

制备方法对纳米 TiO_2 介孔柱撑蒙脱石 结构和性能的影响

石玉兰, 何广平, 吴宏海

(华南师范大学 化学与环境学院, 广东 广州 510006)

摘要: 分别通过离子交换方法和离子交换-水热法制备纳米 TiO_2 介孔柱撑蒙脱石, 利用 XRD、DSC-TG、 N_2 吸附-脱附等方法对材料进行结构特征与性能表征。实验结果表明, 传统的离子交换方法可使制备的钛柱撑蒙脱石比表面积、孔体积增大, 离子交换-水热法可使 TiO_2 介孔柱撑蒙脱石中锐钛矿晶型更好, 晶粒变大, 柱撑蒙脱石结构更稳定, 而且水热的温度越高, 所需反应时间越短, 锐钛矿的晶型更好, 发育更完善。

关键词: TiO_2 -柱撑蒙脱石, 水热处理, 锐钛矿

中图分类号: P578.967; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2007)06-0495-05

The effect of the preparation method on the structure and property of nano TiO_2 -pillared montmorillonite

SHI Yu-lan, HE Guang-ping and WU Hong-hai

(Department of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Two different means were employed to prepare nanoparticle TiO_2 -pillared montmorillonite. One was the conventional ion exchange method and the other was post hydrothermal treatment after ion-exchange. The calcined clay was characterized by different physicochemical techniques such as XRD, DSC-TG and nitrogen adsorption-desorption. The results demonstrate that the conventional ion-exchange method causes the titania pillared montmorillonite clay to have relatively large surface area and pore volume. The post hydrothermal treatment method gives rise to better crystallographic form, bigger crystallite and more stable pillared montmorillonite clay. Higher temperature results in shorter reaction time and better crystallographic form of anatase.

Key words: TiO_2 -pillared montmorillonite; hydrothermal treatment; anatase

具有层状结构的蒙脱石(montmorillonite, 简称 MMT)是目前制备纳米复合材料最具有商业价值和实际应用前景的理想天然矿物(Zhu *et al.*, 1999)。纳米 TiO_2 是一种高活性的光催化剂, TiO_2 柱撑粘土是将纳米 TiO_2 插层至蒙脱石矿物层间得到的一种纳米介孔复合材料, 这种材料由于具有较高的比表面积和较好的热稳定性, 可作为吸附剂、催化剂和催化剂载体, 因而引起极大的关注(李湘祁等, 2002)。

本文利用离子交换方法和离子交换-水热法制备纳米 TiO_2 介孔柱撑蒙脱石, 探讨离子交换方法和离子交换-水热法以及不同水热温度、水热时间对 TiO_2 柱体结晶程度、晶粒大小及材料比表面积、热稳定性的影响。

1 实验

1.1 试剂

钠基蒙脱石 MMII(CEC=90 mmol/100 g)由浙江丰虹粘土化工有限公司出品, 钛酸丁酯(A.R)由江苏强盛化工有限公司出品, 冰醋酸(A.R)由广州化学试剂厂出品。

1.2 原料的纯化

蒙脱石用乙醇溶液清洗可溶性盐类, 离心后弃去清液, 重复洗涤 2~3 次后, 在 100℃ 下烘干, 过 200 目筛(蒙脱石 $d_{001}=1.49$ nm)。在剧烈搅拌下, 将一定量蒙脱石缓慢加入水中, 得蒙脱石质量分数为 1% 的粘土悬浮液, 剧烈搅拌 3 h, 制得溶液 A。

1.3 柱化液的制备

将一定量的钛酸丁酯与 80% 的醋酸溶液混合,恒温 50℃ 搅拌 3 h,形成透明的淡黄色溶液 B。

1.4 材料的合成

在 B 液中逐滴添加粘土悬浮液 A,使 $[Ti]/[土] = 10 \text{ mmol/g}$ 在 50℃ 下搅拌 3 h (那平等, 2006)。然后将其分成 3 部分,一部分继续在 50℃ 下搅拌 24 h,记为 S;一部分放入反应釜 150℃、24 h,记为 T;一部分放入反应釜 250℃、1.5 h,记为 H。把 S、T、H 分别离心并水洗,以除去过剩的 TiO_2 溶胶,在 80℃ 下 15 h 烘干后,再在 500℃ 下煅烧 3 h。

