

TiO₂ /蒙脱石复合物中纳米 TiO₂ 的 相变与光催化性能

吕霞¹, 彭同江¹, 孙红娟^{1,2}, 古朝建¹

(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: 以 TiOSO₄ · 2H₂O 为 TiO₂ 的前驱体、蒙脱石为基体, 采用水解-插层复合法, 在不同热处理温度下制备了系列 TiO₂ /蒙脱石纳米复合样品。采用 XRD 研究了样品中 TiO₂ 物相和晶粒大小等属性的变化, 研究了样品对亚甲基蓝溶液的吸附脱色性和光催化脱色性。结果表明, 热处理温度对 TiO₂ /蒙脱石中 TiO₂ 物相与相对含量、晶粒大小和光催化脱色性等有很大影响。经 700 °C 热处理的 TiO₂ /蒙脱石复合样品锐钛矿晶粒仅为 13.7 nm, 光催化脱色率高达 42.7%, 总脱色率达 79.8%; 经 1100 °C 热处理后, 锐钛矿相对含量高达 55.7%, 锐钛矿晶粒为 55.8 nm, 光催化脱色率仍为 32.5%, 总脱色率高达 46.6%; TiO₂ /蒙脱石复合样品中的 TiO₂ 与纯纳米 TiO₂ 样品相比, 具有更高的锐钛矿相向金红石相转变的温度、更小的 TiO₂ 晶粒尺寸、更强的光催化脱色性。蒙脱石结构层对 TiO₂ 的相转变和晶粒长大具有明显的阻滞作用。

关键词: 热处理; TiO₂ /蒙脱石纳米复合材料; 锐钛矿; 吸附脱色性与光催化脱色性

中图分类号: TQ175.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2013)02-0290-09

Phase Transition and Photocatalytic Properties of TiO₂ in TiO₂ /montmorillonite Nano-composite

LV Xia¹, PENG Tong-jiang¹, SUN Hong-juan^{1,2}, GU Chao-jian¹

(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)

(Received 20 September 2012, accepted 14 November 2012)

Abstract: The TiO₂ /montmorillonite nano-composites were prepared by hydrolysis-intercalation method using TiOSO₄ · 2H₂O as a precursor of TiO₂ and montmorillonite as substrate. The TiO₂ /montmorillonite samples calcinated at the different temperatures were characterized by X-ray diffraction method, and the phase transition and the grain sizes of TiO₂ in the TiO₂ /montmorillonite samples were studied. The adsorption and photocatalytic decoloration properties of the samples for Methylene Blue in solution were discussed. The results showed that the heating temperatures have a significant influence on the TiO₂ phase transition, the relative contents and the grain sizes of anatase and rutile, and the photocatalytic decoloration properties of the TiO₂ /montmorillonite composite samples. For TiO₂ /montmorillonite composite sample calcinated at 700 °C, the crystal size of anatase is only 13.7 nm, meanwhile the photocatalytic decoloration rate and the total decolorization ratio were up to 42.7% and 79.8%

收稿日期: 2012-09-20; 修订日期: 2012-11-14

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)

作者简介: 吕霞(1987-), 女, 四川省人, 硕士研究生。E-mail: lvxia2010000156@163.com

通讯作者: 彭同江, 教授, 博士生导师。E-mail: tjpeng@swust.edu.cn

respectively. After calcined at 1100 °C, the relative content of anatase in TiO₂/montmorillonite composite sample reaches 55.7%, its grain size is 55.8 nm, and the photocatalytic decoloration rate and the total decolorization ratio are still 32.5% and 46.6%. Compared with pure TiO₂ nano-particle sample, TiO₂ in TiO₂/montmorillonite composite samples have a higher phase transition temperatures from anatase phase to rutile phase, smaller grain sizes, and stronger photocatalytic decoloration properties. Montmorillonite structure layer has a significant blocking effect on the phase transformation and the grain growth of TiO₂ in TiO₂/montmorillonite composite.

Key words: heating treatment; TiO₂/montmorillonite nano-composite; anatase; adsorption and photocatalytic decoloration properties

1 引言

纳米 TiO₂ 作为一种无毒、稳定性好、无污染的光催化剂,被广泛应用于处理污水中的有机物。基于蒙脱石优良的阳离子交换性能,可向层间域中引入聚合钛离子,制备 TiO₂/蒙脱石纳米复合材料,进而改善 TiO₂ 分散性,克服纳米二氧化钛粒径小、容易团聚等问题。TiO₂/蒙脱石纳米复合物中蒙脱石吸附性能好,可对 TiO₂ 的光催化效率具有促进作用。

目前,对光催化剂 TiO₂ 的研究主要集中在负载和掺入杂质,有效改善纳米 TiO₂ 的性能,拓宽纳米 TiO₂ 可利用范围。例如,李佑稷等^[1]以活性炭为载体,采用溶胶-凝胶法制备了 TiO₂/活性炭(TiO₂/AC) 复合体,研究了其 TiO₂ 晶粒生长及其相变的影响,发现活性炭的强吸附力和非晶层对 TiO₂ 的晶相转变和晶粒生长具有阻滞作用。朱鹏飞等^[2]以膨润土为载体,钛酸丁酯为钛源发现 TiO₂ 负载量和低温焙烧处理对光催化剂性能有较大影响。孙红娟等^[3,4]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。Diker 等^[5], Cheng 等^[6]制备了 N 掺杂 TiO₂,使禁带宽度减小,拓宽了吸收光范围。Yuan 等^[7],邢磊等^[8]制备了 Nd-TiO₂ 纳米粉体,发现 Nd₂O₃ 对 TiO₂ 晶粒的凝聚、晶粒长大、锐钛矿相向金红石相转变,均有抑制作用,且具有更强的光催化活性。若单纯依靠离子掺杂影响晶相转变和晶粒生长提高光催化活性,能够拓宽光的利用范围,但不能有效解决纳米二氧化钛粒径小,易团聚,难回收的问题^[9];采用有机物作为钛源可获得 TiO₂/蒙脱石纳米复合材料,尽管分散效果好,但制备工艺复杂成本高。用 TiOSO₄·2H₂O 作为 TiO₂ 前驱体制备 TiO₂/蒙脱石纳米复合材料可解决这些不足。

