摘　要

本文以各种改性膨润土（钙基、钠基、酸性、有机土）和四氯化钛为原料，采用水热法制备 TiO_2/膨润土柱撑复合材料。考察了膨润土悬浮液浓度、钛土比、柱化剂老化时间、滴加顺序、水热反应强度等制备因素的影响，采用 X 射线衍射(XRD)、热重差热(DTA-TG)、傅利叶变换红外(FT-IR)等多种测试手段进行了表征。并以甲基橙的光降解为研究重点，探讨了催化剂吸附性能和光降解过程，对催化反应机理进行了研究。

结果显示：用各种膨润土合成的 TiO_2/膨润土柱撑复合材料层间距都有不同程度的增大，增加顺序为钛有机膨润土（2.182nm）＞钛钠基膨润土（1.986nm）＞钛钙基膨润土（1.826nm）＞钛酸性膨润土（1.5237）；水热合成中未发生 Ti 取代 Si 生成 Si－O－Ti 键；各类复合物均为外包膜纳米级锐钛型二氧化钛与层间插入二氧化钛的膨润土复合材料，包膜二氧化钛为 2.1-2.3nm；各钛复合材料具有较好的热稳定性。

在考察各影响因素的基础上，优化出合成的最佳条件为：初始膨润土悬浮液固含量为 10wt%，钛土比为 10 mmol/g ，柱撑液老化＞24h，正向滴加顺序（悬浮液滴加到柱撑液中），水热强度为 100℃，5h 时。

TiO_2/膨润土柱撑复合材料在平衡浓度为 0－6mg/L 范围内吸附等温曲线符合 Freundlich 吸附等温方程，吸附动力学曲线遵循

Langmuir 方程，吸附速率常数依次为 $k_{Or\text{-}Ti\text{-}Mt}$=0.5084、$k_{Na\text{-}Ti\text{-}Mt}$=0.3403、$k_{H\text{-}Ti\text{-}Mt}$=0.4213、$k_{Ca\text{-}Ti\text{-}Mt}$=0.4162 ，可作为很好的吸附污染有机物的材料。吸附方式是分配和表面吸附的协同效应，且以分配作用为主；吸附量的大小顺序依次为 Or- Ti-Mt ＞ Or- Ti ＞ Na- Ti-Mt ＞ H_3-Ti-Mt ＞ H_3-Mt ＞ Ca-Ti-Mt ＞Na-Mt ＞ Ca- Mt ； 吸附剂经 450 ℃焙烧可重复使用。

各 TiO_2/膨润土柱撑复合材料对甲基橙的光催化遵循一级动力学方程机理，受吸附的影响，其降解效率顺序为：Or-Ti-Mt＞ Na-Ti-Mt ＞ Ca-Ti-Mt ＞ H-Ti-Mt ＞TiO_2 ；甲基橙的降解是由于发色基团的破坏所致，并不是简单的漂白或变色，染料的－N＝N－键是易被攻击的活性位点；复合材料在所考察＜20mg/L 的范围具有很好的光催化活性，适于低浓度有机污染物的光催化降解，催化剂经 H_2SO_4 和 H_2O_2 处理可重复使用。

关键词： 改性膨润土；钛柱撑；吸附；光催化；废水处理

ABSTRACT

A series of TiO_2/bentonite pillared composite were prepared by hydrothermal method with diversified modified bentonite（calcium bentonite, sodium bentonite, acid bentonite and organic bentonite）and $TiCl_4$. Various factor in the preparation including bentonite suspension density and Ti/clay and digestion time of pillar agent and drop ways and hydrothermal treatment conditions were studied. Their structure were characterized by XRD, DTA-TG and FT-IR. methyl orange was particularly conducted to study the absorption and photocatalytic degradation. The photoatalytic of degradation mechanism was researched.

The results showed that interlayer spacing of the composite prepared with different modified bentonite increased as follows: Or-Ti-Mt（2.182nm）>Na-Ti-Mt（1.986nm）>Ca-Ti-Mt（1.826nm）>H- Ti-Mt（1.5237）, in which replacement of Si by Ti during hydrothermal reaction were not occured. Diversified composite consisted of TiO_2 pillared clays with sized about 2.1-2.3nm anatase on its surface. Various composite showed good thermal stability.

The synthetic condition was optimized as follows: initial suspension density of bentonite(10wt%), Ti/clay=10 mmol/g, digestion time of pillar agent>24h, positive direction order(dropping from suspension to pillared

solution), hydrothermal treatment conditions (100℃, 5h).

The isothermal absorption of TiO_2/bentonite pillared composite followed the Freundlich equation for equilibrium concentration between 0 with 6mg/L. Absorption kinetics were conformed with Langmuir equation. The absorptive rate constant were $k_{Or\text{-}Ti\text{-}Mt}$=0.5084, $k_{Na\text{-}Ti\text{-}Mt}$=0.3403, $k_{H\text{-}Ti\text{-}Mt}$ =0.4213, $k_{Ca\text{-}Ti\text{-}Mt}$=0.4162 respectively. It was anticipated that they could be used as adsorbent for polluting organic substance. Synergism of distribution and surface absorption in absoption process was observed , and the distribution showed the leading effect. Adsorptive capacity order as follows: Or- Ti-Mt > Or- Ti > Na- Ti-Mt > H_3- Ti-Mt > H_3-Mt > Ca-Ti-Mt > Na-Mt > Ca- Mt. The adsorbent could be regenerated by calcination on 450℃.

The photocatalytic reaction of methyl orange with TiO_2/ bentonite pillared composite was in accord with first-order rate equation mechanism, The degradation efficiency increased as follows: Or-Ti-Mt > Na-Ti-Mt > Ca-Ti-Mt > H-Ti-Mt >TiO_2. The photodegradation of methyl orange, i.e., breakage of the chromophore were responsible for the characteristic color of the azo dyes, rather than its discorloration or bleaching. The —N=N—bond of the dyes in this study the most active sites for oxidative attack. It was applicable for photocatalytic degradation of low concentration of polluted organic substance because of its terrific catalytic activity with concentration < 20mg/L. Catalyst could be

regenerated by treatment of H_2SO_4 和 H_2O_2.

Keywords: modified bentonite; titanium pillared; absorption; photocatalysis; waste water treatment

第一章　文献综述与课题选择

1.1 纳米膨润土复合材料

1.1.1 纳米复合材料

纳米复合材料（nanocomposites）是由 Roy 和 Komarneni[1]提出的，他们 1984 年采用溶胶一凝胶法制备了两相和多相的纳米纳米非均质材料。纳米复合材料不同于纳米结晶材料和纳米相材料，它是指作为分散相材料的尺寸至少在一维方向以纳米级大小复合，通常在 1～100nm 之间。这些分散相可以是非晶质、半晶质、晶质或者兼而有之，也可以是无机、有机或二者兼而有之。人工合成的纳米复合材料可以根据材料的功能、物理和化学的差异，形成的温度等因素分成五大类[2]：（1）溶胶一凝胶纳米复合材料；（2）层间化合物纳米复合材料；（3）包埋型纳米复合材料；（4）电陶瓷纳米复合材料；（5）结构陶瓷纳米复合材料。近 20 年来，人工合成的纳米复合材料发展迅速，受到了材料界和产业界的普遍关注，形成了纳米材料的研究热潮。

1.1.2 膨润土的性能及应用

1.1.2.1 膨润土的晶体结构和化学组成[3]

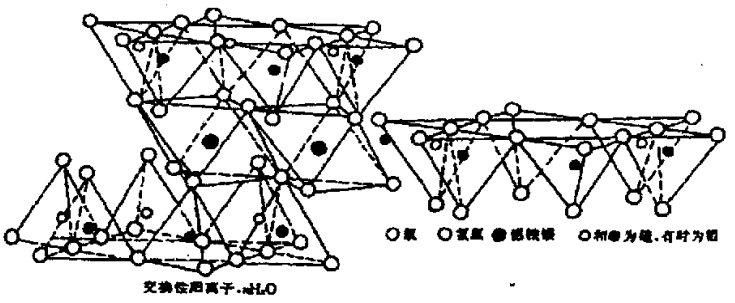
膨润土是一种在自然界分布较为广泛的层状硅酸盐粘土矿物，其主要成分是蒙脱石；它具有独特的 2：1 型层状晶体结构，即每一蒙脱石晶胞由两层硅氧四面体片和一层夹于其间的铝(镁)氧(羟基)八面体片构成，其晶体结构式为$(M_x \cdot nH_2O)(Al_{2-x}Mg_x)[Si_4O_{10}](OH)_2$，理论化学成分为 SiO_2　66.7%，Al_2O_3　25.3%，H_2O　5%。其结构属于单斜晶系 C2/m 空间群；$a_0 \approx 0.523$nm，$b_0 \approx 0.906$nm，c_0 值可变，当结构单元层之间无水时 $c_0 \approx 0.960$nm；如果结构单元层之间有水分子存在，则 c_0 值将随水分子的多少以及层间可交换的阳离子不同而不同。单位晶胞中 Z=2 ，它属于二八面体蒙皂石矿物。硅氧四面体片由处于同一平面的硅氧四面体的三个顶点氧与相邻硅氧四面体共用而连接成一系列近似六方环网格的硅氧片；铝(镁)氧(羟基)八面体是以铝(镁)为中心原子，并与彼此顶点相对的四面体片的四个顶点氧处于同一平面的两个羟基构成六配位的铝(镁)氧(羟基)八面体，这些八面体彼此借 O-(OH)与相邻八面体中心原子配位相连组成铝(镁)氧(羟基)八面体片。其具体结构示意图见图 1-1[4]。

1.1.2.2 膨润土的基本性质

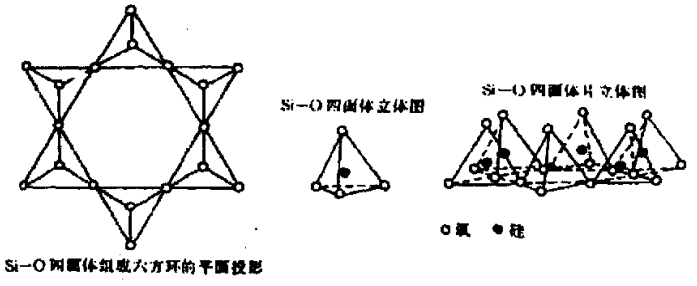
膨润土的特殊结构使其具有较大的比表面积以及一些独特的性质：

（1）吸湿性及吸水膨胀性：主要是由于膨润土吸水（或有机物质）后晶层晶面

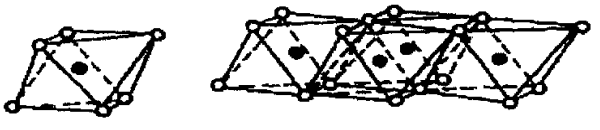
间距加大，表现为自身的膨胀性。膨润土的吸水性很高，钠基膨润土吸水后膨胀倍数可达 40 倍以上。



I　蒙脱石构造示意图体



II　硅氧四面体



III　铝（镁）氧（氢氧）八面体片立体图

图 1-1　　蒙脱石结构示意图

（2）分散悬浮性：由于膨润土的粒径小，晶胞内存在很多的金属阳离子和羟基亲水基团，使其具有强烈的亲水性能和分散性。钠基膨润土等高膨胀倍数粘土在水中可以形成永久性的乳浊液或悬浮体。

（3）阳离子交换性：一般钠基膨润土的阳离子交换容量高达 100m mol/100g 左

右，而低膨胀倍的钙基膨润土仅为 50 m mol/100g 左右。

（4）吸附性：膨润土的吸附性主要与蒙脱石中的交换性阳离子的性质有关。同时，蒙脱石中的晶胞内含有高价硅离子和铝离子，因而能部分或全部被其它低阳离子置换成为一个大的负离子，这个大的负离子具有吸附某些阳离子极性有机分子的作用。

（5）电负性：一般膨润土晶格置换连同内部的补偿置换可形成晶格静电荷，这是蒙脱石电负性的主要方面。

（6）稳定性：膨润土性能稳定，可耐 300℃以上的高温（140℃逸出自由水和吸附水，300℃逸出层间水，500℃失去结晶水），基本不溶于水，在强酸、强碱中微溶，常温下不被强氧化剂、强还原剂破坏，不溶于有机溶剂，具有良好的化学稳定性。

（7）可塑性：膨润土具有较好的可塑性能，它的可塑性水的百分含量大大高于高岭石和伊利石，而形变所需要的力则较其它粘土小。

（8）粘结性：膨润土与水混合后，由于膨润土亲水粒径小，晶体表面电荷多样化，颗粒不规则，羟基与水形成氢键，对微量有机物具有吸附作用和多种聚附形式形成胶束，在聚集、絮凝、凝胶时带来很大的粘结性。

（9）触变性：膨润土具有良好的触变性。即在外加搅动时悬浮液表现为流动性很好的溶胶液，停止外加搅动时，就会自行排列成具有网状结构凝胶，再施加外力搅动时凝胶又能迅速被打破，恢复原有流动性。膨润土的这种特性在油漆、涂料和钻井泥浆调制方面，具有特别重要的意义。

（10）无毒性：膨润土无毒，对人体、畜、植物等无毒害，可用于医药载体、饲料添加剂。土质改良剂及化肥等。

1.1.2.3 膨润土的高层次开发与应用

（1）有机膨润土[5]

有机膨润土的制备是将有机铵盐或季铵盐在分散剂的作用下加入到蒙脱石的水分散体系中，由于阳离子交换，蒙脱石原有的可交换阳离子被有机阳离子取代，层间距增大，使原来亲水疏油的蒙脱石改变为亲油疏水的有机蒙脱石[5]。有机膨润土主要作为有机体系的触变剂、悬浮剂、粘度调节剂、乳胶稳定剂及有毒有机印染污水的吸附剂。目前，已在油漆、油墨、润滑脂、化妆品、深井钻井泥浆、玻璃纤维树脂、密封橡胶防水材料及有毒有机印染污水处理等领域得到应用。

（2）聚合物/纳米膨润土复合材料[6]

纳米膨润土复合材料的制备一般分为有机化和插层两个步骤,即首先将有机阳离

子(季铵盐等)与膨润土层间的可交换阳离子发生离子交换，使有机基团覆盖于膨润土表面，改变其表面性能，从而使膨润土由亲水疏油改变为亲油疏水的有机膨润土；膨润土有机化以后，再利用物理和化学作用，先将聚合物单体或聚合物插入经插层剂处理过的层状硅酸盐片层间，并依靠膨润土和聚合物的相互作用，使硅酸盐片层逐步解离成厚度小于 50nm、长×宽为 100×100nm 的基本纳米单元，并均匀分散到基体中 ，最终实现膨润土与聚合物在纳米尺度上的复合 。 其具体过程如图 1-2 所示。

聚合物/粘土插层型纳米复合材料将无机硅酸盐晶片的刚性、尺寸稳定性和热稳定性与聚合物的韧性、易加工性等完美地结合起来，其结构特殊、性能优异、可广泛地应用于各个领域。这种材料力学强度高、韧性好、耐热性好，用作结构材料已被人们广泛接受。因其无机物含量少而质量轻、更有加工方便的优点，可应用于汽车、飞机部件等各种场合；同时，因其电学性能、光学性能等得到相应的改善，可用作功能材料；利用其电学性能开发电气、电子、光电器件；利用其透气性降低可用作包装材料；其阻隔性好，可制作各种容器、密封件等。

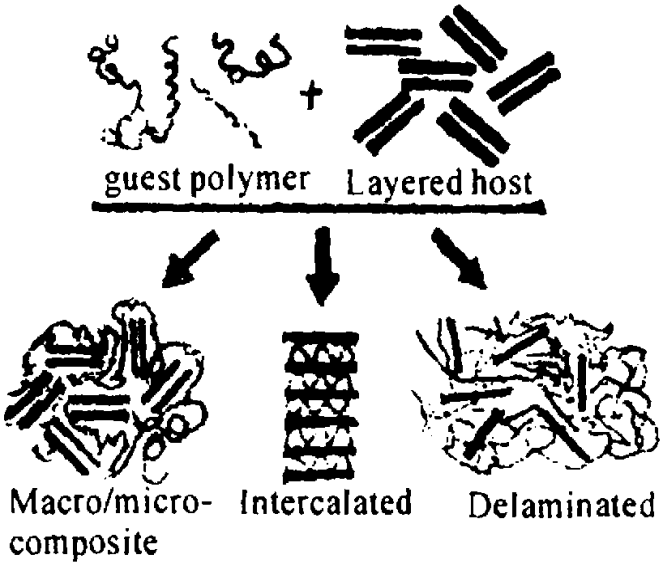


图 1-2　聚合物/纳米膨润土复合材料的制备过程

（3）活性白土[7]

活性白土的一般制备过程是用一定浓度的酸在 90℃左右活化 4 小时后经过漂洗到中性而得。活性白土既可直接用于医药、化妆品、涂料等的生产原料，也可用于油品制造的脱色和碱性、极性基团的吸附工艺；同时，还可用作中间产物，继而加

工成为 NaA 型沸石等其它产品。

（4）柱撑膨润土

柱撑膨润土属柱撑粘土矿物的一种，它作为一种大层间距的多酸型层柱微孔材料，是一种性能优异的催化剂和吸附剂，是沸石分子筛潜在的替代品。（在 1.1.3 将做详细介绍）

（5）增效膨润土[8]

根据膨润土的阳离子交换能力及非均匀性电荷分布的电负性，增效膨润土是一种三层式的粘土矿物，它在层间形成具有极性的水合薄膜，而病毒、病菌也具有很好的极性，两者之间可通过范德华力而非化学键结合，对消化道内的病毒、病菌及其产生的毒素有极强的固定和抑制作用。

（6）沸石分子筛[9]

强碱处理过的膨润土通过一定方法用铝酸纳可以合成沸石分子筛。工业用沸石分子筛一般采用化工原料法合成，性能和纯度均优于天然沸石，但成本高价格贵。利用膨润土合成沸石分子筛为膨润土高层次开发利用开辟了新途径，也为沸石分子筛的合成提供了一种来源丰富、价格低廉的原料。

1.1.3 柱撑粘土的研究背景及现状

柱撑粘土（Pillared interlayer clays,简称 PILC），是一种二维的类分子筛多孔物质。它是利用粘土矿物的层间化学活性，通过离子交换方式把一些物质引入其层间域，并交替形成分子级别的柱子而制成的一类孔径大、分布规整的新型分子水平的复合多孔材料，具有能吸附、转化有机大分子的特点。由于粘土矿物种类繁多，以及支柱化合物的可调性，柱撑粘土的孔径大小及其分布、吸附特性、固体酸性和催化活性等都可以人为地加以控制，因此可以根据使用目的的不同而制备出不同特性的柱撑粘土，在环境保护和石油化工等方面有着广阔的应用前景。

世界上柱撑粘土的首次合成是在 1955 年，Barrer 和 Macleod[10]在研究有机分子吸附剂时，将四烷基胺离子引入到蒙脱石层间域制成了有机柱撑粘土。这类物质因为具有良好的选择吸附特性和催化活性，且其孔径较分子筛大，适合于重质油的催化裂化而引起了人们的极大关注。但由于有机柱撑粘土的热稳定性很差（耐热温度<250℃）难以在工业环境下应用。1973 年，中东石油危机导致全球原油价格上涨，迫使科学家寻求一种比当时使用的沸石分子筛和磷酸硅藻土具有更大孔径和更高热稳定性和水热稳定性的催化剂。对满足这种催化性能的催化剂的不懈探索催生了无

机柱撑粘土。1977 年 Brindley[11]等首次报道采用聚合羟基铝阳离子作为插层剂而制得了铝柱撑粘土多孔材料。它具有热稳定性和水热稳定性好，比表面积较大等特点。铝层柱粘土的成功合成掀开了层柱粘土的合成、表征及应用研究的序幕。

目前柱撑粘土的研究已经趋向多元化。一方面，研究人员仍然在努力探索合成新的柱撑粘土。有以下几种方式：1.选取不同的基质粘土或改变基质粘土的性质，例如采用酸活化粘土等[12]。2.制备新的类型和种类的插层剂，除聚合羟基阳离子的形式外，其它带有正电荷的离子或基团也被用来作插层剂，例如金属氧化物溶胶[13, 14]、有机一金属阳离子[15, 16]、金属簇[17]等；另外，混合的插层剂也被广泛研究[18, 19]。另一方面，层柱粘土新的合成方法和层柱粘土的改性研究也得到了重视，如引入新的合成辅助技术（微波[20]、超声波[21]等）、离子掺杂[22, 23]、预吸附[24]、有机模板分子后处理等[25]。

柱撑粘土的应用研究也得到前所未有的发展：它在催化[26, 27, 28]、吸附和分离[29]、控制释放[30]等领域都取得了很大的进展，尤其是将柱撑粘土应用到有机精细合成及选择性催化还原 NO_x[31, 32]，为柱撑粘土的发展注入了新的活力。另外值得一提的是，利用柱撑粘土可调控的层间域作为主客体反应场制备纳米粒子是近年来一个新的亮点[33, 34]。

