

离子液体中功能材料的合成

刘志敏, 苗世顶, 丁昆仑
(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

摘要: 离子液体为功能材料的合成提供了新的重要途径。本文扼要介绍了近年来在利用离子液体合成功能材料方面开展的一些工作, 主要包括离子液体辅助的天然黏土矿物负载型纳米催化材料的制备及微波加热条件下离子液体中纳米晶体的合成研究。

关键词: 离子液体; 功能材料; 催化材料; 纳米晶体

Synthesis of functional materials using ionic liquids

LIU Zhimin, MIAO Shiding, DING Kunlun

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: Ionic liquids (ILs) provide new routes for the synthesis of functional materials. Herein, the recent work on the synthesis of our group is summarized, which mainly includes the preparation of IL-mediated natural clay supported nanocatalysts and synthesis of nanocrystals under microwave heating in ILs.

Key words: ionic liquids; functional material; catalytic material; nanocrystal

引言

离子液体 (ionic liquids, ILs) 是由有机阳离子和阴离子构成的、在室温或近室温下呈液态的物质。一般来说, 离子液体具有优良的化学稳定性和相对较高的热稳定性, 呈液态的温度区间大, 具有较宽的电化学窗口等, 尤其是离子液体具有不挥发或者挥发性极低的特性, 因而不对大气造成污染, 被认为是一类新型的环境友好介质 (当然, 并非所有的离子液体都是环境友好的)^[1]。离子液体已经在诸多领域得到应用, 尤其在有机合成方面的研究最为广泛。近年来, 离子液体也成功用于材料合成领域, 利用离子液体的特性发展了多种合成材料的方法, 同时制备了一些特殊结构的材料^[2-5]。化学功能材料的研究一直是人们非常关注的研究课题, 离子液体的发展为新型功能材料的发展提供了新的契机。本课题组利用离子液体的特性, 提出了一些

利用离子液体进行功能材料设计的新思路, 并制备了多种功能材料。本文作扼要介绍。

1 离子液体辅助的天然黏土矿物负载型催化材料的制备

近年来, 利用离子液体制备负载型非均相催化材料受到人们的广泛重视。在这些催化材料中, 离子液体通过物理吸附、化学键合等不同方式负载于多孔固体载体上。由于兼具均相催化剂和多相催化剂的一些共同优点, 此类催化剂可直接用于连续固定床反应过程, 并显示出明显的优势。迄今为止, 离子液体负载型催化剂已用于 Aldol 反应、加氢反应、氧化反应、Heck 反应以及氢甲酰化反应等诸多反应体系, 展现出良好的应用前景。

蒙脱石、凹凸棒石 (坡缕石) 等黏土矿物是一类环境友好材料, 它们既有各自特定的晶体结构, 又普遍具有颗粒细小、比表面积大、吸附性强及离子交换能力强等特点, 是优良的催化剂载体。研究表明, 黏土矿物对离子液体有较强的吸附能力, 可使离子液体牢固地负载到黏土矿物上。蒙脱石是一种层状结构的硅铝酸岩, 层间富含阳离子, 能够与

联系人及第一作者: 刘志敏 (1968—), 女, 研究员。

E-mail: liuzm@iccas.ac.cn

基金项目: 功能化离子液体的基础研究项目 (20533010)。

离子液体进行离子交换。基于对蒙脱石结构、离子液体性质及二者相互作用特点的认识,提出了一种离子液体辅助下合成蒙脱石负载型催化材料的方法^[6]。首先,在室温下用离子液体水溶液处理蒙脱石,使离子液体负载到蒙脱石上;然后,将负载了离子液体的蒙脱石分散到氯化钌水溶液中,充分搅拌后,将水蒸发除去,使氯化钌均匀分散到蒙脱石上;在 200℃ 温度条件下,氢气还原蒙脱石/离子液体/氯化钌复合物,得到 Ru/离子液体/蒙脱石复合材料。X 射线衍射分析显示,用离子液体处理的蒙脱石层间距增大,表明离子液体进入了蒙脱石的层间,起到柱撑作用。用透射电子显微镜观察得到的复合材料,发现 Ru 纳米粒子不仅牢固地附着在蒙脱石的表面,而且进入蒙脱石的层间。正是这种特殊的结构导致对苯加氢反应表现出很高的催化活性,远高于目前使用的 Ru/Al₂O₃、Ru/C 催化剂,并且多次使用没有出现活性降低情况,表明离子液体与 Ru 纳米粒子对催化反应显示出良好的协同效应。该工作首次报道了将天然黏土矿物与离子液体相结合制备高效催化剂的方法,通过离子液体与蒙脱石间的静电作用及离子液体与 Ru 纳米粒子的络合作用,设计合成了 Ru/离子液体/蒙脱石复合材料。

