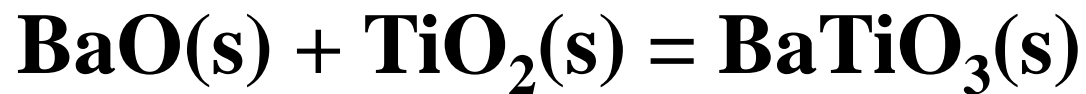


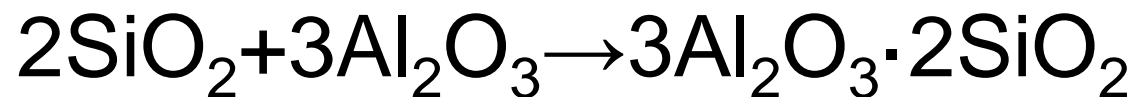


固相-固相反应

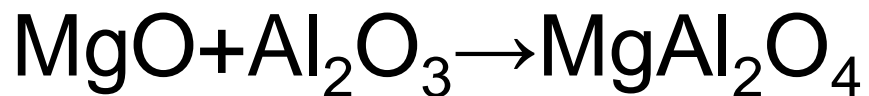
片式电容器的介电材料 BaTiO_3 合成;



合成莫来石



合成莫来石





原料粉碎+化学计量配比



机械混合



高温反应

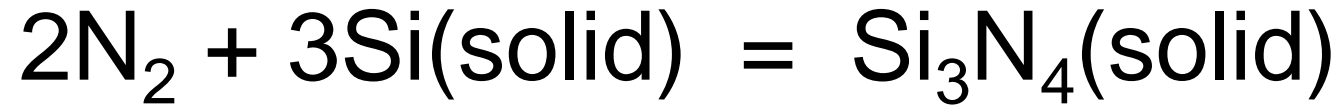


机械破碎、磨细

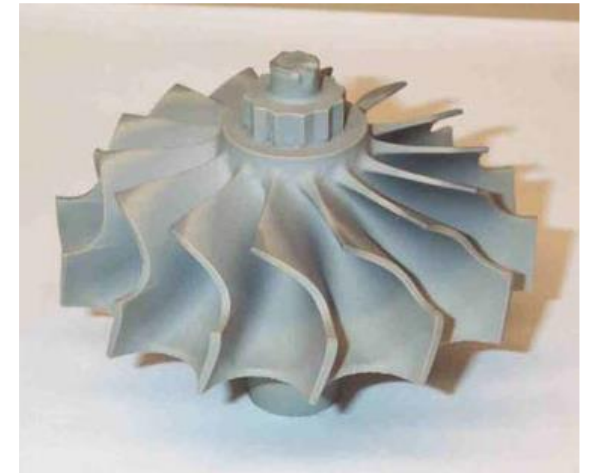




气-固反应（氮化硅陶瓷的合成）



density	3 - 3.3 gm/cm ³
electrical conductivity	varies widely
breakdown field	typically a few 10 ⁶ V/cm
thermal conductivity	0.15 W/cm K (bulk)
thermal diffusivity	0.07 cm ² /sec (bulk)
coefficient of thermal expansion	3 ppm/ K [note Si thermal exp 2.3 ppm/K]
dielectric constant	6-8 [depends on stoichiometry]





固-液反应

水热反应合成法

晶体生长

液相析晶



固相反应特征

- 反应在两相界面进行
- 反应受物质扩散控制
- 反应受**反应物质的粒径、比表面积、表面状态、反应体系的气氛、温度等诸多因素影响较大**

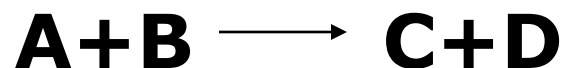


固相反应动力学

固相反应一般是发生在相界面上，属于非匀相反应，其反应速度是时间和空间的函数。



利用均相反应动力学方程式：



反应速率为：

$$n = k C_A^\alpha C_B^\beta - k' C_c^\varepsilon C_D^\omega$$

注：由于一般情况下严格说 $\alpha \neq a$ ， $\beta \neq b$ ，故严格说不能直接由反应方程式写出反应速度式；只有当反应为基元反应时可以。



忽略逆反应,

n 为反应速度则: $n = -\frac{dC}{dt} = kC_A^\alpha C_B^\beta$ ($\alpha + \beta$ 为表观反应级数)

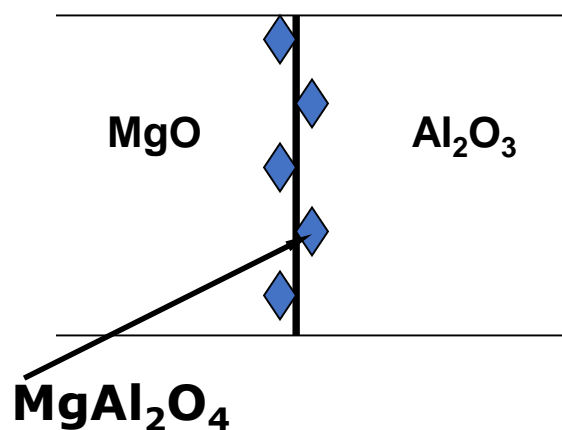
$$k = A \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad (A: \text{频率因子}, \Delta G^*: \text{表观活化能})$$



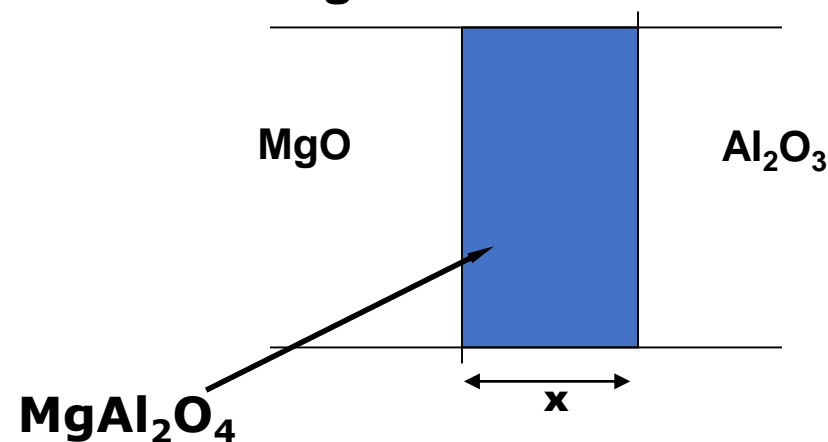
固相界面反应模型



Phase 1:
formation of seeds



Phase 2:
growth of seeds



$$dx/dt \sim 1/x$$



固相反应动力学方程

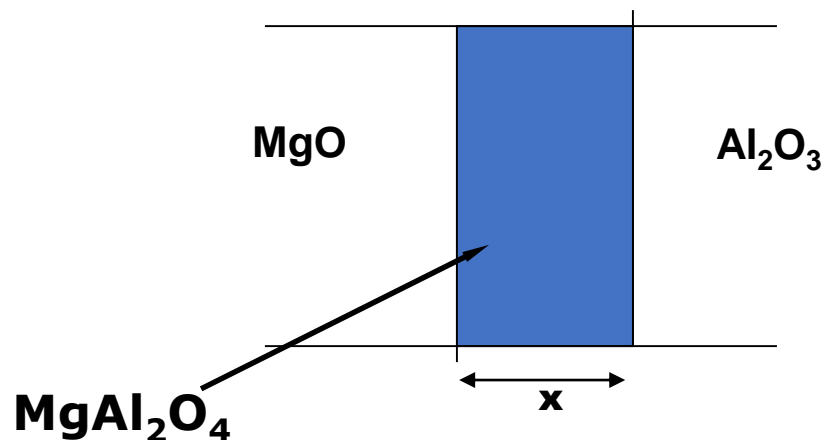
一般固相反应动力学关系

固相反应特点：反应通常由几个简单的物理化学过程组成。

如：扩散、化学反应、生成新物质、进一步扩散等。

对于多个步骤的固相反应过程，其中速度最慢的步骤对整体反应速度起控制作用。

01.固相合成法



- 反应过程：**
- 1、 Mg^{2+} 通过 MgAl_2O_4 扩散到 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 界面；
 - 2、 Mg^{2+} 与 Al_2O_3 反应生成 MgAl_2O_4 ；
 - 3、 Al^{3+} 通过 MgAl_2O_4 扩散到 $\text{MgO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 界面；
 - 4、 Al^{3+} 与 MgO 反应生成 MgAl_2O_4 ；
 - 5、 MgAl_2O_4 层不断增厚，直至 Al_2O_3 和 MgO 消失

假定界面化学反应速度为： $\dot{n}_C = k \cdot C_{\text{Mg}}$ C_{Mg} 为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 界面Mg浓度

MgAl_2O_4 中Mg的扩散速度为： \dot{n}_D

$$\dot{n}_D = D \left(\frac{dC_{\text{Mg}}}{dx} \right)_{x=x} = \frac{D(C_{\text{Mg}}^0 - C_{\text{Mg}}^i)}{x}$$

反应达到稳态的时候，总反应速度： $n = n_D = n_C$

$$\because \dot{n} = kC_{Mg}^i = \frac{kC_{Mg}^0}{1 + kx/D} \Rightarrow \frac{1}{\dot{n}} = \frac{1}{kC_{Mg}^0} + \frac{1}{DC_{Mg}^0/x}$$

说明：整体反应速率由各个反应的速率决定。

反应总阻力 = 各分阻力之和。

讨论：(1) 扩散速率 \gg 化学反应速率 ($DC_{Mg}^0/x \gg kC_{Mg}^0$)，反应阻力主要来源于
化学反应 - - - 属化学反应动力学范围

(2) 化学反应速率 \gg 扩散速率 ($kC_{Mg}^0 \gg DC_{Mg}^0/x$)，反应阻力主要来源于
扩散 - - - 属扩散动力学范围

(3) $n_C \approx n_D$ ，属混合控速范围，反应阻力同时考虑两方面

推广

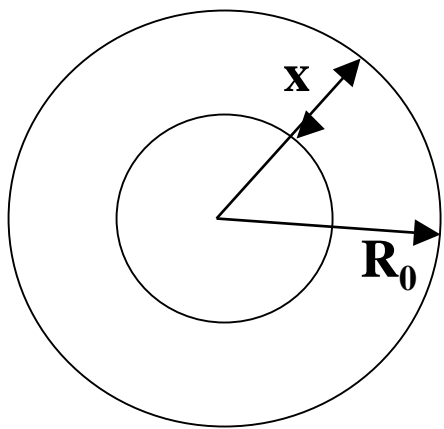
$$\frac{1}{n} = \frac{1}{n_D} + \frac{1}{n_C} + \frac{1}{n_{\text{结晶}}} + \bullet\bullet\bullet\bullet\bullet$$



固相反应率(α): 反应物在反应过程中已经反应了的体积与原体积之比 体积分数。

(1) 设反应物颗粒呈球状, 半径 R_0

则时间 t 后, 颗粒外层有厚度 x 的反应产物



$$\alpha = \frac{R_0^3 - (R_0 - x)^3}{R_0^3} \Rightarrow x = R_0 \left[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} \right]$$

一般用反应率表示的固相反应动力学方程为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot A(1 - \alpha)^n$$

01.固相合成法 A 为反应总界面面积, 一个固体颗粒的表面积为 A'

反应体系中固相颗粒数总数为 N , 则总面积 $A = A' \cdot N$,

反应经过时间 t 时: $A' = 4\pi(R_0 - x)^2 = 4\pi R_0^2(1 - \alpha)^{2/3}$

取单位重量的颗粒, 其密度为 ρ , 则单位重量系统内总颗粒数

$$N = \frac{1}{\frac{4\pi}{3} R_0^3 \cdot \rho} = \frac{3R_0^{-3}}{4\pi\rho} \therefore A = N \cdot A' = \frac{3}{\rho} R_0^{-1} (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}$$

当 $n = 0$ 时, $\frac{d\alpha}{dt} = k_0' A(1 - \alpha)^0 = k_0' A = \frac{3k_0'}{\rho R_0} (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}$

积分: $f(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = \frac{3k_0'}{\rho R_0} t$

二级 $\alpha = 1 - \left(1 + \frac{5k}{\rho R_0} t\right)^{-\frac{3}{5}}$

当 $n = 1$ 时, $\frac{d\alpha}{dt} = k_1' A(1 - \alpha) = \frac{k_1' 3}{R_0 \rho} (1 - \alpha)^{\frac{5}{3}}$



(2) 假设颗粒为**平板状**，**则固相反应与A无关，扩散控速**

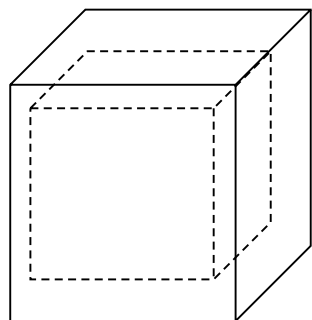
$$\frac{d\alpha}{dt} = k_n (1-\alpha)^n$$

$$0\text{级} : \frac{d\alpha}{dt} = k'_0 \Rightarrow F(\alpha) = \alpha = k'_0 t$$

$$1\text{级} : \frac{d\alpha}{dt} = k_1 (1-\alpha) \Rightarrow F_1(\alpha) = \ln(1-\alpha) = k_1 t$$

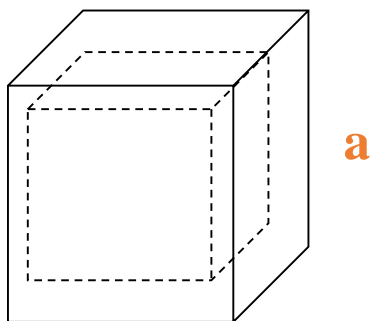
$$\text{二级} : \alpha = 1 - \frac{1}{kt + 1}$$

(3) 设颗粒为**立方体**时，**a**为立方体的边长



a

反应经过时间 **t** 时,反应层厚度为 **x**



$$\alpha = \frac{a^3 - (a-x)^3}{a^3} \Rightarrow a-x = a(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}$$

$$A' = 6(a-x)^2 = 6a^2(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$$

$$N = \frac{1}{a^3 \rho} \Rightarrow A = A' \cdot N = \frac{6}{a\rho} (1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_n A (1-\alpha)^n$$

$$n=0 \text{ 时, } F_0(\alpha) = 1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}} = k_0 t$$

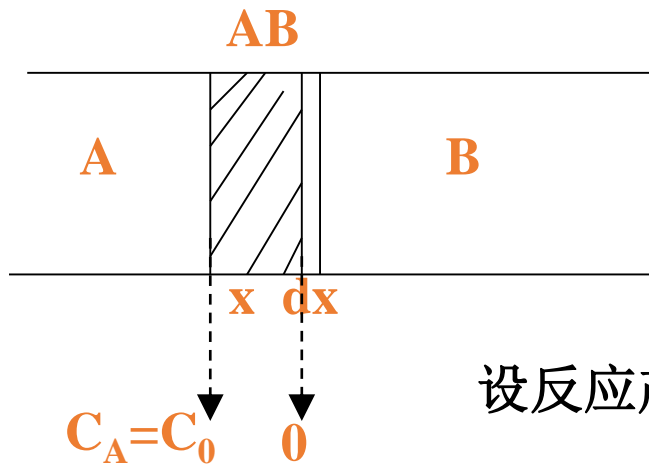
$$n=1 \text{ 时, } F_1(\alpha) = (1-\alpha)^{-\frac{2}{3}} - 1 = k_1 t$$



动力学模型 扩散控速

反应 $A + B = AB$

杨德尔方程



特点：化学反应速度 \gg 扩散速度
设以平板模式接触反应和扩散

经 dt 时间通过 AB 层单位截面的 A 摩尔数为 dm 由 *Fick* 第一定律得

设反应产物 AB 密度为 ρ_{AB} ，分子量为 M_{AB} $\Rightarrow dm = \frac{\rho_{AB} dx}{M_{AB}}$

$$dm = -D \frac{dC}{dx} \bigg|_{\delta=x} dt = D \frac{C_A^0 - 0}{x} dt$$

且为稳态扩散

$$\Rightarrow \frac{dx}{dt} = \frac{DC_A^0 M_{AB}}{\rho_{AB} x} \Rightarrow \text{积分后 } x^2 = \frac{2DC_A^0 M_{AB}}{\rho_{AB}} t = kt \quad \text{抛物线速度方程}$$



实际通常以球形粉状物料为原料，作下列假设：

- (1) 反应物B是半径为 R_0 的等径球颗粒；
- (2) 反应物A是扩散相，A包围在B颗粒表面，且A、B和产物完全接触，反应自表面向中心进行；
- (3) A在产物层的浓度梯度呈线性。

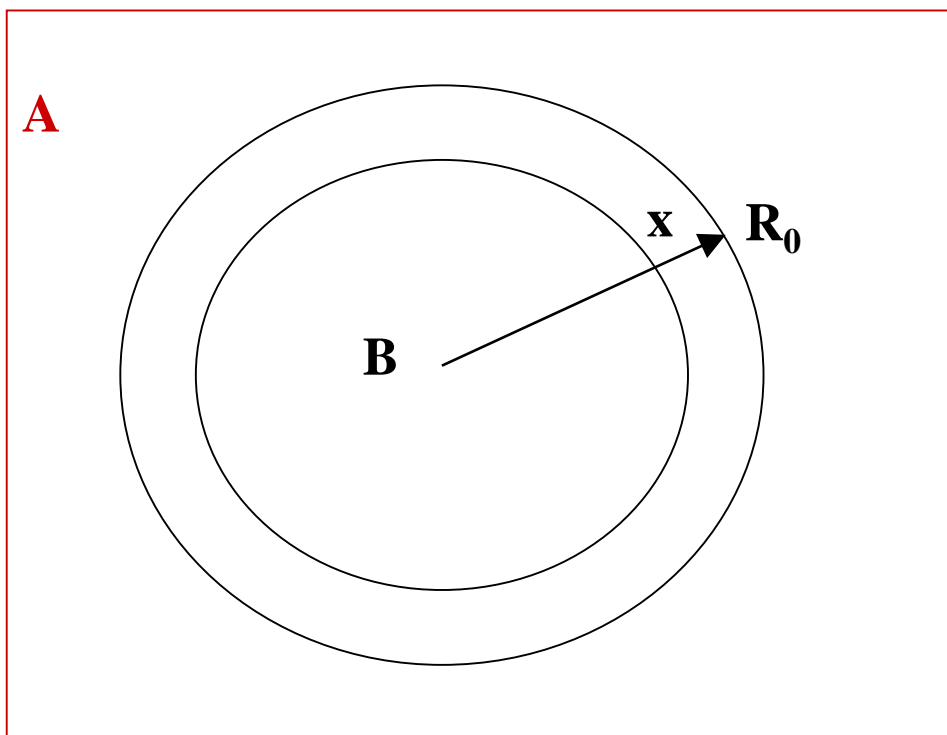
$$\alpha = \frac{R_0^3 - (R_0 - x)^3}{R_0^3} \Rightarrow \frac{x}{R_0} = 1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}$$

