

化学热解——一种优异的制备纳米材料的方法(I)*

邹炳锁¹⁾ 唐东升 解思深

(中国科学院物理研究所 北京 100080)

摘要 纳米材料是纳米技术的重要组成部分,化学热解是制备纳米材料的一种重要方法,它的特点是,操作简单,产品洁净,用途广泛.文章对用化学热解法制备的各种不同类型的纳米微晶材料(如金属、单质半导体、化合物半导体、复合氧化物、陶瓷体系等)及应用特点进行了总结分析,并介绍了一些新进展(如在介孔体系中的内延生长),这对开展纳米材料的研究工作者和学生会有帮助.

关键词 纳米材料,化学热解,制备,纳米微晶

PYROLYSIS——A GOOD METHOD TO PRODUCE NANOMATERIALS(I)

ZOU Bing-Suo TANG Dong-Sheng XIE Si-Shen

(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract Nanomaterials are a significant part of nanotechnology. Chemical pyrolysis is an important method to obtain various uniform nanomaterials as it is simple and gives clean products. We review the usage of pyrolysis to prepare different nanomaterials such as metals, elemental semiconductors, compound semiconductors, composite oxides, and ceramic systems. Possible applications and new developments of this method like intrazeolite topotaxy are also discussed.

Key words nanomaterials, pyrolysis, preparation, nanocrystals

1 引言

持续发展的微电子技术给人类生活带来一场深刻的变革,纳米技术作为微电子技术的延伸,20世纪80年代开始进入实验室研究阶段,观察到一系列引人注目的不同于体材料的新现象和新效应,如量子限域效应、单电子效应、自组织现象等.与微电子技术相比,这些新效应遵守不同的物理规律.尽管目前看来纳米技术的发展远景还不十分清楚,但可以预见,纳米技术将给我们的生活带来一次比目前的微电子技术变革更深刻、更彻底的变革.纳米技术是一门建立在纳米尺度上的材料和器件基础上的跨学科领域新兴学科,它的主要研究对象是那些具有量子化行为和集体效应的凝聚态物质以及那些具有新功能的纳米单元的高集合体系.为了实现纳米技术的辉煌应用前景,首先需要对纳米科学形成纳米技术的全过程有深刻的理解和认识.作为纳米科学的主要分支,纳米化学和纳米物理在原子和分子层面上研究了许多令人感兴趣的物质和现象,从而衍生出许多纳米科学的新分支,比如:纳米材料科学、纳米电子学、纳米光子学、纳米力学和纳米磁学等等.

从材料制备的角度来看,纳米物理学和纳米化

学的主要区别在于:纳米物理学是通过物理方法从体材料获得纳米体系,而纳米化学则是通过分子或离子的化学反应制备纳米体系.纳米体系表现出许多与体材料以及分子或离子完全不同的性质,因此作为纳米科学的一个重要分支“纳米材料科学”得到了迅速发展,成为纳米化学和纳米物理学的结合体和补充.许多具有特定结构和性质的纳米材料体系被不断制备出来^[1],例如,自组装的金属纳米微粒^[2],绝缘体和半导体纳米晶阵列^[3,4],沸石中内延生长的纳米微粒^[5],二维 Langmuir-Blodgett 膜中的纳米微粒阵列^[6]等.

纳米材料研究的第一步是制备出具有特定组分和结构的单分散的纳米微粒或纳米微粒阵列.目前,已经有很多种制备纳米材料的化学方法,例如,共沉淀、反向胶束(包括胶囊)、水热法、化学热解、离子溅射、电化学法、化学气相沉积、声化学解离、强制水解、溶胶凝胶法、主客体生长和金属-有机化学反应

* 中国科学院引进人才计划基金、科学院择优支持留学人员基金、教育部归国人员基金资助项目

2000-07-17 收到初稿,2001-01-11 修回

1) 联系人, E-mail: zousb@aphy.iphy.ac.cn

等.作为纳米材料制备的手段之一,化学热解法是最常用到的,而且可以用来制备许多种不同的纳米材料.本文将重点讨论用化学热解法制备纳米材料.

