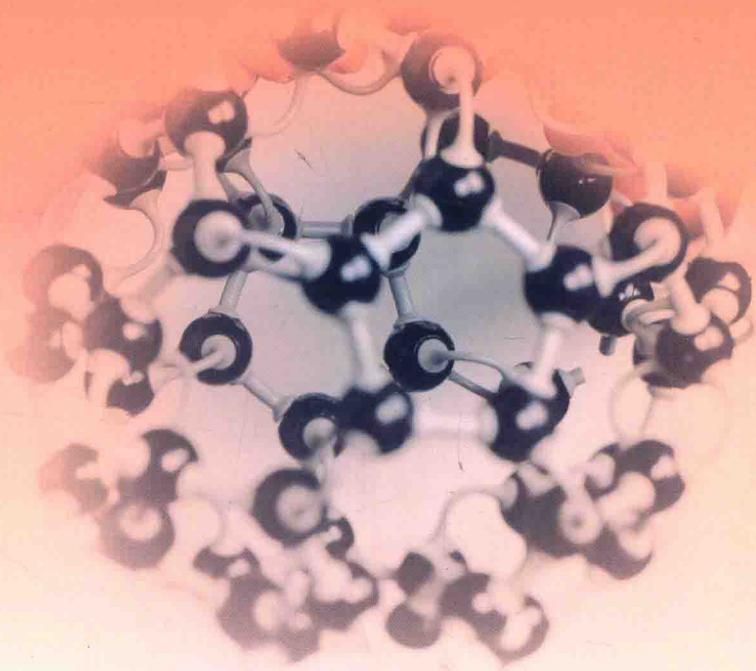


普通高等学校材料科学与工程学科规划教材

***Chemical Synthesis, Preparation
and Characterization of Materials***

材料的化学合成、制备与表征

主 编 顾少轩



武汉理工大学出版社
WUTP Wuhan University of Technology Press

普通高等学校材料科学与工程学科规划教材

材料的化学合成、制备与表征

主 编 顾少轩

副主编 雷丽文 祝振奇 郭丽玲

武汉理工大学出版社

· 武 汉 ·

内 容 提 要

“材料的化学合成、制备与表征”是大学本科材料化学专业的专业必修课程,主要介绍现代材料的合成、制备方法和材料表征与性能测试方法。本教材共分为3章:第1章综述现代材料制备的化学方法,材料的结构、形貌与组成、性能等的表征方法,材料化学实验室安全知识和材料化学实验操作基本规程;第2章包含15个材料化学合成、制备实验,涉及不同结晶状态、形貌的现代新材料的典型合成、制备方法;第3章包含17个材料表征实验,涉及材料的结构、形貌与组成,电学、热学、声学、光学、磁学、电化学等结构和性能表征。通过对该课程的学习,可以培养实验思路、实验设计技术和方法、实验结果分析能力,巩固其所学理论知识,提高动手能力、理论联系实际的能力和创新能力,提高其科研能力和科研素质。每个实验均配有思考题,以帮助学习者巩固学习重点。

本教材除作为高等院校材料化学专业、材料科学与工程专业的教材外,还可以作为相关专业的实验教学参考书使用。

图书在版编目(CIP)数据

材料的化学合成、制备与表征/顾少轩主编. —武汉:武汉理工大学出版社,2016.3

ISBN 978-7-5629-4626-7

I. ① 材… II. ① 顾… III. ① 材料科学-应用化学-高等学校-教材 IV. ① TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 313513 号

项目负责人:田道全

责任编辑:田道全 雷红娟

责任校对:陈平

装帧设计:兴和设计

出版发行:武汉理工大学出版社

社 址:武汉市洪山区珞狮路 122 号

邮 编:430070

网 址:<http://www.wutp.com.cn>

经 销:各地新华书店

印 刷:湖北丰盈印务有限公司

开 本:880×1230 1/16

印 张:11.5

字 数:340 千字

版 次:2016 年 3 月第 1 版

印 次:2016 年 3 月第 1 次印刷

印 数:1—2000 册

定 价:25.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页等印装质量问题,请向出版社发行部调换。

本社购书热线电话:027-87515778 87515848 87785758 87165708(传真)

· 版权所有 盗版必究 ·

前 言

现代材料化学是一门以现代材料为主要研究对象,研究现代材料的制备、化学组成、结构(电子结构、晶体结构和显微结构)与材料性能和效能之间的关系,及其合成(制备)方法、检测表征、材料与环境协调等问题的科学。通过分子模拟、实验测试和理论分析的综合研究,在分子与介观尺度范围揭示材料微结构、性能与制备的关系。它是材料科学的一个重要分支,又是应用化学的一部分,具有明显的交叉、边缘学科的性质。它主要研究的是与新材料有关的问题,是材料设计与制备领域的关键科学,具有前沿学科的特点,在整个材料科学发展中占有极其重要的地位。

现代材料化学的学科内容主要包括:(1)研究新型金属材料、先进无机材料、高分子合成材料和现代复合材料;(2)用结构理论、化学热力学与动力学等基本原理,研究各类材料的成键本质、结构与性质的关系,研究实际材料的化学反应;(3)研究现代材料制备原理和合成方法;(4)研究各类材料的性能,特别是各类材料在环境介质中的腐蚀破坏与防护,探索各类材料与环境协调方面的问题;(5)现代材料的表征技术和方法,材料设计与改性的基本原则。

