

台灣二〇〇二年國際科學展覽會

科 別：化學科

作品名稱：界面活性劑對硫奈米微粒形成機制的影響

得獎獎項：化學科第一名

加拿大二〇〇二年科學展覽會獲：

湯瑪斯威爾遜獎 第一名

學 校：台北市立第一女子高級中學

作 者：李祐慈

作者簡介



我生長在淳樸的東部，爸爸媽媽都是非常熱愛田野的人，我的童年是在大自然的懷抱中度過的。高中負笈北上，開拓了我的視野，也讓我有學習獨立的機會。求學的過程中，一直很幸運地遇到許多很照顧我的老師，給我種種的啓發，尤其是對科學方面的興趣。我在探索知識及解決問題的過程中得到莫大的樂趣，希望未來也能繼續從事科學研究工作。

界面活性劑對硫奈米微粒形成機制的影響

中文摘要

硫代硫酸鈉在鹽酸中會產生自身氧化還原反應。溶液維持一段時間的澄清透明，突然快速析出硫微粒而顯得白色混濁，同時顯現廷得耳效應。溶液維持勻相的時間稱為延遲時間，其長短隨起始物濃度與溫度而異。

在反應溶液中添加界面活性劑可有效增長延遲時間。以 UV-Vis 光譜儀分析反應溶液的吸光度變化，界面活性劑的濃度夠高時，延遲時間的倒數與添加界面活性劑濃度的倒數成簡單正比關係。此速率定律式符合界面活性劑與硫核微粒結合形成保護核的機制。陽離子性的界面活性劑如 CTAB，明顯地較陰離子或中性界面活性劑有較佳的保護效果。IR 及 X 光繞射光譜分析顯示 CTAB 與硫微粒有共沉澱的現象。

Mechanistic Studies and Surfactant Effect of The Formation of Sulfur Nanoparticles.

Abstract

The thiosulfate ions undergo disproportionation in hydrochloric acid to form sulfur. The reaction solutions remain clear first, followed with sudden formation of discrete particles that are observed by the appearance of Tyndall beam. The induction periods vary upon the initial concentration of the reactants and temperature.

Addition of surfactant to the reaction solutions significantly prolongs the induction period, indicating the association of surfactant molecules with the nuclei of sulfur particles can hinder the aggregation of sulfur particle-nuclei. The UV-visible spectrophotometric measurements for the formation of sulfur particles in the presence of various surfactants show that the reciprocal values of induction period are proportional to the reciprocal of surfactant concentrations. Such a rate law is elucidated by an associative pre-equilibrium mechanism.

The surfactant molecules appear to effectively protect the nuclei of sulfur particles from aggregation. The cationic surfactant such as CTAB demonstrates better “protection” ability than do the anionic or neutral surfactants. The IR and X-ray diffraction analysis indicate that CTAB can result in co-precipitation with sulfur, also supporting the suggested mechanism.

界面活性劑對硫奈米微粒形成機制的影響

壹、研究動機

奈米微粒的研究已經是近代先進科技不可或缺的一環[1]，膠體溶液是最早研究的奈米微粒系統，膠體微粒之許多性質與膠質微粒大小息息相關。若能從簡單的膠體溶液探討奈米微粒的形成，應是了解奈米微粒性質的方法。硫代硫酸根離子在酸性溶液中的自身氧化還原反應產生硫分子，並形成硫的膠體溶液[2-4]。先前的研究曾以雷射筆製成光學箱，探討硫的膠體溶液對可見光之散射現象，企圖追蹤硫奈米微粒的產生。相關研究成果已發表於 89 學年度台北市第 34 屆中小學科學展覽會[5]。此研究顯示，溶液之廷得耳效應與硫微粒的形成有關，而且添加劑能影響廷得耳效應出現與存在的時間，其中又以添加界面活性劑的影響最為顯著。

先進的金奈米微粒的相轉移合成法[8]中，是將前驅物 HAuCl_4 溶於水，將保護劑四級銨鹽界面活性劑和正十二烷基硫醇溶於甲苯，兩種溶液混合後，藉四級銨鹽將 AuCl_4^- 從水相萃取到有機相，再加入還原劑 NaBH_4 產生金原子。金原子再堆積成奈米顆粒，硫醇不僅會吸附在顆粒表面以穩定奈米顆粒，同時可控制粒徑大小。界面活性劑對奈米顆粒保護作用的機制仍是重要的研究課題。由於金原子與硫醇分子之間的金—硫鍵很強，所以需要很長的時間(甚至數月)才能團聚成更大的顆粒，不利於研究。本研究採用硫代硫酸根離子的自身氧化還原系統，在短時間(20 分鐘)內就可以看出明顯的硫粒子團聚現象，有利於取得數據及其後的分析。

由文獻得知此反應系統之廷得耳效應出現的時間會受到陽離子型界面活性劑濃度的影響[6]。為進一步了解硫奈米粒子的形成過程，本研究利用硫膠體溶液的光學特性，探討界面活性劑對硫奈米微粒形成機制的影響。

貳、研究目的

一、探討界面活性劑對硫奈米微粒形成之影響

硫代硫酸根離子在酸性溶液中的自身氧化還原反應產生硫分子，並形成硫的膠體溶液。藉由觀察硫奈米微粒與界面活性劑的反應過程中溶液的吸光值變化，探討反應系統中不同類型與濃度的界面活性劑的特殊性質及電荷效應對硫奈米微粒團聚之作用。

二、探討水溶液中硫奈米微粒形成的反應機制

藉由觀察界面活性劑對硫奈米微粒之保護基作用和目前已有的膠體粒子形成機制的學說[8]相對照，討論硫奈米微粒形成的反應機制。

參、文獻探討

一、奈米材料[8]

1. 奈米材料的基本定義

奈米(nanometer, nm)，又稱毫微米，是長度的度量單位。一奈米等於十億分之一米的長度，比原子大小約大一個數量級。當材料結構小到奈米尺度時，材料表

面原子所佔的比例將大幅提高，其表面物理和化學性質會變得更加重要。奈米材料一般是指粒徑尺度在 1~100nm 間的材料，是處在原子團簇和宏觀物體間的過渡區域，它的光學、熱學、電學、磁學、力學及化學方面的性質和大塊固體相比都有顯著的不同。

2. 奈米材料的製備方法

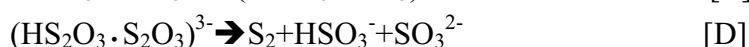
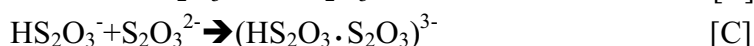
奈米粒子的製備方法很多，可分為(1)從大顆粒到小顆粒的物理分解方法，如真空冷凝法(evaporation of a metal in a vacuum)、雷射侵蝕法(laser ablation)和(2)由小而大，從小原子到大分子的化學合成方法，如相轉移合成法(phase transfer method)、電化學法(electrochemical method)。

二、硫代硫酸鈉的自身氧化還原反應[2-4, 9-10]

硫代硫酸鈉的自身氧化還原反應早在 1940-50 年間即由 V.K. La Mer 等人做了詳細的研究，包括它的動力學機制及產生硫奈米微粒的粒徑大小分布等。



La Mer 提出的反應機制如下：



產生的 S_2 形成較穩定的 S_8 ，再逐漸聚集成膠體粒子。Davis 提出另一種反應機制：



F. Johnston And L. McMish 於 1971 年證實此反應的速率決定步驟為 HS_2O_3^- 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的反應，速率定律式為 $d(\text{S}) / dt = k(\text{H}^+)(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})^2$ ，速率常數 $k = 1.64 \times 10^{11} \exp[-15930/RT]^2 \text{ mole}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ 。

三、界面活性劑[11,12]

1. 界面活性劑的一般性質及分類

界面活性劑溶於水、油類或其他溶劑後容易吸附於溶液的表面或界面，降低溶液的表面張力或界面張力，而產生活性的表面或界面。

界面活性劑(surfactants)是屬於「兩性化合物」，其分子結構大致可區分為「親水性(hydrophilic)頭部」和「疏水性(hydrophobic)尾鏈」兩部分。親水性頭部通常是一個具有極性或離子性的原子團，疏水性尾鏈通常由一條或數條的碳氫長鏈所構成，可能為直鏈或支鏈。

界面活性劑由其親水性頭部所攜帶之電荷，可區分為陰離子性(anionic)，陽離子性(cationic)及非離子性(non-ionic)或兩性(ampholytic)等之界面活性劑。

2. 微胞的形成

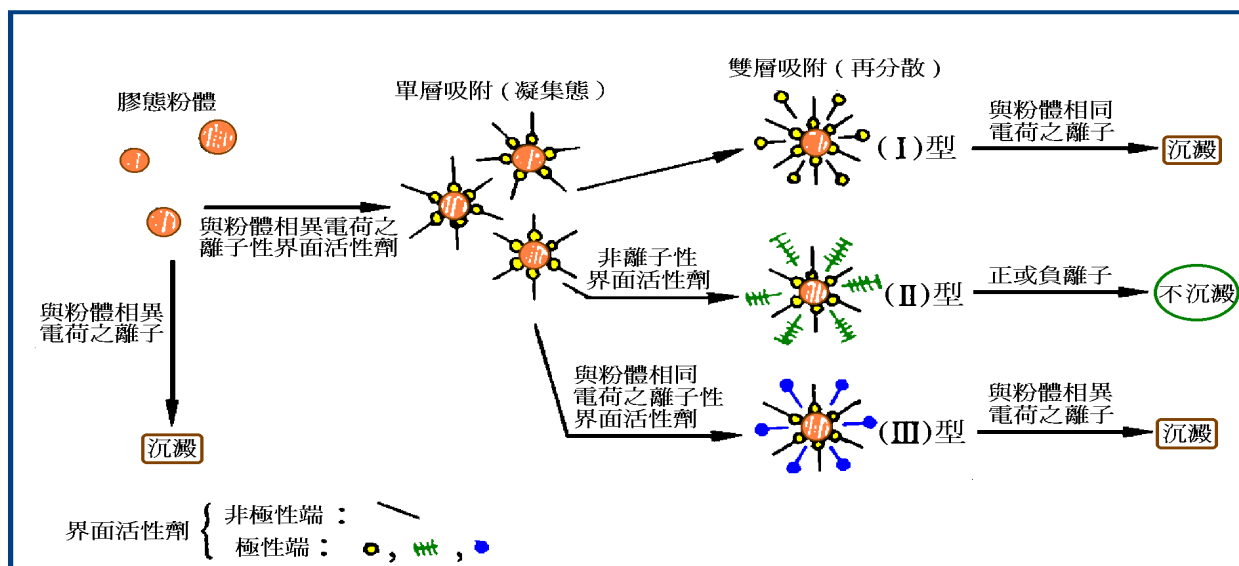
界面活性劑在稀薄溶液中就如同一般溶質，離子性界面活性劑類似一般電解質。界面活性劑濃度達到特定值——臨界微胞濃度(critical micelle concentration, 簡記為 c.m.c)時，溶液性質：滲透壓、濁度、導電度、及表面張力等會發生劇烈變化。此乃因溶液形成微胞(micelles)。微胞是由界面活性劑分子聚排組成。水溶液中的界面活性劑微胞結構中，分子的親油性碳氫鏈朝向微胞內部，分子的親水性基則朝向微胞外部與水接觸。c.m.c 值是界面活性劑之重要特性，其值依碳氫鏈長度、親水基、溶液離子強度、溫度等而改變。常見的微胞結構有球形、層形、圓柱狀等。一般而言，當濃度大於 c.m.c 值時，會有相當寬廣之濃度範圍使微胞大約呈圓球形狀。

3. 界面活性劑之分散力

界面活性劑可以使不溶粉體微粒的分散質均勻分散到分散媒，即溶劑中，而形成膠體溶液。界面活性劑對於粉體微粒之分散與乳化的程序有如下的效應：

- (1)界面活性劑被吸附在粉體與分散媒之界面，降低界面能，穩定分散系。
 - (2)在解離性溶液中，界面活性劑可增加界面電動勢，結果可增加粉體間之靜電斥力而分散。
 - (3)界面活性劑吸附在粉體表面，形成「溶媒合(solvation)層」而分散。
- 故界面活性劑可吸附成兩層後再分散。

帶有電荷分布之膠態粉體，加入異電荷離子性界面活性劑，而使其單層吸附於粉體表面，則形成一般沉澱反應。若再吸附一層界面活性劑，即共吸附兩層，則可再分散。依據再吸附之界面活性劑的不同而有三種吸附膠體：第一型為與第一層相同的異電荷離子性界面活性劑，若加入與粉體同電荷離子則容易沉澱。第二型為非離子型界面活性劑，不再受外來離子之影響，不會沉澱。第三型為與粉體同電荷離子性界面活性劑，若加入與粉體異電荷離子則生成沉澱。



四、廷得耳效應(Tyndall Effect)[13]

均勻液態介質中若有微粒懸浮，這些微粒都是漫無規律地隨機分布，當光線通過時，可作為次波源。又因為粒子間の間隔遠大於光波波長，次波之間沒有固定的周相關係，所以不會出現干涉相消的現象，因而出現向各個方向傳播的散射光，稱為廷得耳散射。

光線通過膠體溶液時，因為膠質粒子散射光線的緣故，顯出一條明亮的光束，此現象稱為廷得耳效應，真溶液則沒有這種現象。不同粒徑範圍的膠質粒子所散射的可見光頻率會有所不同，能使可見光發生散射的微粒多屬於奈米微粒。

硫代硫酸鈉在酸性溶液中自身氧化還原反應產生硫的過程中，有一個階段是硫分子堆積成奈米粒子大小的等級。有研究提出界面活性劑對奈米粒子的保護作用，本研究計畫在反應系統內加入不同類型的界面活性劑，觀察它們對粒子堆積過程的影響。又因為膠體溶液有特殊的光學性質廷得耳效應，在硫奈米微粒堆積的過程中，散射的光束會隨粒徑成長而有動態變化，所以觀察散射光束的強弱變化可以間接推得溶液中粒子的堆積狀況。

肆、研究設備器材

- 一、儀器：紫外-可見光光譜(UV-Vis Spectrum):Hitachi U-3310 光譜儀
紅外光譜儀(Infrared Spectrum):Nicolet Magna IR 550 光譜儀
Scintag X1 Diffract Meter ($\lambda = 0.154\text{nm}$, Cu $-k\alpha$)

儀器原理：

1. 光譜偵測法及比爾定律[13, 14]

當電磁波通過含有特定化學物質的透明介質時，若輻射光子的能量與介質中所含粒子之特定能階之能量差相符時，光子的能量就被轉移到此種粒子上，而使粒子轉變至較高的能階。這種現象稱為吸收(absorption)。

紅外光輻射的能量通常不足以造成電子轉移，但會誘發與分子電子基態有關的振動能階與轉動能階之轉移。當紅外光的某特定頻率與某化學鍵的振動或轉動頻率相符時，就會有發生吸收。研究紅外光吸收光譜(Infrared Absorption)可以得到化合物結構的資料。

紫外光與可見光區的分子吸收是由十分密集的譜線所組成的吸收帶，在溶液中，吸收物種被溶劑所包圍，由於碰撞易使量子化能階能量分散，而使得分子吸收的帶特性變得模糊，因此產生了平滑且連續的吸收峰。研究紫外-可見光吸收光譜可以得到介質中各溶質含量的資料。

