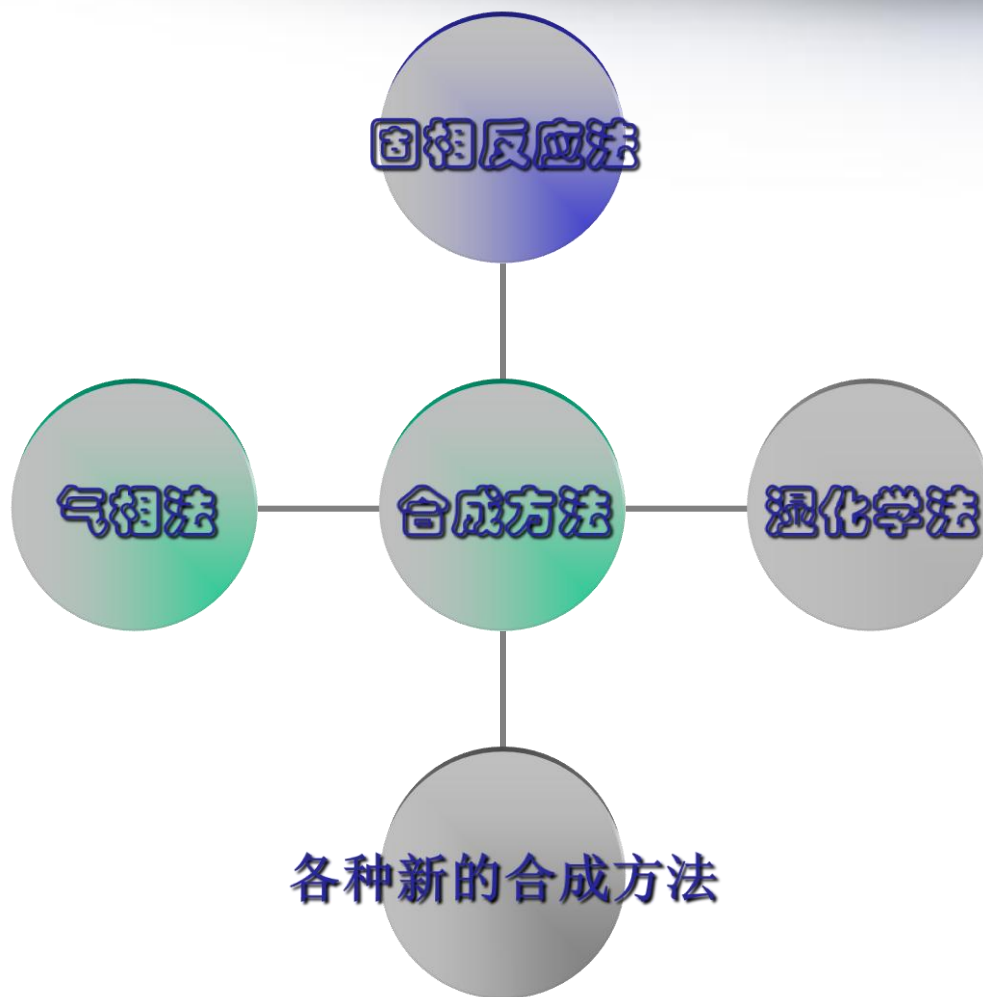
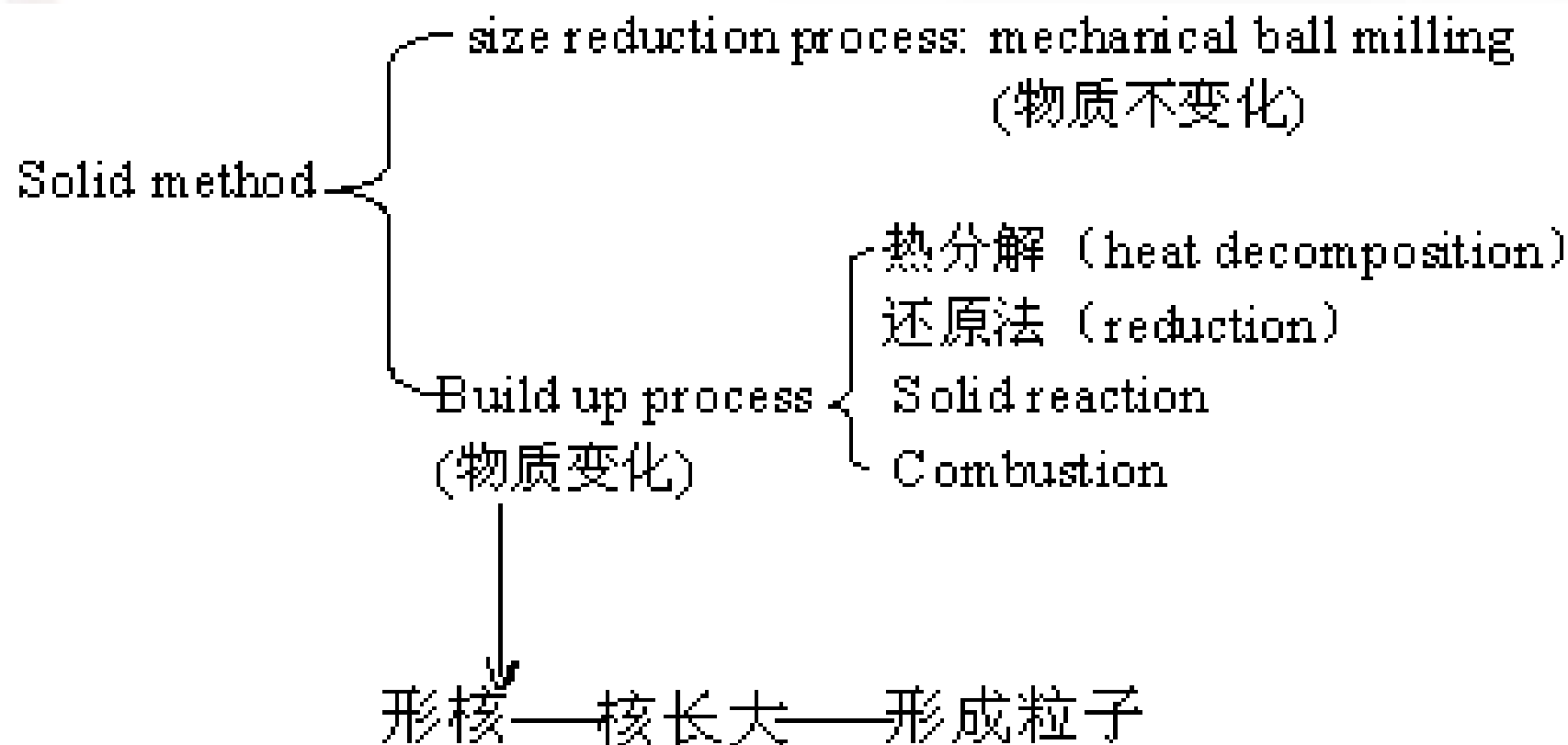


第二章无机非金属材料合成方法



2.1 固相法 (solid method)

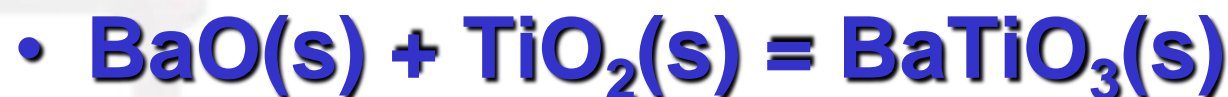


固相反应法

利用至少一种以上化合物在一定温度下反应获得另外一种原料的方法

- 固相—固相反应

如：制备镁铝尖晶石、莫来石、 BaTiO_3 等；



- 固相—液相反应



- 固相—气相反应

如：氮化硅的合成；



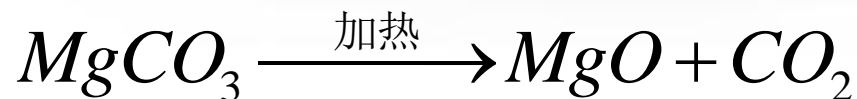
热分解

(heat decomposition)

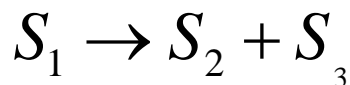
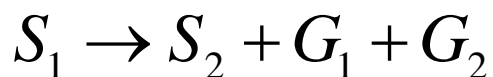


- 以制备MgO为例：

其流程为：

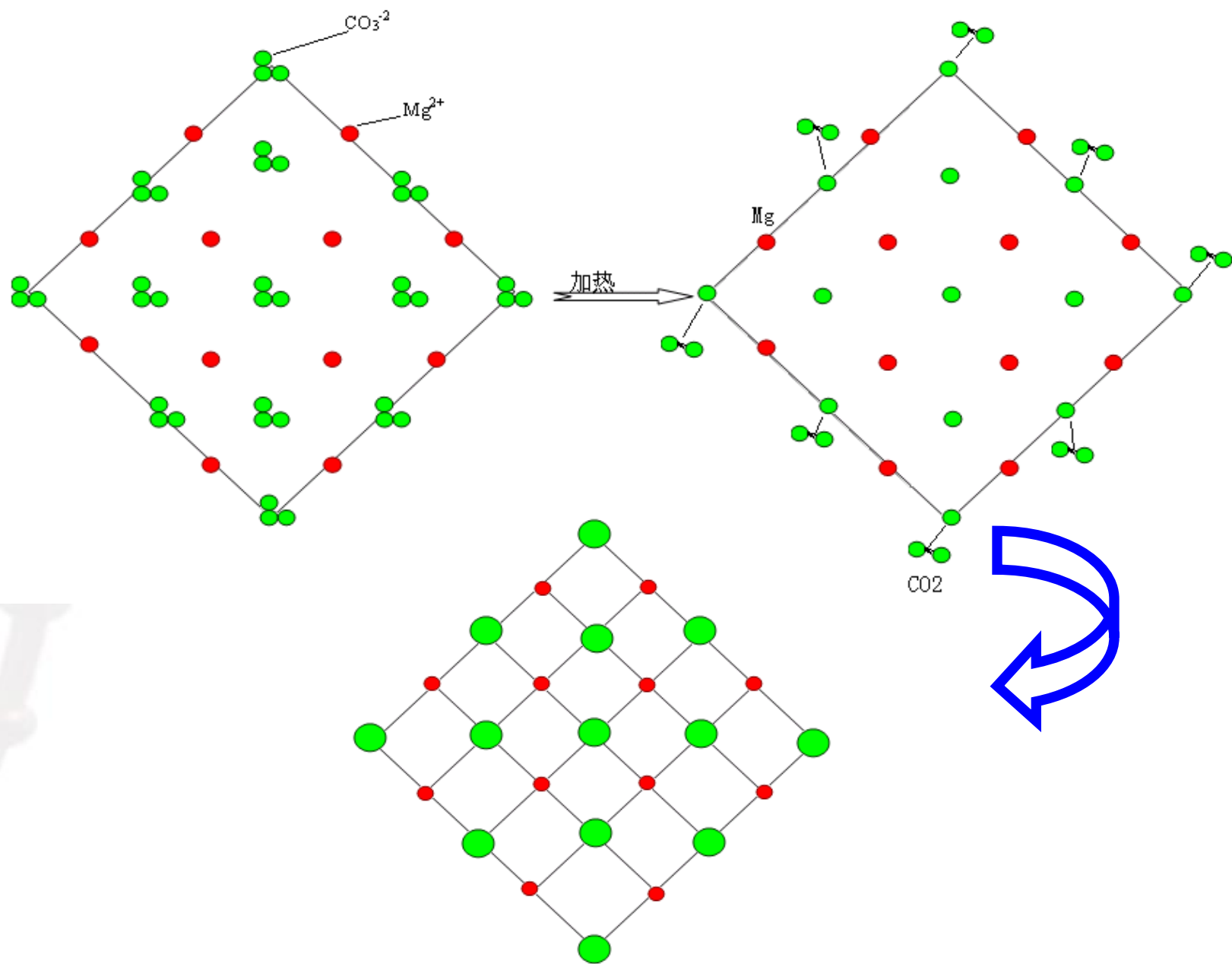


$$S_1 \rightarrow S_2 + G_1 \rightarrow K = \frac{a_{s2} P_{G_1}}{a_{s1}} \approx P_{G_1}$$

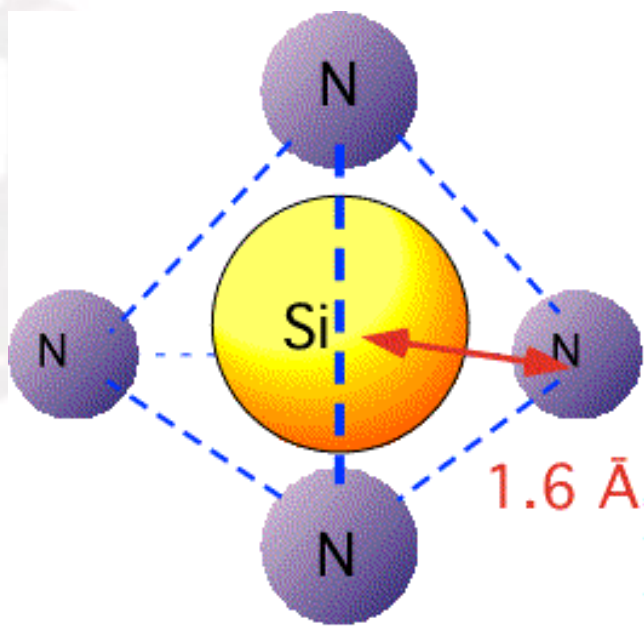
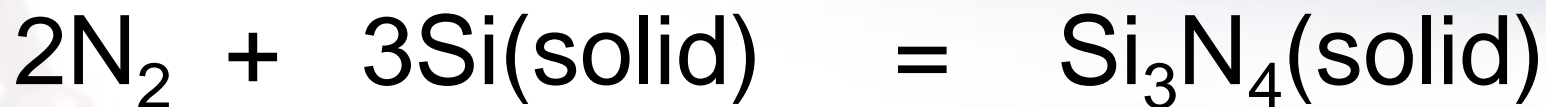


其中： $G = gas$

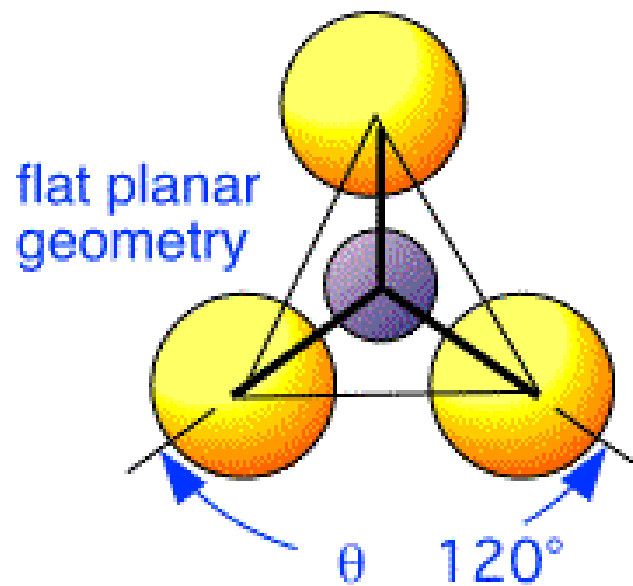
➤ 流程图如下所示：



氮化硅陶瓷的合成(气-固反应)



SP²杂化



氮化硅陶瓷的物理性质

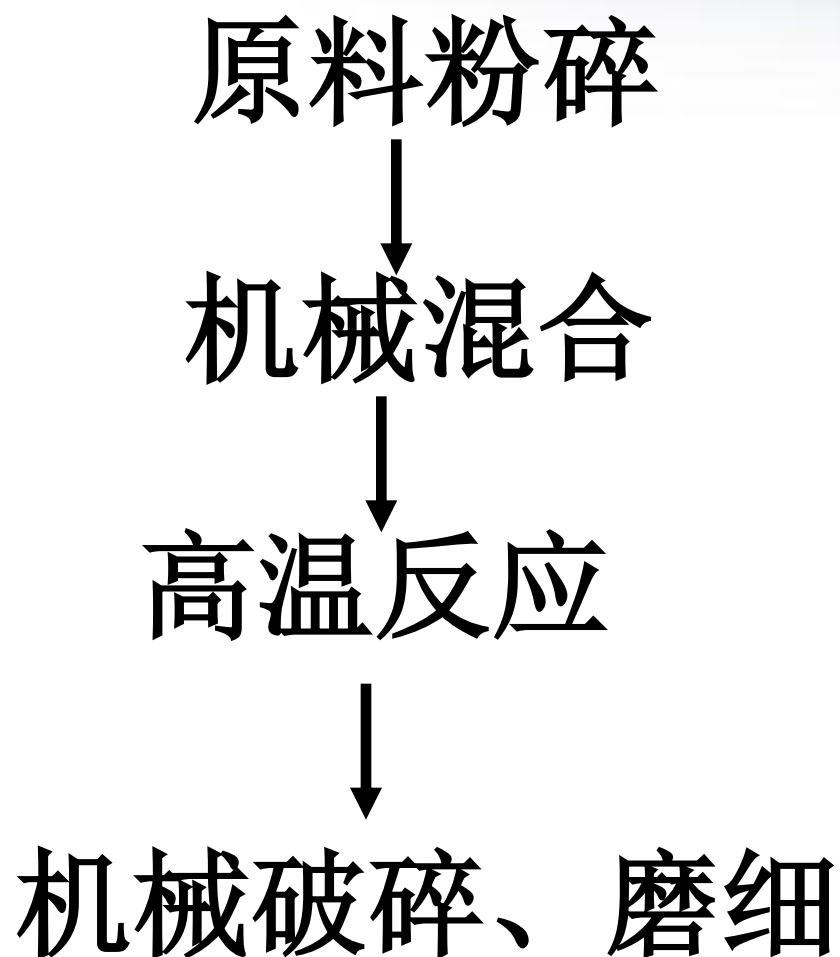


density	3 - 3.3 gm/cm ³
electrical conductivity	varies widely
breakdown field	typically a few 10 ⁶ V/cm
thermal conductivity	0.15 W/cm K (bulk)
thermal diffusivity	0.07 cm ² /sec (bulk)
coefficient of thermal expansion	3 ppm/ K [note Si thermal exp 2.3 ppm/K]
dielectric constant	6-8 [depends on stoichiometry]

氮化硅陶瓷的应用



固相反应工艺特点



固相反应特点

- 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、原料的历史、反应体系的气氛、温度等诸多因素影响较大



优点

- 工艺简单、容易操作、产量高
- 生产成本低、适合工业化大批量生产

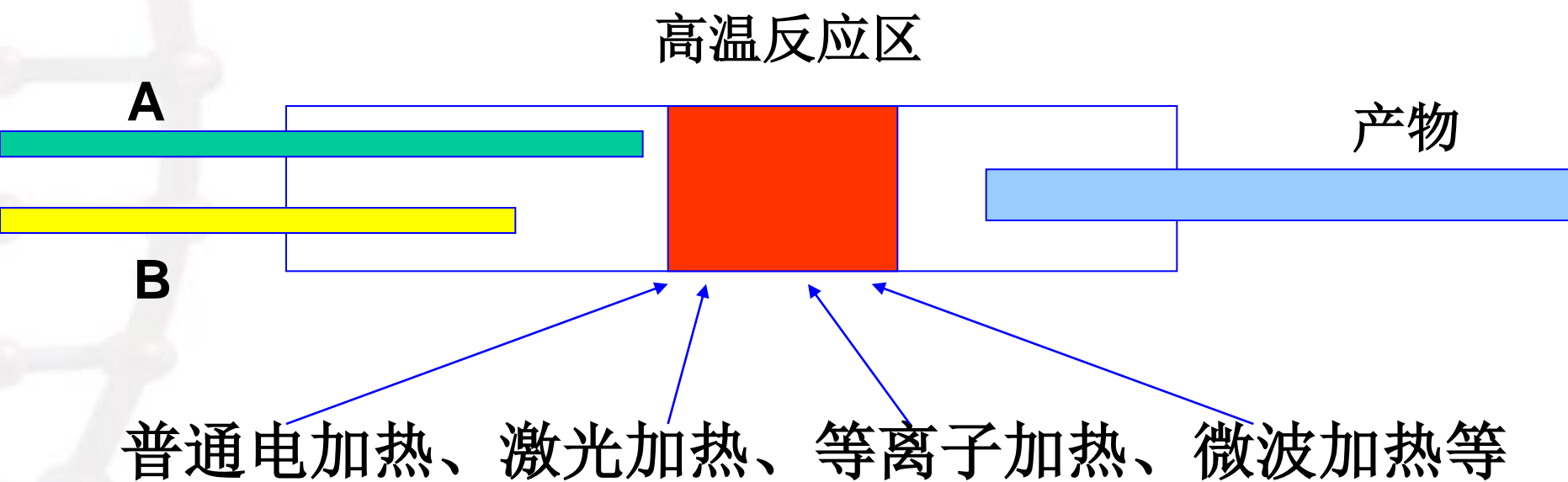
缺点

- 反应不易完全彻底
- 反应所需温度高
- 成分不容易控制
- 产物需要后机械粉碎处理，容易引入杂质



2.2 气相反应法

- 反应物质均为气相的合成方法



气相反应特点



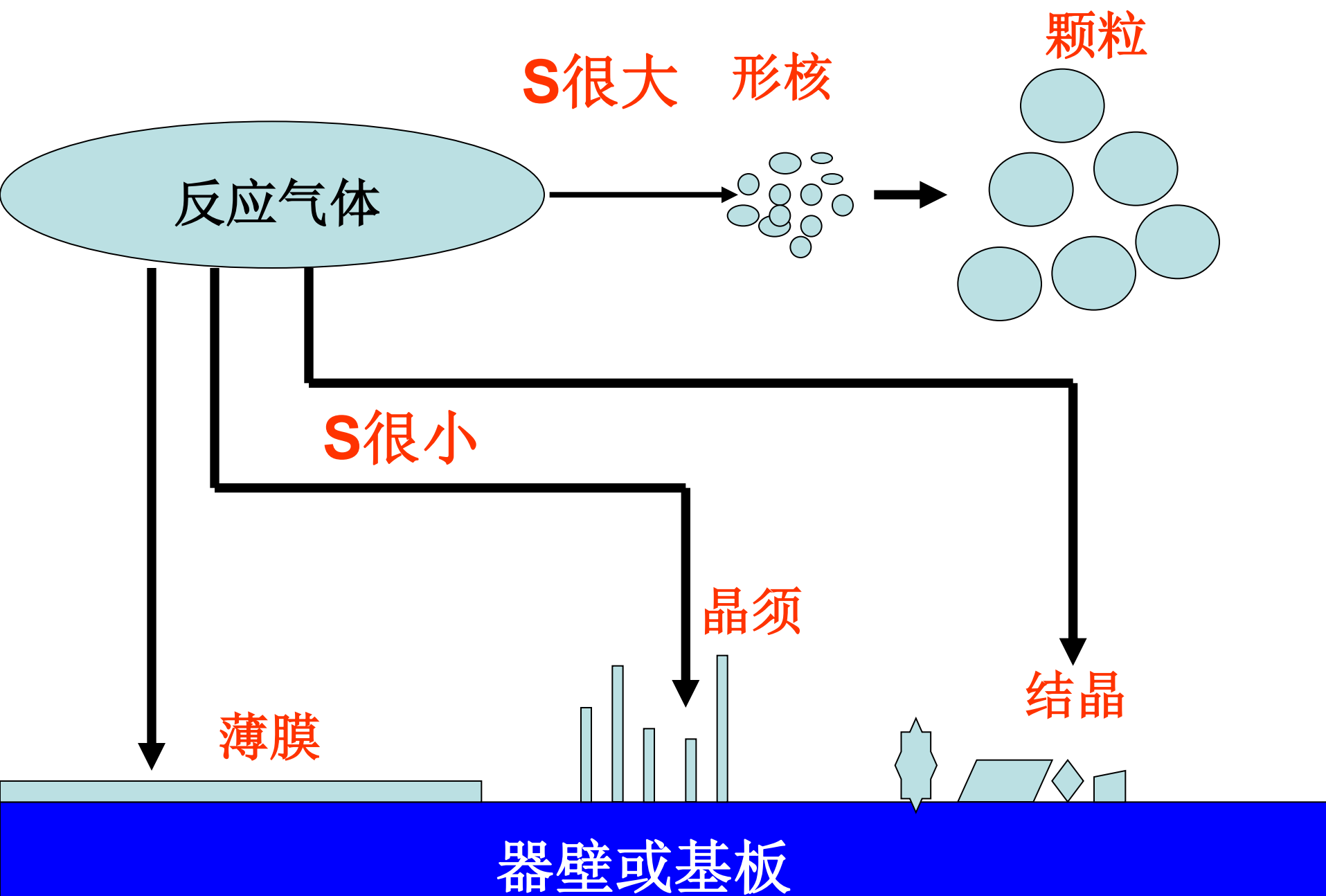
- 根据凝聚状态和反应物质的不同产物的形态差别很大
- 过饱和度对产物的形态影响最大
- 高过饱和度的产物为粉体
- 低过饱和度时：薄膜、晶须、结晶

反应体系	粉体产物	$\lg K(1000^{\circ}\text{C})$	$\lg K(1400^{\circ}\text{C})$	
$\text{SiCl}_4\text{-O}_2$	SiO_2	10.7	7.0	O
$\text{TiCl}_4\text{-O}_2$	TiO_2	4.6	2.5	O
$\text{AlCl}_3\text{-O}_2$	Al_2O_3	7.8	4.2	O
$\text{NiCl}_2\text{-O}_2$	NiO	2.2	0.5	×
$\text{SiCl}_4\text{-NH}_3$	Si_3N_4	6.3	7.5	O
$\text{SiCl}_4\text{-CH}_4$	SiC	1.3	4.7	×
$\text{TiCl}_4\text{-CH}_4$	TiC	0.7	4.1	×
$\text{TiI}_4\text{-CH}_4$	TiC	0.8	4.2	O
$\text{ZrCl}_4\text{-CH}_4$	ZrC	-3.3	1.2	×
$\text{ZrCl}_4\text{-NH}_3$	ZrN	1.2	3.3	O

气相反应过饱和度

- $aA(g) + bB(g) = cC(g) + dD(s)$
- 过饱和度

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





气相反应过程中形核速度的表达式

$$I = I_0 \sigma^{\frac{1}{2}} \left(\frac{P}{T} \right)^2 \exp \left(- \frac{16\pi\sigma^3 v^2}{3kT \left(kT \ln \frac{P}{P_0} \right)^2} \right)$$

式中： I 为过饱和蒸汽中的形核速度、 σ 为气—固界面的界面张力、 v 为1个分子的固体的体积、 P 为实际气体的蒸汽压、 P_0 为固体的表面平衡蒸汽压、 T 为绝对温度、 k 为波尔茨曼常数、 I_0 为比例常数。

I 受 P/P_0 的影响非常大

当气相反应率为100%时，气相中固体颗粒的粒径表达式

$$D = \left(\frac{6C_0M}{\pi N\rho} \right)^{\frac{1}{2}}$$

式中：**D**为固体颗粒的粒径、**C₀(mol/cm³)**为气相中金属源的浓度、**M**为固相的分子量、**ρ**为固体的密度(**g/cm³**)、**N(1/cm³)**为单位体积反应气体中生成固相的颗粒数。

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 (M(OR)_n), M(R)_n)
- 金属蒸气 (易升华的金属)



影响气相反应中粉体形成的主要因素

- 金属源气体的分压
- 反应温度
- 形核速度

利用气相反应制造粉体的加热方式

- 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



化学气相沉积（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

分解反应: $MA \rightarrow MA + MB = M + A + B$

还原反应: $MA \rightarrow MA + MC = M + CA$

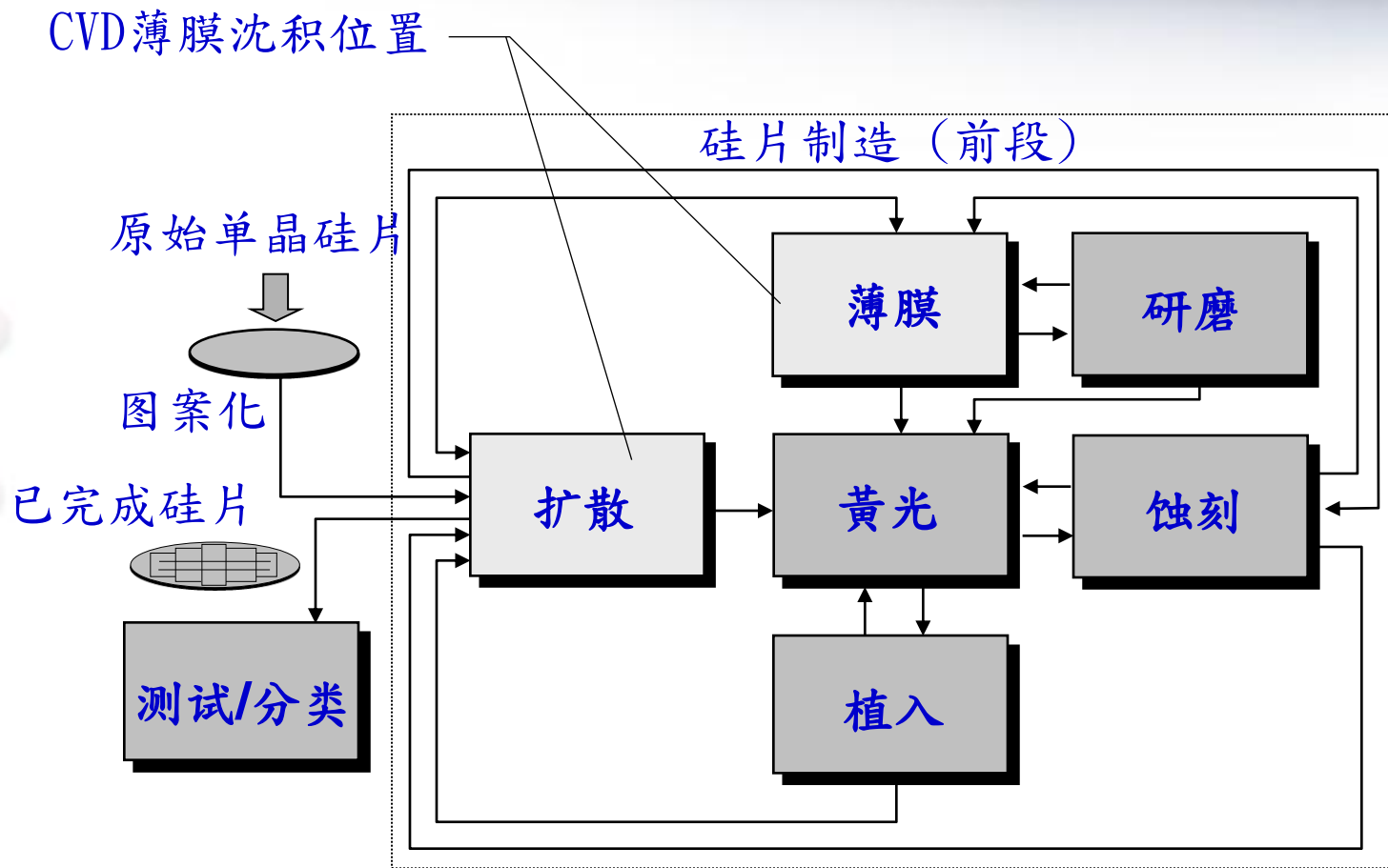
置换反应: $MA \rightarrow MA + C + D = MC + DA$