现代材料制备原理和合成方法的研究是现代材料化学的核心内容。现代材料的合成、制备方法按技术特点,可分为传统的和先进的。传统的如金属材料的熔炼法、无机材料的陶瓷法、高分子材料的聚合法等。先进的如采用高新技术,例如高温、高压、低温、高真空、失重、辐射以及其他极端技术条件;采用新的合成方法和制备工艺,例如 Sol-Gel 法、水热法、自蔓延高温合成法、CVD 法及复合技术等,制备各种单晶、多晶及非晶态材料,制备纳米材料、薄膜材料、高分子材料以及液晶材料等。

材料表征与性能测试的目的是了解、获知材料的成分、组织结构、性能以及它们之间的关系。通过对材料组织结构和性能的全面分析,掌握材料组分及组织的各种特征的性质,就能为材料的设计、加工提供信息,从而保证材料满足使用的要求。

材料的化学合成、制备与表征实验是研究现代材料的合成、制备方法和材料表征与性能测试方法的科学,是大学本科材料化学专业的专业必修课程。开设材料化学合成、制备与表征实验课程,可以对学生进行实验思路、实验设计技术和方法、实验结果分析能力的培养,使学生巩固在理论课程中所学的材料合成与制备、结构与性能表征和测试方法,加深对专业知识的认识和理解,完善材料化学专业的知识结构,进而培养学生的动手能力、理论联系实际的能力和创新能力,提高学生的科研能力和科研素质。

本教材共分为 3 章。第 1 章主要综述现代材料制备的化学方法,材料的结构、形貌与组成的表征方法,材料的热学性能、光学性能、电学性能等的表征方法,材料化学实验室安全知识和材料化学实验操作基本规程。现代材料制备的化学方法从概念及特征、分类、研究与应用实例等几个方面进行综述;综述材料结构、形貌与组成、性能的表征方法时,是以实测结果为例,介绍其所应用的表征方法与手段、表征方法的特点、图谱的分析方法以及通过图谱可以得到什么结论。第 2 章共设 15 个材料化学合成、制备实验,既涉及现代新材料的典型合成、制备方法,又包含特殊合成技术,合成、制备的材料既有陶瓷材料、玻璃材料,又包括多孔材料、介孔材料,还包括块体材料、薄膜材料、纳米材料。第 3 章

共设 17 个材料表征实验,涉及材料的结构、形貌与组成,电学、热学、声学、光学、磁学、电化学等结构和性能表征。每个实验均配有思考题,以帮助学习者巩固学习重点。

本教材由顾少轩担任主编,雷丽文、祝振奇、郭丽玲担任副主编。全书由顾少轩负责统稿,郭丽玲负责校核。本教材的编写工作得到了周静、戴英、陈伟、黄学辉、黄端平、朱泉晓、赵春霞、刘曰利、夏冬林、刘保顺等老师的大力支持,编者在此表示衷心的感谢。

在本教材的编写过程中,参考了许多相关教材和著作,在此向这些作者表示衷心的感谢。

鉴于编者的知识范围和水平有限,故书中不足、错误之处在所难免,希望使用本书的老师、同学及读者给予批评指正。

编者
2015 年 2 月

目 录

1 材料化学实验基础	(1)
1.1 材料的化学合成、制备方法	(1)
1.1.1 固相法	(1)
1.1.2 液相法	(4)
1.1.3 化学气相沉积法	(7)
1.1.4 材料合成、制备的其他方法	(9)
1.2 材料的表征方法	(12)
1.2.1 结构的表征方法	(12)
1.2.2 形貌与组成的表征方法	(14)
1.2.3 热学性能的表征	(16)
1.2.4 光学性能的表征	(17)
1.2.5 电学性能的表征	(19)
1.3 材料化学实验操作规程	(20)
1.3.1 实验室安全知识	(20)
1.3.2 材料化学实验操作规程	(21)
2 材料的化学合成、制备实验	(23)
实验 2.1 低温自燃烧法合成氧化物陶瓷粉体及陶瓷的制备	(23)
2.1.1 实验目的	(23)
2.1.2 实验内容	(23)
2.1.3 实验原理	(23)
2.1.4 实验药品及设备	(24)
2.1.5 实验步骤	(24)
2.1.6 注意事项	(25)
2.1.7 思考题	(25)
实验 2.2 模压成型法制备多孔陶瓷材料	(26)
2.2.1 实验目的	(26)
2.2.2 实验内容	(26)
2.2.3 实验原理	(26)
2.2.4 实验药品及设备	(28)
2.2.5 实验步骤	(29)
2.2.6 注意事项	(29)

