

文章编号: 1001-3555(2014)04-0359-08

三维有序介孔/大孔 TiO₂ 微球的制备、表征及光催化性能

王 婷¹, 严孝清¹, 赵士舜¹, 薛 超¹, 杨贵东^{1*}, 杨伯伦¹, 阎子峰²

(1. 西安交通大学 化学工程与技术学院 化学工程系, 陕西 西安 710049;

2. 中国石油大学 重质油国家重点实验室, 山东 青岛 266555)

摘要: 以聚甲基丙烯酸甲酯微球为模板, 分别以钛酸四丁酯和四异丙醇钛为钛源, 通过溶胶-凝胶法辅助模板法制得 TiO₂ 纳米微球前驱体, 并用程序升温控制其焙烧温度, 最终成功制得了具有三维有序介孔/大孔复合结构的 TiO₂ 微球. 以罗丹明 B(RhB) 为模型污染物, 探索了以不同钛源制备得到的介孔/大孔复合 TiO₂ 微球的光催化性能; 并采用 XRD、SEM、TEM、UV-vis DRS、比表面积测试、光催化性能测试等对样品的晶粒尺寸、物相、形貌、光吸收、比表面积及性能等进行了分析. 结果表明, 运用溶胶凝胶法辅助模板法能够合成结晶度高、形貌规整、比表面积大、光催化活性良好的锐钛矿相 TiO₂ 微球.

关键词: 介孔/大孔; 微球; 二氧化钛; 溶胶-凝胶法; 光催化降解

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

TiO₂ 作为一种常见的光催化剂, 具有良好的光电、光敏等特性^[1], 由于其高的化学稳定性、低廉的生产成本、安全无毒、反应条件易控等优点, 在光催化降解污染物、太阳能电池等领域受到人们的广泛关注^[2-3]. 然而, TiO₂ 光催化剂存在的量子效率低以及粉末颗粒不易分离和回收等缺陷, 极大限制了其进一步的应用. 因此, 为了克服上述缺点, 人们在控制合成不同形貌结构的 TiO₂ 纳米材料方面做了大量的尝试, 制备了多种具有一维、二维结构的 TiO₂ 纳米材料, 如纳米颗粒^[4-5,23]、纳米棒^[6]、纳米纤维^[7]、纳米管^[8], 等. 近年来, 多孔结构的 TiO₂ 微球材料^[9-13] 受到了广泛关注. 这是由于多孔结构的微球材料具有颗粒尺寸大、比表面积高以及催化活性好等优点^[14-18]; 其中, 微球颗粒的大尺寸有助于光催化剂的回收和重复使用, 从而提高催化剂的循环利用率; 多孔结构有利于大分子反应物在催化剂表面和体相间的扩散和传质, 还可以为催化剂提供大的比表面积, 使得催化剂拥有更多的反应活性点, 能够有效增强催化剂的降解活性^[10]; 从而在光催化领域有广泛的应用前景.

我们以单分散 PMMA 微球为模板, 分别用钛酸四丁酯和四异丙醇钛为钛源, 采用溶胶-凝胶法

辅助模板法成功制备出三维有序介孔/大孔 TiO₂ 微球光催化剂. 采用 XRD、SEM、TEM 等手段对样品进行了表征, 并测试了其光催化性能, 最后提出了运用 PMMA 微球为模板制备三维有序介孔/大孔 TiO₂ 微球的合成机理.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

室温下, 将 6 mL 钛酸四丁酯(或四异丙醇钛)、2 mL 冰醋酸依次加入到 12 mL 无水乙醇中搅拌, 然后滴入 1 mL 去离子水, 持续搅拌 12 h 后加入 3.0 g PMMA 微球, 40 °C 老化 24 h, 然后冷却至室温, 干燥. 最后置于马弗炉中, 以 1 °C/min 的升温速率分别升温至 300 °C 焙烧 2 h, 500 °C 焙烧 3 h, 最后得到三维有序介孔/大孔 TiO₂ 微球. 这里将以钛酸四正丁酯和四异丙醇钛为钛源合成的 TiO₂ 微球分别记为 T-1 和 T-2.

1.2 催化剂的表征

采用 X' PeRT ProAlpha 型号 X 射线衍射仪(XRD)进行物相分析, 工作电压 40 kV, Cu 靶 K α 辐射($\lambda = 0.15406$ nm), 扫描范围 $2\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$. 采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, JEOL, JSM-6700F)和透射电子显微镜(TEM, JEOL, JEM-

收稿日期: 2014-04-07; 修回日期: 2014-05-16.

基金项目: 国家自然科学基金项目(21303130); 中央高校基本科研业务费专项基金支持; 陕西省自然科学基金(2014JQ2066).

作者简介: 王婷(1989-), 女, 硕士生.

* 通讯联系人, E-mail: guidongyang@mail.xjtu.edu.cn

2100)对样品的微观形貌和晶体的晶面间距进行分析. 采用 ASAP3000 型比表面积仪测定样品的孔径分布及比表面积, 用高纯氮气为吸附介质. 样品在 200 °C 下脱气 4 h 后使用. 运用 UV-2450 紫外-可见分光光度计对 TiO₂ 微球材料的光吸收性能进行测试. 热重分析在 HCT 微热差天平上进行, 通入空气量为 60 mL/min, 从室温升至 500 °C, 升温速率为 10 °C /min. 采用红外光谱仪分析 TiO₂ 光催化材料的骨架信息及表面官能团.