(1) $SiH_4 + Ar = Si + 2H_2 + Ar$ —分解反应

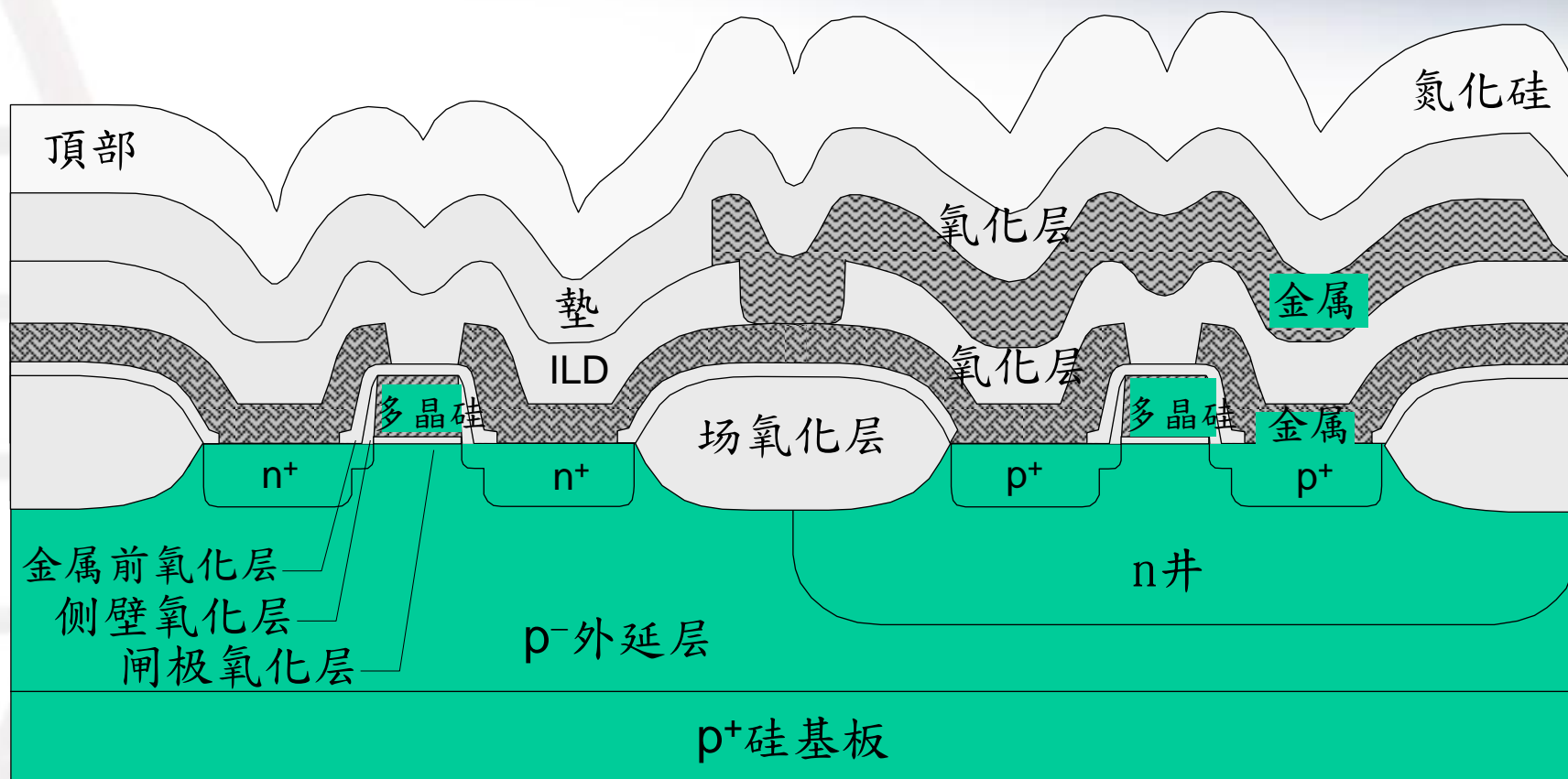
(2) $WF_6 + H_2 = W + 6HF$ —还原反应

(3) $2TiCl_4 + N_4 + 4Fe = 2Ti_2 + 4FeCl_2$ —置换反应

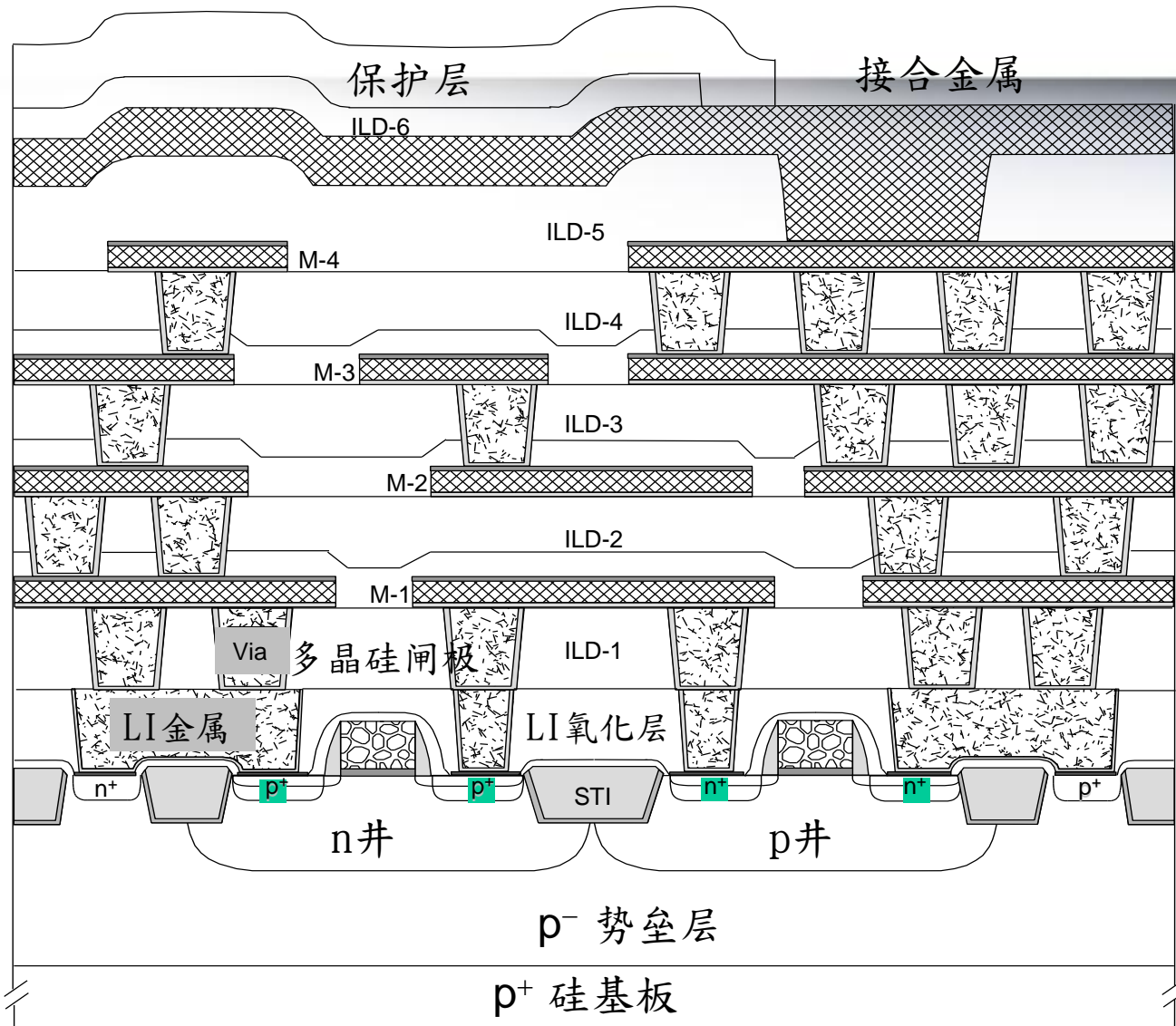
硅片制造流程图



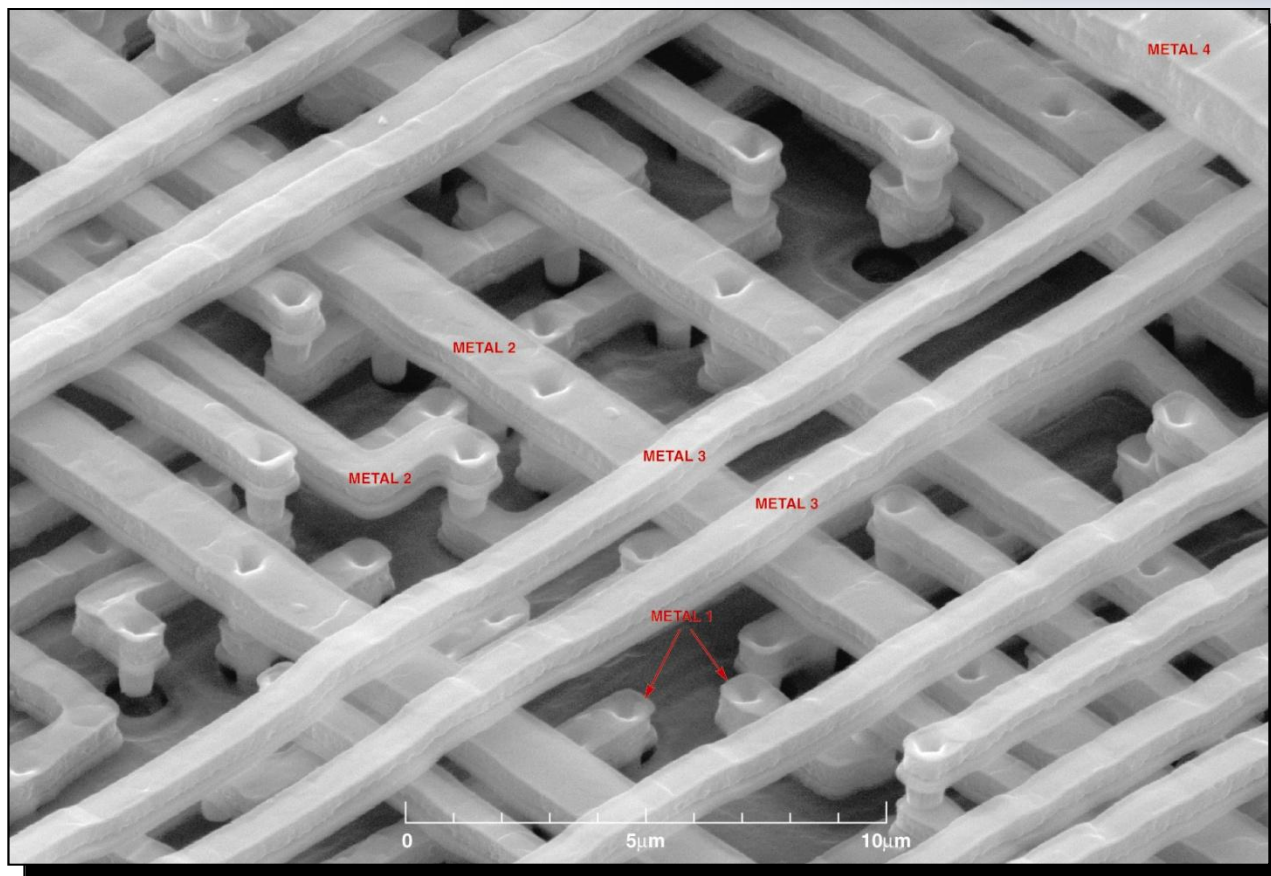
MOS芯片薄膜层



芯片的多层金属化

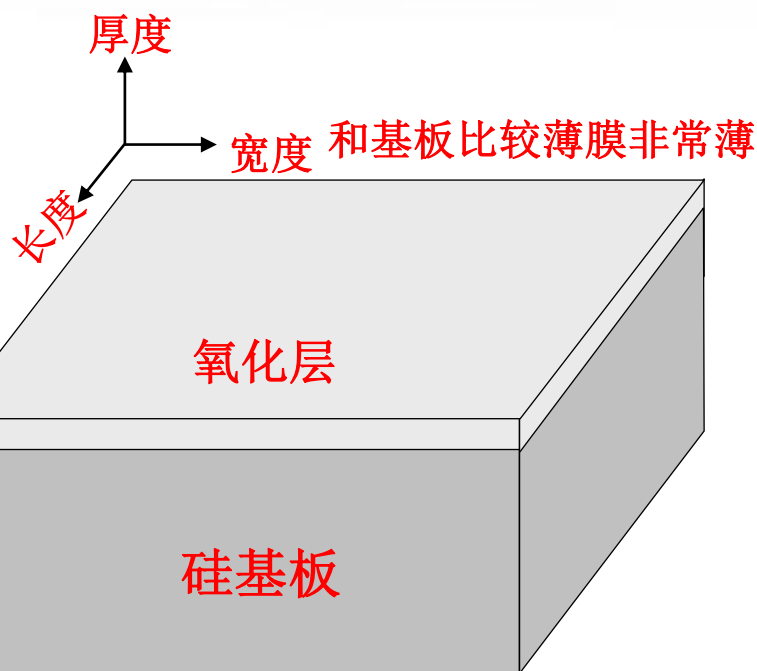


芯片中之金属层

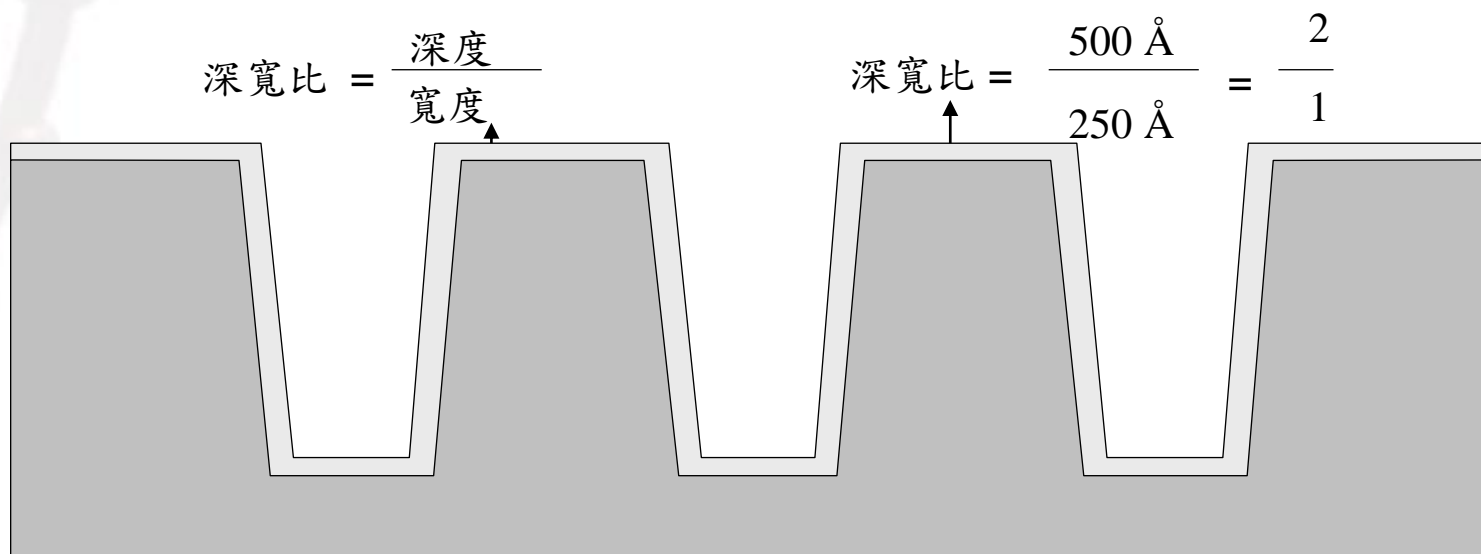
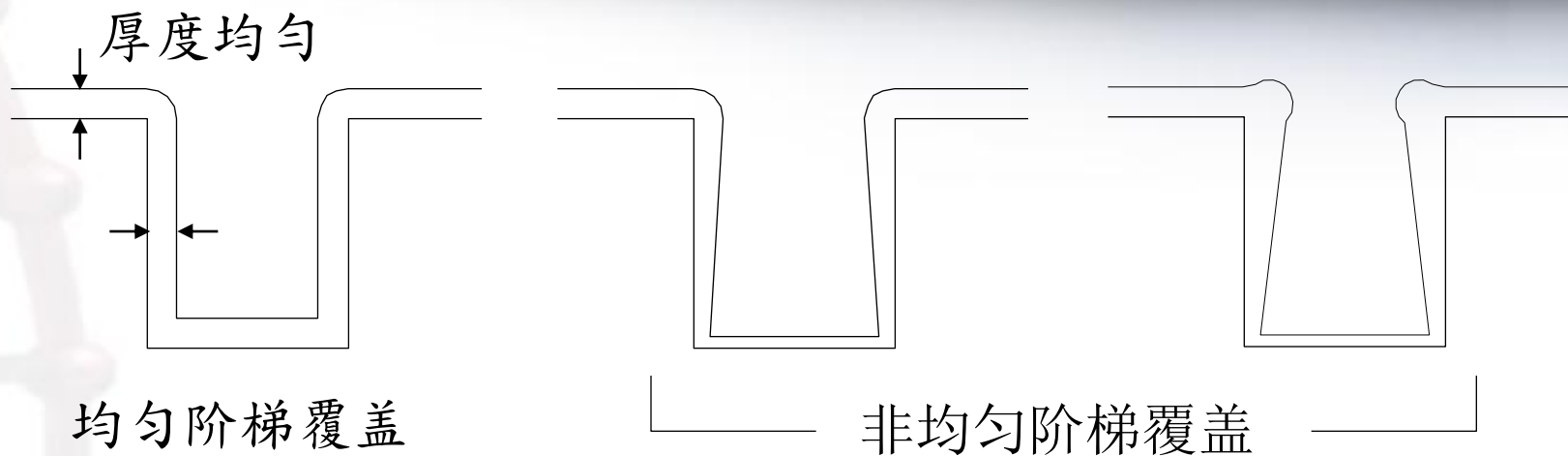


薄膜特性

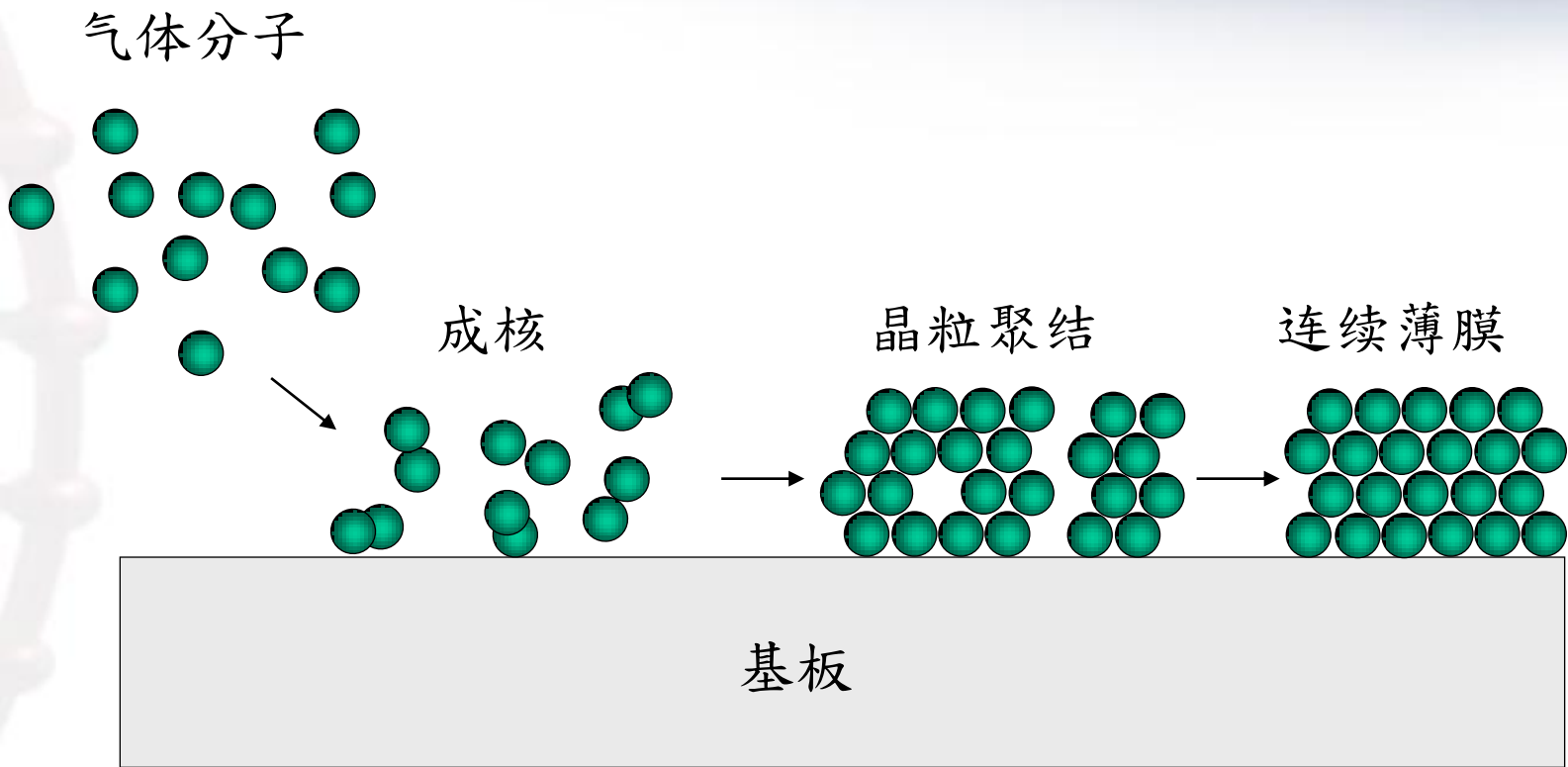
- ❖ 好的阶梯覆盖能力
- ❖ 具有充填高深宽比间隙能力
- ❖ 好的厚度均匀性
- ❖ 高的纯度及密度
- ❖ 理想化学配比、可控制
- ❖ 具有低应力的高薄膜质量
- ❖ 电学性能佳
- ❖ 基板材料和薄膜附着性优越



薄膜在台阶上覆盖



薄膜成长阶段



薄膜沉积技术



化学制备		物理制备		
化学气相沉积 (CVD)	电镀	物理气相沉积 (PVD 或溅镀)	蒸镀	旋涂方式
常压 CVD (APCVD) 或次常压 CVD (SACVD)	电化学沉积 (ECD) 一般称为电镀	直流二极管	灯丝及电子束	旋涂式玻璃 (SOG)
低压 CVD (LPCVD)	无电极电镀	射频 (RF)	分子束外延晶 (MBE)	旋涂式介电质 (SOD)
等离子 CVD: • 等离子 CVD (PECVD) • 高密度等离子 CVD (HDPVCD)		直流磁控		
气相沉积 (VPE) 及有机金属 CVD (MOCVD)		离子化金属等离子 (IMP)		

化学气相沉积CVD



CVD的重要概念

包含化学作用，经由化学作用或热分解(称之为**裂解** (pyrolysis))。

1. 薄膜的材料源由外加气体所供给。
2. CVD过程的反应物必须为气相的形式(如气体)。

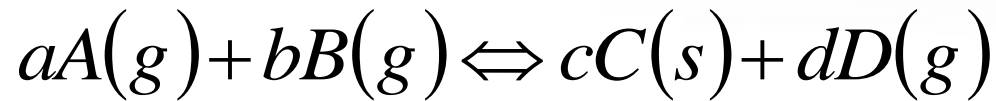
CVD化学过程



CVD的5个基本化学反应

- ❑ **热裂解：** 化合物分解(化学键破坏或分解)，以热的方式通常无氧气。
- ❑ **光分解：** 化合物分解，以辐射能的方式破坏化学键。
- ❑ **还原：** 由分子与氢作用产生化学反应。
- ❑ **氧化：** 原子或分子与氧进行化学反应。
- ❑ **氧化还原：** 结合反应3及4，产生两种新的化合物。

CVD热力学



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

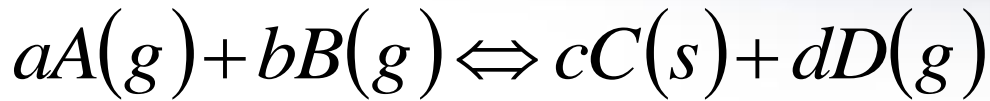
a_i : activity of species i. =1 for pure solids

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

z: stoichiometric coefficient

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

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

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

CVD过程热力学



At equilibrium, the change in Gibbs Free Energy is 0

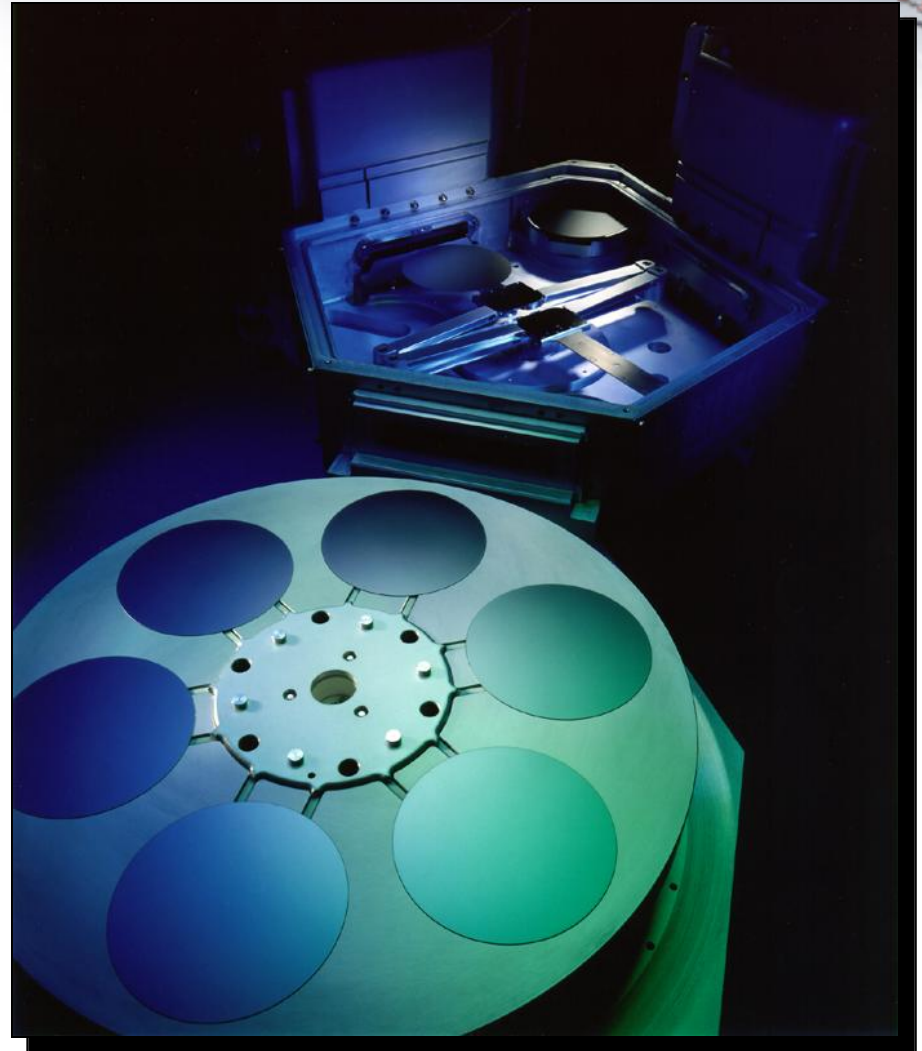
$$K = \frac{x_D^d}{x_A^a x_B^b} = \exp\left(-\frac{\Delta G_r^0}{kT}\right)$$

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。

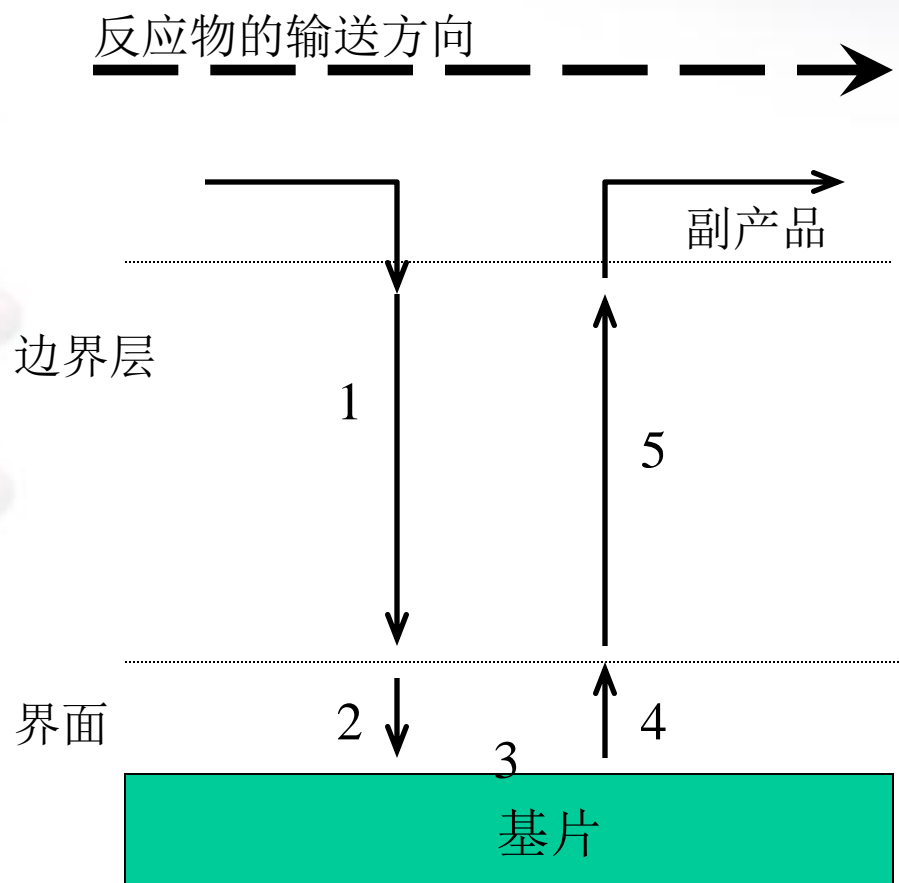
CVD反应



- CVD反应步骤
- 速率限制步骤
- CVD气体流动力学
- CVD压力
- CVD过程中掺杂
 - 硼硅玻璃
 - 硼磷硅玻璃
 - 氟硅玻璃

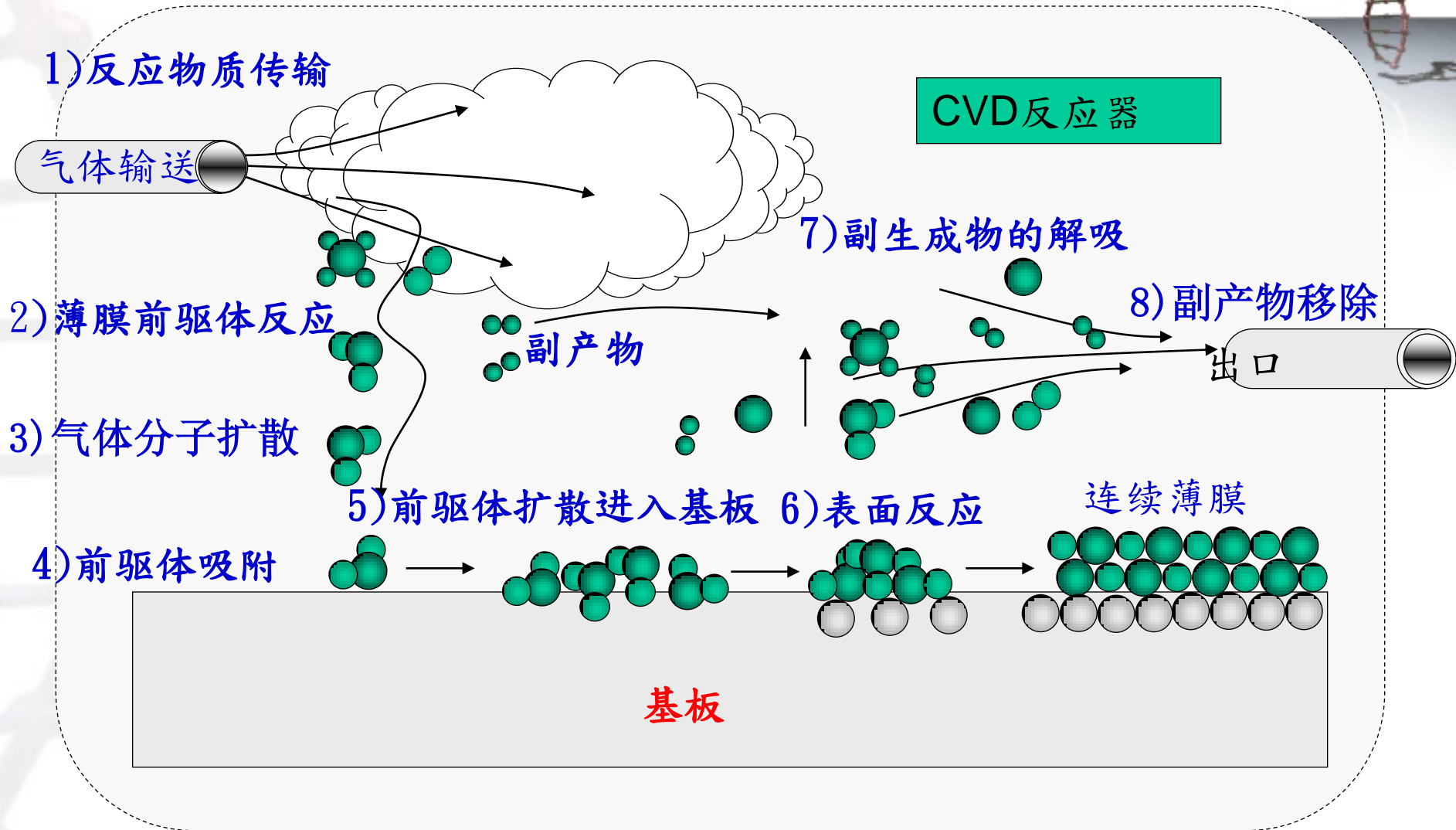


CVD动力学

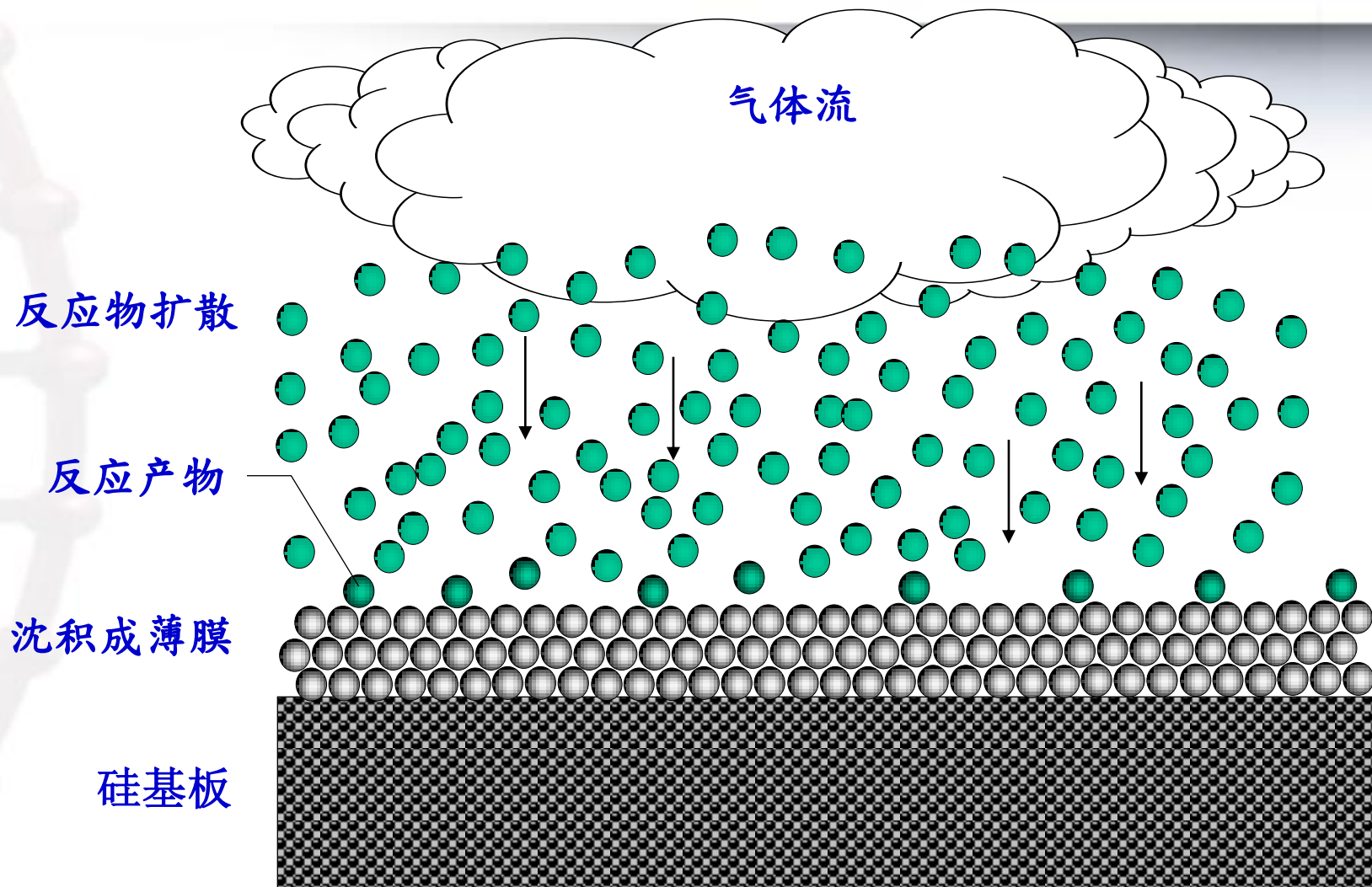


1. 反应物在边界层中的扩散
2. 反应物基板上吸附
3. 基板表面发生化学反应
4. 吸附物的解附
5. 副产品扩散出去

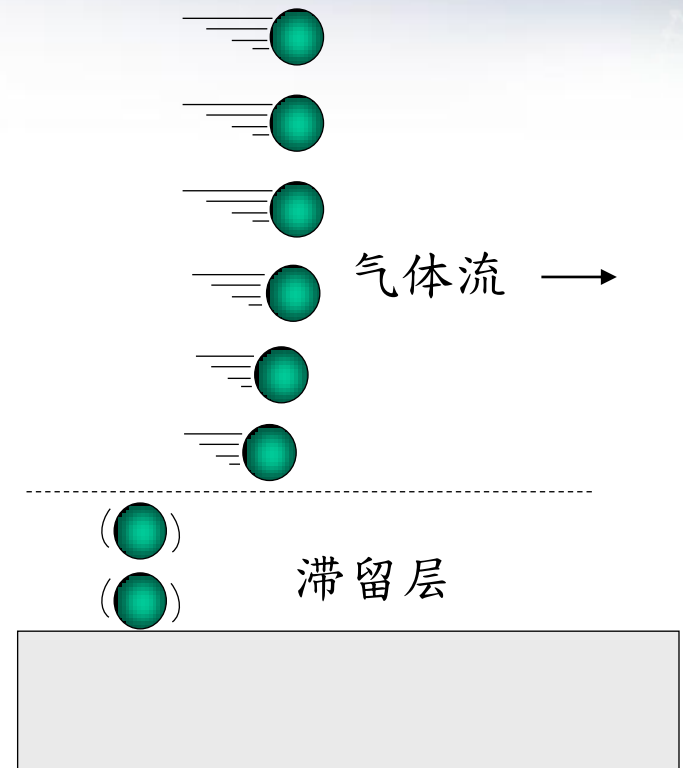
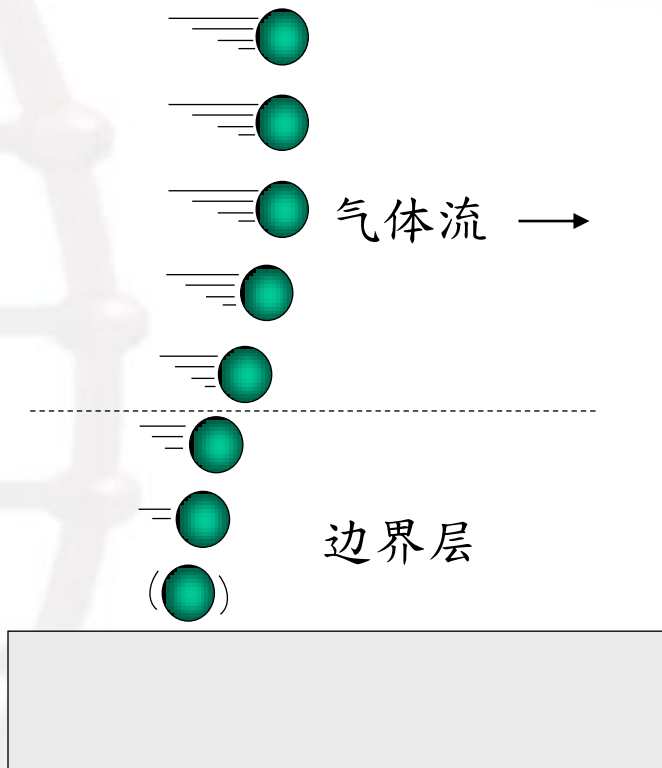
CVD传输及反应步骤图



CVD气体流动



单晶片表面上气流动态



动力学机理



- 在这些化学气相沉积系统的反应中，速率最慢的反应决定了全反应过程的速率，而一般化学气相沉积生长薄膜反应的速率决定步骤，视生长条件而定。通常将上述反应步骤再划分四种不同反应速率控制机构：

1. **热力学控制**：一般在较高反应温度下，膜生长速率与反应物输入反应器的速率有正比的关系，此时沉积速率由反应温度所控制。
2. **表面动力学控制**：反应速率受气体分子在镀层表面的吸附、扩散、化学反应与脱附影响，通常低温低压下的化学气相沉积系统中操作则属于此种控制机构。
3. **质量传送控制**：通常表面反应速率快而传质困难状态下发生，高温高压时有可能为此种控制机构。
4. **成核控制**：当过饱和度太低，成核不易发生，此时沉积速率为此所控制。

CVD沉积系统

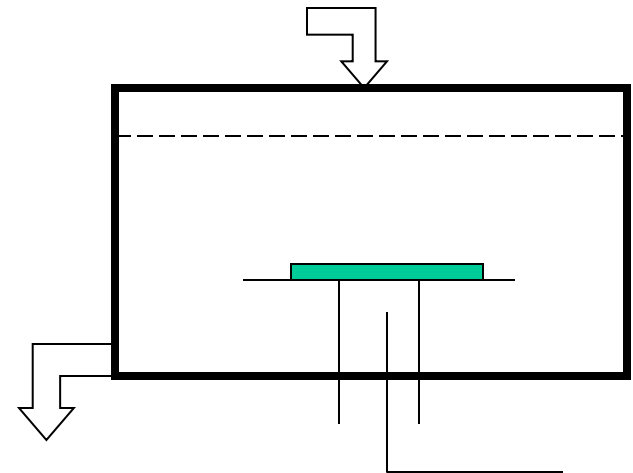


- ⊕ **CVD设备设计**
 - CVD反应器加热
 - CVD反应器构造
 - CVD反应器摘要
- ⊕ **常压CVD (APCVD)**
- ⊕ **低压CVD (LPCVD)**
- ⊕ **等离子CVD**
- ⊕ **等离子增强CVD (PECVD)**
- ⊕ **高密度等离子CVD (HDPCVD)**

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

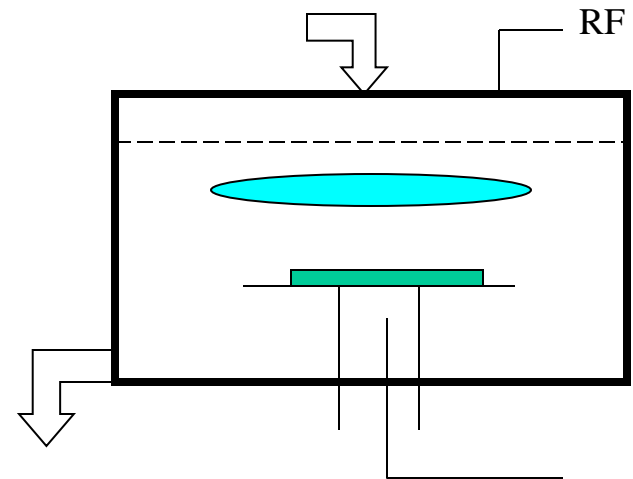


- Metall-Organic CVD (MOCVD)
 - 热或等离子加热
 - 有机金属前驱体
 - 以气相方式输送金属元素 (Pt, Al)
 - 降低毒性和危害性
 - 改变反应性
 - 降低杂质

CVD分类

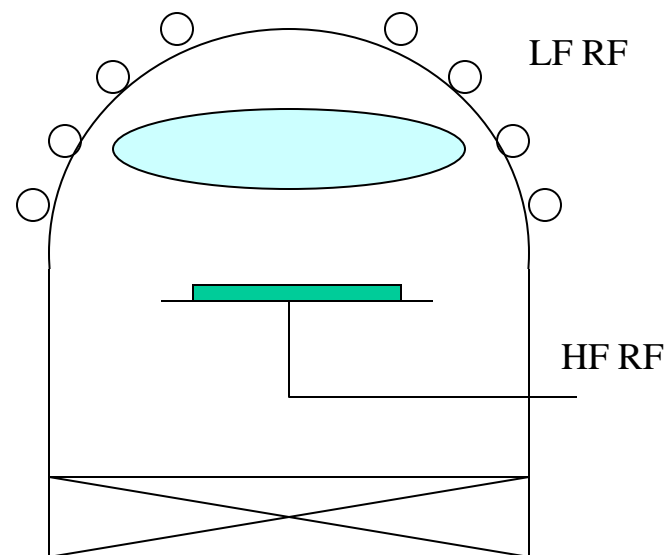
- 等离子增强 CVD (PECVD)

