

超声波在制备稀土纳米材料中的研究现状

刘铃声^{1,2}, 王 荣^{1,2}, 马升峰^{1,2}, 关卫华^{1,2}

- (1. 包头稀土研究院 白云鄂博稀土资源研究与综合利用国家重点实验室, 内蒙古 包头 014030;
2. 稀土冶金及功能材料国家工程研究中心, 内蒙古 包头 014030)

摘 要: 简要介绍了超声作用机理, 主要就超声沉淀法、超声分解法、超声电解法、超声水热法、超声雾化法、超声固液研磨法、超声溶胶-凝胶法、超声还原法、超声分散法、超声微乳液法、超声模版法制备纳米材料, 尤其在制备稀土纳米材料的研究上进行了重点阐述, 利用超声波在交叉学科的融合的技术, 为制备性能优越的稀土纳米材料实现产业化总结出可行而有效的方法。

关键词: 超声波; 纳米材料; 稀土; 制备

中图分类号: O426. 4; TF123; TF845

文献标识码: A

文章编号: 1004-0277(2020)01-0133-11

随着科技发展和相关科技领域间相互交叉融合, 超声波技术已经广泛交叉融合于工业、农业、医学、军事等领域, 尤其在新材料技术、精细化工技术、生物医药技术、食品加工技术等领域应用较多, 为相关技术领域的技术提升提供了一种新途径。不同技术领域超声波研究现状不同。超声波应用于基于其机械效应、空化作用、热效应和化学效应四效应的独特性。技术领域不同采用的超声波机理不同。

稀土元素的原子由于具有特殊的未充满的受外界屏蔽的 $4f^{0-14}5d^{0-1}$ 电子, 表现出磁、光、电等的特性。当今世界每 6 项新技术重大发明, 就有一项是稀土。稀土是 21 世纪重要的“战略元素”, 美国

定出 25 种战略元素, 其中 15 种是镧系元素, 15/25; 日本 40 种战略元素, 其中稀土 17 种, 17/40。为了充分发挥稀土纳米材料^[1-5] 在多个领域的应用特性, 把稀土的物理、化学、材料性质最大化地显示出来, 用交叉学科的超声波与制备稀土的传统的方法融合起来, 优化了工艺条件, 制备出的纳米粉体的性能比传统法制备出的纳米粉体更优异, 如粒度小而均匀、比表面积大、活性增大、催化性能提高、电化性能高。把超声波与传统法制备纳米材料结合起来是当今科研人员研究的热点。

1 超声作用机理

超声波(20 kHz~50 MHz)是一种特殊的波动

收稿日期: 2018-12-25

基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金项目(2016MS0523)

作者简介: 刘铃声(1967-), 男, 内蒙古包头人, 正高级工程师, 主要从事稀土纳米材料和稀土催化材料的工业化研发, E-mail: btlis88@163.com。

DOI: 10.16533/J.CNKI.15-1099/TF.20200007

和能量形式,具有频率高、近似直线传播、能量集中定向性等特点。超声在 20 ℃ 的空气中传播速度为 340 m/s,在液体中传播速度为 1481 m/s^[6]。超声波可以提高化学反应速率、缩短反应时间。在液相中,通过液体介质向四周传播,产生一种“空化效应”,即液体中微小泡核的形成生长和急剧崩溃。利用这种空化作为实现介质均匀混合,提高反应速率,空化气泡(0.1 μs 寿命的气泡)在爆炸产生瞬间局部约 5000 K 高温和局部约 200 MPa 的高压为形成纳米微粒提供能量,冷却速率达 109 k/s,使前驱体生成晶核的速率提高了几个数量级,前驱体晶核的瞬间大量长大使溶液的过饱和度降低,从而二次前驱体成核与晶核的长大得到抑制,同时前驱体颗粒表面由超声空化作用所产生微小大量气泡也大幅度使微小晶粒的团聚和长大得到抑制,另外超声空化作用形成的冲击波和微射流(110 m/s)剪切与破碎了前驱体颗粒,使前驱体晶核或微粒的团聚得到有效地解聚;前驱体的尺寸得到控制,使前驱体颗粒均以均匀的微小颗粒存在。纳米粉体的前驱体在超声波作用下,降低了表面能,可抑制前驱体微粒的团聚,且前驱体颗粒得到充分分散。超声波所产生的空化气泡可使媒质发生化学键断裂、分解,并可扰动非均相界面和更新相界面,从而界面间的传质和传热过程得到加速。

2 超声化学法

超声化学法是把超声波与化学法结合的一种新型交叉融合学科的方法,具有很多常规方法不具有的优势,为合成纳米材料创立了一条新的途径,适合工业化生产纳米粉体,在纳米材料合成技术领域显示了较好的前景。超声化学法的优势:(1)超声空化能够诱发传统方法难以诱发的局部苛刻条件,可用于合成性能特殊的纳米材料;(2)使用液相法合成纳米材料时,为了抑制团聚的发生,添加抑制团聚的试剂会带入杂质元素。采用超声空化作用所形成的微区瞬间高温、高压和前驱体微粒表面的大量细小气泡可大幅度降低细颗粒的表面

自由能,抑制团聚形成,不会带入杂质元素,提高纳米材料纯度;(3)对于传统方法反应条件较高的一些反应,例如一些传统方法需要较高的温度,利用超声空化效应可使反应温度降低,使化学反应能够在室温或接近室温下进行,利用超声波频率、功率、时间等来控制反应速率等,进而控制纳米材料的形貌、粒径大小、均匀性等。

超声波化学法对比传统的方法来制备纳米材料具备明显的优势,是目前超细粉体材料领域研究创新热点之一。

下面就目前超声化学法的超声沉淀法、超声分解法、超声电解法、超声水热法、超声雾化法、超声固液研磨法、超声溶胶-凝胶法、超声还原法、超声分散法、超声微乳液法、超声模版法及其对制备稀土纳米材料方面的现状进行了重点阐述。

