

硫化物纳米级粒子化膜的形成与气相性质的影响*

朱玮瑶 姜海莲 张兰辉 赵启文

(北京大学物理化学研究所, 北京 100871)

摘要 采用偏振反光光度、紫外及可见光谱、电子显微镜形貌观察、粒子大小测定及电子衍射等方法加以系统研究硫化锌纳米级粒子化膜的制备与气相性质的影响。

关键词: 不溶膜上化学反应, 纳米级粒子化膜, 硫化锌, 花生酸

物理尺寸介于 1-10nm 之间的半导体粒子由于尺寸量子化效应表现出许多与大块相不同的性质^[1], 显示出大块物质所不具备的导电特性、光电特性、光吸收特性及光催化能力^[2]。已有报导, 光照 PbSe 和 HgSe 的水溶胶可产生氢气; 用 CO₂ 饱和粒径小于 5nm 的 CdSe 胶体溶液, 在适当的光照下可以生成甲酸^[3]等。显然, 这些特性对于当今高新技术的发展有重要意义, 因而形成了一个多方关注的研究领域——纳米材料。

为制备纳米材料已发展了多种方法。既有物理的^[4,5], 也有化学的, 其中许多是以胶体化学为基础发展起来的^[6,7,10-12]。利用两亲分子不溶物单分子膜上化学反应制备半导体纳米粒子是近几年提出的新方法^[13-15]。它的基本原理是利用离子型不溶膜的双电层中负载的反离子与适当的试剂反应生成半导体化合物。选择适当的不溶膜和反应条件可以将产物粒子控制在纳米尺度 (1-10nm) 的范围。与其他方法相比, 此法的优点是, 1) 可以通过多种条件的变化, 例如膜的组成与状态、底液的组成与浓度、添加剂的影响、反应试剂的浓度、进样速度、进样方式、反应温度, 调控形成粒子的大小和形态; 2) 形成的纳米粒子自动聚集成几十到几百纳米厚的薄膜, 叫做粒子化膜, 此膜具有相当好的刚性, 可以采用比较简单的水平法与液相分离, 便于形成应用器件; 3) 粒子化膜具有相当好的稳定性, 在使用金属网水平移出液面后, 不加任何保护措施的情况下可在空气中稳定数周。

不溶膜上化学反应法形成粒子化膜也可以说是一种仿生方法。许多生物的骨和壳就是经过膜上化学沉积而形成的^[16]。但是, 同样的化学反应, 例如钙离子与碳酸根离子作用形成沉淀碳酸钙, 发生在不同的生物膜上可形成性质悬殊的物质——蛋壳和珍珠。其中的奥秘还有待揭示。不溶膜上化学反应法形成粒子化膜的研究必将有助于人类对有关生命过程的认识。

由此可见, 关于不溶膜上化学反应法形成粒子化膜的物理化学研究有着重要的理论和实际意义。表面化学反应的特点是体系必然涉及多相, 即同时与气相、溶液相及表面相有关。各相的物理化学性质将对表面化学反应有不同的影响。对其中规律性的了解无疑是发展此方法的基础。本

1996-08-16 收到初稿, 1996-10-20 收到修改稿。联系人: 朱玮瑶。* 国家自然科学基金资助项目。

工作以硫化物为体系研究各种有关的物理化学因素对粒子化膜形成的影响, 探索其中的规律和原理. 本文报导其中的第一部分: 气相性质的影响.

1 实验部分

1.1 药品 花生酸: 市售化学纯试剂, 经丙酮-水 (5:1) 混合溶剂重结晶 5 次、乙酸重结晶 5 次, 得到白色结晶, 熔点 74.5-75.1 °C. 氯仿: 分析纯试剂, 无挥发残余物. 水: 去离子水经高锰酸钾浸泡过夜后蒸馏得到. 氯化锌、硫化钠 ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、盐酸, 均为市售分析纯试剂.

