

微乳液技术制备纳米材料*

麦振洪 赵永男

(中国科学院物理研究所 北京 100080)

摘要 微乳液是表面活性剂、油相和水相形成的热力学稳定的各向同性的单分散体系,其分散质点为纳米量级,它为纳米材料的制备提供理想的模板和微环境.介绍微乳液制备纳米材料的方法和影响因素以及微乳液法制备催化剂、超导体、半导体及磁性等材料的研究进展.

关键词 微乳液, 纳米材料

PREPARATION OF NANOMATERIALS FROM MICROEMULSIONS

MAI Zhen-Hong ZHAO Yong-Nan

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

Abstract A microemulsion is defined as a mono-dispersed system of water, oil and surfactant, which is a single phase, isotropic and thermodynamically stable liquid solution. It provides a superior template and microenvironment for preparing nanomaterials. The factors that influence the preparation of nanomaterials are discussed and the synthesis of catalysts, semiconductors, superconductors and magnetic nanomaterials with microemulsions is described.

Key words microemulsion, nanomaterial

1 引言

纳米粒子是指粒度在 1—100nm 之间的微小颗粒,具有大的比表面积,表面原子既无长程序又无短程序.纳米晶自组装超晶格是指以纳米晶为基元,在包覆的有机物的作用下通过胶体化学自组装形成的一维、二维和三维的团簇超晶格结构,它既保持了纳米晶原有的特性,还由于规则排列的晶粒间的耦合作用而具有一些特殊的性质,而且这些性质可以通过改变有机物分子的链长来调制,因此纳米晶超晶格具有非常特殊的光、电、磁学性质.

目前制备纳米材料的方法可分为两大类:物理法和化学法.常用的物理方法有粉碎法、机械合金法和蒸发冷凝法等,前两种方法所得产品质量低,粒度均匀性差,而后者对技术要求很高.化学法可分为均相体系反应法和多相体系反应法,前者包括沉淀法和溶剂蒸发法;后者有溶胶-凝胶法、气溶胶法和微乳液法.其中微乳液法(W/O 反胶束法)制备是近十几年发展起来的新方法,具有实验装置简单,易于操作,粒度可控等优点,正引起人们的重视.

2 微乳液纳米体系的化学反应

2.1 表面活性剂的自组装

表面活性剂是由性质截然不同的疏水和亲水部分构成的两亲性分子.表面活性剂通过亲/疏水作用可自组装形成不同的聚集体.在油-水-表面活性剂-助表面活性剂体系中,当表面活性剂浓度较低时,形成的是乳状液,当浓度超过临界胶束浓度(CMC)时,表面活性剂分子聚集成胶束,当浓度进一步增大时,即可形成微乳液,当分散相浓度达到 40%—50%时,则由微乳液的球形胶束转变为棒状或圆柱状胶束进而形成层状或六方等液晶相(图 1)^[1].

