

W/O型微乳液中不同形貌 PbS 纳米粒子的制备及其形成机理的探讨

徐汪华¹ 沈玉华^{*,1,3} 谢安建^{1,3} 庄永龙² 黄腊春¹ 陈彰旭¹

(¹ 安徽大学化学化工学院, 合肥 230039)

(² 安徽大学现代实验技术中心, 合肥 230039)

(³ 南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

摘要: 用聚乙二醇辛基苯基醚(OP)/异辛醇/环己烷/水溶液所形成的微乳液体系控制合成出了 PbS 纳米粒子, 考察了微乳液中水与表面活性剂的物质的量的比(ω_0)、反应物浓度及浓度比、陈化时间等条件对产物形貌的影响。采用透射电子显微镜(TEM)、X-射线衍射(XRD)分别对产物的结构、粒度和形貌进行了表征。结果表明, 在微乳液体系中, 控制不同的实验条件, 可以成功地合成球形、梭形、针状和棒状的 PbS 纳米粒子, 并且粒径分布集中, 无团聚现象。论文还对不同形貌 PbS 纳米粒子的形成机理进行了探讨。

关键词: 微乳液; 硫化铅; 纳米粒子; 控制合成

中图分类号: O611.4

文章标识码: A

文献编码: 1001-4861(2006)02-0258-05

Study on Preparation and Formation Mechanisms of PbS Nanoparticles with Different Morphologies in W/O Microemulsion

XU Wang-Hua¹ SHEN Yu-Hua^{*,1,3} XIE An-Jian^{1,3} ZHUANG Yong-Long²

HUANG La-Chun¹ CHEN Zhang-Xu¹

(¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230039)

(²Center of Modern Experiment Technology of Anhui University, Hefei 230039)

(³State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: PbS nanoparticles with different morphologies, such as spherical, shuttle-shaped, needle-like, rod-like and wire-like, have been prepared in microemulsion solutions containing P-Octyl polyethylene glycol phenylether (OP), iso-octyl alcohol, cyclohexane and water. Structures and morphologies of PbS nanoparticles were characterized by transmission electron microscopy (TEM), X-ray powder diffraction (XRD). The influences of molar ratio of water to surfactant (ω_0), the concentration of the reactant and the aging time on the morphologies and the sizes of the PbS nanoparticles were studied. The formation mechanisms for various morphologies of PbS nanoparticles in microemulsions were also discussed.

Key words: microemulsion; PbS; nanoparticle; controled synthesis

0 引言

纳米材料的形貌对其基本性质有着重要的影响^[1,2], 关于纳米材料的形貌控制及其形成机理研究

是纳米材料科学研究的热点之一^[3]。PbS 是重要的半导体材料, 具有特殊的光学、电学性质^[4,5], 在非线性光学材料和光电转换材料等一些高新技术领域中展示出潜在的应用前景^[6]。因此, 开展对不同形貌 PbS

收稿日期: 2005-08-08。收修改稿日期: 2005-10-28。

国家自然科学基金(20371001, 20471001)和安徽省教育厅高校学术带头人资助项目(2005hzb03)。

*通讯联系人。E-mail: s_yuhua@163.com

第一作者: 徐汪华, 男, 40岁, 在职硕士研究生; 研究方向: 生物无机化学与仿生合成。

纳米粒子的制备和研究一直是人们关心的课题。到目前为止,人们已经用很多方法合成了许多不同形貌的PbS纳米材料^[3,7,8],但关于用微乳液法合成不同形貌的PbS纳米粒子的文献报道较少^[9,10]。由于微乳液法制备纳米材料不仅可以实现粒径可控^[11],而且可以实现形貌可控^[12],受到人们的青睐。因此,本工作采用微乳液体系中的“水池”微反应器为软模板,改变 ω_0 、浓度及浓度比、陈化时间,成功地控制合成出了球形、梭形、线形、针状和棒状等各种形貌的PbS纳米粒子,表征了其粒度、形貌和结构,并对不同形貌PbS纳米粒子的形成机理进行了初步探讨。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 上海试剂四厂, 分析纯; $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 上海东懿化学试剂公司, 分析纯; 环己烷, 天津化学试剂三厂, 分析纯; 异辛醇, 上海凌峰化学试剂有限公司, 化学纯; OP[分子式为 $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\cdot\text{OH}$, 分子量为646.86], 中国医药集团上海化学试剂公司, 化学纯。本实验所用水均为二次去离子水。

