

微波强化掺 Al-TiO₂ 改性膨润土的制备及其结构表征

吴光锋, 聂锦旭*, 陈仕稳, 谢伟楠, 骆科桓

(广东工业大学 土木与交通工程学院, 广州 510006)

摘要: 为制备一种新型水处理吸附剂复合材料, 在微波作用下, 采用掺 Al-TiO₂ 作为改性剂制备改性膨润土, 考察了最佳微波辐射条件, 利用 EDS、SEM、FTIR、XRD、N₂ 吸附-脱附和差热热重(DSC-TGA)等手段对样品进行表征。结果表明: 辐射功率 260 W, 辐射时间 8 min 为最佳微波辐射条件; 改性膨润土中的改性剂已进入膨润土层间, 与蒙脱石骨架发生成键反应, 形成 Ti—O—Si 键; 改性膨润土的层间距由 1.280 nm 增大至 1.533 nm, 比表面积由 39.66 m² · g⁻¹ 增大至 72.05 m² · g⁻¹, 孔隙体积由 0.103 4 cm³ · g⁻¹ 增大至 0.140 5 cm³ · g⁻¹, 对亚甲基蓝的饱和吸附量也由 32.56 g/100 g 增大至 57.96 g/100 g, 且热稳定性较改性前明显提高。

关键词: 微波; 改性膨润土; TiO₂; 制备; 结构表征; 微观结构

中图分类号: TB333; TD985

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2015)03-0769-07

膨润土是一种以蒙脱石为主要成分的层状硅铝酸盐, 具有良好的吸附性能和离子交换能力^[1-3], 经过改性的膨润土, 吸附性与离子交换性进一步得到加强, 能够有效去除重金属、氮、磷、有机物和石油类等污染物^[4-7], 还可以成为理想的复合抗菌材料^[8]。常用的膨润土改性方法有活化改性(酸活化、焙烧活化)、钠化法, 加改性剂法^[9]。通过添加改性剂对膨润土进行改性, 是目前的研究热点。改性剂分无机改性剂和有机改性剂, 如 Al、Fe、季铵盐和硅烷类等。而用掺 Al-TiO₂ 改性膨润土不仅利用了膨润土的吸附性能, 而且还充分利用了 Al 的絮凝性能和 TiO₂ 的氧化性能, 对 NH₄-N 和有机物(COD_{Mn}) 有较好的去除效果。

到目前为止, 关于膨润土的改性多是采用高温加热为主, 将膨润土放入高温炉中, 既耗费能源又浪费时间。近年来随着微波技术的发展, 高温加热越来越多地被微波辐照代替。微波是一种电磁能, 可改变离子迁移和偶极子转动情况, 但不引起分子结构改变, 是非离子化的辐射能。与传统的加热方

式相比, 微波辐射合成可以加速化学反应进行, 提高反应速率^[10], 并可在不同深度同时产生热效应, 不仅加热快速, 而且均匀, 从而缩短材料处理所需的时间, 节约能源, 还可以改善加热质量, 加快多孔介质内部的传质速度, 消除内扩散的影响^[11]。目前, 用微波制备新材料已有报道^[12-14], 但利用微波辅助制备掺 Al-TiO₂ 改性膨润土并进行结构表征鲜有报道。

近年来, 国内外对于膨润土在改性、结构特性^[15-16] 和应用等方面的研究逐渐增多, 但就其对改性膨润土的作用机制、结构-效应关系的研究不够深入。本文将 AlCl₃ 掺杂在 TiO₂ 上, 制得掺 Al-TiO₂ 改性剂, 在微波辐射条件下, 对河南信阳膨润土进行改性, 制得微波强化掺 Al-TiO₂ 改性膨润土(以下简称为改性膨润土), 并利用 EDS、SEM、FTIR、XRD、N₂ 吸附-脱附和差热热重(DSC-TGA)等分析方法对改性前后的膨润土进行表征, 分析改性对膨润土结构性状的影响, 并通过测定改性膨润土对亚甲基蓝的吸蓝量来初步评价其改性效果。

收稿日期: 2014-08-26; **录用日期:** 2014-10-21; **网络出版时间:** 2014-11-18 11:35

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20141118.006.html

基金项目: 国家自然科学基金(51308131); 广东省教育部产学研项目(2012B090400030)

通讯作者: 聂锦旭, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为水处理与污染控制及环境矿物加工。

E-mail: niejinxu@163.com

引用格式: 吴光锋, 聂锦旭, 陈仕稳, 等. 微波强化掺 Al-TiO₂ 改性膨润土的制备及其结构表征[J]. 复合材料学报, 2015, 32(3): 769-775.
Wu G F, Nie J X, Chen S W, et al. Preparation of bentonite modified by Al-TiO₂ with microwave radiation and its structure characterization[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(3): 769-775.

