文章编号: 1007 - 4252(2021) 03 - 0003 - 181

辐射技术在无机纳米材料制备与改性中的应用研究进展

齐 伟[1], 栗梦婕[1], 杨 军[2], 赵 龙[2,*]

(1. 华中科技大学 化学与化工学院, 生物无机化学与药物湖北省重点实验室, 武汉 430074;
2. 华中科技大学 电气与电子工程学院, 强电磁工程与新技术国家重点实验室, 武汉 430074)

摘要: 辐射技术因其独特的清洁、经济、高效和工业化潜力等优势已经被人们广泛的研究和应用于合成纳米晶体/材料。目前,已经利用 γ 射线、高能电子束或者离子束诱导还原成功制备碳纳米复合材料、金属/合金纳米晶体以及金属氧化物纳米晶体等,而且,通过调节吸收剂量、剂量率、稳定剂、界面环境等条件实现对生成纳米颗粒形貌、尺寸、表面性质以及单分散性的调控。本综述从辐射技术对无机纳米材料合成与改性的角度出发,重点阐述了其在碳基纳米材料、金属/合金纳米晶体以及半导体纳米晶体中的合成与改性研究现状,以及在实际应用中存在的问题。在此基础上,展望了辐射技术未来在调控合成新型纳米复合材料中的新应用和新方向,进而推动辐射技术改性或合成纳米材料在医学显像、药物输送、环境保护、光电器件以及能源等领域的发展与应用。

关键词: 辐射技术; 合成; 改性; 纳米材料
中图分类号: TB32 **文献标志码**: A

Application of radiation technique in synthesis and modification of inorganic nanomaterials

QI Wei[1], LI Meng-jie[1], YANG Jun[2], ZHAO Long[2,*]

(1. Hubei Key Laboratory of Bioinorganic Chemistry and Materia Medica, School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;
2. State Key Laboratory of Advanced Electromagnetic Engineering and Technology, School of Electrical and Electronic Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Radiation technology has been widely studied and applied in synthesis of nanocrystal materials due to its unique advantages of cleanliness, economy, efficiency and industrialization potential. In current, it's reported that that carbon nanocomposites, metal / alloy nanocrystals and metal oxide nanocrystals have been successfully prepared by using γ ray, high energy electron beam or ion beam. Moreover, the morphology, size, surface functional groups and monodisperse properties of nanoparticles can be regu-

收稿日期: 2021-05-12; **修订日期**: 2021-06-16
基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 12005071) .
作者简介: 齐 伟 (1987-) , 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为核技术及其应用,功能材料 (E-mail: qiwei@ hust. edu. cn) .
通信作者: 赵 龙 (1976-) , 男, 博士, 教授, 主要研究方向为核技术及其应用,辐射化学 (E-mail: zhaolong@ hust. edu. cn) .

lated by adjusting radiation dose, dose rate, stabilizer, interface environment and radical trapping agents. Therefore, the review will focus on the research and application of radiation technology in synthesis of carbon-based nanomaterials, metal / alloy nanocrystals and semiconductor nanocrystals. Based on the review, the future application and new direction of radiation technology in the regulation and synthesis of new nanocomposites are prospected, which will promote the development and application of nanocrystal composites in medical imaging, drug delivery, environmental protection, optoelectronic devices and energy.

Key words: Radiation technique; Synthesis; Modification; Nanomaterials

0 引言

随着当今世界人类面临的资源短缺、能源危机、环境污染以及生命健康等问题的日趋加剧,探索合成物质替代产品或者资源转化材料是解决该类问题的关键。纳米复合材料由于独特的理化性质被认为在解决该问题方面极具潜力。纳米材料是指三维空间中至少有一维处于纳米尺寸(1 ~ 100 nm)或由其作为基本结构单元构成的材料。纳米材料的尺寸接近光的波长,具有小尺寸效应、表面效应以及宏观量子隧道效应,因此其表现出独特的光学、热学、电学、磁学、力学性质,在仪器仪表、医学、能源以及电子器件等领域应用广泛[1]。近年来,研究者针对碳基纳米材料、金属纳米晶体以及金属氧化物纳米材料的制备、改性及其应用开展了大量研究。碳纳米材料是由碳原子通过 sp、sp^2 或 sp^3 杂化成键而形成的物质,根据其形态结构主要包括碳纳米管、石墨烯、富勒烯及其复合材料,已经广泛研究应用于靶向药物、肿瘤诊断、光热治疗以及能量储存等领域,部分成果进入了临床或工业化阶段[2-4]。单/多金属合金纳米晶体也被广泛的进行了合成和应用研究,结果证实该类纳米晶体在环境污染处理与资源转化方面具有应用价值[5-7]。各种金属化合物纳米材料也被合成和应用于肿瘤诊疗、药物输送、传感器、能量存储、催化等领域的研究,也取得了卓越的研究成果[8-11]。可见,研究纳米及其复合材料的制备技术对推动纳米材料在资源转化、能源、环境保护以及生命科学中的发展与应用具有重要意义。

目前,已经报道的纳米材料合成技术主要有水热法、化学沉积或者辅助化学沉积法、软硬模板法、超声剥离法、酸碱蚀刻、电化学蚀刻法、高温煅烧等[12-18]。化学沉积或者等离子体等物理辅助化学沉积法常被用于制备单层或多层二维纳米材料,比如以铜箔为基底,在氢气保护下高温裂解甲烷,可制备单层石墨烯片,通过控制温度,气流速度等条件可调控得到单层到或层石墨烯产品。水热法或热碳还原法常被用合成金属纳米颗粒、金属化合物纳米颗粒以及碳基或者硅基复合纳米材料,通过调节前驱体组成配比、温度、加热时间等合成条件,可进而调控产物的形貌、颗粒尺寸、复合物组成比。软硬模板比如乳液、微乳液、胶束以及多孔硅球等常用于合成特定形貌或结构的碳纳米材料、金属化合物纳米颗粒或聚合物纳米颗粒。通过对氮化硼或者石墨进行超声或者酸碱剥离可制备单层或薄层六方氮化硼和石墨烯片。化学蚀刻或电化学蚀刻可实现硅基纳米颗粒、单/多金属纳米晶体以及金属复合纳米晶体的合成,且可通过对溶液浓度、蚀刻时间、电流等条件的控制进而实现纳米颗粒形貌、尺寸、单分散性的调控。高温煅烧常被用于制备氮化碳纳米颗粒、金属氧化物纳米颗粒以及金属硫化物纳米颗粒等。然而,以上所述纳米颗粒合成方法在合成过程中涉及高能耗、强腐蚀、规模化、环境污染等问题。因此,探索研究快速、高效、清洁、可规模化的纳米材料合成方法与技术对实现纳米材料的实际应用具有重要的推动作用。

