

有序介孔 TiO₂ 及其复合体的合成与特性

周 卫, 付宏刚*, 潘 凯

(黑龙江大学 功能无机材料化学省部共建教育部重点实验室, 哈尔滨 150080)

摘 要: 有序介孔 TiO₂ 及其复合体由于其独特的微结构在光催化、太阳能电池等领域具有潜在的应用前景。对有序介孔 TiO₂ 的合成方法进行了系统的分类, 综述了有序介孔 TiO₂ 及其复合体的合成方法、发展历程、分类及应用, 总结和评述了一些重要进展和研究成果, 指出了现阶段研究中存在的问题, 展望了其发展方向。

关键词: 介孔 TiO₂; 复合体; 光催化

中图分类号: O614 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-008X(2011)03-0001-08

Synthesis and properties of ordered mesoporous TiO₂ and their composites

ZHOU Wei, FU Hong-gang, PAN Kai

(Key Laboratory of Functional Inorganic Material Chemistry, Ministry of Education of the People's Republic of China, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

Abstract: Ordered mesoporous TiO₂ and their composites have many potential applications in the fields of photocatalysis, solar-cells, and so on, due to their special microstructures. The synthesized methods of ordered mesoporous TiO₂ were classified systematically in this paper. The synthesized approaches, development history, classification and application of mesoporous TiO₂ and their composites are reviewed. Some important progress and research results are also summarized. Based on the present existing problems, the development trend is discussed.

Key words: mesoporous TiO₂; composite; photocatalysis

0 引 言

自 1992 年美国 Mobil 公司的科学家利用表面活性剂做模板首次合成出高度有序的介孔 SiO₂ MCM-41 以来, 有序介孔 TiO₂ 由于发达有序的孔道结构、大比表面积、高孔隙率和窄孔径分布而广泛应用于光催化、太阳能电池等领域, 成为国内

外研究的热点之一^[1-4]。介孔 TiO₂ 经历了由无序到有序、由小孔径到大孔径、由低热稳定性到高热稳定性的过程, 已经取得了长足的发展, 展示了较高的光催化活性^[4-6]。但是, 单纯介孔 TiO₂ 光生载流子分离效率仍然较低, 且只能吸收紫外光, 对光的利用率较低, 从而大大限制了进一步的应用^[5-8]。构筑介孔复合体成为解决这些问题的有效途径, 不但能够提高光生载流子的分离效率, 而且

收稿日期: 2011-07-06

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (21031001); 国家自然科学基金面上项目 (20971040); 高等学校科技创新工程重大项目 (708029)

作者简介: 付宏刚 (1962-), 通讯作者, 男, 黑龙江哈尔滨人, 教育部长江学者特聘教授, 博士研究生导师, 博士, 主要从事功能导向无机晶态纳米结构材料的可控制备及特性研究; 周 卫 (1980-), 男, 山东济南人, 讲师, 博士, 主要从事介孔材料和半导体光电材料研究。

能够拓展光的响应范围到可见光区, 提高对太阳光的利用率^[9-11]。这类新型的复合体材料由于存在孔道-异质材料界面处的相互作用, 从而具有纳米粒子及体相材料所不具备的特性, 极大的拓展了介孔 TiO₂ 在光、电领域的应用^[10-12]。本文就近年来有序介孔 TiO₂ 及其复合体的合成方法及分类的新进展进行了评述。

1 有序介孔 TiO₂ 的合成

1.1 软模板法合成有序介孔 TiO₂

有序介孔 TiO₂ 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。模板法根据模板自身的特点和限域能力的差异可以分为软模板法 (soft-template) 和硬模板法 (hard-template)。软模板法通常是以表面活性剂为结构成型剂 (模板), 它们为具有“软”结构的有机分子或超分子 (super-molecule), 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之间发生相互作用, 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^[13-15]。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, 利用嵌段共聚物作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^[16]。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设计性和可控性增强, 它已经成为合成有序介观结构的基石^[14-16]。

