

摘 要

纳米材料由于具有不同于常规材料和单个分子的特殊性质,已成为当今科学研究的热点。制备纳米材料的方法有很多,其中以微乳液和胶束等表面活性剂聚集体为代表的软模板法正逐渐引起研究者的重视。微乳液是由油、水、表面活性剂以及助表面活性剂在适当的比例下自发形成的透明的热力学稳定体系。利用微乳液特别是反相微乳液中的“纳米域”作为化学反应的“微反应器”,采用化学法或电化学法可以制备出尺寸和结构可控的纳米材料。但是,反相微乳液一般被认为是非导电或导电性较差的体系,无法完全满足电化学研究的需要。

本论文基于表面活性剂复配理论,采用聚乙二醇辛基苯基醚(Triton X-100)分别与阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)及阴离子表面活性剂二(2-乙基己基)琥珀酸磷酸钠(AOT)构成复配体系,将这两种复配体系与正己烷、正己醇和水构成反相微乳液,研究了表面活性剂复配比、助表面活性剂浓度、水油体积比及温度等因素对体系导电性能的影响,同时采用循环伏安法(CV)考察了 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 电化学对在该体系中的电化学行为。结果表明:所研究的两种混合表面活性剂反相微乳体系的导电性明显好于单一表面活性剂体系,在Triton X-100/CTAB反相微乳液中,体系的电导率随非离子型表面活性剂与离子型表面活性剂质量比 w ($w=m_{\text{Triton X-100}}:m_{\text{CTAB}}$)的增大而提高,当 w 达到2.3时,体系电导率达到稳定值。在Triton X-100/AOT反相微乳液中,体系的电导率随离子型表面活性剂与非离子表面活性剂质量比 w ($w=m_{\text{AOT}}:m_{\text{Triton X-100}}$)的增大而提高,当 w 达到0.6时电导率达到稳定值。同时,在两种混合表面活性剂反相微乳液中,电导率均随水油体积比的增大及温度的上升而提高;而增加助表面活性剂可显著降低体系的电导率。 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 电化学反应对在所研究体系中的氧化还原峰电位几乎不随扫描速度变化,峰电位差约为70 mV~75 mV,峰电流的比值约为1,氧化峰电流与扫速的平方根成正比,说明 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 电化学对在上述两种混合表面活性剂反相微乳体系中显示出良好的氧化还原可逆性,反应由扩散步骤控制。

利用混合表面活性剂反相微乳液具有的良好导电性能,可以将其作为软模板直接应用于电化学研究。选取Triton X-100/CTAB复配体系,与正己烷、正己醇和硝酸银水溶液构成反相微乳液,采用电沉积法制备了纳米银镀层,研究了镀层的形貌以及纳米银对于苄基氯的电催化还原。结果表明,在Triton X-100/CTAB混合表面活性剂反相微乳液中可以得到纳米尺度的银镀层,该镀层对苄基氯的还原具有良好的电催化活性,而沉积电流密度、体系中 Ag^+ 的浓度以及沉积方法的改变都

会影响所形成镀层的催化能力。

关键词：反相微乳液；混合表面活性剂；电导率；电沉积；电催化；

Abstract

Nowadays, the nanomaterial has become a major research area due to its characteristic which is different from the conventional material and single molecule. In the preparation methods of nanomaterial, the soft templet such as microemulsion and reverse micelles have attracted more attentions recently. Microemulsion is a transparent, isotropic, thermodynamically stable dispersion which is stabilized by surfactant and cosurfactant molecules and its nanopools can be used in the preparation of controllable nanomaterials. However, due to the defect of electrical conductivity, conventional reverse microemulsion can not be used as electrolyte in electrochemistry research.

P-octyl polyethylene glycol phenyl ether (Triton X-100) was used with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate sodiumsalt (AOT) respectively to form mixed surfactants. Then microemulsions were prepared with the mixed surfactants, *n*-hexane, *n*-hexanol and water. We studied the effects of surfactant weight ratio, temperature, concentrations of water and cosurfactant on the conductivity of mixed surfactants reverse microemulsion. And the electrochemical behavior of potassium ferricyanide $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ /potassium ferrocyanide $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in the two systems was investigated by cyclic voltammetry(CV). The results indicate that the conductivity of the mixed surfactants reverse microemulsion is greatly higher than that of the single surfactant system. In the Triton X-100/CTAB system, the conductivity increases with the increase of surfactant weight ratio $w(w=m_{\text{Triton X-100}}:m_{\text{CTAB}})$ and stabilized when w reaches 2.3. Also in the Triton X-100/AOT system, the conductivity increases with the increase of surfactant weight ratio $w(w=m_{\text{AOT}}:m_{\text{Triton X-100}})$ and stabilizes when w reaches 0.6. Simultaneously, the increase of water concentration and temperature enhances the conductivity while the increase of cosurfactant concentration decreases the conductivity obviously. The CV result shows the redox peak potentials of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ are almost constant with the change of scan rate, and the redox potential gaps are about 70 mV~75 mV in the mixed surfactants reverse microemulsion. Furthermore, the ratios of redox peak currents at all scan rates are close to 1. The oxidation peak current increases linearly with the square root of scan rate. The electrochemical reaction of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ is reversible and is controlled by diffusion in the system.

Based on the ideal conductivity of the mixed surfactants reverse microemulsion, it can be used as soft templet directly in the electrochemistry research. The Triton X-100 and CTAB were mixed with *n*-hexane, *n*-hexanol and AgNO₃ solution to prepare reverse microemulsion. The obtained system was used in the electrodeposition of Ag nanoparticles. The morphology and electrocatalytic capability of the Ag nanoparticles were investigated. The results indicate that the Ag nanoparticles prepared in the mixed surfactants reverse microemulsion exhibit remarkable catalytic properties for the reduction of benzyl chloride. And the current density, the concentration of Ag⁺ and the electrodeposition method have effects on electrocatalytic properties of Ag nanoparticles.

Key Words: Reverse microemulsion; Mixed surfactants; Conductivity; Electrodeposition; Electrocatalysis

第1章 绪论

纳米技术是上世纪90年代出现的一门新兴技术,它将我们的视野延伸到了 10^{-9} m~ 10^{-7} m的崭新领域,使人类可以按照自己的意愿操作单个的原子和分子,从而实现对微观世界的有效控制。在当今的科学研究领域,基于纳米技术的纳米材料科学已经成为前沿领域之一,其中以基于碳纳米管、碳纳米纤维的研究为代表^[1-6]。纳米材料的合成方法有很多,在工业中制备超细粉末的方法一般都可以用于制备纳米材料。近年来,软模板法正逐渐成为纳米材料制备研究中的热点。软模板是指表面活性剂分子在溶液中自动聚集所形成的各种有序组合体,利用这些有序组合体作为微反应器,同时借助表面活性剂与界面的相互作用,引导和调控粒子的定向生长,以获得多种形貌的无机纳米材料、有机纳米材料及多种类型的复合材料^[7-10]。同时,由于构成软模板的大多为两亲分子,所以软模板在模拟生物环境中也有十分广泛的应用^[11,12]。

1.1 表面活性剂的基本理论

1.1.1 表面活性剂的定义

在胶体与界面科学中,把可以使溶剂表面张力降低的性质称为表面活性,而把加入少量即能使溶剂(一般为水)的表面张力或液-液界面张力急剧降低的物质称为表面活性剂^[13]。表面活性剂可以改变体系的界面状态,从而产生润湿或反润湿、乳化或破乳、分散或聚集、起泡或消泡、增溶等作用,以满足实际应用的需要。

1.1.2 表面活性剂的结构与分类

从结构上看,所有的表面活性剂分子都是两亲(amphiphilic)分子,由极性的亲水基(hydrophilic group)和非极性的憎水基(hydrophobic group)组成,亲水基使分子引入水,憎水基则使分子离开水,即引入油。

表面活性剂的分类方法有以下几种:根据其在水中能否解离和解离后所带电荷的类型可分为非离子型、阴离子型、阳离子型及两性型;根据其来源,可分为合成表面活性剂、天然表面活性剂和生物表面活性剂;根据其亲油基的性质,可分为含碳、氟、硅的表面活性剂和高分子表面活性剂;根据其在水中或者油中的溶解性可分为水溶性和油溶性表面活性剂。这些分类方法中最常用的是按表面活性剂在水溶液中能否解离或解离后所带电荷的种类来分类。

1.1.2.1 阳离子型表面活性剂

阳离子表面活性剂主要是含氮的有机胺衍生物,由于其分子中的氮含有孤对电子,能以氢键与酸分子中的氢结合,使氨基带上正电荷,因此在酸性介质中表现出良好的表面活性,而在碱性介质中则易失活。除了含氮阳离子表面活性剂外,还有一小部分含硫、磷、砷等元素的阳离子表面活性剂。

阳离子表面活性剂除了具有良好的乳化、润湿、洗涤性能外,还具有特殊的杀菌、柔软、抗静电、抗腐蚀性能。

阳离子表面活性剂根据其亲水基类型的不同可分为高级胺盐型阳离子表面活性剂,如伯胺、仲胺及叔胺,季铵盐类阳离子表面活性剂,如烷基三甲基铵盐、脂肪酰替氨基三烷基季铵盐,以及杂环类阳离子表面活性剂,如烷基吡啶、咪唑啉盐等。

1.1.2.2 阴离子型表面活性剂

阴离子表面活性剂的亲水基为阴离子,通常由 $C_1 \sim C_{20}$ 的长链烃基疏水基和羧酸、磺酸、硫酸、磷酸等亲水基组成,具有原料易得、加工简单、成本较低、性能优良等特点,因此在合成表面活性剂生产中一直占据重要地位,同时阴离子表面活性剂也具有良好的湿润、去污功能。

阴离子表面活性剂根据其亲水基类型不同可分为磺酸盐类 ($-\text{SO}_3\text{Na}$)、硫酸酯类 ($-\text{OSO}_3\text{Na}$)、羧酸类 ($-\text{COONa}$) 以及磷酸酯类。

1.1.2.3 非离子型表面活性剂

非离子表面活性剂在水中不能离解成离子,所以稳定性较好,不易受酸、碱、盐的影响,并与其他表面活性剂和离子有较好的相容性,可与其他类型表面活性剂配伍使用。非离子表面活性剂在水和有机溶剂中均可溶解,在固体表面上可强烈吸附,有较高的耐硬水性。由于非离子表面活性剂的 CMC 较低,在水中易于形成胶团,所以在纳米粉体制备中应用较多。

非离子表面活性剂可分为聚氧乙烯型、脂肪酸多元醇型以及脂肪酸多元醇酯型三种。

1.1.3 表面活性剂的实际应用

1.1.3.1 润湿作用

在液体中加入某种表面活性剂,可改变液体对固体表面的润湿性能^[14]。表面活性剂可以降低液体表面张力,改变接触角大小,以达到应用的要求。例如,要使农药具有润湿带蜡植物表面的性能,就需要在农药中加入表面活性剂^[15]。

1.1.3.2 起泡作用

泡沫是一种气液完全混合的多孔膜状多分散体系,其中液相是连续相,气相是非连续相。表面活性剂可以降低溶液的表面张力,使整个体系表面能降低,从

热力学角度上讲,有利于泡沫产生,所以表面活性剂常用作起泡剂。对于表面活性剂与起泡性能关系,已有研究认为随着表面活性剂浓度增加,产生泡沫量会增大。泡沫可以用于实际生产中的很多方面,在钻井、气井排液、泡沫驱油等作业中都有较广泛的应用^[16-18]。而在工业中,有时也需要使用消泡剂,在制糖、制中药过程中泡沫如果太多时,就要加入适当的表面活性剂降低薄膜强度,消除气泡,以防止事故的发生。

1.3.3.3 洗涤作用

洗涤剂中通常要加入多种表面活性剂作为辅助成分,以增加水对被清洗物体的润湿作用,同时又要求洗涤剂有起泡、增白、占领清洁表面使其不被再次污染等功能。因为水的表面张力较大,对油污润湿性能差,不容易把油污洗掉,加入表面活性剂后,憎水基团朝向织物表面并吸附在污垢上,使污垢逐步脱离,最后悬在水中或随泡沫浮到水面后被去除,之后洁净表面即被表面活性剂分子占领,从而起到洗涤的作用。

1.3.3.4 增溶作用

非极性的有机物如苯在水中溶解度很小,但加入油酸钠等表面活性剂后,苯在水中的溶解度可以大大增加,这种作用被称为增溶作用。增溶作用与普通的溶解概念是不同的,增溶的苯并不是均匀分散在水中,而是分散在油酸根分子形成的胶束中。经x射线衍射证实,增溶后各种胶束都有不同程度的增大,但整个溶液的依数性变化不大。

1.3.3.5 表面活性剂在纳米技术中的应用

除了采用物理方法制备纳米材料外,几乎所有的湿法化学法制备的纳米材料都用到了表面活性剂,同时表面活性剂还可以应用于粉体的表面修饰,并且材料的粒度大小、结构与形态等参数都可以通过表面活性剂的结构、相对分子质量、极性参数来控制^[19]。

① 合成粉体材料

在纳米粉体的合成过程中,常应用表面活性剂聚集体作为超微型反应器,在胶团中进行反应合成出纳米级材料。在这类反应中使用的表面活性剂可以是阴离子、阳离子及非离子表面活性剂。表面活性剂的类型、用量、配比等参数均可以影响纳米粉体的粒度大小、粒度分布和粒子形状。同时,调整反应体系化学组成、温度、加料方式等也可以控制材料的结构和性能。

② 对纳米粉体进行表面改性

表面活性剂在纳米材料应用中的另一个重要方面就是对纳米微粒的表面进行修饰和改性。其修饰方法主要为颗粒表面修饰和薄膜界面改性。表面活性剂由于

具有表面吸附作用和化学反应性,因此可以对纳米微粒表面进行修饰,以改善纳米微粒表面的物理化学性能,同时表面活性剂也可用于纳米膜的界面改性,利用其结构特点可以有目的的改变膜表面的结构特性或化学反应性。

③ 表面活性剂在粉体分散中的应用

表面活性剂可以用于纳米微粒在介质中的分散,其分子可以在纳米微粒表面发生吸附,形成表面膜,以防止颗粒团聚。另外,这种吸附形成的表面膜的亲油基部分与介质相容性好,亲和力强,可以使纳米微粒在介质中充分分散,特别是可以改善纳米微粒在有机高分子材料中的分散性和亲和性。

1.2 表面活性剂聚集体

表面活性剂在一定的浓度和温度条件下能自发形成各种分子有序组合体^[20]。这些有序组合体剂既可以作为制备纳米粒子的分割性介质,也可以作为化学及生化反应的微反应器,同时也是各种生物膜的最佳模拟体系,其在纳米材料制备、石油开采、生物工程领域都有十分重要的作用。

1.2.1 胶束与反胶束

胶束(micelle)是表面活性剂在溶剂水中最简单的聚集体。胶束可呈不同的形态,如球状、椭球状、扁球状、棒状、层状等。其基本结构包括两大部分:内核和外层。在水溶液中胶束的内核由彼此结合的疏水基构成,形成了胶束水溶液中的非极性微区。胶束内核与溶液之间则为由水化的表面活性剂极性基构成的外层。实际上,在胶束内核与极性基构成的外层之间还存在一个由与水接触的 CH_2 基团构成的栅栏层。表面活性剂在水中由单体或预胶束向胶束转变时的浓度称为临界胶束浓度(critical micelle concentration,简称cmc),它是一段较窄的浓度范围。在该范围内,表面活性剂溶液的各种物理化学性质均会发生突变^[21]。当表面活性剂浓度为临界胶束浓度时,其吸附已达到饱和状态,再增加表面活性剂浓度,只能增加体系中胶束的个数或单个胶束中的分子数,而不能增加表面层被吸附的表面活性剂分子数,因此表面张力基本不变化。

反胶束(reverse micelle)是表面活性剂在非水溶剂中的聚集体。在反胶束体系中,表面活性剂分子在界面上定向排列,其碳氢链伸向有机相;极性头或电荷头部及抗衡离子则向内排列,形成极性核,水及其它极性溶剂或亲水性物质的水溶液极易溶解在极性核中,通常把该极性核称做“水池”。研究表明,反胶束具有相对固定的直径及聚集数并呈现规则的结构,大小一般在10 nm以下,呈球状、棒状或椭球状。反胶束体系的性质通常用 w_0 、 θ 与 N 来表征。 w_0 为水与表面活性剂的摩尔比,其大小决定反胶束体系中“水池”的大小, w_0 值和半径之间具有一定关系; θ 是增溶的水相对于总体积的浓度; N 则是组成每个反胶束微粒的表面活性

剂的分子个数，也称聚集数。当 w_0 为一定值时， θ 与 N 决定了反胶束微粒的相对浓度，即对于给定的 w_0 值，水和表面活性剂的量分别增加将导致体系中反胶束数量的增加。由于反胶束的内核可以增溶极性分子，同时受该极性内核的限制，因此通过在内核中增溶反应物并使其发生化学反应即可获得纳米微粒或纳米团簇^[22]。图1.1为胶束的结构示意图。

