化反应,简单来说就是在光的作用下进行的化学反应。光化学反应需要分子吸收特定波长的电磁辐射,分子受激发产生分子激发态,然后会发生化学反应生成新的物质,或者变成引发热反应的中间化学产物。

二氧化钛纳米晶具有价廉、无毒、稳定、氧化性强和抗腐蚀性强等特点,其较宽的带隙和合适的导带、价带位置使其成为一种优异的光催化材料。二氧化钛有 8 种晶体结构:锐钛矿($I4_1/amd$);金红石($P4_2/mnm$);板钛矿($Pbca$); $\text{TiO}_2 - B$ ($C2/m$); $\text{TiO}_2 - R$ ($Pbnm$); $\text{TiO}_2 - H$ ($I4/m$); $\text{TiO}_2 - II$ ($Pbcn$); $\text{TiO}_2 - III$ ($P2_1/c$)。^[27]金红石具有

热力学最稳定的状态,其他形态的 TiO_2 高温热处理后最终形成金红石。通常,锐钛矿和金红石是 TiO_2 最常见的晶体结构,锐钛矿因其独特的结构和优异的光催化性能而更加受到人们的关注。

自 1992 年美国 Mobile 公司的研究人员在 *Nature* 杂志上首次报道合成了 M41S 系列介孔材料(mesoporous material),因其独特的结构在催化、吸附与分离、主客体化学等领域显示了良好的应用前景,从而掀起了人们对介孔材料的研究热潮。^[28] 根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的定义,多孔材料按照孔径的大小分为 3 类:微孔材料(孔径小于 2 nm)、介孔材料(孔径介于 2 ~ 50 nm 之间)和大孔材料(孔径大于 50 nm)。^[29] 介孔二氧化钛与普通的二氧化钛纳米晶相比,发达有序的孔道结构和高的比表面积使其在光催化领域更具优势。因而,设计合成有序的介孔二氧化钛纳米晶及其复合体材料将具有更深远的意义。

1.2 介孔二氧化钛

1.2.1 介孔二氧化钛的合成

介孔二氧化钛通常是采用模板法合成的,这种方法可预先根据合成材料的大小和结构设计模板,基于模板的空间限域作用和模板剂的调控作用也可以对合成材料的尺寸、形貌、结构等进行调控。模板法根据其模板自身的特点和限域能力的差异可以分为软模板法和硬模板法(如图 1-1 所示)。^[30]

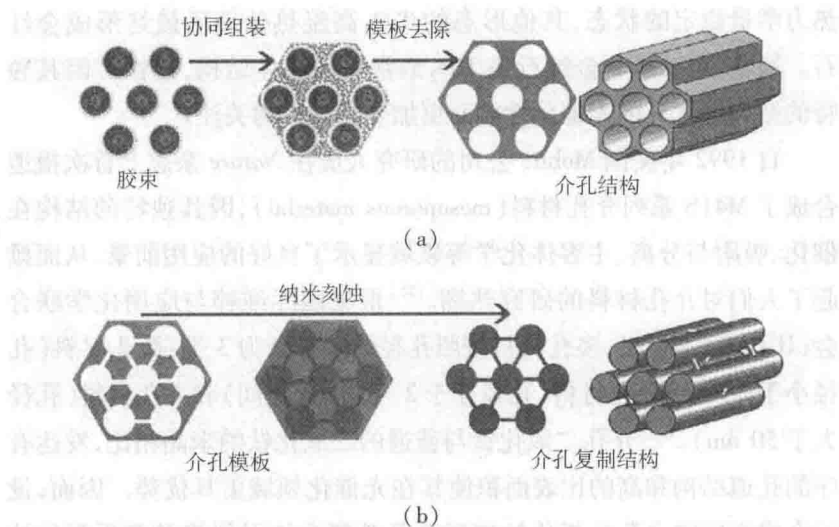


图 1-1 有序介孔二氧化钛的两种代表性合成方法

(a) 软模板法; (b) 硬模板法

1.2.1.1 软模板法合成介孔二氧化钛

软模板法通常是以表面活性剂为结构成型剂(模板剂),它们为具有“软”结构的有机分子或超分子(supermolecule),包括离子型表面活性剂(季铵盐、烷基磷酸盐等)和非离子型表面活性剂(不同链长的胺分子、嵌段共聚物等),利用溶胶-凝胶、乳化等化学过程,使表面活性剂与无机前驱体发生相互作用,通过有机-无机界面作用组装生成介观结构,去除模板后就得到了不同结构的介孔材料。^[31-33]

