

大功率超声波场中纳米硫化铅溶胶制备¹

宋岳, 水淼, 王青春, 黄锋涛, 任元龙

宁波大学材料科学与化学工程学院, 浙江宁波(315211)

E-mail: songyue@mail.nbu.edu.cn

摘要: 本文提出了一种采用课题组设计、委托制造的大功率(发射功率 2KW)脉冲超声反应器中液相合成小粒度纳米硫化铅溶胶的方法,该方法具有时间短、粒度小、粒径大小均匀、合成条件温和等特点。用 X-射线衍射分析得到的为方铅矿型硫化铅,经过 Nano-scope IIIA 原子力显微镜发现获得的纳米硫化铅溶胶的粒度在 7~8 纳米左右,且粒径分布较为均匀,紫外可见分析表明该粒度的硫化铅溶胶的吸收限在 670nm 左右,与非纳米粒径相比吸收限大为蓝移,体现了量子尺寸效应。

关键词: 纳米硫化铅溶胶; 高功率间歇超声波反应器; AFM

中图分类号: O648

1. 引言

纳米微粒由于其纳米尺度,具有量子尺寸效应、表面效应等从而展现出许多特有的性质和功能,对微粒的光学、光化学、电学及非线性光学性质等具有重要影响,纳米材料的制备近年来已经越来越为材料科学工作者所重视^[1]。

硫化铅是 IV-VI 窄带立方晶系半导体盐类, 具有独特的光学和电学性质, 在光电设备中有着广泛的应用, 如红外探测头、Pb²⁺选择性探头等。有研究者尝试了不同的方法合成纳米硫化铅, 如水热法^[2]、气相沉积法^[3], 然而在这些方法中, 往往需要复杂的控制手段、很高的反应温度和反应压力、特殊的反应条件, 很长的反应时间等, 而且采用这些方法得到的纳米粒子往往粒子均匀程度较差, 大小不一, 粒度大都在 40~50 纳米以上。粒度均匀(单分散)、小粒径(<10 纳米)常温液相合成目前报道还很少。

我们知道, 超声波在液相体系中, 有复杂的物理和化学作用, 物理作用包括强化传质和传热。化学作用源于声控化, 由超声激发的液体中气泡的形成、生长、收缩、再生长、再收缩, 经过周期性震荡, 这些群气泡最终以高速度崩裂, 释放出巨大的能量, 产生速度高到 110mS⁻¹ 的高度微射流, 具有强烈的冲击力; 空化气泡在爆炸的瞬间能产生局部的高温(约 5000K), 局部的高压(约 100Mpa), 加热和冷却的速率大于 10¹⁰K/S。这些极端的条件可以使得纳米粒子成核所赖以进行的如水解、氧化还原等反应的速率呈数十倍的提升, 从而在瞬间获得大量的晶核。而空化气泡在崩裂时, 产生的射流和乱流场使得成核晶粒之间的碰撞和摩擦则可能会大大降低晶核的生长和团聚的速率。从晶体生长的成核和晶核生长

$$r^* = \frac{2V_\gamma}{3k_B T \ln(S)}$$
 理论^[4,5]来看, 如果要获得颗粒均匀度很好的单分散、小粒径纳米粒子, 那

么短暂的一次性大量成核、短暂的晶核生长时间(突然停止)以及维持恒定的过饱和度都是重要的有利条件。我们看到, 超声波在液相体系中的物化特性非常有利于单分散、小粒径纳米粒子的制备。

本文在高强度可变脉冲超声环境下, 采用液相合成在短时间、常温下得到粒度分布均匀、粒度小(7~8 纳米)的硫化铅溶胶。

¹ 本课题得到了宁波市科技局项目 2006B100064 的资助。

2. 实验部分

2.1 实验过程

配置 $Pb^{2+}0.1mol$ 的 $PbAc$ [北京化工厂, 分析纯]25ml, 用水稀释 10 倍后加入适量 1% 的 PVA[上海金树树脂有限公司, 聚合度 2000]溶液, 将此溶液 250ml 放置在烧杯中, 将超声波探头伸入到液面下方 1 厘米, 启动超声波发生器, 调节脉冲的间歇比为 1, 脉冲宽度 1.0 秒钟, 同时从储液杯滴加含 $S^{2+}0.01mol$ 的 Na_2S 溶液 250ml, 滴加完成后继续超声振荡 10 分钟得到硫化铅溶胶。