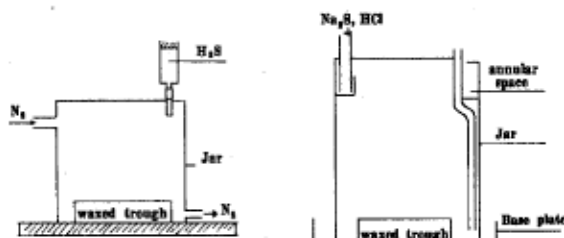


图 1 制备硫化物纳米粒子的不溶膜化学反应器

Fig.1 Chemical reaction equipment for particulate film generation

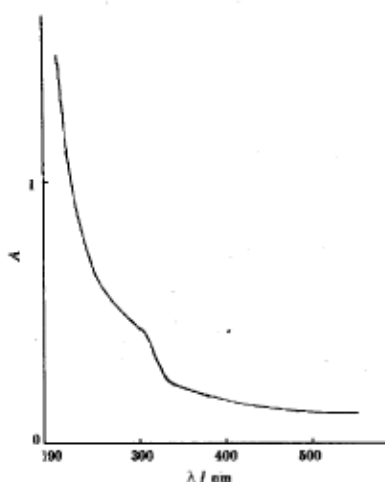


图 2 硫化锌粒子化膜的紫外可见吸收光谱图

Fig.2 UV-visible spectroscopy of ZnS particulate film

1.2 方法 粒子化膜的制备工作包括制备不溶膜和进行硫化物生成反应. 采用直接铺展成膜法在含有氯化锌的底液上制备具有所需表面浓度的花生酸单分子膜. 铺展溶液为花生酸的氯仿溶液. 在置于恒温箱中的膜反应器 (图 1) 中进行表面硫化反应. 装置 a 采用注入法加硫化氢; 装置 b 采用即时反应法在膜反应器上部环形液槽中由硫化钠与盐酸反应生成硫化氢气体.

粒子化膜的检测, 采用偏振光反射光度测定监测成膜过程^[13-15]. 将形成的粒子化膜以水平移膜法转移到石英片上, 用日本岛津株式会社出品的 UV-250 光谱仪作可见与紫外吸收光谱; 以水平捞膜法制作粒子化膜电镜样品,

用 EDAX J200cx-159-10 型透射电子显微镜进行形貌观测, 拍摄粒子化膜的外观图象及纳米粒子的电子衍射图. 根据电镜照片测算粒子平均大小.

2 结果与讨论

2.1 粒子化膜形成与进气方式的影响

2.1.1 粒子化膜制备 不溶物单分子膜上化学反应法制备硫化物纳米粒子膜的基本过程是, 气相中的硫化氢分子扩散到不溶膜双电层中, 与其中的金属离子反应生成硫化物分子, 这些分子结合成微粒子附着于不溶膜上并彼此聚集, 形成粒子化膜. 制备粒子化膜工作分两步.

1 形成反应基质膜 采用花生酸凝聚膜 ($A=0.20\text{nm}^2$, $\pi=26\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$) 作为反应基质. 成膜方法可有两种, 即压膜法和直接铺展法. 前者是将一定量铺展液均匀滴加在较大面积的底液表面上, 待溶剂挥发后压缩膜面积使之达到所需的膜密度和状态. 后一方法则将一定量的铺展液滴加在确定大小的液面上, 待溶剂挥发后形成所需密度和状态的基质膜. 前一方法所需装置较为复杂, 操作不便. 后一方法存在基质膜铺展不匀的危险, 但设备简单, 操作便利. 这种铺展不匀势必导致所得膜压低于用前一方法得到的结果. 故比较两种方法所得到的基质膜的表面压可以检验直接铺膜法的效果. 实验结果表明, 用两种方法按实验条件在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时形成的花生酸膜 ($A=0.20\text{nm}^2$, $\pi=26\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$) 的表面压相差在实验误差范围之内, 排除了在本工作的实验条件下直接铺展法成膜不均匀的问题.

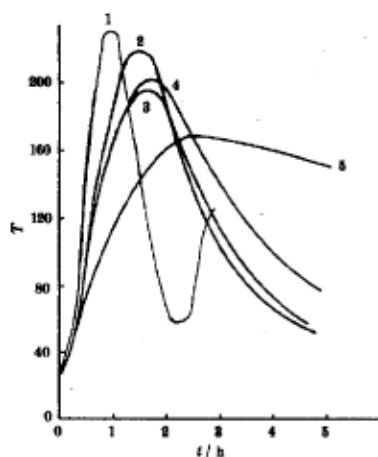


图 3 液面反光度 - 时间曲线

Fig.3 Reflectivity-time curves

$25\text{ }^\circ\text{C}$, substrate: curve 1, 5.0×10^{-3} , curve 2-5, $1.0\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ZnCl}_2$ solution. volume of H_2S : curve 1, 2mL, from curve 2 to curve 5: 3, 2, 1, 0.5mL, respectively

