

金属离子对银溶胶的聚集作用及形成的分形维结构

于凤崎 张春平 张光寅

(南开大学物理系)

1986 年 10 月 21 日收到

提 要

本文研究了一些离子作用于银溶胶而引起聚集的情况。一价金属离子对银溶胶的聚集作用不明显,第 II 主族的金属离子能够引起银溶胶的聚集而形成分形体 (Fractal) 态,且随着金属离子半径的增大,其聚集能力增强,对于三价金属离子 Al^{3+} , 它也能引起银溶胶的聚集而形成分形体态。酸根阴离子一般不直接引起银溶胶的聚集,但能影响银溶胶的聚集。

一、引 言

分形体态是一种新的物质状态,它的基本特性是自相似性^[1]。现在已经发现在很多系统中都存在分形体态^[2-4]。对分形体态的研究,可以使我们更多地了解吸附物质的特性,有助于胶体表面性质的研究,并希望有朝一日能人为控制分形体态的生长,因此对分形体态的研究是具有重要意义的。自从我们研究了自来水对银溶胶的聚集作用之后(这部分工作另文发表),我们又分析了自来水的成份,并且把每一种成份单独作用于银溶胶,发现它们有的对银溶胶也有聚集作用,且使之形成分形体态。

二、实验与讨论

银溶胶的制备^[5]这样制出的银溶胶呈淡黄色。所有的实验测量都是在室温下(30℃)进行的。

根据自来水中所含 Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- 的浓度,我们分别配制了与自来水等阴离子浓度的 $NaCl$, KCl , $MgCl_2$, $CaCl_2$, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , K_2SO_4 , $MgSO_4$, Na_2SO_4 , $CaSO_4$, $NaHCO_3$, $KHCO_3$ 水溶液,所用的水是二次蒸馏去离子水。

向四个烧杯里分别注入银溶胶 6ml, 然后分别加入 $NaCl$, KCl , $MgCl_2$, $CaCl_2$ 水溶液 1ml, 加完后要马上摇动(分别记为 1#, 2#, 3#, 4# 样品)。我们发现 1#, 2# 样品即使放置十天,它们仍不变颜色。图 1 的曲线 1 是 1# 样品放置一星期后的透射光谱。

图 2(a) 是银溶胶的电子显微镜照片,(b)是 1# 样品对应曲线 1 的电子显微镜照片。

由图 2(a) 电子显微镜照片看到,银溶胶中的银颗粒主要是以单颗粒状态存在,银颗

粒的大小基本相同,分布均匀,但有极轻微的堆积。由图 2(b) 看到, 1[#] 样品中的银颗粒仍然主要以单颗粒状态存在,但堆积较明显,只是参加堆积的银颗粒个数很少。

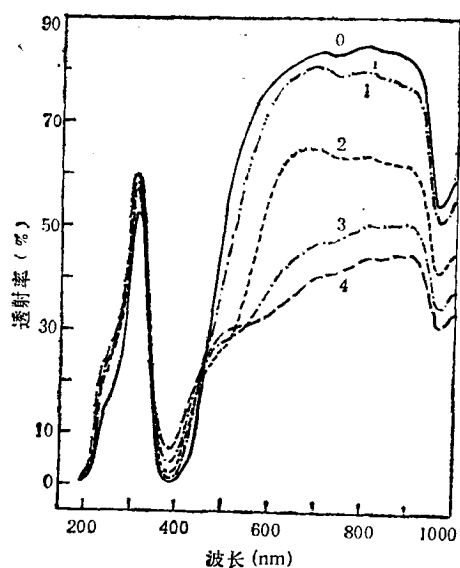


图 1 1[#] 和 3[#] 样品的透射光谱

由图 1 看到, 1[#] 样品的透射光谱与银溶胶的透射光谱(曲线 0) 区别不大, 只是在长波部分 (500—1000nm) 透射曲线有所下降, 由对应的电子显微镜照片得知, 长波部分透射曲线的下降说明银溶胶中的银颗粒发生了轻微的堆积。

