

# 声化学新发展\*

## ——纳米材料的超声制备

张颖<sup>1,2</sup> 林书玉<sup>1</sup> 房喻<sup>2</sup>

(1 陕西师范大学应用声学研究所 西安 710062)

(2 陕西师范大学化学与材料科学学院化学系 西安 710062)

**摘要** 声空化所引发的特殊的物理、化学环境为制备具有特殊性能的新型材料提供了一条重要的途径。近年来,声化学处理已成为制备纳米材料的一种十分有效的技术,文章综合介绍了超声法制备纳米材料的主要类型,其中包括超声声解法、声化学还原法、超声共沉淀法、超声微乳液法等,并着重阐述了超声的作用原理和各种方法的特点。

**关键词** 纳米材料,超声,声化学,制备

## NEW DEVELOPMENTS IN SONOCHEMISTRY

### ——PREPARATION OF NANOMATERIALS BY ULTRASOUND

ZHANG Ying<sup>1,2</sup> LIN Shu-Yu<sup>1</sup> FANG Yu<sup>2</sup>

(1 Applied Acoustics Institute, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

(2 Department of Chemistry, School of Chemistry and Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

**Abstract** The special chemical and physical environment arising from acoustic cavitation can provide a unique means for the preparation of novel materials with unusual properties. Recently, sonochemical processing has proved to be a useful technique for generating nanomaterials. We review the main types of ultrasonic preparation of nanomaterials including sonolysis, sonochemical reduction, co-precipitation under ultrasound and ultrasonic microemulsion. Emphasis is focused on the main principles of ultrasound and the special features of the various methods.

**Key words** nanomaterials, ultrasound, sonochemistry, preparation

自从1990年7月在美国巴尔的摩召开了第一届纳米科学技术国际会议以后,纳米材料科学作为一个相对独立的学科诞生了。从此以后,纳米材料引起了世界各国材料界、物理界和化学界的极大兴趣和广泛重视,很快形成了世界范围的“纳米热”。纳米材料表现出来的奇特的物理、化学性质为人们设计新产品及传统材料的改性提供了新的机遇。纳米材料在催化剂、非线性光学材料、光化学电池、电极、化学传感器、气敏材料、软磁合金、仿生材料等方面的应用研究正在广泛开展,在信息、能源、环境和生物技术等高新技术领域的应用已取得了初步成果<sup>[1,2]</sup>。

纳米材料的稳定性、粒子的大小及物理化学性能均与制备方法密切相关。分子束外延、化学气相沉积、电离辐射还原、有机溶剂热分解、反向胶束的化学还原或光致还原、模板法、自组装等方法都已被

用于纳米材料的制备研究中。近年来,超声技术已被广泛地用来制备具有特殊性能的纳米材料的研究中<sup>[3~6]</sup>。简单说来,纳米材料的超声制备属于物理化学综合法,主要包括超声声解法、声化学还原法、超声共沉淀法、超声微乳液法等。

声化学处理已被证明是一种制备特异性能纳米新材料的十分有效的技术。本文就近年来声化学法制备纳米材料的研究中超声的主要作用机制和各类方法的特点给予介绍,以期促进这一领域的研究工作。

\* 国家自然科学基金(批准号:29973024)和陕西省自然科学基金资助项目

2001-05-22收到初稿,2001-09-13修回

## 1 超声声解法

超声的化学效应源于声空化,即液体中气泡的形成、生长和急剧崩溃.气泡的突然崩溃会产生局部热点,它是通过塌缩气泡气相中的绝热压缩或冲击波所导致的结果.实验测定热点中的瞬态温度约为5000K,压力约为1800atm,冷却率大于 $10^{10}$  K/s.这些由气泡塌缩过程中所产生的特殊条件已被用于分解金属-羰基化合物,以制备非晶态金属、合金、金属碳化物、氮化物、氧化物等<sup>[5,7,8]</sup>.

挥发性金属有机化合物的声解速率与各种实验参数有关,例如反应前体的蒸气压力、溶剂的蒸气压和反应器种类等.为获得较高的声化学产率,反应前体应该是高挥发性的,这是因为最初的声化学反应是在空化泡中进行的.由于分解反应仅在空化过程中发生,所以反应前体的热稳定性也很重要.另外,气泡内大量的溶剂蒸气会削弱气泡的崩溃效率,所以溶剂的蒸气压力在声处理温度时应较低<sup>[8,9]</sup>.

