

# TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶的常压干燥制备及光催化降解含油污水活性

李兴旺<sup>1)</sup>, 赵海雷<sup>1)</sup>✉, 吕鹏鹏<sup>1)</sup>, 朱晓辉<sup>1,2)</sup>, 姚可夫<sup>2)</sup>, 徐利华<sup>1)</sup>

1) 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083

2) 清华大学机械工程系, 北京 100084

✉ 通信作者, E-mail: hlzhao@ustb.edu.cn

**摘要** 以钛酸四丁酯和正硅酸乙酯为原料, 利用溶胶凝胶工艺制备出不同硅含量的 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合醇凝胶. 结合老化液浸泡和小孔干燥工艺, 在常压下干燥得到完整的 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶块体. 采用扫描电子显微镜、BET 比表面积测试、X 射线粉末衍射等测试手段对复合气凝胶的微观结构和物化性能进行了测试和表征. 测试结果表明, 复合气凝胶具有良好的性能, Ti 和 Si 元素在气凝胶中分布均匀. 随着 SiO<sub>2</sub> 含量的增加, 复合气凝胶的密度逐渐变小, 比表面积增大, 孔隙率增加, 转变为锐钛矿相的相变温度升高. 经高温煅烧晶化处理, 复合气凝胶转变为锐钛矿相结构. 以乳化后的渤海原油水溶液作为含油污水模拟溶液, 测试了复合气凝胶对含油污水的催化降解性能. 污水降解结果显示复合气凝胶对渤海原油污水具有较好的催化降解活性. 在 SiO<sub>2</sub> 摩尔分数低于 30% 时, 随着硅含量的增加, 复合气凝胶的光催化降解率升高; 但当 SiO<sub>2</sub> 摩尔分数高于 30% 后, 继续增加 SiO<sub>2</sub> 掺入量, 反而造成复合气凝胶催化能力下降. 对于 SiO<sub>2</sub> 摩尔分数为 30% 的复合气凝胶, 获得了最佳的催化降解效果, 90 min 催化降解率达 95%.

**关键词** 气凝胶; 二氧化钛; 二氧化硅; 干燥; 光催化

**分类号** TB321

## Photocatalytic activity of monolithic TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite aerogels obtained by ambient drying for degrading oily wastewater

LI Xing-wang<sup>1)</sup>, ZHAO Hai-lei<sup>1)</sup>✉, LÜ Peng-peng<sup>1)</sup>, ZHU Xiao-hui<sup>1,2)</sup>, YAO Ke-fu<sup>2)</sup>, XU Li-hua<sup>1)</sup>

1) School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

✉ Corresponding author, E-mail: hlzhao@ustb.edu.cn

**ABSTRACT** TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite aerogels with different contents of SiO<sub>2</sub> were synthesized through a sol-gel route with tetrabutyl titanate and tetraethyl orthosilicate as the raw materials. In combination with solution aging and pinhole drying processes, monolithic TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite aerogels were prepared via ambient drying, and their microstructure and the physicochemical properties were studied by scanning electron microscopy, BET method and X-ray diffraction analysis. It is found that the composite aerogels have low density, high specific surface area and show uniform element distribution of Ti and Si. With the increase of SiO<sub>2</sub> content, the density of the composite aerogels decreases gradually, the specific surface area and the porosity increase, and the phase transition temperature to anatase rises. By calcination at high temperature, the composite aerogels change into anatase structure. The photocatalytic properties of the calcined samples were investigated by degradation experiments of the aqueous emulsion of crude oil from the Bohai Sea. The experimental results show that the photocatalytic degradation efficiency of the calcined sample increases with the mole fraction of SiO<sub>2</sub> increasing till 30%, but it decreases when the mole fraction of SiO<sub>2</sub> is above 30%. The best photocatalytic performance is acquired when the calcined sample contains 30% SiO<sub>2</sub>, with the catalytic degradation efficiency for 90 min being up to 95%.

收稿日期: 2012-05-06

KEY WORDS aerogels; titanium dioxide; silicon oxides; drying; photocatalysis

在石油开采、输运和冶炼过程中,伴随产生了大量的含油污水,对环境造成了严重的危害,如何对含油污水进行彻底有效的治理,已成为亟待解决的问题.经传统的老三段(斜板除油器、加气浮选器和核桃壳过滤器除油)等物理处理方法,虽然可以去除含油污水中大量的油脂,但处理后的污水中仍具有较高的含油量,而且传统的处理技术停留时间长,设备体积大,对破乳剂的依赖程度大,不适合边际油田开发需要.1972年,日本的 Fujishima 和 Honda<sup>[1]</sup>报道了受辐射的 TiO<sub>2</sub> 表面能发生水的继续氧化还原反应,使人们认识到宽禁带半导体的光催化能力.此后,基于宽禁带半导体材料的光催化反应受到了越来越广泛的重视<sup>[2-3]</sup>.由于纳米 TiO<sub>2</sub> 具有光催化效率高、无毒、无污染、价格低廉等特性,利用光催化纳米 TiO<sub>2</sub> 降解各种有机和无机污染物,治理环境污染,引起了科研人员的浓厚兴趣<sup>[4-6]</sup>.但是,纳米 TiO<sub>2</sub> 回收困难,难以在实际工业中推广应用.为此,近年来开展了负载型 TiO<sub>2</sub> 光催化剂和 TiO<sub>2</sub> 光催化薄膜的研究<sup>[7-9]</sup>,虽然很好地解决了回收问题,但却降低了纳米 TiO<sub>2</sub> 的有效比表面积,从而降低了光催化效率.