1.3 催化剂的光催化性能测试

用 300 W 氙灯为光源, 以 RhB 为模拟污染源, 在自制带有循环冷却水的玻璃反应器中进行, 实验过程如下: 称取 0.07 g TiO₂ 微球样品分散至 70 mL 10 mg/L RhB 溶液中, 黑暗中搅拌 40 min, 使体系达到吸附/解吸平衡. 然后在紫外光下开始光催化降解反应. 每隔 20 min 取样 3 mL, 将所取的样品离心, 取上层清液用 UV1900 紫外分光光度计在波长 554 nm 处测定 RhB 的吸光度. 根据 Lambert-Beer 定律, 被测吸收组分对紫外光的吸收强度与组分的浓度成正比, 因此利用公式: $\eta = 1 - C_t / C_0$, 计算 t 时刻 RhB 的降解率, 其中 C_0 是吸附平衡后未经降解的溶液浓度, C_t 指经过 t 时间降解后溶液的浓度. 此外, 对催化剂的重复性和使用寿命情况进行了考察: 称取 0.07 g T-1 样品分散至 70 mL 10 mg/L RhB 溶液中, 按照上述实验步骤再次进行光催化实验, 每次完成后将催化剂洗涤干燥, 重复循环 5 次.

2 结果与讨论

2.1 TG 和 DTA 分析

从图 1 的 TG 曲线看出, 样品失重过程分为 3 个阶段, 第 1 个失重阶段为 25 ~ 180 °C, 此阶段样品失重缓慢, 失重率约为 3.85%, 表示样品表面吸附的水和无水乙醇分子的脱除. 第 2 个缓慢失重阶段位于 180 ~ 320 °C 区间内, 失重率约为 1.04%, 这主要是由于 TiO₂ 微球样品中结晶水脱除以及有机物模板 PMMA 微球的分解; 第 3 个失重阶段位于 320 ~ 400 °C 区间内, 失重较快, 失重率约为 11.11%, 且在对应的 DTA 曲线上有一个较大的放热峰, 表明有机物模板在这一温度区间内完全燃烧、脱除. 当温度继续升高且超过 400 °C 时, 发现 TG 曲线已接近于水平, 说明样品质量不再发生变化. 因此, 我们选择将样品先在 300 °C 下焙烧 2 h, 紧接着在 500 °C 下焙烧 3 h, 最终获得三维有序介

孔/大孔 TiO₂ 微球光催化剂.

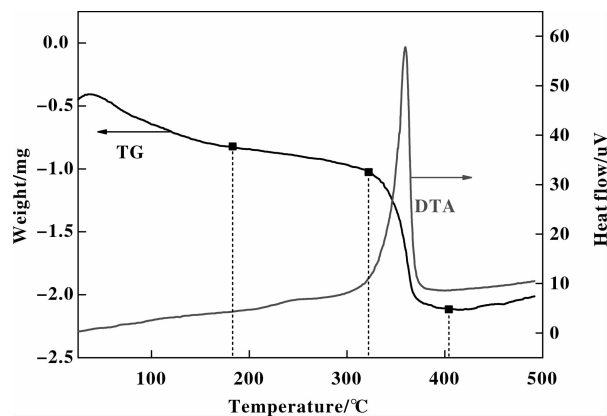


图 1 T-1 微球样品的 TG 和 DTA 曲线图

Fig. 1 The TG and DTA curve of T-1 microsphere sample

2.2 XRD 分析

由图 2 可知, T-1 和 T-2 均在 25.26°、37.93°、48.13°、53.91°、55.06°、62.68°、68.82°、70.12° 和 75.09° 位置有尖锐的衍射峰, 对应锐钛矿 TiO₂ 的 (101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(116)、(220) 和 (215) 晶面 (JCPDS 21-1272)^[19], 表明所制备的 TiO₂ 微球均为锐钛矿相. 未观察到其他晶相的衍射峰出现, 表明采用的溶胶-凝胶辅助模板法是一种能够制备出具有均一锐钛矿相 TiO₂ 微球的合成方法. 另外, 两个样品的主 X-射线衍射峰 (101) 十分尖锐, 表明两个样品的结晶性较好. 由 Scherrer 公式^[20-22] 计算得, T-1 和 T-2 产品的粒径分别为 19.58 nm 和 18.52 nm.

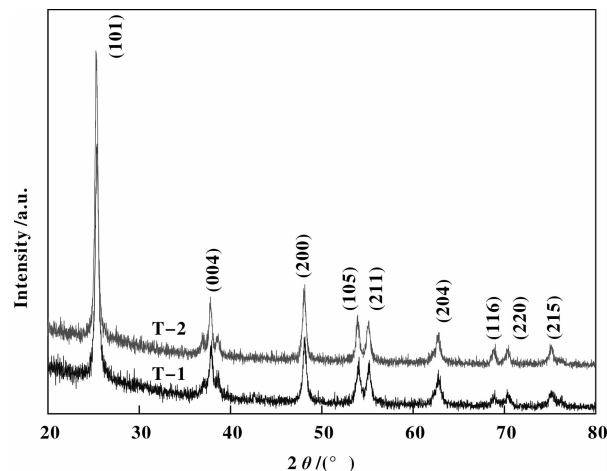


图 2 T-1 和 T-2 样品的 XRD 图

Fig. 2 The XRD patterns of T-1 and T-2 samples

2.3 SEM 分析

图 3a 为 PMMA 微球的 SEM 图, 可以看出, 所

合成的模板分散良好, 形貌规整, 粒径均匀, 其直径约为 400 nm. 图 3b, 3c 分别为 T-1 和 T-2 的 SEM 图. 由图可知, 所制备的 TiO₂ 微球均为球形结构, 形貌均一整齐, 其直径主要在 3~5 μm. 此外, T-1 和 T-2 样品表面有大量分布有序、孔径均一的孔洞, 其平均孔径约 400 nm, 与 PMMA 微球的微球直径相等, 这是在反应过程中模板填充到 TiO₂ 微球表面和内部, 后经高温焙烧去除模板得到的大孔, 显示所合成的 TiO₂ 微球具有明显的有序大孔结构.