含有挥发性过渡金属的有机化合物,如 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 和 $\text{Cd}(\text{CO})_2(\text{NO})$ 等进行超声处理时,可制备纳米尺寸的非金属多孔聚集体<sup>[10-13]</sup>.

早在1981年,Suslick及其合作者就进行了超声对于金属羰基化合物的作用研究.当用超声辐照 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的癸烷溶液(通入Ar气),伴随 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 聚集体的形成还生成了非晶态纳米铁.研究表明,所得非晶态Fe粒子的大小可简单地通过控制 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 浓度而改变,且浓度越低,所得铁微粒的尺寸也越小<sup>[6,12]</sup>.

声化学技术也可用于制备纳米结构合金,Suslick等人首先采用这种方法合成了Fe-Co合金,且合金的组成可简单地通过改变 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 和 $\text{Cd}(\text{CO})_2(\text{NO})$ 的浓度比例来控制.Gedanken的研究小组已制备出了Co-Ni和Fe-Ni的纳米结构合金<sup>[5,14]</sup>.

若体系中含有高分子配体(如聚乙烯吡咯烷酮,PVP),可制得稳定的纳米金属胶体<sup>[5,16]</sup>.当对含有无机载体(如二氧化硅、氧化铝)的反应前体进行声处理时,能制得多种活泼的载体型多相催化剂<sup>[5,8,17,18]</sup>.

另外,声解法在碳化物、氮化物、硫化物、主族金属氧化物和过渡金属氧化物以及纳米碳管的制备中也具有重要的作用<sup>[5,19-22]</sup>.

超声声解技术在金属/高分子复合材料的制备方面也具有十分突出的作用<sup>[15]</sup>.王琪等人<sup>[23]</sup>发明了一种超声制备聚合物/无机纳米粒子的方法,利用超声波的分散、粉碎、活化、引发等多重作用,在实现了无机纳米粒子在液相中纳米分散的同时,实现了单体在纳米粒子表面的聚合.Gedanken小组用超声辐照的方法同步合成出具有核-壳结构的复合无机/有机纳米材料,其中核为 $\text{FeCl}_2$ ,壳为有机硅聚合物<sup>[24]</sup>.

## 2 超声还原法

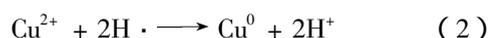
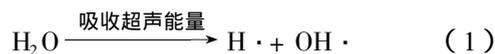
声化学制备纳米结构金属的另一种方法,是利用超声的空化作用使得水溶液或醇溶液中产生还原剂,从而还原相应的金属盐制备纳米材料<sup>[5]</sup>.

水溶液中的声化学过程可发生在3个不同的区域<sup>[25,26]</sup>,即(1)崩溃气泡的内部环境(气相区),具有极高的温度和压力,足以引起水的汽化,并进一步热解为H和OH自由基;(2)空化泡和本体溶液的边界区域,温度较气相区低,但仍能诱发声化学反应的进行;(3)本体溶液区,处于环境温度的条件,能发生反应物分子与OH或H自由基的反应.

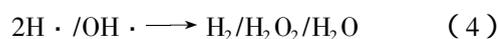
在以上的3个区域中,边界区和本体溶液区是声化学反应进行的主要区域.例如,声化学还原 $\text{AuCl}_4^-$ 溶液可制得胶体金,其粒径约10nm,用一般的表面活性剂就能稳定数月.Grieser与其合作者发现,添加脂肪醇后会显著地提高胶体的形成速率,而且醇的疏水性越强,这种影响作用也越大,原因是自由基还原剂是由醇在围绕空化泡的边界区域产生的<sup>[5]</sup>.

下面以Dhas等人<sup>[26]</sup>从胍羧酸铜( $\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )的水溶液制备纳米铜粒子为例,说明声化学还原的可能机理.