2.2.7	思考题	(29)
实验 2.3	模板法合成介孔二氧化硅	(30)
2.3.1	实验目的	(30)
2.3.2	实验内容	(30)
2.3.3	实验原理	(30)
2.3.4	实验药品及设备	(32)
2.3.5	实验步骤	(32)
2.3.6	注意事项	(32)
2.3.7	思考题	(32)
实验 2.4	阳极氧化法制备氧化物纳米管阵列	(33)
2.4.1	实验目的	(33)
2.4.2	实验内容	(33)
2.4.3	实验原理	(33)
2.4.4	实验药品及设备	(35)
2.4.5	实验步骤	(35)
2.4.6	注意事项	(37)
2.4.7	思考题	(37)
实验 2.5	微波外场合成纳米 ZnO 粉末	(38)
2.5.1	实验内容与目的	(38)
2.5.2	实验内容	(38)
2.5.3	实验原理	(38)
2.5.4	实验药品及设备	(40)
2.5.5	实验步骤	(41)
2.5.6	注意事项	(42)
2.5.7	思考题	(42)
实验 2.6	熔融淬冷法制备氧化物玻璃	(43)
2.6.1	实验目的	(43)
2.6.2	实验内容	(43)
2.6.3	实验原理	(43)
2.6.4	实验药品及设备	(45)
2.6.5	实验步骤	(46)
2.6.6	注意事项	(48)
2.6.7	思考题	(48)
实验 2.7	模板电化学沉积法制备铁纳米线	(49)
2.7.1	实验目的	(49)
2.7.2	实验内容	(49)
2.7.3	实验原理	(49)
2.7.4	实验药品及设备	(51)
2.7.5	实验步骤	(51)
2.7.6	注意事项	(52)
2.7.7	思考题	(52)
实验 2.8	Hummer 法合成石墨烯	(53)

2.8.1	实验目的	(53)
2.8.2	实验内容	(53)
2.8.3	实验原理	(53)
2.8.4	实验药品及设备	(55)
2.8.5	实验步骤	(55)
2.8.6	注意事项	(56)
2.8.7	思考题	(56)
实验 2.9	水热法制备 ZnO 低维纳米材料	(57)
2.9.1	实验目的	(57)
2.9.2	实验内容	(57)
2.9.3	实验原理	(57)
2.9.4	实验药品及设备	(58)
2.9.5	实验步骤	(58)
2.9.6	注意事项	(59)
2.9.7	思考题	(59)
实验 2.10	液相法合成 $\text{La}_x\text{Ag}_{1-x}\text{MnO}_3$ (LAMO) 庞磁电阻材料	(60)
2.10.1	实验目的	(60)
2.10.2	实验内容	(60)
2.10.3	实验原理	(60)
2.10.4	实验药品及设备	(63)
2.10.5	实验步骤	(63)
2.10.6	注意事项	(64)
2.10.7	思考题	(64)
实验 2.11	固相反应法制备过渡金属掺杂 ZnO 稀磁半导体	(65)
2.11.1	实验目的	(65)
2.11.2	实验内容	(65)
2.11.3	实验原理	(65)
2.11.4	实验药品及设备	(67)
2.11.5	实验步骤	(67)
2.11.6	注意事项	(68)
2.11.7	思考题	(68)
实验 2.12	静电纺丝制备 LiCoO_2 纳米线	(69)
2.12.1	实验目的	(69)
2.12.2	实验内容	(69)
2.12.3	实验原理	(69)
2.12.4	实验药品及设备	(71)
2.12.5	实验步骤	(71)
2.12.6	注意事项	(72)
2.12.7	思考题	(72)
实验 2.13	熔融淬冷法制备无机氧化物薄膜	(73)
2.13.1	实验目的	(73)
2.13.2	实验内容	(73)

2.13.3	实验原理	(73)
2.13.4	实验药品及设备	(76)
2.13.5	实验步骤	(76)
2.13.6	注意事项	(76)
2.13.7	思考题	(76)
实验 2.14	液相法合成有机-无机杂合物量子阱材料及旋涂法制膜	(77)
2.14.1	实验目的	(77)
2.14.2	实验内容	(77)
2.14.3	实验原理	(77)
2.14.4	实验药品及仪器	(78)
2.14.5	实验步骤	(78)
2.14.6	注意事项	(80)
2.14.7	思考题	(80)
实验 2.15	介电陶瓷的固相合成与加工	(81)
2.15.1	实验目的	(81)
2.15.2	实验内容	(81)
2.15.3	实验原理	(81)
2.15.4	实验药品及设备	(90)
2.15.5	实验步骤	(90)
2.15.6	注意事项	(93)
2.15.7	思考题	(93)
3	材料表征实验	(94)
实验 3.1	X 射线衍射法进行物相分析	(94)
3.1.1	实验目的	(94)
3.1.2	实验原理	(94)
3.1.3	实验步骤	(96)
3.1.4	思考题	(98)
实验 3.2	微观形貌的观察	(99)
3.2.1	实验目的	(99)
3.2.2	实验原理	(99)
3.2.3	实验设备及材料	(101)
3.2.4	实验步骤	(102)
3.2.5	思考题	(103)
实验 3.3	材料的密度、气孔率、吸水率测试	(104)
3.3.1	实验目的	(104)
3.3.2	实验原理	(104)
3.3.3	实验设备及材料	(105)
3.3.4	实验步骤	(105)
3.3.5	实验记录与数据处理	(106)
3.3.6	注意事项	(106)
3.3.7	思考题	(106)