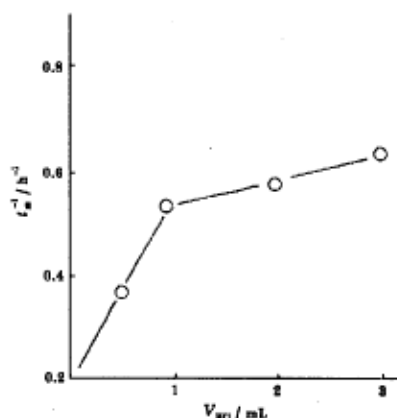


图 4 硫化氢进气量对成膜速度的影响

Fig.4 The effect of the amount of H_2S on the rate of particulate film formation

2 不溶膜上化学反应 在涂蜡小盘中装入底液, 用直接成膜法制成基质膜后, 将体系密闭, 用高纯氮气清洗体系, 恒温后加入硫化氢. 使用装置 a 时, 打开装有定量硫化氢气体的注射器与体系间的通道, 使气体缓慢地扩散到反应体系中^[13]. 几分钟后, 液面显示淡淡的无色雾状, 而液面反光度无明显变化. 这说明表面不溶膜上开始生成少量硫化物分子. 随时间推移, 液面反光性增强. 半小时后, 膜的边缘处率先显出淡黄颜色. 膜的颜色随反应进行不断变化, 边缘依次出现黄、金、粉红、紫、蓝、绿、黄的颜色, 并向内部推移. 这种颜色现象是入射白光经反射后缺少了某种单色光的结果. 已知此体系并不吸收可见光, 这种缺失光波应为入射光在气/膜界面和膜/水界面两束反射光发生干涉的结果. 众所周知, 当两束光的光程差等于某一单色光的半波长时, 两者将互相削弱, 甚至完全抵消. 反射光由于缺失此波长的辐射而显示其补色. 此处光程差取决于膜厚及膜的折射率. 我们曾用椭圆偏振仪测定了不同颜色的膜的折射率, 结果表明相差很小, 其影响可以忽略. 故此光程差主要取决于膜的厚度. 鉴于蓝光波长最小, 随膜厚增加, 光程差应

首先达到蓝光的半波长值, 导致蓝光缺失并使膜显示其补色 - 黄色. 随膜厚继续增加波长较长的光陆续发生干涉消光, 使膜相继显示橙、红、紫、绿、黄的颜色变化. 因此, 膜的颜色可用来指示膜厚的不同. 实验表明, 经一段时间 (多于一小时) 后液面颜色趋于一致、稳定, 指示形成了具有一定性能的粒子化膜.

2.1.2 吸收光谱 物理尺寸介于 1-10nm 之间的半导体粒子由于尺寸量子化效应使导带能级移向较高能量方面、价带能级移向较低能量方面, 带隙能变大. 这导致吸收光谱的吸收极限蓝移. 其变化情况随粒子大小而异. 在一定范围内, 粒子尺寸越小蓝移程度越大. 因此, 紫外可见吸收光谱是研究纳米材料性能的重要手段.

图 2 是应用前面所说方法在加入 2mL 硫化氢条件下得到的硫化锌纳米级粒子化膜的紫外与可见光谱图, 已知硫化锌大块相的光谱吸收极限为 360nm^[14].

所得谱图指示, 制得的硫化锌粒子化膜的光谱吸收极限已蓝移到 340nm. 这再次证明使用上述装置和方法成功地制备了纳米级粒子化膜.

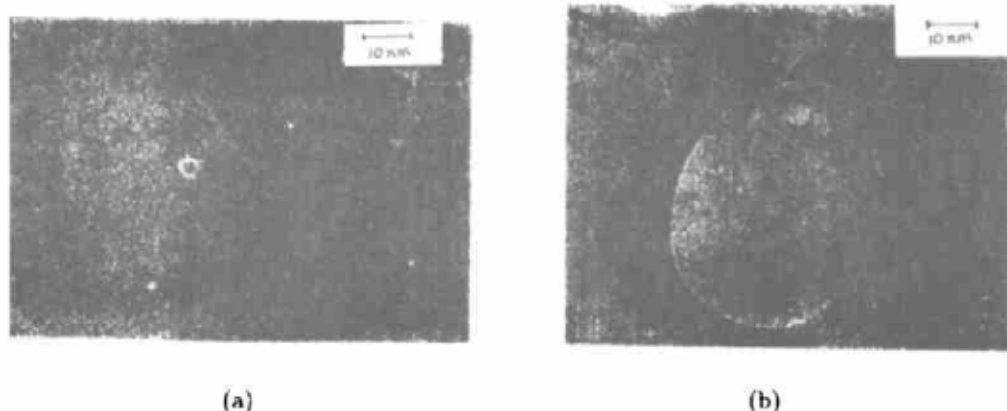


图 5 硫化锌粒子化膜电镜照片

Fig.5 TEM photographs of ZnS particulate film

(a) On polymer film supported by copper net;

