

辐射化学合成纳米材料的研究进展和展望

刘允萍¹ 张曼维 钱逸泰

(中国科技大学应用化学系 合肥 230026)

王昌燧

(中国科技大学结构成分分析中心 合肥 230026)

摘要 对近几年辐射化学合成纳米材料的进展作了详细的综述,介绍了这种方法的合成工艺,评价了它的优缺点,并对这种方法在纳米材料的合成领域的广泛应用前景作了讨论。

关键词 辐射合成, 纳米材料

纳米科学技术是近十年来刚刚兴起并受到普遍关注的一个新领域。它的诞生和发展开辟了人们认识自然和改造自然的新途径。纳米科学技术涵盖广泛,涉及到物理、化学、材料科学等学科。其中的纳米材料科学作为材料科学的一个新的分支因在理论上的重要意义和应用上的巨大潜力而成为研究的前沿热点^[1,2]。

纳米材料一般定义为由1~100 nm的微小颗粒组成的体系^[3],可分为纳米微粒和纳米固体两个层次,包括纳米粉体材料和纳米结构材料。它们因组成颗粒尺寸小、比表面大和量子尺寸效应而具有不同于常规固体的新特性。物理上表现为热学性能、磁学性能、光学性能、表面活性等异常,化学上表现为强的吸附和凝聚性、活泼的化学反应性等。这些独特的性能决定了纳米材料在磁性、光学、陶瓷、催化、传感等方面有着广阔的应用前景。

纳米材料的研究一般包括两个方面的内容:一是系统地研究纳米材料的结构、性能和谱学特征,通过与常规材料的对比,找出纳米材料的特殊规律,建立描述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;二是发展新型的纳米材料,包括寻找新的纳米材料的制备方法和制备新的高质量纳米材料。从逻辑上讲,高质量的纳米材料是进行纳米材料的结构和性能研究的起点,因此,纳米材料的制备研究是纳米材料科学的基础和重要方面。纳米材料的制备方法大约有十几种,一般分为物理法和化学法。物理方法主要是气体蒸发-冷凝法^[1,4],化学方法包括溶胶-凝胶法(胶体化学法)^[5,6]、水热法(高温水解法)^[7]、沉淀法^[8,9]、激光诱导化学气相沉积法(LICVD)^[10]等。这些方法中,以气体蒸发-冷凝法最为成功,应用也最为广泛,可以制备大部分纳米金属和金属氧化物以及合金,粒度和粒度分布均可控制,且产物表面清洁,适宜于结构和性能研究。但低蒸汽压的难熔金属不能用这种方法制备,合金的组分也难以控制。另外还存在金属蒸汽和炉体材料发生化学反应的可能性,粒子的尺寸和分布的控制也较为困难。化学法中的溶胶-凝胶法适宜于制备纳米金属氧化物和复合氧化物,制备温度低,产品纯度高,且化学均匀性好。但用这种方法制备的纳米

国家自然科学基金和国家教委博士点基金资助课题

¹ 现在中国科技大学精密机械与精密仪器系

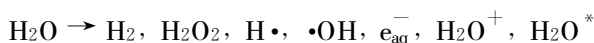
收稿日期:初稿 1996-07-05,修回 1996-09-23

材料烧结性能差, 制备周期较长。水热法可制备金属氧化物, 复合氧化物和少数几种金属。这种方法制备的纳米材料较为纯净, 粒度均匀。沉淀法可用于制取难溶氧化物, 氢氧化物, 无机盐等纳米粉末。产品的纯度高, 组成均匀, 但从溶液中带出的杂质离子影响粉末的烧结性能, 且清除较烦琐。激光诱导化学气相沉积法是近年来刚刚建立的新方法, 可以制备单质、无机化合物和复合材料的纳米粉末。此方法可在低温下完成, 粒度可以精确控制, 且纳米材料具有清洁表面、无粘结、粒度均匀, 容易制备出几纳米至几十纳米的晶态和非晶态的纳米微粒。这些方法一般需要真空、高温等条件, 合成的工艺较为复杂。

