

静电作用增强 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合气凝胶 催化降解含油污水的研究

李洪彦^{1,2} 宋礼猛² 孙 聪² 李如意² 付永强² 杨爱武³ 刘洪丽^{2*}

(1.绿色建筑材料国家重点实验室,北京 100024;2.天津城建大学材料科学与工程学院,天津 300384;
3.天津市软土特性与工程环境重点实验室,天津 300384)

摘 要 为了提高 TiO_2 颗粒的分散性,增强其光催化降解油污性能,利用溶胶-凝胶工艺制备出 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合气凝胶。引入甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(MTC)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)单体,形成的聚合物以静电吸引形式包覆在气凝胶骨架上。采用 Zeta 电位、扫描电子显微镜和 X 射线衍射等手段对复合气凝胶进行了测试和表征。结果表明: $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合气凝胶骨架表面成功吸引了带正电的 MTC,同时 TiO_2 颗粒均匀分散在气凝胶中,提高了 TiO_2 催化降解油污的效率。

关键词 溶胶-凝胶,复合气凝胶,静电吸引,催化降解

$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ aerogel reinforced by electrostatic interaction for the catalytic degradation of oily sewage

Li Hongyan^{1,2} Song Limeng² Sun Cong² Li Ruyi² Fu Yongqiang² Yang Aiwu³ Liu Hongli²

(1.The State Key Laboratory of Green Building Material,Beijing 100024;2.School of Materials Science and Engineering,Tianjin Chengjian University,Tianjin 300384;3.Tianjin Key Laboratory of Soft Soil Characteristics and Engineering Environment,Tianjin 300384)

Abstract $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ composite aerogels were prepared through sol-gel for improving the dispersion of TiO_2 particles and increasing the photocatalytic degradation property of oil contamination.Methacryloyloxyethyltrimethylammonium chloride (MTC) and methyl methacrylate (MMA) monomers were introduced, and the aerogel framework was coated by obtained polymer through electrostatic interaction. The aerogels were tested and characterized by Zeta potential, scanning electron microscopy(SEM),X-ray diffraction(XRD) and so on.The results showed that the positively charged MTC was absorbed successfully on the surface of aerogel skeleton through electrostatic interaction.The degradation efficiency of TiO_2 in the aerogels was improved because of TiO_2 particles was homogeneous dispersion.

Key words sol-gel,composite aerogel,electrostatic interaction,catalytic degradation

在石油开采、输运和冶炼过程中会产生大量含油污水,对环境造成严重危害,如何有效处理含油污水,已成为亟需解决的问题^[1]。纳米 TiO_2 可以光催化降解各种有机和无机污染物^[2-4],尤其对油污的降解性能比较突出,因而在环境污染治理方面,引起了科研人员的浓厚兴趣^[5-7]。纳米 TiO_2 颗粒易团聚,为了提高催化降解油污的性能,需要将 TiO_2 颗粒有效分散开来。针对这一问题,研究发现, TiO_2 掺入到气凝胶材料中,能够很好将其分散开来^[8]。同时,掺入一定量的 SiO_2 ,制备 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 气凝胶,

不仅不破坏其催化活性,还能一定程度提高其结构强度和热稳定性^[9-10]。在制备 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 气凝胶块体时,需要采用超临界干燥工艺制备^[10-11],但是 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 气凝胶强度依然不能满足实际需要,而通过聚合物静电吸引增强 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 气凝胶,能够有效提升其力学性能。本研究以钛酸四丁酯(TBT)为钛源,正硅酸乙酯(TEOS)为硅源,经溶胶-凝胶和老化液浸泡^[1],在超临界干燥条件下制备出了完整的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合气凝胶块体,并通过静电吸引作用,将 MTC 引入到复合气凝胶骨架上,形

基金项目:天津市自然科学基金(18JCQNJC03000);国家自然科学基金(51772202)

作者简介:李洪彦(1985-),男,博士,主要从事绿色化学建材和纳米复合材料方面的研究。

联系人:刘洪丽。

成完整的聚合物层,聚合物的引入提高了复合气凝胶的强度,并很好保持了 TiO_2 的晶体结构,探讨了 TiO_2 催化降解油污的性能,分析通过非共价键静电吸引方式连在一起的 TiO_2 - SiO_2 复合气凝胶材料的热阻性能,同时也测试了所制备的复合气凝胶光催化降解含油污水的能力。