當一束光通過含吸收物種的介質時，光束的功率由 P_0 調減至 P ，此時，定義介質的穿透率(transmittance)

$$T = P/P_0$$

介質的吸收值(absorbance, abs)

$$A = \log (P_0/P) = -\log T$$

在單光輻射中，吸收值直接正比於通過介質與濃度 c 之吸收物種的光徑 b ，其關係式可表示成

$$A = \varepsilon bc$$

此即為比爾定律(Beer's Law)。其中， ε 為莫耳吸收係數(molar absorptivity)。

2. X 光繞射光譜及布拉格方程式[15]

固態物質依據原子或分子的排列規則可分為結晶態或非結晶態。單晶是一顆具有結晶態的物質，其中所有的原子或分子完全排列整齊，即由一種單位晶格(unit cell)向三度空間無限延展。單晶內部原子排成許多不同的平面，米勒指數(Miller Index)可用來描述一組等間距的平行平面，它的三個指數(hkl)是這組平面與座標系三個軸的截距倒數。當 X 光射入一組特定的平行平面，入射角為 θ ，X 光之波長為 λ ，而平面距離為 d ，當兩層不同平面的原子反射 X 光，如果產生建設性干涉時，即滿足布拉格方程式：

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

X 光的波長與原子的大小相近，其長度都是數埃(Å)，所以以 X 光照射單晶，才會出現繞射的現象。將化合物培養出單晶後，測量 X 光繞射光譜，經過構造解析後，可以得到各種原子在晶體中的位置，分子的形狀，及原子與原子間的距離與角度等訊息。

二、藥品：

藥品名稱	分子式	來源
硫代硫酸鈉	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Acros
鹽酸	HCl	Acros
十二烷基硫酸鈉 (sodium dodecyl sulphate, SDS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^-\text{Na}^+$	Acros
十二烷基苯磺酸鈉 (sodium dodecyl benzene sulphonate, DBN)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+$	Acros
溴化十六烷基三甲基銨 (Cetyltrimethylammonium bromide, CTAB)	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$	Acros
聚氧乙烯壬烷基酚醚 Polyoxyethylene(40) nonylphenolether(NP-9),	$4\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{40}\text{H}$	Aldrich

※所有藥品均直接使用，未經前處理過程

本研究中採用的界面活性劑分類如下：

1. 陰離子性：此類界面活性劑在水中解離生成界面活性劑陰離子，其對離子(counter ion)則為陽離子。

十二烷基硫酸鈉(sodium dodecyl sulphate, SDS) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^-\text{Na}^+$

十二烷基苯磺酸鈉(sodium dodecyl benzene sulphonate, DBN)

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+$

2. 陽離子性：此類界面活性劑在水中解離生成界面活性劑陽離子，其對離子則為陰離子。

溴化十六烷基三甲基銨(Cetyltrimethylammonium bromide, CTAB) $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$

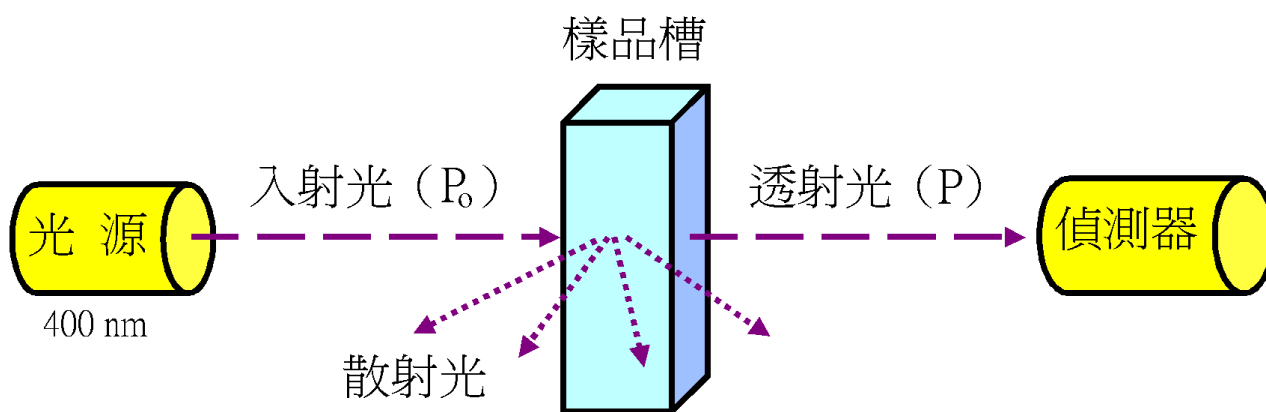
3. 非離子性：此類界面活性基在水中不解離，而是以結構中的極性官能基與水分子形成氫鍵。

聚氧乙烯壬烷基酚醚(Polyoxyethylene nonylphenolether, NP-9),

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{40}\text{H}$

伍、研究方法

本研究利用硫代硫酸鈉的自身氧化還原產生硫分子，並利用界面活性劑探討硫分子形成奈米粒子的過程。(1)UV-Vis 光譜偵測反應過程的散射變化。硫代硫酸鈉與鹽酸溶液混合均勻後立刻置入 U-3310 光譜儀中，連續測量 20 分鐘溶液之散射變化。實驗環境為 25℃，選取波長為 400nm，獲得數據間隔為每隔一秒。已知在 $\lambda=400\text{nm}$ 下，硫分子在水溶液中無吸收[2]，故光譜儀測得 $\log(\text{P}_0/\text{P})$ 變化為入射光線因溶液濁度增加而散射所造成(見下圖)，在本實驗中將 $\log(\text{P}_0/\text{P})$ 定義為光的散射值，由散射值變化可得到溶液混濁程度隨時間的變化關係。(2)IR 光譜鑑定反應沉澱物的組成。與純硫粉和純界面活性劑之 IR 光譜比對，以觀察各沉澱物中是否含有界面活性劑，驗證(1)中所推測界面活性劑參與反應的機制。(3)X-ray 光譜鑑定反應沉澱物的組成。測量各添加物之生成沉澱物的 X-ray 光譜，目的同(2)。



註：入射光強度為 P_0 ，透射光強度為 P 。

本實驗定義 $\log \frac{P_0}{P}$ 為光的散射值。

陸、實驗步驟

- 一、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{aq})$ 濃度分別為 0.025 M, 0.020 M, 0.015 M, 0.010 M, 0.005 M 之溶液 15 ml, 加入 5 ml pH=1.90 之 $\text{HCl}(\text{aq})$ 後立刻攪拌均勻，以 U-3310 光譜儀，溫度控制在 25°C ，於 400 nm 下，每間隔 1 sec 取一次數據，連續測量 20 min 溶液散射值變化。
- 二、取 0.1M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{aq})$ 5 ml，分別加入添加後濃度為 0.00025, 0.00050, 0.00075 以此類推至 0.00250 M 的 CTAB 水溶液 10 ml 使混合均勻後，加入 5 ml pH=1.90 之 $\text{HCl}(\text{aq})$ 後立刻攪拌均勻，以 U-3310 光譜儀，溫度控制在 25°C ，於 400 nm 下，每間隔 1 sec 取一次數據，連續測量 20 min 溶液散射值變化。
- 三、實驗條件同上，但添加物改為添加後濃度為 0.005, 0.010, 0.015, 0.020 以此類推至 0.050 M 的 SDS 水溶液 10 ml
- 四、實驗條件同上，但添加物改為添加後濃度為 0.005, 0.010, 0.015, 0.020 以此類推至 0.050 M 的 DBN 水溶液 10 ml
- 五、實驗條件同上，但添加物改為添加後濃度為 0.005, 0.010, 0.015, 0.020 以此類推至 0.050 M 的 NP-9 水溶液 10 ml
- 六、測定 CTAB、SDS、DBN、NP-9、市售硫粉之 IR 吸收光譜；測定各反應最終沉澱物之 IR 吸收光譜：0.025 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{aq})$ 於 pH1.90 下，分別為無添加物、添加 0.00025 M 和 0.0025 M CTAB、添加 0.05 M SDS、添加 0.05 M DBN、或添加 0.025 M NP-9，反應後靜置三天，分離沉澱物及此反應添加各界面活性劑之生成沉澱物，各樣品在真空下乾燥後，與乾燥溴化鉀混合研磨打片，以 Nicolet Magna IR 550 光譜儀測量 IR 光譜。
- 七、測定各反應物最終沉澱物之 X-Ray 繞射光譜：實驗條件及樣品同(一)，各樣品在真空下乾燥後，送測 X 光繞射光譜

柒、研究結果與討論

- 一、無添加物，改變硫代硫酸鈉濃度

當 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{aq})$ 與 $\text{HCl}(\text{aq})$ 混合時，溶液會有一段時間看來是透明澄清的，這段時

間我們將其定義為延遲時間(Induction Time, 簡記為 T_i)，延遲時間的長短會受反應物濃度及添加物不同的影響。一超過延遲時間後，溶液立刻開始變得白色混濁，此時可以清楚的看到廷得耳效應。隨反應時間增加，廷得耳效應增強，溶液的散射值也上升。當顆粒堆積到夠大，粒子就會沉澱，此時散射值也達到最大，此後散射值轉而下降，最後上層溶液又恢復澄清(圖 1)。

由反應開始到所有粒子完全沉澱，溶液恢復澄清所需時間隨反應物濃度及添加物不同從 2 ~ 10 hrs 不等。本實驗僅觀察反應前 20 min 之散射值變化。在此 20 min 內，以 400 nm 每間隔一秒取一次數據。已知在 $\lambda=400$ nm 下，硫分子在水溶液中無吸收[2]，所得吸光度變化為入射光線因溶液濁度增加而散射所造成。在可見光範圍內，波長越短，硫粒子造成光束散射越強，因而所測量到的散射值越大。散射值的大小與粒子的數目及大小有關，又與數目多寡有較大的影響。

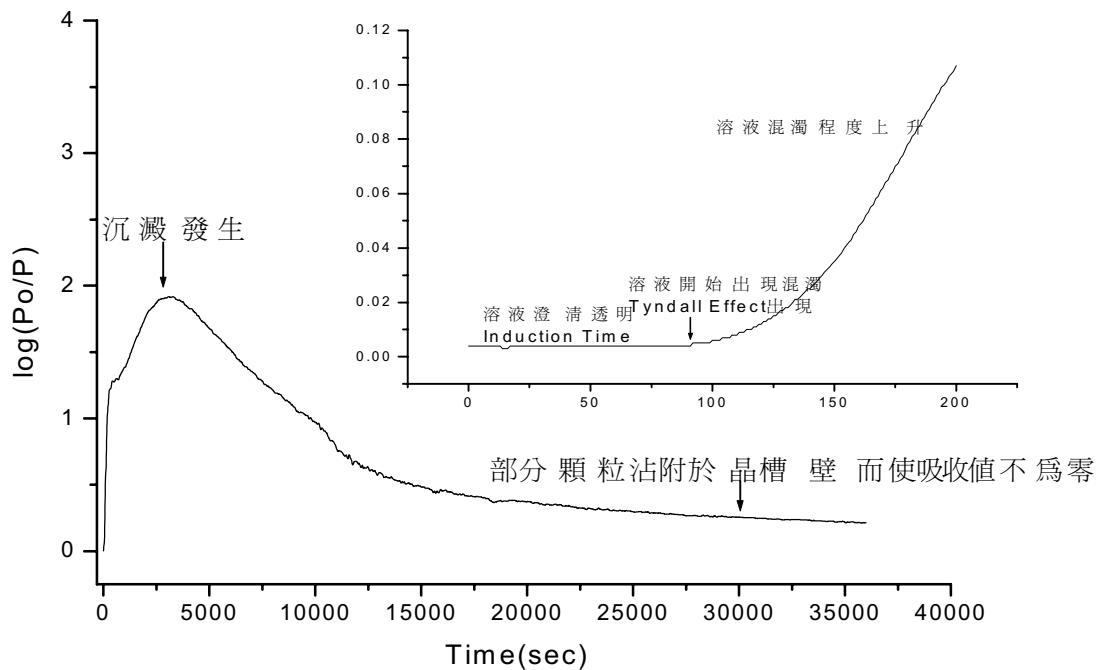


圖 1 0.010 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{aq})$ 於 pH=1.90 下反應 10 hrs 之散射值對時間的變化。 $\lambda=400$ nm, time interval=30 sec

不同濃度 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{aq})$ 於 pH=1.90 下反應 20 min 散射值變化如圖 2。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{aq})$ 濃度越大，延遲時間(由 0sec 至 Abs 突然開始急遽上升的那段時間)越短，且超過延遲時間後散射值上升得越快。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{aq})$ 在濃度 0.005 M - 0.020 M 之間，反應曲線上升的趨勢都和濃度大小相符合，在同一時間，反應物濃度越大，散射值越大，只有 0.0025 M，在反應約 300 秒時略為下降，之後也不再明顯上升，重複多次實驗發現仍是如此。

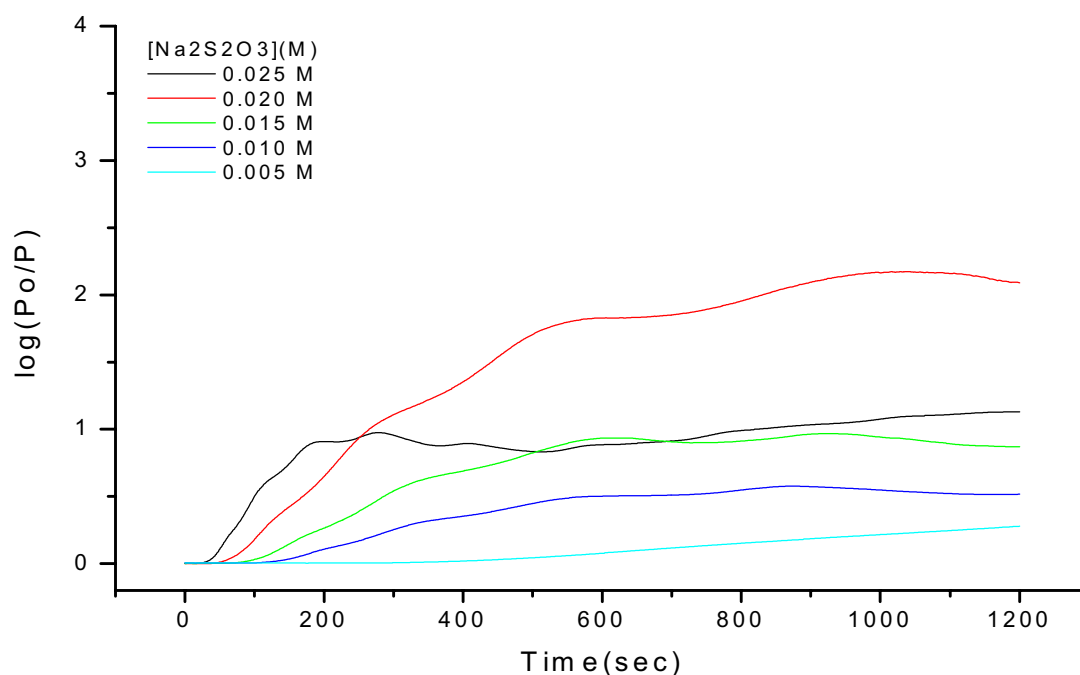
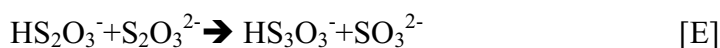


圖 2 不同濃度 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{aq})$ 於 $\text{pH}=1.90$ 下反應 20 min 散射值對時間的變化。 $\lambda=400\text{ nm}$, $\text{time interval}=30\text{ sec}$

由反應物混合到溶液置於光譜儀內約需 30 sec，因此實際反應時間為圖上 X 軸再加約 30 sec，以下的實驗條件皆控制 $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]=0.025\text{ M}$ ，因為 $0.025\text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{aq})$ 反應的延遲時間約為圖上所示 20sec 再加上 30 sec，亦即約為 50 sec，因此若再將反應物濃度提高，會使延遲時間太短而使溶液在置入光譜儀前就開始快速變混濁。而較低濃度的反應物本身已經具有相當之延遲時間，在以下討論添加界面活性劑延長延遲時間的效應時，會因延遲時間過長而超過 20 min，為了方便起見，選取反應物 $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]=0.025\text{ M}$ 。

(二)添加溴化十六烷三甲基銨(CTAB)

