

超声化学法在纳米材料制备中的应用及其进展

杨 强, 黄剑锋

(教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西科技大学, 陕西 西安 710021)

摘 要: 介绍了运用超声化学法制备纳米材料的基本原理及其相对于其它传统的方法所具有的优势, 综述了超声化学沉淀法、超声喷雾热分解法和超声电化学法等纳米材料制备中的应用及其进展。最后对超声化学法制备纳米材料的发展方向提出了展望。

关键词: 超声波; 超声化学; 声空化; 纳米材料

中图分类号: TQ 016.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-6613 (2010) 06-1091-06

Developments and applications of sonochemical method in preparation of nanomaterials

YANG Qiang, HUANG Jianfeng

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry Ministry of Education,
Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: This paper introduces the advances and principle of sonochemical method in the preparation of nanosized materials. The mechanism of ultrasound effect and some preparation methods for nanosized materials are reviewed, including ultrasonic precipitation, ultrasonic spray pyrolysis, sonoelectrochemistry. Finally, prospects for the future development of sonochemical method the preparation of nanomaterials are discussed.

Key words: ultrasound; sonochemistry; cavitation; nanomaterials

纳米材料的小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等使它在力、热、磁、声、电、光、催化等方面表现出既不同于宏观物质又不同于微观物质的新特性, 从而引起了人们对纳米材料极大的兴趣和关注, 致使纳米材料在许多领域内得到应用和发展, 成为 21 世纪最具广阔发展前景的新型材料之一。

纳米材料的制备方法作为研究和应用纳米材料的基础和前提, 倍受研究者的重视。目前, 有很多种方法, 如化学气相沉积法、还原法、有机溶剂热分解法以及溶胶-凝胶法等都被用于纳米材料的制备研究中。这些方法各有优势, 但应用范围都有一定限制。探寻方便、快捷、高效的制备方法而且能制备出纯度高、粒径分布窄且形态均一的纳米粒子一直是化学家和材料科学家共同努

力的方向。

超声化学法已被证明是一种制备纳米粒子十分有效的方法^[1-2]。超声化学法相比于其它的湿化学方法, 如溶胶-凝胶法、化学共沉淀法、水热合成法、微乳液法, 在制备纳米材料方面具有分散均匀、粒径可控、设备简单、工艺节能高效、生产成本低廉、容易工业化、无污染、安全等特点, 使其有望成为 21 世纪的“绿色化学”方法^[3]。本文简要介绍超声化学法的基本原理及其在制备某些单质、化合

收稿日期: 2009-12-10; 修改稿日期: 2010-02-04。

基金项目: 教育部博士点基金 (20070708001)、陕西科技大学博士科研基金 (BS08-09)、陕西科技大学科研创新团队基金 (TD09-05) 及陕西科技大学研究生创新基金资助课题。

第一作者简介: 杨强 (1985—), 男, 硕士研究生。E-mail two-cows@163.com。联系人: 黄剑锋, 博士, 教授。E-mail hjfnpu@163.com。

物等纳米粒子中的应用及其进展。

1 超声化学法的基本原理

超声波在介质中传播时, 由于超声波与介质的相互作用, 使介质发生物理和化学变化, 从而产生一系列力学的、热学的、电磁学的和化学的超声效应, 物理作用主要表现在可促成液体的乳化、凝胶的液化和固体的分散, 对粉体的团聚可以起到剪切作用, 从而控制颗粒的尺寸和分布。化学作用主要表现在可促使或加速某些化学反应进行, 可以降低反应活化能的和加快速率。超声化学法的原理主要源于声空化。声空化是聚集声场能量并瞬间释放的一个极其复杂的物理过程, 机理如图 1 所示。