代入方程 $x^2 = k \cdot t$ 得

$$x^2 = R_0^2 [1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}]^2 = k \cdot t$$

$$\Rightarrow \text{积分式 } F_J(\alpha) = [1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}]^2 = k_J t$$

$$\text{微分式 } \frac{d\alpha}{dt} = k_J \frac{(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}}{1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}}$$





杨德尔方程

$$F_J(\alpha) = [1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}]^2 = k_J t$$

讨论:

(1) $F_J(\alpha) \sim t$ 呈直线关系, 通过斜率可求 k_J ,

又由 $k_J = A \exp\left(-\frac{\Delta G_R}{RT}\right)$ 可求反应活化能和频率因子。

(2) k_J 与扩散系数 D 、原始
粒径 R_0^2 有关

$$k_J = \frac{2DC_A^0 M_{AB}}{\rho_{AB} R_0^2}$$

(3) 杨德尔方程的局限性

假定的扩散界面不变 $\Rightarrow x/R_0$ 很小, 因而仅适用于反应初期, 如果继续反应会出现大偏差。 $\alpha < 0.3$



球形固相颗粒反应方程

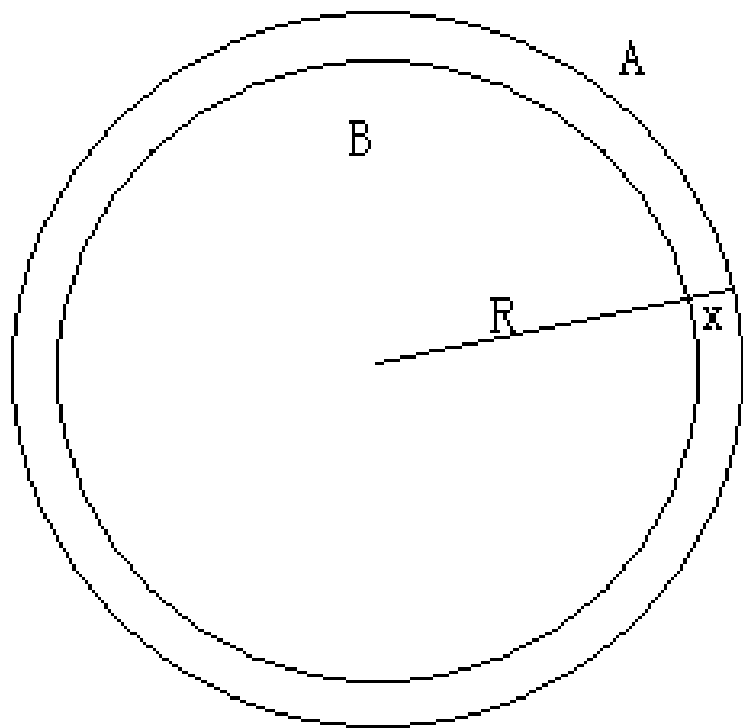
以Si与N₂反应生成氮化硅为例，假设Si为球形，周围被氮气包围
采用球坐标推导反应由产物层中的扩散控制的反应速度方程

对于反应 $A + B \longrightarrow C$

(A在C中的扩散为反应的控速环节)

边界条件:

$$\begin{cases} r=R & C_A = C_A^0 \\ r = R - x & C_A = 0 \end{cases}$$

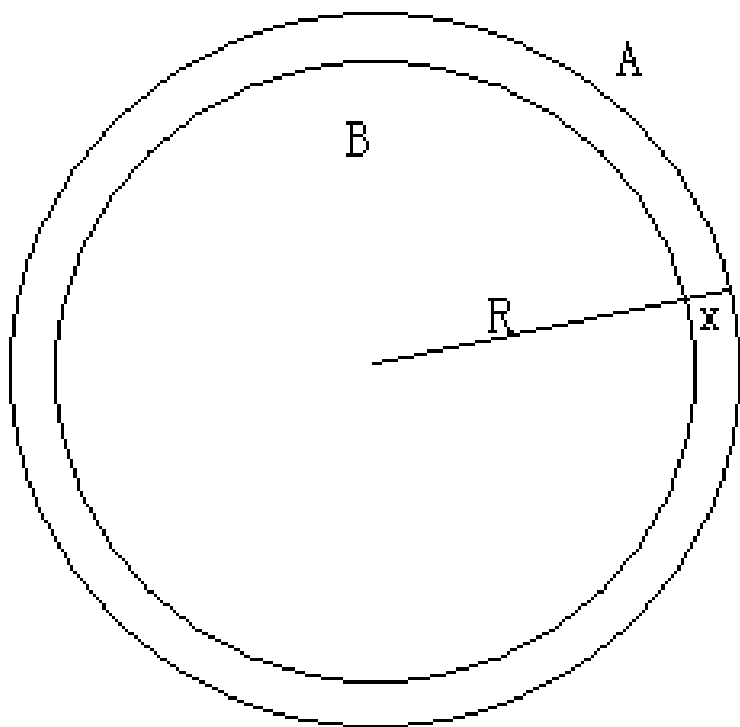


在产物层 $R - x < r < R$ 中取微体积元 $4\pi r^2 \Delta r$

$$J_A|_{r+\Delta r} 4\pi(r+\Delta r)^2 - J_A|_r 4\pi r^2 = 4\pi r^2 \Delta r \frac{dC_A}{dt}$$



球形固相颗粒反应方程



$$J_A|_{r+\Delta r} 4\pi(r+\Delta r)^2 - J_A|_r 4\pi r^2 = 4\pi r^2 \Delta r \frac{dC_A}{dt}$$

$$-\frac{1}{r^2} \frac{d(r^2 J_A)}{dr} = \frac{dC_A}{dt}$$

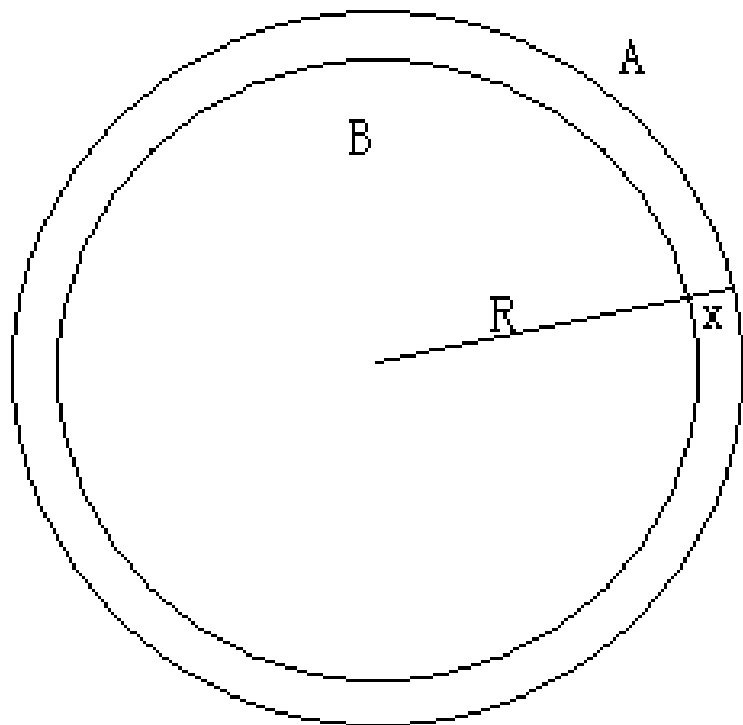
$$\therefore \frac{D_A}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC}{dr} \right) = \frac{dC_A}{dt}$$

由于反应只是发生在产物层与反应物的界面处，假定整个扩散过程是稳态过程。

$$D_A \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC}{dr} \right) = 0$$



球形固相颗粒反应方程



$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC}{dr} \right) = 0$$

积分得：

$$\left(r^2 \frac{dC_A}{dr} \right) = A_1$$

$$C_A = -\frac{A_1}{r} + A_2$$

代入初始条件，则：

$$A_1 = \frac{R(R-x)}{x} C_A^0 D_A \quad A_2 = \frac{R}{x} C_A^0 D_A$$

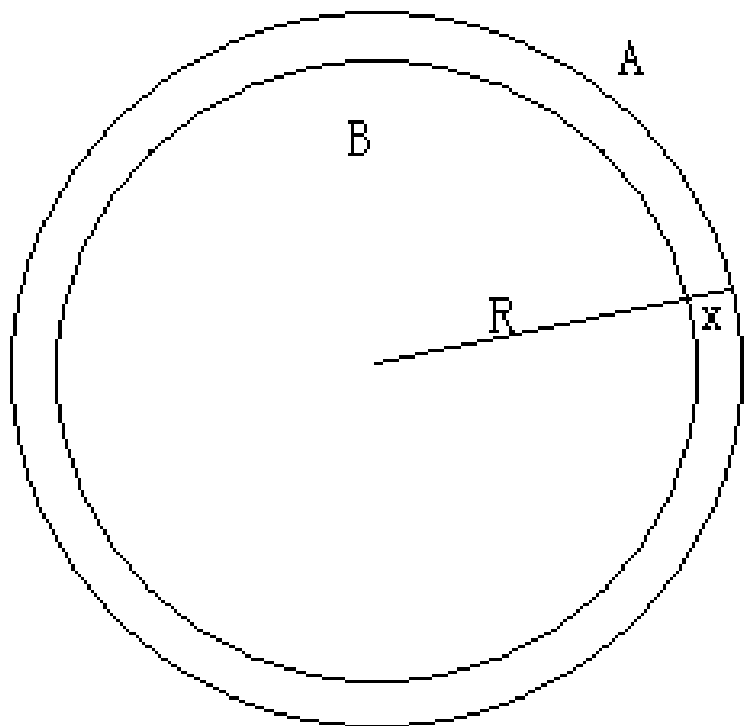
$$C_A = -\frac{1}{r} \frac{R(R-x)}{x} C_A^0 + \frac{R}{x} C_A^0$$



球形固相颗粒反应方程

单位时间从球外扩散进的物质:

$$N_A = -4\pi R^2 D_A \left. \frac{dC_A}{dr} \right|_{r=R} = 4\pi R^2 D_A \frac{R(R-x)}{r^2} C_A^0 \Big|_{r=R}$$



经反应时间 dt ,

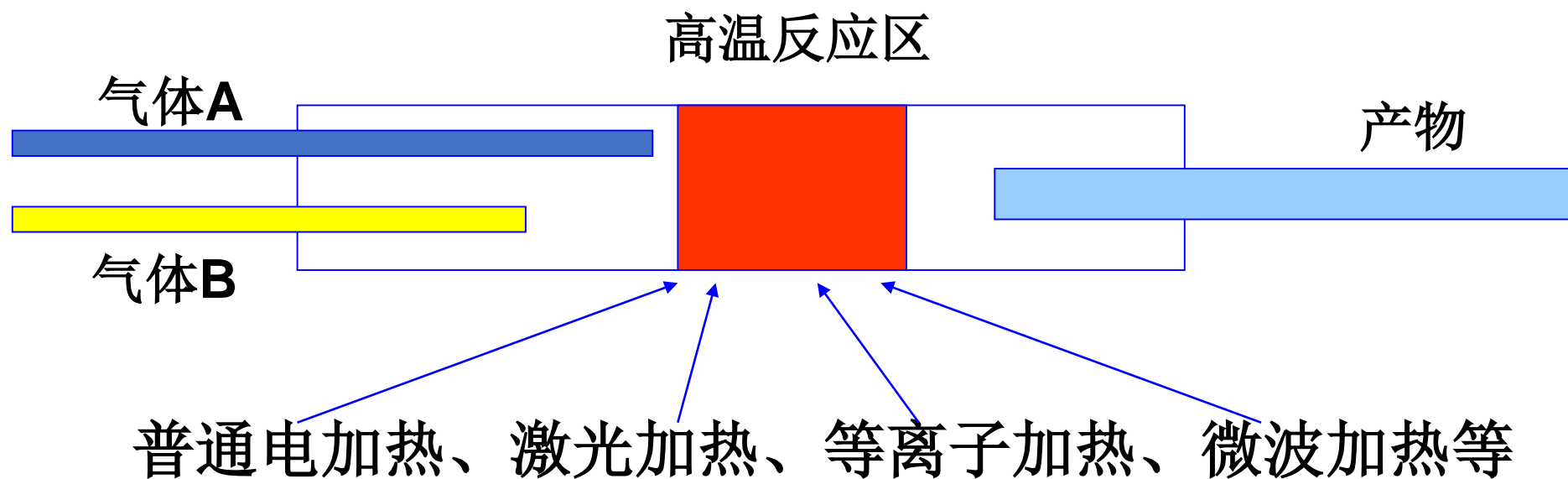
$$4\pi R^2 D_A \frac{R(R-x)}{R^2 x} C_A^0 dt = dx 4\pi (R-x)^2 \frac{\rho_C}{M_C}$$

$$\therefore \frac{dx}{dt} = \frac{Rk}{x(R-x)}$$

——金斯特林格方程

存在问题：该模型假设产物与反应物的密度相等，颗粒粒径R不变，但实际产物与反应物的密度肯定不同，故R总要变化。

气相反应法



02.气相合成化学

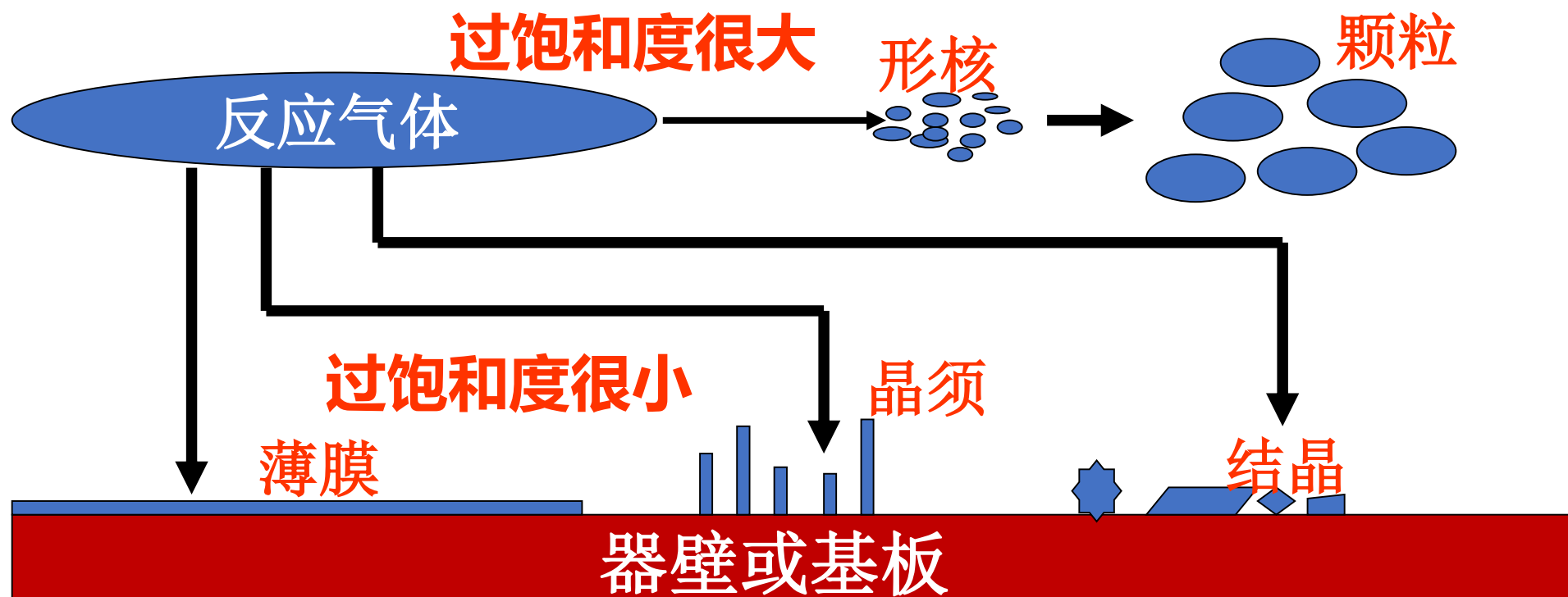
根据凝聚状态和反应物质的不同产物的形态

差别很大

过饱和度对产物的形态影响最大

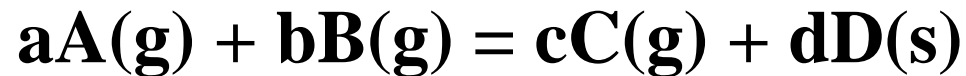
高过饱和度的产物为粉体

低过饱和度时：薄膜、晶须、结晶



02.气相合成化学

化学气相反应产物形态与反应系统的过饱和度有关



过饱和度 S

$$S = \frac{\left(\frac{P_A^a P_B^b}{P_C^c} \right)_{\text{反应}}}{\left(\frac{P_A^a P_B^b}{P_C^c} \right)_{\text{平衡}}} = K \left(\frac{P_A^a P_B^b}{P_C^c} \right)_{\text{反应}}$$

可采用含金属的气体源

- 金属卤化物
- 金属卤烷(如: CH_3SiCl_3)
- 金属卤氧化物 (MO_nCl_m)
- 有机金属醇盐 ($\text{M}(\text{OR})_n$, $\text{M}(\text{R})_n$]
- 金属蒸气 (易升华的金属]

影响气相反应的主要因素

- 金属源气体的分压
- 反应温度
- 形核速度

气相反应的加热方式

- 电炉加热
- 电弧加热
- 直流等离子加热
- 感应等离子加热
- 微波加热
- 激光加热

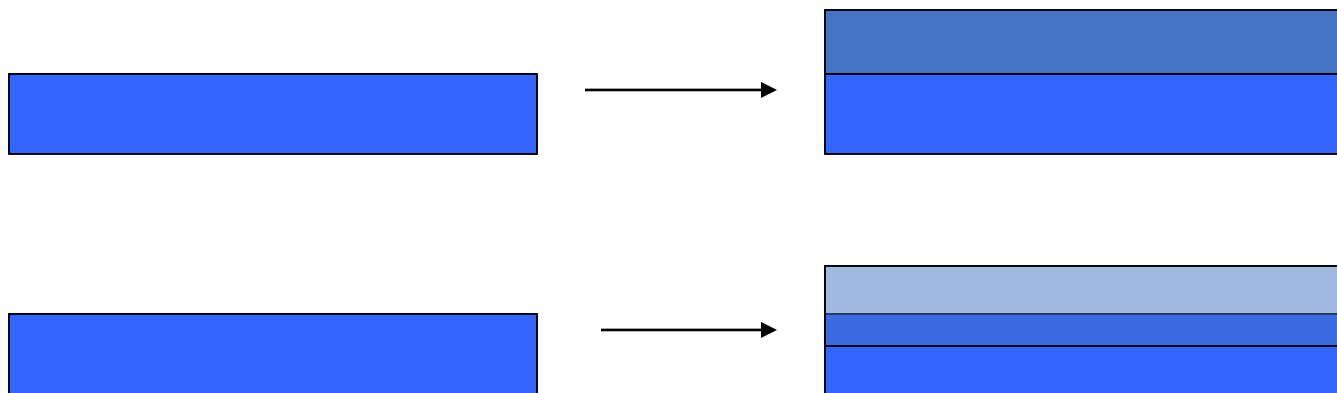
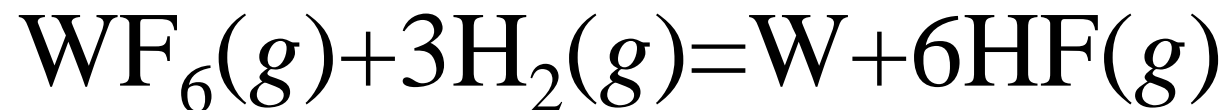
利用气相反应制造粉体的特点

