

常压干燥制备 TiO_2 气凝胶及光催化降解含油污水性能研究

李兴旺¹, 吕鹏鹏¹, 姚可夫², 赵海雷¹, 朱晓辉^{1,2}

(1. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 清华大学 机械工程学院, 北京 100084)

摘 要: 以钛酸四丁酯(TBT)为原料, 利用溶胶-凝胶法、小孔干燥和老化液浸泡工艺在常压下制备出了完整、无开裂的 TiO_2 气凝胶块体. 研究了小孔干燥和老化液浸泡技术对常压制备 TiO_2 气凝胶的影响, 研究结果表明: 小孔干燥能够降低 TiO_2 醇凝胶干燥过程中所受的不均匀收缩应力, 而 TBT 醇溶液和 TEOS 醇溶液浸泡处理, 能够增强凝胶的骨架强度, 有助于减轻凝胶在干燥过程中的收缩和开裂, 制备出完整的高性能 TiO_2 气凝胶块体. 基于小孔干燥和 TEOS 乙醇溶液浸泡老化处理, 制备得到的高性能完整 TiO_2 气凝胶块体, 其密度为 0.184 g/cm^3 , 比表面积达 $389.5 \text{ m}^2/\text{g}$. 用高温煅烧后的锐钛矿相 TiO_2 气凝胶催化降解渤海原油污水模拟溶液, 在 TiO_2 气凝胶加入量为 400 mg/L 的情况下, 90 min 内对渤海原油污水的去除率最高可达 91%.

关 键 词: TiO_2 气凝胶; 常压; 小孔干燥; 老化液; 光催化; 原油降解

中图分类号: TB321 文献标识码: A

Preparation of Monolithic TiO_2 Aerogel via Ambient Drying and Photocatalytic Degradation of Oily Wastewater

LI Xing-Wang¹, LÜ Peng-Peng¹, YAO Ke-Fu², ZHAO Hai-Lei¹, ZHU Xiao-Hui^{1,2}

(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)

Abstract: The monolithic TiO_2 aerogel was successfully synthesized at ambient pressure through Sol-Gel technique with TBT as the raw material and its photocatalyst property for degradation of the aqueous emulsion of crude oil in the Bohai Sea was investigated. During the ambient drying process, aging liquor and pinhole drying technology were found to be critical to the properties of TiO_2 aerogels. It was shown that the pinhole drying was favorable in reducing the asymmetric stress on the framework of TiO_2 gel in the drying process and the TEOS-Ethanol or TBT-Ethanol solution as the aging liquor for TiO_2 wet-gel could enhance the strength of TiO_2 gel skeleton. Combining these effects, the cracking problem of TiO_2 alcohol gel in the drying could be solved and the high-performance TiO_2 aerogel monolith was eventually achieved. The most integrated TiO_2 aerogel block exhibited low density (0.184 g/cm^3) and high specific surface area ($389.5 \text{ m}^2/\text{g}$). By calcinations at high temperature, the TiO_2 aerogels changed from amorphous to anatase structure. The photocatalytic properties of the heat-treated TiO_2 aerogels were investigated via the degradation experiment for the aqueous emulsion of crude oil in the Bohai Sea. The results of photocatalytic experiments showed that the catalytic degradation rate was up to 91% with the addition of TiO_2 aerogel of 400 mg/L .

Key words: TiO_2 aerogel; ambient pressure; pinhole drying; ageing; photocatalytic; crude oil degradation

