

Application progress of typical process intensification technologies applied for nanomaterials preparation

Chunyu SONG¹, Puxuan NIE², Shoutao MA³, Guoyu REN^{4*}

1. Department of Chemical Engineering, Chongqing Chemical Industry Vocational College, Chongqing 401228, China

2. PetroChina Qingyang Petrochemical Company, Qingyang, Gansu 745000, China

3. PetroChina Daqing Petrochemical Research Center, Daqing, Heilongjiang 163714, China

4. School of Chemistry and Chemical Engineering, Yulin University, Yulin, Shaanxi 719000, China

Abstract: Nanomaterials, regarded as the new materials of the 21st century, have been applied in the fields of chemical, electronics, defense, ceramics, etc. Traditional nanomaterial preparation methods have difficulties in particle size control, poor repeatability, and scale-up effect of industrial application. Process intensification (PI) technology is one of the highly promising directions in the chemical engineering field. PI technology is aiming for the goal of reducing operation unit, decreasing equipment volume, increasing production capacity, and improving energy utilization efficiency by adopting new equipments and new processes for the chemical industry, because the new process may lead the chemical industry to be more safe, friendly and efficient. Therefore, PI technology was superior to conventional methods. Through adjusting preparation time and energy efficiency, nanomaterials with particular morphology and properties could be obtained in some instances. In the past two decades, process intensification has been widely used for nanomaterial preparation, obtaining economic and social benefits, which has attracted more and more attention from scientific researchers. In this work, combining some typical examples, the recent developments in using PI technology for the preparation of nanomaterials as well as their related applications were reviewed, the characterizations and advantages of macrostructure chemical process were summarized, applications of process intensification technologies, such as hypergravity, micro chemical engineering, plasma, ultrasound, microwave, and ionic liquid, for the preparation of nanomaterials were reviewed and prospects were also discussed.

Key learning points:

- (1) The important role of process intensification technology for the preparation of nanomaterials was introduced.
- (2) The applications of process intensification technologies, such as hypergravity, micro chemical engineering, plasma, ultrasound, microwave, and ionic liquid, for the preparation of nanomaterials were reviewed in various fields.
- (3) The existing problems in the field of the preparation of nanomaterials by process intensification technology and the future development direction were pointed out.

Key words: nanomaterials; process intensification; hypergravity; micro chemical engineering; ultrasound; plasma; microwave; ionic liquids

收稿: 2020-03-27, 修回: 2020-05-25, 网络发表: 2020-06-17, Received: 2020-03-27, Revised: 2020-05-25, Published online: 2020-06-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 21968036); 陕西省科技厅项目(编号: 2018GY-069); 榆林市科技局项目(编号: 2018-2-59); 榆林学院博士启动项目(编号: 18GK19); 重庆化工职业学院校级课题(编号: HZY2019-KJ07)

作者简介: 宋春雨(1985-), 女, 山东省烟台市人, 硕士, 副教授, 化学工程与技术专业, E-mail: 420590635@qq.com; 任国瑜, 通讯联系人, E-mail: 625503913@qq.com.

引用格式: 宋春雨, 聂普选, 马守涛, 等. 典型过程强化技术在纳米材料制备中的应用进展. 过程工程学报, 2021, 21(4): 373-382.
Song C Y, Nie P X, Ma S T, et al. Application progress of typical process intensification technologies applied for nanomaterials preparation (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2021, 21(4): 373-382, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220108.

典型过程强化技术在纳米材料制备中的应用进展

宋春雨¹, 聂普选², 马守涛³, 任国瑜^{4*}

1. 重庆化工职业学院化学工程学院, 重庆 401228

2. 中国石油庆阳石化公司, 甘肃 庆阳 745000

3. 中国石油石油化工研究院大庆化工研究中心, 黑龙江 大庆 163714

4. 榆林学院化学与化工学院, 陕西 榆林 719000

摘要: 纳米材料被誉为 21 世纪的新材料, 广泛应用于化工、电子、国防、陶瓷等领域。传统的纳米材料制备方法面临粒径控制较困难、批次间重复性差, 存在放大效应等不足。过程强化技术是化学工程学科的研究前沿和热点方向之一, 旨在通过在生产过程中采用新工艺、新设备等手段, 实现缩减操作单元、减小设备体积、提高生产能力及能量利用效率的目的, 是实现化工过程安全、高效、绿色的重要途径。过程强化技术不仅在制备时间和能源利用效率等方面明显优于常规方法, 还可以得到特殊形态和性能的纳米材料。过去二十年中, 过程强化技术广泛应用于纳米材料的小试和规模化制备, 并取得了良好的经济及社会效益, 引起越来越多科学工作者的重视。本工作以超重力、微化工、微波、超声、等离子体技术、离子液体为代表, 综述了过程强化技术在纳米材料制备领域中的应用及相关研究的最新进展, 结合实例对不同领域进行了概述, 分析总结了各领域的优势和特点, 讨论了在快速发展的纳米材料制备领域中存在的机遇和挑战, 并展望了其未来的应用前景。

要 点:

- (1) 介绍了过程强化技术在纳米材料制备领域举足轻重的地位。
- (2) 阐述了目前超重力、微化工、微波、超声、等离子体和离子液体技术在纳米材料制备领域的应用。
- (3) 指出了当前过程强化技术在纳米材料制备过程中存在的问题, 展望了未来的发展方向。

关键词: 纳米材料; 过程强化; 超重力; 微化工; 超声; 等离子体; 微波; 离子液体

中图分类号: TQ03-3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2021)04-0373-10

1 前 言

纳米材料的制备, 即采用物理或化学的手段实现材料在某一维或多维尺度下粒径小于 100 nm。相较于物理法, 化学法应用广泛, 其过程涉及多相流的传递、混合和反应等过程, 可显著影响纳米材料的性质和尺寸。过程强化(Process Intensification, PI)技术是指在过程工业中通过采用新设备、新工艺等手段强化传递与混合过程, 旨在实现缩减操作单元、减小设备体积、提高生产能力及能量利用效率等目标。如图 1 所示, 过程强化技术主要包括过程强化设备及过程强化方法两大类^[1]。研究表明, 采用过程强化技术可强化材料的制备过程, 过程强化技术与材料互为“阴阳”的关系(PI for Materials and Materials for PI)^[2]。经多年发展, 众多过程强化设备及技术已经应用于实际化学工业过程中, 并取得了良好的经济及社会效益。本工作以超重力、微化工、微波、超声、等离子体、离子液体为代表性技术, 综述其在纳米材料制备过程中的应用。

2 超重力技术在纳米材料制备中的应用

超重力技术是一项突破性化工技术, 主要用于强化传递、混合与反应过程, 主要通过旋转填充床(Rotating Packed Bed, RPB)装备实现, 在化学工业中应用广阔。经过 30 多年的发展, 超重力技术已经成为一项典型的过程强化技术, 受到学术界和工业界的广泛认可。旋转填充床主要由电机、外壳、液体分布器、转子、填料等构成。气体在压力差的作用下从气体进口进入腔体。单股或多股液体经液体进口进入后, 通过液体分布器均匀喷洒在填料内缘, 转子旋转产生的离心力使液滴从内缘进入填料, 被填料切割成液滴、液膜、液丝等微元, 大大增加了气液或液液的接触面积^[3,4]。

