

[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201404291

www.whxb.pku.edu.cn

AOT微乳液中通过水化电子产额调控合成BaSO₄纳米纤维

徐文丽 陈庆德* 沈兴海*

(北京大学化学与分子工程学院, 放射化学与辐射化学重点学科实验室, 北京分子科学国家实验室, 北京 100871)

摘要: 通过 γ -辐照含有K₂S₂O₈和BaCl₂的二(2-乙基己基)琥珀酸酯磺酸钠(AOT)反相微乳液, 将S₂O₈²⁻通过辐射还原实现了SO₄²⁻的原位缓释, 从而成功制备出BaSO₄纳米纤维单晶, 并进一步制得多层次的纳米纤维束结构。在此基础上, 通过改变水与表面活性剂物质的量之比(ω 值)、改变钡盐阴离子和在微乳液连续相添加芳香化合物等手段来调节水化电子(e_{aq}⁻)产额, 控制微乳液水池中S₂O₈²⁻的还原和SO₄²⁻的缓释速率, 成功实现了对BaSO₄纳米粒子形貌的调控: 随着 ω 值的增加或剂量率的增加, e_{aq}⁻产额增加, 从而加快了SO₄²⁻的释放, 不利于BaSO₄纳米纤维的生成; 采用Ba(NO₃)₂为钡源时, NO₃⁻能有效地降低e_{aq}⁻产额和S₂O₈²⁻的还原速率, 因而在较高的剂量率和较高 ω 值下能得到BaSO₄纳米纤维; 在微乳液油相中加入甲苯来捕获油相中过量电子(e_{oil}⁻), 降低e_{aq}⁻产额, 从而在较高的剂量率下得到BaSO₄纳米纤维。研究表明: 通过e_{aq}⁻产额调控纳米粒子形貌的机理在BaSO₄纳米粒子的制备中得到很好体现。

关键词: BaSO₄; γ -辐照; 水化电子; 反相微乳液; 纳米纤维

中图分类号: O644

Synthesis of BaSO₄ Nanofibers Controlled by the Yield of Hydrated Electrons in AOT-Based Microemulsions

XU Wen-Li CHEN Qing-De* SHEN Xing-Hai*

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Fundamental Science on Radiochemistry and Radiation Chemistry Laboratory, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China)

Abstract: Single-crystal BaSO₄ nanofibers and multi-architecture bundles were successfully synthesized in sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT)-based microemulsions containing K₂S₂O₈ and BaCl₂, in which the controlled release of SO₄²⁻ ions was realized *in situ* by the radiolytic reduction of S₂O₈²⁻ ions. The molar ratio of water to surfactant (ω values), the counterions of Ba²⁺, and the addition of aromatic compounds into the oil phase of the microemulsions were used to adjust the yield of hydrated electrons (e_{aq}⁻). This allowed for controlling the reduction of S₂O₈²⁻ ions and the release of SO₄²⁻ ions, leading to the shape manipulation of BaSO₄ nanoparticle. With an increase in ω values or dose rate, the yield of e_{aq}⁻ increased, which led to a quicker release of SO₄²⁻ ions, and this did not favor the formation of BaSO₄ nanofibers. When BaCl₂ was replaced with Ba(NO₃)₂ the formation of nanofilaments became possible at a higher dose rate and a higher ω value, because NO₃⁻ effectively decreased the yield of e_{aq}⁻ and the rate of S₂O₈²⁻ ion reduction. When toluene was added into the oil phase of the microemulsions, the excess electrons were effectively scavenged in the oil phase, and the concentration of e_{aq}⁻ in the water pool decreased. This favored the formation of nanofibers at higher dose rates. These results showed that the mechanism about morphology

Received: March 28, 2014; Revised: April 28, 2014; Published on Web: April 29, 2014.

*Corresponding authors. CHEN Qing-De, Email: qdchen@pku.edu.cn; Tel: +86-10-62755200. SHEN Xing-Hai, Email: xshen@pku.edu.cn; Tel: +86-10-62765915.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (91226112), Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (20110001120121), and Coordinated Research Projects of International Atomic Energy Agency (CRP Research Contract No. 15107).

国家自然科学基金(91226112), 高等学校博士学科点专项科研基金(20110001120121)及国际原子能机构((CRP Research Contract No. 15107)资助项目

control by the yield of e_{aq}^- was verified in the syntheses of BaSO₄ nanoparticle.

Key Words: BaSO₄; γ -Irradiation; Hydrated electron; Reverse microemulsion; Nanofiber

1 引言

由于纳米粒子的性质与其形貌、大小密切相关,因此如何有效调控纳米粒子的形貌、大小一直是纳米科技中的一个研究热点。¹在众多方法中,油包水微乳液(或反胶束)因能够有效地同时控制纳米粒子的形状和大小而倍受关注。¹⁻⁵在微乳液中,利用常规化学方法合成纳米粒子时,一般是通过表面活性剂、助表面活性剂、油相、阴离子和水与表面活性剂的物质的量之比(ω 值)对微乳液结构和性质(微乳液界面的刚性和微乳液水池的大小等)的影响或表面活性剂在纳米粒子表面的吸附来实现对纳米粒子的形貌与大小的调控。^{1,6-12}