随着现代工业、社会经济的发展, 人类对能源的需求越来越大, 伴随着石油开采、运输、冶炼过

程, 产生了大量的含油污水, 对环境造成了严重的危害, 对含油污水进行有效治理, 已成为亟需解决

收稿日期: 2012-01-03; 收到修改稿日期: 2012-02-15

作者简介: 李兴旺(1979-), 男, 博士研究生. E-mail: xingwang_li2003@yahoo.com.cn

通讯作者: 赵海雷, 教授. E-mail: hlzhao@ustb.edu.cn

的环境问题. 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. 自 1972 年日本的 Fujishima 和 Honda 等^[1]发现受辐射的 TiO_2 表面能发生水的继续氧化还原反应以来, 基于宽禁带半导体材料的光催化反应已经受到了越来越广泛的重视^[2-3]. 纳米 TiO_2 由于具有光催化效率高、无毒、无污染、价格低廉等特性, 近年来利用光催化纳米 TiO_2 降解各种有机、无机污染物, 用于治理环境污染, 引起了科研人员的浓厚兴趣^[4-5]. 2002 年 Zioli 等^[6]报道了纳米 TiO_2 催化降解巴西海域的含油污水性能, 随后国内外很多学者^[7-8]对纳米 TiO_2 用于光催化降解含油污水进行了实验研究, 发现纳米 TiO_2 对含油污水具有十分优异的光催化降解性能, 降解速度快、降解率高、能耗低、反应条件温和、操作简便、适用范围广、无二次污染. 但纳米 TiO_2 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_2 光催化剂和 TiO_2 光催化薄膜的研究^[8-9], 较好地解决了 TiO_2 回收问题, 但却降低了 TiO_2 的有效比表面积, 因而降低了光催化效率.

TiO_2 气凝胶是一种纳米多孔材料, 既具有纳米 TiO_2 独立的纳米粒子特性, 又具有超高的比表面积, 且能制备出完整的块体结构, 可以解决纳米 TiO_2 用作光催化剂时回收困难的难题^[10]. 但传统的 TiO_2 气凝胶均采用超临界干燥工艺制备, 制备成本高, 安全性差, 难于工业化生产^[11-12]. 近年来, 经溶剂置换、表面修饰改性等工艺在常压下干燥制备 SiO_2 气凝胶技术取得了突破^[13-14], 使得研究人员开始尝试探索常压干燥制备 TiO_2 气凝胶^[15-16], 但由于 TiO_2 凝胶的网络骨架强度弱于 SiO_2 凝胶, 在常压下干燥收缩、开裂严重, 一直难于在常压下制备出完整、无开裂的 TiO_2 气凝胶块体材料. 本工作以钛酸四丁酯为钛源, 基于溶胶-凝胶工艺, 并结合小孔干燥和老化液浸泡技术, 成功地在常压下干燥制备出了完整、无开裂的 TiO_2 气凝胶块体, 并将其用于光催化降解渤海原油污水实验研究, 取得了较好的降解效果.

1 实验

1.1 TiO_2 气凝胶的制备

取 5 mL 钛酸四丁酯(TBT, 分析纯, 北京化学试剂厂)溶解于 15 mL 无水乙醇中(分析纯, 西陇化学

试剂厂), 再加入 0.5 mL 冰醋酸, 放于磁力搅拌器上充分搅拌均匀, 形成 A 溶液. 将 2 mL 去离子水加入 10 mL 无水乙醇中, 搅拌后形成 B 溶液. 然后将 B 溶液逐滴滴加到处于搅拌状态的 A 溶液中, 待 A 溶液形成溶胶后, 加入 2 mL 甲酰胺(分析纯, 西陇化学试剂厂)作为干燥化学控制剂, 继续搅拌 3 min 后, 将溶胶注入圆柱形聚丙烯模具中, 并用保鲜膜将模具口密封, 在常温下静止一段时间后, 即得到乳白色的 TiO_2 醇凝胶.

TiO_2 醇凝胶在室温下放置 1 d 后, 放入无水乙醇中, 于室温下老化 5 d, 每天更换 1 次无水乙醇. 然后将醇凝胶样品分别浸泡于无水乙醇、钛酸四丁酯(TBT)的醇溶液(乙醇与 TBT 的体积比为 10:1)、正硅酸乙酯(TEOS)的醇溶液(乙醇与 TEOS 的体积比为 10:1)中, 置于 50℃ 的环境中浸泡 3 d, 每天更换一次浸泡溶液. 溶液浸泡处理后的凝胶用无水乙醇洗涤 3 次, 每次在 50℃ 环境中浸泡不少于 24 h, 以将凝胶中残留的浸泡溶液清洗干净. 经洗涤后的 TiO_2 醇凝胶放于敞口或小孔聚丙烯容器中(容器上盖开一 $\phi 1\sim 2$ mm 小孔). 然后将 TiO_2 醇凝胶依次在室温、40℃、50℃、60℃、70℃、80℃ 下各干燥 2 d, 即可获得干燥的 TiO_2 气凝胶块体.

