

常压干燥法制备 CNTs 掺杂 TiO₂ 气凝胶

卢斌¹, 宋淼¹, 张丁日¹, 周强¹, 陈传盛², 魏琪青¹

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083; 2. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 以钛酸丁酯为原料, 乙酸为有机配体, 甲酰胺为干燥控制化学添加剂(DCCA), 采用溶胶-凝胶法制备碳纳米管(CNTs)掺杂TiO₂复合醇凝胶, 并结合常压干燥等后续工艺, 制备了CNTs掺杂TiO₂块体气凝胶。采用XRD、BET、TEM、SEM、EDS、DSC及FT-IR等对样品进行表征。结果表明: 制备态CNTs掺杂TiO₂气凝胶晶型为无定型, 比表面积为601.7 m²/g; 在氮气保护下, 经950 °C热处理后, 比表面积为136.8 m²/g, TiO₂以锐钛矿相存在, 且均匀密集包覆在CNTs表面, 对甲基橙降解具有较高光催化活性。

关键词: CNTs-TiO₂ 气凝胶; 溶胶-凝胶法; 常压干燥法

中图分类号: O648

文献标志码: A

Ambient pressure drying synthesis TiO₂ aerogel doped with CNTs

LU Bin¹, SONG Miao¹, ZHANG Ding-ri¹, ZHOU Qiang¹, CHEN Chuan-sheng², WEI Qi-qing¹

(1. School of Material Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Monolithic TiO₂ aerogels doped with CNTs were prepared by sol-gel method and subsequent process with ambient pressure drying using titanate tetrabutoxide, acetic acid and formamide as raw material. The XRD, BET, TEM, SEM, EDS, DSC and FT-IR were used to characterize the samples. The results indicate that the as-prepared CNTs-TiO₂ aerogel is in amorphous state with the specific surface area of 601.7 m²/g. After calcined at 950 °C in nitrogen, the anatase is the main crystalline phase and the surface area is 136.8 m²/g. TiO₂ particulates absorb uniformly and densely on the surface of CNTs. The synthetic aerogels present excellent photocatalytic activity in the photodegradation of methyl orange.

Key words: CNTs-TiO₂ aerogel; sol-gel; ambient pressure drying

研究具有良好光催化性能的催化剂已成为当今研究热点之一。TiO₂ 气凝胶作为一类新型纳米多孔无机功能材料^[1-2], 具有无毒害、化学稳定性好、光催化活性和吸附性强、比表面积及孔隙率高等诸多优异性能, 是一种很有发展前途的绿色环保型光催化材料^[3-5]。因其在光催化时电子-空穴的复合率较高、禁带宽度大、光谱响应范围窄等特点, 在一定程度上限制了其光催化性能的广泛应用。而碳纳米管(CNTs)作为一种新型的纳米材料, 具有独特的电学、热学、力

学性能以及较高的比表面积和吸附特性^[6]。在紫外光照射下 CNTs 还有较好电子传导能力, 能够有效降低电子-空穴对的复合几率^[7-9], 因此, 实现 TiO₂ 和 CNTs 的复合, 有望提高 TiO₂ 的光催化性能。ZHU 等^[10]采用水热法制备了 MWCNTs/TiO₂ 催化剂复合材料, 研究表明, MWCNTs 可提高 TiO₂ 的光催化性能, 且当催化剂中 MWCNTs 质量分数为 20%时, 光催化效率最佳。TIAN 等^[11]采用溶剂热法制备了 TiO₂/CNTs 复合材料, 并研究了其光催化性能, 其研究表明, 采

用溶剂热法制备的 TiO₂/CNTs 复合材料在可见光条件下具有较好光催化性能。但以上研究中 TiO₂ 均以较致密的纳米颗粒存在, 比表面积很低, 光催化反应时吸附位点主要由碳纳米管提供, 在一定程度上限制了 TiO₂ 的光催化性能。而高比表面积 CNTs-TiO₂ 气凝胶的研究正好可以填补这一空白, 但其相关研究却鲜有报道。传统气凝胶的干燥工艺多采用超临界干燥法, 该过程涉及高压条件, 且干燥过程长, 制约了气凝胶的实际应用^[2]。因此, 很有必要进行常压干燥法制备 CNTs-TiO₂ 气凝胶光催化材料的研究。

本文作者通过对自制的 CNTs 进行预处理, 并以钛酸丁酯为原料, 乙酸为有机配体, 甲酰胺为干燥控制化学添加剂(DCCA), 采用溶胶-凝胶法以及常压干燥工艺制备出表观密度较低、比表面积较高的 CNTs-TiO₂ 块体气凝胶, 并对其结构及光催化性能进行研究。

1 实验

1.1 试剂和仪器

钛酸丁酯为化学纯(TTIP), 正硅酸乙酯(TEOS)、无水乙醇(EtOH)、乙酸(HAc)、甲酰胺(DCCA)、正己烷(C₆H₁₄)、硫酸、盐酸、硝酸、氢氧化钠、甲基橙等均为分析纯; 水为去离子水; 碳纳米管(CNTs), 自制。

