

季铵盐类离子液体中制备 TiO₂ 光催化剂

朱时茂¹, 孔莹莹², 胡超华¹

(1. 上海海事大学海洋环境与工程学院, 上海 201306;

2. 华东师范大学化学系, 上海 200241)

摘要: 本文以利用季铵盐类离子液体制备 TiO₂ 光催化剂的实验最佳条件为主要研究内容。通过改变季铵盐类离子液体用量, 恒温水浴时间, 恒温水浴温度, 干燥温度等因素探索了制备 TiO₂ 光催化的实验条件。最后根据实验结果分析讨论, 提出了利用季铵盐类离子液体制备 TiO₂ 光催化剂的最佳条件。

关键词: TiO₂; 光催化剂; 离子液体

中图分类号: X38

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2013)04-0026-04

PREPARATION OF TiO₂ PHOTOCATALYST USING QUATERNARY AMMONIUM IONIC LIQUIDS

ZHU Shi-mao, KONG Ying-ying, HU Chao hua

(1. Ocean Environment and Engineering College of Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China; 2. Department of Chemistry of East China Normal University, Shanghai 200241, China)

Abstract: The main contents of the experimental research is selecting the optimum condition of preparation of TiO₂ photocatalyst using ionic liquids. Through changing the ionic liquids dosage, the time of constant temperature water bath, water bath temperature, drying temperature and so on to explore the experimental conditions of preparation of TiO₂ photocatalyst. Finally, according to the experimental results, the best condition for TiO₂ photocatalyst using quaternary ammonium ionic liquids.

Keywords: TiO₂; photocatalyst; ionic liquids

1 引言

离子液体(ionic liquids)具有优异的化学和热力学稳定性, 有较宽的温度范围, 对有机及无机化合物有很好的溶解性, 室温下几乎没有蒸气压和良好的导电性、较高的离子迁移和扩散速率等优点。可以解决以往在有机溶剂中进行聚合时的有毒和易挥发问题, 避免了有机溶剂对环境的污染, 从而也实现了“绿色化学”^[3]。TiO₂ 光催化剂主要用于废水处理和空气净化上, 作为化工和环境领域

研究与开发应用中一个重要分支, 开始受到越来越多人的关注。因而研究如何利用离子液体的这些特性更好的制备高效 TiO₂ 光催化剂成为本文主要的研究内容。

2 实验方法

2.1 TiO₂ 光催化剂的制备

本实验采用活性炭纤维(ACF)负载的形式利用季铵盐类离子液体制备 TiO₂ 光催化剂。实验步骤如下:

(1) 取适量季铵盐类离子液体, 1g 蒸馏水及 20mL 无水乙醇混合, 用超声清洗器震荡 15min, 得到混合溶液 A; 用烘干的量筒量取 10mL 的

TiCl₄ 和 400mL 蒸馏水, 将 10mL 的 TiCl₄ 加入冰浴着的装有 400mL 蒸馏水的烧杯中, 得到透明的淡乳白色 TiOCl₂ 水溶液;

(2) 用量筒量取 100mL TiOCl₂ 水溶液加入到平底烧瓶中, 然后把混合溶液 A 以每秒 1-2 滴的速度加入, 得到均匀透明的淡乳白色溶液 B;

(3) 将处理后的活性炭纤维放入溶液 B 中, 恒温水浴;

(4) 将水浴后的活性炭纤维用无水乙醇洗涤两次, 然后放入烘箱中干燥, 最后取出置于干燥器中冷却至室温, 备用。

2.2 甲基橙溶液降解实验

实验用 721 型分光光度计测定甲基橙溶液的降解率 η 考察所制备的 TiO₂/ACF 的降解性能。其降解实验的实验条件为: pH 值为 3.0, 转速为 200r/min, 降解温度为 25℃, TiO₂/ACF 中 TiO₂ 的负载量为 0.025g, 甲基橙溶液初始浓度 40mg/L。

$$\eta = (C_0 - C) / C_0 \times 100\%$$

3 实验结果与讨论

3.1 TiO₂/ACF 光催化活性的测定

本实验研究了催化剂制备中离子液体用量、恒温水浴时间、恒温水浴温度、干燥温度、干燥时间等因素对光催化效率的影响, 考察了利用季铵盐类离子液体制备 TiO₂ 的催化活性。