1 实验材料及方法

1.1 原料试剂

采用的原料试剂为: 河南信阳钠基膨润土; TiO_2 , 分析纯(上海晶纯试剂有限公司); 结晶氯化铝, 分析纯(广州化学试剂厂); 无水乙醇, 分析纯(天津市百世化工有限公司)。

1.2 改性膨润土的制备

把溶解有一定量 TiO_2 的乙醇溶液与溶解有一定量 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的蒸馏水溶液充分混合得到 Al-TiO_2 溶液, 再利用 ZR4-6 型凝胶试验搅拌机(深圳中润水工业技术发展有限公司), 将 Al-TiO_2 溶液与精制的膨润土搅拌混合均匀制成半干反应料, 并置于平底玻璃器皿中, 均匀铺平, 静置, 然后把半干反应料置于 P70D20TP-C6 型格兰仕微波炉(广东格兰氏微波炉电器制造有限公司)中, 在一定的微波功率条件下辐照若干分钟加热反应, 反应料慢慢变干, 再利用 SC-3610 型低速离心机(安徽中科中佳科学仪器有限公司), 将反应得到的产品离心、洗涤除去剩下的改性剂, 放入 D14J-9676A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海博泰实验设备有限公司)中, 在 105°C 下烘干, 研磨后过 $200\ \mu\text{m}$ 筛, 制得改性膨润土。

1.3 改性膨润土吸附性能实验

用 AL204 型万分之一电子分析天平(上海梅特勒-托利多仪器有限公司)称取 $0.1\ \text{g}$ 改性膨润土置于 $250\ \text{mL}$ 具塞锥形瓶中, 然后加入 $20\ \text{mL}$ 质量浓度为 $1\ \text{mg/mL}$ 的亚甲基蓝溶液, 放在 SHA-B 型恒温振荡器(金坛市富华仪器有限公司)上振荡 $2\ \text{h}$, 离心取上清液倒入比色管。采用 T6 型紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司), 在波长为 $666\ \text{nm}$ 处测定吸附后上清液的吸光度, 由吸光度通过亚甲基蓝溶液的标准曲线求得水溶液中浓度 c_t , 吸附量计算公式为^[17]

$$q_t = V(c_0 - c_t)/m$$

式中: q_t 为 t 时刻的吸附量, $\text{g}/100\ \text{g}$; V 为溶液的体积, L ; c_0 为起始浓度, mg/L ; m 为吸附剂的质量, g 。

1.4 性能测试与表征

利用美国 FEI 公司 VANTAGE DSI 型 X-射线能谱分析仪, 对改性前后膨润土进行 EDS 分析。

使用日本 Hitachi 公司 S3400N 型扫描电子显微镜, 实验条件为: 加速电压 $15.0\ \text{kV}$ (Acc. V), 4.0 (Spot), SE(Det), 对改性前后膨润土进行

SEM 分析。

采用美国 Thermo Fisher Scientific 公司 Nicolet-6700 型傅里叶变换红外光谱仪, 对改性前后膨润土进行 FTIR 分析, 样品采用 KBr 压片制备, 测量波数范围为 $400 \sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$, 测试条件为 22°C , 相对湿度为 50% 。

利用日本理学公司 Rigaku D/MAX 2500V 型 X-射线衍射仪, 用连续记谱扫描, Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 辐射源, 单色管, 管压 $40\ \text{kV}$, 管流 $40\ \text{mA}$, 扫描速率 $2^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 40^\circ$, 对改性前后膨润土进行 XRD 分析。

采用美国 Micromeritics 公司 ASAP 2020 型 BET 分析仪, 对改性前后膨润土进行比表面积、孔径及孔隙体积分析, 测试条件为液氮温度下, N_2 作为吸附分子, 样品测试前在 100°C 下真空处理 $4\ \text{h}$ 以上。样品的比表面积采用 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 方程计算, 样品的总孔体积由相对压力为 0.985 时的氮吸附量决定, 样品的孔径分布采用 BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 法处理。