1.5 仪器与表征

X 射线衍射 (XRD): 丹东射线 Y 2000,测试条件为铜靶 ($\lambda = 0.154178 \text{ nm}$),管电压 30 kV,管电流 20 mA。

比表面分析仪: 美国麦克 ASAP2020M,用低温 (77K) 氮气吸附法测定孔体积、比表面积。

FT-IR 光谱: 日本岛津 IR Prestige-21,以 KBr 压片,波数范围 $0 \sim 4500 \text{ cm}^{-1}$ 。

热重综合热分析仪: 德国耐驰 STA409PC 热分析系统,对材料进行差热分析和热失重分析,测定材料的 DSC 和 TGA 谱,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,介质为空气。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射结构分析

表 1 为根据谢乐公式对不同方法制备的 TiO_2 介孔柱撑蒙脱石中锐钛矿晶粒平均大小的估算数据,图 1 为经水热法处理得到的样品 (T、H) 及未用水热法处理的样品 S 的 XRD 图。

表 1 不同条件下制备 TiO_2 柱撑蒙脱石的性质

Table 1 Property of TiO_2 -pillared montmorillonite under different conditions

| 样品 | 制备条件 | | | 锐钛矿型含量/% | 晶粒大小/nm |
|----|------|------|------|----------|---------|
| | 方法 | 温度/K | 时间/h | | |
| S | UT | 323 | 24 | 100 | 7.252 |
| T | HT | 423 | 24 | 94 | 9.094 |
| H | HT | 523 | 1.5 | 86 | 11.323 |

表中 UT、HT 分别表示未用水热法处理和用水热法处理,锐钛矿型含量以样品 S 的 XRD 图谱为参照,由样品的锐钛矿型 (101) 特征衍射峰面积来估算。

从图 1 可见, S、T、H 明显在 2θ 为 25.3° 处出现衍射峰, $d(101)$ 约为 3.5 nm,说明生成的是锐钛矿型 TiO_2 ,且晶格完整。图 2 中,原蒙脱石 MMT 在 5.93° 有一突出的峰,而在该处柱撑蒙脱石样品 S、T、H 中均没有出现此峰,说明原蒙脱石 TiO_2 已柱撑成功 (Awate *et al.*, 2001)。由图 2 可知,经柱化改性后, S、T、H 样品衍射峰明显发生弥散,原因可能是由于柱化离子不均匀地插入层间 (Kornmann *et al.*, 2001)。比较图 1 中 S、T、H,在 2θ 为 25.3° 处 S 出现的半峰宽相对 H、T

来说略宽,峰强度减弱,可见通过水热反应,温度越高,反应时间越短,锐钛矿衍射峰越尖锐,晶型越好。从表 1 数据可见,离子交换-水热法使锐钛矿晶型含量降低,水热时间越短,含量越低,可能是样品经短时间搅拌后立即用水热反应,在较大压力和高温下进行了杂乱的无序排列,使得部分柱化液在没有插层前,在原蒙脱石表面转变为 TiO_2 溶胶,在后面洗涤过程中被洗掉 (那平等, 2006)。由表 1 可知,用传统的离子交换方法制备的锐钛矿晶粒较小,这与图 1 中样品 S 的半峰宽略宽是一致的。由此可推断,锐钛矿晶型含量及晶粒大小取决于制备的条件和方法。

