

W/O 微乳液中纳米 Pd 微粒的化学破乳沉积

周永华* 叶红齐

(中南大学化学化工学院粉体技术研究所, 长沙 410083)

摘要: 利用脂肪醇聚氧乙烯醚型非离子表面活性剂Marlipal O13/50、水、环己烷组成的W/O微乳液体系合成纳米Pd微粒, 考察了化学破乳剂作用下纳米Pd微粒的沉积过程. 结果表明, 不同化学破乳剂使纳米Pd微粒沉积的速率顺序为1,4-二噁烷>四氢呋喃>甲醇>乙醇>正丁醇. 研究了化学破乳剂对微乳液界面张力与两亲因子的影响. 结果表明, 微乳液结构的破坏是界面张力增大的过程, 同时也是两亲性降低而向Lifschitz线逐渐靠近的过程.

关键词: W/O 微乳液; 钯; 纳米微粒; 沉积; 化学破乳

中图分类号: O648

Deposition of Pd Nano-Particles in W/O Microemulsion by Chemical Demulsifying

ZHOU Yong-Hua* YE Hong-Qi

(Institute of Powder Technology, College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China)

Abstract: Palladium nano-particles were synthesized by W/O microemulsion composed of nonionic surfactant (alkylpolyglycol ethers) named Marlipal O13/50, water and cyclohexane. The deposition of palladium nano-particles by chemicals demulsifying was investigated. The results showed that the sequence of deposition rate of palladium nano-particles from microemulsion under the action of different chemical demulsifier is 1,4-dioxane>THF>methanol>ethanol>n-butanol. The effects on interfacial tension and amphiphilicity of chemical demulsifier were studied. The results showed that the demulsifying process of microemulsion is also a process of interfacial tension increasing and a process gradually near to Lifschitz line.

Key Words: W/O microemulsion; Palladium; Nano-particle; Deposition; Chemical demulsifying

反相微乳液, 即 W/O 微乳液, 是由油连续相、水核、非离子表面活性剂(或表面活性剂与助表面活性剂)界面构成. 水核被表面活性剂所组成的单分子层界面包围, 故反相微乳液可视为一个“微型反应器”, 从而应用于多种纳米微粒的合成^[1-6]. 微乳液合成的纳米微粒, 粒径为 1-100 nm, 可稳定存在于微乳液的水核中, 而且粒径分布窄, 是制备高分散度负载型催化剂的良好前驱物. 关于微乳液技术制备负载型贵金属催化剂, 国内外有少量的研究报道. 例如, 通过添加化学助剂四氢呋喃(THF)^[7]、喷洒到乙炔火焰^[8]

或陶瓷错流微滤^[9]等方法, 将金属颗粒负载于载体上, 同时保持其在微乳液中的较小粒径与均一性. 其中添加化学助剂破乳, 具有能耗低, 简单易行的优点, 但有关其破乳机理的研究未见报道.

W/O 微乳液的破乳与普通乳状液的破乳有很大的区别. 普通乳状液是热力学非稳定体系, 一般加入另一种表面活性物质, 通过顶替或胶溶作用, 改变原界面膜的特性, 如界面张力、界面膜强度、界面膜弹性, 达到破乳的目的^[9-11]. 而微乳液属于热力学稳定体系, 具有超低界面张力(约 10^{-3} mN·m⁻¹)^[12], 而且

Received: September 14, 2007; Revised: November 29, 2007; Published on Web: January 23, 2008.

*Corresponding author. Email: zhoyh1976@hotmail.com; Tel: +86731-8876605

体系中表面活性剂含量高、水核直径小. 因此, 从破坏界面膜的角度分析, 破乳剂对表面活性剂应具有高溶解能力及强亲水性.

本文利用脂肪醇聚氧乙烯醚型非离子表面活性剂 MarlupalO13/50、水、环己烷组成的 W/O 微乳液体系合成纳米 Pd 微粒, 研究了 1, 4-二噁烷(1,4-dioxane)、四氢呋喃、甲醇、乙醇、正丁醇、正庚醇对纳米 Pd 微乳液的化学破乳过程. 通过考察不同化学破乳剂对微乳液界面张力的影响及小角度中子散射(SANS)实验结果, 对破乳机理进行了探讨.