2.1 超声沉淀法

化学沉淀法制取纳米材料的关键点是前驱体的成核与生长。因为沉淀就是前驱体的成核、晶核生长相互争夺的过程,成核速率优先于生长速率,形成的颗粒就小;反之颗粒就大。所以沉淀法制备纳米材料前驱体粒径主要取决于晶核形成与生长的相对速率。在超声波辅助辐射下,超声波的空化作用为前驱体晶核的形成提供了能量,使晶核的生长速率提高了几个数量级,超声空化效应在前驱体微粒表面产生大量微小气泡,抑制了前驱体晶核的聚集和长大。另外,超声波空化作用形成的冲击波和微射流对微粒有粉碎作用。这些优点都有利于纳米材料的解团聚。

张茜芸等^[7]以硫酸氧钛为原料,尿素为沉淀剂,用均匀沉淀法制备出 3.8 nm 的 TiO₂,通过超声波强化均匀沉淀法制备出 3.2 nm 的 TiO₂,结果表明,超声波的强化作用具有明显细化 TiO₂ 颗粒的作用,使颗粒的粒径分布范围变窄,纳米 TiO₂ 的比表面积、孔容积和孔径增大 20%~40%。

伍尚改等^[8]在 0.05 mol/L 的 NiCl₂ 溶液中加入 YCl₃ 和 2% 的吐温 80, Ni²⁺ : Y³⁺ (mol/mol) = 1 : 0.2;配制含 2% 分散剂的 Na₂CO₃ 和氨水的碱液。

把两种溶液同时加入到反应器中,反应器置于超声波清洗器振动腔内,频率 60 kHz,研究不同功率合成的 Y^{3+} 掺杂纳米 $Ni(OH)_2$ 具有 α 相和 β 相结构,其粉体粒度分布窄,分散性好、活性高,其电化学性能优于传统沉淀法合成的试样。超声波功率对 α - $Ni(OH)_2$ 和 β - $Ni(OH)_2$ 的比例有一定影响,随超声功率增大晶粒的缺陷增大,恰当的晶粒缺陷有利于提高电化学性能。

潘贤斌^[9]采用超声波化学共沉淀法制备磁性材料用钕铁复合氧化物粉体,超声功率 150 W,超声时间 15 min, pH 为 6,不添加分散剂,得到的粉体平均粒径 d_{50} 为 5.09 μm ,而同样条件下不加超声波制备出钕铁复合氧化物平均粒径 d_{50} 为 9.6 μm 。超声波起到了减少颗粒前的二次团聚作用,能使粉体颗粒得到细化。

帅庚未^[10]在微波与超声波协同作用下,以 0.25 mol · L⁻¹ 的 YCl_3 为料液、 NH_4HCO_3 为沉淀剂时,80 °C 的反应温度、90 min 的反应时间、未加表面修饰剂的液相条件下制备出氧化钇前驱体为单分散、 d_{50} 约为 260 nm 的针状亚微米级的钇的碳酸盐前驱体,采用超声与微波协同作用可替代添加分散剂 PVP;钇的碳酸盐前驱体在 600 °C 下焙烧 1 h 得到晶化程度高、单分散比表面积为 26 m²/g 的氧化钇,氧化钇前驱体钇的碳酸盐热分解后具有一定的遗传性。

Yin Lunxiang 等^[11]人以四乙基氢氧化铵系列为沉淀剂,超声辅助法制成了粒径校友 5 nm 的 CeO_2 。

薛丽燕^[12]利用超声波与微波协同均相沉淀法制备 Y_2O_3 的前驱体,研究了 Y^{3+} 浓度、尿素浓度、反应时间、反应温度、超声波功率、微波功率、pH 值、陈化时间等条件对 Y_2O_3 的前驱体形貌及粒度的影响。结果表明,以尿素为沉淀剂,在不添加表面改性剂或分散剂的条件下,采用超声波与微波协同辐射下制取粒度均匀、分散的球形微粒;在该协同方式下,0.05 mol/L 的 Y^{3+} 浓度,2.5 mol/L 的 $CO(NH_2)_2$ 浓度,1 h 的反应时间,90 °C 的反应温

度,700 W 的超声波功率,500 W 的微波功率,不经过陈化,即可制取 94.05 nm、球形 Y_2O_3 的前驱体。

本人利用以浓度为 0.5 mol/L 的硝酸铈为料液,1.0 mol/L 的碳酸氢铵为沉淀剂,在室温下外加频率 2450 MHz、功率 100 W 超声波辐射,制备出的碳酸铈前驱体体积平均粒度 d_{50} 为 4.981 μm ,而同样条件下,不加超声波制备出的碳酸铈前驱体体积平均粒度 d_{50} 为 17.50 μm ,用超声波沉淀和没用超声波沉淀的区别,能大幅度降低前驱体的粒度。说明超声波明显有解团聚的作用。

用超声波沉淀法制备稀土纳米材料是交叉学科的融合,使行业中的团聚问题有望得到解决。与加分散剂沉淀、传统沉淀相比,加超声波的优势是团聚能得到减少或降低,粉体粒度、比表面积、孔容、活性、电化学性能、产品的纯度等指标和性能明显提高,能耗降低,可使稀土纳米材料产业化生产得到实现,所以在沉淀中引入超声波尤为重要。

2.2 超声分解法

超声波在液体介质中产生大量的瞬时崩溃的高温、高压空化气泡,足以使有机物、无机物在空化气泡内发生化学键断裂、热分解,促使搅动、更新非均相界面间和相界面,加快了界面的传质、传热过程。为金属有机物进行热分解反应提供足够的能量。在超声波辐射下金属有机物的分解反应瞬间在微观或介观反应体系内完成,生成的纳米级金属单质和合金又快速被超声波分散,有利于纳米材料的生成和存在。

都学敏等^[13]在频率 40 kHz、功率 500 W 的超声波发生器下,进行了甲醇、乙醇、丙醇水溶液制氢实验,研究了浓度、溶液温度、pH 值对产氢速率和添加食盐对产氢量的影响。

都学敏等^[14]以超声波分解甲醇水溶液制氢。在低频超声波(40 kHz,500 W)照射下对甲醇水溶液制氢进行了研究,取得了反应温度、料液浓度、超声波振幅等条件对产氢量/速率的影响规律。结果表明,随着甲醇浓度的增加,产氢量呈现先增加后下降的趋势,并且浓度为 10% (体积) 时产氢量最

