

研究简报

亚微米级 Ag_2S 空心球的乳液法合成司 玲¹ 王利侠¹ 张 杰¹ 包建春^{*1} 李 邨¹ 梁永晔² 徐 正^{*2}⁽¹⁾ 南京师范大学化学与环境科学学院, 材料科学实验室, 南京 210097)⁽²⁾ 南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210093)关键词: Ag_2S 空心球 聚乙二醇 乳浊液
分类号: O614.23

设计和采用不同的制备方法与技术路线以合成具有特定形状和功能的纳米结构是当前纳米材料领域最基础、最活跃的研究内容之一,也是实施纳米功能材料性质研究与技术开发的前提^[1-4]。空心球由于具有较低的密度和中空的结构,在生物医学(牙齿修补和药物的可控释放)和工程(气体和化合物的储存、催化、泡沫结构材料和复合材料)等领域有重要的应用前景^[5-7]。制备空心球状物的方法主要有喷雾干燥技术^[8]和软模板法,后者使用的模板有聚苯乙烯乳胶球、表面活性剂胶束、泡囊和乳状液滴等,合成得到的空心球类型主要有氧化物半导体,例如 SiO_2 、 Fe_2O_3 等^[9-13],它们的粒径大小约在 0.1 ~ 10 μm 。最近,Caruso 等探索用多层聚电解质包裹的粒子作模板,原位进行 sol-gel 反应制备了直径 750 ~ 850 nm 的 LiNbO_3 空心球状物^[14];钱逸泰、谢毅等用溶剂热法以原位源-模板界面反应 (ISTIR) 制得了 CdS 、 ZnS 等亚微米级空心球状或花生状纳米结构^[15,16]。

Ag_2S 是一种重要的光电和热电材料,可应用于 IR 检测器、光电导体、光伏电池等^[17,18]。至今有关 Ag_2S 的制备主要集中在实心颗粒及其薄膜的研究上,而对于其它形态的合成还鲜见报道^[19-22]。我们用聚乙二醇/环己烷/水形成水包油乳浊液体系,使由 AgNO_3 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 形成的硫代硫酸银在该体系中超声水解,成功地制得了 Ag_2S 空心球。

1 实验部分

1.1 试剂

AgNO_3 (化学纯,中国上海试剂一厂); $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (化学纯,中国兰溪市化工试剂厂);环己烷 (分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司);聚乙二醇 (PEG,分子量 20000,化学纯,中国医药集团上海化学试剂公司生产);抗坏血酸 (分析纯,南京化学试剂厂)。实验中均采用二次蒸馏水。

1.2 实验方法

称取 0.085 g AgNO_3 (0.0005 mol) 和 0.370 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.0015 mol) 分别配成 5 mL 水溶液,磁力搅拌下将 AgNO_3 溶液逐滴加到 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中,形成硫代硫酸合银溶液(A)。将 1.0 g 聚乙二醇溶解在 5 mL 水中,再加入 0.5 mL 环己烷,常温下超声约 10 min,形成乳浊液(B)。然后在超声条件下,用针筒吸取 1 mL(A) 溶液慢慢加入 1 mL(B) 溶液中,超声 10 min 后,再滴加少许抗坏血酸溶液 ($0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),可观察到反应液由白色逐渐变为黄色、棕色,最后转变为黑色。反应结束后,将反应溶液离心分离 ($4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$),弃去上层清液,并用水反复洗涤、离心 3 次,真空干燥,即可得空心球状 Ag_2S 产物。

将样品用蒸馏水超声分散,点样于铜网上,干燥后用 JEM-200CX 透射电子显微镜 (TEM) 对样品进行形貌和结构分析;用 Thermo NORAL X 射线能谱

收稿日期: 2003-06-18。收修改稿日期: 2003-09-26。

国家自然科学基金资助项目 (No. 20073021)、江苏省教育厅自然科学基金资助项目 (No. 01KJB150005) 和南京市政府自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。E-mail: jcbao@jlonline.com zhengxu@netra.nju.edu.cn