以上方法可拓宽到其他黏土矿物负载型催化材料的设计合成。如在离子液体的辅助下,成功地将铑纳米粒子负载到凹凸棒石上,得到了 Rh/离子液体/凹凸棒石复合材料。该材料对烯烃加氢表现出很高的催化效率^[7]。以上研究为离子液体的应用和新型催化材料的设计提供了新思路。

2 离子液体中微波加热法合成纳米晶

微波加热是一种绿色技术。离子液体具有较强的微波吸收能力,在微波辐照下能以很快的速度达到较高的设定温度。因此,以离子液体为介质的微波加热成为一种良好的加热方式,在有机合成中得到应用。上海硅酸盐研究所将这种方法应用于无机纳米材料的合成,制备了一系列无机纳米材料^[8-10]。本课题组在利用微波加热离子液体制备纳米材料方面开展了系列研究。

首次提出了将离子液体与微波加热相结合,在碳纳米管上沉积金属或金属化合物的方法。该方法操作简单,只需微波加热分散有碳纳米管的无机金属盐离子液体溶液,即可在很短的时间内将由金属

盐热化学反应生成的金属或金属氧化物纳米粒子负载到碳纳米管上^[11-12]。例如,微波加热分散有碳纳米管的氯铂酸三氟乙酸四甲基胍溶液 30s,即得到 Pt/碳纳米管复合物。透射电子显微镜观测显示,Pt 纳米粒子呈晶态,尺寸为 2~3 nm,非常均匀地沉积在碳纳米管上,并且几乎每根碳纳米管上都负载了 Pt 纳米粒子。

在另外一项研究中^[13],直接将溶有 HAuCl₄·3H₂O 的 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 ([C₄mim]BF₄) 微波加热,得到了大尺寸的单晶金纳米片,其形态主要为不规则的大片,但也有一部分为规则的三角形或六角形纳米片。大部分纳米片的尺寸大于 30 μm,厚度在 50 nm 左右。在对比实验中,发现在另一种咪唑类离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 ([C₄mim]PF₆) 中,利用微波加热同样可以生成大尺度的金纳米片;而在相同条件下,微波加热 HAuCl₄·3H₂O 的乙二醇溶液,只能得到金的纳米颗粒,没有金纳米片生成。由此可以推断,大尺度金纳米片的生成与所用咪唑类离子液体的性质和结构密切相关。[C₄mim]BF₄ 和 [C₄mim]PF₆ 这两种离子液体可以通过阴、阳离子之间的氢键形成二维多聚结构^[14],这种规整的结构对金纳米片的形成起到了模板作用。因此,离子液体不仅可以作为微波吸收剂,使反应体系很快达到反应温度,同时又诱导了金纳米片的片状结构。

此外,还在利用离子液体微波加热合成金属氧化物纳米晶体方面开展了工作。例如,以 1-甲基-4-丁基咪唑四氟硼酸盐为介质,以异丙醇钛为前驱体,利用微波加热成功地合成了 TiO₂ 纳米晶体^[15]。纳米晶的尺寸为 10 nm 左右,大部分呈规整的截角八面体结构。其形成机理主要是由于离子液体在 TiO₂ 晶面上的选择性吸附,从而导致了这种结构。