实验 3.4	低温氮吸附法测定多孔材料的比表面积及孔隙分布	(107)
3.4.1	实验目的	(107)
3.4.2	实验原理	(107)
3.4.3	实验设备及材料	(110)
3.4.4	实验步骤	(110)
3.4.5	实验记录与数据处理	(111)
3.4.6	注意事项	(111)
3.4.7	思考题	(112)
实验 3.5	材料热膨胀系数的测量	(113)
3.5.1	实验目的	(113)
3.5.2	实验原理	(113)
3.5.3	实验设备及材料	(115)
3.5.4	实验步骤	(116)
3.5.5	实验记录与数据处理	(116)
3.5.6	注意事项	(117)
3.5.7	思考题	(117)
实验 3.6	吸声系数的测量	(118)
3.6.1	实验目的	(118)
3.6.2	实验原理	(118)
3.6.3	实验设备及材料	(119)
3.6.4	实验步骤	(119)
3.6.5	实验记录与数据处理	(120)
3.6.6	注意事项	(120)
3.6.7	思考题	(120)
实验 3.7	四探针法测量半导体材料的变温电阻率	(121)
3.7.1	实验目的	(121)
3.7.2	实验原理	(121)
3.7.3	实验设备及材料	(124)
3.7.4	实验步骤	(124)
3.7.5	实验记录与数据处理	(124)
3.7.6	注意事项	(124)
3.7.7	思考题	(124)
实验 3.8	材料的介电性能测试	(125)
3.8.1	实验目的	(125)
3.8.2	实验原理	(125)
3.8.3	实验材料及设备	(129)
3.8.4	实验步骤	(129)
3.8.5	注意事项	(131)
3.8.6	思考题	(131)
实验 3.9	交流阻抗谱测试	(132)
3.9.1	实验目的	(132)
3.9.2	实验原理	(132)

3.9.3	实验设备及材料	(133)
3.9.4	实验步骤	(133)
3.9.5	实验记录与数据处理	(133)
3.9.6	思考题	(134)
实验 3.10	变温霍尔效应的测试	(135)
3.10.1	实验目的	(135)
3.10.2	实验原理	(135)
3.10.3	实验设备及材料	(136)
3.10.4	实验步骤	(136)
3.10.5	实验记录与数据处理	(137)
3.10.6	思考题	(137)
实验 3.11	静态磁滞回线的测量	(138)
3.11.1	实验目的	(138)
3.11.2	实验原理	(138)
3.11.3	实验设备及材料	(140)
3.11.4	实验步骤	(140)
3.11.5	实验记录与数据处理	(141)
3.11.6	思考题	(141)
实验 3.12	电化学循环伏安测试	(142)
3.12.1	实验目的	(142)
3.12.2	实验原理	(142)
3.12.3	实验设备及材料	(143)
3.12.4	实验步骤	(143)
3.12.5	实验记录与数据处理	(145)
3.12.6	注意事项	(145)
3.12.7	思考题	(145)
实验 3.13	材料的吸收光谱、透过光谱测试	(146)
3.13.1	实验目的	(146)
3.13.2	实验原理	(146)
3.13.3	实验设备及材料	(149)
3.13.4	实验步骤	(149)
3.13.5	实验记录与数据处理	(149)
3.13.6	思考题	(149)
实验 3.14	材料的荧光光谱测试	(150)
3.14.1	实验目的	(150)
3.14.2	实验原理	(150)
3.14.3	实验设备及材料	(153)
3.14.4	实验步骤	(153)
3.14.5	实验记录与数据处理	(154)
3.14.6	思考题	(154)
实验 3.15	材料的二阶非线性光学性能测试	(155)
3.15.1	实验目的	(155)

3.15.2	实验原理	(155)
3.15.3	实验设备及材料	(158)
3.15.4	实验步骤	(158)
3.15.5	实验记录与数据处理	(159)
3.15.6	思考题	(159)
实验 3.16	太阳能电池的性能测试	(160)
3.16.1	实验目的	(160)
3.16.2	实验原理	(160)
3.16.3	实验设备及材料	(162)
3.16.4	实验步骤	(162)
3.16.5	实验记录与数据处理	(163)
3.16.6	思考题	(163)
实验 3.17	光催化性能测试	(164)
3.17.1	实验内容与目的	(164)
3.17.2	实验原理	(164)
3.17.3	试验材料与设备	(167)
3.17.4	实验步骤	(167)
3.17.5	注意事项	(167)
3.17.6	思考题	(167)
参考文献		(168)

1 材料化学实验基础

现代材料化学以现代材料为主要研究对象,材料制备原理和合成方法的研究是现代材料化学的核心内容,对材料的化学组成、结构从宏观到微观不同层次的表征以及材料性能的测试是现代材料化学的一个重要部分。因此,本章首先概要介绍材料的化学合成、制备方法,然后从材料的结构、组成形成和性能等角度介绍表征方法,最后简要介绍材料化学实验操作规程。

1.1 材料的化学合成、制备方法

材料制备原理和合成方法的研究是现代材料化学的核心内容,固相法、液相法(例如溶胶-凝胶法、沉淀法、水热法等)、采用高新技术(例如自蔓延高温合成法,化学气相沉积法,高温、高压、低温、高真空、失重、辐射以及其他极端条件下的技术)合成法等是现代材料制备的重要方法。在材料科学的发展过程中,制备技术往往会成为整个新材料研究和开发的关键步骤。因而现代材料制备原理和合成方法的研究也就成为材料科学的核心和研究热点。

