

# $[R_1R_3IM]^+[BF_4]^-$ 离子液体中链状纳米金的制备

李中春, 顾爱军, 周全法

(江苏技术师范学院 江苏省贵金属深加工技术及其应用重点实验室, 江苏 常州 213001)

**摘要:** 以 N-甲基咪唑和溴代正丁烷为起始原料, 采用两步法合成了 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体, 并对所合成的离子液体做了红外光谱表征。在 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体中, 利用硼氢化钠还原氯金酸, 制备了纳米金。紫外-可见光谱和透射电镜(TEM)试验结果表明, 所制备的纳米金以链状为主。离子液体在纳米金制备过程中不仅起到了溶剂作用, 还起到了修饰剂的作用。

**关键词:** 离子液体; 纳米金; 制备

**中图分类号:** TG146.3<sup>1</sup>

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2009)08-1454-04

离子液体是指在室温或接近室温下呈液态的盐, 也称为低温熔融盐<sup>[1]</sup>。作为绿色替代溶剂, 离子液体具有低的蒸气压、较高的稳定性、不易燃烧、低熔点<sup>[2,3]</sup>, 因而被广泛应用于有机合成、电化学、催化和纳米材料等众多领域<sup>[4,5]</sup>。纳米金具有许多不同于体相材料的优异性能, 在化学、物理、材料、生物标记等领域有广阔的应用前景。尽管目前已经有柠檬酸钠还原法<sup>[6]</sup>、相转移法<sup>[7,8]</sup>、胶束与反胶束法<sup>[9]</sup>、晶种法<sup>[10,11]</sup>、物理辅助方法<sup>[12,13]</sup>等多种制备纳米金的方法, 但是随着人们环境意识的提高, 绿色化学概念的提出, 研究无污染、低能耗、方法简便的纳米金的制备方法已成为人们追求的目标。近几年离子液体在纳米材料制备中的应用已有不少文献报道<sup>[14,15]</sup>, 已先后在离子液体中制备了多种纳米多孔材料、纳米粒子或中空微球、一维纳米材料等, 但用离子液体这种特殊介质来进行纳米材料的制备还处于开始阶段, 尚有许多问题值得研究。本实验以 N-甲基咪唑和溴代正丁烷为起始原料, 采用两步法合成了 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体 $[R_1R_3IM]^+[BF_4]^-$ 。在  $R_1R_3IM]^+[BF_4]^-$  离子液体中, 利用硼氢化钠还原氯金酸, 制备了纳米金, 并对纳米金进行紫外-可见吸收光谱和 TEM 表征。

## 1 实验

实验试剂为 N-甲基咪唑( $\geq 99\%$ , Alfa Aesar), 溴代正丁烷(AR), 二氯甲烷(AR), 四氟硼酸钠( $\geq 98\%$ ), 硼氢化钠(AR), 无水乙醇(AR)。

在 250 mL 的三颈烧瓶中, 加入 8.2 g (0.1 mol)N-甲基咪唑和 13.7 g (0.1 mol)溴代正丁烷, 于 70 °C 下搅拌回流反应 5 h, 得到淡黄色的溴代 1-丁基-3-甲基咪唑。将上述产物溶于 50 mL 水中, 用 15 mL 二氯甲烷洗涤 3 次, 加入 20 mL 含有 10.98 g (0.1 mol)NaBF<sub>4</sub> 水溶液, 40 °C 下搅拌 4 h。用 20 mL 二氯甲烷萃取 3 次, 蒸馏水洗涤 3 次。在 40 °C 下减压蒸去溶剂, 然后再在真空干燥箱里 100 °C 下真空干燥 3 h, 即得到浅黄色黏稠状 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体 $[BMIM]^+[BF_4]^-$ 。最后把试样转移到棕色试剂瓶中, 称重密封保存。