辐照法则因能在较宽的温度范围内产生一系列具有不同还原电位的物种而被广泛应用,一般通过改变剂量率和使用不同的配体、表面活性剂等添加剂来实现对纳米粒子形貌和大小的调控。¹³⁻¹⁵目前,微乳液法与辐照法的结合已成为纳米粒子合成的一个新的发展方向。¹⁵一般认为,纳米粒子合成所需的还原剂——水化电子(e_{aq}^-)来源于微乳液水池中水的辐解,与水溶液中纳米粒子的合成相似;其调控纳米粒子的形貌和大小的方法仍然是改变剂量率和微乳液结构。¹⁵但是,微乳液的脉冲辐解研究表明, e_{aq}^- 有两个来源:¹⁶⁻¹⁸一是水池中的水直接辐解产生,二是水池捕获并水化连续油相辐解产生的过量电子(e_{oil}^-)而得。其中,后者是 e_{aq}^- 的主要来源。¹⁶⁻¹⁹随着 ω 值的增大, e_{aq}^- 产额增加。¹⁶⁻¹⁹若在油相加入芳香化合物,则 e_{oil}^- 会被其有效地捕获;若采用含有芳香环的表面活性剂或者助表面活性剂参与构筑微乳液, e_{aq}^- 在迁移至水池经过界面相时会被有效地淬灭,从而均可降低 e_{aq}^- 产额。^{15,20}若在水池中引入 e_{aq}^- 捕获剂(例如: NO₃⁻),则也能有效降低 e_{aq}^- 产额。^{15,20}这样,就有可能实现对纳米粒子的组成和形貌的有效调控。¹⁵基于此规律,在非离子表面活性剂构成的微乳液中,我们通过在油相中加入芳香化合物、选用不同结构的表面活性剂(是否含芳环)、改变 ω 值、改变水池中无机阴离子的种类等手段来调节 e_{aq}^- 产额,从而可得到不同的Cu²⁺还原产物,²⁰进而制备得到Cu₂O八面体纳米晶体,²¹实心 and 空心Cu₂O纳米立方体。²²由此可见,微乳液辐照法不仅仅是两种方法的简单加

合,而且还可以提供更为独特的手段来调控纳米粒子的组成、形貌和尺寸,其中对 e_{aq}^- 产额的调节起到了非常关键的作用。这与常规化学方法的调控机理不同。在此基础上,我们在综述¹⁵中总结提出了通过 e_{aq}^- 产额调控合成纳米粒子的思想。与常规化学方法相比,微乳液辐照法显然有其独特性,并且其对纳米粒子形貌和价态的调控机理较为清晰。然而,此调控机理目前仅在Cu²⁺的还原中得到很好体现,其适用范围还有待拓展。

硫酸钡,俗称重晶石,在塑料、橡胶、造纸工业、催化、制药及化妆品配方等领域都有重要的应用。²³⁻²⁵此外,它还是研究无机材料沉降和结晶的一个很好的模型。^{26,27}微乳液技术在硫酸钡纳米材料的合成和形貌尺寸调控方面有着广泛的应用。^{7,8,24,28-30}一般采用混合分别增溶Ba²⁺和SO₄²⁻的微乳液的方式来合成。目前,已经得到了BaSO₄纳米纤维(束)、^{8,29,30}纳米棒、^{28,29}纳米立方体^{7,24}和纺锤形纳米粒子³⁰等。对于BaSO₄纳米纤维,Li和Mann³⁰认为其形成的必要条件为Ba²⁺与SO₄²⁻的摩尔比大于1。若能实现微乳液中SO₄²⁻的原位缓释,保证在一定时间范围内Ba²⁺过量,则有可能不需要重金属Ba²⁺始终过量也能得到纳米纤维。

之前,我们在水溶液中成功通过S₂O₈²⁻的辐照还原实现了SO₄²⁻的缓释,并制得了中孔BaSO₄微球。^{31,32}在此基础上,本文在二(2-乙基己基)琥珀酸酯磺酸钠(AOT)微乳液中,通过辐照法在最终SO₄²⁻过量条件下合成BaSO₄纳米纤维,并通过改变 ω 值、钡盐阴离子以及在微乳液连续相中加入甲苯来调节 e_{aq}^- 产额,控制微乳液水池中S₂O₈²⁻的还原和SO₄²⁻的缓释速率,对其形貌实施调控,以验证通过 e_{aq}^- 产额调控纳米粒子形貌的机理。

2 实验部分

2.1 实验试剂

氯化钡(BaCl₂·2H₂O)、硝酸钡(Ba(NO₃)₂)、过硫酸钾(K₂S₂O₈)、异辛烷和甲苯均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;AOT为美国Aldrich产品,纯度高于98%。所有试剂直接使用,没有经过进一步纯化。实验用水为超纯水。

2.2 BaSO₄ 纳米粒子的制备

在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AOT 的异辛烷溶液中加入等体积 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Ba^{2+} 水溶液 (BaCl_2 或 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) 和 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 水溶液 (下文分别简称为 $\text{ME}(\text{BaCl}_2)$ 和 $\text{ME}(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)$), 电磁搅拌至无色透明. 通过改变加入的先驱体溶液的体积配制出 ω 值为 5、8、12 和 20 的微乳液. 将微乳液移入辐照管, 通高纯氮气 20 min 以除去体系中的氧气后封管, 置于钴源特定位置进行辐照 (剂量率由硫酸亚铁剂量计测定), 吸收剂量固定为 10 kGy. 所有样品从开始辐照到开始处理的时间保持一致.

