

# 材料合成化学

## 笔记整理

2013.12.21

黄晓

序：

1字写得比较差劲，不过绝大多数能认识

2多次直呼陈老师陈春华其名和“小陈”这样的称呼是因为自己对陈老师的喜爱

3以2013年课件的每页ppt为序号进行整理和说明，其中荷兰教授部分实在难懂，于是放弃治疗

4有些文字表达不甚清楚，见谅

5中间有些日文句子纯属自己胡思乱想，请无视

6对陈老师PPT一些不敬的话也请无视

# 材料合成化学笔记整理

引：陈老师的糟糕的讲得不明不白的PPT就不吐槽了。这个笔记整理版尽量专注于以PPT为板纲，将合成方法相关的东西整理成一条清晰的线。由于自己在课堂上经常睡觉，平均每次课睡半个小时，所以有些地方是自己没记录的；还有自身水平有限，有些地方自己也不懂。字写得实在不好看，尽力让大家能看懂吧。

To

## 1-1 Introduction (color) (1)

和陈纯娱乐的PPT，直接无视掉

## 1-2 Introduction (color) (2)

陈老师在这部分里讲了讲他过去做过的工作。

## 4 第四页，Oxygen conducting $Bi_2O_3$ 。PPT里的conducting是错误的单词。

这张PPT就是典型的不知所云。可以不用看。我来说。首先这是陈老师1985-1986年的工作。

考虑  $ZrO_2$ ，其实可以看作  $ZrO_2$ ， $Zr^{4+}$  面心立方堆积，O占据所有四面体空隙，同萤石  $CaF_2$  的结构。

这东西含O，如果产生O空位，即  $ZrO_{2-x}$ ，那么可以实现  $O^{2-}$  的传导（电导），但O空位的浓度是实在太低了。一般用Y掺杂。

$Y^{3+}$  占  $4d^{5/2}$ ，一般正价，掺入后为了电荷平衡形成O空位。可用于氧离子传感器。

陈老师做的是另一个东西， $Bi_2O_3$ 。这个东西在  $650^\circ C$  以上时，可以看作  $Bi_4O_6$ ， $Bi^{3+}$  占据fcc，O占据  $\frac{1}{2}$  的四面体空隙，直接

在本身产生O空位，详见PPT上晶体结构图(a)。可以理解成： $T > 650^\circ C$ ， $Bi^{3+}$  格点稳定，而  $O^{2-}$  在其中的乱跑去。[O]浓度很高。

但  $650^\circ C$  实在太高了。于是陈老师就想通过掺杂保持  $Bi_2O_3$  的  $\delta$  相（相图(b)）稳定到室温。

掺入  $Y_2O_3$ 、 $Er_2O_3$ 、 $Tb_2O_3$ ，以及  $Mn_2O_3$ 、 $CaO$  等

掺入中重稀土元素  $Tb$ 、 $Dy$ 、 $Ho$ 、 $Er$

实验上， $Bi_2O_3 / Re_2O_3 \xrightarrow[\text{液}HNO_3]{\Delta} \text{solution} \xrightarrow[\text{OH}^- \text{ or } CO_3^{2-}]{\text{沉淀}}$

OH<sup>-</sup> 一般用  $NH_4OH$ ，经常无法完全沉淀，一般用“逆沉淀”，将 solution 往  $NH_4OH$  里滴加。

$CO_3^{2-}$  一般用  $H_2CO_3$ 、 $CO_2$  的盐。

## 5. YBCO 超导体材料。没啥能看懂的，过

## 6. Citrate-method 固相燃烧法。

## 7. 具体流程和实物图。

## 8. 燃料剂与金属离子的结合情况。

5678讲的东西，固相燃烧法，其本质即将金属盐离子混合在一块，同时与燃料剂（Citrate、glycine、gluconate、tartrate）结合，因而非常均匀，在蒸掉溶剂后燃烧结合在一起。

