

离子液体[Bmim]BF₄中单分散 Ru 纳米粒子的制备及选择加氢性能

魏珺芳 王延吉* 励 娟 薛 伟

(河北工业大学绿色化工与高效节能河北省重点实验室, 天津 300130)

摘要: 采用化学还原法在离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([BMim]BF₄)中制备了单分散纳米金属 Ru 粒子。采用 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)、傅里叶红外光谱(FTIR)及热重(TG)对所制备样品的形貌和结构进行了表征。XRD 表征结果显示:在 [BMim]BF₄ 中制备的 Ru 具有六方紧密堆积结构,无氧化物峰出现;TEM 结果显示:采用正滴法制备的 Ru 纳米粒子为球形颗粒,呈现良好的单分散状态,粒径分布窄,为 2~5 nm,而采用反滴法制备的 Ru 纳米粒子则发生了严重的团聚,团聚体粒径大于 10 nm;FTIR 表征表明:Ru 纳米粒子表面存在[BMim]BF₄ 液体层,分析二者之间存在较强的物理吸附作用,[BMim]BF₄ 在 Ru 纳米粒子的制备中起到了修饰剂和保护剂的双重作用,这一推论通过 TG 分析得到了进一步验证。将分散于[BMim]BF₄ 的 Ru 纳米粒子作为催化剂应用于苯选择加氢反应,结果分析表明:Ru-离子液体-苯反应体系中,苯转化率仅有 0.3%;Ru-离子液体-苯-水反应体系中加氢活性较高,但环己烯选择性较低,在一定条件下,加氢 30 min,苯转化率为 27.3%,环己烯选择性仅为 14.5%。

关键词: 离子液体; Ru; 单分散纳米粒子; 苯; 选择加氢

中图分类号: O614.82*6 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2011)05-0850-05

Monodisperse Ru Nanoparticles in [Bmim]BF₄: Preparation and Application in Benzene Selective Hydrogenation

WEI Jun-Fang WANG Yan-Ji* LI Juan XUE Wei

(Key Laboratory of Green Chemical Technology & High-efficient Energy Saving of Hebei Province,
Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: The monodisperse Ru nanoparticles were prepared by chemical reduction method in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([BMim]BF₄). The prepared Ru nanoparticles were characterized by XRD as hexagonal close packed structure and no diffraction peak from oxidation products. TEM analysis of these nanoparticles shows that the monodisperse Ru nanoparticles prepared by positive dripping method disperse in the ionic liquids with diameter less than 5 nm. The Ru nanoparticles prepared by reverse dripping method agglomerate with diameter more than 10 nm. FTIR results indicate that a physically absorbed layer of ionic liquid is evident on the surface of Ru nanoparticles. TG results indicate that the ionic liquid serves not only as a protective agent or stabilizing agent to inhibit the aggregation of Ru nanoparticles, but also a modification agent adsorbed on the Ru nanoparticles. Results of benzene selective hydrogenation show that benzene conversion is relatively high in the reaction system with water, however the selectivity of cyclohexene is low, only 14.5% at 27.3% benzene conversion in the same system.

Key words: ionic liquids; Ru; monodisperse nanoparticles; benzene; selective hydrogenation

收稿日期:2010-11-08。收修改稿日期:2011-01-10。

973 计划前期研究专项(No.2010CB234602);国家自然科学基金(No.20706011)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yjwang@hebut.edu.cn

离子液体在催化、有机合成及萃取方面有着广泛的应用。随着离子液体研究的不断深入,其应用范围也越发广泛,近些年,国内外很多学者尝试使用离子液体替代纳米材料制备中所使用的挥发性有机溶剂,取得了一定的成果^[1-7]。在纳米材料的制备中,离子液体吸附在纳米结构的表面,可以起到稳定纳米粒子,防止其生长及团聚的作用^[8]。同时,由于离子液体优异的溶解性能和很好的离子化能力,作为表面活性剂或结构导向剂,在控制材料的形貌、尺寸以及结构方面可以起到重要的作用^[9],可以作为溶剂或稳定剂制备特殊性能的金属纳米粒子。王雪涛等^[10]在[Bmim]PF₆中制备了纳米Ni金属并将其应用于催化苯乙烯加氢反应中,其加氢活性显著高于常规方法制备的Ni催化剂。Bruss等^[11]在咪唑类离子液体中制备了Ru纳米粒子,用配体对其进行改性后应用于催化1-烯烃的氢甲酰化反应,也取得了一定的成果。王寒枝等^[12]报道了一种采用离子液体型高分子稳定剂稳定的铑纳米簇体系,对于苯环加氢具有优异的催化活性。Martin等^[13]在丁腈功能化的离子液体中制备了粒径约为2.5 nm的Ru纳米粒子,考察了纳米Ru在芳香腈中的加氢能力。

