

超微细颗粒体系微观结构的研究进展

昌 庆, 沈 琴, 李敬生

(江苏大学 化学化工学院, 江苏 镇江 212013)

摘 要: 简述了近年来国内外超微细颗粒结构特征及其聚团机理的研究进展, 这些特征包括: 径向分布函数、分形维数、配位数等系统静态结构性质和在流体媒介中外力场作用下超微细颗粒的聚团机理等动态性质, 探讨了超微细颗粒的微观结构研究的发展方向。

关键词: 超微细颗粒, 微观结构, 簇团

中图分类号: TB383 文献标识码: A

文章编号: 1008-5548(2005)06-0033-04

Progress in Microstructure of Superfine Particles System

CHANG Qing, SHEN Qin, LI Jing-sheng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University,
Zhenjiang 212013, China)

Abstract: The current progress in microstructures and their clusters of superfine particles at home and abroad was described briefly. Those features include: system static-structure properties, such as radial distribution function, fractal dimension, coordination number etc.; and system dynamic properties, i.e. aggregating mechanism of superfine particles under external forces in fluid. The next direction of investigation in microstructures of superfine particles was discussed.

Key words: superfine particles; microstructures; clusters.

近年来, 超微细颗粒的微观结构的研究是一个十分活跃的领域, 其重点在于阐明外力场控制下超微细颗粒的微观结构及其聚团机理。在超微细颗粒研究的领域里, 实验研究和计算机模拟起了同等重要的作用。实验研究中, 主要围绕颗粒体系的径向分布函数、分形维数和颗粒大小分布等静态性质的研究为主, 因为这些在实验研究中非常容易测得。但是对于实验研究中难以得到颗粒结构和聚团等的信息, 计算机模拟却显示了它的重要性。另外, 计算机模拟所得到的径向分布函数、分形维数和配位数等一些系统微观参数, 可以用来和实验对比, 以加深对系统的理解或改进计算模型。这些研究对于超微细

颗粒聚集系统(如纳米材料的制备)和液体中的多微粒系统(如湿法冶金和化工提取过程)都有着重要的指导意义。

1 系统微观参数

1.1 径向分布函数

径向分布函数可以用来表示流体颗粒体系^[1-4]的微观结构。它是对一个给定颗粒与它相距为 r 处发现另一个颗粒的几率, 与在同一地方同样的宏观平均体系下发现另一个颗粒的几率之比。通常将体系中的每一个颗粒轮流作为参考颗粒, 各得一个径向分布函数, 加和平均得到平均径向分布函数, 也称径向分布函数。

典型的径向分布函数是随半径变化的曲线, 看起来有点象一个一个连续的波浪, 第一个配位层的波峰最高, 然后出现一个很低的波谷, 以后虽然也周期性地出现波峰和波谷, 但渐渐地模糊了。径向分布函数曲线显示出系统的分布近程有序、远程无序的情况, 这些对于深入理解超微细颗粒的微观结构是非常重要的。李敬生等人^[5]通过布朗动力学模拟再现了金属微细颗粒簇团的形貌特征, 模拟得到不同剪切应力作用下的径向分布函数。研究表明, 溶液中的颗粒及簇团微观结构内也存在“层”状结构, 即近程有序的情况。这种结构在无剪应力作用下, 表现十分明显。簇团的这种配位“层”状结构, 对剪应力表现得十分敏感。随着剪应力的施加, 径向分布函数的第三、四个峰逐渐消失, 而第一、二个峰虽然存在, 却明显逐渐降低了, 可见前两个“层”还在一定程度上保持短程有序的状态, 在更远距离的这种结构渐渐模糊了, 表明系统内部趋向均匀。

1.2 分形维数

分形维数是分形理论的核心^[6], 为研究凝聚态理论中的薄膜生长^[7]、胶体聚集^[8]、纳米沉积^[9]等现象提供有力的手段, 可以帮助我们从微观角度深入地理解这些凝聚体形成的机理。与径向分布函数不同, 分形维数是表示一个颗粒(簇团)内组成微粒的疏密程