目前, 利用软模板法已经制备出不同结构的有序介孔 TiO₂ 材料。Kuroda 等人以双亲性三嵌段聚合物 HO(CH₂CH₂O)₂₀(CH₂CH(CH₃)O)₇₀(CH₂CH₂O)₂₀H (EO₂₀-PO₇₀-EO₂₀, P123) 为软模板, 制备了高度有序的三维六方介孔 TiO₂ 薄膜^[17]; Soler-Illia 等人以嵌段共聚物为软模板, 制备了二维六方和三维立方高度有序的介孔 TiO₂ 薄膜, 并对其形成机制作了详细的探讨^[18]; Shi-

bata 等人以阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 (C16TAB) 为软模板, TiOSO₄ 为无机前驱体, 成功制备了具有结晶孔壁的六方有序介孔 TiO₂ 粒子, 其有序的介孔结构能稳定到 450 °C^[19]; 赵东元教授和黄春辉教授以 P123 为软模板, 乙醇为溶剂, 成功地制备了孔径为 7.4 nm 的有序介孔 TiO₂ 薄膜^[20]; Stucky 等人以嵌段聚合物为软模板得到了较大孔径的介孔 TiO₂ 材料^[21]; 付贤智教授以 P123 为软模板制备了孔径为 3.5 nm 的有序介孔 TiO₂ 薄膜^[22]。但是, 小孔径的有序介孔 TiO₂ 存在较大的气阻和孔道限域效应, 因而不利于功能性异质组分的进入。所以, 大孔径的有序介孔 TiO₂ 受到了人们的关注。Smarsly 等人以新型 PHB-PEO 嵌段聚合物为模板制备了孔径 10 nm 的大孔径有序介孔 TiO₂ 薄膜^[23]; 本课题组以钛酸四丁酯为无机前驱体, 嵌段聚合物 P123 为结构导向剂, 利用原位释放正丁醇的溶胀效应成功制备出了孔径为 14 nm 的锐钛矿型介孔 TiO₂ 薄膜材料 (图 1), 展示了优异的光催化性能, 从而为介孔 TiO₂ 的进一步应用奠定了基础^[24]。

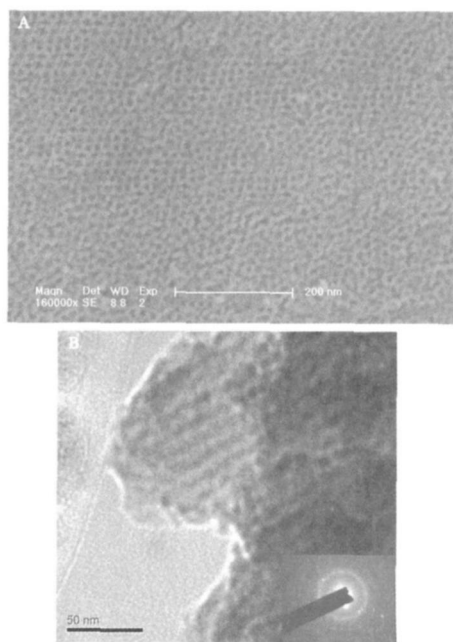


图 1 大孔径有序介孔 TiO₂ 的扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 照片

Fig. 1 Typical SEM and TEM images of ordered large-pore size mesoporous TiO₂

但是, 在利用介孔 TiO₂ 实现光催化过程的探索中发现, 提高介孔 TiO₂ 的晶化度和稳定性是两个关键因素, 这两个问题如不解决将从本质上限制其应用化的实现。TiO₂ 晶化度的高低将直接影响其性能, 通常高的晶化度有利于光生载流子的分离, 进而能改善其光催化性能^[25]。众所周知, 介孔 TiO₂ 的稳定性较差, 提高晶化度需要升高焙烧温度, 这样会伴随着 TiO₂ 晶粒的生长和聚集以及晶相的转变, 从而导致了介孔结构的坍塌, 因此, 如何同时提高介孔 TiO₂ 的晶化度并保持其完好的介孔结构成为亟待解决的问题。人们采用了多种手段和方法试图解决这两个瓶颈因素。彭天佑教授在强酸性条件下利用 SO₄²⁻ 和钛前驱体 (如 [TiO(H₂O)₅]²⁺ 等) 之间的络合作用来保护介孔结构, 能使孔径约为 6 nm 的介孔 TiO₂ 稳定到 600 °C^[26]; 赵东元教授采用表面活性剂硫酸碳化方法得到了孔径约为 5 nm 的有序介孔 TiO₂, 能稳定到 650 °C^[27]; 本课题组在大孔径有序介孔 TiO₂ 的基础上, 利用有机胺保护分子对介孔 TiO₂ 初级粒子的液晶介相结构进行保护, 进而有效抑制了晶粒的聚集生长、介孔网络的塌陷和锐钛矿向金红石相的转变, 成功制备了孔径 10 nm 的高度稳定的高晶化度大孔径有序介孔 TiO₂ (图 2), 显著提高了介孔 TiO₂ 的光催化活性, 其有序的锐钛矿相介孔结构能稳定到 700 °C (图 2)^[28]。这种高热稳定性的大孔径有序介孔 TiO₂ 能承受高温热处理而保持介孔骨架不变, 因而为构筑主客体复合材料提供了优良的宿主。