TiO<sub>2</sub> 气凝胶,是一种由纳米 TiO<sub>2</sub> 粒子相互聚结组成的一种纳米多孔网络结构,它具有超高比表面积、超高孔隙率、超低密度、超高分散性等特性,即在保证了 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子特性的同时,又能提供完整的块体结构,具有十分优异的光催化性能,是一种更适宜推广应用的光催化剂<sup>[10-11]</sup>.但是, TiO<sub>2</sub> 气凝胶结构强度较低,难以被重复利用.针对这一问题,研究人员发现,在 TiO<sub>2</sub> 气凝胶中,掺入一定量的 SiO<sub>2</sub>,制备 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶,不仅不破坏其催化活性,还可大大提高其结构强度和热稳定性<sup>[12-13]</sup>.传统的 TiO<sub>2</sub> 基复合气凝胶块体需要采用超临界干燥工艺制备<sup>[13-14]</sup>;该法工艺复杂,安全系数低,成本较高,难以实现规模化工业生产.因此,近年来人们开始研究开发常压下干燥制备 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶块体的工艺技术<sup>[15-17]</sup>,并取得了较好的进展.

本文以钛酸四丁酯 (Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>, 简称 TBT) 为钛源,正硅酸乙酯 (TEOS) 为硅源,经溶胶凝胶、老化液浸泡和小孔干燥工艺,在常压下干燥后制备出了不同硅含量、完整的 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶块体,研究了 SiO<sub>2</sub> 含量对常压干燥制备复合气凝胶物化性能的影响,并以渤海原油污水为模拟溶液,对

所制备的复合气凝胶的光催化降解含油污水能力进行了测试,探讨了硅含量对复合气凝胶光催化降解含油污水性能的影响.

## 1 实验

### 1.1 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶制备

取 5 mL 钛酸四丁酯 (TBT, 分析纯,北京化学试剂厂) 溶于 15 mL 无水乙醇 (分析纯,西陇化学试剂厂) 中,再滴入 1 mL 的冰醋酸 (分析纯,西陇化学试剂厂),放于磁力搅拌器上充分搅拌均匀,形成 A 溶液.取适量的正硅酸乙酯 (TEOS, 分析纯,西陇化工厂) 溶于 10 mL 无水乙醇中,放于磁力搅拌器上搅拌,形成 B 溶液.然后称量一定量的去离子水 (摩尔比  $n_{\text{H}_2\text{O}}/(n_{\text{TBT}} + n_{\text{TEOS}}) = 3$ ), 逐滴滴入 B 溶液中,充分搅拌待 B 溶液形成溶胶后,将 B 溶液缓慢加入处于搅拌状态的 A 溶液中.继续搅拌 2 min 后,加入 2 mL 甲酰胺作为干燥化学控制剂,再搅拌 5 min 后,将溶胶注入圆柱形的聚丙烯模具中,密封容器,在常温下静放一段时间,即形成为白色或半透明的醇凝胶.

醇凝胶在室温下放置 1 d 后,用无水乙醇浸泡、老化 5 d,每天更换 1 次无水乙醇.然后将醇凝胶放入 TEOS 醇溶液 (乙醇与 TEOS 的体积比为 10:1) 中,继续在室温下老化 6 d,每 2 d 更换一次 TEOS 乙醇溶液.6 d 后,用无水乙醇洗涤凝胶三次,将凝胶中残留的 TEOS 清洗干净.然后将经洗涤后的醇凝胶放于小孔聚丙烯容器中 (容器上盖开有一直径为 1~2 mm 左右的小孔),依次在室温、40、50、60、70 和 80 °C 下各干燥 2 d,即可获得干燥的 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶块体.

### 1.2 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶的物化性能表征

用游标卡尺 (精确度 0.01 mm) 测量干燥出的 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶块体的直径和聚丙烯模具的内径,计算出气凝胶在干燥过程中的线收缩率.将气凝胶切割、研磨成具有规则几何形状的块体,用电子天平 (精确度 0.001 g) 和游标卡尺测量出其质量和体积后,计算出气凝胶的密度.气凝胶的孔隙率则根据金红石 (TiO<sub>2</sub>) 的理论密度 (4.26 g·cm<sup>-3</sup>)、石英 (SiO<sub>2</sub>) 的理论密度 (2.65 g·cm<sup>-3</sup>)、气凝胶中 TiO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 各自的质量以及测量出的气凝胶密度按照下式估算出:

$$\frac{m}{\rho} \times (1 - V) = \frac{m_{\text{SiO}_2}}{\rho_{\text{SiO}_2}} + \frac{m_{\text{TiO}_2}}{\rho_{\text{TiO}_2}}. \quad (1)$$

式中,  $m$  是气凝胶块体的总质量,  $\rho$  是计算出的复合气凝胶密度,  $V$  是孔隙率,  $m_{\text{SiO}_2}$  是气凝胶块体中 SiO<sub>2</sub> 相的质量,  $m_{\text{TiO}_2}$  是气凝胶中 TiO<sub>2</sub> 相的质量,  $\rho_{\text{SiO}_2}$  和  $\rho_{\text{TiO}_2}$  分别为石英和金红石的理论密度. 用肉眼观测气凝胶的表观裂纹数量.

采用 BET 法测试气凝胶的比表面积和不同硅含量复合气凝胶的孔径分布曲线, 采用 Super-55 场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 和集成的能谱 (EDS) 系统测试气凝胶块体断面显微形貌以及 Ti 和 Si 元素分布情况, 采用热分析仪测试复合气凝胶样品的热重 - 差热 (TG-DTA) 曲线, 采用 X 射线衍射 (XRD) 技术检测煅烧后凝胶的物相组成, 采用傅里叶变换红外吸收光谱 (FT-IR) 测试气凝胶的表面官能团情况.

