

pH 值对聚合钛离子/蒙脱石复合结构及其 TiO₂ 纳米粒子的影响研究

吕霞¹, 彭同江¹, 孙红娟², 古朝建²

(1. 西南科技大学 矿物材料及应用研究所, 绵阳 621010; 2. 中国科学院 广州地球化学研究所, 矿物学与成矿学重点实验室, 广州 510460)

摘要: 采用水解-插层复合法, 以 TiOSO₄·2H₂O 为 TiO₂ 的前驱体, 蒙脱石为复合基体, 通过控制蒙脱石悬浊液 pH 值, 制备了不同的蒙脱石复合结构样品. 采用 XRD 研究了样品的结构、物相、晶粒大小等属性的变化. 结果表明, 蒙脱石悬浊液的 pH 值对 TiOSO₄·2H₂O 水解属性有较大的影响, 从而影响水合氧化钛/蒙脱石的复合结构特性, 当蒙脱石悬浊液 pH 为 0.5 时, 电价较低且聚合度较小的聚合钛离子易于进入蒙脱石层间域, 对蒙脱石结构层的分散剥离作用最好; 经 700℃ 热处理的 TiO₂/蒙脱石复合结构样品中, 锐钛矿晶粒尺寸最小达到 13.4 nm; 经 1100℃ 热处理后, 复合结构中锐钛矿相对含量达到 35%; 与纯纳米 TiO₂ 样品相比, TiO₂/蒙脱石复合结构中的 TiO₂ 具有更高的锐钛矿相向金红石相转变的温度及更小的晶粒尺寸. 蒙脱石结构层对 TiO₂ 的相转变和晶粒长大都具有明显的阻滞作用.

关键词: 聚合钛离子; 蒙脱石; 锐钛矿; 复合结构

中图分类号: TQ175 文献标识码: A

Effects of pH Value on Composite Structure of Poly-titanium-ion/Montmorillonite and Its TiO₂ Nano-particle

LÜ Xia¹, PENG Tong-Jiang¹, SUN Hong-Juan², GU Chao-Jian²

(1. Institute of Mineral Materials & Application, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences Guangzhou 510460, China)

Abstract: The montmorillonite composite structure samples were prepared using a hydrolysis-intercalation composite method with TiOSO₄·2H₂O as a precursor of TiO₂ nano-particles and montmorillonite as substrate by controlling the pH value of the montmorillonite suspension. The changes of the structure, phase and crystal size of the samples were characterized by X-ray diffraction method. The results show that the pH value of montmorillonite suspension has a significant influence on the hydrolyzation of TiOSO₄·2H₂O, so the composite structure of hydrated-titanium-oxide/montmorillonite is affected. When the pH value of montmorillonite suspension is 0.5, the poly-titanium-ions are with the lower electrovalence and extent of polymerization and easily intercalate the inter-layer space of montmorillonite, moreover, the structural layers of montmorillonite are separated best. The crystal size of anatase in the TiO₂/montmorillonite composite samples calcinated at 700℃ is smallest and reaches 13.4 nm. After calcination at 1100℃, the relative content of anatase in the composite structure reaches 35%. Compared with pure TiO₂ nano-particle sample, TiO₂/Montmorillonite composite sample has a higher phase transition temperature

收稿日期: 2012-02-12; 收到修改稿日期: 2012-03-25

基金项目: 国家自然科学基金(41072033); 中国科学院矿物学和成矿学重点实验室开放基金(KLMM20110201)

National Natural Science Foundation of China (41072033); Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Chinese Academy of Sciences (KLMM20110201)

作者简介: 吕霞(1987-), 女, 硕士研究生. E-mail: lvxia2010000156@163.com

通讯作者: 彭同江, 教授. E-mail: tjpeng@swust.edu.cn

from anatase phase to rutile phase and smaller crystal size of TiO₂. Montmorillonite structure layer has a significant blocking effect on the TiO₂ phase transformation and grain growth.

Key words: poly-titanium-ion; montmorillonite; anatase; composite structure

光催化技术是一种在光催化剂辅助下, 将吸收的光能转化为化学能的技术. 它能使一些比较困难的有机物降解反应在光照条件下顺利进行. 随着对环境保护和修复的重视, 光催化材料成为材料领域研究热点之一. 纳米 TiO₂ 光催化氧化能够降解水体和空气中的绝大多数有毒有机污染物, 所形成的最终产物为 H₂O、CO₂ 和无害盐类, 无二次污染, 是一种极具前途的有机污染物深度净化剂. 利用蒙脱石负载 TiO₂ 纳米粉体能够有效吸附更小的有机物颗粒, 并提高 TiO₂ 的光催化效率, 解决纳米二氧化钛粒径小、容易团聚等问题.

