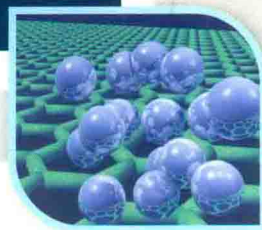
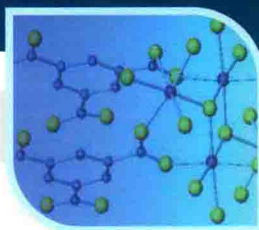


化学实验项目化课程系列教材 Ⅱ

化学合成技术 实验

化学实验教材编写组 编



化学工业出版社

化学实验项目化课程系列教材 Ⅱ

化学实验教材编写组 编

化学合成技术实验



化学工业出版社

· 北京 ·

本书适应化学实验教学以单的发展需要,构建“基本操作—物质合成—物性测试及表征—综合与设计实验”为主线的项目化实验教学体系,将大学化学实验课程体系、实验内容等整合为化学基本操作技术实验、化学合成技术实验、化学测量及表征技术实验、化学综合与设计技术实验等4门项目化实验课程;打破化学学科实验的边界,反映了化学实验内容的层次性,让学生直观理解化学实验的全部概貌。《化学合成技术实验》包括70个化学合成技术实验实例,涉及各类化学合成方法介绍,涵盖无机化学、有机化学、材料化学、高分子化学四个部分合成技术实验的内容。

本书适合化学、应用化学、化学工程与工艺、制药工程、环境工程、生物工程、药学、高分子材料与工程、轻化工程等专业本科生作为实验教材。

化学合成技术实验

化学合成技术实验

化学合成技术实验

图书在版编目(CIP)数据



化学合成技术实验/化学实验教材编写组编. —北京: 化学工业出版社, 2015.
ISBN 978-7-122-23159-8

ISBN 978-7-122-23159-8

I. ①化… II. ①化 III. ①化学合成-化学实验-教材 IV. ①06-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 039125 号

责任编辑: 卢萌萌 陆雄鹰

装帧设计: 关 飞

责任校对: 宋 玮

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 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 10 $\frac{3}{4}$ 字数 272 千字 2015 年 4 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: 36.00 元

版权所有 违者必究

《化学合成技术实验》编写人员

主 编：李 蕾

副 主 编：马红霞 宗乾收 王一菲

编写人员：杨义文 姜秀娟 宋熙熙 缪程平 张 洋

朱连文 朱龙凤 王红梅 刘 丹

化学合成技术实验是化学专业的重要实践教学环节。化学学科以实验与化工、材料、环境、生命、医学、药学、能源、农业、信息科学等领域的交叉和渗透,发挥化学基础学科对相关学科的支撑和促进作用。因此,应培养学生能够运用化学学科的理论知识和实验技能来解决实际问题的能力,显得尤为重要。

大学化学实验是培养学生实践能力和问题能力的重要环节之一。大学化学实验面向化学、化工与制药、环境科学与工程、生物工程、材料、轻工、纺织、医学、农学等基础本科专业单独开设实验课程,主要有无机化学实验、无机及分析化学实验、分析化学实验、物理化学实验、物理化学实验、仪器分析实验、化学综合实验等实验课程。如何以培养学生主动探究和创新能力为核心,构建“基本操作—物质合成—物性测试及表征—综合与设计实验”等实验课程体系,我们将大学化学实验课程体系、实验内容进行改革,整合为化学基本操作技术实验、化学合成技术实验、化学表征及表征技术实验、化学综合与设计实验、化学表征技术实验。本书专业选择联合开设,打破化学学科实验的边界,反映了基础化学实验内容的综合性,让学生直观感受化学实验的全部面貌。

本书所选内容具有广泛性和普适性,主要涉及各类化学合成方法、技术、装置等基础知识介绍。内容涵盖了无机化学合成技术、有机化学合成技术、材料化学合成技术实验、高分子化学合成技术等实验内容;同时,考虑各个专业普适性的需求,在教材中选择了不同类型的综合实验内容。

参加本书编写的人员有:无机化学合成技术部分有马红霞博士、王一菲博士,有机化学合成技术部分有宗乾收博士、杨义文博士、姜秀娟博士、宋熙熙博士、张洋博士、张洋博士、材料化学合成技术部分有宋连文博士、朱龙凤博士,高分子化学合成技术部分有王红梅博士、刘丹博士。

全书由李蕾教授、马红霞副教授、宗乾收副教授、王一菲副教授等从事实验教学的老师,在本教材编写过程中,得到了刘小明教授、吴建一教授、曹国政教授、周大刚教授等同志的关心和支持。同时,本教材编写实验内容参考了国内有关高等院校编写的实验教材,在此一并表示衷心感谢。同时,本教材中涉及许多相关知识和多种实验技术,由于编者水平有限,书中的不足和遗漏之处在所难免,敬请广大读者批评指正。

编 者
2014年12月

前言

科学技术日新月异的发展,促进了各学科之间的相互渗透。化学学科应该实现与化工、材料、环境、生命、医学、药物、能源、农业、信息等学科领域的交叉和渗透,发挥化学基础学科对相关学科的支撑和促进作用。因此,应用型本科院校如何培养学生运用化学学科的理论知识和实验技能来解决实际问题的能力,显得尤为重要。