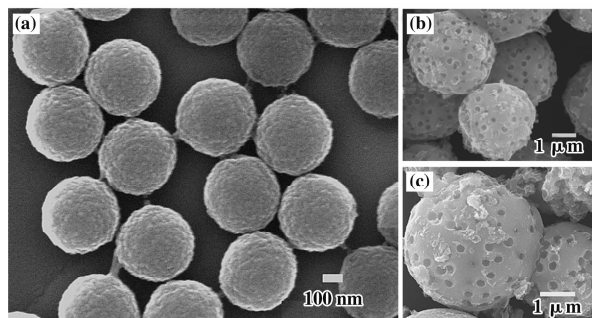


图 3 PMMA 微球(a)、T-1(b)和 T-2(c)样品的 SEM 图
Fig. 3 SEM images of PMMA(a), T-1(b) and T-2(c) samples

2.4 TEM 分析

从图 4a 可以看出, 所合成的 TiO₂ 样品为典型的微球结构, 大量的 TiO₂ 微球颗粒相互粘连形成了一个大的颗粒群. 同时, TiO₂ 微球颗粒上有明显的大孔结构存在(图中箭头所指), 其孔径主要集中在 300 nm. 图 4b 为单一 TiO₂ 微球的 TEM 照片, 由此可以进一步观察到 TiO₂ 微球内部和表面均存在大量的大孔结构, 与 SEM 分析结果一致.

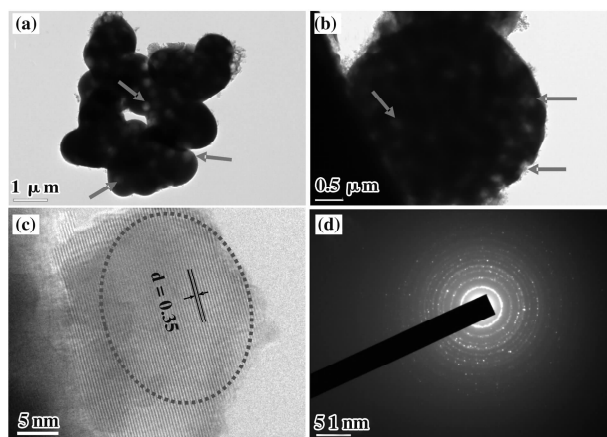


图 4 (a, b)样品 T-1 的 TEM 图, (c) T-1 的 HRTEM 图, (d) T-1 的 SAED 图
Fig. 4 (a, b) TEM image of T-1, (c) HRTEM image of T-1 and (d) corresponding selected-area electron diffraction(SAED)

图 4c 为 T-1 样品的 HRTEM 图, 可以看出 TiO₂ 微球是由粒径约为 20 nm 左右的微晶(圆圈所指)有序生长并紧密堆积而成, 晶粒内部具有完美的晶格条纹, 其间距为 0.35 nm, 对应锐钛矿 TiO₂ 的(101)晶面. 图 4d 为 T-1 样品的 SAED 图, 据报道^[23], 对于多晶化合物, 经电子衍射, 若结晶度高则出现明显的衍射环; 若结晶差则衍射环为光晕环. 如图 4d 所示, 微球样品各晶面在同一点打出了明显的光环, 表明所制备的微球为结晶完好的锐钛矿相 TiO₂, 与 XRD 分析结果一致.

2.5 N₂ 吸附-脱附曲线分析

图 5(a) 是 T-1 和 T-2 样品的吸附-脱附等温线.

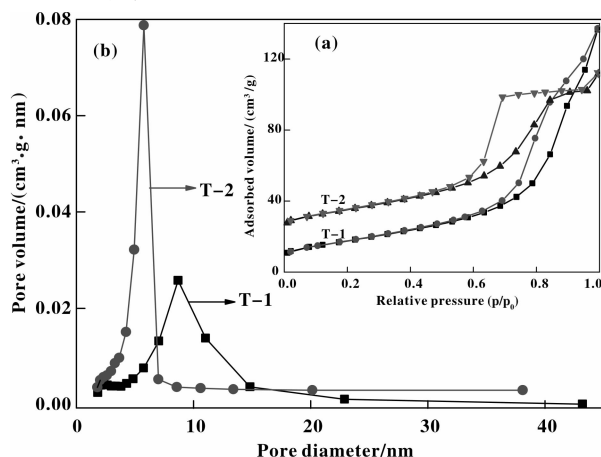


图 5 TiO₂ 微球样品的 N₂ 吸附-脱附曲线图(a)和孔径分布曲线图(b)

Fig. 5 The nitrogen adsorption-desorption isotherm (a) and pore distribution (b) of TiO₂ microsphere