- 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

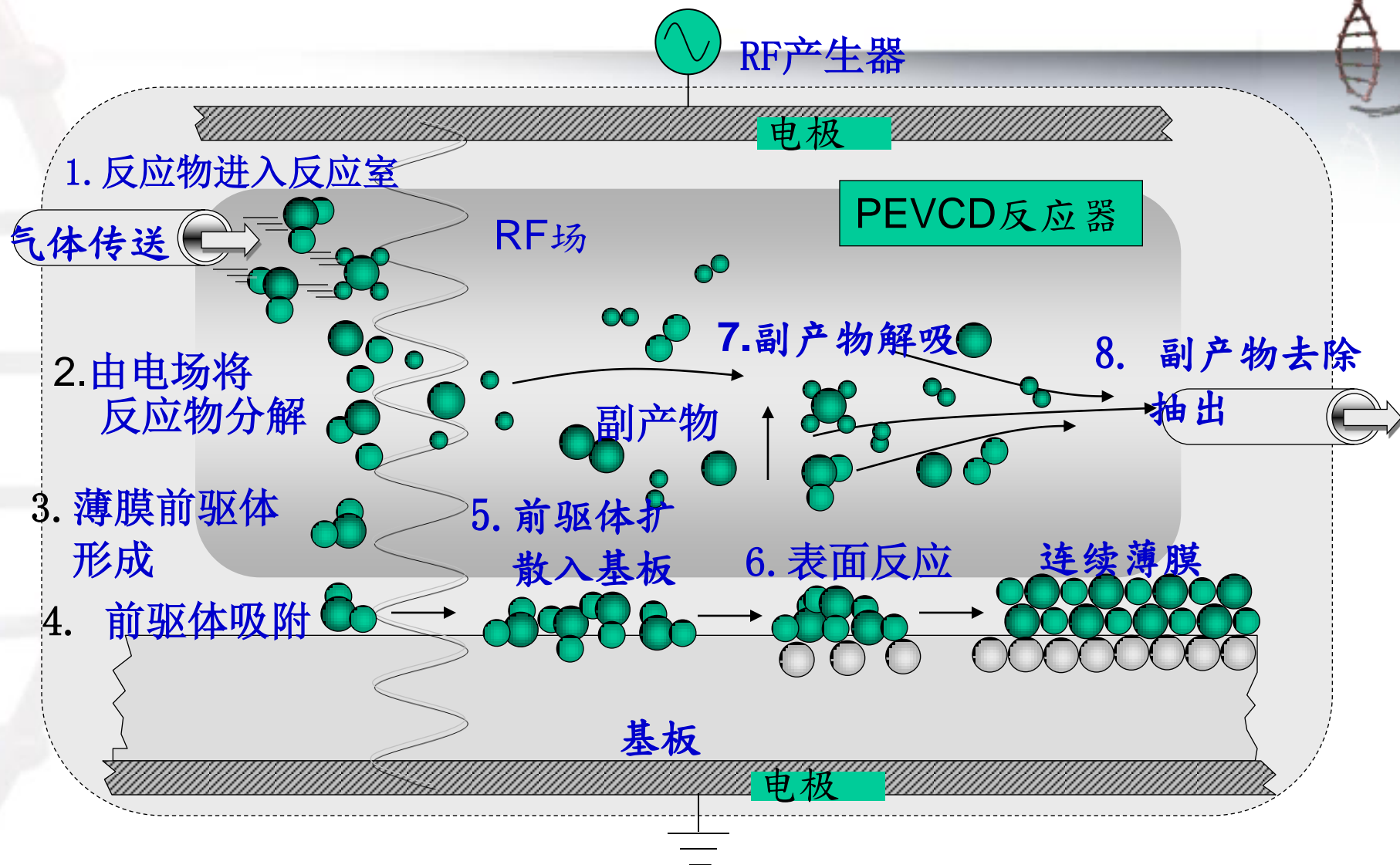


CVD分类

- 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



等离子CVD薄膜形成



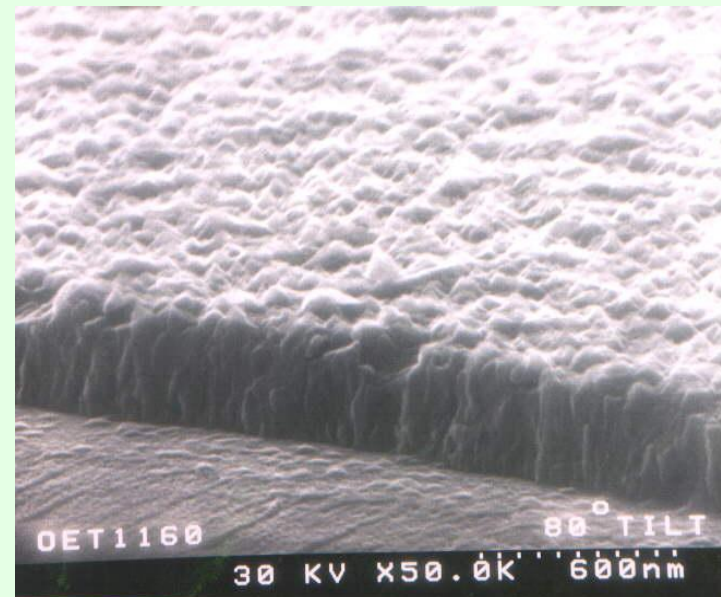
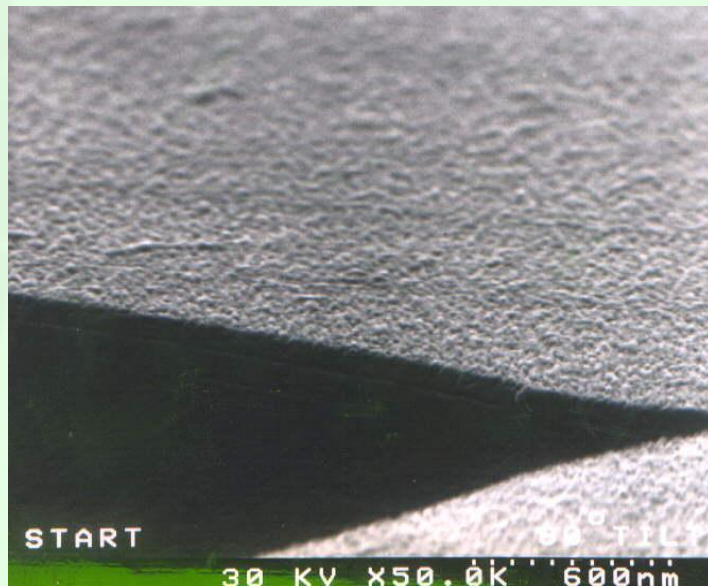


CVD 的民用建 筑应用

现场涂层



CVD二氧化钛涂层玻璃

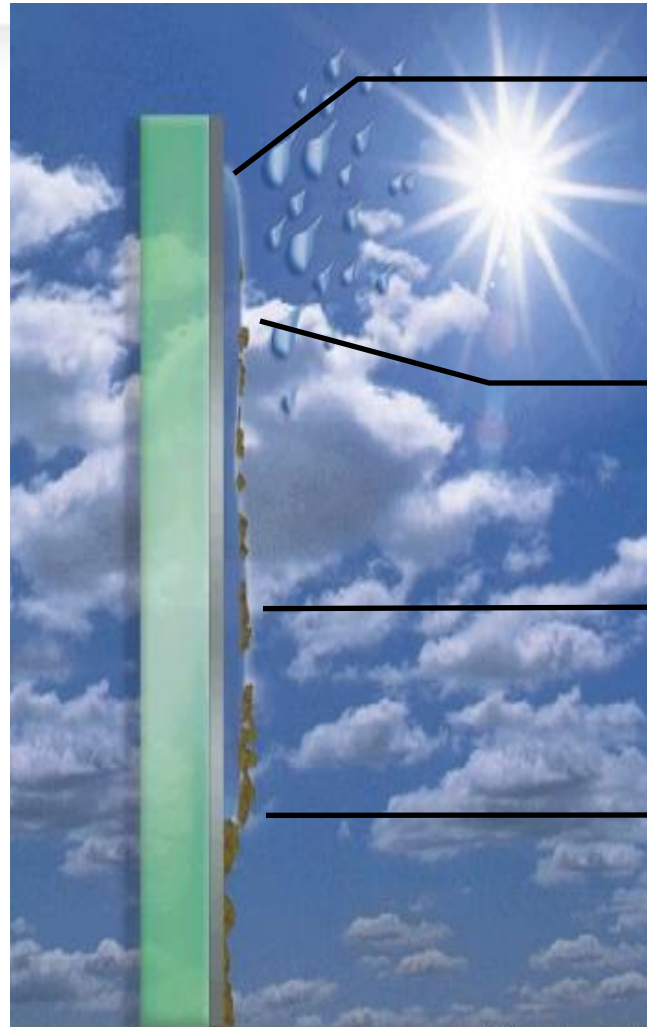


自洁净玻璃



The coatings' **photoactivity** breaks down **organic** material reducing adherence of dirt to surface.

The coatings' **hydrophilic** action then helps to wash off the dirt



Pilkington Activ™

Water Droplets Coalesce To Form "Sheet"

Water Droplets Spread Out On Surface Due To Hydrophilicity

Dirt Particles On Surface Picked Up in Water

Dirt Washed Down In "Sheet" of Water and Off Glass

Building Glazing Trends

- Energy Saving (heating)
- Energy Saving (cooling)
- Safety
- Security
- Fire Protection
- Acoustic
- Self-cleaning



2.3 液相法—湿化学法 (Wet Chemistry)

• 什么是湿化学法？

即在相对低的温度（室温）下，利用无机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。

液相法

- 以液相法制备纳米材料，除了以模板合成法的产品有一特定的形状外，通常为动力学控制而呈近球形的不规则多边体。但溶液中若含有晶种(seed)或覆盖剂(capping agent)，可能影响不同晶面的成长而导致不同形状的产生。
- 关于纳米材料的粒径控制，可由两方面着手，一是反应、核凝，及成长速率的控制，一般而言，提高反应速率有助于较多晶种的产生，进而获得较小且较分布较窄的粒径；另一方面是反应空间的限制。
- 纳米粒子由于比表面能高，极易发生凝聚现象，因此无论是在制备、贮存或应用过程，皆有必要加以控制。一般抑制纳米粒子凝聚的方法有三：

一般抑制纳米粒子凝聚的方法有三：

- (1) 利用粒子表面的双电层(electric double layers)來防止粒子间的凝聚；
- (2) 在具有网狀结构的凝胶物(gel network)中制备纳米粒子，以其细小的孔隙控制粒子的成长及防止凝聚；
- (3) 加入适当的保护剂(protective agents)，控制粒子的成长及防止凝聚。保护剂一般为有机高分子、界面活性剂或偶合剂(coupling agents)。

化学还原法

化学还原法通常是指使用各种化学还原剂，在均匀溶液相中将金属离子还原成金属或金属化合物纳米粉体的方法。还原剂的种类及浓度会影响还原速率，当还原速率远大于核凝及粒子成长速率时，晶核数量大且可几乎同时产生，有助于粒径的减小与均一化。而为了避免粒子的凝聚及提高粒子的分散性与稳定性，保护剂的添加不可或缺。

还原剂的种类很多，常见的包括硼氢化物(NaBH_4 , NaBEt_3H , LiBEt_3H)、联氨(N_2H_4)、醇类、醛类、有机酸，及少数的有机溶剂与界面活性剂等。

利用化学还原法制备纳米粉体，由于添加的保护剂在不同的晶面有不同的覆盖程度，配合适当晶种的存在，有时可能导致特殊形态的产生。例如以多元醇法制备银纳米粉体，若溶液中含有微量Pt纳米粒子作为晶种，并以PVP作为保护剂，则所得产品为Ag纳米线而非近球状粒子，如图所示。

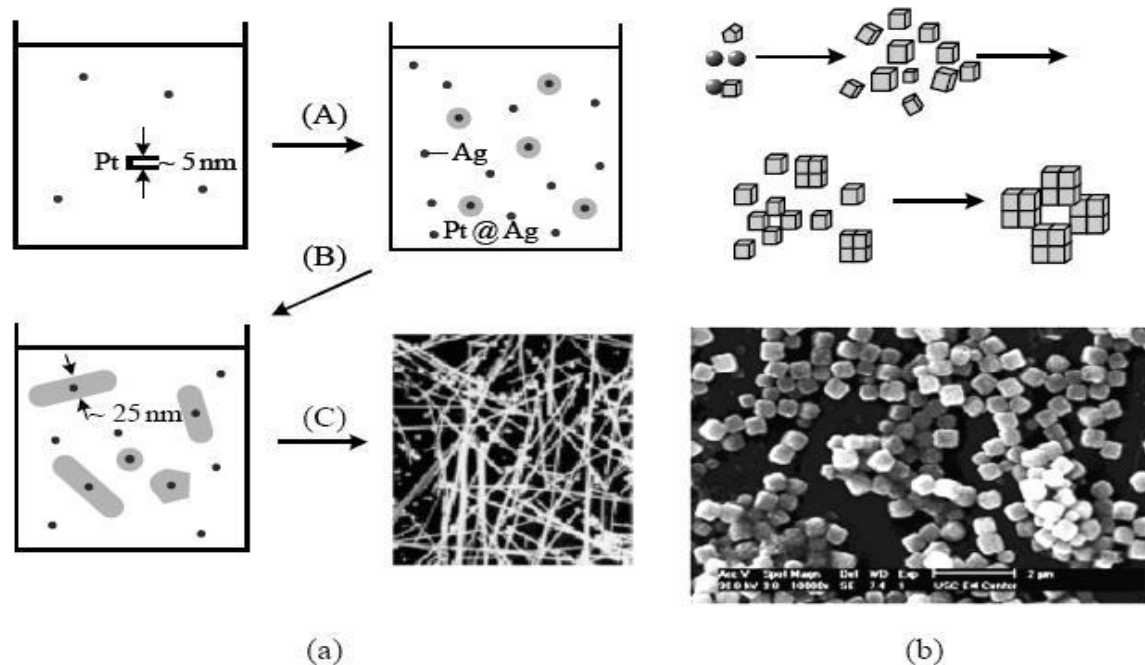


圖 3.33 (a) 以 Pt 為晶種、PVP 為覆蓋劑，利用多元醇法製得的 Ag 奈米線之示意圖^[33]；(b) 在界面活性劑 CTAB 存在下，以抗壞血酸鈉還原 Cu^{2+} 離子產生 Cu_2O 奈米立方體之示意圖^[34]。

电化学法

电化学法制备金属纳米粉体的基本原理与电镀相同，主要的差异是在溶液中添加适当的保护剂以阻止金属在阴极表面形成镀层，并且避免溶液中粒子的凝聚。此法采用的装置通常为简单的电镀槽，金属在阳极氧化形成离子，然后迁移到阴极还原成金属态，由于溶液中的稳定剂(铵盐界面活性剂或高分子保护剂)会包覆在粒子表面，因此可在溶液相中产生金属纳米粒子。

溶剂萃取还原法

溶剂萃取还原法是将化学还原法与传统溶剂萃取程序结合的一种两相(two-phase)法，其合成分为兩步骤：

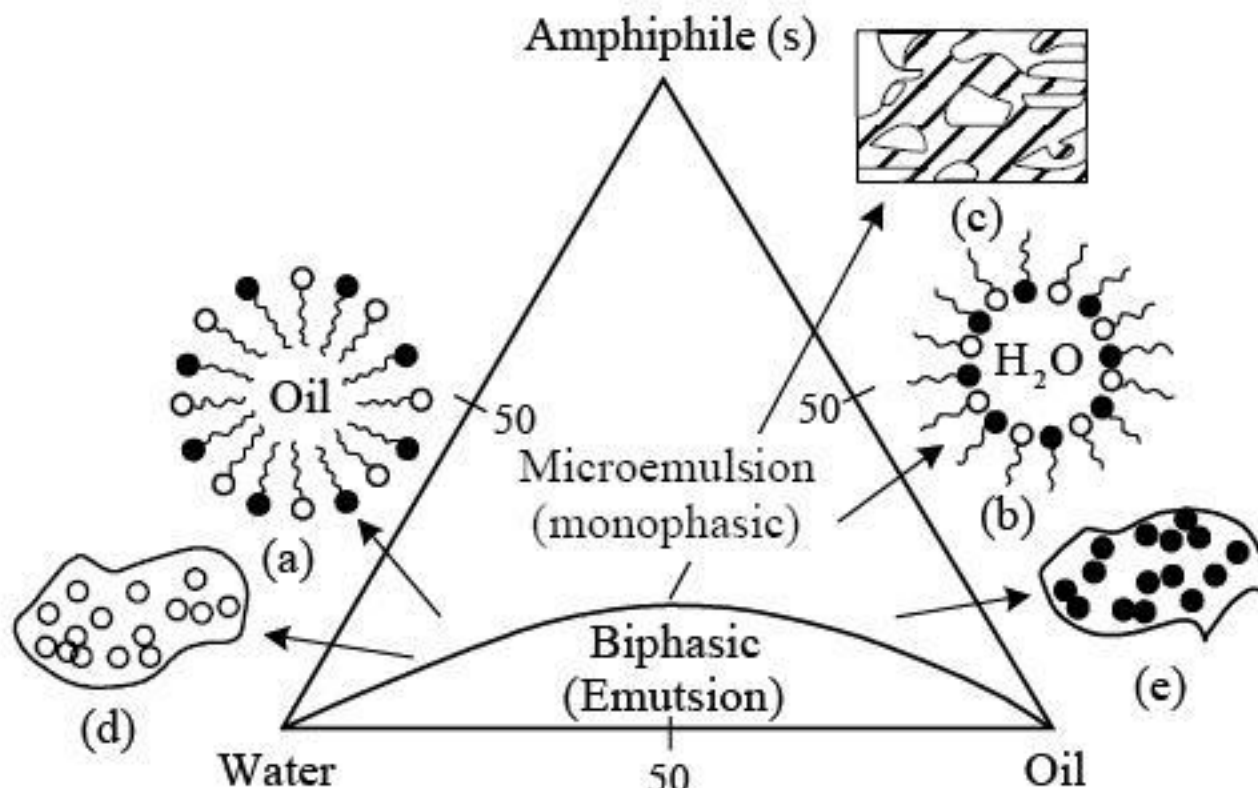
- (1) 萃取(相转移)程序：将含有金属前驱盐的水溶液与含有相转移剂的有机相混合，将金属离子萃取至有机相；
- (2) 还原过程的硫醇自组装：先在有机相中加入耦合剂硫醇作为保护剂，再在水相中滴加还原剂，混合反应完全后，将有机相以真空干燥除去溶剂，并以乙醇清洗、离心即可。

此法所使用的相转移剂对限制粒子成长及稳定粒子也有作用，但若只靠相转移剂的保护，溶剂的去除会造成粒子不可逆的凝聚，因此需添加硫醇以控制粒径，并且在粒子表面形成自组装单层膜以防止凝聚。

微乳化技术(Micro-emulsion)

- 逆微胞 (reverse micelles) 系由界面活性剂于含少量水分的非极性有机溶剂中，自发性聚集成团而形成。逆微胞溶液属于水在油中的微乳化 (water-in-oil microemulsion) 系统，为热力学上稳定、澄清透明且具等方位性的均匀溶液，不需要搅拌等机械能来防止相分离的发生。由于逆微胞的大小仅约数纳米至数十纳米，每个逆微胞均可视为一个纳米反应器 (nanoreactors)。
- 其形成条件与水、界面活性剂及有机溶剂三者的组成比例有关。

图所示即为水/界面活性剂/有机溶剂三成份系相图，由其可得知形成逆微胞溶液的组成范围。



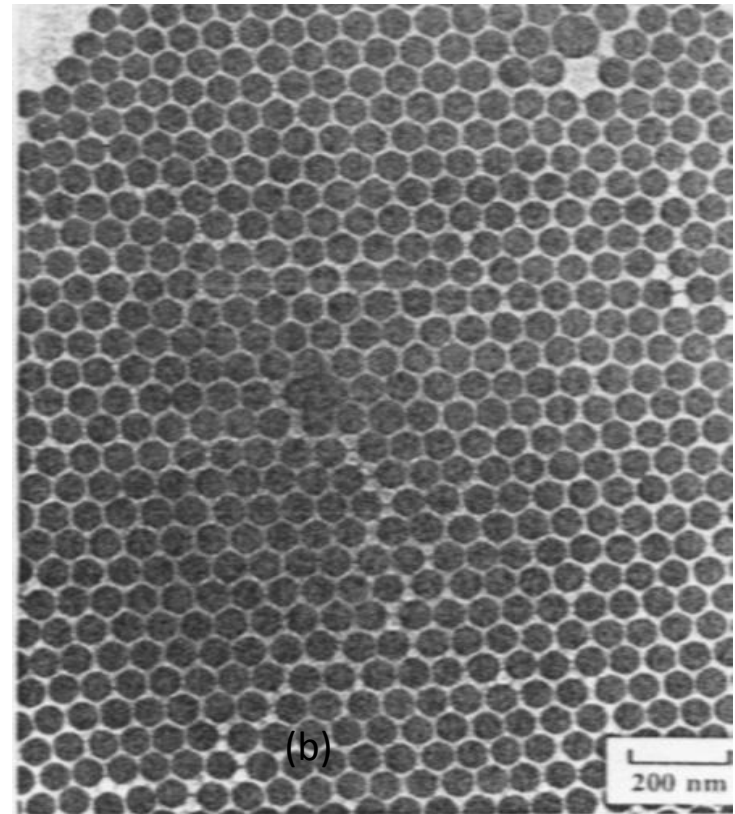
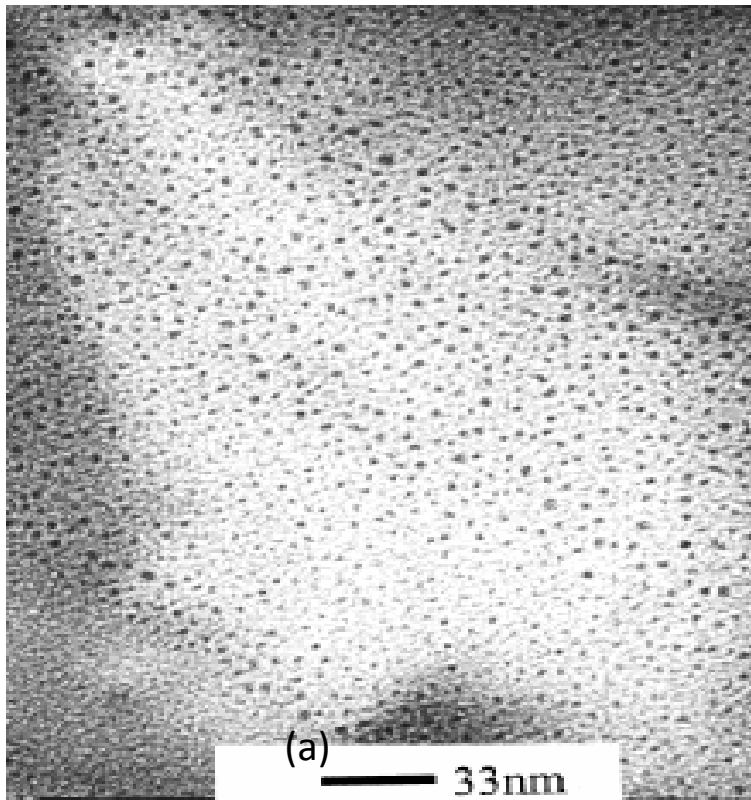
水/界面活性剂/有机溶剂三成份相图

以微乳化技术制备纳米粒子的方法一般可分为三种：(1)以光源或热源施于微乳化液，启动粒子生成反应的发生；

(2)将不同的反应物分成两组，预先个别形成微乳化液，再混合使反应发生，制得纳米粒子；

(3)将第二反应物直接加入预形成含有第一反应物的微乳化液中，反应生成纳米粒子。

由于以微乳化技术制备纳米粒子，基本上是利用逆微胞所构成的纳米环境与界面活性剂对粒子的保护作用来达成控制粒子大小、形态及化学组成的目的，因此可进行的化学反应与适用的物质对象相当广泛，没有特别的限制。而影响粒径的因素包括PH值、微乳化液组成、反应物浓度、温度及添加剂等。



以微乳化技术制得的Ni (a)及SiO₂ (b)纳米粒子

模板合成技术

模板合成技术系指使用具有特定纳米结构的材料作为模板，以制备具有特定形态之纳米材料的一种便利且容易调控的合成技术。模板的种类可概分为天然模板与人工模板，前者如DNA、蛋白质、菌体表层及病毒等，后者包括陶瓷、高分子及金属模板。

常见的陶瓷模板包括：(1)阳极氧化处理氧化铝(AAO)模板，其孔洞直径为数十至数百纳米；(2)由界面活性剂CTAB与硅酸盐所制得MCM与SBA系列的中孔洞材料。

高分子模板则包括：(1)具有圆柱孔洞之高分子膜；(2)树状高分子(dendrimer)，其大小为数纳米至十几纳米；(3)由两嵌段共聚物(di-block copolymer)所形成不同的自组装结构。

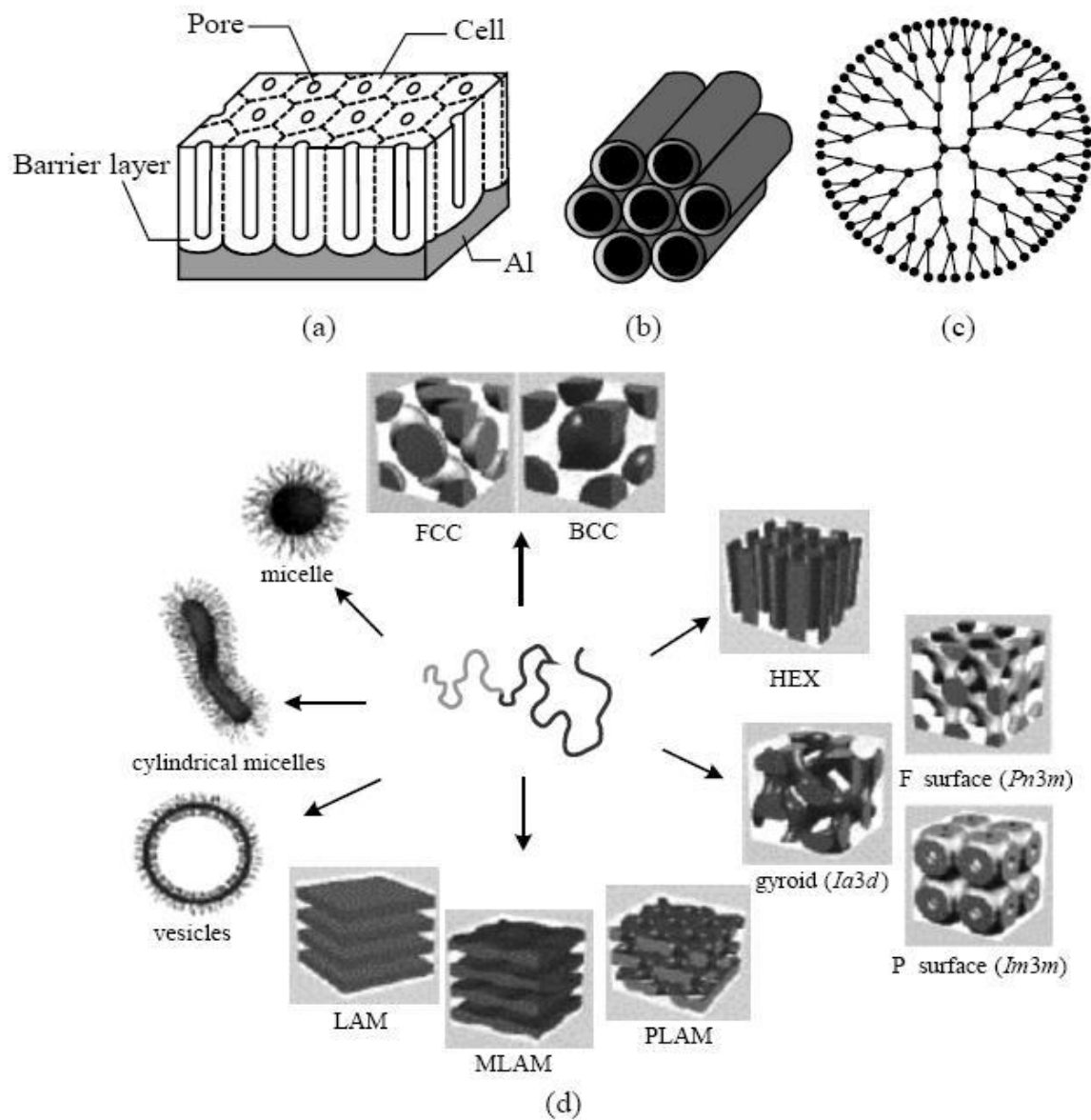
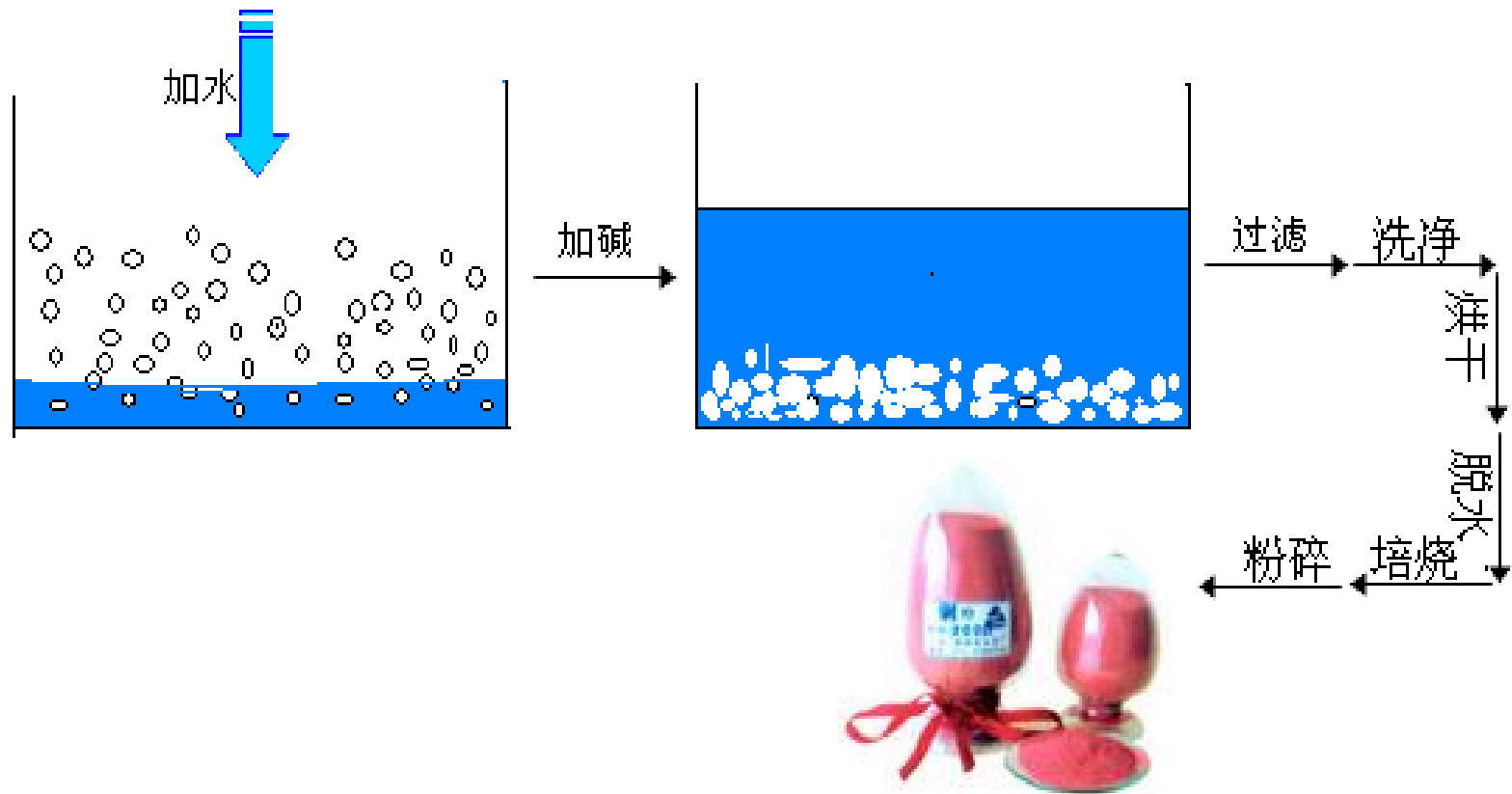


圖 3.40 陽極氧化鋁膜 (a)；MCM-41 (b)；PAMAM dendrimer (c) 及兩嵌段共聚物自組裝 (d)^[43] 模板。

2.3.1 化学沉淀法（调整PH）



2.3.1 化学沉淀法

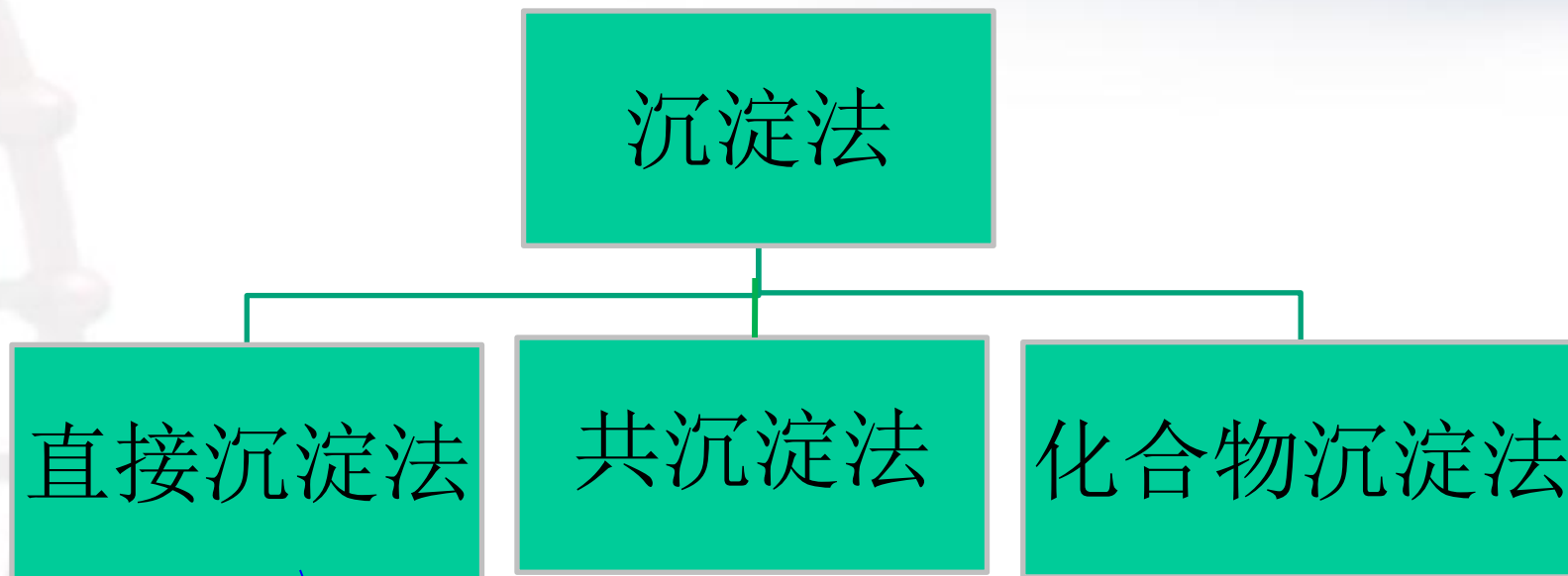


➤ 沉淀法:

主要原理是：在液相中采用各种水溶性化合物经混合、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。

2.3.1 化学沉淀法



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

2.3.1 化学沉淀法



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

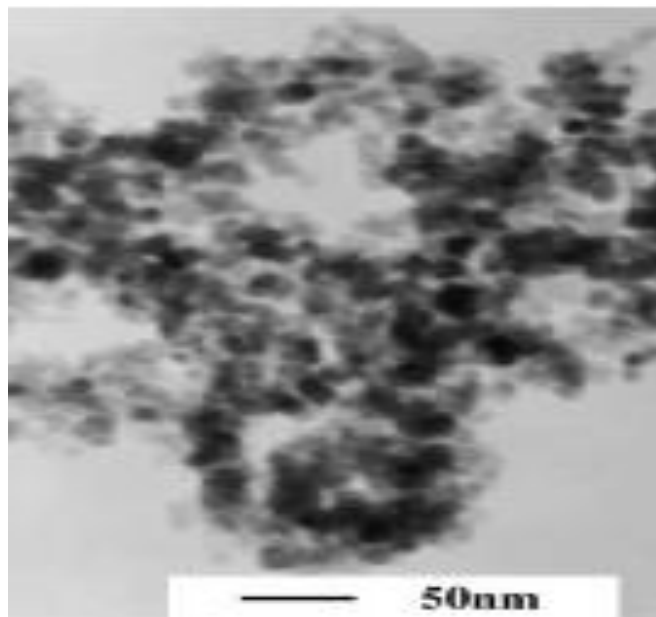
控制搅拌和沉淀剂的添加速度，在溶液中同时沉淀出含两种或两种以上金属离子的均匀性好的沉淀物。

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。

沉淀法

- 例如，具结晶态四氧化三铁(Fe_3O_4)磁性纳米粒子即可由亚铁与铁离子在碱性溶液中的共沉淀及后续在反应母液中的热处理(约 80°C 、30分钟)而制得，其反应式如下所示：

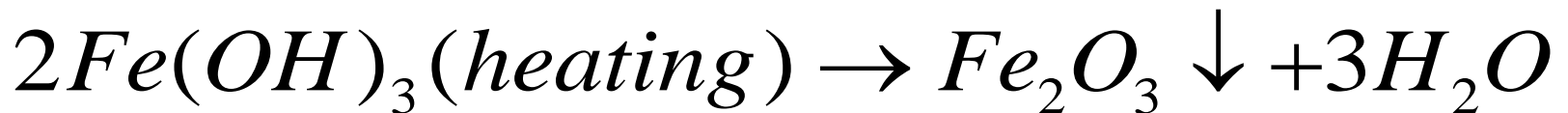
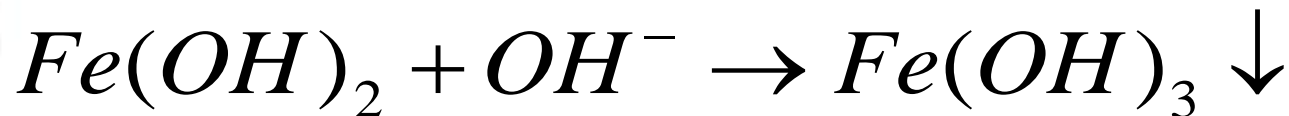
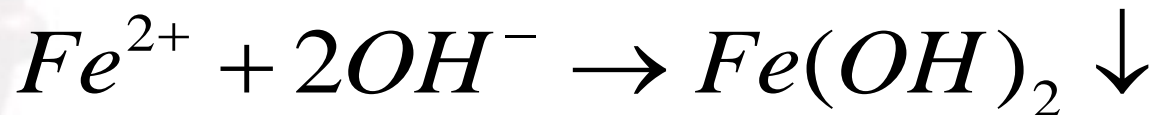
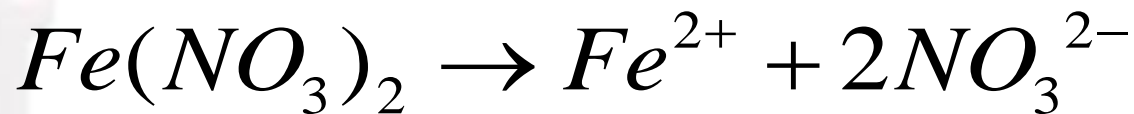


沉淀法制得的 Fe_3O_4

2.3.1 化学沉淀法

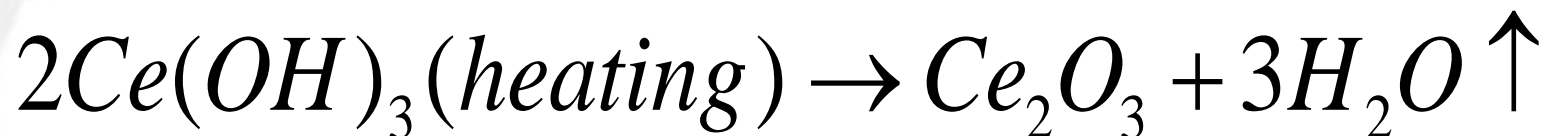
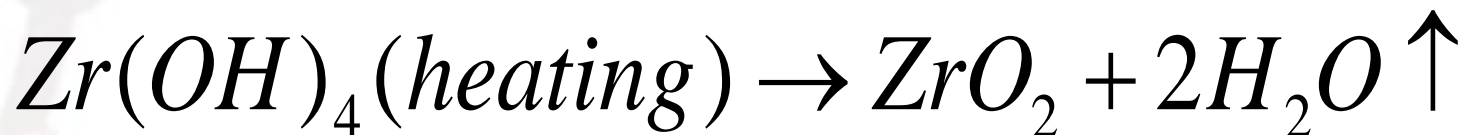
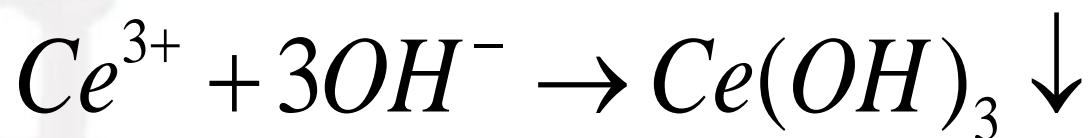
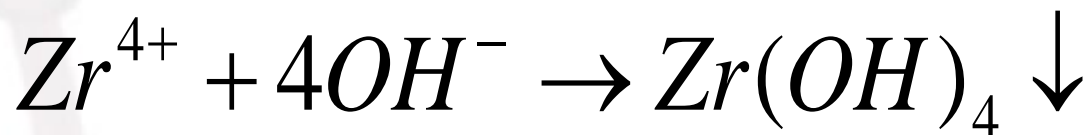
✓ 优点:

晶粒细小，纯度高，化学活性好等。例如：



~共沉淀法

- 获得两种以上金属离子的氢氧化物同时沉淀。如：



钇稳定氧化锆陶瓷的化学沉淀法制备

1. 原料混合



按比例混合

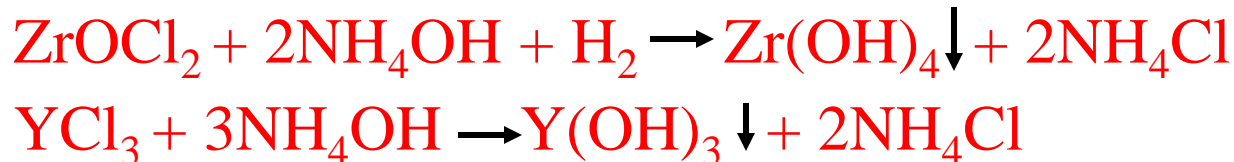


2. 加沉淀剂



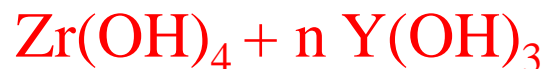
3. 沉淀反应

控PH、浓度搅拌、
促进形核、控生长



4. 洗涤、脱水、防团聚

洗涤、脱水、防团聚

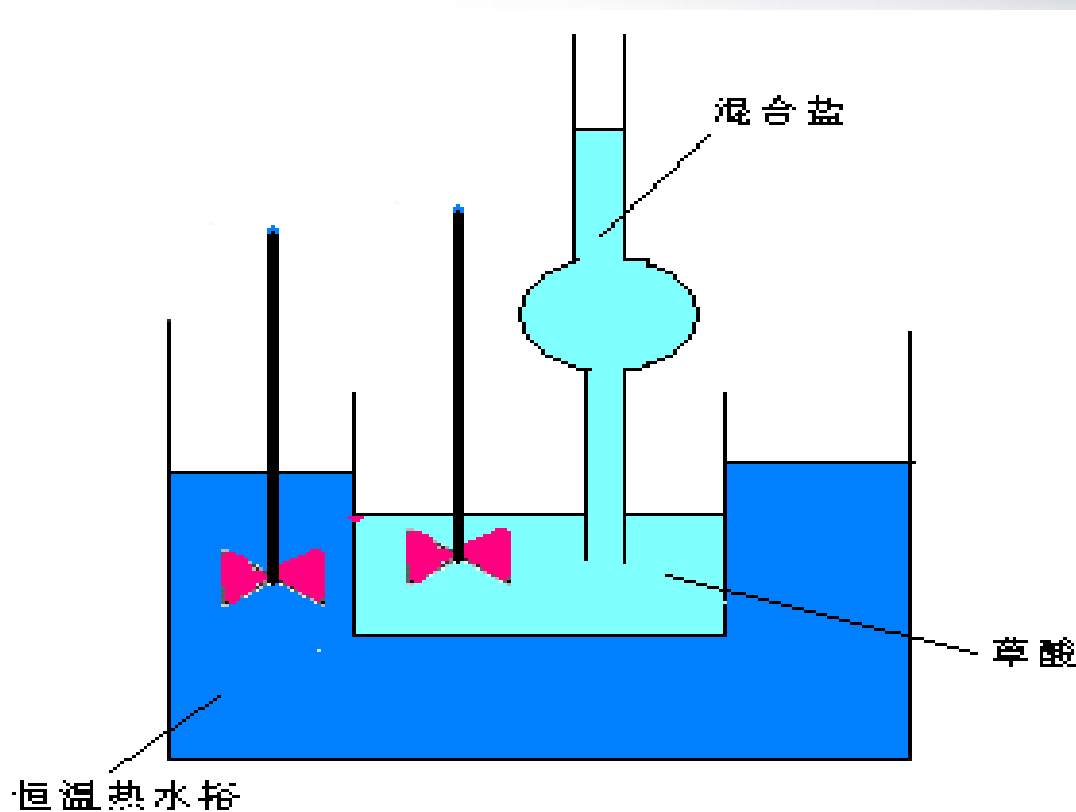


5. 煅烧

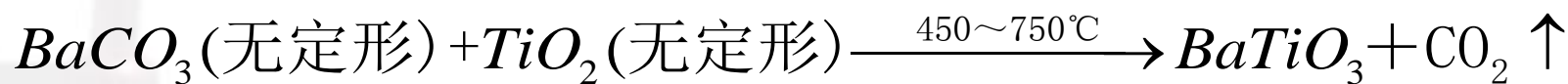
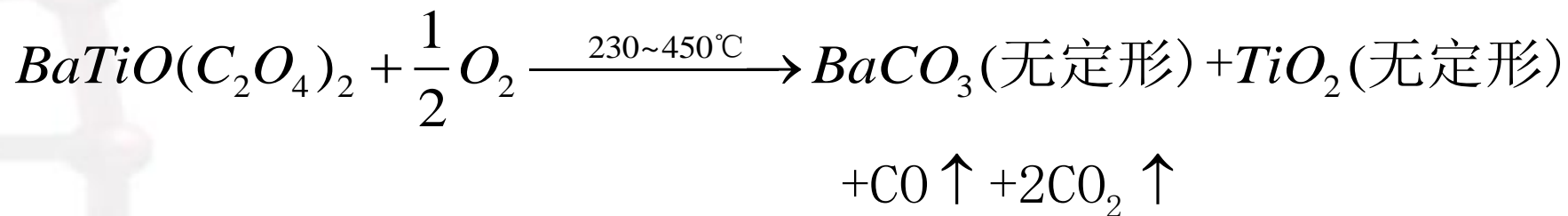
煅烧



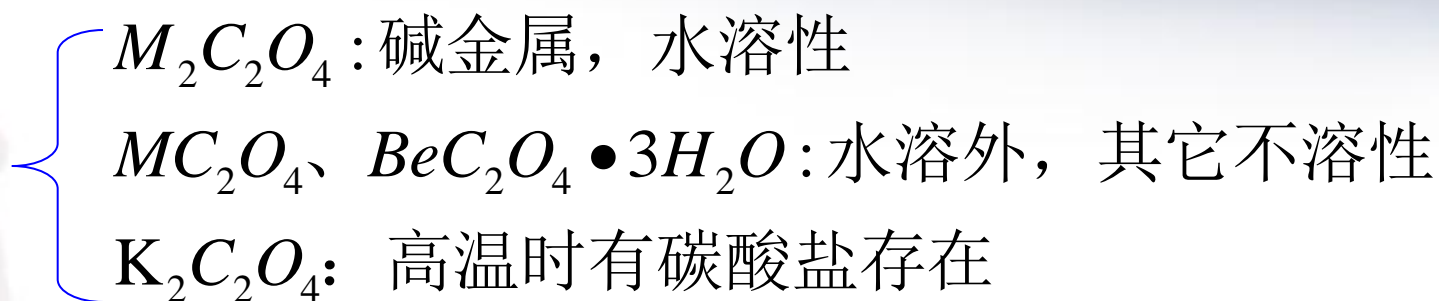
2.3.1 化合物共沉淀法制备钛酸钡



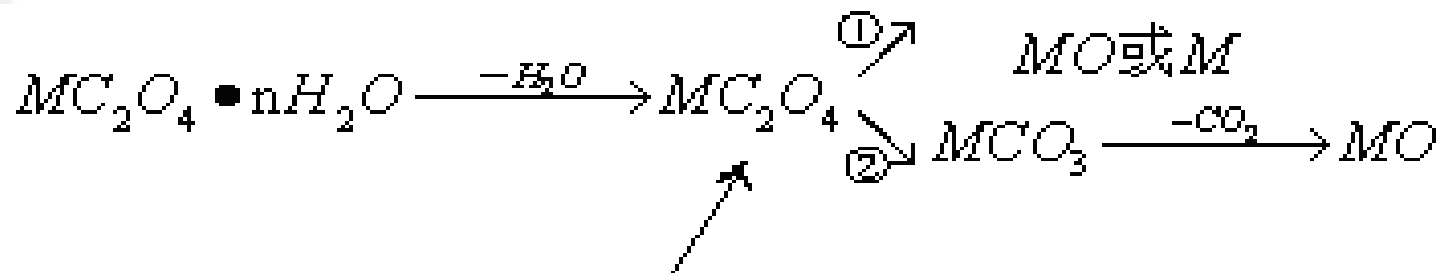
$BaTiO_3$ 制备法



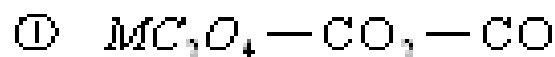
2.3.2 利用草酸盐 (oxalate) 分解制备高纯氧化物



✓ 有两种分解途径:



I A、II A、IIIA 族的元素有较稳定 MCO_3 存在

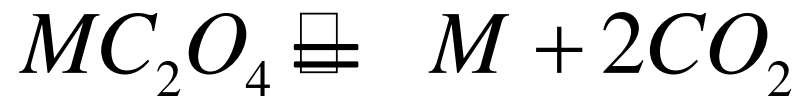


对于 I A 主族, 有时 MCO_3 不分解到 MO 而直接溶解放出 CO_2

2.3.2 草酸盐 (oxalate) 分解



$$K_1 = \frac{[MO] P_{CO} P_{CO_2}}{[MC_2O_4]}$$



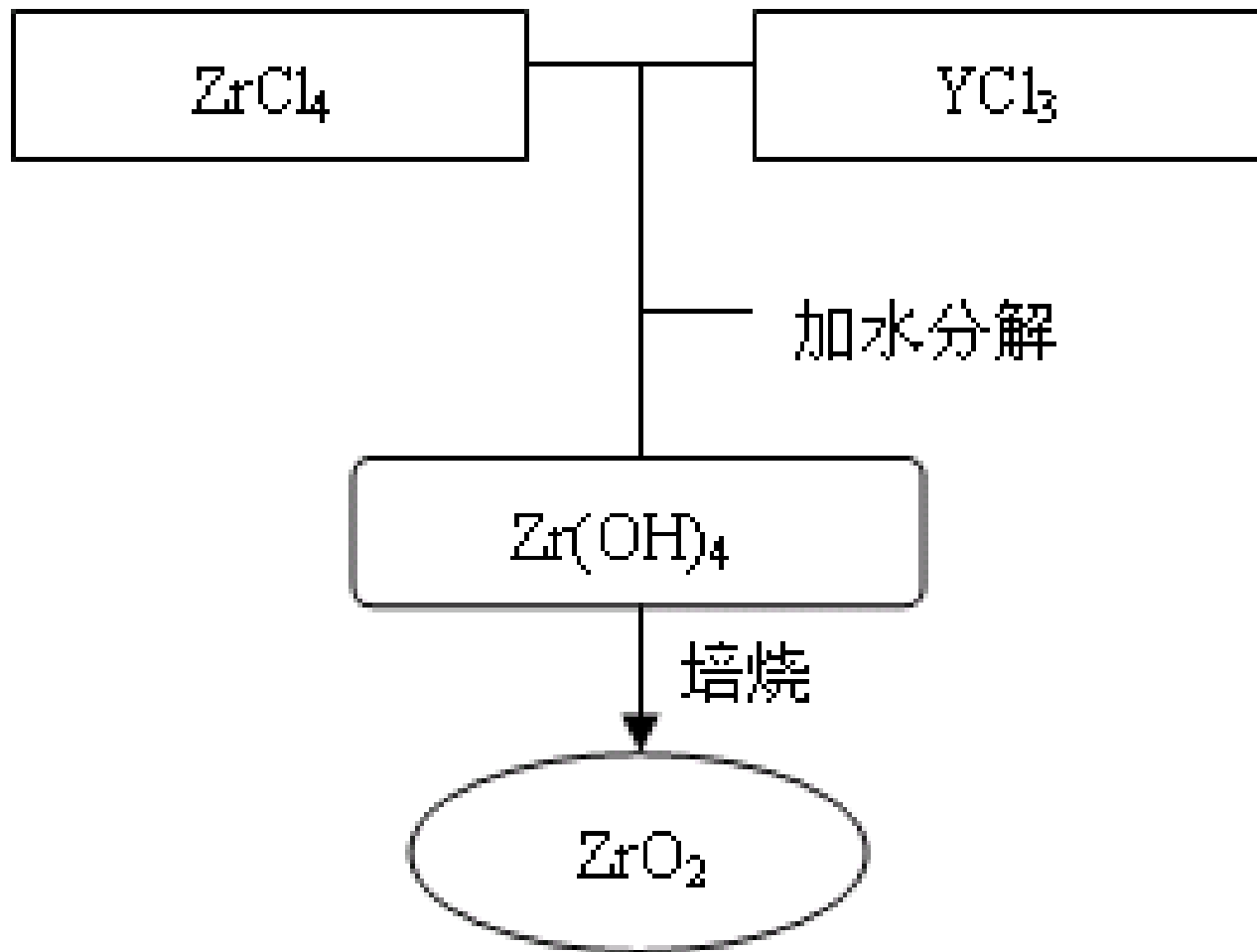
$$K_2 = \frac{[M] P_{CO_2}^2}{[MC_2O_4]}$$

➤ 由沉淀法可以合成的物质如下:

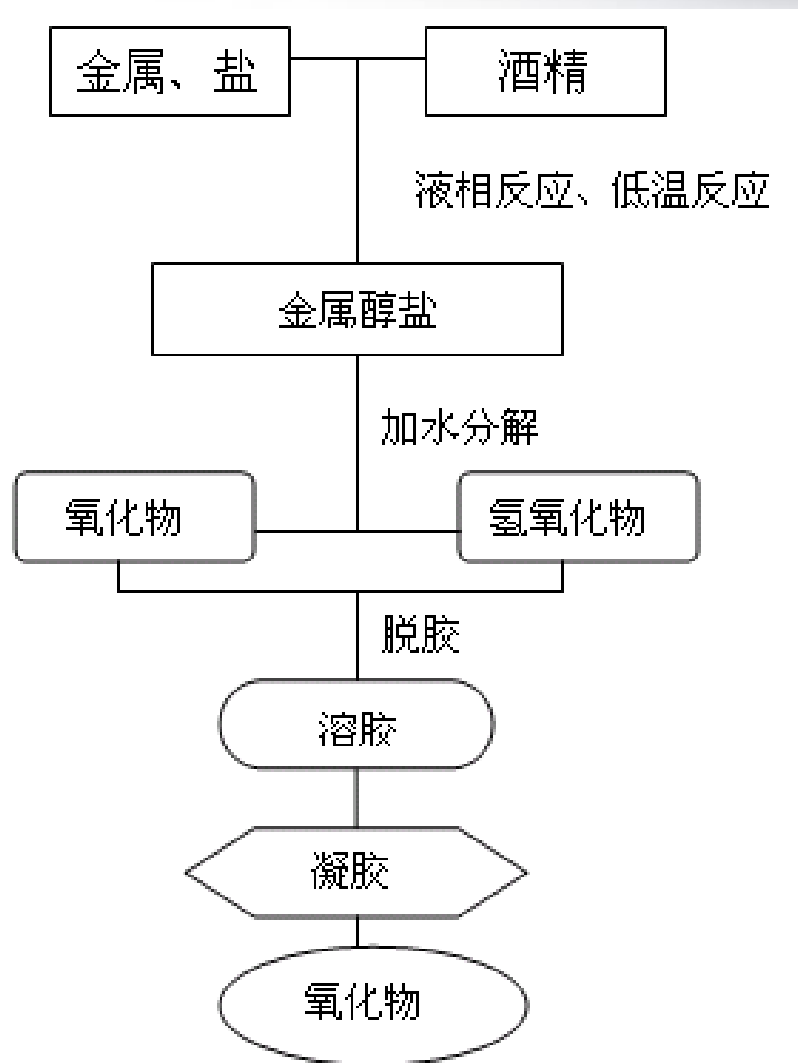
- **氧化物:** ZrO_2 、 CuO 、 ZrO 、 CeO_2 、 $BaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、
 $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ 、 $Sr(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ 、 $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ 、
 $(Ba_{1-x}Sr_x)ZrO_3$ 、 Zn_2CeO_4 、 $ZnFe_2O_4$
- **氢氧化物:**
 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Td_4O_7 、 Cd_2O_3 、
 Al_2O_3 、 MgO 、 $BaSnO_3$ 、 $SrSnO_3$ 、 $MgSnO_3$ 、 $CaSnO_3$ 、
 $PbSnO_3$ 、 $BaCeO_3$ 、 $SrCeO_3$ 、 $PbGeO_3$
- **不定形:** $MgTiO_3$ 、 $CaTiO_3$

2.3.3 化合物直接水解反应法

生成氢氧化物时伴随放出大量水解热



2.3.3 有机醇盐水解法



特点： 直接由液相
获得固相，
氧化物或固
溶体。

➤ 有机醇盐水解法:

金属醇盐水解法是目前很活跃的纳米或超细粉体研究方法之一，该方法可制得纳米或微细，高纯度粉末。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，其中M是金属，R是烷基或丙烯基。代表性反应为：



金属醇盐一般可溶于乙醇。利用金属醇盐M(OR)_n（R为烷基）遇水后容易分解的特点，用水水解成醇和构成醇盐的金属元素氧化物、氢氧化物和化合物的沉淀。将分解得到的胶体沉淀在低温下干燥，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。

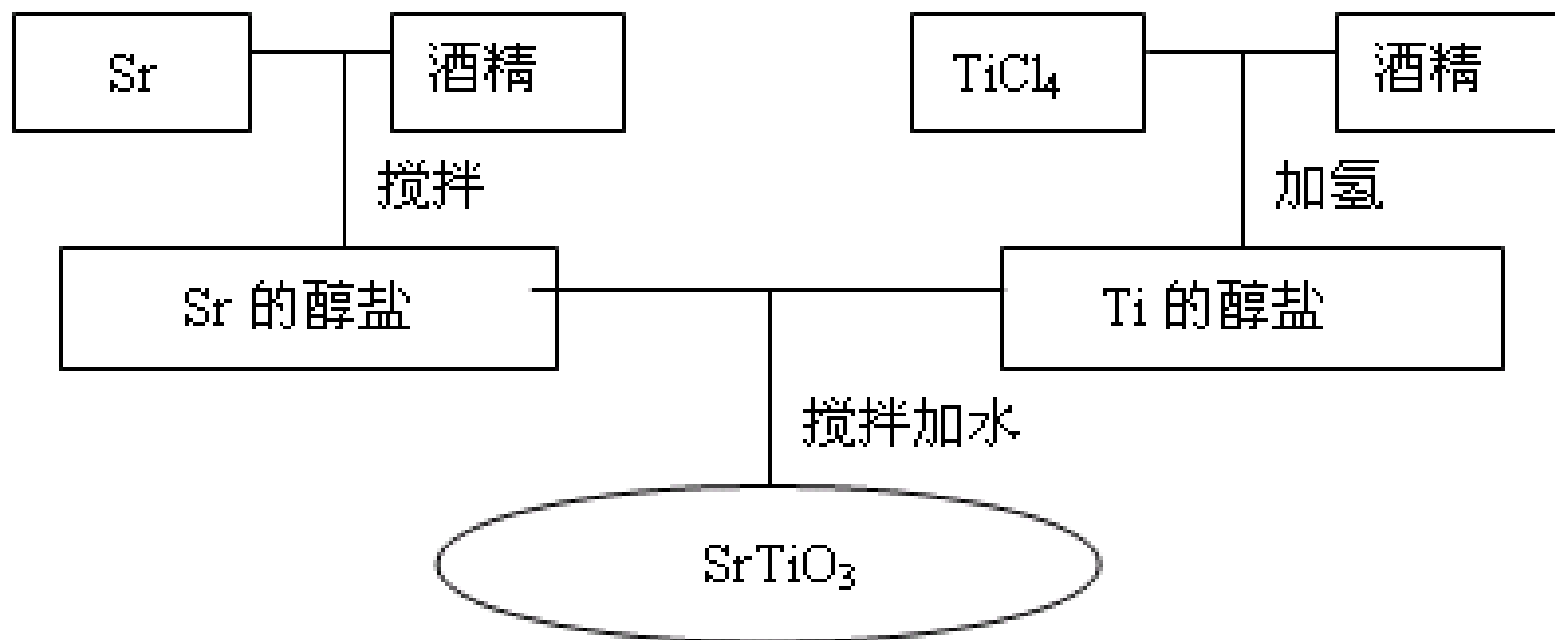
金属醇盐具有挥发性，容易精制，水解时不需添加其它阳离子或阴离子便可得高纯度的化合物。该方法被认为是制造单一或复合氧化物高纯超细粉末的重要方法。

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。醇盐遇水分解的通式：



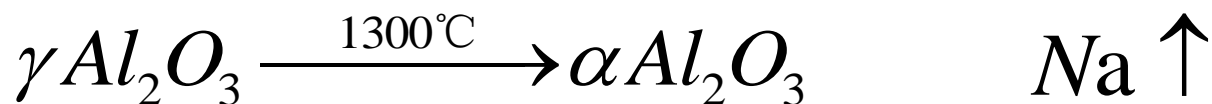
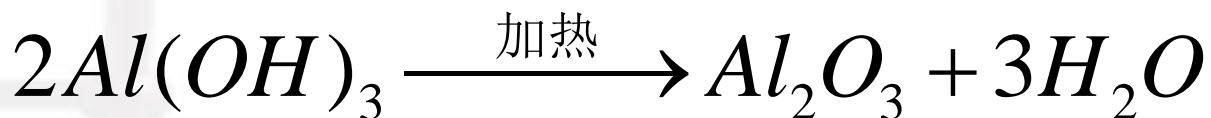
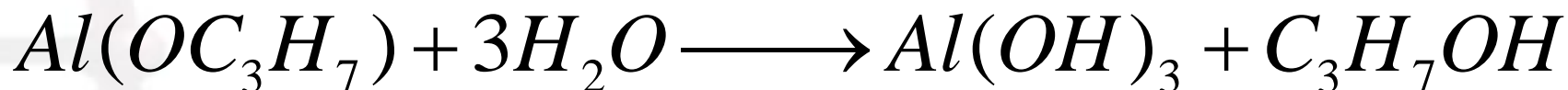
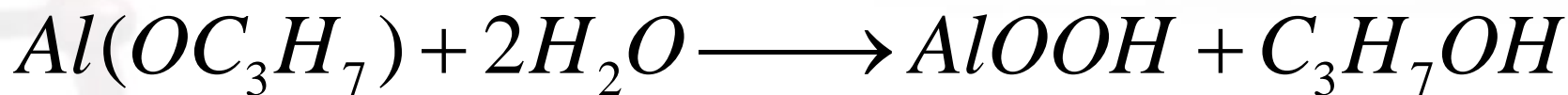
2.3.3 有机醇盐水解法

- 例1: SrTiO_3 的制备



2.3.3 有机醇盐水解法

- 例2: Al_2O_3 粉的制造工艺



Boehmite \rightarrow *Gamma* \rightarrow *Delta* \rightarrow *Theta* \rightarrow *Alpha*

2.3.4 喷雾干燥法



- 原理： 利用液体热风喷雾后，脱水；
或利用喷嘴喷出细小液滴，干燥
- 工艺过程：
 - ✓ ① 制备浆料：原料、水、粘结剂、脱胶剂、润滑剂；
 - ✓ ② 球磨：
 - ✓ ③ 制浆：
 - ✓ ④ 喷雾：

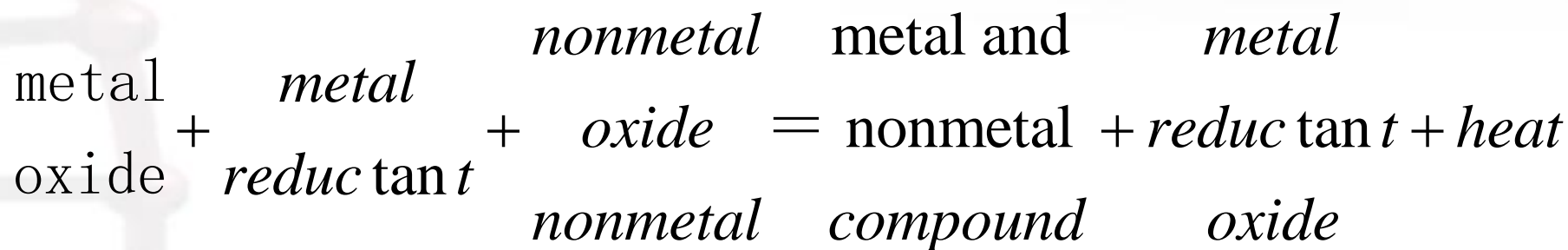
2.3.5 溶液燃烧法 (liquid combustion method)

□ 例如:

- 金属的硝酸盐溶解在酒精中，喷射燃烧，制备超细陶瓷颗粒；
- 利用各种有机金属化合物，在空气下燃烧来制备微粉，工艺简单，成本低，易控制。
- Ba与Ti的醇盐溶液混合后燃烧得到 BaTiO_3 超微粒100nm

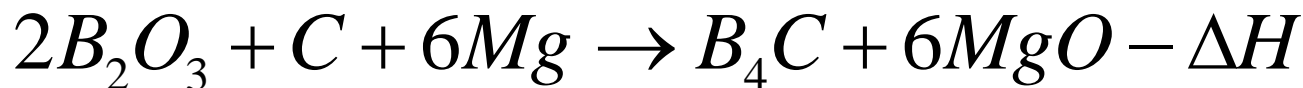
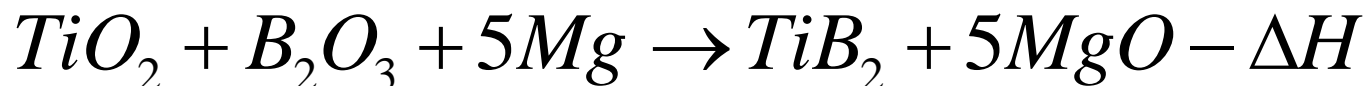
2.3.6 自蔓延燃烧 (SHS)

反应通式为:

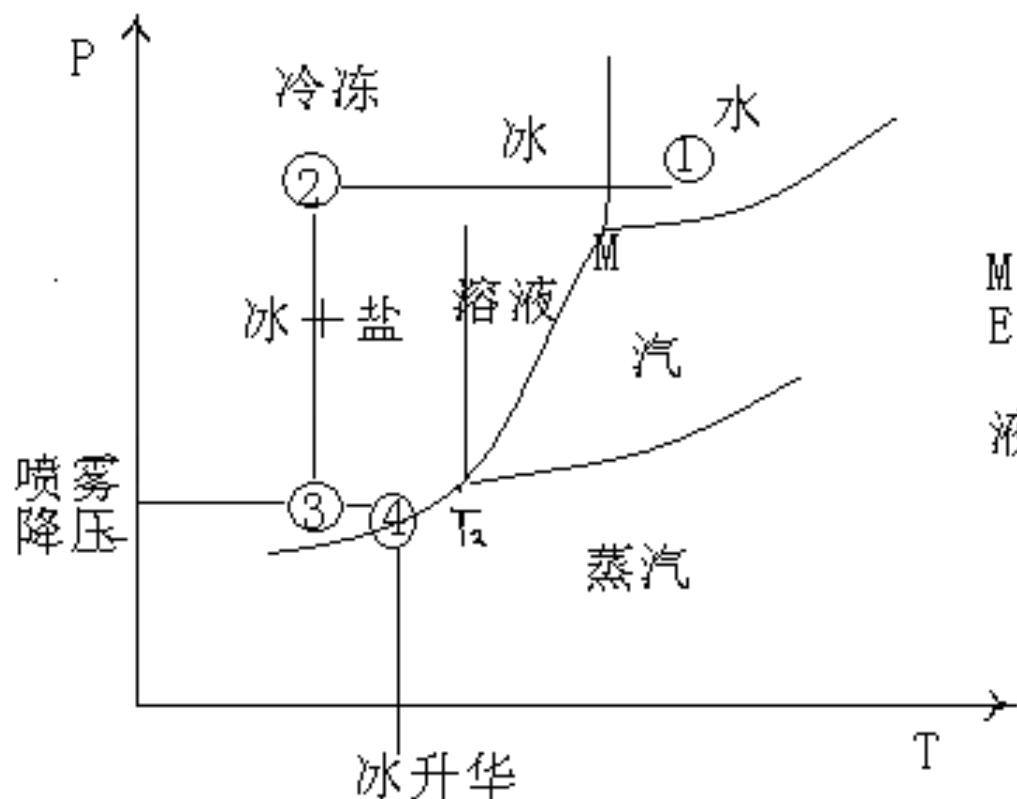


该法需依靠化学反应热

例如: 制备硼化钛和碳化钛



2.3.7 冷冻干燥法



M: 水的三相点
E: 冰、盐、蒸汽、溶液
四相点
液氮-176℃中进行

- ① 水溶液与水的蒸汽压相等，室温
- ② 冷冻冰与盐的混合
- ③ 减压低于不变点T₂
- ④ 缓慢升温到4，冰+盐中冰升华，剩下盐，0.1~0.5μm,易烧结

2.3.8 水热反应法



• 水热法是在高压釜里的高温、高压反应环境中，采用水作为反应介质，使得通常难溶或不溶的物质溶解，反应还可进行重结晶。水热技术具有两个特点，一是其相对低的温度，二是在封闭容器中进行，避免了组分挥发。水热条件下粉体的制备有：

• 水热结晶法 比如 $\text{Al}(\text{OH})_3 \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

• 水热合成法 比如 $\text{FeTiO}_3 + \text{KOH} \longrightarrow \text{K}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$

• 水热分解法 比如 $\text{ZrSiO}_4 + \text{NaOH} \longrightarrow \text{ZrO}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$

• 水热脱水法

水热氧化法 典型反应式： $m\text{M} + n\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{MmOn} + \text{H}_2$ 其中M可为铬、铁及合金等

水热还原法 比如 $\text{MexOy} + y\text{H}_2 \longrightarrow x\text{Me} + y\text{H}_2\text{O}$ 其中Me可为铜、银等

• 水热沉淀法 例如 $\text{KF} + \text{MnCl}_2 \longrightarrow \text{KMnF}_2$

水热法及溶热法



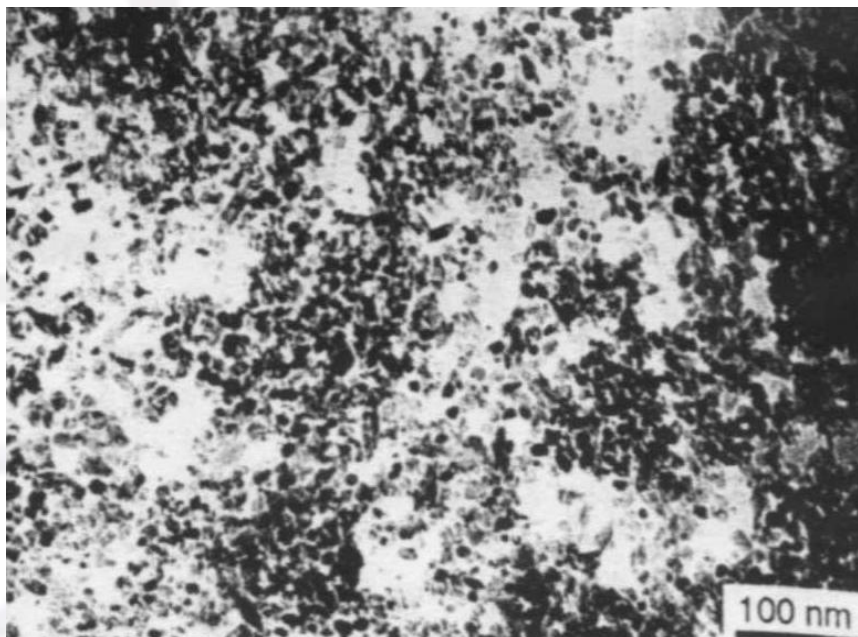
水热法或溶热法是在高于水或溶剂正常沸点的加压溶液下进行，主要设备为压力釜(autoclave)。由于高温高压的缘故，溶质的溶解度、扩散系数及反应性均明显提高，反应也更容易进行。

水热法通常以水为溶剂，产品多为氧化物或氢氧化物。若将溶剂改为有机溶剂，一般即称为溶热法，除了可应用于非氧化物或氢氧化物的合成外，有机溶剂的选择也可能影响粉体的结构与形态。

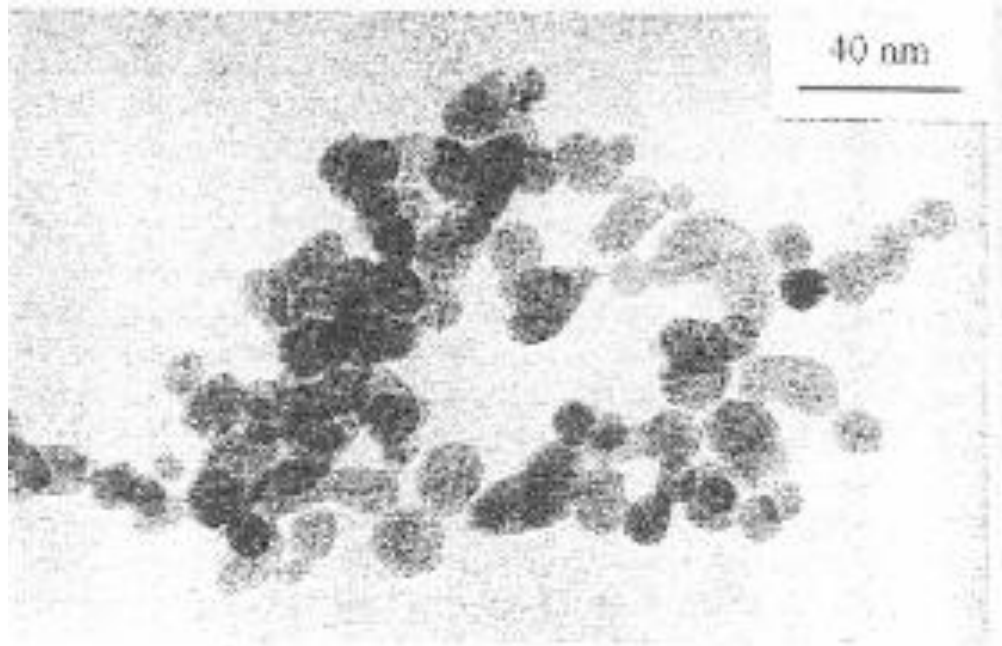
水热合成反应主要是一种溶解、析出的程序，主要包含水解和脱水兩步骤，影响因素包括温度、压力、反应物浓度、反应时间、pH值及添加剂等



图(a)及(b)分别为以水热合成反应及水热结晶成长法所制得的 ZrO_2 纳米粉体。



(a)



(b)

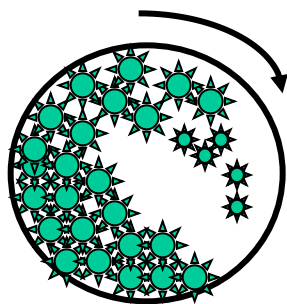
图(a)以 ZrOCl_2 为原料，在pH 10.2、 220°C 的KOH水溶液中反应2小时所得 ZrO_2 纳米粉体；(b) ZrOCl_2 在 NH_4OH 溶液中先形成凝胶，经水洗后于 250°C 之NaOH溶液中12小时所得 ZrO_2 纳米晶体。

水热反应法设备

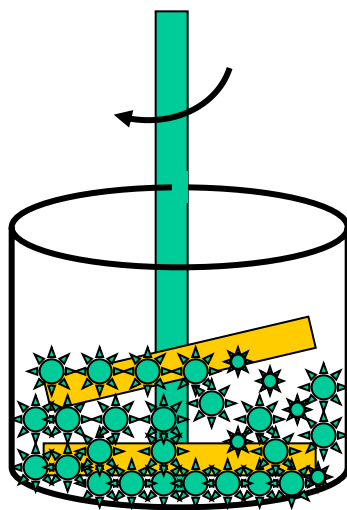


2.3.9球磨反应法

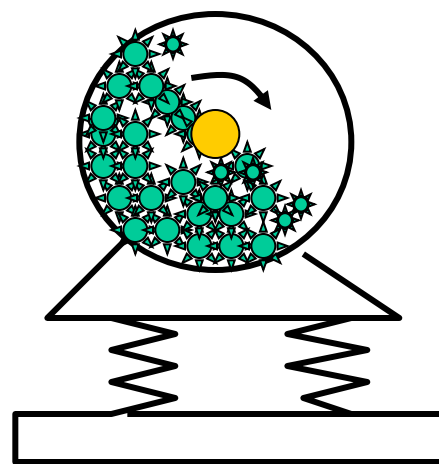
一定粒度的反应粉末(或气体)以一定的配比置于球磨机中高能球磨，同时保持研磨体与粉末的重量比和研磨体球径比并通入气体保护。反应性球磨法克服了气相冷凝法制粉效率低、产量小而成本高的局限，可应用于各类金属化合物粉体的制备，而且在球磨过程中可以进行氧化合还原反应。



滚动球磨



搅拌球磨



振动球磨

2.3.10 溶胶凝胶法 (Sol-Gel) :

- 溶液 → 溶胶 → 凝胶 → 固化 (等工艺)
→→ 金属氧化物 (亚微米级)

溶胶: $1\text{nm}-0.1\mu\text{m}$ 的分散相

- 定义: 真溶液: 分散相为分子或离子状态

凝胶: 介于固相与液相间的形态

连续相为介质, 不连续相为分散相

连续相/分散相:

气/液, 气/固, (气溶胶); 液/气, 液/液, 液/固 (溶胶), 固/气 (泡沫塑料), 固/液 (凝胶), 固/固

溶凝胶法 (Sol-Gel Technique)

溶胶(sol)系指粒径介于1~100 nm且均匀分散于溶剂中的固态胶体粒子，而凝胶(gel)则指胶体粒子在部分溶剂去除后所形成具半流动性的固体。

据此，溶凝胶法即泛指将均匀分散的胶体粒子交链化或将金属前驱物经水解、聚缩合产生网状结构物的制程。

水解与聚缩合反应的速率受起始原料种类与浓度、溶剂、触媒、pH值、温度以及化学添加剂等因素所影响，可以此控制溶胶粒子的大小及微结构。

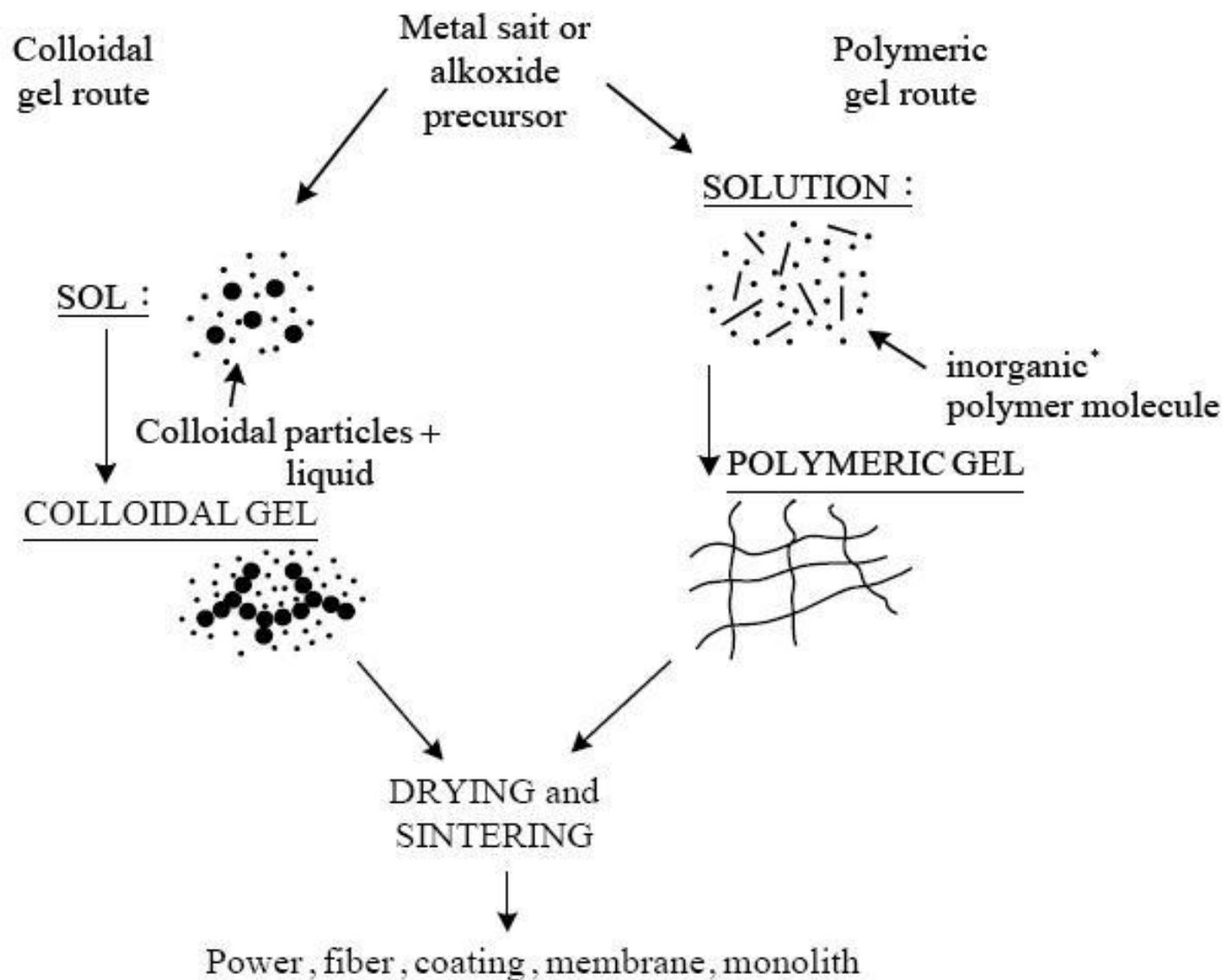


圖 3.26 兩種溶凝膠製程之示意圖^[20]

