

不同酸催化剂对有机-钛柱撑蒙脱石复合材料光催化活性的影响*

安太成¹,袁建梅²,陈嘉鑫^{1,3},胡晓洪^{1,3},陈慧²,丁雪军^{1,2},盛国英¹,傅家谟¹

(1. 中国科学院广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室和

广东省环境资源利用与保护重点实验室,广东 广州 510640;

2. 西北师范大学 化学化工学院,甘肃 兰州 730070; 3. 中国科学院研究生院,北京 100049)

摘要: 以钛酸丁酯为前驱体,分别采用醋酸和盐酸为溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 溶胶的酸催化剂,将制备的溶胶分别加入经阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵改性的浙江临安和内蒙古膨润土中,制备了有机-钛柱撑膨润土复合光催化剂,并对其进行了 XRD, SEM, BET 表征。实验结果表明:钛阳离子经交换进入了膨润土层间,并以锐钛矿型的晶形存在,而且制备的复合光催化剂具有较好的层状结构,其比表面积均比相应的未经柱撑的膨润土的比表面积大。并且以甲基橙为目标污染物,考察了所制备的有机-钛柱撑膨润土复合光催化剂的吸附性能和光催化活性,发现两种方法所制备的复合光催化剂均具有较好的光催化活性。但是由于在醋酸介质中溶胶的水解速度较慢,可形成稳定均质的凝胶,因而形成的 TiO₂ 粒径相对较小,因此对于不同类型的膨润土,以醋酸为酸催化剂制备的复合光催化剂均比用盐酸为酸催化剂制备的复合光催化剂的催化活性好。

关键词: 柱撑粘土;复合材料;甲基橙;吸附;光催化降解

中图分类号: O643; X703 文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2006)04-0597-04

1 引言

柱撑粘土 (pillared clay) 复合材料是近几十年来受到广泛关注并得到迅速发展的一类新兴的类分子筛催化材料^[1]。柱撑粘土相比天然粘土具有更大的比表面和独特的孔结构,因此经常被用作环境吸附剂和工业催化材料。特别是钛柱撑粘土相对于一般的柱撑粘土材料来说则具有孔径更大,更多孔、更高比表面积等特征,且层间支柱化合物的可调性、孔径大小、固体酸性和吸附性质等均可人为控制,并且具有较特殊的氧化还原特性,因此在环保领域作为选择吸附剂和催化剂载体等显示出了广阔的应用潜力^[2,3]。但是目前对钛柱撑粘土在环境应用方面的研究并不多见,而且不同的研究小组所得到的关于其光催化降解有机污染物的结论并不相同^[3-6]。因此,有必要详细地对纳米钛柱撑粘土的合成条件及层间微结构的变化进行详细的

研究。因此通过纳米 TiO₂ 柱化剂结构的调控来制备更高光催化活性的钛柱撑粘土的研究已成为目前研究的热点之一。而溶胶-凝胶法则是制备纳米 TiO₂ 柱化剂较常用的方法之一。并且该法反应条件温和、操作简单、成本较低,一般采用金属醇盐作为前驱物进行水解,水解过程中常采用盐酸、硝酸和醋酸等作为酸催化剂来调节 pH 值以控制前驱物钛酸丁酯的水解速率。但是用 HCl 或 HNO₃ 等无机酸不易控制溶液的 pH 值时,凝胶的形成速度快,产物钛多聚物的粒径较大,可能会不易于进行粘土层间阳离子的交换柱撑;而在醋酸介质中,水解速度慢,条件容易控制,在体系中生成多聚物粒径较小,因而可能会更易于进行粘土层间阳离子的交换柱撑。而且由于矿物在层间结构和层间作用力上的差异,不同的酸催化剂对柱撑粘土的结构影响也不相同^[7],因此不同的酸催化剂可能会使得柱撑粘土对有机物的吸附性能和光催化性能有很大的差异。因此本文主要研究了不同类型的酸催化剂的合成条件对纳米有机-钛柱撑粘土复合光催化剂的制备的影响,从而探讨所制备的纳米有机-钛柱撑粘土复合光催化剂对有机污染物的吸附和光催化降解性能差异。

