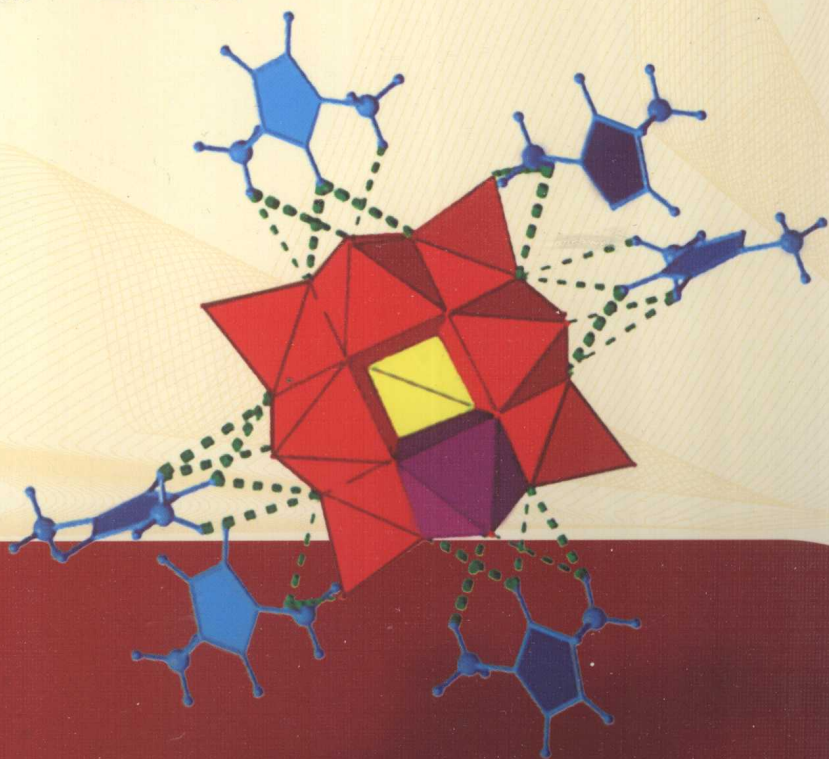


高等学校教材

现代无机合成 与制备化学

XIANDAI WUJI HECHENG
YU ZHIBEI HUAXUE

■ 吴庆银 主编
■ 柳云骐 唐瑜 副主编



化学工业出版社

高等学校教材

现代无机合成与制备化学

吴庆银 主编

柳云骐 唐瑜 副主编



化学工业出版社

·北京·

本书共十章,前两章阐述了重要的无机合成与制备化学原理和方法,后八章介绍了重要的多酸化合物、分子筛及多孔材料、稀土配合物杂化发光材料、富勒烯及衍生物、金属-有机骨架配位聚合物、无机-有机杂化材料、纳米材料和烯烃复分解催化剂的合成与制备、应用及研究进展。具有现代性、新颖性和前瞻性,体现了本学科的前沿和发展方向。书中列出了近年新进展的 1300 余篇参考文献。

本书可作为化学、化工、材料等专业研究生与高年级本科生的教材,也可供广大科技人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

现代无机合成与制备化学/吴庆银主编. —北京: 化学工业出版社, 2010. 7
高等学校教材
ISBN 978-7-122-08524-5

I. 现… II. 吴… III. ①无机化学-合成化学-高等学校-教材②无机化合物-制备-高等学校-教材 IV. ①0611.4
②TQ12

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 083575 号

责任编辑: 宋林青
责任校对: 顾淑云

文字编辑: 孙凤英
装帧设计: 史利平

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 北京市兴顺印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张 15 $\frac{3}{4}$ 字数 418 千字 2010 年 7 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888(传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 30.00 元

版权所有 违者必究

前 言

合成化学是化学学科的核心，是化学家改造世界、创造社会最有力的手段。发展合成化学，不断地创造与开发新的物种，将为研究结构、性能（或功能）与反应以及它们间的关系，揭示新规律与原理奠定基础，是推动化学学科与相邻学科发展的主要动力。具有一定结构、性能的新型无机化合物或无机材料合成路线的设计和选择，化合物或材料合成途径和方法的改进及创新是无机合成研究的主要任务。化学家不仅发现与合成了众多天然存在的化合物，同时也人工创造了大量自然界并不存在的化合物、物相与物态。

《无机合成与制备化学》作为研究生及本科高年级的一门重要课程，迫切需要一本简明、现代的教材，重点介绍重要的无机合成与制备化学原理与方法以及重要的无机化合物和无机材料的合成与制备化学问题，内容体现出本学科的前沿和方向。为此，化学工业出版社组织编写了《现代无机合成与制备化学》一书。

本书共十章。前两章阐述了重要的无机合成与制备化学原理和方法，后八章介绍了重要的多酸化合物、分子筛及多孔材料、稀土配合物杂化发光材料、富勒烯及衍生物、金属-有机骨架配位聚合物、无机-有机杂化材料、纳米材料和烯烃复分解催化剂的合成与制备、应用及研究进展，内容具有现代性、新颖性和前瞻性，体现了本学科的前沿和发展方向。书中列出了近年新进展的 1300 余篇参考文献，以体现出简明、现代的《无机合成与制备化学》的特点。本书可作为化学、化工、材料等专业研究生与本科高年级学生的教材，也可供广大科技人员参考。

参加本书编写的作者有六所大学的七位教授，其中六位是博导，均是在科研第一线的专家、学者。本书由浙江大学化学系吴庆银主编、中国石油大学（华东）化学化工学院柳云骐和兰州大学化学化工学院唐瑜为副主编。为了保证本书的质量，根据各个作者教学和研究领域的特长做了分工：吴庆银，第 2、3、8 章；柳云骐，第 1、4 章；唐瑜，第 5 章；浙江大学化学系刘子阳，第 6 章；温州大学化学与材料工程学院李新华，第 7 章；上海大学理学院化学系徐甲强，第 9 章；天津大学理学院化学系王建辉，第 10 章。全书由吴庆银统稿。

感谢徐如人院士、庞文琴教授、王恩波教授、谭民裕教授和翟玉春教授等老师的关心、指导和鼓励；感谢各作者单位给予的理解、支持和帮助；作者感谢化学工业出版社组织我们编写《现代无机合成与制备化学》。在写作过程中，我们的同事及研究生们尤其是刘春英、许胜先、刘桂艳、杨华、马宇飞、胡小夫、童霞、江岸、钱学宇、贾盛澄、张源、王晖等在文献搜集、图表制作、初稿校阅等方面做了许多工作，在此表示衷心的感谢。