### 1.3 光催化降解含油污水活性测试

将 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶样品用马弗炉在高温下煅烧为锐钛矿相结构. 以环烷酸钠作乳化剂, 将渤海原油 (重油) 乳化成 100 mg·L<sup>-1</sup> 左右的含油污水模拟溶液. 每次取含 0.16 g TiO<sub>2</sub>、已煅烧为锐钛矿相的 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶加入到 400 mL 油水混合液中, 用搅拌器不停搅拌. 同时, 开启激发光源 (一支 200 W 高压汞灯和三支 8 W 的紫外灯 (254 nm)). 每隔一段时间抽取一定体积的混合液, 在暗室中静放 2 h 后, 取上层清液用等体积的三氯甲烷萃取其中的原油, 然后在离心机中以 2500 r·min<sup>-1</sup> 的转速离心 15 min, 取上层清液, 用 UV-2802PC 型紫外 - 可见分光光度计测试溶液中原油的浓度, 然后根据下式可计算任意光照时间下 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶对渤海原油的降解率:

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% = 1 - \frac{C_t}{C_0} \quad (2)$$

式中,  $\eta$  表示  $t$  时刻原油的降解率,  $C_0$  是油水混合液初始时刻的浓度,  $C_t$  是加入 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝

胶、开启光源  $t$  时间后油水混合液的浓度.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶的外观与性能

图 1 是 SiO<sub>2</sub> 摩尔分数分别为 30% 和 70% 的 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶样品外观照片. 由图 1 可以看出, 常压干燥制备的 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶具有较完整的块体结构, 呈半透明状或乳白色, 半透明状气凝胶块体上存在裂纹. 表 1 中列出了所制备的不同 SiO<sub>2</sub> 含量的复合气凝胶的外观和基本物理性能数据. 对比不同 SiO<sub>2</sub> 含量的复合气凝胶的外观数据发现, 随着 SiO<sub>2</sub> 掺入量的增加, 气凝胶透明性逐渐变差, 块体上表观裂纹数量明显减少, 开裂程度逐渐减轻. 当 SiO<sub>2</sub> 掺入摩尔分数大于等于 70% 后, 复合气凝胶块体呈乳白色, 完全不透明, 结构完整, 无开裂. 测试的比表面积、表观密度、线收缩率等物理性能参数显示, 常压干燥制备的硅、钛复合气凝胶具有高的比表面积和较低的密度, 且随着 SiO<sub>2</sub> 含量的增加, 复合气凝胶干燥过程中的线收缩率逐渐减小, 表观密度变小, 比表面积则逐渐增大. 这说明在 TiO<sub>2</sub> 凝胶体系中掺入 SiO<sub>2</sub> 凝胶, 能够有效减轻 TiO<sub>2</sub> 凝胶常压干燥过程中的收缩和开裂, 提高气凝胶的孔隙率, 在常压下干燥制备出高性能、完整且不开裂的 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶块体.

### 2.2 TBT 溶液和 TEOS 溶胶体系的共水解 - 凝胶反应机理

在 TiO<sub>2</sub> 凝胶体系中掺入 TEOS, 即引入 SiO<sub>2</sub> 组分后, 能够有效减轻 TiO<sub>2</sub> 凝胶干燥过程中的收缩和开裂, 在常压下干燥制备出高性能的 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 复合气凝胶块体, 这是由 TBT 和 TEOS 共水解 - 溶胶 - 凝胶作用机理造成的. 对于单一的 TBT 体系来讲, 在 TBT 醇溶液中, 加入适量的水后,

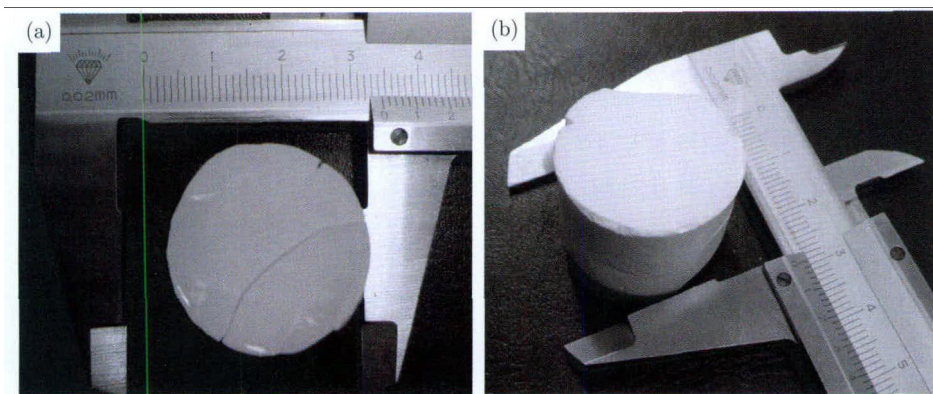


图 1 常压干燥制备的 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶样品照片. (a) SiO<sub>2</sub> 摩尔分数为 30%; (b) SiO<sub>2</sub> 摩尔分数为 70%

Fig.1 Photographs of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite aerogels dried at ambient pressure: (a) the mole fraction of SiO<sub>2</sub> is 30%; (b) the mole fraction of SiO<sub>2</sub> is 70%

表 1 不同 SiO<sub>2</sub> 含量的 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶的物理性能参数

Table 1 Physical properties of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite aerogels with different SiO<sub>2</sub> contents

SiO <sub>2</sub> 摩尔分数/%	外观裂纹数量	外观	密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	气孔率/%	线收缩率/%	比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
0	5	半透明	0.55	87.0	51.9	210.0
10	3	半透明	0.49	87.9	48.9	285.0
20	3	半透明	0.46	88.2	48.5	372.6
30	2	半透明	0.42	88.7	44.5	504.1
40	2	半透明	0.42	88.1	38.9	529.7
50	1	半透明	0.39	88.5	38.3	542.3
60	1	半透明	0.36	88.8	37.8	534.0
70	0	乳白色	0.31	89.1	35.7	591.6
80	0	乳白色	0.28	90.4	33.9	581.2
90	0	乳白色	0.26	90.7	26.8	733.7

