

• 研究论文 •

仿生支撑液膜法制备硫化锌自组装纳米球链

孙冬梅^a 吴庆生^{*,a} 朱 勇^a 丁亚平^b

(^a 同济大学化学系 上海 200092)

(^b 上海大学化学系 上海 200436)

摘要 采用了一种全新的化学仿生方法——载体支撑液膜法制备 ZnS 纳米球链。常温常压条件下, 利用含邻菲罗啉载体的支撑液膜(SLM)反应体系选择性传输 Zn^{2+} 至膜另一侧, 在 SLM 模板作用下, 控制结晶位点, 定向结合阴离子, 加上局部过饱和及界面成核的影响, 成功制备出由 8~30 nm 纳米粒子自组装的直径范围为 250~300 nm ZnS 球链。由 XRD 和 TEM 的结果显示, 其结构为立方闪锌矿, 晶格常数为 $a=0.5390$ nm。本文还对其荧光性质及产物形成机理进行了初步探讨。

关键词 支撑液膜; 仿生; ZnS; 纳米球; 链状

Biomimetic Self-assembly Synthesis of ZnS Chain-like Nanospheres with Supported Liquid Membrane

SUN, Dong-Mei^a WU, Qing-Sheng^{*,a} ZHU, Yong^a DING, Ya-Ping^b

(^a Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092)

(^b Department of Chemistry, Shanghai University, Shanghai 200436)

Abstract A novel synthesis method of ZnS chain-like nanospheres by supported liquid membrane system has been investigated. The system, with *o*-phenanthroline as a mobile carrier, can selectively transport zinc ions to the other side of the membrane. Nucleation process was under the control of SLM template effect by directionally combining anion, local super saturation solution and the interfacial microenvironment. XRD and TEM data indicated that the crystal has cubic structure of blende with cell constant of $a=0.5390$ nm in the range of 250~300 nm. In addition, the morphological formation mechanism and luminescence properties of ZnS have been discussed.

Keywords supported liquid membrane; biomimetic; zinc sulfide; nano-sphere; chain-like

由于膜体系具有材料自组装的功能和分子构建的新颖思想, 带给材料科学(特别是纳米材料)许多创造性的发展和机遇, 因而近年来引起了广泛的关注。这类膜方法大致分为两类, 一类是利用膜上的活性基团与形成晶体的前驱物质之间的化学作用, 诱导控制晶体的生长取向性, 这类膜有 LB 膜^[1]、DNA 膜^[2]、双分子层磷脂膜^[3]、自组装膜^[4]等。还有一类偏重于利用多孔膜孔的空间限域性控制制备各种材料^[5,6], 例如利用聚碳酸酯多

孔膜制备缩氨酸纳米管^[7], 氧化铝多孔陶瓷膜制备单分散 SiO_2 纳米晶^[8]等。本课题组一直致力于这方面的研究, 曾利用胶棉膜^[9]、聚四氟乙烯膜^[10]、乳化液膜^[11]等体系制备纳米管、纳米棒和量子点等。球状纳米材料具有优良的理化性质, 现已有一些无机硫化物纳米球问世^[12~14], 但总体而言要控制制备均一的纳米球还有一定困难, 纳米球成链状排列的现象更不多见, 仅有少量报道。如 Kotov 等^[15]利用 CdTe 纳米粒子自组装形成纳米线的过

* E-mail: qswu@mail.tongji.edu.cn

Received December 28, 2004; revised March 12, 2005; accepted April 18, 2005.

国家自然科学基金(Nos. 20471042, 20131030)、上海市科技发展基金纳米专项(No. 0452nm075)、国家教育部博士点基金(No. 20040247045)资助项目。

程中意外得到珍珠项链状 CdTe, 用水热法、胶束法制备链状纳米银^[16,17], 化学氧化法得到链状纳米金^[18], 热蒸发法制备链状硅基纳米结构^[19]等, 但未见有 ZnS 纳米球链的报道. 如果能获得这种结果, 不论是对基础研究还是应用研究(如链状量子传输)来说, 都具有一定的价值.

