

· 综合评述 ·

TiO₂-SiO₂ 复合氧化物的制备及在液相氧化中应用的研究进展

李 坤, 姚 楠*

(浙江工业大学 化学工程学院, 浙江 杭州 310014)

摘要: TiO₂-SiO₂ 复合氧化物是一种新型催化剂, 因其在液相氧化方面有着高效的催化能力, 而逐渐受到广泛关注。本文详细介绍了近年来国内外 TiO₂-SiO₂ 复合氧化物的制备方法(如化学沉淀法, 溶胶-凝胶法, 非水解溶胶-凝胶法和水热法)及其对复合氧化物材料孔结构, 元素分布均匀程度影响的研究进展。同时总结了近年来 TiO₂-SiO₂ 复合氧化物在催化氧化方面的应用, 并提出了 TiO₂-SiO₂ 复合氧化物今后研究需关注的问题。

关键词: TiO₂-SiO₂ 复合氧化物; 制备; 孔结构; 催化氧化反应; 综述

中图分类号: TQ

文献标志码: A

DOI: 10.15952/j.cnki.cjsc.1005-1511.19192

Progress in Preparation of TiO₂-SiO₂ Composite Oxide and Its Application in Liquid Phase Oxidation

LI Kun, YAO Nan*

(College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: TiO₂-SiO₂ composite oxide is a new type of catalyst. This material has attracted wide attentions due to its high catalytic activity in the liquid-phase oxidation reaction. This article presents the preparation methods of TiO₂-SiO₂ composite oxide in recent years(e.g. chemical precipitation method, sol-gel method, nonhydrolytic sol-gel method and hydrothermal method). Also, the influence of the preparation method on the pore structure of the composite oxide materials and the uniformity of element distribution were introduced. Meantime, the applications of TiO₂-SiO₂ composite oxides in the field of the catalytic oxidation reaction were summarized, and some suggestion to the future research work relevant to TiO₂-SiO₂ composite oxide were also proposed.

Keywords: TiO₂-SiO₂ composite oxide; preparation method; pore structure; catalytic oxidation; review

上世纪 70 年代末, Tauster 等^[1]发现贵金属与 TiO₂载体之间存在强相互作用(SMSI), 能影响催化剂的催化性能, TiO₂材料自此逐渐成为热门的研究领域之一。然而, TiO₂具有比表面积小, 热稳定性差等显著缺点, 限制了其在工业领域的大规模应用^[2]。研发人员根据无定形 SiO₂材料具有较大的比表面积、较好的机械强度和热稳定

性^[3]等特点, 对 TiO₂进行改性, 制得的 TiO₂-SiO₂复合氧化物能显著改善单一 TiO₂材料的缺陷。

TiO₂-SiO₂复合氧化物作为一种新型催化剂或载体已广泛用于光催化、酸催化和催化氧化等反应。研究表明: TiO₂和 SiO₂的紧密相互作用会导致新的结构特性、物理化学性质(Ti—O—Si 键)和反应性能^[4]。因此, TiO₂-SiO₂复合氧化物的均

收稿日期: 2019-05-06; 修订日期: 2019-09-03

基金项目: 膜分离与水处理省协同创新中心项目(G1504126001900-003)