李湘祁等^[1]以 TiCl₄ 水解产物为柱化剂, 通过阳离子交换, 制备 TiO₂ 柱撑蒙脱石, 并研究了煅烧温度对光催化性能的影响. Chen 等^[2]制备了 Ag-Si 掺杂 TiO₂ 纳米粉体, 并发现掺杂后的 TiO₂ 粉体的晶相转变温度提高到 900℃. Kun 等^[3]研究了弱酸性 (pH=4) 和强酸性 (pH=1) 的条件下的 TiO₂/蒙脱石复合物的合成、结构及性能. 在强酸条件下, 合成的 TiO₂/蒙脱石的复合材料比弱酸情况下具有更高的比表面积. 孙红娟等^[4-5]将钛酸丁酯通过溶剂化作用引入季铵盐插层的有机蒙脱石层间域中, 采用原位水解法和原位脱羟法制备了 TiO₂/蒙脱石复合材料, 并研究了 TiO₂/蒙脱石复合物中 TiO₂ 结构相变过程. Kameshima 等^[6]研究了酸性、碱性、中性条件下对 SiO₂·TiO₂/蒙脱石复合材料的影响, 发现酸性条件下所制备产物的比表面积最大. 采用有机钛酸盐等制备 TiO₂/蒙脱石纳米复合材料的成本较高^[7], 采用 TiCl₄ 等则产生对环境有害且难以处理的含氯化物的盐类废水^[8].

本工作以 TiOSO₄·2H₂O 作为 TiO₂ 前驱体, 以蒙脱石为复合基体, 研究蒙脱石 pH 值对制备 TiO₂/蒙脱石纳米复合材料的影响. 通过控制蒙脱石悬浊液的 pH 值, 获得系列水合氧化钛/蒙脱石样品, 并经干燥、焙烧, 研究其晶粒和晶相变化, 以揭示不同 pH 值下蒙脱石结构层的剥离分散性及 TiO₂ 纳米粒子与蒙脱石结构层复合的均匀性和物相变化特征等.

1 实验

1.1 原料与试剂

原料: 蒙脱石样品采自三台县彭润土矿床, 纯

度较高, 用沉降法将蒙脱石原样进行提纯, 所获提纯后的蒙脱石样品编号为 Ca-MT, 其化学组成为 ω(B)/%: SiO₂ 65.84, Al₂O₃ 18.63, Fe₂O₃ 4.99, MgO 4.88, CaO 3.29, Na₂O 0.05, K₂O 0.72, 烧失量为 2%; 阳离子交换容量 (CEC) 为 97 mmol/100 g. 用 Na₂CO₃ 对 Ca-MT 进行钠化处理, 得到钠化蒙脱石样品, 编号为 Na-MT.

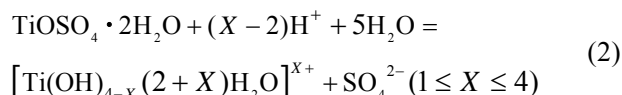
试剂: TiOSO₄·2H₂O、氨水、浓硫酸, 均为市售、分析纯.

1.2 实验原理

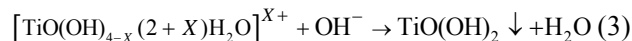
TiOSO₄·2H₂O 在纯水中的水解过程:



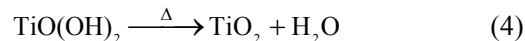
由(1)式, TiOSO₄·2H₂O 水解后会释放出 H⁺, 当其在酸性溶液中水解时, TiOSO₄·2H₂O 可产生不完全水解, 生成聚合钛离子^[9]:



在(2)式中加入弱碱性物质, 缓慢释放 OH⁻, 与聚合钛离子反应后可生成水合氧化钛沉淀:



水合氧化钛经加热处理后生成二氧化钛:



1.3 实验步骤

(1)TiOSO₄ 溶液制备: 称取 19.6 g TiOSO₄·2H₂O 粉末置于烧杯中, 加入 100 mL 超纯水, 并在 60℃ 水浴条件下搅拌加热溶解, 用定性滤纸过滤掉少量不溶物, 得到清澈的 TiOSO₄ 溶液, pH 值接近于 0. 经标定^[10], TiOSO₄ 溶液的浓度为 0.754 mol/L.

(2)纯 TiO₂ 纳米粉体制备: 取一定量步骤(1)制备的 TiOSO₄ 溶液置于烧杯中, 在磁力搅拌条件下缓慢滴入浓度为 13% 氨水, 直到溶液的 pH 值为 4.0 (该值高于 Ti(OH)₄ 完全沉淀的 pH 值 2.3), 经过滤、洗涤获得水合氧化钛. 洗涤时用 0.5 mol/L BaCl₂ 检验滤液中的 SO₄²⁻, 直到滤液中无白色沉淀. 将水合氧化钛湿凝胶在 80℃ 干燥 6 h 后, 置于高温炉中在 200~900℃ 范围, 以 200℃ 或 100℃ 分段, 分别焙烧 2 h. 所获样品分别标记为 T-t, 其中 t 为焙烧温度.