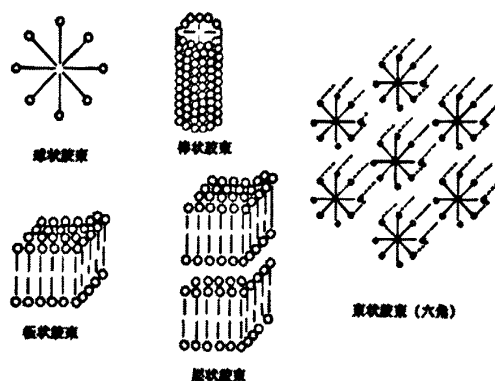


图1.1 胶束结构示意图

1.2.2 微乳液

“微乳液”的概念是在上世纪六十年代由Schulman等科学家首先提出的^[23]，其后，有人对“微乳液”这一概念提出过质疑，认为应该改用“溶胀胶束”或“增溶化胶束溶液”来替代微乳液这一概念。至今，学术界对反胶束与微乳液的界限仍然比较模糊。一般认为，微乳液是由表面活性剂、助表面活性剂、油、水或盐水等组分在合适配比下自发形成的，热力学稳定的、均匀透明的、各向同性、低黏度的分散体^[24]。微乳液可划分为多相微乳液（Winsor I、Winsor II、Winsor III微乳液）和单相微乳液（Winsor IV）。目前研究较多的是单相微乳液，其在结构上主要可分为3种：水包油型（O/W）、油包水型（W/O）和双连续型。

1.2.2.1 微乳液的结构

O/W型微乳液中水为连续相，有机相为分散相，分散相与连续相之间由界面膜隔开，界面膜一般由表面活性剂和助表面活性剂分子构成，界面膜上表面活性剂分子与助表面活性剂分子的极性集团朝向水。而W/O型微乳液中的连续相为油，分散相为水，水核中含有少量助表面活性剂，油相中则含有助表面活性剂和少量的水，且体系中的表面活性剂大部分都存在于界面膜上。双连续相微乳液则指的是油与水同时作为连续相，两者之间并没有明显的界限，而是呈无规则相连状，体系中任何一相在形成液滴被另一相包围的同时，也和本身的其他液滴相连形成连续相。所以，双连续相结构虽然具有W/O和O/W两种结构的综合特征，但其中的水液滴和油液滴已不是球状，而是呈类似于管状的交叉分布。

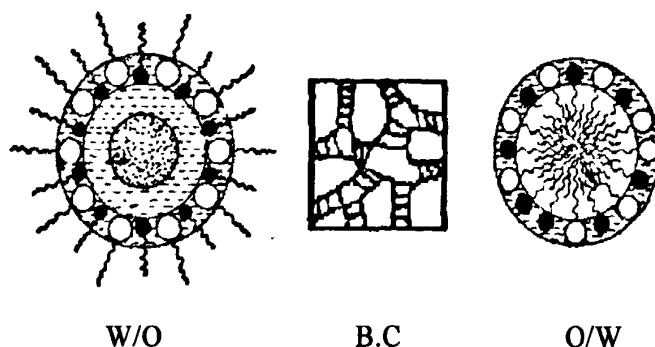


图1.2 三种微乳液结构示意图

1.2.2.2 微乳液的制备

微乳液的形成主要是依靠体系中各成分的正确配比，虽然温度、压力、浓度等因素的改变会对平衡体系中的相组成造成影响，使其出现相变区，但不会妨碍微乳液的形成。因此，微乳液制备的关键在于各组份的适当组成关系。微乳液的主要制备方法有两种：一种是将油、水、表面活性剂混合形成乳状液后，向其中滴加表面活性剂醇类，当醇类滴加到一定数量时体系变为澄清透明的微乳液，该方法称为Schulman法，常用于O/W型微乳液的制备；另一种则是将油、水、表面活性剂按一定比例混合均匀后，向其中滴加适量水，即可形成澄清的微乳液，如继续加入过量水，液滴数量增多，体积增大，体系由W/O型逐渐过渡为浑浊、粘度大的双连续型，最后水成为连续相，形成O/W型微乳液，该方法称为shah法，常用于制备W/O型微乳液^[25]。

1.2.2.3 微乳液的应用

微乳液的结构特性使其在纳米材料制备、高分子、以及二次采油方面都有十分广泛的应用。在石油工业中，微乳液能与水和油混合，降低油水间的界面张力，从而提高采油效率。三次采油中通常运用双连续型微乳液（中相微乳液），此时，微乳液与过量的水和过量的油平衡共存，两相间的界面张力可降至较低水平，从而使残留于岩石中的原油流入油井，达到深化采油的目的。在纳米材料的合成中，微乳液提供的水相微小空间可作为微型反应器，用以控制生成物的几何形状和尺寸大小，是制备纳米材料很好的工具^[26]。利用微乳液法制备的颗粒尺寸比较小，分布比较均匀，它们在催化中有潜在的用途。很多研究者对用该方法制备的纳米金属颗粒的催化性能进行了研究^[27,28]。除了在催化加氢、异构化等方面的应用外，微乳液法制备的纳米无机材料在催化燃烧、催化氧化还原、电化学催化以及光催化等方面都有潜在应用价值^[29]。另外，微乳液聚合也是高分子领域研究的重点，由于微乳液中分散相的粒度小，具有光学透明性和热力学稳定性等特点，使得以微乳液为介质的微乳液聚合与普通乳液聚合相比，不管是成核机理还是聚合动力学行为，都表现出其特殊性，具有很高的研究价值。

1.2.3 溶致液晶

液晶（也称为中介相）通常指的是这样的一种结构，它的有序状态介于各向同性的液体和普通的晶体之间，具有结构上的短程无序性和长程有序性。液晶，可分为热致（thermotropic）液晶和溶致（lyotropic）液晶，前者一般只在一定温度范围内的纯物质中存在，在混合物中也有可能出现；而后者则是在一定的温度和浓度范围内，由化合物和溶剂组成，较为常见。液晶相的形成是由物质的浓度变化引起的，其中以表面活性剂和水（有时还包括一些有机物和盐）混合形成的液晶最为常见。在表面活性剂溶液中，随着溶液浓度的增大，溶致液晶依次会出现六角状、立方状和层状。表面活性剂溶质液晶正逐渐展现出其潜在的应用前景，并日益受到人们的重视。

1.3 表面活性剂复配概述

通常如果将两种性质相似的物质混合起来，混合物或具有两者平均性质，或具有与原性质完全不同的新性质。而将两种类型不同的物质混合起来，则有可能出现难以预想的效果。同样，将疏水基、亲水基不同的阴离子型、阳离子型、非离子型、两性型表面活性剂分别或相互混合，其物理化学性质会有明显的改变，同时伴随许多新现象的产生。在实际应用中，表面活性剂也很少单独使用一种，多数情况下是将两种或两种以上的表面活性剂复配起来，以期发挥他们的复合效果（协同作用）。

1.3.1 表面活性剂复配的分类

1.3.1.1 离子型-离子型表面活性剂复配体系

①阴离子型-阳离子型表面活性剂复配体系

长期以来研究者都认为阴、阳离子表面活性剂在水中容易相互作用产生沉淀或絮状络合物，从而产生负效应甚至使表面活性剂失活，然而实验表明在一定条件下阴、阳离子表面活性剂复配体系具有很高的表面活性，这种复配体系可在溶液表面上形成离子亲和力很强的单分子层，而留在溶液内的表面活性剂则被增溶于胶束中，显示出较大的增效作用，使表面活性大大提高^[30]。余娜等采用阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）分别与阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠、十二烷基磺酸钠及十二烷基硫酸钠复配，3种体系的水溶液在适当条件下均可自发形成囊泡，并利用负染TEM技术观察了囊泡的形貌^[31]。周从山等用芘（Py）荧光探针法测定了添加少量十六烷基三甲基溴化铵后，十二烷基硫酸钠（SDS）的临界胶束浓度和胶束聚集数的变化，并研究了两者间的定量关系^[32]。杨振等研究者则证明了阴离子表面活性剂（SDS、AES、AESS3、AESS7）与阳离子表面活性剂1227的复配具有较为良好的相容性，复配液起泡性能与泡沫稳定性也有大幅度

的改善^[33]。现在,阴离子-阳离子复配型表面活性剂已广泛应用于柔软、抗静电整理、泡沫和乳状液稳定等实际应用中,但只有当表面活性剂的烃链较长,且两者的烃链相等或相近时,才具有上述性质。

②阴离子型-阴离子型表面活性剂复配体系

一般说来,阴离子表面活性剂的表面活性随疏水基烃链增大而增大;而当阴离子表面活性剂的克拉夫点较高时,其常温下的溶解度则显著低下。所以,在实际应用中广泛使用复配型表面活性剂,以充分发挥其作用。复配型阴离子表面活性剂在配制洗涤剂的应用中无论是从产品的性能方面,还是从经济方面考虑都是有利的。因此,广泛采用直链烷基苯磺酸盐、烷基硫酸盐、脂肪醇与氧乙烯醚硫酸盐以及烷基磺酸盐等各自同系物的复配型表面活性剂。此外,将亲水基不同的阴离子表面活性剂加以复配,其复合物也可表现出许多有实际意义的性质。

1.3.1.2 非离子型-离子型表面活性剂复配体系

非离子型表面活性剂与离子型表面活性剂的复配已有广泛的应用。如非离子表面活性剂(特别是聚氧乙烯基作为亲水基)加到一般肥皂中,当量少时可起到钙皂分散作用(防硬水作用),而量多时则形成低泡洗涤剂配方。

①非离子型-阴离子型表面活性剂复配体系

阴离子型-非离子型复配表面活性剂具有优异的表面活性,能显著地降低溶液的表面张力,提高溶液的洗涤和湿润能力。这是由于非离子表面活性剂聚氧乙烯链中的氧原子与水溶液中氢离子结合使非离子表面活性剂带一定正电性,故非离子与阴离子表面活性剂相互作用较强。杨锦宗等发现非离子型-阴离子型表面活性剂复配体系的cmc(临界胶束浓度)-x(复配比例)曲线出现最低点,即复配体系的临界胶束浓度比单一组分降低,同时阴离子表面活性剂可以提高非离子表面活性剂的浊点^[34]。李芳田等研究者通过复配和筛选,制得阴离子型-非离子型表面活性剂复配体系并确定了最佳配比,发现在此条件下,稠油的降粘率达95%以上,沉降脱水率可达90%以上^[35]。

②非离子型-阳离子型表面活性剂复配体系

在阳离子表面活性剂溶液中加入非离子表面活性剂,可以使临界胶束浓度显著降低。此类复配体系中混合胶束的形成,是阳离子表面活性剂的离子基团与非离子表面活性剂的极性聚氧乙烯基相互作用的结果,而与阳离子表面活性剂的疏水链跟聚氧乙烯链之间的疏水相互作用无关。

1.3.1.3 非离子型-非离子型复配体系

非离子表面活性剂复配物的亲水亲油性与各组成单体之间有一定的规律性。环氧乙烷加成物质的量相近的两种非离子表面活性剂的复配物,其亲水亲油性相当于这个两个非离子表面活性剂的平均性能。而当两非离子表面活性剂的环氧乙

烷加成物质的量相差较大时,其复配物的亲水亲油性则较两者的平均性能更亲水,这是由于两种表面活性剂形成的混合胶束中表面活性剂的排列较单一表面活性剂排列松散,且两种表面活性剂的环氧乙烷加成物质的量相差越大,松散度越大,则聚乙烯链所结合的水越多,亲水性也越高。所以,单一非离子表面活性剂亲水亲油为一定值,与浓度无关;复配表面活性剂的亲水亲油性与浓度有关,且随表面活性剂的总浓度和各组成的混合比例而改变。

1.3.2 表面活性剂复配的意义

目前表面活性剂复配技术已广泛应用于纺织工业、石油工业、纳米材料科学等领域。通过表面活性剂的复配可改善溶液体系的起泡性能,优化染料的分散性能,在三次采油中,合适的表面活性剂复配比例可以获得超低的界面张力^[36-38]。利用表面活性剂的复配体系也是提高纳米材料在使用过程中的分散稳定性的有效手段,加入适宜用量的表面活性剂复配物,能进一步提高和改善体系的分散稳定性能。

1.4 纳米材料概述

1.4.1 纳米材料的定义

纳米材料是指微观结构中至少在一维方向上受纳米尺度调制的各种固态材料,其晶粒或颗粒尺寸在1 nm~100 nm之间,按维数分类,纳米材料的基本单元可以分为三类:(1)零维,即在空间三维均为纳米尺度,如纳米尺度的颗粒、原子团簇等;(2)一维,即在空间有两维处于纳米尺度,如纳米丝、纳米棒、纳米管等;(3)二维,即在三维空间中有一维在纳米尺度,如超薄膜、多层膜、超晶格等。因为这些单元往往具有量子性质,所以,对零维、一维和二维的基本单元分别又有量子点、量子线和量子阱之称。

1.4.2 纳米材料的性质

由于颗粒尺寸的超微细化,使得纳米材料表现出许多与传统材料所不同的性质^[39]。

1.4.2.1 小尺寸效应

当纳米微粒尺寸与光波的波长、传导电子的德布罗意波长以及超导态的相干长度或穿透深度等物理特征尺寸相当时,晶体的周期性边界条件将被破坏,其声、光、力、热、电、磁、内压、化学活性等与普通粒子相比均有很大变化,这就是纳米粒子的小尺寸效应(也称体积效应)。

1.4.2.2 表面与界面效应

纳米微粒由于尺寸小,表面积大,表面能高,并且位于表面的原子占相当大

的比例，这些表面原子处于严重的缺位状态，其活性较高，极不稳定，遇见其它原子时便很快结合，使其稳定化，这种活性就是表面效应。纳米材料的表面与界面效应不但可以引起原子的构型变化，而且可引起自旋构像和电子能谱的变化。

1.4.2.3 量子尺寸效应

当粒子尺寸下降到最低值时，费密能级附近的电子能级会由准连续态变为分立能级，吸收光谱阈值将向短波方向移动，因此纳米微粒的声、光、电、磁、热以及超导性与其宏观特性有着显著的不同，称为量子尺寸效应。对于多数的金属纳米微粒，其吸收光谱恰好处于可见光波段，从而成为光的吸收黑体；对于半导体纳米材料，可观察到光谱线随微粒尺寸的减小而产生光谱线蓝移现象，同时具有光学非线性效应。

1.4.2.4 介电限域效应

当半导体超微粒表面被修饰以某种介电常数较小的材料时，由于比表面积随微粒尺寸的减小不断增大，显著影响了其性质。被包覆的超微粒中电荷载体的电力线更容易穿过包覆膜，导致屏蔽效应减弱及带电粒子间的库仑作用和振子强度的增强。

1.4.2.5 宏观量子隧道效应

隧道效应是指微观粒子具有贯穿势垒的能力，后来研究者发现一些宏观量，如磁化强度、量子相干器件中的磁通量等也具有隧道效应，称之为宏观量子隧道效应。宏观量子隧道效应和量子尺寸效应共同确定了微电子器件进一步微型化的极限和采用磁带磁盘进行信息储存所需的最短时间。

1.4.3 纳米材料的制备方法

1.4.3.1 固相法

固相法一般是指把金属氧化物或其盐按照配方充分混合，研磨后经煅烧，最终得到金属及金属氧化物的超微粒。这种方法简便易行，适应面较广。但生成的粒子容易结团，必须经常依赖机械粉碎，而且配料不易准确，难免会出现粉碎组成不均匀等现象，并且能耗较大、效率低、粒度差、杂质易于混入、粒子易于氧化或产生变形，因此一般较少采用。

1.4.3.2 液相法

(1) 沉淀法 沉淀法包括共沉淀法、水解法、均匀沉淀法、电沉积法等。

共沉淀法：多种阳离子组分并存于原料溶液中，沉淀后，得到各种成分均一的沉淀。

水解法：金属盐溶液经水解后，沉淀出氢氧化物或水合氧化物，经热分解后得氧化物粉末。

均匀沉淀法：通过溶液中的化学反应缓慢释放出沉淀剂，以消除沉淀剂的不均匀性。

电沉积法：电沉积是一种液相电化学沉积方法，在历史上已被应用于制备各种多晶薄膜和纳米结构，例如金属、陶瓷材料、半导体、超晶格和超导体薄膜等。电沉积具有如下特点：电沉积通常在室温或稍高于室温的条件下进行，因此非常适合制备纳米结构；沉积量由Faraday定律控制；沉积的速度可由过电位来控制，越大的过电位，沉积速度越快；此外，电沉积也是一种经济的沉积方法^[40]。

(2) 溶胶-凝胶法 利用金属醇盐的水解和聚合反应制备金属氧化物或金属氢氧化物的均匀溶胶，再浓缩成透明凝胶，经干燥、热处理即可得到氧化物超微粉。通过调节工艺条件，可以制备出粒径小、粒径分布窄的超微粉。该法具有可在低温下制备纯度高、粒径分布均匀、化学活性大的单组分或多组分分子级混合物，以及可制备传统方法不能或难以制得的产物等优点，因而得到了广泛的应用。