本文采用仿生支撑液膜这一新的反应与组装体系制备出 ZnS 纳米球链新结构, 这在合成方法和产物形貌两方面都有创新. 支撑液膜(SLM)是一类含载体的有机溶液附着在多孔惰性的聚合膜孔隙内而形成的人造液膜. 它从化学模拟生物矿化的角度出发, 进行选择性的传输, 定向结合阴离子, 控制结晶位点, 简单控制纳米粒子自组装形成纳米球链. 反应体系相对稳定, 产物处理简捷, 易于工业化. 这种新的仿生方法对纳米材料与器件的组装制备以及生物矿化的研究都具有一定的价值. 而且支撑液膜自 60 年代发展至今, 都只是用于涉及分离、提纯的制药、环境污染处理等行业, 用于材料制备尚未见报道. 如果将本方法与制药、污染处理等相结合, 即处理污水的同时同步进行纳米材料的制备, 这对材料科学和环境科学都具有实际意义.

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

邻菲罗啉(Phen), 三氯甲烷, 丙酮, ZnCl₂, Na₂S·9H₂O, 无水乙醇, 所有试剂均为 A.R. 级, 水为去离子水, 混合纤维素酯微孔滤膜(上海兴亚净化材料厂).

7321-I 型电动搅拌机(上海标准模具厂), LXJ-III 型离心机(上海手术器械十厂), 日本日立公司 H-800 型透射电子显微镜(TEM, 操作电压 200 kV). Pw1700 型 X 射线衍射仪(XRD, Cu K α λ = 1.54056 Å, 荷兰 Philip 公司), 荧光仪(LS55, 美国 PE 公司).

1.2 ZnS 纳米球的合成

将 0.2 g 邻菲罗啉溶解于 80 L 氯仿中, 以 3000 r/min 的转速剧烈搅拌约 15 min, 制成含载体的液膜, 将清洗处理过的膜干燥后放入上述液膜体系中浸泡 20 h 后取出, 用滤纸将表面处理干净, 装入反应装置, 形成中间为 SLM, 左右为溶液相的隔离体系. 将 0.2 mol/L ZnCl₂ 溶液, 0.2 mol/L Na₂S 溶液各 80 mL 分别加入到 SLM 左右两侧. 反应 42 h 后, 将硫化钠溶液一侧的产物离心分离后, 先后用水、丙酮、无水乙醇各清洗两次, 最后将产物保存在无水乙醇中.

用 X 射线粉末衍射仪对产物结构进行表征, 用透射电镜对产物形貌及微区结构进行分析, 用荧光光谱仪对其光学性质进行研究.

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌

图 1 为不同时段制得产物的透射电镜照片. 2 h 后中断反应, 产物为粒径约 8~30 nm 的纳米粒子; 反应 8 h 后观察, 产物形貌基本为粒子, 但有些已经开始聚集, 且有成球状的趋势; 反应 16 h 后, 产物已经组装为球形, 直径约为 300 nm, 有少量已经成短链状排列; 42 h 后球链状排列较长, 尺寸较均匀, 但是粒径要略小于前一时段的产物, 为 250~300 nm. 这可能是开始成球时, 粒子之间结合得较疏松, 到一定时间以后, 形成球的纳米粒子之间聚集得更紧密有序一些, 从而导致粒径稍有收缩, 最后系统能量趋于平衡, 球的粒径也维持在一个相对平衡的状态. 从图 1C 可以清晰地看出每个球边缘处的纳米粒子亚结构; 图 1D 插图中的选区电子衍射的结果可以说明亚微球中某个纳米粒子的某个部位为有序单晶. 从图 1D 中可以看出, 所有的纳米球均呈现较规律的链状排列, 且大多数都为单链排列, 并不是一种无序的状态. 这种新的纳米球链状形貌有可能在纳米器件化方面(如闭合线路、链状量子传输等)得到应用.