1.1.4 柱撑粘土的制备

1.1.4.1 插层原理及过程

插层过程是将层状化合物转变为具有热稳定性微/介孔材料而不改变原有层状结构的过程。相对于原来的层状化合物，所得的微/介孔材料不但有层间距和层间域，而且存在稳定的孔隙。插层过程如图 1-3 所示，分为两个过程：首先，带正电荷的插层剂与粘土层间阳离子发生交换，这个过程的主要驱动力是正负离子的相互吸引作用。由于插层剂带有较多的正电荷，离子交换朝插层剂进入粘土层间，补偿性阳离子离开粘土层间的方向进行。这个过程与粘土、插层剂及补偿性阳离子的性质都有关系。第二个过程是煅烧或水热合成阶段。在一定温度下，插层剂在粘土层间脱水或脱羟基等而形成稳定的金属氧化物群，通过与粘土片层成键，紧紧地锚在粘土片层间，同时将粘土片层撑开。

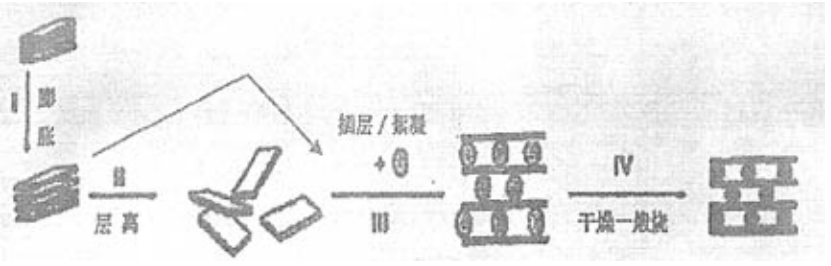


图 1-3 层柱粘土插层过程

1.1.4.2 基质材料的选择

柱撑粘土合成中层状化合物多为粘土矿物，又可称之为基粘土。成为基质粘土必须具备两个基本条件：1.基质粘土层间具有可交换的阳离子；2.基质粘土在溶剂中能发生膨胀，以便离子交换能够进行。石墨、钛酸盐、硼酸盐和铌酸盐等虽然具有层状结构，但它们很难进行离子交换，因而不能作为基质材料。矿物可选基质粘土有多种，如蒙脱石、云母、累托石、皂石、蛭石等，但目前研究集中于蒙脱石。

1.1.4.3 插层剂的性质和类型

从理论上讲，只要能进入粘土相邻两个片层间，除去溶剂后，在粘土片层间能形成稳定孔结构的任何物质都可作为插层剂，金属有机阳离子、金属簇、聚合羟基阳离子和金属氧化物溶胶等都可以作为插层剂（表 1-1）。

表 1-1 插层剂的类型

有机金属阳离子	$[Co(en)_3]^{3+}$
	M(2,2-bipyrindine)-complexes
	M(o-phenanthroline)- complexes
	$[Si(acac)_3]^{3+}$
	$Fe_3O(OCOCH_3)_6CH_3COOH^+$
金属簇	$[Nb_6C_{12}]^{n+}$,$[Mo_8Cl_8]^{4+}$
聚合羟基阳离子	$[Al_{13}O_4(OH)_{24}(HO)_{12}]^{7+}$
	$[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$
	$[(TiO)_8(OH)_{12}]^{4+}$
金属氧化物溶胶	TiO_2,TiO_2-SiO_2-sol
混合氧化物插层剂	Cu/Al,Fe/Al,Mn/Al,Fe/Cr,Ga/Al,Ce/Al

有机金属阳离子作为插层剂大多是当无机的聚合前驱体难以稳定存在，这时利用有机金属化合物就是一个值得考虑的选择。同时也适合那些需要在极低 pH 下才能聚合的金属离子。因为 pH 太低，会对基质粘土的结构产生破坏。而利用有机金属阳离子或配位化合物作为插层剂进行插层则只需要在非常温和的条件下即可进行，称为软插层过程。但这类层柱粘土的热稳定性都较差，孔径分布较宽，层间距较小。例如，以金属复合物前驱体$[Si(acac)_3]^{3+}$作为插层剂，得到的 Si－PILC 的层间距仅为 3 ，比表面积为 200 m^2/g[35]。

金属簇作为插层剂主要是为了将过渡金属离子引入到粘土层间。通常是将它们的氯化物通过离子交换进入粘土表面，然后在真空状态下将其氧化成氧化物的形式。金属簇－插层化合物的比表面积一般较低。例如，$[M_6Cl_{12}]^{n+}$插层化合物的比表面积仅为 $64m^2/g$[17]。

金属氧化物溶胶作为插层剂是一种比较理想的方法。水合金属氧化物溶胶的粒径比较均一，为 20-80 。利用这种方法，可以得到介孔层柱粘土，也称之为超间距层柱粘土。例如，利用钛醇盐的水解产物作为前驱体，得到的 Ti-PILC 层间距可达 23 。用表面活性剂作为模板分子（CTAB、OTMA 等）调整粘土层间的溶胶颗粒的排列方式，得到的层柱粘土具有大孔径，高比表面积和孔容的特点。例如，用 Fe-Si-sol 作为插层剂，十二烷基三甲基氯化铵作为模板剂，得到的 Fe-Si- PILC 的层间距高达 58 。550℃煅烧后，层间距仍高达 40-44 ，比表面积和孔容分别为 950 m^2/g 和 $1.45cm^3/g$[36]。

到目前为止，最普遍、最成熟的插层剂是以聚合羟基阳离子为插层剂。通过控制盐类水解所得到的不同聚合程度的聚合羟基阳离子，他们具有高电荷、体积大和易脱水或脱羟基为稳定的氧化物等优点，特别适合插层的需要。

此外，插层剂为含有两种或两种以上金属离子也得到了广泛的研究。通常其中一种金属离子聚合比较容易（对 Al^{3+}的研究最多），另外加入的第二种少量金属离子一般是为了提高其催化活性、吸附活性或热稳定性等[37]。

1.1.4.4 柱撑粘土的制备过程

柱撑粘土的制备过程包括如下几个步骤：

1. 基质粘土的提纯和净化，预先膨胀；
2. 插层剂的制备；
3. 离子交换过程（插层过程）；
4. 洗涤、干燥和煅烧（或水热处理）。

上面所述的插层是一个离子交换过程。在这个过程中，温度、反应 pH 、聚合羟基阳离子的大小和种类以及其它和扩散相关的因素都影响离子交换的程度和聚合羟基阳离子在粘土层间的分布，它们直接和层柱粘土的热稳定性相关。下面分别加以讨论：

温度对离子交换的影响：一般而言，温度高有利于提高离子交换的速度，并且有利于聚合羟基阳离子在粘土层间均匀分布。但是过高的温度可能对聚合羟基的离子结构产生破坏，使得它们变成更小的基团或是生成沉淀。从实际情况看，温度大于 323 K，交换速度就可以很快达到平衡。

洗涤对产物性能的影响：洗涤一方面可洗去产物表面的插层剂；另一方面，洗涤的过程中，插层剂的 pH 和浓度都发生了显著的变化。有些研究甚至认为洗涤使得聚合羟基阳离子在粘土层间分布均匀，使得粘土的层间距增大[38]。

干燥条件对层柱粘土的孔特性会产生很大影响。粘土在水中分散后形成极细的微粒，每个微粒由几个或多个粘土层组成，粘土层之间因表面电荷密度，层间阳离子分布不同而存在面对面、边对边的连接。干燥过程中，这些微粒会聚集在一起，不同的干燥条件对微粒的聚集方式会产生影响，从而影响柱撑粘土的孔特性。干燥方式有常温干燥（air drying）、快速干燥（freezing drying）、超临界干燥（supercritical drying）[39]及喷雾干燥[40]等。慢速干燥时微粒以规整的方式聚集，有益于孔径均一，具有较好的层状结构。快速干燥时，微粒以随机方式聚集，会有大孔产生，见图 1-4[41]。

煅烧过程通常伴随着层间的聚合阳离子脱水或脱羟基，从而形成金属氧化物柱。氧化物柱和粘土片层的连接方式分别与聚合阳离子和粘土的种类有关。连接方式的不同也直接和产物的热稳定性相关。^{29}Si 和 ^{27}Al 的 NMR 研究表明蒙脱石的层结构在焙烧后保持不变，粘土层显惰性，结合力可能是粘土层的氧与铝柱上相应不饱和位置之间的配位键。随着氧化物柱的形成，质子进入粘土片层中和由于同晶取代所产生的负电荷，粘土也就失去了离子交换性能。

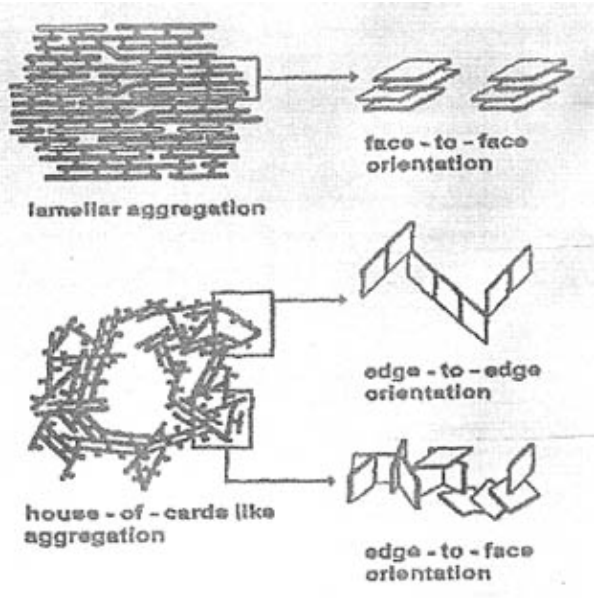


图 1-4　　柱撑粘土的结构示意图　　层状结构（上）　层离结构（下）

1.1. 5 柱撑粘土的孔结构

柱撑粘土是一类二维的微/介孔材料。对于理想的柱撑粘土，孔结构由层间距（即两个粘土片层间的距离）和柱间距（金属氧化物柱之间的距离）来定义，如图 1-5 所示。

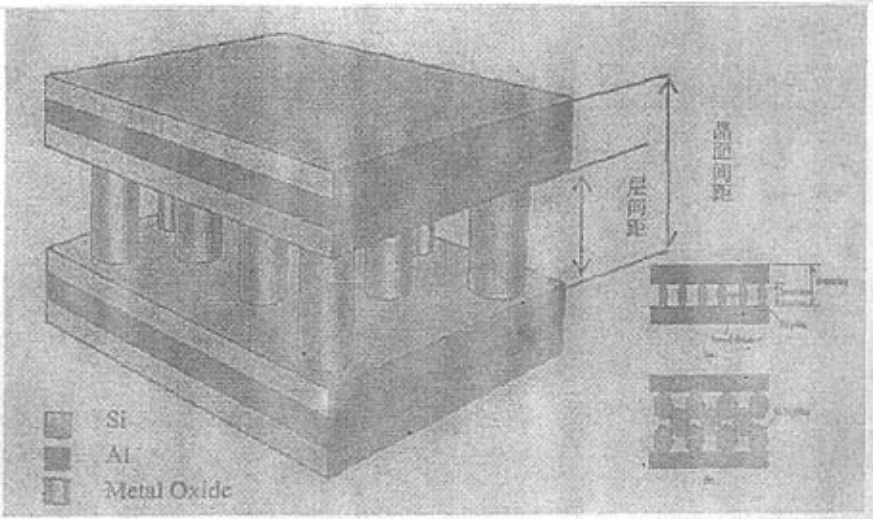


图 1-5　层柱粘土的孔结构示意图

如上所述，众多因素影响柱撑粘土的孔结构。这些因素包括：基质粘土的类型、基质粘土可离子交换容量（CEC）、氧化物柱的类型及热处理温度等。层间粘土的层间距通常为 5-20 。目前，合成了一系列具有较大晶面间距的层柱粘土，这些层柱粘土仍然以微孔为主，孔径依旧在 10-15 之间。只是由于纳米氧化物柱在层间形成了多层堆积，所以晶面间距大大增加。将柱撑粘土由微孔结构至介孔结构目前较为普遍的合成方法是将有机模板分子引入粘土层间，部分取代溶胶颗粒，同时使溶胶粒子在层间重新排列，煅烧后，有机物被去除，从而形成介孔[25]。

1.1.6 柱撑粘土的应用

柱撑粘土的应用领域与其结构和性质密切相关。①是利用其酸性的催化应用；②是利用其孔结构从而在吸附和分离领域的应用；③是利用其层间域作为反应场的应用。当然，上述三者不是孤立的，而是相互联系的。

1.催化剂。柱撑粘土作为新型分子筛催化材料，应用于催化裂解、烯烃齐聚、芳烃烷化和歧化等。与传统分子筛相比，其孔径（0.4～1.8nm）大，表面酸性和孔结构可调，在大分子吸附和转化中显示出独特的催化性能。Al 和 Zr-PILCs[42, 43]对重油裂解的催化性能，优于传统的催化剂。含铈、镧的 Cr-PILCs[44, 45, 46]，则是重油裂解的理想催化剂。此外，柱撑粘土在乙醇酯化、甲醇催化转化、丙稀低聚、环己烷脱氢等反应中表现出很高的选择性催化活性，是这些有机反应的理想催化剂。层状粘土分子筛，是继沸石分子筛和磷酸盐分子筛后，被期望能在催化工业中获得广泛应用的理想催化剂[47-49]。

2.吸附剂。粘土矿物经柱撑后，比表面积大大提高，增强了对有机物的吸附性能。Srinivasan 等使用聚合羟基铝离子柱撑粘土，吸附去除农药八氯二苯并呋喃，效果超过活性炭，同时用溶剂法再生了吸附剂[50]；还有学者利用柱撑粘土去除联苯和氯苯酚等，均取得很好的效果；孙家寿[51]利用合成的无机柱撑粘土除去水中的 Cr^{6+} 等重金属离子，效果明显。因此，柱撑粘土有可能成为理想的污水处理剂，广泛应用于环境保护方面。

3.择形分子筛。Wang 等首次报导了柱撑粘土在气体动力学分离（即基于气体在层柱粘土上的停留时间不同）中的应用[52]。他们指出，柱撑粘土中孔的大小不是取决于层间距，而是受柱体间距的控制。他们用柱撑粘土作为分离吸附剂，应用于空气及二甲苯同分异构体的分离。Bakas[53]等测定了 O_2、N_2、CH_4、SO_2、NO 在五种柱撑粘土（Zr、Al、Cr、Fe、Ti- PILCs）中的吸附等温线，结果表明：CH_4、N_2在 Al- PILCs

上达到吸附平衡时的选择性超过了任何已知的吸附剂，SO_2、CO_2在这些柱撑粘土上的平衡吸附选择性也很高。

在其它领域，柱撑粘土还可用于NO的选择性还原[54]、农药控制释放[55]、湿式催化过氧化物氧化有机废水[56, 57]、光催化降解有机废水[58, 59]，作为微反应场合成新的纳米粒子[60]等。

作为一种新型的具有择形功能的材料，柱撑粘土将会在催化、吸附和分离等领域带来重大的突破。新的合成方法将使我们能在广阔的范围内来控制孔道的大小，酸性和催化功能。因此，柱撑粘土的研究前景充满着希望。

1.2 TiO_2/膨润土柱撑复合材料（Ti-PILC）

1.2.1 TiO_2、膨润土柱撑复合材料（Ti-PILC）的研究背景及现状

TiO_2/膨润土柱撑复合材料是通过离子交换的方式将二氧化钛前驱体引入到粘土片层间而得到的一种微/介孔复合材料。80年代，Stere[61]等人首次制备了钛柱撑粘土多孔材料，因其具备一些特性而备受关注。与纯的二氧化钛粒子相比，二氧化钛膨润土复合材料主要有以下特点：多孔、比表面积大；层间的二氧化钛为几个纳米的纳米颗粒，且不容易聚集；具有较强较多的固体酸性点等。 此外，通过改性还可以制得一系列过渡金属掺杂的钛复合材料，使其获得更大的孔径和更加优异的催化性能及热稳定性能。

1.2.2 目前国内外Ti-PILC的制备方法

Ti-PILC的合成原理与其它柱撑粘土的合成原理一样，不同的是制备插层剂的钛源和方法有很大的差别。不同的方法和不同钛源的主要优缺点如表1-2所示。

1.2.2.1 水解法

由于Ti^{4+}半径较小（68pm）、电荷高，极易水解，甚至在空气中就能迅速水解为白色沉淀 TiO_2。所以水解法是通过无机钛源（如 $TiCl_4$、$Ti(SO_4)_2$[62-66]等）在高浓度的酸性溶液中水解而得到聚合羟基钛离子$[(TiO)_8(OH)_{12}]^{4+}$，反应过程可以描述如下：

$$Ti^{4+}+H_2O \longrightarrow [(TiO)_8(OH)_{12}]^{4+}+H^+$$

聚合羟基钛离子的结构示意图如图1-6所示：

表 1-2　插层剂制备方法优缺点比较

方法	优点	缺点
水解法 （以硫酸氧钛为钛源）	1.不存在严重的腐蚀问题。 2.无设备堵塞问题。 3.不需要复杂的控制系统。	1.工序较长，设备庞杂。 2.需要大量浓硫酸，并排放难处里的大量废弃物。
水解法 （以四氯化钛为钛源）	1.$TiCl_4$是一种价廉、易得的化工原料。 2.废弃物少。 3.易生成金红石型二氧化钛。	1.Ti^{4+}的水解速度极快，控制难度较大。 2.设备堵塞问题严重。 3.需要高耐腐蚀性的设备。
溶胶－凝胶法 （以钛醇盐为钛源）	1.工艺比较完善。 2.二氧化钛胶体纯度较高。 3.制备的材料容易形成大孔结构，且孔径分布容易控制。	1.成本偏高。 2.过程控制较为困难。

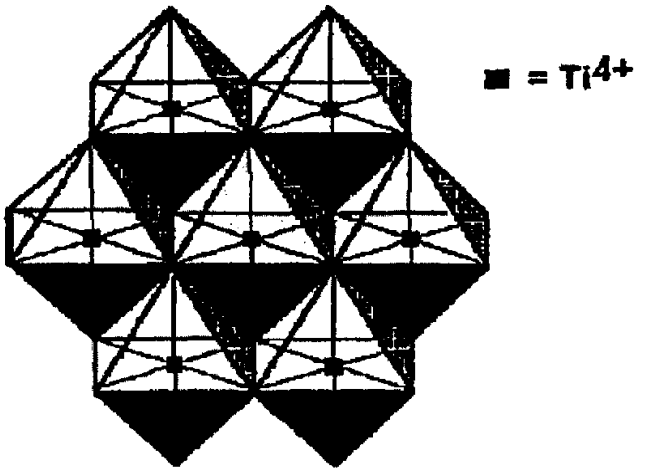


图 1-6　聚合羟基钛离子的结构示意图

由于反应在苛刻的酸性条件下进行，插层剂具有较强的酸性，在后续的层柱粘土合成中易使粘土层中的 Si^{4+}和 Al^{3+}部分被浸出，导致膨润土结构的破坏。

1.2.2.2 溶胶法

溶胶的形成通常经历两个步骤：水解和聚合。以醇盐为例，水解伴随着羟基离子取代烷基基团与金属原子相连。然后，聚合反应产生溶胶粒子，可以是聚合体或其它形式，与前驱体和溶胶的 pH 值相关。

溶胶法是利用钛醇盐(如 $Ti(OC_2H_5)_4$， $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ [67-68]等)在酸性介质中通过水解和聚合反应得到钛溶胶粒子，该反应过程较为温和，可分为两个过程。以钛酸四异丙酯(Titanium isopropoxide，TIP)在盐酸溶液中水解为例：

$$Ti(OC_3H_7)_4 + xH_2O \rightarrow Ti(OH)_x(OC_3H_7)_{4-x} + xC_3H_7OH \qquad (1)$$

$$nTi(OH)_4 + yH^+A^- \rightarrow [Ti(OH)_4]_n \cdot yH^+ + y\,A^- \qquad (2)$$

首先，钛酸四异丙酯与水生成钛的羟基低聚物。由于钛酸四异丙酯的水解速度较快，随着反应的继续进行，继续水解生成白色的水合二氧化钛($Ti(OH)_4$)有可能聚合生成沉积物。如反应在酸性介质中进行，H^+很快吸附在水合二氧化钛的表面，使得表面带正电荷，阻止其进一步沉积。在搅拌的条件下，乳白色的悬浮液变成透明的二氧化钛溶胶。它能在一定条件下稳定存在。体系的 pH、钛前驱体的浓度、以及水解的温度都会影响钛溶胶粒子的大小和形态。

