

离子液体在大气压等离子体中稳定性研究

王琳娜, 程雅雯, 刘柯, 张秀玲*

大连大学物理科学与技术学院, 大连大学信息工程学院, 辽宁 大连 116622

摘要 采用发射光谱、紫外可见吸收光谱、红外吸收光谱和核磁共振技术分析 1-丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐([Bmim]HSO₄), 1-丁基吡啶硫酸氢盐([BPy]HSO₄)和 1-丁基-3-甲基咪唑四氟化硼([Bmim]BF₄)三种离子液体在大气压介质阻挡放电等离子体体系中的稳定性, 并分别以上述三种离子液体为辅助液采用大气压介质阻挡放电等离子体技术制备 TiO₂, 进一步研究三种离子液体在等离子体中的稳定性对所制备的 TiO₂ 晶相结构的影响。结果表明: 向大气压介质阻挡放电等离子体中分别引入[Bmim]HSO₄, [BPy]HSO₄ 和 [Bmim]BF₄ 离子液体后并未改变氩等离子体放电光谱谱峰的位置和数量且没有新的谱峰生成, 但谱峰强度都明显降低, 说明上述三种离子液体没有在等离子体区蒸发形成激发态物种; [Bmim]HSO₄ 和 [BPy]HSO₄ 放电前后的红外吸收光谱基本一致, 表明离子液体在放电后的化学键未发生改变; [Bmim]HSO₄ 和 [BPy]HSO₄ 的紫外可见吸收光谱显示其吸收峰的位置和强度未发生改变, 说明两种离子液体在等离子体作用后的结构是稳定的; [Bmim]BF₄ 放电前后的红外吸收光谱各个特征峰并无明显差异, 但其紫外可见吸收光谱图谱吸收峰的位置却发生较大的偏移, 进一步对放电前后的[Bmim]BF₄ 离子液体进行核磁共振分析, 两者的¹H NMR 峰数相同, 但放电后的离子液体化学位移向高位偏移大约 0.2 单位, 说明其化学环境发生了变化, 表明有部分[Bmim]BF₄ 结构发生改变。光谱和核磁共振技术分析表明离子液体[Bmim]BF₄ 在等离子体作用后结构发生了改变。采用三种离子液体辅助大气压介质阻挡放电等离子体技术制备 TiO₂ 样品的 X-射线衍射分析结果表明 [Bmim]HSO₄ 和 [BPy]HSO₄ 辅助制备的[BPy]HSO₄-TiO₂ 和 [Bmim]HSO₄-TiO₂, 谱图与锐钛矿相 TiO₂ 标准谱图基本一致, 表明所制备的 TiO₂ 为纯锐钛矿型。而[Bmim]BF₄ 辅助制备的[Bmim]BF₄-TiO₂ 在 $2\theta=24.1^\circ$ 处的衍射峰向小角度偏移, $2\theta=48^\circ$ 处的衍射峰向大角度偏移, 说明[Bmim]BF₄ 在辅助制备 TiO₂ 过程中, F 进入 TiO₂ 的晶格, 破坏了 TiO₂ 原子间的平衡状态, 生成了 F 掺杂 TiO₂ 光催化材料。F 掺杂 TiO₂ 光催化材料的形成也间接证明了离子液体[Bmim]BF₄ 在大气压等离子体中的不稳定性, 此结果与核磁共振及紫外可见光的检测结果相一致。同时说明离子液体在等离子体的作用下对于纯锐钛矿晶格的形成和促进高活性掺杂型的光催化材料具有重要作用。为等离子体辅助离子液体制备高性能纳米材料提供重要的实验和理论依据。

关键词 等离子体; 离子液体; 介质阻挡放电; TiO₂ 光催化材料

中图分类号: O531 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)05-1372-05

引言

光谱技术是研究离子液体结构的有效手段^[1]。离子液体具有结构可设计、零“蒸汽压”、电化学窗口宽、电导率高和可循环利用等特点, 作为反应介质^[2], 催化剂^[3]和电解质^[4]等广泛应用于常规或非传统化学合成和纳米材料制备过程中。在传统的催化反应中离子液体提高了催化剂活性,