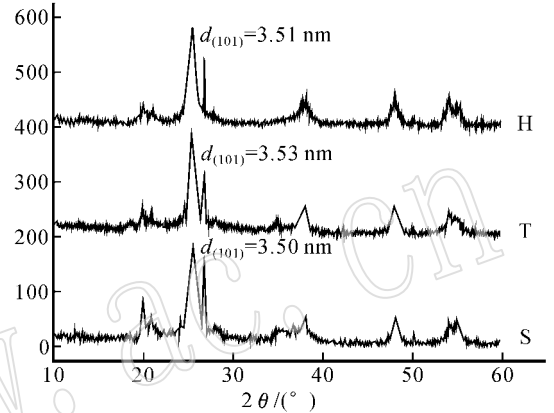


图 1 S、T、H 的 XRD 图

Fig. 1 Powder XRD profiles of S, T, H

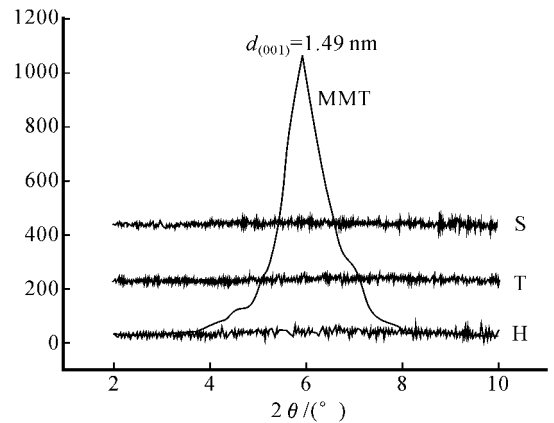


图 2 S、T、H、MMT 的 XRD 图

Fig. 2 Powder XRD profiles of S, T, H, MMT

2.2 柱撑蒙脱石的比表面积和孔径分布

采用德国耐驰生产 STA409PC 热分析系统对材料进行差热分析和热失重分析,测定材料的 DTA 和 TGA 谱,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,介质为空气。图 3 是样品 S、T、H 的吸附等温线 (p 为平衡吸附压力, p_0 为吸附温度下吸附质的饱和蒸气压)图 4 是样品 S、T、H 的孔径分布图,测得的 S、T、H 的比表面积、孔体积和孔径结果见表 2。

由图 3 可见,样品的等温线均为 Brunauer 分类的 IV 型 (刘

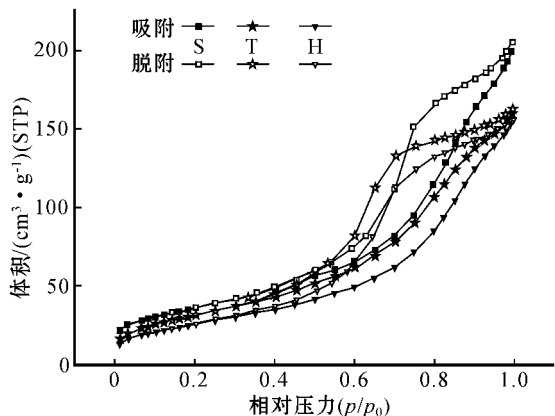


图 3 TiO₂ 柱撑蒙脱石样品 S、T、H 的 N₂-吸附-脱附曲线
Fig. 3 N₂-adsorption-desorption curves of TiO₂-pillared montmorillonite samples S, T, H

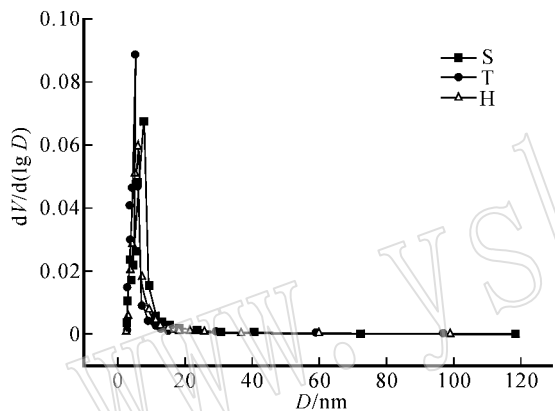


图 4 TiO₂ 柱撑蒙脱石样品 S、T、H 的 BJH 法孔径分布曲线
Fig. 4 BJH pore size distribution curves of TiO₂-pillared montmorillonite samples S, T, H

