

酸性离子液体中铂纳米粒子的制备、表征及应用

崔咏梅 丁晓墅 王淑芳 赵新强 王延吉*

(河北工业大学化工学院, 天津 300130)

摘要: 基于功能化离子液体的特性, 开发出使用聚合物保护剂制备铂纳米粒子并同时获得具有金属和酸活性中心双功能催化剂的新方法。首先, 设计并合成出了一种新型季铵型质子(Brönsted)酸性离子液体(N,N,N -三甲基- N -磺丁基硫酸氢铵($[\text{HSO}_3\text{-b-N}(\text{CH}_3)_3]\text{HSO}_4$)), 然后, 利用化学还原方法在该离子液体中制备了金属铂纳米粒子, 并采用紫外光谱、傅立叶红外光谱、X-光电子能谱、透射电子显微镜和 X 射线衍射等方法对所制备的金属铂纳米粒子进行了结构表征。结果表明, 所制备的铂纳米粒子具有面心立方结构, 离子液体作为修饰剂修饰在铂纳米粒子的表面, 有效地阻止了铂纳米粒子的团聚; 将该含有铂纳米粒子的酸性离子液体作为双功能催化剂, 直接用于硝基苯加氢合成对氨基苯酚反应, 发现其具有良好的催化性能, 在 85 °C、4 h、0.4 MPa 条件下, 硝基苯转化率为 98.6%, 对氨基苯酚收率为 75.8%, 回收的酸性离子液体纳米铂双功能催化体系中铂纳米粒子依然具有很好的分散性和稳定性。

关键词: 酸性离子液体; 铂纳米粒子; 结构表征; 应用; 对氨基苯酚

中图分类号: O614.82*6

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)01-0129-07

Preparation, Characterization and Application of Platinum Nanoparticles in Acidic Ionic Liquid

CUI Yong-Mei DING Xiao-Shu WANG Shu-Fang ZHAO Xin-Qiang WANG Yan-Ji*

(School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300130)

Abstract: Based on the characteristics of ionic liquid, platinum nanoparticles were prepared without using polymer as protecting agent, and a bifunctional catalyst with metallic and acidic active sites was prepared simultaneously. Firstly, a quaternary ammonium type of Brönsted acidic ionic liquid (N,N,N -trimethyl- N -sulfobutyl hydrogen sulfate ($[\text{HSO}_3\text{-b-N}(\text{CH}_3)_3]\text{HSO}_4$)) was designed and synthesized. Then, platinum nanoparticles were prepared in this ionic liquid. UV-Vis, FTIR, XPS, HRTEM and XRD were used to characterize the nanoparticles. The results show that the platinum nanoparticles are with a face-centered cubic structure and good stability because the aggregation is effectively prevented by the surface modification of the ionic liquid. When the ionic liquid containing platinum nanoparticles is used as a bifunctional catalyst for the hydrogenation of nitrobenzene to p -aminophenol, it shows a good catalytic activity. The nitrobenzene conversion and p -aminophenol yield is 98.6% and 75.8%, respectively, for the reaction conditions of 85 °C, 0.4 MPa and 4 h. In addition, platinum nanoparticles still show a good dispersion and stability in the recovered bifunctional catalyst.

Key words: acidic ionic liquids; platinum nanoparticles; structural characterization; application; p -aminophenol

室温离子液体在催化、有机合成及萃取分离等领域应用广泛。随着离子液体的深入研究, 其应用范

围不断扩大, 已在纳米材料制备方面取得了一定的进展^[1-4], 如张晟卯等^[1,2]直接在室温离子液体中制备

收稿日期: 2008-09-23。收修改稿日期: 2008-11-01。

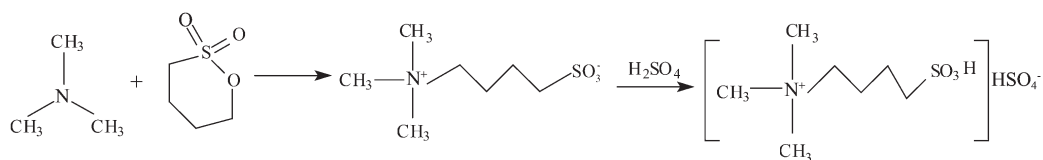
国家自然科学基金(No.20476022, 20636030, 20706011); 天津市自然科学基金(No.07JCZDJC00100)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yjwang@hebut.edu.cn; Tel: 022-60204061

