

知识介绍

大孔及中空二氧化钛结构材料研究进展

李宏宇^{1,3*}, 李 强¹, 孟 波²

(1 安阳师范学院功能材料研究所, 安阳 455000;

2 北京化工大学材料学院, 北京 100029;

3 北京师范大学化学学院高分子化学与物理研究所, 北京 100875)

摘要:大孔及中空二氧化钛材料, 由于具有独特的性能如高比表面积、高阻尼容量、低热导率和低介电常数等, 使其在很多领域如轻质结构材料、催化剂载体、隔热隔音材料以及光电材料等方面有着潜在的应用, 成为一个很有吸引力的研究领域。本文结合自己的研究工作和已报道的最新研究成果, 对具有特殊微观结构(大孔、中空)二氧化钛材料的制备研究进行了综述, 着重介绍了模板法在制备反蛋白石结构二氧化钛晶体、以及大孔和介孔二氧化钛材料方面的应用; 同时结合相关报道, 对二氧化钛中空微胶囊和纳米管的制备也进行了介绍。

关键词:二氧化钛; 光子晶体; 大孔材料; 中空微胶囊; 纳米管

尺寸在纳米尺度的多孔及中空材料, 如反蛋白石结构材料(inverse opal)、中空微胶囊(hollow microcapsules)和中空纳米管(nanotubes), 由于其特殊的结构和性能特点愈来愈受到关注。就多孔材料而言, 由于具有非常高的表面积、高的衰减率、低的导热性能和介电性能等, 使其产生很宽的应用领域: 轻质结构材料、催化剂载体、隔热隔音材料以及光电材料等。为适应不同的应用领域, 多孔材料一般可按照孔径的大小, 分为三种类型: 孔径 ≤ 2 nm 时, 定义为微孔(microporous)材料; 孔径在 2~50 nm 范围的称介孔(mesoporous)材料; 而孔径在 50 nm 以上的多孔材料, 一般被定义为大孔(macroporous)材料^[1]。孔径在几十到几百纳米范围、结构有序且孔径可控的有机或无机大孔材料, 近些年来成为研究热点, 一方面是由于体系的控制较为容易(由此带来商品化程度较高); 另一方面由于粒径在此范围的复合多孔材料, 通过化学修饰等手段, 可以赋予其独特的光电、催化和化学性能, 使其在光电转换装置、光子晶体、控制释放及生物基因转移等应用领域显示出很大的优势。

中空或多孔材料的制备有多种方法和手段, 一个主要手段就是模板法: 首先将模板制成设计好的结构, 然后用主体材料包覆模板粒子或填充模板粒子的间隙, 最后移去模板得到设计结构的中空或多孔材料。微孔和介孔材料所用的模板一般是有机模板分子(如有机胺等)、表面活性剂胶束或一些嵌段共聚物等。制备大孔材料的模板一般是聚合物胶态粒子(colloidal particles)或无机胶态粒子(如二氧化硅胶态粒子等), 模板的去除方法一般是高温烧结或溶剂溶出。

在众多的大孔材料中, 二氧化钛大孔材料由于其高的介电常数(锐钛 2.5, 金红石 2.9)和在可见光区的透明性, 使其在光电材料研究方面具有独特的优势和潜在的应用前景, 如光子带隙材料(photonic bandgap materials)^[2]、太阳能电池的隔离材料(separators in solar cells)^[3]、光电探测器(photodetectors)和有机发光二极管(OLED, organic light emitting diodes)^[4]中的辅助材料等。因此对二氧化钛大孔材料以及中空二氧化钛的制备和应用研究具有很高的实用价值, 是目前大孔材料研究的一个热点。

本文就近些年来国内外相关研究的文献报道, 结合作者的部分研究工作, 对二氧化钛大孔材料的制备研究进行综述, 同时将中空二氧化钛胶囊和纳米管制备的最新研究成果, 作一简要回顾。

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>
作者简介: 李宏宇, 河南安阳人, 博士, 研究方向为有机无机复合微球及导电高分子材料。

