

文章编号: 1006-4729(2003)01-0001-07

纳米氧化物材料研究的现状及进展

钟庆东¹, 李永光², 卓顺智¹, 周国定¹

(1. 上海电力学院 环境工程系, 上海 200090; 2. 上海电力学院 热能与动力工程系, 上海 200090)

摘要: 综述了近 10 年来纳米氧化物发展情况及各种制备方法特点, 并作了一定的评价, 介绍了一些较新纳米氧化物制备方法。

关键词: 纳米材料; 氧化物; 研究; 进展

中图分类号: TB383 文献标识码: A

引言

纳米材料和纳米结构是当今新材料研究领域中最富有活力、对未来经济和社会发展有着十分重要影响的研究对象, 也是纳米科技中最为活跃、最接近应用的重要组成部分。自从 1984 年西德 Saarlandes 大学 Gleiter 领导的研究小组对纳米材料进行系统研究以来^[1], 纳米材料引起了人们的极大研究兴趣。

纳米材料具有大的比表面积和高的反应活性, 使其在敏感材料和催化材料方面具有广阔的应用前景。近年来, 纳米材料和纳米结构研究取得了引人注目的成就。例如, 存储密度达到每平方英寸 400G 的磁性纳米棒阵列的量子磁盘, 成本低廉、发光频段可调的高效纳米阵列激光器, 价格低廉、高能量转化的纳米结构太阳能电池, 热电转化元件、用作轨道炮道轨的耐烧蚀高强高韧纳米复合材料等的问世, 充分显示了它在国民经济新型支柱产业和高技术领域应用的巨大潜力。

由于纳米结构单元的尺度(1~100nm)与物质中的许多特征长度, 如电子的德布洛意波长、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, 从而把人们探索自然、创造知识的能力延伸到介

于宏观和微观物体之间的中间领域。纳米尺度基元的表面修饰改性等形成了当今纳米材料研究新热点, 人们可以有更多的自由度按自己的意愿合成具有特殊性能的新材料。利用新物性、新原理、新方法设计纳米结构原理性器件, 以及纳米复合传统材料改性正孕育着新的突破。

1 纳米材料的特性

纳米材料可划分为 3 大类, 即: 一维纳米粒子; 二维纳米材料(包括纳米薄膜和涂层、纳米管、线材); 三维纳米固体材料。

纳米材料具有极佳的力学性能, 如高强、高硬和良好的塑性。例如, 金属材料的屈服强度和硬度随着晶粒尺寸的减小而提高, 同时也不牺牲其塑性和韧性。

纳米材料的表面效应和量子尺寸效应对纳米材料的光学特性有很大的影响, 如它的红外吸收谱频带展宽, 吸收谱中的精细结构消失, 中红外有很强的光吸收能力。

纳米材料的颗粒尺寸越小, 电子平均自由程缩短, 偏离理想周期场愈加重, 使得其具有特殊的导电性。当晶粒尺寸达到纳米量级, 金属会显示非金属特征。

纳米材料与常规材料在磁结构方面的差异很大, 这必然在磁学性能上表现出来。当晶粒尺寸减

收稿日期: 2002-12-04(特约稿)

基金项目: 上海市教育委员会“曙光”计划、上海市教育委员会“电厂热能动力与环境工程”重点学科项目资助。

作者简介: 钟庆东(1969-), 男, 博士后, 副教授, 主要从事电化学、材料腐蚀与防护、材料表面改性、新材料制备等研究工作。

小到临界尺寸时, 常规的铁磁性材料会转变为顺磁性, 甚至处于超顺磁状态.

纳米材料的比表面积/体积很大, 因此, 它具有相当高的化学活性, 在催化、敏感和响应等性能方面显得尤为突出.

2 纳米氧化物材料的制备方法

纳米微粒(膜)的制备方法包括物理方法、化学方法、膜模拟法等. 物理制备方法主要涉及蒸发、熔融、凝固形变和粒径缩减等. 物理变化过程, 具体包括粉碎法、蒸发凝聚法、离子溅射法、冷冻干燥法、电火花放电法、爆炸烧结法等. 化学制备纳米微粒(膜)的过程通常包含着基本的化学反应, 在反应过程中物质之间的原子组织排列, 这种组织排列决定物质的存在形态. 化学方法主要有化学反应法、沉淀法、水热合成法、喷雾热解法、溶胶-凝胶法、 γ 射线辐射法、相转移法等.

