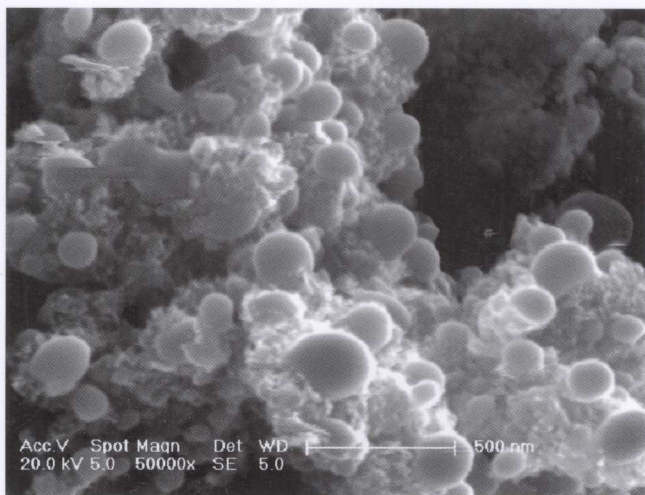


21世纪科学版化学专著系列

# 材料机械化学

杨华明 著

CH



科学出版社

(O-3749.0101)

21st Century SP's Series in Chemistry

# Mechanochemistry of Materials

*by* Yang Huaming

ISBN 978-7-03-026290-5



9 787030 262905 >

定价: 78.00 元

销售分类建议: 材料科学与工程

21 世纪科学版化学专著系列

-905

# 材料机械化学

杨华明 著



科学出版社

北 京

TB44  
Y184

## 内 容 简 介

本书内容涉及材料机械化学基础理论与应用技术,主要介绍材料的机械化学基础、材料的机械化学效应、机械化学合成纳米晶、机械化学合成功能粉体、机械化学改性超细粉体、机械化学处理固体废渣和机械化学高效提取矿物资源,并结合具体研究介绍了机械化学在新材料制备中的应用技术。

本书可供从事材料科学与工程、冶金工程、资源加工、化学化工、机械化学研究与应用的科技工作者参考,也可作为高等院校相关专业研究生的教学参考书。

### 图书在版编目 CIP 数据

材料机械化学/杨华明著. —北京:科学出版社,2010  
(21 世纪科学版化学专著系列)  
ISBN 978-7-03-026290-5

I. 材… II. 杨… III. 粉体—材料科学 IV. TB44

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 239044 号

责任编辑:黄 海 / 责任校对:朱光光  
责任印制:钱玉芬 / 封面设计:王 浩

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2010 年 1 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)  
2010 年 1 月第一次印刷 印张: 25  
印数: 1—2 000 字数: 504 000

定价: 78.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(双青))

# 前 言

材料不仅是当前世界新技术革命的三大支柱(材料、信息、能源)之一,而且又与信息技术、生物技术一起构成了 21 世纪世界最重要和最具发展潜力的三大领域。新材料受到了世界各国的高度重视,并已成为国民经济与科学技术各个领域的核心,它不仅是现代信息产业与未来信息时代的坚实依托,也是包括传感器、微电子、计算机、能源、空间、生物技术等在内的一切高新技术存在和发展的技术基础。

机械化学(mechanochemistry)亦称机械力化学或力化学,是研究对固体施加机械能时,固体的形态、晶体结构、物理化学性质等发生变化,并诱发物理化学反应的基本原理、规律以及应用的科学。由机械力诱发的变化不仅为合成新物质和开发预定功能材料提供了手段,同时也为探讨特殊条件下物质的化学特性和物理功能以及它们的交叉问题开辟了新的途径。材料机械化学侧重于利用机械力诱发化学反应和诱导材料组织、结构与性能的变化来制备新材料或对材料进行改性处理的基础理论与应用技术,是材料、化学、冶金、资源多学科融合的新兴交叉领域。

本书是作者结合在材料机械化学领域的研究经历和大量的研究工作,系统总结研究成果编写而成的,是材料领域的一大尝试。全书共分 9 章,第 1 章介绍机械化学的研究、发展及材料机械化学的特点;第 2 章介绍机械化学装备与理论模型;第 3 章介绍机械力作用下材料物理化学性质、晶体结构与化学键合的变化及相关作用机理;第 4 章介绍典型金属氧化物纳米晶的机械化学合成及晶粒生长机理;第 5 章介绍复合/掺杂氧化锡、氧化铜纳米晶的合成及在敏感元件中的应用;第 6 章介绍磷酸钙、铁酸盐的机械化学合成及机械化学反应机理;第 7 章介绍超细粉体的机械化学改性及改性粉体在聚合物复合材料中的应用;第 8 章介绍钢渣、高岭土尾砂的机械化学活化与应用;第 9 章简要介绍机械化学在矿物资源高纯化及有价金属高效提取中的应用。

本书的研究工作得到了教育部新世纪优秀人才支持计划、国家自然科学基金项目的资助;在撰写过程中得到了很多前辈、单位领导和同事的热情帮助与支持;得到了国内许多单位同仁以及作者历年研究生(陈德良、敖伟琴、曹建红、张向超、杨武国、刘天成、胡佩伟、陶秋芬)的大力支持和帮助;博士生张向超和欧阳静为本书的出版做了大量整理和编辑工作,在此一并表示衷心感谢!