1.2 实验方法

用表面活性剂OP 12.00 mL, 助表面活性剂异辛醇 8.00 mL, 环己烷 25.00 mL 组成混合液, 将 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶液 1.00 mL 和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2S 溶液 1.00 mL 分别加到上述混合液中, 使得水与表面活性剂的物质的量之比 ω_0 为 2.8, 充分振荡, 得澄清透明的 A 液和 B 液。然后将 A、B 液迅速混合并振荡, 陈化 2 d 后, 离心分离, 依次用丙酮、无水乙醇、二次水洗涤沉淀多次, 真空干燥, 得黑色样品。为了考察不同因素对样品形貌的影响, 在其他实验条件不变的情况下, 改变所取 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 溶液和 Na_2S 溶液的体积或浓度、 ω_0 和陈化时间中的一种, 用同样方法制备其它样品。

1.3 表征方法

借助于透射电子显微镜(JEM-100SX 型, 日本电子公司)观察 PbS 纳米粒子的大小和形态特征, 利用超声波将纳米 PbS 均匀分散在水中, 然后把分散液滴加在铜网上形成膜, 在加速电压 100 kV 和不同放大倍数下观察 PbS 纳米粒子的大小和形态。

利用 X-射线衍射仪(Y-4Q 型, 丹东射线仪器工业公司)分析 PbS 的晶体结构, $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154178 \text{ nm}$ 。根据硫化铅 (200) 面衍射峰的积分峰宽 (β)及

Scherrer 公式计算硫化铅晶粒平均尺寸。

2 结果与讨论

2.1 PbS 纳米梭的表征

PbS 纳米梭是在微乳液体系中保持 $\omega_0=2.8, C_{\text{Pb}^{2+}}:C_{\text{S}^{2-}}=(0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}):(0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})=1:10$, 陈化 48 h 时间时制备的样品。图 1 是其透射电镜显微照片。从图中可以看出, PbS 为纳米梭状, 没有聚集现象, 但大小不一。最大直径约为 120 nm, 平均长约 800 nm, 说明采用 OP/异辛醇/环己烷/水溶液所形成的 W/O 微乳液体系作软模板, 控制适当的条件, 可成功地合成出 PbS 纳米梭。

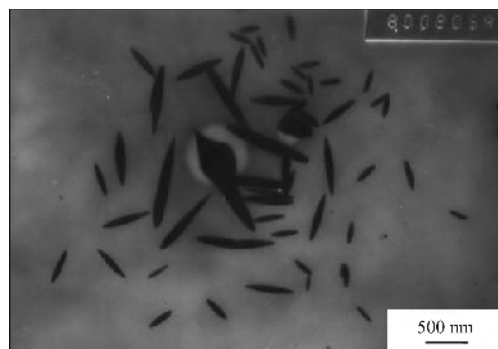


图1 PbS 纳米梭的 TEM 形貌图

Fig.1 TEM image of shuttle-shaped PbS nanoparticles

图 2 为 PbS 纳米梭的 X 射线粉末衍射图。各衍射峰对应于 PbS 立方结构的晶面(111, 200, 220, 311, 222, 400, 331)。并且与粉末衍射卡片(JCPDS)相对照, 发现图 2 中所有的衍射峰都可在 5-592 立方型 PbS 卡片中检索到, 并且没有散杂峰。因此可以确定该 PbS 纳米梭属于纯的面心立方岩盐结构 PbS