利用美国 TA Instrument Inc 公司 Q10 型差示扫描量热仪和美国 TA Instrument Inc 公司 SOT3960 型热重分析仪, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 氮气保护, 测试范围从室温到 800°C , 对改性前后膨润土进行 DSC-TGA 分析, 测定膨润土改性前后的热稳定性。

2 结果与讨论

2.1 最佳辐射条件确定

图 1 为微波辐射对亚甲基蓝吸附量的影响。图中: t 为辐射时间。可知, 微波功率为 $260\ \text{W}$ 、辐射时间为 $8\ \text{min}$ 的改性膨润土对亚甲基蓝的饱和吸附

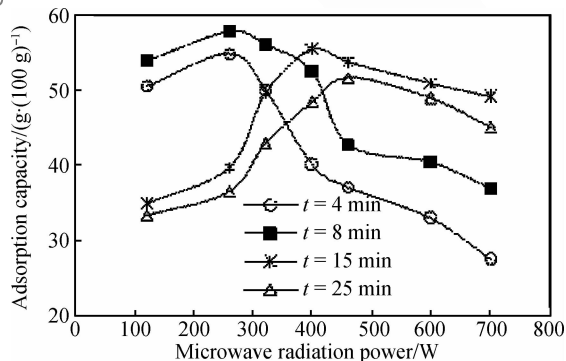


图 1 微波辐射对亚甲基蓝吸附量的影响

Fig. 1 Effects of microwave radiation on methylene blue adsorption capacity

量达到最高值 57.96 g/100 g。同一辐射时间, 随着辐射功率的增大, 改性膨润土对亚甲基蓝的吸附量逐渐增大, 达到峰值后, 再逐渐降低。这是由于在微波辐射条件下, 改性反应过程分为升温、沸腾、干燥 3 个阶段, 当达到干燥阶段时, 反应率达到最大值, 继续增加辐射功率, 由于体系温度较高, 改性膨润土表面呈现黑色, 出现被碳化现象, 使膨润土内部结构被破坏, 导致吸附量下降。而不同辐射时间下, 达到峰值所对应的辐射功率也不同。这是因为单

位膨润土改性到最佳状态时所需的微波能量是固定的。因此, 采用辐射功率为 260 W, 辐射时间为 8 min。

2.2 膨润土改性前后元素组成和表面形貌

2.2.1 元素组成

表 1 为膨润土原土与改性膨润土的 EDS 分析结果。结果表明, 改性膨润土与原土相比, Na、Mg、Si、Fe、K、Ca 元素的含量均有所减少, 而 Ti 和 Al 元素含量增加。这是因为掺 Al-TiO₂ 改性剂进入膨润土层间, 说明改性成功。

表 1 膨润土原土与改性膨润土的 EDS 分析结果

Table 1 EDS analysis results of bentonite and modified bentonite

Sample	wt%							
	Ti	Al	Na	Mg	Si	Fe	K	Ca
Bentonite	7.84	3.43	0.70	1.04	17.32	0.83	0.31	1.14
Modified bentonite	7.84	3.56	0.32	0.81	14.02	0.72	0.27	0.52

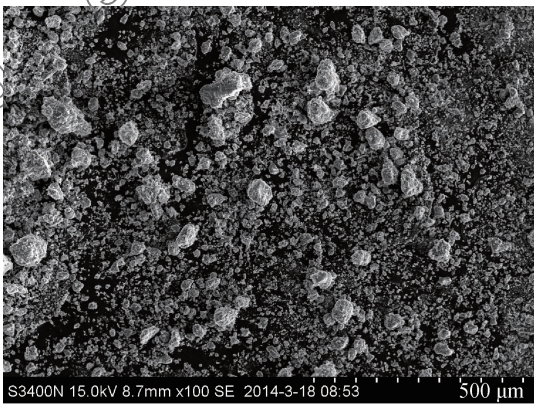
2.2.2 微观形貌

图 2 为膨润土原土与改性膨润土的 SEM 照片。可知, 膨润土原土都是以团聚形态聚集的, 堆积十分松散, 孔隙度很大, 且颗粒的粒径大小不均匀, 与之相比, 改性膨润土的轮廓外形更柔和, 连续性更好, 粒度分散及颗粒大小更加均匀, 粒径明显减小并且吸附在大颗粒上的小颗粒增多, 比表面积增大, 孔道和孔隙结构有所改善, 吸附能力得到增强。