2.1 物理制备法

传统的纳米复合氧化物的制备通常以固态的氧化物或金属碳酸盐为原料, 球磨后经高温固相反应, 再经粉碎得到复合氧化物的粉体. 由于是高温反应, 不仅制备的产物粒径大、分布宽, 而且某些组分易于挥发或发生偏析, 这种方法一般不宜用来制备纳米氧化物.

2.1.1 真空冷凝法

用真空蒸发、加热、高频感应等方法使原料气化或形成等粒子体, 然后骤冷. 其特点纯度高、结晶组织好、粒度可控, 但技术设备要求高.

2.1.2 物理粉碎法

通过机械粉碎、电火花爆炸等方法得到纳米粒子. 其特点操作简单、成本低, 但产品纯度低, 颗粒分布不均匀.

2.1.3 机械球磨法

采用球磨方法, 控制适当的条件得到纯元素、合金或复合材料的纳米粒子. 其特点操作简单、成本低, 但产品纯度低, 颗粒分布不均匀.

2.2 膜模拟法

吴庆生等人利用绿豆芽通过生物膜法合成纳米 CdS ^[4]. 用这种方法制备纳米物质仅仅是个尝试, 在现有的试验条件下对它的合成机理还没有做出合理的解释, 且与大规模生产还有一定距离.

2.3 化学方法

纳米复合氧化物的制备通常是采用软化化学法, 即通过反应原料的液相混合使各金属元素高度分散, 从而可以在较低的反应温度和化学环境下制备纳米材料.

2.3.1 共沉淀法

共沉淀法是液相化学反应合成金属氧化物纳米颗粒最早采用的方法. 赵辉等人在研究 $\text{PbO}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}$ 体系中^[3], 发现采用共沉淀法可直接从水溶液中合成 $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ 纳米粉. 这种合成方法虽成本较低, 但仍存在一些缺点, 如沉淀通常为胶状物, 水洗、过滤较困难; 沉淀剂作为杂质易混入; 沉淀过程中各种成分可能发生偏析, 水洗时部分沉淀物发生溶解. 此时由于大量金属不容易发生沉淀反应, 因此这种方法适用面也较窄.

2.3.2 分步-均-沉淀法

分步-均-沉淀是利用某一化学反应使溶液中的构晶离子由溶液中缓慢地、均匀地释放出来. 因此, 加入的沉淀剂并不直接与被沉淀组分发生反应, 而是通过化学反应让沉淀剂在整个溶液中均匀地、缓慢地析出, 让沉淀物均匀地生成.

赵旭等采用分步-均-沉淀法^[4], 以尿素为沉淀剂制备粒径为 40nm 锐钛矿型二氧化钛超细粒子, 并在其表面包覆晶体粒径为 10.2nm 的氧化锌. 研究表明, 合成的氧化锌包覆超细锐钛矿型 TiO_2 的紫外吸收性能明显高于锐钛矿型超细二氧化钛、金红石型二氧化钛及市场氧化锌.

2.3.3 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是一种重要的制备纳米复合材料的方法. 传统的溶胶-凝胶法一般采用有机金属醇盐为原料, 通过水解、聚合、干燥等过程得到固体的前驱物, 最后再经过适当热处理得到纳米材料. 由于采用金属醇盐为原料, 使该方法成本较高. 由于凝胶化过程较慢, 因此一般合成周期较长. 另外, 一些不容易通过水解聚合的金属如碱金属较难牢固地结合到凝胶网络中, 从而使得用该方法制得的纳米复合材料种类受到限制.

杨合情等人以 As_2O_3 , InCl_3 , $4\text{H}_2\text{O}$ 和正硅酸乙酯为原料, 通过水解、缩聚制 $x\text{In}_2\text{O}_3-x\text{As}_2\text{O}_3-100\text{SiO}_2$ ($x=0.5\sim7.5$) 凝胶^[5]. 在氧气中加热到 450°C 热处理转化成凝胶玻璃, 再在 $200\sim500^\circ\text{C}$ 与

氢气反应, 结果在 SiO_2 凝胶玻璃中形成了立方相 InAs . 利用 XRD 测试了 InAs 纳米颗粒的大小, 发现随着反应温度的升高、级掺杂量的增加, InAs 纳米颗粒径从 6nm 增至 29nm. 电子衍射表明凝胶玻璃中的 InAs 纳米颗粒为多晶结构. 该方法不仅可以用来制备无机氧化物纳米材料, 还可以制备有机/无机的杂化复合材料.