高;当溶液温度从 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 增加到 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,产氢量在 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处最大, $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处的产氢量出现局部下降;随着振幅的增加,产氢率并不是持续地增加,因为振幅过大会引起空化饱和现象。研究结果对探讨该方法的制氢机理有重要的意义。

而传统甲醇制氢需要高温下进行,而外加超声波制氢在常温下就可进行,就可完成。超声波辅助分解制氢以超声波为诱发因子,能把高温反应变为常温反应,既降低了能耗,又使反应快速进行。

使用超声波与传统分解法结合能降低工艺的苛刻条件,缩短分解时间,提高分解率,引入超声波非常重要,也是优越性所在。

2.3 超声电解法

超声电解法是把超声波技术与传统的电解法相互交叉融合的方法,是制取金属超细粉的新方法之一,同传统电解法相比,该方法具有粒度均匀、单分散、无污染、节能等优点。

王菊香等^[15]利用超声电解法制备出了小于 100 nm 的Cu粉和Ni粉。实验表明,超声空化可以使阴极表面沉积的金属快速脱落且均一地分散到溶液中,即能阻止微粒长大,又能解决传统电解法的刮粉问题;在超声波的辐射下,反应溶液均一,消除了溶液浓度差;超声波削弱了电流密度对粒径的影响,使粒径随电流密度增大而增大,与传统电解电流密度影响粒径规律相反。可见,超声波起到了促进、强化电解反应的作用,所以通过调控超声波功率、电流密度、溶液浓度等条件,可制取纳米材料。

薛丽梅等^[16]在室温下取 100 mL 浓度 20 g/L 的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液电解液体,阳极电流密度 0.1 A/cm^2 ,超声频率为 60 kHz ,超声 2 min ,研究电流密度 0.3 A/cm^2 、 0.6 A/cm^2 、 0.9 A/cm^2 、 1.2 A/cm^2 对粒度的影响;阴极电流密度 0.6 A/cm^2 ,阳极电流密度 0.1 A/cm^2 ,超声频率 60 kHz ,超声 2 min ,研究 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 浓度 10 g/L 、 20 g/L 、 40 g/L 、 60 g/L 对粒度的影响;阴极电流密度 0.6 A/cm^2 ,阳极电流密度为 0.1 A/cm^2 ,电解质溶液浓度 20 g/L ,

超声 2 min ,研究超声频率 36 kHz 、 44 kHz 、 52 kHz 、 60 kHz 对粒度的影响;阴极电流密度 0.6 A/cm^2 ,阳极电流密度 0.1 A/cm^2 ,超声频率为 60 kHz ,电解质溶液浓度 20 g/L 研究超声时间 2 min 、 10 min 、 20 min 、 30 min 对粒度的影响;结果表明,随着电流密度和超声频率的增大,Cu粉的粒径变小;超声时间对Cu粉粒径影响不大;但随着电解溶液浓度的增加,超细铜粉的最终粒度也变大,不利于超细铜粉的生成。

胡伟^[17]在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{pH}=3.5\sim 4.5$ 、频率为 40 kHz 的超声波条件下通过改变电流密度和电解液浓度,在 0.08 mol/L 、 CoCl_2 电解液,电流密度 160 mA/cm^2 , 1% 十二烷基硫酸钠分散剂对钴粉粒度的影响,电解 1 h 实验条件得到了 d_{50} 粒度为 $0.72\text{ }\mu\text{m}$ 的钴超细粉体。

超声波引起在微小范围内的高温、高压及 111 m/s 高速的射流,使大微粒迅速粉碎,在电解液中形成的金属微粒不会长大。与传统电解法相比,超声电解法制取金属粉体既简化工艺,又明显改进了粉体粒度和分散的控制过程,阻止颗粒长大,解决了电解的刮粉问题,消除了电解的浓度差,金属颗粒粒径能达到亚微米级,所以在溶液电解法加入超声波是非常必要的。

2.4 超声水热法

超声水热法是把超声技术与水热法交叉融合起来的方法,是制备细粒度氧化物的有效方法。

朱汎雨等^[18]把 1.5 mmol 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 3 mmol 的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 加入到 30 mL 纯水中,再将 4.5 g 的 CH_3COONa 与 0.3 g 的聚丙烯酸钠(PAA)加入到该溶液中,搅拌 1 h 直至溶液变成透明,再把混合溶液倒入 50 mL 高压反应釜中水热一定时间后,取出放置于真空干燥箱中,在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下保温 8 h ,自然冷却到室温,将上清液倒出,把用永磁铁分离出的黑色样品溶于 2 mol/L 的 HNO_3 溶液中, 5 min 后磁分离于 150 mL 的 0.5 mol/L 硝酸铁溶液中,在 20 kHz 、 600 W 超声 2 h ,用丙酮将产品淋洗 3 次, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 4 h 得到红褐色 15 nm 的

Fe_3O_4 实心球,用 HNO_3 处理,在 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 中超声纳米实心球 Fe_3O_4 ,得到 5 nm 的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

杨小红等^[19]利用超声和水热的协同控制作用高效合成了分散性好、晶体结构完整、粒径尺寸约为 20 nm 的掺铝氧化锌纳米晶,同传统的水热法制备的产物相比,超声-水热法制备的掺铝氧化锌纳米产物具有更高的光催化活性,使光催化降解时间缩短为原来的 77.8%。

于晓红^[20]以 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 为 Ti 源, DADD 为模板剂和 N 源,乙酸为水解抑制剂,在最佳超声条件下,分别使用超声法、水热法、超声-水热法制取出纯锐钛矿型的介孔、纳米晶 TiO_2 ,超声-水热法制的样品粒径最小为 12.1 nm,比表面积最大为 $135.8 \text{ m}^2/\text{g}$,孔容最大为 0.319 cc/g ,可见光照射下对水中亚甲基蓝 180 min,降解率最高,为 99.65%。