作者简介: 李坤(1991.5–), 男, 汉族, 安徽蒙城人, 硕士研究生, 主要从事催化研究。E-mail: 534617867@qq.com

通信联系人: 姚楠, 博士, 教授, 博士生导师, 0571-88320870, E-mail: kennyao@zjut.edu.cn

- alized gas-liquid-solid microreactor for nitrobenzene hydrogenation[J]. RSC Adv, 2018, **8**:5661 – 5669.
- [41] YAO C Q, ZHAO Y C, CHEN G W. Multiphase processes with ionic liquids in microreactors: Hydrodynamics, mass transfer and applications [J]. Chem Eng Sci, 2018, **189**:340 – 359.
- [42] KOBAYASHI J, MORI Y, OKAMOTO K, *et al.* A microfluidic device for conducting gas-liquid-solid hydrogenation reactions [J]. Science, 2004, **304** (5675):1305 – 1308.
- [43] HARDWICK T, AHMED N. Advances in electro-and sono-microreactors for chemical synthesis [J]. RSC Adv, 2018, **8**(39):22233 – 22249.
- [44] RIVAS D F, KUHN S. Synergy of microfluidics and ultrasound [M]. Sonochemistry Springer, Cham, 2017:225 – 254.
- [45] BINGS N H, WANG C, SKINNER C D, *et al.* Microfluidic devices connected to fused-silica capillaries with minimal dead volume [J]. Anal Chem, 1999, **71** (15):3292 – 3296.
- [46] 程迪. 基于堵塞故障分析的微通道优化设计[D]. 呼和浩特:内蒙古工业大学, 2018.
- [47] TANAKA Y, TONOMURA O, ISOZAKI K, *et al.* Detection and diagnosis of blockage in parallelized microreactors [J]. Chem Eng J, 2011, **167** (2-3):483 – 489.
- [48] PFEIFFER S A, BORISOV S M, NAGL S. In-line monitoring of pH and oxygen during enzymatic reactions in off-the-shelf all-glass microreactors using integrated luminescent microsensors [J]. Microchim Acta, 2017, **184**(2):621 – 626.

(上接第 912 页)

- [14] LIANG T, KURIGEN H P C, MULDER D J, Anisotropic dye adsorption and anhydrous proton conductivity in smectic liquid crystal networks: The role of cross-link density, order, and orientation [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, **9**:35218 – 35225.
- [15] 谭帅, 王彩虹, 郭勇, 等. 新型棒状磺酸液晶的合成与表征 [J]. 合成化学, 2012, **20**(1):43 – 45.
- [16] WOJCIK M, LEWANDOWSKI W, MATRASZEK J, *et al.* Liquid-crystalline phases made of gold nanoparticles [J]. Angew Chem Int Ed, 2009, **48**:5167 – 5169.
- [17] LUB J, BROER D, BROEK N. Synthesis and polymerization of liquid crystals containing vinyl and mercapto groups [J]. Liebigs Ann Recueil, 1997:2281 – 2288.
- [18] KAŠPAR M, BUBNOV A, SEDLÁKOVÁ Z, *et al.* Liquid crystalline polybutadiene diols with chiral thiol side-chain units [J]. Eur Polym J, 2008, **44**:233 – 243.
- [19] KAWATSUKI N, SAKASHITA S, TAKATANI K. Synthesis, characterization and photoreaction of side-chain liquid-crystalline polymers comprising cinamoyl biphenyl mesogen [J]. Macromol Chem Phys, 1996, **197**:1919 – 1935.
- [20] KATO T, FRÉVHET J. New approach to mesophase stabilization through hydrogen-bonding molecular interactions in binary mixtures [J]. J Am Chem Soc, 1989, **111**:8533 – 8534.

(上接第 922 页)

- [55] LORRET O, LAFOND V, MUTIN P H, *et al.* One-step synthesis of mesoporous hybrid titania-silica Xerogels for the epoxidation of alkenes [J]. Chemistry of Materials, 2006, **18**(20):4707 – 4709.
- [56] PAN F, ZHANG B, CAI W. The effect of hydrophilicity/hydrophobicity of TiO₂-SiO₂ composite aerogels in the epoxidation reaction [J]. Catalysis Communications, 2017, **98**:121 – 125.
- [57] MOHD E J, LEE S L, NUR H. Niobium oxide and phosphoric acid impregnated silica-titania as oxidative-acidic bifunctional catalyst [J]. Applied Catalysis A: General, 2014, **471**:142 – 148.

匀性和分散性会对其反应性能产生重大影响。

本文综述了近年来 TiO₂-SiO₂ 复合氧化物材料在制备及催化反应领域中应用的最新进展,详细介绍了近年来国内外 TiO₂-SiO₂ 复合氧化物的制备方法(如化学沉淀法,溶胶-凝胶法,非水解溶胶-凝胶法和水热法)及其对复合氧化物材料孔结构,元素分布均匀程度影响的研究进展。并总结了近年来 TiO₂-SiO₂ 复合氧化物在催化氧化方面的应用,提出了 TiO₂-SiO₂ 复合氧化物今后研究需关注的问题。

1 TiO₂-SiO₂ 复合氧化物的制备

TiO₂-SiO₂ 复合氧化物的性质通常取决于其组成和均匀程度,因此制备方法对 TiO₂-SiO₂ 复合氧化物的性质及其催化性能有着重要的影响。目前常用的制备方法主要有沉淀法,溶胶-凝胶法和水热法。