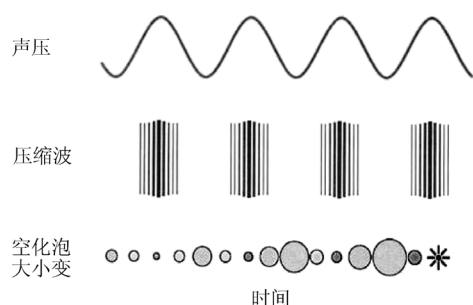


图 1 声空化的机理

当超声波作用于液体时, 强大的拉应力把液体“撕开”成一空洞, 称为空化。空洞内充满了蒸汽或者其它气体, 甚至可能是真空。因空化作用形成的小气泡会随周围介质的振动而不断运动、长大或突然破灭。破灭时周围液体突然冲入气泡而产生高温、高压, 同时产生激波^[3-4]。这一极限环境足以使有机物、无机物在空化气泡内发生化学键断裂、水相燃烧和热分解反应, 促进非均相界面之间的搅动和相界面的更新, 加速了界面间的传质和传热过程, 使很多采用传统方法难以实现的反应得以顺利进行^[5]。Suslick 等^[6]认为溶液中的声化学过程可能引发 3 个不同区域的化学反应, 如图 2 所示: ①流体空化泡中; ②在空化泡与液体的气(汽)液界面上; ③发生在空化冲击波传播的流体里。在这三个区域中, 主要的反应一般都在气相区和气液过渡区中进行的。气泡崩灭瞬间产生的高温高压环境会促使水活化为 H_2O_2 , 还有大量的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{H}$ 自由基, 这些自由基主要分布于气相区和气液过渡区, 这些自由基活性很高, 可以与很多物质在

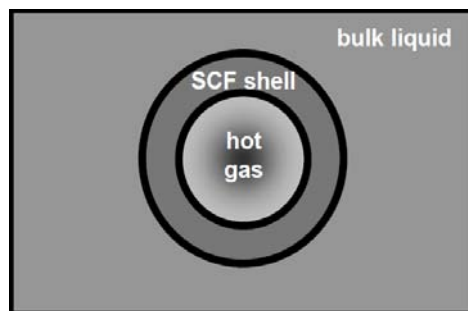


图 2 空化泡中发生反应的区域

较低的活化能下发生反应, 从而促使化学反应的导通。液相区基本处于环境条件, 在前两个区域未被消耗的自由基可在该区域继续与溶质反应, 但反应量较小。

2 超声化学法在纳米材料制备中的应用

2.1 超声化学沉淀法

超声空化作用所产生的高温高压环境为微小颗粒的形成提供了所需的能量, 使得沉淀晶核的生成速率可以提高几个数量级, 沉淀晶核生成速率的提高使沉淀颗粒的粒径减小, 而且超声空化作用产生的高温和在固体颗粒表面的大量气泡也大大降低了晶核的比表面自由能, 从而抑制了晶核的聚结和长大。另外, 超声空化作用产生的冲击波和微射流的粉碎作用使得沉淀以均匀的微小颗粒存在。采用这种方法制备的粉体, 不仅粒径较小, 而且分布均匀。

Azadeh 等^[7]选用 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 为原料在乙醇和水中加入适量的 NaOH 溶液或者羟化四甲铵 (TMAH), 采用超声化学沉淀法成功制备球状或立方状的 Co_3O_4 和 Mn_3O_4 纳米晶。并对比了在超声和非超声下制备的纳米晶的异同。结果表明, 在超声波作用下所制备的 Co_3O_4 和 Mn_3O_4 粉体纯度高, 形貌为均一且明显的球形形貌, 粉体的平均尺寸在 10~30 nm 之间; 而没有经过超声处理制备的 Co_3O_4 和 Mn_3O_4 粉体纯度低, 形貌不均一且粉体尺寸大, 均在 100 nm 以上。说明超声法制备粉体不仅形貌可控, 而且粉体的尺寸可控。

国伟林等^[8]采用超声化学沉淀法分别以钛酸四异丁酯、 TiCl_4 为原料成功制备了纳米 TiO_2 , 实验中发现超声处理可以加速晶体的转化, 并且晶相的

形成与前体、温度和溶液酸碱性等因素有关。Xu 等^[9]以 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 在碱性条件下采用超声共沉淀法制备了尺寸均匀的 CuS 纳米盘。所制备的粉体粒径为 20~40 nm。