2 试验

2.1 仪器与试剂

钛酸丁酯 (Ti(OC₄H₉)₄) 为化学纯试剂;其它试剂甲基橙、醋酸、盐酸、十六烷基三甲基溴化铵 (C₁₆H₄₂BrN, cetyltrimethyl ammonium bromide, CTMAB) 等均为分析纯试剂。实验中采用的膨润土分别来自浙江临安 (LA) 和内蒙古自治区 (NM), 主要为白色和灰色层状硅酸盐采购后均直接研磨过 200 目筛使用。

本文中采用 Thermo Spectronic/Helios α 型 UV-Vis 分光光度计测定染料溶液的紫外吸收;采用 D/Max 2200 VPC 型 X 射线粉末衍射仪确定所制备的复合材料的物相;利用德国 LEO-1530 VP 场发射扫描电镜 (SEM) 观察催化剂的形貌和大小;采用 NOVA-1000 比表面及孔径大小分析仪测定 BET 比表面积。

2.2 有机-钛柱撑膨润土复合光催化剂的制备

将适量的膨润土加入蒸馏水中,使膨润土的百分

* 基金项目:国家自然科学基金资助项目(40302016);广东省自然科学基金资助项目(030466);有机地球化学国家重点实验室开放基金资助项目(OGL-200309)

收到初稿日期:2005-08-09

收到修改稿日期:2005-10-24

通讯作者:安太成

作者简介:安太成 (1972-),男,甘肃白银人,博士,副研究员,主要从事环境友好材料合成及在污染控制中的应用。

质量比为 1.0%，室温下搅拌 24h 使膨润土完全溶胀后，分别在恒温 60~70℃ 下向上述溶液中加入 2 倍阳离子交换容量(CEC)的表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)，然后在 60~70℃ 搅拌 48h，得有机改性膨润土。同时将适量的冰醋酸加入蒸馏水中搅拌均匀后，再将一定量的钛酸丁酯 $Ti(OC_4H_9)_4$ 逐滴加入醋酸水溶液中，使 $Ti(OC_4H_9)_4 : CH_3COOH : H_2O$ 的摩尔比为 1 : 10 : 40， $Ti : CEC$ 的摩尔比为 40 : 1，剧烈搅拌 4h 后制得醋酸法 TiO_2 溶胶；然后再将上述制备的溶胶逐滴加入经 CTMAB 改性膨润土溶液中，在室温下继续搅拌 48h，将其离心分离，除去上清液后 60℃ 干燥，然后在 450℃ 下煅烧 4h，制得醋酸处理的有机-钛柱撑膨润土。而在盐酸作为催化剂时将一定量的钛酸丁酯 $Ti(OC_4H_9)_4$ 逐滴加入盐酸(3.75%)中，使 $Ti(OC_4H_9)_4 : HCl : H_2O$ 的摩尔比为 1 : 10 : 40， $Ti : CEC$ 的摩尔比为 40 : 1，剧烈搅拌 4h，同样制得盐酸 TiO_2 溶胶；然后再将上述制备的溶胶逐滴加入经 CTMAB 改性膨润土溶液中，重复以上醋酸的制备步骤。但在制备盐酸 TiO_2 溶胶柱撑的膨润土在离心分离后需以蒸馏水反复洗脱至无 Cl^- ， Br^- 检出(以 $AgNO_3$ 检验)，然后才可以除去上清液进行烘干。以醋酸为催化剂制备的有机-钛柱撑膨润土分别简称为 LAC 和 NMC，而以盐酸为酸催化剂的有机-钛柱撑膨润土简称为 LAH 和 NMH。

2.3 光催化实验步骤

反应中所用的光催化反应器与文献[7]相同；将 2g/L 的有机-钛柱撑膨润土复合光催化剂投入到浓度为 20mg/L 的甲基橙溶液中，暗吸附 30min 后，开始进行光催化反应，每隔一定时间取样分析，取出的样品用 0.22 μ m 的过滤器过滤，滤液在其最大吸收波长 464nm 测定紫外吸收。由于甲基橙具有特定的紫外可见吸收光谱，通过测定降解反应过程中溶液的紫外可见吸收光谱，就可以直观地反映甲基橙的降解程度和速率。

