

Sonochemistry and Its Application in
Preparation of Nanomaterials

声化学及其在纳米材料 制备中的应用

余长林 樊启哲 舒庆 编著

SONOCHEMISTRY



科学出版社

声化学及其在纳米材料 制备中的应用

Sonochemistry and Its Application in
Preparation of Nanomaterials

余长林 樊启哲 舒庆 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书首先围绕纳米材料的传统合成方法和新兴的合成方法进行背景介绍。然后对声化学原理,超声波在化学中的应用,声化学发生器的设计;声化学制备零维、一维和三维纳米材料工艺,声化学制备介孔纳米材料、纳米结构空心微球、金属纳米颗粒、元素掺杂及特定形貌纳米材料的超声波组装等方面进行了系统阐述。作者对自己多年研究的案例进行了分析,将声化学制备和传统制备方法如溶胶-凝胶、水热等合成的材料进行了结构和功能的对比。

本书对从事纳米材料研发、生产和应用的科学研究工作者、相关领域的研究人员,以及化工、材料、环境等专业的本科生和研究生等广大读者具有借鉴作用。

图书在版编目(CIP)数据

声化学及其在纳米材料制备中的应用/余长林,樊启哲,舒庆编著. —北京:科学出版社,2019.10

ISBN 978-7-03-062555-7

I. ①声… II. ①余… ②樊… ③舒… III. ①声化学-应用-纳米材料-材料制备-研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 222591 号

责任编辑:周 涵 郭学雯/责任校对:彭珍珍
责任印制:吴兆东/封面设计:无极书装

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>

北京捷迅佳彩印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019年10月第一版 开本:720×1000 B5

2019年10月第一次印刷 印张:16 3/4

字数:338 000

定价:128.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

第一作者简介

余长林 1974年10月生,湖南炎陵人,现任广东省“珠江学者”特聘教授,广东石油化工学院二级教授、博士生导师、宝钢教育奖优秀教师,享受国务院特殊津贴。1999年获湖南科技大学化学学士学位;2001年获湖南科技大学有机化学硕士学位;2007年获中国科学院大连化学物理研究所工业催化博士学位。2007—2008年在香港中文大学余济美教授课题组从事声化学合成纳米材料及其在光催化应用的博士后研究;2008年10月到江西理工大学任教,先后任化工系主任、副院长;2012—2013年在美国卡耐基梅隆大学化学系金荣超教授课题组任访问学者;2015年在香港中文大学余济美教授课题组任高级访问学者;2019年2月作为高层次人才被引进到广东石油化工学院工作。先后入选广东省“扬帆计划”引进紧缺拔尖人才、江西省主要学科学术带头人、江西省5511科技创新人才、江西省青年科学家和江西省百千万人才工程等人才计划。



任 *Chinese Journal of Catalysis* 等期刊编委, *Advanced Materials*, *Applied Catalysis A/B* 等 100 余种国际学术期刊的审稿人。主持了国家自然科学基金项目 3 项、省部级基金项目 15 项;荣获江西省自然科学奖一等奖(排名第一)等科技成果奖 7 项,省级教学成果奖二等奖 1 项。培养博士和硕士研究生 30 余名,研究生获全国化学工程领域优秀硕士论文和省级优秀硕士论文 5 篇。

主要从事纳米光催化材料、环境化工及高级光催化氧化技术在有机废水处理的基础和应用研究。在化学、材料和环境国际学术期刊 *Advanced Materials*, *Applied Catalysis B: Environmental*, *Journal of Catalysis*, *Journal of Materials Chemistry A*, *Chemical Engineering Journal* 等发表 SCI 学术论文 160 余篇、EI 论文 30 余篇。申请发明专利 10 件,其中授权发明专利 4 件。出版中英文专著 3 部。

前 言

纳米材料的合成和性能研究是 20 世纪末至今国际材料、物理和化学领域的研究热点。传统纳米材料的合成方法,如固相法、气相法和液相法等,在纳米材料的制备中发挥了重要作用,技术已经非常成熟。近年来,采取新的手段和方法可控制备结构新颖的纳米材料引起国内外研究者的极大关注。发展形貌、结构可控的纳米材料制备技术是把纳米材料进一步推向应用的关键。利用外场作用制备纳米材料的基本方法可分为声化学合成、微波辐照技术、电场作用下的无机合成等。外场作用对纳米结构的形貌和性能的控制具有独特的作用。其中,利用超声波在液相反应体系的超声空化效应,产生局部高温、高压等独特的物理化学环境,可以在低温条件下实现化学键断裂、自由基产生、元素掺杂、无机纳米粒子从非晶态到固定晶型的转变及特殊形貌结构的控制合成。我国学者冯若和李化茂在 1992 年出版了《声化学及其应用》,对声化学及其在有机合成和聚合物降解的应用做了比较详细的介绍。为了进一步促进我国声化学在纳米材料方面的研究和运用,以作者多年来在多个国家自然科学基金项目资助下的声化学制备纳米材料机理、声化学条件的优化、声化学制备纳米材料的表征和纳米材料的运用等方面所做的研究为基础,同时参考他人工作,组织编著了本书。

本书首先围绕纳米材料的传统合成方法和新兴的合成方法进行背景介绍。然后对声化学原理,超声波在化学中的应用,声化学发生器的设计,声化学制备纳米材料工艺,声化学制备介孔纳米材料、纳米结构空心微球、金属纳米颗粒、元素掺杂、特定形貌纳米材料超声波组装等方面进行了系统阐述。以期给广大从事纳米材料研发、生产和应用的科学研究工作者,以及相关领域的研究人员提供相应借鉴作用。

参加本书编写的有从事纳米材料设计、制备、表征和运用等方面的学者、专家 and 专业技术人员,他们是余长林(第 1~9 章和展望),樊启哲(第 10 章),舒庆(第 11 章)。另外,香港中文大学余济美教授、广东石油化工学院广东省石油化工污染过程与控制重点实验室、广东石油化工学院科研处的领导和专家给予了大力支持,在此一并表示衷心的感谢。

由于声化学在纳米材料的科学研究与应用仍处于不断迅速发展的阶段,限于编著者的水平和经验,书中不足之处在所难免,敬请同行专家和广大读者批评指正。

余长林

2019 年 2 月于广东茂名

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 纳米材料	1
1.2 纳米材料的分类	4
1.3 纳米材料的应用	4
1.4 纳米材料的制备方法	6
1.5 声化学技术	7
参考文献	11
第 2 章 声化学基础	16
2.1 声波频率	16
2.2 超声空化历史	17
2.3 超声空化与空化阈值	17
2.4 超声波作用下空化泡的运动	20
2.5 影响超声空化的各种物理参数	31
2.6 低温液体中的超声空化	38
2.7 高速摄影与全息新技术用于研究空化	38
参考文献	38
第 3 章 超声波及声化学的应用	40
3.1 超声波的“被动应用”——检测超声	40
3.2 超声波的“主动应用”——功率超声	43
3.3 高频小振幅超声波在化学研究中的应用	67
3.4 超声波应用总结	77
参考文献	77
第 4 章 声化学反应器	81
4.1 声波与介质的相互作用机制	81
4.2 超声波的发生与接收	82
4.3 声化学反应器	90
4.4 大型声化学反应器	106
4.5 声化学反应的放大	108

	参考文献	109
第 5 章	声化学制备纳米/微米多孔/空心微球	111
	5.1 纳米/微米多孔/空心微球	111
	5.2 纳米/微米多孔/空心微球的制备	111
	5.3 声化学制备纳米/微米球	113
	参考文献	126
第 6 章	声化学制备介孔纳米材料	128
	6.1 孔材料概述	128
	6.2 模板法合成介孔材料	129
	6.3 声化学条件对合成介孔 TiO_2 的结构影响	129
	6.4 声化学合成介孔 CdS	136
	6.5 声化学合成介孔 Ag/ZnWO ₄ 纳米棒	139
	6.6 声化学合成介孔 SrTiO ₃	144
	6.7 声化学合成介孔 Fe ₂ O ₃	145
	6.8 声化学合成介孔双晶 TiO ₂	146
	6.9 声化学合成介孔 ZnO	147
	6.10 超声-水热法合成介孔 Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	148
	参考文献	149
第 7 章	声化学制备金属纳米结构	151
	7.1 金属纳米结构概述	151
	7.2 金属纳米结构的制备方法	151
	7.3 声化学制备金属纳米结构	153
	参考文献	161
第 8 章	声化学沉积金属纳米颗粒	165
	8.1 沉积金属纳米颗粒	165
	8.2 声化学制备高分散的 Pd/Al ₂ O ₃	165
	8.3 在 SiO ₂ 表面沉积高分散的 Au 和 Ni	168
	8.4 声化学制备高分散的 Pt/MWNT	169
	8.5 TiO ₂ 介孔中沉积 Au 纳米簇和 Ag 纳米颗粒	169
	8.6 在 CeO ₂ 介孔中沉积 Pt 纳米颗粒	171
	8.7 在 TiO ₂ 不同晶面进行声化学沉积 Au 纳米颗粒	173
	8.8 声化学制备双金属 Pt-Cu 沉积 N-碳纳米管	176
	8.9 声化学沉积银溶胶	177

8.10	声化学插入金纳米颗粒	178
8.11	声化学沉积 ZnO 纳米粒子	180
8.12	声化学沉积制备碳纳米管负载铈锆氧化物	181
	参考文献	182
第 9 章	元素掺杂型纳米材料的声化学制备	184
9.1	元素掺杂	184
9.2	非金属元素掺杂光催化剂	184
9.3	声化学制备 F 掺杂 TiO ₂	185
9.4	声化学制备掺 N 的 TiO ₂	190
9.5	声化学制备 F/Ce 共掺多孔 TiO ₂	191
9.6	声化学合成 Co 和 Cu 掺杂的 BiVO ₄	194
9.7	声化学合成 Sb ³⁺ 掺杂 PbWO ₄ 纳米晶	199
	参考文献	201
第 10 章	声化学制备特定形貌纳米材料	203
10.1	形貌与纳米材料性质	203
10.2	纳米材料形貌控制合成方法	203
10.3	声化学制备 BiOCl(Br) 纳米盘	217
10.4	声化学合成特殊形貌的 ZnO	220
10.5	声化学合成 Se 纳米管和纳米线	222
10.6	声化学组装 SrMoO ₄ 微米球	223
10.7	单壁碳纳米管的声化学制备	225
10.8	声化学制备 EuF ₃ 微米花	225
10.9	声化学合成普鲁士蓝纳米四方体	226
10.10	声化学合成一维 Cu(OH) ₂ 纳米线和三维 CuO 微米花	228
10.11	声化学制备硫化铋纳米棒	228
10.12	声化学合成 Fe ₃ O ₄ /CdS 纳米复合微球	230
10.13	声化学合成 Y ₂ (OH) ₅ NO ₃ · 1.5H ₂ O、Y ₂ O ₃ 微米花	230
10.14	声化学合成球状锰铁氧体纳米粒子	231
10.15	声化学快速合成单晶 SrSn(OH) ₆ 纳米线及 SrSnO ₃ 纳米棒	233
10.16	声化学合成磷酸锌六方双锥体	234
10.17	声化学法合成超细球形钛酸锶钡颗粒	236
10.18	声化学合成 Ag ₂ S/Ag ₂ WO ₄ 复合微米棒	238
	参考文献	241

第 11 章 声化学组合技术制备纳米材料	246
11.1 声化学-微波水热法	246
11.2 声化学-溶胶-凝胶法	247
11.3 声化学-离子交换组合	250
11.4 声化学-球磨法	251
11.5 声化学-电沉积技术	255
11.6 声化学-活性离子模板联合法	255
参考文献	256
展望	258

第 1 章 绪 论

1.1 纳米材料

1959年,在加州理工学院的物理年会上,著名物理学家、诺贝尔奖获得者理查德·费曼(Richard Feynman)做了一个富有想象力和前瞻性的报告“*There is Plenty of Room at the Bottom*”。他指出:“如果人类能够在原子/分子尺度上来加工材料、制备装置,我们将有许多激动人心的新发现。”因此,“需要有一系列的新型仪器来操纵纳米结构并测定其性质,那时,化学将变成根据人们的意愿逐个地准确放置原子的问题”^[1]。费曼的大胆预言,揭开了人类认识和掌握纳米科技的序幕。也正如他所预料的那样,在此后的若干年,具有这样能力的大型仪器相继出现,促进了纳米科技的发展。在 21 世纪的今天,纳米科技对传统产业的实质性影响和对未来工业的潜在革新已毋庸置疑。人们普遍认为,纳米技术将和信息技术一起成为高科技和新兴学科发展的基础^[2]。

纳米(nanometer, nm)是一个长度单位,1 nm 为 10 亿分之一米,相当于 10 个氢原子一个挨一个排起的长度。纳米科技是指在纳米尺度空间(0.1~100 nm)上研究物质的特性和相互作用,并发展为相应多学科交叉的科学和技术。纳米科技是在 20 世纪 80 年代末才逐步发展起来的前沿、交叉性新兴学科领域,它在创造新的生产工艺、新的物质和新的产品等方面有巨大的潜能。从材料的结构单元来说,纳米材料一般是由 1~100 nm 的粒子组成,它介于宏观物质和微观原子、分子交界的过渡区域,是一种典型的介观系统。1990 年 7 月,在美国召开的第一届国际纳米科学技术会议,正式宣布纳米材料科学为材料科学的一个分支。纳米材料的研究主要分成两个方面:①系统性研究纳米材料的性能、微结构和谱学特征,通过和常规材料相比较,找出纳米材料的特殊规律,建立和表征纳米材料的新概念和新理论,发展和完善纳米材料科学体系;②开发和研制新的纳米材料^[3]。

纳米材料可分为两个体系:①纳米微粒;②纳米固体(包括在纳米尺度上复合的复合体和组装体)。纳米微粒是介于原子团簇和亚微米颗粒之间的领域,是纳米固体的组成单元。其界面组成基元占较大比例,即不同于长程有序的晶体,也不同于长程无序、短程有序的非晶体,而是处于无序度更高的状态。纳米结构单元的尺度在某一维数上与物质中的许多特征长度,如电子的德布罗意波长、超导相干长度、隧穿势垒厚度、铁磁性临界尺寸相当,从而导致纳米材料和纳米结构的

物理、化学特性既不同于微观的原子、分子,也不同于宏观物体,而是介于宏观和微观之间的中间领域,因此,呈现出不同于传统材料的许多独特的物理和化学性能。

1. 小尺寸效应

当纳米颗粒的尺寸与光波波长、传导电子的德布罗意波长以及超导态的相干长度、透射深度等物理特征尺寸相当或比其更小时,周期性的边界条件将被破坏,非晶态纳米颗粒表面层附近原子密度减小,导致光吸收、磁性、内压、热阻、化学活性、催化活性及熔点等性质呈现显著变化。例如,光吸收显著增加,并产生吸收峰的等离子共振频移;磁有序态向磁无序态转变,超导相向正常相转变,声子谱改变等,这种现象称为小尺寸效应。纳米粒子的这些小尺寸效应为实用技术开拓了新领域。例如,纳米尺寸的高磁性颗粒(Fe-Co合金,氧化铁等),当颗粒尺寸为单畴畴临界尺寸时,具有很高的矫顽力,可制成磁性信用卡、磁性车票等,还可制成磁流体。纳米微粒的熔点可远低于块状金属。例如,2 nm的金颗粒的熔点为600 K,随粒径增加,熔点迅速上升,块状金为1337 K。纳米银粉的熔点可降到373 K。此特性为粉末冶金工业提供了新工艺。

2. 量子尺寸效应

量子尺寸效应是指粒子尺寸下降到某一值时,金属费米能级附近的电子能级由准连续态变为离散态,以及纳米导体存在不连续的被占据的最高分子轨道能级和未被占据的最低分子轨道能级,同时出现能级变宽的现象。因此,材料中电子的能级或能带与组成材料的尺寸有密切的关系。日本科学家久保(Kubo)提出了能级间距和金属颗粒直径的关系,给出了著名的久保公式

$$\delta = \frac{4}{3} \frac{E_F}{N} \propto V^{-1} \quad (1.1)$$

式中, δ 为能级间距, E_F 为费米能级, N 为总电子数^[4]。显然,能级的平均间距与物体的微粒子中的自由电子总数成反比。当 $N \rightarrow \infty$ 时, $\delta \rightarrow 0$,即对大粒子或宏观物体,能级间距几乎为0,电子处于能级连续变化的能带中,表现在吸收光谱上为一连续光谱带。对于纳米颗粒,由于所含原子数少,自由电子数也较少,所以 δ 有一个确定的值,其吸收光谱向短波方向移动,具有分立结构的线状光谱,即能级发生了分裂。处于分立的量子化能级的电子的波动性赋予纳米材料一系列特殊的性质,如高度光学非线性、特异性催化和光催化性质、强氧化性和还原性等。

3. 表面效应

表面效应是指纳米晶粒表面原子数与总原子数之比随粒径变小而急剧增大

所引起的性质上的变化。随着纳米晶粒的减少,表面原子所占比例迅速增加。例如,当粒径为 10 nm 时,表面原子数为完整晶粒原子总数的 20%;而当粒径为 1 nm 时,其表面原子所占比例增大到 99%(表 1-1)。表面原子数增多,原子配位数不足,存在未饱和键,导致了纳米颗粒表面存在许多缺陷,使这些表面具有很强的活性,特别容易吸附其他原子或与其他原子发生化学反应。例如,金属纳米粒子在空气中会燃烧,无机纳米粒子暴露在空气中会吸附气体并与气体反应。配位数越不足的原子,越不稳定,极易转移到配位数多的位置上。表面原子遇到其他原子很快结合,使其稳定化,这就是活性原因。这种表面原子的活性,不但引起纳米粒子表面输运和构型的变化。同时也会引起表面原子自旋构象和电子能级的变化。例如,化学惰性的金属铂在制成纳米颗粒后也变得不稳定,成为活性极好的催化剂。

表 1-1 纳米粒子的粒径与表面原子的关系

粒径/nm	原子数/个	表面原子所占比例/%	粒径/nm	原子数/个	表面原子所占比例/%
20	2.5×10^5	10	2	2.5×10^2	80
10	3.0×10^4	20	1	30	99
5	4.0×10^3	40			

4. 宏观量子隧道效应

纳米粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应。隧道效应是基本的量子现象之一。近年来,人们发现一些宏观量。例如,超微粒的磁化强度,量子相干器件中的磁通量以及电荷等也具有隧道效应,它们可以穿越宏观系统的势垒而发生变化,故称作宏观量子隧道效应(MQT)。目前已证实纳米粒子在低温下确实存在MQT,MQT与量子尺寸效应一起,确定了微电子器件进一步微型化的极限。当微电子器件进一步微细化时,必须考虑上述的量子效率。

5. 介电限域效应

纳米粒子的介电限域效应较少被注意到。实际样品中,粒子被空气、聚合物、玻璃和溶剂等介质所包围,而这些介质的折射率通常比无机半导体低。光照时,由于折射率不同产生界面效应,邻近纳米半导体表面的区域、纳米半导体表面甚至纳米粒子内部的场强与辐照光的光强相比增大了。这种局部的场增强效应,对于半导体纳米粒子的光物理及非线性光学特性有直接的影响。对于无机-有机杂化材料以及用于多相反应体系的光催化材料,介电限域效应对其反应过程和动力学有重要的影响。

上述小尺寸效应、量子尺寸效应、表面效应、MQT、介电限域效应都是纳米微

粒与纳米固体的基本特性。这一系列效应导致了纳米材料在熔点、蒸气压、相变温度、光学性质、化学反应、磁性、超导及塑性形变等许多物理与化学方面都显示出特殊的性能。例如,光吸收显著增加,纳米材料从根本上改变了材料的结构,可望得到诸如高强度金属、合金、塑性陶瓷、金属间化合物以及性能特异的原子规模复合材料等新一代材料,为克服材料科学研究领域中长期未能解决的问题开拓了新的途径。由于纳米材料的独特性质,纳米材料科学和技术受到越来越多的重视,世界许多国家都相继投入大量的资金来开展相应的研究工作。

1.2 纳米材料的分类

按照结构的不同,纳米材料可以分为以下三类。

(1) 准零维的原子团簇和纳米颗粒。其在空间的三维尺度均在纳米范围内。零维纳米结构单元的种类有多,常见的有纳米粒子、超细粒子、超细粉、烟粒子、人造原子、量子点、原子团簇及纳米团簇等,不同之处在于尺寸范围。

(2) 准一维纳米结构。准一维纳米结构是指在三维空间内有二维尺寸处于纳米量级的纳米结构,长度上为宏观尺度的新型材料,是纳米科学研究中较为活跃的前沿领域之一。一维纳米材料包括纳米管、纳米棒、金属及半导体纳米线、同轴纳米电缆、纳米带等。下面简单介绍一下概念。纳米纤维:细长形状,其长径比 ≥ 10 ,包括纳米丝、纳米线和纳米晶须,纳米晶须特指单晶纳米纤维。纳米线:意义类似于纳米纤维,但实际上有电运输的意味。纳米电缆以及同轴纳米线:纳米线外包裹一层或多层不同结构物质的纳米结构。纳米棒:细棒状结构,一般长径比 ≤ 10 。纳米管:细长形状并具有空心结构,即细管状结构。纳米带:细长条带状纳米结构,长宽比 ≥ 10 ,一般宽厚比 ≥ 3 ,已兼有二维特征,即在宽度方向已有一定的尺度。准一维纳米材料是研究电子传输行为、光学特性和力学机械性能等物理性质中的尺寸和维度效应的理想系统。它们将在构筑纳米电子和光电子器件等集成电路和功能性元件的进程中充当非常重要的角色。

(3) 准二维纳米结构。如纳米盘、纳米壳等,其在空间有一维处于纳米尺度之内。按照纳米材料的功能性,可将其分为光活性纳米材料、半导体纳米材料、催化活性纳米材料、磁性纳米材料等。按照纳米材料的组成,还可将其分为金属纳米材料、氧化物纳米材料、硫化物纳米材料、铁酸盐、钨酸盐等。

1.3 纳米材料的应用

纳米微粒的小尺寸效应、量子尺寸效应、表面效应和 MQT 等使得它们在磁、光、电等方面呈现出常规材料不具备的特性,因此,纳米微粒在电子材料、光学材

料、催化、磁性材料、生物医学材料、涂料等方面有广阔的应用前景。

1. 化学反应与催化剂

纳米粒子由于尺寸小,表面所占的体积分数大,从而增加了化学反应的接触面。表面的键态和电子态与颗粒内部不同,表面原子配位不全等导致表面的活性位置增加,使催化活性大大提高。已反应的金属纳米粒子可以催化断裂 H—H、C—H、C—C 和 C—O 键。目前的纳米粒子催化剂有以下几种:第一种是金属纳米粒子催化剂,主要以贵金属为主,如 Ag、Pt、Rh、Pd,铁磁金属有 Ni、Fe、Co 等;第二种是氧化物负载金属纳米颗粒催化剂,主要是以氧化物为载体,把粒径为 1~10 nm 的金属粒子分散到多孔氧化物载体上;第三种是纳米粒子聚合体催化剂,如碳化钨等纳米粒子的聚合体或者是这些聚合体分散在载体上。例如,纳米铂黑可使乙烯氢化反应温度从 600 °C 下降至室温;超细硼粉可以作为炸药的有效催化剂;纳米碳化钨粉是高效的氢化催化剂;超细银粉可以作为乙烯氧化的催化剂;硫醇分子保护的金纳米颗粒能够在室温下催化氧化 CO 为 CO₂,速率高达 250~400 mol/s^[5]。

2. 微电子、光电子领域

随着纳米技术的发展,微电子和光电子的结合变得更加紧密,在光电信息传输、存储、处理、运算和显示等方面,使光电器件的性能大大提高。将纳米技术用于现有雷达信息处理上,可使其能力提高几十倍至几百倍,甚至可以将超高分辨率纳米孔径雷达放到卫星上进行高精度的对地侦察。有报道称,已制备出可以运转的“分子马达”,这将在“分子”水平的纳米器件及信息处理上有潜在的应用价值^[6]。纳米团簇在量子激光器、单电子晶体管等许多领域都有重要应用^[7]。另外,量子元件还可以使元件的体积大大缩小,使电路大为简化,因此,量子元件的兴起将导致一场电子技术革命^[8]。

3. 磁性材料

磁性纳米微粒由于尺寸小,具有单磁畴结构、矫顽力很高的特性,用它制作磁记录材料可以提高信噪比,改善图像质量。还可制作光快门、光调节器、复印机墨粉材料以及磁墨水和磁印刷等。用铁基纳米晶巨磁阻材料研制的磁敏开关具有灵敏度高、体积小、响应快等优点,可广泛用于自动控制、防盗报警系统、汽车导航和点火装置等。此外,具有奇异性质的磁性液体为若干新颖的纳米器件的发展奠定了基础^[9]。

4. 半导体

将硅、有机硅、砷化镓半导体材料配制成纳米相材料,具有很多优异性能。例

如,纳米半导体中的量子隧道效应使电子输运反常,某些材料的电导率可以显著降低,而其导热率也随颗粒尺寸的减小而降低,甚至出现负值,这些特性将在大规模集成电路器件、薄膜晶体管选择性气体传感器、光电器件及其他应用领域发挥重要作用。另外,像纳米半导体 TiO_2 、 ZnO 等具有优异的光催化降解污染物和分解水产氢的功能。

5. 医学和生物工程

纳米技术在生物和医学领域的广泛应用将使人类进入智能化的类生物体系的时代,这意味着纳米科技的最高目标是制造出类似于动物的具有感官、智能等高级功能机器的一门技术。纳米微粒的尺寸一般比生物体内的细胞、红细胞小得多,这就为生物学提供了一个新的研究途径,即利用纳米微粒进行细胞分离和细胞染色制成药物或新型抗体进行局部定向治疗等。例如,利用纳米金粒可进行定位病变治疗,利用纳米传感器可获得各种生化信息。科学家设想利用纳米技术制造出分子机器人,在血液中循环,对身体各部位进行检测、诊断,并实施特殊治疗。不溶于水的药物在动物体内的使用一直比较困难,纳米粒子作为这类药物的载体,可以把药物定向地运输到病变的部位^[10]。

6. 陶瓷材料

以人工合成的高纯度纳米粉末为原料,经过粉体处理、成形、烧加工及设计等高技术工艺制成的精细陶瓷具有坚硬、耐磨、耐高温、耐腐蚀等特性。有些陶瓷材料还具有能量转换、信息传递的功能。此外,纳米陶瓷的高磁化率、高矫顽力、低饱和磁矩、低磁耗,特别是光吸收效应将有望开拓出材料应用的一个崭新领域,并对高技术及新材料的发展产生重要作用。例如,现已证实纳米陶瓷 CaF_2 和 TiO_2 在常温下具有很好的韧性和延展性能。德国 Saddrland 大学的研究发现,纳米陶瓷 CaF_2 和 TiO_2 在 $80\sim 180\text{ }^\circ\text{C}$ 内可产生约 100% 的塑性形变,而且烧结温度低,能在比大晶粒样品低 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下达到类似于普通陶瓷的硬度。

纳米材料科学与技术是全新的科技领域,而开发和研究纳米材料的制备方法,是当今新材料研究领域中最富有活力的研究方向。

1.4 纳米材料的制备方法

尽管世界范围对纳米材料的合成研究只有短短二十多年的时间,但在各种纳米材料的制备技术开发上已经取得了巨大成功。已经发展了众多纳米材料的制备方法。按照制备原料状态,纳米材料的制备方法基本可分为三大类:固相法、气相法和液相法^[11]。

固相法是通过固相到固相的变化来制备粉体。原始的固相法是将金属或金属氧化物按一定的比例充分混合,研磨后进行煅烧,通过发生固相反应直接制得超微粉,或者是再次粉碎得到超微粉。后来发展的固相法包括热解法^[12,13]、固相反应法^[14,15]、火花放电法^[16-20]、球磨法^[21-24]。其中,固相反应不使用溶剂,具有高选择性、高产率、工艺过程简单等特点。固相反应的反应速度是影响粒径大小的主要因素,而反应速度是由固态反应物的显微结构、形貌和反应体系所决定的。另外,表面活性剂的加入对改变颗粒的分散性有很明显的作用,其用量对粒径大小的影响存在最佳值。不同的反应配比对产物的均匀度也有影响,一般配比越大,均匀性越差,但分散性很好。

气相法是指直接利用气体或者通过各种手段将物质变为气体,使之在气体状态下发生物理或化学反应,最后在冷却过程中凝聚长大形成纳米颗粒的方法。气相法制备的纳米微粒主要有如下特点:①纯度高;②粒度整齐,粒径分布窄;③粒度容易控制;④组分易于控制。气相法可以制备出液相法难以制备的金属、碳化物、氮化物、硼化物等非氧化物超微粉。气相法包括气体冷凝法^[25,26]、溅射法^[27,28]、气体蒸发法^[29]、化学气相沉积法^[30-32]、激光诱导化学气相沉积^[33]等,其中应用较多的是化学气相沉积法和气体蒸发法。

液相法制备纳米微粒是将均匀相溶液通过各种途径使溶质和溶剂分离,溶质形成一定形状和大小的颗粒,得到所需粉末的前驱体,热解后得到纳米微粒。液相法具有设备简单、原料容易获得、纯度高、均匀性好、化学组成控制准确等优点,主要用于氧化物、盐纳米材料的制备。液相法包括均相沉淀法^[34-36]、水解法^[37,38]、水热与溶剂热法^[39-48]、乳液法^[49,50]、溶胶-凝胶法^[51-54]等。近年来,随着水热与溶剂热法用于纳米材料的合成研究,水热与溶剂热法逐渐受到许多研究者的青睐,已经成为纳米材料制备技术的研究热点。

1.5 声化学技术

除了上述固相法、气相法和液相法常规制备技术外,近年来,外场作用下的纳米材料制备技术获得了较大发展。外场作用下的制备技术可分为声化学合成^[55-58]、微波辐照技术^[59,60]、电场作用下的无机合成^[61,62]等。

1894年,Thoronyer和Sydney发现了超声波,从此,超声波被广泛地应用于各个领域。尤其是在与化学相关的各种领域,超声波的重要性特别明显。虽然被发现的比较晚,但是它的迅速发展却是惊人的。人们将超声波的能量引入化学领域,进行广泛的应用,并且系统地研究了声所产生的能量与物质之间的作用。伴随着合成化学的发展,声化学法作为一种更有效地制备纳米材料的新方法,被人们所关注。在人类对超声波还没有认识的20世纪20年代,美国普林斯顿大学的

化学实验室便第一次开始研究声化学,对整个研究界来说,这都是一个全新的研究项目与方向。随着研究的深入发展,到20世纪80年代,英国华威大学召开了史上的第一届化学学术讨论会,标志着化学领域又一次出现了一个新的分支——超声降解。声化学的出现引起了研究者的广泛重视,并使得声学对于化学的渗透与影响出现了明显的转折。

声化学是指将超声波引入化学中,利用超声波的能量促进化学反应的进行,或出现新的反应步骤。声化学的主要动力是超声空化,基础是空化泡。声化学通常使用的频段要比分子尺度大很多,所以我们看见的它在化学反应中所起的作用,其实并不是声的波动与化学分子直接相互接触后的结果。在物质介质范畴内,超声波只属于一种简单的机械波,通常在一般情况下,我们都认为它能够对化学起到这么大的作用,追其原因,还是声波发生时所产生的机械作用和声空化作用,它们改变了反应的条件和反应的环境,引起了这一结果的发生。机械作用是指在化学反应体系中,声波出现后,强迫体系中的物质做剧烈的运动,使得物质频繁地产生单向力,这些单向力叠加后发生了力的增加,使物质在溶液中传递和扩散的速率变得更大,这样粒子与粒子之间相互碰撞更加剧烈,于是粒子的表面物质从表面脱离出来,界面得到更新^[63-66]。超声波的空化是一个极其复杂的物理过程,首先将声场的能量聚集起来,当达到一定强度后,这些能量就在瞬间被完全释放出来,为反应的进行提供环境。

声化学属于“绿色化学”,由于其具有耗能低、无污染、安全、廉价等特点,而越来越受重视,目前已经被广泛地应用于化学中的每一个领域,比如:合成制备、矿物化学处理、环境保护(水的净化、污水处理、空气净化等)及其他新型材料的开发等方面。通过对这些应用进行分析总结,可以将声化学的应用大体分为超声降解、超声催化、超声合成这三个分支。

超声降解是利用超声波的机械效应和空化效应,有些还利用了超声波的热效应。利用超声波可以降解大分子特别是有机聚合物、蛋白质、橡胶和纤维素等。超声波也可用于废水处理。超声波辐射到废水中,利用空化效应产生涡旋气泡,产生局部高温高压,将水分解成氧化性超强的·OH自由基,同时会使溶于水中的氮气和氧气裂解生产N和O自由基,这些自由基可以与各种有机物反应,最终将其氧化成二氧化碳和水。目前,超声处理已用于单环芳香族化合物、多环芳烃、脂肪烃、有机酸、酚类和燃料等有机物,并取得良好的效果。David等^[67]研究发现,用频率为482 kHz的超声波辐照初始浓度为0.10 mmol/L的氯苯胺灵,反应50 min后几乎完全被除去;在此频率下超声波辐照0.10 mmol/L的3-氯苯胺,60 min后降解完全。氯苯胺灵和3-氯苯胺这两种物质的最终降解产物是Cl⁻、CO₂和CO。Petrier等^[68]也发现超声处理能把五卤酚等分解成水和CO₂。

超声合成是利用空化泡崩溃时,高温、短时间、急速冷却这些条件制备不同