本文以 TiOSO₄·2H₂O 作为 TiO₂ 前驱体,以蒙脱石作为复合的基体,调节前驱体水解体系的 pH 值,使得 TiOSO₄·2H₂O 在酸性溶液中发生不完全水解,获得带正电荷的聚合钛离子^[10] [Ti(OH)_{4-X}(2+X)H₂O]^{X+}, TiOSO₄·2H₂O + (X-2)H⁺ + 5H₂O = [Ti(OH)_{4-X}(2+X)H₂O]^{X+} + SO₄²⁻ (1 ≤ X ≤ 4),并借助蒙脱石的阳离子交换性能将其插入蒙脱石的层间域中,经不同温度热处理后获得 TiO₂/蒙脱石纳米复合材料,并对其中的 TiO₂ 与纯 TiO₂ 的属性和光催化性能进行对比研究,以揭示热处理温度和蒙脱石结构层对 TiO₂ 纳米粒子晶相转变、晶粒大小及光催化性能等的影响。

2 实验

2.1 原料、试剂与装置

原料:蒙脱石样品采自三台县膨润土矿床,纯度较高,经沉降法提纯后所获提纯蒙脱石样品编号为 Ca-M,其化学组成为 ω(B)/%: SiO₂ 59.77, Al₂O₃ 15.05, Fe₂O₃ 3.22, MgO 3.72, CaO 2.84, Na₂O 0.17, K₂O 0.85, 烧失量 14%; 阳离子交换容量(CEC)为 93 mmol/100g。用 Na₂CO₃ 对样品(Ca-M)进行钠化处理,所获钠化蒙脱石样品编号为 Na-M,吸蓝量为 70 mmol/100g。

试剂: TiOSO₄·2H₂O、氨水、硫酸、三水亚甲基蓝,均为市售、分析纯。

装置: HJ-4B 磁力搅拌器, PHS-2C 数字式 pH 计, 一体化程控高温炉(SXC-5-16) 等。

2.2 实验步骤

(1) 纯 TiO_2 纳米粉体制备: 取 200 mL TiOSO_4 溶液(经标定^[11] 浓度为 0.754 mol/L) 置于烧杯中, 加入 800 mL 超纯水, 在磁力搅拌条件下以 20 d/min 滴入浓度为 13% 氨水, 直到溶液 pH 值为 4.0(该值高于 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 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 BaCl_2 检验滤液中的 SO_4^{2-} , 直到滤液中无白色沉淀。将水合氧化钛湿凝胶在 80 °C 干燥 6 h 后, 样品标记为 T, 并置于高温炉中, 在 200 °C ~ 1200 °C 范围, 以 100 °C 分段, 分别焙烧 2 h。所获样品分别标记为 $T-t$, 其中 t 为热处理温度。

(2) TiO_2 /蒙脱石纳米复合物的制备: 称取 1 g 钠化蒙脱石样品(Na-M) 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 pH = 0.5, 然后缓慢滴入 12.5 mmol 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 d/min 的速度滴入 13% 氨水, 直到混合液的 pH 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。过滤后在 80 °C 下干燥 6 h, 得到水合氧化钛/蒙脱石纳米复合物, 标记为 TM, 并在 300 °C ~ 1200 °C 范围, 以 100 °C 分段, 分别焙烧 2 h。所获样品分别标记为: $\text{TM}-t$ 。

(3) 纯 TiO_2 -蒙脱石机械混合物的制备: 首先取钠蒙脱石样品(Na-M) 样品置于高温炉中, 在 700 °C 和 1100 °C 分别焙烧 2 h, 所获样品分别标记为 M-700 和 M-1100。然后分别取步骤(1) 制备的纯 TiO_2 纳米粉体样品(T-700、T-1100) 各 0.0275 g 与经相同温度热处理后钠蒙脱石样品(M-700、M-1100) 各 0.0225 g 进行机械混合, 所获纳米 TiO_2 -蒙脱石机械混合物样品分别标记为: T-M-700, T-M-1100, 它们分别相当于 TiO_2 /蒙脱石纳米复合物样品($\text{TM}-700$ 和 $\text{TM}-1100$) 中 TiO_2 和蒙脱石的含量。

(4) 吸附处理: 用 1000 mL 容量瓶配制浓度为 20 mg/L 的亚甲基蓝溶液(Methylene Blue, MB) , 量取 100 mL MB 溶液于 150 mL 烧杯中, 再分别称取 0.05 g 由步骤(2) 制备的 TiO_2 /蒙脱石纳米复合物样品($\text{TM}-t$) 和由步骤(3) 制备的纳米 TiO_2 -蒙脱石机械混合物样品(T-M-700, T-M-1100) 于 MB 溶液中, 在黑暗蔽光条件下进行磁力搅拌 4 h, 所获样品分别标记为: $\text{TM}-t-0$, T-M-700-0, T-M-1100-0。

(5) 光催化处理: 按步骤(3) 的方法将吸附处理 4 h 后的样品在磁力搅拌的同时进行紫外光($\lambda = 320$ nm) 照射, 在光照后 20 min、40 min、60 min、120 min、180 min 时分别取样, 并标记为 $\text{TM}-t-S$, T-M- $t-S$, 其中 S 为光照时间。

