

环境保护与催化

# 超临界流体干燥法制备 TiO<sub>2</sub> 柱撑膨润土 及光催化性能研究

余晓鹏\*, 张付宝

(四川理工学院材料与化学工程系, 四川 自贡 643000)

**摘要:**采用溶胶-凝胶法结合超临界流体干燥技术制备了 TiO<sub>2</sub> 柱撑膨润土复合光催化剂, 通过 XRD、BET 和 FT-IR 等分析方法对复合催化剂的物相组成、比表面积和键合状况等物化性能进行了表征, 并以 Cr(VI) 的光催化还原反应考察其光催化性能。结果表明, 用超临界法制备的复合催化剂具有大孔、锐钛矿晶型和沉降性能好等特点, 且可实现晶化、干燥一步完成; 该复合催化剂的光催化活性接近 P25 TiO<sub>2</sub>, 且明显比空气干燥法制备的高。对于初始浓度为 25 mg · L<sup>-1</sup> 的 Cr(VI) 离子, 在最佳反应条件 2.5 g · L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub> 柱撑膨润土、溶液初始 pH 为 3.0 时, 其光催化还原率达到 77.6%。

**关键词:** 膨润土; TiO<sub>2</sub> 柱撑膨润土; 超临界流体干燥; 光催化; Cr(VI)

**中图分类号:** TQ034; TQ426.6      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1008-1143(2007)08-0035-05

## Preparation of TiO<sub>2</sub> pillared bentonite by supercritical fluid drying and its photocatalytic performance

YU Xiaopeng\*, ZHANG Fubao

(Department of Material & Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering,  
Zigong 643000, Sichuan, China)

**Abstract:** TiO<sub>2</sub> pillared bentonite photocatalyst was prepared by sol-gel and supercritical fluid drying (SCFD) method and characterized by XRD, BET and FT-IR techniques. Its photocatalytic activity was investigated using photocatalytic reduction of Cr(VI) as model reaction. The results indicated that the catalyst prepared by SCFD had large pore volume, anatase crystals and good precipitation behavior; crystallization and drying were achieved in one step. Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> pillared bentonite prepared by SCFD is remarkably higher than that by air drying, with activity approaching that of P25 TiO<sub>2</sub>. Photocatalytic reduction efficiency of 77.6% was attained under the optimum reaction condition as follows: dosage of TiO<sub>2</sub>-bentonite 2.5 g · L<sup>-1</sup>, pH = 3.0, initial Cr(VI) concentration 25 mg · L<sup>-1</sup>.

**Key words:** bentonite; TiO<sub>2</sub> pillared bentonite; supercritical fluid drying; photocatalysis; Cr(VI)

**CLC number:** TQ034; TQ426.6      **Document code:** A      **Article ID:** 1008-1143(2007)08-0035-05

二氧化钛柱撑蒙脱石 (TiO<sub>2</sub> - PILM, TiO<sub>2</sub> - pillared montmorillonite) 纳米材料是近年来颇受关注的纳米材料之一, 通过将聚合羟基钛离子引入蒙脱石

层间, 焙烧后形成纳米二氧化钛柱, 从而在蒙脱石层间载荷纳米二氧化钛, 并可充分利用蒙脱石 (特别是柱撑蒙脱石) 对有机物的强吸附能力, 达到既提

收稿日期: 2007-03-12; 修回日期: 2007-07-11

作者简介: 余晓鹏, 1980年生, 女, 四川省自贡市人, 硕士, 主要从事催化及环境科学方向研究。

通讯联系人: 余晓鹏。E-mail: xpyu22@126.com

高二氧化钛光催化降解率,又能回收的目的<sup>[1]</sup>。

目前,国内外常采用Ti的无机盐水解<sup>[2-4]</sup>或Ti醇盐的溶胶-凝胶法<sup>[5-7]</sup>,再经传统热干燥、焙烧制备TiO<sub>2</sub>-PILM,此法虽工艺简单,但易损坏制品结构。超临界流体干燥技术可以有效防止传统热干燥中因毛细力的作用而导致的毛细孔塌陷问题,制备大孔、高比表面积、锐钛矿晶型和热稳定性好的TiO<sub>2</sub>气凝胶<sup>[8]</sup>。而将超临界流体干燥技术用于制备TiO<sub>2</sub>-PILM的研究较少,本文采用溶胶-凝胶法结合超临界流体干燥技术制备TiO<sub>2</sub>柱撑膨润土复合光催化剂,用XRD、FT-IR和BET等表征技术研究该类复合催化剂的结构性能,以初始浓度为25 mg·L<sup>-1</sup>的Cr(VI)离子光催化还原反应考察其光催化性能,并与P25 TiO<sub>2</sub>、空气干燥法制备的TiO<sub>2</sub>柱撑膨润土的催化活性进行比较;同时考察pH和催化剂用量等因素对光催化还原Cr(VI)的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