Huang 等^[10]以 Y_2O_3 、 CuCl_2 和 BaCl_2 为原料, 采用超声共沉淀法制备了 Y_2BaCuO_5 纳米晶超导材料。在选定 $\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ 为沉淀剂, 退火温度为 900 °C 的条件下, 随着超声功率的增加, Y_2BaCuO_5 纳米晶颗粒的粒径迅速减小。在超声功率为 0 时, 制备的粉体粒径为 300~500 nm; 在超声功率为 100 W 时, 粒径减小到 100 nm; 当功率增加到 300 W 时, 粒径仅为 30 nm。Cao 等^[11]以 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为原料, 以 NH_2CONH_2 为沉淀剂。采用超声共沉淀法制备了羟基磷灰石 $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ 纳米晶生物陶瓷材料。研究发现, 随着超声功率的增加, 羟基磷灰石的合成速率加快。所制备的粉体粒径逐渐减小。当超声功率为 300 W 时, 粒径尺寸为 20~15 nm。

Jung 等^[12]采用超声化学沉淀法制备 ZnO 纳米材料, 通过对所制备粉体进行扫描电镜和高分辨率透射电镜分析 (HRTEM) 发现, 随着超声处理的时间以及引入阴离子的化学试剂不同, 所得产物的形貌有很大改变。在不同的条件下, 可以得到诸如纳米花、纳米棒、纳米杯等不同的形貌, 见图 3。他们还在 Si 基片上运用超声化学沉淀技术可控生长了图案化的 ZnO 纳米棒阵列^[13]。通过在 Si 基片上用 UV 选择性地曝光出不同的图案, 再在图案上

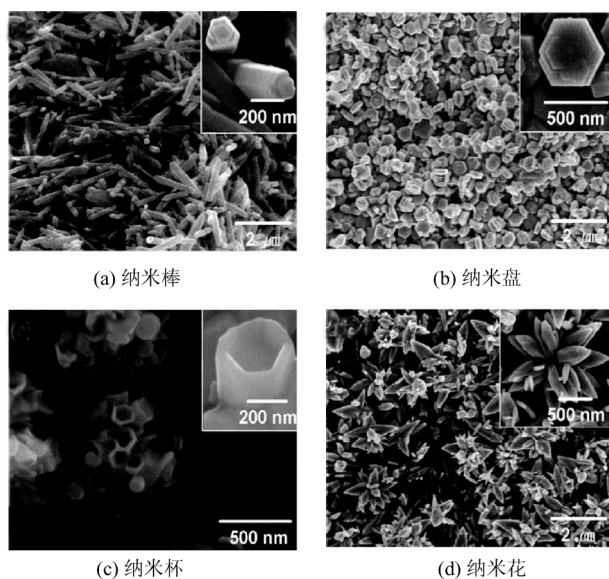


图3 超声化学沉淀法制备的各种形貌的 ZnO 纳米材料的 SEM 图片

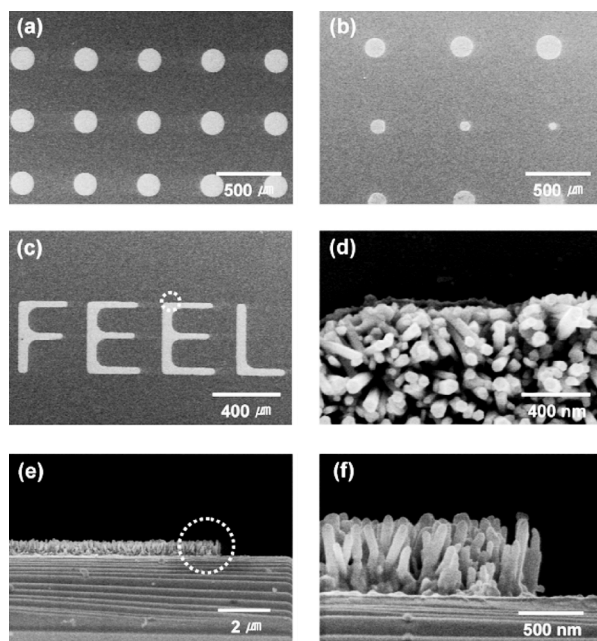


图4 超声化学沉淀法制备的 ZnO 纳米棒阵列的 SEM 图片

溅射一层 Ti 和 Zn 的薄膜作为晶种。把 Si 基片浸入浓度为 0.01 mol/mL 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 溶液中超声作用 1 h 即可得到图案化的 ZnO 纳米棒阵列, 见图 4。