2[#] 样品的透射光谱和对应的电子显微镜照片与 1[#] 样品的大致相同。

3[#] 样品的颜色变化较慢, 其颜色的变化过程是: 淡黄—桔黄—桔红—黄绿(比较稳定)。图 1 中的曲线 2, 3, 4 是 3[#] 样品随时间变化的透射光谱。曲线 2 是系统经过 80min 后的透射光谱, 此时系统呈桔红色。曲线 3 是系统经过 433min 后的透射光谱, 此时呈桔红色。曲线 4 是经过 1168min 后的透射光谱, 此时呈黄绿色。

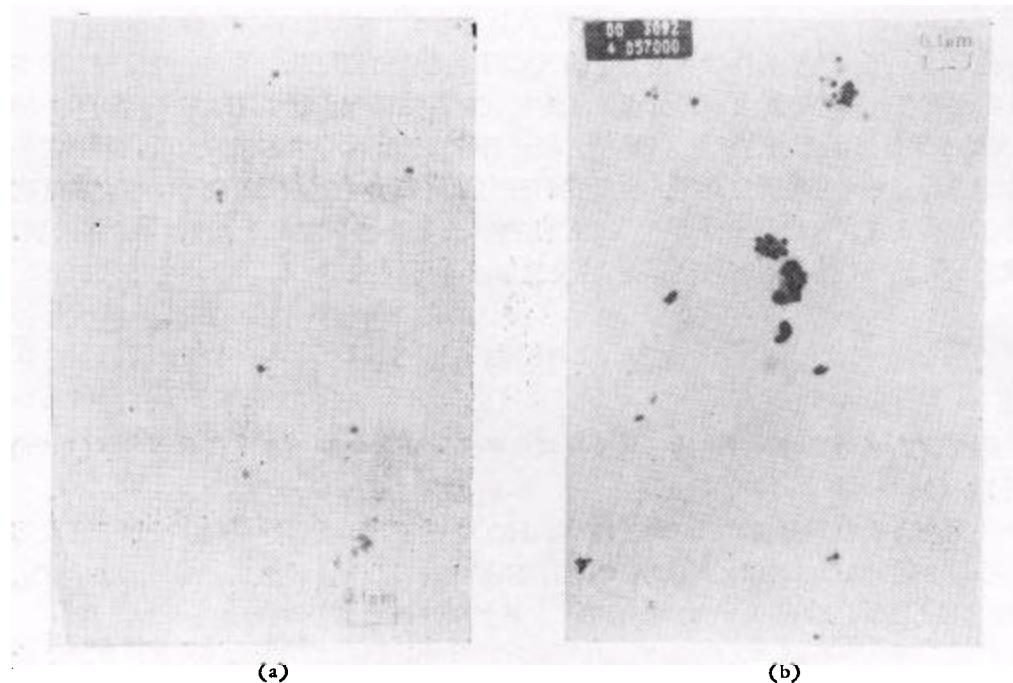


图 2

图 3(a) 是 3[#] 样品状态 4h (与曲线 4 对应) 的电子显微镜照片。

由图 3(a) 看到, 此时各种大小的分形体态都存在(但无较大的分形体态), 还有单个

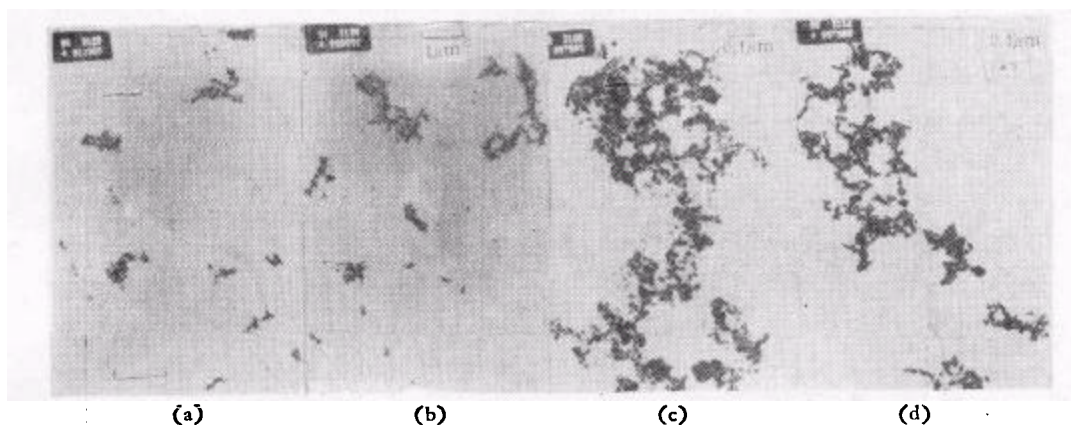


图 3
(a) 为 3[#] 样品的电子显微镜照片; (b),(c), (d) 为 4[#] 样品的电子显微镜照片

的银颗粒,从放大的电子显微镜照片上看,所形成的分形体态有堆积现象,其中有链状结构,但链都不长。

我们注意到 3[#] 样品的透射曲线出现了一个新台阶,由透射光谱和电子显微镜照片的对应关系,我们认为对于银溶胶-金属离子系统其透射光谱中的这个新台阶是分形体态的特性。3[#] 样品的颜色变化缓慢,说明 MgCl_2 对银溶胶的聚集能力很弱。

4[#] 样品的颜色变化较快,其颜色变化过程是: 淡黄—桔红—鲜红—玫瑰红—蓝—蓝灰—灰(出现沉淀)。图 4 是 4[#] 样品随时间变化的透射光谱。

