

## § 2-5 超声辅助的无机材料合成

超声波的波长范围大约在  $10^{-5} - 10^{-1}\text{m}$  之间，比分子尺度大得多。

超声的化学作用不是直接与物质作用，而是主要通过液体的声空化(Cavitation)来完成的。

所谓声空化是指液体中微小泡核的形成、振荡、生长、收缩至崩溃，及其引发的物理、化学变化。

附着在固体杂质、微尘、容器表面上及细缝中的微气泡或因结构不均匀造成液体抗张强度减弱的微小区域中析出的溶解气体等都可以构成这种微小的泡核。

空化泡崩溃时，极短的时间内在空化泡周围的极小空间内，将产生瞬间的高温( $\sim 5000\text{K}$ )和高压( $\sim 1800\text{atm}$ )及超过 $10^{10}\text{K/s}$ 的冷却速度，并伴随强烈的冲击波和(或)时速达 $400\text{km}$ 的射流及放电发光作用。

## 超声空化伴随的物理效应

(1)机械效应

体系中的冲击波、冲击流和微射流

(2)热效应

体系中的高温、高压和整体的升温

(3)光效应

声致发光

(4)活化效应

产生自由基

液体声空化的过程是集中声场能量并迅速释放的过程。这就为在一般条件下不可能或难以实现的化学反应提供了一种非常特殊的物理环境。

一般认为，声化学反应过程可能发生在三个不同的区域中：

(1) 流体空化泡中；

(2) 在空化泡与液体的气/汽-液界面上；

(3) 发生在空化冲击波传播的流体里。

在三个区域中，如果反应发生在流体空化泡中，空化泡中的温度取决于溶剂的蒸汽压。

以水为例，空化泡中最高温度可以达到约**4000K**，当空化泡破裂后，在大于 **$10^{10}$ K/s**的冷却温度下，产生的纳米粒子是无定形的。如果反应发生在空化泡与液体的气/汽-液界面上，破裂的空化泡产生的温度可以达到**19000K**，从而生成晶形纳米粒子。经Suslick等人的研究和测试，清楚地证明了热点(**Hot spot**)理论：声空化引起的高温及温度梯度，是局限于以空化泡为中心的很有限的范围之内的(**<300nm**)，其周围广大的液体温度几乎不变。

## 2.5.1 介孔材料的声化学合成

超声化学法用于合成介孔材料的工作始于2000年，Tang等以 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 、CTAB、乙酸乙酯和水为原料，按物质的量比 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ :CTAB:乙酸乙酯:水=1:0.33:1.86:450，成功地在超声条件下制备了MCM-41介孔材料。

Prouzet等用聚乙烯氧化物( $\text{C}_{15}(\text{EO})_{12}$ )为表面活性剂、TEOS( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ )和NaF为原料和矿化剂(各种物质的摩尔比率为：表面活性剂：TEOS：NaF：水 = 0.02：0.16：0.004：56)，在中性条件下采用声化学技术合成了中空的球形MSU-X型硅基介孔材料。并研究了不同的超声功率对终产物的影响。

在非硅基介孔材料的声化学合成方面也有文献报导。

已合成的材料主要有： $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 等，及 $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{NiO}$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ 等。

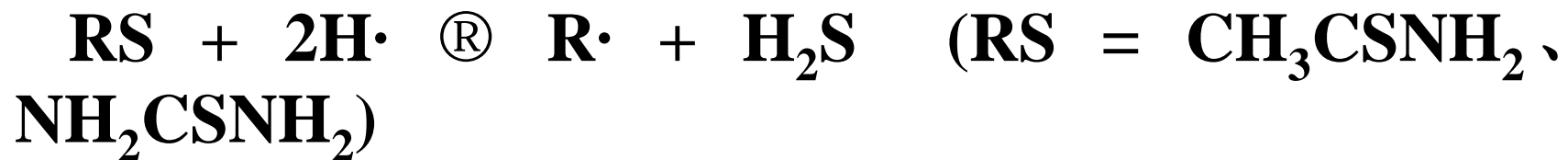
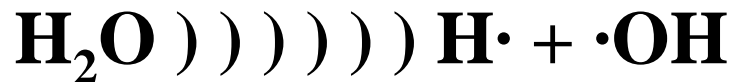
如：Wang等采用声化学路线，以长链有机胺为结构指导试剂，合成了具有蛀洞框架结构的球形介孔 $\text{TiO}_2$ 粒子，其烧结前的粒径为50-200nm，经 $450^\circ\text{C}$ 烧结后出现晶态边界。