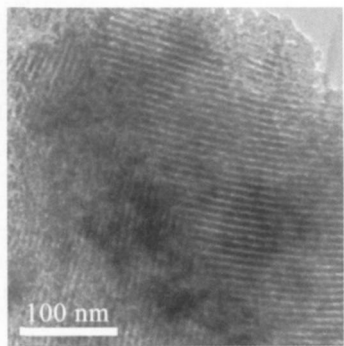


图 2 经 700 °C 焙烧的有序介孔 TiO₂ 的透射电镜 (TEM) 照片。

Fig. (2) TEM image of the ordered mesoporous TiO₂ after being calcined at 700 °C

1.2 硬模板法合成有序介孔 TiO₂

硬模板法是指所用的模板剂结构相对较“硬”, 一般指固体材料, 如具有不同空间结构的高分子聚合物、阳极氧化铝膜、介孔 SiO₂、介孔碳等, 它们与构成介孔骨架的无机物种之间相互作用较弱, 模板剂主要作为介观空间的填充物, 去除硬模板之后产生的是其相应占据的介孔结构^[29-31]。与软模板相比, 硬模板具有较高的稳定性和良好的空间限域作用, 能严格地控制纳米材料的大小和结构。但是, 硬模板结构比较单一, 因此用硬模板制备的介孔材料的结构通常变化也较少^[32]。人们利用各种不同介孔结构的硬模板材料制备了形貌各异的有序介孔 TiO₂ 材料。Zhou 等人以 SBA-15 为硬模板, 硝酸钛和氯化钛为无机前驱体, 成功制备了高度有序的介孔金红石和锐钛矿 TiO₂ 材料, 发现金红石相介孔 TiO₂ 的锂离子插入性能高于锐钛矿型^[33]; 赵东元教授以 SBA-15 和 KIT-6 为硬模板, 制备了金红石相单晶介孔 TiO₂^[34]; Zhang 等人以 KIT-6 为硬模板制备了高度有序的介孔 TiO₂ 材料, 展示了很高的光解水制氢效率^[35]; Bruce 等人以 KIT-6 为硬模板制备了 3D 有序的介孔 TiO₂, 并研究了锂的插入性能^[36]; Wang 等人以阳极氧化铝 (anodic aluminum oxide, AAO) 为硬模板, 以三嵌段聚合物 P123 为软模板, 钛酸四异丙酯为钛前驱体, 使其在 AAO 的孔道内形成液晶介相, 焙烧法去除有机模板, NaOH 溶解法去除 AAO 模板, 从而得到了侧壁具有有序介孔结构的 TiO₂ 纳米管^[37]。这种独特结构的 TiO₂ 纳米管具有很高的比表面积 (400 m²/g), 将其应用到锂离子电池中发现其效率显著提高。

2 有序介孔 TiO₂ 复合体的合成

与传统的 TiO₂ 纳米粒子相比, 尽管介孔 TiO₂ 的光催化活性显著提高, 但是其光生载流子的分离效率仍然较低, 且只能吸收紫外光, 大大降低了对太阳光的利用率。因此, 如何进一步提高介孔 TiO₂ 光生载流子的分离效率并拓展光的响应范围成为亟待解决的问题。

2.1 半导体氧化物/介孔 TiO₂ 复合体的合成

人们将各种半导体氧化物与介孔 TiO₂ 进行复

合, 提高其热稳定性的同时, 也能进一步提高其光生载流子的分离效率, 从而改善其光催化活性。Gnatyuk 等人以 P123 为软模板, 采用 sol-gel 法制备了有序介孔 TiO₂/ZrO₂ 复合材料, 显著提高了介孔 TiO₂ 的稳定性^[38]。我们采用原位合成路线制备了双孔径分布的介孔 TiO₂/ZrO₂ 复合材料 (图 3), 展示了良好的热稳定性和优异的光催化活性^[39]; 另外还利用纳米铸造 (nanocasting) 的方法成功制备了双功能介孔 TiO₂/α-Fe₂O₃ 复合体材料, 该复合体充分体现了 α-Fe₂O₃ 的高吸附性能和介孔 TiO₂ 的高光催化效率, 对高毒性的 As (III) 进行有效吸附并同步光催化氧化使之转化为低毒性的 As (V)^[40]; 付贤智教授制备了具有分级结构的大孔-介孔 TiO₂/ZrO₂ 纳米复合体, 并展示了优异的光催化活性^[41]; 余济美教授以 F127 为软模板, 采用蒸发诱导自组装技术制备了高热稳定的有序介孔 CeO₂/TiO₂ 复合体, 光催化降解亚甲基蓝证明其具有优异的可见光催化活性^[42]; Jung 等人采用喷雾热解方法 (spray pyrolysis) 制备了介孔 V₂O₅/TiO₂ 复合体材料, 光催化降解 1, 2-二氯苯酚发现具有优异的光催化性能^[43]; Liu 等人