1.2 TiO_2 气凝胶的质量表征

用游标卡尺(精确度 0.02 mm)测量干燥出的 TiO_2 气凝胶块体的直径和聚丙烯模具的内径, 计算出气凝胶的线收缩率. 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重量和体积后, 计算出气凝胶的密度. 气凝胶的孔隙率则根据金红石(TiO_2)的理论密度(4.26 g/cm³)及测量出的气凝胶的密度按照式(1)估算出.

$$\frac{1}{\rho} \times (1 - V\%) = \frac{1}{\rho_{\text{TiO}_2}} \quad (1)$$

式(1)中, ρ 是计算出的 TiO_2 气凝胶密度, $V\%$ 是气凝胶的孔隙率, ρ_{TiO_2} 为金红石的理论密度(4.26 g/cm³).

采用 BET 法测试气凝胶的比表面积, 采用傅里叶变换红外吸收光谱仪测试样品的 FT-IR 光谱, 利用 X 射线衍射技术测试气凝胶样品的晶相.

1.3 TiO_2 气凝胶光催化性能测试

用环烷酸钠作乳化剂, 将渤海原油(重油)乳化成 100 mg/L 的含油污水模拟溶液. 每次取 0.16 g 煅烧晶化后的 TiO_2 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 100 W 高压汞灯和三支 8 W 的紫外灯(254 nm)). 然

后每隔一段时间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 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, 然后根据式 (2) 可计算任意光照时间内 TiO₂ 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(2)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 TiO₂ 气凝胶、开启光源后 t 时刻油水混合液的浓度.

2 结果与讨论

2.1 小孔干燥对常压制备 TiO₂ 气凝胶的影响

图 1 是分别在普通敞口容器和小孔容器中干燥得到的 TiO₂ 凝胶样品照片. 由图 1 可以看出, 在普通敞口容器中干燥得到的 TiO₂ 凝胶碎裂为很多小块, 收缩严重; 而在小孔容器中干燥得到的 TiO₂ 凝胶, 外观较为完整, 只在块体中间有裂纹, 收缩小于普通敞口容器中干燥出的样品.

表 1 中列出了两种干燥条件下制备得到的 TiO₂ 气凝胶的物理性能指标, 由表中数据可知, 小孔容器中干燥得到的 TiO₂ 气凝胶相对于敞口容器中干

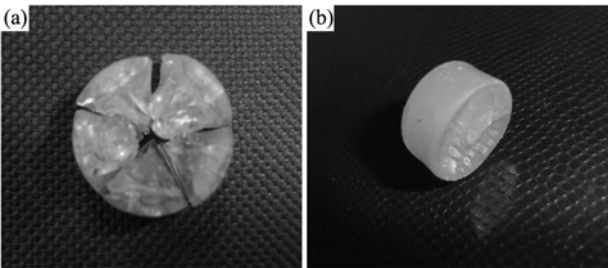


图 1 常压干燥制备的 TiO₂ 气凝胶照片
Fig.1 Photographs of TiO₂ aerogel dried at ambient pressure
(a) Open container; (b) Pinhole container

表 1 不同干燥方式制备 TiO₂ 气凝胶的物理性能
Table 1 Physical properties of TiO₂ aerogel dried by different methods

Physical properties	Drying method	
	Open container drying	Pinhole drying
Linear shrinkage	—	57.5%
Density /(g·cm ⁻³)	1.32	0.68
Porosity	69%	84%
Surface area/ (m ² ·g ⁻¹)	47.7	167.5

燥得到的气凝胶样品, 具有较低的密度和更高的比表面积(167.5 m²/g), 这说明小孔干燥对于防止 TiO₂ 醇凝胶干燥过程中的收缩、开裂是有效的. 这主要是由于醇凝胶的干燥速度与所处环境中的乙醇蒸汽分压直接相关, 在敞口容器中, 容器内的乙醇蒸汽分压与环境中的乙醇蒸汽分压相同, 远远低于乙醇的饱和蒸汽压, 因此乙醇的挥发速度很快, 醇凝胶骨架结构所承受的瞬时压应力较大, 如果凝胶网络骨架结构不均匀, 就会因受较大的不均匀应力而开裂; 而在小孔容器中, 由于醇凝胶蒸发的乙醇分子不能快速地扩散到外部环境中, 随着凝胶孔隙中液态乙醇的蒸发, 容器内的乙醇蒸汽分压接近于乙醇的饱和蒸汽压, 从而减慢了乙醇的蒸发速度, 降低了醇凝胶的干燥速度, 使得醇凝胶在整个干燥过程中, 凝胶网络骨架所承受的瞬时压缩应力较小, 因此凝胶收缩减小, 开裂的可能性降低.

