

不同形貌 PbS 纳米粒子形成机理的探讨

徐汪华¹ 沈玉华^{*2} 谢安建² 陈友存¹

(¹ 安庆师范学院化学化工学院, 安庆 246011)

(² 安徽大学化学化工学院, 合肥 230039)

摘要: 采用聚乙二醇辛基苯基醚(OP)/正戊醇/环己烷/水溶液所形成的 W/O 型微乳液中的水核作软模板, 合成了不同形貌如球形、立方体形、纺锤形、梭形和棒形的 PbS 纳米粒子。运用透射电子显微镜(TEM)对产物的形貌进行了表征。考察了 W/O 型微乳液中水与表面活性剂的物质的量的比(ω_0)、反应物浓度和陈化时间等条件对产物形貌的影响。对不同形貌 PbS 纳米粒子的形成机理进行了探讨。

关键词: 微乳; 形貌; PbS; 机理

中图分类号: O614.43·3; O613.51

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)03-0527-04

Formation Mechanisms of PbS Nanoparticles with Different Morphologies

XU Wang-Hua¹ SHEN Yu-Hua^{*2} XIE An-Jian² CHEN You-Cun¹

(¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Anqing Teachers College, Anqing, Anhui 246011, China)

(²School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230039, China)

Abstract: PbS nanoparticles with different morphologies, such as spherical, cubical, spindle-shaped, shuttle-shaped and rod-like, were prepared in W/O microemulsion solutions containing P-Octyl polyethylene glycol phenylether (OP), *n*-pentanol, cyclohexane and water. Morphologies of PbS nanoparticles were characterized by transmission electron microscopy (TEM). The influences of molar ratio of water to surfactant (ω_0), the concentration of the reactant and aging time on the morphologies of the PbS nanoparticles were studied. The formation mechanisms for different morphologies of PbS nanoparticles in W/O microemulsions were also discussed.

Key words: microemulsions; morphologies; PbS; mechanisms

0 引 言

PbS 是一种重要的半导体材料, 因具有相当窄的能带间隙(0.41 eV)和大的激子玻尔半径(18 nm)^[1]而被应用于传感^[2]、摄影^[3]、红外探测^[4]和铅离子选择性传感器^[5]等许多领域。纳米 PbS 具有许多特殊的性质如优异的三阶非线性光学性质等, 在制造光器件如光开关^[6]等方面有着广阔的应用前景。

W/O 型微乳液中的“水核”具有稳定、微小且彼此分离的特性, 是理想的反应场所, 被称为“智能微

反应器”^[7]。“水核”直径则由 $\omega_0 = n_{H_2O} / n_{\text{表面活性剂}}$ (物质的量比)来决定^[8-9]。同时, ω_0 的变化也会影响微乳液中界面膜的强度^[10], 从而会影响反应物碰撞、聚结及晶化过程^[11]。近几年来, 人们选择合适的条件, 利用这一微反应器合成出了棒形^[12-14]、梭形^[15]、线形^[16-20]、管形^[21]和空心球形^[22]等不同形貌的纳米粒子。然而, 人们对微乳液中不同形貌纳米粒子形成机理的研究却缺乏系统性。为此, 本文采用聚乙二醇辛基苯基醚(OP)/正戊醇/环己烷/水溶液所形成的 W/O 型微乳液中的水核作软模板, 合成了不同形貌如球形、

收稿日期: 2011-09-15。收修改稿日期: 2011-11-21。

国家自然科学基金(No.21171001, 安徽省高校自然科学基金(No.KJ2011Z235)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: s_yuhua@163.com

立方形、梭形和棒形的 PbS 纳米粒子。考察了 W/O 型微乳液中水与表面活性剂的物质的量的比(ω_0)、反应物浓度和陈化时间等条件对产物形貌的影响。对不同形貌 PbS 纳米粒子形成的机理进行了深入的探讨。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂: $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 环己烷, 正戊醇, 丙酮, 无水乙醇(均为分析纯); 乳化剂 OP (聚乙二醇辛基苯基醚, 化学纯); 本实验所用水均为二次去离子水。