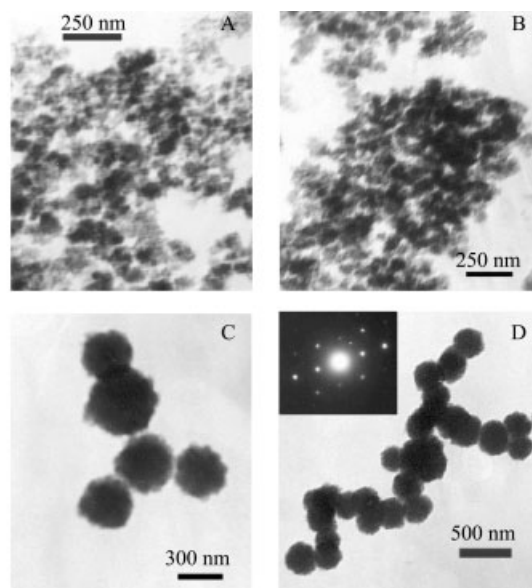


图 1 支撑液膜制备的不同反应时间的 ZnS 纳米晶 TEM 图
Figure 1 TEM images of ZnS nanocrystals prepared by SLM with different aging time

A—2 h; B—8 h; C—16 h; D—42 h

图 2 为产物 XRD 图谱, 衍射峰从左到右依次对应 (111), (220), (311) 晶面, 对应 ZnS 的立方闪锌矿结构, 晶格常数为 $a=0.5390$ nm, 与标准值(JC-PDS 卡 No. 5-0566)十分吻合. 产物的 XRD 图谱同标准图谱相比, 各衍射峰均出现明显的宽化, 这可能是由于组装形成的亚微球内

部的纳米粒子细化而引起的. 这也印证了上述 TEM 观察的纳米粒子组装成球的结果.

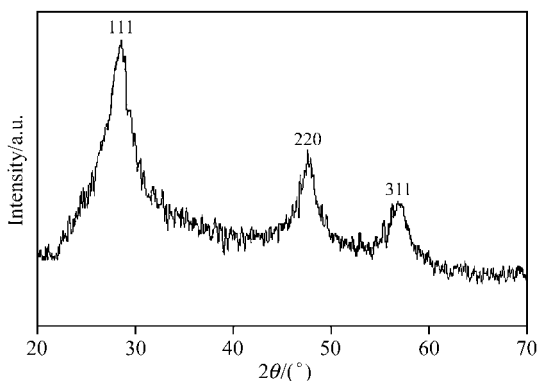


图2 支撑液膜法制备的 ZnS 纳米组装球的 XRD 图
Figure 2 XRD pattern of ZnS nano-sphere

2.2 荧光光谱

ZnS 因为具有较宽的能带间隙而在商业上被广泛地用于制备发光装置. 图3为支撑液膜法制备的 ZnS 纳米球的荧光发射光谱, 当激发波长为 380 nm 时, 立方相 ZnS 纳米球在蓝光范围 457 nm 处有强的发射, 相比块体 ZnS^[20]发生了 23 nm 的蓝移. 关于 ZnS 的荧光性质, 特别是立方闪锌矿 ZnS, 研究的人很多, 也提出了多种模型来说明它的荧光性质, 但是, 由于产物的荧光性质对制备条件、方法、形貌和尺寸都很敏感, 于是人们对于 ZnS 的蓝光发射的起因至今都存在争议^[21,22], 详细的荧光性质还有待进一步探讨.