2.2 老化液浸泡对常压干燥制备 TiO₂ 气凝胶的作用

图 2 是分别采用无水乙醇、TBT/乙醇溶液、TEOS/乙醇溶液作为老化养护液浸泡醇凝胶, 并经小孔常压干燥制备得到的 TiO₂ 气凝胶照片, 其中采用纯乙醇液浸泡的 TiO₂ 气凝胶为半透明状, 内部有多条裂纹, 而经 TBT 醇溶液、TEOS 醇溶液浸泡处理后干燥出的 TiO₂ 气凝胶呈淡黄色, 完全不透明, 用 TBT 醇溶液浸泡后制备的 TiO₂ 气凝胶样品沿中心一条裂纹开裂为 2 部分, 而 TEOS 乙醇溶液浸泡处理后制备出的 TiO₂ 气凝胶样品外观完整, 没有裂纹.

表 2 中列出了不同老化液浸泡制备得到的 TiO₂ 气凝胶的物理性能参数, 由表中数据可知, 经 TBT 乙醇溶液和 TEOS 乙醇溶液浸泡处理后, TiO₂ 醇凝胶干燥产生的收缩较纯乙醇浸泡的样品明显减小, 制备得到的气凝胶密度显著低于仅在纯乙醇中浸泡的气凝胶样品, 比表面积则较纯乙醇浸泡后干燥出的气凝胶样品大幅提高. 这说明 TBT 乙醇溶液和 TEOS 乙醇溶液作为老化液, 可以显著降低 TiO₂ 湿凝胶在常压干燥过程中的收缩, 有效防止醇凝胶在干燥过程中开裂, 特别是 TEOS 乙醇溶液作为老化

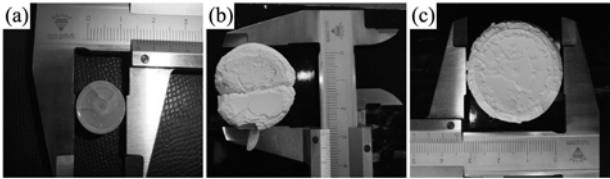


图 2 不同老化液浸泡制备得到的 TiO₂ 气凝胶照片
Fig.2 Photographs of TiO₂ aerogel aged in different liquors
(a) Ethanol; (b) TBT-Ethanol solution; (c) TEOS-Ethanol

表 2 不同老化液浸泡制备 TiO_2 气凝胶的物理性能
Table 2 Physical properties of TiO_2 aerogel aged in different liquors

Physical properties	Aged liquor		
	Ethanol	TBT-Et-hanol	TEOS-Eth-anol
Linear shrinkage/%	57.5	28.5	7.2
Density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	0.680	0.264	0.184
Porosity/%	84	93.8	95.7
Surface area /($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	167.5	335.4	389.5

养护液时, 制备得到完整、无开裂的 TiO_2 气凝胶块体, 密度仅为 0.184 g/cm^3 , 比表面积达 $389.5 \text{ m}^2/\text{g}$. 该气凝胶块体的密度与 Kucheyev 等^[17]采用 CO_2 超临界干燥工艺制备的完整 TiO_2 气凝胶块体的密度相近(0.18 g/cm^3), 比表面积高于超临界干燥工艺制备气凝胶的比表面积($290 \text{ m}^2/\text{g}$).

TEOS 醇溶液和 TBT 醇溶液作为老化液之所以能够提高 TiO_2 凝胶的骨架强度, 是由于 TiO_2 凝胶是由一个个微小的 TiO_2 胶粒组成的多孔网络骨架结构体, 胶体粒子间通过 Ti-O-Ti 键、氢键及范德瓦尔斯键结合在一起, 在凝胶孔隙中残留有少量的水分子, 在胶体粒子的表面和毛细孔壁, 则存有大量的 Ti-OH 基团. 当 TiO_2 凝胶浸泡于 TBT 醇溶液或 TEOS 醇溶液中时, 溶液中的 TBT 分子和 TEOS 分子会扩散进入凝胶的孔隙中, 遇到残留的水分子发生式(3)或式(4)所示的水解反应. 水解反应中间产物 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 或 $\text{SiO}(\text{OH})_2$ 除了发生自缩聚反应生成新的 TiO_2 胶粒或 SiO_2 胶粒填充于凝胶孔隙中或网络骨架上, 对凝胶网络骨架结构起到支撑和增强作用外, 还可能与胶体粒子表面的 Ti-OH 基团发生式(5)和(6)所示的缩合反应, 在凝胶粒子间生成新的 Ti-O-Ti 键或 Si-O-Ti 键, 将 TiO_2 凝胶粒子用 Ti-O-Ti 键或 Si-O-Ti 键连接起来, 由于 Ti-O-Ti 键和 Si-O-Ti 键具有较强的结合力, 也对 TiO_2 凝胶网络骨架起到了增强作用.