2.3.4 有机配合物前驱体法

有机配合物前驱体法是另一类重要的氧化物纳米晶的制备方法. 其原理是采用容易通过热分解取出的多齿配合物, 如柠檬酸为分散剂, 通过配合物与金属离子的配合作用得到高度分散的复合物前驱体, 最后再通过热分解的方法去除有机配合物得到纳米复合氧化物. 刘杨等人采用水热方法, 控制反应条件及相关的后处理过程, 实现了对 SnO_2 纳米晶形态的调控^[9]. TEM 显示所制样品晶粒尺寸均匀, 分散性好, 无团聚现象.

该方法的步骤是: 首先将可溶于水的金属有机羧酸盐、硝酸盐等与这些大分子分散剂在水中混合均匀后, 再缓慢脱水得到凝胶, 凝胶经适当热处理即可得到各种不同粒径的氧化物. 通过控制制备条件, 可以在纳米尺度调控纳米离子的大小.

赵文宽等用过氧化物热分解法制备 PLZT ($\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.98}\text{O}_3$) 的粉体, 不仅原料易得、操作简便、合成温度低, 而且产物的化学计量比易于控制、组成均匀, 晶粒尺寸大小在纳米级^[7].

2.3.5 等离子增强化学气相沉淀 (PECVD) 法

该方法^[8]是在等离子增强化学气相沉淀系统中, 用高倍稀释硅烷和高倍稀释的掺杂气体 (主要是磷烷和硼烷) 作为反应气体, 在射频和直流双功率源作用下制备出掺杂纳米硅薄膜 (nc-Si:H), 并利用高分辨电子显微镜 (HREM)、Raman 散射、X 射线衍射 (XRD)、俄歇电子能谱 (AES) 等手段对掺入不同杂质后的纳米硅薄的微结构进行了系统的研究. 随着掺磷浓度的增加, 掺杂纳米硅薄膜的晶粒尺寸就会减小, 晶态比和晶粒密度将增加; 而随着掺硼浓度的增加, 掺杂纳米硅薄膜的晶粒尺寸却没有变化, 晶态比将减小. 当掺硼浓度达到一定程度时, 则变成了非晶硅薄膜.

2.3.6 电化学法

电化学方法采用电化学体系如铂丝—铂片双

电极系统, 在一定电流密度下对电解液体系电解一定时间后, 将反应产物干燥制备纳米材料的方法.

廖学红等人在不同种类结构配体存在下, 采用电化学方法制备出球形银纳米粒子和树枝状银, 从而实现对银纳米粒子的尺寸和形状的人工控制^[9]. 该方法具有简单、快速、无污染等优点, 是一种很有用的纳米材料制备方法, 并有望用于其他类似金属纳米粒子的制备.

2.3.7 微乳液法

该方法采用两种互不相溶的溶剂在表面活性剂的作用下形成乳液, 在微泡中经成核、聚结、团聚、热处理后得纳米粒子. 其特点为: 粒子的单分散和界面性好. II ~ VI 族半导体纳米粒子多用此法制备.

刘雪宁等采用超声微乳液法制备表面改性的单分散纳米氧化锌, 并对其光吸收特性进行研究, 研究表明, 不同表面活性剂包覆会改变纳米材料的光吸收特性^[10].

2.3.8 金属醇盐羟化法

段学臣等采用金属醇盐羟化法制备了纳米氧化锡粉末, 并研究了粉末的结构特性^[11]. 这一制备纳米金属氧化物粉末的新技术具有设备与流程简单、成本低、污染小、产品纯度高、平均粒径小、颗粒均一, 以及粉末的光电特性好等特点.

2.3.9 水热解法

岳林海等研究了用四氯化钛水解制备的纯二氧化钛和分步沉淀, 共沉淀方式制备的掺铁二氧化钛的热分解状况及晶化过程^[12].

3 纳米氧化物材料制备方法的较新工艺

上述制备纳米材料的方法大多是以水做溶剂, 由于一些金属离子在水中很容易发生水解反应并进而发生沉淀, 从而影响不同金属离子的均匀分散. 因此, 人们又提出其他的改进方法, 如硬脂酸法和固相合成法等.