Ying 等^[5]将 1,4-二氮杂二环辛烷型离子液体用于水相介质中催化芳香醛和杂环乙腈类的反应, 结果显示离子液体具有催化活性高、反应时间短和回收率高等优点。在水热法制备 TiO₂ 光催化材料过程中添加离子液体[Bmim]BF₄ 制备锐钛矿相 TiO₂, 离子液体有效抑制板钛矿 TiO₂ 的形成并能将粒径控制在 9 nm 左右^[6]。在等离子体活化或电活化等非传统化学合成和纳米材料制备过程中离子液体不仅作为反应介质和催化剂, 更是作为电介质影响反应进程。Yu 等^[7]研

收稿日期: 2018-03-30, 修订日期: 2018-08-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(21673026, 21173028), 大连大学创新创业训练项目(2016283)资助

作者简介: 王琳娜, 女, 1997 年生, 大连大学物理科学与技术学院本科生 e-mail: 941752089@qq.com

* 通讯联系人 e-mail: xiulz@sina.com

究九种离子液体与等离子体协同作用甲烷转化反应, 离子液体 1-己基-3-甲基咪唑硫酸氢盐([Hmim]HSO₄)有效提高了甲烷转化率, 而离子液体 1-己基-3-甲基咪唑四氟化硼([Hmim]BF₄)提高了 C₂ 烃的选择性。Kaneko 等^[8]在低压等离子体-离子液体放电体系中制备了纳米材料。Wei 等^[9]引入咪唑基离子液体进行低压介质阻挡放电还原 AuCl₃ 得到多面体结构的金纳米单晶颗粒和少量的金多晶颗粒。Zhang 等^[10]研究了九种咪唑离子液体的阴离子对大气压冷等离子体制备混晶相纳米 TiO₂ 的晶相比例的影响, 结果表明 BF₄⁻ 阴离子有利于形成锐钛矿 TiO₂。离子液体辅助等离子体制备的纳米材料有晶粒尺寸小、比表面积较大和催化活性高等优点, 但等离子体中含有电子、离子、自由基等活性基团对离子液体的稳定性有重要的影响, 因此在非常规化学合成和纳米材料制备过程中研究离子液体稳定性十分重要。Liu 等^[11]采用核磁共振和红外光谱技术确认了咪唑类离子液体在亚辉光放电等离子体中的稳定性。但大气压等离子体中离子液体稳定性的研究还鲜有报道。

本文在大气压下将三种不同的离子液体 [Bmim]HSO₄, [BPy]HSO₄ 和 [Bmim]BF₄ 分别引入介质阻挡放电等离子体体系中, 采用光谱技术和核磁共振技术分析离子液体经等离子体处理后的稳定性。并采用离子液体辅助等离子体制备 TiO₂ 光催化材料, 分析离子液体稳定性对 TiO₂ 结构的影响。

1 实验部分

1.1 等离子体处理离子液体过程

大气压介质阻挡放电研究离子液体稳定性和制备 TiO₂ 的反应装置见文献^[10]。等离子体源为 CTP-2000K(南京苏曼电子有限公司), 等离子体反应器的介质是石英玻璃, 放电间隙 8 mm。实验过程: 分别将 2 mL 的三种离子液体分别注入等离子反应器中, 氩气(纯度>99.999%)流速 50 mL·min⁻¹, 放电频率 14.2 kHz, 放电电压 29 kV, 放电时间 4 min。在放电处理过程中采用光纤光谱仪(Avaspec-2048 型)采集发射光谱。收集等离子体处理后的离子液体做红外、紫外和核磁分析。

1.2 TiO₂ 制备流程

将 10 g TiOSO₄ 加入 50 mL 去离子水中, 磁力搅拌后得到澄清的 TiOSO₄ 水溶液, 向该溶液中分别加入 0.6 mL 的三种离子液体[Bmim]HSO₄, [BPy]HSO₄ 和[Bmim]BF₄, 搅拌均匀。取 4 mL 上述反应溶液加入等离子体反应器中, 接通等离子体电源, 同 1.1 中放电条件。将等离子体处理得到的悬浊液抽滤, 经过三次乙醇洗、三次水洗, 100 °C 真空干燥 2 h 后得到粉末状固体, 分别标记为[Bmim]HSO₄-TiO₂, [BPy]HSO₄-TiO₂ 和[Bmim]BF₄-TiO₂。