1.2.2.3 溶胶法一乙酸改性钛醇盐

钛酸四异丙酯中的异丙基特别容易受到水溶液中羟基的攻击，因而钛酸四异丙酯的水解反应活性非常高，容易水解而沉积。相对而言，受到乙酸基攻击的程度较低[69]。在大多数情况下，乙酸基最多取代两个异丙基($Ti(OiPr)_2(OAc)_2$, $Ti_2O(OiPr)_3(OAc)_3$， $Ti_3O(Oipr)_5(OAc)_5$ 和 $Ti_6O_4(OiPr)_8(OAc)_8$ 等形式。下图为改性后的钛前驱体的结构示意图，见图 1-7[70]。

改性产物在加入水的情况下，羟基取代未曾被乙酸基取代的异丙基，生成 Ti-O-Ti 键，最终形成透明的溶胶。与未曾改性的钛酸四异丙酯相比，由于存在稳定的乙酸基配位体，改性后的钛前驱体水解和聚合的反应活性相对较低。因此利用乙酸基改性钛酸四异丙酯，然后使其水解、聚合更有利于得到理想的钛溶胶。一方面，可以防止其沉积;另一方面，可以控制溶胶粒子的尺寸大小，得到尺寸较为均一的溶胶粒子。

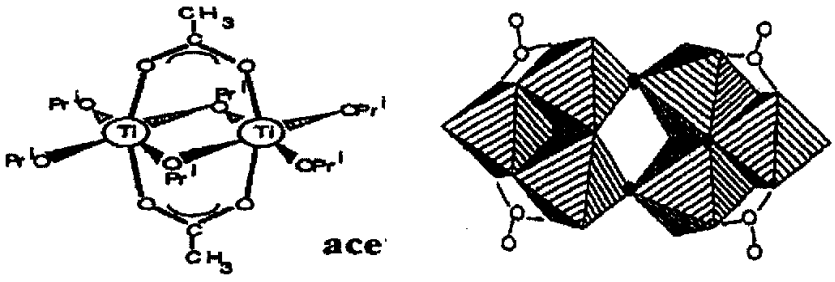


图 1-7　乙酸改性钛酸四异丙酯结构示意图(TIP: HAc=1:1)

1.2.3 Ti-PILC 的应用

Ti-PILC 因为其比较好的微孔结构和较高的热稳定性，使得其在催化反应方面具有广泛的应用。全球性的能源危机出现以后，迫使人们把注意力集中在提高石油的精练加工处理能力上，越来越重视重油等劣质油的精练加工，然而传统的石油精练催化剂不太适应对重油的处理，迫切需要一种性能优越的催化材料，以取代现有重油加工的催化剂。Ti-PILC 材料的面世，为重油精练催化裂化开辟了一条新的途径。人们发现这类材料的孔径分布均匀，且大小可调，性能优于传统的沸石分子筛催化剂，因而得到长足的发展。

Ti-PILC 主要作为酸催化剂使用，尤其是乙醇的脱水，甲醇转化为碳氢化合物，聚合反应，烷基化反应，重油裂化等。随着柱撑剂和柱撑过程的不断改进，Ti-PILC 的结构性质也不断得到优化，其应用范围也随之扩充到氧化还原反应过程[71, 72]，如合成的转化，碳氢化合物的脱氢和芳香化合物的氧化，有机污染物的光催化降解，NO 的选择性氧化还原，许多酸催化反应等，表现出高的活性。

另外，又由于二氧化钛具有较好的光催化活性，二氧化钛作为插入物插入蒙脱石层间也导致 Ti-PILC 具有较好的光催化活性[73, 74]，已经有文献报导二氧化钛膨润土复合材料对有机酶的光催化降解相当有效，这种材料对如 2-异丙醇、羧酸、二氯甲烷和氯仿等化合物的光催化降解有高的反应活性。用 Pd、Cu[75]或 V[76]对 Ti-PILC 的改性能产生更好的活性和选择性催化剂，同时 Ti-PILC 还具有作为催化剂载体、分子筛以及吸附剂应用的巨大潜力。

Ti-PILC 作为催化剂或催化剂载体越来越多的受到人们的重视，Ti-PILC 在石油炼制催化剂中的应用领域不断扩大，并向应用于加工重质原料催化剂的方向发展。在催化裂化催化剂中的应用研究报导较多，其次是加氢裂化、烷基化、芳构化、重

整催化剂方面的研究。因膨润土资源丰富、价格低廉，作为择形催化剂引起了人们的重视。这种新型分子筛材料的开发，使择形催化剂转化的作用范围扩大，因其孔径大，而且可以调变，许多较大分子参加的反应在沸石分子筛上的催化活性不高，而用这类催化剂却有很好的活性，因此，认为它可以成为重油深度加工的优良催化剂。

另外，TiO_2/膨润土柱撑复合材料由于结构和性能的独特性，以及其良好的光催化活性和光敏性，这种材料可用作性能优越的防晒剂。同时，Ti-PILC 具有比表面积大，孔径可调等优点，使其成为制作除臭粉、面膜等的重要成分。因此，Ti-PILC 在化妆品中的应用具有十分重要的研究价值。

1.3 课题选择及研究内容

1.3.1 课题选则意义

综前所述，柱撑膨润土具有很高的表面积及稳定性，同时由于柱撑膨润土独特的极性、孔径分布，是一种潜在的环境功能材料。近年来，膨润土材料开始应用于水处理和污染环境修复，如何增强粘土材料的吸附、降解、光催化等方面功能或集多种功能为一体，设计制备新的功能性柱撑粘土已成为环境材料科学的研究热点之一。

本工作以设计既具有强吸附水体中难降解有机污染物，又具有光催化降解功能的新型粘土材料为出发点，进行“TiO_2/膨润土复合柱撑材料的制备及应用研究”。

1.3.2 课题研究内容

（1）探索用高浓度的膨润土悬浮液和廉价的四氯化钛为原料，采用水热法来合成性能优良的二氧化钛膨润土复合材料。并考察钛膨润土之比、膨润土悬浮液浓度、柱化剂老化时间、不同滴加方向、水热温度和时间对复合材料的物理结构和吸附光催化性能影响，优化其反应条件。

迄今纳米二氧化钛膨润土复合材料的制备方法主要有以下两种：（1）无机钛源（$TiCl_4$ 或 $Ti(SO_4)_2$ 等）在无机酸溶液中水解生成聚合羟基钛离子，与 2%以下的膨润土悬浮液进行离子交换所得成品在一定温度下煅烧后制得；（2）利用钛醇盐（$Ti(OC_2H_5)_4$ 、$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$、$Ti(OBu)_4$ 等）在酸性介质中水解聚合反应得到钛溶胶粒子，与 2%以下的膨润土悬浮液进行离子交换所得成品在一定温度下煅烧制得。第一种方法由于反应在苛刻的酸性条件下进行，极易造成膨润土结构的破坏，且容易腐蚀设备；第二种方法虽然反应条件温和，但其原料比较昂贵，反应过程也难控

制。最为重要的是两种方法都要求所用膨润土悬浮液浓度极低（2wt%以下），且煅烧程序升温、气氛等要求严格，限制了工业化程度的实现。因此，急需开发一种用新的制备方法来满足工业化需要。

基于以上背景，我们设计采用水热法，用廉价的四氯化钛和矿产丰富的膨润土为原料合成性能优良的二氧化钛膨润土复合材料，同时尝试制备高浓度的纳米膨润土悬浮液用于材料的合成，在实现了二氧化钛的固载的同时优化了合成工艺。

（2） 探讨用不同的改性膨润土合成 TiO_2/膨润土柱撑复合材料的结构与吸附性能。

迄今，如前所述已有不同的改性膨润土，但以此为基础合成 TiO_2/膨润土柱撑复合材料的分析研究还是空白。纳米二氧化钛的掺入对结构，尤其是对吸附性能的影响是基础研究的重要工作之一。

（3）探讨复合材料的光催化降解机理与性能。

本文设计以典型的偶氮染料甲基橙为探针，考察其吸附催化的相关性，从而揭示该光催化剂的催化机理，探讨实际应用的可行性。

（4）探讨各种因素对光催化降解的影响。

纳米二氧化钛光催化降解有机污物的研究已较深入，初始浓度、pH 值、光强度，特别是光催化剂的表面形态都制约着光催化效果。从实际应用考虑，催化剂是否能再生利用也是关键。

1.3.3 本论文的创新点

（1）本文首次对各种改性膨润土制备 TiO_2/膨润土柱撑复合材料进行系统研究。以纳米膨润土和廉价的 $TiCl_4$ 为原料，制备中采用水热法，同时首次采用高浓度的膨润土悬浮液来合成，具有简化工艺，适于工业化生产的特点。

（2）本文研讨上述各类柱撑材料的吸附特性及其与光催化的相互关系，以及在 H_2O_2 的协助下的协同效应，积极推动环保功能材料的开发和光催化基础研究理论的发展。

第二章 实验原料、设备、试剂及实验过程

2.1 实验原料

本实验采用的原料为山西大同浑源的钙基膨润土，提纯后的样品经 X 衍射半定量分析，蒙脱石含量>95%。经测定，该膨润土胶质价是 4.02mL/g，膨胀容是 5.75 mL/g，离子交换容量（CEC）为 51.7mmol/100g。SiO_2 含量为 69.5%，Al_2O_3 含量为 15.17%，硅铝摩尔比为 3.89，经元素结果分析其化学成分如表 2-1。

表 2-1 蒙脱石的化学成分分析结果（单位：wt%）

成分	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Fe_2O_3	TiO_2	总计
蒙脱石	69.5	15.17	4.1	2.24	0.27	0.16	1.00	0.22	92.66

精制膨润土 XRD 衍射图如图 2-1 所示：

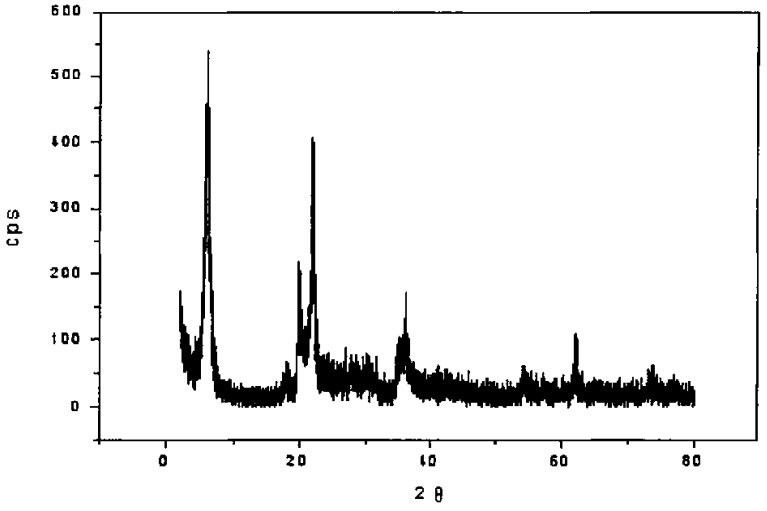


图 2-1　钙基蒙脱石的 XRD 图谱

由精制钙基膨润土的 XRD 图谱可以看出，本钙基膨润土的 d_{001} 衍射角 2θ 为 5.62°，根据 Bragg 公式 $d=\frac{n\lambda}{2\sin\theta}$ 可以计算出其两层硅酸盐层间距为 1.572 nm，为典型的钙基膨润土。

2.2 实验试剂

$TiCl_4$（化学纯）	北京化学试剂厂
无水乙醇（分析纯）	北京化工厂
氯化钠（分析纯）	天津化学试剂二厂
碳酸钠（分析纯）	天津化学试剂二厂
丙三醇（分析纯）	北京化学试剂厂
十二烷基苯磺酸钠（分析纯）	上海化学试剂公司
盐酸（分析纯）	天津化学试剂厂
磷酸（分析纯）	天津化学试剂厂
无水甲醇（分析纯）	上海化学试剂公司
甲基橙（分析纯）	上海化学试剂公司
十六烷基三甲基溴化铵分析纯（分析纯）	天津化学试剂厂
硝酸银（分析纯）	天津化学试剂厂
二氧化钛（分析纯）	中国有色金属化学研究所

2.3 主要实验设备及仪器

722 分光光度计（VIS7200）	上海天美仪器厂
水浴恒温振荡器	天津市科学器材公司
无噪音空压机（WS-3 型）	上海科学仪器厂
高剪切分散乳化机（FM300 型）	上海弗鲁克设备厂
KQ－250DB 超声清洗器	昆山市超声仪器有限公司
X 射线衍射仪（D/Max-2500X）	日本岛津
热重差热分析仪（DT-40）	日本岛津
电子天平	天津电子天平仪器厂
马弗炉	天津市科学器材设备公司
电热鼓风干燥箱（DHG－9055A）	上海一恒科技有限公司
PHS－3C 型酸度计	
30w 医用杀菌紫外灯	
高速离心机	
磁力搅拌器	
温度计	

2.4 产品的物性表征条件

2.4.1 XRD 检测基本条件

采用日本 D/Max-2500X 粉晶衍射仪测定晶相结构参数，将样品粉末直接制片测试，测试条件为：铜靶射线（λ＝0.154187 nm），管压 40 kv，管流 100 mA，扫描速度 8 度/分，扫描范围 2°－80°。

2.4.2 红外光谱分析（FT-IR）

采用日本岛津 FTIR8300 型红外光谱分析仪测定样品的 IR 光谱，样品充分干燥研细后与 KBr 以体积比为 1：100 混合，于 80Mpa 下压片，室温记谱。

2.4.3 DTA-TG 分析

采用日本岛津 DT-40 热分析仪做样品的 DTA-TG 结果分析，测试条件为：氮气气氛，气体流量 40mL/min，升温速率 20℃/min，升温范围 20℃－900℃。

2.4.4 紫外吸收光谱分析

紫外吸收光谱采用日本岛津 UV-265 型紫外测定仪测定。

2.5 实验过程

2.5.1 膨润土的提纯

称取一定量膨润土矿加入 10 倍的水高速搅拌制得膨润土悬浮液，自然沉降 10 分钟后，除去下层杂质，再用高剪切分散乳化机高速剪切 10 分钟，再次沉降沉降去除下沉杂质，反复几次后制得精制的钙基膨润土浆料，干燥碾细后得到钙基膨润土。

2.5.2 精制钙基膨润土的钠化改性

精制的钙基膨润土浆料按每 100 克膨润土加 3 克碳酸钠的比例加入配好的碳酸钠溶液，在恒温 80℃下搅拌 2 小时，陈化 24 小时，然后用去离子水反复洗至 pH 值为中性为止，制得纳基膨润土浆料，100℃干燥后碾细后得到纳基膨润土。

2.5.3 酸性膨润土的制备

称取 100g 精制膨润土按文献[77]方法用 3mol/L 的 H_3PO_4 制备酸性膨润土。

2.5.4 有机膨润土的制备

将改性后的钠基膨润土液按文献[78]制得有机改性膨润土。

2.5.5 TiO_2/膨润土柱撑复合材料的制备方法

1）将 10 mL 的 $TiCl_4$ 移入 20 mL 的无水乙醇中，充分搅拌 3 小时后老化 5 小时，制得透明溶液 A 。

2）将充分搅拌后的体积比为 1：1 的丙三醇与水的混合溶液 400 mL 加入透明溶液 A 中，继续搅拌 5 小时，老化 24 小时，制得淡黄色透明液 B 。

3）透明液 B 在充分搅拌过程中加入一定量各类膨润土悬浮液（用前高速剪切 10 分钟），搅拌 3 小时后移入内衬聚四氟乙烯的高压釜中水热合成，在 80-180℃恒温 1-15 小时，出料用去离子水洗至 0.1 mol/L 的硝酸银溶液检测无 Cl^- 为止，60℃干燥后即得成品。

2.5.6 吸附实验方法

取一组 100mL 碘量瓶，分别加入 10mL， 25 mL，50mL，100mL，150mL 浓度为 20mg/L 的甲基橙溶液，再分别加入 0.1g 各种改性膨润土，盖紧塞子，在给定温度下振荡一定时间，离心分离后取上层清夜，在甲基橙的最大吸收波长 λ_{max}=475nm 处测定其吸光度，依据朗伯-比尔定律，以公式

$$C=C_0A/A_0$$

式中 C_0 为甲基橙的初始浓度（mg/L），A_0 和 A 分别为吸附前后的吸光度；

计算甲基橙的残余量浓度。

2.5.7 光催化降解实验方法

取一组 50mL 的锥形瓶，分别加入 25mL 20mg/L 的甲基橙溶液，然后再分别加入 0.1g 所制得的各种膨润土复合材料，置于距 30w 的紫外灯 15cm 处搅拌，定时取出离心测其吸光度，按公式

$$D=（A_b-A）/A_0$$

式中 A_b 为不加催化剂光照同样时间后空白样品的吸光度， A 为加催化剂降解后的吸光度，D 为降解率（%）；

计算其降解率。

第三章 TiO_2/膨润土柱撑复合材料的制备和表征

3.1 用钙基膨润土制备 TiO_2/膨润土复合材料及其表征

3.1.1 制备

1）将 10 mL 的 $TiCl_4$ 移入 20 mL 的无水乙醇中，充分搅拌 3 小时后老化 5 小时，制得透明溶液 A 。

2）将充分搅拌后的体积比为 1：1 的丙三醇与水的混合溶液 400 mL 加入透明溶液 A 中，继续搅拌 5 小时，老化 24 小时，制得淡黄色透明的聚合羟基钛离子溶液 B 。

3）以 20mmol/g 的钛土比将剪切后固含量为 10%的钙基膨润土悬浮液在充分搅拌过程中滴加到透明液 B 中，继续搅拌 5 小时后室温老化 24 小时，然后将其移入内衬聚四氟乙烯的高压釜中在 100℃水热合成，5 小时后出料用去离子水洗至 0.1mol/L 的硝酸银溶液检测无 Cl^-为止，60℃干燥后即得成品。

3.1.2 表征

3.1.2.1 XRD 图谱分析

用钙基膨润土所制得的纳米二氧化钛膨润土复合材料的 XRD 图谱如图 3-1 所示。由图可知：钙基膨润土的 d_{001} 衍射角 2θ 为 5.62°，所制得的钛复合材料其 d_{001} 衍射峰十分明显，d_{001} 衍射角 2θ 为 4.84°，根据 Bragg 公式 $d=\frac{n\lambda}{2\sin\theta}$ 可以计算出其两层硅酸盐层间距为 1.826nm ，比原土的层间距 1.572 nm 明显增大，说明此复合材料的层间有序度较好，能很好的保持膨润土的层状结构；在 2θ 为 25.3° 处显示出锐钛型二氧化钛的特征衍射峰，表明所生成的 TiO_2 为锐钛型，且经 Scherrer 公式 $D=\frac{k\lambda}{B_{1/2}\cos\theta}$ 计算二氧化钛为 2.4 nm 左右，从两个对比图还可以看出复合后所有峰的强度都明显下降，这表明本合成物为外包膜纳米级锐钛型二氧化钛与层间插入二氧化钛的柱撑膨润土的复合材料。

本制备方法以乙醇和丙三醇为原料制得聚合羟基阳离子$[(TiO)_8(OH)_{12}]^{4+}$，采用水热法进行晶型转换，合成后液相中 pH 值约为 2.0 左右，不会造成原有膨润土结构的破坏，这较文献[64]有明显优点。后者以四氯化钛和盐酸为原料，因其较强的酸性条件（pH 值为 1.0 以下）使它的 d_{001} 衍射峰不明显，会发生不同程度的弥散，导致膨润土层状结构的破坏。