本书中有关内容的重叠与交叉，虽想尽力处理得当，然而限于编者水平有限，肯定会存在个别重复与不尽理想之处，敬请读者批评指正。

编者
2010 年 4 月于杭州

目 录

第 1 章 重要的无机合成与制备化学原理	1
1.1 单分散颗粒制备原理	1
1.1.1 沉淀的形成	1
1.1.2 晶核的形成	2
1.1.3 晶核的长大	2
1.1.4 成核和生长的分离	3
1.1.5 胶粒生长的动力学模型	3
1.1.6 防团聚的方法	5
1.2 晶体生长原理	5
1.2.1 晶体的相关概念	5
1.2.2 晶体生长基本问题	6
1.2.3 晶体生长的基本过程	7
1.2.4 晶体生长理论	7
1.2.5 晶体生长热力学和动力学	8
1.2.6 晶体生长形态	9
1.2.7 晶体几何形态与其内部结构间的 联系	10
1.3 胶束理论及其仿生合成原理	11
1.3.1 胶束的形成	11
1.3.2 胶束的结构	12
1.3.3 仿生材料合成中的胶束体系	12
1.4 粒径及形貌控制原理	15
1.4.1 概论	15
1.4.2 产生沉淀的化学过程	16
1.4.3 粒子成核与生长的物理过程	16
参考文献	17
第 2 章 重要的无机合成与制备化学方法	19
2.1 水热与溶剂热合成法	19
2.1.1 水热与溶剂热合成法特点	19
2.1.2 水热与溶剂热合成法反应介质	19
2.1.3 水热与溶剂热合成法装置和 流程	20
2.1.4 水热与溶剂热合成法应用	21
2.2 溶胶-凝胶合成法 (sol-gel)	22
2.2.1 溶胶-凝胶合成法原理	23
2.2.2 溶胶-凝胶合成法特点	26
2.2.3 溶胶-凝胶合成法制备工艺流程 及其影响因素	27
2.2.4 溶胶-凝胶合成法应用	29
2.3 固相合成法	31
2.3.1 低温固相合成法	32
2.3.2 高温固相合成法	33
2.4 化学气相沉积法 (CVD)	35
2.4.1 化学气相沉积法原理	36
2.4.2 化学气相沉积法特点	36
2.4.3 化学气相沉积法应用	36
2.4.4 几种新发展的 CVD 技术	37
2.5 电化学合成法	38
2.5.1 电化学合成法原理	38
2.5.2 电解装置	38
2.5.3 电化学合成法的影响因素	38
2.5.4 电化学合成法特点	39
2.5.5 电化学合成法应用	39
2.6 微波合成法	40
2.6.1 微波合成法原理	41
2.6.2 微波合成法特点	41
2.6.3 微波合成法应用	42
2.7 仿生合成法	43
2.7.1 仿生合成法原理	43
2.7.2 仿生合成法特点	43
2.7.3 仿生合成法应用	44
参考文献	46
第 3 章 杂多酸型固体高质子导体的制备与研究进展	50
3.1 引言	50
3.2 杂多酸的合成	51

3.2.1	多酸合成中的几个重要影响因素	51	3.5	含有杂多酸的有机基质复合材料的质子导电性	67
3.2.2	合成方法	53	3.6	含有杂多酸的多元基质复合材料的质子导电性	69
3.2.3	分离方法	57	3.7	杂多酸在质子交换膜燃料电池研究中的应用	70
3.2.4	一些重要杂多酸的合成实例	58	3.8	总结与研究展望	72
3.2.5	杂多酸合成的新进展	61	参考文献		72
3.3	杂多酸的质子导电性	63			
3.4	含有杂多酸的无机基质复合材料的质子导电性	65			
第4章 分子筛及其多孔材料的制备化学 76					
4.1	介孔分子筛及其有序多孔材料	76	4.2.2	微孔分子筛纳米晶的控制合成及其催化应用	84
4.1.1	概述	76	4.2.3	大微孔分子筛的合成研究进展	89
4.1.2	典型介孔分子筛	78	4.2.4	有序介孔材料功能及其应用	91
4.2	多孔材料合成及其应用的新进展	80	参考文献		95
4.2.1	杂原子分子筛的水热合成与应用研究进展	80			
第5章 稀土配合物杂化发光材料的制备与应用 99					
5.1	杂化材料的分类	99	5.3.2	强化学键结合的杂化材料	110
5.1.1	无机基质的杂化材料	99	5.4	杂化材料的应用	115
5.1.2	高分子基质的杂化材料	101	5.4.1	光学材料	115
5.1.3	无机/有机杂化基质的杂化材料	101	5.4.2	能量转换薄膜	116
5.2	杂化材料中常用的配合物	102	5.4.3	化学传感器	116
5.2.1	配体	102	5.4.4	生物标记和检测	116
5.2.2	金属离子	103	5.5	结论与展望	116
5.3	杂化材料的制备	103	参考文献		117
5.3.1	次键力结合的杂化材料	103			
第6章 富勒烯及其衍生物的合成与应用 120					
6.1	富勒烯的结构与性质	120	6.3.3	卤化反应	132
6.2	富勒烯的合成	121	6.3.4	亲电加成	133
6.2.1	电弧放电合成法	121	6.3.5	亲核加成反应	134
6.2.2	燃烧法	122	6.3.6	自由基反应	135
6.2.3	等离子体合成方法	123	6.3.7	金属富勒烯的衍生反应简介	135
6.2.4	有机物真空闪速分解方法	123	6.4	富勒烯及其衍生物的应用	136
6.2.5	表面催化合成方法	123	6.4.1	有机超导体	136
6.2.6	金属富勒烯的合成	124	6.4.2	有机软铁磁体	136
6.3	富勒烯的衍生	125	6.4.3	有机太阳能电池材料	136
6.3.1	环加成反应	125	6.4.4	富勒烯在药物化学中的应用	137
6.3.2	氢化反应	131	参考文献		138
第7章 金属-有机骨架配位聚合物 (MOF) 的合成、结构及其应用 141					
7.1	前言	141	7.2.1	羧酸类骨架配合物	141
7.2	金属-有机骨架配合物的研究进展	141	7.2.2	含氮杂环类骨架配合物	147