根据 IUPAC 可知两个样品的 N₂ 吸附/脱附曲线均为 IV 型^[24], 表明所合成的 TiO₂ 微球存在明显的介孔结构. 另外, 两个样品的脱附线都在相对压力为 0.57~1.00 之间出现 H2 型滞后环^[24]. 由此推断出 T-1 和 T-2 样品的介孔结构为裂隙孔. 图 5(b) 是 T-1 和 T-2 样品的孔径分布曲线. 由图可知, T-1 和 T-2 样品的最可几孔径分别为 8.68 和 5.77 nm, 孔径分布分别为 2~22.9 nm 和 2~8.6 nm. 因而, 结合 SEM 与 TEM 照片可以得出, 我们所制备的 TiO₂ 微球具有清晰地介孔/大孔复合结构. 此外, 表 1 给出了 TiO₂ 微球样品的 BET 比表面积和孔结构数据, 可以看出, T-1 和 T-2 均具有较大的比表面积, 其一方面能够为催化剂提供更多的吸附点^[25-26], 使得污染物分子更强地吸附在催化剂表面; 另一方面, 能够为反应提供更多的反应活性位

表1 T-1 和 T-2 样品的比表面积、孔体积、孔径及晶粒尺寸

Table 1 BET surface area, pore volume, average pore diameter and crystallite size of T-1 and T-2 samples

Catalyst	S_{BET} / $(\text{m}^2 \cdot \text{g})$	Pore volume / $(\text{cm}^3 \cdot \text{g})$	Average porediameter / nm	Crystallite size / nm
T-1	64.29	0.21	13.14	19.58
T-2	67.51	0.15	8.68	18.52

从而激发更多的电子-空穴对;另外,在降解反应过程中,具有大比表面积的光催化剂也能够吸收更多的入射光子,从而有利于光催化活性的提高.

2.6 UV-vis 分析

图6为T-1和T-2样品的紫外可见漫反射光谱(UV-vis DRS)图.由图可知,T-1和T-2样品在300~380 nm范围内均出现了强烈的吸收峰,其为锐钛矿 TiO_2 的本征吸收,表明所合成的 TiO_2 微球对紫外光具有很强的吸收性能,有利于提高其紫外光催化活性.另外,T-2样品较T-1样品的吸收带边发生了蓝移,即向低波数方向移动,产生这一现象的原因主要归因于 TiO_2 微球纳米材料的量子尺寸效应^[25].由XRD分析可知T-2样品的晶粒尺寸为18.52 nm,小于T-1样品的晶粒尺寸(19.58 nm).因而,随着T-2样品晶粒尺寸的减少, TiO_2 微球量子点的吸收会出现明显的蓝移.从而导致两个样品的光吸收边不同.

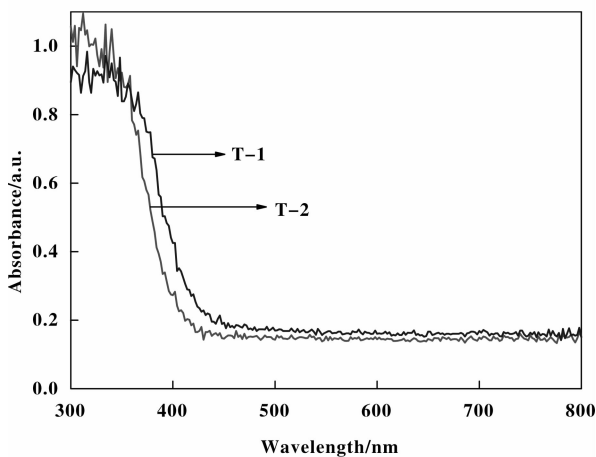


图6 T-1 和 T-2 样品的 UV-vis DRS 图

Fig. 6 UV-vis absorbance spectra of T-1 and T-2 samples

2.7 FT-IR 分析

从图7可以看出,T-1和T-2样品的红外曲线非常相似,均为 TiO_2 光催化剂典型的红外光谱图.

两种样品的谱图曲线在 3400 cm^{-1} 附近出现了一个较宽的吸收带,该吸收带为 TiO_2 纳米微球表面吸附的羟基(-OH)或者表面水分子的伸缩振动.而位于 1630 cm^{-1} 附近的吸收峰,其代表的是有序介孔/大孔 TiO_2 纳米微球光催化剂中结合水的O—H键的弯曲振动^[27-28].研究表明,表面吸附的羟基或水分子极易与光生空穴发生反应生成 $\cdot\text{OH}$ 自由基,这些新物种具有强氧化性,能够导致有机污染物快速降解和矿化^[21].因此,T-1和T-2样品表面吸附的大量羟基基团有利于其光催化活性的提高.位于 $460 \sim 496 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰,代表的是Ti-O-Ti键的伸缩振动特征峰^[29-30],说明所合成的微球样品的晶型为锐钛矿 TiO_2 ,这与XRD分析结果相吻合.

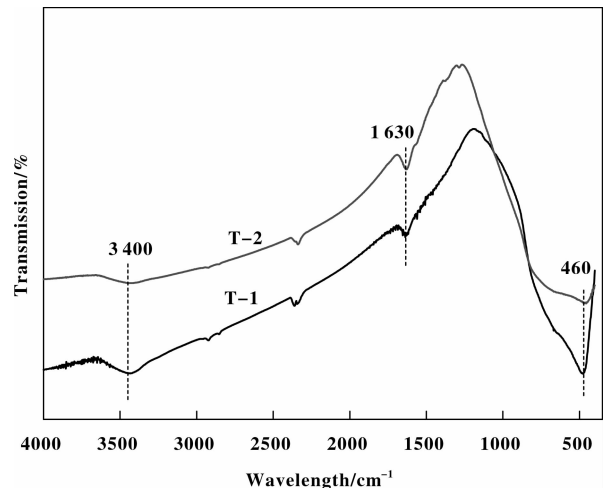


图7 样品 T-1 和 T-2 的 FT-IR 图

Fig. 7 FT-IR spectra of T-1 and T-2 samples

2.8 光催化性能分析

为评价所合成的 TiO_2 微球的光催化性能,我们使用浓度为 10 mg/L 的RhB作为模型污染物在紫外光照射下进行光催化降解实验.图8(a)为样品T-1在紫外光照射下RhB溶液的浓度随光照时间的变化谱图.由图可知,RhB在 554 nm 处的特征