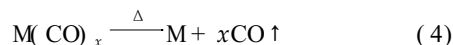
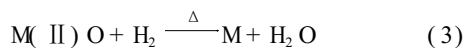
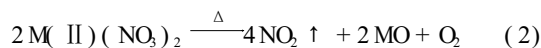
化学热解是指原始反应物在一定的温度下分解成固态化合物和气体的化学过程.反应一结束,蒸发掉不需要的气体就可以得到想要的新固态材料.例如:热分解反应



能制备出重要的建筑材料 $\text{Ca}(\text{OH})_2$. 这个反应在中国古代就得到广泛的应用.当然还有许多其他材料也可以通过这种传统的方法——化学热解法制备.

常规的化学热解法合成的化合物微粒一般是微米量级的多分散体系,为了获得单分散纳米微粒,需要对常规的化学热解法的制备过程和条件作一些调整和修改.目前已经对常规的化学热解法做了许多改进,例如:(1)把原始反应物溶在溶液中;(2)使用稳定的基体(比如沸石分子筛或玻璃)来分散原始反应物溶液;(3)减缓反应速度以获得纳米微粒膜,例如真空中氧化物超导膜的制备;(4)在惰性液体或气体中进行反应;(5)使用可分解的聚合物或高分子分散和保护原始反应物及所制备的纳米微粒.所有这些改进能有效地降低形成纳米微粒的临界温度,同时能有效地避免纳米微粒之间的聚集和凝聚.以上这些改进方法通常可以根据不同的需要结合起来使用,以制备特定的纳米材料.

根据以上的反应原理,常用的原始反应物主要有碳酸盐、草酸盐、羧基金属、硝酸盐、甘醇酸盐、柠檬酸盐、碱金属氧化物、在 MOCVD 技术(金属有机化学气相沉积)中使用的有机金属离子化合物和一些金属离子的螯合物.常用的添加剂有聚乙烯醇(polyvinyl alcohol)、聚乙二醇(polyethylene glycol)等.反应方程式如下:



式中 M 为金属离子或金属原子.在化学热解法中,利用诸如加热电炉、激光、超声设备、电弧放电、微波、等离子体以及其他热源去加热原始反应物或升高局部温度,为原始反应物的分解提供恒定的或瞬间的热源,有些热源甚至能在皮秒或纳秒的时间间隔内为很小的空间提供能量,这样有利于加强对反应物的控制,从而制备出符合更高要求的纳米材料.

原始反应物的选择将本着取材方便、易于分解以及分解的副产品易于挥发的原则.同时原始反应物的分解温度以及周围环境在特定纳米材料体系的制备中应充分考虑.

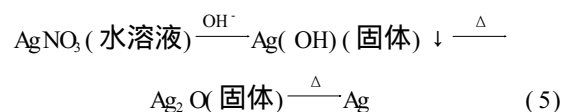
制备分散在氧化硅膜中的铁纳米微粒^[7]是一个应用化学热解法制备纳米材料的典型例子.首先,硝酸铁水溶液与正硅酸乙酯混合水解形成溶胶,然后将此溶胶用旋涂方法成膜,干燥后置于 500 °C 炉中,在空气气氛下煅烧 1h 后通入氢气还原,这样就获得嵌入氧化硅膜中的铁纳米微粒.这些位于氧化硅表面和介孔中的铁纳米微粒可以催化生长定向碳纳米管阵列,从而为将来碳纳米管阵列的应用开辟了一条新的道路.

目前许多材料的纳米体系可以用化学热解法成功制备,而且微粒的分散条件和反应过程各不相同,下面我们将根据材料的种类分别进行讨论,其中包括:(1)金属纳米微粒的制备与表征;(2)氧化物纳米微粒的制备与表征,其中包括陶瓷氧化物纳米体系和功能氧化物纳米材料;(3)化合物半导体纳米微粒的制备与表征及性能;(4)高温超导铜氧化物纳米体系的制备和它们的依赖于制备过程的物性;(5)单质纳米体系,包括诸如富勒烯在内的碳纳米体系和可发光的 IV 族半导体纳米微粒;(6)简要介绍一种新的体系——内生生长于介孔固体内的纳米微粒.

