

表面活性剂调控制备钛层柱蒙脱石

闫树芳^{1,3}, 余江², 刘会洲¹, 孙体昌³

(1. 中国科学院过程工程研究所分离科学与工程实验室, 北京 100080; 2. 北京化工大学环境科学与工程系, 北京 100029;
3. 北京科技大学土木与环境学院, 北京 100083)

摘要:以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为表面活性剂, 优化水热合成条件, 调控制备了氧化钛层柱蒙脱石材料. 考察了实验过程中反应条件及 CTAB 用量对钛基蒙脱石层间距的影响, 比较了钛基蒙脱石经 500 °C 热处理前后层间纳米 TiO₂ 晶粒大小及形态的变化. 结果表明, CTAB 对水合钛基柱撑剂在蒙脱石纳米层间域的“生长”过程起到了调控的作用. 应用拉曼光谱和 XRD 等对所得材料进行了结构分析, 讨论了表面活性剂调控钛基柱撑蒙脱石的可能机理, 为制备集吸附与光催化降解于一体的新型高效水处理材料提供了新途径.

关键词: TiO₂; 层柱蒙脱石; CTAB; 调控; 光催化剂

中图分类号: TQ031.2

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2007)01-0090-05

1 前言

TiO₂ 因无毒、催化活性高、氧化能力强、稳定性好等特点被公认为最有效的光催化剂. Blake 等^[1]列出了 300 多种可被光催化处理的有机化合物, 利用 TiO₂ 几乎可以无选择地矿化各种有机污染物. 但纳米级 TiO₂ 直接应用于水处理存在着易凝聚且难以分离回收和活性成分损失大等缺点, 因此, 需要寻找合适的载体和固定化方法来解决光催化的实际应用问题.

有着“万能粘土矿物”美誉的蒙脱石, 因其特殊的晶体结构而具有良好的吸附作用、阳离子交换能力和吸水膨胀等特性, 通过改性应用于水处理的研究很多^[2,3]. 但有机蒙脱石吸附有机物后存在着污染物二次转移以及燃烧后二次污染等问题, 而无机氧化钛柱撑蒙脱石因其层间颗粒细小而呈无定性, 催化活性较差^[4,5]. 因此, 如何有效调控层柱蒙脱石的结构特性, 有目的地将有机蒙脱石的疏水性和无机柱撑蒙脱石(如氧化钛)的光催化性能相结合, 优化调控蒙脱石层间的钛基柱撑剂的颗粒大小, 应用于水体有机污染物的降解, 具有积极的基础和应用研究意义.

二氧化钛层柱蒙脱石^[6]以及无机/有机复合层柱蒙脱石^[2,7,8]的研究已有报道, 但合成方法主要集中在将两种柱撑剂一次性加入到水化后的原土悬浮液中, 直接进行复合柱撑; 或将 2 种柱撑剂分步加入, 进行先无机柱撑后有有机柱撑或先有机柱撑后无机柱撑^[2,8], 其实质是两步柱撑均属于单一的无机柱撑或有机柱撑. 目前, 针对表面活性剂调控蒙脱石层间无机柱撑剂的形成规律还

未见报道. 本工作的目的是设计新的合成途径, 将具有光催化活性的 TiO₂ 纳米颗粒通过有机结构导向剂的作用, 固定于具有良好吸附性能的蒙脱石结构中, 改善纳米 TiO₂ 在蒙脱石层间的“生长”与形貌. 在层柱反应过程中, 采用先无机柱撑, 再无机/有机混合柱撑, 实现表面活性剂 CTAB 对蒙脱石层间氧化钛颗粒的前驱体—多聚水合钛离子凝胶颗粒[TiO(OH)_x]_mⁿ⁺的形成和“成长”的调控. 结合差热扫描量热、红外、拉曼光谱和 X 射线衍射对合成材料的结构分析表征, 探索钛基蒙脱石层间距调控的新途径和认识可能的微观机理.

2 实验

2.1 材料与试剂

钠基蒙脱石(原土, MT), 纯度大于 85%, 浙江丰虹粘土有限公司, 使用前纯化; 十六烷基三甲基溴化铵(分析纯), TiCl₄(化学纯), 95%乙醇(化学纯), 北京化学试剂公司, 使用前未处理.

2.2 仪器与表征方法

差热扫描量热分析(DSC)使用德国 NETZSCH 公司生产的 STA 409C 型 DSC-TG 综合热分析仪, 升温速率 10 °C/min, 测试范围 27~900 °C, 介质为空气.