1 实验部分

1.1 药品和试剂

1,5-环辛二烯, 纯度 99%(Aldrich 公司产品); 环己烷, 纯度 99.5%(Karl Roth 公司产品); 氯化钯, 钯含量 60%(Alfa Aesar 公司产品); 脂肪醇聚氧乙烯醚型非离子表面活性剂 Marlupal O13/50(Sasol 公司产品), 其结构式为 $C_{13}H_{27}(OCH_2CH_2)_5OH$; 甲醇、乙醇、正丁醇、正庚醇、1,4-二噁烷、四氢呋喃、磷酸二氢钠均为分析纯(Fluka公司产品). SANS实验所用的 D_2O (99.9%)和 d_{12} -环己烷(99.7%)由剑桥同位素实验室(Cambridge Isotope Laboratories)提供.

1.2 微乳液法制备钯纳米粒子

根据 O13/50、水、环己烷的相行为, 选择合成纳米 Pd 微粒的微乳液组成为环己烷、表面活性剂与水溶液的质量比为 78.02:20:1.98. 微乳液中的纳米 Pd 粒子的粒径在 10 nm 以下, 呈单个粒子高度分散于微乳液中, 具体合成过程见文献[13].

1.3 微乳液的化学破乳实验

将微乳液与一定量的化学破乳剂混合, 搅拌 10 min, 静置, 观察并记录黑色絮状沉淀开始出现的时间与完全沉淀的时间.

界面张力的测定: 采用 TX550A 全量程界面张力测定仪(美国彪维工业公司), 用旋转液滴法进行测定. 将一定量的破乳剂与含 $PdCl_2$ 水溶液的微乳液混合, 搅拌 10 min, 静置 5 min, 测定界面张力.

SANS 实验, 在 GKSS 研究中心(Geesthacht, Germany) 进行. 含 $PdCl_2$ 水溶液的微乳液与一定量乙醇混合物的样品用整体对照(bulk contrast)的方式测定散射曲线. 散射矢量 $q=(4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ (其中 θ 为散射角, λ 为平均中子波长), q 值范围为 $0.08-6\text{ nm}^{-1}$. 平均中子波长 $\lambda=0.5\text{ nm}$, 波长分辨率 $\Delta\lambda/\lambda=0.15$.

2 微乳液体系结构的变化及两亲因子

Gompper等^[14]对于微乳液的稳定性首先从理论上进行了预测, 认为微乳液与一般多元混合物的区别在于表面活性剂的两亲性不同. Strey^[15]和 Schick^[16,17]等考察了微乳液的小角度中子散射(SANS)行为, 以证实其结构有序性, 并与理论预测进行比较. 将 SANS 散射曲线 $I(q)-q(I$ 为散射强度, q 为散射矢量)通过 Teubner-Strey 公式^[18]进行拟合, 得到三个参数 a_1 、 c_1 和 c_2 的值. Strey 提出了定量表示两亲性的参数, 即两亲因子 f_a . f_a 为负值时表示两亲性强, 液相结构有序度高; f_a 为正值时表示两亲性弱, 液相结构处于无序状态; f_a 为零时表示两亲性介于强弱之间, 是液相结构由有序向无序转变的临界点. 随着两亲性的改变, 油/水/表面活性剂三元体系依次呈现液晶相、微乳液、Lifshitz 线、完全无序线、三相临界点等状态, 如图1所示^[15]. 从图中可看出, 当两亲性很强(f_a 接近于-1), 在相图中主要是液晶相. 两亲性略微降低时, 呈现为各向同性的相, 即结构很有序的微乳液. 此时液相中表面活性剂的比例很大, 它不与油相或水相的界面润湿, 而是在油水界面形成透镜状. 若两亲性进一步降低, 表面活性剂开始与油相或水相润湿, 从而使表面活性剂在油水界面上扩展开. 该转变就临近了 Lifshitz 线($c_1=0$; $f_a=0$). 当越过 Lifshitz 线, 两亲性进一步降低, 导致了完全无序状态(无序线, $f_a=1$). 若两亲性进一步降低, 就到达三相临界点. Lifshitz 线可以看作微乳液向一般混合物转变的第一个标志.