申晓毅等^[21]以正硅酸乙酯在醇溶液中利用超声波水热法在超声波功率 80 W,摩尔比 $\text{H}_2\text{O}:\text{TEOS}$ 为 5:1,温度范围为 303 K~313 K,搅拌速度 600 r/min,制备出 72 nm 颗粒均匀的纳米 SiO_2 。

超声波水热法与传统的水热法相比前者制备的纳米粉体粒度小,比表面积大,孔容高,催化活性提高,光催化率高、光催化时间能大幅度缩短,所以把超声波与传统水热法结合起来的超声水热法是非常必要的。

2.5 超声雾化法

超声雾化法制取纳米材料是利用超声波高分散作用把反应物溶液分散成微小的雾滴,再通过特定反应容器内反应,是一种交叉融合的新型方法。

李革胜等^[22]采用 JWC-2 型超声雾化器,在 JWT-702 型温度控制仪制备超细 Al_2O_3 陶瓷粉体。把有机 Al 盐放入超声雾化器中雾化成微小液滴,载气把雾滴带入高温电阻炉中,溶剂的蒸发和金属盐分解在高温电阻炉内同时进行,收集粉末,尾气净化再排放。研究发现,整个热处理过程相变关系是:无定形 $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。中间不经过 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 阶段,说明超声雾化法制备过程中不存在 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 这两个介稳定变体

的相变。而且 Al_2O_3 在 980 °C 时完成向 α 相的转变,说明这种方法制备的 Al_2O_3 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的相转变温度远比其他方法低。

陈杨等^[23]以硝酸铈和碳酸氢铵为原料,使用超声双雾化工艺实现微区反应制备了粒度均匀、单分散的 3 nm~5 nm 的纳米 CeO_2 粉体,溶液中加入的表面活性剂物质有利于雾化液的表面张力降低,细化了雾化液滴,超声波雾化可以明显改善颗粒间的团聚。

刘强等^[24]以 $\text{Ce}_2(\text{NO}_3)_3$ 和 NH_4HCO_3 为原料,使用超声波频率 1.7 MHz 把 $\text{Ce}_2(\text{NO}_3)_3$ 和 NH_4HCO_3 溶液分别雾化,采用双液超声雾化反应制备出了,粒度均匀的 3 nm~5 nm 萤石型、呈球形、分散性好的 CeO_2 纳米粉。

超声波与传统雾化法相比能降低粉体的相变温度,即降低能耗,能改善粉体的形貌和团聚,使制备的粉体更均匀且分散性好,所以超声波与传统雾化法结合起来是特别必要的。

2.6 超声波固液反应研磨法

超声波固液反应研磨法是超声波与固液反应球磨结合起来的综合方法。

李殿毅^[25]研究了以 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为原料,不锈钢球为研磨球,加入去离子水,进行研磨,研究超声波频率 20 kHz、28 kHz、40 kHz 得到的 MgFe_2O_4 磁饱和强度分别为 59.88 emu/g、47.67 emu/g、35.57 emu/g;而没有超声波的水溶液研磨没有 MgFe_2O_4 纳米粉末生成。说明仅靠机械力作用所提供的能量还不足以诱发反应的进行。而超声波通过空化效应产生的搅拌、剥离及降低活化能的作用都有助于化学反应的进行。该研究是通过超声波和机械力的耦合作用下导致纳米级 $\text{Mg-Fe}_2\text{O}_4$ 相的形成。

超声波与固液反应研磨法结合起来,边研磨别超声,降低反应分子的活化能,促进化学反应的进行;同时具有超声波和研磨的机械力的耦合作用利于新的物相形成。所以把超声波与传统的固液反应研磨法融合在一起制备纳米材料是非常必要的。

2.7 超声溶胶-凝胶法

在制备纳米粉体过程中将超声与溶胶-凝胶法结合起来,是一种防止团聚体生成的独特的方法。

贾超等^[26]在超声波的促进作用下,以正硅酸乙酯为溶胶前驱体、硬脂酸为相变组分,经溶胶-凝胶过程制备了硬脂酸/SiO₂ 复合定形相变储能材料,产品的相变焓值达 91.46 J/g,在低于 175 °C 具有良好的稳定性。制备该材料具有无需添加溶剂和表面活性剂、凝胶速度快、方法简便的优点。

朱雁凤等^[27]以 C₆H₈O₇ 和 Al(NO₃)₃ · 9H₂O 为原料称取一定量的 Al(NO₃)₃ · 9H₂O 溶于蒸馏水中,再称取一定量的 C₆H₈O₇ 溶于 Al(NO₃)₃ 溶液中,配制成 Al(NO₃)₃ 与 C₆H₈O₇ 摩尔比分别为 2.4 : 1、1.2 : 1、0.6 : 1 的溶液,用 HNO₃ 和 NH₃ · H₂O 调 pH 值到 7,制得前驱体溶液。将该溶液放入超声清洗器中,超声 1 h,直至形成均匀透明的 Al-柠檬酸溶胶,将溶胶烘干成凝胶倒入坩埚中,然后置于温度为 600 °C 的马弗炉中进行自然合成 Al₂O₃ 粉体。结果表明,超声空化可以减少团聚,硝酸铝与柠檬酸摩尔比为 0.6 : 1,干凝胶在 600 °C 燃烧 1 h,得到 20 nm~30 nm 的纳米 Al₂O₃ 粉体。

沈宏芳等^[28]采用超声波辅助溶胶-凝胶法制取纳米 LaFeO₃ 粉体,研究了超声波辅助处理 LaFeO₃ 时间对干凝胶热行为的影响。结果表明,当超声波辅助处理最佳时间为 40 min 时,LaFeO₃ 晶相形成的烧结温度可以降低到 500 °C;超声波空化产生的微小气泡崩裂,LaFeO₃ 的临界胶核形核能和临界胶核半径的形成是在瞬时高温、高压降低进行的,得到了大量致密细小的 LaFeO₃ 胶核,促进胶核中的 NO₃⁻ 能快速分解是在较低的温度下进行,促进 C₆H₈O₇ 进一步氧化分解,LaFeO₃ 干凝胶常温至 172 °C 的质量损失速率提高了,LaFeO₃ 晶核的形成加快了。光催化实验结果表明,经超声辅助处理后烧结所得 LaFeO₃ 的光催化活性明显优于未经超声处理烧结所得 LaFeO₃ 的光催化活性,光照 180 min 后前者可使 MO 的脱色率高达 89%,后者使 MO 的脱色率只有 29%,超声波处理后所得 LaFeO₃ 光催

