

参 考 文 献

- 1 Kroto H. W. et al. Nature (London), 1985, 318:162
- 2 Krätschmer W. et al. Nature (London), 1990, 347: 354
- 3 Kroto H. W. Science, 1988, 242:1139
- 4 Weeks D. E. et al. J. Chem. Phys., 1989, 90:4744
- 5 Larsson S. et al. Chem. Phys. Lett., 1987, 137:561
- 6 Tycko R. et al. Phys. Chem., 1991, 95:518
- 7 Kato T. et al. Chem. Phys. Lett., 1991, 186:35
- 8 封继康. 有机化学, 1992, 12: 567
- 9 Haefliger R. E. et al. J. Phys. Chem., 1990, 94:8634
- 10 Allemand P. M. et al. J. Am. Chem. Soc., 1991, 113:1050
- 11 Cox D. M. et al. J. Am. Chem. Soc., 1991, 113: 2940
- 12 Ohsawa, Y. et al. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1992, 781
- 13 Xie Q. J. Am. Chem. Soc., 1992, 114:3978
- 14 Dubois D. J. Phys. Chem., 1993, 96:7137
- 15 Fawcett, W. R. et al. J. Electrochem. Soc., 1993, 115:196
- 16 Miller B. et al. J. Electrochem. Soc., 1992, 139: 1941
- 17 Zhou F. et al. J. Am. Chem., 1992, 96:4160
- 18 Y. S. Obeng et al. J. Am. Chem. Soc., 1991, 113: 6279
- 19 Jehoulet C. et al. J. Am. Chem., 1992, 96:4160
- 20 Chabre, Y. et al. J. Am. Chem. Soc., 1992, 114:764
- 21 Dubois D. et al. J. Am. Chem. Soc., 1991, 113: 4364
- 22 杨汉西等. 物理化学学报, 1992, 8: 580
- 23 Zhang Y. et al. J. Am. Chem. Soc., 1991, 113: 9395
- 24 Miller B. et al. J. Am. Chem. Soc., 1991, 113: 62191
- 25 Liwang K. C. et al. J. Am. Chem. Soc., 1992, 114: 9705
- 26 Li Q. et al. J. Am. Chem. Soc., 1992, 114:3994
- 27 R. T. Koeifod et al. Z. Phys. Chem., 1992, 96:2928

纳米微粒的微乳液制备法

沈 兴 海 高 宏 成

(北京大学技术物理系, 北京 100871)

摘要 W/O 微乳液制备纳米微粒是一新兴的研究领域。本文系统地介绍了微乳液制备法的基本原理、微乳液“水池”中纳米微粒的鉴定方法、目前该领域的研究进展, 并提出了适合于制备纳米微粒的微乳液体系的选择标准及对该领域研究工作的展望。

关键词 纳米微粒 W/O 微乳液

1 引 言

纳米微粒的粒径极小 ($<100\text{nm}$) 而比表面积极大, 因而表现出新的光、电、磁性质和化学性质^[1]。目前, 由纳米微粒组成的新型材料在催化、发光材料、磁性材料、半导体材料及精细陶瓷材料等领域已得到了广泛的应用。纳米微粒的制备方法因而也受到了广泛的重视。一种好的制备方法, 制备出来的纳米微粒应是粒径小而分布均匀, 所需设备也应尽可能的简单易行。纳米微粒的制备方法多种多样^[2], 而 W/O 微乳液(以下简称微乳液)制备法是近年来刚开始被研究和应用的化学方法。与传统的化学制备法比, 具有明显的优势^[3-10]。而且, 微乳液

也为研究纳米微粒的形成过程及性质特点提供了一个良好的介质。下文将首先介绍该法的基本原理、微乳液“水池”(water pool)中纳米微粒的鉴定方法及目前该领域研究工作的进展, 然后提出适合于制备纳米微粒的微乳液的选择标准及对今后工作的展望。

2 微乳液制备法的基本原理

微乳液通常是由表面活性剂、助表面活性剂(通常为醇类)、油(通常为碳氢化合物)和水(或电解质水溶液)组成的透明的、各向同性的热力学稳定体系。微乳液中, 微小的“水池”被表面活性剂和助表面活性剂所组成的单分子层界面所包围而形成微乳颗粒, 其大小可控制在

几十至几百个 Å 之间。微小的“水池”尺度小且彼此分离,因而构不成水相。通常称之为“准相”(pseudophase)。这种特殊的微环境,或称“微反应器”(microreactor),已被证明是多种化学反应,如酶催化反应、聚合物合成、金属离子与生物配体的络合反应等的理想的介质,且反应动力学也有较大的改变。微乳液也可模拟生物膜的功能^[19],一些涉及生物过程的反应可以设计在微乳液中进行模拟研究。

