

走进奇妙的分子聚集态世界 ——渗透扩散及表面张力的魅力

李洋, 陆心宇[†], 张湘川兰[†], 宋知远[†], 徐庆红^{*}

北京化工大学化学学院, 北京 102299

摘要: 化学世界丰富多彩。认识多姿、多彩的材料形成过程, 揭示产物生成的奥秘, 通过对宏观化学现象的观察, 推测产物生长的微观过程, 增强学生对化学的学习兴趣, 是化学实验教学的主要目的之一。本实验以“界面反应”为切入点, 以多彩多姿分子聚集态为目标产物, 通过自主设计的反应器, 以多孔陶瓷砂芯为隔离层, 利用渗透和扩散效应、表面张力及界面反应机理, 在砂芯表面可控形成白色、蓝色、绿色、粉色等多彩中空纤维状及珊瑚礁状等多姿的分子聚集态。本科普实验方法安全、新颖、简单, 现象明显, 具有很高的观赏性, 旨在达到在探索微观世界形成过程中发现化学无穷魅力, 认识“美丽化学”“奇妙化学”的真实内涵, 激发学生对化学学科学习热情之目的。

关键词: 分子聚集态; 界面反应; 渗透扩散; 表面张力; 美丽化学

中图分类号: G64; O6

Entering the Wonderful World of Molecular Aggregation: The Appeal of Permeation Diffusion and Surface Tension

Yang Li, Xinyu Lu [†], Xiangchuanlan Zhang [†], Zhiyuan Song [†], Qinghong Xu ^{*}

College of Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 102299, China.

Abstract: The chemical world is abundant and diverse. One of the main purposes of laboratory teaching is revealing the mystery of product generation, speculating the micro process of product growth through the observation of macro chemical phenomena, and enhancing students' interest in chemistry, to deepen students' understanding of various chemical synthesis processes. In this experiment, the colorful molecular aggregates were taken as the target products to create an "interface reaction" in a self-designed reactor. The colorful (such as white, blue, green and pink) molecular aggregates with hollow tubular and coral reef-like structures were prepared on the surface of a ceramic core based on permeation and diffusion effects, surface tension, and the interfacial reaction mechanism. The method of this popular science experiment is safe, novel, and simple. Meanwhile, the phenomenon of this experiment is obvious with high ornamental value. The objective of discovering the utility and appeal of chemistry and stimulating students' enthusiasm for learning chemistry in the process of exploring the formation of the micro world will be realized.

Key Words: Molecular aggregate; Interface reaction; Penetration and diffusion; Surface tension; Beauty of chemistry

收稿: 2022-11-23; 录用: 2023-01-04; 网络发表: 2023-03-21

[†]共同第二作者, 对本文工作同等贡献

^{*}通讯作者, Email: xuqh@mail.buct.edu.cn

基金资助: 北京化工大学德智体美劳教育教学改革研究专项基金(2021BHDJGYB22); 北京化工大学实验教学改革研究项目(SYJG2022010, SYJG2022011)

1 引言

化学合成世界丰富多彩。在物质形成过程中,产物的物性往往由组成元素及其理化性质所决定,例如,大部分的铜盐、镍盐和钴盐与组成它们的水合 Cu^{2+} (天蓝色)、 Ni^{2+} (草绿色)、 Co^{2+} (粉红色)色彩相一致;含有相同金属阳离子的盐又可能由于阴离子种类不同而拥有不同的韧性和强度,例如,相同金属离子的硅酸盐与其氢氧化物的韧性和强度有很大差别。此外,反应物浓度、反应温度、扩散速率、界面表面张力等因素往往直接左右产物的聚集态生长速度和最终形貌。例如,控制反应物浓度和反应温度,能够直接控制产物聚集态形成的速率;通过控制反应物扩散速率以及借助于表面张力的作用,能够有效地控制聚集态的最终形貌,使之呈现出缤纷的多姿形态。