在众多表面活性剂模板中,嵌段共聚物由于能自组装成各种各样的形貌而格外受到关注(如图 1-2 所示)^[34],利用嵌段共聚物做模板可以得到各种形貌的有序介孔材料,这也是利用软模板法的优点之一。因此,软物质的自组装是一种形成高度有序介观结构的重要手段。自组装使得材料在合成过程中的设计性和可控性增强,它已经成为由小到大合成有序介观结构的基石。^[31-34]

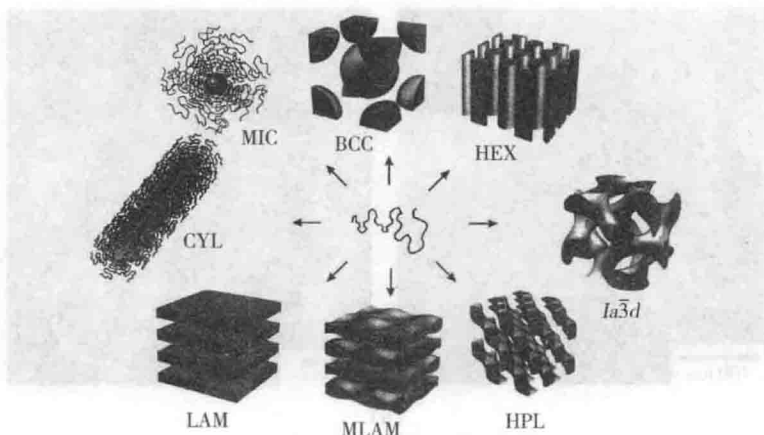
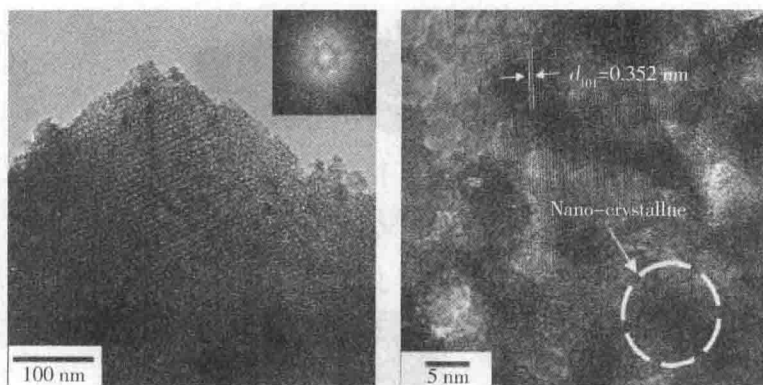


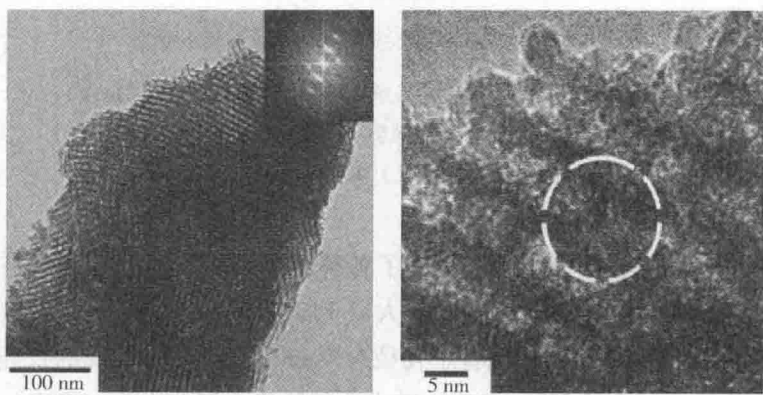
图 1-2 微相分离嵌段共聚物的不同形貌示意图

体心立方堆积球(BCC), 六方有序圆柱体(HEX), 螺旋体($Ia\bar{3}d$), 六方多孔层状(HPL), 调制薄层状(MLAM), 薄片状(LAM), 圆柱状胶束(CYL), 球形胶束(MIC)