日本理学 D/max2550 型全自动 X 射线衍射仪(Cu 阳极靶, 管电压为 40 kV, 扫描范围为 10°~80°); 荷兰 FEI 公司 Sirion 200 型场发射扫描电镜(SEM); 日本电子的 JEM-2100F 型透射电子显微镜(TEM); 美国康塔公司 NOVA 2002e 型比表面及孔径分析仪(300 °C 脱气处理 3 h, 77 K 下吸附 N₂); 日本理学公司 TAS100 型差热分析仪(在 Ar 中进行, 升温速率采取 10 °C/min); 美国 Nicolet 公司 AVATAR-360 型傅里叶红外光谱仪; 上海精密科学仪器有限公司 752N 型紫外-可见分光光度计。

1.2 CNTs-TiO₂ 块状气凝胶的制备

1.2.1 碳纳米管的预处理

CNTs 的制备参照文献[12]。因自制 CNTs 表面存在无定形碳、石墨碎片等杂质, 且表面羟基较少, 需进行纯化和活化处理。

将适量自制 CNTs 加入到硫酸和硝酸(体积比为 3:1)的混合酸中加热回流处理 1 h, 过滤并用去离子水冲洗至中性, 然后在 2 mol/L 的盐酸溶液中回流处理

2 h, 再次冲洗至滤液呈中性, 烘干研磨得到纯化的 CNTs; 将纯化后的 CNTs 用 2 mol/L 的氢氧化钠溶液在 100 °C 下回流处理 2 h, 过滤、洗涤多次至滤液呈中性, 烘干研磨即得到活化的 CNTs。

1.2.2 CNTs-TiO₂ 醇凝胶的制备

按一定摩尔比将钛酸丁酯、无水乙醇和乙酸(有机配体)混合均匀, 再加入 0.030 g 活化后的 CNTs, 并超声混合均匀得到溶液 A; 将一定量去离子水、乙醇和乙酸(催化剂)混合均匀得溶液 B; 然后在剧烈搅拌条件下以一定的滴加速率将溶液 B 滴入 A 中, 再加入适量甲酰胺并搅拌均匀, 静置凝胶得 CNTs-TiO₂ 的醇凝胶。上述部分物质的摩尔比为 $n(\text{TTIP}):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{EtOH}):n(\text{HAc}):n(\text{DCCA})=1:4:21.3:2.5:0.8$ 。

1.2.3 CNTs-TiO₂ 气凝胶的制备

CNTs-TiO₂ 气凝胶的常压干燥制备工艺如图 1 所示。

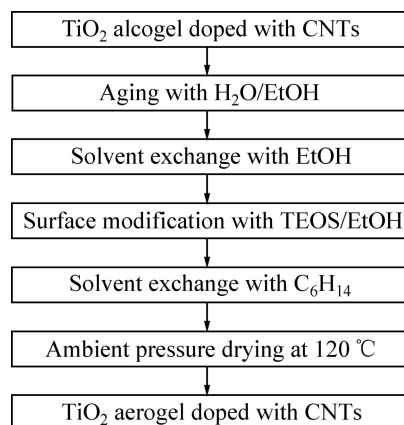


图 1 溶胶-凝胶法制备 CNTs-TiO₂ 气凝胶的常压干燥工艺流程

Fig. 1 Ambient pressure drying process of TiO₂ aerogel doped with CNTs by sol-gel process

1.2.4 样品的热处理工艺

将所得样品经 120 °C 干燥 2 h 后磨成粒径约 1 μm 的颗粒, 在氮气保护下热处理 2 h(热处理温度分别为 550、800 和 950 °C)。

1.3 光催化实验

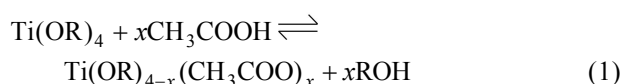
在自制光催化反应器中加入 250 mL 浓度为 20.0 mg/L 的甲基橙溶液和 0.125 g 经 950 °C 热处理的催化剂(CNTs-TiO₂ 气凝胶和 TiO₂ 气凝胶), 搅拌均匀并静置 30 min 达到吸-脱附平衡, 并测量此时甲基橙浓度作为初始浓度。在匀速搅拌条件下, 置于 2 个均匀分

布的 15 W 紫外杀菌灯(主要波长为 254 nm)下进行光降解,每隔 20 min 取样 3 mL,离心取上层清液,用分光光度计测定甲基橙浓度变化。

2 结果与讨论

2.1 CNTs-TiO₂ 气凝胶表观密度测定

将 CNTs-TiO₂ 气凝胶样品切成规则的形状,测量其体积和质量,并计算表观密度,制备态样品经 120 °C 干燥 2 h 后,表观密度为 0.20 g/cm³。溶液 A 中乙酸作为有机配体,可能与钛酸丁酯发生如下配位反应:



起到延缓钛酸丁酯水解和缩聚的作用,有利于形成结构完善、三维骨架强度更高的醇凝胶,减少其在后续常压干燥工艺中的收缩,制备出表观密度较小的 CNTs-TiO₂ 气凝胶。

