

# 多孔 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的研究进展

林本兰<sup>1</sup>, 崔升<sup>1,2\*</sup>, 沈晓冬<sup>1,2</sup>, 张晓征<sup>1</sup>

(1. 南京工业大学材料科学与工程学院, 材料化学工程国家重点实验室, 江苏南京 210009;  
2. 宿迁市南京工业大学新材料研究院, 江苏宿迁 223800)

**摘要:** 综述了多孔 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的研究现状, 阐述了从介孔 SiO<sub>2</sub> 负载纳米 TiO<sub>2</sub> 到介孔 TiO<sub>2</sub> 及其元素掺杂改性研究, 再到 SiO<sub>2</sub> 负载 TiO<sub>2</sub> 复合气凝胶的研究热点, 最后提出通过乙醇超临界干燥制得具有孔道结构和锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的 Si 掺杂 TiO<sub>2</sub> 气凝胶具有优异的光催化特性。

**关键词:** Si 掺杂改性; TiO<sub>2</sub> 气凝胶; 介孔 TiO<sub>2</sub>; 介孔 SiO<sub>2</sub>; 多孔 TiO<sub>2</sub> 光催化剂

**中图分类号:** TQ138.1

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2016)02-0007-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.02.003

## Research progress of porous TiO<sub>2</sub> photocatalyst

LIN Ben-lan<sup>1</sup>, CUI Sheng<sup>1,2\*</sup>, SHEN Xiao-dong<sup>1,2</sup>, ZHANG Xiao-zheng<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China; 2. Suqian Advanced Materials Institute of Nanjing Tech University, Suqian 223800, China)

**Abstract:** Research progress of porous TiO<sub>2</sub> photocatalyst is reviewed. TiO<sub>2</sub>-dropped mesoporous SiO<sub>2</sub>, mesoporous TiO<sub>2</sub> and doping modification are elaborated. The hotspot research about SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> composite aerogels is also introduced. Finally, Si-doped TiO<sub>2</sub> aerogels with pore structure and anatase TiO<sub>2</sub>, produced by ethanol supercritical drying are proposed to have excellent photocatalytic properties.

**Key words:** Si-doped modified; TiO<sub>2</sub> aerogels; mesoporous TiO<sub>2</sub>; mesoporous SiO<sub>2</sub>; porous TiO<sub>2</sub> photocatalyst

在 2014 年“第九届中国循环经济发展论坛”上, 孟伟院士指出我国环境容量承受力约为 740 万 t/a, 但实际污染排放量达 3 000 万 t/a, 排污量超环境容量数倍<sup>[1]</sup>。污染物浓度高、毒性大且可生化性差, 对人类具有致畸、致癌和致突变等毒害作用。1976 年 Carey 等<sup>[2]</sup>首次将光催化技术应用在降解污染物上, 揭示了光催化技术在环保领域的应用前景。目前, 光催化技术是新型污水深度处理方法的一类高新技术, 光催化综合性能较好的 TiO<sub>2</sub> 是使用最广泛的光催化剂, 晶体结构(锐钛矿、金红石和板钛矿)和非晶态结构中, 锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 催化效果最佳。TiO<sub>2</sub> 光催化剂的组成和结构决定光催化性能, 纳米 TiO<sub>2</sub> 具有小尺寸效应和表面效应等特性, 将光催化剂制成多孔结构(介孔和气凝胶)材料, 有利于发挥纳米材料特性, 提高光催化剂的使用效率。本文中着重介绍多孔 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的研究现状, 阐述从介孔 SiO<sub>2</sub> 负载纳米 TiO<sub>2</sub> 到介孔 TiO<sub>2</sub> 及其元素掺杂改

性研究, 再到 SiO<sub>2</sub> 负载 TiO<sub>2</sub> 复合气凝胶的研究热点, 最后提出通过乙醇超临界干燥制得具有孔道结构和锐钛矿相的 TiO<sub>2</sub> 气凝胶和 Si 掺杂 TiO<sub>2</sub> 气凝胶, SiO<sub>2</sub> 的掺入提高气凝胶热稳定性和优化网络结构, 提高纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化性能。

## 1 介孔 SiO<sub>2</sub> 负载 TiO<sub>2</sub> 光催化剂

TiO<sub>2</sub> 颗粒越小、比表面积越高, 越有利于催化性能的提高, 但颗粒团聚明显且回收困难, 介孔 SiO<sub>2</sub> 方便回收且具有非常好的孔道结构和很高的比表面积, 因此, 人们最早研究将 TiO<sub>2</sub> 负载在介孔 SiO<sub>2</sub> 上, 制备介孔 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 光催化剂。下面介绍 2 种介孔 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 光催化剂的制备方法。

(1) 介孔 SiO<sub>2</sub> 获得和 TiO<sub>2</sub> 负载两步法。首先获得介孔 SiO<sub>2</sub>, 然后将介孔 SiO<sub>2</sub> 浸泡于钛源中, 再通过煅烧等手段实现 TiO<sub>2</sub> 负载。Tang 等<sup>[3]</sup>以 SiO<sub>2</sub> 为载体常压 60℃ 干燥制得核壳结构介孔 TiO<sub>2</sub>/