收稿日期: 2005-04-05

基金项目: 国家自然科学基金(编号: 504740377)以及陕西省科委及江苏大学基金资助。

第一作者简介: 昌庆(1978-)男, 硕士研究生。

度,其极限值不应该超过 3。

分形维数给超微细颗粒(簇团)微观结构的理论研究提供了另一种重要手段,它显示簇团内部颗粒的群体性质。分形维数以幂指数的形式(即 $N(r) \propto r^d$, 式中 $N(r)$ 是距离簇团中心距离为 r 的范围内颗粒的数量, d 是分形维数)来表示体系内颗粒的分布,这个定律描述的范围一般从距簇团中心几个颗粒和边缘的端效应。两端端效应的具体长度随系统和颗粒的性质不同而异。用各种不同的方法使颗粒形成簇团或聚集结构得到的分形维数不同。葛副鼎^[6]等人研究超细羰基铁粉在不同的情况下的聚团特性,并得到了不同聚集特性下的分形维数。在浓度低时,超细羰基铁粉的聚集团内部是松散的,其分形维数为 1.78,说明其聚团机理为有限扩散凝聚模型(DLCA)控制;浓度大时,超细羰基铁粉聚集体内部不再是松散的结构,颗粒的聚团更加严重,其分形维数为 1.90。说明其聚团机理在向反应控制凝聚模型(RLCA)的方向转变。在流体中,分形维数和剪应力关系^[11]是很复杂的,很难得到一个既简单而又广泛适用的关系。一般来说,在高密度时,分形维数随剪应力的增加而增加;而在低密度时,分形维数先随剪应力的增加而增加,然后随剪应力的增加而减少。因为刚开始的时候,簇团里存在着一些空隙,剪应力的加入迫使簇团中的颗粒重新排列,从而在一定程度上填补了这些空隙,或迫使它们变小,所以分形维数随剪应力的增加而增加了。

1.3 配位数(C_n)

配位数是研究流体颗粒体系内^[12-14]任一颗粒周围最接近它的颗粒的个数,超微细颗粒的配位数也就是每一个(包括周边)颗粒周围第一个配位层内颗粒的个数,它是该颗粒周围微粒间分子间力相互作用的结果。配位数是通过积分径向分布函数的第一

个峰得到,即 $C_n = 4\pi\rho \int_0^r r^2 g(r) dr$, 其中 $g(r)$ 为径向

分布函数; ρ 是宏观体积密度; r 为积分半径。

在流体中,大多数情况下随着剪应力的增加,配位数稳定地减小,体现了剪应力对簇团中心附近颗粒的剥离能力。陈东辉^[29]用计算机模拟了流体中剪切力作用下颗粒的运动,计算得到不同剪应力作用和不同浓度下的胶体溶液的配位数,并分析了相同浓度下配位数随剪应力变化及相同剪应力作用下配位数随浓度变化的情况。在相同浓度的条件

下,当系统趋于稳定以后,随着剪应力增加,配位数逐渐减小,施加剪应力越大,配位数越小(刚开始的一段为系统未达到平衡时的情况);在相同剪应力作用下,随着浓度的增加配位数也以不同的斜率逐渐增大,但系统达到平衡时,配位数就不随浓度变化而保持常数,我们平常所说的配位数,就是指系统达到平衡时的值。

1.4 颗粒(簇团)大小分布

颗粒(簇团)大小的分布直接影响超微细颗粒在流体中的流变学行为,它与体系的宏观粘度性质直接相关。已经知道,在一般的颗粒体系中,颗粒(簇团)大小分布曲线的特点遵循高斯分布,即以颗粒(簇团)的大小为 X 轴,以每一个颗粒(簇团)在体系中占有的百分数作为 Y 轴所得到的平面曲线。研究表明,剪应力使得系统内小簇团数量增加,说明它对簇团的破坏是逐步进行的。从实验和模拟中得到不同条件下的簇团大小分布曲线,分析不同条件下系统中的颗粒(簇团)大小分布情况,为理解超微细颗粒的分布与其宏观性质之间的关系提供了便捷的基础。黄锡文^[6]等人对不同制备条件下超细铜颗粒进行粒度分布测定,分析了温度、平均停留时间、进料液浓度、表面活性剂引入对颗粒形成过程的影响。研究表明,随着平均停留时间减小,粒度变小,分布变窄;高的进料液浓度或较高温度下形成的粒子发生了“颗粒聚集”或“簇团聚集”。表面活性剂引入“颗粒聚集”高浓度溶液中,使主粒度(簇团)明显降低,即使在低浓度溶液中,主粒度也有一定程度的降低,可见表面活性剂有显著的防凝作用。