1.1 沉淀法

直接沉淀法通常以无机钛硅盐为原料,通过加入沉淀剂使其在一定条件下发生沉淀反应生成沉淀。将沉淀经过洗涤、干燥、焙烧等处理得最终氧化物材料。仇伟等^[5]以 TiOSO₄ 和 SiO₂ 溶胶为原料,采用沉淀法制备了 TiO₂ 和 TiO₂/SiO₂ 材料。实验结果表明,纯 TiO₂ 中存在锐钛矿和金红石晶相,且金红石含量随前驱体 pH 值升高而增加,而 TiO₂-SiO₂ 材料只含有锐钛矿晶相。Ren 等^[6]用 TiOSO₄ 和 SiO₂ 溶胶为前驱体,通过沉淀法制备了 TiO₂/SiO₂ 复合氧化物。通过 FT-IR 光谱可以观察到该材料中存在 Ti-O-Si 键,表明硅可以掺入 TiO₂ 晶格结构中,从而提高了氧化物材料的比表面积和总酸中心数量。Fang 等^[7]以水合硅酸钠(Sodium silicate hydrate)和硫酸氧钛(TiOSO₄)为前驱体,采用改进的水解-共沉淀法合成高疏水性金红石型 TiO₂-SiO₂ 纳米复合材料。结果表明,乙酰丙酮(AcAc)的加入可以降低 TiOSO₄ 水解速率,从而对 TiO₂-SiO₂ 晶体的生长具有重要的影响。Ren 等^[8]以 TiOSO₄ 和 SiO₂ 溶胶为前驱体,采用共沉淀法制备了 TiO₂-SiO₂ 复合氧化物。实验结果表明,SiO₂ 的引入可以大大提高 TiO₂ 的比表面积,同时抑制了 TiO₂ 晶体的生长。沉淀法的优点是操作简单易行、对设备技术要求不高、成本较低等。缺点是溶液中的阴离子较难去除,并且所

得到的纳米粒子的粒度分布不均匀,分散性较差。

1.2 溶胶-凝胶法

相比于其他制备方法,溶胶-凝胶法由于能够有效控制复合氧化物的结构和表面性质而被广泛采用^[9]。该制备方法主要是通过前驱体(通常是含硅或金属醇盐)的水解和缩聚形成桥氧桥^[10],通过调节水解和缩合反应的相对速率控制最终材料的组成和结构。由于不同醇盐之间的水解速率不同,溶胶-凝胶法在合成过程中存在钛物种易从含 Si 骨架结构中分离沉积的问题。因此,为了制备 SiO₂-TiO₂ 混合氧化物,需要严格控制含钛和含硅醇盐的水解。研究发现通过以下方法可以对现有的制备流程进行改进^[11]:①对含硅前驱体进行预水解;②对反应速度较快的正电性钛醇盐前驱体进行化学修饰,包括用整合多齿配体取代烷氧基团等以降低反应速度;③使用单源前驱体^[12]。

首先,含硅醇盐首先在醇溶液(例如:甲醇,乙醇或异丙醇)中预水解。在酸(HNO₃, HCl 或 H₂SO₄)或碱和水的存在下水解形成硅烷醇基团^[13-18]。随后再滴加含钛醇盐进行溶胶-凝胶反应。通过保持较低的 H₂O/醇盐比率可以增加凝胶时间使凝胶均匀缩合,有助于 Ti-O-Si 键的形成^[11]。Ruzimuradov 等^[19]采用两步水解法制备了 TiO₂-SiO₂ 复合氧化物并与共凝胶法进行对比。结果表明,共凝胶法和两步水解法制备的复合氧化物中 Ti 的分散性都较低。Bazyari^[20]将正硅酸乙酯(TEOS)与乙醇混合并搅拌 1 h 以制备溶液 A,将钛酸四乙酯(TEOT)、H₂O、乙醇和硝酸混合,并在硝酸的催化下进行溶胶-凝胶反应以制备 B 溶液,最后将 A 和 B 溶液混合以获得含有 Si 和 Ti 物种的溶胶,经过凝胶、干燥、焙烧以后可制备出具有较高比表面积的 TiO₂-SiO₂ 复合氧化物。

