



第二章 传统固相合成



本章提要

- ◆ 引言
- ◆ 固相反应的机理
- ◆ 固体反应动力学与热力学
- ◆ 固相合成的应用



引言

固相化学反应是人类最早使用的化学反应之一，但固相化学作为一门学科被确认在20世纪处，主要原因是人们长期的思想束缚。自亚里士多德起，直至距今80多年前，广泛相信“不存在液体就不发生固体间的化学反应”。直到1912年，Hedvall在Berichte杂志上发表了“关于林曼玉（CoO和ZnO的粉末固体反应）为题的论文，有关固相化学的历史才正式拉开序幕。



引言

◆ 固相化学反应的定义

❖ 广义：

凡是有固相参与的化学反应都可称为固相反应。例如固体的热分解，氧化以及固体与固体、固体与液体之间的化学反应等都属于固相反应。例：固体的分解氧化，固体与固体的化学反应，固体与液体的化学反应。

❖ 狭义：

固相反应常指固体与固体间发生化学反应生成新的固体产物的过程。





引言

◆ 固相反应与液相反应的区别

- 与大多数气、液相反应不同，固相反应为非均相反应。固体质点间作用力很大，扩散受到限制，而且反应组分局限在固体中，使反应只能在界面上进行。因此，参与反应的固相相互接触是反应物间发生化学作用和物质输送的先决条件。
- 固相反应一般要在较高的温度下完成。但开始温度常常远低于反应物的熔点或系统低共熔温度。通常相当于一种反应物开始呈现显著扩散作用的温度，这个温度称为**泰曼温度**或**烧结温度**。



引言

- 控制反应的因素不同，溶液反应受热力学控制，而低热固相反应往往受动力学和拓扑化学原理控制，因此，固相反应很容易得到**动力学控制的中间态化合物**；利用固相反应的拓扑化学控制原理，通过与光学活性的主体化合物形成包结物控制反应物分子构型，实现对映选择性的固态不对称合成。
- 溶液反应体系受到化学平衡的制约，而固相反应中在不生成固熔体的情形下，反应完全进行，因此固相反应的**产率往往都很高**。



引言

- 对于固体而言，浓度意义不大，固相反应的动力学是无法用统计规律来描述的。
- 对于固相反应而言，决定的因素在于：晶体结构、内部的缺陷、形貌（粒度、孔隙率、表面状况）以及组分的能量状态等。
- **金斯特林格**等人提出，固态反应中，反应物可能转为气相或液相，然后通过颗粒外部扩散到另一固相的非接触表面上进行反应，指出了气相或液相也可能对固态反应过程起重要作用。



引言

- 均相反应过程—化学反应速率决定，固相反应（非均相反应）—扩散、升华、成核、长大等，不同时期往往反应机理及速率方程不同
- 当反应物之一存在有多晶转变时，则转变温度通常也是反应开始明显进行的温度——**海得华定律**。
- 当外界条件改变到一定程度时，各种变体之间就可能发生结构转变，从一种变体转变成为另一种变体，这种现象称为**多晶转变**。



引言

◆ 多晶转换

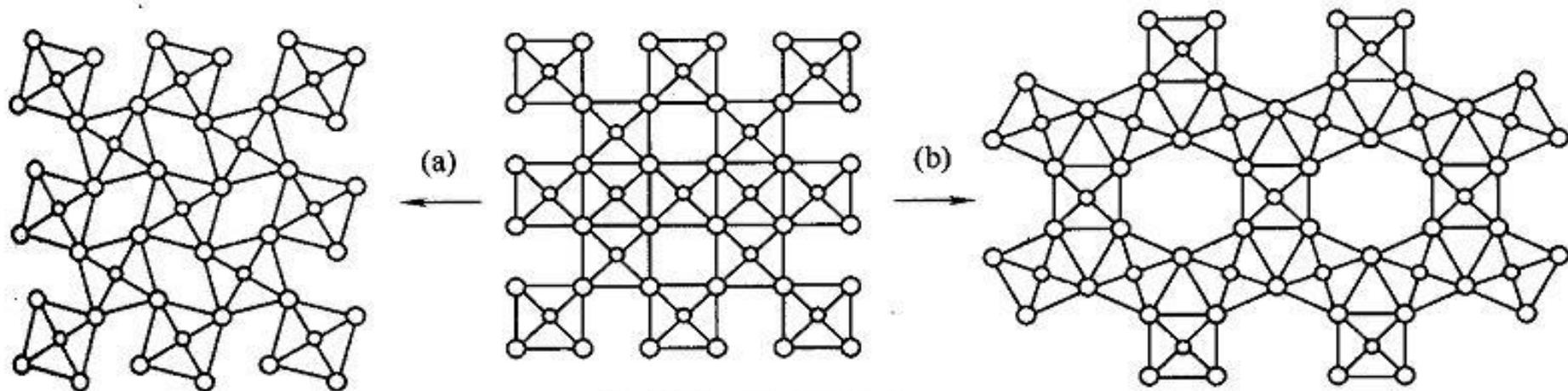


图2-29 位移性和重建性转变示

(a) 位移性转变；(b) 重建性转变

(a) **位移性转变**：质点间位移、键长、键角的调整，不打开任何键，也不改变原子最邻近的配位数，所需能量较低，转变速度很快。

(b) **重建型转变**：旧键的破坏，新键的形成，改变原子最邻近配位数，使晶体结构完全改变，需要较高能量，转变速度慢。



引言

◆ 影响固相反应的因素

(1) 内部因素:

- ❖ 晶体的结构和缺陷

- ❖ 组分的能量状态和化学反应活性

(2) 外部因素:

- ❖ 反应温度

- ❖ 参与反应的气相物种的分压

- ❖ 电化学反应中电极上的外加电压、电流

- ❖ 对固体的预处理: 机械处理、掺杂、压制、加热、退火、在气氛中处理等等。



引言

◆ 研究固相反应的目的

- ❖ 认识固相反应的机理；掌握影响固相反应速率的因素；控制固相反应的进程。
- ❖ 固相反应的推动力：化学势和电势
- ❖ 固相反应是由于晶体内部物质的局部输运引起的。
- ❖ 其它因素：温度、外电场、表面张力等也可以推动固相反应的进行。



固相反应的机理

傅梯格研究了ZnO和Fe₂O₃合成的反应过程，综合各种性质随反应温度的变化规律，可把整个反应过程划为6个阶段。

- (1) **隐蔽期** 约低于300 °C
- (2) **第一活化期** 约在300~400 °C之间
- (3) **第一脱活期** 约在400~500 °C之间
- (4) **二次活化期** 约在500~620 °C之间
- (5) **晶体形成期** 约在620~750 °C之间
- (6) **反应产物晶格校正期** 约高于750 °C



固相反应的机理

固相反应典型三步骤:

产生表面效应

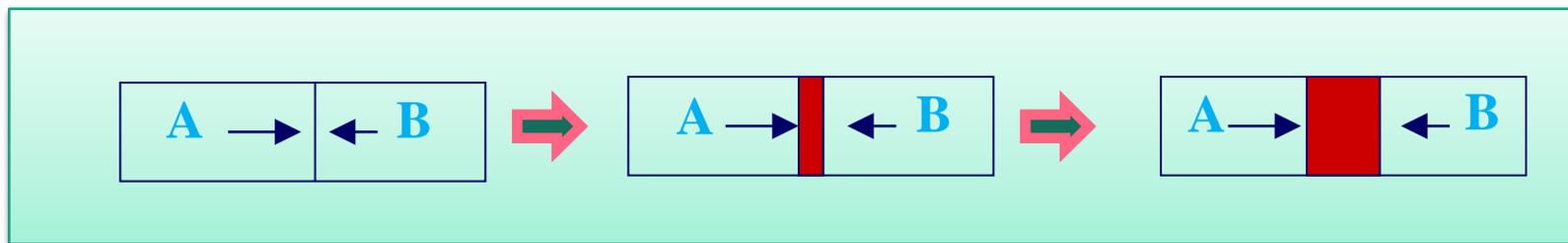
1. 扩散传质—反应物扩散迁移至相界面

2. 相界面反应—固相化学反应

新相形成

3. 晶核形成及长大, 产物层增厚—无定形产物逐渐通过结构基元位移重排形成产物晶体

晶体成长

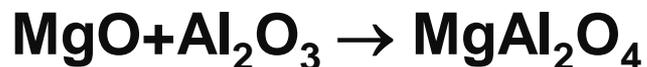




固相反应的机理

◆ 相界面上反应和离子扩散的关系

以尖晶石类三元化合物的生成反应为例进行讨论，尖晶石是一类重要的铁氧体晶体反应式可以下式为代表：



这种反应属于反应物通过固相产物层扩散的加成反应。

Wagner通过长期研究，提出尖晶石形成是由两种正离子逆向经过两种氧化物界面扩散所决定，氧离子则不参与扩散迁移过程，按此观点则在图2中在界面 S_1 上由于扩散过来必有如下反应：

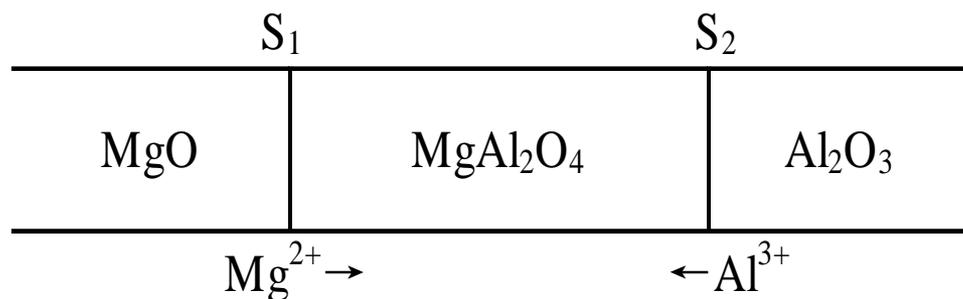


图2 由 $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ 形成尖晶石示意图
图 $2\text{Al}^{3+} + 4\text{MgO} = \text{MgAl}_2\text{O}_4 + 3\text{Mg}^{2+}$



固相反应的机理

反应物的离子的扩散需要穿过相的界面以及穿过产物的物相。反应产物中间层形成之后，反应物离子在其中的**扩散**便成为这类尖晶石型反应的**控制速度的因素**。因为决定反应速度的是扩散的离子流，所以可以有：

$$J \propto 1/x \propto dx/dt$$

对此式积分便得到抛物线增长定律。



固相反应的机理

◆ 不同反应类型和机理：

(1) 加成反应

加成反应是固相反应的一个重要类型，其一般形式为： $A+B\rightarrow C$ ，其中A、B可任意为元素或化合物。

当C与A或B之间形成部分或完全互溶时，则在初始反应物中生成一个或两个新相。当A与B形成成分连续变化的产物时，则在反应物间可能形成几个新相。

比如尖晶石的生成反应： $AO+B_2O_3\rightarrow AB_2O_4$

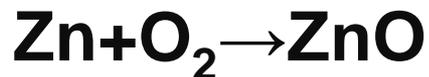


固相反应的机理

(2) 造膜反应

这类反应实际上也属于加成反应，但A、B常是单质元素。若生成物C不溶于A、B中任一相，或能以任意比例固溶，则产物中排列方式分别为A|C|B，A(B)|B及A|B(A)。

金属氧化反应可以作为一个代表。例如：



伴随上述反应进行，系统自由焓减少，即气相中 O_2 的化学势 μ_a 与Zn-ZnO界面上平衡氧的化学势 μ_i 的差值是该反应的推动力。当氧化膜增厚速度由扩散控制时，上述氧的化学势降低将在氧化膜中完成，相关离子的浓度分布如图4所示。



固相反应的机理

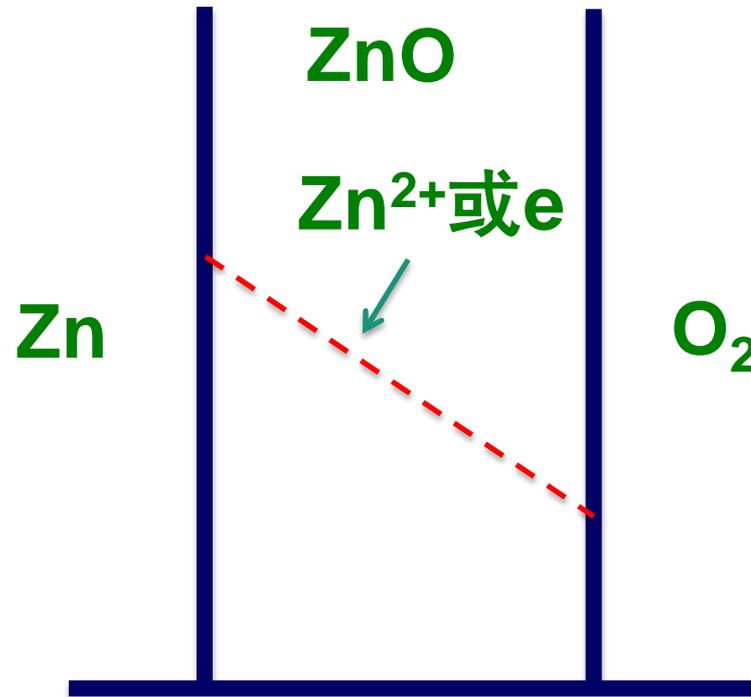


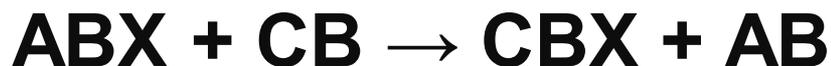
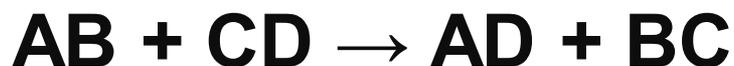
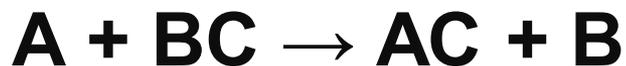
图 4. Zn氧化的ZnO层内Zn²⁺及e浓度分布



固相反应的机理

(3) 置换反应

置换反应是另一个重要的固相反应，其反应通式为



这时反应物必须在两种产物层中扩散才能使反应继续进行。并将形成种种反应物与生成物的排列情况。产物层排列主要取决于反应物的扩散组元、产物与反应物的固溶性等。对于三组分以上的多元系统，则产物层的排列就更复杂。



固相反应的机理

(4) 转变反应

转变反应的特点是反应仅在一个固相内进行；其次，反应通常是吸热的，在转变点附近会出现比热值异常增大。传热对转变反应速度有着决定性影响。石英的多晶转变反应是硅酸盐工业中最常见的实例。

(5) 热分解反应

这类反应伴有较大的吸热效应，并在某一狭窄范围内迅速进行，所不同的是热分解反应伴有分解产物的扩散过程。



固相反应动力学

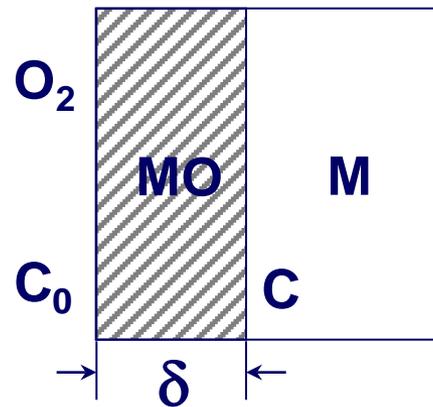
一、一般动力学关系

反应通常由几个简单的物理化学过程组成。如：化学反应、扩散、结晶、熔融、升华等综合而成。整个过程的速度将由其中速度最慢的一环控制。

例：金属氧化反应 $M + 1/2O_2 \rightarrow MO$

过程：

- 1、M-O界面反应生成MO；
- 2、 O_2 通过产物层(MO)扩散到新界面；
- 3、继续反应，MO层增厚





固相反应动力学

根据化学动力学一般原理和扩散第一定律其反应速度 V_R 和扩散速度 V_D 分别为：

$$\begin{cases} V_R = KC \\ V_D = D\left(\frac{dC}{dx}\right)_{x=\delta} = \frac{D(C_0 - C)}{\delta} \end{cases}$$

当平衡时： $V = V_R = V_D$ ，

$$\begin{aligned} KC &= D(C_0 - C)/\delta \\ \Rightarrow C &= C_0/(1 + K\delta/D) \\ \Rightarrow V &= KC = \frac{1}{\frac{1}{KC_0} + \frac{\delta}{DC_0}} \end{aligned}$$



固相反应动力学

(1) 扩散速率 \gg 化学反应速率($DC_0/\delta \gg KC_0$), 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($KC_0 \gg DC_0/\delta$), 反应阻力主要来源于**扩散**——属**扩散动力学范围**

(3) $V_R \approx V_D$, 属**过渡范围**, 反应阻力同时考虑两方面

推广

$$V = \frac{1}{\frac{1}{V_{1\max}} + \frac{1}{V_{2\max}} + \frac{1}{V_{3\max}} + \dots + \frac{1}{V_{n\max}}}$$



固相反应动力学

二、化学反应动力学范围

特点：反应物通过产物层的扩散速度远大于接触面上的化学反应速度，即 $V_D \gg V_R$ 。过程由化学反应速度所控制。

1、均相二元系统反应

反应式： $mA + nB = pG$

$$V_R = \frac{dC}{dt} = KC_A^m C_B^n$$

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_R}{RT}\right)$$



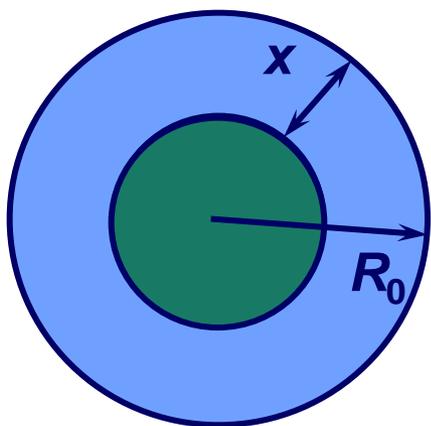
固相反应动力学

2、非均相固相反应系统

基本条件：反应物之间机械接触，即在界面上进行反应与接触面 F 有关。

转化率(G)：参与反应的反应物，在反应过程中被反应了的体积分数。

(1) 设反应物颗粒呈球状，半径 R_0 ，则时间 t 后，颗粒外层有 x 厚度已被反应：



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

反应截面面积 F 为：

$$F = 4\pi(R_0 - x)^2 = 4\pi R_0^2(1 - G)^{2/3}$$



固相反应动力学

则固相反应动力学一般方程为：

$$\frac{dG}{dt} = KF(1-G)^n$$

对于一级反应， $n=1$

$$\begin{aligned}\frac{dG}{dt} &= KF(1-G) \\ &= 4K\pi R_0^2(1-G)^{2/3}(1-G) \\ &= K_1(1-G)^{5/3}\end{aligned}$$

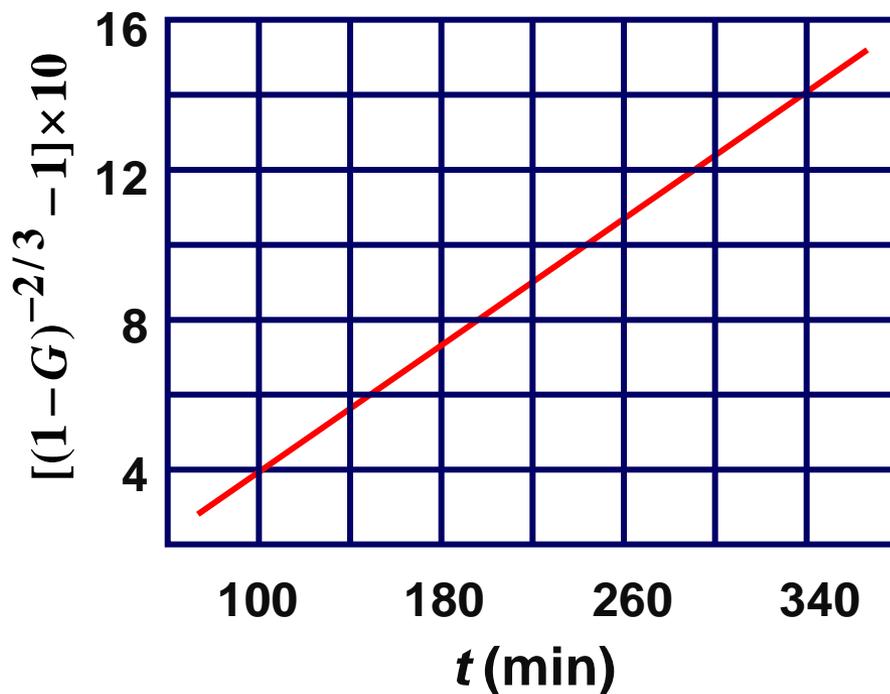
积分得

$$F_1(G) = ((1-G)^{-2/3} - 1) = K_1 t$$



固相反应动力学

在NaCl参与下 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$ 反应动力学曲线(740 °C)。由于反应物颗粒足够小，并加入NaCl做溶剂，使过程扩散阻力减小，因此，反应为化学反应所控制。





固相反应动力学

三、扩散动力学范围

特点：固相反应中扩散速度很慢，通常 $V_R \gg V_D$ ，在多数情况下，扩散速度往往起控制作用。

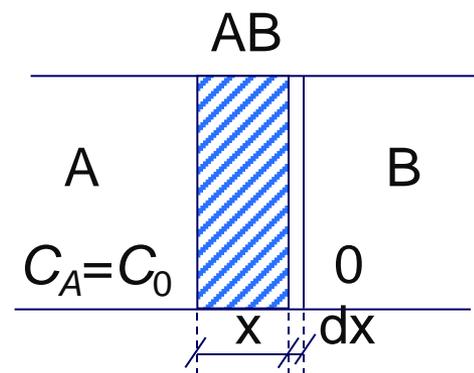
1、抛物线型速度方程——平板模型

设以**平板模式**接触反应和扩散。设经 dt 通过 AB 层单位截面的 A 物质量为 dm ，由 *Fick* 第一定律得

$$\frac{dm}{dt} = D \cdot \left(\frac{dC}{dx} \right) \Big|_{\delta=x} = D \frac{C_0}{x}$$

设反应产物 AB 密度为 ρ ，分子量为 μ

$$dm = \frac{\rho dx}{\mu}$$



对于稳定扩散



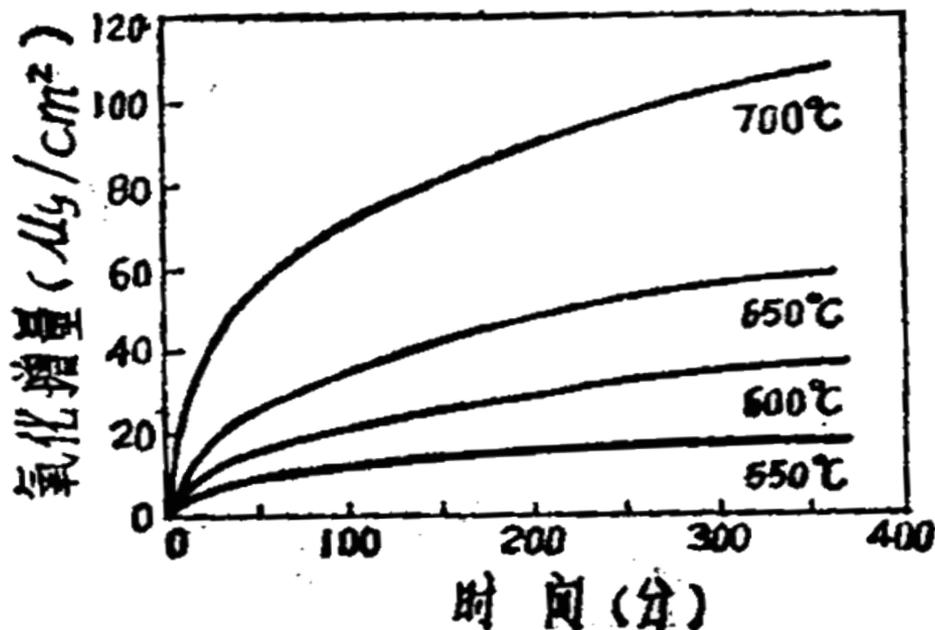
固相反应动力学

$$\Rightarrow \frac{dx}{dt} = \frac{DC_0\mu}{\rho x}$$

积分可得抛物线速度方程

$$\Rightarrow x^2 = \frac{2DC_0\mu}{\rho}t = Kt$$

反应产物层厚度与时间的平方根成比例。



金属镍的氧化增重曲线

局限性: 由于采用平板模型，忽略了反应物间接触面积随时间变化的因素，使方程的准确度和适用性都受到局限。

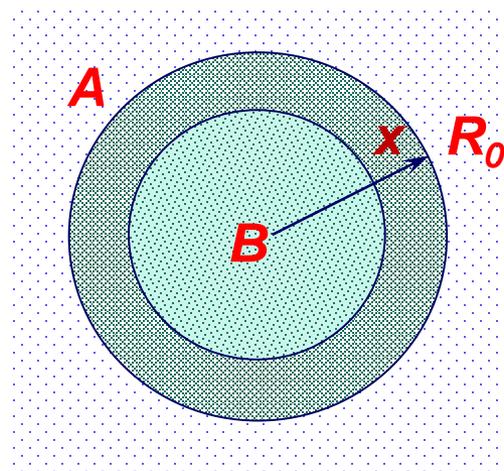


固相反应动力学

2、杨德尔方程

而实际通常以**粉状物料**为原料，在反应过程中，颗粒间接触界面面积是不断变化的。扬德在抛物线速度方程基础上采用了“球体模型”导出了扩散控制的动力学关系。

- (1) 反应物是半径为 R_0 的**等径球粒**；
- (2) 反应物A是扩散相，A成分包围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在产物层浓度梯度呈线性，而且**扩散截面**一定。



因此，将 $x = R_0[1 - (1 - G)^{1/3}]$ 代入抛物线方程，则有：

$$x^2 = R_0^2[1 - (1 - G)^{1/3}]^2 = Kt$$



固相反应动力学

杨德尔方程

$$F_J(G) = [1 - (1 - G)^{1/3}]^2 = K_J t$$

(1) $F_J(G) \sim t$ 呈直线关系，斜率为 K_J ，又由 $K_J = C \exp(-\frac{\Delta G_R}{RT})$ 可求反应活化能 ΔG_R 。

