

# 微波处理 $\text{TiO}_2$ 柱撑蒙脱石的光催化性能

蒋引珊, 孙申美, 李芳菲, 夏茂盛

(吉林大学材料科学与工程学院, 吉林 长春 130026)

**摘要:** 采用微波处理方法合成了  $\text{TiO}_2$  柱撑蒙脱石光催化材料, 采用 XRD、BET 吸附和降解甲基橙实验分析了柱撑蒙脱石的结构、锐钛矿金红石晶相比例、比表面积和光催化性能。结果证实, 微波功率与辐照时间等条件将影响材料的结构与性能, 与传统加热方式比较, 微波处理可获得锐钛矿相含量高的混晶  $\text{TiO}_2$ , 该  $\text{TiO}_2$  柱撑蒙脱石具备优异的光催化性能。

**关键词:** 微波处理;  $\text{TiO}_2$  柱撑蒙脱石; 光催化

中图分类号: P578.967; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2007)06-0491-04

## The photocatalytic activity of the $\text{TiO}_2$ pillared montmorillonite after microwave treatment

JIANG Yin-shan, SUN Shen-mei, Li Fang-fei and XIA Mao-sheng

(Department of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130026, China)

**Abstract:**  $\text{TiO}_2$  pillared montmorillonite was synthesized by microwave irradiation, and the best synthesis condition was determined on the basis of a discussion on the influence of irradiation power and irradiation time. Samples with photodegradation methyl orange performance was studied in comparison with samples synthesized by the traditional method. When microwave irradiation power is 70%,  $\text{TiO}_2$  is well crystallized with anatase as the major form, which enhances the photocatalytic performance of the sample. The pillared structure exists well when the surface area is relatively large ( $237 \text{ m}^2/\text{g}$ ), which also enhances the photocatalytic performance of the sample. In comparison with the sample synthesized by the traditional method,  $\text{TiO}_2$  pillared montmorillonite synthesized by microwave irradiation has well crystallized  $\text{TiO}_2$ , with anatase being the major form, and there exists better photocatalytic performance of methyl orange under UV light.

**Key words:** microwave treatment;  $\text{TiO}_2$ ; pillared montmorillonite; photocatalysis

利用蒙脱石 2:1 型层状结构, 制备的有机分子或无机金属离子柱撑蒙脱石材料已经被详细研究(Aouad *et al.*, 2005; Zhou Chunhui *et al.*, 2006)。  $\text{TiO}_2$  柱撑蒙脱石不仅能够克服纳米  $\text{TiO}_2$  光催化材料应用时难回收、重复利用难的缺点, 还由于产生了大量的微孔和介孔, 提高了光催化性能, 因此得到了众多学者的青睐。微波介电加热方法具有加速化学反应进行、提高反应速率等特点, 也已被用来合成蒙脱石柱撑材料。Monsef-Mirzai 等(1999)发现, 微波辐射能够提高蒙脱石阳离子交换反应的速率。Fetter 等(1997)通过微波辐射的方式,

采用蒙脱石质量分数高达 50% 的悬浊液制备了高比表面积的 Al 柱撑蒙脱石, 2002 年又采用微波辐射的方法制备了 Zr 柱撑蒙脱石, 并考察了微波辐射时间对合成样品结构性能的影响(Fetter *et al.*, 2003; Martinez *et al.*, 2003)。此外, 张明等(2004)也利用微波辐射的方法合成了  $\text{TiO}_2$  柱撑蒙脱石。但前人的研究很少涉及微波处理对柱撑蒙脱石的结晶相及其光催化性能的影响。本文利用微波辐射方法合成了具有较好结晶相的  $\text{TiO}_2$  柱撑蒙脱石, 探索最佳微波处理条件, 并讨论了微波处理对合成样品中  $\text{TiO}_2$  结晶相及光催化性能的影响。

收稿日期: 2007-09-03; 修订日期: 2007-10-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50574043)

作者简介: 蒋引珊(1954-), 女, 硕士, 教授, 主要从事功能矿物材料研究。

## 1 实验

### 1.1 合成用蒙脱石与试剂

选用吉林省九台钠基蒙脱石,经斯托克定律提纯得到合成用蒙脱石矿物,钛酸四丁酯,化学纯,上海惠生生化试剂有限公司出品,盐酸(36%~38%),分析纯,北京化工厂出品。