在超重力环境下, 微观混合得到了极大强化, 分子混合时间在 1 ms 量级, 可使纳米颗粒的成核过程在微观混合均匀的环境中进行, 窄化粒度分布, 使成核过程

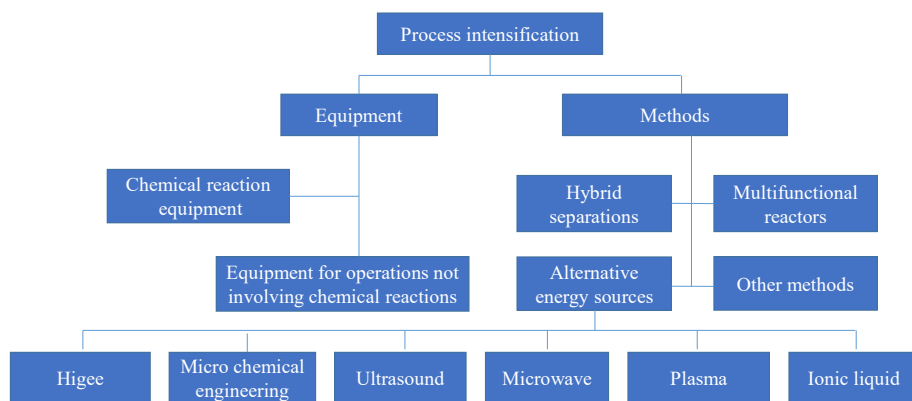


图1 过程强化技术分类

Fig.1 Classification of process intensification technology

可控^[3]。北京化工大学教育部超重力工程研究中心率先提出了将旋转填充床用作反应器,开展了纳米碳酸钙从小试、中试到工业应用的研究,世界上首次形成了万吨级/年的工艺包和商业化生产线。并进一步探索了液-液、气-液-固体系的纳米颗粒合成超重力新工艺,制备了高性能的纳米颗粒透明分散体和复合材料,其性能主要体现在良好的阻燃和光电磁性能,所制备的钛、铁、锌、锡等纳米氧化物广泛应用于医药、电子、建筑及航天航空等领域^[4,5]。超重力技术还可应用于纳米药物的制备,改善难溶药物的水溶性,缓解药物颗粒的团聚、结块等。

Leng 等^[6]采用旋转填充床反应器,结合水热和煅烧过程制备纳米荧光粉 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, 利用超重力环境强化颗粒沉淀过程的混合效果,制备的荧光粉纳米颗粒粒径 $<100\text{ nm}$, 比常规路线制备的颗粒粒径($\sim 350\text{ nm}$)小。经表面改性后与聚氨酯均匀混合,形成柔性透明的复合材料。Wu 等^[7]采用内循环和外循环旋转填充床反应器制备出 Y 型氧钛酞菁纳米晶,并探索了最佳操作工艺参数,结果表明, Y 型氧钛酞菁纳米晶的平均粒径为 6 nm , 其 Q 波段吸收峰位于 782 nm , 在激光打印机的静电复印光感器中具有潜在的应用价值。He 等^[8]对比了旋转填充床反应器和搅拌反应器制备的二氧化锆纳米分散体,并初步应用于 LED 的封装。结果显示,超重力制备的纳米分散体颗粒更小,更有利于在有机溶剂或聚合物主体溶液之中实现高分散,从而进行改性处理。He 等^[9]在超重力环境下将氧化锆纳米颗粒均匀附着在硅酮链上,与商用有机硅封装的 LED 相比,纳米氧化锆/有机硅封装的白光 LED 光通量由 13.28 lm 提高到 31.34 lm , 蓝光比例由 3.1% 降至 1.8% , 强化效果显著。Liu 等^[10]在超重力环境下制备了抗氧化脂质体抗癌药物。通过调变合成温度、转子转速、水相和油相流量比等,制备了平均颗粒尺寸 $\sim 200\text{ nm}$ 的纳米药物,药物包载率达 89% 。

Zhao 等^[11]制备了多级孔结构微球纳米药物,利用玻璃毛细管微反应器对药物分子在溶剂中的自组装过程进行了原位可视化研究,并进行了超重力放大制备研究,可实现微球层数的精确调控。

在纳米颗粒制备方面,超重力技术可极大地强化微观混合效果,使成核过程可控。近年来,在工业化制备和理论研究方面不断取得进展^[12-14],纳米碳酸钙已形成商业化生产线。实现了多相流、多步骤的纳米颗粒合成路径,可制备高分散、粒径更小的颗粒,应用于医药、电子、航天等众多领域,陆续开发出了旋转填充床反应器平台用于系列化纳米颗粒的制备,成为了纳米材料制备的平台性技术之一。

3 微化工技术在纳米材料制备中的应用

微化工技术通过缩小反应器通道尺寸从而达到强化热质传递和混合的目的。相对于传统的纳米材料制备方法,微化工技术应用于纳米材料制备领域具有以下优势^[15-18]: (1) 通道尺寸介于微米至毫米量级,微反应器可在气-液、气-液-固、液-液体系中产生很大的比表面积,易于多相流的传递及混合;(2) 微反应器易于自动化控制、系统集成、数据采集高效,与人工智能相结合,可实现智能化的控制与生产;(3) 微反应器体积较小,物料总量少,安全性能大幅提升,适用于物料价格昂贵、有毒有害、易爆炸的纳米材料制备过程。

非晶态纳米粒子(Amorphous Nanoparticles)具有显著的物理化学性质,但许多材料有很高的结晶倾向,在无稳定剂的情况下很难形成非晶态的结构。哈佛大学的 Amstad 等^[19]开发了一种微通道超音速喷雾干燥技术,可用于非晶态纳米颗粒的合成。在微通道内产生的液滴

非常小,通过使用超音速气流,在晶核形成之前对材料进行干燥,限制了其晶体成核的可能性。文献中报道了一系列的非晶态纳米粒子制备,甚至包括无定形的 NaCl。

Nakamura 等^[20]采用毛细管微反应器成功制备出 CdSe 纳米粒子。相对于传统的制备方法,毛细管微反应器在制备 CdSe 纳米粒子的过程中,可以通过油浴、水浴等实现对温度的精确控制,发现在 0.4 s 内,反应器内的液体可从 20℃ 升温至 300℃。Tao 等^[21]在微反应器中仅用 32 s 就快速合成了核壳状 Ag@Cu₂O 纳米材料,充分体现了微通道反应器合成纳米材料的高效性,结果表明,原料摩尔比对于合成材料的形貌有显著影响,多个 Cu₂O 颗粒均匀地生长在三角纳米 Ag 的棱角之上。相比于纯 Cu₂O, Ag@Cu₂O 催化剂对甲基橙可见光降解具有显著的催化效果。Back 等^[22]基于微通道反应器提出了一个多级高温和高压芯片反应器平台,可以连续合成各种基于 III-V 的核/壳量子点,且可以连接不同设计的硅芯片反应器,实现在各种温度下合成纳米晶体。连续合成反应器平台有效缩短了总处理时间,如合成 InP/ZnS 核壳量子点的停留时间小于 4 min。盛炳琛等^[23]采用内交叉指型微反应器,可实现系列纳米级 UiO-66-X 材料(X=NH₂, NO₂, Br)的连续合成。