(3)水合氧化钛/蒙脱石复合物的制备: 称取 10 份 (每份 1 g) 钠化蒙脱石样品 (Na-MT) 置于烧杯中,

加入 100 mL 超纯水, 磁力搅拌 2 h 后制成蒙脱石悬浊液. 用 40% 硫酸溶液调节蒙脱石悬浊液至不同 pH, 分别为 0.1、0.3、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、4.0 和 10.0, 然后缓慢滴入 15 mL 步骤(1)制备的 TiOSO_4 溶液, 不断搅拌, 反应 12 h, 得到聚合钛离子/蒙脱石悬浊液. 然后向混合液中以 20 滴/分钟的速度滴入 13% 氨水, 至混合液的 pH 值为 4.0, 得到水合氧化钛/蒙脱石浆体. 静置陈化 8 h 后过滤, 用超纯水洗涤数次, 用 BaCl_2 检验滤液至无白色沉淀. 过滤后置于 80℃ 烘箱中干燥 6 h, 得到水合氧化钛/蒙脱石纳米复合物, 标记为 T-MT-P n , 其中 n 为 pH 值.

(4) TiO_2 /蒙脱石纳米复合物制备: 将步骤(3)制备的 T-MT-P n 样品分别在 700℃ 和 1100℃ 下焙烧 2 h. 所获样品分别标记为: T-MT-P n - t , 其中 t 为热处理温度.

1.4 样品分析

在西南科技大学分析测试中心采用荷兰帕纳科公司 χ' pert MPD Pro 型 X 射线衍射仪对不同步骤和条件下制备的样品进行结构分析. 测试条件: Cu 靶, 管压 40 kV, 管流 40 mA, 狭缝系统(DS): ($1/2^\circ$), 防散射狭缝(SS): 0.04 rad, 接受狭缝(AAS): 5.5 mm. 扫描范围: $3^\circ \sim 80^\circ$, 连续扫描. 所获样品的衍射图谱如图 1~5.

2 结果与讨论

2.1 实验原料

图 1 为提纯蒙脱石钠化蒙脱石样品的 XRD 图谱. 由图 1, 提纯后的蒙脱石样品(Ca-MT)中主要矿物为钙蒙脱石, 存在(001)($d_{001}=1.5257$ nm), (003)、(020)等晶面衍射峰; 仍含少量石英(主要为(100)、

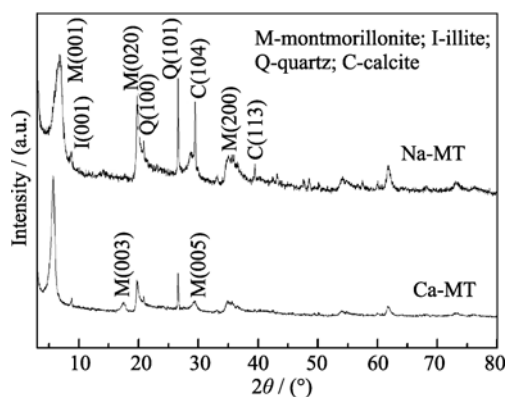


图 1 提纯蒙脱石(Ca-MT)、钠化蒙脱石(Na-MT)样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the Ca-montmorillonite (Ca-Mt) and the Na-montmorillonite (Na-Mt) samples

(101)晶面衍射峰)和伊利石(主要为(001)晶面衍射峰). Ca-MT 样品经钠化处理后获得钠蒙脱石样品(Na-MT), d_{001} 由原钙蒙脱石的 1.5257 nm 改变为 1.2585 nm. Na-MT 样品除仍含有少量的伊利石和石英外, 还出现方解石的(104)晶面衍射峰, 这是由于钠化过程中钙蒙脱石层间域中的 Ca^{2+} 被 Na^+ 交换出来后与 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 反应形成方解石所致. Na-MT 样品无残留钙蒙脱石衍射峰, 表明钙蒙脱石已全部转化为钠蒙脱石.

2.2 pH 值对水合氧化钛/蒙脱石复合结构的影响

图 2 为蒙脱石悬浊液的 pH 值不同时所制备的水合氧化钛/蒙脱石复合结构样品的 XRD 图谱. 可以看出, 在样品制备过程中, 蒙脱石悬浊液 pH 值对所制备的水合氧化钛/蒙脱石样品的复合结构有较大的影响. 当 pH 值较低(0.1~0.3)时, 复合样品的蒙脱石 d_{001} 在 1.22 nm, 衍射峰峰宽很大; 当 pH 值为 0.5 时, 复合样品无明显的衍射峰; 当 pH 值较高(1.0~10.0)时, 复合样品的底面间距与 pH 值较低(0.1~0.3)时的衍射特征基本相同, 所不同的是伊利石的衍射峰($d_{001}=1.01$ nm)峰强增大. 显然, 在蒙脱石悬浊液 pH 值不同的条件下制备水合氧化钛/蒙脱石样品时, 原钠化蒙脱石结构都被改造, 样品中伊利石的结构也有变化. 但在蒙脱石悬浊液 pH 值为 0.5 时, 样品中蒙脱石和少量的伊利石峰都基本消失了, 表明硫酸氧钛初步水解的聚合钛阳离子与蒙脱石和少量伊利石的层间阳离子进行交换, 插入蒙