由于本书所涉及的领域较广,其内容又涉及许多复杂的科学问题,加之作者水平有限,对书中错误及不足之处恳请读者批评指正。

杨华明

2009 年 5 月于长沙

# 目 录

## 前言

|                                |    |
|--------------------------------|----|
| 第 1 章 绪论                       | 1  |
| 1.1 机械化学概况                     | 1  |
| 1.2 机械化学的特征                    | 2  |
| 1.3 机械化学的效应                    | 4  |
| 1.3.1 机械化学效应的概述                | 4  |
| 1.3.2 机械化学效应的影响因素              | 6  |
| 1.4 机械化学的应用                    | 9  |
| 1.4.1 机械化学在有机高分子材料中的应用         | 9  |
| 1.4.2 机械化学在金属材料中的应用            | 10 |
| 1.4.3 机械化学在无机材料中的应用            | 14 |
| 1.4.4 机械化学应用的特点                | 34 |
| 1.5 材料机械化学的展望                  | 35 |
| 参考文献                           | 36 |
| 第 2 章 材料机械化学基础                 | 42 |
| 2.1 机械化学装备                     | 42 |
| 2.1.1 行星式球磨机                   | 42 |
| 2.1.2 高速加热式混合机                 | 47 |
| 2.2 机械化学过程的理论模型                | 52 |
| 2.2.1 Maurice-Courtney 模型      | 52 |
| 2.2.2 Bhattacharya-Artz(B-A)模型 | 56 |
| 2.2.3 Magini-Iasonna 模型        | 57 |
| 2.2.4 Brun 模型                  | 58 |
| 2.3 机械化学作用下的固态反应               | 60 |
| 参考文献                           | 61 |
| 第 3 章 材料的机械化学效应                | 63 |
| 3.1 引言                         | 63 |
| 3.2 实验方法                       | 64 |
| 3.3 机械力作用下材料的物理化学性质变化          | 64 |
| 3.3.1 材料的 $\zeta$ 电位           | 64 |

|       |                                   |     |
|-------|-----------------------------------|-----|
| 3.3.2 | 材料的白度 .....                       | 65  |
| 3.3.3 | 材料的差热分析 .....                     | 66  |
| 3.3.4 | 材料的润湿热 .....                      | 66  |
| 3.4   | 机械力作用下材料的晶体结构的变化 .....            | 67  |
| 3.4.1 | 材料的衍射分析 .....                     | 67  |
| 3.4.2 | 材料的晶格变形 .....                     | 69  |
| 3.5   | 机械力作用下材料化学键合的变化 .....             | 70  |
| 3.5.1 | 红外光谱分析 .....                      | 70  |
| 3.5.2 | 光电子能谱分析 .....                     | 72  |
| 3.6   | 机械力作用下的热力学 .....                  | 74  |
| 3.6.1 | 机械化学变化的热力学 .....                  | 74  |
| 3.6.2 | 机械化学变化的键能 .....                   | 74  |
| 3.7   | 机械力作用下的动力学 .....                  | 75  |
| 3.8   | 机械化学过程中助磨剂的作用机理 .....             | 77  |
| 3.8.1 | 实验方法 .....                        | 78  |
| 3.8.2 | 助磨剂对超细粉碎效果的影响 .....               | 78  |
| 3.8.3 | 助磨剂对超细粉碎行为的影响 .....               | 78  |
| 3.8.4 | 助磨剂的吸附特性 .....                    | 80  |
| 3.8.5 | 助磨剂的吸附模型 .....                    | 81  |
| 3.9   | 典型层状硅酸盐矿物的机械化学效应 .....            | 82  |
| 3.9.1 | 实验方法 .....                        | 82  |
| 3.9.2 | 机械力作用下材料的物理化学性质变化 .....           | 83  |
| 3.9.3 | 机械研磨对粉体化学键的影响 .....               | 86  |
|       | 参考文献 .....                        | 92  |
| 第4章   | 机械化学合成金属氧化物纳米晶 .....              | 94  |
| 4.1   | 引言 .....                          | 94  |
| 4.2   | 实验方法 .....                        | 94  |
| 4.2.1 | 实验步骤 .....                        | 95  |
| 4.2.2 | 测试与表征方法 .....                     | 96  |
| 4.3   | SnO <sub>2</sub> 的机械化学合成与表征 ..... | 100 |
| 4.3.1 | 实验方法 .....                        | 101 |
| 4.3.2 | 合成过程的分析 .....                     | 102 |
| 4.3.3 | 球料质量比对晶粒的影响 .....                 | 104 |
| 4.3.4 | 球磨时间对晶粒的影响 .....                  | 105 |
| 4.3.5 | 稀释剂的用量对晶粒的影响 .....                | 106 |