第一作者: 司 玲, 女, 36 岁, 工程师; 研究方向: 纳米材料化学。

仪 (EDS) 和 D/Max-RA X-射线衍射仪 (XRD) 对固体样品分别进行成分和物相分析。

2 表征和讨论

图 1 是在聚乙二醇:水:环己烷 = 0.25 g:1 mL:50 μ L 的乳浊液中制得的 Ag_2S 空心球的 TEM 图, 图中颗粒颜色中间浅、边缘深, 意味着其为空心结构, 在样品中还可看到一些破的球壳 (图 2), 进一步证明了产物的中空结构。空心球的直径主要在 500 ~ 700 nm 范围。该样品相应的选区电子衍射分析示于图 3, 产生的衍射斑点呈不规则分布, 表明其为多晶。

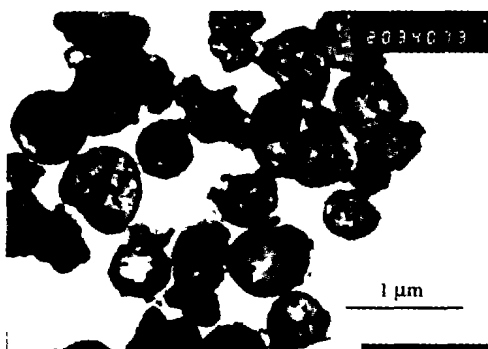


图 1 Ag_2S 空心球的 TEM 图

Fig. 1 TEM image of hollow Ag_2S spheres prepared in the PEG (0.25 g)/water(1 mL)/cyclohexane(50 μ L) emulsion

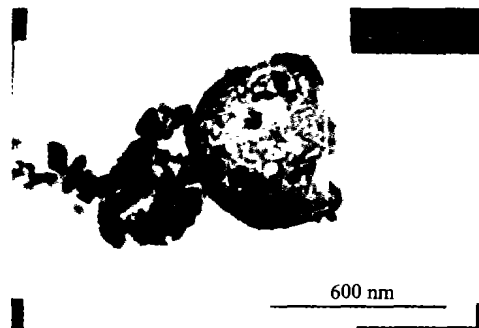


图 2 壳层破裂的 Ag_2S 空心球的 TEM 图

Fig. 2 TEM image of a broken hollow Ag_2S spheres

图 4 为该样品的 EDS 谱图, 可知球壳只含有 Ag 和 S, 其原子数之比 Ag:S 为 55:31, 小于理论值 2:1。进一步的分析可从 XRD 测试获知 (图 5), 图中除了出现与单斜 Ag_2S 标准谱图 (ASTM 卡号 14-72) 相一致的衍射峰外 (各衍射峰所对应的晶面已在图 5 中标出), 还出现硫的 (200) 和 (022) 晶面的衍射峰, 表明样品为单斜 Ag_2S , 但含有少量硫杂质。另外, 对该样品进行 IR 光谱分析, 没有出现聚乙二醇的吸收