1.1.1 固相法

固相反应是材料制备的固相合成法中的基础反应,它直接影响材料的生产过程、产品质量及材料的使用寿命。固相反应不使用溶剂,具有高选择性、高产率、工艺过程简单等优点,是人们制备新型固体材料的主要手段之一。

1.1.1.1 概念

广义而言,凡是有固相参与的化学反应都可称为固相反应,例如,固体的热分解、氧化以及固体与固体、固体与液体、固体与气体之间的化学反应等都属于固相反应范畴。因此,可以认为固相反应是指有固体物质直接参与的反应,它既包括经典的固-固反应,也包括固-气反应和固-液反应,如金属氧化,碳酸盐、硝酸盐和草酸盐等的热分解,黏土矿物的脱水反应以及煤的干馏等反应。

但从狭义而言,固相反应常指固体与固体间发生化学反应生成新的固体产物的过程。

1.1.1.2 固相反应的分类

固相反应可按多种方式分类,如按反应物的组成变化、固体中成分的传输距离、参加反应的物质的状态、反应性质、反应机理、反应温度等进行分类,有些分类之间有相互交叉的现象。

在材料制备中,固相反应按反应温度可分为高热固相反应、中热固相反应和低热固相反应。

高热固相反应:反应温度高于 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$,又叫高温固相反应。传统固相反应通常是指高温固相反应。高温固相反应只限于制备那些热力学稳定的化合物,而对于低温稳定、高温分解的化合物或动力学上不稳定的化合物不适于采用高温合成。

中热固相反应:用于一些只能在较低温度下稳定存在而在高温下分解的介稳化合物,在中热固相反应中可使产物保留反应物的结构特征。由此而发展起来的中热固相反应如前体合成法、熔化合成分法、水热合成法的研究特别活跃。其特点是可提供重要的反应机理信息,可获得动力学控制的、只能

在较低温度下稳定存在而在高温下分解的介稳化合物,可使产物保留反应物的结构特征。

低热固相反应:反应温度降至室温或接近室温(又叫室温固相反应),即在室温或接近室温的条件下,固相化合物之间所进行的化学反应。其最大的特点在于反应温度会降至室温或接近室温,固相化合物之间的化学反应具有便于操作和控制的优点。此外还有不使用溶剂、高选择性、高产率、污染少、节省能源、合成工艺简单等特点。

1.1.1.3 固相反应特征和反应机理

广义固相反应具有如下一些共同的特点:固体质点(原子、离子或分子)间具有很大的作用力,故固态物质的反应活性通常较低,速度较慢;固相反应总是发生在两种组分界面上,是非均相反应。对于粒状物料,反应首先是通过颗粒间的接触点或面进行,随后是反应物通过产物层进行扩散迁移,使反应得以继续。因此,固态反应一般包括相界面上的反应和物质迁移两个过程。在低温时,固体在化学上一般是不活泼的,因而固相反应通常需在高温下进行。但固相反应温度常低于反应物的熔点或反应混合物的低共熔温度,此温度与反应物内部开始呈现明显扩散作用的温度一致,称为泰曼温度或烧结开始温度。由于反应发生在非均相系统中,因而传热和传质过程都对反应速度有重要影响。而伴随反应的进行,反应物和产物的物理化学性质将会变化,并导致固体内部温度和反应物浓度分布及其物性的变化,这都可能对传热、传质和化学反应过程产生影响。

固相反应一般是由相界面上的化学反应和固相内的物质迁移两个过程构成。相界面上化学反应都包括以下三个过程:反应物之间的混合接触并产生表面效应;化学反应和新相形成;晶体成长和结构缺陷的校正。物质迁移遵循扩散的一般规律。那么,对于由许多物理或化学步骤综合而成的固相反应过程,只有每个步骤都完成,反应才结束,因而速度最慢的步骤对整体反应速率有决定性作用。

1.1.1.4 固相反应的影响因素

除了反应物的化学组成、特性和结构状态以及温度、压力等因素外,凡是可能活化晶格,促进物质的内外扩散作用的因素都会对固相反应产生影响。

(1) 反应物化学组成与结构的影响。反应物结构状态、质点间的化学键性质、各种缺陷的多少都会影响反应速率。反应物中质点间的作用力愈大,反应物结构愈完整,则可动性和反应能力愈弱,反之亦然。

(2) 反应物颗粒尺寸及分布的影响。颗粒尺寸可改变反应界面、扩散界面以及颗粒表面结构。物料颗粒尺寸愈小,比表面积愈大,反应界面和扩散界面增大,反应产物层厚度减小,同时键强分布曲线变平,弱键比例增大,使反应速率增大;在同一反应系统中,固相反应速度还与各反应物间的比例有关,改变比例会改变产物层厚度、反应物表面积和扩散界面的大小,从而影响反应速率;同一反应物系由于物料尺寸不同,反应速率可能会由不同动力学范围控制。

应该指出,在实际生产中往往不可能控制均等的物料粒径,这时反应物料的颗粒级配对反应速度同样是重要的,因为物料颗粒大小对反应速度的影响非常大。于是,即使有少量较大尺寸的颗粒存在,都可能显著地延缓反应过程的完成。故生产上宜将物料颗粒分布控制在较窄范围之内。

