

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710056250.7

[51] Int. Cl.  
C01G 23/053 (2006.01)  
C01G 23/08 (2006.01)  
B01J 21/06 (2006.01)

[43] 公开日 2008年5月14日

[11] 公开号 CN 101177299A

[22] 申请日 2007.10.30

[21] 申请号 200710056250.7

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 陈 继 邓岳锋 张冬丽 龙 涛

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司

代理人 马守忠

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

[54] 发明名称

一种多孔 TiO<sub>2</sub> 微粒的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种多孔 TiO<sub>2</sub> 微粒的制备方法。采用溶胶-凝胶方法，利用 1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐离子液体介质合成多孔的纳米晶粒的 TiO<sub>2</sub> 微粒，TiO<sub>2</sub> 微粒的比表面积为 124m<sup>2</sup>/g ~ 364m<sup>2</sup>/g，晶粒尺寸为 11nm ~ 21nm，平均孔径约为 4nm ~ 7nm，该催化剂具有高的比表面积和优良的热稳定性，本发明提供了一种制备多孔 TiO<sub>2</sub> 微粒的新途径。

1. 一种多孔 TiO<sub>2</sub> 微粒的制备方法，其特征在于，步骤和条件如下：

(1) 按钛酸正丁酯：咪唑盐：乙醇的摩尔比为 1：0 ~ 3：70，把它们混合均匀，记为 A；将摩尔比为 1：2.5 的水和乙醇混合均匀，记为 B；A 中的钛酸正丁酯和 B 中的水摩尔比为 1：30；

(2) 将 B 逐滴滴入 A 中，滴完后搅拌反应 1h，于 70°C 回流 8h，然后抽滤，用丙酮洗涤残余的有机物，过滤产物于 100°C 真空干燥 24h，得到白色粉末；

(3) 将步骤 (2) 中得到的白色粉末置于箱式电阻炉中于 200°C ~ 800°C 煅烧 4h，得到多孔 TiO<sub>2</sub> 微粒。

2. 如权利要求 1 所述的一种多孔 TiO<sub>2</sub> 微粒的制备方法，其特征在于，所述的咪唑盐为 1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐。

## 一种多孔 TiO<sub>2</sub> 微粒的制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种多孔 TiO<sub>2</sub> 微粒的制备方法。

### 背景技术

纳米二氧化钛 (TiO<sub>2</sub>) 材料广泛应用到催化、光电响应和太阳能等领域, 是目前研究最广泛的纳米半导体材料之一。纳米 TiO<sub>2</sub> 由于粒径小, 比表面积和表面结合力大, 高的催化活性、氧化能力、且无毒、成本低、化学性质稳定性高和能够再生循环利用等优点, 能彻底破坏难生物降解的有机污染物和无机污染物使之完全氧化为 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 等无害物质, 为消除环境污染、水处理开辟一条新的途径。目前合成纳米 TiO<sub>2</sub> 粉体的主要制备方法有溶胶-凝胶法、水热合成法和化学气相沉积等方法。溶胶-凝胶可以合成出粒径分布均匀和化学活性大的纳米级催化剂, 然而这种方法合成的为典型的无定性 TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 无机骨架在加热处理过程中很容易发生晶格塌陷和锐钛矿型向金红石型形态转变。水热合成法可以合成出粒径完整, 粒径小, 分布均匀的纳米材料, 但是该方法要求反应条件为高温高压。化学气相沉积法可以合成出粒径小, 分散性好, 粒度分布窄的纳米材料, 但是该方法要求技术和反应设备高, 工艺复杂。中国专利(程黎放, 纳米级二氧化钛多孔微球及其制造方法, CN 1210101C) 将纳米二氧化钛粉末与纳米二氧化钛胶体混合、研磨, 利用喷雾法合成出比表面积为 80 m<sup>2</sup>/g ~140 m<sup>2</sup>/g 二氧化钛多孔微球。

离子液体是由有机阳离子和无机或有机阴离子构成的、在室温或室温附近温度下呈液态的盐类, 由于具有的优良溶剂性能、强极性能、几乎不挥发等优点, 而受到广泛关注, 应用在化学合成、电化学、萃

取分离、材料制备等诸多领域的应用日益为世人所关注。Y. Zhou 等 (J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 14960-14961) 和 K. Yoo 等 (Chem. Commun. 2004, 2000-2001) 分别利用 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体和 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐离子液体体系合成具有高比表面积的纳米  $\text{TiO}_2$ 。