三元微乳液体系的 SANS 散射曲线 $I(q)-q$ 可以用 Teubner-Strey 公式^[18]拟合. Teubner-Strey 公式为

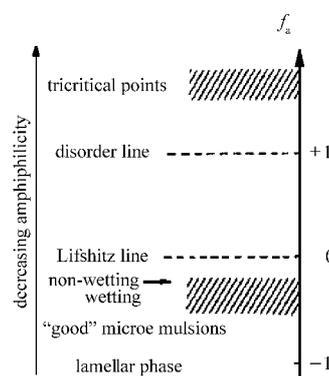


图 1 随两亲因子的变化微乳液体系结构转变示意图^[15]

Fig.1 A schematic diagram of observations of microemulsion systems as a function of the amphiphilicity factor^[15]

$$I(q)=\frac{1}{a_2+c_1q^2+c_2q^4}+b \quad (1)$$

其中, a_2, c_1, c_2 为界面 Landau 自由能的扩展式中的系数^[18]; q 是散射矢量; b 是在高 q 值测定的非相干散射强度值; 当 $q=0, I(q)=0$.

用来表征微乳液的两个特征尺寸相关长度(ζ)和周期(d)分别定义为

$$\zeta=\left[\frac{1}{2}\left(\frac{a_2}{c_2}\right)^{1/2}+\frac{1}{4}\frac{c_1}{c_2}\right]^{-1/2} \quad (2)$$

$$d=2\pi\left[\frac{1}{2}\left(\frac{a_2}{c_2}\right)^{1/2}-\frac{1}{4}\frac{c_1}{c_2}\right]^{-1/2} \quad (3)$$

两亲因子 f_a 的计算公式为

$$f_a=\frac{c_1}{(4a_2c_2)^{1/2}} \quad (4)$$

3 结果与讨论

3.1 破乳剂对纳米 Pd 沉积速率的影响

破乳剂选择甲醇、乙醇、正丁醇、正庚醇、1,4-二噁烷、四氢呋喃。不同破乳剂与微乳液以 1:3 的体积比混合。图 2 为破乳剂对微乳液中 Pd 颗粒沉积速率的影响。可以看出, 1,4-二噁烷、四氢呋喃作为破乳剂, 可以使 Pd 微粒在 30–35 min 后开始沉积, 10 min 后完全沉积; 甲醇、乙醇、正丁醇作为破乳剂, Pd 微粒的沉积开始于 150–260 min 之后, 完全沉积则又需 30–60 min。另外, 实验中还可观察到, 添加正庚醇的微乳液仍能稳定存在, 无 Pd 微粒沉积。

破乳剂用量对纳米 Pd 微粒沉积的影响见图 3。可以看出, 对 1,4-二噁烷、四氢呋喃, 当其与微乳液的体积比在 1:1 到 1:5 范围变化时, Pd 微粒开始沉积的时间变化不大。而对甲醇、乙醇、正丁醇, 当其与微乳液的体积比在 1:1 到 1:5 范围变化时, Pd 微粒开

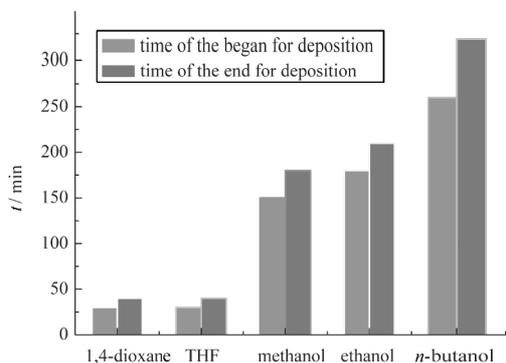


图 2 破乳剂对 Pd 纳米颗粒沉积速率的影响
Fig.2 Effect of chemicals on deposition rate of Pd nano-particles

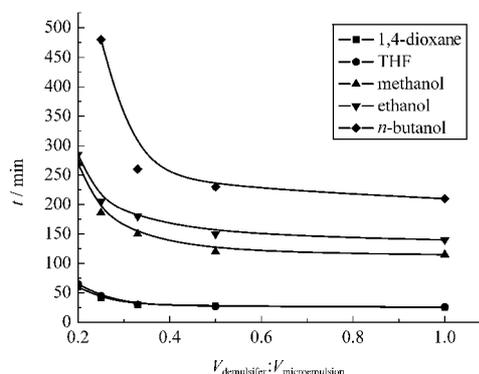


图 3 破乳剂用量对纳米 Pd 沉积速率的影响
Fig.3 Effect of amount of demulsifer on deposition rate of Pd nano-particles

