

羧基功能化离子液体修饰 Pd 纳米微粒的制备及结构表征

张晟卯^{*,1,2} 李 健¹ 张春丽¹ 吴志申¹ 张治军¹

(¹ 河南大学特种功能材料重点实验室, 开封 475001)

(² 中国科学院兰州化学物理研究所, 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000)

关键词: 羧基功能化离子液体; Pd 纳米微粒; 结构表征

中图分类号: O614.122

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)04-0729-04

Preparation and Structural Characterization of Carboxyl-functional Ionic Liquid Modified Pd Nanoparticles

ZHANG Sheng-Mao^{*,1,2} LI Jian¹ ZHANG Chun-Li¹ WU Zhi-Shen¹ ZHANG Zhi-Jun¹

(¹ Special Functional Material Laboratory, Henan University, Kaifeng, Henan 475001)

(² State Key Laboratory of Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract: 1-methyl-3-(ω -carboxyl)decyl imidazolium bromine ([C₁₁OOHmim]Br) ionic liquid was synthesized and [C₁₁OOHmim]Br modified Pd nanoparticles were prepared in solution. The morphology and structure of Pd nanoparticles were investigated by IR, TEM, XRD, XPS. The results indicated that the Pd nanoparticles were face-centered cubic structure and the diameter was between 10~30 nm. [C₁₁OOHmim]Br was connected to the surface of Pd nanoparticles by carboxyl and Pd nanoparticles with different sizes could be obtained by varying the amount of the modifier.

Key words: carboxyl-functionalized ionic liquids; Pd nanoparticles; structural characterization

离子液体有不挥发、稳定性高、电化学窗口大等特点,在电化学、催化、分离等领域研究广泛^[1-3]。随着离子液体研究的深入和种类的不断增多,离子液体的应用范围不断扩大,在纳米材料制备方面也已经取得了一定的进展^[4-9]。

Pd 纳米微粒有良好的催化性能,在 Heck、C-C 偶联、羰基化等催化反应中效果很好。由于离子液体对于纳米材料的制备和催化反应都是一种良好的体系,在离子液体中制备 Pd 纳米微粒并用于催化各种反应研究较多^[10-12]。但是 Pd 纳米微粒在离子液体中分散一直是困扰科学家的难题。针对以上问题,我

们用溴化 1-(ω -羧基)癸烷基-3-甲基-咪唑([C₁₁OOHmim]Br)离子液体对 Pd 纳米微粒进行修饰,以期对解决 Pd 纳米微粒在离子液体中的分散问题有所帮助。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

ω -溴代十一酸、氯化钯、乙腈和无水乙醇均为分析纯,甲基咪唑为化学纯,使用前经两次减压蒸馏处理,其他试剂未经进一步处理。

Nicolet Avatar 360 型红外光谱仪 (FTIR, 美国

收稿日期:2006-11-06。收修稿日期:2007-01-05。

国家自然科学基金资助课题(No.20401006)中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室开放课题基金资助课题(No.0502),河南省自然科学基金资助课题(No.200510475019)。

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

第一作者:张晟卯,男,32岁,副教授;研究方向:离子液体中纳米材料的制备及摩擦学性能研究。

Nicolet 公司) 记录范围 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$, KBr 压片; Bruker AV 400 型核磁共振仪(NMR, 瑞士 Bruker 公司), 频率 400 MHz; TEM-2010 透射电子显微镜(TEM, 日本 JEOL 公司), 电压 20 kV; 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, $\lambda=0.15405\text{ nm}$, 电压 40 kV, 电流 40 mA; Axis Ultra 多功能电子能谱仪(XPS, 英国 Shimadzu/Kratos 公司), 采用通过能量 40 eV 的单一化 Al $K\alpha$ 线做发射源, 功率为 150 W, 真空度是 $7.5 \times 10^{-11}\text{ Pa}$, 选择空气中污染碳(284.8 eV)作为参考内标。

1.2 溴化 1-(ω -羧基)癸烷基-3-甲基-咪唑

[(C₁₁OOHmim)Br] 离子液体的合成

根据参考文献^[13], 将甲基咪唑(1 g, 0.012 mol)加入乙腈中, 再加入 ω -溴代十一酸(2.65 g, 0.01 mol), 搅拌使其溶解, 回流反应 6 h, 反应结束后降至室温, 过滤, 甲苯洗涤除去未反应的 ω -溴代十一酸, 乙醚洗涤除去残留的甲基咪唑, 常温真空干燥得到白色晶体即为溴化 1-(ω -羧基)癸烷基-3-甲基-咪唑 [(C₁₁OOHmim)Br] 离子液体。