### 发明内容

本发明的一种多孔  $\text{TiO}_2$  微粒的制备方法，步骤和条件如下：

(1) 按钛酸正丁酯：咪唑盐：乙醇的摩尔比为 1：0 ~ 3：70，把它们混合均匀，记为 A；将摩尔比为 1：2.5 的水和乙醇混合均匀，记为 B；A 中的钛酸正丁酯和 B 中的水摩尔比为 1：30；

(2) 将 B 逐滴滴入 A 中，滴完后搅拌反应 1h，于  $70^\circ\text{C}$  回流 8h，然后抽滤，用丙酮洗涤残余的有机物，过滤产物于  $100^\circ\text{C}$  真空干燥 24h，得到白色粉末；

(3) 将步骤 (2) 中得到的白色粉末置于箱式电阻炉中于  $200^\circ\text{C}$  ~  $800^\circ\text{C}$  煅烧 4h，得到多孔  $\text{TiO}_2$  微粒。

所述的咪唑盐，优先选用 1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 ( $\text{C}_8\text{mimPF}_6$ )。

与已有技术相比，本发明提供的一种多孔  $\text{TiO}_2$  微粒的制备方法的优点在于：本发明采用溶胶-凝胶方法，利用离子液体介质，制备过程简单和容易调控，提供了一种制备多孔  $\text{TiO}_2$  微粒的新途径。制备的多孔  $\text{TiO}_2$  微粒，具有优良的热稳定性，比表面积可以达到  $364 \text{ m}^2/\text{g}$ ，晶粒尺寸为  $11\text{nm}\sim 21\text{nm}$ ，平均孔径为  $4 \text{ nm} \sim 8 \text{ nm}$ ，该材料具有高催化剂活性和优良的热稳定性。

### 附图说明

图 1 为实施例 1 制备的多孔  $\text{TiO}_2$  微粒的 XRD 图谱。

图 2 为实施例 1 制备的多孔 TiO<sub>2</sub> 微粒的 SEM 图谱。

图 3 为实施例 1 制备的多孔 TiO<sub>2</sub> 微粒的 TEM 图谱。

图 4 为实施例 1 制备的多孔 TiO<sub>2</sub> 微粒的氮气吸附-解吸等温线。

## 具体实施方式

### 实施例 1

(1) 将摩尔比为 1: 3: 70 的钛酸正丁酯、1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐和乙醇混合均匀, 记为 A; 将摩尔比为 1: 2.5 的水和乙醇混合均匀, 记为 B; A 中的钛酸正丁酯和 B 中的水摩尔比为 1: 30。(2) 将 B 逐滴滴入 A 中, 滴完后搅拌反应 1h 后, 于 70°C 回流 8h, 然后抽滤, 用丙酮洗涤残余的有机物, 过滤产物于 100°C 真空干燥 24h, 得到白色粉末。(3) 将步骤 (2) 中得到的白色粉末置于箱式电阻炉中分别与于 200°C、300°C、400°C、500°C、600°C、700°C、800°C 煅烧 4h, 分别得到多孔 TiO<sub>2</sub> 微粒。

当烧结温度为 200°C 时, 得到的多孔 TiO<sub>2</sub> 微粒由无定形态转为锐钛矿相; 当烧结温度为 800°C 时, 得到的多孔 TiO<sub>2</sub> 微粒为纯锐钛矿相。利用离子液体介质合成的多孔 TiO<sub>2</sub> 微粒, 具有优良的热稳定性。由 Scherrer 公式可计算出 200°C 和 800°C 得到的晶粒尺寸分别为 11nm 和 21nm。该多孔 TiO<sub>2</sub> 微粒的平均粒度为 800 nm, 表面的孔由单分散的纳米粒子堆积而成。该多孔 TiO<sub>2</sub> 微粒虽然经过 500°C 煅烧后, 比表面积可以达到 270 m<sup>2</sup>/g。100°C 和 500°C 煅烧得到的多孔 TiO<sub>2</sub> 微粒的平均孔径分别为 4.4nm 和 7.7nm, 总孔体积分别为 0.4 cm<sup>3</sup>/g 和 0.5 cm<sup>3</sup>/g。

### 实施例 2

改变钛酸正丁酯、1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐和乙醇的摩尔比为 1: 0: 70, 过滤产物于 100°C 真空干燥 24h, 其余的条件按照实施

例 1 的方法，得到多孔  $\text{TiO}_2$  微粒。其比表面积为  $124 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

### 实施例 3

改变钛酸正丁酯、1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐和乙醇的摩尔比为 1: 1: 70，过滤产物于  $100^\circ\text{C}$  真空干燥 24h，其余的条件按照实施例 1 的方法，得到多孔  $\text{TiO}_2$  微粒。其比表面积为  $220 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