|       |                                                 |     |
|-------|-------------------------------------------------|-----|
| 4.3.6 | 热处理温度对晶粒的影响 .....                               | 106 |
| 4.3.7 | 热处理时间对晶粒的影响 .....                               | 108 |
| 4.3.8 | SnO <sub>2</sub> 纳米晶合成过程的热力学研究 .....            | 108 |
| 4.4   | ZnO 的机械化学合成与表征 .....                            | 110 |
| 4.4.1 | 合成过程的分析 .....                                   | 110 |
| 4.4.2 | 球磨时间对晶粒的影响 .....                                | 111 |
| 4.4.3 | 稀释剂的用量对晶粒的影响 .....                              | 113 |
| 4.4.4 | 热处理温度对晶粒的影响 .....                               | 114 |
| 4.4.5 | ZnO 纳米晶合成过程的热力学研究 .....                         | 115 |
| 4.5   | NiO 的机械化学合成与表征 .....                            | 116 |
| 4.5.1 | 实验方法 .....                                      | 117 |
| 4.5.2 | 前驱体的热分析 .....                                   | 118 |
| 4.5.3 | 前驱体和产物的物相分析 .....                               | 118 |
| 4.5.4 | 形貌分析 .....                                      | 119 |
| 4.5.5 | 循环伏安测试曲线 .....                                  | 119 |
| 4.5.6 | 比电容值的计算 .....                                   | 122 |
| 4.6   | In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 的机械化学合成与表征 ..... | 123 |
| 4.6.1 | 合成过程分析 .....                                    | 123 |
| 4.6.2 | 前驱体的热分析 .....                                   | 124 |
| 4.6.3 | 合成动力学研究 .....                                   | 125 |
| 4.6.4 | 焙烧温度对纳米晶的影响 .....                               | 127 |
| 4.6.5 | 焙烧时间对纳米晶的影响 .....                               | 129 |
| 4.6.6 | 晶粒生长动力学研究 .....                                 | 130 |
| 4.6.7 | 纳米晶微观形貌分析 .....                                 | 132 |
| 4.7   | CdO 的机械化学合成与表征 .....                            | 133 |
| 4.7.1 | 合成过程分析 .....                                    | 133 |
| 4.7.2 | 前驱体的热分析 .....                                   | 134 |
| 4.7.3 | 合成动力学研究 .....                                   | 135 |
| 4.7.4 | 焙烧温度对纳米晶的影响 .....                               | 136 |
| 4.7.5 | 晶粒长大活化能的计算 .....                                | 137 |
| 4.7.6 | 纳米晶微观形貌分析 .....                                 | 138 |
| 4.8   | Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 的机械化学合成与表征 ..... | 138 |
| 4.8.1 | 合成过程分析 .....                                    | 139 |
| 4.8.2 | 焙烧温度对纳米晶粒径的影响 .....                             | 140 |
| 4.8.3 | 合成动力学研究 .....                                   | 141 |

