

钛柱撑蒙脱石的制备及对亚甲基蓝的光催化降解研究

龙森¹ 度必阳^{1,2,3*} 谢飞^{1,2,3*} 韩朗¹ 徐科¹

(1.贵州大学矿业学院,贵阳 550025;2.贵州省非金属矿产资源综合利用重点实验室,贵阳 550025;
3.喀斯特地区优势矿产资源高效利用国家地方联合工程实验室,贵阳 550025)

摘要 以四氯化钛(TiCl_4)为钛源,钠基蒙脱石(Na-mt)为基质,采用水解法制备钛柱撑蒙脱石(Ti-PILM)纳米复合材料,研究了 Ti-PILM 材料制备过程的影响因素及 Ti-PILM 材料对亚甲基蓝光催化降解性能。研究表明:在亚甲基蓝初始浓度为 40mg/L , Ti-PILM 用量为 2g/L ,吸附 30min ,光催化 150min 条件下, Ti-PILM 纳米复合材料对亚甲基蓝溶液的降解率达到 92.03% 。

关键词 钛柱撑蒙脱石,亚甲基蓝,吸附,光催化,

Preparation and photocatalytic degradation behavior of titanium pillared montmorillonite nanocomposite for methylene blue

Long Sen¹ Tuo Biyang^{1,2,3} Xie Fei^{1,2,3} Han Lang¹ Xu Ke¹

(1.Mining College of Guizhou University,Guiyang 550025;2.Guizhou Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Non-metallic Mineral Resources,Guiyang 550025;
3.National&Local Joint Laboratory of Laboratory of engineering for Effective Utilization of Regional Mineral Resource from Karst Areas,Guiyang 550025)

Abstract Titanium pillared montmorillonite (Ti-PILM) nanocomposite was synthesized by hydrolysis method using TiCl_4 as titanium resource and purified Na-mt as matrix. The factors affecting the synthesis of Ti-PILM and its photocatalytic degradation property on the methylene blue were researched. The results showed that the degradation rate of methylene blue solution reached 92.03% when the initial concentration of methylene blue was 40mg/L , the dosage of Ti-PILM was 2g/L , the adsorption time was 30min and the photocatalytic activity was 150min .

Key words titanium pillared montmorillonite (Ti-PILM), methylene blue, adsorption, photocatalytic degradation

蒙脱石是一种层状硅酸盐黏土矿物^[1]。大型羟基聚阳离子可以通过阳离子交换插入到黏土的夹层空间形成柱状的黏土,然后通过煅烧将羟基聚阳离子转换成稳定的支柱^[2]。钛柱撑蒙脱石(Ti-PILM)的制备就是依据这一原理。含二氧化钛(TiO_2)的柱状蒙脱石由于大的晶面间距而显示出高效的吸附及催化性能^[3]。通过钛柱中聚合羟基钛离子和蒙脱石进行阳离子交换,将钛引入蒙脱石层间,焙烧后形成 TiO_2 氧化物柱,获得 Ti-PILM ^[4]。 TiO_2 纳米颗粒被广泛应用于光催化降解废水中的各种有机物^[5]。 TiO_2 在紫外光的照射下被活化,产生选择性识别及交换选择性作用。由于混晶型 TiO_2 比单一

晶型 TiO_2 具有更高的光催化活性,因此研究混晶型 TiO_2 纳米粉体的制备方法,具有重要的实际意义^[6]。结合 TiO_2 的光催化性以及蒙脱石超强吸附能力的 Ti-PILM 是近年来国内外学者关注的矿物材料之一^[7]。

古朝建等^[8]将氧化钛前驱体(钛酸丁酯)引入到不同用量十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)柱撑蒙脱石的层间域中,经原位水解,脱羟,成核结晶制得 TiO_2 /蒙脱石纳米复合结构材料,研究表明:预先将十二烷基三甲基溴化铵柱撑到蒙脱石的层间域中,可以起到骨架支撑的作用,使得水解的 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 能够进入到蒙脱石的层间域中。吕霞^[9]采用水解-插

基金项目:国家自然科学基金(51464007);贵州省科技厅联合基金项目(黔科合 L H 字[2015]7684);博士基金(贵大人基合字(2013)51号)