仪器: JEM-100SX 型透射电子显微镜; TL-16R 台式高速冷冻离心机。

1.2 PbS 纳米粒子的制备

把 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶液 0.50 mL 和 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2S 溶液 0.50 mL 分别加到由 6.00 mL 乳化剂 OP、 4.00 mL 正戊醇、 12.50 mL 环己烷所组成的混合液中, 得到 A 液和 B 液。同时将 A 液和 B 液摇匀, 并静置几分钟。然后将 A 液和 B 液迅速混合并摇匀, 陈化 2 d 后, 离心分离, 并依次用丙酮、无水乙醇、二次水反复多次洗涤所得沉淀, 干燥得黑色样品。

改变所取 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶液或 Na_2S 溶液的体积或浓度, 用类似的方法可制备其它样品。

1.3 TEM 测试

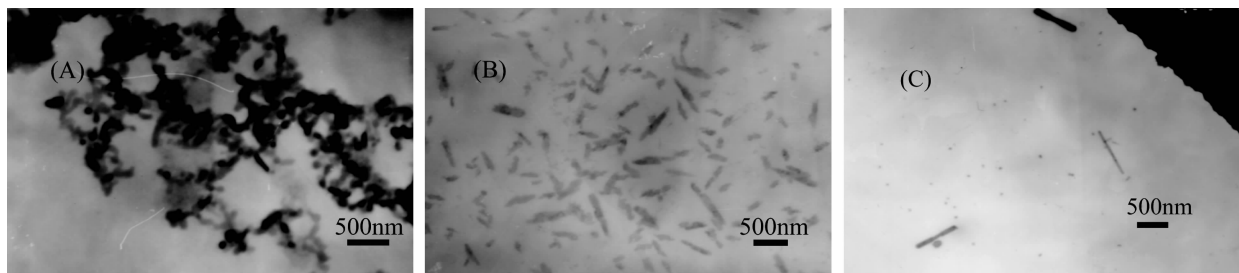
产物的形貌用 TEM 观察。用铜网捞取陈化后的样品溶液, 进行 TEM 观察, 以确定所得样品微粒的大小和形貌, 并拍摄有代表性的电镜照片。

2 结果与讨论

2.1 不同实验条件对 PbS 纳米粒子形貌的影响

2.1.1 ω_0 的影响

图 1 给出了其它条件一定[温度为 25°C ; 陈化时间为 2 d; $c_{\text{Pb}^{2+}}:c_{\text{S}^{2-}}=(0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}):(0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$]而不同 ω_0 时 PbS 纳米粒子的 TEM 照片。由图 1 可以看出, 当 $\omega_0=2.8$ 时, 合成的 PbS 纳米粒子为球形(图 1A) 且有一定程度的聚集, 其直径约为 100 nm ; 当 $\omega_0=3.8$ 时, 合成的 PbS 纳米粒子为纺锤形(图 1B), 其最大直径约为 100 nm , 长约 200 nm ; 当 $\omega_0=4.8$ 时, 合成出 PbS 纳米粒子为棒形(图 1C), 其直径约为 $90\sim 110 \text{ nm}$, 长约 800 nm 。实验表明: 在 W/O 型微乳液中合成的纳米粒子的形貌与 ω_0 有密切的关系且随着 ω_0 的增大, 合成的纳米粒子的形貌有由球形向棒形转化的趋势, 也就是说, ω_0 稍大些对一维方向的伸展有利。



(A) $\omega_0=2.8$; (B) $\omega_0=3.8$; (C) $\omega_0=4.8$; $c_{\text{Pb}^{2+}}:c_{\text{S}^{2-}}=(0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}):(0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$