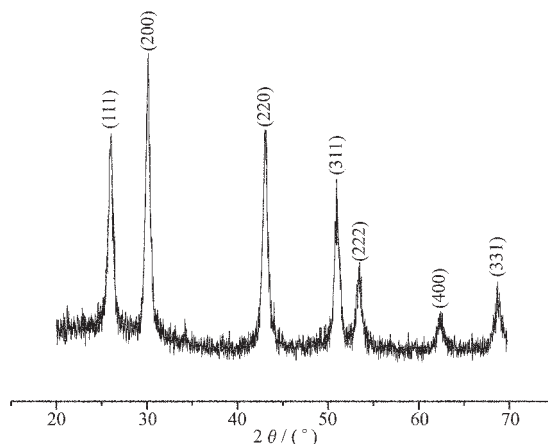


图2 微乳液中制备 PbS 纳米梭的 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of shuttle-shaped PbS nanoparticles obtained in W/O microemulsion

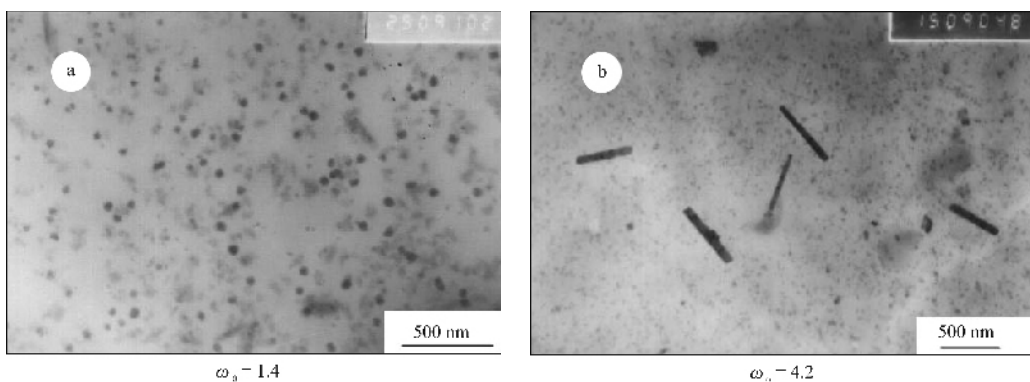
晶体物相, 其晶格常数 a_0 经过计算求得为 0.594 nm。由 XRD 图 200 晶面计算得到的 PbS 平均粒径却在 60 nm 以下, 这说明梭形 PbS 是由许多纳米晶粒构成的大粒子, 并且是单个 PbS 晶粒定向连接而成的晶体^[13]。

2.2 不同因素对 PbS 纳米粒子形貌的影响

2.2.1 水与表面活性剂的物质的量的比(ω_0)

图 3 为在其他条件一定, 改变微乳液中 ω_0 对 PbS 纳米粒子形貌影响的 TEM 图。可以看出, 随着

ω_0 的增大, PbS 纳米粒子的形貌发生了明显的变化。 $\omega_0=1.4$ (图 3a)时, 合成的 PbS 是球形纳米晶, 平均粒径约 40 nm; 当 $\omega_0=2.8$ (如图 1)时, 合成出了 PbS 纳米梭; 而当 ω_0 继续增大到 4.2(如图 3b)时, 得到的产物则为形貌规整的 PbS 纳米棒, 平均直径约 70 nm, 长约 600 nm。由此可见, 改变微乳体系中水与表面活性剂的物质的量的比 ω_0 对 PbS 纳米粒子形貌有着很大的影响。



$$C_{\text{Pb}^{2+}}:C_{\text{S}^{2-}}=(0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}):(0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})=1:10, \text{ aged for 48 h}$$