实际实验中的配比得不行的试，很麻烦。

## 9. 超导控制核聚变燃料，过。

## 10. 微波 plasma 助 CVD 的仪器。

## 11. 图太乱过。

## 12. 具体的原理图，有耐心就看看，我没耐心看。

## 13. 又是实物图。过。

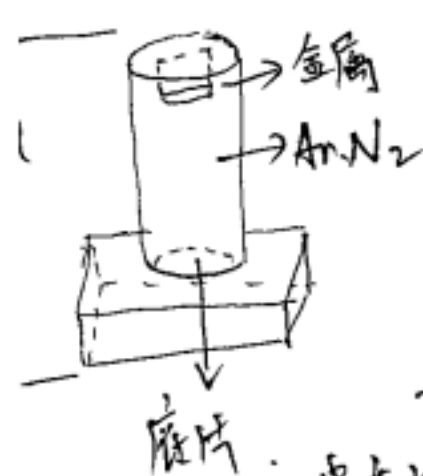
10、11、12、13 主要讲了 microwave plasma assisted CVD method，所谓 plasma-enhanced CVD，

使得在常温下更好的电离喷涂膜。  
 这个方法自己没做过，不大明白。

4. 溅射工作站仪器图，过。

5. 同14，还难懂，过。

14.5 十阵讲了很多。原理图在此画下：

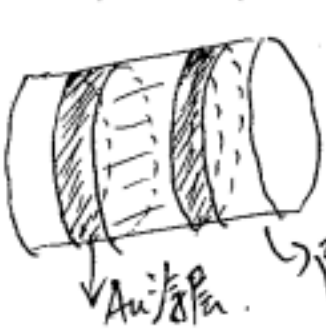


U很大，使得惰性气体电离成 plasma，在电场下运动冲击上部金属打下来沉积到下面的底片上。

一般时，沉积量依U少，适合极其贵重的材料的制备，for example

ITO:  $\text{SnInO}_x$ ，这东西是用此种方法镀在玻璃上让玻璃能导电。镀膜呢，我碰过，1m<sup>2</sup>的 ITO 玻璃价格是1000多。  
 用此方法可做出 ITO 层状结构。

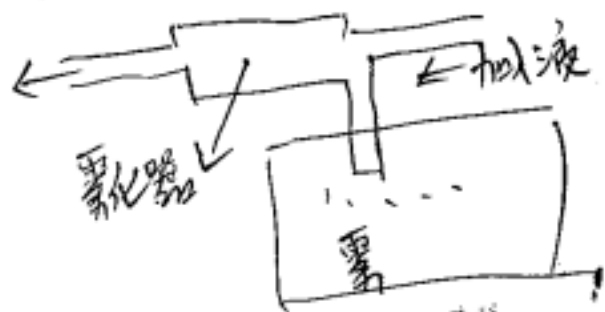
16. CSD 的大装置；用于测定周围气氛。  
 关键部位在于



$\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  涂在两个 Au 圈之间成一个薄膜。测量 Au-Au 之间的电阻变化确定周围环境的氧含量。

原理： $\text{SnO}_2$   $\text{ZnO}$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$  均为 semi conductor 以 ZnO 为例：  
 $\text{O}_2$  吸附  $\text{O}_2$  后，ZnO 表面的电子都偏向于  $\text{O}_2$ ，使得电阻变大；同样，吸附  $\text{H}_2$   $\text{CH}_4$  等还原性气体后，还原性气体上的电子偏向于 ZnO，使电阻变小。

17. CSD 方法做出的一个样品的 SEM 图。无视掉吧。有图的部分被该死的这张图遮住。  
 当初陈青华做的是，CSD 法制备的  $\text{SnO}_2$  掺入  $\text{SnO}_2$  的膜，用的是医用超声雾化器；具体装置图记不得了，可能如此：  
 陈老师的创意丰富。



18. 当初陈老师在海外时提交的两个合成  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  的两条路线。有意者看看，自己没耐心看。。。

19. 同上两种方法得到的样品的 SEM 图。

20. ESD 的装置/原理图。

21. 一些用 ESD 做出的样品图。

20.21. 最早 ESD 叫 ESD，叫 Electrostatic spray pyrolysis 用于制粉，效率极差，十阵看了后觉得，明显就应该拿来做镀膜，于是提出 ESD 这个词。

\* 1996 年，Chen C.H. ESD 制备 Electrostatic spray deposition of thin layers of cathode material for lithium battery.