(2) K_J 与 D 、 R_0^2 有关
$$K_J = \frac{2\mu DC_0}{\rho R_0^2}$$

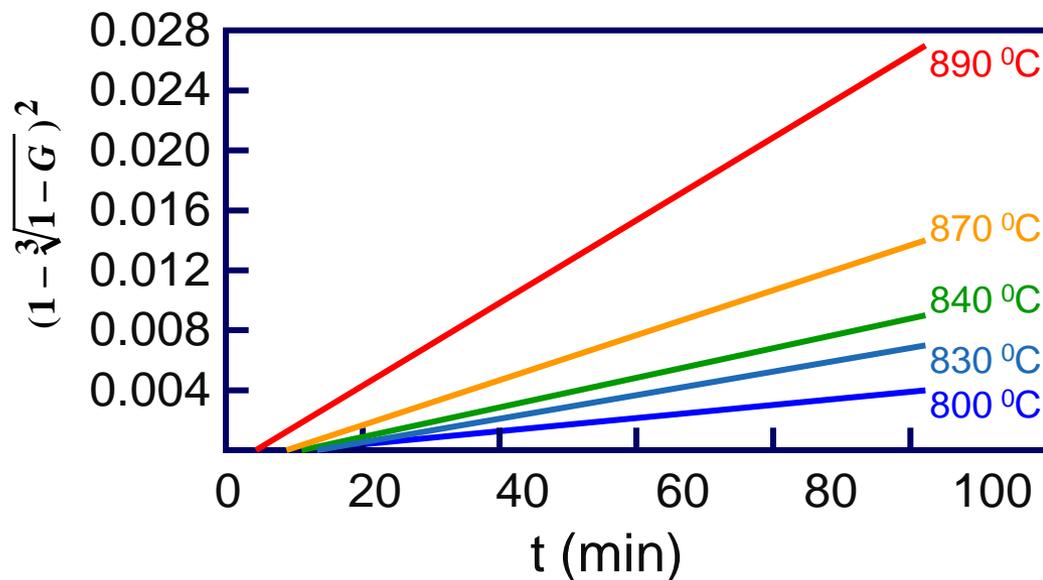
(3) 杨德尔方程的局限性

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



固相反应动力学

不同温度下BaCO₃与SiO₂的反应动力学



$$\Delta G_R = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_J(T_2)}{K_J(T_1)}$$



固相反应动力学

3、金斯特林格方程

金斯特林格采用了杨德的球状模形，但放弃了扩散截面不变的假设从而导出了更有普遍性的新动力学关系。

A 金斯特林格假设

a) 假设反应A是扩散相，B是平均半径为 R 的球形颗粒，反应沿B整个球表面同时进行，首先，A和B形成产物AB，厚度为 x ， x 随反应进行而增厚。

b) A扩散到A-AB界面的阻力远小于通过AB层的扩散阻力，则A-AB界面上A的浓度不变为 C_0 ，因扩散控制则A在B-AB界面上的浓度为0。



固相反应动力学

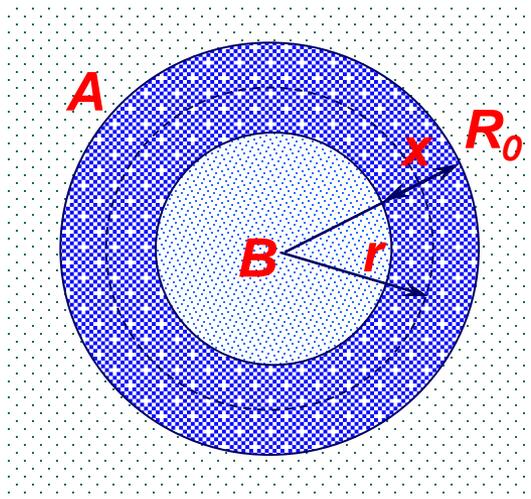
设单位时间内通过 $4\pi r^2$ 球面扩散入产物层 AB 中 A 的量为 dm/dt ，由Fick第一定律：

$$\frac{dm_A}{dt} = D4\pi r^2 \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=R_0-x} = M_{(x)} \quad (1)$$

设反应产物 AB 密度为 ρ ，分子量为 μ ， AB 中 A 的分子数为 n ，令 $\rho \cdot n / \mu = \varepsilon$ ，在产物层 $4\pi r^2 \cdot dx$ 体积中积聚 A 的量为：

$$4\pi r^2 dx \varepsilon = D4\pi r^2 \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=R_0-x} dt$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{dt} = \frac{D}{\varepsilon} \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=R_0-x} \quad (2)$$





固相反应动力学

(1) 式右边等式在 $[R_0-x, R_0]$ 范围内积分可得:

$$C_0 = -\frac{M_{(x)}}{4\pi D} \frac{1}{r} \Big|_{R_0-x}^{R_0} = \frac{M_{(x)}}{4\pi D} \times \frac{x}{R_0(R_0-x)}$$

即:
$$M_{(x)} = \frac{4\pi D C_0 R_0 (R_0 - x)}{x}$$

$$\frac{\partial C}{\partial r} = \frac{C_0 R_0 (R_0 - x)}{x r^2} \quad (3)$$

把(3)代入(2)
$$\frac{dx}{dt} = K_0 \frac{R_0}{x(R_0 - x)} \quad K_0 = \frac{D}{\varepsilon} C_0$$

积分可得:
$$x^2 \left(1 - \frac{2}{3} \frac{x}{R_0} \right) = 2K_0 t$$



固相反应动力学

将转化率 G 的关系式代入上式可得:

金斯特林格积分方程

$$F_K(G) = 1 - \frac{2}{3}G - (1-G)^{\frac{2}{3}} = \frac{2DC_0\mu}{R_0^2\rho n}t = K_K t$$

金斯特林格微分方程

$$\frac{dG}{dt} = K'_K \frac{(1-G)^{1/3}}{1-(1-G)^{1/3}}$$

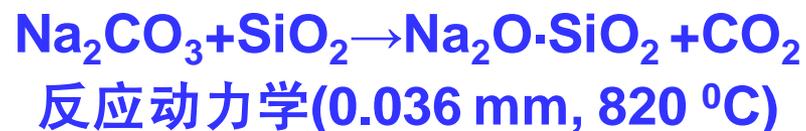
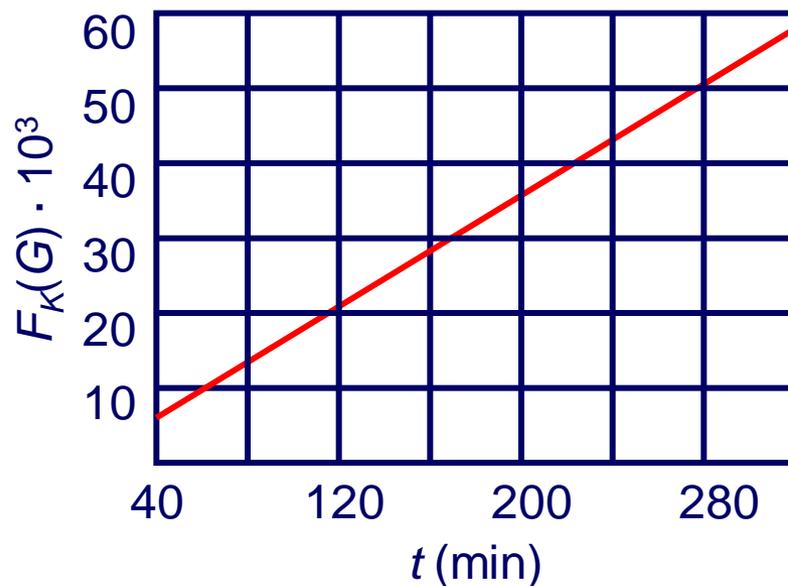


固相反应动力学

金斯特林格积分方程适用更大的反应程度；

由金斯特林格方程拟合实验结果， G 由0.246→0.616， $F_K(G) \sim t$ ，有很好的线性关系， $K_K=1.83$ ；

由杨德尔方程知 $F_J(G) \sim t$ 线性关系很差， K_J 由1.81增加到2.25



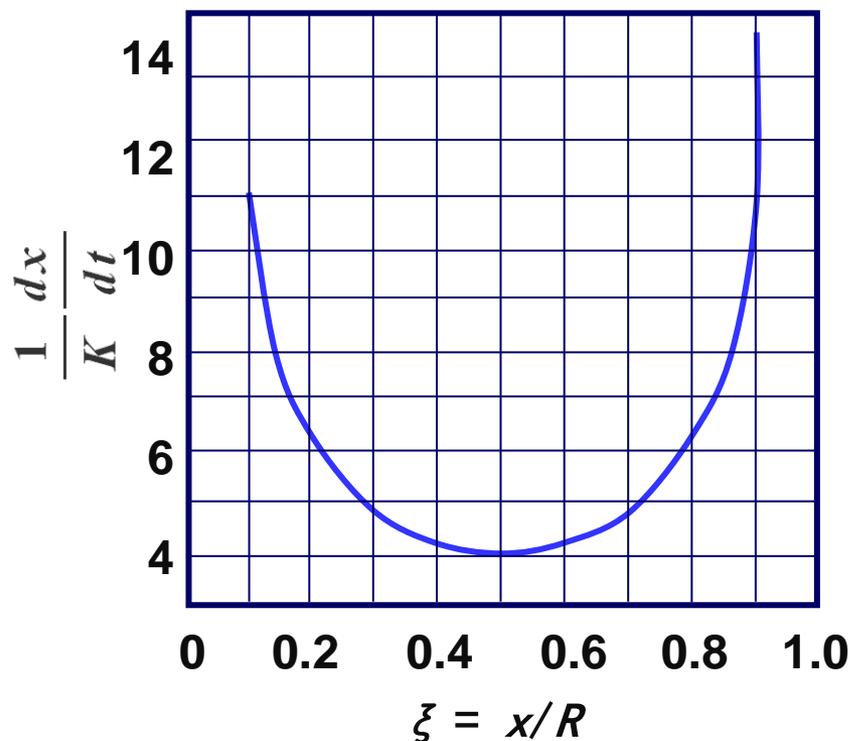


固相反应动力学

从方程本身看: $\frac{dx}{dt} = K'_0 \frac{R_0}{x(R_0 - x)}$, 令 $\xi = x/R$, 则有:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K'}{\xi(1-\xi)}$$

- ▶ 当 ξ 很小, $dx/dt = K/\xi$, 当 $\xi \uparrow$, dx/dt 很快下降并经历一最小值 ($\xi = 0.5$);
- ▶ 当 $\xi = 0$ 或 $\xi = 1 \Rightarrow dx/dt \rightarrow \infty$, 说明进入化学动力学范围。



反应产物层增厚速率与 ξ 的关系

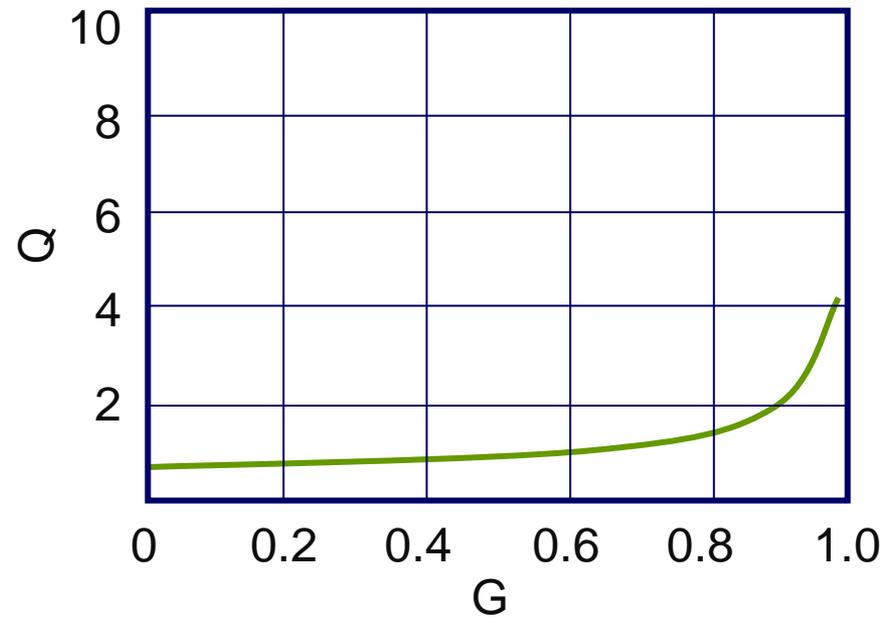


固相反应动力学

金斯格林特方程与杨德尔方程比较

$$Q = \frac{(dG/dt)_K}{(dG/dt)_J} = K(1-G)^{-1/3}$$

可见，当G值较小即转化程度较低时，说明两方程是基本一致的，反之，随G值增加，两式偏差越来越大。



金斯特林格方程与杨德方程之比较



固相反应动力学

举 例

粒径为 $1\mu\text{m}$ 球状 Al_2O_3 由过量的 MgO 微粒包围，观察尖晶石的形成，在恒定温度下，第一个小时有20%的 Al_2O_3 起了反应，分别用扬德方程、金斯特林格方程计算完全反应的时间，对计算结果进行比较并说明为什么？

解：根据杨德尔方程 $[1 - (1 - G)^{1/3}]^2 = Kt$

$$G=0.2 \text{ 且 } t=1, \text{ 因此 } K = [1 - (1 - 0.2)^{1/3}]^2 = 0.005138$$

所以，完全反应 $G=1$ 所需的时间 t 为 $t = [1 - (1 - 1)^{1/3}]^2 / K = 194.62h$

按金斯特林格方程 $1 - \frac{2}{3}G - (1 - G)^{2/3} = Kt$

$$G=0.2 \text{ 且 } t=1, \text{ 因此 } K = 1 - \frac{2}{3} \times 0.8 - (1 - 0.2)^{2/3} = 0.004893$$

反应完全 $G=1$ 时，所需时间 t 为 $t = [1 - \frac{2}{3} - (1 - 1)^{2/3}] / K = 68.12h$



固相反应热力学

- 固相反应通常比较复杂，可能有两个甚至更多的反应可以同时进行。



相应自由焓变： $\Delta G_1、\Delta G_2、\Delta G_3\cdots\cdots\Delta G_n$

- 通常固相反应在等温等压下进行，可用 ΔG 判别反应进行的方向及限度。

如果： $\Delta G_1<\Delta G_2<\Delta G_3\cdots\cdots<\Delta G_n$

从热力学的角度，生成 C_1 相最有利，但当所有上述过程的 ΔG 均为负值时，决定因素往往取决于反应的动力学因素。



固相反应热力学

- **范特荷甫规则：**对于反应物跟产物均是固相的纯固相反应，反应总是向放热方向进行，一直到反应物消耗完为止，只有在非常特殊的情况下才有可能出现平衡。
- $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ，对于纯固相过程， $\Delta S \approx 0$ ，所以 $\Delta G \approx \Delta H$ ，只有当 $\Delta H < 0$ 即放热方向反应才能发生。
- 如果有气体或液体参与反应，该规则不适用。



固相反应热力学

➤ 对于固相反应，要使 $\Delta G \rightarrow 0$ ，有以下几种情况：

(1) 反应产物的生成热很小， ΔH 很小，使得 $\Delta H - T\Delta S \rightarrow 0$

(2) 当各相能够相互溶解，生成混合晶体或固溶体、玻璃体时，导致 ΔS 增大，使得 $\Delta G \rightarrow 0$

(3) 当反应物和生成物的总热容差很大时，由于

$$\Delta S_r = \int_0^p \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad \text{使得熵变变得很大。}$$

(4) 当反应有液相或气相参与时， ΔS 可能会达到一个相当大的值，尤其是在高温时，由于 $T\Delta S$ 项的增大导致 $\Delta G \rightarrow 0$ 。



固相反应热力学

- 一般认为：为了在固相之间进行反应，放出的热大于1 kcal/mol就足够了。大多数固相反应产物的生成热远大于此。
- 因此从热力学的观点, 对于纯固相反应几乎不会达到平衡。但在实际的过程中, 还要受动力学因素限制。



固相合成的应用

固相合成方法

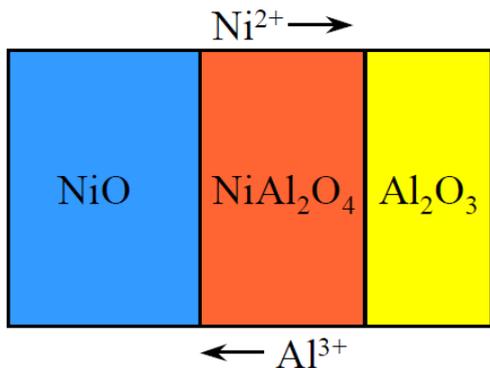
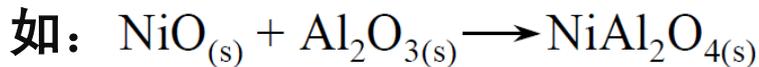
- 制陶法 (Ceramic Route)
- 机械化学合成法 (mechanochemistry)
- 自蔓延高温合成法 (Self Propagating High Temperature Synthesis (SHS))
- 外场辅助固相合成法



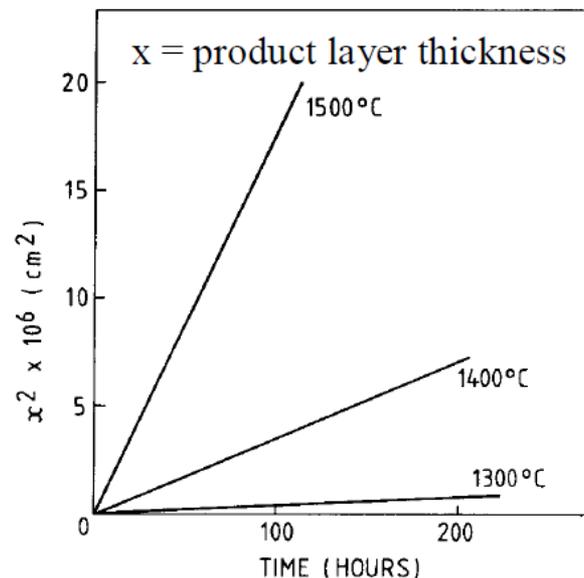
制陶法固相合成

制陶法(Ceramic method)是固相合成中最常用的合成方法，一般直接将反应物混合均匀，经过**高温煅烧**得到产物。大批复合氧化物、含氧酸盐类、二元或多元金属陶瓷化合物(碳、硼、硅、磷、硫族等化合物)等等。都是通过高温下(一般1000-1500°C)反应物固相间的直接合成而得到的。

反应是扩散控制的，一般使用高于最低熔点反应物熔点的2/3的绝对高温来促进扩散



温度越高，
产物层越厚



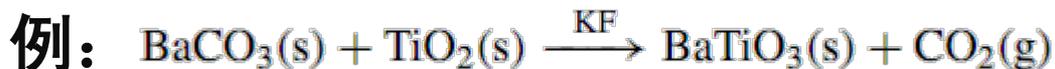


制陶法固相合成

由于固相反应是有**扩散控制**，因而**温度**和**细度**是陶瓷法的最重要试验参数。

解决制陶法固相反应扩散的方法：

1. **降低反应物尺寸**。如将反应物磨细，也可用sol-gel或共沉淀方法制备反应物粉末。
2. 反应一段时间，扩散减弱，要**重新研磨，压片、加热**。
3. **添加惰性离子熔融盐**。反应物同惰性熔融盐混合，加热，熔融盐融化相当于溶剂，促进反应的进行，
 - ◆ 作为酸-碱角色，使金属氧化物溶解重结晶
 - ◆ 提供强氧化氛围，是高氧化态的金属氧化物趋于稳定
 - ◆ 熔融盐熔点低，易于清除（如水洗）



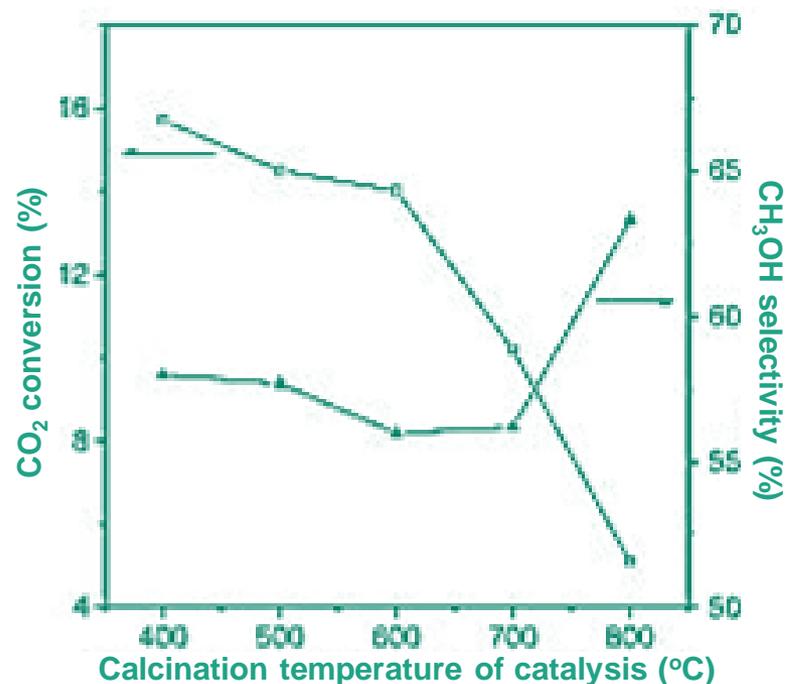
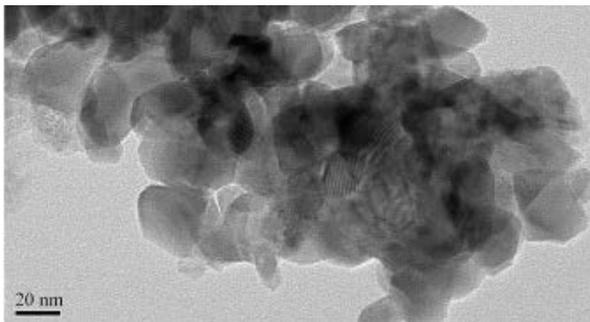
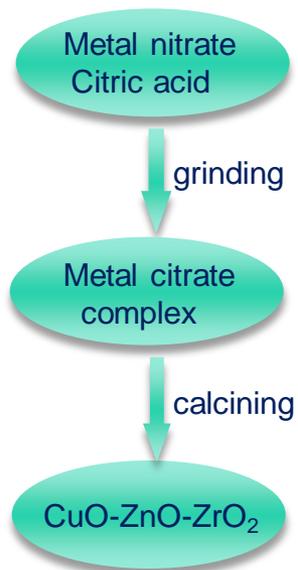
反应后，KF可用热水除去

有了熔融盐，就不需要尽量减小反应物颗粒尺寸。



制陶法固相合成的应用

制备Cu/ZnO/ZrO₂ 催化剂—催化CO₂ 加氢转换成甲醇

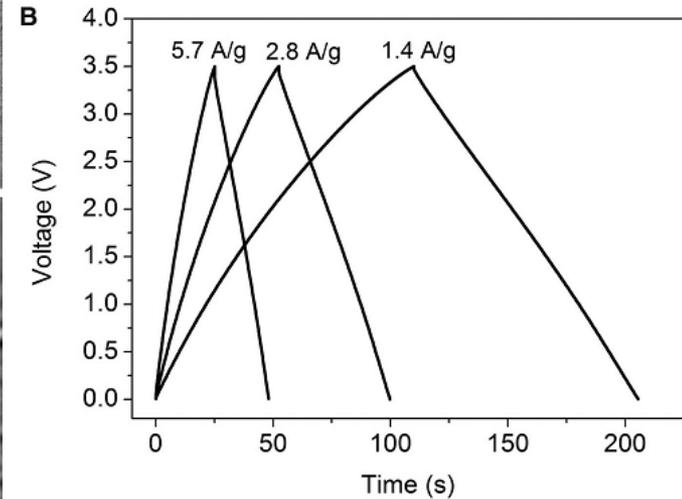
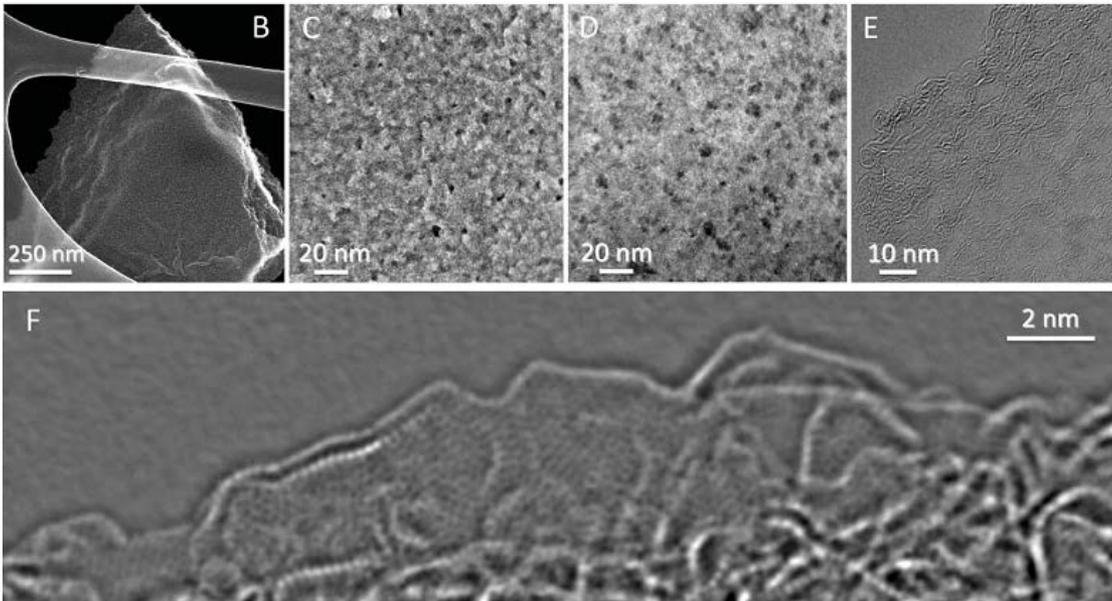
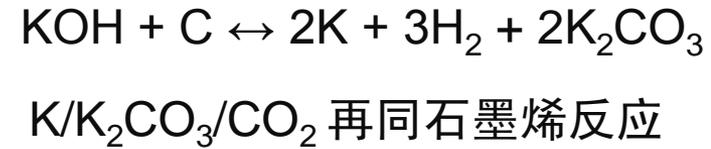
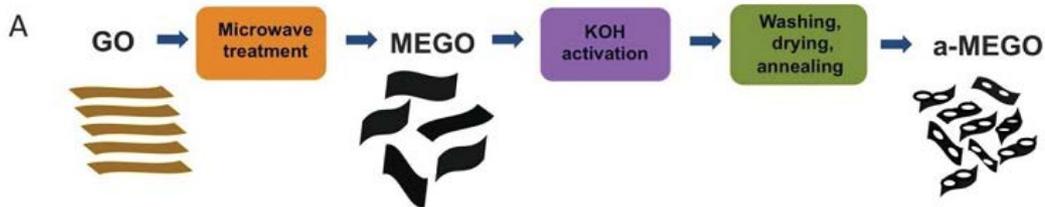