第一作者: 崔咏梅, 女, 39 岁, 高级工程师; 研究方向: 催化材料的制备及其在绿色化工中的应用。

了 Ag 和 Pd 纳米粒子。Pt 纳米粒子有良好的催化性能,在催化加氢等反应中效果很好,如乙烯氢化时,若加入纳米铂黑催化剂,其反应温度从 600 °C 降至室温,反应条件趋于温和^[9]。Pt 纳米粒子的制备一般采用聚合物作为保护剂,Duff^[6]和 Teranishi^[7]等以线性聚合物聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)为保护剂,有效阻止了化学还原法制备纳米级 Pt 颗粒的团聚,制备了单分散 Pt 纳米粒子溶胶。刘汉范^[8]指出,与油浴加热法制备铂族金属纳米颗粒相比,采用微波法制备 PVP 稳定的 Pt 纳米粒子,具有快速、节能、加热均匀、调控便利、形成的金属簇颗粒小及分布窄等优点。近年来,人们又开发出了在离子液体中制备 Pt 纳米粒子溶胶的方法,Kou 等^[9,10]在 [bmim]BF₄ 离子液体中以一种离子共聚物(poly(NVP-co-VBIM⁺Cl))为保护剂和稳定剂,获得了粒径大小均一的 Pt 纳米簇,并将其很好地应用于邻-硝基氯苯和肉桂醛催化加氢反应中,但是,在 Pt 纳米粒子溶胶的制备过程中,仍然不可避免地使用了保护剂聚乙烯基吡咯烷酮。并且,其中的 [bmim]BF₄ 离子液体只是起到修饰和负载 Pt 纳米粒子溶胶的作用。迄今为止,仍然未见单纯以酸性离子液体为保护剂来制备 Pt 纳米粒子溶胶、将该酸性离子液体负载 Pt 纳米粒子溶胶并用作酸催化剂与 Pt 纳米粒子溶胶共同构筑一个均相双功能催化体系的报道。

对氨基苯酚(PAP)是一种重要的化工原料及有机中间体,在医药和染料等行业中具有广泛的应用。



Scheme 1 Synthesis route for [HSO₃-b-N(CH₃)₃]HSO₄ ionic liquid

采用 Bruker Vector 22 型 FTIR 光谱仪测定离子液体的红外谱图。FTIR(KBr, $\nu_{\max}$): 3 042, 2 968, 1 481, 1 229, 1 168, 1 038, 727 cm⁻¹。在 2 968 cm⁻¹ 附近出现的吸收峰对应于取代基上 -CH₃ 与 -CH₂- 上的 C-H 不对称伸缩振动, 3 042 cm⁻¹ 附近出现的吸收峰对应于 -SO₃H 与 HSO₄⁻ 中的 O-H 伸缩振动, 1481 cm⁻¹ 附近出现的吸收峰对应于 -CH₂- 的弯曲振动, 1 229 cm⁻¹ 和 1 168 cm⁻¹ 附近出现的吸收峰对应于 -SO₂- 的不对称伸缩振动, 1 038 cm⁻¹ 附近出现的吸收峰对应于 -SO₂- 的对称伸缩振动, 727 cm⁻¹ 附近出现的吸收峰对应于 C-C 的骨架振动。这说明离子

尤其在医药工业中其需求量较大,主要用于扑热息痛和安诺明等药物的生产。硝基苯催化加氢法合成 PAP, 因其生产工序少, 产品收率高, 工艺条件也不十分苛刻, 成为目前广泛采用的一种合成工艺。

因此, 我们设计合成了一种新型季铵型 Brönsted 酸性离子液体 *N, N, N*-三甲基-*N*-磺丁基硫酸氢铵([HSO₃-b-N(CH₃)₃]HSO₄, 简称 IL), 并首次将其用于 Pt 纳米粒子的制备。利用离子液体对金属纳米粒子有静电和空间保护作用的特点, 将其作为修饰剂修饰在纳米粒子的表面, 以期解决 Pt 纳米粒子在离子液体中的分散和稳定问题。并将该离子液体与 Pt 纳米粒子溶胶构成双功能催化体系, 用于硝基苯催化加氢制备对氨基苯酚反应中。

