

快速溶胶-凝胶法制备纳米介孔 TiO_2 ——一个大学化学开放性实验的设计

王向东* 阴倩倩 向靖宇 王海霞

(西安交通大学理学院, 西安 710049)

摘要: 设计了一个大学化学开放性实验——介孔 TiO_2 的快速溶胶-凝胶法制备。该实验结合本课题组的最新研究成果, 内容涉及介孔 TiO_2 的快速合成和材料表征分析。通过本实验可以拓宽学生的化学专业知识, 激发学生对科学研究的兴趣, 培养学生创新能力和独立从事科研工作的能力。

关键词: 化学开放性实验; 介孔 TiO_2 ; 制备; 表征

中图分类号: O6; G64

Preparation of Nano Mesoporous TiO_2 by a Fast Sol-Gel Method: a College Open Experiment of Chemistry

WANG Xiang-Dong* YIN Qian-Qian XIANG Jing-Yu WANG Hai-Xia

(School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China)

Abstract: A new college open experiment of chemistry—preparation of mesoporous TiO_2 by a fast sol-gel method was developed in this paper. In view of our newest achievements in scientific research, the experiment was involved in fast preparation and the characterization analysis of mesoporous TiO_2 . Through the experimental process, the students' chemical professional knowledge will be expanded, their interest in scientific research will be motivated, and their innovative ability and the ability to undertake independent scientific research will be cultivated.

Key Words: Open experiment of chemistry; Mesoporous TiO_2 ; Preparation; Characterization

近年来, 纳米材料由于其独特而优异的性能和广泛的应用潜力而备受关注^[1]。在众多的无机纳米材料中, 纳米 TiO_2 光催化性质稳定、无毒无害、价廉易得, 具有广谱、环境友好、无二次污染等优点, 在空气污染治理、污水处理、清洁杀菌、以及太阳能转化等方面展现出十分诱人的前景。而纳米介孔 TiO_2 由于具有大的比表面积、规整的孔道结构、极强的吸附和光吸收性能等特点而成为材料化学领域的研究热点之一^[2-4]。

在大学化学教学中, 如何发展学生的创造力和实验操作能力是极为重要的研究课题。结合材料化学最新研究热点, 设计新颖的综合性化学实验对培养学生的创新思维和综合能力具有极其重要的作用^[5,6]。近几年来, 我们积极探索将本课题组的科研成果转化为综合性实验课题, 设计出较为新颖和富有挑战性的开放性实验项目。通过实验, 使学生尽早地接触科学前沿, 了解研究工作的基本思路 and 方

*通讯作者, Email: wang90xd@163.com

基金资助: 陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2014JM-5057); 西安交通大学教师教学发展中心2014教改项目(1402Z-3)

法^[7]。同时着重理论教学和实验课程的统一建设，在巩固基础知识的同时，不断强化新的学科知识与科研成果的应用，从而实现基础与前沿、经典与现代的有机结合，以科研带动实验教学水平的提高。

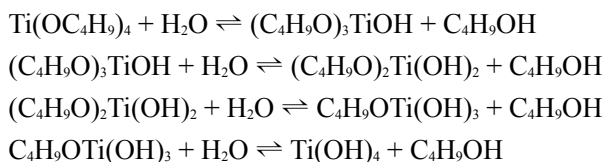
传统的溶胶-凝胶方法制备介孔TiO₂的周期长、所用模版剂价格高等缺点限制了介孔TiO₂的广泛使用。本课题组结合理论分析，通过反复实验研究发现，以价格低廉的聚丙烯酰胺(PAM)和聚乙二醇(PEG)作为复合模板剂可使溶胶-凝胶时间由3-5天缩短到约2小时，由此探寻出一个新的合成介孔TiO₂的快速溶胶-凝胶实验方法^[8,9]。通过实验训练，使学生拓宽专业知识面，获得成就感，激发学生进行科学研究的兴趣和热情。