与水热、溶胶凝胶法以及反微乳化法相比，具有成本低，产率高，时间短等优点



制陶法固相合成的应用

石墨烯的多孔活化

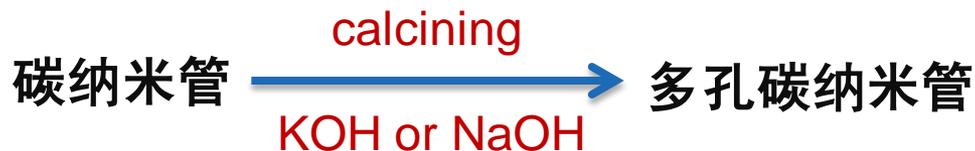


Brunauer-Emmett-Teller 比表面积高达 3100 m²/g, 大大提高石墨烯的电容 (高达240 F/g)。

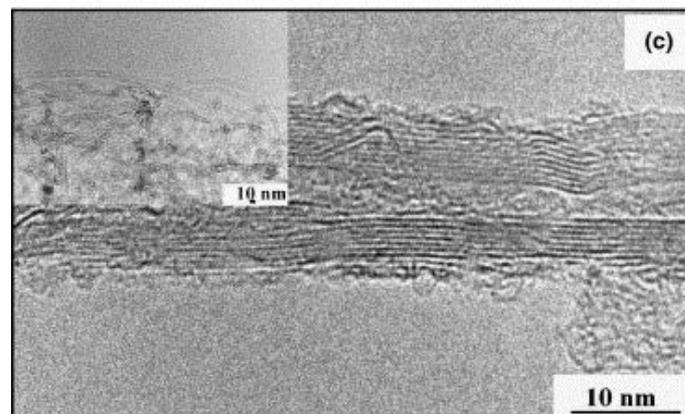


制陶法固相合成的应用

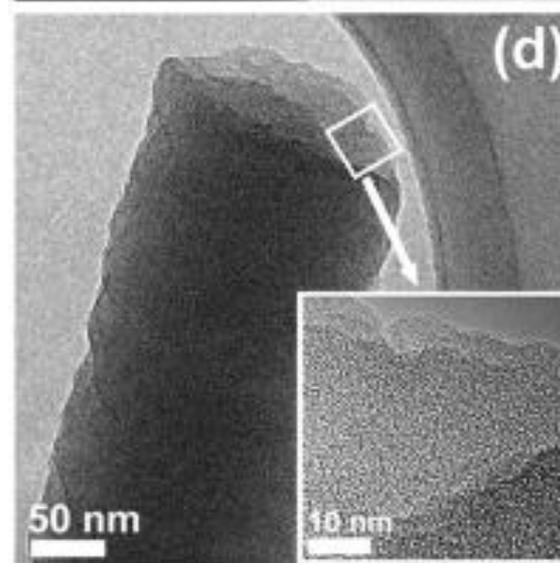
碳纳米管和碳纳米纤维的多孔活化



Carbon 2005, 43, 786.



J. Phys. Chem. C, 2010, 114 (22), pp 10302–10307

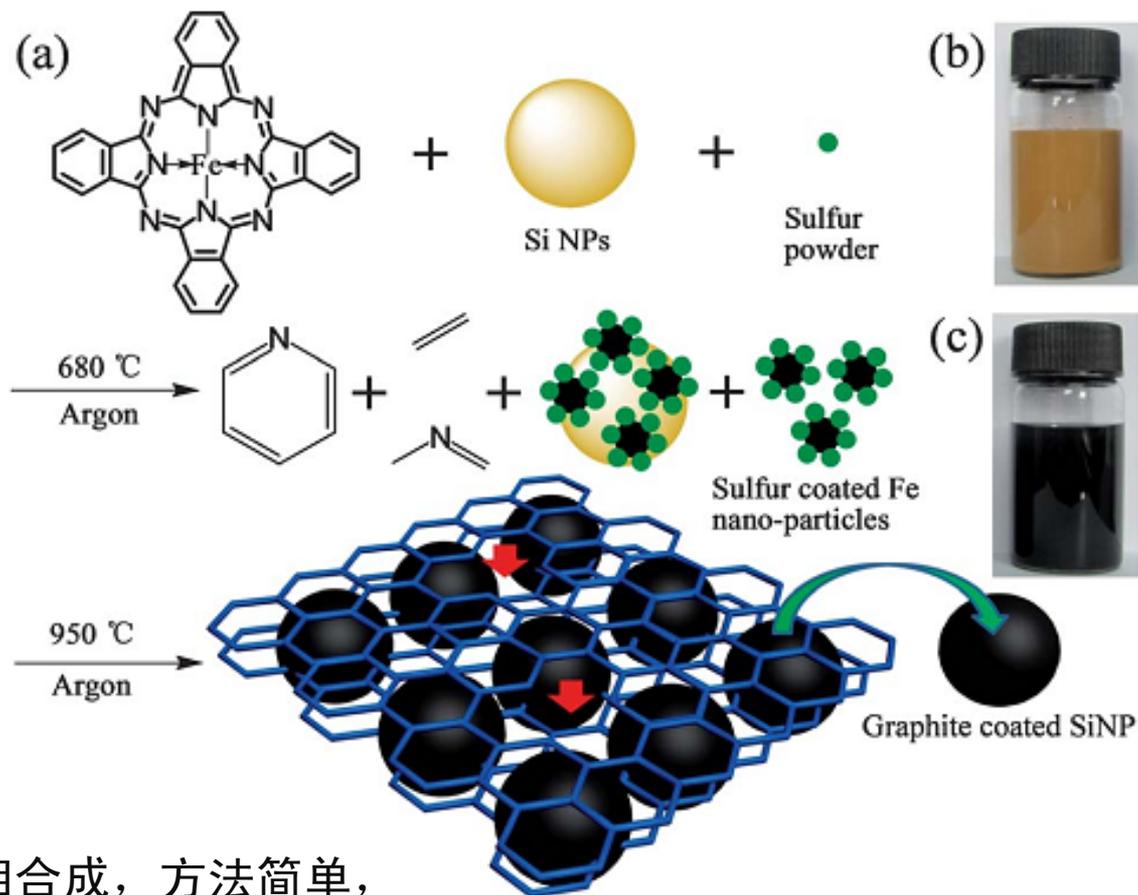


活化后，比表面积都有大幅提升



制陶法固相合成的应用

多孔石墨烯框架载负石墨碳包覆硅纳米颗粒

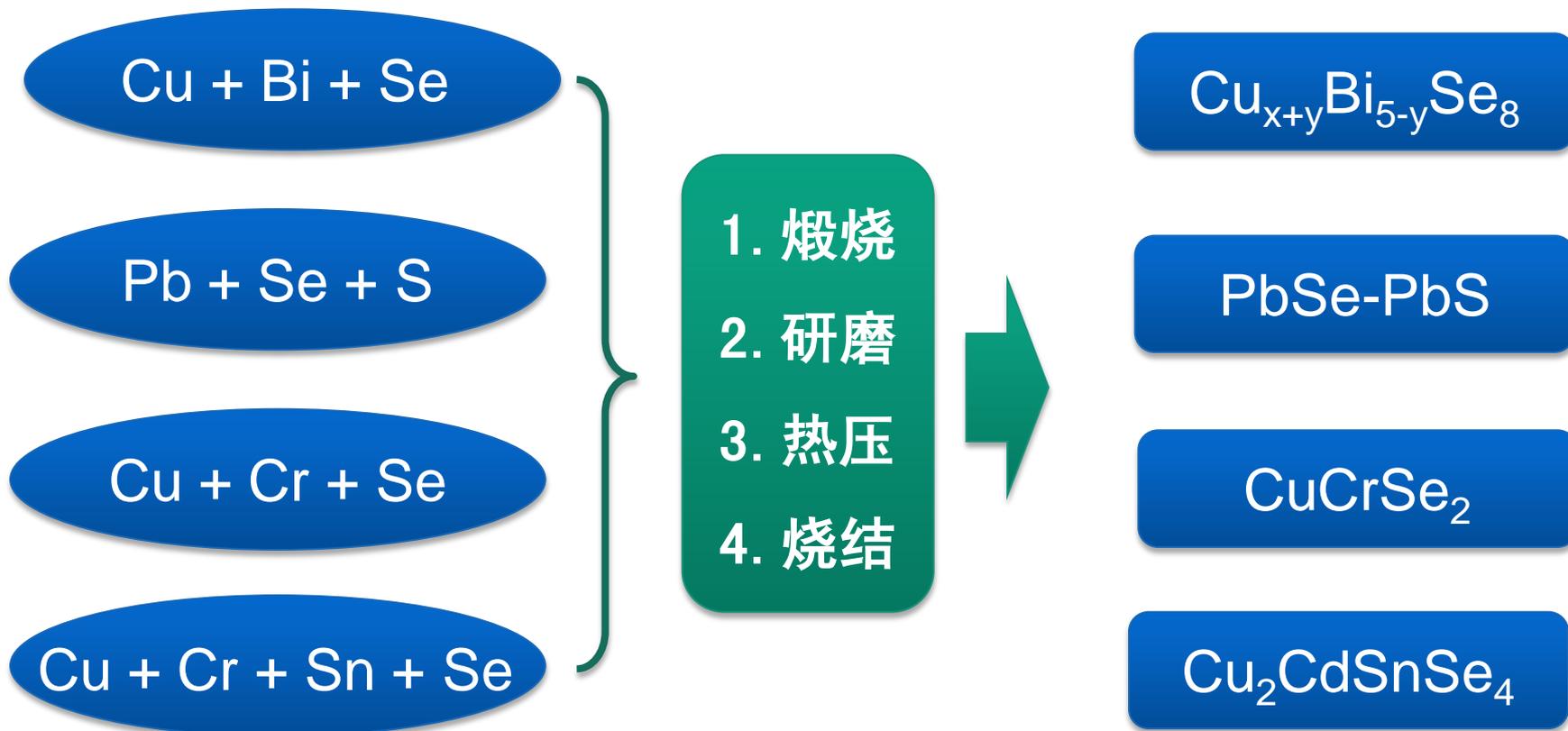


这种原位固相合成，方法简单，安全，低成本，易工业生产。



制陶法固相合成的应用

以单质为前驱物，制备热电材料

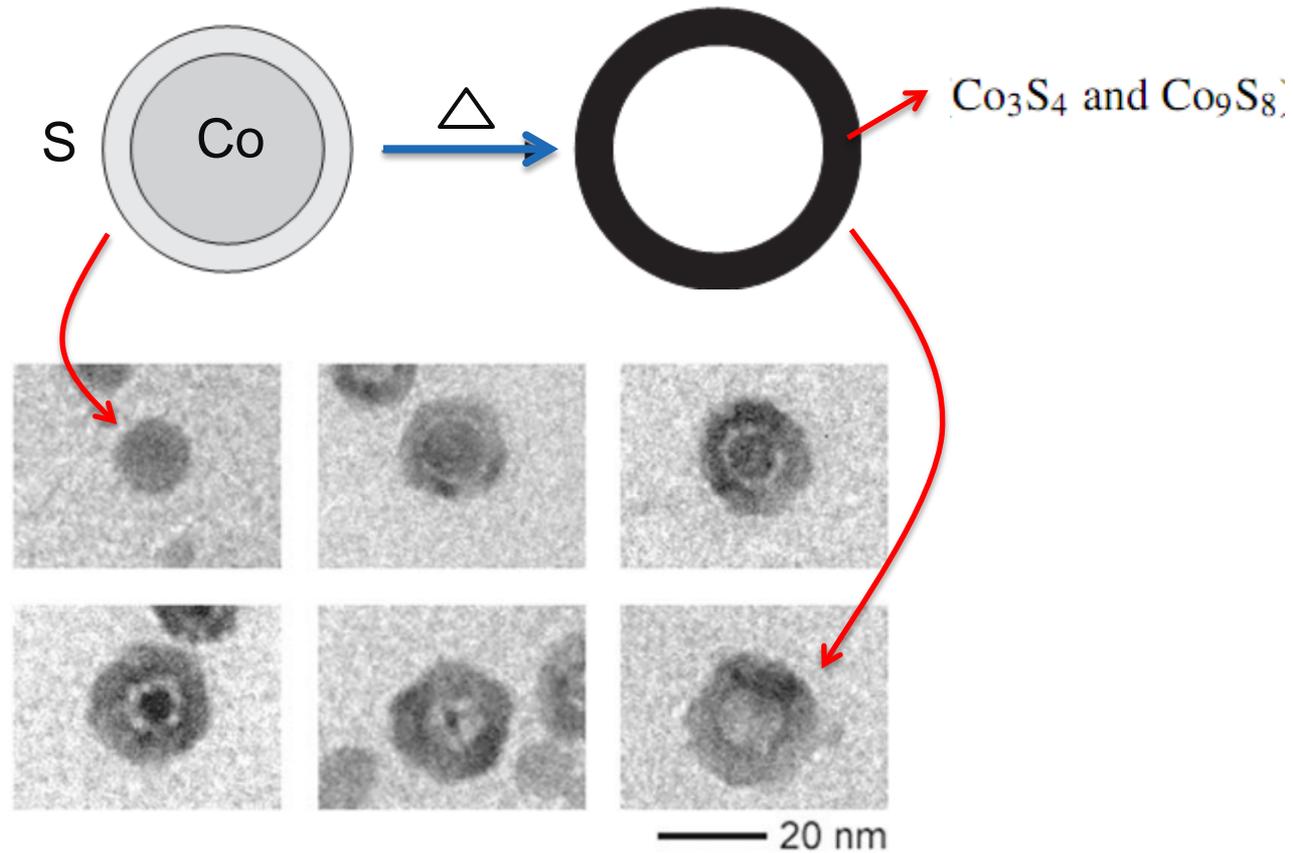




制陶法固相合成的应用

Kirdendall 效应：当反应物扩散速度不一样时，那么扩散较快的反应物将会产生空穴。

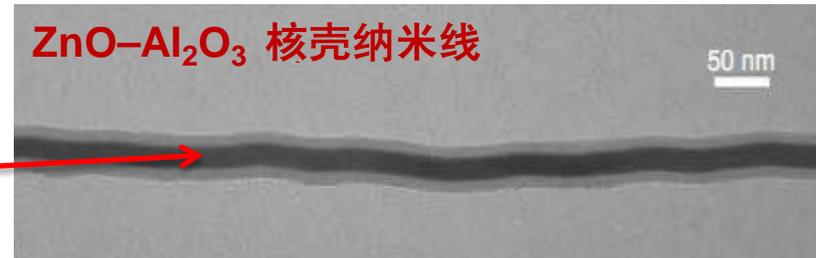
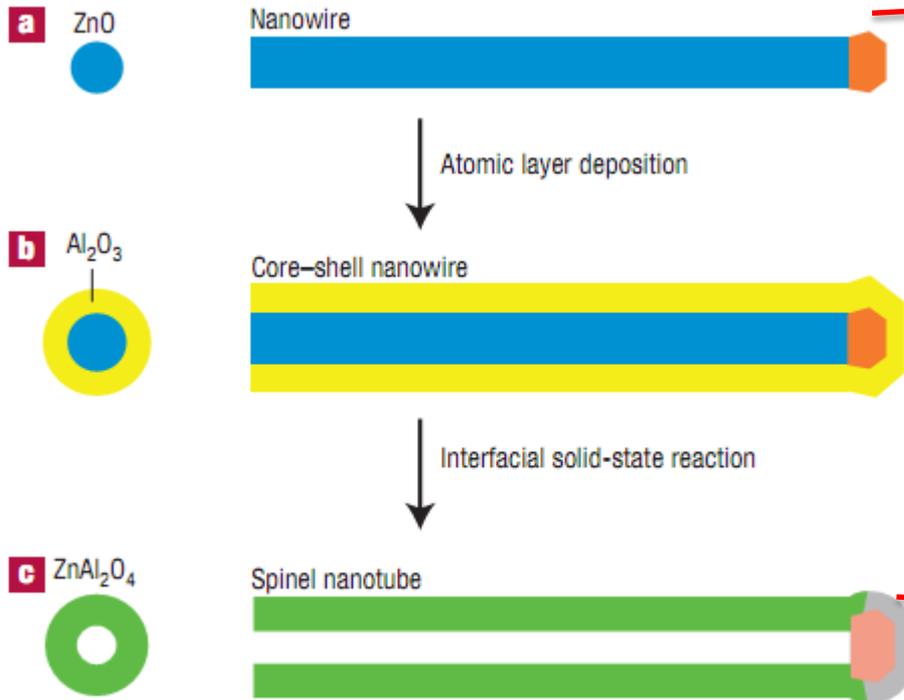
例如：殷亚东制备的硫化钴空心纳米颗粒，钴的扩散比硫快。



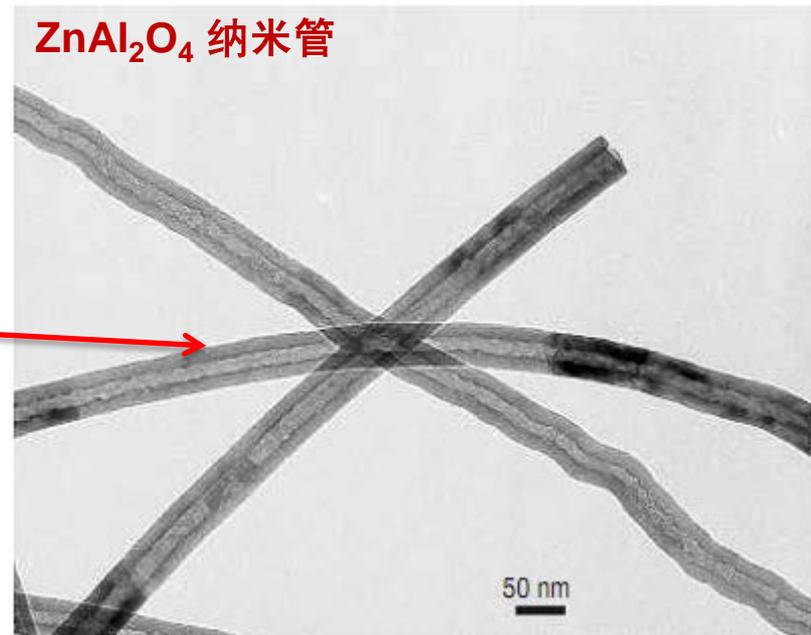


制陶法固相合成的应用

ZnAl₂O₄ 纳米管的制备



calcining



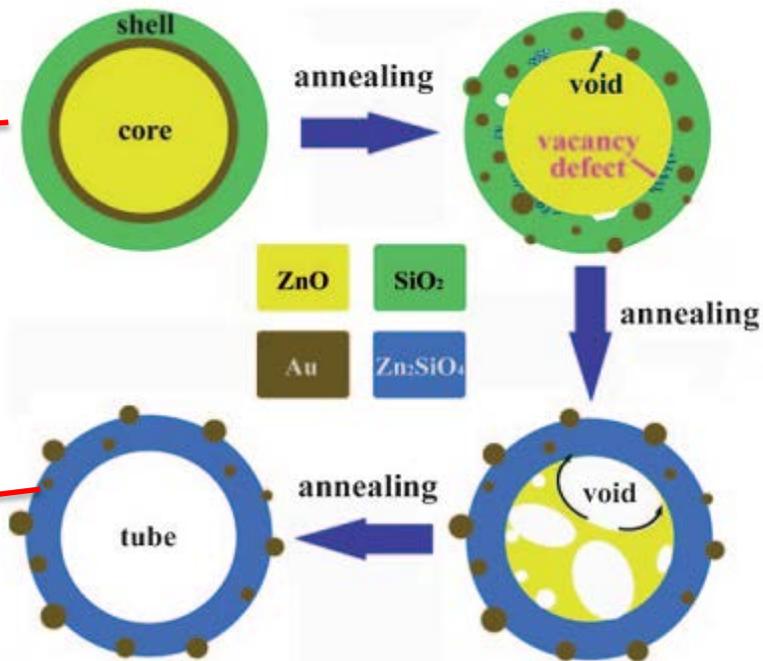
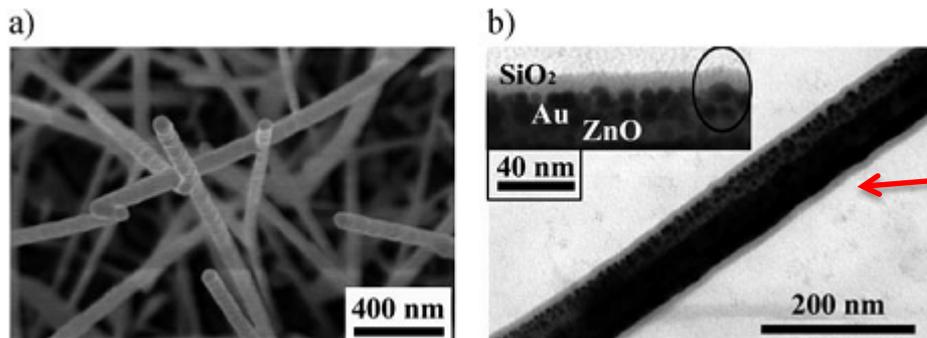
Nature 2006, 5, 627



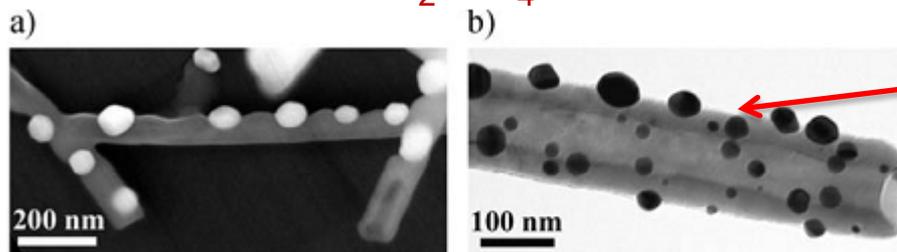
制陶法固相合成的应用

一步合成金负载 Zn_2SiO_4 纳米管

$ZnO-Au-SiO_2$



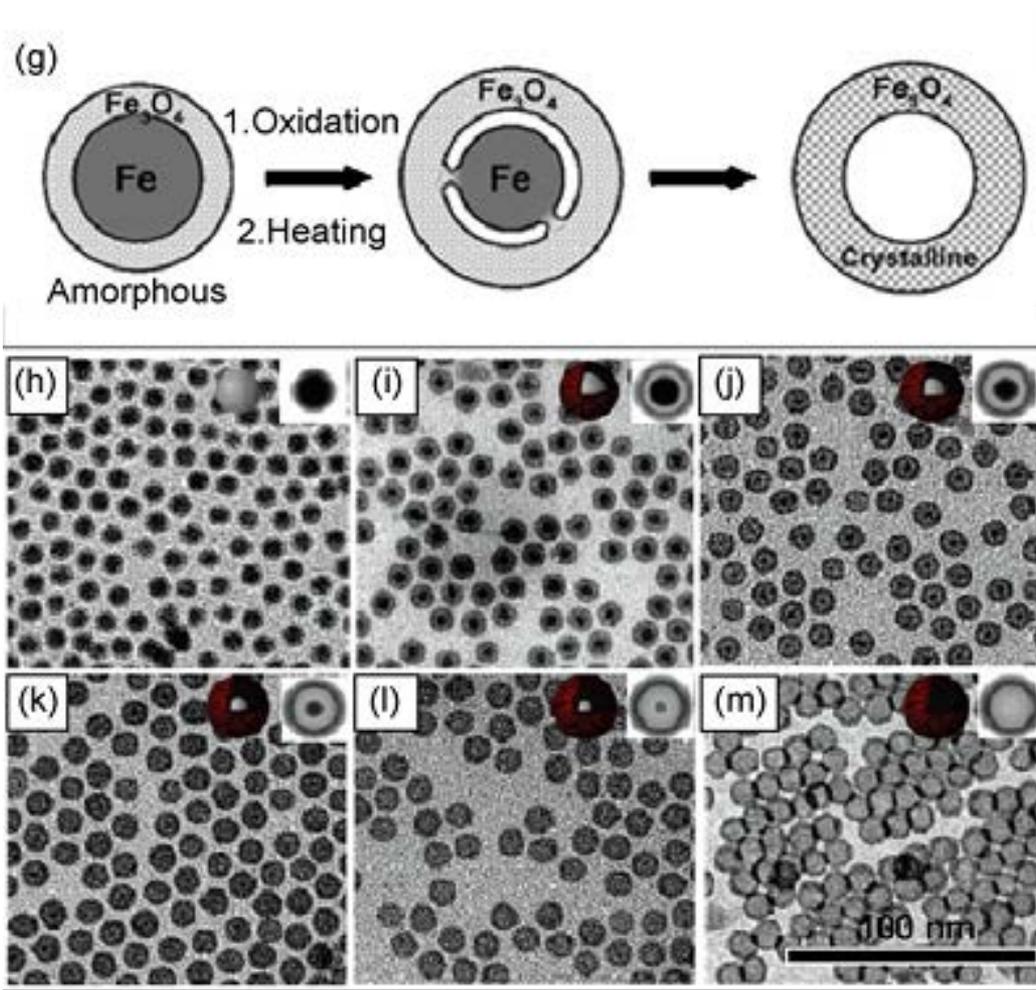
Zn_2SiO_4





制陶法固相合成的应用

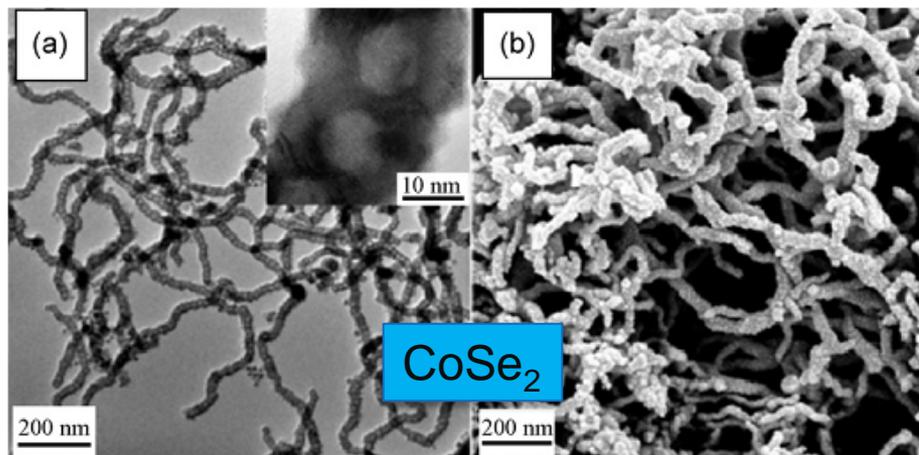
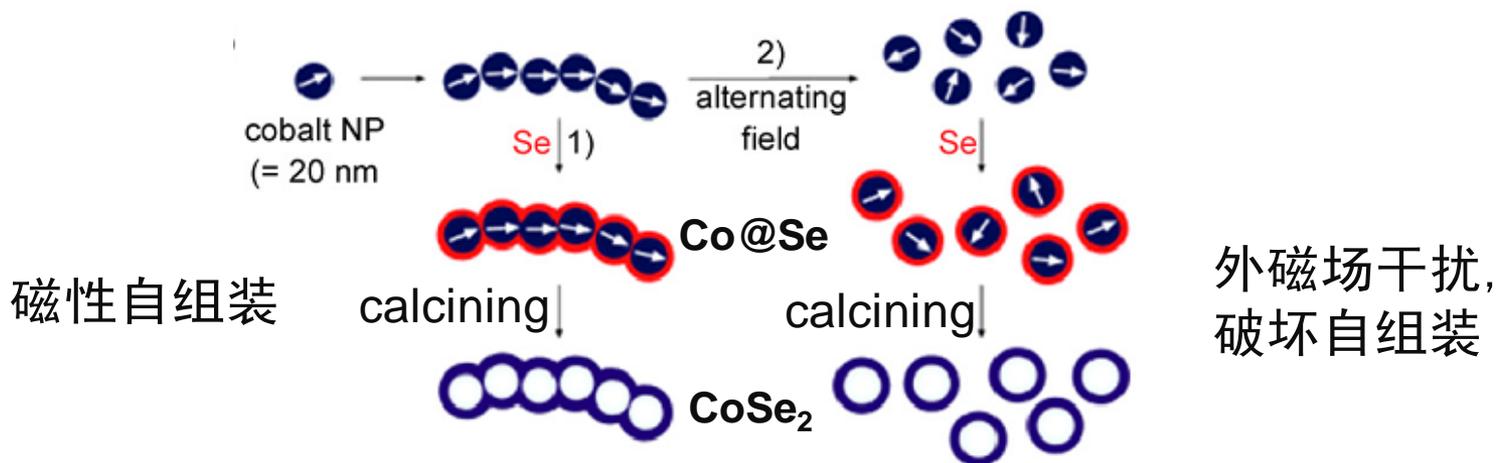
Fe₃O₄空心纳米微球的制备