1.3 [(C₁₁OOHmim)Br] 修饰 Pd 纳米微粒的制备

取 0.0177 g 氯化钯 2 份分别溶于 20 mL 乙醇/水体系中(乙醇/水=3:1, V/V), 按氯化钯/[(C₁₁OOHmim)Br] 离子液体物质的量比为 1:1 和 1:2 的比例加入 [(C₁₁OOHmim)Br] 离子液体, 记为 A; 另将 2 份硼氢化钠 0.0152 g 分别溶于 20 mL 冰浴的蒸馏水中, 记为 B, 待溶解完全后, 磁力搅拌下将 A 和 B 溶液混合, 溶液颜色立刻变为棕黑色, 继续搅拌反应 1 h, 离心分离, 常温真空干燥得到 [(C₁₁OOHmim)Br] 修饰的 Pd 纳米微粒。

2 结果与讨论

2.1 [(C₁₁OOHmim)Br] 离子液体及其修饰 Pd 纳米微粒的 IR 表征

图 1 中 a 为离子液体 [(C₁₁OOHmim)Br] 的红外光谱图。3427 cm^{-1} 处的峰对应于羧酸中 O-H 键的伸缩振动吸收, 3119、3111、3027 cm^{-1} 的各吸收峰为芳环上 C-H 的伸缩振动吸收所致, 2916、2849 cm^{-1} 处各吸收峰归属于脂肪链上 C-H 的伸缩振动吸收。离子液体中 C=O 的伸缩振动在 1711 cm^{-1} 处有吸收峰, 1650、1400、1179、1162 cm^{-1} 等吸收峰是芳环的伸缩振动吸收峰。其核磁共振氢谱 [^1H NMR(H₂O)] 分析结果为: $\delta=1.09\text{ (m, 12H)}$, 1.20 (m, 2H) ,

1.46 (m, 12H), 4.14 (t, 2H), 3.83 (s, 3H), 7.68 (d, 1H), 7.75 (d, 1H), 9.09 (s, 1H), 11.98 (s, 1H)。根据上面的表征可确定制得的产物是 [(C₁₁OOHmim)Br], 结构式为:

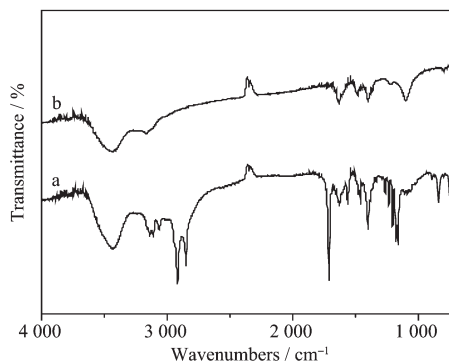
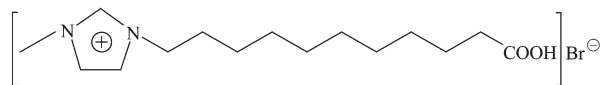


图 1 [(C₁₁OOHmim)Br] 及其修饰的 Pd 纳米微粒的 IR 谱图

Fig.1 IR spectra of [(C₁₁OOHmim)Br] (a) and [(C₁₁OOHmim)Br]-capped Pd nanoparticles (b)

