



纳米科学与技术

环境纳米科学与技术

江桂斌 全 燮 刘景富 朱利中 郭良宏 主编



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

内 容 简 介

纳米科学与技术

环境纳米科学与技术

江桂斌 全 燮 刘景富 朱利中 郭良宏 主编



科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书系统介绍了环境纳米科学与技术的主要研究内容和成果,包括环境功能纳米材料的制备、表征和分析测定方法,纳米材料和技术在环境污染物分析测定、吸附去除与催化降解中的应用,以及纳米材料在环境中的迁移转化、环境效应与安全性评价等。

本书可作为高等院校和科研院所环境科学与工程、化学化工、材料科学与工程、生态毒理等专业高年级学生、研究生和教师的教学参考书,也可供相关领域的科技工作者和管理人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

环境纳米科学与技术 / 江桂斌等主编. —北京:科学出版社,2015. 1

(纳米科学与技术/白春礼主编)

ISBN 978-7-03-043081-6

I. ①环… II. ①江… III. ①纳米技术-应用-环境工程 IV. ①X5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 009534 号

丛书策划: 杨 震/责任编辑: 杨 震 刘 冉/责任校对: 韩 杨

责任印制: 肖 兴/封面设计: 陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015 年 1 月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2015 年 1 月第一次印刷 印张: 19 1/2

字数: 480 000

定价: 120.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《纳米科学与技术》丛书编委会

顾 问 韩启德 师昌绪 严东生 张存浩

主 编 白春礼

常务副主编 侯建国

副主编 朱道本 解思深 范守善 林 鹏

编 委 (按姓氏汉语拼音排序)

陈小明	封松林	傅小锋	顾 宁	汲培文	李述汤
李亚栋	梁 伟	梁文平	刘 明	卢秉恒	强伯勤
任咏华	万立骏	王 琛	王中林	薛其坤	薛增泉
姚建年	张先恩	张幼怡	赵宇亮	郑厚植	郑兰荪
周兆英	朱 星				

《纳米科学与技术》丛书序

在新兴前沿领域的快速发展过程中,及时整理、归纳、出版前沿科学的系统性专著,一直是发达国家在国家层面上推动科学与技术发展的重要手段,是一个国家保持科学技术的领先权和引领作用的重要策略之一。

科学技术的发展和应用,离不开知识的传播:我们从事科学研究,得到了“数据”(论文),这只是“信息”。将相关的大量信息进行整理、分析,使之形成体系并付诸实践,才变成“知识”。信息和知识如果不能交流,就没有用处,所以需要“传播”(出版),这样才能被更多的人“应用”,被更有效地应用,被更准确地应用,知识才能产生更大的社会效益,国家才能在越来越高的水平上发展。所以,数据→信息→知识→传播→应用→效益→发展,这是科学技术推动社会发展的基本流程。其中,知识的传播,无疑具有桥梁的作用。

整个 20 世纪,我国在及时地编辑、归纳、出版各个领域的科学技术前沿的系列专著方面,已经大大地落后于科技发达国家,其中的原因有许多,我认为更主要的是缘于科学文化的习惯不同:中国科学家不习惯去花时间整理和梳理自己所从事的研究领域的知识,将其变成具有系统性的知识结构。所以,很多学科领域的第一本原创性“教科书”,大都来自欧美国家。当然,真正优秀的著作不仅需要花费时间和精力,更重要的是要有自己的学术思想以及对这个学科领域充分把握和高度概括的学术能力。

纳米科技已经成为 21 世纪前沿科学技术的代表领域之一,其对经济和社会发展所产生的潜在影响,已经成为全球关注的焦点。国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)会刊在 2006 年 12 月评论:“现在的发达国家如果不发展纳米科技,今后必将沦为第三世界发展中国家。”因此,世界各国,尤其是科技强国,都将发展纳米科技作为国家战略。