图 3(b) 是 4[#] 样品状态 1 时的电子显微镜照片,我们看到,各种规格的“分形体”都存在,其中存在重叠现象(即我们在拍照片时,把三维空间压缩成二维空间)。但从某个大“分形体”的放大照片(图 3(c))上看到,这些大“分形体”并没有真正形成分形体,而只是小链和单颗粒的集中,它们有形成分形体(即相互连接)的趋势。图 3(d) 是状态 3 时的电子显微镜照片,这时形成的分形体较大,链也较长,从电子显微镜上可以明显地看出几个分形体连成一个更大分形体的现象。

由图 4 看到,除了银溶胶吸收带外(380nm),又出现了一个新吸收带,由透射光谱与电子显微镜照片的对应关系,我们认为对银溶胶-金属离子系统,这个新吸收带也是分形体态的特性(为了方便,下面我们暂时把它叫做分形体带),在此系统中,分形体带对应的波长最大可达到 570nm 附近。

我们又作了银溶胶和 CaCl_2 水溶液按 10:1 比例混合的实验(10 份体积银溶胶,1 份体积 CaCl_2 水溶液),记为 5[#] 样品。其颜色变化过程是: 淡黄—桔红—鲜红—玫瑰红—紫绿—灰绿—灰(有沉淀悬浮)。图 5 是 5[#] 样品随时间变化的透射光谱。

由图 5 可以看到,分形体带的最大波长在 560nm 附近,而 4[#] 样品的分形体带的最大波长在 570nm 附近,尽管相差不大,但两者分别到达此状态所需的时间有很大差异,5[#] 样品大约需 7h,4[#] 样品大约需 4h。因此我们说,所加 CaCl_2 水溶液(为了方便,下面我们引起聚集的物质叫聚合剂, CaCl_2 水溶液就是一种聚合剂)量大时,聚集速度快,最后的大分形体较大,且较多。

