

TiO₂-SiO₂ 复合气凝胶: 常压干燥制备及性能表征

冷小威¹ 刘敬肖^{*,1} 史 非¹ 殷 澍² 佐藤次雄²

(¹ 大连工业大学化工与材料学院, 大连 116034)

(² 日本东北大学多元物质研究所, 仙台 980-8577, 日本)

摘要: 以廉价的四氯化钛和工业水玻璃为原料, 通过溶胶-凝胶法制得 TiO₂-SiO₂ 复合湿凝胶, 用三甲基氯硅烷(TMCS)/乙醇(EtOH)/正己烷(Hexane)混合溶液对湿凝胶进行改性, 常压干燥制备了 TiO₂-SiO₂ 复合气凝胶。利用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、红外光谱(FTIR)、X 射线衍射(XRD)及 N₂ 吸附/脱附法对复合气凝胶的形貌和性质进行了分析。结果表明, TiO₂-SiO₂ 复合气凝胶具有连续多孔结构, 150 °C 干燥后复合气凝胶的比表面积为 1 076 m²·g⁻¹, 孔体积为 4.96 cm³·g⁻¹; 经 550 °C 热处理后, 复合气凝胶仍然具有高的孔隙率, 比表面积为 856 m²·g⁻¹, 孔体积为 3.46 cm³·g⁻¹。吸附和光催化降解罗丹明 B 的结果表明, 复合气凝胶同时具有较好的吸附和光催化性能, 其吸附/光催化协同作用活性优于纯 SiO₂ 气凝胶和锐钛矿 TiO₂ 粉末; 且重复利用四次降解率仍然可达到 89%。

关键词: TiO₂-SiO₂; 气凝胶; 常压干燥; 吸附; 光催化

中图分类号: O613.72; O614.41+7; TB33

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)10-1791-06

TiO₂-SiO₂ Composite Aerogel: Preparation by Ambient Pressure Drying Process and Characterization

LENG Xiao-Wei¹ LIU Jing-Xiao^{*,1} SHI Fei¹ YIN Shu² SATO Tsugio²

(¹ College of Chemical Engineering and Materials, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034)

(² Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan)

Abstract: Using cheap titanium tetrachloride and industrial waterglass as raw materials, TiO₂-SiO₂ composite aerogels were prepared via an ambient pressure drying process, by using Trimethylchlorosilane /Ethanol/Hexane solution to modify the sol-gel-derived TiO₂-SiO₂ wet gel. The morphology and properties of the aerogels were characterized by SEM, TEM, FTIR, XRD and N₂ adsorption-desorption measurement. The results indicate that the obtained TiO₂-SiO₂ composite aerogels exhibit a porous structure, with a specific surface area of 1 076 m²·g⁻¹ and pore volume of 4.96 cm³·g⁻¹ after dried at 150 °C. Moreover, the composite aerogels still show high porosity after calcined at 550 °C, with a specific surface area of 856 m²·g⁻¹ and pore volume of 3.46 cm³·g⁻¹. The results of adsorption and photocatalytic degradation of rhodamine B show that TiO₂-SiO₂ composite aerogels have both good adsorption and photocatalytic properties. The synergistic adsorption/photocatalysis activity of TiO₂-SiO₂ composite aerogels was better than pure SiO₂ aerogels and pure anatase TiO₂ powder. Additionally, the adsorption/photocatalytic degradation rate is still up to 89% after being used for four times.

Key words: TiO₂-SiO₂; aerogel; ambient pressure drying; adsorption; photocatalysis