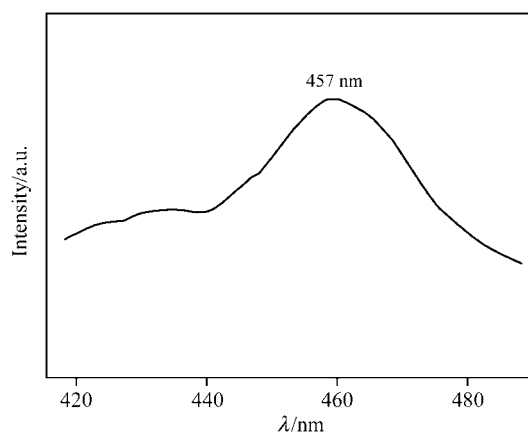


图3 支撑液膜制备的 ZnS 的荧光光谱
Figure 3 Fluorescent spectrum of ZnS prepared by SLM

2.3 实验条件对晶体生长和组装的影响

分别选取 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 和 1 mol/L 为两相溶液浓度, 在室温下进行实验, 结果发现, 溶液浓度低于 0.1 mol/L 时, 2 h 内反应现象不明显, 当浓度大于 0.5 mol/L 时, 产物团聚情况比较严重, 所以反应适宜浓度确定为

0.2 mol/L.

除了溶液的浓度外, 载体的选择以及用量也比较重要. 分别选取 Lix54-100, Lix-65N, Phen, 8-羟基喹啉等作载体进行萃取实验, 结果发现 Phen 较为理想, 它和 Zn²⁺所形成的中间体不易溶于水, 易于被 S²⁻取代. 另外, Phen 的用量对反应速度影响较大, 但对产物的尺寸形貌基本没什么影响, 从保持支撑液膜有效和经济的角度考虑, 选取 0.015 mol/L 的载体浓度.

反应时间是本实验中一个关键因素, 时间过短, 晶体生长和组装不充分; 时间过长, 膜反应体系中的有机相会部分流失. 综合考虑结晶度、产物形貌及膜的稳定性等因素, 本文选择制备 ZnS 纳米球链的反应时间为 42 h.

2.4 机理探讨

根据实验现象, 我们认为纳米粒子自组装成球链的过程是在下列因素影响下完成的:

1. SLM 膜的模板诱导作用. 这里我们先说明一下此处的模板效应是指扣除 SLM 的功能性后在结晶过程中对产物的作用. 由于能量的关系, 结晶都会自然而然地发生在膜体系界面处, 于是膜表面的含氧官能团会对 Zn²⁺产生作用(静电或空间匹配), 限制 S²⁻的结晶位点. 故此膜上的官能团位置的网络线状分布在一定程度上诱导和影响了晶体生长位置, 在晶核线状排列基础上生长聚集成球和组装成链. 这可能是纳米晶能球状装配和链状排列的最大原因.

2. 过饱和度的影响. 由于 Zn²⁺是靠载体传输至膜的另一侧的, 不同于溶液中的沉淀过程, 一定时间内传输过来的 Zn²⁺与 S²⁻结合后, 达不到临界成核浓度, 形成的晶核发生溶解, 形成了 ZnS 的局部过饱和. 许多情况下, 局部过饱和都会对无机材料晶体的形貌带来影响^[23], 过饱和度越高, 晶核的临界尺寸及其所需要的成核能便越少, 我们以前曾利用支撑液膜对碱土金属碳酸盐的晶体生长进行过研究, 也验证了我们的推测^[24], 这是导致形貌从粒子到球的一个因素.

3. 界面的影响. 界面异相成核后, 界面处的微环境对纳晶聚集有取向性的影响^[25]. 溶质从流体相转变成晶相, 转变过程是在固液界面处发生的, 所以界面的性质对这一转变必然有很大的影响. SLM 界面处是由膜溶剂的有机相和硫化钠的溶液相组成的, 界面处的表面张力会对晶体的生长产生一个趋向性, 同时, SLM 体系中的载体与锌离子形成的配位中间体在界面处会微溶于水, 导致载体邻菲罗啉会对最初形成的 ZnS 晶核的某些晶面产生化学匹配作用, 这样也会限制其他晶面的自由生长.