Kim 等^[14]以 LiOH 和 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 为原料在水溶剂中通入 O_2 , 在 80 °C 下, 超声合成 LiCoO_2 。原始形貌为六方相的 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 随着超声时间的增加逐步分解, 之后在 O_2 条件下, 被氧化为 $\beta\text{-CoOOH}$, 接着与 LiOH 溶液中的 Li^+ 进行离子交换反应, 从而制得 LiCoO_2 粉体, 粉体为单晶且粒径小。Yi 等^[15]采用 LiNO_3 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 运用超声共沉淀技术制备了 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5+x}\text{O}_4$ 电池阴极材料粉体, 并发现应用该方法制备粉体的重复性和可逆性良好。Zhu 等^[16]以 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 和 KBF_4 为原料采用超声化学沉淀法制备了 EuF_3 纳米单晶。产物具有三维的纳米花结构。与水热法相比, 声化学法大大缩短了反应时间, 降低了反应温度。

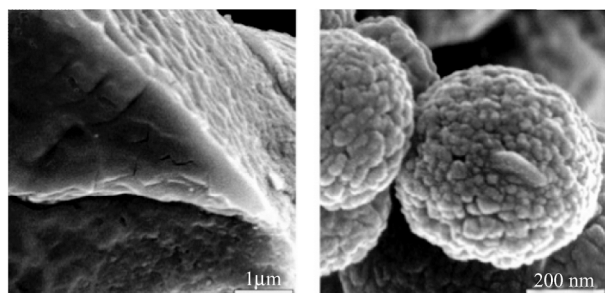
2.2 超声雾化热分解法

超声雾化热分解法制备纳米材料是利用了超声波的高能分散作用, 将反应物的前体溶液超声雾化化成微米级的雾滴, 然后由载气带入高温反应器中发生热分解, 这样就可以得到分布均匀、粒径较小的纳米材料。

Kim 等^[17]采用超声喷雾热解法制备了具有良好球状形貌, 分散性好的 $\text{SrTiO}_3:\text{Pr,Al}$ 纳米发光材料, 并研究了温度对晶相和产物形貌的影响, 发现

在较高的温度下所制备的 $\text{SrTiO}_3:\text{Pr,Al}$ 纳米粉体表面较光滑,同时前体的浓度对晶粒尺寸有较大影响,但并不影响其光致发光性能。Takashi 等^[18]分别以 LiNO_3 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或者 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$ 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为原料,采用超声喷雾热解法制备了两种不同球形形貌的 LiMn_2O_4 锂电池材料粉体,并对比了两组原料制备的粉体的充放电性能。

Skrabalak 等^[19]采用 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 作为前体,胶体 SiO_2 作为模板,超声喷雾热解制备了高比表面积的多孔 MoS_2 。而采用传统热分解 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 的方法只能制备具有板状形貌的 MoS_2 , 见图 5。多孔 MoS_2 相对于传统方法制备的板状形貌 MoS_2 而言对噻吩的加氢脱硫反应具有高得多的催化活性,特别是在采用 Co 作为助催化剂的情况下,其催化性能甚至优于 RuS_2 。Ana 等^[20]在前体溶液中加入 NaNO_3 盐来控制团聚,采用超声喷雾热解法成功制备了单一物相的纳米尺寸的羟基磷灰石 (Hap) 粉体。该粉体为棒状形貌并具有较高的结晶度和良好的化学计量比。



(a) 传统热解法

(b) 超声热解法

图 5 不同方法制备的 MoS_2 粉体的 SEM 图片

Choi 等^[21]以 LiNO_3 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料,采用超声喷雾热解法成功制备了作为第二代锂电池材料的 LiCoO_2 粉体。研究了合成温度、煅烧温度、煅烧时间和升温速率对粉体的影响。在最佳的制备工艺条件下,制备的粉体粒径为 $4.7 \mu\text{m}$, 并表现出良好的充放电性能和电化学性能。

