

[研究简报]

# 羧基功能化离子液体表面修饰 TiO<sub>2</sub> 纳米微粒的制备及结构表征

张晟卯, 李 健, 吴志申, 张平余, 张治军  
(河南大学特种功能材料重点实验室, 开封 475001)

关键词 羧基功能化离子液体; TiO<sub>2</sub> 纳米微粒; 螯合作用; 表面修饰

中图分类号 O614.41\*1 文献标识码 A 文章编号 0251-0790(2006)09-1615-03

TiO<sub>2</sub> 纳米材料广泛地用于光电响应、催化和太阳能等领域, 是目前研究最广泛的半导体纳米材料之一. 常用制备 TiO<sub>2</sub> 纳米微粒的方法有溶胶凝胶法<sup>[1]</sup>、反胶束法<sup>[2]</sup>和沉淀法<sup>[3]</sup>等. 与这些制备方法相比, 在离子液体中制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米微粒所需条件简单, 得到的纳米微粒的性能有所提高. Zhou 等<sup>[4]</sup>和 Kye 等<sup>[5]</sup>分别在 1-正丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体和 1-正丁基-3-甲基咪唑六氟合磷离子液体介质中制备出锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 纳米微粒, 反应温度不超过 100 °C, 比通常方法所需温度低, TiO<sub>2</sub> 锐钛矿晶相向金红石晶相转变温度由 600 °C 提高到 800 °C 以上, 大大扩展了 TiO<sub>2</sub> 催化适用的温度范围. 纳米微粒由于具有巨大的表面能而易于团聚, 在其表面修饰一层有机化合物可以防止纳米微粒的团聚. 本文用沉淀法制备了羧基功能化离子液体表面修饰半导体 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒, 并用 FTIR, TEM, XRD 和 XPS 对其结构进行了表征. 初步探讨了羧基功能化离子液体修饰 TiO<sub>2</sub> 纳米微粒的形成机理.

## 1 实验部分

1.1 试剂及仪器 甲基咪唑、氯乙酸、钛酸丁酯、乙腈和无水乙醇均为分析纯, 甲基咪唑用前经减压蒸馏处理. Nicolet Avatar360 型红外光谱仪(美国 Nicolet 公司); Bruker AV 400 型核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司); TEM-2010 透射电子显微镜(日本 JEOL 公司); Philips X'Pert Pro 型 X 射线粉末衍射仪(荷兰 Philips 公司); Axis Ultra 多功能电子能谱仪(英国 Shimadzu/Kratos 公司).

1.2 [C<sub>2</sub>OOHmim]Cl 离子液体修饰 TiO<sub>2</sub> 纳米微粒的制备 氯化 1-甲基-3-羧甲基咪唑 ([C<sub>2</sub>OOHmim]Cl) 离子液体参考文献[6]方法合成. 移取钛酸正丁酯 1.7 g (5 mmol) 溶于 20 mL 乙醇, 记为 A; 取 1.8 g (10 mmol) [C<sub>2</sub>OOHmim]Cl 及 2 g 蒸馏水溶于 20 mL 无水乙醇, 记为 B. 将 B 逐滴滴入 A 中, 滴完后搅拌反应 1 h 后, 加热回流 6 ~ 8 h, 抽滤得粘稠物. 用丙酮洗涤 4 次, 于 150 °C 恒温真空中干燥得白色粉末, 即为目标产物. 得到的 TiO<sub>2</sub> 纳米微粒可以重新分散于水中并长期保持稳定.

## 2 结果与讨论

2.1 [C<sub>2</sub>OOHmim]Cl 及其修饰 TiO<sub>2</sub> 纳米微粒的红外光谱分析 图 1 谱线 a 为离子液体 [C<sub>2</sub>OOHmim]Cl 的红外谱图. 其特征峰如下: 3 390 [ν(O—H)], 3 150 和 3 118 [ν(C—H) 芳环], 2 954 和 2 855 [ν(C—H) 脂肪链], 1 734 [ν(C=O)], 1 585, 1 280 和 1 228 cm<sup>-1</sup> [ν(C=C, C=N) 芳环]. 其核磁共振氢谱 [<sup>1</sup>H NMR (D<sub>2</sub>O, 400 MHz, TMS)] 分析结果: 4.69 (s, 3H), 4.87 (s, 2H), 7.26 (d, 1H), 7.34 (d, 1H), 8.63 (s, 1H). 由上述表征结果可以证明得到的产物是 [C<sub>2</sub>OOHmim]Cl.