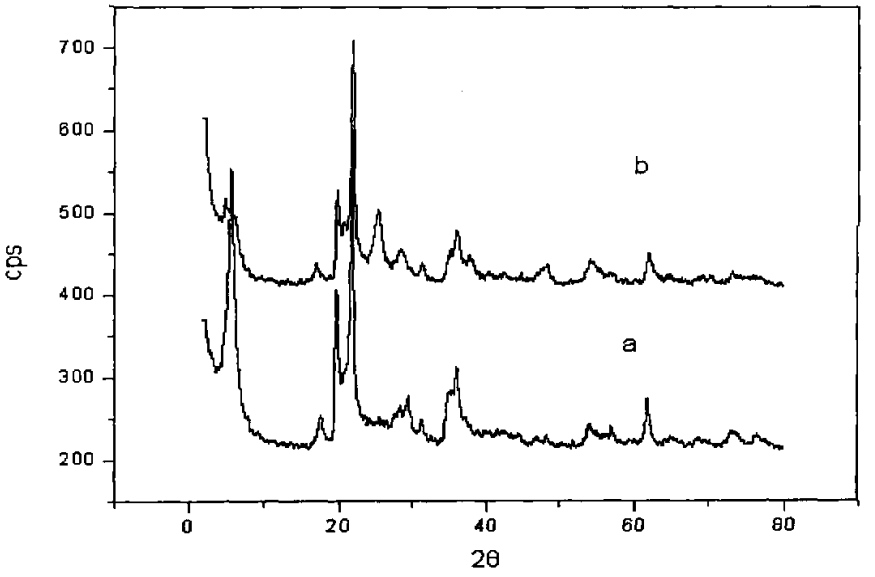


图 3-1 钙基土及其钛复合材料的 XRD 谱

a-钙基膨润土　b-复合材料

3.1.2.2 IR 红外光谱分析

由钙基土的红外光谱图（见图 3-2）可以看出，其中 3618 cm^{-1}、3421 cm^{-1} 分别为膨润土的结构羟基 Al－OH 振动和层间水伸缩振动，1635 cm^{-1} 处为层间水分子的弯曲振动，1091 cm^{-1} 为膨润土四面体 Si－O－Si 的面内伸缩振动，468 cm^{-1} 和 520 cm^{-1} 为 Si－O 弯曲振动，1035 cm^{-1} 归属于膨润土八面体层 Al－O(OH)－Al 的平移振动；钛复合材料的 IR 图谱见图 3-3 所示，对比可知：后者 Si－O－Si 的面内伸缩振动峰由 1091 cm^{-1} 移到 1095cm^{-1} 处，表明引入二氧化钛后 Si－O－Si 键增强，Al－O(OH)－Al 的平移振动峰由 1035 cm^{-1} 移到 1039 cm^{-1} 处，说明层间域内成分发生了变化，但蒙脱石基本骨架振动未变，仍保持原有的结构状态。从钛复合后的谱图上，我们没有发现 960 cm^{-1} 或 976 cm^{-1} 峰的存在，即并没有发现 Si－O－Ti 。因此，说明在制备复合物质时并没有发生 Ti 取代 Si 现象的发生。但复合材料中 520 cm^{-1} 峰的强度明显减弱，说明钛的镶嵌也影响了 Si－O 键的强度[79]。

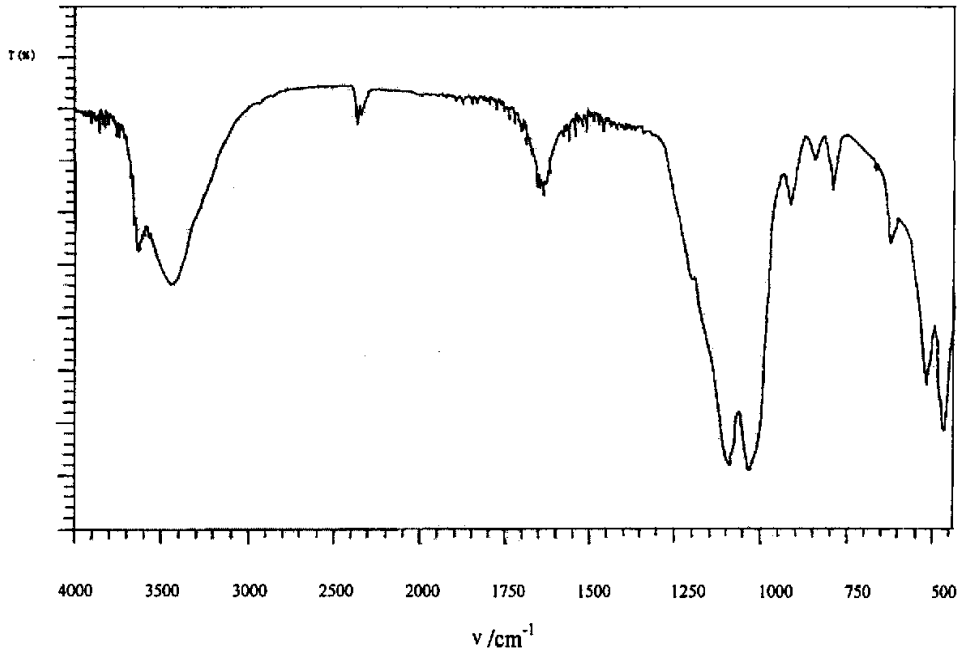


图 3-2 钙基膨润土的红外光谱

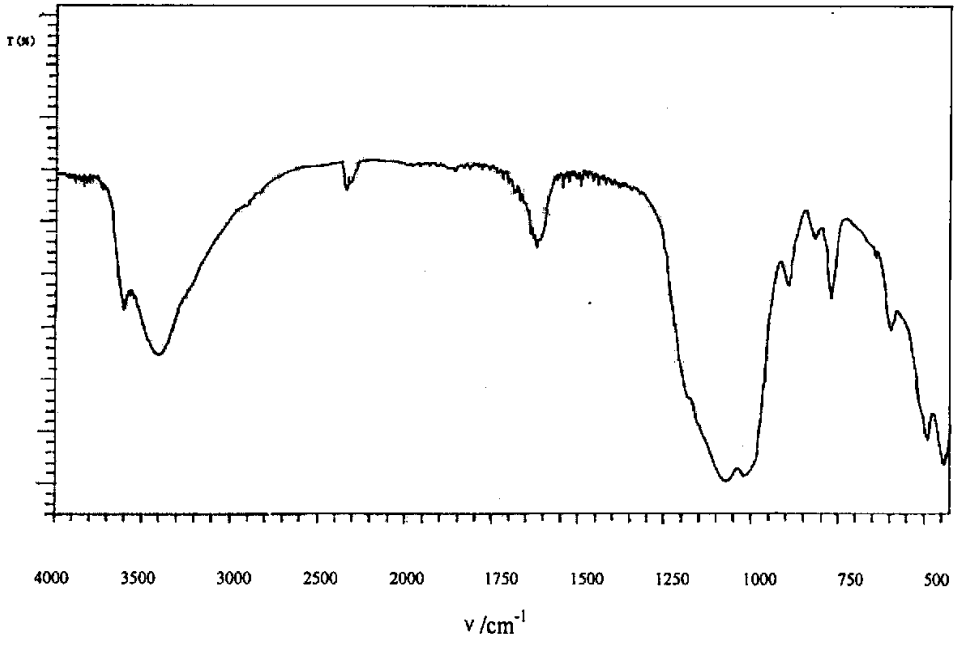
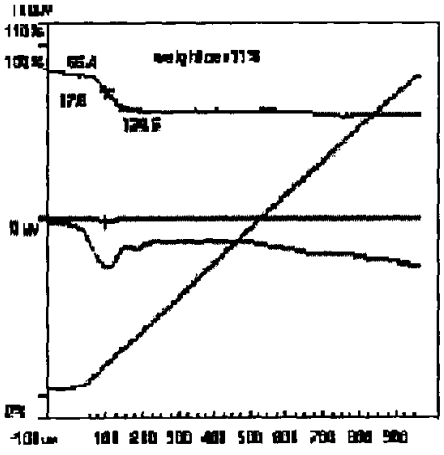


图 3-3 由钙基土制得的钛复合材料的红外光谱

3.1.2.3 TG-DTA 结果分析

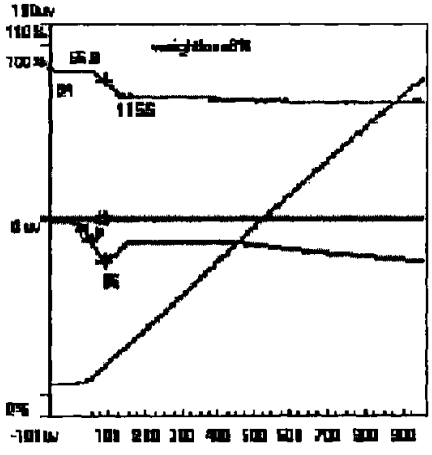
比较钙基土和所制的钛复合材料的 TG-DTA 图谱（图 3-4 和图 3-5）可以看出，

钙基膨润土在 97.8℃附近的吸热峰属于膨润土层间吸附水的热效应，过程失重 11%左右，其所示双峰体现出典型的钙基膨润土的特点[64]。780℃附近的吸热峰为脱羟所致；含钛复合材料的 TG-DTA 图谱显示膨润土层间吸附水脱水峰移至 84℃附近，过程失重 8%左右，同时，180℃处的峰消失，表明复合材料已不是钙基土形式，其层间物质有所改变。在 400－900℃附近并没有明显出现二氧化钛的晶型转变峰，说明复合物中的二氧化钛为锐钛型，且比较稳定，不会向晶红石型转变。这就更有利于发挥复合材料的光催化性能，除此以外几乎没有出现其它变化，可以说明合成的钛复合材料具有较好的稳定性。



T/℃

图 3-4　钙基膨润土的 TG-DTA 图谱



T/℃

图 3-5 由钙基膨润土制得钛复合材料的 TG-DTA 图谱

3.2 用钠基膨润土制备 TiO_2/膨润土柱撑复合材料及其表征

3.2.1 制备

制备过程类同 3.1.1，仅是将钙基膨润土悬浮液交换为钠基土悬浮液，其它条件一样。

3.2.2 表征

3.2.2.1 XRD 图谱分析

从钠基膨润土的 XRD 图谱（图 3-6）可以看出，钠基膨润土的 d_{001} 衍射角 2θ 由原来的 5.62° 变为为 6.08°，说明已经成功的进行了钠交换。而由钠基土所制得的钛复合材料 d_{001} 衍射角 2θ 为 4.45° 处峰十分明显，根据 Bragg 公式 $d=\frac{n\lambda}{2\sin\theta}$ 可以

计算出其两层硅酸盐层间距为 1.986 nm，比原土的 d_{001} 明显增大，此复合材料的层间有序度也较好，能很好的保持膨润土的层状结构；在 2θ 为 25.3° 处显示出锐钛型二氧化钛的特征衍射峰，表明所生成的 TiO_2 为锐钛型，经 Scherrer 公式 $D=\frac{k\lambda}{B_{1/2}\cos\theta}$ 计算二氧化钛为 2.1 nm 左右，从两个对比图还可以看出复合后所有峰的强度都明显下降，这说明本合成物为外包膜纳米级锐钛型二氧化钛与层间插入二氧化钛的膨润土复合材料。总体来说，钠基土制得的复合材料比钙基土制得的复合材料层间距更大，包膜的二氧化钛颗粒更小，预期它会具有更好的吸附催化性能。

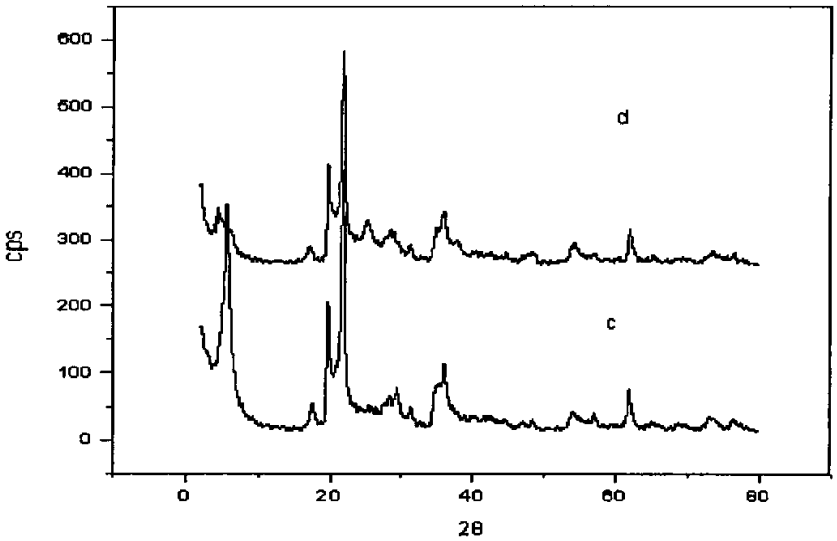


图 3-6 钠基土及由其钛复合材料的 XRD 谱

c-钠基膨润土　d-复合材料

3.2.2.2 IR 红外光谱分析

由钠基土的 IR 红外光谱（图 3-7）可看出，其谱图与钙基土的谱图在 1635 cm^{-1} 处层间水分子的弯曲振动、1091 cm^{-1} 处四面体 Si－O－Si 的面内伸缩振动、468 cm^{-1} 和 520 cm^{-1} 的 Si－O 弯曲振动、1035 cm^{-1} 处八面体层 Al－O(OH)－Al 的平移振动方面基本相似，只是膨润土的层间水伸缩振动峰由 3421 cm^{-1} 向右稍稍偏移为 3423 cm^{-1} 一些，这是钠离子交换的结果。由钠基土所制得的钛复合材料的红外光谱（图 3-8）变化比较大，膨润土四面体 Si－O－Si 的面内伸缩振动峰由原来的 1091 cm^{-1} 移到 1099cm^{-1} 处，说明引入二氧化钛后 Si－O－Si 峰更加增强，膨润土八面体层 Al－O(OH)－Al 的平移振动变为 1043.4 cm^{-1}，说明层间域内成分发生了比较大的变化；

从钠基土钛复合后的谱图上，我们也没有发现 960 cm^{-1} 或 976 cm^{-1} 峰的存在，即并没有发现 Si－O－Ti 键的生成，即并没有 Ti 取代 Si 现象的发生。但复合材料中 520 cm^{-1} 峰的强度明显减弱，说明层中钛的镶嵌也影响了 Si－O 键的强度。但蒙脱石基本骨架振动未变，仍保持原有的结构状态。

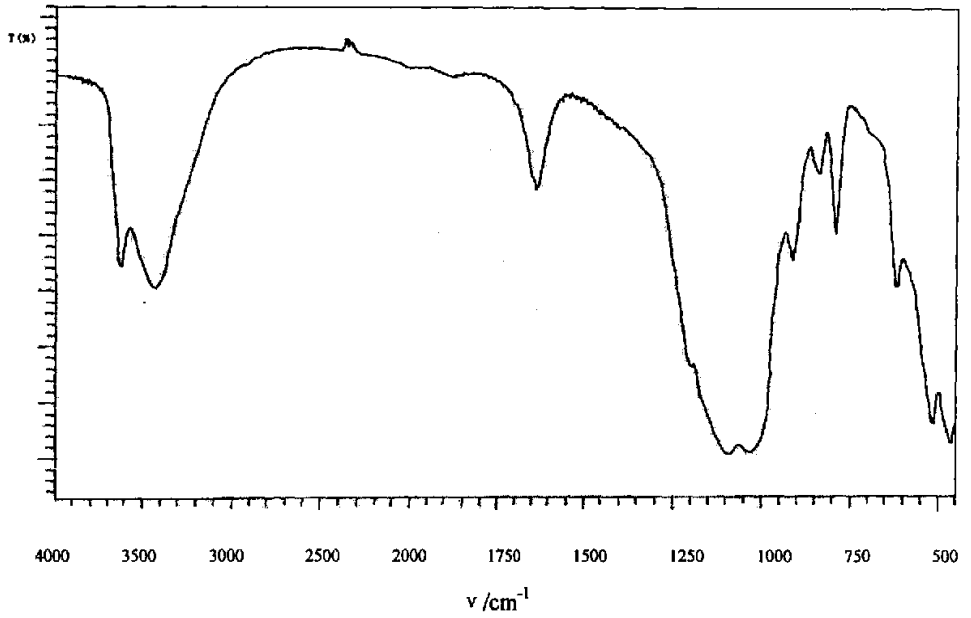


图 3-7　钠基膨润土的红外光谱

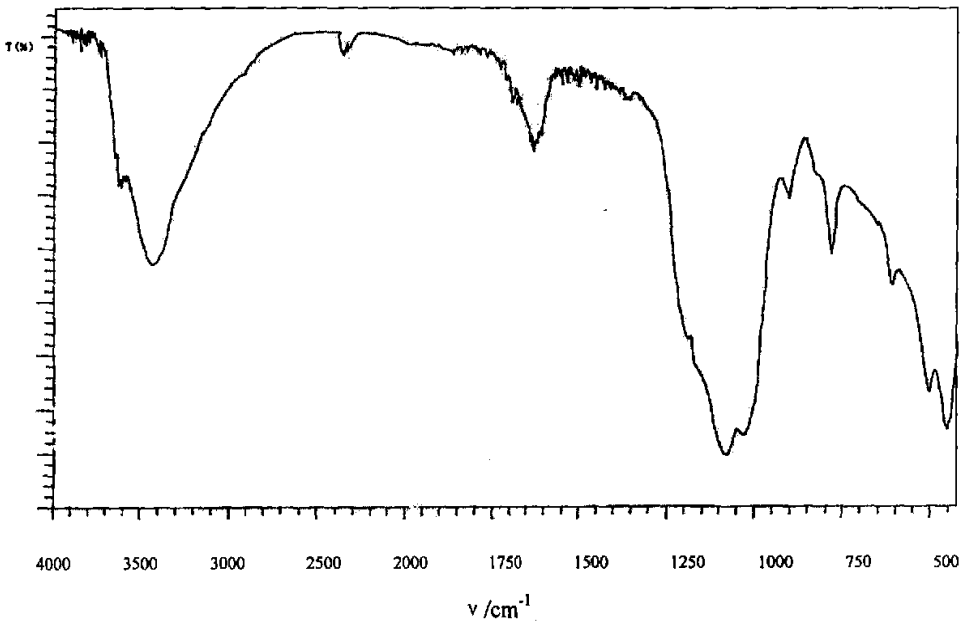
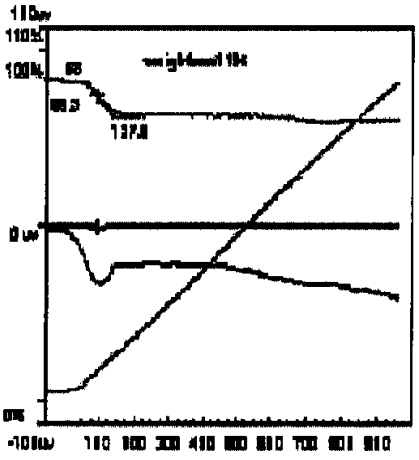


图 3-8　由钠基土制得的钛复合材料的红外光谱

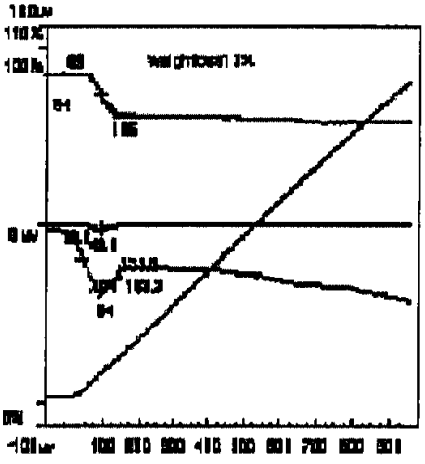
3.2.2.3 TG-DTA 结果分析

钠基土的 TG-DTA 图谱见图 3-9，钠基膨润土层间吸附水脱水峰在 96.3℃左右，失重约 11%，且表现出的是单峰，与原料图 3-4 相比表明钠化改型成功[80]；而生成的含钛复合材料的吸附水脱水峰在 94℃左右（图 3-10），失重约 13%，在 400-900℃附近同样没有出现二氧化钛的晶型转变峰，也说明复合物中的二氧化钛为锐钛型，并没有向晶红石型转变，在这之间没有任何明显的失重，说明它具有较好的热稳定性。



T/℃

图 3-9 钠基膨润土的 TG-DTA 图谱



T/℃

图 3-10 由钠基膨润土制得钛复合材料的 TG-DTA 图谱

3.3 用酸性膨润土制备 TiO_2/膨润土柱撑复合材料及其表征

3.3.1 制备

制备过程类同 3.1.1，仅是将钙基膨润土悬浮液换为酸性膨润土悬浮液，其它条件一样。

3.3.2 表征

3.3.2.1 XRD 图谱分析

由图 3-11 可以看出，酸性膨润土的 d_{001} 衍射角 2θ 为 5.88°，2θ 为 28.1° 处二氧化硅特征衍射峰明显增强，这是由于膨润土四面体片中硅原子在酸的作用下从结构层中溶出后重新结晶成二氧化硅所致[80]。由它所制得的钛复合材料的 d_{001} 衍射角 2θ 变为 5.80°，两者相差不大，说明该复合材料层间插层入的二氧化钛很少，可能

溶出的二氧化硅影响了聚合阳离子的交换；在 2θ 为 25.3° 处显示出锐钛型二氧化钛的特征衍射峰，经 Scherrer 公式 $D=\frac{k\lambda}{B_{1/2}\cos\theta}$ 计 算二氧化钛粒径为 2.2 nm 左右，与前面所制复合材料 b、d 相比，其二氧化钛的衍射峰更强，表明此复合材料外包膜的纳米二氧化钛更多。