3.1 硬脂酸法

硬脂酸是一种两亲性的有机酸, 端基的羧基几乎同所有金属离子都有较强的配位作用, 其用作表面活性剂已在许多领域得到应用. 另外, 由于硬脂酸的熔点较低 (约 70°C), 因而其本身可以

用作各种金属盐的溶剂. 将金属氧化物、氢氧化物、硝酸盐或有机羧酸盐等溶于熔融的硬脂酸中. 由于硬脂酸碱有配合几何表面活性剂的双重作用, 各种金属离子在液相可以达到高度均匀稳定的混合. 由于合成过程中不需水的参与, 从而防止了金属离子的水解沉淀现象, 这大大拓展了该方法的应用范围. 此外, 不同于共沉淀法, 各金属元素在制备过程中不损失, 而且不会引入外来杂质, 因此, 产物的各组分含量可以通过控制原料的加入来达到精确控制. 该方法生产设备简单、操作方便、生产周期短, 是一种较理想的制备混合或复合氧化物纳米材料的方法. 采用这种方法, 已经成功地制备了一系列六角锥形尖锥石形铁氧体, 以及 La_2O_3 , Fe_2O_3 , Y_2O_3 及其混合氧化物的纳米晶材料. 富菊霞等采用硬脂酸法合成纳米晶 $\text{SrMg}_x\text{Tl}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=0.1\sim0.5$) 材料^[13]. 试验表明: 该方法合成条件容易控制, 反应温度低、成本低.

3.2 固相合成法

低加热条件下的固相化学反应, 是近几年发展起来的新研究领域. 其研究成果已经被成功地应用到新型配合物、金属簇合物、非线性光学材料等的合成. 沈茹娟等人以酒石酸和乙二胺四乙酸为原料, 分别与醋酸锌进行固相反应制得前驱化合物, 进而热分解得到气敏材料氧化锌^[14]. 试验结果表明: 用这种方法合成的氧化锌具有粒径小、工作温度低及对乙醇气体灵敏度高的特点.

俞建群等人以草酸和醋酸盐为原料, 用室温固相化学反应合成了前驱配合物二水草酸镍和二水草酸锌, 然后对合成的前驱配合物分别在 380°C 和 480°C 进行热分解^[15]. 制得的纳米氧化镍为球形立方晶系结构, 平均粒径 40nm 左右. 纳米氧化锌产物为分布均匀的球形六角晶系结构, 平均粒径约为 20nm . 采用同样的方法, 进一步制成了纳米材料氧化铜、氧化铈^[16].

3.3 热爆分解法

陈德峰等人以硝酸锌为原料, 用过氧化氢氧化氧化锌得到过氧化锌. 将干燥后的过氧化锌送入已调节好的温度 ($200\sim350^\circ\text{C}$) 的马弗炉中热爆分解, 待爆炸声停止后, 将样品取出, 室温冷却制得纳米氧化锌^[17]. 用 X 射线粉末衍射及透射电子显微镜方法对它作了表征. 纳米氧化锌的大小为

$(8\sim20)\text{nm}\times(50\sim100)\text{nm}$, 形状为针棒状.

3.4 流变相反应法

贾漫珂等人使用流变相反应法, 用尿素和水对原料氧化锌进行处理, 在 120°C 左右首先制得前驱物, 由 IR, XRD, TG, DTA 表征前驱物为 $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[18]. 前驱物在 300°C 分解 1h 得纳米氧化锌, 用 XRD 和 TEM 对产物的组成、粒度、形貌进行表征. 结果表明: 产物纳米氧化锌属于六方晶系, 呈球形, 大小均匀, 平均粒径为 30nm 左右.

3.5 回流法

回流法是将反应体系移入回流装置中, 经回流一定时间后, 制得前驱体. 经水洗后, 在高温下煅烧制得纳米氧化物的方法.

尹双凤等人采用回流法由 ZrOCl_2 水解得到的 $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ 水凝胶, 然后经焙烧制备了高比表面积的 ZrO_2 ^[19]. 采用氮吸附、X 射线衍射和 FT-Raman 光谱等技术, 研究了老化温度、老化时间、碱液的碱度和搅拌速度, 以及焙烧气氛对 ZrO_2 比表面积、晶相组成和晶粒大小的影响. 研究表明: 回流老化可明显提高 ZrO_2 的比表面积和耐热性.

4 近 10 年纳米氧化物材料研究进展

随着氧化物纳米材料制备技术的不断发展和成熟, 人们已经可以方便地制备出不同粒径、不同组分、不同结构的各种类型的纳米氧化物. 这些研究成果为我们进一步研究纳米氧化物材料的微观结构、特殊性质奠定了坚实的基础. 下面为近 10 年我国纳米氧化物研究方面的进展.