FT-IR 光谱使用 Bruker 公司的 VECTOR22 红外光谱仪, 以 KBr 压片, 波数范围 400~4000 cm⁻¹, 分辨率 4 cm⁻¹, 扫描次数 32 次.

FT-Raman 光谱使用 Bruker 公司的 RFS100 拉曼光谱仪, 波数范围 50~3500 cm⁻¹, 分辨率 2 cm⁻¹, 扫描 300 次, 激光功率 200 mW.

收稿日期: 2005-12-15, 修回日期: 2006-03-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 50474045)

作者简介: 闫树芳(1974-), 女, 内蒙古商都市人, 硕士研究生, 矿物加工专业; 刘会洲, 余江, 通讯联系人, E-mail: hzliu@home.ipe.ac.cn, jyu0017@yahoo.com.cn.

材料的晶面间距变化用日本玛珂科学仪器公司生产的 MXP21VAHF 型旋转阴极 X 射线衍射仪测定. 将样品用丙酮制成悬浮液, 取少量铺展在玻璃片上制成定向片, 室温干燥后分析. 测试条件为铜靶($\lambda=0.15406$ nm), 电压 40 kV, 电流 150 mA, 扫描速度 $8^\circ/\text{min}$.

2.3 柱撑剂的制备

无机柱撑液的配制: 为防止 TiCl_4 在空气中潮解, 反应在氮气气氛中进行, 并以冰水浴冷却. 在 500 mL 的三颈瓶中, 边搅拌边将 TiCl_4 缓慢地滴入 6 mol/L 的盐酸中, 得到黄色透亮状粘稠液, 然后缓慢滴加去离子水稀释, 溶液黄色逐渐褪去直至无色. 最终得到钛离子浓度为 0.82 mol/L 的无机柱撑液, 使用前在室温条件下老化 3 h~20 d.

有机柱撑液的配制: 将不同量的 CTAB 先溶解在 10 mL 95% 的乙醇中, 然后用去离子水配成浓度为 0.8~4.8 g/L 的系列溶液, 备用.

2.4 层柱蒙脱石制备

称取 2 g 钠基蒙脱石原土放入 1000 mL 的烧杯中, 加入 200 mL 去离子水, 用磁力搅拌器搅拌 5 h 以上, 静置过夜, 使其充分溶胀. 称取 36.7 mL 无机柱撑液, 用去离子水稀释至 300 mL 待用. 将溶胀后的原土悬浮液转入三口瓶中, 边搅拌边缓慢加入 300 mL 稀释后的无机柱撑液, 室温搅拌反应 5 h. 然后取不同浓度的

CTAB 有机柱撑液各 500 mL 加到钛基柱撑蒙脱石的悬浮液中, 升温至 70°C , 继续搅拌反应 19 h, 离心、沉淀, 用去离子水清洗数次至无 Cl^- 离子后于 50°C 下干燥, 研磨, 过 200 目(75 μm) 筛, 得到不同浓度 CTAB 条件下合成的系列复合柱撑蒙脱石. 所得材料简记为 POMT, 其中字母 P 代表无机柱撑, 字母 O 代表有机柱撑, MT 代表蒙脱石(以下同). 在上述层柱过程中, 进行无机柱撑后, 不进行有机柱撑, 直接将无机柱撑后的溶液离心、沉淀, 用去离子水清洗数次至无 Cl^- 离子后于 50°C 下干燥, 研磨, 过 200 目筛, 得到无机层柱蒙脱石, 所得材料简记为 PMT.

3 结果与讨论

3.1 CTAB 用量对层柱蒙脱石层间距的影响

改变传统的混合水热合成法, 采用先无机柱撑再有机/有机复合柱撑合成层柱蒙脱石, 反应条件及实验结果如表 1 所示. 所得材料记为 POMT, 前面用数字表示合成时所用 CTAB 的量, 如 0.8 POMT 表示合成时加入到钛基柱撑蒙脱石溶液中的 CTAB 是 0.8 g. 表 1 表明随着 CTAB 用量的增加, 所得柱撑蒙脱石产物的晶面间距 d_{001} 呈增大趋势, 说明 CTAB 用量对层柱蒙脱石的层间距有直接的影响.