Yu等通过超声诱导凝聚法快速合成了具有高光学催化活性的、孔径分布狭窄的介孔 $\text{TiO}_2$ 。研究显示，超声作用有利于增加孔壁厚度，从而导致材料具有高的热稳定性。

## 2.5.2 金属硫族纳米材料的声化学合成

### 1. 水溶液中金属硫族纳米材料的超声制备

合适的硫源、硒源，如硫脲、硒脲、硫代乙酰胺、硫醇或者包含C=S、C=Se键的化合物，结合金属离子，生成相应的金属硫化物和硒化物。这类反应可以简单概括如下：





Gedanken及其合作者报道了利用超声化学法制备3nm的ZnSe纳米粒子，反应中硒脲和醋酸锌分别作为硒源和锌源，反应在氮气的保护下进行。同样，这种方法也可以扩展到制备CuSe和PbSe等硒化物，是一种最普遍的制备硒化物的方法

Jeevanandam等利用硫脲和氯化钌超声合成了无定形硫化钌。产物加热到650°C，得到了晶形硫化钌 $\text{RuS}_{1.7}$ 。研究发现，反应中由声空化产生的 $\text{H}\cdot$ 自由基不仅还原了硫脲，而且将 $\text{Ru(III)}$ 还原成 $\text{Ru(II)}$ 。非化学计量比的 $\text{RuS}_{1.7}$ 的生成则是由于 $\text{RuS}_2$ 与硫脲和水形成加合物 $\text{RuS}_2(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_{1.2}$ 热解所致。

Avivi等用硫代乙酰胺作为硫源，在室温下超声合成了 $\text{In}_2\text{S}_3$ 。研究显示，反应温度对终产物有较大影响：

$0^\circ\text{C}$ 时获得的产物主要是 $\text{In}_2\text{O}_3$ ， $\text{In}_2\text{S}_3$ 的含量极少；

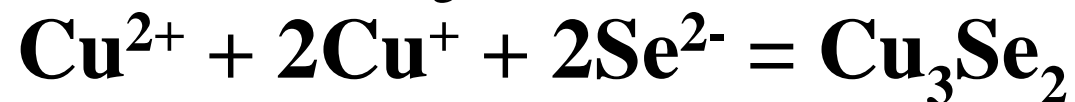
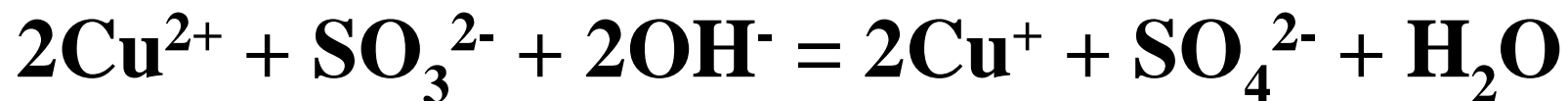
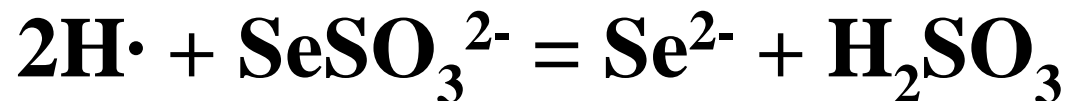
室温下超声相同的时间后，产物就为纯相的 $\text{In}_2\text{S}_3$