CTAB 添加濃度範圍在 0.00250 M - 0.00025 M 之間，與反應物濃度相比(0.025 M)添加量極少。在更高的添加濃度中發現反應時會產生一團黃色膠狀物質懸浮在溶液中。由文獻[10]中提出硫代硫酸根氧化還原的機制為



說明在形成硫的過程中硫粒子表面很可能帶有 HSO_3^- 的負電荷。因此可以推測是反應產生的硫粒子表面帶有少量負電，與大量陽離子界面活性劑 CTAB 受靜電作用力吸引而產生團聚物。在較稀添加的濃度不會產生膠狀物。

依據目前已被提出的奈米微粒的成長機制[7]，反應可分為成核(nucleation)及之後的團聚(aggregation)。反應初期產生的硫以分子狀態溶解於水溶液中，當溶解於水中的硫分子達到過飽和的濃度，反應再產生的硫就會造成硫分子之間快速凝聚成許多核，即為奈米微粒，此時肉眼所見溶液仍為透明澄清。核與核之間團聚成更大的粒子。當粒子大小大約為入射光波波長的一半，就會出現散射現象。亦即當硫奈米微粒團聚到約 10^2 奈米時，廷得耳效應就會出現，同時溶液的散射值開始迅速上升，在此之前為延遲時間。

在此反應系統中，因為硫在水中的溶解度僅約 $5 \times 10^{-4} \text{ g/L}$ [2]，而硫代硫酸根的自身氧化還原反應速率常數 $k = 1.64 \times 10^{11} \exp[-15930 / RT]^2 \text{ mole}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ ， $T = 25^\circ \text{C}$ 時， $k = 1.48 \times 10^{29} \text{ mol}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ ，因此我們可以推測硫成核的時間非常短，影響延遲時間長短的主要因素為團聚階段。

如圖 3 所示，添加 CTAB 濃度越大，延遲時間越長。顯示 CTAB 吸附在硫奈米微粒，因而減緩硫奈米微粒團聚的速率。

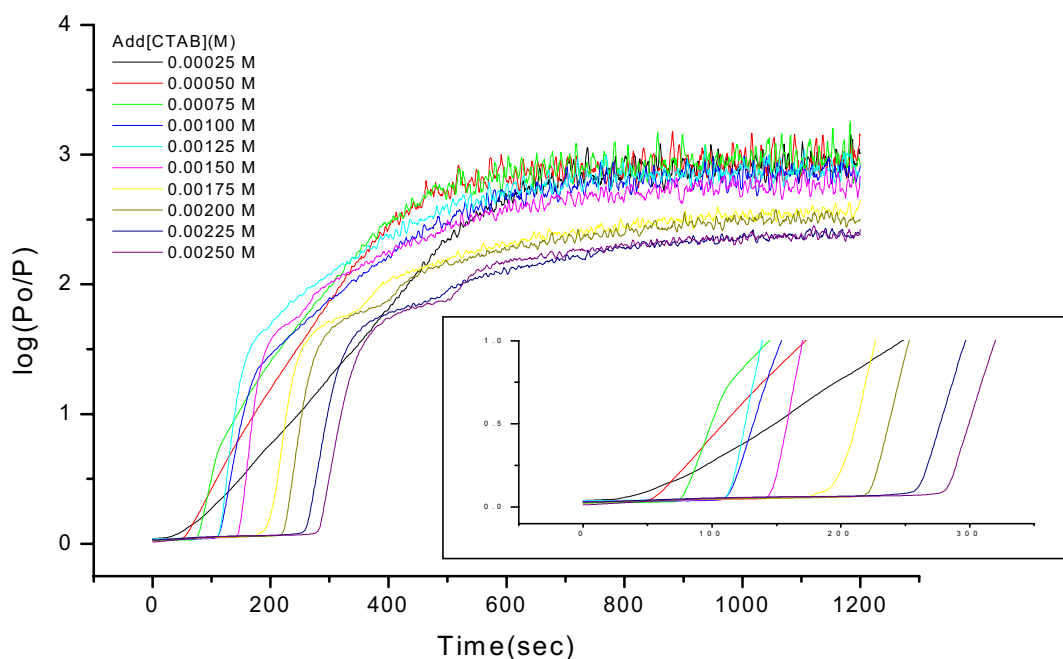


圖 3 添加不同濃度 CTAB 至 $0.025 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{aq})$ 於 $\text{pH}=1.90$ 下反應 20 min 散射值對時間的變化，CTAB 濃度越高，Induction time 越長

延遲時間的倒數可以代表硫奈米微粒的團聚速率，簡記為 R ，即 $R = 1 / T_i$ 。ln R 與 ln[CTAB] 在 [CTAB] 較大時，顯示一線性關係如圖 4。斜率 = -1.08054 相當接近 -1。

團聚速率與 CTAB 添加濃度的倒數作圖，在 $[\text{CTAB}] > 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ 時約呈線性關係，如圖 5。

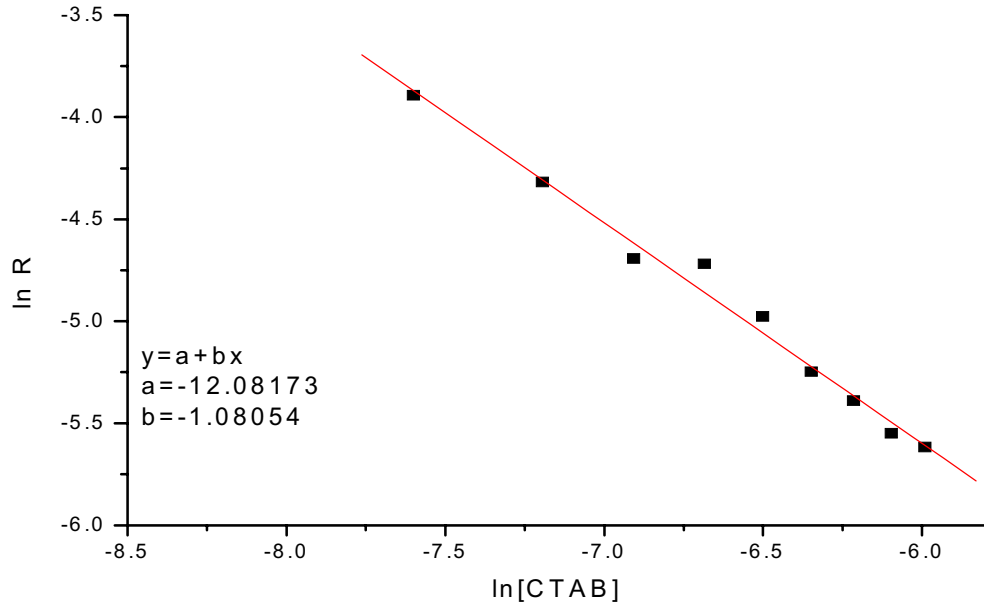


圖 4 團聚速率與添加 CTAB 濃度之對數關係：捨棄 $[\text{CTAB}] = 0.00025 \text{ M}$ 之資料點，剩餘資料點約成線性

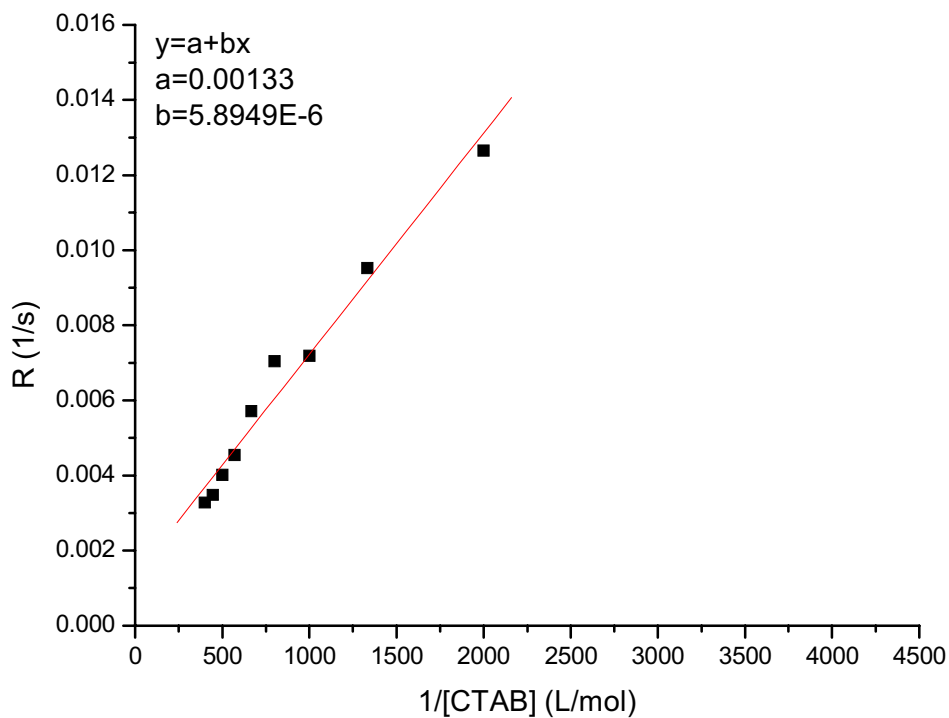


圖 5 團聚速率與添加濃度倒數的關係：捨棄 $[\text{CTAB}] = 0.00025 \text{ M}$ 時資料點，剩餘資料點約呈線性關係

接 10 頁，斜率 $= 5.9 \times 10^{-6}$ ，截距 1.3×10^{-3} 接近 0，大約通過原點。換句話說，CTAB 濃度夠大時，CTAB 與硫團聚的速率定律式可表示為

$$\text{Rate}=1/T_i=A/[\text{CTAB}]。$$

根據這個關係及硫奈米微粒成核及團聚的理論，界面活性劑參與硫奈米微粒成長的機制如下：



其中(1)式表示 S_8 分子的成核反應，非常快速。 N_s 代表硫核，即硫奈米微粒。(2)式為界面活性劑與硫奈米微粒結合產生對團聚的保護作用，此反應快速達到平衡。(3)式表示未受界面活性劑保護的硫奈米微粒團聚成更大的粒子，此反應為速率決定步驟。則硫奈米微粒團聚速率可表示為

$$\text{Rate}=1/T_i=k_1[\text{N}_s] \quad (4)$$

若 $[\text{N}_s]_T$ 為硫奈米核的總量

$$[\text{N}_s]_T=[\text{N}_s]+[\text{N}_s\text{-CTAB}] \quad (6)$$

$$K=[\text{N}_s\text{-CTAB}]/[\text{N}_s][\text{CTAB}] \quad (7)$$

$$[\text{N}_s]_T=[\text{N}_s]+K[\text{N}_s][\text{CTAB}]= (1+K[\text{CTAB}])[\text{N}_s] \quad (8)$$

$$\text{Rate}=k[\text{N}_s]=k[\text{N}_s]_T / (1+K[\text{CTAB}])$$

當 $[\text{CTAB}]$ 較大時， $1/T_i \doteq k[\text{N}_s]_T/K[\text{CTAB}]$ ， $k[\text{N}_s]_T/K$ 約為一常數 A 。當 $[\text{CTAB}]$ 很小時，分母的常數項不可忽略，此線性關係會有偏差。

(三)添加十二烷硫酸鈉(SDS)

添加 SDS 的濃度範圍為 0.005 M~0.050 M，因為沒有膠狀物產生的問題，所以添加濃度與 CTAB(0.00025 M~0.0025 M)相較之下大幅提高，甚至超過反應物($[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]=0.025$ M)濃度。實驗結果見圖 6。

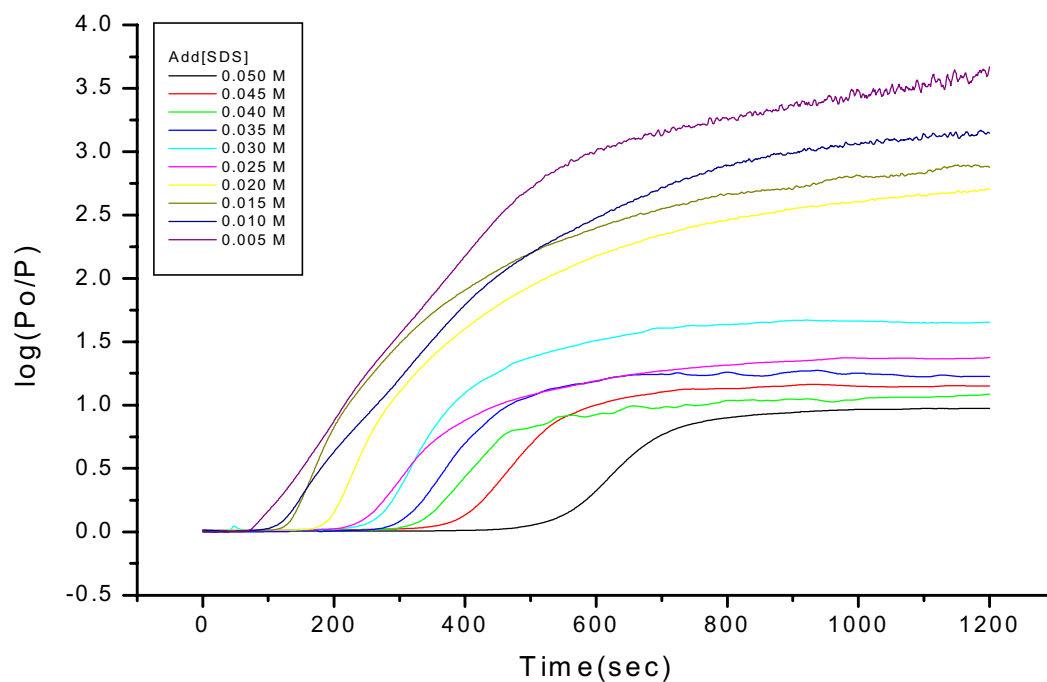


圖 6 添加不同濃度 SDS 至 0.025 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{aq})$ 於 pH=1.90 下反應 20 min 散射值對時間的變化

反應系統中添加 SDS 的散射值變化，在延遲時間附近的曲線轉折不如 CTAB 明顯，因此統一延遲時間的取法為：捨棄吸收值達 0.1 前資料點，將剩餘之資料點以數據分析軟體作一逼近函數 $y = a(1 - e^{-b(x-c)})$ ， a 、 b 、 c 為變數。此函數與 X 軸的交點定為延遲時間。將 SDS 添加濃度及延遲時間作與實驗(二)相同的數據處理如圖 7。

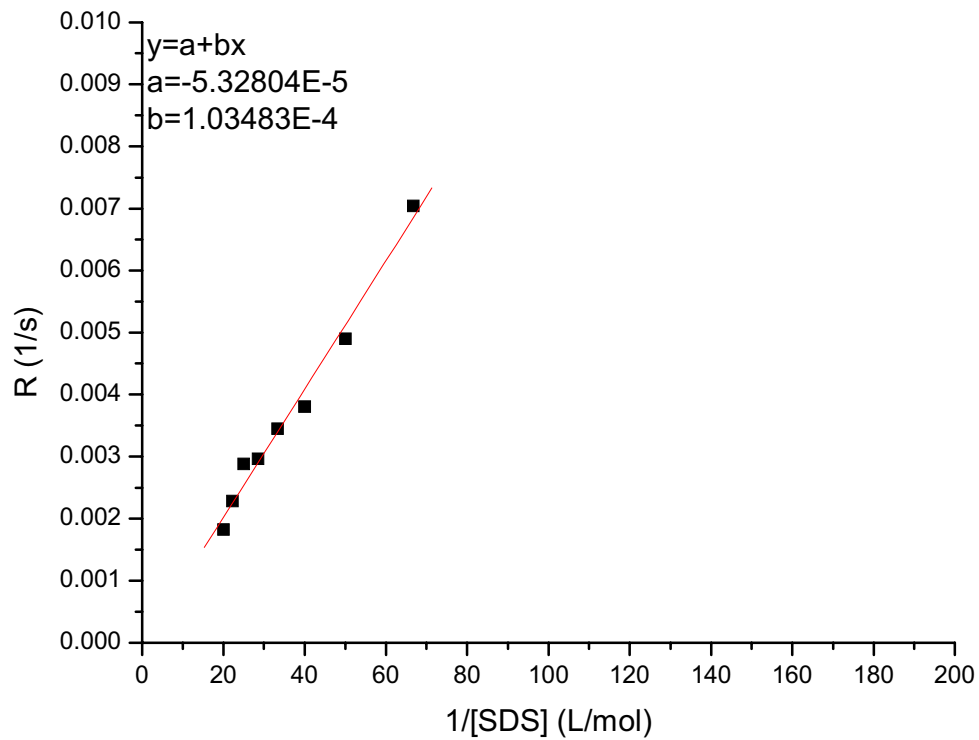


圖 7 團聚速率與添加濃度倒數的關係：捨棄 $[SDS]=0.005$ 、 0.010 M 時資料點，剩餘資料點約呈線性關係

(四)添加十二烷基磺酸鈉(DBN)