2.2 CNTs-TiO₂ 掺杂气凝胶物相分析

图 2 所示为 CNTs 和 CNTs-TiO₂ 气凝胶经过不同温度处理的 XRD 谱。由图 2 可知,谱线 a 中 $2\theta=25.4^\circ$ 和 $2\theta=44.4^\circ$ 处能够发现典型的碳(002)和(101)衍射峰;样品经 550 °C 热处理后的衍射峰为典型的馒头包峰,表明此状态下的 TiO₂ 是以无定形结构存在;当温度升高到 800 °C 后,在 $2\theta=25.24^\circ$ 处可以观察到强度较低的锐钛矿衍射峰,表明 TiO₂ 已从无定形开始向锐钛矿晶

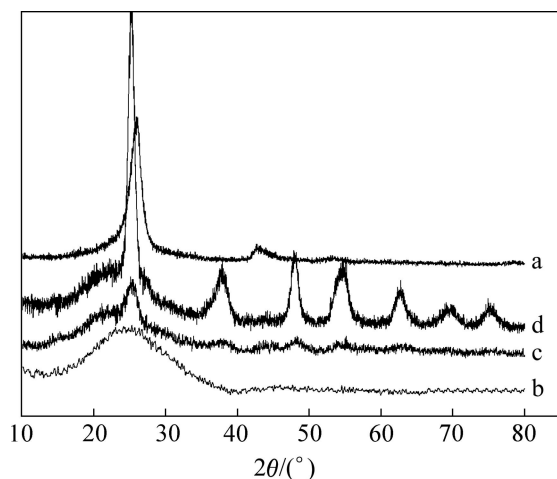


图 2 CNTs 和 CNTs-TiO₂ 气凝胶经过不同温度处理的 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of CNTs and CNTs-TiO₂ aerogel treated at different temperatures: (a) CNTs; (b) 550 °C; (c) 800 °C; (d) 950 °C

型转变;随着温度升高到 950 °C 后,锐钛矿相衍射峰更加锐利,但仍未出现明显的金红石相衍射峰,表明此时的样品主要由锐钛矿相组成。TiO₂ 具有较高的晶型转变温度是因为采用 TEOS/EtOH 混合母液浸泡处理后,TEOS 在醇凝胶表面进行吸附和反应,使 SiO₂ 均匀分散在 TiO₂ 醇凝胶三维骨架表面,阻碍了 TiO₂ 的晶型转变,并限制了 TiO₂ 的质量输运,降低了晶粒的生长速率^[13]。此外,在 CNTs-TiO₂ 气凝胶不同温度谱线中看不到明显的 CNTs 衍射峰,其原因可能为: 1) CNTs 表面被 TiO₂ 覆盖; 2) CNTs 的(002)衍射峰与 TiO₂(101)衍射峰发生交迭; 3) CNTs 含量较少。

2.3 CNTs-TiO₂ 气凝胶比表面积和孔结构分析

图 3 所示为样品不同温度处理态的脱附-吸附等温线和 BJH 孔径分布曲线。由图 3(a)可见,等温线均没有明显的滞后环,表明不同温度处理下的样品均具

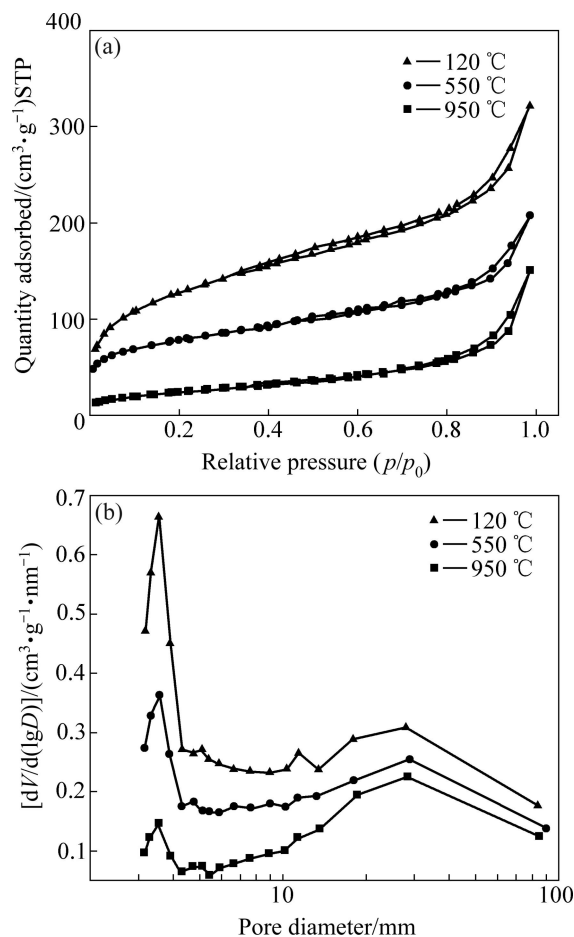


图 3 CNTs-TiO₂ 气凝胶不同处理温度下的 N₂ 脱附-吸附曲线和孔径分布曲线

Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution curves (b) of CNTs-TiO₂ aerogel at different temperatures

