离子液体调控溶剂热合成 TiO_2 纳米颗粒及紫外－可见光催化降解性能

杜记民，赵国燕，李亚晓，毛彦君，钱永腾，何 稳，李志双
（安阳师范学院化学与化工学院，河南 安阳 455002）

摘 要：以钛酸四丁酯（TEOS）、去离子水为原料，离子液体1－丁基－3－甲基四氟硼酸咪唑盐（[Bmim]BF_4）为表面活性剂，通过溶剂热法制备了锐钛矿相 TiO_2 纳米颗粒。用X－射线衍射仪（XRD）、扫描电镜（SEM）、紫外－可见吸收光谱仪（UV-Vis）对产物的晶相、形貌和光学性能进行表征。为了评估光催化活性，并以甲基橙水溶液为研究对象，在紫外光照射下分析不同照射时间下光降解效率。结果表明，离子液体、去离子水和钛酸四丁酯的体积比为1.3∶1∶1.3时，反应所得到的 TiO_2 具有较高光催化活性，明显优于未添加离子液体的产品，这一结果可归因于其具有较大的比表面积。

关键词：二氧化钛；锐钛矿；光催化；离子液体
中图分类号：O611.62 **文献标识码：**A **文章编号：**1008－858X（2012）04－0030－06

引 言

纳米 TiO_2 以其优异的光催化性能、热学性能、力学性能和半导体性能等在光电催化材料、紫外线屏蔽剂、半导体材料和效应颜料方面有着广泛的应用[1]。TiO_2 通常以金红石、锐钛矿和板钛矿3种形态存在于自然界中，但只有锐钛矿型的 TiO_2 具有较好的光催化活性。由于具有较好的光学性能，锐钛型 TiO_2 被广泛应用于光催化剂（如环境净化、杀菌和有机物降解）、光化学太阳能电池等。目前有关制备锐钛型 TiO_2 的方法主要有溶胶－凝胶法[2]、磁控溅射法[3]、水热法[4]、化学共沉淀法[5]、电子束蒸发法[6]、脉冲激光沉积法[7]等。与其它方法相比溶剂热法有诸多优点，粉体晶粒发育完整，粒径小且分布均匀，晶粒组分和形态可控，粉体团聚程度轻，粉体反应活性好，以及工艺较简单[8]。

但是在使用溶剂热法时几乎所有的合成试剂都要使用强酸或强碱等溶液控制pH值，这不可避免地对环境带来了一定的污染，怎样避免使用污染性的试剂又能很好的合成纳米二氧化钛成为了一个急需解决的问题。本着“绿色化学”的中心思想，本实验选择了离子液体作表面活性剂。离子液体作为一种新型绿色溶剂，具有几乎不挥发、热稳定性好、溶解能力强及结构可调等独特的物理化学性质[9]，在化合物的合成中显示出了巨大的潜力。

本实验采用溶剂热合成纳米 TiO_2，通过研究水及离子液体的量对 TiO_2 纳米粒子合成的影响，并利用SEM、XRD和UV-visible等手段表

收稿日期：2011－11－18；**修回日期：**2012－01－09
基金项目：教育部留学回国人员启动基金项目（1561号）；河南省教育厅自然科学研究计划项目（2010A150001，2011A430002）；安阳师范学院青年骨干教师项目（J10625）
作者简介：杜记民（1975－），男，博士研究生，副教授，主要从事绿色化学与能源材料的合成及性能研究。E－mail：djm@ic-cas.ac.cn。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

征纳米 TiO_2 的形貌、晶体结构和光学性能，从而优化实验条件，找出有效的合成路线，合成出锐钛矿型 TiO_2 纳米材料。

1　实验部分

1.1　主要试剂

无水乙醇［C_2H_5OH］(AR)，安徽安特生物化工有限公司; 离子液体［Bmim］BF_4，安阳利华制药厂; 钛酸四丁酯［$Ti(OC_4H_9)_4$］(AR)，上海科丰化学试剂有限公司。

1.2　主要仪器

X-ray 衍射仪，Rigaku Ultima Ⅲ型; 场发射扫描电镜，JEOL JSM-6701F; 7550 紫外 - 可见光度计，上海分析仪器厂; 紫外光谱仪，Varian Cary50 双光束紫外/可见分光光度计; 光催化装置，北京市中教金源科技有限公司; 紫外灯光源，CEL-HXF300/CEL-HXUV300。