图 1 谱线 b 中芳杂环及有机碳链的吸收峰证明 [C<sub>2</sub>OOHmim]Cl 确实修饰在 TiO<sub>2</sub> 表面, 但修饰后离子液体在 2 650 cm<sup>-1</sup> 处的分子间氢键及 1 734 cm<sup>-1</sup> 处羧酸的 C=O 的振动吸收峰消失, 同时在 1 570 和 1 469 cm<sup>-1</sup> 处出现 COO<sup>-</sup> 的对称、不对称振动吸收峰, 这说明离子液体是以化学键合的方式结合在

收稿日期: 2005-08-24.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20401006)及河南省自然科学基金(批准号: 2004430003, 200510475019)资助.

联系人简介: 张晟卯(1975 年出生), 男, 博士, 副教授, 从事离子液体和纳米材料的合成及应用研究. E-mail: zsm@henu.edu.cn

TiO<sub>2</sub>的表面. 羧酸根离子与金属离子键合通常有单齿、螯合和桥连3种方式, 根据 Deacon 等<sup>[7]</sup>提出的羧酸根配位方式的计算公式并与自由羧酸根离子对称不对称振动吸收峰的间距(127 cm<sup>-1</sup>)比较, 可以得出 COO<sup>-</sup>与钛原子不是通过键合的形式结合的. 由于桥联的 COO<sup>-</sup>的对称、不对称振动吸收峰的间距在 120 ~ 160 cm<sup>-1</sup>之间, 而得到的两个吸收峰的间距只有 100 cm<sup>-1</sup>, 符合螯合的实验数据<sup>[1]</sup>, 可确定两者之间是以螯合的形式结合的. 图 1 谱线 *b* 在低波数区的宽峰是 Ti—O—Ti 键的典型吸收峰<sup>[8]</sup>.

2.2 [C<sub>2</sub>OOHmim]Cl 修饰 TiO<sub>2</sub> 的 TEM 分析 由 [C<sub>2</sub>OOHmim]Cl 表面修饰 TiO<sub>2</sub> 纳米微粒的 TEM 照片可看出 [图 2(A)], TiO<sub>2</sub> 纳米微粒平均粒径 8 nm, 分散均匀, 无团聚现象. 图 2(B) 是未加修饰剂所得团聚的 TiO<sub>2</sub> 微粒照片, TiO<sub>2</sub> 纳米微粒粒径大且不均匀, 说明表层离子液体的存在有效地阻止了纳米微粒的团聚.

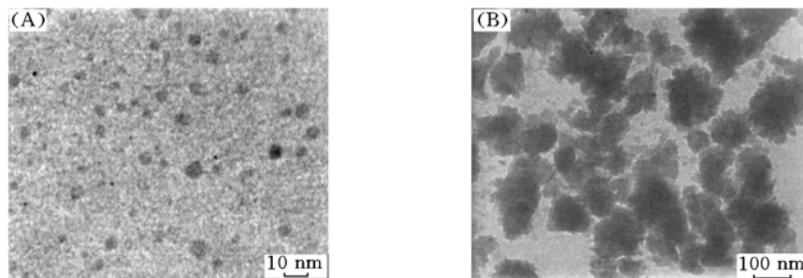


Fig. 2 TEM images of TiO<sub>2</sub> nanoparticles modified by [C<sub>2</sub>OOHmim]Cl (A) and none (B)

2.3 [C<sub>2</sub>OOHmim]Cl 修饰 TiO<sub>2</sub> 的 XRD 分析 图 3 为 [C<sub>2</sub>OOHmim]Cl 表面修饰 TiO<sub>2</sub> 纳米微粒经不同温度煅烧后的 XRD 图. 样品经 150 °C 干燥后, 在  $2\theta = 25.3^\circ, 37.8^\circ, 47.89^\circ, 55.01^\circ, 62.53^\circ$  和  $75.43^\circ$  处有衍射峰, 最强峰出现在  $2\theta = 25.3^\circ$ , 对应于体心四方锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的 (101) 晶面. 同时由于 TiO<sub>2</sub> 粒径较小, 其 XRD 谱峰发生了明显宽化. 样品经 450 和 750 °C 煅烧后, 仍为单一的锐钛矿晶相, 且锐钛矿相的结晶度随煅烧温度升高而提高. 说明与其它方法得到的样品比较<sup>[5]</sup>, 离子液体修饰法制备得到的 TiO<sub>2</sub> 样品有更高的抗晶相转变温度.