2.2 微乳液合成纳米颗粒的影响因素

微乳液是热力学稳定的、透明的水滴在油中(W/O)或油滴在水中(W/O)形成的单分散体系(分散质点直径为 ~5—100nm),是表面活性剂分子在

* 2000-07-10 收到初稿,2000-09-08 修回

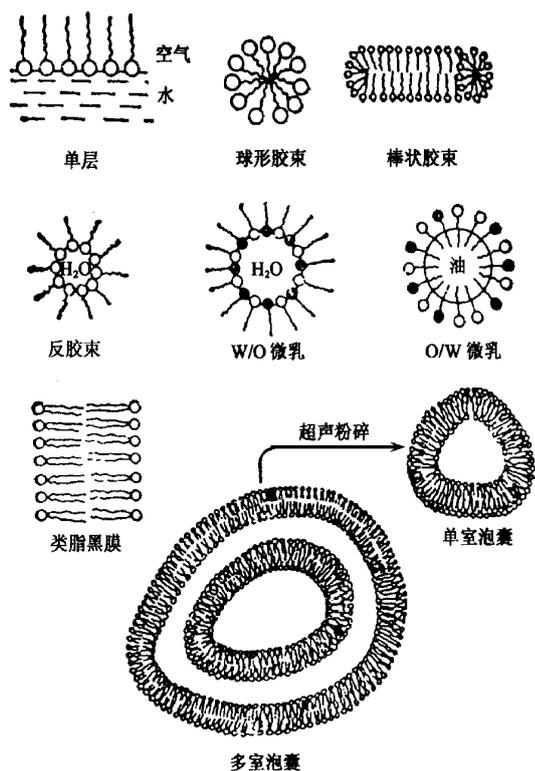


图1 表面活性剂的不同聚集态

油/水界面形成的有序组合体^[2].在非极性溶剂中形成的聚集体以亲水基相互靠拢,而亲油基朝向溶剂,构型与水相中的胶束正好相反,所以称作反胶束(reversed micelle).其结构特点是它们的质点大小或聚集分子层的厚度均接近纳米量级,从而为纳米材料的制备提供了有效的模板或作为制备纳米材料的微反应器.其优点是:(1)软化学法,不需要极端的温度和压力;(2)通过调变乳液的组成可以控制颗粒的大小.1982年,Boutonnet等^[3]首先报道了用肼或氢气还原微乳液水核中的金属盐制备单分散的金属Pt、Pd、Rh和Ir纳米颗粒(3—5nm).此后,利用微乳液技术制备纳米结构材料的报道不断出现.

微乳液制备纳米材料的过程中,反应依靠胶束间由碰撞引起的物质交换得以进行,大致过程为:布朗运动使胶束发生碰撞,胶束的表面活性剂层打开并发生聚结,胶束间发生物质交换使反应进行,聚结体分裂重新形成单分散的胶束.利用微乳液制备纳米材料有三种途径(图2):(1)单一乳液型,即向溶有反应物的微乳液中加入气态或液态的还原剂或沉淀剂,这种方式所得产物的粒径通常比胶束的尺度大很多;(2)双或多乳液型,将两种或两种以上的溶有不同反应物的微乳液混合,通过胶束碰撞过程的物质交换使反应进行而形成固体颗粒,这种方法所

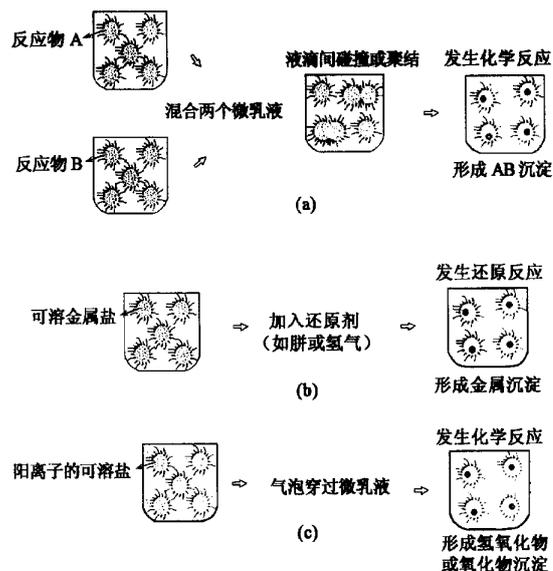


图2 微乳液合成纳米材料的三种途径

得颗粒的粒径一般比胶束的原始尺寸小.

利用微乳液技术制备纳米材料,首先要选定一个适当的体系,即体系对有关试剂有尽可能高的增溶能力,而且该体系与反应物不发生反应.在选定体系后,就要研究影响生成超细颗粒的因素,包括水和表面活性剂的浓度、相对量,试剂的浓度以及微乳液中水核的界面的性质.其中水和表面活性剂的相对比例是一个重要的因素,它决定了水核的半径,而水核的半径直接决定了纳米粒子的尺寸.

2.2.1 水量和溶剂对制备纳米材料的影响

微乳液中水核的大小与水和表面活性剂的比例密切相关,而水核的大小限制了纳米颗粒的生长,因此纳米颗粒的粒径可以通过调节水量来控制.目前研究最多的是AOT为表面活性剂的微乳液体系,大量研究表明,该体系中水核的半径与水对AOT的摩尔比(w)具有线性关系, $D(\text{nm}) = 0.3w$,随着 w 的增大,粒径增大.通过对CdS、 $\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{S}$ 、ZnS、 $\text{Cd}_y\text{Mn}_{1-y}\text{S}$ 、PbS、 $(\text{Ag}^0)_n$ 、 $(\text{Cu}^0)_n$ 、 CO_2B 等纳米颗粒制备的研究表明,随着水量的增加,颗粒尺度的变化与所制备的材料密切相关,对于半导体而言,粒径增大幅度为1—4nm,而Ag为1—7nm,Cu则为1—12nm.多数情况下,在低水量时,粒径随水量增加而增大,到 $w = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}] = 10 - 15$ 时,出现平台,这时的多分散性也非常小($< 10\%$).随着水量的进一步增加,平均粒径不再发生大的变化,但是多分散度变大^[4].