分子聚集态理论是多彩多姿物质形成的理论基础之一,而分子间弱相互作用是分子聚集态形成的驱动力。分子聚集态的形成过程有别于无机聚合物、有机聚合物及超分子自组装体系。化合物分子形成后,沿着一定维度进行定向聚集,使材料最终形成不同的形貌,例如,条带状^[1,2]、囊泡状^[3,4]、薄膜状^[5,6]、纤维管状^[7,8]等等。本实验结合界面反应及分子聚集态理论,使一种反应物分子或离子通过多孔界面(含多孔结构的陶瓷砂芯)渗透,在界面另一侧与另一种反应物分子或离子在多分散的局部区域内形成多个小分子膜层,随着反应的进行,分子膜层不断增厚,最后在膜下向外扩张的压力与表面张力的协同作用下,膜层将发生形成、破裂、再形成的循环过程,最终形成多种形貌产物。在整个过程中,实验者可以清楚地观察到膜面及多形貌材料的整体形成过程。

本实验以 N -(磷酸甲基)甘氨酸钴^[9,10]和 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 有色金属硅酸盐、氢氧化物为实验研究对象,利用渗透、扩散、表面张力的作用,并控制不同反应条件,在特制反应器中实现了中空纤维管状、水草状、珊瑚礁状等形貌多样分子聚集体的形成。

作为一个新颖的科普实验,本实验项目展现了多彩多姿物质聚集态的形成过程,彰显了化学世界的无穷魅力。同时对学生从宏观现象联系微观机理的化学思考方法培养、提高社会大众对化学学科的学习兴趣有很大帮助。

2 实验部分

本科普实验原理简单、材料价廉易得、操作安全,很容易在实验室中开展,也可以针对社会大众进行现场展示。

2.1 自主设计的反应器结构及实验原理

课题组自主设计的反应器结构如图1所示。容器被一多孔陶瓷砂芯分隔成上下两个部分。高浓度反应液A被密封在陶瓷砂芯下部,低浓度反应液B存在于反应器的上部。在浓度差的作用下,反应液A中的分子或离子经过多孔陶瓷内部孔道扩散到砂芯上表面,并在上表面与反应液B中的分子或离子作用,在砂芯表面局部区域形成数个微小产物分子膜层。随着膜的破裂、形成、再破裂、再形成,最终形成一定维度方向、植根于陶瓷砂芯上表面、形态各异的产物分子聚集体。另外,反应液B中的水分子也不断地向反应液A中迁移,使反应液A得到稀释,上下表面的渗透压最终相等,反应达到平衡。图2描述了本科普实验所涉及的 N -(磷酸甲基)甘氨酸钴聚集态的形成过程。

2.2 试剂或材料

本实验中的试剂均购自北京化学试剂厂,规格如表1所示。实验用水均为去离子水。

2.3 仪器和表征方法

反应器自主设计,陶瓷砂芯规格为G4(孔径3–4 nm),由北玻龙腾玻璃制品有限公司进行加工制备。

分子聚集体的微形貌在S4700扫描电子显微镜上测定,其晶体结构(含结晶度)及红外光谱分析(FT-IR)分别在XRD-6000X射线粉末衍射仪(日本岛津公司生产, $\text{Cu K}\alpha$ 射线源, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$,仪器工作电压为50 kV,工作电流为40 mA,扫描速度为 $10 (^{\circ})\cdot\text{min}^{-1}$)和VECTOR22傅立叶红外光谱仪(德国BRUKER公司,被测样品用KBr稀释,严格控制样品与KBr的质量比为1:100,测试波长范围为400–4000 cm^{-1} ,仪器分辨率为2 cm^{-1})上分析测定。检测结果与参考文献进行对照验证。