Takagi 等^[24]针对二氧化钛纳米颗粒制备体系,开发了一种同心套管微反应器,并详细研究了其流体力学行为。通过与传统釜式制备方法对比,采用同心套管微反应器制得的纳米二氧化钛粒子具有更小的粒径及更窄的粒径分布。相较于传统的毛细管反应器,同心套管微反应器具有优良的抗堵塞性能。针对需多步骤制备的纳米粒子体系,研究者还开发了多步骤集成的微反应器系统^[25]。

微反应器的通道尺寸可达毫米级,因其在强化传质、传热及混合效果方面有明显优势,有效降低产物粒径,极大地提高合成效率,针对不同的反应体系开发出不同结构的微反应器,包括毛细管微反应器、微通道技术、同心套管反应器等,使其在纳米材料制备过程中得到广泛应用。微反应器技术具备易于自动化控制与生产,安全系数高的特点,使其适用于昂贵、有毒有害、易爆炸等纳米材料制备,同时,在反应-分离耦合^[26]、在线监测、制备过程绿色化^[27]及纳米材料规模化应用等方面潜力巨大,值得更深入的研究。

4 微波技术在纳米材料制备中的应用

1967 年,Williams 提出了采用微波加热的方式,可加快某些化学反应,从此,微波辐射技术扩展到了化学合成领域^[28]。1986 年,GedyeR 等采用微波加热的方式,在微波炉内进行水解、酯化反应,开启了微波合成化学的探索^[29,30]。

微波加热时,波辐射加热不仅速度快、效率高,还能提高反应速率和反应选择性,从而缩短反应时间并提高收率^[31,32]。微波场中,一般极性溶剂分子的取向与交变电场保持一致,如图 2 所示^[33]。在 20℃ 的条件下,水分子的弛豫时间为 9×10^{-12} s,弛豫频率约为 18 GHz。在微波作用下,溶剂分子的弛豫时间决定其吸收微波能量的能力。近年的研究表明,在制备纳米材料时使用微波技术不仅可以减少反应时间,且可以实现连续生产,降低生产成本^[34]。更进一步的微波合成技术证明,相比于传统水热合成,其可以制备更多均质的产品,所制备的纳米颗粒比表面积大、粒径小、尺寸分布较均匀,因此,可以将微波用于辅助合成纳米半导体材料、金属氧化物、纳米金属化合物及新型复合材料之中^[35]。

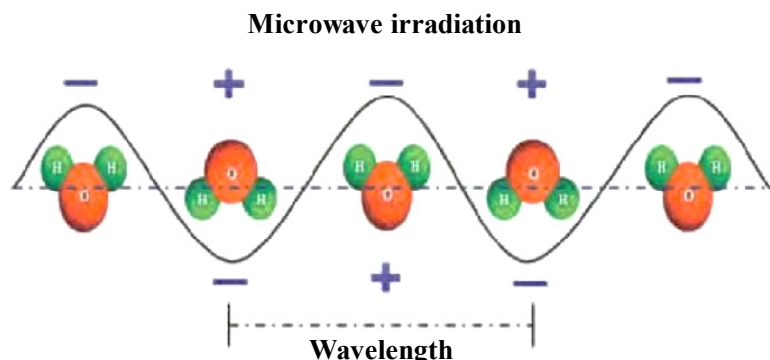


图 2 在微波下快速变换电场中的水分子运动示意图^[33]

Fig.2 Schematic diagram of water molecule motion in fast changing electric field under microwave irradiation^[33]

Sarwar 等^[36]通过 60 s(超快)微波引发来生产 MoS₂/石墨烯催化剂,该催化剂有优异的催化活性、较长的循

环稳定性、较宽的温度使用范围(30~120℃)。Fei 等^[37]利用微波加热含胺官能团氧化石墨烯和金属盐的混合物,

仅需 2 s, 将一系列单分散原子(如 Co, Ni, Cu)嵌入到氮掺杂石墨烯中。微波加热能在一个简单的步骤中同时诱导氧化石墨烯的还原、氮的掺杂及金属原子嵌入到石墨烯晶格中。快速微波工艺使金属聚集最小化, 以确保石墨烯晶格中的金属单原子分散。电化学研究表明, 石墨烯负载单原子 Co 可作为高度活跃的电催化剂用于析氢反应。这种微波辅助方法为单金属原子合成提供了一种快速而有效的途径。Kojirou 等^[38]通过微波辅助醇还原, 在 SBA-15 分子筛的中孔结构内合成了尺寸和颜色可控的 Ag 颗粒。通过控制辐射时间进而控制 Ag 颗粒的尺寸, 通过控制添加月桂酸钠的量调节 Ag 颗粒的颜色。将催化剂用于在黑暗中由 NH_3BH_3 制备 H_2 时, 较小的 Ag 纳米颗粒的催化剂表现出较好的催化活性。Zhong 等^[39]利用微波辅助法控制调整氢氧化钠、醋酸、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的添加量, 合成了 5 种不同形貌的 Fe_3O_4 , 实验结果表明, Fe_3O_4 纳米晶体的非均相 UVA/Fenton 催化活性受晶面控制。在 UVA 照射下, 所制备的 Fe_3O_4 的催化活性顺序为纳米球>纳米片>纳米八面体~纳米立方体>纳米棒。

Deng 等^[40]以纤维素为基体、聚乙烯亚胺为胺化试剂, 利用微波辅助合成法在短时间内制备了接枝大量氨基的功能纤维吸附材料(Cell MW-HPEI), 改性纤维素对 As(III)和 As(V)的吸附最佳 pH 值分别为 9 和 4, 功能纤维对 As(III)和 As(V)的最大吸附容量分别为 53.03 和 81.35 mg/g。再生后, 对 As(V)和 As(III)的吸附容量达原始吸附容量的 85%以上。邓崇海等^[41]以碳酸钠和氯化锌的水溶液为前驱体溶液, 用微波炉低温加热 10 min 制备出结晶性良好的半导体 ZnO 纳米棒。XRD 检测结果表明, 产品的纯度很高, 扫描电镜(SEM)和场发射扫描电镜(FESEM)检测的产品结果为棒状结构, 直径约 60 nm, 长度介于 300~500 nm。微波法合成的 ZnO 纳米棒具有诸多优点, 如条件温和、过程干净、操作方便等。乔宗梅等^[42]利用微波辅助合成 β -环糊精纳米海绵, 使反应时间缩短至原时间的 1/4, 产物收率(约 70%)提高一倍, 显著提高了合成效率, 因此微波技术具有潜在的工业化应用前景。