2.3 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 X'pert MPD Pro 型 X 射线衍射仪对步骤(1) 和步骤(2) 制备的样品进行物相分析。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 ~ 3。采用日本岛津公司 UV-3150 型紫外-可见-近红外分光光度计在 MB 溶液最大吸收波长($\lambda_{\max} = 660$ nm) 处对步骤(4) 和步骤(5) 处理后的样品离心, 上清液进行吸光度测定。并根据标准曲线获得溶液的残留质量浓度变化曲线如图 6、8。

3 结果与讨论

3.1 实验原料

图 1 为提纯蒙脱石(Ca-M) 、钠化蒙脱石(Na-M) 样品的 XRD 谱图, 从图中可以看出, 提纯后的蒙脱石样品(Ca-

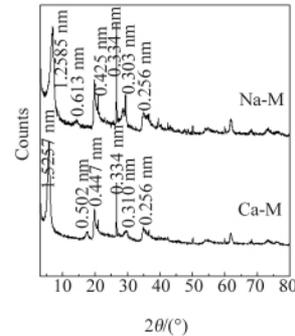


图 1 提纯蒙脱石(Ca-M) 、
钠化蒙脱石(Na-M) 样品的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of the purified montmorillonite(Ca-M)
and the Na-montmorillonite (Na-M) samples

M) 中主要矿物为钙蒙脱石 主要衍射峰有 $d_{001} = 1.5257 \text{ nm}$ 、 $d_{003} = 0.502 \text{ nm}$ 、 $d_{005} = 0.310 \text{ nm}$ 、 $d_{020} = 0.447 \text{ nm}$ 、 $d_{200} = 0.256 \text{ nm}$ 等衍射峰; 含少量石英 仅出现 $d_{100} = 0.425 \text{ nm}$ 、 $d_{101} = 0.334 \text{ nm}$ 衍射峰。Ca-M 样品经钠化处理后获得钠蒙脱石样品(Na-M) d_{001} 值由原钙蒙脱石的 1.5257 nm 改变为 1.2585 nm。样品 Na-M 除仍含有少量的石英外 还出现方解石的 $d_{104} = 0.303 \text{ nm}$ 衍射峰 这是由于钙蒙脱石经钠化后 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。样品 Na-M 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。

3.2 热处理温度与 TiO₂/蒙脱石中 TiO₂ 的相变

3.2.1 相变温度

纯的水合氧化钛样品(T) 和水合氧化钛/蒙脱石复合样品(TM) 经 200 ~ 1200 °C 不同温度热处理后所获纯 TiO₂ 样品(T-t) 和 TiO₂/蒙脱石复合样品(TM-t) 的 XRD 图如图 2 和图 3。

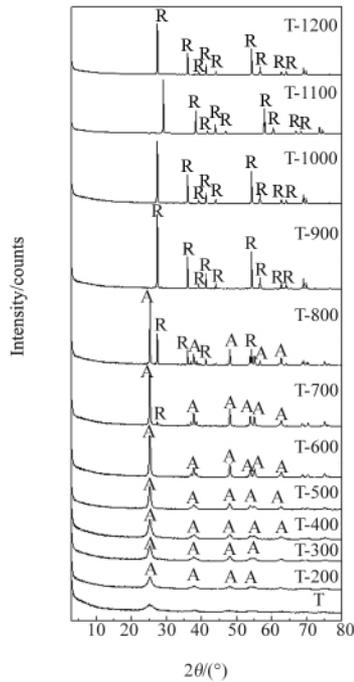


图 2 不同温度热处理后纯 TiO₂ 样品 XRD 谱图

A-锐钛矿; R-金红石

Fig. 2 XRD patterns of the pure nano TiO₂ samples calcinated at the different temperatures

A-anatase; R-rutile

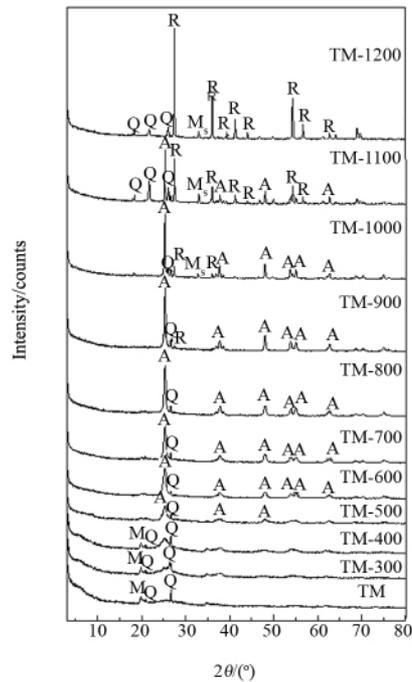


图 3 不同温度热处理后 TiO₂/蒙脱石样品 XRD 谱图

M-蒙脱石; Q-石英; Ms-莫来石;

A-锐钛矿; R-金红石

Fig. 3 XRD patterns of the TiO₂/ montmorillonite samples calcinated at the different temperatures

M-montmorillonite; Q-quartz; Ms-mullite; A-anatase; R-rutile

图 2 为不同温度热处理后 TiO₂ 样品 XRD 谱图。可以看出 热处理温度对氧化钛样品的晶相和晶粒变化有很大的影响。干燥后的水合氧化钛样品(T) XRD 图中没有明显的锐钛矿峰 表明呈无定形态。当加热至 200 °C 时 开始出现明显的锐钛矿(101) 衍射峰 说明水合氧化钛开始脱水结晶 并随着热处理温度从 300 °C 至 600 °C 的逐渐升高 锐钛矿衍射峰强度逐渐增强 峰宽变窄 至 600 °C 时 样品(T-600) 中锐钛矿峰强而尖锐 先前复合峰分裂成尖锐的峰。当热处理温度为 700 °C 时 锐钛矿衍射峰宽变得更窄 开始出现金红石(110) 特征衍射峰 强度很弱 说明此时有部分锐钛矿相开始向金红石相转变。随着热处理温度的继续升高 锐钛矿衍射峰强度逐渐减弱 而金红石衍射峰强度逐渐增强 增至 900 °C 锐钛矿衍射峰完全消失 表明锐钛矿相已经完全转化为金红石相。当温度逐渐升高到 1200 °C 金红石的衍射峰随着温度的升高越来越尖锐。