大学化学实验是培养学生实践能力和创新能力的重要途径之一。大学化学实验面向化学、化工与制药、环境科学与工程、生物工程、材料、轻工、纺织、药学、医学类等各本科专业单独开设实验课程,主要有无机化学实验、无机及分析化学实验、分析化学实验、有机化学实验、物理化学实验、仪器分析实验、化学综合实验等实验课程。如何以提升学生实践能力和创新能力为核心,构建“基本操作—物质合成—物性测试及表征—综合与设计实验”为主线的实验教学体系,我们将大学化学实验课程体系、实验内容进行改革,整合为化学基本操作技术实验、化学合成技术实验、化学测量及表征技术实验、化学综合与设计实验4门项目化实验课程,供各专业选择组合开设;打破化学学科实验的边界,反映了基础化学实验内容层次性,让学生直观理解化学实验的全部概貌。

本书所选内容具有广泛性和普适性,主要涉及各类化学合成方法、技术、装置等基础知识介绍,内容涵盖了无机化学合成技术、有机化学合成技术、材料化学合成技术实验、高分子化学合成技术等实验内容;同时,考虑各个专业普适性的需求,在教材中选择了不同类型和对象的实验内容。

参加本教材编写的人员有:无机化学合成技术部分有马红霞博士,王一菲博士;有机化学合成技术部分有宗乾收博士,杨义文博士,姜秀娟博士,宋熙熙老师,缪程平老师,张洋老师;材料化学合成技术部分有朱连文博士,朱龙凤博士;高分子化学合成技术部分有王红梅博士,刘丹博士。

全书由李蕾教授、马红霞副教授、宗乾收副教授、王一菲副教授等经多次讨论修改后定稿。

在本教材编写过程中,得到了刘小明教授、吴建一教授、曹雪波教授、周大鹏教授等同志的关心和支持;同时,本教材相关实验内容参考了国内有关高等院校编写的实验教材,在此一并表示衷心感谢。同时,本教材中涉及许多相关知识和多种实验技术,由于编者水平有限,书中的不足和疏漏之处在所难免,敬请广大读者批评指正。

编者

2014年12月

目 录

第 1 章 无机化学合成技术 / 1

1.1 无机化学合成方法概述	1
1.2 无机化学合成中的若干问题	1
1.2.1 无机合成化学与反应规律问题	1
1.2.2 无机合成中的实验技术和方法问题	1
1.2.3 无机合成中的分离问题	2
1.2.4 无机合成中的结构鉴定和表征问题	2
1.3 无机化学合成技术与装置	3
1.3.1 水热与溶剂热合成法	3
1.3.2 固相合成法	4
1.3.3 化学气相沉积法 (CVD)	5
1.3.4 电化学合成法	6
1.3.5 微波合成法	6
1.3.6 仿生合成法	7

第 2 章 有机化学合成技术 / 9

2.1 有机化学合成技术与装置	9
2.1.1 固相有机合成	9
2.1.2 微波合成反应	10
2.1.3 超声波合成	10
2.1.4 电化学合成	11
2.1.5 光化学合成	12
2.1.6 无水无氧合成	12
2.1.7 无溶剂合成	14
2.2 有机化合物的鉴定	15
2.2.1 有机化合物的化学鉴定	15
2.2.2 有机化合物的光谱鉴定	21
2.3 薄层色谱	37
2.3.1 薄层色谱 (TLC) 实验步骤	37
2.3.2 TLC 显色试剂的选择	38

第3章 材料化学合成技术 / 43

3.1 材料化学合成方法概述	43
3.2 材料化学合成技术与装置	43
3.2.1 液相法	43
3.2.2 固相法	44
3.2.3 气相法	45

第4章 高分子化学合成技术 / 46

4.1 高分子化学合成方法概述	46
4.2 高分子化学合成技术与装置	46
4.2.1 高分子化学合成技术	46
4.2.2 高分子化学合成装置	51

第5章 化学合成技术实验 / 54

5.1 无机化学合成技术实验	54
5.1.1 简单无机化合物的合成	54
▶ 实验1 硫代硫酸钠的制备	54
▶ 实验2 碱式碳酸铜的制备	56
▶ 实验3 微波辐射合成磷酸锌	57
5.1.2 无机复盐的合成	58
▶ 实验4 硫酸亚铁铵的制备	58
▶ 实验5 硫酸铝钾的制备	60
5.1.3 无机过氧化物的合成	61
▶ 实验6 过氧化钙的制备及组成分析	61
▶ 实验7 过碳酸钠的合成及活性氧含量测定	62
▶ 实验8 电解法制备过二硫酸钾	65
5.1.4 配位化合物的合成	68
▶ 实验9 硫酸四氨合铜(Ⅱ)的制备	68
▶ 实验10 一种钴(Ⅲ)配合物的制备	69
▶ 实验11 水合三草酸合铁(Ⅲ)酸钾的合成及结构分析	72
5.2 有机化学合成技术实验	75
5.2.1 烯烃的制备	75
▶ 实验12 环己烯的制备	75
▶ 实验13 魏梯烯的制备和反应——苄基三苯基膦氯化物的制备及1,4-二苄基-1,3-丁二烯的制备	76
5.2.2 卤代烃的制备	77
▶ 实验14 正溴丁烷的合成	77
▶ 实验15 溴乙烷的合成	79
▶ 实验16 二苯氯甲烷的合成	80