收稿日期: 2009-05-25。收修改稿日期: 2009-07-23。

大连市科技计划项目(No.2007J23JH014)资助。

*通讯联系人。E-mail: drliu-shi@dlpu.edu.cn

第一作者: 冷小威, 男, 25 岁, 硕士生; 研究方向: 钛硅复合多孔材料。

近年来,纳米 TiO_2 因具有优异的光催化性能而被广泛应用于处理各种工业废水中,如含有机污染物的废水、含石油污染物的水体以及降解水中重金属离子污染物等^[1,2]。但应用时粉末状 TiO_2 回收困难、易团聚^[3]; TiO_2 气凝胶具有高的比表面积和孔隙率,但目前只能在超临界干燥条件下制备,并且网络强度较差^[4,5],难以获得实际应用。 SiO_2 气凝胶具有网络结构牢固、比表面积高和孔体积大等特点,因此制备 TiO_2 - SiO_2 复合气凝胶,不仅可以提高气凝胶网络结构强度利用气凝胶多孔结构高的吸附性特点,而且可以提高 TiO_2 的比表面积,增强 TiO_2 的光催化性能,同时还有利于催化剂的回收利用。目前 TiO_2 - SiO_2 气凝胶的制备一般用价格较昂贵的钛醇盐和硅醇盐作为反应的前驱体,采用溶胶-凝胶法利用超临界干燥技术或低表面张力溶剂替换技术获得多孔结构。超临界干燥制备有利于获得成块性好、比表面积高的气凝胶,但需要高压设备,条件要求苛刻,且成本昂贵,限制了工业化生产和应用;低表面张力溶剂替换虽然是在常压下干燥制备,但获得的气凝胶比表面积相对较低。因此,研究一种新的常压干燥工艺制备高比表面积、高孔隙率的 TiO_2 - SiO_2 气凝胶非常必要。

本工作以廉价的四氯化钛和易得到的工业水玻璃为原料,通过溶胶-凝胶法制得 TiO_2 - SiO_2 复合湿凝胶,用 $\text{TMCS}/\text{EtOH}/\text{Hexane}$ 混合溶液对湿凝胶进行疏水改性,再经常压干燥后制得了高比表面积的 TiO_2 - SiO_2 复合气凝胶。对复合气凝胶的表面形貌、比表面积和孔分布进行了表征,研究了复合气凝胶对罗丹明 B 的吸附和光催化降解性能,并与自制的纯 SiO_2 气凝胶对罗丹明 B 的吸附率及锐钛矿 TiO_2 粉末对罗丹明 B 的光催化降解率进行了比较。

1 实验部分

1.1 试剂

四氯化钛(TiCl_4),化学纯,国药集团化学试剂有限公司;三甲基氯硅烷 $[(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}]$,化学纯,中国医药集团上海化学试剂公司;无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$),分析纯,安徽安特生物化学有限公司;正己烷(C_6H_{14}),分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;工业水玻璃(Na_2SiO_3),工业级,大连达凯染料化工有限公司。

1.2 样品的制备

将工业水玻璃用去离子水稀释($V_{\text{水玻璃}}:V_{\text{去离子水}}=$

1:4),用强酸性苯乙烯阳离子交换树脂进行离子交换,得到 $\text{pH}=2\sim 3$ 的硅酸。取 6 mL TiCl_4 在磁力搅拌下缓慢滴入到 10 mL 温度为 0 °C 的冰水中配制成 TiCl_4 水溶液。将 10 mL 硅酸缓慢滴加到 TiCl_4 水溶液中,搅拌 10 min,倒入圆柱形小盒内分别置于 20、40、60、80、100 °C 水浴中等待胶凝,并记录胶凝时间。凝胶后室温陈化 24 h,用三甲基氯硅烷 (TMCS)/乙醇(EtOH)/正己烷(Hexane)混合溶液对湿凝胶浸泡,每隔 24 h 更换一次改性液,直至反应彻底,水完全排出,此时可观察到凝胶块漂浮在改性溶液上面。每次加入改性液的量 $V_{\text{TMCS}}:V_{\text{EtOH}}:V_{\text{solgel}}=1:1:15$,调节正己烷的量使改性溶液浸过胶块。然后放入恒温干燥箱中在 60、80、120、150 °C 下各保温干燥 2 h,得到直径约为 1~2 cm 轻质块状 TiO_2 - SiO_2 复合气凝胶。