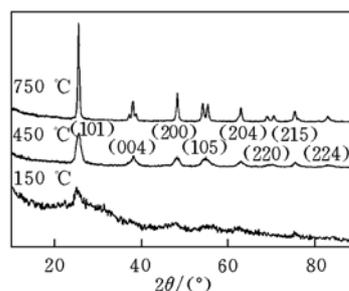


Fig. 3 XRD patterns of TiO<sub>2</sub> nanoparticles calcined at various temperatures

2.4 [C<sub>2</sub>OOHmim]Cl 修饰 TiO<sub>2</sub> 的 XPS 分析 XPS 谱扫描得出修饰后的样品有 O, N, C, Ti 和 Cl 等 5 种元素, 与所要求的目标产物一致. 图 4 为 [C<sub>2</sub>OOHmim]Cl 表面修饰 TiO<sub>2</sub> 纳米微粒中 O, C 和 Ti 3 种元素的 XPS 图. Ti<sub>2p</sub> 的结合能谱图有 2 个峰 [图 4(C)], 分别位于 458.9 和 464.6 eV 并对应于标准图谱中 Ti<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> (458.7 eV) 和 Ti<sub>2p<sub>1/2</sub></sub>, 另外, TiO<sub>2</sub> 中少量 Ti—OH 的存在使 Ti<sub>2p</sub> 谱峰产生肩峰. 对 C<sub>1s</sub> 谱峰进行解叠, 得到 3 个谱峰, 位于 284.7, 286.7 和 288.8 eV, 分别归属于甲基碳、芳环碳和羧酸根碳 [图 4(B)]. O<sub>1s</sub> 亦有 3 个解叠峰, 分别位于 530.3, 531.6 和 533.2 eV. 其中, 530.3 和 531.6 eV 的谱峰与 TiO<sub>2</sub> 及羧酸根中氧元素一一对应. 533.2 eV 处的谱峰归属于 Ti—OH 键的存在, 这从 Ti<sub>2p</sub> 存在的肩峰也得到了印证 [图 4(A)].

2.5 形成机理 [C<sub>2</sub>OOHmim]Cl 离子液体表面修饰 TiO<sub>2</sub> 纳米微粒的形成机理首先是钛酸四正丁酯在 OH<sup>-</sup> 的进攻下水解生成 Ti(OH)<sub>4</sub>. 在加热回流情况下, Ti(OH)<sub>4</sub> 的失水与相互聚合是两个同时发生并

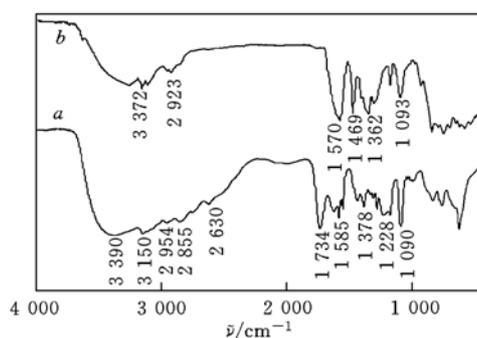


Fig. 1 FTIR absorption spectra of [C<sub>2</sub>OOHmim]Cl (a) and [C<sub>2</sub>OOHmim]Cl-capped TiO<sub>2</sub> nanoparticles (b)