图 3 微乳液中不同 ω_0 对 PbS 纳米粒子形貌的影响

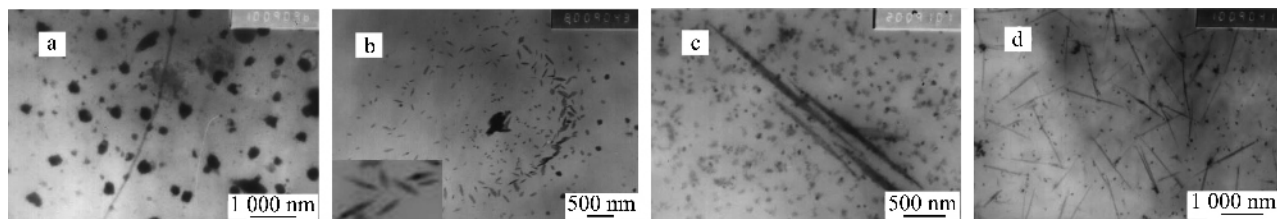
Fig.3 Influence of different ω_0 on morphology of PbS nanoparticles prepared in W/O microemulsions

2.2.2 反应物浓度及浓度比

图 4 为保持其他条件一定, 考察改变不同反应物浓度及浓度比对 PbS 纳米晶形貌影响的 TEM 图。图 4a、b、c 中 PbS 是在 $C_{\text{Pb}^{2+}}:C_{\text{S}^{2-}}=1:1$ 的条件下合成的。图 4a 中 $C_{\text{Pb}^{2+}}$ 和 $C_{\text{S}^{2-}}$ 均为 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 得到的 PbS 大多为球形颗粒, 平均粒径为 200 nm; 当 $C_{\text{Pb}^{2+}}$ 和 $C_{\text{S}^{2-}}$ 降至 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 产物大多为梭形(如图 4b), 左下角为局部放大图, 而且这些 PbS 纳米梭按照一定的规律有序排列着, 这可能是一方面因为粒子粒径相对较小, 表面积增加, 使得表面张力诱发晶格发生变化; 另一方面, 微乳液的破乳和溶剂的挥发使纳米粒

子所处的环境和界面效应发生了改变, 这些条件的变化对纳米粒子的排列有较大的影响。

继续降低 $C_{\text{Pb}^{2+}}$ 和 $C_{\text{S}^{2-}}$, 当两者为 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 梭形变长变粗, 其最大直径约为 100 nm, 长约 $1.5 \mu\text{m}$ (如图 4c)。然而, 当反应物浓度比 $C_{\text{Pb}^{2+}}:C_{\text{S}^{2-}}=(0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}):(0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})=1:5$ 时, 即 S^{2-} 过量, 得到的 PbS 大多数是纳米针, 其最大直径约为 40 nm, 长约 $1.0 \mu\text{m}$ (如图 4d); 当反应物浓度比 $C_{\text{Pb}^{2+}}:C_{\text{S}^{2-}}=(0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}):(0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})=1:10$, 即 S^{2-} 大大过量时, 得到的形貌是与其不同的纳米梭(如图 1)。从这些实验结果可以看出, 在 ω_0 、陈化时间以及温度不变的条件



$$\omega_0=2.8, \text{ aged for 48 h}, C_{\text{Pb}^{2+}}:C_{\text{S}^{2-}}: \text{(a) } 0.5:0.5; \text{(b) } 0.1:0.1; \text{(c) } 0.01:0.01; \text{(d) } 0.01:0.05$$

图 4 不同反应物浓度及浓度比对 PbS 纳米粒子形貌的影响

Fig.4 Influence of different concentrations or molar concentration ratios on morphology of PbS nanoparticles prepared in W/O microemulsions