1.3 表征

用 HITACHI S-4800 型扫描电子显微镜和 JEOL JEM-2010 型透射电子显微镜,观察 TiO_2 - SiO_2 复合气凝胶的表面形貌及多孔结构,工作电压分别为 15 kV 和 109 kV。用美国 PE 公司生产的 Spectrum One-B 型傅立叶变换红外光谱仪以 KBr 压片法测试了样品的 FTIR 谱,测试范围为 4000~400 cm^{-1} 。用 D/Max-3B 型 X 射线衍射仪分析复合气凝胶的晶相结构,采用 Cu 阳极靶,管电压 40 kV,管电流 45 mA,扫描范围 15°~80°。用 Quantachrome 公司 AUTOSORB-1MP 型全自动比表面积和微孔分析仪,以 N_2 为载气的 Brunauer-Emmett-Teller(BET)法测定 TiO_2 - SiO_2 复合气凝胶的比表面积,用 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)模型计算孔径分布及孔体积。

1.4 TiO_2 - SiO_2 复合气凝胶吸附和光催化降解罗丹明 B 实验

将自制的纯 SiO_2 气凝胶^[6]、锐钛矿 TiO_2 粉末^[7]及经 550 °C 热处理后的 TiO_2 - SiO_2 复合气凝胶样品各 0.277 g,分别放入到有无紫外灯照射的 30 mL 罗丹明 B 浓度为 $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水溶液中。每隔一定时间取上层清液用分光光度计测量溶液吸光度的变化,以此来监测 SiO_2 气凝胶、锐钛矿 TiO_2 粉末及 TiO_2 - SiO_2 复合气凝胶对罗丹明 B 的吸附和光催化降解过程,不同吸附时间和光照时间的吸光度值采用 UV751GD 型紫外-可见分光光度计来测定,吸收波长为 554 nm。

$$\text{吸附率(光催化降解率)} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\%$$

式中: A_0 溶液初始的吸光度值。

A 吸附和光催化过程中溶液的吸光度值。

2 结果与讨论

2.1 常压干燥机理及温度对凝胶时间的影响

TMCS/EtOH/Hexane 混合溶液对水凝胶改性原理与常压干燥制备 SiO₂ 气凝胶相似^[6](见图 1)。改性液中 TMCS 与孔隙水和羟基之间发生剧烈反应 [反应式(1)和(2)],乙醇起到了一种缓冲作用,即通过 TMCS 与乙醇之间的反应[反应式(3)],缓冲了 TMCS 与孔隙水之间的剧烈反应,而 TMCS 与乙醇反应生成的中间物又可进一步与孔隙水和羟基反应[反应式(4)和(5)],正己烷和乙醇将反应生成的 HCl 挤出胶块。干燥过程中正己烷和乙醇从孔中挥发出来,由于正己烷和乙醇表面张力低,干燥过程中不会破坏多孔网络结构,最终获得多孔 TiO₂-SiO₂ 复合气凝胶。

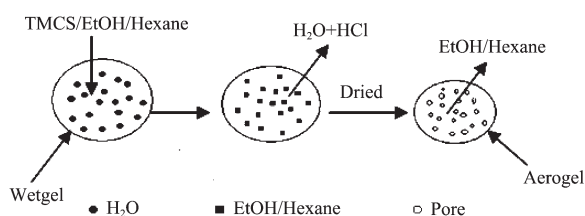
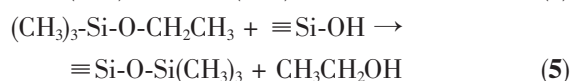
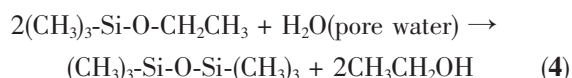
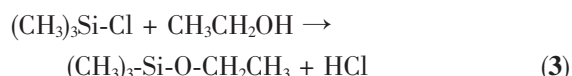
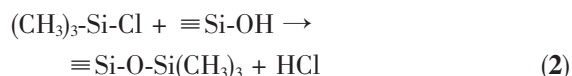
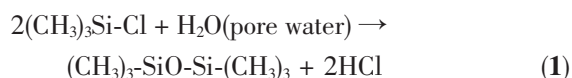


图 1 常压干燥制备 TiO₂-SiO₂ 复合气凝胶的机理

Fig.1 Mechanism of preparing TiO₂-SiO₂ composite aerogels via ambient pressure drying process

