

# CdS/SiO<sub>2</sub> 复合颗粒及空心 SiO<sub>2</sub> 球的微乳法制备

滕 飞 田志坚 熊国兴\* 汪哲明 徐云鹏 林励吾

(中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室 大连 116023)

**摘 要** 采用反相微乳技术制备了 CdS/SiO<sub>2</sub> 纳米复合球(30~100nm)和微米球(~1.5μm), 并用浓硝酸处理, 得到了相应的空心 SiO<sub>2</sub> 球。用 TEM 及 SAED、SEM、XRF、XRD、BET 等手段对产品进行了表征。研究表明, 只需通过改变反应物的加入量和加料顺序, 就可以控制颗粒的尺寸和外壳层的厚度。

**关键词** 反相微乳液 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合球 空心 SiO<sub>2</sub> 球

## Preparation of Monodispersed Silica-Cadmium Sulfide Composites and Hollow Silica Spheres via Nonionic Reverse Microemulsion Route

Teng Fei, Tian Zhijian, Xiong Guoxing\*, Yunpeng Xu, Liwu Lin

(Laboratory of Natural Gas Utilizations and Applied Catalysis, State Key Laboratory of Catalysis,

Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, P.O. Box 110, Dalian 116023, China)

**Abstract** In this report, monodispersed CdS-SiO<sub>2</sub> core-shell composites and hollow silica spheres of various dimensions ranging from nanometers to microns have been synthesized via a reverse microemulsion route. The products were characterized by TEM, SAED, XRD, N<sub>2</sub> adsorption, XRF, etc. The study shows that the size of CdS/SiO<sub>2</sub> composites and the thickness of hollow silica sphere can be easily controlled by altering the addition amount of reactants. The probable formation mechanism of the particle was also proposed. The CdS-SiO<sub>2</sub> core-shell composites can be used to synthesize advanced functional materials through grafting other functional molecules on the surface of composites, and the hollow silica spheres can be used as useful microcapsules or novel supports of catalysts.

**Key words** Reverse microemulsion, CdS/SiO<sub>2</sub> composites, Hollow spherical silica

CdS 纳米晶的光学、电学性能, 尤其半导体的光学非线性, 很大程度上依赖其尺寸和形貌<sup>[1]</sup>, 因此, 成为目前研究的热点。纳米颗粒具有易团聚的缺点, 颗粒表面修饰技术, 是抑制其团聚的一种较有效手段。SiO<sub>2</sub> 具有低密度和较高的机械、热稳定性, 而且不影响半导体材料的固有性能, 成为优先选择的修饰材料; 同时, SiO<sub>2</sub> 具有生物相容性, SiO<sub>2</sub> 表面容易引进其它官能团的生物分子, 可以作为生物标记<sup>[2~5]</sup>, 用作探针分析。

人们采用了许多新方法制备半导体的复合体材料<sup>[6~9]</sup>, 而均匀 SiO<sub>2</sub> 颗粒的制备, 一般采用 Stöber 法<sup>[10]</sup>和微乳液法<sup>[11~14]</sup>。本研究采用反相微乳液法, 无需将 CdS 颗粒分离出来, 在体系中原位合成了 SiO<sub>2</sub> 壳; 只需改变反应物的加入量等参数, 就可以控制复合颗粒的尺寸和壳层的厚

滕 飞 男, 博士生, 现从事纳米材料、纳米催化剂、微乳技术的研究。\*联系人 E-mail: gxxiong@dicp.ac.cn

度; 经过酸处理后, 容易得到相应尺寸的空心  $\text{SiO}_2$  球。 $\text{CdS/SiO}_2$  复合颗粒上可以再引入其它官能团物质, 如:  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{NHPh}$ , 制备多功能型复合材料;  $\text{SiO}_2$  是重要的催化剂载体材料。此外, 空心  $\text{SiO}_2$  球作为一种新型载体材料, 可用作微胶囊, 进行药物缓释传递。因此, 研究除了涉及介观尺度下材料的合成与表征外, 也具有明显的应用背景。