* 通讯联系人: E-mail: lihy2006@126.com。

1 胶态晶体模板法制备二氧化钛大孔材料

用来制备有机无机大孔材料的常规方法有:发泡剂分解法、高分子泡沫复制法和溶胶-凝胶溶液的发泡等。这些方法存在一定的弊端,如孔的形状不规则、孔径大(一般在 $10\ \mu\text{m}$ 以上)、孔径分布宽等,不能用于制备结构规整的介孔或大孔材料。模板法是目前制备孔径大小可调、且分布均匀的大孔材料的首选手段,所用模板可以是类似于制备微孔材料的表面活性剂和嵌段共聚物等,除此之外,有很多材料也可以用作模板,如:直接用天然多孔生物体(海胆, *echinoids*)作模板制备孔径在微米范围的大孔材料^[5];利用超临界二氧化碳(*supercritical CO₂ solvent*)^[6]中的具有活性的碳作模板:先将二氧化钛的前驱体(*precursors*, 一般为钛酸丁酯等)溶解在超临界二氧化碳溶剂中,与具有活性的碳结合,然后通过高温或用氧等离子体(*oxygen plasma*)处理移去模板,可以得到纤维、粉末或颗粒等不同形状的大孔二氧化钛材料,孔径可控制在纳米范围内,此方法的缺点是装置复杂; Pine 等^[7]利用乳液油滴作模板代替固体粒子,而水相用二氧化钛溶胶,当油滴自主形成晶体结构排列后,加入溶胶固化剂使其凝胶化,然后加入有机溶剂溶去油滴形成二氧化钛多孔材料,这也是一个较为新颖的模板方法;利用大分子表面活性剂(如聚氧化乙烯等)作模板,可以制备介孔的二氧化钛多孔材料^[8]。

最普通、最常用也是很容易得到的,制备粒径范围在 50 纳米到几个微米的大孔材料的模板,即聚合物乳胶粒(*emulsion particles*)或二氧化硅的胶态粒子(*colloidal particles*):粒径在几十纳米到几十微米的单分散聚合物乳胶粒,可以通过不同的乳液聚合手段(常规乳液聚合、微乳液聚合及无乳化剂乳液聚合等)或分散聚合手段得到;二氧化硅胶态粒子一般是利用正硅酸四乙酯,在碱性条件下水解制备^[9],通过控制反应条件和各种材料的摩尔比,可以得到十个纳米以下到几百个纳米的二氧化硅胶态粒子。

利用乳胶粒子作模板制备大孔材料时,有直接利用乳胶微球作模板,和用乳胶微球形成的胶态晶体作模板两种方法,相应可以得到中空微球和多孔晶体:

(1)直接利用乳胶粒子为模板 通过在乳胶粒子表面包覆二氧化钛,形成核壳结构复合粒子,然后移去乳胶粒核可以得到中空二氧化钛材料。如 Tang 等^[10]利用静电作用所产生的杂凝聚(*heterocoagulation*),制备了结构有序的大孔二氧化钛:带有负电荷的聚合物乳胶粒为核,带正电荷的二氧化钛粒子(用多乙烯胺修饰)为壳,静电吸附作用首先形成聚合物-二氧化钛核壳复合粒子,最后经烧结得到中空二氧化钛材料;

(2)胶态晶体作模板 通过不同的组装手段,首先将聚合物乳胶粒或二氧化硅胶态粒子进行自组装,形成具有一定外观形貌的胶态晶体(*colloidal crystals*),然后再以此作模板,通过在晶体间隙渗入主体材料前驱溶液,经固化和模板溶出后,则可以得到有固定外观形貌和尺寸、孔径分布均匀的结构规整的大孔材料,从而适应于不同的应用领域和场合。

