

知识介绍

微乳液技术在纳米粒子制备中的应用

陈守刚 尹衍升

(山东大学教育部材料液态结构及遗传性重点实验室,山东省工程陶瓷重点实验室,济南 250061)

摘要:由于对控制微粒尺寸具有独特的优势,微乳液方法制备纳米材料正在引起人们的极大兴趣。介绍了微乳液方法及其微反应器的形成和结构,讨论了影响微乳液法制备纳米粒子形态和大小等方面的因素及应用研究进展。

关键词:纳米粒子;微乳液;制备

中图分类号:O648

文献标识码:A

Application of microemulsion technology in preparing nanometer particles

CHEN Shou-gang, YIN Yan-sheng

(Key Laboratory for Liquid Structure and Heredity of Materials of Education Ministry, Key Laboratory for Engineering Ceramic of Shandong Province, Shandong University, Jinan 250061, China)

Abstract: Preparation of nanometer particles by microemulsion currently attracts considerable interest for its unique advantage in controlling shape and size of nanometer particles. The principle of microemulsion and the formation and conformation of the microreactor are introduced. The factors that affect the controlled growth and shape of nanometer particles, and expound the progress and the foreground in this field are also discussed.

Key words: nanoparticles; microemulsion; preparation

目前,纳米材料在催化、发光、磁性、半导体及精细陶瓷材料等领域已得到了广泛的应用,促进了人们对制备超细粒子的研究,其中的难题之一是如何获得尺寸可控、高分散和稳定均一的纳米微粒。由于微乳液方法的反应条件温和,对控制微粒尺寸具有独特的优势^[1,2],且具有实验装置简单,操作方便,应用领域宽广等优点而逐渐引起人们的重视和极大兴趣。

1 微乳液中纳米微粒的形成机理

(1)纳米微粒的制备是通过混合两个分别增溶有反应物的胶团实现的。含不同反应物的两个胶团混合后,由于胶团颗粒不停地做布朗运动,胶团颗粒间的碰撞使组成界面的表面活性剂和助表面活性剂的碳氢链可以互相渗入,从而引起了核内和核壳的化学反应。由于反相胶束的半径是固定的,不同胶束内的晶核和粒子之间的物质交换不能实现,所以水核内粒子尺寸得到了控制。

(2)一种反应物增溶在水核内,另一种以水溶液形式与前者直接或滴定混合,水相反应物穿过微乳液或直接与微乳液表面的活性剂配位,并在此处与另一反应物作用,产生晶核并长大。产物粒子的最终粒径是由胶团的尺寸决定的。

(3)一种反应物增溶在水核内或吸附在胶团表面上,另一种反应物为气体。将气体通入液相中,充分混合,使二者发生反应,可以制得纳米粒子。

2 微乳液制备纳米材料研究进展

自从 1982 年 Boutnone 等人^[3]首先正式报道了用肼或氢气还原微乳水核中的金属盐制备单分散的 Pt、Pd、Rh 和 Ir 纳米颗粒(3~5 nm)后,微乳液技术已经被用来制备金属单质、合金、催化剂、半导体、陶瓷和磁性等材料,而且研究领域正在不断扩大。

2.1 单质金属及合金纳米微粒的制备

高保娇等人^[4]采用水合肼还原硫酸镍微乳液制备了纳米级(15~100 nm)镍粉。在二甲苯/十二烷

基磺酸钠/异戊醇/水相微乳液体系中梁桂勇^[5]等人还原制得了纳米级银粒子。而如果将含有 0.056 mol/L FeCl₂ 和 0.20 mol/L NiCl₂ 的微乳液与含有 0.5 mol/L 的 NaBH₄ 微乳液混合反应,通 N₂ 减压回流,可制得球形的 FeNi (<30 nm)合金微粒^[6]。

2.2 催化剂纳米微粒的制备

Kishida 等人^[7]在 NP-5(壬基酚聚氧乙烯醚)/环己烷/氯化铈水溶液中,用肼还原及加入载体的前驱体制备了 Rh/SiO₂ 和 ZrO₂ 载体催化剂。最近 Zarur 等人^[8]利用反胶束微乳液法得到 CeO₂-BHA 载体催化剂的纳米颗粒,该催化剂具有很好的分散性、大的表面积和良好的热稳定性。