收稿日期: 2015-07-28; 修回日期: 2015-12-01

基金项目: 长江学者和创新团队发展计划(IRT\_15R35); 江苏省社会发展计划(面上)项目(BE2015672); 江苏省产学研前瞻性联合研究项目(BY2015005-01); 江苏省科技支撑计划(工业)项目(BE2014128); 江苏省高校自然科学研究重大项目(15KJA430005); 江苏高校优势学科建设工程(PAPD); 江苏先进无机功能复合材料协同创新中心

作者简介: 林本兰(1982-), 女, 博士, 主要研究方向为气凝胶材料, bllin@njtech.edu.cn; 崔升(1980-), 博士, 教授, 主要研究方向为纳米材料, 通讯联系人, scui@njtech.edu.cn。

SiO<sub>2</sub>, 450℃ 焙烧后得到锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 晶体, 晶粒尺寸 3.4 nm。人们不但研究了 TiO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 的组合形式, 还研究了它们之间的键合方式。董业硕等<sup>[4]</sup> 首先制得介孔 SiO<sub>2</sub>, 再负载纳米 TiO<sub>2</sub>, 通过红外谱图中 950 cm<sup>-1</sup> 出现 Si—O—Ti 的振动吸收峰, 分析了 Si—O—Ti 化学键的存在。因此, TiO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 之间形成了稳定的化学键。

(2) 一步直接合成介孔 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 光催化剂。Zhan 等<sup>[5]</sup> 以 P123 为模板剂采用溶胶-凝胶法、70℃ 常压干燥和 600℃ 高温煅烧制得介孔 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> [ $n(\text{Si})/n(\text{Ti}) = 1$ ]。与介孔 SiO<sub>2</sub> 相比, TiO<sub>2</sub> 的引入使得比表面积降低很多, 仅为 121 m<sup>2</sup>/g。与 P25 相比, 介孔 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 对甲基橙的光催化降解率略有增大, 30、60 min 由 P25 的降解率分别为 45%、80%, 增大到 59%、82%。

综上所述, 介孔 SiO<sub>2</sub> 负载 TiO<sub>2</sub> 有利于催化剂纳米性能的发挥, 但也存在一定的问题。将 TiO<sub>2</sub> 负载在介孔 SiO<sub>2</sub> 上, 解决了小尺寸 TiO<sub>2</sub> 团聚和催化分离困难的问题, 有利于光催化性能的提高, 但介孔表面的催化反应活性点数量有限, 这是由于介孔 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂中主要成分是介孔 SiO<sub>2</sub>, 作为掺杂相的 TiO<sub>2</sub> 比例较低。

## 2 介孔 TiO<sub>2</sub> 光催化剂

介孔 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂中, 催化活性成分(TiO<sub>2</sub>) 含量较低, 催化剂的使用效率受限。因此, 科研人员采用溶胶-凝胶法、蒸发诱导自组装法(EISA)(最常用)和水热法等方法直接制备介孔球、纳米管等介孔 TiO<sub>2</sub> 材料, 在介孔 TiO<sub>2</sub> 及其元素掺杂改性方面开展了一系列的研究工作。

(1) 介孔 TiO<sub>2</sub> 及其催化性能研究。蔡莉<sup>[6]</sup> 以胶原纤维为生物模板剂制备的介孔 TiO<sub>2</sub> 纤维(比表面积为 126 m<sup>2</sup>/g) 对酸性橙 II 的催化活性明显高于 P25(比表面积为 49 m<sup>2</sup>/g)。景茂祥等<sup>[7]</sup> 以硫酸亚钛和碳酸氢铵为原料, 采用控制结晶连续沉淀法制备了介孔 TiO<sub>2</sub> 微球光催化剂, 粒径分布在 5 ~ 30 μm, 晶粒粒径小于 14 nm, 具有分布窄的孔结构(4 ~ 10 nm) 和高比表面积(138 m<sup>2</sup>/g)。

(2) 元素掺杂改性研究。在制备纯相介孔 TiO<sub>2</sub> 研究的基础上, 人们还研究了元素掺杂改善光催化性能。Ibhadon 等<sup>[8]</sup> 采用氢还原反应改性 TiO<sub>2</sub>, 室温干燥 2 d 获得海绵状介孔 TiO<sub>2</sub>, 与商业 TiO<sub>2</sub> 相比, 表面沉积钉 Ru 和 Si 可有效提高光催化活性。