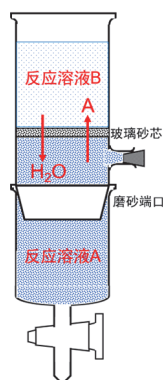


图1 课题组自主设计的反应器结构及不同浓度反应液通过多孔陶瓷砂芯扩散示意图

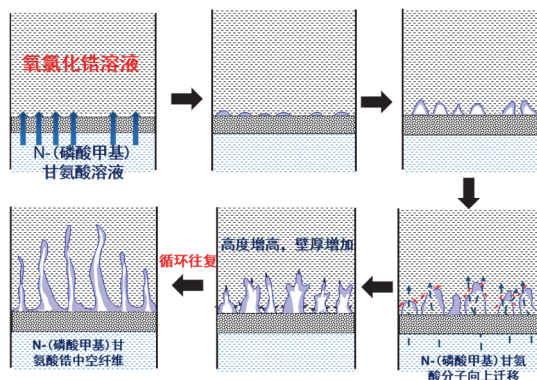


图2 *N*-(磷酸甲基)甘氨酸锆中空纤维的形成过程示意图

表1 实验试剂

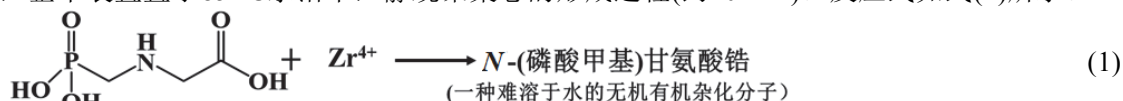
试剂名称	规格	试剂名称	规格
<i>N</i> -(磷酸甲基)甘氨酸	AR, ≥ 99.0% (质量分数, 下同)	九水合氯化锆	AR, ≥ 99.0%
八水合氧氯化锆	AR, ≥ 98.0%	九水合硅酸钠	AR, ≥ 99.0%
盐酸	36.0%, 配制3 mol·L ⁻¹ 标准水溶液	氟化钠	AR, ≥ 99.0%
五水合硫酸铜	AR, ≥ 97.0%	氢氧化钠	AR, ≥ 96.0%
六水合氯化钴	AR, ≥ 99.0%		

2.4 实验步骤

2.4.1 多形貌*N*-(磷酸甲基)甘氨酸锆分子聚集体的形成

配制饱和*N*-(磷酸甲基)甘氨酸的盐酸溶液和浓度梯度分别为0.05、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30、0.35、0.40及0.50 mol·L⁻¹的氧氯化锆水溶液。

将饱和*N*-(磷酸甲基)甘氨酸盐酸溶液小心地注入反应器砂芯下方腔体内, 加满腔体并旋紧橡皮塞(不留气泡)。在铁架台上竖直固定反应装置。再将若干毫升0.05 mol·L⁻¹氧氯化锆溶液注入反应器砂芯上方, 整个装置置于85 °C水浴中, 静观聚集态的形成过程(约20 min)。反应式如式(1)所示。



实验结束后, 先用去离子水清洗反应器, 再用0.50 mol·L⁻¹ NaF溶液浸泡反应器10 min (玻璃不与NaF作用, F⁻夺取*N*-(磷酸甲基)甘氨酸锆分子中的Zr⁴⁺生成ZrF₆²⁻络离子, 砂芯孔道内*N*-(磷酸甲基)甘氨酸锆分解, 堵塞消除), 超声清洗10 min后用去离子水洗净反应器(实验操作流程如图3所示)。