(3) 反应温度、压力与气氛的影响。温度变化对化学反应影响较大,一般随温度升高,质点热运动动能增大,反应能力和扩散能力增强。对纯固相,压力可显著改变粉料颗粒间的接触状态,如缩短颗粒间距离,增大接触面积,提高固相反应速率;对有液、气相参与的固相反应,反应不是通过固相粒子直接接触进行的,压力增大对反应的影响不明显。对于一系列能形成非化学计量化合物的物质,气氛可直接影响晶体表面缺陷和扩散速度。

(4) 矿化剂的影响。矿化剂是指能促进或控制固相反应而加入配料中的物质,并以某种方式参与固相反应。矿化剂的作用机理是复杂多样的。一般认为,它们可以通过与反应物形成固溶体而使其反应增强,或是与反应物形成低共熔物,使物系在较低温度下出现液相,加速扩散对固相的溶解作用,或是与反应物形成某种活性中间体而处于活化状态,或是通过矿化剂离子的极化作用,促使其晶格畸变和活化等。

(5) 反应物活性的影响。同一物质处于不同结构状态时其反应活性差异甚大。一般说来,晶格能愈高、结构愈完整和稳定的,其反应活性也低。因此,对于难熔氧化物间的反应和烧结往往是困难的。为此通常采用具有高活性的固体作为原料。例如 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CoO} \rightarrow \text{CoAl}_2\text{O}_4$ 反应中,若分别采用轻烧 Al_2O_3 和较高温度煅烧制得的死烧 Al_2O_3 做原料,其反应速度相差近 10 倍,轻烧 Al_2O_3 具有多得多的反应活性。

1.1.1.5 固相反应的研究实例与现状

由固相反应的影响因素可知,原始粉料的尺寸、分布和形状、所含杂质的种类和数量、热历史等都对固相反应的动力学产生显著的影响,因此,固相反应的实验研究具有一定的难度,要获得固相反应过程中的各种信息,常常需要使用多种研究手段。下面用几个固相反应的研究实例来说明固相反应常用的某些研究方法。

Unsimaki 等研究了 BaTiO_3 和 SrTiO_3 在高温下形成 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 的固相反应。首先应用平均粒径为 $2\ \mu\text{m}$ 的氧化物粉料合成 BaTiO_3 和 SrTiO_3 ,再以 50wt% BaTiO_3 和 50wt% SrTiO_3 高温合成两者的固溶体。在 $1050\ ^\circ\text{C}$ 、 $1075\ ^\circ\text{C}$ 、 $1100\ ^\circ\text{C}$ 和 $1150\ ^\circ\text{C}$,参与反应的固态粉料分别恒温若干时间,应用 HT-XRD 动态测定反应的结果,并做定量的相分析,据此得到的固相反应的动力学特点见图 1.1。将图 1.1 中所示的实验数据用杨德方程加以讨论,结果见图 1.2。由图 1.2 可见,当转化率 $G \leq 0.5$ 时, $(1 - \sqrt[3]{1-G})^2$ 与 t 呈线性关系;而当 $G > 0.5$ 时,此关系偏离线性,这说明了杨德方程的局限性。

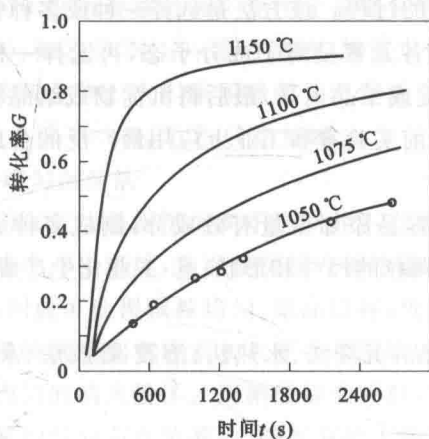


图 1.1 50 wt% BaTiO_3 和 50 wt% SrTiO_3 固相反应的已反应的分数的时间与温度的关系

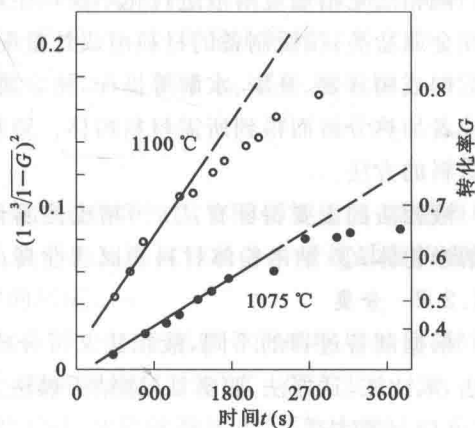


图 1.2 杨德方程与实验数据的拟合性

Beretka 等研究了粉料尺寸不同的方镁石(含 97.7 wt% MgO)与刚玉(含 99.2 wt% Al_2O_3)发生固相反应形成 MgAl_2O_4 的动力学特点。摩尔比为 1:1 的方镁石与刚玉粉料混磨后,应用筛分方法、显微镜观察方法等把粉料按粒径大小分为三类:一类为 $1\sim 3\ \mu\text{m}$,第二类为 $45\sim 50\ \mu\text{m}$,第三类为 $90\sim 105\ \mu\text{m}$ 。这三类粉料分别在高温下恒温若干时间,然后对试样进行 X 射线衍射分析和电子探针微区分析,以确定试样中产物的种类及数量,建立动力学模型(图 1.3)。结果表明,原始粉料越细,固相反应进行得越快,而且原始粉料的尺寸不同,其固相反应的动力学方程也有所不同。