## 1 实验部分

### 1.1 药品和仪器

环己烷(C. R.), NP-7(工业品), 正丁醇(C. R.), 丙酮(C. R.), 无水乙醇(C. R., 99.9%); 硝酸镉(C. R.), 硫化钠(C. R.), TEOS(C. R.,  $\text{SiO}_2 \geq 28(\text{wt}\%)$ ),  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液(C. R., 25(wt)%  $\text{NH}_3$ ), 硝酸(C. R., 65(wt)% ~ 68(wt)%). 除 NP-7(购买于辽阳科龙化工厂)外, 其它药品皆购于沈阳试剂厂, 使用时未作进一步处理。

高速离心机(16,000  $\text{r min}^{-1}$ ), 恒温水浴槽。

### 1.2 颗粒制备

**1.2.1 微乳液相图的测定** 为了确定微乳液的合适组成, 先测定了该体系拟三元相图(图 1)。在恒温 25°C 下, 固定  $m(\text{S}): m(\text{AS})=2:1$ , 将其溶解于一定量油中; 在搅拌下, 向油中滴加水溶液。根据体系清浊变化, 以确定微乳液的区域。

为了保证反应体系的稳定性, 在颗粒制备时, 采用相图 1 中 B 点的组成来配制微乳液, 即: 研究中所用的典型配比为 5.5g 水相、12.0g NP-7、6.0g 正丁醇、26.5g 环己烷。分别配制微乳液 ME-1、ME-2、ME-3, 各微乳液除了水相所含的溶质不同外, 其它组成都相同。ME-1 的水相为 0.2mol/L  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  溶液, ME-2 的水相为 0.2mol/L  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液, ME-3 的水相为 25(wt)%  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液。

**1.2.2  $\text{CdS/SiO}_2$  复合粒子的制备** 在恒温 25°C 时, 充分搅拌下将等体积的 ME-1 和 ME-2 混合, 反应一定时间后, 将一定量 ME-3 加入到反应体系中, 混合均匀, 加入一定量 TEOS, 使之在碱性条件下水解、缩聚; 老化 24h 后, 破乳、离心分离、洗涤、干燥, 得  $\text{CdS/SiO}_2$  复合粒子。 $\text{CdS}$  核的大小主要通过调变 ME-1 和 ME-2 的加入量来控制, 壳层厚度可以通过调节 TEOS 加入量控制。

**1.2.3 空心  $\text{SiO}_2$  球的制备** 将得到的  $\text{CdS/SiO}_2$  复合粒子与一定量去离子水混合, 搅拌成浆状物, 用浓硝酸溶洗, 除去  $\text{CdS}$  核, 洗涤、离心分离、干燥, 得空心  $\text{SiO}_2$  球。

### 1.3 产品的表征

用透射电镜(TEM, Joel Model 100CX)、扫描电镜(SEM, Joel Model 840CX)观测颗粒的大小和形态; 采用  $\text{N}_2$  吸附(U. S. Micromeritics ASAP 2010  $\text{N}_2$ -physisorption)测试颗粒的比表面(操作温度、压力分别为 77K、 $\leq 10^{-4}\text{bar}$ ); 用选区电子衍射(SAED)和粉末 X-射线衍射仪(XRD, Rigaku D/MAX-RB X-ray diffractometer)进行颗粒晶相分析(操作电压为 40kV, 电流为 50mA,  $\text{CuK}$  靶( $\lambda=1.542\text{\AA}$ ), 扫描速率  $5^\circ/\text{min}$ ); 用荧光光谱(XRF, Holland Philips Com. Magix 601)进行元素分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 拟三元体系的部分相图分析

图 1 给出拟三元体系的部分相图。与金属离子溶液相比, 浓氨水为水相时, 其拟三元相图的单相微乳区域变得很窄, 即水的增溶量变小, 这可能由于较高浓度的  $\text{OH}^-$  和  $\text{NH}_4^+$  的存在,  $\text{OH}^-$  和  $\text{NH}_4^+$  竞争性与水分子结合, 影响了水分子与表面活性剂的氢键的形成, 导致水增溶量大大降低<sup>[15]</sup>。另一方面, 随着表面活性剂浓度增加, 水增容量增加, 单相微乳区先变宽, 然后变窄, 后者可能是由液晶相的产生引起的。本文采用 B 点作为颗粒制备的体系组成, 以保证形成稳定的微乳液。