1.3　实验过程

1) 二氧化钛的制备　取 10.0 mL 的无水乙醇，倒入 50 mL 烧杯中，利用移液管量取 1 mL钛酸四丁酯，转移至烧杯中，用磁力搅拌器搅拌 10 min。在搅拌的情况下向烧杯中滴加 1 mL的离子液体［Bmim］BF_4 继续搅拌 15 min。然后将烧杯中的溶液转移至体积为 20 mL 的内衬聚四氟乙烯高压反应釜中，放入烘箱，在 180 ℃下加热 24 h; 反应结束后，自然冷却，取出产品，用去离子水和乙醇分别洗涤 3 次，将产品放入 80 ℃的真空干燥箱中烘 10 h，得 TiO_2 纳米产品。将产品转移至坩埚中，放入马弗炉中，程序升温至 600 ℃并保持恒温 6 h，之后程序降温至室温。在其它条件及操作不变的情况下，将离子液体与水的体积比量变为 4∶1、2∶1、1.3∶1，分别合成 TiO_2 纳米材料。然后将水的量为 0 mL、0.25 mL、0.5 mL、0.75 mL 离子液体的量变为 0.5 mL 和 0 mL 分别合成 4 个样品。

2) 结构及光学性能表征方法　催化剂的结构表征，用日本理学 Rigaku Ultima Ⅲ型 X - 衍射仪，Cu$K\alpha$ 射线源，实验条件为管电压 40 kV，管电流 40 mA，扫描速度 8°/min，扫描范围 10° ~ 90°。催化剂的形貌表征，用 FESEM (JEOL JSM-6701F)，电压 5kV。Varian Cary50 双光束紫外/可见分光光度计，样品溶于去离子水再超声分散成均匀悬浮液，进行紫外测定。

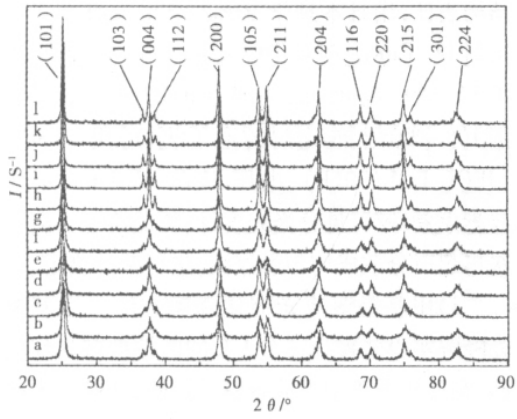
3) 甲基橙溶液光催化降解方法　甲基橙光降解实验装置为一个 1 L 的圆柱型玻璃反应器，在反应器正中央放置紫外灯管，两端接入冷却水用来冷却紫外灯管，玻璃反应器中加入磁子，反应器下放置电磁搅拌器用来搅拌以避免催化剂沉淀。实验降解的甲基橙浓度为 10 mg/L，将实验所需的甲基橙溶液 100 mL 倒入一大烧杯中，加入 0.02 g 的 TiO_2 催化剂，在超声波清洗仪中震荡 30 min 以便催化剂分散均匀，且超声波振荡将利于提高催化剂的催化活性，将震荡后的反应液倒入玻璃反应器中，打开电磁搅拌器并接通紫外灯管电源及冷却水，开始光催化实验，然后将一纸箱罩在反应装置上避免其受日光影响。反应开始后每隔 15 min 取一次上层清液离心并测其吸光度，若清液中含有难以离心的溶胶，可加入适量的 NaCl 使溶胶沉淀，实验完毕后计算 TiO_2 对甲基橙的降解率，$\eta = [(C_0 - C)/C_0] \times 100\%$。

2　结果与讨论

2.1　产品的 XRD 结果分析

图 1 为在纯水及离子液体—水混合溶剂中所得产物的 XRD 谱图。衍射角 2θ 为 25.28°、36.94°、37.80°、38.57°、48.04°、53.89°、55.06°、62.68°、68.76°、70.30°、75.02°、76.01°、82.65°处出现衍射峰，分别归属于锐钛矿 TiO_2 的 (101)、(103)、(004)、(112)、(200)、(105)、(211)、(204)、(116)、(220)、(215)、(301) 和 (224) 晶面的衍射峰，说明制备出的催化剂为纯的锐钛矿 TiO_2，与标准 XRD 图谱 JCPDSNo. 21 - 1272 一致。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net