配制 0.001 mol·L<sup>-1</sup> HAuCl<sub>4</sub> 的无水乙醇溶液和 0.001 mol·L<sup>-1</sup> NaBH<sub>4</sub> 的无水乙醇溶液。按一定的组成配制  $[BMIM]^+[BF_4]^-/HAuCl_4(C_2H_5OH)/NaBH_4(C_2H_5OH)$  试样, 先加  $[BMIM]^+[BF_4]^-$ , 接着加 HAuCl<sub>4</sub> 的无水乙醇溶液, 加完后将试样充分振荡使其混合均匀, 然后再加 NaBH<sub>4</sub> 的无水乙醇溶液, 充分振荡使其混合均匀, 反应后即可得到金纳米粒子。

用 Cray50 型紫外-可见吸收光谱仪测定  $[BMIM]^+[BF_4]^-/HAuCl_4(C_2H_5OH)/NaBH_4(C_2H_5OH)$  体系的紫外-可见吸收光谱。

取少量样品用无水乙醇洗涤, 然后用超声波进一步分散, 用吸管吸取 1 滴分散好的试液, 小心置于 TEM 铜网上, 待铜网烘干后, 用 Tecnai12 型 120 kV 透射电镜观察金纳米粒子的大小和形貌。

收稿日期: 2008-07-25

基金项目: 江苏省 2006 年度省属高校自然科学重大基础研究项目(06KJA61019); 江苏省贵金属深加工技术及其应用重点实验室开放研究课题基金项目(SY GK0712); 江苏技术师范学院青年基金项目(KYY07028)

作者简介: 李中春, 男, 1977 年生, 硕士, 讲师, 江苏技术师范学院化学化工学院, 江苏 常州 213001, 电话: 0519-86999823, E-mail: czlizc@126.com

## 2 结果与讨论

### 2.1 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体的红外光谱

图 1 是 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体的制备原理示意图。以 N-甲基咪唑和溴代正丁烷为起始原料, 采用两步法合成了 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体。第 1 步是由 N-甲基咪唑与溴代正丁烷反应制得溴代盐, 第 2 步是溴代盐与四氟硼酸钠  $\text{NaBF}_4$  发生离子交换制备 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体。

图 2 是 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体的红外谱图。由图 2 可见,  $3156\text{ cm}^{-1}$  的特征谱带是咪唑环上 C-H 伸缩振动;  $2962$ 、 $2874$  和  $1384\text{ cm}^{-1}$  的特征谱带分别属于甲基上 C-H 的反对称伸缩振动、对称伸缩振动和弯曲振动;  $2936$  和  $1463\text{ cm}^{-1}$  的谱是分别属于亚甲基 C-H 的反对称伸缩振动和弯曲振动;  $1339\text{ cm}^{-1}$  的谱属于 C-N 伸缩振动;  $1059\text{ cm}^{-1}$  的谱属于阴离子  $\text{BF}_4^-$  的伸缩振动。此结果与文献值吻合<sup>[16]</sup>, 说明合成的离子液体为 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐。

### 2.2 纳米金的紫外-可见吸收光谱

金纳米微粒在可见光范围内的光吸收性质决定于金的表面等离子体共振激发和电子从 d 带到 sp 带之间的跃迁<sup>[17]</sup>。图 3 为  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-/\text{HAuCl}_4/\text{NaBH}_4$  体系的紫外-可见吸收光谱图。由图 3 可见, 金纳米粒子在

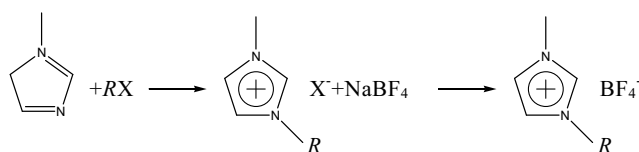


图 1 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体的制备原理示意图

Fig.1 The illustration of preparation of  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$