2 金属纳米微粒

由于在基础研究、工业和高科技领域中具有重要的理论和实际应用价值,金属纳米微粒的研究一直吸引众多科技人员的关注.由于量子限域在纳米材料的光学、电学和磁学性质中起重要作用^[8],从而导致了许多异于体材料的新性质.事实上这些性质也强烈地依赖于它们的组成、结构、聚集状态以及它们存在的环境和分散的介质,也就是说与制备过程密切相关.最近的对单电子效应^[9]和金属纳米微粒阵列^[2]的研究也给出了类似结论.

化学热解法制备纳米金属微粒的一个最简单的例子是银纳米微粒的制备.在硝酸银溶液中加入碱生成氢氧化银沉淀,然后加热沉淀物就可以获得银的纳米微粒.反应过程如下:

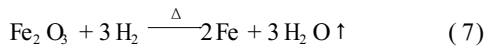
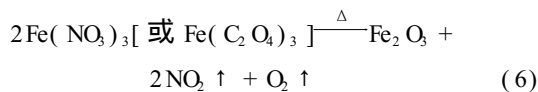


许多贵金属纳米微粒同样可以通过以上方法获得,这种方法制备的微粒尺寸一般在 10—1000nm 之

间,并强烈依赖于反应条件和反应介质.第一周期过渡族金属纳米体系在空气中高温下容易被氧化,因此需要在惰性气体的保护下制备.把原始反应物嵌入稳定的多孔基质中,可以获得分散均匀、尺寸在1—100nm之间的纳米微粒.这些纳米微粒在催化和信息存储等方面将有重要的应用.Cai等人最近报道^[10],通过煅烧银盐和MCM-41可以把银纳米微粒嵌入到氧化硅介孔中去,而且这样制备的样品具有很好的半导体性质.然而这种方法还不能完全排除银纳米微粒吸附在MCM-41介孔之外的可能.

金纳米微粒同样可以通过类似的方法制备.Maya等在氧的等离子体中反应溅射单质金而获得金氧化物膜^[11],氧化金(Au₂O₃)在350℃时分解成单质金微粒.这种纳米金氧化物微粒不与干燥的二氧化碳反应,但是在有水蒸气情况下与二氧化碳反应形成亚稳的重碳酸盐,最后在适当的温度条件下释放出氧而转变成单质金微粒.分散在二氧化硅介质中的氧化金微粒同样可以通过在氧等离子体中的反应溅射硅金合金而获得.这种氧化金微粒受热分解形成的复合材料随金的含量而表现出不同特征;含有95%(重量比)金的靶溅射形成的复合膜具有做反射、传导和连接膜的特征;含有5%金的靶溅射生成金微粒粒度在5nm左右的复合膜,具有很高的电阻系数和电容,其介电常数可达400.

典型的第一周期过渡族金属纳米微粒不能用以上热解方法直接制备,需要对上述方法适当加以改进.例如在适当温度下用氢气或其他还原性气体还原它们的氧化物纳米微粒就可以得到过渡族金属纳米微粒.反应方程式如下:



上述反应也可以发生在介孔中形成均匀分散二氧化硅膜中的金属纳米微粒^[7],这种纳米微粒适用于催化碳纳米管的阵列生长(见图1).

羰基金属[M(CO)_x]是制备金属纳米微粒的另一类典型原始反应物.由于羰基能强烈吸收由一氧化碳或二氧化碳激光器所发射的光,所以一氧化碳或二氧化碳激光器常用作热源分解羰基金属化合物制备金属纳米微粒^[12],其效率很高.铁-碳合金纳米材料同样可以通过这种激光化学热解法制备^[13].