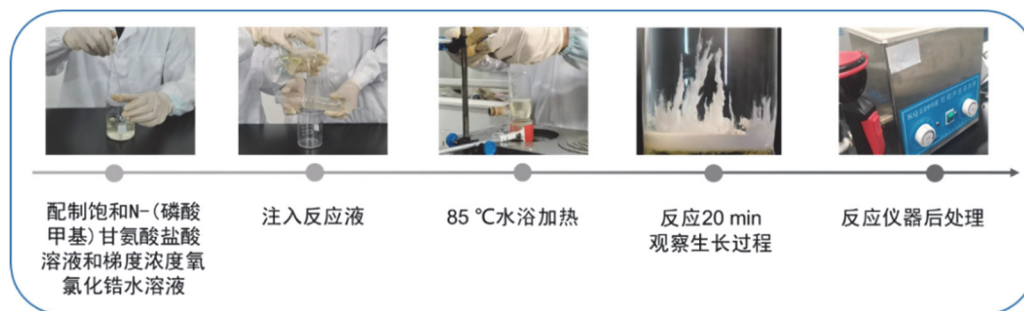


图3 *N*-(磷酸甲基)甘氨酸锆分子聚集体的形成实验操作流程

分别用0.10、0.15、0.20、0.25、0.30、0.35、0.40和0.50 mol·L⁻¹氧氯化锆水溶液重复上述实验过程。

2.4.2 多种单一色彩金属硅酸盐和金属氢氧化物分子聚集体的形成

配制约0.25 mol·L⁻¹的Na₂SiO₃溶液、0.40 mol·L⁻¹的NaOH溶液、0.30 mol·L⁻¹的CuSO₄溶液、0.30 mol·L⁻¹的CoCl₂溶液和0.83 mol·L⁻¹的NiCl₂水溶液。

将配制的CuSO₄溶液注入反应器砂芯下方腔体内，并旋紧橡皮塞(不留气泡)。在铁架台上竖直固定反应装置，并将配制的Na₂SiO₃溶液注入反应器上方。整个装置置于85 °C水浴中，静观金属硅酸盐聚集态的形成过程(约15 min)。然后分别用稀盐酸溶液和NaOH溶液浸泡，并用去离子水清洗反应器。分别用CoCl₂和NiCl₂溶液重复上述实验操作，观察所形成产物分子聚集体的颜色及形貌。反应式如式(2)–(4)所示：



将0.40 mol·L⁻¹氢氧化钠溶液注入反应器上端，以2.4.1小节相同的实验操作步骤，开展金属氢氧化物分子聚集体的形成实验(实验操作流程如图4所示)，验证本科普实验的普适性。反应式见式(5)。

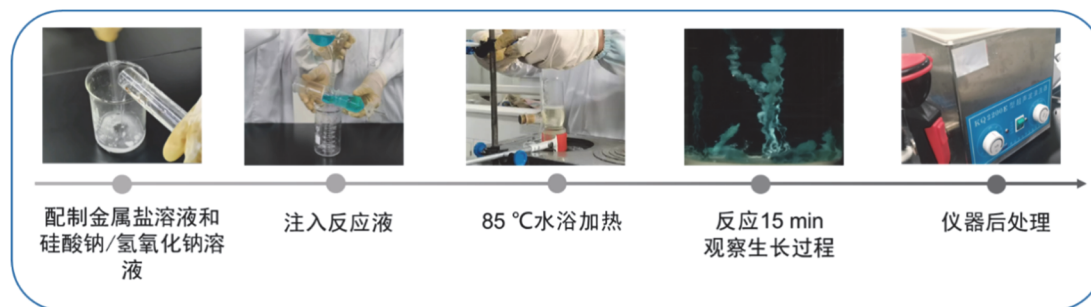


图4 Cu²⁺、Co²⁺和Ni²⁺的硅酸盐及氢氧化物分子聚集体的形成实验操作流程

2.4.3 分子聚集体的结构及微形貌检测

对形成的*N*-(磷酸甲基)甘氨酸锆的红外光谱进行了测试(图5a)，并与参考文献^[9]进行了比较。实验结果发现，*N*-(磷酸甲基)甘氨酸分子中大部分基团的红外吸收在*N*-(磷酸甲基)甘氨酸锆分子聚集图谱图中均能够找到。但*N*-(磷酸甲基)甘氨酸分子中位于917 cm⁻¹处的P—OH和1271 cm⁻¹处的POOH伸缩振动吸收在产物谱图中消失，取而代之的是产物谱图中位于995 cm⁻¹处P—O—Zr键，证明了*N*-(磷酸甲基)甘氨酸锆的形成。本实验产物*N*-(磷酸甲基)甘氨酸锆的XRD谱图(图5b)与文献^[9]所报道的完全一致。由于没有经过水热晶化过程且形成时间较短，产物的结晶度较低。从扫描电镜(SEM)照片(图6)可以看出，产物呈规整微米级纤维状(图6a)，部分劈裂开来的纤维证明了产物的中空结构。

