



羟基功能化离子液体中 Ag 纳米材料的制备及结构表征

李 健 张晟卯* 代 闯 吴志申 张治军
(河南大学特种功能材料重点实验室, 开封 457001)

关键词: 羟基功能化离子液体; Ag 纳米微粒; Ag 纳米棒; 扩散控制机理

中图分类号: O614.122 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2006)10-1879-04

Preparation and Structure Characterization of Ag Nanomaterials in Hydroxyl-functionalized Ionic Liquids

LI Jian ZHANG Sheng-Mao* DAI Chuang WU Zhi-Shen ZHANG Zhi-Jun
(Key Lab for Special Functional Material, Henan University, Kaifeng, Henan 475001)

Abstract: Ag nanoparticles were prepared using hydroxyl-functionalized ionic liquids as reductant and reaction medium. Nanoparticles with different particle sizes were obtained by using ionic liquids with different structures, while nanorods were harvested when the reaction temperature was increased. The materials obtained were investigated by XRD and TEM. The results indicate that the crystal is in face-centred cubic structure for both of Ag nanoparticles and nanorods, and the diameter of Ag nanoparticles prepared in 1-ethoxyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate ([C₂OHmim]BF₄), 1-(4'-hydroxyl)butyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate ([C₄OHmim]BF₄) and 1-(6'-hydroxyl)hexyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate ([C₆OHmim]BF₄) ionic liquid is about 25, 15 and 10 nm, respectively. And the diameter of Ag nanorods is about 200 nm and 2 μ m in length. Finally, the formation mechanism of Ag nanoparticles and nanorods is proposed.

Key words: hydroxyl-functionalized ionic liquids; Ag nanoparticles; Ag nanorods; diffusion-controlled theory

室温离子液体是一类不同于分子溶剂的常温下一般为液态的离子化合物,有蒸气压低、液程宽、热稳定好、极性等特点,广泛用于电化学、有机合成、催化、分离等领域^[1-3]。近年来,离子液体的这些优异性能开始被应用于纳米材料的合成。在离子液体中直接制备或者通过微波辅助制备可以得到纳米微粒、纳米棒、纳米线等不同形貌及结构的纳米材料^[4-8]。由于离子液体复合金属纳米微粒在催化和润滑领域的重要应用,在离子液体中掺入和制备金属纳米材料是目前离子液体研究的一个热点,并有部分文献报道。Fonseca 等^[9]在 1-丁基-3-甲基咪唑六氟

磷酸盐([Bmim]PF₆)离子液体中用 H₂ 还原制备了 Ir、Rh 纳米微粒,并用于芳烃的催化加氢反应,体系可以多次循环使用;Gelesly 等^[10]在[Bmim]PF₆体系中制备得到粒径较大的 Pd、Rh 纳米微粒后,反应体系经激光辐照后纳米微粒分解为粒径均匀并且只有几个纳米的纳米微粒;Li 等^[11]在 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([Bmim]BF₄)离子液体中采用微波辅助加热制备得到片状 Au 纳米微粒;Mukhopadhyay 等^[12]以 1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲基磺酰胺盐 ([Bmim]BTA)离子液体为电解液电解 TiCl₄ 得到 Ti 的纳米颗粒及纳米线。我们小组也进行了部分这方面的工作,分别在

收稿日期:2006-05-10。收修改稿日期:2006-07-07。

国家自然科学基金(No.20401006)及河南省自然科学基金(No.200510475019)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zh7576@henu.edu.cn; Tel: 0378-2852533。

第一作者: 李 健,男,25 岁,硕士研究生;研究方向:功能化离子液体中纳米材料的制备及摩擦学性能研究。

不同离子液体中制备得到 Ag 纳米微粒及晶型不同的 Ni 纳米微粒^[13,14]。在上述条件下,金属纳米材料的制备多是通过加入还原剂实现的。在前面的研究中,我们采用含羟基功能基团的离子液体直接还原制备得到 Ag 纳米微粒^[15]。这种制备方法简单,不需要另外加入还原剂,可以得到粒径在 20 nm 左右的 Ag 纳米颗粒。本工作中以巯基乙酸银为反应前驱体,加入少量的稳定剂,控制不同的反应条件可以得到粒径及形貌不同的 Ag 纳米材料。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