制备了介孔 VO_x/TiO₂ 复合体材料, 能将甲醇高效的选择性氧化为二甲氧基甲烷^[44]; Stodolny 等人制备了介孔 Ta₂O₅/TiO₂ 复合体, 展示了较高的光解水效率^[45]; Zhan 等人制备了介孔 Fe₂O₃/TiO₂ 纤维, 展示了很高的光催化活性^[46]; Cao 等人采用无模板法制备了大孔-介孔分级结构 TiO₂ 负载 CuO 纳米催化剂, 系统研究了其对低温 CO 氧化的催化性能, 发现 CuO 负载量为 8 wt% 时具有最佳的催化性能^[47]。值得一提的是, SiO₂ 由于其高的稳定性而受到了格外的关注, 人们将其与介孔 TiO₂ 复合构筑了各种复合结构, 从而显著提高了介孔 TiO₂ 的热稳定性和光催化活性。Cojocariu 等人采用非水解溶胶-凝胶方法制备了有序的介孔 TiO₂/SiO₂ 干凝胶, 并研究了其对含羟基有机物的温和氧化^[48]; Yao 等人制备了具有分级孔结构的有序介孔 TiO₂/SiO₂ 干凝胶^[49]; Sahu 等人制备了有序介孔 TiO₂/SBA-15 复合材料, 系统研究了焙烧温度对介孔结构的影响^[50]; He 等人制备了具有大比表面积的介孔 TiO₂/SiO₂ 复合材料, 展示了优异的光催化活性^[51]。

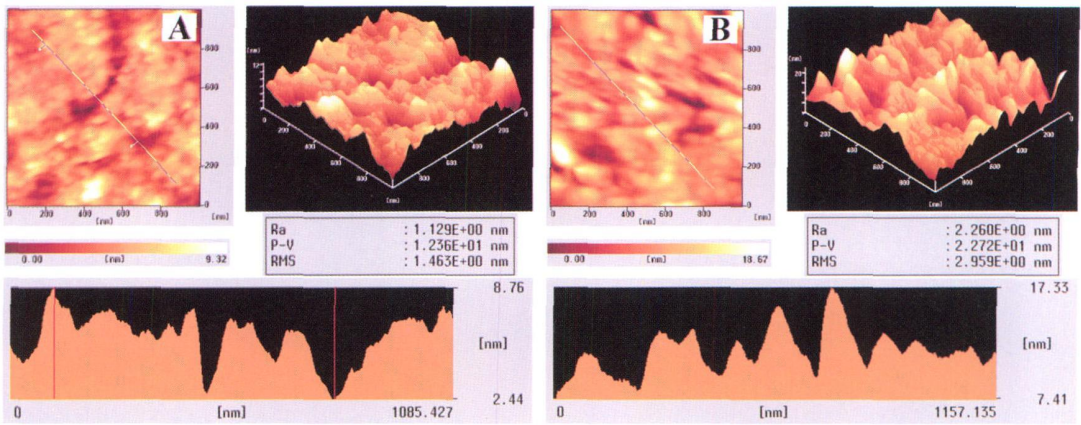


图 3 双孔径分布介孔 TiO₂/ZrO₂ 复合体的原子力显微镜 (AFM) 照片

Fig. 3 AFM images of bi-modal mesoporous TiO₂/ZrO₂ composite

2.2 金属纳米粒子/介孔 TiO₂ 复合体的合成

金属纳米粒子/介孔 TiO₂ 复合体材料的合成方法有很多种, 但归纳起来可大致分为两类方法, 即一步法和两步法。所谓一步法是指在形成有序介孔结构 TiO₂ 的同时加入贵金属前驱体, 热处理去除有机模板的同时将贵金属还原, 从而原位合成贵金属/介孔 TiO₂ 复合体材料。Cha 等人以两性嵌段

共聚物 PS-b-PEO (poly (styrene-block-ethylene oxide)) 为模板, 旋涂方法制备了有序介孔 Ag/TiO₂ 复合体薄膜, 展示了优异的光催化性能^[52]; 李和兴和卢云峰教授采用原位合成方法将 Au 纳米粒子有效包覆在核壳结构介孔 TiO₂ 微球中, 展示了优异的光催化活性和稳定性^[53]; Zhao 等人一步法合成了 Au 团簇 (clusters) 掺杂的介