由聚合物或二氧化硅胶态粒子出发,利用不同的自组装手段,形成相应的胶态晶体(“蛋白石结构”, *opal*),然后在组成晶体的乳胶微球间隙填充二氧化钛前驱体(如钛酸正丁酯-乙醇溶液),经溶胶-凝胶(*sol-gel*)过程,形成二氧化钛-胶态粒子复合结构晶体,最后通过高温烧结或溶剂溶出,可以得到结构有序的大孔二氧化钛晶体(“反蛋白石结构”, *inverse opal*)。这种方法是目前制备具有不同外观形貌的大孔二氧化钛光子晶体或多孔膜的一个通用手段。图 1 是作者利用聚合物乳胶微球,在制备球形大孔二氧化钛晶体(光子球, *photonic balls*)时,所采用的方法示意图^[11]。该示意图所表示的制备过程,是利用有机、无机乳胶粒子及其相应胶态晶体作模板,制备大孔材料的一个通用路线。

1.1 聚合物胶体晶体制备反蛋白石结构的大孔二氧化钛

利用单分散聚合物乳胶粒自组装形成的胶体晶体,制备反蛋白石结构光子晶体是近些年光子带隙材料研究的一个热点。Rodriguez 等^[12]利用聚苯乙烯乳胶微球自组装形成的胶态晶体作模板,分别制备了二氧化钛及铬和锆氧化物为骨架的蛋白石结构大孔光子晶体,并将所制备的二氧化钛材料用于光电太阳能电池,有效地提高了光电转换效率。Lanata 等^[13]以粒径 778 和 3190 nm 的聚苯乙烯乳胶球所形成的胶态晶体为模板,制备了在中红外区产生带隙的大孔二氧化钛光子晶体。

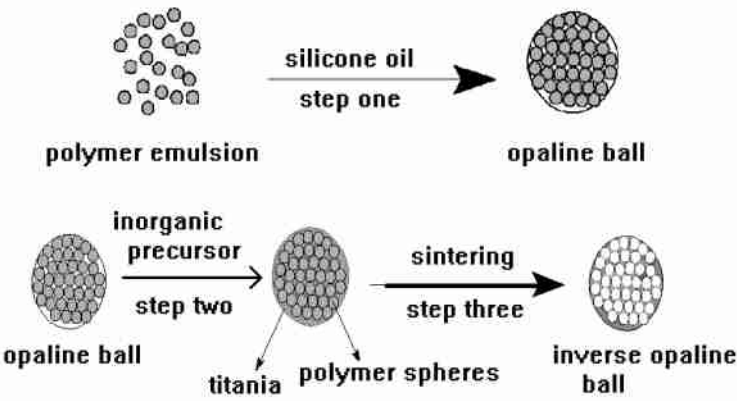


图 1 聚合物乳胶粒模板制备大孔二氧化钛光子球示意图^[11]

Figure 1 Schematic diagram of synthetic route for titania photonic balls using polymer latexes^[11]

作者利用无乳化剂乳液聚合制备的聚苯乙烯乳胶粒子,首先通过不同的组装方法组装成相应的胶态晶体,然后以此作模板,在微球的间隙渗入钛酸正丁酯-乙醇溶液,通过溶胶-凝胶形成二氧化钛-聚苯乙烯复合材料,最后利用高温烧结手段,成功制备了大面积无缺陷、孔径分布均匀的二氧化钛大孔光子晶体^[14]。进一步地,又利用类似于悬浮聚合的手段,首先制备了由单分散聚苯乙烯乳胶粒组成的粒径可控制在几个到几十微米的、单分散性较好的光子球,并以此为模板,通过填充二氧化钛前驱体,成功制备了结构均匀的大孔二氧化钛光子球(见图 2)^[11],所得大孔二氧化钛光子晶体和光子球的晶型,可以通过调节烧结温度完全可控,当烧结温度控制在 450~550℃ 范围时,得到的二氧化钛是完全的锐钛,烧结温度在 650℃ 以上时,得到的是完全的金红石钛。

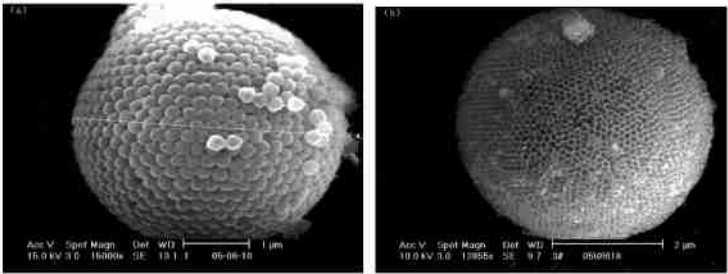


图 2 光子球扫描电镜照片:

a、蛋白石结构;b、反蛋白石结构^[14]