图 3 为不同温度热处理后 TiO₂/蒙脱石样品 XRD 谱图。可以看出 干燥后的水合氧化钛/蒙脱石样品(TM) 和经 300 °C、400 °C 热处理后样品(TM-300、TM-400) 的 XRD 衍射图中只出现了蒙脱石(020) 特征衍射

峰和石英(010)衍射峰,而蒙脱石(001)面衍射峰消失,没有明显的锐钛矿特征衍射峰,表明水合氧化钛已均匀的插入蒙脱石层间域中,形成了结构层叠置无序的水合氧化钛/蒙脱石复合物。随着热处理温度从 500 °C 逐渐升高至 900 °C,锐钛矿(001)衍射峰峰宽越来越窄,峰强也越来越强,锐钛矿相先前复合峰分裂成尖锐的峰,并出现微弱的金红石(110)特征衍射峰,表明氧化钛在 500 °C 左右开始结晶生成锐钛矿相,并在 900 °C 达到结晶完善,且微量锐钛矿相发生了向金红石相的转变。样品在 700 °C 时,蒙脱石(020)特征衍射峰消失,表明蒙脱石结构层分解破坏。当加热至 1000 °C 时,开始出现莫来石(101)的特征衍射峰,分解后的蒙脱石组部分结晶形成莫来石。当热处理温度为 1100 °C 时,锐钛矿的特征峰减弱,金红石的增强,且石英的衍射峰也明显增强,说明分解后的蒙脱石组部分结晶形成了石英。经 1200 °C 处理后,锐钛矿衍射峰已完全消失,表明锐钛矿相完全转化为金红石相。

由图 2 和图 3 比较可得,纯 TiO_2 在 200 °C 左右开始结晶,经 600 °C 热处理后锐钛矿相结晶完善,700 °C 有部分锐钛矿相转化为金红石相,至 900 °C 锐钛矿相已完全转化为金红石相;而 TiO_2 /蒙脱石复合物样品在 500 °C 左右开始结晶,经 900 °C 热处理后锐钛矿相结晶完善并有微量锐钛矿相转化为金红石相,至 1200 °C 锐钛矿相才完全转化为金红石相。比较发现, TiO_2 /蒙脱石复合物样品比纯 TiO_2 开始结晶、结晶完善、开始相转变、转变结束的温度均低 200 °C ~ 300 °C,说明蒙脱石结构层对锐钛矿相向金红石相转变温度具有明显的阻滞作用。

3.2.2 锐钛矿相的转变量

利用纯 TiO_2 和 TiO_2 /蒙脱石复合样品的 XRD 谱图中锐钛矿相(101)和金红石相(110)衍射峰的积分面积,可计算样品中锐钛矿相晶粒占总氧化钛的百分含量^[12]: $W_A = 1 - 1 / (1 + 0.884 \times A_A / A_R) \times 100\%$ 。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。样品中锐钛矿相占总氧化钛的含量随热处理温度的变化趋势如图 4。

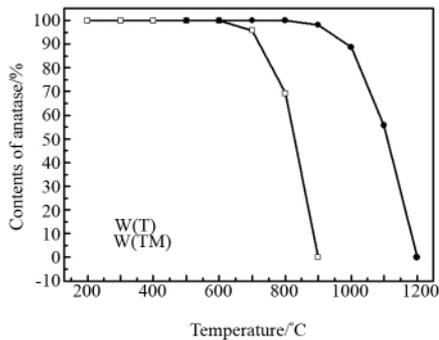


图 4 不同温度热处理后纯 TiO_2 和 TiO_2 /蒙脱石样品中锐钛矿的相对含量

Fig. 4 The relative content change of anatase in the pure TiO_2 and the TiO_2 /Montmorillonite composite samples calcinated at the different temperatures $W(T)$ -the anatase relative content in the pure TiO_2 sample; $W(TM)$ -the anatase relative content in the TiO_2 /Montmorillonite sample

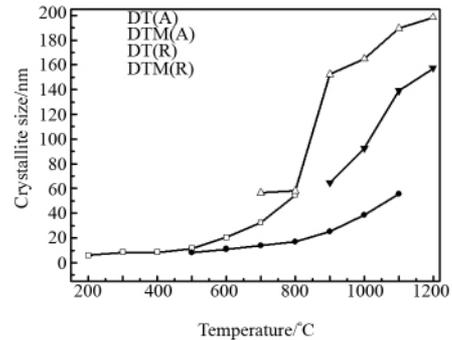


图 5 不同温度热处理后纯 TiO_2 和 TiO_2 /蒙脱石样品中锐钛矿和金红石晶粒大小的变化

Fig. 5 The grain size change of anatase and rutile in the pure TiO_2 and the TiO_2 /Montmorillonite composite samples calcinated at the different temperatures $DT(A)$ -the anatase grain size in the pure TiO_2 sample; $DTM(A)$ -the anatase grain size in the TiO_2 /Montmorillonite sample; $DT(R)$ -the rutile grain size in the pure TiO_2 sample; $DTM(R)$ -the rutile grain size in the TiO_2 /Montmorillonite sample