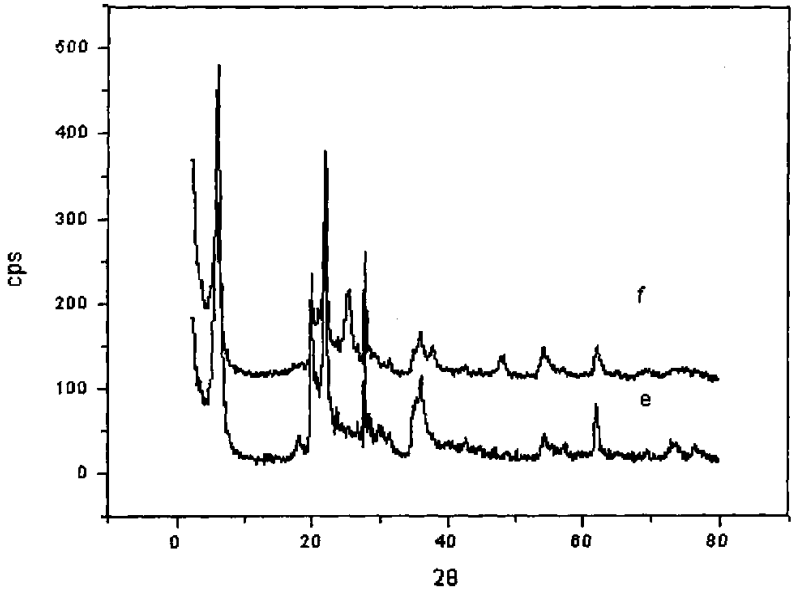


图 3-11 酸性土及由它制得的钛复合材料的 XRD 谱

e-酸性膨润土　f-复合材料

3.3.2.2 IR 红外光谱分析

从酸性膨润土的红外光谱（图 3-12）可以看出，酸性土的 3618 cm^{-1} 处的 OH 基伸缩振动吸收峰和 920 cm^{-1} 处的 OH 基弯曲振动峰由峰变肩，膨润土八面体层 Al－O(OH)－Al 的平移振动峰变为 1047.3 cm^{-1}，变化比较大，说明层间域内成分发生了比较大的变化,可能是溶出的二氧化硅留在层间所引起的[80]。由酸性膨润土制得的钛复合材料其 OH 基伸缩振动吸收峰完全消失(图 3-13),而膨润土八面体层 Al－O(OH)－Al 的平移振动峰由 1047.3 cm^{-1} 变为 1041. 5 cm^{-1}，说明层间也有少量二氧化钛引入导致峰强度变化。

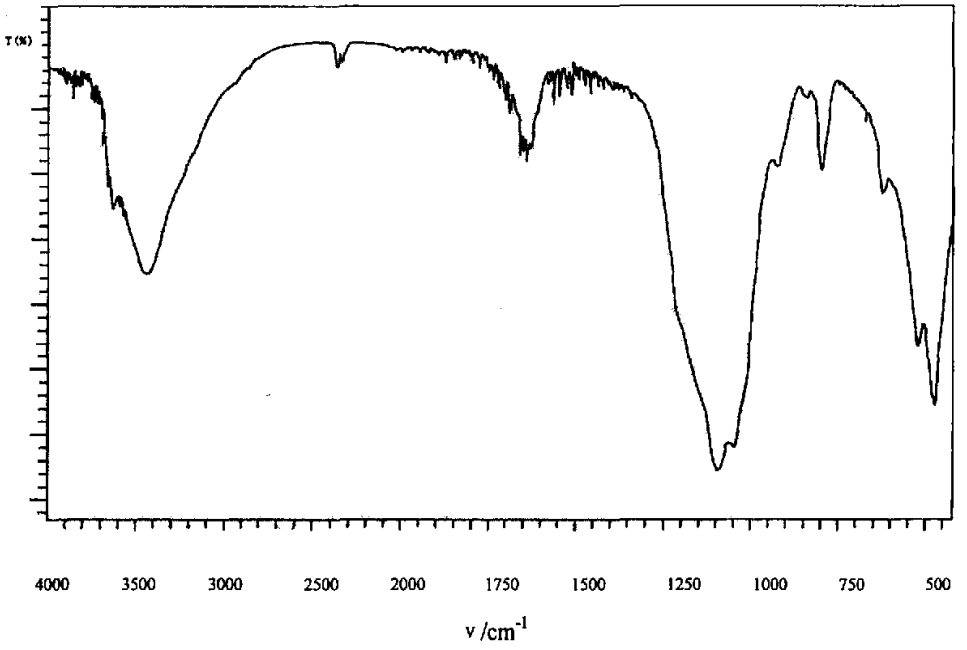


图 3-12 酸性膨润土的红外光谱

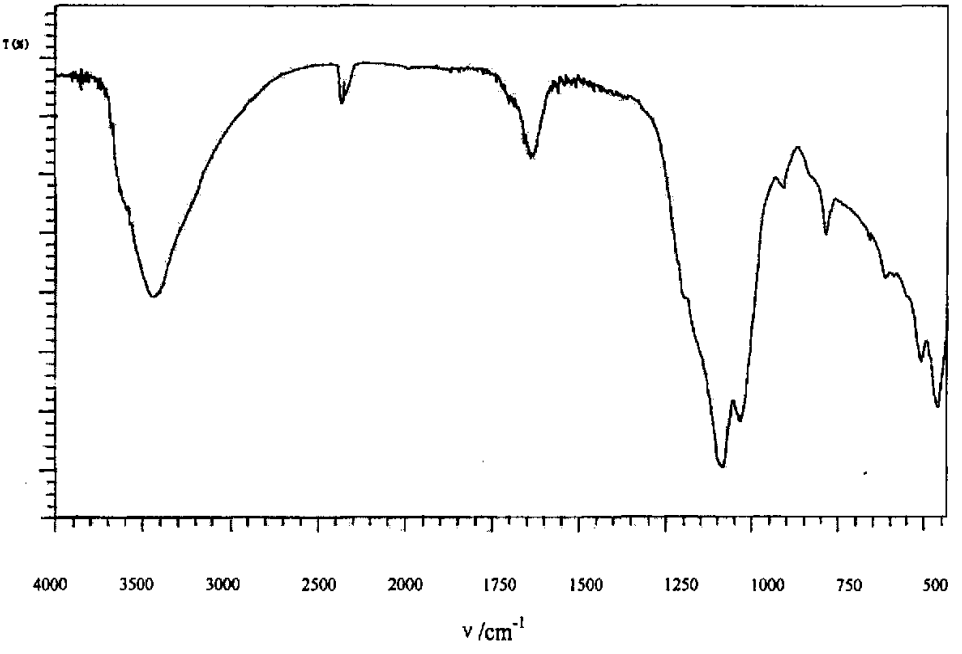
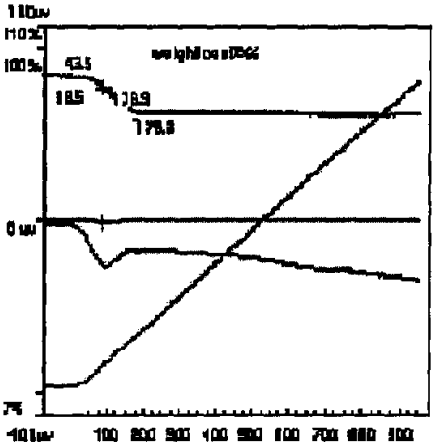


图 3-13 由酸性土制得的钛复合材料的红外光谱

3.3.2.3 TG-DTA 结果分析

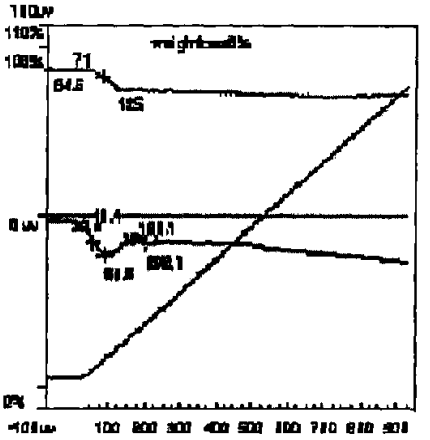
由图 3-14 和图 3-15 可以看出，其 TG-DTA 图谱变化不大，酸性土的层间吸附水

脱水峰在 88.5℃左右，失重约 9%（图 3-14）；而生成的含钛复合材料的吸附水脱水峰在 84.5℃左右（图 3-10），失重约 6.2%，在 400-900℃附近同样没有出现二氧化钛的晶型转变峰，也说明复合物中的二氧化钛为锐钛型，在这之前没有任何别的失重，表明它具有较好的热稳定性。



T/℃

图 3-14 酸性膨润土的 TG-DTA 图谱



T/℃

图 3-15 由酸性膨润土制得钛复合材料的 TG-DTA 图谱

3.4 用有机膨润土制备 TiO_2/膨润土柱撑复合材料及其表征

3.4.1 制备

制备过程类同 3.1.1，只是把钙基膨润土悬浮液换为有机膨润土土悬浮液，其它条件一样。

3.4.2 表征

3.4.2.1 XRD 图谱分析

从图 3-16 可以看出，膨润土经有机改性后，其 d_{001} 衍射角 2θ 由 6.08° 变为 4.28°，根据 Bragg 公式 $n\lambda = 2d\sin\theta$ 计算可得出两层硅酸盐层间距增大为 2.064 nm，说明钠基膨润土已经成功进行了有机改性，使其层间距增大；由有机膨润土制得的钛复合材料其 d_{001} 衍射角 2θ 变为 4.05°，计算得层间距为 2.182 nm，表明又有部分二氧化钛粒子插层进入层间，使层间距进一步增大，且在 2θ =25.3° 附近同样可以观察到锐钛型 TiO_2 的特征衍射峰，说明所生成的 TiO_2 为锐钛型，TiO2 粒径通过 Scherrer 公式计算大约为 2.4nm 左右，复合后各峰的强度明显降低也说明本合成材料为外包膜纳米级锐钛型二氧化钛与层间插入二氧化钛的膨润土复合材料。

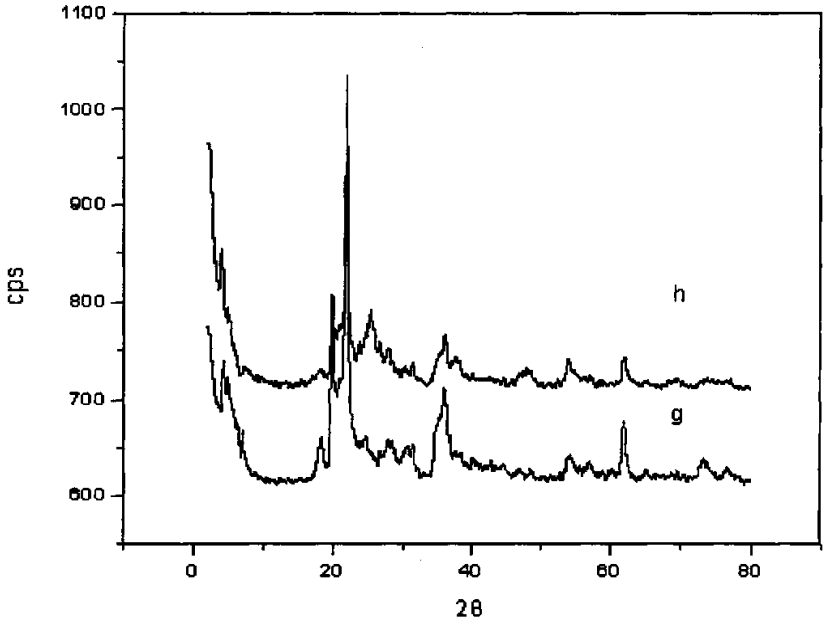


图 3-16 有机土及由它制得的钛复合材料的 XRD 谱

3.4.2.2 IR 红外光谱分析

从图 3-17 有机膨润土的红外光谱图看，有机膨润土在波数为 2927.7 cm^{-1} 处 CH 伸展振动特征吸收峰，2852.5cm^{-1} 处出现 CH_2 对称伸展吸收峰，1471 cm^{-1} 附近出现的是剪式振动和反对称变形振动特征吸收峰，这些数值与文献[78]的情况基本一致。与钠基膨润土的红外光谱图进行比较，发现在这些波数附近，钠基土是不出现此类吸收峰的，这足以说明有机季铵盐已经成功进入膨润土的层间。而在 3423 cm^{-1}、1635 cm^{-1}、1039 cm^{-1} 等处都出现了吸收峰，这与钠化改型土的红外光谱基本一致，说明有机改性剂进入膨润土层间后并未改变膨润土原有的骨架结构。

有机膨润土经过钛复合后（图 3-17），膨润土四面体 Si－O－Si 的面内伸缩振动峰移到 1099cm^{-1} 处，说明引入二氧化钛后 Si－O－Si 键更加增强，膨润土八面体层 Al－O(OH)－Al 的平移振动变为 1043.4 cm^{-1}，说明层间域内成分发生了比较大的变化；从图上也没有发现 960 cm^{-1} 或 976 cm^{-1} 峰的存在，即并没有发现 Si－O－Ti 键，表明在制备复合物质时并没有发生 Ti 取代 Si 现象的发生。蒙脱石基本骨架振动也未改变，仍保持原有的结构状态。

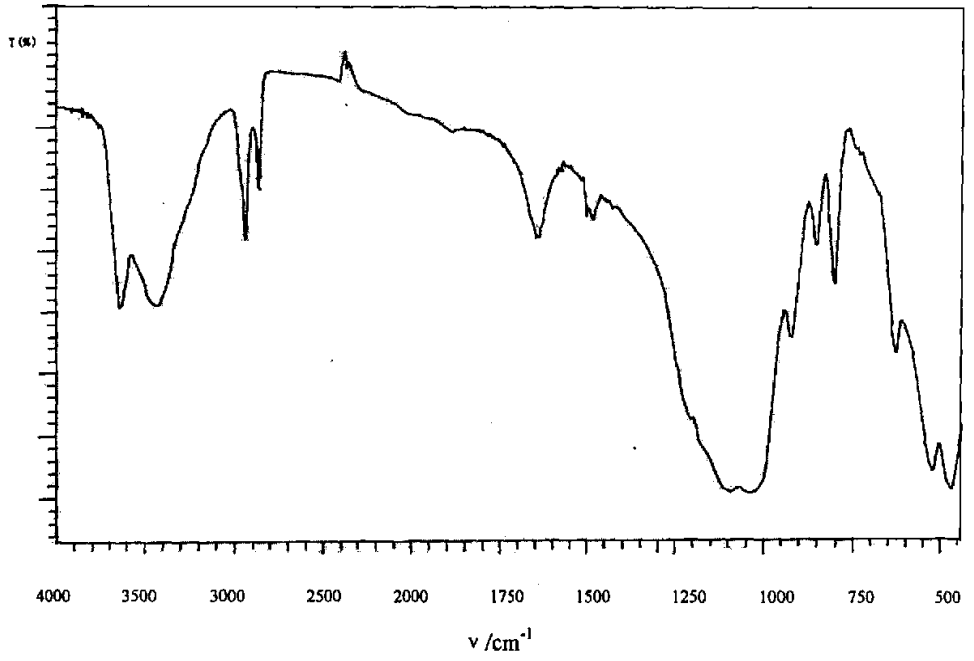


图 3-17　有机膨润土的红外光谱

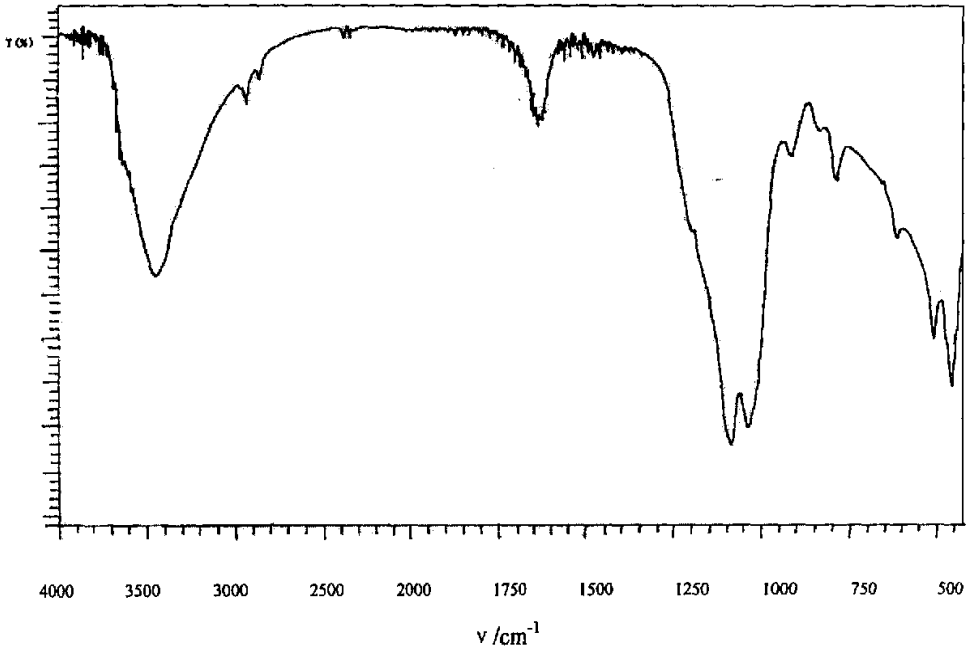


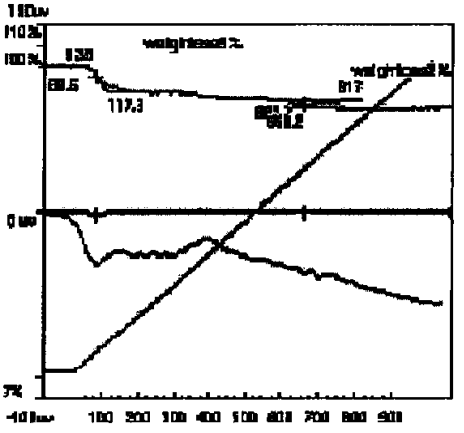
图 3-18　由有机土制得的钛复合材料的红外光谱

3.4.2.3 TG-DTA 结果分析

从有机膨润土的 TG-DTA 曲线（图 3-19）可以看出，在 86.5℃附近是它的层间

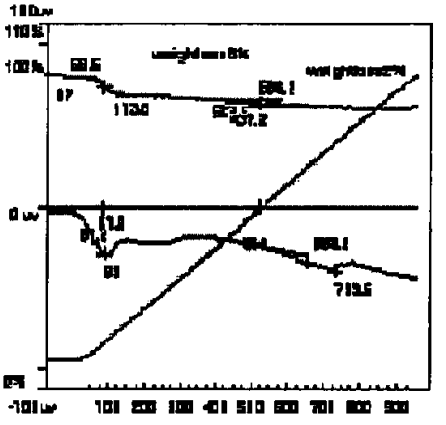
的吸附水脱出吸热谷，失重约 9%，表明在有机膨润土中也吸附了一定量的水份。与钠基土的不同之处在于，有机膨润土在 350－800℃范围内有几个强的放热，这是因为有机膨润土中有机物的燃烧放热所致，在这期间有机膨润土有 2.68%的失重，由此可知膨润土的有机化改性是成功的。

有机膨润土经过钛复合后（图 3-20），层间的吸附水脱出吸热谷位于 87℃，失重约 6.5%，有机物的燃烧放热峰向后推移至 500－800℃，失重约 2.0%左右，表明钛复合后它的热稳定性有了一定的增强。



T/℃

图 3-19 有机膨润土的 TG-DTA 图谱



T/℃

图 3-20 由有机膨润土制得钛复合材料的 TG-DTA 图谱

3.5 小结

本章考察了以钙基膨润土为原料，经改性制备了钠基膨润土、酸性膨润土和有机膨润土，并在上述四种原料的基础上，经水热合成了钛复合材料。XRD 分析表明：钛复合材料层间距普遍增加，增加顺序为钛有机膨润土（2.182nm）＞钛钠基膨润土（1.986nm）＞钛钙基膨润土（1.826nm）＞钛酸性膨润土（1.523 nm）；各类复合物均为外包膜纳米级锐钛型二氧化钛与层间插入二氧化钛的膨润土复合材料，包膜二氧化钛为 2.1-2.3nm。IR 分析表明：各钛复合物膨润土基本骨架未变，仍保持原有的层状结构状态，膨润土四面体 Si－O－Si 的面内伸缩振动峰和膨润土八面体层 Al－O(OH)－Al 的平移振动峰均发生了变化，说明层间域内成分发生了改变，但并未发现 960 cm^{-1} 或 976 cm^{-1} 峰，即未发生 Ti 取代 Si 生成 Si－O－Ti 键。TG-DTA 分析表明：各类钛复合物在 400-900℃并没有出现锐钛型向晶红石转变的吸热峰，且各钛复合材料具有较好的热稳定性。

第四章 不同反应条件对 TiO_2/膨润土柱撑复合材料催化性能的影响

本章实验选用钠基膨润土为基质膨润土来制备 TiO_2 /膨润土柱撑复合材料，通过考察膨润土悬浮液浓度、钛土比、柱化剂老化时间、滴加顺序、水热反应强度等因素的影响，优化选择最佳反应条件，以甲基橙为探针，以期达到最佳的催化反应效果。