始沉积的时间变化较大。破乳剂的用量越少, Pd 微粒开始沉积所需要的时间越长。而且, 对于中等链长的正丁醇, 较少的用量(正丁醇与微乳液的体积比为 1:5), 微乳液仍然保持其稳定性, 无 Pd 微粒的沉积。

由此可知, 四氢呋喃、1,4-二噁烷对非离子表面活性剂 O13/50、水、环己烷组成的 W/O 微乳液体系的破乳能力最强, 即使是在用量较小的情况下, 也可以使微乳液破乳; 低碳醇的破乳能力次之, 只有在较大用量、较长时间的情况下, 对微乳液的破乳能力才得到体现; 碳原子数较多的醇类, 则随着碳原子数的增加, 逐渐丧失对微乳液的破乳能力。

3.2 不同破乳剂及破乳剂用量对微乳液界面张力的影响

不同破乳剂对微乳液界面张力的影响如图 4 所示。可以看出, 四氢呋喃的加入, 可以使微乳液的界面张力迅速增加到最大值。乙醇的加入, 使界面张力先缓慢增大, 随后迅速增加。界面张力迅速增加到最大值的时间与纳米 Pd 颗粒的沉积时间基本吻合。

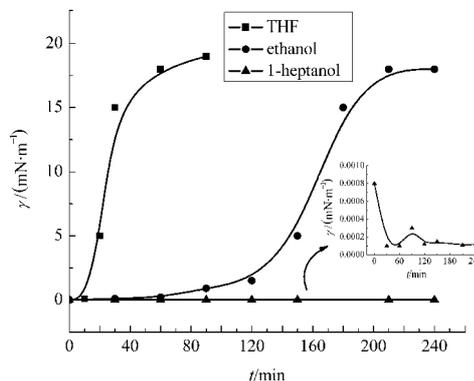


图 4 不同破乳剂对微乳液界面张力的影响
Fig.4 Effect of chemicals on interfacial tension of microemulsion
 $V_{demulsifer}:V_{microemulsion}=1:3$

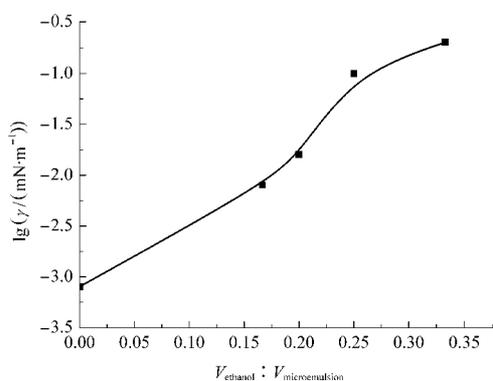


图5 乙醇用量对微乳液界面张力的影响

Fig.5 Effect of amount of ethanol on interfacial tension of microemulsion 30 min after mixing

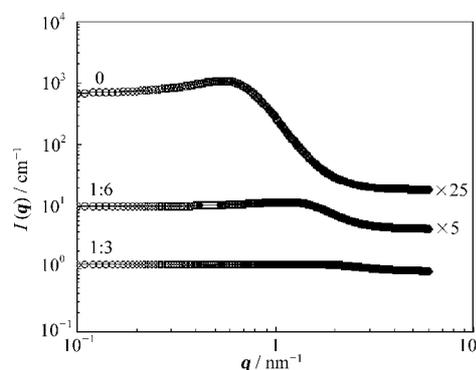
这表明界面张力的增加,使微乳液稳定性降低,界面张力增加到一定程度,微乳液的两亲膜界面被彻底破坏,因此导致大量的纳米Pd颗粒沉积.从图4还可看出,正庚醇的加入,不仅不能使界面张力升高,反而略有降低.

中等强度的破乳剂乙醇的用量对微乳液界面张力的影响见图5.微乳液本身具有超低界面张力,随着破乳剂乙醇的加入,界面张力逐渐增加.而且随着破乳剂乙醇的用量增大,同样时间内界面张力增加的速率先加快然后逐渐变慢.