- 通过控制反应条件可以得到粒径比较一致的粉体，粒径分布很窄。
- 粉体粒子之间的团聚很少
- 粉体的纯度容易控制
- 可以制造氧化物、氮化物、碳化物、硼化物等种类繁多的陶瓷粉体

02.气相合成化学

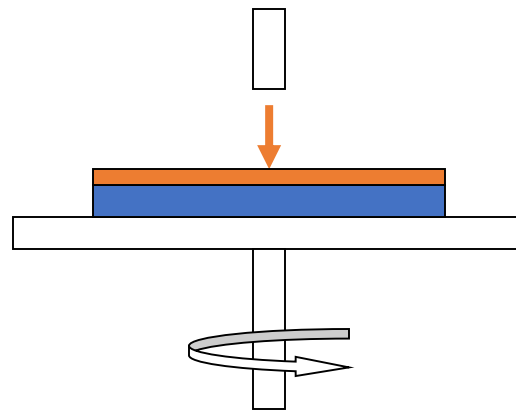
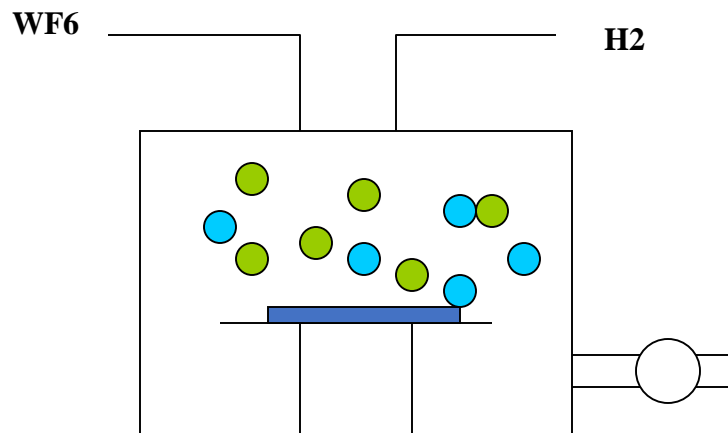
化学气相反应沉积（CVD）制备薄膜

- 化学反应发生在蒸汽或基片上
 - 与物理法不同
 - CVD W vs. PVD W

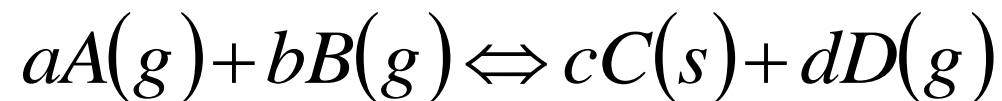


CVD

- 化合物已气相方式运输
 - different from spin-on, electroplating
 - CVD Low k vs. spin-on low k
 - CVD Cu vs. electroplated Cu



CVD热力学



$$a_i = \frac{p_i}{p_i^0(T)}$$

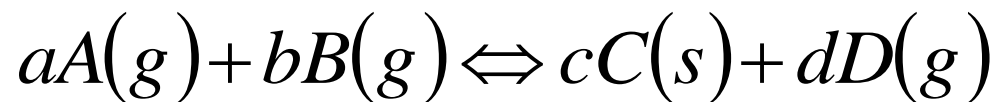
a_i : activity of species i. =1 for pure solids

P_i : partial pressure of species i

$$p_i = x_i p_{total}$$

p_i^0 : vapor pressure of species i, only a function of T

CVD过程热力学



$$G_i = G_i^0 + kT \ln a_i$$

G: Gibbs Free Energy

a: activity

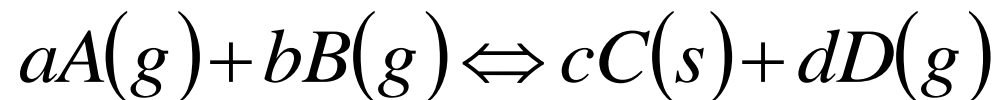
$$\Delta G_r = \sum_i^{\text{products}} z_i G_i - \sum_j^{\text{precursors}} z_j G_j$$

z: stoichiometric coefficient

$$\Delta G_r = \left(\sum_i z_i G_i^0 - \sum_j z_j G_j^0 \right) + kT \left(\ln \prod_i a_i^{z_i} - \ln \prod_j a_j^{z_j} \right)$$

$$= \Delta G_r^0 + kT \ln \frac{\prod_i a_i^{z_i}}{\prod_j a_j^{z_j}} = \Delta G_r^0 + kT \ln K$$

CVD过程热力学

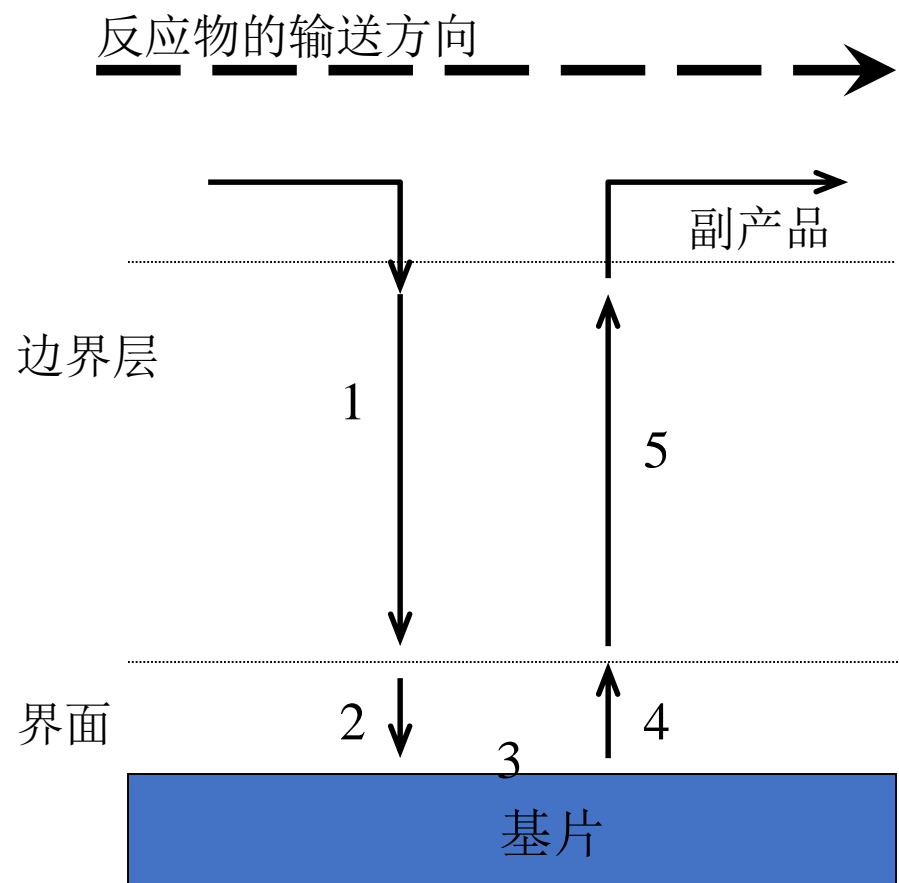


At equilibrium, the change in Gibbs Free Energy is 0

$$K = \frac{x_D^d}{x_A^a x_B^b} = \exp\left(-\frac{\Delta G_r^0}{kT}\right)$$

在CVD反应器中不断有原料输送进来，副产品被抽走，所以体系永远达不到平衡状态。

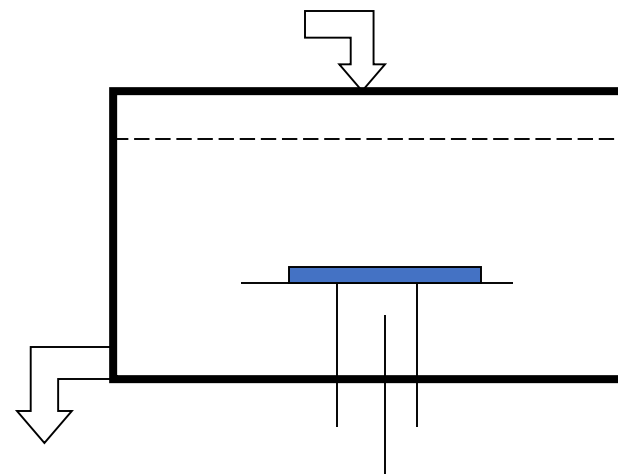
CVD动力学



1. 反应物在边界层中的扩散
2. 反应物基板上吸附
3. 基板表面发生化学反应
4. 吸附物的解附
5. 副产品扩散出去

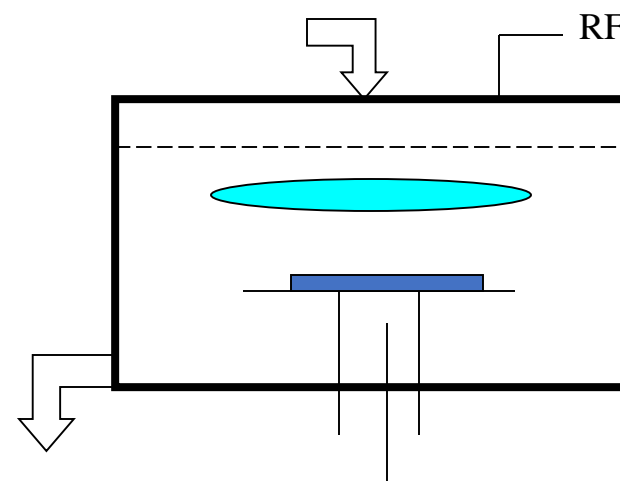
CVD的种类

- 热 CVD
 - 使用热能
 - 生产高纯薄膜 (hot wall, furnace)
 - $3\text{SiH}_4 + 4\text{NH}_3 = \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{H}_2$
 - $\text{TiCl}_4 + \text{NH}_3 = \text{TiN} + \text{byproduct}$
 - 高的覆盖率
 - $\text{WF}_6 + 3\text{H}_2 = \text{W} + 6\text{HF}$



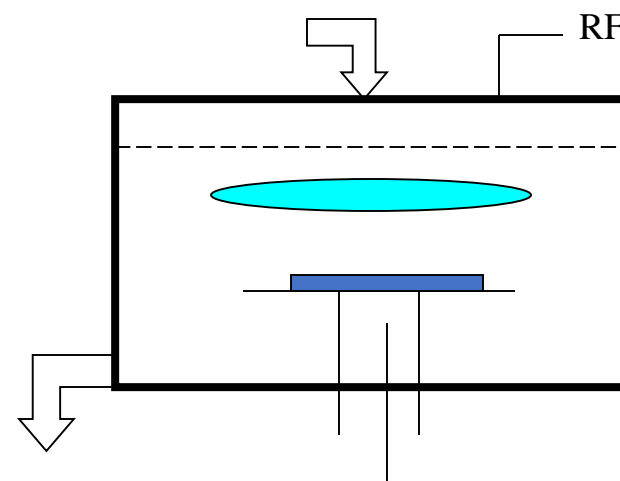
CVD分类

- Metall-Organic CVD (MOCVD)
 - 热或等离子加热
 - 有机金属前驱体
 - 以气相方式输送金属元素 (Pt, Al)
 - 降低毒性和危害性
 - 改变反应性
 - 降低杂质



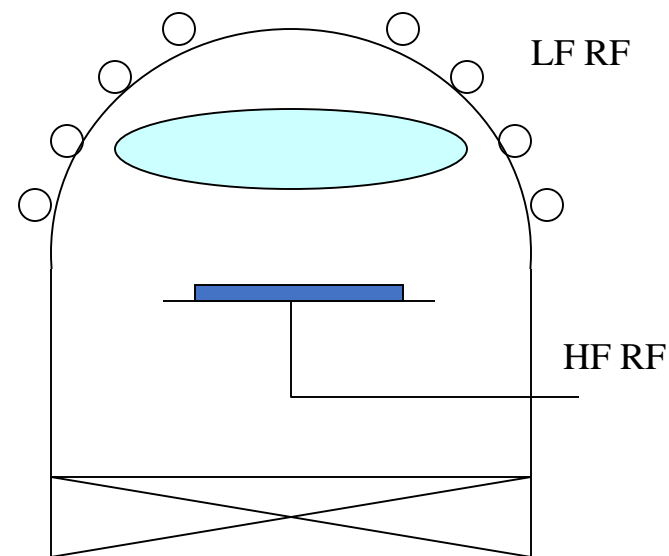
CVD分类

- 等离子增强 CVD (PECVD)
 - 使用辅助等离子体
 - 降低沉积温度
 - 高沉积速度
 - 非平衡薄膜
 - 高缺陷含量
 - 非化学计量
 - 功能可调



CVD分类

- 高密度等离子气相沉积 (HDP)
 - 同时气相沉积和溅射
 - bottom up gap fill
 - 高品质
 - 低杂质含量
 - 高密度
 - 高沉积速度
 - 价格昂贵





即在相对低的温度（室温）下，利用无机或有机溶液化学反应合成无机非金属材料。

特点：

- **实现溶液中分子、原子量级的混合**
- **产物均匀**
- **精确控制化学成分及化学计量**

➤ **包含：**

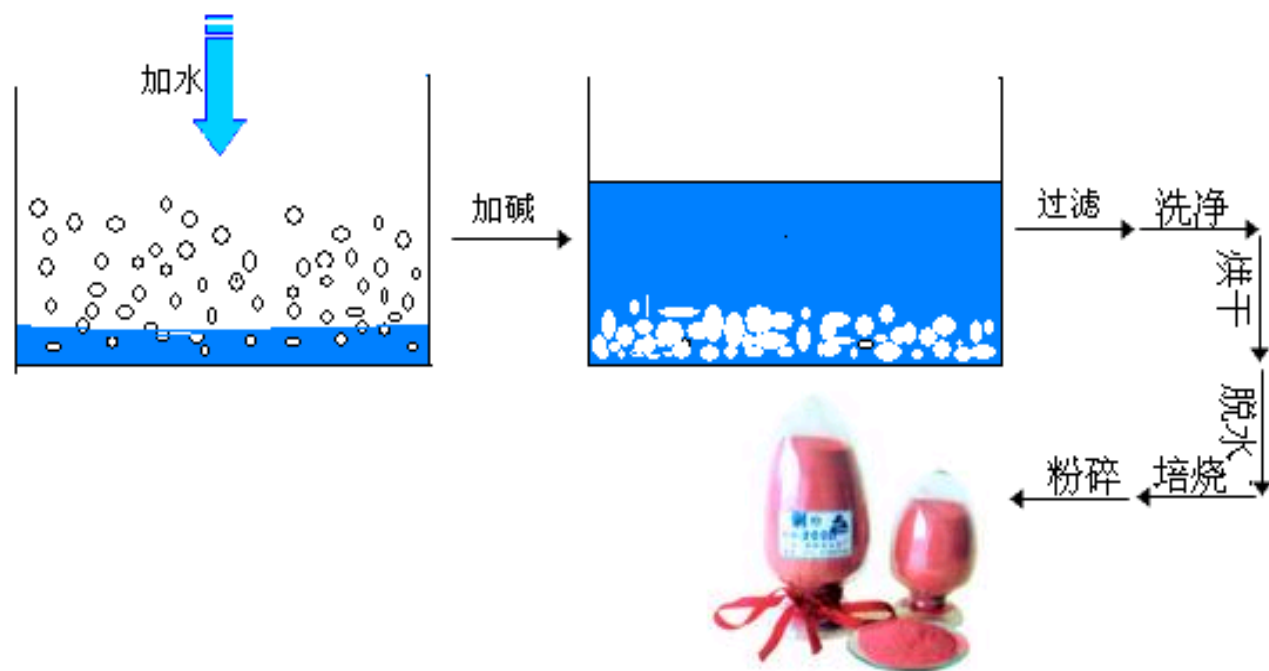
- **沉淀法、溶胶凝胶法、醇盐水解法、喷雾干燥法、冷冻干燥法等。**



1、沉淀法

在液相中采用各种水溶性化合物经溶解、混合、反应，根据产物在溶液中的溶度积调整Ph值，生成不溶于水的沉淀物，将沉淀物分离、洗涤、干燥并热分解形成超细粉体。

沉淀法可以分为直接沉淀法、共沉淀法和化合物沉淀法等。





原理：各种金属氢氧化物沉淀时的PH值不一样
条件：PH值差为3以内



1 直接沉淀法

向金属盐溶液中直接加入沉淀剂（如：碱）进行反应得到细小沉淀物的方法。该法容易因为溶液中局部沉淀剂浓度过高，发生不均匀沉淀。

2 共沉淀法

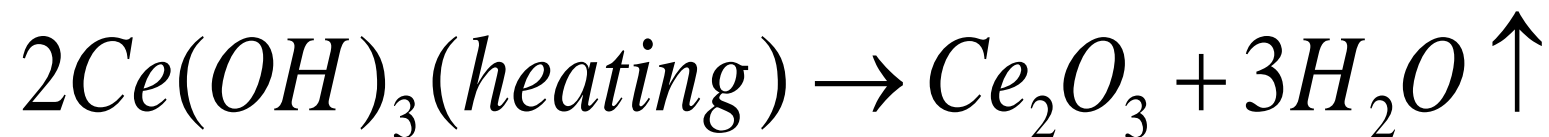
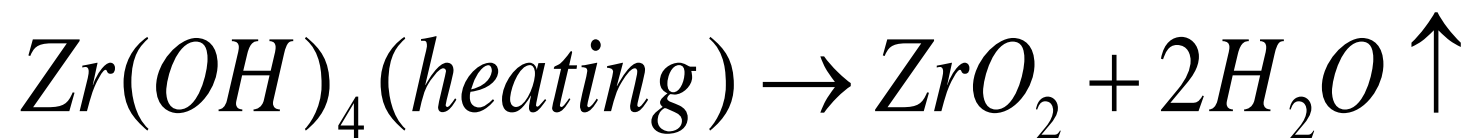
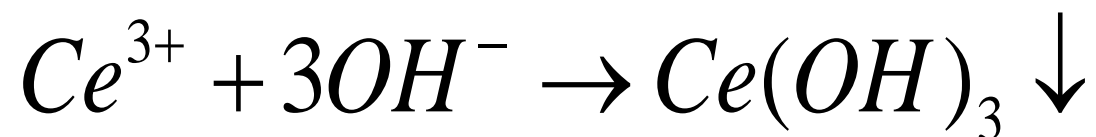
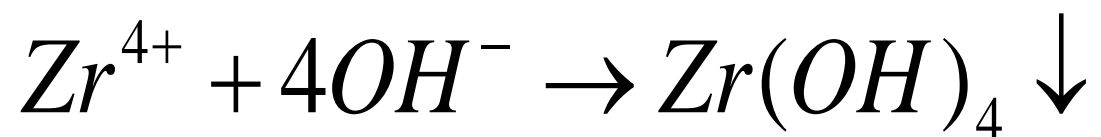
控制搅拌和沉淀剂的添加速度，在溶液中同时沉淀出含两种或两种以上金属离子的均匀性好的沉淀物。