7.2.3	混合配体类骨架配合物	150	7.4.9	合成方法对骨架配合物的影响	156
7.2.4	有机磷配体构筑的骨架配合物	151	7.5	金属-有机骨架配合物的性能及应用	156
7.2.5	含有 CN 的有机配体的骨架配合物	151	7.5.1	分子识别	156
7.2.6	含两种配体的骨架配合物	152	7.5.2	离子识别与离子交换	156
7.2.7	含双中心的骨架配合物	152	7.5.3	非线性光学性质	157
7.3	金属-有机骨架配位聚合物 (MOF) 的合成方法	153	7.5.4	磁性、荧光性和生物活性	157
7.3.1	合成原则	153	7.5.5	储存气体功能	157
7.3.2	骨架配位聚合物的合成方法	153	7.5.6	骨架 MOFs 的催化性能和不对称分离功能	157
7.4	金属-有机骨架配合物合成的影响因素	154	7.5.7	骨架 MOFs 纳米空间的聚合反应	158
7.4.1	中心金属离子对配合物的影响	154	7.6	展望	158
7.4.2	配体对配合物的影响	154	7.6.1	功能骨架和客体分子协作	159
7.4.3	溶剂对配合物的影响	155	7.6.2	低维薄层化合物	159
7.4.4	阴离子对配合物的影响	155	7.6.3	介孔尺寸的化合物	159
7.4.5	酸碱度对配位聚合物的影响	155	7.6.4	各向异性	159
7.4.6	有机或无机模板分子对配位聚合物的影响	155	7.6.5	氧化还原性骨架	159
7.4.7	反应物比对配合物的影响	155	7.6.6	纳米尺寸 MOFs 的制备与应用	159
7.4.8	反离子对配合物的影响	155	参考文献		159
第 8 章 无机-有机杂化材料的制备与应用研究进展 162					
8.1	引言	162	8.4.5	插层法制备无机-有机杂化材料	186
8.2	无机-有机杂化材料的分类	162	8.4.6	微波法制备无机-有机杂化材料	186
8.3	无机-有机杂化材料的制备方法	163	8.4.7	LB 技术制备无机-有机杂化材料	186
8.3.1	溶胶-凝胶法	163	8.4.8	电解聚合法制备无机-有机杂化材料	187
8.3.2	水热合成法	163	8.5	无机-有机杂化材料的应用	187
8.3.3	离子热合成法	165	8.5.1	结构材料	187
8.3.4	共混法	165	8.5.2	电学材料	188
8.3.5	自组装法	165	8.5.3	光学材料	188
8.3.6	其他方法	167	8.5.4	磁性材料	189
8.4	无机-有机杂化材料的研究进展	167	8.5.5	催化材料	190
8.4.1	水热法制备无机-有机杂化材料	167	8.5.6	生物材料	192
8.4.2	离子热法制备无机-有机杂化材料	180	8.5.7	絮凝材料	192
8.4.3	共混法制备无机-有机杂化材料	181	8.6	展望	192
8.4.4	自组装法制备无机-有机杂化材料	182	参考文献		192
第 9 章 纳米材料的制备与应用 197					
9.1	零维纳米材料的制备与应用	197	9.2	一维纳米材料的制备与应用	202
9.1.1	零维纳米材料的制备方法	197	9.2.1	一维纳米材料的制备	203
9.1.2	单分散纳米晶的合成	200	9.2.2	一维纳米材料的性能与应用	206
9.1.3	纳米颗粒的物理、化学性能及其应用	201	9.3	核壳结构纳米材料的制备与应用	208
			9.3.1	核壳结构材料形成机理	208

9.3.2 无机/无机核壳结构纳米粒子 制备	209	9.3.4 有机/无机核壳结构纳米粒子	213
9.3.3 无机/有机核壳结构纳米粒子	211	9.3.5 有机/有机核壳结构纳米粒子	213
		参考文献	214

第 10 章 烯烃复分解催化剂的合成与催化研究进展

10.1 烯烃复分解反应的类型	217	10.4.4 <i>N</i> -杂环卡宾的 4,5-位置取代基 对催化剂的影响	231
10.2 烯烃复分解反应的催化机理	218	10.4.5 不对称 <i>N</i> -杂环卡宾钌配合物 ...	232
10.3 烯烃复分解反应的发现和早期发展	219	10.4.6 <i>N</i> -杂环卡宾配体环大小对催 化剂活性的影响	236
10.4 钌烯烃复分解反应催化剂的进展	219	10.4.7 与钌中心结合的其他杂环配体 对催化剂的影响	237
10.4.1 含有两个 <i>N</i> -杂环卡宾 (NHC) 的钌卡宾化合物	220	10.5 结语	239
10.4.2 含有 <i>N</i> -杂环卡宾配体 (NHC) 的钌卡宾化合物	220	参考文献	239
10.4.3 <i>N</i> -杂环卡宾 (NHC)-1,3-位置 取代基的影响	222		

第1章

重要的无机合成与制备化学原理

发展合成化学，不断地创造与开发新的物种，将为研究结构、性能（或功能）与反应以及它们间的关系，揭示新规律与原理提供基础，是推动化学学科与相邻学科发展的主要动力。具有一定结构、性能的新型无机化合物或无机材料合成路线的设计和选择，化合物或材料合成途径和方法的改进及创新是无机合成研究的主要任务。合成化学基础知识或原理包括化合物的物理和化学性能、反应性、反应规律和特点，认识反应物及其产物的结构化学间的关系，灵活运用热力学、动力学等基本化学原理和规律等。传统的化学工作方法主要是依靠从成千上万种化合物中去筛选，开发具有特定结构与优异性能的化合物，其发展重心是合成与制备和发现新化合物；现代无机合成侧重于合成规律的认识、组装化学及其分子工程学，即根据所需性能对结构进行设计和施工，强调对材料性能、结构和制备三方面联系的认识，避免制备工作过多地局限在单个化合物的合成上。本章重点介绍有关单分散颗粒制备原理、晶体生长原理、胶束理论及其组装化学和抑制团聚与形貌控制方法等重要的无机合成与制备化学原理。

1.1 单分散颗粒制备原理

任何固态物质都有一定的形状，占有相应空间，即具有一定的尺寸。我们通常所说的粉末或细颗粒，一般是指大小为1mm以下的固态物质。当固态颗粒的粒径在 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 之间时称为微细颗粒，或称为亚超细颗粒，空气中飘浮的尘埃，多数属于这个范围。而当粒径达到 $0.1\mu\text{m}$ 以下时，则称为超细颗粒。超细颗粒还可以再分为三挡：即大、中、小超细颗粒。粒径在 $10\sim 100\text{nm}$ 之间的称大超细颗粒；粒径在 $2\sim 10\text{nm}$ 之间的称中超细颗粒；粒径在 2nm 以下的称小超细颗粒。近年来发展起来的纳米微粒，因其极小的尺寸而呈现出显著不同于体相材料的特殊性质，在光、电、催化、机械、磁学等领域具有广阔的应用前景。纳米微粒的性质强烈地依赖其尺寸、形态和结构。纳米微粒的尺寸一直是表征纳米微粒的最重要的物理量之一。对纳米微粒尺寸及其分布的有效控制也一直是人们普遍关注的热点。人们期待通过对纳米微粒表面效应、体积效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应等独特性质的更为本质的研究，更好地弄清其结构、性能和应用之间的关系。因而，获得单分散颗粒，是开展基础研究和应用研究的前提。

