

# SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 多孔复合材料的制备 及其吸附性能研究

刘丹, 李祥村\*, 贺高红, 张洪磊, 江广兰, 边腾飞

(大连理工大学, 精细化工国家重点实验室, 膜科学与技术研发中心, 辽宁大连 116024)

**摘要:**以四异丙基钛酸酯(TIP)和正硅酸乙酯(TEOS)为前驱体,采用表面活性剂自组装软模板法将SiO<sub>2</sub>掺杂到TiO<sub>2</sub>中,成功制备了SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>有序多孔复合材料。利用X射线衍射(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)和红外光谱分析(FTIR)等测试手段对材料进行了表征,结果表明:SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>多孔复合材料中存在Ti—O—Ti, Si—O—Si和Ti—O—Si 3种化学键。将制备的多孔复合材料进一步—SO<sub>3</sub>H功能化(SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H),以水溶液中的碱性品红为目标污染物,考察了改性材料对染料的吸附性能,结果显示,经—SO<sub>3</sub>H功能化的材料具有较优的吸附性能,吸附率达到90%以上。染料的吸附动力学很好的符合伪二级动力学模型,经线性拟合得到的相关系数R<sup>2</sup>均大于0.996。

**关键词:**化学工程; SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>; 多孔复合材料; —SO<sub>3</sub>H功能化

中图分类号:TQ09

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)04-0057-04

## Preparation and adsorption performance of SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> porous composite materials

LIU Dan, LI Xiang-cun\*, HE Gao-hong, ZHANG Hong-lei, JIANG Guang-lan, BIAN Teng-fei

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, R&D Center of Membrane Science and Technology,  
Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> porous composite materials are successfully synthesized based on the surfactant self-assembly technology, with tetrabutyl titanate (TIP) and tetraethyl orthosilicate (TEOS) as precursors. The material structures are characterized by XRD, FESEM and FTIR. The results demonstrate that the Ti—O—Ti, Si—O—Si and Ti—O—Si bonds are formed in the SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> composites. The composite materials are further functionalized with sulfonic acid. The adsorption performance of —SO<sub>3</sub>H functionalized materials are evaluated by dye adsorption in aqueous solution. The results indicate that —SO<sub>3</sub>H modified materials have a large adsorption capacity to basic fuchsin, and the adsorption rate can reach as high as 90%. The reason of large adsorption capacity can be attributed to the strong electrostatic interactions between basic fuchsin and the —SO<sub>3</sub>H groups. The dye adsorption kinetics follows the pseudo second-order kinetic model, and the correlation coefficient R<sup>2</sup> are greater than 0.996.

**Key words:** chemical engineering; SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>; porous composite materials; —SO<sub>3</sub>H functionalization

印染工业中大量染料排放到水体中,使水体遭受严重污染,对环境带来很大的威胁<sup>[1-3]</sup>。在过去的几年中,有效地净化染料废水方法被广泛使用,其中包括絮凝法、臭氧氧化法<sup>[4-5]</sup>、膜分离法<sup>[6]</sup>和多孔材料吸附法等,其中吸附法因使用方便、可操作性强、成本低等优点而被广泛地应用于污水处理。

吸附剂的吸附能力在一定程度上与材料的结构相关,本课题组<sup>[7]</sup>基于表面活性剂自组装软模板技术合成了一维有序TiO<sub>2</sub>大孔材料,孔道同向排列,有序多孔结构可以促进反应物分子在孔道内快速扩散,有效提高材料的传质性能。为了提高材料的吸附性能,常对多孔材料进行改性,引入带不同电荷的

官能团如磺酸基、氨基等,然后用于染料的吸附。已有学者证明,对多孔SiO<sub>2</sub>材料的表面进行—SH和—SO<sub>3</sub>H改性,可以显著提高SiO<sub>2</sub>多孔材料对重金属离子和染料的吸附性能<sup>[8]</sup>。由于指状孔结构的TiO<sub>2</sub>机械强度低,结构稳定性欠佳,故在合成的过程中引入SiO<sub>2</sub>以增强其机械稳定性, Yoda等<sup>[9]</sup>研究了TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>气凝胶颗粒对苯酚的吸附作用,发现加入SiO<sub>2</sub>可以显著提高气凝胶对苯酚的吸附性能。基于以上研究,笔者采用软模板法合成SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>多孔复合材料,并对其进行—SO<sub>3</sub>H功能化改性,以吸附水溶液中的碱性品红来考察该复合材料对染料的吸附性能。