|                                                               |            |
|---------------------------------------------------------------|------------|
| 4.8.4 晶粒长大活化能的计算 .....                                        | 142        |
| 4.9 $\text{TiO}_2$ 的机械化学合成与表征 .....                           | 143        |
| 4.9.1 实验方法 .....                                              | 144        |
| 4.9.2 合成过程分析 .....                                            | 145        |
| 4.10 $\text{CuO}$ 的机械化学合成与表征 .....                            | 145        |
| 参考文献 .....                                                    | 146        |
| <b>第5章 机械化学合成复合/掺杂金属氧化物纳米晶 .....</b>                          | <b>149</b> |
| 5.1 引言 .....                                                  | 149        |
| 5.2 实验方法 .....                                                | 149        |
| 5.2.1 实验方案 .....                                              | 149        |
| 5.2.2 实验的工艺流程 .....                                           | 151        |
| 5.3 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ 复合纳米晶的合成与表征 .....      | 152        |
| 5.3.1 合成过程的分析 .....                                           | 152        |
| 5.3.2 焙烧温度对纳米晶的影响 .....                                       | 153        |
| 5.3.3 晶粒长大活化能的计算 .....                                        | 154        |
| 5.3.4 焙烧温度对晶格常数的影响 .....                                      | 155        |
| 5.4 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CuO}$ 复合纳米晶的合成与表征 .....      | 156        |
| 5.4.1 合成过程分析 .....                                            | 157        |
| 5.4.2 前驱体的热分析 .....                                           | 158        |
| 5.4.3 焙烧温度对纳米晶的影响 .....                                       | 158        |
| 5.4.4 晶粒长大活化能的计算 .....                                        | 159        |
| 5.4.5 纳米晶微观形貌分析 .....                                         | 160        |
| 5.5 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 复合/掺杂纳米晶的合成与表征 ..... | 161        |
| 5.5.1 合成过程分析 .....                                            | 161        |
| 5.5.2 前驱体的热分析 .....                                           | 162        |
| 5.5.3 掺杂量对纳米晶的影响 .....                                        | 163        |
| 5.5.4 掺杂量对晶格常数的影响 .....                                       | 164        |
| 5.5.5 纳米晶微观形貌分析 .....                                         | 165        |
| 5.5.6 掺杂纳米晶的光电子能谱分析 .....                                     | 165        |
| 5.6 $\text{CdO}/\text{SnO}_2$ 复合/掺杂纳米晶的合成与表征 .....            | 167        |
| 5.6.1 合成过程分析 .....                                            | 168        |
| 5.6.2 前驱体的热分析 .....                                           | 169        |
| 5.6.3 焙烧温度对纳米晶的影响 .....                                       | 170        |
| 5.6.4 晶粒长大活化能的计算 .....                                        | 171        |
| 5.6.5 焙烧温度对晶格常数的影响 .....                                      | 172        |

|       |                                                                     |     |
|-------|---------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.6.6 | 掺杂量对晶格常数的影响                                                         | 173 |
| 5.6.7 | 纳米晶微观形貌分析                                                           | 173 |
| 5.6.8 | 掺杂纳米晶的光电子能谱分析                                                       | 174 |
| 5.6.9 | 掺杂纳米晶含量的确定                                                          | 175 |
| 5.7   | NiO/SnO <sub>2</sub> 复合纳米晶的机械化学合成与表征                                | 175 |
| 5.7.1 | 实验方法                                                                | 176 |
| 5.7.2 | 前驱体的热分析                                                             | 176 |
| 5.7.3 | 焙烧温度对纳米晶的影响                                                         | 177 |
| 5.7.4 | 晶粒长大活化能的计算                                                          | 179 |
| 5.7.5 | 红外光谱分析                                                              | 179 |
| 5.7.6 | 纳米晶微观形貌分析                                                           | 180 |
| 5.7.7 | 循环伏安测试曲线                                                            | 181 |
| 5.7.8 | 比电容值的计算                                                             | 185 |
| 5.8   | 复合/掺杂金属氧化物用于气敏元件的性能研究                                               | 186 |
| 5.8.1 | 气敏元件的制作                                                             | 186 |
| 5.8.2 | 气敏性能测试系统                                                            | 188 |
| 5.8.3 | 复合/掺杂金属氧化物气敏性能的研究                                                   | 190 |
| 5.8.4 | 复合/掺杂金属氧化物气敏机理探讨                                                    | 197 |
|       | 参考文献                                                                | 207 |
| 第6章   | 机械化学合成三元化合物                                                         | 210 |
| 6.1   | 引言                                                                  | 210 |
| 6.2   | $\beta$ -Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 的机械化学合成与表征 | 210 |
| 6.2.1 | 实验方法                                                                | 210 |
| 6.2.2 | 粉末的机械化学合成反应                                                         | 211 |
| 6.2.3 | 热处理条件的影响                                                            | 211 |
| 6.2.4 | 机械化学合成过程的红外分析                                                       | 213 |
| 6.2.5 | 机械化学法合成粉末的性质                                                        | 214 |
| 6.2.6 | 机械化学合成的讨论                                                           | 215 |
| 6.3   | MF <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 型铁酸盐的机械化学合成与表征                       | 216 |
| 6.3.1 | 实验方法                                                                | 217 |
| 6.3.2 | ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 的机械化学合成与表征                         | 219 |
| 6.3.3 | NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 的机械化学合成与表征                         | 223 |
| 6.3.4 | CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 的机械化学合成与表征                         | 226 |
| 6.3.5 | CdFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 的机械化学合成与表征                         | 228 |
| 6.3.6 | MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 的机械化学合成与表征                         | 230 |