2.3.10 胶体化学初步

2.3.10胶体化学初步

胶体系统

- 颗粒尺寸范围

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

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

- 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

2.3.10胶体化学初步

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
 - alcosol – 在醇类中的分散
 - aerosol – 在气相中的分散

2.3.10胶体化学初步

定义

■ 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

2.3.10胶体化学初步

定义

- 疏液胶体(Lyophobic Colloid)
 - 疏水胶体(hydrophobic colloids)
- 亲液胶体(Lyophilic Colloids)
 - 亲水胶体(hydrophilic colloids)
- 缔合胶体(Association Colloids)

2.3.10胶体化学初步

定义

- 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

2.3.10胶体化学初步

定义

- 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

2.3.10胶体化学初步

定义

- 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

2.3.10胶体化学初步

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

2.3.10胶体化学初步

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

2.3.10胶体化学初步

溶胶性质

■ 光学

– Tyndall Effect

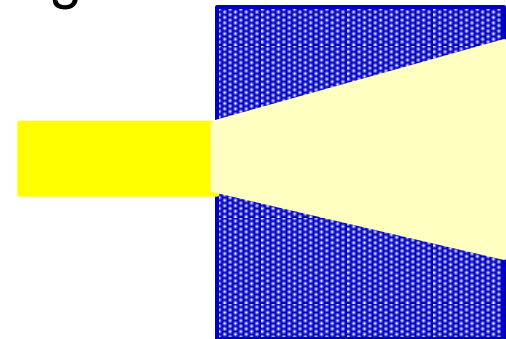
→ 光被溶胶中的分散相吸收, 散射, 极化 或 反射

beam of light



solution

beam of light



colloid

2.3.10胶体化学初步

胶体性质

- 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

2.3.10胶体化学初步

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

2.3.10胶体化学初步

胶体扩散

■ 费克第一定律Fick's Law

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

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

2.3.10胶体化学初步

作业

- 下列现象对胶体扩散速度产生什么影响
 - 增加颗粒尺寸
 - 升高温度
 - 增加介质的粘度

2.3.10胶体化学初步

渗透压

范特霍夫公式

渗透压： $\pi = cRT$

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

2.3.10胶体化学初步

多分散性溶质体系

$$\Pi = RT \sum_i C_i$$

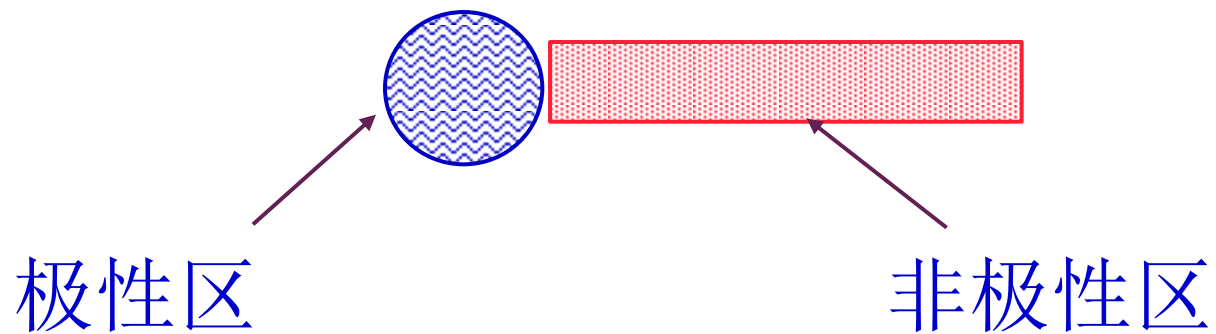
2.3.10胶体化学初步

其他性质

- 电学性质
- 动力学性质

2.3.10胶体化学初步

两性分子



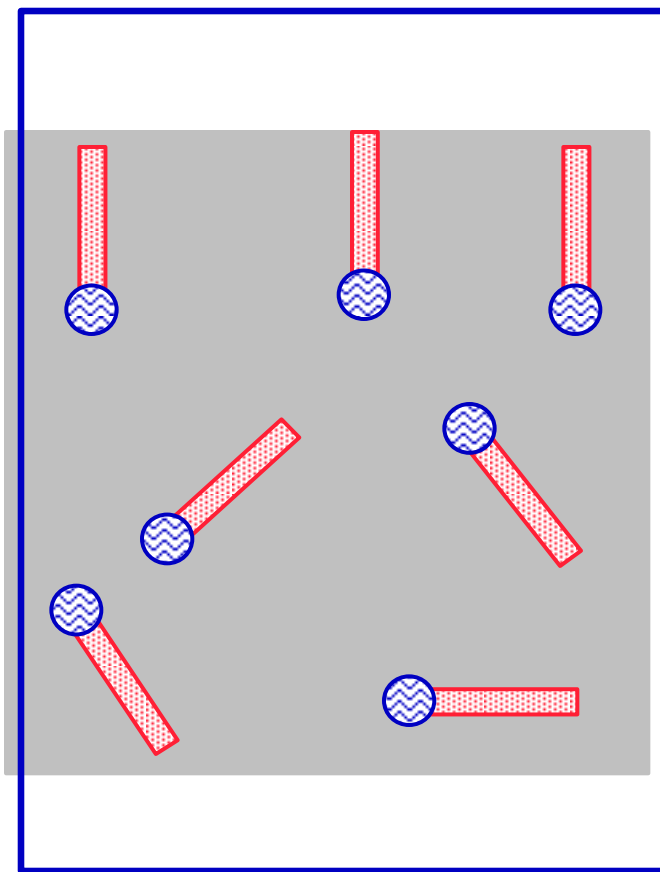
2.3.10胶体化学初步

两性分子的胶态离子形成

- 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

2.3.10胶体化学初步

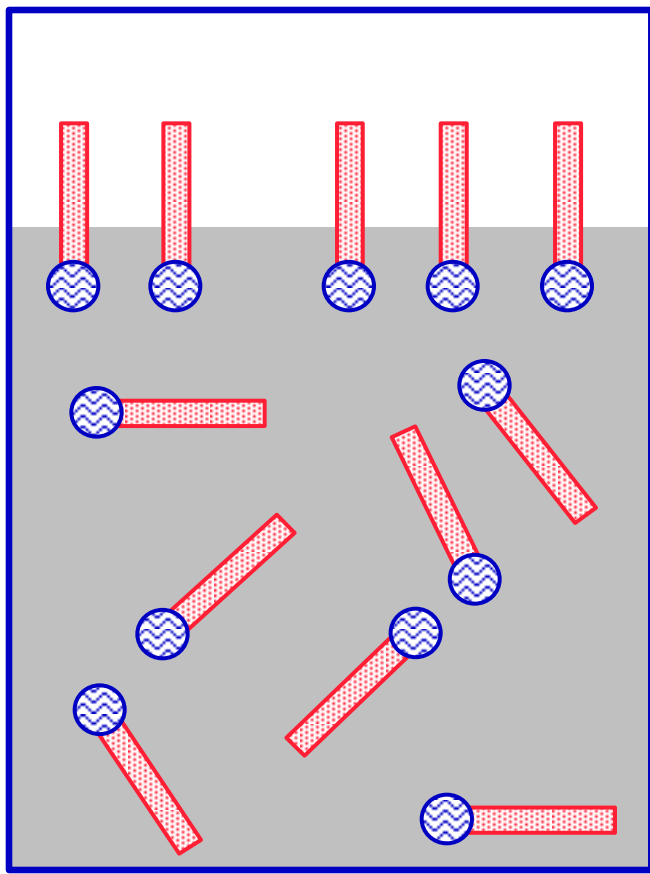
两性分子溶液



临界胶态离子浓度以下
表面活性剂

2.3.10胶体化学初步

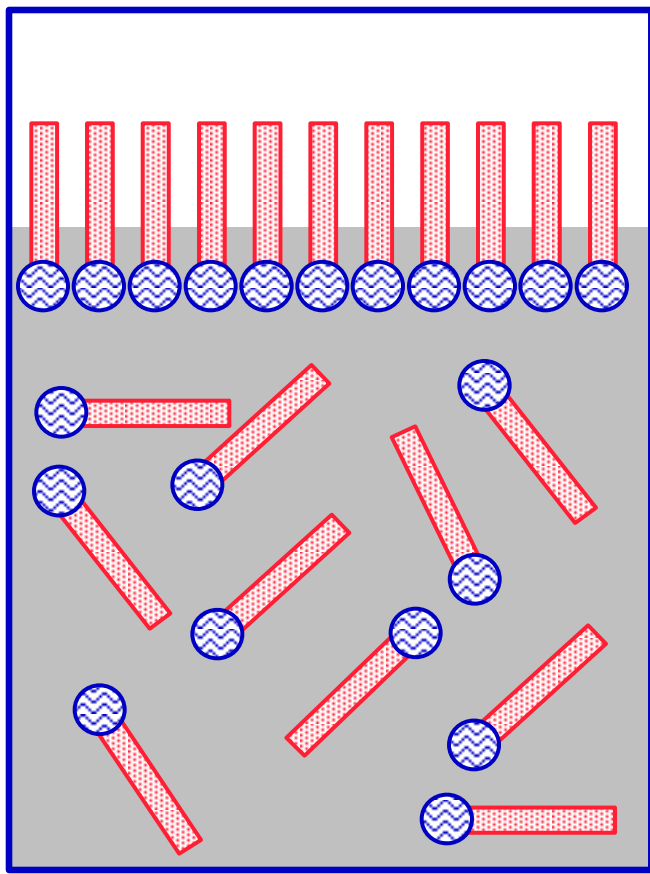
两性分子溶液



表面活性剂浓度处于临界
胶态离子浓度以下

2.3.10胶体化学初步

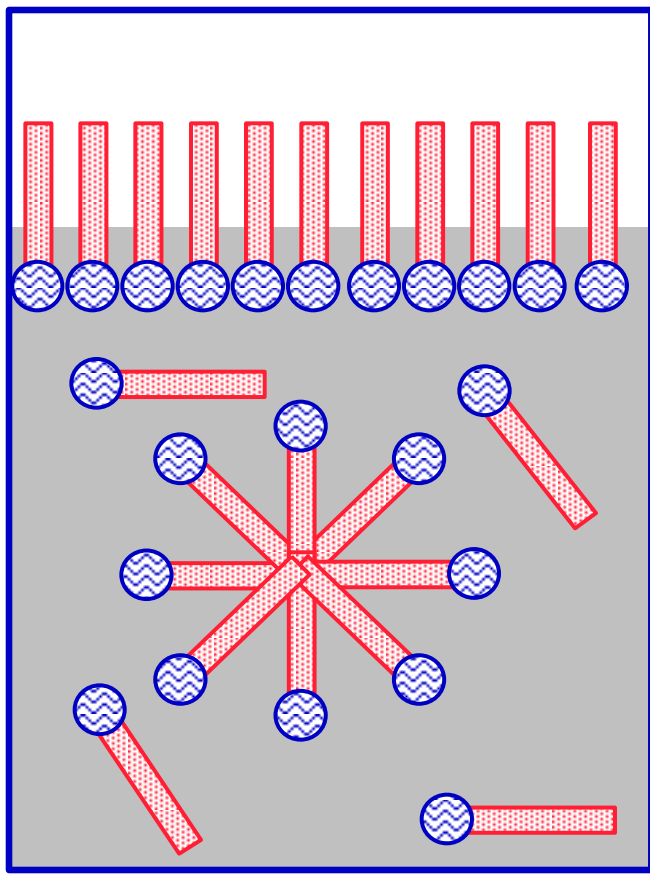
两性分子溶液



表面活性剂浓度处于临界胶态离子浓度以下

2.3.10胶体化学初步

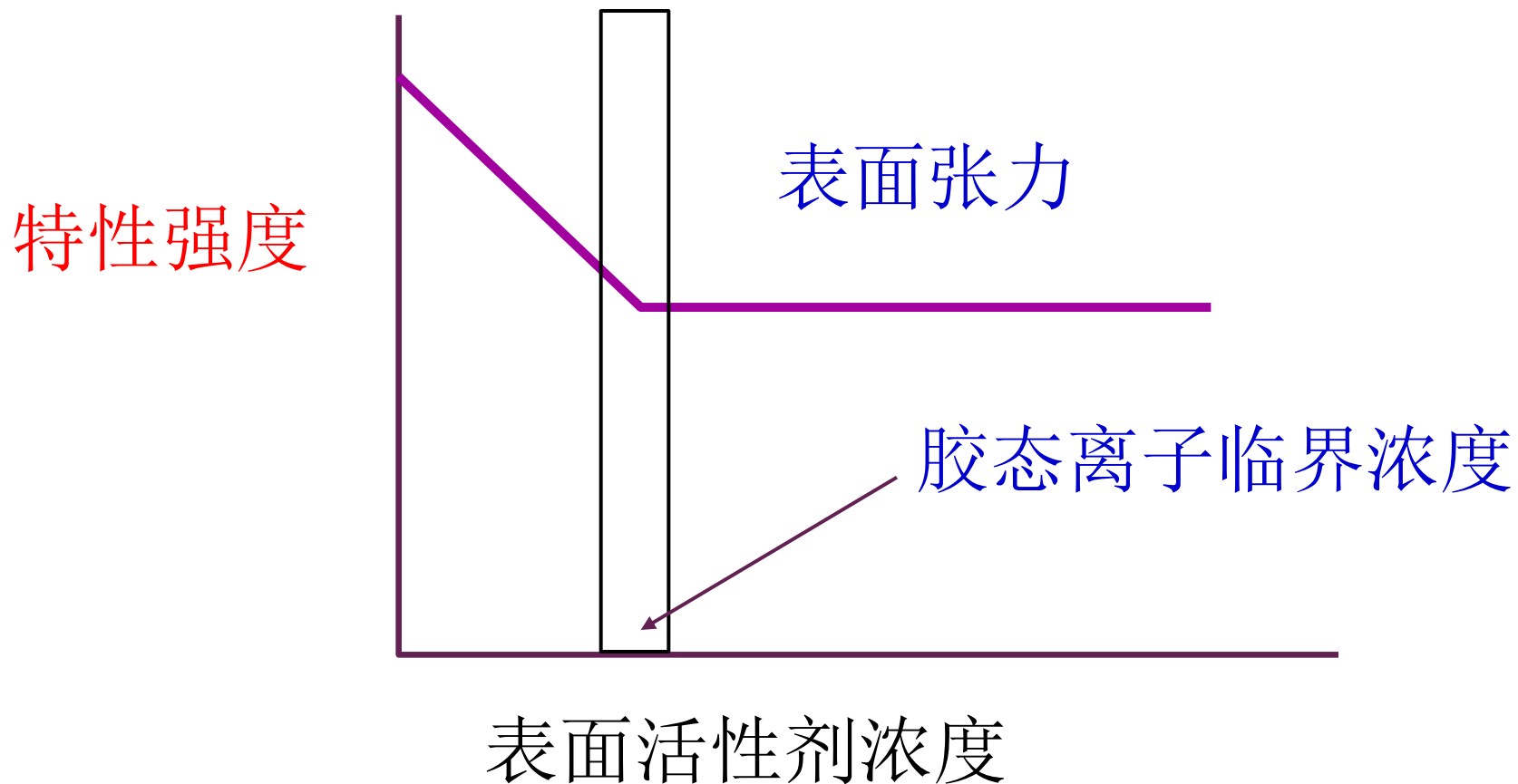
胶体缔合



高于临界胶态离子浓度

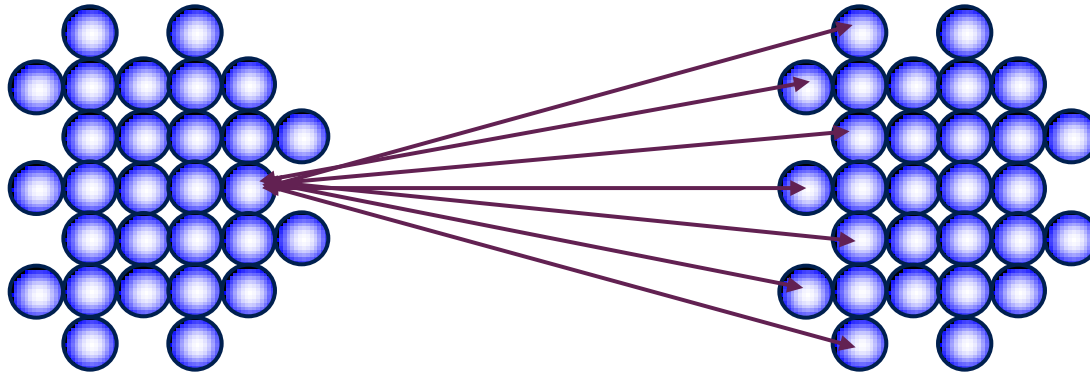
2.3.10胶体化学初步

胶体缔合的性质



2.3.10 胶体化学初步

胶团颗粒相互引力

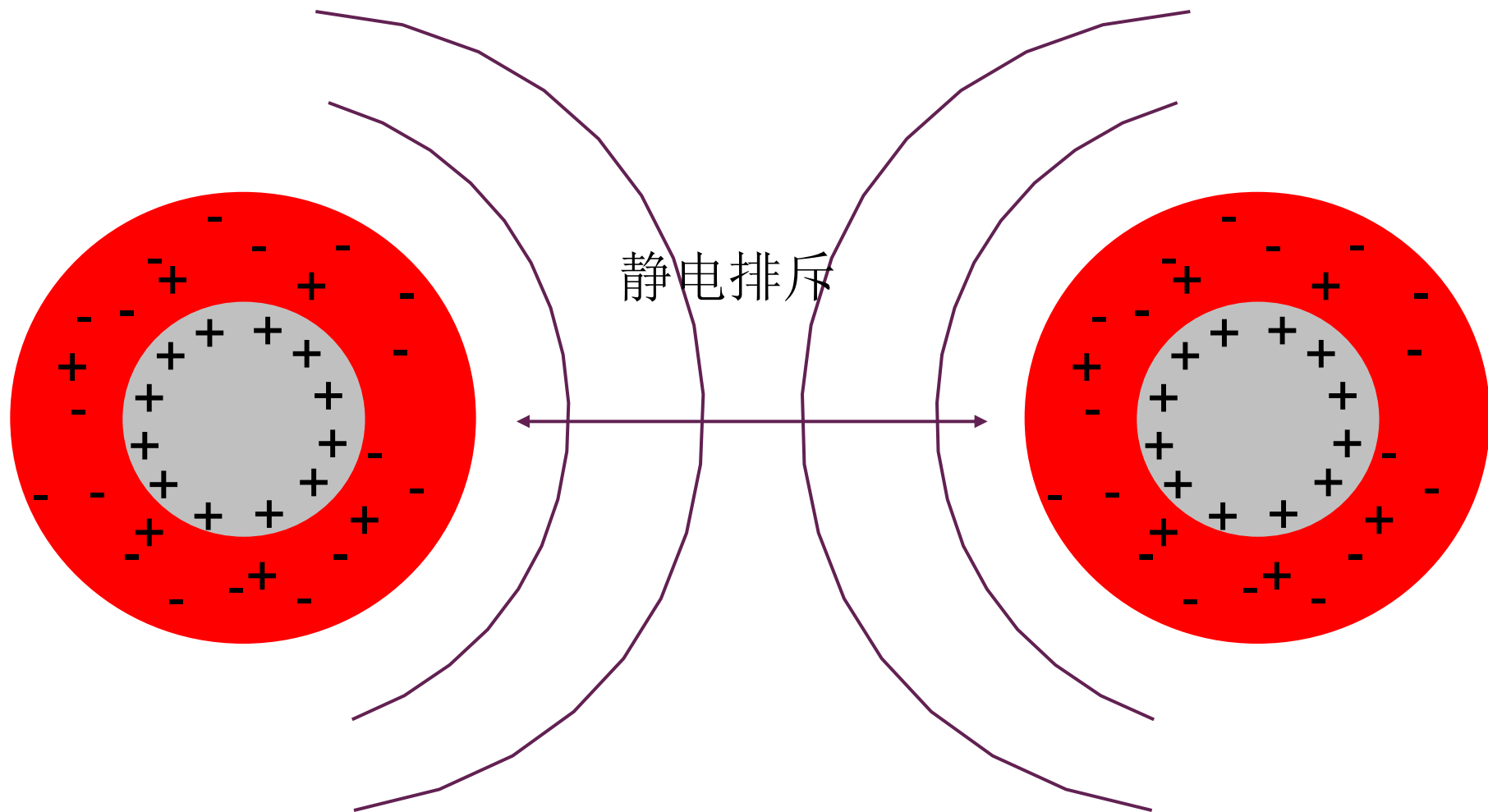


$$V_A = \text{范德华引力能}$$

Pair interactions are additive

2.3.10胶体化学初步

静电斥力



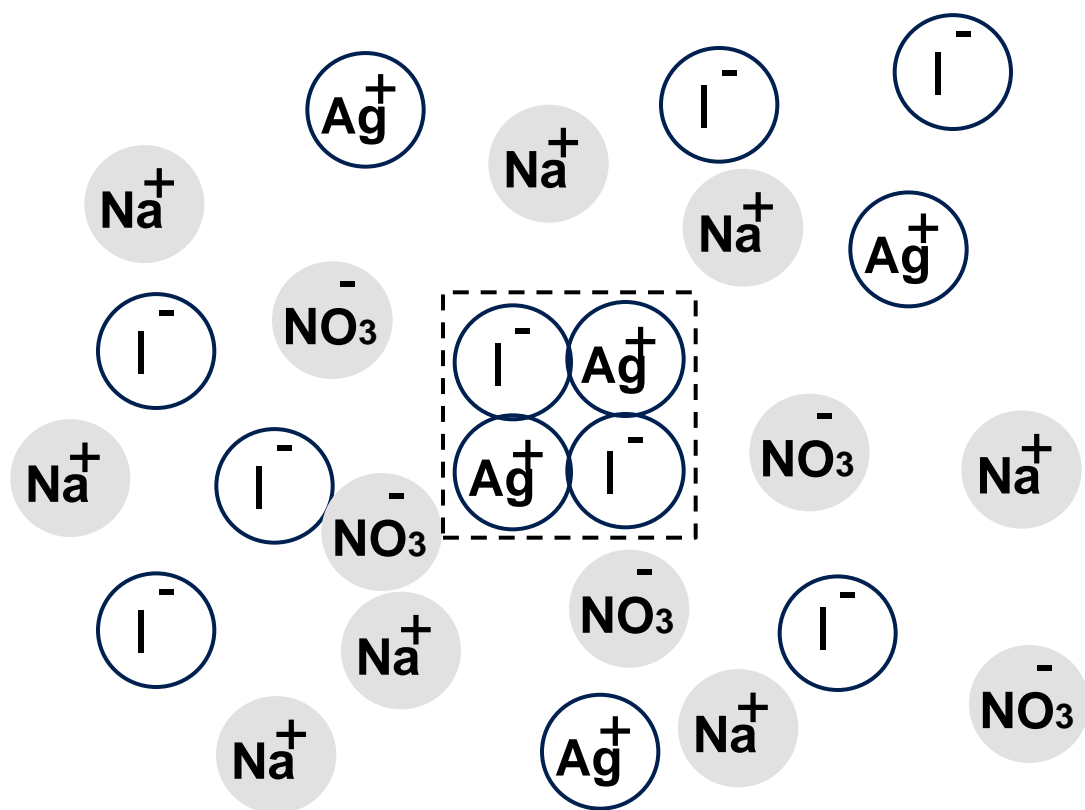
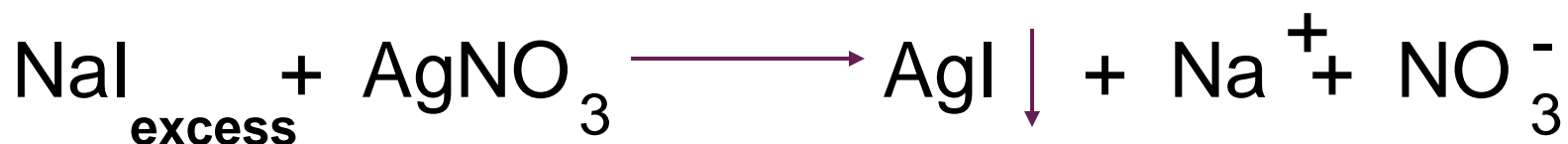
胶团颗粒表面变化的起因

表面电荷的起源

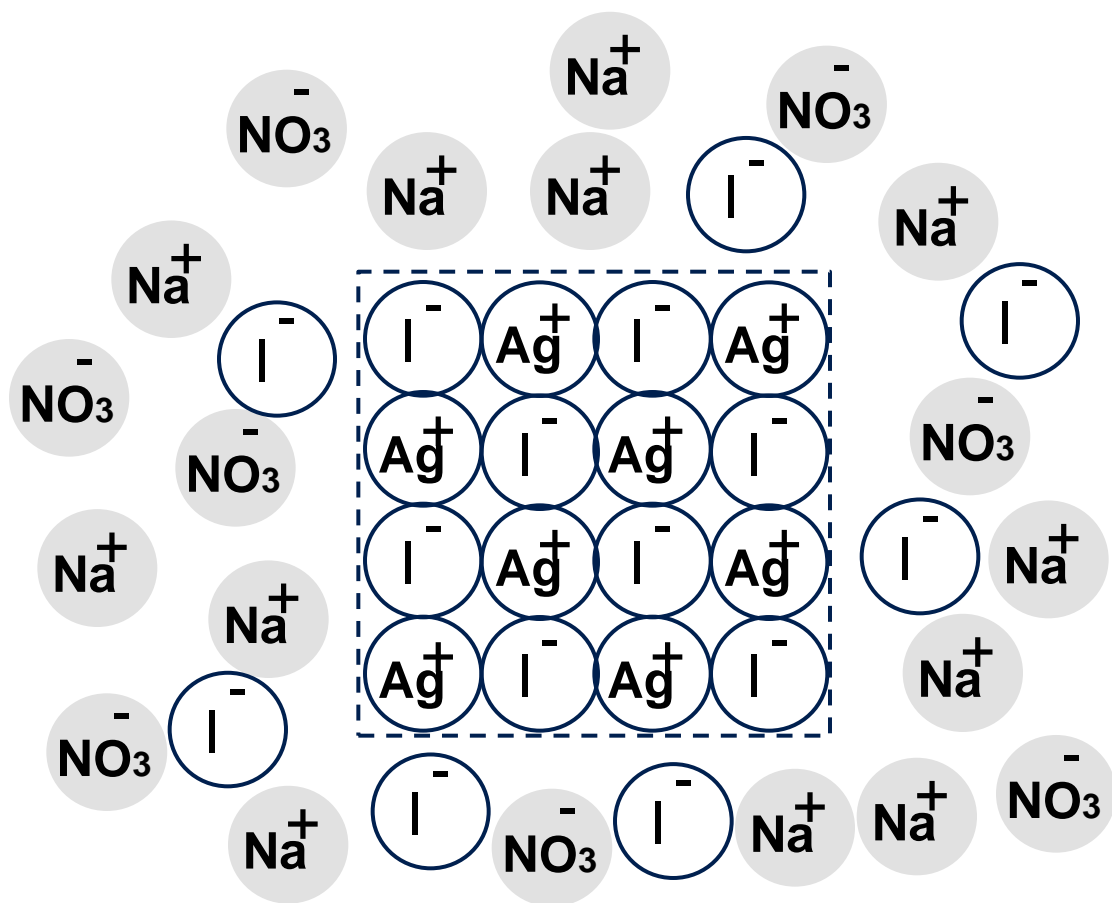
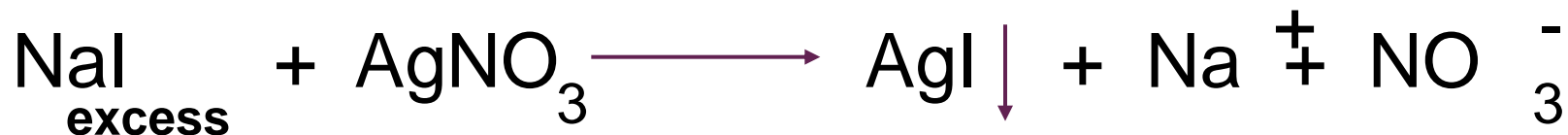
- 具有可电离的功能团
- 胶体晶格扩展

2.3.10胶体化学初步

晶体生长早期(形核)

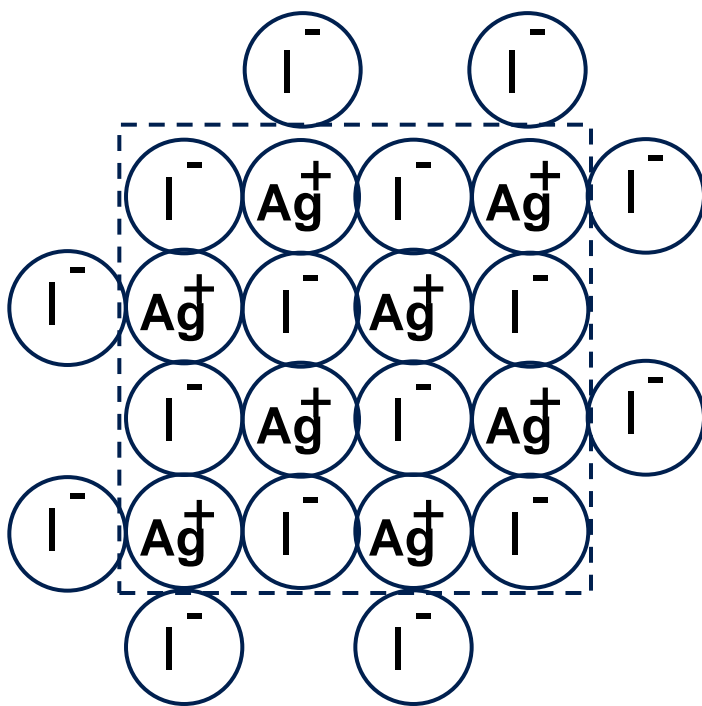
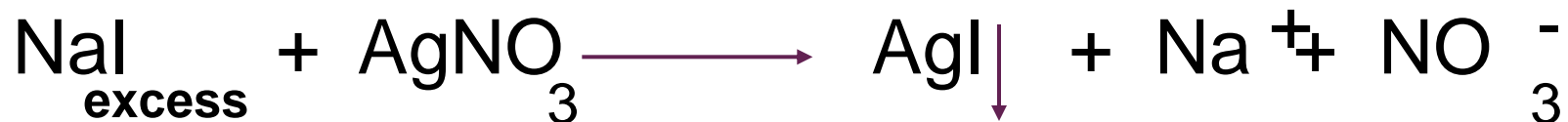


2.3.10胶体化学初步 晶体生长

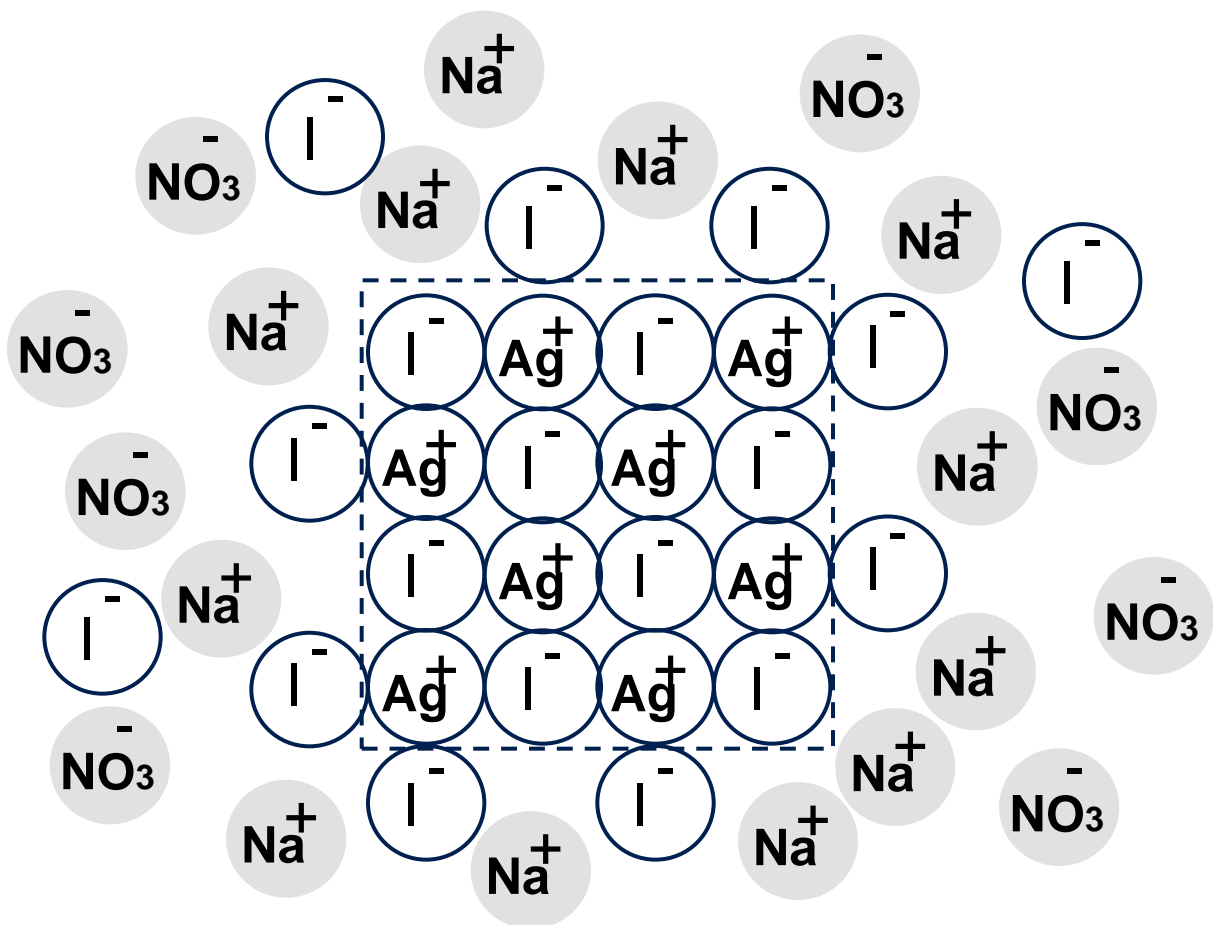
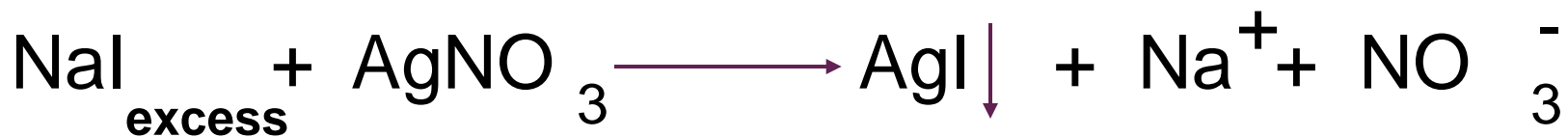


2.3.10胶体化学初步

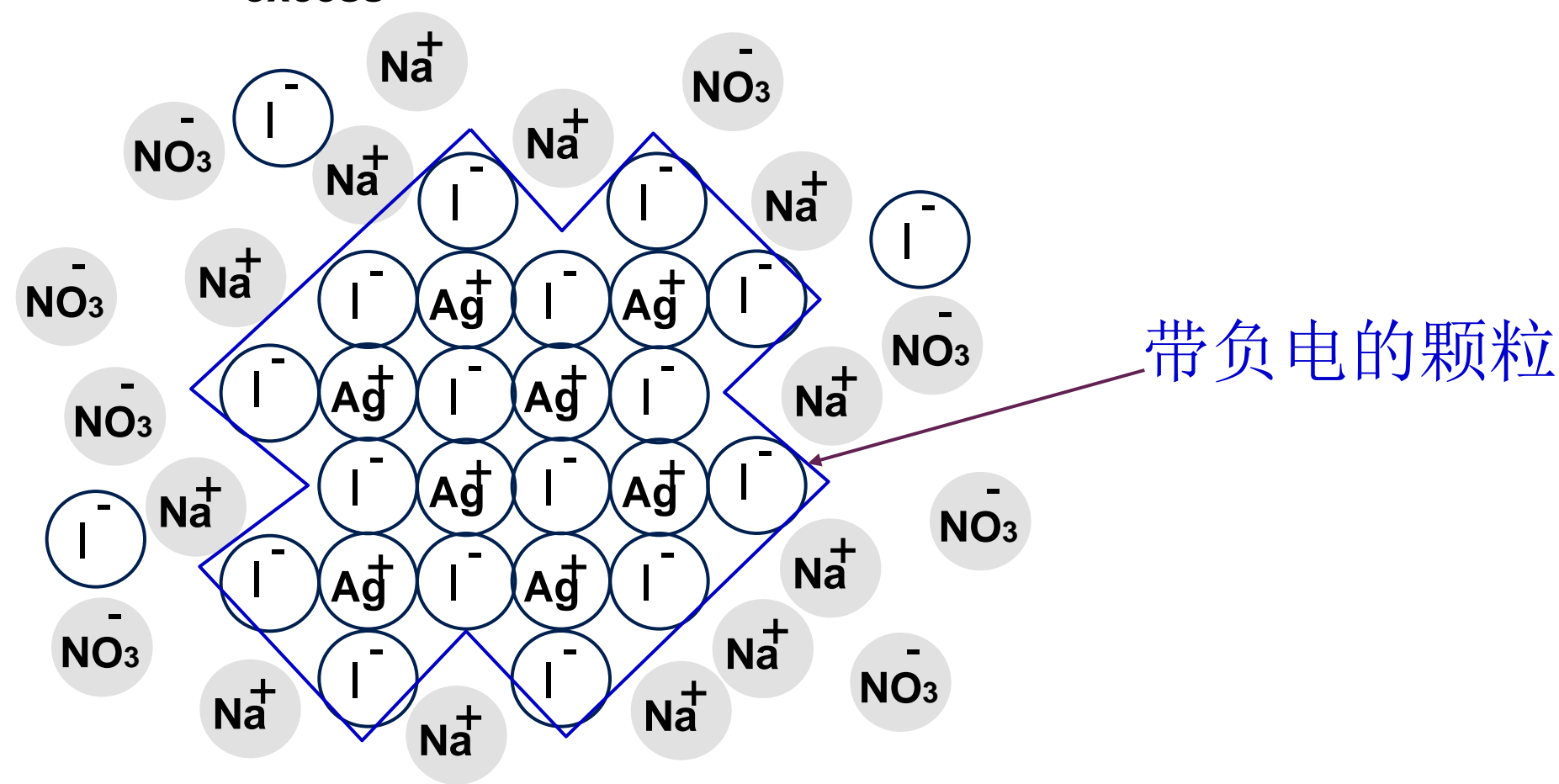
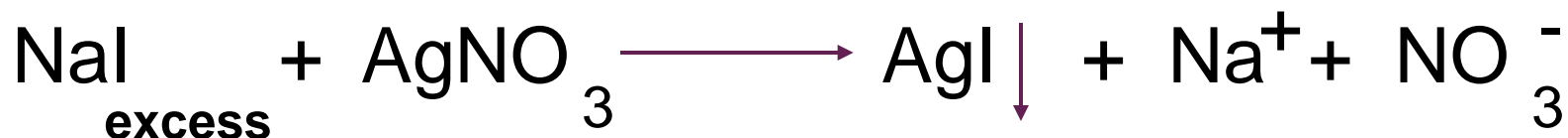
晶格外延