### 1.2 合成实验

按质量分数 1% 的比例向水中加入蒙脱石,搅拌 1 d,配成蒙脱石悬浊液,然后按  $H^+/Ti$  为 1 的物质的量比例向浓度为 1 M 的盐酸中滴加钛酸四丁酯,室温搅拌 3 h,配制成  $TiO_2$  溶胶,接着将  $TiO_2$  溶胶按照  $Ti/M$  比例为 5 mmol  $TiO_2/g$  蒙脱石的比例滴加到蒙脱石悬浊液中,预搅拌 1 h,利用微波炉不同功率(100%、70%、50%、10%)辐照不同时间(5、10、20、30 min),抽滤,烘干,500℃ 烧结 2 h。将其与同样方法不经微波处理的样品比较。

### 1.3 样品表征

**XRD 分析:**合成样品的 X 射线衍射图谱在 D/max-rA X 射线衍射仪上测量,  $CuK\alpha$  靶,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ,管压为 50 kV,管流为 150 mA,测量步长  $0.05^\circ$ 。

**比表面积分析:**利用 SSA-3600 比表面积分析仪测量样品的比表面积,测量样品在恒温干燥箱 120℃ 干燥 1 d,然后称量样品,进行测试。

**光催化降解活性:**向盛有 10 mL 甲基橙溶液(初始质量浓度为 10 mg/L,摩尔浓度为  $3 \times 10^{-5} M$ )的 25 mL 烧杯中加入 0.02 g 合成样品,在黑暗处静置 50 min 以达到吸附脱附平衡,然后把烧杯放在紫外灯下进行光催化降解实验。紫外灯为 250 W 高压汞灯(波长为 254~365 nm),每隔 10 min,利用 723 型分光光度计测量溶液的甲基橙残余浓度(最大吸收波长为 463 nm),来观察光催化降解过程。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微波辐照功率的影响

当微波辐照功率变化时(100%、70%、50%、10%)合成样品的 XRD 图见图 1。物相分析可知,合成的  $TiO_2$  柱撑蒙脱石中主要含有锐钛矿、金红石、石英和蒙脱石晶相。为比较样品中  $TiO_2$  晶粒的大小,采用谢乐方程对锐钛矿的(101)衍射峰和金红石(110)衍射峰进行计算分别求出晶粒大小。

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

其中,  $D$  为所求晶相的晶粒大小,  $\lambda$  为 X 射线的波长,取  $1.5418 \text{ \AA}$ ,  $\beta$  为所采用衍射峰的半高宽度,  $\theta$  为布拉格衍射角,  $k$  为一常数,取值为 0.89。同时,为了比较样品中锐钛矿和金红石两相的相对比例,采用  $K$  值法(Yan Maocheng et al., 2005)进行计算。

$$\frac{w_A}{w_R} = K \frac{I_A}{I_R} \quad (2)$$

其中  $w_A$  和  $w_R$  分别为锐钛型和金红石型  $TiO_2$  在样品中的质量分数,  $I_A$  和  $I_R$  分别为锐钛型(101)和金红石型  $TiO_2$ (110)衍射峰的强度。  $K$  是一个常数,取值为 0.79。

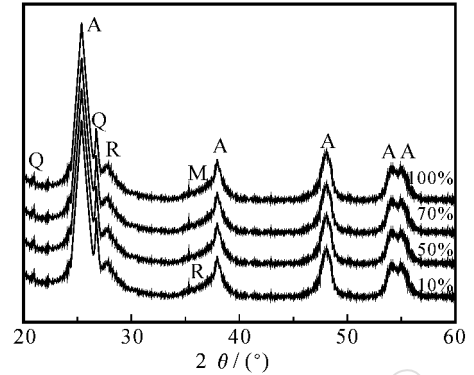


图 1 不同微波辐照功率合成样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of samples with different microwave irradiation powers