1.3 样品表征

红外表征采用美国 PerkinElmer 公司的 SpectrumOne-B 型傅里叶红外光谱仪在室温下采用液膜法测量。紫外可见光谱分析采用日本日立公司的 U-3900 紫外-可见分光光度仪, 波长范围 190~1 100 nm。核磁共振分析采用 BURKER

公司的 BURKER-AV-500 型核磁共振仪, 取少量放电前后的离子液体用氘代丙酮稀释后在振动频率为 500 MHz 下进行核磁共振检测。XRD 衍射分析采用丹东浩元仪器有限公司 DX-2700 型 X 射线衍射仪, 测试样品的相组成, 测试条件: Cu K_α 射线, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA。

2 结果与讨论

2.1 离子液体稳定性的光谱分析

向大气压介质阻挡放电氩等离子体中分别引入三种离子液体[Bmim]HSO₄, [BPy]HSO₄ 和[Bmim]BF₄ 后氩等离子体发射光谱如图 1 所示。氩等离子体发射光谱图中包含多个特征峰, 其中 696.500, 706.024, 713.875, 726.708 和 771.779 nm 均是氩原子谱带。在氩等离子体中引入离子液体后并未改变氩等离子体放电光谱谱峰的位置和数量, 但谱峰强度明显降低, 且在离子液体[BPy]HSO₄ 中氩谱峰几乎湮灭。对比[BPy]HSO₄ 和 [Bmim]HSO₄ 两种离子液体下的氩谱峰强度, 阴离子相同时, 吡啶基相对咪唑基对谱峰强度的湮灭影响较大。阳离子相同时, 阴离子对氩的谱线强度影响不同。可能原因是 HSO₄⁻ 相比 BF₄⁻ 对应的离子液体具有

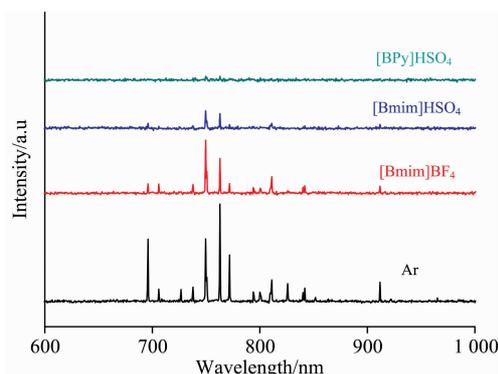


图 1 [BPy]HSO₄, [Bmim]HSO₄ 和 [Bmim]BF₄ 的 OES 图谱
Fig. 1 OES spectra of [BPy]HSO₄, [Bmim]HSO₄ and [Bmim]BF₄

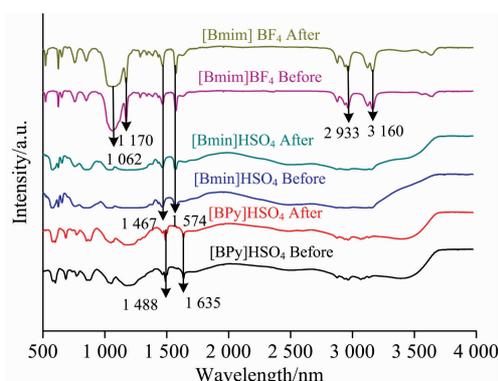


图 2 [Bmim]HSO₄, [BPy]HSO₄ 和 [Bmim]BF₄ 等离子体处理前后红外吸收图谱
Fig. 2 Infrared spectra of [Bmim]HSO₄, [BPy]HSO₄ and [Bmim]BF₄ before and after plasma treatment

较大的粘度和较小的电导率,此外阴离子的对称性对放电强度也有一定的影响。

图 2 是 [Bmim]HSO₄, [BPy]HSO₄ 和 [Bmim]BF₄ 三种离子液体在等离子体处理前后的红外吸收图谱。3 160 cm⁻¹ 是咪唑环上的 C—H 键伸缩振动峰; 1 574 cm⁻¹ 是咪唑环上的 C=N 键面内变形振动峰; 1 467 cm⁻¹ 是亚甲基 C—H 键的剪切振动峰; 1 170 cm⁻¹ 是芳香 C—H 键面内变形振动峰; 1 062 cm⁻¹ 是 B—F 键的伸缩振动峰。由图 2 看出三种离子液体放电前后红外吸收光谱各个特征峰的位置及强度均无明显差别,表明离子液体在放电后的化学键未发生改变。

