[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201803162

www.whxb.pku.edu.cn

水热诱导溶剂限域单胶束组装合成单层有序介孔氧化钛纳米片

韩布兴

中国科学院化学研究所, 北京 100190

Uniform Ordered Two-Dimensional Single-Layered Mesoporous TiO_2 Nanosheets

HAN Buxing

Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, P. R. China.

Email: hanbx@iccas.ac.cn

(a, b) 单层介孔氧化钛纳米片的 SEM 表征; (c, d) 单层介孔氧化钛纳米片的 TEM 及高分辨 TEM 表征;
(e) 水热诱导溶剂限域单胶束组装介孔氧化钛形成机理。

二维纳米材料由于其优异的光学、电化性能, 近年来引起广泛的关注^{1,2}。因为二维孔材料结合了超薄二维材料及多孔材料的特点于一体, 具有更高的比表面积促进与反应物的充分接触和传质过程, 同时保持二维纳米结构的优异光、电等性质。因此在光化学、电化学、催化、分离等方面体现了更好的应用价值。为了合成出二维孔材料, 许多合成方法也相继出现。比如, 通过自下而上的合成方法³, 通过设计有机小分子单体并控制组装可以实现具有微孔结构的二维共轭聚合物, 但合成工艺复杂困难, 且孔径小。另外, 研究人员利用化学刻蚀法⁴ (如 KOH) 在二维材料 (如石墨烯) 上进行刻蚀得到二维多孔材料, 但该方法引入大量缺陷, 影响其性能。其他合成方法诸如利用电子束、氧等离子体刻蚀等^{5,6}, 虽然使造孔成为可能,

但可控性、重复性差, 不具备普适性。目前, 可控合成二维多孔材料依然是一个重要难题。

最近, 复旦大学化学系赵东元教授课题组发展了一种水热诱导溶剂限域单胶束组装方法, 成功制备了具有二维单层介孔结构的有序介孔氧化钛纳米片。首先, 配置含钛源 (TBOT)、表面活性剂 (三嵌段聚合物 F127) 的酸性 THF 溶液。将其挥发至形成浅黄色凝胶后, 形成单胶束氧化钛/表面活性剂复合物, 溶解于乙醇/丙三醇混合溶剂并置于水热釜中反应 10 h, 即可得到二维介孔氧化钛。相比于在二维基底上合成二维介孔材料^{7,8}, 此方法不需要任何固体界面诱导即可形成二维介孔结构, 操作简便, 产量更高。另外, 由于溶剂限域效应及密封的反应体系, 此方法能够有效地将全部胶束转化成二维介孔氧化钛, 没有任何杂质 (未组

装的氧化钛小颗粒)生成。该二维介孔氧化钛纳米片具有高的比表面积和孔体积,由单层 5.5 nm 的介孔组成,晶化的颗粒尺寸约为 2.4 nm。不仅可以组装成单层介孔结构,通过调节丙三醇的用量,还可以组装成双层、多层有序介孔氧化钛二维材料。由于其超薄的二维结构和介孔结构,具有特殊性能,在钠离子电池等领域具有良好的应用前景。

该研究工作近期已在 *Journal of the American Chemical Society* 上在线发表⁹。该工作首次报道了单胶束组装二维单层介孔氧化钛的可控合成,为进一步开发高性能的二维多孔材料提供了新的思路。

References

- (1) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, *306*, 666. doi: 10.1126/science.1102896
- (2) Meyer, J. C.; Geim, A. K.; Katsnelson, M. I.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Roth, S. *Nature* **2007**, *446*, 60. doi: 10.1038/nature05545
- (3) Liu, W.; Luo, X.; Bao, Y.; Liu, Y. P.; Ning, G. H.; Abdelwahab, I.; Li, L. J.; Nai, C. T.; Hu, Z. G.; Zhao, D.; *et al.* *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 563. doi: 10.1038/nchem.2696
- (4) Zhu, Y. W.; Murali, S.; Stoller, M. D.; Ganesh, K. J.; Cai, W. W.; Ferreira, P. J.; Pirkle, A.; Wallace, R. M.; Cychosz, K. A.; Thommes, M.; *et al.* *Science* **2011**, *332*, 1537. doi: 10.1126/science.1200770
- (5) Liang, X. G.; Jun, Y. S.; Wu, S. W.; Ismach, A.; Olynick, D. L.; Cabrini, S.; Bokor, J. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2454. doi: 10.1021/nl100750v
- (6) Sinitskii, A.; Tour, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14730. doi: 10.1021/ja105426h
- (7) Liu, S. H.; Gordiichuk, P.; Wu, Z. S.; Liu, Z. Y.; Wei, W.; Wagner, M.; Noriega, N. M.; Wu, D. Q.; Mai, Y. Y.; Herrmann, A.; *et al.* *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8817. doi: 10.1038/ncomms9817
- (8) Liu, S. H.; Zhang, J.; Dong, R. H.; Gordiichuk, P.; Zhang, T.; Zhuang, X. D.; Mai, Y. Y.; Liu, F.; Herrmann, A.; Feng, X. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1. doi: 10.1002/anie.201606988
- (9) Lan, K.; Liu, Y.; Zhang, W.; Liu, Y.; Elzatahry, A.; Wang, R. C.; Xia, Y. Y.; Al-Dahyan, D.; Zheng, N. F.; Zhao, D. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, doi: 10.1021/jacs.8b00909