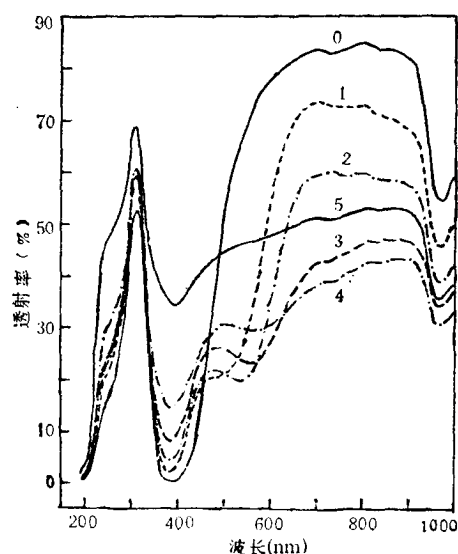


图 4

曲线 0 为银溶胶; 曲线 1 为 12min 后, 呈淡鲜红色; 曲线 2 为 49min 后, 呈玫瑰红色; 曲线 3 为 177min 后, 呈蓝紫色; 曲线 4 为 432min 后, 呈蓝灰色; 曲线 5 为 1166min 后, 呈灰色(有沉淀悬浮)

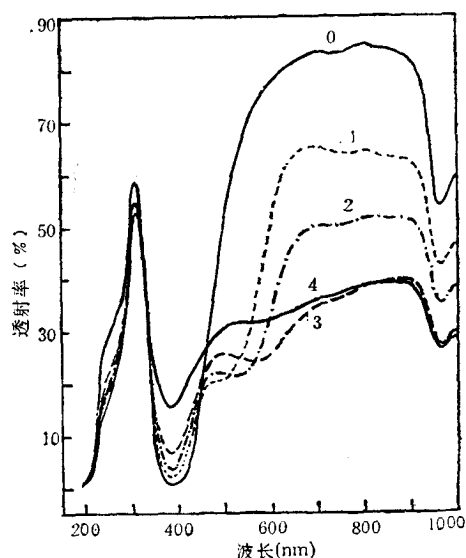


图 5

曲线 0 为银溶胶; 曲线 1 为 45min 后, 呈鲜红色; 曲线 2 为 118min 后, 呈玫瑰红色; 曲线 3 为 1220min 后, 呈灰绿色; 曲线 4 为 1708min 后, 呈灰绿色

由以上实验, 我们可以初步得出一些结论, 由 1[#], 2[#] 样品不变色, 且透射光谱中既无分形带, 又无新台阶得知, Cl^- 不直接引起银溶胶的聚集, 一价阳离子对银溶胶的聚集也不明显. 由 3[#], 4[#] 样品变色, 且其透射光谱中出现了一个分形体带或新台阶得知, 引起银溶胶聚集的是二价金属离子 Mg^{2+} , Ca^{2+} , 而这种聚集不是堆积成团状, 而是呈分形体态. 虽然 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 都能引起银溶胶聚集, 但它们对银溶胶的聚集能力有明显的差异, Ca^{2+} 比 Mg^{2+} 对银溶胶的聚集能力要强得多. 因此我们推测, 对于第 II 主族的元素, 其离子半径越大, 对银溶胶的聚集能力越强. 另外我们发现, 颜色不是分形体态的标志, 只有分形体带或新出现的台阶才是分形体态的标志.

为了进一步证实这些结论, 我们又分别取 6ml 银溶胶, 分别放到 6 个烧杯里, 分别加入 1ml 的 Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , NaHCO_3 , KHCO_3 , 发现放置三天不变颜色, 又分别再加 2ml, 结果放置三天后还是不变色, 它们的透射光谱和电子显微镜照片分别与图 1 的曲线 1 和图 2(b) 大致相同. 因此我们可以断定: 对银溶胶聚集成分形体态直接起作用的不是酸根阴离子, 一价金属离子对银溶胶的聚集作用也不明显.

为了考察阴离子对银溶胶聚集的影响, 我们又分别取银溶胶 6ml, 分别放到两个烧杯里, 分别加入 MgSO_4 水溶液 1ml, CaSO_4 水溶液 1ml (分别记为 6[#], 7[#] 样品). 6[#] 样品的颜色变化过程是: 淡黄—桔黄—桔红—黄绿. 它随时间变化的透射光谱和电子显微镜照片与 3[#] 样品的大致相同.