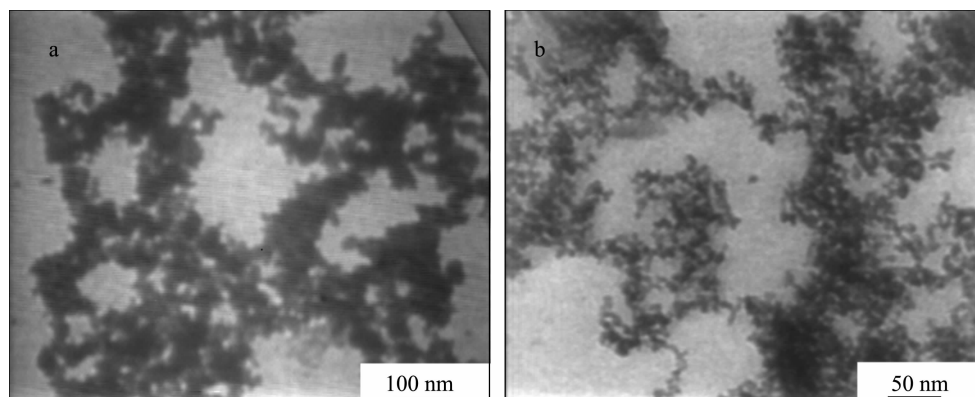
由图 1 中 b 可以看出, 离子液体 [(C₁₁OOHmim)Br] 在 3170 cm^{-1} 处的 C-H 吸收, 在 1403、1105 cm^{-1} 处的芳环吸收峰依然存在, 说明离子液体对纳米微粒进行了一定的修饰, 图中在 1625、1474 cm^{-1} 处的双酯峰出现, 同时羧基峰消失应是由于羧基对纳米微粒表面修饰后脱去氢的缘故。

2.2 [(C₁₁OOHmim)Br] 修饰的 Pd 纳米微粒的 TEM 表征

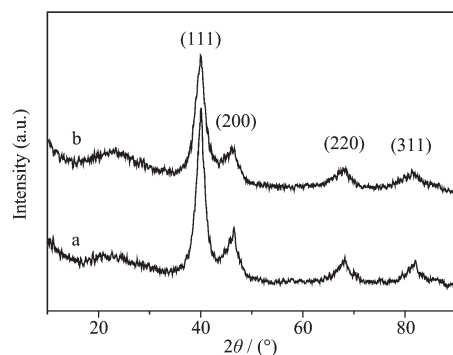
图 2 中 a、b 分别为氯化钯/[(C₁₁OOHmim)Br] 离子液体物质的量比为 1:1 和 1:2 时得到 Pd 纳米微粒的透射电镜照片。可以看出, 在加入 [(C₁₁OOHmim)Br] 离子液体的量不同的情况下, 得到 Pd 纳米微粒的粒径发生了改变, 当氯化钯/[(C₁₁OOHmim)Br] 离子液体物质的量比为 1:1 时, 得到的 Pd 纳米微粒粒径较大, 约 20~30 nm, 并且团聚严重, 当 PdCl₂/[(C₁₁OOHmim)Br] 离子液体物质的量比为 1:2 时, 得到的 Pd 纳米微粒的粒径非常小, 小于 10 nm, 且团聚现象较不明显。

2.3 [(C₁₁OOHmim)Br] 修饰的 Pd 纳米微粒的 XRD 表征

图 3 中 a、b 分别为氯化钯/[(C₁₁OOHmim)Br] 离子液体物质的量比为 1:1 和 1:2 时得到的 Pd 纳米微粒的 XRD 图。两种情况下得到的 Pd 纳米微粒为面心立方结构。在 $2\theta=40.2^\circ$ 、 46.7° 、 68.3° 、 82.3° 、 86.9° 的衍射峰值分别对应于面心立方结构 Pd 的 (111)、

图2 $[C_{11}OOHmim]Br$ 修饰的 Pd 纳米微粒的 TEM 照片Fig.2 TEM images of Pd nanoparticles modified by $[C_{11}OOHmim]Br$

(200)、(220)、(311)晶面。通过 Scherrer 公式计算,a、b 得到的 Pd 纳米晶粒粒径分别为 5.2 nm 和 4.1 nm,说明制备得到 Pd 纳米微粒是由单晶团聚而成的多晶体。

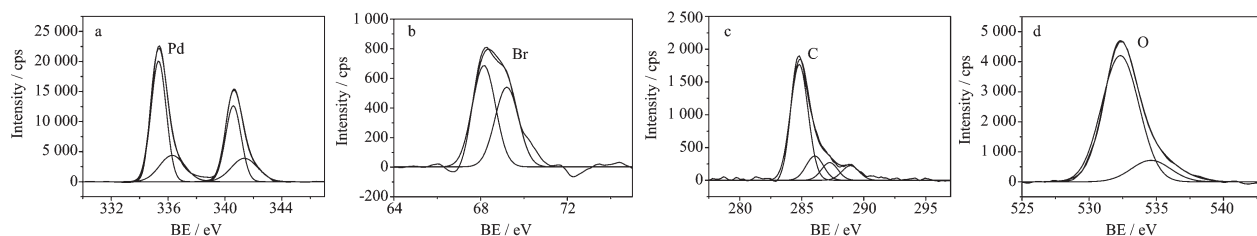
图3 $[C_{11}OOHmim]Br$ 修饰的 Pd 纳米微粒的 XRD 图Fig.3 XRD patterns of Pd nanoparticles modified by $[C_{11}OOHmim]Br$