表 2 不同条件下制备的 TiO₂ 柱撑蒙脱石的比表面积和孔体积

Table 2 BET surface area and total pore volume of TiO₂-pillared montmorillonite under different conditions

| 样品 | 比表面积/m ² ·g ⁻¹ | 平均孔径/nm | 总孔体积/cm ³ ·g ⁻¹ |
|-----|--------------------------------------|---------|---------------------------------------|
| S | 131 | 8.93 | 0.291 8 |
| T | 118 | 8.08 | 0.236 7 |
| H | 95 | 9.50 | 0.226 1 |
| MMT | 30 | 6.51 | 0.048 1 |

希尧, 1990) 等温线在曲线中脱附支和吸附支之间形成一明显的滞后环, 这是由于 N₂ 在介孔中产生的毛细凝聚现象引起的, 证实了合成的样品为介孔材料。从表 2 可知, S、T、H 的比表面积比 MMT 的比表面积增大, MMT 的比表面积为 30 m²/g, S 增大最多为 131 m²/g, 其次是 T 和 H, 这可能是水热法增加了柱体层间的无序而导致比表面积增加的幅度降低。

从图 4 可见, S、T、H 的孔径分布都比较集中, 表明材料有大量的介孔, 孔直径集中在 5~10 nm 之间。孔径分布特点

与吸附等温线一致。从表 2 可知, 水热条件越剧烈, 平均孔径越大。S、T、H 总的孔体积均远大于 MMT, 且 S、T、H 增大幅度递减, 由此得出总孔体积的增大取决于制备条件。

2.3 红外光谱

图 5 是蒙脱石和 TiO₂-柱撑蒙脱石样品 S、T、H 的 FTIR 谱。从图 5 中可以发现, MMT 的 3 628 cm⁻¹ 是蒙脱石的结构羟基振动, 1 032 和 469 cm⁻¹ 附近的峰为 Si—O—Si 面内伸缩

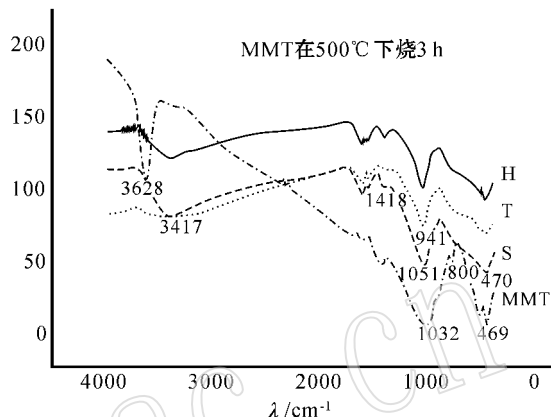


图 5 蒙脱石 MMT 和 TiO₂ 柱撑蒙脱石样品 S、T、H 的 FTIR 谱图

Fig. 5 Fourier transform infrared (FTIR) spectra of MMT and TiO₂-pillared montmorillonite samples S, T, H

振动和 Si—O 弯曲振动, 800 cm⁻¹ 附近对应为 MgAl—OH 羟基振动 (吴平霄等, 2000)。与 MMT 相比, S、T、H 的 3 628 cm⁻¹ 峰趋于消失, 说明样品经煅烧后, Ti 交联剂脱羟变为 TiO₂, 3 417 cm⁻¹ 为层间水伸缩震动, 在 S、T、H 上钛与蒙脱石交联形成 Ti—O—Si 键, 使 Si—O 键长和强度发生变化, Si—O 振动峰移至 1 051 cm⁻¹ 和 470 cm⁻¹ 附近, 并出现 941 cm⁻¹ 的 Ti—O—Si 弱振动峰, 800 cm⁻¹ 处 MgAl—OH 羟基振动减弱, 可能与 Ti(IV) 的水化离子进入层间导致八面体脱除部分羟基有关 (王丽娟等, 2005)。1 418 cm⁻¹ 处的弱吸收峰为 TiO₂ 纳米离子表面过氧基 O—O 键的伸缩振动峰 (戴劲草等, 2005)。比较 S、T、H, 可看出 S 的 O—O 键较 T、H 弱, 说明 T、H 的 TiO₂ 结晶度好, 离子交换-水热法晶型发育更完全一些。在 S、T、H 的 600~900 cm⁻¹ 处吸收带比原蒙脱土 MMT 该处的吸收带变宽, 这主要是 TiO₂ 晶体特征吸收带与原蒙脱石振动的叠加谱带 (曹亚安等, 1999)。H 较 S 在 600~900 cm⁻¹ 处 TiO₂ 晶体的特征吸收带明显, 说明 H 的 TiO₂ 晶体的发育比较完全, 这与 XRD 结果是一致的。