近几年在中国科技大学建立起来的 γ 辐射合成方法不需要真空、高温等条件, 在常温和常压下即可操作, 而且合成工艺简单, 成本低廉, 是一种很有发展前途的纳米材料合成方法。这种方法发展很快, 已经在纳米金属材料、纳米合金材料和纳米氧化物材料的制备方面显示了它的优越性。

1 辐射化学合成纳米材料基本原理

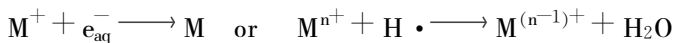
辐射化学合成方法制备纳米材料所用 γ 辐射源主要是 ^{60}Co 源。其基本原理如下^[11]: 水接受辐射后被激发, 并发生电离, 其初级过程可总结为下式



其中的 $\text{H}\cdot$ 和 e_{aq}^- 活性粒子是还原性的, e_{aq}^- 的标准还原电位为 -2.77 V , $\cdot\text{H}$ 的某些还原电位为 -2.13 V , 具有很强的还原能力, 可以还原水溶液中的某些金属离子。加入异丙醇或特丁醇清除氧化性自由基 $\cdot\text{OH}$, 水溶液中的 e_{aq}^- 和 $\text{H}\cdot$ 即可以逐步把溶液中的金属离子还原为金属原子或低价金属离子^[12, 13]



.....



.....



然后新生成的金属原子聚集成核, 生长成纳米颗粒, 从溶液中沉淀出来。

2 辐射化学方法合成胶体的研究

辐射化学方法合成纳米材料与辐射化学方法合成胶体溶液的原理一样, 胶体颗粒也在 $1 \sim 100\text{ nm}$ 之间。辐射化学合成胶体的成功给辐射化学合成纳米材料提供了有益的启示。

辐射化学方法合成胶体的研究早在 1960 年就已经开始, 1962 年 Fujita 等^[14]发现 γ 辐射氯金酸的溶液可以形成金的溶胶, 此后法国的科学家用 γ 辐射反应方法合成了一些很容易被还原的贵金属胶体^[14~21], 如 Pt 胶、Ir 胶、Ag 胶等^[15~18]。这些贵金属胶体一般用作水分解的催化剂。用辐射化学方法合成贵金属胶体对辐照溶液的 pH 值要求不严格, 在酸性条件、中性条件和碱性条件下都可以制备出来, 只要保持辐照溶液不出现沉淀即可。因贵金属具有的惰性, 其胶体溶液不需要惰性气氛的保护。总而言之, 贵金属胶体溶液制备工艺相对简单, 容易制备出来。

用 γ 辐射方法也制备了一些较活泼的金属胶体, 如 Tl 胶、Cd 胶和 Cu 胶^[22~26], 这些胶体反应性太强, 不能在空气中稳定下来, 对其性能不可能作详细的研究。

1985 年以后, 大部分非贵金属胶体^[12, 26~30], 如铁胶、铅胶、钴胶、镍胶以及非贵金属和非贵金属合金^[12, 27~29], 非贵金属和贵金属合金等采用辐射方法被制备出来^[27, 30]。非贵金属胶体的制备较为困难, 要保证如下几个条件: (1) 辐照溶液在碱性条件下, 这是因为碱性条件可以降低 H_3O^+ 的浓度, 以避免发生 $\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{H}\cdot + \text{H}_2\text{O}$ 的反应消耗 e_{aq}^- , 而在 $\text{pH} > 10$ 时, 这个反应逆向进行, 生成 e_{aq}^- ^[11]。(2) 加入足够的 $\cdot\text{OH}$ 自由基清除剂, 如异丙醇、聚乙烯醇、甲酸等, 使 $\cdot\text{OH}$ 自由基保持极低浓度, 阻止还原产物重新被氧化。(3) 提高金属离子的浓度以利于还原产物的聚集成核和颗粒长大。(4) 加入表面活性剂, 控制颗粒的大小。由于金属离子浓度的提高, 加入表面活性剂是必需的, 否则颗粒较大, 会从溶液中沉淀出来。(5) 保持辐照溶液的惰性气氛。可提高辐照的 G 值, 且保证胶体溶液的稳定存在。