丁双等<sup>[9]</sup> 采用溶剂热法制备介孔 TiO<sub>2</sub>, 同时在介孔材料中掺入 C 改善光催化性能。制得的 C 掺杂 TiO<sub>2</sub> 催化剂以 6 ~ 10 nm 晶粒聚团成直径约为 1.15 μm 的球体, 孔径为 3.7 ~ 14.4 nm, 孔容为 0.171 4 ~ 0.428 3 cm<sup>3</sup>/g, 比表面积为 113.90 ~ 138.68 m<sup>2</sup>/g, 对罗丹明 B 的降解效果皆略大于 P25。王慧蕾等<sup>[10]</sup> 以聚乙二醇(PEG) 为模板采用水热法制备了介孔 TiO<sub>2</sub> 和 N 掺杂的介孔 TiO<sub>2</sub>, 比表面积分别为 176.64、225.39 m<sup>2</sup>/g。Zhang 等<sup>[11]</sup> 以 PEG1000 为模板剂采用溶胶-凝胶常压 80℃ 干燥 8 h, 500℃ 煅烧 3 h 制得  $n(\text{Ti})/n(\text{Al}) = 12$  的 Al 掺杂介孔 TiO<sub>2</sub>, 随模板剂 PEG1000 用量的增加(0 ~ 0.06), 晶粒尺寸减小(16.1 ~ 7.6 nm), 比表面积先增大后减小, 孔径先减小后增大, 比表面积最大为 140.1 m<sup>2</sup>/g, 孔径最小为 10.7 nm。

综上所述, 介孔 TiO<sub>2</sub> 材料前驱体比表面积可达 200 ~ 500 m<sup>2</sup>/g, 经高温煅烧去除模板剂(P123、CTAB、三乙醇胺和十二烷胺等) 产生孔结构, 并实现无定形 TiO<sub>2</sub> 向锐钛矿晶型转变。烧结致密化和晶粒有序排列等原因导致不同程度的体积收缩, 比表面积皆较高温煅烧前减少(100 ~ 200 m<sup>2</sup>/g)。Zhang 等<sup>[11]</sup> 还研究了煅烧温度(400 ~ 600℃) 对光催化剂结构和性能的影响, 随煅烧温度的升高, 比表面积逐渐减小, 降解率先增大后减小。这是由于温度升高, TiO<sub>2</sub> 结晶越来越充分有利于催化性能提高, 但同时烧结团聚, 比表面积减小, 催化性能降低, 两方面共同作用, 可得 500℃ 煅烧催化性能最佳。

## 3 SiO<sub>2</sub> 负载 TiO<sub>2</sub> 复合气凝胶光催化剂

气凝胶是湿凝胶中的液体被气体所取代, 同时凝胶的网络结构基本保留不变的一种具有纳米结构的多孔材料。气凝胶拥有极高孔隙率、极低的密度(0.003 ~ 0.500 g/cm<sup>-3</sup>)、高比表面积(100 ~ 1 600 m<sup>2</sup>/g) 和适宜的孔径(1 ~ 100 nm), 其结构特征是拥有高通透性的纳米多孔三维网络结构<sup>[12]</sup>, 作为光催化剂时光几乎可以穿透气凝胶颗粒。科研人员主要研究了 SiO<sub>2</sub> 气凝胶中掺入少量 TiO<sub>2</sub> 制得 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶, 通过 SiO<sub>2</sub> 气凝胶优异的空间网络结构特性, 阻碍 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒团聚, 充分发挥催化特性, 这是由于: ①比表面积和孔隙率的增加, 有利于提高反应动力学和反应程度; ②气凝胶透光性能好, SiO<sub>2</sub> 的存在(TiO<sub>2</sub> 颗粒不透明) 提高光能量利用率; ③气凝胶更容易回收, 减小催化剂损失。

采用溶胶-凝胶法制得 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合湿凝胶,

湿凝胶经过一定条件下的干燥处理即可得到气凝胶,干燥的方法有冷冻干燥、超临界干燥和常压干燥3种。

(1)冷冻干燥。作为新型的气凝胶干燥技术,冷冻干燥的工作原理与超临界干燥有一定的可比性。与高温高压条件下通过消除液-气界面达到消除毛细管作用相反,冷冻干燥是在低温低压下把液-气界面转化为固-气界面,避免液相的存在,消除了气液界面张力,减少干燥收缩。Melone等<sup>[13]</sup>以纳米纤维素为模板采用溶胶-凝胶法结合-80℃冷冻干燥,再经450~800℃高温煅烧制得TiO<sub>2</sub>气凝胶或TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>气凝胶 $[n(\text{Ti})/n(\text{Si})=2]$ ,气凝胶的比表面积皆为6.10 m<sup>2</sup>/g左右,孔隙率皆大于99.5%。TiO<sub>2</sub>气凝胶600℃煅烧出现金红石相,TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>气凝胶800℃煅烧未见金红石相,说明SiO<sub>2</sub>的存在有助于提高气凝胶的热稳定性。与纯相TiO<sub>2</sub>气凝胶相比,TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>气凝胶对MB和RhB的吸附量皆显著提高,说明SiO<sub>2</sub>的存在有利于提高气凝胶对有机物的吸附性能。