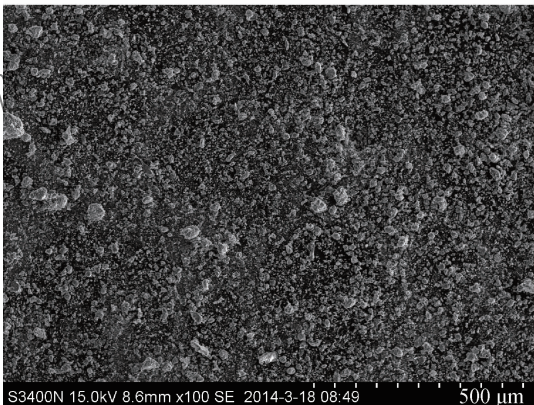
2.3 膨润土改性前后分子结构和化学键变化

图 3 为膨润土原土与改性膨润土的 FTIR 谱图。可知, 两种土都出现了典型的膨润土吸收峰, 466 cm⁻¹ 和 520 cm⁻¹ 处的吸收峰分别是 Si—O—Fe 的弯曲振动吸收峰和 Si—O—Mg 的弯曲振动吸收峰; 1 637~1 648 cm⁻¹ 和 1 384 cm⁻¹ 附近吸收带为 —OH 的弯曲振动吸收峰, 这是膨润土晶格中含有结晶水的反映; 3 448~3 455 cm⁻¹ 附近较宽的吸收峰属于 —OH 的伸缩振动吸收峰, 这是膨润土层间吸附水的表现^[18]。

在改性膨润土 FTIR 谱图上, 羟基伸缩振动峰由 3 455 cm⁻¹ 位移至 3 448 cm⁻¹, 并且峰形变宽。说明改性膨润土的层间结合水减少, 这是由改性膨润土制备过程中的微波引起的。3 623 cm⁻¹ 附近为结构羟基振动峰。经过微波强化掺 Al-TiO₂ 改性后, 结构羟基振动峰 3 619 cm⁻¹ 强度显著减弱, 说明膨润土的部分结构羟基发生了改变。这是由于结



(a) Bentonite



(b) Modified bentonite

图 2 膨润土原土与改性膨润土的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photographs of bentonite and modified bentonite

构羟基的连接键发生断裂, 硅氧四面体翻转, 层间的聚合羟基钛离子与膨润土的结构羟基发生了键合

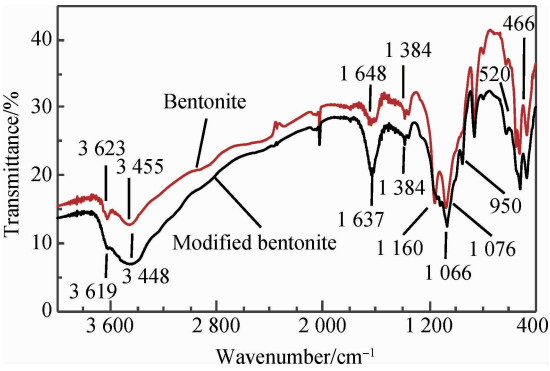


图3 膨润土原土与改性膨润土的 FTIR 谱图

Fig.3 FTIR spectra of bentonite and modified bentonite

作用，经微波形成钛的氧化物联结在层间，引起层结构的改变。而 $1\,384\text{ cm}^{-1}$ 处 —OH 的弯曲振动吸收峰依然存在，说明层间吸附水已经失去，然而晶格中的水仍旧存在。

$1\,076\text{ cm}^{-1}$ 处为 Si—O 伸缩振动峰， $1\,160\text{ cm}^{-1}$ 处为 C—O 伸缩振动峰。经微波改性后， $1\,160\text{ cm}^{-1}$ 峰向低波数位移，与 $1\,076\text{ cm}^{-1}$ 峰在 $1\,066\text{ cm}^{-1}$ 处耦合成一个峰，且峰强度增强，说明 C—O 键断裂，掺 Al-TiO_2 改性剂在一定程度上与膨润土晶格结构发生了化学键合，形成了新的化学键。特别是在 950 cm^{-1} 附近出现了代表 Ti—O—Si 的振动峰，这说明改性成功，掺 Al-TiO_2 改性剂与膨润土发生了化学键合，形成了 Ti—O—Si 键^[19]。这与 EDS 的测试结果相符合