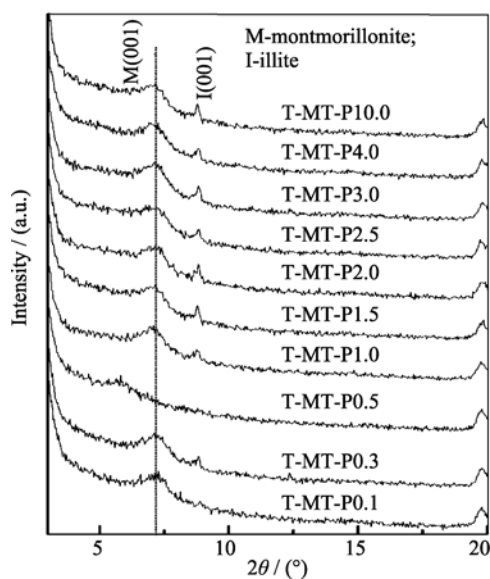


图 2 水合氧化钛/蒙脱石样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the hydrated titanium oxide/montmorillonite samples

脱石和伊利石层间, 形成结构层叠置无序的结构。

TiOSO₄·2H₂O 在合适的 pH 值水解时, 可形成聚合钛阳离子 [Ti(OH)_{4-x}(2+x)H₂O]^{X+}。当 TiOSO₄·2H₂O 溶液与 pH 值较低(0.1~0.3)的蒙脱石悬浊液混合时, 根据化学反应式(2), TiOSO₄·2H₂O 形成带电量较高的聚合钛阳离子, 由于蒙脱石的层电荷数是一定的, 此时以阳离子交换方式进入蒙脱石层间域中的聚合钛离子较少; 当 TiOSO₄·2H₂O 溶液与 pH 值较高(1.0~10.0)的蒙脱石悬浊液混合时, 根据化学反应式(1), TiOSO₄·2H₂O 水解后生成 TiO(OH)₂ 沉淀并产生 H⁺, 随着 TiOSO₄·2H₂O 水解的进行, 溶液的 pH 值逐渐降低, 当 pH 值降低到一定值后, 可使先前生成的 TiO(OH)₂ 沉淀部分被溶解, 形成聚合钛阳离子, 当达到电离平衡时溶解就停止, 所形成的聚合钛离子 [Ti(OH)_{4-x}(2+x)H₂O]^{X+} 带电量较低, 聚合钛离子间排斥力较弱, 容易聚合成较大的聚合钛阳离子, 因而只有少量半径较小的进入蒙脱石层间域中; 当蒙脱石悬浊液的 pH 值为 0.5 时, TiOSO₄·2H₂O 水解形成的聚合钛阳离子电价较低, 聚合度较小, 容易以阳离子交换的方式进入蒙脱石层间域, 并随聚合钛离子水解进入量增加。

当提高 pH 值后, 进入蒙脱石层间域中的聚合钛离子和存在于蒙脱石片层之外聚合度高的聚合钛离子及 TiO(OH)₂ 都将水解为 TiO(OH)₂。当蒙脱石悬浊液 pH 值较低(0.1~0.3)或较高(1.0~10.0)时, 进入蒙脱石层间域中的聚合钛阳离子较少, 水解后层间形成的水合氧化钛量较少; 当 pH 值为 0.5 时, 进入蒙脱石层间域中的聚合钛阳离子较多, 水解后层间形成的水合氧化钛量较大, 因而使蒙脱石的层间域变大的程度最大, 同时将蒙脱石结构层剥离, 导致聚合钛插层蒙脱石样品的底面间距增大及周期性结构的破坏。

2.3 pH 值对 TiO₂/蒙脱石复合结构中 TiO₂ 相变温度的影响

纯水合氧化钛样品(T)经不同温度热处理后得到的纯纳米 TiO₂ 系列样品(T-t)的 XRD 图谱如图 3 所示, 水合氧化钛/蒙脱石系列样品(T-MT-Pn)经 700℃ 和 1100℃ 热处理得到的氧化钛/蒙脱石系列样品(T-MT-Pn-700 和 T-MT-Pn-1000)的 XRD 图谱如图 4 和图 5。

由图 3 可见, 纯水合氧化钛(T)和加热 200℃ 时的样品(T-200)的 XRD 图谱中无衍射峰, 表明此状态下水合氧化钛样品为无定形态; 随热处理温度的升高, 样品(T-400)中开始出现锐钛矿(101)面特征衍射峰, 峰强较弱, 峰宽较大, 说明脱水后的 TiO₂ 开

始结晶, 形成锐钛矿相晶粒, 直径约 10.8 nm^[11]; 当样品(T-600)加热至 600℃ 时, 锐钛矿衍射峰已全部出现, 峰强增强, 晶粒尺寸增大至 32.3 nm; 经 700℃ 处理后, 样品(T-700)中锐钛矿所有的衍射峰峰强增大, 峰宽变小, 晶粒尺寸增大至 43.5 nm, 且部分锐钛矿晶粒转化为金红石, 出现了 0.325、0.249 nm 等金红石的特征衍射峰; 当加热至 900℃ 时, 样品(T-900)中锐钛矿的衍射峰消失, 只有金红石衍射峰存在, 表明锐钛矿晶粒已完全转化成金红石。