作者简介:龙森(1994-),女,硕士,主要研究方向为矿物加工。

联系人:度必阳(1979-),男,博士,副教授,主要从事矿物加工方面的研究。

层复合法,制得水合氧化钛/蒙脱石复合结构,结果表明,蒙脱石悬浊液的 pH 对硫酸氧钛($\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)水解属性有很大的影响。姚志强等^[10]以蒙脱石为载体,四氯化钛(TiCl_4)为原料,氨水为沉淀剂,采用水解沉淀法制备了 TiO_2 /蒙脱石复合材料,制备的 TiO_2 /蒙脱石复合材料中为锐钛矿相。 TiO_2 /蒙脱石复合材料中层间域内成分被钛柱取代,且柱撑反应在层间域内进行,因此蒙脱石的基本骨架不变,且 TiO_2 分散在蒙脱石的表面。Kalaivani 等^[11]利用从大蒜中提取出来的菊粉,通过柱撑的方法与 TiO_2 制得生物纳米复合材料。

由于纳米复合材料的潜在应用前景,使纳米复合材料的制备成为科研人员关注的课题之一。亚甲基蓝溶液是一种有色的有机化合物^[12]。广泛应用于纺织、造纸、制药、食品和化妆品等领域。亚甲基蓝由于其顽固的结构使其难以降解,排入水体中,会对环境造成危害。本研究对 Ti-PILM 的性能进行了探究,并通过对亚甲基蓝溶液的吸附来检测制得的 Ti-PILM 的吸附和催化性能,以期为 Ti-PILM 纳米复合材料的制备及在实际生产中的应用提供新思路。

1 实验部分

1.1 原料

蒙脱石,内蒙古赤峰市恒润工贸有限公司; TiCl_4 、六偏磷酸钠、硝酸银、盐酸,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 Ti-PILM 的制备

(1) 蒙脱石的提纯钠化。将 2g 蒙脱石与 500mL 蒸馏水混合制得蒙脱石悬浮液,静置 24h 后,往悬浮液中添加 2.5g 六偏磷酸钠作为分散剂,采用磁力搅拌器(JB-3 型,江苏澳华有限公司)加热搅拌 30min 后,沉降 2h,采用高速离心机(CR22G 型,日本日立公司)离心 10min(3600r/min),取上部高纯浆液采用真空干燥箱(DZF-6051 型,北京科伟永兴仪器公司)80℃烘干,即制得钠基蒙脱石(Na-mt),研磨备用。

(2) 钛交联剂的制备。在搅拌的条件下,取适量的 TiCl_4 ,缓慢滴加到 40mL 浓度为 4.5mol/L 盐酸溶液中,使其在室温的条件下充分水解,静置老化得到钛交联剂。

(3) 柱化反应。取称提纯钠化后的 Na-mt 用量为蒸馏水用量的 0.3% (wt, 质量分数,下同)、0.4%、0.5%、0.6%,分别与蒸馏水配制成不同

Na-mt 用量的 Na-mt 悬浮液,将 Na-mt 悬浮液采用磁力搅拌器(JB-3 型,江苏澳华有限公司)搅拌 24h,然后将上述制得的钛交联剂缓慢滴加至 Na-mt 悬浮液中,在室温条件下再继续搅拌反应 3h,停止搅拌并静置 12h,将静置后的产品采用高速离心机(CR22G 型,日本日立公司)离心分离(3600r/min),取沉淀物用去离子水洗涤至无氯离子(用 1mol/L 的硝酸银溶液检验至无白色沉淀),采用真空干燥箱(DZF-6051 型,北京科伟永兴仪器公司)40℃干燥,研磨得初样品,再采用马弗炉(XL-100 型,上海意丰电炉有限公司)400℃高温焙烧 3h,即制得最终产品钛柱撑蒙脱石(Ti-PILM)。