7[#] 样品的颜色变化过程是: 淡黄—桔红—红—玫瑰红—黑红—蓝—深蓝. 图 6 是 7[#] 样品随时间变化的透射光谱.

图 7 是 7[#] 样品状态 2 时的电子显微镜照片, 此时已经形成了分形体态, 且链较长.

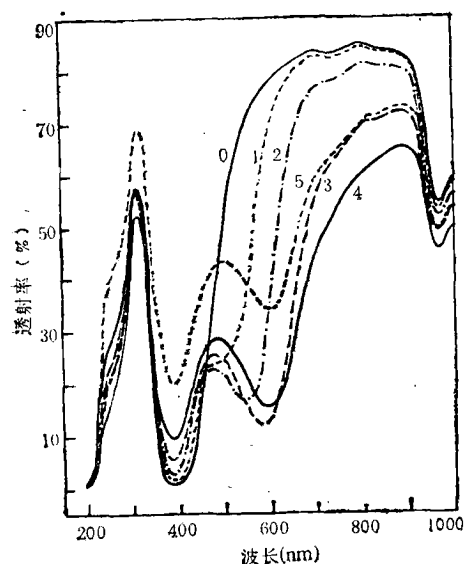


图 6

曲线 0 为银溶胶; 曲线 1 为 75min 后, 呈红色; 曲线 2 为 205min 后, 呈玫瑰红色; 曲线 3 为 554min 后, 呈紫红色; 曲线 4 为 1490min 后, 呈深蓝色; 曲线 5 为 1300min 后, 呈深蓝色

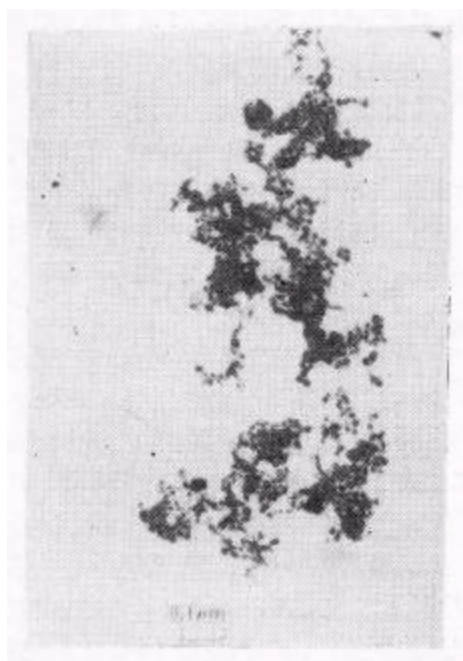


图 7

比较图 4 与图 6, 发现它们的透射光谱大致相同, 但聚集速度, 最后分形体带停留的波长, 以及分形体带的最大吸收峰值都稍有不同。

由图 4, 图 6 看到, 银溶胶- CaSO_4 系统所产生的分形体带要比银溶胶- CaCl_2 系统所产生的分形体带停留的波长要长, 且分形体带最大吸收峰值也比 CaCl_2 的大, 说明银溶胶- CaSO_4 系统中较大的分形体较多。当然从表面上看 CaSO_4 对银溶胶的聚集速度要比 CaCl_2 的慢, 但我们注意到, 我们所加 CaCl_2 水溶液中 Ca^{2+} 的浓度为 57mg/l , 而 CaSO_4 水溶液中 Ca^{2+} 的浓度为 36.36mg/l , 虽然 CaSO_4 水溶液中 Ca^{2+} 的浓度要比 CaCl_2 水溶液中 Ca^{2+} 的浓度低, 但已经能看出 CaSO_4 水溶液对银溶胶的聚集能力要比 CaCl_2 水溶液强, 这说明虽然 SO_4^{2-} 和 Cl^- 不能直接引起银溶胶的聚集, 但对银溶胶的聚集有明显的影响, 本实验表明 SO_4^{2-} 比 Cl^- 更有助于银溶胶的聚集。