自上世纪七十年代,R. Schiller 和 M. Ebert 首次利用脉冲辐解技术研究氯化银沉淀生成与机理以后[19],通过辐射技术制备各种无机化合物得到了快速发展。与传统化学方法相比,辐射技术制备纳米材料具有不受温度影响、实验条件要求低、所得产物纯度高以及纳米粒径尺寸分布窄等优点[20]。辐射技术制备纳米颗粒只需要在室温下利用伽马射线或者高能电子束辐射含有前驱体物质的溶液即可生成胶体纳米粒子或者纳米固相。通过使用辅助方法,辐射技术可以快速和大规模的制备微纳米粉末材料[21],具有工业化潜力。可见,辐射技术在纳米材料制备上具有快速、高效、清洁以及工业化潜力等优

点,因此已经被广泛用于制备各种纳米化合物,即金属、金属合金和核壳体系、金属化合物、负载纳米材料、各种异质结构和纳米复合材料,国内外相关学者已经取得非常优秀的研究成果。与传统技术相比,辐射技术在溶液体系中诱导制备金属单质或合金纳米颗粒及其应用的研究表明,该技术具有简单、高效、环保、经济和工业化潜质,且可以同步实现纳米颗粒尺寸及其表面态的调控[22-24]。而且,同样的优势也体现在聚合物纳米颗粒、金属氧化物晶体、金属-有机复合材料以及量子点的制备[25-29]。我国学者吴明红教授、沈兴海教授等人很早前就开展了电子束辐射技术在常温常压无催化剂条件下对金属或多金属氧化物纳米晶体等的调控制备与应用研究[30-33],取得了卓越的成果。据报道我国学者葛学武教授、汪谟贞教授课题组也在辐射种子乳液聚合法制备多孔聚合物微球和胶体纳米粒子的研究与应用上取得了优秀的成果,他们同样通过调节辐射条件和乳液界面性质等同步实现了材料的高效合成及其形貌尺寸的精确控制[34]。最近,Guleria 等人报道利用工业电子加速器辐射微乳液技术一步、快速、经济、高效的制备出粒径 ~1.7 nm CdSe 量子点,反应过程无需添加还原剂和固定剂而且具有工业化潜力[35]。

因此,本论文将对辐射技术在碳基纳米复合材料、单/多金属合金纳米晶体以及半导体纳米晶体的合成与改性中的研究现状进行综述。进一步展望辐射技术在新型纳米材料比如量子点、低维纳米材料以及有机或无机框架材料调控合成中的应用潜力。

1　碳基纳米复合材料

1.1　碳纳米材料

碳纳米材料主要是碳原子通过 sp^2 杂化后相互成键形成碳六元环结构通过卷曲或者 π-π 堆积而形成物质,常见的主要有富勒烯、石墨烯、碳纳米管、纳米金刚石等几类,研究表明该类材料在医学显像、药物载体、光热诊疗等方面极具前景[36]。目前,关于利用 γ 射线、高能电子束以及离子束制备碳纳米材料的研究报道不多,但是其在多功能碳纳米材料制备研究上具有独特的优势(图 1)。首先,在碳纳米材料的合成方面: Wang 等人利用双离子束辐射法(Fe^+ 和 Ar^+)成功合成了弯曲、扭曲等几种多壁碳纳米管[37],并且指出离子束辐射法合成碳纳米管的机理异于传统化学沉积技术制备碳纳米的机理。Yamamoto 等人报道了真空条件下利用 Ar 离子束辐照合成碳纳米管的方法,所得碳纳米管碳原子层间距为 0.34 nm,厚度为 10 ~ 15 层的多壁碳纳米管[38]。其次,在制备多功能碳纳米材料方面: Li 等人利用重离子束轰击单层石墨烯进而制备出纳孔石墨烯膜,并将其用于碱金属离子的选择性分离研究,证明其在污水处理、海水淡化等方面极具应用潜力[39]。Tian 等人将经过大剂量高能电子束辐照后的石墨烯还原处理后成功制备出了石墨烯量子点,并将其进行适当氧化和功能化处理后,研究发现其具有较低生物毒性且在有机污染废水的处理上极具潜力[40]。Liu 等人利用电子束辐照还原氧化石墨烯,研究证实了电子束所致石墨烯缺陷态对苯酚具有良好的催化降解应用[41]。D. Silambarasan 等人通过 γ 射线辐照多壁碳纳米管进行有序或者无序缺陷修饰后获得了较好的储氢性能[42]。Leila 等人利用 γ 射线成功制备了三维石墨烯-多壁碳纳米管杂化材料,对葡萄糖具有高灵敏检测作用,在葡萄糖浓度范围 0.1 ~ 14 mM 内,其检测限可达 1.45 μM[43]。Barsotti 等人利用电子束辐射不同含水量的碳纳米管,制备出了非晶态纳米球、纳米膜以及球形纳米颗粒[44]。因此,辐射技术作为一种物理方法在制备合成碳纳米功能材料方面具有简单、快速、高效等特点,所得产物在生物医学、环境保护、传感器以及能量存储等领域也具有广泛研究与应用。

1.2　碳基非金属复合材料

碳基非金属纳米材料的研究报道主要集中在碳-二氧化硅、碳-硅以及碳-氮等复合纳米材料(图 2),该类材料在药物载体、光热转化、储能以及传感器方面应用比较广泛[45-47]。Tomitsugu 等人通过离子束辐照制备了一种内嵌在碳化硅纳米管中的新型杂化碳材料,为制备新型微结构碳纳米材料提供了一中新思路[48]。Taguchi 等人通过 Si^+ 离子束诱导碳化硅纳米管晶体制备出多晶与非晶异质结构共存的碳化硅纳米管(图 2 a-d),其中多壁碳纳米管平行生长于非晶态碳化硅纳米管内[49]。Mulvihill 等人则利用碳离子束沉积技术制备出了超强碳纳米管纤维[50]。Wei 等人报道一种基于电子束辐射技术

