

纳米材料合成领域中离子液体的应用

张金生 田中禾 李丽华* 吴 限 马 诚 谢晓霞 范晓朋

(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部,抚顺 113001)

摘 要 介绍了在纳米材料领域的研究中,离子液体由于其特殊的功能化结构及其热稳定性好、溶解能力强等特点被广泛应用于纳米材料的制备领域的现状。对近年来离子液体在纳米材料合成方面的应用进展进行了综述。

关键词 离子液体,纳米材料,合成,应用

Application of ionic liquids in nanomaterial field

Zhang Jinsheng Tian Zhonghe Li Lihua Wu Xian Ma Cheng Xie Xiaoxia Fan Xiaopeng

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering,
Liaoning Shihua University, Fushun 113001)

Abstract In recent research of nanomaterials, due to the special functional structure and high thermal stability, great solubility and so on, ionic liquids (ILs) have been used extensively in nanomaterials synthesis area. The development of ILs application in nanomaterials synthesis recent years was reviewed.

Key words ionic liquid, nanomaterial, synthesis, application

纳米材料是指由处于纳米尺度范围内的超微颗粒、聚集体以及纳米微晶等构成的材料,包括金属、非金属、有机、无机和生物等多种粉末类材料^[1]。纳米材料优于普通晶体材料的性质使其在力学、电磁学、光学、催化和超导性能等方面表现出众。因此,被广泛应用于催化剂及陶瓷、气敏、纺织、发光和生物医学材料等领域^[2]。

离子液体是一种在室温或接近室温条件下完全由阴阳离子组成的液态熔融盐。国内外研究的离子液体阳离子主要分为烷基季铵离子、烷基季磷离子、1,3-二烷基取代的咪唑离子和 *N*-烷基取代的吡啶离子四大类^[3]。

离子液体阴离子分为无机类阴离子和有机类阴离子,根据阴离子在水中的溶解性,可以将离子液体分为亲水性离子液体和疏水性离子液体。离子液体的独特性质使其在纳米材料合成领域中得到了广泛的应用^[4]。

1 离子液体在纳米材料合成中的应用

合成纳米材料采用传统化学方法存在反应条件复杂、试剂要求高、产物结构有缺陷以及产率低等问

题。而离子液体作为新型反应溶剂和模板剂应用于纳米材料的合成已成为国内外研究的热点。

1.1 离子液体用于微波法合成纳米材料

微波能通过介质材料的偶极子在高频交变电场中克服分子间相互作用力和无规则热运动,改变原有的运动和排列方式,从而产生一种分子水平上的热源和微观上的结构调控^[5]。离子液体普遍具有很高的极性,能很好的吸收微波的能量,达到迅速升温 and 均匀加热的目的。同时还伴随着一种特殊的“非热效应”使反应活化能降低,极大缩短了反应的时间。

Zhu 等^[6]首创性的采用微波辅助离子液体合成无机纳米材料:以 1-丁基吡啶四氟硼酸盐($\text{BuPy}^+[\text{BF}_4]^-$)离子液体为溶剂,在不同条件的微波辐射下成功制备出直径 15~40nm,长度 700nm 左右的碲(Te)纳米线以及直径 20~100nm,长度为十几微米的 Te 纳米棒。

Ding 等^[7]借助相应的元素前驱体,采用微波辅助季磷盐离子液体合成了金属硫族化物的微/纳米结构。在溶解硒(Se),Te 等元素时借助微波辅助加热溶解,冷却时产生长度介于 0.1~1mm,宽度 5 μm

基金项目:辽宁省自然科学基金(201202124)

作者简介:张金生(1960-),男,博士,教授,主要研究方向为分析化学。

联系人:李丽华(1964-),女,博士,教授,主要研究方向为应用化学。

左右的微米棒。在微波合成的实验中,合成出的硒化铅(PbSe)和碲化铅(PbTe)产物呈现出高度分支的尺寸在几百纳米的立方微晶。硫(S)与锑(Sb)和铋(Bi)反应分别合成了硫化锑(Sb_2S_3)纳米棒和硫化铋(Bi_2S_3)纳米带结构。溶解在离子液体中的S通过腐蚀机理侵略性的进攻金属微粒,配体与S族化合物表面之间的相互作用力在微粒的结构和尺寸方面起到了重要的作用。