Vives^[21]、Ren^[22]等研究发现可用有机溶剂如乙酸改性含钛醇盐。Ti(OPr^{*i*})₄ 与 CH₃COOH 间的反应以及 acetate 配体的空间效应降低了水解反应速度^[21]。Pirson^[23]研究发现极性溶剂如 2-甲氧基乙醇也可用作反应介质以及含钛醇盐水解-缩合反应的稳定剂。通过精确调节混合物中甲氧基乙醇的量,从而控制钛前驱体的反应活性。Chen^[24]、Ruzimuradov^[25]等使用 AcAc 对含钛醇盐进行改性,同样可以显著降低钛前驱体的水解速度,提高 TiO₂-SiO₂ 复合氧化物的均匀性。Vives^[21]利用 Ti(OPr^{*i*})₄ 与异戊醇反应生成具有高

度支链化烷基的异戊醇钛,同样可以降低钛前驱体的水解速率。Liu^[26]和 Guo^[27]等发现由于柠檬酸(CA)独特的配位能力,CA可以在水溶液中溶解多种金属阳离子。在这种情况下,CA与钛酸丁酯形成钛-CA配合物,从而降低了钛物种的水解、缩合和沉淀的反应速率。

1.3 非水解溶胶-凝胶法

传统溶胶-凝胶法面临的另一个主要问题是:由于毛细管力的作用,在蒸发干燥过程中孔隙会发生坍塌,导致最终材料主要以微孔结构为主。同时还具有制备方法复杂、耗时较长、原料昂贵等缺点,从而限制了该方法的大规模应用^[28-31]。大约20年前,Corriu^[32]、Vioux^[33]等提出了一种新型的溶胶-凝胶法,该方法基于在非水介质中前驱体(例如:TiCl₄)与氧供体(例如醇盐,醚,醇等)之间的缩合,所以被命名为“非水解溶胶-凝胶”(NHSG)。与传统的溶胶-凝胶法相比,NHSG反应的速率较慢,并且更多取决于碳中心的性质而非金属中心的性质。这允许更好地匹配不同金属前驱体之间的反应速率,从而制备出均匀分散的混合氧化物^[34]。

Skoda等^[35]以乙酸硅和二乙基氨化钛为前驱体,采用非水解溶胶-凝胶法,并加入 Pluronic P123 作为结构导向剂,合成了具有高表面积($\sim 615 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)的介孔 TiO₂-SiO₂复合氧化物。该材料即使经过 500 °C 处理仍然具有较高的稳定性。Lafond等^[36]同样采用非水解溶胶-凝胶法制备了 TiO₂-SiO₂复合氧化物,并且发现非水解溶胶-凝胶法制备的 TiO₂-SiO₂复合氧化物具有高度分散的 Ti 物种,且获得的高度缩聚的非水解凝胶能够很好地阻止由溶剂蒸发而产生的孔道坍塌。因此,NHSG法制备的 TiO₂-SiO₂凝胶的孔隙率由液相的体积分数和凝胶的缩聚程度决定,从而可以通过改变反应时间或反应温度来控制产物的结构。

1.4 水热法

前文介绍了几种通过控制醇盐前驱体水解来提高材料化学组成分布均匀性的方法。但是溶胶-凝胶反应在环境温度下进行得非常缓慢,且不能保证反应物的完全水解和缩聚,因此限制了这些复合氧化物材料的实际应用,研究人员发现通过提高温度和压力可以解决这个问题^[37-39]。水热合成(HTS)作为一个简单的补充步骤,可确保

溶胶-凝胶反应的完全进行,制得结晶良好、热稳定高、化学组成分散均匀的复合氧化物材料^[40]。

Pal等^[41]采用溶胶-凝胶-水热法制备了 TiO₂-SiO₂复合氧化物。结果表明,Si 的引入显著增加了复合氧化物的比表面积,且 TiO₂仍以锐钛矿为主。Rasalingam等^[42]研究发现加入非极性共溶剂(例如:甲苯)有助于提高结晶度并减小孔塌陷。例如,在制备过程中引入非极性共溶剂后,TiO₂-SiO₂复合氧化物中 TiO₂的结晶度增加超过五倍,孔径从 3.1 nm 增加至 4.2 ~ 14.1 nm。