图 3 是 [BPy]HSO₄, [Bmim]HSO₄ 和 [Bmim]BF₄ 三种离子液体在等离子体处理前后的紫外可见吸收光谱图。

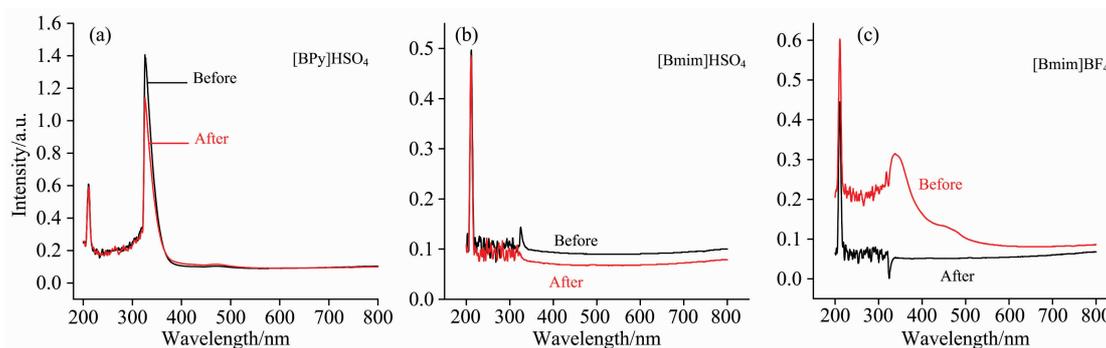


图 3 [BPy]HSO₄、[Bmim]HSO₄ 和 [Bmim]BF₄ 等离子体处理前后紫外吸收图谱

Fig. 3 UV spectra of [BPy]HSO₄, [Bmim]HSO₄ and [Bmim]BF₄ before and after plasma treatment

2.2 离子液体稳定性的核磁共振分析

图 4 为离子液体 [Bmim]BF₄ 放电前后的 ¹H 核磁共振图谱。从图中可以看出,两者的 ¹H NMR 峰数相同,但经等离子体作用后的离子液体 ¹H 化学位移向高位偏移大约 0.2 单位,说明其化学环境发生了变化,表明有部分 [Bmim]BF₄ 结构发生改变。氢键可以使氢原子化学位移向低场移动,等离子体处理前,离子液体中的 BF₄⁻ 易于和咪唑阳离子中的 H 形成氢键,等离子体处理后,部分 BF₄⁻ 分解,氢键消失,氢原子化学位移向高场移动。因此等离子体处理后 [Bmim]BF₄ 出现氢原子化学位移向高场偏移现象。采用三种离子液体辅助大气压介质阻挡放电等离子体技术制备 TiO₂。进一步探究三种离子液体稳定性对等离子体技术制备 TiO₂ 的结构影响。

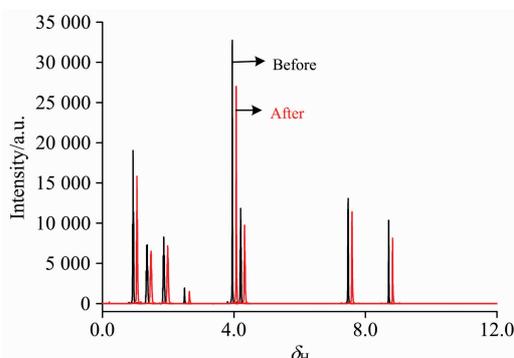


图 4 [Bmim]BF₄ 放电前后的 ¹H NMR 谱图

Fig. 4 ¹H NMR spectra of [Bmim]BF₄ before and after discharge

[BPy]HSO₄ 的紫外图谱在 230 和 340 nm 处有两个特征吸收峰,放电前后的图谱基本重合,说明 [BPy]HSO₄ 的结构在放电前后未发生改变。[Bmim]HSO₄ 的图谱中有两个主要的特征吸收峰,与 [BPy]HSO₄ 峰的位置类似,分别位于 220 和 340 nm 处,离子液体在放电前后的特征峰的位置并未发生改变,说明在大气压介质阻挡放电下 [Bmim]HSO₄ 是稳定的。[Bmim]BF₄ 在放电前后的紫外吸收图谱其图谱峰的位置均位于 230 和 340 nm 处左右,但其吸收峰的位置却发生较大的偏移,很有可能是其结构发生了变化,和 [Bmim]HSO₄ 谱图对比可知,谱峰的变化主要来自于阴离子结构的变化。