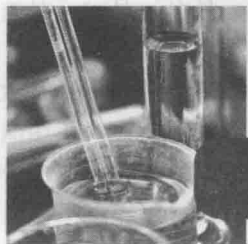
5.2.3 醇、酚的制备	81
> 实验 17 (士)-1,2-二苯基-1,2-乙二醇的合成	81
> 实验 18 二苯甲醇的合成	82
> 实验 19 双酚 A 的制备	84
> 实验 20 苯甲醛歧化反应制备苯甲醇	85
> 实验 21 呋喃甲醇和呋喃甲酸的制备	86
> 实验 22 三苯甲醇的合成	88
> 实验 23 2-甲基-2-己醇的合成	90
5.2.4 醚的制备	91
> 实验 24 正丁醚的制备	91
> 实验 25 苯乙醚的制备	93
> 实验 26 4-苄氧基-1-硝基苯的制备	94
5.2.5 醛、酮的制备	95
> 实验 27 环己酮的制备	95
> 实验 28 苯乙酮的制备	96
> 实验 29 苯甲醛的制备	98
5.2.6 羧酸、磺酸的制备	99
> 实验 30 对氨基苯磺酸的制备	99
> 实验 31 对甲基苯磺酸的制备	100
> 实验 32 2,4-二氯苯氧乙酸的制备	102
> 实验 33 己二酸的制备	104
> 实验 34 (士)-苯乙醇酸(苦杏仁酸)的合成及拆分	105
> 实验 35 肉桂酸的制备	107
> 实验 36 香豆素-3-羧酸的制备	110
5.2.7 酯、酰胺的制备	111
> 实验 37 乙酰乙酸乙酯的制备	111
> 实验 38 邻苯二甲酸二丁酯的制备	113
> 实验 39 乙酸乙酯的制备	114
> 实验 40 乙酸正丁酯的制备	115
> 实验 41 乙酰水杨酸(阿司匹林)的制备	116
> 实验 42 冬青油的制备	117
> 实验 43 对氨基苯磺酰胺(磺胺)的制备	118
> 实验 44 对甲基苯磺酰胺的制备	120
> 实验 45 己内酰胺的制备	121
5.2.8 胺及偶氮化合物的制备	123
> 实验 46 苯胺的制备	123
> 实验 47 苯佐卡因的合成	124
> 实验 48 对硝基苯胺的制备	126
> 实验 49 4-苄氧基苯胺的制备	128
> 实验 50 甲基橙的制备	129
5.2.9 杂环化合物的制备	130
> 实验 51 2-氨基-4,6-二甲基嘧啶的制备	130

实验 52	3-氨基三氮唑-5-羧酸的制备	131
实验 53	2-亚氨基-4-噻唑酮的制备	132
实验 54	1,4-二氢-2,6-二甲基-吡啶-3,5-二甲酸二乙酯的合成	132
5.2.10	有机金属化合物的制备	133
实验 55	二茂铁的合成	133
实验 56	乙酰基二茂铁的合成	135
5.2.11	Diels-Alder 反应	136
实验 57	蒽与顺丁烯二酸酐的加成	136
实验 58	环戊二烯与马来酸酐的反应	138
5.3	材料化学合成技术实验	138
实验 59	固相分解法制备 ZnO 纳米棒及其光催化性能研究	138
实验 60	溶剂热法制备 TiO ₂ 微球及其光催化性能研究	139
实验 61	室温条件下铜(II)化合物与 NaOH 的固相反应	141
实验 62	热致变色材料的合成	142
实验 63	无机高分子絮凝剂的制备及其污水处理	143
5.4	高分子化学合成技术实验	145
实验 64	甲基丙烯酸甲酯的本体聚合	145
实验 65	醋酸乙烯酯的乳液聚合	146
实验 66	苯乙烯的悬浮聚合	147
实验 67	醋酸乙烯酯的溶液聚合	149
实验 68	热固性脲醛树脂的制备	150
实验 69	聚乙烯醇缩醛(维尼纶)的制备	152
实验 70	尼龙-66 的制备	153

附录 / 156

附录 1	常见溶剂的氢谱化学位移(常见溶剂的 ¹ H 在不同氘代溶剂中的化学位移值)	156
附录 2	常见溶剂的碳谱化学位移(常见溶剂的 ¹³ C 在不同氘代溶剂中的化学位移值)	157
附录 3	核磁共振 ¹ H 化学位移图表	157
附录 4	常见官能团红外吸收特征频率表	158