首先,水分子吸收超声能量产生H和OH自由基(分别用 $\text{H}\cdot$ 和 $\text{OH}\cdot$ 表示),使溶液中的 $\text{Cu}^{2+}$ 还原为纳米铜,反应式如下:



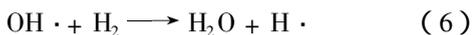
如果体系中没有任何添加剂或清除剂,则H和OH自由基很容易化合生成如下产物:



此时,氧化剂  $H_2O_2$  就会促使金属  $Cu$  氧化为  $Cu_2O$  :



当反应体系中有  $Ar$  气和  $H_2$  时,  $H_2$  可清除  $OH$  自由基,从而避免  $H_2O_2$  的形成,合成出铜纳米粒子,



因此,由(6)式可知, $Ar$ 和 $H_2$ 的混合气体会产生更多的 $H$ 自由基,这样在声空化条件下可增加 $Cu^{2+}$ 的还原量。

近年来,人们通过这种声化学还原的方法已制备出了纳米银粒子(粒径约 $20nm$ )<sup>[27]</sup>、纳米晶 $MoS_2$ <sup>[28]</sup>、固定在 $Al_2O_3$ 上的大小可控且高度分散的纳米钨( $Pd$ )粒子<sup>[29]</sup>、具有催化活性的核-壳结构的金/钯纳米粒子<sup>[30]</sup>、纳米晶硒化物<sup>[31]</sup>等。

### 3 超声沉淀法

超声空化作用所产生的高温高压环境为微小颗粒的形成提供了所需的能量,使得沉淀晶核的生成速率可以提高几个数量级,沉淀晶核生成速率的提高使沉淀颗粒的粒径减小,而且,超声空化作用产生的高温和在固体颗粒表面的大量气泡也大大降低了晶核的比表面自由能,从而抑制了晶核的聚结和长大。另外,超声空化作用产生的冲击波和微射流的粉碎作用使得沉淀以均匀的微小颗粒存在。

梁新义等人<sup>[32]</sup>的研究发现,未经超声处理所制备的 $LaCoO_3$ 晶体不均匀,且颗粒较大,平均粒径约为 $30nm$ 。但经超声制备的 $LaCoO_3$ 晶体均匀,颗粒也较小,当超声波频率为 $33kHz$ 时,平均粒径约为 $20nm$ 。超声波频率为 $50kHz$ 时,平均粒径为 $12nm$ 。从电子衍射照片发现,经超声制备的 $LaCoO_3$ 样品的衍射光斑较强,说明晶体较为完整,在较低的温度下就形成了钙钛型复合氧化物 $ABO_3$ 结构( $A$ 为稀土或碱土金属, $B$ 为过渡金属)。比表面分析结果表明,超声共沉淀制备的样品具有较大的比表面,在实验范围内随超声频率的增加( $33kHz$ , $40kHz$ , $50kHz$ ),样品的比表面积也增加。由此进一步说明超声作用改善了共沉淀阶段的条件,从而影响 $LaCoO_3$ 的物理化学性质。

崔海宁等人<sup>[33,34]</sup>研究超声化学法制备 $CdS$ 膜,他们选用频率为 $34.4kHz$ 、功率为 $50W$ 的超声波作用于反应溶液来控制薄膜生长的过程。通过对在 $5min$ , $9min$ , $19min$ 和 $60min$ 所制备薄膜进行扫描电

镜( $SEM$ )观察发现,超声化学法生长的 $CdS$ 膜的表面形貌不随沉积时间而变,所生成的薄膜结构是线状微晶且排列紧密,无针孔、致密、光亮,且质量稳定。与以往的 $CdS$ 和 $LB$ 膜相比,具有二者的优势。

当超声作用于己醇、环己烷和硫酸铜的水溶液的混合物时,会形成微乳液,加入硼氢化钾( $KHB_4$ )时,铜的粉末会从溶液中沉淀出来,所得纳米铜粒子的直径约 $8nm$ ,具有很高的反应活性<sup>[35]</sup>。

鲍慈光等人<sup>[36]</sup>用超声乳化共沉淀的方法制得超细、掺杂均匀的氧化锌( $ZnO$ )电阻复合粉体。

### 4 其他

超声技术除了用声解、声还原、声化学沉淀等方法制备纳米材料外,它还在超声微乳液法、模板法、溶胶-凝胶法制备和合成纳米材料以及纳米物质的表面改性等方面显示出极大的优势。

#### 4.1 超声在微乳液法中的应用

刘雪宁等人<sup>[37-39]</sup>在超声微乳液法制备表面改性的单分散纳米氧化锌方面做了许多工作。在特定的水/表面活性剂/疏水性有机溶剂或其混合溶剂体系中,于特定温度、浓度、 $pH$ 值、超声波频率和功率条件下,形成具有特定大小与形态的微反应器,将反应物料溶解或增溶、分散其中,控制化学反应和晶核形成与晶体生长过程的机制与速率,除制备得到具有球形、准球形的纳米氧化锌外,还制得能稳定保存的棒状、针状、细胞腔状、六角形纳米氧化锌粒子和具有特殊螺旋结构的纳米/亚微米氧化锌棒或线。