图 2 为 TiO₂-SiO₂ 复合溶胶在不同温度下的凝胶时间。随着陈化温度升高凝胶时间急剧缩短,这是因为 TiO₂ 与 SiO₂ 两种溶胶的复合主要是由于[Ti(OH)₂(H₂O)₄]²⁺和[(HO)₃SiOSi(OH)₂O]⁻带有异种电荷相互吸引而发生化学键合作用产生的,在较低的陈化温度下,[Ti(OH)₂(H₂O)₄]²⁺和[(HO)₃SiOSi(OH)₂O]⁻两种电荷化学键合较慢,钛和硅网络的缩聚速度也较慢,很难自身缩聚成核。而较高的陈化温度体系中的粒

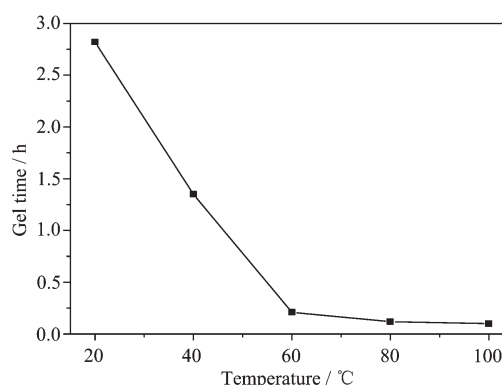


图 2 温度对 TiO₂-SiO₂ 复合溶胶凝胶时间的影响

Fig.2 Effects of temperature on the gelation time of TiO₂-SiO₂ composite sol

子平均动能增加,分子运动速率提高,促进了两种溶胶的缩聚和化学键合,加快了凝胶形成。所以随着陈化温度升高,凝胶时间变短;但随着缩聚反应速率的加快,反应最后将形成团聚的粉体;当温度达到 100 °C 时凝胶由淡黄色转变为浅白色。本实验选择在 80 °C 下陈化以便在最短时间内凝胶。

2.2 TiO₂-SiO₂ 复合气凝胶的形貌分析

图 3 为 150 °C 干燥后的 TiO₂-SiO₂ 复合气凝胶的 SEM 照片。由图 3 可以看出,TiO₂-SiO₂ 复合气凝胶的多孔网络结构由几十纳米的骨架颗粒交联构成,内部充满孔隙;同时发现在气凝胶部分表面形成一层薄膜,这是由于改性后胶块表面残留的有机硅烷造成的,但由此可以更加清晰地看出薄膜下面气凝胶的多孔网络结构。图 4 为 150 °C 干燥后的 TiO₂-SiO₂ 复合气凝胶的 TEM 照片。由图 4 可以看出,制得的 TiO₂-SiO₂ 复合气凝胶孔隙分布均匀、密集,呈现出海绵状多孔结构。