2.3 半导体纳米微粒的制备

Ingert 等人^[9]在二(2-乙基己基)琥珀酸钠(AOT)/异辛烷/水溶液微乳体系中,使 Cd²⁺ 和 Na₂Te 反应,制备了尺寸在 2.6~3.6 nm 的颗粒均匀的 CdTe 量子点。张韵惠等人^[10]利用微乳液法制备出 3~5 nm 的 ZnS:Mn 纳米晶,紫外吸收光谱研究表明,ZnS:Mn 纳米微粒的吸收峰发生蓝移,且颗粒越小,蓝移量越大。

2.4 磁性纳米材料的制备

Pillai 等人^[11]在溴化十六烷基三甲基铵(CTAB)/正丁醇/正辛烷/水反相胶束微乳液中合成了 Ba(Fe₁₂O₉) 纳米粉,在相同体系中还合成了 CoFe₂O₄ 纳米材料。Zhou 等人^[12]使用环己胺作油相,NP-5 和 NP-9 作为表面活性剂相,FeSO₄ 和 Fe(NO₃)₃ 为水溶液组成的 O/W 微乳体系合成了粒径 <10 nm 的 Fe₃O₄ 纳米粒子,检测表明它们均具有很高的矫顽力。这些结果同时表明利用微乳液制备磁性纳米材料的优越性,从而被广泛应用到其他磁性纳米颗粒的制备中。

2.5 生物材料的制备

生物材料的研究与开发对于人类的健康、生活均具有重要意义,而人工合成具有特征尺寸的生物材料就显得尤为重要。Lim 等人^[13]不仅使用 W/O 反相胶束体系制备出了羟基磷灰石(HA)粉,而且使用 O/W 胶束体系合成了高产量 HA 纳米粉,这种方法比前者不仅节省了大量的油相和表面活性剂相,而且大大提高了生产效率^[14]。

2.6 有机-无机复合纳米粒子的制备

Can 等人^[15]采用石油醚作油相,壬基酚聚氧乙烯链 NP-5 和 NP-9 的混合物(质量比 8:1)作表面活性剂,利用微乳反应制备出聚苯胺包覆硫酸钡的复

合纳米粒子。Cao 等人^[16]采用微乳法成功的将 Fe₂O₃ 微粒均匀的分散在聚甲基丙烯酸中,并采用适当的方法控制聚合物膜内 Fe₂O₃ 微粒的粒度均匀的分布在 1.9~2.7 nm。

2.7 陶瓷粉体的制备

Masui 等人^[17]利用 W/O 型微乳液法制备了 SiO₂、CeO₂、CeO₂-Al₂O₃、SiO₂-CdS 氧化物或复合氧化物纳米陶瓷材料, Kim 等人^[18]利用 H₂O/NP-5/环己胺组成的微乳液水解制得了纳米级的 TiO₂。

2.8 微乳液中纳米颗粒的自组装

Li 等人^[19]通过微乳液中反转胶束表面间的相互作用促使纳米粒子耦合生长和自组装,并且通过控制反应物间的摩尔比及其在微乳液中的物质相对浓度,获得了棒状的 BaCrO₄ 纳米粒子。Wu 等人^[20]以反胶束或胶束为模板剂,利用自生液相反应,直接在“水池”中进行水热反应,制备出具有复合定比的二氧化钛纳米晶和孔径单分散的纳米孔材料。

3 影响微乳液法制备纳米微粒的因素

由于微乳液方法制备微粒是在两亲分子聚集体表面或内部生长,因而颗粒的大小、形态、化学组成和结构等都将受到微乳体系的组成和结构的显著影响,但人们也正是通过对这些影响因素的调控来设计颗粒的大小和形态。

3.1 水/表面活性剂摩尔比的影响

纳米颗粒的粒径与胶团的水核半径密切相关,水核半径是由 $W_o = n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{表面活性剂})$ 决定的,而水核的大小直接决定了制备粒子的尺寸,因而 W_o 是影响微乳液中液滴尺寸的最重要因素。近年来的研究也表明随着含水量的增加,微粒粒径随之增大^[21]。而傅立叶红外光谱变换技术对 AOT/异辛烷/水形成的油包水(W/O)型微乳液的研究也证实随着微乳液中含水量的增加,微乳体积膨胀,增溶的水主要以自由水的形式存在于水池中,导致了水核半径的增加^[22]。