孔 TiO₂ 薄膜, 其性能得到明显改善^[54]; 余家国教授采用水热法制备了介孔 Au/TiO₂ 复合体微球, 其光催化活性显著增强^[55]; Ismail 等人采用一步法合成了 Pt/TiO₂ 介孔复合体材料, 光催化氧化甲醇反应中展示了优异的光催化活性^[56]。所谓两步法是指首先合成有序介孔 TiO₂, 然后以其为宿主材料, 采用沉积、湿浸渍等方法将贵金属复合到介孔 TiO₂ 孔道内, 从而形成贵金属/介孔 TiO₂ 复合体材料。Wu 等人以 TiCl₄ 为无机前驱体, F127 为软模板, 采用蒸发诱导自组装法制备了条纹状孔道的有序介孔 TiO₂ 薄膜, 然后再以合成的有序介孔 TiO₂ 薄膜为宿主材料负载 Pt 纳米粒子, 应用于直接甲醇燃料电池 (DMFCs) 中发现具有良好的催化性能^[57]; Shi 等人以尿素为沉淀剂, 采用沉积沉淀法 (deposition-precipitation method) 制备了高度分散的、超高金含量的有序 Au/介孔 TiO₂ 复合材料^[58]; May 等人采用相转移方法 (phase-transfer method) 制备了贵金属 Au、Pt 在有序介孔 TiO₂ 孔道内均匀分布的纳米复合体, 并用椭偏测孔仪 (ellipsometric porosimetry) 系统研究了其孔隙率变化^[59]。人们采用不同的方法制备了各种金属纳米粒子/介孔 TiO₂ 复合体材料, 性能也得到明显改善, 但是金属纳米粒子与介孔 TiO₂ 孔壁之间的相互作用本质尚需进一步研究和探讨。

2.3 介孔 TiO₂ 多元复合体的合成

介孔 TiO₂ 多元复合体近年来也引起了人们的关注, 它既能充分发挥各组分的特性, 又能利用相互之间的界面耦合作用产生新的优异性能, 从而能够大大提高介孔 TiO₂ 的性能。赵东元教授以可溶性酚醛树脂为聚合物前驱体, F127 为软模板, 制备了有序的双功能介孔 TiO₂/SiO₂/polymer 纳米复合体^[60]; 李亚栋教授制备了 CdSe 量子点敏化的 Au/TiO₂ 介孔复合体薄膜, 其光电化学性能得到显著增强^[61]; Idakiev 等人制备了 Au/CeO₂/TiO₂ 大孔-介孔多元复合体材料, 在低温水-气转变反应 (low-temperature water-gas shift reaction) 中展示了很高的催化活性^[62]; Yu 等人采用溶胶-凝胶法制备了 MnOx-CeO₂/TiO₂ 多元介孔复合体, 发现低温催化氧化甲苯有显著效果^[63]; Narkhede 等人制备了 Pt/TiO₂/MCM-48 多元介孔复合体材料, 具有很高的 CO 氧化催化活性^[64]。

尽管人们得到了各种介孔 TiO₂ 多元复合体材料, 性能也得到提高, 但是性能提高的机理方面研究较少。此外, 介孔 TiO₂ 多元复合体中各组分之间的相互作用仍需深入研究, 以便为构筑高性能的介孔 TiO₂ 多元复合体材料提供理论依据。

3 展望

有序纳米晶介孔 TiO₂ 及其复合材料由于其独特的光、电性能而成为当今国内外研究的热点之一, 已经取得了长足的发展, 展示了巨大的发展潜力和独特的应用前景。尽管如此, 由于这个方向研究时间较短, 许多问题还需要深入研究和探讨, 例如有序介孔 TiO₂ 的制备工艺尚需进一步拓展和简化, 介孔 TiO₂ 复合体的结构评估及异质结构建、光生载流子分离动力学、介孔 TiO₂ 孔道内抑质组分与孔壁之间的相互作用本质等问题还需要深入研究。此外, 有序介孔 TiO₂ 及其复合体的应用性研究也应引起重视。光催化作为一种深度氧化方法, 对污水中的有机污染物能够实现完全矿化, 但是目前光催化工艺尚不成熟, 无法达到实用化要求。因此, 有序介孔 TiO₂ 及其复合体的实用性研究应引起更广泛的关注。

参考文献:

- [1] Kresge CT, Leonowicz ME, Roth WJ, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism [J]. *Nature*, 1992, 359 (6 397): 710-712.
- [2] 周卫, 付宏刚, 潘凯, 等. 电沉积法制备介孔 TiO₂/CdS 薄膜光电极 [J]. *高等学校化学学报*, 2010, 31 (1): 112-116.
- [3] 周卫, 付宏刚, 潘凯, 等. 电泳沉积法制备介孔 TiO₂/单壁碳纳米管薄膜 [J]. *高等学校化学学报*, 2009, 30 (10): 2 036-2 039.
- [4] Zhao J, Wan P, Xiang J, et al. Synthesis of highly ordered macro-mesoporous anatase TiO₂ film with high photocatalytic activity [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, 138 (1-3): 200-206.
- [5] Kim Y J, Lee Y H, Lee M H, et al. Formation of efficient dye-sensitized solar cells by introducing an interfacial layer of long-range ordered mesoporous TiO₂ thin film [J]. *Langmuir*, 2008, 24 (22): 13 225-13 230.

- [6] Lee J, Orilall¹ MC, Warren SC, et al. Direct access to thermally stable and highly crystalline mesoporous transition-metal oxides with uniform pores [J]. *Nature Materials*, 2008, 7 (3): 222-228.
- [7] Patra AK, Das SK, Bhaumik A. Self-assembled mesoporous TiO₂ spherical nanoparticles by a new templating pathway and its enhanced photoconductivity in the presence of an organic dye [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21 (11): 3 925-3 930.
- [8] Kao L, Hsu T, Cheng K. Novel synthesis of high-surface-area ordered mesoporous TiO₂ with anatase framework for photocatalytic applications [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 341 (2): 359-365.
- [9] Gnatyuk Yu, Smirnova AN, Kordubanb O, et al. Effect of zirconium incorporation on the stabilization of TiO₂ mesoporous structure [J]. *Surface and Interface Analysis*, 2010, 42 (6-7): 1 276-1 280.
- [10] Chen X, Wang X, Fu X. Hierarchical macro/mesoporous TiO₂/SiO₂ and TiO₂/ZrO₂ nanocomposites for environmental photocatalysis [J]. *Energy Environmental Science*, 2009, 2: 872-877.
- [11] Piris J, Ferguson AJ, Blackburn J L, et al. Efficient photoinduced charge injection from chemical bath deposited CdS into mesoporous TiO₂ probed with time-resolved microwave conductivity [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112 (20): 7 742-7 749.
- [12] Chen H, Li W, Liu H, et al. Performance enhancement of CdS-sensitized TiO₂ mesoporous electrode with two different sizes of CdS nanoparticles [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, 138 (1-3): 235-238.
- [13] Ciriminna R, Sciortino M, Alonzo G, et al. From molecules to systems: Sol-gel microencapsulation in silica-based materials [J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111 (2): 765-789.
- [14] Song L, Feng D, Fredin JN, et al. Challenges in fabrication of mesoporous carbon films with ordered cylindrical pores via phenolic oligomer self-assembly with triblock copolymers [J]. *ACS Nano*, 2010, 4 (1): 189-198.
- [15] Gierszal PK, Jaroniec M. Carbons with extremely large volume of uniform mesopores synthesized by carbonization of phenolic resin film formed on colloidal silica template [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128 (31): 10 026-10 027.
- [16] Forster S, Antonietti M. Amphiphilic block copolymers in structure-controlled nanomaterial hybrids [J]. *Advanced Materials*, 1998, 10 (3): 195-217.
- [17] Wu CW, Ohsuna T, Kuwabara M, et al. Formation of highly ordered mesoporous titania films consisting of crystalline nanopillars with inverse mesospace by structural transformation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128 (14): 4 544-4 545.
- [18] Crepaldi EL, Soler-Illia GJdeAA, Grosso D, et al. Controlled formation of highly organized mesoporous titania thin films: from mesostructured hybrids to mesoporous nanoanatase TiO₂ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125 (32): 9 770-9 786.
- [19] Shibata H, Ogura T, Mukai T, et al. Direct synthesis of mesoporous titania particles having a crystalline wall [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127 (47): 16 396-16 397.
- [20] Hou K, Tian B, Li F, et al. Highly crystallized mesoporous TiO₂ films and their applications in dye sensitized solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry* 2005, 15 (24): 2 414-2 420.
- [21] Yang P, Zhao D, Margolese DI, et al. Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks [J]. *Nature*, 1998, 396 (6 707): 152-155.
- [22] Yu, JC, Wang X, Fu X. Pore-wall chemistry and photocatalytic activity of mesoporous titania molecular sieve films [J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16 (8): 1 523-1 530.
- [23] Smarsly B, Grosso D, Brezesinski T, et al. Highly crystalline cubic mesoporous TiO₂ with 10-nm pore diameter made with a new block copolymer template [J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16 (15), 2 948-2 952.
- [24] Liu K, Fu H, Shi K, et al. Preparation of large-pore mesoporous nanocrystalline TiO₂ thin films with tailored pore diameters [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109 (40), 18 719-18 722.
- [25] Tian GH, Fu HG, Jing LQ, et al. Preparation and characterization of stable biphasic TiO₂ photocatalyst with high crystallinity, large surface area, and enhanced photoactivity [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112 (8): 3 083-3 089.
- [26] Peng T, Zhao D, Dai K, et al. Synthesis of titanium dioxide nanoparticles with mesoporous anatase wall and high photocatalytic activity [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109 (11), 4 947-4 952.