4.1 不同膨润土悬浮液对柱撑复合材料的影响

4.1.1 TiO_2 /膨润土柱撑复合材料的制备

制备柱化剂过程按 3.1.1 的 1）和 2）所述，以 20mmol/g 的钛土比将固含量为 2wt%、5 wt%、10 wt%、20 wt%、30 wt%、40 wt%的钠基膨润土悬浮液分别滴加到透明的柱撑液中，搅拌 5 小时后放入内衬聚四氟乙烯的高压釜中在 100℃水热合成 5 小时，出料用去离子水洗至 0.1mol/L 的硝酸银溶液检测无 Cl^-为止，60℃干燥后即得各种 TiO_2/膨润土柱撑复合材料。

4.1.2 不同悬浮液浓度对柱撑复合材料催化性能的影响

将 4.1.1 制备的不同复合材料分别称取 0.1g 按 2.5.7 实验条件催化降解 25mL 20g/L 的甲基橙溶液，3 小时后测其吸光度，分别计算降解率，结果如表 4-1 所示。

表 4-1 不同悬浮液浓度制得各种复合材料对甲基橙的降解率

制备复合材料所用膨润土悬浮液固含量（wt%）	2	5	10	20	30	40
降解率	100%	100%	99.1%	88.4%	82.6%	71.8%

从表中可以看出膨润土悬浮液为 2－10wt%时所制备的复合材料催化降解效果最好，这是因为膨润土悬浮液浓度越低，膨润土片层剥离程度越好[66]，交换就越完全，层间插入的纳米二氧化钛也就越多，导致光催化效果越好。

观察国内外学者对钛复合材料的制备研究，大部分都是仅当膨润土的初始浓度较低（2 wt%以下）时[65-67,81]，才会得到性能优越的复合材料，而本实验中由于膨润

土经过高速剪切乳化作用的前期预处理达到纳米级，故在高浓度 20 wt%时仍能保持很好的剥离分散状态[82]，所以制备出的复合材料催化效果也很好，但是浓度过大时膨润土容易与柱撑液形成凝胶状物质[39]，阻碍复合反应的进行，所以在本实验中，将膨润土悬浮液浓度控制在 10 wt%左右。

4.2 不同钛土比对柱撑复合材料的影响

4.2.1 TiO_2 /膨润土柱撑复合材料的制备

制备柱化剂过程同 3.1.1 的 1）和 2)，改变钛土比为 5mmol/g、10 mmol/g、20 mmol/g、30 mmol/g、40 mmol/g，将固含量为 10wt%的膨润土悬浮液缓慢滴加到透明的柱撑液中，搅拌 5 小时后放入内衬聚四氟乙烯的高压釜中在 100℃水热合成 5 小时，出料用去离子水洗至 0.1mol/L 的硝酸银溶液检测无 Cl^-为止，60℃干燥后即得各种 TiO_2/膨润土柱撑复合材料。

4.2.2 不同钛土比对柱撑复合材料催化性能的影响

将 4.2.1 制备的不同复合材料分别称取 0.1g 按 2.5.7 实验条件催化降解 25mL 20g/L 的甲基橙溶液，3 小时后测其吸光度，分别计算降解率，结果如表 4-2 所示。

表 4-2　不同钛土比制得各种复合材料对甲基橙的降解率

制备复合材料的钛土比（mmol/g）	5	10	20	30	40
降解率	89.2%	100%	100%	85.6%	76.1%

从表中可以看出钛土比为 10 和 20 mmol/g 时所制备的复合材料催化降解效果最好，钛土比过高或过低都会降低复合材料的降解率。可认为是，低钛土比时，膨润土与聚合羟基钛离子的交换不完全，使得其层间二氧化钛微晶少，导致其催化降解率低；而当钛土比过高时，由于混合液中聚合羟基钛离子的数量过多，相互之间存在作用力较大，从而影响与膨润土层间可交换性阳离子的交换[54]，使得离子交换的效果不佳，导致降解率低。就本实验结果来说，钛土比取在 10mmol/g 左右为佳。

4.3 柱化剂老化时间对柱撑复合材料的影响

4.3.1 TiO_2 /膨润土柱撑复合材料的制备

按体积比为 1：2 将 $TiCl_4$ 移入无水乙醇中，充分搅拌 3 小时后老化 5 小时，制

得透明溶液 A；将充分搅拌后的体积比为 1：1 的丙三醇与水的混合溶液加入透明溶液 A 中，继续搅拌 5 小时，分别老化 2 小时、10 小时、24 小时、48 小时、72 小时，制得淡黄色透明的聚合羟基钛离子溶液。然后按钛土比为 10 mmol/g，将固含量为 10%的膨润土悬浮液缓慢滴加到上面所制的不同柱撑液中，搅拌 5 小时后放入内衬聚四氟乙烯的高压釜中在 100℃水热合成 5 小时，出料用去离子水洗至 0.1mol/L 的硝酸银溶液检测无 Cl^-为止 ，60℃干燥后即得各种不同的 TiO_2/膨润土柱撑复合材料。

4.3.2 不同柱化剂老化时间对柱撑复合材料吸附催化性能的影响

将 4.3.1 制备的不同复合材料分别称取 0.1g 按 2.5.7 实验条件催化降解 25mL 20g/l 的甲基橙溶液，3 小时后测其吸光度，分别计算降解率如表 4-3 所示。

表 4-3　不同老化时间的柱化剂所制得各种复合材料对甲基橙降解的影响

制备复合材料的柱撑液老化时间（小时）	2	10	24	48	72
降解率	43.7%	62.4%	100%	100%	100%

从表中可以看出：当柱撑液老化时间为 2h 时，所得产品对甲基橙的降解率仅 43.7%，而随着老化时间的延长，其降解率逐渐升高，当柱撑液老化时间达到或超过 24 h 时，降解率一直保持 100%。

这是因为，柱撑液老化时间长有利于大分子聚合羟基钛离子的形成和提高聚合阳离子的活性[54]，使聚合羟基钛离子与膨润土的交换更好，这说明老化时间越长越好，但从本实验结果来看，时间过长（大于 24 小时），对产品的影响已经不明显，从实际情况出发，选取 24 小时比较合理。

4.4 不同滴加方式对柱撑复合材料的影响

4.4.1 TiO_2 /膨润土柱撑复合材料的制备

制备过程同 3.1.1，仅改变滴加顺序（柱撑液滴加到膨润土悬浮液中），其它条件一样。

4.4.2 不同滴加方式对柱撑复合材料吸附催化性能的影响

将正反滴加所制得的两个样品分别称取 0.1 克按 2.5.7 实验条件催化降解 25mL

20mg/L 的甲基橙溶液，3 小时后测其吸光度，求得其对甲基橙的降解率如表 4-4 所示，可以看出前者会有更好的催化活性，这是因为反应液中聚合羟基钛离子浓度高，膨润土悬浮液滴加到柱撑液中更有利于聚合羟基钛离子的插层交换。

表 4-4　不同滴加方式所制得各种复合材料对甲基橙降解的影响

滴加方式	正滴(膨润土向柱撑液滴加)	反滴（柱撑液向膨润土滴加）
降解率	100%	86.5%

4.5 水热反应强度对柱撑复合材料的影响

4.5.1 TiO_2 /膨润土柱撑复合材料的制备

制备柱化剂过程按 3.1.1 的 1）和 2）所述，以钛土比 10 mmol/g 将固含量为 10wt%的膨润土悬浮液缓慢滴加到透明的柱撑液中，搅拌 5 小时后放入内衬聚四氟乙烯的高压釜中分别按表 4-5 反应条件进行水热合成，出料用去离子水洗至 0.1mol/L 的硝酸银溶液检测无 Cl^-为止，60℃干燥后即得各种不同的 TiO_2/膨润土柱撑复合材料。

4.5.2 不同水热反应强度对柱撑复合材料吸附催化性能的影响

将 4.5.1 制备的不同复合材料分别称取 0.1g 按 2.5.7 实验条件催化降解 25mL 20g/L 的甲基橙溶液，3 小时后测其吸光度，分别计算降解率如表 4-5 所示。

表 4-5　不同水热强度制得各种复合材料对甲基橙的降解率

制备复合材料的水热强度	100℃，2h	100℃，5h	100℃，10h	150℃，2h
降解率	89%	100%	100%	51%

从表中可以看出在 100℃时，随着水热时间的增加，复合材料对甲基橙的降解率也不断升高，因为水热反应强度越大，无定型二氧化钛转化为锐钛型越完全，导致催化活性越高；但当水热温度为 150℃时，复合材料呈现棕黄色，可能由于部分 Ti^{4+} 还原为 Ti^{3+}，不利于光催化，导致降解率的降低。

4.6 小结

本章考察了 TiO_2/膨润土柱撑复合材料的制备受膨润土悬浮液浓度、钛土比、柱化剂老化时间、滴加顺序、水热反应强度等因素的影响，以甲基橙的催化降解效果为指标，优化出合成的最佳条件为：初始膨润土悬浮液固含量为 10wt%，钛土比为 10 mmol/g ，柱撑液老化时间＞24h，正向滴加顺序（悬浮液滴加到柱撑液中），水热强度为 100℃，5h 。

第五章 TiO_2/膨润土柱撑复合材料的吸附与催化性能

甲基橙是一种比较难降解的有机物，因为它在酸性和碱性条件下具有的偶氮和醌式结构也是染料化合物的主体结构，可以作为具有一定代表性的染料之一进行研究。在这一章里就以甲基橙溶液为难降解有机物废水模型进行吸附与光催化氧化实验，探讨其吸附与催化性能。

5.1 TiO_2/膨润土柱撑复合材料的吸附性能

5.1.1 TiO_2/膨润土柱撑复合材料的吸附动力学

取一组 50mL 的锥形瓶，分别加入 25mL 20mg/L 的甲基橙溶液，然后再分别加入 0.1g 所制得的各种膨润土复合材料，放置暗处在 25℃进行搅拌，定时取出离心测其吸光度，计算其中甲基橙的残余量及其吸附量。

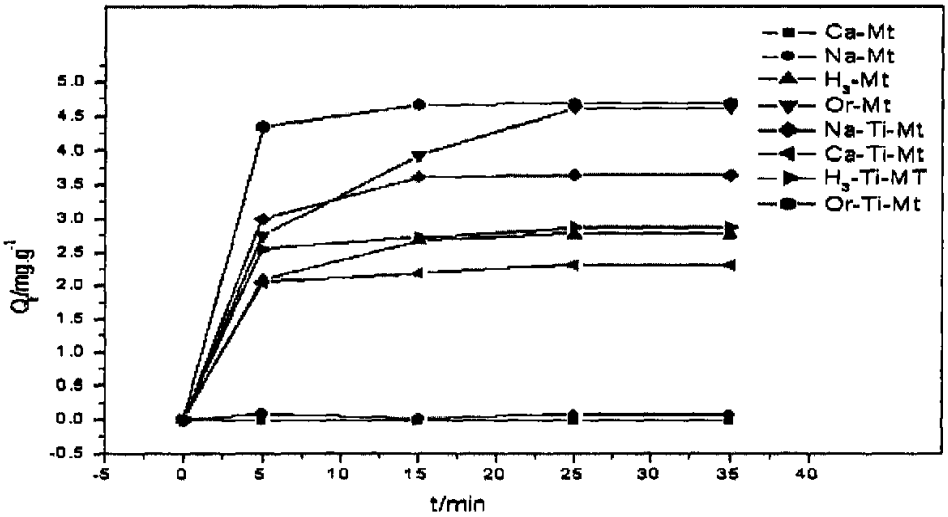


图 5-1 各膨润土及其钛复合材料的吸附动力学曲线（25℃）

钙基、钠基、酸性、有机膨润土以及由它们制备的钛复合催化材料在 25℃无光照情况下吸附水中甲基橙的动力学曲线如图 5-1 所示，其中钙基土对甲基橙的吸附为负吸附，钠基土的吸附也极小，酸性土和有机土的吸附要大些，有机土的吸附最大。各种膨润土经过水热复合后，钠基、钙基和有机膨润土的吸附性能大幅提高，其中钠基土复合后吸附量提高幅度最大，而酸性土的吸附性能提高幅度不大。通过吸附曲线还可看出：在前 15 分钟，吸附量迅速上升，15 分钟后随时间的延长，吸附量上升缓慢，在 35 分钟后吸附基本达到平衡。这是因为催化剂活性点与甲基橙相互作用较强，吸附速率较大，随后的的慢吸附则是甲基橙向膨润土孔隙内部迁移、扩散，

这一过程的吸附速率较小。吸附后，各吸附剂呈现出甲基橙的颜色，从吸附剂的颜色深浅也可以看出其吸附量的大小。

一般地讲，固-液体系的吸附要比固-气体系的吸附慢的多。决定吸附速度的主要因子是吸附分子和固体中孔的相对大小。关于吸附传质速率的表达式，常选用 Bangham 和 Langmuir 方程[86]。

1. Bangham 速率方程表达式为：

$$\lg Q_t = \lg k_B + \frac{1}{m}\lg t$$

式中：Q_t 为 t 时刻的吸附量（mg/g）；

k_B 为吸附速率常数；

m 为常数。

2. Langmuir 速率方程表达式为：

$$-\ln\frac{Q_e - Q_t}{Q_e} = -\ln(1-F) = k_L t$$

式中：Q_e 为平衡时的吸附量（mg/g）；

Q_t 为 t 时刻的吸附量（mg/g）；

$F=Q_t/Q_e$；

k_L 为吸附速率常数。

通过图 5-3 的数据分别以 $\lg Q_t$ 对 lgt 和 $-\ln(1-F)$ 对 t 作图，得一直线。由直线斜率可求得各膨润土的速率常数 k 及对应直线的相关系数，见表 5-1。

表 5-1　动力学模型拟合参数

吸附剂	Bangham 方程			Langmuir 方程	
	$\lg k_B$	1/m	R^2	k_L	R^2
Ca-Ti-Mt	-0.6204	0.8299	0.9546	0.4162	0.9758
H_3- Ti-Mt	-0.1759	0.6913	0.8765	0.4213	0.9698
H_3-Mt	-0.6042	0.831	0.9179	0.2673	0.9825
Na- Ti-Mt	0.1342	0.59993	0.7842	0.3403	0.9964
Or- Ti	-0.2476	0.7834	0.8321	0.1798	0.9984
Or- Ti-Mt	0.6703	0.4964	0.8467	0.5084	0.9861

由表 5-1 可见，各种膨润土拟合结果呈良好的线性关系，表明其吸附甲基橙的动力学行为与 Bangham 和 Langmuir 方程所述规律基本符合，从相关系数来看尤其遵循 Langmuir 方程。比较钛复合前后的 k 值可知，经过钛改性后各膨润土的吸附速率都显著增大，可快速达到吸附饱和量，且有机土钛复合后吸附速率最大，与最初钙基土的吸附量相比 ，其吸附量可提高 50 倍之多，可作为很好的吸附污染有机物的材料。

5.1.2 TiO_2/膨润土柱撑复合材料的吸附等温线

取一组 50mL 的具塞锥形瓶，分别加入各种膨润土及其钛复合材料，然后移入 25 mL 不同浓度（5、10、25、35、50mg/L）的甲基橙溶液，25℃下放暗处搅拌 30 分钟，离心分离后测其吸光度，根据吸附前后吸光度变化计算其降解率及其吸附后甲基橙的平衡浓度，然后再根据以下公式计算吸附量，并绘制出吸附等温线（如图 5-2）。

$Q=(C_0-C_e)\times 0.025/M$

式中：Q 为吸附量（mg/g）；

C_e 为吸附后甲基橙平衡浓度（mg/L）；

C_0 为甲基橙初始浓度（mg/L）；

M 为吸附剂用量（g）。

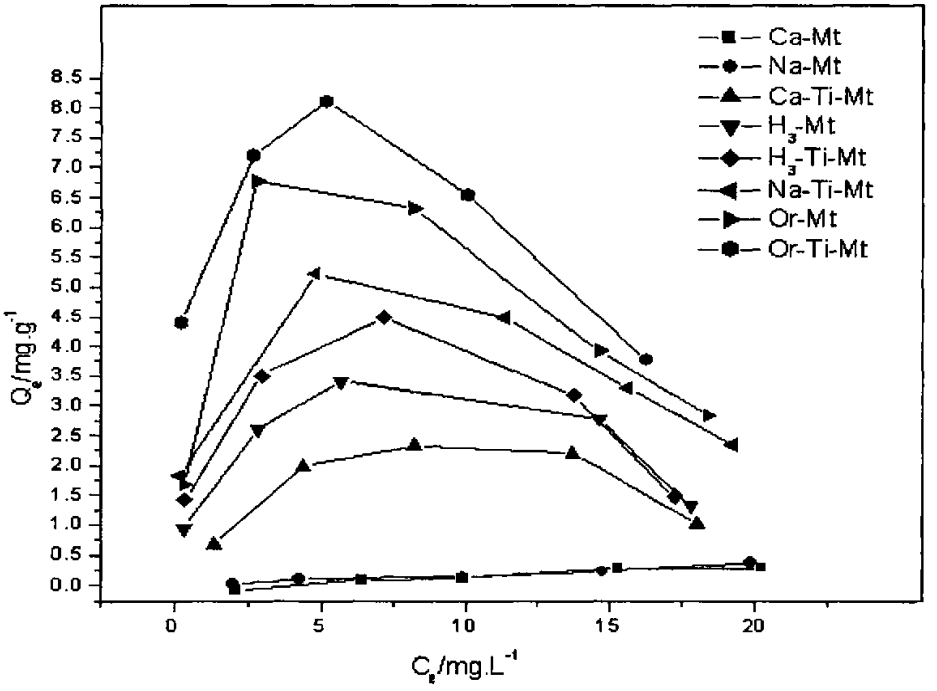


图 5-2 各膨润土及复合材料的吸附等温线（25℃）

由图 5-2 可知：各种膨润土对甲基橙的吸附开始时吸附量随着平衡浓度的增加而上升，达最高点后逐渐下降，成一个弧形的曲线，这一点与有关的报导[88]不同。造成这种情况的原因是溶剂和溶质均发生吸附的结果，对较稀溶液来说可以不考虑溶剂的吸附，而当溶液浓度较大时，溶剂的被吸附会对平衡浓度的计算造成很大的影响[87]。

在平衡浓度的上升区阶段，根据 Langmuir 吸附等温方程

$$1/Q_e=1/Q_0+1/(Q_0K_LC_e)$$

和 Freundlich 吸附等温方程

$$\ln Q_e=\ln K_F+(1/n)\ln C_e$$

对所测的等温曲线进行回归处理，结果对 Freundlich 吸附等温方程呈良好的线性关系，表明在一定浓度范围内 Freundlich 吸附等温方程能很好的描述改性膨润土对甲基橙的吸附。

由图 5-2 还可以看出，甲基橙在钙基和钠基膨润土上的吸附量很小，且在考察范围内基本直线关系，这是由于它们对甲基橙的吸附仅限于离子交换，并不具备其它改性膨润土所具有的分配(Partition)吸附，表明它们之间的相互作用基本上是表面作用，而且吸附量很低；而甲基橙在其余几种膨润土上的吸附等温线（在平衡浓度为 0－6mg/L^{-1} 时）均呈比较明显的 L 型，表明它们之间是分配和表面吸附(Adsorption)协同作用的，而且以分配作用为主[88]。从图上还可以看出：其吸附量的大小顺序依次为 Or- Ti-Mt ＞ Or- Ti ＞ Na- Ti-Mt ＞ H_3- Ti-Mt ＞ H_3-Mt ＞ Ca-Ti-Mt ＞ Na-Mt ＞ Ca- Mt ，其中有机土改性的钛复合材料吸附性能最好。这一方面是由于层间距被撑开，内表面积增大，使得吸附更容易进行；另一方面，由于引入阳离子表面活性剂，有机土改性的钛复合材料获得疏水亲油的性能，使得其对有机物分子更具有亲和力，促进了吸附的进行。

5.1.3 溶液 pH 对钛复合材料吸附效果的影响

溶液 pH 值对吸附有比较重要的影响。对于甲基橙而言，它是一种有机弱碱，在溶液中存在如下式所示的平衡[85]，见图 5-3，黄色的甲基橙分子，在酸性溶液中获得一个 H^+，转变成为红色阳离子。因此甲基橙溶液当 pH 值小于 3.1 时呈红色，大于 4.4 时呈黄色。