1 实验目的与要求

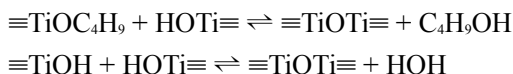
- (1) 对纳米介孔TiO₂的性质、用途及发展有一定了解。
- (2) 了解并掌握快速溶胶-凝胶法制备具有高比表面积介孔TiO₂的原理和方法。
- (3) 了解纳米介孔TiO₂的形貌结构的表征方法和测试技术。

2 实验原理

钛酸丁酯水解反应的化学方程式如下：



缩聚反应的化学方程式如下：



PEG和PAM在反应体系中发挥的作用如下：

(1) PEG提高样品的比表面积：一方面PEG通过其分子中的醚键与TiO₂胶体粒子表面的羟基形成氢键，从而在TiO₂粒子表面形成一层包覆层，阻止不同颗粒之间的聚集生长，从而使生成的TiO₂的颗粒尺寸更小；另一方面，PEG可以穿插在不同的TiO₂胶体粒子之间，从而加速不同粒子的聚集，使得同一个PEG分子内部的不同胶体粒子发生团聚^[10]。这两种机制使得溶液中生成大量的TiO₂的小团簇，从而使产物具有大的比表面积^[11]。

(2) PAM降低凝胶时间：PAM分子中的酰胺基团中的N原子使与其相连的H原子化学活性增加，容易与其他电负性强的原子形成氢键，而TiO₂的凝胶表面含有大量的羟基，通过氢键与PAM相连，PAM就起到胶核的作用，加速凝胶化速率；此外，在较高温度下，PAM还可以通过其分解产生的碳作为介孔孔道的支撑材料，防止孔道由于温度的升高而塌陷^[12]。图1为PAM和PEG复合模板剂存在下介孔TiO₂的形成机理。

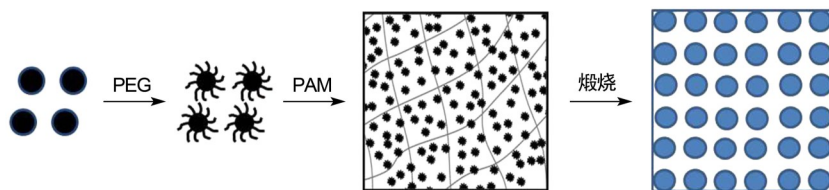


图1 复合模板剂下介孔TiO₂形成机理

3 实验原料及仪器

3.1 实验原料

无水乙醇(AR), 钛酸四丁酯(TBOT) (AR), 聚丙烯酰胺(PAM, $M_w = 3000000$) (LR), 不同相对分子质量的聚乙二醇(PEG, $M_w = 1000$ 、6000、20000) (AR), 盐酸(AR), 去离子水。

3.2 实验仪器

磁力搅拌器(78-1), 恒温干燥箱(Y802-A), 空气气氛炉, 高分辨透射电子显微镜(TEM) (JEM-2000CX), N_2 吸附脱附仪(ASAP2020), X射线衍射仪(XRD-6000)等。

4 实验步骤

4.1 介孔 TiO_2 的制备

在剧烈搅拌下, 用5%的硝酸调节280 mL无水乙醇至pH 4–5之间, 完成后加入10 mL去离子水, 溶液记为A。将20 mL无水乙醇和10 mL TBOT的混合溶液逐滴加入到溶液A中, 剧烈搅拌直至溶液变蓝, 缓慢加入质量分数为15%的PEG乙醇溶液, 再加入质量分数为0.1%的PAM乙醇溶液, 搅拌至凝胶出现, 停止搅拌。

得到的胶体在60 °C干燥箱中烘干4 h, 即可得到纳米介孔 TiO_2 的干凝胶。称取一定质量的干凝胶放入瓷坩埚中, 于空气气氛炉中在适当温度下煅烧即可得到纳米介孔 TiO_2 。