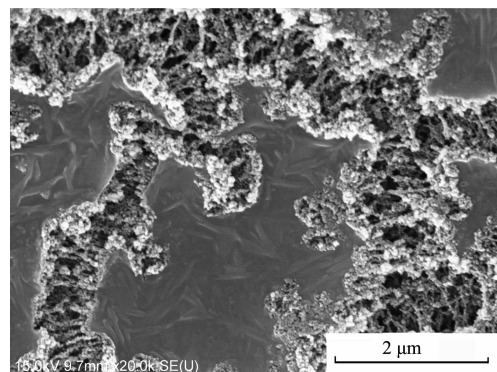


图 3 经 150 °C 干燥的 TiO₂-SiO₂ 复合气凝胶的 SEM 照片

Fig.3 SEM image of TiO₂-SiO₂ composite aerogel after dried at 150 °C

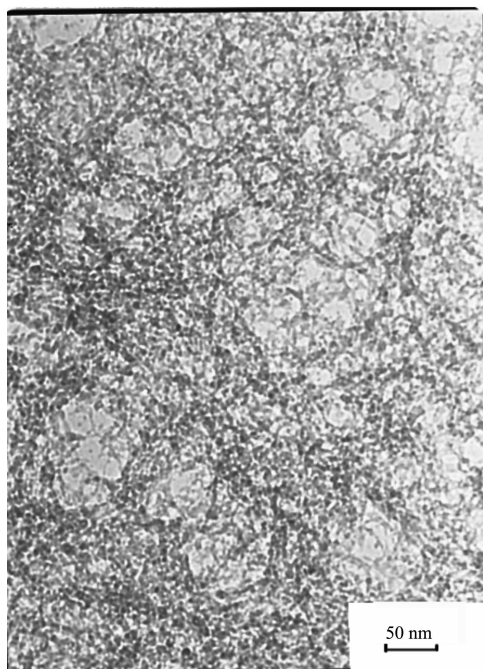
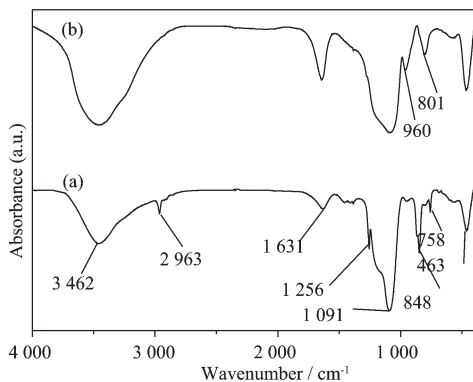
图 4 经 150 °C 干燥的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合气凝胶 TEM 照片

Fig.4 TEM image of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ composite aerogel after dried at 150 °C

2.3 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合气凝胶的红外吸收光谱分析

图 5 为 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合气凝胶经 150 和 550 °C 热处理后所得到的 FTIR 谱图。在 3 462 cm^{-1} 和 1 631 cm^{-1} 附近的吸收峰是 O-H 吸收带, 由 KBr 压片引入; 在 1 091 和 463 cm^{-1} 附近的吸收峰是 Si-O-Si 键的振动吸收峰^[8]; 在 2 963、1 256 和 848 cm^{-1} 附近的吸收峰是 -CH₃ 基团振动引起的^[6], -CH₃ 基团的存在是由于 TMCS 对湿凝胶进行改性过程中的硅烷化作用所致, 说明 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合气凝胶呈现出疏水性。样品经 550 °C 热处理后, 在 801 和 960 cm^{-1} 附近分别出现了 Si-O-Si 键的伸长振动吸收峰^[9]和 Ti-O-



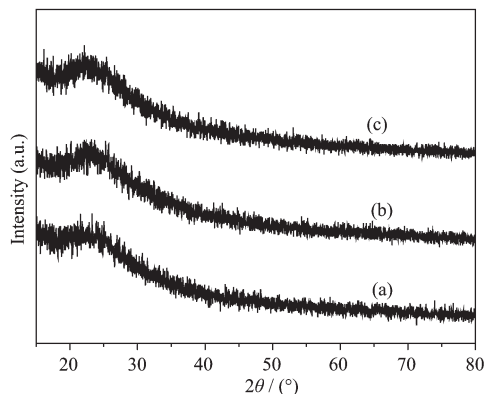
(a) Dried at 150 °C; (b) Calcined at 550 °C

图 5 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合气凝胶的 FTIR 谱图
Fig.5 FTIR spectra of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ composite aerogel

Si 键的吸收峰^[10]; 而 150 °C 处理时出现的 -CH₃ 吸收峰以及在 758 cm^{-1} 附近的有机基团吸收峰都已不存在, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合气凝胶由疏水性转变为亲水性。

2.4 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合气凝胶 XRD 分析

图 6 为 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合气凝胶经不同温度热处理 2 h 后的 XRD 图。从图中可以看出样品的 XRD 图极其弥散, 主要以无定型的 SiO_2 和 TiO_2 形式存在, 与文献^[9]结果一致。这是由于在复合气凝胶中, SiO_2 和 TiO_2 达到分子水平的混合, SiO_2 的存在干扰了 Ti 原子的排列^[11], 使得 TiO_2 的晶型转变需要更高的能量和更长的时间^[12]。虽然锐钛矿 TiO_2 具有最好的光催化性能, 但是煅烧温度的进一步提高将导致复合气凝胶中发生烧结、多孔网络结构破坏, 结果将造成比表面积和孔体积骤然减小, 吸附性能急剧下降。因此, 综合考虑多孔结构的吸附性能和高比面积有利于获得高的光催化性能特点, 实验选择经 550 °C 热处理后的复合气凝胶进行吸附/光催化罗丹明 B 测试。另外, 结合图 5 可知, 550 °C 热处理后 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合气凝胶出现了 Ti-O-Si 键, 同时由疏水性转变为亲水性。Ti-O-Si 键的存在能提高 TiO_2 的光催化性能^[13], 而亲水性气凝胶可以完全浸泡在罗丹明 B 溶液中, 充分与罗丹明 B 接触和结合, 提高对罗丹明 B 的吸附率和光催化降解率。