2.3 产物表征

采用乙醇对辐照后的微乳液破乳, 以 $12000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速离心 10 min 后, 弃去上清液, 并依次用异辛烷、乙醇对沉淀进行充分洗涤, 然后将其分散在乙醇中. 将上述分散液滴在铜网上, 在室温下自然干燥制得电镜样品, 用美国 FEI 公司的 Tecnai G2 T20 型透射电镜 (TEM) 和 Nova Nano SEM 430 扫描电镜 (SEM) 观察其形貌, 工作电压分别为 200 和 5 kV, 并通过透射电镜进行选区电子衍射 (SAED) 和高分辨透射电镜 (HRTEM) 分析. 采用英国 Oxford 公司

INCA X-sight 型能谱仪 (EDS) 测定样品元素. 分散液滴于载玻片上富集, 制得 X 射线衍射样品, 在日本理学 D/MAX-PC2500 型 X 射线衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$ 靶) 上进行表征 ($\lambda=0.154056 \text{ nm}$).

3 结果与讨论

3.1 BaSO₄ 纳米纤维的合成

图 1 是剂量率为 $10 \text{ Gy} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, $\text{ME}(\text{BaCl}_2)$ ($\omega=8$) 经辐照所得产品的电镜照片. 从图 1(a, b) 中可以看出, 所得产品为纳米纤维束, 纳米纤维从同一个生长点开始平行生长, 伴有卷曲, 并沿着轴方向向外发散, 生长末端比较平整, 最终可以得到高度拉伸的圆锥体结构. 值得注意的是, 在末端处又会产生新的生长点, 进一步生长出新的平行纳米纤维. 于是, 得到了多层次的纳米纤维束结构, 长度可达 $5 \mu\text{m}$, 单根纳米纤维的直径在 $20\text{--}30 \text{ nm}$ 之间. 该产物的 XRD 谱图 (图 2a) 中的衍射峰与 BaSO_4 标准谱图 (JCPDS card No. 24-1035) 符合得很好, 说明该产物为 BaSO_4 . 图 2b 为产物的 EDS 图谱, 可发现其中存在对应于 Ba、S 和 O 元素的峰, 进一步证实了产物为 BaSO_4 . 另外, 该图谱中还有对应于 Na、C 元素的

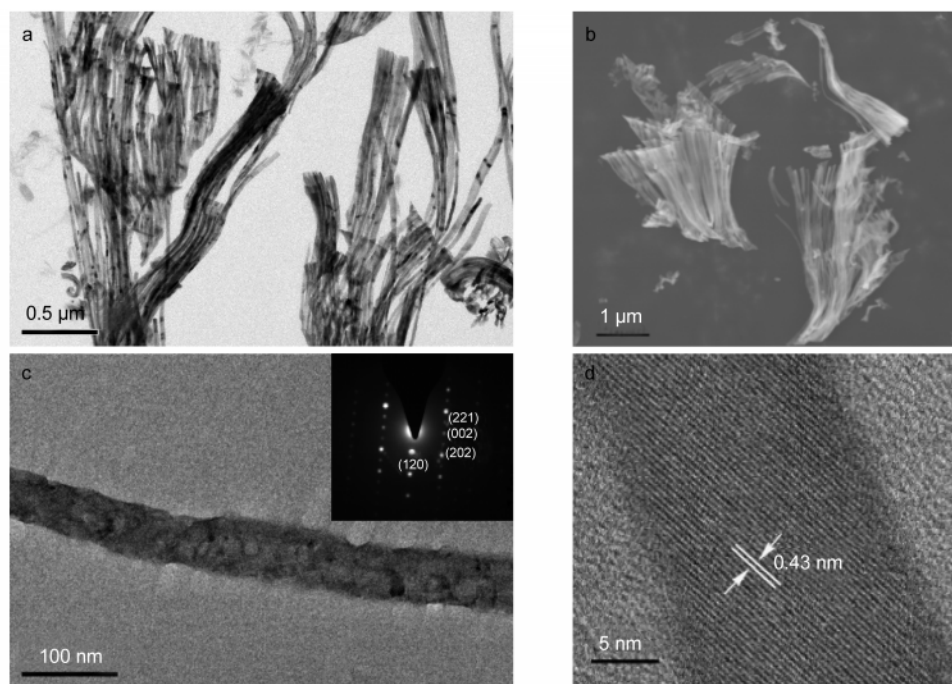


图 1 $\text{ME}(\text{BaCl}_2)$ ($\omega=8$) 经辐照所得产物的 TEM (a, c)、SEM (b) 和 HRTEM (d) 图像

Fig.1 TEM (a, c), SEM (b), and high resolution TEM (d) images of the product synthesized via the irradiation of $\text{ME}(\text{BaCl}_2)$ ($\omega=8$)

$\text{ME}(\text{BaCl}_2)$: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AOT (sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate) in isoctane, in water pool, $[\text{BaCl}_2]=0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]=0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; ω : the molar ratio of water to surfactant. Inset in the figure (c) shows the corresponding selected area electron diffraction (SAED) pattern.