水量增加导致的粒径增大可认为是由于胶团中

水的结构发生变化.当水量低时,水与表面活性剂极性基团的作用很强,可看作是结合水,随着水量的增加,胶团中出现“自由”的水分子,胶束中体相溶液的范围是 $w = 10 - 15$.在制备 Cu 纳米颗粒的过程中还发现,当 $w > 10 - 15$ 时,形成的是 $(\text{Cu}_2\text{O})_n$,这表明“自由”水分子在氧化纳米颗粒上具有相当的活性,而且在颗粒的成核与生长过程中,界面的性质(还原势、离子强度等)具有重要的作用.FTIR、SAXS 及脉冲辐射实验都证实了胶团中水的物理性质随 w 的变化.

Mitsuhiro Hirai 等^[5]对不同溶剂中水量变化对 AOT 反胶束结构的影响作了系统的研究,发现对于不同溶剂,增加水量的过程中都出现三种相(图 3).随着溶剂碳链长度的增大,中间相的范围变宽,对于不同溶剂,如正己烷, w_0 为 8-12;正庚烷和异辛烷, w_0 为 8-16;正辛烷, w_0 为 8-20.此时水量与粒径的线性关系依然存在,但是这种线性关系的斜率随溶剂碳链的变化而系统的变化.这种结果表明,溶剂分子进入了胶束的表面活性剂层,进而抑制了水溶液的进入,对胶束的尺寸起到了限制作用.也就是说,通过减弱溶剂间的相互作用,使溶剂与表面活性剂的作用增强而导致胶束半径变小.

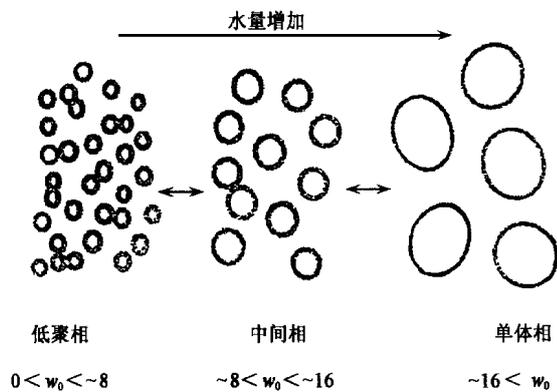


图 3 AOT 反胶束结构三种相

S. Mann 在制备 BaCrO_4 和 BaSO_4 中发现^[6,7],调节溶液中反应物的浓度,对产物的形貌具有显著的影响.在 AOT 体系制备 BaCrO_4 ,当 Ba^{2+} 浓度为 $2.7:1 \leq [\text{Ba}^{2+}]:[\text{CrO}_4^{2-}] \leq 5.5:1$ 时,产物为长 $50\mu\text{m}$ 、直径为 $20 - 500\text{nm}$ 的纤维.图 4 为 BaCrO_4 的形貌.

2.2.2 胶束间的物质交换

微乳液法制备纳米材料,其粒径不但与胶束的尺寸有关,而且还与胶束间的物质交换过程密切相关.用液-球模型描述表面活性剂,由碰撞时的接触

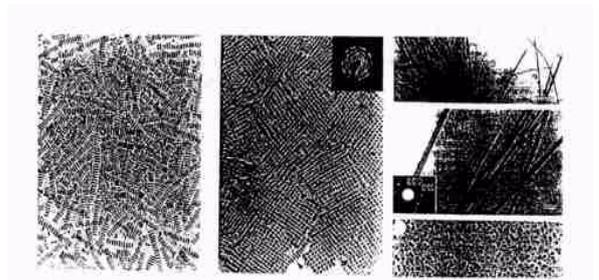


图 4 BaCrO_4 纳米颗粒及纤维的 TEM 图

点向外运动,因此造成一些通道,水和极性增溶物通过这些通道从一个胶束扩散到另一个胶束中.由于布朗运动,胶束间不断发生碰撞,从而使一些胶束发生团聚形成二聚体.一旦形成二聚体,由于热力学不稳定,这些二聚体趋向分裂重新形成单体胶束.这样,在胶束不断的团聚、分裂地过程中,胶束中的反应物得以交换,使反应得以进行.