有气凝胶特性^[5]。吸附等温线均属于第Ⅳ类型, 为典型介孔吸附等温线。而按 de BORE 理论^[14]分类, 脱附等温线属于 E 型滞后回线, 孔结构为细颈和广体的管状孔。采用多点 BET 法测得的相关数据见表 1。由图 3(b)和表 1 可见, 样品制备态具有较大的比表面积和孔容, 且孔径分布较为均匀; 随热处理温度升高, 样品比表面积和孔容有所下降, 平均孔径增大。热处理后, 比表面积和孔容降低可能是由晶粒张大、部分颗粒团聚以及孔洞坍塌等引起的; 而平均孔径增大与无定形结构样品中小孔坍塌、晶体结构和孔结构逐渐完善有关^[5]。

表 1 多点 BET 法测得的相关数据

Table 1 Data measured by multi-point BET			
Temperature/ ℃	Surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Total pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	Pore diameter/nm
120	601.7	0.81	19.3
550	344.9	0.51	21.4
950	136.8	0.29	27.3

2.4 CNTs-TiO₂ 气凝胶形貌及成分分析

图 4 所示分别为样品经 950 ℃ 热处理后的 SEM

像、TEM 像、EDS 谱和活化后 CNTs 的 TEM 像。由图 4(a)可见, 950 ℃ 热处理后的样品具有纳米多孔结构, 孔洞分布较均匀(骨架颗粒 20~30 nm, 孔径 15~30 nm)。由图 4(b)可见, TiO₂ 能均匀密集地包覆在 CNTs 表面, 且负载量较大。这是在凝胶过程中, 经活化后 CNTs 表面产生的一OH 与 Ti—OH 或 Si—OH 反应所致。而所包覆颗粒呈现一定无定形, 是 SiO₂ 的存在引起的, EDS 谱中反应的元素组成可以佐证(见图 4(c))。由图 4(d)可见, 经纯化后, CNTs 表面无石墨碎片、无定型碳等杂质存在。

2.5 CNTs-TiO₂ 气凝胶的 DSC 及 TG 分析

图 5 所示为样品制备态升温过程中的热分析曲线。由图 5 中 DSC 及 TG 曲线可知, 120 ℃ 内出现一微弱吸热峰, 并伴随有 8.1% 的质量损失, 是由脱去游离水、有机吸附物等所致; 280~320 ℃ 出现的吸热峰主要是 CNTs-TiO₂ 气凝胶失去内部的结构水、羟基的结果; 320~450 ℃ 出现的微弱的放热峰是由样品中 CNTs 和其他有机物氧化分解引起的, 此时, 样品质量损失已高达 33.5%。而 500~700 ℃ 范围内的少量质量损失与羟基的失去有关^[15], 此后样品中主要进行 TiO₂ 同质异构的转变, 没有明显质量损失; 760~950 ℃

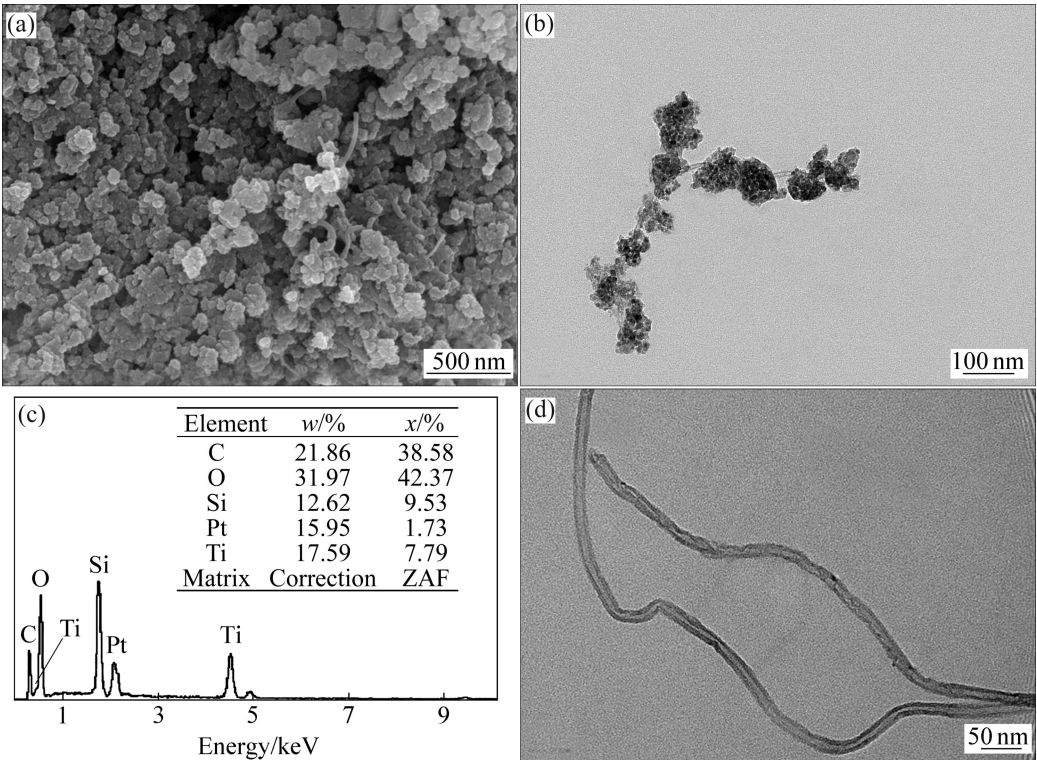
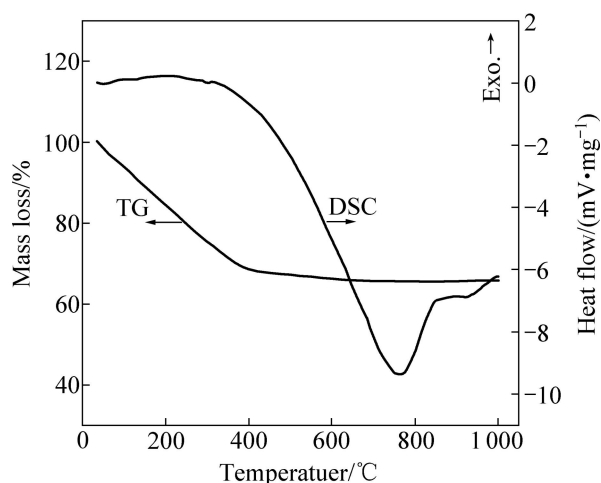