下面大致说明产生这种现象的原因。我们知道, 银颗粒表面主要吸附了一层 NO_3^- 离子而构成紧密层, 它表面附近的电势是吸引势(主要是范氏势)与排斥势(主要是库仑势)的合成, 合成结果在某个 r_c 处出现一个势垒, 只要银胶粒的功能大于这个势垒高度, 碰撞时就能发生聚集, 一般情况下, 势垒的高度大于银胶粒的动能, 所以银溶胶一般呈现稳定状态。当向银溶胶中加入 CaSO_4 水溶液时, SO_4^{2-} 取代了银颗粒表面上的部分 NO_3^- , 而使银表面的电荷分布不再均匀, 从而使银颗粒附近的场强分布也不再均匀, SO_4^{2-} 多的地方场强较强, SO_4^{2-} 少的地方场强较弱, 这些较强场强的地方更容易吸附 Ca^{2+} 而使某些局部区域的电荷量下降, 从而这些局部区域的势垒降低, 这是比较容易的, 所需的时间较

短,如果两个银胶粒在这些地方相撞,只要动能大于势垒高度,就能发生聚集.而 Cl^- 取代 NO_3^- 后,它们价数相同,因此银颗粒附近的电场分布变化不大,要想使势垒降低就比较困难,所用的时间较长.因此 SO_4^{2-} 比 Cl^- 更容易使银溶胶聚集.

为了比较第 II 主族元素的离子对银溶胶的聚集能力,我们又配制了 BaCl_2 水溶液(用二次蒸馏去离子水),使溶液中 Ba^{2+} 的摩尔浓度与 CaCl_2 水溶液中 Ca^{2+} 的摩尔浓度相同.我们取 6ml 银溶胶,放到烧杯里,然后加入 1ml BaCl_2 水溶液(记为 8# 样品). 8# 样品的颜色变化很快,它的颜色变化过程是:淡黄—红—紫红—蓝(出现沉淀).图 8 是它随时间变化的透射光谱.

我们看到,透射光谱中的分形体带很快出现,分形体带开始移动得也较快,最后停留到 610nm 附近,说明形成的分形体很大.

由以上的实验我们可以断定,银溶胶的聚集速度和最后分形体态的性质与第 II 主族的二价离子半径有关,离子半径越大,对银溶胶的聚集能力越强,最后形成的分形体越大.

我们猜想是不是三价金属离子对银溶胶也有聚集作用.于是我们配制了 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液(用二次蒸馏去离子水),其中 Al^{3+} 的摩尔浓度与上面实验中 BaCl_2 水溶液中 Ba^{2+} 的摩尔浓度相同.取银溶胶 6ml,放到烧杯里,向其内加入 1ml $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液,立即摇动(记为 9# 样品).发现它的颜色变化相当缓慢,图 9 是 9# 样品随时间变化的透射光谱.