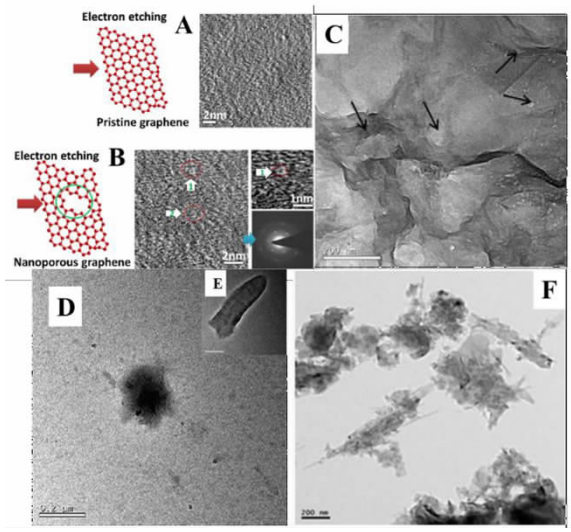

图 1 基于辐射技术合成的功能碳纳米复合材料(A 和 B 是重离子轰击制备纳孔单层石墨烯过滤膜[39]; C 是电子束辐射诱导石墨烯缺陷[41]; D 是电子束辐射石墨制备石墨烯[40]; F 是 γ 射线(200 kGy) 诱导多壁碳纳米管缺陷[42])

Fig. 1 Functional carbon nanocomposites were synthesized through radiation technology (A and B for nanoporous single-layer graphene filter membranes prepared by heavy ion bombardment [39]; C for electron beam radiation-induced graphene defects[41]; D for graphene prepared by electron beam irradiation graphite [40]; F for γ-ray (200 kGy) induced defects on multi-walled carbon nanotubes [42])

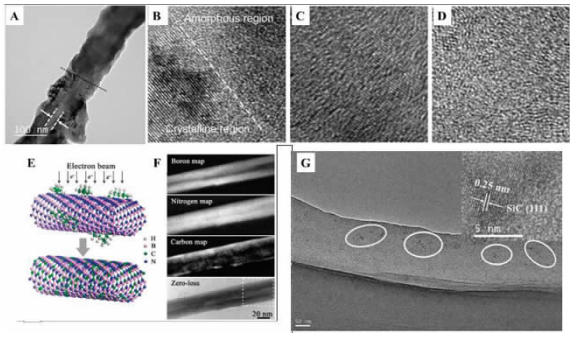

图 2 基于辐射技术合成的碳基非金属纳米复合材料(A 是多晶与非晶异质共存 C-SiC 纳米管,B、C、D 分别是多晶态与无定型过渡区的 SiC 层、多晶态碳层与无定型碳层[49]; E、F 分别表示电子束辐射诱导碳掺杂氮化硼纳米管[51]; G 为基于辐射技术合成的碳化硅量子点[53])

Fig. 2 Carbon-based non-metallic nanocomposite materials were synthesized through radiation technology (A for polycrystalline and amorphous heterogeneous coexisting C-SiC nanotubes, B, C, and D for polycrystalline and amorphous transition regions of the SiC layer, Polycrystalline carbon layer and amorphous carbon layer[49]; E and F indicate electron beam radiation-induced carbon-doped boron nitride nanotubes[51]; G for silicon carbide quantum dots synthesized by radiation technology[53])

后合成碳掺杂氮化硼纳米管的方法(图 2 e-f) ,与传统方法相比(离子注入或扩散) ,电子束诱导掺杂具有简单、室温条件、易调控、以及损伤小等优点,在多种纳米材料合成后掺杂的制备上显示出巨大应用前景[51]。作者曾经构建了不同链长的离子液体微乳液,在详细研究其辐射稳定性的基础上[52],进一步利用硅烷偶联剂作为硅碳源,通过电子束辐射诱导制备了碳化硅量子点(图 2g) [53]。通过调节合成条件,电子束辐射合成的碳化硅量子点的量子效率可达 12.39%,而且研究结果表明离子液体微乳液作为合成量子点的模板具有潜在调控碳化硅量子点尺寸和发光性能的能力。

1.3 碳基金属复合材料

如前述所,辐射技术可以直接用于制备碳纳米材料。因此,如在前驱体溶液中加入金属盐,辐射产生的溶剂化电子与还原性基团亦可使金属离子被还原为金属原子,而金属原子在碳纳米材料表面相互结合进而生成碳基金属纳米复合材料。Ghosh 等人利用 γ 射线分别制备出石墨烯基 Pt 和 Pd 纳米颗粒,其粒径尺寸分别为 2.6 nm 和 4.7 nm,该类化合物具有很高的葡萄糖氧化还原催化活性[56]。Wang 等人通过 γ 辐射技术制备出了具有高电催化活性的多壁碳纳米管-Pt 纳米复合材料,Pt 纳米颗粒粒径为 2.5 ~ 4.0 nm 且均匀的分布在多壁碳纳米管表面[57]。Rojas 等人 γ 辐射技术一步合成了 Ir/RGO 纳米复合材料(图 3 a-b) ,其中 Ir 纳米颗粒粒径为 2.3±0.5 nm 且均匀的分布在 GOP 表面[54]。Qi 等人通过电子束辐照还原氧化石墨烯,然后进一步利用 Fe 和 Ni 化合物合成磁性复合材料 FeNi/RGO,并将其用对水溶液中 Eu(III) 的吸附行为研究,考察了水溶液中酸度、离子强度、固液比、阴阳离子、腐殖酸等对吸附的影响,结果表明 FeNi/RGO 对 Eu(III) 具有很好的选择性吸附分离作用[58]。作者在前期工作中利用高能电子束辐射 $PdCl_2$ 和氧化石墨烯的混合溶液,在离子液体微乳液界面上一步制备出还原