3.2 助表面活性剂的影响

高保娇等人^[4]对 W/O 型微乳液的研究表明,在一定范围内,随助表面活性剂加入量的增加,制得的粒子粒径也逐渐减少。这是由于助表面活性剂分子插入形成油-水界面膜的表面活性剂分子之间,削弱了离子型表面活性剂分子的离子头之间的静电斥力,增强了界面膜的稳定性和强度。而 Lim 等人^[14]考察了 O/W 微乳液中不同添加量的油相对 650℃ 烧结温度下制得的 HA 粉的表面积的影响,发现随

着石油醚的增加,随之增加的液滴尺寸有助于纳米HA微晶的形成,但油相的增加也不是越多越好,当质量分数达到7.0%后,制得的粒子表面积最大,再增加油相,粒子表面积反而有所降低。这是由于加入的油相插入到胶束的疏水洞内形成微乳液滴,不仅增加了反应物之间的活性位,加快了反应速度,而且由于内部油相的存在使得疏水部分核内部油相之间拥有了一定程度的黏弹性,从而阻止了液滴的快速分解和复合,增加了微乳液滴的稳定性。

3.3 微乳液的界面膜结构的影响

选择合适的表面活性剂和助表面活性剂是进行纳米颗粒合成的第一步,一般的配备原则是要求乳化剂的HLB值与微乳液中油相的HLB值接近。而且希望所选择的表面活性剂,当纳米颗粒一旦形成,就吸附在粒子表面而形成界面膜,一方面防止生成的粒子间的聚合,使颗粒均匀细小;另一方面修饰粒子表面的缺陷,使粒子性质变得十分稳定,否则在颗粒碰撞时表面活性剂所形成的界面膜易被打开,导致不同水核内的固体和纳米颗粒之间的物质交换,使制得的粒子粒径长大。如Joanna的研究^[1]表明当分别以异辛烷或环己胺与AOT组成的反胶束微乳液制备Cu纳米粒子时,由于环己胺更容易插入胶束的尾区,从而使胶束的界面膜强度增加,减少了胶束之间的碰撞次数,使粒子的生长速度放缓,制得的粒子粒径减小而且分布更均匀。

3.4 微乳液中胶团聚集数的影响

胶团大小的量度是胶团聚集数,即缔合成胶团的表面活性剂分子或离子数。胶束的平衡形态和胶束的能量是胶束的总能量的函数,随着表面活性剂加入量的增多,胶团从球状到棒状再到层状胶团。最近May等人^[23]的理论研究认为随着表面活性剂浓度增加,胶束形态的变化存在一势垒,在低浓度时,一般得到球形胶束,当增加浓度使之跨越势垒,从而达到一新的稳定区域时,胶束的形态也随之发生变化,即存在第二个临界胶团浓度(CMC)。如Chen等人^[24]采用微乳液方法,在室温条件下,通过调控表面活性剂的加入量来控制微乳液的形状,从而制得了棒状的Se纳米粒子。

3.5 微乳液中反应物相对浓度的影响

适当调节反应物的相对浓度,也能使粒子的大小得到控制。如高保娇等人^[4]在W/O型微乳液介质中通过氧化还原反应制取金属镍纳米颗粒时,发现纳米颗粒的大小受到镍离子浓度的影响,当镍离子浓度相对增大时,每个水核内有较大量的镍离子

存在,加快了成核速度,即镍晶核数量在较短时间内大量形成,使得生成粒子的粒径减小。而在O/W性微乳液反应过程中要保证表面活性剂相对过量,使胶束表面富集反应离子而溶液中几乎无反应离子存在,由于在胶束表面区域反应物浓度的增大,使反应速度加快,在同一时间胶束表面有无数的核位在胶束表面生成,然后在这些核位自发形成产物粒子。由于富集的离子与胶束表面活性剂的配位结合非常稳定,从而支持形成有序的微晶,粒径分布较窄而且均匀。

3.6 其他因素

如反应时间、环境温度等都对超微颗粒的形成有着复杂的影响。此外,微乳液的相行为、化学反应速率、交换速率和pH值等因素也会对粒子产生影响。

4 展望

微乳法操作上的简易性和应用上的适用性为纳米微粒的制备提供了一条简单便利的制备途径,其优越性已引起了人们极大的兴趣。但对于微乳方法的认识还较为肤浅,对反应机理、反应动力学等问题的认识不够。一些化学反应的进行完全是依靠经验,缺乏完备的理论基础。因而有必要加深对于微乳液的认识,建立系统完善的微乳理论,降低成本,提高产率,并进一步开发微乳法的新应用领域,比如研究表面活性剂自组装体系制备纳米材料、纳米粉体的分散、药物微粒胶囊等方面的应用,研究开发该法在新型有机合成、有机非聚合超微颗粒的制备、聚合反应、生化反应方面的应用等等,使微乳法更好的应用于生产和生活中。