本实验所涉及的CuSiO₃、NiSiO₃、CoSiO₃分子聚集体X射线衍射谱图如图7所示。图中所显示的衍射峰位置与文献^[11–13]所报道的完全一致，只是结晶度较低，衍射峰强度较弱。对硅酸镍分子聚集体进行的扫描电镜检测表明，样品中有大量微纤维存在(图6b)，这些纤维交织在一起，形成一幅美丽的图案。硅酸铜和硅酸钴微纤维束的照片与硅酸镍类似。

3 科普展示和互动方案

以多孔陶瓷砂芯为隔离界面，利用渗透扩散并借助表面张力的作用，在陶瓷砂芯上表面进行定维度多彩多姿化合物分子聚集体的形成，向人们展示美丽的界面化学世界。

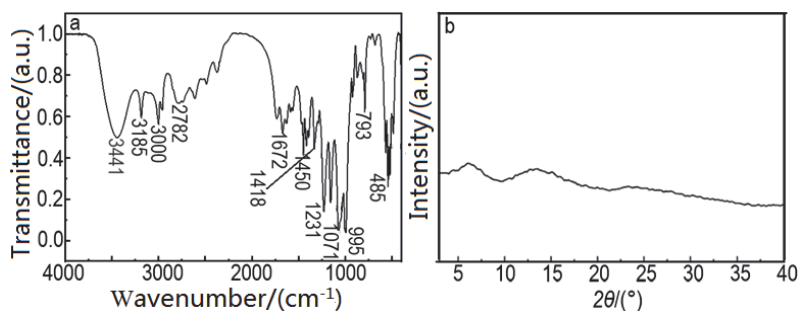


图5 *N*-(磷酸甲基)甘氨酸锆的红外光谱(a)及XRD谱(b)

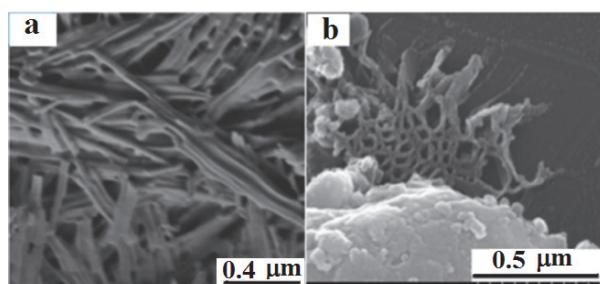


图6 渗透扩散法制备的*N*-(磷酸甲基)甘氨酸锆分子聚集体的扫描电镜(a)及NiSiO₃的扫描电镜照片(b)