图 3 Ag_2S 空心球的选区电子衍射图

Fig. 3 Electron diffraction pattern of the hollow Ag_2S spheres

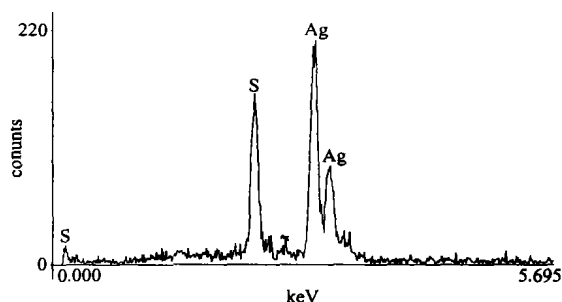


图 4 Ag_2S 空心球的 EDS 图

Fig. 4 EDS pattern of the hollow Ag_2S spheres

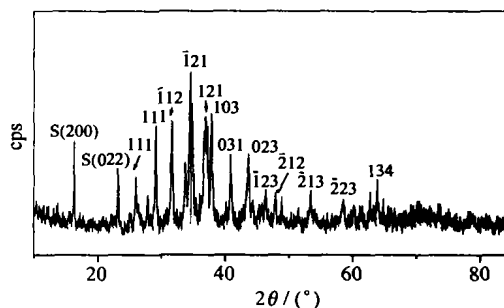
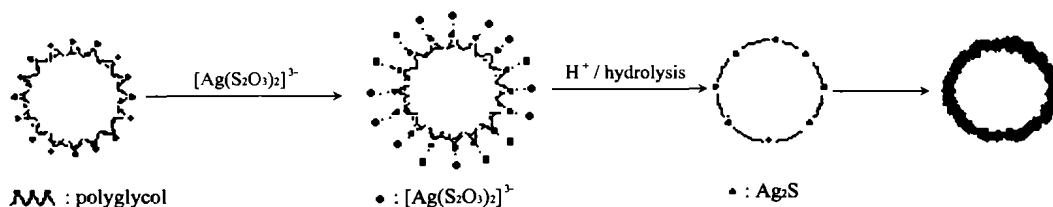


图 5 Ag_2S 空心球的 XRD 谱图

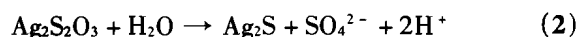
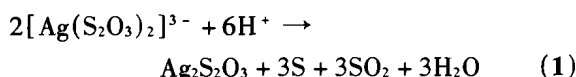
Fig. 5 X-ray diffraction pattern of the hollow Ag_2S spheres

峰, 说明空心球壳中不含表面活性剂聚乙二醇, 这与 EDS 谱的分析是一致的。

聚乙二醇作为非离子型表面活性剂, 长链上的氧原子是亲水基团, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 是疏水基团, 在分子链上包含了亲水点和疏水点。因此, 对聚乙二醇/环己烷/水体系, 控制一定组成比, 可形成水包油型 (O/W) 的乳浊液, 聚乙二醇处于水和环己烷的界面。当加入硫代硫酸合银配离子后, 由于银和长链上的氧原子也有配位作用, 因而在乳状液滴的表面形成一个硫代硫酸合银配离子的“球壳”, 从而使得其水解反应在乳状液滴的表面发生, 形成空心球状的 Ag_2S 。加入酸性物质抗坏血酸, 可促使硫代硫酸

图 6 在聚乙二醇/环己烷/水乳液体系中形成 Ag_2S 空心球的示意图Fig. 6 Illustration of the possible formation mechanism of the hollow Ag_2S spheres

合银配离子转变为硫代硫酸银:



超声作用下硫代硫酸银水解生成 Ag_2S (杂质硫的产生来自反应(1))。图 6 是空心球状 Ag_2S 形成的示意图。

进一步的实验可以支持我们的推测,如果在反应体系中不加环己烷,则只能得到实心 Ag_2S 颗粒。另外,在一定范围内增加乳液体系中环己烷的量,可以改变 Ag_2S 空心球的半径。图 7 所示的是在聚乙二醇:水:环己烷 = 0.25 g: 1 mL: 200 μL 的乳液中制得的 Ag_2S 空心球,其半径约在 100 ~ 200 nm 范围内,同图 1 中的情形相比,所得的 Ag_2S 空心球的半径有明显的减小,其原因需要作进一步的研究。

值得指出的是,抗坏血酸在本实验中仅仅起酸化溶液的作用,因为在样品的 XRD 分析中并未发现单质银的衍射峰。

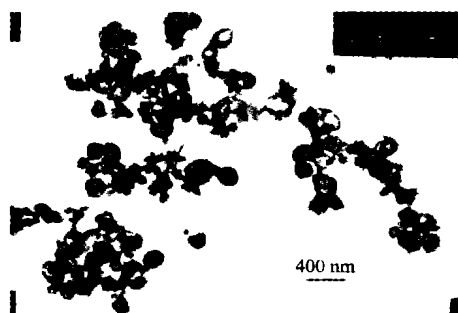
图 7 Ag_2S 空心球的 TEM 图

Fig. 7 TEM image of hollow Ag_2S spheres prepared in the PEG (0.25 g)/water(1 mL)/cyclohexane (200 μL) emulsion

3 结 论

使用聚乙二醇/环己烷/水体系,按照一定的配比,可形成水包油乳液,将由 AgNO_3 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