The barium source is BaCl_2 and the dose rate is $10 \text{ Gy} \cdot \text{min}^{-1}$.

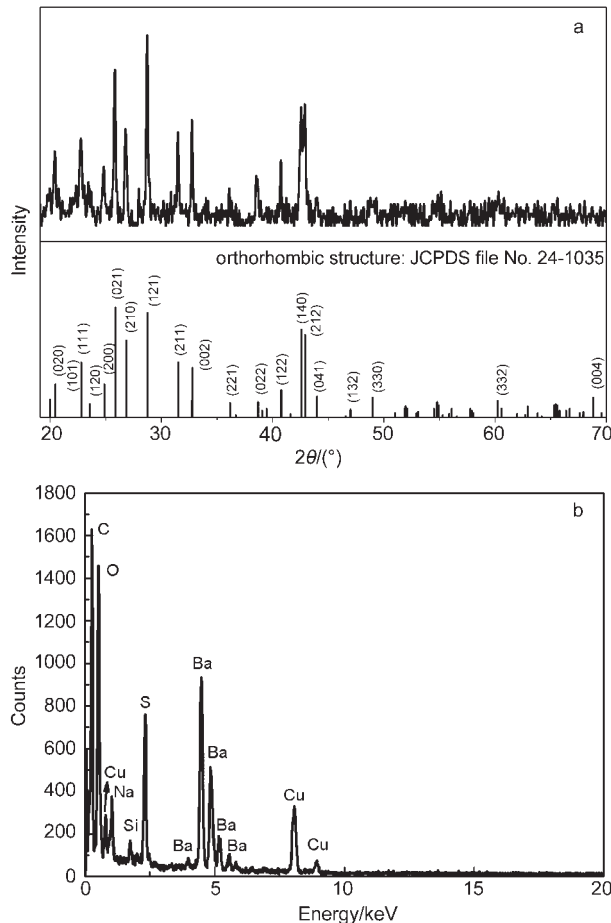


图2 ME(BaCl₂) ($\omega=8$)经辐照所得产物的粉末 XRD (a)和EDS (b)图谱

Fig.2 Powder XRD pattern (a) and EDS spectrum (b) of the product synthesized via the irradiation of ME(BaCl₂) ($\omega=8$)

The barium source is BaCl₂ and the dose rate is 10 Gy·min⁻¹.

峰,表明纳米纤维中残留有部分表面活性剂,Cu、Si和部分C元素来源于基底材料。

图1c(插图)中单根纳米纤维的SAED分析结果表明,所得BaSO₄纳米纤维为沿着c轴生长的单晶。HRTEM图像(图1d)中晶格条纹清晰可见,表明所得

纳米纤维具有单晶结构;经测量,晶格间距为0.43 nm,对应于斜方晶系BaSO₄晶体(101)晶面的晶格间距(JCPDS card No. 24-1035),再次印证了BaSO₄的生成。

在我们的实验中,当增溶了Ba²⁺和S₂O₈²⁻的微乳液被辐照时,水池中的S₂O₈²⁻首先被e_{aq}⁻还原成SO₄²⁻ (Eq.(1))³¹⁻³⁴



从而实现了SO₄²⁻的原位缓释。最初水池中缓释出来的SO₄²⁻与Ba²⁺反应,形成原始BaSO₄晶核。由于SO₄²⁻的缓释过程比较慢,原始晶核表面吸附着过量的Ba²⁺。此时,原始晶核带正电,并与AOT的阴离子头基产生强的静电吸引,从而形成无定形的BaSO₄/表面活性剂相。³⁰接着,水池间相互碰撞和融合,原始晶核不断生长。其间,AOT表面活性剂优先吸附在平行于c轴方向的原始晶核晶面上,使得晶核沿着c轴方向生长,从而得到纳米纤维结构。^{8,30}虽然最终SO₄²⁻过量,但还是能够得到纳米纤维。这是由于SO₄²⁻的辐照缓释可实现Ba²⁺与SO₄²⁻的摩尔比在一定时间范围内大于1的缘故。

3.2 BaSO₄纳米粒子的形貌调控

通过改变 ω 值、改变钡盐阴离子和在微乳液连续相中添加甲苯等手段来调节e_{aq}⁻产额,以进一步探索e_{aq}⁻产额对BaSO₄纳米粒子形貌的影响。

3.2.1 ω 值的影响

Hopwood和Mann⁸用常规化学方法在Ba(AOT)₂微乳液中合成BaSO₄纳米纤维时发现,当 ω 值为5时得到的是2-4 nm的球形颗粒; ω 值增加,才能得到纳米纤维,并且 ω 值越大越有利于长轴径比的纳米纤维的形成。在我们的实验中,结果与之不同。当剂量率为10 Gy·min⁻¹、 ω 值为5和12时,辐照得到的产物为BaSO₄纳米纤维束;在相同剂量率下, ω 值为20时,得到的是BaSO₄不规则准球形纳米粒子的聚集