(a) 1 mL [Bmim] [BF_4], 0 mLH_2O; (b) 1 mL [Bmim] [BF_4], 0.25 mL H_2O; (c) 1 mL [Bmim] [BF_4], 0.5 mL H_2O; (d) 1 mL [Bmim] [BF_4], 0.75 mL H_2O; (e) 0.5 mL [Bmim] [BF_4], 0 mL H_2O; (f) 0.5 mL [Bmim] [BF_4], 0.25 mL H_2O; (g) 0.5 mL [Bmim] [BF_4], 0.5 mL H_2O; (h) 0.5 mL [Bmim] [BF_4], 0.75 mL H_2O; (i) 0 mL [Bmim] [BF_4], 0 mL H_2O; (j) 0 mL [Bmim] [BF_4], 0.25 mL H_2O; (k) 0 mL [Bmim] [BF_4], 0.5 mL H_2O; (l) 0 mL [Bmim] [BF_4], 0.75 mL H_2O

图1 以1 mL钛酸四丁酯为原料,10 mL无水乙醇为溶剂,改变离子液体与水的用量,在180 ℃加热保温24 h,600 ℃煅烧下合成的TiO_2 XRD图

Fig. 1 XRD spectra of TiO_2 synthesized with 1 mL of TEOS and 10 mL of ethanol as reaction preccursor and raction solvent at 180 ℃ for 24 h, and then treated at 600 ℃ for 6 h

2.2 产品的SEM分析

图2为不同合成条件下溶剂热反应后TiO_2纳米材料的SEM照片。本实验首先研究了不同离子液体量对溶剂热制备TiO_2粉体形貌的影响,图2a、2c、2e分别是以1、0.5、0 mL的离子液体为溶剂,在180 ℃保温24 h后制得的TiO_2粉体的SEM照片。从图中可以看出,当离子液体量为1 mL时,得到的是分散性较好,颗粒直径在20~30 nm,团聚不明显的粒子。随着离子液体量的减少(0.5 mL),得到的溶剂热产物TiO_2团聚现象明显,成球状颗粒,如图2 d所示。当离子液体量的全部减少至0 mL时,得到团聚成片状的TiO_2(图2e)。说明离子液体可以有效地帮助纳米颗粒分散。这可能是因为在离子液体的包围下,颗粒团聚受到一定阻碍,团聚速度减慢,得到了较分散的颗粒。

其次,研究了不同去离子水的量对溶剂热制备TiO_2粉体的影响。图2a与2b、图2c与2d、图2e与2f 3组产品都改变了去离子水的用量。从图2a、2c与2e可以看出,产品团聚现象十分明显,而在增加了水的含量之后(2b、2d、2f)得到的是分散性较好,且粒径分布均匀,纳米粒子的平均粒径约为20 nm。可见去离子水的量的增加有利于粒子的分散,并且有助于形成尺寸均匀的颗粒。这可能是由于添加去离子水之后反应水解迅速,在初期就形成了较散的颗粒。