所用的 2-氯乙醇、4-氯-1-丁醇、6-氯-1-己醇、巯基乙酸、硝酸银均为分析纯,未作进一步处理。甲基咪唑为化学纯,使用前经两次减压蒸馏处理。离子液体结构分析采用 Bruker AV 400 型核磁共振仪(NMR, 瑞士 Bruker 公司),频率 400 MHz,及 Nicolet Avatar 360 型红外光谱仪(FTIR, 美国 Nicolet 公司),记录范围 4 000~400 cm^{-1} , NaCl 晶片;Axis Ultra 多功能电子能谱仪(XPS, 英国 Shimadze/Kratos Cor. Ltd 生产)用于反应前驱体的元素组成检测,用能量为 40 eV 的单色化 Al $K\alpha$ 线做发射源,功率为 150 W,选择空气中污染碳(284.8 eV)作为参考内标;纳米材料结构分析采用 Philips X'Pert Pro 型 X 射线粉末衍射仪(XRD, 荷兰 Philips 公司),采用 Cu $K\alpha$ 发射源, $\lambda=0.154\ 05\ \text{nm}$, 电压 40 kV, 电流 40 mA;形貌分析在 JEM-2010 透射电子显微镜(TEM, 日本 JEOL 公司)下进行,加速电压 200 kV。

1.2 离子液体中 Ag 纳米结构的制备

参考文献^[10]的方法,合成了 1-羟乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸离子液体 $[(\text{C}_2\text{OHmim})\text{BF}_4]$, 1-(4'-羟基)丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体 $[(\text{C}_4\text{OHmim})\text{BF}_4]$, 1-(6'-羟基)己基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体 $[(\text{C}_6\text{OHmim})\text{BF}_4]$ 。制备的离子液体于 100 $^{\circ}\text{C}$ 油浴中旋转蒸发 2 h 后,置于干燥器中备用。

取 5 mmol AgNO_3 、巯基乙酸分别溶于 30 mL 去离子水中,搅拌完全溶解后将两者混合,立刻产生大量黄色沉淀,0.5 h 后停止搅拌,抽滤、去离子水洗涤 3 次,真空干燥后得浅黄色巯基乙酸银粉末(AgQS)。

分别取 0.1 mmol AgQS 超声分散于 $[(\text{C}_2\text{OHmim})\text{BF}_4]$ 、 $[(\text{C}_4\text{OHmim})\text{BF}_4]$ 、 $[(\text{C}_6\text{OHmim})\text{BF}_4]$ 离子液体中,加 0.12 mmol 十二胺作稳定剂,于 120 $^{\circ}\text{C}$ 油浴中反应 2 h,磁力搅拌,反应结束后自然冷却。取等量的 AgQS

超声分散于 $[(\text{C}_2\text{OHmim})\text{BF}_4]$ 中,于 180 $^{\circ}\text{C}$ 油浴中反应 4 h,反应结束后亦是自然冷却。将上述所得的产物离心分离,丙酮洗涤 3 次,室温下真空干燥得 Ag 纳米材料。

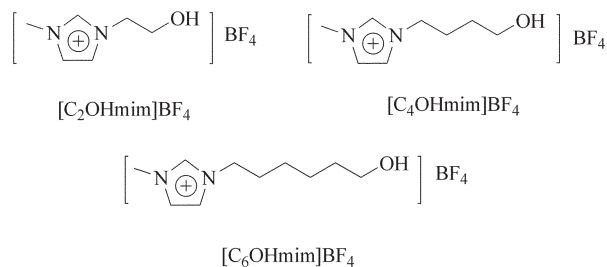
2 结果与讨论

2.1 羟基离子液体的结构表征

$[(\text{C}_2\text{OHmim})\text{BF}_4]$ 的核磁共振氢谱 $[\text{H-NMR}(\text{D}_2\text{O})]$ 分析结果为: $\delta=8.68(\text{s}, 1\text{H}), 7.48(\text{s}, 1\text{H}), 7.43(\text{s}, 1\text{H}), 4.69(\text{s}, 3\text{H}), 3.9(\text{t}, 2\text{H}), 4.29(\text{t}, 2\text{H})$ 。FTIR 特征峰(film)包括: 3 554 cm^{-1} [$\nu(\text{O-H})$], 3 165、3 122 cm^{-1} [$\nu(\text{C-H})$ 芳环], 2 986、2 892 cm^{-1} [$\nu(\text{C-H})$ 脂肪链], 1 577、1 452、1 170 cm^{-1} [$\nu(\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N})$ 芳环], 1 065 cm^{-1} [$\nu(\text{B-F})$]。