(a) Calcined at 450 °C; (b) Calcined at 550 °C; (c) Calcined at 650 °C

图 6 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合气凝胶经不同温度热处理后的 XRD 图
Fig.6 XRD patterns of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ composite aerogel after being heat-treated at different temperatures

2.5 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合气凝胶的比表面积与孔径分布

图 7 为经 150 °C 干燥和 550 °C 热处理后的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合气凝胶的 N₂ 吸附-解吸等温线和孔径分布图。图中吸附等温线为 IV 型, 属于典型的介孔吸附等温线, 与超临界干燥工艺所得 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合气凝胶的形状很相似^[14]。150 °C 干燥后所制备的复合气

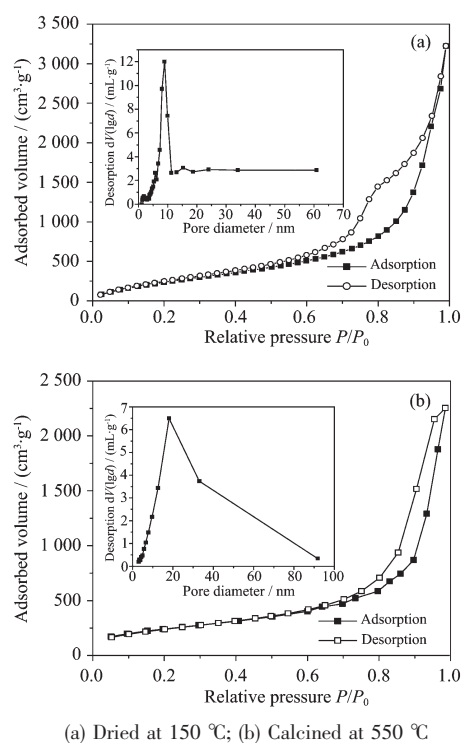


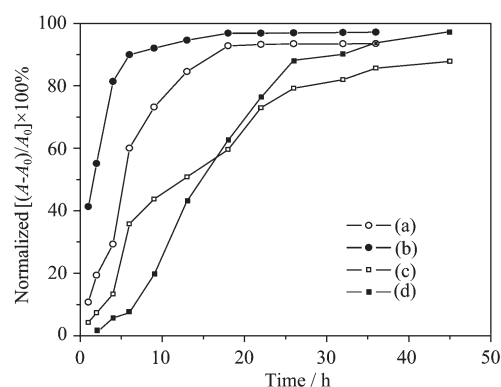
图 7 TiO₂-SiO₂ 复合气凝胶样品的 N₂ 吸附-解吸等温线及孔径分布图

Fig.7 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distribution curves of TiO₂-SiO₂ composite aerogel

凝胶比表面积为 $1076 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔体积为 $4.96 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 最可几孔直径为 9 nm 。高于超临界干燥^[15]和常压干燥^[11]制备的 TiO₂-SiO₂ 复合气凝胶的比表面积和孔体积。说明利用 TMCS/EtOH/Hexane 溶液对湿凝胶进行疏水改性后, 能够有效降低湿凝胶中液体表面张力以及颗粒与液体之间的界面张力作用, 可以实现常压下制备高比表面积和孔体积的 TiO₂-SiO₂ 复合气凝胶。550 °C 热处理后复合气凝胶比表面积为 $856 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔体积为 $3.46 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 最可几孔直径为 18 nm , 比 150 °C 干燥后比表面积降低, 孔体积减小, 孔径增加, 这是因为低温热处理时, 复合氧化物发生轻微团聚, 使比表面积略有下降, 同时有机基团挥发使孔径增大, 但可以看出经 550 °C 热处理后复合气凝胶仍然具有较高的比表面积和孔体积。