Cybinska等^[8]使用微波合成仪将适当比例铋(Bi)的醋酸盐和镧系金属的醋酸盐水合物及离子液体混合均匀进行合成。正丁基胺离子是一种饱和的胺阳离子,氨基上的头部基团能与微粒表面形成较强的相互作用促进反应的进行。而胆碱阳离子由于其末端羟基能形成氢键,使其在纳米材料的结构形成上起到了决定性作用^[9-11]。用正丁基胺盐为阳离子的离子液体合成的纳米材料磷酸铋(BiPO_4)的微粒尺寸为 $(9\pm 2)\text{nm}$,而掺杂了镧系金属后的微粒为 $(6\pm 2)\text{nm}$ 。改用含胆碱阳离子的离子液体后,纳米材料的尺寸减小,其原因可能为在微粒成长的过程中会与羟基基团产生一定的相互作用而产生位阻,起到结构调控的作用。使用微波在相对较低的温度下进行并加速反应,离子液体提供无水环境并使得合成出的磷酸铋(BiPO_4)-镧系金属掺杂纳米材料都表现出较高的冷发光效率,其中掺杂铕离子(Eu^{3+})的 BiPO_4 纳米材料量子效率范围达到49%~65.5%。

Chen等^[12]利用1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐($[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$)离子液体作为反应溶剂、能量传递介质,通过溶解再结晶的方式形成二氧化钛(TiO_2)介孔结构,在微波条件下合成了 Ti^{3+} 自掺杂的 TiO_2 可见光催化介孔材料。经过真空烧培过后形成一种顶端被截去的双锥八面体结构的 TiO_2 - Ti^{3+} 自掺杂纳米材料,其直径20nm左右,孔径2~3nm。真空煅烧后 TiO_2 中的 Ti^{3+} 在空气中的稳定性增强并具有更多的氧空位,可见光照射下的分子氧的吸收效率和电荷分解能力也有了很大提高。而且其独特的晶核无序/表面壳层有序的结构能有效保护 TiO_{2-x} 纳米材料的核心免受氧化作用的影响,阻止 Ti^{3+} 和溶液中溶解氧的氧化作用,使该材料能有效的循环利用。

1.2 离子液体用于微乳液法合成纳米材料

离子液体与常规构成微乳液的表面活性剂、油或者水相结合可以形成新型的微乳液体系。纳米材料的合成位于微乳液的球型内核中,所以合成的纳米材料都具有球形或类球形的统一形状;而且微乳

液中形成的纳米材料表面会吸附一层表面活性分子,能有效阻止纳米材料间的团聚现象,形成材料的分散单体。

Zhang等^[13]分别将氯钯酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6]$ 和氯金酸($\text{HAuCl}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)溶解在 H_2O 和1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐($[\text{Bmim}]\text{PF}_6$)后,通过 $\text{H}_2\text{O}/\text{TX-100}/[\text{Bmim}]\text{PF}_6$ 微乳液体系合成钯-金(Pd-Au)复合纳米材料。六氯钯酸根($[\text{PdCl}_6]^{2-}$)离子在水核中被TX-100原位还原形成Pd微粒,接着氯金酸根($[\text{AuCl}_4]^-$)穿过界面薄膜与已经形成的钯(Pd)纳米材料反应生成微粒的平均尺寸4.5nm的钯金纳米材料(Pd_4Au)。随后的研究发现, Pd_4Au 与碳纳米管(CNTs)相结合制备出的电化学催化材料能在碱性环境下表现出对乙醇极高的电解氧化能力。微乳液作为良好的反应媒介为双金属纳米材料合成提供了绝佳的反应场所,整个合成过程不需要添加额外的还原剂、无需高温条件。

Serra等^[14]在离子液体微乳液中使用聚碳酸酯微孔滤膜为模板,采用电化学方法合成了各种内消旋和纳米孔分布形式的钴铂合金(CoPt)介孔纳米管。由于聚碳酸酯微孔滤膜模板的不一致性,所得纳米管直径在1802~20nm之间,而其长度W型为 $4.1\mu\text{m}$,IL/W型为 $3.7\mu\text{m}$, β (双连续)型为 $3.4\mu\text{m}$,W/IL型为 $3.1\mu\text{m}$,电沉积效率依次降低。而平均孔洞尺寸 $\text{IL}/\text{W}>\beta>\text{W}/\text{IL}$,最高孔径率的W/IL型材料孔洞直径10~14nm,并且其活性面积(ECSA)值高达 $195.4\text{m}^2/\text{g}$,内部的多孔构造十分发达。与无孔洞Pt纳米材料和商业化Pt/C电化学催化剂^[15-16]相比,该材料应用于甲醇氧化的电催化效率分别提高了3.3倍和12倍,在电化学催化中表现出很强的抗催化剂中毒性以及状态稳定性^[17]。