图 4 CNTs-TiO₂ 气凝胶 950 ℃ 处理后的 SEM 像、TEM 像、EDS 谱和纯化后 CNTs 的 TEM 像

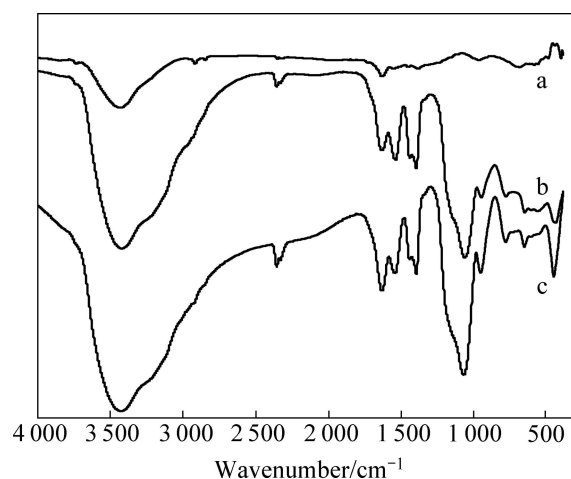
Fig. 4 SEM image (a), TEM image (b) and EDS pattern (c) of CNTs-TiO₂ aerogel calcined at 950 ℃ and TEM image (d) of purified CNTs

图 5 CNTs-TiO₂ 气凝胶的 DSC 和 TG 曲线Fig. 5 DSC and TG of CNTs-TiO₂ aerogel

范围内出现较大放热峰, 为无定形 TiO₂ 向锐钛矿晶型转变过程, 可由 XRD 分析结果予以证实。当温度高于 950 °C 后出现的放热峰, 可能是 TiO₂ 从锐钛矿型向金红石型转变过程引起的。

2.6 CNTs-TiO₂ 气凝胶的红外光谱分析

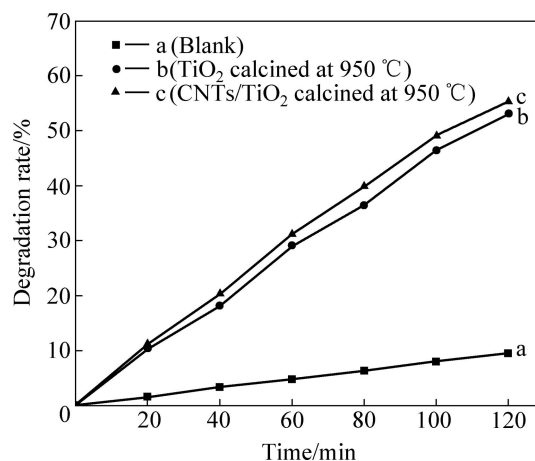
图 6 所示分别为活化后 CNTs、TiO₂ 气凝胶和 CNTs-TiO₂ 气凝胶的 FT-IR 谱。图 6 中谱线 a 可见, 1 632 cm⁻¹ 附近吸收峰为多壁 CNTs 的特征峰, 不因 CNTs 活化改性发生改变; 而 3 420 cm⁻¹ 附近存在较强吸收峰, 表明经活化处理后, 碳纳米管表面有大量羟基存在; 在 1 730 cm⁻¹ 处的吸收峰为羧基官能团的羰基吸收峰, 表明经过混合酸处理后, 在 CNTs 表面存在一定的羧基, 其有利于与 TiO₂ 表面的羟基发生键合。由图 6 中谱线 b 和 c 可见, 制备态 TiO₂ 气凝胶(见谱线 b)和制备态 CNTs-TiO₂ 气凝胶(见谱线 c)的红外吸收峰基本一致, 但掺杂 TiO₂ 气凝胶(见谱线 c)在 3 420 cm⁻¹ 附近的吸收峰面积较 TiO₂ 气凝胶的有所增加, 表明表面羟基含量较高, 提高了其光催化活性。由图 6 谱线 c 可见, 1 080 和 800 cm⁻¹ 处的吸收峰分别归属于 Si—O—Si 键的反对称和对称伸缩振动; 960 cm⁻¹ 处的吸收峰是气凝胶表面的羟基基团缩水形成一定数量的 Ti—O—Si 键的贡献, 说明 SiO₂ 在 TiO₂ 表面发生了反应; Ti—O—Si 键的存在有利于气凝胶表面酸度增强, 形成强氧化性表面自由基, 抑制电子-空穴的复合, 增加其光催化活性^[16]; 460 cm⁻¹ 处的吸收峰为环状 Si—O—Si 键弯曲振动^[17]; 660 cm⁻¹ 处的吸收峰为 Ti—O—Ti 键伸缩振动; 而 1 400~1 550 cm⁻¹ 附近