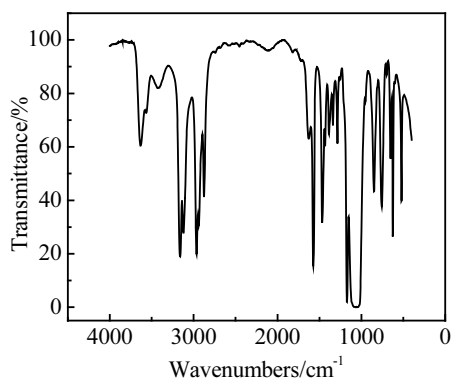


图 2 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体的红外谱图

Fig.2 IR spectrum of  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$

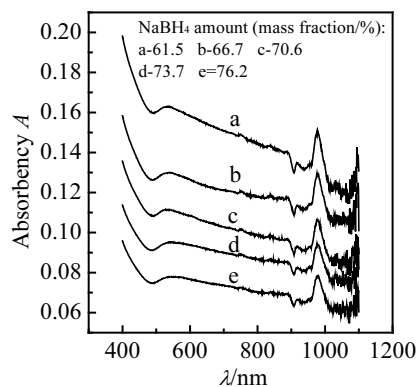


图 3  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-/\text{HAuCl}_4/\text{NaBH}_4$  体系紫外-可见吸收光谱图

Fig.3 UV-Vis spectra of  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-/\text{HAuCl}_4/\text{NaBH}_4$  system (mass ratio ( $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$ )/( $\text{HAuCl}_4$ )=4/1,  $C_{(\text{NaBH}_4)}$ =0.001 mol·L<sup>-1</sup>)

530 和 970 nm 附近出现了 2 个吸收峰。由于电子在长轴和短轴方向振荡频率的差异, 从而表现出不同频率共振, 即横向和纵向表面等离子体共振。在 530 nm 处的谱峰对应于横向表面等离子体共振, 而 970 nm 处的谱峰则来自纵向表面等离子体共振。

作者认为金纳米粒子在 970 nm 处的强吸收峰来源于金纳米颗粒的线性聚集。聚集的金纳米链由于形状上的各向异性, 而产生了长链方向的表面等离子体共振, 于是在长波方向出现了与之对应的共振吸收峰。在离子液体和氯金酸量一定的条件下, 随着硼氢化钠量的增加, 吸光度却减少。可以这样理解, 随着硼氢化钠量的增加, 无水乙醇量相应地增加, 氯金酸浓度降低, 从而使得单位体积内纳米金粒子数目减少, 吸光度减少。理论和实验<sup>[18]</sup>都证明横向表面等离子体吸收与球形吸收最大值基本一致, 而纵向表面等离子体共振对金粒子的增长很敏感, 随金粒子长径比的增加而明显红移, 说明纳米金粒子的大小和形状发生了变化, 这与 TEM 结果也是一致的 (图 4)。

### 2.3 纳米金的 TEM 分析

图 4 是金纳米粒子的 TEM 照片。由图 4 可见, 在固定  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  离子液体和氯金酸的质量比条件下, 改变硼氢化钠的用量, 金纳米粒子的大小和形状没有明显的改变。金纳米颗粒的圆形度较差, 粒径不够均匀, 单分散性较差, 纳米金粒子外观主要以链状为主, 结节错落有致。纳米金粒子的形状是由不同晶面生长速度决定的, 而晶面的生长速度是由晶体本身结构因素(原子间及结构基元间的结合方式、错位)和外部因素(过饱和度、温度、溶剂等)共同决定的。在金纳米粒子的生长过程中, 粒子的 (100) 和 (110) 晶面被吸附的离子液体覆盖, 晶体生长主要发生在粒