收稿日期:2013-11-20

基金项目:国家杰出青年科学基金(21125628);国家自然科学基金青年科学基金(21006008, 21206014)

作者简介:刘丹(1987-),女,硕士生,主要从事纳米材料改性的研究,0411-84986291,liudanliudan1987@163.com;李祥村(1978-),博士,副教授,主要从事大孔材料的制备及耐溶胀膜的研制,通讯联系人,lixiangcun@dlut.edu.cn。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂和仪器

试剂:四异丙基钛酸酯(TIP),分析纯, Sigma Aldrich 公司生产;异辛烷,化学纯, Sigma Aldrich 公司生产;乙醇( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ),分析纯,广东汕头市西陇化工厂生产;正硅酸乙酯(TEOS),分析纯, Sigma Aldrich 公司生产;2-二乙基己基酯磺酸盐(AOT),分析纯, Sigma Aldrich 公司生产;卵磷脂( $L-\alpha$ -Phosphatidylcholine), Soy-95%, Avanti Polar Lipids 公司生产。

仪器:X射线衍射,D/MAX-2400型,日本岛津生产;紫外分光光度计,UV-550型,日本生产;扫描电子显微镜,Hitachi-s-4800,日本日立公司生产;傅氏转换红外线光谱分析仪、傅里叶变换红外光谱仪,Nexus型,Thermo Nicolet 公司生产;高速台式离心机,TGL-16C型,上海安亭科学仪器厂生产;超声振荡器,AS3120型, Automatic Science Instrument Co. Ltd 生产;磁力搅拌器 85-2, 巩义市予华仪器有限责任公司生产。

### 1.2 多孔 $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ 复合材料的制备及改性

将一定量的卵磷脂和 AOT 溶于异辛烷溶液中,超声振荡至全部溶解,然后加入不同比例 TIP 和 TEOS,得到黄色透明的凝胶,再将一定量的去离子水加入到凝胶中,使其完全水解,并迅速用混匀器震荡 20 min,将得到的黏稠性混合物在烘箱中于  $60^\circ\text{C}$  干燥 24 h,最后于  $500^\circ\text{C}$  煅烧 5 h,得到多孔  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  复合材料。

将制备的多孔  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  复合材料加入到一定量的 3-巯丙基三甲氧基硅烷(MPTMS)和甲苯溶液的体系中, $120^\circ\text{C}$ 下搅拌,冷凝回流反应 8 h,将所得到的产物过滤,用甲苯和乙醇洗涤多次,并于  $40^\circ\text{C}$  下过夜干燥,得到-SH 功能化的材料。将部分-SH 功能化的材料加入到一定量的 30% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  中,室温搅拌 24 h,全部氧化后将产物抽滤并用水和乙醇反复洗涤数次,最后在  $60^\circ\text{C}$  下真空干燥 12 h,得到-SO<sub>3</sub>H 功能化材料。

### 1.3 -SO<sub>3</sub>H 改性多孔材料磺化度的测定

改性材料的磺化度(SD)定义为单位质量(g)的复合材料中磺酸基团数目的物质的量(mmol)。笔者采用酸碱滴定法测定-SO<sub>3</sub>H 功能化材料的磺化度,具体操作步骤如下:分别称取-SO<sub>3</sub>H 功能化材料和未功能化的材料质量  $m$ ,然后将材料在 3 mol/L 的 NaCl 溶液中充分浸泡,直到-SO<sub>3</sub>H 被完全置换

出来,浸泡液用 0.089 mol/L 的 NaOH 溶液滴定,用酚酞做指示剂。SD 的计算式为:

$$SD = [(V_{\text{NaOH}} \times C_{\text{NaOH}}) / m] \times 1000 \quad (1)$$

其中: $V_{\text{NaOH}}$ 为所用 NaOH 溶液的体积(mL), $C_{\text{NaOH}}$ 为所用 NaOH 溶液的浓度(mol/L), $m$ 为所用材料的质量(g)。

### 1.4 多孔 $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ 复合材料对碱性品红的吸附实验

#### 1.4.1 碱性品红的吸附平衡实验

多孔  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  复合材料的吸附性能通过吸附水中的碱性品红来评价。40 mg 复合材料加入到 100 mL 一定浓度的碱性品红溶液中。在  $25^\circ\text{C}$  恒温水浴条件下磁力搅拌,取样离心分离取上层清液,用紫外-可见分光光度计对碱性品红溶液的浓度进行表征,测试不同时间下碱性品红溶液的吸光度,直到吸光度不再随时间变化即达到吸附平衡,从而得到碱性品红溶液的吸附曲线。