兴起于 20 世纪后期的纳米科技,给我国提供了与科技发达国家同步发展的良好机遇。目前,各国政府都在加大力度出版纳米科技领域的教材、专著以及科普读物。在我国,纳米科技领域尚没有一套能够系统、科学地展现纳米科学技术各个方面前沿进展的系统性专著。因此,国家纳米科学中心与科学出版社共同发起并组织出版《纳米科学与技术》,力求体现本领域出版读物的科学性、准确性和系统性,全面科学地阐述纳米科学技术前沿、基础和应用。本套丛书的出版以高质量、科学性、准确性、系统性、实用性为目标,将涵盖纳米科学技术的所有领域,全面介绍国内外纳米科学技术发展的前沿知识;并长期组织专家撰写、编辑出版下去,为我国

纳米科技各个相关基础学科和技术领域的科技工作者和研究生、本科生等,提供一套重要的参考资料。

这是我们努力实践“科学发展观”思想的一次创新,也是一件利国利民、对国家科学技术发展具有重要意义的大事。感谢科学出版社给我们提供的这个平台,这不仅有助于我国在科研一线工作的高水平科学家逐渐增强归纳、整理和传播知识的主动性(这也是科学研究回馈和服务社会的重要内涵之一),而且有助于培养我国各个领域的人士对前沿科学技术发展的敏感性和兴趣爱好,从而为提高全民科学素养作出贡献。

我谨代表《纳米科学与技术》编委会,感谢为此付出辛勤劳动的作者、编委会委员和出版社的同仁们。

同时希望您,尊贵的读者,如获此书,开卷有益!

中国科学院院长

国家纳米科技指导协调委员会首席科学家

2011年3月于北京

前 言

我国近 30 年来社会经济的快速发展、工业化和城市化过程使环境问题日显严峻,流域水污染、区域大气雾霾、土壤污染和食品污染等已成为制约经济、社会发展并影响人体健康的重要因素。针对我国亟待解决的环境污染问题,发展环境保护和污染治理的新原理和新技术,是改善我国环境状况、确保我国经济和社会可持续发展的重大需求。

纳米材料和技术为解决环境污染防治技术难题提供了新途径,有望在环境污染防治领域取得重大突破。纳米材料因其独特的表面性能、小尺寸效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等纳米特性,可以显著提高材料的比表面积和反应活性,在环境污染物的吸附去除、催化降解等环保领域具有巨大的应用潜力。另一方面,随着纳米材料的大量生产和广泛使用,其本身可进入环境并与其他环境污染物产生复合效应,给生态环境与人体健康带来负面影响,因此纳米材料与技术的环境安全性问题已引起人们的普遍关注。深入研究纳米材料与技术的环境应用和环境安全性,不仅可为环境污染防治提供新技术,还可指导人们科学地生产、使用和处置纳米材料,避免纳米材料与技术的负面环境效应,为满足我国纳米材料安全性战略需求、实现环境友好与可持续发展作出重要贡献。

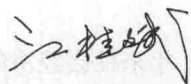
近年来,环境纳米材料和技术的基础和应用研究已经取得了重要进展。为展示相关研究成果,促进相关研究领域的发展,《纳米科学与技术》丛书编委会委托我们主编了《环境纳米科学与技术》。本书力图涵盖环境纳米科学与技术的各方面,主要包括环境功能纳米材料的制备、表征和分析测定方法,纳米材料和技术在环境污染物分析、吸附去除与催化降解中的应用,以及纳米材料在环境中的迁移转化、环境效应与安全性评价等内容,希望能够对相关科研人员有所裨益。本书作者主要来自中国科学院生态环境研究中心、大连理工大学和浙江大学从事相关研究的一线科研工作者,对相关领域有一定的研究经验积累和较为深入的理解。

由于本书所涉及的领域较宽,某些章节的内容又有所交叉,难免有挂一漏万或重复赘述之处。尽管我们试图涵盖环境纳米科学与技术研究的诸多方面,但由于作者的专业水平和认知有限,书中观点存在的不完全成熟、疏漏甚至错误之处,还望读者批评指正。

本书的顺利出版,特别是书中若干观点的形成与认识的逐步深化,得益于国家纳米重大科学研究的连续支持。这些项目的设立与执行,在很大程度上凝聚了纳米环境应用与效应的研究队伍,奠定了纳米环境应用与效应相关学科的发展

基础,提升了本领域的研究水平和国际影响力。

科学出版社编辑为本书付出了辛勤劳动,若干学者和研究生也在本书的写作过程中给予了大力帮助,在此一并致谢!