以上 γ 辐射制备胶体的这些研究成果, 为辐射化学合成纳米材料的成功奠定了基础。

3 辐射化学合成纳米材料的进展状况

1985 年, 法国科学家 Belloni 和其同事们用磁铁从胶体溶液中分离出金属钴和镍的纳米微粒^[12]。1992 年, 中国科技大学建立起辐射制备纳米材料的方法^[31], 并在随后的几年内得到迅速发展。辐射化学制备纳米材料的发展大致可分为两个阶段: 一是纳米金属粉末的制备, 包括贵金属纳米粉末的制备和非贵金属纳米粉末的制备两部分; 二是纳米金属氧化物的制备。

贵金属纳米粉末的合成工艺相对气体蒸发—冷凝法、化学还原法显得非常简单, 对制备条件要求较低, 因为贵金属离子的还原电位很高, 容易从溶液中还原出来。制备工艺分三步: (1) 溶液配制和处理。把金属盐溶解在蒸馏水中, 加入一定量的异丙醇和表面活性剂, 然后通氮气饱和。(2) 溶液辐照。把处理完毕的溶液放入辐照场中辐照。对于贵金属的纳米粉末的制备, 辐照剂量很小, 一般在 $10^3 \sim 10^4$ Gy 量级。(3) 辐照体系后处理, 辐照后的溶液以胶体形式存在, 需通过水热处理, 纳米颗粒才能沉淀出来。沉淀经分离后洗涤和干燥即得产品。所以, 一些贵金属的纳米粉末如纳米金粉、纳米银粉、纳米钯粉和铂粉等采用 γ 辐照与水热处理相结合的方法被制备出来^[31~33]。通过对制备条件, 包括金属离子的浓度、OH 自由基清除剂的浓度、表面活性剂的种类和浓度、辐照剂量、水热处理的温度和时间详细研究, 制得了平均粒度小于 10 nm 且具有较窄粒度分布的贵金属粉末。表 1 表明了纳米银粉的制备条件和粉末的平均粒度的对应关系, 这方法是典型的贵金属纳米粉末的制备条件的研究方法^[32]。该实验在 2.1×10^{15} Bq 的 ^{60}Co 源中进行, 剂量率在 $0.80 \sim 0.85$ Gy/min。

Tab.1 The correlation between the experimental conditions and the average particle sizes
of nanocrystalline silver powders

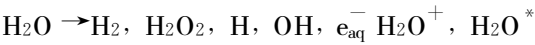
Sample	solution	Irradiation Temperature and dose/0 ⁴ Gy time of hydrothermal treatment/°C, h		Average size of silver particle/nm
1	0.1 mol/L AgNO ₃ +4.0mol/L (CH ₃) ₂ CHOH	1.8	105, 3	47
2	0.1 mol/L AgNO ₃ +4.0mol/L (CH ₃) ₂ CHOH +0.1mol/L C ₁₂ H ₂₅ NaSO ₄	4.3	105, 2	13
3	0.05mol/L AgNO ₃ +6.0mol/L (CH ₃) ₂ CHOH +0.1mol/L C ₁₂ H ₂₅ NaSO ₄	3.0	105, 1	15
4	0.05mol/L AgNO ₃ +6.0mol/L (CH ₃) ₂ CHOH +0.1mol/L C ₁₂ H ₂₅ NaSO ₄	2.4	105, 1	8
5	0.05mol/L AgNO ₃ +6.0mol/L (CH ₃) ₂ CHOH +0.1mol/L C ₁₂ H ₂₅ NaSO ₄	1.1	105, 1	9
6	0.05mol/L AgNO ₃ +6.0mol/L (CH ₃) ₂ CHOH +0.1mol/L C ₁₂ H ₂₅ NaSO ₄	0.77	105, 1	10
7	0.05mol/L AgNO ₃ +6.0mol/L (CH ₃) ₂ CHOH +0.1mol/L C ₁₂ H ₂₅ NaSO ₄	1.1	Precipitation	23
8	0.05mol/L AgNO ₃ +6.0mol/L (CH ₃) ₂ CHOH +0.1mol/L C ₁₂ H ₂₅ NaSO ₄	1.1	150, 1	31
9	0.05mol/L AgNO ₃ +6.0mol/L (CH ₃) ₂ CHOH +0.1mol/L C ₁₂ H ₂₅ NaSO ₄	1.1	150, 26	35
10	0.05mol/L AgNO ₃ +6.0mol/L (CH ₃) ₂ CHOH +0.1mol/L C ₁₂ H ₂₅ NaSO ₄	1.1	210, 1	43
11	0.05mol/L AgNO ₃ +6.0mol/L (CH ₃) ₂ CHOH +0.1mol/L C ₁₂ H ₂₅ NaSO ₄	3.0	105, 1	13