(3) 溶剂蒸发法 将金属盐溶液先雾化成微小的液滴，再加热使溶剂蒸发，溶质析出形成超微粉。包括冻结干燥法、喷雾干燥法、喷雾热分解法等。其中喷雾热分解法的研究最多。喷雾热分解法是将溶液向高温气氛中喷雾，瞬间内引起溶液蒸发及金属盐的热分解，通过一次性操作来得到氧化物粉末的方法。使用这种方法，可以得到粒径在1 μm 以下的粒子，特别适用于连续性作业，生产效率较高。

1.4.3.3 气相法

气相法主要分为蒸发凝聚法和气相化学反应法。

(1) 蒸发凝聚法 将原料在惰性气体中高温加热，使其蒸发，然后在气体介质中冷凝而形成超微粒子。通过调节蒸发温度、气体种类和压力等参数来控制颗粒的大小，一般制得颗粒的粒径为10 nm左右。

(2) 气相反应法 在金属化合物蒸发中，通过化学反应来合成超微粒子。该方法包括化学火焰法、等离子体法和激光法，采用的原料通常是容易制备、蒸气压高、反应性较好的金属氯化物、氧氯化物、金属醇盐、烃化物和羰基化合物等。该法的优点是设备简单、容易控制、颗粒纯度较高、粒径分布窄，能连续稳定生产，并且能量消耗少。

1.4.3.4 模板法

模板大致可以归为“硬模板”和“软模板”两大类。“硬模板”一般指的是孔径为纳米尺度的多孔固体材料，包括碳纳米管、多孔阳极氧化铝膜、聚合物膜、分子筛、生物大分子等。硬模板具有较高的稳定性和良好的空间限域作用，前驱物在进入孔隙后自身发生反应或者与管壁反应生成纳米线等，是制备一维纳米材

料的主要方法，可以严格地控制纳米材料的尺寸和形貌。但硬模板结构比较单一，因此用硬模板法制备的纳米材料的大小和形貌变化通常比较少。

软模板则是指表面活性剂分子在溶液中自动聚集形成的各种有序组合体，利用这些有序组合体作为微反应器，同时利用表面活性剂与界面的相互作用，引导和调控粒子的定向生长，获得多种形貌的纳米材料。软模板法制备纳米材料的主要特点是：（1）由于软模板大多是两亲分子形成的有序聚集体，在模拟生物矿化方面有绝对的优势；（2）软模板的形态具有多样性；（3）软模板一般都很容易构筑，不需要复杂的设备。

1.4.4 纳米材料在催化领域的应用

纳米微粒所具有的特殊结构效应使它具备了作为催化剂使用的基本条件，这些表面性质使得纳米催化剂的催化活性和选择性远远高于传统催化剂，其在催化领域的作用随着纳米科学的发展正越来越受到人们的重视，近年来国际上已将纳米微粒催化剂称之为第四代催化剂。近些年纳米材料已被应用在许多工业领域中，如工业中的加氢反应、酯化反应、光催化反应、异构及聚合反应、固体火箭推进剂等。

除此之外，纳米材料在电催化领域也得到了越来越广泛的应用。例如，在电解水中为了降低能耗需要阴极具有低的吸氢过电位。达到这一目的有两种途径：一种是选择析氢反应交换电流密度高的材料，金属铂是最佳选择，但由于价格较贵，在应用中受到限制；另一种方法是通过增加电极的比表面积来改善析氢反应的活性，采用纳米电极材料就是有效途径之一。自Yamashita H等发现当Ni₂Sn合金的粒径小于8 nm时，其析氢过电位只有100 mV ($I = 30 \text{ A/dm}^2$)之后，纳米材料在析氢反应中的潜在应用价值逐渐被人们关注^[41]，并有许多开发此类合金的专利问世。同时，由于燃料电池研究和发展的，铂等贵金属纳米微粒电极的尺寸效应引起众多研究者的重视，制备具有高催化性能的纳米电极材料已经成为目前燃料电池的研究重点。

1.5 课题选择及意义

利用反相微乳液或者反相胶束等表面活性剂聚集体中的“纳米水池”作为化学反应的“微反应器”，采用化学法或电化学法可以制备出尺寸和结构可控的纳米材料，但是到目前为止，微乳液及胶束，尤其是反相微乳液及反胶束由于其较差的导电性，限制了其在电化学中的应用。一般认为，反相微乳液的导电机理是溶解在分散相中的电解质离子在热运动中穿过表面活性剂构成的界面膜发生了跃迁。当没有电解质时，反相微乳液的导电机理根据体系中表面活性剂的类型不同有所区别。对于离子型表面活性剂构成的反相微乳液，其导电行为被认为是表面活性剂分

子在分散相中解离出的反粒子穿过界面膜发生跃迁所致；而对于非离子型表面活性剂构成的反相微乳液，由于表面活性剂在体系中以分子形式存在，所以分散相中没有带电粒子。但分散相碰撞过程中在界面膜上会产生瞬间电荷，这种瞬间电荷的传递使得体系具有微小的导电性。虽然并不是完全绝缘的，但是由于受到非极性连续相的制约，反相微乳液一般被认为是难导电或导电性很差的体系，无法直接应用于电化学反应中。本课题组曾采用增加反相微乳液水相氢离子浓度的方法提高了体系的导电性和稳定性，但是，由于该体系分散相氢离子浓度较高，在电化学反应过程中析氢严重，影响了电化学反应的发生，限制了其应用范围。

表面活性剂的复配使用在工业上一般较为常见，主要是利用表面活性剂在结构上的差异，以期得到较好的协同效应。也有部分研究者致力于混合表面活性剂对于胶束、反胶束以及微乳液等表面活性剂聚集体的相行为、溶水量和电导率影响的研究。但是，由于表面活性剂的种类繁多，目前还没有发现特定表面活性剂的复配组合对反相微乳液的电导率有显著的影响。

为了改善反相微乳液的导电性，本课题尝试将反相微乳液和表面活性剂的复配结合起来，用离子型表面活性剂和非离子型表面活性剂构成复配体系，配制了反相微乳液体系，并研究了体系中各组分含量和温度变化对体系电导率的影响。同时，选取了 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 电对作为探针，考察该探针在体系中的电化学行为。研究发现，混合表面活性剂的使用可以大幅度提高反相微乳液的导电性。为了进一步证明该体系可以直接应用于电化学反应，我们在 Triton X-100/CTAB 反相微乳体系中采用电沉积的方法制备了 Ag 纳米镀层，并采用扫描电子显微镜表征了镀层的形貌。结果证明，在该混合表面活性剂反相微乳液中可以通过电化学方法制备金属纳米颗粒，并且通过对纳米 Ag 镀层电催化苯基氯还原反应的研究可以发现制得的纳米镀层具有良好的电催化活性。

第 2 章 Triton X-100/CTAB 混合表面活性剂反相微乳液

导电性能

微乳液是由油、水、表面活性剂以及助表面活性剂在适当的比例下自发形成的透明的热力学稳定体系，其分散相质点粒径约为 $10\text{ nm}\sim 100\text{ nm}$ ^[42]，利用这种特殊的结构，反相微乳液被广泛应用于纳米材料的制备、乳液聚合及有机合成等领域^[43-45]。导电行为是反相微乳液的另一重要性质^[46]，通常反相微乳液被认为是不导电或者导电性很差的体系，不能作为导电溶液使用。如果在反相微乳液水相中添加电解质，则可提高体系的导电性，但稳定性和溶水量都会大幅度降低^[47]。本课题组曾采用改变反相微乳液中水相氢离子浓度的方法，使其由导电性较差的体系变为具有良好导电性的体系，并在该体系中利用电沉积制备了金属纳米镍、金镀层^[48-50]。但是这种强酸性 ($\text{H}^+ = 10\text{ mol/L}$) 环境，必然限制了反相微乳液体系的应用。若能在不添加高浓度酸的情况下，通过改变反相微乳液其他组分来提高体系的导电性无疑将大大扩展其应用范围。

目前对于反相微乳液导电机理的研究，大都是基于 W/O 微乳液的电导渗透现象 (Percolation)。Lang 等人对十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 微乳液的导电性进行了研究，认为在分散相的碰撞过程中，水核中的反离子穿过界面膜的跃迁使微乳液具有导电性^[51]。同时，也有研究证明，对于采用非离子型表面活性剂的微乳体系，其导电性主要依靠的是溶解在水相中的电解质离子^[52]，在无外加电解质存在的情况下，其导电过程则主要依靠分散相碰撞过程中产生的瞬间电荷的传递^[53]。

复配表面活性剂在石油、催化、印刷以及农药等领域都有十分广泛的应用^[54-57]，有关混合表面活性剂对反胶束溶液溶水量、电导率和微结构的影响也有了一些研究报道^[58-62]。十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 是目前使用非常广泛的阳离子表面活性剂，能与阳离子、非离子、两性表面活性剂复配，同时具有优良的渗透、柔化、乳化、抗静电、生物降解性及杀菌性能，而聚乙二醇辛基苯基醚 (Triton X-100) 则为常用的 OP 类非离子表面活性剂。

本章以阳离子表面活性剂 (CTAB) 和非离子表面活性剂 (Triton X-100) 构成复配体系，以正己烷为油相，正己醇为助表面活性剂，与水构成反相微乳液，研究了表面活性剂复配比、助表面活性剂含量、水油比以及温度等对体系导电性的影响，同时研究了 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 在该体系中的电化学行为。

2.1 实验部分

2.1.1 实验试剂

Triton X-100 (化学纯, 上海国药集团化学试剂有限公司);

CTAB (分析纯, 上海国药集团化学试剂有限公司);

正己醇 (分析纯, 上海国药集团化学试剂有限公司);

正己烷 (分析纯, 上海国药集团化学试剂有限公司);

无水乙醇 (分析纯, 天津大茂化学试剂厂);

丙酮 (分析纯, 湖南师范大学化学试剂厂);

硫酸 (分析纯, 上海国药集团化学试剂有限公司);

铁氰化钾 (分析纯, 上海国药集团化学试剂有限公司);

试验所用水为二次蒸馏水。

2.1.2 实验仪器

JA1003N电子天平 (上海精密科学仪器有限公司);

SDD-11A型电导率仪 (上海雷磁仪器厂);

KQ218超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司);

1680高速离心机 (湖南湘仪仪器有限公司);

DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器 (巩义市予华仪器有限公司);

恒温磁力搅拌器 (常州国华电器有限公司);

CHI660C电化学工作站 (上海辰华仪器公司);

超声波清洗器 (昆山市超声波仪器有限公司);

自动双重水蒸馏仪 (上海亚太玻璃技术公司, 所制备的二次蒸馏水电导率小于 10^{-7} S/m)。

2.1.3 GC 电极的处理

电化学实验中采用三电极体系, 工作电极为玻碳电极, 辅助电极为铂丝, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)。每次实验前, 工作电极采用纳米氧化铝抛光, 然后分别在体积比均为1: 1的乙醇和 HNO_3 水溶液中超声清洗5 min, 在0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中采用循环伏安扫描 (-1.0 V~1.0 V) 进行电化学活化处理。

2.1.4 微乳液的制备

将反相微乳液各组分比例确定为正己烷: 正己醇: CTAB: Triton X-100: 水相=10 mL: 3 mL: 5 g: 7 mL: 1.5 mL^[63]。先在油相中加入适量的表面活性剂及助表面活性剂, 用超声波振荡2 min, 使之形成含有混合表面活性剂的干胶束溶液, 以二次水或 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液作为水相, 将各组分混合均匀之后, 采用超声波震荡至

澄清透明, 取少量溶液放入塑料离心管中, 在高速离心机中以10000 r/min转速离心10 min, 若溶液不分层, 说明体系稳定性良好。各个影响因素实验中的反相微乳液配比见表2.1:

表 2.1 不同影响因素研究中的反相微乳液组成

研究对象	反相微乳液组成				
	C ₆ H ₁₄ (mL)	C ₆ H ₁₄ O (mL)	H ₂ O (mL)	TritonX-100 (mL)	CTAB (g)
1 表面活性剂质量比	10	5	1.5	0~22	5
2 离子型表面活性剂体系	10	5	1.5	0	5
3 非离子型表面活性剂体系	10	5	1.5	7	0
4 助表面活性剂	10	3~20	1.5	7	5
5 水油比	10	3	1~3.5	7	5
6 ^a 温度	10	3	1.5	7	5

^a温度的变化范围为 17 ℃到 47 ℃

2.1.5 体系电导率测量

在研究表面活性剂质量比、助表面活性剂用量、水油比等因素对体系电导率的影响过程中, 分别测定每个样品的实际温度, 通过温度补偿得到该体系在 25 ℃下的电导率。在研究温度对体系电导率的影响时, 采用恒温水浴对体系进行控温。

2.1.6 K₃Fe(CN)₆ 电化学行为研究

采用 0.05 mol/L 铁氰化钾的水溶液作为电化学探针, 利用循环伏安法研究 K₃Fe(CN)₆ 在混合表面活性剂反相微乳液中的电化学行为, 同时研究了扫速对其电化学反应的影响, 扫描电位范围为 -0.5 V~0.5 V, 扫描速度分别为 10 mV/s、25 mV/s、50 mV/s、100 mV/s。

2.2 结果与讨论

2.2.1 表面活性剂质量比对反相微乳体系电导率的影响

一般认为, 单一表面活性剂构成的反相微乳液由于受到电导率的限制, 无法直接应用于电化学研究。例如, 通过实验我们发现含有 CTAB 的微乳液体系的电导率仅为 30.9 μS/cm, 类似的, Triton X-100 反相微乳液的电导率也仅为 16 μS/cm。关于反相微乳液的导电机理, 至今还有很多不同的观点。对于离子型表面活性剂构成的反相微乳液, 表面活性剂在溶剂作用下离解产生的反离子在分散相的碰撞中穿过界面膜发生跃迁, 起到导电的作用。而非离子型表面活性剂体系则是通过分散相碰撞过程中所产生的瞬间电荷的传递来导电的。基于以上理论, 可以解释单一表面活

性剂构成的反相微乳体系导电性较差的原因。非离子表面活性剂 Triton X-100 在体系中以分子的形式存在,在水相中没有电解质存在的情况下,分散相液滴带电且在碰撞过程中发生电荷传递的难度很大。同样,在 CTAB 体系中,离子型表面活性剂分解为具有表面活性的基团和反离子,表面活性基团具有较好的表面活性,可以与油相和水相紧密结合^[64],在油水界面上形成致密的界面膜。所以,反离子在碰撞过程中穿越界面膜传递也较为困难,体系的电导率很低。

为了证明表面活性剂复配体系与单一表面活性剂体系导电性能的差异,我们考察了表面活性剂质量比对于体系电导率的影响,固定正己烷(10 mL)、正己醇(3 mL)、CTAB(5 g)以及水(1.5 mL),改变 Triton X-100 的加入量,测定表面活性剂复配体系中非离子表面活性剂和阳离子表面活性剂质量比对于微乳液电导率的影响。实验中发现当控制 Triton X-100 的量不变,CTAB 的量由 0 g 增加至 7 g,体系的电导率约增加两个数量级,但考虑到 CTAB 在微乳液各组分中的溶解度限制,将 CTAB 的量固定在 5 g,通过改变 Triton X-100 的加入量研究表面活性剂的质量比对体系电导率的影响。图 2.1 显示了 Triton X-100 和 CTAB 的质量比与反相微乳体系电导率的关系曲线。可以看出,当 w 由 0.2 增加至 2.3 左右时,反相微乳液的电导率约上升了两个数量级,达到 $1324 \mu\text{S}/\text{cm}$ 左右。之后随着 Triton X-100 加入量的增加,体系的电导率增加减缓,最后稳定在 $1400 \mu\text{S}/\text{cm}$ 左右,对比单一表面活性剂体系,可以看出两种表面活性剂的协同效应对于提高反相微乳体系的电导率有着明显的效果。

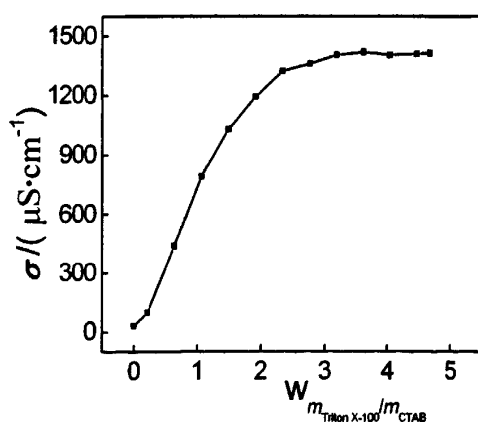


图 2.1 表面活性剂质量比 w ($w = m_{\text{Triton X-100}} : m_{\text{CTAB}}$) 对反相微乳体系电导率的影响

在本章所研究的离子型-非离子型表面活性剂复配体系中,非离子型表面活性剂 Triton X-100 分子在微乳液油水界面上不发生分解,而是以分子形式存在,其亲水作用是由其聚氧乙烯链上的氧原子通过氢键与 H_2O 或者 H_3O^+ 相连而实现的,这就使非离子表面活性剂带有一定的正电性。同时,阳离子型表面活性剂(CTAB)在水相的作用下,分解为带正电的具有表面活性阳离子和卤素阴离子。因此,这两种表面活性剂在复配使用时,二者的亲水端存在静电相斥作用。这种作用下形