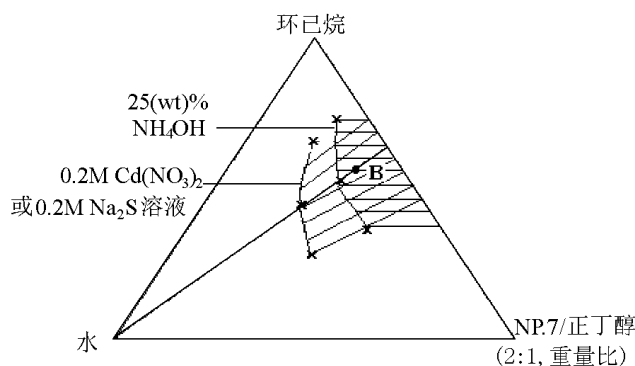


图 1 水溶液/表面活性剂-正丁醇/环己烷的拟三元体系示意相图。

Fig.1 Sketched pseudotertiary phase diagram of aqueous solution/NP-7/n-Butanol/c- $\text{C}_6\text{H}_{12}$  at 25°C

## 2.2 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合球及空心 SiO<sub>2</sub> 球的尺寸控制

**CdS 核的控制:** 通过晶种生长法, 实现对颗粒尺寸控制。即先使少量的微乳液 ME-1 与 ME-2 等体积混合、反应, 在体系中先生成小的 CdS 晶粒(均相成核过程), 稳定一定时间后, 继续加入 ME-1 与 ME-2 的剩余部分, 进行非均相成核, 生长成较大的晶粒。改变 ME-1 和 ME-2 的先后加入量, 以控制 CdS 颗粒及其后续 SiO<sub>2</sub> 包裹的 CdS 核的大小, 制备条件如表 1 所示。表 1 中的结果表明, 采用不同的 ME-1 与 ME-2 加入量和加入方法, 最终明显影响到四个 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合颗粒样品的尺寸。

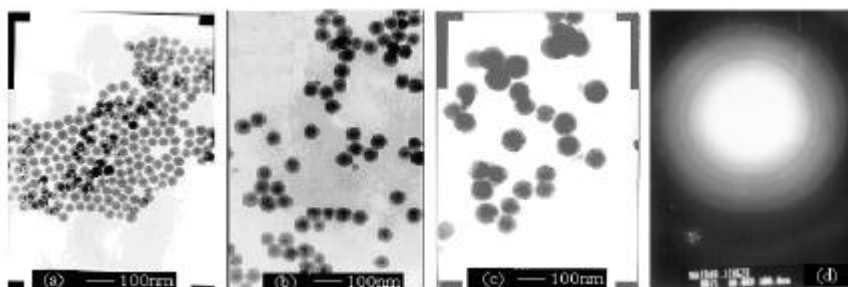
通过改变 TEOS 加入量来实现 SiO<sub>2</sub> 壳的厚度控制。预先生成的 CdS 晶粒作为 SiO<sub>2</sub> 生长的晶种, 通过加入 ME-3 与 TEOS, 在含  $\text{NH}_4\text{OH}$  的水相中, TEOS 水解、缩聚; 在 CdS 颗粒表面上非均相成核、生长。改变 TEOS 的加入量, 可以控制 SiO<sub>2</sub> 壳层的厚度。重复上述步骤, 最终形成的 CdS/SiO<sub>2</sub> 球状颗粒尺寸数据列于表 1, 四个样品尺寸的显著不同说明通过调变制备条件可以很好地控制该材料的尺寸。

表 1 CdS-SiO<sub>2</sub> 复合颗粒的制备条件

Tab.1 The preparation conditions of the CdS-SiO<sub>2</sub> core-shell composites

样品	ME-1/mL	ME-2/mL	ME-3/mL	TEOS/g	粒子尺寸/nm
1	5	5	30	1.0	35
2	5+5	5+5	30	4.0	50
3	10+30	10+30	30	2.5	100
4	10+30	10+30	30	10.0	1500

ME-1: 含 Cd<sup>2+</sup>微乳液; ME-2: 含 S<sup>2-</sup>微乳液; ME-3: 含  $\text{NH}_4\text{OH}$  微乳液; TEOS:  $\text{Si}(\text{OEt})_4$

图 2 CdS/SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的透射电镜图及样品 2 的选区电子衍射图Fig.2 Transmission electron micrographs of CdS/SiO<sub>2</sub> nanocomposites and SAED patterns of sample 2