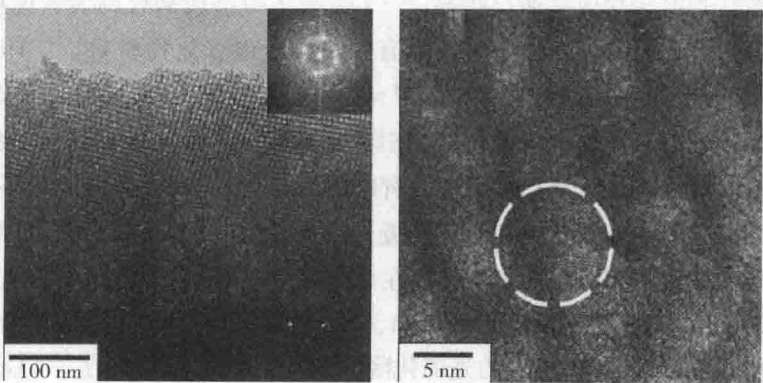
人们利用软模板法已经得到了各种不同结构和不同孔径的有序介孔二氧化钛材料。^[35-50] Kim 等人以 F127 为结构成型剂, 采用蒸发诱导自组装 (EISA) 技术制备了孔径为 7 nm、厚度为 300 nm 的长程有序的介孔二氧化钛薄膜, 将其构筑成染料敏化太阳能电池 (DSSC), 并发现其光电转化效率明显提高。^[51] Lee 等人以嵌段聚合物为软模板, 采用一锅法制备了高热稳定性的有序过渡金属氧化物材料。^[52] Hung 等人以 P123 (PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀, $M = 5\,800$) 为模板, 制备了不同 P123/Ti 摩尔比的有序介孔二氧化钛 (如图 1-3 所示), 并系统研究了表面活性剂模板浓度对介孔二氧化钛有序性的影响。^[53] Zimny 等人以不同大小的非离子表面活性剂为软模板, 制备了准晶框架结构高度有序的介孔二氧化钛, 其孔径可以调控在 2.5 ~ 11.5 nm。^[54] Hongo 等人以 P123 为软模板制备了孔径为 3 nm、BET 比表面积为 299 m²/g 的有序介孔二氧化钛, 其对乙醇的光催化降解效率是 P25 的 1.5 倍。^[55] Grosso 等人水溶液中采用毛细管涂层的方法制备了无缝、较厚的有序介孔二氧化钛薄膜材料。^[56]



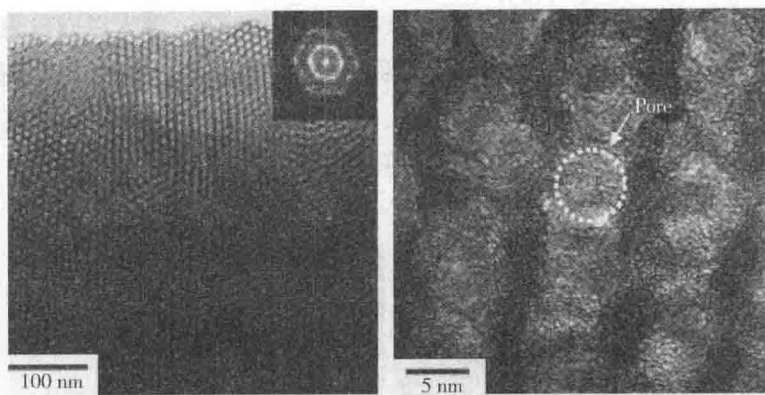
(a)