环己烯具有高活性的双键,是一种重要的有机化工原料^[14]。目前主要采用苯选择加氢的方法生产环己烯,其催化剂主要为贵金属Ru。用于催化苯选择加氢的Ru催化剂的制备方法有很多,如传统的化学混合法^[15]、沉淀法^[16]、浸渍法^[17]以及新开发的双微乳液法^[18]等。Silveira研究组^[19]曾在[Bmim]PF₆中采用氢气还原RuCl₃·3H₂O的方式制得了粒径约为50 nm的Ru纳米粒子,并将其应用于苯选择加氢反应中,催化剂加氢活性非常低,环己烯选择性也不好,最终只获得了2%的环己烯收率。我们在[Bmim]BF₄中通过化学还原法制备了平均粒径小于5 nm的单分散Ru粒子,并对Ru的形貌及结构进行了表征,考察了其对于苯选择加氢反应的催化性能。

1 实验部分

1.1 试剂

[Bmim]BF₄购于中科院兰州化学物理研究所;RuCl₃·H₂O购于天津市金铂兰精细化工有限公司;无水乙醇,苯及硫酸锌为天津科密欧化学试剂公司生产的分析纯试剂。

1.2 [Bmim]BF₄中Ru纳米粒子的制备

采用化学还原法制备Ru/[Bmim]BF₄催化剂。根

据还原剂与活性组分前驱体加入顺序的不同分为正滴法(Positive dripping method)和反滴法(Reverse dripping method),以正滴法为例具体操作步骤如下:将6.00 g [Bmim]BF₄置于三口烧瓶中,加入20.00 mL 0.15 mol·L⁻¹的KBH₄水溶液做为还原剂,60 ℃水浴下搅拌均匀;将0.06 g RuCl₃·H₂O溶解于20.00 mL水中,将该溶液以每滴2 s的速度逐滴加入到三口烧瓶中,搅拌回流120 min;将上述液体转移至梨形瓶中,60 ℃真空旋转蒸干至恒重,还原剂的分解产物会以沉淀的形式析出于旋蒸瓶底部,取上层液体即为分散于[Bmim]BF₄中的Ru粒子,记为P-Ru/[Bmim]BF₄,可直接用于催化苯选择加氢反应;反滴法是将20.00 mL还原剂以每滴2 s的速度逐滴滴加至溶解有6.00 g [Bmim]BF₄与0.06 g RuCl₃·H₂O的20 mL水溶液中,其它操作步骤与正滴法相同,制得的Ru粒子记为R-Ru/[Bmim]BF₄。

1.3 离子液体红Ru纳米粒子的表征

采用D/MAX-2500X射线衍射仪(XRD)分析Ru/[Bmim]BF₄分散体系中纳米粒子的大小和晶体结构,Cu靶(Kα,λ=0.154 18 nm),石墨单色器滤光,狭缝SS/DS 1°,RS 0.15 mm,工作电压40 kV,电流100 mA,扫描范围(2θ)10°~90°。用Tecnai G²F20场发射透射电子显微镜(HRTEM)表征Ru/[Bmim]BF₄纳米粒子的大小和分布,点分辨率0.248 nm,线分辨率0.102 nm,放大倍数可达105万倍;HRTEM样品的制备:将一滴用无水乙醇稀释的Ru/[Bmim]BF₄纳米粒子的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。采用NICOLET公司生产的NEXUS470型傅立叶变换红外光谱仪对Ru粉末、[Bmim]BF₄及Ru/[Bmim]BF₄进行红外扫描,液体样品采用涂膜法制备,粉末样品采用溴化钾压片法制备。采用SDT-Q600同步热分析仪对Ru粉末进行热分析,氮气氛围下,室温~500 ℃,升温速率10 ℃·min⁻¹。用于XRD、FTIR和TG表征的Ru粉末制备:用大量的无水乙醇清洗Ru纳米粒子,离心分离,80 ℃下真空干燥得到黑色粉末状Ru纳米粒子。