微波技术可满足特殊性能材料的要求, 合成过程条件温和、副反应少, 在相选择性、粒径的均匀分布、形态控制、产品收率都有明显的优势, 使其应用得到认可。微波技术的缺点主要是反应装置的不完善, 导致温度梯度和温度控制难以达到精准, 随着技术的改进和发展, 微波技术会有更广阔的应用前景。

5 超声技术在纳米材料制备中的应用

20 世纪 20 年代, 美国普林斯顿大学某化学实验室首先发现超声波有加速化学反应的作用。直到 20 世纪 80 年代, 一种新的促进化学反应的高新技术超声技术得到研究者的广泛关注^[43]。超声技术借助空化作用细化粒子的初始分布, 促进纳米粒子晶型转化, 实现非均相反应物间的均匀混合。

超声技术强化原理源于声空化, 声空化是溶液中气泡聚集声场能量并瞬间释放的一个物理过程^[44~46]。Suslick 等^[47]认为声化学过程可能会发生三个不同区域的化学反应, 如图 3 所示, ① 流体空化泡中(Hot gas); ② 空化泡与液体的气液界面上(SCF shell); ③ 空化冲击波传播的流体(Bulk liquid)。其中, 主要反应往往都在气相区和气液过渡区中进行。气泡在崩灭过程可释放极大的能量, 从而产生 110 m/s 的微射流。同时, 空化气泡在爆炸瞬间, 可产生高于 5000 K 和 100 MPa 的局部高温高压环境^[48]。这些极端的条件足以强化反应物在非均相界面之间的湍动和相界面的更新, 促进固体新相的生成, 有效控制颗粒的尺寸和分布。

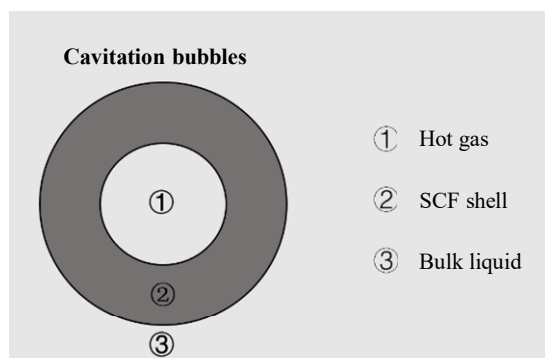


图3 空化泡中发生化学反应的3个区域
Fig.3 Three regions of biochemical reactions in cavitation bubbles

超声技术可与多种反应技术相结合制备纳米材料, 如超声沉淀法、超声热解法、超声还原法、超声电化学法、超声体相扩散法等。超声空化作用为微粒的形成提供了所需的能量, 使沉淀晶核的生成速率提高几个数量级。Zhao 等^[49]利用超声沉淀法从含锂溶液中回收碳酸锂。对比超声沉淀和搅拌沉淀发现, 利用超声沉淀回收的碳酸锂没有团聚现象, 粒径分布更加均匀, 且回收的碳酸锂纯度和回收效率更高。同时还研究了超声机理对碳酸锂沉淀的影响, 结果显示, 超声空化作用所释放的巨大能量可使生成的固体颗粒尺寸更小, 同时降低了晶核的比表面自由能。Askarinejad 等^[50]对比了超声沉淀法和非超声沉淀法制备的 Co_3O_4 和 Mn_3O_4 纳米颗粒, 发现超声条件下制备的纳米颗粒形貌为均一的球形, 颗粒尺

寸为 10~30 nm; 而未经过超声制备的纳米颗粒形貌不均一, 且颗粒尺寸较大, 在 100 nm 以上。徐锁平等^[51]发现超声波的空化作用影响晶体的生长及均化, 利用超声沉淀法可制备出呈纺锤形、短轴约 10 nm、长轴约 30 nm 的氧化铁前驱体。郭旭颖等^[52]用超声沉淀法制备褐煤负载纳米复合材料, 成功将 40~80 nm 的棒状纳米 FeS 负载到褐煤颗粒上, 通过模型预测, 该材料处理废水中 Cr(VI) 和总铬的去除率可达 87.5% 和 75.6%。

超声雾化热分解法制备纳米材料主要利用超声波高能分散作用, 将溶液雾化为微小的雾滴, 由载气带入高温反应器, 从而制备出粒径较小、分布均匀的纳米材料。Nobuyoshi 等^[53]以 AgNO_3 和 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 为原料, 采用超声喷雾热解法制备的 Ag-Pd 合金粒子, 具有良好的分散性和较窄的尺寸分布, 该法所制备的 Ag-Pd 合金的抗氧化性能优于共沉淀法制备的合金。Skrabalak 等^[54]以胶体 SiO_2 为模板、 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 为前驱体, 利用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 , 该法制备的多孔 MoS_2 对噻吩的加氢脱硫反应具有良好的催化活性。Wang 等^[55]首次将超声技术应用于沸石膜的合成中, 考察了沸石膜合成超声时间对异丙醇水溶液分离效率的影响。结果显示, 经超声处理的沸石膜没有明显的团聚现象, 且超声时间为 0.5 h 时可实现分离流量 $12.2 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 的 90wt% 异丙醇溶液, 分离因子 >10000 。

超声技术在纳米材料制备过程中, 由于超声空化作用可提供高出几个数量级的速率, 尤其对于非均相体系, 可有效提高反应速率和混合, 促进新相的生成。超声技术与其他反应技术结合, 有利于对团聚体的剪切作用, 从而降低了团聚现象的产生, 使纳米颗粒的分散性和尺寸分布更窄, 形状均匀且性能优异。因此, 超声技术和超声复合技术更适用于非均相体系的纳米材料制备。

6 等离子体技术在纳米材料制备中的应用

等离子体是由大量带电正离子、负离子、光子、自由基及各种活性集团所组成的集合体, 是有别于气、液、固三相的又一聚集状态, 具有很高的粒子温度和密度。对于一些常规条件下不能或难以实现的物理或化学过程, 反应在外加电场的作用下, 部分电子被激发活化, 并最终使反应物活化得到产物。纳米材料相对于传统材料具有独特的物化性质, 主要在功能材料、医疗、环保

等方面具有良好的应用前景。采用等离子体技术得到的纳米材料, 具有分散性好、粒度小、纯度高等优点。因此, 近年来等离子体技术在纳米材料制备方面得到了广泛应用^[56]。

等离子体制备纳米材料的基本原理如下: 等离子体在阳极放电, 使阳极材料融化、蒸发、产生大量蒸汽, 蒸汽与气体原子碰撞会失去能量迅速冷却, 形成晶核, 晶核在离开高温区向低温区传递的过程中逐渐生长, 最后形成纳米粉末, 如图 4 所示^[57]。Hattori 等^[58]利用等离子放电实验装置, 将钨、银、金等金属制成放电电极, 通过等离子体电极腐蚀的方式在水相中合成了 3 种金属的纳米颗粒, 纳米氧化钨、纳米银、纳米金颗粒, 并梳理了等离子体制备纳米颗粒的过程: 金属被等离子体蒸发→金属蒸汽被传送至气相区域→通过与自由基反应生成纳米颗粒。