#### 4.2 超声在模板法中的应用

模板法已成为制备具有新颖性能的高级纳米材料的一种极具发展前景的方法。越来越多的研究集中于通过表面活性剂的胶束作为模板,以通过自组装的方法制备纳米粒子。Gedanken的研究小组<sup>[40]</sup>以两性离子表面活性剂 $CTAPTS$ 棒状胶束的相连网络为模板,在超声的作用下,铜粒子之间做高速碰撞,导致纳米铜粒子在网络中的组装,且倾向于单轴生长,最终得到了圆筒状的纳米铜粒子(长 $500nm$ ,宽 $50nm$ )。

#### 4.3 超声在溶胶-凝胶法中的应用

在溶胶-凝胶法制备纳米材料过程中,由于胶体粒子具有巨大的比表面能,在热力学上是不稳定的,有自动聚结的趋势而发生团聚。此外,凝胶颗粒表面上的自由水分子与自由羟基形成氢键,当颗粒彼此紧密接近时,水分子和相邻颗粒表面上的羟基

也形成氢键,产生桥接作用而进一步形成硬团聚。显然,利用超声空化技术,通过空化时产生的局部高温、高压或强冲击波和微射流等作用,可较大幅度地减少纳米粒子间的结合力,从而有效地阻止团聚现象的产生。当然,如何利用超声技术来减少有关的结合力,仍是一个需要探索的问题<sup>[41]</sup>。

#### 4.4 超声在纳米粒子表面改性中的应用

纳米微粒较高的表面活性使它们很容易团聚在一起,从而形成带有若干弱连接界面的尺寸较大的团聚体。这给纳米微粒的收集带来很大的困难。若团聚一旦发生,通常用超声将分散剂(水或有机溶剂)中的团聚体打碎,原因是超声振荡破坏了团聚体中微小粒子之间的库仑力或范德瓦耳斯力,从而使小颗粒分散于溶剂中<sup>[1]</sup>。

在过去的20多年中,许多研究者都致力于将超细无机粉末包覆于有机大分子的工作。这种包覆的目的是为了改变粉末的物理性质,增加它们在溶剂或复合相中的分散性能,且粉末会大小均匀、粒径小<sup>[35]</sup>。

声空化所引发的特殊物理、化学环境已为科学家们制备纳米材料提供了重要的途径。今后的研究工作应主要集中在以下几个方面,如声场因素(频率、输出功率、声强及声压等)对于纳米材料制备效果的影响规律和作用机理,合适的声化学反应器,以及超声制备纳米材料技术的工业化等。

#### 参 考 文 献

[ 1 ] 张立德等. 纳米材料和纳米结构. 北京: 科学出版社, 2001. 绪论, 第4章[ Zhang L D *et al.* Nanomaterials and Nanostructure. Beijing Science Press 2001. Introduction ch. 4 (in Chinese) ]

[ 2 ] 裘式纶等. 化学研究与应用, 1998, 10(4):331[ Qiu S L *et al.* Chemical Research and Application, 1998, 10(4):331 (in Chinese) ]

[ 3 ] 薛群基等. 化学进展, 2000, 12(4):431[ Xue Q J *et al.* Progress in Chemistry 2000, 12(4):431 (in Chinese) ]

[ 4 ] 杜仕国等. 自然杂志, 2000, 22(2):101[ Du S G *et al.* Natural Journal 2000, 22(2):101 (in Chinese) ]

[ 5 ] Kenneth S *et al.* Annu. Rev. Mater. Sci., 1999, 29:295

[ 6 ] Dietmar P. J. Mater. Chem., 1996, 6(10):1605

[ 7 ] Dhas N A *et al.* Chem. Mater., 1999(9):3144

[ 8 ] kenneth S S *et al.* Chem. Mater., 1996(8):2172

[ 9 ] Grinstaff M W *et al.* Ultrasonics, 1992, 30(3):168

[ 10 ] Kolytyn Y *et al.* J. Non-Crystalline Solids, 1996, 201:159

[ 11 ] Kenneth S S *et al.* Nature, 1991, 353(3):414

[ 12 ] Cao X *et al.* J. Mater. Res., 1995, 10(11):2952

[ 13 ] 林金谷等. 科学通报, 1995, 40(15):1370[ Lin J G *et al.* Chinese Science Bulletin, 1995, 40(15):1370 (in Chinese) ]