2.6 TiO₂-SiO₂ 复合气凝胶吸附/光催化降解罗丹明 B 分析

图 8 分别为无紫外灯照射时经 550 °C 热处理后的 TiO₂-SiO₂ 复合气凝胶和 SiO₂ 气凝胶对罗丹明 B 的吸附率曲线及有紫外灯照射时经 550 °C 热处理后的 TiO₂-SiO₂ 复合气凝胶和锐钛矿 TiO₂ 粉末对罗丹



(a) TiO₂-SiO₂ composite aerogels adsorption; (b) TiO₂-SiO₂ composite aerogels photocatalytic degradation; (c) SiO₂ aerogels adsorption; (d) Anatase TiO₂ powder photocatalytic degradation

图 8 经 550 °C 热处理后的 TiO₂-SiO₂ 复合气凝胶、SiO₂ 气凝胶和锐钛矿 TiO₂ 粉末对罗丹明 B 的吸附率及光催化降解率曲线

Fig.8 Adsorption rate and photocatalytic degradation rate curves of rhodamine B of TiO₂-SiO₂ composite aerogel, SiO₂ aerogel and anatase TiO₂ powder after calcined at 550 °C

明 B 的光催化降解率曲线。有紫外灯照射时测得的 TiO₂-SiO₂ 复合气凝胶对罗丹明 B 的光催化降解实际上是吸附和光催化共同作用的结果, 文中称为光催化降解。无紫外灯照射时, TiO₂-SiO₂ 复合气凝胶对罗丹明 B 的吸附率大于纯 SiO₂ 气凝胶的吸附率, 这是由于在 TiO₂-SiO₂ 两元气凝胶中, 由于 TiO₂ 的加入, 所形成的 TiO₂-SiO₂ 网络结构比纯 SiO₂ 网络结构更为均匀, 孔径变大, 比表面积增大^[16], 所以 TiO₂-SiO₂ 复合气凝胶的吸附率高于纯 SiO₂ 气凝胶吸附率。有紫外灯照射时, TiO₂-SiO₂ 复合气凝胶对罗丹明 B 的光催化降解率和锐钛矿 TiO₂ 粉末的光催化降解率接近, 但 TiO₂-SiO₂ 复合气凝胶在 18 h 左右已经接近饱和而锐钛矿 TiO₂ 粉末在 45 h 才接近饱和。因为此时 TiO₂-SiO₂ 复合气凝胶对罗丹明 B 的催化分解模式是吸附和光催化氧化共同作用, 高比表面积扩大了样品与溶液中罗丹明 B 的接触面积, 吸附在 TiO₂-SiO₂ 复合气凝胶表面以及孔洞内部的罗丹明 B 与 $\cdot\text{OH}$ 结合的几率提高, 有利于发挥其中 TiO₂ 的光催化活性; 而锐钛矿 TiO₂ 粉末只是单纯的光催化降解作用, 而且与罗丹明 B 接触面积相对较小, 所以对罗丹明 B 的降解比 TiO₂-SiO₂ 复合气凝胶需要更长的时间。另外有紫外灯照射时 TiO₂-SiO₂ 复合气凝胶对罗丹明 B 的光催化降解率明显高于无紫外灯照射时 TiO₂-SiO₂ 复合气凝胶对罗丹明 B 的

吸附率,说明了所制备的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合气凝胶不仅具有较好的吸附作用,同时具有很好的光催化降解作用,将气凝胶的吸附作用和 TiO_2 的光催化作用结合在一起,更好的发挥了吸附和光催化降解性能。

2.7 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合气凝胶样品的重复利用性能

图 9 为 0.277 g 经 550 °C 热处理后的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合气凝胶样品投入到 30 mL 浓度为 $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的罗丹明 B 溶液中,在紫外灯照射下的重复利用结果。每次光催化降解后将样品从溶液中取出,用去离子水反复冲洗后在 150 °C 下烘干重新利用。第 1 次使用的最终光催化降解率为 97%,随着利用次数的增加光催化降解率有所下降,但第 4 次使用时最终光催化降解率仍能达到 89%,说明该样品不仅有较好的光催化降解性能,同时具有易回收和可重复利用性。