添加 DBN 的濃度範圍為 0.005 M~ 0.050 M 和 SDS 相同，實驗結果如圖 8。

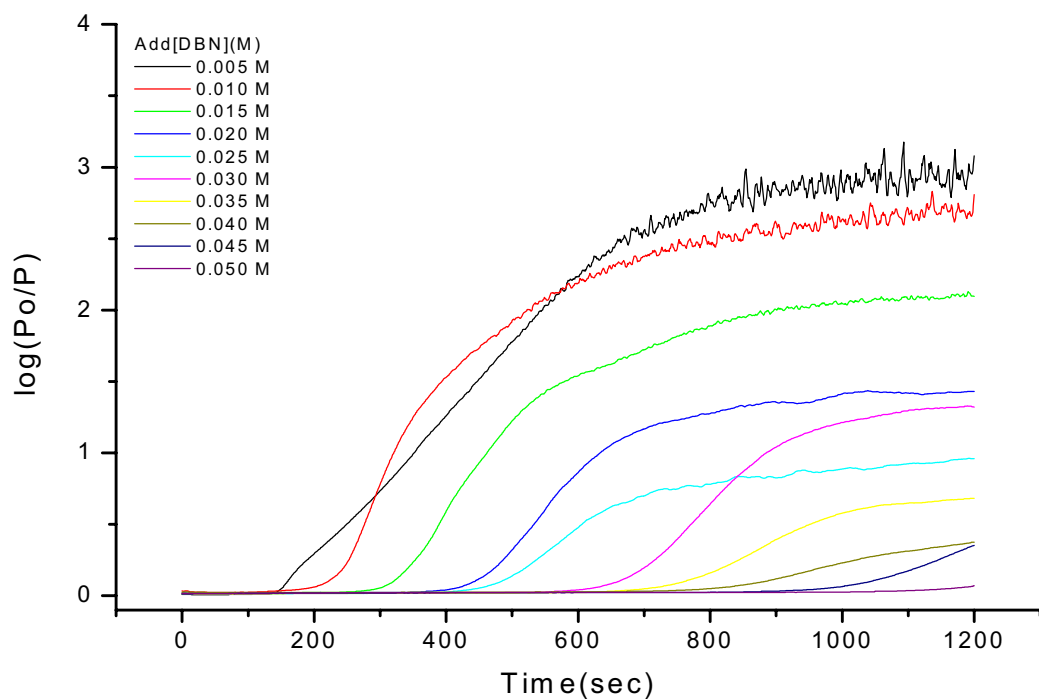


圖 8 添加不同濃度 DBN 至 0.025 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{aq})$ 於 pH=1.90 下反應 20 min 散射值對時間的變化

延遲時間的取法同(三)。將 DBN 添加濃度及延遲時間作與實驗(二)相同的數據處理如圖 9。

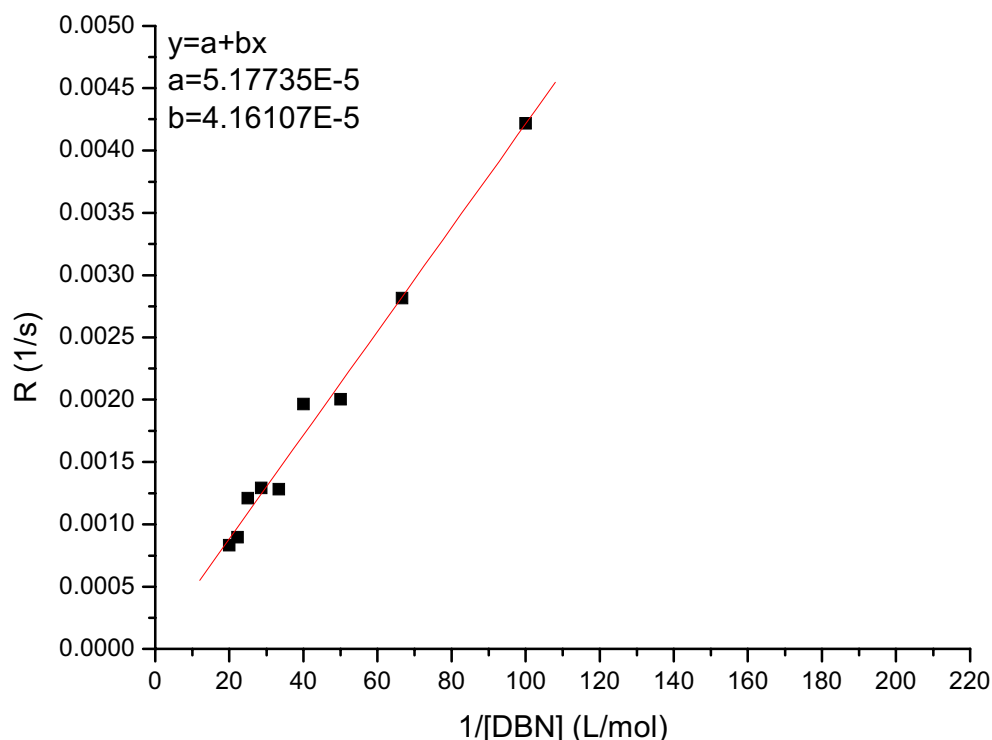


圖 9 團聚速率與添加濃度倒數的關係：捨棄 $[\text{DBN}]=0.005 \text{ M}$ 時資料點，剩餘資料點約呈線性關係

(五)添加聚氧乙烯壬烷基酚醚(NP-9)

NP-9 為非離子型界面活性劑，由 Aldrich Chemical Company 購得的藥品為聚合物， $4\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ， $n \approx 40$ 。添加 NP-9 的濃度範圍為 0.0025 M~0.025 0M。實驗結果如圖 10。將 NP-9 添加濃度及延遲時間作與實驗(二)相同的數據處理如圖 11。

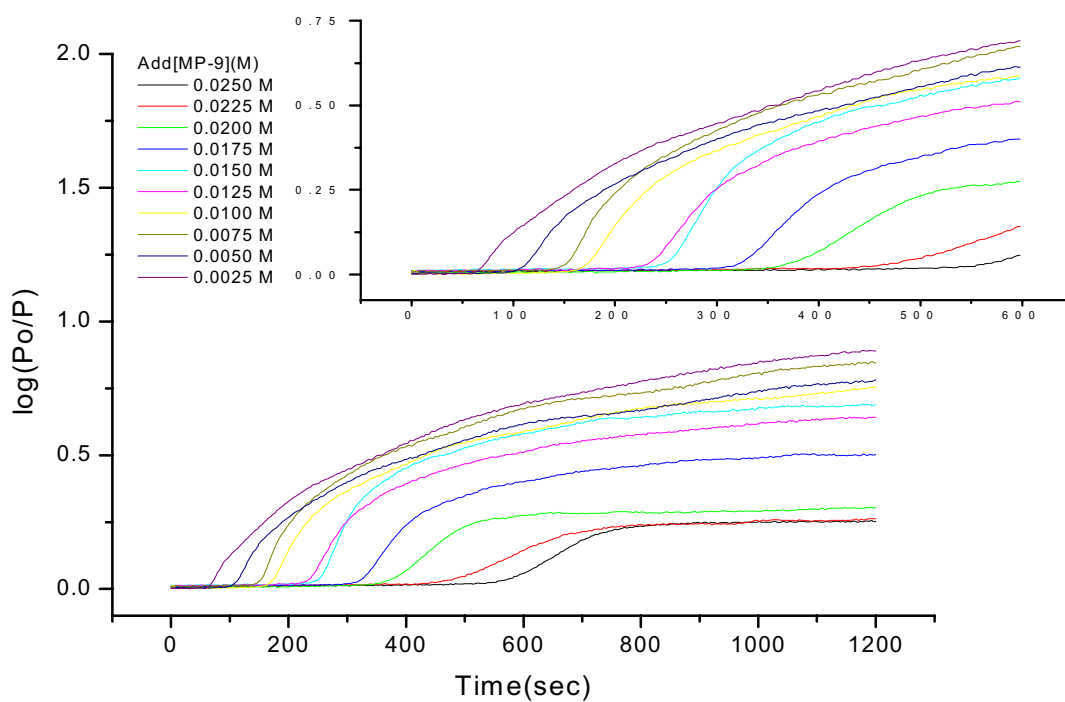


圖 10 添加不同濃度 NP-9 至 0.025 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{aq})$ 於 pH=1.90 下反應 20 min 散射值對時間的變化

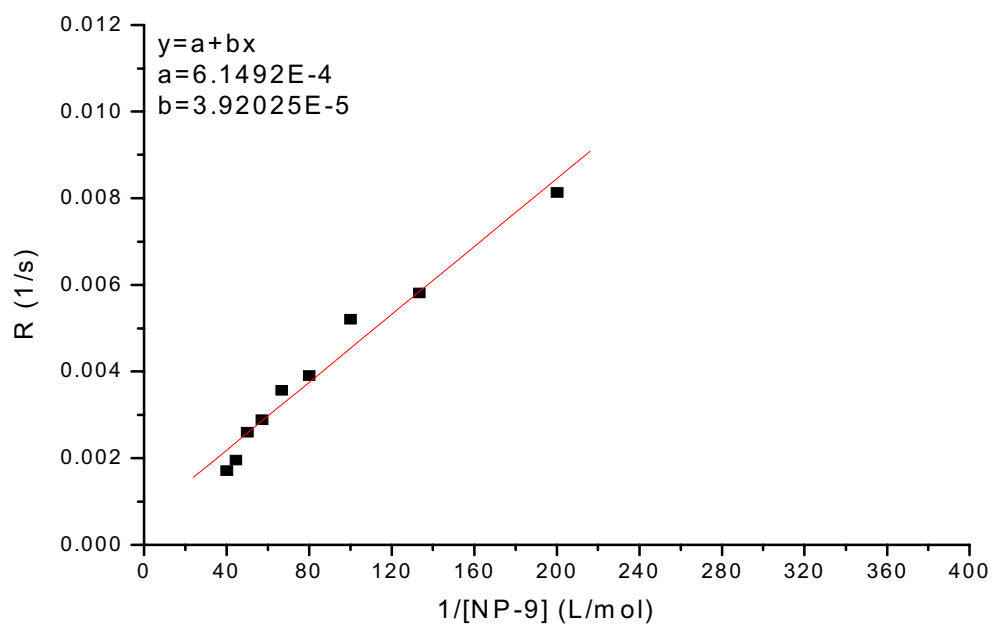


圖 11 團聚速率與添加濃度倒數的關係：捨棄[NP-9]=0.005 M 時資料點，剩餘資料點約呈線性關係

比較添加各種界面活性劑與團聚速率的關係：

$$A_{CTAB}=5.9\times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

$$A_{SDS}=1.0\times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

$$A_{DBN}=4.2\times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

$$A_{NP-9}=3.9\times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

其中 $A=k[N_s]_T/K$ ， $k[N_s]_T$ 為常數，即 $K_{(CTAB)}>K_{(NP-9)}>K_{(DBN)}>K_{(SDS)}$ ，即 $K(\text{陽離子型})>K(\text{非離子型})>K(\text{陰離子型})$ 。顯示界面活性劑對硫奈米微粒都有保護作用，但保護的程度會受其所帶電荷的影響。硫奈米微粒表面帶負電荷，所以和陽離子型界面活性劑之間有靜電吸引力，使得保護作用較佳；非離子型界面活性劑居中；和陰離子型界面活性劑之間靜電斥力因使保護作用較弱。

(六) IR 光譜檢驗反應沉澱物

界面活性劑 SDS、DBN、NP-9 的 IR 吸收光譜如附錄圖 12、13、14。測試硫粉的 IR 光譜如圖 15，界面活性劑 CTAB 的 IR 吸收光譜如圖 16。0.025 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{aq})$ 於 pH1.90 下反應沉澱物之 IR 光譜如圖 17、18，分別為無添加物、 $[\text{NP-9}]=0.025 \text{ M}$ 、 $[\text{SDS}]=0.05 \text{ M}$ 、 $[\text{DBN}]=0.05 \text{ M}$ 、 $[\text{CTAB}]=0.00025 \text{ M}$ 和 0.0025 M 。如圖 17 所示，添加 SDS、DBN、NP9 和無添加物的反應沉澱物都只有硫的特徵吸收。對照圖 16、18，添加 CTAB 的沉澱物除了顯出硫的特徵吸收還有明顯有機物的特徵吸收： $\nu_{\text{C-H}}=2900 \text{ cm}^{-1}$ 。而添加 0.00025M CTAB 的吸收較添加 0.0025M CTAB 少，顯示添加濃度較少，沉澱物中所含有機物也較少。

比較添加陰離子型、非離子型或是陽離子型界面活性劑，只有添加陽離子型界面活性劑 CTAB 留在沉澱物中，支持上述硫奈米微粒和陽離子型界面活性劑因有靜電吸引力而使界面活性劑的保護作用增強的推論。