钠基膨润土(新疆托格玛胶体有限公司),提纯后其阳离子交换容量CEC为91.75 mmol·(100 g)<sup>-1</sup>;P25 TiO<sub>2</sub>(德国Degussa公司)钛酸四丁酯;重铬酸钾。

### 1.2 催化剂制备<sup>[6]</sup>

将所需量的钛酸四丁酯加入到*n*(冰醋酸):

*n*(Ti) = 24 的80%的醋酸溶液中,室温搅拌2 h,并老化4 h。然后按*n*(Ti):*m*(土) = 15 mmol·g<sup>-1</sup>将该柱撑液缓慢滴加到1%的钠基膨润土浆液中进行离子交换反应12 h,离心并用蒸馏水洗涤数次。

#### 1.2.1 空气干燥焙烧

将制备的样品110℃通风干燥4 h,研细,以3℃·min<sup>-1</sup>速率升温至450℃,并在此温度下保温3 h。

#### 1.2.2 超临界流体干燥

将制备的样品用无水乙醇进行溶剂置换,把所得醇凝胶放入高压釜内,以无水乙醇做抽取溶剂,在乙醇超临界状态(270℃,8.5 MPa)下,制得TiO<sub>2</sub>柱撑膨润土。

### 1.3 催化剂的表征

XRD在D/max-Ra旋转阳极X射线衍射仪(日本Rigaku)上进行;比表面积在Micromeritics ASAP-2000型氮吸附仪上测定;FT-IR光谱在

AVATR E S P 360 FT-IR 红外光谱仪(Nicolet)上测定。

### 1.4 光催化性能的评价

反应在250 mL石英夹套式光催化反应器中进行,石英管内置12 W紫外灭菌灯,反应温度控制在(30±0.1)℃,反应开始前,将TiO<sub>2</sub>柱撑膨润土与Cr(VI)离子的溶液在暗处搅拌30 min,使吸附解析平衡,打开光源,开始计时,每隔15 min取样离心,取上层清液用于测定溶液中Cr(VI)离子的浓度<sup>[9]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表征

#### 2.1.1 XRD

膨润土、空气干燥焙烧制备的TiO<sub>2</sub>柱撑膨润土和超临界干燥法制备的TiO<sub>2</sub>柱撑膨润土的XRD谱图见图1。

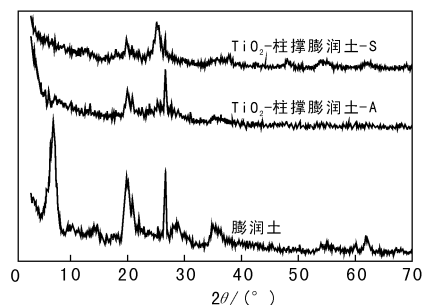


图1 复合光催化剂的XRD谱图

Figure 1 XRD patterns

TiO<sub>2</sub>柱撑膨润土-A:空气干燥焙烧;  
TiO<sub>2</sub>柱撑膨润土-S:超临界干燥

由图1可以看出,膨润土的衍射峰 $2\theta(I/I_0)$ 为6.9°(001),根据Bragg公式,计算可得膨润土的层间距1.25 nm,属典型的钠基膨润土。化学分析表明,TiO<sub>2</sub>柱撑膨润土中含TiO<sub>2</sub>16.5%。而空气干燥焙烧制备的TiO<sub>2</sub>柱撑膨润土(2)和超临界干燥法制备的TiO<sub>2</sub>柱撑膨润土(3)6.9°的衍射峰消失,说明TiO<sub>2</sub>的柱撑引起了膨润土结构的变化。对比空气干燥焙烧制备的TiO<sub>2</sub>柱撑膨润土和超临界干燥法制备的TiO<sub>2</sub>柱撑膨润土的XRD谱图,发现超临界干燥法制备的TiO<sub>2</sub>柱撑膨润土在25.4°、37.8°、48.0°和55.0°出现了新的衍射峰,这是锐钛矿TiO<sub>2</sub>的(101)、(004)、(200)、(105)面的特征衍射峰<sup>[10]</sup>,说明TiO<sub>2</sub>在膨润土层间呈平行有序分布,有较好的