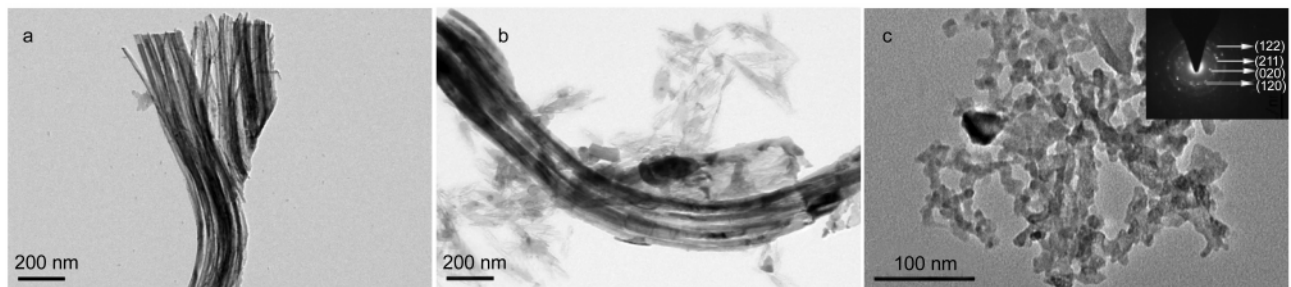


图3 不同 ω 值的ME(BaCl₂)经辐照所得BaSO₄纳米粒子的TEM图像

Fig.3 TEM images of BaSO₄ nanoparticles synthesized via the irradiation of ME(BaCl₂) with different ω values

ω : (a) 5, (b) 12, (c) 20. The inset in the figure (c) shows the corresponding SAED pattern. The barium source is BaCl₂ and the dose rate is 10 Gy·min⁻¹.

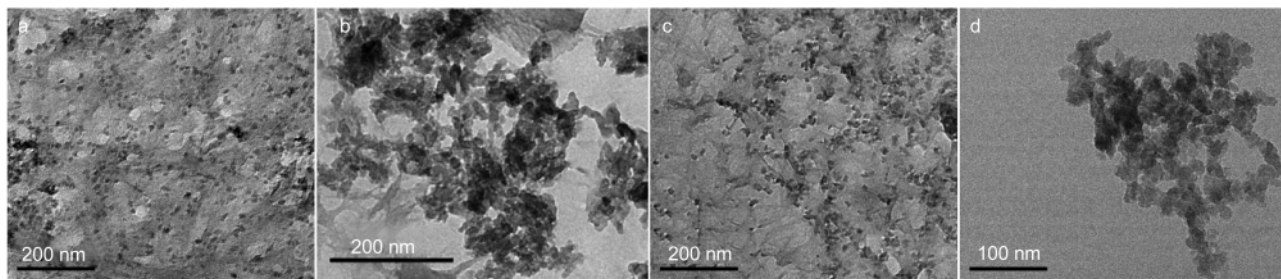


图4 ME(BaCl₂)经辐照所得BaSO₄纳米粒子的TEM图像

Fig.4 TEM images of BaSO₄ nanoparticles synthesized via the irradiation of ME(BaCl₂)

(a, c) $\omega=8$; (b, d) $\omega=12$. The barium source is BaCl₂ and the dose rates are 60 Gy·min⁻¹ (a, b) and 120 Gy·min⁻¹ (c, d), respectively.

体(图3). 相应的SAED分析(插图, 图3c)中出现了对应于BaSO₄的(122)、(211)、(020)和(120)等晶面的衍射环, 表明产物仍是BaSO₄. 这是因为e_{aq}⁻产额随 ω 值的增大而升高,¹⁶⁻¹⁹ SO₄²⁻缓释的速率也越快. 当 ω 值达到20时, 微乳液在辐照过程中不能在一定时间范围内保证Ba²⁺过量, 因此不利于得到纳米纤维.

同时还可发现, 随着 ω 值的增加, 单根纳米纤维的直径逐渐增大: 当 $\omega=5$ 时, 纳米纤维的直径在9–15 nm之间, 小于 $\omega=8$ 时所得纳米纤维的直径在20–30 nm之间; 当 $\omega=12$ 时, 所得纳米纤维的直径变大, 为30–50 nm. 这是由于微乳液水池尺寸随 ω 值增大而增大的缘故.

3.2.2 剂量率的影响

剂量率的改变是调控纳米粒子形貌和尺寸的一种有效的手段. 在我们的实验中, 当剂量率从10 Gy·min⁻¹增加到60 Gy·min⁻¹时, 辐照ME(BaCl₂) ($\omega=8, 12$)得到的产物都是准球形的BaSO₄纳米粒子, 直径分别为10和18 nm左右(图4(a, b)). 当剂量率增加到120 Gy·min⁻¹时, 在ME(BaCl₂) ($\omega=8, 12$)体系中得到的BaSO₄仍为准球形纳米粒子(图4(c, d)). 这是由于剂量率增加, 导致e_{aq}⁻产生的速率增加,

从而加快了SO₄²⁻的释放, 这有利于小的纳米粒子的生成,²¹ 而不利于纳米纤维的生成.