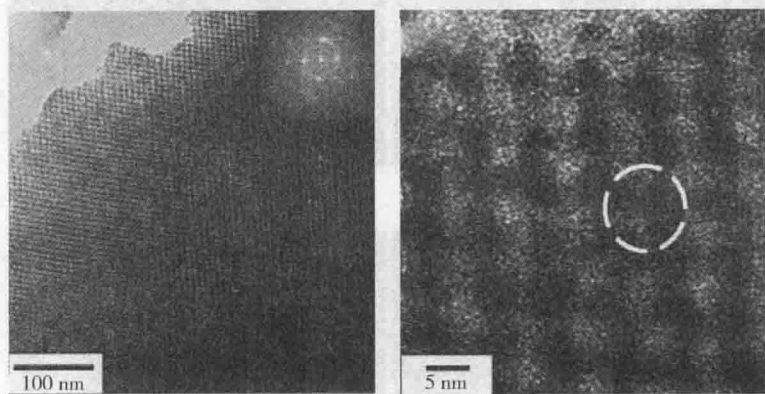
(b)



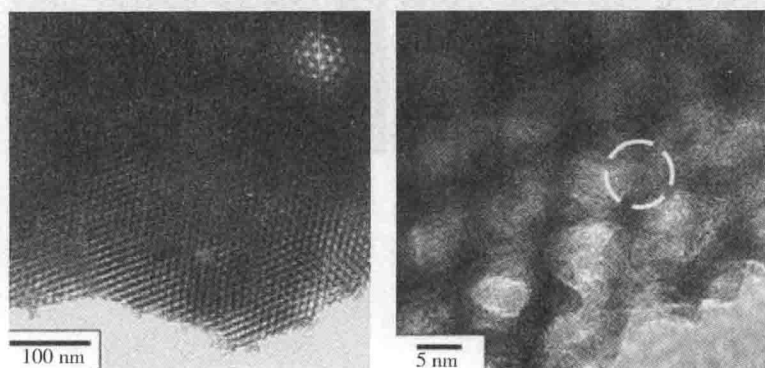
(c)



(d)



(e)



(f)

图 1-3 不同 P123/Ti 摩尔比的有序介孔 TiO_2 的 (HR)TEM 照片和傅里叶转换照片 (a:0.013;b:0.015;c:0.018;d:0.020;e:0.023;f:0.025)

为了进一步提高介孔二氧化钛的热稳定性,Zhao 等人以嵌段聚合物 P123、F127 和 F108 为软模板,采用表面活性剂硫酸碳化方法制备了孔径为 6.5 nm 的二维六方结构、高热稳定性有序介孔二氧化钛(如图 1-4 所示),其结构能稳定到 650 °C。^[57]