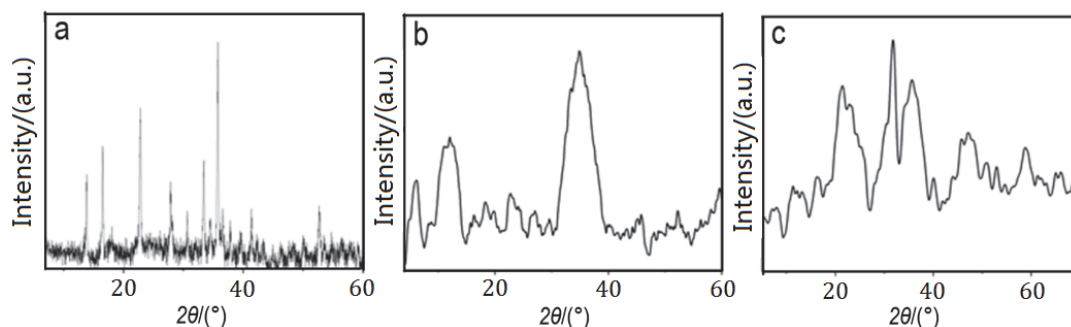


图7 渗透扩散法制备的CuSiO₃ (a)、NiSiO₃ (b)、CoSiO₃ (c)分子聚集体的XRD谱

3.1 科普展示

3.1.1 多形貌*N*-(磷酸甲基)甘氨酸锆分子聚集体的形成科普实验

通过改变反应器上部Zr⁴⁺的浓度,观察*N*-(磷酸甲基)甘氨酸锆不同聚集态的形成过程。每次反应时间均控制为20 min。实验结果如图8所示。

当Zr⁴⁺的浓度逐渐增大时,*N*-(磷酸甲基)甘氨酸锆分子聚集体由砂芯表面上细中空纤维的初形成(图8a, $c_{\text{Zr}^{4+}} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)到大量均匀、致密中空纤维植根于砂芯表面(图8b, $c_{\text{Zr}^{4+}} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),细中空纤维逐渐转变为粗中空纤维(图8c, $c_{\text{Zr}^{4+}} = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。此后,由中空纤维状到珊瑚礁石状过渡(图8d-g, $c_{\text{Zr}^{4+}} \geq 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。随着Zr⁴⁺浓度的增加,*N*-(磷酸甲基)甘氨酸锆分子聚集体形成的速度越来越快($c_{\text{Zr}^{4+}} = 0.40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,珊瑚礁状产物10 min即形成),产物的高度逐渐增大,其形貌变化呈现出很强的规律性。*N*-(磷酸甲基)甘氨酸锆分子聚集体多姿多样,有的如洁白珊瑚,有的宛如仙女站在礁石上翩翩起舞,极具观赏性!

此外,在实验过程中,我们还观察到了一种奇妙的喷泉现象。当 $c_{\text{Zr}^{4+}} = 0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,下部容器内的*N*-(磷酸甲基)甘氨酸分子在热扩散和强大的渗透压作用下,冲破部分被产物分子堵塞的砂芯孔道喷涌而出,快速与Zr⁴⁺发生反应,形成美丽的喷泉景观(图9)。

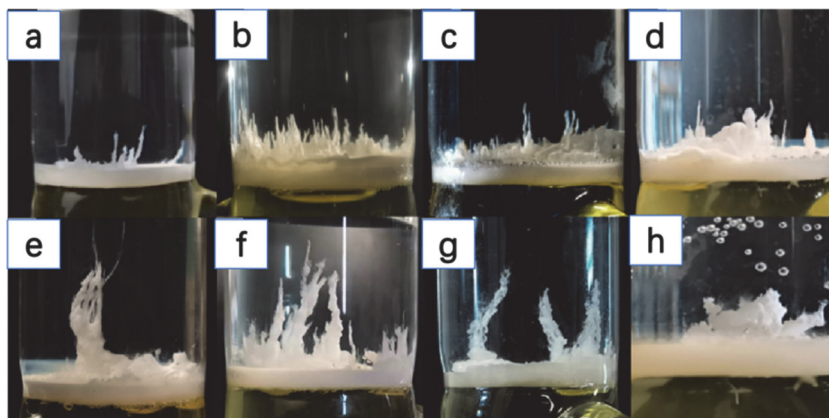


图8 Zr^{4+} 的浓度改变对产物聚集态形貌的影响

(a) $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (b) $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (c) $0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (d) $0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
(e) $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (f) $0.30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (g) $0.35 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (h) $0.40 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$



图9 $c_{\text{Zr}^{4+}} = 0.50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时出现的喷泉现象

3.1.2 多彩多姿金属硅酸盐分子聚集体的形成科普实验

分别在反应器下部注入不同种类的高浓度 CuSO_4 、 CoCl_2 和 NiCl_2 溶液，在反应器上部注入 Na_2SiO_3 溶液，静观不同色彩的金属硅酸盐分子聚集体形成过程。实验结果如图10所示。