1 实验部分

1.1 酸性离子液体[HSO₃-b-N(CH₃)₃]HSO₄ 制备与表征

合成离子液体[HSO₃-b-N(CH₃)₃]HSO₄ 的反应式如图式 1 所示。将等物质的量的三甲胺水溶液和 1, 4-丁烷磺内酯混合后在 50 °C 下搅拌 12 h, 反应液减压除水后得到白色两性离子固体, 依次用无水乙醇、甲苯、无水乙醚洗涤后, 于 80 °C 下真空干燥过夜。将等物质的量的浓硫酸滴加到干燥后的两性离子固体中, 在 80 °C 下反应 4 h, 得到[HSO₃-b-N(CH₃)₃]HSO₄ 离子液体, 为无色透明状液体。收率为 65.2%。

液体[HSO₃-b-N(CH₃)₃]HSO₄ 的红外谱图与其官能团相对应。

¹H NMR 用 Bruker Avance 400(400 MHz)核磁共振波谱仪测定。¹³C NMR 用 Bruker Avance 400(120 MHz)核磁共振光谱仪测定。¹H NMR (D₂O, δ /ppm): 1.55(m, 2H, -CH₂-), 1.68(m, 2H, -CH₂-), 2.71(t, 2H, -N-CH₂-), 2.90(s, 9H, -CH₃), 3.10(t, *J*=7.8 Hz, 2H, -CH₂-S)。磺酸基和硫酸氢根上的 H⁺ 与 D₂O 交换后消失。¹³C NMR (D₂O, δ /ppm): 65.68, 52.67, 49.83, 21.07, 20.87。

ESI-MS 用 Thermo Finnigan LCQ Advantage 型

电喷雾质谱仪测定。检测器为10级离子阱检测器,毛细管温度230℃,毛细管电压-10V,喷射电压4.5V,喷射电流0.24μA。阳离子模式测得的分子量为196.25,与图式1离子液体阳离子结构式理论分子量一致;阴离子为HSO₄⁻,它的分子量为97,阴离子模式质谱图中存在质荷比为97的质谱峰。

根据上面的表征,证明该酸性离子液体的结构为图式1中结构式[HSO₃-b-N(CH₃)₃]HSO₄。

1.2 离子液体中Pt纳米粒子的制备与表征

取4mL的1.5mmol·L⁻¹的H₂PtCl₆水溶液(6μmol的Pt),11mL的去离子水和15mL的无水乙醇以及一定量的离子液体放入100mL的烧瓶中在磁力搅拌与空气气氛中回流下反应3h,合成了离子液体保护下的Pt纳米粒子(简称为IL-Pt),Pt纳米粒子的胶体分散体系可以在棕色瓶中于室温下避光稳定保存3个月以上,旋转蒸发除去溶剂,得到酸性离子液体纳米铂双功能催化体系。

采用Cary300型紫外-可见光谱仪测定[PtCl₆]²⁻离子的变化;用Bruker Vector 22型FTIR光谱仪测定样品的红外光谱;用Tecni G² F20场发射透射电子显微镜(HRTEM)表征IL-Pt纳米粒子的大小和分布,点分辨率0.248nm,线分辨率0.102nm,放大倍数可达105万倍;用PHI-1600型X-光电子能谱仪(XPS)考察IL-Pt纳米粒子中Pt元素的价态,Mg靶,Kα射线(1253.6eV),样品真空度6.67×10⁻⁷Pa,功率300W,电压15kV,通过能量为全谱187.0eV,窄谱23eV,分析面积0.8mm²,以C1s(284.6eV)为内标;用D/MAX-2500X射线衍射仪(XRD)分析IL-Pt纳米粒子的大小和晶体结构,Cu靶,石墨单色滤光片,狭缝SS/DS 1°,RS 0.15mm,工作电压40kV,电流100mA,闪烁计数器,扫描范围10°~90°。HRTEM样品的制备:将一滴IL-Pt纳米粒子的胶体分散体系放置在一个被碳覆盖的铜栅上,然后自然蒸发溶剂。用于FTIR、XPS和XRD样品的制备:用大量的无水乙醇清洗IL-Pt纳米粒子,离心分离,80℃下真空干燥得到黑色粉末状IL-Pt纳米粒子。

1.3 硝基苯催化加氢合成对氨基苯酚反应性能评价

合成反应在100mL的Buchiglas压力反应釜中进行。将酸性离子液体纳米铂双功能催化体系与去离子水配制成混合溶液,其中,Pt催化剂用量是指催化剂质量占硝基苯原料量的百分数,离子液体浓度为22.5%(w)。将1.2g硝基苯(NB)、20mL混合溶液及0.01g的十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)加入釜