结晶度,有利于降低光催化反应中光生电子-空穴的复合速率,提高其光催化活性。而空气干燥焙烧制备的 TiO<sub>2</sub> 柱撑膨润土中未发现 TiO<sub>2</sub> 晶型的特征衍射峰, TiO<sub>2</sub> 可能以无定形或高分散形态存在于膨润土的层间。

### 2.1.2 BET

膨润土及不同制备条件下制得的 TiO<sub>2</sub> 柱撑膨润土的比表面积、孔容和孔径见表 1。

表 1 膨润土及 TiO<sub>2</sub>/膨润土的物理性能  
Table 1 Physical properties of bentonite and TiO<sub>2</sub> pillared bentonite

	比表面积/ m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup>	孔容/ m <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup>	孔径/ nm
膨润土	25.9	0.1	5.9
TiO <sub>2</sub> 柱撑膨润土-A	248.6	0.18	1.5
TiO <sub>2</sub> 柱撑膨润土-S	170.6	0.69	6.2

由表 1 可知,经 TiO<sub>2</sub> 柱撑后,膨润土的比表面积明显增大,这是由于镶嵌复合物间形成的微孔, B 和 L 型酸度<sup>[11]</sup>;且该复合物由空气干燥焙烧制备的比表面积比经直接超临界干燥制备的比表面积大,但孔容和孔径更小。孔径过小,虽然有较大比表面积,但有效比表面积减小,反应活性中心减少,并且反应物分子不易进入孔中,从而使其活性降低。

### 2.1.3 FT-IR

膨润土、空气干燥焙烧制备的 TiO<sub>2</sub> 柱撑膨润土和超临界干燥法制备的 TiO<sub>2</sub> 柱撑膨润土的红外 (FT-IR) 谱图见图 2。

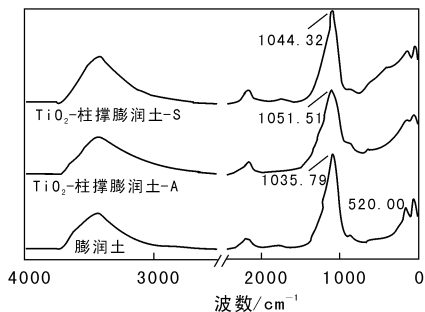


图 2 膨润土及 TiO<sub>2</sub> 柱撑膨润土的红外光谱图  
Figure 2 FT-IR spectra for bentonite and TiO<sub>2</sub> pillared bentonite

由图 2 可见, Si—O—Si 的振动峰由 1 035.79 cm<sup>-1</sup> 分别移至 1 051.52 cm<sup>-1</sup>、1 044.32 cm<sup>-1</sup>; 520 cm<sup>-1</sup> 附近是 Si—O 的弯曲振动<sup>[11]</sup>, TiO<sub>2</sub>/膨润土中 520 cm<sup>-1</sup>

的强度明显减弱,说明 Ti(IV) 进入了膨润土的层间结构。在 IR 图谱中未发现 960 cm<sup>-1</sup> 峰, 960 cm<sup>-1</sup> 峰是 Si—O—Ti 的反对称弹性振动<sup>[12]</sup>, 表明没有形成 Si—O—Ti。可见, 虽然 Ti(IV) 进入了膨润土的层间结构, 但没有生成 Si—O—Ti 键。

### 2.2 制备方法对活性的影响

不同制备方法对 TiO<sub>2</sub> 柱撑膨润土光催化性能的影响见图 3。

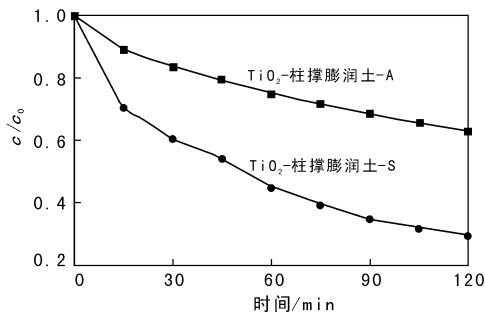


图 3 不同制备方法的 TiO<sub>2</sub> 柱撑膨润土  
Figure 3 Catalytic activity of TiO<sub>2</sub>-pillared bentonite prepared by different methods