2 超微细颗粒的聚团控制机理

径向分布函数、分形维数、配位数和颗粒(簇团)大小分布表征的是超微细多颗粒系统的静态性质,而聚团机理、数量关联函数及簇团调控视为多颗粒系统的动态性质。

2.1 超微细颗粒的聚团机理

超微细颗粒由于比表面很大、颗粒间分子力分布不均衡的特点,极易产生聚团,使颗粒半径变大。研究发现,造成超微细颗粒聚团的因素很多,归纳起来主要包括以下几个方面^[31]:(1)超微细颗粒表面积了大量的电荷;(2)超微细颗粒的表面积大,表面能高,处于能量的不稳定状态;(3)超微细颗粒之间的距离极短,相互间的范德华引力远大于自身

的重力 (4)超微细颗粒之间表面的氢键、化学键的作用。

超微细聚团行为已经有许多简化的模型可以描述,例如有限扩散凝聚模型(DLCA)、反应控制凝聚模型(RLCA)和弹射凝聚模型(BA)等。对于超微细颗粒中的聚团有颗粒与颗粒、颗粒与簇团及簇团与簇团3种基本类型。超微细颗粒的聚团机理研究^[17-19]非常广泛,由于超微细颗粒很多是在流体媒介中获得的,而流体又是一个非常复杂的体系,超微细颗粒在其中就会受到诸多因素如粘度、扩散性、空隙度等的影响。要理解超微细颗粒聚团行为,就要首先理解流体对聚团行为的影响,所以聚团机理大多以流体为媒介研究进行。华彬^[20]等人考察 Al_2O_3 、 CaCO_3 等超微细颗粒流化特性,分析了超微细颗粒的自聚现象,研究表明超微细颗粒之间有很强的粘性作用,主要是范德华力,这种力的存在能够使它自发形成比较致密的聚团体(一次聚团),大大地减弱了粘性力对其流化性能的影响。稳定流化时一次聚团物间仍然存在一定粘性力,使得流化过程中一次聚团物会形成二次聚团,而二次聚团物内的一次聚团物结合则较松散。数量关联函数是系统内动态性质的又一个方面,它表示在外力场作用下,系统达到平衡时超微细颗粒在不同簇团间变动的情况。通过这种信息的采集,我们可以更好地了解簇团动态平衡时的变化情况。

2.2 超微细颗粒控制机理

超微细颗粒大小控制主要以研究外力场对其各种性质的影响为主,其中主要以剪应力场下聚团机理研究为主。但其它外力场方向(如超声场、静电场、微波场等)也有不少的研究。对超微细颗粒的尺寸控制,通常是从减小颗粒表面能和增加颗粒间的排斥力等方面着手,而这些可以通过外力场的加入进行控制。

从不同剪应力作用下的超微细颗粒的静态结构性质可知,剪应力加入有助于控制簇团的大小,并且使大的簇团破裂成小的簇团或颗粒,从而可以利用控制流体流速的办法能够在一定程度上控制超微细颗粒(簇团)的大小。陈彩风等^[21]人将超声波应用于湿法制备氧化铝纳米粉工艺过程,探讨了超声波作用机理,研究了超声辐射对颗粒的形成和聚团以及干燥过程的影响。研究表明,超声能量能加速前驱体的形核,超声分散也可控制晶核的长大和聚团,超声振动还能影响陈化过程中的沉淀向凝胶的转变,易得