表 1 中样品 2 的粒度分布集中在 10~25 nm 范围内, 约占 80%。非贵金属的纳米粉末的合成工艺相对贵金属的合成要复杂一些。这主要是因为非贵金属的还原电位较低, 还原相对困难, 且产物容易被氧化。为使金属离子容易被还原, 应将溶液调至碱性。碱性条件下沉淀的金属离子可加入配合剂如 EDTA 等调节。溶液的辐射剂量要高于贵金属溶液的辐射剂量, 一般在 5×10⁴ Gy 左右。干燥过程要保持较低的温度, 且要在真空状态或惰性气氛下干燥, 才能保证产品的纯度且颗粒不长大。

采用以上工艺条件, 纳米金属的铜粉、钨粉、镉粉、锡粉、铅粉、镍粉、锑粉和铋粉都已被制备出来^[33~39]。纳米粉末的平均粒度一般都可以控制在 10~20 nm 范围内。在最佳工艺条件下制备出来的纳米材料的平均粒度大约在 10 nm。表 2 是纳米钨粉制备方法和条件的详细研究, 其它活泼金属的制备研究方法与之相似。实验在 1.8×10¹⁵ Bq 的⁶⁰Co 源中进行, 剂量率 0.70~0.75 Gy/min。

γ 辐射方法开始只是用于纳米金属粉末的合成。其实作为一种新的合成方法其潜力还有待开拓。纳米氧化物的合成一般采用沉淀法、溶胶-凝胶法和水热法, 作者在总结纳米金属粉末的制备研究基础上成功地将 γ 辐射方法用于纳米氧化物粉末的合成。

γ 辐射方法用于制备纳米氧化物材料的研究开始于 1994 年。利用这种方法将 Cu₂O 这种在水溶液中不能稳定而在固态稳定的纳米粉末从水溶液中制备成功^[41]。其基本原理如下:



其中 e_{aq}^- 和 Cu^{2+} 发生还原反应



(1) 式的反应速率常数 $K=3\times10^{10}\text{ mol}^{-1}\text{ L s}^{-1}$ ^[40], Cu^+ 在水溶液中可能进一步被 e_{aq}^- 还原为 Cu 原子, 或发生歧化反应



(2) 式的反应还原电位 $E_{Cu^+/Cu^0}=-2.70\text{ V}$ ^[21], 歧化反应的速率很大, 因此要使还原反应停留在 Cu^+ 阶段, 必需严格控制条件。研究表明, 高 Cu^{2+} 的浓度和溶液的 pH 值在 4~ 4.5 范围内可得到单相的 Cu_2O 纳米粉末, 纳米粉末的平均粒径最小可达到 14 nm。采用这种方法, 以 $KMnO_7$ 为原料通过控制 $KMnO_7$ 的浓度、溶液的 pH 和 $\bullet OH$ 自由基清除剂异丙醇的浓度, 可以分别得到单相 MnO_2 和 Mn_2O_3 粉末^[42], 其中 MnO_2 的最小平均粒径约为 6 nm。

Tab. 2 The correlation between the experimental conditions and the average particle sizes of nanocrystalline indium powders