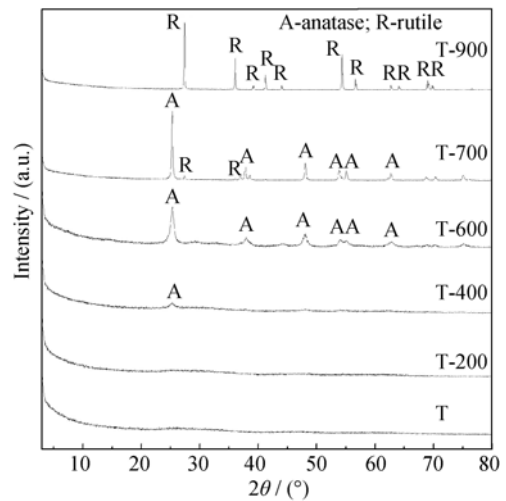


图 3 不同温度加热处理纯纳米 TiO₂ 样品的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of the pure nano TiO₂ samples calcinated at different temperatures

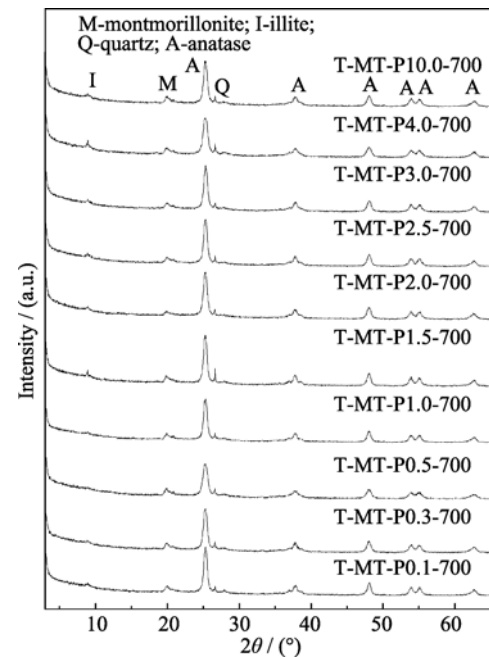


图 4 700℃ 热处理后 TiO₂/蒙脱石复合样品的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of TiO₂/montmorillonite composite samples calcinated at 700℃

由图 4 可见, 系列水合氧化钛/蒙脱石复合样品 (T-MT-Pn) 经 700℃ 热处理后, 所获系列氧化钛/蒙脱石样品 (T-MT-Pn-700) 衍射图中除出现少量伊利石或脱(去层间)水蒙脱石引起的 0.985^[12]、0.448 nm 和石英衍射峰(101)外, 锐钛矿衍射峰已全部出现, 且峰形尖锐. 表明样品的复合结构中 TiO₂ 均结晶为锐钛矿相. 样品 T-MT-P0.5-700 的 XRD 图谱中无伊利石或脱水蒙脱石的衍射峰, 说明聚合钛离子对 T-MT-P0.5 样品插层剥离充分, 这与图 2 的分析结果是一致的.

由图 4 与图 3 比较, 可以看出, 700℃ 处理后, 纯纳米 TiO₂ 样品(T-700)已有部分锐钛矿相转化为金红石相, 而氧化钛/蒙脱石复合样品 (T-MT-Pn-700) 无金红石相出现. 一般说来, 锐钛矿晶粒越大, 向金红石相转变的温度越高^[13]. 由于样品 T-700 的晶粒尺寸(43.5 nm)较样品 T-MT-Pn-700 的(13.4~37.0 nm)大, 相转变温度应更高, 这表明蒙脱石结构层对锐钛矿相向金红石相的转变产生了阻滞作用^[4].

2.4 pH 值对 TiO₂/蒙脱石复合结构中锐钛矿和金红石含量的影响

由图 5 与图 4 比较, 可以发现水合氧化钛/蒙脱石样品经 1100℃ 热处理后, 所形成的氧化钛/蒙脱石复合结构样品中锐钛矿晶粒大部分或全部转化为

金红石. 在样品制备过程中, 蒙脱石悬浊液 pH 值对氧化钛/蒙脱石复合结构有较大的影响. 当 pH 值较低(0.1~0.3)时, 复合样品中绝大部分的锐钛矿晶粒转化为金红石; 当 pH 值较高(0.5~3.0)时, 随着 pH 值的增大, 复合样品中未转化为金红石的锐钛矿晶粒逐渐减少, 可以发现, 当 pH 值 0.5 时, 样品中未转化为金红石的锐钛矿晶粒的量最大; 当 pH 值高于 3.0 时, 样品中锐钛矿晶粒全部转化为金红石. 此外, 经 1100℃ 热处理后, 伊利石和脱水蒙脱石的结构被破坏, 特征衍射峰消失, 分解形成莫来石(M_s)和石英(Q). 图 5 与图 3 中纯纳米 TiO₂ 样品(T-900)比较, 发现后者经 900℃ 热处理后锐钛矿相全部转化为金红石, 而前者在合适的 pH 值下经 1100℃ 热处理后仍有一定含量的锐钛矿晶粒存在, 同样表明了蒙脱石结构层的存在对复合结构中的锐钛矿相变具有明显的阻滞作用.