表 1 柱撑蒙脱石的合成条件及晶面间距 d_{001} 的变化
Table 1 Preparation conditions of pillared montmorillonite and its d_{001} data

Sample	Pillaring agent				d_{001} (nm)
	$c_{\text{Ti}^{4+}}$ (mmol/L)	c_{CTAB} (g/L)	$\text{Ti}^{4+}/\text{montmorillonite}$ (mmol/g)	CTAB/montmorillonite (g/g)	
MT	—	—	—	—	1.46
PMT	30.1	—	15.0	—	1.60
0.4 POMT	30.1	0.4	15.0	0.2	1.77
0.6 POMT	30.1	0.6	15.0	0.3	1.89
0.7 POMT	30.1	0.7	15.0	0.35	1.83
0.8 POMT	30.1	0.8	15.0	0.4	1.95
1.0 POMT	30.1	1.0	15.0	0.5	2.10
1.2 POMT	30.1	1.2	15.0	0.6	2.03
1.8 POMT	30.1	1.8	15.0	0.9	2.40
2.4 POMT	30.1	2.4	15.0	1.2	2.82

3.2 傅立叶变换红外光谱

图 1 是原土 MT 和层柱蒙脱石的红外图谱, 原土图谱高频区有 2 个吸收谱带, 其中 3620 cm^{-1} 振动峰归属为 Al—OH 键的伸缩振动, 另一吸收带较宽, 位于 3425 cm^{-1} 处, 归属为层间水分子的伸缩振动. 经过柱撑后, 随着 CTAB 加入量的增加, 3425 cm^{-1} 处的特征峰有减弱的趋势, 而 3620 cm^{-1} 处的峰基本不变. 中频区 1640 cm^{-1} 处峰归属为层间水分子的弯曲振动, 1033 cm^{-1} 处峰归属为 Si—O—Si 的不对称伸缩振动. 经过柱撑后, 随着 CTAB 加入量的增加, 1640 cm^{-1} 的峰趋于消失,

而 1033 cm^{-1} 处 Si—O—Si 的不对称伸缩振动峰基本没有变化. 在复合层柱蒙脱石中新出现了 $2800\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 区间的 —CH— 对称与反对称伸缩振动峰, 950 cm^{-1} 处的 Ti—O—Si 振动峰^[9]较弱. 这可能是因为蒙脱石层间仍含一部分水合离子, 与原土层间的原有水合离子的红外振动峰差别较小. 总之, 从红外图谱可以看出, 得到的系列复合层柱蒙脱石均含有有机和无机柱撑剂, 两种柱撑剂的引入在不同程度上导致原土层间域内成分发生了变化, 但同时也表明蒙脱石基本骨架振动未变, 说明柱撑材料仍保持其原有的层状结构.

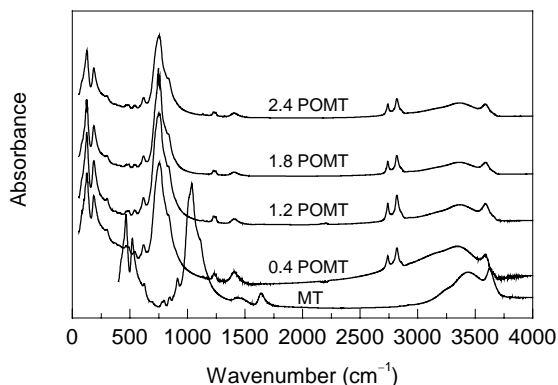


图1 蒙脱石原土与柱撑蒙脱石的红外谱图
Fig.1 FT-IR spectra of montmorillonite and pillared montmorillonite

3.3 傅立叶变换拉曼光谱

比较拉曼谱图(图2)可以看出,原土不存在 Ti—O 振动特征峰以及烷基季铵盐的特征峰,而经过钛基柱撑和 CTAB 调控之后所得的样品在 156 cm^{-1} 处均出现了 Ti—O 伸缩振动特征峰,在 1300 和 1444 cm^{-1} 处也出现了氮甲基的特征振动峰以及位于 $2924\sim 2842\text{ cm}^{-1}$ 区间的甲基和亚甲基伸缩振动谱带,说明得到的复合层柱蒙脱石中均含有有机和无机柱撑剂^[8]. 尽管红外光谱由于宽谱带峰相互重叠而难以区分,但 3630 cm^{-1} 附近的—OH 伸缩振动表明柱撑剂的引入导致蒙脱石层间水分子振动减弱,即层间域内成分发生了变化. 红外与拉曼光谱结果均表明蒙脱石的基本骨架未变,仍保持原有结构. 从图谱也可看出,随着 CTAB 用量的增加, C—H 和 N—CH₃ 的伸缩振动峰强度均相应增强,说明复合层柱蒙脱石层间距的增加是由于 CTAB 的调控作用所致.