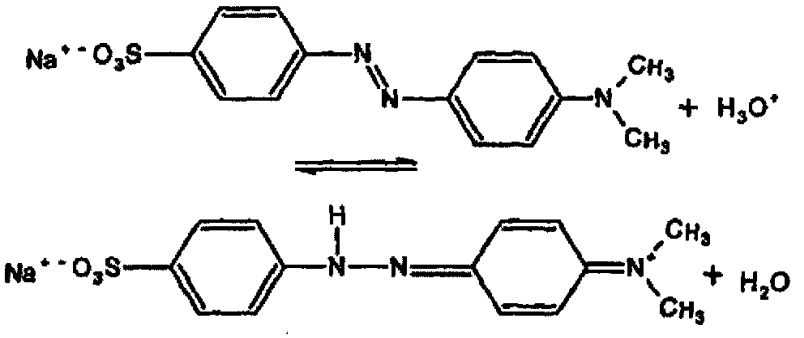


图 5-3 甲基橙分子在酸碱溶液中的存在形态

选用钠基膨润土制得的钛复合材料为例，配置 pH 值不同的各 20mg/l 的甲基橙溶液 25mL，分别加入 0.1g 各种膨润土暗处搅拌半小时，离心后测其吸光度，分别计算其脱色率，结果如图 5-4 所示。

发现在所考察的范围内，pH＝1-7 时吸附性能较好，最大能达到 77.4%；而当 pH 值大于 8.0 时，吸附率呈下降的趋势，到 pH＝11 时已基本不能吸附。这可能是因为在酸性或中性条件下，甲基橙呈阳离子状态，更有利于它与膨润土的离子交换吸附。

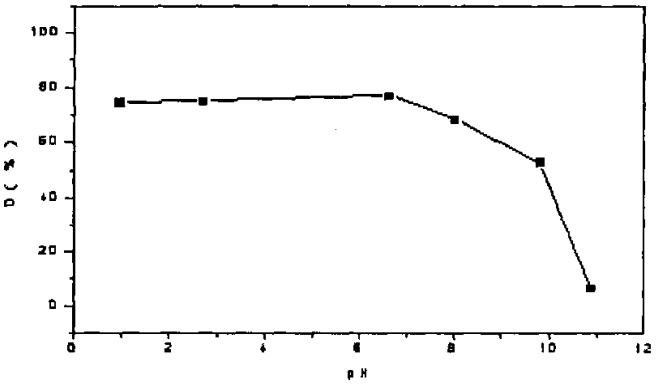


图 5-4 甲基橙溶液的初始 pH 值对钛复合材料吸附率的影响

5.2 TiO_2/膨润土柱撑复合材料的催化性能

5.2.1 各种 TiO_2/膨润土柱撑复合材料的催化性能比较

对各种 TiO_2/膨润土复合材料和纯的 TiO_2，按 2.5.7 实验方法进行催化实验。同

样条件做无光照有催化剂及有光照无催化剂的空白实验进行对比。定时取出离心测其吸光度，计算其降解率，观察催化剂颜色的变化情况。

对照实验发现：无光照条件下达吸附平衡后 3h 后检测不出甲基橙的浓度发生变化；仅有光照无催化剂时，溶液中甲基橙的降解率为 0.49%，可忽略不计；当光照和改性膨润土同时存在时，甲基橙的降解率也低于 1%，这意味着膨润土不具有光催化性能；各钛复合材料在紫外灯下照射时甲基橙溶液浓度不断变小，催化剂颜色也不断变浅，直至还原为原来的白色，说明各钛复合材料具有光催化作用。

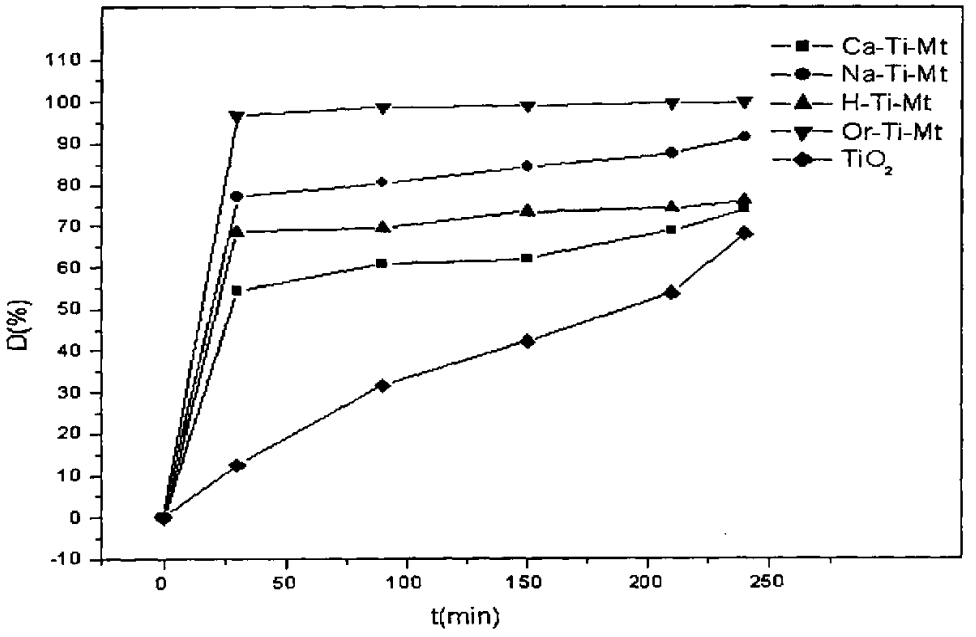


图 5-5　反应时间与去除率的关系

图 5-5 为各钛复合材料与二氧化钛（中国有色金属化学研究所 D=0.1μm，S_g=8m²/g）光催化降解甲基橙的效果。二者显示出不同的机理。纯二氧化钛的脱色率与时间呈正比，降解动力学方程为一级反应，速率常数 k=0.0044min⁻¹，这与 Hussain[91] 所述一致；而复合催化剂在前 30min 内体现出强吸附的特点，根据 L-H 模型，催化剂表面对溶液中溶质和溶剂的吸附速率为

$$R=-dC/dt=k_r\theta=k_rKC_0/(1+KC_0+K_sC_s) \quad (1)$$

式中 k_r 反应速率常数，θ 为表面被覆盖甲基橙的百分数，K 为甲基橙的吸附系数，C_0 为甲基橙初始浓度，K_s 为溶剂的吸附系数，C_s 为溶剂的浓度。

积分上式后可以得到

$$\ln\frac{C_0}{C}+\frac{K}{1+K_s+C_s}(C_0-C)=\frac{k_rK}{1+K_sC_s}t \quad (2)$$

当 C_0 很小时上式可简化为

$$\ln(C_0/C)=k't \quad (3)$$

即在前 30min 内表观上对甲基橙是一级反应[k(Ca-Ti-Mt)=0.0261 min^{-1}，k(H-Ti-Mt)=0.0385min^{-1}，k(Na-Ti-Mt)=0.0491min^{-1}， k(Or-Ti-Mt)= 0.114min^{-1}]；而实质上是甲基橙首先吸附在钛复合催化剂上，随着光照时间增加 •0 H 自由基的不断产生，富集在催化剂上的甲基橙再进行降解，催化剂复原为白色。复合催化剂颜色复原的次序为 Or-Ti-Mt＞ Na-Ti-Mt ＞ Ca-Ti-Mt ＞ H-Ti-Mt，这是由于其独特的层状结构和相对大的比表面积使其具有很好的吸附能力，加上其层间和外包膜的锐钛矿纳米二氧化钛，使其较纯的二氧化钛有较好的催化效果。

5.2.2 甲基橙溶液的初始浓度对降解率的影响

配置不同初始浓度的甲基橙溶液备用，选取钠基膨润土制得钛复合材料，按 2.5.7 实验方法进行催化实验。2h 后测其吸光度，计算各自的降解率。实验结果如表 5-2 所示。

表 5-2 甲基橙溶液的初始浓度对降解率的影响

甲基橙的初始浓度和体积	2mg/L 250mL	5 mg/L 100mL	10mg/L 50mL	20mg/L 25mL	40mg/L 10mL
降解率	98.1%	90.8%	85.4%	82.5%	63.9%

从表 5-2 可以看出，所处理的甲基橙初始浓度越低，降解率越高，是由于浓度越高，产生的中间产物不能及时分解掉，使之吸附在复合催化剂的表面，导致活性部位的减少所致。

5.2.3 甲基橙溶液的初始 pH 值对降解率的影响

配置不同 pH 值的甲基橙溶液备用，选取钠基膨润土制得钛复合材料按 2.5.7 实验方法进行催化实验。3h 后测其吸光度，计算各自的降解率。实验结果如表 5-3 所示。

表 5-2 甲基橙溶液的 pH 值对降解率的影响

甲基橙溶液的初始 pH 值	0.95	2.7	6.6	8	9.8	10.87
降解率	96.5%	88.1%	100%	86.3%	78.2%	69.7%

从表 5-3 可见，当 pH＝6.6 时的降解率最高。pH 过高不利于甲基橙的降解。这可以从两方面来进行解释：①TiO_2 表面等电点在 pH =6.8 左右，根据 Gouy Chapman 理论[90]，反应组分在 TiO_2 表面的吸附程度依赖于溶液的离子强度、pH 值等，在低 pH 值下，催化剂表面呈正电性，而甲基橙溶液在 pH>3.4 时显负电性，其与催化剂表面间的静电作用使得甲基橙溶液的降解加强，随着 pH 值的增大，带负电荷的有机物的光氧化速率降低；②甲基橙的醌式结构较偶氮式结构更易降解，这与王怡中等[89]报道的相一致。

5.2.4 光催化降解的紫外－可见图谱分析

首先以不同浓度（20、10、5、2 mg/L）的甲基橙溶液进行紫外-可见扫描得到其不同浓度的标准图谱（图 5-6），可以看到，甲基橙的紫外－可见光谱中有 2 个吸收峰，一个是位于可见光谱范围内(λ_{max}=475 nm)的偶氮吸收峰，另一个是位于紫外光谱内((λ_{max}=273 nm)的苯环吸收峰，不同浓度的光谱曲线其最大吸收波长并没有改变，因此为可见分光光度法测吸光度计算其降解率提供了可靠依据。

用由钠基膨润土优化合成出的复合材料按 2.5.7 实验方法进行光催化降解甲基橙，分别在初始、反应 1h 后、2h 后和 3h 后对其在 200－600nm 进行紫外－可见吸收光谱扫描，结果如图 5-7 所示。偶氮染料的颜色主要由偶氮键及其相关的发色基团与辅色基团决定[84]，随着反应时间的延长，甲基橙的特征峰 475 nm 强度逐渐减弱，最后它的特征峰可彻底消失；但溶液中仍存在少许芳香族中间产物，在小于 273 nm 区域仍有吸收峰的存在，这些中间产物的降解需要较长的时间。还可以注意到，在染料甲基橙的降解过程中，并没有其它新吸收峰的出现，表明甲基橙的降解是由于发色基团的破坏所致，并不是简单的漂白或变色所致，即不是由于光谱的蓝移所致。图 4-1 还表明本研究中染料的－N＝N－键是易被攻击的活性位点。

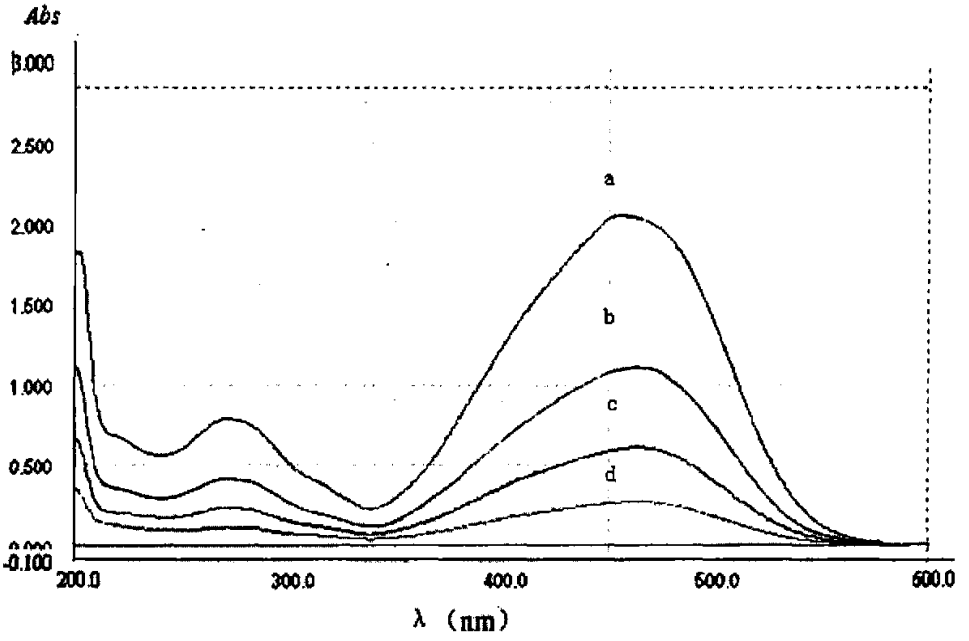


图 5-6 不同浓度甲基橙紫外—可见扫描标准图谱

a-20 mg/L, b-10 mg/L, c-5 mg/L, d-2 mg/L

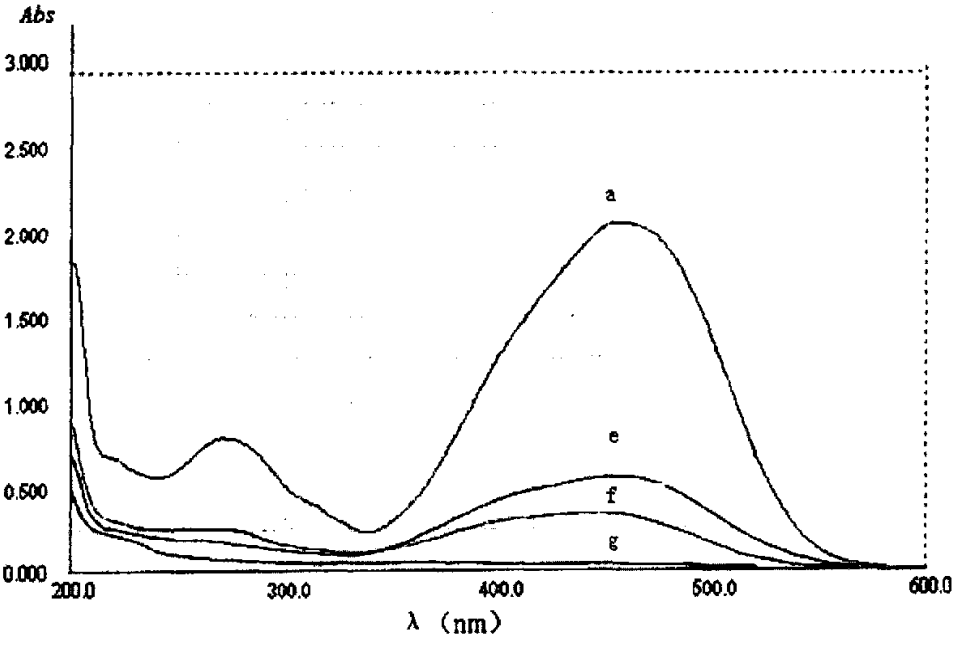


图 5-7 甲基橙光催化降解过程中的可见—紫外扫描图谱

a-20 mg/L, e-反应 1h, f-反应 2h, g-反应 3h

5.3 实际应用探讨

5.3.1 复合材料作为吸附剂的再生

利用复合材料强吸附的特点，直接吸附甲基橙后短时取出，然后在450℃焙烧其吸附物质，发现再次使用时其吸附率基本不变，可作为吸附剂多次循环使用，具有简便易行的经济价值。

5.3.2 复合材料作为光催化剂的再生

催化剂的再生是实际应用中的一项重要依据。使用过的复合催化剂表面仍残留有少量甲基橙，采用0.5mol/L的H_2SO_4和10%的H_2O_2处理，可使其复原，但不能采用通常的烘干焙烧法。当450℃焙烧后使用发现其催化性能大大降低，主要是高温下纳米二氧化钛粒径增大所致。

5.4 小结

本章考察了各种膨润土及其钛复合材料对甲基橙溶液的吸附和催化性能，并对其实际应用进行了探讨，结果显示：

1. 各种膨润土及其钛复合材料的吸附等温曲线在平衡浓度为0－6mg/L^{-1}范围符合Freundlich 吸附等温方程。各种膨润土及其钛复合材料吸附甲基橙的动力学行为遵循Langmuir方程所述规律。比较吸附速率常数k值可知，经过钛改性后各膨润土的吸附速率都显著增大，可快速达到吸附饱和量，且有机土钛复合后吸附速率最大，可作为很好的吸附污染有机物的材料。吸附方式是分配和表面吸附的协同效应，且以分配作用为主。其吸附量的大小顺序依次为 Or-Ti-Mt ＞ Or-Ti ＞ Na-Ti-Mt ＞ H_3-Ti-Mt ＞ H_3-Mt ＞ Ca-Ti-Mt ＞Na-Mt ＞ Ca-Mt 。

2.各种膨润土及其钛复合材料用于吸附甲基橙溶液，在酸性和中性条件下效果较好，在碱性条件下吸附率急剧下降。

3. 钛复合材料对甲基橙的降解初始浓度越小越好，且在酸性和中性条件下会有较好的降解效率。各钛复合材料对甲基橙的催化降解效率顺序为：Or-Ti-Mt＞Na-Ti-Mt ＞ Ca-Ti-Mt ＞ H-Ti-Mt ＞TiO_2 ，表明膨润土经钛复合后具有很好的光催化活性，可用于有机污染物的降解。

4. 钛复合材料对染料甲基橙的降解过程中，其紫外－可见吸收光谱并没有其它新吸收峰的出现，表明甲基橙的降解是由于发色基团的破坏所致，并不是简单的漂白或变色所致，且染料的－N＝N－键是易被攻击的活性位点。

5. 复合材料经焙烧 450℃再生后其吸附率变化不大，但它的催化性能却大大降

低，说明该钛复合材料可作为吸附剂循环多次使用。但作为光催化剂用焙烧的方法是不可行的，它可以使 TiO_2 的粒径变大而影响催化。使用 0.5mol/L 的 H_2SO_4 和 10%的 H_2O_2 处理，可使其复原且不影响催化剂的再次使用。

第六章 结论

本论文用各种不同的改性膨润土（钙基、钠基、酸性、有机土）制备得相应的含钛复合材料，对其制备条件进行了详尽的研究，并采用 X 射线衍射(XRD)、热重失重(DTA-TG)、傅利叶变换红外(FT-IR)等多种测试手段对复合材料的结构进行了表征；以及采用复合材料作为吸附剂和催化剂，对甲基橙进行吸附和光催化降解，研究了其吸附催化反应机理；讨论了不同的反应条件制备的复合材料对其吸附催化性能的影响，从而优化出最佳的反应条件。从中我们可以得出以下结论：

1. 用各种膨润土合成的钛柱撑复合材料其层间距都有不同程度的增大，增加顺序为钛有机膨润土（2.182nm）＞钛钠基膨润土（1.986nm）＞钛钙基膨润土（1.826nm）＞钛酸性膨润土（1.5237），但并未发生 Ti 取代 Si 生成 Si－O－Ti 键；各类复合物均为外包膜纳米级锐钛型二氧化钛与层间插入 TiO_2/膨润土复合材料，包膜二氧化钛为 2.1-2.3nm；各钛复合材料具有较好的热稳定性。

2. 采用水热法合成含钛复合材料，避免了煅烧条件不好控制及其易团聚的特点，可以使无定型二氧化钛更易转变为锐钛矿二氧化钛 ，从而表现出更好的光催化活性。

3.以甲基橙的催化降解效果为指标，确定合成复合材料最佳条件为：钛土比为 10 mmol/g，起始膨润土悬浮液固含量为 10wt%，正向滴加顺序（悬浮液滴加到柱撑液中），100℃水热处理 5h。

4.各种膨润土及钛复合材料用于吸附甲基橙溶液，在酸性和中性条件下效果较好，在碱性条件下吸附率急剧下降。

5.各种膨润土及钛复合材料吸附甲基橙的动力学行为均遵循 Langmuir 方程所述规律。比较吸附速率常数 k 值可知，经过钛改性后各膨润土的吸附速率都显著增大，可快速达到吸附饱和量，其中有机土钛复合后吸附速率最大，可作为很好的吸附污染有机物的材料。

6. 各种膨润土及钛复合材料在平衡浓度为 0－6mg/L^{-1} 范围内符合 Freundlich 吸附等温方程。吸附方式是分配和表面吸附的协同效应，且以分配作用为主。其吸附量的大小顺序依次为 Or- Ti-Mt ＞ Or- Ti ＞ Na- Ti-Mt ＞ H_3- Ti-Mt ＞ H_3-Mt ＞ Ca-Ti-Mt ＞Na-Mt ＞ Ca- Mt 。

7.各钛复合材料对甲基橙的催化降解效率顺序为：Or-Ti-Mt＞ Na-Ti-Mt ＞ Ca-Ti-Mt ＞ H-Ti-Mt ＞TiO_2 ，表明膨润土经钛复合后具有很好的光催化活性，可

用于有机污染物的降解。

8.钛复合材料对甲基橙的降解初始浓度越小越好，且在酸性和中性条件下会有较好的降解效率。

9.钛复合材料对染料甲基橙的降解过程中，其紫外－可见吸收光谱并没有其它新吸收峰的出现，表明甲基橙的降解是由于发色基团的破坏所致，并不是简单的漂白或变色所致且染料的－N＝N－键是易被攻击的活性位点。

10. 复合材料经 450℃焙烧再生后其吸附率变化不大，但催化性能却大大降低，说明该钛复合材料可作为吸附剂循环多次使用。但作为光催化剂用焙烧的方法是不可行的，它会使 TiO_2 的粒径变大而影响催化。使用 0.5mol/L 的 H_2SO_4 和 10%的 H_2O_2 处理，可使其复原且不影响催化剂的再次使用。

参考文献：

[1] Roy R Komamenis,Roy D M.Cation- Exchange Properties of Hydrated Cements. [J].Mater Res Soc Symp Proc,1984,32:347-349.