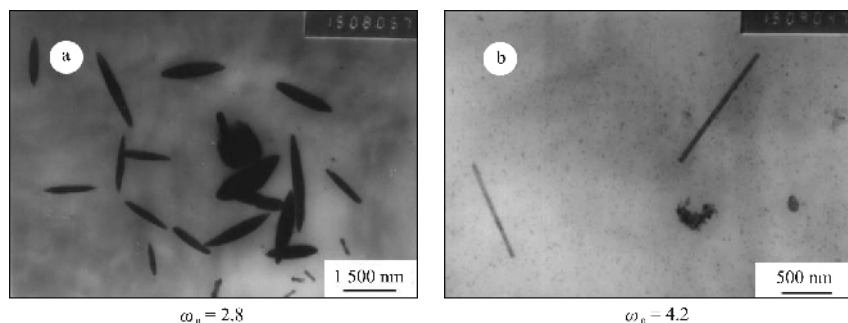
下,我们可以通过改变反应物浓度及浓度比来控制纳米 PbS 的形貌。

2.2.3 陈化时间

图 5a、b 是图 1 和图 3b 对应样品陈化 96 h 时的 TEM 图。可以看出,随着陈化时间的延长,产物的形貌基本不变,但其尺寸有所变化。与图 1 和图 3b

相比,粒径分别增大到约 $1.5\ \mu\text{m}$ 和 $1\ \mu\text{m}$ 。因此,还可以通过选择合适的陈化时间来控制产物的大小。

对上述不同条件下制备的形貌各异的 PbS 纳米粒子进行 X-射线粉末衍射分析,其结果与图 2 相同(图略),也属于纯的面心立方岩盐结构,表明反应条件的改变对 PbS 纳米微晶的结构没有影响。



$$C_{\text{Pb}^{2+}}:C_{\text{S}^{2-}}=(0.05\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}):(0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1})=1:10, \text{ aged for } 96\ \text{h}$$

图 5 陈化时间对 PbS 纳米粒子形貌的影响

Fig.5 Influence of aging time on morphology of PbS nanoparticles prepared in W/O microemulsions

2.3 不同形貌 PbS 纳米粒子的形成机理

不同实验条件对 PbS 纳米粒子的形貌影响很大,这是因为纳米粒子的形貌是由微乳体系中模板的形状和结构^[14]、 ω_0 、反应物浓度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混合并振荡时,微乳液中的液滴相互碰撞,发生离子交换,导致两液滴融合自组装形成含有两沉淀剂离子的微乳液滴(如图 6)。此微乳液滴的稳定性主要受到反应物本身的性质、反应物离子的浓度、界面膜强度等诸多因素的影响。

实验表明:若 ω_0 变化,则“水池”的大小^[15],界面膜强度^[16]要发生变化。在浓度及浓度比和其它条件一定的情况下,在一定范围内, ω_0 较小时 ($\omega_0=1.4$),“水池”直径较小,界面膜强度较大,微乳液滴比较稳定,由于表面活性剂分子 OP 在“水池”周围有序排列,保持球形,OP 分子中 O 具有孤电子对,其电负

性较高,吸引 Pb^{2+} 与之配位,形成成核位点,因此,两液滴碰撞融合后,PbS 在其内成核、生长,生成的粒子大多数为球形颗粒(图 6)。 ω_0 较大时($\omega_0=4.2$),“水池”直径较大,界面膜强度变小,PbS 在其内成核生长时,容易导致微乳液液滴破裂,出现分层现象。表面活性剂分子的极性基团伸向水相中,亲油基团伸向油相,表面活性剂分子在油/水两相界面上形成有序的排列。由于表面活性剂 OP 分子中 O 对 Pb^{2+} 的分子识别作用,导致部分 PbS 颗粒在油/水界面上线性地聚集排列^[17]。这些 PbS 纳米粒子通过 Ostwald 熟化沿着 $\langle 100 \rangle$ 6 个方向中的油/水界面的一维方向上聚集生长成纳米棒^[18],而其余部分的 PbS 纳米粒子在破乳后仍然以球形颗粒存在。 $\omega_0=2.8$ 时,界面膜强度处于上述两者的中间,在纳米粒子成核、生长以及微乳液破乳后,PbS 纳米粒子可能沿着 $\langle 100 \rangle$ 6 个方向中的 2 个方向生长,并且生长速度不一样,最终导