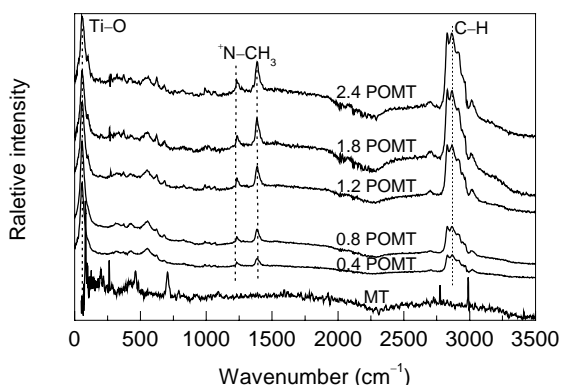


图2 蒙脱石原土与柱撑蒙脱石的拉曼谱图
Fig.2 FT-Raman spectra of montmorillonite and pillared montmorillonite

3.4 X 射线衍射(XRD) 结构分析

X 射线衍射是研究层状粘土层间距的有效方法. 原土 MT 在常温没有完全脱水的情况下其晶面间距 d_{001} 为

1.46 nm (表1), 无机柱撑蒙脱石的 d_{001} 值为 1.6 nm , 而用 CTAB 调控钛基柱撑蒙脱石后层间距明显增加, CTAB 用量从 0.4 g/g 增加到 2.4 g/g 时, 材料的(001)晶面衍射向小角度偏移, 由布拉格(Bragg)公式 $n\lambda=2d\sin\theta$ 计算可知, d_{001} 值从 1.77 nm 增长到 2.82 nm . 图3为层柱蒙脱石层间距与 CTAB 用量及焙烧处理的关系, 由图可知, 层柱蒙脱石层间距 d_{001} 值与有机柱撑剂用量有近似正相关性. XRD 结果表明柱撑剂离子嵌入了蒙脱石层间导致材料晶面间距的增大. 经过 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后, 层柱蒙脱石层间有机柱撑剂发生分解而被去除, 在 CTAB 用量为 0.4 g/g 时所得复合层柱蒙脱石焙烧后蒙脱石层间氧化钛颗粒最大. 若继续增大表面活性剂 CTAB 用量, 蒙脱石层间氧化钛颗粒反而减小.

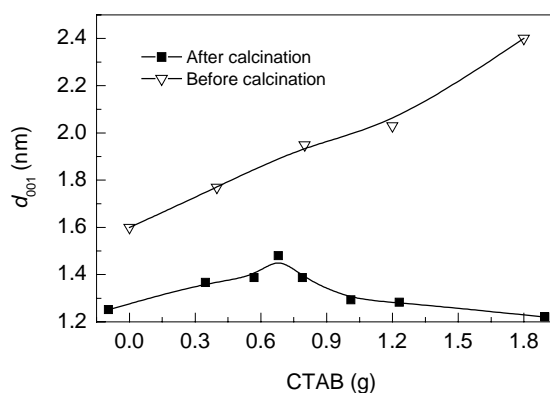


图3 层柱蒙脱石层间距与 CTAB 用量及焙烧处理的关系
Fig.3 The d_{001} of pillared montmorillonite as function of CTAB addition before and after calcination

通常插入层间的水合钛离子大小可从定性定量两方面分析. 一是根据 XRD 图谱, 由谢尔乐(Scherrer)公式 $L=k\lambda/\beta\cos\theta$ 估算层间晶粒的平均大小^[10,11], 其中 L 是晶粒的平均大小, λ 是铜靶的 X 射线波长, k 取 0.89 , β 是层间氧化钛晶粒对应的晶面(101)特征衍射峰的半高宽, θ 为晶面(101)衍射峰的布拉格衍射角. 二是通常认为未经煅烧的柱撑粘土的 d_{001} 值减去蒙脱石硅氧结构层的厚度 0.96 nm , 即得插入层间的聚合羟基阳离子在垂直层面方向的尺寸^[12,13]. 因此, 必须减去蒙脱石层间有机柱撑剂对 d_{001} 的贡献值才能真实地反映出在 CTAB 的调控作用下蒙脱石层间氧化钛柱撑剂的“成长”变化规律. 热处理后的层柱蒙脱石 d_{001} 值在 $1.29\sim 1.47\text{ nm}$ 之间, 而原土经 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 高温处理后的 d_{001} 值为 0.96 nm , 无机层柱蒙脱石的 d_{001} 值为 1.25 nm , 有机 CTAB 在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 前已完全分解, 因此, 焙烧后材料层间距增大是氧化钛晶粒在层间“长大”导致的. 图3中层柱蒙脱石 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 高温处理后层间锐钛型氧化钛晶粒^[9]随表面活性剂用量增加而表现出的极值现象, 充分说明了表面活性剂对多聚