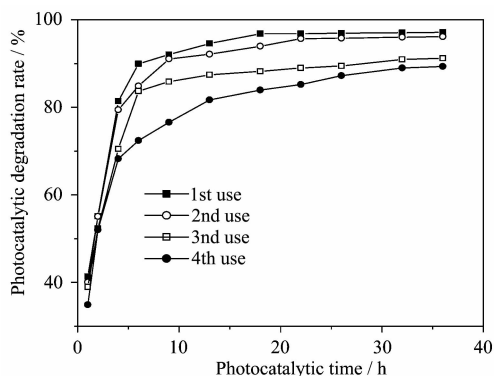


图 9 经 550 °C 热处理后的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合气凝胶重复利用光催化降解率曲线

Fig.9 Photocatalytic degradation rate curve of recycled $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ composite aerogel after calcined at 550 °C

3 结 论

(1) 以廉价的 TiCl_4 和工业水玻璃为原料,用 $\text{TMCS}/\text{EtOH}/\text{Hexane}$ 溶液改性 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 湿凝胶,经常压干燥后制得了具有连续多孔结构的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合气凝胶;150 °C 干燥后复合气凝胶的比表面积为 $1\,076 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,孔体积为 $4.96 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,最可几孔直径为 9 nm;550 °C 热处理后复合气凝胶比表面积为 $856 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,孔体积为 $3.46 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,最可几孔直径为 18 nm。

(2) 经 550 °C 热处理后的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合气凝胶由疏水性转变为亲水性;对有机污染物罗丹明 B 表

现出了优良的吸附性能和光催化降解性能,分别达到了 93% 和 97%,吸附/光催化协同作用使其对罗丹明 B 的去除率优于纯 SiO_2 气凝胶和锐钛矿 TiO_2 粉末;且重复利用 4 次仍然可达到 89% 的降解率。

参考文献:

- [1] Zhu J F, Deng Z G, Chen F, et al. *Appl. Catal. B Environ.*, **2006**,**62**:329~335
- [2] Zhu J F, Chen F, Zhang J L, et al. *J. Photochem. Photobiocem. A: Chem.*, **2006**,**181**:196~204
- [3] Aguado J, Grieken R V, Lopez M M J, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2006**,**312**:202~212
- [4] Aguado-Serrano J, Rojas-Cervantes M L. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2006**,**88**:205~213
- [5] Baia L, Peter A, Cosoveanu V, et al. *Thin Solid Films*, **2006**: 512~516
- [6] SHI Fei(史 非), WANG Li-Jiu(王立久), LIU Jing-Xiao(刘敬肖), et al. *Chinese J. Inorg. Mater.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(11):1632~1636
- [7] Zhang Y H, Xiong G X, Yao N, et al. *Catal. Today*, **2001**,**68**: 89~95
- [8] LIU Jing-Xiao(刘敬肖), YANG Da-Zhi(杨大智), CAI Ying-Ji(蔡英骥). *J. Chin. Ceram. Soc.(Guisuanyan Xuebao)*, **2001**(8): 350~354
- [9] Khalil K M S, Elsamahy A A, Elanany S. *J. Colloid Interface Sci.*, **2002**,**249**:359~365
- [10] Amlouk A, Mir E L, Kraiem S, et al. *J. Phys. Chem. Solid*, **2006**,**67**:1464~1468
- [11] GAN Li-Hua(甘礼华), WANG Yu-Dong(王玉栋), HAO Zhi-Xian(郝志显), et al. *Chinese J. Chem. Eng.(Huagong Xuebao)*, **2005**,**13**(6):758~763
- [12] Kumar S R, Sures C H, Vasudevan A K, et al. *Mater. Lett.*, **1999**,**38**(3):161~166
- [13] JU Jian-Feng(鞠剑峰), LI Cheng-Jun(李澄俊), XU Ming(徐 铭). *Advances in Fine Petrochemicals (Jingxi Shiyou Huagong Jinzhan)*, **2005**,**6**(7):4~6
- [14] Cao S L, Yeung K L, Yue P L. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2006**,**68**:99~108
- [15] Ismail A A, Ibrahim I A. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2008**, **346**:200~205
- [16] SHI Fei(史 非), WANG Li-Jiu(王立久), LIU Jing-Xiao(刘敬肖). *J. Chin. Ceram. Soc.(Guisuanyan Xuebao)*, **2005** (8):963~967