第一章 无机合成化学概述

无机合成化学是无机化学的一个重要组成部分。涉及到化学方面的全部内容，这里着重介绍有代表性的无机新材料的合成技术。

所涉及的内容主要包括：

1．无机合成化学概述

2．特种条件下无机合成反应

3．水热-溶剂热合成技术

4．几类重要的无机功能材料的制备

第一章 无机合成化学概述

§1-1 无机合成化学的意义

化学已经成为一门满足社会需要的中心科学，因为它与人类的日常生活如：食物、能源、材料、资源、环境及健康等密切相关。其中尤以合成化学为技术基础的各种物质起着至关重要的作用。

作为化学学科中当之无愧的核心，合成化学已成为化学家改造世界创造未来最有力的工具。合成化学领域的每一次进步都会带动产业的一次革命，如 19 世纪染料工业的开创；20 世纪中叶因高分子的合成，推动了非金属合成材料工业的建立；

上个世纪的 50 年代，无机固体造孔合成技术的进步直接导致了系列分子筛催化材料的开发，大大促进了石油加工和石化工业的革命性发展；本世纪初正在蓬勃发展的纳米材料的合成和组装技术也必将加快高新技术材料和相关产业的发展。

发展合成化学，不断创造和开发新的物种，不仅是研究结构、性能及其相互关系，揭示新的规律与原理的基础，也成为推动化学学科与相关学科发展的主要动力。随着新兴学科和高技术的蓬勃发展，作为合成化学中不可忽缺的组成部分，无机合成化学不仅是无机化学学科的一个重要分支，其与新材料的结合也成为当前无机化学领域最新的发展方向之一。无机合成化学的目标是获得不同用途的无机材料，而无机材料的使用自古以来就是人类文明进步和时代划分的标志。

如果说石器、青铜器、铁器的使用是古代社会人类文明进步的见证，那么采用化学方法合成的新型无机材料的使用则是近代文明发展的标志。

高纯度半导体→计算机和现代通信；

高强度、耐高温结构材料→航空航天工业

不论是炼丹术，火药、陶瓷的发明、金属的冶炼，还是高温超导材料、生物陶瓷、超硬材料以及信息与能源转换材料的合成及其应用都是无机合成化学的重要成就。

毫无疑问，无机合成化学对人类社会的发展起着重要的促进作用，还将继续为人类社会的可持续发展发挥出卓越的贡献。如：

(1)新能源开发

人类社会的存在和发展是与能源密不可分的。然而地球上储存的矿物能源已越来越少，尚未开采的原油储藏量已不足两万亿桶，可供开采时间≤95 年。在 2050 年前，世界经济的发展将越来越多地依赖煤炭。其后在 2250 到 2500 年之间，煤炭也将消耗殆尽，矿物燃料供应枯竭。

面对能源危机，采取开源节流战略，即一方面节约能源，提高现有能源的利用率；另一方面开发新能源。这两方面都对材料提出了要求。如为了提高热效率需要有耐高温、机械性能良好的结构材料和隔热性好的保温材料。目前正在研究开发的新能源有磁流体发电、地热、

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

潮汐发电、风力发电、太阳能和核能的利用、燃料电池等。

这些新的发电和能量转换技术需要解决一系列的材料问题：如磁流体发电需有特殊的导体材料作电极；地热、潮汐发电需要有耐冲刷、抗腐蚀性良好的结构材料；把太阳能转换成有用的电能、热能，不仅需要有廉价的转换效率高的光电或光热转化材料，还需要有制取太阳能电池和经久耐用、便于制造、性能稳定的反射材料和选择性涂层材料，以便有效地集聚光能；核能需要有好的控制核反应的控制材料和防止核辐射的结构材料；燃料电池需要解决固体电解质材料问题。为有效地储存能源还要有性能良好的电池材料和储氢材料等。

(2)空间科技

一门新兴的综合性尖端科学技术。包括航天器的设计、制造、发射和应用。空间科技的发展，创造了巨大的物质和精神财富。如卫星作为传递信息的枢纽，联结世界各地，引起了通信体制的根本改变。2/3 的国际电话业务和几乎全部洲际电视转播业务，均由国际通信卫星承担，每年营业额高达 20 亿美元。通过各类应用卫星进行侦察、预警、导航、广播、考察、预报、测绘等，可以获得巨大的军事价值和经济效益。

空间科技的发展离不开火箭、人造卫星、飞船等航天器。这些航天器又是由各种功能材料建造的。由于航天航空的特殊环境，制造航天器用的材料，常需要有各种特殊的性能。如火箭燃料燃烧时，其喷嘴温度超过 4000℃，并有腐蚀性。燃烧室内的压力高达 20MPa，因此燃烧喷嘴要用隔热性好，比热容、潜热大的耐高温烧蚀材料制成；又如，宇宙飞船或航天飞机在返回地球时，大气层与航天器间的摩擦作用使航天器表面温度达到 2000℃左右。一般的高温材料已不能承受，因此常用隔热陶瓷片加以保护。总之，各种耐高温材料、高温结构材料、烧蚀材料和涂层材料的研制成功，对空间技术的发展起了巨大的推动作用。

可以相信，随着现代无机合成化学的向前发展，空间科技将会因更多优异性能的特种材料出现而有更大的发展。

(3)微电子、光电子技术

20 世纪中叶，单晶硅和半导体晶体管的发明及其硅集成电路的研制成功，导致了电子工业革命；随后的 70 年代初石英光导纤维材料和 GaAs 激光器的发明，促进了光纤通信技术的迅速发展，使人类进入了信息时代。现在以半导体材料和器件为基础的微电子技术，不仅对现代工业、国防、科学技术等产生巨大的影响，而且对人类日常生活的方方面面都有着深远的影响。

微电子技术的基础：无机半导体材料按其化学成分和内部结构，可分为：元素半导体(如 Ge、Si、Se、B、Te、Sb)；化合物半导体(如 GaAs、InP、InSb、SiC、CdS 等)；无定形半导体材料(如氧化物玻璃和非氧化物玻璃)等三类。是无机合成化学的研究内容之一。

微电子技术还需要高频绝缘材料、荧光材料、场致发光材料和衬底用材料等，几乎都属于新型无机材料之类，也是无机合成化学的研究对象。

固体电子器件向小型化、高速化、复合化和高可靠性发展，及满足大规模集成电路的要求，对材料的无机合成技术也提出了更高的要求。迅猛发展的纳米材料合成技术会对微电子技术的发展起着巨大的促进作用。

微电子技术推动了以计算机、因特网、光纤通信等为代表的信息技术的高速发展。随着信息技术的发展，大容量光纤通信网络的建设，光电子技术将起到越来越重要的作用。“**全世界的光子产业以比微电子产业高得多的速度发展，谁在光电子产业方面取得主动权，谁就将在 21 世纪的尖端科技较量中夺魁**”。

------美国商务部，上世纪 90 年代

光电子技术已成为国防、航天航空、光学加工、电子、通讯、显示、测试仪器等领域发展的基础，预期还会在未来的光计算中发挥重要作用。同微电子技术一样，各种电子与光电子功能材料是发展电子学与光电子学的基础与先导。半导体单晶和石英光纤对于电子学和通

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

讯，以至经济和社会发展所带来的影响和冲击，清楚地说明了这种基础和先导作用。
以半导体单晶为例：

20 世纪 60 年代初出现的硅单晶给电子学带来了划时代的变革，使电子技术从真空电子时代进入固体微电子时代。

集成电路改变了以计算机和通讯为代表的整个电子技术，甚至改变了人类的生活和工作方式。硅单晶所带来的变革和冲击仍在迅速扩展，并有可能延续很长一段时间。GaAs 单晶的出现，使电子器件的工作频率扩展到了微波和毫米波段，促进了现代通讯技术的发展，并以其优良的光电特性开创了光电子时代。InP 材料的出现以其高的电子迁移率和高的响应频率使得在同一芯片上实现光电集成成为可能，为光电子技术打下了基础。以 HgCdTe 为代表的第四代半导体材料，则使器件的工作频率从毫米波扩展到红外波段，使得信息的处理由电发展到光，为光子技术的发展准备了条件。

当然，除了半导体材料外，电子与光电子功能材料还包括介电材料、磁性材料和光学与非线性光学材料等。由此可见，在国民经济和国防建设中，高新技术的发展将越来越依赖于在材料方面所取得的发展和突破。而上述各类材料的制备和性能研究正是无机合成化学研究的内容。

(4)激光技术

激光是一种受激发射而放大的特殊光源，具有亮度高、单色性、聚能与方向性强等特点。1960 年 7 月美国 T. H.梅曼研制成功红宝石固体激光器，标志了激光技术的创立。接着又用气体、半导体、染料等为工作物质实现了激光振荡，促进了激光技术的发展。激光技术被认为是 20 世纪继量子物理学、无线电技术、原子能技术、半导体技术、电子计算机技术之后的又一重大科学技术新成就。目前，激光技术已广泛运用于工业、农业、医学、军事乃至社会生活的方方面面，对人类社会的进步正起着越来越重要的作用。如：

1、激光在信息领域的应用：半导体激光器和光纤放大器是光纤通信的两项关键技术。利用激光技术进行光存储，使信息的存储发生了革命性的飞跃。此外，激光打印机、激光传真机、激光照排、激光大屏幕彩色电视、光纤有线电视以及大气激光通讯等均已得到广泛应用。

2、激光在全息术领域的应用：采用激光进行全息摄影，被拍物体的全部信息都被记录在底片上，通过光的衍射，就能复现被摄取物体栩栩如生的立体形象。

激光技术的出现，从一开始就与材料有着密切的联系。在红宝石固体激光器件研制成功之后，为寻找性能更好的固体激光工作物质进行了大量的探索工作。其中稀土激光材料因其特殊的电子组态、众多可利用的电子能级和光谱特性，成为国内外研究、开发和应用最活跃的体系。相继研制出了掺钕的钨酸钙、钇铝石榴石、铝酸钇、过磷酸钕和各种氟化物晶体，然而到目前为止，有实用价值的仅有红宝石、钇铝石榴石和钕玻璃等少数几种。其原因主要是其他工作物质的转换效率低，又难以得到尺寸大且质量均匀的晶体。所以，探索质量更好的工作物质仍然是从事无机材料合成工作的科研工作者面临的一项重要任务。

(5) 红外技术

是研究红外辐射的产生、传播、转化和测量及应用的一门新兴技术。在军事和国民经济各部门有巨大的应用价值。红外技术的发展取决于红外探测器的发展。1940 年以前研制成热敏型红外探测器；20 世纪 50 年代半导体物理学的发展，推进了以 PbS 为开端的光电型红外探测器的发展；60 年代中叶起，红外探测器向两个方向发展：

①在 1～14 微米范围内，由单元向多元发展。碲镉汞材料是发展多元探测器的基础材料。根据不同的配比，可制成响应不同波段的各种探测器。它还具有若干特别符合红外探测器要求的特性，用它制成的探测器，堪与过去在 1～14 微米范围的各种光电探测器相比。

②响应波段向长波延伸，从几十微米到几百微米以至几千微米。60 年代，激光的出现极

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

大地影响了红外技术的发展。很多重要的激光都在红外波段，其探测性能比功率探测提高好几个数量级。雷达和通信等都有可能在红外波段实现，而且可以得到更高的分辨率和更大的信息容量。由于这类应用的需要，出现了新的探测器件和新的辐射传输方式。红外光是波长介于可见光与微波之间的电磁波(但目前能利用的波段仅仅是 0.75～13 微米的近红外和中红外波段)。对这一波段敏感、具有透过和反射性能的各种材料，是制造红外装置的核心。

已研制和大量使用的有 PbS、HgCdTe、InSb、InSbAs、PbTe、PbEuTe、ZnS、ZnSe 等半导体材料和 Ag_2TaO_4、$PbGeO_3$、$PbTiO_3$ 等铁电晶体或多晶体。透过红外的窗口材料也是红外装置上需要的一种重要材料，有 Ge、Si、Se、Mg3N2、Ca3N2、ZnS 等各种无机单晶、多晶材料。制造红外光谱仪的分光棱镜也需要用到各种红外分光晶体。依波长不同，使用的材料主要有水晶和 Ca3N2、NaCl、KBr 等碱金属、碱土金属的化合物晶体。这些无机红外功能材料都是通过无机合成化学制备出来的。

综上所述，现代科学技术的发展需要各种各样的无机功能材料，它们相互依存，又相互促进，彼此密切相关。而各种无机功能材料均需依靠近代无机合成技术把它们一个个制备出来，以满足科学技术发展的需要。

§1-2 无机合成化学的研究内容

随着合成化学、特种合成实验技术和结构化学、理论化学等的发展，生命、材料、计算机等相邻学科的交叉、渗透，以及实际应用上的需求，无机合成化学的内涵已被大大扩充。不只局限于传统的常规合成，开始进入到大量特种实验技术与方法下的合成(包括了制备和组装科学)，研究具有特定结构和性能的无机材料的定向设计合成与仿生合成等。同时与其它学科领域的关系也日益密切，从而使其涉及的内容更广。

一、特定结构或特殊凝聚态的无机材料的合成及相关技术路线与规律的研究

材料的性能与物质的结构密切相关，结构不同，即使由相同的元素组成的物质其性质也会有明显的不同，如石墨和金刚石；α-Fe_2O_3 和 γ-Fe_2O_3 等。

物质的性质也受聚集状态调控，如体材料与纳米级材料；多晶和单晶材料；球形纳米粒子与纳米棒、纳米线、纳米管等。

此外，通过材料之间的复合、组装与杂化而形成的各种无机功能材料，因其独特的性能和广泛的应用前景而成为现代无机合成研究的对象之一。

无机合成和有机合成的区别：

有机合成主要是分子层次上反应和加工，无机合成主要注重晶体或其他凝聚态结构上的精雕细琢。因此，围绕开发新合成反应、制备路线与技术，把这类材料精雕细琢成具有特定结构与聚集态的无机物或其相关材料，了解和掌握其相关的合成规律与基础理论，并进一步用来指导具有特定结构或聚集态的无机材料的合成，是广大从事无机合成与制备工作者的一个重要任务。

二、极端条件下无机材料的合成和相关技术路线的基础性研究

许多物质需要在极端条件下(如超高压、超高温、超高真空、超低温、强磁场或电场、失重、激光、等离子体等)才能被合成。

极端条件下合成的物质在性质上往往表现出明显不同于温和条件下合成的物质。如，在太空中的高真空、无重力的情况下，可以合成出没有位错的高纯度晶体；在超高压下，许多物质的禁带宽度及内外层轨道的距离均会发生变化，从而使元素的稳定价态与通常条件下有所差别。因而有人认为在超高压下，整个元素周期表要被改写；而在中温中压水热条件下，可以合成出具有特定价态、特殊构型与形貌的晶体，从而替代或弥补目前大量无机功能材料的高温固相反应的不足。

开拓极端条件下合成新化合物、新物相与新物态的方法与路线，对材料科学的发展具有

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

重大的促进作用和现实意义。

我国已积极开展极端条件下的无机功能材料的合成和性能研究，如在神舟系列宇宙飞船上从事高真空、无重力条件下的材料合成等，已取得一些丰富的成果，但由于开展极端条件下无机合成的时间较短，基础薄弱，总体上仍落后于世界发达国家。积极开展极端条件下无机功能材料的合成研究、探索其合成与制备化学的基本规律，开发新的合成路线与实验技术是摆在我国无机合成化学工作者面前的一项迫切的任务。

三、生物矿化与仿生合成技术及其在无机材料合成中的应用研究

从分子层次上实现对化学反应的控制是化学家长期以来不断追求的目标，生物体具有这样的能力。且在生物体内形成的无机矿物在结构与功能上也明显优于普通化学沉淀法生成的矿物。

如，鲍鱼壳是由 1-5%的有机组分与无机文石型碳酸钙组成的复合材料，硬度比纯粹文石高约 3000 倍；细菌能在体内合成只有 40-120 nm 大小的磁铁纳米粒子，在这种尺寸下的磁铁粒子将具有单磁畴以实现最高的磁性能；乌贼鱼骨是一种目前尚不能用人工合成制得的具有均匀孔度的多孔晶体；动物的牙齿是一种具有极其精密结构的陶瓷等。

生物矿化作用广泛存在于生物界，所生成的矿物在生物体中承担了听觉感受、重力感受、利用地球磁场导航、临时储存离子、硬化和强化特定生物组织等多种作用。

生物矿化的奇特之处在于其过程是一个天然存在的高度控制过程，受生物机体内在机制调制，可以实现从分子水平到介观水平上对晶体形状、大小、结构、取向和排列的精确控制和组装，从而形成复杂的分级结构，具备特殊的光、磁和力学性能。

表 1-1 生物体内主要的无机矿物的种类及其功能

矿物	化学组成	生物体/功能
碳酸钙（方解石）	$CaCO_3$	海藻/外骨骼；软体动物/视网膜
碳酸钙（方石）	$CaCO_3$	鱼类/鱼耳石；软体动物/壳
碳酸钙（球霰石）	$CaCO_3$	海鞘骨
碳酸钙 (无定形)	$CaCO_3 \cdot nH_2O$	高等植物/存储 Ca
羟磷灰石	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	牙齿、骨骼、鱼鳞/存储 Ca
氟磷灰石	$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	牙齿、软体动物壳
磷酸八钙	$Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$	牙齿
草酸钙石	$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	高等植物/存储 Ca
水草酸钙石	$CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$	高等植物/存储 Ca
石膏	$CaSO_4$	水母/鱼耳石
重晶石	$BaSO_4$	海藻、蛤壳
天青石	$SrSO_4$	棘刺虫
无定形二氧化硅	$SiO_2 \cdot nH_2O$	海绵骨骼、硅藻细胞壁
磁铁矿	Fe_3O_4	细菌、石鳖牙、牙齿
针铁矿	α-FeO(OH)	砺牙
纤铁矿	γ-FeO(OH)	裸藻、细篦
水铁矿	$5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$	动物、高等植物/铁蛋白
黄铁矿	FeS_2	细菌
磁复铁矿	Fe_3S_4	细菌
黑锰矿	Mn_3O_4	细菌
冰	H_2O	细菌
氯铜矿	$Cu_2(OH)_3Cl$	虫嘴

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

金属单质	Ag/Au	细菌
硫化镉	CdS	细菌

近年来，生物矿化的这种自装配、分级结构、纳米尺度的特征受到了来自化学、物理、材料和生物等多个领域科学家的关注，使以模拟生物矿化来制备精密、复杂无机材料的仿生合成成为 21 世纪合成化学中的前沿领域之一。仿生合成技术展现了非常诱人的前景。

生物矿化过程一般分为 4 个阶段：

1.有机大分子预组织：在矿物沉积前构成一个有组织的反应环境，以决定无机物成核的位置；

2.界面分子识别：在已形成的有机大分子组装体的控制下，无机物从溶液中有机/无机界面处成核。分子识别表现为有机大分子在界面处通过晶格几何特征、静电势相互作用、极性、立体化学因素、空间对称性和基质形貌等方面影响与控制无机物成核的部位、结晶物质的选择、晶型、取向及形貌；

3.生长调制：无机相通过晶体生长进行组装得到亚单元，同时形态、大小、取向和结构受到有机分子组装体的控制；

4.细胞加工：在细胞参与下亚单元组装成高级结构。

这是造成天然生物矿化材料与人工材料差别的主要原因。

自组装技术的发展就是借鉴于上述生物矿化现象及其原理进行无机功能材料合成的直接结果。其一般过程是：

先形成有机物的自组装体，无机前驱物在自组装体与溶液相的界面处发生化学反应，在自组装体的模板作用下，形成无机/有机复合体，最后将有机模板除去即得到有组织的具有一定形状的无机材料。

表面活性剂在溶液中可以形成胶束、液晶、囊泡及微乳液等自组装体，在现代无机材料的合成过程中被大量用作模板。此外，一些生物大分子和生物中的有机质也可用作模板。迄今为止，利用仿生合成方法已合成了包括纳米微粒、薄膜、多孔材料、涂层及与天然生物矿物相似的复杂形貌的无机材料。

四、组合化学在无机材料的制备领域的应用研究

组合化学也称组合合成，组合库和自动合成法。是一门集合成化学、组合数学和计算机辅助设计等多学科交叉形成的一门边缘学科。因此，组合化学可定义为利用组合论的思想和理论，将构建单元通过有机/无机合成或化学法修饰，产生分子多样性的群体库，并进行优化选择的科学。

无机功能材料的制备，除固相反应、熔盐合金反应、配位化学、电化学等常用的制备方法外，还包括离子溅射、激光沉积、金属有机化合物气相沉积等物理方法。所制材料本身也发生了较大的变化，如尺寸从体相深化到纳米相，且更注重材料的形貌及表面/界面特性，组成也更趋复杂；此外，还包括复合材料、杂化材料的制备研究。如何高效地设计和制备需要的材料体系，并调控体系的组成、相态和形貌，确定其功能特性，从中筛选出所需的功能材料，一直是材料科学工作者追求的目标。而组合化学在无机功能材料的设计、制备和功能筛选上恰好满足上述要求。

与传统的制备方法相比，组合合成法具有可大范围调控材料的组分，利用最少的步骤同时合成和筛选大量材料，降低材料制备过程的环境污染等方面的优点。现已开始应用于高技术功能材料的研究和开发，并显露出十分巨大的发展潜力。由于材料领域的科学家更多关注组合化学在具有特殊光、电、磁和催化等性质的化合物及合金化合物等领域的研究，因此其在无机合成领域的范围更加宽广。目前国内利用组合化学在无机功能材料的合成与表征方面做了一些工作，特别是在数据库与化学合成相结合方面有很多经验积累。

其进展主要包括：

1. 固体材料领域，如超导材料、巨磁阻材料、介电及铁电材料、发光材料、分子筛、有机

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

固体及高聚物。

2. 无机催化剂，包括电致氧化、催化、合金化合物的组合化学合成，作为均相催化剂的无机多核阴离子簇组合库的建立等。

但相比国外在相关领域的研究工作，我国还有较大的差距。我国应在现有的工作基础上，结合组合制备和性能测定方法的特长，集中精力选择以下几个方面有潜力的方向开展研究：

1. 无机结构基元或虚拟结构基元的组合化学。以无机微孔材料、无机/有机杂化材料中存在的基本结构单元为基础，组合合成具有设计结构单元的化合物。功能材料组合库的合成与表征，包括无机功能材料，如发光材料，铁电、介电材料，巨磁阻材料等。

2. 分子工程学研究中的组合化学。包括结构化学组合库的建立，特殊结构基元的组合化学，结构的多级调控和生物矿化过程模拟以及水热与溶剂热合成化学规律等。

3. 特殊技术和特定结构组合化学。如激光喷涂组合化学研究，主客体组装组合化学等。

4. 无机材料组合合成技术与表征方法的基础研究。

5. 固体氧化物燃料电池中新型中、低温(600-800℃)区工作的固体复合氧化物电解质材料的探索和筛选。

6. 从热力学平衡角度研究材料的相态、结构及稳定性，获得所述材料体系的相图，同时进行性能测定，由此全面掌握不同组成、结构和工作温度下的材料特性。

7. 无机材料组合化学基础理论研究。包括组合化学自身的理论研究。

综上所述，针对制备具有高效光、电、磁等性质的无机功能材料，发展组合化学的设计原理和方法，研究材料性质与微结构、形貌和形态、制备条件等因素间的关系和规律，必将为无机功能材料的研究和开发提供新的方法和技术。

五、节能、洁净、经济等绿色合成反应与工艺的基础性研究

20 世纪 90 年代初，化学家们提出了与传统的治理污染不同的绿色化学的概念。近十几年来，绿色化学、环境温和化学、洁净技术、环境友好过程等不仅成为众多化学家关心的研究领域，甚至已开始为普通的大众所接受。合理选择使用无毒性化学品、具有生态相容性的溶剂和可再生材料成为绿色化学研究的重要组成部分。关于绿色化学的概念、目标和基本原理等也都逐步明确，初步形成了一个多学科交叉的新的研究领域。

1996 年美国的 Wender 教授在国际著名期刊 Chem. Rev.上撰文指出：

一种理想的(最终是实效的)合成是指用简单的、安全的、环境友好的、资源有效的操作，快速、定量地把价廉、易得的起始原料转化为天然或设计的目标分子。

给出了绿色合成的目标，指明了实现这一目标的主要途径。目前，一些基础性的研究方向如：环境友好催化反应与催化剂的开发研究、电化学合成与其他软化学合成反应的开发，经济、无毒、不危害环境的反应介质的研究与开发，以及从理论上研究“理想合成”与高选择性定向合成反应的实现等，已成为合成化学家们关注的研究热点。随着学科交叉渗透的不断深入和人类对生存环境的要求日益提高，材料合成中的绿色化学将发挥着重要的作用。

§1-3 无机合成化学中的若干问题

一、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

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

创新现有无机化合物或材料的合成途径和方法。

二、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，合成方法也有许多，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.光化学合成法等。

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……)及具有特殊性能的无机功能化合物或材料，愈来愈广泛地应用各种特殊实验技术和方法：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 技术、sol-gel 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无氧无水的实验条件下合成；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等。

三、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，随着近代技术的发展，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等。遇到特殊的分离问题时必须设计特殊的方法。

四、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，及各类光谱如可见、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

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

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(Augur 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)等等，且测定需要在超高真空下进行。此外，各种电子显微镜如透射电子显微镜(普通或高分辨，TEM and 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。

五、无机合成化学中的文献资料问题

查阅和分析有关的文献资料是每一个科研工作者必备的能力，是科研工作者获取科学思想的重要途径。就无机合成来说，在每次合成工作开始进行之前，须根据合成工作的具体要求，查阅一定量相关的文献资料(若预备对某一类型的化合物或无机材料进行系统的合成或开拓新领域的合成以至新合成方法的系统研究，则文献工作应尽量作得充分些)。同时，即使需要合成的是一个已知化合物，也须细致地分析研究有关的相应文献，在反应条件、试剂用量等方面进行适当的调整或改变，设计出合理的研究思路。这对没有从事合成研究经验的新手尤其显得重要。

一般地，一个刚刚开始从事化学合成的科研人员可能对想合成的化合物或有关材料的性能、合成途径和方法均不太了解，此时，作为第一步，他应当系统地阅读一些有关它们化学方面的书籍或文献资料，并进一步查阅专门的合成文献，对文献中提出的合成方法和条件以及使用的仪器设备等等进行深入地分析和理解，做好相应的知识准备。接着，查阅和分析最新的相关文献，从中获取思想形成自己的合成思路。最后，经过不断的实验修正设计的合成路线，逐步使自己从一个新手转变成合格的科研工作者。

表 1-2 一些与无机合成化学相关的国际、国内著名的期刊杂志

杂志名称	国家/出版社
1. Nature Materials	英国
2. Angwe. Chem. Int. Ed.	德国
3. J. Am. Chem. Soc.	美国
4. Adv. Mater.	德国
5. Adv. Funct. Mater.	德国
6. Chem. Mater.	美国
7. Chem. Commun.	英国
8. J. Mater. Chem.	英国
9. Chem. J. Europ.	Wiley 公司
10. Europ. Inorg. Chem.	Wiley 公司
11. Inorg. Chem.	美国
12. Inorg. Chem. Commun.	Elsevier 公司
13. Cryst. Growth & Design	美国
14. J. organometallic Chem.	美国
15. J. Cryst. Growth	Elsevier 公司
16. Cryst. Res. Technol.	Wiley 公司
17. 高等学校化学学报	中国
18. 无机化学学报	中国
19. 无机材料学报	中国

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

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。此外，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	获得高温的方法	温度范围/K
各种高温电阻炉	1273 – 3273	等离子体电炉	> 20000
聚　焦　炉	4273 – 6273	激　　光	105 - 106
闪光放电炉	> 4273	原子核分裂和聚变	106 - 109
		高 温 粒 子	1010 - 1014

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	1400	
铂铑合金丝(90%Pt，10%Rh)	1540	
钼丝	1650	真空
硅化钼棒	1700	
钨丝	1700	真空
ThO2(85%)-CeO2(15%)	1850	
ThO2(95%)-La2O3 (5%)	1950	
钽丝	2000	真空
ZrO2	2400	
石墨棒	2500	真空
碳管	2500	
钨管	3000	真空

电阻发热材料的分类

1.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。

2.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。

3.氧化物发热体　在氧化气氛中，氧化物的电阻发热体则是最为理想的材料。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

此外，工作温度在 1100℃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 700-1500ºC 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：

1.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。

2.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。

3.坩锅炉常用于控制气氛下加热物质，也需外加温度控制器。

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/ºC	使用气氛
碳化硅电炉 碳管炉 钨管炉	碳化硅/硅碳棒(管) 碳管 钨管	1350/1500(短时) 2000 3000	还原性 真空， 也可为惰性气氛 或氢气氛

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 3000ºC 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

一般采用钨电极作阴极，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。当然，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

测温仪表：接触式和非接触式。接触式包括膨胀式温度计、压力表式温度计、热电阻式温度计、热电偶。膨胀式温度计包括液体膨胀式温度计、固体膨胀式温度计(-200 ~ 600ºC)。

压力表式温度计包括充液体型、充气体型、充蒸气型(-200 ~ 600ºC)。

热电阻式温度计包括金属热电阻：铂热、铜热、镍热，(氧化物)热敏电阻(-258 ~ 900ºC)，

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

半导体热电阻：锗、碳电阻。

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

上述测量的是真实温度。

非接触式包括辐射高温计(辐射法：400 - 2000ºC；部分辐射：0 -3000ºC)、光学高温计(亮度高温计 800 -3200ºC)、比色高温计(50 -3200ºC)。

测量的是表观温度

1. 热电偶高温计

应用比较广泛的一类精密测量温度的高温计。

具有以下一些优点：

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、CO2、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 2000ºC 之间应用，某些甚至可达 3000ºC。

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。

主要缺点是下限灵敏度较低，输出信号和示值温度不成线性关系。

制作热电偶的材料有纯金属、合金和非金属半导体等。

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

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 2000ºC 左右的温度测量，某些合金的应用范围甚至高达 3000ºC。非金属半导体材料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。

此外，热电偶在使用时还须注意避免受到侵蚀、污染和电磁干扰，同时要求有一个不影响其热稳定性的环境。如有些热电偶不宜在氧化性气氛中使用，有些又需避免还原性气氛。在不合适的气氛中，应以耐热材料制成的套管将其密封，并用惰性气体加以保护。但此时热电偶的灵敏度将会下降，尤其当温度变动较快时，将会出现热感滞后现象。热电偶测量温度简便可靠，但必须与测量的介质接触、不能长时间用于较高温度的测量等。

2.光学高温计

光学高温计是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。光学高温计的设计原理和具体的使用方法、影响因素可参阅张智敏等编著的《无机合成化学与技术》一书。

光学高温计通常具有下列一些优点：

(1)不同被测物质接触，也不影响被测物质的温度场；

(2)测量范围大，温度高。可测量 700 - 6000ºC；

(3)精确度较高，正确使用时误差可小到±10ºC；

(4)使用简便、测量迅速。

2-1-2 高温合成反应类型

固相合成：如高温下 C, N, B, Si 等与一些电负性小的元素形成的碳化物、氮化物、硼化物和硅化物等二元陶瓷，多种类型的复合氧化物、陶瓷与玻璃态物质的反应等。

固-气合成：金属化合物借助 H2、CO 或碱金属蒸气在高温下的还原反应，金属或非金属的高温氧化、氯化反应等。其它还有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

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

域熔融提纯。

一、高温固相合成

现代无机合成中常用的一种制备无机功能材料或化合物的方法，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，通常都是在高温下通过反应物之间直接合成而得。

高温固相合成与一般温度下物质间发生的化学反应不同，它并不精确地遵循定比定律和其他基本定律。这是因为在高温下的凝聚态体系中，物质内部的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：

$MgO(s) + Al_2O_3(s) = MgAl_2O_4(s)$

在热力学上是完全可行的。然而即使在 1200°C 的高温下，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

在 $MgO/MgAl_2O_4$ 界面：

$2Al^{3+} + 4MgO = MgAl_2O_4 + 3Mg^{2+}$ (a)

在 $Al_2O_3/MgAl_2O_4$ 界面：

$3Mg^{2+} + 4Al_2O_3 = 3MgAl_2O_4 + 2Al^{3+}$ (b)

总反应为：$MgO(s) + Al_2O_3(s) = MgAl_2O_4(s)$

研究显示，晶格中 Mg^{2+}和 Al^{3+}离子的扩散是 $MgAl_2O_4$ 合成反应的速率控制步骤。因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。进一步的研究还显示，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_2O_3 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。和 $MgAl_2O_4$ 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 Al_2O_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：

$4BN + 3O_2 \rightarrow 2B_2O_3 + 2N_2$

$2Al_2O_3 + B_2O_3 \rightarrow 2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$

$9Al_2O_3 + 2B_2O_3 \rightarrow 9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$

$9(2Al_2O_3 \cdot B_2O_3) \rightarrow 2(9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3) + 5B_2O_3$

影响高温固相合成反应速率的主要因素有：

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。

此外，提高原料的反应性也是促进固相合成反应速率的一个有效手段。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

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

而呈现较高的反应活性。

二、高温还原反应

一类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是通过高温下热还原反应来制备的。

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 $\Delta_rG_m < 0$，反应将自发进行。但根据公式 $\Delta_rG_m = \Delta_rH_m - T\Delta_rS_m$ 计算比较繁琐。考虑到在一定温度范围内，Δ_rG_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_2(g) → 氧化物(s)来说，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

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 $\Delta Gm°$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) $\Delta G_m° < 0$ 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，$\Delta G_m°$逐渐增大，当直线越过或相交于 $\Delta G_m° = 0$ 这一直线时，标志着 $\Delta G_m° \geq 0$。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 $\Delta G_m°$较高，直线位于图的上方；反之，稳定性高的氧化物，其 $\Delta G_m°$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 $\Delta G_m°$值可能比另一氧化物的 $\Delta G_m°$值小，但高温时，其 $\Delta G_m°$值可能比另一氧化物的 $\Delta G_m°$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 $\Delta_rG_m = \Delta_rH_m - T\Delta_rS_m$ 可知，温度升高 $\Delta G_m°$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 H2 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：

$$\frac{1}{y}M_xO_y(s) + H_2(g) \rightleftharpoons \frac{x}{y}M(s) + H_2O(g)$$

当反应达平衡时，其平衡常数为：$K = P(H_2O)/P(H_2)$。用氢气还原氧化物有以下一些特点：

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

(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：

1) $2WO_3 + H_2 = W_2O_5 + H_2O$；
2) $W_2O_5 + H_2 = 2WO_2 + H_2O$；
3) $WO_2 + 2H_2 = W + 2H_2O$。

2.金属还原法(又名金属热还原法)

是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和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

由 Ellingham 图可知，比较生成自由能的大小可以作为选择还原剂的依据。但此时常会出现两种或两种以上的金属都可用作还原剂的情况，又该如何选择？一般地，选择理想的还原剂需考虑如下几点：

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。

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：Ca, Cs > Na > Mg > Al。氟化物比氯化物难还原，实际工作中常采用 K2TiF6、Na2BeF4 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 CaF2 炉渣浮在上层，用简单方法就使两层分离。

而还原氧化物时，其他四种金属还原能力相近，Na 相对较弱，此时一般采用廉价 Al。铝亲氧，高温下不易挥发，是优良的还原剂。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，能促进氧化物在较低的温度下熔融。硅也可用作还原剂，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，但缺点和 Al 类似，易形成合金。

(2)还原剂的存放和提纯

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

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

还原金属时加入熔剂有两个目的：改变反应热和使熔渣易于分离。若熔渣的粘度太大而缺乏流动性时，生成的金属多呈小球状分散在熔渣中，尤其是制备高熔点金属时，如果生成的金属颗粒能部分地凝集烧结，就足以让人满意了。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℃)，MgO (m.p.2800℃)，Al2O3(m.p.2050℃)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。其它如冰晶石，石灰石等也是被用作熔剂(或助熔剂)。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) 反应生成物的后处理