水合钛离子在蒙脱石层间“成长”的调控作用. 图 3 表明, 随着 CTAB 用量的增加, 层柱蒙脱石层间距继续增加, 但是层柱蒙脱石层间氧化钛颗粒在 CTAB 用量超过 0.7 g/g(表面活性剂与钛离子的摩尔比为 15.63)时将不再“长大”, 而且逐步减小. 这可能是由于 CTAB 含量增加, 层柱蒙脱石疏水性增强^[8], 阻碍了柱撑液中多聚水合钛基离子继续进入蒙脱石层间, 从而抑制了层间多聚水合钛基离子的“长大”. 因此, 选择合适的有机结构导向剂, 研究如何调控层柱蒙脱石的亲水-疏水平衡性, 在有机结构导向剂的作用下促使更多的水合钛基离子进入层柱蒙脱石层间, 将是实现氧化钛晶粒进一步“长大”的关键.

3.5 差热扫描量热分析

图 4 是原土无机层柱蒙脱石及部分复合层柱蒙脱石的热分析曲线. 经热处理后, 原土分别在 76 和 151 °C 处出现 2 个吸热峰, 是脱去吸附水和层间水所致, 无机层柱蒙脱石的第一吸热峰移至 213 °C, 第二吸热峰在 298 °C, 是无机柱撑蒙脱石失去吸附水和层间水所致^[8]. 经钛/CTAB 柱撑后, 第一吸热峰强度降低且前移至 59~70 °C 之间, 第二吸热峰只是一个很宽的弱峰且随有机成分的增加而减弱, 说明层柱材料层间插入有机成分排挤了原土层间水. 原土在 300 °C 左右没有任何吸热、放热现象, 而柱撑材料在 326~358 °C 之间出现了很强的放热谷, 这是有机柱撑剂 CTAB 燃烧放热所致. 原土在 657 °C 处再次出现一个强的吸热峰, 是原土晶格水脱羟基所致, 对应温度区间层柱材料也出现较强的宽吸热峰. 但图中 0.8 POMT 的吸热峰比原土向高温区移动, 而增加表面活性剂的用量, 如 2.4 POMT 的吸热峰却向低温区移动. 由于 500 °C 时复合层柱材料中的钛基水合离子已经转化为锐钛型 TiO_2 , 继续升高温度锐钛型 TiO_2 将转化为金红石型, 因此, 复合材料在 500 °C 以上的吸热

峰是由 TiO_2 转型和蒙脱石脱羟基两部分组成的, 并且, 表面活性剂量的变化对层柱蒙脱石层间氧化钛粒度变化、结晶度以及氧化钛与硅酸盐片层之间的相互作用的影响导致吸热峰发生偏移.

4 结论

(1) 改进传统的无机/有机复合柱撑蒙脱石的方法, 采用先无机柱撑后无机/有机复合柱撑的方法, 利用表面活性剂 CTAB 调控钛基柱撑蒙脱石层间距氧化钛的形成是有效的. 当 CTAB 用量为 0.7 g/g 时, 层柱蒙脱石层间氧化钛颗粒最大, 此时层间距为 1.47 nm, 大于原土和纯无机柱撑制备的氧化钛层柱蒙脱石.

(2) 利用表面活性剂调控钛基柱撑蒙脱石时, 表面活性剂用量与层柱蒙脱石层间距 d_{001} 值呈近似正相关性, 但随 CTAB 用量的增加, 蒙脱石疏水特性增强, 抑制了层柱蒙脱石层间氧化钛前驱体的长大, 因而选择合适的表面活性剂用量十分重要.

(3) 拉曼光谱、热分析和 XRD 可以有效地从定性和定量两方面分析层柱蒙脱石的结构, 为微观解释合成机理和调控机制提供科学依据.