1.1.1 沉淀的形成

向含某种金属（M）盐的溶液中加入适当的沉淀剂，就形成了难溶盐的溶液，当浓度大于它在该温度下的溶解度时，就出现沉淀。或者说，在难溶电解质的溶液中，如果溶解的阴、阳离子各以其离子数为乘幂的浓度的乘积（即离子积）大于该难溶物的溶度积时，这种物质就会沉淀下来。生成的沉淀就是制备粉体材料的前驱体，然后再将此沉淀物进行煅烧就成为超细粉，这就是所谓的沉淀法。

沉淀的形成可分为两个过程，即晶核形成和晶核长大。沉淀剂加入到含有金属盐的溶液中，溶质分子或离子通过相互碰撞聚集成微小的晶核。晶核形成后，溶液中的构晶离子向晶核表面扩散，并沉积在晶核上，晶核就逐渐长大成沉淀微粒。从过饱和溶液中生成沉淀（固相）时经历三个基本步骤。

(1) 晶核的形成：离子或分子间的作用生成离子、分子簇和晶核。晶核相当于若干新的中心，从它们可自发长成晶体。晶核生成过程决定生成晶体的粒度和粒度分布。

(2) 晶核的长大：物质沉积在晶核上导致晶体的生成。

(3) 聚结和团聚：由细小的晶粒生成粗粒晶体的过程。

1.1.2 晶核的形成

溶液处于过饱和的介稳态时，由于分子或离子的运动，某些局部区域内的分子凝聚而形成集团，形成这种分子集团后可能聚集更多的分子而生长，也可能分解消失，这种分子集团称为胚芽，它是不稳定的，只有当体积达到相当程度后才能稳定而不消失，此时称为晶粒。

由 Kelvin 公式及过饱和度条件可知，当 $E = \frac{16\pi\sigma^3 M^2}{3(RT\rho\ln S)^2}$ 或 $r = \frac{z\sigma M}{\rho RT\ln S}$ 时，晶粒生成。

式中， E 为晶粒生成时供给扩大固体表面的能量； σ 为液固界面张力； M 为溶质分子量； ρ 为溶质颗粒的密度； S 为溶液的过饱和度； r 为晶粒半径。

晶粒生成速率，即单位时间内单位体积中形成的晶粒数为：

$$N = K \exp \left[\frac{-16\pi\sigma^3 M^2}{3R^3 T^3 \rho (\ln S)^2} \right]$$

式中， K 为反应速率常数。

可以看出，过饱和度 S 愈大，界面张力 σ 愈小，所需活化能愈低，生成晶粒的速率愈大。

1.1.3 晶核的长大

在过饱和溶液中形成晶粒以后，溶质在晶粒上不断地沉积，晶粒就不断长大。晶粒长大过程和其他具有化学反应的传递过程相似，可分为两步：一是溶质分子向晶粒的扩散传质过程；二是溶质分子在晶粒表面固定化，即表面沉淀反应过程。其中扩散速率为：

$$\frac{dm}{dt} = \frac{D}{\delta} A (c - c') \quad (1-1)$$

式中， m 为时间 t 内所沉积固体量； D 为溶质扩散系数； δ 为滞流层厚度； A 为晶粒表面积； c' 为界面浓度。

表面沉积速率为：

$$\frac{dm}{dt} = k' A (c - c^*) \quad (1-2)$$

式中， k' 为表面沉积速率常数； c^* 为固体表面浓度（或饱和浓度）。

当过程达到稳态平衡时：

$$\frac{dm}{dt} = \frac{A(c - c')}{\frac{1}{k'} + \frac{1}{k_d}} \quad (1-3)$$

式中， $k_d = \frac{\delta}{D}$ 为传质系数。

在晶粒长大过程中，当 $k' \gg k_d$ ，即表面沉积速率远大于扩散速率时，为扩散控制；当 $k_d \gg k'$ 时，为表面沉积控制。

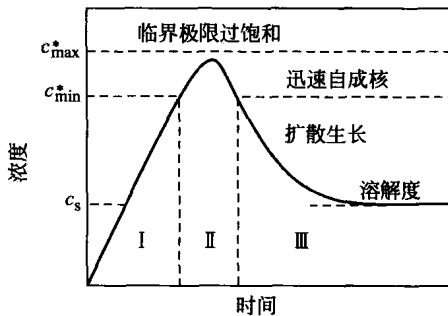
晶粒长大过程是扩散控制还是表面沉积控制，或者二者各占多大比例，主要由实验决定。

1.1.4 成核和生长的分离

为了从液相中析出大小均匀一致的固相颗粒，必须使成核和生长两个过程分开，以便使已形成的晶核同步长大，并在生长过程中不再有新核形成。这是形成单分散体系的必要条件。如果用液相中溶质浓度随时间的变化显示单分散颗粒的形成过程，如图 1-1(a) 所示。阶段 I，当溶质浓度未达到 c_{\min}^* (成核的最小浓度) 以前，没有沉淀产生。当溶液中溶质浓度超过 c_{\min}^* 时，即进入成核阶段 II。在这个阶段，溶质浓度逐渐上升一定时间后，又开始下降，这是由于成核反应消耗了溶质。当浓度 c 再次达到 c_{\min}^* 时，成核阶段终止。接着发生生长阶段 III，直到液相溶质浓度接近溶解度 c_s 。

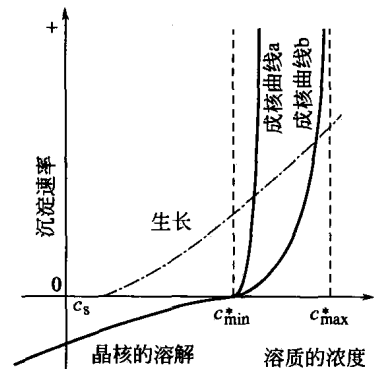
若成核速率不够高，浓度 c 长期保持在 c_{\min}^* 和 c_{\max}^* (成核最大浓度) 之间，晶核会发生生长。成核与生长同时发生，就不可能得到单分散颗粒。因此，为了获得单分散颗粒，首要的任务是，成核和生长两个阶段必须分开。