制陶法固相合成的应用

链状 CoSe_2 空心纳米颗粒的制备





制陶法固相合成的应用

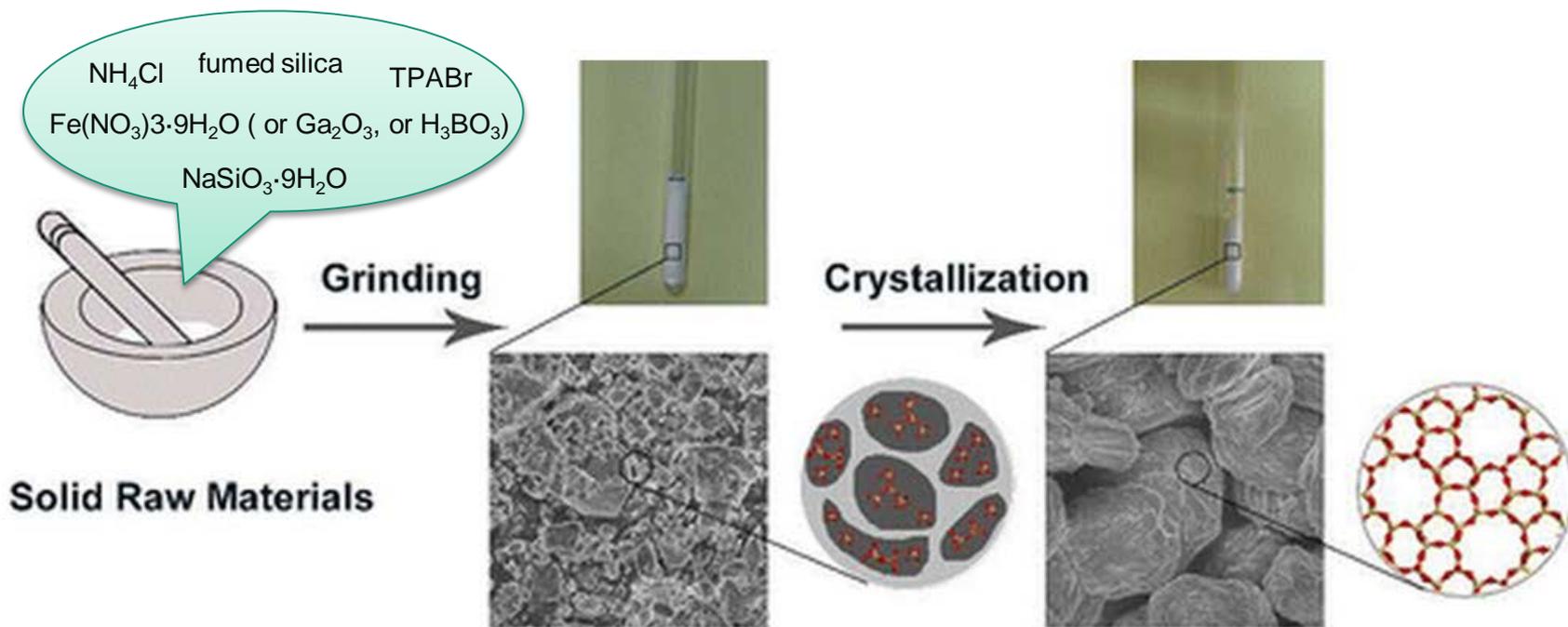
利用Kirdendall效应制备的其他具有空心结构的纳米材料

Applied methods	Hollow materials	Initial materials (templates)	Shape
Nanoscale-Kirkendall effect	Co ₃ S ₄ , Co ₉ S ₈ , CoSe	Co	Sphere
	Pt-CoO	Pt-Co	Yolk-shell
	Fe ₃ O ₄	Fe-Fe ₃ O ₄	Sphere
	γ-Fe ₂ O ₃	Fe	Sphere
	ZnAl ₂ O ₄	ZnO-Al ₂ O ₃	Tube
	CoSe ₂ , Co ₃ S ₄ , CoTe	Co	Necklace
	Ni ₂ P, Co ₂ P	Ni, Co	Sphere
	CeO ₂ -ZrO ₂	CeO ₂ -ZrO ₂	Sphere, box
	FePt-CoS ₂	FePt-Co	Yolk-shell
	FePt-Fe ₂ O ₃	FePt-Fe ₂ O ₃	Yolk-shell
	Au-Fe ₂ O ₃	Au-Fe ₂ O ₃	Yolk-shell
	Pt-Cu	Pt-Cu	Core-shell
	Cu _{2-x} Se	Cu ₂ O	Sphere
	CuO	Cu	Tube
	Ag-Ag ₂ Se, Ag ₂ Se	Ag	Sphere, tube
	PbS, Pb-PbS, Pb-Ag	Pb	Sphere
	CdS	Cd	Sphere
	Co ₃ S ₄	Co(CO ₃) _{0.35} Cl _{0.20} (OH) _{1.10}	Tube
	ZnS	ZnO	Sphere
	ZnO	Zn	Sphere
Fe	Fe	Box, frame	
Fe-phosphide	Fe ₃ O ₄ , α-Fe ₂ O ₃	Sphere, box	
Mn-phosphide	MnO	Sphere, multi-pods	



制陶法固相合成的应用

沸石的制备

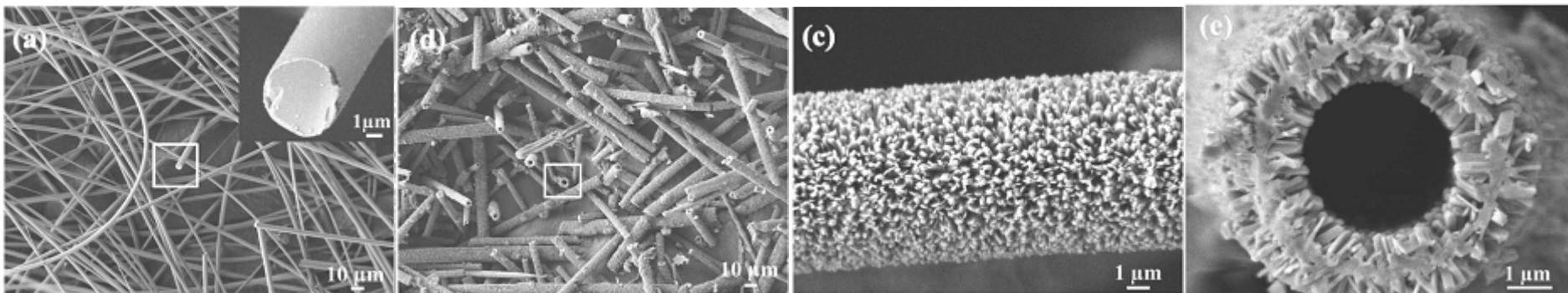
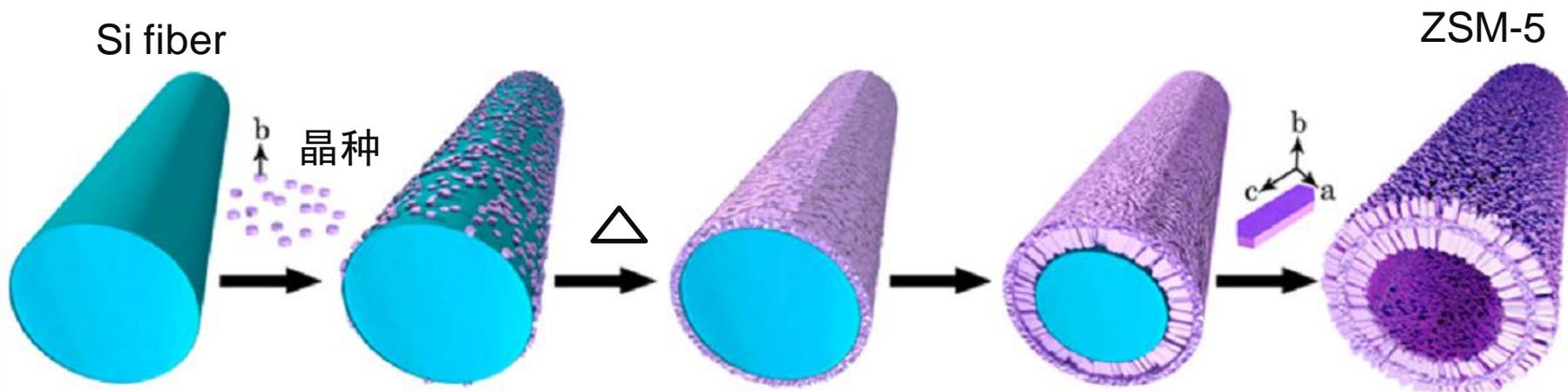


与传统方法相比，不需要溶剂，产率高，因而环保，节能，成本低



制陶法固相合成的应用

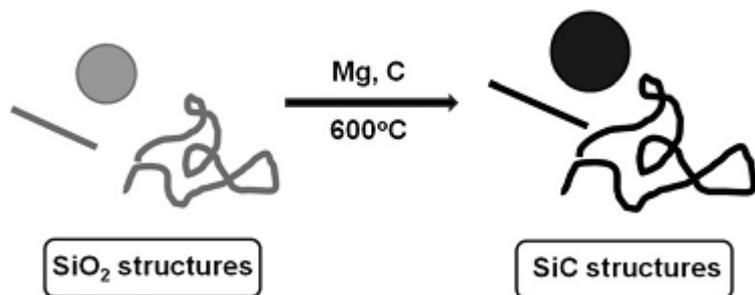
ZSM-5沸石空心纤维的制备





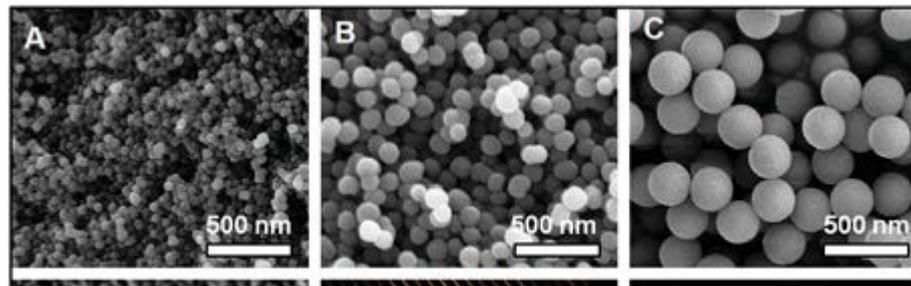
制陶法固相合成的应用

SiC纳米颗粒和纳米线的制备



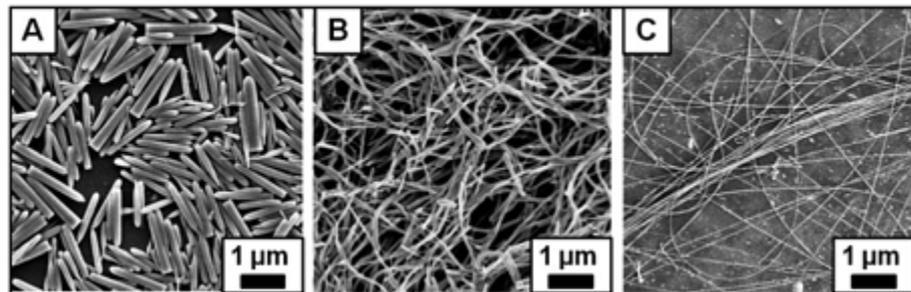
SiO_2 可以通过溶胶-凝胶法大量制备，并且形貌可控，因而可用该方法大量制备形貌可控的SiC纳米材料。

SiC纳米颗粒



SiC纳米棒

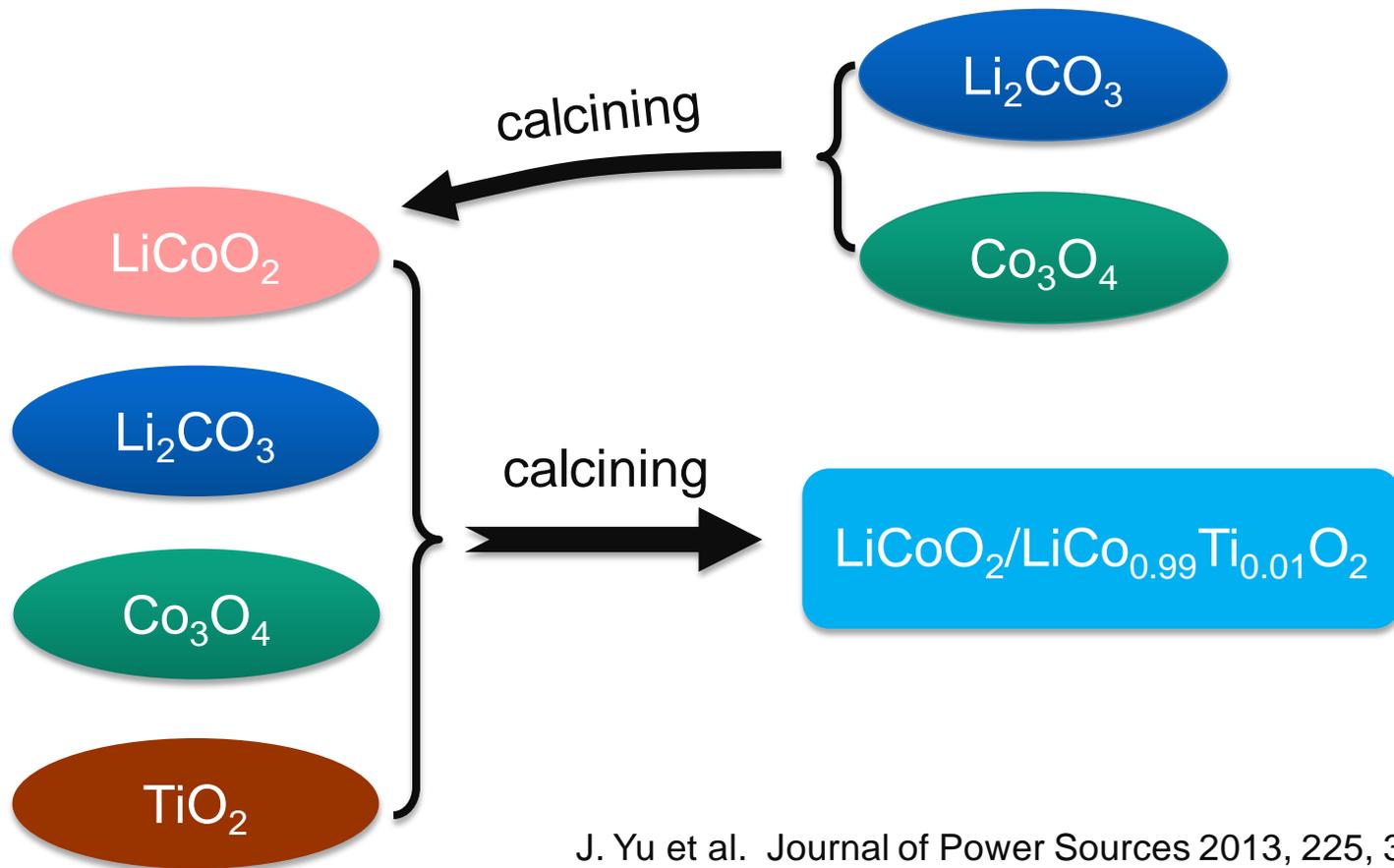
SiC纳米线





制陶法固相合成的应用

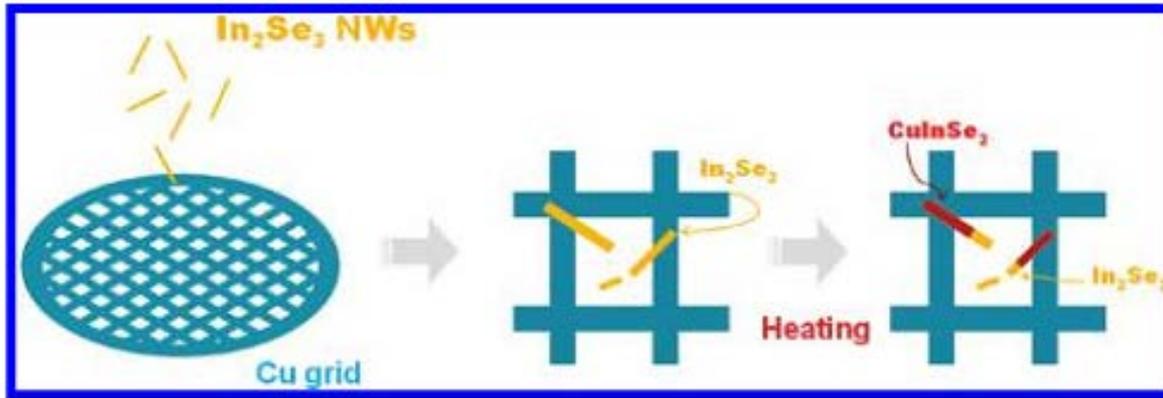
制备 $\text{LiCoO}_2/\text{LiCo}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$ 复合材料，一种锂电阴极材料





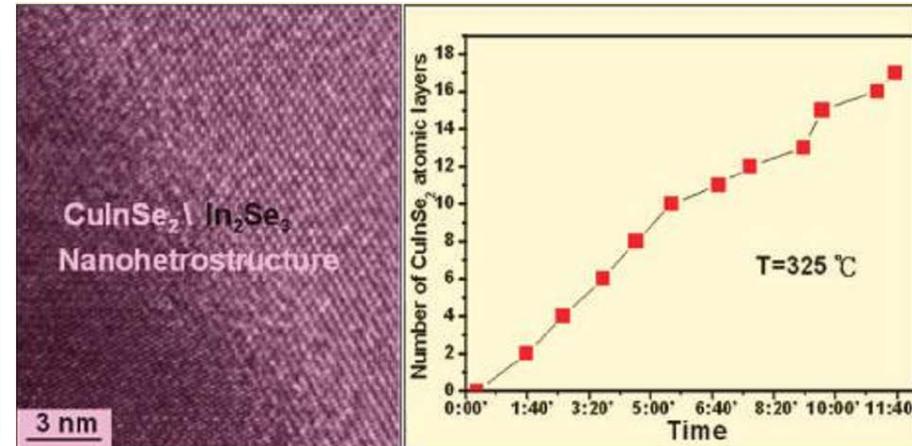
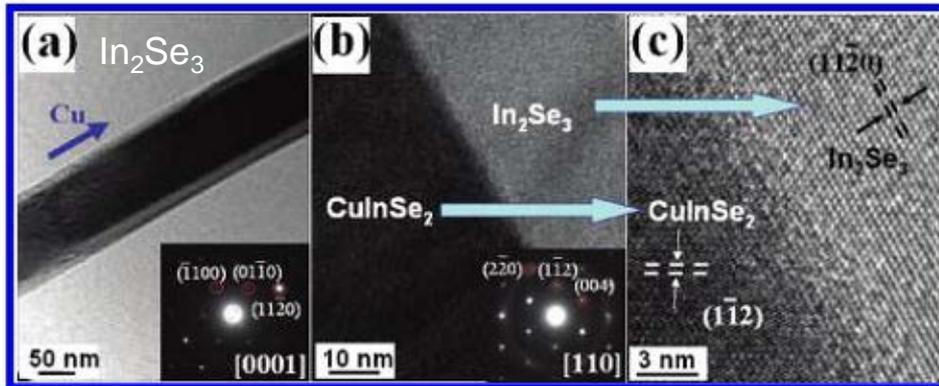
制陶法固相合成的应用

In₂Se₃/CuInSe₂ 异质结纳米材料的制备



Nano Lett. 2011, 11, 4348–4351

In₂Se₃/CuInSe₂ 异质结
纳米材料在太阳能电池
领域有潜在的应用前景

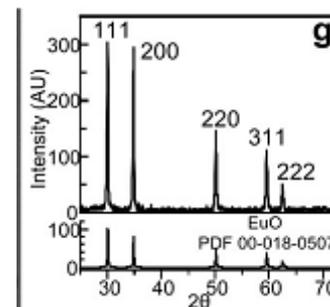
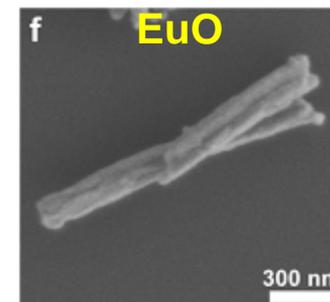
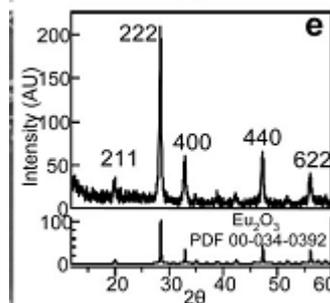
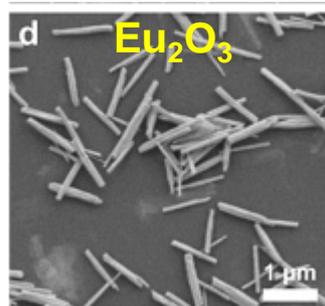
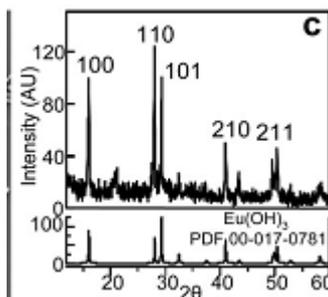
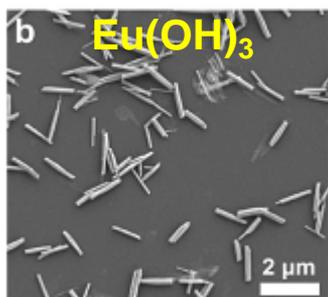
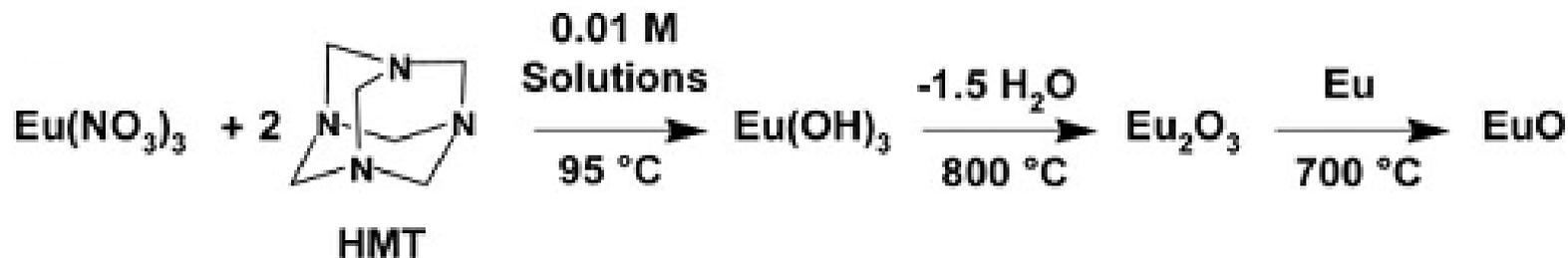


CuInSe₂的厚度可以精确的控制



制陶法固相合成的应用

铁磁半导体 EuO的固相合成



EuO具有低带隙(1.1 eV)低居里温度($T_c=69\text{K}$)等优点, 在非易失性的电路和快速数据存储领域具有潜在的应用,



制陶法固相合成的应用

制备N的二元和三元化合物

简单通用



GaN, AlN, BN

TiN, ZrN, VN, NbN, TaN, CrN

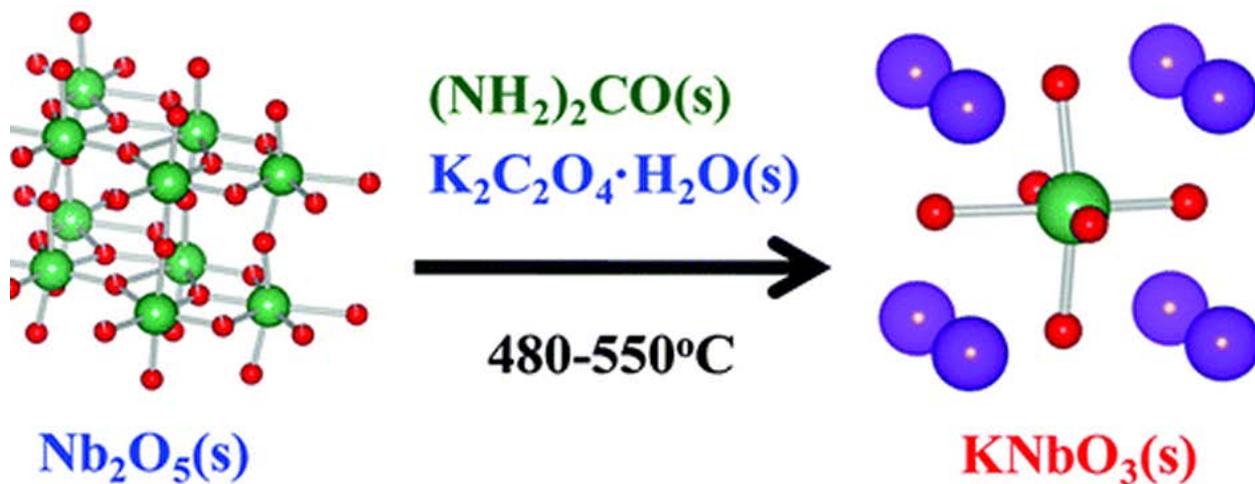
CeN, EuN, GdN, YbN, ErN, SmN

X=Ga, Zn, Cu, Cr, Sn, etc.



