

超声化学的研究与应用(下载)

柴兰琴

超声化学(sonochemistry)是声学与化学相互交叉渗透而发展起来的一门新兴边缘学科,是声学与化学的前沿学科之一.超声化学主要是利用超声波加速化学反应,提高化学产率的一门学科.利用超声能够加速和控制化学反应、提高反应产率、改变反应历程和改善反应条件以及引发新的化学反应等.本文对超声化学的反应机理,应用前景及最新发展作了简要的叙述.

1 超声化学的发展历史

1986年4月8~11日,第一届国际声化学学术讨论会在英国 Warwick 大学召开,它标志着这门新兴的学科的诞生.下面对超声化学发展历史作简要的回顾.

1895年, Thornycroft 和 Barnaby 观察到潜水艇螺旋桨凹陷被侵蚀时发表了第一个关于空化的报告.

1927年, Loomis 首次报道超声在化学和生物方面加快反应速率的效应.

1934年,发现超声能加大电解水的速率.

1944年, Harvery 等引入了校正扩散的概念,即微气泡的成长是由于气泡振动过程中跨过界面非等量的传质引起的.

1950年, Noltingk 和 Neppiras 对模拟空化气泡第一次用计算机进行了计算.

1964年, Flynn 提出了“瞬态空化”和“稳态空化”的术语.

1980年, Neppiras 首次在声空化的综述中使用了超声化学(sonochemistry)的术语.

1982年, Milino 等人用自旋捕获和电子自旋共振谱 (ESR) 验证了在水超声裂解中形成氢自由基和羟基自由基.

1994年第一个学术刊物《Ultrasonics sonochemistry》出版.

2. 超声化学的作用机理

超声化学是利用超声能量加速和控制化学反应, 提高反应产率和引发新的化学反应的一门边缘学科. 超声化学主要源于声空化—液体中空腔的形成、振荡、生长收缩及崩溃, 以及引发的物理和化学变化. 液体声空化过程是集中声场能量并迅速释放的过程. 空化泡崩溃时, 在极短时间和空化泡的极小空间内, 产生5000K以上的高温和大约 5.05×10^8 Pa 的高压, 速度变化率高达 10^{10} K/s, 并伴生强烈的冲击波和时速高达 400Km 的微射流, 这就为在一般条件下难以实现或不能实现的化学反应, 提供了一种新的非常特殊的物理环境, 开启了新的化学反应通道. 其现象包括两个方面, 即强超声在液体中产生气泡和气泡在强超声作用下的特殊运动. 在液体内施加超声场, 当超声强度足够大时, 会使液体中产生成群的气泡, 成为“声空化泡”. 这些气泡同时受到强超声的作用, 在经历声的稀疏相和压缩相时, 气泡生长、收缩、再生长、再收缩, 经多次周期性振荡, 最终以高速度崩裂. 在其周期性振荡或崩裂过程中, 会产生短暂的局部高温、高压、加热和冷却的速度率大于 10^{10} K/s, 并产生强电场, 从而引发许多力学、热学、化学、生物等效应. 反应体系的环境条件会极大地影响空化的强度, 而空化强度则直接影响到反应的速率和产率. 这些环境条件包括反应温度、液体的静压力、超声辐射频率、声功率和超声强度. 另外, 溶解气体的种类和数量、溶剂的选择、样品的制备以及缓冲剂的选择对空化强度也有很大影响.

超声波可改变液体, 固体发生化学反应的途径, 它所产生的高温, 高压可使声化学通过一条不同寻常的途径来促进声能量和物质的相互作用. 实验室常用的超声反应器有, 超声清洗器、超声细胞粉碎器等.

3 超声化学的主要应用研究

由于声能具有独特的优点, 无二次污染、设备简单、应用面广, 所以受到人们越来越多的关注, 声化学已成为一个蓬勃发展的研究领域. 目前, 声化学的研究已涉及到化学、化工的各个领域, 如有机合成、电化学、光化学、分析化学、无机化学、高分子材料、环境保护、生物化学等, 我国的有关学者在声化学的基础研究和应用研究方面也做了大量的工作. 近年来, 声化学在物质合成、催化反应、水处理、废物降解、纳米材料等方面的研究已成为声化学重要的应用研究领域.

3.1 超声在电化学研究中的应用

超声在电化学中的应用主要有超声电分析化学、超声电化学发光分析、超声电化学合成、超声电镀等. 超声与电化学的结合具有许多潜在的优点, 这些优点包括电极表面的清洗和除气, 电极表面的去钝化, 电极表面的侵蚀; 加速液相质量传递; 加快反应速率; 增强电化学发光; 改变电合成反应的产率等.

3.2 超声化学在催化化学中的应用

超声作为一种特殊的能量作用形式, 与热能, 光能和离子辐射能有显著的区别. 声空化作用时间短, 释放出高能量. 例如, 在高温条件下, 有利于反应物种的裂解和自由基的形成, 从而形成了更为活泼的反应物种, 有利于二次反应的进行, 提高了化学反应的速率[7]. 同时, 气泡崩溃时产生的高压, 一方面, 有利于高压气相中的反应, 另一方面, 由于高压存在导致的冲击波和微射流现象, 在固液体系中起

到很好的冲击作用,特别是导致分子间强烈的相互碰撞和聚集,对固体表面形态,表面组成都有极为重要的作用.总之,超声对于化学反应的影响,并不是直接作用于分子,而是间接地影响化学反应,这种作用对于催化反应体系尤为明显.

3.3 超声在水处理过程的应用

超声技术应用于难降解有毒有机污染物时,主要是当超声波照射水体环境时,其高能量的输出将产生涡漩气泡,而气泡内部的高温高压状态,可将水分子分解生成强氧化性的氢氧自由基,这些自由基对于各种有机物都有很高的反应速率,可将其氧化分解成其它较简单的分子,最终生成 CO_2 和 H_2O .大量的事实表明,声化学处理方法在治理废水中难生物降解有毒有机污染物方面卓有成效.对于有机相水相的多相反应体系,利用超声波照射时,被乳化的液体通过交错时间的接触面积,快速进行反应,甚至在没有催化剂的条件下也能发生反应.有机物经超声处理后的分解产物与高温焚烧处理类似.

3.4 超声在纳米材料制备中的应用

近年来,声化学方法已成为制备具有特殊性能新材料的一种有用的技术.声空化所引发的特殊的物理,化学环境已为科学家们制备纳米材料提供了重要的途径.用声化学分解高沸点溶剂中的挥发性有机金属前体时,可以得到具有高催化性能的各种形式的纳米结构材料.在制备方法上主要有,超声雾化分解法、金属有机物超声分解法、化学沉淀法和声电化学法等.

4 结语

在过去 20 年,超声化学的基础研究和应用研究都已取得了丰硕的成果,但是,还有许多有待研究的课题.研究者已经发现在某些反应体系,超声能改变化学反

应途径,而超声化学的某些行为还不清楚,尽管有些研究者得出在空化气泡破裂中形成自由基的结论,而在空化气泡中自由基的形成机理还不清楚.我们相信随着更多化学家和声学家们潜心研究与努力,终将会使超声化学这门边缘学科进入一个全新的发展阶段.超声化学科学的发展必将对我国的科技事业和国民经济发展不断做出新的贡献.