4.1 纳米材料的尺寸效应及结构研究

纳米材料的性质强烈依赖晶料尺寸大小, 测量纳米超微粉中晶料尺寸的技术无论从制备上还是从应用上都具有重大的意义. 王大志等人采用透射电镜 (TEM)、扫描电镜 (SEM) 高分辨电子显微镜 (HREM) 和 X 射线衍射 (XRD) 方法, 测量了纳米氧化锡晶料尺寸, 并对它们在工业上的应用价值进行了综合评述^[20]. 二氧化锡纳米材料的晶界厚度仅为 $0.4\sim0.6\text{nm}$, 为有序晶界, 与一般多晶二氧化锡材料一样^[21].

仇海波等人采用非均相共沸蒸馏制备纳米级

粉体,可有效对水合氧化锆胶体进行脱水,防止纳米粉体硬团聚^[22].王大志等人用溶胶凝胶法制得 ZrO_2 粉体,通过控制晶体尺寸得到了室温下稳定的立方相、四方相和单斜相,并用X射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM),以及激光拉曼谱(LRS)电子顺磁共振(ESR)等技术研究了晶体结构和晶粒尺寸的相互关系^[23].

邓红梅等人利用化学方法合成了纳米 Y_2O_3 和纳米 ZrO_2 颗粒(晶粒的平均大小为25nm和14nm),并制得了相应氧化物的纳米压结块,探讨了纳米氧化物颗粒被压结成型的各种影响因素^[24].王凯旋等人用Sol-gel方法,对经不同制备条件合成的一系列锐钛矿型纳米 TiO_2 凝胶进行了Raman光谱的低频和常规测量,建立了纳米二氧化钛的制备条件、粒径和表面性质等与谱峰表现特征之间的联系^[25].

叶锡生等人研究了纳米氧化镁晶粒微结构的尺寸效应^[26].研究发现:纳米晶氧化镁的晶粒组元中存在晶格膨胀,纳米氧化镁晶粒随着温度的升高而增大,且呈现出明显的变化,其晶格畸变与晶粒尺寸有关.石瑶等人选择纳米 $\alpha-Fe_2O_3$ 体系,运用X射线近边吸收谱(XANES)技术对纳米材料进行分析,证实纳米粒子体系中存在特殊的协同作用力^[27].

4.2 纳米材料的性能研究

在 C_{60} 复合材料光学性质研究中,王大志等人发现把 C_{60} 分散到纳米氧化物 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 SnO_2 中,在可见光区域有明显的光致发光增强效应^[28].

周吉高等人研究了己二酸、硬脂酸对纳米氧化锆陶瓷粉体的表面改性作用及其对粉体的极性和流动性的影响^[29].

纳米材料的合成离不开表面活性剂,何勇宁等人不用表面活性剂合成纳米氧化锌,并对其纳米结构进行了表征^[30].徐甲强等人利用化学沉淀法、乳液法及微乳液法合成了不同晶粒尺寸的纳米氧化锌气敏材料,用X射线衍射和透射电镜,研究了材料的晶体结构和陶瓷结构,并计算了材料的平均晶粒度和晶格畸变;利用静态配气法测试了材料对乙醇、汽油、氢气、丁烷、六氟化硫的气体灵敏度^[31].卫志贤等人以尿素作为沉淀剂 OH^- 的宿主,与 Zn^{2+} 反应制备纳米氧化锌为例,对均

匀沉淀法制备纳米氧化物进行了热力学和动力学分析,说明沉淀产物的过饱和比对粒径及粒径分布所起的关键作用,并进一步分析了选定制备纳米氧化物工艺条件的一般原则^[32].

刘建军等人利用溶液共沉淀法制备了纳米氧化锌和三氧化二铁的非常均匀的混合物^[33].通过常规的高温焙烧法和冲击波压缩方法分别合成了铁酸锌.这两种铁酸锌对硫化氢气体的光催化脱氢表现出显著不同的催化活性.

钟子宜等人采用溶胶-胶方法制备了掺杂的纳米钙钛矿型复合氧化物 $LaFe_{1-y}Al_yO_{3-\lambda}$,并对其催化甲烷完全氧化进行了研究^[34].

汪国忠等人采用化学共沉淀法制备尺寸均匀的均分散纳米氧化镍,并对其粉体的光吸收性能进行了研究^[35].张长拴等人研究了不同制备因素对超细纳米氧化铝结构的影响^[36].通过在不同条件下制备的16个不同超细氧化铝样品,在相同仪器条件下利用XRD进行物相分析,研究了分散介质、处理方法、温度及烧结时间等对超细纳米氧化铝晶形结构的影响.