Figure 2 SEM images of the photonic balls: (a)· Opaline structure; (b)· Inverse opaline structure^[14]

直接将 PS 微球分散在二氧化钛前驱体溶液中,然后利用自然沉降的方法自组装,也可用来制备二氧化钛大孔晶体。Vaudreuil 等^[15]报道了将 PS 固体球直接分散在二氧化钛前驱体溶液中,通过沉降-凝聚 (sedimentation aggregation) 形成蛋白石结构,然后使前驱体凝胶化,最后烧结得到反蛋白石结构的二氧化钛光子晶体。

除了制备纯二氧化钛结构大孔材料外,利用模板法也可以制备具有集成性能的多功能大孔二氧化钛复合材料。Stein 等^[16]以聚甲基丙烯酸乳胶微球形成的胶态晶体为模板,间苯二酚-甲醛凝胶为碳源,首先形成三维有序的碳大孔结构,然后通过功能化基团的引入,利用静电和化学吸附作用,成功制备了三维有序的大孔碳-二氧化钛纳米粒子复合体。

1.2 二氧化硅胶体晶体制备反蛋白石结构的大孔二氧化钛

天然蛋白石就是由单分散的二氧化硅粒子组成的胶态晶体,其结构规整。人工蛋白石晶体可以通过单分散的二氧化硅胶体粒子制备,以此为模板可以得到相应的反蛋白石结构的晶体材料。Kuail 等^[17~19]的工作,是利用二氧化硅乳胶粒形成的胶态晶体作模板,制备大孔二氧化钛光子晶体的一个典型粒子;利

用粒径为 309 nm 硅胶态粒子, 通过对流自组装首先形成胶态晶体模板, 然后以钛酸四异丙酯和无水乙醇、二乙醇胺、去离子水(摩尔比: 1:40:0.6:3.3)组成的溶胶为前驱体, 将模板浸入, 在毛细作用的驱动下, 前驱体充分渗入到硅胶态粒子的间隙, 然后在 520°C 下烧结得到二氧化钛-二氧化硅复合晶体, 最后浸入到热 20% 的氢氧化钠溶液中移去硅模板, 得到大孔二氧化钛光子晶体。

除了单纯二氧化硅乳胶粒作模板外, 二氧化硅与其它物质的复合粒子也用于作复合模板, 来制备一些特殊的结构材料。Lee 等^[9]利用二氧化硅-柠檬酸纳米复合粒子作模板, 在其表面包覆二氧化钛, 然后通过高温烧结制备了介孔二氧化钛-二氧化硅复合材料, 孔径可以通过调整柠檬酸浓度来控制, 并成功将所制备的二氧化钛-二氧化硅介孔材料, 在不锈钢表面制成膜, 发现该膜有良好的气体渗透性和防水功能。

2 中空二氧化钛胶囊和纳米管的制备研究

纳米尺度上制备特殊尺寸和形貌(如核壳、中空等)的粒子是开发新型材料的基础, 具有不同壳组成的中空微胶囊(hollow microcapsules)和纳米管形成了一类特殊材料, 在设计和构造新型的纳米反应器、催化剂载体以及光电化学器件方面展现出巨大的优势。其中用无机物包覆聚合物微粒形成核壳结构胶囊或中空微球是一个重要的研究领域, 这些粒子在催化剂、细胞模拟、低介电材料、控制释放、滤波器、隔音材料、轻质结构材料、选择性吸附材料以及光子带隙材料等方面, 具有很好的应用潜力^[21]。二氧化钛纳米粒子由于具有高的折射系数(金红石 2.9, 锐钛 2.5), 在光电器件应用方面用途尤为广泛, 因此二氧化钛中空微胶囊和纳米管的制备成为这个领域的一个亮点。