(2)超临界干燥。超临界干燥是在干燥介质临界温度和压力的条件下,气体和液体间界面张力不存在,排除溶剂干燥时,避免了凝胶的收缩和碎裂,从而保持其原有的结构与状态。不同的干燥溶剂(CO<sub>2</sub>、乙醇和丙醇等)决定不同的超临界干燥条件(温度和压力),干燥效果差异也很大。Amlouk等<sup>[14]</sup>采用乙醇超临界干燥制备锐钛矿型TiO<sub>2</sub>气凝胶颗粒,再置于SiO<sub>2</sub>溶胶中,乙醇超临界干燥(270℃,6.3 MPa)制备含有锐钛矿型TiO<sub>2</sub>的TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>气凝胶,而CO<sub>2</sub>超临界干燥(34℃,24 MPa)只能得到无定形TiO<sub>2</sub>。这是由于乙醇超临界温度已经达到TiO<sub>2</sub>的晶化转变温度(约300℃),超临界压力下无定形TiO<sub>2</sub>向锐钛矿型晶相转变。而CO<sub>2</sub>的超临界温度较低,未达到锐钛矿型晶相转变温度。Ingale等<sup>[15]</sup>采用丙醇超临界干燥(235℃,4.7 MPa)制备TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>复合气凝胶,XRD图谱中只有微弱的锐钛矿衍射峰,气凝胶的结晶性能较差。文献研究发现,不但TiO<sub>2</sub>的结晶情况影响光催化效果,而且气凝胶的比表面积对光催化效果影响也很大。Weerasinghe等<sup>[16]</sup>采用乙醇超临界干燥(270℃,6.3 MPa)技术制备0.5% CrO<sub>2</sub>掺杂SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>气凝胶,纯相SiO<sub>2</sub>和纯相TiO<sub>2</sub>的比表面积分别为767、84 m<sup>2</sup>/g,复合气凝胶中随着TiO<sub>2</sub>量的增加,气凝胶比表面积逐渐减小。 $n(\text{Ti})/n(\text{Si})=4$ 时,比表面积为222 m<sup>2</sup>/g。

(3)常压干燥。由于毛细管作用凝胶趋于聚集收缩,由于干燥温度较低不能获得锐钛矿晶型,因此,常压干燥过程中需要加入甲酰胺等干燥控制剂,干燥后的气凝胶有必要进一步高温煅烧实现晶相转变。甘礼华课题组<sup>[17]</sup>以甲酰胺为干燥控制剂,常压70℃干燥制得TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>气凝胶,比表面积为300~400 m<sup>2</sup>/g,分析得到与CO<sub>2</sub>低温超临界干燥相似,低温常压干燥的TiO<sub>2</sub>和SiO<sub>2</sub>皆为无定形,经高温煅烧获得锐钛矿型TiO<sub>2</sub>。刘朝辉等<sup>[18]</sup>采用常压干燥得到TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>复合气凝胶,经500~900℃高温煅烧,TiO<sub>2</sub>由无定形向锐钛矿型转变,同时发生烧结现象使得三维多孔结构发生坍塌,颗粒聚团导致比表面积和平均孔径减小。随着煅烧温度的升高,结晶度和晶粒尺寸增大,烧结团聚现象明显。500℃煅烧产物的比表面积约为210 m<sup>2</sup>/g,2.5 g/L催化剂降解20 mg/L甲基橙溶液(pH=3),10、30 min降解率分别达到42.9%、87.1%。刘敬肖课题组<sup>[19]</sup>研究常压干燥制得非晶态TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>复合气凝胶的比表面积较高 $[n(\text{SiO}_2)/n(\text{TiO}_2)=2,646.34 \text{ m}^2/\text{g}]$ ,但高温煅烧晶化处理使得多孔网络结构破坏,比表面积和孔体积下降明显。吸附和光催化共同作用使得复合气凝胶对罗丹明B具有很好的光催化效果。Wei等<sup>[20]</sup>经常压干燥制得TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>气凝胶 $[n(\text{Si})/n(\text{Ti})=26\sim 210]$ ,经400~800℃高温煅烧获得锐钛矿型TiO<sub>2</sub>,气凝胶具有光催化特性。气凝胶比表面积随Ti比例的增加而减小,受煅烧处理的影响更大,这是由于晶相转变TiO<sub>2</sub>原子有序排列和颗粒烧结团聚导致。 $n(\text{Si})/n(\text{Ti})=52$ 气凝胶煅烧前后的比表面积由210.05 m<sup>2</sup>/g减小到111.19 m<sup>2</sup>/g。

科研人员还研究了TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>复合气凝胶的改性处理对有机物催化性能的影响。Kim等<sup>[21]</sup>研究了气凝胶的疏水改性,将SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>湿凝胶经乙醇和正己烷溶剂置换,TMCS改性处理,制得的 $n(\text{Si})/n(\text{Ti})=2.3$ 的非晶态气凝胶比表面积为623 m<sup>2</sup>/g,200、400℃煅烧后分别为661、726 m<sup>2</sup>/g,这是由于高温煅烧使得有机物分解,孔径增大进而比表面积增大。Zhu等<sup>[22]</sup>将SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>湿凝胶经正己烷溶剂置换和HMDZ改性处理,常压干燥制得纯相SiO<sub>2</sub>和疏水性SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>气凝胶 $[n(\text{Si})/n(\text{Ti})=1]$ ,比表面积分别为765、735 m<sup>2</sup>/g,具有较好的有机物吸附性能。光催化降解罗丹明B研究表明,光催化剂对有机物吸附和光催化降解效率与材料的比表面积和疏水性能有关。Liu等<sup>[23]</sup>在SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>复合溶胶中加入DMTSO或HMDSO缓冲溶液以及TMCS改性剂,