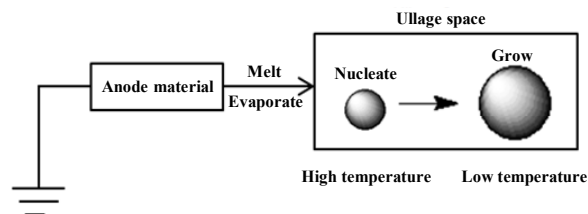


图 4 等离子体制备纳米材料的示意图^[57]
Fig.4 Schematic diagram of preparation of nanoparticles by plasma^[57]

直流电弧等离子体中的气氛种类及分压比率, 可直接用于调控 SiC 纳米结构的相组成、微观结构与形貌。Gao 等^[59,60]通过控制 CH_4 浓度得到 Si/SiC、纯 SiC、多相复合 SiC/C 纳米材料, 所制备的 SiC 相为六角片状晶体惯态, 基面为(111)晶面, 侧面为(110)晶面, 表面包覆有 C 层, 即 SiC@C 纳米胶囊。此外, 发现 H^+ 对石墨化的抑制作用, 从而促进了游离态碳的形成, 在 SiC 表面形成了纳米无序碳层。Lan 等^[61]以碳酸铈作为前驱体, 在等离子体功率为 15 kW, 载气 3 L/min 氩气时, 制备得到最小粒径为 40 nm 的纳米二氧化铈颗粒。当等离子体功率增加时, 二氧化铈颗粒尺寸也变大; 当功率增加到 25 kW 时, 纳米二氧化铈粉末中出现了 CeO_2 (1.5< γ <2.0) 晶相。Ostrikov 等^[62]通过等离子体化学实现了快速的纳米管形核。结果表明, 与化学气相沉积法相比, 纳米尺度活性等离子体化学法不仅使纳米管的成核速度加快, 工艺温度降低, 且对于不同尺寸和手性的单壁碳纳米管有更好的选择性。张思源等^[63]采用感应等离子技术可制备形状规则的纳米硅粉, 颗粒大小均匀, 可降低硅粉中的杂质元素, 降幅达 34.7%。周飞飞等^[64]采

用大气等离子喷涂方法成功制备出纳米结构为 $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.75}\text{Ce}_{0.25})_2\text{O}_7$ 的热障涂层, 表面光滑, 成分与化学计量比一致, 有望作为下一代超高温热障涂层材料。

等离子体技术为纳米材料的制备开拓了一条新途径, 目前该研究主要基于等离子体中局部高温对电极进行腐蚀、高浓度的自由基化学反应以及液相环境的迅速冷却效应等^[65]。等离子技术通过调节气氛种类及分压比率, 直接调控纳米颗粒的微观组成、形貌、成核速度, 可减少杂质含量。尽管这些作用机制有助于纳米材料的制备, 但目前该法制备纳米材料仍处于初级阶段, 制备的纳米材料稳定性如何, 能否获得大块纳米晶体、大面积的纳米材料板, 能否实现工业化等问题仍有待解决。随着对等离子体强化技术制备纳米材料的不断深入研究, 该技术终会实现工业化。

7 离子液体在纳米材料制备中的应用

离子液体(Ionic Liquids, ILs)通常指在室温或接近室温条件下呈液态, 包含特定阴阳离子的化合物, 由于其具有独特的物理化学性质, 近年来成为了研究的热点。早在 1914 年 Sugden 等^[66]首次报道了离子液体 $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$, 该离子液体在空气中很不稳定, 后来合成了卤化铝酸盐型离子液体后, 离子液体得到了长足发展。根据阴离子在水中的溶解性, 可将离子液体分为疏水性离子液体和亲水性离子液体, 迄今备受关注的功能化离子液体已达 4000 余种^[67-69]。离子液体的独特性质使其在纳米材料制备领域中得到了广泛的应用^[70,71]。

Cooper 等^[72]于 2004 年首次提出“离子热”的概念, 在微结构的构筑中, 离子液体不仅可作为溶剂而且还可作为结构导向剂。Kim 等^[73]研究发现, 离子液体的阳离子决定了纳米材料的尺寸大小和均一性, 开发了以羟基功能化离子液体为保护剂和还原剂制备纳米颗粒, 该法简化了纳米颗粒的制备过程, 且合成过程绿色环保, 无有毒试剂和溶剂(图 5), 从而扩展了纳米粒子的制备方法。

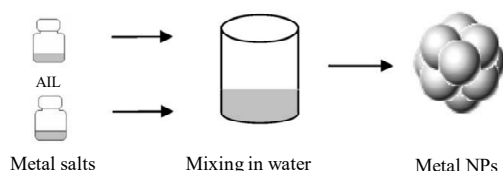


图 5 羟基功能化离子液体合成金属纳米颗粒的过程^[73]

Fig.5 Synthesis of metal nanoparticles by hydroxyl functionalized ionic liquid^[73]

Cui 等^[74]采用 H_2PtCl_6 为前驱体, 硼氢化钠为还原剂, 通过调控离子液体 $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$ 与水的体积比控制纳米颗粒 Pt 的尺寸, Pt 颗粒尺寸随离子液体体积比的变化而变化, 体积比增加时, 颗粒尺寸逐渐减至团簇的水平(1 nm 以下), 可能具备良好催化活性。

Das 等^[75]选用分散聚合法制备的纳米聚合物, 该聚合物既可用于阴离子交换, 又可作为钯材料掺杂的模板剂。Zhao 等^[76]选用丁胺乙酸作为质子离子液体, 使其与十六烷基三甲基溴化铵共建模板, 一步法合成核壳结构球状纳米 SiO_2 。丁胺乙酸与十六烷基三甲基溴化铵之间存在强烈的氢键作用, 在氢键作用下形成大孔隙壳状结构的混合凝胶, 正硅酸乙酯进入该壳层结构中, 经高温高压反应煅烧, 形成核壳尺寸分别为 3 和 23 nm、比表面积为 $29 \text{ m}^2/\text{g}$ 、微孔面积为 $16 \text{ m}^2/\text{g}$ 的介孔 SiO_2 纳米球。Zhang 等^[77]采用氨基功能化离子液体和硫醇基功能化离子液体合成了尺寸约为 2 nm 的超细钯、金、铂纳米团簇。

由此可见, 离子液体可合成超细的纳米颗粒, 成为纳米合成中重要的稳定剂和结构导向剂之一, 为纳米材料的制备提供了一条新途径。此外, 离子液体因其可重用性好, 挥发少, 通过调节溶剂比例可制备不同尺寸的纳米颗粒, 在纳米材料的制备过程中具有明显优势。随着离子液体用于纳米材料制备机理研究的深入, 这一方法会有广阔的应用前景。