成的界面膜并不均匀, CTAB 分子因其极性基团体积较大且带有正电荷, 使 Triton X-100 分子在界面膜上不能采取垂直于界面膜的形式分布, 而可能是与界面膜呈一定角度甚至在局部呈“平躺”分布。这种结构使混合表面活性剂反相微乳体系的界面膜在具有一定致密性的同时, 局部的密度会由于非离子表面活性剂分子的异向排布而减小。在混合表面活性剂反相微乳体系中, 界面膜是由两种表面活性剂分子、亲水端吸附的反离子、非离子表面活性剂缔合的水分子、助表面活性剂分子、疏水端吸附的油相分子构成的不均匀混合膜。因为水相中没有添加电解质, 所以整个体系的导电行为可以认为是水相液滴在电场的作用下发生泳动而碰撞, 发生瞬间电荷和带阴阳离子的共同跃迁所致。两种表面活性剂的结构差异所形成的不均匀界面膜使这种跃迁更容易实现, 因而提高了整个体系的导电性。可用实验验证这一假设, 控制 Triton X-100 的含量, 在体系中增加 CTAB 的量, 电导率呈上升趋势, 这与本课题组之前的工作得出的结果恰好相反, 可以证明在有 Triton X-100 分子存在的情况下, 界面膜的结构与单一离子型表面活性剂微乳液有明显的差异。图 2.1 显示在表面活性剂质量比 $w > 3$ 时, 电导率基本没有变化, 这种现象可能是由于在已有的由 CTAB 形成的界面膜上, 最初 Triton X-100 分子不断插入改变了原有界面膜的形貌, 使带电粒子的跃迁较为容易, 当 Triton X-100 的插入量达到饱和时, 界面膜的结构趋于稳定, 体系电导率不再变化。

2.2.2 助表面活性剂(正己醇)含量对反相微乳体系电导率的影响

助表面活性剂在微乳液形成过程中的作用主要通过改变界面膜的强度来实现, 主要有以下几个方面: (1) 防止刚性结构的形成, 例如凝胶、液晶及沉淀物; (2) 降低体系的粘度; (3) 降低界面张力; (4) 增加界面膜的流动性, 增加体系的熵值; (4) 增加碳氢链的灵活性, 增加该区域内油相的渗透; (5) 影响体系油相和水相的溶解性质, 因此适量的加入助表面活性剂可减少微乳液体系形成时所需的弯曲能, 使微乳液体系变得容易自发形成^[65,66], 由于助表面活性剂的以上作用, 其对混合表面活性剂反相微乳液的导电性将产生一定的影响。

固定 Triton X-100 (7 mL)、正己烷 (10 mL)、水相 (1.5 mL) 和 CTAB (5 g) 的量, 通过改变助表面活性剂(正己醇)的加入量, 考察醇含量对体系电导率的影响。实验过程中发现, 当体系中未加入正己醇时, CTAB 不能完全溶解, 缓慢向体系中滴加正己醇至 3 mL, CTAB 逐渐溶解完全, 说明助表面活性剂对界面膜的形成有着重要作用。继续增加助表面活性剂的含量, 测定反相微乳体系电导率的变化。图 2.2 显示了正己醇的加入量对反相微乳体系电导率的影响。从图中可以看出, 随着正己醇含量的增加, 体系的电导率明显下降, 当正己醇的含量由 3 mL 增加至 10 mL 时, 电导率由 1788 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 呈直线下降至 504 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。继续增加正己醇的用量至 20 mL 时, 体系的电导率下降到一个很低的水平, 只有 265 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

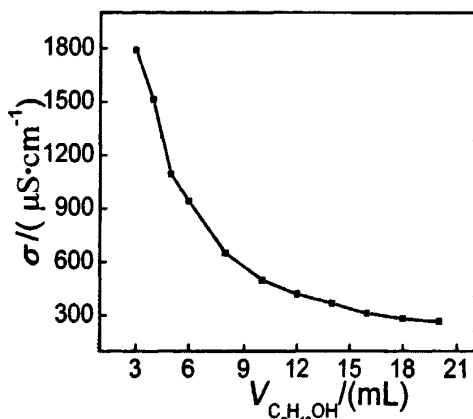


图2.2 正己醇加入量 (V) 对反相微乳体系电导率的影响

在本章所研究的混合表面活性剂反相微乳体系中，助表面活性剂的作用效果不近相同，对于非离子型表面活性剂，助表面活性剂正己醇的-OH会和Triton X-100分子的聚氧乙烯链构成氢键，这种作用力和非离子型表面活性剂的亲水性存在一种竞争，增大助表面活性剂的用量，水分子和表面活性剂分子的结合就会减少，水化作用的下降使得界面膜趋于致密，影响了带电离子的传输过程。而对于离子型表面活性剂，当增加正己醇的含量时，表面活性剂的反离子束缚系数会降低，使带电离子更容易穿过界面膜，体系的电导率上升；但当正己醇的含量达到一定值后，如果继续增加正己醇的含量，水核中的游离醇数量增加，在界面膜上易形成聚集体，阻碍带电离子的跃迁。在这两种表面活性剂复配使用时，助表面活性剂对电导率的抑制作用显然占据主导地位。

2.2.3 水含量对反相微乳体系电导率的影响

固定Triton X-100 (7 mL)、正己烷 (10 mL)、正己醇 (3 mL) 和CTAB (5 g) 的量，通过改变水相的体积来考察水油体积比对于反相微乳液电导率的影响。图2.3显示了不同水油比对体系电导率的影响曲线。结果表明，混合表面活性剂反相微乳体系的电导率随水油比的增加而有所提高，水油比 v ($v=V_{H_2O}/V_{C_6H_{14}}$) 由0.1上升到0.25，反相微乳体系的电导率由1350 $\mu S/cm$ 上升至1930 $\mu S/cm$ 。当继续增加水相体积使水油体积比增至0.3时，体系电导率基本保持不变。进一步增加水相的含量，体系的电导率迅速下降至940 $\mu S/cm$ ，同时整个体系粘度增加，呈半透明的液晶态。

在W/O型微乳液体系中，当分散相体积分数增大时，分散相数量随之增加，但其半径的增加幅度较小^[67]，微乳液中液滴的碰撞几率增加，所以电导率随水油体积比的增加而上升。当水相含量进一步增加时，由于体系中的其他组分没有变化，单位面积上的表面活性剂分子数量减小，并且对于非离子表面活性剂Triton X-100，体系中的水分子主要与构成极性核的聚氧乙烯链作用，水相体积的增大使

表面活性剂的水化作用加强,使得界面膜更为疏松,有利于带电离子的跃迁,从而使电导率提高。当水相体积含量继续增大时,反相微乳体系进入液晶相,由于液晶的各相异性,体系的电导率出现一个最低值,这也与Luo等人的研究一致^[68]。

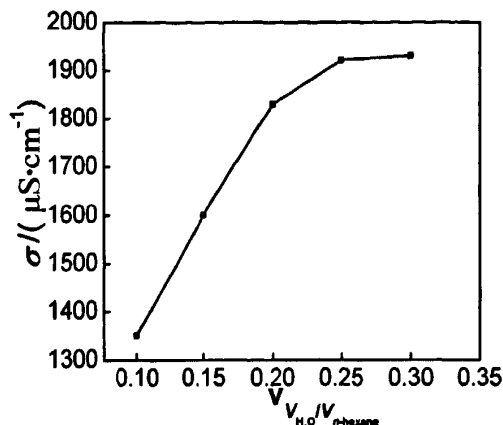


图2.3 水含量(v)对反相微乳体系电导率的影响

2.2.4 温度对反相微乳体系电导率的影响

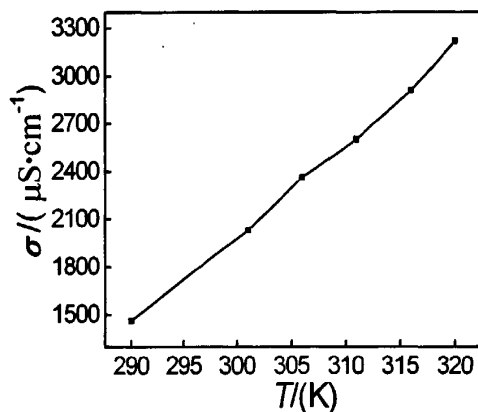


图2.4 温度对反相微乳体系电导率的影响

固定反相微乳液中各组分的比例为Triton X-100 (7 mL)、正己烷 (10 mL)、水相 (1.5 mL)、CTAB (5 g) 和正己醇 (3 mL), 图2.4显示在整个温度变化范围内, 体系的电导率随温度的变化呈直线上升趋势, 由1461 $\mu S/cm$ 上升至3220 $\mu S/cm$ 。

这种现象的产生是由以下几方面的原因造成的, 对于反相微乳体系, 随着温度的升高, 体系的粘度下降, 同时体系的热运动也随之加剧, 粒子间碰撞的能量与几率上升, 电导率自然会呈上升趋势。同时, 温度对于非离子表面活性剂Triton X-100分子的亲水亲油能力有较大的影响, 醚氧原子和水分子形成的氢键强度会随着温度的升高而下降^[69]。因此, 对于本章所研究的混合表面活性剂反相微乳体系

来说,随着温度的升高,界面膜上的Triton X-100分子和水分子之间的作用力进一步减弱,有利于带电离子穿过界面膜,体系的电导率提高。

2.2.5 $K_3Fe(CN)_6$ 在混合表面活性剂反相微乳体系中的电化学反应

基于对混合表面活性剂反相微乳液导电性能的研究可知,采用CTAB和Triton X-100复配体系制备的反相微乳液具有良好的电导率,具备直接应用于电化学反应的条件。因此,我们选择 $K_3Fe(CN)_6$ 作为电化学反应探针,考察 $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ 电化学反应在该反相微乳液中的电化学反应行为。图2.5a)为 $K_3Fe(CN)_6$ 在混合表面活性剂反相微乳液中不同扫速下的循环伏安曲线。结果显示: $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ 电化学反应的氧化还原峰电位在不同扫速下基本保持稳定,且峰电位差维持在70 mV左右。另外,在不同的扫描速度下, $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ 的氧化还原峰电流之比均接近1。

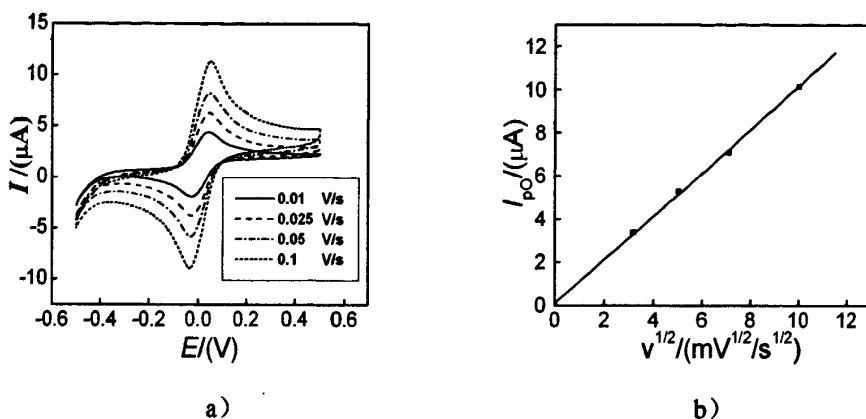


图 2.5 $K_3Fe(CN)_6$ 在混合表面活性剂反相微乳液中的电化学反应

a) CV ; b) 氧化峰电流 I_{pO} 随 $v^{1/2}$ 的变化曲线

$K_3Fe(CN)_6$ 表观浓度: 0.0032 mol/L

扩散系数D的概念是由Einstein在1905年推导得出的, 等同于 $l^2/2\tau$ (l为步长, $1/\tau$ 为步平率), 是一个与步长和步平率有关的常数, 其纲量为(长度)²/时间, 通常为 cm^2/s ^[70]。在电化学体系中, 通常指的是浓度梯度为1时单位面积的扩散流量。循环伏安法被广泛用于研究乳液及微乳液的电化学反应过程, 可以根据CV曲线数据采用一定方法计算出电活性探针在体系中的扩散系数。对于浓差极化体系, 电活性物质的氧化还原峰电流 I_p (由对应CV曲线所得) 可由式(1)或式(2)表示:

$$I_p = 2.69 \times 10^{-5} n^{3/2} C^0 D^{1/2} v^{1/2} \quad (1)$$

$$I_p = 0.49 n F (2.303/b)^{1/2} D^{1/2} C^0 v^{1/2} \quad (2)$$

式中, n为得失电子数, F为法拉第常数,

C^0 为电活性物质的浓度 (M),

D为电活性探针的扩散系数 (cm^2/s),

v 为扫描速度 (V/s),

b 为Tafel斜率 (s^{-1})。

对于本章所研究的混合表面活性剂反相微乳液, 电化学探针离子只溶解在水相中。因此, 本实验所指扩散系数 D 为探针的表观扩散系数。对于扩散过程为控制步骤和混合控制的电化学体系而言, 随着扫描速度 v 的增加, 达到相同电量所需时间变短, 电解质/体系界面扩散层越薄, 扩散阻力相对较小, 活性物质扩散传质过程变的较为容易, 反应电流便会随之增大。从式(1)和式(2)可以看出, 在其它条件不变的情况下, 电化学活性物质的氧化还原峰电流 I_p 与 n 、 D 及 v 有关且与 $v^{1/2}$ 成正比。图2.5b)显示了混合表面活性剂反相微乳液中 $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ 电化学对的氧化峰电流 I_{pO} 与扫速的平方根 $v^{1/2}$ 之间的关系。由图可以看出, 氧化峰电流 I_{pO} 与扫速的平方根呈正比。说明在所研究体系中发生的是可逆电化学反应, 反应过程由扩散步骤控制。因此, 我们所研究的混合表面活性剂反相微乳液具有理想的电化学性能, 可以直接应用于电化学研究中。

2.3 小结

本章采用非离子型表面活性剂聚乙二醇辛基苯基醚 (Triton X-100) 和离子型表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 混合构成复配体系, 与正己烷、正己醇和水配制成反相微乳液, 考察了表面活性剂质量比、助表面活性剂含量、水油体积比和温度对体系电导率的影响。同时, 采用循环伏安法研究了 $K_3Fe(CN)_6$ 在该体系中的电化学行为, 得到如下结论:

- 1 采用Triton X-100和CTAB作为混合表面活性剂, 与正己烷、正己醇及水可以形成稳定的反相微乳液体系, 该体系的电导率较Triton X-100或CTAB单一表面活性剂体系有大幅度的提高。
- 2 通过研究Triton X-100/CTAB混合表面活性剂反相微乳液电导率的影响因素发现, 增加两种表面活性剂的含量都有助于体系电导率的提高, 当固定CTAB的加入量后, 体系的电导率随表面活性剂质量比 w ($w = m_{Triton X-100} : m_{CTAB}$) 的增加而提高, 当 w 增加到2.3时, 体系电导率达到稳定值; 水油比和温度的升高同样有助于增加体系的电导率, 助表面活性剂正己醇的加入则使体系的电导率显著降低。
- 3 在本章所研究的混合表面活性剂反相微乳液体系中, $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ 电化对在体系中氧化还原峰电位几乎不随扫描速度变化, 峰电位差约为70 mV左右, 氧化还原峰电流的比值约为1, 氧化峰电流与扫速的平方根成正比, 说明 $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ 在混合表面活性剂反相微乳体系中显示出良好的氧化还原可逆性, 反应由扩散步骤控制。

第3章 Triton X-100/AOT 混合表面活性剂反相微乳液导电性能

在本文第二章中研究了阳离子表面活性剂CTAB和非离子表面活性剂Triton X-100复配作为混合表面活性剂，与正己烷、正己醇和水构成的反相微乳液的导电性能，发现混合表面活性剂反相微乳液的导电性较之单一表面活性剂反相微乳液有大幅度提高。AOT（二（2-乙基己基）琥珀酸磺酸钠）是一种带有两个分支结构疏水尾巴的小极性头两亲分子，在较低的临界胶束浓度和没有助表面活性剂参与的情况下就能显著降低水核的表面张力，形成反相微乳体系。因此，AOT已成为一种研究与应用较为广泛的阴离子表面活性剂，在纳米材料的合成、胶束萃取和生物催化领域都发挥着重要的作用^[71,72]。

本章选择阴离子表面活性剂 AOT 和 Triton X-100 进行复配，同样以正己烷为连续相，正己醇为助表面活性剂，与水构成反相微乳体系，研究了非离子-阴离子表面活性剂复配体系对反相微乳液导电性能的影响。