另外，从沉淀速率与溶质浓度的关系 [图 1-1(b)] 中可以看出，假如成核速率在溶质浓度 c 刚超过 c_{\min}^* 时，像成核曲线 a 那样急剧上升，或者生长曲线的斜率很低，低到与成核曲线的交点对应的溶质浓度紧靠近 c_{\min}^* ，成核和生长分开的要求将被满足，当然，最理想的情况是成核速率对过饱和度的强烈依赖关系 (相关曲线) 和低生长速率相结合。这就是单分散颗粒的生长速率多数都相当低的原因。然而，通常情况是像成核曲线 b。要满足这个要求，仅仅当浓度 c 被限制在稍高于 c_{\min}^* 的水平，因为随着一个短的成核周期，浓度 c 立即回到 c_{\min}^* 以下。因此，对于均匀溶液来说，为了生成单分散的粒子，必须避免长时间停留在高于 c_{\min}^* 的太高过饱和度之下。



(a) 单分散颗粒形成模型

c_s —溶解度; c_{\min}^* —成核最小浓度; c_{\max}^* —成核最大浓度;
I—成核前期; II—成核期; III—生长期



(b) 成核和生长的沉淀速率作为溶质浓度的函数，图中的生长曲线为给定晶种的生长曲线

图 1-1 单分散体系的成核

1.1.5 胶粒生长的动力学模型

胶体颗粒的生长是单体向其表面扩散和单体在表面上发生反应的结果，如图 1-2(a) 所示。这里， c_b 是单体的整体 (bulk) 浓度， c_i 是单体在交界面上的浓度， c_e 是颗粒与其半径有关的溶解度，而 δ 是扩散层厚度，它是由于颗粒的布朗运动引起的水剪切力的函数。

图 1-2(b) 是从宏观的观点表示扩散层围绕球形颗粒的描绘，其中 r 是颗粒的半径， x 是距颗粒中心的距离。在扩散层内通过半径为 x 的球形面的单体的总流量 J ，由菲克第一定律给出：

$$J = 4\pi x^2 D \frac{dc}{dx} \quad (1-4)$$

式中， D 是扩散系数； c 是单体在距离为 x 处的浓度。不考虑 x ， J 是恒定的，因为单

体向颗粒扩散是处于稳态。因此从 $r+\delta$ 到 r , 函数 $c(x)$ 相对于 x 的积分给出:

$$J = \frac{4\pi Dr(r+\delta)}{\delta} (c_b - c_i) \quad (1-5)$$

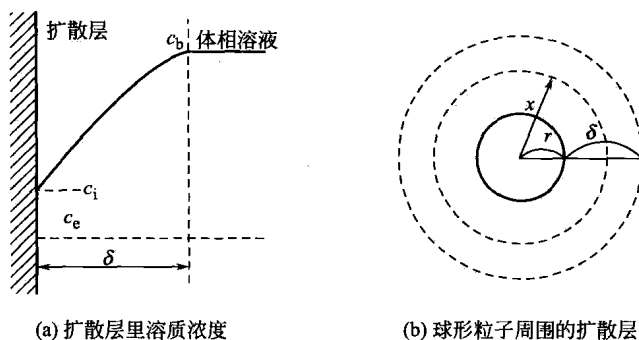


图 1-2 胶体颗粒扩散层示意图

然后, 在扩散过程之后的表面反应写为:

$$J = 4\pi r^2 k (c_i - c_e) \quad (1-6)$$

此处, 假定为简单的一级反应, 而 k 是反应的速率常数。结合方程式(1-5) 和式(1-6), 可得

$$\frac{c_i - c_e}{c_b - c_i} = \frac{D}{kr} \left(1 + \frac{r}{\delta} \right) \quad (1-7)$$

(1) 扩散控制生长 在式(1-7) 中, 若 $D \ll kr$, 则 $c_i \approx c_e$, 在此情况下, 颗粒生长是受单体扩散控制 (扩散控制生长)。在式(1-5) 中用 c_e 代替 c_i , 即得

$$J = \frac{4\pi Dr(r+\delta)}{\delta} (c_b - c_e) \quad (1-8)$$

另一方面, 用 dr/dt 关联 J , 即

$$J = \frac{4\pi r^2}{V_m} \times \frac{dr}{dt} \quad (1-9)$$

式中, V_m 为固体的摩尔体积, 因此, dr/dt 可以写作:

$$\frac{dr}{dt} = DV_m \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{\delta} \right) (c_b - c_e) \quad (1-10)$$

方程式(1-10) 意味着 dr/dt 随 r 的增加而降低。换句话说, 若 $c_b - c_e$ 可被看做实质上的常数, 则粒度分布随颗粒生长变得狭窄。事实上, 从式(1-10) 可得到以下关系:

$$\Delta r = 1 + \frac{\delta}{\bar{r}} \quad (1-11)$$

式中, Δr 是粒子尺寸分布的标准偏差; \bar{r} 是平均颗粒半径。

(2) 反应控制生长 若方程式(1-7) 中 $D \gg kr$, 则 $c_b \approx c_i$, 那么生长速率是受单体表面反应的限制。因此, 从式(1-6) 和式(1-9) 可以得出:

$$\frac{dr}{dt} = kV_m (c_b - c_e) \quad (1-12)$$

式(1-12) 的意义是 dr/dt 与颗粒大小无关。在生长过程中 Δr 为常数, 其结果是在生长过程中相对标准偏差 $\frac{\Delta r}{\bar{r}}$ 降低了。单体溶质简单沉积在颗粒表面上而无任何二维扩散形成无定形固体, 或者在一微晶上的每一成核步骤的二维生长范围是被表面上快的成核完全限制就是这种情况, 后一种情形就是所谓的“多核层生长”。

然而，若一个颗粒表面上核的二维生长比二维成核速率快很多的话，颗粒的整个表面将被由一个单核开始的一层新的固体层覆盖。这种反应模型指的就是“单核层生长”。在这种特殊情形下， dr/dt 正比于颗粒表面积，即

$$\frac{dr}{dt} = k' r^2 \quad (1-13)$$

因此，随着颗粒的生长进行，粒度分布必然变得较宽。应该注意到这个机理仅在颗粒生长很早的阶段才是可能的，否则在有限的时间内半径即达到无穷大（即 $r^{-1} = r_0^{-1} - k't$ ）。

1.1.6 防团聚的方法

当颗粒直接接触时，它们时常相互不可逆地粘在一起；在某些情形之下，它们是受“接触再结晶”支配。在后一种情形里，颗粒接触是由颗粒的另一部分释放出溶质沉积在接触点连接而成。因此，作为一个原则，制备单分散颗粒必须抑制凝聚。要消除粉末间的团聚，应从以下两个方面着手：首先，在干燥前将凝胶颗粒之间的距离增大，从而消除毛细管收缩力，避免颗粒结合紧密；其次，在干燥前采用适当的脱水方式将水脱除，避免由于水的存在而在颗粒间形成氢键。据此原理消除团聚的方法有以下几种。