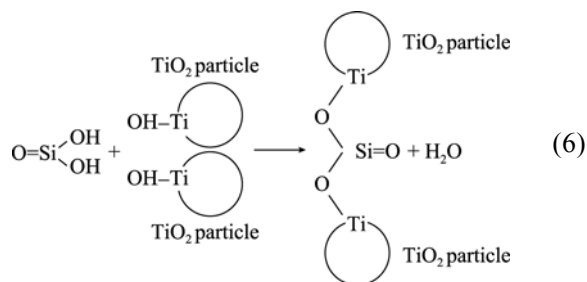
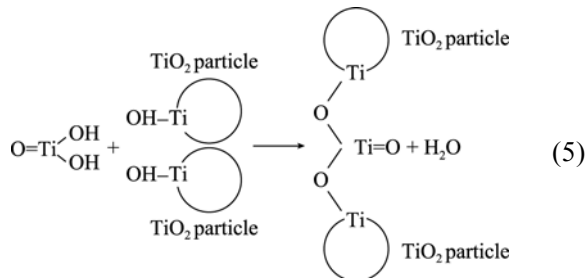
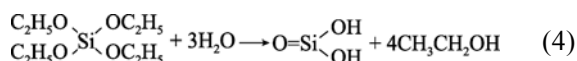
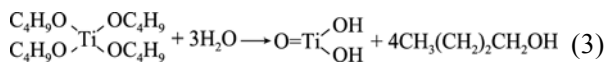


图 3 是不同老化液浸泡处理后制备得到的 TiO_2 气凝胶的 FT-IR 图谱. 对于纯乙醇溶液和 TBT 醇溶液作为浸泡老化液制备的样品, 二者的红外光谱相近, 在 $480\sim 533 \text{ cm}^{-1}$ 附近的强吸收峰是 Ti-O 键伸缩振动吸收, 是 TiO_2 的特征吸收峰, 1035 cm^{-1} 处的吸收峰属 C-OH 键的伸缩振动吸收, 1407 cm^{-1} 处的吸收主要由羧基($-\text{COOH}$)中的 C-O 伸缩和 $-\text{OH}$ 弯曲振动引起的, 1581 cm^{-1} (1545 cm^{-1})处的吸收主要来自于 N-H 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、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^{-1} 处的吸收峰为吸附在 TiO_2 气凝胶介孔孔壁上的少量 CO_2 分子的 C-O 变形振动峰, 3165 (3185) $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ 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]. TBT 醇溶液作为浸泡老化液制备的样品, 在 2926 和 2957 cm^{-1} 还有两个吸收峰, 主要来自于残留有机物分子 $-\text{CH}_2-$ 基团中的 C-H 键的伸缩振动吸收和 $-\text{CH}_3$ 基团中的 C-H 键的伸缩振动吸收.

对于 TEOS 醇溶液浸泡处理后制备的 TiO_2 气凝胶样品, 其 FT-IR 图谱与纯乙醇溶液和 TBT 醇溶液作浸泡老化液制备的样品具有一些不同, 主要表现在以 TEOS 溶液作为浸泡老化液制备的 TiO_2 气凝

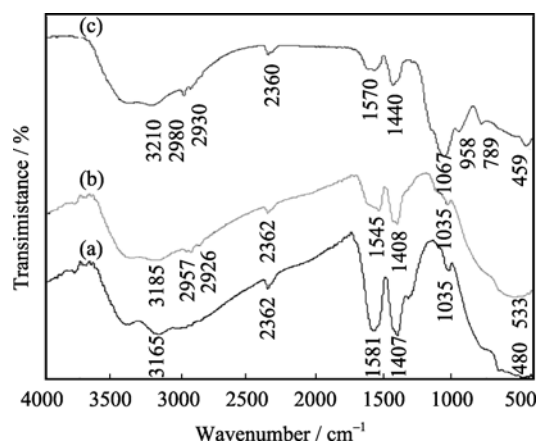


图 3 不同老化液浸泡制备的 TiO_2 气凝胶样品的 FT-IR 光谱
Fig. 3 FT-IR spectra of TiO_2 aerogel aged in different liquors
(a) Pure Ethanol; (b) TBT-Ethanol; (c) TEOS-Ethanol