$[(\text{C}_4\text{OHmim})\text{BF}_4]$ 的核磁共振氢谱 $[\text{H-NMR}(\text{D}_2\text{O})]$ 分析结果为: $\delta=8.52(\text{s}, 1\text{H}), 7.32(\text{s}, 2\text{H}), 4.11(\text{s}, 3\text{H}), 3.78(\text{t}, 2\text{H}), 3.49(\text{t}, 3\text{H}), 1.80(\text{m}, 2\text{H}), 1.44(\text{t}, 3\text{H})$ 。FTIR 特征峰(film)包括: 3 568 cm^{-1} [$\nu(\text{O-H})$], 3 167、3 119 cm^{-1} [$\nu(\text{C-H})$ 芳环], 2 966、2 879 cm^{-1} [$\nu(\text{C-H})$ 脂肪链], 1 637、1 588、1 553、1 173 cm^{-1} [$\nu(\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N})$ 芳环], 1 062 cm^{-1} [$\nu(\text{B-F})$]。

$[(\text{C}_6\text{OHmim})\text{BF}_4]$ 的核磁共振氢谱 $[\text{H-NMR}(\text{D}_2\text{O})]$ 分析结果为: $\delta=8.58(\text{s}, 1\text{H}), 7.39(\text{d}, \text{H}), 7.34(\text{d}, 1\text{H}), 3.8(\text{s}, 3\text{H}), 4.1(\text{t}, 2\text{H}), 3.48(\text{t}, 2\text{H}), 1.79(\text{m}, 2\text{H}), 1.45(\text{m}, 2\text{H}), 1.32(\text{m}, 4\text{H})$ 。FTIR 特征峰(film)包括: 3 568 cm^{-1} [$\nu(\text{O-H})$], 3 162、3 120 cm^{-1} [$\nu(\text{C-H})$ 芳环], 2 938、2 864 cm^{-1} [$\nu(\text{C-H})$ 脂肪链], 1 640、1 575、1 171 cm^{-1} [$\nu(\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N})$ 芳环], 1 059 cm^{-1} [$\nu(\text{B-F})$]。根据上面的结构表征,所得羟基功能化离子液体的结构式如下:



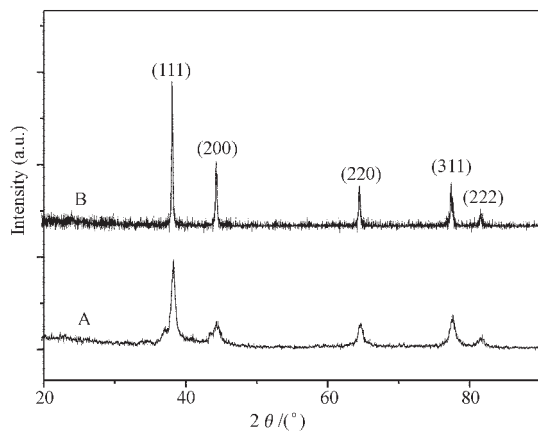
2.2 合成 AgQS 的结构表征

在红外谱图上分析,3 400~2 500 cm^{-1} 的宽峰是羧酸根的特征吸收,3 437 cm^{-1} 处是 O-H 的振动吸收峰,2 965 cm^{-1} 、2 909 cm^{-1} 处为烷基链上的 C-H 振动吸收,1 692 cm^{-1} 处吸收峰归属于 C=O 的振动吸收,1 398 cm^{-1} 、1 378 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 C-C 的振动吸收峰,1 185 cm^{-1} 处的吸收归属于 S-C 的振动吸收。在 XPS 分析上,样品表面只检测到 C、O、S、