最近,超声技术被广泛用来制备各种各样的纳米材料,包括高比表面的过渡族金属、合金、碳化物、

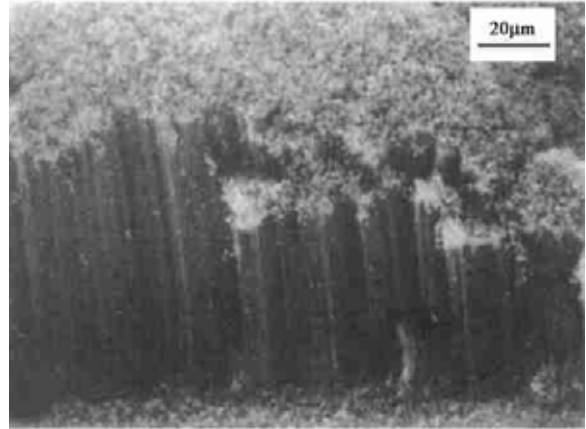


图1 铁纳米微粒催化产生的纳米碳管阵列

氧化物和胶体^[14],其原理是在高沸点的溶剂中利用声化学分解挥发性的有机金属化合物,得到具有高催化活性的纳米材料.图2是一个实验室利用声化学反应制备纳米材料的典型装置.这种方法几乎可以制备所有纳米过渡金属胶体、多孔的高比表面的聚集体和氧化物支撑的纳米金属催化剂微粒,例如最近发展起来的声化学法制备非晶铁纳米微粒(图3)帮助解决了长期困扰人们的非晶纳米体系中的奇异磁性问题.最简单的超声反应就是超声分解羰基金属化合物制备纳米微粒,为了防止生成的纳米微粒被氧化,反应物首先必须分散在有机溶剂或有机介质中^[15-17].铁-钴合金纳米微粒同样可以用这种方法获得^[18].声化学技术同样可以用来制备出除金属外其他种类的纳米微粒^[19].因此这种方法在制备

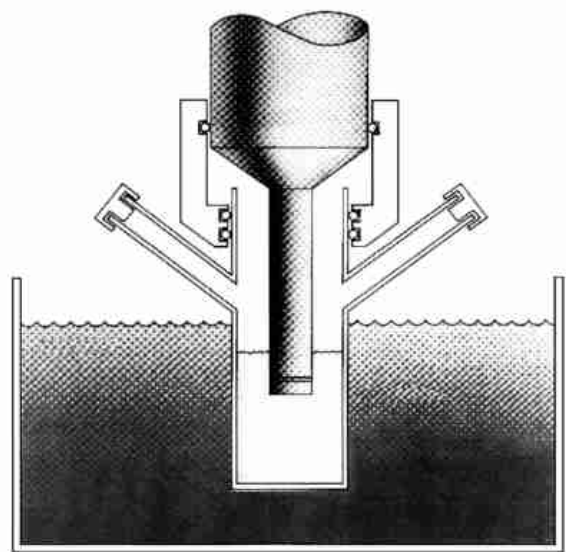


图2 声化学法制备纳米材料的典型装置



图3 从羰基铁超声制得的非晶铁纳米微粒扫描电镜照片(10—20nm)

化学中有着极大的潜力。

高化学均匀性的银纳米微粒可以用硝酸银/水/乙二醇/聚乙二醇的混合溶液进行激光液固反应制得^[20]。乙二醇/聚乙二醇起防护纳米微粒生长的作用。在此方法中,混合溶液铺展在旋转的镍或铌或不锈钢或陶瓷氧化铝基质上,然后用二氧化碳激光或调Q的Nd:YAG激光照射就可诱发反应。生成的银纳米微粒可用X射线衍射、扫描电镜和微探针X射线分析表征,得到的微粒形状依赖于反应条件、组成和激光参数,发生于液-固-激光界面的反应而导致的成核与生长是关键的生成机理。