3 结论

选取 Phen 为载体、氯仿为膜溶剂, 混合纤维素酯微孔滤膜为支撑体的支撑液膜反应体系, 仿生模拟生物膜的选择性传输功能, 可以组装制备成链状排列、直径为 250~300 nm 的 ZnS 纳米球链. 我们推断诱导纳米粒子发生自组装是受 SLM 模板作用控制、定向控制结晶位点、局部过饱和度以及界面成核时微环境等因素的影响. 这种球链式排列对纳米器件研究具有重要意义, 但是目前还不能控制成完全单链状排列以及大规模制备, 我们将在以后的研究中逐步解决这些问题.

References

- 1 Mann, S.; Heywood, B. R.; Rajam, S.; Birchall, J. D. *Nature* **1988**, *334*, 692.
- 2 Liang, H.; Angelini, T. E.; Ho, J.; Braun, P. V.; Wong, G. C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11786.
- 3 Bayburt, T. H.; Grinkova, Y. V.; Sligar, S. G. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 853.
- 4 Aizenberg, J.; Black, A. J.; Whitesides, G. M. *Nature* **1999**, *398*, 495.
- 5 Cepak, V. M.; Martin, C. R. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1363.
- 6 Feng, L.; Li, S.-H.; Li, H.-J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1221.
- 7 Porrata, P.; Goun, E.; Matsui, H. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4378.
- 8 Yanagishita, T.; Tomabechei, Y.; Nishio, K.; Masuda, H. *Langmuir* **2004**, *20*, 554.
- 9 Wu, Q.-S.; Liu, J.-K.; Ding, Y.-P. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 1824 (in Chinese). (吴庆生, 刘金库, 丁亚平, 化学学报, **2003**, *61*, 1824.)
- 10 Zhang, Z.; Wu, Q.-S.; Ding, Y.-P. *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 1393.
- 11 Liu, L.; Wu, Q.-S.; Ding, Y.-P.; Liu, H.-J. *Aust. J. Chem.* **2004**, *57*, 219.
- 12 Yin, J.-L.; Qian, X.-F.; Yin, J. *Mater. Lett.* **2003**, *57*, 3859.
- 13 Ma, Y.; Qi, L.; Ma, J.; Cheng, H. *Langmuir* **2003**, *19*, 4040.
- 14 Peng, Q.; Dong, Y.; Li, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 3027.
- 15 Tang, Z.-Y.; Kotov, N. A.; Giersig, M. *Science* **2002**, *297*, 237.
- 16 Wei, G.; Nan, C.-W.; Deng, Y.; Lin, Y.-H. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4436.
- 17 Chen, S.; Carroll, D. L. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 1003.
- 18 Wang, T.; Zhang, D.; Xu, W.; Li, S.; Zhu, D. *Langmuir* **2002**, *18*, 8655.
- 19 Pan, Z.-W.; Dai, Z.-R.; Xu, L.; Lee, S.-T.; Wang, Z.-L. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2507.
- 20 Chen, X.; Xu, H.; Xu, N.; Zhao, F.; Lin, W.; Lin, G.; Fu, Y.; Huang, Z.; Wang, H.; Wu, M. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3100.
- 21 Alivisatos, A. P. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13226.
- 22 Zhang, W.-H.; Shi, J.-L.; Chen, H.-R.; Hua, Z.-L.; Yan, D.-S. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 648.
- 23 Naka, K.; Chujo, Y. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3245.
- 24 Wu, Q.-S.; Sun, D.-M.; Liu, H.-J.; Ding, Y.-P. *J. Cryst. Growth Des.* **2004**, *4*, 717.
- 25 Reddy, S.; Rautaray, D.; Sainkar, S. R. *Bull. Mater. Sci.* **2003**, *26*, 283.

(A0412286 SHEN, H.; ZHENG, G. C.)