3 化合物沉淀法

在溶液中沉淀出含两种或两种以上金属离子的复合金属化合物，通过加热煅烧得到含两种以上金属离子的化合物粉体的方法。

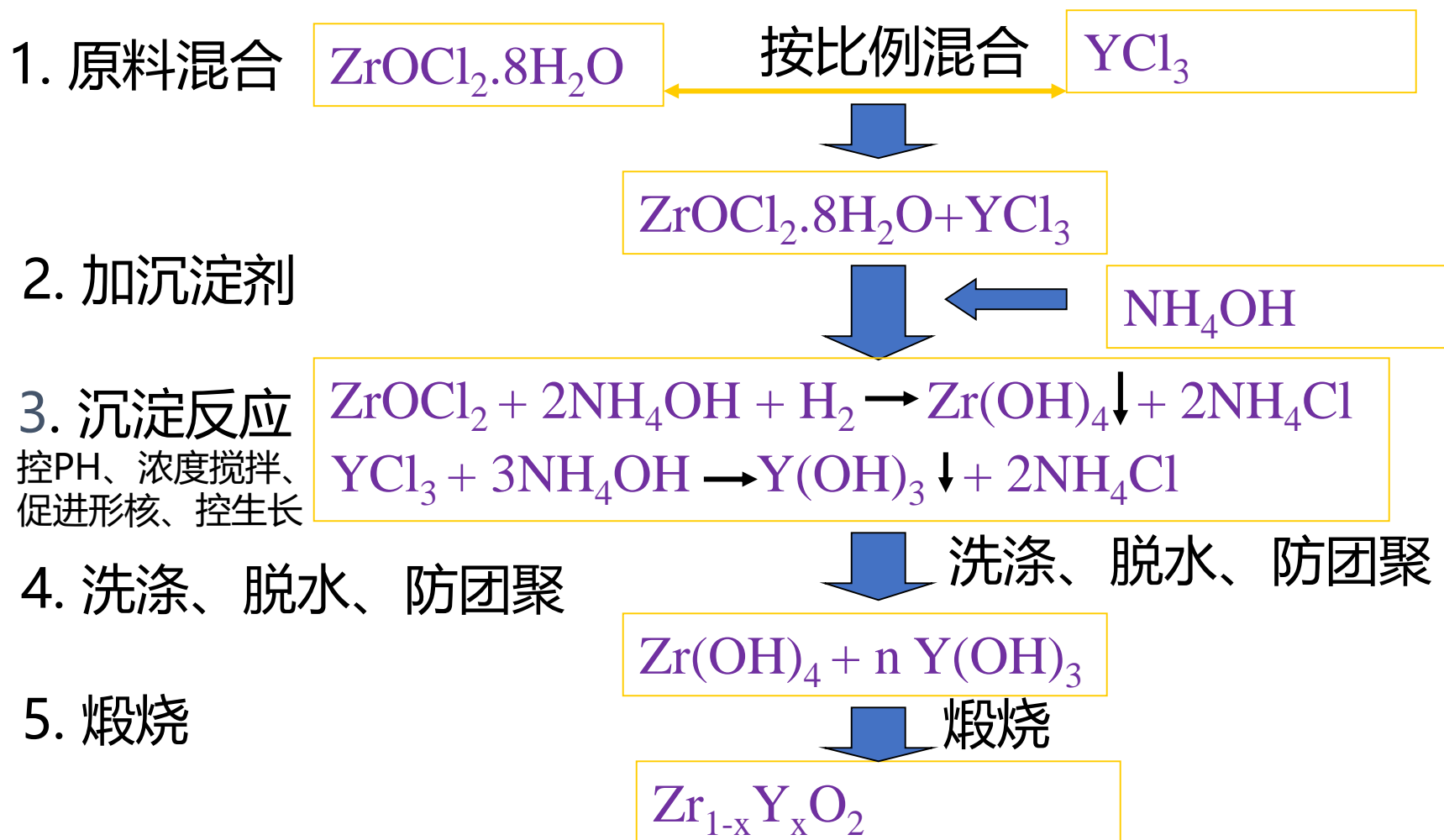


锆-铈氧化物共沉淀法





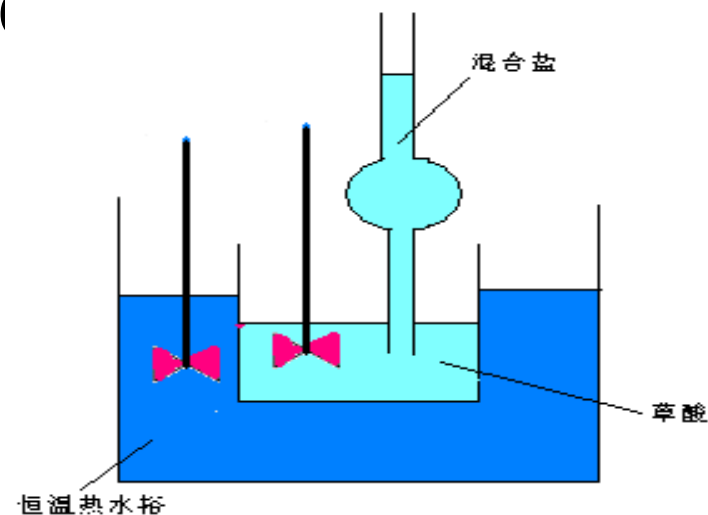
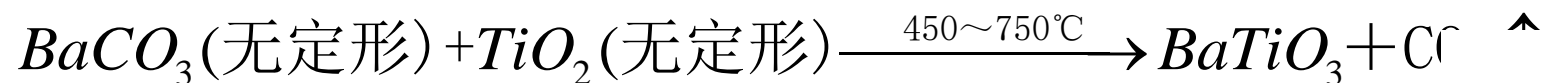
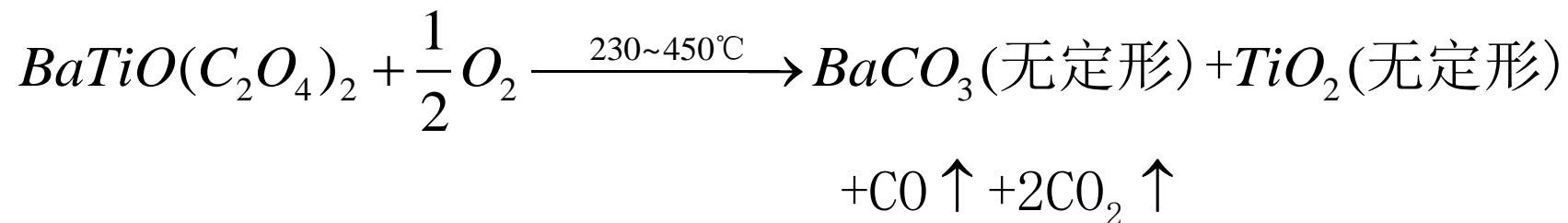
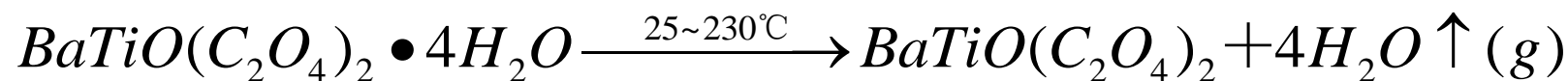
钇稳定氧化锆陶瓷的化学沉淀法制备



03 液相反应合成



材料化学





化学沉淀法可制备的化合物

- **氧化物:** ZrO_2 、 CuO 、 ZrO 、 CeO_2 、 BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ 、 $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ 、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ 、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{ZrO}_3$ 、 Zn_2CeO_4 、 ZnFe_2O_4
- **氢氧化物:** Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Td_4O_7 、 Cd_2O_3 、 Al_2O_3 、 MgO 、 BaSnO_3 、 SrSnO_3 、 MgSnO_3 、 CaSnO_3 、 PbSnO_3 、 BaCeO_3 、 SrCeO_3 、 PbGeO_3
- **不定形:** MgTiO_3 、 CaTiO_3



2、水解法

1) 异丙醇铝水解制高纯氧化铝粉体

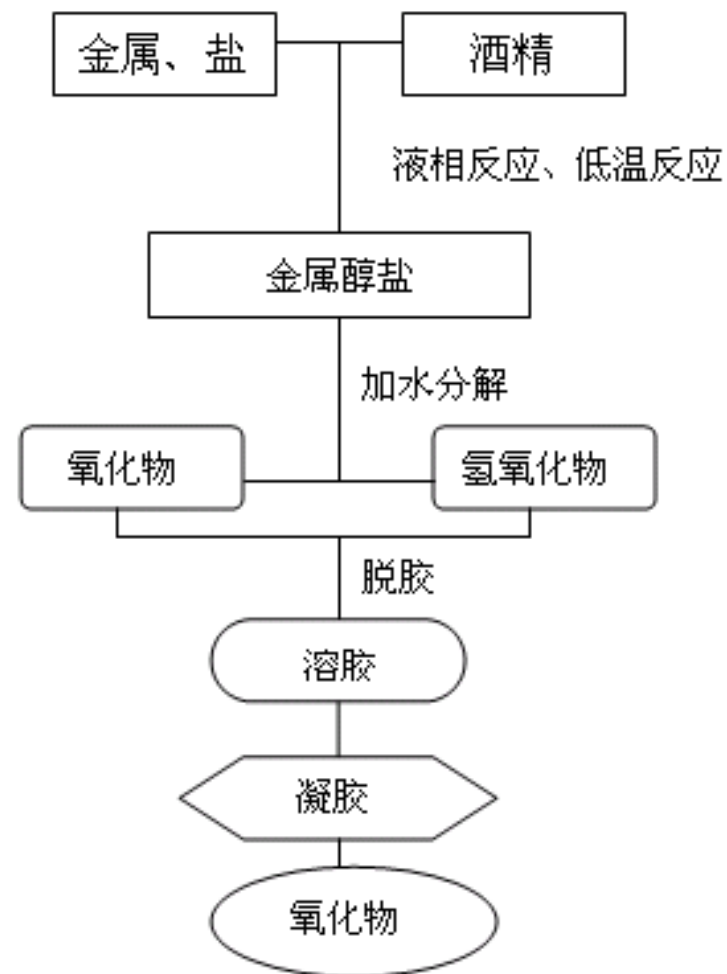
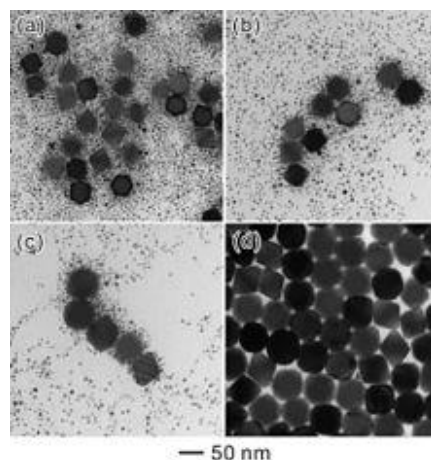
a) $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{AlO}_3$ 由金属铝粉与异丙醇在氯化汞催化下进行反应得到异丙醇铝

b) 水解反应: $\text{Al(OR)}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al(OH)}_x(\text{OR})_{3-x} + x\text{ROH}$

c) $2\text{Al(OC}_3\text{H}_7)_2(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O(OC}_3\text{H}_7)_2(\text{OH})_2 + 2\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$

d) $\text{Al}_2\text{O(OC}_3\text{H}_7)_2(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{AlO(OH)} + 2\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$

e) 总反应 $2\text{Al(OC}_3\text{H}_7)_3 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 6\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$



03 液相反应合成



金属醇盐是金属与醇类反应而生成的M—O—C键的有机金属化合物；

可以广义式M (OR)_n代表，M：金属，R：烷基或丙烯基。

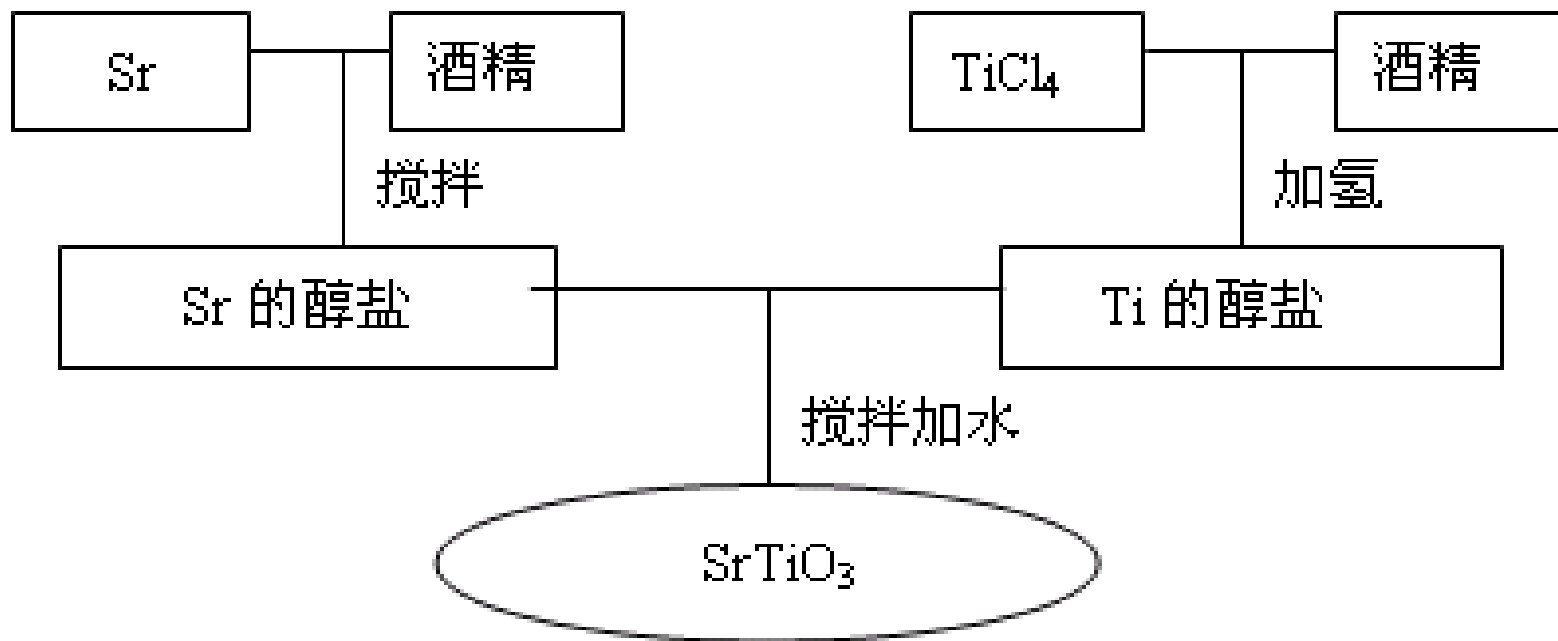
合成反应为： $M(\text{金属}) + n\text{ROH} \rightarrow M(\text{OR})_n + n/2 \text{H}_2$

- 金属醇盐一般可溶于乙醇。利用金属醇盐遇水后容易分解的特点，水解成醇和金属氧化物、氢氧化物和化合物的沉淀。
- 将分解得到的胶体在低温下干燥，在一定温度下煅烧处理可得到化学组分及形貌均匀的氧化物粉体。
- 金属醇盐具有挥发性，容易精制，水解时不需添加其它阳离子或阴离子便可得高纯度的化合物。该方法被认为是制造单一或复合氧化物高纯超细粉末的重要方法。
- 许多无机化合物可溶于多元醇，由于多元醇具有较高的沸点，可大于100℃，因此可用高温强制水解反应制备纳米颗粒。醇盐水解的通式：