图 1 不同 ω_0 时 PbS 纳米粒子的 TEM 图

Fig.1 TEM images of PbS nanoparticles under different ω_0

2.1.2 反应物浓度的影响

图 2 给出了其它条件一定[温度为 25°C ; 陈化时间为 2 d; $\omega_0=3.8$] 而不同浓度时 PbS 纳米粒子的 TEM 照片。由图 2 可以看出, 当 $c_{\text{Pb}^{2+}}:c_{\text{S}^{2-}}=(0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}):(0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 时, 合成的 PbS 纳米粒子为纺锤形(图 2A), 其最大直径约为 120 nm , 长约 300 nm ; 当 $c_{\text{Pb}^{2+}}:c_{\text{S}^{2-}}=(0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}):(0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 时, 合成的 PbS 纳米粒子也为纺锤形(图 1B), 其最大直径约为 100 nm , 长约 200 nm ; 当 $c_{\text{Pb}^{2+}}:c_{\text{S}^{2-}}=(0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}):(0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 时, 合成的 PbS 纳米粒子为立方体形(图

2B), 其边长约为 $100\sim 300 \text{ nm}$ 。实验结果显示: 当温度、陈化时间和 ω_0 等一定时, 合成的 PbS 纳米粒子的形貌主要受反应物浓度的影响。

2.1.3 陈化时间的影响

图 3 是图 2A 所示的样品微乳液放置 10 d 后取样测得的电镜图。由图 3 可以看出, 陈化 10 d 后 PbS 纳米粒子呈梭状, 其最大直径约为 $110\sim 130 \text{ nm}$, 长约 $500\sim 900 \text{ nm}$ 。实验表明: 陈化时间对所得纳米粒子的形貌也会产生影响。由实验可知, 选择合适的陈化时间有利于纳米晶向一维方向生长。

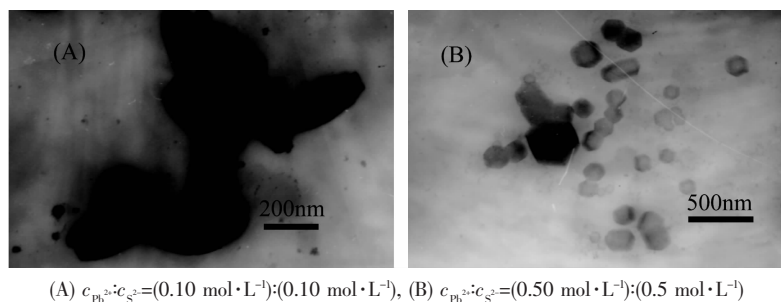


图2 不同浓度时 PbS 纳米粒子的 TEM 图

Fig.2 TEM images of PbS nanoparticles under different concentration

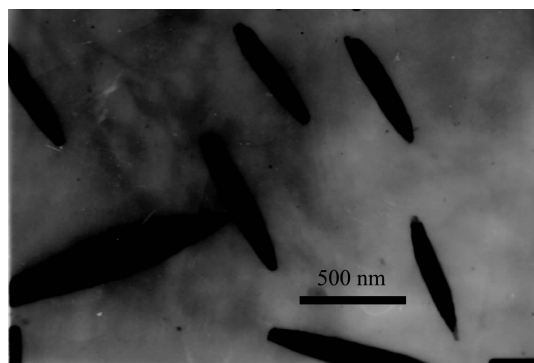


图3 陈化 10 d 后 PbS 纳米粒子的 TEM 图

Fig.3 TEM images of PbS nanoparticles aged for 10 d

2.2 W/O 型微乳液中不同形貌纳米粒子形成机理的探讨

实验表明:不同实验条件对 PbS 纳米粒子形貌的影响不同。这可能是因为纳米粒子的形貌是由模板的形状、模板的结构、 ω_0 、反应物浓度、陈化时间和粒子本身的生长习性等诸多因素协同作用的结果。当将含沉淀剂离子的两微乳液相混并振荡时,微乳液中的“小球”(即“水核”)相互碰撞。当“两球”碰撞时,两被碰部位局部破裂,“两球”“重叠”形成一个“中间体”(见图 4a)。此“中间体”一方面由于体内存在一个“结合力”(两球之间范德华相互吸引力、

