



羟基功能化离子液体中 Pd 纳米微粒制备与结构表征

代 闯¹ 张晟卯^{*,1,2} 李 健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 475004)

(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: 羟基功能化离子液体; Pd 纳米微粒; 形成机理

中图分类号: O614.122

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)09-1653-04

Preparation and Structure Characterization of Pd Nanoparticles in Hydroxyl-functionalized Ionic Liquids

DAI Chuang¹ ZHANG Sheng-Mao^{*,1,2} LI Jian¹ 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-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) were synthesized and then Pd nanoparticles were prepared in these ionic liquids. The structure and shape of Pd nanoparticles were investigated by XRD and TEM. The results indicate that the Pd nanoparticles are fcc structure and there are some differences in the diameter of Pd nanoparticles prepared in different ionic liquids, i.e. 150 nm, 30 nm, 10 nm, respectively. The formation mechanism of nanoparticles is proposed.

Key words: Hydroxyl-functionalized ionic liquids; Pd nanoparticles; formation mechanism

近年来,室温离子液体(Room Temperature Ionic Liquids)作为一种新颖的催化剂和绿色溶剂正在被越来越多的人所认识和接受,在有机合成、催化和萃取分离等领域得到了广泛的应用^[1-7]。而功能化离子液体研究的深入开展不仅大大地丰富了离子液体家族的多样性,而且赋予了离子液体特殊的物理、化学性能,也极大地拓展了离子液体的应用领域^[8-11]。关于功能化离子液体的研究,将是未来离子液体研究领域的的一个主要方向^[12-14]。在离子液体中制备纳米材料作为绿色的制备纳米材料的新方法,也正在引起越来越多的关注。目前研究的方向主要集中在2个方面:(1) 利用离子液体热稳定性以及低蒸气压

的特点以其为反应介质在其中制备纳米材料^[15,16];(2) 以功能化离子液体为捕获剂来控制合成纳米材料^[17]。而以功能化离子液体为介质并同时作为还原剂来控制合成纳米材料的研究却鲜见报道。我们小组李健等^[18]以羟基功能化离子液体为介质同时作为还原剂成功地制备出 Ag 纳米微粒,并考察了不同条件下 Ag 纳米微粒的粒径和形貌。

纳米尺度的贵金属材料由于量子尺寸效应、表面效应,使其有区别于其它材料的电、磁、光及催化性质。金属 Pd 是一种重要的催化材料,而纳米尺度的 Pd 由于比表面积的增加,会大大提高其催化性能。韩布兴小组^[19]研究了 Pd 纳米微粒在[Bmim]PF₆

收稿日期:2007-05-08。收修改稿日期:2007-08-02。

国家自然科学基金(No.20401006)和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: 代 闯,男,25岁,硕士研究生;研究方向:油溶性金属纳米微粒的制备。

离子液体中催化烯烃氢化反应,发现这一体系不但反应活性高,选择性好,并且反应条件较为温和。Kris 等^[20]在[Bmim]NTf₂离子液体中得到 Pd 纳米微粒,发现这一体系对碘苯的 C-C 偶联反应有良好的催化效果。可见,在离子液体中合成 Pd 具有重要的研究意义。

在本工作中我们首先合成了 1-羟乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([C₂OHmim]BF₄),1-(4'-羟基)丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([C₄OHmim]BF₄),1-(6'-羟基)己基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([C₆OHmim]BF₄)离子液体,然后分别以这类离子液体为反应介质和还原剂制得 Pd 纳米微粒,并探讨了形成机理及离子液体侧链长度对 Pd 纳米微粒粒径的影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所用氯乙醇、4-氯-1-丁醇、6-氯-1-己醇、氟硼酸钠、氯化钾等试剂均为分析纯,甲基咪唑为化学纯,氯乙醇和甲基咪唑使用前经减压蒸馏提纯。

Nicolet Avatar360 型红外光谱仪 (FTIR, 美国 Nicolet 公司), 记录范围 4 000~400 cm⁻¹, KBr 片; Bruker AV 400 型核磁共振仪(NMR, 瑞士 Bruker 公司), 频率 400 MHz; 透射电子显微镜 (TEM, 日本 JEOL 公司), 加速电压 200 kV; PhilipX'Pert Pro 型 X 射线粉末衍射仪(XRD, 荷兰 Philip 公司), 采用 Cu K α 发射源, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$, 电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描范围 0~90°。

1.2 羟基功能化离子液体的制备^[12]