22. FAUSP 的原理/装置图。

打入空气，超声振荡空气/原料混合物，在电打火机 or other thing 点火，烧出样品。成粉效率很高。有时候会将溶液烧起来，很危险。

23. 略

24. 实物原理图？不明白，略。

25. 在 PPT 2 Fundamental 里讲到。略

26. 同上

27. 讲了一种航天器的尖端耐热材料 RCC

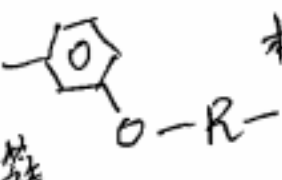
讲得很详细。但我看不大理解那么详细的过程要说明什么。说明工程上做东西是很复杂的？

28. 29. 30. 31 同上

32. 太阳旅行帆材料：伞状，经太阳光粒子撞击运动。具体我说不清……

33.- 45. 陈青华任教时间，任教“做化学行了，解古史、哲学、宗教、文学作品、自然界的图案等知识”。

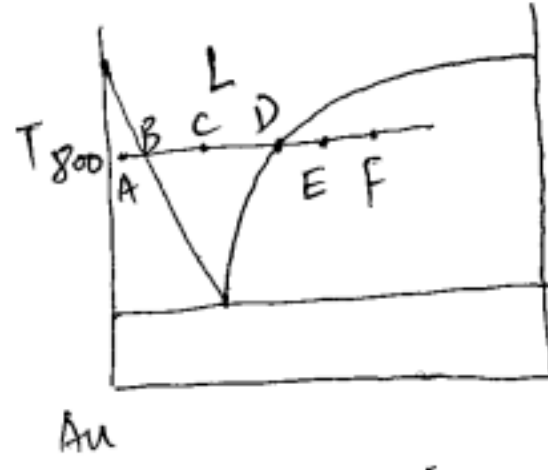
- 33. [宏观] 晶体结构。从键合角度考虑晶体结构构成。 primary bonding: 化学键; secondary bonding: 范德华力 / H键。
- 34. 晶体的晶格能计算公式
  - A. 马德龙常数, 由晶体类型决定
  - N. 个数?  $Z^+ Z^-$ : 正负离子的带电荷数
  - $\epsilon_0$ : 真空介电常数  $n$ : 不同原子不同。屏蔽常数?
- 35. A常数表格。(我觉得这公式是纯经验)
- 36. 34的公式的进一步近似公式。
- 37. 岩盐结构的3D图. 38. 层状晶体结构的3D图.
- 39. 位错: 缺陷是美的。
- 40. 同39 41. 略 42. 略
- 43. 硅的阻抗与缺陷(掺杂)? 浓度的关系。
- 44. 我觉得很容易看懂, 过
- 45. 缺陷的位置活性高, 易与分子结合 (eg. CuH4, CuH2O) 活化反应物好。具体这幅图说以自不清楚。
- 46. 位错: 人类做出来的微观上的好看的东西。
- 47. 继续位错: 移动原子
- 48. 同上 49. 同上, 50. 继续同上 51. 还是位错
- 52. 同上 53. 54. 终于快位错完毕了
- 55. 热力学定律. 略 56. 位错: 永动机
- 57. 略 58. 位错, 图太复杂, 略, 因不懂。
- 59. 标题有问题, 应该是热力学函数。
- 60. 热统内容, 过。 61. 同60
- 62. 相律 63. 杠杆原理算比例。具体见物理化学。 64. 相平衡。 65-66. 同上。
- 67. VMD 搭建的方法: VLS, VSS and ... 这部分是陈老师重点讲的部分, 我觉得考试一定会考到。 一直讲到第80张PPT, 挺详细的。