### 实施例 4

改变钛酸正丁酯、1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐和乙醇的摩尔比为 1: 3: 70，过滤产物于  $100^\circ\text{C}$  真空干燥 24h，其余的条件按照实施例 1 的方法，得到多孔  $\text{TiO}_2$  微粒。其比表面积为  $364 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

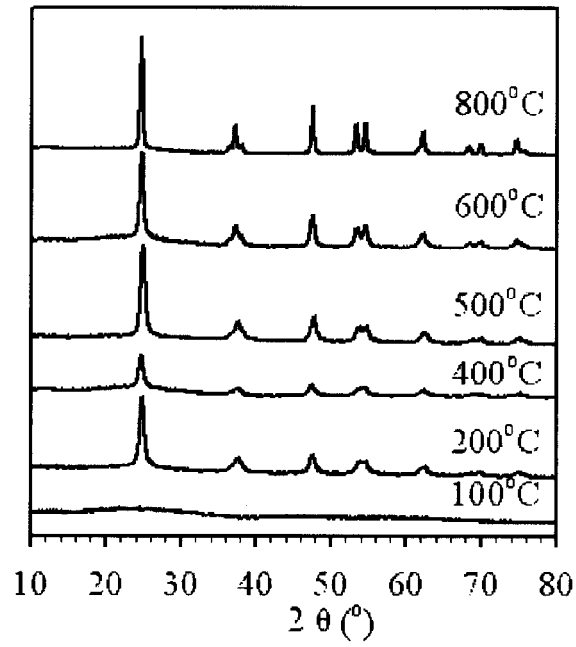


图 1

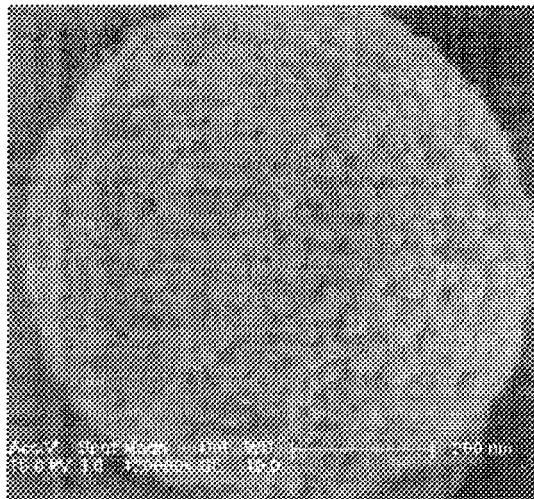


图 2

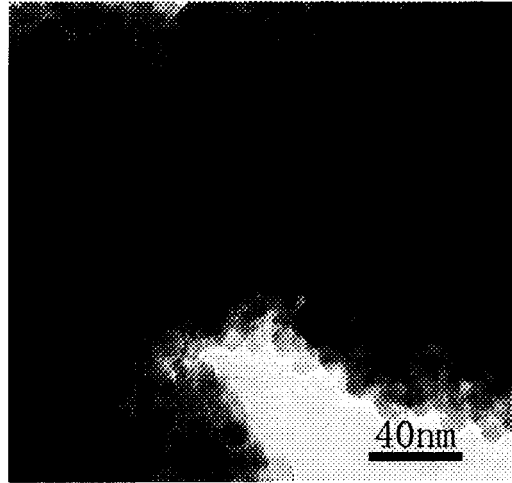


图 3

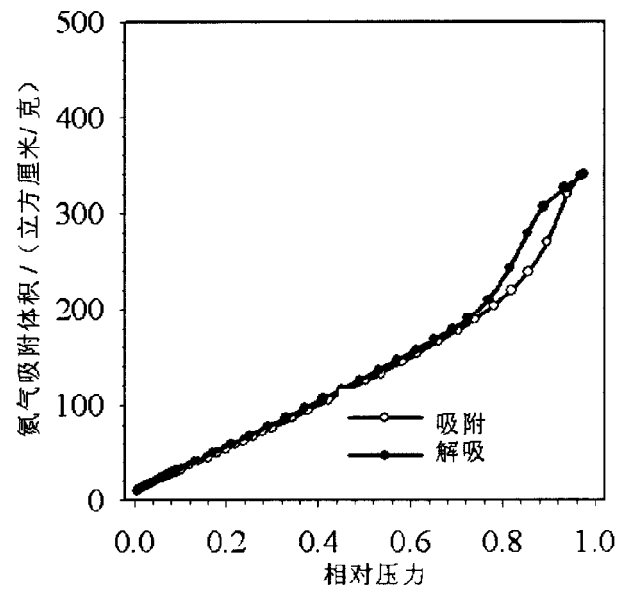


图 4