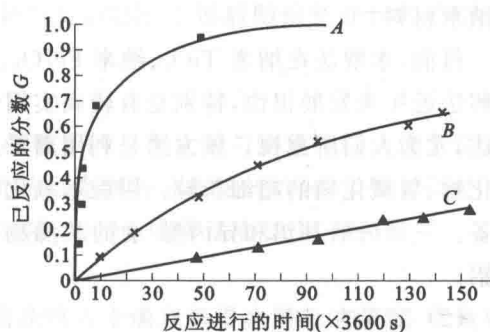


图 1.3 粉料尺寸不同的方镁石与刚玉在 $1300\ ^\circ\text{C}$ 时的固相反应动力学

A—粉粒径为 $1\sim 3\ \mu\text{m}$; B—粉粒径为 $45\sim 50\ \mu\text{m}$;
C—粉粒径为 $90\sim 105\ \mu\text{m}$

Beruto 等研究了外加剂 Li_2CO_3 对 CaO 粉料与

CO₂ 气体发生固相反应的影响。CaO 和 CO₂ 发生反应,在 CaO 的表面形成 CaCO₃ 产物层,当产物层达到一定厚度时,CO₂ 气体通过该层的扩散将变得非常缓慢,进而阻止反应的进一步进行。在添加 Li₂CO₃ 后,当反应温度接近于 Li₂CO₃-CaCO₃ 低共熔温度时, Li₂CO₃ 与 CaO 表面的 CaCO₃ 形成低共熔相,使 CaCO₃ 产物层在低共熔相中溶解并重新淀析,因此反应被大大加速;在低于 Li₂CO₃-CaCO₃ 低共熔温度时,外加剂 Li₂CO₃ 使得所形成的多晶 CaCO₃ 产物层的粒子尺寸减小、边界数量增多,为 CO₂ 气体提供了很多的扩散进入 CaO 的界面扩散通道,因而使反应速率增大。

从以上所列举的几个固相反应的研究实例可以知道,由于固相反应的复杂性和多样性,所选用的研究方法手段也相应地具有复杂性和多样性,必须适应于所研究的固相反应系统。实际应用中,要控制固相反应,通常从影响固相反应的系列因素入手,通过改变相关条件来实现对固相反应的控制。

从固体无机化学的发展过程来看,固相反应尤其是高温固相反应一直是人们制备新型固体材料的主要手段之一。但长期以来,由于传统的材料主要涉及一些高熔点的无机固体,如硅酸盐、氧化物、合金等,通常合成反应多在高温下进行,所得的是热力学稳定的产物,而那些介稳中间物或动力学控制的化合物往往只能在较低温度下存在,它们在高温时分解或重新组成热力学稳定的产物。为了得到介稳态固相反应产物,扩大材料的选择范围,有必要降低固相反应温度。

1.1.2 液相法

1.1.2.1 概念及特征

液相法是指通过溶液进行化学反应生成新固体产物的过程。该方法是选择一种或多种合适的可溶性金属盐类,按所制备的材料组成计量配制成溶液,使各元素呈离子或分子态,再选择一种合适的沉淀剂或用蒸发、升华、水解等操作,使金属离子均匀沉淀或结晶出来,最后将沉淀物或结晶物进行脱水或者加热分解而得到所需材料粉体。液相合成法是目前实验室和工业上应用最广泛的合成超微粉体材料的方法。

液相法的主要特征有:①可精确控制化学组成;②容易添加微量有效成分,制成多种成分均一的纳米粉体;③纳米粉体材料表面活性高;④容易控制颗粒的尺寸和形状;⑤工业化生产成本低。

1.1.2.2 分类

根据制备过程的不同,液相法又可分成以下几种方法:沉淀法、水热法、溶胶-凝胶法、水解法、电解法、氧化法、还原法、喷雾法、冻结干燥法。

(1) 水解法

水解反应是指盐的组分离子与水离解的 H⁺ 和 OH⁻ 结合成弱电解质的反应,可以根据多重平衡规则计算水解反应的程度。在无机合成中主要是利用金属阳离子的水解反应来制备氧化物陶瓷微粒及纳米材料。

目前,水解法在纳米 TiO₂、纳米 Fe₂O₃、纳米 ZnO 等纳米氧化物材料的制备中有着广泛的应用。水解法近年来发展很快,特别是有较高实用价值的新方法——烷基金属盐水解法或称烷基氧化物水解法,尤为人们所重视。该方法是利用离子反应和水解作用来得到各种结晶、非结晶或无定形的金属氧化物、氢氧化物的超细粉粒。用烷基氧化物水解法制备超细粉粒的典型实例是超细氧化铝陶瓷的制备。三异丙氧基铝和异丙醇-水的共沸物在控制一定水量的条件下发生水解反应,可得到超细氧化铝。

(2) 沉淀法

在原料溶液中加入适当沉淀剂,使得阳离子形成沉淀物。沉淀反应的理论基础是难溶电解质的多项离子平衡。沉淀反应包括沉淀的生成、溶解和转化,可根据溶度积规则来判断新沉淀的生成和溶解,也可根据难溶电解质的溶度积常数来判断沉淀是否可以转化。沉淀的生成一般要经过晶核形成和晶核长大两个过程。形成沉淀的离子浓度的乘积超过该条件下沉淀的溶度积时,离子通过相互碰