到疏松三维网络状结构,这样的凝胶结构有利于最后得到疏松、少(无)聚团的纳米粉体。任俊^[22]等人在研究超微细颗粒的聚团分散中,使用了一个静电抗聚团方法,利用荷电颗粒之间的静电斥力阻止粒间的相互聚团使其处于完全、均匀的分散状态。研究表明,静电法是一种有效的抗聚团分散方法,它对超微细颗粒具有显著的抗聚团分散作用。在干燥的空气中,静电抗聚团的极限粒径是颗粒性质和电场强度的函数,与电场强度的平方成反比关系,通过提高荷电电场强度,可以解决超微细颗粒在空气中聚团这一难题。微波液相加热作为一个控制超微细颗粒方法,具有其他一些方法不可比拟的优越性,它得到的颗粒分布窄而且形态均一。由于水和有机溶剂具有永久偶极距,在微波交变场中能发生偶极弛豫,在体系内部直接引起微波能的损耗。微波液相加热制备超微细颗粒,就是在微波辐射下,金属盐或醇盐溶液能直接分解制备金属氧化物和硫化物超微细颗粒。罗杨合等^[23]以柠檬酸钠作还原剂、聚丙烯酰胺作稳定剂,采用微波高压液相合成法制备了稳定的液相铂纳米粒子。TEM表明,铂纳米粒子呈球形,粒径约为10 nm。

抑制超微细颗粒的聚团,从而使簇团大小趋向均匀,是一个很值得探索的方向。文献^[21-23]引从不同的侧面来研究超微细颗粒的簇团大小控制办法,实验已经证明,外力场的作用能够导致大的簇团破裂成小的颗粒,从而在一定程度上控制了颗粒的长大,但是这些过程作用机理复杂,还需待进一步的研究。如能获突破,对于制备理想的大小均匀的超微细颗粒,一定会有着重要的意义。

3 展 望

对于超微细颗粒微观结构的动、静态性质的研究,在今后相当长一段时间内还是一个比较热门的研究方向。这不仅仅是因为受超微细颗粒合成的材料如纳米材料奇特和有巨大应用潜力的性质吸引,而且还体现在一些微观多颗粒溶液中的颗粒提取的极高效率,例如在外力场超声波的作用下,金属微粒镍的提取效率可提高4~7倍,镓的效率可提高15倍,因此溶液和超微细颗粒微观结构的研究对提高生产效率也有着重要的意义。但是,由于目前这方面的研究与生产和科研的要求相比还远远不够,无论实验研究还是计算机模拟研究都需要不断的深

入。今后超微细颗粒的微观结构特征的研究应该在如下几个方面进行：

(1)超微细颗粒研究中,很多为非金属超微细颗粒的研究,而对与金属超微细颗粒及其化合物的研究还比较少,尚需加强,这将对纳米材料的研究提供强大的支持；

(2)虽然目前从实验角度,外力场作用已经可获得理想的大小均匀的超微细颗粒体系,但其中的复杂机理尚未清晰,需待进一步研究；

(3)目前外力场作用下超微细颗粒体系,尚处在单的外力场研究阶段,还没有提出复合外力场下超微细颗粒体系的方面研究,这是一个值得研究的方向。

参考文献(References)：

- [1] 房春晖,房艳,杨波,等.由X射线衍射获得的液体径向分布函数[J].盐湖研究,2002,6:61-68.
FANG Chun-hui, FANG Yan, YANG Bo, et al. Radial distribution function of liquid by X-ray diffraction [J]. Journal of Salt Lake Research, 2002, 6: 61-68. (in Chinese)
- [2] 李敬生, Mark Rodger P. 具有多体效应的胶体聚团的特征[J].物理化学学报, 1997, 13(1): 28-35.
LI Jing-shen, Mark Rodger P. Characteristics of colloidal aggregates with many-body effects [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 1997, 13(1): 28-35. (in Chinese)
- [3] 丁皓,朱宇,陆小华,等. MgCl₂ 水溶液分子动力学模拟[J].南京工业大学学报, 2002, 24(7): 9-13.
DING Hao, ZHU Yu, LU Xiao-hua, et al. Molecular simulation of aqueous magnesium chloride solution. Journal of Nanjing University of Technology, 2002, 24(7): 9-13. (in Chinese)
- [4] HAN Min, GONG Yan-chun, WANG Guang-hou. Structure and dynamics of copper clusters[J]. Journal of Nanjing University, 1994, 30(2): 238-246.
- [5] 李敬生,王成刚,边选霞.金属超微细颗粒簇团形貌特征的模拟研究[J].有色金属, 1998, 50(2): 80-83.
LI Jing-shen, WANG Chen-gang, BIAN Xuan-xia. Simulated study on appearance characteristics of superfine metallic particles[J]. Non-ferrous Metals, 1998, 50(2): 80-83. (in Chinese)
- [6] 李洁,朱金兆,朱清科.分形维数计算方法研究进展[J].北京林业大学学报, 2003, 24(3): 71-78.
LI Jie, Zhu Jinzhao, Zhu Qingke. Review on methods of calculating fractal dimension [J]. Journal of Beijing Forestry University, 2003, 24(3): 71-78. (in Chinese)
- [7] 汤晓明,魏赛珍,毛祖遂,等.薄膜表面的分形特征[J].物理化学学报, 1999, 15(5): 403-407.
TANG Xiaoming, WEI Sai-zhen, MAO Zu-sui, et al. Fractal characteristics of film surface [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 1999, 15(5): 403-407. (in Chinese)