中,用氮气置换出釜中的空气,再向釜中通入氢气进行反应,搅拌转速为850r·min⁻¹。反应完成后,采用普通的萃取可实现未反应的硝基苯和副产物苯胺自反应体系中分离,将剩余液进行减压蒸馏后加入10mL去离子水,可使PAP以冷却结晶的方式析出,含有铂纳米溶胶的离子液体双功能催化体系进行重复使用。采用美国Waters公司515型高效液相色谱仪(HPLC)对反应液进行分析,紫外检测,波长232nm,色谱柱为Kromasil TMC-18,流动相为体积比70/30的甲醇/水溶液,流速为0.4mL·min⁻¹,外标法定量。

2 结果与讨论

2.1 Pt纳米粒子的形成

在 $n_{\text{IL}}/n_{\text{Pt}}=3217$ 及 $V_{\text{乙醇}}:V_{\text{水}}=1:1$ 的条件下,在UV-Vis光谱中考察了[PtCl₆]²⁻离子的变化和Pt纳米粒子的生成。

加入离子液体后的氯铂酸乙醇水溶液在回流前是淡黄色的,紫外光谱在261nm处显示一吸收峰,对应于[PtCl₆]²⁻离子的配位金属电荷位移跃迁,随着回流时间增加,261nm处的吸收峰逐渐减弱到30min时基本消失,如图1所示。说明[PtCl₆]²⁻离子在30min时已经基本按照下式被乙醇还原了:

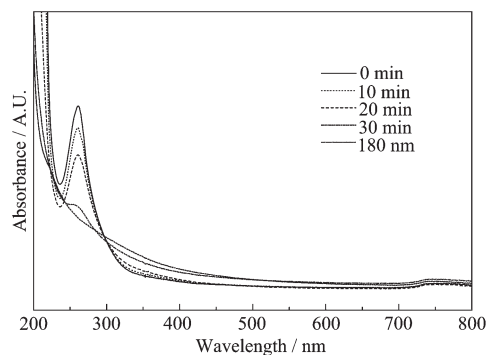
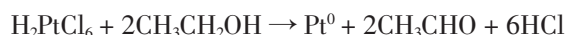


图1 IL-Pt纳米粒子形成过程中的紫外光谱

Fig.1 UV-Vis spectra during the formation of IL-Pt nanoparticles($n_{\text{IL}}/n_{\text{Pt}}=3217$)

溶液的颜色从淡黄色变为茶褐色,光吸收从紫外向可见光区域增加,显示了Pt纳米粒子能带结构的形成。在30min后出现宽的拖尾峰,而且随着回流时间的增加而增加。在紫外中这样的趋势已经被Duff^[6]和Teranishi^[7]等做了类似报道,证明已经生成了Pt纳米粒子。

正如上面所述,IL和H₂PtCl₆的混合溶液在回流前,紫外光谱在261nm处显示一吸收峰,对应于

$[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 离子的配位金属电荷位移跃迁。另一方面, 没有 IL 的 H_2PtCl_6 溶液, 也在 261 nm 处显示一峰, 如图 2 所示。紫外吸收峰的位置基本一致, 这说明 IL 和 Pt^{4+} 离子之间没有电子相互作用, 即 IL 未和 Pt^{4+} 离子形成配位。

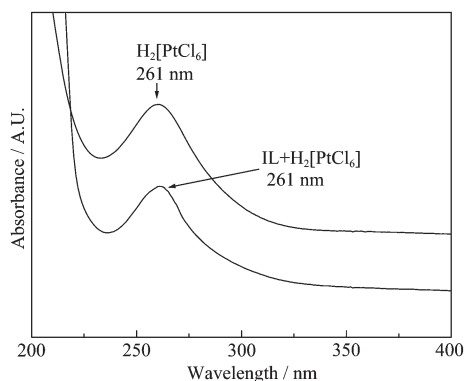


图 2 $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ 和 $\text{IL-H}_2[\text{PtCl}_6]$ 的紫外光谱

Fig.2 UV-Vis spectra of $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ and $\text{IL-H}_2[\text{PtCl}_6]$
($n_{\text{IL}}/n_{\text{Pt}}=3\ 217$)