南京大学朱俊杰课题组在硫属化合物纳米材料的声化学合成方面也做了许多工作：采用硒代硫酸钠为硒源合成了PbSe, CuSe, HgSe, CdSe等一系列化合物。并发现在不同的配位试剂存在下，可以获得不同形貌和尺寸的PbSe粒子，如在柠檬酸三钠存在下获得PbSe为8nm的球形粒子；而在氨基三乙酸钾存在下，可获得平均尺寸为25nm的长方形粒子。

同样在超声条件下，改变 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{SeSO}_3^{2-}$ 间的浓度比例，可以获得 $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ 、 $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ 、 $\text{CuSe}$ 等不同的铜的硒化物。

作者们认为声空化产生的 $\text{H}\cdot$ 自由基首先还原 $\text{SeSO}_3^{2-}$ 离子生成 $\text{Se}^{2-}$ 离子和亚硫酸，当溶液中含有较多的 $\text{SeSO}_3^{2-}$ 离子时，反应主要生成 $\text{CuSe}$ ；若 $\text{SeSO}_3^{2-}$ 离子浓度低于 $\text{Cu}^{2+}$ 离子时，过量的 $\text{Cu}^{2+}$ 离子可把生成的亚硫酸氧化成硫酸，而本身被还原成 $\text{Cu}^+$ 离子，此时将获得 $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ 或 $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ 。

有关的反应方程式如下:



Y. Xie等在SDS存在的溶液中，以 $\text{CdCl}_2$ 和 $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$ 为起始原料，于 $80^\circ\text{C}$ 的温度下超声3h，成功地获得了CdSe空心球。作者认为SDS胶束起着模板作用，在超声作用下，SDS胶束形成球形，并通过静电作用吸附 $\text{Cd}^{2+}$ 离子，当 $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$ 加入后， $\text{Cd}^{2+}$ 与 $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$ 分解产生的 $\text{Se}^{2-}$ 反应生成CdSe沉淀；最后，除去表面活性剂得CdSe空心球。