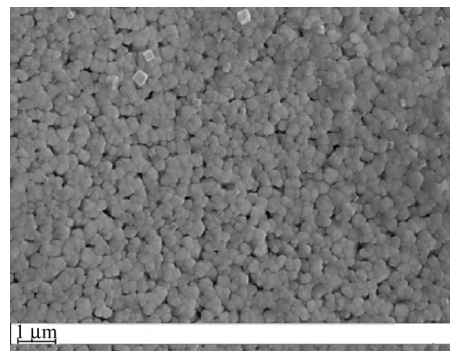
采用 AgNO_3 和 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 作为原料, Nobuyoshi 等^[22]采用超声喷雾热解法制备了 Ag-Pd 合金粒子。产物密实性好,且具有良好的分散性和较窄的尺寸分布。X 射线衍射分析表明,产物为多晶。与共沉淀方法相比,该工艺所制备的 Ag-Pd 合金具有优越的抗氧化性能。

Taniguchi 等^[23]以 LiNO_3 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料,分别以摩尔比 $\text{Li}:\text{Mn}=1:2$ 和 $\text{Li}:\text{M}:\text{Mn}=6:1:11$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Al}$ 或者 Ni) 运用超声喷雾热解工艺制备了 LiMn_2O_4 和 $\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Al}$ 或者 Ni) 粉体。所制备的粉体表现出球状形貌,由纳米颗粒团聚而成,几何平均粒径为 $0.76\sim 0.93 \mu\text{m}$ 。纳米晶的尺寸大约为 30 nm 。还证明了采用超声喷雾热解法是一种很有效的方法,能够大大缩短时间,仅用 4.8 min 就可以制备出性能良好的粉体。

超声雾化热解法也是一种制备纳米薄膜的方法,所制备的纳米薄膜均匀而且致密。Liu 等^[24]在空气气氛下,运用超声喷雾热解技术在 Si 基片上成功沉积了一层 ZnO 和 $\text{ZnO}:\text{Ag}$ 薄膜。并对薄膜进行了紫外光致发光性能的测试。发现 $\text{ZnO}:\text{Ag}$ 薄膜的光致发光性能要比 ZnO 薄膜强。Senol 等^[25]以 $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 ZnCl_2 为原料,在载玻片上采用超声喷雾热解法沉积一层 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜,见图 6。所制备的薄膜均匀而且致密,为立方和六方结构,并进行了光学性能测试,发现其光学带隙为 $2.48\sim 3.23 \text{ eV}$ 。Daranfed 等^[26]以 ZnCl_2 和硫脲 $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]$ 为原料,采用超声喷雾热解技术在不同温度的玻璃基片上沉积了 ZnS 薄膜,并研究了玻璃基片的温度对 ZnS 薄膜的影响。发现低温下制备的薄膜为无定形态而且不均匀, ZnO 杂质较多。当温度升高时,薄膜为六方结构,并沿 (002) 晶面取向生长。

2.3 超声电化学法

电化学法是一种通用的氧化还原方法,它不仅提供最强的氧化还原能力,而且这种能力可以通过电压方便地进行调整。再加上超声波的作用,可以对电化学过程起促进和物理强化作用。于是产生了一种新型的制备纳米材料的方法——超声电

图 6 超声喷雾热解法所制备的 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜

化学法。

朱俊杰等^[27]在超声场作用下,以硝酸银为前体,选用不同的络合剂,通过控制恒电流或恒电位条件,制备出球形、棒状、树枝状的银纳米颗粒及纳米线。

Lei 等^[28]以柠檬酸三钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)为络合剂,钨酸钠($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和硫酸铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)为原料,柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)为缓冲剂,配制成电解液。以铂片为阳极,钛合金变幅杆为阴极,再叠加超声辐射。在声空化和电化学的作用下,在阴极上产生铁钨聚合体。这种聚合体分散到电解液中,铁被电解液溶解,最后得到了体心立方结构的钨纳米粉。相比于热分解法制备钨粉,发现超声电化学法是一种优良、高效的制备纳米材料的方法。