张近通过正交实验方法,研究了均匀沉淀法合成纳米氧化镁过程中工艺参数对产物收率和粒径的影响,得到了最佳工艺条件^[37].

刘新宽等人研究了氧化铝球磨产生的机械力化学效应在退火时的变化及烧结气氛对回复过程的影响^[38].汤枫秋等人通过Zeta电位和流变性能的测量,研究了pH值及聚合物电解质对纳米氧化锆粉体浆料分散的影响^[39].

黄怀国等人简述了近年来新发展的几种纳米结构导电聚合物和半导体的构建方法,并对所制备的纳米结构导电聚合物和半导体进行表征,发现一些如光电化学纳米效应、光电流谱拓宽和量子尺寸效应等有趣的现象^[40].

李剑锋等人研究了 ZnO 纳米微粒和BN胶囊组装体系(ZnO/BN 的核/壳结构)的光致发光特性^[41].

刘洪涛等人采用固粉研磨法、醇法、氨法和聚合物分子保护法成功地制备出了用于电极活性材料的纳米 AgO 微粒,并通过TEM、XRD和XPS等测试技术进行了分析表征^[42].

陈林深等人研究了铬在纳米晶氧化铁中的掺杂.采用共沉淀法制备的 Cr_2O_3 掺杂量0%~14%(质量分数)系列纳米氧化铁,经XRD检测,为晶

态 γ -氧化铁和非晶氧化铁的混合物,非晶丰度范围为21.72%~48.6%^[43].

李国辉等人利用偶联剂钛酸丁酯对纳米二氧化钛颗粒预处理后,进行甲基丙烯酸甲酯(MMA)的聚合改性,研究了聚合改性物质的结构和改性后纳米二氧化钛的分散性能^[44].

廖莉玲等人用金属盐和碳酸钠、氢氧化钠为原料,采用直接沉淀法合成得到纳米CuO, ZnO, MgO, Fe₂O₃^[45].用XRD, TEM, IR测试手段对纳米级的粉体结构和形貌进行研究,比较了这些纳米级氧化物与微米级氧化物对聚氯乙烯(PVC)的抑烟性能.研究表明,相同添加量,各种纳米氧化物对聚氯乙烯的抑烟性能比微米级氧化物要好得多.

4.3 纳米材料的应用研究

李清文等人将血红蛋白吸附于纳米氧化钛涂层电极上,可实现对血红蛋白的直接电化学研究,并进一步研究了血红蛋白与NO的相互作用^[46].

焦炬等人综述了纳米材料在雷达波吸收领域的应用,对纳米金属与合金吸收剂、纳米陶瓷吸收剂、纳米氧化物吸收剂、纳米导电聚合物、纳米金属与绝缘介质复合吸收剂等几种纳米吸收剂的研究及应用进行了较为详细的描述,比较了各种吸收剂的特点和应用背景,提出了纳米雷达波吸收剂的发展趋势^[47].

近年来,有关纳米复合涂层的研究引起人们的关注.刘福春等人综述了纳米复合涂料的研究现状,着重介绍了TiO₂, SiO₂, ZnO, Fe₂O₃等纳米氧化物的特性,以及制备耐老化、隐身、抗静电、抗菌杀菌和随角异色效应等纳米涂料的原理与应用,简述了纳米复合涂料的制备和检测方法,提出了纳米复合涂料中存在的主要问题,并指出纳米复合涂料的研究方向^[48].

二维纳米粒子矩阵列在纳米电子器件、表面增强喇曼活性基底、刻蚀掩模等领域具有广泛的应用前景.李启广等人研究了精确控制单个纳米粒子在基底表面上的组装位置的可能性^[49].利用AFM纳米氧化技术,在硅表面构建了纳米级的化学图形化表面,通过不同的化学官能团,如甲基、氨基对金纳米粒子亲和性质的差异,实现了纳米粒子在固体表面的定点组装.

喻德忠等人采用溶胶-凝胶法合成了纳米氧

化铁,研究了合成条件,并采用TEM对产品进行了表征^[50].研究了纳米级氧化铁对Cr(VI)的吸附.研究表明:纳米级氧化铁可循环使用,这将为环境污水中Cr(VI)的治理及研究纳米材料的吸附行为提供参考.