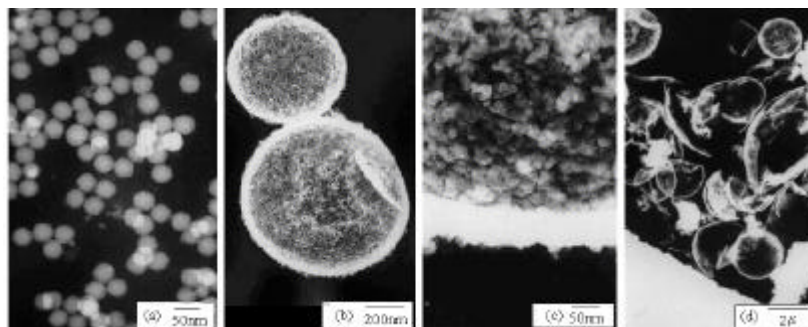
(a) 样品 1; (b) 样品 2; (c) 样品 3; (d) SAED of 样品 2

为了表征这些样品的形貌、颗粒尺寸及分布,对上述样品进行了 TEM 的表征。图 2(a)是先 5mL ME-1 和 ME-2 一次混合反应,得 CdS 核颗粒后,再加入 30mL ME-3 及 1.0g TEOS 后,得到的 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合球(样品 1)的形貌图,其 CdS 内核的平均尺寸为 5 nm, SiO<sub>2</sub> 壳平均厚度为 15 nm;图 2(b)是样品 2 的形貌图,它是先将 ME-1 和 ME-2 各 5mL 混合,反应一定时间生成 CdS 晶种,再加入 ME-1 和 ME-2 各 5mL,在预先生成的 CdS 晶种上生长而得的较大 CdS 核,然后加入 30mL ME-3 及 1.0g TEOS 后,得到的 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合球。其 CdS 核的平均尺寸为 5~8 nm, SiO<sub>2</sub> 壳层平均厚度为 20nm;增加反应物的量,得到的样品 3 与样品 4,其平均尺寸分别为 100 nm[图 2(c)]和 1.5~2.0 $\mu$ m 的颗粒。

为了研究 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合球的晶体结构,对样品 2 进行了 XRD 表征(图谱略)。结果表明,只在  $2\theta=20\sim 27^\circ$  出现弥散宽峰,可归属于无定形 SiO<sub>2</sub>;而没有明显的 CdS 特征衍射峰。这可能由于 CdS 晶粒很小(小于 5nm),导致纳米弥散效应,但也很可能是由于包敷在 SiO<sub>2</sub> 壳内的 CdS 相对含量较小  $n(\text{Cd}):n(\text{Si})=3.3\%$  所致。为此采用选区电子衍射(SAED)分析得到了 CdS 的衍射环如图 2(d)所示,表明 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合球中的 CdS 具有多晶结构。

综上所述,采用微乳液技术,水核作为纳米反应器,控制了颗粒的成核、生长过程,可以制得单分散的球形颗粒;既未生成无 CdS 核的 SiO<sub>2</sub> 颗粒,也没有生成无 SiO<sub>2</sub> 包裹的 CdS 颗粒,说明尽管 SiO<sub>2</sub> 和 CdS 属于不同的物种, CdS 晶种可以为后者提供了生长位,诱导了 SiO<sub>2</sub> 的成核、生长。

### 2.3 空心 SiO<sub>2</sub> 球的表征

图 3 空心 SiO<sub>2</sub> 球的透射电镜图Fig.3 Transmission electron micrographs of hollow SiO<sub>2</sub> spheres