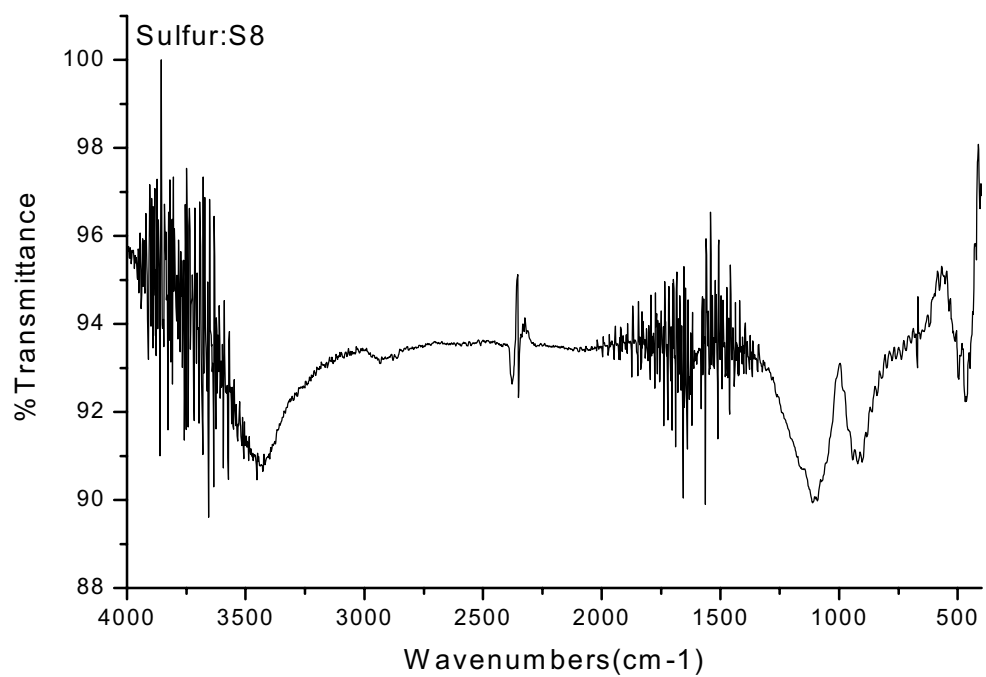


圖 15 硫粉之 IR 吸收光譜

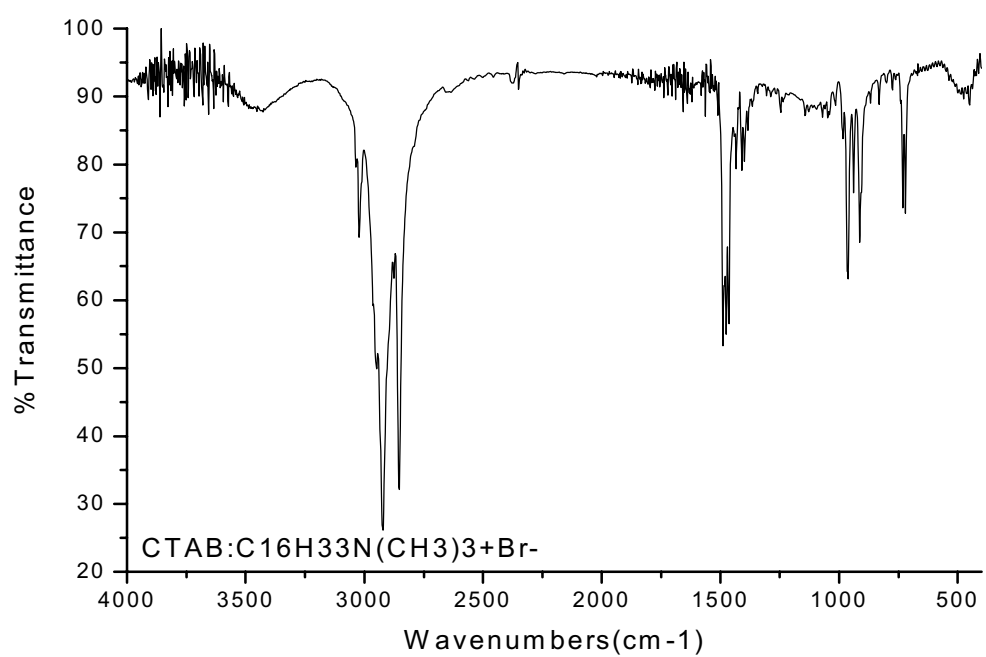


圖 16 CTAB 之 IR 吸收光譜

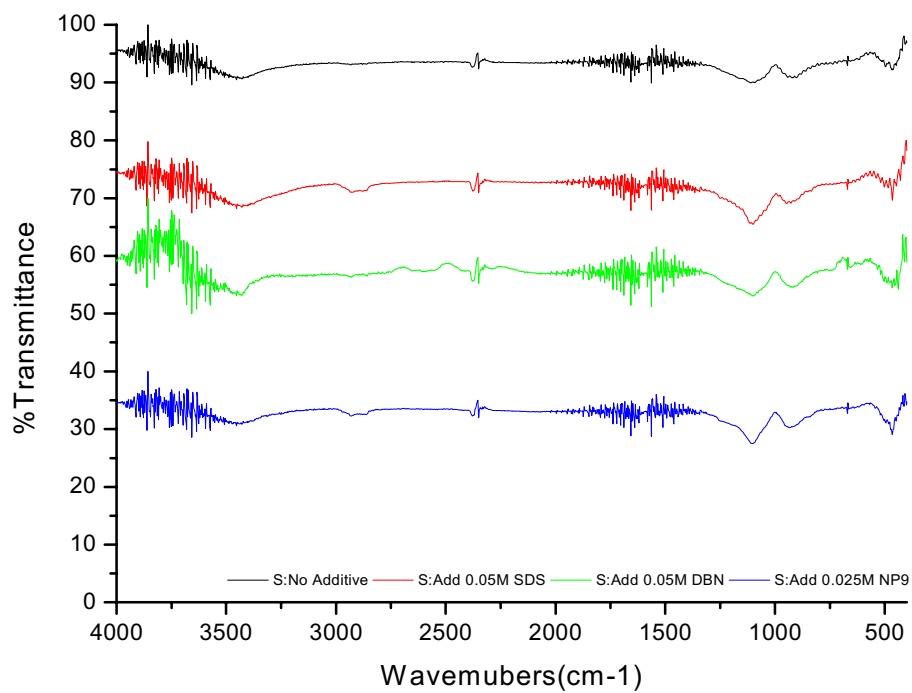


圖 17 無添加物、添加 SDS、DBN、或 NP-9 之沉澱物 IR 吸收光譜

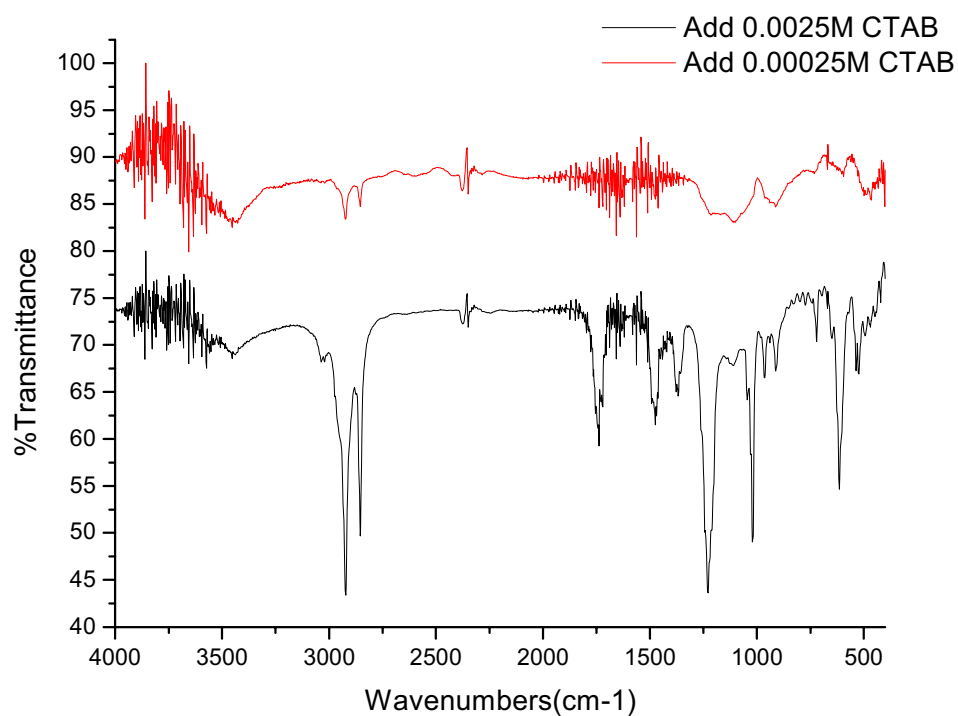


圖 18 添加 CTAB 之沉澱物吸收光譜

(七) 反應沉澱物之 X-ray 繞射光譜

0.025 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{aq})$ 於 pH1.90 的反應沉澱物，無添加物之 X 光繞射光譜如圖 19。
[NP-9]=0.025 M、[SDS]=0.05 M、[DBN]=0.05 M，和[CTAB]=0.0025 M 的沉澱物 X 光繞射光譜如圖 20、21、22。如圖 20 所示，無添加物和添加 SDS、DBN、NP9 的 X 光繞射圖譜非常相似，顯示其沉澱物硫的結晶形態相同，並且不含界面活性劑。添加 CTAB 之沉澱物的繞射圖譜和其餘非常不同，顯示沉澱物中應該含有硫以外的物質，也與 IR 光譜分析的結果相符。

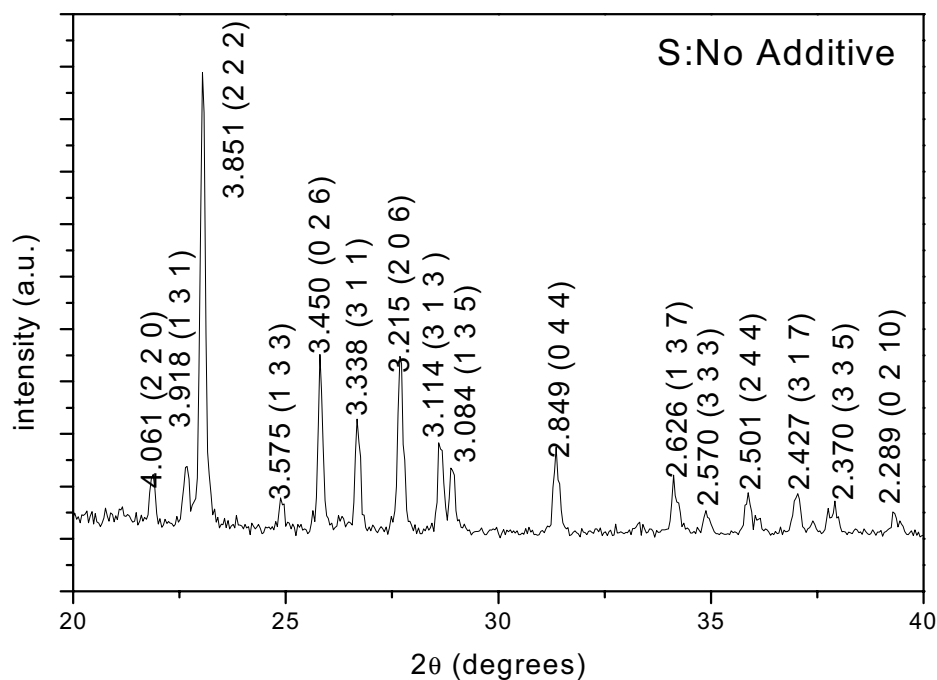


圖 19 0.025 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{aq})$ 於 pH1.90 下反應沉澱物硫之 X 光繞射光譜

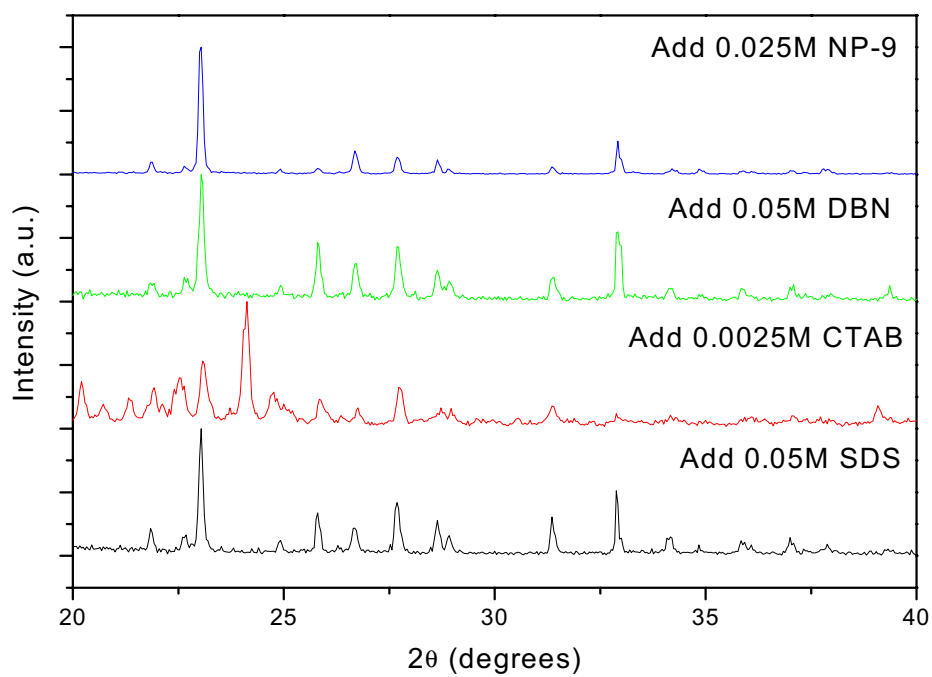


圖 20 添加 SDS、DBN、NP-9、或 CTAB 之沉澱物 X 光繞射光譜

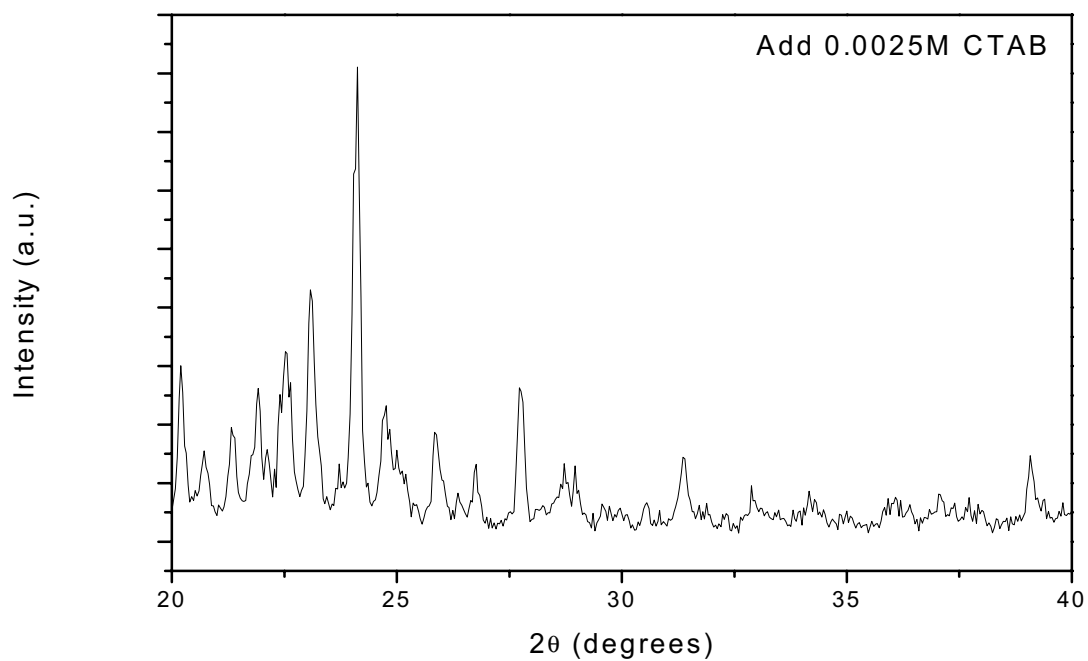
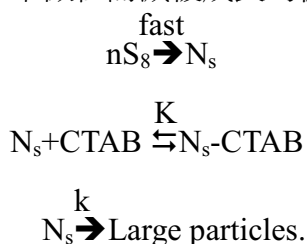


圖 21 添加 CTAB 之沉澱物 X 光繞射光譜

捌、結論

酸性中硫代硫酸鈉的自身氧化還原反應產生硫沉澱，此反應經過奈米粒子的形成，可分為兩個階段，即硫分子成核及隨後的團聚。反應初期產生的硫分子溶解於水溶液中，當溶解於水中的硫分子達到過飽和的濃度，硫分子會快速凝聚成核，核的大小即為硫奈米微粒，此時溶液仍為澄清透明。核與核之間凝聚成更大的顆粒，此階段稱為團聚。當團聚的粒子粒徑與光波波長接近時，廷得耳效應出現使溶液出現可偵測到的濁度(turbidity)。由反應開始到廷得耳效應出現的時間稱為延遲時間(induction time)，延遲時間主要受硫奈米微粒團聚的速率所控制，也因反應物濃度、溫度、及溶液組成而改變。

於溶液中添加界面活性劑能有效的延長延遲時間，且不論是陽離子型、陰離子型、或非離子型界面活性劑皆可觀察到延遲時間隨添加濃度增加而延長的現象。動力學分析符合界面活性劑保護硫奈米微粒而減緩成長的機制：



硫奈米微粒團聚的速率定律式為：

$$\text{Rate} = k [N_s]_T / (1 + K[S]) \quad (S = \text{Surfactant})$$

當界面活性劑濃度夠大時， $\text{Rate} = A / [S]$ ，對所有界面活性劑皆符合。比較不同界面活性劑的 A 值： $A_{\text{SDS}} > A_{\text{DBN}} > A_{\text{NP-9}} > A_{\text{CTAB}}$