由图 4,纯 TiO_2 和 TiO_2 /蒙脱石复合样品中锐钛矿相的相对含量在低温段 100% 随着温度的增加,分别在一定的温度时逐渐降低,然后急剧减小至 0。结合图 2,其中经 200 °C 热处理后的纯 TiO_2 样品出现了锐钛矿,表明有锐钛矿晶核形成,而水合氧化钛/蒙脱石样品经 500 °C 热处理后才出现锐钛矿,表明后者较前者锐钛矿晶核形成的温度提高了 300 °C。经 200 ~ 600 °C 热处理后的纯 TiO_2 和经 500 ~ 900 °C 热处理后的 TiO_2 /

蒙脱石复合样品中锐钛矿相含量均接近 100%。

纯 TiO₂ 经 700 °C 热处理后锐钛矿相含量从 100% 减少到 95.7%; 当热处理温度为 800 °C 时, 仅含有 69.27% 锐钛矿相; 经 900 °C 处理后锐钛矿相含量接近于 0。而经 900 °C 处理后的 TiO₂/蒙脱石复合物样品中锐钛矿相含量仍高达 98.17%; 至 1100 °C 时, 仍存有 55.7% 锐钛矿相; 至 1200 °C 锐钛矿相才接近于 0。比较发现在 700 °C 及以上温度处理后的纯 TiO₂ 中锐钛矿相含量明显低于相同温度处理的 TiO₂/蒙脱石复合物样品中的锐钛矿相。这说明蒙脱石结构层对锐钛矿相向金红石相转变量同样具有明显的阻滞作用。

3.3 热处理温度对 TiO₂/蒙脱石中 TiO₂ 晶粒的影响

根据 Scherrer 公式 $D = \kappa\lambda / (\beta \cos\theta)$ [13], 对不同热处理温度所制备的 TiO₂ 样品 (T-t) 和 TiO₂/蒙脱石样品 (TM-t) 中锐钛矿和金红石晶粒的大小进行了计算, 结果如图 5。

由图 5 纯 TiO₂ 样品 (T-t) 中锐钛矿晶粒随温度由 200 ~ 800 °C, 锐钛矿晶粒从 6 nm 逐渐长大到 54 nm; 经 700 °C 和 800 °C 处理后纯 TiO₂ 样品中金红石晶粒分别为 56 nm 和 58 nm, 晶粒增大不明显; 经 900 °C 处理后, 金红石相晶粒迅速增大至 152 nm; 随后随温度由 1000 ~ 1200 °C, 金红石晶粒从 164 nm 逐渐长大到 198 nm。而 TiO₂/蒙脱石样品 (TM-t) 中锐钛矿晶粒随着热处理温度由 500 ~ 1100 °C, 锐钛矿晶粒从 8 nm 逐渐长大, 至 1100 °C 时锐钛矿晶粒才增大至 55 nm; 且金红石相随着温度由 900 ~ 1200 °C, 晶粒从 64 nm 逐渐长大到 157 nm。比较发现, 所有样品中的晶粒均随热处理温度的升高而增大; 经同一温度热处理后, 纯 TiO₂ 样品的锐钛矿相晶粒较 TiO₂/蒙脱石复合物样品中锐钛矿晶粒大 5 ~ 38 nm, 金红石晶粒大 40 ~ 87 nm, 表明 TiO₂/蒙脱石样品中无论是锐钛矿还是金红石晶粒都比相应温度时纯 TiO₂ 样品中的小很多, 说明蒙脱石结构层对 TiO₂ 晶粒的长大也具有明显的阻滞作用。

3.4 热处理温度对 TiO₂/蒙脱石脱色性的影响

3.4.1 对 MB 溶液脱色后残留浓度的影响

由图 6 不同温度处理的 TiO₂/蒙脱石系列样品 (TM-t) 对 MB 溶液脱色后残留浓度是不同的。随热处理温度的升高, 溶液中 MB 残留浓度逐渐增高。如当 $t = 300$ °C, 吸附后溶液中 MB 残留浓度为 1.289 mg/L; 当 $t = 1200$ °C, MB 残留浓度为 19.69 mg/L。对于同一样品, 随光催化时间的增加, 溶液中 MB 残留浓度逐渐降低。如当 $t = 300$ °C, 光催化 3 h 后 MB 残留浓度降为 0.376 mg/L, 而 $t = 1200$ °C, MB 残留浓度降为 16.254 mg/L。尽管热处理时设定的处理温度间隔是均匀的, 但随温度的升到, 各样品对 MB 溶液吸附和光催化脱色后残留浓度的变化是不均匀的, 主要表现在各样品的 MB 残留浓度变化曲线之间的间隔大小不同。

3.4.2 对吸附脱色性和光催化脱色性的影响

蒙脱石具有较高的吸蓝量 (70 mmol/100g), 因此在讨论 TiO₂/蒙脱石纳米复合物的光催化效率时, 必须要考虑 TiO₂/蒙脱石纳米复合物对 MB 的吸附性, 以下称为吸附脱色性, 把由 TiO₂/蒙脱石纳米复合物光催化作用引起的脱色性称为光催化脱色性。

根据 TiO₂/蒙脱石系列样品 (TM-t) 在吸附和光催化处理过程中各时间点 (S) 所取样品 (TM-t-S) 获得离心后上清液中 MB 残留浓度变化曲线 (如图 6)。则经 t 温度下处理后 TiO₂/蒙脱石样品对 MB 溶液的脱色率为: $R_{t-S} = (C_0 - C_{t-S}) / C_0 \times 100\%$ 。其中, 当 $S = 0$ 时, 为 TiO₂/蒙脱石样品 (TM-t) 对 MB 的吸附脱色率 $R_{t,0}$; 当 $S = 3$ h 时, 则获得 TiO₂/蒙脱石样品 (TM-t) 对 MB 的总脱色率 [14] R_{t-3h} , 由此 TiO₂/蒙脱石样品 (TM-t) 的光催化脱色率 R_t 为: $R_t = R_{t-3h} - R_{t,0}$ 。经测试并计算后的 TiO₂/蒙脱石系列样品 (TM-t) 对 MB 溶液的吸附脱色率 ($R_{t,0}$) 变化曲线 R(A)、光催化脱色率 (R_t) 变化曲线 R(B) 及总脱色率 (R_{t-3h}) 变化曲线 R(C) 如图 7。