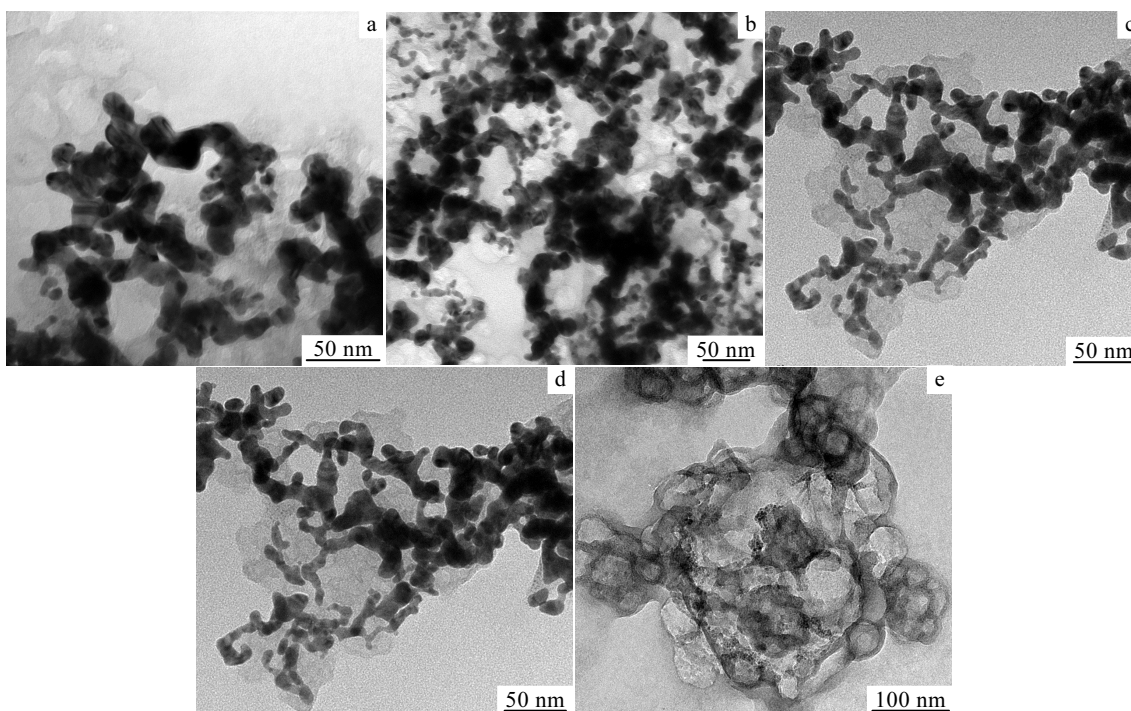


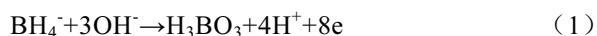
图 4 金纳米粒子的 TEM 照片

Fig.4 TEM images of gold nanoparticles (mass ratio  $([BMIM]^+[BF_4]^-)/(HAuCl_4)=4/1$ ,  $C_{(NaBH_4)}=0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )  $NaBH_4$  amount (mass fraction/%): (a) 61.5, (b) 66.7, (c) 70.6, (d) 73.7, and (e) 76.2

子(001)面方向。因而粒子在一维方向的生长是导致金纳米粒子长径比改变的主要因素。在外部因素中,离子液体对于晶体生长起着重要作用。离子液体不仅作为绿色溶剂,还作为吸附剂以及包覆剂,对金晶体的成核及生长有重要作用。

#### 2.4 金纳米粒子链的形成机制

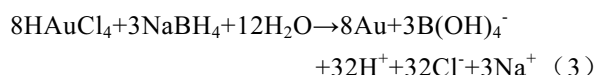
硼氢化钠是一种非常强的还原剂,  $BH_4^-/H_3BO_3$  电对的标准电极电势为  $-0.481 \text{ V}$ , 在溶液中  $BH_4^-$  可分解释放 8 个电子:



$[AuCl_4^-]/Au$  电对的标准电极电势为  $0.994 \text{ V}$ , 在溶液中可获得 3 个电子:



所以,从热力学上判断,利用  $NaBH_4$  还原  $HAuCl_4$  是可行的。推测硼氢化钠还原氯金酸的反应方程式为:



根据实验结果,作者认为在离子液体中金纳米粒子链的形成过程为:离子液体充当反应介质,由于离子液体由阴、阳离子组成,为反应提供了强的极性环境。首先  $[AuCl_4^-]$  被还原为金原子,纳米晶充当成核中心,并催化溶液中剩余的  $[AuCl_4^-]$  的进一步还原,接着被还原的金原子进一步聚积并形成小晶核。还原之后的金