3.1 实验部分

3.1.1 实验试剂

AOT（纯度96%，Alfa Aesar）；

Triton X-100（化学纯，上海国药集团化学试剂有限公司）；

铁氰化钾（分析纯，上海国药集团化学试剂有限公司）；

亚铁氰化钾（分析纯，上海国药集团化学试剂有限公司）；

氯化钾（分析纯，上海山浦化工有限公司）；

正己醇（分析纯，上海国药集团化学试剂有限公司）；

正己烷（分析纯，上海国药集团化学试剂有限公司）；

无水乙醇（分析醇，天津大茂化学试剂厂）；

丙酮（分析纯，湖南师范大学化学试剂厂）；

硫酸（分析纯，上海国药集团化学试剂有限公司）；

试验所用水为二次蒸馏水。

3.1.2 实验仪器

JA1003N电子天平（上海精密科学仪器有限公司）；

SDD-11A型电导率仪（上海雷磁仪器厂）；

KQ218超声波清洗器（昆山市超声仪器有限公司）；

H1650高速离心机（湖南湘仪仪器有限公司）；

DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器（巩义市予华仪器有限公司）；

恒温磁力搅拌器（常州国华电器有限公司）；

CHI660C电化学工作站（上海辰华仪器公司）；

超声波清洗器（昆山市超声波仪器有限公司）；

自动双重水蒸馏仪（上海亚太玻璃技术公司，所制备的二次蒸馏水电导率小于 10^{-7} S/m）。

3.1.3 GC 电极的处理

电化学实验中采用三电极体系，工作电极为玻碳电极，辅助电极为铂丝，参比电极为饱和甘汞电极（SCE）。每次实验前，工作电极采用纳米氧化铝抛光，然后分别在体积比均为1:1的乙醇和HNO₃水溶液中超声清洗5 min，在0.5 mol/L H₂SO₄溶液中采用循环伏安扫描（-1.0 V~1.0 V）进行电化学活化处理。

3.1.4 微乳液的制备

将反相微乳液各组分比例确定为正己烷：正己醇：AOT：Triton X-100：水相=10 mL：3 mL：5 g：7 mL：1.5 mL。首先在油相中加入适量的表面活性剂及助表面活性剂，用超声波振荡2 min，使之形成含有混合表面活性剂的干胶束溶液，以二次水或含有电化学探针的水溶液作为水相，将各组分混合均匀之后，采用超声波震荡至澄清透明，取少量溶液放入塑料离心管中，在高速离心机中10000 r/min离心10 min，溶液不分层，说明体系稳定性良好。各个影响因素实验中反相微乳液配比见表3.1

表3.1 不同影响因素研究中的反相微乳液组成

研究对象	反相微乳液组成				
	C ₆ H ₁₄	C ₆ H ₁₄ O	H ₂ O	TritonX-100	AOT
	(mL)	(mL)	(mL)	(mL)	(g)
1 表面活性剂质量比	10	3	1.5	7	0~7.158
2 离子型表面活性剂体系	10	3	1.5	0	5
3 非离子型表面活性剂体系	10	3	1.5	7	0
4 助表面活性剂	10	3~11	1.5	7	5
5 水油比	10	3	0~8	7	5
6 ^a 温度	10	3	1.5	7	5

^a温度的变化范围为12 ℃到60 ℃

3.1.5 体系电导率的测量

在研究表面活性剂质量比、助表面活性剂用量、水油比等因素对体系电导率

的影响过程中，分别测定每个样品的实际温度，通过温度补偿得到该体系在25 ℃下的电导率。在研究温度对体系电导率的影响时，采用恒温水浴对体系进行控温。

3.1.6 $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ 电化学行为研究

采用含有 $K_3Fe(CN)_6$ (0.35 mmol/L)、 $K_4Fe(CN)_6$ (0.35 mmol/L)、KCl (13 mmol/L) 的水溶液作为电化学探针，利用循环伏安法研究 $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ 在反相微乳体系中的电化学行为，电位范围为-0.2 V~0.5 V，扫描速度分别为10 mV/s、25 mV/s、50 mV/s、100 mV/s。

3.2 结果与讨论

3.2.1 表面活性剂质量比对反相微乳体系电导率的影响

实验结果表明，以 AOT 或 Triton X-100 作为表面活性剂所构成的反相微乳液的电导率分别为 12.8 $\mu S/cm$ 和 13 $\mu S/cm$ ，说明单一表面活性剂反相微乳液的导电性能很差。在 AOT 构成的体系中， $-SO_3Na$ 极性头亲水性能很好，在水油界面上易形成致密稳定的界面膜，且表面活性剂的堆积系数较大，在分散相液滴的碰撞过程中，表面活性剂离解所产生的反离子不容易穿过界面膜发生跃迁；对于 Triton X-100 体系，因表面活性剂在体系中以分子形式存在，所以在分散相碰撞过程中产生瞬间电荷并导电比较困难；这是导致单一表面活性剂体系导电性差的原因。

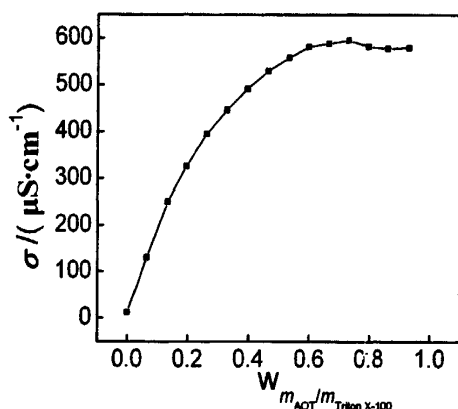


图 3.1 表面活性剂质量比 w ($w = m_{AOT} : m_{Triton X-100}$) 对反相微乳液电导率的影响

固定体系正己烷、正己醇、Triton X-100 以及水的含量，逐渐加入 AOT 以变化 AOT 与 Triton X-100 的比值，测定两种表面活性剂复比对体系电导率的影响，结果见图 3.1。由图可知，当 AOT 对 Triton X-100 的比值由 0 增加至 0.4 左右时，反相微乳液体系的电导率约上升了一个数量级，达到约 500 $\mu S/cm$ 。继续增加 w (0.4~0.96)，电导率增加趋势变缓直至达到稳定值 (576 $\mu S/cm$)。对比单一表面活性剂，可以看出两种表面活性剂的复配可大幅度提高反相微乳体系的电导率。

两种表面活性剂复配的过程中，不同表面活性剂间的性质差异有可能对反相

微乳液的整体性质产生影响。如上一章所述, Triton X-100在体系中的油水界面上不发生分解, 而是以分子形式存在, 其亲水作用是由聚氧乙烯链上的氧原子通过氢键与 H_2O 或者 H_3O^+ 相连而实现的, 使非离子表面活性剂带有正电荷; 而阴离子型表面活性剂(AOT)则在分散相水的作用下, 分解为具有表面活性的阴离子和钠离子; 在界面膜形成的过程中, Triton X-100分子和AOT的活性基团相互吸引形成配合物^[73]。这种配合物的形成一方面减弱了Triton X-100极性基团之间的静电排斥作用, 使极性基团间相互接近, 易于形成较小的分散相, 体系中分散相的浓度增加^[74]。另一方面, 由于AOT分子具有两个优势构象: trans构象和gauche构象^[75], 结构类似于一个圆柱, 而Triton X-100这类非离子型表面活性剂由于含有不同聚合度的聚氧乙烯链, 在水溶液中成曲折型^[76]; 在油相碳链较短时, Triton X-100的亲油基在界面上插入油层较浅, 体积相对庞大的亲水基在水相中插入较深, 使得AOT活性基团与Triton X-100分子所形成的配合物具有类似于圆锥的几何构型, 这种结构排列构成的界面膜是不均匀的, 有利于碰撞过程中电荷的跃迁。由于水相中无电解质, 体系的导电行为可认为是水相液滴在电场作用下发生泳动而碰撞, 发生瞬间电荷和带阴阳离子的共同跃迁所致, 不均匀界面膜使这种跃迁更容易实现, 提高了整个体系的导电性。 w 较小时, 电导率呈直线上升, 可能是由于AOT分子最初融入界面膜的过程中由于含量较低, 在Triton X-100分子的作用下可以充分离解, 同时分散相的浓度上升, 碰撞几率增加, 界面膜均匀性下降, 使得电导率上升较快。随 w 增大, 表面活性剂的堆积系数上升, AOT的离解较困难, 电导率的增加趋势变缓, 当AOT的插入量达到饱和时, 电导率趋于稳定。

3.2.2 助表面活性剂(正己醇)含量对反相微乳体系电导率的影响

保持正己烷、AOT、Triton X-100和水含量不变, 改变助表面活性剂(正己醇)的含量, 考察醇对体系电导率的影响。实验过程中发现, 和第二章中研究的Triton X-100/CTAB体系相似, 未加入正己醇时, 体系不能形成均一透明的反相微乳体系, 表明正己醇对该体系的形成及稳定同样有重要作用; 缓慢向体系中滴加正己醇至3 mL, 体系澄清透明。在此基础上, 继续增加正己醇, 测定反相微乳体系电导率的变化。图3.2为正己醇的体积对反相微乳液电导率的影响。从图中可以看出, 随着正己醇含量的增加, 体系的电导率明显下降。正己醇含量为3 mL时电导率为589 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 当含量增加至11 mL时体系的电导率下降到142 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

助表面活性剂在反相微乳液形成中有着十分重要的作用, 在本文所研究的表面活性剂复配体系中, 正己醇的-OH和Triton X-100的聚氧乙烯链可构成氢键, 与表面活性剂的亲水性存在竞争, 增大助表面活性剂的用量, 水分子和表面活性剂的结合将减少, 水化作用的下降使得界面膜趋于致密, 界面强度增大; 同时, 水核中的游离醇数量增加, 在界面膜上容易形成聚集体, 阻碍带电离子的跃迁, 使体系电导率

降低。

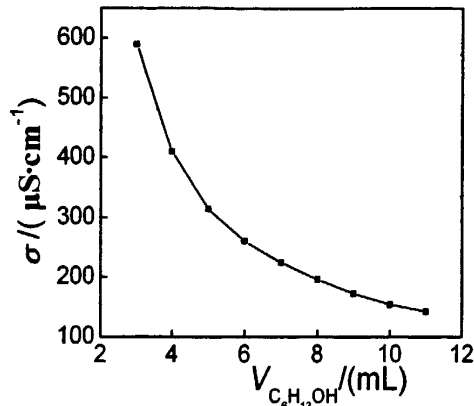


图3.2 正己醇加入量 (V) 对反相微乳液电导率的影响

3.2.3 水相体积含量对反相微乳体系电导率的影响

图3.3示出了改变水相的含量考察水油体积比 (v) 对于反相微乳液电导率的影响。混合表面活性剂反相微乳体系的电导率随水油比的增加而增大, 水油比 v ($v=V_{H_2O}/V_{C_6H_{14}}$) 由0上升到0.45, 体系的电导率由312 $\mu S/cm$ 上升1293 $\mu S/cm$; 继续增加 v 值, 体系电导率增加趋势变缓。

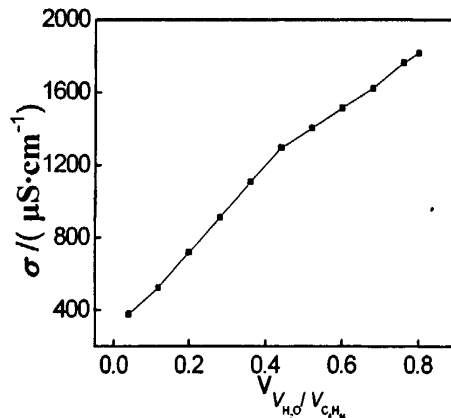


图3.3 水相体积含量 (v) 对反相微乳液电导率的影响

在反相微乳液体系中, 分散相体积分数的增大使分散相浓度增加, 而分散相粒径增加幅度较小, 碰撞几率的增加使电导率呈上升趋势。同时, 由于体系其它组分不变, 水含量增加, 分散相表面积增大, 导致界面膜单位面积上的表面活性剂分子密度减小。由此使得界面膜更为疏松, 有利于带电离子的跃迁, 体系电导率升高。在本章研究的混合表面活性剂反相微乳液体系中, 随着体系含水量的升高, AOT分子的离解度增大, 分散相液滴易于电荷化, 也有利于体系电导率的增加。当体系含水量达到一定值后, 电导率增加变缓, 这可能是由于增加的水有一部分以自由水的形式进入到已有的水池中, 对界面膜结构的影响逐渐减小, 同时液滴体积的增大降

低了其在介质中的迁移速率。

3.2.4 温度对反相微乳体系电导率的影响

固定反相微乳液中各组分的含量不变,不断增加体系的温度,由图3.4可以看出体系的电导率随着温度的增加而上升。当温度由12 °C上升至60 °C时,电导率由300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 提高至1730 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

对于反相微乳液体系,温度升高,体系粘度下降,分散相的热运动随之加剧,分散相间碰撞的能量与几率上升;同时由于温度的升高,对非离子表面活性剂的亲水亲油能力有比较大的影响, Triton X-100分子中的醚氧原子和水分子形成氢键强度的下降,使其和水分子之间的作用力进一步减弱,界面膜的致密性降低,这些原因有利于电荷的迁移,使体系的电导率增加。

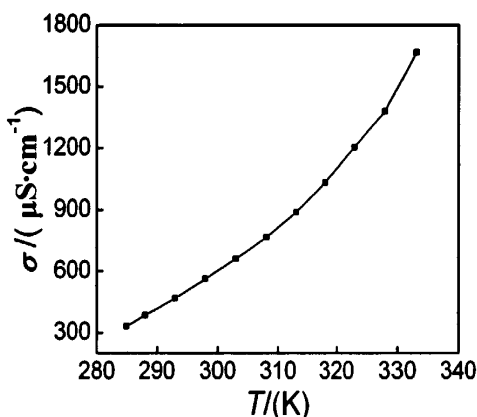


图3.4 温度对反相微乳液电导率的影响

3.2.5 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 在混合表面活性剂反相微乳体系中的电化学行为

通过研究证明由Triton X-100和AOT按一定比例构成的反相微乳液具有良好的导电性能,因而也就具备了作为胶体电化学体系应用的可能性。选择 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 作为电化学探针,对这一特殊体系的电化学性能进行探究。图3.5a)为 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 探针在混合表面活性剂反相微乳液中不同扫速下的循环伏安曲线。由图可知, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 电化学对在该体系中的氧化还原峰电位几乎不随扫描速度变化,氧化还原峰电位差约为75 mV;氧化峰电流 I_{Po} 与还原峰电流 I_{PR} 的比值约为1。图3.5b)则示出了氧化峰电流与扫速的平方根之间的关系。由图可知,氧化峰电流与扫速的平方根成正比。上述结果表明, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 电化学对在所研究的体系中是一个由扩散步骤控制的可逆电化学反应,与其在水溶液中的电化学行为相类似^[77]。说明我们所研究的Triton X-100和AOT混合表面活性剂反相微乳液具有良好的导电性能,可用于研究特殊体系的电化学反应过程。

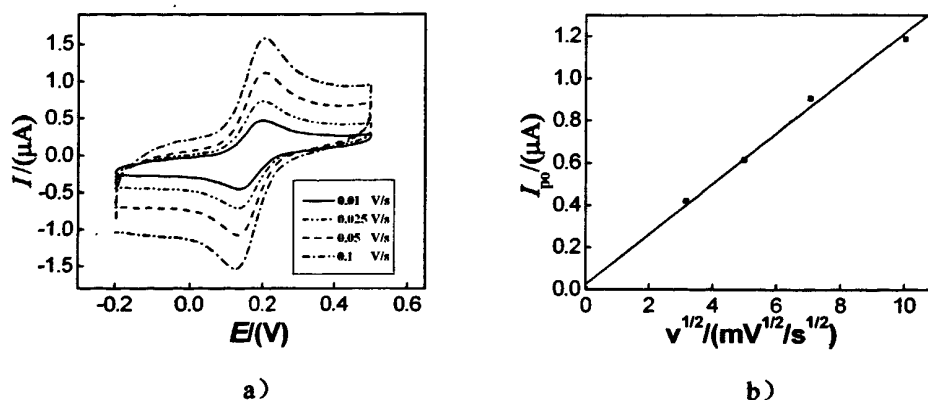


图 3.5 $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ 在混合表面活性剂反相微乳液中的电化学行为

a) CV; b) 氧化峰电流 I_{pO} 随 $v^{1/2}$ 的变化曲线

$K_3Fe(CN)_6$ 表观浓度: 0.35 mmol/L; $K_4Fe(CN)_6$ 表观浓度: 0.35 mmol/L;

KCl 表观浓度: 13 mmol/L

3.3 小结

本章采用非离子型表面活性剂聚乙二醇辛基苯基醚 (Triton X-100) 和阴离子型表面活性剂二 (2-乙基己基) 琥珀酸磺酸钠 (AOT) 混合构成复配体系, 与正己烷、正己醇和水制备了反相微乳液, 考察了表面活性剂质量比、助表面活性剂含量、水油比和温度对体系电导率的影响。同时, 采用循环伏安法研究了 $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ 在该体系中的电化学行为, 得到如下结论:

- 1 采用 Triton X-100 和 AOT 作为混合表面活性剂, 与正己烷、正己醇和水可以形成稳定的反相微乳液体系, 该体系的电导率较 Triton X-100 或 AOT 单一表面活性剂体系有大幅度的提高。
- 2 通过研究 Triton X-100/AOT 混合表面活性剂反相微乳液电导率的影响因素发现, 体系的电导率随表面活性剂质量比 w ($w = m_{AOT} : m_{Triton X-100}$) 的增加而提高, 当 w 升高到 0.6 时, 体系电导率达到稳定值; 水油比和温度的提高同样有助于增加体系的电导率, 助表面活性剂正己醇的加入则使体系的电导率显著降低。
- 3 在本章所研究的混合表面活性剂反相微乳液体系中, $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ 电化学对的氧化还原峰电位几乎不随扫描速度变化, 峰电位差约为 75 mV, 峰电流的比值约为 1, 氧化峰电流与扫速的平方根成正比, 说明 $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ 在混合表面活性剂反相微乳液体系中显示出良好的氧化还原可逆性, 反应由扩散步骤控制。

第4章 混合表面活性剂反相微乳液中电沉积制备银纳米颗粒

在我们所知的化学过程中有80%以上都是催化过程,因此催化剂在现代化学工业中扮演着十分重要的角色。另外,从减少污染,加强“绿色”化学工业的角度考虑,也需要高效的催化剂^[78]。纳米金属颗粒所具有的小尺寸,大单位表面积、表面原子配位不全等特点增加了其表面活性,使它具备了作为催化剂的基本条件。贵金属纳米粒子铂、铑、银、钯等作为催化剂已成功地应用到高分子高聚物的氢化反应中,其中纳米铑及铂粒子显示出了极高的活性和良好的选择性;纳米银粉也可以作为乙烯氧化的催化剂^[79]。

在电化学领域,纳米材料也发挥着十分重要的作用。金属纳米材料除了具有纳米材料的共有特性外,还具有良好导电性和完整的表面结构,由于其表面原子周围缺少相邻的原子,有许多悬空键,具有不饱和性质,所以金属纳米材料本身即可作为优良的电极材料。另外,当利用纳米材料对电极进行修饰时,除了可将材料本身的物化特性引入电极界面外,电极也会同时拥有纳米材料的大比表面积、粒子表面功能基团较多等特性,使其对某些物质的电化学行为产生特有的催化效果^[80]。因此,采用金属纳米材料制备或修饰电极并应用于电化学催化及电分析化学是当今电化学领域的研究热点。姜利英等采用纳米Pt粒子修饰电极,并应用于新型葡萄糖传感器的研究^[81],同时Pt纳米颗粒还可以用于燃料电池中催化甲醇及乙醇的氧化^[82-84],同样具有良好的催化效果。纳米Au颗粒可以用于催化丙三醇的氧化,而纳米Pd颗粒也对小分子醇的催化氧化效果明显。在众多贵金属纳米颗粒中,纳米Ag粒子可应用于催化剂材料、电池的电极材料、低温导热材料和导电材料等,成为近年来人们研究的热点。高迎春等人利用纳米银修饰电极对灿烂甲酚蓝进行催化研究,发现经银离子修饰后的电极对灿烂甲酚蓝具有良好的催化效果^[85]。同时,纳米Ag颗粒还可以用于催化肼的氧化以及亚甲基蓝的还原,在环保领域有着重要的应用价值和广阔前景。

芳香卤化物是广泛应用于化学工业的重要化学品,但其又是危害人类健康的有毒物质,常存在于工业废水和生活废水中,对水体和土壤造成污染,严重的会危害人类健康^[86]。为了消除废水中有机卤化物对环境的污染,使难溶于水的芳香卤化物脱卤是关键。目前,已经应用于工业化生产的还原方法有:铁粉或锌粉等金属还原、硫化碱还原、催化加氢和水合肼还原等。但是这些催化过程的能耗较大,副产物较多;在电化学还原方面,曾有研究者证明Hg和其他一些活泼金属对芳香卤化物的脱卤具有良好的催化效果,但同时也存在着流程复杂和副产物较多

等缺点，近年的研究证明金属Ag对芳香卤化物中C-X的断裂有特殊的催化作用[87,88]。

如前所述，采用离子型表面活性剂和非离子型表面活性剂构成的复配体系，可以明显改善反相微乳液的导电性能，使其直接应用于电化学研究中。同时，表面活性剂的协同作用也有可能对纳米颗粒的稳定及形貌可控上产生积极的效果。本章采用具有良好导电性Triton X-100/CTAB混合表面活性剂反相微乳液体系，利用电沉积的方法制备纳米Ag颗粒修饰电极，并将其应用于电催化芳香卤化物苜基氯的还原反应。利用旋转圆盘电极研究了 Ag^+ 在体系中的电化学行为，通过扫描电子显微镜表征了制得镀层的形貌，同时考察了电流密度、 Ag^+ 浓度以及沉积方法对镀层催化性能的影响。

4.1 实验部分

4.1.1 实验试剂

正己烷（分析纯，上海国药集团化学试剂有限公司）；
正己醇（分析纯，上海国药集团化学试剂有限公司）；
Triton X-100（化学纯，上海国药集团化学试剂有限公司）；
CTAB（分析纯，上海国药集团化学试剂有限公司）；
硝酸银（分析纯，湖南高纯化学试剂厂）；
硫酸（分析纯，上海国药集团化学试剂有限公司）；
无水乙醇（分析纯，湖南师范大学化学试剂厂）；
丙酮（分析纯，湖南师范大学化学试剂厂）；
苜基氯（分析纯，上海国药集团化学试剂有限公司）；
乙腈（色谱纯，上海国药集团化学试剂有限公司）；
四乙基四氟硼酸铵（分析纯，Alfa Asar）；
试验所用水为二次蒸馏水。

4.1.2 实验仪器

旋转圆盘电极（Pine Instrument Company, Model AFMSRCE Rotator）；
KQ218 超声波清洗器（昆山市超声波仪器有限公司）；
1680 高速离心机（湖南湘仪仪器有限公司）；
JA1003N 电子天平（上海精密科学仪器有限公司）；
CHI660C 电化学工作站（上海辰华仪器公司）；
自动双重水蒸馏仪（上海亚太玻璃技术公司，所制备的二次蒸馏水电导率小于 10^{-7} S/m）；
玻碳电极（ $S=0.07\text{ cm}^2$ ）；

银电极 ($S=0.0314\text{ cm}^2$) ;

自制银丝电极;

自制铜片电极;

饱和甘汞电极 (上海精密科学仪器有限公司) 。

4.1.3 微乳液的配制和表征

将 10 mL 的正己烷与 Triton X-100 (7 mL)、CTAB (5 g) 和正己醇 (3 mL) 均匀混合, 采用磁力搅拌使 CTAB 完全溶解, 直至形成澄清透明的干胶束体系, 最后加入 1.5 mL AgNO_3 (0.05 mol/L) 溶液, 作为金属离子供应体, 用超声波振荡, 直至体系澄清透明, 体系中 AgNO_3 的表观浓度为 3.5 mmol/L。为检测体系稳定性, 将所得体系装入塑料离心管中, 在 10000 r/min 转速下高速离心 10 min, 发现体系仍保持澄清透明, 无分层现象。

4.1.4 电极处理

玻碳电极采用纳米氧化铝粉末进行抛光处理, 至电极表面成镜面, 然后依次在体积比均为 1: 1 的硝酸和乙醇溶液中超声 5 min, 在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中采用循环伏安扫描 (-1.0 V~1.0 V) 进行电化学活化处理, 氮气吹干, 备用。

银电极采用纳米氧化铝粉末进行抛光处理, 至电极表面成镜面, 然后依次在乙醇和二次蒸馏水中超声 5 min, 氮气吹干, 备用。

自制铜片电极分别采用 1#、3#、5# 金相砂纸打磨, 然后进行化学抛光处理, 二次蒸馏水清洗, 非工作面采用玻璃胶封装, 冷风吹干, 备用。

4.1.5 电化学行为研究

Ag^+ 在混合表面活性剂反相微乳液中电化学行为研究采用三电极体系, 工作电极为玻碳电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 对电极为铂丝电极, 利用旋转圆盘电极改变工作电极的转速, 采用线性伏安法来研究 Ag^+ 在体系中的电化学行为, 扫描电位范围为 -1.8 V~0.5 V, 扫速为 10 mV/s, 旋转圆盘电极转速分别为 500 r/min、1000 r/min、1500 r/min、2000 r/min。

4.1.6 纳米颗粒修饰电极的制备及催化性能研究

电沉积过程采用三电极体系, 工作电极为银电极, 辅助电极为铂丝电极, 参比电极为饱和甘汞电极。实验过程中采用低速磁力搅拌, 加速体系中金属离子的传质过程。电沉积结束后, 将工作电极在无水乙醇中清洗 30 min, 清洗过程中采用磁力搅拌提高清洗效率, 再用二次蒸馏水清洗, 氮气吹干备用。

纳米 Ag 颗粒修饰电极的催化性能研究采用三电极体系, 辅助电极为铂丝, 参比电极为自制银丝电极, 所有电化学实验均在室温下进行。采用循环伏安法在含有苯

基氯 (10 mmol/L) 和四乙基四氟硼酸铵 (0.1 mmol/L) 的乙腈溶液中测试纳米Ag颗粒的电催化性能, 扫描速度100 mV/s, 扫描范围以实验要求确定。

4.1.7 纳米银修饰电极的形貌

采用JSM-5600V型电子显微镜(日本JEOL公司, 加速电压20 kV) 观察镀层的微观形貌, 样片基底为Cu, 沉积电流为4 mA/cm², 沉积时间为20 min。

4.2 结果与讨论

4.2.1 Ag⁺在混合表面活性剂反相微乳液中的电化学行为

反相微乳液作为一种特殊的表面活性剂聚集体, 表面活性剂在分散相与连续相之间构成了定向排布的界面膜, 这种界面膜在稳定分散相的同时也是电荷和带电离子传播的屏障。对于本章中研究的混合表面活性剂反相微乳液体系, 其分散相与连续相之间的界面膜较之单一表面活性剂反相微乳液体系更为复杂, 直接影响了Ag⁺在该体系中的电化学行为。图 4.1a) 为利用旋转圆盘电极研究 Ag⁺在混合表面活性剂反相微乳液体系中的电化学行为所得的线性伏安曲线^[89-91]。由图可知, 在不同的转速下, 当电位低于-1.5 V 之后都逐渐出现了极限电流平阶 (i_L), 并且随着转速的增加, 极限电流呈增加趋势。图 4.1b) 为 Ag⁺在混合表面活性剂反相微乳液中的 Levich 曲线, 可以看出极限电流 i_L 和转速平方根呈线性关系, 说明体系中 Ag⁺的还原反应为液相传质控制过程。

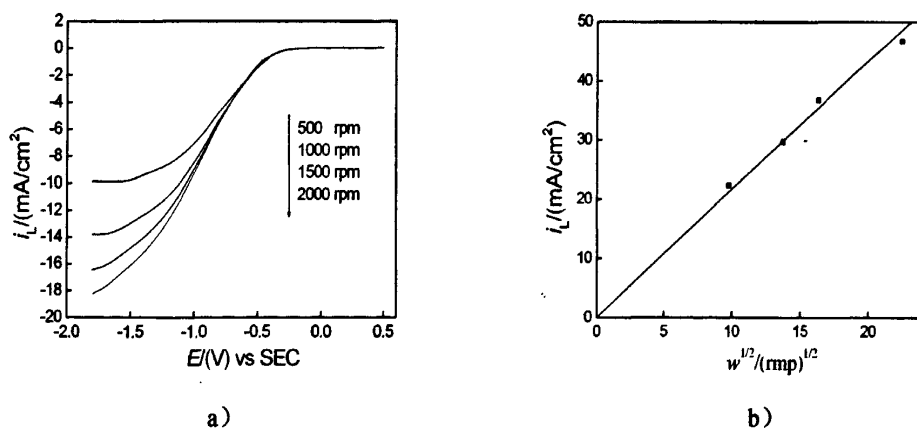


图 4.1 Ag⁺在混合表面活性剂反相微乳液中的电化学行为

a) 线性伏安曲线; b) Levich 曲线

为了减低传质步骤对于 Ag⁺还原反应的影响, 在电沉积的过程中采用了低速的磁力搅拌以克服体系粘度对反应的影响。在实验过程中也可以观察到, 与没有采用磁力搅拌相比, 采用低速的磁力搅拌可使恒电位沉积方法下的沉积电流提高近一个数量级。从沉积过后电极的形貌来看, 采用低速磁力搅拌可获得具有金属光

泽的镀层,而没有采用磁力搅拌所获得的镀层不均匀,在电极表面附着力较差。

4.2.2 电沉积镀层形貌

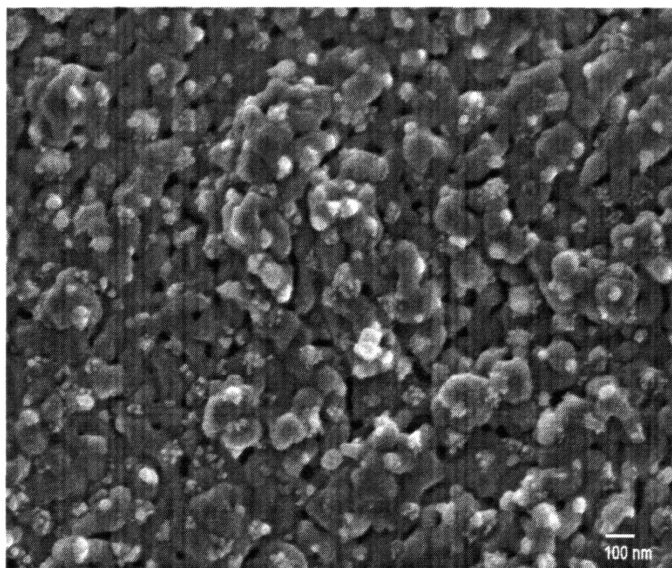
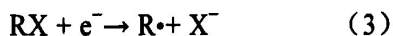
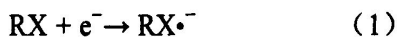


图 4.2 混合表面活性剂反相微乳液中制得 Ag 镀层的 SEM 照片 (基底为 Cu)

实验结果表明,在混合表面活性剂反相微乳液中可以直接采用电沉积方法制得金属 Ag 镀层,不需要额外添加电解质以提高体系的电导率。从图 4.2 中可以看到,镀层的金属颗粒粒径约为 10 nm~20 nm 左右,并呈多层堆积形貌,这种现象与本课题组之前进行的在单一表面活性剂反相微乳液中电沉积金属镍、金颗粒的情况相似,但是在混合表面活性剂反相微乳液中制得的纳米颗粒之间掺杂有残留表面活性剂。说明表面活性剂在作为纳米颗粒微反应器和纳米颗粒的稳定剂的同时,也会在电极基底以及纳米颗粒表面形成吸附,且较难在后续清洗中除去。

4.2.3 纳米银修饰电极对苯氯的电催化还原性能研究

有机芳香卤化物在质子惰性溶液中的还原过程较为复杂,根据底物的不同而有所区别^[92-94]。



其脱卤过程分为两个步骤:首先,有机卤化物经过两个并存的途径形成芳香自由基 R^{\cdot} (1~3),途径一有机卤化物首先得到一个电子形成过渡自由基阴离子 $\text{RX}^{\cdot-}$ (1),之后该自由基阴离子继续分解为卤素离子 X^- 和芳香自由基 R^{\cdot} (2);途径二为有机芳香卤化物得到一个电子后直接分解为卤素离子 X^- 和芳香自由基 R^{\cdot} (3)。然后,以上两个途径所得的芳香自由基 R^{\cdot} 再得到一个电子形成碳负离子(4)。

在整个脱卤过程中，步骤一所得的产物一般为芳基偶联物，而步骤二中所得的碳负离子在加入质子酸的情况下可形成甲苯等有机物，将产物回收，即可达到脱卤环保的效果。

在没有催化剂存在的情况下，步骤二中芳香自由基 $R\cdot$ 的还原电位在 -1.43 V 左右 (vs SCE)，而芳香卤化物还原生成芳香自由基，即步骤一的电位均负于 -1.43 V ，芳香自由基在形成后便迅速被还原为碳负离子，因此一般认为有机芳香卤化物的电催化还原过程为一个两电子过程^[95]，在循环伏安曲线上只能观察到一个明显的还原峰，最终得到甲苯等产物。而采用 Ag 作为催化剂后发现芳香卤化物还原过程中步骤一的还原电位有较大幅度的正移，其中苜基碘和苜基溴的还原电位均正移到 -1.1 V 左右 (vs SCE)，这就使得在电催化还原芳香卤化物的 CV 曲线中可以观测到两个明显的还原峰，分别对应上述芳香卤化物的两个还原步骤，所以催化剂的使用不仅可以使芳香卤化物的还原更加容易，而且可以通过控制电位来确定还原产物的种类，提高反应的选择性；而对于苜基氯，由于其生成芳香自由基的还原电位本身较负，所以催化剂的使用一般只能使其步骤一的还原电位正移，其产物仍以甲苯为主。