A—锐钛矿; R—金红石; Q—石英; M—蒙脱石

A—anatase; R—rutile; Q—quartz; M—montmorillonite

通过方程(1)和(2)的计算,得到样品中  $TiO_2$  的晶粒大小及锐钛矿与金红石的两相比例见表 1。表 1 数据表明,微波辐照功率达到 70% 时,锐钛矿和金红石的晶粒较大( $D_A = 9.14 \text{ nm}$ ,  $D_R = 8.83 \text{ nm}$ ),同时两相比例也达到最大( $w_A/w_R = 8.38$ )。虽然  $TiO_2$  粒度越小其光催化活性越高,但当粒度小于 10 nm 以下时,非晶态比例提高,并且量子效应开始明显出现,也将导致光响应能力下降,因此,需合理控制  $TiO_2$  粒度。柱撑结构对控制  $TiO_2$  晶粒起到一定作用。

表 1 不同微波辐照功率合成样品中  $TiO_2$  的结构参数

	100%	70%	50%	10%
$D_A/nm$	9.00	9.14	8.56	8.64
$D_R/nm$	8.51	8.83	7.18	7.82
$w_A/w_R$	8.06	8.38	7.86	6.68

经测试,微波辐照功率为 100%、70%、50%、10% 时合成样品的比表面积分别为 230、237、220 和 208  $m^2/g$ ,而蒙脱石原样的比表面积为 60  $m^2/g$ ,  $TiO_2$  的比表面积为 57  $m^2/g$ 。由实验结果可知,所有样品的比表面积均远大于蒙脱石或纯  $TiO_2$  的比表面积,这说明所有合成样品均具有柱撑结构;当微波功率为 70% 时,合成样品的比表面积值最大,为 237  $m^2/g$ 。

图 2 为在紫外光下微波辐照功率变化时合成样品降解甲基橙的动力学曲线。由图 2 可知,辐照功率为 70% 时,合成样品的光催化效果最好。当紫外光辐照 50 min 后,微波辐照

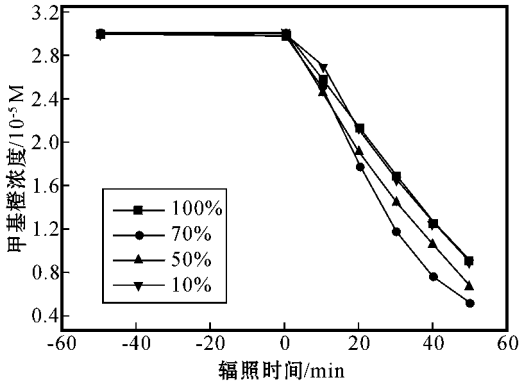


图 2 微波辐照功率变化与样品光催化降解甲基橙的动力学曲线

Fig. 2 Catalytic performances of samples with different microwave irradiation powers for UV photodegradation of methyl orange

功率为 100%、70%、50%、10% 的合成样品的脱色率分别为 70%、83%、75%、70%。XRD 分析和比表面积分析可知,在微波辐射功率为 70% 时, TiO<sub>2</sub> 晶粒最大 ( $D_A = 9.14 \text{ nm}$ ,  $D_R = 8.83 \text{ nm}$ ), 同时两相比比例也是最大 ( $w_A/w_R = 8.38$ ), 说明此时 TiO<sub>2</sub> 晶相结晶较好并且锐钛矿为主体晶相, 因此, 光催化活性较高。

### 2.2 微波辐照时间的影响

表 2 为微波辐照时间改变时合成样品的 XRD 物相分析结果。由表中数据得知, 锐钛矿和金红石晶粒在微波辐照 10 min 时同时达到最大, 分别为  $D_A = 9.14 \text{ nm}$  和  $D_R = 8.83 \text{ nm}$ , 并且锐钛矿晶相所占比例最大。微波辐照时间变长时 (20、30 min), TiO<sub>2</sub> 的晶粒开始变小, 金红石的晶相比比例增加, 这可能由于锐钛矿和金红石晶体结构不同, 微波诱导胶粒生长倾向成长为金红石晶粒, 晶粒变小可能由于长时间的微波辐照使 TiO<sub>2</sub> 胶粒均匀柱撑在蒙脱石硅氧层之间, 硅氧层限制了晶粒的成长。当微波辐照时间短时 (5 min), 微波尽可能促进离子交换和诱导胶粒成长的作用未能具体表现出来。微波辐照时间改变时合成样品的比表面积值相差不大, 辐照 30、20、10、5 min 样品的比表面积值分别为 220、225、237 和 180 m<sup>2</sup>/g。