参考文献 / 162



第1章

无机化学合成技术

1.1 无机化学合成方法概述

无机合成又称无机制备,其主要任务是合成新的无机物,并发展新的合成方法。无机合成的合成对象日益丰富,除了一般的无机物以外,还扩展到金属有机化合物、生物无机化合物、原子簇化合物、无机固体材料等方面。有关无机物的物理、化学性质及反应规律的知识及经验的积累和总结奠定了无机合成化学的基础,据此进行特定结构和性质的无机材料定向设计和合成是无机合成的发展方向。有代表的无机合成技术有经典的水溶液化学法和高温固相反应、电解法、非水溶剂法、化学气相沉积法、电弧法、光化学法、水热法等。近年来又发展了高温、高压等极端条件下的化学合成,以及以溶胶-凝胶法为代表的在温和条件下进行的所谓“软化学”合成。

1.2 无机化学合成中的若干问题

1.2.1 无机合成化学与反应规律问题

由周期表中 100 多种元素组成的 1300 多万种化合物(其中很多并不在自然界中存在,而是通过人工方法合成的),其性质不尽相同,合成方法也因原料、产物性质、对产品性能的要求不同而异,同种化合物又有多种制备方法。因此,不可能逐一讨论每种化合物的合成方法,而应该在掌握无机元素化学及化学热力学、动力学等知识的基础上,归纳总结合成各类无机化合物的一般原理、反应规律,特别是对主要类型的无机化合物或无机材料如酸、碱、盐、氧化物、氢化物、精细陶瓷二元化合物(C、N、B、Si 化合物)、经典配位化合物等的一般合成规律,了解其合成路线的基本模式,才有可能减少工作中的盲目性;才有可能设计合理或选择最优的路线合成出具有一定结构和性能的新型无机化合物或无机材料;才有可能改进或创新现有无机化合物或材料的合成途径和方法。

1.2.2 无机合成中的实验技术和方法问题

无机化合物或材料种类繁多,其合成方法多种多样,大体包括以下六种方法。

(1) 电解合成法

如水溶液电解和熔融盐电解。

(2) 以强制弱法

包括氧化还原的强氧化剂、强还原剂制弱氧化剂、弱还原剂和强酸强碱制弱酸弱碱。

(3) 水溶液中的离子反应法

如气体的生成、酸碱中和、沉淀的生成与转化、配合物的生成与转化等。

(4) 非水溶剂合成法

(5) 高温热解法

(6) 光化学合成法

现代无机合成中,为了合成特殊结构或聚集态(如膜、超微粒、非晶态等)及具有特殊性能的无机功能化合物或材料,越来越广泛地应用各种特殊实验技术和方法,像高温和低温合成、水热溶剂热合成、高压和超高压合成、放电和光化学合成、电氧化还原合成、无氧无水实验技术、各类 CVD(化学气相沉积)技术、sol-gel(溶胶-凝胶)技术、单晶的合成与晶体生长、放射性同位素的合成与制备以及各类重要的分离技术等。如大量由固相反应或界面反应合成的无机材料只能在高温或高温高压下进行;具有特种结构和性能的表面或界面的材料,如新型无机半导体超薄膜,具有特种表面结构的固体催化材料和电极材料等需要在超高真空下合成;大量低价态化合物和配合物只能在水无氧条件下合成;晶态物质的造孔反应需要在中压水热合成条件下完成;大量非金属间化合物的合成和提纯需要在低温真空下进行等。

1.2.3 无机合成中的分离问题

产品的分离、提纯是合成化学的重要组成部分。合成过程中常伴有副反应发生,很多情况下合成一个化合物并不困难,困难的是从混合物中将产品分离出来。另一方面,通过化学反应制得的产物常含有杂质,纯度不符合要求,随着现代技术的发展,对无机材料纯度的要求越来越高,如超纯试剂、半导体材料、光学材料、磁性材料、用于航天航海的超纯金属等。因此,对合成产物必须进行分离提纯,以满足现代技术发展的需要。同时,合成和分离是两个紧密相连的问题,解决不好分离问题就无法获得满意的合成结果。无机材料既对组成(包括微量掺杂)又对结构有特定要求,因而,使用的分离方法会更多更复杂一些。

在无机合成中一方面要特别注重反应的定向性和原子经济性,尽力减少副产物与废料,使反应产物的组成、结构符合合成的要求;另一方面,要充分重视分离方法和技术的改进和建立,除去传统的重结晶、分级结晶和分级沉淀、升华、分馏、离子交换和色谱分离、萃取分离等方法之外,尚需采用一系列特种的分离方法,如低温分馏、低温分级蒸发冷凝、低温吸附分离、高温区域熔炼、晶体生长中的分离技术、特殊的色谱分离、电化学分离、渗析、扩散分离、膜分离技术和超临界萃取分离技术等,以及利用性质的差异充分运用化学分离方法等。遇到特殊的分离问题时必须设计特殊的方法。

1.2.4 无机合成中的结构鉴定和表征问题

无机材料和化合物的合成对组成和结构有严格的要求,因而结构的鉴定和表征在无机合成中具有重要的指导作用。它既包括了对合成产物的结构确证,又包括特殊材料结构中非主要组分的结构状态和物化性能的测定。为了进一步指导合成反应的定向性和选择性,有时还需对合成反应过程的中间产物的结构进行检测,但由于无机反应的特殊性,这类问题的解决往往相当困难。目前,常用的结构鉴定和表征方法除各种常规的化学分析外,还需要使用一些结构分析仪器和实验技术,如 X 射线粉末衍射,差热、热重分析,各类光谱,如可见、