在反胶束中,胶束间的物质交换过程由以下两个方面决定:(1)两个胶束碰撞形成二聚体;(2)二聚体水相中的物质交换.前者与胶束间的吸引及碰撞频率有关,胶束的碰撞频率取决于胶束的大小、浓度以及微乳液的粘度和胶束间的作用势.后者主要取决于溶液的性质以及两个胶束间的分离作用,与界面的刚性以及水-表面活性剂-油的界面有关,对应于界面的弯曲弹性模量.控制这两个因素可以调变胶束间的交换速率从而控制颗粒的粒径.

R.P.Bagwe 等^[8]在 AOT 体系制备纳米 Ag 颗粒,考察了不同溶剂对交换速率的影响.结果表明,胶束间的物质交换速率随溶剂烷基链长度的增加而增大.在水-AOT-异辛烷体系中,如果用环己烷代替异辛烷,则胶束间的交换速率降低一个数量级.增加胶束的数量也同样导致交换速率的降低.这是由于长烷基链发生卷曲,难以穿过表面活性剂层,使表面活性剂与溶剂的相互作用大于与溶剂分子的作用,导致胶束间的交换速度增大.而短链的溶剂与表面活性剂的作用较强,在胶束外形成了一层阻挡层,抑制了胶束间的接触,使交换速率降低.

在体系中加入不同种类的表面活性剂对交换速率也有影响.如果在 AOT 中加入少量的 DTAB、SDS 或 NP-5 表面活性剂,由于 DTAB 和 SDS 的碳氢链都是 12 个碳原子,而 AOT 为 6 个碳原子,DTAB/SDS 位于胶束的外层形成了位阻层而抑制了聚结体的形成,使交换速率降低,得到的颗粒较大且多分散度大.而 NP-5 有 5 个乙氧基,它们表现为助表面活性剂使胶束界面的柔性增加,交换速率

增大,成核数增多,利于小颗粒的形成.

Sharad G. Dixit^[9]用 Triton X-100、NP-30、SDS、CTAB 为表面活性剂研究了 Cu_2S 和 CuS 纳米晶的制备,并对 W/O 反胶束微乳液与 O/W 乳液进行了对照. Cu_2S 在 W/O 反胶束微乳液中形成,而在 O/W 乳液中得到的是 CuS .这是由于反胶束限制了沉淀剂与胶束 Cu 离子的充分接触,使形成 CuS 的反应不能进行完全所致.也就是说,对于一些反应速率低于胶束间物质交换速率的体系中,胶束间的交换速率决定最终的产物.

3 微乳液制备纳米材料研究进展

随着研究的不断深入,目前微乳液技术已经被尝试用来制备催化剂、半导体、超导体和磁性材料等,而且研究领域正在不断扩大.

3.1 催化剂

利用 W/O 微乳液体系制备多相反应催化剂已有很多报道.Kishida 等^[10]在 NP-5/环己烷/氯化铑水溶液中,用肼还原及加入载体的前驱体制备了 Rh/SiO_2 和 Rh/ZrO_2 载体催化剂,催化加氢实验表明,微乳液法制备的催化剂比传统方法制备的催化剂具有更高的催化活性,这可能和不同方法制得的催化剂上铑的形态及分散的均匀程度不同有关.

最近,Jackie Y. Ying 等^[11]用反胶束微乳液法得到 CeO_2 -BHA(BHA=六铝酸钡)载体催化剂的纳米颗粒,具有大的表面积和良好的热稳定性, CeO_2 具有非常高的分散度,在甲烷氧化反应中表现出优良的催化活性.

3.2 半导体

半导体量子点不但具有理论研究的意义,而且有望成为微电子工业的重要材料.当半导体的颗粒很小时,其电子结构将发生变化,这时的电学性质更像分子,使它们的光学、电学及催化性能发生巨大变化,这就需要寻找有效控制颗粒尺寸的制备方法.微乳液技术在控制颗粒尺寸方面具有很大的优越性,而且操作简便,因而利用微乳液制备半导体纳米晶得到了长足的发展.