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。化学转移反应有着广泛的应用，如可用来合成新化合物，分离提纯物质，生长大而完美的单晶和测定热力学数据等。

一、化学转移反应的装置

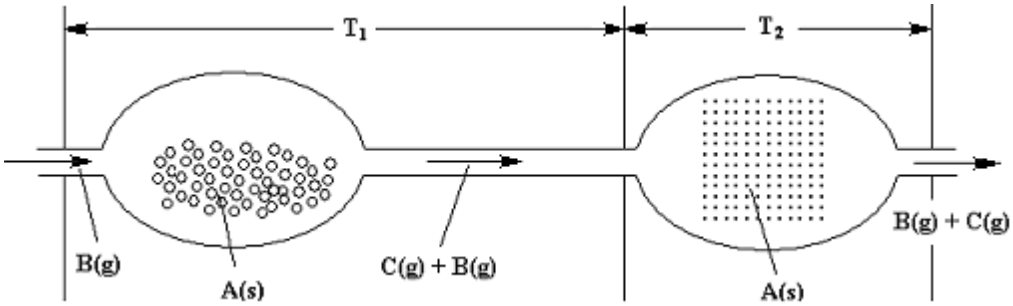


图 2-5 在温度梯度下固体物质转移的理想化的流动装置

实际操作中，反应往往需要在真空条件下完成，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。对一个适当的化学转移反应而言，选

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

择合适的反应温度和浓度对转移反应能否顺利进行至关重要。

对任一个可逆的多相化学反应：

A(s) + B(g) = C(g)

当达到平衡时，其平衡常数为：Kp = PC/PB，式中 PB、PC 分别表示气体 B、C 的平衡分压。在原料放置区(T_1)，希望 A 和 B 尽可能多地反应生成中间相 C 并向沉积区转移；而在沉积区(T_2)则希望中间相 C 尽可能多地分解，而沉积出 A。为了使上述可逆反应易于随温度的变化而改向，原料放置区和沉积区的温度差不能太大(即 $\Delta T = T_1 - T_2$ 不太大)，平衡常数值 Kp 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

许多金属通过和它的高价态化合物反应生成中间价态化合物而发生转移。如：

$$2Al(s) + AlX_3(g) \underset{600\,^\circ C}{\overset{1000\,^\circ C}{\rightleftharpoons}} 3AlX(g) \quad X = F, Cl, Br, I$$

$$4Al(s) + Al_2S_3(g) \underset{1000\,^\circ C}{\overset{1300\,^\circ C}{\rightleftharpoons}} 3Al_2S(g)$$

$$Si(s) + SiX_4(g) \underset{900\,^\circ C}{\overset{1100\,^\circ C}{\rightleftharpoons}} 2SiX_2(g) \quad X = F, Cl, Br, I$$

$$Ti(s) + 2TiCl_3(g) \underset{1000\,^\circ C}{\overset{1200\,^\circ C}{\rightleftharpoons}} 3TiCl_2(g)$$

利用 HCl 或易挥发的氯化物为转移试剂也是金属转移的一种常用的方式。如：

$$Cu(s) + HCl(g) \underset{500\,^\circ C}{\overset{600\,^\circ C}{\rightleftharpoons}} \tfrac{1}{3}(CuCl)_3(g) + \tfrac{1}{2}H_2$$

$$Fe(s) + 2HCl(g) \underset{800\,^\circ C}{\overset{1000\,^\circ C}{\rightleftharpoons}} FeCl_2(g) + H_2$$

$$Co(s) + 2HCl(g) \underset{600\,^\circ C}{\overset{900\,^\circ C}{\rightleftharpoons}} CoCl_2(g) + H_2$$

$$Ni(s) + 2HCl(g) \underset{700\,^\circ C}{\overset{1000\,^\circ C}{\rightleftharpoons}} NiCl_2(g) + H_2$$

利用其它的一些物质作为转移试剂还有：

$$Ni(s) + 4CO(g) \overset{80 \sim 200\,^\circ C}{\rightleftharpoons} Ni(CO)_4(g)$$

$$Zr(s) + 2I_2(g) \overset{280 \sim 1450\,^\circ C}{\rightleftharpoons} ZrI_4(g)$$

$$Ir(s) + \tfrac{3}{2}O_2(g) \overset{1325 \sim 1130\,^\circ C}{\rightleftharpoons} IrO_3(g)$$

$$Au(s) + \tfrac{1}{2}Cl_2(g) \overset{1000 \sim 700\,^\circ C}{\rightleftharpoons} \tfrac{1}{2}Au_2Cl_2(g)$$

$$Fe_2O_3(s) + 6HCl(g) \overset{1000 \sim 750\,^\circ C}{\rightleftharpoons} Fe_2Cl_6(g) + 3H_2O(g)$$

$$Fe_3O_4(s) + 8HCl(g) \overset{1000 \sim 750\,^\circ C}{\rightleftharpoons} FeCl_2(g) + 2FeCl_3(g) + 4H_2O(g)$$

$$NbCl_3(s) + NbCl_5(g) \overset{390 \sim 355\,^\circ C}{\rightleftharpoons} 2NbCl_4(g)$$

$$FeS(s) + I_2(g) \overset{900 \sim 700\,^\circ C}{\rightleftharpoons} FeI_2(g) + \tfrac{1}{2}S_2(g)$$

从上述相关的例子可以看出，通过对转移反应过程中温度等条件的适当控制，可以制备一些具有特定组成和结构的中间价态化合物。此外，需要注意的是：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：

$FeO + WO_3 = FeWO_4$

在通常条件下这一反应却因 FeO 和 WO_3 不易挥发而难以进行，当用 HCl 作为转移试剂时，将发生下面两个反应：

$FeO + 2HCl = FeCl_2 + H_2O$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$WO_3 + 4HCl = WOCl_4 + 2H_2O$

此时生成的 $FeCl_2$、$WOCl_4$ 和 H_2O 都是挥发性强的化合物，从而使上述生成晶体的反应得以顺利进行，最终获得了完美的钨酸铁晶体。

在化学转移反应中单质碘也是常用的转移试剂。碘是一种活泼的卤族元素，单质本身易于升华，其与金属等物质反应生成的碘化物也具有较低的熔沸点而易于挥发，这些特性使碘在实际生产中有较大的应用价值，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：

$$Ti + 2I_2 \underset{>1100^\circ C}{\overset{160\sim200^\circ C}{\rightleftharpoons}} TiI_4$$

$$TiI_4 + Ti \overset{250^\circ C}{\rightleftharpoons} 2TiI_2$$

$$TiI_4 + TiI_2 \overset{350^\circ C}{\rightleftharpoons} 2TiI_3$$

TiI_4 是一种黑色晶体，熔点 150°C，沸点 377°C；在空气中不稳定，易吸收水分而分解。故金属钛的提纯实验必须在真空条件下进行：首先使粗钛与 I_2 在一定温度下反应生成 TiI_4 蒸气，接着 TiI_4 蒸气在热丝上发生热分解生成钛和 I_2。钛因熔点高而在热丝上沉积下来，碘则被循环使用。

2-1-4 气相沉积技术¾ ¾PVD 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。

通常使源材料蒸发或升华的方法有：电子束(electron beam)轰击、加热、溅射(sputtering)、阴极弧光等离子体(Cathodic arc plasma)及脉冲激光(pulse laser)等。不过使用 PVD 技术需消耗非常大的能量，限制了它的应用。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。

他们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；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_2、In_2O_3 等半导体氧化物单晶纳米带。

C. R. Wang 等采用上述相同的方法，以 ZnSe 粉末为源材料、Si 为基底，含 5% H_2 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。

Y. Jiang 等以 ZnS 粉末为源材料、包覆金膜的 Si 片为基底，采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)。实验如下：含 5% H_2 的 Ar 气作为保护气和载气，控制流速 50sccm，气压 200 torr，在 1250°C 下加热管式炉 2 小时。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]。

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，

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

人们尊敬他为 CVD 先生。

CVD 技术经过近四十年的发展，目前已成为制备无机材料的重要技术之一。但实际上 CVD 技术的历史却非常悠久，可以追溯到远古时代。人类在山洞中生火取暖或烧烤食物时，由于木材或食物在加热过程中释放的有机气体经燃烧、分解等反应而在岩石或洞壁上沉积出黑色的炭层，就是最古老的 CVD 技术。可以说考古学家发现的古人类烧烤遗址也是原始化学气相沉积最古老的遗迹。

作为无机合成化学的一个新领域，CVD 正被广泛用于物质提纯、研制新晶体、沉积各种单晶、多晶或玻璃态无机薄膜材料。这些材料可以是单质、氧化物、硫化物、氮化物、碳化物，或其他二元(如 GaAs)或多元(如 GaAs1-xPx)化合物，且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。反应在气-固界面发生时，沉积物按衬底形状形成一层薄膜，即沉积物具有衬底的形状。这决定了 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 。能否在当今 0.28 μm 线条宽度和 1-2 μm 深度的图形上得到令人满意的保形特性，对集成电路产品特性有至关重要的影响。目前集成电路制造中广泛采用 CVD 技术，是无机合成和材料制备中一项极为精细的工艺技术。它不仅能得到所希望合成的无机物质，而且能使得到的无机材料按严格要求的几何形貌来分布。

(2) 可得到单一的无机合成物质，并可以作为原材料来进一步制备单晶。如：气相分解硅烷(四氢化硅 SiH_4)或者采用三氯硅烷($SiHCl_3$)氢还原时都可以得到锭块状的半导体纯度的超纯多晶硅。这时通常采用和沉积物相同物质作为最初的基底材料，经过长时期的一再包覆，在气体中长成粗大的锭条或锭块。这样得到的通常是多晶材料，提供进一步拉制单晶或直接作为多晶材料来使用。

(3) 可得到各种特定形状的游离沉积物器具。如碳化硅器皿和金刚石膜部件均可以用这种方式制造。此时选择适当的衬底材料非常重要，因为要使沉积物沉积到一定厚度后既易与衬底分离，又要保持衬底的形状，这样才可以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。这是一项新兴的技术。例如使沉积反应发生在气相中而不是在基底的表面上，这样得到的无机合成物质可以是很细的粉末，甚至是纳米尺度的微粒。纳米尺度的材料往往具有一些新颖的特性或优点。如生成比表面极大的二氧化硅(俗称白碳黑)用于硅橡胶作为优质的增强填料；或者生成比表面大、具有光催化特性的二氧化钛超细粉末等；现在科学上又用它制备各种纳米管、线(棒)或带等。

整个 CVD 过程通常包括三个部分：首先，反应物通过边界层扩散向生长区输运；接着，在生长区反应物发生反应；最后，移走生长区产生的气体副产物，而获得纯净的产物。一般地，气态产物在气相中是均匀成核，而在底物上的成核是不均匀的。此外，在 CVD 技术中还常使用过渡金属如 Fe, Co, Ni 等作为催化剂。

为了适应 CVD 技术的需要，化学气相沉积所用的反应体系要符合下述基本要求：

(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。

通常，用于化学气相沉积的反应有热分解法、化学合成法和化学气相输运技术三种方法。

1.热分解法

最简单的 CVD 反应是化合物的热分解。热分解法一般在简单的单温区炉中进行，于真空或惰性气氛下加热基底至所需温度后，导入反应气体使之发生热分解反应，最后在基底上沉积出固体材料层。这类反应体系的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。选择反应物时，既要考虑其蒸气压与温度的关系，

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

又要注意在不同热分解温度下的分解产物，以保证固相仅仅为所需要的沉积物质而没有其它杂质。比如，用有机金属化合物沉积半导体材料时，就不应夹杂碳的沉积。因此需要考虑化合物中各元素间有关键强度(键能)的数据。热分解法的反应物一般选用氢化物、金属烷基化合物或金属碳基化合物。

(1)氢化物

氢化物中 M—H 键的离解能较小，热解温度低，唯一的副产物是没有腐蚀性的 H2，非常适合作为 CVD 技术中的原料气。例如在半导体生产中制备单晶硅薄膜，就是使 SiH4 热解，从而在多晶硅基底上沉积出一层完整的、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 AlH3 热解，在玻璃基板上可以沉积一层铝膜；以及碳纳米管和合金的制备等。

$$SiH_4 \xrightarrow{600\sim800^\circ C} Si + 2H_2$$

$$AlH_3 \longrightarrow Al + \frac{3}{2}H_2$$

$$C_2H_2 \xrightarrow[\text{Catalyst}]{\text{Fe/Co/Ni}} 2C(\text{碳纳米管}) + 2H_2$$

$$CH_4 \xrightarrow[\text{Catalyst}]{600\sim1000^\circ C} C(\text{碳纳米管}) + 2H_2$$

$$0.95SiH_4 + 0.05GeH_4 \xrightarrow{550\sim800^\circ C} Ge_{0.05}Si_{0.95} + 2H_2$$

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体后，所得的碳纳米管阵列。扫描电镜照片显示绝大多数管的直径为 250nm 左右，而通过调节实验的参数可以获得不同直径和长度的碳管。

(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——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：

$$2Al(OC_3H_7)_3 \xrightarrow{\sim420^\circ C} Al_2O_3 + 6C_3H_6 + 3H_2O$$

$$Si(OC_2H_5)_4 \xrightarrow{750\sim850^\circ C} SiO_2 + 4C_2H_4 + 2H_2O$$

上述单源前驱体中含有 S、Se 等元素时，也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。而同时使用两种或多种金属有机化合物作前驱体还可获得复杂化合物。如 M. K. Song 等用 $Hf[N(C_2H_5)_2]_4$ 和 $Al(OiC_3H_7)_3$ 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。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_2 的 Ar 气保护下于管式炉中热解，成功地制备整齐排列的碳纳米管。用球磨机处理可有效降低前驱体的蒸发温度，而前驱体热解产生的铁作催化剂。

(3) 金属羰基化合物

金属羰基化合物是一类气态或特别容易挥发成蒸气的化合物，热解后可沉积出金属并放出 CO，很适合 CVD 技术使用。常用于提纯金属，现也用于金属纳米材料的制备。如 G. H. Lee 等用 $Fe(CO)_5/Co_2(CO)_8$、$Fe(CO)_5/Cr(CO)_6$ 混合蒸气为起始原料，在外加磁场的作用下，于 300-400°C 下合成了 FeCo、FeCr 合金纳米线阵列。

其他的一些反应还有：

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$Ni(CO)_4 \xrightarrow{140\sim240^\circ C} Ni + 4CO$$

$$Pt(CO)_2Cl_2 \xrightarrow{600^\circ C} Pt + 2CO + Cl_2$$

此外，也可以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：

$$Ga(CH_3)_3 + AsH_3 \xrightarrow{630\sim675^\circ C} GaAs + 3CH_4$$

$$Cd(CH_3)_2 + H_2S \xrightarrow{475^\circ C} CdS + 2CH_4$$

$$GaCl_3\cdot NH_3 \xrightarrow{800\sim900^\circ C} GaN + 3HCl$$

$$AlCl_3\cdot NH_3 \xrightarrow{800\sim1000^\circ C} AlN + 3HCl$$

2.化学合成法

在 CVD 技术中，绝大多数沉积过程都涉及到两种或两种以上的气态反应物在某一热基底上相互作用，合成得到所需要的无机薄膜或其它材料形式。这种合成无机化合物的方法和热解法有明显的不同，我们称之为化学合成法。

相比于热分解法，化学合成反应的应用更为广泛，理论上绝大多数的无机材料都可以通过合适的反应合成出来。在各种合成反应中，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。

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 PCl_3, BBr_3 等卤化物，将可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 $Sn[OOCCH(C_2H_5)C_4H_9]_2$ 为原料，采用燃烧 CVD 技术，合成了排列整齐的中空的 SnO_2 纳米“盒束”。

研究显示，在其他实验参数保持恒定，而反应温度从 1150°C 降到 950°C 时，纳米盒的尺寸也将下降。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。

其他一些利用氢化物或金属有机化合物来制备氧化物或复合氧化物材料的典型反应如下：

$$SiH_4 + 2O_2 \xrightarrow{325\sim475^\circ C} SiO_2 + 2H_2O$$

$$SiH_4 + B_2H_6 + 5O_2 \xrightarrow{300\sim500^\circ C} B_2O_3\cdot SiO_2(\text{硼硅玻璃}) + 5H_2O$$

$$Al_2(CH_3)_6 + 12O_2 \xrightarrow{450^\circ C} Al_2O_3 + 9H_2O + 6CO_2$$

也可设计其它的化学反应来合成氧化物材料，

如 H. F. Zhang 等以 Si/SiO_2(1:1)为起始原料，Fe 粉为催化剂，含少量 CH_4 的 Ar 气作为载气，于 1160ºC 的管式炉中反应 2h，成功地获得了非晶的 SiO_2 纳米绳(nanosprings)。

X. S. Fang 等利用金属 Mg 和水蒸气在 950ºC 的管式炉中进行反应成功地合成了花状的 MgO 纳米晶。实验过程中要求 8min 内升温到 950ºC，并用高纯 Ar 气作为保护气和载气，通气速率：100sccm (标准 cm3/min)，反应 30min 结束。反应的方程式为：

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$H_2O + Mg = MgO + H_2$

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

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 N2 为反应物成功地合成了 α-Si_3N_4 纳米线状陶瓷材料。他们将一小片 Si(111)片放入陶瓷舟，置于水平管式炉中，通 $N_2$1h 赶走 O_2 后加热，在 40min 内迅速升温到 1250°C，并维持此温度 4h 后停止加热。过程中始终通入高纯的 NH_3(99.999%，50 sccm)和 N_2(99.999%，30 sccm)的混合气。最终在 Si 基底上得到大量的羊毛状产物。

$3Si(g) + 2N_2(g) \rightarrow \alpha\text{-}Si_3N_4(s)$。

作者们认为 α-Si_3N_4 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_3 分解成 H_2 和 N_2；接着 Si 蒸气与 N_2 反应生成 α-Si_3N_4 纳米粒子；最后以生成的 α-Si_3N_4 纳米粒子为核逐渐生成了 α-Si_3N_4 纳米线。而体系中 NH_3 的存在保证了体系的还原性。

其他能生成氮化物陶瓷材料的化学反应还有：

$$3SiCl_4 + 4NH_3 \xrightarrow{850\sim900\,^\circ C} Si_4N_3 + 12HCl$$

$$TiCl_4 + NH_3 + \tfrac{1}{2}H_2 \xrightarrow{830\,^\circ C} TiN + 4HCl$$

3. 化学气相输运技术

一个重要的无机合成方法。可用于新化合物的合成，单晶的生长和化合物的提纯。该法的基本原理是，把所要沉积的物质作为反应源物质，用适当的气体介质(输运剂)与之反应，形成一种气态化合物(输运形式)，这种气态化合物借助载气输运到与源区温度不同的沉积区，再发生逆反应，使反应源物质重新沉积出来，这样的反应过程称为化学气相输运反应。化学气相输运技术的实质是化学转移反应，在无机合成中已被广泛使用。近年来，其在合成特殊形貌的纳米、微米材料领域中的广泛应用而吸引了科研工作者的极大关注。相对于一般的 PVD 技术，化学气相输运技术的最大优点是能有效地降低高沸点材料的蒸发温度。同时，在输运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 Sb_2S_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°C 下反应 1 小时，成功地将 Sb_2S_3 粉末转变成 Sb_2S_3 纳米管。

通常，只有像石墨、MoS_2、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 Sb_2S_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。他们分别观察了反应 30min、60min 和 90min 后产物的扫描电镜照片，捕捉到了 Sb_2S_3 纳米管形成过程。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。

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°C 的管式炉中反应 1 小时， 若有水存在将得到大量的 ZnO 纳米管，而没有水存在则只能得到大量的 ZnO 纳米线。

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。他们用锌

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

粉为锌源，含 5-10% O_2/Ar 作为载气，载气流速为 8-10sccm，在管式炉中 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 混合物作为锌源，沉积底物上覆盖了 2nm 的 Au 粒子作为催化剂，纯氩气为载气，流速为 10sccm，在管式炉中 900°C 下反应 10min 获得 ZnO 纳米带。

此外，普通的 CVD 技术常需要较高的反应温度，这不仅消耗了较多的能量，也对反应设备提出了较高的要求。随着高新技术的发展，一些增强的 CVD 技术被相继开发出来。如在低真空条件下，利用直流电压(DC)、交流电压(AC)、射频(RF)、微波(MW)或电子回旋共振(ECR)等方法实现气体辉光放电在沉积反应器中产生等离子体。沉积反应的温度可因等离子体中正离子、电子及中性分子间的相互碰撞而大大降低。例如在通常的 CVD 条件下，由硅烷和氨气合成 Si3N4 的温度在 850°C 左右，但使用等离子体增强的 CVD 技术时，沉积温度只需 350°C 左右。温度的降低不仅有利于节省能源，还有利于拓宽 CVD 技术的应用范围，尤其对集成电路芯片的最后表面钝化、提高器件的稳定性有重要的现实意义。因为 800°C 的高温可能会使已有电路的芯片损坏，而 350°C 左右的沉积温度不但不会损坏芯片，反而使芯片得到钝化保护。

下面这些反应都可在 350°C 左右进行：

$SiH_4 + xN_2O \rightarrow SiO_x$ (或 SiO_xH_y) + …

$SiH_4 + xNH_3 \rightarrow SiN_x$ (或 SiN_xH_y) + …

$SiH_4 \rightarrow \alpha$-Si(H) + $2H_2$ (此反应可用来制备非晶硅太阳电池)

这里生成物的分子表达式常用 SiO_x (或 SiO_xH_y)来表示，是因为沉积反应在较低温度下进行，生成物的原子比不是很确定，同时，产物中也含有一定量的氢。

采用激光来增强化学气相沉积也是一种常用的方法。如 $W(CO)_6$ 热解反应常在 300°C 左右发生，但当采用激光束平行于衬底表面(与衬底表面相距 1mm)时，室温下 $W(CO)_6$ 就可热解，从而在底物上沉积一层光亮的钨膜。

4. CVD 技术的装置和成核机制

利用 CVD 技术沉积不同的产物时，其反应装置可能不同。如在等离子增强型或其它能源激活型 CVD 装置中，需要在一般装置的基础上增加激励能源的控制部件。此外，也常常根据不同的反应类型和不同的沉积物要求来专门设计沉积反应室的内部结构以改变其工作原理。因此，实际上 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，即：气源控制部件、沉积反应室、沉积温控部件、真空排气和压强控制部件等。

大量的研究显示，要使固体能在气相中沉积或生长，首先需要生长温度低于其熔点(这样晶体不会熔化)，其次需要被沉积物在气相中处于过饱和状态，且无晶核时，气相过饱和程度必须大到足以克服成核势垒。这样才能形成晶核，并继而进一步生长。此时成核的模式称为均匀成核；当气相中有固体物存在时如衬底，晶核将优先依附于固体表面，这样可有效地降低成核的势垒，使晶体易于生长，这种成核的模式称为不均匀成核。晶体的生长机制一般认为都是经历了一个由气态到固态即 Vapor-Solid(VS)过程，或由气态经液态再到固态过程，即 Vapor-Liquid-Solid(VLS)过程。

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。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

如晶须的 VLS 机制生长一般分为两个过程：径向生长过程，交叉区域不变但径向生长速度非常快；晶须粗化过程，粗化速度受晶体边缘核化速度和晶体生长速度的相对快慢决定。晶须生长时，杂质(常是催化剂)和反应物首先形成低共熔液-固界面；接着气相成分不断溶解在液相中，并通过液相进入固相，在液-固界面处沉积长成晶须。由于液相的存在，使 VLS 机制的活化能比 VS 机制低了几倍。由此可见，催化剂在晶须的 VLS 生长过程中发挥着重要的作用。催化剂液体冷却后会在晶须的头部形成一个圆珠，这成了 VLS 机制的重要标志。

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

铝热反应：铝粉和金属氧化物的混合物在镁条燃烧放出的热引发下，不需外界继续提供能量而猛烈地发生反应，在很短的时间内把金属从它的氧化物中还原出来或生成合金。是一种典型的自蔓延高温反应。

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。通过他们的努力取得了令人瞩目的成就，合成了包括碳化物(TiC,BC_4,Cr_3C_2,WC)、氮化物(A1N,Si_3N_4,BN,VN)、硼化物(ZrB_2,TiB_2)、硅化物($MoSi_2$)、硫化物(NbS_2)、氢化物(TiH_2)、磷化物(A1P)、氧化物和复合氧化物(Cr_2O_3、$BaTiO_3$、 $NbLiO_3$)、复合物(TiC-TiN、TiC-TiB_2、TiC-$A1_2O_3$-SiC)、合金(NiAl、TiNi、铁合金)、超导体($YBa_2Cu_3O_{7-x}$),有机物($C_7H_{14}N_2O_4$)等 500 多种物质。也可与其他方法相结合来合成一些在航空航天、通信、原子能工业等领域有潜在的广泛应用的特种复合材料，如功能梯度材料(FGM)等。现在，也用于超细或纳米粉末的合成。

自蔓延高温技术合成材料的优点主要有：

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，从而可以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(℃)	1500—4000	≤ 2200
反应传播速度(cm/s)	0.1-15	很慢，以 cm/h 计

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

合成带宽度(mm)	0.1-5.0	较长
加热速率(℃/h)	10^3 - 10^6 (以燃烧波的形式)	≤ 8
点火能量(W/cm^2)	≤ 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：

1. 燃烧波点火：用点火剂，如钨丝或镍铬合金线圈点燃。目前应用最广泛的方式，如铝热反应中常用镁条引燃。
2. 辐射流点火：用氖灯等为辐射源，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。
3. 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。
4. 加热气体点火：主要用于气相中金属的点燃。
5. 火花点火：由电容器放电而点火，如采用高压放电点火。
6. 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。
7. 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，允许通过的电流量高达 10^4A。
8. 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。
9. 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，最主要的为：

1. SHS 制粉技术 这是 SHS 最简单的技术。根据粉末制备的化学过程，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，

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

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 10-250μm 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。

经过众多科学家的不懈努力，SHS 技术已取得了飞速的发展，尤其在材料的制备中越来越体现其特色。以陶瓷材料为例，SHS 致密技术能将制粉、成型与烧结三步合一，成为一个崭新的制备路线，且在非平衡材料，非传统性粉末的制备方面等，均显示出了巨大的应用前景。同时其他技术(如激光诱导、电场等)辅助的 SHS 技术，越来越广泛地用于材料的合成，已成为目前 SHS 技术发展的一个重要方向。

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，如将抽屉窑、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。

各种着色离子如 Fe、Co、Ni、Cr 等在燃烧产生的高温和大的温度梯度下渗入到金属氧化物中，并保留在自旋晶格里，造成点阵参数的变化而产生颜色的改变。调节好适当的系统组成，整个燃烧过程由于放热温度可能会达到 2000℃以上，并在几分钟之内完成。着色化合物的存在不仅起到着色的作用，还起着控制反应速度和强度的稀释剂的作用。由于自蔓延

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

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。

此外，由于 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。

当然，在使用 SHS 技术合成无机颜料的过程中，也可能因反应不均匀而导致产物不均匀。此时，可先将反应物同有机物制成凝胶，由于有机成分的存在，可以在较低温度下预热点燃而发生反应，此即低温自蔓延燃烧合成技术。

2.功能梯度材料的合成

功能梯度材料(Functionary Gradient Materials, FGM)是一种采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。这使得它的潜在应用领域十分广泛。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，可以兼具金属材料和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。此外，功能梯度材料还可以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；并能够在其它各个领域中作为极端条件下使用的材料。

功能梯度材料包括金属-金属、金属-陶瓷、非金属-非金属、非金属-陶瓷等类型。

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。

目前制备功能梯度材料的方法主要有气相沉积法、粒子排列法和电沉积法。气相沉积法包括化学气相沉积法(CVD)和物理气相沉积法(PVD)。CVD 法通过控制反应气控制材料的梯度，运用此法已制备出 SiC-C、C-Si 等 FGM。PVD 法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。用 PVD 法已制备出了 Ti-TiN、Ti-TiC、Cr-CrN 等 FGM。电沉积法是利用电镀原理，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。

粒子排列法可分为粒子排列烧结法、等离子喷涂法和自蔓延高温合成等类型。粒子排列烧结法是使金属和陶瓷粉末的组成符合最佳梯度分布，压实后烧结即可制得 FGM。等离子喷涂法是通过控制喷枪的送粉量来控制材料的梯度组成。自蔓延合成是先将原料用积层法制好，然后局部点火，自行完成整个制备过程。SHS 反应和冷却速率相当快，液相存在时间非常短，所制备的梯度材料不易因均化作用而使组分梯度消失。这个优点是液相烧结法无法比拟的。

此外，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在致密化过程中产生变形、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。如大阪大学在合成 TiB_2-Cu 和 TiC-Ni 系梯度材料时预先添加 TiB_2 和 TiC，以抑制过量反应热的生成。还可结合其他方法，如日本东北工业技术实验所把静水加压法或热等静压法

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

与 SHS 法结合起来。大阪大学采用电磁加压式 SHS 法合成了 TiB_2-Cu 梯度材料，用气压燃烧合成法研制形状复杂的大型梯度材料。安占军等采用电场辅助自蔓延高温合成技术制备了 SiC-TiC-xNi 梯度功能材料，利用电场的焦耳加热效应，使那些通过单一自蔓延高温合成技术难以进行或不能进行的反应得以实现；电场加快离子的扩散与迁移速度，减少晶体缺陷，使反应更加充分。实验发现，随电场强度增大，体系的温度升高、电流值变大。吉林大学陈雷以镍和铝粉为材料，采用激光诱导自蔓延烧结技术制备了功能梯度材料。

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：用外加高压力，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 年的历史。其间两个重大的成就极大地推动了高压技术的发展。一是 1955 年，Bundy F P 等人首次利用高压手段人工地合成出只有地球内部条件下才能形成的、具有重大应用价值的金刚石；另一是 Wentorf Jr R H 借助高压方法又合成出自然界中未曾发现的、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。 通常，需要高压手段进行合成的有以下几种情况：

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 的低压力合成到几十个 GPa(1GPa ≈ 1 万个大气压)的高压力合成。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

(1) 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)，所以产生的高压力称为静态高压。

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。不同的压缩机所产生的最终压力不一样，在使用时，应根据需要选择。若想获得超高压，仅压缩机还远远不够，此时需用倍加器(增压器)。其工作原理是靠从外面流入到倍加器内的压力较低的

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

液体来产生高压。

(2) 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(μs - 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。这种高压力，就称为动态高压。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>2000K 的高温。而利用激光直接加热试样，可获得 2000 – 5000K 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：通常可在高压腔内，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 18，一般可达 2000K。这种加热法，称为内加热法。还可以采用在高压腔外部进行加热的外加热法。根据情况需要，有时还可内、外加热法兼用。

二、高压高温的测量

1. 高压的测量

高压合成要测量的物理量首先是压强。研究中，习惯地称为压力。在实验室和工业生产中，经常采用物质相变点定标测压。利用国际公认的某些物质的相变压力作为定标点，把一些定标点和与之对应的外加负荷联系起来，给出压力定标曲线，就可以对高压腔内试样所受到的压力进行定标。

通用的是利用纯金属 Bi(I-II)(25GPa)、T1(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)2 (6.9GPa)、 许大鹏、王佛松等用聚苯胺有机高分子 PAn—H^+(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。尽管高压作用下的热电偶高温测量，在技术上有较大的难度，但如果积累了一定的经验，就可以获得较高的测试成功率和精确度。

目前常用的热电偶有 Pt(30％)Rh—Pt(6％)Rh，Pt—Pt(l0％)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

从高压高温合成产物的状态变化看，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。

根据高压高温的不同产生方式和使用的设备而划分为动态高压高温合成法和静高压高温合成法。

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

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

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。

按合成路线和组装的不同，还可分为：(1)直接合成法：让起始材料在高压高温作用下直接转变(或化合)成新物质；(2)催化合成法：在起始材料中加入催化剂，由于催化剂的作用，可以大大降低合成的压力、温度，缩短反应时间；(3)非晶晶化合成法：以非晶材料为起始材料，在高压高温作用下，使之晶化成结晶良好的材料，反之，也可将结晶良好的材料经高压高温作用转变为非晶材料；(4)前驱物高压转变合成法：对一些不易转变或不适宜转变成所需的合成物质，可以通过其他方法将起始材料预先制成前驱物，然后进行高压高温合成。(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方法。

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/mm2，仅次于金刚石(≥9000kg/mm2)，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

翡翠宝石是重要的装饰材料，通常是以具有翡翠成分(NaAlSi2O6)的透明非晶玻璃为起始材料，经高压高温作用，晶化而成的。这是一种典型的非晶晶化合成法。

具体的步骤为：将 Na2CO3、Al2O3、SiO2 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(NaAlSi2O6)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(ϕ = 6mm × 3mm ~ 12mm × 5mm)的宝石级翡翠宝石。

若在非晶材料中掺入 Eu2O3、Dy2O3 和 CeO2 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。CuO + La_2O_3 在常压高温(1300K)先合成 La_2CuO_4，然后再将它和 CuO 混合作起始材料，周围放置氧化剂 CrO_3，中间用氧化锆片隔开，整体装入 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 Cu^{3+}的 $LaCuO_3$ 化合物。同样地，以

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 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 Cu^{3+}的产物。Koijumi M 等人利用高氧压(2.0GPa，1300K)获得了具有高价 Fe^{4+}和其它高价金属 M^{4+}的 $CaFeO_3$，$BaMO_3$(M＝Mn，Co，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_2O_3 + F-Tb_4O_7 组成的体系中，Tb 含有 Tb^{4+}和 Tb^{3+}，在 2.6GPa 和 1590K 左右的条件作用下，c-Eu_2O_3 转变成 B—Eu_2O_3，而 F-Tb_4O_7 逐渐转变成 B—Tb_2O_3，中间 B—Eu_2O_3 + B—Tb_2O_3 逐渐固溶合成 B—$EuTbO_3$，这些是由 Tb^{4+}逐步转变成 Tb^{3+}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_2 + F—Tb_4O_7 体系，在高压(0.5—4.0GPa)高温(900—1300K)作用下，可合成出仍为萤石结构的 F—$CeTbO_3$ 高压高温新相物质，推测它是通过 Tb^{4+}转变为 Tb^{3+}形成的

§2-2 低温合成和真空技术

在低温，即低于室温的温度、特别是在超低温条件下，合成无机化合物和无机材料却不多见。在低温下，物质不仅发生物理性质变化，而且还会发生性能的奇妙变化。如低温下物质的超导性和完全抗磁性等就是很好的例证。

近几十年来，低温技术已被广泛地应用于微电子学、原子能、能源、生物工程、现代显微技术等领域。随着低温技术的迅速发展，低温或超低温合成将是未来科学研究的重要领域之一，毫无疑问会为某些挥发性化合物的合成和新型无机功能材料的制备开辟了新的途径。低温技术已被称为尖端技术的命脉。另外，低温技术总是和真空技术相伴发展的。

2-2-1 低温的获得与测量

1. 低温的获得：

表 2-4　获取低温的主要方法和所达到的温度

方法名称	可达温度 /K	方法名称	可达温度 /K
一般半导体致冷	~ 150	气体部分绝热膨胀的三级	6.5
三级级联半导体致冷	77	G-M 制冷机	
气体节流	~ 4.2	气体部分绝热膨胀的西蒙	~ 4.2
一般气体做外功绝热膨胀	~ 10	氦液化器	
带氦两相膨胀机气体做外功	~ 4.2	液体减压蒸发逐级冷冻	~ 63
绝热膨胀		液体减压蒸发(^{4}He)	4.2 ~ 0.7
气体部分绝热膨胀的三级脉	80.0	液体减压蒸发(^{3}He)	3.2 ~ 0.3
管制冷机		氦涡流制冷	1.3 ~ 0.6
气体部分绝热膨胀的六级脉	20.0	^{3}He 绝热压缩相变制冷	0.002
管制冷机		^{3}He - ^{4}He 稀释制冷	1 ~ 0.001
气体部分绝热膨胀的二级沙	12	绝热去磁	1 ~ 0.000001
尔凡制冷机			

实验室中常用的一些低温源:

(1) 冰-盐或冰-酸低共熔体系　冰-盐低共熔体系是实验室中最常用、最普通的低温源。将冰块和盐尽量弄细并充分混合(通常用冰磨将其磨细)可以达到比较低的温度。如：

盐/冰质量比	可以达到的温度
NaCl/冰 = 1:3	~ -21℃
NH4Cl/冰 = 1:4	~ -15.8℃
(NH4)2SO4/冰 = 2:3	~ -19℃
CaCl2/冰 = 1:1	~ -40℃

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

冰盐体系所能达到的低温，不仅随不同盐类而变化，而且决定于盐冰的比例。

为了得到更低的温度，实验室中也常使用冰-酸体系，如：

酸/冰质量比	可以达到的温度
浓盐酸/冰 = 1:1	~ -37.5℃
浓硫酸/冰 = 1:3	~ -43℃
浓硝酸/冰 = 1:2	~ -56℃

(2)干冰浴 升华点为-78.3℃，也是常用的一种低温源。用时常加一些有机溶剂，如丙酮、醇、氯仿等，以改善它的导热性能。

表 2-5 干冰与某些有机溶剂组成冷浴的温度

溶剂	冷浴温度/℃	溶剂	冷浴温度/℃
四氯化碳(CCl_4)	- 23	无水乙醇(C_2H_5OH)	-72
乙腈(CH_3CN)	- 42	乙醚($C_2H_5OC_2H_5$)	-77
环己烷(C_6H_{12})	- 46	丙酮(C_3H_6O)	-78
氯乙烷(C_2H_5Cl)	- 60	乙酸戊酯($CH_3COOC_5H_{11}$)	-78
氯仿($CHCl_3$)	- 61	一氯甲烷(CH_3Cl)	-82

(3)液氮 N2 气液化的温度是-195.8℃，它是在合成反应与物化性能实验中经常用的一种低温浴。当用于冷浴时，使用温度最低可达-205℃ (减压过冷液氮浴)。

(4)液氨 也是一种常用的冷浴，沸点是-33.4℃，实际使用的温度远低于它的沸点可达-45℃。但需要注意的是它必须在一个具有良好通风设备的房间或装置下使用。上述几种低温冷浴较难维持恒定低温，故不能作恒温低温冷浴。

(5)相变致冷浴 可以恒定温度。主要是利用纯物质的固-液或固-气平衡相变构成温度恒定；或利用纯物质的沸点作为所恒定的温度。如 CS_2 可达-111.6℃，这个温度是标准气压下 CS2 的固-液平衡点。

表 2-6 常用的固定相变冷浴物质及其达到的温度

低温浴	冷浴温度/℃	溶剂	冷浴温度/℃
冰+水	0	甲苯	-95
CCl_4	-22.8	CS_2	-111.6
液氨	-33.4	甲基环己烷	-126.3
氯苯	-45.6	正戊烷	-130
氯仿	-63.5	异戊烷	-160
干冰	-78.5	液氧	-183
乙酸乙酯	-83.6	液氮	-195.8

2. 低温的测量

低温测量的温度计有水银温度计、碳氢化合物温度计、热电偶、热电阻温度计和蒸汽压温度计等。水银温度计一般较为准确，但测温范围小(~ -30℃)；碳氢化合物温度计可以测量-30 ~ -200℃，但这些温度计必须常常校订才能使用，且测量准确度只能控制在±5℃。后三种低温温度计都可准确测定温度，它们的测温原理是根据物质的某些物理参量与温度之间存在一定的关系，通过测定这些物理参量就可以获得欲测的温度值。

(1) 低温热电偶 热电偶中热电势(V)与温度(T)之间有如下关系：V = KT。

其中 K 为温度系数，是常数。通常在 73K＜T＜273K 之间，可以通过三个固定温度点来标定热电偶。此时有：$V = at + bt^2 + ct^3$

这三个固定温度点可以选用冰点(0℃)，固态二氧化碳的升华点(-78℃)及液氮正常沸点(-196℃)。通过这三定点测得的电势值及固定点温度值，可以定出 a、b、c 值。从而可得到

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

热电偶的温度分度依据公式，再通过插入法作出温度分度表。
热电偶的测温范围为 2 - 300 K。
表 2-7　一些热电偶的测温范围

热电偶名称	测温范围 /K
铜-康铜(Cu60-Ni40)	75 – 300
镍铬-康铜	20 – 300
镍铬(9:10)-金铁(金 + 0.03 或 0.07%的原子铁)	2 – 300
镍铬-铜铁(铜 + 0.02 或 0.5%的原子铁)	2 – 300
铜-铜铁	4.2 – 77
钯铬钌	2 - 300

(2)电阻温度计　是利用感温元件的电阻与温度之间存在一定的关系而制成的。其关系如下：
$Rt = R0\ (1 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3)$
式中 Rt、R0 是温度 t 及 0℃时的电阻值，α、β、γ 是常数。

制作电阻温度计时，应选用电阻比较大、性能稳定、物理及金属复制性能好的材料，最好选用电阻与温度间具有线性关系的材料。常用的有钴电阻温度计、锗电阻温度计、碳电阻温度计、铁电阻温度计等。

用低温热电偶与电阻温度计测量时，主要的要求是精度、可靠性、重复性和实际温度标定。温度标定使用的热力学温标是 1989 国际温标。此外，选择温度计时应充分考虑测温范围、要求精度、稳定性、热循环的重复性和对磁场的敏感性，有时还要考虑到布线和读出设备等的费用，最好是用某种温度计测量它本身的最佳适用温度，以及考虑寄生热负载的影响(如沿着导线的热传递和在读出期间的焦耳热)。

(3)蒸气压温度计　液体的蒸气压随温度而变化，因此通过测量蒸气压即可知道其温度。蒸气压和温度的关系可以通过克劳修斯-克拉贝龙方程积分而得。

2-2-2 真空的获得、测量与控制

真空技术在实验室和工业生产中都有广泛的应用，如纯金属和超纯金属的真空冶炼、真空蒸馏、真空干燥等。此外，制药、电子、原子能等工业也广泛地使用真空技术。

真空是泛指低于大气压的气体状态。真空度是对气体稀薄程度的一种客观量度，其值常用气体压强来表示，单位为 Pa，常用单位为 Torr，1Torr = 1mmHg = 133.322 Pa。

根据气体空间的物理特性、常用真空泵和真空规的有效使用范围及真空技术应用特点可将真空度划分为：
粗真空　$1.013\times10^5 – 1.33\times10^3$ Pa
低真空　$1.33\times10^3 – 1.33\times10^{-1}$ Pa
高真空　$1.33\times10^{-1} – 1.33\times10^{-6}$ Pa
超高真空　$1.33\times10^{-6} – 1.33\times10^{-12}$ Pa
极高真空　$< 1.33\times10^{-12}$ Pa

一、真空的获得

将密闭容器中的气体抽出使产生真空的过程称为抽真空、抽气或排气。用于抽气的工具称为真空泵，常用的有：水泵、机械泵和油扩散泵等。此外，采用特殊的吸气剂和冷凝捕集气也可产生真空。
通常用四个参量表征真空泵的工作特性：
(1)起始压强，真空泵开始工作的压强；
(2)临界反压强，真空泵排气口一边所能达到的最大反压强；
(3)极限压强，又称极限真空。指在真空系统不漏气和不放气的情况下，长时间抽真空后，

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

给定真空泵所能达到的最小压强；
(4)抽气速率，在一定的压强和温度下，单位时间真空泵从容器中抽除气体的体积。

了解上述四个参量是有实际意义的，如机械泵的起始压强为 101.3MPa，极限压强一般为 0.1Pa，而扩散泵的起始压强为 10Pa。因此，在使用扩散泵之前应先用机械泵将被抽容器的压强抽至 10 Pa 以下。由此我们常把机械泵称为前级泵，而将扩散泵称为次级泵。

二、真空的测量

测量真空度的量具称为真空计或真空规。真空规分绝对规和相对规两类，前者可直接测量压强，后者则是测量与压强相关的物理量，它的压强刻度需要用绝对真空规进行校正。在绝对真空规中，麦氏真空规(Mclead)是应用最广泛的一种压缩式真空计。它既能测量低真空又能测量高真空。

优点：能直接测量压强 P，且与气体种类无关。

缺点：不能测量蒸气的压强，因蒸气不服从波义尔定律；另外，不能连续读出压强值，因为读一次压强值至少需 1min 时间来使液面升降。因而对压强快速变化的系统不灵敏。最后，由于汞有毒，因此，一般而言，Mclead 真空计主要是在校准相对真空计时才用到。

实际气体测量时，常用的真空计有热偶真空计，它是热传导真空计的一种，是测量低真空(1.33×10^{2} - 1.33×10^{-2}Pa)的常用工具，原理是利用低压强下气体的热传导与压强有关的特性来间接测量的。这种相对真空计叫热偶规。测量 1.33×10 - 1.33×10^{-5}Pa 压强的另一种相对规，通常是热阴极电离真空规，简称电离规。在实际测量时，是将热偶规和电离规组装在一起，而构成复合真空计。这样就可测量从 1.33×10 - 1.33×10^{-5}Pa 的真空。

此外，真空的检漏可使用真空火花检漏器，它有两根金属丝，可感应产生一万伏以上的高压，使空气电离，从而发出弧光。通过检漏器金属丝触及真空系统外壳所发出的不同颜色则可判断体系的真空度。

2-2-3 低温下的化学合成

许多物质的分离和制备都必须在低温下进行，如工业上分离空气中氮气、氧气和稀有气体的过程等。一些常温下是气体的物质在低温时可成液体状态，可以作为低温下合成反应的溶剂，如 NH_3、SO_2、HF 等。其中液氨是研究最多、应用最广的非水溶剂。

一、液氨中的合成

1.金属氨基化合物的合成　活泼金属如碱金属和碱土金属与液氨作用可制备金属氨基化合物。

但随着原子半径的增大和温度的升高，反应速度明显加快。Be 和 Mg 不溶于液氨，也不与其反应。但有少量 NH_4^+存在时，Mg 能逐渐溶于液氨而生成不溶性的氨基镁($Mg(NH_2)_2$)：

$Mg + 2NH_4^+ = Mg^{2+} + 2NH_3 + H_2\uparrow$

$Mg^{2+} + 4NH_3(L) = Mg(NH_2)_2\downarrow + 2NH_4^+$

总反应为：$Mg + 4NH_3(L) = Mg(NH_2)_2\downarrow + H_2\uparrow$

很多化合物也能在液氨中氨解而获得相应的氨基化合物。如：

$MH + NH_3(L) = MNH_2 + H_2\uparrow$

$M_2O + NH_3(L) = MNH_2 + MOH\uparrow$

$BCl_3 + 6NH_3(L) = B(NH_2)_3 + 3NH_4Cl$

BI_3 在-33°C 的液氨中氨解则可一步生成 $B_2(NH)_3$：

$2BI_3 + 9NH_3(L) = B_2(NH)_3 + 6NH_4I$

此外，一些配合物在液氨中也可以发生取代反应，如：

$Co(H_2O)_6^{2+} + 6NH_3 = Co(NH_3)_6^{2+} + 6H_2O$

2. 非金属同液氨的反应　非金属单质如 S、Se、I_2、P 等，在液氨中都有一定的溶解度。其中硫是非金属中最易溶于液氨的，溶解后得到一种绿色的溶液，当这种绿色的溶液冷却到

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

-84.6°C 时则变成红色的溶液，此溶液可与 Ag^+盐反应生成 Ag_2S 沉淀，表明溶液中含有 S^{2-}。若将此溶液蒸干可得 S_4N_4，故一般认为单质 S 可能与液氨发生下列反应：

$10S + 4NH_3(L) = S_4N_4 + 6H_2S$

但光谱学数据的证据并不支持这种看法，所以有待进一步研究。但已有学者利用上述性质成功地在液氨溶液中获得硫属化合物半导体。

此外，臭氧在-78℃下同液氨反应可以用来获得硝酸铵，其反应为：

$2NH_3 + 4O_3 = NH_4NO_3 + H_2O + 4O_2$

硝酸铵的产率为 98%，另 2%为亚硝酸铵：

$2NH_3 + 3O_3 = NH_4NO_2 + H_2O + 3O_2$

二、液态 SO_2 体系中的合成

液态 SO_2 能与一些活泼金属氧化物反应生成一缩二亚硫酸盐。如：

$Na_2O + 2SO_2(L) = 2Na_2S_2O_5$

$CaO + 2SO_2(L) = CaS_2O_5$

也能与一些盐反应生成某些非金属化合物：

$4KBr + 4SO_2(L) = 2K_2SO_4 + S_2Br_2 + Br_2$

$2KI + 2SO_2(L) = K_2SO_4 + S + I_2$

$WCl_6 + SO_2(L) = SOCl_2 + WOCl_4$

$PCl_5 + SO_2(L) = SOCl_2 + POCl_3$

三、液态 N_2O_4 体系中的合成

在硝酸盐的水溶液法制备中，只能获得碱金属和 Ag^+的无水硝酸盐晶体，其他几乎所有硝酸盐都带有结晶水，而且过渡金属的硝酸盐几乎不能用加热脱水的方法得到，否则会发生分解。因此，欲获得无水硝酸盐，则必须选择合适的体系，液态 N_2O_4 就是理想的溶剂之一。如无水硝酸铜的制备。

无水的 $Mn(NO_3)_2$、$Co(NO_3)_2$ 晶体也可用上述类似的方法获得，但用上述的方法只能制得硝酸氧钒。

低温合成的反应还有很多，如低温下稀有气体化合物的合成、挥发性化合物的合成以及氧化物和复合氧化物(冷冻干燥法)等。

§2-3 g-射线辅助的无机纳米材料合成

γ射线辐射合成法是利用高能γ射线(十几 KeV 到几 MeV)的能量进行化学合成的一种方法。长期以来，γ射线辐射技术主要用于高分子材料的聚合、改性和食品保鲜及杀菌等方面，很少用于制备无机材料。1982 年，法国科学家 J. Belloni 及其合作者用电离辐射还原 $IrCl_6^{2-}$离子的水溶液时发现有胶体铱生成，1985 年 J. Belloni 等又用磁铁从辐照过的胶体溶液中分离得到钴和镍的纳米微粒，这是辐射合成用于纳米微粉制备的开始，但这个有意义的工作并未继续下去。直到 1992 年辐射合成法才作为制备纳米材料的一种新方法迅速发展起来，并先后成功地在水溶液中制备了金属 Ag、Au、Cu、Pt、Pd、Pb、Ir、Cd、Tl 等团簇，同时探索了金属团簇的形成与可能的反应过程。

γ 射线辐射合成法制备纳米金属的基本原理为：γ 射线电离辐射使水发生电离和激发，生成还原性粒子 H 自由基和水合电子（e_{aq}^-）以及氧化性粒子 OH 自由基等：

$H_2O \sim\sim\longrightarrow H\bullet$， $\bullet OH$， e_{aq}^-， H_3O^+， H_2， H_2O_2， HO_2， H_2O^*

其中，e_{aq}^-的标准氧化还原电位为-2.77v，具有很强的还原能力，理论上可还原除碱金属、碱土金属以外的所有金属离子。当加入甲醇、异丙醇等自由基清除剂后，因发生夺 H 反应而清除了氧化性自由基(如·OH)，新生成的有机自由基也具有还原性。这些还原性粒子可以逐步把金属离子还原为金属原子或低价金属离子。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

以水合电子为例:

$M^{n+} + e_{aq}^- \rightarrow M^{(n-1)+}$

$M^{(n-1)+} + e_{aq}^- \rightarrow M^{(n-2)+}$

$M^+ + e_{aq}^- \rightarrow M$

新生成的金属原子聚集成核，生长成纳米颗粒，并从溶液中沉淀出来。一般来说，为了防止颗粒长得过大，通常需要加入一定量的表面活性剂，如聚乙烯醇、十二烷基苯磺酸钠等。表面活性剂可以对纳米微粒表面进行修饰，降低其表面能，使其稳定存在。朱英杰等研究了表面活性剂十二烷基苯磺酸钠（SDBS）在纳米银粉制备中的影响，发现适当浓度的表面活性剂可以阻止银纳米颗粒的进一步聚集。当没有 SDBS 时，得到的银粉粒径为 47nm，SDBS 为 0.1M 时银粉粒径减小到 10nm 左右，但继续增加 SDBS 浓度则对粒径影响不大。

运用辐射合成法所制得的纳米金属晶度较好，制备的温度较低，反应可在常温常压下进行。另外，利用 γ 射线引发辐射化学反应，可以制备金属氧化物和硫化物纳米粉末，辐射合成法还可很方便地与 sol-gel 过程、聚合过程相结合成功地制备出无机－无机、无机－有机纳米复合材料。

目前，γ 射线辐射合成法主要用于制备纳米金属或合金粉末、纳米金属氧化物、纳米金属硫族化合物和纳米复合材料等。

2.3.1　纳米金属或合金粉末的制备

γ 射线辐射合成法制备纳米材料是从制备贵金属开始的。由于贵金属盐的氧化还原电位高，易被还原，用 γ 射线辐射合成法制备其纳米粉末工艺简单，生成的纳米粉末平均粒径小，对反应体系的控制要求也不高。如 Ag(8nm)、Pd(10nm)、Pt(5nm)、Au(10nm)等纳米微粉的制备。

活泼金属的氧化还原电位较低，在制备过程中易被氧化，用一般的常规方法较难制备，尤其是一些低熔点的金属。如 Cd、Sn、Pb、In、Sb 等只能采用电解法或活泼金属还原法，且生成的粒子粒径非常大，达微米级。

用 γ 射线辐射合成法制备活泼金属需满足几个条件：

(1)还原性气氛，加入足够的氧化性自由基的清除剂如异丙醇，防止生成的产物被重新氧化；

(2)惰性气体保护，常通入 N_2、Ar 以防止生成的产物氧化，并可提高 G 值；

(3)碱性条件，在辐照过程中能产生大量 H_3O^+，它能氧化还原产物，且能与水合电子发生反应：

$e_{aq}^- + H_3O^+ \rightarrow H + H_2O$，而消耗 e_{aq}^-；

(4)加入一定量的配位试剂，一般认为配位试剂能起到电子桥的作用，促进了电子从溶剂到金属离子的转移。

此外，处理产物时需在低温进行，必要时可在真空或惰性气氛中干燥。到目前为止，通过仔细控制条件，已制备了多种活泼金属的纳米粉末，如 Ni(10nm)、Cu(16nm)、Co(22nm)、Cd(20nm)、Sn(25nm)、Pb(45nm)、In(32nm)和 Sb(8nm)。

纳米合金粉末的辐射法制备虽然起步较晚，但许多合金胶体的成功制备为纳米合金的合成打下了基础。研究显示，通过调节金属盐的浓度，控制金属离子的还原电位以及反应速率，能使多种金属离子同时还原并在晶核上有序堆积，从而制备出纳米合金粉末，如 Ag-Cu、Au-Cu 和 Cu-Pd 等

2.3.2 纳米金属氧化物的制备

最早从水溶液中被成功制备的金属氧化物纳米粉末是 Cu_2O，其基本原理是辐照产生的 e_{aq}^-与溶液中的 Cu^{2+}发生还原反应（$Cu^{2+} + e_{aq}^- \rightarrow Cu^+$），$Cu^+$再与 e_{aq}^-反应生成 Cu 原子，但也有可能歧化（$2Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + Cu$）。歧化反应速率常数很大，因此 Cu^+在水溶液中极不稳定。制备一价铜的化合物要严格控制反应条件，避免 Cu^+的进一步还原或歧化。研究表明，制备

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

单相 Cu_2O 纳米粉末的适宜条件是较高的 Cu^{2+}浓度和的有适当范围的 pH 值(4～4.5)。辐照生成的一价铜最初以氢氧化亚铜的形式存在，并立刻转变成氧化亚铜，所得粒子直径约 14nm。

刘允萍等用 $KMnO_4$ 为原料，以同样的方法通过控制溶液的 pH 值、OH 自由基清除剂和 $KMnO_4$ 浓度，分别制得了 Mn_2O_3 和 MnO_2 粉末，其中的 Mn_2O_3 纳米晶的制备还是国际首次，而 MnO_2 纳米晶的平均尺寸最小可达 6nm。实验显示，制备单相粉末必须严格控制条件，否则将得到两相共存的产物。

倪永红等根据单质铁、钴在空气中易被氧化的特性，设计了一个简单的制备 γ-Fe_2O_3 和 Co_3O_4 纳米晶的方法：首先在氮气气氛中利用 γ 射线把二价铁、钴还原成单质，再把生成的纳米级的单质铁、钴暴露在空气中氧化，成功地制备了铁和钴的氧化物纳米晶。 可能的形成过程：

首先，在氮气气氛中，Fe^{2+}与 $NH_3{\cdot}H_2O$ 发生反应生成 $Fe(OH)_2$ 沉淀；然后，当体系被 γ 辐照时，水被分解产生许多活性粒子：

H_2O～～→ e_{aq}^-, H·, ·OH, H_3O^+, etc. (1)

在这些活性产物中，水合电子和氢原子是强还原性的粒子，它们可以把 $Fe(OH)_2$ 还原成铁原子。与此同时，一些氧化性的粒子如氢氧自由基等能妨碍铁原子的生成，因此体系中常加入一定量的异丙醇以消除对铁原子生成的干扰。由于异丙醇同时也能与氢原子反应，而使氢原子数目减少，但这对铁原子的生成反应影响不大，因为 $Fe(OH)_2$ 主要是被还原性更强的水合电子还原的：

$\cdot OH\ (H\cdot) + CH_3CH(OH)CH_3 \rightarrow H_2O\ (H_2) + (CH_3)_2C(OH)\cdot$ (2)

$Fe(OH)_2 + 2e_{aq}^- \rightarrow Fe + 2OH^-$ (3)

晶体中 Fe^{2+}和 OH^-之间存在层状结构，因此当水合电子还原 Fe^{2+}时，水合电子只能从某一方向上进攻 Fe^{2+}。这样，生成的铁纳米粒子也可能带有某种形貌。尽管新产生的铁粒子非常活泼，但由于体系是碱性的和还原性的，因此单质铁在体系中可以稳定存在。然而，当它们在空气中被处理时，迅速被空气中的氧气氧化，从而获得了片状结构的 γ-Fe_2O_3 纳米晶。在本实验中要想成功地制备 γ-Fe2O3 纳米晶必须先制得单质铁，但这需要同时满足三个条件，即：惰性气体保护、碱性条件和还原性气氛，否则，实验将不会成功。

此外，辐射合成法也可用于制备非晶氧化物纳米粉末。当辐照高浓度的无机盐时，所得还原产物的粒子浓度也很大，这些粒子聚集成核时，它们向核表面的扩散速度大于核的生长速度，核表面粒子可能来不及按晶格有序排列，此时就将产生非晶。纳米非晶材料因同时具备非晶材料和纳米材料的特性而被认为在催化、微波吸附、耐腐蚀方面有极其重要的理论及应用价值

2.3.3 纳米金属硫族化合物的制备

电离辐射产生的水合电子具有较强的还原能力，也能还原一些非金属元素如硫、硒，使它从较高价态还原成较低价态或最低价态。当体系中有金属离子存在时，将会与辐射产生的硫族离子反应而生成金属硫族化物。由于金属硫族化合物通常具有许多优良的性能，是重要的半导体材料，因此吸引了人们广泛的研究兴趣。当前，运用辐射合成法制备纳米金属硫族化合物主要集中在各种金属硫化物上，所用的硫源包括硫代硫酸钠、硫脲、巯基乙醇、二硫化碳等。

D. Hayes 最早报道了用 γ 射线辐射合成法制备出 CdS，但由于溶液浓度非常小(10^{-4}M)，只形成了 CdS 的胶体溶液，未获得 CdS 粉末。殷亚东等用硫代硫酸钠作为硫源，在较大的浓度下用辐射合成法分别制备了粒径约有 2.3nm 和 3.6nm，且分布十分均匀的半导体 CdS、ZnS 纳米粒子，并系统地研究了辐射的剂量、氧化性自由基的清除剂、表面活性剂和反应物的浓度等因素对终产物的影响。另外，他还用两种途径制备了硫化铅纳米粉末，对一些非晶态的硫化物的辐射制备也进行了初步地探索。乔正平也在水体系中制备了半导体 CdS、ZnS

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

纳米粒子，并讨论了不同的硫源对产物的相态的影响。同时在非水体系中用 CS_2 作硫源成功地制得了 PbS、CuS 纳米晶。此外，她还用硒代硫酸钠或硒粉作硒源成功地制得了 CdSe、$Cu_{2-x}Se$、PbSe 等纳米硒化物

Yong Hu 等采用 γ 射线辐射合成法，在醇水体系中设计了一个两步路线制备了 NiS 空心球，并研究了所得 NiS 空心球光学性能。

和其它制备半导体纳米粒子的方法相比，γ-射线辐照法具有很多优点：

1. 可在常温常压或低温下操作；
2. 制备周期短且工艺简单；
3. 产物粒径小、分布窄且易受控制；
4. 产率高，后处理方便。

因此，辐射法是一个非常有前途的可在常温常压下制备大量纳米材料的方法。

2.3.4 纳米复合材料的制备

纳米复合材料包括无机载体和有机载体两大类，通常无机载体纳米复合材料的制备有气相蒸发、RF 溅射等方法，但都需要高温高压等苛刻条件，这对许多有特定用途的材料很不利。如传统方法制备过渡金属催化剂时，高温通常会使催化剂比表面减少，催化活性下降。辐射合成法则提供了相对温和的条件，如 γ-射线辐照与溶胶-凝胶过程相结合，在常温常压下制备了 SiO_2-Ag、TiO_2-Ag 非晶纳米复合材料，不需高温加热处理和高温氢气还原，金属银的含量及粒径可通过改变银离子浓度及辐照条件来控制。辐射法在聚合物基纳米复合材料的制备方面更大有作为。

通常的制备是：纳米粉末和高聚物机械混合，或先用聚合物吸附金属离子，再用还原剂还原。

辐射合成法：简便有效，设备简单，条件温和，且无机纳米晶的生成和聚合物的获得是一次完成的。尤其当 γ-射线辐射法与微乳液法相结合在纳米材料的制备方面更有其优点。

一般微乳液制备纳米材料：主要依靠微乳液滴的碰撞、复合进行物质交换，产生纳米粒子。而辐射合成法与微乳液法结合，反应直接在每个“水池”进行，不再依靠微乳液滴的碰撞，因而可以提高产物粒子的均匀性，且可调节"水池"大小，在一定范围内可控制产物粒径。另外，微乳液液滴的形状因水、油、乳化剂的比例不同而不同，如水滴可以呈球状、棒状、片状，理论上利用微乳液的水滴可以制备各种具有特异形状的纳米材料。

2.3.5 辐射模板法制备低维纳米材料

§2-4 微波辅助的无机纳米材料合成

微波通常是指波长为 0.1mm – 1000mm 范围内的电磁波，其相应的频率范围是 300MHz ~ 3000GHz。微波位于红外辐射和无线电波之间，但其产生的原理、传输和应用的方式和后两者明显不同。在微波中，10 ~ 250mm 波长范围用于雷达，其他的波长范围用于无线电通讯。为了不干扰这些用途，国际无线电通讯协会(CCIP)规定：家用微波炉使用频率为 2450 MHz(波长 122mm)，工业用加热微波炉的使用频率为 915 MHz(波长 328mm)。自 1986 年 Gedye 等首次将微波辐射技术用于有机合成以来，微波技术在化学中的应用日益广泛，并逐渐形成了微波化学这一新的交叉性学科。微波作为一种能源，因其加热速度快、节能等特点而引起世界范围内极大的研究兴趣。

微波辐射技术的发展:

1992 年在荷兰召开了首届国际微波学会议，会议就微波化学的动力学原理，微波在化学工业、生物化学中的应用进行了广泛的讨论。经过 20 年的发展，微波技术正以比人们预料快得多的速度步入化工、新材料及其他高科技领域，如超导材料的合成、沸石分子筛的合成

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

与离子交换、稀土发光材料的制备、纳米材料的制备、分子筛上金属盐的高度分散型催化剂的制备、分析样品的消解与熔解、蛋白质水解、各种类型的有机合成及聚合物合成等领域。

2.4.1 微波加热和加速反应机理

作为一种电磁波，微波与物质的相互作用和一般电磁波有共同之处，也可以发生反射、吸收等。而微波加热只是微波与物质相互作用的一部分内容。这里主要讨论微波能被物质吸收的作用。这种吸收从作用机理上讲可以分为两类：一类是吸收微波能引起分子内部能级变化，主要是转动能级变化的情况；另一类是微波加热。

实验表明，极性溶剂吸收微波能被快速加热，如水、醇类、羧酸等；而非极性溶剂几乎不吸收微波，升温很小。如正已烷，正庚烷和 CCl_4 等；有些固体物质如 Co_2O_3、NiO、CuO、Fe_3O_4、PbO_2、V_2O_5、WO_3、焦炭等能强烈吸收微波而被迅速加热升温；另一些物质如 CeO_2、CaO、Fe_2O_3、La_2O_3、TiO_2 等几乎不吸收微波，升温幅度很小。

微波加热大体可认为是介电加热效应。在微波介电加热效应中，主要起作用的是偶极极化和界面极化。描述材料介电性质的两个重要参数是介电常数 ε′和介电损耗 ε″。ε′用来描述分子被电场极化的能力，也可以认为是样品阻止微波能通过能力的量度。ε″是电磁辐射转变为热量的效率的量度。介电损耗 ε″和介电常数 ε′的比值定义为介电损耗正切(也称介电耗散因子)，即 $\tan\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$，它表示在给定频率和温度下，一种物质把电磁能转变成热能的能力。因此微波加热机制部分地取决于样品的介电耗散因子 tanδ 大小。

微波加热的原理是：直流电源提供微波发生器的磁控管所需的直流功率，微波发生器产生交变电场，该电场作用在处于微波场的物体上，由于电荷分布不平衡的小分子迅速吸收电磁波而使极性分子产生 25 亿次/s 以上的转动和碰撞，从而使极性分子随外电场变化而摆动并产生热效应；又因为分子本身的热运动和相邻分子之间的相互作用，使分子随电场变化而摆动的规律受到了阻碍，这样就产生了类似于摩擦的效应，使一部分能量转化为分子热能，造成分子的运动加剧，分子的高速旋转和振动使分子处于亚稳态，这有利于分子进一步电离或处于反应的准备状态，因此被加热物质的温度在很短的时间内得以迅速升高。

微波加热与传统加热方式的差别：微波加热是材料在电磁场中由介质损耗而引起的体加热，微波进入到物质内部，微波场与物质相互作用，使电磁场能量转化为物质的热能，温度梯度是内高外低；而传统的加热是热源通过热辐射、传导、对流的方式，把热量传递到被加热物质的表面，使其表面温度升高，再依靠传导使热量由外向内传递，温度梯度是外高内低。

微波加热的显著特点：物质总是处于微波场中，内部粒子的运动除遵循热力学定律外，还要受到电磁场的影响，温度越高，粒子活性越大，受电磁场影响越强烈。

微波加速反应速率的基本原理：通过辐射反应体系中的溶剂分子和反应物分子使其吸收微波能，而分子则通过偶极作用以每秒数亿次的高速运动产生热效应，即加热是由分子自身高速运动引起的(为“内加热”)，因此，加热迅速。反应体系中吸收微波能量的多少和快慢与分子的极性有关，极性分子由于分子内电荷不平衡，能在微波场中迅速吸收微波能量，非极性分子则不能吸收微波能量。所以，用微波辐射进行的化学反应必须有极性溶剂或极性反应物存在才能提高反应速率。此外，反应容器的大小、是否密封及反应物的体积等对反应速率都有影响。

总之，微波作用于反应物后，加速了分子运动速度，提高了分子的平均能量，即相对降低了反应的活化能，大大增大了分子的碰撞频率，从而使反应迅速完成。这就是微波提高化学反应速率的主要原因。

物质分类：按照与微波作用的不同

1.导体　多为金属，一般不能被加热，能反射微波，常用作微波炉的内腔材料，利用微波在腔内的多次反射，提高相关吸收效率。

2.绝缘体　可反射或使微波穿透，正常时吸收的微波功率极小，可忽略，如玻璃、陶瓷、云

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

母、聚四氟乙烯、聚丙烯等，可用作家用微波炉的炊具、支架及窗口材料等。

3.电介质　性能介于金属和绝缘体，金属氧化物是最重要的一类。在微波加热领域里，被加热的物质常是能吸收微波的介质材料，即有耗介质。非极性介质在外电场下也能使分子内电荷分离，形成偶极子，外电场越强，极化程度越大。对于极性介质来说，无外电场时，偶极子排列紊乱，整体呈中性；有外电场时，偶极子排列趋向一致。广泛用于工业、医疗、科研、家用等领域。

4.磁性化合物　性能类似于电介质，能反射、吸收和穿透微波，许多磁性材料可用于微波加热。

合理选择各类物质是微波加热应用中的一个重要方面。

除了微波介电加热效应外，微波离子传导损耗及局部过热效应等也是加速化学反应的主要因素。微波这种原位(in situ)能量转换加热模式具有许多独特之处，微波与分子的耦合能力依赖于分子的性质，这就有可能控制材料的性质和产生反应的选择性。也就是说，一种反应物或达到决定反应速率过渡态的过渡络合物或中间体能有选择地吸收微波能，从而引起大的速率增加。除了加热效应之外，微波还可能使一些分子的空间结构发生变化，使一些化学键断裂或使分子活化，从而促进多种类型的化学反应。

目前对于微波的非热效应从理论上和实验上解释都还不完善，也许与耗散结构理论有关。

2.4.2 沸石分子筛的微波合成

具有特定孔道结构的微孔材料，广泛应用于催化、吸附及离子交换等领域。

一般的合成方法：水热晶化法。此法耗能多，条件苛刻，周期较长，釜垢浪费严重。微波辐射晶化法是 1988 年才发展起来的新的合成技术。此法具有条件温和、能耗低、反应速率快、粒度均一且小的特点。

如 NaA 沸石，在常压下 5~10 min 即可合成出结晶度较高的晶体。因此，这种新的合成方法预计能实现快速、节能和连续生产沸石分子筛的目标。

1. NaA 沸石的合成

A 型沸石是目前应用广泛的吸附剂，用于脱水、脱氨等，可代替洗衣粉中的三聚磷酸钠得到无磷洗衣粉。　用微波辐射法合成 NaA 沸石：在 10-50％微波功率下辐照 5-20min(100％的功率为 650w，2450MHz)若原料配比范围为：(1.5 – 5.0) Na_2O : (1.0) Al_2O_3 : (0.5 – 1.7) SiO_2 : (40 - 120) H_2O 时能很好地得到 NaA 沸石晶体；

若 $H_2O/A1_2O_3 \geq 150$ 时，出现无定形，无 NaA 晶体；

若 $Na_2O/A1_2O_3 \geq 8.0$ 时，则全部生成羟基方钠石；

当 $SiO_2/A1_2O_3 = 2.0$ 时，无 NaA 晶体生成。

微波功率对 NaA 晶体的形成也有较大影响：功率越大，作用时间越短，反之亦然。研究显示在 20％微波功率下作用 15-20min 容易得到较高结晶度的 NaA 沸石；增大功率 (如 50％)则易在 NaA 中出现羟基方钠石杂质。

此外，搅拌和陈化时间长短是合成 NaA 沸石的关键步骤。

搅拌 45min、不陈化，产物是无定形；若搅拌 45min 并静置 12h，再微波作用得到的产物有少量 NaA 晶体；　若搅拌 12h 不陈化，可生成 NaA 晶体但结晶度不高；如静置陈化 7h，可生成约有 50％的结晶度 NaA 晶体；如果静置陈化 12h，NaA 晶体结晶度可高达 95％