低热固相合成的应用

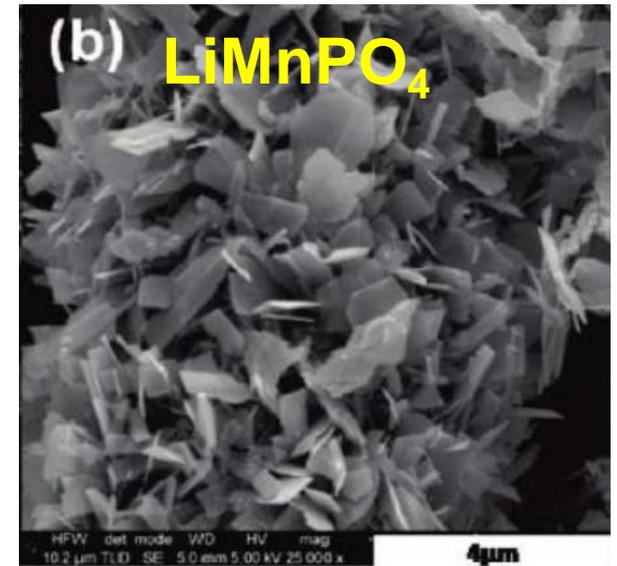
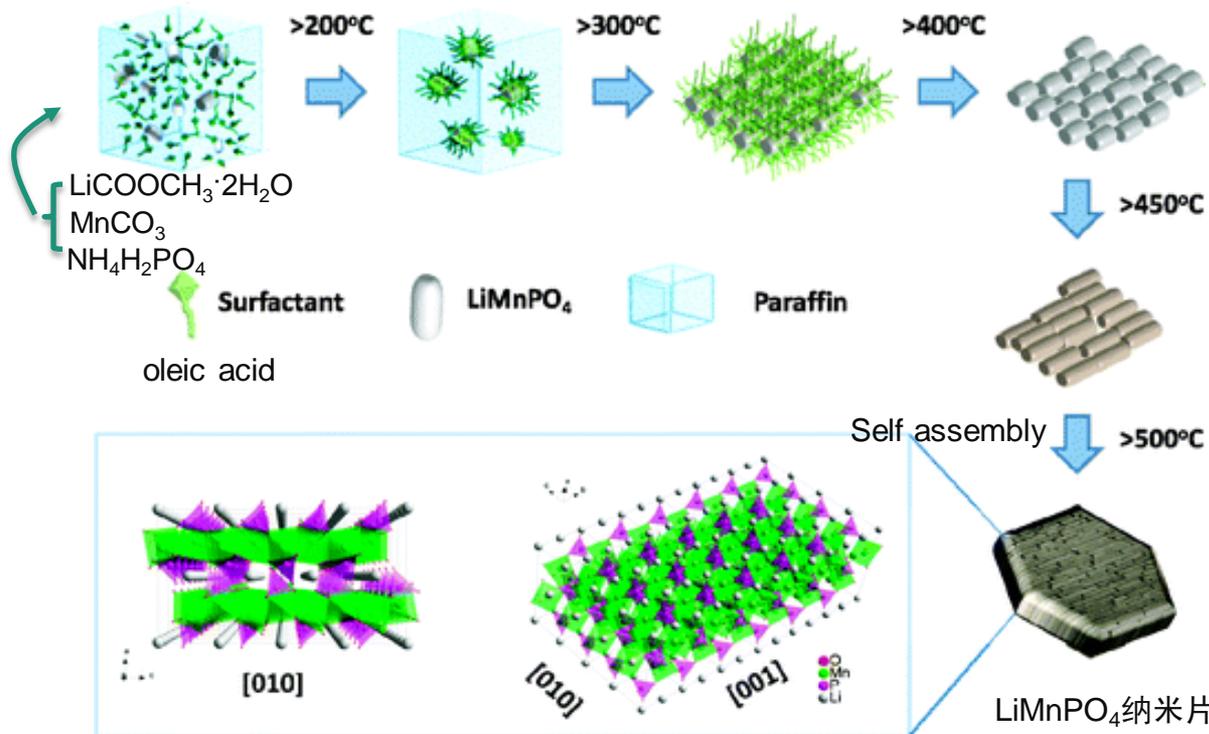
钙钛矿型 KNbO_3 的制备





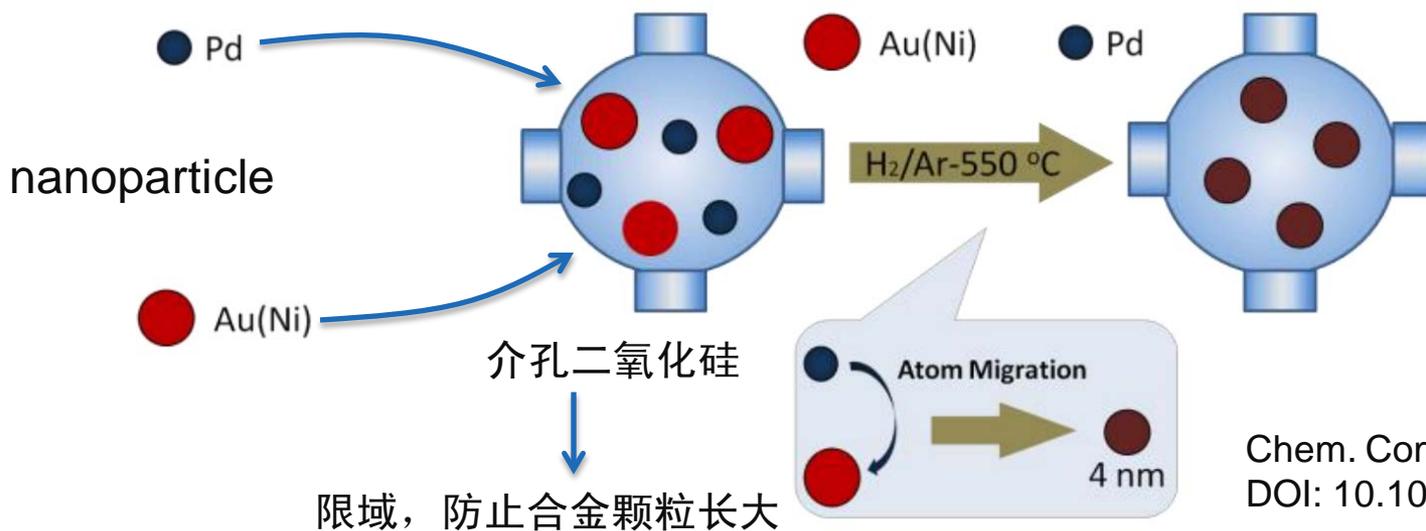
低热固相合成的应用

助溶剂辅助制备锂电池负极材料LiMnPO₄纳米片

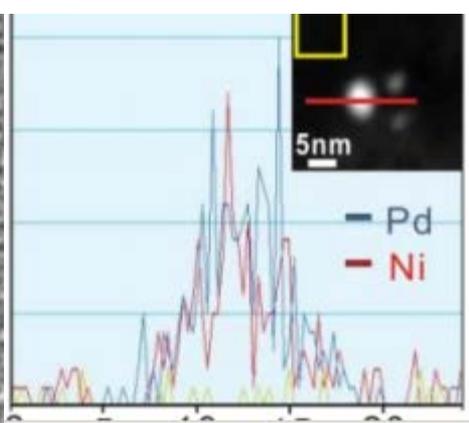
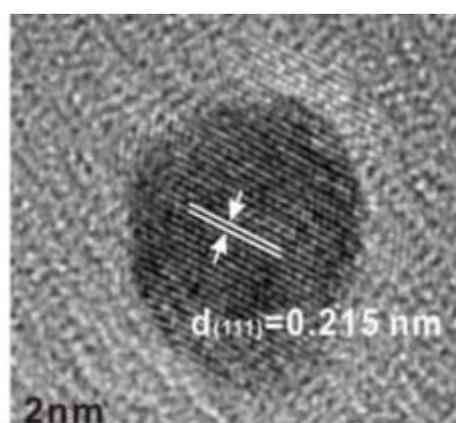
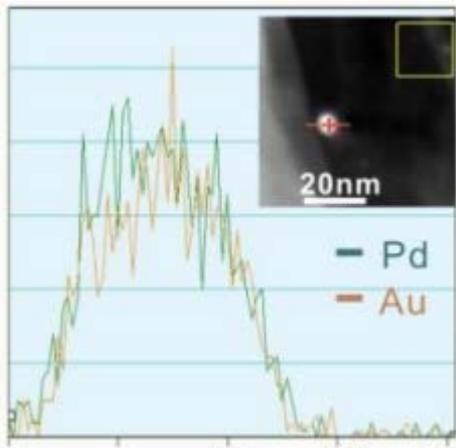
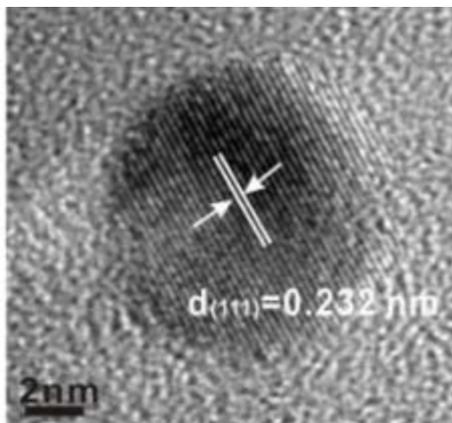




小于5nm Au-Pd和Ni-Pd合金纳米颗粒的制备



Chem. Commun., 2013,
DOI: 10.1039/C3CC46289G





自蔓延固相合成

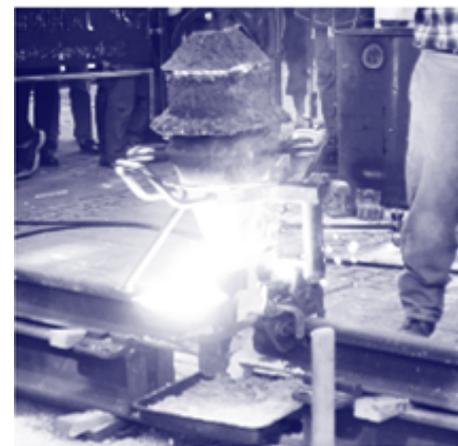
所谓**自蔓延高温固相合成 (SHS)**是利用反应物之间反应释放的能量来维持反应的进行。

优点:

能量得到充分利用; 产品纯度高 (因为SHS能产生1500-4000°C高温使其中大量杂质蒸发而除去);

速度快, 产量高 (因为反应传播速度可达0.1-15cm / s, 大大高于常规合成方法);

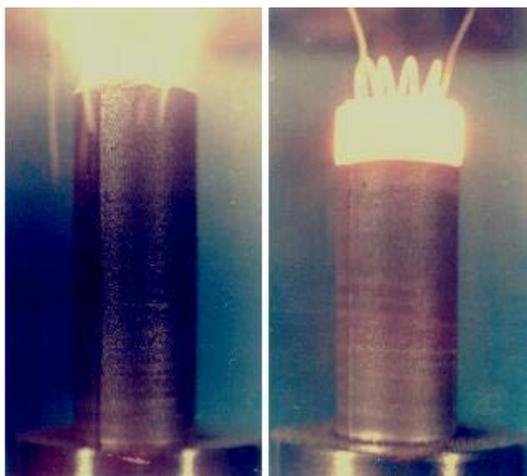
生成物中缺陷和非平衡相比较集中 (在反应过程中, 材料经历了很大的温度变化, 非常高的加热和冷却速率)。



经典铝热反应

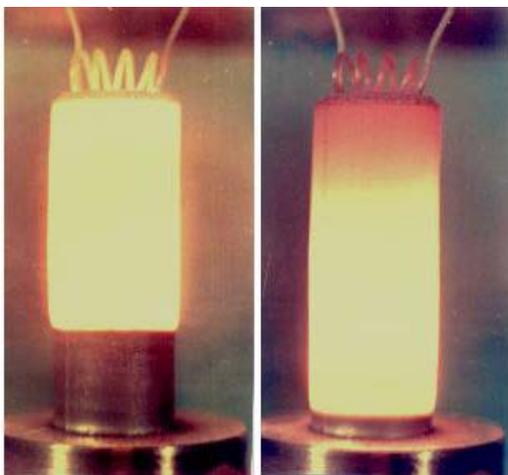


自蔓延固相合成



t=0s

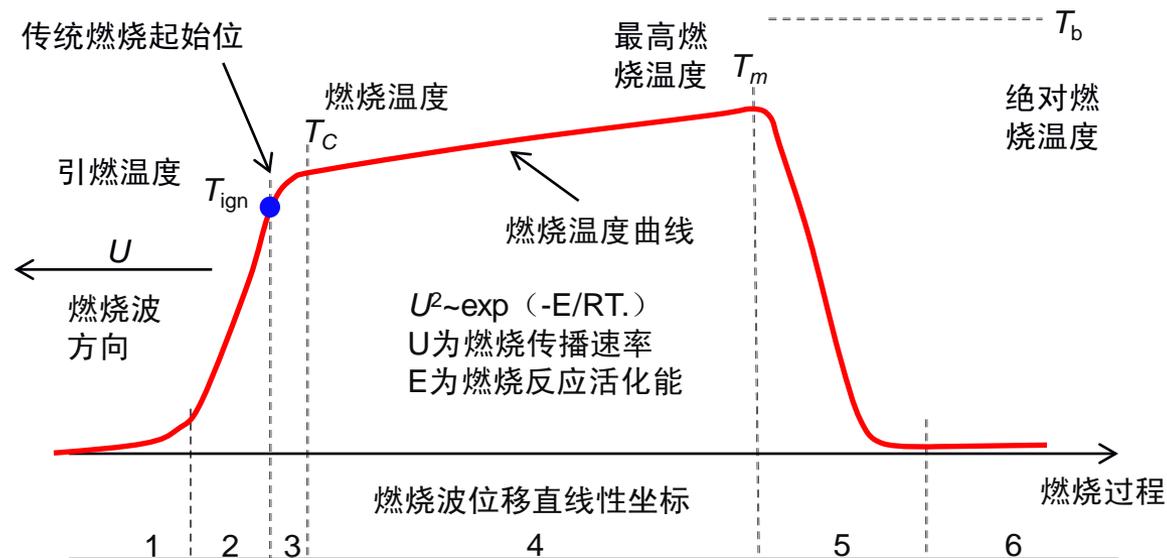
t=0.1s



t=2.7s

t=4.0s

典型的SHS过程图



1. 起始反应物
2. 热交换区
3. 燃烧反应
4. 化学与结构的二次转变
5. 燃烧产物, 降温
6. 最终产物



自蔓延固相合成

燃烧合成可分为三种类型：

固体火焰 由于固态反应受固态反应产物的阻碍，所以这种快速燃烧模式在当时被视作一种发现，被称为固体火焰。固体火焰指燃烧产物、中间产物和燃烧组元均以固态形式存在。并且不存在液相和气相的中间过程。

（如Ti+B体系燃烧）

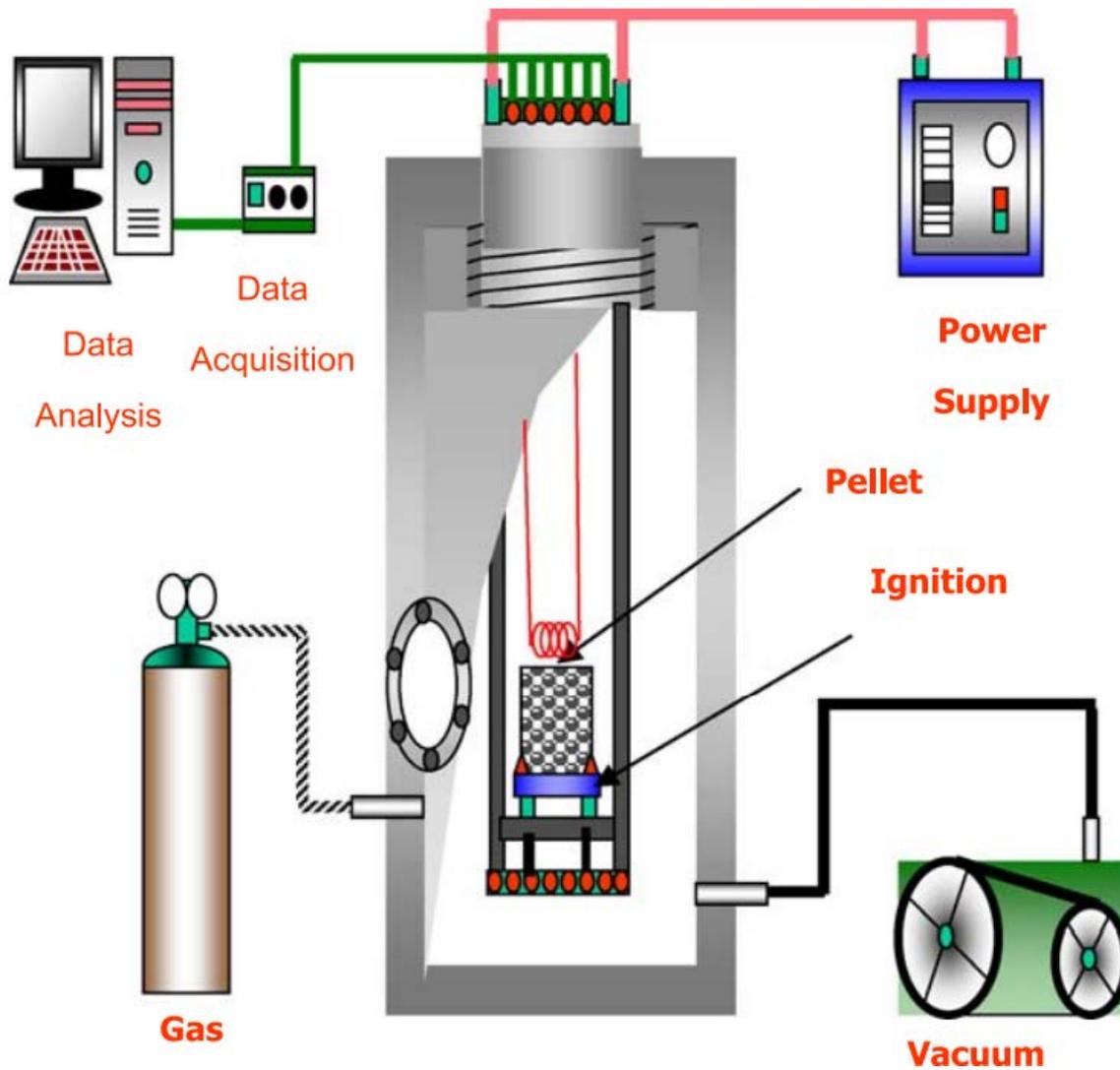
准固体火焰 是指反应组元和最终产物均为固体，但燃烧过程中组元和中间产物可为气体和液体。

渗透燃烧 是指多孔金属或非金属压坯与气体发生燃烧，气体通过孔隙渗入固体多孔压坯得到不断补充，产物为固体。



自蔓延固相合成

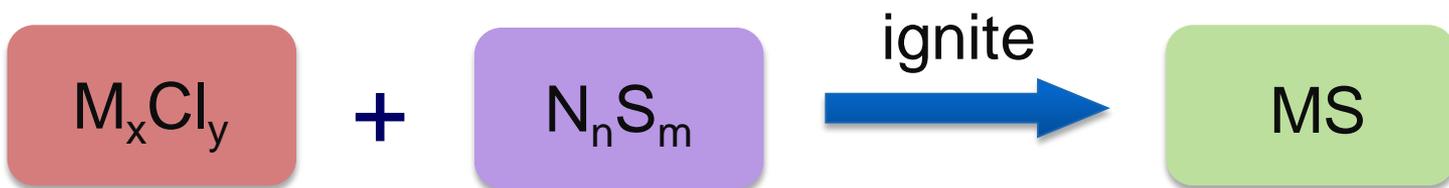
典型的SHS反应器





自蔓延固相合成的应用

金属硫化物耐火材料的制备



M: 过渡金属(V, VI)

N: 碱金属

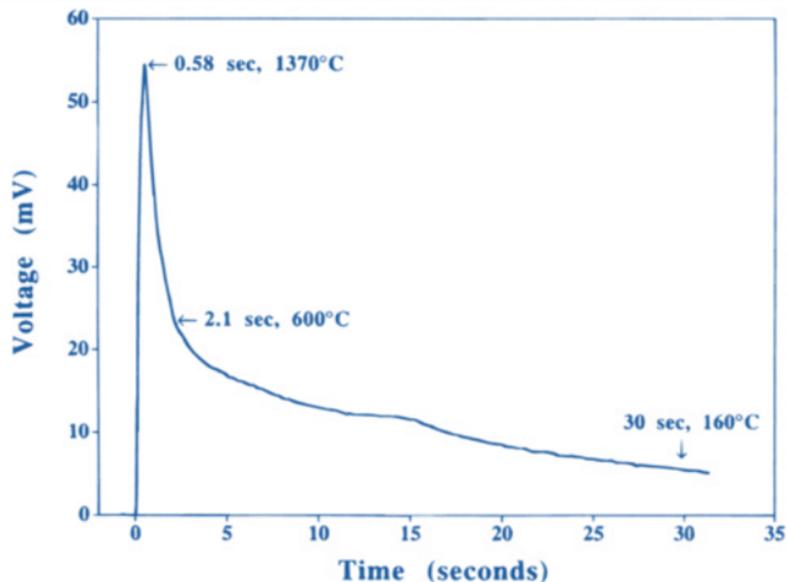
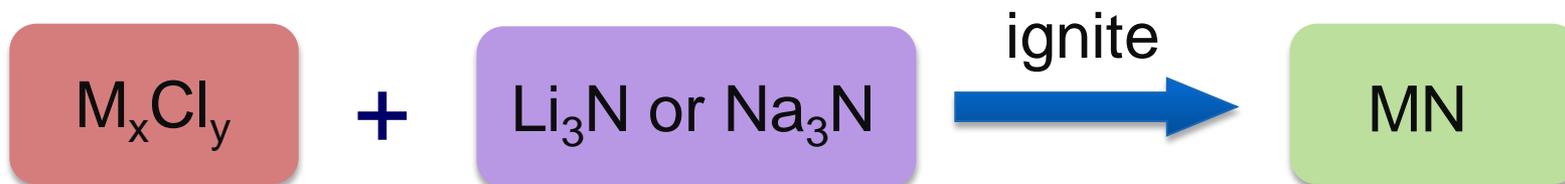
可以自燃或在低于100°C下引燃，反应剧烈，释放大量热量