在 150 mL 三颈烧瓶中加入 21.7 g(0.2 mol)4-氯-1-丁醇, 20 g (0.25 mol) 甲基咪唑, 逐渐升温至 80 °C, 回流反应 24 h, 得中间产物, 将中间产物用乙醚洗涤 3 次以除去未反应的原料, 于 80 °C 下真空干燥 48 h。将干燥后的中间产物溶于 200 mL 丙酮, 加入 24 g(0.22 mol)NaBF₄, 常温下交换反应 24 h, 磁力搅拌, 抽滤, 50 °C 下减压蒸出溶剂, 再于 100 °C 下减压蒸馏以除去离子液体中可能存在的水分, 即得到 1-(4'-羟基)丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体。

同样可以制得 1-羟乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐、1-(6'-羟基)己基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体。用 IR 和 ¹H NMR 对离子液体的结构进行了表征。

1.3 离子液体中 Pd 纳米微粒的制备

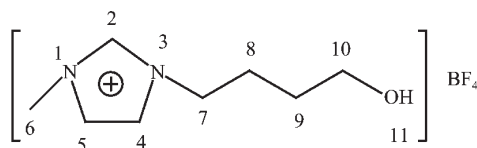
称量 3 份 0.1 mmol(0.018 g)PdCl₂ 分别超声分散

于 5 mL [C₂OHmim]BF₄、[C₄OHmim]BF₄、[C₆OHmim]BF₄ 离子液体中, 120 °C 油浴反应 3 h, 磁力搅拌, 得黑色悬浮液, 离心分离, 丙酮洗涤 3 次, 真空干燥后得目标产物。

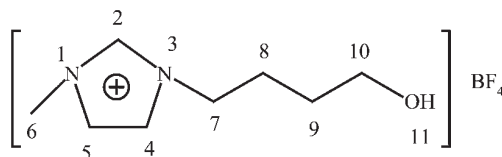
2 结果与讨论

2.1 羟基功能化离子液体的红外及核磁表征

[C₂OHmim]BF₄ 的 FTIR 特征峰包括: 3 554 cm⁻¹ (O-H 的伸缩振动吸收)、3 165、3 122 cm⁻¹ (芳环上 C-H 的伸缩振动吸收)、2 986、2 892 cm⁻¹ (脂肪链上 C-H 的伸缩振动吸收)、1 577、1 452、1 170 cm⁻¹ (芳环骨架的伸缩振动吸收)、1 065 cm⁻¹ (BF₄ 的伸缩振动吸收)。核磁共振氢谱 [¹H NMR、D₂O] 分析结果为: $\delta=8.68$ (s, 1H, H-2), 7.48 (s, 1H, H-5), 7.43 (s, 1H, H-4), 4.69 (s, 3H, H-6), 3.9 (t, 2H, H-7), 4.29 (t, 2H, H-8), 可以得到 [C₂OHmim]BF₄ 结构式为:



[C₄OHmim]BF₄ FTIR 特征峰包括: 3 568 cm⁻¹ (O-H 的伸缩振动吸收)、3 167、3 119 cm⁻¹ (芳环上 C-H 的伸缩振动吸收)、2 966、2 879 cm⁻¹ (脂肪链上 C-H 的伸缩振动吸收)、1 637、1 588、1 553、1 173 cm⁻¹ (芳环骨架的伸缩振动吸收)、1 062 cm⁻¹ (BF₄ 的伸缩振动吸收)。核磁共振氢谱 [¹H NMR、D₂O] 分析结果为: $\delta=8.52$ (s, 1H, H-2), 7.37 (s, 1H, H-5), 7.32 (s, 1H, H-4), 4.63 (s, 3H, H-6), 3.78 (t, 2H, H-7), 1.44 (m, 2H, H-8), 1.80 (m, 2H, H-8), (m, 2H, H-9), 4.11 (m, 2H, H-10), 3.49 (s, 1H, H-11), 由此, 可以得到 [C₄OHmim]BF₄ 结构式为:



[C₆OHmim]BF₄ FTIR 特征峰包括: 3 568 cm⁻¹ (O-H 的伸缩振动吸收)、3 162、3 120 cm⁻¹ (芳环上 C-H 的伸缩振动吸收)、2 938、2 864 cm⁻¹ (脂肪链上 C-H 的伸缩振动吸收)、1 640、1 575、1 171 cm⁻¹ (芳环骨架的伸缩振动吸收)、1 059 cm⁻¹ (BF₄ 的伸缩振动吸收)。核磁共振氢谱 [¹H NMR、D₂O] 分析结果为: $\delta=8.58$ (s, 1H, H-2), 7.39 (s, 1H, H-5), 7.34 (s, 1H, H-4), 4.65 (s, 3H, H-6), 3.80 (t, 2H, H-7), 1.45 (m, 2H, H-8), 1.30 (m,