2.3 离子液体辅助等离子体制备 TiO₂ 结构分析

图 5 为离子液体辅助等离子体制备的 TiO₂ XRD 图谱。由图可知, [BPy]HSO₄-TiO₂ 和 [Bmim]HSO₄-TiO₂ 的图谱与 TiO₂ 标准图谱基本一致,样品 [Bmim]BF₄-TiO₂ 在 2θ = 24.1° 处的衍射峰向小角度偏移。根据布拉格方程

$$d_{(hkl)} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (1)$$

其中, $d_{(hkl)}$ 为晶面 (hkl) 的晶面间距, λ 为 X 射线的波长, θ 为入射 X 射线与晶面 (hkl) 的夹角。说明在形成 TiO₂ 过程中, F 进入 TiO₂ 的晶格,形成缺陷,破坏了 TiO₂ 原子间的平衡状态,使 TiO₂ 的晶格发生畸变,导致 F 掺杂 TiO₂ 的晶

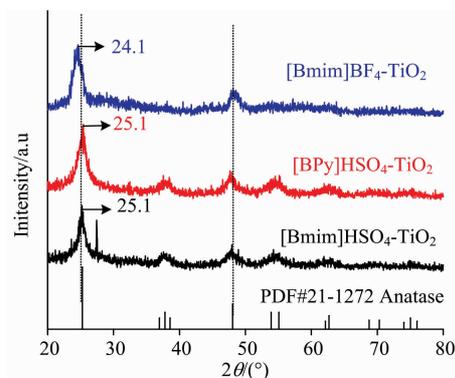


图 5 [Bmim]BF₄-TiO₂, [BPy]HSO₄-TiO₂ 和 [Bmim]HSO₄-TiO₂ 的 XRD 图谱

Fig. 5 The XRD spectra of [Bmim]BF₄-TiO₂, [BPy]HSO₄-TiO₂ and [Bmim]HSO₄-TiO₂

面间距发生变化,进而引起 θ 发生变化。在等离子体中F掺杂型的TiO₂光催化材料的形成,也间接证明了离子液体[Bmim]BF₄在大气压等离子体中的不稳定性。

3 结 论

探究三种离子液体[Bmim]HSO₄, [BPy]HSO₄和[Bmim]BF₄在大气压介质阻挡放电氩等离子体体系中的稳定性。研究表明:在氩等离子体中加入离子液体后其OES峰没有新的谱峰生成但强度有明显降低,但不同离子液

体对氩光谱强度有显著影响。离子液体[Bmim]HSO₄和[BPy]HSO₄的紫外可见吸收光谱和红外吸收光谱表明其在等离子体中基本稳定;离子液体[Bmim]BF₄的红外吸收光谱在放电前后无明显变化,但紫外可见吸收光谱峰值和核磁共振峰值表明其与等离子体作用前后结构发生改变。采用大气压冷等离子体技术以离子液体[Bmim]BF₄辅助制备TiO₂,结果表明[Bmim]BF₄-TiO₂的XRD图谱显示其特征峰发生偏移生成F掺杂TiO₂,说明[Bmim]BF₄在等离子体中部分分解生成的F在TiO₂形成过程中进入了TiO₂晶格中生成活性更高的F掺杂的TiO₂光催化材料。

References

- [1] JIANG Tao, ZHANG Jing, ZHAO Wen-yan, et al(江涛, 张婧, 赵文岩, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学光谱分析), 2017, 37(4): 1211.
- [2] LONG Jin-xing, GUO Bin, LI Xue-hui, et al(龙金星, 郭斌, 李雪辉, 等). Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报), 2011, 27(5): 995.
- [3] GUO Hui, WANG Jun-liang, LI Xia, et al(郭辉, 王君良, 李霞, 等). Chinese Journal of Catalysis(催化学报), 2011, 32(1): 162.
- [4] Li M T, Yang L, Fang S H, et al. Journal of Membrane Science, 2011, 366(1-2): 245.
- [5] Ying A, Ni Y, Xu S, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(14): 5678.
- [6] WANG Kai, ZHANG Li-juan, XU Zhi-jian, et al(王凯, 张丽娟, 徐志坚, 等). Journal of Inorganic Materials(无机材料学报), 2014, 29(2): 131.
- [7] Yu M, Zhai L Y, Zhou Q, et al. Applied Catalysis A: General, 2012, 419-420: 53.
- [8] Kaneko T, Baba K, Hatakeyama R. Plasma Physics and Controlled Fusion, 2009, 51(12): 124011.
- [9] Wei Z H, Liu C J. Materials Letters, 2011, 65(2): 353.
- [10] Zhang X L, Zhang L J, Li Y C, et al. Catalysis Today, 2015, 256: 215.
- [11] Liu Y J, Jiang X Z, Wang L. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2007, 27(4): 496.