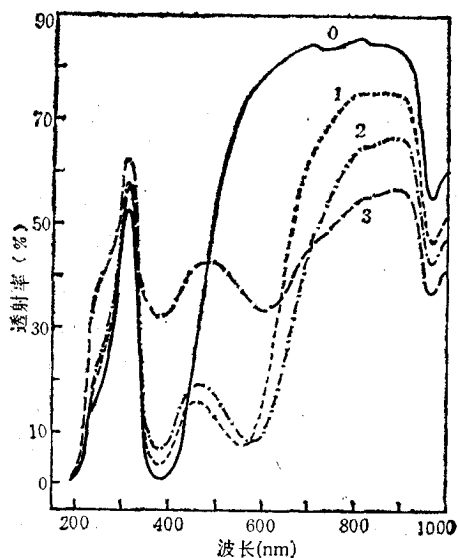


图 8

曲线 0 为银溶胶;曲线 1 为 2min 后,呈红色;曲线 2 为 10min 后,呈紫红色;曲线 3 为 90min 后,呈蓝色

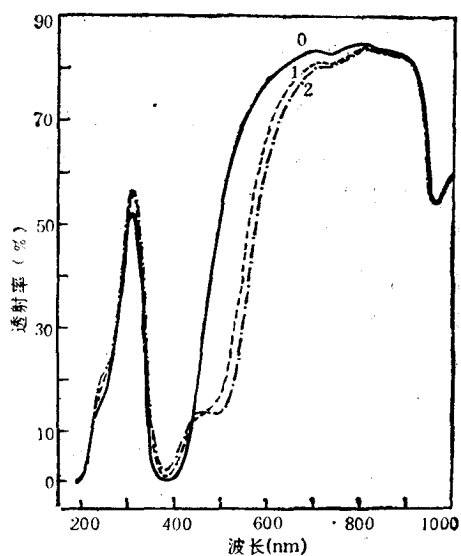


图 9

曲线 0 为银溶胶;曲线 1 为 1390min 后,呈深桔黄色;曲线 2 为 122h 后,呈深桔黄色

我们看到,经过长时间的变化,终于出现了分形体带,但这个分形体带基本停留在 500nm 附近,说明形成的分形体很小,没有经历 CA 过程(Cluster-Cluster aggregation)^[5,6],说明要想经历 CA 过程所要克服的势垒或所需要的动能,比 DLA 过程(diffusion-limited aggregation)^[7,8] 所需克服的势垒或所需的动能要大.下面考察这时溶胶中 Al^{3+} 的浓度,

因为我们所用的银溶胶显弱酸性 (pH 值在 6—7 之间), 因此加入的 Al^{3+} 已有部分变成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀, 此时溶胶中 Al^{3+} 的含量很少, 但其透射光谱上仍能出现分形体带, 说明 Al^{3+} 对银溶胶的聚集能力也很强。

图 10 是 9# 样品状态 2 时的电子显微镜照片。从电子显微镜上看, 小的分形体占多数, 单个银颗粒也很多, 大的分形体几乎没有。

最后我们又配制了自来水溶液, 配制方法是: 根据普通自来水中含量较多的离子是 Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , 我们选取 CaCl_2 , MgSO_4 , K_2CO_3 , NaHCO_3 四种化合物, 使配出的溶液中各阳离子的浓度分别与普通自来水中阳离子的浓度相同, 而阴离子的浓度分别与普通自来水中阴离子的浓度稍有差别。把配制的自来水溶液分别与银溶胶按 1:6, 1:20 混合 (把配制的自来水溶液加到银溶胶中) (分别记为 10#, 11# 样品)。图 11 是 10# 样品随时间变化的透射光谱。



图 10

图 12 是 11# 样品随时间变化的透射光谱。

分别和普通自来水与银溶胶按 1:6, 1:20 混合的样品的透射光谱比较, 发现它们随时

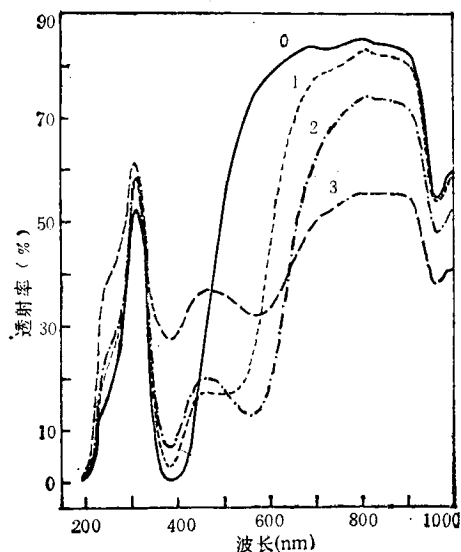


图 11

曲线 0 为银溶胶; 曲线 1 为 1min 后, 呈红色; 曲线 2 为 13min 后, 呈玫瑰红色。曲线 3 为 219min 后, 呈紫蓝色(有沉淀出现)