2.2 离子液体及其修饰 Pt 纳米粒子的红外表征

图 3 是所制备的 IL-Pt 纳米粒子和所使用的离子液体的红外光谱图。可以看出, 两者具有相同的特征吸收峰, 这表明在 IL-Pt 纳米粒子的表面有离子液体修饰层的存在。所以在 IL-Pt 纳米粒子的制备过程中, 离子液体不但作为保护剂和稳定剂而且作为修饰剂修饰在了 Pt 纳米粒子的表面, 此外, 由于经过多次洗涤, 离子液体并没有被完全洗去, 这表明离子液体与 Pt 纳米粒子之间存在着较强的吸附, 正是这种离子液体在 Pt 纳米粒子表面上对 Pt 原子的强物理吸附作用, 不仅使离子液体同时起到保护剂、稳定剂和修饰剂的作用, 而且阻止了新生态的 Pt 纳米粒子的团聚和表面氧化。

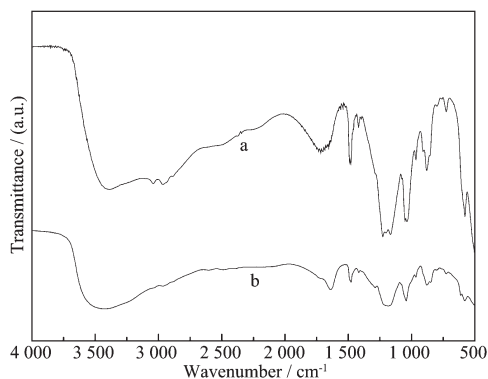


图 3 纯离子液体及其修饰的铂纳米粒子的红外光谱
Fig.3 FTIR spectra of the pure ionic liquid(a) and IL-Pt nanoparticles(b)($n_{\text{IL}}/n_{\text{Pt}}=3\ 217$)

2.3 离子液体修饰 Pt 纳米粒子的 XPS 分析

图 4 为离子液体表面修饰 Pt 纳米粒子中 Pt 元素的 XPS 谱图。Pt4f 结合能谱图中为 Pt4f 的 2 个自旋分裂峰, 其中 $\text{Pt}4f_{7/2}$ 峰的位置位于 70.7 eV, 这表明制备得到的 IL-Pt 纳米粒子中 Pt 以单质 Pt 形式存在^[1]。结合紫外和红外数据分析说明, 离子液体与 Pt 并未发生化学键合作用, 因而其是以强物理吸附的形式修饰在 Pt 纳米粒子的表面。

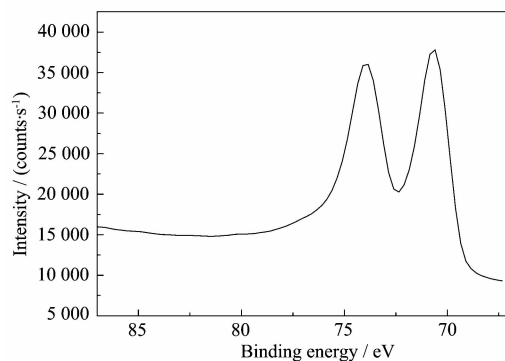


图 4 离子液体修饰的 Pt 纳米粒子的 XPS 谱图

Fig.4 XPS spectra of IL-Pt nanoparticles($n_{\text{IL}}/n_{\text{Pt}}=3\ 217$)

2.4 离子液体修饰 Pt 纳米粒子的 HRTEM 表征

图 5 中 a、b 分别为离子液体用量为 $n_{\text{IL}}/n_{\text{Pt}}=3\ 217$ 和 $n_{\text{IL}}/n_{\text{Pt}}=1\ 608$ 时得到的 IL-Pt 纳米粒子的透射电镜