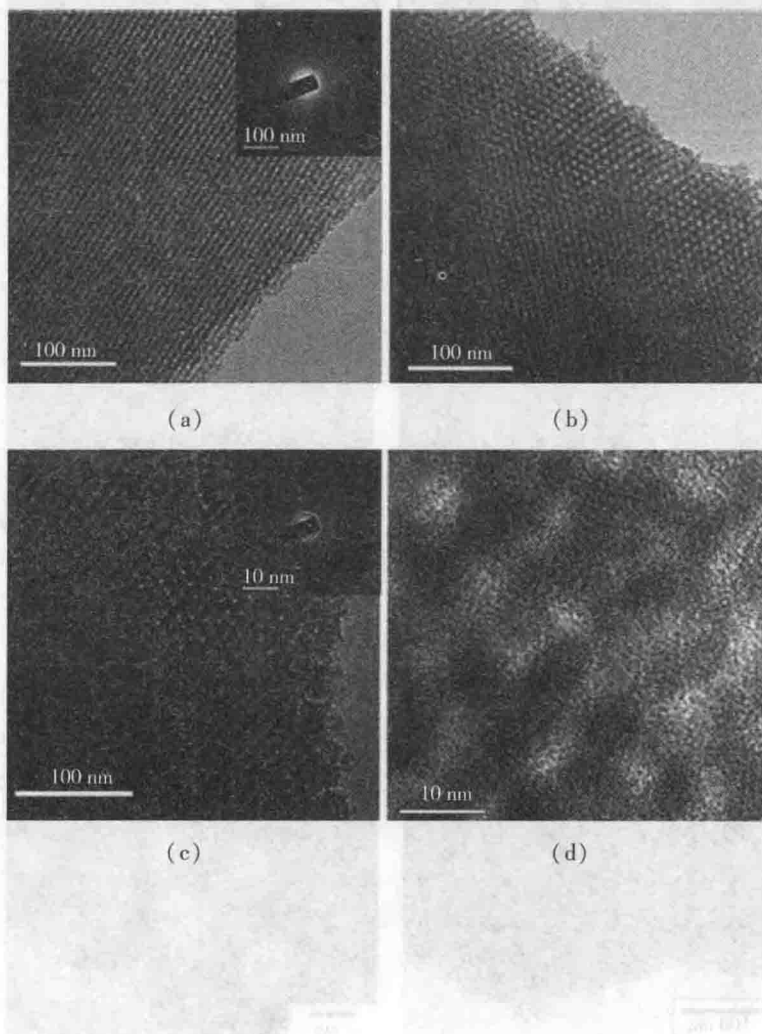


图 1-4

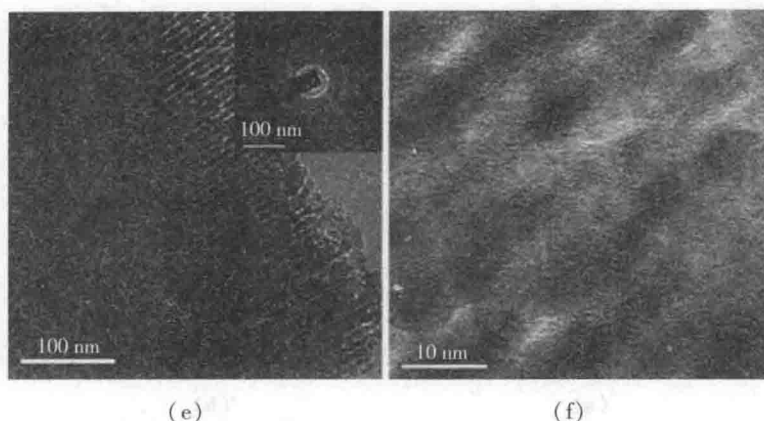


图 1-4 不同焙烧温度热处理后的介孔 TiO_2 的 TEM 照片及选区电子衍射图
(a,b:350 $^{\circ}\text{C}$; c,d:550 $^{\circ}\text{C}$; e,f:650 $^{\circ}\text{C}$)

近年来,接枝共聚物(graft copolymer)由于其独特的结构而受到了人们的青睐。以各种不同结构的接枝共聚物为软模板可构筑各种结构和孔径的有序介孔二氧化钛材料。Ahn 等人以新颖的接枝共聚物聚氯乙烯-氧乙烯甲基丙烯酸甲酯 poly(vinyl chloride)-g-poly(oxyethylene methacrylate)为模板,制备了不同孔径的介孔二氧化钛薄膜,系统研究了其光电转换效率,发现孔径为 28 nm 的介孔二氧化钛薄膜具有最高的电池效率。^[58] Son 等人以接枝共聚物聚氧乙烯水凝胶为模板制备了有序介孔二氧化钛薄膜,其对蛋白质的负载能力和检测灵敏度都显著提高了。^[59] Zhao 等人以新颖的两嵌段聚合物聚氧乙烯-b-聚苯乙烯(PEO-b-PS)为模板,钛酸异丙酯为钛源,采用配位辅助方法制备了高热稳定性大孔径有序介孔二氧化钛(如图 1-5 所示),其能稳定到 700 $^{\circ}\text{C}$,并展示了较高的光电转换效率。^[60]