1 实验部分

1.1 原料

甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(MTC,分析纯)、甲基丙烯酸甲酯(MMA,分析纯)、钛酸四丁酯(TBT,分析纯)、正硅酸乙酯(TEOS,分析纯)、盐酸(分析纯)、氨水(分析纯)、无水乙醇(分析纯)、蒸馏水、高纯度 CO_2 ,天津市江天化工技术有限公司。

1.2 基于静电作用的 TiO_2 - SiO_2 复合气凝胶的制备

将 TBT、TEOS、无水乙醇、去离子水按摩尔比 1:1:4:6 均匀混合,并在混合溶液中滴加盐酸(体积比为 1:30),使混合溶液中的 TEOS 总量达到 $5.1 \times 10^{-3} \text{ mol/mL}$,在常温常压下搅拌 3h,向其中缓慢加入氨水,形成 TiO_2 - SiO_2 湿凝胶,超临界干燥 6h,得到 TiO_2 - SiO_2 气凝胶。

将上述步骤中制备的湿凝胶,放在 60°C 水浴中进行静置老化,再向体系中滴加一定量的 60%(wt,质量分数,下同)MTC 水溶液,静置 48h 待其静电吸附完全后,为彻底除去水分,用无水乙醇置换空隙中的水分,72h 后取出湿凝胶,迅速进行超临界干燥 4h 后取出。分别称取一定量的 MMA 和 TiO_2 - SiO_2 复合气凝胶,超声分散 1h,再向分散后的体系中加入适量过氧化二苯甲酰,充分混合,均匀后将其放入 65°C 水浴中进行预聚 1.5h,再在 50°C 下恒温干燥 15h 聚集成形,最后在 80 、 100 和 125°C 下各处理 2h,使 MMA 和 MTC 充分聚合,形成包覆在气凝胶骨架上稳定的共聚物 P(MMA-co-MTC),自然冷却后,便可得到所要制备的产物,复合材料产物中各组分含量配比为: TiO_2 - SiO_2 气凝胶为 82%,MMA 为 17%,MTC 为 1%。

1.3 表征

利用高分辨 Zeta 电位及粒度分析仪(Zeta PALS 型,美国 Brookhaven 公司)测定静电吸引作用前后 TiO_2 - SiO_2 复合气凝胶的 Zeta 电位;使用扫描电子显微镜(SEM, Nanosem430 型,荷兰 Philips 公司)观察聚合前后 TiO_2 - SiO_2 复合气凝胶的孔隙结构和微观形貌;使用微机控制电子万能试验机(CMT6104 型,深圳市新三思材料检测有限公司)

测试 TiO_2 - SiO_2 复合气凝胶的力学性能;利用时域热反射探针(TF-LFA 型,德国 Linseis 公司)测定 TiO_2 - SiO_2 复合气凝胶的相界面热阻;利用 X 射线衍射仪(XRD, D/MAX-III C 型,日本理学公司)测试复合材料的晶型。

1.4 光催化降解含油污水活性测试

先在马弗炉中,以 850°C 高温煅烧 TiO_2 - SiO_2 /P(MMA-co-MTC)复合气凝胶样品^[1,12],煅烧后得到 TiO_2 基本转化为锐钛型的气凝胶 TiO_2 - SiO_2 -ca。然后取 50mL 乳化含油水溶液。每次取含 0.2g TiO_2 - SiO_2 -ca 的 TiO_2 - SiO_2 /P(MMA-co-MTC)复合气凝胶加入到 200mL 油水混合液中,用搅拌器不停搅拌。同时,开启激发光源[一支 200W 高压汞灯和三支 8W 的紫外灯(254nm)]。每隔一段时间抽取一定体积的混合液,在暗室中静放 2h 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 2500r/min 的转速离心 15min,取上层清液,用紫外-可见分光光度计(UV-2802PC 型)测试溶液中原油的浓度,然后根据式(1)计算任意光照时间下含 TiO_2 - SiO_2 -ca 的 TiO_2 - SiO_2 /P(MMA-co-MTC)复合气凝胶对原油的降解率。

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

式中, η 为 t 时刻原油的降解率,%; C_0 为油水混合液初始时刻的浓度,mg/L; C_t 为加入 TiO_2 - SiO_2 -ca 气凝胶、开启光源 t 时间后油水混合液的浓度^[1],mg/L。