吸收峰随着光照时间的增加而逐渐降低, 显示其浓度随光照时间而改变. 此外, 从图 8(a) 可以看出, 随着降解的进行, RhB 的吸收峰向短波长方向偏移^[31]. 这是由于罗丹明 B 在降解过程中会发生共轭键的破坏和乙基的脱除, 从而转变生成罗丹明并产生一系列中间产物^[31]. 其中, 中间产物有 N,N,N',N'-四乙基罗丹明, N,N,N'-三乙基罗丹明, N,N',N'-二乙基罗丹明, N'-乙基罗丹明和罗丹明等, 其最大吸收峰分别为 553、539、522、510 和 498 nm. 最终, 经过 120 min 的光催化反应, 这些中间产物的特征峰消失, 显示 RhB 被完全降解.

图 8(b) 为 T-1 和 T-2 在紫外光照射下光催化降解 RhB 的活性曲线. 为了消除染料本身在光照下的分解对评价催化剂活性的影响, 图 8 给出了未添加催化剂时 RhB 随光照时间的浓度变化曲线. 由图可知, 随着光照时间的延长, RhB 溶液的浓度几乎不变, 说明其在紫外光照射下是非常稳定的; 而 P25 TiO₂ 则表现出良好的紫外光催化活性且其降解效率高于 T-2 样品, 产生这一现象的原因是: 一方面, P25 TiO₂ 是由锐钛矿和金红石相构成^[25,32] 的混晶 TiO₂. 据文献报道^[33], 当 TiO₂ 的晶型为混晶时类似于两种半导体材料的耦合^[33-34], 由于禁带宽度不同, 可形成类似的异质结构, 致使载流子

的扩散长度增大, 从而延长了电子-空穴的寿命, 降低了电子-空穴的复合率, 从而导致光催化效率显著提高. 另一方面, P25 TiO₂ 颗粒尺寸小, 比表面积大, 从而导致 P25 TiO₂ 的吸附性和降解反应接触面的增加, 有利于 P25 TiO₂ 的太阳能利用率和光催化活性的提高.

从图 8(b) 可以看出, T-1 和 T-2 样品在紫外光照射下均对 RhB 具有降解活性, 且 T-1 的光催化降解活性明显高于 T-2 样品的降解活性. 主要是因为: (1) 合成 T-1, T-2 样品的钛源分别为钛酸四丁酯 (C₁₆H₃₆O₄Ti) 和四异丙醇钛 (C₁₂H₂₈O₄Ti). 我们知道, 由于钛醇盐中所含的烷氧基不同, 其水解速度不同. 这是因为钛醇盐的电负性随着碳原子数的增加而降低, 使得钛原子上的电子云不易被吸走, 从而导致 Ti⁴⁺ 与 OH⁻ 配位能力下降^[35]; (2) 相比于 T-2 样品, T-1 样品的吸收带边向高波数偏移, 从而具有更强的紫外光吸收能力, 进而导致 T-1 催化活性的提高; (3) T-1 的孔径明显大于 T-2 的孔径, 使得 T-1 能够为反应物分子提供大量的反应通道, 其不仅有利于传质, 而且有助于光子捕获效率的提高; 综上所述, 反应前驱体的种类, 催化剂的光吸收性能以及颗粒的尺寸、孔径、比表面积间的协同作用导致 T-1 样品具有更强的光催化活性^[36].

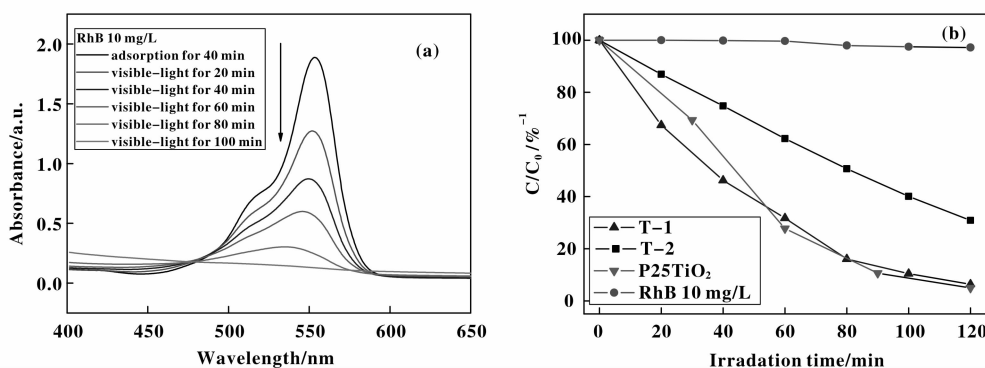


图 8 (a) T-1 样品光催化降解 RhB 的图; (b) T-1 和 T-2 样品在紫外光照射下光催化降解 RhB 曲线图

Fig. 8 (a) UV--vis profiles of RhB vs. photoreaction time in the presence of T-1.

Reaction condition: Co=10 ppm, catalyst loading: 1 g/L. (b) Photocatalytic degradation of RhB over T-1 and T-2 under UV light irradiation.