8 结语与展望

经过多年基础研究和技术开发, 各种过程强化技术在纳米材料制备方面愈加成熟, 每种技术各有优点, 亦有不足。将合适的技术用于合适的体系, 才能发挥过程强化技术的最大优势。超重力技术更适合于纳米材料的规模化制备及极端力场下纳米颗粒制备的探索; 微化工技术的控温条件更好, 安全性能较高, 适合于需要精确控温且“不黏不堵”的体系, 如干净的药物、易燃易爆等纳米颗粒制备; 对于微波技术, 反应物可从微波中吸收能量, 从而影响化学反应过程, 但温度控制难以达到精准, 对反应器材料的使用有一定的限制。超声所产生的空化泡及等离子体外加电场为纳米颗粒的生成提供了巨大能量, 使反应速率提高几个数量级, 有很大的潜力。超声及超声复合技术尤其适用于非均相体系纳米材料制备, 但两者工业化的制备过程还有待更加深入的研究; 离子液体因其可重用性好, 挥发少, 绿色环保, 已经成为纳米颗粒合成中最重要的稳定剂之一, 在纳米材料的制备过程中有着明显的优势。可以预见, 过程强化技术在制备纳米材料的研究中必将受到越来越多的重

视, 研究范围也会不断地扩大, 将为纳米材料的小试和规模制备提供新的技术路径。

参考文献

- [1] Stankiewicz A I, Moulijn J A. Process intensification: transforming chemical engineering [J]. *Chemical Engineering Progress*, 2000, 96(1): 22–34.
- [2] Stankiewicz A I, Peng Y. 110th anniversary: the missing link unearthed: materials and process intensification [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(22): 9212–9222.
- [3] Chen J F, Zheng C, Chen G A. Interaction of macro- and micromixing on particle size distribution in reactive precipitation [J]. *Chemical Engineering Science*, 1996, 51(10): 1957–1966.
- [4] 陈建峰. 超重力技术及应用—新一代反应与分离技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 32–40.
Chen J F. High gravity technology and application: a new generation of reaction and separation technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 32–40.
- [5] 曾晓飞, 王琦安, 王洁欣, 等. 纳米颗粒透明分散体及其高性能有机无机复合材料 [J]. *中国科学: 化学*, 2013, 43(6): 629–640.
Zeng X F, Wang Q A, Wang J X, et al. Transparent dispersion of nanoparticles and applications to fabricate advanced organic-inorganic composites [J]. *Scientia Sinica (Chimica)*, 2013, 43(6): 629–640.
- [6] Leng J N, Chen J Y, Wang D, et al. Scalable preparation of Gd_2O_3 : $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ upconversion nanophosphors in a high-gravity rotating packed bed reactor for transparent upconversion luminescent films [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56: 7977–7983.
- [7] Wu K, Xie M L, Chen J F. A novel routine for the fabrication of Y-type oxotitanium phthalocyanine nanocrystals in high-gravity rotating packed beds [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55: 6753–6759.
- [8] He X L, Wang Z, Pu Y, et al. High-gravity-assisted scalable synthesis of zirconia nanodispersion for light emitting diodes encapsulation with enhanced light extraction efficiency [J]. *Chemical Engineering Science*, 2019, 195(23): 1–10.
- [9] He X L, Tang R J, Pu Y, et al. High-gravity-hydrolysis approach to transparent nanozirconia/silicone encapsulation materials of light emitting diodes devices for healthy lighting [J]. *Nano Energy*, 2019, 62: 1–10.
- [10] Liu Y P, Wu K, Wang J X, et al. Continuous production of antioxidant liposome for synergistic cancer treatment using high-gravity rotating packed bed [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 1766–1774.
- [11] Zhao H, Chen J F, Zhao Y. Hierarchical assembly of multilayered hollow microspheres from an amphiphilic pharmaceutical molecule of azithromycin [J]. *Advanced Materials*, 2008, 20: 3682–3686.
- [12] Chen J F, Wang Y H, Guo F, et al. Synthesis of nanoparticles with novel technology: high-gravity reactive precipitation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000, 39: 948–954.
- [13] Chen J F, Shao L, Zhang C G, et al. Preparation of TiO_2 nanoparticles by a rotating packed bed reactor [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2003, 22(6): 437–439.
- [14] Wang D G, Guo F, Chen J F, et al. A two-step way to synthesize nano inner-modified aluminum trihydroxide [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 293(1/2/3): 201–209.
- [15] Zhao C X, He L, Qiao S Z, et al. Nanoparticle synthesis in microreactors [J]. *Chemical Engineering Science*, 2011, 66(7): 1463–1479.
- [16] 李严凯, 王凯, 骆广生. 液液微分散及其用于标准颗粒制备的研究进展 [J]. *化工进展*, 2019, 38(1): 30–44.
Li Y K, Wang K, Luo G S. Advances in liquid-liquid micro-dispersion and its applications in standard particle preparation [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(1): 30–44.
- [17] 骆广生, 王凯, 徐建鸿, 等. 微化工过程研究进展 [J]. *中国科学: 化学*, 2014, 44(9): 1404–1412.
Luo G S, Wang K, Xu J H, et al. Advances in research of microstructured chemical process [J]. *Scientia Sinica (Chimica)*, 2014, 44(9): 1404–1412.
- [18] 陈嵩嵩, 刘瑞霞, 张军平, 等. 一种连续生产二元醇醚的系统及其方法: CN108033875A [P]. 2018–05–15.
Chen S S, Liu R X, Zhang J P, et al. System and method for continuously producing dihydric alcohol ether: CN108033875A [P]. 2018–05–15.
- [19] Amstad E, Gopinadhan M, Holtze C, et al. Nanoparticles production of amorphous nanoparticles by supersonic spray-drying with a microfluidic nebulator [J]. *Science*, 2015, 349(6251): 956–960.
- [20] Nakamura H, Yamaguchi Y, Miyazaki M, et al. Preparation of Cd–Se nanocrystals in a micro-flow-reactor [J]. *Chemical Communications*, 2002, (23): 2844–2845.
- [21] Tao S, Yang M, Chen H H, et al. Microfluidic synthesis of $\text{Ag}@\text{Cu}_2\text{O}$ core-shell nanoparticles with enhanced photocatalytic activity [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 486: 16–26.
- [22] Baek J, Shen Y, Lignos I, et al. Multistage microfluidic platform for the continuous synthesis of III–V core/shell quantum dots [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57: 10915–10918.
- [23] 盛炳琛, 李从, 刘颖雅, 等. 微通道连续合成 UiO-66 系列改性 MOF 材料 [J]. *高等学校化学学报*, 2019, 40(7): 1365–1373.
Sheng B C, Li C, Liu Y Y, et al. Microfluidic synthesis of UiO-66 metal-organic frameworks modified with different functional groups [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2019, 40(7): 1365–1373.
- [24] Takagi M, Maki T, Miyahara M, et al. Production of titania nanoparticles by using a new microreactor assembled with same axial dual pipe [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2004, 101(1/2/3): 269–276.
- [25] Shestopalov I, Tice J D, Ismagilov R F. Multi-step synthesis of nanoparticles performed on millisecond time scale in a microfluidic droplet-based system [J]. *Lab on a Chip*, 2004, 4(4): 316–321.
- [26] Takagi J, Yamada M, Yasuda M, et al. Continuous particle separation in a microchannel having asymmetrically arranged multiple branches [J]. *Lab on a Chip*, 2005, 5(7): 778–784.
- [27] Kumar D V R, Kasture M, Prabhune A A, et al. Continuous flow synthesis of functionalized silver nanoparticles using bifunctional biosurfactants [J]. *Green Chemistry*, 2010, 12(4): 609–615.
- [28] Polte J, Erler R, Thunemann A F, et al. Nucleation and growth of gold nanoparticles studied via in situ small angle X-ray scattering at millisecond time resolution [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(2): 1076–1082.
- [29] 曹振恒, 王亚明, 郭会仙, 等. 微波在纳米和亚纳米 ZnO 材料制备中的应用 [J]. *工业催化*, 2007, 15(8): 8–11.