Peigney等报道了在铁-氧化铝纳米复合材料上碳纳米管的生长实验结果^[21]。铁-氧化铝纳米复合材料是通过煅烧不同含铁量的混合柠檬酸盐而成。在氢气/甲烷气氛中,选择性地还原氧化物会生成铁纳米微粒,而它们是原位生长碳纳米管的催化剂。这些小于100nm的管以成束的方式存在,有数十微米长,但是其中还含有碳化铁纳米微粒以及厚厚的短管和活性碳。为改善纳米管的质量而研究了铁含量和还原温度的关系,采用 α - $\text{Al}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 可以得到更高产量的碳纳米管, α - $\text{Al}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 是含10%铁的单相固溶体,继续增加铁会导致基质中的相分离,出现大块的富铁相。采用含5%铁的 α - $\text{Al}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$,可得到质量最好的碳纳米管,可能是由于生成的铁微粒尺寸较小,最后的碳纳米管也较细。这个特例说明所制备的纳米体系的化学组分决定了该体系除微

粒尺寸外所有的性质。

Che等用喷雾化学热解法在 H_2/N_2 气氛中从硝酸盐水溶液中制备出密集球形镍微粒^[22]。首先在低温下生成具有粗糙表面的空心氧化镍(NiO)微粒,然后在300℃以上的温度下用氢气还原成镍微粒,随后,随着温度的升高,微粒内烧结使得镍微晶形成致密的镍微粒,当温度高于1000℃时,大部分镍微粒都变得致密。然而,在氮气气氛中,空心氧化镍微粒形成后,由于没有烧结,甚至在1200℃时都不会致密化。得到的密集镍微粒都具有很高结晶化程度和很好的抗氧化性,尤其是那些在高温下长时间反应时形成的微粒。

嵌入磷酸锆夹层镍纳米微粒可以通过热解浸入磷酸锆夹层的醋酸镍获得^[23],EXAFS和磁测量表明,其中含有少量的氧化镍纳米微粒。镍纳米微粒是超顺磁的,氢还原还可以产生少量体积稍大的铁磁性镍微粒,然而这些具有铁磁性的微粒似乎主要是分布于 ZrPO_3 的夹层之外。

为了制备具有非线性光学性质的新材料,Vacassy等用溶胶-凝胶法合成了二氧化锆(ZrO_2)凝胶包裹的金纳米微粒^[24],并且用透射电子显微镜(TEM)、傅里叶变换红外谱仪(FTIR)和紫外线-可见光谱对它们进行了表征。由于二氧化锆和金具有不同的介电常数和介电性质,因此,以上材料的设计实际上为研究量子限域效应和电介质限域效应对金属纳米微粒的光学性质的影响提供了一个很好的材料。

综上所述,化学热解法在制备具有不同组分、微粒形状、结构和性质的金属纳米体系方面是一种强有力的方法。

3 氧化物纳米微粒

氧化物是地球上最常见的矿物质,其数量和种类是其他化合物不可比拟的,并不是所有的氧化物在实验室和工业制备方面都具有同等重要的意义。氧化物纳米微粒,尤其是过渡族金属氧化物(TMO),由于具有丰富的价电子态、大的比表面积以及不断多变的电子结构,在制陶业、催化剂、传感器以及电子学、光学和磁学等领域具有广泛的应用。例如,由于化学计量的变化或价态的变化,过渡族金属氧化物能表现出从绝缘体到导体完全不同的性质。一些氧化物混合物通过调整组分甚至具有超导和巨磁阻性质;一些氧化物表现出光致变色或电致变色性质;一些氧化物是铁磁性的、或者反铁磁性的、或者顺磁

性的;还有一些氧化物具有铁电性质.它们在磁学、传感、输运以及光学性质方面的多样性长时间以来一直在吸引着人们的关注.为了简单起见,本节根据氧化物纳米微粒的性质和可适用的功能分成两部分.