1.4 Ru/[Bmim]BF₄的苯选择加氢性能评价及产物分析

催化剂活性评价在500 mL 锆材高压釜中进行。Ru/[Bmim]BF₄-苯体系:将45.00 mL苯、0.90 g Ru/[Bmim]BF₄置入反应釜中,密封后用N₂置换釜中的空气,然后开始搅拌加热;当达到130 ℃时通入5.50 MPa的H₂,反应30 min后,停止加热,并用冰

水浴使反应釜降至室温,排掉 H_2 ,打开反应釜,取出反应混合物,静置分液后取上层油相产物进行分析。 $Ru/[BMim]BF_4$ -苯-水体系:操作步骤与上基本一致,区别在于加入物料为 15.00 mL 苯、30.00 mL 水、0.30 g $Ru/[BMim]BF_4$ 及 1.315 g 无机助剂硫酸锌。

使用北京北分瑞利分析仪器有限公司生产的 SP-3420A 型气相色谱对产物进行定量分析,氢火焰离子检测器(FID),色谱条件如下:WAX 毛细管柱(50 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.20 μ m), N_2 为载气,1.0 mL $\cdot$ min $^{-1}$,分流比 1/33,50~250 $^{\circ}C$ 程序升温,升温速率 15 $^{\circ}C\cdot$ min $^{-1}$,汽化室温度 200 $^{\circ}C$,检测器温度 220 $^{\circ}C$,进样量 0.1 μ L。