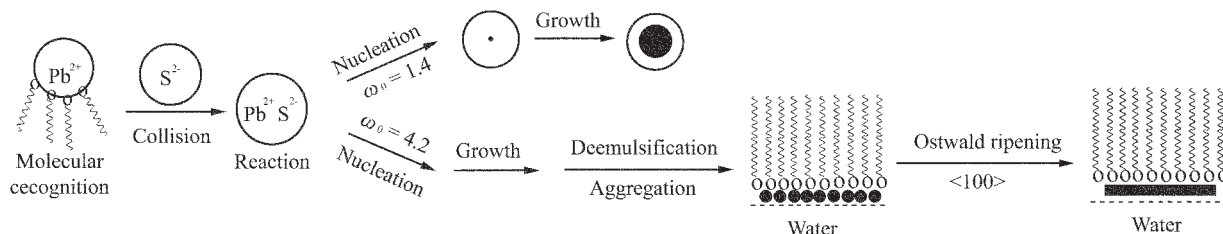


图 6 W/O 型微乳液中不同 ω_0 对 PbS 纳米粒子形貌影响的机理示意图

Fig.6 Schematic diagrams of possible mechanisms for the influence of different ω_0 on micrographs of PbS nanoparticles prepared in W/O microemulsions

致生成纳米梭形粒子。

在 ω_0 和其它条件一定的情况下,反应物离子浓度(或浓度比)不同,也影响着粒子的形貌。在反应物离子浓度较大的时候,提供 PbS 成核的位点较多,成核速度大于生长速度,易形成小的球形颗粒;在浓度较小的时候,提供的 PbS 成核的位点减少,成核速度小于生长速度,因而产生不同形貌的纳米粒子。

3 结 论

本工作在 W/O 型微乳液体系中,采用 OP 作表面活性剂,合成了立方结构的 PbS。研究显示,随着 ω_0 、反应物浓度和浓度比、陈化时间等实验条件的改变,PbS 纳米粒子出现了球形、梭形、针状和棒状等不同形貌,并且粒子分散集中,无团聚现象。论文对不同形貌 PbS 纳米粒子的形成机理进行了探讨。

参考文献:

- [1] Alivisatos A P. *Science*, **1996**,**271**:933~937
- [2] Manna L, Scher E C, Alivisatos A P, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**,**122**,12700~12706
- [3] Wang D B, Yu D B, Shao M W, et al. *J. Crystal. Growth.*, **2003**,**257**:384~389
- [4] Zhao X, Gorelikov I, Musikhin S, et al. *Langmuir*, **2005**,**21**: 1086~1090
- [5] Zhou Y, Itoh H, Uemura T, et al. *Langmuir*, **2002**,**18**:5287~5292
- [6] Dementjev A, Gulbinas V, Valkunas L, et al. *Phys. Status Solidi B*, **2004**,**241**:945~951
- [7] Kuang D, Xu A, Fang Y, et al. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**:1747~1750
- [8] Liu S H, Qian X F, Yin J, et al. *Mat. Sci. Eng. B*, **2003**,**100**: 314~317
- [9] Khiew P S, Radiman S, Huang N M, et al. *J. Crystal. Growth*, **2003**,**254**:235~243
- [10] Zhang B, Li G H, Zhang J, et al. *Nanotechnology*, **2003**,**14**: 443~446
- [11] Jang J, Yoon H, *Adv. Mater.*, **2004**,**16**:799~802
- [12] Yates M Z, Ott K C, Birnbaum E R, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**,**41**:476~478
- [13] MA Jie(马洁), LI Chun-Zhong(李春忠), CHEN Xue-Hua(陈雪花), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**,**21**(10):1465~1470
- [14] Su Y L, Liu H Z, Wang J, et al. *Langmuir*, **2002**,**18**:865~871
- [15] Towey T F, Khanlodhi A, Robinson B H, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1990**,**86**:3757~3762
- [16] Manoj K M, Jayakumar R, Rakshit S K, *Langmuir*, **1996**,**12**: 4068~4072
- [17] Tang Z Y, Kotov N A, Giersig M, *Science*, **2002**,**297**:237~240
- [18] Korgel B A, Fitzmaurice D, *Adv. Mater.*, **1998**,**10**:661~665