2.2 实验设备与分析仪器

高功率超声波反应装置为深圳市新诺科超声设备有限公司定制, 超声最大功率 2KW, 探头截面积 $5mm^2$, 如图 1 所示, 1 为 3 个反应物储液杯, 能够同时添加 3 种物料, 反应物储液杯在恒温液槽中, 能够控制初始反应物温度; 2 为反应器; 3 为超声波探头; 4 为反应温度检测(在强脉冲超声作用过程中反应体系的温度可能会大幅度地升高); 5 为超声波控制器, 能够控制产生 0.001 秒到 100 秒之间的脉冲宽度, 并能够调节脉冲的间歇时间和强度。在采用该超声反应设备时, 将一种反应物置于烧杯中, 将脉冲探头适度地没入液面以下, 然后通过控制玻璃旋钮的开启度控制其他反应物滴加到烧杯的速度, 同时以 2KW 超声强度和 1:1 间歇比的高强度脉冲作用到反应体系中完成反应。如图 1 所示^[6]。

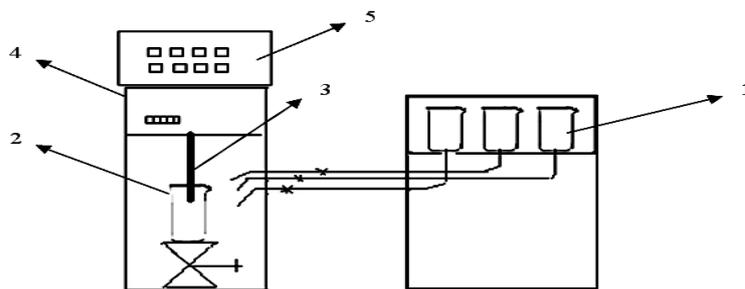


图 1 高强度脉冲超声波发生器图示

1 反应物储液杯; 2 反应器; 3 超声波探头;
4 温度检测器; 5 超声波控制器

Fig.1 The graph of high power pulse ultrasonic generator

1 liquid stored cup; 2 ultrasonic reactor; 3 ultrasonic probe;
4 temperature detector; 5 ultrasonic monitor

波发生器图示

X-射线衍射在德国 Bruke 公司 D8 Advance 上进行, 功率为 $35kV \times 45mA$, 选用 $Cu K_{\alpha}$ 辐射, 采用定时阶梯扫描方式收集衍射峰型, 阶宽 0.02° , 步速为 $1^{\circ}/min$ 。

AFM 在美国 DI(Digital Instrumental)公司的多模式扫描探针显微镜 NanoScope IIIA 上进行, X-Y 扫描范围 $1\mu m \times 1\mu m$, 工作模式为原子力轻敲模式(Tapping Mode)。

紫外可见分析在日本岛津 UV-2501PC 紫外可见分光光度计测定, 分辨率为 $0.1nm$, 波长重复精度为 $\pm 0.1nm$ 。

3. 结果与讨论

3.1 硫化铅纳米溶胶的 XRD 分析

图 2 为所合成的纳米硫化铅 X 射线衍射图谱(A)。从图上看, 在 $20^{\circ} \sim 70^{\circ}$ 范围内, 分别于 2θ 等于 26.0° , 30.0° , 43.0° , 51.0° , 53.4° , 62.5° , 68.9° 处出峰。其各峰强度如下: 30.0° 峰的强度最强, 26.0° 峰的强度次之, 43.0° 峰强度较 26.0° 峰弱一点, 为中强峰, 53.4° , 62.5° , 68.9° 等峰强度较 51.0° 峰弱。由于颗粒为纳米尺寸, 因此峰比较宽。得到的纳米硫化铅同方铅矿型硫化铅标准谱图对比, 峰位、强弱情况基本一致, 可见我们的得到的是纯的方铅矿型硫化铅。