2 结果与讨论

2.1 Zeta 电位分析

表 1 列出了 SiO_2 气凝胶、 TiO_2 - SiO_2 气凝胶、P(MMA-co-MTC)和 TiO_2 - SiO_2 /P(MMA-co-MTC)复合气凝胶的 Zeta 电位值。由表可知, SiO_2 气凝胶 Zeta 电位为负值(-38.61mV),这是因为未经疏水化改性的 SiO_2 气凝胶表面带有大量硅羟基,与空气中的水作用而发生电离,形成带负电荷的离子 SiO^- 。而 TiO_2 - SiO_2 气凝胶的 Zeta 电位为负值(-36.25mV),这是因为除了气凝胶表面带有的硅羟基外, TiO_2 中具有较大极性的 $\text{Ti}-\text{O}$ 键将表面吸附的水极化分解形成的 OH^- 。而 P(MMA-co-MTC)的 Zeta 电位为正值(24.43mV)是由于 MTC 作为阳离子单体,通过共聚反应向不带电的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)分子链上引入了带正电荷的

季铵基团 $\text{—N}^+(\text{CH}_3)_3$ 。而 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{P(MMA-co-MTC)}$ 复合气凝胶的 Zeta 电位为 -15.24mV 。这是由于在相界面构建以及共聚物聚合过程中,带正电荷的 P(MMA-co-MTC) 分子链能够被吸引到带负电荷的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 气凝胶骨架上,使复合材料的电性得以中和,Zeta 电位值介于 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 气凝胶与 P(MMA-co-MTC) 之间,而 Zeta 电位为负值,说明 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 气凝胶骨架表面仍有部分负电荷未被中和。

表 1 SiO_2 气凝胶、 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 气凝胶、 P(MMA-co-MTC) 和 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{P(MMA-co-MTC)}$ 复合气凝胶的 Zeta 电位值

试样	SiO_2 气凝胶	$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 气凝胶
Zeta 电位/ mV	-38.61	-36.25
试样	P(MMA-co-MTC)	$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{P(MMA-co-MTC)}$
Zeta 电位/ mV	24.43	-15.24

2.2 XRD 分析

TiO_2 与 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 气凝胶的 XRD 谱图见图 1。由图可知, TiO_2 在 $2\theta=25^\circ、38^\circ、48^\circ、54^\circ、56^\circ、63^\circ、71^\circ、75^\circ$ 有比较强的衍射峰,分别对应 TiO_2 的 (101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(220) 和 (215) 晶面,表明 TiO_2 内部晶面比较完整,结晶度很高,且主峰峰形尖锐,强度较大。而 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 气凝胶在 $2\theta=25^\circ、48^\circ、63^\circ$ 处,有比较宽、比较弱的衍射峰,这表明 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 气凝胶内部有 TiO_2 的结晶生成,但是结晶效果不如 TiO_2 好,这可能是在 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 气凝胶材料中,Si 原子影响了 TiO_2 的结晶,而且气凝胶状态的 SiO_2 是非晶态的,所以其衍射峰不明显。

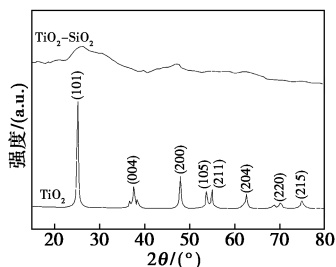


图 1 TiO_2 与 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 气凝胶的 XRD 谱图

2.3 SEM 分析

$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 气凝胶和 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{P(MMA-co-MTC)}$ 复合气凝胶的 SEM 图见图 2。由图 2(a) 可知,利用超临界干燥法制备的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 气凝胶中形成了由 TiO_2 和 SiO_2 纳米颗粒堆积成的连续无规三维纳米网状结构。经比表面积分析仪测定,该

$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 气凝胶试样的孔隙率约为 93.28%,孔径分布较为均匀。而图 2(b) 中,利用静电吸引作用构建 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 气凝胶与聚合物的相界面后,复合材料内部仍然呈现多孔结构,虽然孔隙率出现了小幅下降(约 90.36%),但仍保持在较高水平,材料的三维网状结构并未受到破坏。此外, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 气凝胶和 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{P(MMA-co-MTC)}$ 复合气凝胶的孔径尺寸均介于 2~75nm 之间。