表 2 不同微波辐照时间合成样品中 TiO<sub>2</sub> 的结构参数

Table 2 Structural parameters of TiO<sub>2</sub> pillared montmorillonites with different lengths of microwave irradiation time

	30 min	20 min	10 min	5 min
$D_A/\text{nm}$	8.15	8.47	9.14	8.54
$D_R/\text{nm}$	6.13	6.40	8.83	6.64
$w_A/w_R$	7.78	8.24	8.38	7.97

图 3 给出了微波辐照时间改变时合成样品在紫外光下降解甲基橙的动力学曲线。紫外光辐照 50 min 后, 微波辐照时间 (5、10、20、30 min) 时合成样品的脱色率分别为 75%、83%、70%、66%, 说明微波辐照 10 min 时合成样品的光催化降解效果最好。这可能由于其具有较好的柱撑结构, 并且具有较好的结晶和较大的锐钛矿比例。

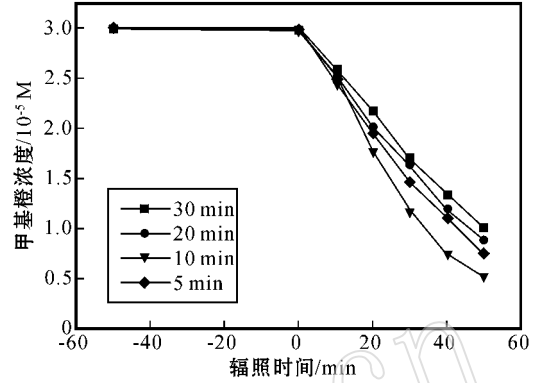


图 3 不同微波辐照时间合成样品光催化降解甲基橙的动力学曲线

Fig. 3 Catalytic performances of samples with different lengths of microwave irradiation time for UV photodegradation of methyl orange

### 2.3 微波合成样品与传统方法合成的对比

图 4 为微波法和传统方法合成样品及纯 TiO<sub>2</sub> 的 XRD 图。由物相分析得知, 合成样品主要含有锐钛矿、金红石、石英和蒙脱石等晶相。通过公式 (1) 和 (2) 计算得出的 TiO<sub>2</sub> 的晶粒大小及两相比比例具体数据列于表 3。表 3 中数据表明, 与传统方法合成样品相比, 微波法合成的样品中 TiO<sub>2</sub> 的晶粒结晶较好, 并且锐钛矿所占比例大, 这都有利于提高 TiO<sub>2</sub> 柱撑蒙脱石的光催化降解性能。

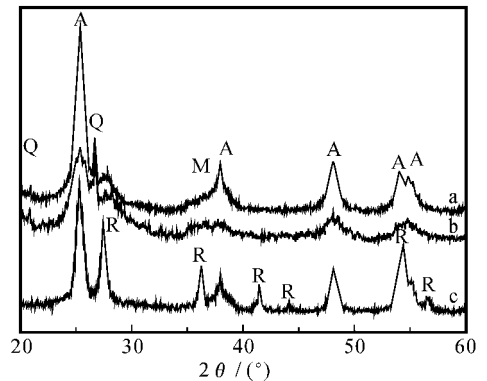


图 4 不同方法合成样品及 TiO<sub>2</sub> 的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of different samples  
a—微波法 b—传统方法 c—TiO<sub>2</sub>; A—锐钛矿 R—金红石;  
Q—石英 M—蒙脱石  
a—microwave preparation; b—traditional preparation c—TiO<sub>2</sub>;  
A—anatase R—rutile Q—quartz; M—montmorillonite

表 3 不同方法合成样品中  $\text{TiO}_2$  晶相的结构参数Table 3 Structural parameters of  $\text{TiO}_2$  pillared montmorillonites with different methods

	微波法	传统方法	$\text{TiO}_2$
$D_A/\text{nm}$	9.14	5.44	10.60
$D_R/\text{nm}$	7.83	4.24	13.40
$w_A/w_R$	8.38	1.87	1.23

传统方法合成复合样品的比表面积值为  $205 \text{ m}^2/\text{g}$ , 与前文所测微波辐射样品的比表面积数据进行比较, 表明无论何种方法合成的样品都具有较好的柱撑结构和较大的比表面积。