过渡族金属氧化物纳米微粒可以很容易地用化学热解法制备,例如上面所提到的反应方程式(2)、(6)、(7).这种方法的关键是:在加热之前,必须把原始反应物分散在溶液中或嵌入到介孔介质的介孔中去,或者和可溶性聚合物均匀混合,这样所制备的纳米微粒在适当的煅烧过程中才不会凝聚长大.也就是说,制备过程中的最重要的步骤是防止所形成的纳米微粒团聚和凝结.烧结后,分散性好的氧化物纳米微粒和基质或基底可用作催化剂.然而,独立存在的纳米微粒也在油漆、药品以及墨水等诸多领域有重要的应用.事实上,大部分有重要应用价值的氧化物纳米体系是那些复合氧化物,它们的主要性质通常随着制备的化学条件不同而不同.钙钛矿是一类典型的过渡族金属氧化物,具有一系列变化的组分和相应不同的性质.很显然,只要拥有适当的原始反应物和成熟的混合技术,上述化学热解法同样适用于制备复合氧化物.近期就有许多成功制备的实例报道.然而,这些反应通常需要高温条件和复杂的预混合、预处理过程,高温常常会导致微粒的长大和微粒聚合,有时甚至在纳米微粒中引起非化学计量和大量缺陷,混合不均匀会导致纳米微粒中杂质的形成,因此纯粹的化学热解法在制备复合过渡族金属氧化物纳米微粒方面不如溶胶-凝胶过程优越.

3.1 第一类氧化物纳米微粒

第一类氧化物纳米微粒具有特殊的力学性质和作为结构材料的稳定性,例如 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 以及它们的复合氧化物和硅酸盐.它们在陶瓷、油漆、墨水和其他许多工业领域或尖端科技(如航天方面)都非常重要,因为它们稳定的、单分散的和非聚集的纳米微粒将有利于高质量的陶瓷或玻璃的形成.因此越来越多的制备方法被用来制备这类氧化物纳米微粒,其中有些方法已经广泛应用于工业生产.

Guo 等建立了一种新颖的合成 $\text{ZrO}_2/(3\text{Y})$ 纳米微粒的方法^[25].他们把 ZrOCl_2 和 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 溶解在酒精和水的混合溶质中,然后把溶液加热到一定的温度,通过调节酒精和水的比例以及加入适量的分散剂,就可以得到分散的尺寸在 11—15 nm 之间的 $\text{ZrO}_2(3\text{Y})$ 微粒.与用共沉淀合成的微粒的一般趋势相比,当煅烧温度从 600 °C 升高到 900 °C 时,粉末中的

单斜相不断减少,产生这种现象的机制仍在研究之中.初步的压缩和烧结研究表明,这样制备的粉末具有良好的可压缩性和可烧结性(这也是加入钇的原因).值得一提的是,在这种方法中,需要采取一定的措施来消除产物中的氯化物杂质.

Xu 的研究组通过聚乙烯醇(PEG)溶胶-凝胶法制备出具有不同 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 比率(1/4, 2/3, 3/2 和 4/1)的 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 复合氧化物纳米晶^[26].制备过程通过热重分析和扫描差热法进行监测.不同热处理温度条件(400—1100 °C)获得的复合氧化物纳米晶微粒,通过透射电子显微镜、BET 比表面分析和 X 射线粉末衍射仪,对其形貌、尺寸、比表面、组分和结构进行表征.在不同的制备条件下,可以获得颗粒尺寸在 1—150 nm 之间、比表面积在 4.3—136 m²/g 之间的 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 纳米微粒.随着热处理温度的上升,微粒的形貌由球形变成立方形.锐钛矿型的二氧化钛在这种复合纳米材料中是稳定的,而且对机制进行了讨论.他们对微粒的比表面积随 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 比率的变化进行了研究. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合氧化物纳米晶可以催化马来酸酐的聚合,同时为获得在端基上没有环的产物提供了新的技术路线.这种方法以其低成本和可变的热处理过程在许多不同的氧化物纳米体系得到广泛的应用.