化降解 MO 的反应速率常数是未经超声波处理的 2 倍,超声波辅助处理将 LaFeO₃ 产物光催化降解甲基橙的速率提高 1 倍,且表现出优良的光催化稳定性。

溶胶-凝胶法制备粉体的缺点是周期长,把超声波用在溶胶-凝胶法中,最明显的效果是很大程度地缩短制备粉体的时间,提高产率,粒度小且均匀。所以超声波与溶胶-凝胶法的结合显示出了物理和化学交叉学科的最好融合的典范。

2.8 超声还原法

把超声波与传统还原反应结合的交叉融通方法是一种新型方法,金属盐溶液被还原剂还原成颗粒均匀的纳米材料是运用超声波的热能和机械扰动作用,常用的还原剂是 H₂、(CH₂OH)₂、次磷酸盐等。用这种方法制取的纳米材料为合金微粒。

Harpeness 等^[29]用 CH₃COOAg 和 Se(或 Te) 粉为合金源,以 (CH₂OH)₂ 为还原剂进行超声辅助还原反应制取了 Ag₂E (E=Se,Te) 合金纳米粉。

黄晋芳等^[30]以三乙醇胺铜配合物为铜源,铝粉为还原剂,采用超声辅助化学法制备出粒径为 0.55 μm 球形超细铜粉,在 40 °C 超声条件下,以 0.3 g 的 C₁₆H₃₃(CH₃)₃NBr 为分散剂制得了分散性较好铜粉,其有较强的抗氧化性。

超声波与传统还原法融合在一起的超声还原法制备的金属粉体,分散性好,性能增强,所以应用超声还原法制备纳米金属粉体是非常必要的。

2.9 超声水解法

超声水解法是把超声波与传统水解法结合起来的一种交叉融通的方法,即将待水解的溶液放入超声场中,在超声波辅助作用下溶液发生水解反应来制取纳米材料的一种新型方法。超声波水解与传统水解法相比较有反应速度快的优点,缩短制取纳米材料的时间、产物均匀的优点。

颜培力等^[31]以正硅酸乙酯 (TEOS) 为原料,在 10 °C 下以加料速度 5 g/min 加料,采用超声波 (功率 80 W,频率 40 kHz) 水解法制取出了 300 nm 的分散、球形 SiO₂。超声波降低了反应温度,由 20 °C

降为 10 ℃;超声波提高了加料速度,由 0.5 g/min 提高为 5 g/min,随超声时间的增大 SiO₂ 微球的平均粒径表现先减少后增大的趋势,网络状微粒聚集体渐渐收缩,在最佳分散时间下制取粒径均匀、整齐排列的纳米 SiO₂,纳米 SiO₂ 团聚难题得到改进。在超声辅助反应过程中,生成 SiO₂ 晶核的速率数量级提高。瞬间生成大量的 SiO₂ 晶核,降低了溶液中 TEOS 的过饱和度,因而抑制了 SiO₂ 晶核的长大,形成均匀微小的颗粒;超声空化效应为 TEOS 的水解和 SiO₂ 晶核的形成提供了能量,降低了微小晶粒的比表面自由能,超声波的剪切与破碎作用对 SiO₂ 晶核的生长与微粒间的团聚起到了抑制作用。超声场中的晶核生成速度与晶核生长速度前者高于后者,易获得晶粒细小、分布均匀单分散的 SiO₂ 微球。超声水解法具有设备简单、操作方便、合成温度低、反应速度快、产物均一、晶粒细小的优点。

王丹军等^[32]将 2.0705 g 分析纯的 FeCl₃ · 6H₂O 溶于 100 mL 二次水中,配成 0.1 mol/L 的 FeCl₃ 溶液,在功率 600 W、频率 28 kHz 辐射下,所得沉淀经过离心、水洗、醇洗真空干燥,得到了 20 nm 的球形 α-Fe₂O₃ 纳米粉体。生成的机理:FeCl₃ 先水解生成 β-FeOOH,后在超声空化作用下分解形成 α-Fe₂O₃。

超声波用在水解法中的超声水解法,与传统的水解法相比,降低了反应温度,反应速度快,减少了反应时间,得到的产物粒度均匀,产量能增加。所以用超声水解法制备纳米材料是很必要的。

2.10 超声分散法

超声波分散是把超声波的空化作用运用在液体的分散上,将液体中的颗粒分散,解团聚的过程。

王沛等^[33]取纳米金刚石 0.2 g,配置 11 份质量分数为 0.2% 溶液各 100 g,在超声波功率 650 W 下,研究 2.5 min、30 min、120 min、240 min、420 min 不同超声时间对粒径的影响,研究分散剂 STH、PEG200、C₁₂H₂₅SO₃Na(SDS)、(NaPO₃)₆、C₈H₁₆NaO₈(CMC)和不加分散剂对金刚石粒径的影响,结果表明,随着超声时间的增加,研磨后的纳米金刚石抛

光液体积平均粒度降低。分散剂不同对分散纳米金刚石的效果不同,完成纳米金刚石的分散要靠超声波的机械作用和化学力的作用,超声 240 min,加 STH 分散剂可以获得平均粒径 167.4 nm 的金刚石稳定分散体系。

超声波用于粉体分散的超声分散法,靠的是超声波的机械作用和化学力的作用,得到粉体粒径小、稳定的分散体系。所以用超声波分散法制备纳米粉体是很必要的。

2.11 超声微乳液法

超声微乳液法是超声波与微乳液法结合起来制备纳米材料的一种新型方法。

陈燕丹等^[34]在超声波振荡条件下,将两份溶有 Na₂WO₄ 和 HCl 水溶液十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)/正丁醇(C₄H₉OH)/环己烷(C₆H₁₂)的微乳液进行混合反应,陈化数小时后有白色沉淀析出,离心分离,弃去清液,沉淀物用乙醇/丙酮(体积比 1:1)混合液、蒸馏水洗涤,沉淀物在 105 ℃ 干燥,500 ℃ 下煅烧 3 h,得到平均粒径 40 nm 的 WO₃ 粉体。