参考文献:

- [1] Blake D, Link H, Eber K. Solar Photocatalytic Detoxification of Water [J]. *Adv. Solar Energy*, 1995, 7: 167-210.
- [2] 李立, 朱润良. CTMAB- Al_3 共柱撑膨润土吸附磷酸根和 β -2 萘酚研究 [J]. *浙江树人大学学报*, 2004, 4(5): 95-98.
- [3] 孙明波, 侯万国, 孙德军, 等. 聚氧乙烯-粘土-碱金属离子插层复合物作用机理研究 [J]. *化学学报*, 2005, 63(7): 562-566.
- [4] Li Y C, Zou L D, Eric H. Photocatalytic Degradation of Dye Effluent by Titanium Dioxide Pillar Pellets in Aqueous Solution [J]. *J. Environ. Sci.*, 2004, 16(13): 375-379.
- [5] Davor L. Solar Photocatalysis—A Possible Step in Drinking Water Treatment [J]. *Energy*, 2005, 30: 1699-1710.
- [6] 刘荣添, 李湘祁, 汤德平. 含钛蒙脱石多孔材料的研究进展 [J]. *矿物学报*, 2001, 21(3): 355-358.
- [7] 陈金媛, 孙国良, 张单平, 等. TiO_2 /改性蒙脱石复合光催化材料制备及降解性能研究 [J]. *浙江工业大学学报*, 2004, 32(3): 320-324.
- [8] 原小涛, 余江, 刘会洲, 等. 新型无机/有机复合柱撑粘土材料的合成与表征 [J]. *化学学报*, 2004, 62(11): 1049-1055.
- [9] Matsuno Y, Katayama S, Tsuno T. Physical and Chemical Properties of Titania-Silica Films Derived from Poly(ethylene glycol)-containing Gels [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, 73(8): 2217-2221.
- [10] 李益民, 温丽华, 刘颖, 等. 含铁柱撑膨润土光催化降解 Orange II [J]. *功能材料*, 2005, 6(36): 874-877.
- [11] 李湘祁, 汤德平, 翁国坚, 等. 煅烧对 TiO_2 柱撑粘土光催化性能的影响 [J]. *硅酸盐通报*, 2004, 23(2): 25-27.
- [12] Dimov V I, Ilieva A V, Khaltakova N G. Structural Model of Al-pillared Montmorillonite [J]. *Clays Clay Miner.*, 2000, 48(1): 1-9.
- [13] 李湘祁, 汤德平, 刘荣, 等. 钛柱撑粘土的合成 [J]. *福州大学学报*, 2001, 29(6): 125-127.

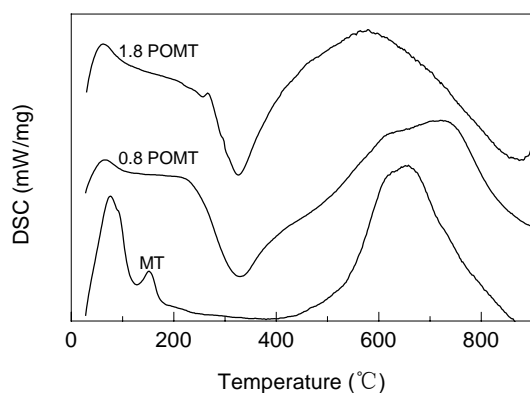


图 4 蒙脱石原土与柱撑蒙脱石的差热扫描量热分析
Fig.4 Differential scanning calorimetry (DSC) profiles of montmorillonite and pillared montmorillonite

Preparation of Ti-pillared Montmorillonite Tailored by Surfactant

YAN Shu-fang^{1,3}, YU Jiang², LIU Hui-zhou¹, SUN Ti-chang³

(1. Laboratory of Separation Science & Engineering, Institute of Process Engineering, CAS, Beijing 100080, China;

2. Department of Environmental Science & Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

3. Department of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: A new method was proposed for preparation of photocatalyst TiO₂-pillared montmorillonite with application of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as a structure-oriented agent. The effect of amount of CTAB on the interlayer distance of Ti-pillared montmorillonite was investigated. And the differences of nano-TiO₂ particle size and morphology before and after calcination at 500 °C were highlighted. The experimental results indicated that the “growth” of the hydrated Ti-polycations within clay interlayers could be regulated and controlled by the surfactant CTAB as the structure-oriented agent. FT-Raman spectroscopy and XRD were used to characterize the modified montmorillonite materials. The possible micro-mechanism of Ti-pillared montmorillonite tailored by the surfactant CTAB was proposed. The modified montmorillonite material is expected to be an alternative to the preparation of water treatment materials with high adsorption capacity and photocatalytic activity.

Key words: TiO₂; pillared montmorillonite; CTAB; tailoring; photocatalyst