|       |                                             |     |
|-------|---------------------------------------------|-----|
| 6.3.7 | CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 的机械化学合成与表征 | 231 |
| 6.4   | 机械化学合成机理的探讨                                 | 231 |
| 6.4.1 | 粉体间的机械扩散                                    | 231 |
| 6.4.2 | 粉体间的界面反应                                    | 232 |
| 6.4.3 | 机械化学合成过程的模型                                 | 233 |
|       | 参考文献                                        | 234 |
| 第7章   | 机械化学改性超细粉体材料                                | 235 |
| 7.1   | 引言                                          | 235 |
| 7.2   | 机械化学湿法改性超细粉体材料                              | 236 |
| 7.2.1 | 实验方法                                        | 236 |
| 7.2.2 | 机械化学湿法改性的工艺研究                               | 237 |
| 7.2.3 | 改性粉体的性质                                     | 240 |
| 7.2.4 | 机械化学湿法改性的机理                                 | 242 |
| 7.3   | 机械化学干法改性滑石粉及其应用                             | 248 |
| 7.3.1 | 机械化学干法改性实验方法                                | 249 |
| 7.3.2 | 滑石粉/聚合物的制备工艺                                | 250 |
| 7.3.3 | 性能检测                                        | 251 |
| 7.3.4 | 改性滑石粉对复合材料力学性能的影响                           | 251 |
| 7.3.5 | 改性滑石粉聚合物复合材料结晶动力学研究                         | 255 |
| 7.3.6 | 结晶动力学与复合材料性能的关系                             | 265 |
| 7.3.7 | 改性滑石粉/聚合物的应用研究                              | 265 |
| 7.3.8 | 工业试验                                        | 269 |
| 7.4   | 机械化学改性无机组合粒子及应用                             | 271 |
| 7.4.1 | 实验方法                                        | 271 |
| 7.4.2 | 机械化学超细加工组合粒子                                | 272 |
| 7.4.3 | 组合粒子的机械化学改性                                 | 274 |
| 7.4.4 | 机械化学改性组合粒子的应用                               | 281 |
| 7.4.5 | 改性无机组合粒子协同效应分析                              | 283 |
| 7.4.6 | 无机粒子增强增韧聚合物模型与机理                            | 302 |
|       | 参考文献                                        | 324 |
| 第8章   | 机械化学活化固体废渣                                  | 326 |
| 8.1   | 引言                                          | 326 |
| 8.2   | 机械化学活化钢渣                                    | 326 |
| 8.2.1 | 钢渣的基本概述                                     | 326 |
| 8.2.2 | 国内外钢渣的堆置现状                                  | 327 |

|                                                            |     |
|------------------------------------------------------------|-----|
| 8.2.3 钢渣的应用现状 .....                                        | 328 |
| 8.2.4 开发新型钢渣活化技术的目的和意义 .....                               | 332 |
| 8.2.5 钢渣物理活化的原理 .....                                      | 332 |
| 8.2.6 钢渣物理活化——球磨加工 .....                                   | 333 |
| 8.2.7 活性钢渣粉体在水泥中的应用 .....                                  | 341 |
| 8.3 机械化学活化高岭土尾砂 .....                                      | 345 |
| 8.3.1 高岭土尾砂的特性及利用现状 .....                                  | 346 |
| 8.3.2 混凝土外加剂与掺和料 .....                                     | 347 |
| 8.3.3 机械化学活化尾砂的实验研究 .....                                  | 350 |
| 8.3.4 高岭土尾砂机械化学活化的工业试验 .....                               | 358 |
| 8.3.5 机械化学活化尾砂在混凝土中的应用 .....                               | 361 |
| 参考文献 .....                                                 | 372 |
| <b>第9章 机械化学高效加工矿物资源</b> .....                              | 375 |
| 9.1 高纯硅酸锆微粉机械化学加工 .....                                    | 375 |
| 9.1.1 实验过程 .....                                           | 375 |
| 9.1.2 搅拌球磨过程的热效应 .....                                     | 376 |
| 9.1.3 矿浆酸度的影响 .....                                        | 376 |
| 9.2 钼的机械化学提取 .....                                         | 378 |
| 9.2.1 磨矿时间对钼浸出率的影响 .....                                   | 379 |
| 9.2.2 液固比对钼浸出率的影响 .....                                    | 379 |
| 9.2.3 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Mo}$ 摩尔比对钼浸出率的影响 ..... | 380 |
| 9.2.4 pH 对钼浸出率的影响 .....                                    | 380 |
| 9.3 金的机械化学提取 .....                                         | 382 |
| 9.3.1 实验过程 .....                                           | 382 |
| 9.3.2 磨矿细度对金浸出率的影响 .....                                   | 382 |
| 9.3.3 液固比对金浸出率的影响 .....                                    | 383 |
| 9.3.4 氰化钠用量对金浸出率的影响 .....                                  | 384 |
| 9.3.5 助浸剂对细磨浸金的影响 .....                                    | 384 |
| 9.3.6 细磨氰化浸金与常规氰化浸金的比较 .....                               | 385 |
| 参考文献 .....                                                 | 386 |