Wang等^[18]采用十六烷基三甲基咪唑盐溴盐($[\text{C}_{16}\text{mim}]\text{Br}$)和1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐($[\text{Emim}]\text{Ac}$)离子液体分别作为表面活性剂和极性相,制备了 $[\text{C}_{16}\text{mim}]\text{Br}$ /正丁醇/环己烷/ $[\text{C}_8\text{mim}]\text{Ac}$ 离子液体微乳液,之前还未有采用两种离子液体构建微乳液体系合成淀粉纳米材料的报道。以 $[\text{C}_{16}\text{mim}]\text{Br}$:正丁醇为3:1的质量配合比混合作为表面活性剂;环己烷、 $[\text{C}_8\text{mim}]\text{Ac}$ 分别为非极性和极性相,辛烯基琥珀酸酐淀粉作为原料,表氯醇作为交联剂,通过与IL/O微乳液的交联反应制备出平均直径80.5nm的淀粉纳米材料。以盐酸米托蒽醌为药物模型对淀粉纳米材料对于药物的负载和释放进行了研究。其中装载封包效率最高可达21.22%,

释放率在 10h 内达到 91.47% 后趋于平衡。

1.3 离子液体用于模板法合成纳米材料

较之传统的分子性溶液,离子液体中的咪唑基和长烷基链具有两亲性质,可在液体状态下自发形成延长氢键从而获得良好的结构模板,为合成提供了一个稳定的反应环境。Cooper 等^[19]于 2004 年首次提出不同于以往的水合热及溶剂热合成的“离子热”的概念,并提出离子液体在微结构的构筑中不仅作为溶剂而且还作为结构导向剂。因此,离子液体可在合成中同时作为模板剂和溶剂以获得结构良好有序的纳米材料。

Yuan 等^[20]利用 $C_{12}mimBr$ 和十二烷基硫酸钠(SDS)组成正负表面活性剂体系,两者在不同电荷头部基团的相互静电作用下以一定阴阳离子比例形成囊泡结构的模板,乙醇作为稳定剂。原料正硅酸乙酯(TEOS)因其亲油性^[21]进入囊泡的疏水栅栏层,随后水解并浓缩成为分散的二氧化硅(SiO_2)层,经洗涤和高温煅烧制备出直径 30~60nm,壁厚 8~10nm 的 SiO_2 中空球纳米材料。孔洞体积和 BET 比表面积分别为 $1.158cm^3/g$ 和 $805.9m^2/g$,远远高于以往采用类似材料制成的 SiO_2 纳米材料^[22]。

Das 等^[23]通过分散聚合的方法制备出球状的纳米多功能离子液体交联阳离子聚合物,这种聚合物能同时用于阴离子交换、钡材料掺杂的模板剂以及制备荧光碳纳米材料。Zhao 等^[24]通过十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)与质子离子液体(丁胺乙酸)共同构建模板,一步法合成了具有核壳结构的介孔 SiO_2 纳米球。质子离子液体与 CTAB 之间强烈的氢键作用使得它们在溶液中形成了一种具有大孔隙的壳状结构的混合凝胶,TEOS 进入壳层中经高压反应和高温煅烧形成 BET 比表面积为 $29m^2/g$,微孔面积为 $16m^2/g$ 、壳与核尺寸分别为 3nm 和 23nm 的介孔 SiO_2 纳米球。而离子液体浓度的升高可能导致使其从混合凝胶中分离出来,自我组装并分散在凝胶结构中,造成核壳结构内部的混乱无序。

1.4 离子液体用于其他方法合成纳米材料

Donato 等^[25]分别合成了带有羧基和醚基的咪唑类离子液体,并通过水解溶胶-凝胶过程和非水解溶胶-凝胶过程控制催化 TEOS 聚合,分别合成了橡胶和玻璃态 SiO_2 -环氧树脂纳米复合材料。由于溶胶-凝胶过程对于酸碱和基质具有敏感性,所以离子液体自身的酸碱性可对纳米聚合物的结构形貌起到调控作用。1-聚氧乙烯醚-3-甲基咪唑吗啉乙磺酸盐($C_7O_3MImMeS$)在水溶液中产生酸性物质,能作为

酸性催化剂,但其只能在 SiO_2 填充物和聚合物网状结构的界面通过物理作用增强纳米复合材料的拉伸强度,还能通过共价键作用来增加 SiO_2 -环氧树脂纳米聚合物的拉伸强度,相比于无离子液体体系,其韧性及延展性均有很大提升。