- [8] 林振权,戴富强,魏学静.分形聚集生长性质研究[J].温州师范学院学报(自然科学版), 2000, 21(12): 10-14.
LIN Zhen-quan, DAI Fu-qiang, WEI Xue-jing. Study on the properties of the fractal aggregation growth [J]. Journal of Wenzhou Teachers College (Nat. Sci.), 2000, 21(12): 10-14. (in Chinese)
- [9] 杨波,罗孟波,陶向明,等.沉积在硅油表面上的Ag原子分形凝聚体[J].物理学报, 1999, 48(8): 1523-1528.
YANG Bo, LUO Meng-bo, TAO Xiang-ming, et al. Fractal Aggregates on silicone on surfaces [J]. Acta Physica Sinica, 1999, 48(8): 1523-1528. (in Chinese)
- [10] 葛副鼎,朱静,陈利民,等.两种纳米磁性颗粒的不同分形聚集特性[J].金属功能材料, 1995(4-5): 136-138.
GE Fu-ding, ZHU Jing, CHEN Li-ming, et al. Different fractal aggregation characteristics of ultrafine and carbonyl iron powders [J]. Metallic Functional Materials, 1995(4-5): 136-138. (in Chinese)
- [11] 李敬生, Mark Rodger P. 剪应力下弱作用势胶体颗粒聚团的特点[J].物理化学学报, 1997, 13(1): 20-27.
LI Jing-shen, Mark Rodger P. Characteristics of colloidal aggregates with weakly bound potential under shear [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 1997, 13(1): 20-27. (in Chinese)
- [12] CAO Da-peng, WANG Wen-chuan. Coordination number model and Monte Carlo simulation for highly asymmetric square well fluid mixtures [J]. Fluid Phase Equilibria, 2001, 191: 111-126.
- [13] Kim Jong Cheol, David M Martin, Lim Chang Sung. Effect of rearrangement on simulated particle packing [J]. Powder Technology, 2002, 126: 211-216.
- [14] Rothenburg L, Kruyt N P. Critical state and evolution of coordination number in simulated granular materials [J]. International Journal of Solids and Structures, 2004, 41: 5763-5774.
- [15] 陈东辉.胶体溶液的颗粒凝聚物结构[J].中国纺织大学学报, 1996, 22(4): 97-103.
CHEN Dong-hui. Aggregating structure of colloidal particles [J]. Journal of China Textile University, 1996, 22(4): 97-103. (in Chinese)
- [16] 黄锡文,葛庆仁,谢振风.超细铜粉制备过程中的粒度分布行为研究[J].化学反应工程与工艺, 1996, 12: 419-423.
HUANG Xi-wen, GE Qing-feng, XIE Zhen-feng. Studies on the CSD behaviour of the ultrafine copper powder preparation [J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 1996, 12(4): 419-423. (in Chinese)
- [17] Liang W, Kendall K. Aggregate formation in colloidal dispersions [J]. Colloids and Surfaces, 1998, 131: 193-201.
- [18] Lech Gmachowski. Aggregate structure and hydrodynamics of aggregated systems [J]. Colloids and Surfaces A, 2005, 255: 105-110.
- [19] 李敬生,边选霞.流体力学关联对胶体簇团大小的影响[J].分子科学学报, 1999, 15(2): 63-67.
LI Jing-shen, BIAN Xuan-xia. Effects of hydrodynamic coupling on cluster size [J]. Journal of Molecular Science, 1999, 15(2): 63-67. (in Chinese)
- [20] 华彬,李春忠,胡黎明,等.超细颗粒流化特性及团聚机理[J].化工冶金, 1994, 15(11): 348-354.