石墨烯基 Pd 纳米复合材料,并系统研究了辐射剂量、离子液体类型、以及前驱体溶液组分比例对所生成产物电化学活性的影响(图 3 c-d) ,通过优化合成条件,能够清洁、高效、快速的制备出具有高电化学活性的石墨烯基 Pd(Pd/GOP) 纳米复合材料[55]。

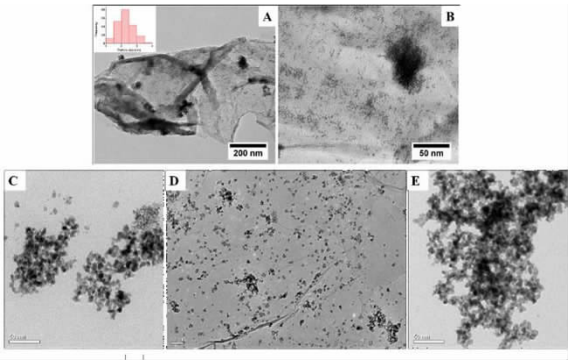

图 3　Ir/GOP 和 Pd/GOP 纳米复合材料的投射电镜表征图(A 和 B 是利用 γ 射线在 60 kGy 条件下所得到的 Ir/GOP; C、D、E 分别为 10 MeV 电子束辐射剂量为 30、50、80 kGy 所得 Pd/GOP) [54, 55]

Fig. 3 TEM characterization diagram of Ir/GOP and Pd/GOP nanocomposites (A and B for Ir/GOP obtained by using gamma rays under 60 kGy conditions; C, D, and E for Pd/GOP obtained by 10 MeV electron beam absorbed doses of 30, 50, and 80 kGy respectively) [54, 55]

2　单/多金属合金纳米晶体

金属纳米晶体一般是通过化学还原金属盐溶液而制备。辐射金属盐水溶液时,不论是伽马射线还是电子束均可诱导水辐射分解,进而生成大量的溶剂化电子、氢自由基、羟基等活性物质。其中水辐射分解生成的溶剂化电子和氢自由基的电势分别为-2.87 V 和-2.3 V,能够有效将溶液中的金属离子还原为金属原子,进而生成金属纳米晶体(方程(1) -(3)) 。但是,水辐射分解生成的羟基、氢离子等氧化性自由基的电势一般比较高,一般会在反应体系中加入二元醇或者羧基等氧化性自由基清除剂。金属纳米晶体生成与金属原子成核及晶体生长速率有关,而这些因素又决定于体系中氧化还原反应物的浓度,而还原剂的数量决定于吸收剂量。因此,通过调节吸收剂量、金属盐浓度、溶剂性质、稳定剂以及捕捉剂用量等调节,可以实现对生成产物的形貌、尺寸和结构的调控。Bogle 等人利用高能电子束辐照硝酸银溶液,在 PVA 为稳定剂的条件下得到颗粒粒径为 10 ~ 60 nm,单分散良好的银纳米颗粒[59],而 Li 等人将稳定剂更换为 PVP 后,得到了粒径分布更窄 7 ~ 17 nm 的银纳米颗粒[20]。此外,通过选择适当的稳定剂,利用不同的辐射源辐照相应的金属盐溶液后,不同粒径分布的铜、金、铂与钯等一批金属纳米晶体也被研究并成功制备[60]。

$$M^+ + e_{aq}^- \rightarrow M^0 \,/\, M^+ + H\cdot \rightarrow M^0 \quad (1)$$

$$M^0 + M^+ \rightarrow M_2^+ + M_2^+ \rightarrow M_4^{2+} \quad (2)$$

$$M_n + M_m^{z+} \rightarrow M_{n+m}^{z+} \quad (3)$$

当一种或多种金属盐混合后形成前驱体后,虽然不同金属离子的氧化态不同,但能同时被溶剂化电子或者氢自由基进行还原为金属原子。然而,由于不同的金属原子还原性不同,在体系中同时存在金属原子和金属离子时,还原性较强的金属原子能够还原氧化性强的金属离子,进而实现电子转移(方程(4) -(7)) 。其实质是体系中较高氧化态金属离子首先被还原为金属原子,进而成核并形成纳米晶体,而后较低氧化态的金属离子后被还原为金属原子,进而生长为包覆或多金属纳米晶体。通过调节吸收剂量高低以及反应体系溶液性质可调控制备出壳层金属纳米晶体或金属合金纳米晶体,一般低吸收剂量条件下倾向生成壳层金属纳米晶体,高吸收剂量条件下倾向生成金属合金纳米晶体。Khatouri 等人辐射诱导 Ag_2SO_4 和 Cu_2SO_4 混合液后,由于 Ag^+ 的氧化性大于 Cu^+ 的氧化性,所以得到铜包覆银纳米颗粒[61]。Treguer 等人通过辐照 $KAuCl_4$ 和 Ag_2SO_4 混合前驱体,成功制备出银包覆金纳米颗粒[62]。根据氧化态高低不同所导致的还原顺序的变化,辐射技术在制备银包覆钯纳米颗粒,金包覆钯纳米颗粒以及铜包覆金纳米颗粒上也得到广泛研究与应用[63]。Abedini 等人通过在 100 kGy 剂量条件下辐照 $AlCl_3$ 和 $NiCl_2$ 混合液前驱体,成功制备出了 Al-Ni 合金纳米晶体[64]。此外,众多的金属氧化物纳米颗粒比如二氧化铀纳米颗粒、氧化铁纳米颗粒、二氧化锰纳米颗粒、四氧化三钴纳米颗粒等通过不同辐射源被制备与研究[65-68]。

$$M^+ + e_{aq}^- \rightarrow M^0 \quad (4)$$

$$M'^+ + e_{aq}^- \rightarrow M'^0 \quad (5)$$

$$M' + M^+ \rightarrow (MM')^+ \rightarrow M'^+ + M \quad (6)$$

$$(M_m M'^n)^{x+} + M^+ \rightarrow (M_{m+1} M'^n)^{(x+1)+} \rightarrow (M_{m+1} M'^{n-1})^+ + M'^+ \quad (7)$$