紫外、红外、拉曼、顺磁、核磁等。

针对不同材料的要求,为检测其相应的性能常常还需应用一些特种的现代检测手段。如对新材料尤其是复合材料进行无损检测时常使用红外热波无损检测技术;当制备一定结构性能的固体表面或界面材料,如电极材料、特种催化材料、半导体材料等,为了检测其表面结构,包括其中个体的化学组成、电子状态以及在表面进行反应时的结构,需要使用能量散射谱(Energy dispersed spectrum, EDS)、低能电子衍射(Low energy electron diffraction, LEED)、俄歇电子能谱(Auger electron spectrum, AES)、X射线光电子能谱(X-rays photoelectron spectrum, XPS)、离子散射光谱(Ion scattering spectrum, ISS)等,且测定需要在超高真空中进行。此外,各种电子显微镜如透射电子显微镜(普通或高分辨, TEM、HRTEM)、扫描电子显微镜(SEM)、扫描隧道电子显微镜(STM)和原子力显微镜(AFM)等,也已广泛应用于物质结构的精细分析上,并且获得了很好的效果。

1.3 无机化学合成技术与装置

1.3.1 水热与溶剂热合成法

水热与溶剂热合成法最初是矿物学家在实验室用于研究超临界条件下矿物形成的过程,而后到沸石分子筛和其他晶体材料的合成,已经历了一百多年的历史。在此过程中,化学家通过对水热和溶剂热合成方法的研究,已制备了很多无机化合物,包括微孔材料、人工水晶、纳米材料、固体功能材料、无机-有机杂化材料等。其中,水热合成是一种特殊条件下的化学传输反应,是以水为介质的多相反应。根据温度可分为低温水热合成(100°C 以下)、中温水热合成($100\sim 200^{\circ}\text{C}$)和高温水热合成(大于 300°C)。随着水热与溶剂热合成技术在材料领域越来越广泛的应用,该方法已经成为无机化合物合成的一个重要手段。

水热与溶剂热合成是指在密闭体系中,以水或其他有机溶剂做介质,在一定温度($100\sim 1000^{\circ}\text{C}$)和压强($1\sim 100\text{MPa}$)下,原始混合物进行反应合成新化合物的方法。在高温高压的水热或溶剂热条件下,物质在溶剂中的物理性质与化学反应性能如密度、介电常数、离子积等都会发生变化,如水的临界密度为 $0.32\text{g}/\text{cm}^3$ 。与其他合成方法相比,水热与溶剂热合成有以下特点:a. 反应在密闭体系中进行,易于调节环境气氛,有利于特殊价态化合物和均匀掺杂化合物的合成;b. 水热和溶剂热合成适用于在常温常压下不溶于各种溶剂或溶解后易分解、熔融前后易分解的化合物的形成,也有利于合成低熔点、高蒸气压的材料;c. 由于在水热与溶剂热条件下中间态、介稳态以及特殊物相易于生成,因此,能合成与开发一系列特种介稳结构、特种凝聚态的新化合物;d. 在水热和溶剂热条件下,溶液黏度下降,扩散和传质过程加快,而反应温度大大低于高温反应,水热和溶剂热合成可以代替某些高温固相反应;e. 由于等温、等压和溶液条件特殊,有利于生长缺陷少、取向好、完美的晶体,且合成产物结晶度高以及易于控制产物晶体的粒度。

水是水热合成中最常用和最传统的反应介质,在高温高压下,水的物理性质发生了很大的变化,其密度、黏度和表面张力大大降低,而蒸气压和离子积则显著上升。在 1000°C 、 $15\sim 20\text{GPa}$ 条件下,水的密度大约为 $1.7\sim 1.9\text{g}/\text{cm}^3$,如果解离为 H_3O^+ 和 OH^- ,则此时水已相当于熔融盐。而在 500°C 、 0.5GPa 条件下,水的黏度仅为正常条件下的10%,分子和离子的扩散迁移速率大大加快。在超临界区域,水介电常数在 $10\sim 30$ 之间,此时,电解质在水溶液中完全电离,反应活性大大提高。温度的提高,可以使水的离子积急剧升高

(5~10 个数量级), 有利于水解反应的发生。

在以水做溶剂的基础上, 以有机溶剂代替水, 大大扩展了水热合成的范围。在非水体系中, 反应物处于液态分子或胶体分子状态, 反应活性高, 因此可以替代某些固相反应, 形成以前常规状态下无法得到的介稳产物。同时, 非水溶剂本身的一些特性, 如极性、配位性能、热稳定性等都极大地影响了反应物的溶解性, 为从反应动力学、热力学的角度去研究化学反应的实质和晶体生长的特征提供了线索。近年来在非水溶剂中设计不同的反应途径合成无机化合物材料取得了一系列重大进展, 已越来越受到人们的重视。常用的热合成的溶剂有醇类、DMF、THF、乙腈和乙二胺等。