4.2 介孔 TiO_2 的表征分析

利用高分辨透射电子显微镜(JEM-2000CX)、 N_2 吸附脱附仪(ASAP2020)、X射线衍射仪(XRD-6000)等技术对以上产物的相组成、形貌结构、孔径以及比表面积等进行系统的表征分析。

5 数据处理和结果分析

5.1 TEM分析

TEM测试结果显示, 所制备的介孔 TiO_2 分散性好, 孔道的短程有序结构增加, 纳米粒子的团聚现象降低, 孔径尺寸变小, 并且分布均匀。可以看出晶粒大小在10–15 nm左右, 与XRD分析得到的数据相吻合。 TiO_2 晶面间距为0.351 nm。样品有蠕虫状孔道结构, 孔径大约在5 nm左右, 并且分布均匀(图2)。通过TEM测试分析, 学生可宏观直接地观察样品的形貌结构、孔径尺寸、晶面间距等特征, 对所得产物的微观结构有感性的了解和认识。

5.2 N_2 吸附脱附分析

根据 N_2 吸附脱附滞回环, 在低压区($P/P_0 < 0.4$)脱附等温线相对吸附等温线没有明显的滞回现象, 说明样品没有微孔结构。在高压区($P/P_0 > 0.8$)也没有滞回环, 表明样品中没有层状粒子的堆积或者大颗粒的聚集。在中压区($0.8 > P/P_0 > 0.4$)有明显的滞回环, 说明样品有良好的介孔结构, 这与TEM测

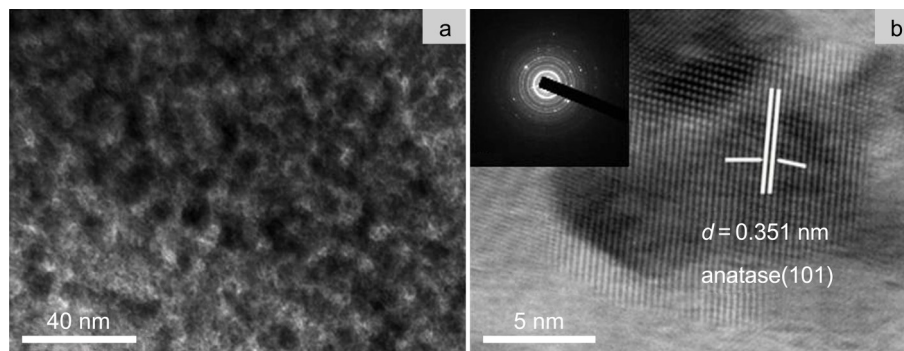


图2 样品的高分辨透射电镜照片

试结果一致,其变化宽窄可衡量中孔的均一性(图3)。根据曲线用BET方法计算出的TiO₂的比表面积为172.08 m²·g⁻¹。小图为样品的孔径分布曲线,根据BJH方法分析,可见样品的孔径分布较窄,大约在5 nm左右。学生可通过BET表征分析所得的数据推算得到产物的比表面积、孔径等数据,并可与TEM和XRD的数据进行比较,由此可全面获得介孔TiO₂材料的微观形貌和结构数据。