两球内液体中离子的扩散力、静电吸引力和生成 PbS 纳米晶的吸附力等之和),可以自组装形成“椭球”[如图 4(a)趋势①所示];另一方面由于体外存在一个“剪切力”(两球之间空间位阻排斥力、带电双电层静电排斥力和界面缩小时,膜压升高,对抗微乳液聚结时产生的瞬时负界面张力等之和),可以使组成“中间体”的“两球”分离,重组形成“圆球”[如图 4(a)趋势②所示]。“结合力”的大小主要受反应物本身的性质、反应物离子的浓度等诸多因素的影响。“剪切力”的大小主要受界面膜强度的影响,界面膜强度越大,则“剪切力”越大。正是在不同的条件下,这两个作用力不同,导致“中间体”按不同的趋势变化,从而就形成不同形貌的 PbS 纳米粒子。

实验表明:若 ω_0 变化,则“水池”的大小,界面膜强度均要发生变化。在浓度和其它条件一定的情况下,在一定范围内, ω_0 较小时,“水池”直径较小,界面膜强度较大,这时,“结合力”较小,“剪切力”较大,趋势②为主,生成的粒子大多数为“圆球”[如图 4(a)];反之, ω_0 较大时,“水池”直径较大,界面膜强度较小,这时,“结合力”较大,“剪切力”较小,趋势①为主,生成的模板为“椭球形”[如图 4(a)]。“椭球形”模板一旦生成,既可以与球形模板重叠[如图 4(b)],也可以相互重叠[如图 4(c)],但这种重叠难以以

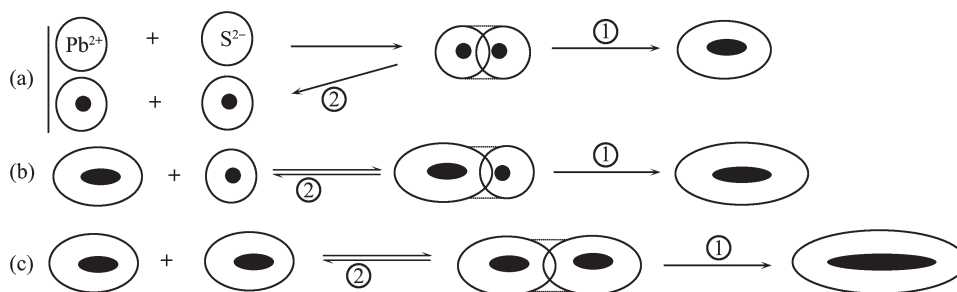


图4 W/O 型微乳液中不同形貌 PbS 纳米粒子形成机理示意图

Fig.4 Schematic illustration of the formation mechanism of the PbS nanoparticles with different morphologies in W/O microemulsion

“肩并肩”的方式(因为固定温度时,扩散的快慢取决于质点运动的阻力系数,而阻力系数又和质点的大小、形状以及介质性质等因素有关。不对称质点而言,阻力系数与质点运动时的取向有关。因此,我们可以推测:以“肩并肩”的方式碰撞时,两模板在前进中阻力较大,迁移速率较慢,各自给对方的冲击力较小,这时,具有一定强度的界面膜难以破裂。同时,椭球短轴面曲率小,瞬时厚,也导致界面膜难以破裂。因此,这种碰撞是“无效”的)而主要以“头碰头”的方式(因为以这种方式碰撞时,各自给对方的冲击力大,同时,两接触面曲率大,相对薄,因此,两被碰面容易破裂,并重叠起来,这种碰撞是“有效”的[如图4(b,c)]重叠,而且重叠的次数受 ω_0 的制约。 ω_0 不同,则重叠次数不同,模板的长度也就可能不同。模板较短,则可能生成梭形纳米晶,模板较长,则可能生成棒状甚至线状纳米晶。