一些重要的金属硫化物： MoS_2 ， WS_2 就可用该法大量制备



自蔓延固相合成的应用

金属氮化物耐火材料的制备



TiN, ZrN, HfN, NbN, TaN均可通过此法制备

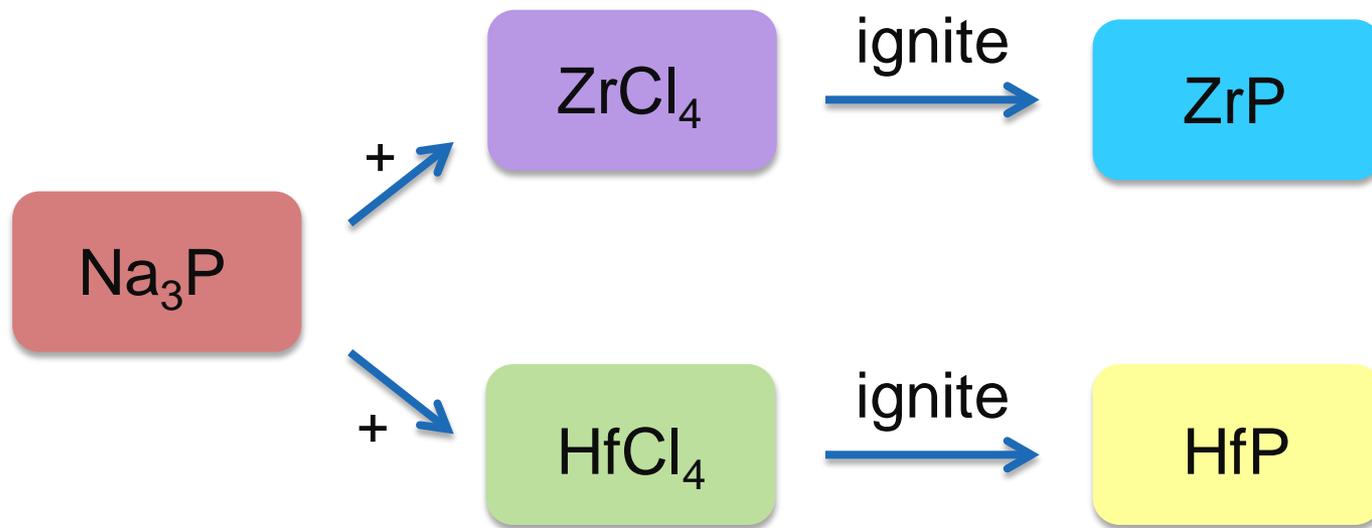
Inorg. Chem. 1994, 33, 5693-5700

ZrCl₄与Li₃N反应时的温度变化



自蔓延固相合成的应用

化学惰性与超硬材料(ZrP、HfP)的制备



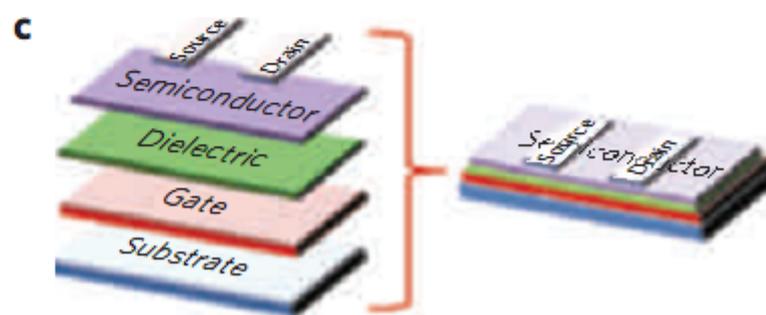
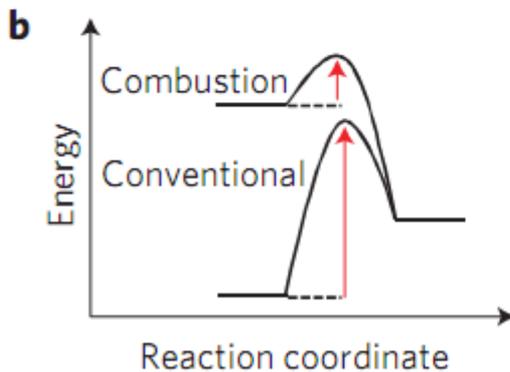
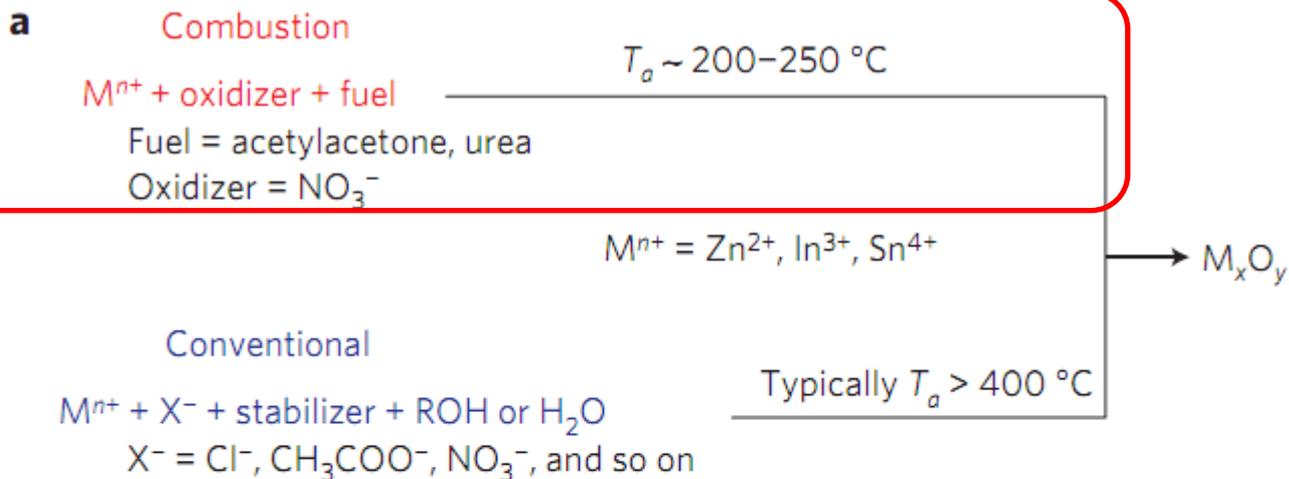


自蔓延固相合成的应用

自蔓延合成法制备金属氧化物薄膜电极器件

优点:

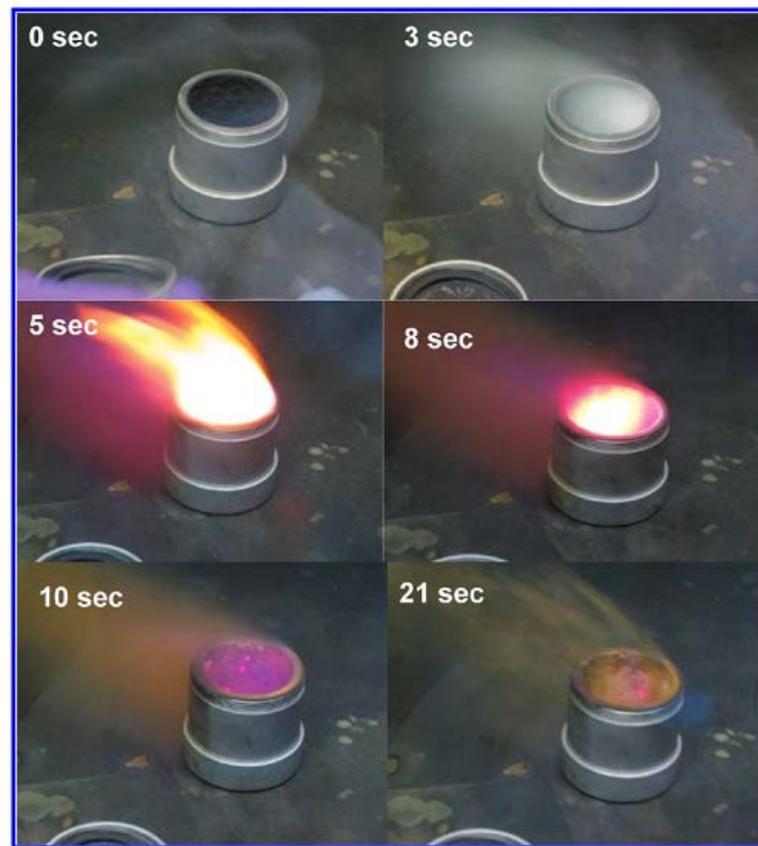
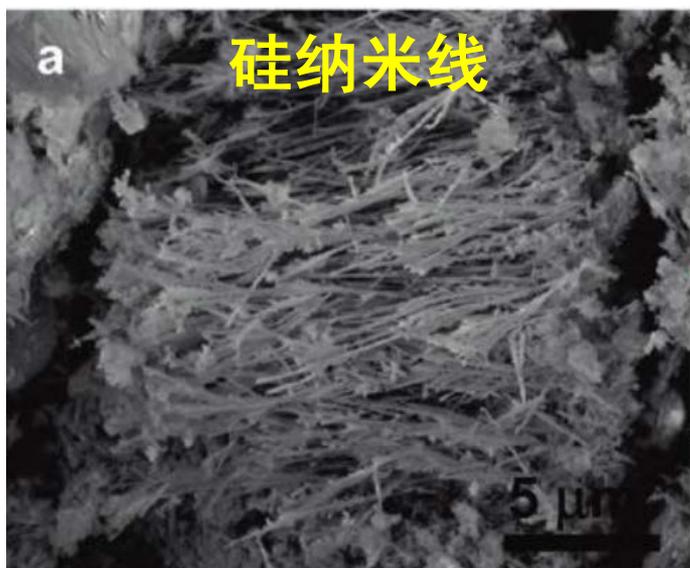
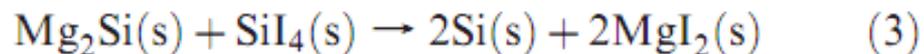
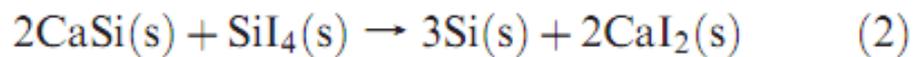
- ✓ 性能提升
- ✓ 温度降低
- ✓ 可大规模制备





自蔓延固相合成的应用

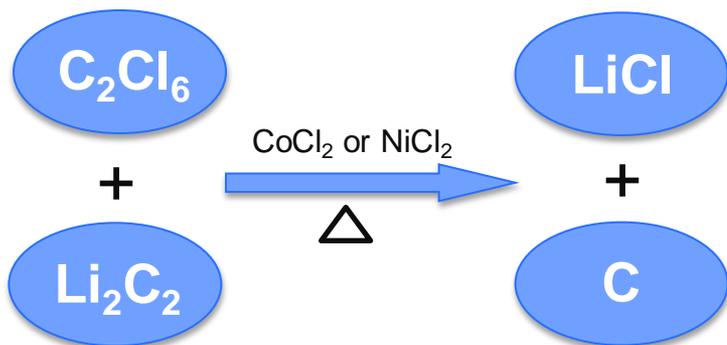
自蔓延固相法制备高纯硅纳米材料





自蔓延固相合成的应用

碳纳米管的制备



该反应为放热反应，在少量催化剂下，只要加热引发即可进行后续反应，不需要提供额外的热量





自蔓延固相合成的应用

这是我国某个企业采用SHS法生产陶瓷管





机械化学合成法

机械化学合成法的制备无机材料要追溯到1820年，法拉第将AgCl和Zn，Cu，Sn或Fe在一起研磨时得到Ag单质。后来用球磨仪的广泛应用，以及**机械合金化法**的出现，使机械化学合成法得以快速的发展。用球磨仪研磨，可以**降低颗粒尺寸和晶粒尺寸**，产物常常是纳米颗粒或无定形相，提供自上而下的方法（top-down）来合成纳米材料。而结晶化的产品可通过烧结或热压得到。



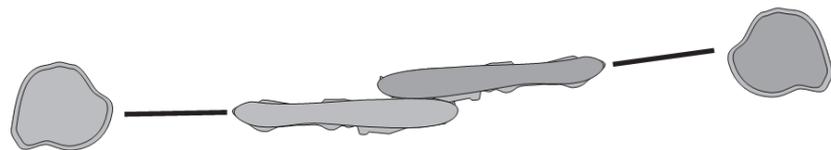
机械化学合成法

除了陶瓷法（ceramic method）降低反应物颗粒大小，提高反应温度来提高扩散系数，还可以**增加反应物之间的压力，或摩擦力。**

机械化学合成法就是将反应物粉末，放到研磨设备（球磨机）中研磨(提供高压脉冲)，发生反应。研磨过程中，使得反应物之间充分接触，及时**打磨颗粒表面**，继续反应。**机械搅拌产生的压力**，克服任何成键所需的热力学能垒。

例如： $4\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{Fe}(\text{s}) \rightarrow 3\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$

在 N_2 气氛下， 50°C ，3h就反应完全



摩擦处出表面反应产物，
暴露未反应物表面

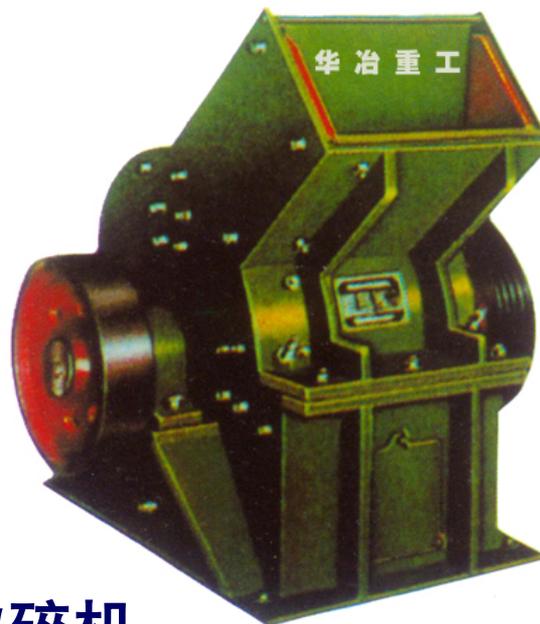
常用的机械研磨设备



行星式球磨机



破碎机



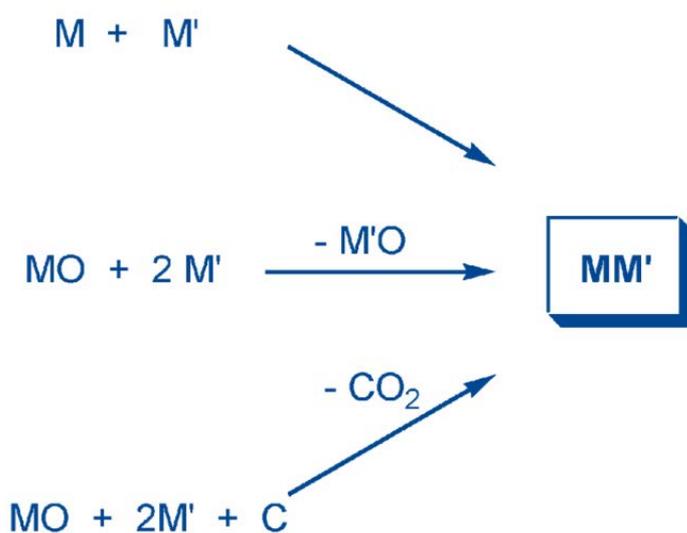
搅拌磨





机械化学合成法的应用

制备合金:



单质直接球磨: Cu-Co, Fe-Mo, Mn-Al, 以及含硼合金: Ni-Nb-B, Ti-Al-B。

为了防止氧化, 反应在惰性气体下进行, 并需要较长时间的研磨 (24-300h)

金属氧化物与金属单质反应:

如 $TiO_2 + Mg \rightarrow TiMg$, $PbO + Te \rightarrow PbTe$,

使用还原剂还原金属氧化物: 石墨与CuO, ZnO, PbO反应得到黄铜

Powder Metall. Met. Ceram., 2008, 47, 546–556.

Mater. Sci. Forum, 2009, 618–619, 517–520.

J. Alloys Compd., 2009, 483, 275–278.

Adv. Mater. Res.(Zuerich, Switzerland), 2010, 83–86, 36–40.

Mater. Sci. Forum, 2000, 343–346, 641–646.

Acta Phys. Pol., A, 2002, 102, 253–258.

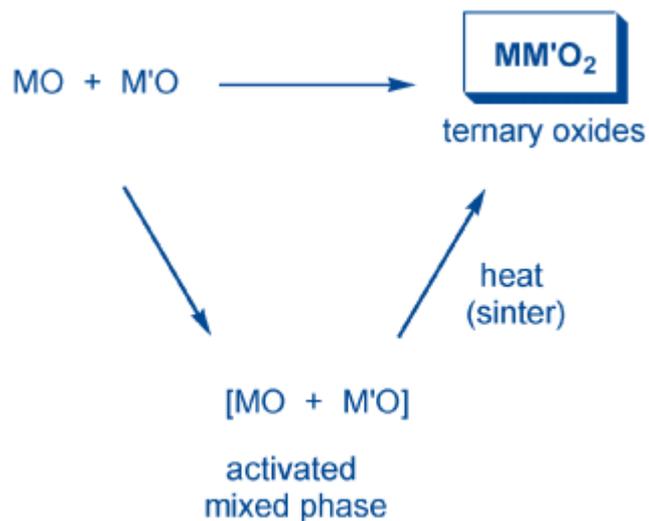
J. Magn. Mater., 1995, 140–144, 49–50.

J. Alloys Compd., 2009, 483, 86–88.



机械化学合成法的应用

氧化物的制备



1、直接将反应物研磨得到产物。

该法已制备出大量材料，如：

钒酸盐： $CrVO_4$ ， $LaVO_4$ ，

钙钛矿： $LaCrO_3$ ， $LaMnO_3$ ， $PbTiO_3$

尖晶石： $MnFe_2O_4$ ， $ZnFe_2O_4$ ， $NiFe_2O_4$

与制备合金不同，不怕氧化，可在空气气氛下进行研磨时间短（2-24h）

J. Am. Ceram. Soc., 2007, 90, 287–290.

Cryst. Res. Technol., 2006, 41, 1076–1081.

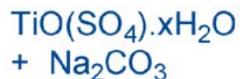
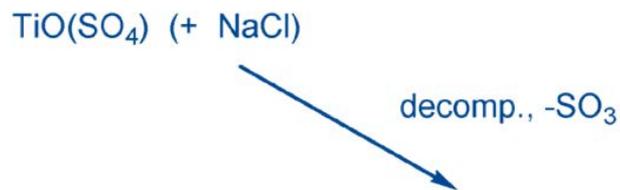
Ceram. Int., 2009, 35, 1151–1157.

Solid State Comm., 2005, 136, 621–626.



机械化学合成法的应用

氧化物的制备



2、增加热力学驱动力

加入还原性金属，降低研磨时间：

例如制备 $FeTiO_3$ 和 $FeTiO_4$ 加入Ti，

制备 $ZnFe_2O_4$ 加入Zn， $FeAl_2O_4$ 加入Al

取代反应如， $ZnCl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow ZnO + CaCl_2$
类似的还有 ZrO_2 ， Cr_2O_3 ， $LaCoO_3$ ， Nb_2O_5

3、碱金属或碱土金属的碳酸盐来将 I, II 主族金属引入到产物中，如：

$CaTiO_3$ ， $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ， $NaNbO_3$ 。

采用碳酸盐法能得到 $Ba_2ANb_5O_{15}$ (A=K, Na, Li)，

而用简单的混合法只能得到 $Bi_4TiO_3O_{12}$

Mater. Chem. Phys., 2008, 111, 341–345.

Rev. Adv. Mater. Sci., 2008, 18, 349–352.

Mater. Res. Bull., 2006, 41, 714–723.

Mater. Sci. Forum, 2007, 555, 279–284.

J. Aust. Ceram. Soc., 2000, 36, 15–19.

Mater. Trans., 2001, 42, 1623–1628.

J. Mater. Chem., 2009, 19, 8747–8754.

J. Alloys Compd., 2009, 469, 386–390;

Appl. Phys., 2008, 22, 2955–2961.

Mater. Sci., 2007, 42, 2399–2404.

J. Alloys Compd., 2009, 476, 894–902.

J. Alloys Compd., 2006, 424, 231–236.

Chem.–Eur. J., 2008, 14, 8830.

J. Am. Ceram. Soc., 2001, 84, 242–244.



机械化学合成法的应用

卤化物的制备



A = alkali metal; X = F, Cl



J. Power Sources, 2009, 187, 247–252.
Bull. Mater. Sci., 2008, 31, 987–993;
Mater. Trans., 2003, 44, 1457–1460.
Allg. Chem., 2009, 635, 265–270.
Mater. Sci. Eng., B: Adv. Funct.
Solid-State Mater., 2009, 162, 173–178.
Solid State Ion., 2008, 179, 605–610.
J. Phys. D: Appl. Phys., 2007, 40, 6020–6025.
J. Alloys Compd., 2003, 348, 214–219.
Ind. Eng. Chem. Res., 2001, 40, 4785–4788.
J. Am. Ceram. Soc., 2001, 84, 863–865111

通过 $AF+MF_2$ 反应得到 AMF_3 类化合物

A: 碱金属, M: 二价金属离子,
已成功的应用到 Na (M=Fe, Mn and Ni)
和 K (M=Mg, Zn, Mn, Ni, Cu, Co and Fe)
化合物的合成

同样一系列氯化物 $KMCl_3$ (M=Ti, Cr, Mn,
Fe, Co, Ni, Cu and Zn) 也同样可以得到。

机械法合成优良的离子导体也受到广泛的
关注,

如: $NaSn_2F_5$, $RbPbF_3$, and $Pb_{1-x}Sn_xF_2$.



机械化学合成法的应用

硫化物的制备



直接混合金属单质和单质硫

如：CdS, $Cd_xZn_{1-x}S$, FeS。

制备离子导体：如： $(Ag_2S)_x(Sb_2S_3)_{1-x}$

抗癌药物： As_4S_4

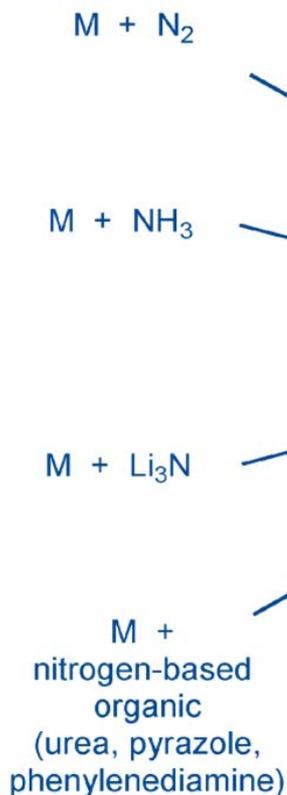
Mater. Lett., 2008, 62, 1014–1017.
Solid State Ion., 2008, 179, 1242–1245.
J. Solid State Chem., 1998, 138, 114–125.
Mater. Sci. Eng., B: Solid-State

Mater. Adv. Tech., 2007, 141, 8–15;
Solid State Ion., 2005, 176, 1271–1280;
Mater. Lett., 2009, 63, 1542–1544



机械化学合成法的应用

氮化物的制备



直接在氮气气氛下研磨金属单质:

TiN, ZrN, VN, NbN, CrN

在氨气气氛下研磨金属单质:

Mo₂N, GaN, BN, Si₃N₄

以Li₃N为氮源:

GaN, ZrN 以及含Li的化合物: LiNiN, Li₃FeN₂,
Li₇VN₅等氮的三元化合物

有机物为氮源: .

尿素+金属Ti制备TiN; 吡唑与铁单质制备Fe₃N,
苯二胺与Fe制备 Fe₂N₃

J. Alloys Compd., 2009, 479, 599–602.
J. Mater. Chem., 2002, 12, 3113–3116.
J. Alloys Compd., 2009, 482, L29–L31.
Mater. Sci. Eng. A, 1997, 226–228, 80–83.
J. Magn. Magn. Mater., 2003, 257, 95–99.

J. Mater. Sci., 1993, 28, 3463–3466.
Appl. Phys. Lett., 1991, 59, 1568–1569.
J. Mater. Chem., 1997, 7, 2265–2268.
J. Am. Ceram. Soc., 2007, 90, 3085–3090.
J. Alloys Compd., 2008, 464, 337–339.