TBT 分子遇到水分子, 便会迅速发生式 (3) 所示的水解反应, 生成中间产物 TiO(OH)<sub>2</sub>. TiO(OH)<sub>2</sub> 会进一步发生式 (4) 所示的自缩聚反应, 形成 TiO<sub>2</sub> 胶粒. 当 TiO<sub>2</sub> 胶粒尺寸长大到一定尺度后, 多个 TiO<sub>2</sub> 胶粒间便会进一步通过式 (5) 所示的缩聚反应, 或通过范德瓦尔斯力、氢键等的作用紧密地堆积结合起来, 形成空间网络结构, 即形成凝胶. 由于 Ti-O-Ti 骨架结构强度较弱, 因此 TiO<sub>2</sub> 凝胶很难经常压干燥获得完整的气凝胶块体. 在 TBT 溶液体系中引入 TEOS 水解溶胶后, 由于是先先将 TEOS 与水混合一段时间后, 再加入 TBT 溶液中, 因此 TEOS 先发生式 (6) 所示的水解反应生成中间产物 SiO(OH)<sub>2</sub>, 中间产物 SiO(OH)<sub>2</sub> 发生式 (7) 所示自缩聚反应形成 SiO<sub>2</sub> 溶胶粒子后, 再被加入到 TBT 溶液中, 此时 TBT 与残留的水分子开始发生式 (3) 和式 (4) 所示的水解、缩聚反应, 生成 TiO<sub>2</sub> 胶体粒子, TiO<sub>2</sub> 胶体粒子与体系中的 SiO<sub>2</sub> 胶体粒子会进一步通过式 (8) 所示缩聚反应或通过其他作用力 (氢键、范德华力等) 紧密结合在一起, 形成 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合凝胶. 可见在复合凝胶中, 除了 Ti-O-Ti 骨架外, 还有大量的 Ti-O-Si 和 Si-O-Si 骨架, 由于 Ti-O-Si 和 Si-O-Si 键强度远强于 Ti-O-Ti, 因此 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合凝胶具有更强的抗干燥、收缩能力, 且体系中 SiO<sub>2</sub> 含量越高, Ti-O-Si 和 Si-O-Si 键所占比例越大, 凝胶强度越强, 常压干燥收缩、开裂可能性也越小, 气凝胶中保留的气孔平均孔径越大, 对透过光的散射变强, 透明性变差. 此外, 由于 TEOS 的水解速度远低于 TBT, 尽管实验中采取了先让 TEOS 水解形成溶胶的措施, 但在 TBT-TEOS 混合凝胶体系中, 依旧残留有未完全水解的 TEOS 分子, 它们在凝胶后会进一步与凝胶孔隙中残留的水分子发生水解反应, 生成 SiO(OH)<sub>2</sub> 中间产物, 与胶体粒子的表面和毛细孔壁存有 Ti-OH、Si-OH 基团发生进一步的缩

聚反应, 将不同的胶体粒子联结起来, 起到增强凝胶骨架的作用.

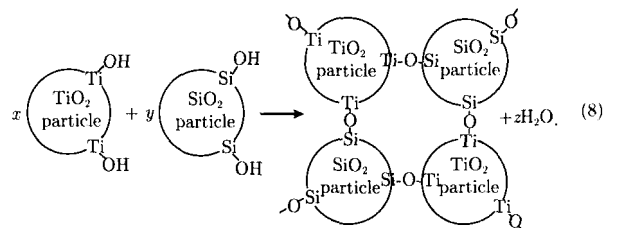
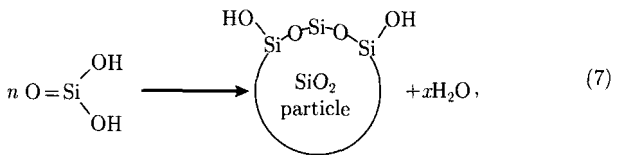
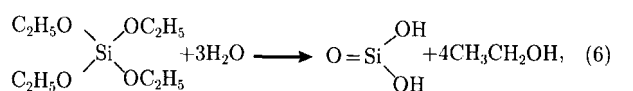
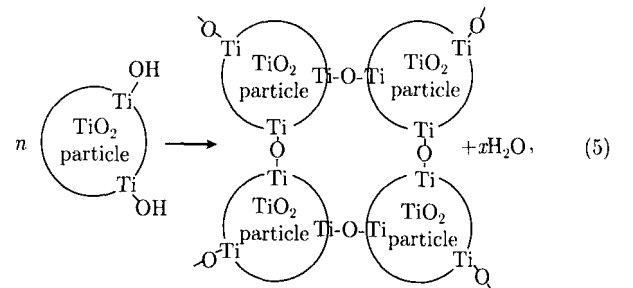
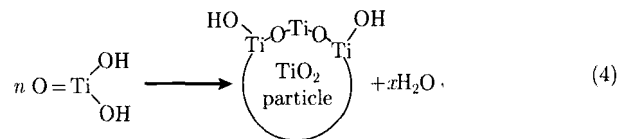
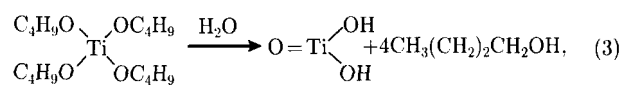


图 2 是 SiO<sub>2</sub> 摩尔分数为 50% 的 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶端口的场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 照片以及 Ti、Si 和 O 元素面扫描分布照片. 由图 2 可以看出, 常压干燥工艺制备的 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶是由一个个粒径在 10 nm 左右的球形胶体



粒子堆积而成的多孔网络结构. 元素面分布结果显示, 在气凝胶中 Ti 元素和 Si 元素分布均匀, 即复合气凝胶块体是有一个个纳米 TiO<sub>2</sub> 和纳米 SiO<sub>2</sub> 胶

粒聚集而成, TiO<sub>2</sub> 胶粒和 SiO<sub>2</sub> 胶粒均匀分布, 没有出现因 TBT 和 TEOS 的水解速度差异较大而造成的大体积 TiO<sub>2</sub> 胶粒或 SiO<sub>2</sub> 胶粒团簇现象.