超声波与微乳液法结合在一起的超声微乳液法,比传统的微乳液法制备的粉体粒度更小且均匀,是制备纳米粉体非常必要的一种交叉学科方法。

2.12 超声模板剂法

超声模板法是超声波与模板剂法结合起来制备纳米材料的一种方法,即以模板剂对无机或有机前驱体引导,在超声波辅助辐射下,生成纳米有序结构的粒子。

Sakar R A 等^[35]以十六烷基三甲基对甲苯磺胺(CTAPTS)两性表面活性剂为模板,在超声作用下制得了纳米铜粒子(长 500 nm,宽 50 nm)。

范方强等^[36]采用超声模板法,以 OP-10、SDBS、CTAB 为模板剂制备纳米 CeO₂。取 5 g 的 Ce(NO₃)₃ · 6H₂O 溶于乙醇水中,把一定量的模板剂溶于该溶液中,滴加 25% 的氨水,反应温度 30 ℃,超声反应 2 h,待 pH = 10,停止滴加,沉淀陈

化 2 h, 抽滤, 洗涤, 前驱体经过真空干燥、水热处理、共沸蒸馏, 结果显示以 CTAB 为模板剂, 用量 n (CTAB) : $n(\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 1 : 2$, 分散性最佳, 备出了 6.1 nm 的球形纳米 CeO_2 颗粒, 水热处理、共沸蒸馏有利于粒径细小分布均匀分散性更好的纳米 CeO_2 颗粒。

超声波与模版剂结合, 使纳米颗粒更小, 更均匀。所以在用模版剂法制备纳米颗粒引入超声波能很好地控制纳米颗粒粒度和均匀性。

3 结语

在世界范围内纳米材料的研究与生产已轰轰烈烈, 超声波技术与传统合成纳米技术相结合是交叉学科融合的体现, 能使纳米材料合成技术突飞猛进地发展, 是一种行之有效的合成纳米材料的方法, 但是超声波如何作用于纳米材料的研究和产业化机理、怎样设计超声波主动和被动的反应器、怎样能实现工业化有待进一步研究。

今后制备纳米材料工作应集中于: (1) 把超声波技术与其他领域学科技术合理的交叉融合。(2) 超声波的频率、输出功率、声强及声压等因素对纳米材料制备的作用机理和影响规律。(3) 研发超声波工业化生产纳米材料的技术, 是今后纳米材料制备发展的必然趋势。

参考文献:

[1] 支歆, 李培忠, 郭占成, 赵凤杰, 梁婕. 碳化法制备 SiO_2 包覆 CeO_2 - SiO_2 共沉淀内核抗紫外线纳米复合材料性能研究[J]. 稀土, 2017, 38(3): 68-75.
Zhi X, Li P Z, Guo Z C, Zhao F J, Liang J. Study on performance and preparation of anti-ultraviolet nanocomposite material CeO_2 - SiO_2 coprecipitation kernel coated with SiO_2 by carbonization method[J]. Chinese Rare Earths, 2017, 38(3): 68-75.

[2] 李智, 马春雨, 刘娜娜, 吴蒙华. CeO_2 纳米粒子金属陶瓷复合电沉积工艺性能研究[J]. 稀土, 2017, 38(6): 103-111.
Li Z, Ma C Y, Liu N N, Wu M H. Technological proper-

ties of CeO_2 -metal-ceramic-nanocomposites synthesized by electrodeposition[J]. Chinese Rare Earths, 2017, 38(6): 103-111.

- [3] 何忠义, 王俊肖, 熊丽萍, 吴冯. 表面修饰纳米 CeO_2 的摩擦学研究[J]. 稀土, 2013, 34(1): 7-10.
He Z Y, Wang J X, Xiong L P, Wu F. Tribology study of surface-modified nano- CeO_2 [J]. Chinese Rare Earths, 2013, 34(1): 7-10.
- [4] 张俊卿, 刘国全, 宋义全. 纳米 La_2O_3 /聚苯胺复合涂层在 HCl 溶液中的腐蚀行为[J]. 稀土, 2015, 36(6): 68-73.
Zhang J Q, Liu G Q, Song Y Q. Corrosion behavior of composite coating on nano- La_2O_3 /polyaniline in HCl solution[J]. Chinese Rare Earths, 2015, 36(6): 68-73.
- [5] 何忠义, 朱星星, 唐骏. 纳米氧化镧在纯菜籽油锂基脂中的摩擦学性能研究[J]. 稀土, 2017, 38(4): 23-29.
He Z Y, Zhu X X, Tang J. Tribological properties of nano lanthanum oxide as additives in lithium base greases with rapeseed oil[J]. Chinese Rare Earths, 2017, 38(4): 23-29.
- [6] 杨浩. 超声辐照制备纳米材料及机理研究 [D]. 南京: 南京大学, 2012.
Yang H. Study on the preparation and mechanism of nanomaterials by ultrasound radiation [D]. Nanjing: Nanjing University, 2012.
- [7] 张茜芸, 仲兆平, 姚杰. 超声波强化均匀沉淀法制备纳米 TiO_2 [J]. 东南大学学报(自然科学版), 2012, 42(4): 680-684.
Zhang X Z, Zhong Z P, Yao J. Preparation of nano- TiO_2 by homogeneous precipitation intensified with ultrasound [J]. Journal of Southeast University (Natural science edition), 2012, 42(4): 680-684.
- [8] 伍尚改, 朱燕娟, 张仲举, 周焯均, 叶贤聪, 郑汉忠, 林晓然, 包杰. 超声波功率和 pH 值对 Y 掺杂纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 结构与性能的影响 [J]. 材料工程, 2011, (6): 27-31.
Wu S G, Zhu Y J, Zhang Z J, Zhou Z J, Ye X C, Zheng H Z, Lin X R, Bao J. Effect of supersonic power and pH value on the structure and electrochemical performance of Y doped nano- $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [J]. Journal of Materials Engi-