2.4 柱撑粘土的热稳定性

图 6、图 7 分别为 MMT、S、T、H 的 DSC 分析曲线和 TGA 分析曲线。

由图 6 可知, MMT 在 96.8℃ 附近的吸热峰为蒙脱石脱去层间吸附水的热效应, 641℃ 的吸热峰为粘土矿物中大部分结构羟基脱失所致, 874℃ 附近对应的吸热峰是由于蒙脱石结构被破坏所引起。样品 S、T、H 都在 500℃ 焙烧 3 h, 在 500℃

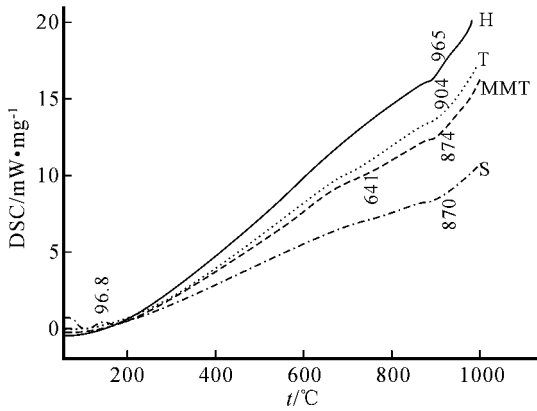


图 6 MMT、S、T、H 的 DSC 分析曲线

Fig. 6 DSC curves of MMT and pillared clay samples S, T, H

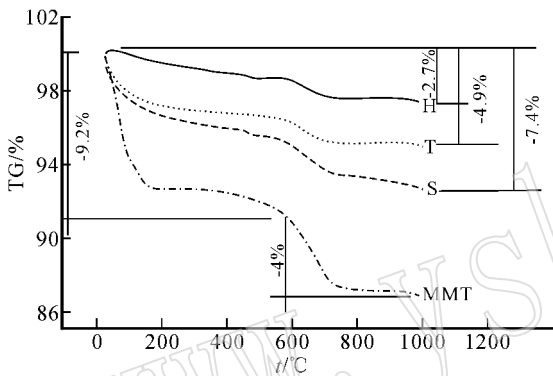


图 7 MMT、S、T、H 的 TGA 分析曲线

Fig. 7 TGA curves of MMT and pillared clay samples S, T, H

以前的吸热峰都不明显,因为样品经 500℃ 煅烧后,已基本脱尽层间吸附水, S、T、H 样品的层间钛(IV)水化物也脱羟基形成锐钛矿(王丽娟等 2005),与红外结果一致。S 在 870℃ 出现的吸热峰可能是钛柱撑蒙脱石层结构的破坏,共失重 7.4%; T 在 90.4℃ 层结构破坏,共失重 4.9%; H 在 96.5℃ 层结构破坏,共失重 2.7%。对于粘土矿物而言,500~800℃ 之间的失重反映了稳定性的大小,是评价其耐热性能的重要指标(戴劲草等, 2005)。可见,水热反应后柱撑蒙脱石的热稳定性得到了明显的提高,而且,水热温度越高,所得到的样品越稳定,稳定性 H > T > S。由图 7 可知,失水量 S > T > H,这说明离子交换方法制备样品的含水量大于离子交换-水热法样品的含水量。