- [27] Zhang R, To B, Zhao D. Synthesis of highly stable and crystalline mesoporous anatase by using a simple surfactant sulfuric acid carbonization method [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2010, 16 (33): 9 977-9 981.
- [28] Zhou W, Sun F, Pan K, et al. Well-ordered large-pore mesoporous anatase TiO₂ with remarkably high thermal stability and improved crystallinity; Preparation, characterization and photocatalytic performance [J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21 (10): 1 922-1 930.
- [29] Wu Z, Li Q, Feng D, et al. Ordered mesoporous crystalline γ -Al₂O₃ with variable architecture and porosity from a single hard template [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132 (34): 12 042-12 050.
- [30] Yan X, Gottardo L, Bernard S, et al. Ordered mesoporous silicoboron carbonitride materials via preceramic polymer nanocasting [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20 (20): 6 325-6 334.
- [31] Zhu H, Liu Z, Wang Y, et al. Nanosized CaCO₃ as hard template for creation of intracrystal pores within silicalite-1 crystal [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20 (3): 1 134-1 139.
- [32] 陈彭旭, 郑炳云, 李先学, 等. 模板法制备纳米材料研究进展 [J]. *化工进展*, 2010, 29 (1): 94-99.
- [33] Yue W, Randorn C, Attidekou PS, et al. Syntheses, Li insertion, and photoactivity of mesoporous crystalline TiO₂ [J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19 (17): 2 826-2 833.
- [34] Yue W, Xu X, Irvine JTS, et al. Mesoporous monocrystalline TiO₂ and its solid-state electrochemical properties [J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21 (12): 2 540-2 546.
- [35] Zhang Z, Zuo F, Feng P. Hard template synthesis of crystalline mesoporous anatase TiO₂ for photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20 (11): 2 206-2 212.
- [36] Ren Y, Hardwick LJ, Bruce PG. Lithium intercalation into mesoporous anatase with an ordered 3D pore structure [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49 (14): 2 570-2 574.
- [37] Wang K, Wei M, Morris MA, et al. Mesoporous titania nanotubes: Their preparation and application as electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19 (19): 3 016-3 020.
- [38] Gnatyuk Y, Smirnova AN, Kordubanb O, et al. Effect of zirconium incorporation on the stabilization of TiO₂ mesoporous structure [J]. *Surface and Interface Analysis*, 2010, 42 (6-7): 1 276-1 280.
- [39] Zhou W, Liu K, Fu H, et al. Multi-modal mesoporous TiO₂-ZrO₂ composites with high photocatalytic activity and hydrophilicity [J]. *Nanotechnology*, 2008, 19, 035610 (7pp).
- [40] Zhou W, Fu H, Pan K, et al. Mesoporous TiO₂/ α -Fe₂O₃: Bifunctional composites for effective elimination of arsenite contamination through simultaneous photocatalytic oxidation and adsorption [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112 (49): 19 584-19 589.
- [41] Chen X, Wang X, Fu X. Hierarchical macro/mesoporous TiO₂/SiO₂ and TiO₂/ZrO₂ nanocomposites for environmental photocatalysis [J]. *Energy Environmental Science*, 2009, 2: 872-877.
- [42] Li G, Zhang D, Yu JC. thermally stable ordered mesoporous CeO₂/TiO₂ visible-light photocatalysts [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, 11 (19): 3 775-3 782.
- [43] Jung KY, Jung YR, Jeon JK, et al. Preparation of mesoporous V₂O₅/TiO₂ via spray pyrolysis and its application to the catalytic conversion of 1, 2-dichlorobenzene [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2011, 17 (1): 144-148.
- [44] Liu J, Sun Q, Fu Y, et al. Preparation and characterization of mesoporous VO_x-TiO₂ complex oxides for the selective oxidation of methanol to dimethoxymethane [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 335 (2): 216-221.
- [45] Stodolny M, Laniecki M. Synthesis and characterization of mesoporous Ta₂O₅-TiO₂ photocatalysts for water splitting [J]. *Catalysis Today*, 2009, 142 (3-4): 314-319.
- [46] Zhan S, Yang J, Liu Y, et al. Mesoporous Fe₂O₃-doped TiO₂ nanostructured fibers with higher photocatalytic activity [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 355 (2): 328-333.
- [47] Cao J, Shao G, Ma TY, et al. Hierarchical meso-macroporous titania-supported CuO nanocatalysts: preparation, characterization and catalytic CO oxidation [J]. *Journal of Materials Science*, 2009, 44 (24): 6 717-6 726.

