



γ 射线辐射技术制备纳米材料

孙天鸣, 董利民, 郭文利, 梁彤祥

(清华大学 精细陶瓷北京市重点实验室, 北京 100084)

摘要: 介绍目前纳米材料的应用情况和制备方法, 重点介绍 γ 射线辐照技术制备纳米材料的原理, 以及在 CdS、γ-Fe₂O₃、Cu、络合物等纳米颗粒制备方面的研究新成果, 并对 γ 射线辐照技术制备纳米材料的未来发展情况进行展望。

关键词: γ 射线; 辐照技术; 纳米颗粒

中图分类号: TB383

文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2011)06-0009-03

Preparation of Nano-particles by γ Ray Radiation Technique

Sun Tianming, Dong Limin,

Guo Wenli, Liang Tongxiang

(Beijing Key Lab of Fine Ceramics, Tsinghua University,
Beijing 100084, China)

Abstract: The application and preparation of nano-sized materials was reviewed, the preparation principle of γ ray radiation technique and the new research achievements in preparing CdS, γ-Fe₂O₃, Cu and complexes were especially introduced. The development of preparing nano-particles by γ ray radiation technology was predicted.

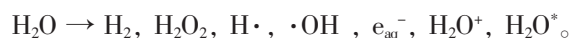
Key words: γ ray; radiation technique; nano-particles

纳米材料的纳米尺寸特性不仅是其一个特点,更是其一个十分重要的优势,这种优势可以给纳米材料带来许多优秀特性,诸如电子传感、光学、磁学、化学催化等特性,而这些优秀特性是微米级甚至更大尺寸量级材料所不具备的^[1]。纳米材料所具备的优秀特性使得其在研究和工程中将有广泛的应用,随之也要求有相应的制备技术。目前的制备方法从大方面说一般分为 3 类,即物理法、化学法以及综合方法^[2]。在这 3 大类中以化学的方法居多,如溶胶-凝胶法、水热合成法等。其中溶胶-凝胶法的应用比较广泛,其具有反应物种多、各组分混合均匀性好、合成温度低、过程易控

制等优点,但该法的不足之处是必须进行后处理才能得到纳米颗粒,而且纳米颗粒容易发生团聚^[3]。而水热合成法具有其简单、易实现的工艺条件,能调节温度、压力可以控制微粒的尺寸和形态等优点,也存在制备理论不成熟、产率不高等问题。最近几年,使用 γ 射线制备纳米材料成为一种制备纳米材料的新型方法^[2,4-5]。γ 射线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,不需要在体系中加入还原剂,成本低廉,γ 射线穿透能力强,反应条件均匀,通过控制剂量、时间、pH 值以及加入合适的表面活性剂,可以控制颗粒尺寸、形状等纳米材料的重要特性。目前,该方法已经广泛应用于制备纳米晶体金属、纳米合金、纳米金属氧化物、纳米金属硫化物以及纳米聚合物。

1 制备原理

γ 射线制备纳米材料的原理如下:溶液中的水接受 γ 射线辐射后被激发,并发生电离,其初级过程为:



其中的 H· 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, H· 的某些还原电位为 -2.13 V, 具有很强的还原能力,这种还原能力正是制备各种纳米材料的根本能力。在利用辐照获得的还原性的同时,也不能忽视辐照出的氧化性物质以及原有的氧化性物质对制备过程的负面影响。为除去辐照出的氧化性物质,往往要在溶液中加入异丙醇,而要除去水中的溶解氧,一般要在制备前通以 30 min 的氮气。通过以上的操作就为辐照制备提供了足够好的溶液环境^[6-12]。到目前为止,已用 γ 射线辐射工艺制备纳米粒子有 Ag, 纳米氧化物颗粒如 TiO₂、Fe₃O₄ 和 Mn₂O₃, 纳米复合材料如 Ag-TiO₂, 半导体硫化物材料如 CdS、CdSe 以及纳米介孔复合薄膜 Cu-TiO₂-SiO₂ 等^[6-14]。

2 制备技术的发展情况

1) CdS 纳米颗粒: CdS 具很强的光敏性,其在光敏电池上的应用潜力受到了广泛关注,在光电探测器等的一些光电转化装置以及太阳能电池薄膜上的应用

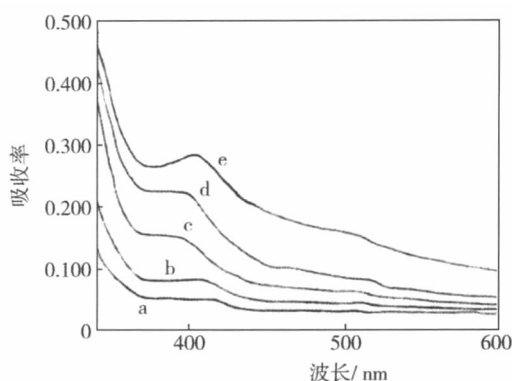
收稿日期: 2011-08-23。

第一作者简介: 孙天鸣(1987-),男,博士研究生,研究方向为纳米材料。
电话: 010-62446808, E-mail: suntianming002@sina.com。