图 5 为微波法、传统方法合成的样品及  $\text{TiO}_2$  在紫外光下降解甲基橙的动力学曲线。从图中可以观察到: 微波法合成的复合样品光催化降解效果最好, 传统法合成的复合样品与相等量的  $\text{TiO}_2$  具有几乎相同的光催化效果。

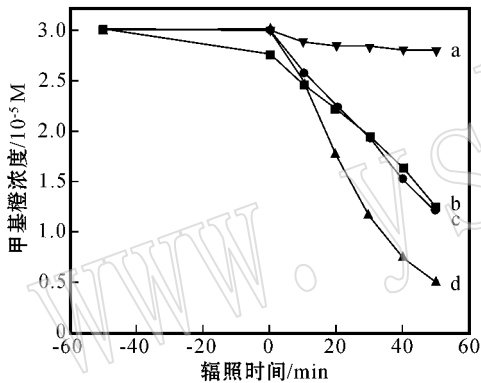


图 5 合成样品紫外光下光催化降解甲基橙的动力学曲线

Fig. 5 Catalytic performances of different samples

a—空白样 b—传统法 c— $\text{TiO}_2$  d—微波法

a—blank ; b—traditional preparation ; c—titania ;

d—microwave preparation

### 3 结论

(1) 采用微波法合成  $\text{TiO}_2$  柱撑蒙脱石, 通过 XRD 分析, 在微波辐照功率为 70% 时,  $\text{TiO}_2$  晶粒较大 ( $D_A = 9.14 \text{ nm}$ ,

$D_R = 8.83 \text{ nm}$ ), 同时锐钛矿比例也最大 ( $w_A/w_R = 8.38$ )。微波辐射时间为 10 min 时, 锐钛矿和金红石晶粒分别为  $D_A = 9.14 \text{ nm}$  和  $D_R = 8.83 \text{ nm}$ , 光催化效果最好。

(2) 与传统方法合成的样品相比, 微波法可以在较短时间内合成  $\text{TiO}_2$  柱撑蒙脱石, 并使  $\text{TiO}_2$  晶粒结晶较好, 锐钛矿所占比例大, 光催化降解效果优于传统方法合成样品, 说明微波加热方式可有效促进了反应的进行。

### References

- Aouad A, Mandalia T and Bergaya F. 2005. A novel method of Al-pillared montmorillonite preparation for potential industrial up-scaling [J]. Applied Clay Science, 28: 175-182.
- Fetter G, Heredia G, Velazquez L A, et al. 1997. Synthesis of aluminum-pillared montmorillonites using highly concentrated clay suspension [J]. Applied Catalysis A: General, 162: 41-45.
- Fetter G, Hernandez V, Rodryuez V, et al. 2003. Effect of microwave irradiation time on the synthesis of zirconia pillared clays [J]. Materials Letters, 57: 1220-1223.
- Martinez-Ortiz M J, Fetter G, Dominguez J M, et al. 2003. Catalytic Hydrotreating of heavy vacuum gas oil on Al- and Ti-pillared clays prepared by conventional and microwave irradiation method [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 58: 73-80.
- Monsef-Mirzai P, Kavanagh D M, Bodman S, et al. 1999. Microwave Enhanced ion exchange of cationic and anionic clays [J]. Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy, 4: 216-220.
- Yan Maocheng, Chen Feng and Zhang Jinlong. 2005. Preparation of controllable crystalline titania and study on the photocatalytic properties [J]. J. Phys. Chem. B, 109: 8673-8678.
- Zhang Ming, Cao Mingli and Che Tao. 2004. Preparation of titania/bentonite composite photocatalyst material by microwave heating method [J]. Industrial Catalysis, 12: 42-45 (in Chinese).
- Zhou Chunhui, Tong Dongshen, Bao Manhong, et al. 2006. Generation and characterization of catalytic nanocon [J]. Topic in Catalysis, 39 (3-4): 213-219.

### 附中文参考文献

- 张明, 曹明礼, 车涛. 2004. 微波加热法制备  $\text{TiO}_2$ /膨润土复合光催化材料 [J]. 工业催化, 12: 42-45.