3 结果与讨论

3.1 两种膨润土的理化性质表征

表 1 为两种不同产地的膨润土的物理化学性质。由表可知：内蒙膨润土的阳离子交换容量较大为 88.80mmol · L⁻¹/100g，而浙江临安膨润土的阳离子交换容量仅为 54.47mmol · L⁻¹/100g，二者差别较大，但是两种膨润土的 BET 比表面积却均很小。浙江临安膨润土的 BET 比表面积为 18.03m²/g，内蒙膨润土的 BET 比表面积为 18.49m²/g。

苗春省^[8]提出 $d(001)$ 在 1.2~1.3nm 为钠基蒙脱石，1.3~1.4nm 为钠钙基蒙脱石，1.4~1.5nm 为钙钠基蒙脱石，1.5~1.6nm 为钙基蒙脱石。图 1 给出了两种膨润土原土的小角度 XRD 图谱。由图可以看出，内蒙膨润土的(001)衍射峰窄且尖锐，而且 $d(001)$

为 1.545nm，而临安的膨润土的(001)衍射峰却相对低而且宽化，其 $d(001)$ 为 1.296 nm。同时也可以从表 1 看出内蒙膨润土的 CaO 的含量较 Na₂O 含量高得多，而临安土的 Na₂O 的含量则相对 CaO 的含量高得多。由此我们可以知，两种膨润土属于完全不同的类型，内蒙膨润土属于钙基膨润土，而临安膨润土则属于钠基膨润土。

表 1 两种膨润土的化学成分

Table 1 The composition of two clays

Cylas	LA	NM
CEC(mmol · L ⁻¹ /100g)	54.47	88.80
BET(m ² /g)	18.03	18.49
SiO ₂ (%)	57.13	50.17
Al ₂ O ₃	17.31	15.04
Fe ₂ O ₃ (%)	1.65	3.73
MgO(%)	3.11	5.38
CaO(%)	1.78	2.82
Na ₂ O(%)	2.32	0.12
K ₂ O(%)	0.38	0.08
H ₂ O loss(%)	6.95	
Burning loss(%)	15.96	22.13
Total(%)	99.85	99.87

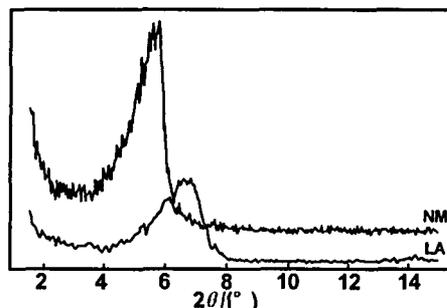


图 1 两种膨润土的 XRD 图谱

Fig 1 XRD spectra of two clays

3.2 有机-钛柱撑膨润土光催化剂的结构表征

表 2 是采用不同酸催化剂所合成的有机-钛柱撑 BET 比表面积。对比表 1 中两种膨润土的比表面积可以发现，临安膨润土和内蒙膨润土柱撑前后变化均很大，LAH 的 BET 比表面积是柱撑前临安土的 5.35 倍，LAC 则为 5.22 倍，NMH 是柱撑前内蒙土的 5.26 倍，而 NMC 则为 5.04 倍。这可能是阳离子表面活性剂的离子交换以及无机阳离子钛柱撑共同作用所引起的。可以看出，以盐酸作为酸催化剂比醋酸稍微更有利于增大柱撑膨润土的 BET 比表面积。

表 2 有机-钛柱撑膨润土的比表面积 BET

Table 2 BET surface area of pillared clays

BET	LAH	LAC	NMH	NMC
(m ² /g)	96.45	94.17	97.32	93.14

图 2 为两种膨润土原土和有机-钛柱撑膨润土的扫描电镜图。由图可以看出，内蒙膨润土和临安膨润土原土均具有较完整的层状结构和片状形态。由于两种膨润土均具有较多易被表面活性剂交换的阳离子，因此柱撑后的膨润土被表面活性剂很好地分散，表面