[ 14 ] Shafi K V P M *et al.* J. Appl. Phys., 1997, 81:690

[ 15 ] Shafi K V P M *et al.* Thin Solid Films, 1998, 318:38

[ 16 ] Kenneth S S *et al.* J. Am. Chem. Soc., 1996, 118:11960

[ 17 ] Kenneth S S *et al.* Mater. Sci. And Eng. A, 1995, 204:186

[ 18 ] Gennady P *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2000, 122:5214

[ 19 ] Taeghwan *et al.* J. Am. Chem. Soc., 1996, 118:5492

[ 20 ] Millan M *et al.* J. Am. Chem. Soc., 1998, 120:6189

[ 21 ] Cao X *et al.* J. Mater. Res., 1997, 12(2):402

[ 22 ] Katoh R *et al.* Ultrasonics Sonochemistry, 1999, 6:185

[ 23 ] 王琪等. 中国专利, CN1280993A(2000) [ Wang Q *et al.* Chinese Patent, CN1280993A(2000) (in Chinese) ]

[ 24 ] Palchik O *et al.* Adv. Mater., 1999, 11(15):1289

[ 25 ] Dhas N A *et al.* Chem. Mater., 1997, 9:3159

[ 26 ] Dhas N Arul *et al.* Chem. Mater., 1998, 10:1446

[ 27 ] Salkar R A *et al.* J. Mater. Chem., 1999, 9:1333

[ 28 ] Timothy J T *et al.* Mater. Sci. And Eng. A 1995, 204:193

[ 29 ] Kenji O *et al.* Chem. Lett., 1999, 271

[ 30 ] Yoshitern Mizukoshi *et al.* J. Phys. Chem. B 2000, 104:6028

[ 31 ] Li B *et al.* Ultrasonics Sonochemistry, 1999, 6:217

[ 32 ] 梁新义等. 化学物理学报, 1998, 11(4):375[ Liang X Y *et al.* Chinese Journal of Chemical Physics, 1998, 11(4):375 (in Chinese) ]

[ 33 ] 崔海宁等. 材料研究学报, 1999, 13(4):419[ Cui H N *et al.* Chinese Journal of Materials Research, 1999, 13(4):419 (in Chinese) ]

[ 34 ] 崔海宁等. 中国专利, CN1186770A(1998) [ Cui H N *et al.* Chinese Patent, CN1186770A(1998) (in Chinese) ]

[ 35 ] Mason T. Materials World, 1999, 7(2):69

[ 36 ] 鲍慈光等. 中国专利, CN1184079A(1996) [ Bao C G *et al.* Chinese Patent CN1184079A(1996) (in Chinese) ]

[ 37 ] 刘雪宁等. 物理化学学报, 2000, 16(8):746[ Liu X N *et al.* Acta Phys.-Chim. Sin., 2000, 16(8):746 (in Chinese) ]

[ 38 ] 刘雪宁等. 中国专利, CN1260366A(2000) [ Liu X N *et al.* Chinese Patent, CN1260366A(2000) (in Chinese) ]

[ 39 ] 杨治中等. 中国专利, CN1245777A(2000) [ Yang Z Z *et al.* Chinese Patent, CN1245777A(2000) (in Chinese) ]

[ 40 ] Salkar R A *et al.* J. Phys. Chem. B 2000, 104:893

[ 41 ] 张喜梅等. 现代化工, 2000, 20(7):13, 26[ Zhang X M *et al.* Modern Chemical Industry 2000, 20(7):13, 26 (in Chinese) ]

### 一句话新闻

足球迷们喜欢去统计和无休止地议论他们喜爱的球队的各种得分数,或者去估算还要多少点数才能保证球队在这个赛季中能晋级等等。现在英国 Warwick 大学空间与天文中心的 J. Greenhough 教授和他的同事们利用统计物理学中的方法进一步去分析从 1970 年到 2000 年 150 多个国家的足球联赛的比分数数据,结果表明,足够比赛比分的概率密度分布函数既不能符合泊松分布,也不能符合负二项式分布,而是比较符合在自然科学中描述少概率事件的菲歇(Frechet)函数。

(云中客摘自 Cond - Mat., 2 November 2001)