2H、H-9、H-10), 1.79(m、2H、H-11), 4.10(t、2H、H-12), 3.48(s、1H、H-13), 可以得到 $[\text{C}_6\text{OHmim}]\text{BF}_4$ 结构式为:

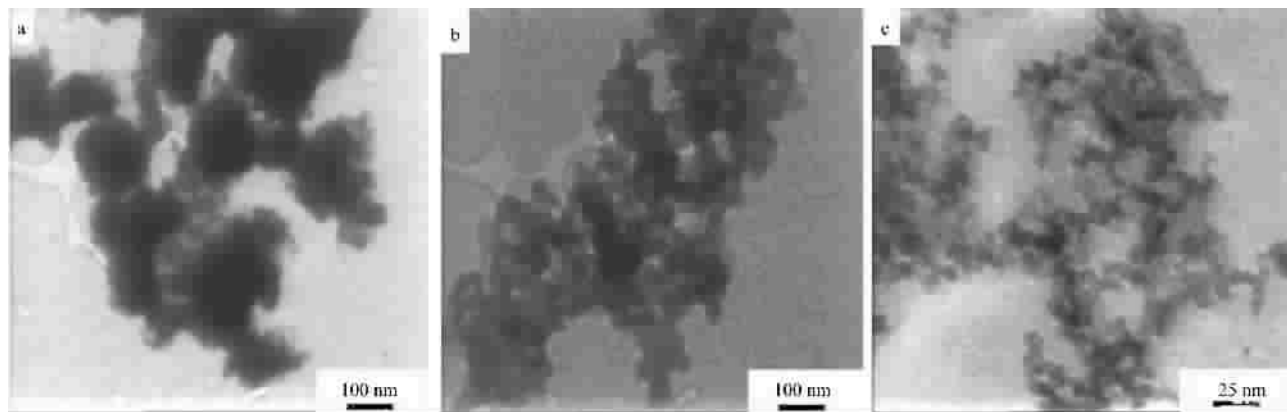
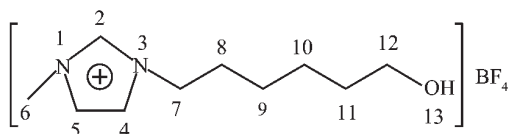


图1 不同羟基功能化离子液体中制得 Pd 纳米微粒 TEM

Fig.1 TEM images of Pd nanoparticles prepared in different Hydroxyl-functionalized ionic liquids

2.3 Pd 纳米微粒的 XRD 分析

对制得 Pd 纳米微粒进行 XRD 分析,发现在不同的离子液体中制得纳米微粒均为单质 Pd。纳米微粒与 PDF 标准图(序号 87-0638)面心立方结构 Pd 对应,图 2 给出的是羟基离子液体中制得 Pd 纳米微粒的 XRD 图,由于纳米微粒粒径较小,其 XRD 图上衍射峰发生宽化。

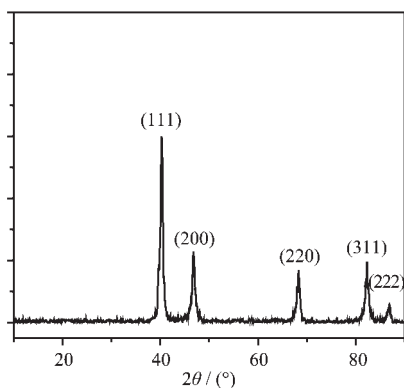


图2 羟基离子液体中制得 Pd 纳米微粒的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of Pd nanoparticles prepared in Hydroxyl-functionalized ionic liquids

2.4 Pd 纳米颗粒机理探讨

PdCl_2 的热分解温度为 $500\text{ }^\circ\text{C}$,但在羟基离子液体中,由于离子液体支链上羟基氢的还原性,使

2.2 Pd 纳米粒子的 TEM 分析

图 1 中 a、b、c 分别为 PdCl_2 在 $[\text{C}_2\text{OHmim}]\text{BF}_4$ 、 $[\text{C}_4\text{OHmim}]\text{BF}_4$ 、 $[\text{C}_6\text{OHmim}]\text{BF}_4$ 离子液体中分解制得 Pd 纳米微粒的 TEM 图, Pd 纳米微粒分别为 150 nm 、 30 nm 、 10 nm ,样品经过离心和洗涤,都发生了不同程度的软团聚,其中, $[\text{C}_2\text{OHmim}]\text{BF}_4$ 和 $[\text{C}_4\text{OHmim}]\text{BF}_4$ 离子液体中制得纳米微粒离心后团聚比较严重。