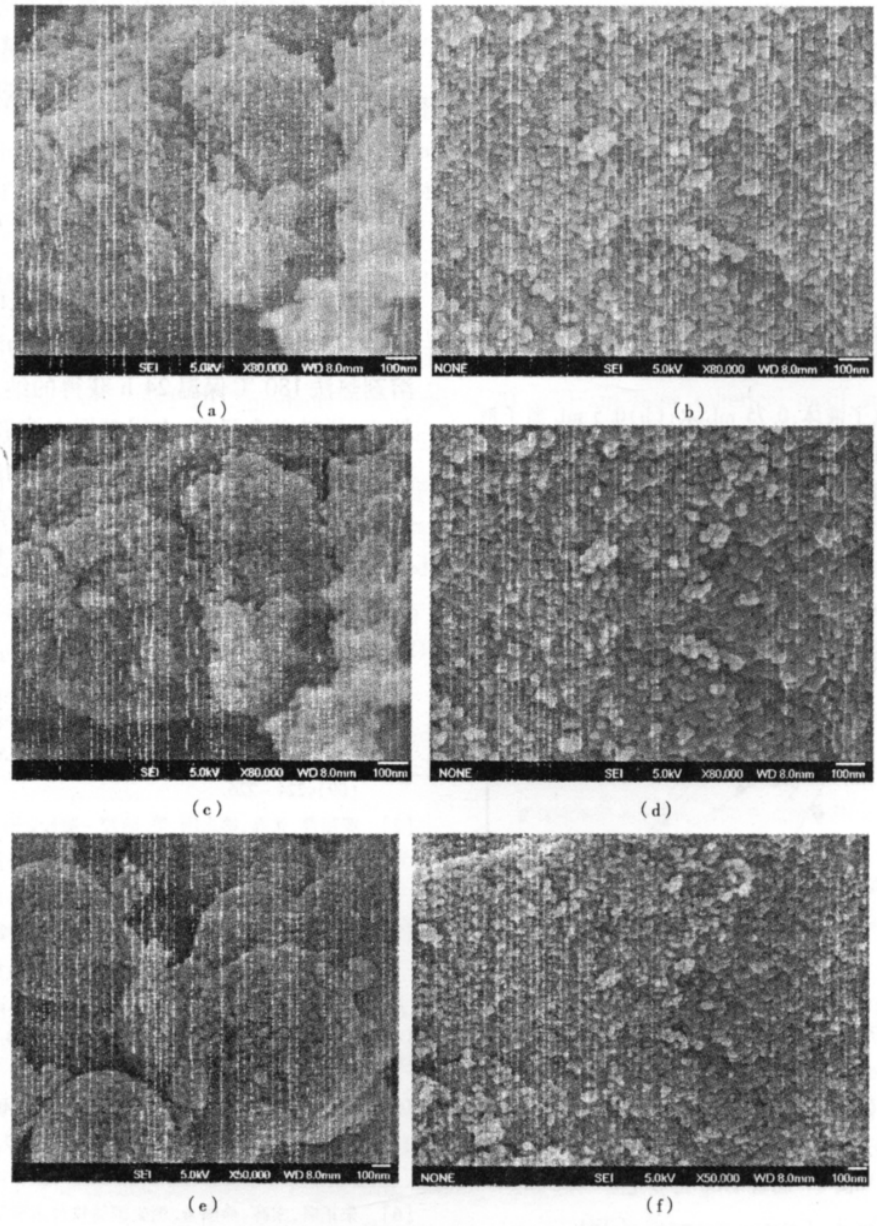
2.3 紫外可见(UV-Visible)吸收光谱表征

锐钛矿型二氧化钛能隙为3.2 eV[10],在紫外光照射下,电子可吸收光子能量从满带跃迁到导带,引起光吸收。如图3所示,所有产物均具有类似的固体紫外—可见漫反射光谱,在约340 nm处有强的吸收。随着粒度减小,吸收带呈轻微蓝移,这与量子尺寸效应相吻合。

2.4 产品的光催化性能研究

由图4a可知,在未添加催化剂的实验中,甲基橙未降解。为了评估所合成TiO_2纳米材料的光催化性能,商品P25二氧化钛的光催化性能如图4b所示。在实验条件相同情况下,商品P25二氧化钛的光催化降解甲基橙的活性低于本实验所合成的二氧化钛的光催化活性,这是由于商品P25二氧化钛含有低催化活性的金红石型二氧化钛。图4d、4e、4f分别是以0、0.5、1 mL的离子液体为溶剂,在180 ℃保温24 h后制得的TiO_2的吸光度变化曲线。从图中可以看出,当离子液体用量为1 mL时,吸光度下降速率最大。随着离子液体用量的减少(0.5 mL),光降解速度明显降低,在没有离子液体参与,水量只有0.25 mL(图4c)制得的TiO_2的光催化效率最低。这与在离子液体和水含量较高的情况下得到的颗粒分散性好有一定关系。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



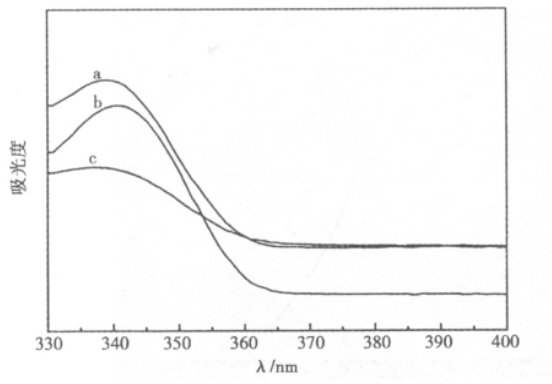
(a) 1 mL 钛酸四丁酯、1 mL 离子液体 [Bmim] [BF_4] 与 0.25mL 去离子水; (b) 1 mL钛酸四丁酯、1 mL 离子液体 [Bmim] [BF_4] 与 0.75 mL 去离子水; (c) 1 mL 钛酸四丁酯、0.5 mL 离子液体 [Bmim] [BF_4] 与 0.25 mL 去离子水; (d) 1 mL 钛酸四丁酯、0.5 mL 离子液体 [Bmim] [BF_4] 与 0.75 mL 去离子水; (e) 1 mL 钛酸四丁酯、0 mL 离子液体(Bmim] [BF_4] 与 0.25 mL 去离子水; (f) 1 mL 钛酸四丁酯、0 mL离子液体 [Bmim] [BF_4] 与 0.75 mL 去离子水。