由图 3 可以看出,直接超临界流体干燥制备的 TiO<sub>2</sub> 柱撑膨润土的活性比经空气干燥、焙烧制备的高。这是因为一方面,与空气干燥、焙烧制备的 TiO<sub>2</sub> 柱撑膨润土相比,超临界流体干燥制备的 TiO<sub>2</sub> 柱撑膨润土中存在着高结晶度的锐钛矿 TiO<sub>2</sub>, 有利于量子效率的提高和表面缺陷的增加,从而提高其光催化性能。另外,空气干燥、焙烧制备的 TiO<sub>2</sub> 柱撑膨润土比经超临界干燥制备的 TiO<sub>2</sub> 柱撑膨润土的孔容和孔径更小,孔容和孔径过小,虽然有较大的比表面积,但有效比表面积减小,反应活性中心减少,并且反应物分子不易进入孔中,使其活性降低。

### 2.3 P25 TiO<sub>2</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 活性比较

对比 P25 TiO<sub>2</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 柱撑膨润土光催化还原 Cr(VI) 的效果,在相同条件下,加入 2 g · L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub> 柱撑膨润土、2 g · L<sup>-1</sup> P25 TiO<sub>2</sub> 和 0.33 g · L<sup>-1</sup> P25 TiO<sub>2</sub> (纯 TiO<sub>2</sub> 含量与复合催化剂中 TiO<sub>2</sub> 的含量相同),其光催化还原 Cr(VI) 的效果见图 4。由图 4 可见,浓度均为 2 g · L<sup>-1</sup> 时,对于 P25 TiO<sub>2</sub>,在 45 min 内 Cr(VI) 离子就能达到国家排放标准;而在复合催化剂体系中,反应 120 min,其光催化还原率为 70.5%。此条件下,复合催化剂光催化还原 Cr(VI) 的效率明显比 P25 TiO<sub>2</sub> 低。而纯 TiO<sub>2</sub> 含量

与复合催化剂中  $\text{TiO}_2$  的含量相同时, P25  $\text{TiO}_2$  对  $\text{Cr}(\text{VI})$  的光催化还原率为 75.0%, 仅比复合催化剂体系高 4.5%。说明此条件下, 复合光催化剂的活性接近商业产品 P25  $\text{TiO}_2$  粉末。另外, 在实验过程中还观察到, 该复合催化剂具有良好的沉降性能, 反应后 30 min 就能基本沉降下来。这在催化剂循环使用时十分有意义。

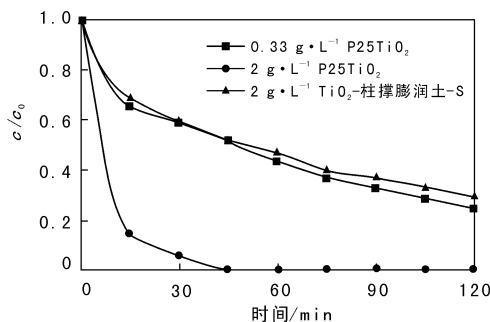


图4 催化剂光催化活性的比较  
Figure 4 Photocatalytic activity

## 2.4 Cr(VI)的光催化还原反应

### 2.4.1 紫外-可见光谱变化

在紫外光照与  $\text{TiO}_2$  柱撑膨润土同时存在条件下, 不同光照时间  $\text{Cr}(\text{VI})$  的紫外-可见吸收光谱变化见图 5。

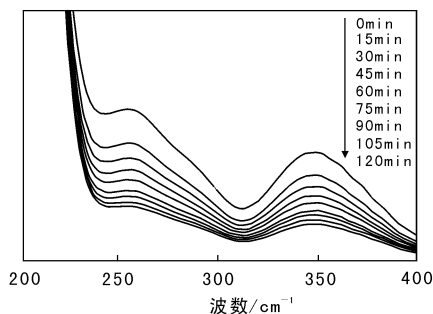


图5  $\text{Cr}(\text{VI})$  光催化还原过程紫外-可见光谱图  
Figure 5 UV-vis spectra during photocatalytic reduction of  $\text{Cr}(\text{VI})$