2. NaX 沸石的微波合成

NaX 是低硅铝比的八面体沸石，一般在低温水热条件下合成。因反应物配比，及采用的反应温度不同，晶化时间为数小时至数十小时不等。用微波辐射法合成 NaX 沸石，是以工业水玻璃作硅源，以铝酸钠作铝源，以氢氧化钠调节反应混合物的碱度，具体配比(物质的量的比)为：$SiO_2/A1_2O_3$＝2.3，Na_2O/SiO_2＝14，H_2O/SiO_2＝57。将反应物料搅拌均匀后封入

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

聚四氟乙烯反应釜，并置于微波炉中，在 10％-30％(微波炉功率 650w，频率 2450 MHz)的功率下辐射约 30min 后冷却、过滤、洗涤、干燥得 NaX 分子筛原粉。经 X 射线粉末衍射表征发现与文献完全一致。而同样配比的反应混合物，若采用传统的电烘箱加热方法，在 100 ℃下晶化 17h 才能制得 NaX 分子筛。比较两者的反应时间可清楚地看出微波辐射方法的优越性。不仅节省了时间，更重要的是大幅度地降低了能耗。

3. APO - 5 和 APO - C 的微波合成

磷酸铝系列分子筛是 20 世纪 80 年代初由美国联合碳化物公司(U.C.C)的 Wilson 和 Flanigen 等人开发的一类新型分子筛，在它的骨架结构中，首次不出现硅氧四面体，从而打破了沸石型分子筛由硅氧四面体和铝氧四面体组成的传统观念。这一成果引起了沸石化学家们的极大兴趣，随后，人们对此系列分子筛进行了大量的研究，其中研究最多的是 APO-5 分子筛。

$AlPO_4$ 分子筛的合成一般采用水热晶化法，以 H_3PO_4 作磷源、氢氧化铝作铝源，氢氧四乙基铵(TEAOH)或三乙胺作模板剂，盐酸或氨水作酸碱调节剂，按一定计量比将反应物料搅拌均匀后，装入聚四氟乙烯反应釜中水热晶化至少需要 5h。而改用微波辐照技术，在 10％-40％的微波功率下作用 7 - 25min，即可获得 APO - 5 原粉。其 XRD 衍射图与水热晶化法获得的产物的 XRD 衍射图完全一致。实验还表明用微波法进行 APO - 5 合成，反应混合物配比的范围比传统水热法要拓宽一些。用微波法在以下配比范围：(0.7- 0.9) $(TEA)_2O$ ：(0.3 - 1.0) Al_2O_3 : 1.1 P_2O_5 : (45 - 50) H_2O 或(2.560 – 3.040)三乙胺 ：1.0 $A1_2O_3$: (1.260 – 1.326) P_2O_5 : (50-60) H_2O 都能得到纯 APO - 5，而用传统水热法，在一些配比下不能得到纯 APO - 5。

在合成 APO - 5 过程中，当模板剂量降低，微波功率降低，微波作用时间缩短时会生成 APO - C 分子筛。如反应混合物配比：(1.0-1.5)三乙胺 ：1.0Al_2O_3 : (1.260 – l.326) P_2O_5 : (50 – 70) H_2O 或(0.36 – 0.65) $(TEA)_2O$ ： 1.0Al_2O_3 ： 1.1P_2O_5 ： (40 - 60) H_2O，在 10％ - 20％微波功率下作用 6 - 10min 就会生成 APO-C 分子筛。

总之，用微波辐射法合成沸石分子筛具有许多优点。如粒度小且均匀，合成的反应混合物配比范围宽，重现性好，时间很短等，预计这种新的合成方法能在快速、节能和连续生产分子筛、超微粒分子筛，以及在用传统方法合成不出的一些分子筛等方面会取得突破。

2.4.3 PbS 微晶体的微波辐照合成

硫化铅是一个重要的直接带隙半导体材料，其体材料带隙在 300 K 时只有 0.41 eV，且硫化铅具有较大的激子波尔半径(18nm)。目前，硫化铅已广泛地用于 Pb^{2+}离子选择性传感器、摄影、红外检测和太阳能吸收等许多领域。此外，研究发现 PbS 纳米粒子具有罕见的三阶非线性光学性能，和同尺寸的 GaAs 或 CdS 纳米粒子相比，PbS 纳米粒子的非线性光学性能可能是最好的。这可以使它在一些光学装置如光学开关中得到应用。

硫化铅的制备方法很多，包括传统的水介质中可溶性的铅盐与 H_2S 气体反应、反相胶束溶液法、微乳液路线、γ-辐射合成及配体存在下的溶剂热合成等。倪永红等设计了一个简单的水溶液体系，用醋酸铅作铅源，硫代硫酸钠或硫脲作硫源，没有使用任何表面活性剂的辅助，运用微波辐射法成功地合成了花状的 PbS 微晶体，并系统地研究了微波辐射条件下各种实验参数对 PbS 微晶形貌的影响。

2.4.4 微波辐射法在无机固相合成中的应用

1. Pb_3O_4 的合成

Pb_3O_4属于四方晶系，传统的合成方法是把PbO在470°C下小心加热30h。而用微波辐射法时，改由PbO_2出发制备Pb_3O_4，在500W的微波功率下反应30min就可定量地合成出Pb_3O_4。重要的是PbO_2能强烈吸收微波，而Pb_3O_4不吸收微波，随着产物的生成，体系温度下降，这样就可有选择地控制PbO_2的热分解反应，只生成Pb_3O_4而不生成PbO和金属Pb。

2. 碱金属偏钒酸盐的制备

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

制备碱金属偏钒酸盐的传统方法是制陶法，其反应方程式为：

$M_2CO_3 + V_2O_5 = 2MVO_3 + CO_2\uparrow$ (M ＝ Li, Na, K)

在制备时，首先在 200℃下预加热碱金属碳酸盐 2h，再按计量称取干燥过的粉末与 V_2O_5 充分研磨混匀，混合物置于铂坩埚中，慢慢升温到 700-950℃，熔融烧结 12-14h。

而用微波辐射法制备碱金属偏钒酸盐的步骤是：先称取 0.5-5.0 g 的 V_2O_5，再按化学计量称取一定量碱金属碳酸盐，放入玛瑙研钵中混合研磨至均匀后，移入刚玉坩埚中置于家用微波炉中，在 200-500 W 微波功率下作用，制备出 $LiVO_3$ 只需 2min，制备出 $NaVO_3$ 只需 3.5min，制备出 KVO_3 只需 6.5min。

3. $CuFe_2O_4$ 的制备

$CuFe_2O_4$ 属于立方晶系，传统的制备方法是以 CuO 和 Fe_2O_3 为原料反应 23h 后制得；改用微波加热方法后，在微波功率为 350W 下，反应只需 20 min。

4.Sb—P 系列快离子导体的合成

快离子导体(Fast Ion Conductor, FIC) 是一类电导率可与液态电解质或熔盐相比拟的固体离子导体，也称固体电解质。快离子导体是一种很有价值的应用型材料，在各个领域内都能起到很重要的作用，如作为化学能量转换装置中的电极或电解质材料等，其中最有希望的是在固体电池中的应用。

$K_5Sb_5P_2O_{20}$、$K_3Sb_3P_2O_{14}$、KSb_2PO_8 是典型的快离子导体，其中 $K_3Sb_3P_2O_{14}$ 是二维离子导体，$K_5Sb_5P_2O_{20}$ 和 KSb_2PO_8 是三维离子导体。传统的合成上述三种物质的步骤是：将初始原料(KNO_3、Sb_2O_3 和 $NH_4H_2PO_4$ 等) 按化学计量混合均匀后，首先在 300℃预烧 4h，以分解 $NH_4H_2PO_4$；然后升温到 1000℃下烧结 24h。而用微波辐射法合成上述三种物质的步骤是：按化学计量比称取一定量的 KNO_3、Sb_2O_3 和 $NH_4H_2PO_4$，并混合研磨均匀，装入一刚玉坩埚中，再把刚玉坩埚放入 CuO 浴或活性炭浴(CuO 和活性炭能强烈吸收微波，瞬时能达到很高温度)中，将其置于微波炉后，在 50％-70％功率下，作用 60-180min 即可获得产物。由此可看出：微波法比传统固相反应法要快得多。

总之，利用微波辐射法进行固相反应是一种新颖、快速的独特合成方法，预计在材料科学及高科技领域会取得突破性进展，例如合成新型功能性材料、非整比化合物、精细陶瓷的烧结等。

§2-5 超声辅助的无机材料合成

超声波的波长范围大约在 10^{-5} – 10^{-1}m 之间，比分子尺度大得多。因此，超声的化学作用不是直接与物质作用，而是主要通过液体的声空化(Cavitation)来完成的。所谓声空化是指液体中微小泡核的形成、振荡、生长、收缩至崩溃，及其引发的物理、化学变化。附着在固体杂质、微尘、容器表面上及细缝中的微气泡或因结构不均匀造成液体内抗张强度减弱的微小区域中析出的溶解气体等都可以构成这种微小的泡核。空化泡崩溃时，极短的时间内在空化泡周围的极小空间内，将产生瞬间的高温(~5000K)和高压(~1800atm)及超过 10^{10}K/s 的冷却速度，并伴随强烈的冲击波和(或)时速达 400km 的射流及放电发光作用。由上所述，超声空化伴随的物理效应归纳为 4 种：(1)机械效应：体系中的冲击波、冲击流和微射流；(2)热效应：体系中的高温、高压和整体的升温；(3)光效应：声致发光；(4)活化效应：产生自由基。液体声空化的过程是集中声场能量并迅速释放的过程。这就为在一般条件下不可能或难以实现的化学反应提供了一种非常特殊的物理环境。一般认为，声化学反应过程可能发生在三个不同的区域中[1]：(1)流体空化泡中；(2)在空化泡与液体的气/汽-液界面上；(3)发生在空化冲击波传播的流体里。在三个区域中，如果反应发生在流体空化泡中，空化泡中的温度取决于溶剂的蒸汽压。以水为例，空化泡中最高温度可以达到约 4000K，当空化泡破裂后，在大于 10^{10}K/s 的冷却温度下，产生的纳米粒子是无定形的。如果反应发生在空化泡与液体的

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

气/汽-液界面上，破裂的空化泡产生的温度可以达到 19000K，从而生成晶形纳米粒子。经 Suslick 等人的研究和测试[3]，清楚地证明了热点(Hot spot)理论：声空化引起的高温及温度梯度，是局限于以空化泡为中心的很有限的范围之内的(<300nm)，其周围广大的液体温度几乎不变。

正是由于超声波在化学反应介质中能产生一系列接近极端的条件，而这种极端的条件不仅能激发或促进许多化学反应，加快化学反应速度，甚至还可以改变某些化学反应的方向，导致获得一些意想不到的效果。目前，超声波已不再局限于清洗实验仪器或物品，开始作为一种重要的辅助手段而广泛地用于化学合成，并逐渐形成了一门新的学科——超声化学。

2.5.1 介孔材料的声化学合成

传统的合成介孔材料的方法是水热合成法。超声化学法用于合成介孔材料的工作始于 2000 年，Tang 等[4]以 Na_2SiO_3、CTAB、乙酸乙酯和水为原料，按物质的量比 Na_2SiO_3:CTAB:乙酸乙酯:水=1:0.33:1.86:450，成功地在超声条件下制备了 MCM-41 介孔材料。Prouzet 等用聚乙烯氧化物($C_{15}(EO)_{12}$)为表面活性剂、TEOS($Si(OC_2H_5)_4$)和 NaF 为原料和矿化剂(各种物质的摩尔比率为：表面活性剂 : TEOS : NaF : 水 = 0.02 : 0.16 : 0.004 : 56)，在中性条件下采用声化学技术合成了中空的球形 MSU-X 型硅基介孔材料。并研究了不同的超声功率对终产物的影响。Yao 等则在没有使用表面活性剂的情况下，利用声化学法合成了孔径分布可调的硅-氧化铝介孔材料。但进一步的研究显示，所得产品为无定型材料。Lee 等利用声化学方法快速合成了球形的 SBA-15 型硅基介孔材料以及 Ti 掺杂的介孔复合材料。而更为有趣的是 Zhang 等利用 DTAB 作为超分子模板，采用超声合成法制备了具有螺旋面形态结构的硅基介孔材料，而在一般搅拌条件下只能获得面条状结构。研究还显示，介质对产物的形态有较大的影响。在超声条件下用硝酸作为介质时合成的产物具有纯粹螺旋面形态结构；而用盐酸作为介质时产物仅具有圆形结构。中山大学张迈生等以硅酸钠、氢氧化钠和氢氧化铝为原料，将反应物按最终物质的量比 Na_2O:$2SiO_2$:Al_2O_3:水=12:2:1:360 混合，搅拌均匀，室温下静置 24h 后，于 300W 功率下超声 20min，成功地制备了 4A 分子筛材料。和常规方法相比，尽管超声法合成的 4A 分子筛热稳定性有所下降，但合成的速度提高了 24 倍，钙离子交换量由常规合成的 310g$CaCO_3$/g4A 分子筛提高到 335g$CaCO_3$/g4A 分子筛，粒子的尺寸则由常规合成的 1.46μm 下降到 280nm。

在非硅基介孔材料的声化学合成方面也有很多文献报导。现已合成的材料主要有一系列的金属氧化物如：TiO_2、SnO_2、Fe_2O_3、ZrO_2、Y_2O_3 等，及 Y_2O_3-ZrO_2、NiO-Y_2O_3 等混合氧化物。如：Wang 等采用声化学路线，以长链有机胺为结构指导试剂，合成了具有蛀洞框架结构的球形介孔 TiO_2 粒子，其烧结前的粒径为 50-200nm，经 450°C 烧结后出现晶态边界。Yu 等通过超声诱导凝聚法快速合成了具有高光学催化活性的、孔径分布狭窄的介孔 TiO_2。研究显示，超声作用有利于增加孔壁厚度，从而导致材料具有高的热稳定性。Srivastava 等[12]用乙氧基锡为前驱体，CTAB 为表面活性剂，在超声条件下反应 3h，成功地获得了纳米级介孔 SnO_2。而常规的合成路线一般都需 48-72h。利用声化学路线，Srivastava 等也合成了介孔氧化铁，经烧结后为无定形的 Fe_2O_3，有顺磁性和高的催化活性。此外，超声技术在复合氧化物的合成中也充分体现了它的特点。如采用常规合成路线获得介孔锆氧化物时，常需要 25 天的反应时间，而 Wang 等改用超声技术来合成时只花了 6h 就获得了性能优良的钇-锆氧化物介孔材料。对超声条件下介孔材料形成的机制研究显示，超声并不影响介孔的形成机制，之所以能加速化学反应是因为超声导致的空化泡的产生和坍塌伴随了温度和压力的增加，加速了分子的移动。

2.5.2 金属硫族纳米材料的声化学合成

1.水溶液中金属硫族纳米材料的超声制备

水是一种最常用的溶剂，也是声化学研究较多的一种溶剂。在水溶液中，空化泡崩溃

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

产生的温度和压力梯度导致水的蒸发，进一步使水热解成为 H •和 •OH 自由基。产生的 H •自由基具有强烈的还原能力，加入合适的硫源、硒源，比如硫脲、硒脲、硫代乙酰胺、硫醇或者包含 C=S、C=Se 键的化合物，结合金属离子，生成相应的金属硫化合物和硒化物。这类反应可以简单概括如下：

H_2O)))))) $H\cdot + \cdot OH$

$RS + 2H\cdot \rightarrow R\cdot + H_2S$ （RS = CH_3CSNH_2、NH_2CSNH_2）

$2M^{n+} + nH_2S \rightarrow M_2S_n + 2nH^+$

当上述生成的硫化物超过其在溶液中的溶度积后，将从溶液中沉淀出来。硒化物的反应与上述类似。

Gedanken 及其合作者报道了利用超声化学法制备 3nm 的 ZnSe 纳米粒子，反应中硒脲和醋酸锌分别作为硒源和锌源，反应在氮气的保护下进行。同样，这种方法也可以扩展到制备 CuSe 和 PbSe 等硒化物，是一种最普遍的制备硒化物的方法。Jeevanandam 等人利用硫脲和氯化钌超声合成了无定形硫化钌。产物加热到 650°C，得到了晶形硫化钌 $RuS_{1.7}$。研究发现，反应中由声空化产生的 H •自由基不仅还原了硫脲，而且将 Ru(III)还原成 Ru(II)。非化学计量比的 $RuS_{1.7}$ 的生成则是由于 RuS_2 与硫脲和水形成加合物 $RuS_2(NH_2CSNH_2)_{1.5}(H_2O)_{1.2}$ 热解所致。Avivi 等用硫代乙酰胺作为硫源，在室温下超声合成了 In_2S_3。研究显示，反应温度对终产物有较大影响：0°C 时获得的产物主要是 In_2O_3，In_2S_3 的含量极少；而在室温下超声相同的时间后，产物就为纯相的 In_2S_3。朱俊杰课题组在硫属化合物纳米材料的声化学合成方面也做了许多工作，他们采用硒代硫酸钠为硒源合成了 PbSe, CuSe, HgSe，CdSe 等一系列化合物。并发现在不同的配位试剂存在下，可以获得不同形貌和尺寸的 PbSe 粒子，如在柠檬酸三钠存在下获得 PbSe 为 8nm 的球形粒子；而在氮基三乙酸钾存在下，可获得平均尺寸为 25nm 的长方形粒子。同样在超声条件下，改变 Cu^{2+}和 $SeSO_3^{2-}$间的浓度比例，可以获得 $Cu_{2-x}Se$, Cu_3Se_2, CuSe 等不同的铜的硒化物。作者们认为声空化产生的 H·自由基首先还原 $SeSO_3^{2-}$离子生成 Se^{2-}离子和亚硫酸，当溶液中含有较多的 $SeSO_3^{2-}$离子时，反应主要生成 CuSe；若 $SeSO_3^{2-}$离子浓度低于 Cu^{2+}离子时，过量的 Cu^{2+}离子可把生成的亚硫酸氧化成硫酸，而本身被还原成 Cu^+离子，此时将获得 Cu_3Se_2 或 $Cu_{2-x}Se$。

有关的反应方程式如下：

$2H\cdot + SeSO_3^{2-} = Se^{2-} + H_2SO_3$

$Cu^{2+} + Se^{2-} = CuSe$

$2Cu^{2+} + SO_3^{2-} + 2OH^- = 2Cu^+ + SO_4^{2-} + H_2O$

$Cu^{2+} + 2Cu^+ + 2Se^{2-} = Cu_3Se_2$

$(2-x)Cu^+ + Se^{2-} = Cu_{2-x}Se$

Y. Xie 等在 SDS 存在的溶液中，以 $CdCl_2$ 和 Na_2SeSO_3 为起始原料，于 80°C 的温度下超声 3h，成功地获得了 CdSe 空心球。图 2-46 是所得 CdSe 空心球的 TEM 照片。作者认为 SDS 胶束起着模板作用，在超声作用下，SDS 胶束形成球形，并通过静电作用吸附 Cd^{2+}离子，当 Na_2SeSO_3 加入后，Cd^{2+}与 Na_2SeSO_3 分解产生的 Se^{2-}反应生成 CdSe 沉淀；最后，除去表面活性剂得 CdSe 空心球。J. J. Zhu 等用 $Cd(OH)_2$ 和 Na_2SeSO_3 为起始原料，也成功地运用超声技术获得了 CdSe 空心球。

2.有机和有机-水混合溶液中金属硫族纳米材料的声化学制备

一般来说，溶液本体黏度越低、表面张力越大、蒸气压越低，声传递速度越高，更有利于声空化的形成。因此，近年来在金属硫族化合物的声化学制备中越来越多地使用有机溶剂。如朱俊杰等在 20%二甲基甲酰胺(DMF)水溶液中声化学合成了 Bi_2S_3 纳米棒。比较在水溶液中制备的产品发现，在有机溶剂中制备的 Bi_2S_3 纳米棒粒子更小，产率更高。研究显示，在表/界面聚集的二甲基甲酰胺能与声空化产生的·OH 自由基发生下列反应：

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$(CH_3)_2NCHO + \cdot OH \rightarrow \cdot CH_2N(CH_3)CHO + H_2O$

氧化性的基团被消耗了，从而维持了体系的还原性气氛，导致产率更高；同时，二甲基甲酰胺的加入，相对于水溶液体系，可以加速产物成核的速度，使粒子相对较小。Wang 等人的研究显示，在水中加入一些自由基的捕捉剂或清除剂如异丙醇能影响最终产物的相态：纯的水体系获得六方相粒子，混合溶剂中获得立方相的粒子。他们认为异丙醇的加入影响了溶液中离子的溶解和转移，动力学因素不同导致了不同晶相的粒子的生成。

由于乙二胺是一个非常好的配体和溶剂，硫族元素单质可以溶解在其中生成一些活性粒子如 S^{2-}等，同时也能与许多金属离子形成稳定的配合物。在一定的条件下，硫族元素的活性粒子能与乙二胺配位的金属离子(配合物)发生反应生成硫属化合物纳米粒子。但大多数情况下，生成的硫属化合物的结晶性较差或为非晶。若使用超声技术不仅可以加速这些反应，而且制备的产物都是结晶性很好的晶体。如 Gedanken 等在乙二胺体系中成功地超声制备了球形的 HgS 和长方形的 PbS 纳米粒子，及球形的 Ag_2S/PVA 和针状的 CuS/PVA 纳米复合材料。钱逸泰和谢毅研究组在乙二胺体系中超声合成了一系列的硒化物和碲化物如 Ag_2Se、CuSe、PbSe、Cu_7Te_4、Cu_4Te_3、Ag_2Te 等。在合成 Cu_7Te_4、Cu_4Te_3 的过程中，他们认为超声和乙二胺溶剂起到了一个十分关键的作用。乙二胺可以和 Cu^{2+}离子形成配合物而增大了 Cu^{2+}离子的溶解性，同时超声不仅可以活化碲粉，而且提高了反应中粒子质量的转移，使粒子更加分散，促使整个异相反应顺利进行。

乙二醇、丙三醇等多羟基醇也是声化学反应中常用的反应介质。Tarascon 等研究发现，温度对声化学反应起着决定性的作用。首先温度升高影响了乙二醇的还原能力，其次温度可以导致化学键的破裂和形成，最后温度还可以起到促进扩散的作用。在声空化的绝热破裂过程中，空化泡破裂产生的温度反比于破裂空化泡中的蒸气压，对非挥发性溶剂而言，空化泡中的气体蒸气压就是溶剂蒸气压。因此，乙二醇是声化学中一种较好的溶剂。如 Gedanken 等在乙二醇中成功地超声合成了单分散的长方形 PbSe 和 PbTe。Ag_2Se 和 Ag_2Te 也能在上述体系中获得。朱俊杰等则选择聚乙二醇-400(PEG-400)为溶剂超声合成了 PbSe 纳米粒子，这是因为 PEG 类似于乙二醇，可以起到还原剂的作用，同时还可以用作表面活性剂，以防止生成的 PbSe 纳米粒子发生团聚。

3.微乳液体系中金属硫族化合物的声化学合成

当油、水与大量的表面活性剂相混合，可以形成一种透明或半透明的体系——微乳液，其中分散相的尺寸在 1-100nm 范围内。由于分散相的尺寸很小，因此可将微乳液看作单分散体系。同时，大量表面活性剂及助表面活性剂的存在大大降低了油-水界面的张力。因此，微乳液是热力学上稳定的体系。超声的空化作用可以促进乳化和混相反应的进行。Huang 等在 CS_2-水-乙二胺微乳液中超声合成了球形的 CdS 纳米粒子。CS_2 既作为油相又作为硫源，CdS 纳米粒子开始在 CS_2 液滴的表面生成，后由于油-水相互作用导致了球形的 CdS 粒子的形成。Chen 等则采用胶束溶液作为反应的介质，环己胺为油相，十六烷基三甲基溴化铵为表面活性剂，超声合成了棒状的 CdS 和 CdSe。棒状产物的比例随着不同量的环己胺的加入而改变。而对于棒形产物的生成，作者认为：在超声的作用下，介质形成了双分子层气泡，棒状无机物的形成是以双分子层气泡为模板的结果。

4.硫族化合物/无机载体(或聚合物载体)复合材料的声化学合成

在适当的条件下，超声技术也可用于复合材料的合成。如 N. Arul Dhas 等在室温条件下，采用声化学路线在亚微米级的 SiO_2 小球表面成功地合成了纳米级的 ZnS 半导体，并对 ZnS/SiO_2 在超声条件下的形成机理作了研究。令人感兴趣的是，当用硝酸锌、氯化锌和高氯酸锌代替醋酸锌作为锌源时，SiO_2 微球表面并没有出现预期覆盖的 ZnS。因此，作者认为在超声条件下，锌源的选择是其中的一个关键因素，因为选用醋酸锌时，声空化将会产生醋酸根自由基，如下式：

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$(CH_3COO)_2Zn))))))) (\cdot CH_2COO)_2Zn + 2H\cdot$$

其易与二氧化硅表面的某些基团如硅氧烷和硅烷醇等反应，从而把锌离子锚在 SiO_2 微球的表面。然后在超声作用下与硫代乙酰胺产生的 S^{2-} 反应生成以 SiO_2 微球为核，ZnS 纳米粒子为壳的复合结构。同理也可获得 SiO_2 微球表面覆盖了 CdS 纳米粒子的复合材料。用聚合物替代 SiO_2 作为载体也可获得上述类似结构。如 Breen 等[34]在羧基修饰的聚苯乙烯载体上，超声水浴合成了 ZnS 纳米粒子。当反应时间持续 13h 后，在 PS 微球表面形成了大约 70-80nm 厚的闪锌矿 ZnS 壳层。用热重法烧去 PS 后，获得空心结构的 ZnS 微球。研究显示，这些 ZnS 空心球在水中仍保持了良好的形状和悬浮性，并呈现出自组装的性质，可排列成整齐的六角形的紧密层。

此外，也可运用超声法获得非硫属化合物/聚合物纳米复合材料。如 G. Qiu 等[35]采用超声辐照微乳液技术成功地获得了球形的 Fe_3O_4/PS 磁性纳米复合材料，并发现在外磁场的作用下，磁性纳米复合材料能从乳液中分离，撤去外磁场后磁性纳米复合材料在搅拌下又能重新分散在乳液中。Y. H. Ni 等也采用超声辐照技术，在水体系中成功地原位一步获得了 CdS/聚丙烯酰胺纳米复合材料。实验显示，所得复合材料具有良好的成膜性，并展现出不同于纯 CdS 纳米粒子的光学和电化学性能。

§2-6 溶胶-凝胶(Sol-gel)合成

溶胶-凝胶合成法是在 20 世纪 60 年代中期作为制备玻璃、陶瓷材料的一种工艺发展起来的、在低温或温和条件下合成无机化合物和无机材料的重要方法。其中，溶胶是指微粒尺寸介于 1～100nm 之间的固体质点分散于介质中所形成的多相体系，亦称胶体溶液；凝胶则是溶胶通过凝胶化作用(gelation)转变而成的、含有亚微米孔和聚合链的相互连接的坚实的网络，是一种无流动性的半刚性(semi-rigid)的固相体系。与其它化学合成方法相比，溶胶-凝胶技术具有许多独特的优点，如：

①通过各种反应物溶液的混合，易获得需要的均相多组分体系；

②可大幅度降低制备材料所需的温度，能在较温和的条件下合成出陶瓷、玻璃、纳米复合材料等功能材料；

③由于溶胶的前驱体可以提纯而且溶胶一凝胶过程能在低温下可控制的进行，因而可制备高纯或超纯物质，且可避免在高温下对反应容器的污染等问题；

④溶胶或凝胶的流变性质有利于通过某种技术如喷射、旋涂、浸拉、浸渍等制备各种膜、纤维或沉积材料。

目前，溶胶-凝胶技术在绿色无机合成化学中起着越来越重要的作用。已广泛地用于玻璃、陶瓷、薄膜、纤维及各种新型复合材料等方面的制备。特别是纳米科学技术的迅速发展，对溶胶-凝胶技术的发展与应用起到了进一步的推动作用。然而，需要指出的是，尽管经过约半个世纪的发展，溶胶-凝胶技术无论在基础理论还是在实际应用研究方面，都已取得了长足的进步，但依然存在着许多不足：①原料(金属醇盐)价格昂贵，醇的回收使技术和设备投资增加，且有机物危害健康，工业化生产有一定难度。②整个溶胶-凝胶过程通常需几天或几周的时间，时间较长。③凝胶中存在大量微孔，干燥过程中会逸出许多气体和有机物，干燥收缩大。

2.6.1 溶胶-凝胶的基本特性

1. 溶胶的动力学特性　溶胶体系中的质点总是不停地做着布朗运动。正是由于布朗运动抵消了由于粒子自身重力的作用而发生沉积的倾向，使溶胶体系具有了动力学上的相对稳定性。

2. 溶胶的热力学特性　在溶胶体系中，溶胶颗粒之间不仅存在引力，而且也存在双电层的静电斥力，二者的相对大小决定了溶胶颗粒间的距离，当斥力大于引力时，溶胶稳定；反之，

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

当引力大于斥力时，溶胶颗粒间容易聚合，体系发生聚沉。因此溶胶是一种热力学不稳定体系。

3. 溶胶-凝胶的性质　除上述动力学上的稳定性、热力学上的不稳定性外，溶胶-凝胶的孔径、粘度、密度、成型形状、化学组成、比表面积、亲水性、导电性和机械强度等都属于溶胶-凝胶的性质。这些性质皆可以通过适当的实验条件加以控制。

2.6.2　溶胶-凝胶的工艺技术

溶胶-凝胶合成的具体工艺或技术相当多，但就其产生溶胶-凝胶的过程而言，不外乎三种类型：传统胶体型、无机聚合物型和配合物型。溶胶-凝胶的基本工艺过程是：首先将原料分散于溶剂中，然后经水解、醇解或配合反应生成活性单体；活性单体再经聚合成为溶胶，进而生成具有一定空间结构的凝胶；最后经干燥和热处理制备出所需的固体材料。主要经历的过程即反应物由分子态→聚合体→溶胶→凝胶→晶态(或非晶态)。

一、反应的前驱体和溶剂

1.　反应的前驱体　溶胶-凝胶合成所用的前驱体通常有两类，一类是金属无机盐，包括硝酸盐、氯化物及氯氧化物($MOCl_{n-2}$)等；另一类是金属有机盐，包括金属醇盐、醋酸盐[$(MCH_3COO)_n$]、草酸盐[$M_2(C_2O_4)_n$]等，其中金属醇盐又分为单金属醇盐(如 $La(OC_3H_7)_3$ 等)和双金属醇盐(如$(C_3H_7O)_2Zr[Al(OC_3H_7)_4]_2$ 等)。

2. 溶胶-凝胶合成中常用的溶剂　溶胶-凝胶法中常用的溶剂有水、醇，如乙醇、乙二醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇等。

二、溶胶的形成

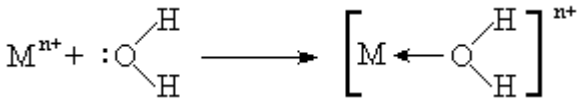
根据溶胶的合成途径可将溶胶分为两类：物理胶和化学胶。物理胶是基于水溶液的胶化路线，通过无机盐或醇盐的完全水解，形成沉淀，再加入电解质进行溶胶分散而形成溶胶粒子；化学胶则是采用金属有机物如醇盐为前驱体，在有机溶剂中控制水解，通过分子簇的缩聚形成无机聚合物的溶胶。总的来说其过程就是将反应物分散到溶剂中，经过水解、醇解或配合反应生成活性单体，活性单体再通过缩合聚集形成溶胶。

2.6.3 溶胶—凝胶合成方法中的主要化学问题

溶胶一凝胶技术的中心化学问题是反应物分子(或离子)在水(或醇)溶液中进行水解(或醇解)和聚合，即由分子态一聚合体一溶胶一凝胶一晶态(或非晶态)的过程。所以这条合成路线不仅具有上面提出的四个优点(或特点)，而且还可以通过对其过程化学上的了解和有效的控制来合成一些特定结构和聚集态的固体化合物或材料。由于使用溶胶—凝胶法进行无机合成时，金属盐类的水溶液或金属有机化合物的醇溶液是常用的起始反应物的前驱体，因而下面将主要对这两类体系的水解—聚合反应作一些说明。

一、无机盐的水解—聚合反应

一般地，当金属阳离子 M^{n+}溶解在纯水中将发生如下溶剂化反应：



在许多场合(如对过渡金属离子而言)这种溶剂化作用导致部分共价键的形成。由于在水分子 $3\alpha_1$ 满价键轨道和过渡金属空 d 轨道间发生部分电荷迁移，所以水分子变得更为酸性。按电荷迁移大小，溶剂化分子发生如下变化：

$$[M-OH_2]^{n+} \rightleftharpoons [M-OH]^{(n-1)+} + H^+ \rightleftharpoons [M=O]^{(n-2)+} + 2H^+$$

在通常的水溶液中，金属离子可能有三种配体，即水分子(H_2O)，羟基(OH)和氧基(=O)。从水羟基配位的无机母体来制备凝胶时，取决于诸多因素，如 pH 梯度、浓度、加料方式、控制的成胶速度、温度等。因为成核和生长主要是羟桥聚合反应，而且是扩散控制过程，

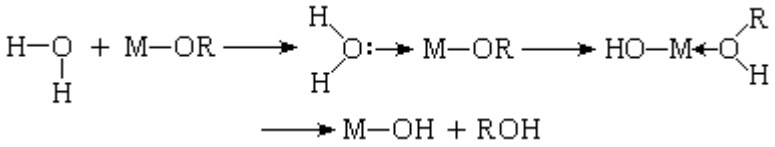
PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

所以需要对所有因素加以考虑。有些金属可形成稳定的羟桥，进而生成一种很好并具有确定结构的 $M(OH)_n$，而有些金属不能形成稳定的羟桥，因而当加入碱时只能生成水合的无定形凝胶沉淀 $MO_{x/2}(OH)_{n-x}\cdot yH_2O$。这类无确定结构的沉淀在连续失水时，通过氧聚合最后形成 M_2O_n。对多价态元素如 Mn、Fe 和 Co 等，情况更复杂一些，因为电子转移可发生在溶液、固相中，甚至在氧化物和水的界面上。

二、金属有机分子的水解—聚合反应

金属烷氧基化合物($M(OR)_n$，Alkoxide)是采用溶胶—凝胶法合成金属氧化物时常用的反应物前驱体，几乎所有金属(包括镧系金属)均可形成这类化合物。其与水充分反应可形成氢氧化物或水合氧化物：$M(OR)_n + nH_2O \rightarrow M(OH)_n + nROH$

实际上，上述反应中伴随了一系列的十分复杂的水解和聚合反应。其中水解反应一般在水或水、醇的混合溶剂中进行并生成活性的 M-OH，反应可分如下三步进行：



随着羟基的生成，进一步发生聚合作用。根据实验条件的不同，常有三种聚合方式：

(1)烷氧基化作用

(2)氧桥合作用

(3)羟桥合作用

2.6.4 溶胶—凝胶技术在无机材料合成中的应用

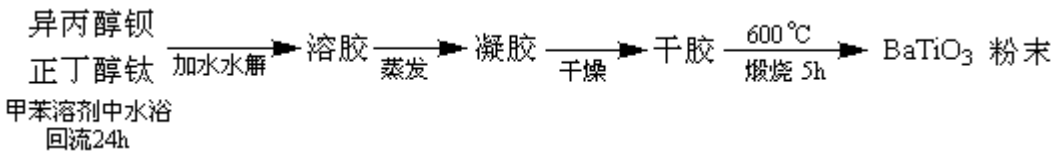
一、$YBa_2Cu_3O_{7-d}$超导氧化物膜的制备

超导氧化物可从多种合成路线制备，如传统的高温固相反应、共沉淀技术、电子束沉积、溅射和激光蒸发等。如用高温合成则为了使产品均匀须将半成品经多次反复的研磨和烧结，而用其它方法时则又需在特种合成条件下进行。与上述方法相比，溶胶—凝胶法不仅方法简单而且花费相对较低。此外利用该方法的流变特性可将产品制成性能良好的膜等。应用溶胶一凝胶法制备 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$超导氧化物膜可以采用两条不同的原料路线：一条是以化学计量比相关的硝酸盐 $Y(NO_3)_3\cdot 5H_2O$，$Ba(NO_3)_2$ 和 $Cu(NO_3)_2\cdot H_2O$ 作起始原料溶于乙二醇中生成均匀的混合溶液，然后在一定的温度下(如 130-180℃)回流，并蒸发出溶剂，生成的凝胶在高温(950℃)氧气氛下进行灼烧即可获纯相正交型 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$。另一条是以计量比的金属有机化合物为起始原料：$Y(OC_3H_7)_3$、$Cu(CH_3COO)_2\cdot H_2O$ 和 $Ba(OH)_2$，将其溶于乙二醇中加热，同时猛烈搅拌，蒸发后将得到的凝胶涂在一定的载体如蓝宝石(Sappirc)的[110]面上、$SrTiO_3$ 单晶的[l00]面上或 ZrO_2 单晶的[001]面上(用细刷子)。然后，在 O_2 气氛中，用程序升温法先以 2℃/min 升温至 400℃，再以 5℃/min 继续升温至 950℃；接着以 3℃/min 程序降温至室温。将上述步骤重复 2-3 次。最后将膜在 800℃氧气氛下退火 12 h，并在氧气氛下以 3℃/min 速度冷却至室温。或者，将涂好的膜在空气中 950℃下灼烧 10 min，再涂再灼烧重复数次，最后在 550-950℃下氧气氛中退火 5-12 h。上述方法均可制得 10-100 μm 厚度的均匀 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$超导薄膜，且具有良好的超导性能。