此外, 对催化剂的重复性和寿命情况进行了考察, 将使用后的催化剂离心、分离、干燥, 重复使用 5 次, 其光催化降解 RhB 活性图如图 9 所示. 可以看出, 催化剂循环使用 5 次后, 罗丹明 B 在 150 min 的脱色率仍可达到 85% 以上, 表明所合成的 TiO₂ 纳米微球催化剂具有良好的稳定性和较长的

使用寿命. 同时, 微球结构的设计易于光催化剂的分离与回收, 更有利于所制样品的多次循环使用.

2.9 三维有序大孔介孔/大孔 TiO₂ 微球合成机理

依据以上的结果和讨论, 图 10 给出了采用溶胶-凝胶法辅助模板法制备三维有序介孔/大孔复合结构 TiO₂ 微球的合成机理图. 如图所示, 首先将适

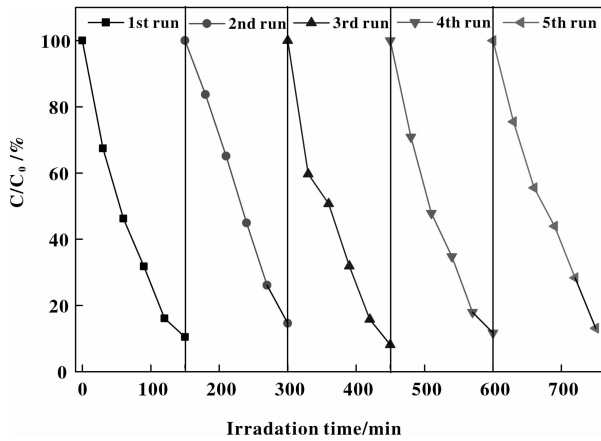


图9 T-1 样品降解 RhB 的循环实验

Fig. 9 Recycling test of RhB photodegradation on T-1 sample under UV irradiation (photoreaction time = 150 min)

量的钛源溶解于无水乙醇中形成透明溶液, 在搅拌的同时, 加入微量的 H_2O 分子引发钛酸醇盐发生

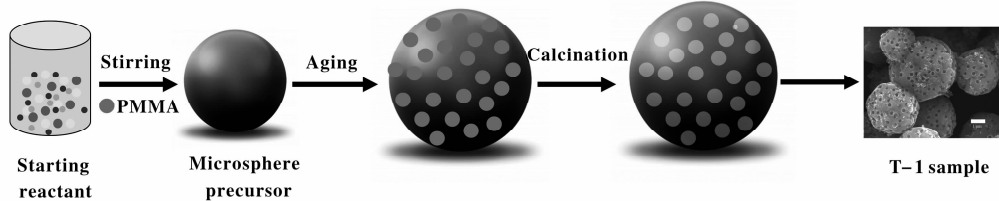


图10 三维有序介孔/大孔 TiO_2 纳米微球合成示意图

Fig. 10 Illustration of suggested formation mechanism of 3DOM mesoporous/macroporous TiO_2 microsphere

3 结论

采用两种钛源, 通过溶胶-凝胶法辅助模板法成功制备出三维有序介孔/大孔复合结构 TiO_2 微球材料. 利用多种表征技术对催化剂仔细研究和分析. 结果表明: 所制备的锐钛矿 TiO_2 微球具有较高的结晶度, 大的比表面积, 小的晶粒尺寸. 同时, SEM、TEM 和 BET 结果显示, 所合成的 TiO_2 为粒径均一、形貌规整的微球结构材料, 且其表面和体相具有明显的介孔和大孔分布. 光催化性能测试表明所制备的 TiO_2 微球表现出优异的光催化活性.

参考文献:

- [1] Wu Jun (吴俊), Wang Ai-jun (王爱军), Chen Sheng-li (陈胜利), *et al.* Modification and photocatalytic activity of TiO_2 inverse opal membranes (TiO_2 反蛋白石结构膜材料改性及其光催化活性研究) [J]. *J Inor Mater* (无机材料学报), 2013, **28**(3): 283-286.
- [2] Tracy L T, John T Y, Jr. Surface science studies of the

水解反应(少量冰醋酸可以起到抑制钛酸醇盐的水解, 控制其水解速度的作用). 在水解和分子间氢键的双重作用下, 反应溶液中的 Ti 基化合物通过缩聚反应形成含有微小 Ti 基胶质颗粒的溶胶. 此时, 在形成的溶胶中加入一定量的单分散 PMMA 纳米球, 随着反应的进行, 无水乙醇会进入 PMMA 微球内部使高分子聚合物分子链的化学键减弱而发生溶胀^[15], 在 PMMA 溶胀过程中, Ti 基胶质颗粒也随着乙醇进入到溶胀的 PMMA 分子链空隙中, 这些胶质颗粒以 PMMA 分子链为支撑, 进一步发生缩聚反应, 进而形成具有三维互连网络结构的 TiO_2 微球前驱体. 在随后的老化过程中, 部分单分散 PMMA 小球会同时有序地填充在三维互连多孔微球的表面和体相. 然后得到 TiO_2 微球前驱体, 其经干燥, 煅烧去除模板后, 最终制备出三维有序介孔/大孔复合结构的 TiO_2 微球光催化剂.

photoactivation of TiO_2 -New photochemical processes [J]. *Chem Rev*, 2006, **106**: 4428-4453.