Roth 等在 $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ 的低压火焰中氧化有机金属原始反应物合成 Al_2O_3 和 SnO_2 纳米微粒^[27].在这个实验中,分别向低压预混合的 $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ 火焰室通入少量的有机金属原始反应物三甲基铝 [$\text{Al}(\text{CH}_3)_3$] 或四甲基锡 [$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$].通入有机化合物的浓度在 96×10^{-6} 到 3066×10^{-6} 之间.氧化后产生了纳米尺寸的氧化铝微粒和二氧化锡微粒.纳米尺寸的微粒可以用气溶胶质量谱仪中的两个热泳样品装置和一个分子束探针在火焰区域的不同高度进行分离.利用这种装置,根据气相的化学组分和带电微粒的质量,可以对燃烧气溶胶进行原位分析,运用傅里叶变换红外吸收谱、BET 气体吸附法、X 射线/电子衍射和明场透射电子显微镜分析等手段对电泳样品微粒的化学组分、比表面积、晶体结构、微粒尺寸和形貌进行了分析.对燃烧气溶胶的气态反应产物进行分析,在 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 和 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ 两种情况下,都没有气态金属或金属化合物被发现.对反应副产品二氧化碳形成的测量可以监测 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 的氧化情况.当 $x = 35$ mm(反应室气压)时,二氧化碳密度曲线的倾斜部分表明原始反应物的完全氧化.反应生成的球形

非晶 Al_2O_3 微粒的尺寸在 4—7nm 之间.最后,这种反应的主要缺点是原始反应物非常昂贵.

Casale 的研究组用激光诱导化学热解法制备出纯二氧化钛粉末和不同钒含量的混合氧化物粉末,并用 X 射线粉末衍射仪进行了结构分析,通过峰形的傅里叶分析,用微结构术语对衍射图样进行了解释^[28].他们讨论了钒对过渡族相的影响,同时分析了不同温度条件下获得的产物在微粒尺寸和微应变分布方面的差别.在 $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 粉末中的初始微应变分布和钒含量之间存在明显的相关.五氧化二钒相的离析引起锐钛矿结构中的应变减少.他们认为,由于钒的存在而引起从锐钛矿结构到金红石结构的转变温度的降低是因为钒离子引起了锐钛矿结构的畸变.实验结果表明,激光诱导化学热解法是一种优异的制备特殊复合氧化物纳米体系的方法.

还有另一类性能优异的陶瓷材料 - 非氧化物化合物 - 碳化硅,它们是金相学常用的基础材料和研磨材料,近来它的发光特性也十分引人注目.制备碳化硅粉末一般的方法是在 2000 °C 以上的高温下煅烧硅粉和碳粉,同时许多其他制备碳化硅的方法在不断地被开发出来,但这些方法都涉及到昂贵的原始反应物,许多研究者都在不断探索一条经济实用的合成碳化硅纳米微粒技术路线. Riedel 和 Gabriel 最近提出了一种经济的方法^[29],用液相过程在 700 °C 把 polymethylsilasesquicarbodiiimide 热解成纳米尺寸的碳氮化硅,接着在高于 1400 °C 时进行最后的晶化.这是一个令人振奋的进步.更有趣的是, Fu 等人提出另一类化学热解法^[30],他们通过化学分解含有分散硅纳米微粒的聚酰亚胺 Langmuir - Blodgett 膜而获得碳化硅纳米微粒膜.化学气相沉积法被证明也是一种制备碳化硅纳米微粒的好方法^[31].鉴于碳化硅纳米微粒在工业和人们生活中的重要性,可以预见在不久的将来会有更好的制备碳化硅纳米微粒的方法被发明.

限于篇幅,许多其他制备陶瓷纳米材料的方法在这里将不做详细论述^[32],有兴趣的读者可以参阅陶瓷材料方面专门的文章和书籍.