# 第 1 章 绪 论

## 1.1 机械化学概况

人们通常可以根据能量的转化关系或效应来划分物理化学分支学科,如热化学、电化学、磁化学、光化学、声化学和放射化学。而所谓机械化学(mechanochemistry)亦称机械力化学或力化学,是利用机械能诱发化学反应和诱导材料组织、结构和性能的变化,来制备新材料或对材料进行改性处理<sup>[1]</sup>。机械化学就是研究对固体物质施加机械能时,固体的形态、晶体结构、物理化学性质等发生变化,并诱发物理化学反应的基本原理、规律以及应用的科学<sup>[2]</sup>。机械力作用于固体物质时,不仅引发劈裂、折断、变形、体积细化等物理变化,而且随颗粒的尺寸逐渐变小、比表面积不断增大,产生能量转换,其内部结构、物理化学性质以及化学反应活性也会相应地产生变化,甚至会引起某些意想不到的变化,这种变化不仅为合成新的化学物质和开发预定功能材料提供了手段,也为探讨特殊条件下物质的化学特性和物理功能以及它们的交叉问题开辟了新的途径<sup>[3]</sup>。

人们早就知道用机械作用(如摩擦、断裂或冲击)来激发化学反应和物理过程。我们熟悉的碳酸钙煅烧制生石灰(氧化钙)需要 1000℃ 的高温,而轻轻地在大理石上一划,就有氧化钙生成。18 世纪对于铁腐蚀的研究,就发现金属的溶解因其表面的摩擦作用而大为加快。用普通的化学反应方法得到稳定的  $\text{NH}_4\text{CdCl}_3$  型化合物需要几十年的时间,如果采用将反应物简单研磨的机械化学方法就相当容易<sup>[4]</sup>。

事实上机械化学效应的发现可追溯到 1893 年,Lea 在研磨  $\text{HgCl}_2$  时,观察到少量  $\text{Cl}_2$  逸出,说明  $\text{HgCl}_2$  有部分分解。至 20 世纪 20 年代,德国学者 Ostwald 根据化学学科中化学能量来源的不同对化学学科进行了分类,首次提出了机械力诱发化学反应的机械化学的分支,并对机械能和化学能之间的联系进行了理论分析,但当时只是从化学分类角度提出了这一新概念,而对机械化学的基本原理尚不十分清楚<sup>[5]</sup>。自 1951 年起奥地利学者 Peters 与其助手 Paoff 做了大量关于机械力诱发化学反应的研究工作,于 1962 年在第一届欧洲粉体会议上发表了题为“机械力化学反应”的论文,指出在研磨的过程中各种固态反应都能观察到。因为在球磨的过程中,磨球和介质不断地碰撞,介质发生强烈的塑性变形,产生应力和应变,颗粒内产生大量的缺陷(空位和位错),使反应势垒降低,可以诱发一些利用热化学难

以或无法进行的化学反应。并介绍了当时机械化学的研究成果,明确指出机械化学反应是由机械力诱发的化学反应,强调了机械力的作用。以后的研究表明,各种凝聚状态下的物质,受到机械力的影响而发生化学变化或物理化学变化的现象都可称为机械化学现象<sup>[6]</sup>。

20 世纪 40 年代,Clark 和 Roven 所进行的实验对机械化学在无机化学领域的应用起了重要作用,20 世纪 50 年代,他们主要是对矿物研磨过程中机械力诱发相变进行研究。20 世纪 60 年代末期,机械力化学在材料科学和应用领域取得了关键性的进步,通过球磨技术即机械合金化的方法制备了镍基和铁基氧化物弥散强化超合金<sup>[7]</sup>。在随后的几十年,这一技术成为制备用传统的熔炼和铸造技术很难或不可能制备的合金和化合物的有力工具。

自从 Ostwald 第一个提出“机械化学”这个名词以来,一直沿用至今。但在 Heinicke 的专著中则称为“摩擦化学(tribochemistry)”。《美国化学文摘》则用“mechanical chemistry”作为关键词检索<sup>[8]</sup>。1991 年国际机械化学会(IMA)正式成立,并创办了学术期刊《国际机械化学与机械力合金化》(International Journal of Mechanochemistry and Mechanical Alloying)。国际机械化学会组织了每四年一次的国际机械化学会议(INCOME),第一次于 1993 年召开。自 Peters 论文发表至今的 50 多年来,机械化学的研究取得了很大的进展,前苏联和日本等国家都相继发表了有关机械化学的论著。1990 年,Juhasz 在其专著中认为机械化学是固体颗粒在机械能的作用下,由于形变、缺陷和解离等而引起物质结构、物理化学性质及化学活性等方面的变化。1991 年 Tacova 则更加系统地论述了机械化学的原理、工艺及其应用。近年来借助现代检测手段,人们在机械化学的理论与应用领域进行了一些研究工作,机械化学的一些研究成果已在冶金、化工、新材料等高新技术领域得到实际应用,并已开始显露出其独特的技术优势,为促进该学科的发展奠定了良好的基础<sup>[9,10]</sup>。