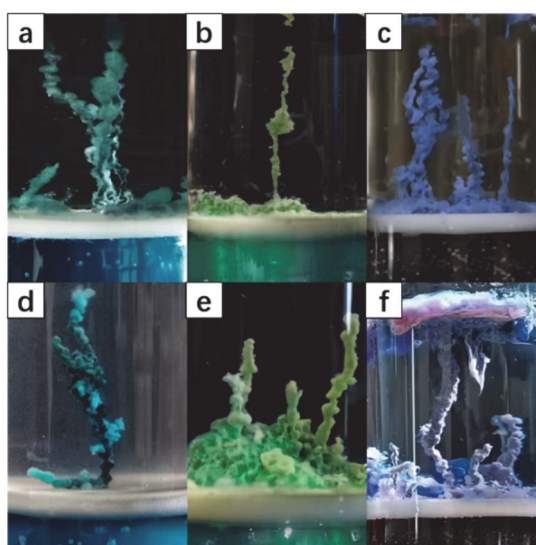


图10 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 浓度均为 $0.30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时形成的 CuSiO_3 (a)、 NiSiO_3 (b)、 CoSiO_3 (c)及它们的浓度为 $0.83 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时形成的 CuSiO_3 (d)、 NiSiO_3 (e)、 CoSiO_3 (f)分子聚集体形貌

在浓度差作用下, Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 离子通过多孔陶瓷砂芯向容器上方渗透扩散, 并与容器上部 SiO_3^{2-} 迅速反应形成分子膜。分子膜不断地生长、破裂、再生长、再破裂, 逐渐形成多姿多彩的 CuSiO_3 、 NiSiO_3 、 CoSiO_3 分子聚集体(约15 min)。当三种金属离子的浓度均为 $0.30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 分子聚集体形貌为水草状(图10a-c); 当它们的浓度提高到 $0.83 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, CuSiO_3 、 NiSiO_3 分子聚集体为珊瑚状(图10d, e), 而 CoSiO_3 分子聚集体则呈现出漂亮的蘑菇云景观(图10f)。

3.1.3 叶片状氢氧化镍分子聚集体的形成科普实验

利用渗透扩散及界面表面张力作用, 本科普实验实现了 NiCl_2 和 NaOH 在多孔陶瓷砂芯表面上的反应, 并形成了 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 分子聚集体。有别于珊瑚状的 NiSiO_3 分子聚集体, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 分子聚集体为漂亮的薄叶片状(图11)。

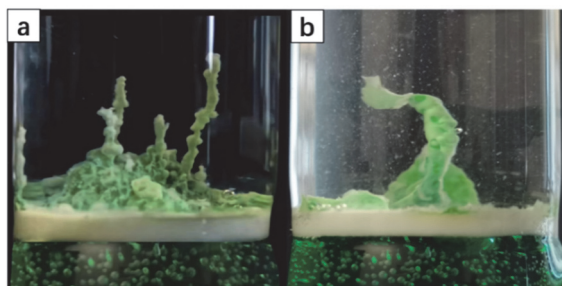


图11 界面渗透扩散法制备得到的 NiSiO_3 (a) 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (b) 分子聚集体照片

3.2 互动方案

在互动环节中, 考虑到我们所用的各种化学试剂廉价低毒、反应条件温和、仪器设备结构简单、实验操作简便易行、无有害挥发物产生等特点, 该科普实验可以在绝大部分大众场所实现, 适合在大、中、小学及普通群众中开展化学知识科学普及活动。同时, 本科普实验具有普适性, 通过渗透扩散在界面上实现化学合成, 对于大部分难溶于水的化合物均适用, 可以进行外延拓展。

对有一定化学基础的初高中生, 鼓励他们走进实验室进行该科普实验, 发现化学合成的美丽, 助力青少年爱化学、学化学。

对于大学生, 本科普实验涵盖渗透扩散、界面反应、分子聚集态等知识点, 内容丰富, 激发学习兴趣, 使他们在快乐实验中学习更多的化学理论知识。

对于普通群众, 本科普实验能够改变公众的化学传统观念, 提升他们的科学素养及兴趣, 引领大众正确认识化学学科, 发现其中的魅力。

本科普实验与北京八一中学初二年级12班学生进行了线上科普互动, 学生观看视频后对即将学习的化学学科产生了极大兴趣并写下了感想, 挑选三位同学的反馈展示(图12)。