胶, 其 FT-IR 图谱在 789、1067、958 cm⁻¹ 出现了三个新吸收峰, 其中 789、1067 是 Si-O 键的振动吸收峰, 958 cm⁻¹ 处的吸收峰则来自于 Si-O-Ti 键的振动吸收, 是 Si-O-Ti 键的特征吸收峰^[19], 这说明 TiO₂ 凝胶浸泡于 TEOS 醇溶液中, TEOS 水解确实能够与凝胶孔隙表面的 Ti-OH 基团发生式(6)所示的缩聚反应, 将 TiO₂ 凝胶粒子由 Si-O 骨架连接起来, 或将 TEOS 水解形成的 Si-O 基团嫁接到 TiO₂ 网络骨架表面. 由于 Si-O 骨架强度远强于 Ti-O 骨架, 因此采用 TEOS 醇溶液浸泡处理的 TiO₂ 凝胶较 TBT 醇溶液浸泡的凝胶具有更高的强度, 常压干燥过程中的收缩、开裂更少, 可以获得更高比表面积、更低密度的气凝胶块体.

2.3 常压制备 TiO₂ 气凝胶的热稳定性

将乙醇溶液、TBT 醇溶液、TEOS 醇溶液浸泡处理的 TiO₂ 气凝胶样品放于马弗炉中, 分别在 480℃、600℃ 下煅烧 4 h, 煅烧后, 三种气凝胶样品仍保持块状. 图 4 是三种样品煅烧前后的 XRD 图谱. 对于纯乙醇溶液和 TBT 醇溶液浸泡的样品, 经 480℃ 煅烧后, 样品完全转变为锐钛矿相, 经 600℃ 煅烧后, XRD 图谱上有明显的金红石相衍射峰, 说明有部分 TiO₂ 转变为了金红石相. 对于 TEOS 醇溶液浸泡处理的样品, 经 480℃ 煅烧后, 则依旧为无定形相, 600℃ 煅烧后的样品的 XRD 图谱上出现了锐钛矿相衍射峰, 但并无金红石相产生. 由此可见, TEOS 溶液浸泡处理制备的 TiO₂ 气凝胶样品的相转变温度较纯乙醇溶液及 TBT 醇溶液为浸泡老化液浸泡处理制备样品的相转变温度高, 这是由于 TEOS 溶液作为老化液浸泡 TiO₂ 凝胶过程中, 形成了大量的 Si-O-Ti 键, 能够抑制 TiO₂ 的相变, 提高了 TiO₂ 气凝胶的热稳定性^[15].

2.4 不同老化液浸泡处理制备的 TiO₂ 气凝胶的光催化性能

以煅烧后为锐钛矿相的 TiO₂ 气凝胶作为光催

化剂, 测试其对渤海原油污水的光催化降解性能, 图 5 是不同老化液浸泡处理制备出的 TiO₂ 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/C₀)%-光照时间变化曲线). 可以看出, TiO₂ 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, 随后原油浓度随光照时间下降趋势逐渐趋缓. 对比三种不同老化液浸泡制备得到的 TiO₂ 气凝胶的催化降解曲线, 纯乙醇液、TBT 醇溶液和 TEOS 醇溶液浸泡处理制备的 TiO₂ 气凝胶样品对原油的催化降解能力呈依次增强趋势, 而且降解速度依次加快, 这主要是由于气凝胶样品比表面积不同的原因造成的. 由于 TiO₂ 光催化降解有机物反应过程是先将有机物分子吸附于 TiO₂ 表面, 再被紫外光激发产生的电子-空穴对氧化为 CO₂ 和 H₂O, 比表面积越大, 对有机物分子吸附能力就越强, 催化降解效率越高, 降解速度越快. 表 3 中列出了不同老化液浸泡处理制备的 TiO₂ 气凝胶经高温煅烧后的比表面积和 90 min 时的光催化降解率, 其中 TEOS 醇溶液浸泡处理制备的样品经煅烧转变为锐钛矿相后, 比表面积仍高达 210.4 m²/g, 而采用 TBT 醇溶液浸泡制备的样品和纯乙醇溶液浸泡制备的样品分别只有 49.8 和 15.8 m²/g, 对应 90 min 的降解率分别为