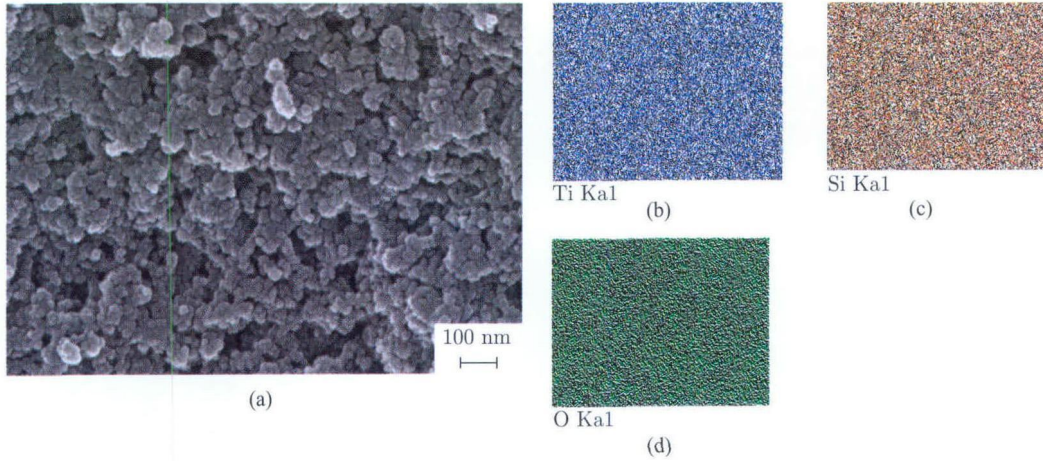


图 2 SiO<sub>2</sub> 摩尔分数为 50% 的 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶的场发射扫描电子显微镜照片以及 Ti、Si 和 O 元素面扫描分布照片. (a) 场发射扫描电子显微镜照片; (b) Ti; (c) Si; (d) O

Fig.2 FESEM image and EDS mapping of the TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Composite aerogel when the mole fraction of SiO<sub>2</sub> is 50%: (a) FESEM image; (b) Ti; (c) Si; (d) O

图 3 是 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶、纯 TiO<sub>2</sub> 气凝胶和 SiO<sub>2</sub> 气凝胶 (均未经 TEOS 老化液浸泡处理) 的傅里叶变换红外吸收光谱 (FT-IR). 对于纯 TiO<sub>2</sub> 气凝胶来讲, 在 480 cm<sup>-1</sup> 附近的强吸收峰是 Ti-O 键伸缩振动吸收, 为 TiO<sub>2</sub> 的特征吸收峰, 1035 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰属 C-OH 键的伸缩振动吸收, 1407 cm<sup>-1</sup> 处的吸收主要由羧基 (CO-O) 中的 C-O 伸缩和 -OH 弯曲振动引起的, 1581 cm<sup>-1</sup> 处的吸收主要来自于 N-H 弯曲振动吸收与 C-N 键伸缩振动吸收叠加, 这些 N-H 键、C-N 键和羧基基团主要来源于吸附在气凝胶孔壁上的甲酰胺、冰醋酸等有机物分子, 在 2362 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰为吸附在 TiO<sub>2</sub> 气凝胶介孔孔壁上的少量 CO<sub>2</sub> 分子的 C-O 变形振动峰, 3165 cm<sup>-1</sup> 到 3400 cm<sup>-1</sup> 处的宽吸收峰是气凝胶表面吸附羟基或水分子的 O-H 键的对称及反对称伸缩振动吸收 [18]. 对于 SiO<sub>2</sub> 气凝胶样品来讲, 其傅里叶变换红外吸收光谱上 469、796 和 1080 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰分别对应着 Si-O-Si 的弯曲振动、对称伸缩振动和反对称伸缩振动吸收, 是 SiO<sub>2</sub> 的特征吸收峰, 1582 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰则由 N-H 弯曲振动吸收与 C-N 键伸缩振动吸收叠加, 归咎于体系中残留的有机物分子, 3430 cm<sup>-1</sup> 附近的宽吸收峰是气凝胶表面吸附羟基或水分子的 O-H 键的对称及反对称伸缩振动吸收. 对比 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 复合气凝胶的图谱和纯 TiO<sub>2</sub>

和 SiO<sub>2</sub> 气凝胶图谱可以发现, 复合气凝胶除了具有 TiO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 气凝胶所具有的典型特征吸收峰外, 最明显的就是在 958 cm<sup>-1</sup> 处多了一个吸收峰, 该吸收峰来自于 Si-O-Ti 键的振动吸收, 是 Si-O-Ti 键的特征吸收峰 [12,19], 这说明在 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 复合气凝胶中存在大量的 Ti-O-Si 键, 结合复合气凝胶中 Ti、Si 元素的面分布照片, 可知在 TBT-TEOS 混合体系水解-溶胶-凝胶过程中, 式 (8) 所示的化学反应确实存在.

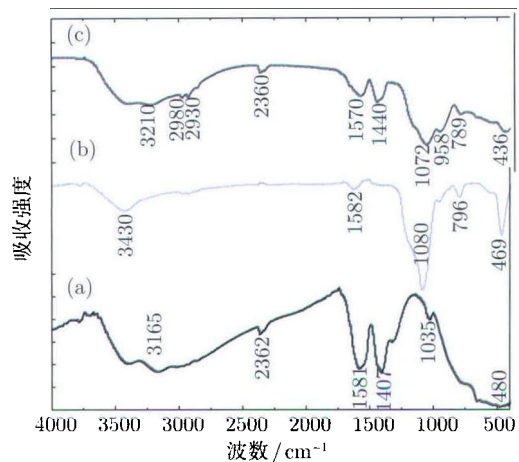


图 3 常压干燥制备气凝胶样品的傅里叶变换红外吸收光谱. (a) TiO<sub>2</sub> 气凝胶; (b) SiO<sub>2</sub> 气凝胶; (c) TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶  
Fig.3 FT-IR spectra of aerogels prepared via ambient drying method: (a) TiO<sub>2</sub> aerogel; (b) SiO<sub>2</sub> aerogel; (c) TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite aerogel