2 结果与讨论

2.1 Ru 纳米粒子的 XRD 衍射分析

采用化学还原法制得的 Ru 颗粒是典型的纳米粒子,图 1 给出了纳米 Ru 的 XRD 结果。XRD 曲线

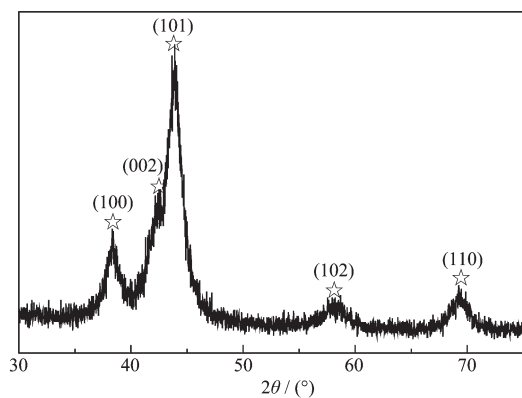


图 1 Ru 纳米粒子的 XRD 衍射图

Fig.1 XRD pattern of Ru nanoparticles

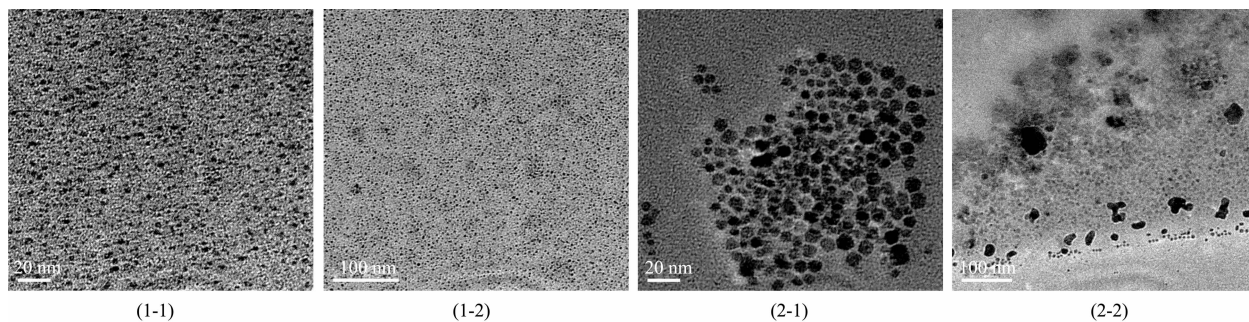


图 2 $Ru/[BMim]BF_4$ 的 HRTEM 照片

Fig.2 HRTEM images of $Ru/[BMim]BF_4$

2.3 Ru 纳米粒子的 FTIR 及 TG 分析

图 3 是 $[BMim]BF_4$ 、 $Ru/[BMim]BF_4$ 以及 Ru 粉末的红外光谱图。由图可以看出,三者的特征吸收峰基本一致,只有吸收强度略有差别,这表明采用化

学还原法制备 Ru 纳米粒子的过程中离子液体结构并未被破坏,离子液体与 Ru 粒子之间未发生化学键合,同时经溶剂洗涤后的 Ru 纳米粒子表面仍存在 $[BMim]BF_4$ 修饰层。可见,在 $Ru/[BMim]BF_4$ 制备

2.2 Ru 纳米粒子的 HRTEM 表征

在采用化学还原法制备 Ru 纳米粒子时,根据金属组分前驱体与还原剂的滴加顺序不同,分为正滴法和反滴法。正滴法是将金属组分前驱体的水溶液逐滴加到离子液体与还原剂的混合溶液中, Ru^{3+} 与还原剂发生氧化还原反应,生成 Ru^0 原子, Ru^0 聚集成为 Ru 纳米粒子时,由于新生成的纳米粒子表面活性很高,容易与离子液体发生强的物理吸附作用,此时就相当于离子液体在纳米粒子表面形成一层保护层,阻止 Ru 纳米粒子继续长大以及发生团聚。反滴法则是将还原剂逐滴加到金属组分前驱体与离子液体的混合溶液中,相对于正滴法,反滴法中金属组分的初始浓度较大,生成的 Ru^0 原子容易在局部迅速聚集生长,导致其平均粒径变大,并且易发生团聚。由 HRTEM 表征结果也可以发现,采用正滴法制备的 P-Ru 金属粒子形貌接近球状(如(1-1)和(1-2)所示),平均粒径为 2~5 nm,金属颗粒在离子液体中分布均匀,呈现良好的单分散状态;而采用反滴法制备的 R-Ru 金属粒子则出现了明显的团聚(如(2-1)和(2-2)所示),其平均粒径约为 10 nm,金属粒子的团聚体形貌各异,大小不一,在离子液体中分布的极不均匀。

过程中,离子液体不仅作为保护剂和稳定剂,而且作为修饰剂以一种较强的物理吸附作用吸附在了Ru纳米粒子表面。

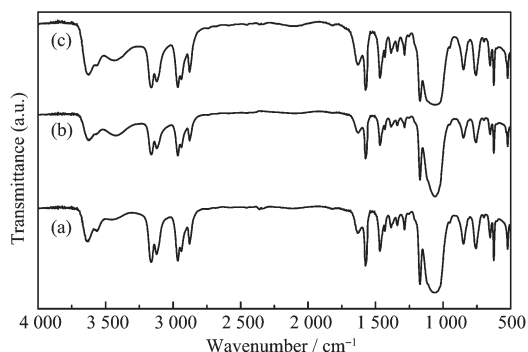


图3 [BMim]BF₄、Ru/[BMim]BF₄及Ru粒子的红外光谱

Fig.3 FTIR spectra of [BMim]BF₄ (a), Ru/[BMim]BF₄ (b) and Ru nanoparticles (c)

图4是[BMim]BF₄中所制备的Ru纳米粒子的热重分析图。由图可以看出,在温度高于300℃时样品开始急剧分解,约400℃后达到平衡,失重约17%。这一分解温度与纯离子液体[BMim]BF₄的分解温度非常接近,从而可见,在所制备的Ru纳米粒子表面确实有离子液体修饰层的存在,离子液体修饰层的质量约占所制备样品的17%。由图还可以看