随着光照时间的延长,  $\text{Cr}(\text{VI})$  的特征吸收峰 350 nm 的强度逐渐减弱。空白实验表明, 虽然  $\text{Cr}(\text{VI})$  在紫外区表现出较强的特征吸收峰, 但在无催化剂存在, 只有紫外光照射的条件下,  $\text{Cr}(\text{VI})$  离子的光致匀相还原极弱, 光照 2 h, 其光催化还原率仅为 4.7%。当光照与膨润土同时存在条件下,  $\text{Cr}(\text{VI})$  的光催化还原率低于 5%, 这意味着膨润土不具有光催化性能。因此, 光照与  $\text{TiO}_2$  柱撑膨润土

同时存在条件下, 主要是  $\text{TiO}_2$  柱撑膨润土光催化还原  $\text{Cr}(\text{VI})$ 。

### 2.4.2 pH

溶液初始 pH 对  $\text{TiO}_2$  柱撑膨润土光催化还原  $\text{Cr}(\text{VI})$  的影响见图 6。

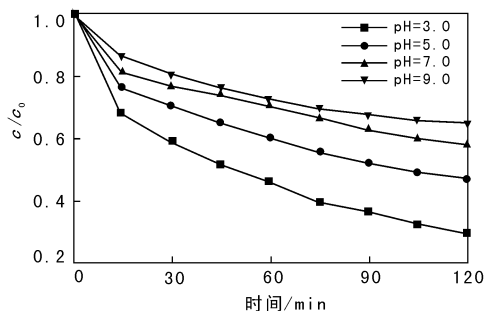


图6 pH 对光催化还原  $\text{Cr}(\text{VI})$  的影响  
Figure 6 Effect of pH on photocatalytic reduction of  $\text{Cr}(\text{VI})$

在  $\text{pH}=3 \sim 9$ ,  $\text{Cr}(\text{VI})$  的光催化还原率随 pH 的升高而降低, 即酸性环境下有利于  $\text{Cr}(\text{VI})$  的光催化还原。对  $\text{Cr}(\text{VI})$  的光催化还原反应动力学研究表明, 向反应体系中提供质子对反应的进行至关重要<sup>[13]</sup>。 $\text{Cr}(\text{VI})$  离子的光催化还原是一个消耗质子的过程, 质子浓度对反应影响明显。在酸性条件下, 向反应体系提供了足够数量的质子, 消除了质子缺乏的负效应。

### 2.4.3 $\text{TiO}_2$ 柱撑膨润土用量

$\text{TiO}_2$  柱撑膨润土用量对光催化还原  $\text{Cr}(\text{VI})$  的影响见图 7。

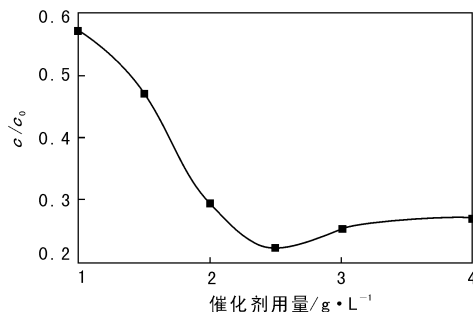


图7  $\text{TiO}_2$  柱撑膨润土用量对光催化还原  $\text{Cr}(\text{VI})$  的影响  
Figure 7 Effect of loadings of  $\text{TiO}_2$  pillared bentonite on photocatalytic reduction of  $\text{Cr}(\text{VI})$

随着催化剂用量的增加,  $\text{Cr}(\text{VI})$  还原率增大。当催化剂用量为  $2.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时,  $\text{Cr}(\text{VI})$  还原率达到

77.6%。当催化剂用量超过 2.5 g · L<sup>-1</sup> 时, Cr(VI) 的还原率反而减弱。这是因为随着催化剂用量的增大, 其表面积增大, 产生的活性物种增多, 加快了 Cr(VI) 的光催化还原, 但随着催化剂用量的继续增大, 对入射光产生一定的散射作用, 影响光能利用, 从而造成光催化性能下降。