#### 1.4.2 吸附动力学研究实验

取 100 mL 不同质量浓度(5、10 mg/L)的碱性品红溶液,加入 40 mg 复合材料, $25^\circ\text{C}$ 恒温水浴条件下进行磁力搅拌,不同时间间隔后,利用分光光度计法测其吸光度,由标准曲线得不同时刻下碱性品红溶液浓度,不同时刻下碱性品红的吸附量  $q_t$  为:

$$q_t = [(C_0 - C_t) \cdot V] / M \quad (2)$$

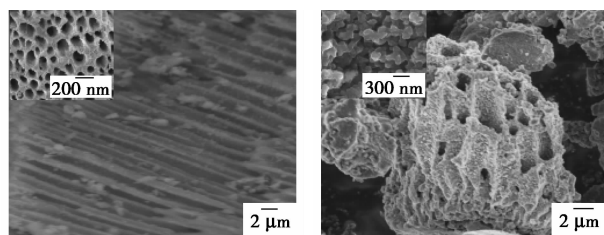
其中: $q_t$ 为  $t$  时刻多孔材料对碱性品红的吸附量(mg/g), $M$ 为吸附剂的质量(mg), $C_0$ 、 $C_t$ 分别为初始时刻和  $t$  时刻碱性品红的浓度(mg/L), $V$ 为碱性品红的体积(mL)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构分析与表征

#### 2.1.1 扫描电子显微镜分析

对  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  多孔复合材料和-SO<sub>3</sub>H 功能化的材料形貌进行了表征,如图 1 所示。



(a)  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$

(b)  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -SO<sub>3</sub>H

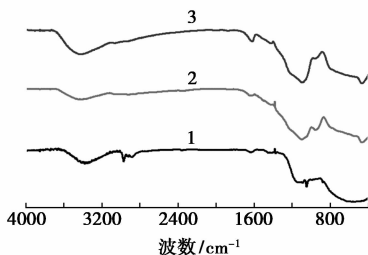
图 1  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  复合材料和 -SO<sub>3</sub>H 功能化材料的 SEM 照片

由图 1(a)可看出:未功能化的  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  多孔

复合材料孔道结构高度有序,指状孔结构排列整齐。对照图1(b)可知, -SO<sub>3</sub>H 功能化的材料孔道的高度有序性在一定程度上被破坏,是由于在改性过程中长时间剧烈搅拌所致,但从图1(b)中的插图能观察到小的孔道,孔道表面粗糙,有小的空隙存在。多孔结构使复合材料具有较大的比表面积,可提高复合材料对染料的吸附性能。

### 2.1.2 红外谱图分析

多孔材料在 400 ~ 4 000 cm<sup>-1</sup> 波数范围内的 FTIR 光谱如图 2 所示,由图 2 中曲线 1 可知: 600 cm<sup>-1</sup> 左右的宽峰为 Ti—O—Ti 典型的振动吸收峰,是 TiO<sub>2</sub> 的特征吸收峰; 3 400 cm<sup>-1</sup> 左右的吸收峰主要是材料表面的—OH 或表面吸附水的—OH 的伸缩对称振动; 1 620 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰是 TiO<sub>2</sub> 多孔材料吸附水的 H—O—H 键的弯曲振动; 对于曲线 2、曲线 3, 500 cm<sup>-1</sup> 左右的吸收峰是 Ti—O—Ti 四面体的 Ti—O 伸缩振动吸收, 1 070 cm<sup>-1</sup> 左右的吸收峰归因于 Si—O—Si 键的非对称伸缩振动, 340 cm<sup>-1</sup> 处的峰是—OH 键的伸缩对称振动, 950 cm<sup>-1</sup> 左右的吸收峰是 Ti—O—Si 键的振动吸收, 是 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 复合氧化物特征吸收频率<sup>[10]</sup>。通过以上分析可知: SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 多孔复合材料中不仅存在 Ti—O—Ti 和 Si—O—Si 化学键, 还存在 Ti—O—Si 化学键, 证明 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 多孔复合材料不是简单的物理混合, 而是生成化学键, 形成了 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 复合型氧化物。由于 Ti—O—Si 键的存在, 复合材料具有很好的稳定性和机械强度, 能在溶液中稳定存在。



1—TiO<sub>2</sub>; 2—SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>; 3—SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H