高压反应釜是进行水热反应的基本设备, 高压容器一般用特种不锈钢制成, 釜内衬有化学惰性材料, 如 Pt、Au 等贵金属和聚四氟乙烯等耐酸碱材料。高压反应釜的类型可根据实验需要加以选择或特殊设计。常见的反应釜有自紧式反应釜、外紧式反应釜、内压式反应釜等, 加热方式可采用釜外加热和釜内加热。如果温度、压力不太高, 为方便实验过程的观察, 也可部分采用或全部采用玻璃或石英设备。根据不用实验的要求, 也可设计外加压方式的外压釜或能在反应过程中提取液相、固相研究反应过程的流动反应釜等。

图 1-1 是国内实验室常用于无机化合物合成的简易水热反应釜实物图。釜体和釜盖用不锈钢制造。因反应釜体积小 (小于 100mL), 可直接在釜体和釜盖设计丝扣直接相连, 以达到较好的密封性能, 其内衬材料通常是聚四氟乙烯。采用外加热方式, 以烘箱或马弗炉为加热源。由于使用聚四氟乙烯, 使用温度应低于聚四氟乙烯的软化温度 (250℃)。釜内压力由加热介质产生, 可通过介质填充度在一定范围内控制, 室温开釜。

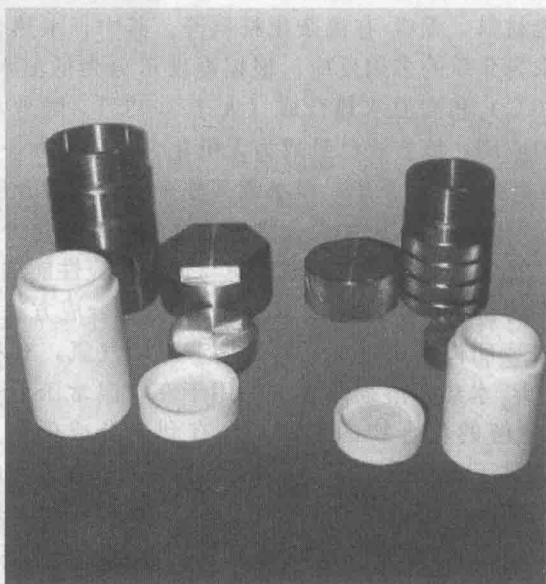


图 1-1 简易水热反应釜实物图

1.3.2 固相合成法

固相化学反应是人类最早使用的化学反应之一, 我们的祖先早就掌握了制陶工艺, 将制得的陶器做生活用品, 如陶罐用作集水、储粮, 将精美的瓷器用作装饰。因为它不使用溶剂, 加之具有高选择性、高生产率、工艺过程简单等优点, 已成为人们制备新型固相固体材料的重要手段之一。

根据固相化学反应发生的温度将固相化学反应分为三类,即反应温度低于 100°C 的低温固相反应,反应温度介于 $100\sim 600^{\circ}\text{C}$ 之间的中热固相反应,以及反应温度高于 600°C 的高温固相反应。虽然这仅是一种人为的分法,但每一类固相反应的特征各有不同,不可替代,在合成化学中必将充分发挥各自的优势。

1.3.3 化学气相沉积法 (CVD)

化学气相沉积法 (CVD, Chemical vapor deposition) 是利用气态或蒸气态的物质在气相或气固相界面上反应生成固态沉积物的技术。化学气相沉积法把含有构成薄膜元素的一种或几种化合物的单质气体供给基片,利用加热、等离子体、紫外线乃至激光等能源,借助气相作用或基片表面的化学反应生成要求的薄膜。这种化学制膜方法完全不同于磁控溅射和真空蒸发等物理气相沉积法 (PVD),后者是利用蒸镀材料或溅射材料来制备薄膜。随着科学技术的发展,化学气相沉积法内容和手段不断更新,现代社会又赋予它新的内涵,即物理过程与化学过程的结合,出现了兼备化学气相沉积和物理气相沉积特性的薄膜制备方法,如等离子气相沉积法等。其最重要的应用在生产半导体材料的生产中,如生产各种掺杂的半导体晶体外延薄膜、多晶硅薄膜、半绝缘的掺氧多晶硅薄膜;绝缘的二氧化硅、氮化硅、磷硅玻璃、硼硅玻璃薄膜以及金属钨薄膜等。化学气相沉积法从古时“炼丹术”时代开始,发展到今天已逐渐成为了成熟的合成技术之一。图 1-2 为 CVD 装置示意。