二、高纯超细陶瓷的制备

钛酸钡陶瓷是一种具有介电性、压电性和铁电性等性能的电子陶瓷，用途非常广泛。传统的合成方法是以 $BaCO_3$ 和 TiO_2 为原料经高温固相合成而得。但该法所得产物纯度往往较低，且粒度较大，分布也不均匀。Sol-gel 法制 $BaTiO_3$ 则是以异丙醇钡和正丁醇钛为原料，经下列流程制备：

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn



所得 $BaTiO_3$ 粒子经透射电子显微镜观察显示，尺寸约为 50nm，明显优于传统固相法制得的产品。将上述 $BaTiO_3$ 微粉压制成片后进行煅烧即得 $BaTiO_3$ 压电陶瓷片。

随着金属有机化合物的合成取得很大的进展，几乎所有的金属元素都可合成出醇盐 $M(OR)_n$，同时水解生成的醇类可回收利用，因此，Sol-gel 技术在各类电子陶瓷的合成中发挥着越来越重要的作用。

三、各种形状玻璃的溶胶-凝胶合成

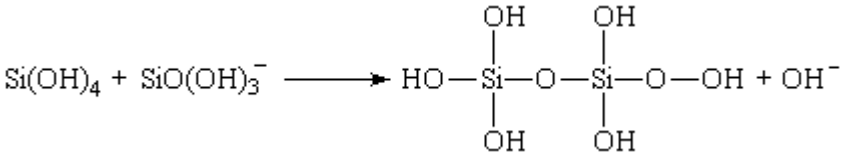
玻璃按其成型状态有块状、棒状、纤维状及薄膜四种。块(棒)状玻璃的传统生产方法是把玻璃熔体在适当黏度浇铸成型，冷却退火加工而成；玻璃纤维是玻璃熔体经纺(或抽)丝而成；薄膜通常采用 CVD 技术来制备。而用溶胶-凝胶技术也可合成上述各种形状的玻璃。

1.块(棒)状石英玻璃的溶胶-凝胶合成

用 Sol-gel 技术合成石英玻璃是以大型化为目标，故研究得非常活跃，这是高温熔炼法不能比拟的。石英玻璃的制备是以 TEOS($Si(OC_2H_5)_4$)为原料经水解而得：

$$Si(OC_2H_5)_4 + 4H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + 4C_2H_5OH$$

上述水解生成的硅酸在碱性或微酸性溶液中，主要发生硅酸分子与一价硅酸离子聚合，生成氧联的四配位双聚硅酸：



由生成的双聚硅酸进一步聚合下去，逐渐形成硅酸溶胶，最后生成三维网络结构的凝胶，经干燥、煅烧后即得石英玻璃。

然而 Sol-gel 法生产块(棒)状玻璃存在的主要问题是在凝胶干燥的过程中由于收缩产生龟裂，甚至破碎。导致龟裂的原因主要是由溶剂的表面张力引起的。为了有效地解决龟裂问题，各国科学家进行了大量的实验和探索，现在一般采用在合成过程中以有机溶剂代替水的方法来降低表面张力，从而成功地制得了无龟裂的干燥凝胶体。如 Wallace 和 Hench 用二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂，四甲氧基硅[$Si(OCH_3)_4$]为前驱体。所用各起始原料的配比(摩尔比)为：$Si(OCH_3)_4$:CH_3OH:$(CH_3)_2NHCO$:H_2O:$NH_3(L)$ = 1:2.2:1:10:3.7× 10^{-4}。在 35°C 下使前驱体水解、缩合成湿润透明的凝胶体，用两天时间把凝胶缓慢升温到 80°C，并保温 24 小时得干凝胶。最后在 1050°C 下加热数小时即得石英玻璃。

2.玻璃纤维的溶胶-凝胶合成

1976 年，日本学者神谷宽一等发现某些金属醇盐溶液在水解后的溶胶-凝胶过程中具有可拉丝性，此后 Sol-gel 法制备玻璃纤维的研究得到了迅速的发展。迄今为止，已可在实验室中合成一系列的玻璃纤维，如 SiO_2、TiO_2-SiO_2(含 $TiO_2$10~15%)、Al_2O_3-SiO_2(含 $Al_2O_3$10~30%)、ZrO_2-SiO_2(含 $ZrO_2$10~33%)、Na_2O-ZrO_2-SiO_2(含 $ZrO_2$25%)、B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2(含 $B_2O_3$0~0.5%，$Al_2O_3$0~2%)等，以及许多特种玻璃纤维如钕玻璃玻璃。

Sol-gel 法制备玻璃纤维，关键是研究各种因素对拉丝性及胶凝特性的影响。而欲成功地制备玻璃纤维还须控制好水解和缩合，因为在水解、缩合过程中，随着条件不同可分别获得线性聚合物或三维网络的粒状聚合物。只有当溶液中存在线性聚合物时，才可能制成玻璃纤维。同时在使用金属醇盐水解来制备玻璃纤维时，常需要催化剂来加速反应速度。一般常使用盐酸而不用氨水，因为氨水作催化剂时，溶液中易形成三维网络结构的圆形 SiO_2 粒子，

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

不是线性结构，不具备拉丝性，无法得到玻璃纤维。

神谷宽一等用乙醇作溶剂，盐酸作催化剂，让 TEOS 在乙醇溶液中水解，实验发现加水量是影响聚合物结构的关键因素。当水对金属醇盐的摩尔比小于 4 时，TEOS 溶液在即将要胶凝成固体之前呈现显著的可拉丝性；但摩尔比大于 4 时，TEOS 溶液在整个过程中不出现可拉丝性，加足够的水量后最终胶凝成胶冻，胶冻干燥成凝胶，再加热即成整块玻璃。Sakka 研究证实，出现可拉丝性是溶液中存在链状聚合物。

3.玻璃薄膜的溶胶-凝胶制备

溶胶-凝胶法制备玻璃薄膜是将醇盐溶液浸渍或刷涂或喷涂在基材表面，然后涂膜在空气中水解、凝聚、干燥，最后烧结而成，形成的薄膜均匀地固化在基材表面。涂膜的厚度决定于溶液的黏度及浸渍或涂刷的次数。薄膜的凝胶化过程有别于一般的 Sol-gel 过程，凝胶在基材上的形成不是缩合反应的不断进行，而主要是溶剂的迅速蒸发，由于溶剂的蒸发速度快，所以凝胶的形成也快。

利用 TEOS[$Si(OC_2H_5)_4$]和 $B[OCH(CH_3)_2]_3$ 为原料，乙醇为溶剂，硝酸作催化剂，根据涂膜厚度的要求，用乙醇稀释上述溶液后涂膜，最后经热处理即形成透明硼硅酸玻璃(B_2O_3-SiO_2)薄膜。高纯的硼硅酸玻璃(B_2O_3-SiO_2)薄膜在集成电路等电子元器件中对碱金属离子起钝化作用，具有绝缘、防潮、防氧化等性质，是很好的电子材料。此外，利用 $Si(OC_2H_5)_4$、$Ti(OC_2H_5)_4$ 及 $Zr(OC_2H_5)_4$ 为主要原料，可制成 ZrO_2-SiO_2、TiO_2-SiO_2、TiO_2-ZrO_2-SiO_2 等玻璃薄膜。

四、无机纳米材料的溶胶-凝胶合成

纳米材料的溶胶-凝胶合成现在已成为溶胶-凝胶技术应用的一个非常重要的领域。用 Sol-gel 技术合成无机纳米材料时，主要是制备各种氧化物或复合氧化物纳米材料，如 TiO_2、UO_2、ThO_2、ZrO_2、CeO_2、SnO_2、SiO_2、CuO、ZnO、Al_2O_3、Sc_2O_3、$ZnTiO_3$、$SrTiO_3$、$BaZrO_3$、$CaSnO_3$ 等，以及一些无机/无机、无机/聚合物纳米复合材料。Sol-gel 技术合成纳米微粒的例子很多，下面是两个典型的例子：(1)醇盐水解路线制备 TiO_2 纳米微粒。其工艺过程如下：在 288K 下将 40mL 钛酸丁酯逐滴加到去离子水中，水的加入量为 256mL 和 480mL 两种，边滴加边搅拌，并控制好滴加和搅拌的速度。钛酸丁酯经过水解、缩聚，形成溶胶。超声振荡 20min 后，在红外灯下烘干，得到疏松的水合二氧化钛凝胶。将此凝胶磨细后在 673K 和 873K 烧结 1h，得 TiO_2 纳米粒子。(2)无机盐水解路线制备 SnO_2 纳米微粒。其工艺过程如下：将 20g$SnCl_2$ 溶解在 250mL 的酒精中，搅拌 30min 后回流 1h，再老化 2h，然后室温放置 5 天，最后，在 333K 的水浴锅中干燥 2 天后于 100°C 下烘干即得 SnO_2 纳米微粒。

但上述单纯的溶胶-凝胶过程常常只能合成粉状的颗粒，若想获得一定形貌的纳米材料，必须与其他的方法结合使用。如 J. Jang 等用微乳液和溶胶-凝胶相结合的方法，以 TEOS 为原料，在二(2-乙基己基)-磺基琥珀酸钠(AOT)、$FeCl_3$、非极性溶剂(己烷、庚烷、异辛烷)、水等形成的微乳液体系中水解，于室温下成功地制备了 SiO_2 纳米管。在室温下，先将 18g AOT 加入到 80mL 己烷等非极性溶剂中，接着向上述溶液中加入 1.6mL17M 的 $FeCl_3$ 水溶液，最后加入 2gTEOS，水解 10h。反应后，向其中加入 1.44mL4M 的 NaOH 溶液，并浓缩 3h。产物被转移到分液漏斗中，加入过量的乙醇以除去表面活性剂及其它试剂。又如 G. Larson 等把溶胶-凝胶与电水动力学技术(electrohydrodynamic)相结合成功地合成了 α-Al_2O_3 纳米纤维和尺寸为 3-7μm 的 SiO_2/Siloxane 复合胶囊。Y. D. Yin 等把溶胶-凝胶与模板法相结合成功地合成了 TiO_2 陶瓷空心球。他们以银纳米粒子修饰的聚苯乙烯球为模板，异丙氧基钛为前驱体，先获得 TiO_2 覆盖的聚苯乙烯球，再用甲苯溶去聚苯乙烯球而得到 TiO_2 陶瓷空心球。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

第三章 水热、溶剂热合成

水热合成研究最初是从模拟地矿生成开始发展起来的，是一个常用的合成沸石分子筛和其他晶体材料的方法。由于高温水不仅蒸气压更高，其结构也不同于室温水，因此在已升高温度和压力的水中，几乎所有的无机物质都有较大的溶解度。这对前驱体材料的转化起着重要作用。目前，水热、溶剂热合成已成为无机合成化学的一个重要的分支。

§3.1 水热、溶剂热合成基础

一、水热、溶剂热合成的特点

水热、溶剂热合成化学不同于溶液化学，它是研究物质在高温和密闭或高压条件下溶液中的化学行为与规律的化学分支。水热、溶剂热合成是指在一定温度(100-1000℃)和压强(1-l00 MPa)条件下利用溶液中物质化学反应所进行的合成。其中水热合成化学侧重于研究水热合成条件下物质的反应性、合成规律以及合成产物的结构与性质。此外，合成反应需要耐高温高压与化学腐蚀的设备如反应釜等。同时，体系处于非平衡状态，需用非平衡热力学理论研究合成化学问题。

水热、溶剂热合成也不同于固相合成。水热、溶剂热反应主要以液相反应机理为其特点，而固相反应的机理主要以界面扩散为其特点。这种反应机理上的不同可能导致不同结构的材料生成，如液相条件能生成完美晶体、固相合成能获得非整比化合物等，即材料的微结构、性能等与材料的来源密切相关。目前，水热、溶剂热化学侧重于水热、溶剂热条件下特殊化合物与材料的制备、合成和组装，以及制备固相反应无法制得的物相或物种，或者使反应在相对温和的水热、溶剂热条件下进行。

水热、溶剂热合成化学可总结有如下特点：

①由于在水热与溶剂热条件下反应物反应性能的改变、活性的提高，水热与溶剂热合成方法有可能代替固相反应以及难于进行的合成反应，并产生一系列新的合成方法。

②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、特种凝聚态的新合成产物。

③能够使低熔点化合物、高蒸气压且不能在融体中生成的物质、高温分解相在水热与溶剂热低温条件下晶化生成。

④水热与溶剂热的低温、等压、溶液条件，有利于生长极少缺陷、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。

⑤由于易于调节水热与溶剂热条件下的环境气氛，因而有利于低价态、中间价态与特殊价态化合物的生成，并能均匀地进行掺杂。

二、水热、溶剂热反应的基本类型

与高温高压水溶液或其它有机溶剂有关的反应称为水热反应或溶剂热反应。水热与溶剂热反应的基本类型可总结如下：

(1)合成反应　通过数种组分在水热或溶剂热条件下直接化合或经中间态发生化合反应。利用此类反应可合成各种多晶或单晶材料。

(2)热处理反应　利用水热与溶剂热条件处理一般晶体而得到具有特定性能晶体的反应。例如：人工氟石棉→人工氟云母。

(3)转晶反应　利用水热与溶剂热条件下物质热力学和动力学稳定性差异进行的反应。例如：良石→高岭石：橄榄石→蛇纹石：NaA 沸石→NaS 沸石。

(4)离子交换反应　沸石阳离子交换；硬水的软化、长石中的离子交换；高岭石、白云母、温石棉的 OH^-交换为 F^-。

(5)单晶培育　在高温高压水热、溶剂热条件下，从籽晶培养大单晶。例如 SiO_2 单晶的生长，

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

反应条件为 0.5mol/LNaOH、温度梯度 410~300℃、压力 120MPa、生长速率 1~2mm/d；若在 0.25mol/L Na_2CO_3 中，则温度梯度为 400~370℃、装满度为 70％、生长速率 1~2.5mm/d。

(6)脱水反应　在一定温度一定压力下物质脱水结晶的反应。

(7)分解反应　在水热、溶剂热条件下分解化合物得到结晶的反应。

(8)提取反应　在水热、溶剂热条件下从化合物(或矿物)中提取金属的反应。例如；钾矿石中钾的水热提取，重灰石中钨的水热提取。

(9)氧化反应　金属和高温高压的纯水、水溶液、有机溶剂等作用得到新氧化物、配合物、金属有机化合物的反应，以及超临界有机物种的全氧化反应。

(10)沉淀反应　水热、溶剂热条件下生成沉淀得到新化合物的反应。

(11)晶化反应　在水热、溶剂热条件下使溶胶、凝胶(so1、gel)等非晶态物质晶化的反应。

(12)水解反应　在水热、溶剂热条件下进行加水分解的反应。例如：醇盐水解等

(13)烧结反应　在水热、溶剂热条件下实现烧结的反应。例如：制备含有 OH^- F^-、S^{2-}等挥发性物质的陶瓷材料。

(14)反应烧结　在水热、溶剂热条件下同时进行化学反应和烧结反应。例如：氧化铬、单斜氧化锆、氧化铝—氧化锆复合体的制备。

(15)水热热压反应　在水热热压条件下，材料固化与复合材料的生成反应。例如：放射性废料处理、特殊材料的固化成型、特种复合材料的制备。

除了上述分类方法外，还可按反应温度对水热、溶剂热反应进行分类，此时可分为亚临界和超临界合成反应两类。多数沸石分子筛晶体的水热合成即为典型的亚临界合成反应。反应温度范围是在 100-240℃之间，适于工业或实验室操作。高温高压水热合成实验温度已高达 1000℃，压强高达 0.3GPa。它利用作为反应介质的水在超临界状态下的性质和反应物质在高温高压水热条件下的特殊性质进行合成反应。如通过高温高压水热合成，已制备了许多无机物的单晶。其中，有的单晶是无法用其它晶体制备方法得到的。CrO_2 的水热合成就是一个明显的实例。随着研究工作的深入，水热合成方法也开始用于复杂的无机化合物的合成。如广泛应用的非线性光学材料 $NaZr_2P_3O_{12}$ 和 $AlPO_4$ 等的高温高压水热合成；声光晶体铝酸锌锂，激光晶体和多功能的 $LiNbO_3$ 和 $LiTaO_3$ 等、某些具有特殊功能的氧化物晶体如 ZrO_2，SnO_2，GeO_2，CrO_2 等的高温高压水热合成。此外，高温高压水热合成方法也适用于制备各种铁电、磁电、光电固体材料如 $LaFeO_3$，$LiH_3(SeO_3)_2$ 等，以及超导固体薄膜 $BaPb_{1-x}BiO_3$、人工宝石材料等。如 1965 年美国 Linde 公司首次在水热条件下合成出 17g 重的祖母绿宝石 $[BeAl_2(SiO_2)_6]$。另外，还可用高温高压水热合成法制备一些重要的装饰材料如彩色水晶等。

三、反应介质的性质

高温高压下水热反应具有三个特征；(1)使重要离子间的反应加速；(2)使水解反应加剧；(3)使其氧化还原电势发生明显变化。同时，在高温高压水热体系中，水的性质也将产生下列变化：①蒸气压变高，②离子积变高，③密度变低，④粘度变低，⑤表面张力变低。

一般地，化学反应可分为离子反应和自由基反应两大类。从常温下即能瞬间完成的离子反应如无机化合物复分解反应，到有机化合物典型的自由基反应如爆炸反应为两个极端。其它任何反应均可具有其间的某一性质。在有机反应中，正如电子理论说明的，具有极性键的有机化合物，其反应也往往具有某种程度的离子性。水是离子反应的主要介质，以水为介质，在密闭加压条件下加热到沸点以上时，离子反应的速率自然会增大，即按 Arrhenius 方程式：$dlnk/dT= E/RT^2$，反应速率常数 k 随温度呈指数函数增加。因此，即使是在常温下不溶于水的矿物或其它有机物的反应，在高温高压水热条件下，也能诱发离子反应或促进反应。而导致水热反应加剧的主要原因是水的电离常数随水热反应温度的上升而增加。图 3-1 是水的温度—密度图。在所研究的范围内，水的离子积随 p 和 T 的增加迅速增大。水的 PVT 图在温度高达 1000℃，压强为 1GPa 的范围内已测得相当准确，其测定误差在 1％以内。例如，

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

1000℃，1GPa 条件下-1gk $_w$＝7.85 ± 0.3，又如在 1000℃、15~20GPa 条件下，水的密度≈1.7-1.9g/m^3，如完全解离成 H^+和 OH^-，则当时的 H_2O 几乎类同于熔融盐。

而水的粘度随温度升高而下降。当 500℃，0.1GPa，水的粘度仅为平常条件下的 10%。因此，在超临界区域内分子和离子的活动性大为增加。以水为溶剂时，介电常数是一个十分重要的性质。它随温度升高而下降，随压力增加而升高。但前者的影响是主要的。根据 Franck 的工作，在超临界区域内介电常数在 10 和 20~30 之间。通常情况下，电解质在水溶液中完全离解，然而随着温度的上升电解质趋向于重新结合。对于大多数物质，这种转变常常在 200-500℃之间发生。因为在此范围内水的离子积急剧增高，这有利于水解反应。例如，于 500℃，0.2GPa 下，其平衡常数大约比标准状态下大 9 个数量级。在工作条件下，压强大小依赖于反应容器中原始溶剂的填充度。填充度通常在 50%-80%为宜，此时压强在 0.02~0.3GPa 之间。对于水热合成实验，水的 p-T 图是很重要的。

高温高压密闭水热条件下物质的化学行为与该条件下水的物理化学性质有密切关系。因此，有关水的物化性质的基础数据的积累是十分必要的，以便了解高温高压水及与水共存的气相的性质，确定高温高压水热条件下各相(氧化物、氢氧化物、流体)间的稳定范围、固溶体等的相关系，寻找并确定合成单晶体的最佳条件，明确水热条件下合成产物的诸性质，以及测定固相在水热条件下的溶解度及稳定性等。

高温高压水的作用可归纳如下；①有时作为化学组分起化学反应；②促进反应和重排；③传递压力的介质；④溶剂；⑤起低熔点物质的作用；⑥提高物质的溶解度；⑦有时与容器反应。

四、有机溶剂的性质标度

在有机溶剂中进行合成，因溶剂种类繁多，彼此性质差异很大，从而为合成提供了更多的选择机会。如用与水的性质最接近的醇类作为合成反应的溶剂就有几十种，可供选择的余地很大。因此，我们有必要考虑到溶剂作用，最后进行溶剂的选择。溶剂不仅为反应提供一个场所，而且会使反应物溶解或部分溶解，生成溶剂合物，这个溶剂化过程会影响化学反应速率。在合成体系中对反应物活性物种在液相中的浓度、解离程度，以及聚合态分布等都会影响，从而会改变反应过程。根据溶剂性质对溶剂进行分类有许多方式，如根据宏观和微观分子常数以及经验溶剂极性参数(如相对分子质量(M_r)，密度(d)，冰点(m.p.)，沸点(b.p.)，分子体积，蒸发热，介电常数(ε)，偶极矩(μ)，溶剂极性(E_T)等)等。反应溶剂的溶剂化性质的最主要参数为溶剂极性，其定义为所有与溶剂—溶质相互作用有关的分子性质的总和(如：库仑力，诱导力，色散力，氢键，和电荷迁移力)。

§3.2　水热、溶剂热体系的成核与晶体生长

一、成核

水热、溶剂热体系的化学研究大多针对无机晶体。本节通过对水热、溶剂热体系中无机晶体的成核与晶体生长的一般性描述，来了解水热、溶剂热体系中的晶化理论问题。在水热、溶剂热条件下形成无机晶体的步骤与沸石晶体的生成是非常相似的，即在液相或液固界面上少量的反应试剂产生微小的不稳定的核，更多的物质自发地沉积在这些核上而生成微晶。由于水热、溶剂热生长的晶体不完全是离子的(如 $BaSO_4$ 或 AgCl 等)，它通过部分共价键的三维缩聚作用而形成，故而一般说来水热、溶剂热体系中生成的 $BaSO_4$ 或 AgCl 比从过饱和溶液中沉积出来更缓慢。其晶化动力学受到许多因素影响。

成核的一般特性为：

①成核速率随着过冷程度即亚稳性的增加而增加。然而，粘性也随温度降低而快速增大。因此，过冷程度与粘性在影响成核速率方面具有相反的作用。这使速率随温度降低有一个极大值。

②存在一个诱导期，在此期间不能检测出成核。即使在过饱和的籽晶溶液中也形成亚稳态区

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

域，在此区域里仍不能检测出成核。因此，在适当条件下，成核速率随溶液过饱和程度增加得非常快。

③组成的微小变化可引起诱导期的显著变化。

④成核反应的发生与体系的早期状态有关。

晶体自发生长能够顺利进行，必须有可生长核出现。而可生长核的出现是溶液或混合溶液波动的直接结果，即是反应物化学聚合和解聚的结果。这些波动导致“胚核”的出现和消失，胚核中的一些可生长达到进一步自发生长所需要的晶核大小。在任一溶液中，可能有各种化学特性的“胚核”共存，一种以上的核达到晶核大小时，可产生多种共结晶的产物。

二、非自发成核体系晶化动力学

晶体从溶液中结晶生长需要克服一定的势垒。假定有一个适合特定物种生长的良好条件，那么在该物种籽晶上的沉积生长是最有效的。通常，晶体生长具有如下一些特点：

(1)在籽晶或稳定的核上的沉积速率随着过饱和或过冷的程度而增加，搅拌常会加速沉积。不易形成大的单晶，除非在非常小的过饱和或过冷条件下进行；

(2)在同样条件下，晶体的各个面常常以不同速率生长，高指数表面生长更快并倾向于消失。晶体的习性依赖这种效应并为被优先吸附在确定晶面上的杂质如染料所影响，从而减低了这些面上的生长速率；

(3)由于晶化反应速率整体上是增加的，在各面上的不同增长速率倾向于消失；

(4)缺陷表面的生长比无缺陷的光滑平面快；

(5)在特定表面上无缺陷生长的最大速率随着表面积的增加而降低。此种性质对在适当的时间内无缺陷单晶的生长大小提出了限制。

如上所述，晶体生长所需的反应物种类将限制此反应物有效地生成新核，进而新核提供的表面积与相对大的籽晶所提供的表面积相比是小的。籽晶为线性生长速率的测定提供适当的条件。在籽晶存在下，晶化过程没有诱导期，在籽晶上的沉积速率随着有效沉积表面增加而增加。因此，为了减少或消除诱导期进而缩短整个反应所需的时间，在混合液中加入籽晶是熟知的手段。

三、自发成核体系晶化动力学

若体系中没有籽晶，晶体生长必定经历成核。其中晶体生长与时间的关系曲线是典型的S 形。这已为实验和理论证实，说明了水热、溶剂热体系成核与晶体生长的液相机理。

§3.3 水热、溶剂热反应装置和技术程序

由于水热、溶剂热反应是在密闭容器中于高温高压下进行的，所以要求容器材料能耐热、耐压、抗侵蚀。水热、溶剂热反应装置大致可分为两种类型。

一类是水热合成实验用的高压弹，这种水热装置又分为莫雷型和布利季曼型。前者是将试样直接或间接装在铂容器中并放入反应室，把整个装置置于电炉内，保持在需要的温度下，压力可以升高到 101MPa。后者将莫氏装置加以改进，使其可以在 500~600ºC 及 202-303MPa 下进行长时间的实验，此后 Tuttle 等人又在此基础上进一步改进，使这类装置能在更高的温度和压力下工作。另一类水热反应装置是供培育大晶体(如水晶等)用的大容积(10-500L)装置。这类装置也有两种：一种是外封式高压釜(容器是从外边用螺钉上紧的)；另一种是自紧式高压釜，随着容器内部压力的增加可以自动压紧到更高压力(适用于较高压力)。反应釜是水热、溶剂热合成装置中的核心设备，一般是由特种不锈钢制成，并在釜内衬有 Pt、聚四氟乙烯或其他耐热、耐压、抗侵蚀材料。

利用水热反应合成晶体材料的一般程序是：

(1)按设计要求选择反应物料并确定配方；(2)摸索配料次序，混料搅拌。(3)装釜，封釜，加压(至指定压力)；(4)确定反应温度、时间、状态(静止或动态晶化)；⑸取釜，冷却(空气冷、水冷)；(6)开釜取样；(7)洗涤、干燥；(8)样品检测(包括进行形貌、大小、结构、比表面积

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

和晶形检测)及化学组成分析。

水热、溶剂热实验中的关键因素是装满度。所谓装满度是指反应混合物占密闭反应釜空间的体积百分数。它之所以在水热合成中极为重要是由于直接涉及到实验的安全以及合成实验的成败。实验安全中，水的临界温度是 374℃，此时水的相对密度是 0.33，即意味 30％装满度的水在临界温度下实际上是气体，所以实验中既要保证反应物处于液相传质的反应状态，又要防止由于过大的装满度而导致的过高压力(否则会爆炸)。因此，一般控制装满度在 85％以下、并在一定温度范围内工作。此外，对于不同的合成体系，要严格控制所需要的压力。

§3.4　介孔材料的水热、溶剂热合成

一、几种典型的沸石分子筛的合成

沸石分子筛是一类典型的介孔晶体材料，这类材料具有分子尺寸、周期性排布的孔道结构，其孔道大小、形状、走向、维数及孔壁性质等多种因素为它们提供了各种可能的功能。沸石分子筛微孔晶体的应用从催化、吸附以及离子交换等领域，逐渐向量子电子学、非线性光学、化学选择传感、信息储存与处理、能量储存与转换、环境保护及生命科学等领域扩展。用溶剂热技术合成沸石分子筛是从 1985 年 Bibby 和 Dale 在乙二醇(EG)和丙醇体系中合成全硅方钠石开始的。之后，Sugimoto 等在水和有机物如甲醇、丙醇和乙醇胺的混合物中合成了 ISI 系列高硅沸石。1987 年 Van Erp W A 等人也从乙二醇、甘油、DMSO、环丁砜、C_5-C_7醇、乙醇和吡啶等非水体系中，成功地合成沸石分子筛。

1. A 型沸石(LTA){$Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}]\cdot 27H_2O$}的合成

A 型分子筛孔径为 0.3～0.5nm，其晶穴内部存在着强大的电场和极性作用，对水有很大的亲和力，由其制备的分子筛膜可以渗透蒸发脱出有机物中的水分。传统的制备 A 型分子筛的方法是：在电磁搅拌下将 13.5g 铝酸钠固体和 25gNaOH 溶解在 300mL 水中(必要时可适当加热以加速溶解)。另取 14.2g$Na_2SiO_3\cdot 9H_2O$ 溶解在 200mL 水中。接着，在剧烈搅拌下，将铝酸钠溶液加入到热的硅酸钠溶液中，并将混合溶液加热至约 90ºC。在此温度下继续搅拌至反应完全。最后经过滤、水洗、干燥得到白色 A 型沸石原粉，晶粒尺寸 1-2μm。陈宜良等以 Na_2O、Al_2O_3、SiO_2 和水为原料，按物质的量比 Na_2O:Al_2O_3:SiO_2:水=3.5:1:2:130 配成反应混合物，100ºC 下水热晶化 5h，将所得产物过滤洗涤，并于 100ºC 下真空干燥 10h 得白色 A 型沸石原粉。

2. Y 型沸石(FAU){$Na_{56}[(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}]\cdot 250H_2O$}的合成

在电磁搅拌下将 13.5g 铝酸钠固体和 10gNaOH 溶解在 70mL 水中(必要时可适当加热以加速溶解)。在剧烈搅拌下，将铝酸钠溶液加入到盛有 100g 硅溶胶(含 30%SiO_2)的聚丙烯塑料瓶中，使反应混合物具有如下摩尔比：Al_2O_3/SiO_2=1:10，H_2O/SiO_2=16，Na^+/SiO_2=0.8。将上述混合溶液在室温下陈化 1-2 天后加热到 95ºC 晶化 2-3 天。最后经过滤、洗涤、干燥得到 Y 型沸石原粉。若反应在反应釜中进行，95ºC 下晶化 20 小时可得 Y 型沸石原粉。

3. ZSM-5(MFI)的合成

ZSM-5 型分子筛具有优良的孔道结构，有两种相互交联的孔道体系，一是 b 轴方向的直线形孔道，孔径尺寸为 0.53nm×0.56nm，一是 a 轴方向的正弦形孔道，孔径尺寸 0.51nm × 0.55nm。其孔径与许多重要的工业原料的分子相近，因而在工业上有广泛的应用。ZSM-5(MFI)的一般合成方法是：取 0.9g 铝酸钠和 5.9gNaOH 固体溶解在 50g 水中配成铝酸钠溶液，另取 8.0g 四丙基溴化铵(TPABr)和 6.2g96%硫酸溶于 100g 水中配成模板剂溶液(四丙基溴化铵作模板剂)，将上述两种溶液同时加入到盛有 60g 硅溶胶(含 30%SiO_2)聚丙烯塑料瓶中后，盖上瓶盖，剧烈摇动使得凝胶均匀，此时，反应混合物具有如下摩尔比：Al_2O_3/SiO_2=1:85，H_2O/SiO_2=45，Na^+/SiO_2=0.5，TPA^+/SiO_2=0.1。加热到 95ºC 晶化 10-14 天。最后经过滤、洗涤、干燥得到 ZSM-5 型沸石原粉。若将反应混合物放入不锈钢反应釜中于

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

140-180ºC 晶化 1 天，即可获得 ZSM-5 型沸石原粉。模板剂可在高温下通过焙烧除去。

从上述例子可以清楚地看出，沸石分子筛的合成并不复杂和危险，但在实验时仍需注意一些问题。实验所用反应釜的聚四氟乙烯内衬和密封垫圈在高温下会变软，高于 200ºC 则不能使用；在 200ºC 以下的水热环境中，常产生高达 1.5×10^6Pa 的自生压力导致沸石晶化，若有有机胺存在，自生压力更大。为了避免产生过高的压力，反应溶液的填充度一般控制在 75%以内。且反应后需等高压釜完全冷却后才可打开，以防压力突然释放，热液外溅造成危险。通常，反应釜和其内衬经常重复使用，因此每次实验后必须将其清洗干净，否则会给下一次的实验提供晶种。此外，通过水热技术合成的沸石产物多数为微米级的晶体，很容易与母液分离，但非常细小的产物需用离心分离。尽管多数沸石对水稳定，但多次洗涤会改变它们的组成。同时水解的 H^+会替换阳离子，导致沸石中模板剂和离子浓度降低。因此，须把洗涤条件放在合成中来考虑。

二、水热合成沸石分子筛的基本过程

水热方法是合成沸石和分子筛的最好途径。水热合成条件提高了水的有效溶剂化能力，使得反应物或最初生成的非均匀的凝胶混合均匀和溶解，也使得成核和晶化速度提高了许多倍。水热合成沸石有三个基本过程：硅铝酸盐(或其它组成)水合凝胶的产生，水合凝胶溶解生成过饱和溶液，最后是产物的晶化。晶化过程包括以下几个基本步骤：(1)新的沸石晶体的成核，(2)核的生长，(3)沸石晶体的生长及引起的二次成核。但由于整个晶化过程涉及太多的化学反应和平衡，且成核和晶体生长多在非均相混合物中进行，整个过程又随时间而变化，故而完全理解沸石生成机理和详细过程是很困难的。

三、沸石分子筛水热合成中的添加剂

成功地合成沸石分子筛，除了原材料外往往还需要许多添加剂，如矿化剂、模板剂等。

1.矿化剂 指在从一介稳相通过沉淀溶解和晶化过程中生成一个新相所需要的化合物(或离子)。通常合成沸石时所用的矿化剂主要有 OH^-和 F^-。它们的主要作用是增加硅酸盐、铝酸盐等的溶解度。

2.阳离子 微孔材料合成中经常使用金属离子或有机阳离子等添加剂以平衡产物的电荷。与球形的无机阳离子相比，有机阳离子的形状和大小是可以选择的。通过控制有机阳离子的空间效应和电子性质，可以为沸石合成提供一个新的自由度，这导致了合成高硅沸石比合成低硅沸石有更广泛的自由空间。然而，事实上有机阳离子不只是简单地起着平衡电荷的作用，在沸石生成过程中还起着决定最终产物结构的重要作用。因此，有机阳离子也常被称作结构导向剂或模板剂。一般地，有机添加剂主要起以下几个方面作用：(1)孔道填充作用；(2)使无机结构单元有序化，即结构导向作用或模板作用；(3)起平衡骨架电荷作用，影响产物的骨架电荷密度(硅铝比)；(4)改变凝胶化学性质，在溶液中形成典型的前驱体单元；(5)使生成的骨架结构稳定。