Fu 等^[26]在离子液体 1-丙基-3-十六烷基咪唑溴盐($[PHeIm][Br]$)辅助条件下采用水合热法一步合成 $NiFe_2O_4$ -石墨烯复合纳米材料。离子液体 $[PHeIm][Br]$ 溶解于去离子水后加入六水合氯化铁($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)和六水合氯化镍($NiCl_2 \cdot 6H_2O$),随后加入氧化石墨烯和五水合硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$),调节 pH 制得悬浮物前驱体。最后将混合溶液密封于高压反应釜中进行水热合成,将氧化石墨烯原位还原为石墨烯,获得 $NiFe_2O_4$ 纳米棒-石墨烯复合材料。长度 400nm、直径 50nm 左右的 $NiFe_2O_4$ 纳米棒在石墨烯表面均匀的生成,无团聚现象产生。这是由于纳米材料因静电作用而被吸附在氧化石墨烯表面,它生成的同时又阻止了氧化石墨烯还原过程中的团聚。而且吸附在材料表面的离子液体长烷基链在各个方向上的强度各异导致了核的各向异性增长,有利于棒状结构的生成。

Liu 等^[27]以丙三醇-水为溶剂,离子液体辅助溶剂热法合成直径 15nm 左右的自组装四氧化三铁(Fe_3O_4)纳米片。十六烷基三甲基咪唑盐氯盐($[C_{16}mim]Cl$)吸附在材料表面,长烷基链使离子液体同时具有液致和热致液晶的性质而且可以控制微粒自组装成为有序结构。溶剂热反应中稳态自组装 Fe_3O_4 纳米片在 24h 中缓慢生成。而在反应起始阶段, Fe_3O_4 纳米晶体为了减小表面能而产生一种趋于团聚的有序组装,此时 Fe_3O_4 与离子液体的静电作用使 Fe_3O_4 被氯离子(Cl^-)和十六烷基三甲基咪唑($[C_{16}mim]^+$)紧密包围,随后离子液体的强烈自组装趋势和空间位阻效应使 Fe_3O_4 纳米材料在二维方向上排列,最终模块合并成为纳米片结构。

2 结论与展望

离子液体因其特殊的物理性质拓展了纳米材料的应用潜力。离子液体的应用已经不再局限在合成各种新型的功能纳米材料上,将功能性离子液体引入纳米材料表面合成离子型改性纳米材料也渐渐成为研究热点。但是在研究过程中也发现了许多亟待解决的问题:(1)离子液体普遍存在成本过高的问题,阻碍其的规模化生产;(2)离子液体的物理性质对合成纳米材料的影响研究还不完善;(3)离子液体

中的杂质对纳米材料产品性能带来的是正面还是负面的影响说法不一。

虽然离子液体在纳米材料的制备方面尚处于理论研究和机理探索阶段,即便如此,以离子液体为溶液合成的纳米材料在很多方面所展现出的性质都优于传统溶剂。这种方法将为纳米材料合成领域提供新的发展空间,推动纳米领域的进步。