The Stability of Ionic Liquids in DBD Plasma under Atmospheric Pressure

WANG Lin-na, CHENG Ya-wen, LIU Ke, ZHANG Xiu-ling*

College of Physical Science and Technology, College of Information Engineering, Dalian University, Dalian 116622, China

Abstract The stability of three Ionic liquids ([Bmim]HSO₄, [BPy]HSO₄ and [Bmim]BF₄) in DBD (Dielectric Barrier Discharge) Plasma under atmospheric pressure was investigated by using the OES (Optical Emission Spectrometer), UV-Vis (Ultraviolet and Visible Spectrophotometer), FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) and NMR (Nuclear Magnetic Resonance) techniques. The influences of the stability of three Ionic liquids on the crystal phase structure of TiO₂ were also studied by preparation of TiO₂ with DBD plasma under atmospheric pressure using three kinds of Ionic liquids as assistant, respectively. The results showed that the position and quantity of argon plasma emission spectra peak did not change when three kinds of ionic liquid were introduced in DBD plasma. This indicated that the three ionic liquids of above did not evaporate in the plasma area and form excited species. However, the intensity argon emission peak decreased obviously. Both FTIR and UV-Vis spectroscopy of [Bmim]HSO₄ and [BPy]HSO₄ showed no difference before and after plasma discharge. This indicated that the [Bmim]HSO₄ and [BPy]HSO₄ were stable in plasma. There was no significant difference in the infrared spectra of [Bmim]BF₄ before and after plasma treatment. However, the position of the absorption peak in the UV-Vis spectra of [Bmim]BF₄ before and after plasma treatment had a large shift, and the analysis of ¹H NMR showed that all the peaks shifted to right 0.2 units approximately. That indicated that the structure of some [Bmim]BF₄ changed in plasma. The XRD spectra of [BPy]HSO₄-TiO₂ and [Bmim]HSO₄-TiO₂, which were prepared by DBD plasma under atmospheric pressure using [Bmim]HSO₄ and [BPy]HSO₄ as assistant respectively, showed that all the diffraction peaks were the same as the standard spectra of anatase TiO₂, and this indicated that [BPy]HSO₄-TiO₂ and [Bmim]HSO₄-TiO₂ were pure anatase. However, The XRD spectra of [Bmim]BF₄-TiO₂, which were prepared by DBD plasma under atmospheric pressure using [Bmim]BF₄ as assistant, showed that the diffraction

peaks at round 24.1° shifted to lower 2θ values, while the diffraction peaks at around 48.0° shifted toward higher 2θ values. The shift of the diffraction peak for $[\text{Bmim}]\text{BF}_4\text{-TiO}_2$ samples indicated that lattice imperfection was formed due to F doping. The fluorine atoms entered into the lattice of TiO_2 , therefore breaking the equilibrium of original TiO_2 atoms and varying the interplanar crystal spacing of anatase TiO_2 . This revealed that some of $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$ were broken down in plasma. The formation of F-doped TiO_2 photocatalyst also indirectly proved the instability of ionic liquid $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$ in atmospheric pressure plasma, and this results were the same with the analysis of UV-Vis and ^1H NMR. The formation of F-doped TiO_2 photocatalytic materials also indirectly proved the instability of ionic liquid $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$ in atmospheric pressure plasma, which was consistent with the results of NMR and UV-Vis. It was also proved that ionic liquids play an important role in the formation of pure anatase crystals and the promotion of highly reactive photocatalysis materials under the action of plasma. It provides an important experimental and theoretical basis for the preparation of high performance nano-materials by plasma-assisted ionic liquids.

Keywords Cold plasma; Ionic liquid; Dielectric barrier discharge; TiO_2 photocatalytic material

(Received Mar. 30, 2018; accepted Aug. 16, 2018)

* Corresponding author