由于在蒙脱石悬浊液 pH 值为 0.5 时, 聚合钛离子进入蒙脱石的层间域的量最大, 对蒙脱石结构层剥离程度最强, 使所形成的锐钛矿晶粒与蒙脱石结构层接合最充分, 从而导致 TiO₂/蒙脱石复合结构中锐钛矿晶粒转化为金红石的量最少, 阻滞作用最明显.

由图 5, 利用 TiO₂/蒙脱石复合样品 XRD 图谱中 (图 5) 锐钛矿相(101)和金红石相(110)的衍射峰积分

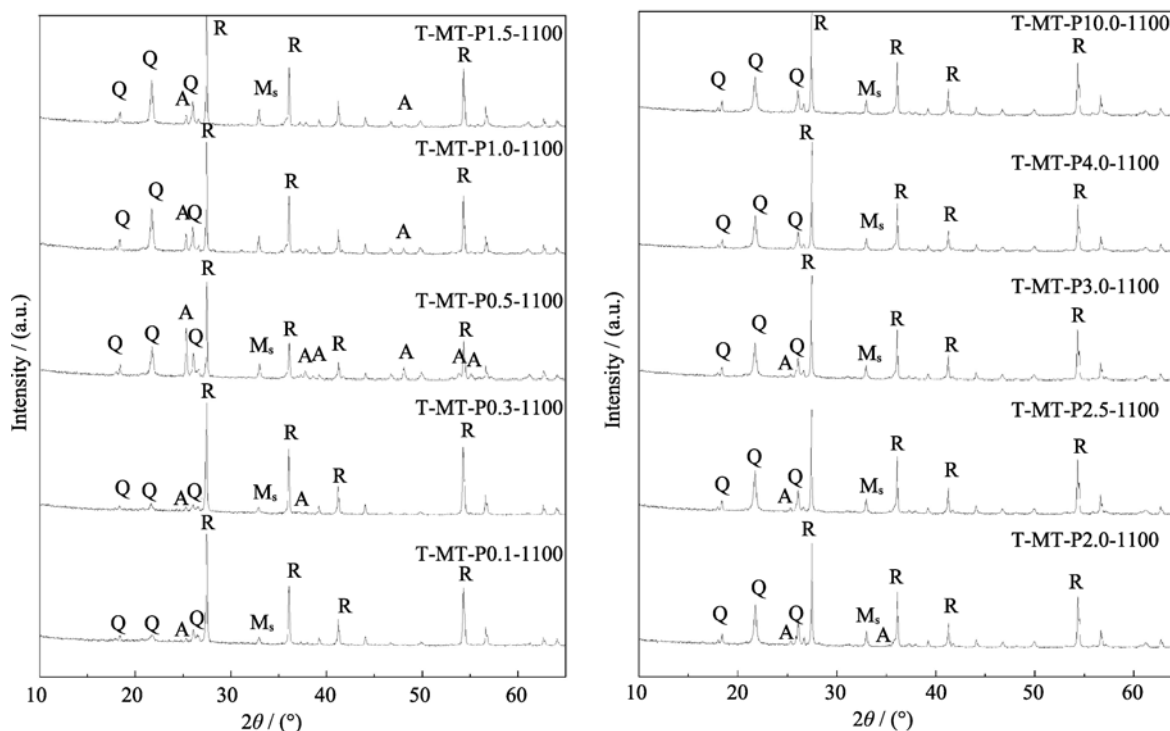


图 5 1100℃ 热处理后 TiO₂/蒙脱石复合样品的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of TiO₂/montmorillonite composite samples calcinated at 1100℃

M_s-mullite; Q-quartz; A-anatase; R-rutile

面积, 复合样品中锐钛矿相晶粒占总氧化钛的百分含量^[14]为:

$$W_A = 1 - 1 / (1 + 0.884 \times A_A / A_R) \times 100\% \quad (5)$$

其中, W_A 为锐钛矿在氧化钛中相对含量; A_A 为锐钛矿(101)面衍射峰积分面积; A_R 为金红石(110)面衍射峰积分面积. 经 1100℃ 热处理后 TiO₂/蒙脱石复合结构样品中锐钛矿相占总氧化钛的含量随不同 pH 值的变化趋势如图 6(a)所示. 由图 6(a)可见, TiO₂/蒙脱石复合结构样品中锐钛矿相的含量随着 pH 值的增大, 先增大再降低, 直到为零. 当 pH 为 0.5 时, 锐钛矿相的含量最高, 与上述分析结果是一致的.

2.5 pH 值对 TiO₂/蒙脱石复合结构中锐钛矿晶粒大小的影响

根据 Scherrer 公式^[11], 可计算不同 pH 值制备的水合氧化钛/蒙脱石样品(T-MT-Pn)在 700℃ 和 1100℃ 热处理后获得的系列氧化钛/蒙脱石样品(T-MT-Pn-700, T-MT-Pn-1100)中锐钛矿晶粒的大小(图 6(b)).