图 2　制备 TiO_2 的扫描电镜图

Fig. 2　SEM images of TiO_2

众所周知，TiO_2 有 3 种晶型，主要以锐钛矿型和金红石型存在。金红石型 TiO_2 由于具有较小的带隙能(3.0 eV) ，光生电子和空穴的分离几率较小，因而光催化活性比锐钛矿型 TiO_2(带隙能 3.2 eV) 低，且对氧气的吸附能力也比锐钛矿型弱，而表面吸附氧在光催化过程中具有捕获光生电子作用，既可抑制光生电子—空穴的复合，又可作为氧化剂氧化己羟基化

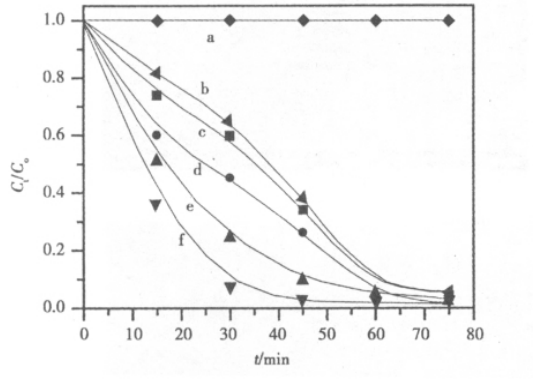
(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net



(a) 1 mL 离子液体,0.75 mL 水;(b) 0.5 mL 离子液体,0.75 mL 水;(c) 0 mL 离子液体,0.75 mL 水

图3 二氧化钛紫外吸收光谱图

Fig. 3 UV-Vis spectra of TiO_2



(a) 无催化剂;(b) P25;(c) 离子液体 0 mL,去离子水 0.25 mL;(d) 离子液体 0.5 mL,去离子水 0.25 mL;(e) 离子液体 1 mL,去离子水 0.25 mL;(f) 离子液体 1 mL,去离子水 0.75 mL

图4 制备 TiO_2 光催化图

Fig. 4 Catalitic properteis of TiO_2

的反应物,是 TiO_2 光催化反应的重要物种。锐钛矿型TiO_2光催化活性要高于金红石型TiO_2。纳米 TiO_2 晶粒尺寸减小时,表面积增大,吸附底物的能力增强,可促进光催化反应的进行。同时,小的粒径还可以使载流子能在较短的时间内迁移至表面,体内复合几率减小,到达表面被吸附的反应物质所俘获的几率增大,提高光催化活性。如图4所示,水的含量对合成 TiO_2 的光催化活性有重要影响,这是由于 TiO_2 的光催化性与其表面易羟基化程度关系密切。水含量增加有利于 TiO_2 粒子表面羟基基团的数量增加,这导致所合成 TiO_2 具有较高的光催化活性。

3 结 论

以离子液体 [Bmim] [BF_4] 为表面活性剂,钛酸四丁酯与水为原料,无水乙醇为溶剂,采用溶剂热法 180 ℃保温 24 h 获得的纳米 TiO_2 晶粒小,锐钛矿含量高;在甲基橙水溶液为降解液的光降解实验效果好,这主要与产物的晶相、晶粒尺寸、比表面积有关。另外,研究结果证明离子液体和水的增多有助于生成分散性好、尺寸均匀的颗粒。

参考文献:

[1] Davis K G,Lacom W,Degischer H. Cast-in-place Hard facing Assessment and Control of Surface [J]. AFS Tran,2002(09):224-226.

[2] 梁丽萍,张磊,盛永刚,等. 溶胶-凝胶 ZrO_2-TiO_2 高折射率光学膜层的抗激光损伤性能研究 [J]. 物理学报,2007,56(6):3596-3601.

[3] 高红霞,刘建秀,杨改云,等. EPC 法制备表面耐磨铸铁用耐磨涂料的研究 [J]. 特种铸造及有色合金,2006,26(7):444-446.

[4] 李纲,刘中清,张昭,等. 水热法制备 TiO_2 纳米管阵列 [J]. 催化学报,2009,30(1):37-42.

[5] 李祖来,蒋业华,叶小梅,等. 铸渗法制备铁基表面复合材料的铸渗过程研究 [J]. 铸造技术,2007,28(1):30-34.