1.3 样品测试

采用 X 射线衍射仪(XRD, PRO-X 型,荷兰帕纳科公司)对 Ti-PILM 和 Na-mt 的晶相进行测试,铜靶,石墨单色器滤波,电流 40mA,电压 40kV,步宽 0.013°。采用扫描电子显微镜(SEM, S-4800 型,日本日立公司)对样品的表面形貌进行分析。称取一定量的 Ti-PILM 加入一定浓度的亚甲基蓝溶液中,在黑暗的环境下磁力搅拌 30min 后过滤,将滤液放置紫外汞灯(UVC20W 型,广州市朗普光电科技有限公司)下方,液面至汞灯的距离是平均照度为 210 lx 时的垂直高度,开启汞灯并开始计时,每隔 30min 取样 30mL,将取出的样品过滤,取滤液采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, 1240 型,日本岛津公司)测定样品的吸光度值,再根据标准曲线计算剩余亚甲基蓝的浓度。对亚甲基蓝的光催化率的计算见式(1)。

$$\eta = [(A_0 - A_{T_n}) / A_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中, η 为光催化率,%; A_0 是亚甲基蓝溶液的初始浓度,mg/L; A_{T_n} 是亚甲基蓝溶液催化后的剩余浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

Na-mt 的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出,

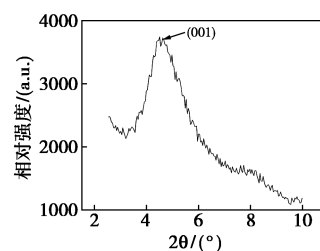


图1 Na-mt 的 XRD 谱图

经过提纯钠化后的 Na-mt 在 2θ 为 $4\sim 6^\circ$ 有一处较宽的衍射峰,为 Na-mt 的特征衍射峰,说明蒙脱石已被钠化为 Na-mt。

2.2 影响 Ti-PILM 晶面间距的因素分析

2.2.1 不同 Na-mt 用量对 Ti-PILM 晶面间距的影响

不同 Na-mt 用量制得的 Ti-PILM 的 XRD 谱图见图 2。从图可以看出,随着 Na-mt 用量的增加,晶面间距呈现先增加后降低的趋势,当 Na-mt 用量为 0.4% 条件下, Ti-PILM 的晶面间距为 2.61nm; 当 Na-mt 用量为 0.5% 条件下, Ti-PILM 的晶面间距最大达到 2.98nm。Na-mt 用量较低 ($< 0.5\%$) 条件下,晶面间距较大的原因是:交联剂与 Na-mt 的反应比较均一,即插入层间的聚合羟基钛离子比较均匀,形成大小和分布均匀的小孔结构,这结果与刘智伟^[13]的研究结果相符;当 Na-mt 用量为 0.6% 时, Ti-PILM 的晶面间距为 0.98nm,这是因为当 Na-mt 用量过高时,交联剂与 Na-mt 的交换反应不完全而形成凝胶状物质,影响钛聚合羟基阳离子大粒子插入层间。可见 Na-mt 用量对 Ti-PILM 的晶面间距影响较大。

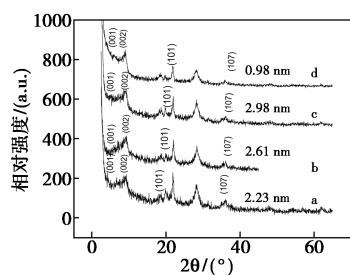


图 2 不同 Na-mt 浓度制得的 Ti-PILM 的 XRD 谱图
[Na-mt 用量:(a)0.3%,(b)0.4%,(c)0.5%,(d)0.6%]

2.2.2 盐酸浓度对 Ti-PILM 晶面间距的影响

金属盐水解法制备金属氧化物 Ti-PILM 材料过程中,溶液的 pH 是控制柱撑氧化物前驱物种类和数量的重要因素^[14]。以盐酸浓度(浓度 $3\sim 6\text{mol/L}$)为基本考察点,在其他条件一定的情况下进行单因素试验。不同盐酸浓度制得的 Ti-PILM 的 XRD 谱图见图 3。从图可以看出,随着盐酸浓度的增加, Ti-PILM 的晶面间距值逐渐减小,原因是 H^+ 的浓度直接影响钛溶胶粒子的大小, Na-mt 晶面间距膨胀增大后,钛溶胶粒子进入层间,将支撑间距增大的晶面,因而晶面间距会随着 H^+ 的不同而变化,通常低酸度能促进钛醇盐水解聚合,可交换的大粒子数增加,但此时钛柱化剂难以聚合,蒙脱石层间不易被撑开,所以晶面间距会变小^[15],因此制备