微乳颗粒在不停地作布朗运动,不同颗粒在互相碰撞时,组成界面的表面活性剂和助表面活性剂的碳氢链可以互相渗入。与此同时,“水池”中的物质可以穿过界面进入另一颗粒中。例如,由阴离子表面活性剂构成的微乳液的电导渗滤现象(percolation phenomenon)就是由于“水池”中的阳离子不断穿过界面,在颗粒间跃迁时所形成的长程导电链所致^[20]。微乳液的这种物质交换的性质使“水池”中进行化学反应成为可能。

纳米微粒的微乳液制备法正是微乳液“水池”作为“微反应器”的又一重要应用,也是微乳液“水池”间可以进行物质交换的例证。通常是将两种反应物分别溶于组成完全相同的两份微乳液中,然后在一定条件下混合。两种反应物通过物质交换而彼此遭遇,产生反应。在微乳颗粒界面强度较大时,反应产物的生长将受到限制。如微乳颗粒控制在几十个 Å,则反应产物以纳米微粒的形式分散在不同的微乳液“水池”中,且可以稳定存在。通过超速离心^[21],或将水和丙酮的混合物加入反应完成后的微乳液^[6]等办法,使纳米微粒与微乳液分离。再以有机溶剂清洗以去除附着在表面的油和表面活性剂,最后在一定温度下干燥处理,即可得到纳米微粒的固体样品。

3 微乳液中纳米微粒的鉴定

对纳米微粒的全面鉴定,应包括颗粒大小、大小分布及一些特殊的化学、物理性质的测定。最直接的方法是用电镜观测(包括 SEM、TEM、STEM、STM 等);略为间接的方法有电子、X-

射线和中子衍射;而比较间接的手段则是光谱方法,包括 X-射线吸收精细结构(EXAFS、NEXAFS、SEXAFS)、ESR、NMR、红外光谱、拉曼光谱、X-射线荧光及正电子湮没等^[1]。以微乳液合成的纳米微粒,可先制成固体样品,再进行测定。而用电镜法时,也可直接用含纳米微粒的微乳液样品,在抽真空过程中,固体纳米微粒将自行析出。对 CdS 等半导体晶体的纳米微粒,可直接测定含该纳米微粒的微乳液的紫外吸收光谱。起始吸收波长,“肩峰”的位置和高度及起始吸收与“肩峰”平均位置之差可用于估算微粒的大小或大小分布^[6]。

4 现阶段工作进展评述

自 Boutonnet 等^[21]首次用微乳液制备出 Pt、Pd、Rh、Ir 等单分散金属纳米微粒以来,该法已受到了极大的重视^[13-18]。归纳起来,用微乳液法制备出的纳米微粒有以下几类:(1)金属纳米微粒。除 Pt、Pd、Rh、Ir 外,还有 Au、Ag、Mg、Cu 等;(2)半导体材料 CdS、PbS、CuS 等;(3) Ni、Co、Fe 等金属的硼化物;(4) SiO₂、Fe₂O₃ 等氧化物;(5) AgCl、AuCl₃ 等胶体颗粒;(6) CaCO₃、BaCO₃ 等的金属碳酸盐;(7)磁性材料 BaFe₁₂O₁₉ 等。

微乳液制备纳米微粒的基本方法已在前面作了介绍。此外,文献中还用了一些改进的方法。例如,在以 AOT [sodium bis-(2-ethylhexyl) sulfosuccinate] 为表面活性剂的微乳液制备 CdS 纳米微粒时,如在微乳液中加入六甲基磷酸酯(hexamethylphosphate, HMP)作为保护剂时,纳米微粒的大小分布更均一^[22]。同样在用 AOT 微乳液制备 CdS 纳米微粒时,如果一份微乳液的“水池”中溶入 S²⁻,而另一份并不是直接将 Cd²⁺ 溶入“水池”中,而是以少量的表面活性剂(AOT)₂Cd(即以 Cd 取代 AOT 中的 Na)与 AOT 混合使用时,得到的纳米微粒的大小也变得更加均一^[8]。

稳定性和抗光腐蚀性也是反映纳米微粒质量的重要标准。最近, Karayigitoglu 等^[23]在制备 CdS 纳米微粒时,首先以甲烷或乙烯等轻碳

氢化合物气体对微乳液加压,使“水池”中形成笼形水合物(clathrate hydrate)。增大压力时,笼形水合物从“水池”中析出。此时,微乳液含水量下降,而纳米微粒仍存在于“水池”中。经过上述过程后,纳米微粒的稳定性和抗光腐蚀性明显提高。