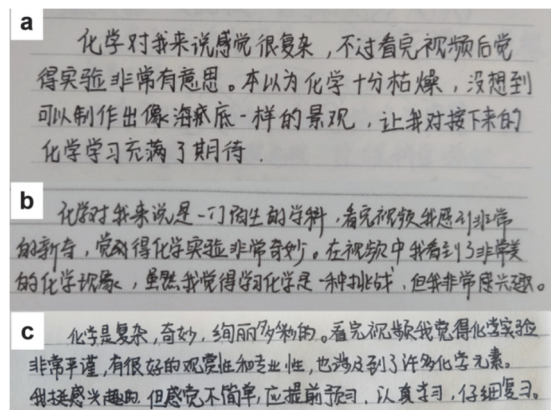


图12 学生线上科普感想

4 结语

利用自主设计和加工的反应器,基于渗透扩散和界面反应原理开展了系列分子聚集体形成实验。通过合理控制反应器中被陶瓷砂芯隔离的上下层反应液浓度,成功地实现了中空纤维状、水草状、珊瑚礁状及蘑菇云状多彩多姿的分子聚集体的形成。实验现象能够对实验者及观众视觉起到强烈的冲击作用,展现了化学之美,激发人们对于化学的热爱和兴趣。

我们设计的科普实验操作简单安全,完全可以在现场开展,并与观众互动,提高化学知识在社会大众中的普及程度。

5 特点/特色/创新声明

- (1) 自主设计反应器,实现了分子聚集体的界面形成,方法具有普适性。
- (2) 利用渗透扩散及表面张力的作用,实现了缤纷分子聚集体的可控制备。
- (3) 梯度科普:针对不同年龄人群多层次科普,安全且趣味性强,易推广。

参 考 文 献

- [1] 张瑀健, 谢彬, 姜涛. 化学学报, **2016**, 74 (9), 752.
- [2] 林奥雷. 双亲性分子聚集体的AFM研究[硕士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2004.
- [3] 范刚. 两亲性氟硼二吡咯的超分子聚集体构筑及生物成像应用[硕士学位论文]. 天津: 天津大学, 2014.
- [4] 王后臣. 新型BODIPY类功能分子的合成与超分子组装性质[博士学位论文]. 天津: 天津大学, 2020.
- [5] 杨铁, 叶伟, 陈晓. 物理化学学报, **2012**, 28 (11), 2525.
- [6] 白磊, 韩奎, 唐刚, 李海鹏, 王洪涛, 黄志敏, 张兆慧. 物理学报, **2007**, 56 (11), 7.
- [7] 邢鹏遥. 有机小分子自组装纳米结构的控制合成和性能研究[博士学位论文]. 济南: 山东大学, 2016.
- [8] 王艳秋. 对于由接枝烷氧链的芳香性两亲分子形成的超分子纳米结构的调控[博士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2017.
- [9] Xu, Q. H.; Zhang, Y. Q.; Yi, J. J.; Yuan, Y.; Mansur, S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, 119 (1–3), 68.
- [10] Zhou, A. N.; Li, J. Z.; Wang, G. H.; Xu, Q. H. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, 506, 144570.
- [11] 程金虎, 袁吉翠, 苏靖文, 朱海涛. 山东陶瓷, **2013**, 36 (3), 4.
- [12] 金蝶. 基于花状硅酸镍的环氧树脂复合材料的制备及阻燃特性研究[硕士学位论文]. 淮南: 安徽理工大学, 2021.
- [13] 孙新枝, 房立富, 高立彬, 杜芳林. 青岛农业大学学报(自然科学版), **2016**, 33 (4), 308.