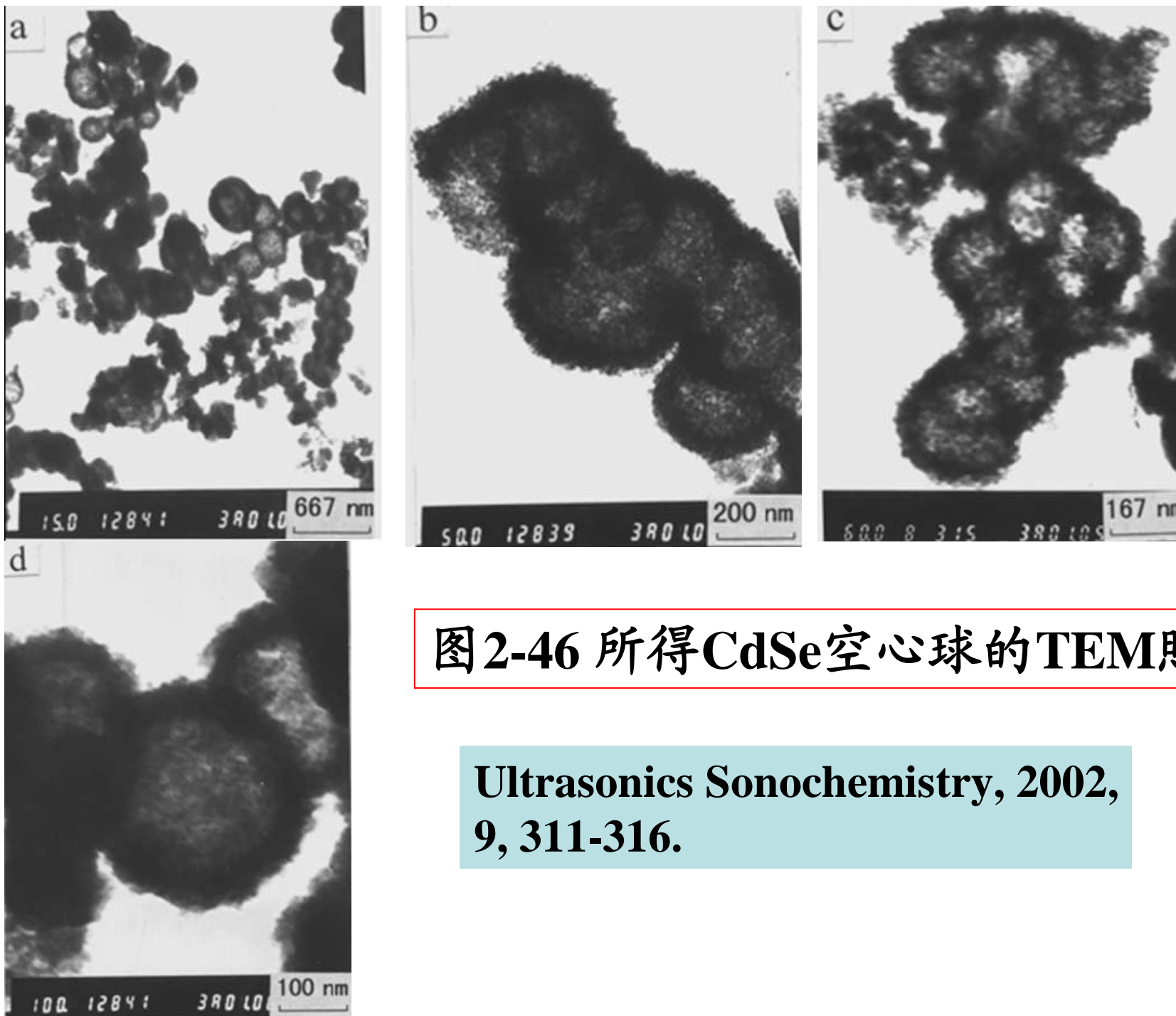
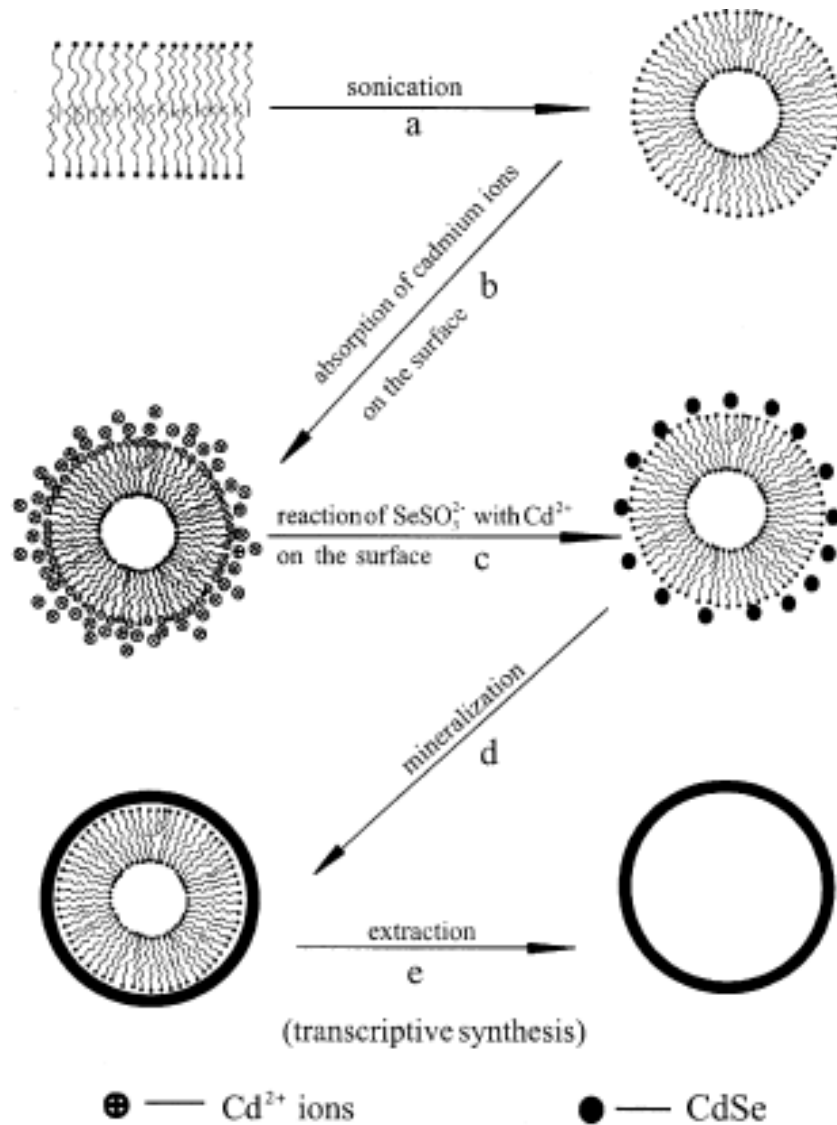