- Cao Z H, Wang Y M, Guo H X, et al. Application of microwave in preparation of nanoparticle and sub-nanoparticle zinc oxide [J]. *Industrial Catalysis*, 2007, 15(8): 8–11.
- [30] 麻孝勇, 莫羨忠. 微波在合成纳米材料中的应用 [J]. *化工技术与开发*, 2007, 36(2): 38–41.
- Ma X Y, Mo X Z. Application of microwave in synthesis of nanophase materials [J]. *Technology & Development of Chemical Industry*, 2007, 36(2): 38–41.
- [31] 徐晓冬, 高秀敏, 刘建清, 等. 微波辅助离子液体法在无机纳米材料合成中的应用 [J]. *材料导报*, 2008, 22(7): 53–55.
- Xu X D, Gao X M, Liu J Q, et al. Application of microwave-assisted ionic liquids method in synthesis of inorganic nano-materials [J]. *Materials Reports*, 2008, 22(7): 53–55.
- [32] Wang H, Zhang J R, Zhu J J. A microwave assisted heating method for the rapid synthesis of sphalerite-type mercury sulfide nanocrystals with different sizes [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2001, 233(4): 829–836.
- [33] 陈峰, 朱英杰. 磷酸钙纳米结构材料的微波辅助液相合成 [J]. *化学进展*, 2015, 27(5): 459–471.
- Chen F, Zhu Y J. Microwave-assisted synthesis of calcium phosphate nanostructured materials in liquid phase [J]. *Progress in Chemistry*, 2015, 27(5): 459–471.
- [34] 刘岩, 沈启慧, 杨莹丽, 等. 微波技术在合成无机纳米材料领域的应用 [J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2006, 26(4): 67–69.
- Liu Y, Shen Q H, Yang Y L, et al. Microwave synthesis inorganic nanoscale materials [J]. *Journal of Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology*, 2006, 26(4): 67–69.
- [35] Xiang H J, Dong P L, Pi L, et al. One-pot synthesis of water-soluble and biocompatible superparamagnetic gadolinium-doped iron oxide nanoclusters [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2020, 8: 1432–1444.
- [36] Sarwar S, Nautiyal A, Cook J, et al. Facile microwave approach towards high performance MoS₂/graphene nanocomposite for hydrogen evolution reaction [J]. *Science China Materials*, 2020, 63: 62–74.
- [37] Fei H L, Dong J C, Wan C Z, et al. Microwave-assisted rapid synthesis of graphene-supported single atomic metals [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30: 1802146.
- [38] Kojirou F, Ryunosuke H, Shuhei T, et al. The synthesis of size- and color-controlled silver nanoparticles by using microwave heating and their enhanced catalytic activity by localized surface plasmon resonance [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52: 7446–7450.
- [39] Zhong Y H, Yu L, Chen Z F, et al. Microwave-assisted synthesis of Fe₃O₄ nanocrystals with predominantly exposed facets and their heterogeneous UVA/fenton catalytic activity [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9: 29203–29212.
- [40] Deng S, Zhang G S, Chen S W, et al. Rapid and effective preparation of a HPEI modified biosorbent based on cellulose fiber with a microwave irradiation method for enhanced arsenic removal in water [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(41): 15851–15860.
- [41] 邓崇海, 胡寒梅, 韩成良. 微波法合成氧化锌纳米棒 [J]. *合成化学*, 2008, 16(3): 292–294.
- Deng C H, Hu H M, Han C L. Synthesis of ZnO nanorods under microwave irradiation [J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2008, 16(3): 292–294.
- [42] 乔宗梅, 张阳倩, 张毅民. 微波辅助制备β-环糊精纳米海绵 [J]. *精细化工*, 2020, 37(6): 1171–1177.
- Qiao Z M, Zhang Y Q, Zhang Y M. Microwave-assisted synthesis of β-cyclodextrin nanosponges [J]. *Fine Chemicals*, 2020, 37(6): 1171–1177.
- [43] 赵逸云, 鲍慈光, 冯若, 等. 声化学应用研究的新进展 [J]. *化学通报*, 1994, (8): 26–29.
- [44] 杨强, 黄剑锋. 超声化学法在纳米材料制备中的应用及其进展 [J]. *化工进展*, 2010, 29(6): 1091–1095, 1101.
- Yang Q, Huang J F. Developments and applications of sonochemical method in preparation of nanomaterials [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2010, 29(6): 1091–1095, 1101.
- [45] 程新峰, 付云芝, 张小娇. 超声法制备纳米材料的研究进展 [J]. *无机盐工业*, 2011, 11(42): 1–3.
- Cheng X F, Fu Y Z, Zhang X J. Research progress in preparation of nanomaterials by ultrasonic methods [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2011, 11(42): 1–3.
- [46] 何寿杰, 哈静, 王云明, 等. 超声化学在纳米材料制备中的应用 [J]. *化学通报*, 2008, 11: 846–851.
- He S J, Ha J, Wang Y M, et al. Applications of sonochemistry in preparing nanosized materials [J]. *Chemistry Bulletin*, 2008, 11: 846–851.
- [47] Suslick K S, Mcnamara III W B, Didenko Y. Hot spot conditions during multi-bubble cavitation [J]. *Sonochemistry and Sonoluminescence*, 1999, 524: 191–204.
- [48] Perez-Rodriguez J L, Wiewiora A, Drapala J, et al. The effect of sonication on dioctahedral and trioctahedral micas [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2006, 13: 61–67.
- [49] Zhao C L, Zhang Y L, Cao H B, et al. Lithium carbonate recovery from lithium-containing solution by ultrasound assisted precipitation [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019, 52: 484–492.
- [50] Askarinejad A, Morsali A. Direct ultrasonic-assisted synthesis of sphere-like nanocrystals of spinel Co₃O₄ and Mn₃O₄ [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2009, 16(1): 124–131.
- [51] 徐锁平, 朱广军. 超声波-均匀沉淀法制备纳米氧化铁 [J]. *涂料工业*, 2005, 35(2): 31–33.
- Xu S P, Zhu G J. Preparation of nano-scale iron oxide by ultrasonic-homogenous precipitation process [J]. *Paint & Coatings Industry*, 2005, 35(2): 31–33.
- [52] 郭旭颖, 付赛欧, 狄军贞, 等. 超声沉淀法制备褐煤负载纳米FeS 试验研究 [J]. *煤炭科学技术*, <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2402.td.20200417.1536.002.html>.
- Guo X Y, Fu S O, Di J Z, et al. Preparation of nano FeS loaded on lignite by ultrasonic precipitation [J]. *Coal Science and Technology*, <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2402.td.20200417.1536.002.html>.
- [53] Nobuyoshi A, Takashi O, Ryousuke U, 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.
- [54] Skrabalak S E, Suslick K S. Porous MoS₂ synthesized by ultrasonic spray pyrolysis [J]. *Journal of the American Chemistry Society*, 2005, 127(28): 9990–9991.
- [55] Wang R, Ma N K, Yan Y S, et al. Ultrasonic-assisted fabrication of high flux T-type zeolite membranes on alumina hollow fibers [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 548: 676–684.
- [56] 林峰, 蒋燕麟, 文永鹏, 等. 直流电弧等离子体制备纳米粉技术及其应用 [J]. *大众科技*, 2012, 1: 99–103.
- Lin F, Jiang Y L, Wen Y P, et al. Preparation of nano powder by DC