- [3] Cai Li (蔡莉), Zhang Shu (张姝). Preparation, characterization and photo-catalytic activities of N- TiO_2 with urea as nitrogen source (尿素为氮源 N- TiO_2 的制备、表征及光催化性能) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26**(2): 184-191.
- [4] Fu Xin-jian (付新建), Wang Ning-Xia (王宁霞), Zhang Sheng-zu (张圣祖), *et al.* Preparation of necklace-like TiO_2 nanoparticles templated with L-Phenylalanine derivative based on supramolecular hydrogel (超分水凝胶模板法制备项链状 TiO_2 纳米颗粒) [J]. *J Inor Mater* (无机材料学报), 2008, **23**(2): 393-397.
- [5] Yang G D, Yan Z F, Xiao T C, Yang B L. Low-temperature synthesis of alkalis doped TiO_2 photocatalysts and their photocatalytic performance for degradation of methyl orange [J]. *J Alloys Comp*, 2013, **580**: 15-22.
- [6] Zhang J, Li S Q, Ding H, *et al.* Transfer and assembly of large area TiO_2 nanotube arrays onto conductive glass for dye sensitized solar cells [J]. *J Pow Sour*, 2014,

- 247: 807–812.
- [7] Mu Ji-lin (穆寄林), Liu Rui-lai (刘瑞来), Liu Jun-shao (刘俊劼), *et al.* Fabrication of V-doped TiO₂ nanofibers and their photocatalytic property (钒掺杂 TiO₂ 纳米纤维的制备及其光催化性能) [J]. *J Chin Cera Soci*(硅酸盐学报), 2013, **41**(6): 863–866.
- [8] Cui Qiang (崔强), Feng Bo (冯波), Chen Wei (陈伟), *et al.* Effects of morphology of anatase TiO₂ nanotube films on photocatalytic activity (形貌对锐钛矿型 TiO₂ 纳米管薄膜光催化性能的影响) [J]. *J Inor Mater*(无机材料学报), 2010, **25**(9): 9163–920.
- [9] Cai Li (蔡莉), Zhang Shu (张姝), Yang Fei (杨飞), *et al.* Leaf as a template for reticular TiO₂ and Fe_x/TiO₂: synthesis, characterization and photo-catalytic activities (树叶为模板制备网状 TiO₂ 和 Fe_x/TiO₂ 及光催化活性研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26**(4): 347–355.
- [10] Wang Xiao-jing (王晓静), Liu Chao (刘超), Hu Zhong-hua (胡中华), *et al.* Preparation, characterization and photocatalytic performance of porous TiO₂ microbeas (多孔二氧化钛微球的制备、表征及其光催化性能) [J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2008, **29**(4): 391–396.
- [11] Guo Wei (郭薇), Wang Kai (王开), Shen Yi-hua (沈艺花), *et al.* A simple template synthesis of hierarchically mesoporous TiO₂ microsphere for dye-sensitized solar cells (简易模板剂法制备多级介孔 TiO₂ 微球及其在染料敏化太阳能电池中的性能) [J]. *Acta Phys-Chim Sini*(物理化学学报), 2013, **29**(1): 82–88.
- [12] Wang Dian-ping (王殿平), Zhang Qian (张倩), Liu Shou-xin (刘守新). Synthesis of nanosize TiO₂ hollow sphere via acid catalytic hydrolysis-hydrothermal method (纳米 TiO₂ 中空微球的酸催化水解-水热法制备) [J]. *J Func Mater*(功能材料), 2012, **43**(23): 3222–3231.
- [13] Yu Jia-guo (余家国), Zhao Xiu-jian (赵修建). Preparation and microstructure of the porous TiO₂ nanometer thin film by sol-gel method (多孔 TiO₂ 光催化纳米薄膜的制备和微观结构研究) [J]. *J Inor Mater*(无机材料学报), 2000, **15**(2): 347–355.
- [14] Zhao J Q, Wan P, Xiang J, *et al.* Synthesis of highly ordered macro-mesoporous anatase TiO₂ film with high photocatalytic activity [J]. *Micro Mes Mater*, 2011, **138**(1/3): 200–206.
- [15] Xiang Li-qin (向礼琴), Yin Jian-bo (尹剑波), Gao Wen-shuai (高文帅), *et al.* Controllable preparation of quasi-monodispersed spherical titania particles (准单分散球形二氧化钛颗粒的可控制备研究) [J]. *J Inor Mater*(无机材料学报), 2007, **22**(2): 253–258.
- [16] Widoniak J, Eider Assmann S, Maret G. Synthesis and characterisation of porous and non-porous monodisperse TiO₂ and ZrO₂ particles [J]. *Coll Surf A: Physicochem, Eng Aspe*, 2005, **270/271**: 329–334.
- [17] Eider Assmann S, Widoniak J, Maret G. Synthesis and characterization of porous and nanoporous monodisperse colloidal TiO₂ particles [J]. *Chem Mater*, 2004, **16**(1): 6.
- [18] Zhang B L, Chen B S, Shi K Y, *et al.* Preparation and characterization of nanocrystal grain TiO₂ porous microspheres [J]. *Appl Catal B: Envir*, 2003, **40**(4): 253.
- [19] Zhao J Q, Wan P, Xiang J, *et al.* Synthesis of highly ordered macro-mesoporous anatase TiO₂ film with high photocatalytic activity [J]. *Micro Mes Mater*, 2011, **13**: 200–206.
- [20] Yang G D, Xiao T C, Sloan J, *et al.* Low-temperature synthesis of visible-light active fluorine/sulfur co-doped mesoporous TiO₂ microspheres [J]. *Chem Euro J*, 2011, **17**: 1096–1100.
- [21] Yang G D, Wang T, Yang B L, *et al.* Enhanced visible-light activity of F-N co-doped TiO₂ nanocrystals via non-metal impurity, Ti³⁺ ions and oxygen vacancies [J]. *Appl Surf Sci*, 2013, **287**: 135–142.
- [22] Zhang Wen-zhi (张文治), Zhang Xiu-li (张秀丽), Li Li (李莉), *et al.* The preparation of nanocomposite ZnO-TiO₂ by CTAB-assisted and photocatalytic degradation rhodamine B with multiple modes (CTAB 作用下纳米复合材料 ZnO-TiO₂ 制备与多模式光催化降解罗丹明 B) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(5): 474–482.
- [23] Li Cao-long (李曹龙), Zhao Yu-fei (赵宇菲), Cao Fei (曹菲), *et al.* Synthesis of morphology-controlled CdS photocatalysts for hydrogen evolution under visible light (CdS 形貌可控制备及其可见光分解水产氢性能) [J]. *Chin J Inor Chem* (无机化学学报), 2013, **29**(12): 2535–2542.
- [24] Yang G D, Yang B L, Xiao T C, Yan Z F, One-step solvothermal synthesis of hierarchically porous nanostructured CdS/TiO₂ heterojunction with higher visible light photocatalytic activity [J]. *Appl Surf Sci*, 2013, **283**: 402–410.
- [25] Xue C, Wang T, Yang G D, *et al.* A facile strategy for the synthesis of hierarchical TiO₂/CdS hollow sphere heterostructures with excellent visible light activity [J]. *J Mater Chem A*, 2014, **2**: 7674–7679.