3.4.2.1 吸附脱色性

由图 7 中 TiO₂/蒙脱石系列样品 (TM-t) 对 MB 吸附脱色率变化曲线 R(A) 随热处理温度由 300 °C 增加至 1200 °C, 吸附脱色率由 94% 逐渐降低至 1.55%。表明随热处理温度的升高样品的吸附脱色率逐渐降低。

分析认为, 脱色率随着温度升高而降低的原因有 2 个方面。主要原因在于, 样品中蒙脱石随热处理温度的增加, 其吸附性能至 600 °C 由于失去结构 (OH) 而急剧降低, 样品 (TM-700) 的吸附脱色率稍高于样品 (TM-600) 的, 是由于样品中蒙脱石在 660 °C 附近脱去结构水 [15], 形成结构缺陷, 致使样品 (TM-700) 的吸附

脱色性稍有增加,之后随温度的升高而逐渐降低,这与蒙脱石层间域属性和结构的破坏有关^[16]。其次是由于样品中 TiO_2 由无定形向锐钛矿转变,并随温度的增高使晶粒逐渐长大(见图 3),导致吸附性能下降。

对 TiO_2 /蒙脱石系列样品(TM- t , $t = 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200$) 比表面积进行了测定(图 7)。结果表明, TiO_2 /蒙脱石系列样品(TM- t) 热处理后比表面积随温度变化的曲线(S_w) 与其对 MB 吸附脱色率随温度变化的规律是一致的。但前者在高于 800 °C 后降低的速率较后者大,这主要与蒙脱石相变产物莫来石和石英及锐钛矿和金红石的结晶长大作用有关。

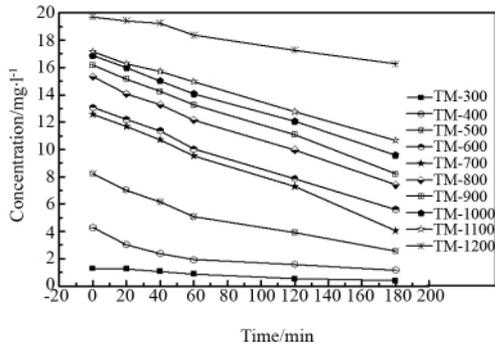


图 6 不同温度处理的 TiO_2 /蒙脱石系列样品(TM- t) 对 MB 溶液脱色后残留浓度随时间的变化

Fig. 6 The curve of MB residual concentration of solution decolorized by the TiO_2 /Montmorillonite composite samples(TM- t) calcinated at the different temperatures vs. the time of action

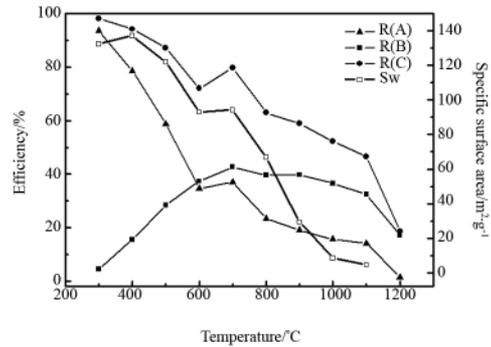


图 7 TiO_2 /蒙脱石系列样品(TM- t) 的吸附脱色率 $R(A)$ 、光催化脱色率 $R(B)$ 、总脱色率 $R(C)$ 及比表面积(S_w) 随温度变化的曲线

Fig. 7 The curves of the adsorption decoloration ratio $R(A)$, the photo-catalytic decoloration rate $R(B)$, the total decolorization ratio $R(C)$ and the specific surface area(S_w) of the TiO_2 /Montmorillonite composite samples(TM- t)

3.4.2.2 光催化脱色性

由图 7 中 TiO_2 /蒙脱石系列样品(TM- t) 对 MB 光催化脱色率变化曲线 $R(B)$ 随热处理温度由 300 °C 增加至 1200 °C 光催化脱色率由 4.5% 逐渐增加至 700 °C 的 42.72% ,之后逐渐平缓降低,至 1200 °C 时降低至 17% ±。分析认为,这主要与样品中 TiO_2 的相变和晶粒变化有关。在 300 °C ~ 700 °C 之间,随温度的增加, TiO_2 逐渐结晶形成结构完善的锐钛矿相,从 900 °C 开始锐钛矿相逐渐向金红石相转变;另外从 700 °C 开始锐钛矿晶粒逐渐长大,其后所形成的金红石的晶粒也随温度的升高而增大。由于锐钛矿相 TiO_2 的光催化性较水合氧化钛和金红石好,同时较小的晶粒比表面积大,光催化性较强。因而在 700 °C ~ 900 °C 之间样品具有较高的光催化脱色率。

另外,经 800 °C 热处理后,虽然样品(TM-800)中 TiO_2 较样品(TM-700) 结晶度高,但晶粒增长较大,复合样品的比表面积降低,不能很好的促进 TiO_2 光催化,致使其光催化脱色率略有降低。当 900 °C 时,由于锐钛矿较高的表面能,样品(TM-900)中表面少量锐钛矿(3.2 eV) 转化为金红石相(3.0 eV),便在锐钛矿晶粒表面形成一个紧密接触的金红石相薄层,由于锐钛矿相和金红石相具有不同的费米能级^[17],在界面间产生 Schottky 势垒,促进了内部电子-空穴对的分离、转移并迁移到 TiO_2 的表面^[18],促进了复合样品对 MB 的光催化降解。