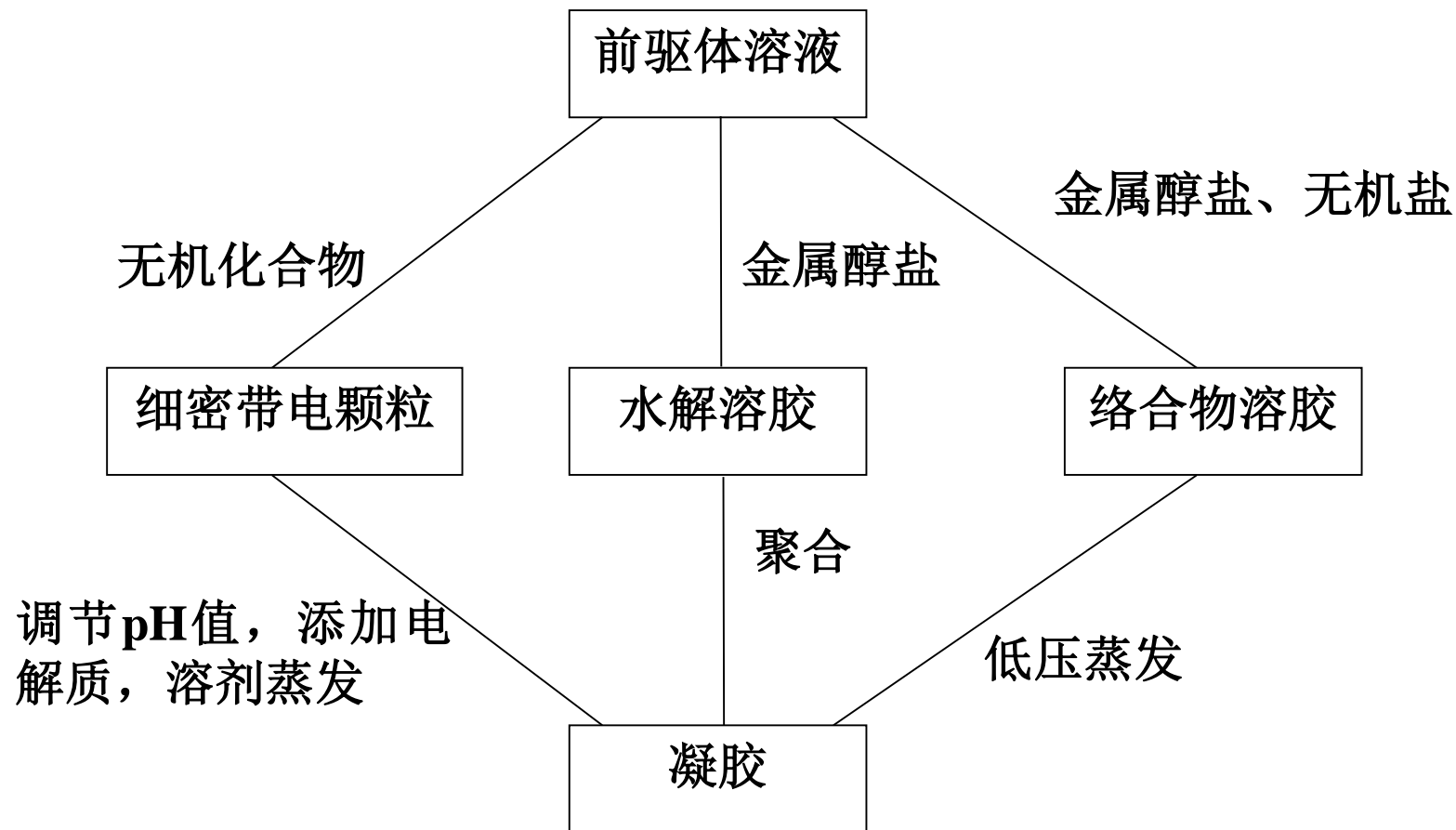
例：醇盐水解法制备 SrTiO_3 的工艺流程





3、溶胶-凝胶法

溶胶的形成

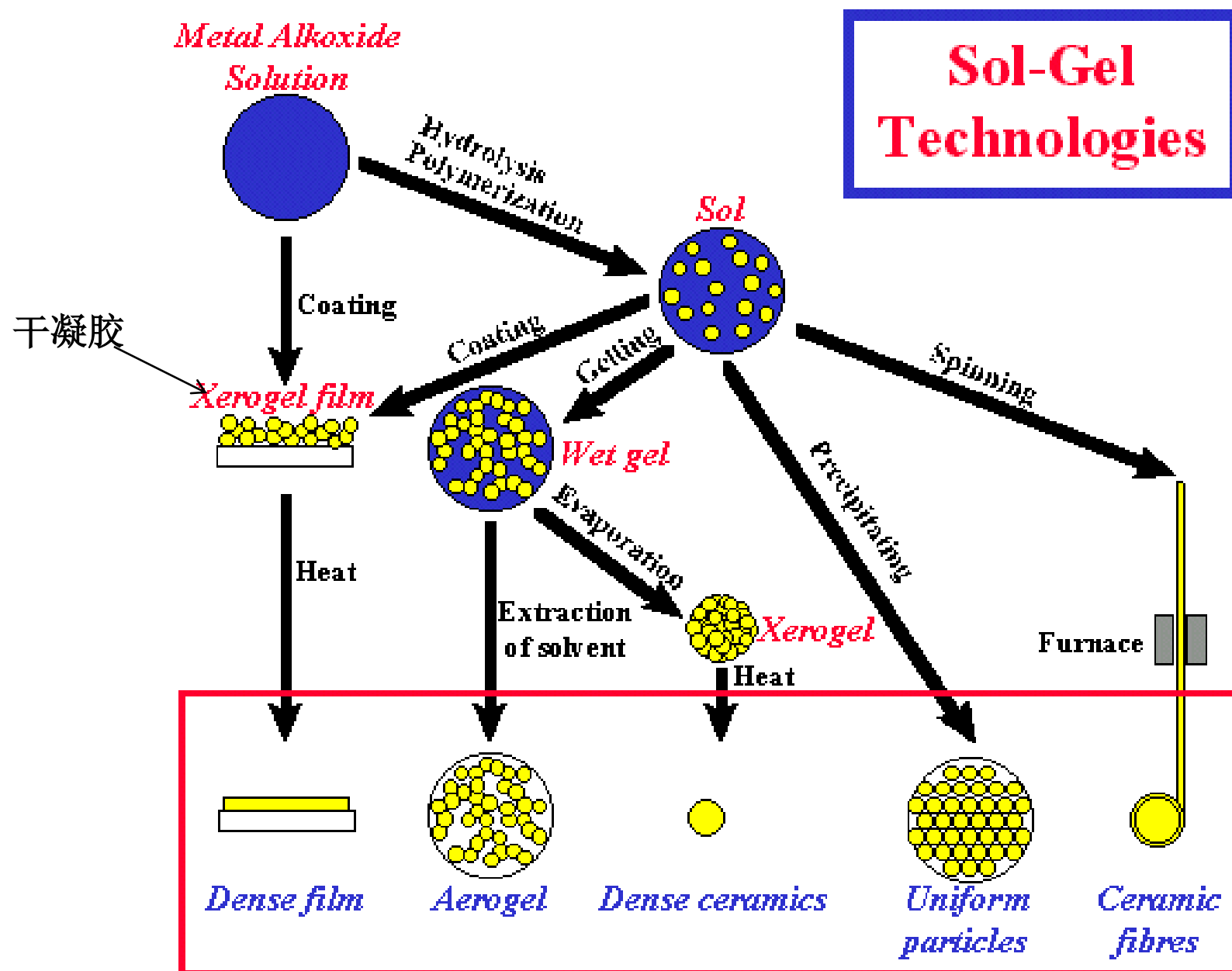


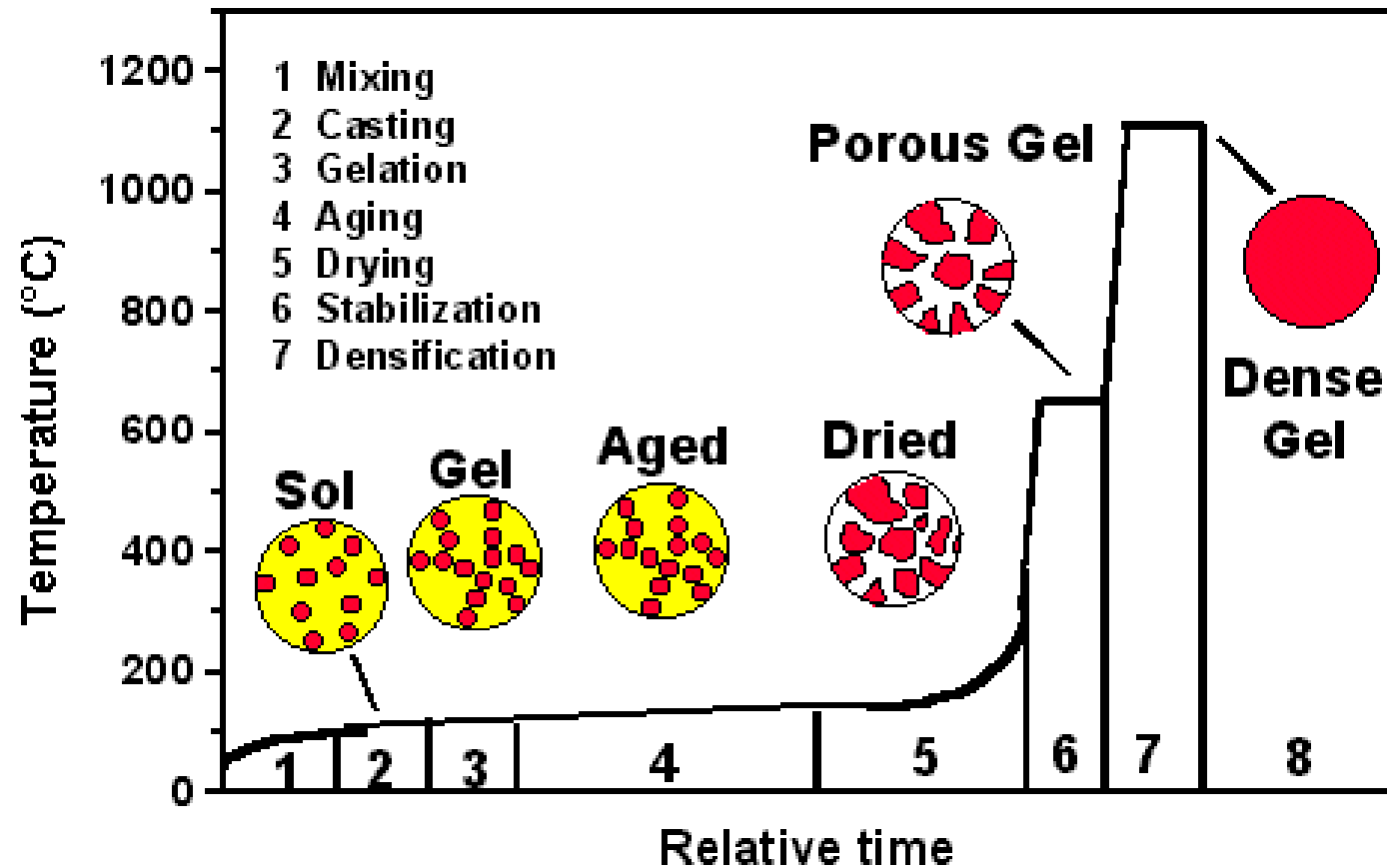


我们可以利用溶胶凝胶作什么

- 材料形态:
 - 胶状颗粒或光学晶体
 - 块体材料
 - 功能涂层
 - 纤维或复合材料
- 材料:
 - SiO_2 (glass)
 - TiO_2
 - ZrO_2
 - Al_2O_3
- 一般典型的三种反应
 - 水解反应
 - 脱醇缩合反应
 - 脱水缩合反应
- 水解与缩合反应的影响因素:
 - pH
 - 温度与反应时间
 - 反应物浓度
 - 催化剂种类与浓度
 - $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ 摩尔比 (R)
 - 陈化温度与时间
 - 烘干.

03 液相反应合成





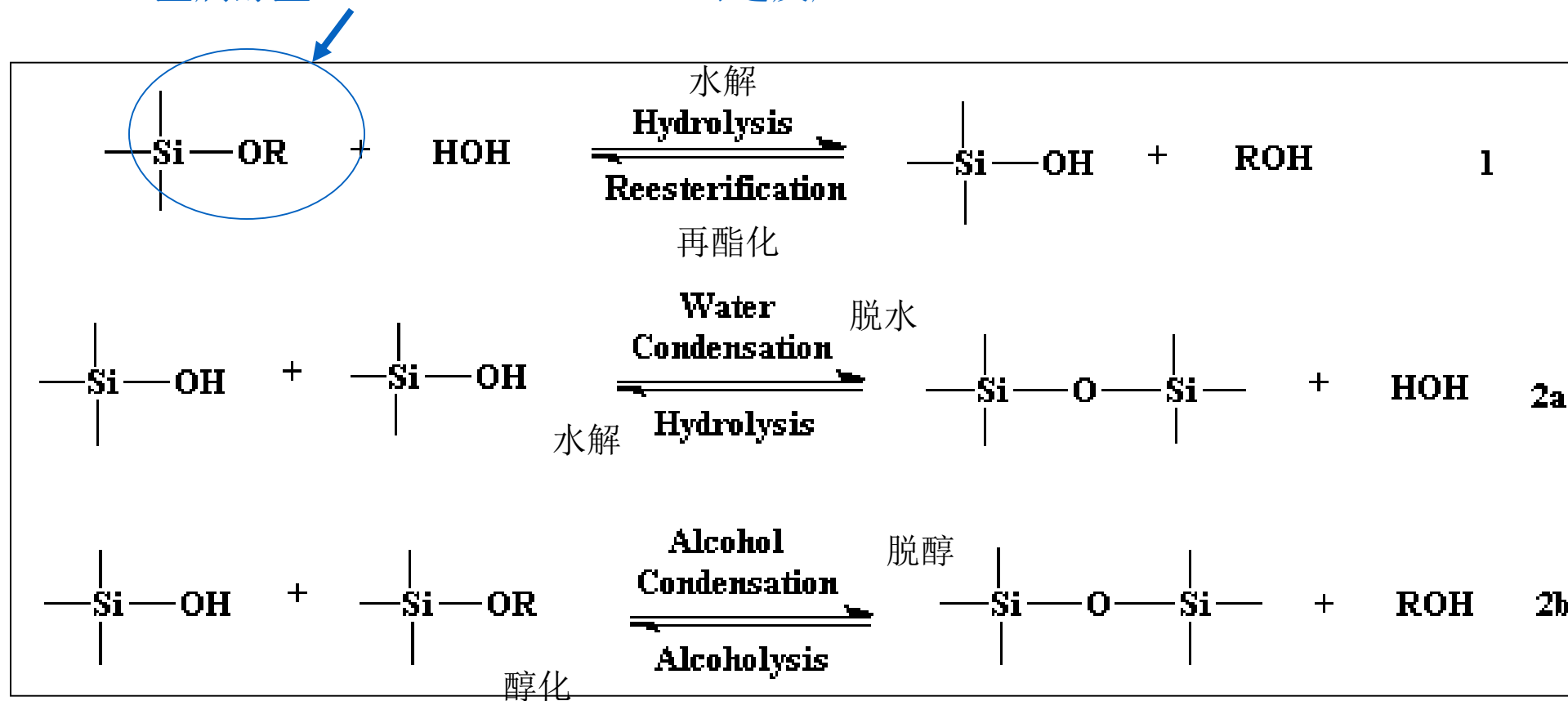
Gel glass process sequence

03 液相反应合成



Si金属醇盐

可逆反应

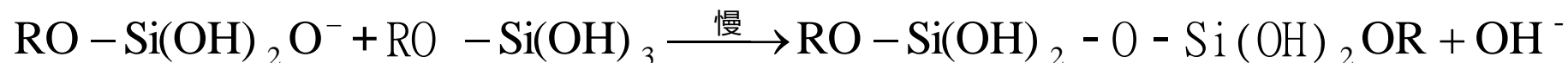
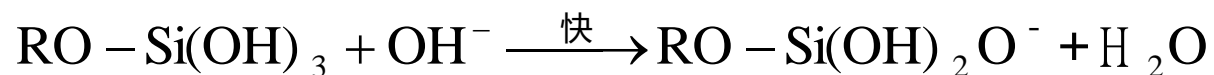


03 液相反应合成

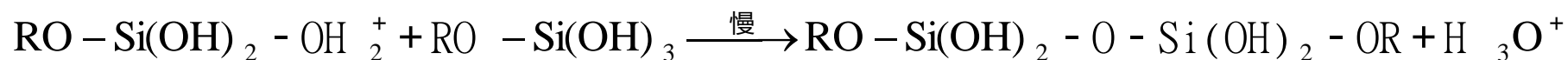
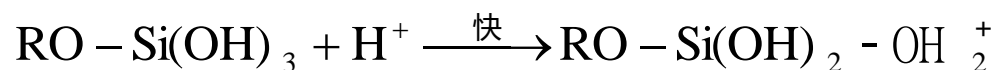


硅酸酯 $(\text{HO})_3\text{Si}-\text{OR}$

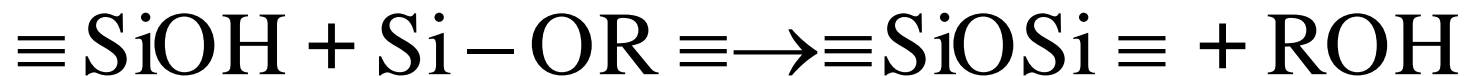
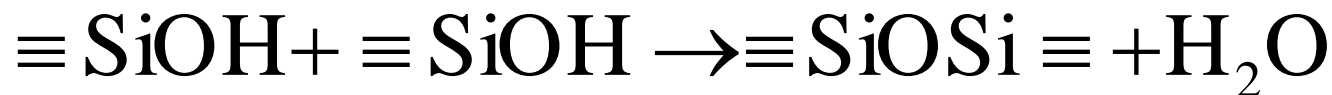
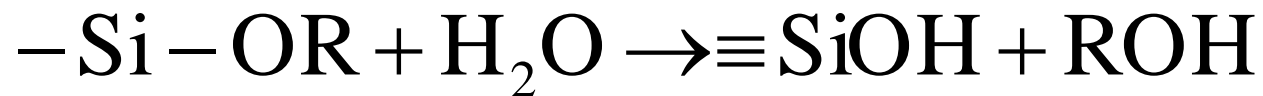
在碱性介质中发生聚合反应



在酸性介质中发生聚合反应



同时还会发生水解反应



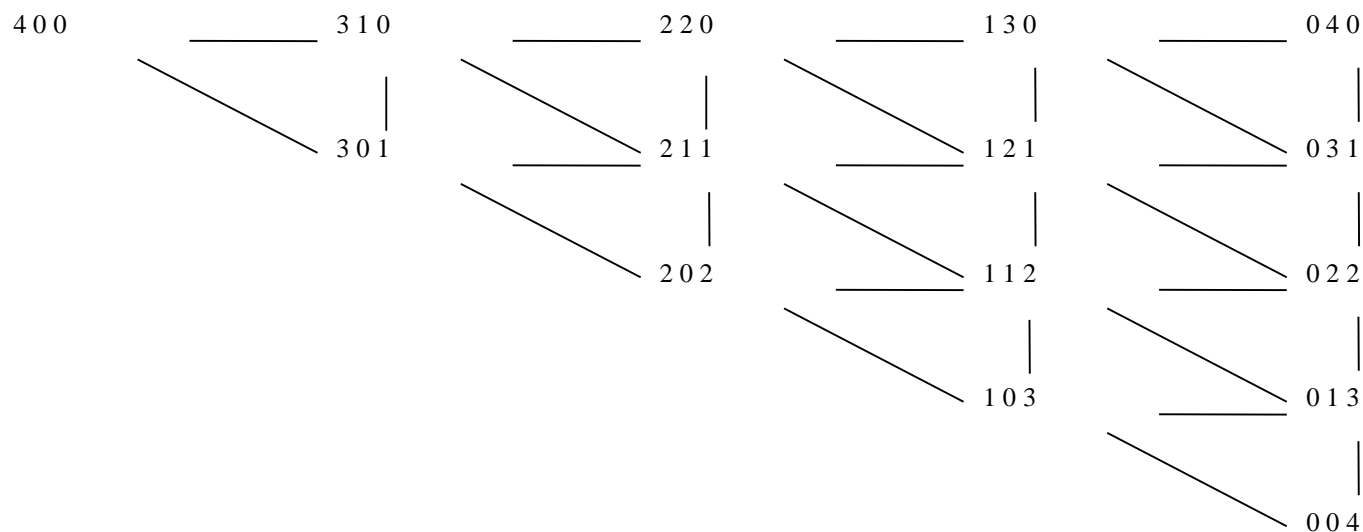


硅酸酯 $(\text{HO})_3\text{Si} - \text{OR}$ 在碱性或酸性介质中发生的反应

- 如： OH^- 或 H_3O^+ 对 $-\text{OR}$ 的亲核取代反应、水解反应；
- 以Si原子为中心周围有15种可能的化学环境，即：



水解 \longrightarrow





无机盐溶液的溶胶反应

沉淀 \longleftrightarrow 凝胶 \longleftrightarrow 团聚 \longleftrightarrow 解聚 \longrightarrow 溶液

达到平衡 \longrightarrow 稳定的胶体

打破平衡 \longrightarrow 团聚 \longrightarrow 形成凝胶

控制团聚

无机盐：调节**PH**值

有机醇盐，控制醇盐与水的反应

Sol-gel 分三步聚合：

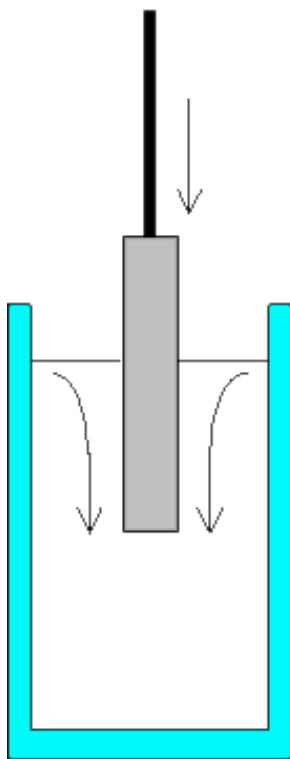
1. 单体聚合为颗粒
2. 颗粒生长
3. 颗粒连接成链，液相中链连接成网，浓结成凝胶。