2 TiO₂-SiO₂复合氧化物在催化氧化方面的应用

液相氧化反应被广泛用于制造精细化学品和大宗化学品。传统方法使用有机酸和无机化合物进行氧化反应,产生大量副产物和废液^[43]。为了克服这些问题,近年来已经开发了许多使用固体催化剂和环境友好氧化剂的方法。研究表明,通过将诸如 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zr 或 Sn 金属结合到多孔氧化物的骨架中或表面上能够实现有机化合物的催化氧化^[44-46]。而 TiO₂-SiO₂复合氧化物由于 Ti 和 Si 的紧密结合以及 Ti-O-Si 键的形成,在液相氧化反应中有着特别的催化能力,是学术界和工业界研究较多的氧化催化剂之一^[44]。

通常认为,无定形 TiO₂-SiO₂复合氧化物催化剂中的活性位是通过 Ti-O-Si 连接到二氧化硅网络上高分散 Ti⁴⁺表面物种^[29]。因此,TiO₂-SiO₂复合氧化物中钛的分布均匀程度对催化氧化性能有着巨大的影响。

Bazyari等^[47]通过溶胶-凝胶法制备了 TiO₂-SiO₂复合氧化物,并研究了该催化剂结构与性能之间的关系。研究表明,TiO₂的含量影响 TiO₂-SiO₂复合氧化物的结构、形貌、催化-吸附性能。由于无定形 SiO₂的分散作用,催化剂表面会形成更多的 Ti 活性位,从而提高了其在氧化脱硫(ODS)反应中的催化活性。Sachse等^[48-49]将喷雾干燥过程与 α -甲壳素纳米棒(生物聚合物模板剂)和有机金属低聚物的胶体自组装相结合,制备了介孔 TiO₂-SiO₂复合氧化物。实验结果表明:在与硅氧烷低聚物结合之前,先将 α -甲壳素纳米棒与钛络合物混合,由于 α -甲壳素表面对钛单体前驱体具有较强的络合能力,从而使催化剂表面上活性位数量最大化,从而使其在甲基苯基硫醚(MPS)和二苯并噻吩(DBT)氧化反应中具有非常

高的催化活性。Yang 等^[50]通过双模板法成功制备得到了同时具有大孔和有序介孔的 TiO₂-SiO₂ 复合氧化物。相比于 Ti-SBA-15, 该材料在环己烯与异丙苯氢过氧化物的环氧化反应中表现出更高的活性和选择性。这是由于 TiO₂-SiO₂ 复合氧化物所具有的大孔和介孔结构使更多的活性位能被暴露, 使反应分子更易接触活性位。同时, 这种孔结构具有更好的传质性能。

非水解溶胶-凝胶法制备过程中由于杜绝了水的引入, 且可以控制不同金属前驱体的反应速率, 所以制备的 TiO₂-SiO₂ 复合氧化物同时具有较大的孔径和较好的钛物种分布均匀性, 对分子量较大的底物具有较高的催化氧化活性^[51]。Cojocariu 等^[52-53]通过 NHSG 路线制备得到了比表面积较高(1200 m² · g⁻¹)、孔径较大(7.9 nm)的 TiO₂-SiO₂ 复合氧化物, 并将其用于 H₂O₂ 氧化大分子有机化合物反应。实验结果表明, TiO₂-SiO₂ 复合氧化物对蒎、环辛烯、苯乙烯、 α -萘酚、二苯硫醚、二苯并噻吩等反应物在较低温度(40 ~ 60 °C)下都有着较高的活性和选择性。