2.3.10胶体化学初步 晶体生长



2.3.10胶体化学初步 晶体生长

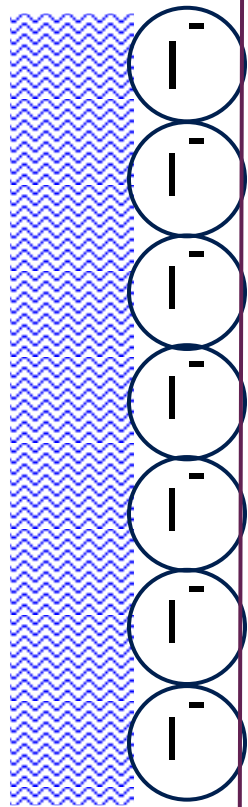


颗粒表面

2.3.10胶体化学初步

表面是被动带电的

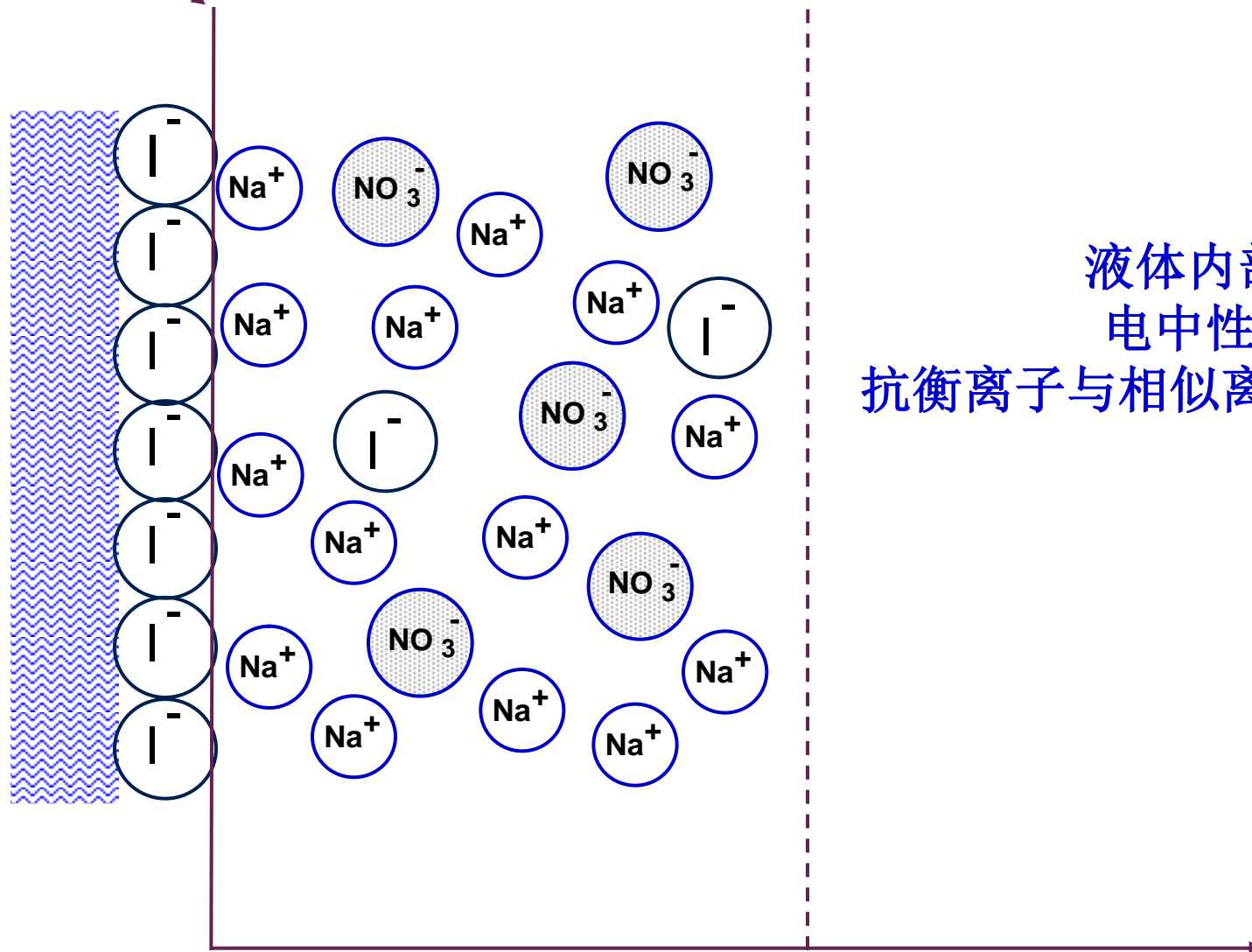
- 溶液中的阳离子被称为抗衡离子或补偿离子
- 溶液中的阴离子被称为相似离子



离开颗粒表面的距离

颗粒表面

2.3.10胶体化学初步

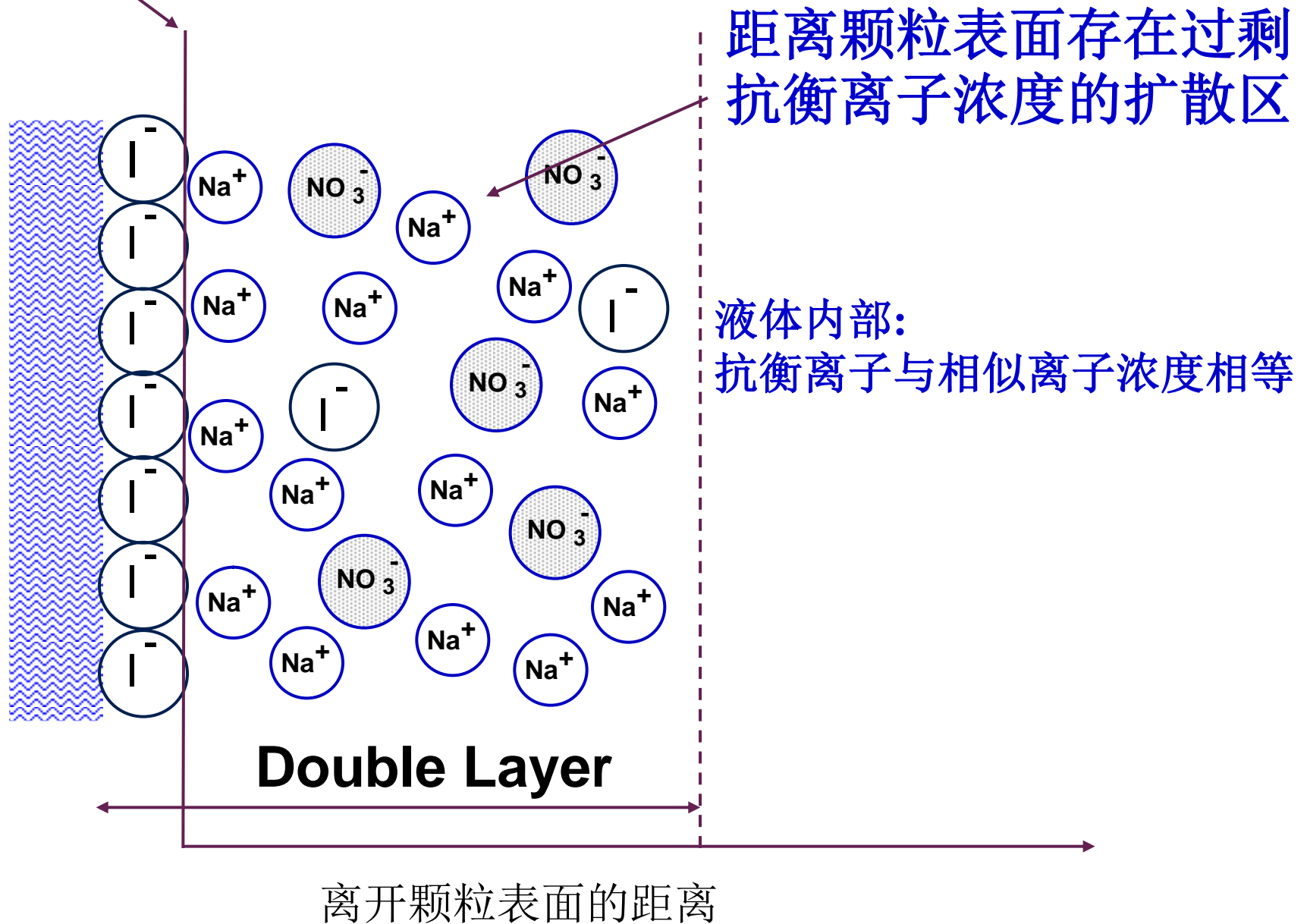


液体内部:
电中性 -
抗衡离子与相似离子浓度相等

离开表面的距离

颗粒表面

2.3.10胶体化学初步



2.3.10胶体化学初步

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？

2.3.10胶体化学初步

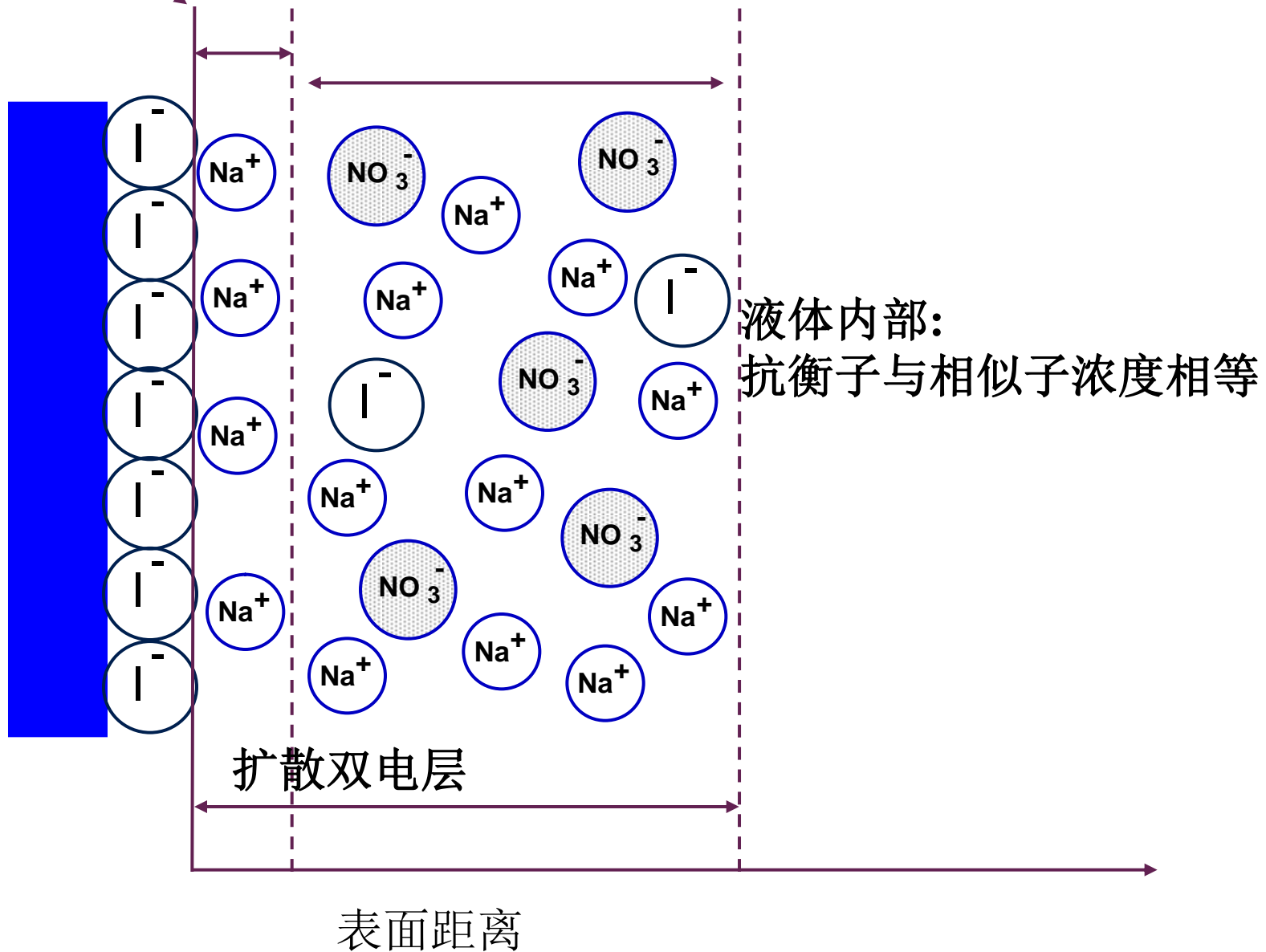
扩散层和表面电荷

- 什么是表面电荷
- 什么是扩散层中的净电荷？

双电层电中性.

颗粒表面

2.3.10胶体化学初步

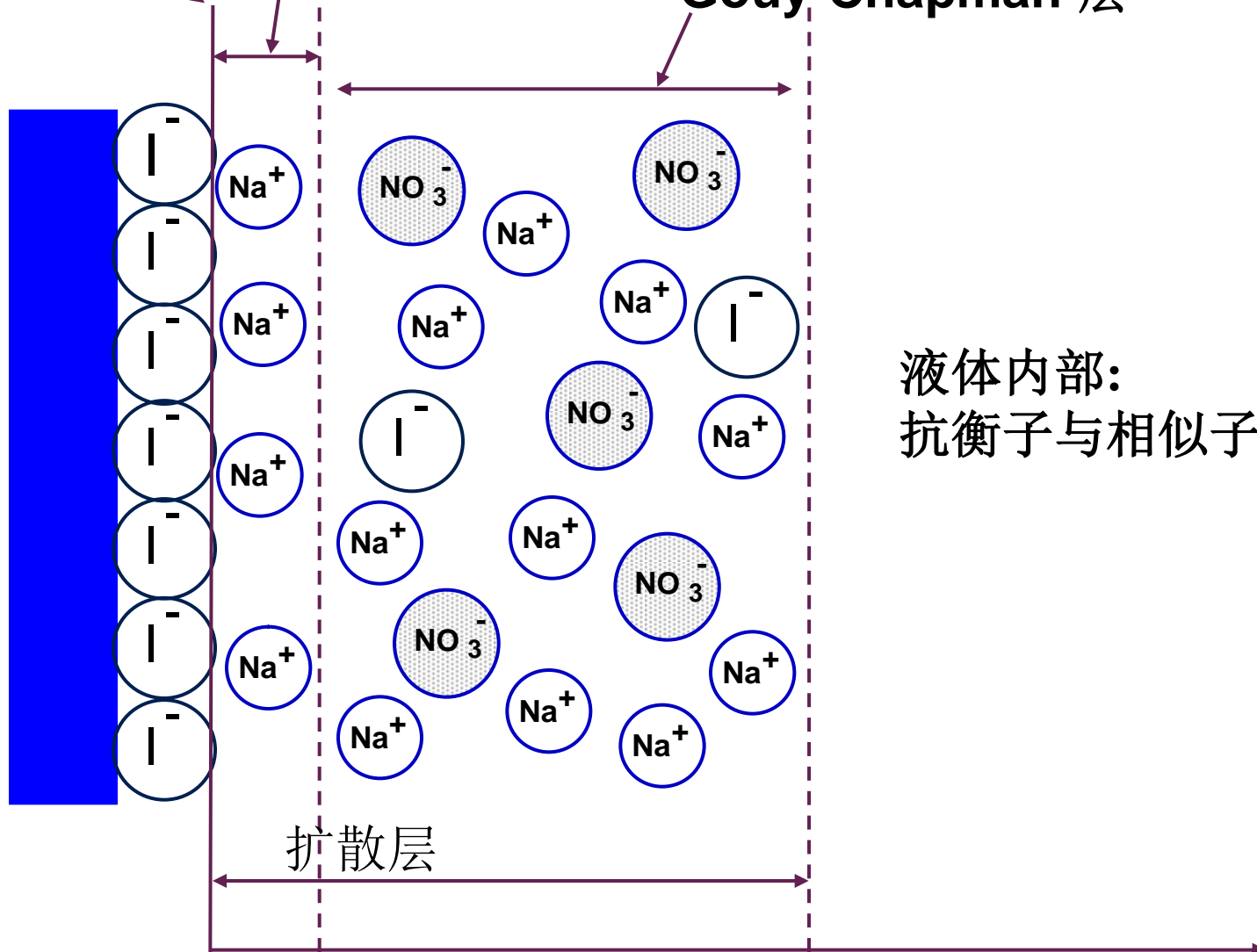


颗粒表面

2.3.10 胶体化学初步

Stern 层

Gouy-Chapman 层



液体内部：
抗衡离子与相似离子浓度相等

颗粒表面距离

2.3.10胶体化学初步

扩散双电层

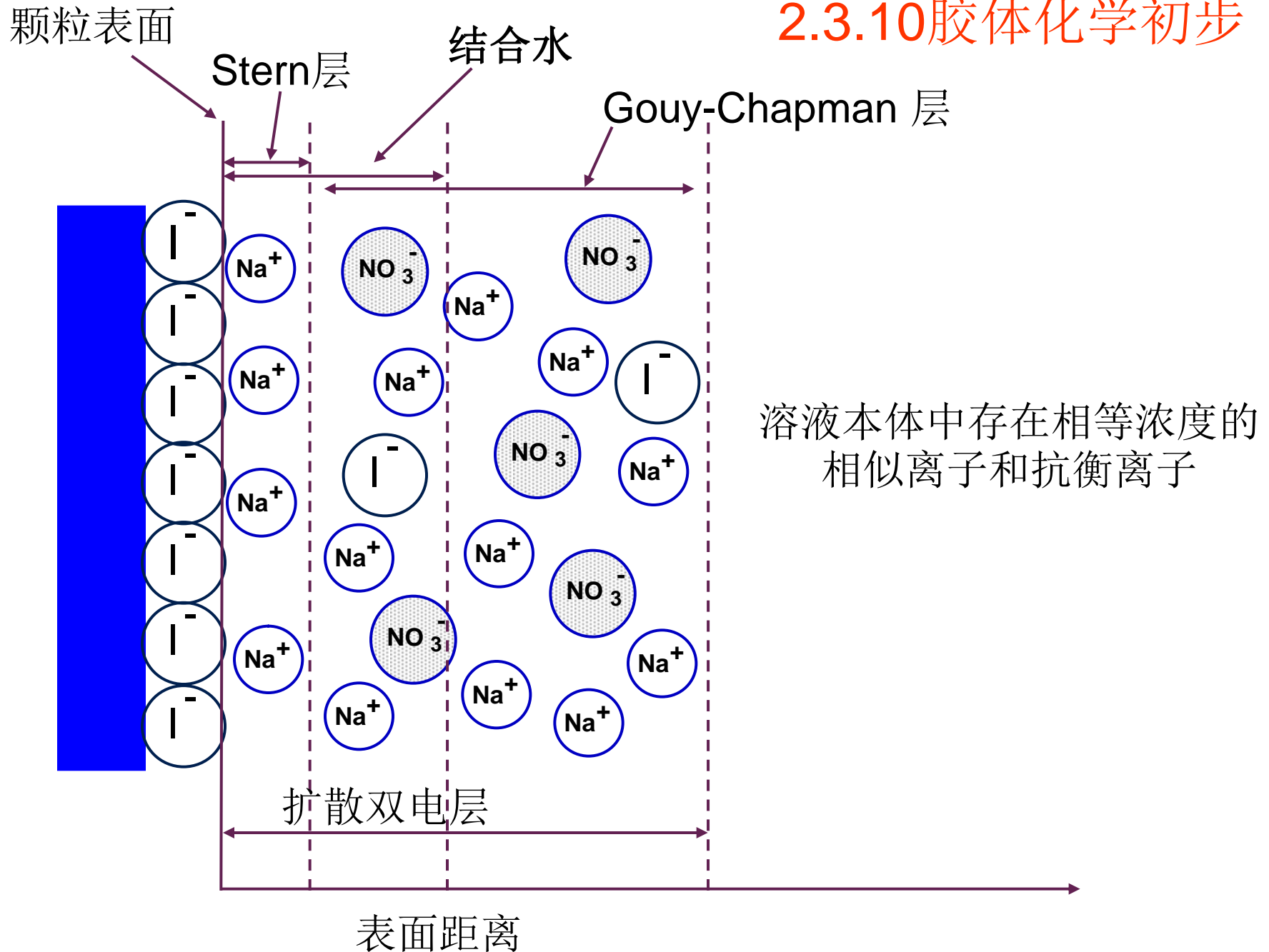
- Stern 层

- 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

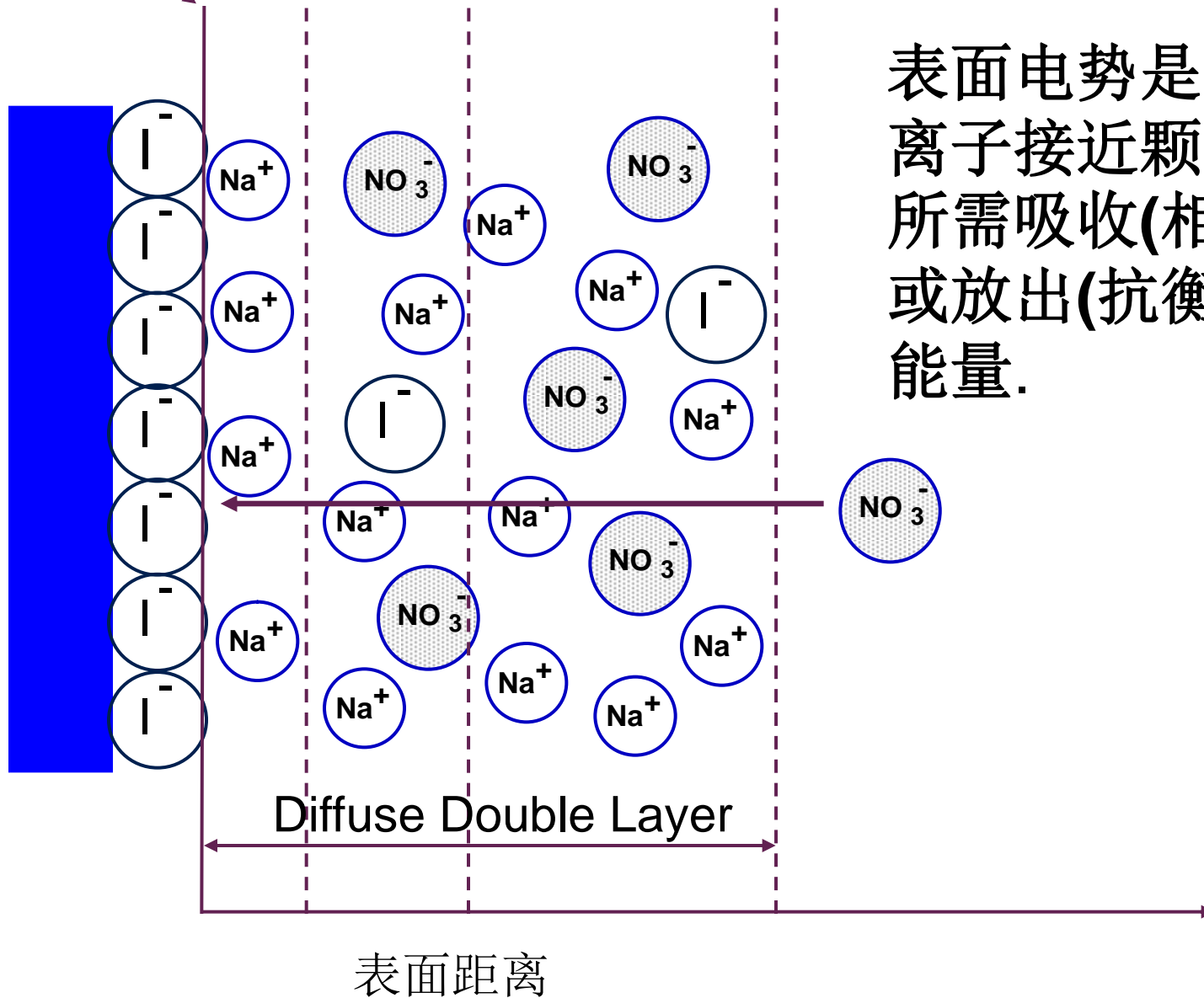
2.3.10胶体化学初步



颗粒表面

2.3.10胶体化学初步

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.



2.3.10胶体化学初步

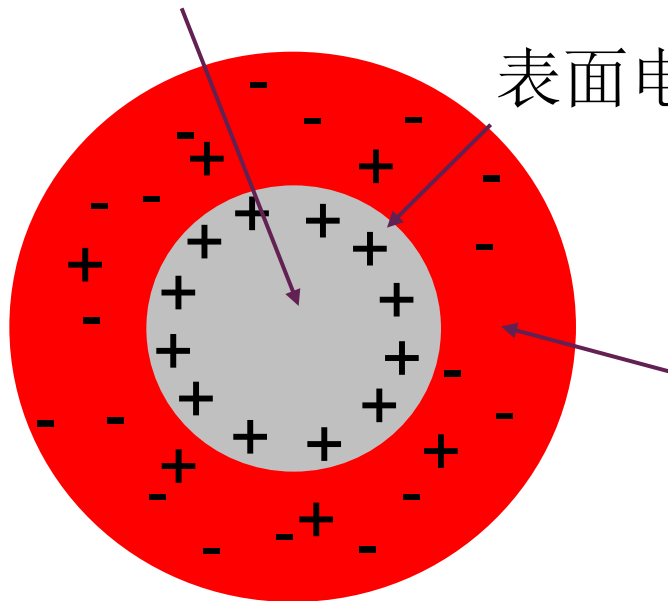
双电层理论

胶体颗粒

表面电荷

存在过剩的抗衡离子的扩散区

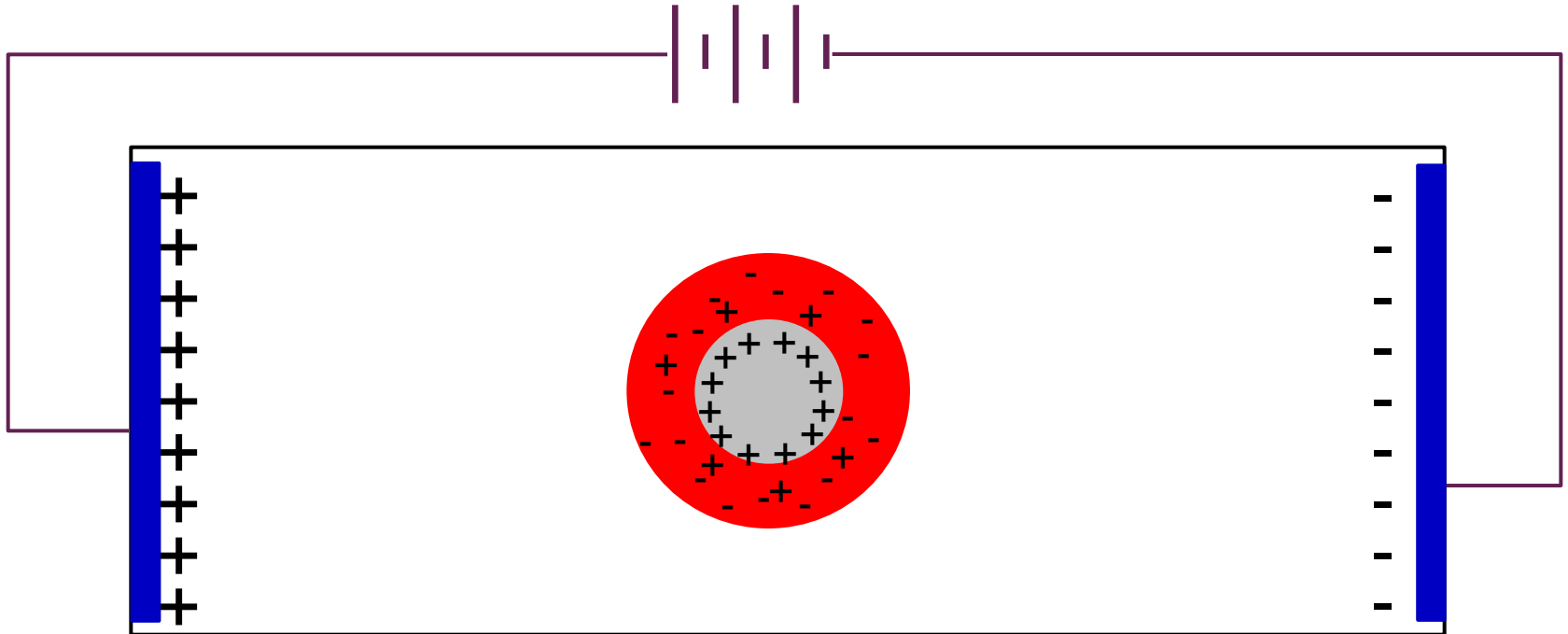
水分散介质
(电中性)



2.3.10 胶体化学初步

在电场中带电颗粒如何运动呢？

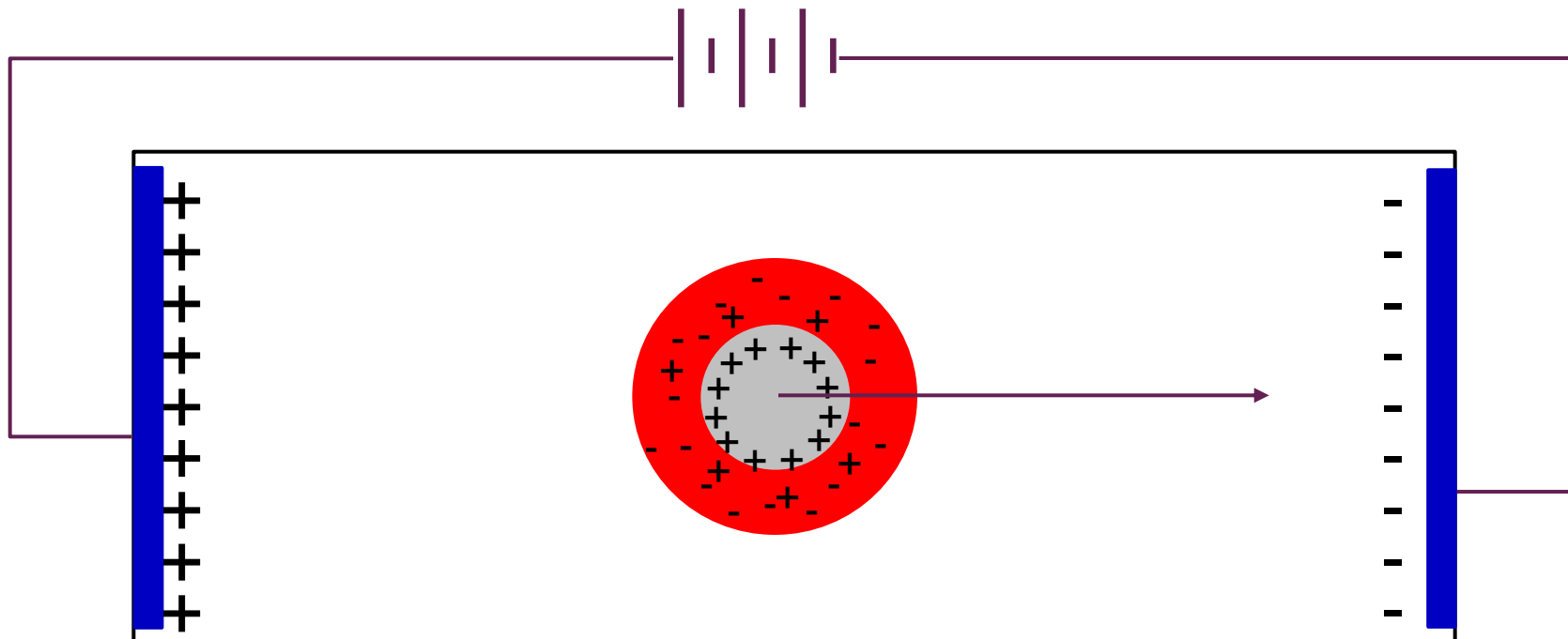
Voltage Source



2.3.10胶体化学初步

电泳

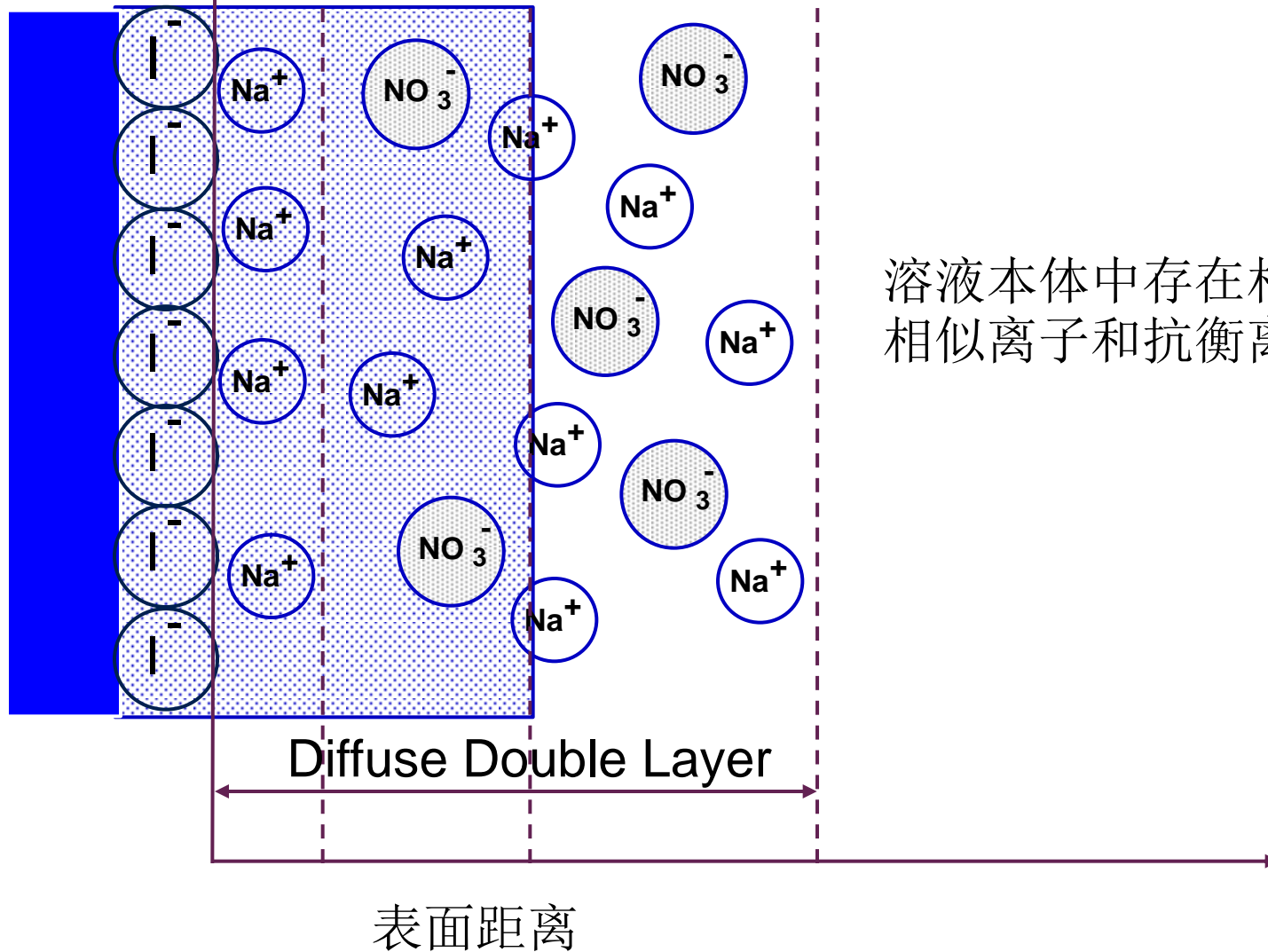
电源



颗粒表面

Shear Plane

2.3.10胶体化学初步



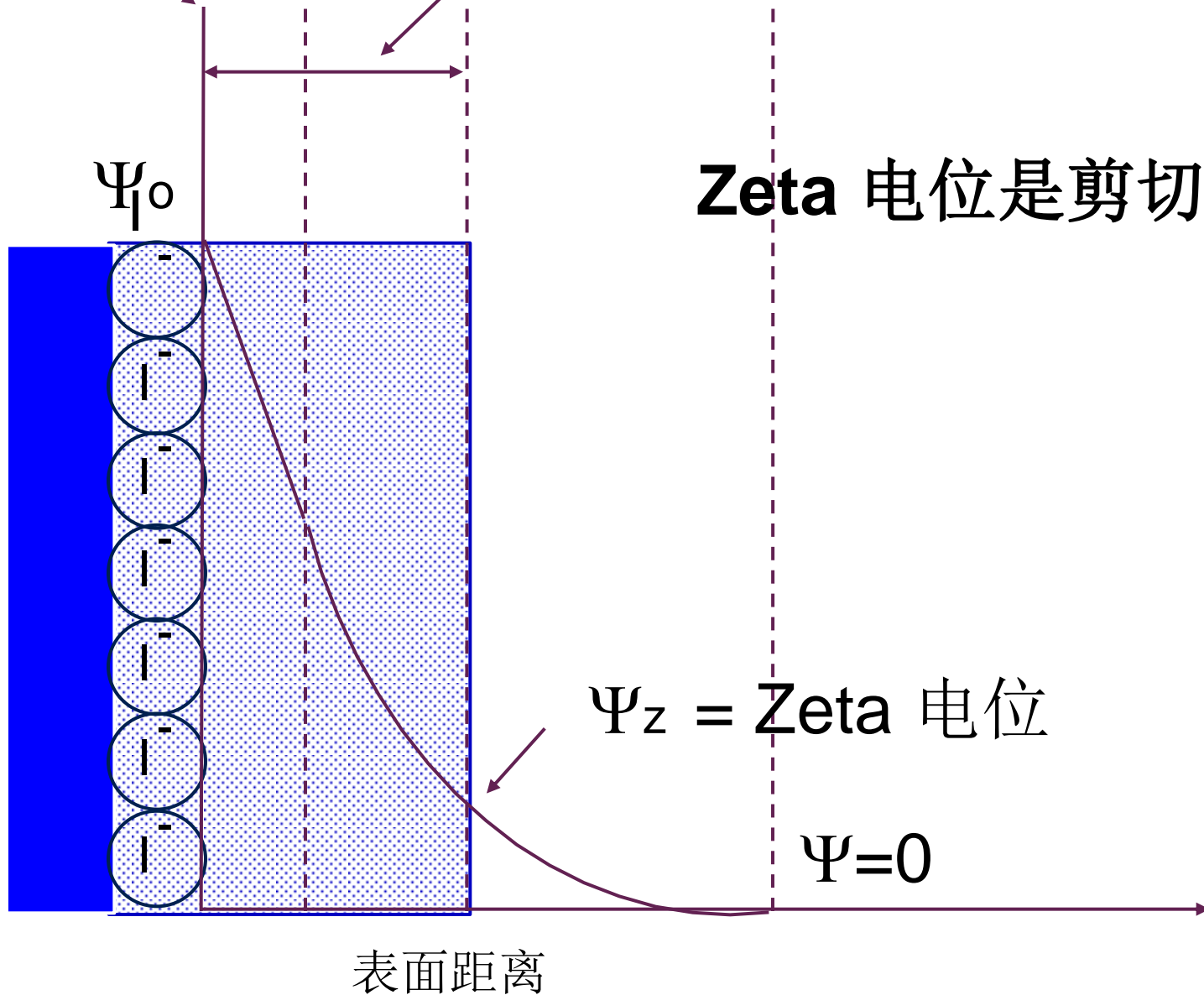
溶液本体中存在相等浓度的相似离子和抗衡离子

颗粒表面

束缚水

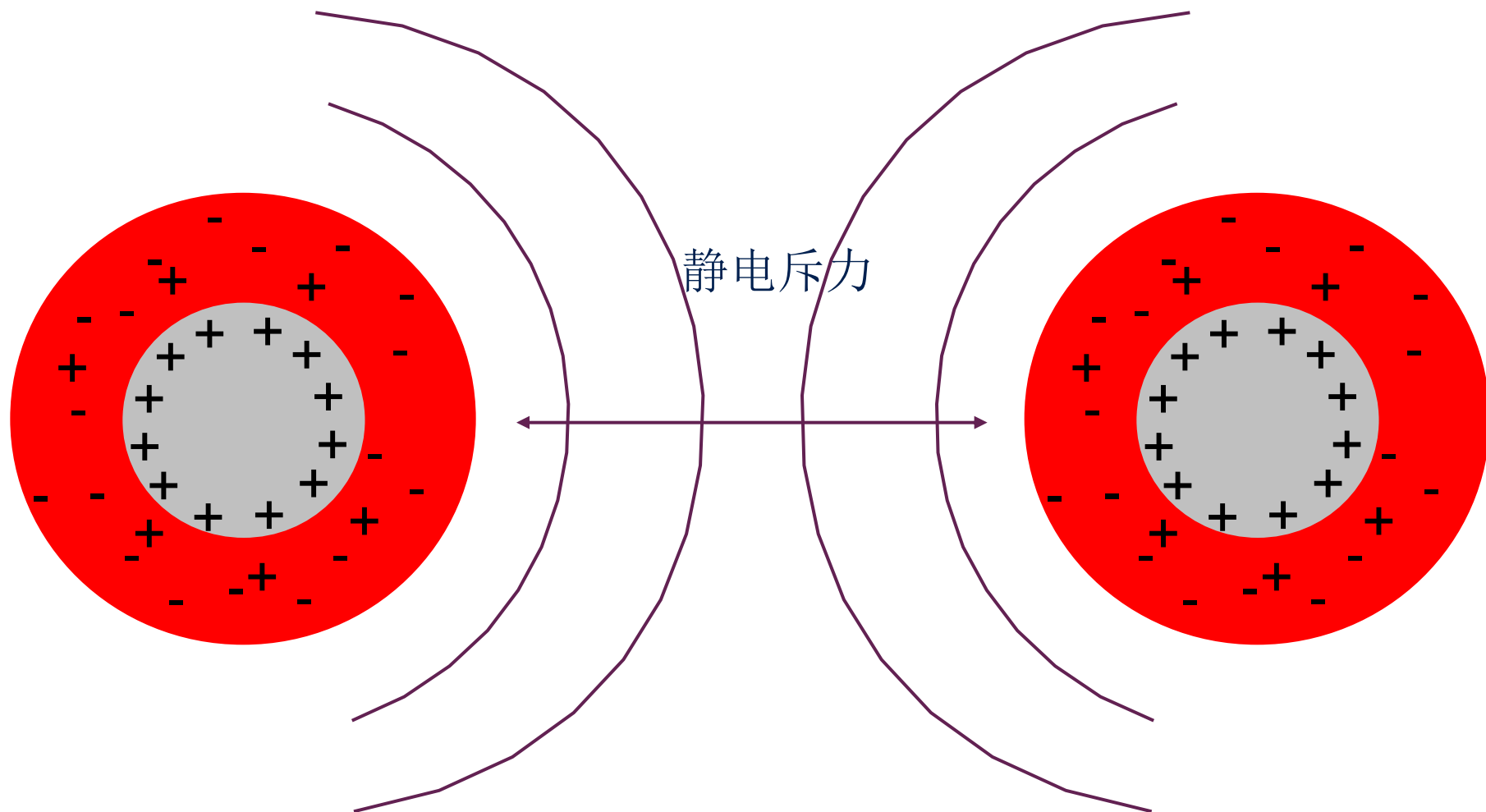
2.3.10胶体化学初步

Zeta 电位是剪切面的电位.