Ag 4 种元素,其中 Ag 的结合能为 368.1 eV,与 Ag_2S 中的 Ag 相近,综合上述两种分析我们制备得到的为纯净的巯基乙酸银 (AgQS),Ag 元素与巯基乙酸上的 S 元素通过化学键结合。

2.3 制备得到 Ag 纳米微粒的 XRD 分析

图 1 中 A、B 分别为 $[\text{C}_2\text{OHmim}]\text{BF}_4$ 离子液体在 120 °C 时及 180 °C 时还原 AgQS 得到的 Ag 纳米微粒及纳米棒的 XRD 图。两种情况下得到的 Ag 纳米晶都为面心立方结构,在 $2\theta=38.1^\circ$ 、 44.6° 、 64.7° 、 77.5° 、 81.5° 处的谱峰分别对应于晶粒的(111)、(200)、(220)、(311)、(222) 晶面。结合电镜图可以看出, $[\text{C}_2\text{OHmim}]\text{BF}_4$ 离子液体在 120 °C 时还原 AgQS 得到的 Ag 纳米微粒粒径较小,其 XRD 衍射峰发生明显的宽化(A)。 $[\text{C}_2\text{OHmim}]\text{BF}_4$ 在 180 °C 时还原 AgQS 得到的 Ag 纳米棒的 XRD 衍射峰较为尖锐(B),说明得到的纳米棒晶型较好。比较 A、B 中谱峰的强度,发现 B 中(200)晶面的衍射峰强度相对增大,说明 Ag 纳米棒可能是沿着(200)晶面的法线方向定向生长的。另外,经 XRD 分析,在 $[\text{C}_4\text{OHmim}]\text{BF}_4$ 、 $[\text{C}_6\text{OHmim}]\text{BF}_4$ 离子液体中制备得到的 Ag 纳米微粒的晶型也是面心立方。



A: $[\text{C}_2\text{OHmim}]\text{BF}_4$, 120 °C; B: $[\text{C}_2\text{OHmim}]\text{BF}_4$, 180 °C

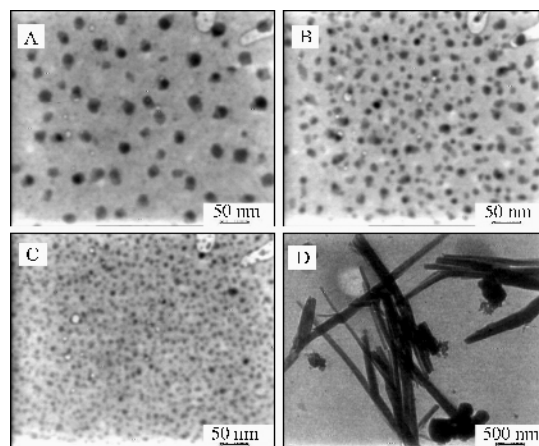
图 1 不同离子液体中制备得到 Ag 纳米材料的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of Ag nanomaterials prepared in different ionic liquids

2.4 Ag 纳米材料的 TEM 分析

图 2 中 A、B、C 分别为 $[\text{C}_2\text{OHmim}]\text{BF}_4$ 、 $[\text{C}_4\text{OHmim}]\text{BF}_4$ 、 $[\text{C}_6\text{OHmim}]\text{BF}_4$ 在 120 °C 时,以十二烷基胺为稳定剂还原 AgQS 得到的 Ag 纳米微粒透射电镜图。由图中可以看出,采用不同离子液体得到粒径不同的纳米微粒,在 3 种介质中得到的纳米微粒的粒径分别为 25、15、10 nm 左右,并且得到的纳米微粒较为

均匀,分散性好。D 图是 $[\text{C}_2\text{OHmim}]\text{BF}_4$ 离子液体在 180 °C 时直接还原 AgQS 得到的 Ag 纳米棒电镜图。得到的纳米棒直径约 200 nm,长度约 2 μm ,在图片中还可以看到一些没有长大的短棒状颗粒。对得到的 Ag 纳米棒进行电子衍射和高分辨分析,发现 Ag 纳米棒结晶性不太好,高分辨衍射条纹较不明显,无法精确计算出其晶面间距。