3.1.1 季铵盐类离子液体用量对光催化效率的影响

为了探讨季铵盐类离子液体用量对光催化效率的影响, 通过控制季铵盐类离子液体用量分别为 1、1.5、2g 来制备 TiO₂/ACF, 进行实验, 实验结果如图 1 所示。

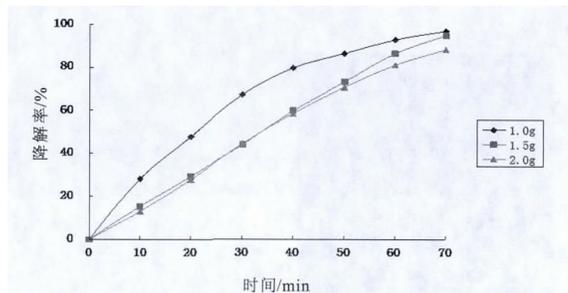


图1 季铵盐类离子液体用量对光催化效率的影响

由图1可知, 随着季铵盐类离子液体用量的增加, 在相同条件下制备的 TiO₂/ACF 光催化活剂, 其光催化活性最好的为 1g 季铵盐类离子液体。

3.1.2 水浴时间对光催化效率的影响

在上述实验的条件的基础上, 通过控制恒温水浴时间分别为 16、24、30、36h 来制备 TiO₂/ACF, 进行降解实验, 实验结果如图 2 所示。

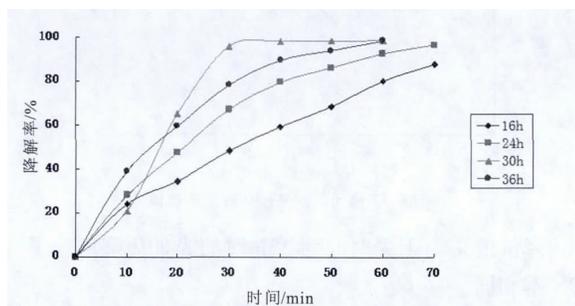


图2 水浴时间对光催化效率的影响

由图 2 可知, 改变恒温水浴时间, 在相同条件下制备的 TiO₂/ACF 光催化活剂, 当恒温水浴时间太短时, 所制备的 TiO₂ 光催化活性较低, 随着恒温水浴时间的延长, 光催化活性变好, 但是恒温水浴时间达到 36h 后反而比恒温水浴时间为 30h 时的光催化降解效果差。

3.1.3 水浴温度对光催化效率的影响

在上述实验的条件的基础上, 通过控制恒温水浴温度分别为 40、50、60℃来制备 TiO₂/ACF, 进行降解实验, 实验结果如图 3 所示。

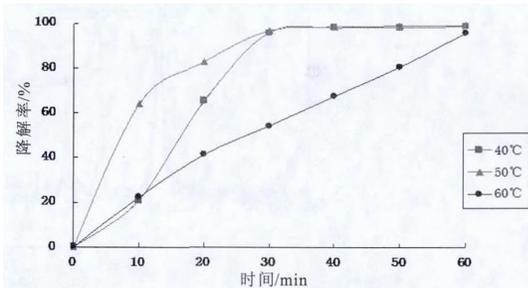


图3 水浴温度对光催化效率的影响

由图 3 可知, 改变水浴温度, 在相同条件下制备的 TiO₂/ACF 光催化活剂, 随着恒温水浴温度的升高, 光催化活性增强, 但是恒温水浴温度达到 60℃后其光催化降解效果显著下降。