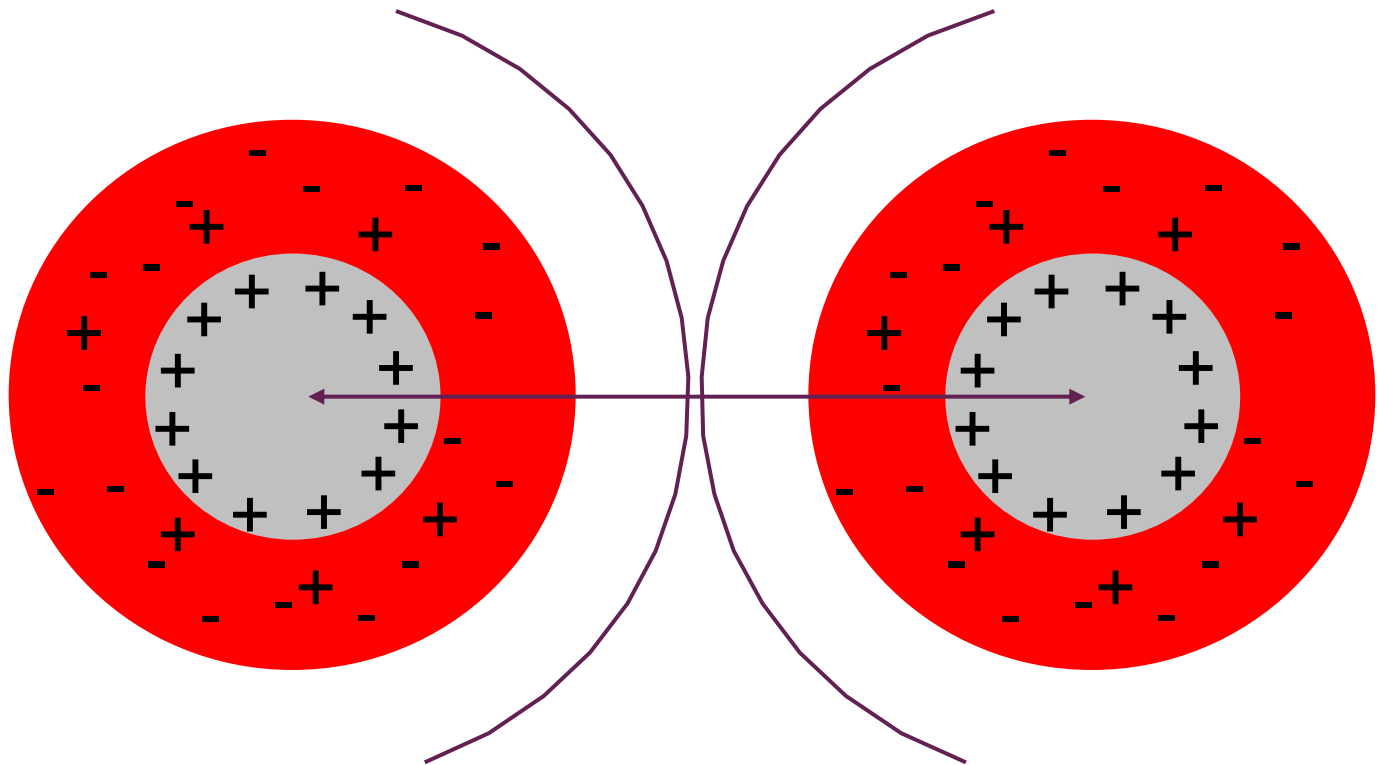
2.3.10胶体化学初步

静电斥力



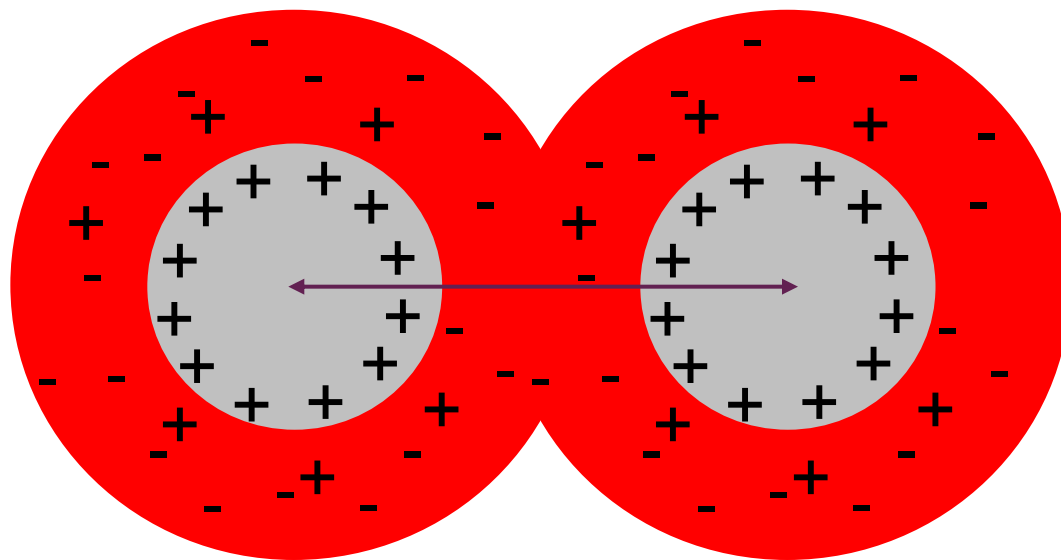
2.3.10胶体化学初步

静电斥力



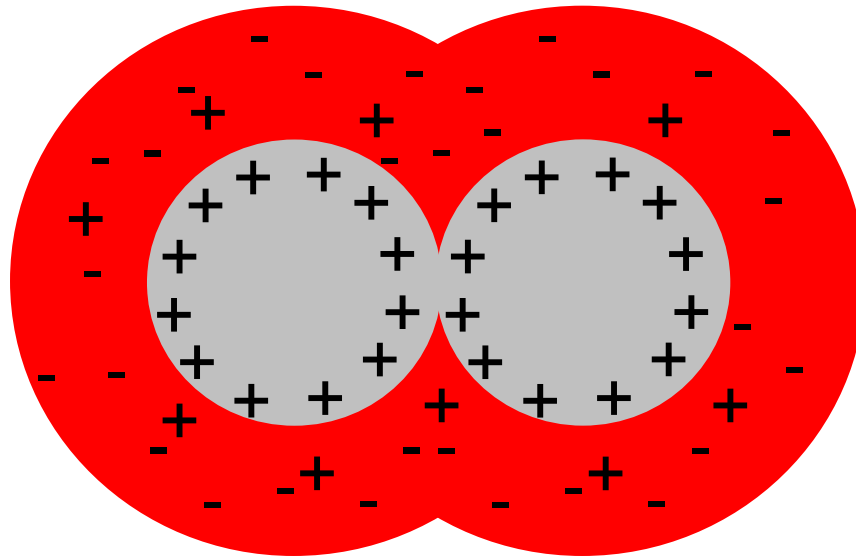
2.3.10胶体化学初步

扩散双电层的互贯穿



2.3.10胶体化学初步

团聚



引力大于斥力.

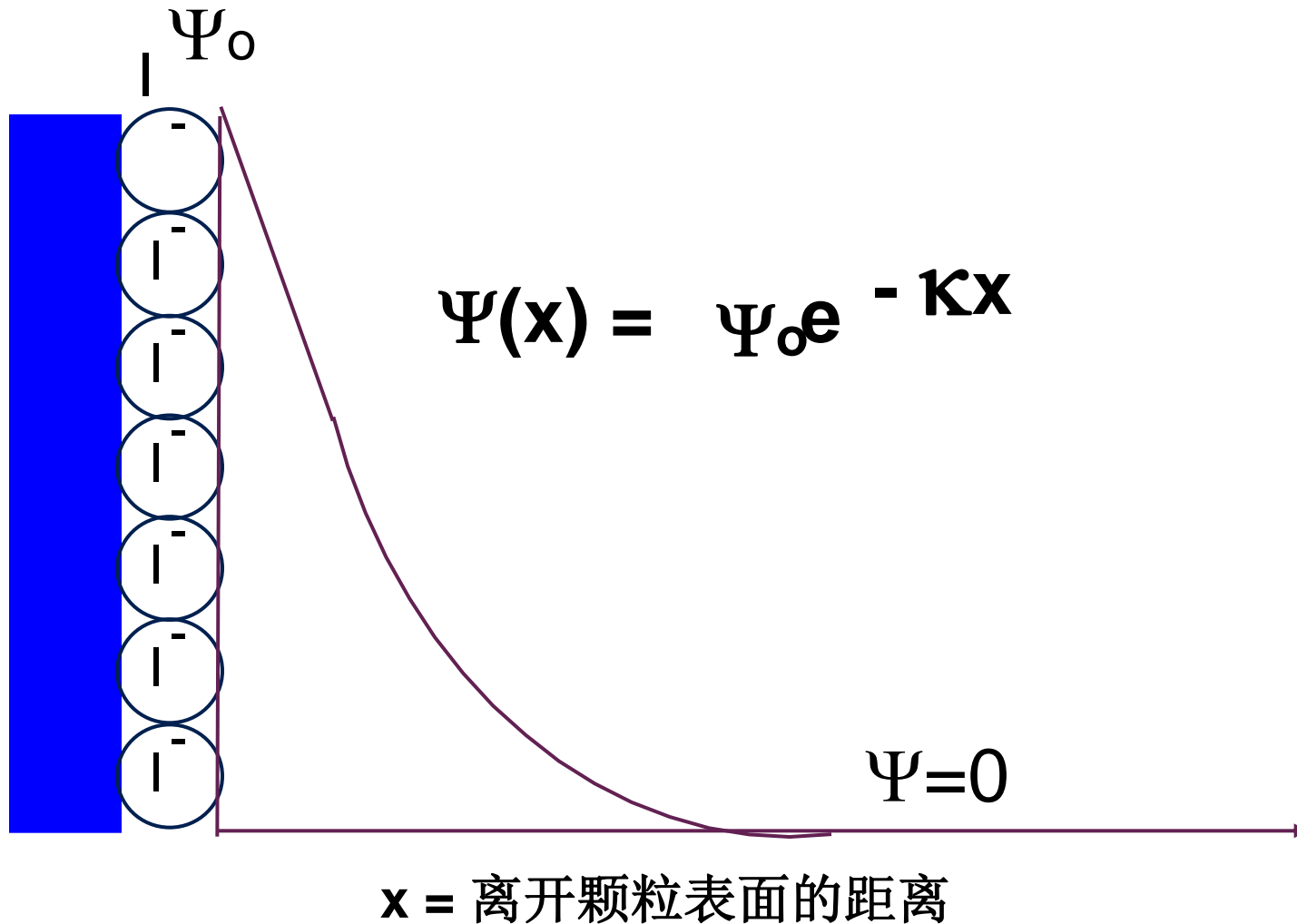
2.3.10胶体化学初步

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?
- 影响扩散双电层的尺寸的因素是什么?

2.3.10胶体化学初步

什么是双电层尺寸？



2.3.10胶体化学初步

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%.**

2.3.10胶体化学初步

扩散双电层的厚度

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

$1/K$ = “双电层厚度”

N_o = 电解质浓度

ε = 介质的介电常数

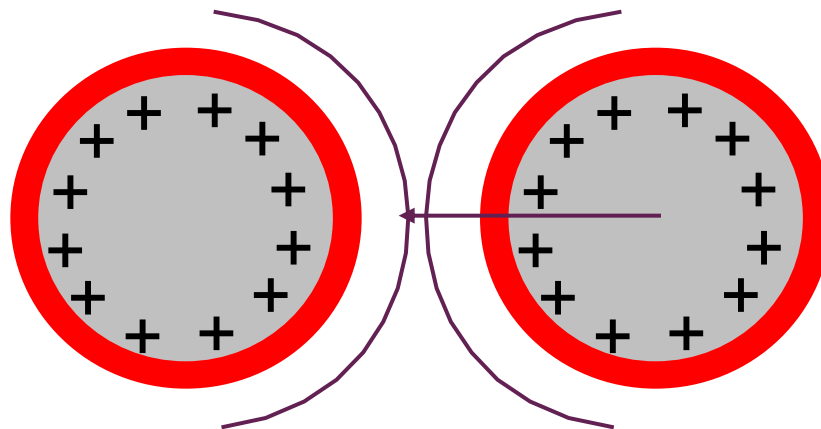
z = 离子化合价

e = 一个电子带的电荷

2.3.10胶体化学初步

聚集

布朗运动的动能 与克服弱静电斥力的引力



2.3.10胶体化学初步

影响 因素

- 增加电解质浓度
- 增加离子化合价
- 降低介电常数
- 升高温度

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

2.3.10胶体化学初步

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

2.3.10胶体化学初步

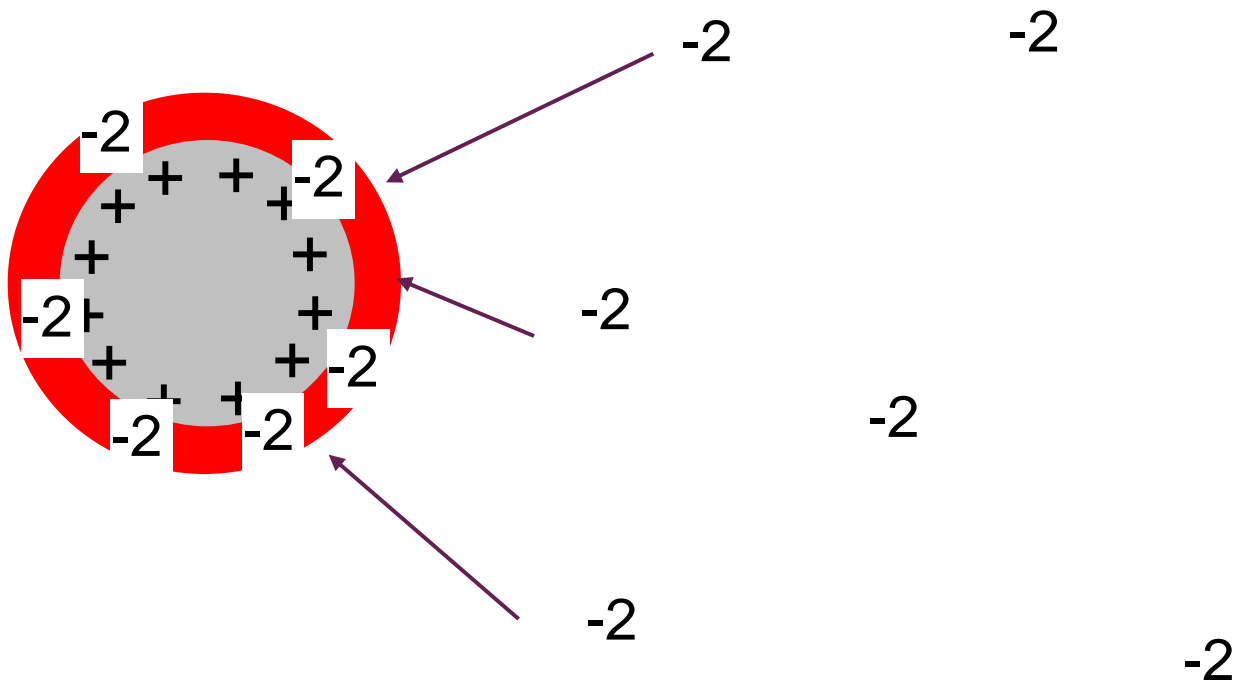
电解质化合价

- 多价抗衡离子比单价抗衡离子对于双电层的影响更大

2.3.10胶体化学初步

双电层理论

多价抗衡离子的添加导致双电层的被挤压

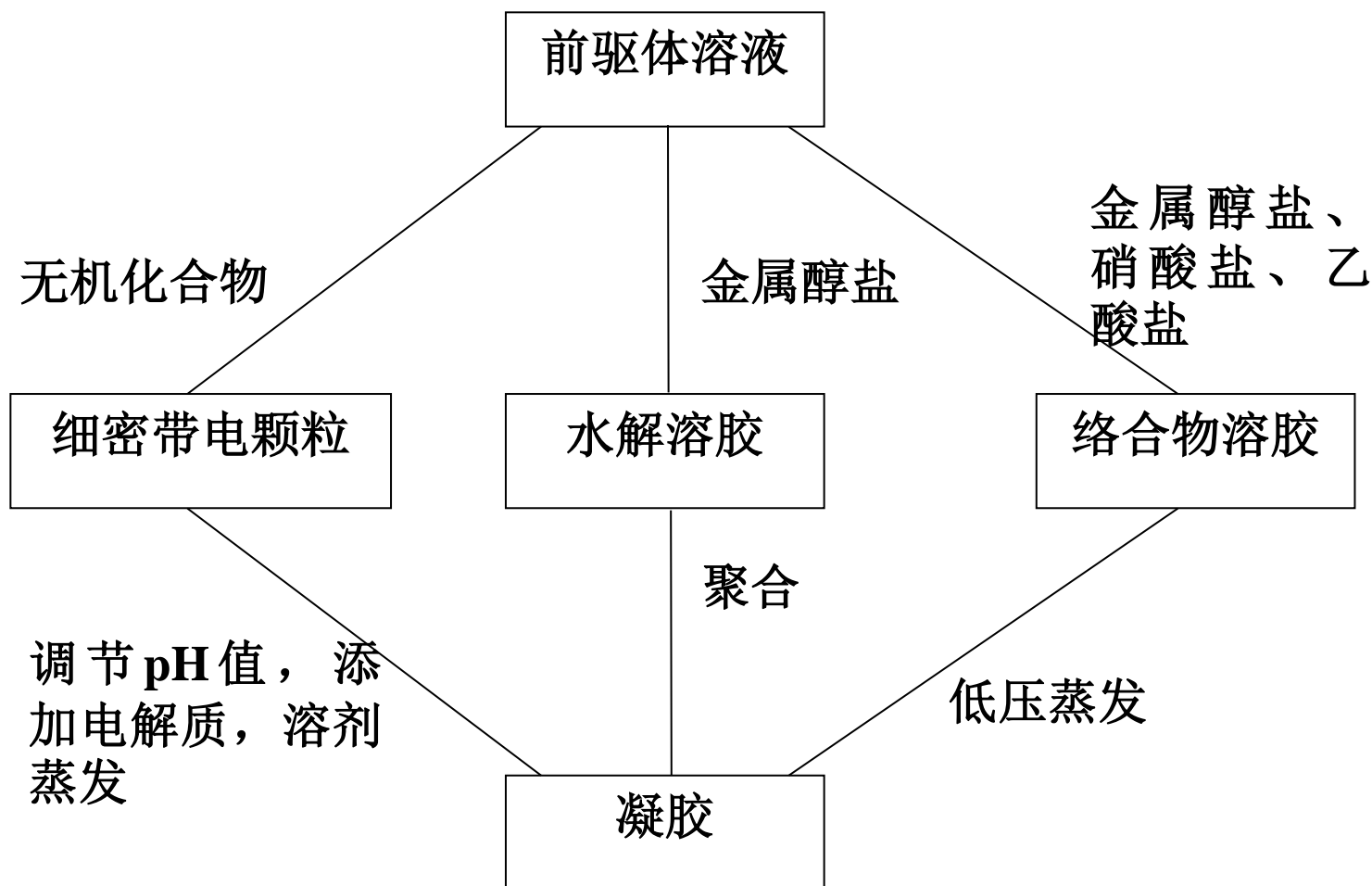


2.3.10胶体化学初步

作业：下列因素会对胶体稳定性带来什么影响？

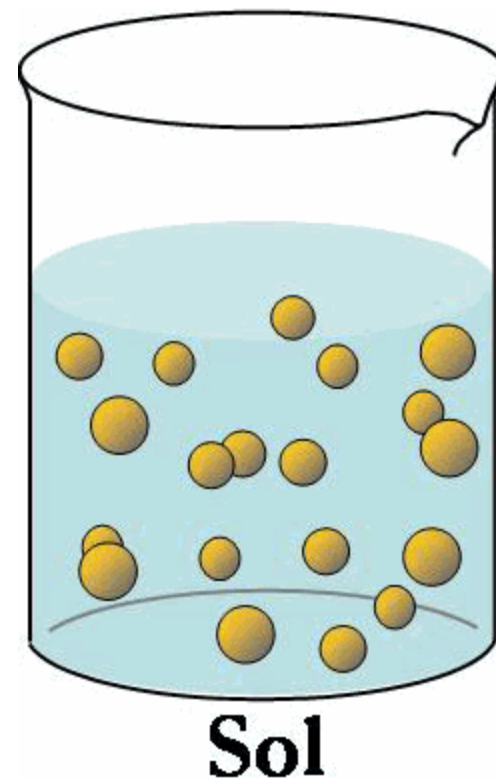
- 升高电解质浓度
- 升高化合价
- 降低介电常数
- 升高温度

➤溶胶的形成途径



- 溶胶制备举例： $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶、松香溶胶、金溶胶.....

- 各种获得途径
 - Sol (溶液)
 - Gel (水溶胶)
 - . . .
- 后续工艺取决于我们希望获得什么材料
 - 干溶胶Xerogel
 - 气溶胶Aerogel
 - Cryogel



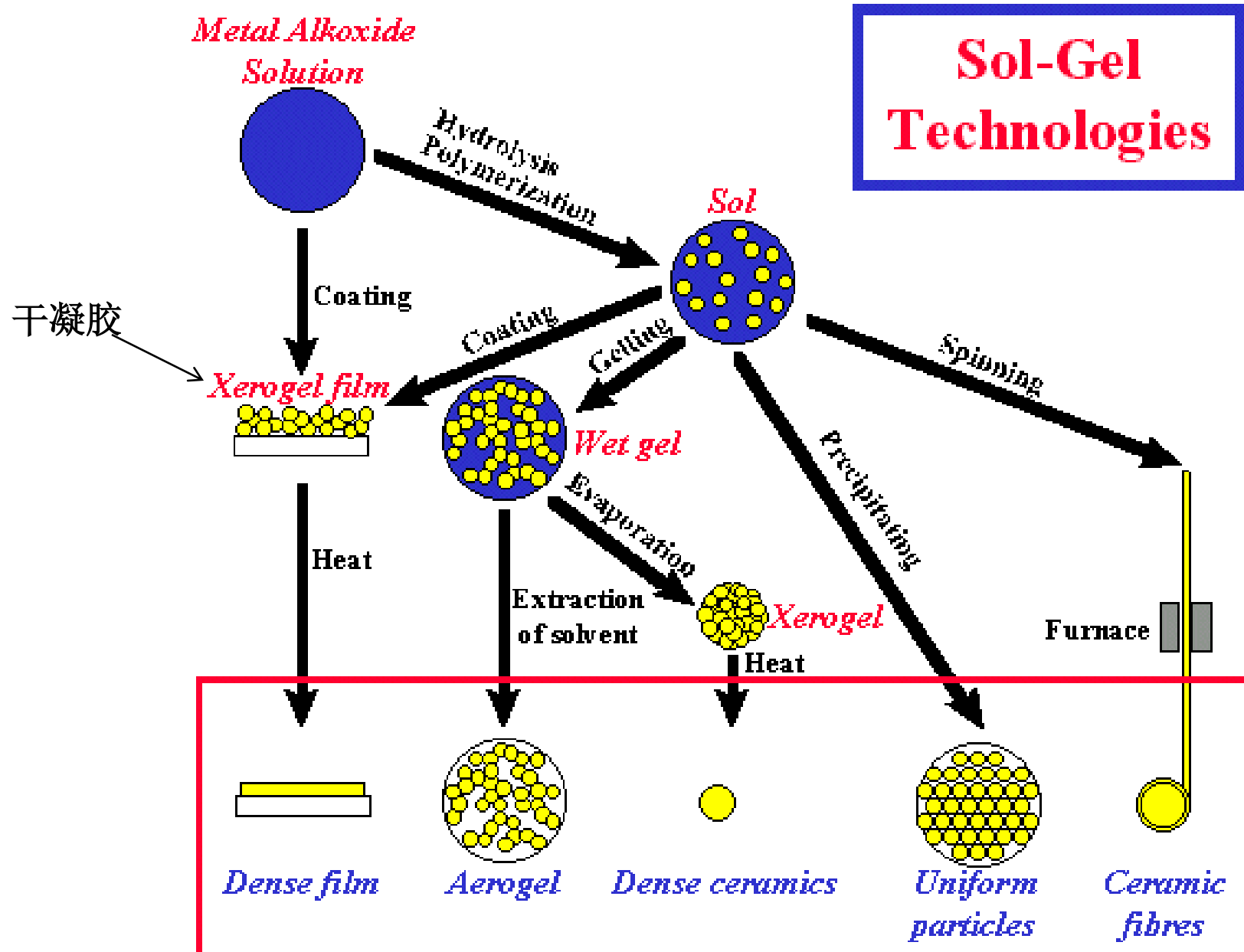
我们可以利用溶胶凝胶作什么

- 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:
 - **SiO₂ (glass)**
 - TiO₂
 - ZrO₂
 - Al₂O₃

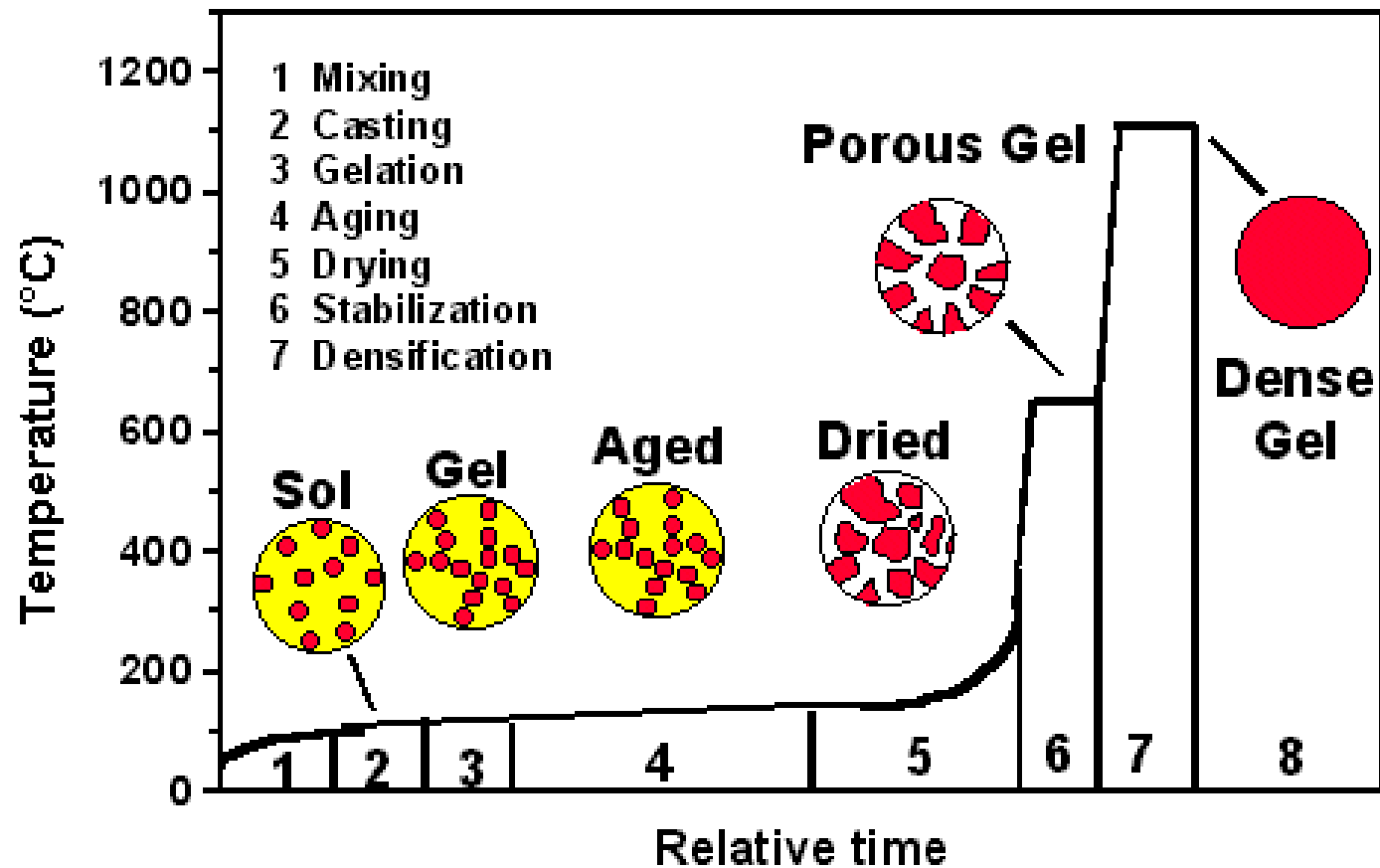
工艺

- 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**
 - **H₂O/Si 摩尔比 (R)**
 - 陈化温度与时间
 - 烘干.

工艺



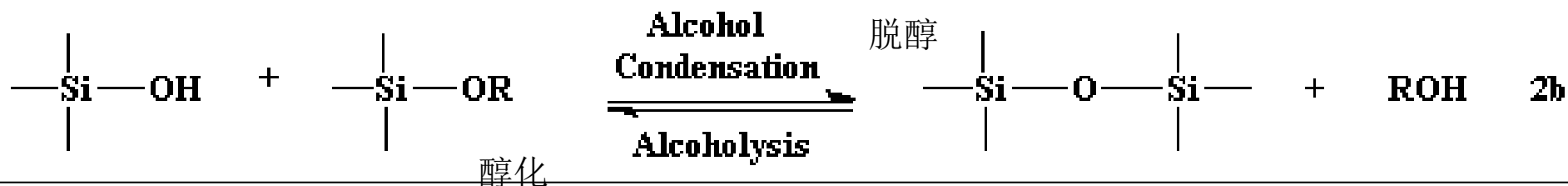
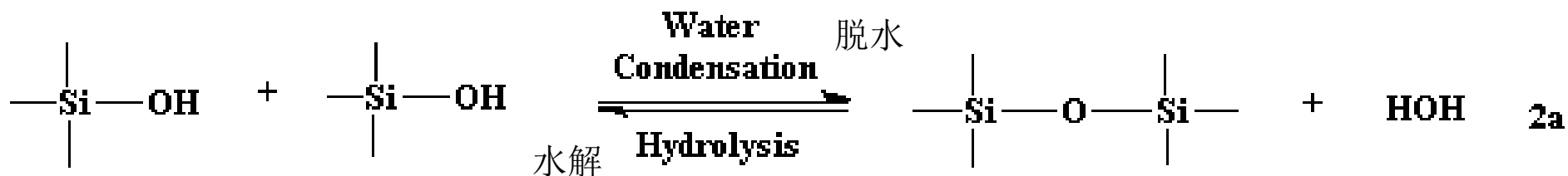
工艺



Gel glass process sequence

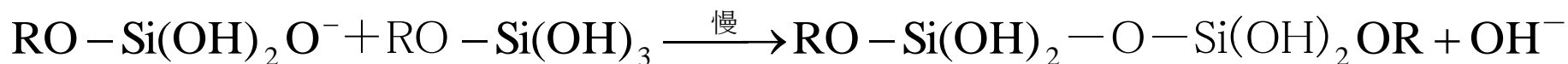
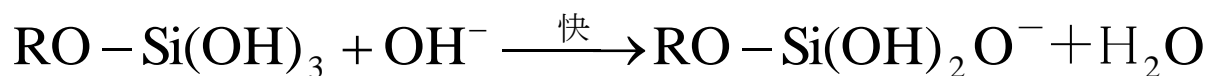
(SiO₂ 合成化学)

不一定要金属醇盐 Si

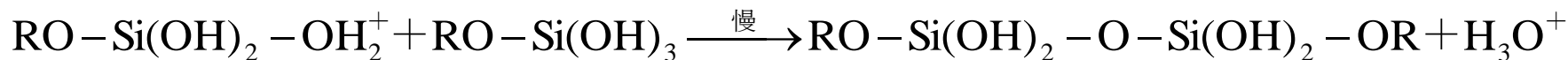
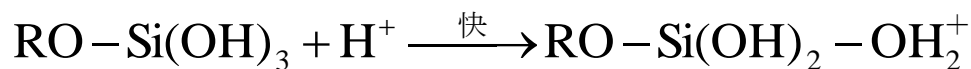


硅酸乙酯 $(\text{HO})_3\text{Si}-\text{OR}$

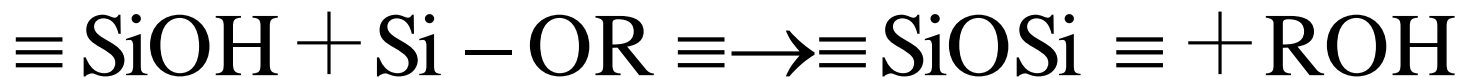
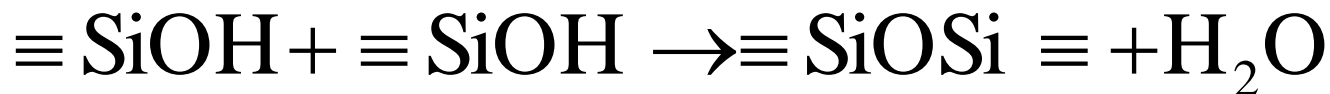
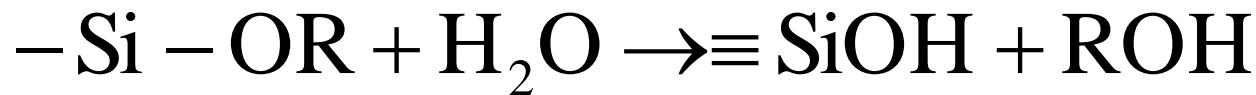
在碱性介质中发生聚合反应



在酸性介质中发生聚合反应



同时还会发生水解反应

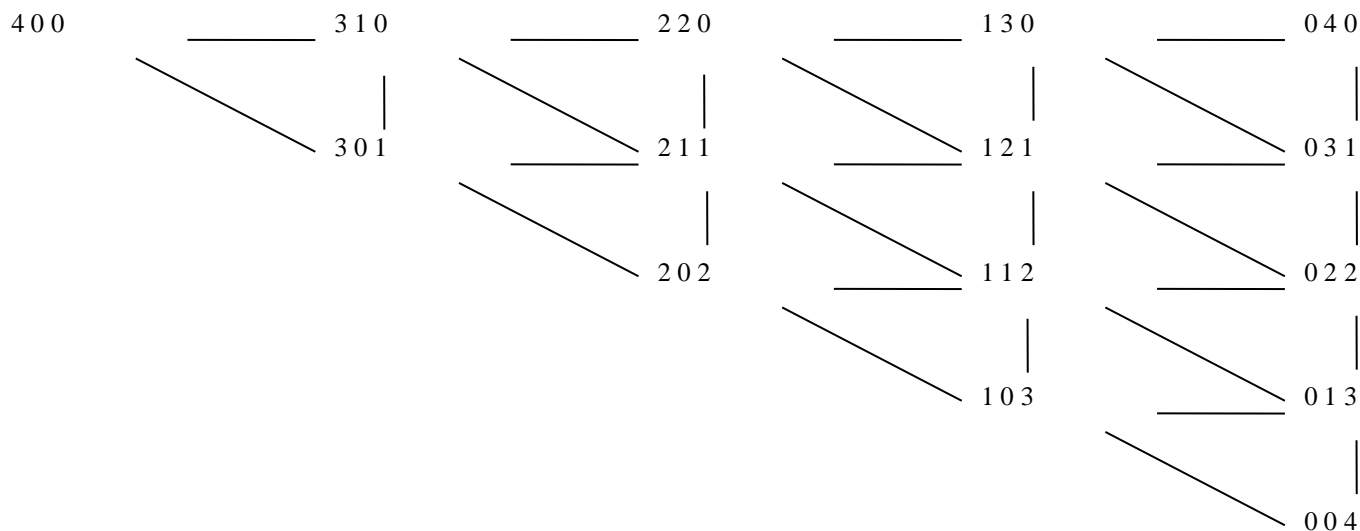


□ 硅酸酯 $(\text{HO})_3\text{Si}-\text{OR}$ 在碱性或酸性介质中发生的反应

- 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种可能的化学结构，即：



水解 \longrightarrow



酸催化

- Acid-catalyzed

- yield primarily linear or randomly branched polymer



碱催化

- Base-catalyzed

- yield highly branched clusters



□ 无机盐溶液的溶胶反应

该反应与溶液的pH值有紧密关系

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

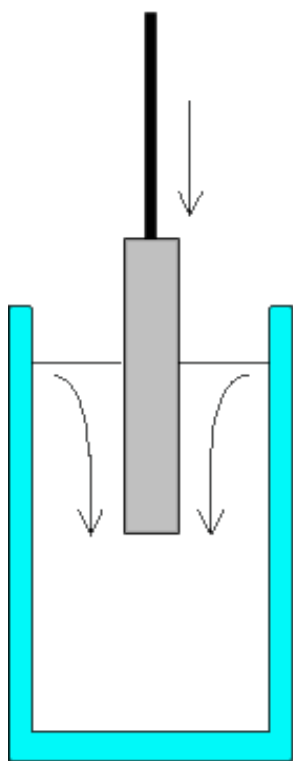
无机盐：调节PH值

有机醇盐，控制醇盐与水的反应

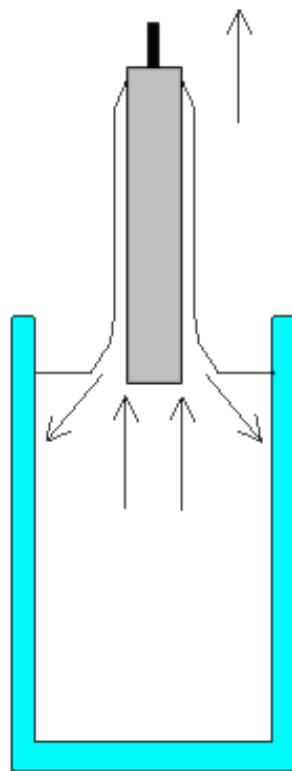
工艺(3)

- 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.