图2-46 所得CdSe空心球的TEM照片

Ultrasonics Sonochemistry, 2002,  
9, 311-316.





J. J. Zhu等用  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  和  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  为起始原料，也成功地运用超声技术获得了 CdSe 空心球。

图2-47 CdSe空心球形成示意图

Adv. Mater., 2003, 15, 156-159.

## 2.有机和有机-水混合溶液中金属硫族纳米材料的声化学制备

一般来说，溶液本体黏度越低、表面张力越大、蒸气压越低，声传递速度越高，更有利于声空化的形成。因此，近年来在金属硫族化合物的声化学制备中越来越多地使用有机溶剂。

如朱俊杰等在20%二甲基甲酰胺(DMF)水溶液中声化学合成了 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 纳米棒。比较在水溶液中制备的产品发现，在有机溶剂中制备的 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 纳米棒粒子更小，产率更高。

在表/界面聚集的二甲基甲酰胺能与声空化产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基发生下列反应：



氧化性的基团被消耗了，从而维持了体系的还原性气氛，导致产率更高；同时，二甲基甲酰胺的加入，相对于水溶液体系，可以加速产物成核的速度，使粒子相对较小。

Wang等人的研究显示，在水中加入一些自由基的捕捉剂或清除剂如异丙醇能影响最终产物的相态：**纯的水体系获得六方相粒子，混合溶剂中获得立方相的粒子**。他们认为异丙醇的加入影响了溶液中离子的溶解和转移，**动力学因素**不同导致了不同晶相的粒子的生成

乙二胺是一个非常好的配体和溶剂，硫族元素单质可以溶解在其中生成一些活性粒子如 $S^{2-}$ 等，同时也能与许多金属离子形成稳定的配合物。若使用超声技术不仅可以加速这些反应，而且制备的产物都是结晶性很好的晶体。如Gedanken等在乙二胺体系中成功地超声制备了球形的HgS和长方形的PbS纳米粒子，及球形的 $Ag_2S/PVA$ 和针状的 $CuS/PVA$ 纳米复合材料。

钱逸泰和谢毅研究组在乙二胺体系中超声合成了一系列的硒化物和碲化物如  $\text{Ag}_2\text{Se}$ 、 $\text{CuSe}$ 、 $\text{PbSe}$ 、 $\text{Cu}_7\text{Te}_4$ 、 $\text{Cu}_4\text{Te}_3$ 、 $\text{Ag}_2\text{Te}$ 等。在合成 $\text{Cu}_7\text{Te}_4$ 、 $\text{Cu}_4\text{Te}_3$ 的过程中，他们认为超声和乙二胺溶剂起到了一个十分关键的作用。乙二胺可以和 $\text{Cu}^{2+}$ 离子形成配合物而增大了 $\text{Cu}^{2+}$ 离子的溶解性，同时超声不仅可以活化碲粉，而且提高了反应中粒子质量的转移，使粒子更加分散，促使整个异相反应顺利进行。