Valerie 等^[29]用 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和乳酸($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$)配制成电解液。在超声和电化学的作用下,制备了 Cu_2O 纳米颗粒。所制备的粉体成立方结构,有比较精确的化学计量比。粉体有一定的团聚,但是单个的分散颗粒粒径可以达到 8 nm。超声和电化学的作用时间对粉体的分散和粒径的大小有较大的影响。

姜立萍等^[30]在不同配位剂的反应条件下,采用超声电化学法制备了不同粒径的类球形 PbSe 纳米粒子和 PbSe 纳米枝晶,配位剂种类、电流大小对纳米粒子的大小和形状均有影响。Aqil 等^[31]以 $\text{HAuCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 为原料,在加入添加剂环氧乙烷和聚环氧乙烷的情况下,采用超声电化学法成功制备了稳定的纳米金悬浮液。悬浮液中的纳米金颗粒粒径为 5~35 nm,而且发现超声电化学法相比于传统的方法具有更好的控制团聚的作用。

3 结 语

超声化学法由于声空化所引发的特殊的物理、化学环境为制备具有特殊性能的新型材料提供了一条重要的途径。该方法作为一种独特的纳米材料制备方法,在今后的制备纳米材料的研究中必将受到越来越多的重视,不仅有望在制备具有特殊性能,特殊结构的纳米粉体和纳米薄膜以及纳米复合材料等方面获得更大进展,而且有望与其它的纳米材料制备方法相结合,开发出新型高效的纳米材料制备方法。且由于其制备粉体的条件温和,制备的粉体质量较好,时间周期较短,成本较低,在工业化生产中会有很广阔的前景。

参 考 文 献

- [1] Zhang Kai, Fu Qiang, Fan Jinghui, et al. Preparation of Ag/PS composite particles by dispersion polymerization under ultrasonic irradiation[J]. *Materials Letters*, 2005, 59 (28): 3682-3686.
- [2] Taghvaei V, Habibi Yangjeh A, Behboudnia M. Preparation and characterization of SnO_2 nanoparticles in aqueous solution of [EMIM][EtSO₄] as a low cost ionic liquid using ultrasonic irradiation[J]. *Powder Technology*, 2009, 195 (1): 63-67.
- [3] 石海信. 声化学反应机理研究[J]. *化学世界*, 2006, 47(10): 635-638.
- [4] Gedanken, Aharon. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials[J]. *Ultrasonic Sonochemistry*, 2004, 11 (2): 47-55.
- [5] 卢小琳, 国伟林, 王西奎. 超声化学法制备无机纳米材料的研究进展[J]. *中国粉体技术*, 2004, 10 (1): 44-48.
- [6] Suslick K S, Mcnamara III W B, Didenko Y. Hot spot conditions during multi-bubble cavitation[J]. *Sonochemistry and Sonoluminescence*, 1999: 191-204.
- [7] Azadeh Askarnejad, Ali Morsali. Direct ultrasonic-assisted synthesis of sphere-like nanocrystals of spinel Co_3O_4 and Mn_3O_4 [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2009, 16 (1): 124-131.
- [8] 国伟林, 宋广智. 超声化学法制备纳米二氧化钛[J]. *中国粉体技术*, 2002, 8 (4): 22-23.
- [9] Xu Haolan, Wang Wenzhong, Zhu Wei. Sonochemical synthesis of crystalline CuS nanoplates via an in situ template route[J]. *Materials Letters*, 2006, 60 (17-18): 2203-2206.
- [10] Huang Jianfeng, Zeng Xierong, Cao Liyun, et al. Preparation of Y_2BaCuO_5 nanoparticles by a co-precipitation process with the aid of ultrasonic irradiation[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2009, 209 (6): 2963-2966.
- [11] Cao Liyun, Zhang Chuanbo, Huang Jianfeng. Influence of temperature, $[\text{Ca}^{2+}]$, Ca/P ratio and ultrasonic power on the crystallinity and morphology of hydroxyapatite nanoparticles prepared with a novel ultrasonic precipitation method[J]. *Materials Letters*, 2005, 59 (14-15): 1902-1906.
- [12] Jung Seung Ho, Eugene Oh, Lee Kun Hong, et al. Sonochemical preparation of shape selective ZnO nanostructures[J]. *Crystal Growth Design*, 2008, 8 (1): 265-269.
- [13] Jung Seung Ho, Jeong Soo Hwan. Selective area growth of ZnO nanorod arrays via a sonochemical route [J]. *Materials Letters*, 2008, 62 (21-22): 3673-3675.
- [14] Kim Kwang Heon, Kim Kwang Bum. Ultrasound assisted synthesis of nano-sized lithium cobalt oxide[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2008, 15 (6): 1019-1025.
- [15] Yi Tingfeng, Hu Xinguo. Preparation and characterization of sub-micro $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5+x}\text{O}_4$ for 5V cathode materials synthesized by an ultrasonic-assisted co-precipitation method[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 167 (1): 185-191.
- [16] Zhu Ling, Liu Xiaoming, Meng Jian, et al. Facile sonochemical synthesis of single crystalline europium fluorine with novel nanostructure[J]. *Crystal Growth Design*, 2007, 12 (7): 2505-2511.
- [17] Kim K H, Parka J K, Kimb C H, et al. Synthesis of SrTiO_3 : Pr, Al by ultrasonic spray pyrolysis[J]. *Ceramic International*, 2002, 28 (1): 29-36.