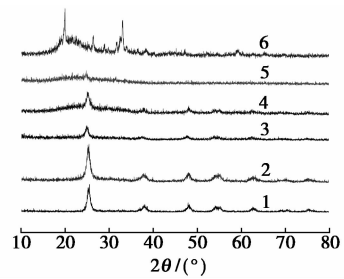
图2 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 多孔复合材料和

SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H 功能化材料的 FTIR 光谱图

### 2.1.3 X 射线衍射分析

SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 多孔复合材料随 TEOS 和 TIP 的不同体积比的 XRD 谱图如图 3 所示。

在 XRD 衍射图中, 衍射峰强度的变化归因于晶粒尺寸和结晶度的影响, 由图 3 曲线 1 可知, 纯的



1—V(TEOS): V(TIP) = 0: 5; 2—V(TEOS): V(TIP) = 1: 4;  
3—V(TEOS): V(TIP) = 2: 3; 4—V(TEOS): V(TIP) = 3: 2;  
5—V(TEOS): V(TIP) = 4: 1; 6—V(TEOS): V(TIP) = 5: 0

图3 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 复合材料的 XRD 谱图

TiO<sub>2</sub> 在 25.40、37.81、48.07、54.76、62.63° 处出现的衍射峰和锐钛矿的 (101、103、200、105、204) 晶面相对应。随着少量 Si 的加入, 复合材料基本保持着锐钛矿结构, 但当 V(TEOS): V(TIP) 超过 4: 1 时, 晶面的衍射峰基本消失, 原因是由于引入的 Si 形成的无定型态的 SiO<sub>2</sub>, 且过量 Si 阻止了 TiO<sub>2</sub> 结晶的形成和晶粒的成长, 因此, Si 的质量分数对于 TiO<sub>2</sub> 的结晶度和晶粒的尺寸有调节作用。

### 2.2 磺化度的测定

利用酸碱滴定法测定—SO<sub>3</sub>H 功能化的 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 多孔复合材料的磺化度, 测定结果如表 1 所示。

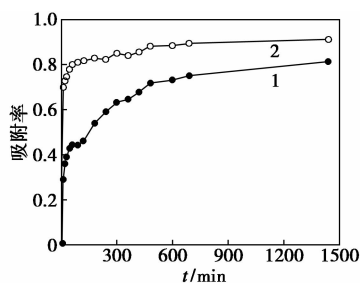
表1 磺化度测定数据

类型	V <sub>NaOH</sub> / mL	C <sub>NaOH</sub> / (mol·L <sup>-1</sup> )	m/g	SD/ (mmol·g <sup>-1</sup> )
SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	0.80	0.0089	0.1010	0.0705
SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -SO <sub>3</sub> HH	4.80	0.0089	0.1002	0.4263

由表 1 可知: 经—SO<sub>3</sub>H 改性的材料的 SD 远远高于未功能化的 SD, 证明磺酸基成功地嫁接到 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 多孔复合材料上面, 用酸碱滴定法测得—SO<sub>3</sub>H 的改性材料的磺酸基的浓度为 0.355 8 mmol/g。

### 2.3 吸附性能分析

图 4 为 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 多孔复合材料和—SO<sub>3</sub>H 功能化材料, 在水浴 25℃ 下, 吸附碱性品红染料随时间的变化关系, 100 min 之前的吸附速率较快, 100 ~ 700 min 之间变得较慢, 700 min 之后达到平衡。由图 4 可知, 经—SO<sub>3</sub>H 改性后的材料对染料的脱除率有了较大幅度的提高, 吸附率达到 90% 以上。这是因为: 碱性品红为阳离子染料, 经改性后的 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 多孔复合材料, 表面有很多—SO<sub>3</sub>H, 具有较高的电负性, 通过静电作用吸附更多的碱性品红。

1—SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>; 2—SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H图 4 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 多孔复合材料和 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H 功能化材料对碱性品红的吸附性能曲线

## 2.4 吸附动力学研究

碱性品红的吸附动力学性能利用伪二级动力学方程(3)进行线性拟合,其中, $k_2$ 为伪二级吸附速率常数( $\text{g}/\text{mg}\cdot\text{min}$ )。对碱性品红的吸附数据的动力学线性拟合的曲线如图 5 所示,通过图 5 中曲线的斜率、截距计算得到动力学参数,见表 2,由表 2 可知,在相同的浓度下,—SO<sub>3</sub>H 功能化的材料比未功能化的材料吸附量有明显的提高,且二者的吸附量均随初始浓度的增加而增加,经过计算所得到的  $q_e$  与实验所得到的  $q_e$  很接近:

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + (1/q_e)t \quad (3)$$

相对误差小于 1.5%,线性拟合得到的相关系数  $R^2$  均大于 0.996,因此碱性品红的吸附动力学能很好地符合伪二级动力学模型,表明是化学吸附作用。

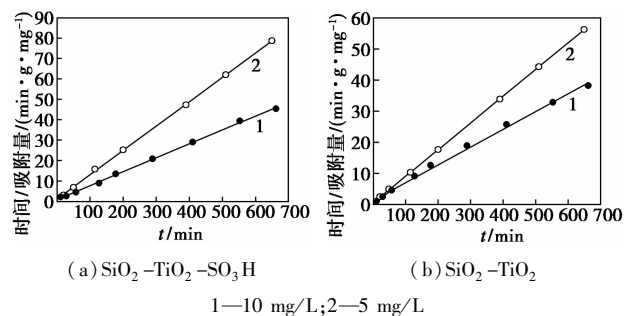


图 5 对碱性品红的吸附动力学曲线

表 2 伪二级动力学参数表

类型	$C_0/$ ( $\text{mg}\cdot$ $\text{L}^{-1}$ )	$K_2/$ ( $\text{min}\cdot$ $\text{mg}^{-1}$ )	$R^2$	$q_e$ (计算)/ $q_e$ (实验)/ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) / ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )
SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	5.0	0.0126	0.9997	8.39 / 8.27
	10.0	0.0055	0.9989	14.64 / 14.60
SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -SO <sub>3</sub> H	5.0	0.0184	1.0000	11.63 / 11.54
	10.0	0.0024	0.9966	17.49 / 17.36

## 3 结论

(1) 基于自组装软模板技术合成的 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 多孔复合材料孔道结构高度有序,排列整齐,在后续处理中,成功地将—SO<sub>3</sub>H 嫁接到材料表面,形成 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H 功能化材料。

(2) 制备的 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 多孔复合材料是复合型氧化物,存在 Ti—O—Ti、Si—O—Si 和 Ti—O—Si 3 种化学键,能在溶液中稳定存在,在废水处理中具有很好的应用前景。

(3) 经—SO<sub>3</sub>H 改性后的 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 多孔复合材料,多孔结构有所破坏,但表现出较好的染料吸附性能,吸附率达到 90% 以上。随染料初始浓度的升高,复合材料对碱性品红的吸附速率随之提高,计算所得到的  $q_e$  与实验所得到的  $q_e$  吻合良好,相对误差小于 1.5%,碱性品红的吸附动力学能很好地符合伪二级动力学模型,线性拟合得到的相关系数  $R^2$  均大于 0.996。

## 参考文献

- [1] 杨超,柯丽霞,龚仁敏,等.花生壳粉作为生物吸附剂去除水溶液中偶氮染料的研究[J].生物学杂志,2005,22(2):45-48.
- [2] 张雁白,刘泰峰.论环境污染的危害及其防治措施[J].资源开发与市场,2000,16(3):163-164.
- [3] 周琪,赵由才.染料对人体健康和生态环境的危害[J].环境与健康杂志,2005,22(3):229-23.
- [4] Malik P K, Saha S K. Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst[J]. Separation and Purification Technology, 2003, 31: 241-250.
- [5] Koch M, Yediler A, Lienert D, et al. Ozonation of hydrolyzed azo dye reactive yellow 84 (CI) [J]. Chemosphere, 2002, 46: 109-113.
- [6] Ciardelli G, Corsi L, Marucci M, et al. Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry[J]. Resources Conservation Recycling, 2000, 31: 189-197.
- [7] Li Xiangcun, Vijay T John, He Gaohong, et al. Shear induced formation of patterned porous titania with applications to Photocatalysis [J]. Langmuir, 2009, 25(13): 7586-7593.
- [8] Shi Wenping, Sheng Yang. High performance adsorbents based on hierarchically porous silica for purifying multicomponent wastewater [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21: 15567-15574.
- [9] Yoda S, Sun D J, Sato T, et al. Adsorption and photocatalytic decomposition of benzene using silica-titania and titania aerogels: effect of supercritical drying [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2001, 22(1/2): 75-81.
- [10] 赵亮,王大喜,高金森,等. TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合氧化物结构和红外光谱的量子化学研究[J].催化学报,2005,26(1):15-19. ■