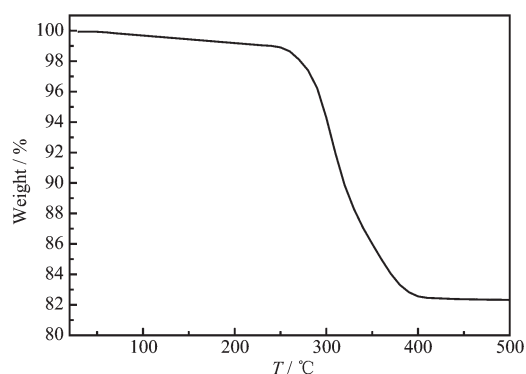


图4 Ru纳米粒子的热重曲线

Fig.4 TG curve of Ru nanoparticles

出温度低于300℃时Ru/[BMim]BF₄样品非常稳定,没有明显的失重,这表明离子液体所修饰的单分散Ru纳米粒子在温度不大于300℃时具有良好的热稳定性。

2.4 Ru/[BMim]BF₄的苯选择加氢催化性能

表1给出了Ru/[BMim]BF₄用于催化苯选择加氢反应的催化结果。由表1可以看出,在未加入水的Ru/[BMim]BF₄-苯体系中,反应30min,苯转化率极低,而在加入水之后苯转化率明显增大,在这里,水既不是反应物,也不是催化剂,由于Ru的亲水性较强,水的存在可以使Ru表面覆盖一层水膜,因此可以增大氢在反应体系中的溶解度,从而增大了水-油-气-固四相的接触几率,提高了反应速率。在Ru/[BMim]BF₄-苯-水体系中,助剂硫酸锌的加入可在一定程度上提高环己烯的选择性,其作用方式据文献报道可能有以下3种:(1)通过金属离子的化学吸附作用提高Ru表面的亲水性,进而提高环己烯的选择性^[20];(2)占据Ru表面较强的加氢活性中心,降低环己烯深度加氢成为环己烷的几率^[21];(3)环己烯与金属离子生成加合物而趋于稳定,抑制了进一步加氢^[22]。实际上可能为上述一种或一种以上共同起作用。降低Ru在[BMim]BF₄中的分散量可明显抑制其加氢活性,使得环己烯选择性得到一定程度的提高;增大其分散量则可提高其加氢活性,环己烯选择性也随之下降。可见,在苯选择加氢反应中,Ru作为加氢活性中心,其数量存在一个适宜值:活性中心太少时苯转化率低;活性中心过多,环己烯则会迅速转化为深度加氢副产物环己烷。结合TEM表征结果分析R-Ru/[BMim]BF₄加氢活性低的原因可能是:R-Ru/[BMim]BF₄中Ru团聚严重,分散状态差,使得加氢活性中心太少所致。

无论是在Ru/[BMim]BF₄苯体系,还是在Ru/[BMim]BF₄-苯-水体系中,环己烯选择性均不是很

表1 Ru/[BMim]BF₄对苯选择加氢反应的催化性能

Table 1 Catalytic activity of Ru/[BMim]BF₄ on selective hydrogenation of benzene

Catalyst	Water / mL	ZnSO ₄ / g	Amount of Ru in [BMim]BF ₄ / wt%	Conversion of benzene / %	Selectivity of cyclohexene / %
P-Ru/[BMim]BF ₄	0.000	0.000	1.500	0.300	16.300
P-Ru/[BMim]BF ₄	30.000	0.000	1.500	89.400	0.000
P-Ru/[BMim]BF ₄	30.000	1.315	1.500	27.300	14.500
P-Ru/[BMim]BF ₄	30.000	1.315	1.000	1.600	57.500
P-Ru/[BMim]BF ₄	30.000	1.315	2.000	53.800	4.700
R-Ru/[BMim]BF ₄	30.000	1.315	1.500	0.700	54.200