3.1.4 干燥时间对光催化效率的影响

在上述实验的条件的基础上, 通过控制干燥时间分别为 6、8、12、14h 来制备 TiO₂/ACF, 进行降解实验, 实验结果如图 4 所示。

由图 4 可知, 改变干燥时间, 在相同条件下制备的 TiO₂/ACF 光催化活剂, 随着干燥时间的延长, 光催化活性增强, 但是当干燥 14h 后其光催化

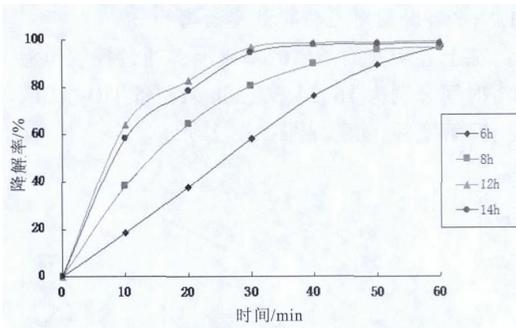


图4 干燥时间对光催化效率的影响

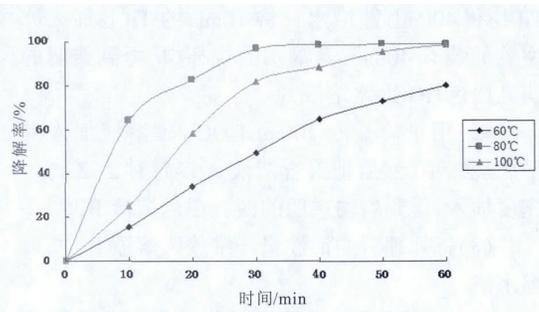


图5 干燥温度对光催化效率的影响

降解效果与干燥时间为 12h 时的光催化降解率基本相同。

3.1.5 干燥温度对光催化效率的影响

在上述实验的条件的基础上，通过控制干燥温度分别为 60、80、100℃来制备 TiO₂/ACF，进行降解实验，结果如图 5 所示。

由图 5 可知，改变干燥温度，在相同条件下制备的 TiO₂/ACF 光催化活剂，随着干燥温度的升高，光催化活性增强，当干燥温度达到 100℃其光

催化降解效果反而比干燥温度为 80℃时的光催化降解率差。

综上，根据上述实验结果，最终确定利用 [CPL][TBAB]制备 TiO₂ 光催化剂的实验条件为：季铵盐类离子液体([CPL][TBAB])的用量为 1g，恒温水浴时间为 30h，恒温水浴温度为 50℃，干燥时间为 12h，干燥温度为 80℃。

3.2 TiO₂ 光催化剂的表征

利用日本 Rigaku 公司 D/MAX 2500PC 型 X

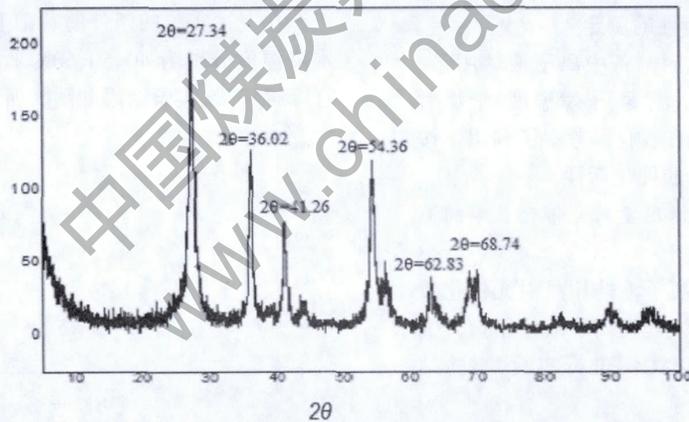
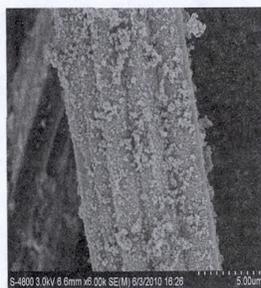
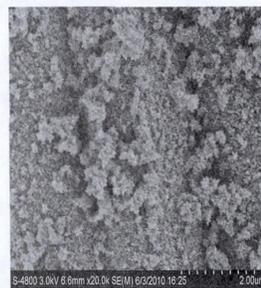