(b) On polymer film with micro-pore supported by copper net

2.1.3 进气方式的影响 从上面的讨论可知膜面不同区域显示不同颜色的现象指示膜的厚度不均匀. 它可能是因为采用装置 a 时一段时间内硫化氢浓度分布不均所致. 为此, 将膜反应器由 a 式改进成 b 式 (图 1b), 即在外罩内部增加一环形液槽. 将一定量硫化钠溶液与过量盐酸混合后迅速注入环形槽中, 反应生成的硫化氢从四面八方向下扩散到液体表面. 为进一步缩小生成的硫化氢扩散到膜上不同地方的路程差, 还增加了外罩高度以减小环形槽至盘上各点的距离比. 这些措施改善了粒子化膜的均匀性, 表现在制备硫化物粒子化膜的过程中液面不再出现彩环.

2.2 进气量的影响

2.2.1 膜的颜色 表 1 列出进气量不同时, 在花生酸凝聚膜上生成的硫化锌粒子化膜的颜色. 可以看出, 随进气量增加和反应时间延长膜的颜色由无色逐步变化为黄色、金色. 实验结果指示, 反应 1.5h 时生成的膜都很薄, 反应 4h 生成的膜较厚, 其中硫化氢量为 0.5mL 者较薄. 由

如进气量 5mL), 过大不仅使得膜上反应形成的粒子尺寸变大 (见后面的讨论), 而且会引起溶液中的硫化反应, 生成较大的固体粒子悬浮于液相之中, 妨碍纳米级粒子化膜的形成。

表 1 液面的颜色与进气量

Table 1 Colours of the films

reaction time/h	amount of H ₂ S/mL			
	3.0	2.0	1.5	0.5
1.5	N	N	N	N
4.0	G	G	G	Y

* N— colourless (无色), G— golden (金色), Y—yellow (黄色).

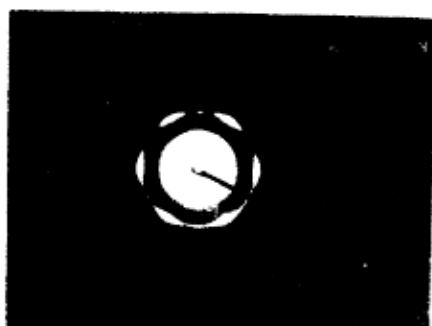


图 6 膜中硫化锌粒子的电子衍射图

Fig.6 Electron diffraction pattern of ZnS particule in film

速度和膜的厚薄。图 3 曲线 2、3、4、5 是在不同进气量条件下的结果。它们形状相似, 都有一个最大值, 但达到最大值所需的时间 (t_m) 不同。对于同样成分的粒子化膜, t_m 可指示形成同样的粒子化膜所需的时间。故以 $1/t_m$ 对硫化氢用量作图则可看出随硫化氢进气量对成膜速度的影响, 所得结果示于图 4。可以看出, 随硫化氢进气量减少, 成膜速度变慢。显然, 这是反应物浓度影响反应速度的一般规律的表现。当硫化氢量从 0.5mL 增加为 1.0mL 时成膜速度迅速上升, 而继续增加硫化氢用量, 成膜速度却上升缓慢。

2.2.3 电镜观测 图 5 是硫化锌粒子化膜的外观电镜照片, 图 6 是它的电子衍射图。图 5a 为用方化膜铜网制样的电镜照片, 放大倍数为十万倍。由此统计得出硫化锌粒子的平均粒径为 4.7nm, 说明用上述设备和方法成功地制备了纳米级粒子化膜。图 5b 是使用微孔铜筛网制样得到的电镜照片, 它所显示的良好成膜情况说明此法制备的纳米级粒子化膜在没有高分子膜支撑的情况下仍具有很好的刚性、易转移性及稳定性 (在电镜制样两周后观测结果)。电子衍射图形说明粒子化膜是由晶形为面心立方的小晶体堆积而成。由此计算得到的晶胞参数 (5.32Å) 与硫化锌晶体的文献结果相符^[14]。