即

$$K_{(\text{CTAB})\text{eq}} > K_{(\text{NP-9})\text{eq}} > K_{(\text{DBN})\text{eq}} > K_{(\text{SDS})\text{eq}}$$

顯示界面活性劑對硫奈米微粒保護作用的程度依陽離子型、非離子型、陰離子型的次序遞減。

IR 吸收光譜及 X 光繞射光譜均發現陽離子型界面活性劑會與硫產生共沉澱。也證明陽離子型界面活性劑對硫奈米微粒的保護作用最好。

玖、誌謝

本研究的指導老師為台大化學系陳竹亭教授及北一女中周芳妃老師，感謝他們對研究進度與發展持續的指導與建議以及報告內容的修改。在此需特別感謝台大化學系牟中原教授提供研究的環境及研究方向。本研究所有的 UV-Vis 光譜操作均在台大凝態中心牟中原教授無機與固體化學實驗室完成。並要感謝盧宗揚學長指導操作 UV-Vis 光譜儀及數據分析；詹金華博士協助代測 X-Ray 繞射光譜及討論結果；楊豐兆學長指導操作 IR 光譜儀。科學館的經費支助，一併致謝。

拾、參考文獻

1. 林景正，”奈米材料技術與發展趨勢”，電子月刊第六卷第三期
2. V. K. La Mer, A. S. Kenyon, “Kinetics of The Formation of Monodispersed Sulfur Sols

- From Thiosulfate And Acid”, J. Colloid Sci. 1947;2:257
3. V.K. La Mer, M. D. Barnes, “The Kinetics of The Formation and Growth of Monodispersed Sulfur Hydrosols”, J. Colloid. Sci., 1948;3:571
 4. V.K. La Mer, M. D. Barnes, “Monodispersed Hydrophobic Colloidal Dispersions and Light Scattering Properties.” J. Colloid. Sci. 1946;1:71
 5. 李祐慈、李艾玲、盧美君，”長不大的硫——探討形成硫膠體溶液的條件”，台北市第34屆中小學科學展覽會，高中組化學科，2001
 6. Tuncay M, Tuzun S, Arikan B, “The Effects of Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide And Gelatin On The Formatic Sulfur Sols”, J. Environ. Sci. Health, A28(10), 2225-2238(1993)
 7. Jongsoon Park, Vladimir Privman, Egon Matijevic, “Model of Formation of Monodispersed Colloids.”, Am. Chem. Soc., Published on Web.
 8. 黃俊傑，金奈米顆粒的合成與形狀控制，台大化學研究所碩士論文
 9. A.J.H. Janssen, A. De Keizer, G. Lettinga, “Colloidal Properties of A Microbiologically Produced Sulphur Suspension in Comparison to a LaMer Sulphur Sol”, Colloids Surfaces, (1994)111-117
 10. Francis Johnson, Larry McAmish, “A Study of the Rates of Sulfur Production in Acid Thiosulfate Solutions Using S-35”, J. Colloid. Sci. 1973;42:112
 11. 趙承深，”界面科學基礎”，復文，1988
 12. Duncan J. Shaw 原著，張有義、郭蘭生編譯，”膠體及界面化學入門”，高立圖書有限公司出版，2001
 13. 張阜權、唐偉國、孫榮山，”光學”，凡異出版社，p.307-321，1998
 14. D. A. Skoog 等著，方嘉德等譯，”基礎分析化學”，美亞圖書股份有限公司出版，1996
 15. B.E. Douglas 等著，張天授等譯，”無機化學——觀念與模型”，六合出版社，第三版

拾壹、附錄

附表 1 添加 CTAB 濃度對反應的影響

添加 CTAB 濃度	Ind. Time(sec)	1 / Ind. Time
0.00025M	70	0.01429
0.00050M	79	0.01266
0.00075M	105	0.00952
0.00100M	139	0.00719
0.00125M	142	0.00704
0.00150M	175	0.00571
0.00175M	220	0.00455
0.00200M	249	0.00402
0.00225M	287	0.00348
0.00250M	305	0.00328

附表 2 添加 SDS 濃度對反應的影響

添加 SDS 濃度	Ind.Time(sec)	1 / Ind.Time
0.005M	118	0.00847
0.010M	146	0.00685
0.015M	142	0.00704
0.020M	204	0.00490
0.025M	263	0.00380
0.030M	290	0.00345
0.035M	337	0.00297
0.040M	347	0.00288
0.045M	438	0.00228
0.050M	549	0.00182

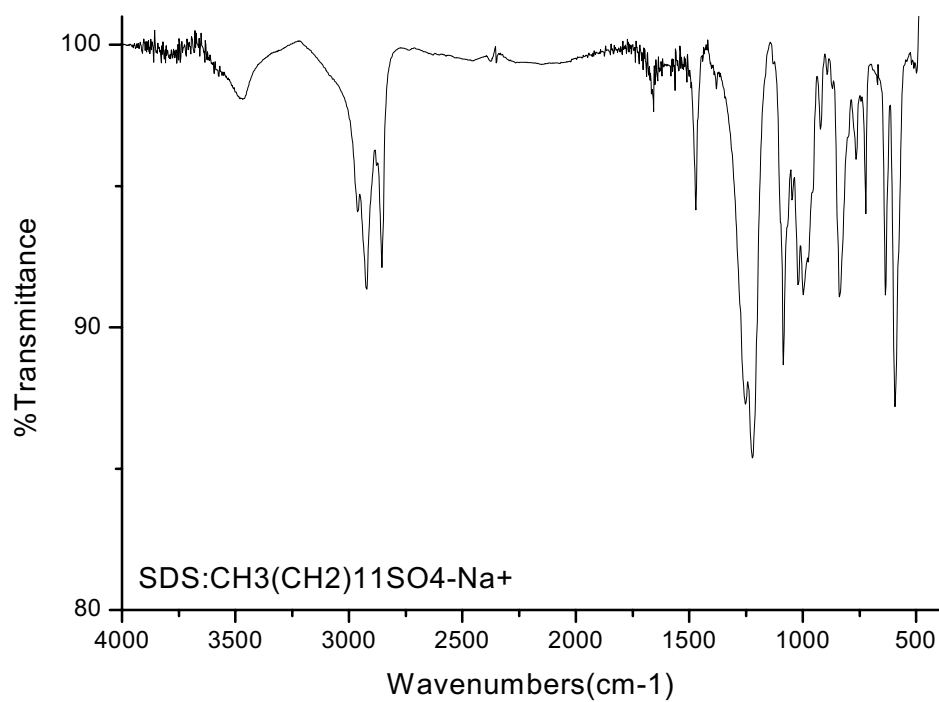
附表 3 添加不同濃度 DBN 對反應之影響

添加 DBN 濃度	Ind.Time(sec)	1 / Ind.Time
0.005M	219	0.00457
0.010M	237	0.00422
0.015M	355	0.00282
0.020M	499	0.00200
0.025M	509	0.00196
0.030M	780	0.00128
0.035M	774	0.00129
0.040M	825	0.00121
0.045M	1116	0.000896
0.050M	1202	0.000832

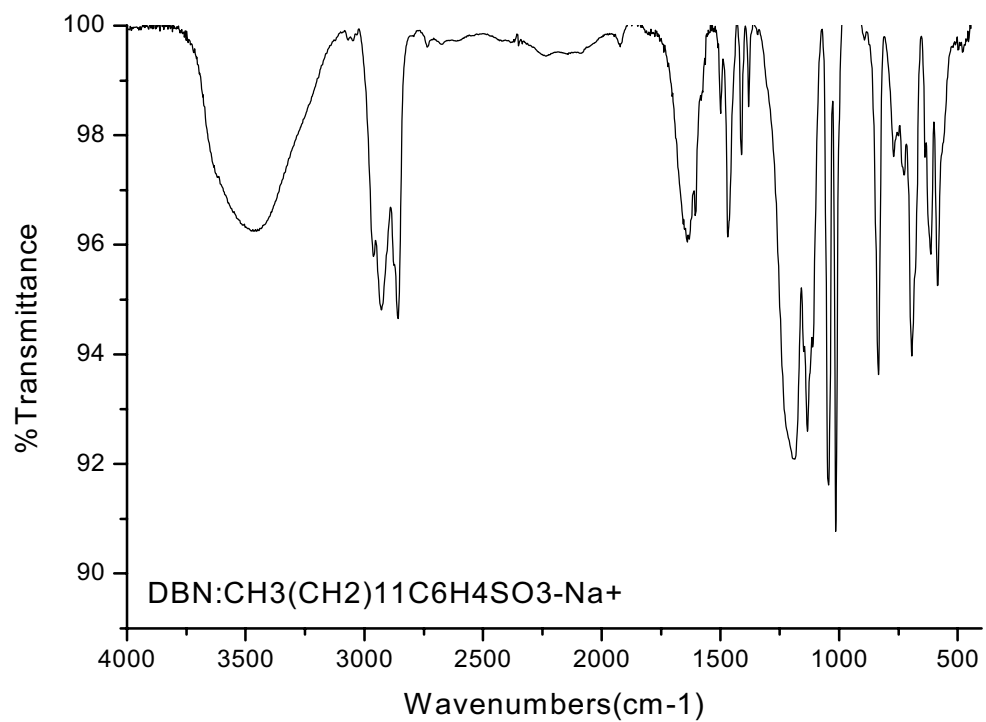
附表 4 添加不同濃度 NP-9 對反應之影響

添加 NP-9 濃度	Ind.Time(sec)	1 / Ind.Time
0.00250M	90	0.01111
0.0050M	123	0.00813
0.0075M	172	0.00581
0.0100M	192	0.00521
0.0125M	256	0.00391
0.0150M	280	0.00357
0.0175M	347	0.00288
0.0200M	385	0.00260
0.0225M	510	0.00196
0.0250M	584	0.00171

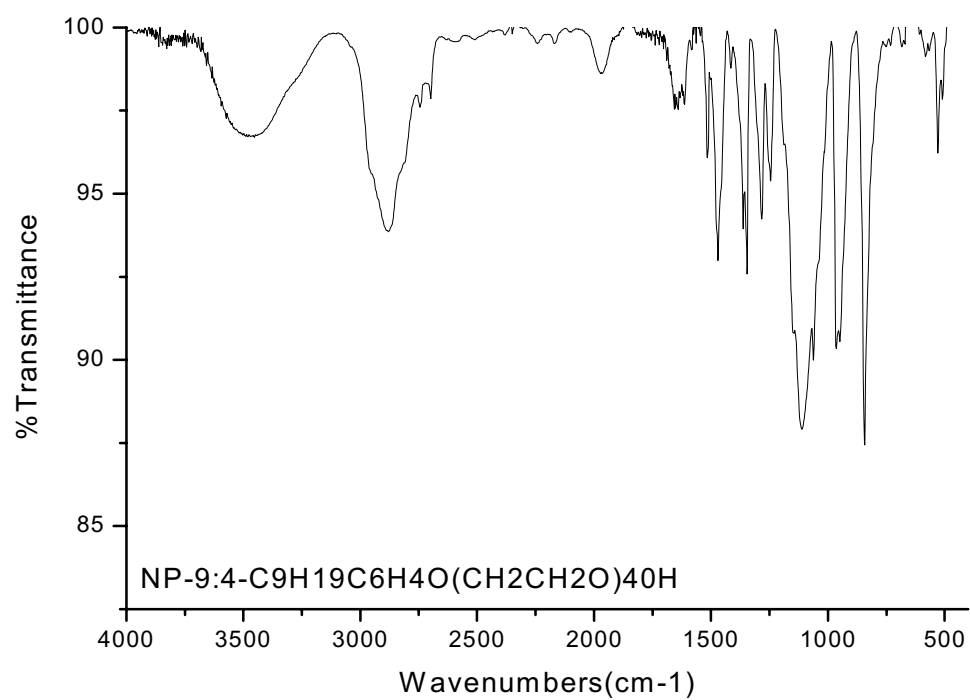
附圖 12 SDS 之 IR 吸收光譜



附圖 13 DBN 之 IR 吸收光譜



附圖 14 NP-9 之 IR 吸收光譜

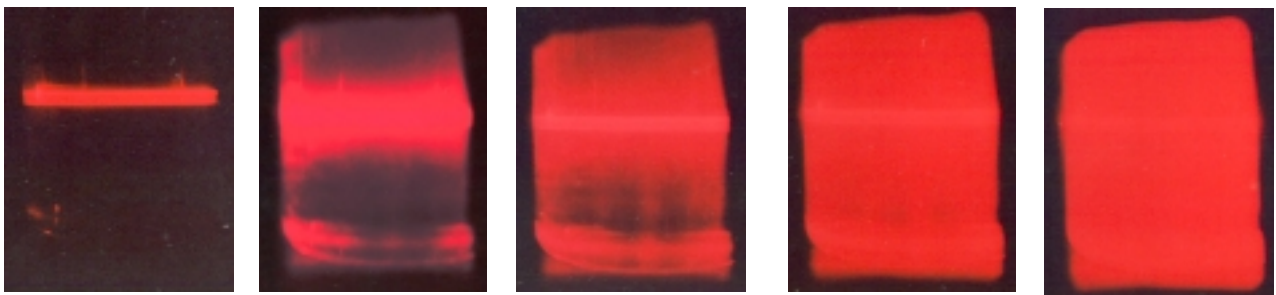


廷得耳效應相關圖片

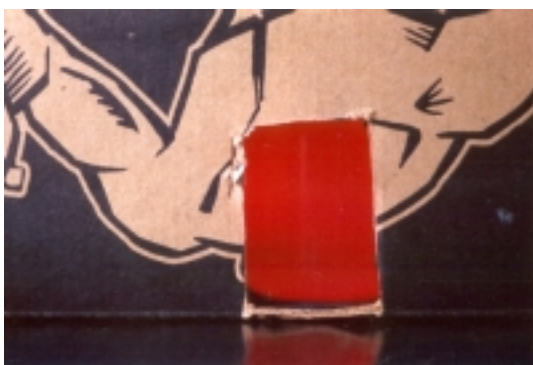


左圖：自製暗箱內部糊成黑色，燒杯裝有硫代硫酸鈉與鹽酸混合溶液，左側以雷射筆照射。
剛混合時溶液為澄清透明，沒有散射光束。

右圖：暗箱外部，以觀測窗觀察並以碼錶紀錄廷得耳效應出現時間。



反應開始後，溶液中生成硫，當堆疊至奈米微粒時，雷射筆的入射光受到粒子的散射而使溶液中出現一條明亮的光束，此即為廷得耳效應。當粒子逐漸長大，散射的程度也逐漸增加，光束往每個方向散開直到看不出明顯的光束為止。



左圖：實驗結束後暗箱外觀

右圖：實驗結束後暗箱內部，溶液因為所產生的硫而成白色混濁

Kinetic Study and Mechanism for the Surfactant Effect on Sulfur Nano-particle Formation

Y.-T. Elise Li

Taipei Municipal First Girls' Senior High School, Taipei, Taiwan, Republic of China

Abstract

The surfactant effect to the formation of sulfur nano-particles resulted from disproportionation of thiosulfate in hydrochloric acid is studied by spectrophotometry. Kinetic analysis provides a rate law that may be elucidated by an associative pre-equilibrium mechanism, indicating the surfactant molecules might protect the nuclei of sulfur particles from aggregation.

1. Introduction

The research of nano-particles is surfing a immensely rising tide in the frontier wave of science. Nano-particles in solutions have been traditionally known as colloids, and extensively studied for decades, although detailed understanding of the colloidal formation still remains elusive.¹ Sulfur-containing aqueous solutions are of classical but also typical colloidal systems. Preliminary studies on sulfur formation in water indicate that surfactants can effectively hinder the aggregation of sulfur nano-particles.² By viewing that the preparation of nano-particles are so crucial to the nano-technologies, it would be desirable to have a fundamental kinetic approach for the sulfur nano-particles of a simple forming process.

