

研究简报

CaSO₄ 纳米棒(线)的微乳法制备与表征周海成^{1,2} 徐建¹ 徐晟¹ 李亚栋^{*1}

(1 清华大学化学系, 北京 100084)

(2 山东理工大学化学工程学院, 淄博 255000)

关键词: W/O 微乳液 CaSO₄ 纳米棒/线

分类号: O614.23*1

20 年来, 用反胶团 (Reverse Micellae) 或 W/O 型微乳 (Microemulsions) 制备纳米材料的方法逐渐发展起来^[1-4], 并取得了显著的进展^[5-9]。微乳体系中所合成的纳米材料的大小和形状与其水核 (water pool) 直径紧密相关, 而水核直径则由 $\omega_0 = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{表面活性剂}]$ (摩尔比) 来决定^[10]。同时 ω_0 的变化也会影响微乳液中界面膜的强度, 从而会影响反应物碰撞、聚结及晶化过程。但目标产物并不一定与水核直径成正比, 对于不同的产物, 可能会有不同的影响^[11]。另外, 适当调整反应物的浓度亦可控制产物的形态和粒径分布。为了进一步探讨微乳体系中纳米材料形成的规律, 本文采用 W/O 微乳法, 分别改变水溶液体积和反应物的浓度, 并增加了陈化时间因素, 均分别制得了 CaSO₄ 纳米棒(线), 观察到了上述三因素除对产物的尺寸、形貌有影响外, 还对其有序排列的程度有一定的影响。

1 试验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: CaCl₂, (NH₄)₂SO₄, 环己烷和正戊醇均为 A. R. 级, 购自北京化工试剂厂。非离子表面活性剂 Triton X-100(辛基酚聚氧乙烯 (9) 醚), 购自上海化学试剂采购供应站。试验中均采用去离子水。

仪器: 日本日立 HITACH H-800 型透射电子显微镜 (TEM)。

1.2 W/O 微乳液配制

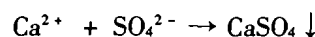
A 液: 1mL 0.2mol · L⁻¹ Ca²⁺/3mL Triton X-100/30mL 环己烷/1mL 正戊醇

B 液: 1mL 0.2mol · L⁻¹ SO₄²⁻/3mL Triton X-100/30mL 环己烷/1mL 正戊醇

上述二种溶液分别机械搅拌 15min (3000r · min⁻¹)。

1.3 CaSO₄ 纳米棒的制备

将 A 液和 B 液混和后轻微搅拌 5min, 陈化 24h, 反应如下:



1.4 TEM 表征

取陈化后的样品溶液数滴, 点样于铜网上进行电镜观察及 ED 分析。

2 结果与讨论

由于 W/O 微乳体系具有一定的自限制反应与自组装特性^[5, 7], 选择合适的条件, 就可以利用这一微反应器合成一维纳米材料, 为此, 我们分别改变 $\omega_0 = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{表面活性剂}]$ (摩尔比) 和反应物的浓度, 以及陈化时间, 保持其它条件不变。

2.1 ω_0 值

由图 1 中可看出, 随着 ω_0 值的增大即水核直径增大, CaSO₄ 纳米棒的直径均未发生明显变化, 约 80nm, 但其长度却发生了非常明显的变化。当 $\omega_0 = 5$ (a 图) 时, 棒长约 400nm, $\omega_0 = 10$ (b 图) 时, 平均棒长达到 6 μm , 而 $\omega_0 = 15$ (c 图) 时, 平均棒长约 4 μm ,