(1) 加入反絮凝剂在颗粒表面形成双电层 反絮凝剂的选择可依颗粒的性质、带电类型来确定，即选择适当的电解质作为分散剂，使粒子表面吸引异电离子形成双电层。通过双电层之间库仑排斥作用使粒子之间发生团聚的引力大大降低，从而有效地防止颗粒的团聚，达到颗粒分散的目的。而排斥力的大小取决于颗粒的表面电位，作用范围取决于双电层厚度。

(2) 加入防护试剂 稳定憎液胶体粒子最有效的方法之一是利用防护试剂，包括亲液聚合物、表面活性剂和络合剂。在沉淀过程中加入特定的表面活性剂，胶粒一旦形成就会吸附表面活性剂分子，在其表面形成有机分子保护层而产生一定的位阻效应，阻碍胶粒进一步聚集长大，从而有效地改善胶体的均匀性和分散性。

(3) 利用凝胶网络 如果最终产物的成核是在像橡胶一样的前驱沉淀物形成之后，那么可以期望从核长大的所有粒子被钉住在基质上，以至于它们之间的相互反应被减弱，这种效应出现在某些多相体系中。

(4) 共沸蒸馏 在颗粒形成的凝胶中加入沸点高于水的醇类有机物，混合后进行共沸蒸馏，可以有效地除去多余的水分子，消除了氢键作用的可能，并且取代羟基的有机长链分子能产生很强的空间位阻效应，使化学键合的可能性降低，因而可以防止团聚体的形成。

(5) 超声波处理 超声波本身不能直接对分子产生作用，而是通过对分子周围环境的物理、化学作用而影响分子，即通过超声空化能量来加速或控制某过程的进程。所谓超声空化作用是指存在于液体中的微小气泡，在声场作用下振动、生长、扩大、崩溃的动力学过程。超声空化作用产生的冲击波和微射流可以有效地使溶胶原有的絮凝结构解体、黏度降低、流动性增强。

1.2 晶体生长原理

1.2.1 晶体的相关概念

固态是物质的一种聚集态形式，一般可以分为晶态与非晶态两种状态。非晶，也叫无定形体，其原子或分子的排列是无规则的。但是晶体和非晶体之间并不存在不可逾越的鸿沟，在一定条件下，二者可以相互转化。例如石英晶体可以转化为石英玻璃（非晶）；玻璃（非晶）也可以转化为静态玻璃。涤纶的熔体，若迅速冷却，得到的是无定形体；若缓慢冷却，则得到晶体。晶体又分为单晶体和多晶体两种。单晶体是由一个晶核沿各方向均匀生长而成

的，其晶体内部的原子基本上是按照某种规律整齐排列。简言之，单晶是指晶体内部原子或分子排列有序，而且这种有序排列贯穿于整个晶体内部，即全程有序；如冰糖、单晶硅。单晶要在特定的条件下形成，因而在自然界少见，但可人工制取。通常所见的晶体是由很多单晶颗粒杂乱的聚结而成的，尽管每颗小单晶的结构式是相同的，是各向异性，但是由于单晶之间排列杂乱，各向异性特征消失，使整个晶体一般不表现出各向异性，这种晶体称为多晶体，多数金属和合金都属于多晶体。

在晶体内部，分子、离子或原子团在三维空间以某种结构基元的形式周期性重复排列，只要知道其中最简单的结构单元，以及它们在空间平移的向量长度及方向，就可以得到原子或分子在晶体中排布的情况。结构基元可以是一个或多个原子（离子），也可以是一个或多个分子，每个结构基元的化学组成及原子的空间排列完全相同。如果将结构基元抽象为一个点，晶体中分子或原子的排列就可以看成点阵。这些结点构成的网格就称为晶格。在晶格中，能表现出其结构的一切特征的最小部分称为晶胞。各种晶体由于其组分和结构不同，因而不仅在外形上各不相同，而且在性质上也有很大的差异。尽管如此，在不同晶体之间，仍存在着某些共同的特征，主要表现在下面几个方面。

(1) 自范性 晶体物质在适当的结晶条件下，都能自发地成长为单晶体，发育良好的单晶体均以平面作为它与周围物质的界面，而呈现出凸多面体。这一特征称之为晶体的自范性。

(2) 晶面角守恒定律 由于外界条件和偶然情况不同，同一类型的晶体，其外形不尽相同。但是，对于一定类型的晶体来说，不论其外形如何，总存在一组特定的夹角。这一普遍规律称为晶面角守恒定律，即同一种晶体在相同的温度和压力下，其对应晶面之间的夹角恒定不变。

(3) 解理性 当晶体受到敲打、剪切、撞击等外界作用时，可有沿某一个或几个具有确定方位的晶面劈裂开来的性质。如固体云母（一种硅酸盐矿物）很容易沿自然层状结构平行的方向劈为薄片，晶体的这一性质称为解理性，这些劈裂面则称为解理面。自然界的晶体显露于外表的往往就是一些解理面。

(4) 各向异性 晶体的物理性质随观测方向而变化的现象称为各向异性。晶体的很多性质表现为各向异性，如压电性质、光学性质、磁学性质及热学性质等。如沿不同方向测石墨晶体的电导率时，方向不同，其电导率数值也不同。

(5) 对称性 晶体的宏观性质一般说来是各向异性的，但并不排斥晶体在某几个特定的方向可以是同性的。晶体的宏观性质在不同方向上有规律重复出现的现象称为晶体的对称性。晶体的对称性反映在晶体的几何外形和物理性质两个方面。实验表明，晶体的许多物理性质都与其几何外形的对称性相关。

(6) 最低内能与固定熔点 在相同的热力学条件下，与同种化学成分的其它存在状态（如气体、液体或非晶体）相比，晶体的内能最小；即在相同条件下，晶体是稳定的，非晶体是不稳定的，非晶体有自发转变为晶体的趋势。晶体具有固定的熔点。当加热晶体到某一特定的温度时，晶体开始熔化，且在熔化过程中保持温度不变，直至晶体全部熔化后，温度才又开始上升。