Formation of sulfur nanoparticles may be readily achieved by disproportionation of thiosulfate in acidic aqueous solutions (eq. 1).³⁻⁵ The reaction solutions was found to remain



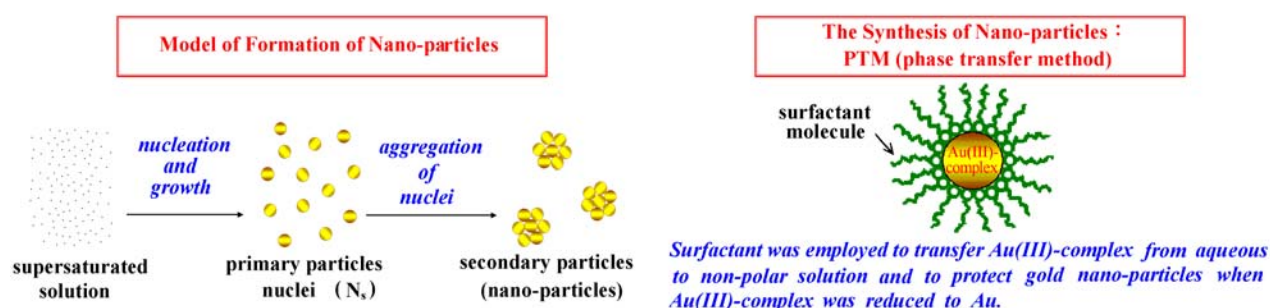
clear first. After an induction period, sudden formation of discrete particles could be observed by the appearance of scattered Tyndall beam.

La Mer first proposed a mechanism involving the leading protonation of thiosulfonate, followed by association of HS_2O_3^- with $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Davis suggested that the association process could be consecutive, resulting HS_nO_3^- ($n=3-9$) via S-S bond formation. And, the stable S_8 is finally formed from the decomposition of HS_9O_3^- . Johnston and McMish determine an experimental rate law that is first order in $[\text{H}^+]$ and second order in $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ (eq. 2). And the rate constant k was

evaluated as $1.64 \times 10^{11} \exp(-15930 / RT)^2 \text{ M}^{-2} \text{ sec}^{-1}$.⁶

$$d[S] / dt = k[H^+][S_2O_3^{2-}]^2 \quad [2]$$

On the other hand, the formation of sulfur colloids from S_8 remains elusive. The growth of nano-particles is generally believed to proceed via nucleation and aggregation.² The facile reaction of eq. 1 allows the formation of molecularly dispersed sulfur upon the mix of the reactants. When the concentration of S_8 in the solution reaches saturation, the sulfur produced may be clustered to meta-stable size, called *nucleation*. Further saturation of the sulfur nuclei may conduct to their coagulation that is aggregation. While the colloidal size reaches the wavelength of the incident visible light, Tyndall Effect brings forth a detectable turbidity of the solution.



The latest Phase Transfer Method (PTM) to produce gold nano-particles is developed with use of surfactants for the control of stability and coagulation of gold atoms.⁷ The generation of gold nano-particles may take months, when long chain thiol was employed for aggregating gold into large particles. Such a long period is certainly inconvenient for kinetic investigation. On the contrary, the reaction 1 with thiosulfate ion takes only a short time, usually less than 1 hour, to show the evident aggregation of sulfur particles and facilitates the kinetic analysis.

2. Experimental

Materials

Sodium Thiosulfate($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), hydrochloric acid, sodium dodecyl sulphate (SDS, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}$), sodium dodecyl benzene sulphonate (DBN, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$), cetyltrimethylammonium bromide (CTAB, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$) were purchased from Acros. Polyoxyethylene(40) nonylphenolether (NP-9, $4\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{40}\text{H}$) was purchased from Aldrich. All the chemicals were used without further purification.

Instrumentation

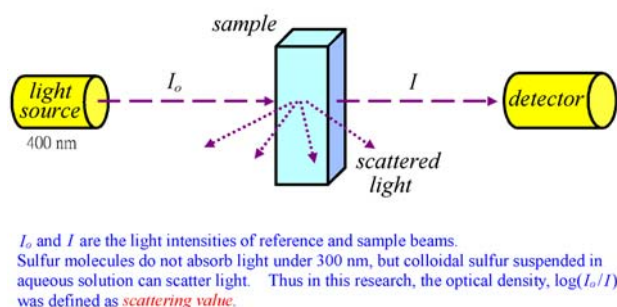
Kinetic runs were carried out on a Hitachi U-3310 UV-Vis Spectrophotometer. Infrared

spectra were taken with a Nicolet Magna IR 550. The XRD data were taken with a Scintag X1 X-ray Diffractometer ($\lambda = 0.154\text{nm}$, Cu-k α).

Kinetic measurements

All reaction solutions were prepared with 15 mL of 0.33 M sodium thiosulfate with 5 mL pH 1.90 hydrochloric acid and the surfactant of which the concentrations are varied. Sulfur molecules do not absorb light under 300 nm, but colloidal sulfur suspended in aqueous solution can scatter light. Thus in this research, the optical density, $\log(I_0/I)$ wherein I_0 and I are the light intensities of reference and sample beams respectively, was defined as *scattering value*.

The resulting solution was monitored by spectrophotometry at 400 nm where the most prominent scattering value may be acquired. And, the values of $\log(I_0/I)$ were recorded every 1 sec. The concentrations of the reactants and surfactants were chosen so that the observation for the appearance of Tyndall Effect would be within 20 min but no less than one minute.



IR & XRD Characterization for the products

The reaction solutions were first allowed to dry by evaporating off water. The solid residue was then rinsed with distilled water and ethanol, and further dried in vacuo. The solids then were made in KBr pellets for IR measurements, and were directly for XRD examination.

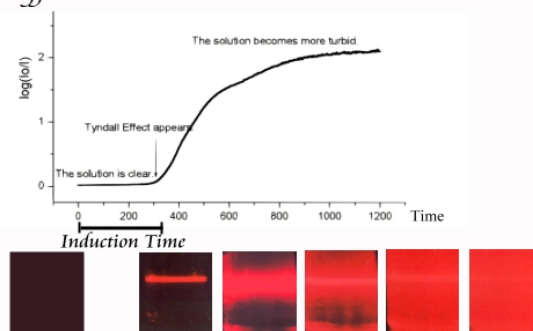
3. Results and Discussion

Influence of surfactant on sulfur nano-particles formation

The scattering values against time for the reaction of eq. 1 in the presence of different concentrations of CTAB were measured since 30 seconds from mixing to about 20 minutes. An induction period was always detected before the Tyndall scattering appears. Since scattering only occurs to the colloidal suspension with the sizes that are comparable to the wavelength of the incident light, the induction time(T_i) should

comprises the formation of S_8 , the nucleation, as well as the beginning of aggregation. The reciprocal value of the induction time ($1/T_i$) is thus defined as the reaction rate of the formation of

Tyndall Effect and Induction Time.



sulfur nano-particles (R).

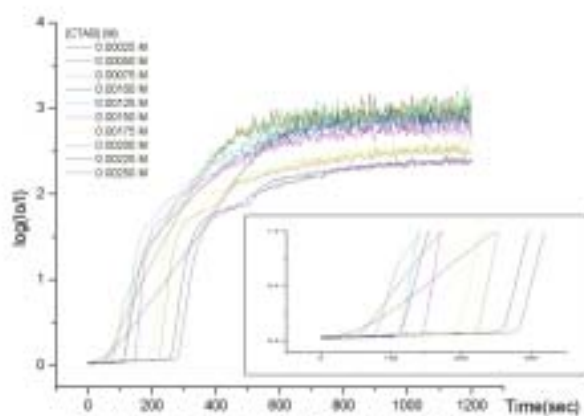


Fig 1 Scattering value against time for the reaction of eq. 1 in the presence of different concentrations of CTAB

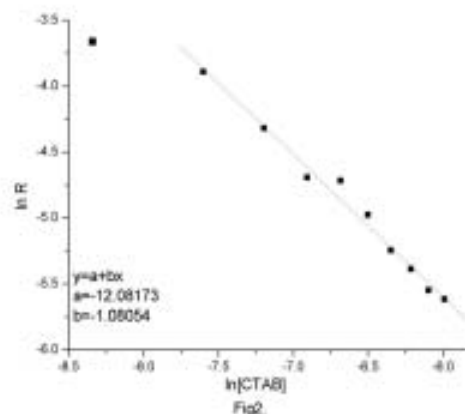


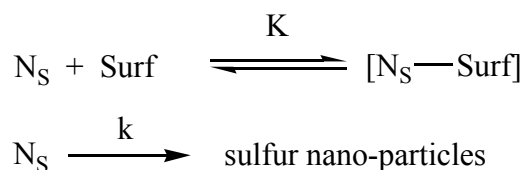
Fig2

Addition of surfactant to the reaction solutions significantly prolongs the induction period, indicating that the association of surfactant molecules with the nuclei of sulfur particles can hinder the aggregation of sulfur nuclei. Kinetic analysis shows that the induction time increases with the increasing concentrations of CTAB, when the concentrations of CTAB are more than 2.5×10^{-4} M. Detailed data are collected in Table 1. Figure 2 shows the plots of $\ln R$ versus $\ln [CTAB]$, illustrating a rate relationship of eq. 3.

$$R = 1/T_i = A/[CTAB] \quad [3]$$

Assuming the nucleation from S_8 is relatively fast, and a pre-equilibrium step of surfactant protection to the sulfur nuclei is conducted before aggregation as depicted in scheme I, wherein N_S stands for the sulfur nuclei. The association constant K is defined as $[N_S\text{---}Surf]/[N_S][Surf]$; and the rate constant of N_S aggregation is k .

Scheme I



$$R = 1/T_i = k[N_S] \quad [4]$$

$$K = [N_S\text{---}Surf] / [N_S][Surf] \quad [5]$$

$$[N_S]_T = [N_S] + [N_S\text{---}Surf] \quad [6]$$

$$\text{From [4] and [6], } R = k[N_S]_T / (1 + K[Surf]) \quad [7]$$

At high concentration of surfactant,

$$R \doteq k[N_S]_T / K[\text{Surf}] \quad [8]$$

From experiment result,

$$R = 1/T_i = A / [\text{Surf}] \quad [9]$$

As a result, $A = k[N_S]_T / K \quad [10]$

Similar retardation for sulfur colloid formation was also observed with use of anionic and neutral surfactants. Detailed data are collected in Table 2-4 and Fig 3-9. Values for various surfactants are accordingly evaluated. Assuming $k[N_S]_T$ is constant in all the cases, since the value A follow the order of $A_{\text{CTAB}} < A_{\text{NP-9}} < A_{\text{DBN}} < A_{\text{SDS}}$, the association constants follow the order of $K_{\text{CTAB}} > K_{\text{NP-9}} > K_{\text{DBN}} > K_{\text{SDS}}$.

$$\begin{aligned} A_{\text{CTAB}} &= 5.9 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ A_{\text{SDS}} &= 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ A_{\text{DBN}} &= 4.2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ A_{\text{NP-9}} &= 3.9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Apparently, the cationic CTAB affords the most effective protection to the formation of sulfur colloids. This should not be surprising, for the surface of sulfur clusters are generally believed to carry negative electrostatic charge. Therefore the association of sulfur particles with cationic surfactant is more favorable; and the least with the anionic surfactants.

Infrared and XRD measurements of the reaction precipitate

The reaction residue has been examined by IR spectroscopy. The products collected from the runs with the addition of neutral or anionic surfactants show the absorption nearly the same as that of authentic sulfur. Whereas, the precipitates obtained from the reactions involving CTAB exhibits strong C-H stretching band at 2900 cm^{-1} , indicating the incorporation of CTAB in the colloids. (Also see Fig 12, 13.)

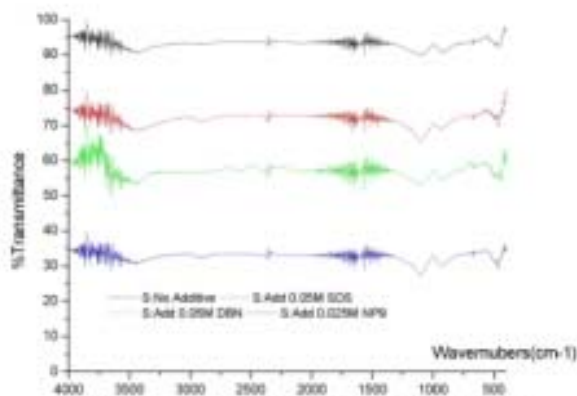


Fig.10 IR spectrum of the precipitate obtained from the reaction with the addition of anionic or neutral surfactants

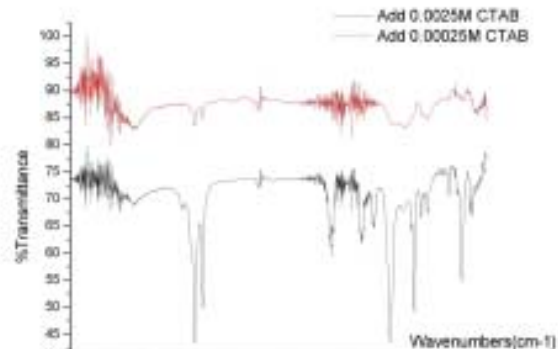


Fig.11 IR spectrum of the precipitate obtained from the reaction with the addition of cationic surfactants, CTAB

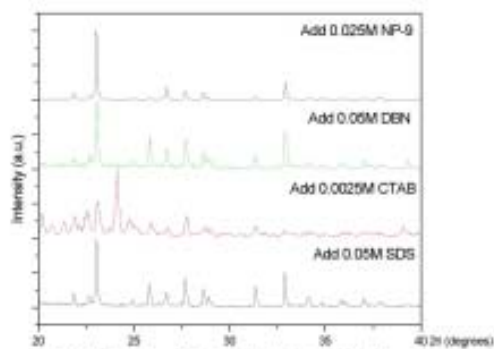


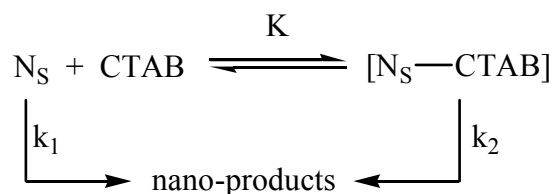
Fig.14 XRD spectrum of the precipitate obtained from the reaction with the addition of cationic, anionic, or neutral surfactants

The XRD spectra which are in agreement with the IR data, show that CTAB appears in the colloidal products, but only sulfur is detected in the products from the anionic or neutral surfactant-added reactions.

(Also see Fig 15, 16.)

If the CTAB-attached sulfur nuclei can also aggregate, the mechanism may be modified into Scheme II. The rate law either in the form of eq. 11 or eq. 12 is derived.