2.4 膨润土改性前后晶体结构和物相分析

图4为膨润土样品的XRD谱图。包括膨润土原土，改性膨润土，微波辐射功率为320、460、700 W时的改性膨润土，其中辐射时间都为8 min。可知，膨润土面的特征衍射峰出现在 $2\theta=6.90^\circ$ 处，由 Bragg 公式 $n\lambda=2d\sin\theta$ 计算出其层间距 d 为 1.280 nm ，经微波辐射改性后，膨润土的层间距发生了变化，当微波功率增大到 700 W 时，层间距反而降为 1.181 nm ，这是由于温度过高，掺 Al-TiO_2 改性剂出现烧焦现象，结构被破坏，同时损坏土的内部结构，导致层间距下降。其中改性膨润土（微

波功率为 260 W ）有最大层间距，其 d_{001} 面特性衍射峰移至 $2\theta=5.76^\circ$ 处，膨润土的层间距增大为 1.533 nm ，这与改性膨润土最佳辐射条件实验结果相一致；且4个改性膨润土样品在 $2\theta=25.32^\circ$ 左右，均出现了锐钛矿型 TiO_2 衍射峰^[20]，说明掺 Al-TiO_2 改性剂已成功进入膨润土结构，这与 FTIR 的结果相符合；另外，谱图上一些峰被弱化了，说明 TiO_2 可能已高度分散于膨润土上。由以上分析可知，改性膨润土改性成功，经过微波改性后膨润土层间距增大，吸附性能增强。

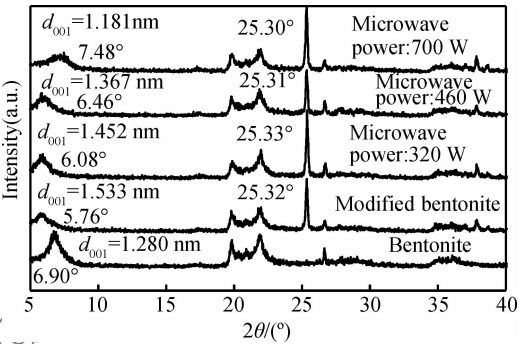


图4 膨润土样品的 XRD 谱图

Fig.4 XRD patterns of bentonite samples

2.5 膨润土改性前后比表面积、孔径及孔隙体积

表2为膨润土原土与改性膨润土的 BET 数据。结果表明，改性膨润土的比表面积是原土的近2倍，孔隙体积也增大了 35.9% 。这主要是因为钛的氧化物进入膨润土层间，增加了孔的数量，扩大了膨润土的内表面。另外因反应条件 pH 值取 6.0 ，溶液呈弱酸性，可以部分溶解膨润土骨架中的氧化物及碳酸盐，减少孔道的堵塞从而增大了比表面积及孔隙体积。改性膨润土平均孔径的减小主要是由膨润土层间的钛氧化物占据一定空间造成的。而粒径变小，这与 SEM 的观察结果相一致。

图5为膨润土原土与改性膨润土 N_2 吸附-脱附等温线。可知，当 $P/P_0 \rightarrow 1$ 和由零开始增加，吸附等温线呈反 S 形，可判断此两等温线属于 BDDT (Brunauer-Deming-Deming-Teller) 分类中的 II 型

表 2 膨润土原土与改性膨润土的 BET 数据

Table 2 BET data of bentonite and modified bentonite

Sample	Surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Average pore diameter/nm	Average particle size/nm
Bentonite	39.66	0.103 4	10.424	151.27
Modified bentonite	72.05	0.140 5	7.798	83.28

等温线, 这是多孔介质多层吸附的典型情况, 其滞后环属于 B 类^[21], 说明孔的类型可能有平行板结构的狭缝孔, 或含有两端开口且孔径不均一的管状孔, 及可能含有均匀粒子堆积而成的孔隙孔, 这与 SEM 照片观察到的情形是一致的。而膨润土原土与改性膨润土的 N₂ 吸附-脱附等温线及回滞环类型相似, 说明微波强化掺 Al-TiO₂ 改性没有改变膨润土原土的基本孔结构。