(下转第 41 页)

- 2003,157(1-4):163-169.
- [6] Diez E, Monnereau O, Tortet L, et al. Synthesis of bismuth () oxide from oxalate: a study by controlled transformation rate thermal analysis (CRTA) [J]. J Optoelectron Adv Mater, 2000, 2 (15): 552-556.
- [7] 石西昌, 肖政伟, 秦毅红. 超细氧化铋制备研究 [J]. 湖南有色金属, 2003, 19(4): 15-16.
- [8] 何伟明, 甄强, 潘庆谊, 等. 反向滴定法制备超细氧化铋粉体的研究 [J]. 功能材料, 2003, 34(6): 702-703, 706.
- [9] 王云燕, 秦毅红, 周伟, 等. 共沸蒸馏法制备 Bi_2O_3 微细粉的研究 [J]. 涂料工业, 2001, (1): 13-17.
- [10] 禹争光, 杨邦朝, 卢云. 球形氧化铋粉料的合成 [J]. 过程工程学报, 2003, 3(3): 262-264.
- [11] Yukhin Yu M, Mikhailov Yu I, Afonina L I, et al. Synthesis of high-purity bismuth oxide [J]. Vysokochist Veshchestva, 1996, (4): 62-71.
- [12] 陈代荣, 谢经雷, 李博, 等. $Bi(OR)_3$ 作前驱体合成 Bi_2O_3 微粉 ($R: CH_3CH_2OCH_3, CMe_2Et$) [J]. 山东大学学报 (自然科学版), 1997, 32(1): 88-93.
- [13] Amelao L, Colombo P, Fabrizio M. Synthesis of Bi_2O_3 and Bi_4SiO_{10} thin films by the sol-gel method [J]. J Sol-Gel Sci Technol, 1998, 13 (1,2,3): 213-217.
- [14] Laczka Maria, Kucharski Jan, Najman J. Gradient glasses [A]. Proc SPIE - Int Opt Eng C, 2000, 4239: 20-22.
- [15] 韩俊鹤, 欧慧灵, 廖鹏, 等. 表面修饰的 Bi_2O_3 纳米微粒的光学特性 [J]. 河南大学学报 (自然科学版), 2001, 31(3): 14-16.
- [16] 吴晓春, 汤国庆, 张桂兰, 等. 不同制备条件对纳米 Bi_2O_3 发光的影响 [J]. 化学学报, 1996, 54: 146-151.
- [17] 李青文, 李娟, 夏熙. 纳米 Bi_2O_3 微粒的固相合成及其电化学性能的研究 [J]. 化学学报, 1999, 29: 491-495.
- [18] 陈建龙, 罗元香, 刘孝恒, 等. 室温固相法制备纳米氧化铋 [J]. 材料导报, 2003, 17(7): 82-83.
- [19] 杨群保, 李永祥, 殷庆瑞, 等. Bi_2O_3 晶须的水热合成研究 [J]. 无机材料学报, 2002, 17(5): 979-984.
- [20] Yu Jimmy C, Xu Anwu, Zhang L zhi, et al. Synthesis and characterization of porous magnesium [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(1): 64-70.
- [21] Chen Shizhu, Yin Zhimin. Preparation of nanosized metal-oxide ultrafine powders by atomizing-combustion technology [J]. J Cent South Univ Technol (Engl Ed), 1998, 5 (2): 79-81.
- [22] 陈世柱, 尹志民. 制备金属氧化物纳米粉的液雾燃烧工艺研究 [J]. 材料科学与工程, 1998, 16(3): 60-63.
- [23] Zhou Naijun, Yin Zhimin, Chen Shizhu. Thermochemistry and mechanism of process for preparation of powdered Bi_2O_3 by melt-atomizing-combustion method [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1997, 7 (3): 113-117.
- [24] 尹志民, 陈世柱, 潘青林, 等. 熔体雾化-燃烧法制备高纯三氧化二铋超细粉 [J]. 中国有色金属学报, 1994, 4(4): 62-64.
- [25] Lutz M dler, Sotiris E Pratsinis. Bismuth oxide nanoparticles by flame spray pyrolysis [J]. J Am Ceram Soc, 2002, 85(7): 1713-1718.
- [26] 禹争光, 杨邦朝, 敬履伟. 纳米氧化铋粉体的制备及对 ZnO 压敏电阻性能的影响 [J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(12): 1184-1187.
- [27] Larin V K, Kondakov V M, Maliy E N, et al. Plasma-chemical method for preparation of nanosized of metal oxides and prospective trends in their application [J]. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Tsvetnaya Metallurgiya, 2003, 5: 59-64.
- [28] Chemenko I M, Chasovskii K V, Katkov U F. Stabilization of the δ -phase of Bi_2O_3 films at 300K [J]. Fizikai Khimiya Tverdogo Tela, 2002, 3(3): 531-534.
- [29] Jungk H O, Feldmann C. Polyol mediated synthesis of sub-micrometer Bi_2O_3 particles [J]. J Mater Sci, 2001, 36: 297-299.
- [30] 储艳秋, 付正文, 应丽, 等. 脉冲激光沉积法制备氧化铋薄膜及其电化学性质研究 [J]. 复旦学报 (自然科学版), 2003, 42 (6): 956-960.
- [31] Atout T, Faqir H, Kikuchi M, et al. A new high pressure phase of bismuth oxide [J]. Mater Res Bull, 1998, 33(2): 289-293.
- [32] 郑波, 任志刚, 童剑英, 等. 电化学法制备超细氧化铋粉末 [J]. 化学研究与应用, 2004, 16(3): 411-412.
- [33] El-Shall M S, Slack W, Vann W, et al. Synthesis of nanoscale metal using laser/condensation in a diffusion cloud chamber [J]. J Phy Chem, 1994, 98(12): 3067-3070.
- [34] Samy El-shall M, Li Shou-tian. Synthesis of nanoparticles by a laser vaporization-controlled condensation technique [A]. Proc SPIE - Int Soc Opt Eng C, 1997, 3123: 98-109.