## 1.2 机械化学的特征

机械化学是一门新兴的边缘学科,它涉及无机化学、有机化学、固体化学、机械力学、结构化学等多门学科<sup>[11]</sup>。由于影响机械化学反应的因素很多,各种因素又相互作用,加之研究手段的缺乏,机械化学作为一门学科目前还很不成熟;同时机械化学研究对象的特殊性又使它具有与常规化学学科不同的特征。

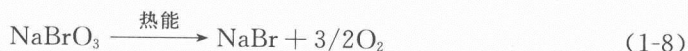
(1) 机械力作用可以诱发产生一些利用热能难于或无法进行的化学反应

用研钵研磨氯化汞或银的卤化物,能够很容易使它们发生分解反应,但氯化汞加热时则升华,而银的卤化物加热至熔融状态时仍不发生分解反应。

通常 Mg 还原 CuO 需在高温下提供大量的热驱动来进行,而且反应相当缓慢。如采用机械还原,在室温下短时间内即可完成<sup>[12,13]</sup>。一些在常规条件下不能发生的反应,在机械力的作用下成为可能:

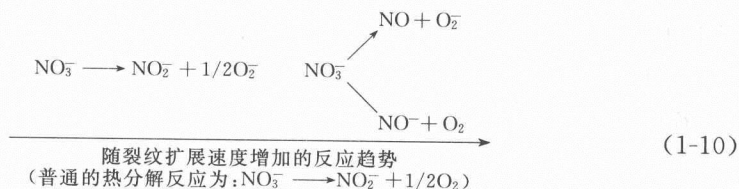


(2) 有些物质的机械化学反应与热化学反应有不同的反应机理  
如溴酸钠的分解:



对于羰基镍的合成,在 25℃ 时,无机机械作用时的反应速度为  $5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$ ,而在机械作用下降至  $3 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$ ,相差甚远。

碱金属氮化物在机械力作用下破裂时,裂纹顶端有气体产物形成。如裂纹破裂速度低时,得到的气体产物与热分解产物一样;裂纹破裂速度足够高,气体产物中有 NO,这与热分解产物不一样<sup>[14]</sup>,用图示法表示为



(3) 与热化学相比机械化学受周围环境的影响要小得多

温度、压力的高低甚至对某些机械化学反应的速度没有影响,如硝酸盐的机械化学分解速度无论在室温下还是在液态氮下都是一样的。

(4) 机械化学反应可沿常规条件下热力学不可能发生的方向进行

热力学一般指的是经典热力学或平衡态热力学,不可逆过程热力学或非平衡态热力学则是一门新兴的学科。从表 1-1 可以看出,这些反应在常规条件下从热力学观点来看是不可能发生的,但在机械力的作用下反应进行得很完整<sup>[15]</sup>。

表 1-1 某些机械化学反应的例子

| 反应物                                  | 生成物                                      | $\Delta G_{298}^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|--------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$     | $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2$              | 62                                                   |
| $\text{SiC} + 2\text{H}_2$           | $\text{Si} + \text{CH}_4$                | 59                                                   |
| $2\text{MgO} + \text{C}$             | $\text{CO}_2 + 2\text{Mg}$               | 745                                                  |
| $2\text{Cu} + \text{CO}_2$           | $2\text{CuO} + \text{C}$                 | 140                                                  |
| $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$ | $3\text{CO}_2 + 4\text{Fe}$              | 330                                                  |
| $\text{Au} + 3/4\text{CO}_2$         | $1/2\text{Au}_2\text{O}_3 + 3/4\text{C}$ | 337                                                  |

由于这些特点,机械化学具有重要的理论意义和广泛的实用性,人们对机械化学的兴趣也越来越浓厚,促进了机械化学的迅速发展。

## 1.3 机械化学的效应

### 1.3.1 机械化学效应的概述

机械力包括的范围很广,既可以是碰撞过程中的冲击力、研磨作用力,也可以是一般的压力或摩擦力,还可以是液体和气体的冲击波作用所产生的压力。机械力对各种凝聚态物质作用时,除了使研磨物质产生破碎、细化和微细化等直观变化而消耗一部分机械能外,还有相当一部分储存在颗粒体系内部,使研磨物质产生物理、化学变化,如表面结构、表面性质、表面成分及内部晶格畸变、缺陷、非晶化、游离基生成、外激电子发射和等离子态等一系列变化<sup>[16]</sup>。