溶胶逐渐凝胶,再经溶剂置换不同温度的常压干燥制备  $n(\text{Si})/n(\text{Ti}) = 4$  的非晶态  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  气凝胶,研究改性处理对微结构和孔性能的影响。改性剂和缓冲液的使用有利于气凝胶吸附性能的提高,不同改性剂和缓冲液用量的气凝胶的比表面积相差较大 ( $129 \sim 645 \text{ m}^2/\text{g}$ ),总体而言比表面积越大吸附性能越好。

#### 4 $\text{TiO}_2$ 气凝胶光催化剂及结构优化

与介孔  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  催化剂存在的问题相似,  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  复合气凝胶中催化活性成分 ( $\text{TiO}_2$ ) 含量较低,催化剂的使用效率受限。因此,有必要以  $\text{TiO}_2$  气凝胶为基体开展研究,同时纯相  $\text{TiO}_2$  气凝胶结构稳定性较差,有必要进一步通过掺杂改性处理改善气凝胶结构特性和催化性能。

$\text{TiO}_2$  气凝胶是由纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒相互聚结堆积而成的一种高分散固态材料,具有纳米多孔网状结构,并在孔隙中充满气态介质,是国际上研究比较早的一种具有良好发展前景的绿色环保型光催化材料。 $\text{TiO}_2$  气凝胶的制备方法与  $\text{SiO}_2$  气凝胶相似,采用溶胶-凝胶法制得湿凝胶,经冷冻干燥、超临界干燥或常压干燥得到气凝胶。甘礼华等<sup>[24]</sup>采用  $\text{CO}_2$  超临界干燥制备非晶态  $\text{TiO}_2$ ,  $380^\circ\text{C}$  晶化处理获得锐钛矿相,体积收缩明显,  $500^\circ\text{C}$  晶化处理后比表面积由  $488 \text{ m}^2/\text{g}$  减小到  $158 \text{ m}^2/\text{g}$ 。近年来许多研究人员在甲酰胺等干燥控制剂的作用下,常压干燥制备  $\text{TiO}_2$  气凝胶,高温煅烧晶化处理后气凝胶比表面积降低更明显。卢斌等<sup>[25]</sup>采用甲酰胺干燥控制剂  $80 \sim 130^\circ\text{C}$  常压干燥制得无定形  $\text{TiO}_2$  气凝胶,高温煅烧后比表面积由  $529.17 \text{ m}^2/\text{g}$  减小到  $136.22 \text{ m}^2/\text{g}$ ,平均孔径由  $20.10 \text{ nm}$  增大到  $22.32 \text{ nm}$ 。采用溶胶-凝胶法制得  $\text{TiO}_2$  湿凝胶,湿凝胶具有非常高的比表面积和孔道结构,理论上溶剂的体积即为孔体积,高温煅烧处理时,湿凝胶中不稳定的化学键断裂,晶相转变使得原子有序排列结构紧密,凝胶出现不同程度的收缩现象。气凝胶烧结团聚和孔结构变化示意图见图 1 和图 2<sup>[26]</sup>。

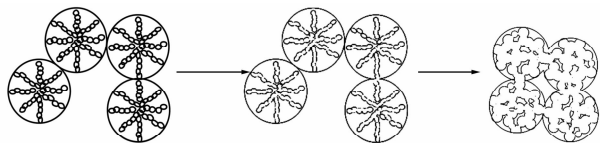


图 1 气凝胶烧结示意图



图 2 孔结构烧结变化示意图

目前,研究最早且最成熟的气凝胶为  $\text{SiO}_2$  气凝胶,非金属元素 Si 与 O 之间形成的共价化学键  $\text{Si-O-Si}$  非常稳定,  $\text{SiO}_2$  的晶化温度也很高 (约  $1150^\circ\text{C}$ )。相比而言,金属元素负电性较低,且金属氧化物的晶相转变温度较低,因此  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$  和  $\text{CoO}$  等气凝胶材料高温处理收缩性较大。金属 Ti 的电负性较低,与 O 之间的化学键不稳定。 $\text{SiO}_2$  化学键稳定且晶相转变温度较高,是网络结构优化的最佳材料。人们已认识到  $\text{SiO}_2$  的存在对  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  气凝胶的三维孔道结构、比表面积和晶体结构等产生影响,进而提高气凝胶的吸附性能、光催化活性和高温热稳定性。但诸多研究主要还在于从  $\text{SiO}_2$  气凝胶出发,掺入少量  $\text{TiO}_2$ ,定性指出  $\text{SiO}_2$  的存在有利于提高  $\text{TiO}_2$  的催化效率,但催化剂中有效催化成分含量有限,催化剂的催化效率受限。以  $\text{TiO}_2$  气凝胶为基体,掺入一定量  $\text{SiO}_2$ ,从改善网络结构方面进行的研究少有报道。