乙二醇是声化学中一种较好的溶剂。如Gedanken等人在乙二醇中成功地超声合成了单分散的长方形PbSe和PbTe。Ag<sub>2</sub>Se和Ag<sub>2</sub>Te也能在上述体系中获得。

朱俊杰等则选择聚乙二醇-400(PEG-400)为溶剂超声合成了PbSe纳米粒子，这是因为PEG类似于乙二醇，可以起到还原剂的作用，同时还可以用作表面活性剂，以防止生成的PbSe纳米粒子发生团聚。

Tarascon等研究发现，温度对声化学反应起着决定性的作用。

首先温度升高影响了乙二醇的还原能力，其次温度可以导致化学键的断裂和形成，最后温度还可以起到促进扩散的作用。

在声空化的绝热破裂过程中，空化泡破裂产生的温度反比于破裂空化泡中的蒸气压，对非挥发性溶剂而言，空化泡中的气体蒸气压就是溶剂蒸气压。

### 3.微乳液体系中金属硫族化合物的声化学合成

超声的空化作用可以促进乳化和混相反应的进行。

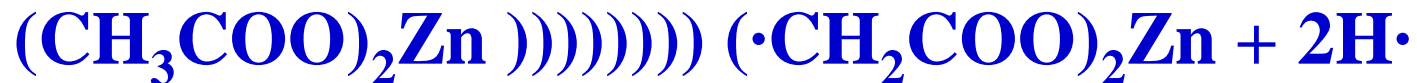
Huang等人在CS<sub>2</sub>-水-乙二胺微乳液中超声合成了球形的CdS纳米粒子。CS<sub>2</sub>既作为油相又作为硫源，CdS纳米粒子开始在CS<sub>2</sub>液滴的表面生成，后由于油-水相互作用导致了球形的CdS粒子的形成。

Chen等采用胶束溶液作为反应的介质，环己胺为油相，CTAB为表面活性剂，超声合成了棒状的CdS和CdSe。棒状产物的比例随着不同量的环己胺的加入而改变。而对于棒形产物的生成，作者认为：在超声的作用下，介质形成了双分子层气泡，棒状无机物的形成是以双分子层气泡为模板的结果。



## 4. 硫族化合物/无机或聚合物载体复合材料的声化学合成

N. Arul Dhas等在室温条件下，用声化学路线在亚微米级的 $\text{SiO}_2$ 小球表面合成了纳米级的ZnS半导体，并研究了ZnS/ $\text{SiO}_2$ 的形成机理。有趣的是，用硝酸锌、氯化锌和高氯酸锌作为锌源时， $\text{SiO}_2$ 微球表面并没有覆盖ZnS。因此，锌源的选择是一个关键，选用醋酸锌时，声空化将会产生醋酸根自由基，如下式：



其易与 $\text{SiO}_2$ 表面的某些基团如硅氧烷和硅烷醇等反应，从而把锌离子锚在 $\text{SiO}_2$ 微球的表面。然后在超声作用下与硫代乙酰胺产生的 $\text{S}^{2-}$ 反应生成以 $\text{SiO}_2$ 微球为核，ZnS纳米粒子为壳的复合结构。

也可获得 $\text{SiO}_2$ 微球表面覆盖了CdS纳米粒子的复合材料。

用聚合物替代 $\text{SiO}_2$ 作为载体也可获得上述类似结构。

如Breen等在羧基修饰的聚苯乙烯载体上，超声水浴合成了ZnS纳米粒子。当反应时间持续13h后，在PS微球表面形成了大约70-80nm厚的闪锌矿ZnS壳层。用热重法烧去PS后，获得空心结构的ZnS微球。研究显示，这些ZnS空心球在水中仍保持了良好的形状和悬浮性，并呈现出自组装的性质，可排列成整齐的六角形的紧密层。

