

非水纳米分散系的冷冻蚀刻电镜原位观测*

欧忠文^{a, b, c}, 徐滨士^{a**}, 王李波^b, 刘维民^b, 丁培道^c, 马世宁^a

(a. 解放军装甲兵工程学院 再制造技术国防重点实验室, 北京 100072 ;

b. 中国科学院兰州化学物理所 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000 ;

c. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘要: 研究了冷冻蚀刻电镜技术原位观测合成的纳米分散系的制样步骤、制样方法, 并利用冷冻蚀刻电镜技术原位观测了四种纳米分散系中分散相的粒度、粒度分布和聚集状态. 研究表明, 蚀刻时间对电镜照片图像质量有较大影响, 蚀刻时间应根据分散系中分散相含量、粒度大小来选; 冷冻蚀刻电镜用于原位观测非水纳米分散系, 具有准确、直观、清晰、立体的特点, 并且可同时采集多种信息.

关键词: 原位合成; 非水纳米分散系; 冷冻蚀刻; 冷冻蚀刻电镜

中图分类号: TQ427 文献标识码: A

1 引言

对胶体分散系, 可通过光散射方法来研究分散相的物理性能, 如分散相粒径大小、粒径分布, 但用光散射方法测定分散相粒径大小、粒径分布存在模型误差. 带来模型误差的因素很多, 如分散相形状、分散介质的物理特性等. 另外, 该方法不能反映分散相的直观形貌, 分散相的聚集行为也无法反映. 为弥补光散射方法上的以上不足, 研究人员又尝试采用较简单的“漂洗”制样方法, 然后再利用电子显微镜直观地观察非水胶体分散系中分散相的结构特征. 但此种方法在“漂洗”制样过程中难免会干扰或破坏原有非水胶体分散系的结构, 尤其可使试样中所含少量较大粒子浓缩凝聚, 同时使部分较小的微粒漏失. 20 世纪 70 年代初, 美国埃克森公司伦敦研究所中心的研究人员曾率先尝试过借助生物学上的“冷冻蚀刻”(Freeze-etching)技术制备样品, 并取得了初步进展. 20 世纪 80 年代研究者也先后进行过“冷冻蚀刻”制样技术的研究^[1-3], 但仍处于试验探索阶段.

最近, 我们课题组利用“冷冻蚀刻”制样技术和电子显微镜对原位合成的非水纳米分散系中的纳米粒子进行了原位观测, 取得令人满意的结果.

2 实验

2.1 非水纳米分散系的制备

按文献^[4, 5]所述方法原位合成纳米分散系, 本工作选择合成了四种分散系, 分别是: 3% 金黄色纳米 CdS (n-CdS) 分散系、3% 黑色 n-ZnS/CdS/CuS/PbS 分散系、4% 棕黑色 n-CuS 分散系、3% 黑色 n-PbS 分散系. 四种分散系均以液体石蜡(LP)为分散介质, 测试样均通过 5000 r/min 离心处理 20 min, 以去除分散系中的尘埃和固体杂质.

2.2 实验仪器设备

日本日立公司产 H-600 型和 JEM-100SX 型两台透射电子显微镜. 冷冻蚀刻装置: 包括日本日立公司产 HFZ-1 型冷冻切断器(见图 1); HUS-5GB 型高真空喷镀仪; FE-1 型加热控制器等三台基本仪器设备. 实验消耗材料: 铂丝, 高纯碳棒, 液氮, 石油醚(AR, bp: 60~90°C).

2.3 制样方法

冷冻: 将切断器和装样后的样品台一同放入液氮中深冷至 -196°C, 然后迅速取出切断器和样品台, 并以最快的速度将样品台安放在切断器中用于升温的杯槽内, 且使刀座与样品座吻合, 然后将其放回液氮中冷却至 -196°C.

* 国家重点基础研究专项经费(G1999065009)和中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室资助课题.