Wang 等<sup>[27]</sup>制得的掺入质量分数 7%  $\text{SiO}_2$  的  $\text{TiO}_2$  气凝胶具有更好的热稳定性,  $750^\circ\text{C}$  未见金红石相,而纯相  $\text{TiO}_2$  气凝胶  $650^\circ\text{C}$  出现锐钛矿向金红石相转变。刘朝辉等<sup>[28]</sup>制备掺杂少量  $\text{SiO}_2$  (质量分数  $0 \sim 28\%$ ) 的  $\text{TiO}_2$  气凝胶,平均孔径较小 (约  $5 \text{ nm}$ ),比表面积为  $100 \sim 220 \text{ m}^2/\text{g}$ ,降解甲基橙效果最佳的气凝胶中 Si 质量分数 9%,此时比表面积为  $120 \text{ m}^2/\text{g}$ 。由于制备工艺不完善,制得气凝胶的比表面积较小,限制了催化效率。考虑气凝胶干燥和锐钛矿型获得, Si 掺杂  $\text{TiO}_2$  气凝胶制备工艺分为 3 种:①常压干燥与高温煅烧相结合,常压干燥要求加入甲酰胺等干燥控制剂,高温煅烧去除添加剂和  $\text{TiO}_2$  晶相转变;②  $\text{CO}_2$  超临界干燥与高温煅烧结合,  $\text{CO}_2$  超临界温度较低,通过高温煅烧实现  $\text{TiO}_2$  晶相转变;③乙醇超临界干燥,乙醇超临界状态下凝胶中的液体直接气化移除,保留了凝胶网络结构,乙醇超临界温度较高 ( $270^\circ\text{C}$  左右),去除溶剂的同时实现  $\text{TiO}_2$  晶化,制得的气凝胶具有孔道结构和较高的比表面积<sup>[29]</sup>。文献研究可得  $\text{SiO}_2$  掺杂提高了气凝胶的热稳定性、比表面积和减小了晶粒尺寸,但同时使得  $\text{TiO}_2$  结晶度降低、孔径减小和降低催化剂的活性成分,可见  $\text{SiO}_2$  的掺入对于催化剂的整体性能

发挥是把双刃剑,其用量必须严格控制。

因此,本课题组<sup>[30]</sup>系统研究了 Si 掺杂量、煅烧温度、改性处理等对气凝胶晶体结构、表面结构、孔道结构、热稳定性和光催化性能的影响,提出 Si 掺杂 TiO<sub>2</sub> 气凝胶具有优异的光催化特性。测试结果表明,制得的无定形 SiO<sub>2</sub> 与平均晶粒粒径约 10 nm 的锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 形成具有孔道结构的气凝胶。Si 掺杂 TiO<sub>2</sub> 气凝胶的比表面积和孔径皆介于纯相 SiO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 气凝胶之间。光催化降解实验可得,整体上随着硅钛比的增加, Si 掺杂 TiO<sub>2</sub> 气凝胶对甲基橙、对氯苯酚和 TNT 的降解率皆先增大后减小,反应速率常数也先增大后减小,最佳硅钛比  $n(\text{SiO}_2):n(\text{TiO}_2) = 1:4$ 。复合气凝胶催化降解对氯苯酚,  $n(\text{SiO}_2):n(\text{TiO}_2) = 1:4$  的 Si 掺杂 TiO<sub>2</sub> 气凝胶对 4-CP 催化降解效果最佳,催化降解动力学方程为  $y = 4.499x - 0.175$ , 反应速率常数最大,为  $4.499 \text{ h}^{-1}$ 。

## 5 结论和展望

水体污染给人类健康带来了巨大的伤害,污染物中存在大量难降解的有毒有害成分,给人类生活带来极其严重的威胁。光催化技术在环境污染物处理领域应用已经非常活跃,而其核心技术在于光催化剂的研究。通过上面的综述可以看出,纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的研究仍然处于活跃阶段,制备具有高比表面积和孔道结构的材料,有望提高催化剂的催化效率。从这个角度出发,介孔 TiO<sub>2</sub> 以及介孔 SiO<sub>2</sub> 负载纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化剂已被科研人员广泛研究, TiO<sub>2</sub> 气凝胶光催化剂材料也受到了普遍认同。介孔 SiO<sub>2</sub> 负载纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化剂中活性成分比率较低,高温煅烧进行晶化处理和模板剂去除使得介孔 TiO<sub>2</sub> 体积收缩, TiO<sub>2</sub> 气凝胶具有孔道结构和较高的比表面积,通过掺入少量 SiO<sub>2</sub> 减缓高温收缩和优化气凝胶网络结构,具有优异的光催化特性。Si 掺杂 TiO<sub>2</sub> 气凝胶的研究仍处于初步阶段,对其催化降解有机物的性能与组成、结构关系的深入研究更少。Si 掺杂 TiO<sub>2</sub> 气凝胶材料仍存在许多研究领域有待开发。TiO<sub>2</sub> 气凝胶作为光催化材料的研究还有很长的道路要走,同时也需要致力于开发出新型催化材料,促进光催化技术的进一步发展。