当热处理温度为 1000 °C 和 1100 °C 时,样品中锐钛矿相含量更少,晶粒更大,电子-空穴向粒子表面的迁移路程增长,在内部复合的几率增大,致使光催化脱色性降低明显,但样品(TM-1100) 的光催化效率仍高达 32.5%。至 1200 °C 时,由于样品中锐钛矿相全部转化为金红石相,因而仅显示出微弱的光催化性。

3.4.2.3 总脱色性的变化

由图 7 中 TiO_2 /蒙脱石系列样品(TM- t) 对 MB 溶液总脱色率变化曲线 $R(C)$ 随温度从 300 °C ~ 1200 °C 总脱色率由 98.12% 逐渐降低至 18.7%。由于总脱色率是吸附脱色率和光催化脱色率的和,其变化趋势

和原因是由吸附脱色性和光催化脱色性共同作用的。

由吸附脱色率变化曲线 R(A) 和光催化脱色率变化 R(B) 曲线对比可得, 热处理温度低于 600 °C 时, 复合样品的吸附脱色率明显高于光催化脱色率, 对 MB 溶液的脱色主要源于吸附脱色性; 当温度为 600 °C 时, 样品的光催化脱色率与吸附脱色率相当; 当处理温度大于 600 °C 时, 样品的光催化脱色率明显高于吸附脱色率, 对 MB 溶液的脱色主要源于光催化降解。

3.5 与纯 TiO₂-蒙脱石机械混合物光催化脱色性对比

由图 8 并结合图 7 分析可得, 纯 TiO₂-蒙脱石机械混合样品(T-M-700、T-M-1100)对 MB 溶液的吸附脱色率分别为 31.4% 和 9.5%, 明显低于 TiO₂/蒙脱石纳米复合样品(TM-700、TM-1100)的 37.1% 和 14.1%。由图 2~图 5 可知, 纯 TiO₂ 样品与 TiO₂/蒙脱石纳米复合样品经相同温度处理后锐钛矿的结晶程度更高, 晶粒更大, 因此比表面积小, 进而吸附脱色性差; TiO₂-蒙脱石机械混合样品光催化脱色率为 33.89% 和 20.68%, 也明显低于 TiO₂/蒙脱石复合样品的 42.72% 和 32.48%。结合图 2~图 5 的分析结果, 由于蒙脱石结构层对 TiO₂ 晶粒和晶相转变具有明显的阻滞作用, 锐钛矿颗粒小并且相对含量高导致 TiO₂/蒙脱石纳米复合样品具有更高的光催化脱色效率。因而, TiO₂/蒙脱石复合样品(总脱色率分别为 79.8% 和 46.6%) 具有比纯 TiO₂-蒙脱石机械混合样品(总脱色率分别为 65.3% 和 30.2%) 更强的脱色能力。

4 结 论

(1) 利用 TiOSO₄·2H₂O 作为 TiO₂ 前驱体, 采用水解-插层复合法成功制备出了纳米 TiO₂ 均匀分散包覆在蒙脱石内外表面的 TiO₂/蒙脱石纳米复材料;

(2) 随热处理温度的升高, TiO₂/蒙脱石复合物中 TiO₂ 晶型由锐钛矿相向金红石相转变, 但晶相转变温度比纯 TiO₂ 的高 200 °C 以上, 晶粒尺寸小 50 nm ±。蒙脱石结构层对 TiO₂ 的晶相转变温度、相转变量和晶粒长大都具有明显的阻滞作用;

(3) TiO₂/蒙脱石复合样品中蒙脱石对亚甲基蓝具有明显的吸附脱色作用, 样品中的锐钛矿具有明显的光催化降解作用。样品中 TiO₂ 锐钛矿相结晶度增高、少量的金红石存在有利于提高样品的光催化降解作用, 晶粒尺寸变大可削弱样品的光催化性能。经 700 °C 处理后样品的光催化脱色性最高, 经 1100 °C 处理后锐钛矿相含量仍高达 55.7%, 具有较好的光催化脱色性, 且均比纯 TiO₂-蒙脱石机械混合物脱色性强, 为高温抗菌材料的制备奠定了基础。

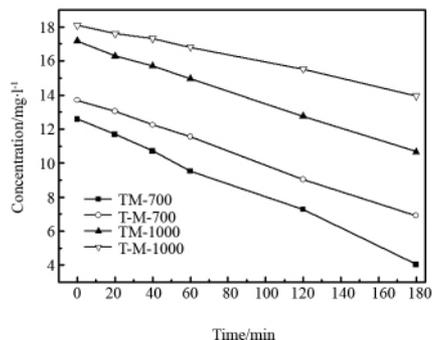


图 8 TiO₂/蒙脱石样品(TM-700、TM-1100)和纯 TiO₂-蒙脱石机械混合物样品(T-M-700、T-M-1100)对 MB 溶液脱色后残留浓度随时间的变化

Fig. 8 The curve of MB residual concentration of solution decolorized by the TiO₂/Montmorillonite composite samples (TM-700、TM-1100) and pure TiO₂-Montmorillonite mechanical mixture samples (T-M-700、T-M-1100) vs. the time of action

参 考 文 献

- [1] 李佑稷, 李效东, 李君文, 等. 活性炭载体对 TiO₂/活性炭中二氧化钛晶粒生长及相变的影响[J]. 无机材料学报, 2005, 20(2): 291-298. Li Y J, Li X D, Li J W, et al. Effects of Active Carbon Carrier on Phase Transform and Crystallite Growth of Titanium Dioxide in TiO₂/AC[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2005, 20(2): 291-298 (in Chinese).
- [2] 朱鹏飞, 刘梅, 宋诚, 等. TiO₂/膨润土光催化剂的性能及表征[J]. 西南民族大学学报, 2011, 37(4): 641-646. Zhu P F, Liu M, Song C, et al. Performance and Characterization of TiO₂/Bentonite Photocatalyst[J]. *Journal of Southwest University for Nationalities (Natural Science Edition)*, 2011, 37(4): 641-646 (in Chinese).
- [3] 孙红娟, 刘颖, 彭同江, 等. TiO₂/蒙脱石纳米复合物中 TiO₂ 的结构相变[J]. 无机化学学报, 2011, 27(3): 403-408.