原子在不同的环境条件下可以堆积成分散的金纳米粒子,也可以形成有序的自组装结构。金纳米粒子链的形成是金原子堆积成核、金原子核外堆积和离子液体作用三者协同竞争的结果。金原子聚集时,修饰层中的离子液体疏水链相互作用,使其相互亲和,而与离子液体连接的金原子在这种牵引作用下,就可以形成金纳米粒子链。在离子液体介质中,金原子聚集成纳米微粒时,新生成的金纳米微粒比表面积很大,金纳米微粒表面活性很大极易吸附离子液体,也就是说,在金纳米微粒的表面极易形成一层离子液体的修饰层。

### 3 结 论

1) 以 N-甲基咪唑和溴代正丁烷为起始原料,采用两步法可以合成 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体。

2) 在 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体中,利用硼氢化钠还原氯金酸,可以制备出纳米金,纳米金的外观以链状为主。

3) 离子液体在纳米金制备过程中不仅起到了溶剂作用,还起到了修饰剂的作用。

#### 参考文献 References

[1] Wasserscheid P, Keim W. *Angewandte Chemie International*

- Edition*[J], 2000, 39: 3772
- [2] Earle M J, Seddon K R. *Pure Appl Chem*[J], 2000, 72: 1391
- [3] Welton T. *Chem Rev*[J], 1999, 99: 2071
- [4] Hagiwara R, Ito Y. *J Fluorine Chem*[J], 2000, 105: 221
- [5] Olivier H. *J Mol Catal A: Chem*[J], 1999, 146: 285
- [6] Frens G. *Nature Physical Science*[J], 1973, 241(105): 20
- [7] Glish G L, Evans N D, Murray R W *et al. Langmuir*[J], 1998, 14(1): 17
- [8] Li Yadong, Wang Xun, Zhuang Jing *et al. Nature*[J], 2005, 437(1): 121
- [9] Chiang Chenli, Hsu Mengbor, Lai Longbiao. *Journal of Solid State Chemistry*[J], 2004, 177(11): 3891
- [10] Sau T K, Murphy C J. *Langmuir*[J], 2005, 21(7): 2923
- [11] Sau T K, Murphy C J. *Langmuir*[J], 2004, 20(15): 6414
- [12] Inasawa S, Sugiyama M, Koda S. *Japanese Journal of Applied Physics*[J], 2003, 42(10): 6705
- [13] Okitsu K, Yue A, Tanabe S *et al. Langmuir*[J], 2001, 17(25): 7717
- [14] Hideaki Itoh, Kensuke Naka, Yoshiki chujo. *Journal of American Chemical Society*[J], 2004, 126(10): 3026
- [15] Kim Kisub, Demberelnyamba D, Lee Huen. *Langmuir*[J], 2004, 20(3): 556
- [16] Bonhote P, Dias A, Papageorgiou N *et al. Inorg Chem*[J], 1996, 35: 1168
- [17] Mohamed M B, Volkov V, Link S *et al. Chemical Physics Letters*[J], 2000, 317(6): 517
- [18] Jin R C, Cao Y W, Mirkin Chad A *et al. Science*[J], 2002, 294: 1901

## Preparation of Gold Nanochains in 1-Butyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquids

Li Zhongchun, Gu Aijun, Zhou Quanfa

(Jiangsu Key Laboratory of Precious Metals Chemistry, Jiangsu Teachers University of Technology, Changzhou 213001, China)

**Abstract:** 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid ( $[BMIM]^+[BF_4]^-$ ) was synthesized using N-methylimidazole and 1-bromobutane as starting materials by two-step method. The obtained ionic liquid was characterized by IR spectra. Gold nanochains were prepared through the reduction of  $HAuCl_4$  by  $NaBH_4$  in  $[BMIM]^+[BF_4]^-$ . UV-Vis spectra and TEM images reveal that the prepared nano gold is mainly chain-like. The ionic liquid not only acts as reaction medium but also as modifier in the preparation of nano gold.

**Key words:** ionic liquids; gold nanoparticles; preparation

---

Biography: Li Zhongchun, Master, Lecturer, School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu Teachers University of Technology, Changzhou 213001, P. R. China, Tel: 0086-519-86999823, E-mail: czlizec@126.com