** 通讯联系人, E-mail: xu binshi@ sina.com 收稿日期: 2002-04-28; 修回日期: 2002-10-25.

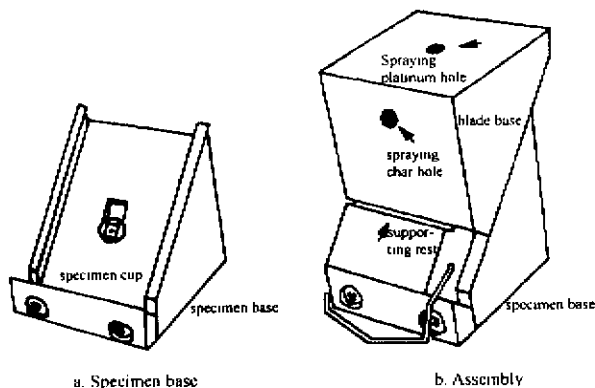


图1 冷冻切断器示意图

Fig. 1 The sketch map of a freeze-amputator

断裂:自液氮中取出切断器迅速放入真空喷镀仪内,减压至4 mPa以下,控制样品台升温至 -150°C ,然后将样品切断.

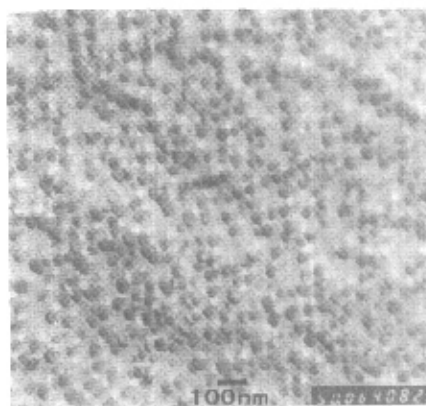
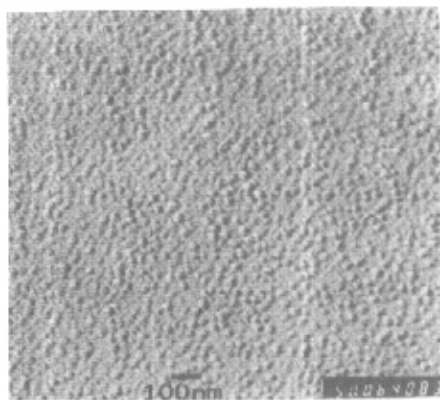
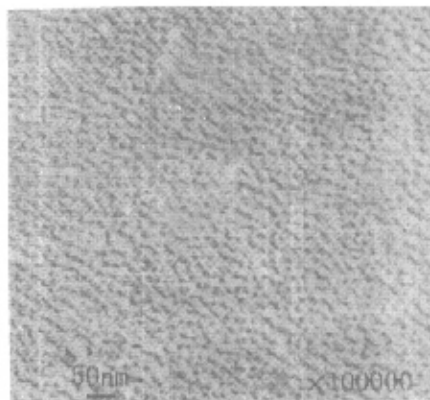
蚀刻:将样品台温度升至 -90°C ,并保持10~20 min.此时分散系中的分散介质即可升华或汽化,使纳米粒子不断暴露出来,并在横断面的原位沉降下来,清晰地显示出原有粒子的粒径和粒径分布.

喷镀复型:采用与样品断面呈 45° 角的投影方位喷铂,以增强复型膜的立体感,然后在与样品表面呈垂直方向喷碳,以加固复型膜.

捞膜:将样品从切断器中取出后,放入石油醚中,此时样品溶解,复型膜漂浮在溶剂中,用石油醚反复清洗后,再将膜转移至蒸馏水中使膜展开,待膜展开后用铜网捞取,即可在电子显微镜下观测.