## 参考文献

[1] 李禾. 我国污水排放量远超环境容量[N]. 科技日报, 2014-05-23(8).  
[2] Carey J H, Lawrence J, Tosine H M. Photodechlorination of PCB's

in the presence of titanium dioxide in aqueous suspension[J]. Bull Environ Contam Toxicol, 1976, 16(3): 697-701.

- [3] Tang Hua, Zhang Du, Tang Guogang, et al. Low temperature synthesis and photocatalytic properties of mesoporous TiO<sub>2</sub> nanospheres [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 591: 52-57.  
[4] 董业硕, 费学宁, 姜远光, 等. 煅烧阶段对分子筛负载型 TiO<sub>2</sub> 催化剂活性影响研究[J]. 水处理技术, 2013, 39(12): 41-45.  
[5] Zhan Changchao, Chen Feng, Dai Honghu. Photocatalytic activity of sulfated Mo-doped TiO<sub>2</sub> @ fumed SiO<sub>2</sub> composite: A mesoporous structure for methyl orange degradation [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 225: 695-703.  
[6] 蔡莉. 胶原纤维为模板制备介孔 TiO<sub>2</sub> 纤维及光催化活性研究 [J]. 功能材料, 2013, 44(23): 3447-3451.  
[7] 景茂祥, 颜远瞻, 平显航, 等. 介孔二氧化钛微球光催化剂的结构与性能 [J]. 材料科学与工程学报, 2014, 32(1): 5-10.  
[8] Ibhaden A O, Greenway G M, Yue Y, et al. The photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> foam and surface modified binary oxide titania nanoparticles [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2008, 197(2/3): 321-328.  
[9] 丁双, 朱国巍, 王润伟, 等. 一步溶剂热法合成 C 掺杂介孔 TiO<sub>2</sub> 可见光光催化材料 [J]. 高等学校化学学报, 2014, 35(5): 1016-1022.  
[10] 王慧蕾, 刘孝恒. 高活性氮掺杂介孔二氧化钛的合成及性能研究 [J]. 无机材料学报, 2014, 29(9): 997-1002.  
[11] Zhang Wenjie, Li Ruyuan, He Hongbo. Synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> binary oxides photocatalyst by Sol-Gel method using PEG1000 as template [J]. International Journal of Photoenergy, 2012: 108175.  
[12] Cui S, Cheng W W, Shen X D, et al. Mesoporous amine-modified SiO<sub>2</sub> aerogel: A potential CO<sub>2</sub> sorbent [J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(6): 2070-2074.  
[13] Melone L, Altomarea L, Alferi I, et al. Ceramic aerogels from TEMPO-oxidized cellulose nanofibre templates: Synthesis, characterization, and photocatalytic properties [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2013, 261: 53-60.  
[14] Amlouk A, El Mir L, Kraiem S, et al. Elaboration and characterization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles incorporated in SiO<sub>2</sub> host matrix [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2006, 67(7): 1464-1468.  
[15] Ingale S V, Sastry P U, Wagh P B, et al. Synthesis and micro structural investigations of titania-silica nano composite aerogels [J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 135(2/3): 497-502.  
[16] Weerasinghe M N P, Kenneth J K. Chromium oxide loaded silica aerogels: Novel visible light photocatalytic materials for environmental remediation [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2013, 254: 62-70.  
[17] Xu Zijie, Gan Lihua, Jia Yunyan, et al. Preparation and characterization of silica-titania aerogel-like balls by ambient pressure drying [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2007, 41(3): 203-207.  
[18] 刘朝辉, 侯根良, 苏勋家, 等. 热处理温度对 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶光催化性能的影响 [J]. 无机材料学报, 2012, 27(10): 1179-1183.

速率加快,提高生物质的热解效率,加入不同强度的微波吸收剂对生物质有不同的温度效应。添加微波吸收剂进行的微波热解过程是:输入较小的微波辐射,微波吸收剂颗粒保持加热,当反应器温度稳定时,吸收剂传热给生物质,生物质在直接和间接(微波辐射和吸收剂颗粒的热传导)的加热下开始热解,并且不断生成焦炭,焦炭吸收微波使反应持续进行。

表1 各类生物质的介质损耗角正切值(2.45 GHz)

生物质	木质素 <sup>[2]</sup>	纤维素 <sup>[2]</sup>	半纤维素 <sup>[2]</sup>	油棕榈纤维 <sup>[4]</sup>	油棕榈壳 <sup>[5]</sup>
tan $\delta$	0.052	0.035	0.062	0.080	0.130