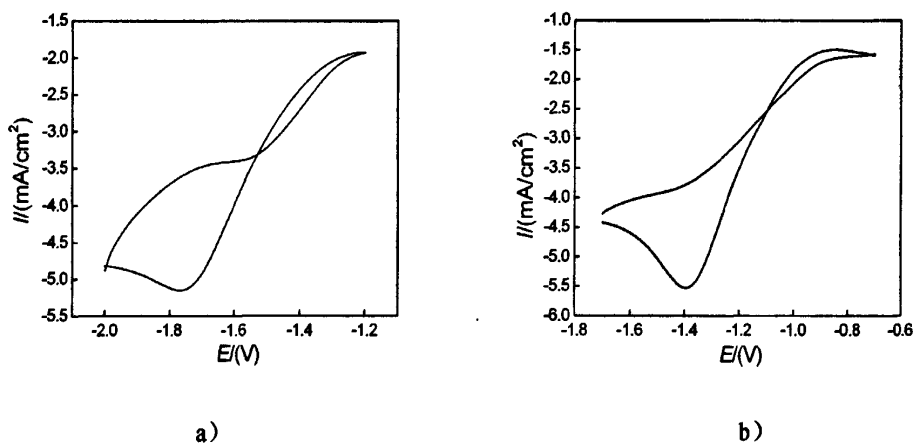


图 4.3 银电极对苜基氯的催化性能

a) 块状银电极；b) 纳米 Ag 修饰电极

图 4.3a) 和 b) 分别为纯银电极和混合表面活性剂反相微乳液中采用恒电流沉积制得的纳米银修饰电极电催化苜基氯还原的 CV 曲线。纳米银修饰电极电沉积参数如下：电流密度为 4 mA/cm^2 ，沉积时间为 600 s 。由图可知，纯银电极和纳米银颗粒修饰电极对苜基氯均有催化活性，但存在一定差异：纯银块状电极催化苜基氯的还原，其 CV 曲线出现一个还原峰，峰电位值约为 -1.75 V ，且峰电流较小。而纳米银颗粒修饰电极催化苜基氯还原的峰电位值为 -1.4 V 左右，较之纯银电极正移了约 350 mV ，催化电流也有所提高。由此证明，混合表面活性剂反相微乳液中的电沉积制得的纳米银修饰电极对苜基氯还原的催化活性明显优于银块状电极。

这种现象产生的原因是由于在混合表面活性剂体系中，电沉积制备的颗粒形貌及粒径都受体系分散相的制约。由对镀层形貌的表征可知，在所研究体系中电沉积所得的 Ag 颗粒为纳米尺度，其性质区别于块状金属，具有纳米材料的特性，并且表面活性剂的使用对于颗粒的形貌及稳定性也有积极作用。

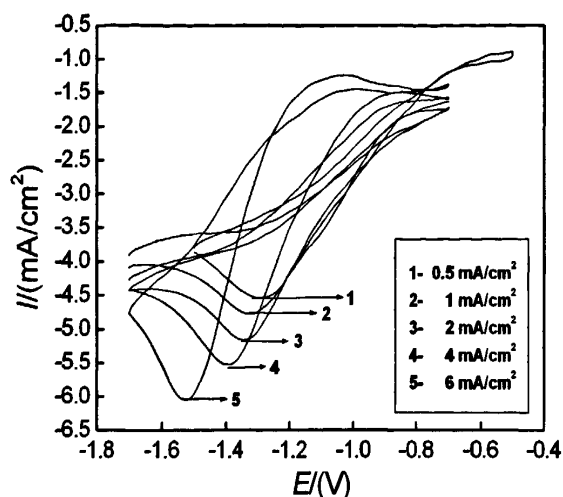


图 4.4 不同电流密度所得纳米 Ag 修饰电极对苜氯催化性能

为了进一步考察纳米银修饰电极制备条件对其催化性能的影响，分别通过改变沉积电流密度、 Ag^+ 表观浓度和电沉积方法，获得了不同微观形貌的电极，并检测了他们对苜基氯还原的催化性能。图4.4为相同的混合表面活性剂反相微乳液体系中，采用恒电流沉积法，控制相同沉积电量，在电流密度分别为 0.5 mA/cm^2 、 1 mA/cm^2 、 2 mA/cm^2 、 4 mA/cm^2 和 6 mA/cm^2 时制得的纳米银修饰电极对苜基氯催化的CV曲线。由图可知，因电流密度的改变，纳米银修饰电极催化苜基氯还原的性能存在一定的差异：苜基氯的还原电位随着沉积电流密度的增加而负移，还原峰电流增加，但所得电极的催化性能均优于纯银电极。这种现象可能是由反相微乳液作为电解质溶液的特殊结构造成的，一般均相水溶液中反应离子的传质过程是通过对流、电迁移和扩散来实现，而对反相微乳液水池中的 Ag^+ ，由于水池太小，可近似认为体系中没有密度差异，电迁移传质可以忽略，水池中的反应离子仅靠对流和扩散传质达到电极表面，而且体系的粘度较大，因而液相传质速度比常规传质速度小，在较大的电流下，液相传质速度跟不上而成为控制步骤，使得粒径较为粗大，影响了镀层的催化性能。这也与本课题组之前关于反相微乳液中电沉积纳米Ni及Au镀层的研究一致。但由于在本章所研究的混合表面活性剂反相微乳液中表面活性剂的含量较高，在相同的沉积电量下，电流密度越小就意味着所需的沉积时间越长，所以在沉积过程中有大量的表面活性剂掺杂在镀层中，这些不导电的表面活性剂分子使得纳米银镀层催化苜基氯还原的催化电流有所减小。

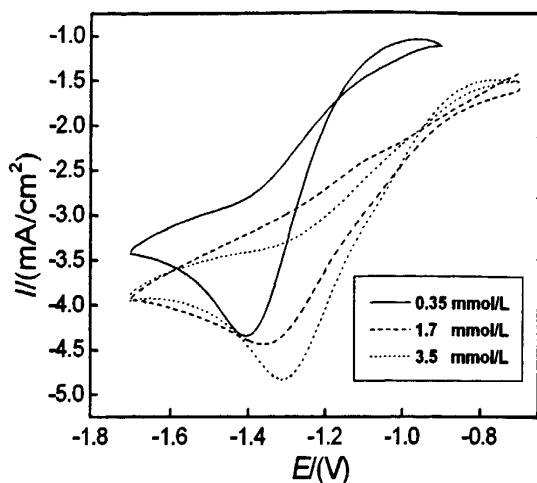


图4.5 Ag^+ 浓度对纳米银修饰电极催化性能的影响

图4.5为在含有不同 Ag^+ 表观浓度的混合表面活性剂反相微乳液中,采用相同的电流密度 (2 mA/cm^2) 和沉积时间所得的纳米银修饰电极催化苜基氯还原的CV曲线。由图可知,随着微乳液中 Ag^+ 浓度的增加,纳米银修饰电极催化苜基氯还原的峰电位正移且峰电流升高。产生这种现象的原因可能是,在本章所研究的混合表面活性剂反相微乳液体系中,表面活性剂Triton X-100和CTAB在形成界面膜的过程中均带有正电荷,随着水相中 Ag^+ 浓度增大,水核及界面膜上的电荷密度进一步升高,表面活性剂间斥力增加,使得界面膜变的更不均匀, Ag^+ 的传质阻力减弱,在电极表面易形成较小的纳米颗粒,使纳米银镀层催化苜基氯性能提高,苜基氯的还原电位正移,还原电流增大。

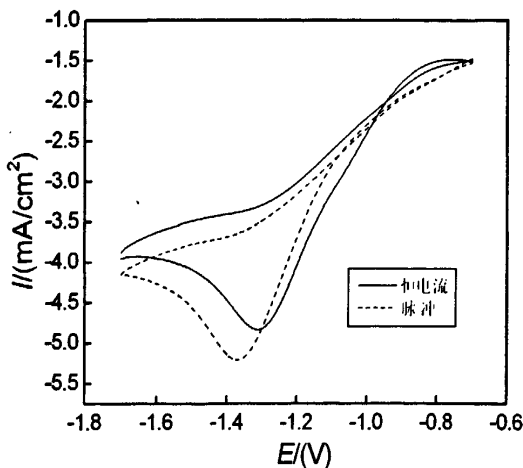


图4.6 不同沉积方法对纳米银修饰电极催化性能的影响

图4.6为在相同的混合表面活性剂反相微乳液体系中,分别采用恒电流和脉冲

法沉积制得的纳米银修饰电极催化苜基氯还原的CV图。恒电流电沉积参数：电流密度为 2 mA/cm^2 ，沉积时间为 20 min ；脉冲沉积参数：通断比 $1:1$ ，脉冲时间 0.05 s 。由图可知，在沉积电量相同的情况下，不同的沉积方法对于沉积所得镀层的催化性能有一定的影响。脉冲沉积法所得镀层催化苜基氯还原的电位较恒电流法制得镀层的催化电位负移，但催化电流增大。这种现象可能与脉冲电沉积本身的特点有关。与直流电沉积相比，脉冲电沉积获得的纳米晶体具有硬度、密度、延展性、耐磨性、耐蚀性等较高的特点，沉积过程中电流密度高，电沉积速率大、金属表面的氧化产物较少、附着力高，有利于获得均匀且厚度一致的镀层，合金镀层成分更稳定，镀层中杂质的含量比直流电沉积少^[96]。所以在本章所研究的体系中，脉冲电沉积法制得镀层中表面活性剂的掺杂量较少，对催化苜基氯还原的峰电流影响较小，其催化苜基氯还原的峰电流较恒电流沉积略有增大。同时，由于混合表面活性剂反相微乳液粘度较大，使用脉冲电沉积法制备纳米颗粒时，在电流中断过程中，电极界面和体系本体的 Ag^+ 的浓度差加大，液相传质对电极反应的影响提高，使制得的银纳米颗粒的粒径增大，影响了其催化性能。所以，脉冲电沉积制备的纳米 Ag 颗粒催化苜基氯还原的峰电位较恒电流沉积制得的纳米颗粒有所负移。

4.3 小结

本章在混合表面活性剂反相微乳液中采用电沉积方法制备纳米银颗粒，体系中采用Triton X-100和CTAB复配为混合表面活性剂，正己烷为油相，正己醇为助表面活性剂， AgNO_3 水溶液为水相。采用扫描电子显微镜对镀层的形貌进行了表征，并研究了微乳镀银修饰电极对苜基氯的电催化还原，得出如下结论：

- 1 采用旋转圆盘电极研究了 Ag^+ 在混合表面活性剂反相微乳液中的电化学行为。结果表明体系中 Ag^+ 还原反应主要是液相传质步骤控制，在电沉积的过程中可使用低速的磁力搅拌克服体系粘度对反应的影响。
- 2 混合表面活性剂反相微乳液具有良好的导电性，可以直接应用于电化学研究。在体系中采用恒电流沉积法制得的颗粒尺寸约为 20 nm 左右，并呈多层的堆积形貌。同时在纳米颗粒之间掺杂有残留表面活性剂，说明表面活性剂在沉积过程中的吸附较为严重。
- 3 所研究体系中制得的纳米银修饰电极对苜基氯还原有显著的催化活性，可使其还原电位较纯银电极正移约 350 mV 。同时，其催化活性受其电沉积条件影响明显。在恒电流沉积过程中，电流密度的增加有利于镀层催化性能的提高，但是由于表面活性剂的掺杂使其催化电流减小。体系中 Ag^+ 浓度的增加提高了镀层的催化性能。此外，改变电沉积方法发现，脉冲沉积法可减小镀层中表面活性剂的掺杂量，但不利于形成较小的纳米颗粒。

结 论

本论文主要研究了以下三个方面的内容：(1) 以非离子型表面活性剂聚乙二醇辛基苯基醚 (Triton X-100) 和阳离子型表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 作为混合表面活性剂, 与正己烷、正己醇和水构成反相微乳液, 研究了表面活性剂质量比、助表面活性剂含量、水油比和温度对体系电导率的影响。同时, 采用循环伏安法研究了 $K_3Fe(CN)_6$ 在该体系中的电化学行为；(2) 以非离子型表面活性剂 Triton X-100 和阴离子型表面活性剂二(2-乙基己基) 琥珀酸磷酸钠 (AOT) 作为混合表面活性剂, 与正己烷、正己醇和水构成反相微乳液, 研究了表面活性剂质量比、助表面活性剂含量、水油比和温度对体系电导率的影响。同时, 采用循环伏安法研究了 $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ 在该体系中的电化学行为；(3) 采用 Triton X-100/CTAB 混合表面活性剂反相微乳液作为电解质体系, 利用恒电流沉积法在银电极表面制备纳米银镀层, 采用扫描电子显微镜表征了镀层形貌, 并研究了沉积电流密度、 Ag^+ 表观浓度以及沉积方法对镀层电催化苜基氯还原能力的影响。通过大量实验研究, 得到以下的结论:

- 1 采用非离子型表面活性剂 Triton X-100 分别和阳离子表面活性剂 CTAB 以及阴离子表面活性剂 AOT 混合构成复配体系, 两种复配体系均可以与正己烷、正己醇和水构成稳定的反相微乳液体系, 且体系的电导率较单一表面活性剂体系有大幅度提高, 表面活性剂复配的协同效果明显。
- 2 在非离子-阳离子和非离子-阴离子两种混合表面活性剂反相微乳液中考察了表面活性剂质量比、助表面活性剂含量、水油比和温度对体系电导率的影响。实验结果表明: 在 Triton X-100/CTAB 体系中, 增加两种表面活性剂的含量都有助于体系电导率的提高, 当固定 CTAB 的加入量后, 体系的电导率随表面活性剂质量比 w ($w = m_{Triton X-100} : m_{CTAB}$) 的增加而提高, 当 w 升高到 2.3 时, 体系电导率达到稳定值。而在 Triton X-100/AOT 体系中, 体系的电导率随表面活性剂的质量比 w ($w = m_{AOT} : m_{Triton X-100}$) 的增加而提高, 当 w 升高到 0.6 时, 体系电导率达到稳定值。水油比和温度的提高有助于两种混合表面活性剂反相微乳体系电导率的增加, 助表面活性剂正己醇的加入则使体系的电导率显著降低。
- 3 在本文所研究的两种混合表面活性剂反相微乳液中, $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ 电化学对的氧化还原峰电位几乎不随扫描速度变化, 峰电位差约为 70 mV~75 mV 左右, 峰电流的比值约为 1, 氧化峰电流与扫速的平方根成正比, 说明 $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ 在混合表面活性剂反相微乳体系中显示出良好的

氧化还原可逆性,反应由扩散步骤控制。

- 4 采用 Triton X-100/CTAB 混合表面活性剂反相微乳液作为电解质体系,利用恒电流沉积制备纳米银镀层。结果证明:利用该体系可直接制得颗粒尺寸约为 20 nm 的纳米粒子,并呈多层的堆积形貌,同时镀层中存在表面活性剂的掺杂现象。在所研究体系中,传质步骤受到体系粘度的影响较大,可采用低速的磁力搅拌克服体系粘度对反应的影响。
- 5 在混合表面活性剂反相微乳液中制得的纳米银修饰电极对苜基氯的还原有显著的催化活性,可使其还原电位较纯银电极正移约 350 mV。在恒电流沉积过程中,电流密度的增加有利于镀层催化性能的提高,表面活性剂的掺杂随沉积时间的增多使其催化电流减小。在相同的沉积条件下,体系中 Ag^+ 表观浓度的增加提高了镀层的催化性能,其催化苜基氯的还原电位正移,还原电流有所增加。此外,改变电沉积方法发现脉冲沉积法可减小镀层中表面活性剂的掺杂量,但是不利于形成较小的纳米颗粒。

参考文献

- [1] 周理. 碳基材料吸附储氢原理及规模化应用前景. 材料导报, 2000, 14(3): 3-5
- [2] 蔡卫权, 陈进富. 纳米材料在催化领域中的应用. 现代化工, 2002, 22(S1): 36-37
- [3] 姚健敏, 王华. 纳米材料的发展及其在工业催化中的应用. 2007, 20(5): 29-39
- [4] 吴凡, 李明时, 朱建军等. 结构化纳米碳纤维载体的制备与应用. 精细化工, 2009, 26(6): 561-579
- [5] 陈红艳, 王继辉. 纳米碳纤维及其在聚合物中的应用. 玻璃钢/复合材料, 2005, (3): 41-43
- [6] 赵稼祥. 纳米碳纤维及其应用. 纤维复合材料, 2003, (4): 48-50
- [7] 杜晶, 付云芝, 李津如等. 反胶束体系制备高度单分散、小粒径量子点的研究进展. 化工文摘, 2009, (3): 59-62
- [8] 孙建平, 翁家宝, 程云涛等. 反胶束软模板法合成 PANI/TiO₂ 纳米棒复合材料及其性能研究. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(9): 2509-2513
- [9] 张勇, 季家友, 刘羽. 反胶束微乳法制备 Fe₃O₄ 纳米微粒. 磁性材料及器件, 2008, 39(3): 52-53
- [10] 任祥忠, 李溪, 刘剑洪等. 反胶束体系中聚吡咯/氯化银纳米复合粒子的合成与表征. 材料科学与工程学报, 2008, 26(2): 181-184
- [11] 金字. 反胶束中酶催化反应研究进展. 化学工程师, 2008, 135(6): 34-35
- [12] 郭晓鸽, 赵俊廷. 反胶束萃取氨基酸的研究进展. 食品工程, 2007, (4): 12-14
- [13] 张天胜, 王万森, 姚宝书等. 表面活性剂应用技术. 第一版. 北京: 化学工业出版社, 2001, 1-7
- [14] 张洪涛, 李友明. 表面活性剂的润湿、渗透、分散特性在造纸行业中的应用. 上海造纸, 2002, 33(1): 39-41
- [15] 张晓光, 董金凤. 一种新型有机硅表面活性剂提高药液润湿性能的研究. 化学研究与应用, 2008, 20(6): 663-666
- [16] 李作锋, 谭惠民. 表面活性剂混合体系的起泡性和泡沫稳定性. 油气田地面工程, 2003, 22(4): 13-14
- [17] 张广峰, 王劲松, 李云贵. 用表面活性剂提高聚磺钻井液的抗高温和抗污染能力. 钻井液与完井液, 2009, 26(3): 35-37
- [18] 程亮, 罗淘涛, 杨林等. NaCMC 与非离子表面活性剂复合泡沫驱油体系的研究. 石油与天然气化工, 2006, 35(5): 403-406