参考文献

- [1] Joanna P C, Michael E M, Jason B T. Solvent effects on copper nanoparticle growth behavior in AOT reverse micelle systems[J]. J Phys Chem B, 2001, 105: 2297 ~ 2302
- [2] Eastoe J, Warne B. Nanoparticle and polymer synthesis in microemulsions[J]. Curr Opin Colloid Interf Sci, 1996, 1: 800 ~ 805
- [3] Boutonnet M, Kizling J, Stenins P. Reverse microemulsion synthesis of nanostructure[J]. Colloids and Surfaces, 1982, 5: 209
- [4] 高保娇, 高建峰, 周加其. 超微镍粉的微乳液法制备研究[J]. 无机化学学报, 2001, 17(4): 491 ~ 495
- [5] 梁桂勇, 崔学良. 微乳液法制备纳米银粒子[J]. 功能材料, 1999, 30(5): 484
- [6] 张朝平, 邓伟, 等. 微乳液制备超细 Ni-Fe 复合物微粒[J]. 无机材料学报, 2001, 16(3): 481

可口可乐公司在其盐湖城冬季奥运会供应的一次性杯曾使用 PLA。Dunlop 太平洋公司使用 PLA 包装高尔夫球,意大利食品链 IPER 已将其品牌产品的包装改用 PLA。太平洋海岸羽毛公司在 QVC 商业渠道出售用 PLA 制造的床上用品(包括被子)。该公司还计划下月在其零售店推出用 PLA 制造的其他产品。

该公司设有专门的以生物降解用途为目标的 PLA。Howard 说:“我们出售 PLA 是作为一种功能性聚合物出售的。它在价格和性能上可与同类产品竞争。此产品碰巧是可生物降解的。”他说:“PLA 的售价比对比苯二甲酸乙二醇酯(PET)高 10%~15%。”

公司正在对第二套 PLA 生产厂选厂址,此生产厂预计在 2004 年投产。该公司正在力图在今后 10 年建成 45.4 万 t/a 规模的 PLA 装置。在今后几年内将投资 2.5 亿美元,进行 PLA 的商品开发、产品技术开发和将生物质加工成 PLA 的技术开发。

Chemical Week, 2002, 164(15):31

从谷物生产聚乳酸塑料装置 在美国投产

从天然的可再生资源生物质生产可降解聚合物的世界规模级工业装置在美国布莱尔(Blair)投产。这套由 Cargill Dow 公司(Cargill 公司和 Dow 化学公司的合资企业)投产的装置从谷物生产 14 万 t/a 聚乳酸,1 kg 谷物约制取 0.454 kg

树脂。

该工艺中,由谷物得到的葡萄糖发酵为乳酸,再在 180~200℃下转化为乳酸酯,乳酸酯用蒸馏提纯。下一步再在 180~200℃下利用标准的反酯化催化剂生成聚乳酸。这种聚合物可用于制造纤维、瓶子和薄膜,其性能优于由烃类生产的材料。Cargill Dow 公司将使其产能的 40%用于纤维,40%用于包装,其余用于其他工业。

Chemical Engineering, 2002, 109(5):15

CO₂ 的清除和用 CO 清除潜在 危险废物

美国洛斯·阿拉莫斯国立实验室(Los Alamos National Laboratory)的一个研究小组正在开发利用超临界二氧化碳和水的乳液清除混合废物中的放射性废物和危险性金属的方法。同时,该实验室的其他科学家则在研究一种从空气中直接提出 CO₂ 的减少温室气体的方法。两个研究项目都在 2002 年 4 月份美国化学学会在佛罗里达州奥兰多召开的大会上都作了介绍。

前一研究组组长 Mark McCleskey 说,清除含放射性物质废物的费用,每一桶容量为 43 340 L 的处置费用约为 2 万美元。超临界法可望将清除危险性金属的费用降低。在试验中,该研究组用温度为 45℃,压力为 250~350 MPa 的 CO₂ 和水的超临界微乳液从混合废物中提出了 99% 的铜和钷(一种放射性代用品)。

McCleskey 指出,金属不溶于 CO₂,而单独的水仅在数量很大时才有溶解效力。然而,微乳液只含少量水已有溶解效果。在乳液中添加一种惰性聚醚以稳定通常在 CO₂ 中不稳定的水。