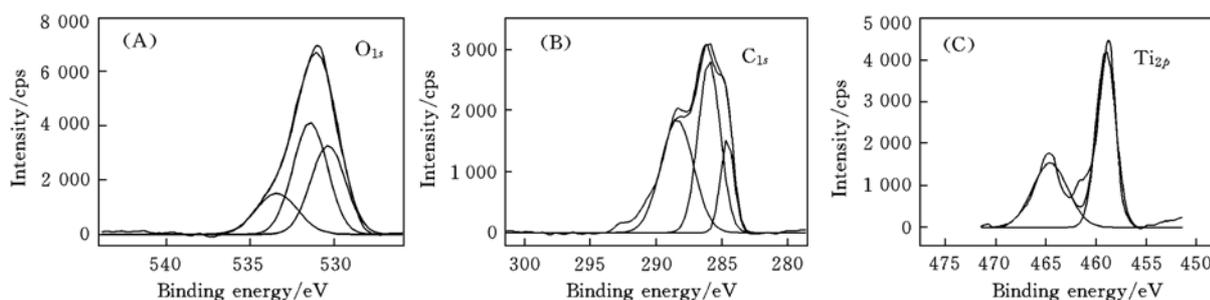
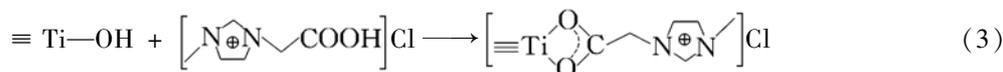
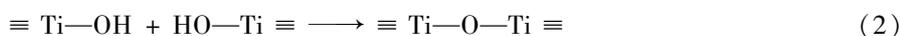


Fig. 4 XPS spectra of [C<sub>2</sub>OOHmim]Cl-capped TiO<sub>2</sub> nanoparticles

相互竞争的反应. 既可以失水生成 TiO<sub>2</sub> 无机粒子 [式(1)], 又可以互相聚合生成 Ti—O—Ti 键 [式(2)], 聚合链上的 Ti 原子再与离子液体阳离子上的羧基键合, 形成带正电的金属-有机分子螯合修饰层 [式(3)]. 在溶剂中, 带正电修饰层的生成, 既防止了 TiO<sub>2</sub> 纳米微粒的生长, 又使带正电的纳米微粒相互排斥, 从而防止了相互团聚.



### 参 考 文 献

- [ 1 ] ZOU Ling(邹玲), WU Xue-Dong(乌学东), CHEN Hai-Gang(陈海刚). Acta Phys. Chim. Sin. (物理化学学报) [J], 2001, **17** (4): 305—309
- [ 2 ] FENG Lin(冯琳), CHU Ying(褚莹), LIU Jing-Lin(刘景林) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2002, **23** (8): 1567—1569
- [ 3 ] WANG Hai(王海), WU Yu(吴玉), XU Bai-Qing(徐柏庆) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2005, **26** (4): 607—610
- [ 4 ] Zhou Yong., Markus Antonietti. J. Am. Chem. Soc. [J], 2003, **125** (49): 14960—14961
- [ 5 ] Kye Sang Yoo, Hyeok Choi, Dionysios D. Dionysiou. Catalysis Communications [J], 2005, **6** (4): 259—262
- [ 6 ] Joan Fraga Dubreuil, Jean Pierre Bazureau. Tetrahedron Letters [J], 2000, **41** (38): 7351—7355
- [ 7 ] Deacon G. B., Philips R. J. C. Chem. Rev. [J], 1980, **33**: 227—250
- [ 8 ] Mc Devitt N. T., Baun W. L. Spectrochim. Acta [J], 1964, **22** (5): 799—808

## Preparation and Structural Characterization of Carboxyl-functional Ionic Liquidsurface-modified TiO<sub>2</sub> Nanoparticles

ZHANG Sheng-Mao\*, LI Jian, WU Zhi-Shen, ZHANG Ping-Yu, ZHANG Zhi-Jun

(Key Lab for Special Functional Material, Henan University, Kaifeng 475001, China)

**Abstract** 1-Methyl-3-carboxymethyl imidazolium chloride ([C<sub>2</sub>OOHmim]Cl) ionic liquid surface-capped TiO<sub>2</sub> nanoparticles were prepared by using tetra-*n*-butyl titanate ethanol solution as a precursor. The structure of nanoparticles was characterized by FTIR, TEM, XRD and XPS. The results confirmed that [C<sub>2</sub>OOHmim]·Cl ionic liquid combined with TiO<sub>2</sub> nanoparticles by chelation, the average diameter of TiO<sub>2</sub> nanoparticles was about 8 nm and anatase state was obtained. And only anatase existed even after calcinated at 750 °C. As to the formation mechanism, we think that the inorganic-organic copolymerized surface-capped layer and repulsive force of positive charge played an important role in the formation and stabilization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles.

**Keywords** Carboxyl-functionalized ionic liquid; TiO<sub>2</sub> nanoparticles; Chelation; Surface-modification

(Ed.: S, I)