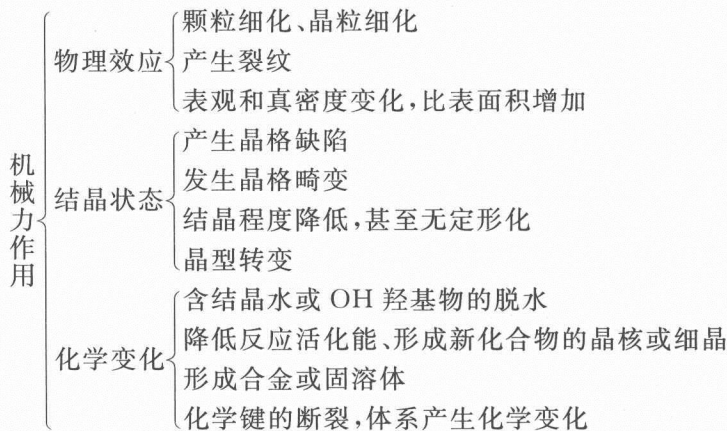
机械化学效应研究内容是指在一定方式、一定能量和一定时间的机械力作用下,各种材料所发生的表面特征(表面结构和化学)、晶体结构(晶格畸变、晶体缺陷、多型转变、相变、隐晶质-非晶质化)和组分传输等物理化学性质的变异及其表征方法,并找出机械力作用下材料结构与性能间的关系,为新材料的性能评价、预测、设计及应用提供理论基础。材料的机械化学效应主要表现为物理效应和化学效应。

物理效应是最为直观的物质特征表现,由物理效应导致的物理性质的改变也最先得关注。物理效应通常又表现为颗粒粒径和比表面积、密度、颗粒表面吸附能力、电性和离子交换能力的变化。颗粒粒径和比表面积的变化是物体在受机械力的研磨作用后最初表现出的外观变化,其表现是颗粒细化,相应的比表面积增大。但是,颗粒粒径虽随粉磨时间的增加而不断地减小,然而比表面积却会在一定时间后又下降。在研究高能球磨细化氧化铝时发现,粉末粒径在开始球磨的最初几分钟内细化很快,而后随着球磨时间的增加,粒径变化并不明显;球磨时间过长,

造成粉末团聚,比表面积反而下降。表明球磨时间的长短和比表面积增大并不存在直接的正比关系。密度的变化是物料经粉碎后表观密度的变化,这是由于颗粒大小级配不一造成的;而真密度的变化,则是由于晶体物质结构的变化或是发生了化学反应。在机械力的作用下,造成了晶体结构的改变,晶体趋于无序化,造成材料结构相对疏松,密度降低。颗粒表面吸附能力、电性和离子交换能力的变化是材料颗粒被粉碎后,在断裂面上出现了不饱和键和带电的结构单元,使颗粒处于不稳定的高能态,从而增加颗粒活性,提高其表面的吸附能力。同时,细磨、超细磨导致材料表面富含不饱和键及有残余电荷的活化位,促进离子交换或置换能力的提高。

化学效应主要包括改变结晶状态和诱发化学反应。改变物质结晶状态是在超细粉碎过程中,随着机械力的持续作用,材料的晶体结构和性质会发生多种变化,如颗粒表面层离子的极化变形与重排使粉体表面结构产生晶格缺陷、晶格畸变、晶型转变、结晶度降低甚至无定形化等。而固相间的机械力化学反应,一般是在原子、分子水平上晶格相互扩散及平衡时达成的,固相间的扩散、位移密度、晶格缺陷分布等都依赖于机械活性。固体内的扩散速率受位错数量和运动所控制,晶格变形可增加位错数量,塑性变形和位错运动有着密切关系,所以机械作用下可以直接增加自发的导向扩散速率。另外,压缩、摩擦、磨损等都能促进反应的聚集,减少反应物间的距离并把反应产物从固相表面移开。因此,在室温下,机械化学诱发固体间的反应是可能的。

机械化学是一个复杂的物理化学过程。随着对机械化学机理研究的不断深入,发现颗粒细化并不意味着粉体的性质不变,还会发生如下机械化学效应:



机械作用引起化学键的断裂,生成不饱和基团、自由离子和电子,产生新的表面,造成晶格缺陷,使物质内能增高,处于一种不稳定的化学活性状态,激发化学反应的发生<sup>[17]</sup>。在球磨的过程中,粉末颗粒发生强烈塑性变形,产生应力和应变,颗粒内产生大量的缺陷,降低元素的扩散激活能,使得组元间在室温下可显著进行原子或离子扩散,而且颗粒在不断的断裂及冷焊的过程中,形成大量的缺陷及纳米晶