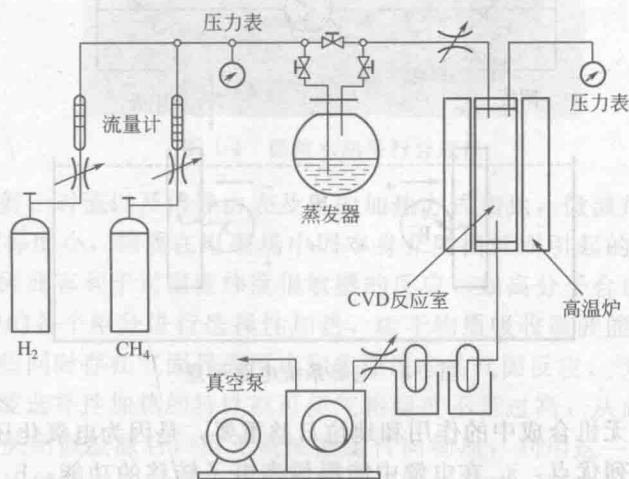


图 1-2 CVD 装置示意

一般的化学气相沉积法技术是一种热化学气相沉积技术,沉积温度为 $900\sim 2000^{\circ}\text{C}$ 。这种技术已广泛应用于复合材料合成、机械制造、冶金等领域。化学气相沉积法进行材料合成具有以下特点: a. 在中温或高温下,通过气态的初始化合物之间的气相化学反应而沉积固体; b. 可以在大气压(常压)或者低于大气压(低压)进行沉积,一般来说低压效果要好一些; c. 采用等离子和激光辅助技术可以显著的促进化学反应,使沉积可在较低的温度下进行; d. 沉积层的化学成分可以改变,从而获得梯度沉积物或者得到混合沉积层; e. 可以控制沉积层的密度和纯度; f. 绕镀性好,可在复杂形状的基体上及颗粒材料上沉积; g. 气流条件通常是层流在基体表面形成厚的边缘层; h. 沉积层通常具有柱状晶结构,不耐弯曲,但通过各种技术对化学反应进行气相扰动,可以得到细晶粒的等轴沉积层; i. 可以形成多种金属、合金、陶瓷和化合物沉积层。

因此,化学气相沉积法除了装置简单、易于实现之外还具有以下优点: a. 可以控制材

料的形态（包括单晶、多晶、无定型材料、管状、枝状、纤维和薄膜等），并且可以控制材料的晶体结构沿一定的结晶方向排列；b. 产物可在相对低的温度条件下进行固相合成；可在低于材料熔点的温度下合成材料；c. 容易控制产物的均匀程度和化学计量，可以调整两种以上元素构成的材料组成；d. 能够实现掺杂剂浓度的控制及亚稳态的合成；e. 结构控制一般能够从微米级到亚微米级，在某些条件下能够达到原子级水平等。

1.3.4 电化学合成法

电化学合成法即利用电解手段合成化合物和材料的方法，主要发生在水溶液体系、熔融盐和非水体系中。电化学是从研究电能与化学能的相互转换开始形成的。1807 年，汉弗里·戴维就用电解法得到钠和钾，1870 年发明了发电机后，电解才获得实际应用，从此相继出现电解制备铝，电解制备氯气和氢氧化钠，电解水制取氢气和氧气。电解系统电路示意图如图 1-3 所示。

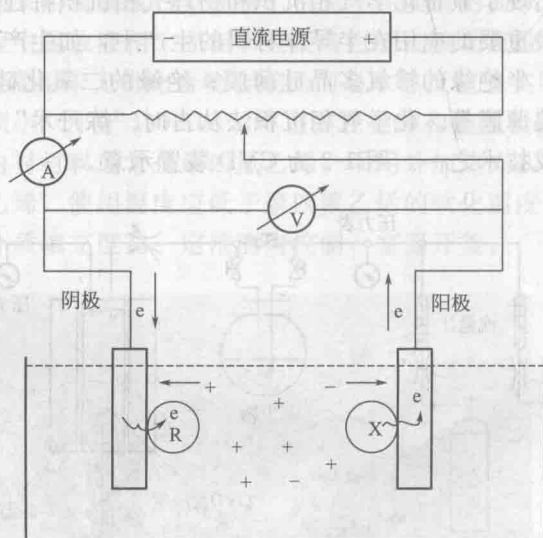


图 1-3 电解系统电路示意

电解合成反应在无机合成中的作用和地位日益重要，是因为电氧化还原过程与传统的化学反应过程相比有下列优点：a. 在电解中能提供高电子转移的功能；b. 合成反应体系及其产物不会被还原剂（或氧化剂）及其相应的氧化产物（或还原产物）所污染；c. 由于能方便地控制电极电势和电极的材质，因而可选择性地进行氧化或还原，从而制备出许多特定价态的化合物；d. 由于电氧化还原的特殊性，因而能制备出其他方法不能制备的许多物质和聚集态。

电化学合成也存在一些缺陷，电化学合成的产率有待提高，由于影响因素多，导致反应中的变数较多。

1.3.5 微波合成法

20 世纪 30 年代初，微波技术主要用于军事方面。第二次世界大战后，发现微波具有热效应，才广泛应用于工业、农业、医疗及科学研究。实际应用中，一般波段的中波长，即 1~25cm 波段专门用于雷达，其余部分用于电讯传输。微波在化学中的应用最早的报道出现于 1952 年，当时 Broida 等用形成等离子体（MIP）的办法以原子发射光谱（AES）测定氢-