- neering, 2011, (6):27-31.
- [9] 潘贤斌,邓庚凤,姬传红,吴继平,邓亮亮. 超声波辅助共沉淀法制备钕铁复合氧化物粉体[J]. 有色金属科学与工程,2016,7(5):7-12.
- Pan X B, Deng G F, Ji C H, Wu J P, Deng L L. Preparation of Sm-Fe composite oxides powder by ultrasonic assisted co-precipitation [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2016, 7(5):7-12.
- [10] 帅庚未. 外场辅助控制液相合成 Y_2O_3 前驱体的形貌技术研究[D]. 南昌:江西理工大学,2014.
- Shuai G W. Morphology of Y_2O_3 precursor synthesized assist by external field under liquid phase research on control technology [D]. Nanchang: Jiangxi University Science and Technology, 2014.
- [11] Yin L X, Wang Y Q, Pang G S, Kolytyn Y, Gedanken A. Sonochemical synthesis of cerium oxide nanoparticles-effect of additives and quantum size effect[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 246:78-84.
- [12] 薛丽燕. 超声波与微波协同液相均匀沉淀法制备纳米球形氧化钇[D]. 南昌:江西理工大学,2018.
- Xue L Y. Preparation of nano-spherical yttrium oxide by liquid-phase homogeneous precipitation with ultrasound and microwave [D]. Nanchang: Jiangxi University Science and Technology, 2018.
- [13] 都学敏,张哲瑞,党政,白博峰. 超声波分解醇类水溶液制氢[J]. 化工学报,2012,63(3):924-928.
- Du X M, Zhang Z R, Dang Z, Bai B F. Hydrogen production from sonolysis of alcohol solution [J]. CIESC Journal, 2012, 63(3):924-928.
- [14] 都学敏,党政,张智峰,白博峰. 甲醇水溶液超声波制氢实验研究[J]. 化工学报,2011,62(6):1669-1674.
- Du X M, Deng Z, Zhang Z F, Bai B F. Hydrogen production from sonolysis of aqueous methanol solution [J]. CIESC Journal, 2011, 62(6):1669-1674.
- [15] 王菊香,赵恂,潘进,尹新方. 超声电解法制备超细金属粉的研究[J]. 材料科学与工程,2000,18(4):70-74.
- Wang J X, Zhao X, Pan J, Yin X F. Preparation of ultra-fine metallic powder by ultrasonic electrolysis [J]. Materials Science and Engineering, 2000, 18(4):70-74.
- [16] 薛丽梅,李双志,刘翀,陈彬,张风华. 超声电解下超细铜粉粒度特性研究[J]. 化学与黏合,2011,33(1):30-32.
- Xue L M, Li S Z, Liu C, Chen B, Zhang F H. Study on the granularity characteristics of superfine copper powder by ultrasonic electrolytic process [J]. Chemistry and Adhesion, 2011, 33(1):30-32.
- [17] 胡伟,朱正吼,万里鹏. 超声电解法制备超细钴粉体[J]. 材料导报,2007,21(zVIII):147-155,149.
- Hu W, Zhu Z H, Wan L P. Preparation of ultrafine cobalt powder by ultrasonic electrolytic process [J]. Materials Reports, 2007, 21(zVIII):147-155, 149.
- [18] 朱巩固,周少敏,袁先友. 水热/超声法合成 $\gamma-Fe_2O_3$ 纳米空心球及磁性[J]. 科学通报 2013, 58(2):188-195.
- Zhu G Y, Zhou S M, Yuan X Y. Synthesis of $\gamma-Fe_2O_3$ hollow nanospheres by hydrothermal/ultrasonic approaches and their magnetism study [J]. Chin Sci Bull, 2013, 58: 188-195.
- [19] 杨小红,童琴,刘畅,刘金库,贺文智,李光明. 掺铝氧化锌纳米晶的超声-水热协同控制合成及其光催化性能[J]. 物理化学学报,2012,28(11):2713-2720.
- Yang X H, Tong Q, Liu C, Liu J K, He W Z, Li G M. Photocatalytic properties of aluminum doped zinc oxide nanocrystals controlled prepared via a synergistic ultrasonic/hydrothermal technique [J]. Acta Phys -Chim Sin, 2012, 28(11):2713-2720.
- [20] 于晓红. N 掺杂介孔 TiO_2 纳米晶:超声-水热法制备及其光催化活性[D]. 济南:山东大学,2012.
- Yu X H. N-doped mesoporous titania nanocrystals: Sonochemical-hydrothermal preparation and photocatalytic activity [D]. Jinan: Shandong University, 2012.
- [21] 申晓毅,翟玉春,刘岩. 超声水热法制备单分散球形二氧化硅及因素分析[J]. 化工学报,2008,59(9):2407-2411.
- Shen X Y, Zhai Y C, Liu Y. Preparation of mono-disperse spherical silicon dioxide by ultrasonic hydrothermal method [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2008, 59(9):2407-2411.
- [22] 李革胜,李华基,彭晓东. 超声雾化制备超细氧化铝陶瓷粉体技术[J]. 重庆:重庆大学学报(自然科学