3 金属氧化物纳米晶体

半导体纳米晶体也被称为量子点，当纳米颗粒粒径小于其激子的波尔半径时即具有量子效应，显示出优异荧光性能，已在光电转换、生物传感和荧光成像等领域显示出广阔的应用前景。如前所述，本课题组利用电子束辐射离子液体微乳液调控制备碳化硅量子点方面也取得了重要突破[53]。Guleria 等人利用工业电子加速器辐射微乳液法简单、快速、经济、高效的制备出粒径 ~1.7 nm CdSe 量子点(图 4 a-b)，反应过程无需添加还原剂和固定剂，且具有工业化潜力。而且通过调节前驱体浓度、吸收剂量、微乳液界面性质等可实现对量子点生长及其荧光性能的调控[35]。有研究报道，在硫醇存在条件下，通过辐射诱导制备了低于 1 nm CdS 纳米晶体和 1.5 nm 左右的 ZnS 纳米晶体(图 4 c-d)，且其尺寸具有强烈的剂量依赖性[69,70]。Buresova 等人也通过辐射技术成功在聚苯乙烯基材中构建了 ZnO 纳米颗粒[71]。Bogle 等人利用电子束辐射技术一步即成功制备了钴掺杂磁性纳米晶体 Co: CdS(图 4 e-f)，所得产物不许额外的化学或物理处理既具有典型掺杂材料所具有的光学与荧光性能[72]。此外，辐射技术在合成 NiS 和 PbS 中空微球、单晶六方形 ZnO、CdSe 微球以及 ZnS 纳米球等半导体微纳米结构上也被广泛的报道与研究(图 4 g-h)[73]。总之，辐射技术在制备半导体纳米晶体上具有清洁、高效、条件温和和工业化潜力，对推动半导体纳米晶体的基础研究和实际应用上均具有重要意义。

4 其他

随着不同学科的深度交叉与融合，人们利用不同类型的射线对纳米材料的制备与改性开展了深入的研究。研究者利用电子束辐射技术在共价有机框架材料(COFs)和金属有机框架材料(MOFs)的合成上进行系列研究，与传统方法相比，电子束辐射诱导合成 COFs 材料具有超快、能耗低(低于传统技术 2 个数量级)等特点(图 5)，实现了该类材料的规模化生产，为 COFs 与 MOFs 材料的制备开辟了新窗口，将会进一步推动 COFs 与 MOFs 的实际应用[74]。Khizar-ul Haq 等人研究了碳离子束对 TiO_2 纳米颗粒的结构、光学以及电场性质的影响，结果表明随着碳离子束的沉积，TiO_2 纳米颗粒尺寸增加，导致拉曼

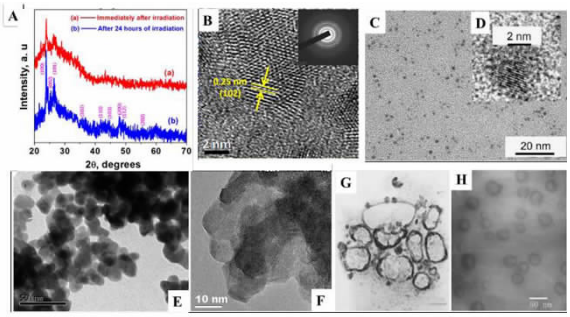

图 4 基于辐射技术合成的半导体纳米晶体(A 和 B 分别是电子束辐射合成 CdSe 量子点的 XRD 和高分辨率透射电镜图[35]；C 和 D 是 γ 射线诱导合成的 ZnS 纳米晶体形貌表征[70]；E 和 F 钴掺杂磁性纳米晶体 Co: CdS 的形貌表征[72]；是 G 和 H 分别是 CdSe 中空结构和球形结构[73])

Fig. 4 Semiconductor nanocrystals were synthesized through radiation technology (A and B for the XRD and high-resolution transmission electron microscopy images ofCdSe quantum dots synthesized by electron beam radiation, respectively[35]; C and D for the morphologies characterization of ZnS nanocrystals synthesized by γ-ray induction[70]; Morphology characterization of E and F cobalt-doped magnetic nanocrystals Co: CdS[72]; G and H for CdSe hollow structure and spherical structure, respectively[73])

光谱红移，同时电阻率逐渐下降，光透射率逐渐增加[75]。此外，Seenamol 等人的研究也表明高能电子束辐照可诱导 $BaWO_4$ 纳米晶的结构变化和扩展光谱响应，具有潜在的光电子应用[76]，Tarawneh 等人利用 γ 射线辐照碳纳米管/蒙脱石纳米复合材料，进一步研究了辐照后复合材料的机械性能、热学性能以及电导性的变化，结果表明 γ 射线辐射可以改善纳米复合材料的性能，进而用于电子包装应用[77]。Hamdullah Khan 等人研究了利用 γ 射线诱导制备了氮化硼纳米颗粒，发现辐射合成氮化硼纳米颗粒的机理主要是相转移和六方氮化硼纳米颗粒的凝聚[78]。

5 总结与展望

综上所述，辐射技术因其快速、清洁、高效和可规模化等优点已经在碳纳米材料、单/多金属合金纳米晶体以及半导体纳米晶体的合成与应用研究上取得了系列进展。由于模板和纳米颗粒的生长动力学影响着最终产物的尺寸与形貌，所以通过调控模板、

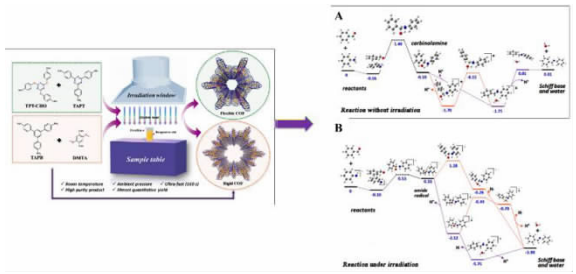

图 5　基于电子束辐射技术制备 COFs 的装置示意图以及在常规条件(A) 和辐照条件(B) 下合成 COFs 的能量分布图[74](白色是 H 原子,灰色是 C 原子,蓝色是 N 原子,红色是 O 原子)

Fig. 5 Schematic diagram of the device for preparing COFs based on electron beam radiation technology and the energy distribution diagram of COFs synthesized under conventional conditions (A) and irradiation conditions (B) [74] (white is H atom, gray is C atom, blue is N atom, red is O atom)