Sample	C_{In}^{3+} /mol L ⁻¹	Surfactant	pH	Isopropanol /mol L ⁻¹	Radiation-dose /10 ⁴ Gy	Average size /nm	yield /%
1	0.001	0.1%PVA	10	1	5.14	30	
2	0.005	0.1%PVA	10	1	5.14	29	
3	0.01	0.1%PVA	10	1	5.14	32	47
4	0.1	0.1%PVA	10	1	5.14	38	40
5	0.2	0.1%PVA	10	1	5.14	40	34
6	0.01	0.2%PVA	10	1	5.14	22	
7	0.01	0.5%PVA	10	1	5.14	12	
8	0.01	0.005 mol/LSDS	10	1	5.14	20	
9	0.01	0.01mol/LSDS	10	1	5.14	14	44
10	0.01	0.1%PVA	10	0.1	5.14	38	40
11	0.01	0.1%PVA	10	0.5	5.14	35	45
12	0.01	0.1%PVA	10	1	6.24	47	59
13	0.01	0.1%PVA	10	1	8.84	59	70

由于水合电子能有效地还原金属离子, 当金属离子高浓度时, 生成的金属原子或低价金属离子浓度较大, 集结的几率提高, 可能来不及依晶格规律排列就聚集成纳米颗粒, 这样就形成了纳米非晶材料。以 $(NH_4)_2MoO_4$ 为原料, 采用 γ 辐射方法成功地制备了非晶纳米 MoO_2 粉末^[43], 这是世界上首次制备出这种纳米材料, 和氢气还原法相比, 技术难度和制备成本大大降低, 采用这种方法还合成了非晶纳米锑粉和非晶纳米 Fe_2O_3 粉^[39]。另外, 这种方法还成功地用于制备纳米 $Cu-Ag$ 合金和 $Cu-Au$ 合金^[33], $Pd-Cu_2O$ 复合催化剂^[44]。和溶胶-凝胶法结合制备出非晶- Ag 的纳米复合材料^[45]。

辐射化学合成方法用于纳米材料的制备研究才开始几年, 已在贵金属纳米材料制备、较活泼金属纳米材料制备和金属氧化物纳米材料的制备方面取得了突破性进展, 纳米非晶材料、纳米合金材料、纳米复合材料的合成方法相比, 这种方法具有如下几个突出优点: (1) 不需要高温和高压条件, 也不需要低温冷却等, 在常温常压下即可操作。(2) 不需要在体系中加入还原剂, 电离辐射水溶液体系自然产生具有极高还原能力的水合电子和 $H\bullet$ 自由基。(3) 制备工艺简单, 周期短, 辐照剂量一般在 $10^3\sim10^4Gy$ 。(4) 产品粒度容易控制, 一般可

以获得平均粒度 10 nm 左右粉末。(5) 这种方法的产率高, 贵金属纳米粉末产率可以达到 95% 以上, 活泼金属纳米粉末也可达到 70% 以上。(6) 制备成本低。但这种方法也存在一些缺点, 为控制粒度大小而加入体系的表面活性剂包裹在纳米颗粒表面, 要多次清洗才能获得较为纯净的产品, 而洗涤的过程也是产品不断流失的过程, 从而导致产率降低, 因此产品的纯度和提高产率是矛盾的。

4 辐射化学合成纳米材料展望

根据辐射化学方法合成胶体和纳米材料的研究成果与辐射化学和无机化学的基本原理可以作出如下的推测, 只要条件选择合适, 辐射化学合成方法可以在合成以下几种纳米材料方面获得成功。

4.1 纳米合金材料的制备

利用 γ 辐射方法合成纳米合金粉末的研究才刚刚开始, 以贵金属为基体 Ag—Cu 和 Au—Cu 的合金已经合成出来^[31,33], 采用此种方法大量的合金胶体制备成功^[27,29], 为纳米合金的合成打下了基础。从水溶液中制备纳米合金材料的技术关键是能够控制两种或多种金属同时被还原, 改变还原电位不同导致竞争反应形成的金属离子逐个被还原的不利结果。

4.2 较活泼纳米金属材料的制备

因为水合电子的还原能力几乎强于所有化学还原剂, 所以这种方法可以制备常规化学还原方法难以制备的活泼金属, 如稀土金属的纳米粉末等。因纳米材料本身具有的比常规材料更高的化学活性, 保持整个纳米材料制备过程的惰性环境肯定是必需的。