图6 粉体TiO₂的XRD图谱



图a TiO₂/ACF-6000倍



图b TiO₂/ACF-20000倍

图7 TiO₂/ACF的SEM表征

射线衍射分析仪(XRD)和日本日立公司 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)对最佳实验条件下制备的光催化剂进行表征。结果如图 6 和图 7 所示:

由图 6 中可看出衍射峰明显,其 6 个强衍射峰的 2θ 值分别为 27.34、36.02、41.26、54.36、62.83、68.74,其相应的 d 值分别为 3.26、2.49、2.19、1.69、1.48、1.36。由 XRD 结果可知,通过该实验确定的实验条件制备的 TiO₂ 已经生成结晶度较好的锐钛矿相与金红石相混晶,根据 Scherrer 公式计算得 TiO₂ 的平均粒径约为 12.99nm。

Scherrer 公式如下:

$$D=K\lambda/\beta\cos\theta$$

其中 K 为 Scherrer 常数,其值为 0.89; D 为晶粒尺寸 (nm); β 为积分半高宽度,在计算的过程中,需转化为弧度(rad); θ 为衍射角; λ 为 X 射线波长。

由图 7 中 a、b 图分析可以看出活性炭纤维上已经负载上了 TiO₂,而且颗粒比较细,负载较均匀,分散度较好,拥有较大的比表面积,从而具有较高的光催化活性。

4 结论

本实验通过在[CPL][TBAB]离子液体介质中制备了二氧化钛,并将其负载到 ACF 上,得到 TiO₂/ACF 光催化剂。对其进行光催化活性性能评价,并通过 XRD 和 SEM 对样品进行了表征。在[CPL][TBAB]离子液体介质中制备 TiO₂ 光催化剂的最佳条件是:[CPL][TBAB]与四氯化钛(TiCl₄)

的用量比为 1g:10mL,恒温水浴时间为 30h、恒温水浴为 50℃、干燥时间 12h、干燥温度为 80℃。该过程能够显著提高 TiO₂ 的光催化活性,所制备的 TiO₂ 光催化剂不需要经过高温煅烧就具有较高的光催化活性,其对甲基橙的降解率在 30min 就可达到 96.96%;能够极大地降低反应温度,显著缩短反应的时间,从而减少能耗。通过对样品的 XRD 图谱的分析可知,利用最佳制备条件制备的 TiO₂ 已经生成结晶度较好的锐钛矿相与金红石相的混晶,拥有较大的比表面积,从而具有较高的光催化活性;通过对样品的 SEM 扫描图分析可以看出活性炭纤维上负载的 TiO₂ 负载均匀且分散度较好。

参考文献

- [1] 黄碧纯,黄仲涛.离子液体的研究开发及其在催化反应中的应用[J].工业催化,2003,11(2):1-6.
- [2] 顾彦龙,彭家建,乔琨.室温离子液体及其在催化和有机合成中的应用[J].化学进展,2003,(3):222-241.
- [3] 李保山,孙红军.掺杂 Pb³⁺ 的纳米二氧化钛对胭脂红的光催化降解性能[J].石油化工高等学校学报,2005,28(3):42-45.
- [4] 丁士文,李梅,王利勇等.铁掺杂纳米二氧化钛介孔材料的合成、结构与性能[J].西安交通大学学报,2008,42(9):1184-1188.
- [5] 贺飞,唐怀军,赵文宽等.纳米 TiO₂ 光催化剂负载技术研究[J].环境污染治理技术与设备,2001,2(2):47-58.
- [6] 王晓萍,于云,高濂等.TiO₂ 薄膜的液相沉积法制备及其性能表征[J].无机材料学报,2000,15(3):573-576.
- [7] Phillips D M,Drummy L F,Conrady D G,et al.Dissolution and regeneration of bombyx mori silk fibroin using ionic liquids .J Am Chem Soc,2004,126(44):14350-14351.