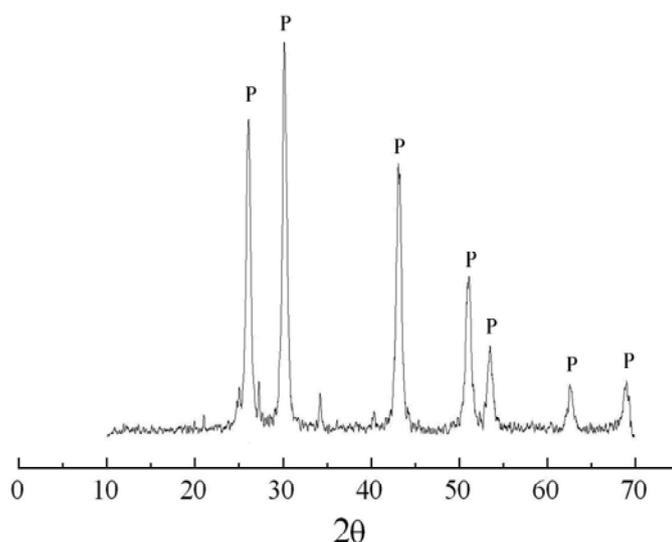


图 2 纳米硫化铅 X 射线衍射图谱

Fig.2 The X-ray diffraction of nano-sized lead sulfide sol

3.2 硫化铅纳米溶胶的 AFM 和 UV-vis 分析

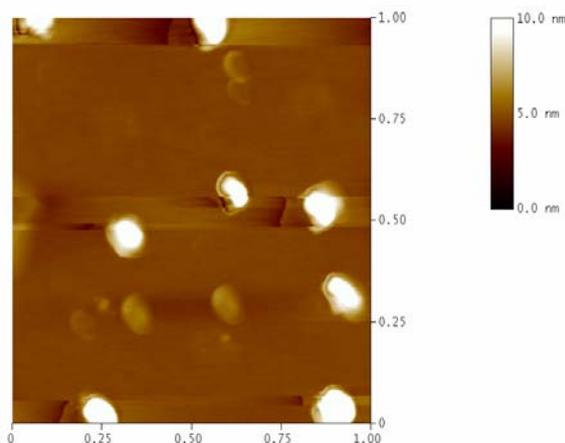


图 3 纳米硫化铅溶胶的 AFM 图

Fig.3 The AFM of nano-sized lead sulfide sol

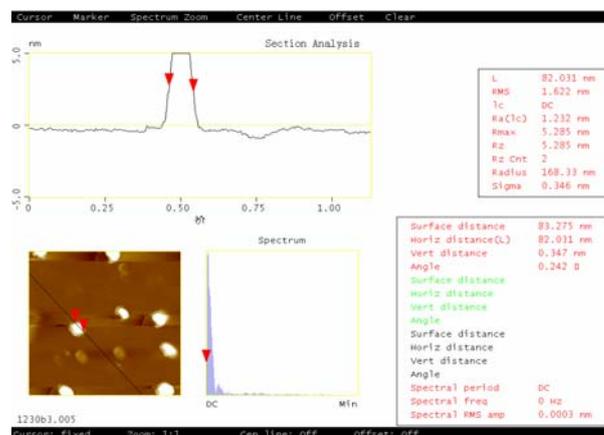


图 4 硫化铅纳米溶胶的区域分析

Fig.4 Section analysis of nano-sized lead sulfide sol

图 3 是硫化铅纳米溶胶的原子力显微镜扫描图，扫描的区域为 $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ ，从图 4 区域分析来看，硫化铅纳米粒子基本上呈现球形，粒度大约只有 7~8 纳米左右。从图中显示的 8-9 个粒子看，纳米粒子的粒度分布比较均匀，且互相独立没有形成团聚状态。

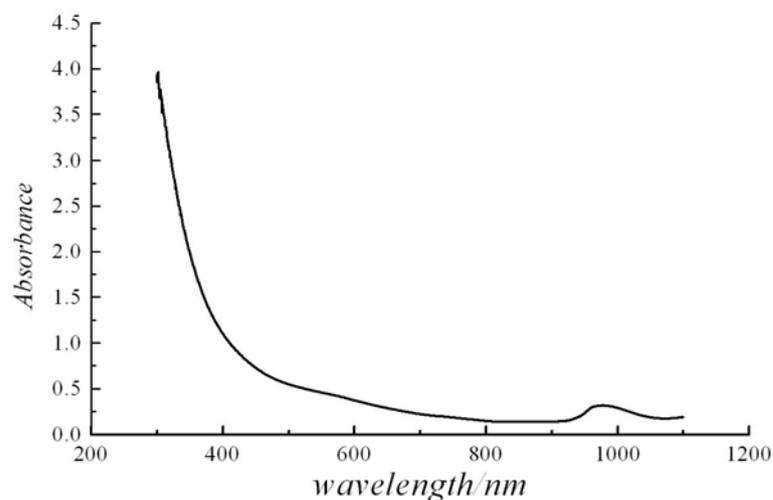


图 5 纳米硫化铅溶胶 UV-Vis 吸收光谱

Fig.5 UV-Vis absorption spectra of nano-sized lead sulfide sol

如图5所示为纳米硫化铅溶胶的紫外可见吸收光谱，从图中看，其吸收限为670nm左右。与大粒度的硫化铅吸收限3200纳米相比^[7]，发生了明显的蓝移。纳米晶格硫化铅微粒的大小已经小于激子波尔半径(约18纳米)，产生了明显的量子效应。

3.3 表面活性剂作用机理

聚乙烯醇在小粒径、均匀粒度纳米硫化铅溶胶的合成中起了重要的作用，从结构特点上看，聚乙烯醇具有亲水性的羟基基团和亲油性的烷基，亲水性的羟基在硫化铅溶胶表面形成较强的吸附，形成一层高分子壳层，这一层高分子层在纳米硫化铅粒子之间形成排斥作用而阻止其互相团聚如图6所示。