(上接第 36 页)

- HUA Bin, Li Chun-zhong, HU Li-ming, et al. The fluidization characteristics and agglomeration mechanism of ultra-fine particles. Engineering Chemistry & Metallurgy, 1994, 15(11): 348-354. (in Chinese)
- [21] 陈彩凤, 陈志刚. 超声场中湿法制备氧化铝纳米粉 [J]. 江苏大学学报 (自然科学版), 2003, 24(1): 79-82.
- CHEN Cai-feng, CHEN Zhi-gang. Preparing alumina nano-powder by wet chemical method in ultrasonic field [J]. Journal of Jiangsu University (Natural Science Edition), 2003, 24(1): 79-82. (in Chinese)
- [22] 任俊, 卢寿慈, 沈健, 等. 超细颗粒的静电抗团聚分散 [J]. 科学通报, 2000, 45(11): 2289-2292.
- REN Jun, LU Shou-ci, SHEN Jian, et al. Static electricity repel agglomeration and dispersion of superfine particles [J]. Chinese Science Bulletin, 2000, 45(11): 2289-2292. (in Chinese)
- [23] 罗杨合, 蒋治良, 刘凤志. 铂纳米微粒的微波高压液相合成及光谱特性研究 [J]. 贵金属, 2003, 24(2): 19-23.
- LUO Yang-he, JIANG Zhi-ling, LIU Feng-zhi. Microwave high-pressure synthesis of Pt nanoparticles and its resonance scattering spectra [J]. Precious Metals, 2003, 24(2): 19-23. (in Chinese)
- [24] Batric Pesic, Tailli Zhou. Application of ultrasound in extractive metallurgy sonochemical extraction of nickel [J]. Metallurgical Transactions B, 1992, 23B: 13-22.
- [25] Batric Pesic, Tailli Zhou. Ultrasonic solvent extraction of gallium with Kexex 100 [J]. Metallurgical Transactions B, 1989, 41(6): 42-45.