安太成等:不同酸催化剂对有机-钛柱撑蒙脱石复合材料光催化活性的影响

孔洞数量比柱撑前明显增加。但孔洞的大小和分布都不均匀,这表明纳米 TiO₂ 柱体的大小及其在蒙脱石矿物层间的分布都是不均匀。4 种复合材料中,醋酸法制备的 LAC 和 NMC 仍保留了一定的层状结构,特别是 NMC 的片状形态相当完整,片层之间相互聚集连接形成孔洞,而盐酸法制备的柱撑后的 NMH 基本没有层状结构,LAH 的层状结构也较不完整。可见,用醋酸作酸催化剂制备有机-钛柱撑膨润土复合光催化剂能较好的保留层状结构,这可能是由于盐酸不易控

制溶液的 pH 值时,凝胶的形成速度快,易于形成粒径较大的钛多聚物,从而难于发生交换反应所致。此外,盐酸的电离常数较高,较低的 pH 值和大量的电解质对矿物化学组成、层间电荷和层间作用力的影响较大,而醋酸法则易于控制水解速度较慢,在体系中生成多聚物的粒径较小,因而可能会更易于进行粘土层间阳离子的交换柱撑。因此 NMC 较好的层状结构可能会预示着其具有较强吸附性能。

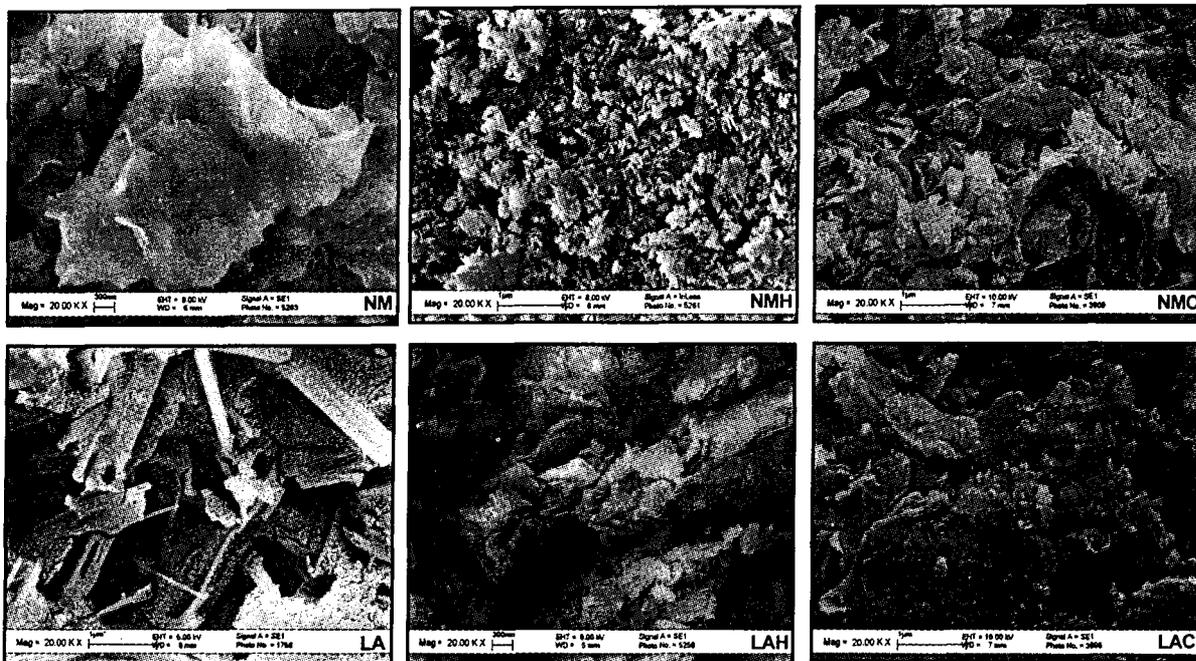


图 2 原土和有机-钛柱撑膨润土的扫描电镜图

Fig 2 SEM micrographs of different clays and pillared clays

图 3 和 4 分别为柱撑前后的内蒙和临安膨润土在 2θ 为 $15\sim 80^\circ$ 范围内的 XRD 图。由图可以发现,柱撑内蒙膨润土和柱撑临安膨润土中的膨润土的特征峰的强度均比其同源的原土的峰强有不同程度的增大,这可能是膨润土与表面活性剂间较强的离子交换作用所引起的。柱撑后的膨润土均具有不同强度的锐钛矿特征峰。观察锐钛矿 101 的特征衍射峰($2\theta = 25.3^\circ$)可以发现,LAC 的锐钛矿特征峰的峰形较尖锐且峰强度较大,峰形较好,其次是 LAH, NMH 和 NMC 的锐钛矿特征峰强度较弱,峰形也较差,这说明了 LAC 中的 TiO₂ 晶形较好,含量较高,其次是 LAH, 而 NMH 和 NMC 中所含的 TiO₂ 则可能含量相对较低、晶型相对较差或者粒径相对较大。