## 超声法获得非硫属化合物/聚合物纳米复合材料

G. Qiu等采用超声辐照微乳液技术成功地获得了球形的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PS}$ 磁性纳米复合材料，发现在外磁场的作用下，磁性纳米复合材料能从乳液中分离，撤去外磁场后磁性纳米复合材料在搅拌下又能重新分散在乳液中。

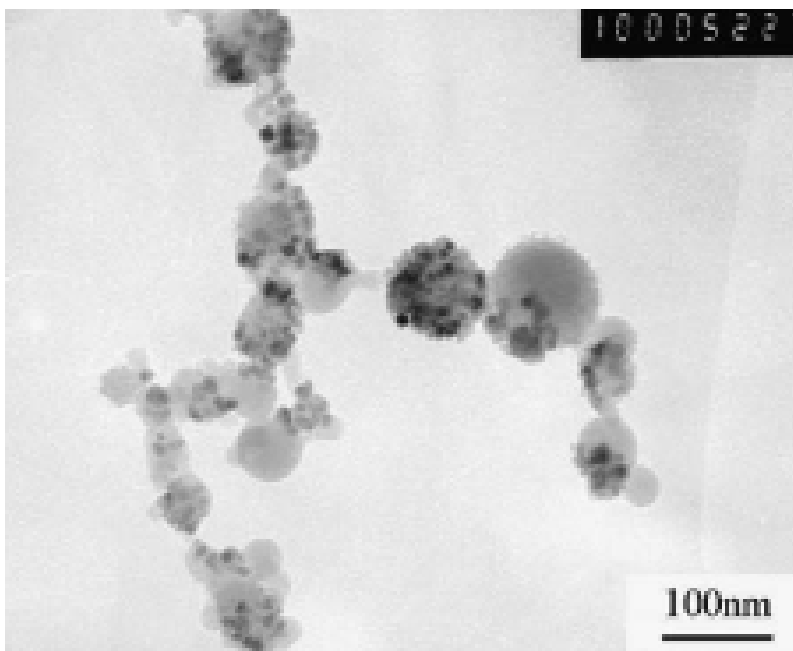
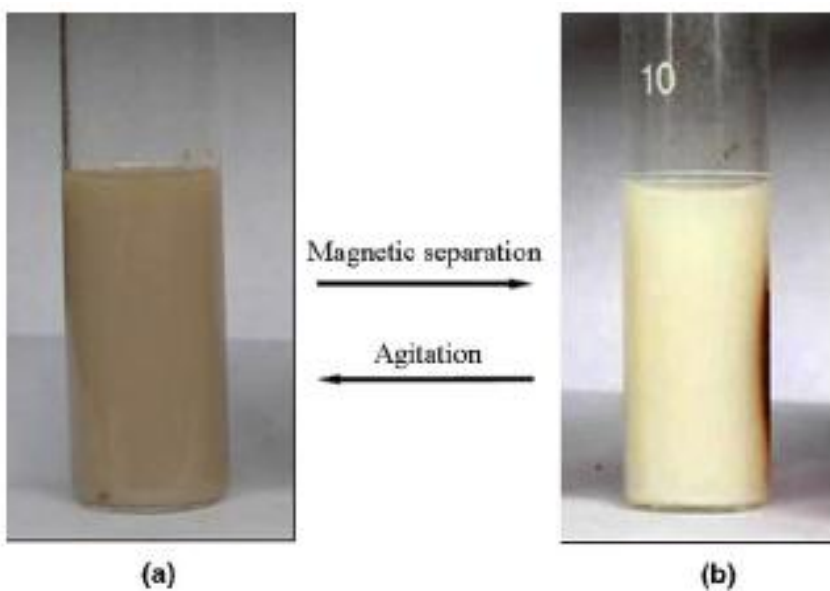


图2-48 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PS磁性纳米复合材料的TEM照片



Ultrasonics Sonochemistry, 2007, 14, 55-61.