吸收剂量、自由基捕捉剂以及体系稳定剂等条件可实现调控纳米颗粒的尺寸与形貌。辐射制备新型功能纳米材料已经是当前辐射化学与材料交叉领域研究的热点。因此,可以预见辐射技术将会在框架材料、界面合成材料、均相调控合成材料等方向会有更广泛的研究与应用。然而,辐射技术在制备或改性纳米材料上仍然存在诸多挑战:

1) 在溶液体系中制备或改性纳米材料时,射线会导致溶液的辐射分解,同步产生不同物种状态的氧化型和还原型自由基参与反应过程,进而影响产物。虽然通过添加自由基捕捉剂等能够一定程度实现自由基类型的调控,但是体系中的自由基仍然会呈现不同的物种形态。因此,如何通过辐射技术获得单一物种形态的自由基是辐射研究工作者面临的一个挑战。

2) 辐射技术虽然在制备或改性纳米材料方面极具工业化潜力,但是在材料合成与性能的精细调控上面临巨大挑战。辐射技术研究与应用中的辐射源多为钴源或加速器,装置操控的复杂性和安全性限制了实际应用中合成反应精细调控所需的灵活多变的吸收剂量和能量的输出。尤其是制备纳米材料器件所需的原子级尺寸的精加工对射线束流尺寸与精准定位等要求更高。

3) 尽管前人对辐射技术制备纳米材料的机理研究给出了一定的方法和相关阐述,但是由于自由基物种形态的多样性会导致其反应性的差异,因此,对不同环境下辐射反应的真实机理和动力学的研究也是一个挑战。

因此,如果能够开发新型自由基捕捉剂、稳定剂或者新型辐射技术与调控装置,从而解决其在实际应用中面临的挑战,将会进一步促进辐射技术与装置的发展与升级换代,进而更好的服务于实际应用。

致谢

感谢武汉爱邦高能技术有限公司为本课题组辐射工作提供的支持。

参考文献:

[1] Sharma V P, Sharma U, Chattopadhyay M, et al. Advance Applications of Nanomaterials: A Review [J]. Materials Today: Proceedings, 2018, 5(2): 6376-6380.

[2] Sahoo N G, Bao H Q, Pan Y Z, et al. Functionalized carbon nanomaterials as nanocarriers for loading and delivery of a poorly water-soluble anticancer drug: a comparative study [J]. Chemical Communications, 2011, 47(18): 5235-5237.

[3] Wu Y R, Phillips J A, Liu H P, et al. Carbon Nanotubes Protect DNA Strands during Cellular Delivery [J]. ACS Nano, 2008, 2(10): 2023-2028.

[4] Liu Z, Robinson J T, Tabakman S M, et al. Carbon materials for drug delivery & cancer therapy [J]. Materials Today, 2011, 14(7): 316-323.

[5] You S L, Luo P, Fang L, et al. Unique hierarchical flower-like PtNi alloy nanocrystals with enhanced oxygen reduction properties [J]. Electrochimica Acta, 2019, 294: 406-412.

[6] Lv H, Wang Y, Lopes A, et al. Ultrathin PdAg single-crystalline nanowires enhance ethanol oxidation electrocatalysis [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 249: 116-125.

[7] Han J Y, Lu J M, Wang M, et al. Single Atom Alloy Preparation and Applications in Heterogeneous Catalysis [J]. Chinese Journal of Chemistry, 2019, 37(9): 977-988.

[8] Maduraiveeran G, Sasidharan M, Jin W. Earth-abundant transition metal and metal oxide nanomaterials: Synthesis and electrochemical applications [J]. Progress in Materials Science, 2019, 106: 100574.

[9] Choi J S, Trinh T X, Yoon T H, et al. Quasi-QSAR for predicting the cell viability of human lung and skin cells exposed to different metal oxide nanomaterials [J]. Chemo-

sphere, 2019, 217: 243-249.

[10] Chen W J, Li S Y, Wang J, et al. Metal and metal-oxide nanozymes: bioenzymatic characteristics, catalytic mechanism, and eco - environmental applications [J]. Nanoscale, 2019, 11(34): 15783-15793.

[11] Chen L, Liu Z, Guo Z, et al. Regulation on intrinsic physicochemical properties of metal oxide nanomaterials applied in energy conversion and environmental detection applications [M]. Journal of Materials Chemistry A, 2020.

[12] Islam M H, Paul M T Y, Burheim O S, et al. Recent developments in the sonoelectrochemical synthesis of nanomaterials [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2019, 59: 104711.

[13] Stieberova B, Zilka M, Ticha M, et al. Sustainability assessment of continuous - flow hydrothermal synthesis of nanomaterials in the context of other production technologies [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 241: 118325.

[14] Saito N, Ueno T, Bratescu M A, et al. Synthesis of Nanomaterials Using Solution Plasma Process [J]. Novel Structured Metallic and Inorganic Materials: Springer, 2019, 343-355.

[15] Savic S, Vojisavljevic K, Počuča-Nešić M, et al. Hard template synthesis of nanomaterials based on mesoporous silica [J]. Metallurgical and Materials Engineering, 2018, 24(4).

[16] Shiri H M, Ehsani A, Khales M J, et al. Electrochemical synthesis of Sm_2O_3 nanoparticles: Application in conductive polymer composite films for supercapacitors [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 505: 940-946.

[17] Yang J, Muckel F, Baek W, et al. Chemical Synthesis, Doping, and Transformation of Magic-Sized Semiconductor Alloy Nanoclusters [J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(19): 6761-6770.

[18] Ismail A M, Menazea A A, Kabary H A, et al. The influence of calcination temperature on structural and antimicrobial characteristics of zinc oxide nanoparticles synthesized by Sol - Gel method [J]. Journal of Molecular Structure, 2019, 1196: 332-337.

[19] Schiller R, Ebert M. Pulse radiolysis study of silver chloride formation and precipitation [J]. International Journal for Radiation Physics and Chemistry, 1969, 1(2): 111-118.