可见,微乳液的破乳,从宏观上表现为界面张力的增大.由于表面活性剂分子在水核表面的密集吸附与定向排列,微乳液具有超低界面张力;乳状液、溶液的界面张力都远高于微乳液.界面张力的增大,反映了混合物结构有序程度的降低,即从高度有序状态向无序状态的转变.因此,与水分子、表面活性剂分子相互作用力强的破乳剂(四氢呋喃、1,4-二噁烷),就能够很快地消除表面活性剂定向排列等有序特征,使界面张力迅速增大.而与水分子、表面活性剂分子相互作用力相对较弱的破乳剂(甲醇、乙醇、正丁醇),使界面张力逐渐升高.正庚醇由于亲水性弱,与表面活性剂的相互作用力也较弱,在微乳液中,主要存在于表面活性剂膜层及油相中,与表面活性剂共同组成新的界面膜,使界面张力下降,导致微乳液更稳定.

3.3 破乳剂对微乳液两亲因子的影响

将乙醇与微乳液体系以不同体积比(0:1:6:1:3)混合,静置100 min,测定SANS散射曲线,结果见图6.由图6可知,Teuber-Strey公式可以很好地拟合O13/50-D₂O-环己烷微乳液体系的散射曲线,公式中对应的参数如表1所示.

图6 D₂O-环己烷-O13/50-乙醇混合物的整体对照散射曲线Fig.6 Bulk-contrast spectra of D₂O-cyclohexane-O13/50-ethanol mixture with the specific amount of ethanol as parameter

The scattering curve at 1:3 is given on absolute scale. For clarity, the other curves are displaced by factors of 5 or 25. The lines correspond to the fit of the data by the Teuber-Strey formula^[10].

由表1可知,随着微乳液体系中乙醇含量的增大, f_a 值逐渐增大,微乳液的两亲性逐渐降低,逐渐向Lifshitz线靠近,微乳液的有序结构逐渐丧失.因此,界面张力的增大是微乳液稳定性降低的宏观体现,而表面活性剂两亲性的降低,则是微乳液结构发生从有序到无序改变的微观反映.二者的根源是一致的,即破乳剂与水核、表面活性剂层的相互作用.

3.4 破乳机理分析

四氢呋喃与1,4-二噁烷均为优良溶剂,可以很好地与水、烃类、大部分聚合物互溶.因此,在纳米Pd微粒的微乳液中加入四氢呋喃与1,4-二噁烷,使其很快经过油相扩散到表面活性剂与水的界面处及水相中.四氢呋喃、1,4-二噁烷与水分子之间由于强的氢键而形成大分子团簇.同时,THF、1,4-二噁烷的结构式中都包含环氧基团,与表面活性剂分子的局部结构类似,由“相似相溶”原理,表面活性剂分子被溶解,从而消除相界面,表现为微乳液界面张力的迅速增大.而低碳醇,如甲醇、乙醇、正丁醇,在水、烃类中都有一定的溶解度,对聚氧乙烯类表面活性剂有一定的溶解性.因此,这三种物质加入微乳液中,也

表1 Teuber-Strey公式中参数、特征尺寸 ζ 、 d 和两亲因子 f_a 的值Table1 Fit parameters according to Teuber-Strey formula and the value of character length ζ , d , and amphiphilicity factor f_a

$V_{\text{ethanol}}:V_{\text{microemulsion}}$	$T/^\circ\text{C}$	a_2	c_1	c_2	b	ζ	d	f_a
0	25	0.038	-9.54	1566	0.75	32.74	99.6	-0.62
1:6	25	0.885	-33.44	1315	0.89	12.27	45.2	-0.49
1:3	25	3.677	-26.00	966	0.91	6.44	32.4	-0.22

会比较顺利地经过油相扩散至界面处,并顺利进入水核.水、醇、表面活性剂通过氢键缔合,导致表面活性剂逐渐失去定向排列的特征,界面张力逐渐增大.这种解释与散射实验的结果基本吻合,即表面活性剂的定向排列被破坏,亲水亲油特性发生改变,从而引起微乳液结构向 Lifshitz 线转化.正丁醇与甲醇、乙醇相比,亲水性较低,因此,破乳时间较长.因此,以此类推,对于 O/W 微乳液的破乳,则要侧重于选择亲油性强、与表面活性剂亲油基团有强相互作用力的化学物质.