A $[\text{C}_2\text{OHmim}]\text{BF}_4$, 120 °C; B $[\text{C}_4\text{OHmim}]\text{BF}_4$, 120 °C;

C $[\text{C}_6\text{OHmim}]\text{BF}_4$, 120 °C; D $[\text{C}_2\text{OHmim}]\text{BF}_4$, 180 °C;

图 2 不同离子液体中及不同温度下制备 Ag 纳米材料的 TEM 图

Fig.2 TEM images of Ag nanomaterials prepared in different ionic liquids and under different temperature

为了验证羟基离子液体的还原作用,我们采用 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体作为反应介质,在 120 °C 加热处理 AgQS ,结果发现 AgQS 并未被还原,说明在纳米微粒的制备过程中羟基离子液体还原起重要作用。

对于不同羟基离子液体中得到粒径不同的纳米微粒甚至纳米棒结构可以用扩散控制机理解释,羟基离子液体的羟基基团为体系中的还原点,它均匀地分散在整个体系中。当体系达到一定的温度时,反应物在体系中瞬间广泛成核,由于 $[\text{C}_2\text{OHmim}]\text{BF}_4$ 、 $[\text{C}_4\text{OHmim}]\text{BF}_4$ 、 $[\text{C}_6\text{OHmim}]\text{BF}_4$ 的黏度依次增大,反应物及生成的 Ag 原子在上述体系中的扩散速度依次降低,凝聚成大颗粒 Ag 的趋势就依次减弱,最终在 3 种离子液体中得到粒径依次减小的纳米微粒。由于羟基离子液体与纳米 Ag 晶粒的各晶面作用力不同,可以起到稳定剂或者表面活性剂的作用^[4],当不加入稳定剂时,高温下反应物成核速度快,同时羟基功能化离子液体的黏度降低,纳米颗粒生长速度就大大增加,容易生长成大的晶体结构。离子液体与

晶粒各表面作用力不同,就使得 Ag 原子容易在与离子液体作用力弱的晶面沉积生长成一维结构,文中 Ag 纳米棒可能是沿(200)晶面生长的。

3 结 论

以羟基功能化离子液体作为还原剂及反应介质,加入少量稳定剂,直接还原制备得到 Ag 纳米微粒。控制反应的条件,还可以得到粒径及形貌不同的 Ag 纳米结构。

参考文献:

- [1] Welton T. *Chem. Rev.*, **1999**,**99**(8):2071~2083
- [2] Frank E. *Chem. Phys. Chem.*, **2002**,**3**(2):144~154
- [3] Ann E V, Robin D R. *J. Solid State Chem.*, **2003**,**171**(1): 109~113
- [4] Zhu Y J, Wang W W, Qi R J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,**43**(11):1410~1414
- [5] Zhou Y, Markus A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125** (49): 14960~14961
- [6] Du J M, Liu Z M, Han B X, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2005**,**83**(2):145~149
- [7] Wang Y, Yang H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**(15):5316~5317
- [8] Zhu Y J, Jiang Y. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**(10):4361~4364
- [9] Gledison S F, Alexandre P U, Paulo F P F, et al. *Chem. Eur. J.*, **2003**,**9**(14):3263~3269
- [10] Marcos A G, Alexandre P U, Giovanna M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**(13):4588~4589
- [11] Li Z H, Liu Z M, Zhang J L, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**(30):14445~14448
- [12] Mukhopadhyay I, Freyland W. *Langmuir*, **2003**,**19**(6):1951~1953
- [13] ZHANG Sheng-Mao(张晟卯), ZHANG Chun-Li(张春丽), WU Zhi-Shen(吴志申). *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Phys.-Chim. Sin.)*, **2004**,**20**(5):554~556
- [14] ZHANG Sheng-Mao(张晟卯), ZHANG Chun-Li(张春丽), WU Zhi-Shen(吴志申). *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sin.)*, **2004**,**62**(15):1443~1446
- [15] LI Jian(李 健), ZHANG Sheng-Mao(张晟卯), WU Zhi-Shen(吴志申). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**,**22**(2):65~68
- [16] Luis C B, Joao N R, Joaquim J M R, et al. *Chem. Eur. J.*, **2002**,**8**(16):3671~3677