3.2.3 钡盐阴离子的影响

为了在较高剂量率和较高 ω 值条件下得到BaSO₄纳米纤维, 我们改用Ba(NO₃)₂为钡源. 剂量率为60 Gy·min⁻¹时, 辐照ME(Ba(NO₃)₂) ($\omega=8, 12$)所得BaSO₄均为纳米纤维(图5), 这与辐照ME(BaCl₂) ($\omega=8, 12$)所得的准球形纳米粒子不同(图4(a, b)). ω 值对形貌的影响也非常明显: $\omega=8$ 时, 得到的BaSO₄纳米纤维长达4–5 μ m; $\omega=12$ 时, 体系所得BaSO₄纳米纤维的轴径比则大幅度下降. 这是由于NO₃⁻能有效捕获e_{aq}⁻而使其产额降低的缘故. 水溶液中, e_{aq}⁻与NO₃⁻的反应速率常数远远大于e_{aq}⁻与Cl⁻的反应速率常数(Eqs.(2, 3)),^{20,33} 即NO₃⁻能更有效地捕获e_{aq}⁻. 即使剂量率或 ω 值提高了, 水池中增溶的NO₃⁻也能大幅度降低e_{aq}⁻产额, 减缓S₂O₈²⁻的还原速率, 从而有利于纳米纤维的生成. 因此, 在相对比较高的辐照剂量率条件下, 当用Ba(NO₃)₂替代BaCl₂充当钡源后, 产物BaSO₄的形貌就由准球形纳米粒子转变成纳米纤维束, 其轴径比可进一步通过 ω 值来调节.

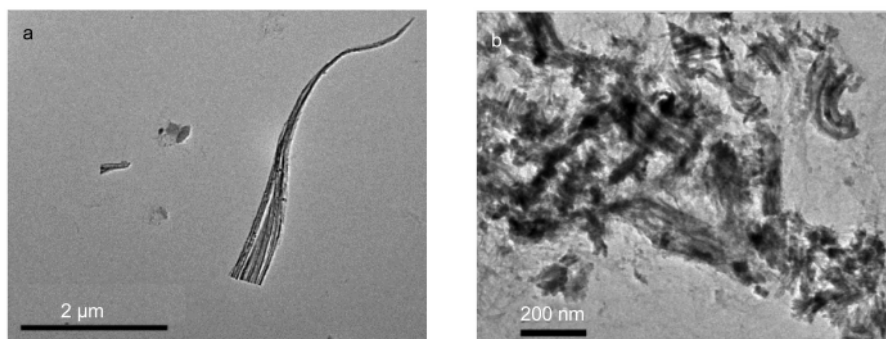
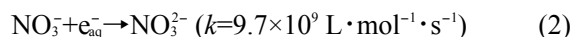


图5 ME(Ba(NO₃)₂)经辐照所得BaSO₄纳米粒子的TEM图像

Fig.5 TEM images of BaSO₄ nanoparticles synthesized via the irradiation of ME(Ba(NO₃)₂) with different ω values

ME(Ba(NO₃)₂): 0.1 mol·L⁻¹ AOT in isooctane, in water pool, [Ba(NO₃)₂]=0.02 mol·L⁻¹, [K₂S₂O₈]=0.02 mol·L⁻¹; (a) $\omega=8$; (b) $\omega=12$.

The barium source is Ba(NO₃)₂ and the dose rate is 60 Gy·min⁻¹.

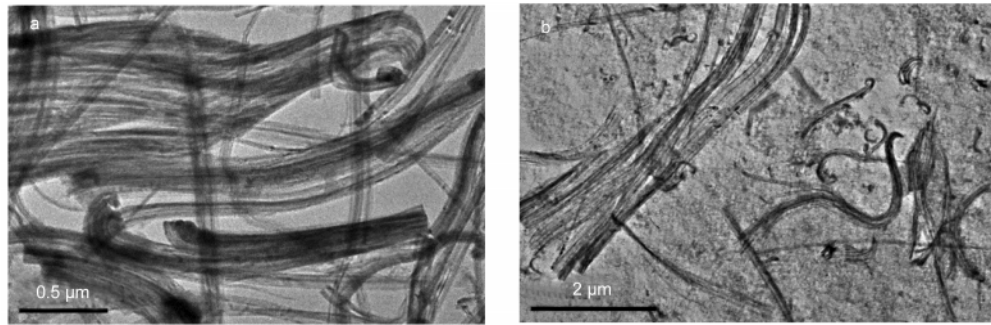


图6 ME(BaCl₂)/甲苯微乳液($\omega=8$)经辐照所得 BaSO₄ 纳米粒子的 TEM 图像

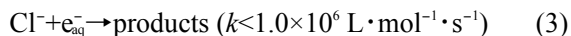
Fig.6 TEM images of BaSO₄ nanoparticles synthesized via the irradiation of ME(BaCl₂) ($\omega=8$) in the presence of toluene

The barium source is BaCl₂ and the dose rates are 60 Gy·min⁻¹ (a) and 120 Gy·min⁻¹ (b), respectively.