[6] 朱正吼,宋晖,徐国金. 消失模铸铁件表面渗钒工艺研究 [J]. 铸造技术,2006,27(1):8-10.

[7] 李昕,杨昌英. 纳米二氧化钛光催化性能的研究 [J]. 三峡大学学报,2008,30(5):68-71.

[8] 朱地,刘冉冉,李海龙,等. 水热法制备不同晶粒尺寸的纳米二氧化钛 [J]. 北京大学学报(自然科学版),2010,46(4):525-530.

[9] 于佳音,于洪峰. 常用离子液体研究进展评述 [J],科技资讯,2010(25):8.

[10] 柳松,廖世军. 纳米二氧化钛光催化剂的综合性实验设计 [J]. 实验室研究与探索,2007,26(2):15-17.

[11] 李鹏飞,袁福根. 二氧化钛光催化剂的制备研究 [J]. 苏州科技学院学报,2008,25(4):31-33.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Ionic Liquid-controlled Synthesis of TiO_2 through A Solvothermal Method and the photodegradation Property under UV-Vis Irradiation

DU Ji-min，ZHAO Guo-yan，LI Ya-xiao，MAO Yan-jun，QIAN Yong-teng，HE Weng，LI Zhi-shuang
（*College of Chemistry and Chemical Engineering*，*Anyang Normal University*，*Anyang*，455002 ，*China*）

Abstract: Nanocrystalline TiO_2 was synthesized with ionic liquid [Bmim] [BF_4] as surfactant，TEOS as starting material in ethanol solution by solvothermal method at 180 ℃ for 24 h. The structure，morphology and optical property of the obtained samples were characterized with X-ray diffraction，SEM and UV-Vis spectroscopy. As-synthesized TiO_2 products with sizes of 20 ~ 30 nm show spherical motif and anatase crystalline phase. Un-vis absorption illustrates that TiO_2 samples have a relative stronge absorpion peak at 340 nm and blue-shift with decreasing sizes of samples. For the sake of evaluation of photcatalytic activity of our samples，the photocatalytic degradation of methyl orange were conducted using UV lamb as light source in water. The product prepared in the mixted solution of 1 mL ionic liquid and 0. 75 mL water at 180 ℃ for 24 h showed better photocatalytic activity with photodecomposion up to 98% under UV irradiation for 70 min in comparison with commercial TiO_2. The higher photocatalytic activity was attributed to the large surface area of the catalyst.

Key words: Titanium dioxide; Anatase; Ionic liquids; Photocatalysis

（上接第 7 页）

[6] 郭占荣，刘建辉. 中国干旱半干旱地区土壤凝结水研究综述 [J]. 干旱区研究，2005，22(4)：576－580.
[7] 孙自永，余绍文，汪玉松，等. 新疆若羌县罗北凹地钾盐矿详查地质报告附件：凝结水研究报告 [R]. 武汉：中国地质大学(武汉) 环境学院，2006.
[8] 孙自永，余绍文，周爱国，等. 新疆罗布泊地区凝结水试验 [J]. 地质科技情报，2008，27(2)：92－95.

Condensation Water Impact Analysis for Latent Bittern Mineral Resources Evaluation in Lop Nur Area

GU Xin-lu[1]，YU Shao-wen[2]，WANG Yu-song[2]，YAN Hui[3]，
YU Yong-mei[3]，LI Ming[1]，LIU Xiao-xing[1]，DING Guang-fa[1]
（1. *The Second Hydrologic Engineering Geology Brigade of Xinjiang Geological and Mineral Resources Bureau*，*Changji*，831100，*China*；
2. *Environmental Research College*，*China University of Geosciences*，*Wuhan*，430074，*China*；
3. *Cuotou Xinjiang Lop Nur Potassium Salt Co. Ltd.* ，*Hami*，839000，*China*）

Abstract: Lop Nur area of Xinjiang belongs to extreme arid area. For a long time，condensation water is consided as the important supply source to Lop Nur dry saline. Through latent condensation water test and its supply source exact calculation，we get the conclution that in spite of its large tatal source，the real infiltration supplying to satisfied water band is limited，the condensation water transitorily conserved and difficult to be used. By immediately evaportating and dissipating to the atmosphere，the condensation water has small influence on the latent bittern mineral resources evaluation.

Key words: Condensation water; Arid area; Phreatic brine water; Soil water; Zone of aeration; Zone of saturation; Mineral resources evaluation

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net