### 3 结 论

采用溶胶法结合超临界流体干燥技术制备的纳米 TiO<sub>2</sub> 柱撑膨润土复合光催化剂具有大孔、锐钛矿晶型和沉降性能好等特点, 且可实现干燥和晶化一步完成; 该复合催化剂的光催化活性明显比空气干燥法制备的高, 接近 P25 TiO<sub>2</sub>; 对于初始浓度为 25 mg · L<sup>-1</sup> 的 Cr(VI) 离子, 在 2.5 g · L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub> 柱撑膨润土和溶液初始 pH 为 3.0 的最佳反应条件下, 其光催化还原率达到 77.6%。

#### 参考文献:

- [1] 陶龙骧. 层柱粘土及其在催化反应中的应用[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2002, 21(14): 221 - 224.
- [2] 陈晓银, 陶龙骧, 郑禄彬. 钛层柱粘土的合成 I. 四氯化钛做钛源[J]. 催化学报, 1994, 15(5): 355 - 360.
- [3] Sterte J. Synthesis and properties of titanium oxide cross-linked montmorillonite[J]. Clay and Clay minerals, 1986,

- 34(6): 658 - 664.
- [4] 温勇, 徐玲玲, 沈艳华, 等. TiO<sub>2</sub> 柱撑粘土纳米功能材料制备研究[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(6): 865 - 868.
- [5] 任广军, 翟玉春, 田彦文, 等. 钇掺杂 TiO<sub>2</sub>/膨润土纳米复合光催化剂的性能研究[J]. 稀土, 2004, 25(6): 31 - 34.
- [6] Shimizu K-I, Kaneko T, Fujishima T, et al. Selective oxidation of liquid hydrocarbons over photoirradiated TiO<sub>2</sub> pillared clays[J]. Appl Catal A: Gen, 2002, 225: 185 - 191.
- [7] Castille H L Del. Preparation and catalytic activity of titanium pillared montmorillonite [J]. Appl Catal A General, 1993, 103: 23 - 34.
- [8] 张敬畅, 李青, 曹维良. 超临界流体干燥法制备 TiO<sub>2</sub> - SnO<sub>2</sub> - SiO<sub>2</sub> 复合光催化剂及其光催化性能研究[J]. 无机化学学报, 2004, 20(6): 725 - 730.
- [9] 武汉大学. 分析化学实验[M]. 北京: 北京高等教育出版社, 1994: 203 - 206.
- [10] 张敬畅, 李青, 曹维良. 超临界流体干燥法制备纳米 TiO<sub>2</sub> - ZnO 复合光催化剂及其对苯酚降光催化性能[J]. 催化学报, 2003, 24(11): 831 - 834.
- [11] 孙振世. 纳米 TiO<sub>2</sub> 复合物的合成、表征及其处理难解有机污染物的研究[D]. 江苏: 浙江大学, 2001.
- [12] Salerno P, Asenjo M B, Mendioroz S. Influence of preparation method on thermal stability and acidity of Al-PILCs [J]. Thermochemica Acta, 2001, 379: 101 - 109.
- [13] 刘守新, 孙承林. Ag 改性提高 TiO<sub>2</sub> 对 Cr(VI) 的光催化还原机理[J]. 物理化学学报, 2004, 20(4): 355 - 359.

### 信息与动态

#### 可见光照射下 AgBr/TiO<sub>2</sub> 对病菌的有效杀除

系统研究了在可见光 ( $\lambda > 420$  nm) 照射下 AgBr/TiO<sub>2</sub> 对水生病菌的催化失活。研究发现该催化剂可有效地杀除大肠杆菌的埃希氏细菌 (Escherichia coli)、革兰氏染色阴性 (Gram-negative) 细菌、葡萄状球菌 (Staphylococcus aureus) 和革兰氏染色阳性 (Gram-positive) 细菌。通过透射电子显微镜 (TEM) 可直接观察到细菌细胞壁和细胞膜的分解, 证明 K<sup>+</sup> 的渗透可降低细菌的活性。由此可提出一

种 AgBr/TiO<sub>2</sub> 破坏细胞的可见光驱动装置。

此外, 还研究了 pH 和无机离子对细菌光催化失活的影响。这种细菌与催化剂之间的静电力的相互作用对消毒作用的效率至关重要。如果 AgBr/TiO<sub>2</sub> 负载于多孔镍上, 在可见光或紫外光照射下, 其杀菌活性将大大提高。

满 雪译自 Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 73 (3 - 4): 354 - 360.