(a) 样品 2'; (b) 样品 4'; (c) 样品 4' 的壳; (d) 样品 4' 的破摔空心球

CdS/SiO<sub>2</sub> 颗粒用浓硝酸洗涤后, 得到相应尺寸空心 SiO<sub>2</sub> 球。图 3 给出空心 SiO<sub>2</sub> 球样品 2' 与样品 4' (分别来自 CdS/SiO<sub>2</sub> 颗粒样品 2 和样品 4)的 TEM 形貌图, 说明 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合颗粒用硝酸处理后, 所得到的空心 SiO<sub>2</sub> 球的球状形貌没有发生变化。图 3(a)为样品 2 用硝酸处理后得到的空心球, 通过对比很明显观察到, CdS 内核消失, 因为 CdS 与 SiO<sub>2</sub> 的电子密度不同, 对电子束的透射度不同; 但由于 CdS 核尺寸较小(5~8nm), 因此图中空心的存在不明显。但用硝酸处理前后, 颗粒颜色从黄色变为白色, 说明了 CdS 内核被酸洗去。为了进一步证明空心的存在, 进行了荧光元素分析和 BET 测试, 结果列于表 2。荧光元素分析的结果, 证明硝酸洗去了 CdS 内核。由于复合颗粒的比表面主要由 SiO<sub>2</sub> 提供, 因此如果硝酸洗去了 CdS 内核而形成了空心 SiO<sub>2</sub> 球, 其比表面应该有明显的增加。由表 2 所示的样品 BET 测定结果可见, 不论是小尺寸的样品 2 还是大尺寸的样品 4, 在酸洗后比表面大幅度地增加, 尤其大尺寸的样品 4 更显著, 这也支持酸洗后形成了空心 SiO<sub>2</sub> 球。

由图 3(b)可见, 由样品 4 经硝酸洗涤后得到的微米空心球样品 4', 存在明显的空腔, 尺寸为 1.5~2μm, 壁厚(图 3(c))约 100nm; 同时, 破裂试验进一步证实了空腔存在, 如图 3(d)所示。由此可见, 采用晶种生长法, 通过改变反应物的加入量, 可以控制颗粒的大小及壳层的厚度。

为了进一步观察空心 SiO<sub>2</sub> 球材料的形貌, 对样品 2' 与样品 4' 进行了 SEM 表征。由图 4(a)可见, 组成材料的空心 SiO<sub>2</sub> 球为尺寸均匀的规则球形颗粒(样品 2'); 图 4(b)为样品 4' 的壳表面形貌图, 由图可见, SiO<sub>2</sub> 壳表面是不光滑的, 由细小的颗粒聚集形成。

表 2 CdS/SiO<sub>2</sub> 颗粒及空心 SiO<sub>2</sub> 球的比表面和荧光元素分析

Tab.2 Surface areas and XRF element analysis of CdS/SiO<sub>2</sub> composites and hollow SiO<sub>2</sub> spheres

样品	<i>n</i> (Cd): <i>n</i> (Si)		SSA/(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	
2	3.3% <sup>a</sup>	0 <sup>b</sup>	103.1 <sup>a</sup>	191.8 <sup>b</sup>
4	4.1% <sup>a</sup>	0 <sup>b</sup>	62.3 <sup>a</sup>	150.0 <sup>b</sup>

a: 硝酸洗前; b: 硝酸洗后

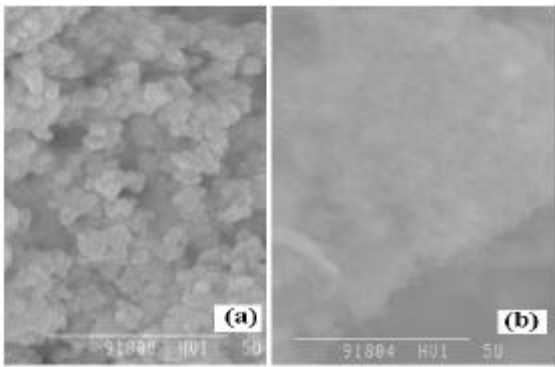


图 4 空心 SiO<sub>2</sub> 球的扫描电镜图

Fig.4 Scanning electron micrographs of hollow SiO<sub>2</sub> sphere

a 样品 2'; b 样品 4' 的 SiO<sub>2</sub> 壳

2.4 反应机理

根据上述实验结果, 提出该材料可能的形成机理如图 5 所示。首先含 Cd<sup>2+</sup>、S<sup>2-</sup>的反胶团经过碰撞、聚集, 进行物质交换、反应, 先在反胶团内均相成核, 产生 CdS 晶种; 继续加入含 S<sup>2-</sup>