[20] Li T H, Park H G, Choi S H. γ-Irradiation-induced preparation of Ag and Au nanoparticles and their characterizations [J]. Materials Chemistry and Physics, 2007, 105(2): 325-330.

[21] Bárta J, Čuba V, Pospíšil M, et al. Radiation-induced preparation of pure and Ce-doped lutetium aluminium garnet and its luminescent properties [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(32): 16590-16597.

[22] El-Batal A I, Mosalam F M, Ghorab M M, et al. Antimicrobial, antioxidant and anticancer activities of zinc nanoparticles prepared by natural polysaccharides and gamma radiation [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 107: 2298-2311.

[23] Kang S M, Kwak C H, Rethinasabapathy M, et al. Gamma radiation mediated green technology for Pd nanoparticles recovery from wastewater [J]. Separation and Purification Technology, 2018, 197: 220-227.

[24] Hareesh K, Sunitha D V, Dhole S D, et al. One-step gamma radiation aided diffusion of Ag-Au alloy nanoparticles into polycarbonate and its application towards the reduction of 4-Nitrophenol [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2019, 162: 126-130.

[25] Muswema J L, Ekoko G B, Lobo J K K, et al. Gamma-radiation induced synthesis of spinel Co_3O_4 nanoparticles [J]. SN Applied Sciences, 2019, 1(4): 333.

[26] Fazolin G N, Varca G H C, de Freitas L F, et al. Simultaneous intramolecular crosslinking and sterilization of papain nanoparticles by gamma radiation [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2020, 171: 108697.

[27] Raslan H A, El-Saied A A, Mohamed E M. Gamma radiation induced fabrication of styrene butadiene rubber/magnetite nanocomposites for positive temperature coefficient thermistors application [J]. Composites Part B-Engineering, 2019, 176: 107326.

[28] Tiwari V K, Rath M C, Sarkar S K, et al. Electron beam-induced piezoelectric phase in poly(vinylidene fluoride) nanohybrid: effect at the molecular level [J]. Polymer International, 2015, 64(2): 212-221.

[29] Singh A, Guleria A, Kunwar A, et al. Saccharide capped CdSe quantum dots grown via electron beam irradiation [J]. Materials Chemistry and Physics, 2017, 199: 609-615.

[30] Li Z, Liu Y Y, Wu M H, et al. Improving sensitivity of SnO_2 gas sensors by electron beam irradiation [J]. Nuclear Techniques, 2008, 31(11): 834-837.

[31] Li Z, Jiao Z, Wu M H, et al. Preparation and Characterization of Spinel-Type Nanocrystalline $ZnFe_2O_4$ by Radia-

tion Method [J]. Solid State Phenomena, 2007, 121-123: 327-330.

[32] Wang Y M, Chen Q D, Shen X H. One-step synthesis of hollow UO_2 nanospheres via radiolytic reduction of ammonium uranyl tricarbonate [J]. Chinese Chemical Letters, 2017, 28(2): 197-200.

[33] 沈兴海. 纳米液滴里的世界:奇妙的微乳液 [M]. 湖南教育出版社; 2001.

[34] 吴国忠. 辐射技术与先进材料 [M]. 上海交通大学出版社; 2016.

[35] Guleria A, Singh A K, Rath M C, et al. Electron beam induced and microemulsion templated synthesis of CdSe quantum dots: tunable broadband emission and charge carrier recombination dynamics [J]. Materials Research Express, 2015, 2(4): 045006.

[36] Patel K D, Singh R K, Kim H W. Carbon-based nanomaterials as an emerging platform for theranostics [J]. Materials Horizons, 2019, 6(3): 434-469.

[37] Wang Z X, Wu Y Q, Zhang W, et al. Catalytic synthesis of carbon nanotubes under ion irradiation [J]. Carbon, 2005, 43(2): 447-450.

[38] Yamamoto K, Koga Y, Fujiwara S, et al. New method of carbon nanotube growth by ion beam irradiation [J]. Applied Physics Letters, 1996, 69(27): 4174-4175.

[39] Li Z, Liu Y Q, Zhao Y, et al. Selective Separation of Metal Ions via Monolayer Nanoporous Graphene with Carboxyl Groups [J]. Analytical Chemistry, 2016, 88(20): 10002-10010.

[40] Tian L L, Zhang X, Qi W, et al. The adsorption of water-soluble ionic liquids on graphene oxide of different oxygen content [J]. Rsc Advances, 2014, 4(102): 58536-58545.

[41] Liu P, Qi W, An W Z, et al. The Changes of Absorption and Catalytic Capacity on Reduced Graphene Oxide After Electron Beam Irradiation [J]. Nano, 2015, 10(03): 1550041.

[42] Silambarasan D, Surya V J, Iyakutti K, et al. Gamma (γ) - ray irradiated multi - walled carbon nanotubes (MWCNTs) for hydrogen storage [J]. Applied Surface Science, 2017, 418: 49-55.

[43] Shahriary L, Ghourchian H, Athawale A A. Graphene-Multiwalled Carbon Nanotube Hybrids Synthesized by Gamma Radiations: Application as a Glucose Sensor [J]. Journal of Nanotechnology, 2014: 903872.

[44] Barsotti E, Tan S P, Goual L, et al. Amorphization of carbon nanotubes in water by electron beam radiation [J]. Carbon, 2020, 156: 313-319.

[45] Noh S H, Lee H, Lee S H, et al. Ultrafast photo-annealed carbon-coated SiO_2 sphere electrodes for NO_2 gas sensing [J]. Carbon, 2020, 162: 562-569.

[46] Agyeman D A, Song K, Lee G H, et al. Carbon-Coated Si Nanoparticles Anchored between Reduced Graphene Oxides as an Extremely Reversible Anode Material for High Energy-Density Li-Ion Battery [J]. Advanced Energy Materials, 2016, 6(20): 1600904.

[47] Zhao Z W, Sun Y J, Dong F. Graphitic carbon nitride based nanocomposites: a review [J]. Nanoscale, 2015, 7(1): 15-37.

[48] Taguchi T, Yamamoto S, Ohba H. Synthesis of novel hybrid carbon nanomaterials inside silicon carbide nanotubes by ion irradiation [J]. Acta Materialia, 2019, 173: 153-162.