M. P. Pileni 研究组在 AOT/异辛烷/水溶液微乳液体系中,使 Cd^{2+} 和 Na_2Te 反应,制备尺度为 2.6—3.6 nm 的颗粒均匀的 CdTe 量子点^[12].光谱测试表明,随着粒径增大,PL 光谱发生红移.在对 $\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{S}$ 的研究中^[13],吸收光谱同样随粒径增大而发生红移.当组成固定时,由于载流子的强限域作

用,相对荧光量子产率随粒径的增大而增大.

3.3 超导体

高温氧化物超导体的性能取决于样品的微观结构,因而控制颗粒大小和分布、前驱体的形态以及热处理条件是极为重要的.利用微乳液作为纳米反应器,可以得到均匀性较好及较小颗粒度的前体材料.

在 CTBA/正丁醇/辛烷/Y、Ba、Cu 的溶液形成的微乳体系,用草酸铵为沉淀剂制得的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导体,与体相共沉淀法产物对比表明(表 1),应用微乳液技术得到的产物具有更好的性能^[14].

表 1 微乳液技术与体相共沉淀法合成的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 物理性质比较

性质	微乳技术	体相共沉淀
Y-Ba-Cu-O 前驱体的 ESD	47.4 nm	380.6 nm
Y-Ba-Cu-O 粉末的 ESD	274.8 nm	626.6 nm
焙烧条件	820 °C, 2h	860 °C, 2h
烧结片的晶粒大小	15—50 μm	0.2—2.0 μm
烧结条件	925 °C, 12h	925 °C, 12h
烧结片的理论密度百分数	98 % (大 3)	90 % (大)
理想 Meissner(-1/4π) 分数	90.5 %	14.4 %
超导转变温度 T_c	93 K	91 K

P. Barnickel 等^[15]利用类似的方法,在阴离子表面活性剂/环己烷微乳体系制备了 Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O(2223) 超导体,其超导转变温度为 112 K.

3.4 磁性材料

磁性纳米颗粒具有广泛的应用前景,如信息存储、磁流液、彩色成像、生物技术以及磁共振成像等.这就需要制备出粒径和形状均匀的磁性纳米颗粒.

V. Pillai 等^[16]在用 CTAB/正丁醇/正辛烷/水溶液形成的微乳体系中,采用双乳液法合成了 $\text{Ba}(\text{Fe}_{12}\text{O}_{19})$ 纳米粉.在同样的体系中还制备了 CoFe_2O_4 纳米材料^[17].实验表明它具有很高的矫顽磁性.在类似的体系中,用亚硝酸钠为氧化剂,可以得到尺度为 22—25 nm 的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粉.该粉体材料的室温磁化曲线表明无磁滞现象和抗磁性,说明为室温下的超顺磁材料.M. P. Pileni 等用 $\text{Co}(\text{AOT})_2$ 功能化的表面活性剂的微乳液合成了具有良好热稳定性的 Co_2B 纳米颗粒.他们还研究了小于 10 nm 的铁氧体磁性颗粒的制备和性能^[18].

这些结果表明利用微乳液制备磁性纳米材料的优越性,从而被广泛应用到如 $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{O}_5$ (L = Ho, Er), Fe_3O_4 , Co 等磁性纳米颗粒的制备中.