这可能预示了 LAC 可能会具有比较好的光催化活性^[9]。经过谢勒公式的计算,4 种复合光催化剂的层间 TiO₂ 的粒径分别是 LAH 为 12.7nm, LAC 为 11.7nm, NMH 为 26.40nm, NMC 为 21.71nm。这可能是由于矿物的层间结构和层间作用力不同,所以受到不同酸对其化学组成的影响不相同^[10],使得 TiO₂ 进入粘土层间的形式和粒晶大小也不相同。由于醋酸的电离程度较小,使得溶胶的水解速度较慢,在溶胶体系中形成络合态的多聚物,可形成

稳定均质的凝胶,因而以醋酸为介质均比盐酸介质制得的柱撑粘土中的 TiO₂ 颗粒小且较均匀^[7]。

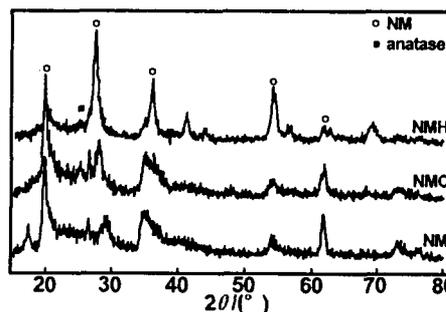


图 3 内蒙膨润土和柱撑内蒙土的 XRD 图谱
Fig 3 XRD spectra of NM, NMH and NMC

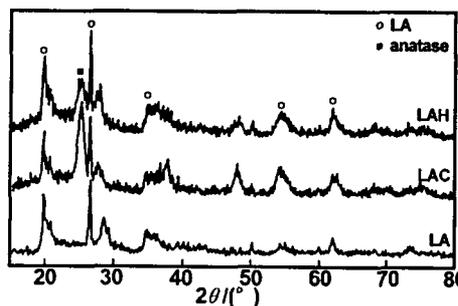


图 4 临安膨润土和柱撑临安土的 XRD 图谱
Fig 4 XRD spectra of LA, LAH and LAC

3.3 有机-钛柱撑膨润土光催化剂的吸附性能和光催化活性评价

为了评价用不同合成方法制备的有机-钛柱撑膨润土复合光催化剂的吸附和催化性能,本文采用了2g/L的催化剂浓度来考察所制备的催化剂对目标污染物甲基橙染料的吸附性能和吸附饱和后的光催化活性。图5和图6分别为不同有机-钛柱撑膨润土对甲基橙的吸附和降解曲线。由图5可以观察到4种复合光催化剂对甲基橙的吸附百分率在25.16%~39.20%之间。其中,NMC对甲基橙的吸附率最高为39.20%,其次是LAC为27.69%,LAH为26.42%,NMH的吸附率最低,仅为25.16%。由此可见,以醋酸为酸催化剂制备的复合催化剂的吸附效率优于盐酸为酸催化剂,特别是NMC对甲基橙染料的吸附效率明显优于NMH。尽管NMC的BET比表面积在4种复合催化剂中最小,但是其吸附性能却明显优于其它催化剂,这可能与NMC拥有较好的层状结构有关。