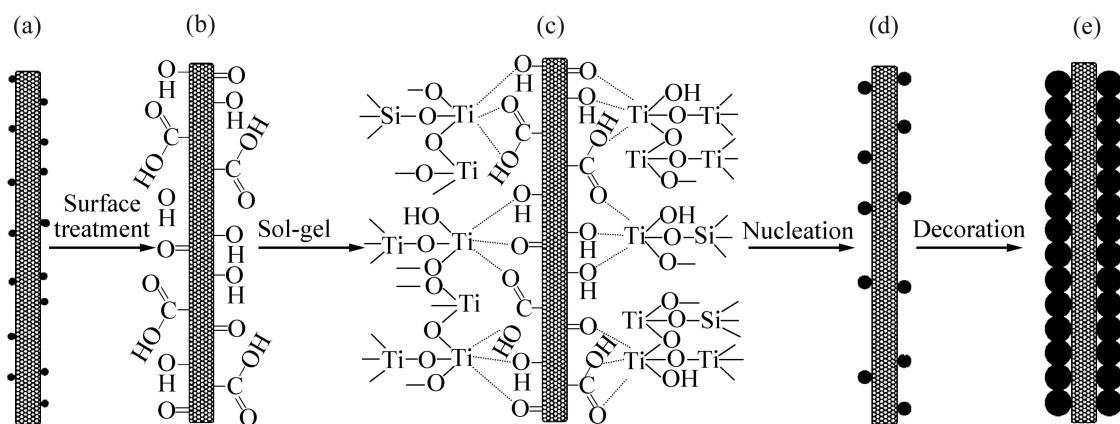
图 6 活化后 CNTs、制备态 TiO₂ 气凝胶和制备态 CNTs-TiO₂ 气凝胶的 FT-IR 谱Fig. 6 FT-IR spectra of purified CNTs(a), TiO₂ aerogel(b) and CNTs-TiO₂ aerogel(c)

的吸收峰为样品中残留有机物产生的吸收峰; 1 638 cm⁻¹ 处的吸收峰为物理吸附水的 H—O—H 弯曲振动峰, 该处吸收峰的强度大于谱线 b 中的, 表明自由水可在 CNTs-TiO₂ 表面充分吸附, 有利于光催化反应过程中具有强氧化性羟基自由基(·OH)的产生; 2 356 cm⁻¹ 处的吸收峰是由母液浸泡时产生的 Si—O—C₂H₅ 振动引起的。

2.7 CNTs-TiO₂ 气凝胶的光催化性能分析

图 7 所示为不同催化剂降解甲基橙的关系曲线。由图 7 可见, 未加催化剂的空白试验中, 随降解时间的延长, 甲基橙降解量很少, 到 120 min 时降解 9.44%。

图 7 CNTs-TiO₂ 气凝胶和 TiO₂ 气凝胶的光降解率Fig. 7 Photo degradation rates of CNTs-TiO₂ aerogel and TiO₂ aerogel

图8 CNTs-TiO₂气凝胶制备示意图Fig. 8 Schematic diagrams of preparation of CNTs-TiO₂ aerogel

加入经 950 °C 热处理的 CNTs-TiO₂ 气凝胶和 TiO₂ 气凝胶(比表面积为 145.3 m²/g)催化剂后,降解率明显提高,虽然经热处理后, CNTs-TiO₂ 气凝胶的比表面积较 TiO₂ 气凝胶的小,但其催化效果优于后者,原因在于: 1) CNTs 具有良好的导电性能和较高的比表面积,可以即时将电子导走,降低 TiO₂ 中的电子积累,延长光生电子-空穴对的寿命; 2) 在光照的情况下,经过复合后的 CNTs-TiO₂ 气凝胶可在 TiO₂ 的外表面和 CNTs 内表面同时生成电子-空穴对,有利于增加活性中心,提高光催化活性。