- [48] Cojocariu AM, Mutin PH, Dumitriu E, et al. Mild oxidation of bulky organic compounds with hydrogen peroxide over mesoporous TiO₂-SiO₂ xerogels prepared by non-hydrolytic sol-gel [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 97 (3-4): 407-413.
- [49] Yao N, Cao S, Yeung KL. Mesoporous TiO₂-SiO₂ aerogels with hierarchal pore structures [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 117: 570-579.
- [50] Sahu DR, Hong LY, Wang SC, et al. Synthesis, analysis and characterization of ordered mesoporous TiO₂/SBA-15 matrix: Effect of calcination temperature [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 117 (3): 640-649.
- [51] He C, Tian B, Zhang J. Thermally stable SiO₂-doped mesoporous anatase TiO₂ with large surface area and excellent photocatalytic activity [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 344 (2): 382-389.
- [52] Cha MA, Shin C, Kannaiyan D, et al. A versatile approach to the fabrication of TiO₂ nanostructures with reverse morphology and mesoporous Ag/TiO₂ thin films via cooperative PS-b-PEO self-assembly and a sol-gel process [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19 (39): 7 245-7 250.
- [53] Bian Z, Zhu J, Cao F, et al. In situ encapsulation of Au nanoparticles in mesoporous core-shell TiO₂ microspheres with enhanced activity and durability [J]. *Chemical Communications*, 2009, 120 (32): 3 789-3 791.
- [54] Zhao J, Sallard S, Smarsly BM, et al. Photocatalytic performances of mesoporous TiO₂ films doped with gold clusters [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20 (14): 2 831-2 839.
- [55] Yu J, Yue L, Liu S, et al. Hydrothermal preparation and photocatalytic activity of mesoporous Au-TiO₂ nanocomposite microspheres [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 334 (1): 58-64.
- [56] Ismail AA, Bahnemann DW. One-step synthesis of mesoporous platinum/titania nanocomposites as photocatalyst with enhanced photocatalytic activity for methanol oxidation [J]. *Green Chemistry*, 2011, 13: 428-435.
- [57] Wu S, He J, Zhou J, et al. Fabrication of unique stripe-shaped mesoporous TiO₂ films and their performance as a novel photo-assisted catalyst support for DMFCs [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21 (9): 2 852-2 854.
- [58] Cui F, Hua Z, Wei C, et al. Highly dispersed Au nanoparticles incorporated mesoporous TiO₂ thin films with ultrahigh Au content [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19 (31): 7 632-7 637.
- [59] May RA, Patel MN, Johnston KP, et al. Flow-based multiadsorbate ellipsometric porosimetry for the characterization of mesoporous Pt-TiO₂ and Au-TiO₂ Nanocomposites [J]. *Langmuir*, 2009, 25 (8): 4 498-4 509.
- [60] Chu H, Yu C, Wan Y, et al. Synthesis of ordered mesoporous bifunctional TiO₂-SiO₂-polymer nanocomposites [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19 (45): 8 610-8 618.
- [61] Liu L, Wang G, Li Y, et al. CdSe quantum dot-sensitized Au/TiO₂ hybrid mesoporous films and their enhanced photoelectrochemical performance [J]. *Nano Research*, 2011, 4 (3): 249-258.
- [62] Idakiev V, Tabakova T, Tenchev K, et al. Gold nanoparticles supported on ceria-modified mesoporous-macroporous binary metal oxides as highly active catalysts for low-temperature water-gas shift reaction [J]. *Journal of Materials Science*, 2009, 44 (24): 6 637-6 643.
- [63] Yu D, Liu Y, Wu Z. Low-temperature catalytic oxidation of toluene over mesoporous MnO_x-CeO₂/TiO₂ prepared by sol-gel method [J]. *Catalysis Communications*, 2010, 11 (8): 788-791.
- [64] Narkhede VV, Toni AD, Narkhede VS, et al. Pt nanoparticles inside the mesopores of TiO₂-MCM-48: synthesis, characterization and catalytic activity for CO oxidation [J]. *Journal of Materials Science*, 2009, 44 (24): 6 701-6 709.