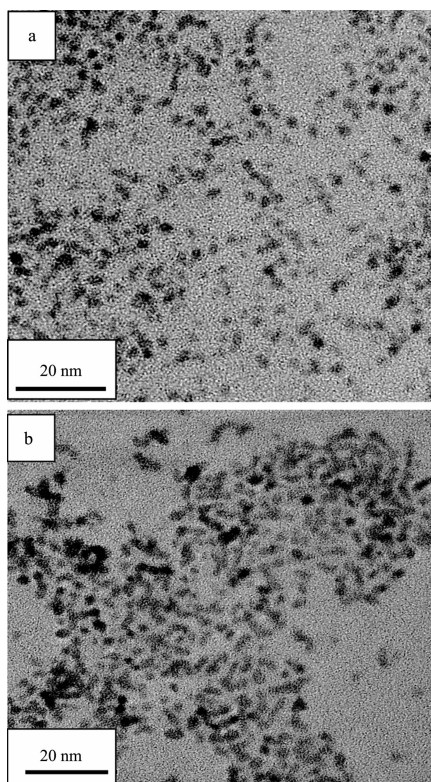


图 5 离子液体修饰的 Pt 纳米粒子的 HRTEM 照片

Fig.5 HRTEM images of IL-Pt nanoparticles

照片。可以看出,在加入离子液体量不同的情况下,得到的 IL-Pt 纳米粒子的粒径发生了改变,在离子液体用量为 $n_{\text{IL}}/n_{\text{Pt}}=1\ 608$ 时得到的 IL-Pt 纳米粒子的粒径较大,并且呈线状分布,当离子液体用量为 $n_{\text{IL}}/n_{\text{Pt}}=3\ 217$ 时得到的 IL-Pt 纳米粒子的粒径较小,约 3 nm 左右,并且分散较均匀。

离子液体是一种保护剂,可以减弱金属粒子之间的静电作用,用来防止 Pt 纳米粒子聚集。当离子液体用量为 $n_{\text{IL}}/n_{\text{Pt}}=1\ 608$ 时,不能很好地修饰 Pt 纳米粒子的表面以消除静电作用,因此,在制备 IL-Pt 纳米粒子的胶体分散体系过程中,可以清楚地看到 Pt 沉淀出来,但是其粒径的变化不是很大,这和 Teranishi 等^[7]的结论一致。

2.5 离子液体修饰 Pt 纳米粒子晶体结构分析

离子液体修饰的 Pt 纳米粒子的晶体结构可以由 XRD 测定,图 6 为 IL-Pt 纳米粒子的 XRD 图。可以看出,在 $2\theta=30^{\circ}\sim 90^{\circ}$ 范围内有 4 个衍射峰,分别为 39.897° 、 46.421° 、 68.005° 和 81.389° ,其对应于面心立方相金属铂的(111)、(200)、(220)、(311) 4 个晶面衍射,表明我们所制备的 IL-Pt 纳米粒子为面心立方结构金属铂。从图中还可以看出,这 4 个衍射峰都有非常明显的宽化现象,由于 X 射线衍射峰宽化是纳米粒子的特性之一,表明所制备的 IL-Pt 纳米粒子粒径较小,处于纳米量级,通过 Scherrer 公式计算,可得 IL-Pt 纳米晶粒粒径为 2.8 nm。

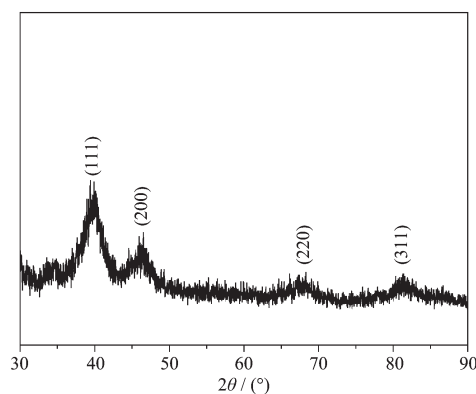


图 6 IL-Pt 纳米粒子的 X 射线衍射

Fig.6 XRD patterns of IL-Pt nanoparticles
($n_{\text{IL}}/n_{\text{Pt}}=3\ 217$)

由以上的表征结果,我们推测离子液体修饰铂纳米粒子的形成过程为:首先 Pt^{4+} 离子被还原为 Pt^0 原子,在 Pt^0 聚集成纳米粒子时,由于新生成的 Pt 纳米粒子的表面活性很大,容易和离子液体形成强物理吸附,即在 Pt 纳米粒子的表面形成了一层离子液