撞聚集成微小的晶核,晶核逐渐长大形成沉淀微粒。液相沉淀法是液相化学反应合成金属氧化物纳米材料最普通的方法。它是利用各种溶解在水中的物质反应生成不溶性氢氧化物、碳酸盐、硫酸盐和乙酸盐等,再将沉淀物加热分解,得到最终所需的纳米粉体。液相沉淀法可以广泛用来合成单一或复合氧化物的纳米粉体,其优点是反应过程简单,成本低,便于推广和工业化生产。

液相沉淀法主要包括直接沉淀法、共沉淀法和均匀沉淀法。

① 直接沉淀法

直接沉淀法是使溶液中的金属阳离子直接与沉淀剂,如 OH^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 CO_3^{2-} ,在一定条件下发生反应而形成沉淀物,并将原有的阴离子洗去,经热分解得到纳米粉体。直接沉淀法操作简便易行,对设备、技术要求不太苛刻,不易引入其他杂质,有良好的化学计量性,成本较低,因而与其相关的研究也较多,只不过其合成的纳米粉体粒径分布较宽。以硝酸镁、碳酸钠为原料,用直接沉淀法合成的纳米氧化镁,其平均粒径为 30 nm。用一定浓度的 ZrOCl_2 和氨水溶液在聚乙二醇水溶液中混合反应,经抽滤、洗涤、干燥、煅烧后得到纳米 ZrO_2 ,其中聚乙二醇起到保护胶粒的作用。

② 共沉淀法

在混合离子溶液中加入某种沉淀剂或混合沉淀剂使多种离子同时沉淀的过程,叫共沉淀。共沉淀法是在混合的金属盐溶液(含有两种或两种以上的金属离子)中加入合适的沉淀剂,反应生成均匀的沉淀,沉淀热分解后得到高纯纳米粉体材料。它是制备含有两种以上金属元素的复合氧化纳米粉体的主要方法。其在制备过程中完成了反应及掺杂过程,因而得到的纳米粉体化学成分均一、粒度小而且均匀。共沉淀法已被广泛用于制备钙钛矿型材料、尖晶石型敏感材料、铁氧体及荧光材料。用 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 混合溶液,加氨水共沉淀制备了一系列 Al_2O_3 含量由低到高的 ZrO_2 - Al_2O_3 纳米复合氧化物。人们采用喷射共沉淀法制备了尖晶石型 ZnGa_2O_4 纳米晶,晶粒细小均匀,形状完整,粒径小于 10 nm,无 ZnO 杂相峰。

③ 均匀沉淀法

均匀沉淀法是指沉淀离子之间并不直接发生反应,而是通过溶液中发生的化学反应,缓慢而均匀地在溶液中产生沉淀,从而使沉淀在整个溶液中均匀缓慢地析出的沉淀方法。由于该过程的成核条件一致,因此可获得颗粒均匀,结晶较好,纯净且容易过滤的沉淀。

常用的沉淀剂有尿素和六亚甲基四胺。均匀沉淀法可以较好地控制粒子的成核与生长,制得粒度分布均匀的纳米粉体。用硝酸锌为原料,尿素为沉淀剂,反应温度超过 $70\text{ }^\circ\text{C}$,尿素发生水解,水解产生的氨均匀分布在溶液中,随着氨的不断产生,溶液中的 OH^- 浓度逐渐增大,在整个溶液中均匀生成氢氧化锌沉淀,然后经过洗涤、干燥、煅烧制得粒度在 $20\sim 80\text{ nm}$ 的氧化锌粉体。采用硫酸锌为锌源,硫代乙酰胺(TAA)作为硫源,TAA 水溶液在酸性和一定条件下水解,均匀地释放出 H_2S ,随着 H_2S 的不断产生,溶液中 S^{2-} 的浓度逐渐增大,产生硫化锌沉淀,洗涤、干燥后即得粒度均匀的纳米硫化锌。

(3) 喷雾法

喷雾法是指溶液通过各种物理手段进行雾化获得超微粒子的一种化学与物理相结合的方法。它的基本过程是溶液的制备、喷雾、干燥、收集和热处理。其特点是颗粒分布比较均匀,但颗粒尺寸为亚微米到 $10\text{ }\mu\text{m}$ 。具体的尺寸范围取决于制备工艺和喷雾工艺。目前,喷雾法有如下三种:

① 喷雾干燥法

喷雾干燥法是将金属盐水溶液送入雾化器,由喷嘴高速喷入干燥室获得金属盐的微粒,收集后经灼烧变成所需要成分的超微粒子,然后被雾化器高速雾化,破碎成很小的颗粒。在冷却过程中,微小的颗粒有足够长时间长大,由于表面张力的作用,颗粒逐渐长成球形。

如铁氧体的超细微粒制备,具体程序是通过镍、锌、铁的硫酸盐的混合水溶液喷雾,获得 $10\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 混合硫酸盐的球状粒子,经 $1073\sim 1273\text{ K}$ 焙烧,即可获得镍锌铁氧体软磁超微粒子。