收稿日期: 2002-01-25。收修改稿日期: 2002-03-18。

国家自然科学基金资助项目 (No. 20151001)。

* 通讯联系人。E-mail: ydli@tsinghua.edu.cn

第一作者: 周海成, 男, 51 岁, 副教授; 研究方向: 微乳法合成纳米材料。

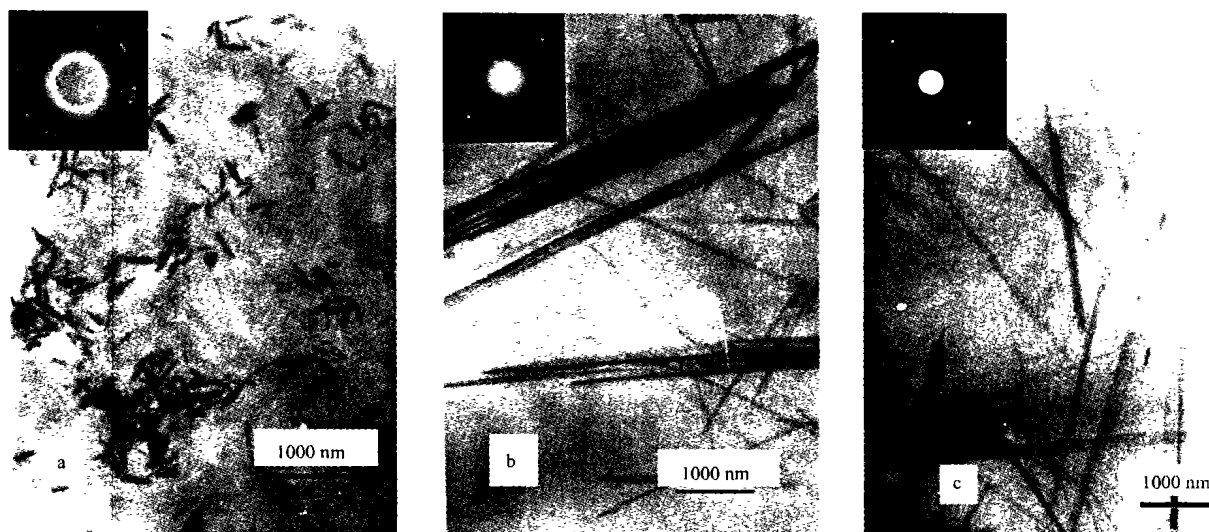


图 1 浓度不变, 陈化 24h, 不同 ω_0 值时 CaSO_4 的 TEM 图

Fig. 1 TEM micrographs and electron diffraction patterns of CaSO_4 in Triton X-100 reverse micellae and aged for 24h

(a) $\omega_0 = 5$; (b) $\omega_0 = 10$; (c) $\omega_0 = 15$

$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

以 $\omega_0 = 10$ 时棒最长。同时还可看出, 随着 ω_0 值的增大 CaSO_4 纳米棒有序排列增大, 在 $\omega_0 = 10$ 时最佳。由此可初步认为, 在 $\omega_0 = 5$ 时, 水核体积较小, 其水核界面上定向排列了较多的表面活性剂分子, 界面强度较强, 得到长度均一的短棒。当 ω_0 值增大一倍即 $\omega_0 = 10$ 时, 水核体积增大, 但其界面强度随之下降^[12], 水核易变形, 棒长明显增长了十倍多, 有序排列程度有所提高。当 ω_0 值进一步增大即 $\omega_0 = 15$ 时, 水核体积进一步增大, 其界面强度也进一步下降, 而导致水核更易变形, 而容易破裂, 从而使纳米棒长度不均一, 而降低了其平均长度。所以, c 图与 b 图相比较, c 图纳米棒的平均长度、均一性及有序排列均有所下降。由图 1 中的衍射图可看出, a 样品由于衍射打在单分散的纳米棒上, 产生的衍射点准连续成环; b、c 样品均为单晶。

2.2 反应物浓度

当保持图 1 中 b 图样品各条件不变, 反应物浓度增加一倍时, 所得 CaSO_4 纳米棒如图 2 所示。与图 1b 相比较可看出, CaSO_4 纳米棒尺寸明显变大, 衍射花样单晶, 但结晶度更高了。此实验说明, 当 ω_0 及其它条件不变时, 改变反应物浓度可明显影响 CaSO_4 纳米棒的尺寸大小与结晶度。增加反应物的浓度, 加快了水核中产物 CaSO_4 纳米晶成核的生成速度。而物质的量的增加也导致了产物尺寸变大, 同时也促进了产物的晶化。