体的修饰层。正是这层离子液体的修饰层阻止了 Pt 的进一步聚集,即阻止了 Pt 纳米粒子粒径的增大,同时也阻止了 Pt 纳米粒子之间的团聚。

2.6 酸性离子液体纳米铂双功能催化体系的应用

2.6.1 纳米铂催化剂用量对反应性能的影响

在离子液体用量为 0.02 mol(即离子液体浓度为 22.5wt%)和 $V_{\text{乙醇}}:V_{\text{水}}=1:1$ 条件下制备得到的酸性离子液体纳米铂双功能催化体系,在反应时间 4 h,氢气分压 0.4 MPa,反应温度 85°C 的条件下,考察了 Pt 催化剂用量对催化合成 PAP 反应性能的影响,结果如图 7 所示。可以看出,随着 Pt 催化剂用量的增加,硝基苯转化率先上升然后基本保持不变,而 PAP 的收率是先上升然后呈下降趋势,极值点的 Pt 催化剂用量为 0.1wt%,此时,硝基苯转化率 98.6%,PAP 的收率达到 75.8%,苯胺收率为 22.8%,继续增加 Pt 催化剂用量并不能更加有效地提高硝基苯的转化率。分析认为,Pt 催化剂用量过低,所提供的加氢活性中心数目有限,造成硝基苯加氢生成苯基羟胺的量较少,因而会减少 PAP 的生成,但催化剂用量过多,所提供的金属加氢活性中心数目过多,导致加氢生成的苯基羟胺来不及重排,继续深度加氢生成苯胺,PAP 收率下降。因而,确定适宜的 Pt 催化剂用量为 0.1wt%,即是在 $n_{\text{IL}}/n_{\text{Pt}}=3\ 217$ 时得到 Pt 催化剂用量为最佳。

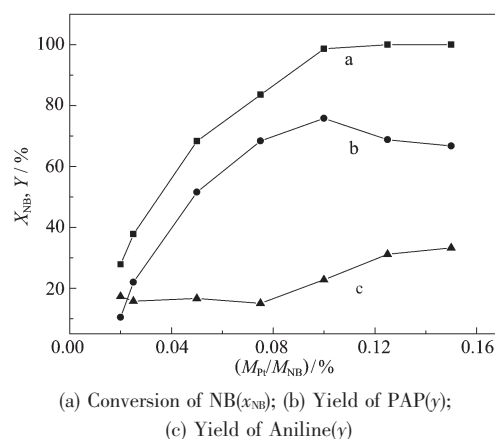


图 7 Pt 催化剂用量对催化性能的影响

Fig.7 Effect of amounts of Pt on catalytic activity

2.6.2 酸性离子液体纳米铂双功能催化体系的重复使用性能

在均相催化反应中催化剂的分离与回收是反应能否具有工业应用前景的关键。为解决酸性离子液体纳米铂双功能催化体系自反应体系中的回收问题。采用普通的萃取可实现未反应的硝基苯和副产

物苯胺自反应体系中分离,将剩余液进行减压蒸馏后加入少量去离子水,利用 PAP 在水溶液中溶解度低的特点,可使 PAP 以冷却结晶的方式析出,含有铂纳米溶胶的离子液体双功能催化体系进行重复使用。避免了硫酸溶液中需要大量的氨水中和反应液,造成后处理工艺复杂以及酸催化剂无法回收的问题。

表 1 为酸性离子液体纳米铂双功能催化体系的重复使用性能。可以看出,第二次使用时,硝基苯转化率和 PAP 收率分别下降为 86.8% 和 51.3%,这是因为催化剂有流失的现象,但是依然可以说明酸性离子液体纳米铂双功能催化体系具有重复利用性,这在以往合成 PAP 的研究中是未见报道的。我们对第二次反应后回收的双功能催化体系用 HRTEM 进行了考察,图 8 显示了通过 HRTEM 所观察的回收

后的 IL-Pt 纳米粒子的表面微观形貌。从图 8a 中可以看到,与图 5a 相比,金属粒子 Pt 依然保持了大小均匀且分散性良好。同理,图 8b 则为图 8a 放大后的图像,从图中可以看到,Pt 纳米粒子的粒径估计约 3 nm 左右,没有发生团聚或是长大,这说明 IL-Pt 纳米粒子具有良好的稳定性。

表 1 酸性离子液体纳米铂双功能催化体系的重复使用性能 *

Table 1 Reusability of acidic ionic liquid containing nano-Pt as bifunctional catalytic system