3.5 纳米颗粒的自组装

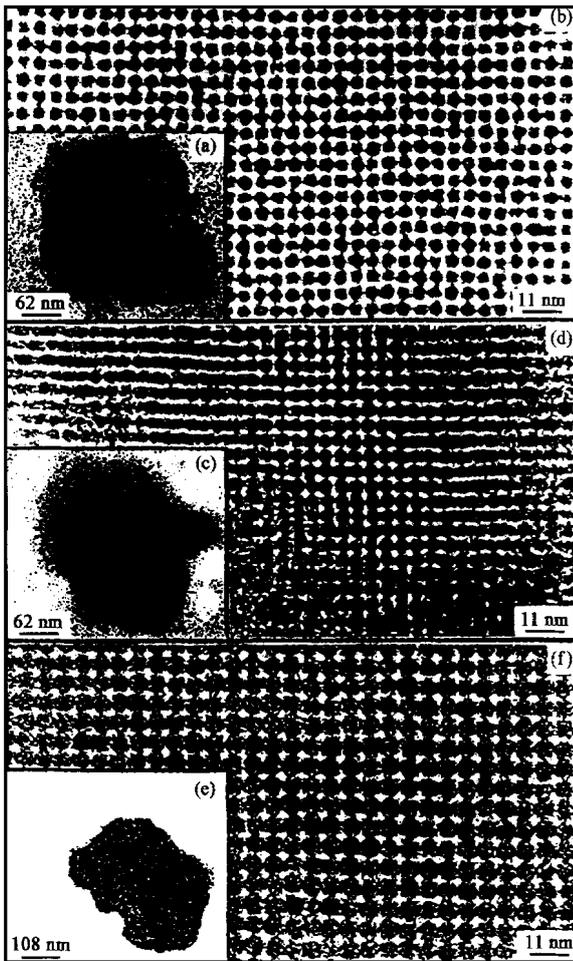


图5 Ag_2Se 纳米颗粒自组装 TEM 图

纳米晶的胶体自组装需要硬球斥力、一定的粒径分布和范德瓦尔斯力的作用。这种胶体颗粒的自组装为制备纳米超晶格结构提供了有效的手段,而且可以形成复杂的三维结构,尽管可选择的结构类型极其有限,但是避免了微加工和光刻技术的复杂性。

在 Ag_2Se 纳米晶微乳液中加入硫醇将纳米颗粒包覆起来并从乳液中分离,重新分散到庚烷中,通过萃取降低多分散度,然后将稀溶液滴到基片上,纳米粒子自组装形成单层的六方列阵(见图5)。若将基片浸入含有包覆粒子的浓溶液中,则可以得到三维的面心立方或六方密堆积的超晶格结构。利用类似的方法,Ag, Cu, CoO, Ag_2S , Co 等材料的超晶格结构相继被开发出来。

Pileni 利用扫描隧道光谱对自组装的二维 Co

纳米超晶格的研究表明,在 Pt/Ir 针尖 - 纳米颗粒 - 金基片形成双层隧道结,可以观测到单电子隧道效应。而且由于纳米粒子间的量子耦合作用,超晶格的 T_b 由粉体的 58 K 增大到 63 K^[19]。

4 小结

微乳液制备纳米材料具有粒径均匀、可通过调变微乳液组成调节粒径等优点。目前人们用功能化的表面活性剂,在 O/W 微乳液体系中制备纳米材料,不但使成本大大降低,而且产率也得到了提高。同时,利用非离子表面活性剂的反相体系为模板,一维纳米线及二维的纳米网络结构相继被开发出来,从而进一步扩展了表面活性剂自组装体系制备纳米材料的领域。

参 考 文 献

- [1] Fendler J H. Chem. Rev., 1987, 87 :877
- [2] 崔正刚,殷福珊.微乳液技术及应用.北京,中国轻工业出版社,1999,75[CUI Zheng-Gang, YIN Fu-Shan. Technique and Applications of Microemulsion. Beijing: Chinese Light Industry Press, 1999, 75 (in Chinese)]
- [3] Boutonnet J H, Kizling J, Stenius P *et al.* Colloids Surf., 1982, 5 :209
- [4] Pileni M P. Langmuir, 1997, 13 :3266
- [5] Hirai M, Kawar-Hirai R, Sanada M *et al.* J. Phys. Chem. B, 103 :9658
- [6] Hopwood J D, Mann S. Chem. Mater., 1997, 9 :1819
- [7] Li M, Schnablegger H, Mann S. Nature, 1999, 402 :393
- [8] Bagwe R P, Khilar K C. Langmuir, 2000, 16 :905
- [9] Dixit S G, Mahadeshwar A R, Haram S K. Colloids Surf. A, 1998, 133 :69
- [10] Kishida M, J. Chem. Soc. Chem Commun., 1995(7) :763
- [11] Zarur A J, Ying J Y. Nature, 2000, 403 :65
- [12] Ingert D, Feltin N, Levy L. Adv. Mater., 1999, 11 :220
- [13] Cieron J, Pileni M P. J. Phys. Chem. B, 1997, 101 :8887
- [14] Ayyub P, Maitra A N, Shah D O. Physica C, 1990, 168 :571
- [15] Barnickel P, Wokaun A. Mol. Phys., 1990, 69 :1
- [16] Pillai V, Kumar P, Shah D O. J. Magn. Magn. Mater., 1992, 116 :L229
- [17] Pillai V, Shah D O. J. Magn. Magn. Mater., 1996, 163 :243
- [18] Moumen N, Bonville P, Pileni M P. J. Phys. Chem., 1996, 100 :14410
- [19] Pitet P, Taleb A, Pileni M P. Adv. Mater., 1998, 10 :259