4.3 纳米金属硫化物的制备

纳米金属氧化物和胶体硫化物的制备成功可能为纳米硫化物的制备打下基础。硫以胶体硫的方式加入体系, 金属以离子形式存在, 辐照过程产生的水合电子同时还原金属离子和胶体硫, 即可形成低价金属的硫化物。

4.4 纳米复合材料的制备

γ 辐射合成方法在纳米复合材料的制备方面存在着巨大的潜力, 一方面因为这种方法本身具有的优越性, 使其可以直接合成加载体或基体的纳米复合材料, 包括无机载体-纳米材料和高分子载体-纳米材料, 另一方面由于这种方法可以和其它的合成方法相结合, 如和水热合成法、溶胶-凝胶合成法结合, 可以大大地扩展这种方法制备纳米复合材料的范围。

4.5 纳米薄膜材料制备

纳米薄膜一般用气相沉积法和溶胶-凝胶法等方法制备^[46,47], γ 辐射方法能够利用水合电子还原制备金属和氧化物、硫化物的溶胶, 因此可以用这种方法制备金属、氧化物和硫化物的纳米颗粒薄膜。

4.6 纳米非晶粉末的制备

根据无机化学的基本原理, 当物质在水溶液中的浓度超过其 K_{sp} 后, 物质会凝结成核。在过饱和状态, 物质向核表面扩散的速度大于从核表面扩散向溶液的速度, 颗粒可以长大。当物质向核表面扩散的速度大于核的生长速度, 核表面的原子或离子来不及以有序的方式排列起来, 而以杂乱无章的形式堆砌在一起, 形成一种无定形的固体粉末, 就是非晶。当然形成非晶还有其它原因。因为 γ 辐照合成方法可以在水溶液中进行, 当 γ 辐照制备纳米粉末获

得成功时, 可以在此基础上, 提高浓度或改变其它的制备条件制备出纳米非晶粉末。

4.7 团簇的制备

现在团簇的研究正蓬勃兴起^[48], 团簇的研制已成为团簇研究的一个基本内容。 γ 辐射方法已成功地制备出由表面活性剂包裹分散在水相中的一些贵金属团簇, 如包含几个银原子的银团簇等, 并且可以使其稳定几个小时^[49~51]。如条件选择合适, 应该可以制备出尺寸小于 1 nm 的团簇体系。

参 考 文 献

- 1 Gleiter H. Prog Mater Sci, 1989, 33: 223
- 2 王广厚, 韩 民. 物理学进展, 1990, 3: 248
- 3 张立德, 牟季美. 纳米材料学. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1994
- 4 Kimoto K K, Kamitya Y, Nonoyama M *et al.* Japan J Appl Phys, 1963, 2: 702
- 5 Jo K H, Yoon K H. Mater Res Bull, 1989, 24: 1
- 6 Hench L L, Vlrch D R. Sci of Ceramic Chem Processing. Wiley, New York: 1986
- 7 Qian Y, Chen Q, Chen Z *et al.* J Mater Chem, 1993, 3: 203
- 8 Lee M H, Halliyal A, Newnham R E. J Am Ceram Soc, 1989, 72: 986
- 9 Fox G R, Adair J H, Newnham R E. J Mater Res Bull, 1990, 25: 3636
- 10 Samy El-Shall M, Slack W *et al.* J Phys Chem, 1994, 98: 3067
- 11 张曼维. 辐射化学入门, 合肥: 中国科技大学出版社, 1993
- 12 Marignier J L, Belloni J, Delcourt M O *et al.* Nature, 1985, 317: 344
- 13 Henglein A, Janata E, Fojtik A. J Phys Chem, 1992, 96: 4734
- 14 Fujita H, Izawa M, Yamazaki H. Nature, 1962, 196: 666
- 15 Delcourt M O, Keghouche N, Belloni J. Nouv J Chim, 1983, 7: 131
- 16 Delcourt M O, Keghouche N. Nouv J Chim, 1985, 9: 235
- 17 Belloni J, Delcourt M O, Leclerc C. Nouv J Chim, 1982, 6: 507
- 18 Henglein A, Tausch-Tremel R. J Colloid and Interface Sci, 1981, 80: 84
- 19 Delcourt M O, Belloni J, Marignier J L *et al.* Radiat Phys Chem, 1984, 23: 485
- 20 Decourt M O, Belloni J. J Radio Chem Radioana Lett, 1973, 13: 329
- 21 Henglein A. Ber Bunsenges Phys Chem, 1977, 81: 556
- 22 Henglein A. J Phys Chem, 1979, 83: 2858
- 23 Bulter J, Henglein A. Radiat Phys Chem, 1980, 15: 603
- 24 Buxton G V, Rhodes T, Sellers R M. JCS Faraday Trans I, 1982, 78: 3341
- 25 Henglein A. Ber Bunsenges Phys Chem, 1980, 84: 253
- 26 Buxton G V, Green J C. J Chem Soc Faraday I, 1978, 74: 697
- 27 Belloni J, Marignier J L, Delcourt M O. US Patent 4, 629, 709 (Dec.16, 1986)
- 28 Johnston F J. Radiat Phys Chem, 1989, 33: 113
- 29 Belloni J, Marignier J L, Delcourt M O. US Patent 4, 745, 094 (May 17, 1988)
- 30 Henglein A, Gutierrez M, Janata E *et al.* J Phys Chem, 1992, 96: 4598
- 31 Chen Z, Chen B, Qian Y *et al.* Acta Metall Sinica B, 1992, 5: 407
- 32 Zhu Y, Qian Y, Zhang M *et al.* Mater Lett, 1993, 17: 314
- 33 朱英杰. 中国科技大学博士论文, 1994