Reused No.	$X_{NB} / \%$	$Y_{PAP} / \%$
1	98.6	75.8
2	86.8	51.3

*Pt: 0.1%(w), ILs concentration: 22.5%(w),
CTAB: 0.01 g, 85 °C, 4 h, 0.4 MPa

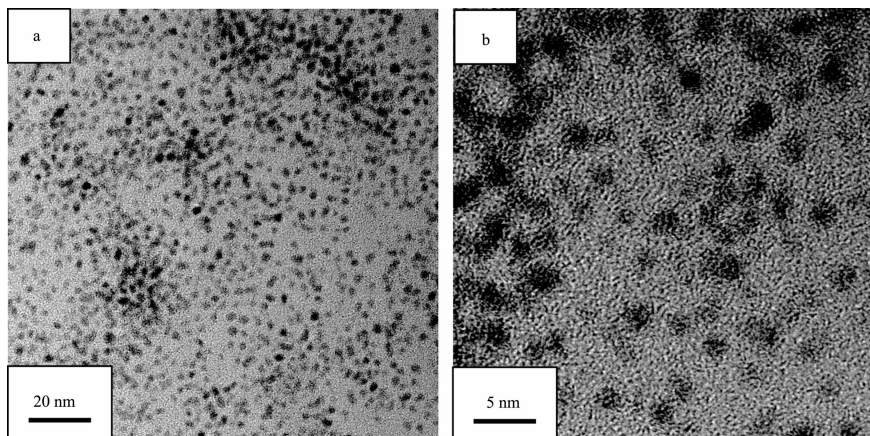


图 8 二次回收催化体系中 Pt 纳米粒子的 HRTEM 照片

Fig.8 HRTEM images of Pt nanoparticles in the 2nd recovered catalytic system

在工业生产中,每次反应前可以向反应体系内补充新鲜的 Pt/AC 催化利用以循环使用,因此,我们也可以通过每次补充新鲜的酸性离子液体纳米铂双功能催化体系以实现双功能催化剂的重复利用。

3 结 论

合成了 Brönsted 酸性离子液体[HSO₃-b-N(CH₃)₃]HSO₄ 并以其为修饰剂制备得到了 IL-Pt 纳米粒子。制备方法较为简单,在 Pt 纳米粒子制备过程中取缔了聚合物或是聚合物与离子液体联用。当离子液体用量为 $n_{IL}/n_{Pt}=3\ 217$ 时,离子液体有效阻止了 Pt 纳米粒子的团聚,所制备的 Pt 纳米粒子分散均匀,粒径约为 3 nm,具有面心立方相结构。而且,因为离子液体呈酸性,其与 Pt 纳米粒子可以构成一个新的酸性离子液体纳米铂双功能催化体系,该催化体系在

硝基苯加氢合成对氨基苯酚的反应中具有良好的催化性能,在 85 °C、4 h、0.4 MPa 条件下,硝基苯转化率 98.6%,PAP 收率 75.8%。回收的酸性离子液体纳米铂双功能催化体系中 Pt 纳米粒子依然具有良好的分散性和稳定性。

参考文献:

- [1] ZHANG Sheng-Mao(张晟卯), ZHANG Chun-Li(张春丽), WU Zhi-Shen(吴志申), et al. *Acta Phy. -Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2004**,**20**(5):554~556
- [2] ZHANG Sheng-Mao(张晟卯), LI Jian(李 健), ZHANG Chun-Li(张春丽), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(4):729~732
- [3] Jairton D, Gledison S F, Alexandre P U, et al. *J. Am. Chem.*

- Soc.*, **2002**,**124**(16):4228~4229
- [4] Hideaki I, Kensuke N, Yoshiki C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**(10):3026~3027
- [5] JIANG Yan-Lan(江炎兰), ZHANG Jin-Chun(张金春), WANG Jie(王 杰), et al. *Ordnance Material Science and Engineering (Bingqi Cailiao Kexue Yu Gongcheng)*, **2001**,**24**(6):64~68
- [6] Duff D G, Edwards P P, Johnson B F G. *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**(43):15934~15944
- [7] Teranishi T, Hosoe M, Tanaka T, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, **103**(19):3818~3827
- [8] LIU Han-Fan(刘汉范). *Polym. Bull.(Gaofenzi Tongbao)*, **2005**, (4):76~81
- [9] Xiao C X, Wang H Z, Kou Y, et al. *J. Catal.*, **2007**,**250**:25~32
- [10] ZOU Ming(邹 鸣), MU Xin-Dong(牟新东), KOU Yuan(寇 元), et al. *Chin. J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **2007**,**28**(5): 389~391
- [11] LIU Zheng-Qian(刘正乾), MA Jun(马 军). *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2007**,**65**(24):2965~2970