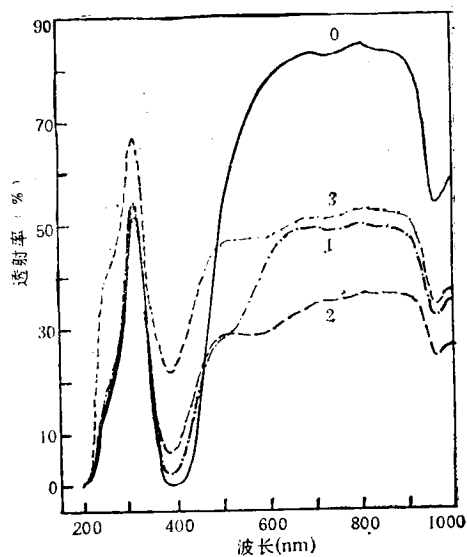


图 12

曲线 0 为银溶胶; 曲线 1 为 330min 后, 呈黄绿色; 曲线 2 为 950min 后, 呈绿色; 曲线 3 为 59h 后, 呈绿色(有沉淀出现)

间变化的透射光谱分别大致相同,只是配制的自来水溶液比普通自来水对银溶胶的聚集能力要强些。我们认为这是因为普通自来水中其它微量物质对银溶胶聚集的影响,普通自来水中一些微量物质可能阻止金属离子吸附到银颗粒上,另外酸根阴离子也对银溶胶的聚集产生一定的影响。

三、 结 论

1. 酸根阴离子一般不直接引起银溶胶的聚集,但对银溶胶的聚集有影响,不同的阴离子对银溶胶聚集产生的影响不同。
2. 一价金属离子对银溶胶的聚集作用不明显。
3. 第 II 主族的二价离子对银溶胶的聚集有作用,且使之形成分形体态,并且离子半径越大,对银溶胶的聚集能力越强,所形成的分形体也越大。
4. 三价离子 Al^{3+} 对银溶胶有较强的聚集作用,且使之成为分形体态。
5. 银溶胶的聚集速度和最后的分形体态的性质,不仅与所加金属阳离子的种类有关,还与所加金属阳离子的浓度有关。
6. 配制自来水溶液比普通自来水对银溶胶的聚集能力强,这可能是因为普通自来水中阴离子和其它微量物质所产生的影响。

本校化学系马玉新同志对本文提了不少有益的意见,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] B. B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*, Freeman, San Francisco, (1982).
- [2] D. A. Weitz, M. Y. Lin and C. J. Sandroff, *Surface Science*, **158** (1985), 147.
- [3] 张春平等, *光学学报*, **6**(1986), 298.
- [4] Dale W. Schaefer, James E. Martin, Pierre Wiltzius and David S. Cannell, *Phys. Rev. Lett.*, **52**(1984), 2371.
- [5] P. Meakin, *Phys. Rev. Lett.*, **51**(1983), 1119.
- [6] M. Kolb, R. Botet and J. Jullien, *Phys. Rev. Lett.*, **51**(1983), 1123.
- [7] T. A. Witten and L. M. Sander, *Phys. Rev. Lett.*, **47**(1981), 1400; *Phys. Rev.*, **B27**(1982), 5686.
- [8] P. Meakin, *Phys. Rev.*, **A27**(1983), 1495.

THE AGGREGATION EFFECT OF METAL IONS ON SILVER SOL AND THE FRACTAL STRUCTURE FORMED

YU FENG-QI ZHANG CHUN-PING ZHANG GUANG-YIN

(Department of Physics, Nankai University, Tianjin)

ABSTRACT

We have studied the aggregation of silver sol by mixing silver sol with several kinds of ions. We found that it is very difficult for the monovalent metal ions to make silver sol aggregate. The metal ions of the second main group can make silver sol aggregate and form fractal state. With the radii of metal ions increase, their ability of aggregation increases accordingly. The metal ion of the third main group Al^{3+} can also make silver sol aggregate and form fractal state. As for acid radical ions, they can not make silver sol aggregate directly, but they can influence the speed of the aggregation and final state of silver sol. The simple explanations of these phenomena were given. We also found that the speed of aggregation and final state of silver sol were determined by the state of silver sol and the proportion of metal ions in silver sol.