

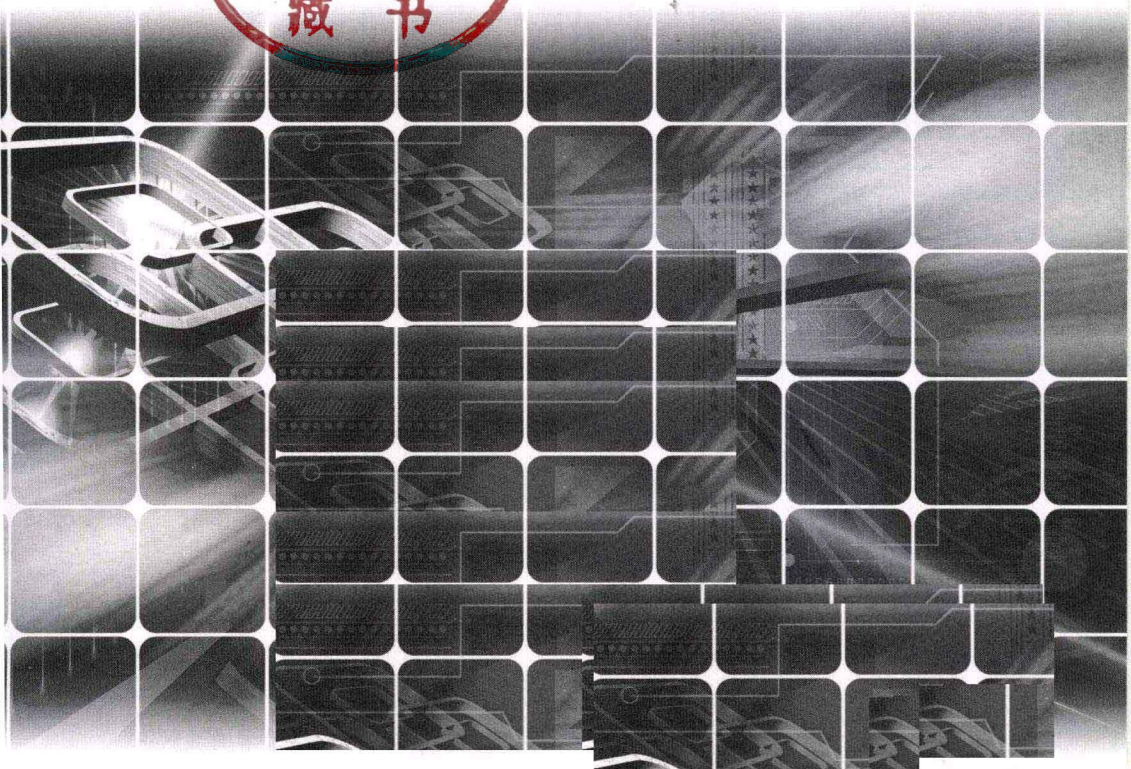
辐射技术与材料合成

倪永红 编著

安徽师范大学出版社

辐射技术与材料合成

倪永红 编著



安徽师范大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

辐射技术与材料合成/倪永红编著. —芜湖: 安徽师范大学出版社, 2010. 10

ISBN 978 - 7 - 81141 - 079 - 2

I. ①辐… II. ①倪… III. ①辐射②辐射聚合—高分子材料 IV. ①O4②TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 198773 号

辐射技术与材料合成

倪永红 编著

出 版 人: 张传开

责任编辑: 马乃玉

装帧设计: 桑国磊

出版发行: 安徽师范大学出版社

芜湖市九华南路 189 号安徽师范大学花津校区 邮政编码: 241002

发 行 部: 0553 - 3883578 5910327 5910310 (传真) E-mail: asdcbsfxb@126.com

经 销: 全国新华书店

印 刷: 芜湖新欣传媒有限公司

版 次: 2011 年 7 月第 1 版

印 次: 2011 年 7 月第 1 次印刷

规 格: 787 × 960 1/16

印 张: 11.5

字 数: 117 千

书 号: ISBN 978 - 7 - 81141 - 079 - 2

定 价: 23.00 元

凡安徽师范大学出版社版图书有缺漏页、残破等质量问题, 本社负责调换

前 言

纳米材料的合成研究一直吸引着广大科技工作者的关注。经过 20 多年的努力, 目前, 已发展了许多合成纳米材料的方法或技术。但由于所合成的纳米材料的性能不仅与材料的结构、大小和形貌等密切相关, 也与合成材料的方法有很大的关联。因此, 探索温和条件下纳米材料的制备技术仍吸引着材料、化学和物理学家的浓厚兴趣。Gamma 射线辐射技术能在常温常压下合成各种纳米材料, 尤其是在聚合物基纳米复合材料的原位一步合成上显示出其他方法无法比拟的优越性; 紫外和超声辐射技术是两种条件更加温和的实验技术, 它们既具有 Gamma 辐射技术的优点, 又有成本低、占地少、危险性小等自身的特点; 而微波辐射技术具有独特的加热方式, 反应可在极短的时间内完成, 具有快速、低能耗等特点。本书注重对各种辐射技术的原理的介绍, 并详细探讨各种辐射技术在纳米材料制备领域的应用, 坚持理论与实践的紧密结合, 力争使读者在阅读中获得知识。

本书可用于材料、化学、物理专业的高年级本科生和研究生的参考书, 也可供从事辐射技术研究和纳米科学与技术的专业人员阅读参考。

此外, 这本书完成得比较仓促, 且由于笔者水平有限, 书中难免会出现一些错误, 还请广大读者谅解。由于辐照技术的原理许多著名学者都有撰述, 本书中只涉及了比较肤浅的知识, 感兴趣的读者可参阅相关的专著。同时, 本书中涉及的理论部分分别参考了张曼维先生的《辐射化学入门》, 石中玉先生的《紫外线光源及其应用》, 曹怡、张建成先生主编的《光化学技术》, 张建成、王夺元先生编著的《现代光化学》, 姜月顺、李铁津等先生编著的《光化学》, 邵明望和张文敏先生的《微波化学与工程》, 金钦汉等先生编著的《微波化学》, 徐如人、庞文琴

先生主编的《无机合成与制备化学》，潘春跃先生主编《合成化学》，李东林先生翻译的英国 J. 布利茨著的《超声技术及其应用》和冯若先生主编的《超声手册》等，笔者在此向这些大家表示衷心的感谢！

2011 - 04 - 10

目 录

前 言	1
第一章 概 述	1
第二章 γ - 辐射技术及其在材料合成中的应用	5
第一节 γ 射线的发现和产生	5
1 辐射源	5
2 辐射源的形状	6
3 常用 Co - 60 γ 辐射装置的组成	7
第二节 γ 射线与物质的相互作用	8
1 射线粒子在介质中的传递过程、能量损耗及时标	8
2 γ 射线与物质的相互作用	10
第三节 辐射化学基本反应过程	15
1 电离和激发过程	15
2 电离态和激发态的一般性质	15
3 激发态分子的生成、性质和行为	17
4 离子的生成、性质和行为	21
5 次级电子（过剩电子）	24
6 自由基	28
第四节 水及水溶液辐射化学	28
1 纯水的辐射化学	29
2 水辐射分解瞬态中间产物的性质	36

3 水溶液辐射化学	42
第五节 γ -辐射技术在材料合成中的应用	46
1 纳米金属或合金粉末的制备	48
2 纳米金属氧化物的制备	49
3 纳米金属硫族化合物的制备	52
4 纳米复合材料的制备	54
5 辐射模板法制备 Ag、CdS 低维纳米材料	56
参考文献	59
第三章 紫外辐照技术及其在材料合成中的应用	68
第一节 紫外线的基本性质	68
1 紫外线的某些物理性质	68
2 紫外线的荧光效应	70
3 几个重要的光化学定律	73
4 紫外线的光化学效应	75
第二节 紫外线光源	76
1 紫外线低压汞灯	76
2 紫外线高压汞灯	79
3 紫外线金属卤化物灯	83
4 氙灯	90
第三节 紫外辐照技术在纳米材料合成中的应用	95
参考文献	100
第四章 微波辐照技术的原理及其在材料合成中的应用	103
第一节 微波的特点与微波能的产生	104
1 微波的特点	104
2 微波能的产生	105
第二节 微波与物质的相互作用	108
1 物质与电介质	108
2 微波对水的作用	109

3 微波的加热原理	111
4 微波加热的特点和优点	113
5 微波加速反应的机理	114
第三节 微波辐照在材料合成中的应用	115
1 沸石分子筛的微波合成	115
2 Sb-P 系列快离子导体的微波合成	117
3 碱金属偏钒酸盐的制备	118
4 Pb_3O_4 和 CuFe_2O_4 的微波合成	118
5 微波辐照技术在微纳米材料合成中的应用	119
参考文献	133
第五章 超声波技术的原理及其在材料合成中的应用	138
第一节 超声波技术的原理	138
1 超声波简介	138
2 超声波的产生装置——换能器	138
3 超声空化 (Cavitation) 及其效应	140
第二节 超声技术在材料合成中的应用	144
1 介孔材料的声化学合成	144
2 氧化物微结构的声化学合成	146
3 金属硫属化合物纳米材料的声化学合成	159
4 复合材料的声化学合成	164
参考文献	168

第一章 概 述

在现代生活中，辐射（Radiation）这个词经常会出现人们的视野中，并且似乎总是对人产生负面的影响。如家用电器（电视机、电冰箱、空调等）、办公设备（电脑、手机等）产生的电磁辐射，紫外线辐射以及核辐射等，都可能会诱发癌症等疾病，从而危及人类的身体健康。于是，人们常常谈辐射而色变。然而，这是人们对辐射的片面认识，或者是对辐射的了解不全面。实际上，人类的发展始终是与辐射分不开的，我们至今依然每时每刻都在与辐射打交道，想躲避是不可能的。辐射是无处不在的，上至茫茫宇宙中存在的能量强大的宇宙射线和紫外线，下到地下到处存在的各种放射性同位素（如钾-40）发出的高能射线，只不过我们平时没有察觉而已。其实，任何一个事物总是有它的两面性，比如核技术，用于战争时能使人类毁灭，而用于核电站又能造福人类，发展核能正是解决目前人类面临能源危机的重要措施之一。电无疑是现代文明不可或缺的东西，它给人类生活提供了诸多便捷，并大大促进了人类文明的发展，很难想象终日享受由电带来的丰富多彩生活的人们，还会愿意重新回到无电的时代。然而，用电不当时同样会给我们带来灾难，导致财产损失，甚至付出生命的代价。尽管辐射确实能诱发各种疾病，危害人类健康，但辐射并不是一无是处，现代生活中有许多利用辐射造福人类的例子。如利用高能射线的辐射育种、辐射灭菌、紫外线消毒、X-光胸透、伽马光的放射治疗、家用微波炉、B超检测和超声波清洗等。因此，尽管辐射可能会给我们带来伤害，但我们只要利用得当同样可以用它来为人类造福。

为了加深人们对辐射的了解，我们有必要对辐射进行一定的介绍。

辐射其实是一种自然现象。自然界中的一切物体，只要其温度在绝

对零度 (0K) 以上, 都会以电磁波的形式时刻不停地向外传送能量。这种传送能量的方式称为辐射。物体通过辐射所释放出的能量称为辐射能, 其国际单位是焦耳 (J), 常用单位是电子伏特 (eV)。在实际应用时, 常以被照射物质吸收辐射能量的程度来计量。具体有辐射量、吸收剂量和吸收剂量速率等三种物理量。

辐射量是用 X 射线或 γ 射线辐射源的辐射场内空气电离的程度来表示, 法定单位为库仑/千克 (C/kg)。

吸收剂量是指在辐射源的辐射场内单位质量被辐射物质吸收的辐射能量, 简称剂量, 单位为 J/kg, 也称为戈瑞 (Gy), 有时也用拉德 (rad), $1\text{rad} = 0.01\text{Gy}$ 。

吸收剂量速率是指单位质量的被照射物质在单位时间内所吸收的辐射能量, 单位为 Gy/s。吸收剂量速率与照射距离和辐射强度有关。距离越近, 吸收剂量速率越大; 距离相同, 辐射强度越大, 则吸收剂量速率越大。此外, 物料不同, 吸收剂量速率也不一样。

由于辐射是以电磁波的形式向外传送能量, 因此速度很快, 在真空中和光速相同。电磁波是由不同波长的波组成的合成波, 波长范围从小于 10^{-12}m 的宇宙射线到几千米的无线电波, 包括 γ 射线、X 射线、紫外线、可见光、红外线、微波 (又名雷达波)、短波及长波无线电波等。我们肉眼看得见的可见光只是电磁波中很短的一段, 其波长范围一般为 $400 \sim 760\text{nm}$ 。可见光经三棱镜分光后, 成为一条由红、橙、黄、绿、青、蓝、紫七种颜色组成的光带, 称为可见光谱。其中红光波长最长, 紫光波长最短, 其它各色光的波长则依次介于其间。辐射能被物体吸收后能产生热效应, 物体吸收的辐射能越多产生的温度越高。如太阳辐射波长范围一般为 $150 \sim 4000\text{nm}$, 其中最大辐射波长平均为 500nm 。当我们在不同的季节里沐浴在阳光下时, 我们常能感觉到温暖或炎热, 这就与我们吸收的辐射能多少有关。图 1-1 是根据能量由高到低顺序绘出的电磁波谱 (Electromagnetic Spectrum), 其中, γ 射线、紫外线和微波是本书所要介绍的内容。

此外, 超声波也是本书所要介绍的内容之一。一般地, 人类耳朵能听到的声波频率为 $20 \sim 20000$ 赫兹。当声波的振动频率大于 20000 赫兹

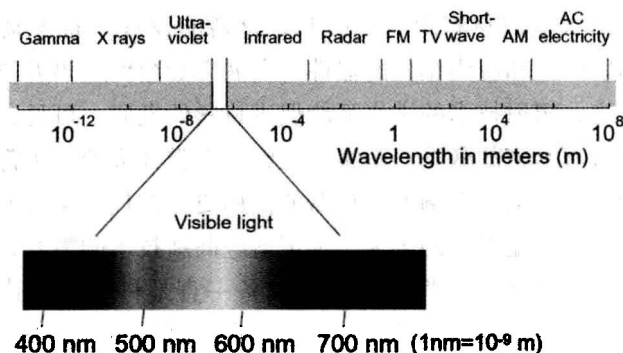


图 1-1 电磁辐射波谱

(图片出处: <http://www.ednchina.com/blog/avan/7712/post.aspx>)

时,人们将这种听不见的声波叫做超声波。超声和可闻声在本质上是—致的,都是一种机械振动波,以纵波的方式在弹性介质内传播,即是一种能量的传播形式。超声波的频率很高,波长范围大约在 $10^{-5} \sim 10^{-1} \text{ m}$ 之间。如此短的波长,使其可在一定的距离内沿直线传播,且具有良好的束射性和方向性。通常,超声波具有如下几个特性:

- (1) 超声波可在气体、液体、固体、固熔体等介质中有效传播;
- (2) 超声波可传递很强的能量;
- (3) 超声波会产生反射、干涉、叠加和共振现象;

(4) 超声波在液体介质中传播时,可在界面上产生强烈的冲击和空化现象。

由于超声波也是能量传递的一种方式,因此,我们也称之为辐射,或超声辐照。目前,尽管超声波也可对人体造成一定的伤害,但相对于前面三种辐射来说,伤害较小。因此,在世界范围内,超声波得到了广泛的使用,如用于诊断学、治疗学、工程学、生物学等领域。

电磁波、超声波都是自然界的客观存在,但也可以通过人工的方法获得。如 γ 射线可通过人工放射性元素 ^{60}Co 、 ^{137}Cs 等衰变产生;微波可在电真空器件或半导体器件上通以直流电或 50Hz 的交流电,利用电子在磁场中作特殊运动来获得。家用微波炉则是通过磁控管把电能转换为微波能的;紫外线可通过高压汞灯获得;而超声波可通过超声换能器获得。实际上,上述四种辐射的产生和使用涉及到许许多多的器件,而各

种器件又是由大量的材料组成。因此，材料的发展必将推动器件的发展，而与辐射产生和应用相关的器件的发展无疑会促进辐射技术的发展和进步。反之，辐射技术的进步又能促进材料的发展。可见，材料与辐射技术之间有着紧密的联系。事实上，整个人类社会的进步都与材料的发展密切相关。石器、青铜器、铁器的使用更是古代人类文明发展的标志。在科学技术迅猛发展的今天，为了适应高新技术的需要，人类对材料提出了更高的要求。高性能材料的制备一直是科学家孜孜以求的目标，而辐射技术由于其本身的特点，使其在新材料的合成中发挥着重要的作用。

本书旨在通过对各种辐射的产生以及与物质相互作用原理的介绍，消除人们长期以来对辐射技术的恐惧和偏见，并具体介绍各种辐射技术在新材料合成，尤其是纳米材料合成中的应用。

第二章 γ - 辐射技术及其在材料合成中的应用

第一节 γ 射线的发现和产生

γ 射线是因原子核能级间的跃迁而产生的，是原子衰变裂解或核反应时放出的射线之一。1900 年，法国科学家 P. U. 维拉德（Paul Ulrich Villard）发现，将含镭的氯化钡通过阴极射线后，从照片记录上看到辐射能穿过 0.2mm 的铝箔。卢瑟福（Ernest Rutherford）把这一贯穿能力非常强的辐射命名为 γ 射线。它是继 α 、 β 射线后发现的第三种原子核射线。

1 辐射源

射线的产生离不开辐射源。原则上，凡是能够产生高能射线（如 α 、 β 和 γ 射线等）的物质或装置，都可称之为辐射源。它是辐射技术必备的基本设备。当前，使用的 γ 射线源主要是钴源（Co-60），其次是铯源（Cs-137）和氪源（Kr-85，少量 γ 射线，主要是 β 射线）。

1.1 Co-60 γ 射线源

Co-60 是钴的一种放射性同位素，半衰期为 5.27 年。除放射 γ 射线外，还放射少量的 β 射线。前者辐射两种能量的光子，分别为 1.17MeV 和 1.33MeV，平均辐射能量为 1.25MeV；后者辐射能量为 0.32MeV。

Co-60 γ 射线源的优点很多，主要包括：

- （1）辐射能量高，穿透能力强，可加工有外包装或容器中的产品；
- （2）半衰期较长，装备一次可以使用 10 年以上；

- (3) 生产容易, 价格相对较为便宜;
- (4) 为金属单质, 易根据需要加工为各种形状;
- (5) 装置相对简单, 操作、维修方便。

1.2 Cs-137 γ 射线源

Cs-137 是铯的一种放射性同位素, 半衰期很长, 为 30 年。和 Co-60 相比, Cs-137 源的优缺点都很明显: Cs-137 能从核裂变的产物中分离获得, 因此生产成本比 Co-60 低; Cs-137 一次衰变只能放出 0.92 个能量为 0.66MeV 的光子, 因此辐射能量比 Co-60 低, 易于防护; Cs-137 只以化合物形式存在, 如与稳定同位素共存于 CsCl 或 Cs₂SO₄ 中, 故难以加工; 此外, Cs-137 存在自吸收, 因此放射性较低。若想获得功率相同的辐射源, 使用 Cs-137 的居里数将是 Co-60 的 4 倍, 这是不合算的。居里数是指放射性同位素在单位时间内衰变的原子数目, 也称放射性强度 (radioactivity), 单位是居里 (Ci), 1Ci 表示每秒钟衰变 3.7×10^{10} 次。

此外, 能产生 γ 射线的核辐射源还有如下几种, 它们各有优缺点。

混合裂片: 穿透率大, 成本低, 不污染, 但剂量率低;

废铀棒: 穿透率大, 价格便宜, 不污染, 但剂量率变化大, 操作麻烦;

反应堆孔道: 穿透率很大, 价格便宜, 剂量率高, 但有污染;

反应堆回路: 穿透率很大, 价格便宜, 低剂量率时不污染, 高剂量率 ($10^5 \sim 10^9$ rad/h) 时污染;

化学反应堆: 穿透率最大, 可达几个微米, 而且价格便宜, 剂量率高 (达 10^{11} rad/h), 能量利用率也高, 但有污染。

2 辐射源的形状

由放射性同位素构成的辐射源, 其源体形状常有棒状、圆筒状和板状几种。源体采用何种形状是根据具体的需要设计的, 其中圆筒状源具有辐射剂量率高、自吸收小, 筒内、外都可进行样品辐照的优点, 特别适用于科学研究和应用开发研究。

3 常用 Co-60 γ 辐射装置的组成

一般常用的 Co-60 γ 辐射装置有以下几个方面组成：辐射源、辐照室、源储存室及其附属的转动、操作、安全、通风等装置。辐照室是辐射源照射样品的场所，有铅室、地下室（或半地下室）、水井及混凝土室等，现在常用的是混凝土室；源储存室是辐射源不工作时放置的地方，也有铅室、地洞（或地窖）、水井及混凝土室等，我国多采用水井作为源储存室；附属装置中最重要的是安全装置。为了防止发生意外事故，辐照室必须安装安全门、监测辐射剂量的设备、观察源室内情况的观察系统和报警系统，以及强迫源体降入源储存室的装置。这里的安全门指的是一种连锁系统，当工作人员没有离开辐照室时，源体不能从外面启动，只有当工作人员离开后数分钟，关闭上次启动的电源，再重新启动升源程序，才能把辐射源送入辐照室。也有出于安全考虑，在设计时特别添加了当有人误闯辐照室时，源体将自动返回储存室的装置，从而使辐射减小到最低。图 2-1 是用于科学研究的小型 Co-60 γ 辐射装置图。

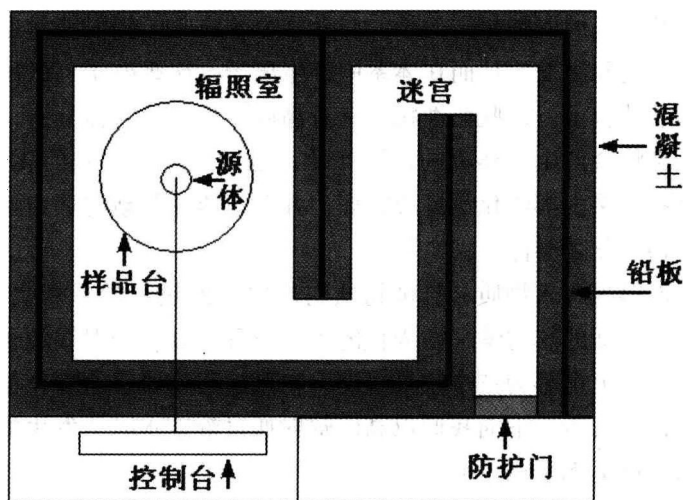


图 2-1 用于科学研究的小型 Co-60 γ 辐射装置图

当工作人员欲进入辐照室时，先启动控制台上的通风按钮，再摁下

复位按钮，让源体缓缓落入水井中，然后才打开防护门。为防止意外，工作人员还需手持辐射剂量计才可进入辐照室。等所有人都退出后才能关闭防护门，最后才启动升源按钮。

第二节 γ 射线与物质的相互作用

为了方便读者了解 γ 射线与物质的相互作用，有必要先来介绍一下各种射线粒子在介质中的传递过程、能量损耗及时标^[1]。

1 射线粒子在介质中的传递过程、能量损耗及时标

高能辐射（包括高能光子（如 γ 光子）、荷电粒子（如正、负电子）、中子、裂片等）通过介质分子时，在 $\leq 10^{-15}\text{s}$ 的极短时间内迅速将本身能量传递给介质分子，从而打破了介质体系原有的热力学平衡状态。这一能量传递的过程，既是高能射线引起物质内部物理效应和化学效应的基础，也是测量各种辐射量的物理依据。但是，介质吸收高能辐射的能量是一种高度局域化的现象，即高能射线通过介质时，只是将能量传递给其径迹周围的介质分子。当介质分子吸收了辐射能量后，其本身会发生电离和激发，从而在体系中产生离子、次级电子、激发分子及自由基等活性粒子。这些活性粒子具有高度不均一的立体分布，且极其不稳定，必将会产生一连串连续变化，也即发生一系列的化学反应。只有当这些体系内部的化学反应完毕，并重新建立起新的热力学平衡状态时，这种变化才会停止。

从高能射线进入物质、打破物质内部原有的热力学平衡状态时起，到在其中建立新的热力学平衡为止的整个过程，以一个射线粒子入射事件为例，理论上可分为三个阶段，即：物理过程阶段、物理化学过程阶段和化学过程阶段。下面我们以高能辐射通过液态水时所发生的能量损耗及时间标度为例予以说明。

高能辐射进入液态水后，在 $< 10^{-15}\text{s}$ 的时间内将本身的辐射能传递给水分子。对水分子而言，这一过程是能量吸收过程，没有任何化学变化，是纯物理过程。紧接着发生物理化学过程和化学过程。当水分子吸

收辐射能后,首先是产生热平衡,水分子被电离、激发,结果生成了许多化学上极不稳定的活性粒子和某些在散热后能形成稳定分子的不稳粒子(其中含有一些与原物质不同的分子)。接着,这些活性粒子在体系中迅速扩散,并进行各种各样的化学变化,最终建立新的化学平衡。此时,才意味着该体系中建立了新的热力学平衡。这一过程可归纳为表2-1。

表2-1 1MeV 高能辐射(电子或射线)通过液态水时所引起的系列变化

时间 (s)	变化的事件
10^{-18}	高能辐射(电子或射线)经过水分子
10^{-15}	递次电离之间的时间或连续两次电离之间的时间间隔
10^{-14}	电子激发核素的分裂(电离产物:次级电子的扩散),快速离子—分子反应
10^{-13}	分子振动和解离
5×10^{-13}	电子慢化成热能
10^{-12}	超热电子的反应,电子部分溶剂化
10^{-11}	快速成对离子复合,电子溶剂化
10^{-10}	扩散引起的能量转移
10^{-8}	分子产物形成,允许的激发跃迁
10^{-7}	与溶质(mmol/L)的最快反应
10^{-4}	自由基—自由基反应
10^{-3}	从三重态发磷光
$> 10^{-3}$	大部分早期反应都已完成,少数慢反应仍在进行,某些辐照后效应可能持续几小时、几星期或更长时间

需要指出的是,高能辐射与物质相互作用的物理过程,是指高能射线通过物质时与物质相互作用,把自身所带的辐射能量传递给介质体系的过程,也就是介质吸收辐射能量的过程。不同类型的辐射常具有不同的质量、电荷和性质,这导致了它们与物质相互作用时具有不同的能量传递过程。即使是同一种辐射,往往也因能量大小不同,而以不同的方式与物质发生相互作用。另一方面,高能辐射与物质相互作用的方式和程度与被作用物质的本质、结构和状态有着密切的关系,而决定物质的本质的是核电荷数。但必须强调的是,尽管不同质量、不同能量、不同电荷、不同性质的高能射线与物质相互作用的过程各不相同,但无论哪