低热固相合成

- ◆ 英国化学家 West 在其《固体化学及其应用》一书中所写。“在室温下经历一段合理时间，固体间一般并不能相互反应。欲使反应以显著速率发生，必须将它们加热至甚高温，通常是 $1000\text{—}1500^\circ\text{C}$ ”。
- ◆ 1993 年，美国化学家 Arthur Bellis 等人编写的“Teaching General Chemistry, A Materials Science Companion”中也指出：“很多固体合成是基于加热固体混合物试图获得具有一定计量比、颗粒度和理化性质均一的纯样品，这些反应依赖于原子或离子在固体内或颗粒间的扩散速率。固相中扩散比气、液相中扩散慢几个数量级，因此，要在合理的时间内完成反应，必须在高温下进行”。



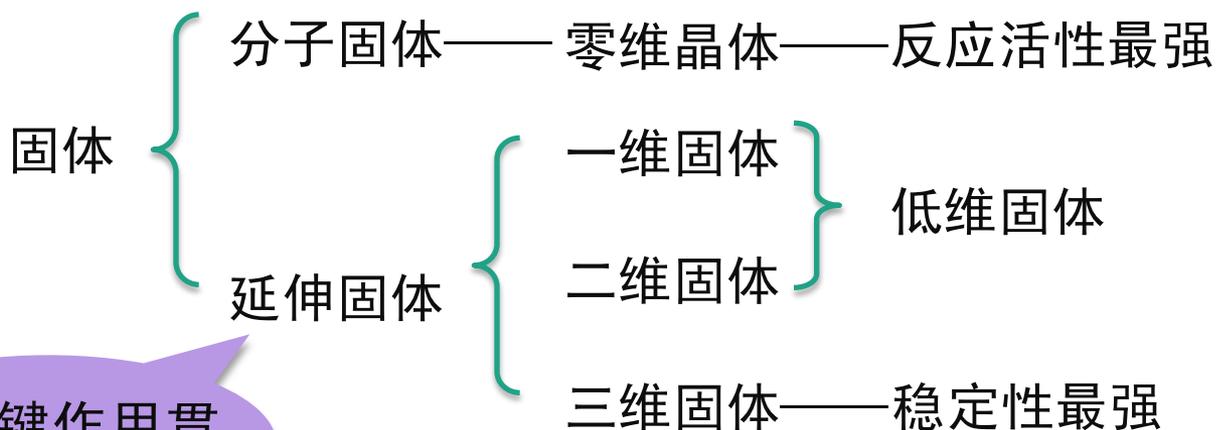
低热固相合成

但是，许多固相反应在低温条件下便可发生，而且研究低温固相反应并开发其合成应用价值的意义是不言而喻的。1993年Mallouk教授在Science上的评述中指出的：传统固相化学反应合成所得到的是热力学稳定的产物，而那些介稳中间物或动力学控制的化合物往往只能在较低温度下存在，它们在高温时分解或重组成热力学稳定产物。为了得到介稳态固相反应产物，扩大材料的选择范围，有必要降低固相反应温度。



低热固相合成

化学键作用仅在分子范围内有效



反应活性

化学键作用贯穿整个晶格



低热固相合成

例： 固体4—甲基苯胺与固体 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 按2:1摩尔比在室温(20°C)下混合，一旦接触，界面即刻变蓝，稍加研磨反应完全。该反应甚至在 0°C 同样瞬间变色。但在 CoCl_2 的水溶液中加入4—甲基苯胺(摩尔比同上)，无论是加热煮沸还是研磨、搅拌都不能使白色的4—甲基苯胺表面变蓝，即使在饱和的 CoCl_2 水溶液中也是如此。



低热固相合成

低温固相反应方法

- ❖ **直接反应法**：将两种或两种以上的反应物直接混合，即可发生反应。一般采用研磨等手段改善固-固接触，加快反应速度。为得到纳米晶产物，有时需要将产物在一定温度下煅烧处理。
- ❖ **氧化法**：通过低热固相反应，先得到还原性产物，再经过煅烧等手段氧化得到目标产物。
- ❖ **添加无机盐法**：在直接反应法的过程中添加无机盐（NaCl, KCl等）；无机盐不参与反应，不会改变反应过程以及产物，但是能够改变产物的晶型、形貌或颗粒大小。
- ❖ **添加表面活性剂法**：在直接反应法的过程中添加表面活性剂。



低热固相合成

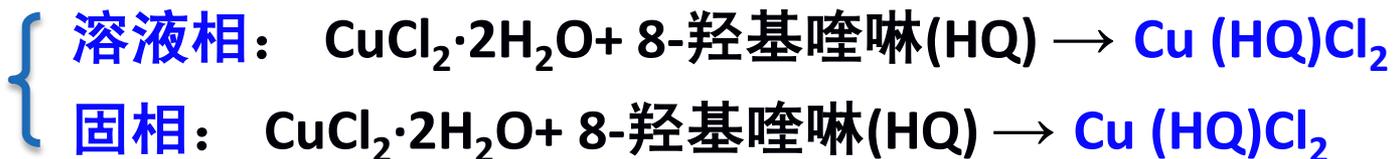
- ❖ **前驱体法**：首先通过低热固相反应法制备出不同于目标产物的前驱体，前驱体经煅烧等手段分解，得到目标产物。
- ❖ **配体法**：类似于前驱体法。首先通过低热固相反应法制备出不同于目标产物的配合物前驱体，再经过煅烧手段使前驱体分解，或用配位能力更强的其他配体夺取阳离子，得到目标产物。
- ❖ **粒子重排法**：是指在直接低热固相反应得到的纳米粒子，经过进一步处理实现有序排列，得到不同形貌的产物。



低热固相合成的应用

合成固配化合物

不易受反应物溶解度，产物溶解度的影响
可合成溶液相难以合成的特殊计量比的化合物



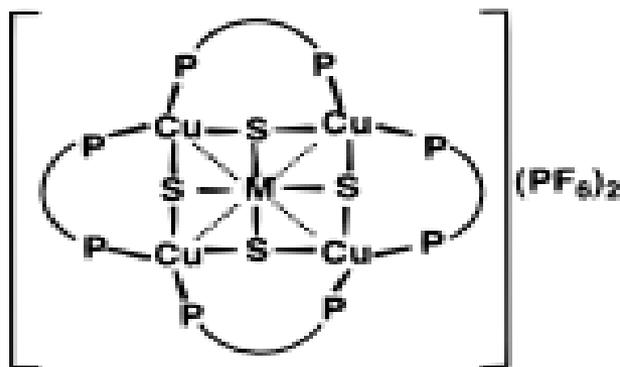


低热固相合成的应用

合成原子簇化合物



↓ 固态 110°C



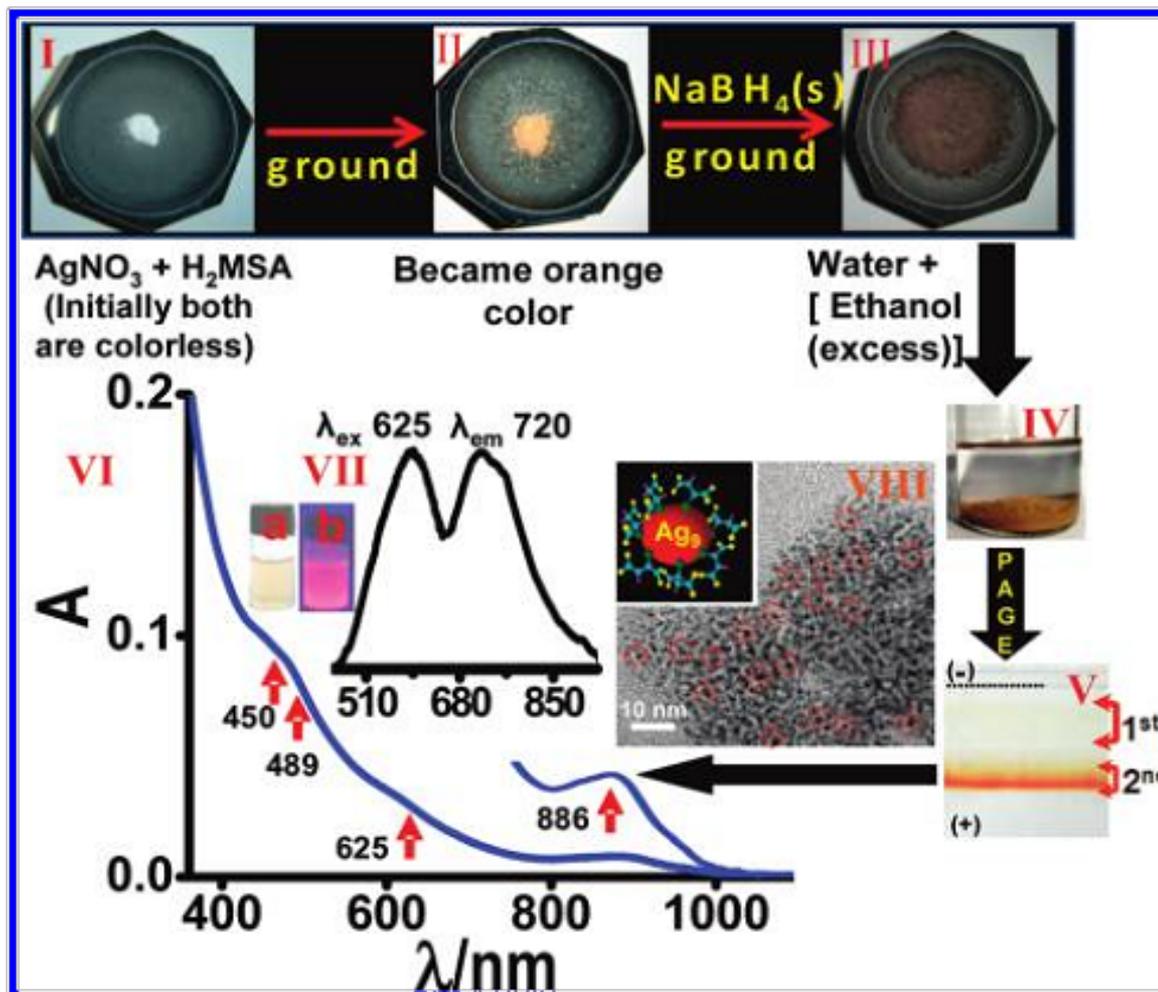
- 1 (M = W, 22% yield)
- 2 (M = Mo, 24% yield)

Kazuyuki Tatsumi, *Inorg. Chem.* 1998, 37



低热固相合成的应用

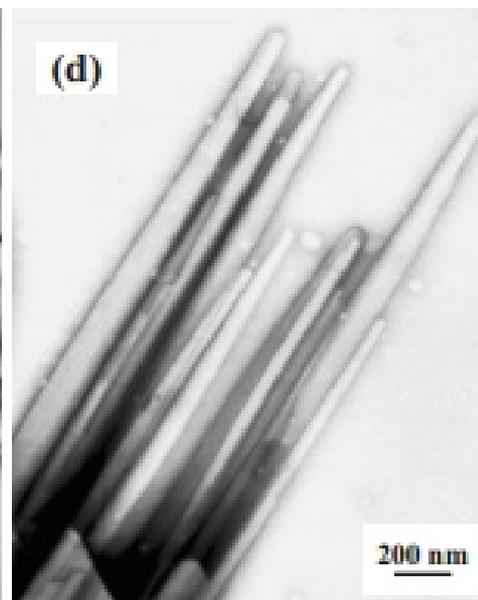
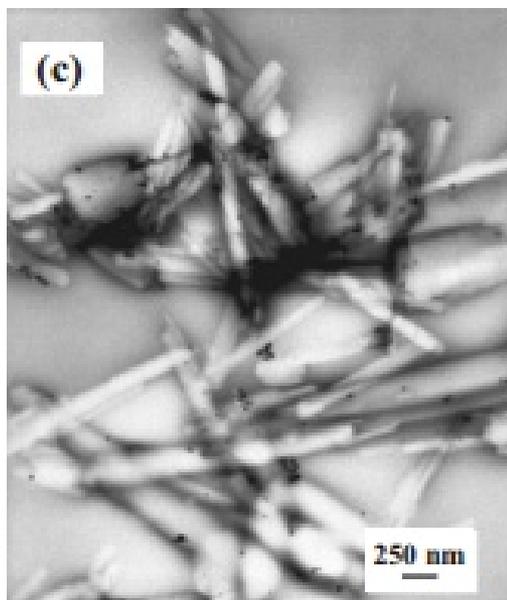
Ag₉ 量子簇的制备





低热固相合成的应用

合成新的多酸化合物





低热固相合成的应用

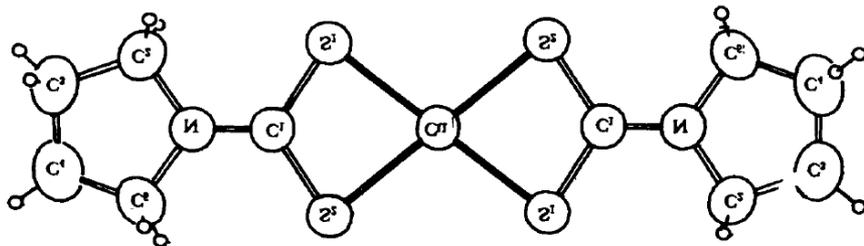
合成反应中间体

低热固相反应有分步进行和无化学平衡的特点

通过控制固相反应发生的条件进行目标合成或实现分子组装

合成新的配合物

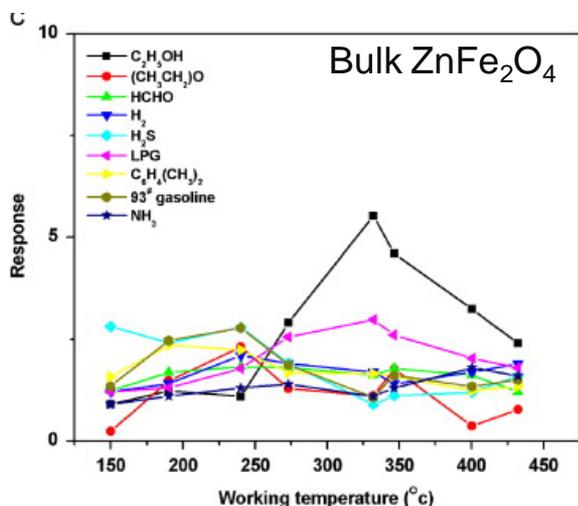
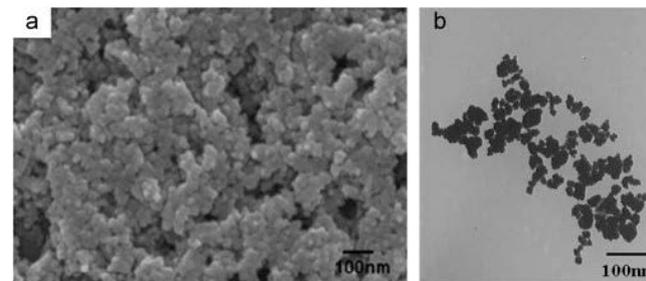
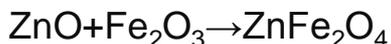
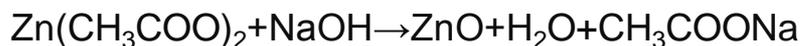
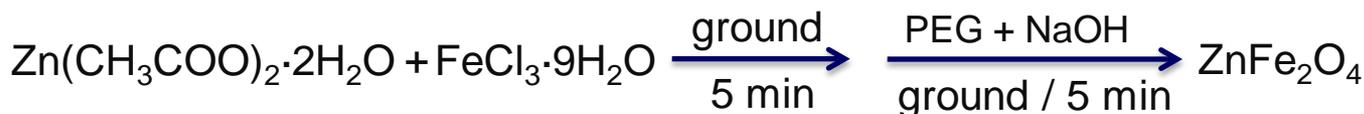
王曼芳等合成了烷基二硫代氨基甲酸铜的配合物



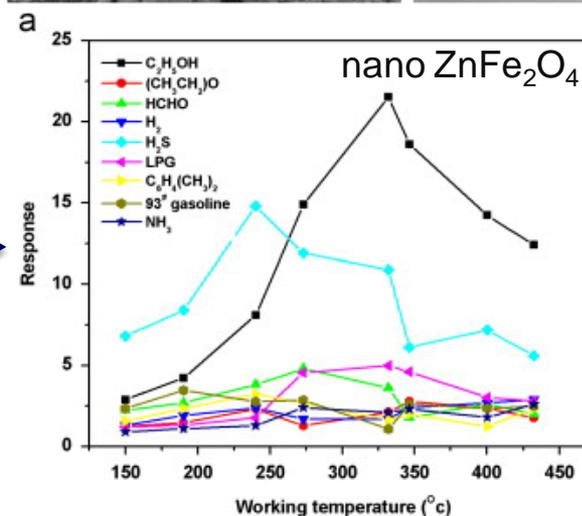


低热固相合成的应用

ZnFe₂O₄ 纳米材料的制备



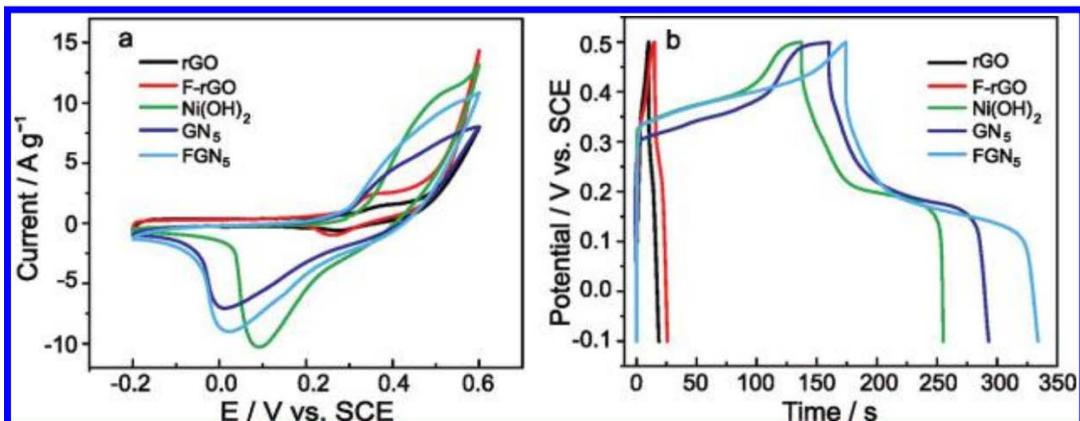
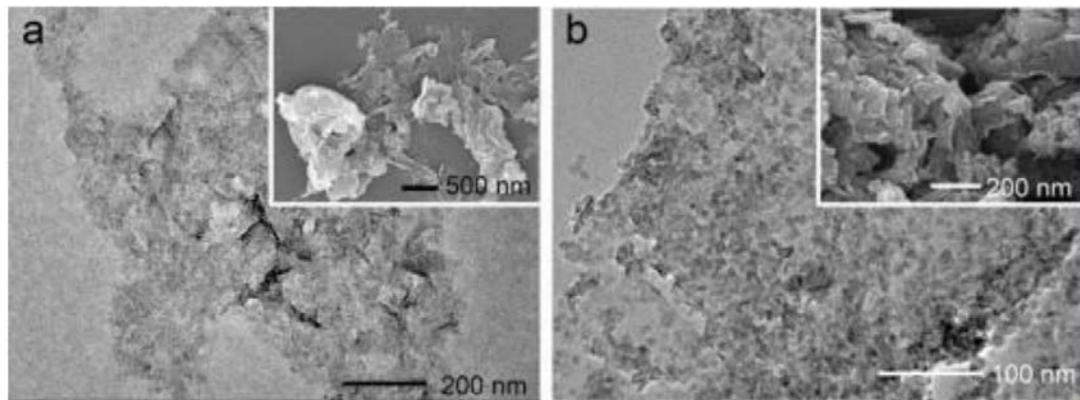
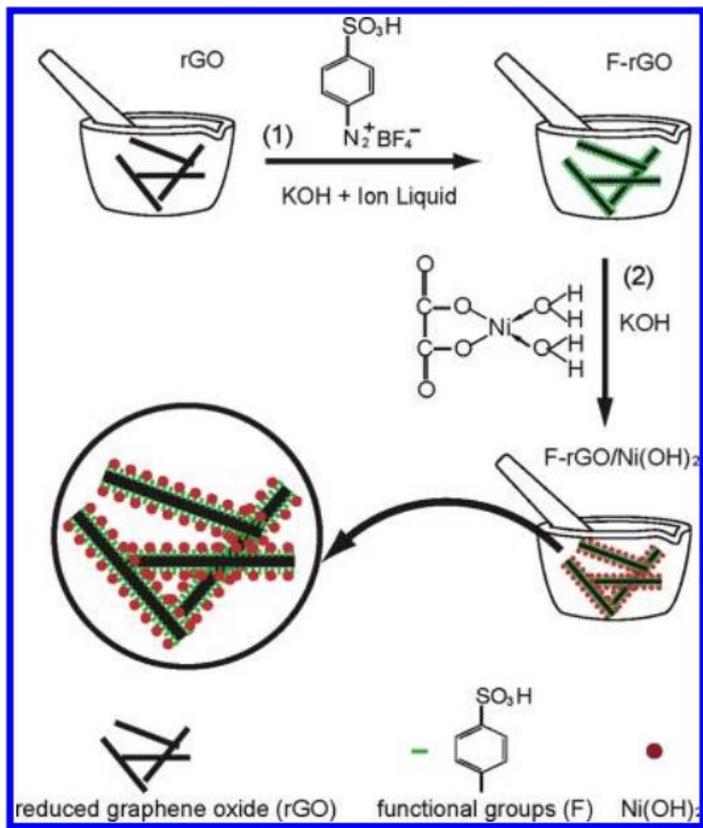
敏感度提升大幅提升





低热固相合成的应用

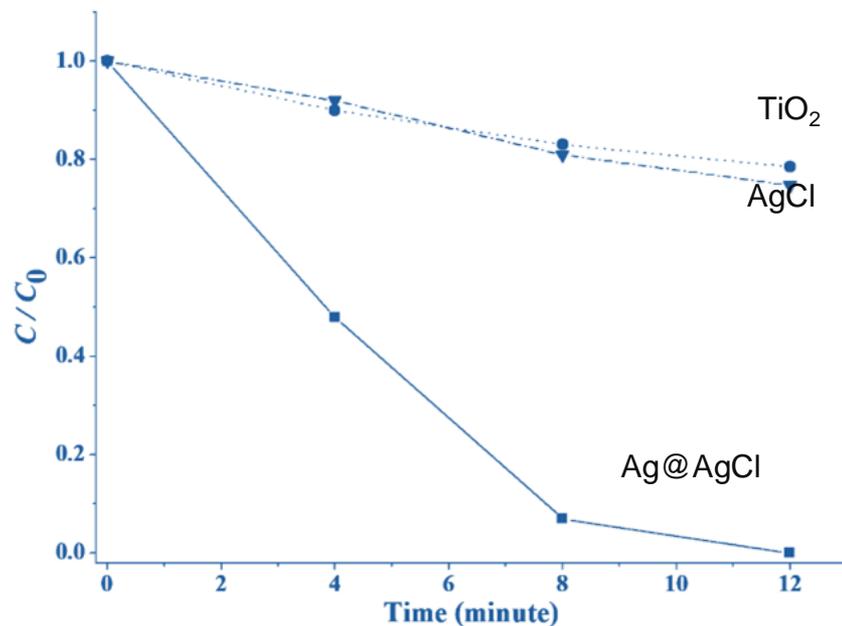
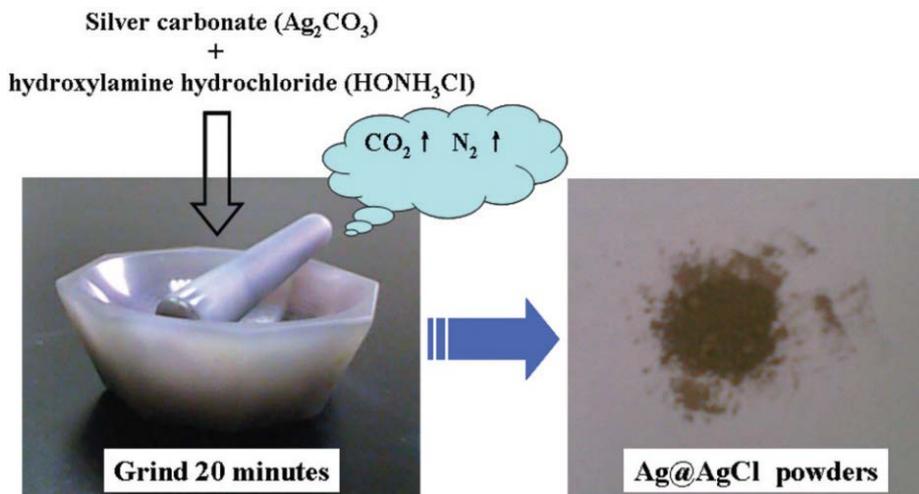
电容活性材料-氧化石墨烯/Ni(OH)₂复合材料的制备