2.1 模板法制备二氧化钛中空微胶囊

制备中空结构的材料, 一般的手段都是要首先制备具有可移去核(即模板)的核壳结构材料, 过程的关键就是核壳结构微球的制备。二氧化钛微胶囊的一般制备方法类似于大孔二氧化钛晶体的制备, 也都采用模板法, 即将模板微球表面用二氧化钛前驱体包覆, 然后通过烧结或溶出等手段将模板微球去除, 最后形成二氧化钛微胶囊。壳的形成目前主要报道了二种手段, 一是直接利用二氧化钛前驱体, 通过溶胶-凝胶过程将二氧化钛壳层包覆在模板微球(聚合物或二氧化硅乳胶微球)表面; 二是通过层层自组装(layer-by-layer, LBL, self-assembly)形成, 即首先对模板粒子和前驱体进行功能化, 利用静电等作用将前驱体逐步包覆在模板表面, 形成厚度可控的壳。

Imhof^[22]以聚苯乙烯(PS)微球为模板首先制备了壳层可控、且表面平整的聚苯乙烯/二氧化钛核/壳复合粒子, 通过烧结或用甲苯将 PS 核溶去得到锐钛型中空二氧化钛微胶囊; Eiden-Assmann 等^[23]利用溶胶-凝胶过程, 通过在钛酸正丁酯的乙醇溶液中加入一种聚醚非离子表面活性剂(Pluronic PE6400), 在 1000°C 下烧结后, 制备了二氧化钛中空微胶囊; Sasaki 等^[24]以聚甲基丙烯酸甲酯微球为模板, 利用 LBL 自组装方法, 首先在模板微球上形成 Al/TiO₂ 复合包覆层, 然后在 400°C 下烧结得到中空铝/二氧化钛微胶囊, 在光电转换和光催化方面具有应用潜力。

2.2 其它制备二氧化钛中空胶囊的方法

近些年来, 许多研究小组致力于二氧化钛中空结构微球或复合微球的研究, 出现并报道了多种巧妙和简捷的制备方法。

Yang 等^[25]利用具有核壳结构的磺化聚苯乙烯凝胶粒子作模板, 通过包覆二氧化钛形成了内部空穴大小可控的二氧化钛中空胶囊; 近期他们又报道了利用本身具有中空结构的空心聚苯乙烯乳胶微球, 通过对微球表面和空心内壳的控制磺化, 得到一个内外壁磺化, 而二磺化层中间仍保留一层未磺化的聚苯乙烯的中空模板微球, 经过二氧化钛前驱体处理、未磺化中间聚苯乙烯模板层溶出后, 成功制备了具有双层外壳的二氧化钛双壳中空微球(如图 3 所示)^[26]。

钛硅复合粒子, 其结构中钛原子占据了部分硅的点阵位置, 从而显示出一些特殊的催化性能。Yang 等^[27]报道了利用聚苯乙烯(PS)包覆二氧化硅乳胶粒, 首先形成核壳结构的纳米粒子, 然后把 PS 壳磺化后再包覆一层二氧化钛壳, 形成三层结构的 TiO₂/SPS/SiO₂ 复合纳米粒子, 最后通过烧结或溶出手段将中

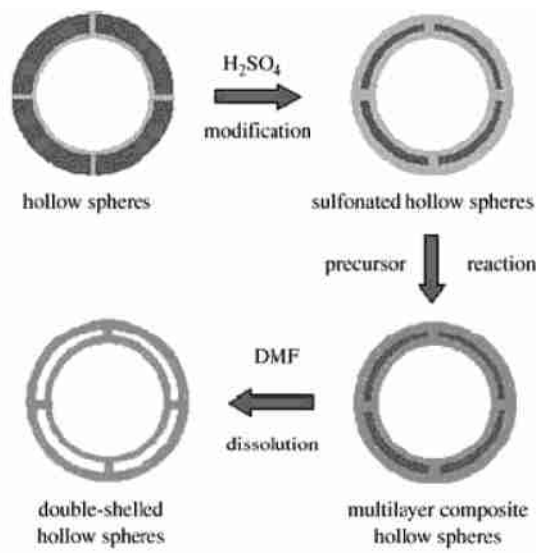


图 3 二氧化钛双壳中空微球的制备^[26]