[2] 洪伟良，刘剑洪，田德余，罗仲宽. 无机-有机纳米复合材料研究进展. [J].中国塑料，2000，14(05)：8-13.

[3] 姚道坤，史素端等. 中国膨润土矿床及其开发利用. [M].北京：地质出版社，1994. 45，151，157-158， 35.

[4] 栾文楼，李明路. 膨润土的开发应用. [M].北京：地质出版社，1998.

[5] 王重，谢士光，陈德芳，李运康. 有机膨润土的合成及应用综述. [J]. 辽宁化工，2000,29,1：36-39.

[6] 彭人勇，张英杰. 聚合物／蒙脱石纳米复合材料制备机理及研究进展. [J]. 华东地质学院学报. 2003，26(4)：357-360.

[7] 文辉忠，赵临远. 活性白土研究进展. [J]. 化工时刊. 2001，15(10)：5-8.

[8] 张术根，谢志勇. 膨润土高层次开发利用研究新进展. [J]. 中国非金属矿工业导刊. 2002，1：17-20.

[9] 邱俊，吕宪俊，崔学奇. 利用膨润土制备分子筛工艺条件研究. [J]. 矿冶工程. 2004，24(4)：57-60.

[10] R. M. Barrer, D. M. MacLeod. Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetra-alkyl ammonium montmorillonites. [J].*Trans. Faraday Soc.* 1955, 51 :1290.

[11] G. W. Brindley, R. E. Semples.Preparation and properties of some hydroxyl-aluminum beidellitites .[J].*Clay Miner.* 1977, 23:229-237.

[12] Mark Pichowicz and Robert Mokaya.Porous clay heterostructures with enhanced acidity obtained from acid-activated clays. [J].*Chem. Commun.*2001, 2100-2101.

[13] Hitoshi Murayama , Ken-ichi Shimizu , Norihiro Tsukada , Aiko Shimada , Tatsuya Kodama and Yoshie Kitayama. Photocatalytic degradation of hexachlorocyclohexane (HCH) by TiO_2-pillared fluorine mica. [J].*Chem. Commun.* 2002, 22:2678-2679.

[14] Y. Han, S. Yamanaka, J. Choy. Hydrophobic microporous clays pillared with mixed metal oxide nano-sols [J]. *Solid State Chem.* 1999, 144 :45-52.

[15] K. M. Parida, T. Mishra, D. Das, S. N. Chintalpudi. Thermal transformation of

trinuclear Fe(III) acetato complex intercalated montmorillonite. [J].*Appl. Clay Sci.* 1999, 15:463-475.

[16] J. Breu, N. Raj, et al. Atomistic computer modeling of chiral pillared claysJ. [J].*Chem. Soc., Dalton Trans.* 1999, 835-845.

[17] T. Pinnavaia ,Setton R. [M]. *Chemical reactions in organic and inorganic constrained systems*.Reidel, Boston: 1986.

[18] G. Fetter, P. Salas, et al. Ce-Al-Pillared Clay: Synthesis, Characterization, and Catalytic Performance . [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39:1944-1949.

[19] Q. Feng, C. Honbu, K. Yanagisawa, et al. Synthesis of LiAl2(OH)$^{6+}$ intercalated montmorillonite by a hydrothermal soft chemical reaction.[J].*Mater. Chem.* 2000, 10:483-488.

[20] S. P. Katdare, V. Ramaswamy, AV. Ramaswamy. Catal. Ultrasonication: a competitive method of intercalation for the preparation of alumina pillared montmorillonite. [J]. *Catalyst Today* . 1999, 49: 313-320.

[21] G. Fetter a, V. Herna'ndez, V. Rodn'guez, et al. Effect of microwave irradiation time on the synthesis of zirconia-pillared clays. [J].*Mater. Lett.* 2003, 57:1220-1223.

[22] H. Y. Zhu, Z. H. Zhu, and G. Q. Lu. Controlled Doping of Transition Metal Cations in Alumina Pillared Clays. [J]. *Phys. Chem. B* . 2000, 104:5674-5680.

[23] T. Mishra, K. Panda. Transition metal oxide pillared clay: 5. Synthesis, characterisation and catalytic activity of iron–chromium mixed oxide pillared montmorillonite. [J]. *Appl. Catal. A: General* . 1998, 174: 91-98.

[24] M. Nakatsuji, R. Ishii, et al. Preparation of porous clay minerals with organic-inorganic hybrid pillars using solvent-extraction route. [J]. *Coll. Int. Sci.* 2004, 272 :158-166.

[25] Y. Han, J. Choy. structure of silica iron oxide sol pillared clay using organic templates [J]. *Mater. Chem.* 1998, 8(6): 1459-1463.

[26] H. Yang, M. Wilson, et al. Mild Hydrocracking of Synthetic Crude Gas Oil over Pt Supported on Pillared and Delaminated Clays. [J]. *Energy&Fuels* . 2002, 16 :855-863.

[27] M. R. Sun Kou, S. Mendioroz, et al. Catalytic activity of pillared clays in methanol conversion . [J].*Appl. Catal. A: General.* 2003, 240:273-285.

[28] J. Guo, A. Muthanna. Catalytic Wet Oxidation of Phenol by Hydrogen Peroxide over

Pillared Clay Catalyst . [J].*Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 42:2450-2460.

[29] V. P. Vinod, T. S. Anirudhan. Sorption of tanic acid on zirconium pillared clay. [J]. *Technol. Biotechnol.* 2001, 77(9):2-101.

[30] Z. Gerstl, A. Nasser, U. Mingelarin. Controlled release of pesticides into water from clay-polymer formulations. [J].*Agric. Food Chem.* 1998, 46:3803-3809.

[31] G. Qi, R. T. Yang, L. T. Thompson. Catalytic reduction of nitric oxide with hydrogen and carbon monoxide in the presence of excess oxygen by Pd supported on pillared clays . [J].*Appl. Catal. A: General* . 2004, 259:261-267.

[32] R.Q. Long, R.T. Yang. Selective catalytic education of NO with ammonia over V_2O_5 doped TiO_2-pillared clay catalysts.[J].*Appl. Catal. B: Environ.* 2000, 24:13-21.

[33] G. Sandi, P. Thiyagarajan. Small Angle Neutron Scattering Characterization of the Porous Structure of Carbons Prepared Using Inorganic Templates . [J]. *Chem. Mater.* 1999, 11:235-240.

[34] J. Wang, J. Merino, et al. Reactive nanocomposites based on pillared clays. [J]. *Mater. Chem.*, 1999, 9:161-168.

[35] Ahenach, P. Cool, R.E.N. Impens and E.F. Vansant. Silica-Pillared Clay Derivatives Using Aminopropyltriethoxysilane. [J].*Am. Chem. Soc.* 1955, 77: 3990.

[36] Oiiveira, L.C.A., Lago, R.M., Fbris, J.D. et al. Transition metals supported on al-pilcs as catalysts for C_6H_5Cl oxidation. Braz. [J]. *Chem. Eng.* 2003, 20(1):45-50.

[37] J.T. Klopprogge. Synthetics of Smectites and Porous Pillared Clay .*Catalysts: A ReviewJ. Porous Mater.* 1998, 5:5-41.

[38] L. Frunza, P. Van Der Voort, E.F. Vansant, R.A. Schoonheyd and B.M. Weckhuysen. Hydrothermal synthesis of vanadium-containing microporous aluminophosphates via the design of experiments approach. [M]. *13 th International Zeolite Conference Technical essions.* 03-P-16.

[39] Z. Ding, H. Y. Zhu, et al. Photocatalytic Properties of Titania Pillared Clays by Different Drying Methods. [J]. *Coll. Int. Sci.* 1999, 209:193-199.

[40] Balci, Suna; Gökçay, Elif. Effects of drying methods and calcination temperatures on the physical properties of iron intercalated clays. [J]. *Mater. Chem. Phys.* 2002, 76:46-51.

[41] N Y Zhu, Z Ding and G Q Lu, In Studies in Surface Science and Catalysis. [J].*Nanaporous Material II (Elsevier Science)*.2000,129:425-431.

[42] Mario Occelli L and Rennis Finseth H. Preparation and characterization of pillared hectorite catalyst.[J]. *Journal of Catalysis*.1986,99:316-326.

[43] Moreno S, Sun Kou R, Molina R and Poncelet R. Al-，Zr-, and Al-Zr-pillared montmorillonites and saponites:preparation;characterization and catalytic activity in heptane hydroconversion[J].*Journal of Catalysis*,1999,182:174-185.

[44] Tokarz M and Shabtai. Crsos-linked smectites preparation and properties of hydroxyaluminum-pillared Ce- and La-montmorillonites and fluorinated NH4+-montmorillonites[J].*Clays and Clay Minerals*, 1985,33:89-98.

[45] Ernst Booij, and Rob Van Veen J A. Preparation,structural characteristics and catalytic properties of large-pore rare earth element (Ce,La)/A1-pillared smectites[J].*Clays and Clay Minerals*, 1996,44(6):774-782.

[46] Fichit D, Fajula F, Figueras F, Gueguen C and Bousquet. Catalytic properties of AI-pillared clays in the cracking of heavy fuels. [J].*Chemical Institute Canada*,1988,1:112-119.

[47] A. Louloudi, N. Papayannakos, Hydrogenation of benzene on Ni/Al-pillared montmorillonite catalysts. [J].*Appl.Catal.General*.2000, 204:167-173.

[48] M. R. Sun Kou, S. Mendioroz, et al. Catalytic activity of pillared clays in methanol conversion . [J].*Appl. Catal. General* . 2003, 240:273-285.

[49] G. P. Wiederrecht, G. Sandi, et al. Intermolecular Dimerization within Pillared, Layered Clay Templates. [J].*Chem. Mater.* 2001, 13:4233-4238.

[50] K. R. Srinivasan, S. H. Fogler. Use of inorgano-organo-clays in the removal of priority pollutants from industrial wastewaters: adsorption of benzo(apyrene and chlorophenols from aqueous solutions. [J].*Clays Clay Miner*. 1990, 38(2): 287-293.

[51] 孙家寿，刘羽．铝锆交联膨润土对废水中铬的吸附研究．非金属矿．2000, 23(3)：13-14.

[52] M. C. Wang. Catalysis of nontronite in phenols and glycine transformations . [J].*Clays Clay Miner.* 1991, 39(2):202-210.

[53] T. Bakas, A. Moukarika, et al. Redox treatment of an Fe/Al pillared montmorillonite; a Moessbauer study . [J].*Clays Clay Miner*. 1994, 42(5):634-642.

[54] J. L. Valverde, A. de Lucas, et al. Cation exchanged and impregnated Ti-pillared clays for selective catalytic reduction of NO_x by propylene . [J]. *Appl. Catal. B: Environ.* 2003,

43:43-56.

[55] R. Kume, S. Tashima, et al. Effect of adsorbents on release of SSF-126 from Granules. [J].*Pesticide. Sci.* 1996, 21:404-411.

[56] J.G. Carriazoa, E. Guelou, et al. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Al–Cu or Al–Fe modified clays . [J].*Appl. Clay Sci.* 2003, 22:303- 308.

[57] C. Catrinescua, C. Teodosiu, et al. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite . [J]. *Water Res.* 2003, 37:1154-1160.

[58] C. Ooka a, H. Yoshida, et al. Highly hydrophobic TiO_2 pillared clay for photocatalytic degradation of organic compounds in water . [J].*Microporous and Mesoporous Mater.* 2004, 67:143-150.

[59] H. Murayama, K. Shinuzu, et al. Ditopic Azathioether Macrocycles as Hosts for Transition Metal Salts. [J].*Chem. Comm.* 2001,2678-2679

[60] A. Szucs, F. Berger, et al. Preparation and structural properties of Pd nanoparticles in layered silicate . [J]. *Coll. Surf. A:* 2000, 174:387-402.

[61] Sterte J .Synthesis and properties of titanium oxide cross-linked montmorillonite[J].*Clays and Clay Minerals.*1986,34(6):658-664.

[62] 陈晓银. 陶龙骧. 郑禄彬. 钛层柱粘土的合成 Ⅰ. 四氯化钛作钛源、钛层柱粘土的合成 Ⅱ. 硫酸钛作钛源 催化学报. 1994，15（5）：355-367.

[63] 原小涛. 余江. 刘会洲. 李文军. 新型无机/有机复合柱撑粘土材料的合成与表征. 化学学报. 2004, 62(11) :1049-1054.

[64] 刘智伟. 强敏. 张一敏. 由钙钠基膨润土合成 Ti-PILCs 的研究. 矿冶工程. 2004, 24(2) :50-52.

[65] Chae, Ho Jeong; Nam, In-Sik; Ham, Sung Won; Hong, Suk Bong. Physicochemical characteristics of pillared interlayered clays. [J]. *Catalysis Today.*2001,68(1-3):31-40.

[66] S. Yamanaka, T. Nishihara, M. Hattori. Highly crystalline montmorillonite obtained by treatment with TiCl4 agueous solutions[R]. *Mater. Chem. Phys.* 1987, 17:87-101.

[67] Del Castillo, H.L.; Grange, P.; Gil, A. Influence of the nature of titanium alkoxide and of the acid of hydrolysis in the preparation of titanium-pillared montmorillonites.*[J]. Physics and Chemistry of Solids.* 1997, 58(7): 1053-1062.

[68] Vicente M.A.; Bañares-Muñoz M.A.; Toranzo R.; Gandía L.M.; Gil A. Influence of the Ti precursor on the properties of Ti-pillared smectites. [J]. *Clay Minerals*, 2001,

36:125-138.

[69] C. D. Chandler, C. Roger, M. J. Hampden-Smith. Chemical aspects of solution routes to perovskite-phase mixed-metal oxides from metal-organic precursors. [J].*Chem. Rev.* 1993, 93:1205-1241.

[70] D. P. Birnie, N. J. Bendzko. ^{1}H and ^{13}C NMR observation of the reaction of acetic acid with titanium isopropoxide . Mater. [J]. *Chem. Phys*. 1999, 59: 26-35.

[71] Azumi, Kazuhisa; Yasui, Naoya; Seo, Masahiro. Changes in the properties of anodic oxide films formed on titanium during long-term immersion in deaerated neutral solutions. [J].*Corrosion Science*.2000, 42 (5): 885-896.

[72] Gil, A.; Del Castillo, H.L.; Grange, P.; Masson, J.; Court, J. Selective dehydration of 1-phenylethanol to 3-oxa-2,4-diphenylpentane on titanium pillared montmorillonite. [J]. *Molecular Catalysis A: Chemical*. 1996(6),1107(1-3):85-190.

[73] Soofin, Cheng; Shi-Jane, Tsai; Yi-Fen, Lee. Photocatalytic decomposition of phenol over titanium oxide of various structures. [J]. *Catalysis Today*. 1995, 26(1): 87-96.

[74] Gu, Aijuan; Liang, Guozheng. Thermal degradation behaviour and kinetic analysis of epoxy/montmorillonite nanocomposites. [J]. *Polymer Degradation and Stability*. 2003,80(2): 383-391.

[75] Valverde, J.L.; de Lucas, A.; Dorado, F.; Romero, A.; GarcÃÃa, P.B. Study by in situ FTIR of the SCR of NO by propene on Cu^{2+} ion-exchanged Ti-PILC. [J].*Molecular Catalysis. A, Chemical*. 2005(6), 230(1-2):23-28.

[76] Chae, Ho Jeong; Nam, In-Sik; Ham, Sung-Won; Hong, Suk Bong. Characteristics of vanadia on the surface of V_2O_5/Ti-PILC catalyst for the reduction of NO_x by NH_3. [J].*Applied Catalysis B: Environmental*. 2004, 53(2): 117-126.

[77] Yang,Xiao lin. [P].Un,964737

[78] 陈志勇, 李玉玲, 张志扬, 姜克阁. 有机膨润土制备及其结构性能分析. [J].非金属矿. 2002, 25(5):45-47.

[79] 戴劲草，萧子敬，叶玲，黄继泰.含钛多孔粘土材料的合成与表征. [J].无机材料学报.2000，15（4）：647-652.

[80] 吴平霄.黏土矿物材料与环境修复. [M].北京:化学工业出版社, 2004：92.

[81] J.L.Valverde,P.Sanchez. et al.Influence of the synthesis conditions on the preparation of titanium-pillared clays using hydrolyzed titanium ethoxide as the pillaring agent.

[J].*Microporous and Mesoporous Materials*.2002,54:155-165.

[82] 李伟，等. 纳米尺寸蒙脱土及其制备方法.[P]. 02125526

[83] 吕德义，王晖，郇昌永，周春晖，葛忠华. 水热晶化法制备纳米 TiO_2的动力学研究.[J].浙江工业大学学报. 2004，32（1）：41-46

[84] Zhenshi Sun,Yingxu Chen, et al.Photocatalytic degradation of cationic azo dye by TiO_2/bentonite nanocomposite. [J].*Photochemistry and Photobiology A:chemistry*. 2002,149:169-174.

[85] 华东化工学院分析教研组，成都科学技术大学分析教研组编.分析化学.(第三版)，高等教育出版社.1998:78.

[86] 北川浩，铃木谦一郎.吸附的基础与设计.[M].北京：化学工业出版社.1983：48-50

[87] 傅献彩，沈文霞，姚天扬.物理化学. [M].北京：高等教育出版社.2001：961.

[88] 任广军，翟玉春，等.柱撑膨润土对染料酸性红 B 的吸附行为.[J].非金属矿.2004，27（2）：46-48.

[89] 王怡中，符雁，汤鸿霄等.二氧化钛悬浆体系太阳光催化降解甲基橙研究.[J].环境科学学报,1999,19(1) :63 -67

[90] 沈钟，王果庭. 胶体与表面化学（第二版）. 北京：化学工业出版社，1996: 62-76.

[91] Hussain Al-Ekabi,Nick Serpone.Kinetic study in heterogeneous photocatalysis. .[J].*Phys.Chem.*1988,92:5726-5731

攻读硕士期间论文发表情况：

1. PMMA 的聚合新方法. 国外建材科技,2004,25(4):95-97.
2. 改性膨润土在涂料中的应用及研究. 防腐蚀工程,2003,2:10-12.
3. $TiO_{2(1-x)}S_x$ 制备与光催化性能. 全国太阳能光化学与光催化学术会议论文集,2004,159.
4. 发明: 一种纳米二氧化钛膨润土复合材料的制备方法,已申请.

致谢

本论文是在导师曲济方教授精心指导下完成。在我攻读硕士学位过程中，曲老师对论文的选题、研究、撰写、修改和定稿的全过程都给予了有益的指导，特别在研究方向和重点等方面都给予了帮助。曲老师具有的严谨求实的治学态度，渊博的学识和在科学事业上孜孜以求的精神，为我提供了良好的榜样和追求的目标，曲老师在待人接物、处事原则、人生追求等方面给予了我谆谆教诲。在此，谨对恩师表达深深的谢意。感谢曲老师三年前接受我成为他的弟子，一日为师，终生为师；同时，希望在今后的教学和科研道路上继续得到曲老师的支持和帮助。

感谢张生万老师、王长生老师在 IR、TG 分析检测方面提供给我的巨大帮助。

感谢同学王永昭、彭运林、王东新、白官、马建新、李美萍、王磊、乔华、秦利平，他们的真诚和友爱给我的生活带来了许多的快乐和感动。

最后，深深地感谢我的父母兄弟姐妹多年来给予了我最坚定的支持。他们无私的奉献、殷切的希望和永远的激励是我学习的动力。

再次感谢所有关心我、支持我和帮助过我的人！

毛树红

2005-5-30

承 诺 书

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是在导师指导下独立完成的，学位论文的知识产权属于山西大学。如果今后以其他单位名义发表与在读期间学位论文相关的内容，将承担法律责任。除文中已经注明引用的文献资料外，本学位论文不包括任何其他个人或集体已经发表或撰写过的成果。

学位论文作者（签章）：毛树红

2005 年 5 月 30 日