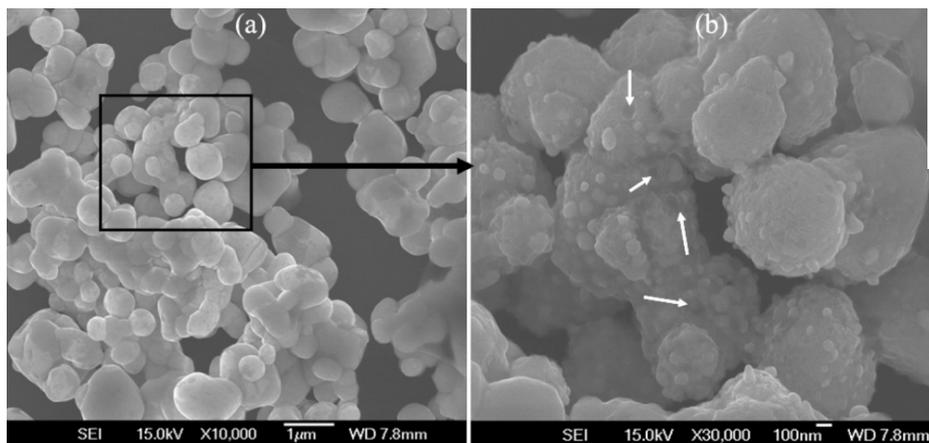


低热固相合成的应用

Ag@AgCl 光催化剂的制备



光催化性能大大优于TiO₂, 制备简单, 可大量合成



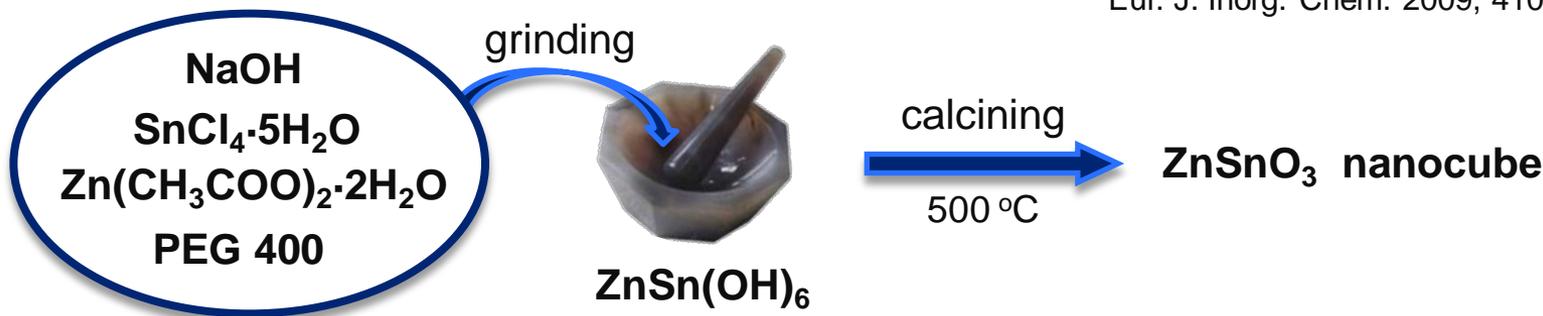
Dalton Trans., 2012, 41, 8908



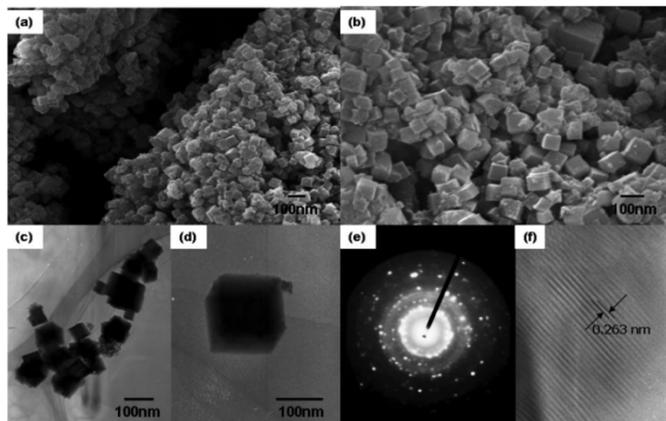
低热固相合成的应用

ZnSnO₃ 纳米立方体的制备

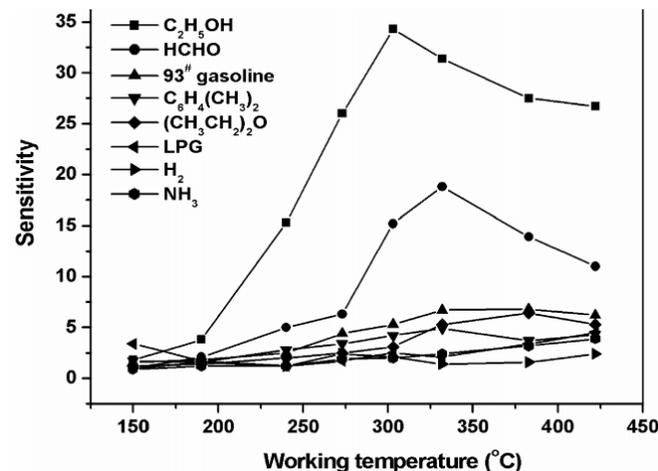
Eur. J. Inorg. Chem. 2009, 4105–4109



机理



ZnSnO₃ nanocube

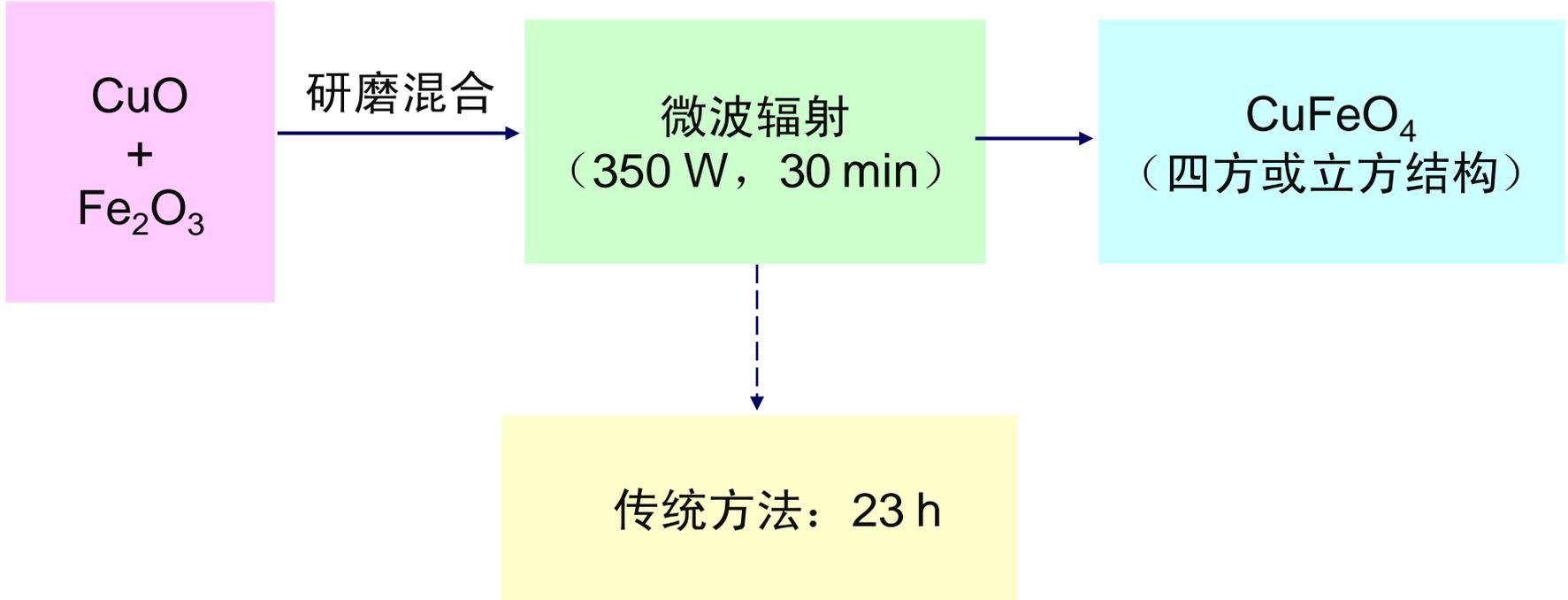


对甲醇
和乙醇
具有很高的敏
感度



外场辅助固相合成

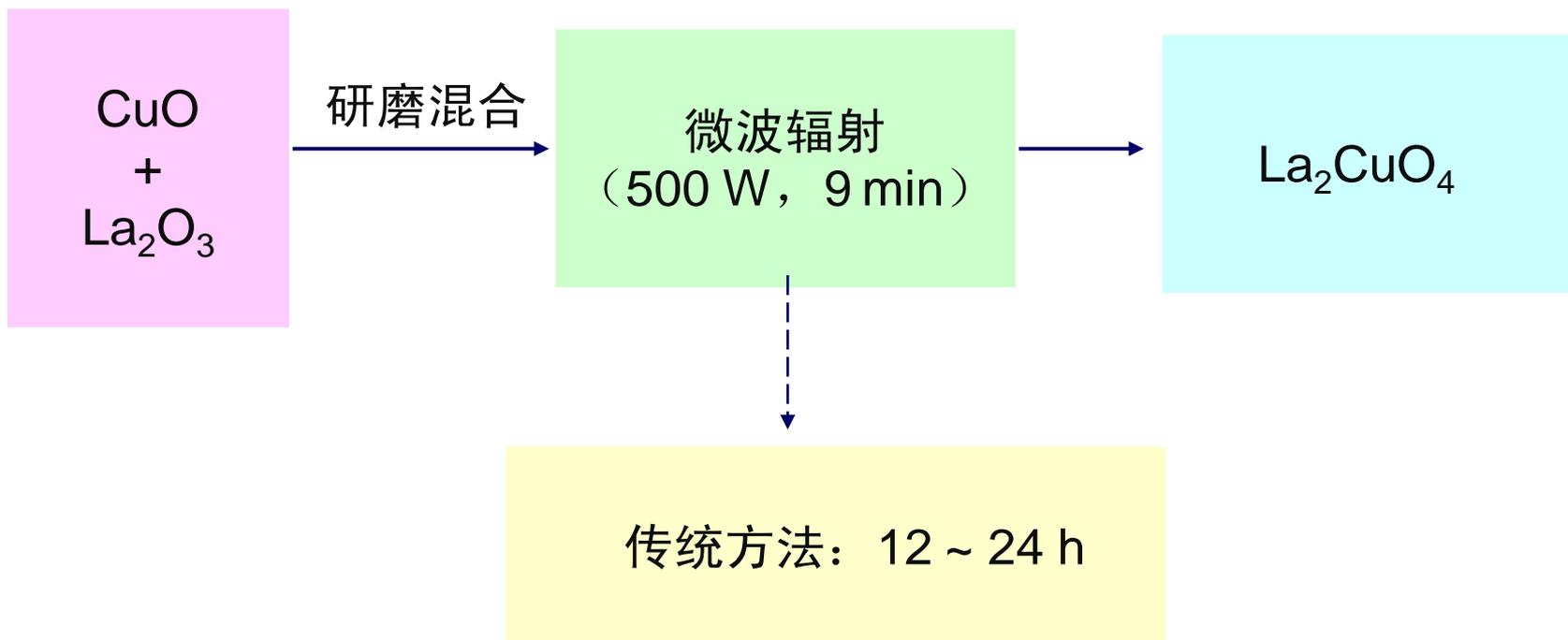
微波辅助制备 CuFe_2O_4





外场辅助固相合成

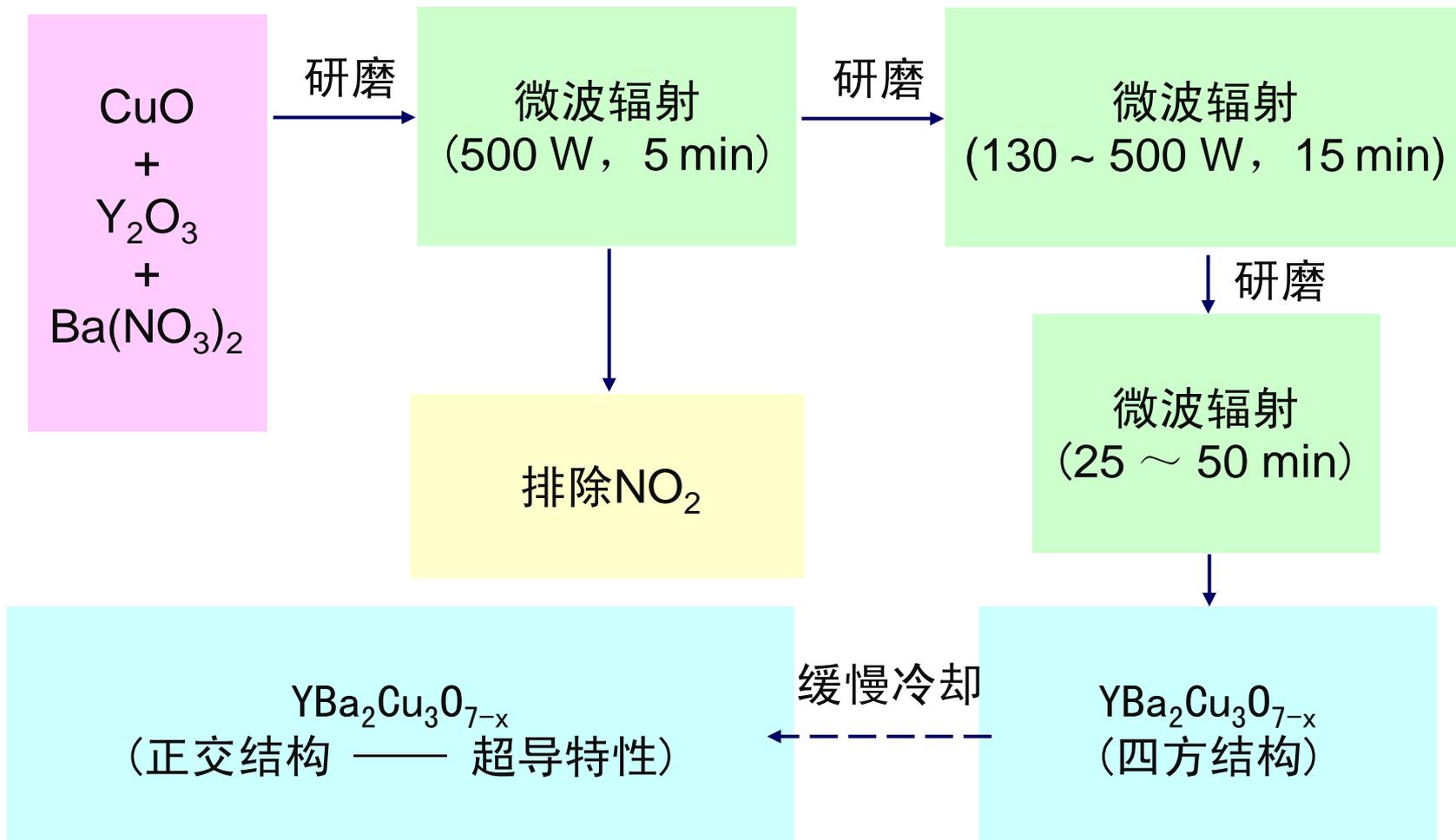
微波辅助制备 La_2CuO_4





外场辅助固相合成

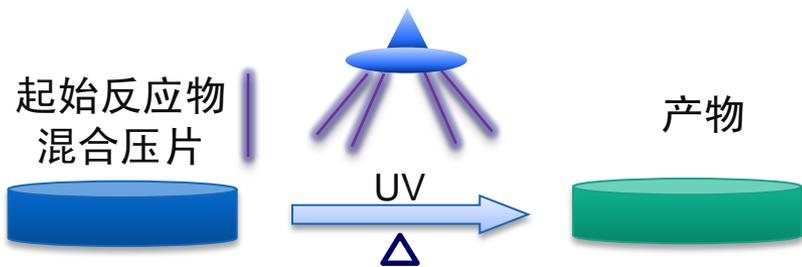
微波辅助制备YBa₂CuO₇



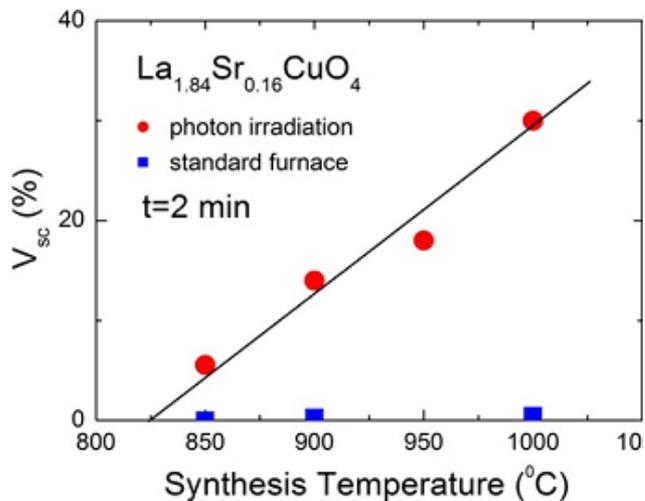


外场辅助固相合成

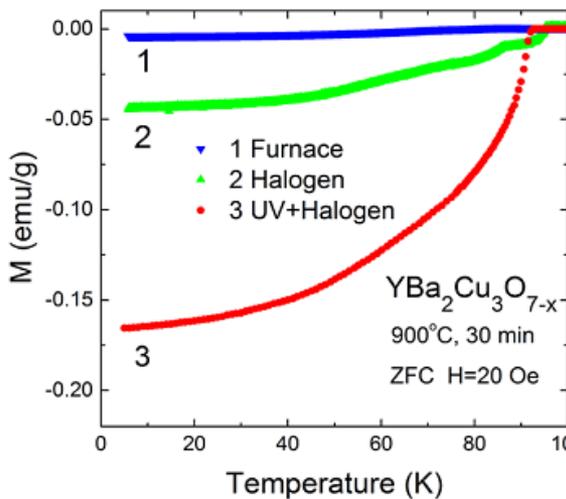
紫外光辅助固相合成高温超导材料 $\text{La}_{1.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, 巨磁阻水锰矿 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$



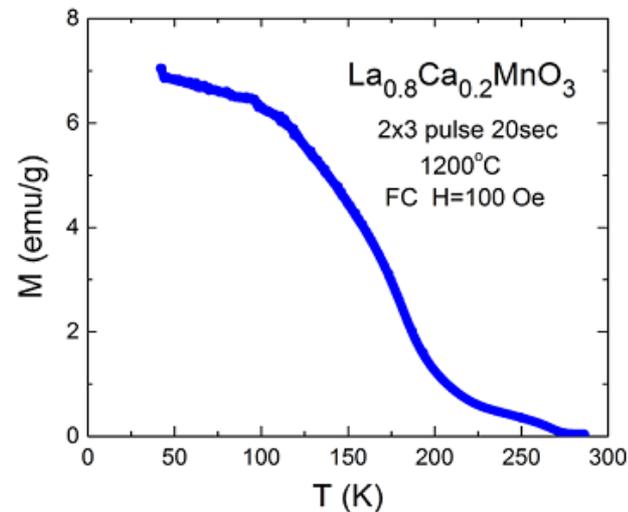
光照射可以加提高半导体的掺杂速度，降低反应温度。D. Daraselia 证实光照引起的扩散速度比传统热扩散高几个数量级，而固相反应由离子的扩散决定的，首次用光照固相合成的方法合成了：



光照明显产物生成的速度



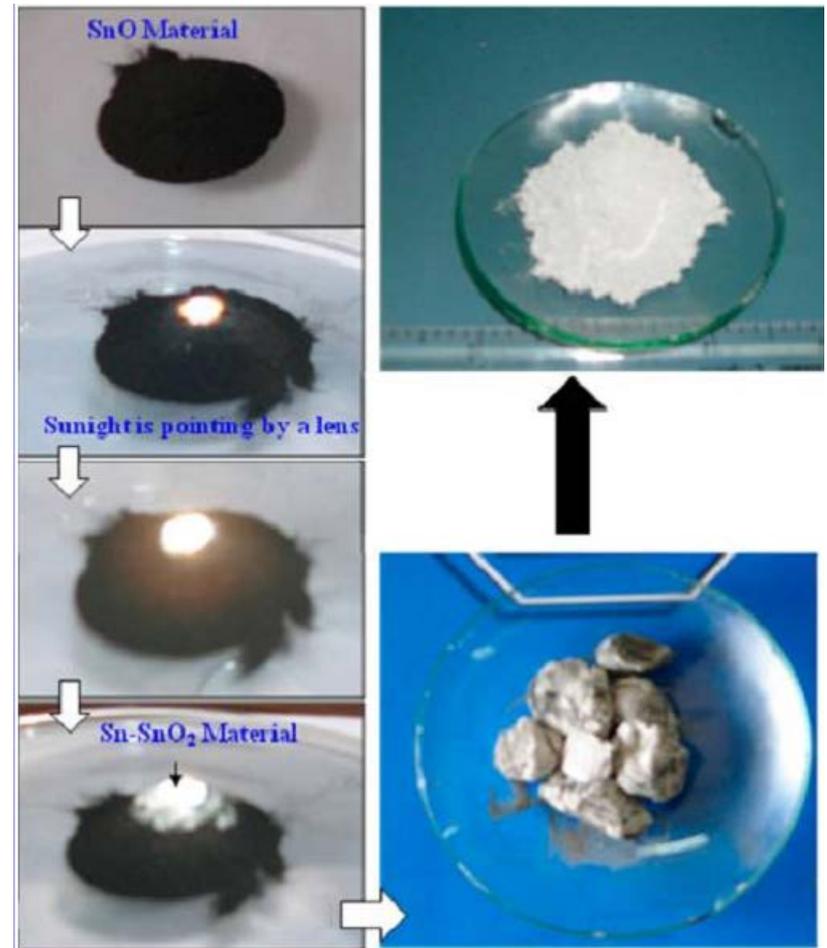
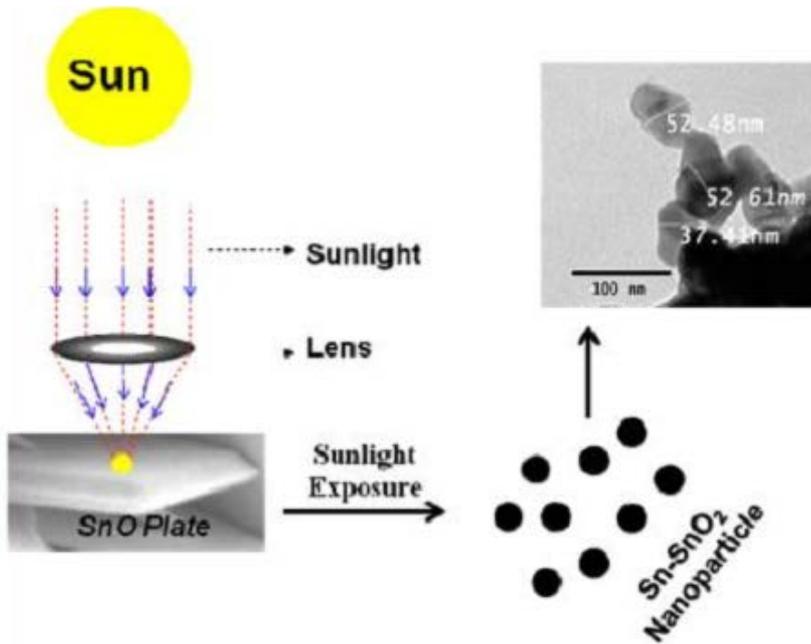
超导性能得到提高





外场辅助固相合成

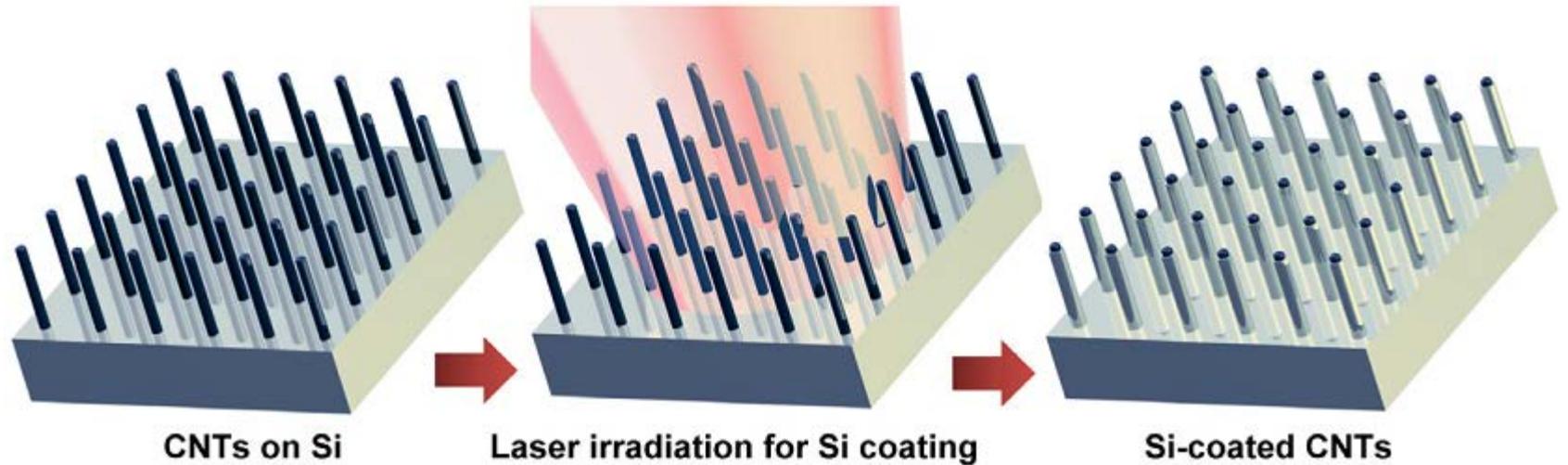
太阳光辅助固相合成Sn-Sn-SnO₂ 纳米颗粒



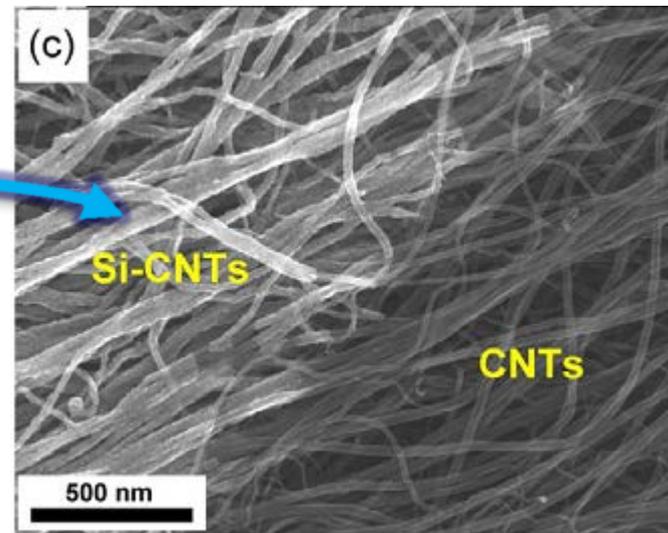


外场辅助固相合成

激光辅助固相合成硅包覆碳纳米管



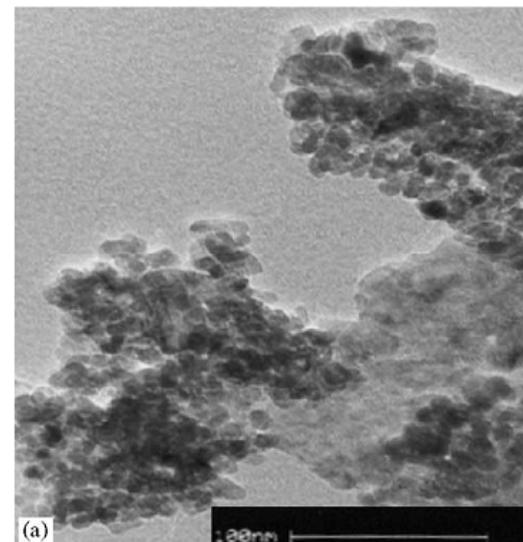
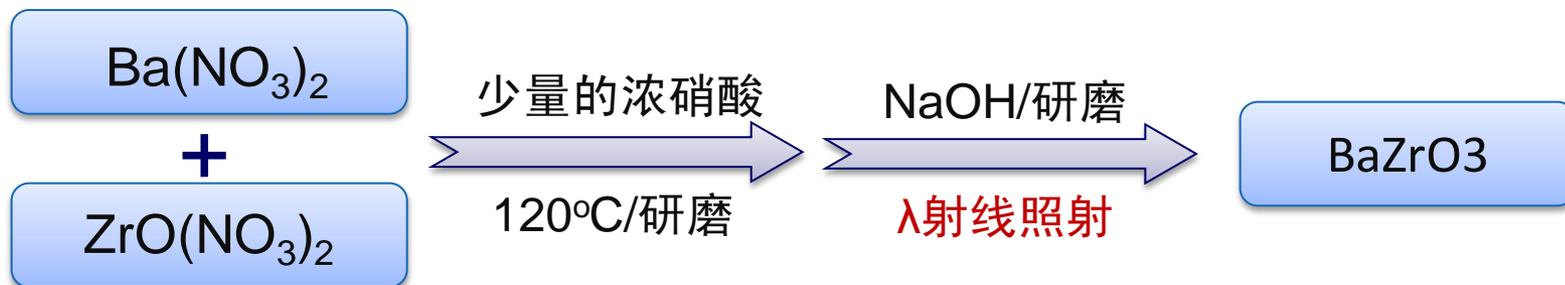
二氧化碳激光照射的地方生成硅包碳纳米管





外场辅助固相合成

λ 射线辅助固相合成制备BaZrO₃



Radiation Physics and Chemistry 75 (2006) 755–759

Thank You !