3 介孔 SrCO₃ 微球的合成

离子液体种类繁多,除共性外,它们还各有特点。充分利用它们的特性,可以制备不同的功能材料。胍类离子液体具有较强的吸收 CO₂ 的能力,利用这一特性,在四甲基乳酸胍 (TMGL) 离子液体中合成了 SrCO₃ 微球。在这一研究中,首先在室温常压下用 CO₂ 饱和 TMGL;然后,将固体 SrCl₂ 溶解到离子液体中,再滴加 NaOH 水溶液,

生成透明溶液。将溶液加热至 140℃，逐渐有固体析出，回流 10 h。分离洗涤固体产物，进行表征。XRD 分析显示，固体物为 SrCO₃；扫描电子显微镜观测发现 SrCO₃ 是尺寸为 300~400 nm 的微球；N₂ 吸附分析表明 SrCO₃ 具有介孔结构，比表面积为 69.4 m² · g⁻¹，平均孔尺寸为 5.7 nm，且分布较窄。该方法的主要特点是操作简单，无需模板剂即可制备介孔材料^[16]。

4 结 论

离子液体独特的物理化学性质，使其在功能材料合成方面已显示出良好的应用前景。然而，离子液体在材料尤其是纳米材料制备领域的应用还处于起步阶段。如何充分利用离子液体的特殊性质制备出先进功能材料，并通过调节离子液体的溶液性质而调控所得材料的结构，以实现材料制备的环境友好性与材料使用的功能性有机结合，在这方面仍需要开展深入系统的工作。开展离子液体体系中的功能材料的合成有望为功能材料的制备提供新的有效途径。

References

- [1] Welton T. *Chem. Rev.*, 1999, **99**: 2071-2084
 [2] Zhou Y, Antonietti M. *Adv. Mater.*, 2003, **15**: 1452
 [3] Nakashima T, Kimizuka N. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003,

125: 6386

- [4] Cooper E R, Andrews C D, Wheatley P S, Webb P B, Wormald P, Morris R E. *Nature*, 2004, **430**: 1012-1016
 [5] Huang J, Jiang T, Gao H X, Han B X, Liu Z M, Wu W Z, Chang Y H, Zhao G Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**: 1397-1399
 [6] Miao S D, Liu Z M, Han B X, Yu X, Du J M, Miao Z J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **46**: 266
 [7] Miao S D, Liu Z M, Zhang Z F, Han B X, Miao Z J, Ding K L, An G M. *J. Phys. Chem. C.*, 2007, **111**: 2185-2190
 [8] Zhu Y J, Wang W W, Qi R J, Hu X L. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**: 1410-1414
 [9] Jiang Y, Zhu Y J. *Chem. Lett.*, 2004, **33**: 1390
 [10] Wang W W, Zhu Y J. *Inorg. Chem. Commun.*, 2004, **7**: 1003
 [11] 刘志敏, 韩布兴, 孙振宇, 高海翔. 一种制备金属或金属氧化物碳纳米管复合材料的方法: ZL200410046388.5. 2007-04-25
 [12] Liu Z M, Sun Z Y, Han B X, Zhang J L, Huang J, Du J M, Miao S D. *J. Nanosci. Nanotech.*, 2006, **6**: 177-179
 [13] Li Z H, Liu Z M, Zhang J L, Han B X, Du J M, Gao Y A, Jiang T. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**: 14445
 [14] Dupont J. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2004, **13**: 341
 [15] Ding K L, Miao Z J, Liu Z M, Zhang Z F, Han B X, An G M, Miao S D, Xie Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**: 6362-6363
 [16] Du J M, Liu Z M, Li Z H, Han B X, Huang Y, Zhang J L. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2005, **83**: 145-149

作者简介

刘志敏 (1968—), 女, 博士, 研究员, 课题组长。1997 年在中国石油大学 (北京) 获博士学位。长期从事与超临界流体、离子液体等绿色介质相关的研究, 近年来研究方向主要集中在用绿色溶剂构筑化学功能材料。在国内外主要刊物上共发表 SCI 收录论文 170 余篇, 其中影响因子 3.0 以上论文 80 多篇; 申请和获授权国家发明专利 19 项; 任两种国际期刊的编委。