由图 6(b)可见样品经 700℃ 处理后, 随着 pH 值的增大, 锐钛矿晶粒尺寸先急剧减小, 后缓慢增大, 变化范围在 13.4 ~ 37.0 nm 之间, 较纯纳米 TiO₂ 样品中锐钛矿晶粒尺寸(43.5 nm)小. 当 pH 值为 0.5 时, 所形成的锐钛矿晶粒的颗粒最小(约 13.4 nm). 样品经 1100℃ 处理后, 随着 pH 值的增大, 锐钛矿晶粒

尺寸的变化趋势与经 700℃ 处理的情形相似. 二者都是在 pH 值为 0.5 时, 所形成的锐钛矿晶粒的颗粒最小, 分别为 13.4 和 66.7 nm. 因为蒙脱石为层间域可膨胀的层状结构硅酸盐, 它的外表面积为 50 m²/g, 内表面积为 750 m²/g, 内表面积远大于外表面积. 由前面分析可知, 当 pH 为 0.5 时, 聚合钛离子的大小合适且带电量低, 因而有较多的聚合钛离子进入蒙脱石层间域中, 并导致蒙脱石结构层被剥离. 由于进入蒙脱石层间域中的聚合钛离子较小, 因而在热处理后所形成的锐钛矿的晶粒较小. 而且由于进入蒙脱石层间域中的聚合钛离子较多, 因而没有进入蒙脱石层间域的聚合钛离子残留的量较少, 且易均匀地包覆在蒙脱石外表面上, 经热处理后所形成的锐钛矿的晶粒较小. 因此, 虽然进入蒙脱石层间域中的聚合钛离子的量最多, 但由于聚合钛离子的聚合度小并在蒙脱石内外表面上分布均匀, 热处理后在蒙脱石内外表面分布的锐钛矿晶粒粒径最小. 这进而表明蒙脱石结构层不仅对锐钛矿晶粒的相变具有阻滞作用, 而且对锐钛矿晶粒的长大也有明显的阻滞作用.

2.6 TiO₂/蒙脱石纳米复合物组装过程

通过以上研究, 构建出 TiO₂/蒙脱石纳米复合物的组装过程(图 7), 包括阳离子交换插层、聚合钛离

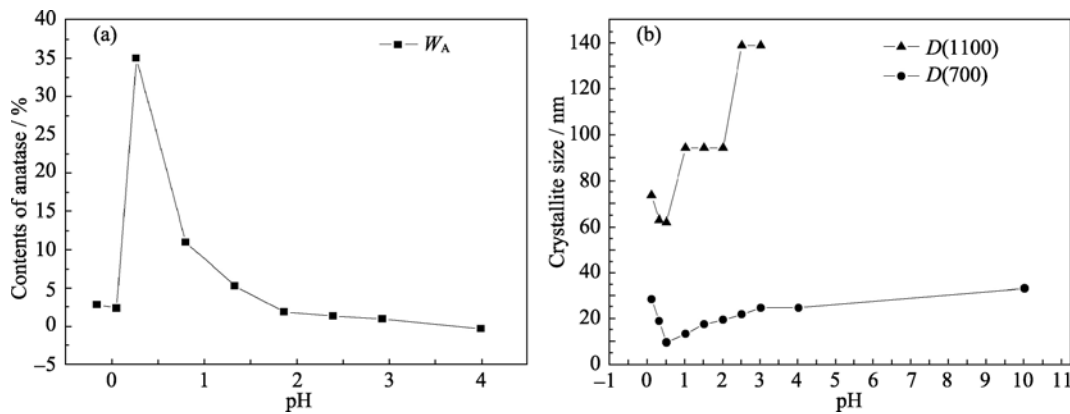


图 6 TiO₂/蒙脱石复合样品中锐钛矿相对含量(a)和 TiO₂/蒙脱石复合样品中锐钛矿晶粒(b)随不同 pH 值的变化
Fig. 6 Change of anatase relative content in TiO₂/montmorillonite composite samples (a) and the change of anatase crystal size in TiO₂/montmorillonite composite samples (b) with different pH value

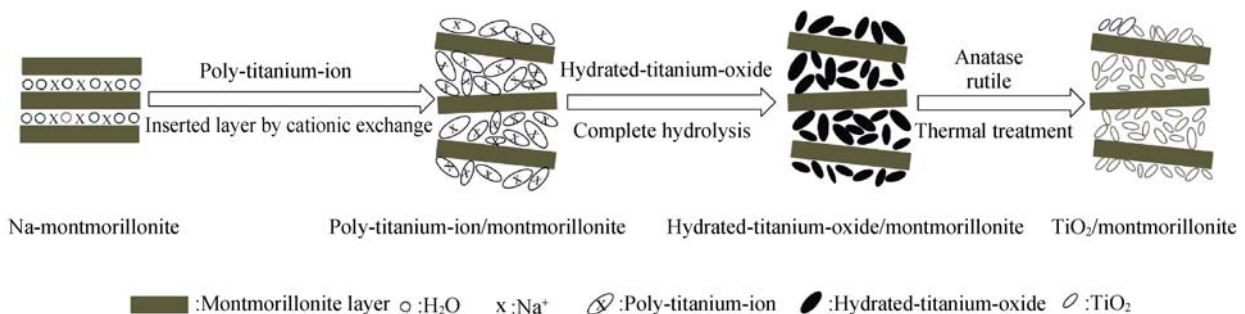


图 7 制备 TiO₂/蒙脱石纳米复合物组装过程示意图
Fig. 7 Scheme for the process of manufacturing TiO₂/montmorillonite composite

子完全水解和热处理 3 个过程.