### 2.3 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶的结晶化

TiO<sub>2</sub> 具有锐钛矿、金红石、板钛矿和无定形四种结构, 其中锐钛矿相光催化活性最高, 无定形相没有催化活性 [3], 常压干燥制备出的 TiO<sub>2</sub> 基复合气凝胶为无定形相, 其在用于光催化剂时需转化为锐钛矿相, 但含有 SiO<sub>2</sub> 的无定形 TiO<sub>2</sub> 的相转变温度受 SiO<sub>2</sub> 含量的影响很大. 图 4 是 SiO<sub>2</sub> 摩尔分数为 30% 的 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶样品的热重-差热 (TG-DTA) 曲线. 由图 4 可以看出: 复合气凝胶样品的差热曲线在 90 °C 左右有一明显的吸热峰, 在热重曲线上对应着明显的失重, 该吸热峰主要是气凝胶中残留的水分子和乙醇分子挥发引起; 200~400 °C 时, 复合气凝胶样品的差热曲线上有两个宽放热峰, 峰值分别位于 290 和 380 °C, 在热重曲线上也对应着大量的失重, 该放热峰和失重主要来自于 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶中残留有机物的氧化; 在 650 °C 左右, 差热曲线上有一小的放热峰, 该放热峰归因于 TiO<sub>2</sub> 由无定形相转变为锐钛矿相的相变放热峰. 650 °C 前气凝胶中热分解引起的失重过程基本完成.

将 SiO<sub>2</sub> 摩尔分数分别为 30%、50% 和 80% 的 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶样品放于马弗炉中, 分别在 600、680、750 和 850 °C 下煅烧 4 h. 经高温煅烧处理后, 复合气凝胶样品仍能保持完整的块体形貌, 没有发生塌陷. 图 5 是不同 SiO<sub>2</sub> 含量的 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶样品经高温煅烧后的 X 射线衍射 (XRD) 图谱. 由图 5 可以看出: 经 680 °C 煅烧后, SiO<sub>2</sub> 摩尔分数为 30% 的复合气凝胶样品转化为锐钛矿相, 但 SiO<sub>2</sub> 摩尔分数为 50% 以上的复合气凝胶样品仍为无定形相; 经 750 °C 煅烧后, SiO<sub>2</sub> 摩尔分数为 50% 的复合气凝胶样品转变为锐钛矿相, 但 SiO<sub>2</sub> 摩

尔分数为 80% 的复合气凝胶样品仍保持无定形相; 当煅烧温度提高到 850 °C 后, SiO<sub>2</sub> 掺入摩尔分数为 80% 的复合气凝胶样品才转变为锐钛矿相. 这说明随着 SiO<sub>2</sub> 含量的增加, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶转变为锐钛矿相的温度依次增高, 这是由于复合气凝胶中存在着大量的 Si-O-Ti 键造成的, Si-O-Ti 键能够有效抑制 TiO<sub>2</sub> 的相变, 由此提高了 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶的相转变温度 [12]. 因此, 随着 SiO<sub>2</sub> 含量的增多, 将 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶转变为锐钛矿相的煅烧温度也应随之升高.

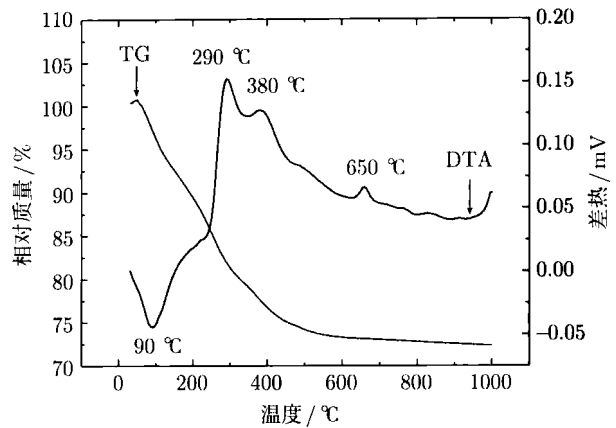


图 4 SiO<sub>2</sub> 摩尔分数为 30% 的 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶样品的热重-差热曲线

Fig.4 TG-DTA curves of the TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite aerogel when the mole fraction of SiO<sub>2</sub> is 30%

图 6 是 SiO<sub>2</sub> 摩尔分数为 30% 的复合气凝胶经 680 °C 煅烧前后的扫描电镜照片. 由图 6 可以看出, 经高温煅烧处理后, 复合气凝胶的结构较煅烧前变得致密, 颗粒堆积构成的大孔减少, 但单个粒子并没有明显长大, 仍保持有较好的疏松多孔结构, 即气凝胶的基本结构并没有发生明显的改变.

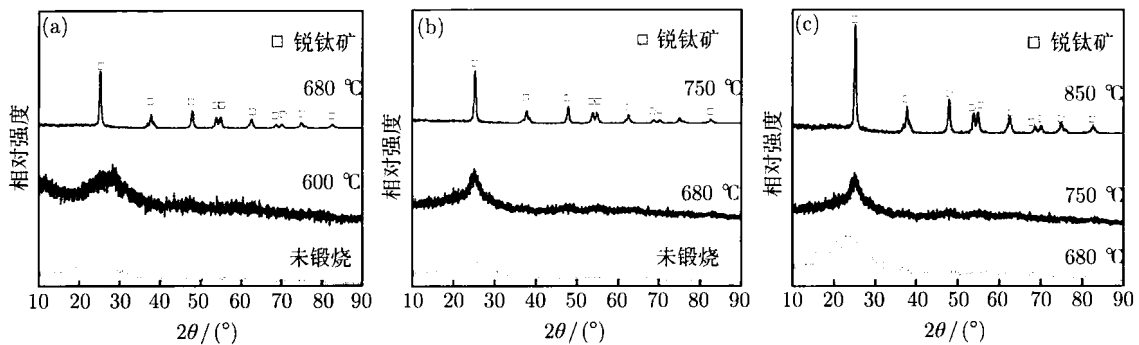


图 5 不同 SiO<sub>2</sub> 摩尔分数的 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶样品高温煅烧后的 X 射线衍射图谱. (a) 30%; (b) 50%; (c) 80%