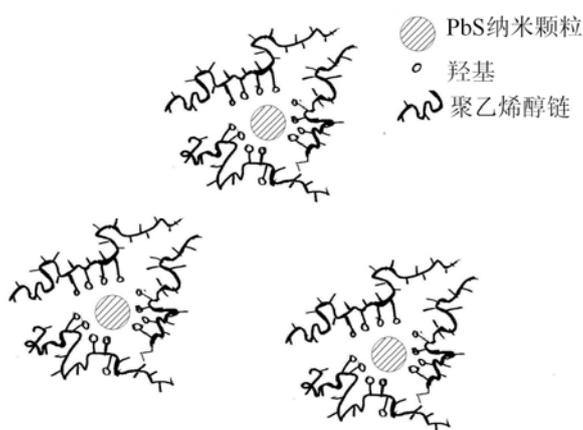


图 6 表面活性剂的作用机理

Fig.6 Surface active agent mechanism

4. 总结

(1) 提出了一种采用高功率(发射功率 2KW)脉冲超声反应器中液相合成小粒度纳米硫化铅溶胶的方法, 该方法具有时间短、粒度小、粒径大小均匀、合成条件温和等特点。合成得到的纳米硫化铅溶胶粒度在 7~8 纳米左右, 且粒径分布较为均匀, 紫外可见分析表明该粒度的硫化铅溶胶的吸收限在 670nm 左右, 与非纳米粒径相比吸收限大为蓝移, 体现了量子尺寸效应。

(2) 聚乙烯醇在小粒径、均匀粒度纳米硫化铅溶胶的合成中起了重要的作用, 通过亲水性基团在纳米硫化铅溶胶表面的吸附和憎水基团基团之间的相互排斥维持小粒度胶体溶液的稳定性。

参考文献

- [1] G.Schmid. Large clusters and colloids. Metals in the embryonic state. [J]. Chem. Rev., 1992, 92 (8), 1709-1727.
- [2] 李文戈, 戴洁, 卞国庆, 杨巍. 硫化铅纳米材料合成的新方法 [J]. 化学研究, 2001, 12(4): 9-11.
- [3] C.Kaito, Y.Saito, K.Fujita. A New Preparation Method of Ultrafine Particles of Metallic Sulfides. [J]. Jpn. J. Appl. Phys., 1987, 26: L1973-L1975.
- [4] C. Burda, Xiaobo Chen, R. Narayanan, and M. A. El-Sayed. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes [J]. Chem. Rev., 2005, 105 (4), pp 1025-1102.
- [5] Xiaogang Peng, J. Wickham, and A. P. Alivisatos. Kinetics of II-VI and III-V Colloidal Semiconductor Nanocrystal Growth: "Focusing" of Size Distributions. [J]. J. Am. Chem. Soc., 1998, 120 (21), 5343-5344.
- [6] 任元龙, 水淼, 周星飞, 周湘池, 浦炳寅. 一种纳米硒溶胶的制备方法.[P]. 中国专利, ZL200410093254.9, 2004.
- [7] H. Berger, H.-H. Niebsch, A. Szczerbakow. Lattice parameters in the solid-solution system PbS_xSe_{1-x} [J]. Cryst. Res. Technol., 1985, 1(20): K8-K10.
- [8] R. S. Kane, R. E. Cohen, and R. Silbey. Synthesis of PbS Nanoclusters within Block Copolymer Nanoreactors. [J]. Chem. Mater., 1996, 8 (8): 1919-1924.

The preparation of nano-sized Lead Sulfide in high power pulse ultrasonic reactor

Song Yue, Shui Miao, Wang Qingchun, Huang Fengtao, Ren Yuanlong
The Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo (315211)

Abstract

This paper proposed a liquid phase method to synthesize the small, even sized nano lead sulfide sol in high power (2KW) pulse ultrasonic reactor, which is designed by our research group. The characteristics of this method are the short time, the small granularity, the equal particle size and the mild synthesis condition. The particle size of synthesized Galena lead sulfide revealed by x-ray diffraction analysis is about 7~8 nanometer and the grain size distribution is even examined by Nano-scope IIIA Atomic Force microscope. Ultraviolet and visible spectroscopy shows that the absorption limit of this lead sulfide sol is about 670nm. Compared with the normal sized lead sulfide, the absorption limit is greatly blue shifted because of the quantum size effect.

Keywords: nano lead sulfide sol; high power pulse ultrasonic reactor; AFM

作者简介: 宋岳, 男, 1984 年生, 硕士研究生, 主要研究方向是纳米材料、碳化硅陶瓷材料。