Figure 3 Schematic illustration of the formation of double-shelled hollow spheres^[26]

间的聚苯乙烯层移除,制备出空壳中含有可移动二氧化硅小球的二氧化钛中空微胶囊(如图 4 所示)。Li 等^[28]利用一个逆向多重油-水-油(O/W/O)乳化体系,制备了 TiO₂/SiO₂ 具有核壳结构的中空复合粒子,且壳层上自由分布着介孔(mesoporous)网络,比表面积达到了 779 m²/g,这些微孔存在,很好地改善了粒子的稳定性和中空微球的表面渗透能力。

还有许多研究小组进行了中空二氧化钛胶囊的研究,如:Wu 等^[29]报道了利用聚苯乙烯微球作模板,直接在同一分散体系中,形成核壳结构的 PS/TiO₂ 粒子,在二氧化钛壳层形成的同时,溶去 PS 核得到中空 TiO₂ 微胶囊的方法,该方法可用于制备其它无机中空微胶囊,如 SiO₂、Al₂O₃、V₂O₃ 和 SnO₂ 等;Kimizuka 等^[30]利用含有痕量水的室温离子液作溶剂,首先将含有钛酸正丁酯甲苯溶液分散在离子液中形成液滴,由于痕量水的存在,在液滴与离子液的界面处钛酸正丁酯发生水解,形成凝胶,然后移去甲苯得到二氧化钛中空胶囊,当液滴中同时加入十二硫醇修饰的金纳米粒子,或羧酸类染色体(dye carboxylate molecules)时,可以同步得到金修饰或染色体修饰的二氧化钛中空微球。

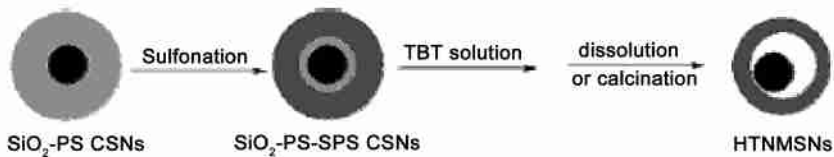


图 4 内部具有可移动二氧化硅微球的中空二氧化钛微胶囊的制备图解^[27]

Figure 4 Synthesis scheme for hollow titania spheres with movable silica spheres inside^[27]

中空微球的制备一般都是利用聚合物或表面活性剂模板来实现,Zhang 等^[31]最近报道了在无任何表明活性剂或聚合物模板的情况下,制备实心和中空二氧化钛微球的一种方法:将一定量的丁氧基钛(titanium butoxide)、无水乙醇、柠檬酸、去离子水和氨水,按照一定的加料顺序和反应条件操作,得到的固体物经高温烧结,就可以得到表面具有介孔结构的实心或中空二氧化钛微球,介孔和中空的形成是由于柠檬酸铵盐结晶起到了模板的作用,通过控制柠檬酸铵晶体的增长和尺寸,可以达到控制二氧化钛微观形貌的目的。

2.3 二氧化钛中空纳米管的制备

尺寸在亚微米到纳米范围的中空管状结构材料,即纳米管(nanotubes),由于具有高的比表面积,在光电材料、光催化剂和吸附分离材料等方面显示出良好的应用前景。如碳纳米管,已经被成功用于分子电

子器件、氢吸附剂和原子力显微镜探针^[32]。模板法是制备有机、无机纳米管的主要制备方法,所用模板可以是碳纳米管、多孔氧化铝膜、凝胶纤维(gelator fibers)和有机、无机线状晶体等,也可以利用表面活性剂在溶液中通过自组装形成的组装体为模板来制备^[33]。

由于二氧化钛纳米管在半导体、光催化剂以及光电装置方面显示出优良的性能,其研究和制备也倍受关注。图 5 是利用月桂胺盐酸盐作为表面活性剂,原钛酸四丁酯经溶胶-凝胶过程制备的二氧化钛纳米管的扫描电镜照片。

除了模板法以外,一些存物理的手段也可以制备二氧化钛纳米管。Arcon 等^[34]报道了直接用二氧化钛粉末,通过水热作用来合成二氧化钛纳米管的方法,并测定了其二氧化氮气体的吸附性能。