另一小组由 Marvendra Dubey 领导,该小组正在研究从平均 CO₂ 含量仅为 8.2×10⁻⁴ 的空气中直接提出 CO₂ 的简单方法。Dubey 的设想是在荒漠地区存放大量提取剂如生石灰。由风吹送来的 CO₂ 将与石灰反应,生成碳酸钙。

Chemical Engineering, 2002, 109(5):15

加速化学反应的创新技术

总部设在瑞典的 Uppasala 个人用品化学公司已买得澳大利亚科学研究开发组织(CSIRO)的一项专利使用权,引进个人用品化学公司的同相合成平台(Coherent Synthesis Platform)开发的化合物生产放大技术。个人用品化学公司和 CSIRO 联合将进一步发展此放大技术。

个人用品化学公司声称,其同相合成是一全新的不同于传统医药化学的方法。它包括创新化学方法、软件、自动化、微波技术和加速化学反应的试剂。该公司称,此加速化学反应的安全放大技术可将化学反应速度提高 10~1 000 倍,并且常可增加化合物的收率。

此外,个人用品化学公司还称,此放大技术可能解决用以往的方法很难解决的复杂化学问题。 ECN, 76(1998):40

(上接第 61 页)

- [7] Kishida M. Reverse microemulsion synthesis of Rh/SiO₂ and ZrO₂ catalysis[J]. J Chem Soc Chem Commun, 1995(7):763
- [8] Zarur A J, Ying J Y. Reverse microemulsion synthesis of nanostructured complex oxides for catalytic combustion[J]. Nature, 2000, 403:65
- [9] Ingerd D, Felin N, Levy L. Reverse microemulsion synthesis of quantum dot CdTe[J]. Adv Mater, 1999, 11:220
- [10] 张鹤惠,李磊,邵晓芬.微乳液法制备 ZnS:Mn 纳米晶及性能表征[J].功能材料,2001,32(4):405
- [11] Pillai V, Kumar P, Shah D O. Synthesis and characterization of Ba(Fe₁₂O₉) nanoparticles[J]. J Magn Magn Mater, 1992, 116:L229
- [12] Zhou Z H, Wang J, Liu X, et al. Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles from emulsions[J]. J Mater Chem, 2001, 11:1704~1709
- [13] Lim G K, Wang J, Ng S C, et al. Formation of nanocrystalline hydroxyapatite in NP-5 and NP-9 surfactant microemulsions[J]. Mater Lett, 1996, 28:431
- [14] Lim G K, Wang J, Ng S C, et al. Formation of nanocrystalline hydroxyapatite in nonionic surfactant emulsions[J]. Langmuir, 1999, 15:7472~7477
- [15] Can I M, Zhang I. H. Synthesis of BaSO₄ nanoparticles from emulsions[J]. Mater Chem Phys, 1995, 40:94
- [16] Gao M, Peng X, Shen J. Formation of nanocrystalline Fe₂O₃ in emulsions[J]. Thin Solid Films, 1994, 69:838
- [17] Masui T, Adachi G. Preparation of ultrafine oxide particles using W/O microemulsions[J]. Ceram Jap, 1999, 34(2):93~96
- [18] Kim E J, Hahn S H. Microstructural changes of microemulsion-mediated TiO₂ particles during calcinations[J]. Mater Lett, 2001, 49(3/4):244~249
- [19] Li M, Schnablegeer H, Mann S. Coupled synthesis and self-assembly of nanoparticles to give structures with controlled organization[J]. Nature, 1999, 402:394
- [20] Wu M M, Long J B, Huang A H, et al. Microemulsion-mediated hydrothermal synthesis and characterization of nanosize rutile antase particles[J]. Langmuir, 1999, 15(26):8822
- [21] 沈兴海,高宏成.纳米微粒的微乳液制备法[J].化学通报,1995,(11):6
- [22] 周国伟,李干佐,等.W/O 型微乳液中水的状态和微乳液结构参数的求算[J].中国科学(B辑),2001,31(5):394
- [23] May S, Ben-Shaul A. Molecular theory of the sphere-to-rod transition and the second CMC in aqueous[J]. J Phys Chem B, 2001, 105:630~640
- [24] Chen C C, Chao C Y, et al. Controlled formation of nanoparticles from microemulsions[J]. Chem Mater, 2000, 12:1516 ■