3 结果与讨论

图2为蚀刻10 min时,原位合成 n-CdS 分散系的冷冻蚀刻电镜(FERTEM)形貌,从电镜照片可以清楚地看到,分散系中 CdS 粒径约40 nm,粒子大小均匀,粒子不存在团聚行为,呈单粒子分散.图3为蚀刻15 min时,原位合成四组元(n-ZnS/CdS/CuS/PbS)分散系的 FERTEM 形貌,电镜照片显示,分散系中纳米单元粒径约30 nm,粒子大小均匀,粒子不存在团聚行为.图4和图5均为蚀刻20 min时,原位合成 n-CuS 分散系的 FERTEM 形貌,不过图4为第一次制样的 FERTEM 形貌,图5为第二次制样的 FERTEM 形貌,电镜照片均显示:分散系中 CuS 粒径约15 nm,粒子大小均匀,粒子完全离散而无团聚.图6为蚀刻15 min时,原位合成 n-PbS 分散系的 FERTEM 形貌,照片显示,尽管分散系中 n-PbS 显露得不很完全,但仍能清楚地看出 PbS 粒径约为10~

图2 原位合成 n-CdS 分散系的冷冻蚀刻电镜形貌($\times 50\text{K}$)Fig. 2 FERTEM image of CdS nanoparticles in in-situ colloidal dispersion ($\times 50\text{K}$)图3 原位合成四组元(n-ZnS/CdS/CuS/PbS)分散系的 FERTEM 形貌($\times 50\text{K}$)Fig. 3 FERTEM image of ZnS/CdS/CuS/PbS nanoparticles in in-situ colloidal dispersion ($\times 50\text{K}$)图4 原位合成 n-CuS 分散系的 FERTEM 形貌($\times 100\text{K}$)(第一次制样)Fig. 4 FERTEM image of CuS nanoparticles in in-situ colloidal dispersion ($\times 100\text{K}$) (specimen first making)

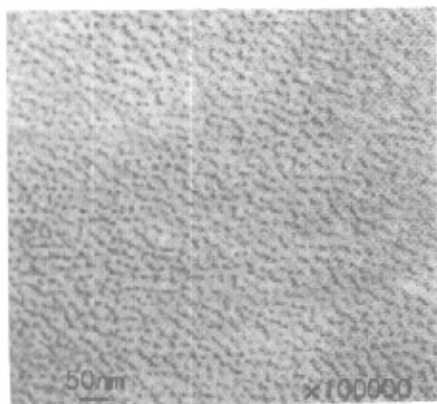


图 5 原位合成 n-CuS 分散系的 FERTEM 形貌(×100K)(第二次制样)

Fig. 5 FERTEM image of CuS nanoparticles in in-situ colloidal dispersion(×100K) (specimen second making)

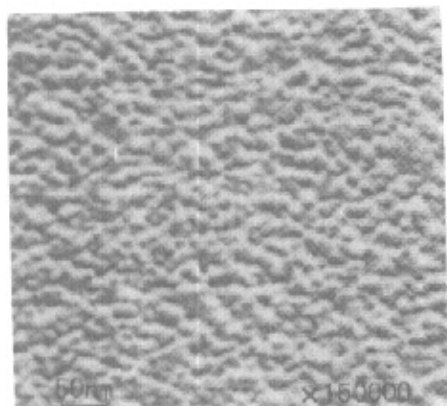


图 6 原位合成 n-PbS 分散系的 FERTEM 形貌(×150K)

Fig. 6 FERTEM image of PbS nanoparticles in in-situ colloidal dispersion(×150K)

15 nm, 粒子大小比较均匀, 粒子呈离散状, 无团聚行为。

对于以 LP 为分散介质的纳米分散系, 要想观察分散相的形貌, 有三条途径, 一是通过离心将纳米粒子从 LP 中沉淀出来, 再用石油醚清洁后用 TEM 观察; 二是利用光散射方法; 三是采用漂洗制样结合 TEM 来观测。第一种方法不但操作繁杂, 最重要的是在处理样品过程中易使粒子在分散相中的真实形貌发生改变, 粒子在分散系中聚集行为也无法直观反映。第二和第三条途径的不足在引言中已有阐述。图 1~4 可以看出, 利用 FERTEM 技术完全能够真实、清晰、直观地获知纳米粒子在分散介质中的相关