参考文献

- [1] 杨玉芬,陈清如.纳米材料的基本特征与纳米科技的发展[J].中国粉体技术,2002,8(3):22-27.
- [2] Kong L, Yang J X, Cheng L J, et al. Time-dependent morphology evolution and density functional theory calculations to study crystal growth process of a triphenylamine nanorod[J]. Journal of Molecular Structure, 2014, 1059(1): 144-149.
- [3] Welton T. Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis[J]. Chemical Review, 1999, 99(8): 2071-2083.
- [4] Antonietti M, Kuang D, Smarsly B, et al. Ionic liquids for the convenient synthesis of functional nanoparticles and other inorganic nanostructures[J]. Angewandte Chemica International Edition, 2004, 43(38): 4988-4992.
- [5] 徐晓冬,高秀敏,刘建清,等.微波辅助离子液体法在无机纳米材料合成中的应用[J].材料导报,2008,22(7):53-55.
- [6] Zhu Y J, Wang W W, Qi R J, et al. Microwave-assisted synthesis of single-crystalline tellurium nanorods and nanowires[J]. Angewandte Chemie, 2004, 43(11): 1410-1414.
- [7] Ding K L, Lu H, Zhang Y C, et al. Microwave synthesis of microstructured and nanostructured metal chalcogenides from elemental precursors in phosphonium ionic liquids[J]. Journal of America Chemistry Society, 2014, 136(44): 15465-15468.
- [8] Cybinska J, Lorbeer C, Mudring A V. Ionic liquid assisted microwave synthesis route towards color-tunable luminescence of lanthanide-doped BiPO₄ [J]. Journal of Luminescence, 2016, 170: 641-647.
- [9] Campbell P S, Santini C C, Bouchu D, et al. A novel stabilisation model for ruthenium nanoparticles in imidazolium ionic liquids: in situ spectroscopic and labelling evidence[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010, 12(16): 4217-4223.
- [10] Yang M, Campbell P, Santini C, et al. Small nickel nanoparticle arrays from long chain imidazolium ionic liquid [J]. Nanoscale, 2014, 6(6): 3367-3375.
- [11] Helgadottir I S, Arquillière P P, Bréa P, et al. Synthesis of bimetallic nanoparticles in ionic liquids: chemical routes vs physical vapor deposition [J]. Microelectronic Engineering, 2013, 107(197): 229-232.
- [12] Chen Y, Li W Z, Wang J Y, et al. Microwave-assisted ionic liquid synthesis of Ti³⁺ self-doped TiO₂ hollow nanocrystals with enhanced visible-light photoactivity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 191: 94-105.
- [13] Zhang G, Zhou H, An C, et al. Bimetallic palladium-gold nanoparticles synthesized in ionic liquid microemulsion[J]. Colloid Polymer Science, 2012, 290(14): 1435-1441.
- [14] Serra A, Gomez E, Valles E, et al. Facile electrochemical synthesis, using microemulsions with ionic liquid, of highly mesoporous CoPt nanorods with enhanced electrocatalytic performance for clean energy[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(25): 8062-8070.
- [15] Sahim O, Kivrak H. A comparative study of electrochemical methods on Pt-Ru DMFC anode catalysts: the effect of Ru addition[J]. Internet Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(2): 901-909.
- [16] Li C, Jiang B, Imura M, et al. Mesoporous Pt hollow cubes with controlled shell thicknesses and investigation of their electrocatalytic performance [J]. Chemical Communication, 2014, 50(97): 15337-15340.
- [17] Cortes M, Serra A, Gomez E, et al. CoPt nanoscale structures with different geometry prepared by electrodeposition for modulation of their magnetic properties [J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(24): 8232-8238.
- [18] Wang X, Cheng J, Ji G, et al. Starch nanoparticles prepared in a two ionic liquid based microemulsion system and their drug loading and release properties[J]. RSC Advances, 2016, 6(6): 4751-4757.
- [19] Cooper E R, Andrews C D, Wheatley P S, et al. Ionic liquids and eutectic mixtures as solvent and template in synthesis of zeolite analogues[J]. Nature, 2004, 35(44): 1012-1016.
- [20] Yuan J, Bai X T, Zhang M W, et al. C₁₂ mim Br ionic liquid/SDS vesicle formation and use as template for the synthesis of hollow silica spheres [J]. Langmuir, 2010, 26(14): 11726-11731.
- [21] Zhao M W, Zheng L Q, Li N, et al. Fabrication of hollow silica spheres in an ionic liquid microemulsion [J]. Material Letter, 2008, 62(30): 4591-4593.
- [22] Rana R K, Mastai Y, Gedanken A. Acoustic cavitation leading to the morphosynthesis of mesoporous silica vesicles[J]. Advance Material, 2002, 14(19): 1414-1418.
- [23] Das T, Paira T K, Biswas M, et al. Acoustic cavitation leading to the morphosynthesis of mesoporous silica vesicles ionic liquid cross-linked multifunctional cationic polymer nanobeads via dispersion polymerization: applications in anion exchange, templates for palladium, and fluorescent carbon nanoparticles [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(8): 4324-4332.
- [24] Zhao S, Zhang Y, Zhou Y, et al. One-step synthesis of core-shell structured mesoporous silica spheres templated by protic ionic liquid and CTAB[J]. Materials Letters, 2016, 178: 35-38.
- [25] Donato R K, Perchacz M, Ponyrko S, et al. Epoxy-silica nanocomposite interphase control using task-specific ionic liquids via hydrolytic and non-hydrolytic sol-gel processes [J]. RSC Adv, 2015, 5(111): 91330-91339.
- [26] Fu M, Jiao Q Z, Zhao Y. Preparation of NiFe₂O₄ nanorod-graphene composites via an ionic liquid assisted one-step hydrothermal approach and their microwave absorbing properties [J]. Journal of Material Chemistry A, 2013, 18(1): 5577-5586.
- [27] Liu X D, Duan X C, Qin Q. Ionic liquid-assisted solvothermal synthesis of oriented self-assembled Fe₃O₄ nanoparticles into monodisperse nanoflakes[J]. Cryst Eng Comm, 2013, 15(17): 3284-3287.

收稿日期:2017-04-10

修稿日期:2018-05-07