4 结 论

对于含纳米 Pd 微粒的 W/O 微乳液体系,四氢呋喃、1,4-二噁烷、甲醇、乙醇和正丁醇与含纳米 Pd 的微乳液适当比例配比,一段时间后,可以使微乳液中的 Pd 颗粒沉积.沉积速率顺序为:1,4-二噁烷>四氢呋喃>甲醇>乙醇>正丁醇.碳原子数较多的正庚醇无法使微乳液中的 Pd 沉积.

化学破乳剂破乳速率的不同,可以通过微乳液的界面张力的变化速率体现出来.以乙醇作为破乳剂时,微乳液界面张力与SANS散射曲线的研究表明,微乳液结构破坏的过程,是界面张力增加的过程,也是两亲性逐渐降低、向Lifshitz线靠近的过程.

致谢: 本研究得到了柏林工业大学 Schomaecker 教授的指导;SANS 实验得到德国 GKSS 研究中心工作人员的协助,在此一并表示感谢.

References

- Jiang, J. Z.; Cai, C. *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**, **299**(2): 938
- Li, F.; Vipulanandan, C.; Mohanty, K. K. *Colloids Surf. A*, **2003**, **223**(1): 103
- Song, F. P.; Zhu, Q. A.; Wang, S. F.; Chen, W. P. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, **2006**, **22**(2): 355 [宋方平,朱启安,王树峰,陈万平.无机化学学报, **2006**, **22**(2): 355]
- Agrell, J.; Germani, G.; Järås, S. G.; Boutonnet, M. *Appl. Catal. A*, **2003**, **242**(2): 233
- Yang, X. F.; Li, W. B. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2002**, **18**(1): 5 [杨絮飞;黎维彬.物理化学学报, **2002**, **18**(1): 5]
- Lian, H. Z.; Shi, C. S. *Chemistry*, **2004**, (5): 333 [连洪洲,石春山.化学通报, **2004**, (5): 333]
- Eriksson, S.; Nylén, U.; Rojas, S.; Boutonnet, M. *Appl. Catal. A*, **2004**, **265**(2): 207
- Bonini, M.; Bardi, U.; Berti, D.; Neto, C.; Baglioni, P. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106**(24): 6178
- Kang, W. L.; Zhang, H. Y.; Li, D. S.; Wu, Z. L.; Li, M. Y.; Gao, H. M. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2004**, **20**(2): 194 [康万里,张红艳,李道山,吴肇亮,李明远,高慧梅.物理化学学报, **2004**, **20**(2): 194]
- Qiao, J. J.; Zhan, M.; Zhang, Y. A.; Wen, J. F.; Li, C. L. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, **1999**, **15**(2): 1 [乔建江,詹敏,张一安,文建发,李承烈.石油学报(石油加工), **1999**, **15**(2): 1]
- Luo, G. S.; Zou, C. S.; Sun, Y.; Dai, Y. Y. *Chemical Engineering*, **2001**, **29**(4): 32 [骆广生,邹财松,孙永,戴猷元.化学工程, **2001**, **29**(4): 32]
- Hao, J. C.; Wang, H. Q.; Lu, R. H.; Wang, T. T.; Shi, S.; Li, G. Z.; Sun, H. Y. *Science in China B*, **1997**, **27**(2): 131 [郝京诚,汪汉卿,鲁润华,王淘淘,石硕,李干佐,孙海英.中国科学 B, **1997**, **27**(2): 131]
- Lade, M.; Mays, H.; Schmidt, J.; Willumeit, R.; Schomaecker, R. *Colloids Surf. A*, **2000**, **163**(1): 3
- Gompper, G.; Schick, M. *Phys. Rev. Lett.*, **1990**, **65**(9): 1116
- Schubert, K. V.; Strey, R.; Kline, S. R.; Kaler, E. W. *J. Chem. Phys.*, **1994**, **101**(6): 5343
- Gompper, G.; Schick, M. *Phys. Rev. B*, **1990**, **41**(13): 9148
- Gompper, G.; Schick, M. *Phys. Rev. Lett.*, **1989**, **62**(14): 1647
- Teubner, M.; Strey, R. *J. Chem. Phys.*, **1987**, **87**(5): 3195