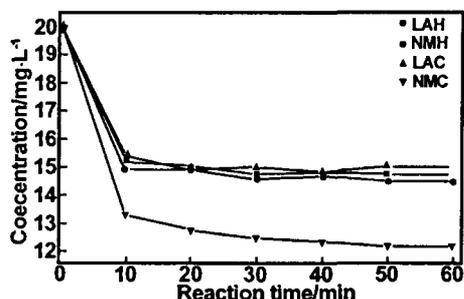


图5 有机-钛柱撑膨润土对甲基橙的吸附曲线

Fig 5 Sorption kinetics of MO

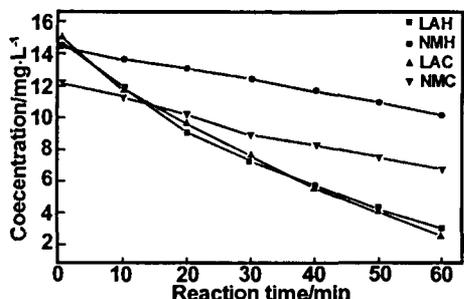


图6 有机-钛柱撑膨润土对甲基橙的降解曲线

Fig 6 Degradation kinetics of MO

由图6中不同催化剂对甲基橙吸附饱和后的光催化降解结果可以发现在各种有机-钛柱撑膨润土复合光催化剂中,NMH的光催化活性最差,在60min反应时间内对甲基橙的降解率仅为29.58%,其次是NMC,降解率为43.97%,LAH对甲基橙染料的降解率为79.12%,LAC的光催化活性最好,降解率可达到82.66%。4种柱撑蒙脱石对甲基橙的降解率的这一顺序与XRD图谱的分析结论相一致。不同源的膨润土在相同酸环境下制备所得的柱撑粘土所表现出的光催化性能的差异说明了属于钠基膨润土的临安膨润土更有利于钛阳离子的柱撑,具有更好的光催化活性。而同源的膨润土在不同酸环境下制备所得的柱撑粘土所表现出的光催化性能的差异说明了制备过程的酸环

境是复合催化剂光催化性能的重要影响因素之一,也就是说醋酸比盐酸介质更有利于制备光催化活性较高的复合催化剂^[7,11]。

4 结论

(1) 在纳米粒子制备的溶胶-凝胶过程中,不同酸催化剂介质对所合成的纳米有机-钛柱撑膨润土的吸附性能和光催化具有不同影响作用。

(2) 盐酸电离程度大,有利于阳离子与层间阳离子的交换,从而提高有机-钛柱撑膨润土的BET比表面积,而醋酸电离程度小,有利于柱撑膨润土具有较好的层状结构,从而使得醋酸介质比盐酸介质中所制备的柱撑膨润土的吸附性能较好。

(3) 醋酸介质比盐酸介质更有利于制备TiO₂晶型较好,含量较多,光催化活性较高的复合催化剂,从而使得醋酸介质比盐酸介质中所制备的柱撑膨润土的光催化性能较好。

参考文献:

- [1] Pinnavaia T J. [J]. Science, 1983, 220(4595): 365-371.
- [2] Ooka C, Yoshida H, Horio M, et al. [J]. Appl Catal B: Environ, 2003, 41(3): 313-321.
- [3] Sun Z S, Chen Y S, Ke Q, et al. [J]. J Photochem Photobiol A: Chem, 2002, 149(1-3): 169-174.
- [4] Zhu H Y, Orthman J A, Li J Y, et al. [J]. Chem Mater, 2002, 14(12): 5037-5044.
- [5] 刘荣添, 汤德平, 李湘祁. [J]. 矿物学报, 2001, 21(3): 355-358.
- [6] 陈嘉鑫, 安太成, 丁雪军, 等. [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2005, 24(4): 1-5.
- [7] 袁建梅, 安太成, 陈慧, 等. [J]. 功能材料, 2005, 36(3): 477-480.
- [8] 苗春省. [J]. 矿物学报, 1984, 4(1): 88-91.
- [9] 李静谊, 陈春城, 赵进才, 等. [J]. 中国科学(B辑), 2002, 32(3): 268-270.
- [10] 戴劲草, 黄继泰, 萧子敬. [J]. 矿产综合利用, 1995, 15(4): 42-46.
- [11] 李谦, 祝迎春, 毛立群, 等. [J]. 无机材料学报, 2003, 18(4): 951-954.