在不同进气量条件下从电镜照片统计得到的粒平均直径也不相同。表 2 示出从电镜照片统计出反应一个半小时和四个小时得到的膜上粒子平均直径。可以看出, 粒子大小随硫化氢用量有所

2.2.2 液面反光度曲线 平面偏振光以 Brewster 角入射液面时反射光强为 0。Brewster 角随入射光波长和反射面两侧介质折光系数而异。入射角偏离 Brewster 角则反射光强增加。因此, 在入射光波长固定的条件下, 反射光强随界面组成而变。图 3 曲线 1 是硫化锌粒子化膜形成过程中反光度变化的典型结果。可以看出, 它们的共同规律是, 随反应进行液面反光度逐步上升。到一定程度后, 曲线先通过一最大值变为随时间增加而降低, 再经过一最小值随时间而增加。这是粒子化膜成长导致两界面反射光光程差改变的结果。由此可见, 液面反光度随时间的变化可以反映出不同膜上化学反应进行的程度, 形成粒子化膜的

改变, 加入 2mL 硫化氢生成的硫化物粒子最小. 粒子大小应由表面成核数量与反应产物总量相对关系决定的. 成核数量应与花生酸基质膜上反应位的数目及硫化氢浓度有关. 在固定基质膜及底液条件下, 起初成核数量随硫化氢量增加而增加, 到一定程度, 基质膜上反应位的数目成为成核数量的控制因素, 则可能出现硫化氢量虽然变大而成核数目却变化很少的结果. 这时, 反应产物量仍随反应物用量增加而增加, 故粒子尺寸变大. 因此, 在适宜条件下可能得到最小的粒子大小.

表 2 ZnS 粒子大小随硫化氢进气量的变化

Table 2 Particle sizes of ZnS particulate film generated with different H₂S amount

V _{H₂S} /mL	d/nm (1.5h)	d/nm (4.0h)
3.0	5.0	6.1
2.0	4.0	4.7
1.0	4.1	5.5
0.5	4.5	5.5

总之, 从形成粒子化膜的速度和粒子尺寸两方面来看, 硫化氢最佳用量, 对生成纳米级粒子化膜有重要影响, 在我们的设备及实验条件下为 2mL.

参 考 文 献

- 1 Brus L. *J. Phys. Chem.*, **1986**, **90**:2555
- 2 Henglein A. *Chem. Rev.*, **1989**, **89**:1861
- 3 Nedeljkovic JM, Nenadovic MT, Micic OT, Nozik AJ. *J. Phys. Chem.*, **1986**, **90**:12
- 4 Ploog K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, **27**:593
- 5 Martin TP. *Ber. Buns. Phys. Chem.*, **1984**, **88**:300
- 6 Fojtik A, Weller H, Henglein A. *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, **120**:552
- 7 Rossetti R, Ellison JL, Gibson JM, Brus LE. *J. Chem. Phys.*, **1985**, **83**:1406
- 8 Herron N, Wang Y, Eddy MM, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, **111**:530
- 9 Gao G., Rabenberg LK, Nunn CM, Mallouk TE. *Chem. Matter*, **1991**, **3**:149
- 10 Fendler JH. *Chem. Rev.*, **1987**, **87**:877
- 11 Yi KC, Fendler JH. *Langmuir*, **1990**, **6**:1519
- 12 Liu CY, Bard AJ. *J. Phys. Chem.*, **1989**, **93**:3232
- 13 Zhao XK, Xu S, Fendler, JH. *Langmuir*, **1991**, **7**:520
- 14 Zhao XK, Fendler JH. *J. Phys. Chem.*, **1991**, **95**:3716
- 15 Zhao XK, Fendler JH. *Chem. Matter*, **1991**, **3**:168
- 16 Mann S. *Nature*, **1988**, **332**:119

The Generation of Nano-Size Sulphide Particles by Chemical Reaction in Insoluble Film and the Effect from Gas Phase

Zhu Buyao Jiang Hailian Zhang Lanhui Zhao Qiwen

(Institute of Physical Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Abstract The generation of nano-size particles by chemical reaction is a new method with advantages, which provides nano-size particles in a form of thin film called particulate film. Since the chemical reaction takes place at surface, it would be effected by the physicochemical properties of the gas phase, liquid phase and surface phase. In this work, light reflectivity measurement, transmission electron microscopy, UV-visible spectroscopy and electron diffraction technique have been used to investigate the effects of the properties of gas phase on the particulate film formation of ZnS.

Keywords: Chemical reaction at insoluble monolayer, Nano-size particulate film, Zinc sulphide, Arachidic acid