表 3 不同溶液浸泡处理制备出的 TiO₂ 气凝胶煅烧后的比表面积及对原油的光催化降解率

Table 3 Surface area and photocatalytic degradation rate of TiO ₂ aerogel aged in different liquors and calcined at different temperatures			
TiO ₂ aerogel	Calcination temperature/℃	Surface area after calcination/(m ² ·g ⁻¹)	Photocatalytic degradation rate (90 min)/%
TEOS /ethanol	600	210.4	91
TBT /ethanol	480	49.8	87
Ethanol	480	15.8	79

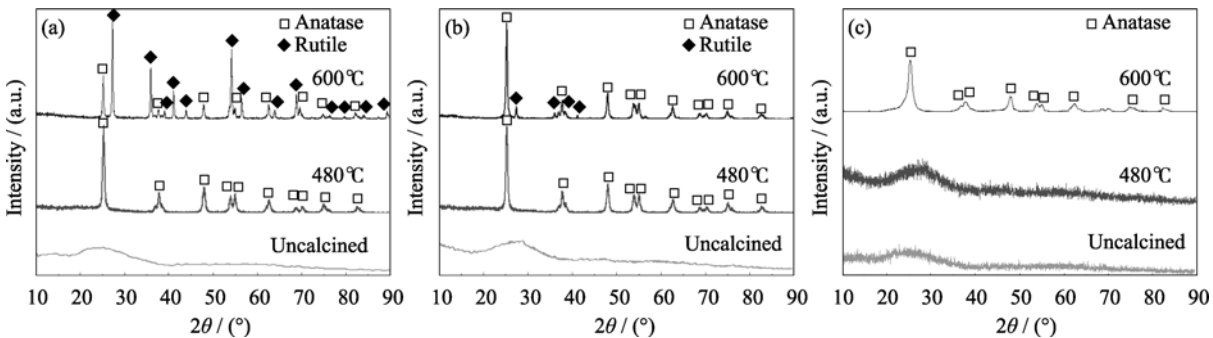


图 4 不同老化液浸泡制备的 TiO₂ 气凝胶的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of TiO₂ aerogel calcined at different temperatures
TiO₂ aerogel aged in (a) ethanol; (b) TBT-ethanol; (c) TEOS-ethanol

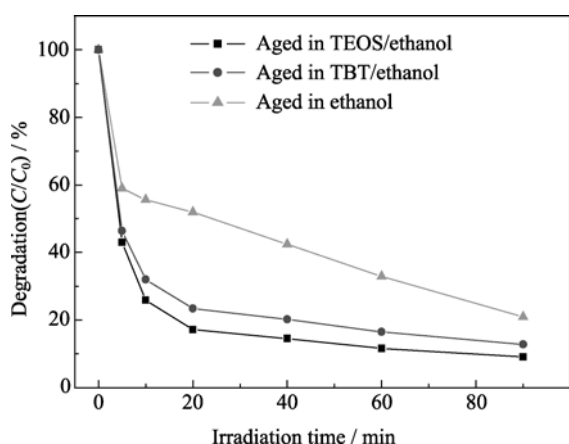


图 5 TiO_2 气凝胶光催化降解含油污水性能

Fig. 5 Photocatalytic degradation curve of oily wastewater

91%、87%、79%，可见 TiO_2 气凝胶对渤海原油的降解效率与比表面积的高低有一定的对应关系。

3 结论

1) 小孔干燥可以降低 TiO_2 醇凝胶在干燥过程中所受不均匀收缩应力，减轻凝胶的收缩和开裂，有助于在常压下制备出完整的 TiO_2 气凝胶块体。

2) 采用 TBT 醇溶液和 TEOS 醇溶液作为老化液对 TiO_2 醇凝胶进行浸泡处理，均能够增强 TiO_2 醇凝胶的骨架强度，降低 TiO_2 凝胶在常压干燥过程中的收缩，防止开裂，制备出具有高比表面积的块状 TiO_2 气凝胶，尤以 TEOS 醇溶液老化效果最佳。以 TEOS 醇溶液作为老化液并结合小孔干燥技术，制备得到完整、无开裂的 TiO_2 气凝胶块体，气凝胶的密度为 0.184 g/cm^3 ，比表面积达 $389.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ，性能与 CO_2 超临界干燥工艺制备的 TiO_2 气凝胶相近。