通信作者: 梁彤祥(1966-),男,博士,教授,研究方向为纳米材料。电话
010-89796111, E-mail: txliang@tsinghua.edu.cn。

也十分广泛。Yonghong Ni 等^[15]用 γ 射线辐照的方法得到了纳米 CdS 颗粒,具体过程为:先将适当量的纯氯化镉溶解在无水乙醇中,加入适当的二硫化碳和异丙醇;将溶液放在辐照强度为 2.22×10^{15} Bq 的 ^{60}Co γ 射线源中,辐射剂量达到 3.0×10^4 Gy 即得到的亮黄色 CdS 纳米颗粒。

如图 1^[15]所示,当辐照剂量增加时,吸收曲线大幅度红移。在 250 Gy 的剂量下,只有在紫外光区才能有很好的吸收率,剂量为 2 000 Gy 时,在可见光区也有很较好的吸收率。



(a)250 Gy; (b)500 Gy; (c)1 000 Gy; (d)1 500 Gy; (e)2 000 Gy.

图 1 CdS 吸收曲线特性与辐照剂量的关系

Fig.1 Absorption spectra of irradiated CdS ethanol solutions with various irradiation doses

2) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒有许多潜在性能,如在电磁装置、磁流体、电磁制冷、信息存储、生物医药、医学影像、催化等方面具有突出的性能。Jinhua Du 等^[16]用 γ 射线辐照的方法得到了纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒,该纳米颗粒具有超顺磁性。如图 2^[16]所示, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒的矫顽力接近于 0。

3) Cu 纳米颗粒: 刘亚建等^[3]用 γ 射线辐照的方法得到了纳米铜颗粒,使用的原料包括硫酸铜溶液、异丙醇、聚乙烯醇(PVA)、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等。当辐射剂量为 400 kGy 时,平均粒径为 13.1 nm。

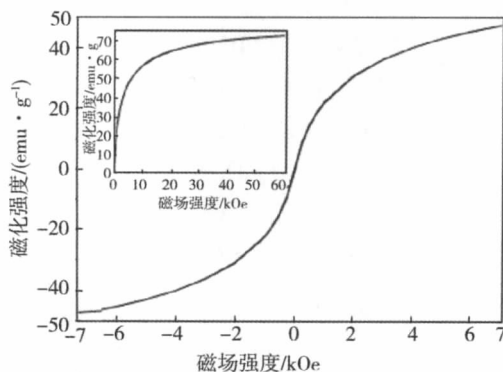


图 2 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒磁滞回线(300 K)

Fig.2 Hysteresis loop measurements of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nano-particles at 300 K

4) 络合物纳米颗粒: Hwa-Jung Kim 等^[1]用 γ 射线辐照制备 Ag-聚苯胺-SiO₂ 络合物,平均尺寸在 10~30 nm 之间,且拥有很好的稳定性和半导体特性。这种络合物的高导电性所产生的电信号反应在生物生理系统中可能起到很重要的作用。

精细陶瓷北京市重点实验室在辐射技术与材料相互作用方面也开展一些工作,主要包括 3 个方面:

- 1) 辐射对电缆护套和绝缘层材料老化性能的影响。
- 2) 辐射技术制备高分子聚合物,如梁彤祥等^[17]在苯乙烯单体中加入稳定剂聚乙烯基吡咯烷酮(PVP),分散介质乙醇和水,在 ^{60}Co γ 射线辐照下辐射引发分散聚合分离,烘干后即得到 1~2 μm 的聚苯乙烯微球粉体。通过控制辐射剂量可以控制微球的尺寸,采用小剂量辐射则可以获得纳米级聚苯乙烯微球。该工艺的优点是不使用引发剂,常温操作,而采用其他方法,如超声辐射制备聚苯乙烯时,则需要加入过硫酸钾作为引发剂。
- 3) 辐射技术降解含有高分子的废水等。

3 结束语

γ 射线辐照制备纳米材料具有制备方法简单、可控性强、成本低廉等优势,在未来应用中有广阔的应用前景。目前涉及的材料还不多,需要广大科学工作者的大力研究。该方法对于产物形态的可控性较强,如改变 pH 值、辐照剂量以及是否加入表面活性剂等制备参数都可以改变最终产物的晶粒度以及各种物理和化学的性能,目前这种研究大多停留在尝试的阶段,并未从理论上加以解释,更多的理论研究需要加强。另外, γ 射线辐照将对材料晶格、缺陷发生改变,因此改变材料的物理化学以及其他性能,该方面还没有见到研究报道。

参考文献(References):