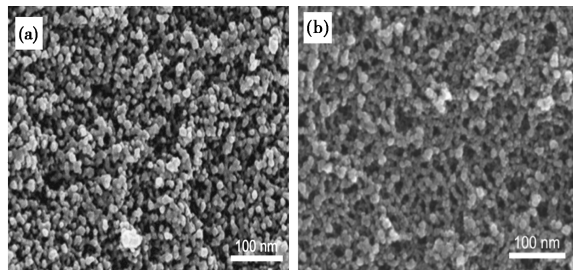


图 2 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 气凝胶(a)和 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{P(MMA-co-MTC)}$ 复合气凝胶(b)的 SEM 图

2.4 力学性能与相界面传热性能分析

表 2 列出了 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 气凝胶与 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{P(MMA-co-MTC)}$ 复合气凝胶的力学性能与相界面热阻数据。由表可知,经过基于静电作用的聚合物大分子链增强后,气凝胶的抗压强度从 0.06MPa 骤增到 3.82MPa,和纯气凝胶相比已经具有了一定的强度。与此同时,通过时域热反射探针对 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 气凝胶与 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{P(MMA-co-MTC)}$ 的相界面检测发现,纯气凝胶的相界面热阻,即 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 气凝胶表面热阻,约为 $1.65\text{MW}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$,而 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{P(MMA-co-MTC)}$ 的相界面热阻,也就是静电吸引相界面的热阻约为 $3.98\text{MW}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$,相较于文献报道的 Si—C 化学键的热阻 40~50 $\text{MW}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$,要低将近一个数量级,这也是 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{P(MMA-co-MTC)}$ 复合材料具有较低宏观导热系数的原因。

表 2 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 气凝胶与 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{P(MMA-co-MTC)}$ 复合气凝胶的力学性能与相界面热阻

试样	抗压强度/ MPa	相界面导热系数/ ($\text{MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$)
$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	0.06	1.65
$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{P(MMA-co-MTC)}$	3.82	3.98

2.5 光催化降解含油污水

SiO_2 气凝胶和 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ca}$ 气凝胶对水中油污的吸附率曲线见图 3。由图可知, SiO_2 气凝胶浸泡在含油水溶液里 5、10、15、20、25 和 30h 时,油污

分别被吸附了 20%、35%、45%、55%、58% 和 60%。这是因为 SiO_2 气凝胶本身是由 SiO_2 粒子组成的三维网状结构,其内部存在大量孔隙,孔隙率很高,所以纯 SiO_2 合成的气凝胶吸附率可以高达 60%。而 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ca}$ 气凝胶浸泡在含油水溶液里 5、10、15、20、25 和 30h 时,油污分别被吸附了 10%、20%、20%、25%、28% 和 30%。对比图中曲线可知, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ca}$ 气凝胶对水中油污的吸附能力不如 SiO_2 气凝胶;分别计算 SiO_2 气凝胶和 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ca}$ 气凝胶对水中油污的附着速率和最大附着量,结果见表 3。由表可知, SiO_2 气凝胶对水溶液中油污的吸附速率要明显高于 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ca}$ 气凝胶。

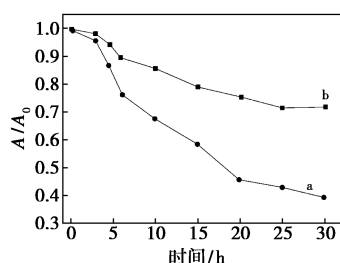


图 3 SiO_2 气凝胶(a)和 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ca}$ 气凝胶(b)对水中油污的吸附率曲线图

表 3 SiO_2 和 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ca}$ 气凝胶对水溶液中油污的吸附速率及最大吸附量

试样	5h	10h	15h	20h	25h	30h
$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合气凝胶	10	5	5	5	3	—1
纯 SiO_2 气凝胶	20	15	10	10	3	2

试样	附着速率/($\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$)	最大吸附量/mg
$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合气凝胶	1.08	30
纯 SiO_2 气凝胶	2.4	60