此外, 通过在制备过程中对 TiO₂-SiO₂ 复合氧化物进行改性可以提高其催化氧化活性。Yan 等^[54]采用蒸发诱导自组装方法成功制备了介孔 HPW-TiO₂-SiO₂ 复合材料。磷钨杂多酸(HPW)团簇很好地分散在介孔骨架中, 并且 HPW 的 Keggin 结构被保留在所形成的复合物中, 所以这些复合材料在模型油品的氧化脱硫反应中表现出良好的催化活性和选择性, 且具有较好的重复使用能力。Lorret 等^[55]以廉价氯化物为前驱体, 通过 NHSG 方法可制备具有高选择性和活性的 TiO₂-SiO₂ 催化剂。在 TiO₂-SiO₂ 合成过程中引入疏水性有机基团(MeSiO_{1.5}或 Me₃SiO_{0.5}单元)可以显著提高环氧化催化反应的活性和选择性。Pan 等^[56]通过溶胶-凝胶法合成了 TiO₂-SiO₂ 气凝胶, 通过表面硅烷化反应进行疏水改性, 并将其应用于以 H₂O₂ 作为氧化剂的苯乙烯环氧化反应中。疏水改性降低了催化剂表面酸中心的数量和强度以及水合四面体配位钛物种的含量, 从而降低了环氧化物的过度氧化。Mohd 等^[57]通过氧化铈和磷酸对 TiO₂-SiO₂ 复合氧化物进行了改性。实验结果表明, 改性后的 TiO₂-SiO₂ 复合氧化物同时具有氧化活性位和 Brønsted 酸酸性中心, 从而在 1-辛烯催化氧化合成 1,2-辛二醇的反应中具有很高的反应活性。

3 结论

综上所述, TiO₂-SiO₂ 复合氧化物是一种在液相氧化反应中非常有前景的催化剂。TiO₂-SiO₂ 的孔结构和钛物种的分布均匀程度对该催化剂的反应性能有着巨大的影响, 并与制备方法息息相关。通过对制备方法进行改进, 可以提高 TiO₂-SiO₂ 复合氧化物的理化性能, 从而使其在催化氧化领域有更加广阔的应用前景。

虽然对 TiO₂-SiO₂ 复合氧化物的研究已经取得了一定的进展, 但如何有效地调控 TiO₂-SiO₂ 复合氧化物中钛物种分布的均匀程度和控制 Ti-O-Si 键的定向生成, 仍然是现在面临的巨大挑战, 仍需要我们继续探索。

参考文献

- [1] TAUSTER S J, FUNG S C, GARTEN R L. Strong Metal-Support Interactions. Group VIII Noble Metals Supported on Titania [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1978, **100**(1): 170–175.
- [2] 郭长友, 沈智奇, 张志民. TiO₂ · Al₂O₃ 复合氧化物载体研究进展 [J]. *化工进展*, 2011, **30**(07): 1482–1488.
- [3] 陈仲冬. 双表面活性剂模板法制备介孔二氧化硅及其应用研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
- [4] GAO X, WACHS I E. Titania-silica as catalysts: Molecular structural characteristics and physico-chemical properties [J]. *Catalysis Today*, 1999, **51**(2): 233–254.
- [5] QIU W, REN C J, GONG M C, *et al.* Structure, surface properties and photocatalytic activity of TiO₂ and TiO₂/SiO₂ catalysts prepared at different pH values [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2011, **27**(6): 1487–1492.
- [6] REN C, QIU W, CHEN Y. Physicochemical properties and photocatalytic activity of the TiO₂/SiO₂ prepared by precipitation method [J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, **107**: 264–272.
- [7] FANG L, HOU L, ZHANG Y, *et al.* Synthesis of highly hydrophobic rutile titania-silica nanocomposites by an improved hydrolysis co-precipitation method [J]. *Ceramics International*, 2017, **43**(7): 5592–5598.
- [8] REN C, QIU W, ZHANG H, *et al.* Degradation of benzene on TiO₂/SiO₂/Bi₂O₃ photocatalysts under UV and visible light [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, **398**(398): 215–222.
- [9] OLEKSIENKO O, LEVCHUK I, SITARZ M, *et al.*