3) 采用 TEOS 醇溶液对 TiO_2 醇凝胶进行浸泡处理，由于在 TiO_2 凝胶网络骨架表面形成了 Si-O-Ti 键，能够对 TiO_2 气凝胶的相变起到抑制作用，提高 TiO_2 气凝胶的热稳定性。

4) 经高温煅烧转变为锐钛矿相的 TiO_2 气凝胶对含油污水（渤海原油水溶液）具有较好的光催化降解能力，其降解速率和降解率与 TiO_2 气凝胶比表面积大小有关。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, **238**: 37–38.
- [2] Chuangchote S, Jitputti J, Sagawa T, *et al.* Photocatalytic Activity for Hydrogen Evolution of Electrospun TiO_2 Nanofibers. *Applied Materials and Interfaces*, 2009, **1**(5): 1140–1143.

- [3] Guo Peng, Liu Chun-Yan, Gao Min, *et al.* Effect of ZSM-5 crystal size on properties of supported TiO_2 photocatalyst. *Chinese Journal of Catalysis*, 2010, **31**(5): 573–578.
- [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. *Catalysis Today*, 2006, **111**(3/4): 212–216.
- [5] Jing Wen-Heng, Wang Wei-Gang, Xing Wei-Hong. Preparation and photocatalytic activity of macro-mesoporous N-doped TiO_2 . *Chinese Journal of Catalysis*, 2009, **30**(5): 426–432.
- [6] Zioli R L, Jardim W F. Photocatalytic decomposition of seawater-soluble crude oil fractions using high surface area colloidal nanoparticles of TiO_2 . *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 2002, **147**(3): 205–212.
- [7] Hsu Y Y, Hsiung T L, Wang H P, *et al.* Photocatalytic degradation of spill oils on TiO_2 nanotube thin films. *Marine Pollution Bulletin*, 2008, **57**(6-12): 873–876.
- [8] Liao Zhen-Hua, Chen Jian-Jun, Yao Ke-Fu, *et al.* Preparation and characterization of nanometer-sized magnetic photocatalyst $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$. *Journal of Inorganic Materials*, 2004, **19**(4): 749–754.
- [9] Addamo M, Augugliaro V, Paola A D, *et al.* Photocatalytic thin films of TiO_2 formed by a Sol-Gel process using titanium tetraisopropoxide as the precursor. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(12): 3802–3807.
- [10] Akpan U G, Hameed B H. The advancements in Sol-Gel method of doped- TiO_2 photocatalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2010, **375**(1): 1–11.
- [11] Chen Long-Wu, Gab Li-Hua, Xu Zi-Jie. Preparation and characterization of monolithic TiO_2 aerogels. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2001, **22**(11): 1916–1918.
- [12] Stengl V, Bakardjieva S, Subr J, *et al.* Titania aerogel prepared by low temperature supercritical drying. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, **91**(1/2/3): 1–6.
- [13] Hwang S W, Kim T Y, Hyun S H. Effect of surface modification conditions on the synthesis of mesoporous crack-free silica aerogel monoliths from waterglass via ambient-drying. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, **130**(1/2/3): 295–302.
- [14] Hwang S W, Kim T Y, Hyun S H. Optimization of instantaneous solvent exchange/surface modification process for ambient synthesis of monolithic silica aerogels. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, **322**(1): 224–230.
- [15] LIU Zhao-Hui, SU Xun-Jia, HOU Gen-Liang. Effects of silicon content on microstructure and photocatalytic activity of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite aerogels. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25**(9): 911–915.
- [16] Hu Jie-Gang, Chen Qi-Yuan, Li Jie, *et al.* Preparation of TiO_2 aerogels by ambient pressure drying. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24**(4): 685–689.
- [17] Kucheyev S O, Baumann T F, Wang Y M, *et al.* Synthesis and electronic structure of low-density monoliths of nanoporous nanocrystalline anatase TiO_2 . *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2005, **(144–147)**: 609–612.
- [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): 323–333.
- [19] Armaroli T, Milella F, Notari B. A spectroscopic study of amorphous and crystalline, Ti-containing silica and their surface acidity. *Chemistry and Materials Science*, 2001, **15**(1): 63–71.