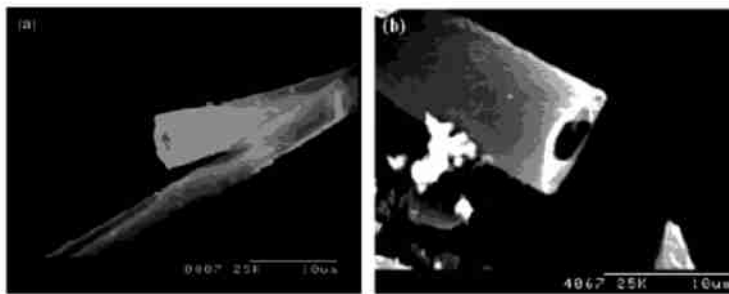


图 5 月桂胺盐酸盐表面活性剂作模板,原钛酸四丁酯作前驱体制备的二氧化钛纳米管扫描电镜照片^[33]

Figure 5 SEM images of titania nanotubes prepared by sol-gel process using laurylamine hydrochloride template and tetra-n-butyl-orthotitanate precursor^[33]

3 结语

特殊结构(大孔、中空等)的二氧化钛材料,由于其本身的一些特有性能,使其不但具备一般大孔和中空材料(反蛋白石结构晶体、中空微胶囊和纳米管)所具有的特殊性能,如非常高的表面积、高的衰减率、低的导热性能和介电性能等,而且具备其它材料所不能及的一些优异性能,如高的界电常数(锐钛 2.5,金红石 2.9)和在可见光区的透明性,使其在作为光子带隙材料时,有望在可见和近红外光区,实现完全带隙(completely bandgap)。因此在亚微米(micrometer)和纳米尺度内,研究制备具有不同微观结构的二氧化钛材料,不但可为微观粒子研究提供基础技术方案,具有一定的学术价值,同时将为这些粒子在高技术领域的应用提供技术数据,最终成为光电器件、光催化剂、细胞模拟以及控制释放等应用领域的可选择材料。目前基础研究方案方面已经逐步成熟,利用现有的技术方案和数据,着手在具体光电器件等方面的应用研究已势在必行,随着高技术领域的不断进步,特殊结构二氧化钛粒子的应用研究已经成为材料研究的热点。

参考文献:

- [1] Langley P J, Hulliger J. Chem Soc Rev, 1999, 28, 279~286.
- [2] (a) Zhong Z, Yin Y, Xia Y, et al. Adv Mater, 2000, 12(3), 206~209; (b) Velev O D, Kaler E W, Adv Mater, 2000, 12(7), 531~534; (c) Kulinowski K M, Jiang P, Colvin V L, et al. Adv Mater, 2000, 12(11), 833~838.
- [3] (a) Coakley K M, McGehee M D. Appl Phys Lett, 2003, 83(16), 3380~3382; (b) Krüger J, Plass R, Cevay L, et al. Appl Phys Lett, 2001, 79(13), 2085~2087; (c) Liu J, Kadnikova E N, Liu Y, et al. J Am Chem Soc, 2004, 126, 9486~9487.
- [4] (a) Schüth F. Chem Mater, 2001, 13, 3184~3195; (b) He X, Antonelli D. Angew Chem Int Ed, 2002, 41, 214~229.
- [5] Seshadri R, Meldrum F C. Adv Mater, 2000, 12, 1149~1151.
- [6] (a) Wakayama H, Fukushima Y. Ind Eng Chem Res, 2000, 39, 4641~4645; (b) Stallings W E and Lamb H H. Langmuir, 2003, 19, 2989~2994.
- [7] Manoharan V N, Imhof A, Pirio D J, et al. Adv Mater, 2001, 13(6), 447~450.
- [8] (a) Ren T, Yuan Z, Su B. Colloid Surf A: Physicochem. Eng Aspects, 2004, 241, 67~73; (b) Crepaldi E L, Soler-Illia G, Grosso D, et al. J Am Chem Soc, 2003, 125, 9770~9786.