03 液相反应合成

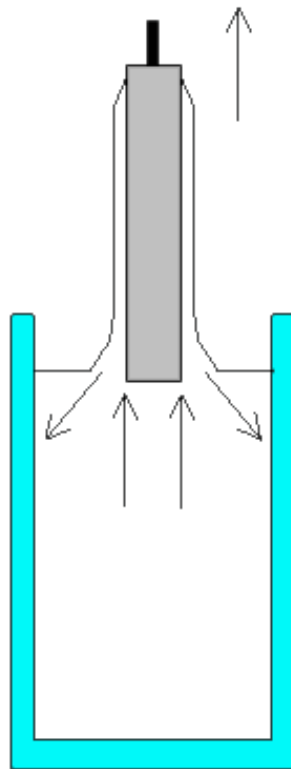


材料化学

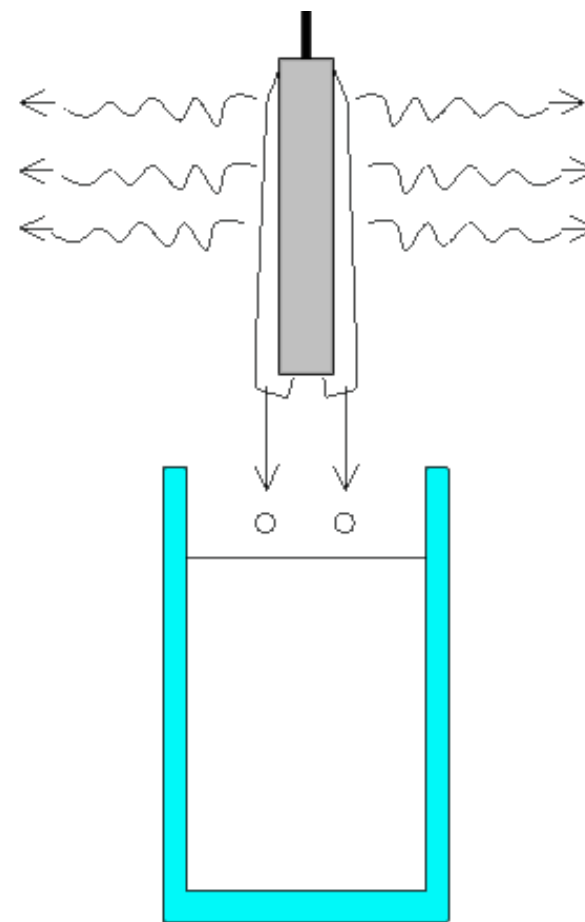
提拉法制备薄膜材料



dipping



wet layer formation

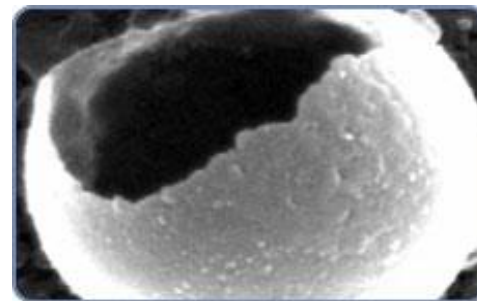


solvent evaporation



应用

- 光学
- 保护或多孔膜
- 光学涂层
- 绝热材料
- 介电或电子材料涂层
- 高温超导涂层
- 增强纤维
- 纤维
- 催化剂
- 绝热和超级电容器 碳电极 (CO_2 supercritically dried materials)
- 有机包敷
- 抗反射涂层 (ITO)





气溶胶Aerogel

99.8% 空气

比玻璃纤维高
39 倍的绝热效果





胶体系统

- 颗粒尺寸范围

$$10^0 \text{ \AA} - 5000^0 \text{ \AA}$$

$$1^0 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-10} \text{ m}$$

- 小尺寸颗粒对应大的界面积。因此胶体系统的界面性质非常重要



定义

■ Sol

- 一般讲是指固体颗粒分散在液体中, 但是也有分散于固相和气相介质的情形。
 - hydrosol – 在水中的分散
 - alcocol – 在醇类中的分散
 - aerosol – 在气相中的分散

■ Gel

- 胶体处在特定的浓度和温度条件下, 形成固态或半固态
- 凝胶的硬度来源于分散体被介质的网状结构固定或者束缚



- 亲水胶体Lyophilic Colloids

- 热力学稳定
 - 分散体与介质间存在很强和宽范围的相互作用 —

- 疏液胶体Lyophobic Colloid

- 热力学不稳定体系
 - 分散与介质间的相互作用较小
 - 粘结力很小,粘度小

- 缔合胶体Association Colloids

- 分散体中存在两性分子或离子的团聚(微胶团或胶囊)的体系热力学是稳定的
 - 在低浓度时上述团聚存在于真溶液中
 - 在高浓度时显示为微胶团或胶囊, 或胶态离子

胶体系统的分类

分类	亲水 (Hydrophilic)	疏水 (Hydrophobic)	缔合
分散相	单分散大分子	大量离子聚集	表面活性分子的聚合 (micelle)
与分散介质的 相互作用	强	弱	强
形式	自发可逆	特殊技术	特定条件下自发可逆

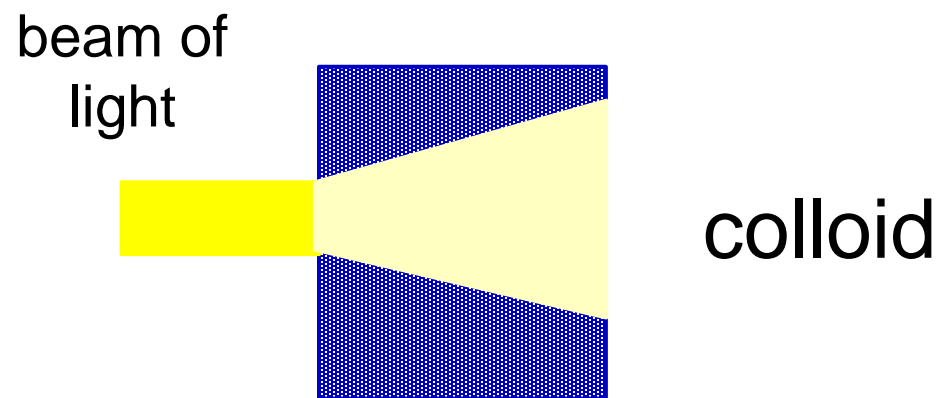
胶体系统的分类

分类	亲水	疏水	缔合
稳定机理	水合静电排斥	静电排斥	水合/疏水 相互作用
粘度	戏剧性的增加	不变	不变; 在高浓度时增加
举例	甲基纤维素的白明胶	碘化银金溶胶	Tween 80 Bile Salts



溶胶性质

- 光学
 - Tyndall Effect
 - 光被溶胶中的分散相吸收, 散射, 极化或反射





胶体性质

- 布朗运动产生的相对现象
 - 稳定胶体中的颗粒由于重力受到布朗运动抵消而不会发生沉淀
 - 溶胶颗粒可以由高浓度区域向低浓度区扩散
 - 胶体颗粒满足依数性
- 布朗运动(Brownian Movement)
 - 胶体颗粒尺寸足够小，而运动受到介质分子碰撞的影响
 - 可以观察到胶体颗粒无规的随机运动特征