在 ω_0 和其它条件一定的情况下,反应物离子浓度不同时,两球内液体中离子的扩散力、静电吸引力均不同,生成PbS纳米晶的量不同,吸附力也不同,因而,“结合力”不同;同时,浓度对界面膜强度也产生影响,浓度不同,界面膜强度不同,“剪切力”也不同。在不同的浓度范围内,“结合力”和“剪切力”的相对大小可能会不同,因而可能会产生不同的形貌。

3 结 论

实验表明,采用聚乙二醇辛基苯基醚(OP)/正戊醇/环己烷/水溶液所形成的W/O型微乳液中的水核作软模板可以合成出不同形貌如球形、立方体形、纺锤形、梭形和棒形的PbS纳米粒子。W/O型微乳液中水与表面活性剂的物质的量的比(ω_0)、反应物浓度和陈化时间等条件对产物形貌的影响很大。在一定浓度范围内, ω_0 越大,陈化时间越长越有利于纳米棒等一维纳米粒子的生成。

参考文献:

- [1] Machol J L, Wise F W, Patel R C, et al. *Phys. Rev. B*, **1993**, **48**:2819-2822
- [2] Hirata H, Higashiyama K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1971**, **44**: 2420-2423
- [3] Nair P K, Gomezdaza O, Nair M T S. *Adv. Mater. Opt. Electron.*, **1992**, **1**:139-145
- [4] Gadenne P, Yagil Y, Deutscher G. *J. Appl. Phys.*, **1989**, **66**: 3019-3025
- [5] Hao E C, Sun H P, Zhou Z, et al. *Chem. Mater.*, **1999**, **11**: 3096-3102
- [6] Kane R S, Cohen R E, Silbey R. *J. Phys. Chem.*, **1996**, **100**: 7928-7932
- [7] Lisiecki I, Pileni M P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, **115**:3887-3892
- [8] Eastoe J, Warne B. *Curr. Opin. Colloid In.*, **1996**, **1**:800-805
- [9] WU Qing-Sheng(吴庆生), ZHENG Neng-Wu(郑能武), DING Ya-Ping(丁亚平). *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2001**, **22**(6):898-900
- [10] Manoj K M, Jagakuma R, Rakshits K. *Langmuir*, **1996**, **12**: 4068-4072
- [11] ZHOU Hai-Cheng(周海成), XU Sheng(徐晟), LI Ya-Dong(李亚栋). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**, **19**(6):621-623
- [12] Xu W H, Shen Y H, Xie A J, et al. *Russ. J. Phys. Chem. A*, **2009**, **83**(13):2297-2301
- [13] YANG Peng-Fei(杨鹏飞), WANG Ming-Gang(王明刚), MENG Fan-Jun(孟凡君), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**(4):607-611
- [14] CHEN Wan-Ping(陈万平), ZHU Qi-An(朱启安), SONG Fang-Ping(宋方平), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(11):2105-2108
- [15] XU Wang-Hua(徐汪华), SHEN Yu-Hua(沈玉华), XIE An-Jian(谢安建), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(2):258-262
- [16] Yang X H, Wu Q S, Li L, et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2005**, **264**:172-178
- [17] ZHOU Hai-Cheng(周海成), XU Jian(徐健), XU Sheng(徐晟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**, **18**(8):815-817
- [18] GUO Guang-Sheng(郭广生), GU Fu-Bo(顾福博), WANG Zhi-Hua(王志华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**, **20**(7):860-862
- [19] WU Qing-Sheng(吴庆生), ZHENG Neng-Wu(郑能武), DING Ya-Ping(丁亚平). *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2000**, **21**(10):1471-1472
- [20] Wu Q S, Zheng N W, Ding Y P, et al. *J. Membrane Sci.*, **2000**, **172**:199-201
- [21] Xu W H, Shen Y H, Xie A J, et al. *Colloid J.*, **2010**, **72**(2): 274-278
- [22] Ding Y H, Liu X X, Guo R. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2007**, **296**:8-18