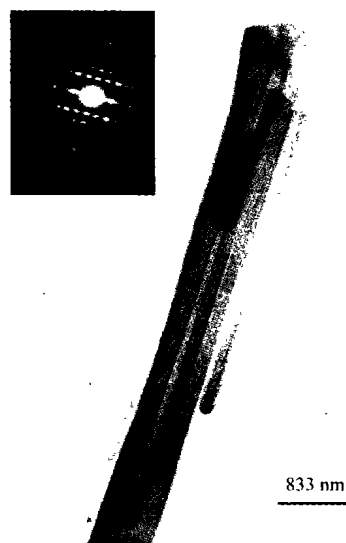


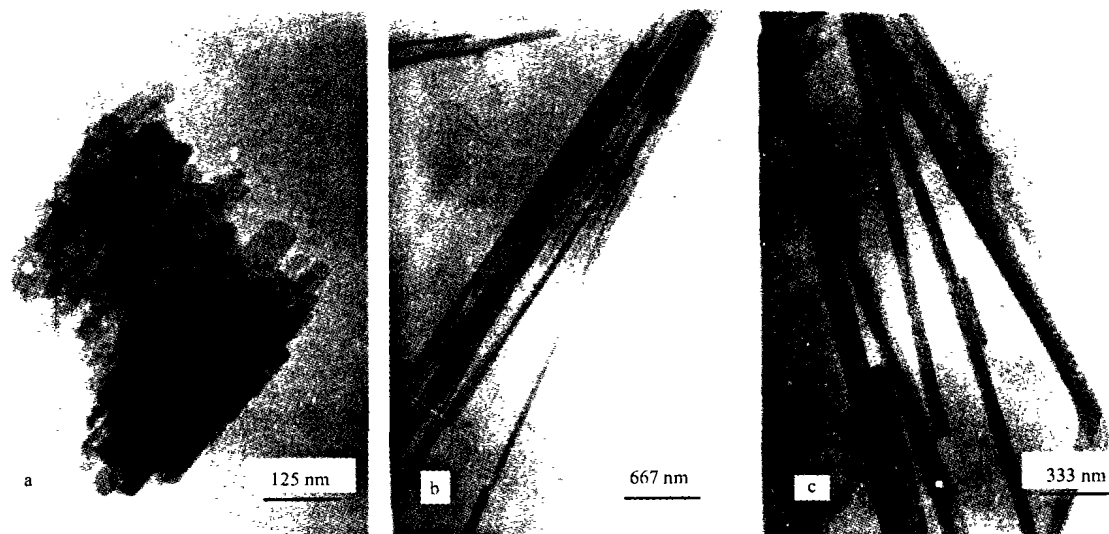
图 2 陈化 24h, CaSO_4 的 TEM 图

Fig. 2 TEM micrographs of CaSO_4 in Triton X-100 reverse micellae aged for 24h

$\omega_0 = 10$, $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2.3 陈化时间

图 3 是图 1 中各对应图中样品 8d 时的 TEM 图, 相比较可看出, 随着陈化时间的适当增加, 产物的形貌基本未变, 但三者的纳米棒的尺寸有所增大, 并各自发生了不同程度的有序排列, 并且图 1 中有序性较差的 a、c 样品则发生了更为明显的有序排列。因此, 选择合适的陈化时间有利于纳米晶的晶化、生长, 同时通过胶团界面的相互作用还可实现了

图 3 浓度不变, 陈化 8d, CaSO_4 的 TEM 图Fig. 3 TEM micrographs of CaSO_4 in Triton X-100 reverse micellae and aged for 8 days(a) $\omega_0 = 5$; (b) $\omega_0 = 10$; (c) $\omega_0 = 15$ $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

一定程度的组装^[5]。

3 结 论

实验表明, 在 W/O 微乳体系中, 选择适当条件下可以得到 CaSO_4 纳米棒; 调整 ω_0 值可得到适当长度的纳米棒, $\omega_0 = 10$ 时, 纳米棒长度最长, 排列有序度较好; 改变反应物的浓度影响产物的形状、尺寸及排列有序度, 浓度较小时得到尺寸较小的棒, 较大时得到尺寸较大的棒; 适当的陈化时间对产物晶化与排列组装有一定作用。本工作对理解微乳体系中纳米材料的形成机理具有一定的意义。

参 考 文 献

[1] Lianos P., Thomas J. K. *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, **125**(3), 299.

[2] Matson D. W. et al *Mater. Lett.*, **1987**, **6**(1), 31.

[3] Petit C. et al *J. Phys. Chem.*, **1990**, **94**, 1598.

[4] Osseo-Asare K., Arriagada F. J. *Colloid. Surface.*, **1990**, **50**, 321.

[5] Li M., Schnablegger H., Mann S. *Nature*, **1999**, **402**, 393.

[6] Hopwood J. D., Mann S. *Chem. Mater.*, **1997**, **9**, 1819.

[7] Li M., Mann S. *Langmuir*, **2000**, **16**, 7088.

[8] Rees G. D., Evans-Gowing R., Hammond S. J., Robinson B. H. *Langmuir J. Phys. C*, **1999**, **15**, 1993.

[9] Qi L., Ma J., Cheng H., Zhao Z. J. *Phys. Chem. B*, **1997**, **101**, 3460.

[10] Eastoe J., Warne B. *Curr. Opin. Colloid In.*, **1996**, **1**, 800.

[11] Desai S. D., Gordon R. D., Croda A. M., Cussler E. L. *Curr. Opin. Colloid In.*, **1996**, **1**, 519.

[12] Manoj K. M., Jagakuma R., Rakshits K. *Langmuir*, **1996**, **12**, 4068.

Synthesis and Characterization of CaSO₄ Nanorods (Wires) in Microemulsion System

ZHOU Hai-Cheng^{1,2} XU Jian¹ XU Sheng¹ LI Ya-Dong^{*,1}

(¹ Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084)

(² College of Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000)

CaSO₄ Nanorods/wires were synthesized in quaternary W/O microemulsion solution containing triton X-100, cyclohexane and *n*-pentanol. Transmission electron microscopy (TEM) was utilized to characterize the shape and size of products as-prepared, as well as electron diffraction (ED) pattern was obtained for designated nanorods (wires). It is revealed that ω_0 (molar ratio of water to surfactant), reactants concentration and aging time play an important role in the formation of different morphologies and size of synthesized CaSO₄ nanocrystal.

Keywords: W/O microemulsion CaSO₄ nanorods/wires