3 结论

分别通过传统的离子交换方法和离子交换-水热法两种途径成功的制备纳米 TiO₂ 介孔柱撑蒙脱石。实验结果表明,锐钛矿晶型含量、晶粒大小、材料的比表面积和孔径大小取决于制备的条件和方法。未用水热法、只用长时间搅拌的方法制备的钛柱撑蒙脱石可使比表面积、孔体积增大,但用了水热法处理,可使锐钛矿的晶型更好,晶粒变大,柱撑蒙脱石结构

更稳定。水热温度越高,则所需反应时间越短,锐钛矿的晶型更好,发育更完善。

References

- Awate S V and Suzuki K. 2001. Enhanced adsorption capacity and photocatalytic oxidative activity of dyes in aqueous medium by hydrothermally treated Titania pillared clay [J]. *Journal of Porous Materials*, 8: 295~301.
- Cao Ya'an, Ding Lan, Ma Ying *et al.* 1999. Effect of surface state properties of TiO₂ nanoparticle film on its photocatalytic activity [J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 20(11): 1787~1789 (in Chinese).
- Dai Jincao, Xiao Zijing and Ye Ling. 2000. Synthesis and characterization of titanium porous clay [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 15(4): 647~652 (in Chinese with English abstract).
- Kornmann X, Lindberg H and Berglund L A. 2001. Synthesis of exopoly-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure [J]. *Polymer*, 42: 1303~1310.
- Li Xiangqi, Tang Deping, Weng Guojian, *et al.* 2002. The structure and characterization of calcined titanium-pillared clay [J]. *Journal of Fuzhou University (Natural Science)*, 30(6): 904~907 (in Chinese with English abstract).
- Liu Xiyao. 1990. Analysis and Characterization of Industrial Catalyst [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 42~55 (in Chinese).
- Na Ping and Zhang Haiyan. 2006. Preparation and photocatalytic performance of TiO₂-pillared montmorillonites treated by ultrasonic and pressure [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 57(5): 1242~1246 (in Chinese with English abstract).
- Wang Lijuan and Liao Libing. 2005. Effect of different drying methods on structure of titanium pillared monimorillonite [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 33(2): 215~219 (in Chinese with English abstract).
- Wu Pingxiao, Zhang Huifen, Guo Jiugao, *et al.* 2000. The microstructure of montmorillonite and its thermal treatment product [J]. *Sci. Geol. Sinica*, 35(2): 185~196 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Zikang, Yang Yong, Yin Jie *et al.* 1999. Preparation and properties of organosoluble montmorillonite/polyimide hybrid materials [J]. *J. Appl. Poly. Sci.* 73(11): 2063~2068.

附中文参考文献

- 曹亚安,丁兰,马颖,等. 1999. TiO₂ 纳米粒子膜的表面态性质对光催化活性的影响 [J]. *高等学校化学学报*, 20(11): 1787~1789.
- 戴劲草,萧子敬,叶玲. 2000. 含钛多孔材料的合成及表征 [J]. *无机材料学报*, 15(4): 647~652.
- 李湘祁,汤得平,翁国坚,等. 2002. 煅烧钛柱撑粘土的孔结构及光催化活性 [J]. *福州大学学报(自然科学版)*, 30(6): 904~907.
- 刘希尧. 1990. 工业催化剂分析测试表征 [M]. 北京: 中国石化出版社, 42~55.
- 那平,张海燕. 2006. 超声波及压力处理的 TiO₂ 柱撑蒙脱石的制备与光催化性能 [J]. *化工学报*, 57(5): 1242~1246.
- 王丽娟,廖立兵. 2005. 干燥方法对钛柱撑蒙脱石结构的影响 [J]. *硅酸盐学报*, 33(2): 215~219.
- 吴平霄,张慧芬,郭九皋,等. 2000. 蒙脱石热处理产物的微结构变化研究 [J]. *地质科学*, 25(2): 185~196.