- arc plasma technology and applications [J]. Popular Science & Technology, 2012, 1: 99–103.
- [57] 李壮, 底兰波, 于锋, 等. 冷等离子体强化制备金属催化剂研究进展 [J]. 物理学报, 2018, 67(21): 40–51.
- Li Z, Di L B, Yu F, et al. Research progress of metal catalysts enhanced synthesized by cold plasma [J]. Acta Physica Sinica, 2018, 67(21): 40–51.
- [58] Hattori Y, Nomura S, Mukasa S, et al. Synthesis of tungsten oxide, silver, and gold nanoparticles by radio frequency plasma in water [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 578: 148–152.
- [59] Gao J, Yu J Y, Zhou L, et al. Interface evolution in the platelet-like SiC@C and SiC@SiO₂ monocrystal nanocapsules [J]. Nano Research, 2017, 10: 2644–2656.
- [60] Gao J, Zhou L, Liang J S, et al. Optical emission spectroscopy diagnosis of energetic Ar ions in synthesis of SiC polytypes by DC arc discharge plasma [J]. Nano Research, 2018, 11(3): 1470–1481.
- [61] Lan Y P, Hong Y S, Liu Q C, et al. Nanoceria synthesis in the KCl–LiCl salt system: crystal formation and properties [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2017, 100: 1863–1875.
- [62] Ostrikov K K, Mehdipour H. Nanoscale plasma chemistry enables fast, size-selective nanotube nucleation [J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134: 4303–4312.
- [63] 张思源, 张鑫, 王彦军, 等. 感应等离子体制备纳米硅粉的工艺及性能研究 [J]. 有色金属工程, 2020, 10(3): 18–22.
- Zhang S Y, Zhang X, Wang Y J, et al. Study on technology and properties of nano silicon powder prepared by induction plasma [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020, 10(3): 18–22.
- [64] 周飞飞, 刘敏, 邓春名, 等. 等离子喷涂超高温热障涂层用纳米结构 La₂(Zr_{0.75}Ce_{0.25})₂O₇ 球形喂料的研究 [J]. 表面技术, 2020, 49(4): 98–112.
- Zhou F F, Liu M, Deng C M, et al. Nanostructured La₂(Zr_{0.75}Ce_{0.25})₂O₇ spherical feed stocks for plasma sprayed ultra-high temperature thermal barrier coatings [J]. Surface Technology, 2020, 49(4): 98–112.
- [65] 袁方利, 金化成, 侯果林, 等. 高频热等离子体制备特种粉体研究进展 [J]. 过程工程学报, 2018, 18(6): 1139–1145.
- Yuan F L, Jin H C, Hou G L, et al. Progress on preparation of special powders using HF thermal plasma [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2018, 18(6): 1139–1145.
- [66] Sugden S, Wilkins H. CLXVII.—the parachor and chemical constitution. part XII. fused metals and salts [J]. Journal of the Chemical Society, 1929: 1291–1298.
- [67] Somers A, Howlett P, Macfarlane D, et al. A review of ionic liquid lubricants [J]. Lubricants, 2013, 1(1): 3–21.
- [68] Hayes R, Warr G G, Atkin R. Structure and nanostructure in ionic liquids [J]. Chemical Reviews, 2015, 115(13): 6357–6426.
- [69] 刘瑞霞, 石亚楠, 张瑞锐, 等. 离子液体的环境行为和安全性探讨 [J]. 科学通报, 2019, 64(31): 3158–3164.
- Liu R X, Shi Y N, Zhang R R, et al. Progress in environmental behaviors and safety of ionic liquids [J]. Chinese Science Bulletin, 2019, 64(31): 3158–3164.
- [70] 刘佳慧, 刘会婷, 赵国英, 等. 离子液体自模板合成多孔碳氮材料及其对二氧化碳的吸附 [J]. 过程工程学报, 2020, 20(1): 108–115.
- Liu J H, Liu H T, Zhao G Y, et al. Ionic liquids self-templating to synthesize nitrogen-doped porous carbon materials for CO₂ adsorption [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2020, 20(1): 108–115.
- [71] 张虹, 罗莹, 崔朋蕾, 等. 离子液体在纳米材料合成中的应用 [J]. 化工进展, 2020, 39(5): 1803–1811.
- Zhang H, Luo Y, Cui P L, et al. Application of ionic liquids in the synthesis of nanomaterials [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(5): 1803–1811.
- [72] Cooper E, Andrews C, Wheatley P, et al. Ionic liquids and eutectic mixtures as solvent and template in synthesis of zeolite analogues [J]. Nature, 2004, 430(7003): 1012–1016.
- [73] Kim K S, Choi S, Cha J H, et al. Facile one-pot synthesis of gold nanoparticles using alcohol ionic liquids [J]. Journal of Materials Chemistry, 2006, 16(14): 1315–1317.
- [74] Cui P L, He H Y, Chen D, et al. Phase transfer of noble metal nanoparticles from ionic liquids to an organic/aqueous medium [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(41): 15909–15916.
- [75] Das T, Paira T K, Biswas M, et al. Ionic liquid cross-linked multifunctional cationic polymer nanobeads via dispersion polymerization: applications in anion exchange, templates for palladium, and fluorescent carbon nanoparticles [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(8): 4324–4332.
- [76] Zhao S, Zhang Y W, Zhou Y, et al. One-step synthesis of core-shell structured mesoporous silica spheres templated by protic ionic liquid and CTAB [J]. Materials Letters, 2016, 178(1): 35–38.
- [77] Zhang Y M, Cao Y H, Chen D, et al. Ionic liquid assisted synthesis of palladium nanoclusters for highly efficient formaldehyde oxidation [J]. Electrochimica Acta, 2018, 269: 38–44.