表1 不同条件下所合成 BaSO₄ 纳米粒子的形貌总结

Table 1 Summary of the morphologies of the BaSO₄ nanoparticles synthesized under different conditions

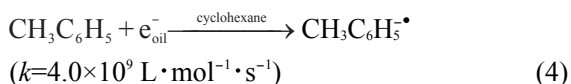
Barium source	Dose rate (Gy·min ⁻¹)	Additive	Morphology			
			$\omega=5$	$\omega=8$	$\omega=12$	$\omega=20$
BaCl ₂	10	-	nanofilament bundles	nanofilament bundles	nanofilament bundles	quasi-spherical anoparticles
	60	-	-	quasi-spherical anoparticles	quasi-spherical nanoparticles	-
		toluene	-	nanofilament bundles	-	-
	120	-	-	quasi-spherical nanoparticles	quasi-spherical nanoparticles	-
toluene		-	nanofilament bundles	-	-	
Ba(NO ₃) ₂	60	-	-	nanofilament bundles	short nanofibers	-



3.2.4 甲苯的影响

为了在较高剂量率和较高 ω 值条件下得到 BaSO₄ 纳米纤维, 我们还在 ME(BaCl₂) 的油相中加入甲苯 (0.36 mol·L⁻¹). 当剂量率为 60 和 120 Gy·min⁻¹ 时, ω 值为 8 的微乳液经辐照得到的产物均为 BaSO₄ 纳米纤维束(图 6).

e_{aq}^- 主要来源于微乳液水池对油相辐照所产生电子(e_{oil}^-)的捕获. 因此尽管在较高剂量率下产生 e_{oil}^- 的速率提高了, 但大部分被油相中甲苯捕获(Eq.(4))³⁵ (注: 因为暂无异辛烷体系中甲苯与 e_{oil}^- 反应的速率常数, 所以采用环己烷体系的相关数据作为参考), 被水池捕获的 e_{oil}^- 的量大幅度减少了, 从而大大降低了 e_{aq}^- 的产额, 造成 SO₄²⁻ 释放的速率变慢, 使得微乳液在辐照过程中能够在一定时间范围内保证 Ba²⁺ 过量, 从而有利于纳米纤维束的生成.



上述实验结果总结在表 1 中. 结合以上讨论, 不难发现, ω 值、钡盐阴离子和甲苯等条件可通过调节 e_{aq}^- 产额来调控 BaSO₄ 纳米纤维的合成, 使得通过改变 e_{aq}^- 产额调控纳米粒子形貌的机理在 BaSO₄ 纳米粒

子的制备中得到很好体现.

4 结论

我们通过 γ -辐照含有 K₂S₂O₈ 和 BaCl₂ 的 AOT 反相微乳液, 实现了 SO₄²⁻ 的原位缓释, 从而在最终 SO₄²⁻ 过量的情况下成功制备出 BaSO₄ 纳米纤维单晶, 并进一步制得多层次的纳米纤维束结构. 在此基础上, 我们通过 ω 值、钡盐阴离子和在微乳液连续相中添加甲苯等条件的改变对 BaSO₄ 纳米粒子的形貌实施调控: ω 值或剂量率增加, e_{aq}^- 产额增加, SO₄²⁻ 的缓释速率加快, 不利于 BaSO₄ 纳米纤维的生成; NO₃⁻ 能有效地降低 e_{aq}^- 产额和 S₂O₈²⁻ 的还原速率, 因而在较高的剂量率和较高 ω 值下采用 Ba(NO₃)₂ 为钡源时能得到 BaSO₄ 纳米纤维; 在微乳液油相中加入甲苯, e_{oil}^- 会被其捕获, 有效地降低 e_{aq}^- 产额, 从而在较高的剂量率下得到 BaSO₄ 纳米纤维. 由此可见, 上述条件的改变是通过调节 e_{aq}^- 产额来实现对纳米粒子形貌调控的. 这样, 通过调节 e_{aq}^- 产额调控合成纳米粒子的思想在 BaSO₄ 纳米粒子的制备中得到了很好的体现. 同时还可发现, 这些调控手段与常规化学方法的调控机理不同. 与常规化学方法相比, 微乳液辐照法制备纳米粒子显然更具特色, 能提供更多独