(1) 阳离子交换插层: 通过控制蒙脱石悬浊液 pH, 使不同聚合度的聚合钛阳离子通过阳离子交换进入蒙脱石层间, 将层间域撑大, 或停留在蒙脱石片层外, 使得蒙脱石结构层有序性被破坏, 得到聚合钛离子/蒙脱石复合物.

(2) 聚合钛离子完全水解: 随着 pH 升高, 聚合钛离子/蒙脱石复合物中聚合钛离子慢慢水解, 直到完全水解为水合氧化钛.

(3) 热处理: 通过热处理, 水合氧化钛产生结晶作用, 生成锐钛矿相和金红石相, 从而, 形成 TiO₂/蒙脱石纳米复合物.

3 结论

1) 本工作采用水解—插层复合法将聚合钛离子引入蒙脱石层间域中, 成功制备出蒙脱石结构层被 TiO₂ 纳米粒子充分剥离并达到均匀分散的 TiO₂/蒙脱石纳米结构复合材料.

2) 蒙脱石悬浊液 pH 值可控制聚合钛阳离子的带电性和大小, 从而影响聚合钛阳离子对蒙脱石层间域的插层作用和结构层的剥离分散效果. 当 pH 值为 0.5 时, 聚合钛阳离子的插层和分散作用最好.

3) TiO₂/蒙脱石复合结构中的 TiO₂ 比纯的纳米 TiO₂ 具有更高的锐钛矿相向金红石转变的温度, 在蒙脱石结构层之间形成的锐钛矿和金红石晶粒更小. 蒙脱石结构层对 TiO₂ 的相变和晶粒长大具有显著的阻滞作用.

参考文献:

- [1] LI Xiang-Qi, TANG De-Ping, WENG Guo-Jian, *et al.* Effect of calcination on the photocatalytic properties of TiO₂-pillared clays. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2004, **23(2)**:25–27.
- [2] Chen Q F, Shi W M, Xu Y, *et al.* Visible-light-responsive Ag-Si codoped anatase TiO₂ photocatalyst with enhanced thermal stability. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, **125(3)**:825–832.
- [3] Kun R, Mogyorósi K, Dékány I. Synthesis and structural and photocatalytic properties of TiO₂/montmorillonite nanocomposites. *Applied Clay Science*, 2006, **32(1/2)**: 99–110.
- [4] SUN Hong- Juan, LIU Ying, PENG Tong-Jiang, *et al.* Phase transition of TiO₂ in TiO₂/montmorillonite nanocomposites. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, **27(3)**: 403–408.
- [5] SUN Hong- Juan, PENG Tong-Jiang, CHEN Yan-Cui, *et al.* Inter-layer *in-situ* reaction process and preparation of TiO₂/montmorillonite composites. *Acta Chimica Sinica*, 2011, **69(17)**: 2003–2008.
- [6] Kameshima Y, Yoshizawa A, Nakajima A, *et al.* Solid acidities of SiO₂-TiO₂/montmorillonite composites synthesized under different pH conditions. *Applied Clay Science*, 2009, **46(2)**: 181–184.
- [7] LI Zong-Ren, CHEN Xiao-Quan, LIU Huan-Bin, *et al.* Progress of study on preparation of nanosized titanium dioxide from titanyl sulfate. *Paint & Coatings Industry*, 2009, **39(2)**: 64–67.
- [8] LI Da-Cheng, ZHOU Da-Li, LIU Heng, *et al.* Preparation of nanometer TiO₂. *Sichuan Nonferrous Metals*, 2003(2): 1–8.
- [9] TIAN Cong-Xue, ZHANG Zhao. Synthesis of ordered mesoporous TiO₂ from industrial titanyl sulfate solution and its formation mechanism. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24(2)**: 225–228.
- [10] 刘 勋. 天然矿物负载 TiO₂ 的光催化功能材料研究. 成都: 四川大学硕士论文, 2003.
- [11] Scherrer P H, Bogart R S, Bush R I, *et al.* The solar oscillations investigation-michelson doppler imager. *Solar Physics*, 1995, **162(1/2)**: 129–188.
- [12] WANG Da-Zhi, ZHU Bin, ZHOU Gui-En, *et al.* Disappearance and reappearance of the (001) reflections of montmorillonite. *Acta Physica Sinica*, 1987, **36(8)**:1004–1009.
- [13] HU Lin-Hua, DAI Song-Yuan, WANG Kong-Jia. Structural transformation of nanocrystalline titania grown by Sol-Gel technique and the growth kinetics of crystallites. *Acta Physica Sinica*, 2003, **52(9)**: 2135–2139.
- [14] Gribb A A, Banfield J F. Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂. *American Mineralogist*, 1997, **82(7/8)**: 717–728.