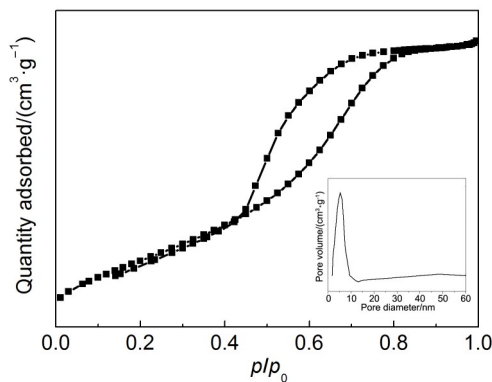


图3 样品的N₂吸附脱附等温线

5.3 XRD 分析

XRD 图谱用来分析产物的组成和结构,通过分析测量样品的衍射角(2θ),根据JCPDS 卡片检索,可以得到材料的物相组成。并根据谢乐公式计算颗粒的粒径大小为13.5 nm,与TEM 数据一致。由图4的衍射角(2θ)数据可知,本实验所制样品为锐钛矿相TiO₂,未发现其他物相,也没有金红石相的特征峰出现,说明在本实验条件下,没有出现锐钛矿相向金红石相的转变。在本实验中,学生可学会应用X射线结构分析测量样品的衍射角(2θ),进而确定样品的物相、组成以及应用谢乐公式计算颗粒的粒径尺寸等数据。

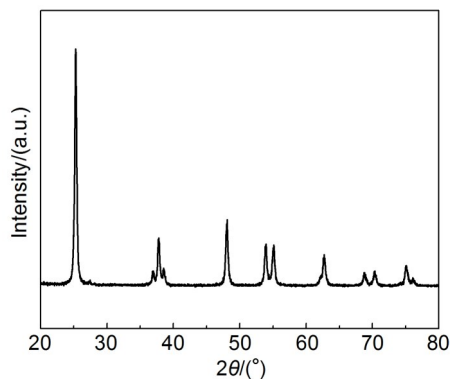


图4 样品的X射线衍射图谱

6 小 结

本实验综合性较强。从内容来说,主要涉及介孔TiO₂的合成及其表征与分析,要求学生在实验前做大量的准备工作,极大地拓宽了学生在纳米材料方面的知识。从实验过程来说,其中常规的实验手段使学生动手能力增强,对大量新型仪器的测试操作和实验数据分析,使学生能对相关学科科研前沿有较为深入的了解和认识。通过以上开放性综合实验的训练,学生比较完整地体验了科研工作的过程。可以培养学生严谨的科学态度,促使学生学习文献检索与查阅,锻炼综合实验设计与操

作的能力,学习数据处理和分析等专业知识,培养综合分析问题和解决问题的能力,有利于创新型复合型人才的培养。

参 考 文 献

- [1] 赵 明. 大学化学, **2015**, 30 (1), 16.
- [2] Sang, L. X.; Zhao, Y. X.; Burda, C. *Chem. Rev.* **2014**, 114 (19), 9283.
- [3] Zhang, R. Y.; Elzatahry, A. A.; Al-Deyab, S. S.; Zhao, D. Y. *Nano Today* **2012**, 7 (4), 344.
- [4] Buonsanti, R.; Pick, T. E.; Krins, N.; Richardson, T. J.; Helms, B. A.; Milliron, D. J.; Helms, B. A.; Milliron, D. J. *Nano Lett.* **2012**, 12 (7), 3872.
- [5] 卢 怡, 刘金库. 化工高等教育, **2013**, No. 3, 36.
- [6] 沈永雯, 俞 娥, 梁永民. 大学化学, **2014**, 29 (1), 26.
- [7] 任艳平, 董志强, 阮婵姿. 大学化学, **2015**, 30 (2), 22.
- [8] Liu, E. Q.; Guo, X. L.; Qin, L.; Shen, G. D.; Wang, X. D. *Chinese J. Catal.* **2012**, 33 (9–10), 1665.
- [9] Zhang, K.; Wang, X. D.; Guo, X. L.; He, T. O.; Feng, Y. M. *J. Nanopart. Res.* **2014**, 16 (2), 2246.
- [10] Gao, Y.; Bai, T. C. *J. Chem. Eng. Data* **2013**, 58 (5), 1122.
- [11] Rahim, S.; Ghamsari, M. S.; Radiman, S. *Sci. Iran.* **2012**, 19 (3), 948.
- [12] Zhang, K.; Wang, X. D.; He, T. O.; Guo, X. L.; Feng, Y. M. *Powder Technol.* **2014**, 253, 608.