生物质	木头 <sup>[6]</sup>	杉木胶合板 <sup>[7]</sup>	白杨树皮 <sup>[7]</sup>	松木 <sup>[8]</sup>
tan $\delta$	0.11	0.01~0.05	0.22	0.19

### 1.1 焦炭类吸收剂

微波热解的固体产物—热解半焦是一种微波吸收能力较强的微波吸收剂。焦炭作为微波吸收剂可以迅速提高热解温度,实现快速有效热解,同时促进液体和气体产物生成,降低生物油的含水率。

Salema 等<sup>[9]</sup>研究了炭作为微波吸收剂对微波热解油棕生物质(壳和纤维)的影响,结果表明,加热速率和微波热解产物如生物油、焦炭和气体产量与生物质和微波吸收剂的比例有关,焦炭可以在短时间内促进热解温度的迅速提高,当生物质与催化剂的比例为1:0.5时,热解升温速度最快且达到的温度最高,生物油和气体产量最高,焦炭产量最低。

Undri 等<sup>[10]</sup>发现,在没有添加炭时,热解温度较

低且木质颗粒的热解不完全,纤维素和半纤维素被热解为糖类和其衍生物;添加炭吸收剂后木屑可以在短时间内完成热解过程,同时纤维素和半纤维素热解生成的衍生物可以被进一步热解。炭促进了液体和气体产物的生成。

### 1.2 活性炭吸收剂

活性炭不仅可以作微波吸收剂,还起到了催化的作用。添加活性炭有利于热解气的产生。

Shra'ah 等<sup>[11]</sup>研究了低温下纤维素的微波热解,结果表明,加入活性炭可以大大提高纤维素热解的产气量,同时加入去离子水可以显著增加生物油的产率。

### 1.3 碳化硅吸收剂

碳化硅具有抗氧化、耐高温性能好的特点,是一种非反应活性相的吸波物质,与催化剂配合能够有效利用微波能来提高催化氧化的效率。

赵延兵等<sup>[12]</sup>的研究发现,SiC 的加入可以促进生物油的生成,提高热解产物中酮类化合物和醚类化合物的组分含量。SiC 用量的增加有利于酚类化合物和呋喃类化合物的组分含量上升,最高分别可达65.15%和15.27%。

### 1.4 其他

单种微波吸收剂的加入更多体现在提高生物质的热解转化率上,而对生物油的选择性的影响则微乎其微。张新伟等<sup>[3]</sup>研究了复合微波吸收剂辅助生物质裂解制取生物油的影响,结果表明,复合微波吸收材料的加入能够改变生物质的微波升温行为,

(上接第11页)

[19] 刘敬肖,冷小威,史非,等.常压干燥制备TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>复合气凝胶的结构与性能[J].硅酸盐学报,2010,38(12):2296-2302.

[20] Wei Wei, Lu Xiaomeng, Jiang Deli, et al. A novel route for synthesis of UV-resistant hydrophobic titania-containing silica aerogels by using potassium titanate as precursor [J]. Dalton Transactions, 2014, 43(25):9456-9467.

[21] Kim Y N, Shao G N, Jeon S J, et al. Sol-gel synthesis of sodium silicate and titanium oxychloride based TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> aerogels and their photocatalytic property under UV irradiation [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 231:502-511.

[22] Zhu Jianjun, Xie Jimin, Lue Xiaomeng, et al. Synthesis and characterization of superhydrophobic silica and silica/titania aerogels by sol-gel method at ambient pressure [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009, 342(1/2/3):97-101.

[23] Liu Jingxiao, Shi Fei, Bai Lunan, et al. Synthesis of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> aerogel via ambient pressure drying: Effects of sol pre-modification on the microstructure and pore characteristics [J]. Journal of Sol-Gel

Science and Technology, 2014, 69(1):93-101.

[24] 甘礼华,陈龙武,徐子颖.块状TiO<sub>2</sub>气凝胶的形成过程及其对品质的影响[J].无机材料学报,2001,16(5):846-852.

[25] 卢斌,张丁日,宋森,等.常压干燥法制备铁掺杂二氧化钛气凝胶[J].人工晶体学报,2012,41(4):905-910.

[26] 王慧.SiO<sub>2</sub>气凝胶及其复合材料的制备与性能研究[D].广州:华南理工大学,2009.

[27] Wang Huilong, Liang Wenzhen, Jiang Wenfeng. Solar photocatalytic degradation of 2-sec-butyl-4,6-dinitrophenol (DNBP) using TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> aerogel composite photocatalysts [J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 130(3):1372-1379.

[28] 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[J].无机材料学报,2010,25(9):911-915.

[29] 林本兰,沈晓冬,崔升,等.锐钛矿型TiO<sub>2</sub>气凝胶的制备和光催化性能研究[J].南京工业大学学报:自然科学版,2016,38(1):10-15.

[30] 林本兰.锐钛矿型TiO<sub>2</sub>气凝胶结构优化与光催化性能研究[D].南京:南京工业大学,2014. ■