2.4 $[C_{11}OOHmim]Br$ 修饰的 Pd 纳米微粒的 XPS 分析

XPS 扫描得出修饰后的样品含有 Pd、C、N、O、Br 5 种元素,与所要求的目标产物一致。图 4 为 $[C_{11}OOHmim]Br$ 离子液体表面修饰 Pd 纳米微粒中 Pd、Br、O 和 C 4 种元素的 XPS 图。Pd $3d_{5/2}$ 结合能谱图有 2 个峰(图 4a),位于 335.3 eV 和 336.4eV,分别

对应于标准图谱中的单质 Pd 和 PdO 的结合能,说明制备得到的 Pd 纳米微粒中 Pd 以单质和 Pd-O 键的形式存在,结合 IR 数据说明,离子液体以 Pd-O 化学键合的形式修饰在了 Pd 纳米微粒的表面。Br $2p_{3/2}$ 的结合能为 68.2 eV(图 4b),对应于标准图谱中 Br 的结合能。对 O1s 谱峰进行解叠(图 4d),得到结合能为 532.3 eV 和 534.7 eV 2 个谱峰,分别对应于-COO-中的羧基 O 和 Pd-O 中 O 元素。C1s 则解叠成 4 个拟合峰(图 4c),为 284.8、286.1、287.2 和 288.9 eV,284.8 eV 为样品中烷基链及污染 C 元素的结合能,286.1 eV 为样品中芳环 C 元素的结合能,287.2 eV 是烷基链上靠近羧基的 C 元素的结合能,288.9 eV 则是羧基上 C 元素的结合能。由此可以判断,羧基离子液体的确通过化学键合修饰在了 Pd 纳米微粒的表面。

根据上面的实验事实,对 $[C_{11}OOHmim]Br$ 离子液体修饰 Pd 纳米微粒提出以下机理: $[C_{11}OOHmim]Br$ 溶于反应体系后形成均匀分散的体系,PdCl₂ 瞬间被 NaBH₄ 还原成极小的 Pd 纳米微粒。而 Pd 纳米微粒的团聚与 Pd 与羧基离子液体的化学键合是竞争反应,随着修饰剂量的增加,Pd 与羧基离子液体的化学键合加速,就防止了 Pd 纳米微粒的进一步

图4 $[C_{11}OOHmim]Br$ 修饰的 Pd 纳米微粒的 XPS 图谱Fig.4 XPS spectra of Pd nanoparticles modified by $[C_{11}OOHmim]Br$

团聚, 所以增加修饰剂的量会得到粒径尺寸更小的纳米微粒。

3 结 论

我们合成了[C₁₁OOHmim]Br 功能化离子液体并以其为修饰剂制备得到 Pd 纳米微粒, 制备方法较为简单。并且, 改变修饰剂的量还可以得到不同粒径的 Pd 纳米微粒。表征发现, [C₁₁OOHmim]Br 是通过羧基修饰在了 Pd 纳米微粒的表面。

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. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2005**, **83**(2):145~149
- [7] Wang Y, Yang H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**(15):5316~5317
- [8] ZHANG Sheng-Mao(张晟卯), ZHANG Chun-Li(张春丽), WU Zhi-Shen(吴志申), et al. *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Phy. Chim. Sin.)*, **2004**, **20**(5):554~556
- [9] ZHANG Sheng-Mao(张晟卯), ZHANG Chun-Li(张春丽), WU Zhi-Shen(吴志申), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2004**, **62**(15):1443~1446
- [10] Vincenzo C, Angelo N, Antonio M, et al. *J. Org. Chem.*, **2005**, **70**(15):6040~6044
- [11] Jun H, Tao J, Bu X H, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, **43**:1397~1399
- [12] Claudia C C, Alexandre P U, Jairton D, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**:3298~3299
- [13] Joan F D, Jean P B. *Tetrahedron Letters*, **2000**, **41**(38):7351~7355