Scheme II

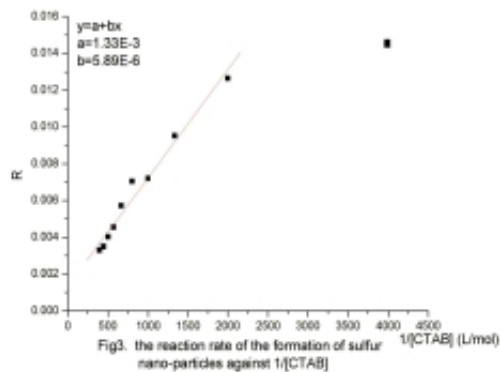


$$R = 1/T_i$$

$$= \{k_1[N_S]_T / (1+K[CTAB])\} + \{k_2K[CTAB][N_S]_T / (1+K[CTAB])\} \quad [11]$$

At high concentration of CTAB,

$$1/T_i \doteq \{k_1[N_S]_T/K[CTAB]\} + k_2 [N_S]_T \quad [12]$$



Look back at Figure 3, which shows the plots of $1/T_i$ versus $1/[CTAB]$, can be written as:

$$1/T_i \doteq 5.9 \times 10^{-6} / [CTAB] + 1.3 \times 10^{-3} \quad [13]$$

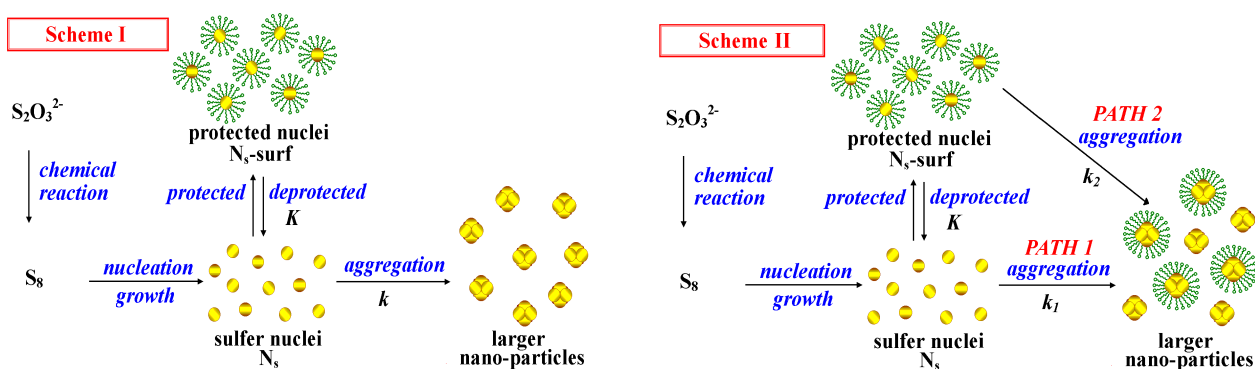
According to the suggested Scheme II, the intercept equals to the value $k_2[N_S]_T$, which, in the case of CTAB, is 1.3×10^{-3} . Comparatively, the intercepts in the case of anionic or neutral surfactants are relatively small; the plots almost pass the origin.

$$\begin{aligned} \text{CTAB: } R=1/T_i &= 5.9 \times 10^{-6} / [CTAB] + 1.3 \times 10^{-3} \\ \text{SDS: } R=1/T_i &= 1.0 \times 10^{-4} / [SDS] - 5.3 \times 10^{-5} \\ \text{DBN: } R=1/T_i &= 4.2 \times 10^{-5} / [DBN] + 5.2 \times 10^{-5} \\ \text{NP-9: } R=1/T_i &= 3.9 \times 10^{-5} / [NP-9] + 6.1 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

The combination of CTAB with sulfur particles after the colloidal formation cannot be totally excluded without further studies.

4. Conclusion

Surfactant effect on the formation of sulfur nano-particles resulting from disproportionation of thiosulfate in acid is examined by using kinetic analysis. The forming rates of the sulfur colloids are reciprocally proportional to the surfactant concentrations. Such a rate law may be elucidated by a mechanism involving associative pre-equilibrium between the surfactant molecules and sulfur nuclei. Two mechanisms, Scheme I and Scheme II, are suggested.



Such kinetic results clearly evidence the “protection” of the surfactant molecules upon the aggregation of sulfur nuclei. In addition, the cationic surfactant, CTAB, shows better protecting effect than do the anionic or the neutral surfactants to the nuclei aggregation.

2. Acknowledgements

First I would like to thank my advisors, Prof. Ju-Ting Chen of National Taiwan University and my science teacher, Ms. Fang-Fei Chou of Taipei First Girls High School, who continuously offer suggestions and revision of the final reports. I would especially pay my gratitude to Prof. Chun-Yuan Mou for providing the working environment and guidance through the process of this project. All the UV-vis Spectrum measurement was made in Prof. Mou’s laboratory, *Physical-Inorganic Chemistry Laboratory*.

I would also appreciate Mr. Chun-Yaung Lu for the instructions of the operation of UV-Vis spectrophotometer, Dr. Jin-Hua Zhan for operating X-ray Diffract Meter, and Mr. Fun-Zhao Yan for the instructions of the operation of IR spectrophotometer.

References

1. Park, J.; Privman, V.; Matijevic, E. “*Model of Formation of Monodispersed Colloids.*”, Published on Web. of Am. Chem. Soc.
2. Tuncay, M.; Tuzun, S.; Arikan, B. *J. Environ. Sci. Health*, **1993**, A28(10), 2225.
3. La Mer, V. K.; Barnes, M. D. *J. Colloid. Sci.* **1948**, 3, 571.
4. La Mer, V. K.; Barnes, M. D. *J. Colloid. Sci.* **1946**, 1, 71.
5. La Mer, V. K.; Kenyon, A. S. *J. Colloid Sci.* **1947**, 2, 257.
6. Johnson, F.; McAmish, L. *J. Colloid. Sci.* **1973**, 42, 112,
7. Huang, C.-J. “*Control on Formation & Shape of Gold Nano-Particles.*” Master thesis, National Taiwan University

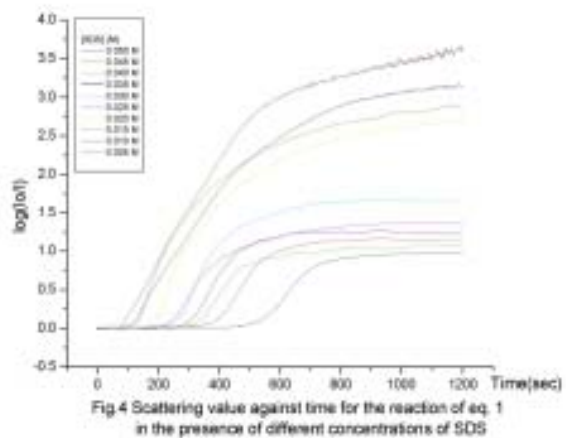
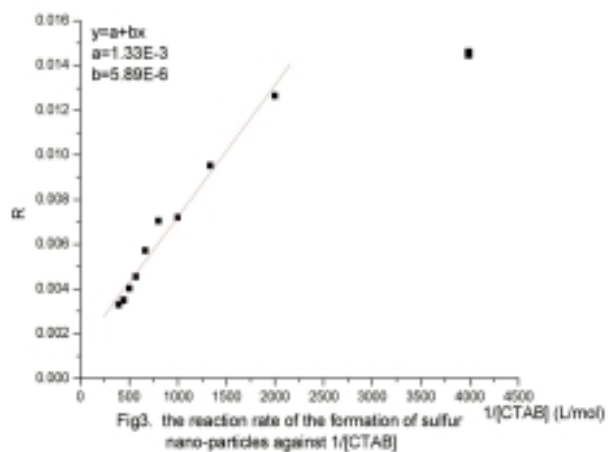
Appendix

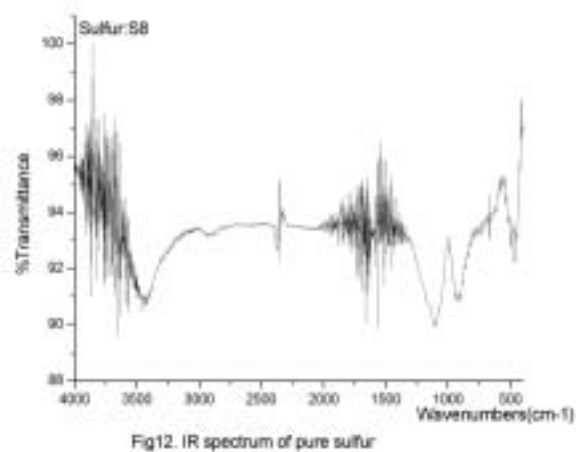
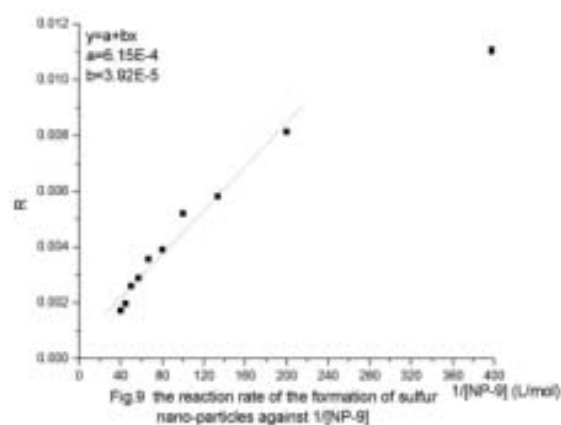
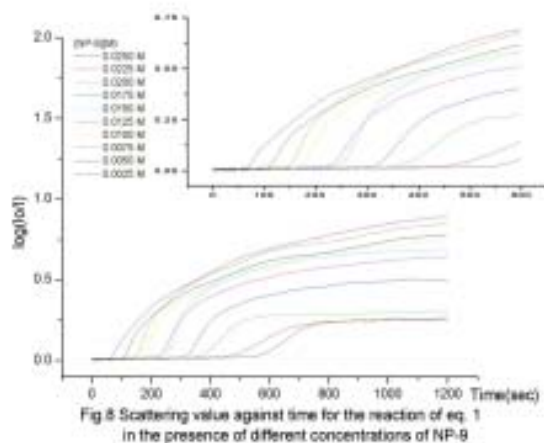
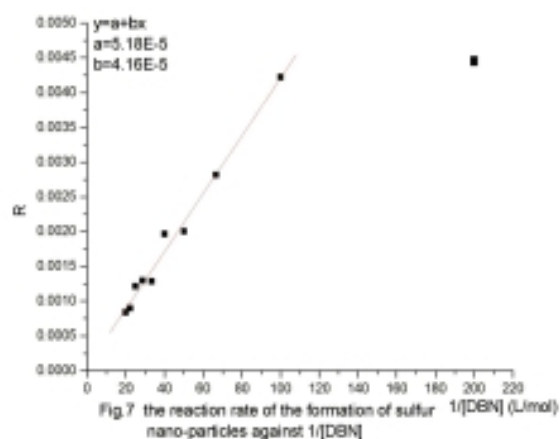
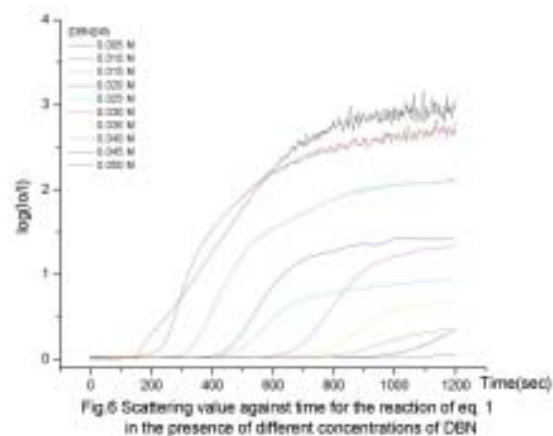
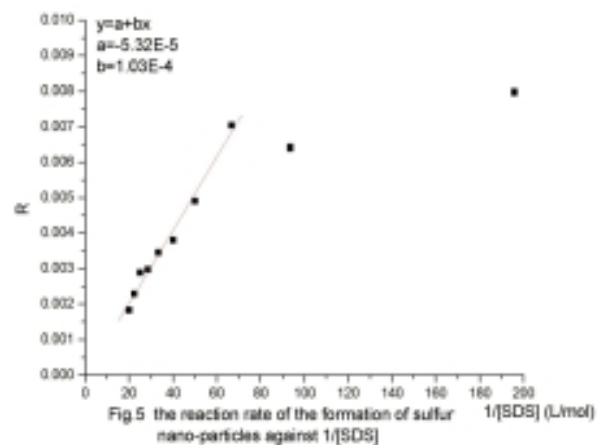
Table 1.		
[CTAB]	T _i (sec)	R=1/T _i
0.00025M	70	0.01429
0.00050M	79	0.01266
0.00075M	105	0.00952
0.00100M	139	0.00719
0.00125M	142	0.00704
0.00150M	175	0.00571
0.00175M	220	0.00455
0.00200M	249	0.00402
0.00225M	287	0.00348
0.00250M	305	0.00328

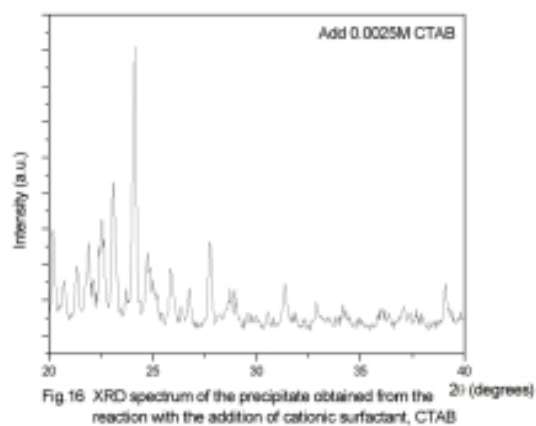
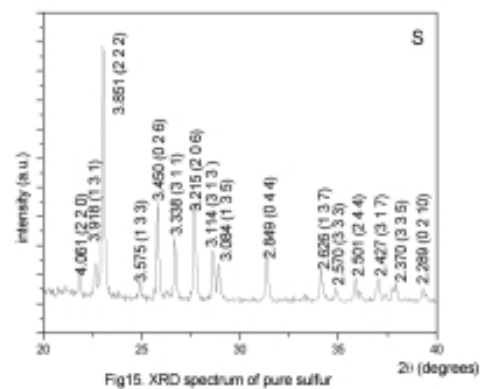
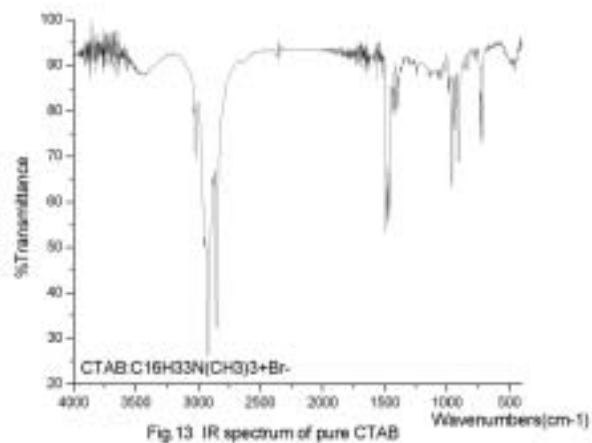
Table 2.		
[SDS]	T _i (sec)	R=1/T _i
0.005M	118	0.00847
0.010M	146	0.00685
0.015M	142	0.00704
0.020M	204	0.00490
0.025M	263	0.00380
0.030M	290	0.00345
0.035M	337	0.00297
0.040M	347	0.00288
0.045M	438	0.00228
0.050M	549	0.00182

Table 3.		
[DBN]	T _i (sec)	R=1/T _i
0.005M	219	0.00457
0.010M	237	0.00422
0.015M	355	0.00282
0.020M	499	0.00200
0.025M	509	0.00196
0.030M	780	0.00128
0.035M	774	0.00129
0.040M	825	0.00121
0.045M	1116	0.000896
0.050M	1202	0.000832

Table.4		
[NP-9]	T _i (sec)	R=1/T _i
0.00250M	90	0.01111
0.0050M	123	0.00813
0.0075M	172	0.00581
0.0100M	192	0.00521
0.0125M	256	0.00391
0.0150M	280	0.00357
0.0175M	347	0.00288
0.0200M	385	0.00260
0.0225M	510	0.00196
0.0250M	584	0.00171







評 語

本作品在兩位尖端材料科學教授及一位“能量”豐富的指導師“輔導”之下，所作一篇“簡潔”“有力”的奈米“粒子”“硫”的奈米到“膠體”之形成動力學研究。對以一古典的膠體形成，用為現代技術研究熱門的奈米科技之“基礎動力機制”之“模式”。有板有眼，所擬定與付諸本研究之實作，相互呼應；作者本身有相當高的智慧與語言能力。本篇論文如能在奈米之範圍所需之“活化”加以修飾似乎大有可為，因此評為本屆台灣科展第一名並推薦參加“國際科展”。