胶体扩散

- 费克第一定律 Fick's Law

$$-\frac{dM}{dt} = DA \frac{dc}{dx}$$

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta rN}$$

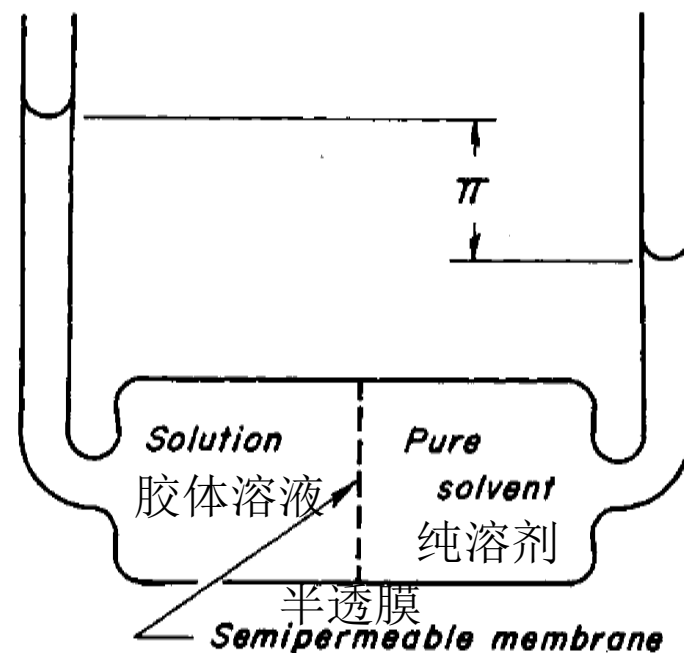


渗透压

范特霍夫公式

渗透压： $\pi = cRT$

$$C = g / M \cdot cm^3$$

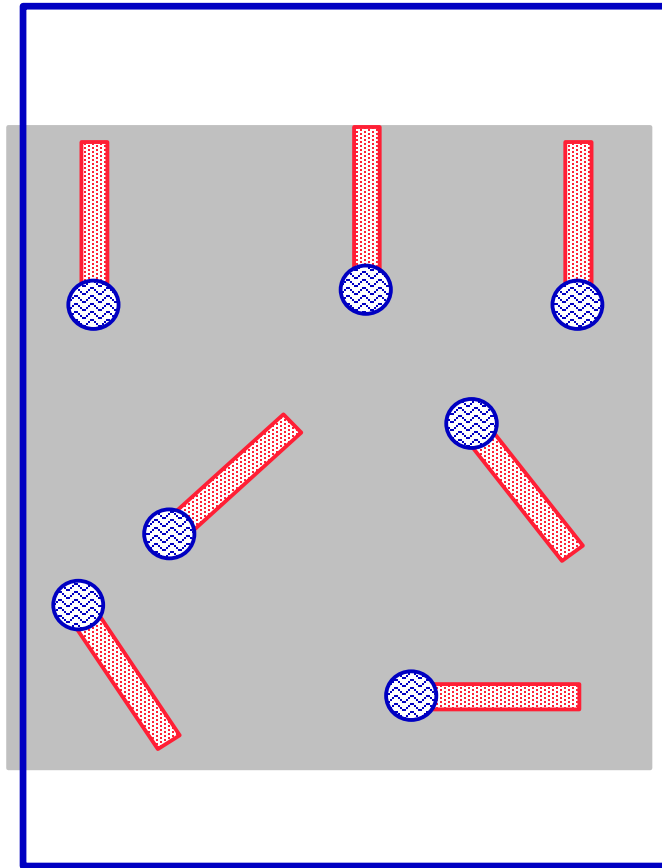




-
- 胶态离子
两性分子聚集
 - 临界胶团浓度Critical Micelle Concentration (cmc)
形成胶团的起始浓度



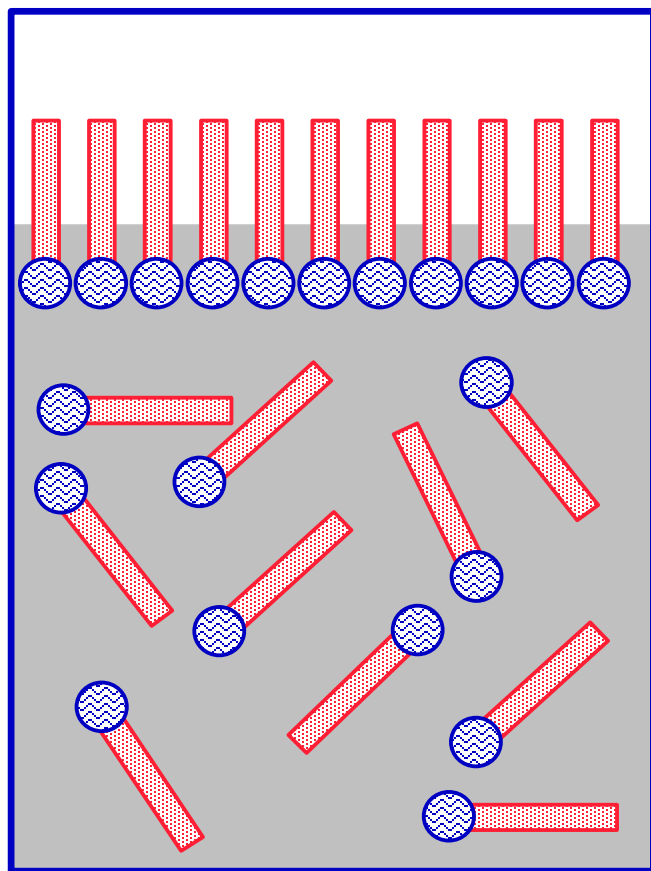
两性分子溶液



临界胶态离子浓度以下
表面活性剂



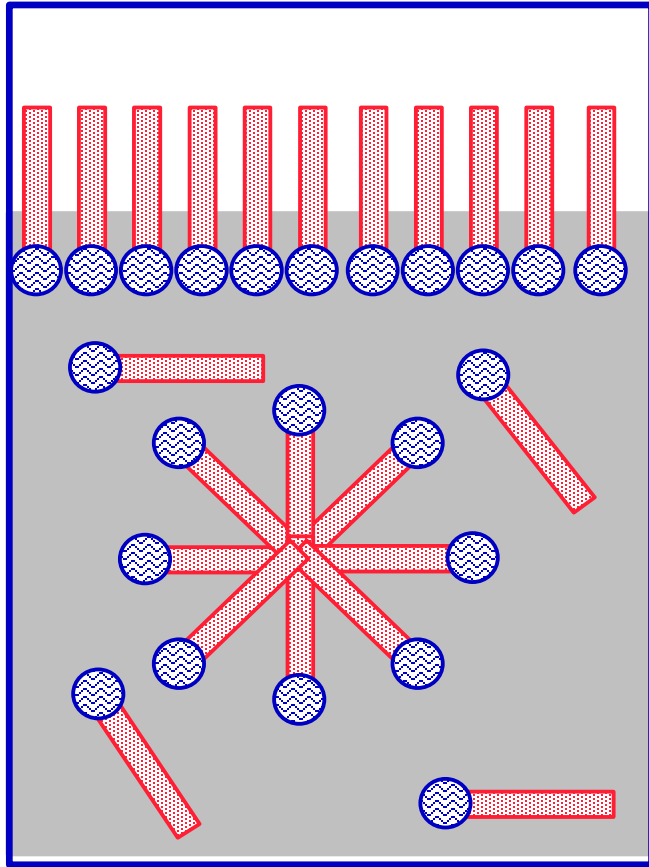
两性分子溶液



表面活性剂浓度处于临界胶态离子浓度以下



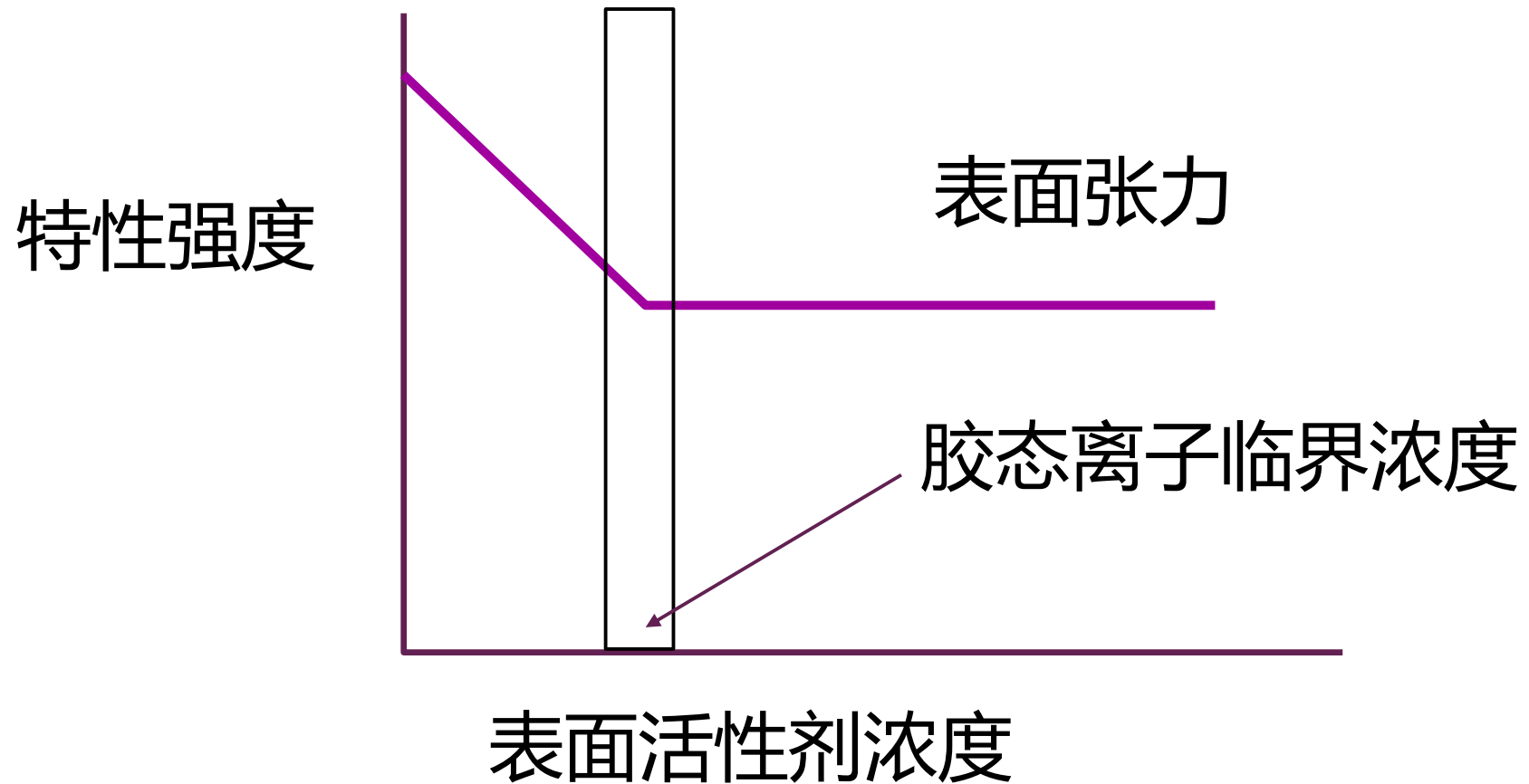
胶体缔合



高于临界胶态离子浓度



胶体缔合的性质





溶液中胶团颗粒表面可能发生的变化

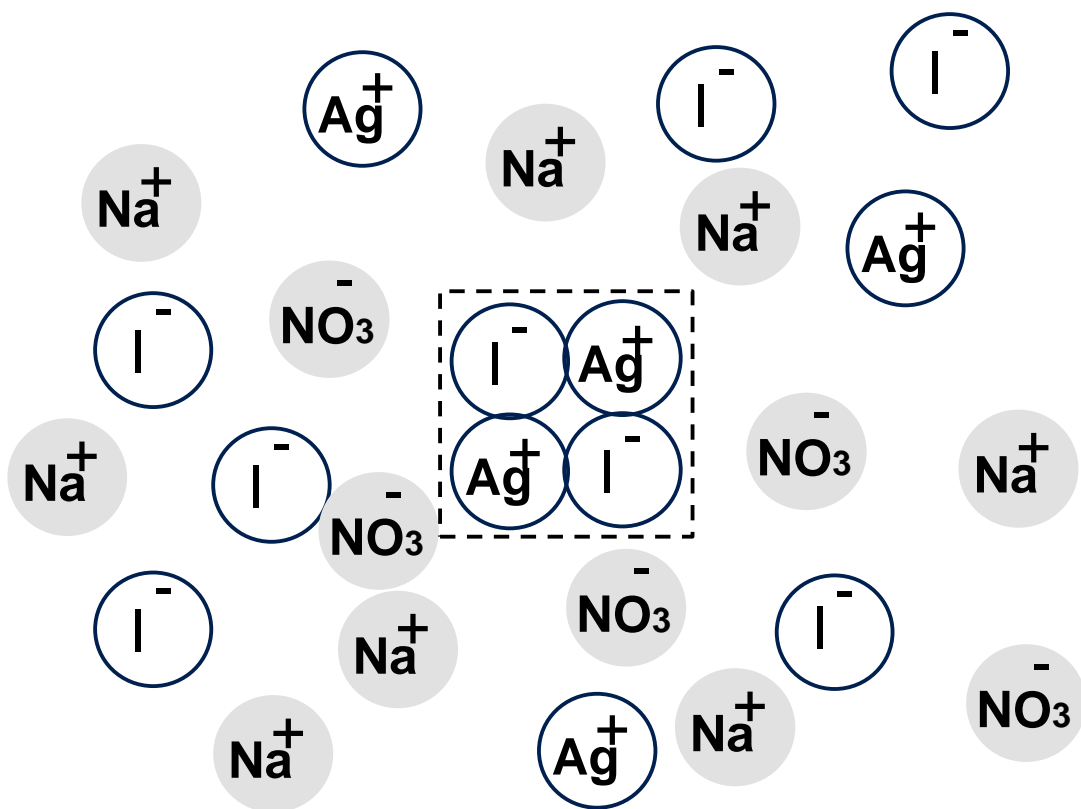
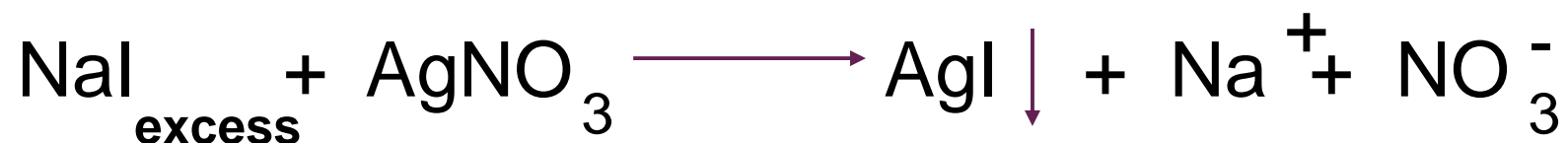
- 可电离的功能团
- 晶格扩展

表面电荷的起源

- 可电离的功能团
- 晶格外延

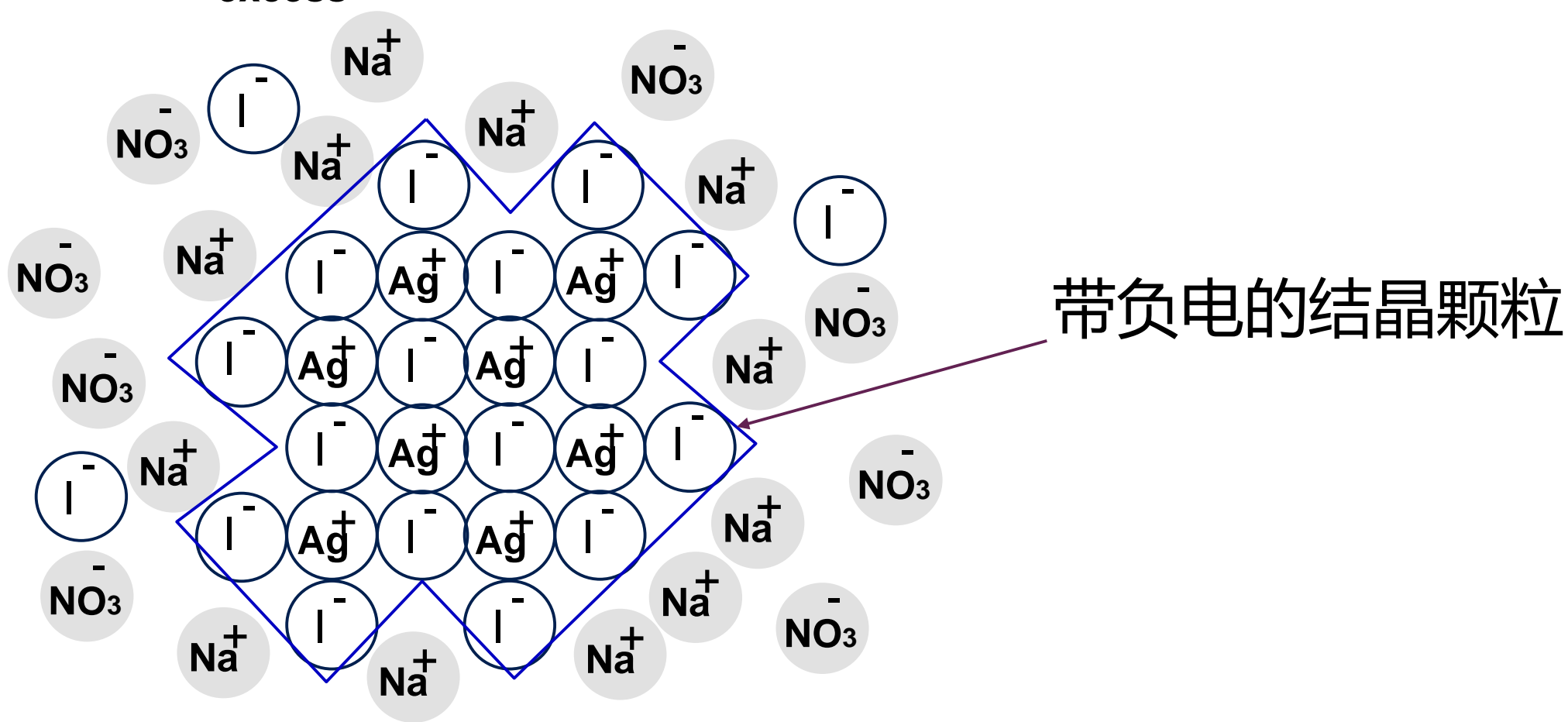
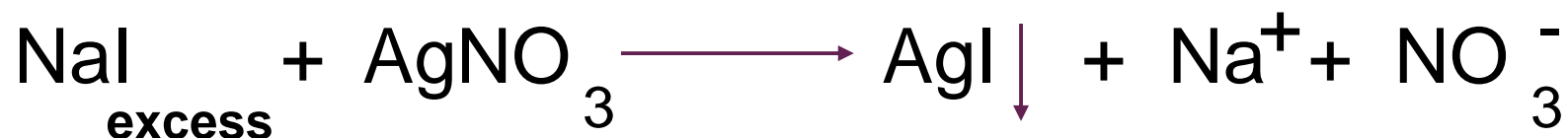


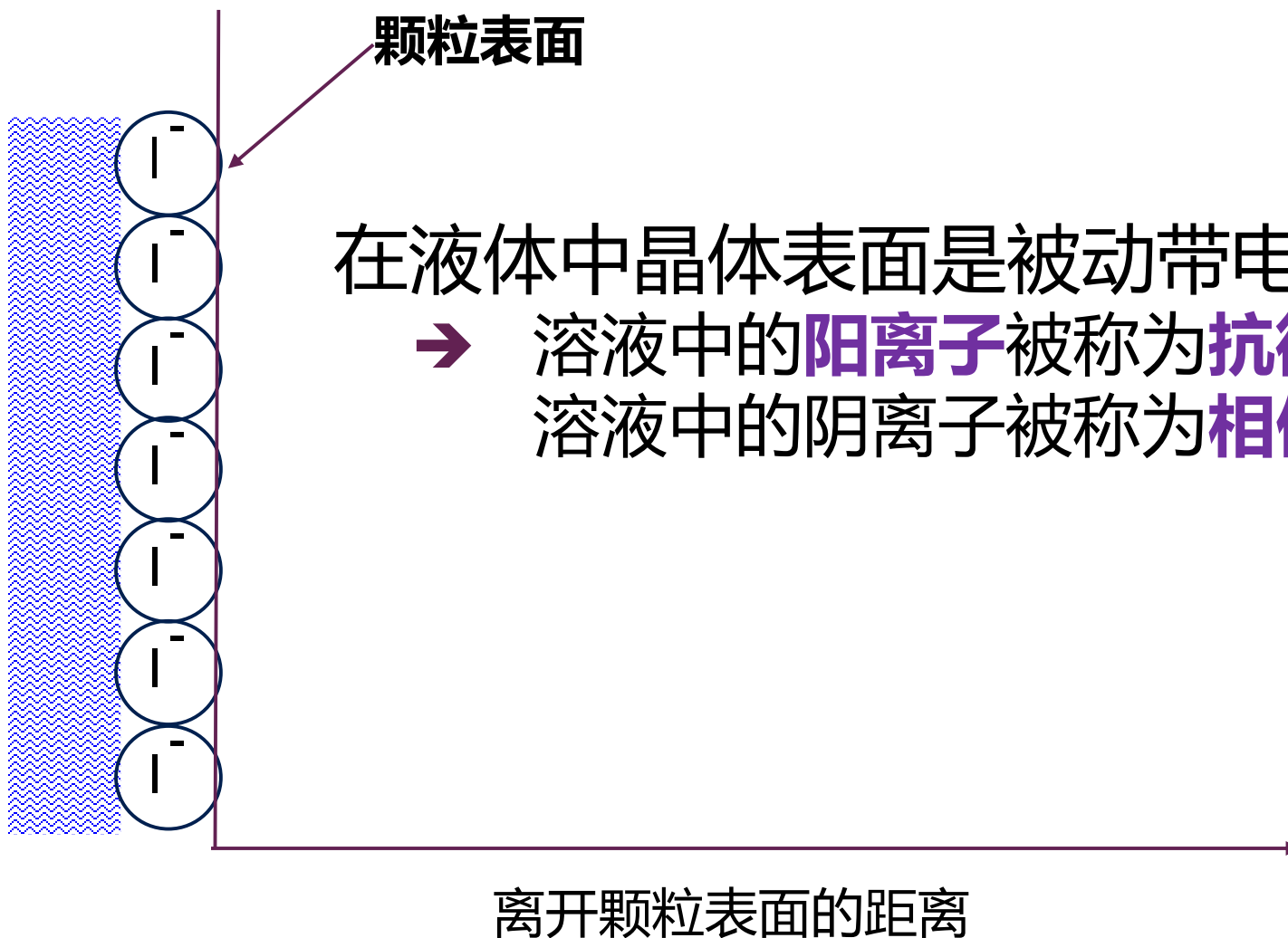
溶液中晶体生长早期(形核)





溶液中晶体晶体生长







胶体结晶体的双电层

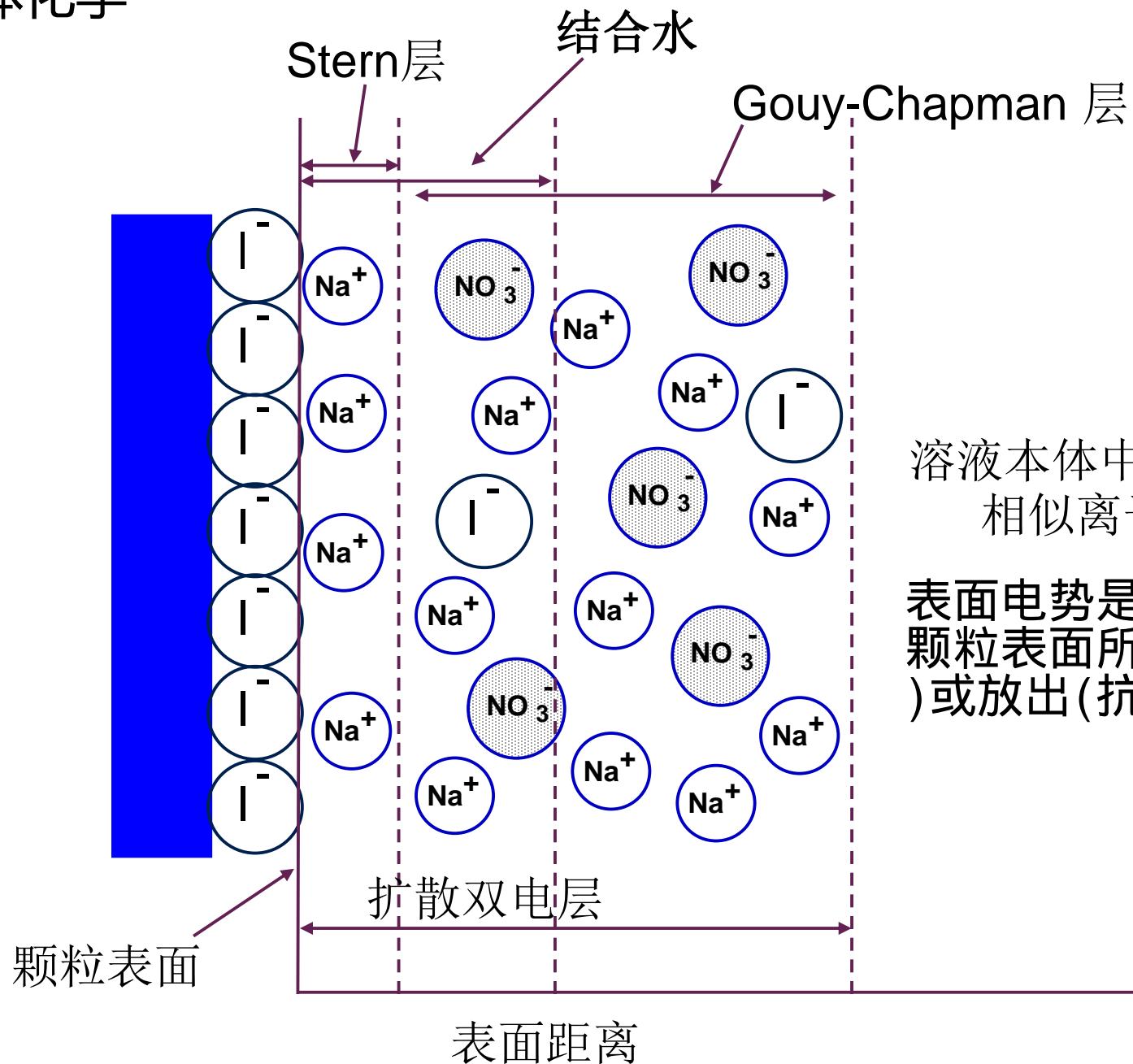
- 晶体扩展表面的吸附离子
- 扩散层中存在用以中和表面电荷的过剩抗衡离子
- 什么是表面带电?
- 什么是扩散层中的净电荷?



扩散双电层

- Stern 层
 - 颗粒表面的紧邻密实层
 - 几乎是带相反电荷的抗衡离子
 - 大部分表面电荷被中和
- Gouy-Chapman 层
 - 离子扩散区
 - 抗衡离子与相似离子