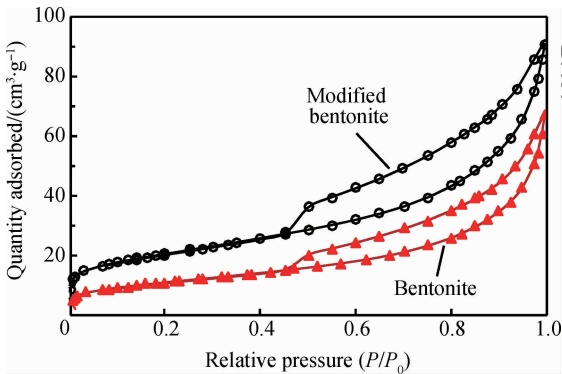


图 5 膨润土原土与改性膨润土的 N₂ 吸附-脱附等温线
Fig. 5 N₂ adsorption-desorption isotherm curves of bentonite and modified bentonite

2.6 膨润土改性前后耐热性能

图 6 为膨润土原土与改性膨润土的 DSC-TGA 曲线。可知, 二者的 DSC 曲线在 70 °C 附近均存在吸热峰, TGA 曲线出现失重台阶, 这对应于膨润土层间水的脱除。但原土的吸热峰明显强于改性膨润土, 从对应 TGA 曲线看, 原土失重率比改性膨润土高, 说明微波强化掺 Al-TiO₂ 改性后, 膨润土的层间水逐渐消失。二者在 600 °C 附近出现第 2 个失重台阶, 原土在 670 °C 附近的吸热峰为脱羟基所致, 而改性膨润土的骨架脱羟吸热峰已消失, 由此可以说明改性膨润土所形成的多孔材料热稳定性较好。

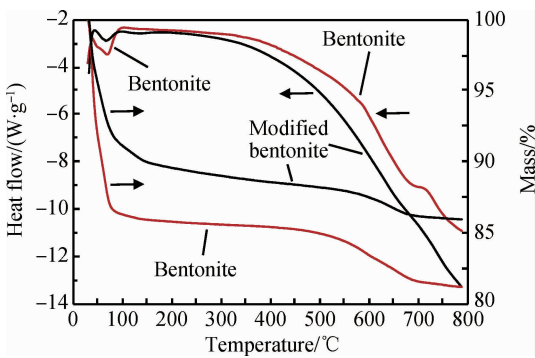


图 6 膨润土原土与改性膨润土的 DSC-TGA 曲线
Fig. 6 DSC-TGA curves of bentonite and modified bentonite

2.7 膨润土改性前后吸附能力

图 7 为膨润土原土与改性膨润土对亚甲基蓝的饱和吸附量。可知, 改性膨润土对亚甲基蓝的饱和吸附量由膨润土原土吸蓝量的 32.56 g/100 g 增大到 57.96 g/100 g, 吸附能力提高了 78.0%。

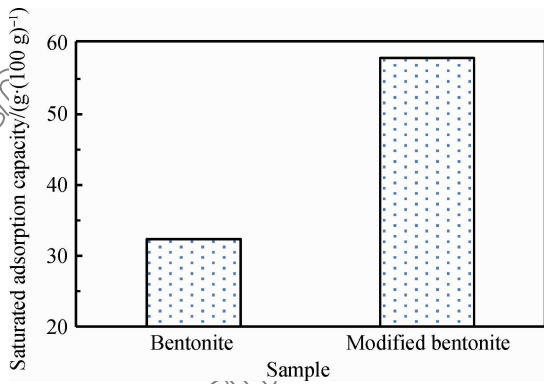


图 7 膨润土原土与改性膨润土对亚甲基蓝的饱和吸附量
Fig. 7 Saturated adsorption capacity of bentonite and modified bentonite on methylene blue

分析其原因, 结合表征结果可知, 膨润土经微波强化掺 Al-TiO₂ 改性, 能增大其比表面积、孔隙体积及层间距, 使其吸附性能大大增强, 表现在对亚甲基蓝的饱和吸附量明显提高。本课题组正在开展的后续实验已经证明改性膨润土对有机物具有良好的去除效果, 而对氨氮的去除效果一般。

3 结 论

- (1) 微波强化掺 Al-TiO₂ 改性膨润土的最佳微波辐射功率为 260 W, 辐射时间为 8 min。
- (2) 膨润土经微波强化掺 Al-TiO₂ 改性, 改性剂进入到膨润土层间, 与蒙脱石骨架发生成键反应, 形成 Ti—O—Si 键。可有效改变膨润土团聚、堆积松散、大孔隙度的微观结构形态, 使其变得更加连续均匀, 同时层间距、比表面积、孔隙体积有所增加, 其层间距由 1.280 nm 增至 1.533 nm, 比表面积由 39.66 m²/g 增至 72.05 m²/g, 孔隙体积由 0.103 4 cm³/g 增至 0.140 5 cm³/g, 且吸附性能及热稳定性均有所改善。
- (3) 微波辐射功率 260 W, 辐射 8 min 时制备的掺 Al-TiO₂ 改性膨润土, 吸附性能明显增强, 对亚甲基蓝的饱和吸附量增大到 57.96 g/100 g。可用来制备综合性能较为理想的新型水处理吸附剂复合材料。