3. 有机模板剂或结构导向剂 在许多情况下，有机阳离子的大小和形状与生成产物的孔道或笼的大小和形状存在一定的关系，因此在合成中有机阳离子起着一定的模板作用。如在方钠石[$Na_8Al_6Si_6O_{24}(OH)_2(H_2O)_2$]的合成中添加四甲基铵(TMA)，结果发现 TMA 位于方钠石笼中。因为方钠石笼是个 6 元环，窗口很小，TMA 不能自由出入方钠石笼，因此 TMA 只能是在方钠石笼形成过程中被包在里面的。TMA 的大小正好适合于方钠石笼，因而普遍认为 TMA 在方钠石笼形成过程中起着模板剂作用。又如，在 ZSM-5 的合成过程中，模板剂四丙基铵(TPA)被发现位于 ZSM-5 的两个走向不同孔道的交叉处，四个丙基链伸向四个不同的孔道。许多研究表明这些沸石的生成是通过硅酸盐物种围绕有机阳离子聚合并生成三维结构的。但实验显示，模板剂的用量存在一个适当的范围，并不是越多越好。

4.孔道填充剂 在几乎所有使用有机添加剂的合成体系，都能观察到孔道填充作用。孔道填充物可以提高有机-无机骨架的热力学稳定性。有机客体作为孔道填充物取代水位于孔道中，

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

降低水与生长中的分子筛之间的相互作用。在这种情况下，只要求有机物的化学性质有足够的能力与无机骨架发生作用，而分子形状不很重要。如 ZSM-5 的合成过程中所用的有机物主要起着孔道填充物的作用。

5.缓冲剂和修饰剂 在磷酸铝分子筛合成的低 pH 值条件下，四面体 AlO_4 物种稳定性比八面体物种差，若在合成时加入一定量的有机胺能，则对 AlO_4 物种起到稳定作用。这可能是有机胺的存在形成了疏水的壳层，阻止了溶剂水的亲核进攻。如 VPI-5(VFI)合成中，有机胺(Pr_2NH 等)没有进入固体产物中，其主要作用可能是控制反应混合物的 pH 值在一定的范围之内。

6.抑制剂 某些有机分子能阻止特定骨架结构的形成。如加入极少量的六甲基季铵($Me_3N(CH_2)_6NMe_3$)(每千克反应物 0.6g)到合成 ZSM-5 的体系中，产物将是丝光沸石[$Na_2Ca(AlSi_5O_{12})_4 \cdot 12H_2O$]和石英，而无 ZSM-5 生成。而在相似的情况下十烃季铵($Me_3N(CH_2)_{10}NMe_3$)是生成 ZSM-5 的模板剂。计算机分子模型模拟结果表明，六甲基季铵的作用是因为-$(CH_2)_6$-链太短，不能允许两端的三甲基铵基团同时处于孔道的交叉处，而它们在 ZSM-5 快生长面的键合作用更有效地阻止了 ZSM-5 的生成。

7.有机胺的辅助作用 某些短链的有机胺在沸石合成中起着多种作用：(1)作为碱，提高体系的 pH 到 10-12，此范围有利于沸石的迅速成核和生长；(2)一定程度的模板作用，尤其是与强模板剂一起使用，如与四丙基铵(TPA)一起合成 ZSM-5；(3)避免引进无机阳离子；(4)配位作用，增大某些金属离子的溶解度，使其易于进入骨架，如各种杂原子分子筛的合成。

8. 晶种 晶种对某些分子筛的生成有决定性作用，尤其是在轻微过饱和度下，直接成核不能发生，晶种提供全部生长面，也可能诱导成核。晶种的加入还会缩短晶化时间和抑制杂晶的生长。

四、沸石合成的可能规律

研究沸石水热合成的主要困难是影响反应的因素太多，以及它们的影响方式不是十分清楚。典型的因素包括：温度、时间、反应物源和类型、pH 值、使用的无机或有机阳离子、陈化条件、反应釜等等。而各因素之间彼此常相互关联，因此单独地研究一个因素对合成的影响通常是相当困难的。但依然可以从实验中获得一些合成规律。

1. 反应物 起始原料：硅源、铝源、金属离子、碱和水。有时某些添加剂(如有机模板剂)是必需的。最常用的硅源包括硅酸钠固体、溶液或无定形氧化硅。铝源有铝酸钠、氢氧化铝、硫酸铝、硝酸铝、异丙醇铝等。碱金属、碱土金属常以氢氧化物形式加入。粘土可以作为硅源或铝源，它们可以被直接使用或经过处理后使用。

影响硅酸盐或硅铝酸盐溶解度的主要因素有：pH、离子强度、水量和温度。不同的硅源或铝源具有不同的溶解度，会影响反应动力学，影响晶体尺寸大小，甚至得到不同的晶相。有时使用特定的硅源或铝源能容易避免出现杂晶。因为硅酸盐或硅铝酸盐在溶液中达到平衡需要很长时间，早在达到平衡之前成核和生长过程就开始了。溶解度大的硅源或铝源(导致大的过饱和度)有利于生成较小的晶体，而低溶解度的硅源或铝源有利于生成大晶体。

2.硅铝比 凝胶的硅铝比对最终产物的结构和组成起着决定性作用，通常，产物的硅铝比不同于反应混合物的硅铝比，多数情况下是多余的氧化硅留在溶液中。并不是所有沸石的低硅和高硅形式都能被合成出来。事实上，到目前为止，只有方钠石的硅铝比范围可以从 1 到无穷大。但方钠石算不上一个真正的沸石，应该是一个类长石。能够在较宽的 Si/A1 比范围内合成的沸石有镁碱沸石(FER)(Si/A1 从 5 至无穷大)和β沸石(Si/A1 从 3 至无穷大，低硅组成的骨架只存在于天然矿物，实验室合成的β沸石硅铝比一般高于 10，合成后铝化能够降低硅铝比至 4 左右)。

晶体的成核和生长常常需要不同硅铝比的无机结构单元，因此即使在同一晶体中不同的区域可能有不同的硅铝比。对于高硅沸石合成，晶化速度随凝胶的铝含量增加而减小。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

3.陈化与晶化温度及升温速度　温度是沸石合成中重要影响因素之一。高水含量的沸石一般要求低温合成，而低水含量的沸石一般要求高温合成。水的自生压力随温度升高而升高。高温高压倾向于生成较低孔隙度和较低水含量的沸石甚至致密相。例如，A 型沸石和 X 型沸石有很高的孔隙度(可达 50％)，通常是在较低的温度(100℃左右)下合成，而高温(例如 351℃)常常生成致密相。

低温(如室温)陈化能提高成核速度，这相当于低温反应，而室温下生长速度可以被忽略。陈化不但可以应用于低硅沸石(如 A 与 X)也可用于高硅分子筛(如 TS-1)。

通常温度升高引起的晶体生长速度变化要比成核速度的变化大得多。因此，高温下较易得到大晶体。此外，温度也会影响晶体的形貌，因为不同的生长面有不同的活化能，温度对其影响不一样。然而，需要注意的是反应中测量的温度并不是反应混合物的温度，而是烘箱或其它加热器的温度。由于不同的研究单位使用的加热器和控制器不尽相同，反应釜也不一样，因此反应混合物的升温速度和恒温范围也不尽相同，并且在多数情况下是不能控制的。

4.陈化与晶化时间　与热力学稳定的致密氧化物不同，分子筛材料通常是介稳相，可以转化成其它的晶相，因此陈化与晶化时间在沸石合成中是一个很重要的影响因素。分子筛的转化一般是由较疏松的结构向较致密的结构转化。因此，在沸石合成时，最终生成什么相，不能仅从热力学数据考虑，动力学可能起着更大的作用。一般认为，沸石合成遵循递次反应的 Ostwald 法则。即：初始介稳的相递次转化到一个热力学更稳定的相，最后直至生成最稳定的相。例如，增长反应时间可使 A 型沸石转化成更稳定的方钠石。

5.酸碱度　在沸石合成中，体系的 pH 值大小也会有较大影响。通常，碱度升高会缩短成核时间，加快晶化速度，但同时会降低产率。碱度强烈地影响硅铝酸盐的溶解度，如二氧化硅在 pH < l0 时溶解度很低，但随 pH 值升高而迅速提高。pH 值升高会导致溶液的过饱和度增加，并改变各种无机物种(如硅铝酸根阴离子)在溶液中的聚合态分布：硅酸根的聚合能力随着碱度升高而减弱，而铝酸根的聚合能力则基本上不随 pH 改变。因此 pH 值影响成核和晶化过程以及最终产物的结构，并且能改变晶体的尺寸及影响产物的形貌。

合成富铝沸石时需要高碱度。由于硅酸聚合时释放出一些 OH^-，从而使体系的碱度提高，导致晶体从内向外硅铝比降低。高碱度造成硅酸根的低过饱和度，易生成稳定的较致密的物相。强碱下硅酸盐难于完全聚合，产物晶体含有 SiO^-M^+缺陷。需要注意的是，在反应物组成中 OH^-/Si 比例只是代表反应物的比例，并不代表溶液中的 OH^-浓度。

6.无机阳离子　沸石合成中阳离子决定产物的结构和组成，有时只是一点点差异就能得到不同的产物。碱金属阳离子通常导致富铝沸石的生成。在沸石合成中碱金属的作用有：①作为碱源，通常是碱金属的氢氧化物；②有限的结构导向作用。不同的阳离子体系倾向于得到不同的晶相。

阳离子的空间效应和电荷效应都很重要。如在 Na 为阳离子的合成体系中，高 Si/Al 比的 Y 型沸石不如低 Si/Al 比的 X 型沸石容易合成，原因是 Y 型沸石不需要太多的钠离子来平衡骨架电荷、而沸石的内部空间(孔和笼)又需要无机或有机阳离子(模板剂)来填充。同样的原因高硅沸石和全硅分子筛只能在有机阳离子的存在下才能被合成出来，这是由于有机阳离子有较大的尺寸和较低的电荷密度，单位体积内电荷数较少，因此需要较低的骨架电荷来平衡。但是碱金属阳离子能够提高它们的晶化速度。如果很小心地控制反应组成配比和合成条件，从纯无机体系中也能合成出富硅沸石，例如在钠体系合成 ZSM—5。这类在纯无机体系合成高硅沸石(Si/A1＞20)的反应组成范围和条件很难控制，成功的例子也很少。与此相对应的是只有极少数的硅铝沸石(高骨架电荷)可以在纯有机模板剂(没有无机阳离子存在)的体系中合成。某些离子还会抑制特殊的晶体结构，例如钾离子不利于 A 型沸石，因此在低硅 X 型沸石(LSX)合成中需要加入钾离子以避免生成 A 型沸石杂晶。

7.水量与稀释　与其它影响因素相比，通常水量的变化对合成影响不大，稀释降低晶化速度，

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

生长快于成核，有利于大晶体生成。但 H_2O/Si 变化过大时(几十倍甚至几百倍)会影响各种物种在溶液中的聚合态和浓度，从而影响反应速度和产物结构，甚至影响晶化机理。

8.阴离子与盐　通常阴离子对硅铝沸石的合成影响不大，它们的影响常被忽略。但有些非常有意义的实验现象被观察到，少量的某些卤素和氮族元素的含氧酸阴离子能够促进沸石的成核和加速晶化，如高氯酸盐、氯酸盐、磷酸盐、砷酸盐等能大大缩短 ZSM—5 和 TS—1 等 MFI 材料的晶化时间。卤素离子($C1^-$、Br^-、I^-)能加速 X 型沸石和方钠石的晶化。对铝有配位能力的阴离子能提高凝胶活性物种的硅铝比，从而提高低硅沸石产物的硅铝比。电解质影响离子活度，加入盐会降低溶液的过饱和度，容易得到大晶体。盐有时也可以作为模板剂，尤其是方钠石(SOD)和钙霞石(CAN)的生成，阳离子和阴离子同时进入 SOD 或 CAN 笼中。A 型沸石合成体系中，来自铝源等的过量的盐容易导致方钠石的生成。

9.搅拌与静止　搅拌能有效的改变扩散过程和晶化动力学。搅拌体系合成的沸石晶体通常较小(如β沸石和 TS—1)。搅拌有时可有选择性地晶化，例如有这样一个反应体系，在搅拌下得到 A 型沸石而不搅拌则得到 X 型沸石。

五、沸石分子筛的非水体系合成

在水热合成沸石过程中，水作为溶剂的同时也常常作为孔道填充物来稳定多孔结构，水分子也参与了 T-O-T 键的水解和生成，并且水使整个反应混合物的粘度降低从而增大了反应物的活性。因此从某种意义上说，水不仅是溶剂而且也是反应物和催化刑。非水溶剂合成体系是用有机溶剂代替水(但允许少量的水作为反应物存在)，整个体系具有非水溶液的性质。

在水热合成体系中观察到的模板作用原理和生成机理也适于非水溶剂体系。与分子筛的水热合成相比，非水溶剂的合成研究仍然很少。但非水体系合成具有许多水热合成不具备的优势，已引起了广泛的研究兴趣。

溶剂的选择是能否成功合成分子筛的关键因素之一。在选择溶剂时应充分考虑溶剂和反应物之间的相互作用，因为其相互作用的大小是决定分子筛晶化的关键；同时，溶剂与模板剂之间的相互作用不应太强，否则将妨碍模板剂与无机物种的相互作用。一般来说，中等氢键的有机溶剂对分子筛合成较合适。

1985 年 Bibby 和 Dalc 首次从乙二醇体系中合成了全硅方钠石。徐如人教授等将此方法扩展到多种有机溶剂，合成了各种形貌的方钠石。生成方钠石需要尺寸合适的模板剂，它可以是有机溶剂本身，也可以是额外加入的另一种有机物。徐如人教授等在首次引入季铵盐模板剂合成了 Silicalite-1、ZSM-39 和 ZSM-48 后，又将这一合成体系扩展到低硅沸石合成，在丁二醇中得到了钙霞石(CAN)。徐文旸等则使用有机胺作为溶剂，也成功地合成了 ZSM-48 等沸石。Ozin 将氟离子引入非水合成体系，用吡啶和烷基胺为溶剂，获得了 ZSM-35 等特大晶体。然而，在多数溶剂热合成情况下，少量的水是必要的。水的存在有助于硅酸盐的溶解，尤其是在有机胺溶剂体系。此时，少量水作为反应物，以帮助无机物种的溶解、水解、扩散和聚合，而没有改变溶剂的非水性质。

目前溶剂热合成的最大优势是能容易地得到大单晶，因为高硅沸石在非水体系中的成核速度很慢，而生长速度与水体系相似。

徐如人教授等也将溶剂热合成方法引入到磷酸盐体系，他们使用二醇或醇类化合物等作为溶剂，成功地获得了一系列磷酸铝分子筛。最初的结果是合成了不同孔径的 $A1PO_4$-5、11 和 21 等磷酸铝分子筛，后来得到了一系列新结构，包括一维链、二维层和三维骨架结构，并且它们多数都能得到大单晶。在这些新结构中最引人注目的是 JDF-20。它是含有 20 元环的磷酸铝骨架，其 P/A1 是 6:5，而不是通常的 1:1。这是因为骨架中合有 P-OH，JDF-20 骨架是一阻断结构(有些磷连有 OH，因此只与 3 个铝相连)。JDF-20 合成使用了一个很简单的模板剂：三乙胺。但是 JDF—20 合成需要较小极性的溶剂，如二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇或 l，4-丁二醇，而高极性的溶剂(如乙二醇或乙醇)中在相同的合成条件下，使用同样的

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

反应组成只能得到 $A1PO_4$-5。另一个值得注意的是 JDF-20 可在焙烧过程中发生固相转晶生成 $A1PO_4$-5。

Ozin 认为多数磷酸铝分子筛结构是从四元环的链转化而来。使用四乙二醇作为溶剂，研究水对产物的影响发现：随着水量的增加，可依次获得下列产物：一个链状磷酸铝、JDF-20、一个片状磷酸铝和 $A1PO_4$-5。这些结构互相有着密切的关系。水的加入影响了铝源的溶解度和无机物种的水解。铝源和磷源在溶液中的主要物种是链状结构的$[A1P_2O_8H_2]^-$，这个链与质子化的有机胺 Et_3NH^+生成固体。随着水量的增多，$[A1P_2O_8H_2]^-$发生水解，生成各种新的结构。例如，水不多时，生成一个梯形的链，它与原始的$[A1P_2O_8H_2]^-$链一起生成 JDF-20 结构。水很多时，曲轴状的链状结构是主要的，它是生成 $A1PO_4$-5 所需要的前驱物。

徐如人等研究了二甲胺作为模板剂时 $A1PO_4$-21 在有机溶剂中的晶化机理，为了系统地研究有机溶剂的极性对晶化速率的影响，使用了一系列有机溶剂，如：乙二醇、二乙二醇、1，4-丁二醇和乙二醇单甲醚。在 $A1PO_4$-n 合成中涉及的一个反应是生成 A1-O-P 的脱水反应，有机溶剂的极性可影响晶化速率，$A1PO_4$-21 在纯水中的晶化速率明显地要比在任何有机溶剂中快得多。按照溶剂化效应的规则，如果反应速率随溶剂的极性增加而增加，则反应将是亲电过程而不是亲核过程，而 $A1PO_4$-21 的晶化速率随溶剂的介电常数增加而降低(水例外)，表明 $A1PO_4$-21 的生成是一个亲核过程，在此过程中需要有机胺模板剂来扩散电子。

此外，在合成磷酸铝分子筛的同时，徐如人等也将这一合成方法应用于磷酸镓分子筛的合成，得到 Cloverite 和 LTA 等结构。其他研究小组发展了这一方法，合成了包括 ULM-n 和取代的磷酸镓 CoGaPO-n 等分子筛。

由上述可见，溶剂热合成为多孔材料合成提供了另—个自由度：改变溶剂。通过选择不同的溶剂，人们可以更有效地控制合成。但溶剂热合成研究毕竟时间较短，因此不论新材料合成还是生成机理的研究，都还有待于进一步开发和探索。

§3.5　纳米材料的水热、溶剂热合成

纳米材料的水热合成始于 1982 年，这种方法简单，易于操作，因在密闭条件下进行合成，因此对环境友好。出现伊始就在世界范围内掀起了水热合成纳米材料的研究热潮。现在，纳米材料的水热合成技术已成为合成纳米材料的最重要的方法之一。相对于其他制备纳米粒子的方法，水热法制备的纳米粒子有极好的性能，如：纳米粉体纯度高，粒径小，粒度分布窄，团聚程度轻，晶粒发育良好，避免了因高温煅烧和球磨等后续处理引起的杂质和结构缺陷。因此，毫无疑问，水热合成法是一种非常有前途的纳米材料的制备技术。然而，水热合成也存在着一些缺陷，如不能通过水热方法来合成一些遇水分解或在水中不存在的物种。溶剂热合成技术则正好弥补了水热合成的缺点。从本质上来说，溶剂热合成技术是水热合成技术的发展。两者原理十分相似，同水一样，有机溶剂同时也起着传递压力、媒介和矿化剂的作用。

采用简单的水热、溶剂热技术，已合成了一系列的无机纳米粒子或纳米薄膜。如用水热法已成功地制取了 ZrO_2、TiO_2、CeO_2、SnO_2、$BaTiO_3$、$NiFe_2O_4$、$ZnGa_2O_3$、ZnS、β-In_2S_3、Bi_2S_3 等纳米粉体；ZnO、TiO_2、α-Fe_2O_3、SnO_2、Fe_3O_4、ZnS 等纳米薄膜，以及通过对溶液 pH 值的调节制备了β-Ag_2Se[21]微管状晶体和三元硫化物半导体纳米粒子。用溶剂热技术合成纳米粒子也取得了一批丰硕的成果，如谢毅等在乙二醇二甲醚体系中制备了 InP 和 InAlP 纳米晶，接着又在苯热体系中，用 $GaCl_3$ 和 Li_3N 为原料，在 280°C 下成功地合成了 30nm 的 GaN 纳米晶，并发现了只有在 37GPa 的高压下才能观察到的立方盐岩矿结构的亚稳相 GaN。论文发表在 Science 上引起国际上的广泛关注。李亚栋等在二甲苯体系中运用 Zn 粉共还原 $AsCl_3$ 和 $InCl_3$，在 180°C 的低温下成功地合成了 InAs 纳米晶；并开创了溶剂热条件下元素直接反应合成 II-VI 族一维纳米棒和量子点的新途径，提出了溶剂热合成液相络合分子模板自组装机制；随后在 Science 上发表了被审稿人评价为“稻草变黄金” 的研究论文：用金

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

属钠还原 CCl_4 的反应制备金刚石。俞书宏等建立了草酸盐-元素溶剂热反应的新路线，合成了一系列二元金属硫属化合物纳米晶，并成功地实现了对其形貌、尺寸和物相的有效控制。王文中等以金属卤化物、硒粉和 KBH_4 为原料，乙二胺等为溶剂，在常温常压下合成了硒化物纳米晶。钱雪峰等以甲苯作溶剂，通过对溶剂、反应温度的选择及体系氧化-还原气氛的调节合成了 Co_9S_8 和 CoS_2 纳米晶。胡俊青等则在有机溶剂中合成了一系列三元硫化物半导体纳米晶，并通过有机溶剂的选择和反应温度的调节有效地控制了部分产物的相转变。

自碳纳米管发现后，各种低维纳米材料的合成吸引了广泛的研究兴趣。作为纳米材料合成中最重要的方法之一的水热、溶剂热技术在各种低维纳米材料的合成中发挥了重要的作用。

一、纳米棒或线的水热、溶剂热合成

X. Wang 和 Y. D. Li 采用水热合成路线，在 180°C 的高压釜中反应 12h，成功地获得了稀土氢氧化物纳米线。其工艺过程为：将稀土氧化物首先溶于稀硝酸溶液中，再用 10%KOH 溶液调节体系的 pH 值，直至产生白色无定形的 $Ln(OH)_3$ 沉淀。搅拌十分钟后将此沉淀转移入高压釜中反应，即可获得单晶稀土氢氧化物纳米线。研究显示，KOH 的浓度对稀土氢氧化物纳米晶的形貌有较大的影响。当 pH 值在 6-7 之间时获得纳米片，9-10 之间时获得纳米线，KOH 的浓度为 5mol/L 获得纳米棒。如将上述稀土的硝酸溶液用 10%NaOH 溶液调节至合适的 pH 值后，加入一定量的 NaH_2PO_4，在相同的温度下水热处理 2 天，可获得各种稀土化合物磷酸盐纳米棒。利用相似的简单水热方法，他们还合成了亚稳态的 VO_2 纳米带和稳态的 V_2O_5 纳米带。

他们还根据MnO_4^-或Mn^{2+}的氧化还原性，设计了简单的水热方法，可控地合成了α、β、γ、δ-MnO_2纳米线或纳米棒；并讨论了氧化剂种类、反应的温度、无机阳离子浓度等对最终产物形貌和相态的影响。实验发现，所有MnO_2一维纳米结构都具有相似的形成过程：层状的δ-MnO_2起着重要的中间体作用。基于TEM观察和对中间产物的XRD分析，他们认为低维纳米材料的形成经历了一个旋转机制。Li等还在乙二醇或丙三醇体系中，于180-200°C下反应24h，制备了单晶的金属Bi纳米线。通过向体系中加入PVP、丙酮或水可以对产物的形貌进行控制，可获得纳米球、纳米带和纳米电缆等形貌。

在溶剂热合成制备低维纳米材料时，常用的有机溶剂是乙二胺。因为乙二胺是一个二齿配体，它能与金属离子形成稳定的螯合配离子，在纳米材料的合成中除起溶剂作用外，还起着控制产物形貌的模板剂作用，而螯合配离子的形成被认为是获得低维纳米材料的重要原因。但上述观点并没有得到实验的证实。为了探究乙二胺在低维纳米材料合成中的作用，J. Yang 等采用正丁胺为溶剂，从一个侧面证明了形成稳定的螯合配离子并不是获得低维纳米材料的唯一原因。而正丁胺分子只含有一个-NH_2，不能与金属形成螯合物。实验结果显示，在正丁胺体系中 CdS、CdSe、ZnSe、PbSe 等纳米棒都能被成功获得。实验还显示反应的温度在低维材料形成中，也起着相当重要的作用。在表面活性剂的辅助下还可以获得一些特殊的形貌。如 F. Gao 等采用十二硫醇辅助的溶剂热技术，以 $CdCl_2$ 和硫脲为原料，乙二胺为溶剂于 160°C 下反应 40h，成功地制备了多臂 CdS 纳米棒。

H. L. Liu 等在 PVP、CTAB 等表面活性剂的辅助下，于 70°C 下用水合肼还原金属镍盐，获得了针状的 Ni 纳米棒。C. H. Yan 等[46]采用水热微乳液技术合成了 SnO_2 纳米棒。其工艺过程为：首先称取 1.44gSDS 溶于 10.2mL 正己烷和 3.0mL 正己醇的混合溶剂中，接着加入 2.0mL$Sn(OH)_6^{2-}$溶液($SnCl_4$(0.5M)/NaOH(5.0M) = 1:3(体积比))并超声数分钟形成微乳液，将此微乳液转移到高压釜中于 200°C 下反应 18h，成功地获得了单晶 SnO_2 纳米棒。研究显示，起始 NaOH 和 $SnCl_4$ 的摩尔比对最终产物的形貌有较大影响。S. H. Yu 等以水和二乙基三胺(DETA)的混合溶剂为反应介质，$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 NH_2CSNH_2 分别为锌源和硫源，于 180°C 下反应 12h 成功地制备了 ZnS 纳米带。研究显示，改变水和二乙基三胺的体积比，可以控

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

制终产物的形貌：水/二乙基三胺为 1:2.5 时，产物为纳米带；体积比为 1 或 4 时，产物分别为纳米片组成的球形花或纳米球；当溶剂中二乙基三胺进一步增加时，将获得包覆 ZnS/DETA 复合材料的 ZnS 纳米带。

二、纳米管的水热、溶剂热合成

A. W. Xu 等以 Dy_2O_3 粉末为原料，在 160°C 的高压釜中反应 48h，成功地制得了 $Dy(OH)_3$ 纳米管，并在 450°C 下灼烧 6h，使 $Dy(OH)_3$ 纳米管成功地转变成 Dy_2O_3 纳米管。利用同样的方法，该课题组还成功地获得其他稀土氢氧化物和相应的氧化物纳米管，包括 $Tb(OH)_3$、$Y(OH)_3$ 和 Tb_4O_7、Y_2O_3 纳米管。M. S. Mo 等通过 Na_2TeO_3 的原位歧化作用，在 25%的氨水体系中水热 180°C 下反应 36h，可控地合成了单质碲纳米管和纳米带。并根据 TEM 观察结果得出纳米管是由纳米带卷曲而成的结论。

X. Wang 等根据层状化合物易成管的特点，设计了一个简单的水热插层路线，利用层状的α-$NaMnO_2$ 在水热条件下发生歧化反应的性质，于 120 - 140°C 的水热体系中反应 4 天，成功地获得了δ-MnO_2 纳米管。Y. Xie 等采用表面活性剂辅助的乙醇热路线成功地制备了 PbX(OH) (X=Cl, Br, I)微管。他们的工艺过程如下：将 $PbAc_2{\cdot}2H_2O$、NaX(X=Cl, Br, I)、Triton X-100 按摩尔比 1:2:1 依次加入含有乙醇的反应釜中，然后在 180°C 下分别反应 72、48、12 小时，即可获得产物。

此外，利用水热、溶剂热技术也能合成一些其他形貌的低维纳米材料。如 Z. Liu 等通过表面活性剂辅助的水热合成技术获得了金属 Ni 纳米带。Q. Peng 等设计了一个还原路线，以 Na_2SeO_3 和 ZnO_2^{2-}为硒源和锌源，水合肼为还原剂，在 100-180°C 间反应 2h，成功地合成 ZnSe 空心微球。Y. Cheng 等以 PEG-400 为表面活性剂，MoO_3、NaOH、醋酸铅为原料，在 160°C 下反应 20h，制备了树枝状分形的 $PbMoO_4$ 纳米晶。S. H. Yu 等进一步发展了水热合成技术，他们设计了一个新颖的水热-碳化反应成功地合成了 Ag/C 纳米同心电缆。其实验工艺过程如下：在搅拌条件下，先将 5g 定粉溶解在 40mL80°C 二次蒸馏水中，再另取 5mmol$AgNO_3$ 溶解在 10mL 二次蒸馏水中，将上述两溶液混合在高压釜中，在 160°C 下反应 12h。

三、微晶或单晶材料的水热、溶剂热合成

水热、溶剂热合成技术也能合成许多其它的微晶或单晶材料。如将等摩尔的 CaO 和 SiO_2 组成的混合物，置于 150-300°C 下反应一段时间可获得硬硅酸钙石($Ca_6Si_6O_{17}(OH)_2$)。利用水热法也可制备石英晶体：将一定量的 SiO_2 和 1.0-1.2mol/L NaOH(用作矿化试剂)溶液装入高压釜中(装填度 80-85%)，加热，控制反应釜下半部(溶解区)温度在 360-380°C 之间，上半部(结晶区)温度在 330-350°C 之间，釜内压力约 1500kg/cm^2。此时，在反应釜的下半部是 SiO_2 的饱和溶液，上升到上半部时，因温度降低而使 SiO_2 呈过饱和状态，从而导致α-SiO_2 单晶的生成。水热法是目前制备适用于光学仪器和压电晶体元件的大块优质水晶的唯一方法。此外，用水热法还可制备出其他高质量的单晶材料，如刚玉(α-Al_2O_3)、Cr^{3+}掺杂的α-Al_2O_3 及在酸性溶液中生长的 Au、Ag、As、Te、CuO 等单晶。

Y. H. Ni课题组也积极开展水热、溶剂热技术制备半导体纳米、微米材料的研究。如根据Pb^{2+}可与$S_2O_3^{2-}$形成配离子的特性，设计了一个简单水热体系，以$Pb(CH_3COO)_2$、$Na_2S_2O_3$为起始反应物，当Pb^{2+}与$S_2O_3^{2-}$的摩尔比为1:4时，在100°C下反应5h，成功地制备了具有魔方结构的PbS微晶。研究显示，在其他条件恒定时，改变Pb^{2+}与$S_2O_3^{2-}$的摩尔比对产物的形状有较大的影响。当$Pb^{2+}/S_2O_3^{2-}$ = 1:1时产物的形貌为三棱柱；1:2时则为立方体；1:3时魔方结构开始形成；1:4时形成完美的魔方结构状晶体。反应温度是影响产物形貌的另一个重要因素。当保持原料摩尔比$Pb^{2+}/S_2O_3^{2-}$=1:4恒定，反应温度降低到80°C下反应5h，所得产物为花瓣状晶体；温度升高的120°C或150°C时，皆获得微米级PbS立方块，温度越高，尺寸越大。研究不同水热反应时间下产物的形貌，可以了解终产物的形貌演化过程。当保持原料摩尔比

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$Pb^{2+}/S_2O_3^{2-}$=1:4、反应温度100°C恒定，反应一个小时后所得产物为小立方体和棒状粒子；3小时后，花瓣状产物生成；反应5小时，获得魔方状结构的产物；继续延长反应时间到10小时，将获得大块立方体产物。表明PbS晶体的生长经历了小立方体(或棒状粒子)、花瓣状产物、魔方状结构的产物、最终获得大块立方体产物。这符合立方相晶体的生长习性。此外，不同的起始浓度、铅离子源对产物的形貌都有影响。当起始浓度是原来的2倍时，产物为花形晶体，而起始浓度是原来的1/2时，产物为立方块状晶体；若用硝酸铅代替醋酸铅作为铅离子源，可获得花状晶体为主的PbS，用硫酸铅代替醋酸铅作为铅离子源，则可获得PbS立方体状晶体。上述实验事实说明，在水热条件下，各种实验条件对产物的形貌有较大的影响。

四、无机材料的离子液体热合成

离子液体(ionic liquid)作为一种变通的溶剂介质，在合成、催化、分离和电化学等领域已吸引了广泛的研究兴趣。和传统的溶剂体系相比较，离子液体提供了一种完全不同的化学环境，从而对化学反应的过程产生独特的影响。由于离子液体具有非常低的蒸气压、高的极性和热稳定性等特性，使它在无机材料合成领域有广阔的应用前景。研究显示，离子液体不仅仅对反应前驱体是功能性的溶剂，对孔状材料的合成也是好的模板。如 Cooper 等以咪唑类的离子液体为溶剂，成功地合成了几种磷酸盐基的沸石分子筛。H. G. Zhu 等报道了以含锌的离子液体做前驱体和溶剂，用离子热法合成了 ZnO 纳米晶，并考察了各种反应条件对产物形貌的影响。他们的实验工艺包括两个部分：含锌离子液体的合成和 ZnO 超结构的制备。为了获得含锌的离子液体，他们将过量的烷基胺逐滴加入到 $Zn(NO_3)_2$ 水溶液中，首先会产生一种白色的沉淀，接着沉淀逐渐溶解形成澄清透明的溶液，表明形成了含锌的配离子 $Zn(NH_2\text{-}R)_4^{2+}$。将此配离子与 $LiTf_2N[NTf_2^- = -N(SO_2CF_3)_2]$溶液按 Zn^{2+}/ NTf_2^- = 1:2 充分混合后，静置，得两相分层。下层为前驱体离子液体 $Zn(NH_2\text{-}R)_4(NTf_2)_2$。经分离、洗涤、干燥后获得前驱体。然后，在搅拌下逐滴将 0.1mL 的氢氧化四甲基铵的甲醇溶液滴入所得前驱体中，继续搅拌 10-30min 直至形成一透明的溶液。然后室温真空下蒸发掉甲醇，所得溶液在设定温度下反应几个小时，这获得了 ZnO 纳米超结构。

实验表明，当配体分别为甲胺、乙胺、丙胺、丁胺和辛胺时，所得 ZnO 粒子的形貌都不相同。温度对终产物的形貌也有较大的影响。当配体为甲胺时，70°C 下获得的 ZnO 形貌为花状，这些花是由尖端细的纳米条带所组成；而 160°C 下所得产物的形状象香蕉，这是由微米级的双锥形棒组装而成的；110°C 时所得的 ZnO 产物形貌是由许多纳米片形成的球。当配体为丙胺时，温度对产物形貌的影响更加微妙，随着温度的升高，“花瓣”的数目减少，对称性提高，结晶性提高(由多晶转化为单晶)。

碱的浓度对最终产物的形貌也有影响。当$[OH^-]/Zn^{2+}$从 1/10，经 1/5 变化到 1/2.5 时，终产物的形貌从像花状的结构逐渐变化到像珊瑚状结构，最后变成不规则的粒子。但研究显示，独自改变时间对产物的形貌没有较大的影响。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

第四章 几种典型的无机化合物的合成

§4.1 p酸配合物的合成

在经典配合物中，充当配体的只能是 Lewis 碱，而含有π键的物质作为配体时，不但有孤电子对可与中心原子形成σ配键，而且还具有空的π轨道，能接受中心原子外层轨道的电子，形成反馈π键，因此它既是 Lewis 碱，又是 Lewis 酸。这种能形成反馈π键的配体被称为π酸配体，如 CO、CN^-、NO、RNC、R_3P、RAs、bipy、phen 等，所形成的配合物称为π酸配合物。与经典配合物相比，π酸配合物有如下一些特点：

(1)配体除能提供孤对电子与中心原子成σ键外，还可形成反馈π键；

(2)中心原子是具有多个 d 电子的低氧化态(零或是负的表观氧化态)的过渡金属。

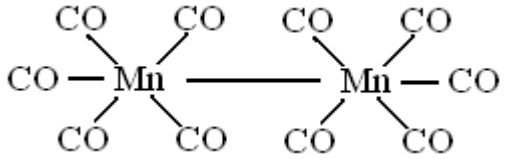
这两个特点是相互依从的。只有π酸配体才能稳定低价金属，才会移去低价金属上积累的过多电荷，从而生成稳定的配合物。