(下转第 1101 页)

- [31] 石建稳, 陈少华, 王淑梅, 等. 纳米二氧化钛光催化剂共掺杂的协同效应[J]. 化工进展, 2009, 28 (2): 251-258.
- [32] 李丽, 王昭, 毕先钧. 离子液体中微波辅助制备硫掺杂纳米 TiO₂ 光催化剂[J]. 工业催化, 2008, 16 (6): 65-68.
- [33] 龚叶, 黄顺斌, 郭蔚, 等. 离子液体中微波辅助制备硼掺杂纳米 TiO₂ 及光催化活性[J]. 工业催化, 2009, 17 (增刊): 118-120.
- [34] 韦存福. 微波辅助 N、S 共掺杂纳米 TiO₂ 制备、表征及光催化性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2008.
- [35] Hu S F, Wang H Y, Cao J M, et al. Synthesis of mesostructure anatase TiO₂ particles in room-temperature ionic liquids[J]. *Mater. Lett.*, 2008, 62 (17-18): 2954-2956.
- [36] Kaper H, Endres F, Djerdj I, et al. Direct low-temperature synthesis of rutile nanostructures in ionic liquids[J]. *Small*, 2007, 3 (10): 1753-1763.
- [37] Zhai Y A, Zhang Q, Liu F Q, et al. Synthesis of nanostructure rutile TiO₂ in a carboxyl-containing ionic liquid[J]. *Mater. Lett.*, 2008, 62 (30): 4563-4565.
- [38] 闫智英, 刘强, 郑文君. 离子液体-水的混和溶剂中纳米 TiO₂ 的制备与表征[J]. 无机化学学报, 2006, 22 (11): 2055-2060.
- [39] 闫智英, 郑文君. 离子液体-水的混合溶剂中, 合成条件对纳米 TiO₂ 结晶度的影响[J]. 无机化学学报, 2006, 22 (9): 1679-1684.
- [40] 闫智英, 武丽艳, 孙桂香, 等. 离子液体-水混合溶剂中制备纳米晶 TiO₂ 的结构特性及其光催化活性[J]. 物理化学学报, 2007, 23 (7): 1032-1036.
- [41] Zheng W J, Liu X D, Yan Z Y, et al. Ionic liquid-assisted synthesis of large-scale TiO₂ nanoparticles with controllable phase by hydrolysis of TiCl₄[J]. *ACS Nano*, 2009, 3 (1): 115-122.
- [42] 彭鹏, 柴春霞, 李心田. 低温水热合成金红石二氧化钛纳米棒[J]. 周口师范学院学报, 2009, 26 (2): 68-70.
- [43] Peng P, Sun C D, Zheng W J. Morphology evolution of rutile particles from nanorods to microcones, again microspheres via self-assembly in Ionic Liquids (ILs) solution[J]. *Mater. Lett.*, 2009, 63 (1): 66-68.
- [44] Peng P, Liu X D, Sun C S, et al. Facile fabrication of rutile monolayer films consisting of well crystalline nanorods by following an IL-assisted hydrothermal route[J]. *J. Solid State Chem.*, 2009, 182 (5): 1003-1008.
- [45] 王钦, 杨青林, 车玉萍, 等. 以偏钛酸为原料在室温离子液体中水热制备二氧化钛光催化剂[J]. 稀有金属, 2007, 31 (增刊): 29-32.
- [46] Miao S D, Miao Z J, Liu Z M, et al. Synthesis of mesoporous TiO₂ films in ionic liquid dissolving cellulose[J]. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2006, 95 (1-3): 26-30.