Fig.5 XRD patterns of calcined TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite aerogels with different mole fractions of SiO<sub>2</sub>: (a) 30%; (b) 50%; (c) 80%

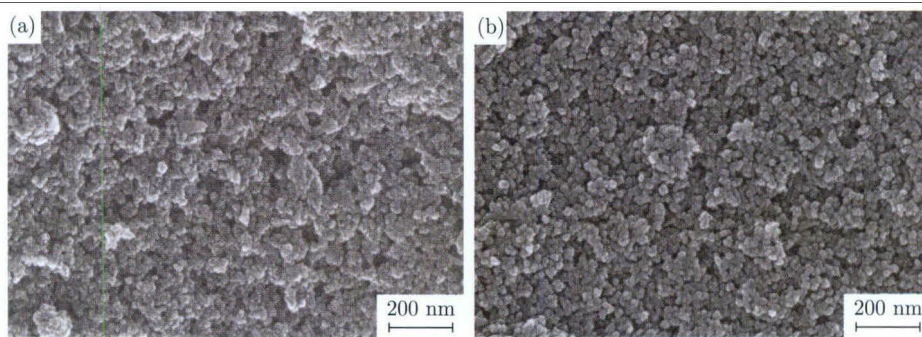


图 6  $\text{SiO}_2$  摩尔分数为 30% 的  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  复合气凝胶样品煅烧前 (a) 和煅烧后 (b) 的场发射扫描电子显微镜图片

Fig.6 FESEM images of the  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  composite aerogel before (a) and after calcination (b) when the mole fraction of  $\text{SiO}_2$  is 30%

## 2.4 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合气凝胶光催化降解渤海原油污水活性

以完全转变为锐钛矿相的  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  复合气凝胶作为光催化剂, 测试其对渤海原油污水模拟溶液的光催化降解活性。图 7 是不同  $\text{SiO}_2$  含量的  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  复合气凝胶样品对渤海原油污水的光催化降解曲线 (原油相对浓度  $C/C_0$ -光照时间变化曲线)。由图 7 可以看出:  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  气凝胶作为光催化剂降解渤海原油污水时, 在光源开启最初一段时间内, 油水混合液中原油的浓度下降迅速, 但随后模拟污水溶液中的原油浓度则随光照时间延长, 下降趋势逐渐趋缓。对比不同  $\text{SiO}_2$  含量的  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  复合气凝胶的催化降解曲线, 可以看出在  $\text{SiO}_2$  掺入摩尔分数小于 30% 时, 随着  $\text{SiO}_2$  含量的增加, 复合气凝胶的光催化降解能力呈增强趋势; 但当  $\text{SiO}_2$  掺入摩尔分数大于 40% 时, 随着  $\text{SiO}_2$  含量的增加, 复合气凝胶的光催化降解原油污水能力逐渐减弱。这是由于  $\text{TiO}_2$  光催化降解有机物反应过程是先将有机

物分子吸附于  $\text{TiO}_2$  颗粒表面, 再被紫外光激发  $\text{TiO}_2$  产生的电子-空穴对氧化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ , 在  $\text{SiO}_2$  含量较少的时候, 随着  $\text{SiO}_2$  的加入,  $\text{TiO}_2$  凝胶的骨架强度逐渐增强, 常压干燥制备出的复合气凝胶的比表面积显著增大, 增大的比表面积有助于吸附更多的油分子, 呈现更强的催化降解能力; 但在  $\text{SiO}_2$  含量达到一定程度后, 由于复合气凝胶体系中拥有了过多的  $\text{SiO}_2$  颗粒,  $\text{SiO}_2$  颗粒除了吸附作用外, 不具有光催化能力, 但过多的  $\text{SiO}_2$  颗粒却将  $\text{TiO}_2$  颗粒包袱起来, 从而降低了  $\text{TiO}_2$  相的有效比表面积, 因此减弱了复合气凝胶的光催化能力。在  $\text{SiO}_2$  掺入摩尔分数为 30% 时, 获得了最佳的催化降解效果, 与未掺杂  $\text{SiO}_2$  制备出的纯  $\text{TiO}_2$  气凝胶相比, 90 min 的催化降解率由纯  $\text{TiO}_2$  气凝胶样品的 89% 提高到 95%。

## 3 结论

(1) 以 TBT 和 TEOS 为原料, 通过溶胶凝胶、老化液浸泡及小孔干燥工艺, 在常压下干燥制备出完整的  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  复合气凝胶块体。显微结构和元素分布分析表明, 所制备的复合气凝胶块体由  $\text{TiO}_2$  纳米胶粒和  $\text{SiO}_2$  纳米胶粒堆积而成, 为多孔网络骨架结构, Ti 和 Si 元素分布均匀。

(2) 在 TBT 醇溶液体系中, 引入 TEOS 水解溶胶后, 能够在水解生成的  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  复合凝胶网络骨架结构中形成大量的 Ti-O-Si 键, 有助于提高  $\text{TiO}_2$  凝胶的骨架强度, 增强复合凝胶在常压干燥过程中抵抗收缩压应力的能力, 降低开裂倾向。

(3) 随着  $\text{SiO}_2$  含量的增加, 常压干燥制备出的  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  复合气凝胶的密度逐渐减小, 气孔率增加, 比表面积增大, 转变为锐钛矿相的温度升高。当  $\text{SiO}_2$  掺入摩尔分数高于 70% 后, 气凝胶由半透明转变为完全不透明。

(4) 在  $\text{SiO}_2$  摩尔分数小于 30% 时,  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