Ti-PILM 较佳的盐酸浓度为 3mol/L 。

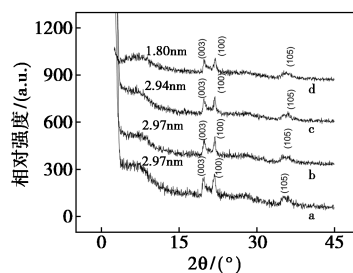
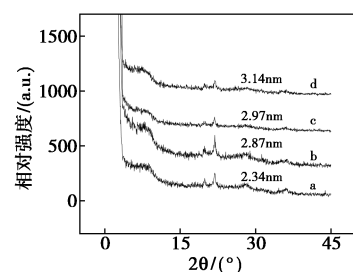


图 3 不同盐酸浓度制得的 Ti-PILM 的 XRD 谱图
[盐酸浓度:(a)3mol/L,(b)4mol/L,(c)5mol/L,(d)6mol/L]

2.2.3 老化时间对 Ti-PILM 晶面间距的影响

不同老化时间制得的 Ti-PILM 的 XRD 谱图见图 4。从图可以看出,随着老化时间从 1h 增加至 4h, Ti-PILM 的晶面间距呈增大态势,在老化时间为 4h 条件下, Ti-PILM 的晶面间距为 3.14nm,这可能是由于老化时间的增加对聚合羟基钛离子的形成和活性有利,使聚合羟基钛离子更易与蒙脱石的硅氧层键合,形成牢固的化学键^[16],从而使晶面间距增大,随着老化时间的增加, Ti-PILM 在 $2\theta = 21.7^\circ$ 特征峰峰强度减小,可以观察到[见谱线(d)]各处衍射峰变宽,说明 Ti-PILM 内缺陷增加,结晶度降低。



Ti-PILM 表面微卷曲状,样貌特征相对于 Na-mt 已经发生明显变化,进一步说明 Na-mt 和 TiCl_4 发生反应形成新的样貌特征,表面呈微卷曲形状有利于对重金属离子或有机物的吸附去除。

2.4 Ti-PILM 用量对亚甲基蓝的降解率的影响

在亚甲基蓝初始浓度为 40mg/L, 吸附 180min, 不同 Ti-PILM 用量对亚甲基蓝的降解率曲线见图 6。从图可以看出, 吸附 0~30min 为 Ti-PILM 对亚甲基蓝的吸附阶段, 降解率呈增长态势; 吸附 30min 后至 180min 为 Ti-PILM 对亚甲基蓝的光催化阶段, 降解率呈缓慢增长态势, 在 180min 时达到吸附平衡; 无论是在吸附阶段还是光催化阶段, Ti-PILM 对亚甲基蓝的降解率都是随着 Ti-PILM 用量的增加而增大, 说明增大 Ti-PILM 用量有利于对亚甲基蓝的降解; 吸附阶段: Ti-PILM 对亚甲基蓝的吸附作用明显, 在 Ti-PILM 用量为 2g/L, 吸附 30min 条件下, Ti-PILM 对亚甲基蓝的降解率为 85.28%; 光催化阶段: 在 Ti-PILM 用量为 2g/L, 吸附 180min(在吸附 30min 基础上, 光催化 150min) 条件下, Ti-PILM 对亚甲基蓝的降解率最大达到 92.03%。Ti-PILM 对亚甲基蓝的吸附效果优于催化效果, 其主要原因是吸附反应发生在催化之前, 在吸附阶段, Ti-PILM 中吸附位点较多, 因此对亚甲基蓝的吸附效果较好。

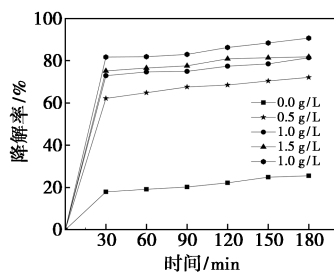


图6 不同 Ti-PILM 用量对亚甲基蓝的降解率曲线图

3 结论

(1)以蒙脱石提纯钠化后的 Na-mt 为基质, 用水解法制得 Ti-PILM 纳米复合材料。制得的 Ti-PILM 纳米复合材料的晶面间距为 3.14nm, 外观和性能变化较大, 表面呈微卷曲形状, 有利于对重金属离子或有机物的吸附去除。