参 考 文 献

[1] Alivisatos A P. Science, 1996, 271 :933
[2] Harfenist S A, Wang Z L, Alvarez M M *et al.* J. Phys. Chem., 1996, 100 :13904
[3] Yin J S, Wang Z L. Phys. Rev. Lett., 1997, 79 :2570
[4] Motte L, Billoudet F, Lacaze E *et al.* Advanced Mater., 1996, 8 : 1018

[5] Agger J R, Anderson M W, Pemble M E *et al.* J. Phys. Chem., 1998, B102 :3345
[6] Peng X, Zhang Y, Yang J *et al.* J. Phys. Chem., 1992, 96 :3412
[7] Li W Z, Chang B H, Xie S S *et al.* Science, 1996, 274 :1701
[8] Halperin W P. Rev. Mod. Phys., 1986, 58 :533
[9] Ahmed H. J. Vac. Sci. & Technol. B, 1997, 15 :2101
[10] Cai W, Zhang L. J. Phys. Condensed Matter., 1997, 9 :7257
[11] Maya L, Paranthaman M, Thundat T *et al.* J. Vac. Sci. & Technol. B, 1996, 14 :15
[12] Zhou M F, Chertihin G V, Andrews L. J. Chem. Phys., 1998, 109 : 10893
[13] Xiang Xin Bi, Ganguly B, Huffman G P *et al.* Mater. Res., 1993, 8 :1666
[14] Suslick K S. In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (Vol. 26) . 4th Ed. New York: J. Wiley & Sons, 1998. 517
[15] Lin J G, Xu J R, Zou B S, *et al.* Chin. Sci. Bull., 1995, 40 :1370
[16] Suslick K S, Choe S B, Cichowlas A A *et al.* Nature, 1991, 353 : 414
[17] Suslick K S, Fang M, Hyeon T. J. Am. Chem. Soc., 1996, 118 : 11960
[18] Wang Y, Lin L G, Zou B S. Chin. J. Chem. Phys., 1996, 9(3) :262
[19] Hyeon T, Fang M, Suslick K S. J. Am. Chem. Soc., 1996, 118 : 5492
[20] Subramanian R, Denney P E, Singh J *et al.* J. Mat. Sci., 1998, 33 (13) :3471
[21] Peigney A, Laurent C, Dumortier O *et al.* J. Euro. Ceram. Soc., 1998, 18 :1995
[22] Che S - L, Takada K, Takashima K *et al.* Mater. Sci., 1999, 34 : 1313
[23] Ayyappan S, Rao C N R. Euro. J. Solid State and Inorg. Chem., 1996, 33 :737
[24] Vacassy R, Le maire L, Valmalette J - C *et al.* J. Mater. Sci. Lett., 1998, 17 :1665
[25] Li W, Gao L, Guo J K. Nanostruct. Mat., 1998, 10 :1043
[26] Xiong G, Wang X, Lu L *et al.* J. Sol. Stat. Chem., 1998, 141 :70
[27] Indackers D, Janzen C, Rellinghaus B *et al.* Nanostructured Mat., 1998, 10 :247
[28] Depero L E, Bonzi P, Musci M *et al.* J. Solid Stat. Chem., 1994, 111 :247
[29] Riedel R, Gabriel A O. Advanced Mater., 1999, 11 :207
[30] Fu Z P, Yang B F, Liu R C *et al.* Mat. Lett., 1998, 37 :249
[31] Huang Z R, Liang B, Jiang D L *et al.* J. Mater. Sci., 1996, 31 : 4327
[32] Nédeljko J M, Saponjic Z V, Rakocevic V *et al.* Nanostructured Mater. 1997, 9 :125 ; Inoue M, Kominami H, Inui T. J. Am. Ceram. Soc., 1996, 79 :793 ; Blanchard C R, Schwab S T. J. Am. Ceram. Soc., 1994, 77 :1729 ; Skandan G, Glumac N, Chen Y J *et al.* J. Am. Ceram. Soc., 1998, 81 :2753 ; Skandan G, Kear B H. Mater. Sci., 1997, 243 —245 :217

(未完待续)