- [1] KIM Hwa-Jung, PARK Sang-Hyun, PARK Hae-Jun. Synthesis of a new electrically conducting nano-sized Ag-polyaniline-silica complex using γ -radiolysis and its biosensing application[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2010, 79: 894-899
- [2] 王晓娟, 刘学武, 夏远景, 等. 超临界水热合成制备纳米微粒材料[J]. 化学工业与工程技术, 2007, 28(2): 18-20
- [3] 朱世东, 徐自强, 白真权, 等. 纳米材料国内外研究进展: 纳米材料的应用与制备方法[J]. 热处理技术与装备, 2010, 31(4): 1-8
- [3] 刘亚建, 谭媛媛, 章月红, 等. ^{60}Co γ 辐照制备纳米铜粉的研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2010, 28(2): 87-89
- [4] 陆彩飞, 王秀峰, 苗鸿雁. 纳米硅酸铝的水热合成[J]. 硅酸盐学报, 2000, 28(1): 87-90
- [5] 阎鑫, 胡小玲, 岳红, 等. 纳米铁酸锌的水热合成[J]. 化学通报, 2002(9): 623-626
- [6] HAN H J, KIM J I, NHO Y C. Synthesis of crystalline TiO₂ nanoparticles by gamma irradiation method[J]. Journal of Macromolecular

(下转第 19 页)

太强或太弱都会导致散银的产生且包覆不均匀。

2) 随着还原剂浓度的增加,二氧化硅微球表面银颗粒的大小及银壳层厚度随之增大,包覆也越来越致密,因此在保证还原剂的量足够还原溶液中银的情况下,可通过适当调节还原剂的浓度来达到控制银粒径大小和银壳层厚度的目的。

3) 二氧化硅表面银颗粒的大小及银壳层厚度随反应温度的升高而变大,但是当温度超过 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后,温度的升高对形貌的影响反而不利,会导致出现散银以及包覆不均的现象出现,因此可在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下可通过调控温度得到所需粒径和壳层厚度的 SiO_2/Ag 核壳复合粒子。

参考文献 (References):

- [1] ZHANG J H, LIU J B, WANG S Z, et al. Facile methods to coat polystyrene and silica colloids with metal[J]. Adv Fun Mater, 2004,

14 (12): 1089–1093

- [2] ZHANG J, COOMBS N, KUMACHEVA E, et al. A new approach to hybrid polymer-metal and polymer-semiconductor particles[J]. Adv Mater, 2002, 14(7): 1856–1861
- [3] DAS N A, GEDANKEN A. A sonochemical approach to the surface synthesis of cadmium sulfide nanoparticles on submicron silica[J]. Appl Phys Lett, 1998, 72(5): 2514–2519
- [4] 黄征, 官建国, 王一龙. 玻璃微珠-银核壳纳米复合粒子的制备与表征[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(7): 882–886
- [5] WANG Yilong, GUAN Jianguo, SHAO Hanmei, et al. Preparation and properties of silver-coated glass microsphere core-shell particles on electromagnetic shielding materials[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2008, 36(3): 301–305
- [6] 邵寒梅. 纳米银壳复合粒子的制备与性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2008: 47–49
- [7] 丛秋滋. 多晶二维 X 射线衍射[M]. 北京: 科学出版社, 1997: 220–232
- [8] 黄征. 表面包银的核壳粒子的制备与表征[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2006: 36–37

(上接第 10 页)

Science: Pure and Applied Chemistry, 2004, A41(9): 1051–1058

- [7] ZHU Yingjie, QIAN Yitai, HUANG Hai, et al. Sol-gel radiation synthesis of titania-silver nanocomposites[J]. Materials Letters, 1996, 28: 259–261
- [8] YANG Qing, TANG Kaibin, WANG Feng, et al. A irradiation reduction route to nanocrystalline CdE (E=Se, Te) at room temperature[J]. Materials Letters, 2003, 57: 3 508–3 512
- [9] 倪永红, 葛学武, 张成城, 等. 非水体系中 CdS 纳米粒子的辐射制备[J]. 核技术, 2000, 23(8): 577–579
- [10] CHANG Shuquan, KANG Bin, DAI Yaodong, et al. A novel route to synthesize CdS quantum dots on the surface of silk fibers via radiation[J]. Materials Letters, 2008, 62: 3447–3449
- [11] WANG Shizhong, XIN Houwen, QIAN Yitai. Preparation of nanocrystalline Fe_3O_4 by γ -ray radiation[J]. Materials Letters, 1997, 33: 113–116

- [12] 倪小敏, 张小俊, 金翔, 等. $\text{Cu-TiO}_2\text{-SiO}_2$ 纳米复合薄膜光催化降解氨气性能的研究[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(11): 44–48
- [13] YOKSAN Rangrong, CHIRACHANCHAI Suwabun. Silver nanoparticles dispersing in chitosan solution: preparation by γ -ray irradiation and their antimicrobial activities[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 115: 296–302
- [14] NEPPOLIAN B, EDDY D R, SAKAI S. Preparation of TiO_2 nanoparticle photocatalysts by a multi-gelation method: the effect of pH change[J]. Res Chem Intermed, 2008, 34(1): 103–111
- [15] NI Yonghong, GE Xuewu, LIU Huarong. γ -irradiation preparation of CdS nano-particles and their formation mechanism in non-water system[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2001, 61: 61–64
- [16] DU Jinhua, LIU Huarong. Preparation of superparamagnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles in nonaqueous medium by γ -irradiation[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006, 302: 263–266
- [17] 梁彤祥, 王娟, 阎迎辉. 苯乙烯微球的辐照分散聚合工艺: 中国, 1587286[P]. 2005–03–02