π酸配合物中最典型的是金属羰基配合物，它是由 CO 分子和低氧化态(+1，0，-1)过渡金属形成的配合物。在理论研究和实际应用方面都有重要的意义。

一、18 电子规则

金属羰基配合物的发现，引起人们极大的兴趣。为什么中性的 CO 能与低氧化态的过渡金属形成稳定的羰基配合物?人们很早就认识到，当一种原子通过与其他原子共用电子而形成配合物时，如果该原子在自身周围积集的电子数等于一种稀有气体的电子数时，则这个配合物将会很稳定。假定中心金属原子被足够多的配体所包围，以便金属原子周围的电子数等于一种稀有气体的电子数，则包围在中心金属原子周围的电子数叫做它的有效原子序数(effective atomic number)。早在 l927 年，英国牛津大学的 N. V. Sidgwick 教授就提出用有效原子序数规则，即 EAN 规则来解释金属羰基化合物的稳定性，这就是著名的 18 电子规则。

该经验规则认为：金属原子形成羰基配合物后，若其核外电子总数等于该金属所在周期最后一个稀有气体的原子序数时，则该配合物是稳定的。如 $Ni(CO)_4$ 中，Ni 原子核外电子总数为 36，与同周期的 Kr 原子序数相同，所以 $Ni(CO)_4$ 为稳定的配合物。若只考虑中心原子的(n-1)d、ns 及 np 电子参与键合，则当金属的价层电子数与配体提供价电子数的总和为 18 时，所形成的配合物稳定，所以该规则又称为 18 电子规则。如 Fe 原子价电子数为 8，尚缺 10 个电子，故有 5 个 CO 分子与 Fe 原子结合，形成稳定的配合物 $Fe(CO)_5$。倘若金属原子的价电子数为奇数，无论多少个 CO 分子与之配位，电子总数不能成双，故要求金属与金属之间成键共用一对电子或与具有奇数价电子的配体结合。如 Mn 价电子数为 7，当它与 5 个 CO 分子配位时，还必须形成一个 Mn—Mn 金属键，即通过二聚作用生成 $Mn_2(CO)_{10}$ 才能满足 18 电子规则。其分子结构为：



又如$[Co(CO)_3NO]$中 Co 的价电子数为 9，配体提供 9 个电子，满足 18 电子规则(其中 NO 为三电子配体)。

从分子轨道理论看，过渡金属原子的 9 个价层轨道，与配体轨道组合最多可得到 9 个成键分子轨道和 9 个反键分子轨道。当 9 个成键分子轨道都填满电子时，对降低体系能量最为有利。如有过多的电子，则要填入反键轨道，显然体系是不稳定的，这就是 18 电子规则的分子轨道理论依据。

对于平面正方形的金属有机化合物，虽然只进行四配位，但由于 d_{z^2} 是非键轨道，所以

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

价电子数等于 16 也是相当稳定的。

利用 18 电子规则，可以预料金属羰基配合物中 CO 分子的个数以及配合物的几何构型。如 Cr 原子的价电子数为 6，要使价电子数达到 18，必须要有 6 个 CO 分子配位，故这种配合物呈八面体结构。根据 18 电子规则，具有等电子结构的原子或离子应当结合相同数目的 CO 分子并具有相同的几何构型。如：

八面体：$V(CO)_6^-$、$Cr(CO)_6$、$Mn(CO)_6^+$

三角双锥：$Mn(CO)_5^-$、$Fe(CO)_5$

四面体；$Co(CO)_4^-$、$Ni(CO)_4$

当进行羰基取代反应时产物也遵循 18 电子规则。如：

$$Ni(CO)_4 + 2PPh_3 \rightarrow Ni(CO)_2(PPh_3)_2 + 2CO$$

18 电子规则除可用于羰基配合物外，还广泛应用于过渡金属的有机化合物。但有不少例外，如 $V(CO)_6$ 为 17 电子结构，$Fe(C_5H_5)_2$ 的价电子总数为 20 亦稳定。这就说明：金属的配位和空间构型与金属的实际价态、配位体和性质、浓度、溶剂等其他因素相关。该规则对较大的多核金属簇状化合物不适用。

二、羰基配合物的成键特征

18 电子规则虽能指出金属羰基配合物是否稳定，但无法从理论上说明中性的 CO 分子能与低氧化态的金属原子形成稳定配合物的原因。因为 18 电子规则仅仅是一经验规律，为此必须深入研究羰基配合物的成键特征。

由这种反馈π键的成键模型，可以预测：

①d 轨道中不含非键电子的金属不易形成羰基配合物；

②氧化态低，d 电子数多的金属容易形成稳定的羰基配合物。

三、羰基配合物的合成方法

CO 是最重要的π酸配体，它能和许多金属结合生成金属羰基配合物。其中包括单核和多核羰基配合物。这里主要介绍单核羰基配合物的制备方法。

(1)金属与 CO 直接合成

多数羰基配合物可以用新还原出来的金属粉末和 CO 直接反应而制得。1890 年 Mond 在常温常压下，通过 CO 作用于细微粉末状的镍粉，首先制得了 $Ni(CO)_4$：

$$Ni + 4CO \rightarrow Ni(CO)_4$$

$Fe(CO)_5$ 的制备比镍困难些，需在 473K 和 10^4kPa 下进行：$Fe + 5CO \rightarrow Fe(CO)_5$。其他过渡金属皆须在较高温度和较高压力及有催化剂的条件下才能与 CO 反应，故它们的羰基配合物一般要用间接的方法制取。

(2)在 CO 气氛中利用其他还原剂还原金属化合物

在这类反应中，常用的还原剂有活泼的金属钠、锌、氢气、烷基铝或格氏试剂等。其反应实例有：

$$MoCl_2 + 3Na + 6CO \rightarrow Mo(CO)_6 + 3NaCl$$

(3)利用歧化反应来制备

如用 CO 与氰化镍(I)反应，可制得 $Ni(CO)_4$ 及氰化镍(II)：

$$2NiCN + 4CO = Ni(CO)_4 + Ni(CN)_2$$

(4)利用羰基配合物来制备新的羰基配合物

利用羰基配合物的取代反应还可用来制取混配型羰基配合物。如：

$$Ni(CO)_4 + PR_3 \rightarrow Ni(CO)_3(PR_3) + CO$$

$$Cr(CO)_6 + C_6H_6 \rightarrow Cr(CO)_3(C_6H_6) + 3CO$$

四、羰基配合物的性质和应用

自 1890 年发现 $Ni(CO)_4$ 以后，许多过渡金属的羰基配合物陆续被制备出来，迄今为止，

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

几乎所有的过渡元素的羰基配合物都已制得。羰基配合物是典型的共价化合物，一般都可溶于非极性的有机溶剂中，且熔点低，易升华，挥发性较大。

羰基配合物除 $V(CO)_6$ 和钴的羰基配合物以外，其他的在空气中都可以稳定存在，但易受热分解。在处理液态的 $Fe(CO)_5$、$Ni(CO)_4$ 时，更应小心。因为它们有毒，与空气混合时会发生爆炸。

羰基配合物的反应繁多，其中主要的反应有下列几种类型：

(1)氧化还原反应

金属羰基配合物既可被还原为羰基阴离子，也可被氧化为阳离子羰基配合物。

$Fe(CO)_5 + 3OH^- \rightarrow [HFe(CO)_4]^- + CO_3^{2-} + H_2O$

$Co_2(CO)_8 + H_2 \rightarrow 2HCo(CO)_4$

$Fe(CO)_5 + Br_2 \rightarrow Fe(CO)_4Br_2 + CO$

(2)取代反应

这是羰基化合物普遍而最重要的一类反应，即羰基配合物中的 CO 易被其他的配体如 PPh_3、PX_3、R_2S 或一些不饱和的有机化合物如 C_6H_6、$C_5H_5^-$等所取代。取代反应完全符合 EAN 规则。所有这些配体或配位原子都具有空的轨道可接受过渡金属原子的 d 电子而形成反馈π键。

$Ni(CO)_4 + PPh_3 \rightarrow Ni(CO)_3(PPh_3) + CO$

$Cr(CO)_6 + C_6H_6 \rightarrow Cr(CO)_3(C_6H_6) + 3CO$

从羰基配合物出发可以制备多种多样的羰基衍生物。近几十年来，大量的有机金属羰基化合物的合成，使之很难区分哪种是无机或有机化合物，其应用范围也在不断扩大，有力地促进了羰基配合物迅速发展。羰基配合物的用途大致可分为如下几点：

(1)金属的提纯，如纯铁、纯镍的制备是先使铁、镍生成挥发性的 $Fe(CO)_5$、$Ni(CO)_4$，与杂质分离后再加热使羰基配合物分解而获得纯金属。

(2)制备羰基衍生物，羰基配合物中的 CO 易被其它的基团所取代，故可用来制备羰基衍生物。生成的羰基衍生物中有的是性能优良的催化剂，如：铑的羰基衍生物 $Rh(CO)_2I_2$ 能催化甲醇和 CO 反应生成醋酸。原本此反应需在高温高压下进行，在 HI 的存在下使用 $Rh(CO)_2I_2$ 作催化剂后。

(3) 用作抗震剂。

§4.2 金属夹心配合物的制备

环戊二烯基，又称茂基($C_5H_5^-$)。它与金属离子形成的化合物，称为金属茂化合物。1951 年首次合成了二环戊二烯铁，亦称二茂铁 $Fe(\eta^5—C_5H_5)_2$。由于其特殊的夹心结构和特别高的稳定性，而引起了人们广泛的研究兴趣。其后，$V(\eta^5—C_5H_5)_2$、$Cr(\eta^5—C_5H_5)_2$、$Mn(\eta^5—C_5H_5)_2$、$Co(\eta^5—C_5H_5)_2$ 和 $Ni(\eta^5—C_5H_5)_2$ 等金属茂化合物，以及与它们类似，但环中碳原子数不同的 $M(\eta^n—C_nH_n)_2$，如 $Cr(\eta^6—C_6H_6)_2$ 和 $U(\eta^8—C_8H_8)_2$ 等相继合成，这些分子在结构上的一个共同点是，金属原子对称地“夹”在两个平行碳环体系之间，所以该类化合物亦称金属夹心型配合物。除了同环的双环体系之外，现在还知有单环体系(如$[NiNO(C_5H_5)]$和$[Cr(CO)_3(C_5H_5)]$等)、混环体系(如$[V(C_5H_5)(C_7H_7)]$乃至多环体系如($[Ni_2(C_5H_5)_3]^+$)的夹心配合物。因此，从广义上来说，夹心配合物需符合以下两个条件：

(1)分子中必须有两个 C_nH_n 环；

(2)金属原子处于环的 n 重对称轴上，等价地与环中所有的碳原子结合。

一、二茂铁的性能、结构与成键

1.性质和应用

二茂铁(Ferrocene)是桔红色固体，易升华，熔点 446K。隔绝空气加热至 773K 都不分解，因此它是一种稳定的共价化合物。不溶于水，能溶于乙醇、乙醚和苯等有机溶剂。二茂铁是反

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

磁性的，但易被氧化成顺磁性$[Fe(C_5H_5)_2]^+$。与 10%NaOH 及浓盐酸均不反应，但能溶于稀 HNO_3 和浓 H_2SO_4 中，溶液呈深红色且具有强蓝色荧光，该溶液能使 $KMnO_4$ 溶液褪色。二茂铁中的环戊二烯的性质类似苯，与亲电试剂反应时比苯还活泼。

二茂铁是夹心配合物中最重要的一个，它及其衍生物可用作火箭燃料等的添加剂，以改善燃料的燃烧性能；还可用作汽油抗震剂、硅树脂和橡胶的熟化剂、紫外光的吸收剂等。

2.结构和成键

一个金属原子如何会对称地和两个平行的碳环体系联系在一起?为此必须搞清楚二茂铁的结构和成键情况。含平面的 $C_5H_5^-$的环戊二烯基化合物的结构与其结合的金属原子有关，通过 X 射线衍射的研究得知，二茂铁是夹心型结构，固态时二茂铁中两个茂环的相对取向呈交错型(staggered)，属 D_{5d} 点群，即其中的一个环相对转动了 36º。气态时环的相对取向是重叠型(eclipsed)，属 D_{5h} 点群。

对于二茂铁的键合情况，研究得较为深入。一般认为，它是利用环戊二烯的π分子轨道和金属原予的 s、p、d 轨道重叠成键的。其具体成键方式包括：

第一步，把 $C_5H_5^-$环中五个碳的 pπ轨道线性组合成五个非定域的分子轨道。其分子轨道按能级及对称性可分为三类：一类是能级最低的，没有节面的α轨道(轨道数：一个)，称为σ轨道。第二个是一个节面的一组二重简并能级稍高的 e_1 轨道，称为π轨道。第三类是有两个节面的一组二重简并的 e_2 轨道，称为δ轨道。

第二步，把两个 $C_5H_5^-$环上的五个非定域的分子轨道按对称性匹配组成 10 个配体群轨道。例如，两个茂环中的σ(环 I)轨道和σ(环 II)轨道对称性匹配，可经线性组合成α_{1g}成键轨道和α_{2u}反键轨道两个配体群轨道。同理，可以得到其他八个配体群轨道，即 e_{1g}、e_{1u}、e_{2g}、e_{2u} 等轨道。

第三步，配体群轨道和铁原子轨道按能级能量近似和对称性匹配组合成二茂铁的分子轨道。因其分子轨道中无单电子，故二茂铁是反磁性的。

二、金属夹心式化合物的合成反应

金属夹心式化合物的合成方法很多，现选择若干有代表性的合成反应扼要介绍如下：

1. 格氏试剂反应：

$$FeCl_2 + 2C_5H_5MgBr \xrightarrow[N_2]{乙醚} Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2 + MgBr_2 + MgCl_2$$

$$2Co(C_5H_7O_2)_3 + 4C_5H_5MgBr \xrightarrow[N_2]{苯} [Co(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]Br + MgBr_2 + 3Mg(C_5H_7O_2)_2$$

2. 碱金属环戊二烯盐的反应：

$$FeCl_2 + 2NaC_5H_5 \xrightarrow[THF]{苯} Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2 + NaCl$$

$$UCl_4 + 4KC_5H_5 \longrightarrow U(\eta^5\text{-}C_5H_5)_4 + 4KCl$$

若反应物是水合氯化亚铁，则必须在二甲亚砜等溶剂中，用 KOH 作环戊二烯的质子脱除剂和反应中的脱水剂，才能制得二茂铁：

$$2C_5H_6 + 8KOH + FeCl_2\cdot 4H_2O \xrightarrow[亚砜]{二甲} Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2 + 2KCl + 6KOH\cdot H_2O$$

3. 金属与环戊二烯直接反应：

$$2Na + 2C_5H_6 \xrightarrow[THF]{共煮} 2Na(\eta^5\text{-}C_5H_5) + H_2\uparrow$$

$$Mg + 2C_5H_6 \xrightarrow{500\text{-}600℃} Mg(\eta^5\text{-}C_5H_5) + H_2\uparrow$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$2C_5H_6 + Fe(粉) \xrightarrow[N_2]{300℃} Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2 + H_2\uparrow$$

4. 胺类的反应：

$$FeCl_2 + 2C_5H_6 + 2(C_2H_5)_2NH \xrightarrow{过量胺} Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2 + 2(C_2H_5)_2NHCl$$

5. 金属羰基化合物的反应：

$$Fe(CO)_5 + 2C_5H_6 \xrightarrow[加热]{回流} Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2 + 5CO\uparrow + H_2\uparrow$$

$$Co_2(CO)_8 + 2C_5H_6 \xrightarrow[光]{苯} 2Co(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2 + 4CO\uparrow + H_2\uparrow$$

6.二苯铬的合成：将铝粉、无水 $AlCl_3$、无水 $CrCl_3$ 和苯混合在密闭的容器中进行反应，先生成一种 Cr(I)的中间产物，然后再以连二亚硫酸盐等强还原剂处理，则可制备化合态为零的二苯铬配合物。这种方法称为铝还原法(由 Fisher 发展)

$$3CrCl_3 + 2Al + AlCl_3 + 6C_6H_6 \rightarrow 3[Cr(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2]^+ + 3AlCl_4^-$$

$$[Cr(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2]^+ \xrightarrow{+ClO_4^-} [Cr(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2]ClO_4 \xrightarrow[OH^-]{S_2O_4^{2-}} [Cr(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2]$$

三、二茂铁的制备

1. 基本原理

环戊二烯是一种弱酸(pKa ≈ 20)，同许多碱可生成对称的环戊二烯离子 $C_5H_5^-$的盐。与其它“夹心”化合物的环体系一样，这种离子具有类似于“芳香族”的六个π电子。由于 $C_5H_5^-$离子的固有稳定性，可同 Fe^{2+}离子形成二茂铁。二茂铁为橙色晶体，熔点为 173-174℃，有如樟脑的气味，它能溶于大多数有机溶剂中，但基本上不溶于水。二茂铁极易氧化为蓝色的 $Fe(C_5H_5)^+$离子。二茂铁的红外光谱、紫外光谱都已有详细研究。在乙醇和已烷中，其紫外光谱分别在 325nm(ε＝50)和 440nm(ε＝87)处具有极大吸收值，并在 225nm(ε＝5250)处有一短波的吸收峰。二茂铁的红外光谱可用 CCl_4 或 CS_2 做溶剂，或用 KBr 压片来检测。

制取二茂铁的方法虽然很多，但最一般的方法是用碱金属环戊二烯基衍生物同氯化亚铁反应。本实验是依下式合成的：

$$8KOH + 2C_5H_6 + FeCl_2 = Fe(C_5H_5)_2 + 2KCl + 6KOH\cdot H_2O$$

也可用乙二胺代替 KOH 来制备：

$$2C_5H_6 + H_2NCH_2CH_2NH_2 + FeCl_2 = Fe(C_5H_5)_2 + H_2NCH_2CH_2NH_2\cdot 2HCl$$

这里采用的合成方法的优点是使环戊二烯脱除质子简单化了。KOH 既用作脱质子试剂，也是一种脱水剂。

2. 实验部分

(1)仪器与试剂　仪器有三颈磨口圆底烧瓶(150mL)、电磁搅拌器一套、漏斗(50mL)、玻璃砂漏斗(粗孔隙)、汞计泡器和表面皿(8cm)。

试剂需要 1, 2-二甲氧基乙烷、KOH(AR)粉末、环戊二烯(最好为二环戊二烯的热分解产物)、$FeCl_2 \cdot 4H_2O$(AR)、二甲基亚砜、6MHCl 和蒸馏水。

(2)实验步骤　在一只 150mL 三颈圆底烧瓶中放入一个电磁搅拌棒，并将烧瓶的一个侧颈同 Cl_2 钢瓶相接。在烧瓶中装入 40mL1, 2-二甲氧基乙烷和 18gKOH 粉末(愈细愈好，直径小于 0.5mm)。通入 Cl_2，并在缓慢搅拌的同时加入 5mL 环戊二烯。将另一个侧颈用塞子封紧，并打开主颈口上分液漏斗的活塞。继续通入 Cl_2，赶走烧瓶中的空气。当断定有 99%的空气已从烧瓶中排出时，关闭此活塞。将 4g $FeCl_2\cdot 4H_2O$ 溶在 20mL 二甲亚砜(注意！勿使皮肤接触此物)中，再倒入分液漏斗内。将汞计泡器中的出气管口提高到汞液面上，使反应器内的压力同大气压力平衡，将混合物猛烈搅拌，10min 后，开动分液漏斗活塞，一滴滴地加入

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$FeCl_2$溶液，调节滴加速度，使全部溶液在 45min 内加完，关闭分液漏斗活塞，继续搅拌 30min 后停止通入 Cl_2。将瓶内混合物加到 60mL6MHCl 和水的混合物中，搅拌悬浮液大约 15min 后，用玻璃砂漏斗过滤，并每次约用 6mL 的水洗涤 4 次，把产物摊在表面皿上风干过夜。如果需要得到极纯的产物，应将产物进行升华。产物可通过检测红外光谱或测熔点方法来鉴定。

§4.3 无机固体发光材料的合成

众所周知，自然界很多物体(包括固体、液体和气体，有机物和无机物)，都具有发光的性能。发光是物体内部以某种方式吸收的能量转化为光辐射的过程。发光体受到外界作用而发光，光学中称这种现象为激发。在技术应用上，通常根据激发的方式区别发光的类型。发光材料的制备工艺属于精细无机化工合成范围，具有：要求原料纯度高、合成条件严格、生产规模比较小等特点。

一、发光材料制备的基本过程

由于发光粉的化学组成及晶格结构对发光性能的影响很大，而影响这些性能的因素又很多。对于各种不同的发光材料，制备方法多种多样。就同一材料，在不同生产厂家其工艺过程及条件也不完全一样。尽管如此，制备材料的基本过程及其原理仍有共同的规律。工艺上可分为原料的制备、提纯、配料、灼烧、后处理几部分，现简要分述如下：

1.对原料纯度的高要求

要获得好的发光材料，首先要求原料有很高的纯度。人们发现，对发光材料有影响的各种杂质，特别是有害杂质，即使含量极小也会使发光性能有明显变化。所以，荧光粉的基本原料要经过特殊处理，不同的发光材料有不同的要求，如 ZnS 要达到“荧光纯”，其中 Fe、Co、Ni、Mn 的含量不得超过 1×10^{-7}；Cu 含量不得超过 5×10^{-8}(制备过程中要避免接触这些金属器皿)。而磷酸盐、硅酸盐、钨酸盐荧光粉的原料一般用一级品或优级品(GR)即可。稀土荧光粉的原料纯度一般是 99.99％以上。各种杂质对发光材料的影响不同，同一杂质对不同发光材料的影响也不一样。按杂质作用性质的不同，可以把杂质分为：激活剂、共激活剂、敏化剂、猝灭剂和惰性杂质。

(1) 激活剂　对某种特定的化合物(即发光材料的基质)起激活作用，使原来不发光或发光很弱的材料产生发光。这类杂质叫该化合物的激活剂。它是发光中心的重要组成部分。如硫化物粉的激活剂元素常是 Cu、Ag、Mn 等。稀土荧光粉的激活剂有 Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm 等。一种发光材料也可以同时含两种激活剂。

(2) 共激活剂　就是与激活剂协同激活基质的杂质，以加强激活剂引起的发光，如 ZnS：Cu，C1 和 ZnS：Cu，A1 中的 $C1^{-}$和 $A1^{3+}$就是 Cu 的共激活剂，当 Cu^{+}替换 ZnS 中的 Zn^{2+}时，$C1^{-}$和 Al^{3+}都能起电荷补偿作用，使 Cu 易于进入基质。

(3) 敏化剂　对一定的发光材料来说，某种杂质有助于激活剂所引起的发光，使发光亮度增加，这类杂质叫敏化剂。因和共激活剂的作用效果一样，故有人也把敏化剂叫共激活剂。但二者的作用原理不一样。如上转换材料 YF_3：Yb，Er 中 Yb 是敏化剂，Er 是激活剂，通过 Yb^{3+}吸收激发能，把能量传给 Er^{3+}产生发光。又如 Y_2O_2S：Eu 中若掺人适量的 Pr、Tb，其红光亮度可以提高 50％，我们就说 Pr 或 Tb 敏化了 Y_2O_2S：Eu 中 Eu^{3+}的发光。

(4) 猝灭剂　就是损害发光性能使发光亮度降低的杂质，叫猝灭剂或毒剂。如上所述的 Fe、Co、Ni 等是这类杂质的典型代表。

(5) 惰性杂质　是指对发光性能影响较小，不对发光亮度和颜色起直接作用的杂质。如碱金属、碱土金属、硅酸盐、硫酸盐和卤素等，分离它们比较复杂，所以，不必像对猝灭剂那样严格去除。

同一杂质对不同的发光材料可以有完全不同的作用。如 Cu 是硫化物荧光粉的激活剂，同时又是硅酸锌、硼酸镉荧光粉的猝灭剂。又如 Ce 是超短余辉材料的激活剂，却是红光材

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

料 Y_2O_2S：Eu；Y_2O_3：Eu 的猝灭剂。但无论是激活剂还是猝灭剂都要有一定的量才起作用。含量极微的猝灭剂(如 Fe、Co、Ni 量<10^{-7})可当成惰性杂质处理，而过量的激活剂也会导致发光猝灭(浓度猝灭)。一般来说，作为发光材料的基质，其杂质元素的含量必须比该杂质元素能起激活作用的最低含量低很多。

2. 配料

发光材料的表示式一般都只写出基质和激活剂，如 Zn_2SiO_4:Mn，正硅酸锌是基质，锰是激活剂。但制备发光材料时，除了这两类基本原料外，常加有助熔剂，有时还加还原剂、疏松剂、电荷补偿剂等。

助熔剂是在发光体形成过程中起着帮助熔化和溶煤作用的物质。它可使激活剂易于进入基质，并促进基质形成微小晶体。常用的助熔剂有卤化物，碱金属和碱土金属的盐类。用量为基质的 5%-25%。助熔剂的种类、含量及其纯度都对发光性能有直接影响。

制备材料时，按发光光谱的要求选择激活剂的种类和含量，一般用量很少，常以激活剂金属离子的盐类配成溶液加入。在配制炉料时，先按表示式计算好各种物料，然后确定激活剂、助熔剂等的含量。例如：ZnS(50)、CdS(50)：Ag(1×10^{-2})发光材料的配料。由 500gZnS、500gCdS 和含有 20gNaCl 和 0.158g$AgNO_3$(0.1gAg)的混合物组成。配料一般分：干法、湿法、半干湿法。

干法是把各种原料机械地混合起来，灼烧成一定的化合物或固熔体。如制备 YVO_4:Eu 时，把 Y_2O_3、Eu_2O_3 和 V_2O_5 长时间的混合球磨制得炉料。配料的初始组分的分散度以及搅拌是否充分都有很大影响，因为这些在很大程度上决定发光材料的形成速度和质量。配料的原料组分的分散度常常还决定所获得的发光材料的粒度组成。

湿法是把各种原料间的化学反应放在制备的最后阶段，炉料本身就是一定的化合物或各种组分均匀分布的固熔体。如卤磷酸钙的湿法合成就是把一定量的 $MnCl_2$、SbOCl、NH_4F 和$(NH_4)_2HPO_4$ 的溶液进行反应制得炉料。这种配料法制得的产品均匀性较好、纯度较高，是工厂常用的方法。

半干湿法是将干法湿法综合使用，是实验室常用的方法。

3. 灼烧

把配好的炉料在一定的环境气氛中，加热到一定的温度下处理一定的时间，把原来不发光的原料变成发光材料。

灼烧过程中的主要作用是：促使基质组分间发生化学反应，形成某一晶体的基质；使激活剂进入基质，并处于基质晶格的间隙或置换晶格原子。

显然，灼烧是形成发光中心的关键步骤。灼烧条件(温度、气氛、时间等)直接影响着发光性能的好坏。

1). 灼烧温度　主要依赖于基质的特性，取决于组分的熔点、扩散速度和结晶能力。组分之间的扩散速度越小，结晶能力越差，则需要的温度越高，一般以基质组分中的最高熔点的 2/3 为宜，但助熔剂的选择也有影响，最后由实验来确定最佳温度。一般在 800-1400°C 之间。

发光体基质的晶型结构主要取决于灼烧温度。以 Zn_2SiO_4 的形成为例，原料是无定形的 ZnO 和 SiO_2，它们都具有六面体结构，加热到 850℃左右，SiO_2 有明显的晶格畸变，并且 ZnO 的反应速度加快，在 SiO_2 晶格原子重排时，ZnO 分子扩散进去，到 1000°C 左右 ZnO 和 SiO_2 的反应变成放热反应，说明分子已获得足够的活化能，破坏了原有的键，形成了斜方六面体结构的 Zn_2SiO_4。又如 $NaYF_4$ 从六角晶体(α相)变成立方晶体(β相)的相变温度是 691°C，灼烧温度不同，就具有两种不同的晶相结构，发光性能差别很大。

2). 环境气氛　灼烧时炉料周围的环境气氛对发光性能的影响很大。通常必须防止炉丝金属蒸气使发光体“中毒”，防止空气中的氧气使材料氧化变质。如硫化物和硒化物对氧特别敏感，即使只有微量的氧和水分都会使发光性能显著变坏。所以需要根据基质和激活剂的性质

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

选定保护气氛。有的用 N_2、He、Ar 等惰性气体；有的用还原性气氛 H_2、H_2S、S 等。也有需要氧化性气氛的，如 Sb、Mn 激活的卤磷酸钙、镉灯粉，要想得到绿色材料就应在氧化性气氛中灼烧，要想得到橙黄色发光材料则需在氮气氛中灼烧。总之，环境气氛对发光粉的亮度和颜色都有直接影响。

3). 灼烧时间　时间的长短取决于炉料的反应速度、炉料的多少。而影响反应速度的主要因素是温度。温度的改变能引起活化分子数的改变。其次，发光体的形成是通过固相反应，其反应速度与表面间的接触面有关，这就要求炉料的颗粒细、混合均匀，并有适当的压力。当其他条件一定时，反应速度与颗粒半径的平方成反比。影响灼烧时间的因素很多，且材料不同，差别亦很大，从几十分钟到几小时，最终是由实验确定最佳值。

此外，装料方式、进炉出炉的时间、冷却的快慢等都对发光粉的性能有影响，一般以热进热出速冷为宜。

高温取出样品时必须注意安全。使用氢气作还原气氛时，常与氮气按体积比混合使用(10/90 或 5/95)，以避开 H_2 与 O_2 的爆炸极限，此外，其流出氢气必须引出室外，并注意保持室内通风良好。高温下取出的坩埚，不能放在冷的水泥板上，以免炸裂。可先将其放在炉门盖上，再分别转移到炉顶及耐火砖上，以形成一个温度梯度。

在制取发光材料过程中，所使用的设备及器具都有严格的要求。盛溶液的设备最合适的材料是高质量的瓷器、石英、化学上稳定的玻璃或聚四氟乙烯塑料等。现在灼烧配料几乎唯一的办法是用石英器皿。这种材料具有耐热性，因为它的线性膨胀系数低，在 0-1300°C 的温度范围内，平均为 1×10^{-6}/°C，同时软化温度高(约 1400℃)。在 800-1300°C 时(在这一温度范围内大部分发光材料都能形成)石英最合适，因为和合成发光材料所用的具有各种性能物质的反应混合物比较，它有较高的化学稳定性；按其杂质含量来说它有很高的纯度。坩埚、试管、舟皿、管子及其他物品都可用石英制作。尽管石英有很高的化学稳定性，但在高温下某些固态、液态或气态产物在灼烧配料时仍对它有很大的腐蚀性，因此很快就会损坏。在某些场合石英坩埚仅能灼烧一次。

在灼烧过程中有的固相反应要求隔绝氧气。此时，除了向炉膛通入氮气外，还可在坩埚内放置一个盛有碳粉的小坩埚，上面再盖上坩埚盖，万一反应器内残存有极少的氧气，在高温下它将先与碳发生反应生成 CO 而被除去。有的灼烧升温或降温要求分步进行，且每步升温或降温的速度不同，这就要求进行灼烧的炉子具有程序控温装置，且控温误差较小。

4. 后处理

后处理包括选粉、洗粉、包裹、筛选等工艺。这些环节常常直接影响荧光粉的二次特性，如涂覆性能、老化性能等。

洗粉方法有水洗、酸洗、碱洗。目的是洗去助熔剂、过量的激活剂和其他可溶性杂质。因为助溶剂多是碱金属或碱土金属的盐类，这些金属离子抗电子轰击和抗紫外光作用的能力较差。它们留在发光体内会使荧光粉发黑变质，寿命缩短。像以 Mn 作激活剂的硅酸锌、卤磷酸钙等，虽末加助熔剂，但由于进入晶体比较困难，一部分 Mn^{2+}离子附于晶体表面。用稀盐酸洗去 Mn 就可以提高荧光粉的稳定性。又如用 NaOH 碱液洗去 YVO_4:Eu 中多余的 V 可以提高亮度。据报道，有的荧光粉经洗涤后可使亮度提高 0.2-1 倍。

出炉后的光致发光粉一般需要在紫外灯(254nm 或 365nm)下进行选粉，对不发光或发光强度低、或发杂色光的部分进行剔除。然后再进行粉碎、过筛，而某些发光材料还要专门按粒度分选，以便确保提高发光亮度和制得好的发光层。在研制发光材料时，会使发光亮度下降、因此研制条件必须严格控制。这是因为粒度小，反射光的能力增强，导致光效降低。为了增强发光粉的稳定性，有的还要进行包膜处理。如 Y_2O_3:Eu 的包膜，是将该粉放入硅酸钾($K_2O\cdot xSiO_2$，x=1.5 左右)和硫酸铝溶液中，混合搅拌几分钟后，静置澄清，倒去清液，水洗二、三次，再加 GeO_2 的饱和溶液充分搅拌(不水洗)。硅酸钾和硫酸铝反应生成的 $A1_2(SiO_3)_3$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

沉淀覆盖在 Y_2O_3: Eu 颗粒表面上。GeO_2 的作用是防止 Y_2O_3: Eu 在感光胶中水解。

二、灯用卤磷酸钙荧光粉的制备

卤磷酸钙荧光粉的基质是 $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(F，C1)_2$，称为氟氯磷灰石，掺入少量的激活剂锑(Sb)和锰(Mn)以后制成荧光粉，通常表示为：$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(F，C1)_2$：Sb，Mn

制备这种材料的方法很多，所用的原料也不尽相同，通常用下列物质为基料：$CaHPO_4$，$CaCO_3$，CaF_2，$CaCl_2(SrCl_2)$，Sb_2O_3 和 $MnCO_3(MnHPO_4)$等。总之，原料的选择可根据不同的情况和要求酌情确定。为了得到优质的荧光粉，必须充分注意原料的纯度。

配制混合料时，各原料的用量首先要从磷灰石结构进行理论计算。在卤磷酸钙中的钙和锰的物质的量之和与磷酸根中磷的物质的量之比应为 5 : 3。实验证明，该比率略为偏低些效果更好，一般采用约为 4.9 : 3，如果偏出这个值多了就会影响荧光粉的发光效率。

卤磷酸钙荧光粉是由激活剂锑(Sb^{3+})和锰(Mn^{2+})共同激活的。激活剂原子在点阵内占据钙原子的位置。这种材料具有敏化现象，当激活剂 Sb^{3+}吸收激发能后，将一部分能量以光辐射的形式放出，另一部分则在共振传递过程中转移给 Mn^{2+}，使 Mn^{2+}激活，从而产生本身的辐射。因此，总的辐射取决于两种激活剂的特性，并且随着它们相对含量比例的变化而改变。当单独掺 Sb^{3+}激活时，在可见光谱区只产生主峰约为 480nm 的蓝色辐射，当加入 Mn^{2+}时，Sb^{3+}的蓝色光谱带受到了抑制并且产生了第二个带，峰值约在 580nm 附近。增加 Mn^{2+}含量，Mn^{2+}带的强度也随之增加，而 Sb^{3+}带则减弱。另外 Mn^{2+}带的位置除取决于 Mn^{2+}的含量外，还取决于氟、氯含量的比例，其变化范围在 570-590nm 之间。因此在 Sb^{3+}激活的卤磷酸钙内增加锰的含量，会增加橙黄色的辐射而相应地减少蓝色辐射。利用上述现象，只要改变 Mn^{2+}的含量就可以制成一系列发光颜色不同〔从蓝白到黄色〕的荧光粉。和其他荧光粉一样，卤磷酸钙荧光粉经碾碎后其发光能力减弱。

三、彩色电视三基色稀土荧光粉的合成和发光性能

彩色电视机的显像屏是由红、绿、蓝三种颜色(即三基色)的荧光粉组成。它们按一定的几何结构涂布在显像屏内表面上，显像管中的电子枪有选择地激发三种荧光粉，从而复现摄像机传送来的各种彩色图像和信号。若将三基色按适当地比例混合，基本上可以获得自然界中的各种颜色。经过几十年的发展，各种荧光粉也在不断地更新。红粉因发光效率最低一直是制约彩电发展的关键因素，因此，也就更新得最快。三基色更新的顺序如下：