参考文献:

- [1] Biringer R, Gleiter H, Klein H P et al. Nanocrystalline materials - an approach to a novel solid structure with gas like disorder? [J]. Phys. Lett., 1984, 102(A): 365.
- [2] 吴庆生, 郑能武, 丁亚平等. 活体生物膜控制合成纳米半导体硫化镉[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(10): 1471.
- [3] 赵辉, 谢红, 冯守华. 共沉淀法合成Pb₂Nb₂O₈纳米粉[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(3): 355.
- [4] 赵旭, 杨少凤, 赵敬哲等. 氧化锌包覆超细二氧化钛的制备及其紫外屏蔽性能[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(11): 1617.
- [5] 杨合情, 张邦劳, 刘守信等. 溶胶凝胶法制备镶嵌在SiO₂玻璃中的InAs纳米晶[J]. 化学学报, 2001, 59(2): 224.
- [6] 刘杨, 杨国成. 不同形态SiO₂纳米晶的制备[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(10): 1569.
- [7] 赵文宽, 方佑龄. 过氧化物法PIZT纳米粉体的制备和表征[J]. 无机化学学报, 2001, 17(2): 292.
- [8] 王金良, 徐刚毅, 王天民. 掺杂纳米硅薄膜微结构的研究[J]. 自然科学进展, 2001, 11(3): 331.
- [9] 廖学红, 朱俊杰, 赵小宁, 等. 纳米银的电化学合成[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(12): 1837.
- [10] 刘雪宁, 杨治中. 表面改性的纳米氧化锌的制备及其吸收特性[J]. 物理化学学报, 2000, 16(8): 746.
- [11] 段学臣, 甘亮珠. 纳米氧化锡的制备与结构特性[J]. 湖南大学学报, 1999, 26(4): 54.
- [12] 岳林海, 水森, 徐铸德等. 水解法制备的掺铁二氧化钛超粉微体的热分析、晶粒生长和结构相变[J]. 无机化学学报, 2000, 16(5): 793.
- [13] 富菊露, 邱法斌, 吴凤清等. 纳米晶型材料Sm_{0.5}Ti_{1-x}O₃的合成与表征[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(11): 1627.
- [14] 沈茹娟, 贾殿赠, 梁凯等. 纳米氧化锌的固相合成及其气敏特性[J]. 无机化学学报, 2000, 16(6): 906.
- [15] 俞建群, 贾殿赠, 郑毓峰等. 纳米氧化镍、氧化锌的合成新方法[J]. 无机化学学报, 1999, 15(1): 95.
- [16] 俞建群, 徐政, 贾殿赠. 纳米氧化物的合成新方法[J]. 功能材料与器件学报, 1999, 5(4): 267.
- [17] 陈德峰, 施国顺, 马礼敦. 热爆法制取纳米氧化锌[J]. 复旦学报, 1997, 36(1): 112.
- [18] 贾漫珂, 王俊, 郑思静等. 纳米氧化锌的制备新方法[J]. 武汉大学学报(理学版), 2002, 48(4): 420.
- [19] 尹双凤, 徐柏庆. 碱液回流老化制备高表面积二氧化锆[J]. 催化学报, 2002, 23(3): 214.

- [20] 王大志 江毅 罗毅等. 纳米超微粉晶粒尺寸测量技术[J]. 新技术新工艺, 1993, (6): 2.
- [21] 温树林 王大志 阮美玲等. 纳米固体的晶界结构[J]. 自然科学进展—国家重点实验室通讯, 1993, 3(5): 412.
- [22] 仇海波 高谦 冯楚德等. 纳米氧化锆粉体的共沸蒸馏法制备及研究[J]. 无机材料学报, 1994, 9(3): 365.
- [23] 王大志 侯碧辉 陈树榆等. 纳米氧化锆的物相与尺寸效应[J]. 分析测试学报, 1997, 16(5): 1.
- [24] 邓红梅 马礼敦 施国顺等. 化学法制备纳米氧化物及其 EXAFS 特征[J]. 复旦学报, 1994, 33(2): 227.
- [25] 王凯旋 王小勇 汪传宝等. 凝胶纳米氧化钛的 Raman 光谱研究[J]. 物理化学学报, 1995, 11(1): 5.
- [26] 叶锡生 沙健 刘清等. 纳米氧化镁晶粒微结构的尺寸效应[J]. 浙江大学学报(工学版), 2000, 34(1): 1.
- [27] 石瑶 邹雁 陈晓枫等. 纳米 α - Fe_2O_3 的 XANES 研究[J]. 化学学报, 2001, 59(1): 103.
- [28] 王大志 张国赏 左健等. 分散有 C_{60} 的纳米氧化物光学性质[J]. 自然科学进展—国家重点实验室通讯, 1995, 5(4): 487.
- [29] 周吉高 李包顺 黄校先等. 纳米氧化锆粉体的表面改性研究[J]. 无机材料学报, 1996, 11(2): 237.
- [30] 何勇宁 沈孝良 马礼敦. 纳米氧化锌的合成与表征[J]. 应用化学, 1996, 13(4): 92.
- [31] 徐甲强 潘庆谊 孙雨安等. 纳米氧化锌的乳液合成, 结构表征与气敏性能[J]. 无机化学学报, 1998, 14(3): 355.
- [32] 卫志贤 刘荣杰 郑岚等. 均匀沉淀法制备纳米氧化物工艺分析[J]. 西北大学学报, 1998, 28(5): 407.
- [33] 刘建军 谭华 徐康等. 纳米铁酸锌的冲击波合成及它的光催化活性[J]. 高压物理学报, 1997, 11(2): 90.
- [34] 钟子宜 曹学强 曾跃等. 纳米钙钛矿型氧化物 $\text{LaF}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_3-\lambda$ 制备及催化性能[J]. 分子催化, 1997, 11(2): 95.
- [35] 汪国忠 张立德 牟季美. 纳米氧化镍微粉的制备及光吸收谱[J]. 物理化学学报, 1997, 13(5): 445.
- [36] 张长拴 赵峰 张继军等. 不同制备因素对超细纳米氧化铝结构的影响[J]. 化学物理学报, 1999, 12(3): 321.
- [37] 张近. 纳米氧化镁合成工艺条件的研究[J]. 无机盐工业, 1999, 31(2): 3.
- [38] 刘新宽 马明亮 席生岐等. 纳米氧化铝的退火[J]. 金属热处理学报, 1999, 20(2): 26.
- [39] 汤枫秋 黄校先 张玉峰等. 纳米氧化锆粉体流变性能的研究[J]. 材料科学与工程, 1999, 17(1): 8.
- [40] 黄怀国 张红平 郑志新等. 纳米结构导电聚合物和半导体膜的组装和表征[J]. 厦门大学学报, 2001, 40(2): 459.
- [41] 李剑锋 姚连增 蔡维理等. 氮化硼包覆纳米氧化锌体系的光致发光特性研究[J]. 物理学报, 2001, 50(8): 1623.
- [42] 刘洪涛 夏熙. 电极用纳米 Ag_2O 的电化学性能研究. I 纳米 Ag_2O 的制备及表征[J]. 化学学报, 2000, 58(8): 992.
- [43] 陈林深 吕光烈 许裕生等. 铬在纳米晶氧化铁中的掺杂研究[J]. 化学学报, 2000, 58(7): 925.
- [44] 李国辉 李春忠 吕志敏. 纳米氧化钛颗粒表面处理及表征[J]. 华东理工大学学报, 2000, 26(6): 639.
- [45] 廖莉玲 刘吉平 徐业大. 某些纳米氧化物的合成及抑烟性能研究[J]. 贵州大学学报, 2002, 19(3): 247.
- [46] 李清文 高宏 黄昊等. 血红蛋白与 NO 分子间相互作用的电化学表征[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(8): 1373.
- [47] 焦桓 罗发 周万城. 纳米吸波材料研究与发展趋势[J]. 宇航材料工艺, 2001, 31(5): 9.
- [48] 刘福春 韩恩厚 柯伟. 纳米复合涂料的研究进展[J]. 材料保护, 2001, 34(2): 1.
- [49] 李启广 郑激文 刘忠范. 基于AFM纳米氧化技术的金纳米粒子定点组装[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(7): 1216.
- [50] 喻德忠 蔡汝秀 潘祖亭. 纳米级氧化铁的合成及其对六价铬的吸附性能研究[J]. 武汉大学学报(理学版), 2002, 48(2): 136.

Development and Status Quo of Nano-oxide Research in the Recent Decade

ZHONG Qing-dong¹, LI Yong-guang², ZHOU Shun-zhi¹, ZHOU Guo-ding¹

(1. Dept. of Environmental Engineering, Key Laboratory of State Power Corporation of China, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China;

2. Dept. of Thermal Power Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China)

Abstract: In this paper, a review with 50 references was given on the status quo of nano-oxide research in the recent decade in China in terms of their new development, fabrication, characteristics and application. and some new fabrication methods are also introduced.

Key words: Nanomaterial; oxide; research; development