- (2) Fundamental  
Chapter 2 Fundamentals of Materials Synthesis  
共103页, 绝大部分在讲述基础知识。
- 2. 略 3. 对2的解释 4. 列举一些机械性能
  - 5. 十阵用那个四面体说明锂电的材料研究。
  - 6. 锂电材料的性能, 不做锂电不看。
  - 7. 位错 8. 汽车材料研究考虑的几方面。
  - 顺便位错: 日本车经撞不会坏; 材料学依旧是实验科学, 理论建设虽起作用, 但仅辅助。
  - 9. 同8 10. 无视掉
  - 11. 材料的结构。从亚原子级、原子级、微观级、宏观级的角度谈材料。
  - 12. 11的解释图。 13. 11的解释图。
  - 14. 位错: nature有人证明电子是最圆的。
  - 15. 宏观角度的材料结构示意图, examples
  - 16. 陶瓷领域关注的微观结构。
  - 17. 从亚原子级看材料: Bohr Model
  - 18. [亚原子]: Lewis 杂化模型
  - 19. [原子]: ccp, hcp 密堆积
  - 20. 19的ccp大图
  - 21. 22. 23. 24. 简单立, 体心立, 面心立, 六方密堆积的空间最大占有率计算
  - 25. 体晶系. 26. 14种 Bravais Lattice
  - 27. 配位数与结构之间的关系表格。
  - 28. [微观] 原子堆积。例子是Au原子簇。数学
  - 29. 表达或如何推, 我放弃。
  - 30. 位错: 欧拉定律 顶点数 + 面数 = 棱数 + 2
  - 31. eg. 大金属簇的图。  
咪咪的上下左右上接  相互连接  
得到笼状棒金属原子簇  
包住。
  - 32. 位错: 准晶. 看不懂。

67. 两幅图是引子。左是崔毅(如果我没记错的话)做的方法的原理示意图;右是做出来的东西的电镜图,很漂亮。

68. 从原理上讲述 Vapor-Liquid-Solid 方法制备 Ge 纳米线。  
也是 Ge nanowires 的电镜图, (a) 图中展示了纳米线顶头有“大头”。如何来办?

首先是 Au 块, 放在基底上; 控制 Au-基底温度  $800^{\circ}\text{C}$ , 往 Au 上通 Ge vapor。Ge 的沸点是  $2833^{\circ}\text{C}$ , 熔点是  $938.25^{\circ}\text{C}$ , 碰到 Au 立刻粘附到 Au 上并与其形成固溶体 (这儿是 Au-Ge 固溶体, 做实验做出来的结果, 理论上个人觉得难以观测出), 如 A 点所示。Ge 浓度增大, 沿着 AF 线进



到 B, C, D 区域, 为 Au-Ge 液相区。Ge 浓度进一步变大, 由于饱和和效应, 在 E 点开始成核, 在 F 处核长大。这里观察到的实验现象 Ge 是: ① Au 没有跟 Ge

一起成核析出, 原因不明 (详细原理得查阅文献)  
② Ge 的固态密度比 Au-Ge 液相密度大, 沉在下面。

③ Ge 顶着 Au-Ge 往上长。这里还有一个现象, 即 Au-Ge 液相在 Ge 上的表面张力使得液滴并未润湿式的平铺在 Ge 上。

69. 给出一篇用 VLS 方法生长纳米阵列的文献。  
阵列是怎么做成的。首先往 substrate 上通过溅射或其它方式镀一层 Au 薄膜, 然后放入高温中烧, Au 形成液滴 (润湿角), 一个一个的排在基底上, 然后用 VLS 方法长一根根纳米线, 成阵列。

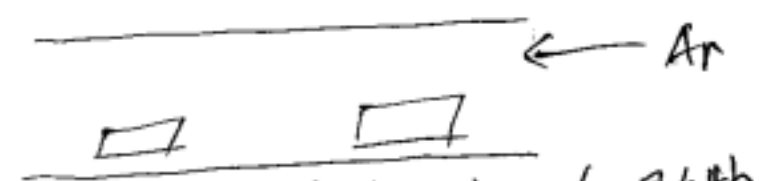
70. 同 69

71. 给出一篇用 VLS 法长螺旋状纳米线。  
具体如何长长成变的, 不明白。陈老师讲: 玩溶于  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  中作为类似于上述过程中的 Au-Ge 的催化剂, 同时  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  提供 C 源, C 在催化剂中长出, 由于玩记不得了...