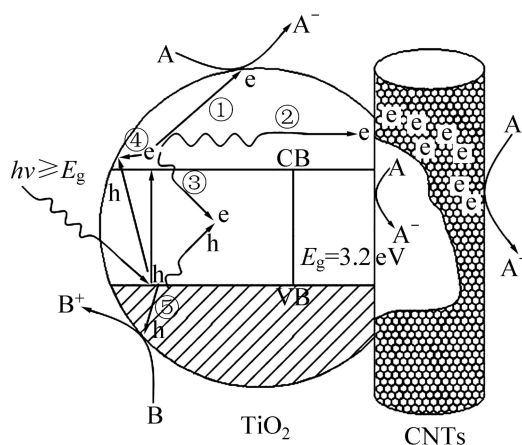
2.8 CNTs-TiO₂ 气凝胶制备机理分析

图 8 所示为 CNTs-TiO₂ 气凝胶制备示意图。CNTs 活化处理前如图 8(a)所示,自制 CNTs 的外表面存在石墨碎片、无定型碳等杂质。如图 8(b)所示,经表面活化处理后,在 CNTs 外表面的石墨碎片、无定型碳等杂质已被除去。如图 8(c)和(d)所示,经活化处理后, CNTs 表面有大量羟基和羧基等形成,有利于与钛酸丁酯水解产物发生缩聚反应,并开始在 CNTs 外表面形核。如图 8(e)所示,随着老化、置换、溶液浸泡等常压干燥工艺的进行,在 CNTs 外表面最终形成较致密的包覆层,得到 CNTs-TiO₂ 气凝胶。

2.9 CNTs-TiO₂ 气凝胶光催化机理分析

CNTs-TiO₂ 气凝胶的光催化性能与 TiO₂ 晶型、比表面积、表面缺陷以及 TiO₂ 中产生的电子-空穴对复合速率等诸多因素有关。在 TiO₂ 的 3 种晶型中,锐钛矿因具有较宽禁带宽度(3.2 eV)表现出良好光催化性能。由以上实验结果可知, CNTs-TiO₂ 气凝胶样品经 950 °C 高温处理后,主要晶型为锐钛矿^[14],且比表面积较高,有利于反应物质的吸附,具有良好光催化性能。

CNTs-TiO₂ 气凝胶的光催化机理如图 9 所示。在紫外光照射下, TiO₂ 价带(VB)电子被激发到导带(CB),同时产生电子(e)-空穴(h)对,而其中电子-空穴对运动方式有如下几种: 1) 电子运动到 TiO₂ 气凝胶表面与表面电子受体发生还原反应(途径①); 2) CNTs 作为良好电子导体,利于电子运动到 CNTs 的内外表面,进而与 CNTs 内表面和外表面所吸附的物质发生还原反应(途径②); 3) 电子-空穴对在体内和表面发生复合(途径③和途径④); 4) 空穴运动到 TiO₂ 气凝胶表面与表面吸附的 H₂O、OH⁻等离子反应,形成具有强氧化性的羟基自由基(·OH),进而夺取气凝胶表面吸附物质或溶剂中的电子,使原本不吸光的物质被活化,自身被氧化(途径⑤)。对 CNTs 掺杂的 TiO₂ 气凝胶而言,不仅在 TiO₂ 表面、CNTs 的内表面及外表面均能发生还原反应,增加了催化反应位点,还可实现电子-空穴的有效分离,降低电子-空穴对复合速率,因此, CNTs 掺杂 TiO₂ 气凝胶表具有较好光催化性能。

图9 CNTs-TiO₂气凝胶的光催化机理Fig. 9 Photocatalytic principle of CNTs-TiO₂ aerogel

3 结论

1) 通过对自制 CNTs 进行活化处理, 并以钛酸丁酯为原料, 乙酸为有机配体, 甲酰胺为干燥控制化学添加剂, 采用溶胶-凝胶法和溶剂置换等后续工艺, 实现了常压干燥法制备表观密度较低、比表面积较高的 CNTs-TiO₂ 块体气凝胶。

2) 制备态 CNTs-TiO₂ 气凝胶表观密度为 0.20 g/cm³, 比表面积为 601.7 m²/g, 平均孔径为 19.3 nm, 孔容为 0.81 cm³/g; 在氮气气氛下, 经 550 °C 和 950 °C 热处理 2 h 后, 比表面积和平均孔径有所增大, 孔容降低。

3) 经 950 °C 热处理的样品中 TiO₂ 主要以锐钛矿相存在, 并且均匀密集包覆在 CNTs 表面; CNTs-TiO₂ 气凝胶催化剂能极大地提高对甲基橙的光降解率, 且较 TiO₂ 气凝胶具有更高的光催化活性。