图2-49 (a)有磁场时分离, (b)无磁场时重新分散

Y. H. Ni等也采用超声辐照技术，在水体系统中成功地原位一步获得了CdS/聚丙烯酰胺纳米复合材料。实验显示，所得复合材料具有良好的成膜性，并展现出不同于纯CdS纳米粒子的光学和电化学性能。

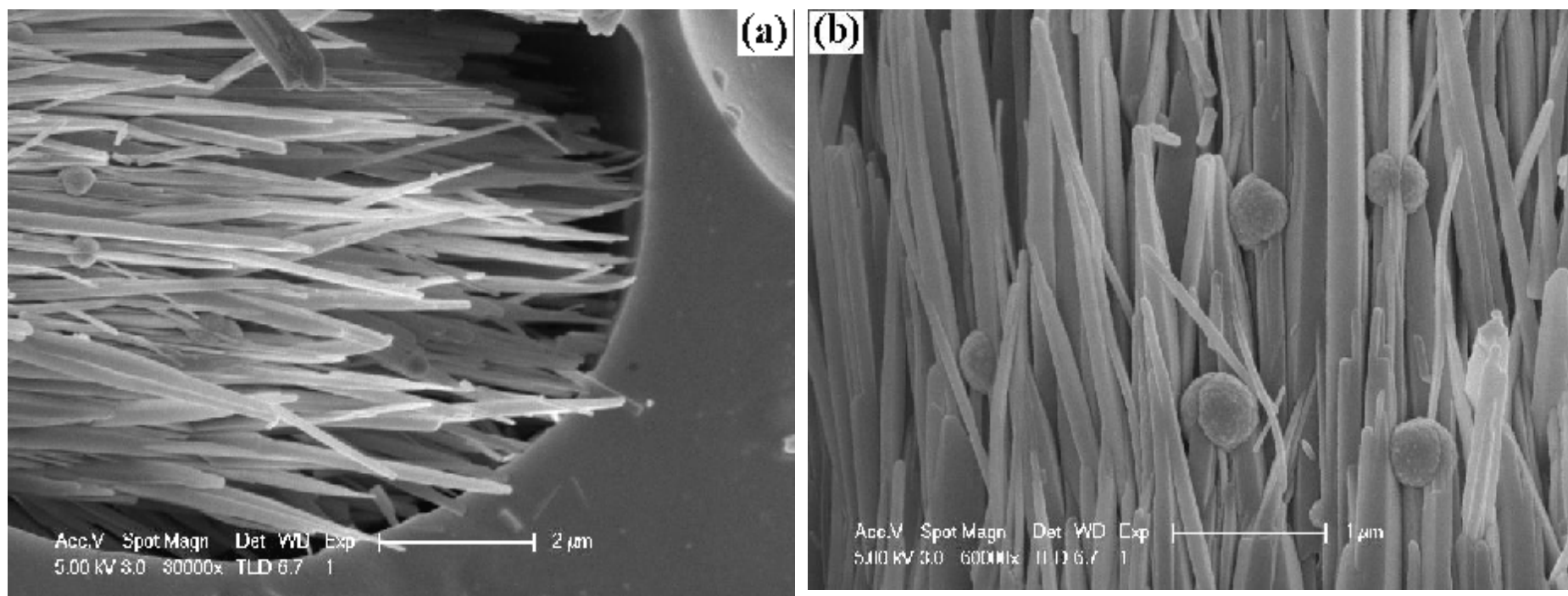


图2-50所得CdS/聚丙烯酰胺纳米复合材料的扫描电镜照片

**J. Phys. Chem. B, 2006, 110, 17347-17352.**