- [19] 李玲. 表面活性剂与纳米技术. 第一版. 北京: 化学工业出版社, 2004, 6-9
- [20] 刘程, 米裕民, 林涵等. 表面活性剂性质理论与应用. 第一版. 北京: 北京工业大学出版社, 2003, 123-141
- [21] 岳会. 表面活性剂复配体系的相行为与结构特性研究: [扬州大学硕士学位论文]. 扬州: 扬州大学, 2007, 5-7
- [22] Carvalho C M L, Cabral J M S. Reverse micelles as reaction media for lipases. *Biochimie*, 2000, 82(11): 1063-1064
- [23] Schulman J H, Stoeckenius W, Price L M. Mechanism of formation and structure of microemulsion by electron microscopy. *Journal of Physical Chemistry*, 1959, 63(10): 1677-1680
- [24] Hou M J, Manohar C, Sach D O, et al. Macro- and microemulsion: theory and application. In: *American Chemical Society Symposium Series*, Washington: American Chemical Society, 1985: 272-273
- [25] 周利亚, 李海成, 龚福忠. 微乳液及其应用. *广西大学学报*, 1999, 24(增刊): 75-77
- [26] 白永庆, 龚福忠, 李丹等. 微乳液的结构性质及其应用. *化工技术与开发*, 2007, 36(11): 24-27
- [27] 张庆轩, 张龙力, 杨普江. 微乳液法制备纳米TiO₂及其负载和催化活性研究. *石油天然气学报*, 2005, 27(6): 970-973
- [28] 李黎榕, 黄美华, 郭勇榔. 微乳液中制备的Pt₃Sn/C催化氧化乙醇的性能. *电池*, 2009, 39(4): 188-190
- [29] 刘杰凤, 瞿金清, 杨卓如等. 微乳液聚合技术及其应用. *涂料工业*, 2002, (7): 34-36
- [30] 于娜, 任殿福, 刘春利等. 阴阳离子表面活性剂复配自发形成囊泡的研究. *吉林大学学报*, 2007, 45(4): 652-656
- [31] 魏西莲, 尹宝霖, 孙得志等. CnNCl和SDS在水溶液中的相互作用. *应用化学*, 2005, 22(4): 427-230
- [32] 周从山, 杨涛, 张建策. 阴阳离子表面活性剂体系的聚集行为. *精细化工*, 2007, 24(3): 225-227
- [33] 杨振, 吴明华. 阴/阳离子二元表面活性剂复配体系的发泡性能研究. *浙江理工大学学报*, 2007, 24(2): 143-146
- [34] 杨锦宗, 张淑芬. 表面活性剂的复配及其工业应用. *日用化学工业*, 1999, (2): 26-32
- [35] 李芳田, 王德山, 黄敏. 阴离子/非离子表面活性剂复配体系的稠油降粘性能研究. *精细石油化工进展*, 2005, 6(6): 18-20

- [36] 陈伟章, 徐国才, 章建忠. 复合表面活性剂溶液体系的超起泡性能研究. 精细与专用化学品, 2007, 15(3/4): 21-25
- [37] 钱国坻, 桂玉梅, 王祥荣. 复配表面活性剂的表面特性与分散染料在细旦涤纶织物上的匀染性. 印染助剂, 1997, 14(6): 8-13
- [38] 张逢玉, 卢艳, 韩建彬. 表面活性剂及其复配体系在三次采油中的应用. 石油与天然气化工, 1999, 28(2): 130-132
- [39] 杨建, 腾凤恩. 纳米材料综述. 材料导报, 1997, 11(2): 6-10
- [40] 刘强. 电沉积制备有序结构的纳/微米功能材料: [浙江大学硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学理学院, 2007, 6-7
- [41] 吴春华, 赵黔蓉, 张加研. 纳米材料在催化领域中的研究进展. 云南化工, 2002, 29(4): 29-32
- [42] 陈宗湛, 戴光. 胶体化学. 第一版. 北京: 高教出版社, 1984: 342-343
- [43] Yu H, Jiang J, Lee S S, et al. Reverse microemulsion-mediated synthesis of silica-coated gold and silver nanoparticles. *Langmuir*, 2008, 24(11): 5842-5848.
- [44] Milano-Brusco J S, Schwarze M, Djennad M. Catalytic hydrogenation of dimethyl itaconate in a water-cyclohexane-TritonX-100 microemulsion in comparison to a biphasic system. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, 47(20): 7586-7592
- [45] Nardello-Rataj V, Caron L, Borde C. Oxidation in three-liquid-phase microemulsion systems using "balanced catalytic surfactants". *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130(45): 14914-14915.
- [46] 沈兴海, 王文清, 顾国兴. W/O型微乳液活化能和导电机理研究. 高等学校化学学报, 1993, 14(5): 717-719
- [47] 裘俊红, 董树杰, 谢海英. AOT/异辛烷反胶束体系含水量研究. 高校化学工程学报, 2008, 22(3): 515-518
- [48] Zhou H H, Peng C Y, Jiao S Q, et al. Electrodeposition of nanoscaled nickel in a reverse microemulsion. *Electrochem. Commun.*, 2006, 8(7): 1142-1146
- [49] 曾伟, 周海晖, 英晓芳等. 电极/反相微乳液体系电沉积制备纳米金镀层. 物理化学学报, 2007, 23(5): 769-773
- [50] 彭春玉, 周海晖, 曾伟等. 影响反相微乳液导电性能的因素. 物理化学学报, 2006, 22(4): 409-413
- [51] Lang J, Mascolo G, Zana R. Structure and dynamics of cetyltrimethylammonium bromide water-in-oil Microemulsions. *J. Phys. Chem.*, 1990, 94 (7): 3069-3074
- [52] 薛美玲, 张积树, 于永良等. 微乳液变型及W/O型导电机理的研究. 青岛化工学院学报, 1998, 19(1): 21-25
- [53] 滕弘霓, 周秀婷. 非离子型表面活性剂微乳液性质的研究. 青岛科技大学学

- 报, 2003, 24(3): 196-199
- [54] 王霞, 张志东, 彭健锋. 表面活性剂在稠油降粘中的应用研究. 胶体与聚合物, 2008, 26(2): 45-45
- [55] 王留成, 陈杰, 赵建宏等. 表面活性剂复配物用于中性脱墨. 纸和造纸, 2008, 27(1): 35-37
- [56] 李嘉诚, 邱学青, 冯玉红等. 单一及复合表面活性剂对联苯菊酯微乳液的影响. 应用化学, 2008, 25(8): 890-894
- [57] 张玉霞, 赵继华, 杜中玉等. AOT/Triton X-100混合反胶束体系中假丝酵母脂肪酶催化蓖麻油水解的活性. 物理化学学报, 2007, 23(9): 1483-1486
- [58] Tejas J, Jitendra M, Pratap B. Micellization and interaction of anionic and nonionic mixed surfactant systems in water. Colloids Surf., A, 2005, 260(1-3): 209-215
- [59] Liu D J, Ma J M, Cheng H M, et al. Conducting properties of mixed reverse micelles. Colloids Surf., A, 1999, 148(3): 291-297
- [60] Liu D J, Ma J M, Cheng H M, et al. Solubilization behavior of mixed reverse micelles: effect of surfactant component, electrolyte concentration and solvent. Colloids Surf., A, 1998, 143(1): 59-68
- [61] Liu D J, Ma J M, Cheng H M, et al. Fluorescence probing of mixed reverse micelles formed with AOT and nonionic surfactants in *n*-heptane. Colloids Surf., A, 1998, 139(1): 21-26
- [62] Liu D J, Ma J M, Cheng H M, et al. Investigation on the conductivity and microstructure of AOT/non-ionic surfactants/water/*n*-heptane mixed reverse micelles. Colloids Surf., A, 1998, 135(1-3): 157-164
- [63] 肖凤娟, 杨慧芳, 顾业强. Triton X-100/正己烷/环己烷反相微乳液体系合成纳米羟基磷灰石. 硅酸盐通报, 2005, (6): 109-111
- [64] 潘海敏, 杨伯伦, 李萌萌等. Analysis of the Thermodynamic Stability for the W/O Microemulsion Based on the Phase Diagram Method. 高校化学工程学报, 2006, 20(5): 679-681
- [65] 邹华生, 陈江凡, 陈文标. 油包水微乳液体系的稳定性分析. 华南理工大学学报, 2008, 36(3): 32-35
- [66] Mitra R K, Paul B K. Physicochemical investigations of microemulsification of eucalyptus oil and water using mixed surfactants (AOT+Brij-35) and butanol. J. Colloid Interface Sci., 2005, 283(2): 565-577
- [67] Eicke H F, Borkovec M, Das-Gupta B. Conductivity of water-in-oil microemulsions: a quantitative charge fluctuation model. J. Phys. Chem., 1989,

- 93(1): 314-316
- [68] 罗静卿, 赵新华, 周固. CTAB/正丁醇-正辛烷-水和盐水的拟三元体系相图及微乳液微观结构的电导研究. 高等学校化学学报, 2004, 25(6): 1085-1086
- [69] 潘庆谊, 陆晴, 程知萱等. W/O 微乳液体系稳定条件的研究. 化学研究与应用, 2001, 13(3): 284-286
- [70] 阿伦. J. 巴德, 拉里. R. 福克纳. 电化学原理和方法. 第二版, 北京: 化学工业出版社, 2005, 102-105
- [71] 程小丽, 陈复生, 李里特. 超声波技术在 AOT 反胶束萃取中的应用研究. 食品科技, 2009, 34(10): 95-98
- [72] 翁连进, 王士斌, 李夏兰. 气溶胶 OT 反胶束对 L-半胱氨酸的萃取行为研究. 化学工程, 2001, 29(6): 12-14
- [73] 陈文君, 翟利民, 李干佐等. 囊泡的自发形成-两类表面活性剂复配. 科学通报, 2003, 48(6): 562-566
- [74] 刘道军, 马季铭, 程虎民等. 混合反胶束的电导与微结构研究. 高等学校化学学报, 1997, 18(5): 800-802
- [75] 周国伟, 李干佐, 陈文君等. AOT W/O 型微乳液中 AOT 分子的构想和极性头有效面积的 FT-IR 研究. 中国科学 B 辑, 2001, 31(6): 508-512
- [76] 黄宏度, 何归, 张群等. 非离子、阳离子表面活性剂与驱油表面活性剂的协同效应. 石油天然气学报, 2007, 29(4): 101-104
- [77] 马洁, 虞慰曾. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 体系扩散系数测定方法. 首都师范大学学报, 1994, 15(3): 67-73
- [78] 刘霞. 纳米金属与合金材料的制备、特性与应用. 广东有色金属学报, 2004, 14(1): 76-79
- [79] 刘筱薇, 仵海东. 纳米金属材料研究进展. 热加工工艺, 2001, (3): 55-58
- [80] 姜灵彦, 刘传银, 蒋丽萍. 纳米材料修饰电极及其在电分析化学中的应用. 化学研究与应用, 2004, 16(5): 615-618
- [81] 姜丽英, 蔡新霞, 刘洪敏等. 纳米铂颗粒修饰薄膜金电极的新型葡萄糖传感器研究. 分析化学, 2008, 36(11): 1563-1566
- [82] 曹萌, 丁克强, 王庆飞等. 甲醇在纳米铂修饰的铂电极上的电化学氧化. 河北师范大学学报, 2007, 31(5): 642-643
- [83] 董宗木, 苏桂琴, 褚道宝等. 铂微粒修饰纳米二氧化钛电极对甲醇催化氧化的研究. 安徽师范大学学报, 2003, 26(4): 364-365
- [84] 林良宽, 乐海斌, 虞伟绘等. Pt 在燃料电池中的催化性能研究. 能源环境保护, 2007, 21(4): 33-34
- [85] 高迎春, 李茂国, 王广凤等. 银纳米修饰电极的制备及其对灿烂甲酚蓝的催

- 化研究. 分析实验室, 2004, 23(12): 78-81
- [86] 孟庆朝, 董玉环, 周长山. PVP-PdCl₂-CrCl₃/GLM-PEG400催化芳香卤化物的脱卤研究. 化学世界, 2008, 49(2): 75-78
- [87] Isse A A, Gottardello S, Maccato C. Silver nanoparticles deposited on glassy carbon: electrocatalytic activity for reduction of benzyl chloride. *Electrochem. Commun.*, 2006, 8(11): 1707-1712
- [88] Rondinini S, Mussini P R, Muttini, P. Silver as a powerful electrocatalyst for organic halide reaction: the critical role of molecular structure. *Electrochimica Acta*, 2001, 46(20-21): 3245-3258
- [89] Kiya Y, Hatozaki O, Oyama N, et al. Kinetic studies for the electrocatalytic reduction of bis(2-mercapto-1,3,4-thiadiazoyl)-5,5'-disulfide at a poly(3,4-ethylenedioxythiophene) film-modified electrode via rotating-disk electrode voltammetry. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111(35): 13129-13136
- [90] Boon E M, Barton J K. Reduction of ferricyanide by methylene blue at a DNA-modified rotating-disk electrode. *Langmuir*, 2003, 19(22): 9255-9259
- [91] Markovic N M, Gasteiger H A, Ross P N. Copper electrodeposition on Pt(111) in the presence of chloride and (Bi) sulfate: rotating ring-Pt(111) disk electrode studies. *Langmuir*, 1995, 11(10): 4098-4108
- [92] Isse A A, Giusti A D, Gennaro A. Electrochemical reduction of benzyl halides at a silver electrode. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(23): 4956-4964
- [93] Simonet J. The one-electron reduction of primary alkyl iodides at palladium and palladated surfaces: a facile source of alkyl radicals. *Electrochem. Commun.*, 2005, 7(1): 74-80
- [94] Poizat P, Laffont-Dantras L, Simonet Jacques. The one-electron cleavage and reductive homo-coupling of alkyl bromides at silver-palladium cathodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2008, 624(1-2): 52-58
- [95] Isse A A, Giusti A D, Gennaro A. One-versus two-electron reaction pathways in the electrocatalytic reduction of benzyl bromide at silver cathodes. *Tetrahedron Letters*, 2006, 47(44): 7735-7739
- [96] 张学会, 刘静. 脉冲电沉积法制备纳米材料的研究进展. *材料保护*, 2009, 42(6): 53-57

附录 A 攻读学位期间所发表的学术论文目录

- [1] Ying X F, Zhou H H, Hu J Q, et al. Electrochemical behavior of $K_4Fe(CN)_6$ in [bmim]PF₆/TX-100/H₂O based microemulsions. *J. Appl. Electrochem.*, 2009, 39(8): 1273-1278
- [2] Zhang G P, Zhou H H, Hu J Q, et al. Pd nanoparticles catalyzed ligand-free Heck reaction in ionic liquid microemulsion. *Green Chemistry*, 2009, (11): 1428-1432
- [3] 胡佳琪, 旷亚非, 周海晖等. AOT/Triton X-100 混合反胶束体系的导电性能. *物理化学学报*, 已接收, 待发表, 文章编号 2010-10-089

致 谢

值此论文完成之际，将最真挚的感谢给予我的导师旷亚非教授和周海晖教授。本论文能够顺利完成，离不开导师的悉心关怀和指导。三年的研究生学习生活教会了我很多，导师精深的学术造诣、渊博的知识、严谨的治学态度、谦虚的人生品格和诲人不倦的工作作风使我受益匪浅，在此谨向导师表示崇高的敬意！

人生中最美好的七年，我选择湖大跟我一起度过，感谢我的母校对我的培养和教育，为我的人生留下了很多美好的回忆。

感谢课题组的陈金华教授、何德良教授以及金防教研室其他老师三年来的悉心指导和帮助，祝老师们事业顺利，身体健康！

三年的学习生活中我得到了张国平、付超鹏、英晓芳、张景玲、黄振华、陈娟、吴显平、孙璐、谢玎等同学的大力支持和帮助，在此表示感谢，希望他们事业有成、学业顺利！

忠心感谢我的父母和亲人，是他们的付出和支持给予我物质和精神上的鼓励，今天的成绩离不开他们辛勤的培育。祝愿他们身体健康！

谢谢所有帮助过我的朋友！

胡佳琪

2010年4月8日