气混合气体中氘同位素含量。随后的几十年,微波技术广泛应用于无机、有机、分析、高分子等化学的各个领域。微波技术在无机合成上的应用日益繁荣,已应用于纳米材料、沸石分子筛的合成和修饰、陶瓷材料、金属化合物的燃烧合成等方面。

固相物质制备目前使用的方法有高压法、水热法、溶胶-凝胶法、电弧法、化学气相沉积法等。这些方法中,有的需要高温和高压;有的难以得到均匀的产物;有的制备装置过于复杂,昂贵,反应条件苛刻,周期太长。而微波辐射法则不同,能里外同时加热,不需要传热过程;加热的热能利用率很高。通过调节微波的输出功率无惰性地改变加热情况,便于进行自动控制和连续操作;同时微波设备本身不辐射热量。可以避免环境高温,改善工作环境。微波水热平行合成仪如图 1-4 所示。



图 1-4 微波水热平行合成仪

与传统通过辐射、对流以及传导由表及里的加热方式相比,微波加热主要有 4 个特点:

- a. 加热均匀、温度梯度小,物质在电磁场中因本身介质损耗而引起的体积加热,可实现分子水平上的搅拌,因此有利于对温度梯度很敏感的反应,如高分子合成和固化反应的进行;
- b. 可对混合物料中的各个组分进行选择性地加热,由于物质吸收微波能的能力取决于自身的介电特性,对于某些同时存在气固界面反应和气相反应的气固反应,气相反应有可能使选择性减小,而利用微波选择性加热的特性就可使气相温度不至过高,从而提高反应的选择性;
- c. 无滞后效应,当关闭微波源后,再无微波能量传向物质,利用这一特性可进行温度控制要求很高的反应;
- d. 能量利用效率很高,物质升温非常迅速,运用得当可加快物料处理速度。但若控制不好,也会造成不利影响。

1.3.6 仿生合成法

虽然自然界中的生物矿化现象,(牙床、骨骼、贝壳等)已经存在了几百年了,但直到 20 世纪 90 年代中期,当科学家们注意到生物矿化进程中分子识别、分子自组装和复制构成了五彩缤纷的自然界,并开始有意识地利用这一自然原理来指导特殊材料的合成时,仿生合成的概念才被提出。于是各种具有特殊性能的新型无机材料应运而生,化学合成材料由此进入了一个崭新的领域。

仿生合成(Biomimetic synthesis)一般是指利用自然原理来指导特殊材料的合成,即受自然界生物的启示,模仿或利用生物体结构、生化功能和生化过程并应用到材料设计,以便获得接近或超过生物材料优异特性的新材料,或利用天然生物合成的方法获得所需材料。利用仿生合成所制备的材料通常具有独特显微结构特点和优异的物理、化学性能。

目前,仿生材料工程主要研究内容分为两方面,一方面是采用生物矿化的原理制备优异的材料,另一方面是采用其他方法制备类似生物矿物结构的材料。

仿生合成法为制备实用新型的无机材料提供了一种新的化学方法,使纳米材料的合成技术朝着分子设计和化学“裁剪”的方向发展,巧妙选择合适的无机物沉积模板,是仿生合成的关键。仿生合成法制备无机功能材料具有传统物理和化学方法无可比拟的优点:a. 可对晶体粒径、形态及结晶学定向等微观结构进行严格控制;b. 不需后续热处理;c. 合成的薄膜膜厚均匀、多孔,基体不受限制,包括塑料及其他温度敏感材料;d. 在常温常压下形成,成本低。因此,仿生合成技术在无机材料制备领域具有很大的发展潜力。

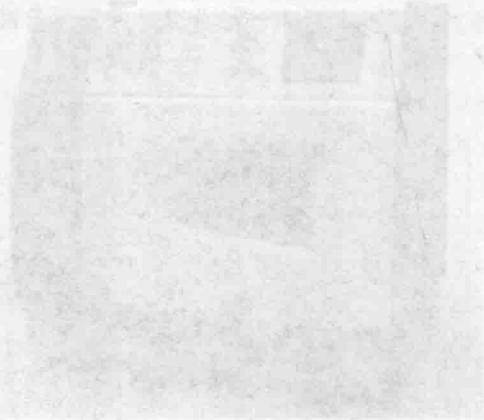


图 1-1-1 仿生合成法制备的无机材料

从整个仿生合成过程来看,其核心是模仿生物矿化过程,通过控制反应条件,使无机物在模板上定向沉积,形成具有特定结构和性能的材料。仿生合成法制备无机材料的关键在于选择合适的模板和反应条件。模板的选择应考虑其化学性质、物理性质和生物相容性。反应条件的控制应包括温度、压力、pH 值、反应时间等。通过精确控制这些条件,可以实现对材料微观结构的定向合成,从而获得具有优异性能的材料。

仿生合成法制备无机材料的应用非常广泛,包括生物医学、环境保护、能源材料等领域。在生物医学领域,仿生合成材料可用于制备人工骨骼、牙齿、血管支架等。在环境保护领域,仿生合成材料可用于制备高效吸附剂、催化剂等。在能源材料领域,仿生合成材料可用于制备太阳能电池、燃料电池等。随着仿生合成技术的不断发展,其在各个领域的应用将越来越广泛。