(下转第603页)

氢合金微观结构和氢扩散能力。

(2) Al元素的加入会使储氢合金产生Al₃Ni₂和Mg₃AlNi₂新相,并且表面覆盖分布各异的棱角多边形颗粒,这一微观结构改善有利于提高储氢合金中氢扩散能力的提高。

(3) 循环伏安法测定Mg_{1.7}Al_{0.3}Ni储氢电极的氢扩散系数为 $1.50 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$,扩散能力与Mg₂Ni相比提高到1.6倍。

参考文献:

- [1] Yang J, Ciureanu M, Roberge R. [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 287: 251-255.
[2] Schulz R, Huot J, Liang C, et al. [J]. Materials Science and Engineering, 1999, A267: 240-245.

- [3] Cui N, Luo J L, Chuang K T. [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001, 503: 92-98.
[4] 房文斌, 张文丛, 王尔德, 等. [J]. 中国有色金属学报, 2002, 12 (5): 853.
[5] 马松艳, 赵东江. [J]. 哈尔滨师范大学自然科学学报, 1996, 12(3): 64-67.
[6] Lù Guang Lei, et al. [J]. J Alloys Comp, 2001, 321: 1-4.
[7] 袁华堂, 李秋获, 王一菁, 等. [J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(4): 517.
[8] Bard A J, Faulkner L R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Application [M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1980.
[9] 付安庆. 镁基储氢材料的制备及电化学性质研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2004.

Effect of Al addition on microstructure and hydrogen diffusion capability of Mg₂Ni alloy

XIE Zhao-ming¹, FU An-qing¹, CHEN Yu-an², PAN Fu-sheng², DING Pei-dao²

(1. The College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

2. The College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: The Mg-based hydrogen storage alloys Mg_{2-x}Al_xNi (x=0, 0.3) were successfully prepared by sintering and mechanical alloying. Effect of Al addition on microstructure and hydrogen diffusion capability of Mg₂Ni alloy were studied. The structure of these alloys were examined by XRD and SEM. New phase of Al₃Ni₂ and Mg₃AlNi₂ was found in the alloys. The hydrogen diffusion coefficient in Mg_{2-x}Al_xNi alloy was determined by cyclic voltammetry. The experiment results showed that Al addition has remarkable effects on the crystal structure and improved hydrogen Diffusion capability.

Key words: Mg-based hydrogen storage alloy; hydrogen storage electrodes; cyclic voltammetry; diffusion coefficient

(上接第 600 页)

The effect of different acid hydrolysis catalysts on the photocatalytic activity of surfactants modified TiO₂ pillared montmorillonites

AN Tai-cheng¹, YUAN Jian-mei², CHEN Jia-xin^{1, 3}, HU Xiao-hong^{1, 3},
CHEN Hui², DING Xue-jun^{1, 2}, SHENG Guo-ying¹, FU Jia-mo¹

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510640, China;

2. Chemistry and Chemical Engineering College, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China;

3. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: TiO₂ pillared clays were prepared by sol-gel method at certain ratio of Ti(OC₄H₉)₄ to acetic acid and Ti(OC₄H₉)₄ to hydrochloric acid. The pillared clays were pre-modified by cation surfactant cetyltrimethyl ammonium bromide (CTMAB) before clays were pillared with sol solution. Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) were used to investigate the texture of prepared catalysts, and their BET surface areas were also measured. The results indicated that the pillared montmorillonites were well pillared by the Anatase TiO₂ and the BET surface areas were by far larger than the orient one. And then the sorption and photocatalytic performance of prepared pillared clays catalysts were studied by using methyl orange as mode organic pollutant. The pillared montmorillonites prepared by different acid showed different sorption and photocatalytic property which was mainly resulted from the different ionization of the acid. Moreover, it is found that although the TiO₂ pillared clay prepared by hydrochloric acid have higher adsorption efficiency for the mode organic pollutants than that prepared by acetic acid, the TiO₂ pillared clay prepared by acetic acid have more excellent photocatalytic activity for the degradation of mode organic pollutants than the hydrochloric acid one.

Key words: pillared clays; composite material; methyl orange; sorption; photocatalytic degradation