辐射技术等也被引入纳米微粒的微乳液制备法中。Henglein 等^[23]最早尝试在离子水溶液中加入适量表面活性剂,如 SDS (sodium dodecyl sulfate),再经 γ -辐照还原,制备出了纳米微粒。此后 Kurihara 等^[26]尝试对微乳液进行辐照,成功地制备出了 Au 微粒。Barnickel 等^[9]对含 AgNO_3 的微乳液进行紫外线照射,也制得了 Ag 微粒。

在以微乳液制备纳米微粒的报道中,被用于配制微乳液的表面活性剂也有多种。阴离子表面活性剂有 AOT、SDS;阳离子表面活性剂有 CTAB (cetyltrimethylammonium bromide);非离子表面活性剂有 Triton X-100 [分子式为 $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_9\text{OH}$], C_{12}E_5 (dodecyl-pentaethyleneglycol-ether) 和 C_{12}E_7 (dodecyl-neptaethyleneglycol-ether) 等。显然,表面活性剂的选择和微乳液的组成对合成的纳米微粒的性质和质量均是至关重要的。

5 微乳液的选择标准

适合于制备纳米微粒的微乳液应符合下列条件:(1)结构参数(颗粒大小、表面活性剂平均聚集数等)和相行为应有较多的研究;(2)在一定组成范围内,结构比较稳定;(3)界面的强度应较大。

微乳液颗粒大小的测定,最直接的办法是用电镜。但这种方法涉及快速冷冻技术^[24],微乳液的结构易因此发生变化。而且从局部图像来估计颗粒大小时误差很大。光散射技术是测定微乳液颗粒大小最常用的手段。在微乳颗粒接近球形且彼此独立存在时,准确度较高。但在微乳液发生某些结构变化,如出现渗滤现象或形成双连续结构时,光散射的测定结果是不

可靠的。荧光猝灭法也可用于微乳液的结构参数的测定^[25],而且该法已越来越受到重视。如果配制微乳液的程序是先将一定量的表面活性剂、油和水混合,然后将醇慢慢加入至刚出现澄清透明的微乳液为止,那么可以采用稀释法求出界面醇的含量,然后估算出颗粒的结构参数^[26,27]。在一定的 W (水与表面活性剂的摩尔数之比)范围内,“水池”半径 R_w 与 W 近似呈线性关系。如对 AOT 微乳液, $R_w(\text{\AA}) = 1.5 W^{1/3}$ 。根据 R_w 与 W 的关系,可根据某个 W 时的 R_w 值推算出另一 W 时的 R_w 值。

从相行为角度考虑,微乳液可分为 Winsor I、II、III、IV 四种类型。其中只有 Winsor IV 型,即均相微乳液,才适合制备纳米微粒。因此,对微乳液的相行为必须清楚,根据微乳液的相区变化寻找各组分合适的组成比。在纳米微粒形成前后,微乳液“水池”中离子浓度有所变化。只有微乳液各组分比例合适时,离子浓度的改变才不会导致微乳液结构较大的变化。

微乳颗粒界面强度对纳米微粒的形成过程及最后产物的质量均有很大影响。如果界面比较松散,颗粒之间的物质交换速率过大,则产物的大小分布不均匀^[6]。影响界面强度的因素主要有:(1)含水量,即 W 的大小;(2)界面醇含量;(3)醇的碳氢链长。微乳液中,水通常以束缚水和自由水两种形式存在(在某些体系中,少量水在表面活性剂极性头间以单分子状态存在,且不与极性头发生任何作用,称为 trapped water^[28])。前者使极性头排列紧密,而后者与之相反。随 W 的增大,束缚水逐渐饱和,自由水的比例增大,使得界面强度变小。醇作为助表面活性剂,存在于界面表面活性剂分子之间。通常醇的碳氢链比表面活性剂的碳氢链短,因此界面醇量增加时,表面活性剂碳氢链之间的空隙增大。颗粒碰撞时,界面也易互相交叉渗入。可见界面醇含量增加时,界面强度下降,一般而言,微乳液中总醇量增加时,界面醇量也增加,但界面醇与表面活性剂摩尔数之比值存在一最大值。超过此值后再增加醇,则醇主要进入连续相。如前所述,界面中醇的碳氢链较短,

使表面活性剂分子间存在空隙。显然,醇的碳氢链越短,界面空隙越大,界面强度越小;反之,界面强度越大。AOT 微乳液具有很特殊的性质,在不加助表面活性剂时,与油、水一起即可形成微乳液。因此,该体系界面强度很大。但将醇引入时,界面强度明显下降。

6 对今后工作的展望

利用微乳液“水池”这一特殊的微环境来制备纳米微粒,已被证明是十分理想的方法。以下几个方面的工作是值得注意的:

6.1 微乳液组成与结构对纳米微粒的影响

微乳液的结构和性质比较复杂,有待深入研究。在考虑实际生产应用时,所选的表面活性剂显然应成本低且易回收。此外,在研究微乳液与纳米微粒两者关系时,恐怕还要对微乳液“水池”这一“微反应器”的反应性能作进一步的研究,这也是纯微乳液研究领域的重要任务之一。

6.2 微乳颗粒之间的物质交换速率对纳米微粒的影响 时间分辨荧光技术,对微乳颗粒之间的物质交换速率的研究是十分有效的手段^[25]。

6.3 新的实验技术对微乳液中纳米微粒性质的研究 例如,可考虑采用热量技术,测量纳米微粒形成过程的热量变化,既可得到“水池”内物质交换的信息,也可得到纳米微粒形成时反应热效应方面的信息。正电子湮没技术对研究微乳液结构变化是十分有效的^[29],对纳米微粒的形成情况的研究也应是有效的手段。

6.4 对微乳液制备法的改进 前文已提到的辐射技术值得进一步引入纳米微粒微乳液制备法的研究中。在一般的制备过程中,主要靠微乳颗粒的碰撞进行物质交换,从而进行反应。而碰撞存在几率分布,因此对纳米微粒的均匀性将产生一定影响。采用辐射技术后,反应直接在“水池”中进行,无须进行物质交换。这对纳米微粒的均匀性是十分有利的。

6.5 扩大微乳液制备纳米微粒的范围 例如,微乳液对稀土盐或氧化物的制备还未见报道,如考虑用该法制备,可望得到粒径很小的纳米

微粒。

参 考 文 献

- 1 Andres R P, Averback R S et al. *J. Mater. Res.*, 1989, 4(3):704
- 2 朱鹤孙. '94 秋季材料研讨会. 超细材料与技术分会论文集. 北京: 1994
- 3 Fendler J H, *Chem. Rev.*, 1987, 87:877
- 4 Lianos P, Thomas J K, *Chem. Phys. Lett.*, 1986, 125(3): 299
- 5 Lianos P, Thomas J K, *J. Colloid Interface Sci.*, 1987, 117(2):505
- 6 Medes S, Lianos P, *J. Phys. Chem.*, 1989, 93:5854
- 7 Robinson B H, Thomas F et al. *Colloids and Surfaces*, 1991, 61:175
- 8 Motte L, Petit C et al. *Langmuir*, 1992, 8:1049
- 9 Barnickel F, Wokaun A et al., *J. Colloid Interface Sci.*, 1992, 148(1):80
- 10 Pillai V, Kumar P et al. *Colloids and Surfaces A*, 1993, 80:69
- 11 Osseo-Asare K, Arriagada F J, *Colloids and Surfaces*, 1990, 50:321
- 12 Wang W, Fu X et al. *Colloids and Surfaces A*, 1993, 81:177
- 13 Pileni M P, Lisiecki I, *Colloids and Surfaces A*, 1993, 80:63
- 14 Karayigitoglu C F, Tata M et al. *Colloids and Surfaces A*, 1994, 82:151
- 15 Nagy J B, Gourgue A et al: in "Preparation of Catalysts", Vol. 3, Poncelet G, Grange P et al. Eds, Elsevier:Amsterdam, 1983:193
- 16 Kurihara K, Kizling J et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105:2574
- 17 Gobe M, Kon-no K et al. *J. Colloid Interface Sci.*, 1983,93:293
- 18 Kandori K, Kon-no K et al. *J. Colloid Interface Sci.*, 1988, 122:78
- 19 Fendler J H, "Membrane Mimetic Chemistry", John Wiley & Sons: New York, 1982
- 20 沈兴海,王文清,顾国兴. 高等学校化学学报, 1993, 14(5): 717
- 21 Boutonnet M, Kizling J et al. *Colloids and Surfaces*, 1982, 5:209
- 22 Petit C, Pileni M P, *J. Phys. Chem.*, 1988, 92: 2282
- 23 Henglein A, in "Topics in Current Chemistry" Vol. 143, Springer: Berlin, 1988:113
- 24 王向阳. 北京大学技术物理系硕士学位论文, 1994
- 25 Jada A, Lang J et al. *J. Phys. Chem.*, 1990, 94: 387
- 26 沈兴海,王文清,高宏成. 北京大学学报(自然科学版), 1994,30(2): 147
- 27 沈兴海,王文清,王爽. 物理化学学报, 1994,10(7): 585
- 28 Jain T K, Varshney M, Maitra A. *J. Phys. Chem.*, 1989, 93:7409
- 29 沈兴海. 北京大学技术物理系博士学位论文, 1993