04 胶体化学

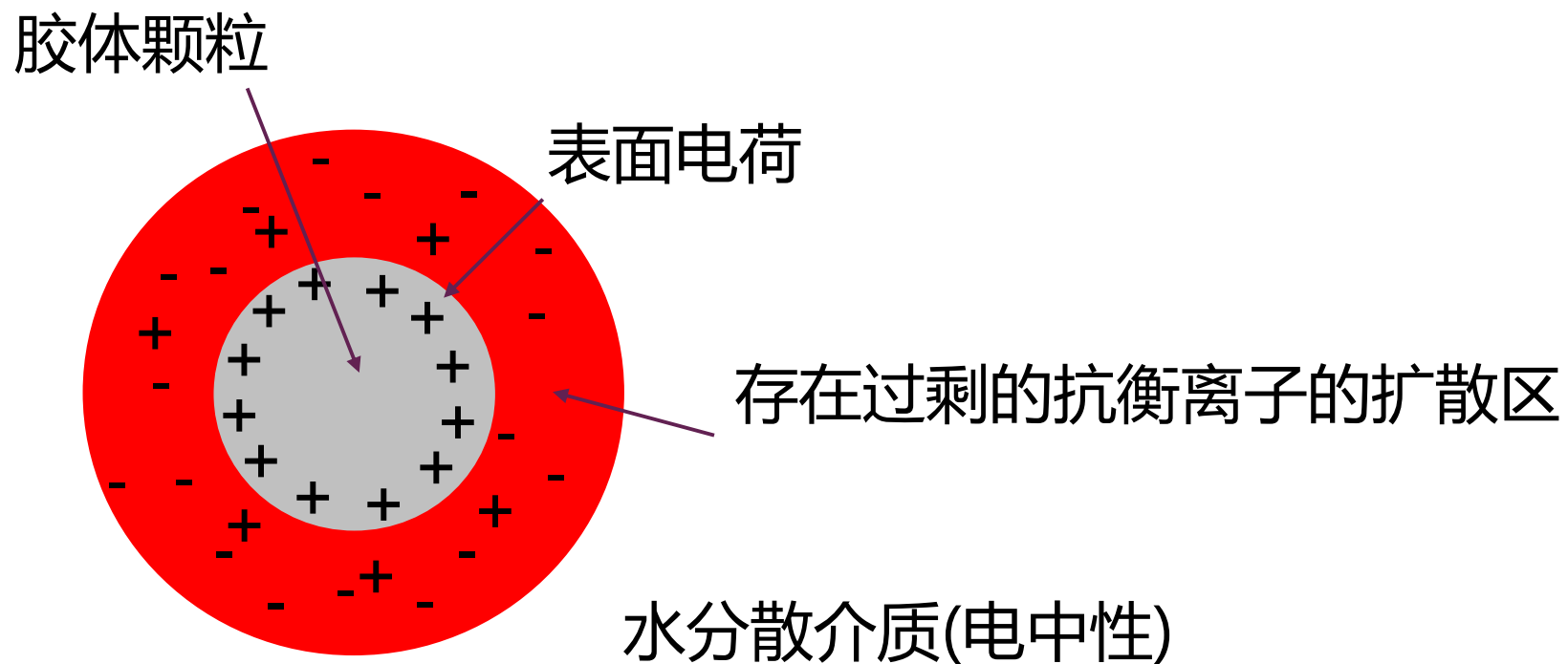


溶液本体中存在相等浓度的
相似离子和抗衡离子

表面电势是外来的离子接近
颗粒表面所需吸收(相似离子)
或放出(抗衡离子)的能量。



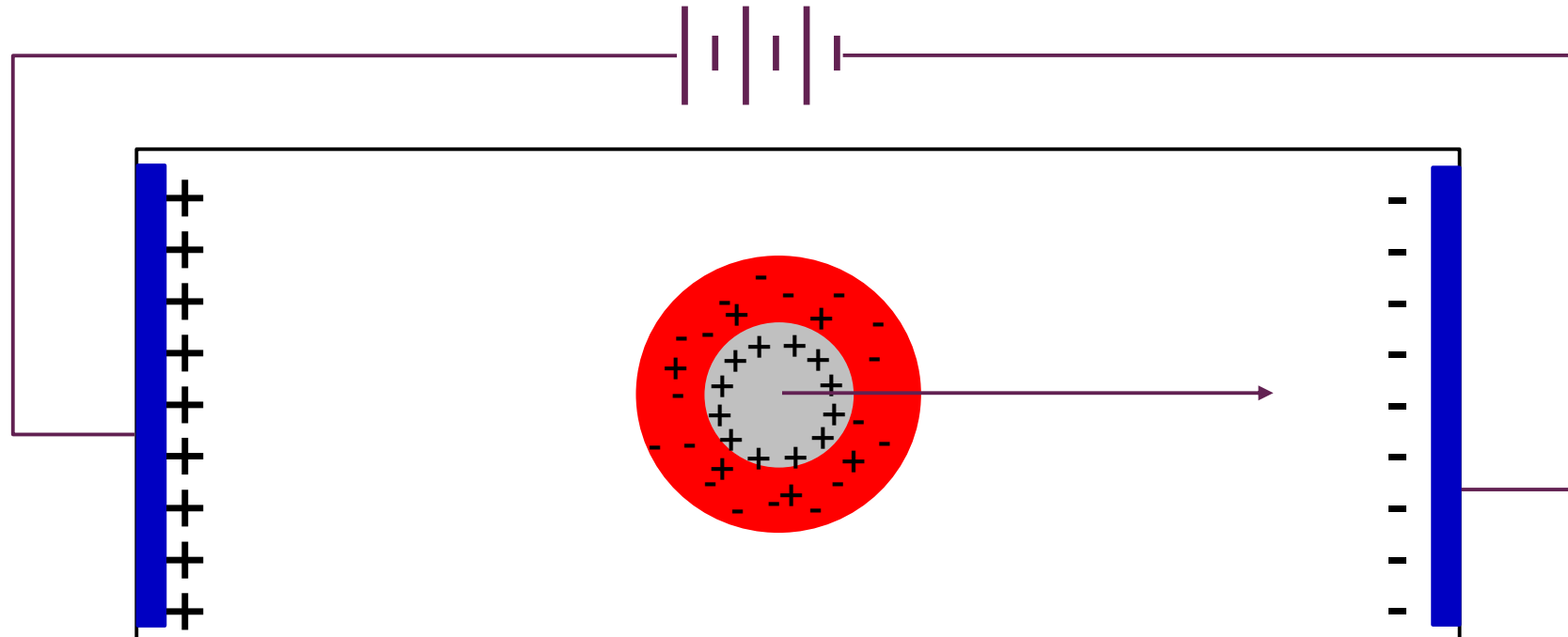
双电层理论

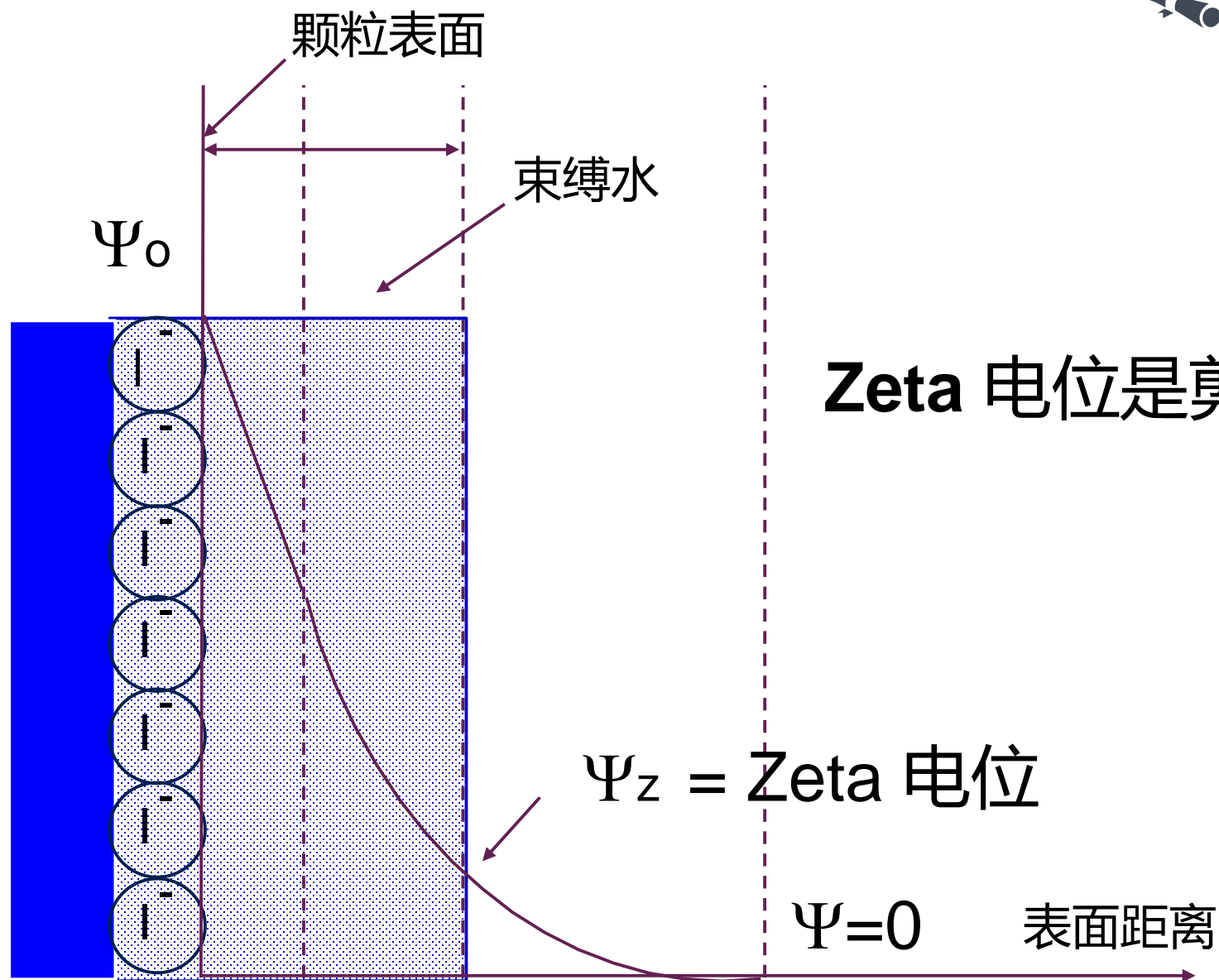




电泳

电源





Zeta 电位是剪切面的电位.



胶体稳定性与扩散双电层

- 一般说, 扩散双电层越厚斥力越大胶体越稳定
- 什么是扩散双电层的尺寸? ——定义: $1/K$ = 扩散双电层厚度.
- 影响扩散双电层的尺寸的因素是什么?——
电解质浓度、介质的介电常数、离子化合价



扩散双电层厚度

$$\Psi(x) = \Psi_0 e^{-Kx}$$

定义： $1/K$ = 扩散双电层厚度.

当 $x = 1/K$, 表面电势降至初始值的37%.



扩散双电层的厚度

$$\frac{1}{K} = \left[\frac{\varepsilon kT}{8 \pi N_0 z^2 e^2} \right]^{1/2}$$

$1/K =$ “双电层厚度”

$N_0 =$ 电解质浓度

$\varepsilon =$ 介质的介电常数

$z =$ 离子化合价

$e =$ 一个电子带的电荷



电解质浓度的影响

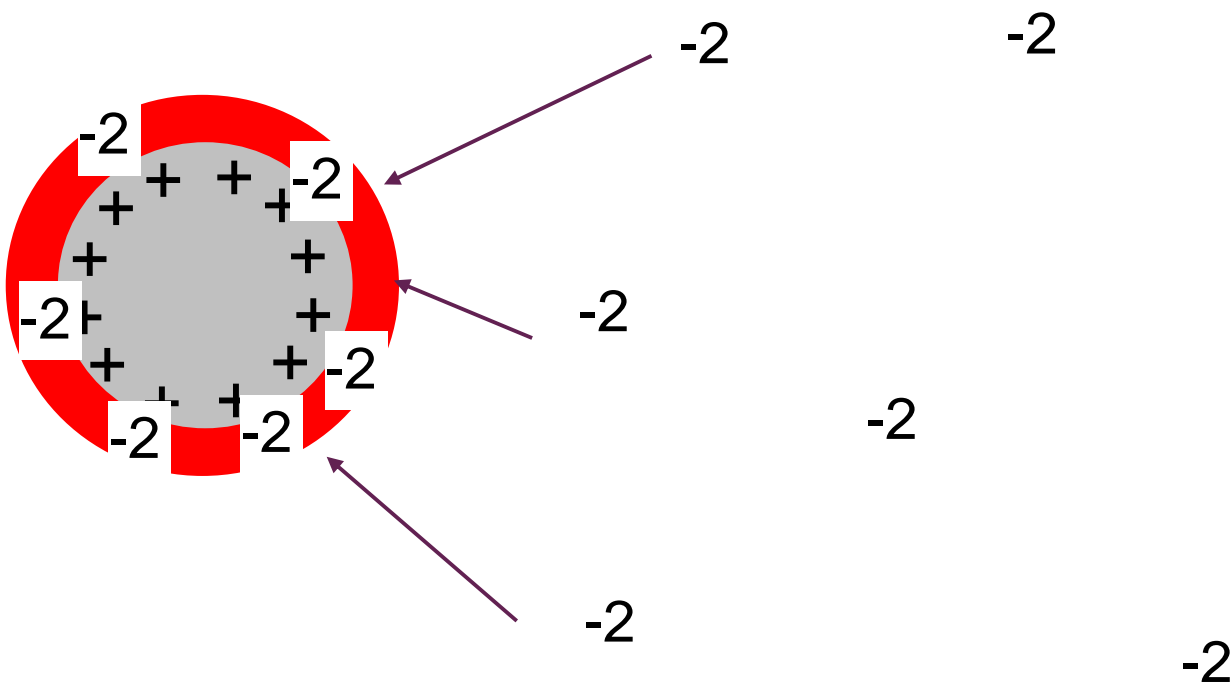
%W/V NaCl	1/K (A)
0.0001	800
0.01	80
1.0	8

增加电解质浓度引起 1/K 减小导致团聚



双电层理论

多价抗衡离子比单价抗衡离子对于双电层的影响更大
——多价抗衡离子的添加导致双电层的被挤压





粒径的测定

显微镜法

筛分法

电导法 (Coulter - count method)

光散射法

沉降法



胶体颗粒的悬浮与沉降

假设：

- ①、颗粒在介质中处于层流状态，运动速度 v 很小；
- ②、颗粒为刚性球；
- ③、忽略颗粒间的相互作用；
- ④、液体为连续介质；
- ⑤、颗粒平均半径 r 在 $0.1 \sim 100\mu\text{m}$ 之间。

可得到颗粒的沉降速度为：

$$v = \frac{2}{9} \frac{r^2 (\rho_P - \rho_0) g}{\eta}$$

或

$$r = \sqrt{\frac{9\eta v}{2(\rho_P - \rho_0) g}}$$

其中，颗粒密度为 ρ_P ，介质密度为 ρ_0 ， v 为速度， η 为介质粘度系数



$$v = \frac{1}{18} \frac{(\rho_p - \rho_0)}{\eta} g d^2 \quad (\text{Stokes equation})$$

ρ_p 、 ρ_0 分别为粒子和液体的密度； η 为液体粘度； d 为颗粒粒径直径

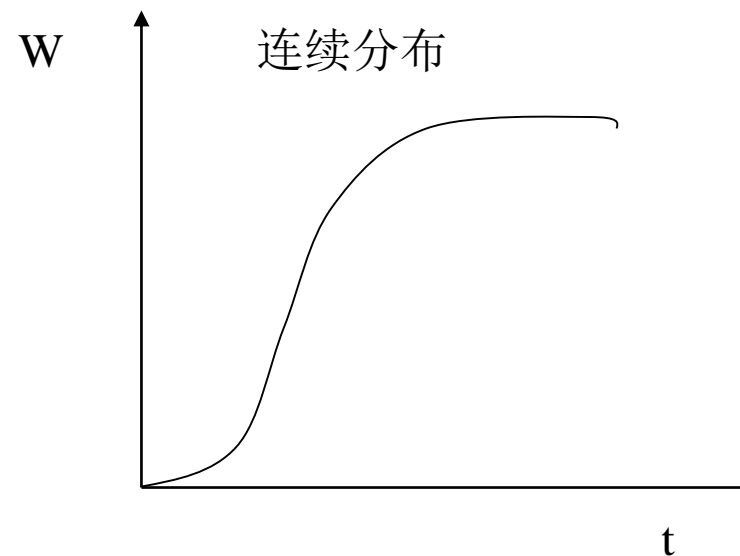
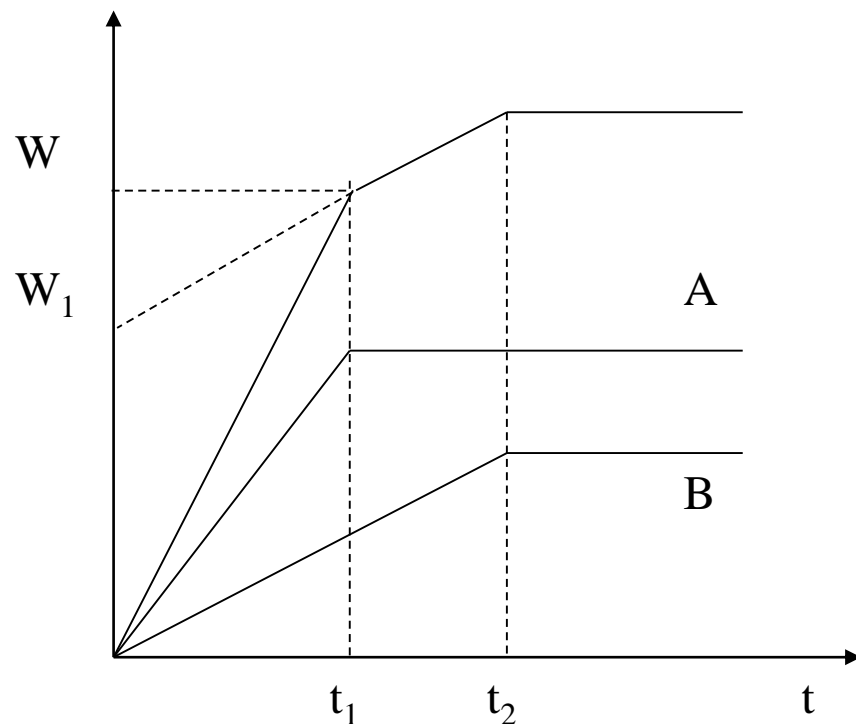
当粒子从 h 高度下降时所花时间为

$$t = \frac{h}{v} = \frac{18\eta}{(\rho_p - \rho_0)g} \frac{1}{d^2}$$

若已知粉体和液体的密度(g/cm^3), 液体的粘度 (pas , $\text{N} \cdot \text{s/m}^2$) 即可建立 d 与 t 的关系 $d \sim f(t)$

$$d = \sqrt{\frac{18\eta h}{(\rho_p - \rho_0)gt}}$$

05 粒度表征



$$W = W_1 + t_1 \frac{W - W_1}{t_1} = W_1 + t \frac{dw}{dt} \Big|_{t=t_1}$$

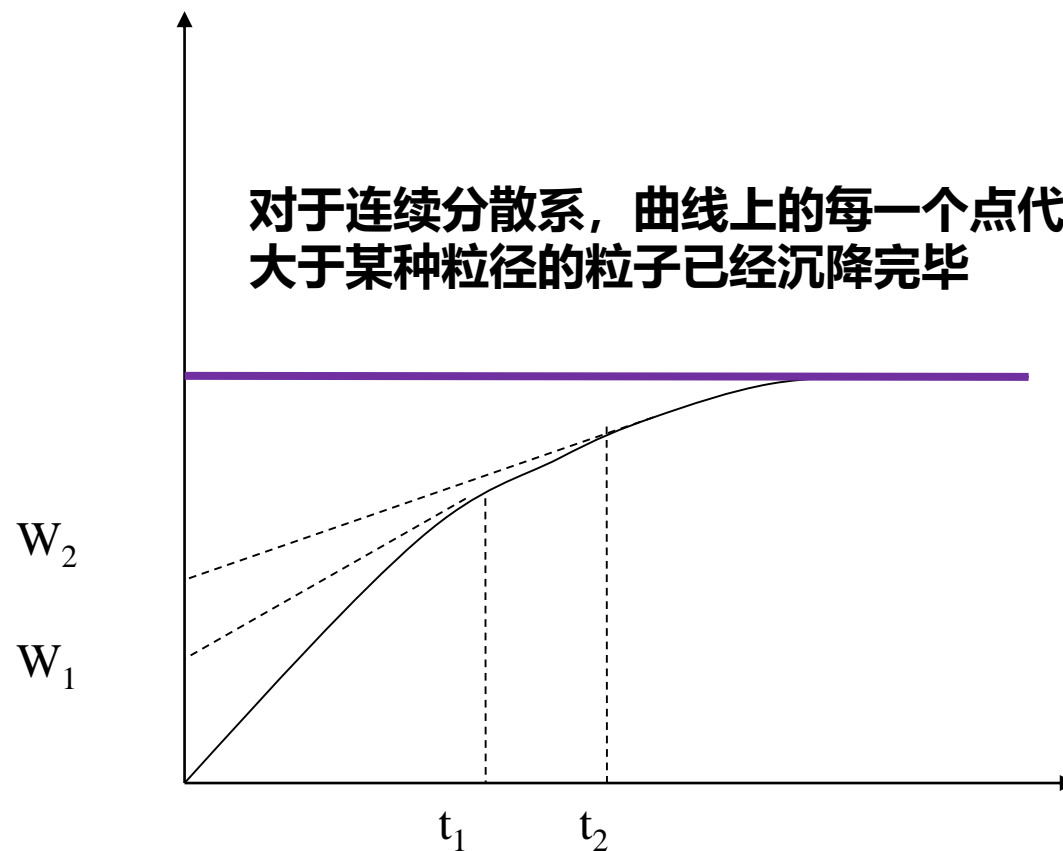
$$W_1 = W - t \frac{dw}{dt} \Big|_{t=t_1}$$

$W - W_1 = \Delta W$ 表示在A粒子全部降下期间**B粒子所下降的量**。

05 粒度表征



对于连续分散系，曲线上的每一个点代表在这一时刻
大于某种粒径的粒子已经沉降完毕



$$W_1 = W - t \frac{dW}{dt} \Big|_{t=t_1}$$

$$W_2 = W - t \frac{dW}{dt} \Big|_{t=t_2}$$

$$\frac{W_2 - W_1}{W_0}$$

即为 $d = d_1 \sim d_2$ 的粒子
所占百分含量