SiO_2 气凝胶、 TiO_2 颗粒和 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ca}$ 气凝胶的油污降解曲线见图 4。由图可知,在紫外光照射条件下, SiO_2 气凝胶光催化和光降解几乎是一条直线,说明纯 SiO_2 气凝胶几乎没有催化降解油污的性能,因为 SiO_2 颗粒不具有光催化降解油污能力。将 TiO_2 颗粒放入含油污水溶液中,紫外光照射 5、10、15 和 20h 时,油污的降解率分别为 22%、32%、40% 和 46%,说明 TiO_2 颗粒具有良好的光催化降解油污性能。 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ca}$ 气凝胶放入含油污水溶液中,当紫外光照射 5、10、15 和 20h 时,油污降解率分别为 45%、65%、78% 和 82%,说明 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ca}$ 气凝胶也具有很好的光催化降解油污能力。这是因为 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ca}$ 气凝胶有着和 SiO_2 气凝胶相似的三维网络结构、高孔隙率, TiO_2 颗粒比较均匀地分

散在气凝胶中,有效避免了纯 TiO_2 颗粒过多团聚,增大了比表面积,由于 TiO_2 与 SiO_2 在网络内部的相互交叉使孔径变小,但是空隙的数量却大大增加,因此进一步增大了 TiO_2 颗粒与油污的接触面积,所以在紫外光照射条件下催化降解效率就会变大。 TiO_2 颗粒和 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ca}$ 气凝胶在紫外光照射条件下的油污降解速率和最大降解量见表 4。由表可知, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ca}$ 气凝胶可以很大提高材料的催化降解性能。

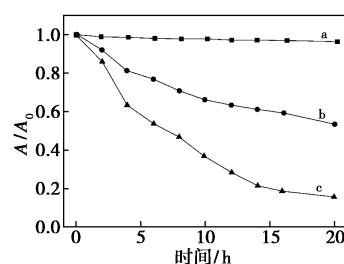


图 4 SiO_2 气凝胶(a)、 TiO_2 颗粒(b)和 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ca}$ 气凝胶(c)的油污降解曲线图

表 4 TiO_2 颗粒和 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ca}$ 气凝胶光催化降解油污的平均速率及最大降解量

试样	5h	10h	15h	20h
$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ca}$ 气凝胶	45	20	13	2
TiO_2 颗粒	22	10	8	2

试样	平均降解速率/($\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$)	最大降解量/mg
$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ca}$ 气凝胶	4.0	82
TiO_2 颗粒	2.1	42

3 结论

TiO_2 颗粒易团聚,影响催化效率,而 TiO_2 气凝胶强度较低,难以有效进行利用,因此为了提高 TiO_2 的催化效率和气凝胶的强度,采用 MTC 单体与 MMA 单体通过自由基聚合形成聚合物大分子,在静电作用下引入到 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 气凝胶骨架表面,以构建 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 气凝胶与聚合物间静电吸引的相界面。通过对复合材料晶体结构、Zeta 电位、微观形貌、力学性能以及相界面传热性能的表现,得到如下结论:在构建的相界面以及聚合物聚合过程中,带正电荷的 $\text{P}(\text{MMA-co-MTC})$ 分子链被吸引到带负电荷的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 气凝胶骨架上,复合材料的 Zeta 电位值介于 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 气凝胶与 $\text{P}(\text{MMA-co-MTC})$ 之间; $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 气凝胶与 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{P}(\text{MMA-co-MTC})$ 的孔径主要分布范围在 2~75nm 之间,静电作用下的复合气凝胶,很好保持了其无

规三维网状结构; $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 气凝胶与聚合物间静电吸引相界面的高热阻,使得复合材料宏观导热系数比较低,从而具有较高的隔热性能;聚合物不仅提高了气凝胶的强度,而且也保证了 TiO_2 晶体结构没有被破坏,煅烧后 TiO_2 基本转变为锐钛型的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ca}$ 气凝胶,具有很好的催化降解油污性能。

参考文献

- [1] 李兴旺,赵海雷,吕鹏鹏,等. $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合气凝胶的常压干燥制备及光催化降解含油污水活性[J].北京科技大学学报,2013,35(5):651-658.
- [2] 梁文珍. SiO_2 气凝胶/ TiO_2 复合光催化剂的制备及对水中有机污染物的降解研究[D].大连:大连理工大学,2011.
- [3] 万东俨. $\text{Co-TiO}_2\text{-SiO}_2$ 气凝胶和 ZIF-67(Co)的制备及其催化氧化对氯甲苯的研究[D].昆明:云南大学,2016.
- [4] 梁文珍,王慧龙,姜文凤.太阳光下 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 气凝胶复合光催化剂光催化降解 2,4-二硝基酚[J].环境科学学报,2011,31(6):1162-1167.
- [5] 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[J]. Catal Today, 2006, 111(3/

4):212.