[49] Taguchi T, Yamamoto S, Kodama K, et al. Synthesis of heterostructured SiC and C - SiC nanotubes by ion irradiation - induced changes in crystallinity [J]. Carbon, 2015, 95: 279-285.

[50] Mulvihill D M, O'Brien N P, Curtin W A, et al. Potential routes to stronger carbon nanotube fibres via carbon ion irradiation and deposition [J]. Carbon, 2016, 96: 1138-1156.

[51] Wei X L, Wang M S, Bando Y, et al. Post-Synthesis Carbon Doping of Individual Multiwalled Boron Nitride Nanotubes via Electron-Beam Irradiation [J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(39): 13592-13593.

[52] Qi W, Li M J, Zhao L. Effect of radiation on interfacial properties and phase behavior of ionic liquid-based microemulsions [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2020, 168: 108596.

[53] Qi W, Li M J, Zhao L. One-step fabrication of photoluminescent SiC quantum dots through a radiation technique. New Journal of Chemistry, 2020, 44(31): 13301-13307.

[54] Rojas J V, Higgins M C M, Gonzalez M T, et al. Single step radiolytic synthesis of iridium nanoparticles onto graphene oxide [J]. Applied Surface Science, 2015, 357: 2087-2093.

[55] Qi W, Li M J, Chen W, et al. Preparation of high electrochemical activity Pd/RGO composites on the microemulsion interface through radiation technique [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 616: 126335.

[56] Ghosh S, Holade Y, Remita H, et al. One-pot synthesis of reduced graphene oxide supported gold-based nanomaterials as robust nanocatalysts for glucose electrooxidation [J]. Electrochimica Acta, 2016, 212: 864-875.

[57] Wang H D, Sun X Q, Ye Y, et al. Radiation induced synthesis of Pt nanoparticles supported on carbon nanotubes [J]. Journal of Power Sources, 2006, 161(2): 839-842.

[58] Qi W, Tian L L, Liu B, et al. Adsorption of Eu(III) on defective magnetic FeNi/RGO composites: effect of pH, ion strength, ions and humic acid [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2015, 303(3): 2211-2220.

[59] Bogle K A, Dhole S D, Bhoraskar V N. Silver nanoparticles: synthesis and size control by electron irradiation [J]. Nanotechnology, 2006, 17(13): 3204-3208.

[60] Čubová K, Čuba V. Synthesis of inorganic nanoparticles by ionizing radiation - a review [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2019, 158: 153-164.

[61] Khatouri J, Mostafavi M, Amblard J, et al. Ionization potential of clusters in liquids [J]. The European Physical Journal D, 1993, 26(1): 82-86.

[62] Treguer M, De Cointet C, Remita H, et al. Dose Rate Effects on Radiolytic Synthesis of Gold-Silver Bimetallic Clusters in Solution [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1998, 102(22): 4310-4321.

[63] Flores-Rojas G G, Lopez-Saucedo F, Bucio E. Gamma-irradiation applied in the synthesis of metallic and organic nanoparticles: A short review [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2020, 169: 107962.

[64] Abedini A, Larki F, Saion E, et al. Influence of dose and ion concentration on formation of binary Al - Ni alloy nanoclusters [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2012, 81(10): 1653-1658.

[65] Nenoff T M, Ferriera S R, Huang J Y, et al. Formation of uranium based nanoparticles via gamma - irradiation [J]. Journal of Nuclear Materials, 2013, 442(1-3): 162-167.

[66] Puspalata R, Sumathi S, Chandramohan P, et al. Gamma radiation induced formation and characterization of the nano-oxides of manganese [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2013, 85: 152-160.

[67] Alrehaily L M, Joseph J M, Biesinger M C, et al. Gamma-radiolysis-assisted cobalt oxide nanoparticle formation [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15(3): 1014-1024.

[68] Seino S, Kinoshita T, Otome Y, et al. γ-ray synthesis of composite nanoparticles of noble metals and magnetic iron oxides [J]. Scripta Materialia, 2004, 51(6): 467-472.

[69] Mostafavi M, Liu Y P, Pernot P, et al. Dose rate effect on size of CdS clusters induced by irradiation [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2000, 59(1): 49-59.

[70] Souici A H, Keghouche N, Delaire J A, et al. Radiolytic synthesis and optical properties of ultra-small stabilized ZnS nanoparticles [J]. Chemical Physics Letters, 2006, 422(1-3): 25-29.

[71] Buresova H, Prochazkova L, Turtos R M, et al. Preparation and luminescence properties of ZnO: Ga-polystyrene composite scintillator [J]. Optics Express, 2016, 24(14): 15289-15298.

[72] Bogle K A, Ghosh S, Dhole S D, et al. Co: CdS Diluted Magnetic Semiconductor Nanoparticles: Radiation Synthesis, Dopant-Defect Complex Formation, and Unexpected Magnetism [J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(2): 440-446.

[73] Hu Y, Chen J F. Synthesis and Characterization of Semiconductor Nanomaterials and Micromaterials via Gamma-irradiation Route [J]. Journal of Cluster Science, 2007, 18(2): 371-387.

[74] Zhang M X, Chen J C, Zhang S T, et al. Electron Beam Irradiation as a General Approach for the Rapid Synthesis of Covalent Organic Frameworks under Ambient Conditions [J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(20): 9169-9174.

[75] Khizar-ul Haq, Usman M, Iqbal T, et al. Carbon Ion Irradiation Induced Structural, Optical and Electrical Effects in TiO_2 Nanoparticles [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2021, 180: 109297.

[76] Stephen S K, Ganesh S, Varghese T. Modifications of structural and optical properties of nanophase $BaWO_4$ phosphors: Dose dependent effect of high energy electron beam irradiation [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2021, 180: 109317.

[77] Tarawneh M A, Saraireh S A, Chen R S, et al. Gamma irradiation influence on mechanical, thermal and conductivity properties of hybrid carbon nanotubes/montmorillonite nanocomposites [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2021, 179: 109168.

[78] Khan H, Ahmad I, Zhao T K, et al. Gamma irradiation-induced phase transitions of boron nitride nanoparticles [J]. Materials Research Express, 2019, 6(11): 1150b2.