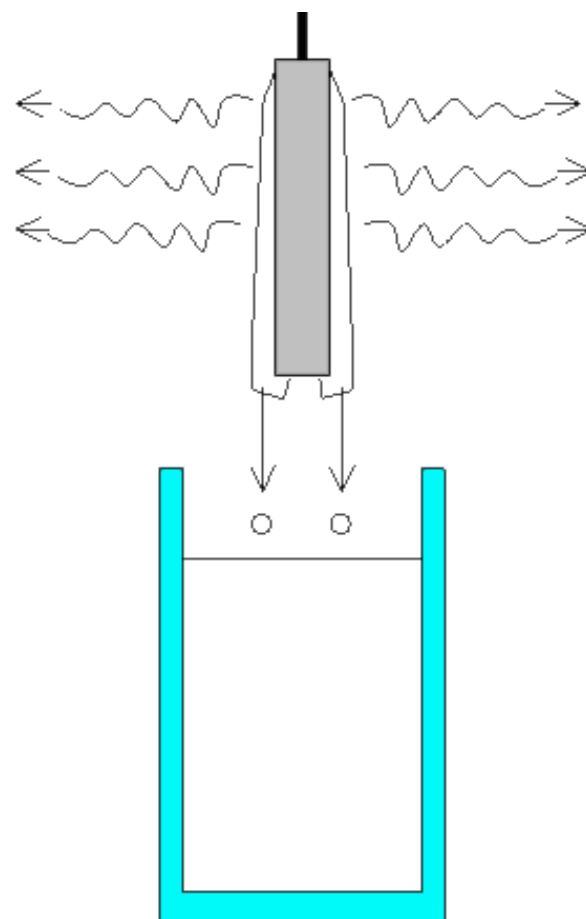
提拉法制备薄膜材料



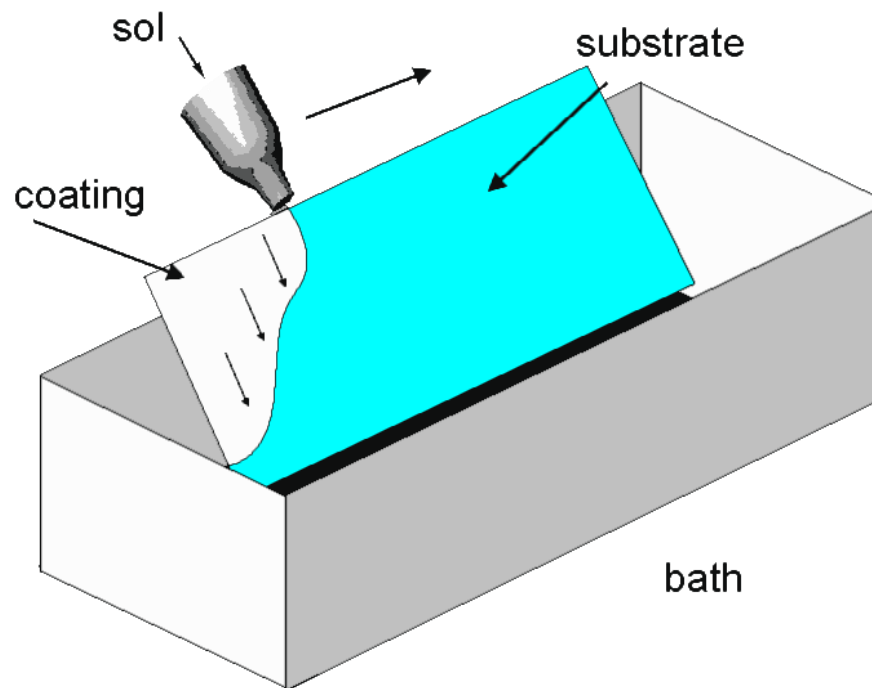
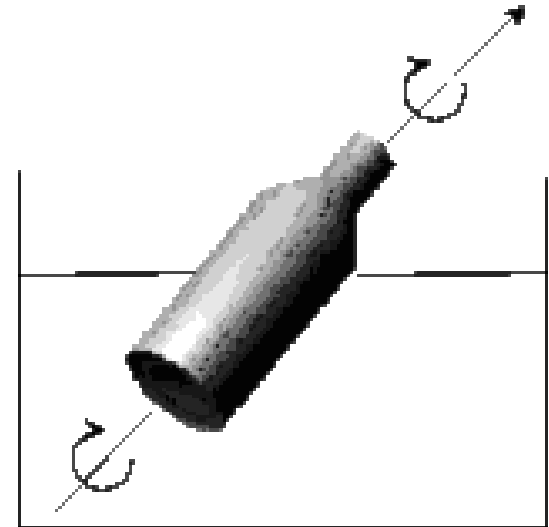
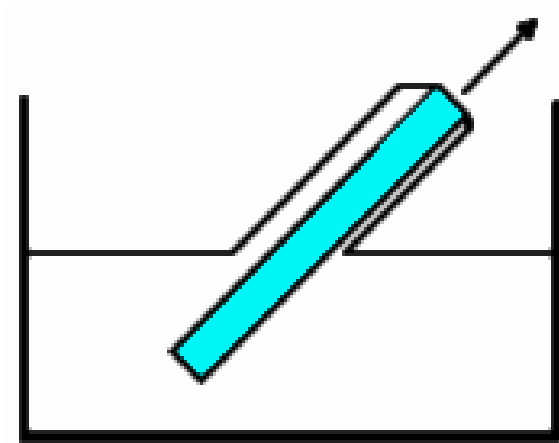
dipping

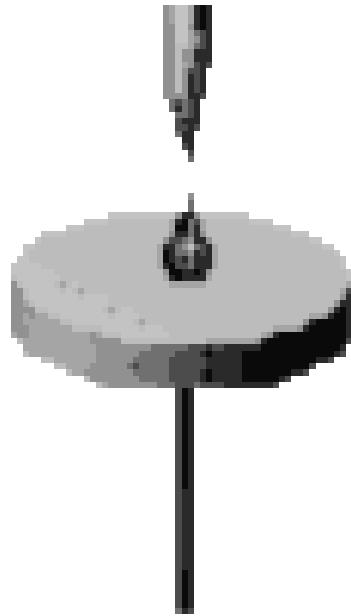


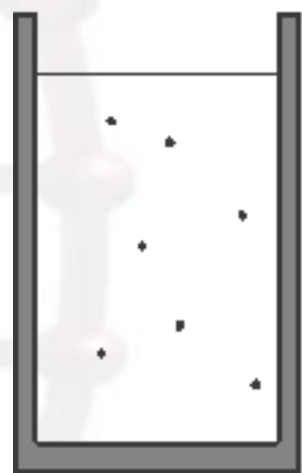
wet layer formation



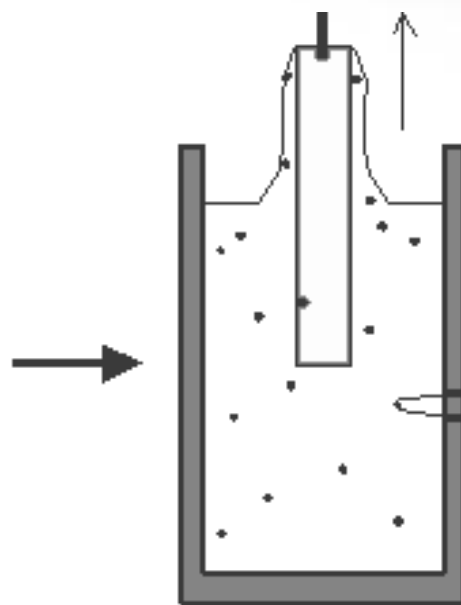
solvent evaporation



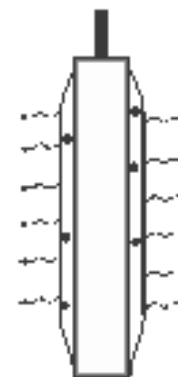
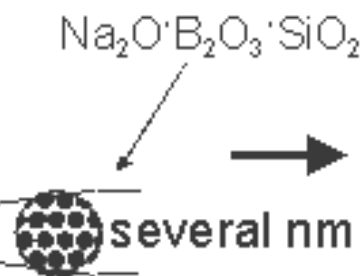




sol synthesis



wet layer formation

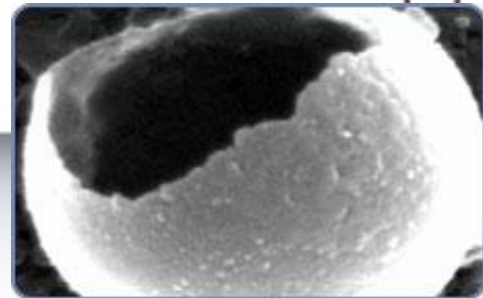


densification

有机眼镜片上加耐磨涂层

应用

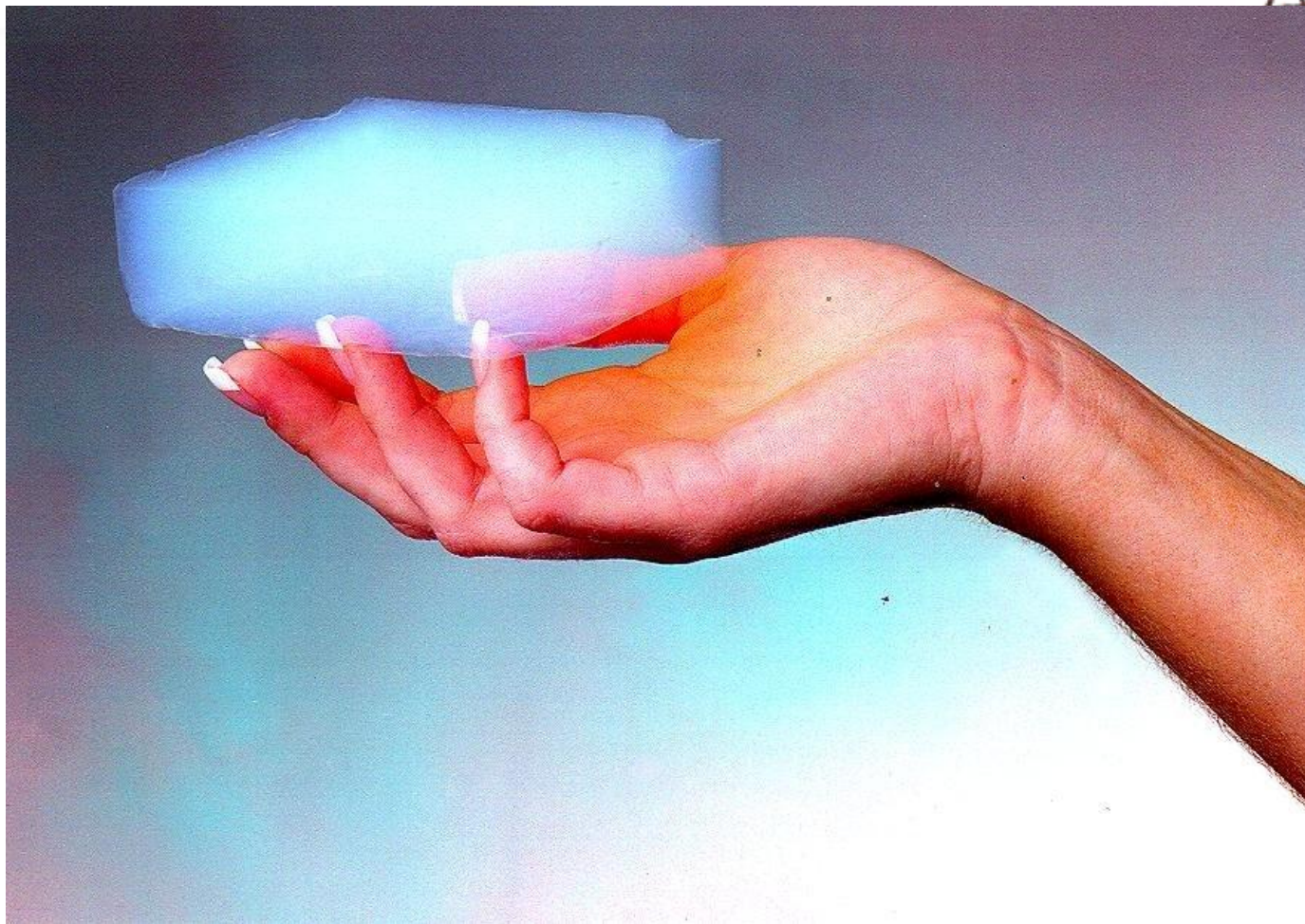
- 光学
- 保护或多孔膜
- 光学涂层
- 绝热材料
- 介电或电子材料涂层
- 高温超导涂层
- 增强纤维
- 纤维
- 催化剂
- 绝热和超级电容器 碳电极 (CO_2 supercritically dried materials)
- 有机包敷
- 抗反射涂层 (ITO)



气溶胶Aerogel

99.8% 空气

比玻璃纤维高
39 倍的绝热效果



气溶胶





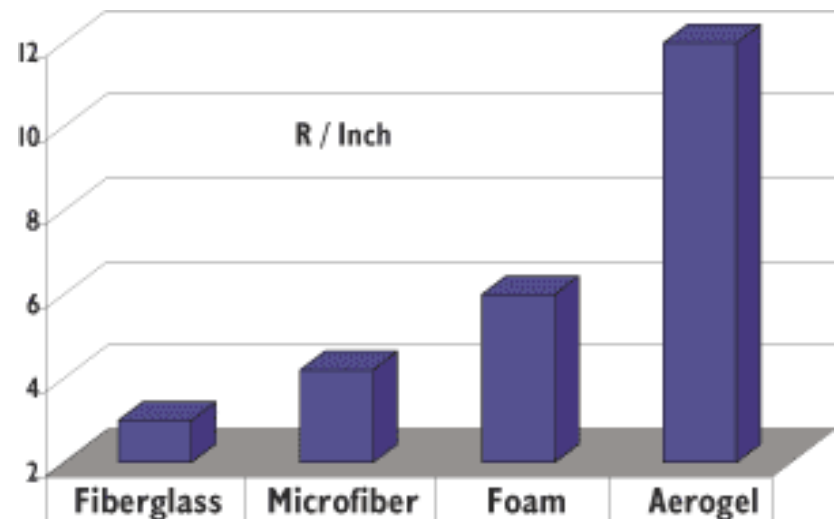
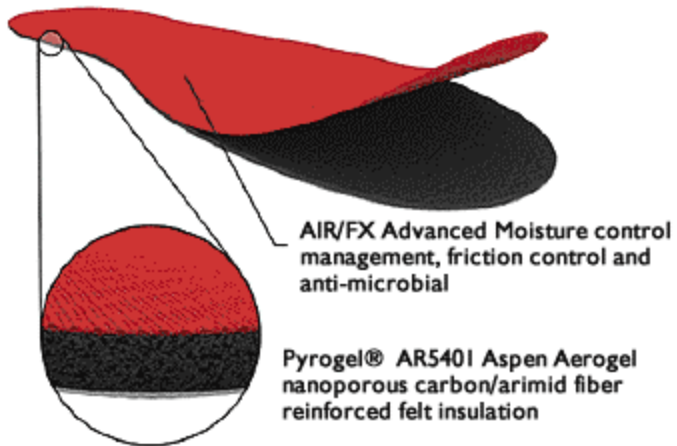
3mm 厚的宇航服可以抵御零下50°
的严寒

地球上最轻的衣服

宇航服中的小颗粒可以飘在空中



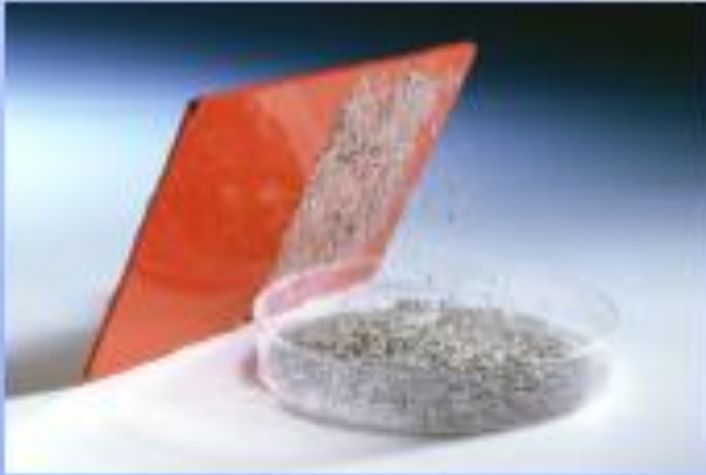
HotBed Aerogel Super Insulating Inserts



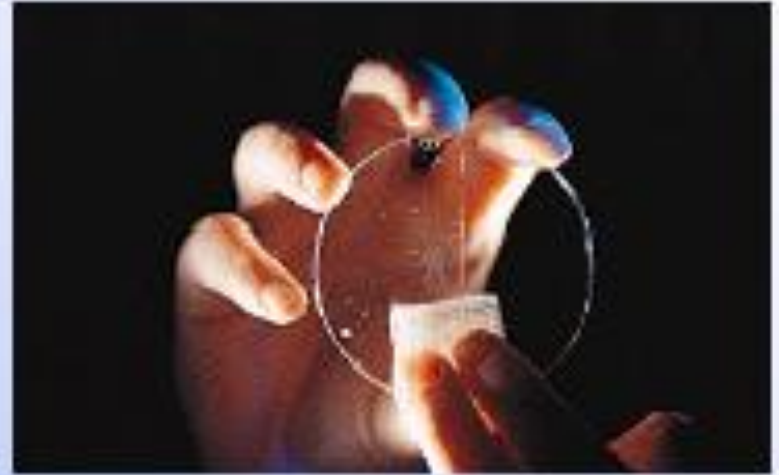
Ben M. Gauthier a
Department of Mechanical
Union College
Sci. Secretary, NY 1230



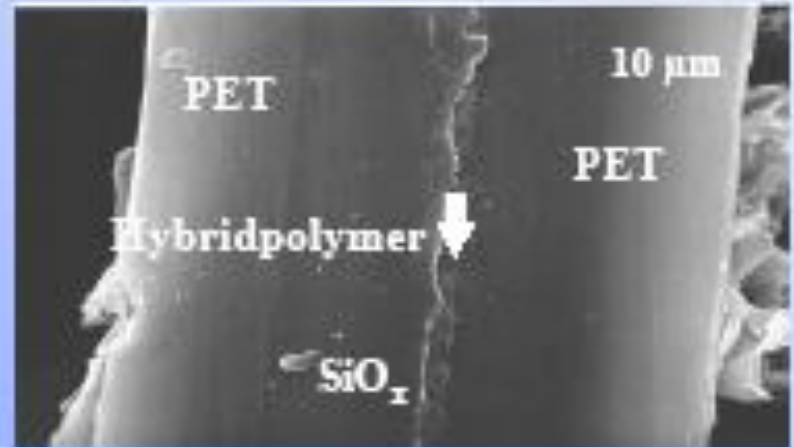
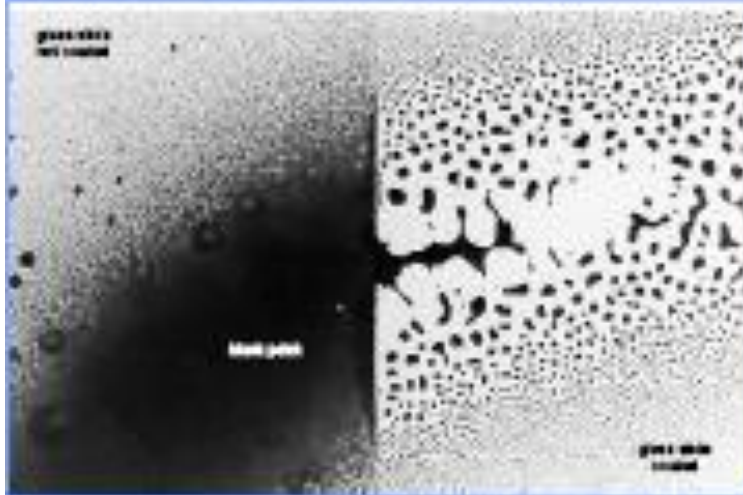
胶体的应用



Antistatik-Beschichtung einer Polycarbonat-Platte



kratzfest beschichtete Polycarbonat-Scheibe



2.4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：

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

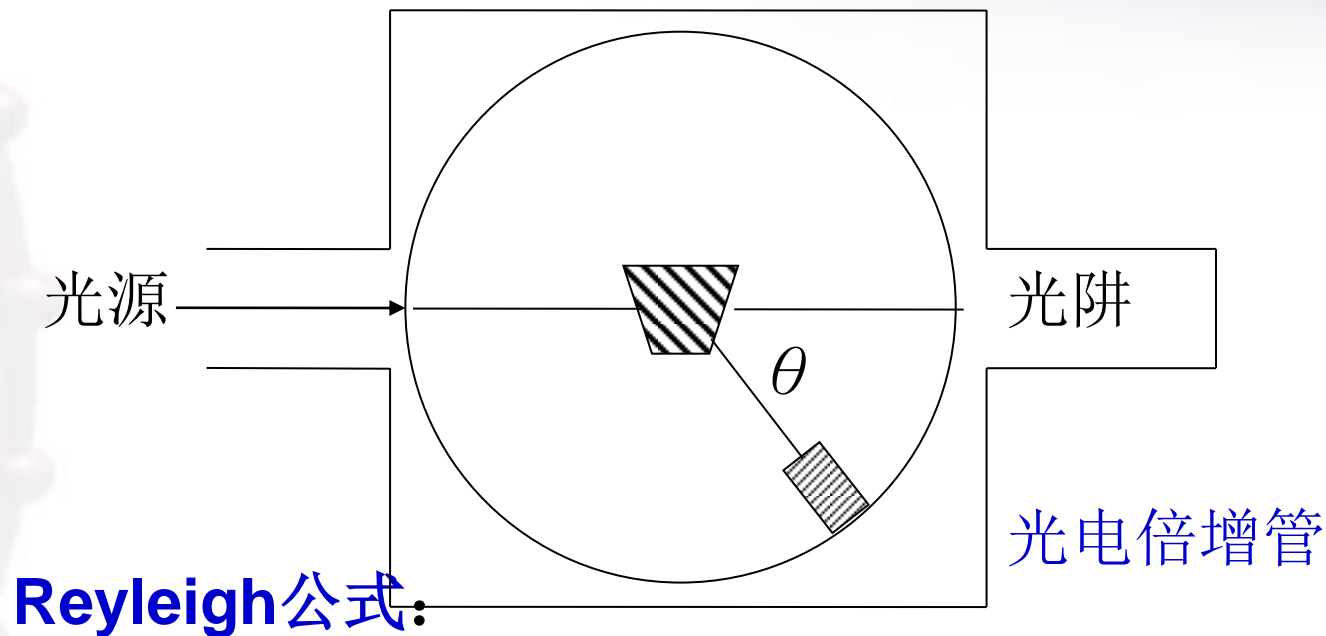
或

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

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

2.5 胶体的光学性质

- 散射效应（Tyndall效应，光路的侧面观察到颗粒）



$$I_{\theta} = \frac{9\pi^2 c v^2}{2\lambda^4 R^2} I_0 \left(\frac{n_2^2 - n_1^2}{n_2^2 + n_1^2} \right) (1 + \cos^2 \theta)$$

c 为单位体积中胶体颗粒数， v 为颗粒体积， n 为折射率， I_0 为入射光强度， λ 为光波长

胶体的光学性质



- 散射定律:

- ①、散射强度与 λ^4 成反比， λ 越小，散射光强度越大。（蓝光散射能力大于红光）
- ②、散射强度与折射率之差（ $\Delta n = n_2 - n_1$ ）有关， Δn 越大，散射光强越大；
- ③、散射强度与粒子体积的平方和浓度成正比。



➤胶体的光学性质

- 散射定律:

- ①、散射强度与 λ^4 成反比， λ 越小，散射光强度越大。（蓝光散射能力大于红光）
- ②、散射强度与折射率之差（ $\Delta n = n_2 - n_1$ ）有关， Δn 越大，散射光强越大；
- ③、散射强度与粒子体积的平方和浓度成正比。



2.5胶体的电学性质

✓ 几个现象:

- **电泳:**

在外电场作用下, 胶体粒子相对于静止介质做定向移动的现象。

- **电渗:**

在外电场作用下, 介质相对于静止的带电固体表面做定向移动的现象。

- **流动电势:**

在外力作用下, 液体流过毛细管或多孔塞时, 两端产生的电位差叫做流动电势。

- **沉降电势:**

在外力(重力)作用下, 带电胶粒做相对于介质的运动时, 两端产生的电势差称为沉降电势。



出现上述现象的原因：

①、胶体粒子在介质中弱酸弱碱条件下产生电离；

如： SiO_2

②、离子的溶解；

如： AgI 胶体颗粒表面的 Ag^+ 容易溶于溶液中表面富集 I^-

③、胶体颗粒对溶液中电荷的吸附；

如： AgI 胶体的制备

④、产生表面晶格取代；

如：粘土胶粒

2.6粉体粒径分布表征



粉体粒径的定义：对于非球形颗粒的几个特定参数：

（ l ：颗粒长轴长度， w ：颗粒短轴长度， h ：颗粒高度）

粉体粒径表达式

序号	名称	表达式	序号	名称	表达式
(1)	长轴径	$d=l$	(11)	外接矩形等价径	$d=(lw)^{1/2}$
(2)	短轴径	$d=w$	(12)	正方形等价径	$d=A^{1/2}$
(3)	Green径	$d=l\sim w$	(13)	圆形等价径	$d=2(A/\pi)^{1/2}$
(4)	Martin径	$d=l\sim w$	(14)	圆柱形等价径	$d=(Al)^{1/3}$
(5)	二轴平均径	$d=(l+w)/2$	(15)	立方体等价径	$d=V^{1/3}$
(6)	三轴平均径	$d=(l+w+h)/3$	(16)	球形等价径	$d=(6V/\pi)^{1/3}$
(7)	调和平均径	$d=3/(l^{-1}+w^{-1}+h^{-1})$	(17)	过筛径	$d=(a+b)/2$ a,b为两个相邻筛孔孔径
(8)	表面积平均径	$d=(2lw+2wh+2hl)^{1/2}/6$			
(9)	体积平均径	$d=3lwh/(lw+wh+hl)$	(18)	Stokes有效径	
(10)	几何平均径	$d=(lwh)^{1/3}$			

平均粒径：假设体系中对应该粒径为 d_i 的颗粒个数为 n_i

$$\bar{d} = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}$$

代数平均

$$\bar{d}_g = \sqrt[n_i]{d_1^{n_1} d_2^{n_2} \dots d_N^{n_N}}$$

几何平均

$$\frac{\sum n_i}{d_n} = \sum_{i=1}^N \frac{n_i}{d_i}$$

调和平均

$$\bar{d}_s = \frac{\sum n_i d_i^2}{\sum n_i d_i}$$

面积平均

$$\bar{d}_v = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$$

体积平均

比表面粒径：单位体积固体的表面积或者单位重量固体的表面积称为比表面积，定义比表面粒径

$$\frac{\pi}{6} d^3 N \rho_p = 1 \quad N: \text{单位重量粒子数 (个/g)},$$

ρ_p : 粒子密度

$$S_w = N \pi d^2 \quad \text{比表面}$$

$$d = \frac{6}{\rho_p S_w}$$

假设粒子为球形，若不是球形，择需加上一个形状系数K

$$d = \frac{K}{\rho_p S_w}$$

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

粒子在液体中发生沉降，受到重力、浮力和阻力的作用，当达到匀速下降时速度为：

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

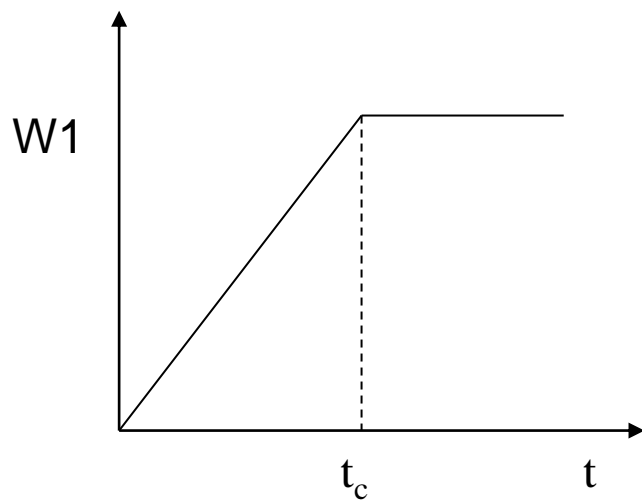
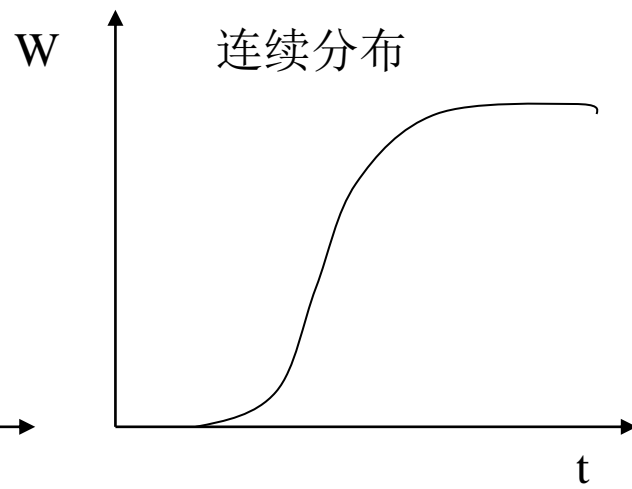
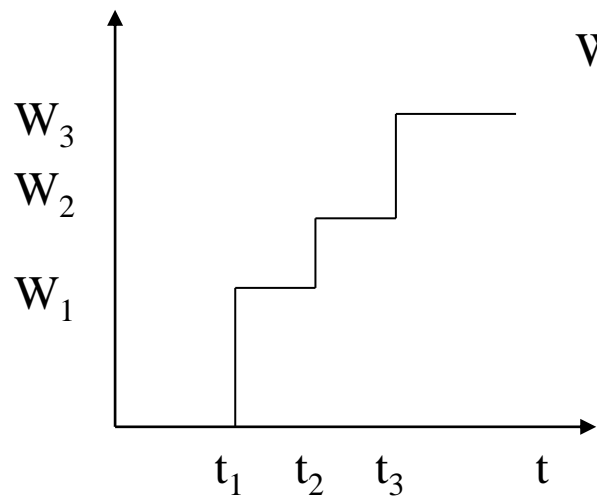
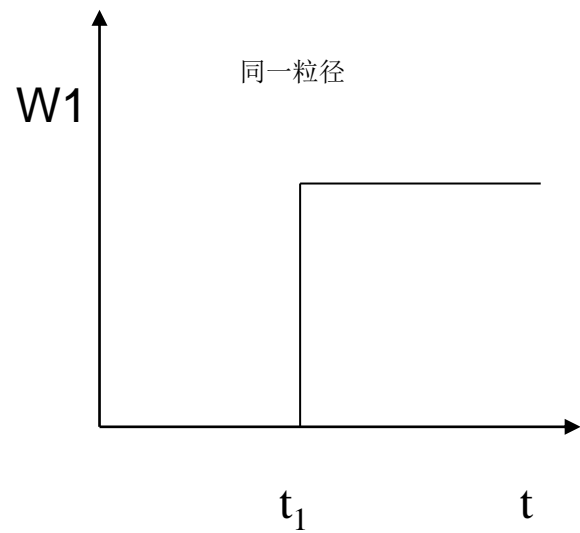
ρ_p 、 ρ_0 分别为粒子和液体的密度； η 为液体粘度； d 为粒径

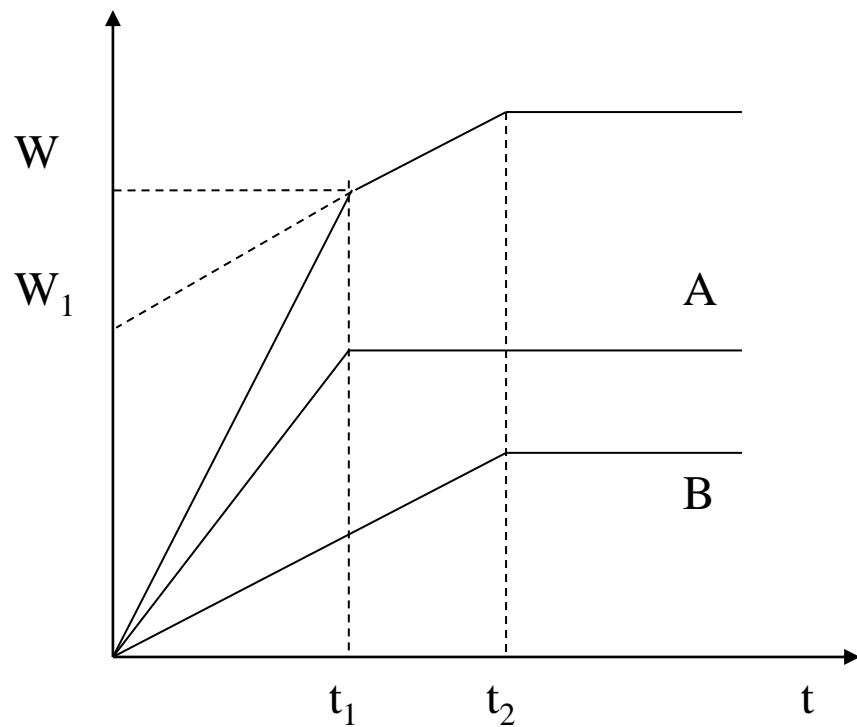
当粒子从 h 高度下降时所花时间为

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

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 $d \sim f(t)$

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

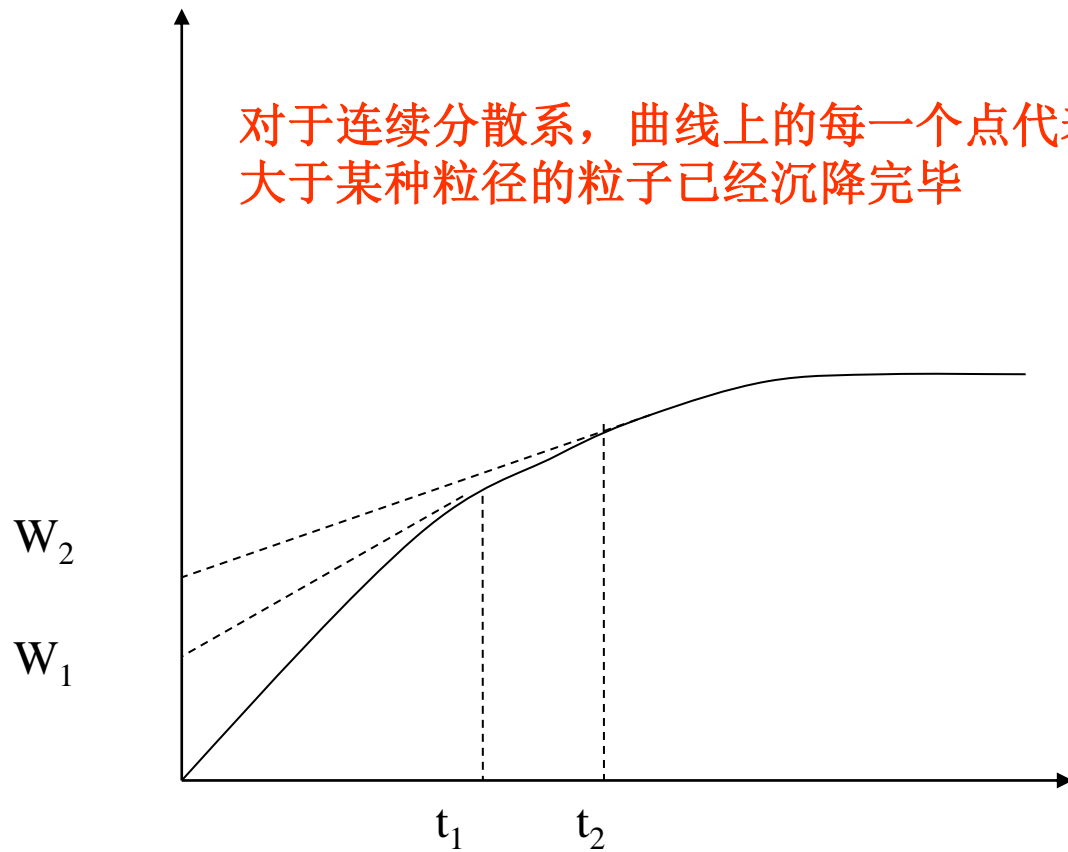




$$W = W_1 + t_1 \frac{W - W_1}{t_1} = W_1 + t \frac{dw}{dt} \Big|_{t=t_1} \quad W_1 = W - t \frac{dw}{dt} \Big|_{t=t_1}$$

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

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

沉降法的缺陷：对于粒径小于 $1\mu\text{m}$ 的粒子，
沉降时间 $t=\infty$ ，无测定意义。

离心沉降法：利用离心旋转增大了沉降速度，
缩短了测定时间，减少由布朗运动所造成的误差。