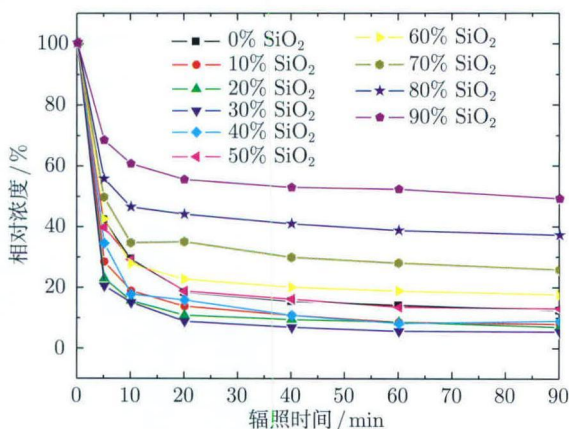


图 7 不同  $\text{SiO}_2$  摩尔分数的  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  复合气凝胶样品光催化降解原油曲线

Fig.7 Photocatalytic degradation curves of oily wastewater by  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  aerogels with different mole fractions of  $\text{SiO}_2$

复合气凝胶对渤海原油污水模拟溶液催化降解能力随体系中 SiO<sub>2</sub> 含量增加而稍微增强; 当 SiO<sub>2</sub> 摩尔分数大于 30% 后, 随着 SiO<sub>2</sub> 含量的增加, 复合气凝胶对渤海原油污水模拟液的催化降解能力则逐渐减弱.

## 参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, 238: 37
- [2] Chuangchote S, Jitputti J, Sagawa T, et al. Photocatalytic activity for hydrogen evolution of electrospun TiO<sub>2</sub> nanofibers. *Appl Mater Interfaces*, 2009, 1(5): 1140
- [3] Tang J J, Fan X J, Zou Y, et al. Effect of crystalline structure on TiO<sub>2</sub> photocatalysis under visible light irradiation. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2009, 31(4): 418  
(唐建军, 范小江, 邹原, 等. TiO<sub>2</sub> 的晶型对其可见光催化性能的影响. 北京科技大学学报, 2009, 31(4): 418)
- [4] Kim M I, Park D W, Park S W, et al. Selective oxidation of hydrogen sulfide containing excess water and ammonia over vanadia-titania aerogel catalysts. *Catal Today*, 2006, 111(3/4): 212
- [5] Hegde M S, Nagaveni K, Roy S. Synthesis, structure and photocatalytic activity of nano TiO<sub>2</sub> and nano Ti<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> (M = Cu, Fe, Pt, Pd, V, W, Ce, Zr). *Pramana*, 2005, 65(4): 641
- [6] Tseng Y H, Lin H Y, Kuo C S, et al. Thermostability of nano-TiO<sub>2</sub> and its photocatalytic activity. *React Kinet Catal Lett*, 2006, 89(1): 63
- [7] Liao Z H, Chen J J, Yao K F, et al. Preparation and characterization of nanometer-sized magnetic photocatalyst TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *J Inorg Mater*, 2004, 19 (4): 749  
(廖振华, 陈建军, 姚可夫, 等. 磁性纳米 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 光催化剂的制备及表征. 无机材料学报, 2004, 19 (4): 749)
- [8] Min S X, Wang F, Zhang Z M, et al. Preparation and photocatalytic activity of PANI/AMTES-TiO<sub>2</sub> nanocomposite materials. *Acta Phys Chim Sin*, 2009, 25(7): 1303  
(敏世雄, 王芳, 张振敏, 等. PANI/AMTES-TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料的制备及其光催化性能. 物理化学学报, 2009, 25(7): 1303)
- [9] Addamo M, Augugliaro V, Paola A D, et al. Photocatalytic thin films of TiO<sub>2</sub> formed by a sol-gel process using titanium tetraisopropoxide as the precursor. *Thin Solid Films*, 2008, 516(12): 3802
- [10] Akpan U G, Hameed B H. The advancements in sol-gel method of doped-TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Appl Catal A*, 2010, 375(1): 1
- [11] Štengl V, Bakardjieva S, Šubrt J, et al. Titania aerogel prepared by low temperature supercritical drying. *Microporous Mesoporous Mater*, 2006, 91(1-3): 1
- [12] Liu Z H, Su X J, Hou G L. Effects of silicon content on microstructure and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composite aerogels. *J Inorg Mater*, 2010, 25(9): 911  
(刘朝辉, 苏勋家, 侯根良. Si 含量对 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶结构及光催化性能的影响. 无机材料学报, 2010, 25(9): 911)
- [13] Malinowska B, Walendziewski J, Robert D, et al. The study of photocatalytic activities of titania and titania-silica aerogels. *Appl Catal B*, 2003, 46(3): 441
- [14] Yao N, Cao S L, Yeung K L. Mesoporous TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> aerogels with hierarchal pore structures. *Microporous Mesoporous Mater*, 2009, 117(3): 570
- [15] Wang Y D, Chen L W, Gan L H, et al. Preparation and characterization of monolithic TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> aerogels obtained by non-supercritical drying method. *Chem J Chin Univ*, 2004, 25(2): 325  
(王玉栋, 陈龙武, 甘礼华, 等. 块状 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 气凝胶的非超临界干燥法制备及其表征. 高等学校化学学报, 2004, 25(2): 325)
- [16] Wang Y D, Hao Z X, Gan L H, et al. Photocatalytic degradation of pyridine by TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> aerogel. *Chin J Appl Chem*, 2004, 21(10): 1002  
(王玉栋, 郝志显, 甘礼华, 等. TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 气凝胶对吡啶的光催化降解. 应用化学, 2004, 21(10): 1002)
- [17] Gan L H, Wang X L, Hao Z X, et al. Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> aerogels for degradation reaction of methylene blue. *J Tongji Univ Nat Sci*, 2005, 33(8): 1078  
(甘礼华, 王小兰, 郝志显, 等. TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 气凝胶对亚甲基蓝降解的光催化活性. 同济大学学报: 自然科学版, 2005, 33(8): 1078)
- [18] Cao S L, Yao N, Yeung K L. Synthesis of freestanding silica and titania-silica aerogels with ordered and disordered mesopores. *J Sol Gel Sci Technol*, 2008, 46(3): 323
- [19] Armaroli T, Milella F, Notari B. A spectroscopic study of amorphous and crystalline, Ti-containing silica and their surface acidity. *Top Catal*, 2001, 15(1): 63