形成的硫代硫酸银在该乳液液滴表面水解,成功地制得了空心球纳米结构。研究表明:乳液体系的组成对空心球状物的形成与否以及空心球的大小有重要的影响。

有关 Ag_2S 的性质研究正在进行之中。

参 考 文 献

- [1] Rao C. N. R., Nath M. *Dalton Trans.*, **2003**, 1.
- [2] Caruso F. *Adv. Mater.*, **2001**, **13**, 11.
- [3] DONG Ya-Jie (董亚杰), LI Ya-Dong (李亚栋) *Kexue Tongbao (Chinese Science Bulletin)*, **2002**, **47**, 641.
- [4] Zhang D., Qi L., Ma J., Cheng H., *Adv. Mater.*, **2002**, **14**, 1499.
- [5] Caruso F. *Chem. Eur. J.*, **2000**, **6**, 413.
- [6] Wilcox D. L., Berg M., Bernat T., Kellerman D., Cochran J. K., *Hollow and Solid Spheres and Microspheres: Science and Technology Associated with Their Fabrication and Application* Eds: Materials Research Society Proceedings, MRS: Pittsburgh, PA, **1995**, p372.
- [7] Sun Y., Mayers B., Xia Y., *Adv. Mater.*, **2003**, **15**, 641.
- [8] Tartaj P., González-Carreño T., Serna C. J., *Adv. Mater.*, **2001**, **13**, 1620.
- [9] Caruso F., Caruso R. A., Möhwald H., *Science*, **1998**, **182**, 1111.
- [10] Radtchenko I. L., Sukhorukov G. B., Gaponik N., Kornowski A., Rogach A. L., *Adv. Mater.*, **2001**, **13**, 1684.
- [11] Hubert D. H. W., Jung M., German A. L., *Adv. Mater.*, **2000**, **12**, 1291.
- [12] Liu T., Xie Y., Chu B., *Langmuir*, **2000**, **16**, 9015.
- [13] Adair J. H., Suvaci E., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2000**, **5**, 160.
- [14] Wang D., Caruso F., *Chem. Mater.*, **2002**, **14**, 1909.
- [15] Huang J., Xie Y., Li B., Liu Y., Qian Y., Zhang S., *Adv. Mater.*, **2000**, **12**, 808.
- [16] Xie Y., Huang J., Li B., Liu Y., Qian Y., *Adv. Mater.*, **2000**, **12**, 1523.

- [17] Hahn R. E., Seraphin B. O., *Physics of Thin Film*, Academic, New York, 1978.
- [18] Xia Y., Kim E., Mrksich M., Whitesides G. M., *Chem. Mater.*, 1996, 8, 601.
- [19] Motte L., Billoudet F., Lacaze E., Douin J., Pileni M. P., *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101, 138.
- [20] Grozdanov I. *Appl. Sur. Sci.*, 1995, 84, 325.
- [21] NI Yong-Hong(倪永红), GE Xue-Wu(葛学武), LIU Hua-Rong(刘华蓉), ZHANG Zhi-Cheng(张志成), YE Qiang(叶强), WANG Feng(王峰) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chin. Univ.)*, 2002, 23, 176.
- [22] Lu Q., Gao F., Zhao D., *Chem. Phys. Lett.*, 2002, 360, 355.

Synthesis of Hollow Ag₂S Submicrometer Spheres by Emulsion Method

SI Ling¹ WANG Li-Xia¹ ZHANG Jie¹ BAO Jian-Chun^{*1} LI Cun¹ LIANG Yong-Ye² Xu Zheng^{*2}

(¹ College of Chemistry and Environmental Science, Laboratory of Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097)

(² State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

Hollow Ag₂S spheres have been prepared via hydrolyze reaction of Ag₂S₂O₃, which formed from the reaction of AgNO₃ with Na₂S₂O₃, in cyclohexane/water/polyglycol emulsion system. It was found that the component of the reaction system has a significant influence on the formation of hollow Ag₂S spheres. The possible formation mechanism of the hollow Ag₂S spheres in the emulsion system was also discussed.

Keywords: Ag₂S hollow sphere emulsion polyethylene glycol