- Sun H J , Liu Y , Peng T J , et al. Phase Transition of TiO₂ in TiO₂/montmorillonite Nanocomposites [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* , 2011 **27**(3) : 403-408(in Chinese) .
- [4] 孙红娟 彭同江 陈彦琴 等. TiO₂/蒙脱石层间化合物的制备及层间原位反应过程研究[J]. 化学学报 2011 **69**(17) : 2003-2008.
Sun H J , Peng T J , Chen Y C , et al. Interlayer in-situ Reaction Process and Preparation of TiO₂/montmorillonite Composites [J]. *Acta Chimica Sinica* 2011 **17**(69) : 2003-2008(in Chinese) .
- [5] Diker H , Varlikli C , Mizrak K , et al. Characterizations and Photocatalytic Activity Comparisons of N-doped nc-TiO₂ Depending on Synthetic Conditions and Structural Differences of Amine Sources [J]. *Energy* 2011 **36**(2) : 1243-1254.
- [6] Cheng X W , Yu X J , Xing Z P , et al. Enhanced Photocatalytic Activity of Nitrogen Doped TiO₂ Anatase Nano-Particle under Simulated Sunlight Irradiation [J]. *Energy Procedia* 2012 **16**: 598-605.
- [7] Yuan M Q , Zhang J , Yan S , et al. Effect of Nd₂O₃ addition on the surface phase of TiO₂ and photocatalytic activity studied by UV Raman spectroscopy [J]. *Journal of Alloys and Compounds* 2011 **509**(21) : 6227-6235.
- [8] 邢磊 张前程 简丽 等. La , Pr , Nd 掺杂对纳米 TiO₂ 光催化性能的影响[J]. 人工晶体学报 2010 **39**(3) : 724-736.
Xing L , Zhang Q C , Jian L , et al. Effect of La , Pr , Nd Doping on the Photocatalytic Properties of Nano-TiO₂ [J]. *Journal of Synthetic Crystals* , 2010 **39**(3) : 724-736(in Chinese) .
- [9] Yuan L L , Huang D D , Guo W N , et al. TiO₂/montmorillonite Nanocomposite for Removal of Organic Pollutant [J]. *Applied Clay Science* 2011 , **53**(2) : 272-278.
- [10] 田从学 张昭. 工业硫酸氧钛合成有序介孔 TiO₂ 及其机理研究[J]. 无机材料学报 2009 **24**(2) : 225-228.
Tian C X , Zhang Z. Synthesis of Ordered Mesoporous TiO₂ from Industrial Titanyl Sulfate Solution and Its Formation Mechanism [J]. *Journal of Inorganic Materials* 2009 **24**(2) : 225-228(in Chinese) .
- [11] 刘勋. 天然矿物负载 TiO₂ 的光催化功能材料研究[D]. 四川: 四川大学 2003.
Liu X. The Study on the PrePreparation of TiO₂/Mineral and Photocatalytic Degradation of Methy Orange [D]. Sichuan: SiChuan University 2003(in Chinese) .
- [12] Gribb A A , Banfield J F. Particle Size Effects on Transformation Kinetics and Phase Stability in Nanocrystalline TiO₂ [J]. *American Mineralogist* , 1997 **82**(7-8) : 717-728.
- [13] Scherrer P H , Bogart R S , Bush R I , et al. The Solar Oscillations Investigation-michelson Doppler Imager [J]. *Solar Physics* ,1995 **162**(1-2) : 129-188.
- [14] 许晶晶 朱平武 赵丽 等. Ag/TiO₂ 中空纳米纤维光催化材料的制备及表征[J]. 化学学报 2011 **69**(5) : 585-590.
Xu J J , Zhu P W , Zhao L , et al. Preparation and Characterization of Ag/TiO₂ Hollow Nano-Fiber Photocatalytic Material [J]. *Acta Chimica Sinica* 2011 **69**: 585-590(in Chinese) .
- [15] 孙红娟. TiO₂/蒙脱石纳米复合材料的制备及机理研究[D]. 四川: 四川大学 2011.
Sun H J. TiO₂/montmorillonite Nanocomposites Preparation and Formation Mechanism [D]. Sichuan: SiChuan University 2011(in Chinese) .
- [16] 潘兆橧 万朴. 应用矿物学[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社 ,1993: 216-221.
Pan Z L , Wan P. Applied Mineralogy [M]. WuHan: Wuhan Polytechnic University Press ,1993: 216-221(in Chinese) .
- [17] Spurr R A , Myers H. Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer [J]. *Analytical Chemistry* ,1957 **29**(05) : 760-762.
- [18] 高伟 吴凤清 罗臻 等. TiO₂ 晶型与光催化活性关系的研究[J]. 高等学校化学学报 2001 **22**(04) : 660-662.
Gao W , Wu F Q , Luo Z. Studies on the Relationship Between the Crystal Form of TiO₂ and Its Photocatalyzing Degradation Efficiency [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities* 2001 **22**(04) : 660-662(in Chinese) .