1.2.2 晶体生长基本问题

晶体生长研究是人工晶体研究的基础。它已从一种纯工艺性研究逐步发展形成晶体制备技术和晶体生长理论两个主要研究方向。晶体生长理论研究力图从本质上揭示晶体生长的基本规律，进而指导晶体制备技术研究。随着基础学科（如物理学、化学）和制备技术的不断进步，晶体生长理论研究从最初的晶体结构和生长形态研究、经典的热力学分析发展到在原子分子层次上研究生长界面和附加区域熔体结构，质、热运输和界面反应问题，形成了许多

理论或理论模型。由于晶体生长理论研究对象是晶体生长这一复杂的客观过程，研究内容相当庞杂，所以，目前晶体生长理论研究目的只能是通过晶体生长过程的深入理解，实现对晶体制备技术研究的指导和预言。晶体生长理论研究的基本科学问题可以归纳为如下两个方面。

(1) 晶体结构、晶体缺陷、晶体生长形态、晶体生长条件四者之间的关系 晶体生长理论本质上就是完整理解不同晶体其内部结构、缺陷、生长条件和形态四者之间的关系。只有搞清楚这四者之间的关系，才能够在制备实验中预测具有特定晶体结构的晶体在不同生长条件下的生长形态，通过改变生长条件来控制晶体内部缺陷的生成，改善和提高晶体的质量和性能。

(2) 晶体生长界面动力学问题 晶体结构、晶体缺陷、晶体生长形态、晶体生长条件四者之间的关系研究只是对晶体生长过程的一种定性的描述，为了对此过程作更为精确的（甚至定量或半定量）的描述，必须在原子分子层次上对生长界面的结构，界面附近熔体（溶液）结构，界面的热、质输运和界面反应进行研究，这是晶体生长界面动力学研究的主要内容。

1.2.3 晶体生长的基本过程

从宏观角度看，晶体生长过程是晶体-环境相（蒸气、溶液、熔体）界面向环境相中不断推移的过程，也就是由包含组成晶体单元的母相从低秩序相向高度有序晶相的转变。从微观角度来看，晶体生长过程可以看作一个“基元”过程，所谓“基元”是指结晶过程中最基本的结构单元，从广义上说，“基元”可以是原子、分子，也可以是具有有一定几何构型的原子（分子）聚集体，所谓的“基元”过程包括以下主要步骤。

(1) 基元的形成：在一定的生长条件下，环境相中物质相互作用，动态地形成不同结构形式的基元，这些基元不停地运动并相互转化，随时产生或消失。

(2) 基元在生长界面的吸附：由于对流、热力学可能无规则运动或原子间吸引力，基元运动到界面上并被吸附。

(3) 基元在界面的运动：基元由于热力学的驱动，在界面上迁移运动。

(4) 基元在界面上结晶或脱附：在界面上依附的基元，经过一定的运动，可能在界面某适当的位置结晶并长入固相，或者脱附而重新回到环境相中。

晶体内部结构、环境相状态及生长条件都将直接影响晶体生长的“基元”过程。环境相及生长条件的影响集中体现于基元的形成过程之中；而不同结构的生长基元在不同晶面族上的吸附、运动、结晶或脱附过程主要与晶体内部结构相关联。不同结构的晶体具有不同的生长形态，对于同一晶体，不同的生长条件可能产生不同结构的生长基元，最终形成不同形态的晶体。同种晶体可能有多种结构的物相，即同质异相体，这也是由于生长条件不同，“基元”过程不同而导致的结果，晶体内部缺陷的形成又与“基元”过程受到干扰有关。

1.2.4 晶体生长理论

自从1669年丹麦学者斯蒂诺（N. Steno）开始研究晶体生长理论以来，晶体生长理论经历了晶体平衡形态理论、界面生长理论、周期键链（PBC）理论和负离子配位多面体生长基元模型4个阶段，目前又出现了界面相理论模型等新的理论模型。现代晶体生长技术、晶体生长理论以及晶体生长实践相互影响，使人们越来越接近于揭开晶体生长的神秘面纱。下面简单介绍几种重要的晶体生长理论和模型。

(1) 晶体平衡形态理论：主要包括布拉维法则、Gibbs-Wulff生长定律、BFDH法则（或称为Donnay-Harker原理）以及Frank运动学理论等。晶体平衡形态理论从晶体内部结构、应用结晶学和热力学的基本原理来探讨晶体的生长，注重于晶体的宏观和热力学条件，是晶体的宏观生长理论。其局限性是基本不考虑外部因素（环境相和生长条件）变化对晶体生长的影响，无法解释晶体生长形态的多样性。

(2) 界面生长理论：主要有完整光滑界面模型、非完整光滑界面模型、粗糙界面模型、弥散界面模型、粗糙化相变理论等理论或模型。界面生长理论的学科基础是 X-射线晶体学、热力学和统计物理学，它重点讨论晶体与环境的界面形态在晶体生长过程中的作用，从而推导出界面动力学规律。其局限性是没有考虑晶体微观结构，也没考虑环境相对于晶体生长的影响。

(3) 周期键链 (Periodic Bond Chain, PBC) 理论：1952 年由 P. Hartman 和 W. G. Perdok 提出，PBC 理论主要提出了晶体的三种界面：F 面、K 面和 S 面，和考虑到晶体的内部结构——周期性键链，而没有考虑环境相对于晶体生长的影响。后面将做详细讨论。

(4) 负离子配位多面体生长基元模型：1994 年由仲维卓、华素坤提出，它有以下特点：晶体内部结构因素对晶体生长的影响有机地体现于生长基元的结构以及界面叠合过程中；利用生长基元的维度以及空间结构形式的不同来体现生长条件对晶体生长的影响；所建立的界面结构便于考虑溶液生长体系中离子吸附、生长基元叠合的难易程度对晶体生长的影响。这种理论将晶体的生长形态、晶体内部结构和晶体生长条件及缺陷作为统一体加以研究，考虑的晶体生长影响因素全面，能很好地解释极性晶体的生长习性。

(5) 界面相理论模型：2001 年由高大伟和李国华提出，晶体在生长过程中，位于晶体相和环境相之间的界面相可划分：界面层、吸附层和过渡层；界面相对晶体生长起着重要作用，界面相中的吸附层和界面的性质以及吸附层与界面的相互作用决定着晶体的生长过程；可以通过改变界面相的性质来分析、控制和研究晶体的生长。

从晶体平衡形态理论到负离子配位多面体生长基元模型，晶体生长理论在不断地发展并趋于完善，主要体现在以下几个方面：从宏观到微观，从经验统计分析到定性预测，从考虑晶体相到考虑环境相，从考虑单一的晶体相到考虑晶体相、环境相和界面相。晶体生长的定量化，并综合考虑晶体和环境相，以及微观与宏观之间的相互关系是今后晶体生长理论的发展方向。