信息。要想获取高质量的电镜照片, 蚀刻时间是一关键因素, 分散系中分散相含量、粒径和分散介质特性等是确定蚀刻时间的几个重要因素。通过对图 2~5 的研究表明, 粒子较大(如图 1)蚀刻时间可稍短些, 粒子较小(如图 2~4)时可相应延长蚀刻时间。图 4(或 5)显示的 n-CuS 粒度和图 6 显示的 n-PbS 粒度相近, 蚀刻时间也均为 20 min, 但图 6 中 n-PbS 粒子蚀刻显露程度不如图 4(或 5)中 n-CuS 粒子的充分。与 n-CuS 分散系相比, 这可能是在 n-PbS 分散系中, n-PbS 粒子数更少需要更长的蚀刻时间的缘故。造成了在 n-PbS 分散系中 n-PbS 粒子数更少的原因是: ① n-PbS 分散系中分散相含量本身更小; ② Pb 的原子量比 Cu 大得多, 在分散相含量相同情况下, 分散系中 n-PbS 粒子数比 n-CuS 粒子数少约 2/3。因此, 应相应延长制样过程中的蚀刻时间, 以利透射电子显微镜时获取清晰的观测图像。

图 4 和图 5 是 n-CuS 分散系在两次完全相同条件下冷冻蚀刻制样后的 TEM 照片, 照片显示: 从照片上反映的 n-CuS 的形貌特征和团聚行为几乎完全相同, 说明两次表征结果的重现性很好。

4 结 论

1. 探索了原位合成纳米分散系的冷冻蚀刻电镜制样步骤、制样方法, 透射电子显微镜观测结果表明, 制样过程中蚀刻时间对获取高品质图像有重要影响。

2. 制样过程中蚀刻时间的长短可根据分散系中分散相含量、粒径和分散介质特性等确定。

3. 冷冻蚀刻电镜方法可用于高沸点分散介质中纳米分散相的观测, 从冷冻蚀刻电镜图像中可准确获知纳米分散相的粒径、粒径分布和粒子的聚集状态或团聚行为。

致谢: 西安交通大学医学院电镜室的陈明霞、刘衍晟、王鹏老师和西安石油学院的张景河教授在研究过程中提供了便利条件和帮助, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Reading K. The study of lubrication oils and additives by freeze-fracture replication transmission electron microscopy-FFRTEM. Crump G B. Petroanalysis'87, John Wiley and Sons. 1988. 239
- [2] Chen Hengfu (陈恒馥), Zhang Jinhe (张景河), Chen Mingxia (陈明霞). Chin. J. Xi'an Petroleum Institute (西

安石油学院学报), 1993, 8(2): 58

shi (徐滨士). CN Patent 01124442.9

[3] Fu X G, Li S B. *Lubrication Science*, 1996, 8: 269

[5] Ou Zhongwen (欧忠文), Liu Weimin (刘维民), Xu Bin-

[4] Ou Zhongwen (欧忠文), Liu Weimin (刘维民), Xu Bin-

shi (徐滨士). CN Patent 01125113

Freeze-etching Replication Transmission Electron Microscopy In-situ Observation of the Non-aqueous Nano-dispersion System *

Ou Zhongwen^{a, b, c}, Xu Binshi^{a**}, Wang Libo^b, Liu Weimin^b, Ding Peidao^c, Ma Shining^a

(a. State Key Lab of Remanufacture Technology, Armored Force Engineering Institute, Beijing 100072 ;

b. State Key Lab of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000 ;

c. College of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400016)

Abstract The step and approach of specimen making for freeze-etching replication transmission electron microscopy (FERTEM) that was used for the in-situ observation of in-situ synthesizing nano-dispersion system were studied. The diameter, diameter distribution and conglomeration behavior of nanoparticles in four sorts of dispersion system were observed by FERTEM technique. The results indicated that the image quality of transmission electron microscopy was closely related to the freeze-etching time, and the freeze-etching time should correspond to the content and diameter of nanoparticles in the dispersion system. The FERTEM technique provided a reliable means for the *in-situ* observation of the non-aqueous nano-dispersion system, and can collect manifold information simultaneously.

Key words Non-aqueous nano-dispersion system, Freeze-etching, Freeze-etching replication transmission electron microscopy

* Project Supported by National Key Basic Research Special Foundation (G1999065009) and State Key Lab of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences.

** To whom correspondence should be addressed, E-mail: xubinshi@sina.com