- [26] Yu J G, Qi L F, Template-free fabrication of hierarchically flower-like tungsten trioxide assemblies with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity [J]. *J Hazard Mater*, 2009, **169**(1/3): 221–227.
- [27] Huo Y N, Jin Y, Jian Z, *et al.* Highly active $\text{TiO}_{2-x-y}\text{N}_x\text{F}_y$ visible photocatalyst prepared under supercritical conditions in $\text{NH}_4\text{F}/\text{EtOH}$ fluid [J]. *Appl Catal B: Envir*, 2009, **89**(3/5): 543–550.
- [28] Yeung K L, Yau S T, Maira A J, *et al.* The influence of surface properties on the photocatalytic activity of nanostructured TiO_2 [J]. *J Catal*, 2003, **219**(1): 107–116.
- [29] Yang G D, Jiang Z, Shi H, *et al.* Preparation of highly visible-light active N-doped TiO_2 photocatalyst [J]. *J Mater Chem*, 2010, **20**: 5301–5309.
- [30] Huang D G, Liao S J, Quan S Q, *et al.* Preparation and characterization of anatase N-F-codoped TiO_2 sol and its photocatalytic degradation for formaldehyde [J]. *J Mater Res*, 2007, **22**(9): 2389–2397.
- [31] Guo Ya-dan (郭亚丹). Doc Dissert Wuhan Univer Technol (武汉理工大学博士论文)[D]. 2013.
- [32] Kim J C, Choi J, Lee Y B, *et al.* Enhanced photocatalytic activity in composites of TiO_2 nanotubes and CdS nanoparticles [J]. *Chem Commun*, 2006, **48**: 5024.
- [33] Wang Zhen-xing (王振兴), Ding Shi-wen (丁士文), Zhang Mei-hong (张美红). Synthesis, structure and photocatalysis of nano- TiO_2 mixed crystals (高分散纳米二氧化钛混合晶体的合成、结构与光催化性能)[J]. *Chin J Inor Chem* (无机化学学报), 2005, **21**(3): 437–440.
- [34] Zhang Qing-hong (张青红), Gao Lian (高 濂), Guo Jing-kun (郭景坤). Photocatalytic activity of nanosized TiO_2 (二氧化钛纳米晶的光催化活性研究) [J]. *J Inor Mater* (无机材料学报), 2000, **15**: 992–997.
- [35] Xia Jin (夏 晋), Jin Ri-ya (晋日亚), Guo Kai-xuan (郭凯旋), Study on photocatalytic properties of titanium dioxide synthesized at low temperature (低温合成锐钛矿 TiO_2 及其光催化性能研究) [J]. *New Chem Mater* (化工新型材料), 2013, **41**(1): 82–84.
- [36] Yang G D, Yan Z F, Xiao T C, Low-temperature solvothermal synthesis of visible-light-responsive S-doped TiO_2 nanocrystal [J]. *Appl Surf Sci*, 2012, **258**: 4016–4022.

Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity of Three-dimensionally Ordered Mesoporous/Macroporous TiO_2 Microspheres

WANG Ting¹, YAN Xiao-qing¹, ZHAO Shi-shun¹, XUE Chao¹, YANG Gui-dong^{1*},
YANG Bo-lun¹, YAN Zi-feng²

(1. Department of Chemical Engineering, School of Chemical Engineering and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. State Key Laboratory for Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Qingdao 266555, China)

Abstract: Three-dimensionally ordered mesoporous/macroporous TiO_2 microspheres were synthesized through sol-gel assisted template method using the self-made poly-(methyl methacrylate) (PMMA) microspheres as hard template, and two kinds of titanium source, such as titanium isopropoxide and tetrabutyl titanate, were used as metal precursor. On the basis of characterization results of XRD, SEM, TEM, UV-vis DRS and N_2 adsorption/desorption, the morphology, optical absorption, surface area, pore distribution and catalytic activity of the as-prepared samples were systemically investigated. The characterization results reveal that the as-prepared TiO_2 samples possess uniform microsphere structure, large surface area and high crystallinity. The obtained mesoporous/macroporous microspheres show the enhanced photocatalytic activity, which is found to be 90% degradation efficiency of RhB with 10 mg/L concentration under UV light irradiation for 120 min.

Key words: mesoporous/macroporous; microsphere; TiO_2 ; sol-gel method; photodegradation