1.2.5 晶体生长热力学和动力学

晶体生长是一个相变过程，受晶体生长热力学和动力学等各种因素相互作用的影响。热力学所处理的问题一般都属于平衡状态的问题，而晶体生长是一个动态过程，不可能在平衡状态下进行。

热力学研究的作用体现在：①在研究晶体生长过程的动力学问题之前，预测过程中遇到的问题，以及说明或提出解决问题的线索，如偏离平衡状态的程度；②相平衡和相变的问题。晶体生长是控制物质在一定热力学条件下进行的相变过程；通过这一过程使该物质达到所需要的状态。一般的晶体生长多半是使物质从液态（熔体或溶液）变成固态，成为单晶体；这就涉及热力学中相平衡和相变的问题，而相图是将晶体生长与热力学联系起来的媒介，可以看出整个晶体生长过程的大概趋势。

考虑到实际晶体生长情况时，必须确定问题的实质究竟是与达到的平衡状态有关，还是与各种过程进行的速率有关。如果晶体生长的速率或晶体的形态取决于某一过程进行的速率（例如在表面上的成核速率），那么就必须要用适当的速率理论来分析，这时热力学就没有什么价值了。如果过程进行程度非常接近于平衡态（准平衡态，这在高温时常常如此），那么热力学对于预测生长量，以及成分随温度、压力和实验中其他常数而改变的情况就有很大的价值了。

晶体生长动力学主要是阐明在不同条件下的晶体生长机制，以及晶体生长速率与生长驱动力之间的规律。晶体生长界面结构决定了生长机制，不同的生长机制表现出不同的生长动力学规律。晶体生长速率受生长驱动力的支配，当改变生长介质的热量或质量输运时，晶体生长速率也随之改变。晶体生长形态取决于晶体的各晶面间的相对生长速率，当生长介质的输运性质以及其他动力学因素改变时，不仅能使晶体生长速率发生变化，而且会影响到晶体生长形态与生长界面的稳定性，晶体生长界面是否稳定，关系到生长单晶的完整性。因此，晶体的完整性与其生长动力学有着密切的联系。

1.2.6 晶体生长形态

晶体生长形态是其内部结构的外在反映，各个晶面间的相对生长速率决定了它的生长形态。晶体生长形态虽受其内部结构的对称性、结构基元间键合和晶体缺陷等因素的制约，但很大程度上还受生长环境相的影响；因此，同一成分与结构的晶体，可以形成不同的形态。晶体的形态能部分反映出它的形成历史，因此，研究晶体生长形态，有助于人们认识晶体生长动力学过程，为探讨实际晶体生长机制提供线索。

(1) 与生长速率间的联系 晶体在自由生长体系中生长，晶体的各晶面生长速率是不同的，即晶体的生长速率是各向异性的。通常所说的晶体的晶面生长速率 R 是指在单位时间内晶面 (hkl) 沿法线方向向外平行推移的距离 (d) ，并称为线性生长速率。晶体生长的驱动力来源于生长环境相（气相、溶液、熔体）的过饱和度 (Δc) 和过冷度 (ΔT) 。晶体生长形态的变化来源于各晶面相对生长速率（比值）的改变，现以二维模式晶体生长为例来说明相对生长速率的变化和形态之间的联系（如图 1-3 所示）。在图 1-3 中 l_{11} 、 l_{01} 分别代表 $\{11\}$ 、 $\{01\}$ 晶面的大小， R_{11} 、 R_{01} 分别代表 $\{11\}$ 、 $\{01\}$ 晶面的生长速率。从图 1-3 所表明的简单的几何关系中可求得

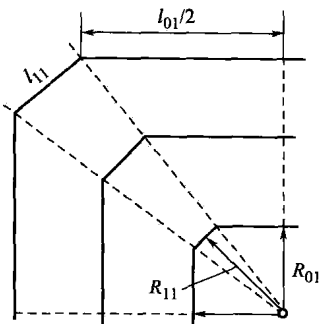


图 1-3 晶面的相对生长速率与晶体生长形态间的联系

$$\begin{aligned} R_{01} &= \frac{l_{01}}{2} + \sqrt{2} \frac{l_{11}}{2} \\ \frac{l_{01}}{2} &= +\sqrt{2} R_{11} - R_{01} \\ R_{11} &= \sqrt{2} R_{01} - \frac{l_{11}}{2} \\ \frac{l_{11}}{2} &= \sqrt{2} R_{01} - R_{11} \\ \frac{l_{01}}{l_{11}} &= \frac{\sqrt{2} \times \frac{R_{11}}{R_{01}} - 1}{\sqrt{2} - \frac{R_{11}}{R_{01}}} \end{aligned} \quad (1-14)$$

根据式(1-14)，当 $R_{11}/R_{01} \geq \sqrt{2}$ 时，二维模式晶体生长形态仅为 $\{01\}$ 单形；当 $R_{11}/R_{01} \leq \sqrt{2}/2$ 时，二维模式晶体生长形态仅为 $\{11\}$ 单形；当 $\sqrt{2}/2 \leq R_{11}/R_{01} \leq \sqrt{2}$ 时，二维模式晶体生长形态为 $\{01\}$ 与 $\{11\}$ 两种单形所组成的聚形。同理，对于由 $\{001\}$ 与 $\{111\}$ 两种单形所组成的立方晶系晶体形态，不难证明，它取决于 $\{001\}$ 与 $\{111\}$ 两晶面的相对生长速率。

(2) 晶体生长的理想形态和实际形态 具有几何形态的实际晶体，理想形态可分为单形和聚形。当晶体在自由体系中生长时，若生长出的晶体形态的各个晶面的面网结构相同，而且各个晶面都是同形等大，这样的晶体理想形态称为单形；若在晶体的理想状态中，具有两套以上不同形，也不等大的晶面，这种晶体的理想形态称为聚形，聚形是由数种单形构成的。研究实际晶体的生长形态，首先应当研究它的理想状态，以寻求晶面或晶带在三维空间分布的几何规律性，然后再进一步研究晶体生长形态出现的外在原因。晶体生长的实际形态是由晶体内部和形成时的物理化学条件所决定的。人工晶体生长的实际形态可大致分为两种情况，当晶体在自由体系中生长时，如晶体在气相、溶液等生长体系中生长时可近似看做自由生长体系，晶体的各晶面的生长速率不受晶体生长环境的任何约束，各晶面的生长速率的比值是恒定的，而晶体生长的实际形态最终取决于各晶面生长速率的各向异性，呈现出几何多面体形态，当晶体生长遭到人为的强制时，晶体各晶面生长速率的各向异性便无法表现出