高,分析这可能是因为[BMim]BF₄中制备的 Ru 金属粒子粒径小,活性较高,使得苯加氢产物不容易停留在环己烯阶段。

3 结 论

通过化学还原法在[BMim]BF₄中制备了单分散 Ru 纳米粒子,在该过程中 Ru³⁺被还原成具有六方紧密堆积结构的 Ru⁰;采用正滴法制备的 Ru 纳米粒子呈单分散球状,直径不大于 5 nm,分散状态良好,而反滴法制备的 Ru 纳米粒子则发生了严重的团聚;[BMim]BF₄在化学还原过程中不仅起到了保护剂及稳定剂的作用,防止了 Ru 粒子的氧化,同时作为修饰层以较强的物理作用吸附在 Ru 粒子表面,阻止其团聚长大。[BMim]BF₄中制备的 Ru 纳米粒子在苯选择加氢反应中催化效果不佳,在无水体系中苯转化率极低,分析可能是因为反应物与催化剂之间的接触与扩散状态不佳;加入水之后,虽然四相接触得到改善,苯转化率明显提高,但环己烯选择性较低。反应体系中 Ru 纳米粒子的分散状态对其催化性能影响明显,分散性能差的 Ru 粒子加氢活性低。

参考文献:

- [1] Zhu Y J, Wang W W, Qi R J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,**43**:1410-1014
- [2] Antonietti M, Kuang D B, Smarsly B, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,**43**:4988-4992
- [3] Zhou Y. *Curr. Nanoscience*, **2005**,**1**:35-42
- [4] Scheeren C W, Machado G, Dupont J, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**:4738-4742
- [5] Dash P, Millei S M, Soett R W J. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2010**,**329**:86-59
- [6] Wang Y, Yang H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**:5316-5317
- [7] Avelino Corma, Irene Domínguez, Tania Ródenas, et al. *J. Catal.*, **2008**,**259**:26-35
- [8] Zhang J, Sun L D, Yin J L, et al. *Chem. Mater.*, **2002**,**14**(10):4172-4177
- [9] Zhou Y, Antonietti M. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**(17):1452-1455
- [10] WANG Xue-Tao(王雪涛), YU Lin(余林), PENG Lan-Jiao(彭兰乔), et al. *J. Funct. Mater.(Gongneng Cailiao)*, **2008**,**39**(3):19-522
- [11] Bruss A J, Gelesky M A, Machado G, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**,**252**:212-218
- [12] WANG Han-Zhi (王寒枝), MU Xin-Dong(牟新东), KOU Yuan(寇元). *Abstracts of the 25th CCS Congress(I)*(中国化学会第二十五届学术年会论文摘要集:上册). Changchun: [s.n.], **2006**:82
- [13] Precht M H G, Scholten J D, Dupont J. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2009**,**313**:74-78
- [14] TIAN Ai-Guo(田爱国). *Chem. Ind. Eng. Prog. (Huagong Jinzhan)*, **2003**,**22**(5):529-532
- [15] JIA Ji-Fei(贾继飞), ZHANG Tao(张涛), XU Zhu-Sheng(徐竹生), et al. *Speciality Petrochem.(Jingxi Shiyu Huagong)*, **1997**,**3**:46-50
- [16] SHI Rui-Juan(师瑞娟), LIU Shou-Chang(刘寿长), WANG Hui(王辉), et al. *J. Mol. Catal.(China)(Fenzi Cuihua)*, **2005**, **19**(2):141-145
- [17] LIU Shou-Chang(刘寿长), LUO Ge(罗鸽), HAN Min-Le(韩民乐), et al. *Chinese J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **2001**,**22**(6):559-562
- [18] SONG Yin(宋颖), JIN Chang-Qin(金长青), XUE Wei(薛伟), et al. *J. Hebei Univ. Technol.(Hebei Gongye Daxue Xuebao)*, **2009**,**38**(1):12-16
- [19] Silveira E T, Umpierre A P, Rossi M R, et al. *Chem. Eur. J.*, **2004**,**10**(15):3734-3740
- [20] Struijk J, d'Angremond M, Lucas-de Regt W J M, et al. *Appl. Catal. A: General*, **1992**,**83**:263-295
- [21] Struijk J, Moene R, Scholten J J F, et al. *Appl. Catal.*, **1992**, **89**:77-102
- [22] Nagahara H, Ono M, Konishi M, et al. *Appl. Catal.*, **1997**, **121**:448-451