蓝粉：Ag_4SiO_4:Ti → ZnS:Ag → ZnS:Mg → $(Ba, Mg, Eu)_3Al_{14}O_{24}$

绿粉：Zn_2SiO_4:Mn(低浓度) → Zn_2SiO_4:Mn(高浓度) → $ZnAl_2O_4$:Mn → ZnS:Cd, Ag → ZnS:Cd, Cu, Al → ZnS:Cu, Al → $(Ce, Tb)MgAl_{11}O_{19}$

红粉：CdB_2O_4:Mn → $Zn_3(PO_4)_2$:Mn → ZnSe:Cu → ZnSe:Cd, Cu → ZnS:Cd, Ag → YVO_4:Eu → YVO_4:Bi, Eu → Y_2O_2S:Eu → Y_2O_3:Eu

下面对三基色的制备方法作一简单介绍。

1. 红粉的制备

目前，国内外使用的红粉主要有 Y_2O_2S:Eu 和 Y_2O_3:Eu，前者的特点是能通过选择合适的 Eu 浓度而获得好的色度，化学稳定性及涂覆性能好，发光效率较高。后者则比前者具有更高的发光效率，且热稳定性好，制备工艺简单，但色纯度、与聚乙烯醇(PVA)涂覆液混合时化学稳定性等都不如前者。

(1) Y_2O_2S:Eu 的制备

制备 Y_2O_2S:Eu 的方法很多，常用的有硫化氢法和固相反应法。通 H_2S 可以保证发光粉有最高的化学纯度，但反应不均匀、污染环境、操作不方便，因此更多地采用固相反应法。具体的操作过程如下：将质量比 100:(6.2-7)的 Y_2O_3 和 Eu_2O_3 混合物溶解在稀 HNO_3 或稀 HCl 中(按化学计量反应所需要的量)，搅拌下加热，并用去离子水稀释至每毫升含 $Y_2O_3$10mg 后，再加热使酸度降低。接着，用稀氨水将溶液的 pH 值调到 2-3，并加热至 80℃待用。与此同

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

时，配制浓度为 10-15％的草酸溶液，并热至 80℃。将过量 5％-10％的草酸溶液慢慢加到上述 Y 和 Eu 的酸性溶液中(或者倒过来加)，不断搅拌，至沉淀完全后再加少量草酸，静置。几小时后抽滤、水洗至中性。将获得的草酸钇铕沉淀在 120°C 下脱水烘干，再于 800-1000℃下灼烧 1h 左右制得含铕的 Y_2O_3 原料。相关的反应如下：

$$Y_2O_3 + Eu_2O_3 + 12H^+ = 2Y^{3+} + 2Eu^{3+} + 6H_2O$$

$$2Y^{3+} + 2Eu^{3+} + 3H_2C_2O_4 + xH_2O = (Y, Eu)_2(C_2O_4)_3{\cdot}xH_2O + 6H^+$$

$$(Y, Eu)_2(C_2O_4)_3{\cdot}xH_2O \xrightarrow{\triangle} (Y, Eu)_2O_3 + CO_2 + CO + xH_2O$$

将$(Y, Eu)_2O$:S:Na_2CO_3:K_3PO_4 按 100:30:30:5 的质量比混磨均匀，装入石英管(或高纯氧化铝坩埚)中压紧，覆盖适量的硫磺和次料(即不合格的成品)，加盖盖严，于 1150-1250℃下恒温 1-2h，高温出炉，冷至室温。在 365nm 紫外光激发下选粉，用水或浓度 2-4mo1/L 的盐酸浸泡后再用热水洗至中性，抽滤、烘干、过筛，即得白色的 Y_2O_2S:Eu 红色发光粉。

其反应原理可表示为：

$$2Na_2CO_3 + (x + 2)S \xrightarrow{\text{高温下}} Na_2S + Na_2S_x + 2CO_2 + SO_2$$

$$(Y, Eu)_2O_3 + Na_2S + Na_2S_x \longrightarrow Y_2O_2S{:}Eu$$

配料中的 K_3PO_4 是作助熔剂，还可用 KH_2PO_4、Na_3PO_4、$(NH_4)_2HPO_4$ 等磷酸盐。用量是$(Y, Eu)_2O_3$ + S + Na_2CO_3 总质量的 5%左右。

(2)Y_2O_3:Eu 的制备

合成 Y_2O_3:Eu 时原料的制备方法与上面相同，只是质量比略有不同(Y_2O_3:Eu_2O_3 = 1:0.065)。按分子式$(Y_{0.96}Eu_{0.04})_2O_3$ 和上述方法配好料，与适量的助熔剂(如 NH_4C1、Li_2SiO_3 等)混磨均匀，装入石英坩埚或氧化铝坩埚中，于 1340℃下灼烧 1-2h(温度可根据助熔剂的情况适当选择，时间可视装料多少而定)，高温出炉，冷至室温，在 253.7nm 紫外光激发下选粉，以去离子水洗至中性。然后进行包膜处理。因为用 Y_2O_3:Eu 涂屏时，要与 PVA 和重铬酸铵涂覆液相混，若不处理，Y_2O_3:Eu 将被水解而发生化学变化。

(3) 影响 Y_2O_2S:Eu 和 Y_2O_3:Eu 发光性能的因素

灼烧温度和 Eu 的浓度对红粉发光性能影响较为明显。Y_2O_2S:Eu 中当 Eu 含量从 0.002mo1(即 Eu_2O_3/Y_2O_3＝4％)增加到 0.06mo1 时，发光颜色从橙黄逐渐变成红色。其原因是 Eu^{3+}的 $^5D_1$、$^5D_2$、$^5D_0$ 发射能级的辐射跃迁几率随 Eu 含量变化，Eu 含量高于 0.036mo1 时，对 Y_2O_2S:Eu 的发光颜色起主要作用的是来自 $^5D_1$ 和 $^5D_0$ 发射(分别位于绿-黄，黄-红光谱区)，而不取决于 $^5D_2$ 发光(位于蓝-绿光谱区)；特别是取决于 $^5D_0/^5D_1$ 的比值，随着 Eu 含量增加，$^5D_0/^5D_1$ 的比值增大，导致红色增强。Eu 含量在 0.038-0.05mo1 时，Y_2O_2S:Eu 的发射主峰位置在 626nm 处。而在 Y_2O_3:Eu 中，Eu 含量对发光亮度和色度的影响不像对 Y_2O_2S:Eu 那样显著，但实验显示，Eu/Y＝4％(摩尔比)时发光效率最高，颜色也较红。灼烧温度对 Y_2O_3:Eu 的发光效率影响较大，一般采用的灼烧温度为 1300-1500ºC。若温度低于 1300ºC(如 l200℃)，灼烧出来的 Y_2O_3:Eu 亮度很低，以致不能使用。Y_2O_3:Eu 中 Eu^{3+}发射的主峰波长是 611nm，它是 $^5D_0$-$^7F_2$ 跃迁产生的。这两种材料都是稀土 Eu^{3+}的发光(发射其特征线谱)。

基质的质量对上述两种红粉的性能也都有较大的影响，尤其是基质中使发光猝灭的有害杂质(如 Ce、Nd 等)含量应尽可能低，对发光有益的杂质(如 Pr、Tb)也要适量。基质中杂质含量范围一般是：Ce＜15mg/kg，Nd＜20mg/kg，(Ce + Nd + Sm + Yb + Gd + Tb + Dy + Ho + Er)＜0.01％。

2. 绿粉的制备

最先的绿粉是用 Zn_2SiO_4:Mn，后被(Zn, Cd)S:Ag 取代，发光效率提高一倍多(能量效率达 19.5%)，但其热稳定性较差，强光照射下易分解变黑。随后又改为发光效率更高的(Zn, Cd)S:Cu, A1，它与稀土红粉一起使用，使显像亮度显著提高。但 Cd 的存在易导致环境污染。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

这里介绍发光效果更好的稀土绿色发光粉(Ce, Tb)$MgA1_{11}O_{19}$的制备方法。

以 Tb 为激活剂，Ce 为敏化剂，铝酸镁作基质，H_3BO_3作助熔剂所合成的绿粉在 253.7nm 紫外光激发下可发出强烈的绿光。

(1) 原料　Al_2O_3(AR)，$MgCO_3$(AR)，CeO_2(99.99％)，Tb_4O_7(99.99％)，H_3BO_3(AR)。

(2) 合成步骤　按一定配比将 $A1_2O_3$(79％)、$MgCO_3$(5％)、CeO_2(9％)、Tb_4O_7(5％)、H_3BO_3(2％)混合研磨均匀后，装入石英坩埚中，先在 1350℃灼烧 2h，取出粉碎磨匀，再装入刚玉坩埚中，于 1400℃灼烧 1h(粉量 50-250g)、粉碎，过 200 目筛即为产品。

绿粉外观为白色晶体，化学性质稳定，粉的热稳定性和辐射稳定性良好，在 253.7nm 激发下的发射光谱主蜂在 545nm。

灼烧温度对于绿粉的发光影响很大。低于 1300℃，产品发光效率低，灼烧温度一般在 1400℃为好。灼烧时间的长短与灼烧粉量密切相关。若粉量多，则灼烧时间应长些。若粉量在 50-250g，其灼烧时间对绿粉发光的影响见表 4-4。由表可知，第一次灼烧时间以 2h 为宜。此处 H_3BO_3为助熔剂，若用量适当，则可提高荧光粉的发光效率。

3.蓝粉的制备

蓝粉[(Ba, Mg, Eu)$_3Al_{14}O_{24}$]的制备主要包括高温灼烧和还原。通过高温灼烧，物料在高温下进行固相反应，生成一定的晶体，通过还原，使晶体中 Eu^{3+}还原成 Eu^{2+}，其还原剂一般采用 CO。

(1) 原料 $A1_2O_3$(AR)，Eu_2O_3≥99.99％，$Ba_2F_2CO_3$(AR)，H_3BO_3(AR)，$4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$(AR)。

(2) 合成方法　将 $Ba_2F_2CO_3$、$4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$、$Eu_2O_3$、$A1_2O_3$、$H_3BO_3$按一定比例混合磨匀后装入石英管中，通入 CO，在 1300℃灼烧 1.5h，出炉冷却、粉碎，过 200 目筛，即为产品。Eu 作为激活剂，其最佳用量为 3%-4%。$MgCO_3$高温分解后所得的氧化镁，作为基质的一部分，其用量控制为基质质量有 15%为宜；$Ba_2F_2CO_3$高温分解后得 BaF_2，则起着基质组分与助熔剂的作用。实验证明，$Ba_2F_2CO_3$用量以 10％左右为好。

稀土三基色荧光粉，由红、绿、蓝三种荧光粉根据不同要求和不同配比，可制成各种不同色温的荧光粉，各基色的荧光粉其发光颜色，主要决定激活剂离子中电子跃迁的状态。红色荧光粉 Y_2O_3:Eu 的发射光决定于 Eu^{3+}的发光，Eu^{3+}在晶体中未占据对称中心位置，产生了 $^5D_0$—$^7F_2$的能级跃迁，故其发射波峰值在 611nm。绿粉(Ce, Tb)$MgA1_{11}O_{19}$发光，主要来源于 $^5D_4$—$^7F_{0-6}$的能级跃迁，以 $^5D_4$—$^7F_5$为最强峰，对应的波长为 544nm。蓝粉(Ba, Mg, Eu)$_3Al_{14}O_{24}$ 的发光，决定于 Eu^{2+}的发光。Eu^{2+}激活的发光粉是一种宽带跃迁发射$(4f^65d)\rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$，由于 5d 电子露于外层，受晶体场环境强烈的影响，故基质的改变对发光颜色影响很大，可以制得由可见到紫外 Eu^{2+}激活的荧光体。

§4.4 C_{60}的合成

继石墨、金刚石之后，人们在 20 世纪 80 年代中期，发现了碳元素存在的第三种晶体形态，其分子式为 C_n。目前已知 n 最大可为 540，称为富勒烯族或碳笼原子簇。其中，C_{60}是稳定性最高的一种富勒烯，被研究得最为深入。它具有特殊的结构和奇异的物理、化学性质，而成为当今世界各国科学家研究的热点之一。

一、C_{60}的发现

1984 年，美国休士顿 Rice 大学教授 Richard Smalley 与英国 Sussex 大学的 Harry Kroto 在探索原子束的性质和研究星际空间的长链碳分子的起源时，采用 Smalley 教授等发明的激光-超声波原子束射线测试仪进行实验，获得了 C_{50}、C_{60}、C_{70} 等大原子束。分析发现，C_{60}比其他原子束多 3 倍。Smalley 研究生 James Heath 改进实验方法后，得到的 C_{60}比其他原子束多 40 倍。

1985 年，Smalley 和 Kroto 等对这些实验成果进行了多方面的分析，提出了两个问题：

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

首先，为什么这些原子束所含原子数都是偶数?

其次，为什么 C_{60} 的丰度比其他原子束大这么多？

Smalley 和 Kroto 等人大胆提出了著名的球碳假设：C_{60} 可能不是原子束，而是形状近似足球的分子，它具有曲面结构，头尾相接而成一个圆球状物。为了获得 C_{60} 的结构，Smalley 剪了一个边长一英寸的正五边形，然后围绕着它排上五边形和六边形，并用透明粘纸粘接起来，不断扩展，最终该纸模型成了一个球，甚至掉到地上都可以反弹起来。而其顶点数恰好是那个奇妙的数字：60。它含 12 个正五边形和 20 个正六边形，每个顶点(或顶角)代表一个碳原子，而且每个碳原子都处在一个五边形和两个六边形的连结点上。Rice 大学数学系的 William Vecch 证实他们所发现的是一个“足球”。

1985 年 11 月 14 日，Kroto 和 Smalley 等人在《Nature》杂志上发表论文，正式宣布 C_{60} 的发现及其结构模型。这一发现引起了许多科学家的兴趣，认为这是继高温超导体的发现之后最激动人心的新闻。

二、C_{60} 的合成方法

Kroto 和 Smalley 等尽管发表了论文，但却无法获得大量的 C_{60} 以供进一步深入研究。直到上个世纪 90 年代初才解决了大量合成 C_{60} 的问题。

1.电弧放电法

1990 年 Kratschmer 和 Huffman 等人首次用电弧放电法制出产率为 1％的烟灰、这是合成上一个重大突破。至此，C_{60} 化学反应的研究才能迅速、广泛地开展。

R. Taylor 等人通过控制放电条件，得到产率为 8％左右的烟灰；而 Haufler 使用该类石墨蒸发装置，获得产率为 10％的烟灰；H. Ajie 等在电流 140-180A，4.0×10^4Pa 氦气中放电，得到产率为 14％的烟灰，1991 年 F. Diederich 在适宜放电条件下得到产率高达 25％-35％的烟灰；Parker 等人则在 20A 电流下放电，获得迄今为止富勒烯含量高达 44％的烟灰。我国复旦大学也成功制得富勒烯含量达 10％-15%的烟灰。该法是目前最为广泛使用的方法。装置的密封程度、惰性气体的种类和压力、石墨电极大小、两电极放电时的距离及通过电极的电流大小等因素能明显影响到富勒烯的产率。

2.苯火焰燃烧法

1991 年 7 月麻省理工学院教授 Jack Howard 及其实验伙伴将纯碳与氧的混合物在苯焰上燃烧，从 1kg 纯碳中得到 3g 富勒烯，这是十分令人鼓舞的消息。为大规模合成富勒烯开辟了新的道路，他们还通过控制反应条件(如温度、压力、碳/氧比、氧气在惰性气体 Ar 中的浓度及反应混合物在苯焰上停留的时间)制取了各种不同比例的 C_{70} 与 C_{60} 的混合物。富勒烯产率随燃烧条件的不同在 0.003-0.09 之间变化，C_{70} 与 C_{60} 的比值约为 0.26-0.57(蒸发石墨法得到的 C_{70} 与 C_{60} 的比值为 0.02-0.18)。在相同条件下用乙炔作燃料也可产生富勒烯，但产率较苯低。观察到的最大的 C_{70} + C_{60} 收率约是 20％的碳烟，约占碳进料的 0.5%。在 8.2kPa 压力，C/O 比为 0.789，25%的 He 稀释条件下生成速度最大。有研究表明，只有在特殊条件下的燃烧才产生富勒烯，一般情况下只生成普通炭烟。

3.高频加热蒸发石墨法

1992 年 Peter 和 Jansen 等人利用高频炉在 2700℃、150kPa 氦气氛中加热石墨得到产率为 8％-12％的烟灰，为制备 C_{60} 提供了一个较好的方法。

将含 C_{60}/C_{70} 混合物的富勒烯烟灰包于滤纸内置于索氏提取器中，用甲苯回流提取，得酱红色含 C_{60}/C_{70} 混合物的甲苯溶液；减压浓缩至干，用乙醚洗涤数次以除去烃类杂质，即可得到黑色的 C_{60}/C_{70} 微晶固体。

三、C_{60} 的分离与提纯

1. C_{60} 在不同有机溶剂中溶解度的比较

1992 年 N. Sivaraman 等较为详细地研究了 C_{60} 在一些有机溶剂中的溶解度(30°C)，并给

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

出了有关数据，从而为 C_{60} 的分离纯化提供了重要的溶剂选择依据。

此外，H. Ajie 及 Meier 等人也分别研究了 25℃时粗富勒烯(C_{60}/C_{70} 混合物)在苯和甲苯中的溶解度，其值分别为 5mg/ml，6-8mg/ml。尽管 C_{60} 在 CS_2 中的溶解度最大，但因 CS_2 毒性大，因此并不常用。目前多以甲苯萃取 C_{60} 以达到分离高碳富勒烯的目的。

2.常用的分离提纯 C_{60} 方法

(1)升华法

在 1.33 $\times 10^{-3}$Pa 的真空度下，升温至 500℃可使 C_{60} 和 C_{70} 的比例从 7:1 上升到 12:1。在质谱中，控制适当的升华温度可获得含量大于 99%的 C_{60} 蒸气。但由于升华条件难以控制，获得的 C_{60} 纯度低，没有推广价值。

(2)高效液相色谱法

该法可得到较纯的富勒烯，但是由于仪器比较昂贵，分离量较小，目前很少采用此法分离大量的 C_{60}。若分离高碳富勒烯则可采用此法。

(3)萃取-重结晶法

1992 年 N. Couste1 等用索氏(Soxhlet)提取器从烟灰中提取富勒烯时发现析出的沉淀中含有比例较高的 C_{60}，纯度可达 98%，若继续重结晶则可获得纯度大于 99.5%的 C_{60}，该法也是大量分离 C_{60} 的一种有效方法。将炭烟放人索氏抽提器中，用苯或甲苯提取，提取液的颜色随 C_{60} 和 C_{70} 含量的增加，由酒红色变为红棕色。将溶剂蒸干后得到棕黑色粉末，其主要成分是 C_{60} 和 C_{70} 以及少量的较大的碳笼原子簇。实验发现，用不同溶剂依次萃取炭烟，可提取含不同碳原子数的富勒烯。炭烟中 94%的富勒烯可被 NMP(氮-甲基-2 吡咯烷酮)抽提，这表明炭烟中大部分物质具有富勒烯型的分子结构。

另外用循环色谱法(索氏抽提和柱色谱法的结合)可一步从炭烟中提取 6%的 C_{60}，剩余的 C_{60} 和 C_{70} 可用甲苯回收。用这种方法提纯制取 C_{60}，其吸附剂($A1_2O_3$)用量及所用时间是一般方法的 1/10。

(4)柱色层法：一种常用的方法

a)中性氧化铝柱色层分离法　用正己烷/甲苯混合溶剂作淋洗剂，可得到一定量纯度＞99.95%的 C_{60}，经二次上柱还可分离得少量纯度达 99%的 C_{70}。该法的主要缺点是 C_{60} 在正己烷中的浴解度很小，致使淋洗过程冗长且效率低，成本高，不适用于 C_{60} 的大量制备。

b)以活性炭和硅胶混合物为固定相的加压柱色层法　为了能快速、大量地提纯 C_{60}，1992 年美国南加州大学的 Walter A．Serivens 等提出用活性炭/硅胶作固定相的加压柱色层法。该方法是：取 36g 碱性活性炭(型号为 Norit-A)，72g 硅胶(230-400 目)置于大烧杯中，加入 200m1 甲苯混合均匀成浆状物，注入高径比为 11.8 层析柱中，然后将含 1.85gC_{60}/C_{70} 混合物的 400ml 甲苯溶液注入柱顶端，柱顶压力为 0.053MPa，洗脱速度约为 16m1/mm，37min 后出现含 C_{60} 的深紫色溶液，再过 35min 左右洗脱液成无色，表明 C_{60} 已分离完毕，此时共需甲苯约 600m1，再过 3min，含 C_{70} 的红棕色液体开始流出。此分离过程得纯 C_{60}1.16g，产率约为 63%。但该实验需要对加压柱色层施加一定的外压(氨气压力为 0.053MPa)，而使操作不便。

c)快速减压抽滤柱色层法　由 Lyle Isaacs 等于 1993 年 5 月提出的简洁、快速的分离提纯 C_{60} 的方法。他们仍以活性炭和硅胶混和物为固定相的分离体系，但添加了大量的甲苯。具体的做法是：按质量比 2:1:13 将硅胶、活性炭、甲苯配成柱浆液，加入到置于吸滤瓶上的砂芯玻璃漏斗中，再于其上均匀覆盖一层约 1cm 厚的石英砂，然后在约 6.65kPa 低真空度下小心向漏斗柱上方连续加入溶解有 C_{60}/C_{70} 混合物的甲苯溶液，加完后用大量甲苯溶剂淋洗直至提取液无色，此时 C_{60} 分离提纯完毕，整个过程仅需 15min 左右。他们采用酸性活性炭(Darco G60，Fluka)，从 2.54g 的 C_{60}/C_{70} 混合物中得到了 1.5g 纯 C_{60} (C_{70}＜0.05%，但产物中可能含有 1%-3%$C_{60}O$。我国复旦大学对此法作了较大的改进，C_{60} 的纯度可大于 99.5%。若使用碱性活性炭则可继续分离提纯 C_{70}。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

d)化学络合分离提纯法　该方法是将富勒烯试料溶于 CS_2 中，加入 $AlCl_3$，则 C_{70} 及其他高级富勒烯优先强烈地与 $AlCl_3$ 反应生成配合物从 CS_2 中沉析出来，而达到分离的目的。该法简便易行，成本低，但费时太长，投料 10g 富勒烯需 2 天左右才能分离完，且 CS_2 毒性大，影响人体健康。

四、C_{60} 的结构特征及物理性质

1. C_{60} 的结构特征

科学家们经过 20 多年的不懈努力，运用了各种当代最新的物理检测手段，从各个不同的角度逐渐揭开了 C_{60} 结构的神秘面纱。现在我们知道，C_{60} 是一个由 60 个碳原子组成的分子，每个碳原子通过 $sp^{2.28}$ 杂化与其他相邻的三个 C 以σ键相连，其中两个键较长，近乎单键；另一个较短，近乎双键，此外，每个碳原子提供一个 p_z 电子，形成一个 π_{60}^{60} 的非平面三维共扼体系，由此而构成笼状的碳原子簇分子。它系截角二十面体，属 I_h 点群。整个分子由 20 个六元环和 12 个五元环组成的，结构极为对称，稳定性极高，形似足球的空心分子。由于热运动的存在，C_{60} 晶体中分子间相互作用不足以束缚住各个分子，致使常温下，C_{60} 分子可以每秒百万次的速度自旋。单晶 X 射线衍射实验表明，在室温下，C_{60} 晶体为面心立方结构，晶格常数为 1.42nm，两最近邻分子间距为 1nm。

2. C_{60} 的物理性质

C_{60} 是一种典型的分子晶体。熔点＞700℃，不溶于水，但可溶于甲苯和 CS_2。经色谱分离得到的纯 C_{60} 为深黄色固体，薄膜加厚时转变成棕色，在有机溶剂中则成洋红色。C_{60} 的密度为 1.65 ± 0.05 g/cm^3，它能在不裂解情况下升华。C_{60} 晶体的标准生成焓为 2280kJ/mol，电离势为 7.61 ± 0.02 eV，电子亲合能为 2.6-2.8 eV。研究显示，向 C_{60} 晶体施加 15-20GPa 压力时，就产生绝缘态的 C_{60}；而当快速施加 20GPa 的压力时，大量 C_{60} 将转变为多晶金刚石。这种转变反应了金刚石、石墨、C_{60} 这三种碳单质间的某种联系。在室温下用粉末 X 射线测定的 C_{60} 的体积可压缩率为：

$$-d(\ln V)/dt = 7.0 \times 10^{-12}\ cm^3/dyn$$

这个值是金刚石的 40 倍，石墨的 3 倍。表明 C_{60} 可能是已知固体碳中弹性最大的。C_{60} 可承受 20GPa 的静压力；将 C_{60} 以 6.7 km/s 的速度打到不锈钢板上，它能完好地反弹回来，它的抗冲击能力比迄今所知的所有粒子都要强。

3. C_{60} 及其衍生物的超导性

C_{60} 在室温下是分子晶体、能谱计算表明，面心立方的固态 C_{60} 是能隙为 1.5eV 的半导体。研究发现，经过适当的金属掺杂后的 C_{60} 表现出良好的导电性和超导性。1991 年 3 月美国贝尔实验室的 A. F. Hebard 等人首先报道了掺钾后得到的 K_3C_{60} 具有超导性，其临界温度为 18K。这引起了广泛的关注，在世界范围内的掀起了研究 C_{60} 及其衍生物超导性能的热潮，使有关 C_{60} 高温超导的研究发展极其迅速。现已发现 M_3C_{60} 系列化合物(M＝K, Rb, Cs 等)均为超导体。M_3C_{60} 是通过 C_{60} 与金属之间的扩散反应而生成。XRD 研究表明，M_3C_{60} 和 C_{60} 的晶体结构相同。具有面心立方(fcc)结构。每个 C_{60} 参与形成两个四面体空隙(半径为 112pm)和一个八面体空隙(半径为 206pm)，三个 M 原子进入空隙形成 M_3C_{60}。M_3C_{60} 是各向同性的非氧化物三维超导体。它和二维氧化物高温超导体及一维有机超导体很不相同，二维氧化物超导体是在 Cu—O 面内流动超导电流的。从本质上讲氧化物超导体是一种陶瓷，质地脆，加工难度大，而 C_{60} 超导体具有较大的弹性，其体积压缩到 60％还能恢复到原来的形态，所以加工比前者容易得多。有人预言掺杂 C_{240} 和 C_{540} 有可能成为具有更高 T_c 甚至是室温的超导体。

此外，美国加州大学的科学家还发现巴基球超导体的导电能力与外压有关，当外压增大时，导电能力减弱，到一定压力时完全消失，与此同时，巴基球变为带有磁性。这种性质在以碳为基础的化学分子中极为罕见。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

目前，制备 C_{60} 超导体的方法主要有三种：

①C_{60} 和碱金属 M(M＝K、Rb、Cs_x、Rb_Y)在 He 气的减压封闭管中进行加热；

②在 Ar 气氛及回流的甲苯中，C_{60} 和过量的碱金属 M(M＝K、Rb)进行搅拌；

③在方法(1)中碱金属 M 换成 MN(M＝Cs、K、Rb；N＝$Hg_{1.1}$、$T1_2$、Bi)。

上述金属掺杂的超导体的制备通常需要较高的温度，如$(RbCs)_xC_{60}$ 的形成温度是 400°C。日本科学家前田弘等人则在较低的温度下制得了卤素掺杂的 C_{60} 超导体，他们在 5mm 直径的石英管中加入 30mg 的 C_{60} (含有大约 10％左右的 C_{70})粉末和 12mg 的碘，抽真空后封入 He 气，在 210ºC 下加热 50h，然后在 270℃下热处理 25h，成功地制备了碘掺杂的 C_{60} 超导体(I_xC_{60}，T_c=57K)。但此方法的缺点是难以在 C_{60} 中掺入大量的碘，且磁化强度信号比较小。为了克服这些缺点，可同时掺杂 I 和 Br，制得$(BrI)_xC_{60}$ 超导体。此时掺杂比较容易，合成$(BrI)_xC_{60}$ 超导体只需要 1h(210ºC)，代表超导体特性的磁化强度信号也比较大。

4. C_{60} 的光学性质

各种富勒烯的有机溶液常具有美丽的颜色，表明富勒烯材料应有良好的光学性能。研究显示，C_{60} 和 C_{70} 的甲苯溶液能透射相对低光强的光，但阻止透过超过某一临界光强光，而且处于光激发态的 C_{60} 分子比处于基态的 C_{60} 分子具有更好的吸光性。在低光强下，遵守朗伯—比尔定律，透射比不随光强度增加而变化。但当光强超过 100mJ/cm^2 时，透射比显著下降，并保持在 55mJ/cm^2，因为三线态 C_{60} 的吸收光谱平行于基态，所以 C_{60} 的光限制作用可能在相当宽的光波长内有效。C_{60} 对光的这种非线性响应可用于制造光限制器，保护光学传感器免受强光脉冲的损害，甚至还可能促进新一代光电子计算机的开发。此外，研究还发现：当光穿透巴基球时，其折射方向依光的强度而变化。即巴基球表现出良好的非线性光学性质，根据这一性质可用巴基球来做新一代光学电脑的开关材料。

五、C_{60} 的化学性质

C_{60} 分子具有缺电子化合物的反应性，化学行为更像缺电子的烯烃，易与亲核试剂如 NH_3、金属等反应。此外，也能发生卤化及自由基反应等。

1.和金属的反应

C_{60} 和金属的反应有两种，一种是金属包含于 C_{60} 笼内部，记作 $M_x@C_{60}$；一种是金属和 C_{60} 在球外表起反应，记作 MC_{60}。Chai 等人最先在充氦气的高温炉中，用激光气化石墨-金属棒，得到了 $La@C_n$(2n＝60，70，74，82)样品。后来用这一技术又合成了 $Y_2@C_{82}$、$U@C_{28}$、$U_2@C_{60}$、$Ca@C_{60}$。现在制备金属富勒烯广泛采用的是电弧技术和电阻加热技术：把金属或金属氧化物、石墨粉、粘合剂(沥清、糊精)填塞到石墨棒中、高温处理后，在标准富勒烯反应器上作正极放电，可得到宏观量的多种金属的富勒烯包合物。包括碱金属、碱土金属以及稀土金属，如 K、Na、Cs、Ca、Ca、Ba、Sr、U、Y、Ce、Sm、Eu、Gd、Tb、Ho、Th 等。石墨棒中金属与碳的原子数之比，对生成金属富勒烯中金属的个数有直接影响。一般金属原子含量小于某数值时，如 La<1％，Eu<0.8％，Sm<0.9％)只生成单金属富勒烯，随着金属/碳原子数的比值增加，双金属甚至三金属富勒烯(La_2C_{80}、Sc_3C_{82})才被观察到。还有实验证明，金属碳化物是比氧化物更好的放电填充材料，能获得高反应产率，所以金属氧化物-石墨棒放电之前，常需高温处理增加碳化程度。

一般地，金属富勒烯 $M_x@C_n$ 的溶解性较 C_{60} 更差。单金属富勒烯中以 $M@C_{82}$ 的溶解性最好，可溶于苯、甲苯、吡啶、CS_2 等大范围溶剂。多金属富勒烯的溶解性要好于单金属富勒烯。对外键合金属 C_{60} 化合物，目前已得到 V、Fe、Co、Ni、Cu、Rh、La 等 $M_n^+C_{60}$ 类化合物，并发现气相中有哑铃状配合物，如 $Ni(C_{60})_2^+$的存在。前面所得到的具有超导性的 K_3C_{60} 等化合物基本上都属于外键合金属的 C_{60} 化合物。

2.C_{60} 的氧化还原反应

C_{60} 碳笼球面结构具有不饱和性，能被一些氧化剂氧化。如 C_{60} 与 OsO_4 能发生类似烯烃

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

的氧化反应而得到了 C_{60} 的锇酸酯，改变 C_{60} 与 OsO_4 的摩尔比，可得到氧化程度不同的产物。

Greegan 等通过光氧化反应，用石英灯在室温下照射氧饱和的 C_{60} 碳笼的苯溶液 18h，成功地制得了 C_{60} 碳笼的环氧化物 $C_{60}O$。反应混合物用硅胶色谱柱分离，产率为 7%。红外光谱显示，在 $1600cm^{-1}$ 以上没有吸收，说明无 C=O 双键存在。Greegan 认为，$C_{60}O$ 的结构应为环氧化物结构。

C_{60} 还可以和强还原剂锂的氨水溶液发生 Birch 还原反应生成加氢产物 $C_{60}H_{36}$ 和 $C_{60}H_{18}$。这反应了 C_{60} 强的亲电子性。用循环伏安法(Cyclic voltammetry)研究表明，C_{60} 可以高度可逆地转化为 C_{60}^{-}和 C_{60}^{2-}，这一特性表明，C_{60} 可能为新一代可逆电池提供原料。

3.与自由基反应

C_{60} 有很强的和自由基反应的能力。能与 1-15 个苄基、l-34 个甲基生成自由基和非自由基的加合物。C_{60} 的这种性质使它获得了“自由基海绵”的美誉。如 C_{60} 与苯甲基自由基($C_6H_5CH_2\cdot$)的反应：$C_{60} + nC_6H_5CH_2\cdot \rightarrow C_{60}(CH_2C_6H_5)_n$

此外，在适当的条件下 C_{60} 还能与 NO_2、$RSiH_3$ 等物质经自由基反应生成 $C_{60}NO_2$、$H_nC_{60}(SiRH_2)_n$ 等产物。

4.与卤素反应

在一定条件下卤素可与 C_{60} 发生反应。氟气与 C_{60} 反应主要生成 $C_{60}F_{36}$(和 C_{70} 反应主要生成 $C_{70}F_{40}$)，而全氟化物 $C_{60}F_{60}$ 仅占主要产物 $C_{60}F_{36}$ 的 $1/10^5$。用纯度大于 99%的 C_{60} 碳笼悬于氟气氛中，用磁悬秤来测定反应速度，发现在开始 l0-20min 内反应很快，然后缓慢达到平衡，红外光谱分析 C_{60} 氟化物在 $1165cm^{-1}$ 处有强的 C-F 伸缩振动峰，随着氟化程度的增加，峰位置向低频移动。固态 C_{60} 氟化物是相当稳定的，可以在空气中保存几个月而性能不变。将 Cl_2 在 250°C 下通入装有 C_{60} 的热封管中，反应 5h 后，C_{60} 转变成为 $C_{60}Cl_{24}$。用液氯与 C_{60} 作用，则生成 $C_{60}Cl_{12}$。将氯化产物加热到 550°C 或者用三苯基磷处理，均可以脱去氯而重新得到 C_{60}。C_{60} 于室温下同纯溴反应，可以得到不同的溴化产物，如 $C_{60}Br_2$、$C_{60}Br_4$、$C_{60}Br_6$、$C_{60}Br_8$、$C_{60}Br_{24}$ 等。

此外，C_{60} 还可发生亲核和亲电加成反应。但相对于亲电加成，C_{60} 的亲核加成反应更容易进行。如它很容易地与胺类(二乙胺、丙胺、吗啡)等中性亲核试剂生成加合物，也可和磷化物、磷酸盐反应。在格氏试剂作用下与 CH_3I 反应能生成各种烷基化产物。

C_{60} 也可以进行甲氧基化和羟基化反应，生成能部分溶于水的醚类和醇类。C_{60} 的羟基化合物又称富勒醇(Fullerol)，一般含有多个羟基的富勒醇易溶于水，而水溶性 C_{60} 化合物的合成则是非极性分子的 C_{60} 能否在生物化学领域得以真正应用的关键所在。因此富勒醇的合成对研究生物活性材料及生命化学有着重要的理论及实践意义。研究还发现，C_{60} 笼形分子在光辐照(如激光、紫外光)等外界条件的作用下可以发生聚合反应。尤其是在紫外光辐照条件下 C_{60} 分子之间更容易实现价键结合，可以获得高达 20 个 C_{60} 分子聚合体。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn