

# 第二章 特种条件下 无机合成反应

## § 2-1 高温合成

- 2-1-1 高温的获得和测量
- 许多化学反应都必须在高温下才能进行，特别是一些新型高温材料的合成，所需的合成温度甚至高达几千度。
- 高熔点金属粉末的烧结、难熔化合物的熔化和再结晶、陶瓷体的烧成等都需要很高的温度。

**表2-1 几种获得高温的方法及其能达到的温度范围**

获得高温的方法	温度范围/K
各种高温电阻炉	1273 – 3273
聚    焦    炉	4273 – 6273
闪光放电炉	> 4273
等离子体电炉	> 20000
激    光	$10^5 - 10^6$
原子核分裂和聚变	$10^6 - 10^9$
高温粒子	$10^{10} - 10^{14}$

# 一、高温电阻炉

- 实验室和工业中最常用的加热炉
- 优点：设备简单，使用方便，可以精确地控制温度。
- 应用不同的电阻发热材料可以达到不同的高温限度。实际工作时，炉内工作室的温度稍低于这个温度。同时，为了延长电阻材料的使用寿命，实际使用温度要低于电阻材料所能得到的最高温度。

**表2-2 不同电阻材料的最高工作温度**

名称	最高工作温度/°C	备注
镍铬铁丝(60%Ni, 16%Cr, 24%Fe)	950	
镍铬丝(80%Ni, 20%Cr)	1060	
铬铝铁丝(37%Cr, 7.5%Al, 55.5%Fe)	1250-1300	
硅碳棒	1400	
铂丝	1540	
铂铑合金丝(90%Pt, 10%Rh)	1650	
钨丝	1700	真空

接上表

名称	最高工作温度/°C	备注
硅化钼棒	1700	
钨丝	1700	真空
ThO <sub>2</sub> (85%)-CeO <sub>2</sub> (15%)	1850	
ThO <sub>2</sub> (95%)-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5%)	1950	
钽丝	2000	真空
ZrO <sub>2</sub>	2400	
石墨棒	2500	真空
碳管	2500	
钨管	3000	真空

# 电阻发热材料

分类

金属发热体

高真空及还原气氛下，金属发热材料如钽、钨、钼等，较为适用

氧化物发热体

氧化气氛中，氧化物电阻发热体是最为理想的发热材料

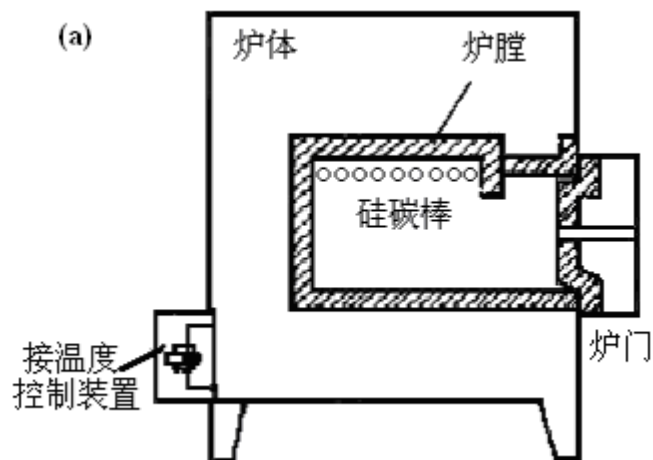
石墨发热体

石墨作电阻材料在真空中可达到较高的温度，如在氧化或还原气氛下，石墨本身在使用过程中将逐渐损耗，故常采用低电压强电流的加热方式

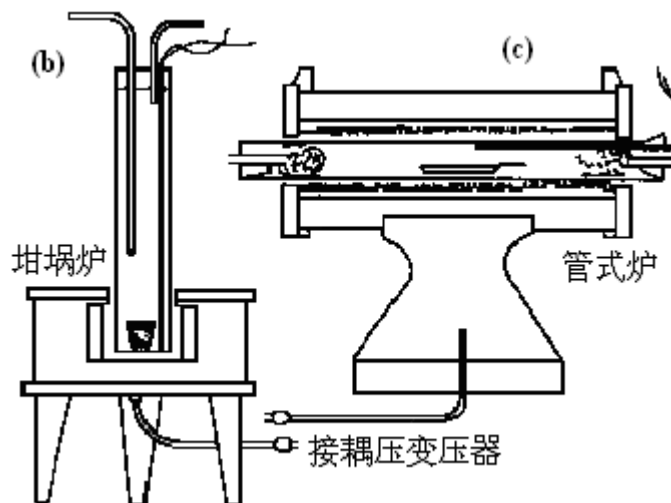
工作温度在 $1100^{\circ}\text{C}$ 以下时，常采用Ni-Cr合金电阻线，优点是电阻率高，抗氧化能力强，寿命长(不过热使用)。但这类电阻线应尽量避免接触硅藻土等能损害其表面氧化膜的物质，平时可在Ni-Cr线上涂一层铝土水泥作保护。若工作温度在 $700-1500^{\circ}\text{C}$ 范围内，也可以用硅碳棒作电阻材料，一般采用低压强电流。



## 常用于研究高温反应的电阻炉主要有三种：



马福炉



坩埚炉

管式电炉

马福炉又称箱形电阻炉，是一种简单的高温炉。通常用硅碳棒作为发热元件，主要用于不需要控制气氛的高温反应。电炉装有温度控制器和热电偶高温计，可以控制和调节反应温度。

管式电炉包括碳化硅电炉、碳管炉和钨管炉三类，适用于高温相平衡研究。由于这些电阻炉均在低电压大电流下工作(十几伏的电压，几百或上千安培的电流)，因此常需配备大功率的可调变压器。

**表2-3 三类管式电炉的比较**

管式炉名称	加热元件/发热体	加热温度/ °C	使用气氛
碳化硅电炉	碳化硅/硅碳棒	1350/1500(短时)	还原性真空,
碳管炉	碳管	2000	也可作为惰性气氛
钨管炉	钨管	3000	或氢气气氛

坩埚炉常用于控制气氛下加热物质，也需外加温度控制器。

## 二、感应炉和电弧炉

### 1. 感应炉

- **主要部件是一个载有交流电的螺旋线圈。**如同一个变压器的初级线圈，放在线圈内的被加热的导体（被加热物为非导体时应放在导体容器内）则像变压器的次级线圈，两者之间没有电路连接。当交流电通过螺旋线圈时，被加热体内就会产生闭合的感应电流，称为**涡流**。由于导体电阻小，所以涡流很大；又由于交流电的方向不断改变，导致螺旋线圈产生的磁力线方向不断改变，因此感应的涡流方向也不断改变。新感应产生的涡流受到反向涡流的阻滞，就导致电能转变为热能，使被加热的导体很快发热并达到高温。这个加热效应主要发生在被加热导体的表面层内，交流电的频率越高，则磁场的穿透深度越低，而被加热物体受热部分的深度也越低。

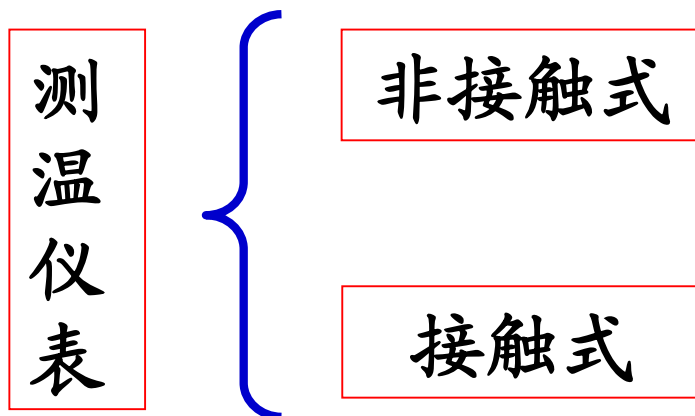
- 实验时，可以将坩埚密封在一根冷却的石英管中，管内保持高真空或充入惰性气体，再通过感应使被加热体加热，因此，感应炉不仅使用十分方便而且很清洁，同时升温速率快，可在很短的时间内(如几秒)加热到 $3000^{\circ}\text{C}$ 的高温。在无机合成领域中，感应加热主要用于粉末热压、烧结及真空熔炼等。

## 2.电弧炉

- 一般用钨电极作阴极，金属熔池为阳极，常用于钛、锆等金属的熔炼，也可用于高熔点碳化物、硼化物及低价氧化物的制备。
- 电流可由直流发电机或整流器供应。
- 起弧熔炼之前可先将系统抽至真空后再通入惰性气体(氩、氦或其混合气体)，炉内应保持少许正压，以免空气渗入炉内。
- 需要其他气氛时可通入相应的气体。

在熔炼金属时，为使金属完全熔化得到均匀无孔的金属锭，须注意调节电极的下降速度和电流、电压等因素，尽可能使电极底部和金属锭的上部保持较短的距离，以减少能量的损失。但应注意维持一定的电弧长度，以免电极与金属锭之间发生短路。

### 三、高温的测量



# 接触式

膨胀式温度计

液体膨胀式温度计  
固体膨胀式温度计

(-200 ~ 600°C)

压力表式温度计

充液体型  
充气体型  
充蒸气型

(-200 ~ 600°C)

热电阻式温度计

金属热电阻：铂热、铜热、镍热  
(氧化物)热敏电阻(-258 ~ 900°C)  
半导体热电阻：锗、碳电阻

热电偶

铂铑-铂热电偶  
镍铬-镍硅/镍铝热电偶  
镍铬-康铜热电偶 (-200 ~ 1800°C)  
特殊热电偶：如非金属系、钨钼系、  
钨铼系等(~2800°C)

# 真实温度

非接触式

辐射高温计(辐射法: 400 - 2000°C; 部分辐射: 0 - 3000°C)

光学高温计(亮度高温计800 - 3200°C)

比色高温计(50 - 3200°C)

表观温度



# 1. 热电偶高温计

应用广泛的一类精密高温计。

## 优点

- A. 体小、质轻，结构简单，易于装配、维护，使用方便。
- B. 热惰性小，热感度好。因其主要作用点是由两根较细的导线连成的热接点。
- C. 准确度较高。能直接与被测物体相接触，且不受水蒸气、CO<sub>2</sub>、烟雾、尘埃等环境介质的影响，可保证测量温度在预期的范围内。
- D. 测温范围广。一般可在室温至2000°C之间应用，某些甚至可达3000°C。
- E. 测量讯号可远距离传送，并由仪表迅速显示或自动记录。这样便于集中管理。

## 缺点

下限灵敏度较低，输出信号和示值温度不成线性关系。

# 热电偶的制作材料

## 纯金属

常用的纯金属类高温热电偶材料有Pt, Rh, Ir, W等。均质性、稳定性和加工性一般比较好，但热电势不太大

## 合金

某些特殊合金制成的热电偶有较大的热电势，非常适合特定温度范围的测量，但均质性、稳定性通常又都次于纯金属。合金类有含Rh较高的Pt-Rh合金、Ir-Rh合金和W-Re合金等。一般可用于室温至2000°C左右的温度测量，某些合金的应用范围甚至高达3000°C。

## 非金属半导体

一般都具有较大的热电势，但因这类热电偶制作较为困难，使其应用受到限制。

热电偶测温简便可靠，但须与测量介质接触、不能长时间用于较高温度的测量等。

## 2.光学高温计

利用受热物体的单波辐射强度(即物体的单色亮度)随温度升高而增加的原理来进行高温测量的。

### •光学高温计的优点

- (1)不接触被测物质，不影响被测物质的温度场；
- (2)测量范围大，温度高。可测量700 - 6000°C；
- (3)精确度较高，正确使用时误差可小到 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ ；
- (4)使用简便、测量迅速。

## 2-1-2 高温合成反应类型

高温合成反应

固相合成

固-气合成

高温下的化学转移反应

高温熔炼和合金制备

高温相变合成

高温熔盐电解

等离子体激光、聚焦等作用下的超高温合成

高温下的单晶生长和区域熔融提纯

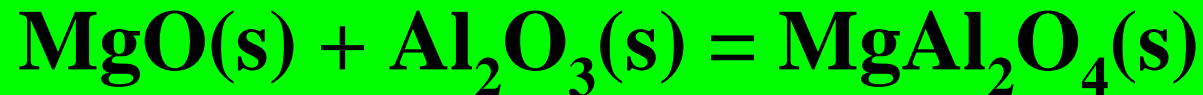
# 一、高温固相合成

- 一种制备无机功能材料或化合物的常用方法，许多复合氧化物、含氧酸盐、二元或多元金属陶瓷材料(如C、N、Si、P和硫族化合物)等，通常都可在高温下通过反应物之间直接合成而得。

• 高温固相合成并不精确地遵循**定比定律**和**其他基本定律**。因为高温下的凝聚态体系中，物质内部分子或原子的转动和振动以及电子态的相对布局数得到了大大的提高，使高温条件下的化学行为表现出一些新的特征。

## 高温固相反应发生的机制和特点:

镁尖晶石的合成反应:



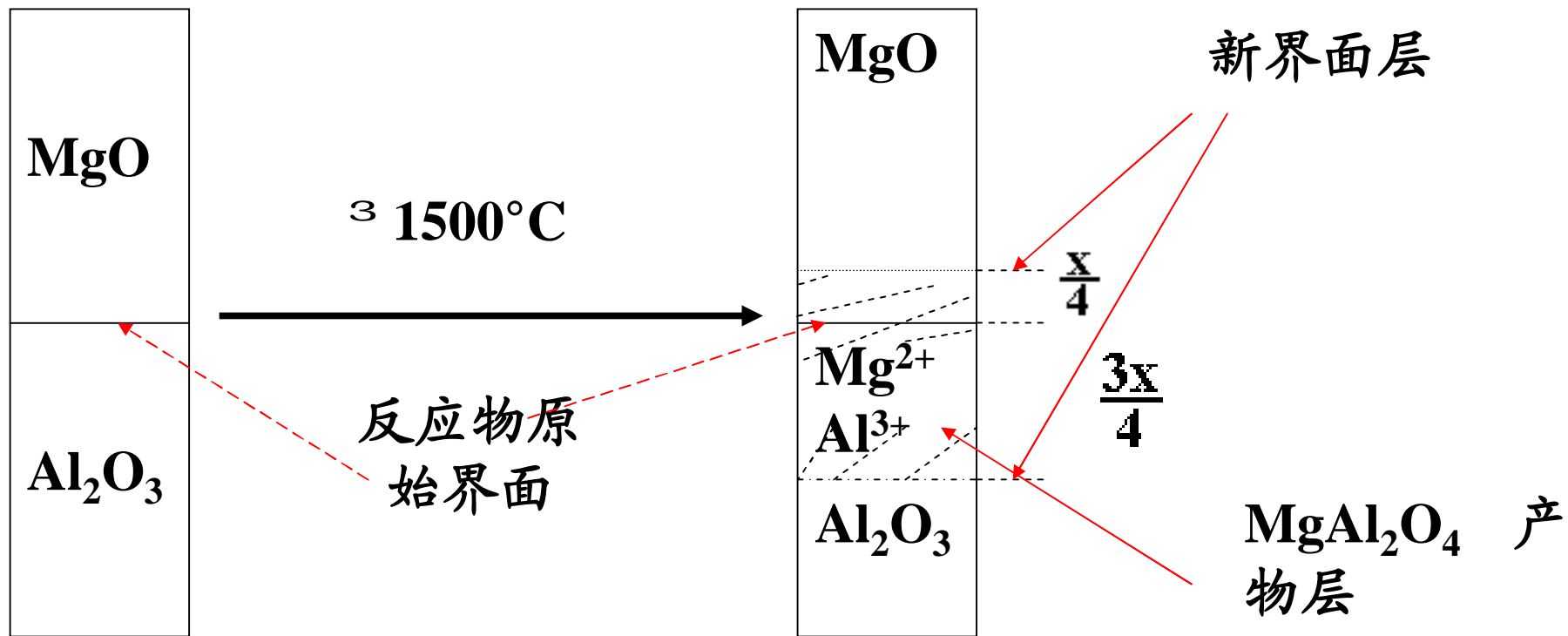
在热力学上是完全可行的。

1200°C下, 仍然看不到明显的反应进行,

1500°C下反应也需数天才能完成。

为什么这类反应对温度的要求如此高?

固相反应不能忽略动力学因素



镁尖晶石形成机制示意图

在MgO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>界面:



在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>界面:



晶格中Mg<sup>2+</sup>和Al<sup>3+</sup>离子的扩散是MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>合成反应的速率控制步骤。升高温度有利于晶格中的离子扩散,故能明显促进反应。此外,随着生成物层厚度的增加,反应速率将随之降低。



研究显示，反应物的晶粒尺寸、反应物间的接触面积等对反应的速率有较大的影响，反应物尺寸越细小、接触面积越大反应的速率越大。

在实际操作时，为加快化学反应的速率，常采取充分粉碎和研磨或通过各种化学手段如共沉淀等来制备粒度细、比表面积大、表面活性高的反应物原料，再经过加压成片或热压成型使反应物颗粒充分均匀接触

**L. An等以Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和BN为原料，在空气中采用高温固相反应成功地获得了单晶硼酸铝微管。为了使实验顺利进行，他们把原料充分混合并用球磨机球磨12小时后，放入管式炉中先以10°C/min升温到1200°C，再以3°C/min升温到1700°C并维持2-4小时。**

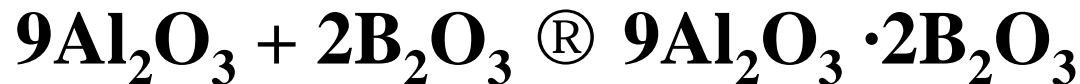
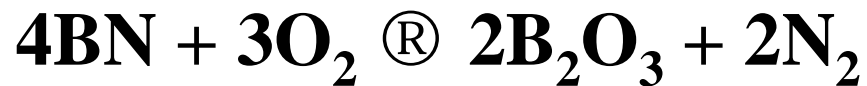
**J. Am. Ceram. Soc., 2005, 88(2), 485-487.**

和 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 的生成机制不同的是作者认为单晶硼酸铝微管的形成经历了一个固-液-固(SLS)机理:

首先,彼此接触的反应物反应生成了硼酸铝,

接着未反应的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和BN溶解在融化的硼酸铝里形成过饱和溶液,

最后以微管的形式沉淀出来。有关的反应为:



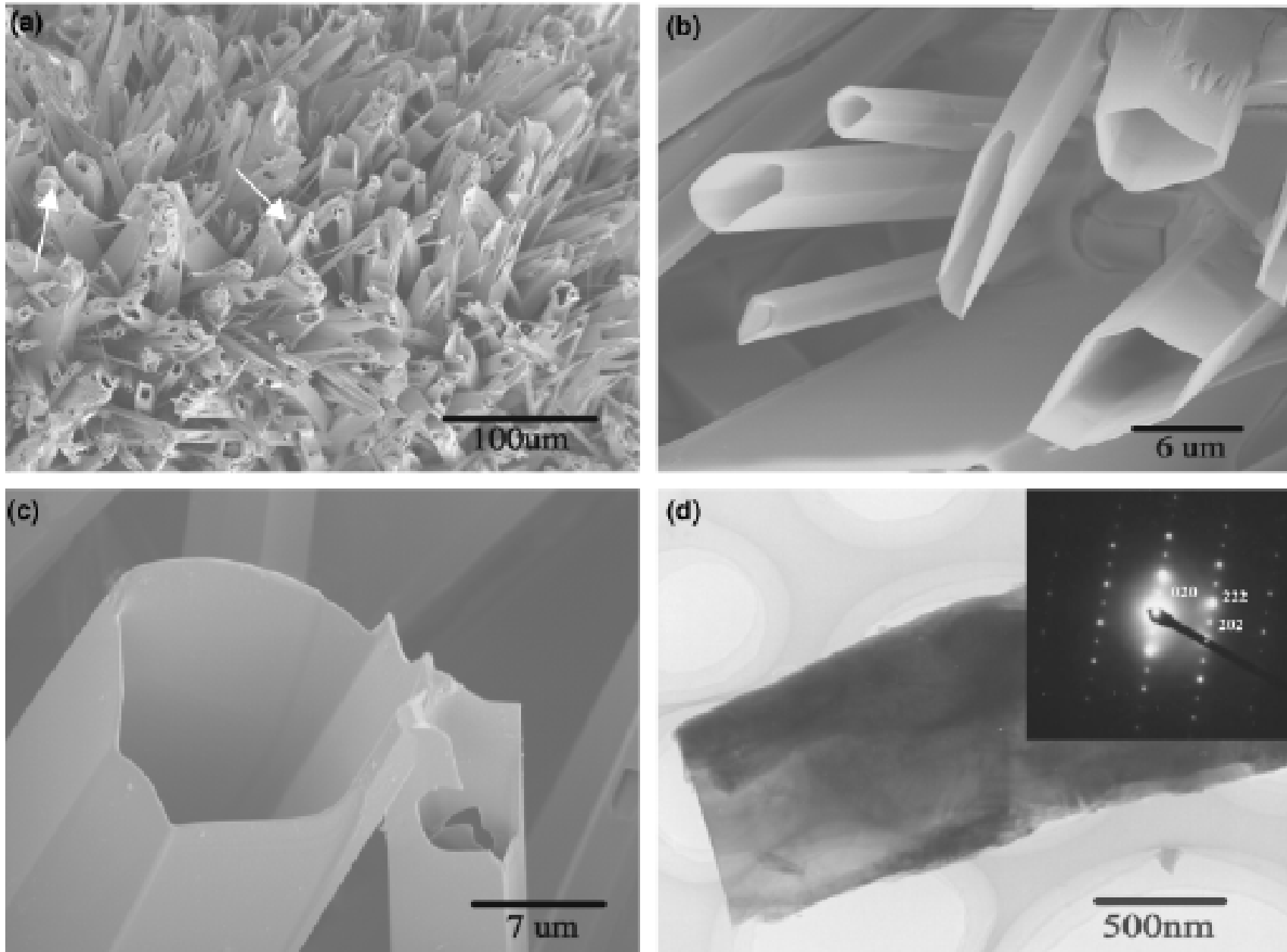


图2-3 所得产物的SEM和TEM照片

# 影响高温固相合成反应速率的主要因素

1. 反应物固体的表面积和反应物间的接触面积

2. 生成物相的成核速率

3. 相界面间特别是通过生成物相层的离子扩散速率

4. 提高原料的反应性

实验时，尽可能选择和生成物具有相同或相似结构的物质作起始反应物；同时从制备方法、反应条件和反应物来源的选取等方面着眼，以提高原料的反应性。如在固相合成反应之前制取粒度细、比表面大、非晶态或介稳态的物质作原料，或用新制备的反应物作为原料，将因结构的不稳定性而呈现较高的反应活性。

## 二、高温还原反应

极具实际应用价值的合成反应。

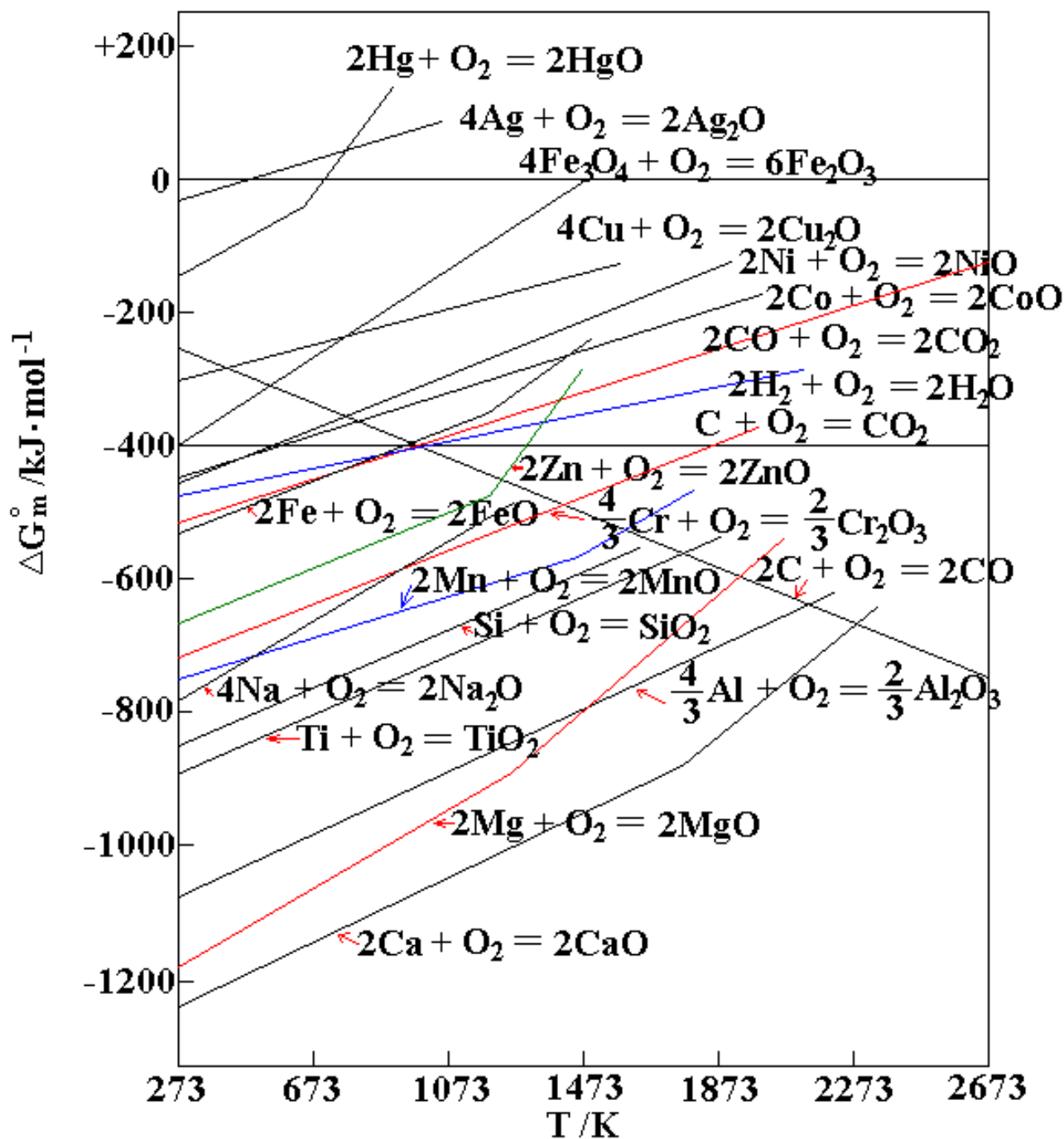
几乎所有的金属和部分非金属均通过高温还原来制备

- 基于化学热力学知识可知，一个化学反应能否进行可通过反应的Gibbs自由能变化来判断。由于高温无机合成通常是在常压下进行，因此当某温度 $T$ 时反应的 $D_r G_m < 0$ ，反应将自发进行。但根据公式 $D_r G_m = D_r H_m - T D_r S_m$ 计算比较繁琐。考虑到在一定温度范围内， $D_r G_m$ 基本上是温度 $T$ 的线性函数，若将有关反应的自由能变化对温度作图，由图将容易地判断出某一金属从其化合物中还原出来的难易程度以及选择什么还原剂。

Ellingham在1944年首先提出了这一思想，并作出了各种金属氧化物的自由能变化对温度关系图，对金属的制备和冶炼做出了重要贡献。后来又有许多人作了卤化物、硫化物的图。这些图在金属的制备中有重要作用。下面以氧化物为例来分析其Gibbs自由能变化与温度的关系。

对反应：金属(s) + O<sub>2</sub>(g) ® 氧化物(s)  
消耗1mol氧气生成氧化物过程的Gibbs自由能变化对温度的关系

图 2-4 氧化物的吉布斯自由能图





由图中可以看出：

1) 这些直线有近似相等的斜率，且斜率为正。因为由金属和 $O_2$ 反应生成氧化物的熵变不仅相近，而且是减小的。从图中可得出结论：随温度升高 $DG_m^\circ$ 增大，氧化物稳定性减小。

2)  $C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$ 的直线几乎是水平的，其斜率约等于0，反应发生前后气体分子数不变，实际上没有熵变(固体熵变可忽略)。

3)  $DG_m^\circ < 0$ 的区域内，所有金属都能自动被氧气氧化。

4) 某些金属随着温度的升高， $DG_m^\circ$ 逐渐增大，当直线越过或相交于 $DG_m^\circ = 0$ 这一直线时，标志着 $DG_m^\circ \geq 0$ 。此时表明氧化反应不能发生，相反氧化物会自发分解。如： $Ag_2O$ 、 $HgO$ 分解。

5) 稳定性小的氧化物，其 $DG_m^\circ$ 较高，直线位于图的上方；反之，稳定性高的氧化物，其 $DG_m^\circ$ 较小，直线位于图的下方。位于上方的氧化物能被其下方的金属还原，如：1073K时， $Cr_2O_3$ 能被Al还原，而 $Al_2O_3$ 则不能被Cr还原。

6) 某氧化物在低温时其  $DG_m^\circ$  值可能比另一氧化物的  $DG_m^\circ$  值小，但高温时，其  $DG_m^\circ$  值可能比另一氧化物的  $DG_m^\circ$  值大。如：在 493K 以下 MnO 能被 Na 还原，但在 493K 以上  $Na_2O$  能被 Mn 还原。

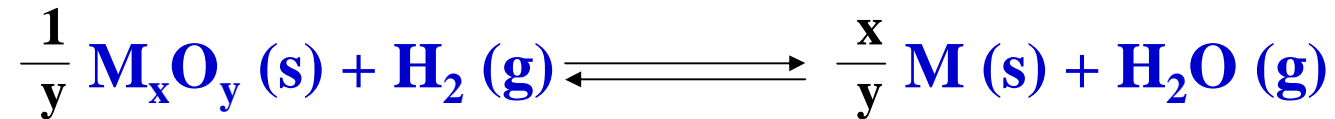
7) 反应  $2C(s) + O_2(g) = 2CO(g)$  的直线向下倾斜，即其斜率为负。因为反应前后气体的分子数增大，是个熵增加反应。由公式  $D_r G_m = D_r H_m - T D_r S_m$  可知，温度升高  $DG_m^\circ$  值将变得更负。这个反应在实际应用上有很大的实际意义，因为几乎所有的金属-金属氧化物直线在高温下都能与 C-CO 直线相遇，表明在高温下许多金属氧化物都能被碳还原。

8) CO 能还原所有位于 CO- $CO_2$  直线以上的氧化物。如，973K 时 NiO 能被 CO 还原；低于 973K 时 CO 在热力学上是比碳更好的还原剂。

9) 所有在  $H_2$ - $H_2O$  直线以上的氧化物能被氢还原。但和碳相比，氢气作为还原剂应用范围较小，这是因为  $H_2$  生成水的直线位置较高，且随温度升高直线向上倾斜，而与其它直线相交的可能性减小；同时出于安全和高温生成氢化物的考虑。

## 1. 氢还原法

- 少数非挥发性金属的制备可用氢气还原:



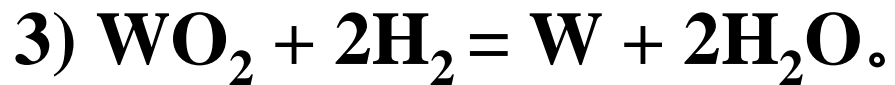
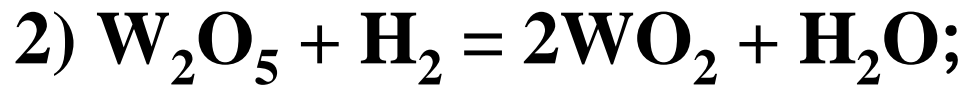
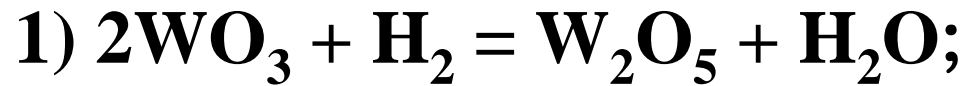
- 当反应达平衡时, 其平衡常数为:

$$K = \frac{P_{\mathbf{H}_2\mathbf{O}}}{P_{\mathbf{H}_2}}$$

## 用氢气还原氧化物有以下一些特点：

- (1) 还原剂的利用率不可能为100%；最大利用率为： $K/(1 + K)$ 。
- (2) 还原高价氧化物时常得到一系列含氧较少的低价金属氧化物。
- (3) 制得的金属的理、化性质决定于还原温度，低温下制得的金属具有较大的表面积和强的反应能力，升高温度会使金属聚集，化学活性降低。
- (4) 氢还原法制备的粉状金属在空气中放置以后，要加热到略高于熔点的温度才能将其熔化。这是因颗粒表面形成了氧化膜之故。

运用氢还原法制备金属最典型的例子是钨的制备。反应通常在管式炉中进行，大体上可分为三个阶段：



## 2. 金属还原法(又名金属热还原法)

用一种金属还原金属化合物(氧化物、卤化物)的方法。还原的条件是这种金属对非金属的亲合力要比被还原的金属大。

常用作还原剂的金属有：**Ca、Mg、Al、Na、K**等。

可制得的金属有：**Li、Rb、Cs、Na、K、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、B、Al、In、Tl、稀土元素、Ge、Ti、Zr、Hf、Tb、V、Nb、Ta、Cr、U、Mn、Fe、Co、Ni**等。

## (1)还原剂的选择原则

- a. 还原能力强;
- b. 易处理;
- c. 不和生成的金属形成合金;
- d. 可以制得高纯度的金属;
- e. 主产物和副产物易于分离;
- f. 成本应尽可能低。

如Na、Ca、Cs、Mg、Al等都是常用的金属还原剂，其还原能力的强弱顺序常因被还原物质的种类(氯化物、氟化物、氧化物等)不同而不同。

如

还原氯化物时，Na、Ca、Cs的还原能力相近，Mg、Al稍差。还原剂应在前三者中来选。Na不易与产物生成合金，处理也比较容易而被广泛使用；此外，氯化物的熔、沸点相对较低，选择熔点低的金属Na作还原剂，比用Cs和Ca时还原反应进行得更顺利些。



- 还原氟化物时，还原能力顺序为： $\text{Ca, Cs} > \text{Na} > \text{Mg} > \text{Al}$ 。氟化物比氯化物难还原，实际工作中常采用 $\text{K}_2\text{TiF}_6$ 、 $\text{Na}_2\text{BeF}_4$ 等复盐为原料，多以Na作还原剂。但因复盐分解是吸热反应，会导致还原的金属粉末在洗涤提纯时易被氧化。
- 此外，若以Ca、Mg、Cs、Al作还原剂时，所生成的副产物为上述金属的氟化物，都难溶于水，从易分离的角度考虑，也是用Na作还原剂比较合适。
- 但Na有发热量少的缺点，只适于实验室研究。
- 对工业生产来说，用发热量大的Ca作还原剂比较有利。因为还原的金属熔融后，沉在下层，而 $\text{CaF}_2$ 炉渣浮在上层，用简单方法就使两层分离。

还原氧化物时，Na相对较弱，其他四种金属相近，一般采用Al。铝廉价亲氧，高温不挥发，优良还原剂。

缺点是易生成合金。一般采用调节反应物混合比的方法，尽可能减少Al在终产物中的含量，但一般难以降到0.5%以下。

Ca、Mg不与各种金属生成合金，可用作还原Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、U等氧化物的还原剂，可单独使用也可与Na及氯化钙、氯化钡、氯化钠等混合使用。

Na和Ca、Mg生成熔点低的合金有利于氧化物和还原剂充分接触；

而氯化物起助熔剂的作用。

硅作还原剂，能力位于Al和Na之间。其挥发性小，可用于能用蒸馏法或升华法提纯的金属的还原，缺点易形成合金。

## (2)还原剂的存放和提纯

金属还原剂常都非常活泼，空气中会被氧化，尤其是Na、Ca等，需浸在石油醚或煤油中；Mg、Al等易在金属表面形成氧化物保护膜而可以直接密封保存。

此外，金属还原剂中常含有杂质，能玷污所制备的金属，使用时应尽可能用高纯的金属，必要时可提纯。常用的提纯方法有真空蒸馏法或真空升华法，如使用上述方法可将Na、Ca、Mg中绝大部分的铁、铝、硅、氮、卤素等杂质除去。而铝和铯很难提纯，使用时应购买最纯的市售品。

### (3) 熔剂和助熔剂

- 加入熔剂目的：改变反应热和使熔渣易于分离。
- 实际工作中，不论何种情况都应力求熔渣有良好的流动性。
- 此外，当用Ca、Mg、Al作还原剂时，生成的CaO (m.p. 2570°C)，MgO (m.p.2800°C)， $\text{Al}_2\text{O}_3$ (m.p.2050°C)等都是高熔点的化合物，单靠反应热是不能将其熔融的。此时，须向反应体系中加入助熔剂以降低熔体的熔点，并使金属易于凝集。

常用的助熔剂有：氟化物、氯化物或氧化物、冰晶石，石灰石等。通常氧化物、氟化物的还原常使用助熔剂，氯化物的熔点低，一般不需要助熔剂。

## (4) 生成物的后处理

当有难熔合金生成时，生成的金属往往为分散的细小颗粒。此时需将金属与熔渣的混合物取出捣碎，并根据生成金属和熔渣的不同化学性质，用乙醇、水、酸或碱加以处理，以使两者分离。如用Na还原 $K_2TiF_6$ 时，产物为NaCl、KF、NaF、金属Ti、K-Na合金、未反应的 $K_2TiF_6$ 等混合物，此时可先用乙醇将Na-K合金溶出，其次用水反复溶出各种可溶性的盐，最后剩下金属Ti的粉末。将其进行低温干燥。

一般金属粉末表面容易被氧化，因此烧结或熔融后所得的金属多数是纯度不高。因此，要想得到纯金属，必须以淘选法或倾析法收集粉末中较大颗粒。

将金属粉末制成金属块的方法有：熔融法或加压成型后进行烧结等。

## 2-1-3 化学转移反应

- 某温度下，在反应炉的M处，物质A(固体或液体)与气体B反应生成某气相产物C和D，接着在反应炉的N处，因温度的变化C和D又发生逆反应重新得到A的过程称为化学转移反应。

应用

合成新化合物

分离提纯物质

生长大而完美的单晶

测定热力学数据等

# 一、化学转移反应的装置

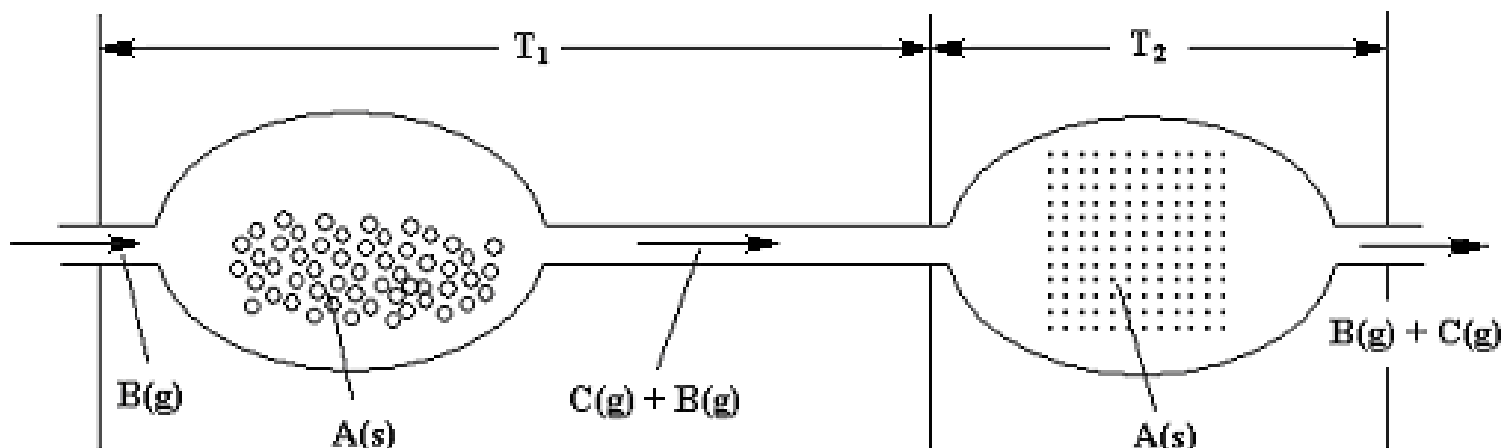


图2-5 在温度梯度下固体物质转移的理想化的流动装置

实际操作中，真空条件必不可少。因为作为转移反应中的传输剂气体在与原料反应之后生成的是气体化合物，并要充分满足一定的蒸气压使之向生长端转移，而且传输剂要在封闭的管子中往返转移，因此真空条件是必不可少的。此外，适当的真空条件还有利于获得高纯度的晶体。



## 二、化学转移反应条件的选择

- 温度和浓度通常是影响化学反应的两个重要因素。

任一个可逆的多相反应达到平衡时:

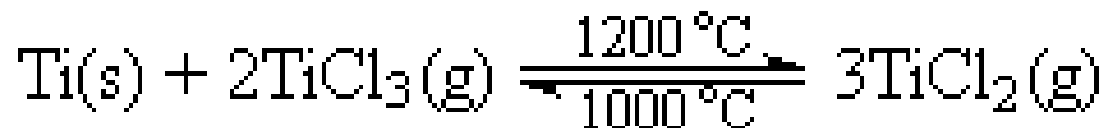
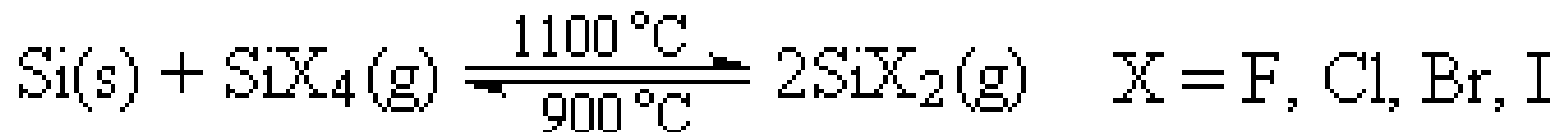


其平衡常数为:  $K_p = P_C/P_B$

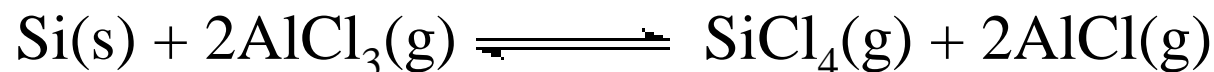
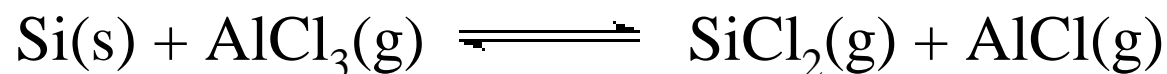
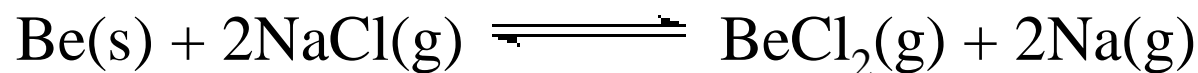
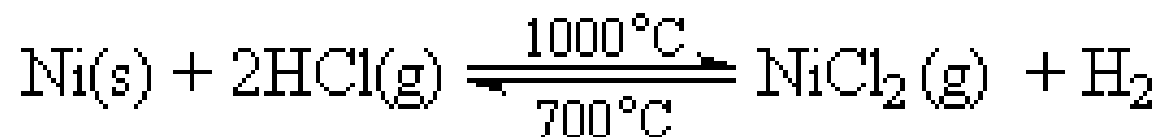
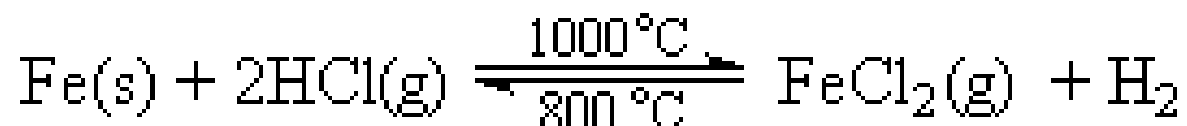
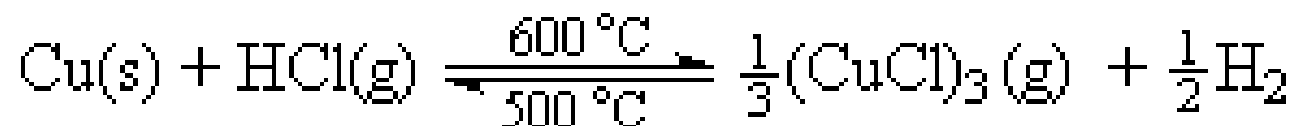
在原料放置区( $T_1$ ), A和B尽可能生成C并向沉积区转移; 在沉积区( $T_2$ ), C尽可能分解沉积出A。这要求 $DT = T_1 - T_2$ 不太大,  $K_p$ 尽可能接近1, 即: 平衡时气体分压应近似相等。

### 三、化学转移反应举例

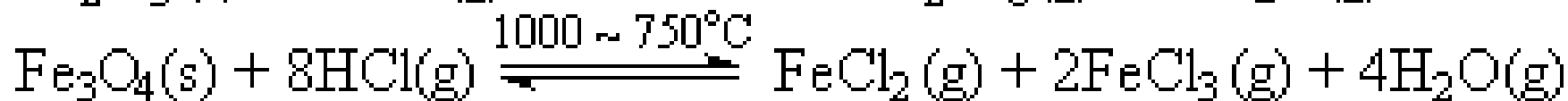
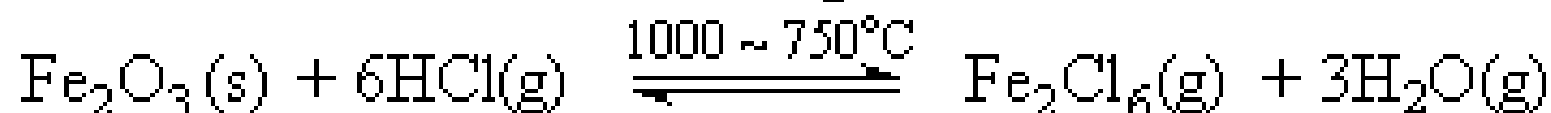
- 同种金属的不同价态间反应生成中间价态化合物而发生转移。如：



利用HCl或易挥发的氯化物为转移试剂。如：



## 利用其它的物质作为转移试剂:



可以看出

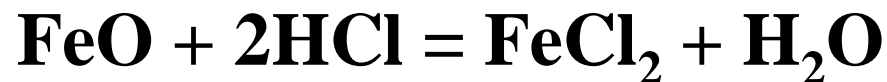
适当控制温度等条件，可制备一些具有特定组成和结构的中间价态化合物

选择合适的转移试剂对转移反应能否顺利进行和控制终产物的质量至关重要。

如制备钨酸铁完美晶体的反应为：



通常，FeO和WO<sub>3</sub>不易挥发，反应难进行，当用HCl作为转移试剂时，将发生下面两个反应：



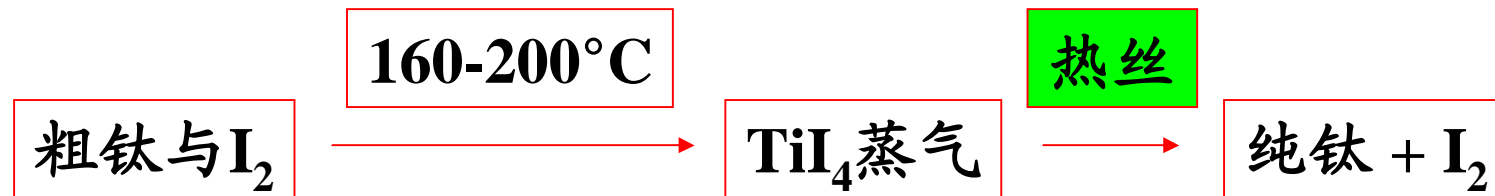
FeCl<sub>2</sub>、WOCl<sub>4</sub>和H<sub>2</sub>O强挥发，上述反应顺利进行。

单质碘是常用的转移试剂。本身易升华，碘化物有较低的熔沸点而易挥发，生产中应用价值大，可用于高熔点金属如Ti、Zr、Hf等的提纯。但前提是：金属本身在高温下要难挥发，并在低温时可与碘形成碘化物，高温时碘化物又容易分解。如金属钛的提纯过程：



$\text{TiI}_4$ 是一种黑色晶体，熔点 $150^\circ\text{C}$ ，沸点 $377^\circ\text{C}$ ；在空气中不稳定，易吸收水分而分解。

金属钛的提纯实验必须在真空条件下进行：



碘循环使用

# 2-1-4 气相沉积技术<sup>3/4</sup><sup>3/4</sup>PVD和 CVD技术

## 一、PVD技术(Physical Vapor Deposition)

- PVD原理是用蒸发或升华的方式使源材料变成气体，然后在载气的辅助下使源材料的蒸气向位于低温区的基底输运，最后在基底上沉积、核化、生长而形成粒子或膜层。



蒸发  
或升  
华的  
方法

加热

电子束(electron beam)轰击

溅射(sputtering)

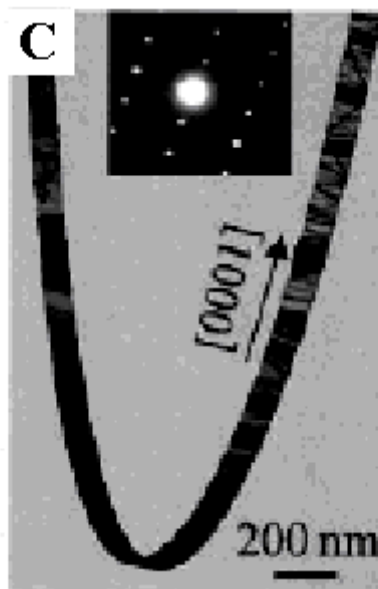
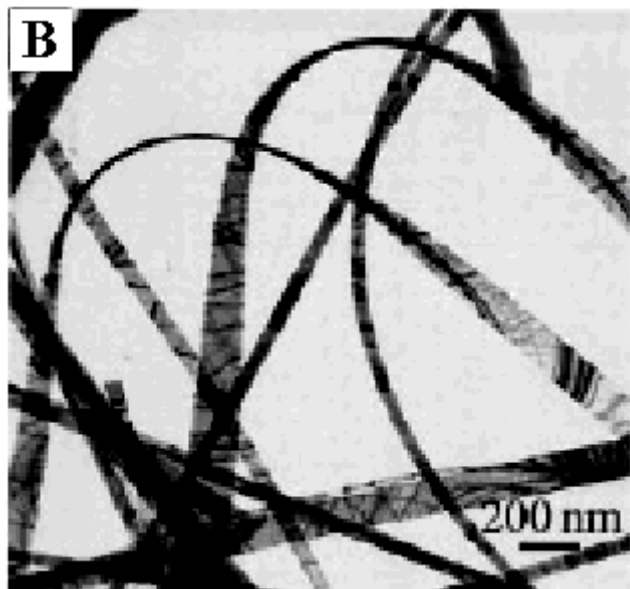
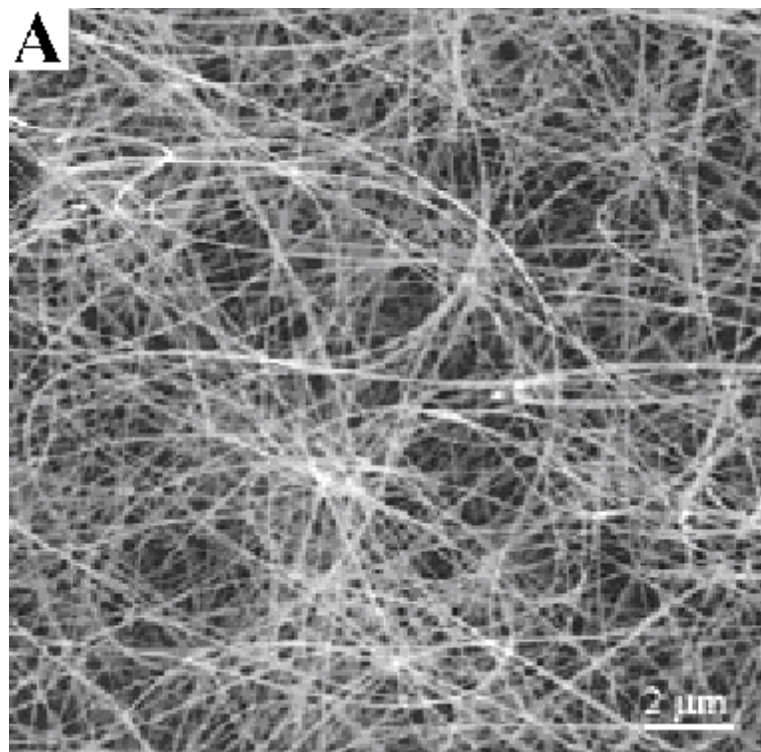
阴极弧光等离子体(Cathodic arc plasma)

脉冲激光(pulse laser)

- 缺点：能量消耗大。
- 2001年，美国佐治亚大学著名的纳米材料科学家王仲林教授领导的课题组在国际顶级期刊Science上发表一篇名叫《Nanobelts of Semiconducting Oxides》科技论文后，PVD技术重新吸引了人们的关注。

采用简单热蒸发技术以氧化物粉末为源材料，在水平管式炉中严格控制了各种实验参数如反应时间为2h，反应室内压强为300 torr(1torr = 133 Pa)，Ar气流速为50 sccm (标准cm<sup>3</sup>/min)；而加热的温度则因具体的氧化物源材料的熔点不同各异。在没有任何催化剂存在的条件下成功地获得了ZnO、CdO、SnO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等半导体氧化物单晶纳米带。

**Science, 291, 194-196**



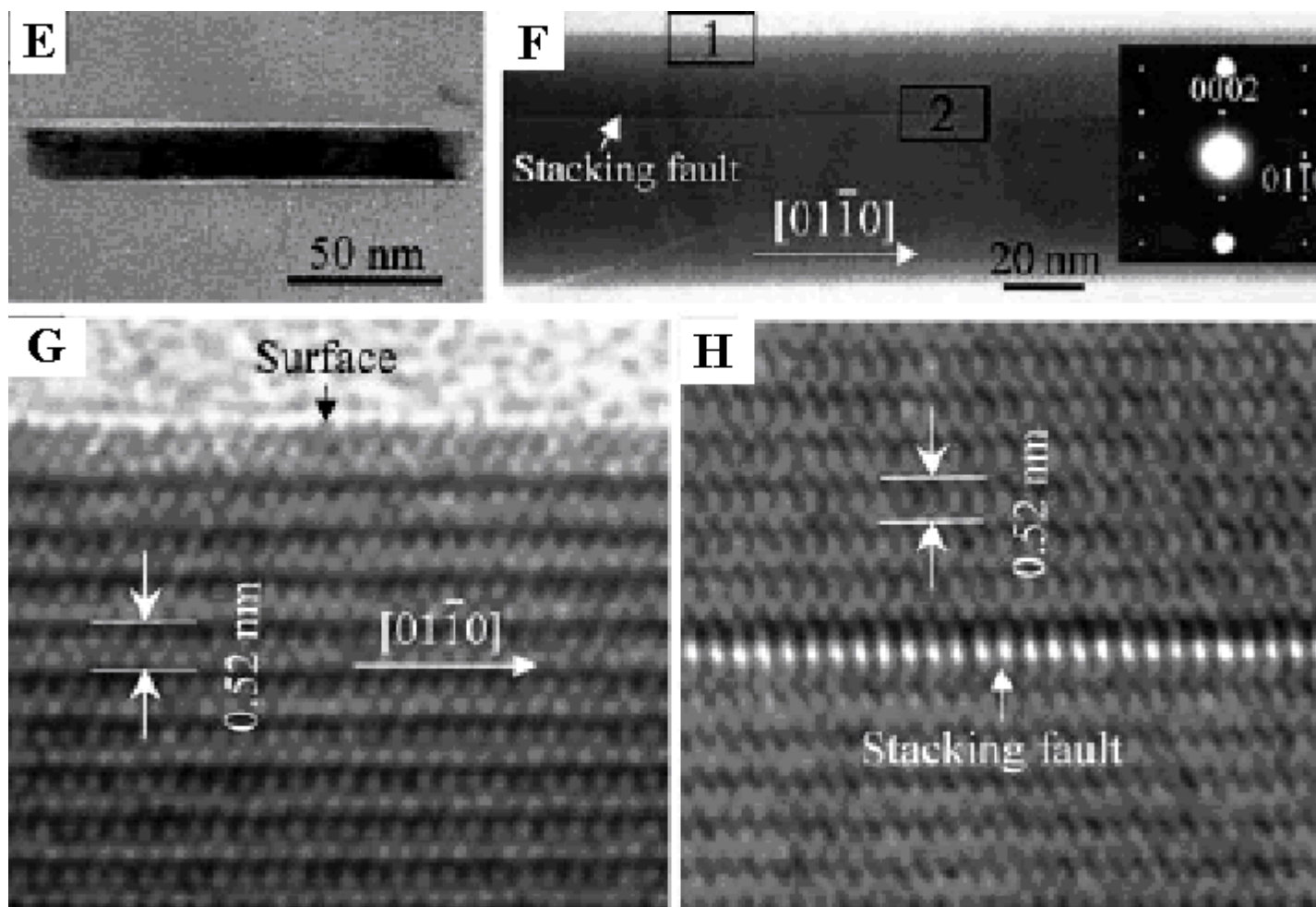


图2-6 1400°C下经热蒸发技术获得的ZnO单晶纳米带的SEM和(HR)TEM照片

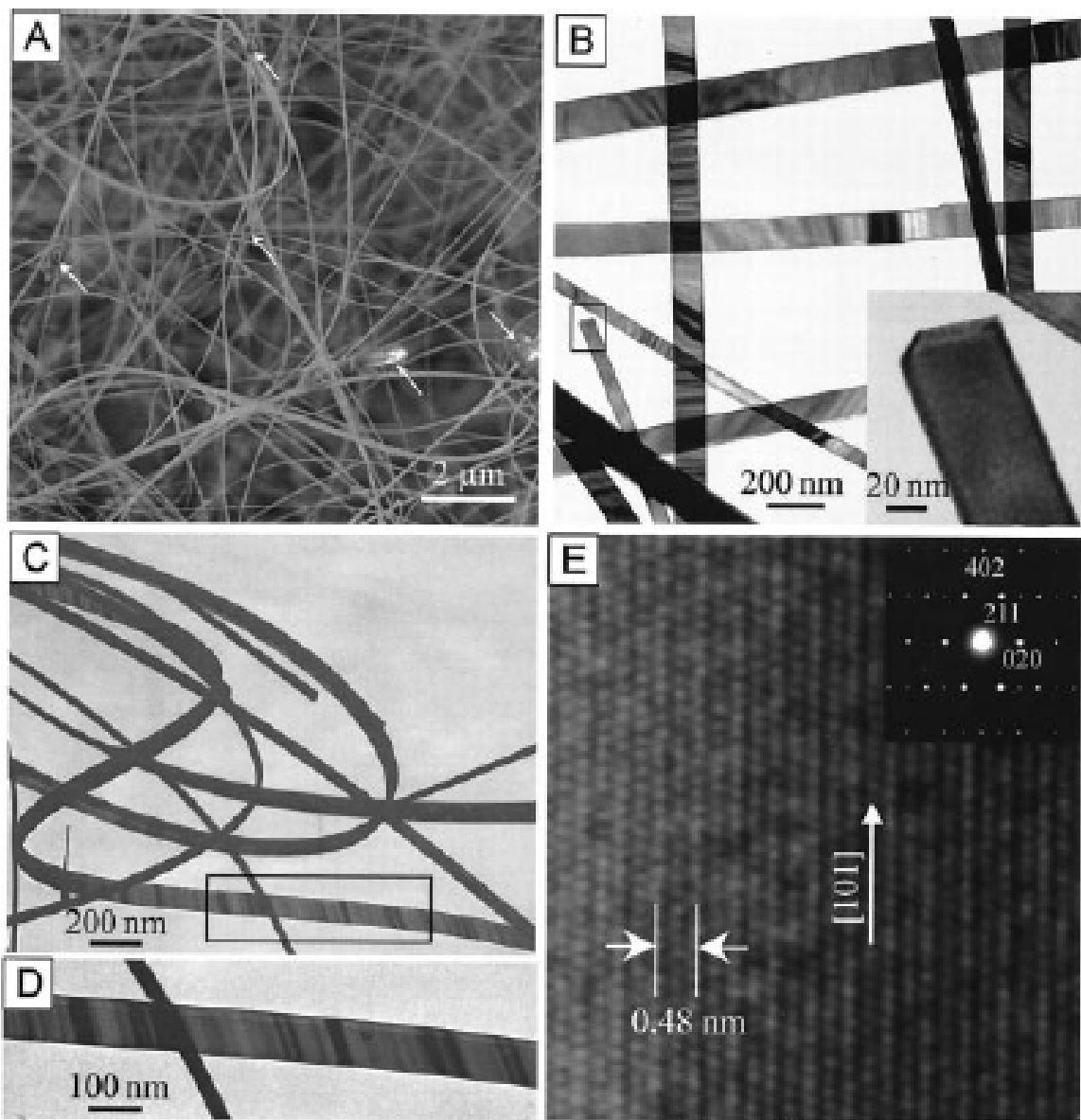


图2-7 SnO<sub>2</sub>单晶纳米带的SEM和(HR)TEM照片

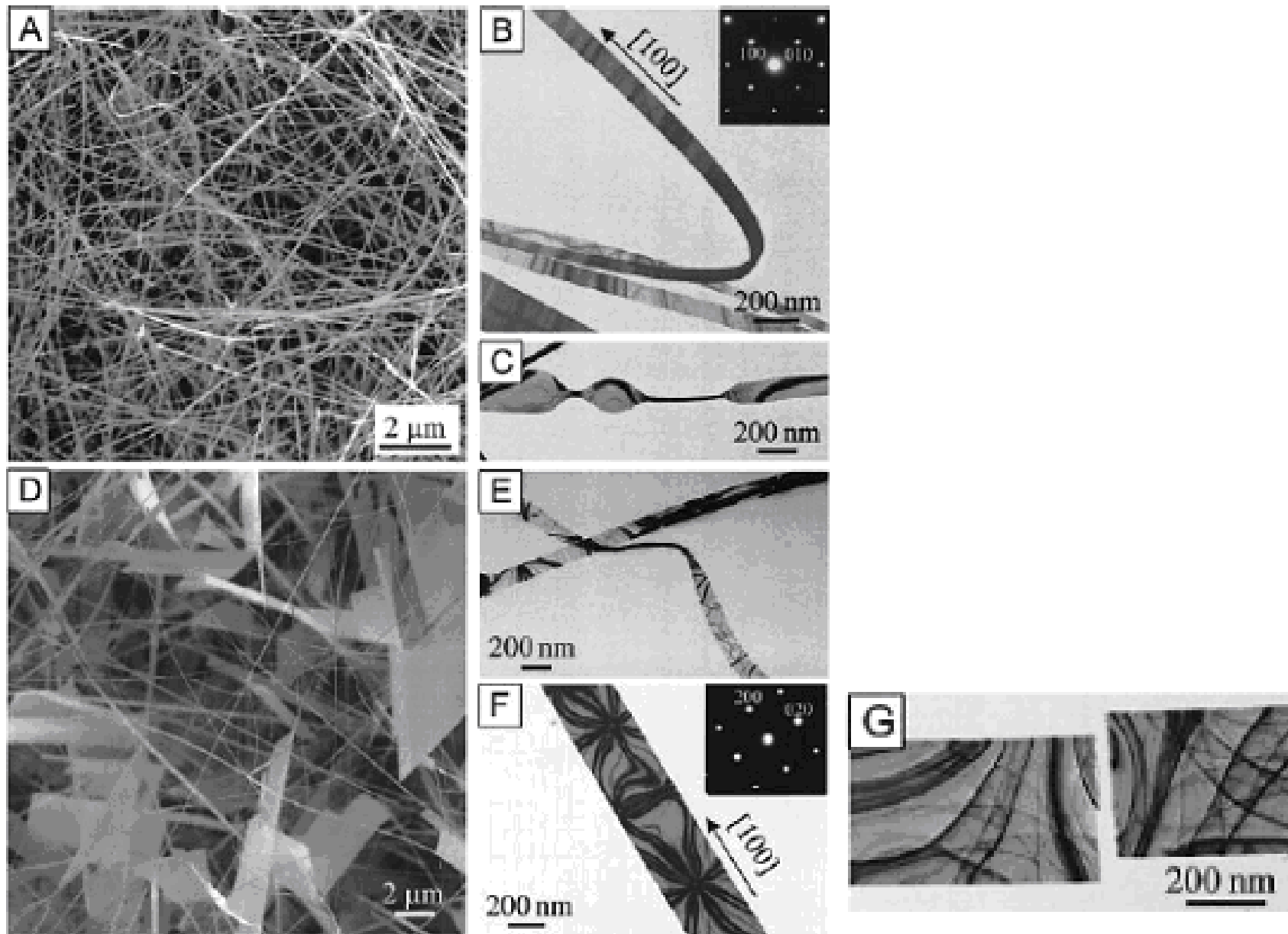


图2-8  $\text{In}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CdO}$ 单晶纳米带的SEM和TEM照片

C. R. Wang等以ZnSe粉末为源材料、Si为基底，含5% H<sub>2</sub>的Ar气作为保护气和载气，控制流速50sccm，气压300 torr，在1250°C下加热管式炉2小时，成功地制备了ZnSe/Si二元同轴纳米线异质结构。

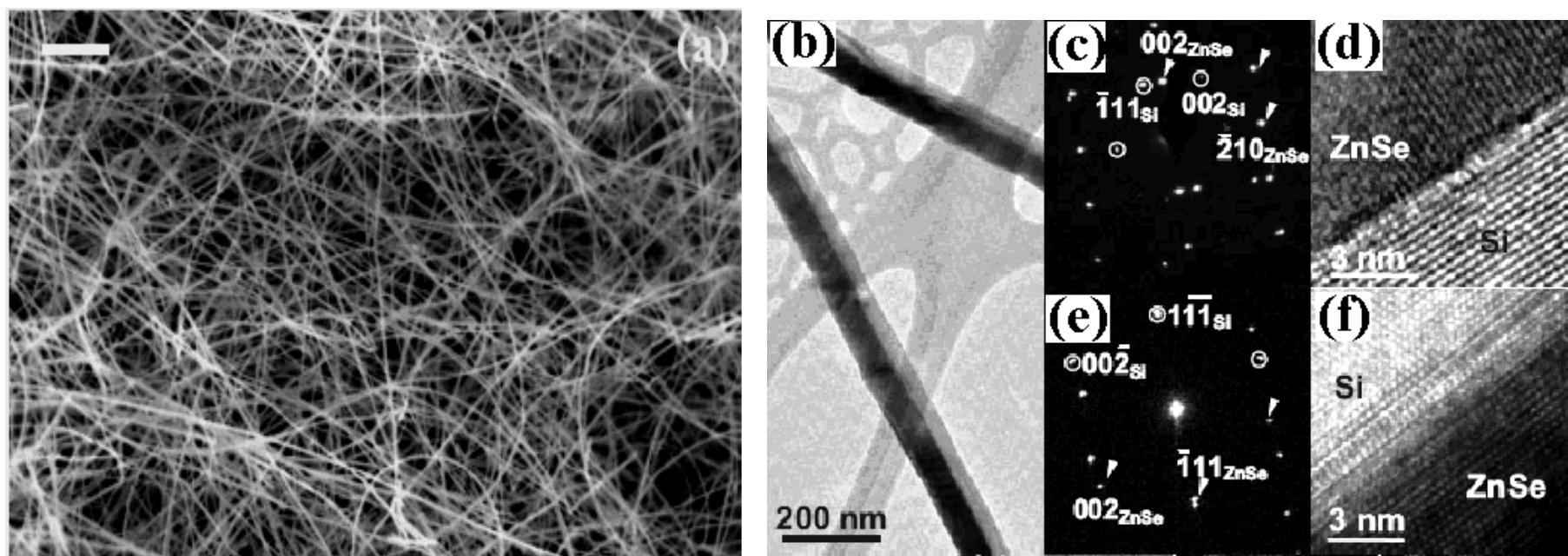


图2-9 ZnSe/Si二元同轴纳米线异质结构的SEM和(HR)TEM照片

Adv. Funct. Mater., 2005, 15, 1471-1477

Y. Jiang等以ZnS粉末为源材料、包覆金膜的Si片为基底，用间隙激光烧灼催化法制备了线状多型调节纳米结构(polytype modulated nanostructure)。HRTEM照片清楚地显示了同一根纳米线中存在着不同的结构。线的主体结构(标记为A)生长方向为[001]，而靠近线的球形顶部区域(标记为B)的生长方向为[111]。

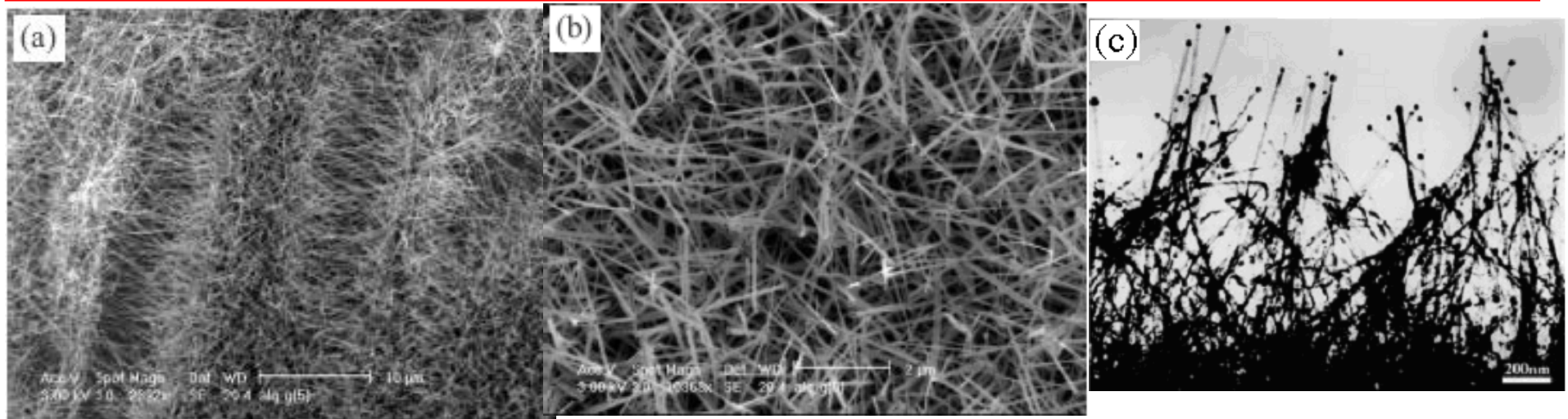


图2-10 间隙激光烧灼催化法制备的ZnS纳米线的SEM和TEM照片

Adv. Mater., 2003, 15(14), 1195-1198



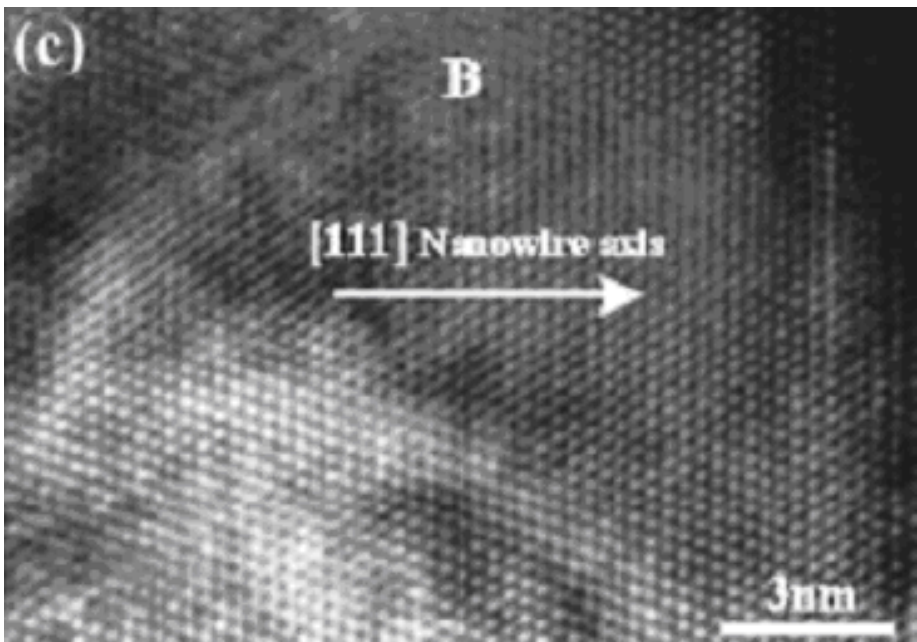
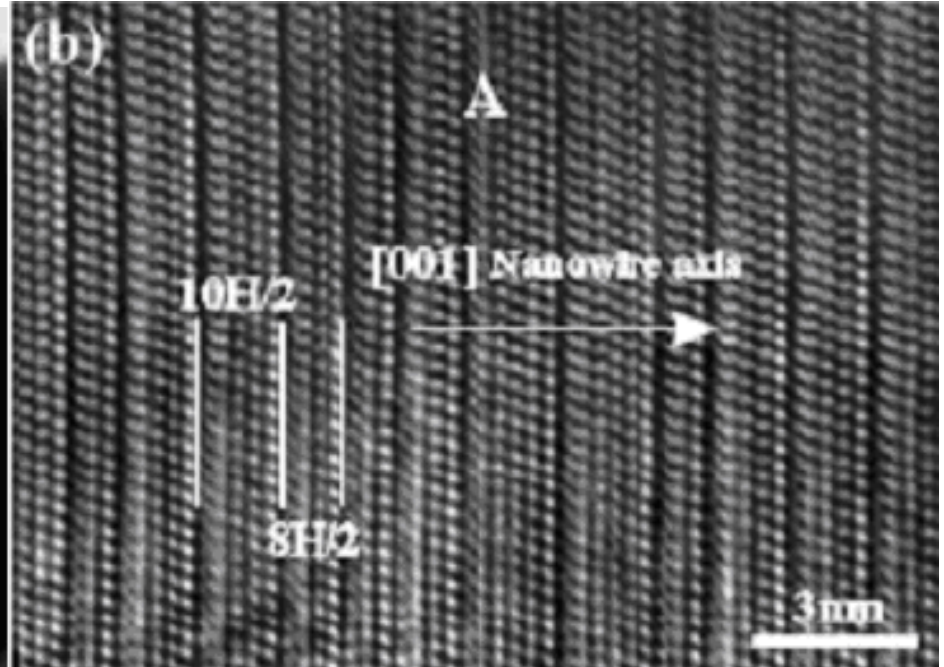
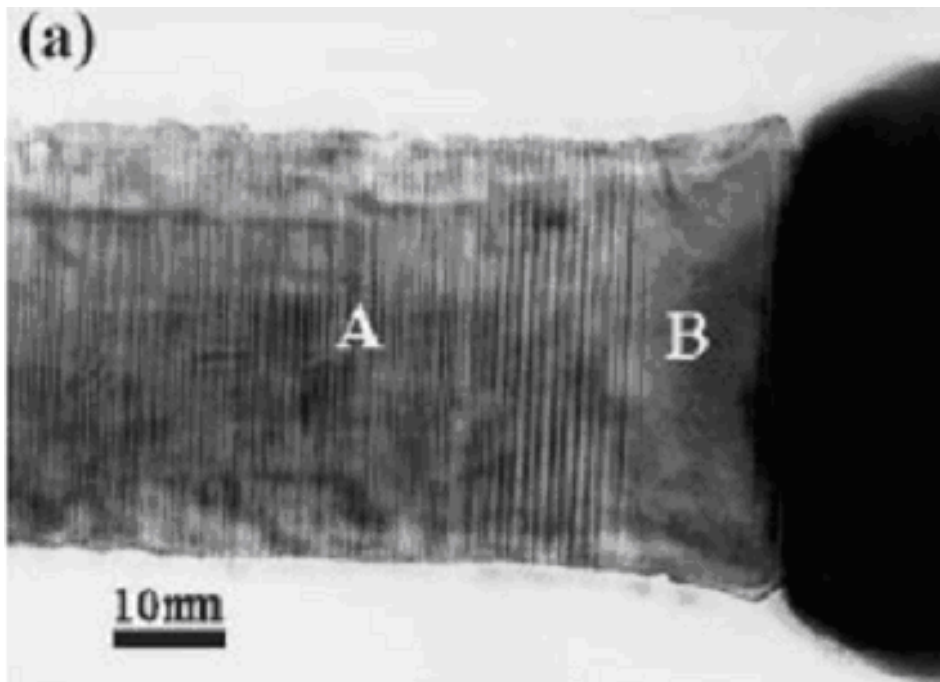


图2-11 间隙激光烧灼催化法制备的ZnS纳米线的HRTEM照片

## 二、CVD技术

- CVD是Chemical Vapor Deposition的简称，是利用气态或蒸气态物质在气相或气固界面上发生化学反应生成固态沉积物的技术。
- 上世纪60年代美国科学家J. M. Blocher Jr等在《Vapor Deposition》一书中首先提出，鉴于Blocher在CVD技术推广方面所做的重要贡献，人们尊敬他为CVD先生。

## CVD的应用

物质提纯

研制新晶体

沉积各种单晶、  
多晶或玻璃态无机薄膜

单质、氧化物、硫化物、氮化物、碳化物，或其他二元(如GaAs)或多元(如 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ )化合物

其物理功能可通过气相掺杂的沉积过程而得到精确地控制。

## CVD技术的优点

### (1) 具有保形性

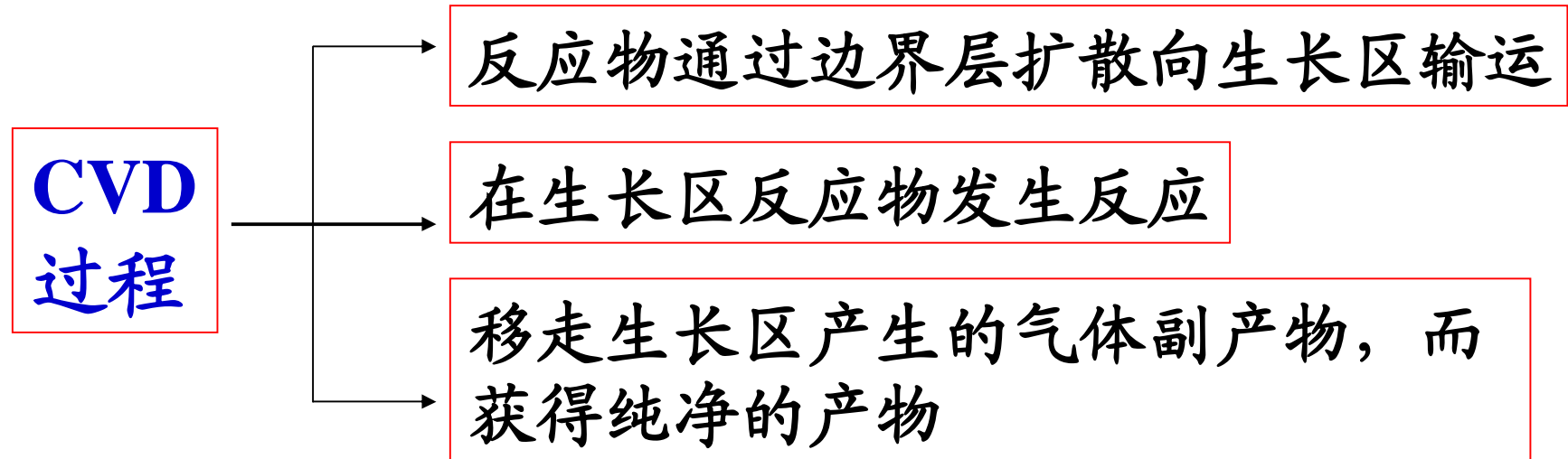
决定了CVD技术在涂层刀具、集成电路和其它半导体器件制造中的应用，尤其在超大规模集成电路制造工艺中特别重要。

(2) 可得到单一的无机合成物质，并可作为原材料进一步制备单晶。

气相分解硅烷(四氢化硅 $\text{SiH}_4$ )或者采用三氯硅烷( $\text{SiHCl}_3$ )氢还原时都可以得到锭块状的半导体纯度的超纯多晶硅

(3) 可得到各种特定形状的游离沉积物器具。

(4) CVD技术也可以获得纳米材料。



一般地, 产物在气相中是均匀成核, 在底物上是不均匀成核。  
CVD技术中常使用过渡金属如**Fe, Co, Ni**等作为催化剂。

# CVD技术所用的反应体系应符合下述基本要求

- (1)反应物在室温下是气体，或易于挥发成蒸气的液态或固态物质，且容易获得高纯品；
- (2)反应能够形成所需要的材料沉积层，其它副产物保留在气相排出或易于分离；
- (3)沉积装置简单，操作方便且易与控制。工艺上具有重现性，适于批量生产。

## CVD技术常用的反应类型

热分解法

化学合成法

化学气相输运技术

# 1.热分解法

- 最简单的CVD反应。一般在简单的单温区炉中真空或惰性气氛下进行。
- 主要问题是**反应物和热解温度的选择**。热解温度可以根据化学热力学原理估算并通过实验确定。选择反应物要考虑其蒸气压与温度的关系，及不同热分解温度下的分解产物。

热分解法的反应物

选用

氢化物

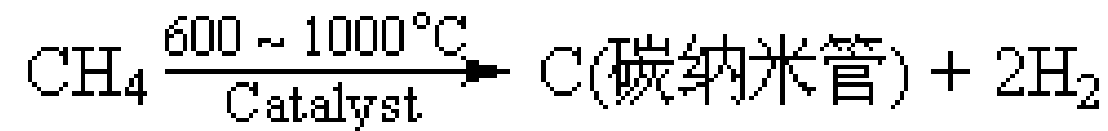
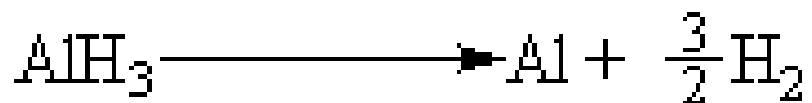
金属烷基化合物

金属碳基化合物

## (1) 氢化物

优点：离解能较小，热解温度低，唯一副产物是 $H_2$ ，非常适合作为CVD技术中的原料气。

如单晶硅薄膜制备，使 $SiH_4$ 在多晶硅基底上热解沉积出一层完整的、无缺陷的单晶硅薄膜；在制镜工业中，于真空或惰性气氛下使 $AlH_3$ 热解，在玻璃基板上可以沉积一层铝膜；碳纳米管和合金的制备等。





采用等离子体增强的热丝CVD技术，以多晶镍为催化剂热解乙炔气得碳纳米管阵列。SEM照片显示管径~250nm左右，通过调节实验参数可得不同直径和长度的碳管。

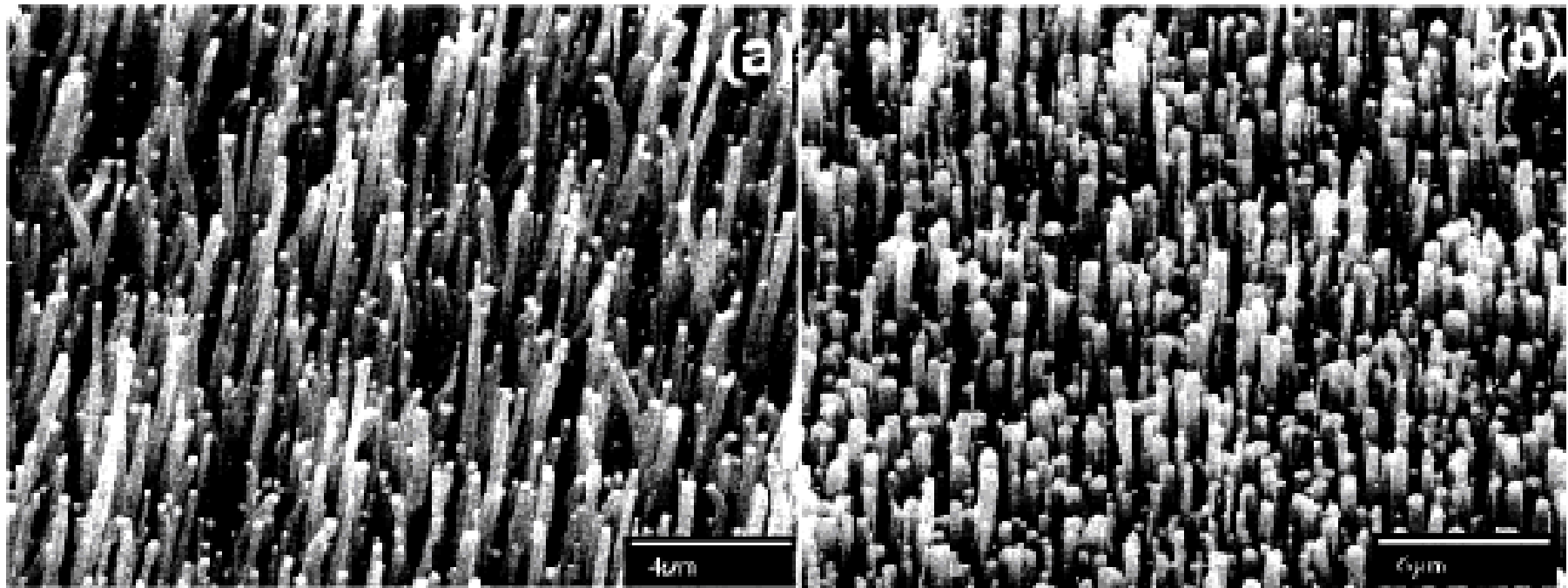
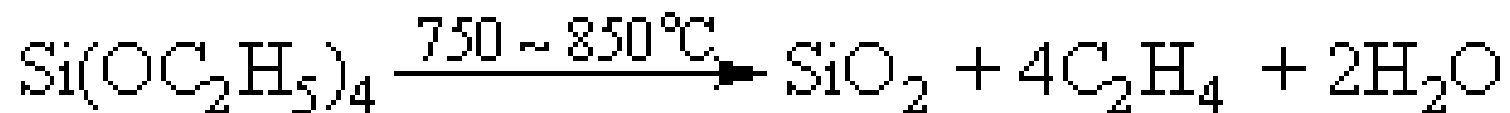
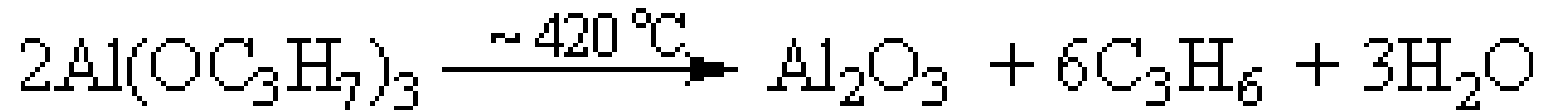


图2-12 生长在多晶镍膜上的碳纳米管阵列：(a) 直径约为250nm左右，(b) 直径在60 – 500nm范围

Chem. Rev., 2005, 1025-1102.

## (2) 金属有机化合物

金属有机化合物尤其是金属烷基化合物，通常为气体或易挥发的物质。在CVD技术中常被用作制备金属或金属化合物薄膜时的前驱体，从而相应地形成了一类专门技术<sup>3/4</sup>金属有机化学气相沉积技术，简称**MOCVD**。另外，金属烷氧基化合物在高温时不稳定，易发生热解，也被广泛用于金属氧化物膜的制备，例如：



单源前驱体中含有S、Se等元素时，可制备硫属化合物半导体材料。

如D. Barreca等以 $M[S_2COCH(CH_3)_2]_2$  ( $M = Zn, Cd$ ) 为原料，在473-723K温度下热解，分别合成了ZnS和CdS膜。

J. Electrochem. Soc., 2004, 151(6), G428-G435.

同时使用两种或多种金属有机化合物作前驱体可得复杂化合物。

如M. K. Song等用 $Hf[N(C_2H_5)_2]_4$ 和 $Al(O^iC_3H_7)_3$ 的混合物为前驱体，采用直接液体注射有机金属化学气相沉积(direct liquid injection metallorganic CVD)技术合成了铝酸铪( $HfAl_xO_y$ )膜。

J. Electrochem. Soc., 2005, 152(2), C108-C112.

使用金属有机化合物作前驱体也可获得单质。如Y. Chen等以经过球磨机处理100 h后的酞菁铁(Iron phthalocyanine)为源材料，在含5% H<sub>2</sub>的Ar气保护下于管式炉中热解，制备排列整齐的碳纳米管。用球磨机处理可有效降低前驱体的蒸发温度，热解产生的铁作催化剂。

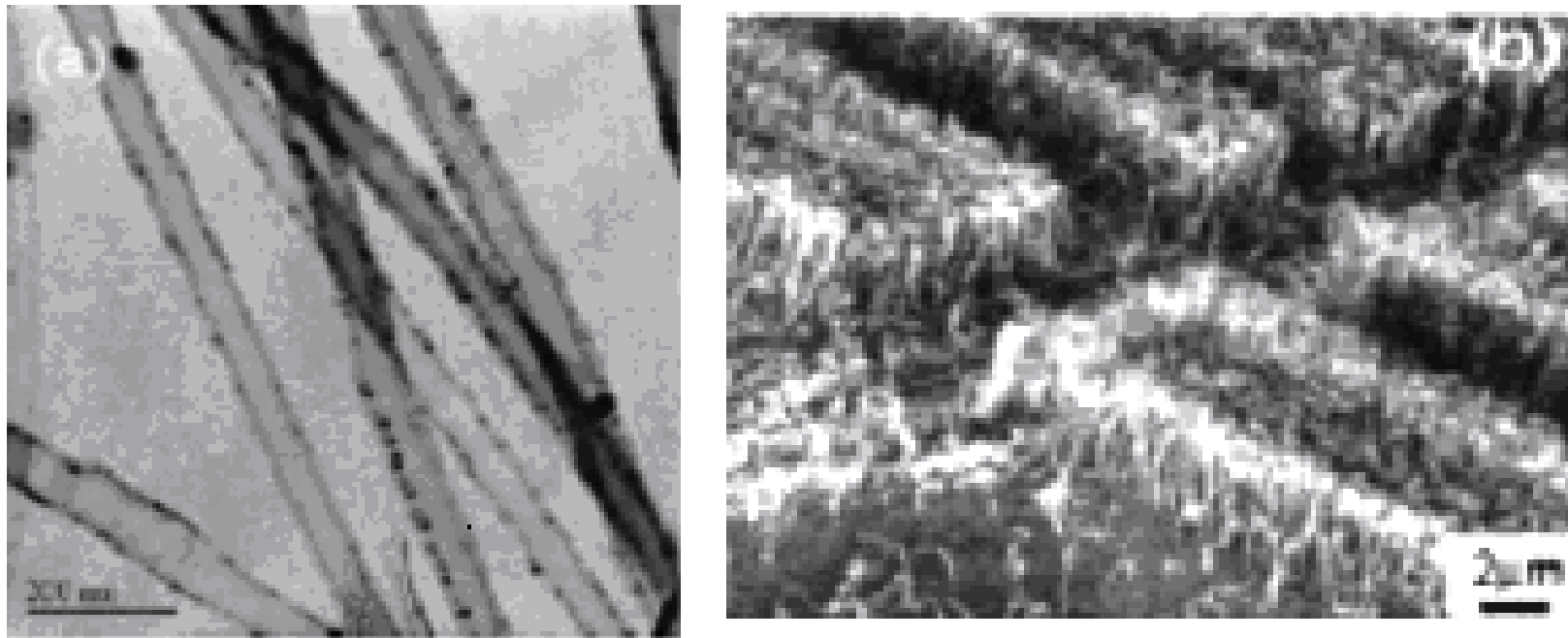


图2-13 热解酞菁铁所得碳管的TEM和SEM照片

Appl. Phys. Lett., 2005, 87, 033103.

### (3) 金属羰基化合物

一类气态或特易挥发的化合物，热解后可沉积出金属。常用于提纯金属、金属纳米材料的制备。

如G. H. Lee等用 $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Cr}(\text{CO})_6$ 混合蒸气为起始原料，在外磁场作用下，于 $300\text{-}400^\circ\text{C}$ 下合成了FeCo、FeCr合金纳米线阵列

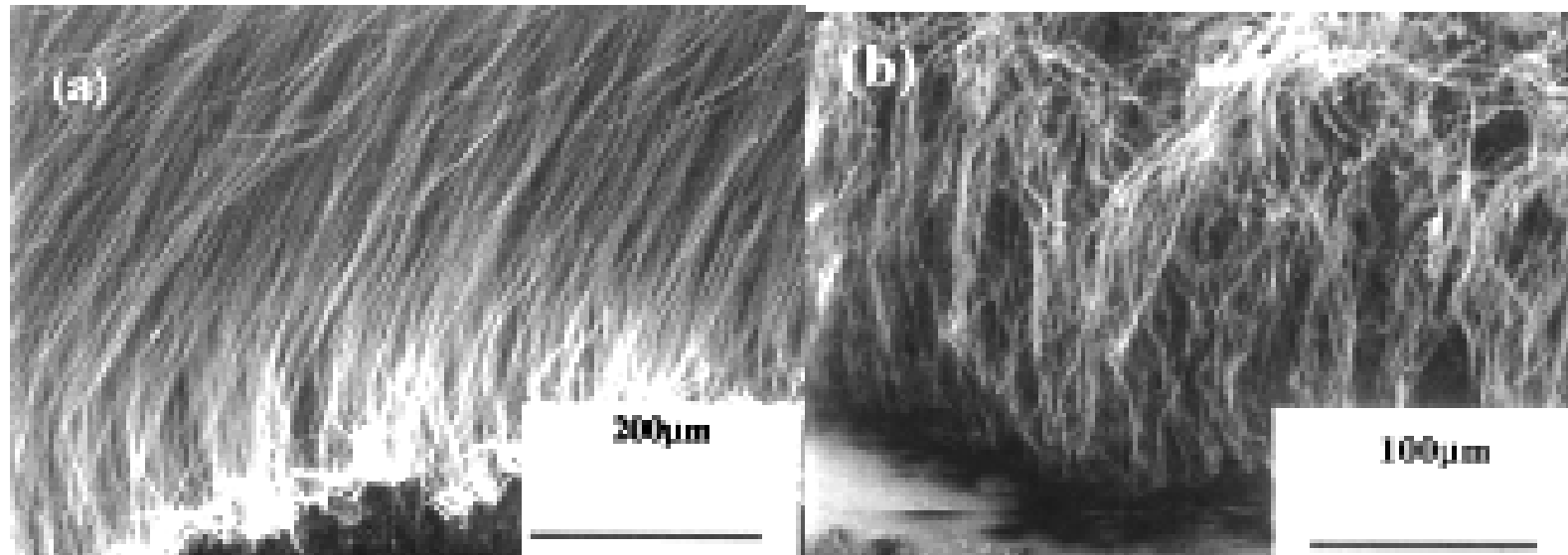
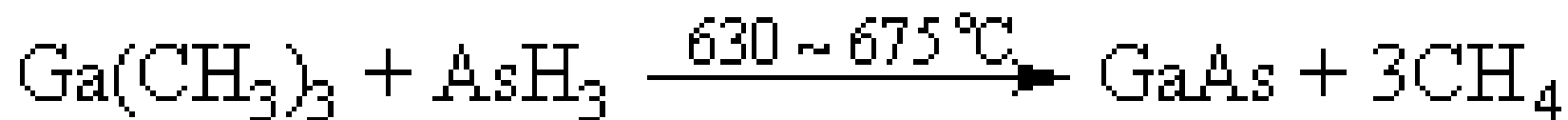


图2-14 FeCo(a)和FeCr(b)合金纳米线阵列的SEM照片

J. Appl. Phys., 2003, 94(6), 4179-4183.

也可利用氢化物和有机烷基化合物的不稳定性，经过热解后立即在气相中和其他原料气反应生成固态沉积物；或利用气态配合物热解生成固态沉积物。  
如：

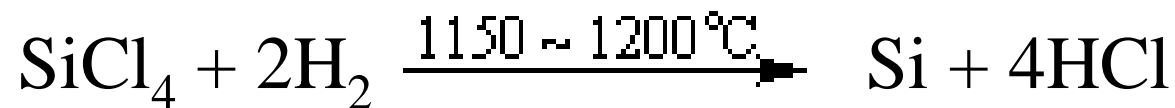


## 2.化学合成法

两种或两种以上的气态反应物在某一热基底上相互作用，得到所需要的无机薄膜、材料，称为化学合成法。

理论上绝大多数的无机材料都可通过合适的反应合成出来。

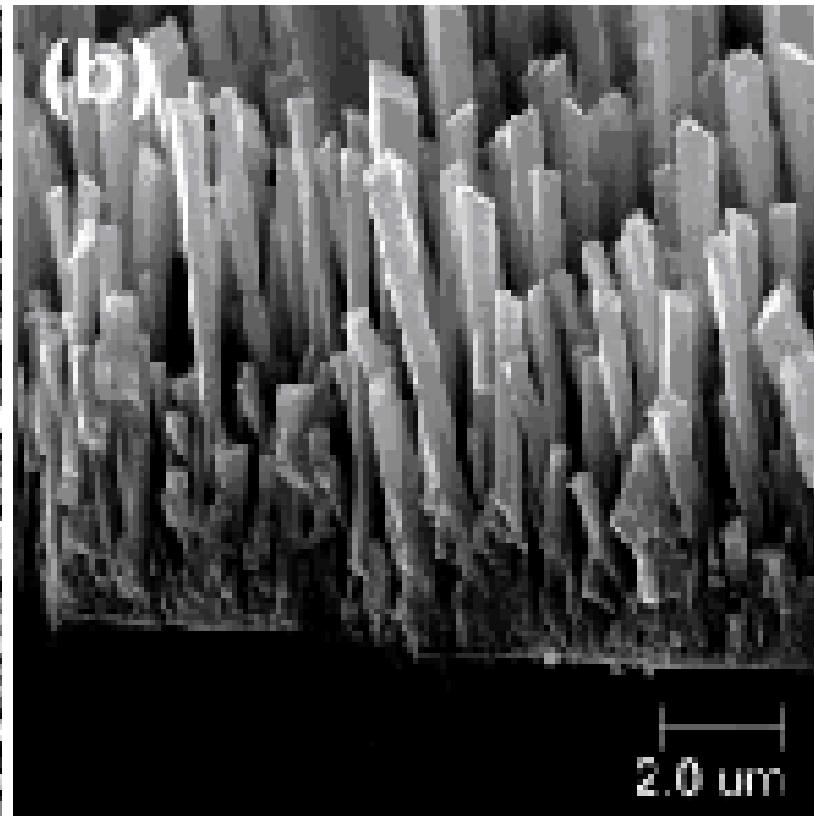
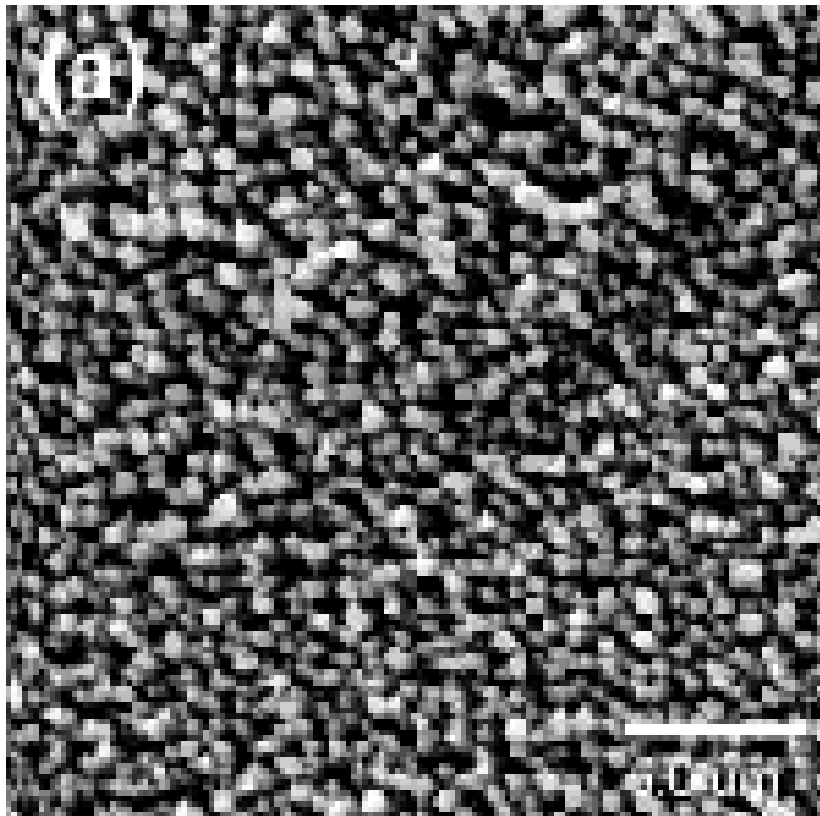
氢气还原卤化物是沉积各种金属和单质半导体薄膜材料最常用的方法。因为卤化物通常为气态或易于挥发，非常适合做CVD技术中的原料气。例如，用氢还原四氯化硅生长硅外延片，反应为：



该反应与硅烷分解不同，在反应温度下其平衡常数接近于1，因此，调整反应器内气流的组成，例如，加大氯化氢浓度，反应就会逆向进行。可以利用这个逆反应进行外延的气相腐蚀清洗。在腐蚀过的新鲜单晶表面上再外延生长，则可得到缺陷少、纯度高的外延层。若在原料气中加入 $\text{PCl}_3$ ， $\text{BBr}_3$ 等卤化物，将对生成的硅材料进行掺杂，因为它们也能被氢还原，生成的磷或硼可以进入硅外延层，从而分别获得n型或P型半导体硅。目前工业上所需的半导体级超纯硅(99.9999999%)就是采用氢还原三氯硅烷法合成的。



若起始原料气采用氢化物或有机烷基化合物和氧气的混合气时，反应器中将发生氧化反应而沉积出各种氧化物膜材料。如M. L. Lin等以 $\text{Sn}[\text{OOCCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9]_2$ 为原料，采用燃烧CVD (combustion CVD)技术，合成了排列整齐的中空的 $\text{SnO}_2$ 纳米“盒束”(Nano-box-beams)。



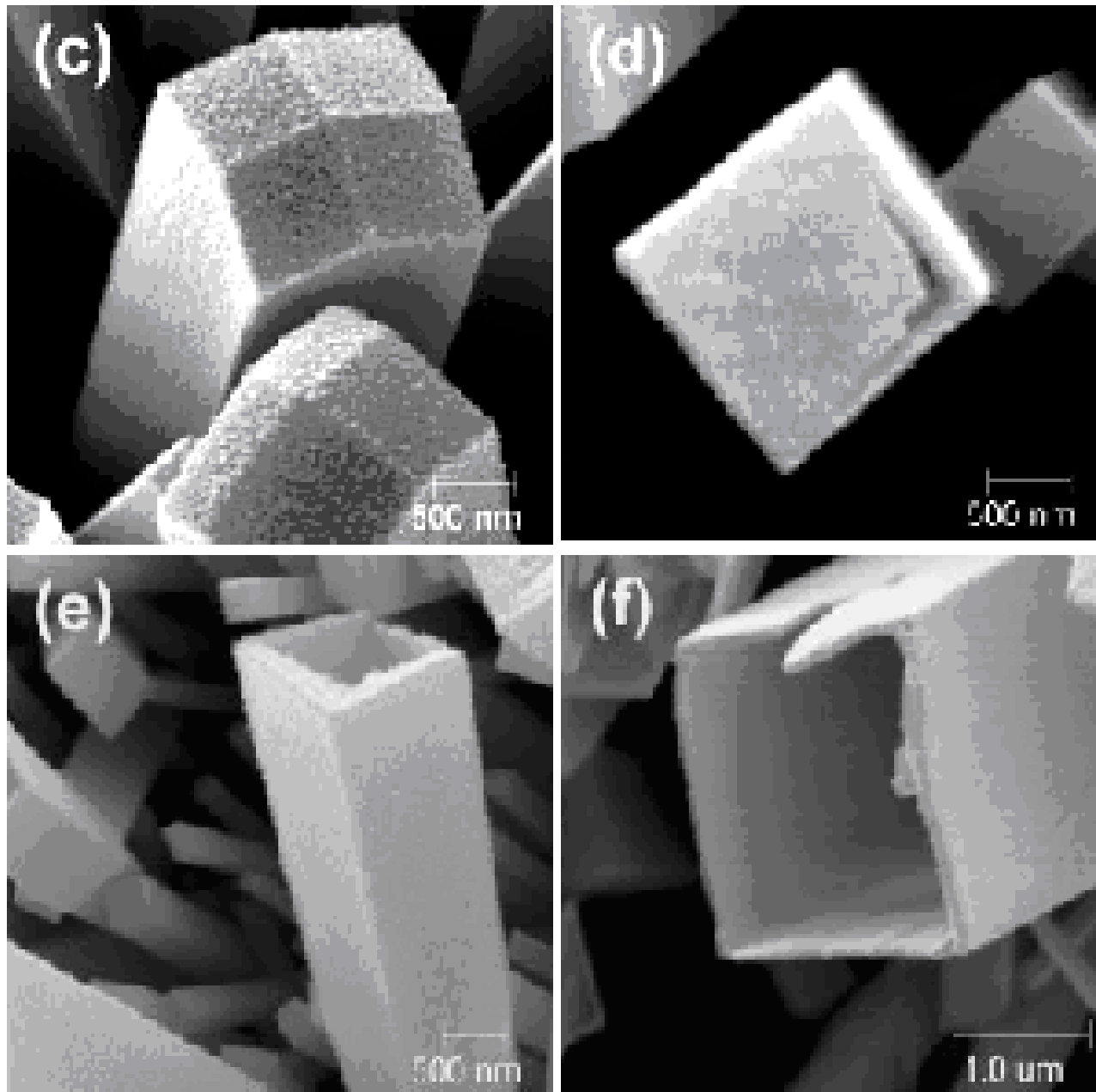


图2-15 1150°C下反应30min后所得SnO<sub>2</sub>纳米“盒束”的扫描电镜照片：(a)俯视图、(b)侧面图、(c)带有多个面的盒盖的SnO<sub>2</sub>纳米盒、(d)部分破碎SnO<sub>2</sub>纳米盒束、(e)和(f)破碎了的SnO<sub>2</sub>纳米盒束，显示了中空的结构和壁厚。

在其他实验参数恒定时，纳米盒的尺寸随反应温度下降而下降。TEM照片清楚表明了产物为管状结构，而HRTEM照片和选区电子衍射则说明产物是单晶的。

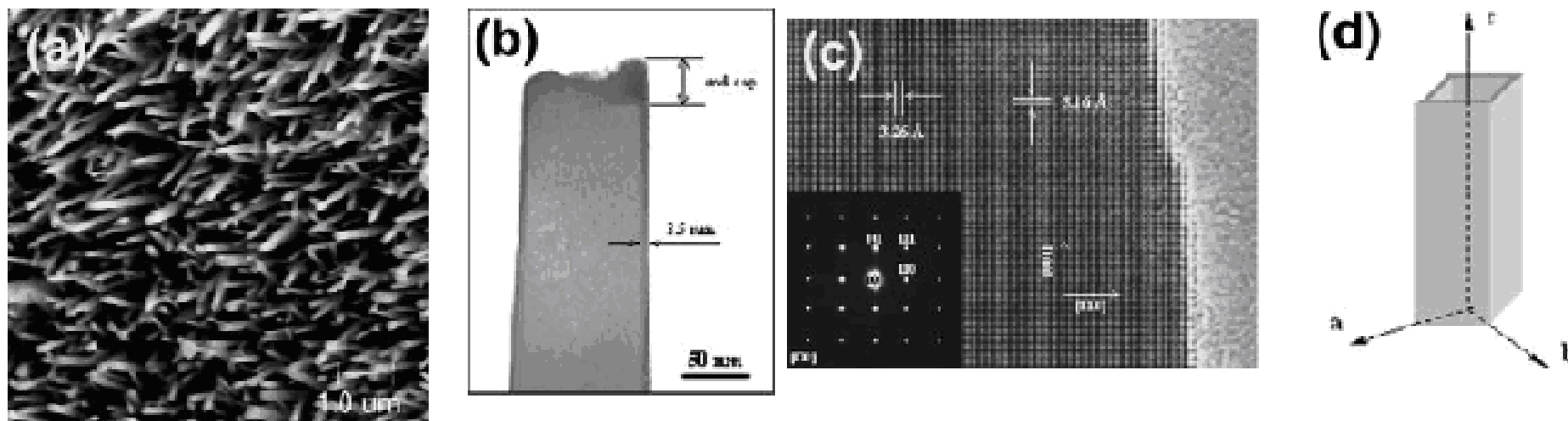
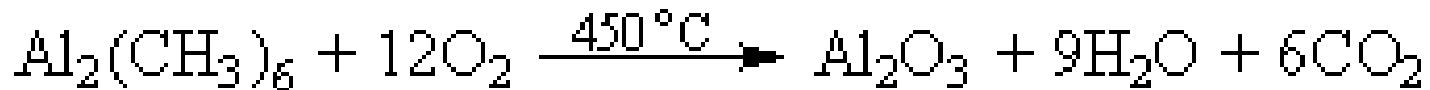
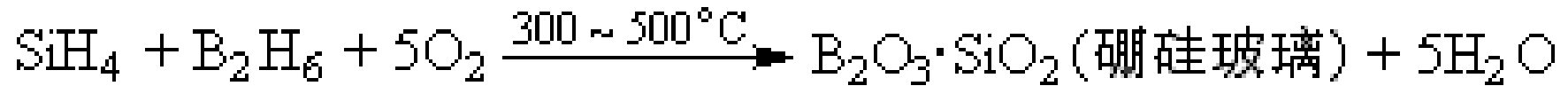


图2-16 950°C下反应30min后所得SnO<sub>2</sub>纳米“盒束”：(a) SEM照片俯视图、(b)TEM照片、(c)HRTEM照片和选区电子衍射、(d) SnO<sub>2</sub>纳米盒束的生长方向说明图



Adv. Mater., 2004, 16(4), 353-356.

其他一些典型反应如下:



其它的化学反应也能用来合成氧化物材料  
如H. F. Zhang等以Si/SiO<sub>2</sub>(1:1)为起始原料, Fe粉  
为催化剂, 含少量CH<sub>4</sub>的Ar气作为载气, 于1160°C  
的管式炉中反应2h, 成功地获得了非晶的SiO<sub>2</sub>纳米  
绳(nanosprings)。

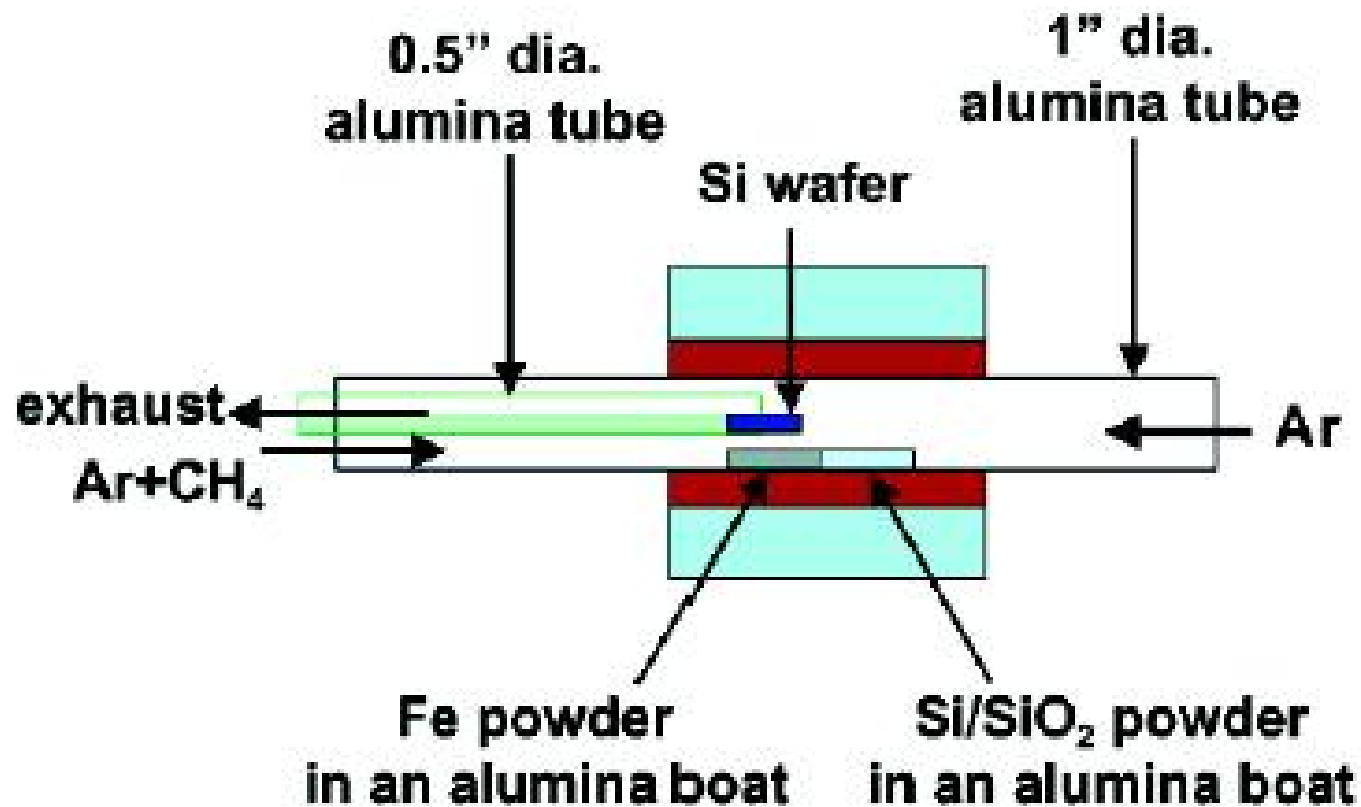


图2-17 反应的装置示意图

Nano Lett., 2003, 3(5), 577-580.

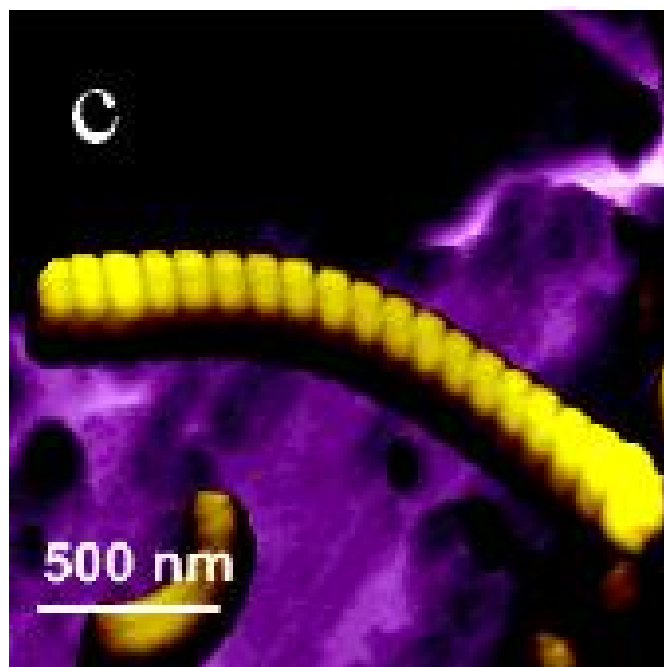
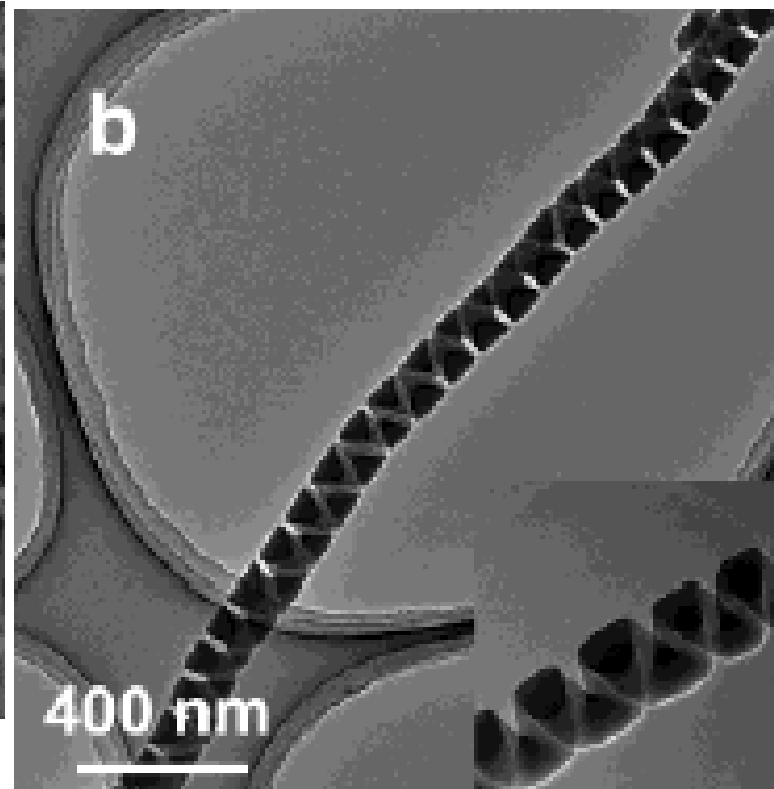
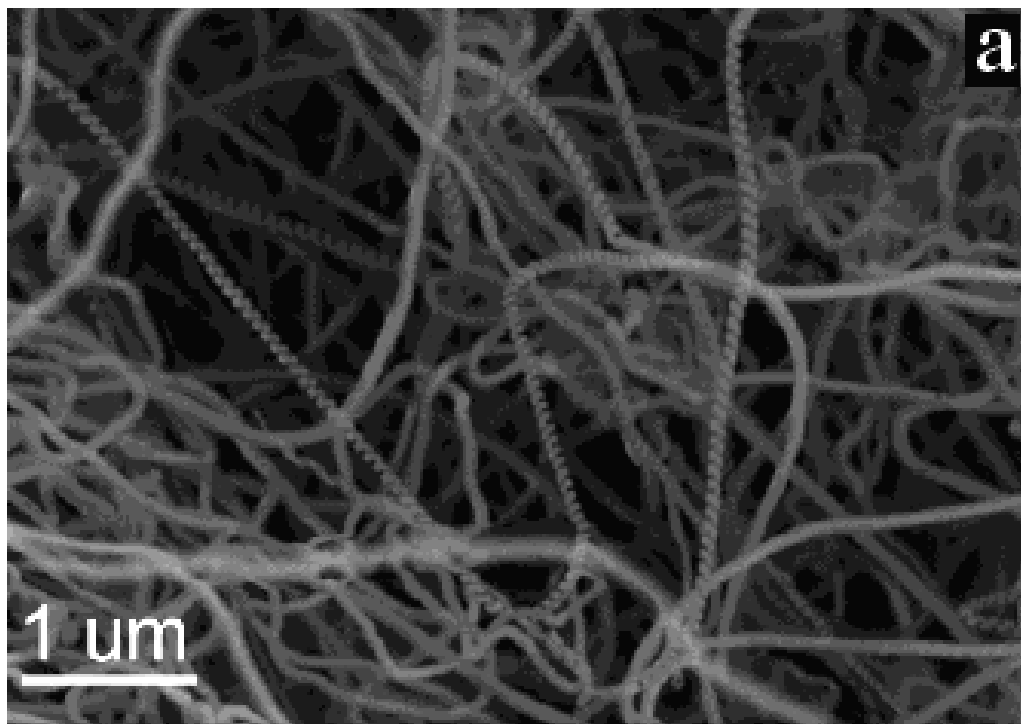


图2-18 产物的SEM(a)、TEM(b)和AFM(c)照片

X. S. Fang等利用金属Mg和水蒸气在950°C的管式炉中进行反应成功地合成了花状的MgO纳米晶。反应的方程式为：

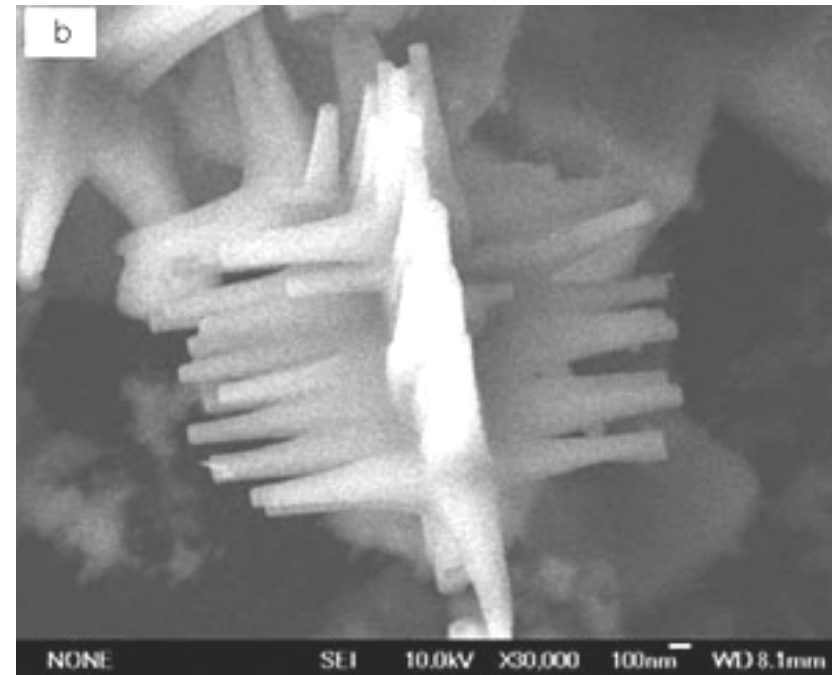
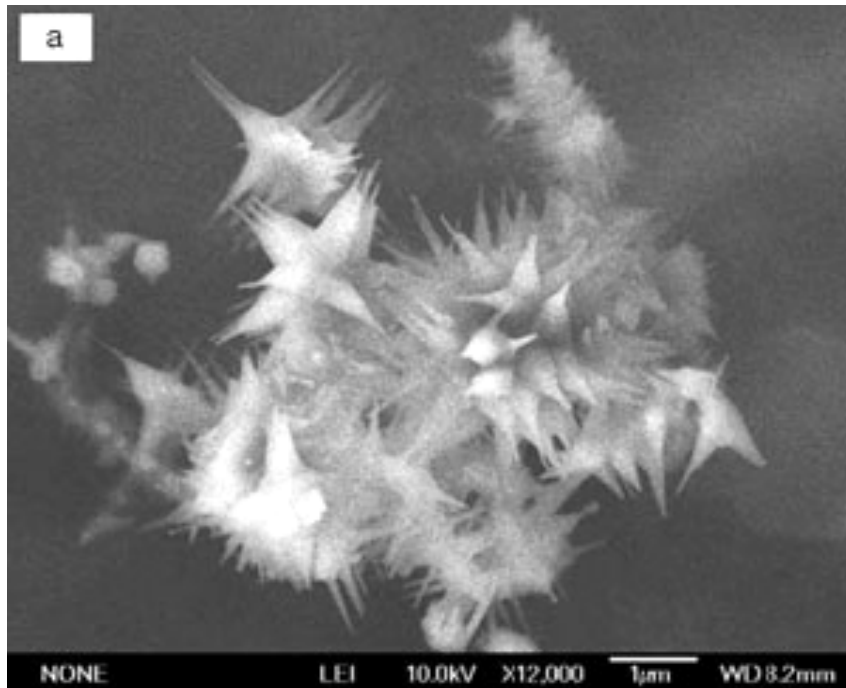


图2-19 所合成的MgO纳米花的SEM照片：(a)低倍，(b)高倍。直径80-120nm，长度几个微米

Small,  
2005, 1(4),  
422 – 428.

J. Q. Hu等设计了一条热还原路线(thermal reduction route), 用ZnS为源材料在1300°C的管式炉中反应8h, 合成了Zn/ZnO纳米电缆和ZnO纳米管。

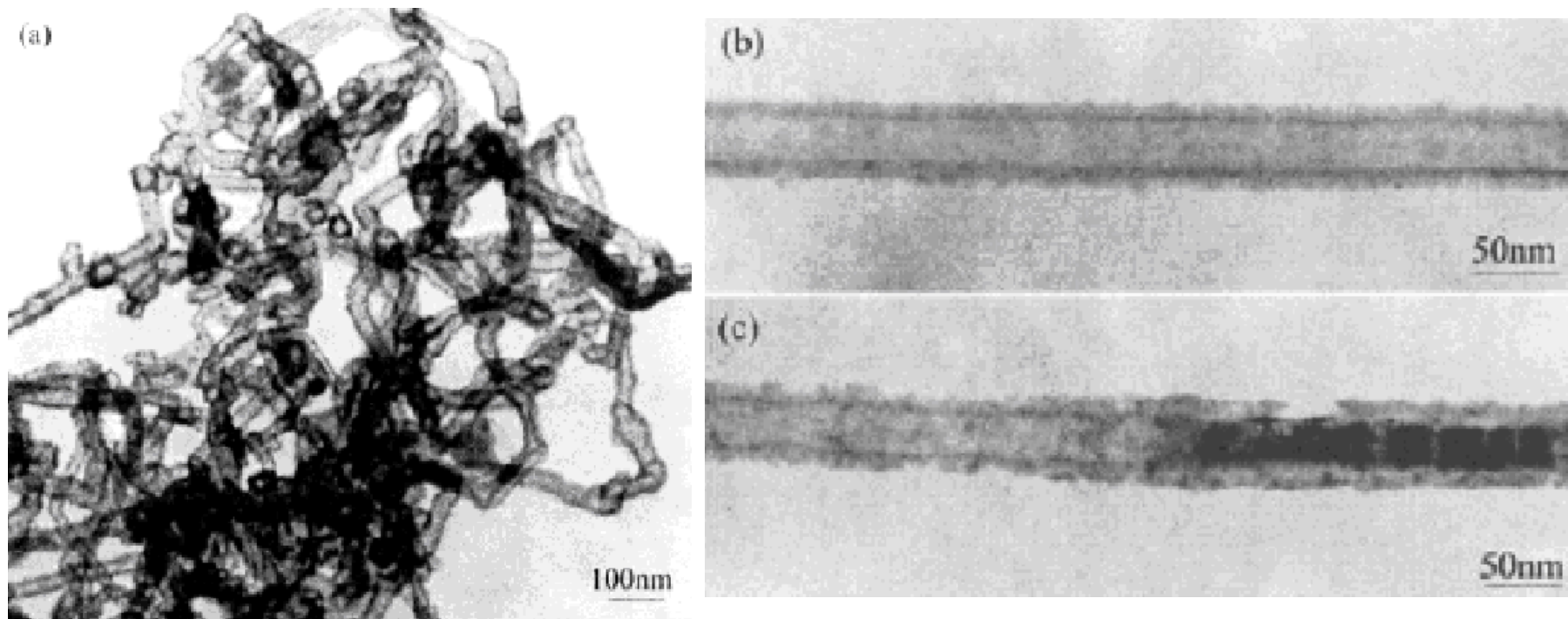
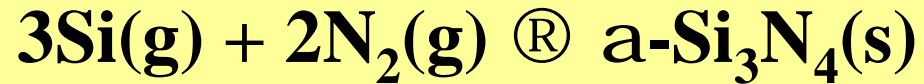


图2-20 Zn/ZnO纳米电缆和ZnO纳米管的TEM照片：(a)、(b) ZnO纳米管，(c) Zn/ZnO纳米电缆 + ZnO纳米管

Chem. Mater., 2003, 15, 305-308.



化学合成反应还可用来制备氮化物陶瓷材料。如T. Xie等在管式炉中、1250°C下，以硅片和N<sub>2</sub>为反应物成功地合成了a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米线状陶瓷材料。



Appl. Phys. A, 2005, 80(5), 1057-1059.

a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米线的形成经历了一个气-固转化过程(VS): 高温时，Si蒸发成蒸气，同时NH<sub>3</sub>分解成H<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>；接着Si蒸气与N<sub>2</sub>反应生成a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米粒子；最后以生成的a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米粒子为核逐渐生成了a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米线。而体系中NH<sub>3</sub>的存在保证了体系的还原性。

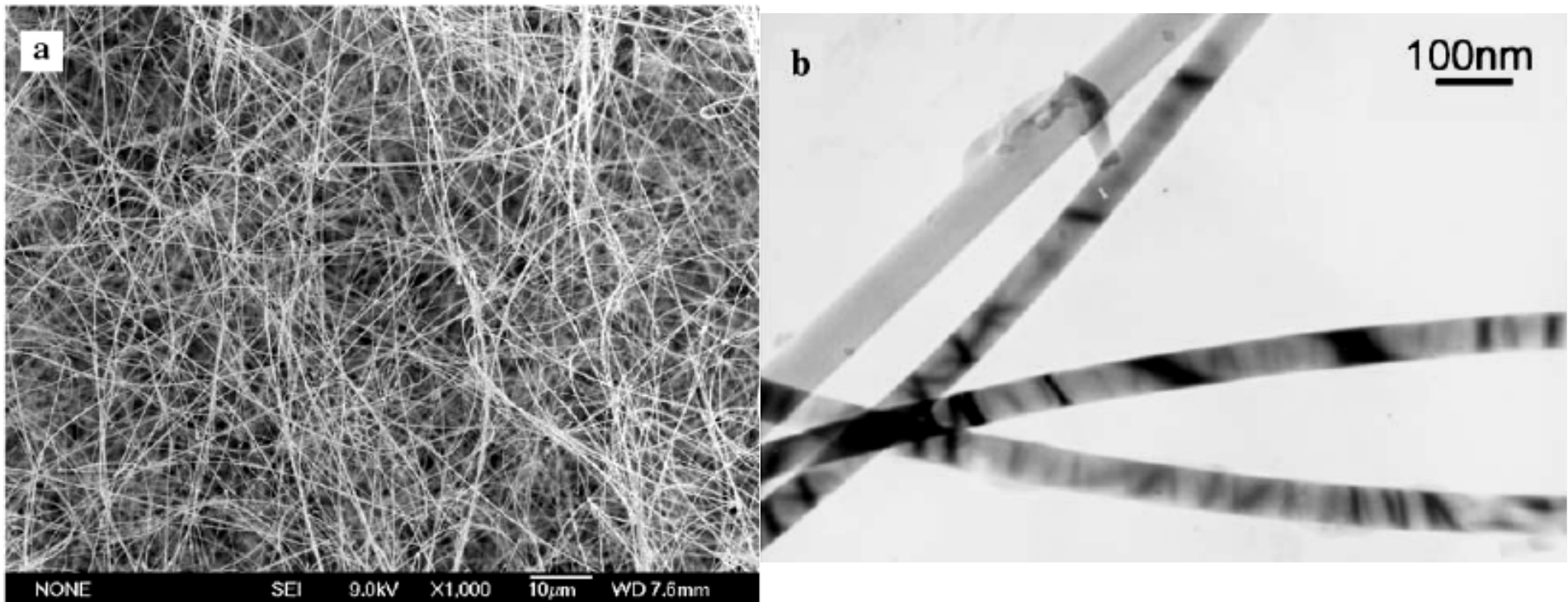
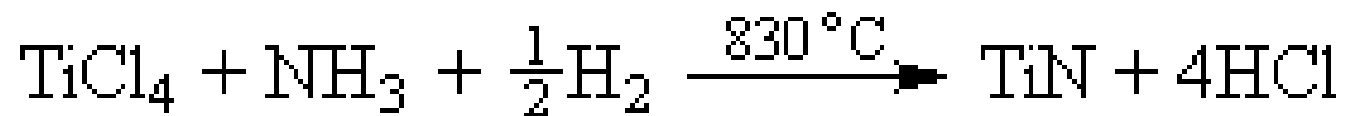


图2-21 所得 $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 纳米线的SEM和TEM照片。

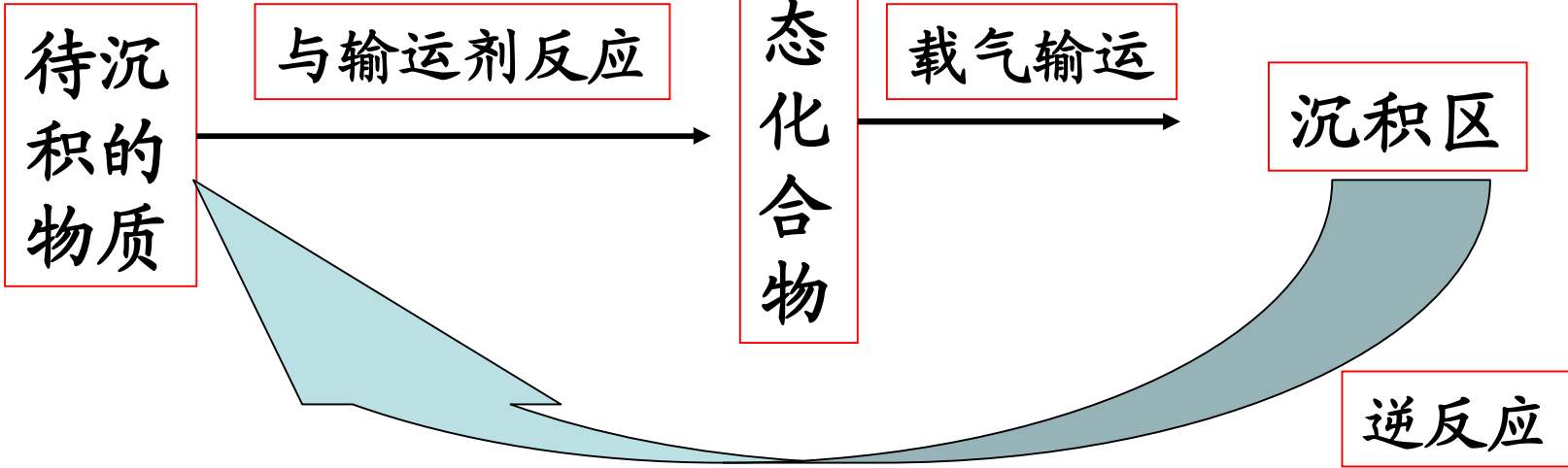
其他能生成氮化物陶瓷材料的化学反应还有：



# 3. 化学气相运输技术

实质是化学转移反应

## 基本原理



## 应用

- 新化合物的合成
- 单晶的生长
- 化合物的提纯

## 优点

- 有效降低高沸点材料的蒸发温度。
- 同时，在运输过程中完成晶体的生长和结构的重构，从而有利于所期望的晶体在反应器的低温区域沉积。

J. Yang等采用化学气相输运技术，以 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 粉末为源材料，硫粉为输运剂，硅片为沉积基底，在Ar气氛(流速: 10sccm)中快速升温到 $500^\circ\text{C}$ 下反应1小时，成功地将 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 粉末转变成 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 纳米管。

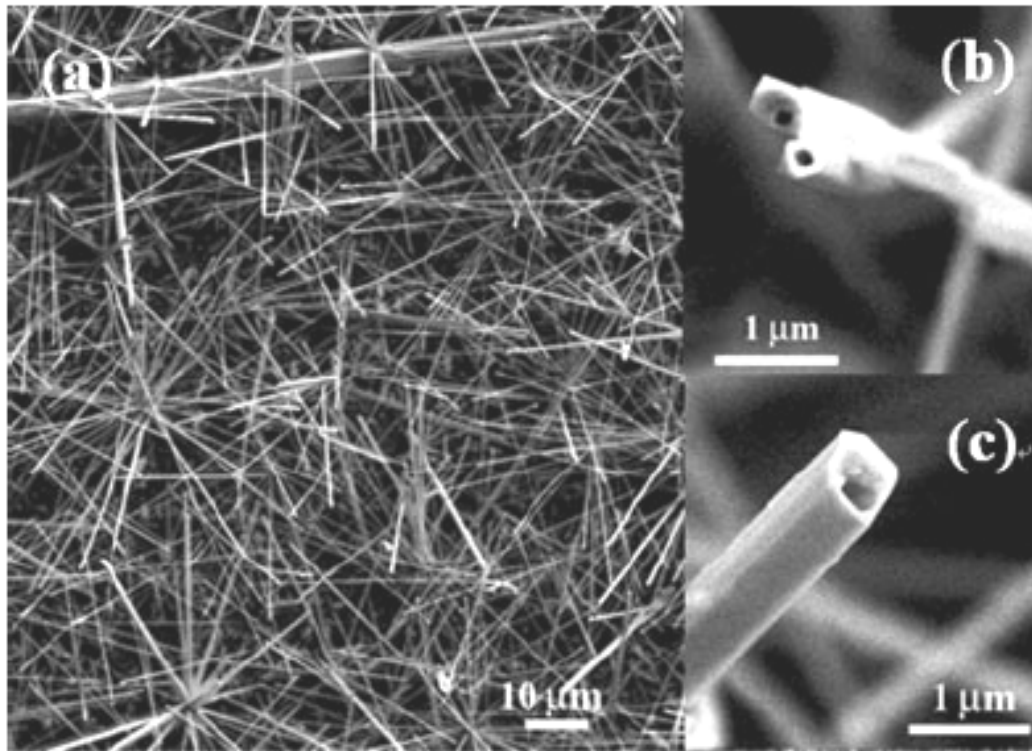


图2-22 所得 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 纳米管的SEM照片

Adv. Mater. 2004, 16(8), 713-716.

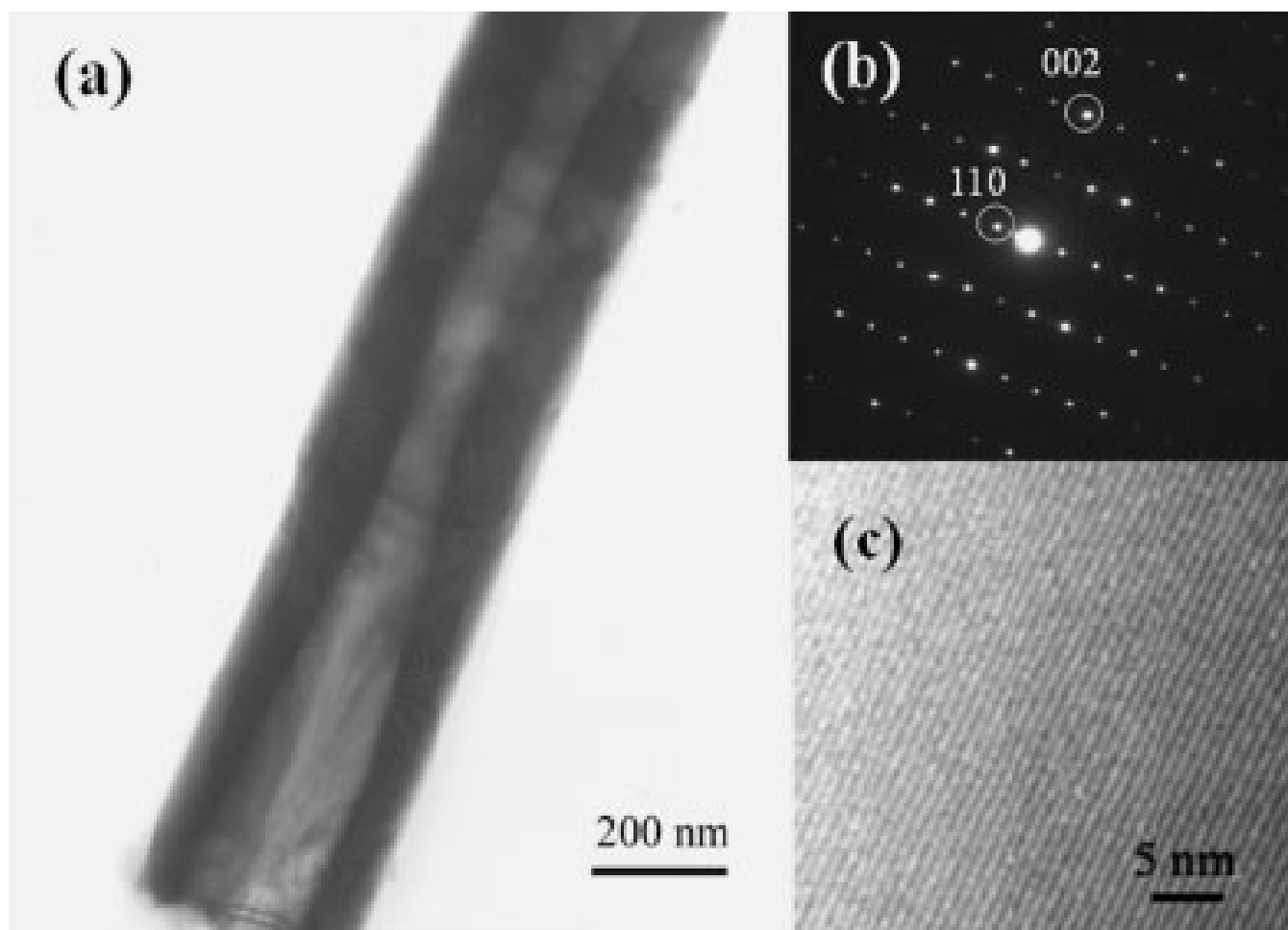


图2-23 所得 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 纳米管的(HR)TEM照片

通常，只有像石墨、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{WS}_2$ 等具有层状结构的物质，在适当的条件下通过CVD技术可方便地获得纳米管。因为此时层状纳米结构的悬键在成管时形成了共价键而被消除。但 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 是链状结构，相对于层状结构的物质似乎应难以形成纳米管。

J. Yang等认为：链状结构之间也能形成共价键而消除彼此的悬键，从而最终形成纳米管。并预言其他具有链状结构的物质，在适当的条件下通过化学气相输运技术也能获得管状结构。

## 他们捕捉到了 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 纳米管形成过程

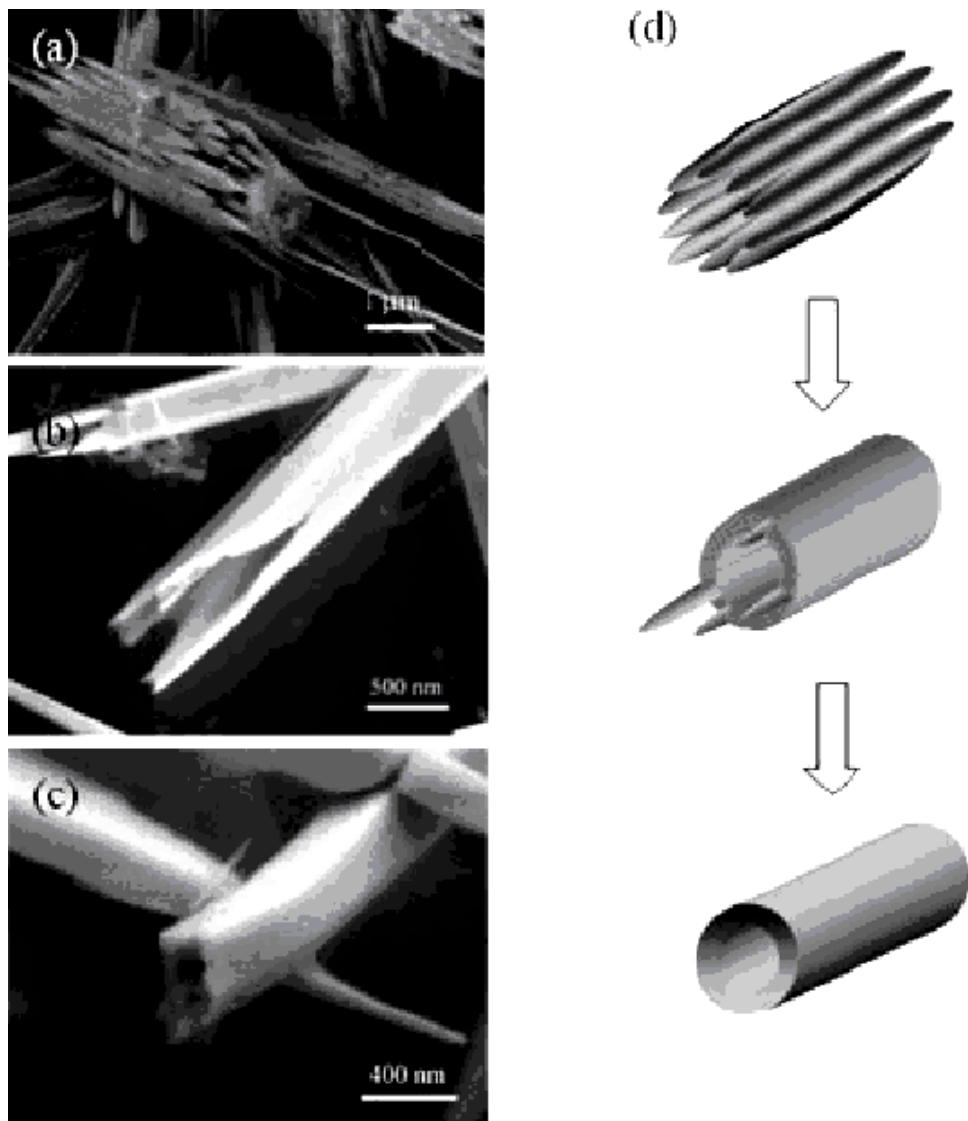


图2-24  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 纳米管形成过程：反应30min (a)、60min (b)和90min (c)后产物的扫描电镜照片；(d)管状结构形成的示意图

在化学输运技术中，有时输运剂的存在能影响终产物的形貌。

如D. P. Yu等研究发现以Zn-ZnO混合粉末为源材料，在 $1300^{\circ}\text{C}$ 的管式炉中反应1h，若有水存在将得到大量ZnO纳米管，而没水存在只能得到大量ZnO纳米线。

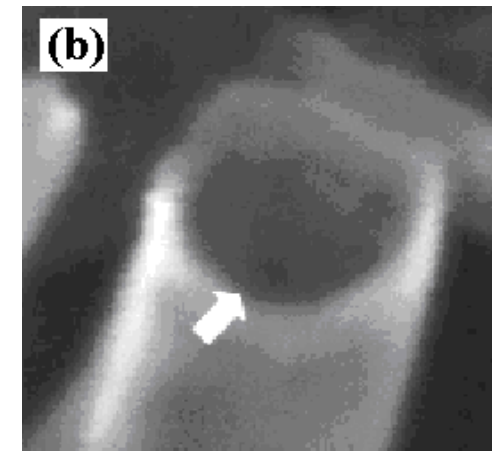
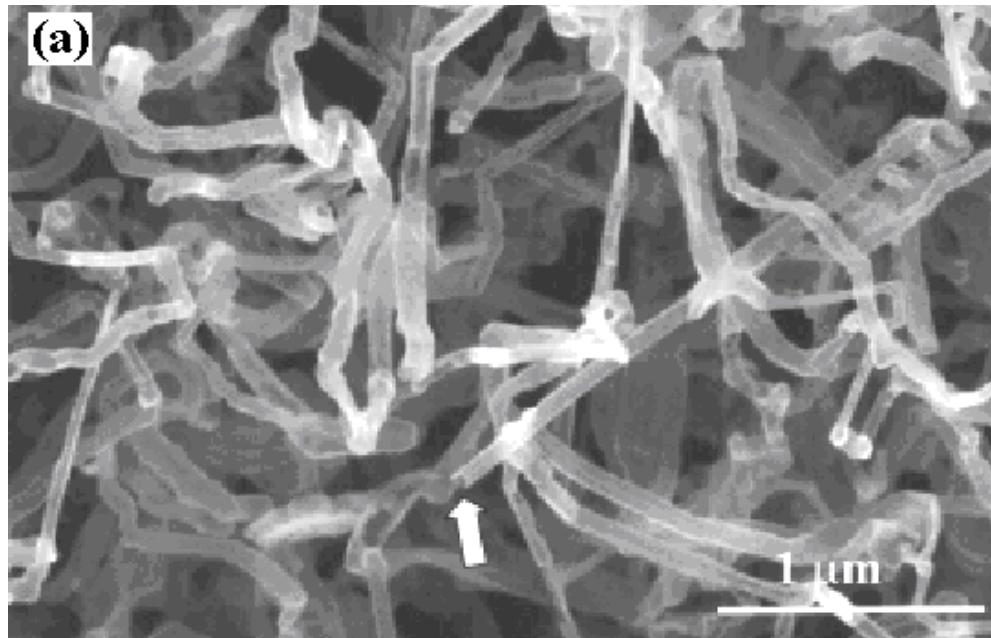


图2-25 有水存在时所制得的ZnO纳米管的SEM照片

Appl. Phys. Lett., 2003, 83(9), 1689-1691.



P. D. Yang等采用化学输运技术则获得了四臂和树枝化的ZnO，及ZnO纳米带。用锌粉为锌源，含5-10% O<sub>2</sub>/Ar作载气，流速为8-10sccm，800-900°C范围内反应10-30分钟获得四臂和树枝化的ZnO；用1:1的ZnO/C混合物作锌源，沉积底物上覆盖了2nm的Au粒子作催化剂，纯Ar为载气，流速为10sccm，900°C下反应10min获得ZnO纳米带。

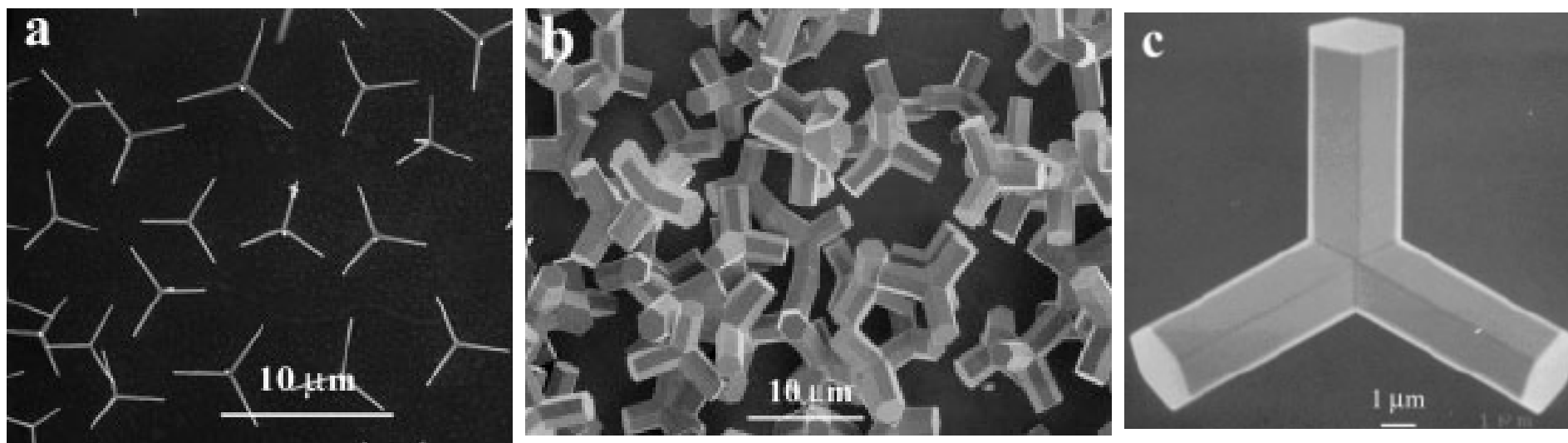


图2-26 不同直径的四臂ZnO的SEM照片：(a)臂的直径为200nm，(b)臂的直径为2000nm，(c)高分辨的SEM照片

Adv. Mater., 2003, 15(5), 402-405.

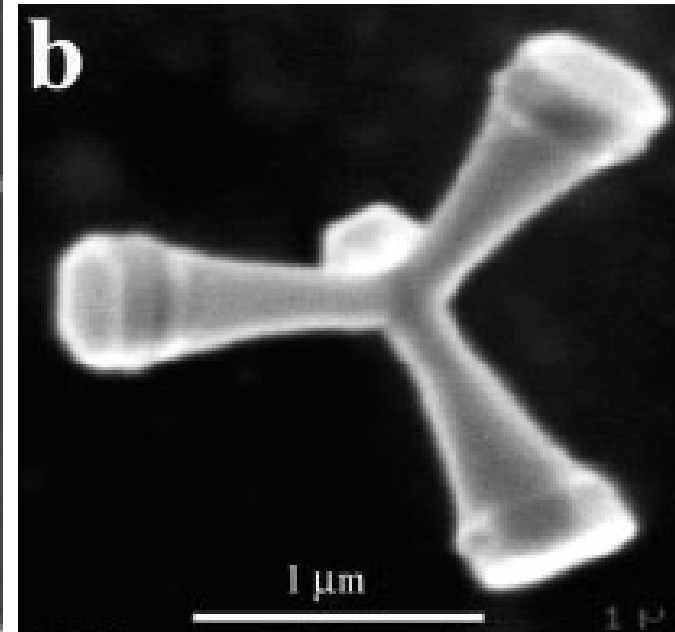
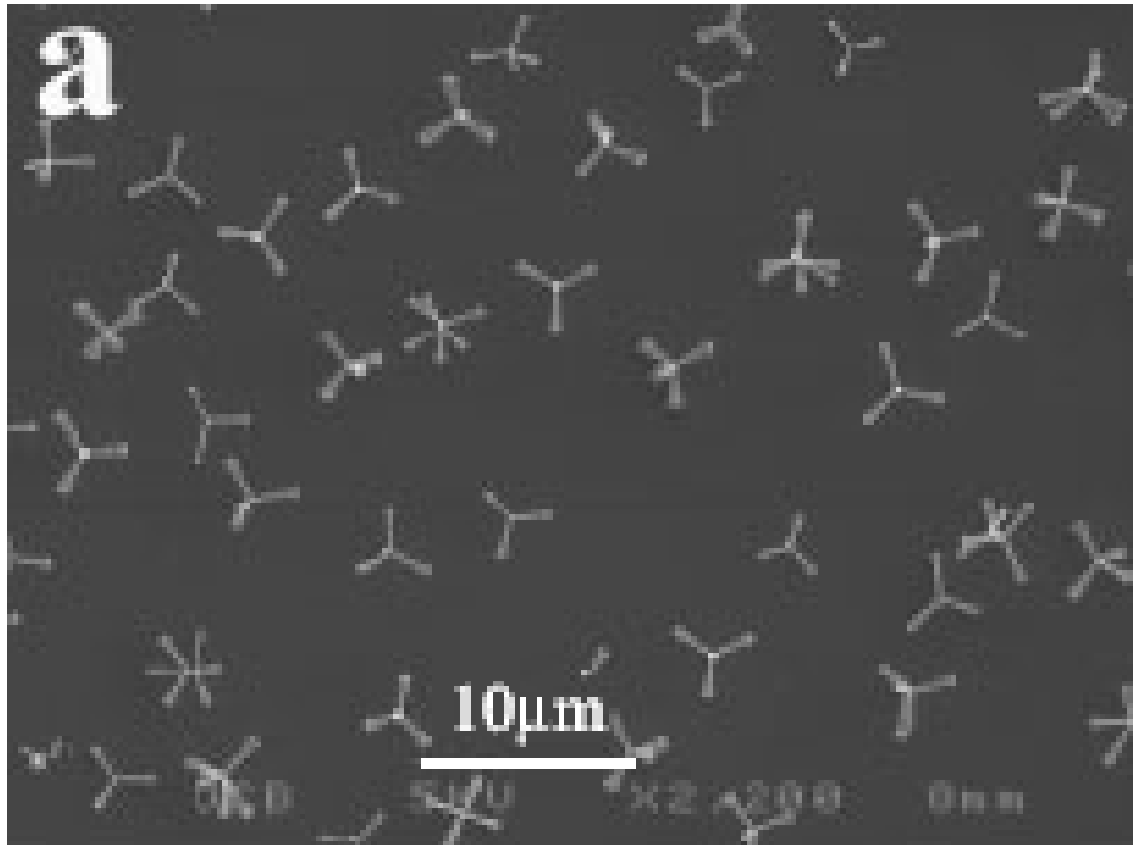