- [6] Hegde M S, Nagaveni K, Roy S. Synthesis, structure and photocatalytic activity of nano TiO_2 and nano $\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-x}$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Pt}, \text{Pd}, \text{V}, \text{W}, \text{Ce}, \text{Zr}$) [J]. Pramana, 2005, 65(4): 641.
- [7] Tseng Y H, Lin H Y, Kuo C S, et al. Thermostability of nano- TiO_2 and its photocatalytic activity [J]. React Kinet Catal Lett, 2006, 89(1):63.
- [8] 刘朝辉,苏勋家,侯根良.Si 含量对 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 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.
- [9] Liu Z H, Su X J, Hou G L. Effects of silicon content on microstructure and photocatalytic activity of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite aerogel [J]. J Inorg Mater, 2010, 25(9):911.
- [10] Malinowska B, Walendziewski J, Robert D, et al. The study of photocatalytic activity of titania and titania-silica aerogel [J]. Appl Catal B, 2003, 46(3):441.
- [11] Yao N, Cao S L, Yeung K L. Mesoporous $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ aerogels with hierarchical pore structures [J]. Microporous Mesoporous Mater, 2009, 117(3):570.
- [12] 刘朝辉,侯根良,苏勋家,等.热处理温度对 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 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.

收稿日期:2017-06-07

(上接第 258 页)

比较,将一枚手印沿中线裁开,分别用 2 种不同方法进行处理并对比显现效果。如图 6 所示,尽管 2 种方法对于遗留在画报上 2 周的潜在手印都有很好的显现效果,但相比而言, Nile blue A 溶液显现的手印纹线更加清晰连贯、细节特征更加明显,更有利于后期手印鉴定。

3 结论

Nile blue A 作为一种新型荧光试剂,成功地应用于多种渗透性及非渗透客体表面潜在手印显现,其水溶性试剂的配方简单、低毒、绿色环保,且在使用过程中避免了有机溶剂的参与。实验结果表明,该试剂显出手印不仅具有很强的荧光效果,而且纹线清晰连贯、细节特征明显,同时该方法还具有较高的灵敏度和广泛的客体适用性,尤其是对于陈旧性手印仍有较强的显现能力,易于推广应用。

参考文献

- [1] Lee H C, Gaensslen R E. Advances in fingerprint technology [M]. Boca Raton: CRC Press, 2012:1-54.

- [2] Oliver H P M, Camargo A J, Macedo L G, et al. Synthesis, structure, electronic and vibrational spectra of 9-(Diethylamino)-benzo (a) phenoxazin-7-ium-5-N-methacrylamide [J]. Spectrochimica Acta Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2002, 58(14):3103-3111.
- [3] Betscheider D, Jose J. Nile blue A for staining escherichia coli in flow cytometer experiments [J]. Analytical Biochemistry, 2009, 384(1):194-196.
- [4] Remero M, Mosquera J, Rodriguez-Iturbe B. A simple method to identify NBT-positive cells in isolated glomeruli [J]. Nephrology Dialysis Transplantation, 1997, 12(1):174-179.
- [5] Vincent J B, Flick D W. Electrochromic display device: US, US7054050[P]. 2006-05-30.
- [6] Girod A, Ramotowski R, Weyermann C. Composition of fingerprint residue: a qualitative and quantitative [J]. Forensic Sci Int, 2012, 223(1/2/3):10-24.
- [7] Amanda A F, Francesco Busetti, Andrew Cross, et al. Aqueous Nile blue: a simple, versatile and safe reagent for the detection of latent fingerprints [J]. Chem Commun, 2014, 50(25):3341-3343.
- [8] 赵雅彬,罗亚平,韩国强,等.5,6-二甲氧基-1,2-萘二酮的合成及其在潜在手印显现中的应用[J].合成化学,2015,23(9):841-843.

收稿日期:2017-05-30

修稿日期:2018-09-02