- 34 Zhu Y, Qian Y, Zhang M *et al*. Mater Sci Eng B, 1994, 23; 116
- 35 Liu Y, Qian Y, Zhang M *et al*. Mater Lett, 1996, 26; 81
- 36 Zhu Y, Qian Y, Zhang M *et al*. Mater Trans JIM, 1995, 36; 80
- 37 Zhu Y, Qian Y, Zhang M *et al*. J Mater Sci Lett, 1994, 13; 1243
- 38 Liu Y, Qian Y, Wang C *et al*. Mater Res Bull, 1996, 31; 973
- 39 刘允萍. 中国科技大学博士论文, 1996
- 40 Anbar M, Bambeneck M, Ross A B. Nat Stand Ref Data Ser, Nat Bur Stand, 1973, 43; 773
- 41 Zhu Y, Qian Y, Zhang *et al*. Mater Res Bull, 1994, 29; 377
- 42 Liu Y, Qian Y, Zhang Y *et al*. Mater Lett, (in the Press)
- 43 Liu Y, Qian Y, Zhang M *et al*. Mater Res Bull, 1996, 31; 1029
- 44 Zhu Y, Lin P, Qian Y *et al*. Chin J Chem Phys, 1995, 8; 274
- 45 Zhu Y, Qian Y, M-Zhang M *et al*. J Mater Chem, 1994, 4; 1619
- 46 Ruckschloss M, Landkammer B, Veprek S. Appl Phys Lett, 1993, 63; 1474
- 47 Tanaka K, Yoko T, Atarash M *et al*. J Mater Sci Lett, 1989, 8; 83
- 48 王广厚. 物理学进展, 1993, 13; 266
- 49 Henglein A. Chem, Phys Lett, 1989, 154; 473
- 50 Henglein A. Chem Rev, 1989, 89; 1861
- 51 Ershov B G, Janata E, Henglein A. J Phys Chem, 1993, 97; 339

PROGRESS AND PROSPECT OF SYNTHESIS OF NANOMETRED MATERIALS BY RADIATION METHOD

Liu Yunping Zhang Manwei Qian Yitai

(Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Wang Changsui

(Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

ABSTRACT Detailed progress of nanometred materials by γ -radiation method is reviewed in this paper. The sybnetic technology, advantage and disadvantage of this method are introduced. The prospect of this method in the field of synthesis of nanometred materials is foreseen.

KEYWORDS Radiation synthesis, Nanometred materials