图2-27 像喇叭状的四臂ZnO的SEM照片：(a)低倍，(b)高倍

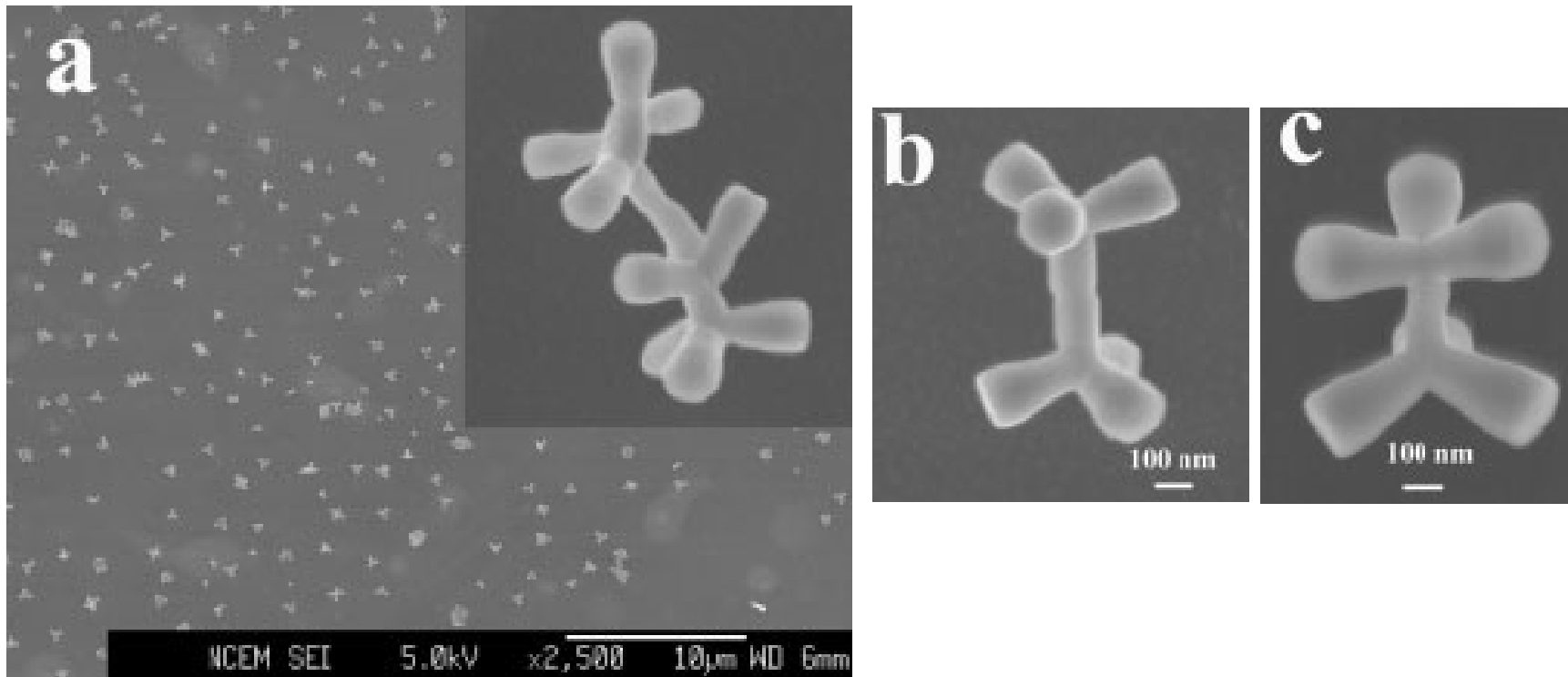


图2-28 自组装的四臂ZnO的SEM照片：(a)低倍，插图为四聚体；(b)交错形的四臂ZnO二聚体的SEM照片；(c)遮蔽形的四臂ZnO二聚体的SEM照片

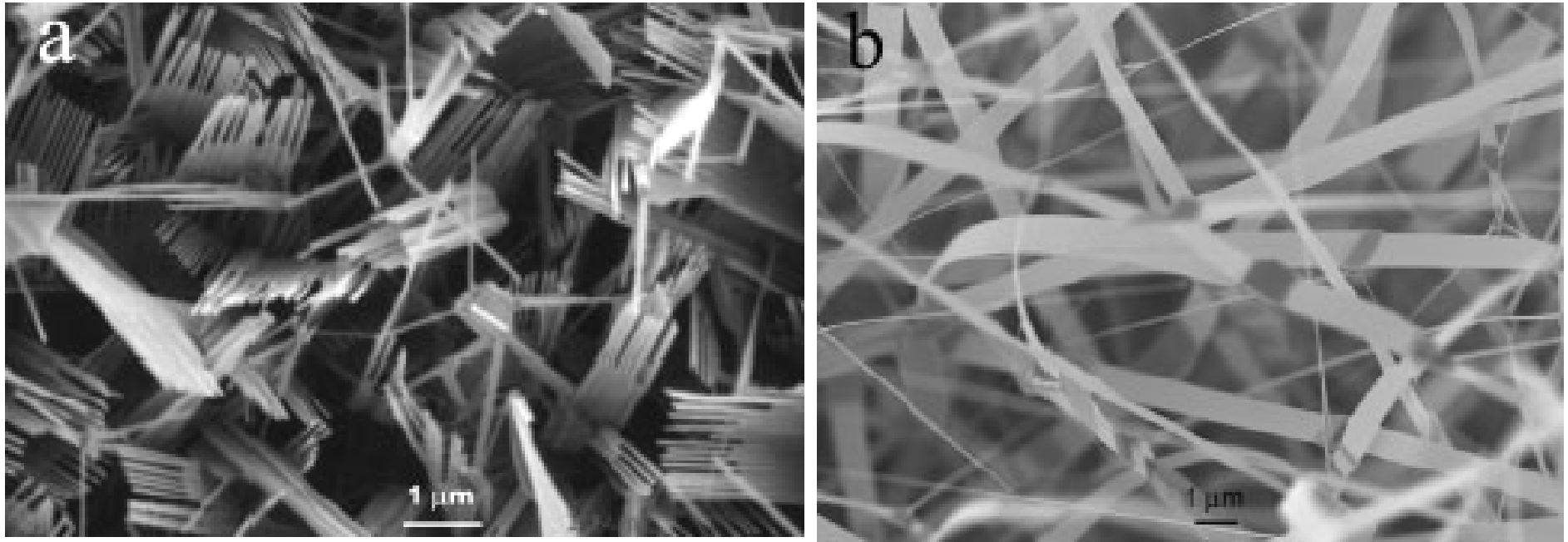
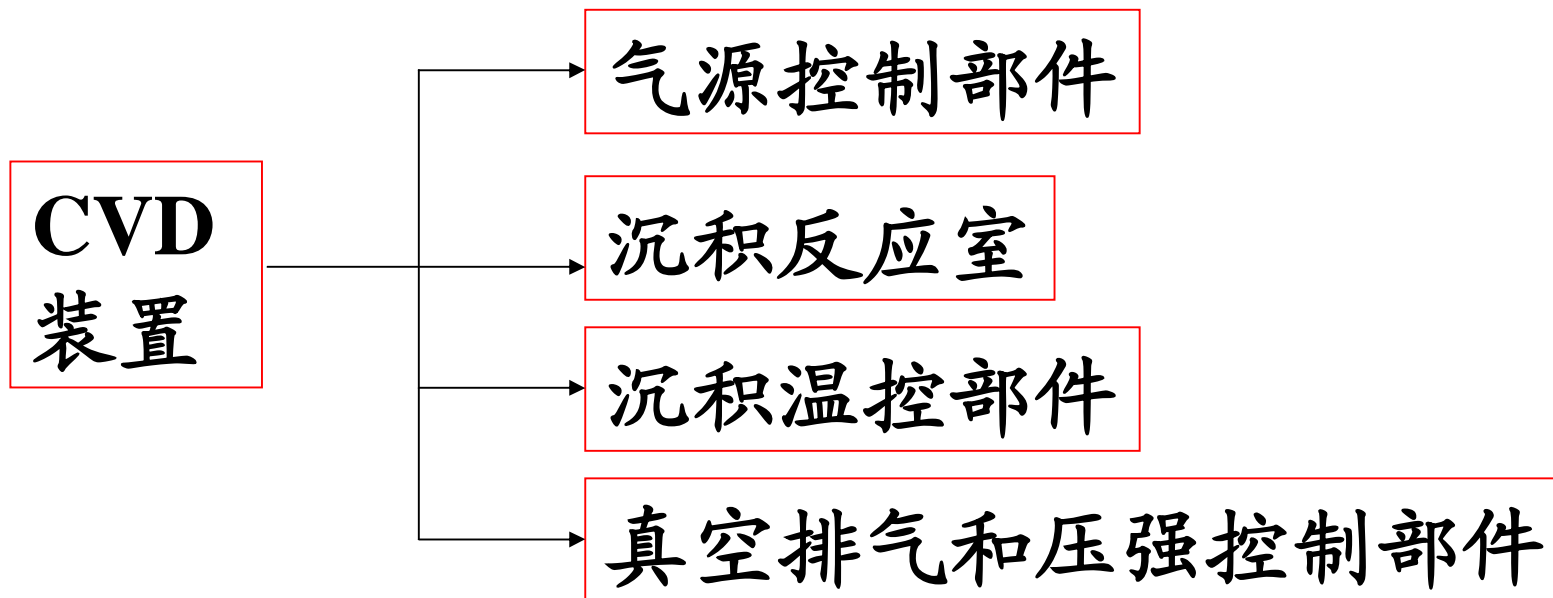
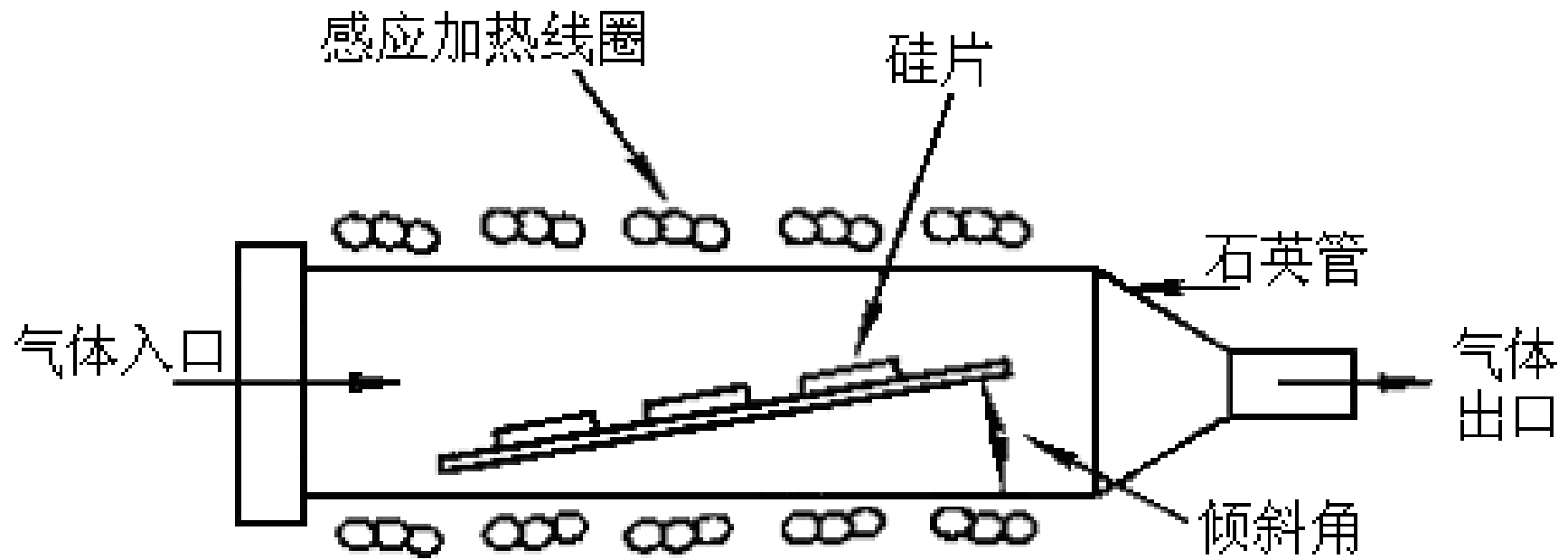


图2-29 (a)由纳米线规则排列形成的梳形ZnO;  
(b)900°C下合成的ZnO纳米带

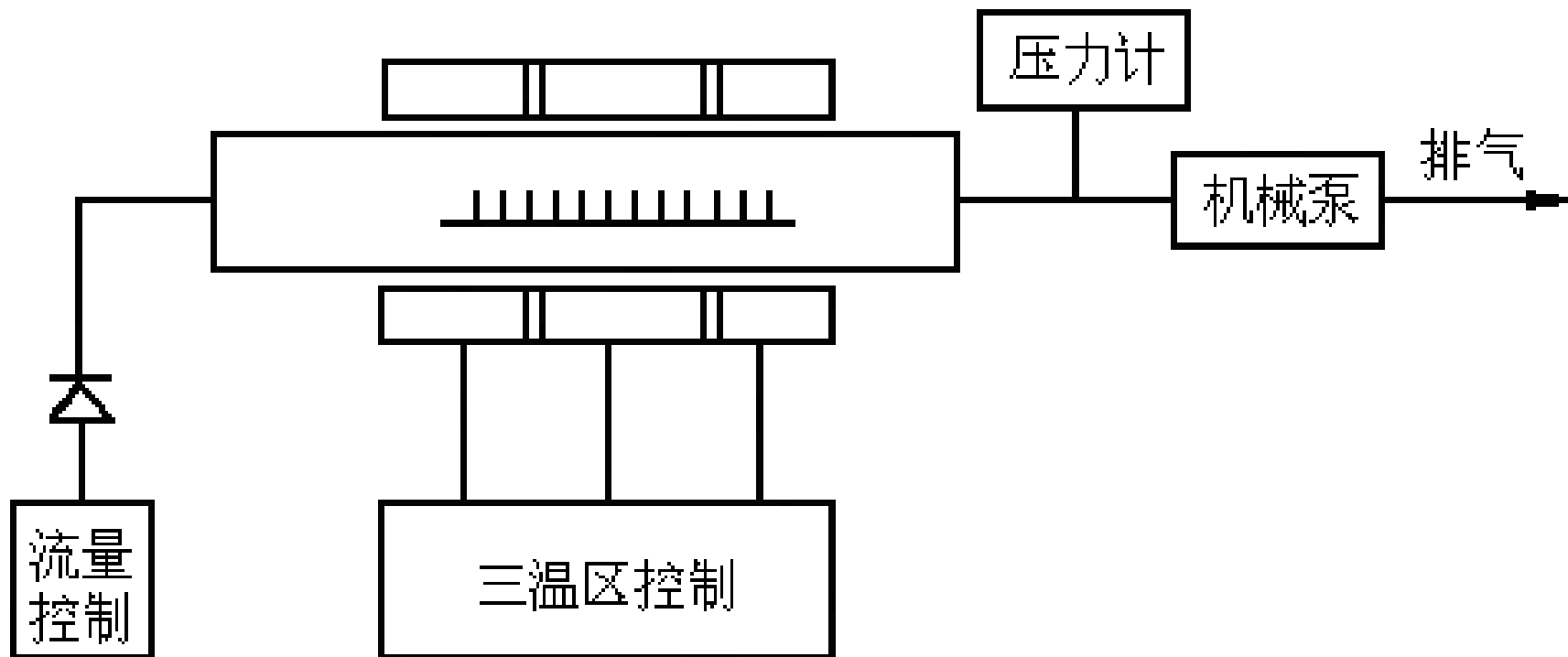
## 4. CVD技术的装置和成核机制

- CVD装置通常很多。但无论是最简单的还是最复杂的CVD装置都包含如下几个基本部分：

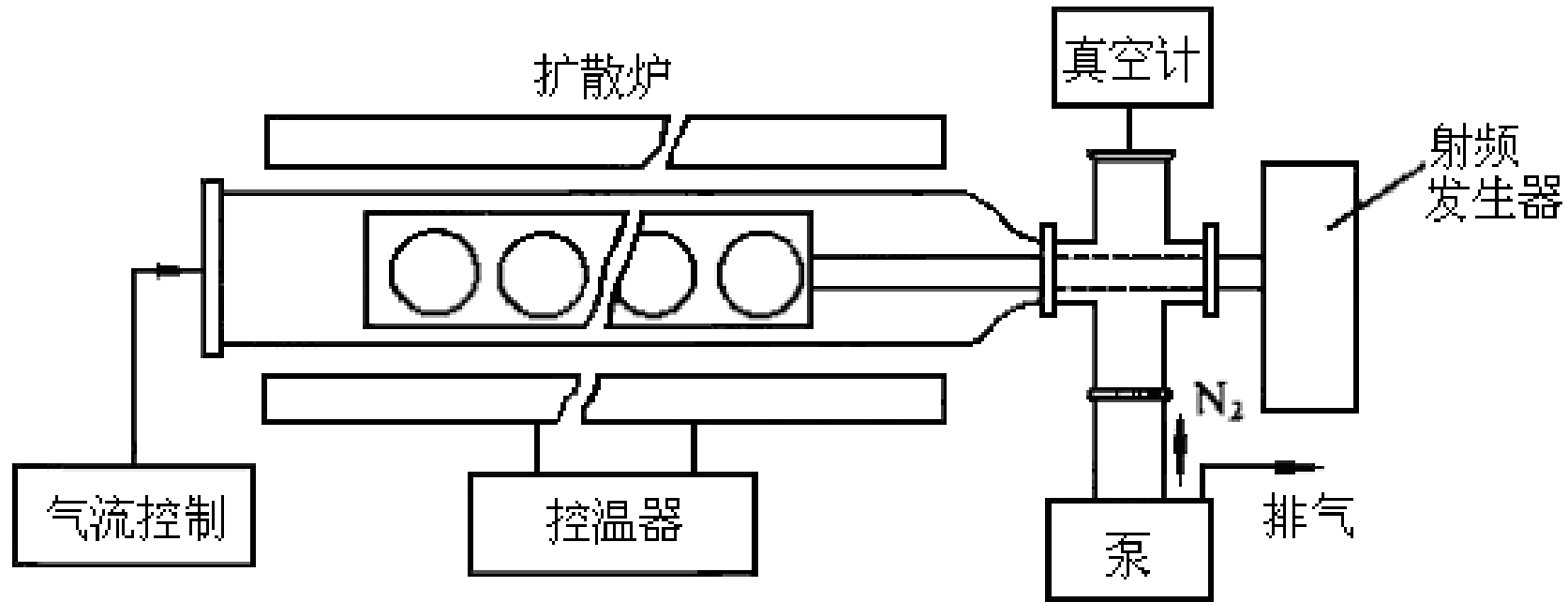




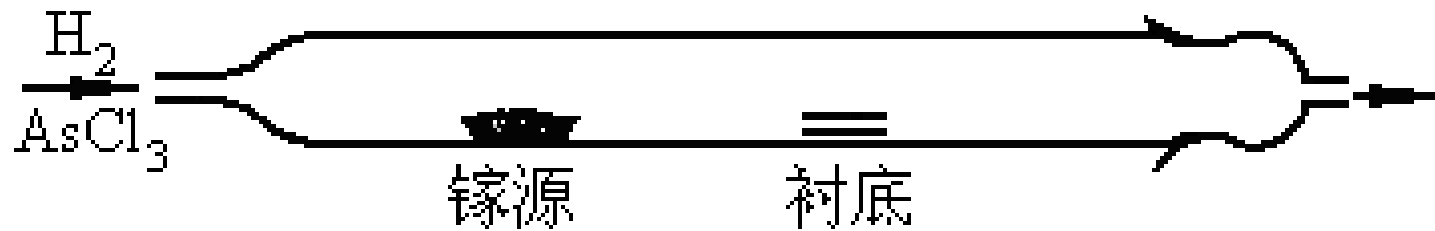
常压硅单晶外延和多晶薄膜沉积装置：卧式反应器



热壁低压CVD(LPCVD)装置示意图



扩散电容式等离子体增强CVD(PECVD)装置示意图



GaAs外延生长装置



# 固体在气相中沉积或生长的条件

生长温度低于其熔点(这样晶体不会熔化)

被沉积物在气相中处于过饱和状态

## 成核的模式

均匀成核

不均匀成核

## 生长机制

Vapor-Solid(VS)过程

Vapor-Liquid-Solid(VLS)过程

J. Mater. Sci., 2000, 35, 63-69.

化学通报, 2006, 69, 1-6.

对VS机制，一般认为：晶体的生长与原子在气相中的过饱和度有关。在低过饱和度时易于获得晶须；高过饱和度下，由于材料原子在气相中均匀成核，结果只能制备粉体；而中等过饱和度时则易于获得树状分形或小的圆形粒子。杂质对晶须生长的影响并不明显。

在VLS机制中，液态催化剂的存在是它区别于其他生长机理的重要标志。催化剂起着液体溶液相界面的作用，生长的材料通过气-液界面不断地从气相进入液相，最终达到过饱和而在固-液界面处晶化生长。

晶须的VLS机制生长  
一般分为两个过程

径向生长过程

晶须粗化过程

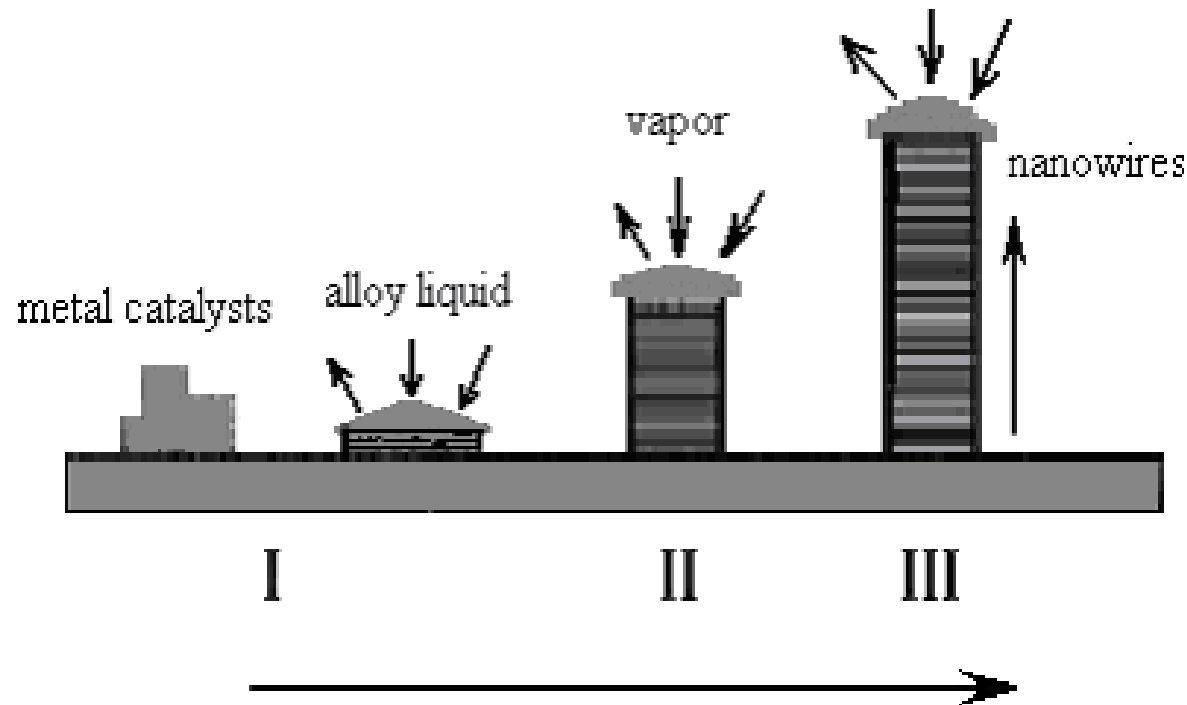


图2-31 VLS生长机理示意图

## 2-1-5 自蔓延高温合成(Self-propagating High temperature Synthesis: SHS)

### 一、自蔓延高温合成技术简介

自蔓延高温合成技术是指利用原料本身释放的热能来制备材料。即在反应过程中利用反应物之间高的化学反应热的自加热和自传导作用来合成材料的一种技术。当反应物一旦被点燃，化学反应放出的热使得邻近的物料温度骤然升高而引发新的化学反应，新的化学反应以波的形式蔓延通过整个反应物，燃烧波推引前移时反应物转变为产物。

1885年德国冶金学家Goldschmidt发现铝热反应，真正命名为自蔓延高温合成是前苏联科学家，上世纪80年代以前，几乎垄断了SHS技术的研究和开发。80年代初，SHS技术引起美国和日本科学家的关注。近20年来，SHS技术独特的优越性吸引了越来越多的材料科学家。

## 自蔓延高温技术合成材料的优点

1. **能耗低**，SHS技术最大限度地利用化学反应自身放出的热量，完全或部分不需要外加热源，极大地节约了能源；
2. **生产效率高**，整个过程只持续数秒至几分钟；
3. **生产工艺、设备相对简单；投入少，成本低**。只要求很小的生产场所和更少的人力投入，降低了生产成本。
4. **产品纯度高**，因为SHS能产生1500—4000℃高温使其中大量杂质蒸发而除去；
5. **产物结构可控**，通过改变热的释放和传输速度来控制SHS过程的速度、温度等因素，从而达到控制产物结构的目的；

6. **产量高**，因为反应通过快速自动波燃烧传播，速度可达0.1—15cm/s，大大高于常规合成方法；
7. 可以**获得高活性的亚稳态产物**。由于非常高的加热和冷却速率，使材料经历了很大的温度变化，导致产物中存在高浓度缺陷和非平衡结构，因此某些产物比用传统方法制造的更具活性(如更容易烧结等)；甚至可以制造某些非化学计量比的产品、中间产物以及介稳相等；
8. 不仅能制备粉末，在一定的压力下还能**获得致密的烧结产物**。

**表2-3 SHS反应与传统固相合成的参数比较**

	SHS反应	传统固相合成
最高温度(°C)	1500—4000	≤ 2200
反应传播速度(cm/s)	0.1-15	很慢, 以cm/h计
合成带宽度(mm)	0.1-5.0	较长
加热速率(°C/h)	$10^3 - 10^6$ (以燃烧波的形式)	≤ 8
点火能量(W/cm <sup>2</sup> )	≤ 500	-
点火时间(s)	0.05 - 4	-



**SHS反应能否进行的关键是如何引燃。引燃SHS反应需要很高的能量，概括起来，SHS反应的引燃技术主要有以下几种：**

## 点火方式

**燃烧波点火：**用点火剂，如钨丝或镍铬合金线圈点燃。

**辐射流点火：**用氙灯等为辐射源，用辐射脉冲的方式点火。其优点是能量的供应是以非接触的形式进行，反应体系不会被能源污染，同时体系的组成和能源的强度可以独立地改变。

**激光诱导点火：**利用激光有单色性、相干性、方向性、高能量密度等特性来进行激光点火，引燃反应。现已发展成激光诱导自蔓延高温合成技术。

## 点火方式

**加热气体点火：**主要用于气相中金属的点燃。

**火花点火：**由电容器放电而点火，如采用高压放电点火。

**化学(自燃式)点火：**将要点燃的系统瞬间内与一反应的气相或液相药剂相接触，而这种药剂能在接触面上发出大量的热，从而引发燃烧过程。

**电热爆炸：**不用外加热的方法，而是将电流通过样品从而使样品加热至点燃，加热是用一大功率降压变压器进行的，允许通过的电流高达 $10^4\text{A}$ 。

**微波能点火：**样品放置在周围包有可透过微波的氧化铝硅酸盐耐火材料或石英坩埚中，用微波场加热来启动。

**线性加热的热爆炸：**将样品用恒定速度加热直至发生爆炸。

在SHS基础上，已形成多种制备材料的SHS技术：

**1. SHS制粉技术** SHS最简单的技术。SHS制粉工艺可分为两类：①化合法：气体合成化合物或复合化合物粉末的制备；②还原化合法(带还原反应的SHS)：由氧化物或矿物原料、还原剂(镁等)和元素粉末(或气体)，经还原过程制备成高质量的SHS粉末，可用于陶瓷及金属陶瓷制品的烧结、保护涂层、研磨膏以及刀具制造中所用的原材料。