(上接第 1095 页)

- [18] Takashi Ogihara, Hitoshi Aikiyo, Nobuo Ogata, et al. Particle morphology and battery properties of lithium manganate synthesized by ultrasonic spray pyrolysis[J]. *Advanced Powder Technology*, 2002, 13 (4): 437-445.
- [19] Skrabalak Sara E, Suslick Kenneth S. Porous MoS₂ synthesized by ultrasonic spray pyrolysis[J]. *Journal of the American Chemistry Society*, 2005, 127 (28): 9990-9991.
- [20] Ana G H, Wang H J, Kimb B H, et al. Fabrication and characterization of a hydroxyapatite nanopowder by ultrasonic spray pyrolysis with salt-assisted decomposition[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 449-451: 9990-9991.
- [21] Choi Kwan Young, Kim Ki Do, Yang Ji Won. Optimization of the synthesis conditions of LiCoO₂ for lithium secondary battery by ultrasonic spray pyrolysis process[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2006, 171 (1): 118-124.
- [22] Aoyagi Nobuyoshi, Ookawa Takashi, Ueyama Ryosuke, et al. Electrical properties of spherical Ag-Pd alloy particles synthesized by ultrasonic spray pyrolysis[J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2004, 112 (12): S891-S894.
- [23] Taniguchi I, Song D, Wakihara M. Electrochemical properties of LiM_{1/6}Mn_{11/6}O₄ (M= Mn, Co, Al and Ni) as cathode materials for Li-ion batteries prepared by ultrasonic spray pyrolysis method[J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 109 (2): 333-339.
- [24] Liu Kaipeng, Yang Beifang, Yan Hongwei, et al. Strong room-temperature ultraviolet emission from nanocrystalline ZnO and ZnO: Ag films grown by ultrasonic spray pyrolysis[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 255 (5): 2052-2056.
- [25] Senol Aybek A., Nihal Baysal, Muhsin Zor, et al. Optical properties of Cd_xZn_{1-x}O films deposited by ultrasonic spray pyrolysis method[J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515 (24): 8709-8713.
- [26] Daranf W, Aida M S, Hafdallah A, et al. Substrate temperature influence on ZnS thin films prepared by ultrasonic spray[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 518 (4): 1082-1084.
- [27] 廖学红, 朱俊杰, 邱晓峰, 等. 类球形和树枝状纳米银的超声电化学制备[J]. 南京大学学报, 2002, 38 (1): 119-123.
- [28] Lei H, Tang Y J, Wei J J, et al. Synthesis of tungsten nanoparticles by sonoelectrochemistry[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2007, 14 (1): 81-83.
- [29] Valerie Mancier, Anne-Lise Daltin, Didier Leclercq. Synthesis and characterization of copper oxide (I) nanoparticles produced by pulsed sonoelectrochemistry[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2008, 15 (3): 157-163.
- [30] 姜立萍, 张剑荣, 王骏朱, 等. 超声电化学制备 PbSe 纳米枝晶[J]. 无机化学学报, 2002, 18 (11): 1161-1164.
- [31] Aqil A, Serwas H, Delplancke J L, et al. Preparation of stable suspensions of gold nanoparticles in water by sonoelectrochemistry[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2008, 15 (6): 1055-1061.