(2)各种因素对 Ti-PILM 的晶面间距和表面形貌皆有不同程度的影响, Na-mt 用量和盐酸浓度的增大会使 Ti-PILM 的晶面间距变小, 老化时间增加会使 Ti-PILM 的晶面间距增加。

(3)在亚甲基蓝初始浓度为 40mg/L, Ti-PILM

用量为 2g/L, 吸附 30min, 光催化 150min 条件下, Ti-PILM 对亚甲基蓝的降解率达到 92.03%。

参考文献

- [1] Wu Pingxiao, Zhou Jianbing, Wang Xiaorong, et al. Adsorption of Cu-EDTA complexes from aqueous solutions by polymeric Fe/Zr pillared montmorillonite: behaviors and mechanisms [J]. Desalination, 2011, 277: 288-295.
- [2] Zuo Shufeng, Ding Menglin, Jing Tong, et al. Study on the preparation and characterization of a titanium-pillared clay-supported CrCe catalyst and its application to the degradation of low concentration of chlorobenzene [J]. Applied Clay Science, 2015, 105/106: 118-123.
- [3] Li Yuan, Liu Jingrong, Jiaet Shaoyi, et al. TiO_2 pillared montmorillonite as a photoactive adsorbent of arsenic under UV irradiation [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 191: 66-74.
- [4] 王丽娟, 廖立兵, 韩琳. 钛柱撑蒙脱石光催化降解亚甲基蓝的实验研究 [J]. 矿物岩石, 2007, 27(1): 18-22.
- [5] Liang Xiaoliang, Qi Feihong, Liu Pengliu, et al. Performance of Ti-pillared montmorillonite supported Fe catalysts for toluene oxidation: the effect of Fe on catalytic activity [J]. Applied Clay Science, 2016, 132/133: 96-104.
- [6] 张汝冰, 高谦. 以正钛酸为原料制备纳米 TiO_2 光催化剂 [J]. 无机材料学报, 2002, 17(2): 253-258.
- [7] 王丽娟, 廖立兵, 韩琳. TiO_2 -蒙脱石光催化降解苯酚的实验研究 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2004, 23(4): 310-313.
- [8] 古朝建, 彭同江, 孙红娟, 等. TiO_2 蒙脱石纳米复合材料结构组装过程与表征 [J]. 人工晶体学报, 2012, 41(3): 771-778.
- [9] 吕霞. TiO_2 /蒙脱石纳米复合材料的制备与光催化性能及机理研究 [D]. 绵阳: 西南科技大学, 2013.
- [10] 姚志强, 李惠娟, 周徐胜, 等. TiO_2 /蒙脱土复合材料的制备及光催化降解苯酚性能 [J]. 复合材料学报, 2015, 32(6): 1581-1589.
- [11] Kalaivani J G, Suja S K. TiO_2 (rutile) embedded inulin-A versatile bio-nanocomposite for photocatalytic degradation of methylene blue [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 143: 51-60.
- [12] Abou-Gamra Z M, Ahmed M A. Synthesis of mesoporous TiO_2 -curcumin nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue dye [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology B Biology, 2016, 160: 134-141.
- [13] 刘智伟, 强敏, 张一敏. 由钙钠基膨润土合成 Ti-PILCs 的研究 [J]. 矿冶工程, 2004, 24(2): 50-52.
- [14] Del Castillo H L, Gil A, Grange P. Influence of the nature of titanium alkoxide and of the acid of hydrolysis in the preparation of titanium-pillared montmorillonites [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1997, 58(7): 1053-1062.
- [15] 汤育才. 钛柱撑膨润土的制备及其光催化还原废水中 Cr(VI) 的研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2008.
- [16] 叶玲, 戴劲草, 肖子敬, 等. 交联蒙托石的表面酸性和热稳定性 [J]. 华侨大学学报 (自然科学版), 2000, 21(1): 80-83.

收稿日期: 2017-03-28

修稿日期: 2018-04-25