PdCl_2 容易得到电荷,同时离子液体中的离子性环境,使电荷转移变得更容易,所以 PdCl_2 在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时就可以生成单质 Pd。为验证羟基离子液体具有还原性,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 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 PdCl_2 而未能得到 Pd 颗粒,这说明在反应过程中羟基离子液体具有还原作用。

体系达到一定温度时,反应物在离子液体中瞬间广泛成核, $[\text{C}_2\text{OHmim}]\text{BF}_4$ 、 $[\text{C}_4\text{OHmim}]\text{BF}_4$ 、 $[\text{C}_6\text{OHmim}]\text{BF}_4$ 离子液体的粘度是逐渐增加的,而吸水性则逐渐降低。由于 $[\text{C}_2\text{OHmim}]\text{BF}_4$ 离子液体易吸水,使其粘度降低, PdCl_2 在其中分解成 Pd 原子后, Pd 原子易团聚成大颗粒,随着离子液体粘度的增加及所含微量水分的降低, Pd 原子扩散受到限制,不易团聚成大颗粒,从而以分散性更好的小颗粒存在,从透射电镜图上我们可以看出,在 $[\text{C}_2\text{OHmim}]\text{BF}_4$ 、 $[\text{C}_4\text{OHmim}]\text{BF}_4$ 、 $[\text{C}_6\text{OHmim}]\text{BF}_4$ 离子液体中制得的纳米微粒的粒径逐渐减小,这与我们所提出的解释相符。

3 结 论

在本工作中先合成了 3 种具有羟基功能团的离子液体,这类离子液体可以作为还原剂和反应介质,

用来制备纳米颗粒,扩展了离子液体的应用范围。利用离子液体本身的还原性及离子传导性,在较低温度下制备得到不同粒径的 Pd 纳米微粒,提供了一种不引入杂质,条件温和,污染小,原位反应制备纳米微粒的新方法。同时提出了一种可能的反应机理,进一步的研究还在进行中。

参考文献:

- [1] Lynnette A B, Dan H, Eric J B, et al. *Nature*, **1999**, **399**:28~29
- [2] Welton T. *Chem. Rev.*, **1999**, **99**(8):2071~2084
- [3] Peter W, Keim W. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, **399**(21):3772~3789
- [4] Bonôte P, Dias A P, Papageorgiou N, et al. *Inorg. Chem.*, **1996**, **35**(5):1168~1178
- [5] Hagiwara P, Ito Y. *Journal of Fluorine Chemistry*, **2000**, **105**(2):221~227
- [6] Peter W. *Ionic Liquids in Synthesis*. Firsted, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, **2002**.319~335
- [7] QIAO Kun(乔 焜), Deng You-Qun(邓友全). *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, **2003**, **61**(1):133~137
- [8] James H, Davis Jr. *Chem. Lett.*, **2004**, **33**(9):1072~1077
- [9] Valkenberg M H, Castro C de, Hölderich W F. *Green Chem.*, **2002**, **4**(2):88~93
- [10] Fei Z F, Zhao D B, Geldbach T J, et al. *Chem. Eur. J.*, **2004**, **10**(19):4886~4893
- [11] Zhao D B, Fei Z F, Scopelliti R, et al. *J. Inorg. Chem.*, **2004**, **43**(6):2197~2205
- [12] Fei Z F, Tilmann J, Geldbach, et al. *Chem. Eur. J.*, **2006**, **12**:2122~2130
- [13] LI Xue-Hui, ZHAO Dong-Bin, FEI Zhao-Fu, et al. *Science in China Series B: Chemistry*, **2006**, **49**:385~401
- [14] Holbrey D J, Turner B M, Reichert W M, et al. *Green Chem.*, **2003**, **5**:731~736
- [15] ZHANG Sheng-Mao(张晟卯), ZHANG Chun-Li(张春丽), ZHANG Jing-Wei(张经纬), et al. *Wuli Huaxue Xuebao (Acta Phy. Chim. Sin.)*, **2004**, **20**(5):554~556
- [16] 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
- [17] Kim Ki-Sub, Dembereinyamba D, Lee Huen. *Langmuir*, **2004**, **20**(3):556~560
- [18] LI Jian(李 健), ZHANG Sheng-Mao(张晟卯), DAI Chuang(代 闯), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**, **22**(10):1879~1882
- [19] Jun H, Tao J, Buxing H, et al. *Chem. Commun.*, **2003**, **14**:1654~1655
- [20] Kris A, Silvia C F, Christopher H, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**, **7**(1):73~76