中国科学院生态环境研究中心
环境化学与生态毒理学国家重点实验室
2014年9月于北京

目 录

《纳米科学与技术》丛书序

前言

第 1 章 环境功能纳米材料的制备	1
1.1 引言	1
1.2 环境功能纳米材料的制备技术	2
1.2.1 气相法	2
1.2.2 液相法	12
1.2.3 固相法	26
1.2.4 其他方法	29
1.3 环境功能纳米材料的功能化	31
1.3.1 环境纳米吸附材料的功能化	32
1.3.2 环境纳米催化材料的功能化	33
1.3.3 环境纳米分离分析材料的功能化	34
1.3.4 环境纳米传感材料的功能化	34
参考文献	36
第 2 章 纳米材料的表征和分析测定	39
2.1 引言	39
2.2 纳米材料的定性表征与定量	39
2.2.1 颗粒形貌表征	39
2.2.2 颗粒表面表征	44
2.2.3 晶体结构与微环境	47
2.2.4 颗粒组成	50
2.2.5 颗粒浓度	58
2.3 环境和生物介质中纳米材料的分离富集	59
2.3.1 液液萃取	59
2.3.2 固相萃取	60
2.3.3 浊点萃取	61
2.3.4 场流分级技术	63
2.3.5 尺寸排阻色谱技术	65
2.3.6 电泳技术	66

2.3.7 密度梯度离心技术	68
2.3.8 其他分离方法	69
2.4 结论与展望	69
参考文献	70
第3章 纳米材料在污染物吸附去除中的应用	74
3.1 引言	74
3.2 吸附过程与原理	74
3.2.1 吸附的基本原理	74
3.2.2 吸附的过程与模型	76
3.3 纳米吸附材料及特性	81
3.3.1 常用的纳米吸附材料	81
3.3.2 纳米材料的吸附特性	82
3.4 纳米材料吸附去除水中有机污染物	85
3.4.1 吸附机理	85
3.4.2 吸附动力学过程	86
3.4.3 吸附热力学过程	90
3.4.4 影响因素	97
3.5 纳米材料吸附去除水中重金属离子	99
3.5.1 吸附机理	99
3.5.2 吸附动力学过程	100
3.5.3 吸附热力学过程	103
3.5.4 影响因素	106
3.6 纳米材料吸附去除水中无机阴离子	110
3.6.1 吸附机理	110
3.6.2 吸附动力学过程	110
3.6.3 吸附热力学过程	112
3.6.4 影响因素	113
3.7 纳米材料在吸附处理工程中应用的设计原则和要求	114
3.7.1 吸附处理单元的设计原则	114
3.7.2 纳米吸附材料的固液分离要求	114
3.7.3 纳米吸附材料的再生技术要求	115
参考文献	115
第4章 纳米材料在水环境污染催化降解中的应用	119
4.1 引言	119
4.2 纳米电催化材料	120

4.2.1	纳米贵金属	121
4.2.2	贵金属复合纳米碳材料	124
4.2.3	纳米碳材料	125
4.2.4	纳米金属氧化物	126
4.2.5	纳米聚合物	127
4.2.6	纳米电催化在水污染控制中的潜在应用	128
4.3	纳米光催化材料	132
4.3.1	纳米异质结材料	133
4.3.2	光子晶体	137
4.3.3	等离子共振材料	138
4.3.4	高活性晶面优势暴露材料	140
4.3.5	金属有机框架光催化材料	141
4.3.6	无金属可见光响应纳米光催化材料	142
4.3.7	纳米光催化在水污染控制中的潜在应用	147
4.4	纳米臭氧催化材料	148
4.4.1	纳米金属氧化物	149
4.4.2	纳米碳材料	151
4.4.3	介孔载体及介孔催化剂	153
	参考文献	154
第5章	纳米技术在环境分析中的应用	157
5.1	引言	157
5.2	纳米技术在环境样品前处理中的应用	157
5.2.1	碳纳米材料固相萃取和固相微萃取	160
5.2.2	金属氧化物纳米材料固相萃取和固相微萃取	166
5.2.3	聚合物纳米材料固相萃取和固相微萃取	171
5.2.4	金属纳米材料固相萃取	175
5.3	纳米技术在分离分析中的应用	176
5.3.1	纳米技术在色谱分离分析中的应用	177
5.3.2	纳米技术在毛细管电泳和开管柱电色谱中的应用	180
5.3.3	纳米技术在微流控芯片毛细管电泳中的应用	182
5.4	纳米传感技术在环境分析中的应用	183
5.4.1	碳纳米材料传感技术	184
5.4.2	金属纳米材料传感技术	189
5.4.3	硅基纳米材料传感技术	193
5.4.4	半导体量子点传感技术	194

5.5 总结	199
参考文献	200
第6章 纳米材料在环境中的转化	208
6.1 引言	208
6.2 人工纳米材料的使用与环境释放	208
6.3 环境介质中纳米材料的迁移与分布	211
6.4 环境介质中纳米材料的转化	212
6.4.1 物理转化	212
6.4.2 化学转化	215
6.4.3 生物转化	215
6.5 典型纳米材料在环境中的转化行为	215
6.5.1 纳米银	215
6.5.2 零价纳米铁	223
6.5.3 金属氧化物纳米材料	224
6.5.4 碳纳米材料	227
6.6 问题与展望	231
参考文献	231
第7章 人工纳米材料的环境效应与安全性评价	238
7.1 纳米材料的毒性效应与安全性	239
7.1.1 纳米材料的暴露与毒性	239
7.1.2 纳米材料的跨膜运输	240
7.1.3 纳米材料与生物大分子的相互作用	242
7.1.4 纳米材料的生物降解	243
7.1.5 纳米材料的毒性效应	246
7.1.6 影响纳米材料毒性的因素	257
7.1.7 纳米材料的毒性作用机制	261
7.2 纳米材料的环境与生态效应	267
7.2.1 生物对环境中纳米材料的摄取、积累与毒性	268
7.2.2 纳米粒子的食物链传递	270
7.2.3 纳米材料的生物有效性	271
7.2.4 纳米材料的生态毒理学效应	273
参考文献	281
索引	293

第 1 章 环境功能纳米材料的制备

环境功能纳米材料是指三维空间中至少有一维处于纳米尺寸(1~100 nm)范围,或者由它们作为基本单元构成的具有应用于环境领域所需的特殊性能如光电催化、吸附、萃取分离等的材料。纳米材料研究的快速发展为解决环境所面临的各种问题提供了很好的理论基础和技术支持,将功能化纳米材料应用到环境保护和环境治理领域,改进或研究出全新的大气污染、水污染和固体废弃物污染的预防和治理方法,提高功能纳米材料的对环境污染物的吸附、催化降解和转化、传感、分离分析等性能,是环境领域发展的重要方向。以独特性能和高效稳定为牵引的环境功能纳米材料研究,把纳米材料研究推向了一个新高度和新层次。纳米材料与环境等领域的联系又推动着纳米材料研究的进展。

1.1 引言

自从 1984 年德国的 Gleiter 教授研究报道了用惰性气体凝聚法成功制备出纯物质的纳米晶材料,纳米材料的制备方法便发展开来。随着纳米材料制备技术的不断革新,以纳米材料为基础的纳米科技得到了快速发展,功能纳米材料的制备已由随机性生长到可控性生长,从无序到有序,人们可以按照需要设计和合成出有实用价值的功能纳米材料,将其应用到环境等领域。纳米技术被认为是 21 世纪最有发展前途的新技术之一。材料尺寸在纳米水平时,晶界数量会大幅增加,这是由于此尺寸下界面原子比例较大,且原子排列也互不相同。纳米材料具有不同于普通材料的光、电、磁、热等性能。高浓度晶界和晶界原子的特殊结构使得材料的力学性能、介电性、磁性、超导性、光学、热力学特性既和单个原子不同,又有别于宏观块体材料,这使纳米材料表现出许多新的性能,比如表面效应、小尺寸效应、宏观量子隧道效应、体积效应、介电限域效应和量子限域效应等。这些优异的性能和其独特的结构使得功能纳米材料逐渐应用到环境领域并将其提高到一个全新水平。

由于近几年纳米材料在环境领域的逐步应用及潜在的应用前景,环境功能纳米材料越来越引起了国内外的关注。功能纳米材料按照维数可划分为零维、一维、二维和三维纳米材料。零维纳米材料被称为量子点,是指在空间三维方向均为纳米尺度的原子团簇或颗粒等,在三个维度上与电子德布罗意波的波长或电子的平均自由程相当甚至更小,从而电子或载流子在三个维度上都受到约束,不能自由运

动,即电子在三个维度上的能量都已经量子化;一维纳米材料被称为量子线,是指在空间有二维为纳米尺度,如纳米线、纳米棒、纳米管等,电子在两个维度上的运动受约束,仅在一个维度上能够自由运动;二维纳米材料被称为量子面,是指在空间中有一维在纳米尺度,如具有层状结构的纳米带、纳米薄膜、纳米片等,电子在一个维度上的运动受约束,能在其余两个维度上自由运动;三维纳米材料是指具有纳米结构的晶粒尺寸至少有一个方向在纳米范围内的块体材料。其中环境功能纳米材料以一维纳米材料和二维纳米材料居多。

通过控制环境功能纳米材料的制备和组装过程,可以有效地调节其性能,从而更有效地满足环境各个领域的需求。开展用纳米材料治理环境污染的基础技术和原理研究,不仅会为我们解决环境污染问题提供新工具,而且还有助于人们以环境友好的方式设计、生产、使用、循环和处置纳米材料,避免纳米材料的负面环境影响。

1.2 环境功能纳米材料的制备技术

随着经济和社会的发展,由废水、废气和废物排放所引起的环境污染已成为世界关注的问题,其中以含重金属离子废水、农药废水、酚类废水、卤代有机物废水、含油废水、造纸废水、含表面活性剂废水等造成的水体污染、以机动车尾气和烟气等造成的大气污染尤为严重。而这些环境问题的预防和解决依赖于性能优良的催化材料、吸附剂、传感元件等的开发,这就对材料的性能提出更高的要求。由于纳米材料具有独特的光、电、磁等性能,它的出现为这些环境问题的解决提供了可能。要调控纳米材料的性能而实现其在不同领域的应用,可控性合成纳米材料是关键。为了实现纳米材料在环境领域的应用,更好地满足水处理和大气污染治理的需求,首先要寻求好的纳米材料制备方法,得到稳定的、形貌、尺寸满足性能需求的纳米材料。由相同元素组成的功能纳米材料,其性能会由于尺寸、形貌、结构和结晶性的差异而显著不同,而不同的制备方法或者条件就能制备出不同尺寸、形貌、结构和结晶的功能纳米材料。为更好地优化和充分利用功能纳米材料的某些性能,各种有效的制备技术近几年得到迅速发展。目前环境功能纳米材料的制备技术按照物理形态划分为气相法、液相法、固相法以及其他方法。

1.2.1 气相法

气相法指首先将原料物质变为气态,使之在气体状态下发生物理或化学反应,并在冷却过程中凝聚长大形成纳米微粒的方法。气相法可分为蒸发法、溅射法、原子层沉积法、等离子体化学气相沉积法和热解化学气相沉积法等。由于气相法制

备的纳米材料具有纯度高、组分易控、粒度均匀、颗粒团聚少、无需后续处理的特点,它已成为目前环境功能纳米材料制备技术研究的重点。

1.2.1.1 蒸发法

蒸发法是较为常用的气相制备技术,它是在真空或者惰性气体条件下,利用高温热源将原料(如金属、合金或陶瓷)加热蒸发,之后骤冷使之凝聚成纳米粒子的方法。改变压力和温度可有效控制粒子的粒径大小和分布。蒸发法具有许多优点,如工艺简单、占地少、对环境无污染或极少污染、能源和原材料消耗少^[1],而且该方法制备的纳米颗粒具有表面较清洁、粒径分布窄、粒度均匀、颗粒粒径小(可小于10 nm)等特点。

这种方法已应用于多种环境功能纳米材料的制备,包括金属单质、金属合金、氧化物、金属硫化物、金属氮化物和金属碳化物等。Wang 等^[2]通过热蒸发镀膜技术用锌粉在 930℃ 常压无催化剂条件下制备出四针状氧化锌纳米晶(图 1-1)。这种六方晶氧化锌和银纳米颗粒复合之后组成的异质结具有高光催化活性,能高效、快速地对染料甲基橙脱色。Shen 等^[3]采用同样的方法和前驱体,通过调节制备参数在较低的温度下(600℃)制备了垂直分布的氧化锌纳米线阵列。他们制得的氧化锌纳米线阵列是单晶纤锌矿结构,纳米线长 10 μm ,直径为 70 nm,如图 1-2 所示。Li 等^[4]采用真空蒸发镀膜技术制备了在硅纳米孔柱阵列上沉积了银纳米颗粒(Ag/Si-NPA)。该方法制备出的岛状银纳米薄膜呈“鳞片”状覆盖在硅柱阵列的表面及底部,Ag 纳米膜厚度为 10~30 nm。Ag/Si-NPA 表现出较高的拉曼信号强度,当银纳米薄膜厚度为 20 nm 时,通过表面增强拉曼散射技术可灵敏地、稳定地检测腺嘌呤和罗丹明 6G,可达到比用浸渍沉积法制备的 Ag 纳米薄膜更低的检测限。

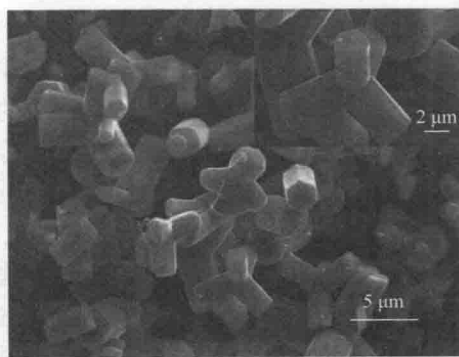


图 1-1 四针状氧化锌纳米晶的扫描电镜照片^[2]

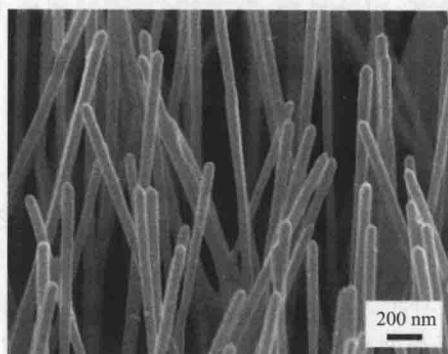


图 1-2 垂直氧化锌纳米线阵列的扫描电镜照片^[3]

真空蒸发镀膜技术还可用于制备环境纳米材料表征所需的光学薄膜,比如红外减反射膜。一般用于光学薄膜大批量生产的主要技术是热蒸发,它虽然设备简单,但是热蒸发过程中凝聚粒子的能量比较低,聚集密度低,容易出现明显的柱状结构导致在柱状间隙中吸附和渗透潮气,造成所镀膜层结构松弛,性能不稳定,缩短寿命,降低膜层牢固度。而离子束辅助蒸发技术能提高膜层的聚集密度,使薄膜的柱状结构得到改善和膜层更加致密,从而使膜层的牢固度增加和光学性能更稳定,以满足光学薄膜使用寿命长、性能可靠的要求。据报道^[5],流动油面上真空沉积法通常用来制备多种金属的纳米粒子,其原理是在高真空中将原料用电子束加热蒸发,让蒸发物沉积到旋转圆盘下表面的流动油面上,含有超微粒子的油被甩进真空室沿壁的容器中,然后将这种超微粒含量很低的油在真空下进行蒸馏,成为浓缩的含有超微粒子的糊状物。此法制备出的纳米粒子平均粒径约 3 nm,粒径均匀,分布窄,粒径尺寸可控。

1.2.1.2 溅射法

溅射法是在阳极板和阴极蒸发材料间加直流电压,使两极之间的惰性气体或活性气体发生电离,产生辉光放电等离子体,通过电离产生的正离子和电子高速轰击靶材,使靶材上的原子或分子溅射出来,然后被惰性气体冷却凝结或与活性气体反应形成纳米微粒,或沉积到基板上形成薄膜。溅射法的特点是其靶材无相变,所以化合物的成分基本不发生变化;又由于溅射沉积到基片上的粒子能量比蒸发沉积高很多,所形成的纳米材料附着力大。除此之外,这种方法可以通过精确地调节离子束的能量、入射角度和密度来调控纳米薄膜的微观形成过程^[6]。

根据溅射方法的特征,溅射法可分为:直流(DC)溅射、射频(RF)溅射、磁控溅射、反应溅射、中频溅射与脉冲溅射。不同的溅射方法相互结合,又产生许多新方法,如直流磁控溅射、射频磁控溅射、反应磁控溅射等^[7]。直流溅射构造简单,被电

离的氩离子在直流电场作用下加速轰击靶材,溅射出的靶材原子沉积到基片表面,生长成薄膜。直流溅射的优点是操作简单,只需控制压力、溅射电压、溅射电流三个参数,但其溅射速率低、基片升温过快等缺点制约了它的应用。直流溅射法要求靶材能够将从离子轰击过程中得到的正电荷传递给与其紧密接触的阴极,从而该方法只能溅射导体材料,不适于绝缘材料。射频溅射利用交流电源使带电粒子在电极间来回振荡,这使其比直流放电拥有更有效的碰撞电离。对于绝缘靶材或导电性很差的非金属靶材,须用射频溅射法。磁控溅射是在靶阴极处设置了特定的磁场源,使靶材表面磁场方向与电场方向垂直,电子在靶材表面做轮线轨迹的运动,这增加了与氩原子的碰撞机会,大大增高了氩原子电离程度,提高了溅射效率。磁控溅射法具有沉积温度较低,沉积速率较高,沉积薄膜光滑、致密、均匀、结合力好等优点,相对于直流溅射来说在实验和生产中的应用更广泛^[8]。反应溅射是指在放电气氛中有氧、氮或其他活性气体的参与,在溅射时靶材料会与这些气体反应形成靶材料与气体分子的化合物薄膜。反应溅射技术能够通过控制溅射参数来调节纳米薄膜的组分,沉积出包括化学配比或非化学配比的组分的环境功能纳米材料。

已有报道^[9]用直流磁控溅射法以银为靶物质在棉布表面沉积出无定形和晶体两种银纳米颗粒,这种银纳米颗粒表现出较高的灭菌活性。银纳米薄膜的厚度可以通过溅射时间控制,当溅射 15 s 时它的厚度为 15~20 nm,纳米颗粒的尺寸约为 4.7 nm;当溅射时间延长时,银纳米薄膜的厚度随着增加,但是溅射时间在 15~600 s 时,其颗粒尺寸基本不变。这种方法制备的银纳米颗粒表现出一定的灭菌能力,只有当银纳米薄膜的厚度大于 40~50 nm 并且银的负载量高于 0.0026% (质量分数)时才表现出较高的灭菌能力。Horprathum 等^[10]用倾斜射频溅射法(倾斜角 85°)制备了具有高气敏性的三氧化钨纳米棒。如图 1-3 的扫描电镜图片所示,所制得的纳米棒的长度是 400 nm、直径为 50 nm,相邻纳米棒之间的间距是 10 nm。直接用倾斜射频溅射法制备的三氧化钨是无定形的,但是在 400℃ 或者 500℃ 煅烧不仅能将无定形转化为多晶,而且能提高三氧化钨纳米棒的孔隙率和比表面积,进而提高其对二氧化氮传感的信号强度。实验结果表明,三氧化钨纳米棒对二氧化氮的响应是三氧化钨薄膜的 2~5 倍。Quartarone 等^[11]用反应射频磁控溅射法制备了五氧化二钒纳米晶薄膜。他们采用金属钒作为靶物质,通过调控沉积时间和基底温度制备出了不同结构的五氧化二钒纳米晶。在基底温度为 300℃ 时,100 nm 厚的五氧化二钒纳米晶薄膜晶面是 $h00$ 晶面取向,而薄膜厚度增加时是 110 晶面方向优先生长,当基底温度为 500℃ 时,无论沉积的五氧化二钒纳米晶薄膜多厚,都是沿 001 晶面生长。其中沿 $h00$ 方向生长的五氧化二钒表现出最好的电化学性能,用于锂离子电池在电压 3.8~1.5 V 的电容高于 300 mA·h/g 并且连续充放电 70 圈基本稳定。这种某一晶面可控生长的方法对于合成具有高催