特的手段来调控纳米粒子的形貌和尺寸。

References

- (1) Burda, C.; Chen, X. B.; Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025. doi: 10.1021/cr030063a
- (2) Eastoe, J.; Hollamby, M. J.; Hudson, L. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, *128-130*, 5. doi:10.1016/j.cis.2006.11.009
- (3) Destrée, C.; B.Nagy, J. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, *123-126*, 353. doi:10.1016/j.cis.2006.05.022
- (4) Cao, Y. L.; Ding, X. L.; Li, H. C.; Yi, Z. G.; Wang, X. F.; Zhu, J. J.; Kan, C. X. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27*, 1273. [曹艳丽, 丁孝龙, 李红臣, 伊兆广, 王祥夫, 朱杰君, 阚彩侠. 物理化学学报, **2011**, *27*, 1273.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20110604
- (5) He, P.; Shen, X. H.; Gao, H. C. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2004**, *20*, 1200. [何平, 沈兴海, 高宏成. 物理化学学报, **2004**, *20*, 1200.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20041007
- (6) Qi, L. M.; Ma, J. M.; Cheng, H. M.; Zhao, Z. G. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3460. doi: 10.1021/jp970419k
- (7) Qi, L. M.; Ma, J. M.; Cheng, H. M.; Zhao, Z. G. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **1996**, *108*, 117. doi: 10.1016/0927-7757(95)03317-3
- (8) Hopwood, J. D.; Mann, S. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1819. doi: 10.1021/cm970113q
- (9) Bagwe, R. P.; Kihlar, K. C. *Langmuir* **1997**, *13*, 6432. doi: 10.1021/la9700681
- (10) Modes, S.; Lianos, P. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 5854. doi: 10.1021/j100352a040
- (11) Han, Y.; Zhu, L.; Shen, M.; Li, H. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2013**, *29*, 131. [韩莹, 朱露, 沈明, 李恒恒. 物理化学学报, **2013**, *29*, 131.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201210082
- (12) Zhu, W. Q.; Xu, L.; Ma, J.; Ren, J. M.; Chen, Y. S. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, *26*, 1284. [朱文庆, 许磊, 马瑾, 任建梅, 陈亚苟. 物理化学学报, **2010**, *26*, 1284.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20100333
- (13) Belloni, J. *Catal. Today* **2006**, *113*, 141. doi: 10.1016/j.cattod.2005.11.082
- (14) Abedini, A.; Daud, A. R.; Hamid, M. A. A.; Othman, N. K.; Saion, E. *Nanoscale Res. Lett.* **2013**, *8*, 1. doi: 10.1186/1556-276X-8-1
- (15) Chen, Q. D.; Shen, X. H.; Gao, H. C. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2010**, *159*, 32. doi: 10.1016/j.cis.2010.05.002
- (16) Wong, M.; Grätzel, M.; Thomas, J. K. *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *30*, 329. doi: 10.1016/0009-2614(75)80134-5
- (17) Adhikari, S.; Joshi, R.; Gopinathan, C. *Int. J. Chem. Kinet.* **1998**, *30*, 699. doi: 10.1002/(SICI)1097-4601(1998)
- (18) Gebicki, J. L.; Gebicka, L.; Kroh, J. *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.* **1994**, *90*, 3411. doi: 10.1039/ft9949003411
- (19) Pileni, M. P.; Hickel, B.; Ferradini, C.; Pucheault, J. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *92*, 308. doi: 10.1016/0009-2614(82)80282-0
- (20) Chen, Q. D.; Shen, X. H.; Gao, H. C. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *308*, 491. doi: 10.1016/j.jcis.2006.12.021
- (21) He, P.; Shen, X. H.; Gao, H. C. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *284*, 510. doi: 10.1016/j.jcis.2004.10.060
- (22) Chen, Q. D.; Shen, X. H.; Gao, H. C. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *312*, 272. doi: 10.1016/j.jcis.2007.03.036
- (23) Romero-Ibarra, I. C.; Rodriguez-Gattorno, G.; Garcia-Sanchez, M. F.; Sanchez-Solis, A.; Manero, O. *Langmuir* **2010**, *26*, 6954. doi: 10.1021/la904197k
- (24) Niemann, B.; Veit, P.; Sundmacher, K. *Langmuir* **2008**, *24*, 4320. doi: 10.1021/la703566v
- (25) Nagaraja, B. M.; Abimanyu, H.; Jung, K. D.; Yoo, K. S. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *316*, 645. doi: 10.1016/j.jcis.2007.09.004
- (26) Jones, F.; Richmond, W. R.; Rohl, A. L. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7414. doi: 10.1021/jp054916+
- (27) Coveney, P. V.; Davey, R.; Griffin, J. L.; He, Y.; Hamlin, J. D.; Stackhouse, S.; Whiting, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11557. doi: 10.1021/ja990885i
- (28) Lutter, S.; Koetz, J.; Tiersch, B.; Kosmella, S. *J. Disper. Sci. Technol.* **2009**, *30*, 745. doi: 10.1080/01932690802643113
- (29) Iida, S.; Shoji, T.; Obatake, N.; Sato, H.; Ohgaki, K. *J. Chem. Eng. Jpn.* **2005**, *38*, 357. doi: 10.1252/jcej.38.357
- (30) Li, M.; Mann, S. *Langmuir* **2000**, *16*, 7088. doi: 10.1021/la0000668
- (31) Chen, Q. D.; Bao, H. Y.; Shen, X. H. *Radiat. Phys. Chem.* **2008**, *77*, 974. doi: 10.1016/j.radphyschem.2008.02.001
- (32) Chen, Q. D.; Shen, X. H. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 3838. doi: 10.1021/cg100307r
- (33) Buxton, G. V.; Greenstock, C. L.; Helman, W. P.; Ross, A. B. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, 513. doi: 10.1063/1.555805
- (34) Zhou, J.; Zhao, H. K.; Shi, J. F.; Chen, Q. D.; Shen, X. H. *Radiat. Phys. Chem.* **2014**, *97*, 366. doi: 10.1016/j.radphyschem.2013.07.027
- (35) Tupikov, V. I. *Organic Radiation Chemistry Handbook*; Milinchuk, V. K., Tupikov, V. I. Eds.; Ellis Horwood Ltd.: Chichester, 1989; p 46.