(或者含  $\text{Cd}^{2+}$ ) 微乳液后, 通过非均相成核过程, 相应生长为较大的  $\text{CdS}$  多晶颗粒; 加入含  $\text{NH}_4\text{OH}$  的微乳液 ME-3 与 TEOS 后, 经 TEOS 水解、聚合形成的无定形  $\text{SiO}_2$ , 在  $\text{CdS}$  晶粒表面上沉积、生长, 得到  $\text{CdS}/\text{SiO}_2$  复合颗粒。该颗粒经硝酸处理时,  $\text{CdS}$  核与硝酸发生反应, 产生  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{NO}_3^-$  及  $\text{H}_2\text{S}$  等物种, 从  $\text{SiO}_2$  壳层的孔道中扩散出去, 而得空心  $\text{SiO}_2$  球。若反应过于激烈, 瞬间会产生大量  $\text{H}_2\text{S}$  气体, 可能使部分颗粒膨胀破裂。因此, 要得到完整的空心球, 酸洗过程宜加以控制。

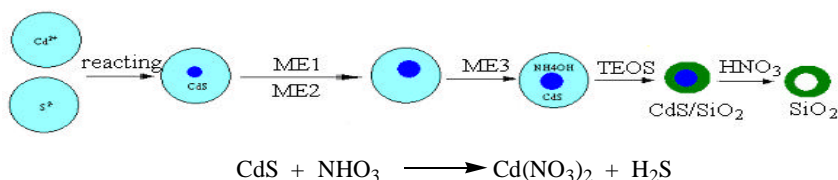


图 5  $\text{CdS}/\text{SiO}_2$  颗粒和空心  $\text{SiO}_2$  球的形成过程

Fig.5 Formation process of  $\text{CdS}/\text{SiO}_2$  nanocomposites and hollow  $\text{SiO}_2$  spheres

### 3 结论

利用微乳技术控制颗粒的均匀性, 通过均相及非均相成核、生长过程, 制得了  $30\sim 100\text{nm}$  和  $1.5\mu\text{m}$  的  $\text{CdS}/\text{SiO}_2$  复合颗粒, 及其经硝酸处理制得相应尺寸的空心  $\text{SiO}_2$  球。研究表明, 只需改变反应物的加入量等操作参数, 确实可以控制颗粒的尺寸以满足人们的需要。进一步的研究是着重于该材料及其制备新技术在催化和其它方面的应用, 例如  $\text{CdS}/\text{SiO}_2$  复合颗粒上可以进一步引入其它官能团物质, 制备新的功能性复合材料, 有关研究成果将另行发表。

### 参考文献

- [1] C B Murray, D J Norris, M G Bawendi, J. Am. Chem. Soc., 1993, 115: 8706~8715.
- [2] X H Fang, X Liu, S Schuster et al. J. Am. Chem. Soc., 1999, 121(12): 2921~2922.
- [3] W C Chan, S Nie. Science, 1998, 281: 2016~2018.
- [4] G Y Tolnai, F Csmpesz, M Kabai-Faix et al. Langmuir, 2001, 17(9): 2683~2687.
- [5] M Qhobosheane, S Santra, Peng Zhang et al. The Analyst, 2001, 126(8): 1274~1278.
- [6] M Jr Bruchez, M Moronne, P Gin et al. Science, 1998, 281: 2013~2016.
- [7] H Mattoussi, J M Mauro, E R Goldman et al. J. Am. Chem. Soc., 2000, 122(49): 12142~12150.
- [8] S Y Chang, L Liu, S A Asher. J. Am. Chem. Soc., 1994, 116(15): 6739~6744.
- [9] S Y Chang, L Liu, S A Asher. J. Am. Chem. Soc., 1994, 116(15): 6745~6747.
- [10] W Stöber, A J Fink. Colloid Interface Sci., 1968, 26: 62~69.
- [11] Chia-lu Chang, H Scott Fogler. Langmuir, 1997, 13(3): 3295~3307.
- [12] F J Arriagada, K Osso-Assare. Colloid and Surface, A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, 154: 311~326.
- [13] F J Arriagada, K Osso-Assare. J. of Colloid and Interface Sci., 1999, 211: 210~220.
- [14] F J Arriagada, K Osso-Assare. J. of Colloid and Interface Sci., 1995, 170: 8~17.
- [15] L Hsiao, H N Dunning, P B Lorenz, J. Phys. Chem., 1956, 60(5): 657~660.