- Removal of strontium (Sr^{2+}) from aqueous solutions with titanosilicates obtained by the sol-gel method[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, **438**: 159 – 168.
- [10] BRINKER C J, SCHERER G W. Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing[M]. Academic press, 2013.
- [11] KIBOMBO H S, PENG R, RASALINGAM S, *et al.* Versatility of heterogeneous photocatalysis: Synthetic methodologies epitomizing the role of silica support in TiO_2 based mixed oxides [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2012, **2**(9): 1737 – 1766
- [12] TORMA V, PETERLIK H, BAUER U, *et al.* Mixed silica titania materials prepared from a single-source sol-gel precursor: A time-resolved SAXS study of the gelation, aging, supercritical drying, and calcination processes[J]. *Chemistry of Materials*, 2005, **17**(12): 3146 – 3153.
- [13] KIM Y N, SHAO G N., JEON S J, *et al.* Sol-gel synthesis of sodium silicate and titanium oxychloride based TiO_2 - SiO_2 aerogels and their photocatalytic property under UV irradiation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **231**: 502 – 511.
- [14] LARANJO M T, RICARDI N C, ARENAS L T, *et al.* TiO_2 and $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ nanoparticles obtained by sol-gel method and applied on dye sensitized solar cells[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2014, **72**(2): 273 – 281.
- [15] LLANO B, HIDALGO M C, RIOS L A, *et al.* Effect of the type of acid used in the synthesis of titania-silica mixed oxides on their photocatalytic properties [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, **150-151**: 389 – 395.
- [16] LIN W, ZHENG J, YAN L, *et al.* Sol-gel preparation of self-cleaning SiO_2 - $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ - TiO_2 double-layer antireflective coating for solar glass[J]. *Results in physics*, 2018, **8**: 532 – 536.
- [17] SHEE D, MITRA B, CHARY K V R, *et al.* Characterization and reactivity of vanadium oxide supported on TiO_2 - SiO_2 mixed oxide support [J]. *Molecular Catalysis*, 2018, **451**: 228 – 237.
- [18] ISLAM S, BIDIN N, RIAZ S, *et al.* Mesoporous SiO_2 - TiO_2 nanocomposite for pH sensing[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, **221**: 993 – 1002.
- [19] RUZIMURADOV O, NURMANOV S, KODANI Y, *et al.* Morphology and dispersion control of titania-silica monolith with macro-meso pore system [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2012, **64**(3): 684 – 693.
- [20] BAZYARI A, KHODADADI A, Haghighat M A, *et al.* Microporous titania-silica nanocomposite catalyst-adsorbent for ultra-deep oxidative desulfurization [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **180**: 65 – 77.
- [21] VIVES S, MEUNIER C. Influence of the synthesis route on sol-gel SiO_2 - TiO_2 (1 : 1) xerogels and powders[J]. *Ceramics International*, 2008, **34**(1): 37 – 44.
- [22] REN J, LI Z, LIU S, *et al.* Silica-titania mixed oxides: Si-O-Ti connectivity, coordination of titanium, and surface acidic properties [J]. *Catalysis Letters*, 2008, **124**(3): 185 – 194.
- [23] PIRSON A, MOHSINE A, Marchot P, *et al.* Synthesis of SiO_2 - TiO_2 xerogels by sol-gel process [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1995, **4**(3): 179 – 185.
- [24] CHEN H, HUANG S, PERNG T. Preparation and characterization of molecularly homogeneous silica-titania film by sol-gel process with different synthetic strategies [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, **4**(10): 5188 – 5195.
- [25] RUZIMURADOV O N. Formation of bimodal porous silica-titania monoliths by sol-gel route [J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2011, **18**(3): 032004
- [26] LIU G, LIU Y, YANG G, *et al.* Preparation of titania-silica mixed oxides by a sol-gel route in the presence of citric acid [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**(21): 9345 – 9351.
- [27] GUO X, ZHU W, CAI X, *et al.* Preparation of monolithic aluminium titanate with well-defined macropores *via* a sol-gel process accompanied by phase separation [J]. *Materials & Design*, 2015, **83**: 314 – 319.
- [28] DEBECKER D P, MUTIN P H. Non-hydrolytic sol-gel routes to heterogeneous catalysts [J]. *Chem Soc Rev*, 2012, **41**(9): 3624 – 3650.
- [29] STYSKALIK A, SKODA D, BARNES C, *et al.* The power of non-hydrolytic sol-gel chemistry: A review [J]. *Catalysts*, 2017, **7**(6): 1 – 42.
- [30] DEBECKER D P. Innovative sol-gel routes for the bottom-up preparation of heterogeneous catalysts [J]. *Chem Rec*, 2017, **17**: 1 – 15
- [31] WARD D A, Ko E I. Preparing catalytic materials by the sol-gel method [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1995, **34**(2): 421 – 433.
- [32] CORRIU R, LECLERCQ D, LEFÈVRE P, *et al.* Preparation of monolithic gels from silicon halides by