参考文献:

[1] Ye C X, Yang R J, Yi D Q. Structure and properties of calci-

- um nano-montmorillonite/ammonium polyphosphate compounds[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2013, 30(3): 1-6 (in Chinese).
- 叶春雪, 杨荣杰, 仪德启. 钙基纳米蒙脱土/聚磷酸铵复合物的结构与性质[J]. *复合材料学报*, 2013, 30(3): 1-6.
- [2] Su D, Mou Q W. Research on organic modification of Na^+ -bentonites with octadecylamine[J]. *Materials Review*, 2008, 22(Suppl. 2): 412-415 (in Chinese).
- 栗笛, 牟其伍. 十八胺对钠基膨润土有机化改性的研究[J]. *材料导报*, 2008, 22(增刊 2): 412-415.
- [3] Mu K Y, Zhao T T, Zhang Y M, et al. Study on phosphorus removal using zirconium-modified bentonite as composite materials[J]. *Environmental Engineering*, 2014(3): 60-64 (in Chinese).
- 穆凯艳, 赵田甜, 张樱美, 等. 膨润土负载除磷复合材料的研究[J]. *环境工程*, 2014(3): 60-64.
- [4] Li Y Y, Liu W H, Chen F Q, et al. Adsorption properties of thiol-functionalized bentonite for heavy metals[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2013, 7(8): 3013-3018 (in Chinese).
- 李媛媛, 刘文华, 陈福强, 等. 巯基化改性膨润土对重金属的吸附性能[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(8): 3013-3018.
- [5] Wang D Z. Treatment of ammoniac nitrogen wastewater by means of thermal-modified bentonite[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2006, 6(5): 14-16 (in Chinese).
- 王代芝. 热改性膨润土对氨氮废水的处理[J]. *安全与环境学报*, 2006, 6(5): 14-16.
- [6] Toor M, Jin B, Dai S, et al. Activating natural bentonite as a cost-effective adsorbent for removal of Congo-red in wastewater[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 33(3): 1979-1987.
- [7] Rahardjo A K, Susanto M J J, Kurniawan A, et al. Modified ponorogo bentonite for the removal of ampicillin from wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190(1-3): 1001-1008.
- [8] Tan S Z, Zhang K H, Liu Y L. Preparation and property of montmorillonite composite materials exchanged with Cu^{2+} and quaternary phosphonium cation[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2006, 23(3): 82-86 (in Chinese).
- 谭绍早, 张葵花, 刘应亮. 季磷盐-铜/蒙脱土复合材料的制备及性能[J]. *复合材料学报*, 2006, 23(3): 82-86.
- [9] Tang W G. Study on preparation of inorganic/organic composite modified bentonite and removal of ammonia nitrogen and phosphorus[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2011 (in Chinese).
- 唐文广. 无机-有机复合膨润土制备及其处理氨氮和磷的研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2011.
- [10] Li Y H, Ma W, Qian S L, et al. Preparation and characterization of bentonite-organic composite water-retaining agent[J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2013, 30(5): 2403-2406 (in Chinese).
- 栗印环, 马稳, 钱淑丽, 等. 膨润土-有机复合保水剂的制备及表征[J]. *光谱实验室*, 2013, 30(5): 2403-2406.
- [11] Wei T Y, Cao Y H, Tong Z F. Modification of bentonite by microwave irradiation and its mechanism[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2005, 5(4): 411-413 (in Chinese).
- 韦藤幼, 曹玉红, 童张法. 微波强化膨润土的改性及其作用机理[J]. *过程工程学报*, 2005, 5(4): 411-413.
- [12] Foletto E L, Paz D S, Gündel A. Acid-activation assisted by microwave of a Brazilian bentonite and its activity in the bleaching of soybean oil[J]. *Applied Clay Science*, 2013, 83(10): 63-67.
- [13] Fan H, Nie J X, Wu G F, et al. Study on microwave modified bentonite and its adsorption properties of phosphorus[J]. *Non-Metallic Mines*, 2014, 37(1): 69-71 (in Chinese).
- 范恒, 聂锦旭, 吴光峰, 等. 微波改性膨润土对含磷废水的吸附性能研究[J]. *非金属矿*, 2014, 37(1): 69-71.
- [14] Zhang X L, Li Y H, Hao P P, et al. Study on adsorption aniline of bentonite modified by microwave and organic matter[J]. *Non-Metallic Mines*, 2011, 34(3): 71-74 (in Chinese).
- 张秀兰, 栗印环, 郝盼盼, 等. 微波法膨润土有机改性及对苯胺的吸附研究[J]. *非金属矿*, 2011, 34(3): 71-74.
- [15] Yu H Q, Yan L G, Xin X D, et al. Synthesis and characterization of CTMAB and PDMDAAC modified organobentonite[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, 31(5): 1393-1397 (in Chinese).
- 于海琴, 闫良国, 辛晓东, 等. CTMAB 和 PDMDAAC 有机改性膨润土的制备及其表征[J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(5): 1393-1397.
- [16] Lai D W, Li D X, Yang J, et al. Preparation and properties of PA6 modified by phenolic resin-montmorillonite and KH550-halloysite[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2013, 30(4): 22-28 (in Chinese).
- 赖登旺, 李笃信, 杨军, 等. 酚醛-蒙脱土和 KH550-埃洛石复配改性尼龙 6 的制备及性能[J]. *复合材料学报*, 2013, 30(4): 22-28.
- [17] Wang Y, Zhang T, Feng H X, et al. Study on adsorption of methylene blue from aqueous solution by anion surfactant modified bentonites[J]. *Non-Metallic Mines*, 2008, 31(2): 57-61 (in Chinese).
- 王毅, 张婷, 冯辉霞, 等. 阴离子改性膨润土对水中亚甲基蓝吸附性能研究[J]. *非金属矿*, 2008, 31(2): 57-61.
- [18] Shao H, Zhang Z F. Preparation and application of CTMAB/CPAM composite bentonite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 37(7): 117-123 (in Chinese).
- 邵红, 张志芳. CTMAB/CPAM/膨润土复合材料的制备与应用[J]. *环境科学与技术*, 2014, 37(7): 117-123.
- [19] Huang Z Y. The study of preparation and photocatalyse ability of TiO_2 /bentonite composite material[D]. Nanning:

Guangxi University, 2007 (in Chinese).

黄昭宇. TiO₂/膨润土复合材料的制备及光催化性能的研究 [D]. 南宁: 广西大学, 2007.

[20] Zhu P F, Liu M, Niu D, et al. Characterization and property of Cu-Fe-TiO₂/bentonite composite photocatalyst [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2013, 30(3):1277-1281 (in Chinese).

朱鹏飞, 刘梅, 牛笛, 等. Cu-Fe-TiO₂/膨润土复合光催化剂的表征及性能[J]. 光谱实验室, 2013, 30(3): 1277-1281.

[21] Zhao Z G. Adsorption application principle [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 72, 140 (in Chinese).

赵振国. 吸附作用应用原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 72, 140.

Preparation of bentonite modified by Al-TiO₂ with microwave radiation and its structure characterization

WU Guangfeng, NIE Jinxu*, CHEN Shiwen, XIE Weinan, LUO Keshu

(School of Civil and Transportation Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: In order to prepare a new composite of water treatment adsorbent, modified bentonite was prepared under microwave radiation by using doped Al-TiO₂ as modifier. The best condition of microwave radiation was investigated. The samples were characterized by EDS, SEM, FTIR, XRD, N₂ adsorption-desorption, differential scanning calorimetry and thermal gravity analysis (DSC-TGA). The results show that the best condition of microwave radiation are microwave power 260 W and microwave time 8 min. The modifier enters into the interlayer of bentonite and Ti—O—Si bond is formed between the framework of bentonite in the modified bentonite. The interlayer spacing increases from 1.280 nm to 1.533 nm, the surface area increases from 39.66 m² · g⁻¹ to 72.05 m² · g⁻¹, the pore volume increases from 0.103 4 cm³ · g⁻¹ to 0.140 5 cm³ · g⁻¹, while the saturated adsorption capacity of methylene blue increases from 32.56 g/100 g to 57.96 g/100 g, and the thermal stability is evidently improved by modification.

Keywords: microwave; modified bentonite; TiO₂; preparation; structure characterization; microstructure