4) CNTs-TiO₂ 气凝胶催化剂性能的提高与 CNTs 加入后有利于增加 TiO₂ 表面还原反应位点, 以及降低电子-空穴对的复合速率等有关。

REFERENCES

- [1] SUNG W J, HYUN S H, KIM D H, KIM D S, RYU J. Fabrication of mesoporous titania aerogel film via supercritical drying [J]. *Material Science*, 2009, 44: 3997-4002.
- [2] 胡久刚, 陈启元, 李洁, 卢斌, 李鹏举. 常压干燥法制备 TiO₂ 气凝胶光催化剂[J]. *无机材料学报*, 2009, 24(4): 685-689. HU Jiu-gang, CHEN Qi-yuan, LI Jie, LU Bin, LI Peng-ju. Preparation of TiO₂ aerogel photocatalysts obtained via ambient pressure drying [J]. *Inorganic Materials*, 2009, 24(4): 685-689.
- [3] ARAVIND P R, SHAJESH P, MUKUNDAN P, WARRIER K G K. Silica-titania aerogel monoliths with large pore volume and surface area by ambient pressure drying [J]. *Sol-Gel Science Technology*, 2009, 52: 328-344.
- [4] WATSON J M, COOPER A T, FLORA JOSEPH R V. Nanoglued titanium dioxide aerogels for photocatalysis [J]. *Environ Eng Sci*, 2005, 22(5): 666-675.
- [5] XU Zi-jie, GAN Li-hua, JIA Yuan-yan, HAO Zhi-xian, LIU Ming-xian, CHEN Long-wu. Preparation and characterization of silica-titania aerogel-like balls by ambient pressure drying [J]. *Sol-Gel Science Technology*, 2007, 41: 203-207.
- [6] ROBERTSON J. Realistic applications of CNTs [J]. *Materials Today*, 2004, 10(7): 46-52.
- [7] YING Y, JIMMY C Y, CHAN C Y. Enhancement of adsorption and photocatalytic activity of TiO₂ by using carbon nanotubes for the treatment of azodye [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 61: 1-11.
- [8] CHEN M L, ZHANG F J, OH W C. Synthesis, characterization, and photocatalytic analysis of CNT/TiO₂ composites derived from MWCNTs and titanium sources [J]. *New Carbon Materials*, 2009, 24(2): 159-166.
- [9] JIANG Liao-chuan, ZHANG Wei-de. Charge transfer properties and photoelectrocatalytic activity of TiO₂/MWCNT hybrid [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 56: 406-411.
- [10] ZHU Zhi-ping, HUANG Ke-long, ZHOU Yi. Preparation and characterization of new photocatalyst combined MWCNTs with TiO₂ nanotubes [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2007, 17(S1): s1117-s1121.
- [11] TIAN Li-hong, YE Li-qun, DENG Ke-jian, ZAN Ling. TiO₂/carbon nanotube hybrid nanostructures: Solvothermal synthesis and their visible light photocatalytic activity [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2011, 184: 1465-1471.
- [12] 易国军, 陈小华, 蒋文忠, 张刚, 陈传盛. 碳纳米管的表面改性及镍的包覆[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(3): 479-483. YI Guo-jun, CHEN Xiao-hua, JIANG Wen-zhong, ZHANG Gang, CHEN Chuan-sheng. Surface modification and nickel coating of carbon nanotubes [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(3): 479-483.
- [13] 张青红, 高濂, 孙静. 氧化硅对二氧化钛纳米晶相变和晶粒生长的抑制作用[J]. *无机材料学报*, 2002, 17(3): 415-421. ZHANG Qing-hong, GAO Lian, SUN Jing. Retarding effect of silica on the growth and anatase to rutile transformation of TiO₂ nanocrystals [J]. *Inorganic Materials*, 2002, 17(3): 415-421.
- [14] de BORE J H. The structure and properties of porous materials [M]. London: Butterworth, 1958: 68.
- [15] 孙奉玉, 吴鸣, 李文钊, 李新勇, 顾婉贞, 王复东. 二氧化钛表面光学特性与光催化活性的关系[J]. *催化学报*, 1998, 19(2): 121-124. SUN Feng-yu, WU Ming, LI Wen-zhao, LI Xin-yong, GU Wan-zhen, WANG Fu-dong. Relationship between optical surface properties and photocatalytic activity of titanium dioxide [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 1998, 19(2): 121-124.
- [16] 张敬畅, 高玲玲, 曹维良. 纳米 TiO₂-SiO₂ 复合光催化剂的超临界流体干燥法制备及其光催化性能研究[J]. *无机化学学报*, 2003, 19(9): 934-940. ZHANG Jing-chang, GAO Ling-ling, CAO Wei-liang. A study on the preparation and photocatalytic properties of TiO₂-SiO₂ nanocomposite photocatalyst by supercritical fluid drying [J]. *Journal of Inorganic Chemistry*, 2003, 21(5): 638-642.
- [17] 陈守刚, 尹衍升, 王道平, 周春华. SiO₂ 掺杂稳定 ZrO₂ 界面 Si-O-Zr 键形成的量子化学研究[J]. *硅酸盐学报*, 2004, 32(6): 666-670. CHEN Shou-gang, YIN Yan-sheng, WANG Dao-ping, ZHOU Chun-hua. Study of quantum chemistry on the formation of interfacial Si-O-Zr bonds for SiO₂ doped ZrO₂ binary oxides [J]. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 2004, 32(6): 666-670.

(编辑 何学锋)