- 版),1999,22(2):50-53.
- Li G S, Li H J, Peng X D. The technique of producing the ultrafine alumina ceramic powders by ultrasonic atomization[J]. Chongqing: Journal of Chongqing University(Natural Science Edition), 1999, 22(2): 50-53.
- [23] 陈扬, 陈志刚, 刘强, 陈爱莲. 超声雾化法制备单分散纳米 CeO_2 粉体研究[J]. 化学工程, 2009, 37(11): 55-58.
- Chen Y, Chen Z G, Liu Q, Chen A L. Preparation of single dispersed nano- CeO_2 particles by ultrasonic atomization method. [J]. Chemical Engineering, 2009, 37(11): 55-58.
- [24] 刘强, 陈志刚, 赵晓兵, 陈扬, 付猛, 孙力学. 超声雾化反应法制备 CeO_2 纳米粉体[J]. 中国稀土学报, 2008, 26(4): 516-520.
- Liu Q, Chen Z G, Zhao X B, Chen Y, Fu M, Sun L X. Preparation of nanometer CeO_2 by ultrasonic atomization [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2008, 26(4): 516-520.
- [25] 李殿毅. 工艺参数对超声辅助球磨制备的镁铁氧体组织和性能影响的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2013.
- Li D Y. The research of the influence of process parameters to the structure and properties on ferrite particles prepared via ultrasonic wave-assisted ball milling technology[D]. Changsha: Hunan University, 2013.
- [26] 贾超, 唐炳涛, 张淑芳, 刘楠平. 超声辅助溶胶-凝胶法制备硬脂酸/ SiO_2 定形相变储能材料[J]. 复合材料学报, 2012, 29(1): 85-90.
- Jia C, Tang B T, Zhang S F, Liu N P. Synthesis of stearic acid/ SiO_2 hybrid phase change materials by ultrasound assisted[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(1): 85-90.
- [27] 朱雁风, 刘维良, 武安华, 汪传勇, 胡芳仁. 超声波-溶胶-凝胶自蔓延法制备纳米氧化铝粉体[J]. 人工晶体学报, 2013, 42(1): 172-176.
- Zhu Y F, Liu W L, Wu A H, Wang C Y, Hu F R. Preparation of Al_2O_3 nano-powder by supersonic-sol-gel-self-propagating method [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2013, 42(1): 172-176.
- [28] 沈宏芳, 李清明, 王燕民, 陆有军, 严祥辉, 张笑. 超声波辅助溶胶-凝胶法合成纳米铁酸镧及其光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(3): 402-412.
- Shen H F, Li Q M, Wang Y M, Lu Y J, Yan X H, Zhang X. Preparation of lanthanum ferrite via ultrasound-assisted sol-gel method and its photocatalytic activity [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2018, 46(3): 402-412.
- [29] Harpeness R, Palchik O, Gedanken A, Palchik V. Preparation and characterization of Ag_2E (E=Se, Te) using the sonochemically assisted polyol method [J]. Chemistry of Materials, 2002, (5): 2094-2102.
- [30] 黄晋芳, 廖辉伟, 雷会利, 代文, 张俊茹. 超声辅助化学还原法制备抗氧化超细铜粉[J]. 中国粉体技术, 2013, 19(5): 63-66.
- Huang J F, Liao H W, Lei H L, Dai W, Zhang J R. Synthesis of ultrafine copper powders by chemical reduction under ultrasonic field [J]. China Powder Science and Technology, 2013, 19(5): 63-66.
- [31] 颜培力, 郭爽, 孙大航, 马铁成. 超声水解法制备单分散二氧化硅微球[J]. 无机盐工业, 2007, 39(8): 16-18, 38.
- Yan P L, Guo S, Sun D H, Ma T C. Synthesis of monodisperse silica micro-spheres by sonochemical hydrolysis method [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2007, 39(8): 16-18, 38.
- [32] 王丹军, 李东升, 郭莉, 付峰, 齐广才, 王尧宇. 球形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粉体的超声水解法合成与表征[J]. 无机化学学报, 2006, 22(7): 1317-1320.
- Wang D J, Li D S, Guo L, Fu F, Qi G C, Wang Y Y. Synthesis and characterization of spherical hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanopowder by sonochemical hydrolysis method [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2006, 22(7): 1317-1320.
- [33] 王沛, 朱峰, 王志强. 超声波以及分散剂对纳米金刚石在水性介质中分散行为的影响[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2015, 35(2): 46-50.
- Wang P, Zhu F, Wang Z Q. Effect of dispersion of nanodiamond in aqueous medium by ultrasonic and dispersants [J]. Diamond and Abrasives Engineering, 2015, 35(2): 46-50.
- [34] 陈燕丹, 黄明培, 黄彪, 林树金. 超声-微乳液混合法

- 制备纳米 WO_3 粉体及其表征[J]. 华中师范大学学报(自然科学版),2007,41(1):75-77,94.
- Chen Y D, Huang M J, Huang B, Lin S J. Preparation and characterization of nanosized WO_3 powder by ultrasonic-microemulsion mixing method[J]. Journal of Central China Normal University(Natural Sciences), 2007, 41(1):75-77,94.
- [35] SalKar RA, Jeevanandam P, Kataby G, Aruna S T. Elongated copper nanoparticles coated with a zwitterionic surfactant[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2000, 104(5):893-897.
- [36] 范方强,余林,孙明,刁贵强,缪飞,梁文均. 超声模板法制备纳米二氧化铈的研究[J]. 功能材料,2010,41(1):135-138.
- Fan F Q, Yu L, Sun M, Diao G Q, Miao F, Liang W J. Synthesis of CeO_2 nanoparticles by ultrasonic template method[J]. Journal of Function Materials, 2010, 41(1):135-138.

Research Status of Ultrasound in the Preparation of Rare Earth Nanomaterials

LIU Ling-sheng^{1,2}, WANG Rong^{1,2}, MA Sheng-feng^{1,2}, GUAN Wei-hua^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Baiyunobo Rare Earth Resources Researches and Comprehensive Utilization, Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014030, China;

2. National Engineering Research Centre of Metallurgy and Funtion Materials, Baotou 014030, China)

Abstract: The mechanism of ultrasonic action is briefly introduced. Ultrasonic precipitation method, ultrasonic decomposition, ultrasonic electrolysis, ultrasonic hydrothermal method. ultrasonic atomization, ultrasonic solid-liquid grinding, ultrasonic sol-gel method, ultrasonic reduction method, ultrasonic dispersion method, ultrasound microemulsion method and ultrasound template method are described in preparation of nano materials, especially in the preparation of rare earth nanomaterials. The integration of ultrasound and other disciplines provides a feasible and effective method for industrialization of rare earth nanomaterials with superior properties.

Key words: ultrasound; nanomaterials; rare earth; preparation