- [9] Lee D W, Ihm S K, Lee K H. *Chem Mater*, 2005, 17, 4461~4467.
- [10] Tang F, Fudouzi H, Zhang J, et al. *Scripta Materialia*, 2003, 49, 735~740.
- [11] Li H, Wang H, Li X, et al. *J. Mater Chem*, 2005, 15, 2551~2556.
- [12] Rodriguez I, Atienzar P, Ramiro-Manzano F, et al. *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications*, 2005, 3, 148~154.
- [13] Lanata M, Cherchi M, Zappettini A, et al. *Optical Mater*, 2001, 17, 11~14.
- [14] Li H, Chen Q, Li X, et al. in press.
- [15] Vaudreuil S, Bousmina M, Kaliaguine S, et al. *Microporous and Mesoporous Mater*, 2001, 44-45, 249~258.
- [16] Wang Z, Ergang N S, Al-Daous M A, et al. *Chem Mater*, 2005, 17, 6805~6813.
- [17] Kuai S L, Hu X F, Truong V-V. *J Crystal Growth*, 2003, 259, 404~410.
- [18] Kuai S L, Bader G, Hache A, et al. *Thin Solid Films*, 2005, 483, 136~139.
- [19] Kuai S L, Badilescu S, Bader G, et al. *Adv Mater*, 2003, 15(1), 73~75.
- [20] Jiang P, Bertone J F, Hwang K S, Colvin V L. *Chem Mater*, 1999, 11, 2132~2140.
- [21] (a) SchHrtl W. *Adv Mater*, 2000, 12, 1899~1908, and references therein; (b) Caruso F. *Adv Mater*, 2001, 13, 11~22, and references therein.
- [22] Imhof A. *Langmuir*, 2001, 17, 3579~3585.
- [23] Eiden-Assmann S, Widoniak J, Maret G. *Chem Mater*, 2004, 16, 6~11.
- [24] Wang L, Ebina Y, Saaski T, et al. *J Phys Chem B*, 2004, 108, 4283~4288.
- [25] Yang Z, Niu Z, Lu Y, et al. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42, 1943~1945.
- [26] Yang M, Ma J, Zhang C, et al. *Angew Chem*, 2005, 117, 6885~6888.
- [27] Zhang K, Zhang X, Yang B, et al. *Langmuir*, 2004, 20, 11312~11314.
- [28] Li W, Coppens M O. *Chem Mater*, 2005, 17, 2241~2246.
- [29] Cheng X, Chen M, Wu L, et al. *Langmuir*, 2006, LA0534221.
- [30] Nakashima T and Kimizuka N. *J Am Chem Soc* 2003, 125, 6386~6387.
- [31] Zhang Y, Li G, Wu Y, et al. *J Phys Chem B*, 2005, 109, 5478~5481.
- [32] Fujikawa S, Yakaki R, and Kunitake T. *Langmuir*, 2005, 8899~8904, and references therein.
- [33] Peng T, Hasegawa A, Qiu J, et al. *Chem Mater*, 2003, 15, 2011~2016. and references therein.
- [34] Umek P, Cevc P, Jesih A, et al. *Chem Mater*, 2005, 17, 5945~5950.

Progress in Synthesis of Macroporous and Hollow Titania Materials

LI Hongyu^{1,3*}, LI Qiang¹, MENG Bo²

(¹ *Institute of functional materials, Anyang Teachers College, Anyang 455000, China;*

² *College of materials science and engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;*

³ *Institute of polymer chemistry and physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)*

Abstract: Macroporous and hollow titania materials have a wide range of applications, such as lightweight structural materials, catalytic supports, thermal and acoustic insulators, and photoelectric devices, because of their unique properties, like as high specific surface area, high damping capacity, low thermal conductivity, and low dielectric permittivity. This review summarizes research work of synthesizing structured titania materials including macroporous materials, and hollow capsules and tubes. Inverse opaline titania (photonic crystal) materials template synthesized using colloidal particle assembled templates are emphasized. Template synthesis of titania hollow spheres and nanotubes is also reviewed.

Key words: Titania; Photonic crystals; Macroporous materials; Hollow capsules; Nanotubes