**2. 热爆技术**：热爆技术是指在加热钟罩内对反应物进行加热，达到一定温度后，整个试样将同时出现燃烧反应，合成可在瞬间完成。通常用来合成金属间化合物。

**3.“化学炉”技术：**采用具有强放热反应潜能的物料作为覆盖层，该覆盖层在燃烧反应时提供强热，使其中难以引发的或反应较弱的体系发生燃烧，从而进行合成反应。

**4. SHS烧结技术：**在燃烧过程中发生固相烧结，从而能制备出具有一定形状和尺寸的零件，故SHS烧结能够保证制品的外形精度，烧结产品的空隙度可控制在5%—20%。SHS烧结制品可以用作多孔过滤器、催化剂载体以及耐火材料等。

5. 致密化技术：用通常的SHS方法生产的陶瓷材料，气孔率高达50%，这对材料的性能有很大影响。为使材料有更优异的性能，需提高其致密度，常用方法有两步法和一步法。两步法指材料合成与致密分步进行，包括：加添加剂的无压烧结致密、加少量添加剂的热压烧结致密、热等静压烧结致密、等离子烧结致密、微波烧结致密等。一步法指材料合成与致密同步，即SHS致密化技术，包括：1)采用轴向加压(HPSHS)和等静压自蔓延高温合成法；2)高温等静压自蔓延高温合成法(HIPSHS)；3)SHS-挤压法；4)熔铸技术；5)热爆炸成型、轧制。

**6. SHS熔铸技术:** 在SHS反应过程中, 若放热量很大, 使其燃烧温度超过了产物熔点, 便能获得液相产品, 从而可以进行传统的铸造处理, 以获得铸锭或铸件。如液相属难熔物质, 则意义更大。SHS熔铸包括两个阶段: 用SHS制取高温液相和用铸造方法对液相进行处理。目前SHS熔铸技术主要有两个研究方向, 即: 制备铸锭和铸件的SHS技术及离心SHS铸造技术。采用前者可制备碳化物、硼化物和氧化物等涂层和金属陶瓷铸件; 利用后者可以铸造陶瓷的衬管以及难熔化合物(外层)-氧化锆(内层)复合管等。

**7. SHS焊接技术：**在待焊接的两块材料之间添进合适的燃烧反应原料，以一定的压力夹紧待焊材料，待燃烧反应过程完成后，即可实现两块材料之间的焊接。这种方法可用来焊接耐火材料-耐火材料、金属-陶瓷、金属-金属等系统

**8. SHS涂层技术：**包括三种工艺：1)熔铸涂层：在一定气体压力下，利用SHS反应在金属工件表面形成高温熔体，同金属基体反应后，生成有冶金结合过渡区的防护涂层，过渡区的厚度一般为0.5mm以上，其中SHS硬化涂层技术已在耐磨件中得到应用。2)气相传输SHS涂层：通过气相传输反应，可在金属表面形成10-250  $\mu\text{m}$ 厚的金属陶瓷涂层。3)离心SHS涂层：将被涂物体(如钢管)内装满能进行SHS反应的粉体，利用离心力使其旋转的同时，点燃SHS反应，从而在物体内表面涂上一层物质，是一种已实用化的涂层技术。



## 二、SHS技术应用举例

### • 1. 制备无机颜料

工业上无机颜料的传统制备方法：固相烧结法，需要昂贵的高温窑炉，且反应时间较长。

SHS技术制备无机颜料，可在便宜的普通窑炉中反应，且只需要更低的预热温度。同时，SHS反应速度快，时间短，这使得SHS技术在实际生产中占有极大的优势。

SHS生产的工艺过程，一般都经历如下几个步骤：原材料预处理(如混合、球磨、干燥)®材料成型处理®原材料预热®SHS反应点火®自蔓延高温合成®产品热处理或机械处理®产品定性及检测。

可见，SHS的生产工艺与传统固相烧结法大体上是相同的，主要区别只在于反应阶段。

•此外，SHS技术制备的材料多是较疏松的多孔物质，所以后期的粉碎研磨更为方便，时间也更短。且采用SHS技术的产量很多时候高于传统固相烧结的窑炉生产，生产周期也大为缩短，可以在即时生产的原则下生产出成品，减少了储存时间。特别是相对于使用燃料的传统窑炉法，SHS技术只产生极少的空气污染，这对保护环境具有重要的现实意义。

## SHS法制备无机颜料的工业生产方式多采用热爆式

热爆式反应是将原料混合物块在一定气氛下进行整体加热，使其发生燃烧反应。该法不需要特殊设备，常可利用原有的生产条件进行生产，如将抽屜窑、梭式窑略加改造就可以生产。

SHS技术生产无机颜料的燃烧剂多采用易燃烧的金属粉末，如铝、镁、铁、钛、锌等金属粉末，粉末粒度在200~300目。这些金属元素既易燃烧，又都是颜料中常用的元素，可避免引入杂质。这些金属的点火温度在600~900℃，燃烧时产生的热量较高，反应时间短，适合用于自蔓延反应。实际生产中，将不同的化合物(包括着色剂)和作为燃烧剂的金属混合研磨，采取自然松装或在5-10MPa下压制成块后，放入窑炉中，在600~900℃下预热直至达到点燃温度。系统被点燃后，燃烧波将迅速蔓延开使原料发生反应。

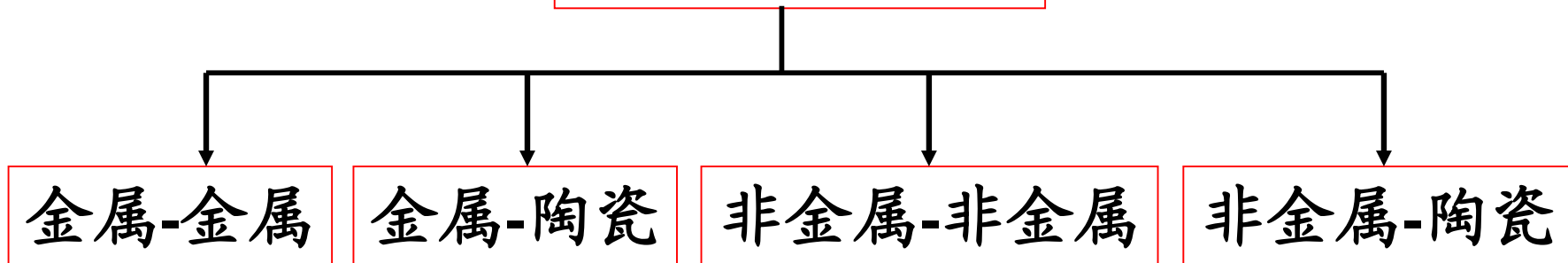
自蔓延反应特别迅速(尤其是热爆式), 受产生的大量气体冲击, 反应后得到的产物非常疏松, 且产物颗粒均较细, 晶粒尺寸一般都小于100nm。通过改变预热温度、时间、成分、添加剂等参数或进行适当的颜料配比, 可获得多达500多种不同的颜色。同时, 由于其高的热稳定性和化学稳定性, 可用于陶瓷工业的底釉、表面釉、玻璃料以及珐琅等的制备。

SHS的反应速率和冷却速率都较快，其过程多是非平衡过程，因而生产出的颜料多为介稳态，尤其是在用SHS技术合成的颜料对陶瓷坯体上色时，因可以与坯体或釉料发生反应，而产生许多令人意想不到的呈色状况，大大丰富了陶瓷制品的花色，增加了其艺术观赏价值。再通过适当时间的保温(如30-120min)所获得的颜料则具有更好的稳定性和呈色效果。

## 2.功能梯度材料的合成

- **Functionary Gradient Materials, FGM**, 一种用多元化技术制造的新型材料, 其特点是在材料的不同区域会具有不同的功能。
- 在**空间技术**上, 它能够成为制造航天飞机和火箭的重要材料。采用**金属陶瓷功能梯度材料**, 一面是金属, 一面是陶瓷, 中间部分是从金属到陶瓷逐渐变化的板材, 可以兼具金属材料 and 陶瓷材料的双重特点, 既可以具有陶瓷的硬度和耐腐蚀、耐高温的特性, 同时还具有金属的强度和韧性。用来制造火箭发动机, 会使火箭性能有很大的提高。
- 在**通信领域**里制造低损耗的光导纤维;
- 在**原子能领域**中作为抗辐射的核反应堆用材料;
- **其它领域**中作为极端条件下使用的材料。

# 功能梯度材料



制备功能梯度材料的关键是控制材料结构，使组成和显微结构按要求逐渐变化。这需要用计算机进行模拟计算，再根据计算结果，在两种不同材料的结合部分进行加工，使它们的厚度、方向不断发生改变，最终形成一种介于异质材料和复合材料之间的新型材料。

# 制备功能梯度材料的方法

气相沉积法

电沉积法

粒子排列法

CVD

PVD

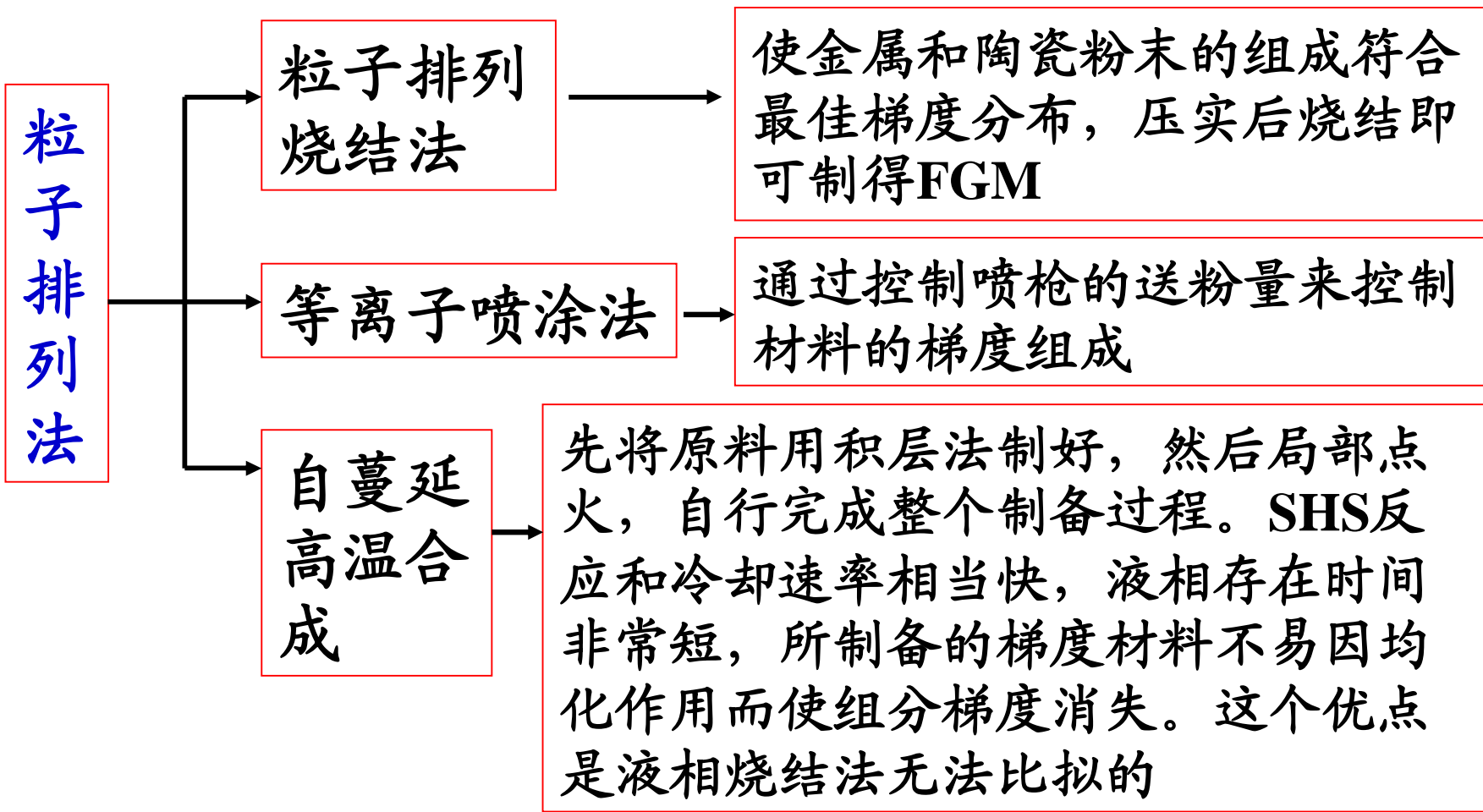
通过控制反应气控制材料的梯度，已制备出SiC-C、C-Si等

通过金属源加热蒸发，并控制氧、氮和碳化物反应气体的流量来控制材料的梯度。已制备了Ti-TiN、Ti-TiC、Cr-CrN等

利用电镀原理，通过改变镀液流速、电流密度或粒子浓度来制备FGM。

但气相沉积和电沉积法不能获得大厚度的块材。





一般燃烧合成热压烧结法制备梯度材料时，烧结速率的差异会导致梯度材料产生变形、裂纹。而SHS各层的温度随组分变化，含陶瓷相多的梯度层燃烧温度高，从理论上说，可实现温差烧结，使各层烧结速率基本一致。

## SHS技术的缺点

合成材料的空隙率较大，机械强度较低等

- 为克服上述缺点，国内外开展了SHS法的反应控制技术、加压致密化技术和宽范围控制技术。

## 2-1-6 高温高压合成技术

- 典型极端物理条件能有效改变物质的原子间距和原子壳层状态，用作原子间距调制、信息探针和其它特殊应用的手段，渗透到绝大多数的前沿课题的研究中。
- 利用高压手段可有效降低合成温度、增加反应速率、缩短时间、提高化合物的热稳定性、氧化物及非计量化合物的稳定性、产品的转化率。有利于非晶态向晶态转化，可以帮助人们从更深层次了解常压条件下的物理现象和性质，发现常规条件下难以产生的新现象、新规律、新物质、新性能、新材料。

高压合成：用外加高压，使物质产生多型相转变或发生不同物质间的化合，得到新相、新化合物或新材料的过程。通常的高压合成是指同时采用高压和高温条件的高压高温合成，以使卸压降温后的高压高温合成产物能够在常压常温下依然保持其在高压高温状态下获得的特殊结构和性能。可见，高温高压作为一种特殊的研究手段，在物理、化学及材料合成方面具有特殊的重要性。

以开创高压下物质的相变和物理性质研究领域的 Bridgman P W 于 1946 年获得诺贝尔奖算起，高压技术的研究迄今已有 60 多年的历史。

其间两个重大的成就推动了高压技术的发展：

一是 Bundy F P 等合成出具有重大应用价值的金刚石；

一是 Wentorf Jr R H 合成出自然界中未发现的、与碳具有等电子结构的、硬度仅次于金刚石的立方氮化硼。

现在利用高压合成技术已成功地制备柯石英、斯石英，复合双稀土氧化物、翡翠宝石、高硼氧化物 ( $B_7O$ ) 等一大批无机材料。

## 需要高压手段合成的情况

- ①在大气压(0.1MPa)条件下不能生长出满意的晶体;
- ②要求有特殊的晶型结构;
- ③晶体生长需要有高的蒸气压;
- ④生长或合成的物质在大气压下或在熔点以下会发生分解;
- ⑤在常压条件下不能发生化学反应而只有在高压条件下才能发生化学反应;
- ⑥要求有某些高压条件下才能出现的高价态(或低价态)以及其它的特殊的电子态;
- ⑦要求某些高压条件下才能出现的特殊性能等情况。

针对不同的情况可以用不同的压力范围进行合成。目前通常所采用的高压固态反应合成范围一般从1 - 10 MPa的低压合成到几十个GPa(1GPa » 1万个大气压)的高压合成。所指的高压合成为1GPa以上的合成。

# 一、高压高温的产生

## 1. 高压的产生

### 静高压

- 利用外界机械加载方式，通过缓慢逐渐施加负荷挤压所研究的物体或试样，当其体积缩小时，就在物体或试样内部产生高压强。由于外界施加载荷的速度缓慢(通常不会伴随着物体的升温)。
- 最常用的压缩气体的一种机器是往复式压缩机，它把压力分成几段逐步完成。



## 动高压

- 利用爆炸(核爆炸, 火药爆炸等)、强放电等产生的冲击波, 在极短的时间(ms - ps)内以极高的速率作用到物体上, 可使物体内部压力达到几十GPa以上, 甚至上千GPa, 同时伴随着骤然升温。
- 这项技术是Los Alamos在1954年发明的。它也可用来开展新材料的合成研究, 但因受条件的限制, 动高压材料合成的研究工作, 开展得还不多。

## 2. 高温的产生

### 直接加热

利用大电流直接通过试样，可在试样中产生高达 $>2000\text{K}$ 的高温。而利用激光直接加热试样，可获得 $2000 - 5000\text{K}$ 的高温。另外，冲击波的作用也可在产生高压的同时产生高温

### 间接加热

- 常在高压腔内，试样室外放置一个加热管(如石墨管、耐高温金属管，如Pt、Ta、Mo管等)，使外加的大电流通过加热管，产生焦耳热，使试样升温，一般可达 $2000\text{K}$ 。这种加热法，称内加热法。还可采用在高压腔外部进行加热的外加热法。

## •二、 高压高温的测量

### 1. 高压的测量

实验室和工业生产中，常采用物质相变点定标测压。

- 通用的是利用纯金属Bi(I-II)(25GPa)、Tl(I-II)(3.67GPa)、Cs(II-III)(4.2GPa)、Ba(I-II)(5.3GPa)、Bi(III-IV)(7.4GPa)等相变时电阻发生跃变的压力值作定标点。也有学者尝试采用其它方法来定标也取得了较好的效果，如崔硕景等用一维有机金属配合物Pt(DMG)<sub>2</sub>(6.9GPa)、许大鹏、王佛松等用聚苯胺有机高分子PAn—H<sup>+</sup>(3.5GPa)材料的电阻-压力极小值作为定标等。
- 此外，对于微型金刚石对顶砧高压装置，常采用红宝石的荧光R线随压力红移的效应进行定标测压；也有利用NaCl的晶格常数随压力变化来定标的。

## 2. 高温的测量

- 在静高压装置高压腔内试样温度的测量中，最常用的方法是热电偶直接测量法。
- 常用的热电偶有Pt(30%)Rh—Pt(6%)Rh，Pt—Pt(10%)Rh，以及镍铬-镍铝热电偶。其中双铂铑热电偶的热和化学稳定性很好，对周围有很强的抗污染能力，其热电动势压力的修正值很小，可适用于2000K范围的高压下的高温测量。
- 对动高压加载过程中的高压和高温测量，情况比较复杂，很难采取直接测量法，需用一些特殊的专门测算方法

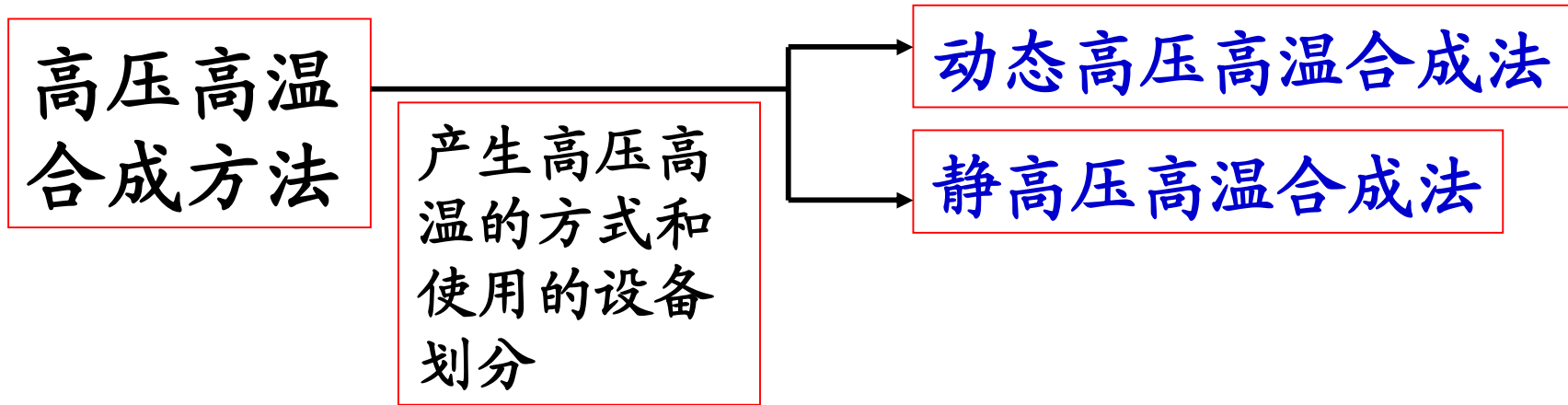
### 三、高压高温合成方法

高压高温合成产物有两类：

一是某种物质发生了晶体结构的多型相转变，形成新相物质。

二是某种物质体系，发生了元素间或不同物质间的化合，形成新化合物、新物质。

人们可以利用多种高压高温合成方法来获得新相物质、新化合物和新材料。



**动态高压合成法**是利用爆炸等方法产生的冲击波，在物质中引起瞬间的高压高温来合成新材料的，也称为冲击波合成法或爆炸合成法。利用这种方法，已合成出人造金刚石、闪锌矿型氮化硼(c-BN)、纤锌矿型氮化硼(w-BN)微粉，以及一些其它的新相、新化合物。

**静高压高温合成法**是利用具有较大尺寸的高压腔体和试样的两面顶和六面顶高压设备来进行的。

# 高压高温合成方法

按合成路线和组装的不同

→ (1) 直接合成法

直接转变(或化合)成新物质

→ (2) 催化合成法

→ (3) 非晶晶化合成法

→ (4) 前驱物高压转变合成法

→ (5) 高压熔态淬火法

将起始材料施加高压，然后加高温直至全部熔化，保温保压，最后在固定压力下，实行淬火，迅速冻结高压高温状态的结构。此法可获得准晶、非晶、纳米晶，特别是截获各种中间亚稳相，是研究和获取中间亚稳相的行之有效的办法。

## 四、高压高温合成举例

### 1.立方BN和金刚石的合成

- 1957年Wentorf Jr等人以类似于石墨结构的六角氮化硼作起始材料，用金属Mg等为催化剂，在6.2GPa和1650 K的条件下，合成出与金刚石有相同结构的立方BN。这是静高压高温催化合成法的一个典型例子。若不用催化剂的直接转变，即采用静高压高温直接合成法，则需11.5GPa、2000K的高压高温。



- 另一个典型的静高压高温直接合成法是金刚石的合成。1962年，人们以具有六角晶体结构的质地柔软的层状石墨作起始材料，不加催化剂，在约12.5GPa、3000K的高压高温条件下，使石墨直接转变成具有立方结构的金刚石。
- 这是由于石墨和金刚石都是由碳元素构成的，高压高温作用使碳发生了同素异型相转变。金刚石是石墨的高压高温新相物质，是至今自然界中已知的最硬的材料。
- 若合成时在起始石墨中添加金属催化剂，由石墨到金刚石的转变则可在较低的压力(5-6 GPa)和温度(1300-2000K)条件下实现。

- 立方BN的硬度为4500 – 9000kg/mm<sup>2</sup>，仅次于金刚石(≈9000kg/mm<sup>2</sup>)，但具有优于金刚石的化学稳定性。如金刚石的使用温度不能超过1073K，否则就会被氧化成石墨型，且与铁反应；而立方BN在1573K以上的高温下也不被氧化、不发生晶型转变、不与铁作用，所以在以钢或镍、钴为基质的耐热材料的高速切削中，显示了超过金刚石的性能，弥补了金刚石的不足。

## 2. 翡翠宝石的合成

- 重要装饰品，常以翡翠成分( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ )的透明非晶玻璃为起始材料，经高压高温作用，晶化而成的。
- 具体步骤为：将 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 按一定比例混合均匀，在1650 – 1850K温度下灼烧后淬火，得到具有翡翠成分( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ )的透明非晶玻璃；再以此非晶玻璃为起始材料，经2.0-4.5GPa、1200-1750K下保温30min以上，即可获得具有良好编织结构、尺寸达到毫米级( $f = 6\text{mm} \times 3\text{mm} \sim 12\text{mm} \times 5\text{mm}$ )的宝石级翡翠宝石。
- 若在非晶材料中掺入 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CeO}_2$ 后，经3.5 – 5.5GPa、1100- 1600K下晶化，可获得分别发射红、黄、紫等可见荧光的宝石级翡翠宝石。

### 3. 高价态和低价态氧化物的合成

- 在高压高温合成中，如使试样室周围变成高氧压环境，则可使产物变成高价态的化合物。
- $\text{CuO} + \text{La}_2\text{O}_3$ 在常压高温(1300K)先合成 $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ，然后再将它和 $\text{CuO}$ 混合作起始材料，周围放置氧化剂 $\text{CrO}_3$ ，中间用氧化锆片隔开，整体装入 $\text{Cu}$ 锅中，加压加温(1200 K)，可造成约5.0 – 6.0 GPa的高氧压，合成后可得具有高价态 $\text{Cu}^{3+}$ 的 $\text{LaCuO}_3$ 化合物。同样地，以 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 为起始材料，放置氧化剂，造成2.0 – 3.0GPa高氧压和高温(1100—3200K)环境中，可合成出具有部分高价态 $\text{Cu}^{3+}$ 的产物。
- Koijumi M等人利用高氧压(2.0GPa, 1300K)获得了具有高价 $\text{Fe}^{4+}$ 和其它高价金属 $\text{M}^{4+}$ 的 $\text{CaFeO}_3$ ， $\text{BaMO}_3$ ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ )。

•从总的趋势看，高压可使物质(包括惰性气体、绝缘体化合物，半导体化合物等)趋于金属化，在极高压力的作用下，物质中的元素可处于高度离化态中。

一定的条件下，高压也可以具有还原作用，从而可合成出低价态的稀土氧化物(合成过程中无需添加还原剂)。

- 在c-Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + F-Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>组成的体系中，Tb含有Tb<sup>4+</sup>和Tb<sup>3+</sup>，在2.6GPa和1590K左右的条件作用下，c-Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>转变成B-Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，而F-Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>逐渐转变成B-Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，中间B-Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + B-Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>逐渐固溶合成B-EuTbO<sub>3</sub>，这些是由Tb<sup>4+</sup>逐步转变成Tb<sup>3+</sup>而实现的。高压高温合成过程中，有Tb的变价(转变成低价态)最后导致新物质的形成。
- 对于F-CeO<sub>2</sub> + F-Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>体系，在高压(0.5-4.0 GPa)高温(900-1300K)作用下，可合成出仍为萤石结构的F-CeTbO<sub>3</sub>高压高温新相物质，推测它是通过Tb<sup>4+</sup>转变为Tb<sup>3+</sup>形成的