72 过 73 过 74 过

75. Vapor-Solid-Solid 方法。即将 VLS 方法中的 L 相 (eg. Au-Ge 的液相) 挂成均一的固溶体相 Solid 相。不过难度比 VLS 大。

76. 75 里的文献中的结果。还真给作者做出来了。  
77. CVC 过程。崔毅的工作。中文名: 化学气相转移和沉积。这个过程也是非常有趣的~



Au 基底 铝舟: 内有 ZnO/C 混合物。  
温度控制在  $907^{\circ}\text{C}$  (Zn 的沸点)  $\sim 1064^{\circ}\text{C}$  (Au 的熔点) 之间。

在这个温度下, 不可避免的, ZnO 被 C 还原成 Zn。ZnO 的熔点是  $1975.6^{\circ}\text{C}$ , 固高; Zn 则以气态形式被 Ar 气带到 Au 基底附近。在此, 我们认为, Zn 可以进入 Au 与 Au 作用 (这是实验中观察到的现象), 根据相图, Zn-含量与表面的 Au 成液相; 液相的 Zn 比较活泼, 容易与 CO(g) (C 还原 ZnO 的产物) 反应生成 ZnO, ZnO 为固态, 析出在什么地方呢, 不知。一种可能的想法是, ZnO 析出在液相 Au-Zn 滴下, 顶着液滴往上长, 最终长成了密排针状; 另外一种可能的想法是, Zn 更容易与 ZnO 结合成液滴, 这种想法不靠谱。↑ gas

78. Au-Zn 的相图。关注左上角的 Au-Zn 生长区。

79. CVC 为何不能制备  $\text{SnO}_x$ ?  
因为 Sn 的沸点是  $2602^{\circ}\text{C}$ , 找不到一个基底的熔点比这个温度还高。

80. 过

81 到结束 10}, 要么是陈老师过世去世了, 要么是自己睡着了, 连一点印象都没有.....

(3-4) Ceramic syn (color)  
Chapter 3: Ceramic synthesis and processing

引: (3-1) (3-2) (3-3) 是 Louis Winbust 先生的 ppt, 自己的研究半天发觉很多地方实在难以看懂, 于是自己放弃治疗。陈春年陈老师的这个(3-4)可以说是 Louis 先生的 ppt 的总结, 个人觉得讲得相当不错。

友友たのと友月か (1) (1) ですか。

但仔细看了下发现(3-4)纯粹讲方法, 未涉及到 Louis 讲稿里的一些关于烧结的理论, 有些东西二者互有涉略讲述。算了, Louis 部分都放弃治疗了, 不管了。

1. 2 略

3. 陶瓷材料的各种图

4. 定义和定性的稍微的解释。

5. 分类

6. 先进陶瓷材料的性质

7. 制备过程中关注的点

8. 烧结前的粉。乱七八糟的形貌。

9. 同上

10. 陶瓷制备的具体过程。详细的资料参阅我上佳的 100+M 的本生课程: 无机材料制备的陶瓷部 <sup>科</sup> 分。老师那 PPT 讲得巨详细。

11. 湿法制粉的分类图。

12. 过

13. 固相方法。

固相反应是一种可以大幅度降低成本的。

14. 固相方法的介绍。

后面的 PPT 一直到 18 都是讲固相反应的介绍, 详细。

19. 固相反应的一般流程。

通过淬火 (quench) 的手段, 可以将高温相稳定到室温 (or 这么说, 在低温保留/呈现高温相), 这是湿法化学难做到的, 但经常, 固相反应产物不均一。

20.  $V_c$  是理论临界速度;  $V$  是实际合理速度

21. - 24 均是举例子。

22 中, 草酸法制备  $LiFePO_4$  的方程式写错了。应该写成:  $5Li_2CO_3 + 10FeC_2O_4 + 4NH_4H_2PO_4 = 10LiFePO_4 + 10CO + 15CO_2 + 6H_2O + 4NH_3$

25. 过。

说说自己本科时候看过的固相反应, 基本上如 PPT 所述, 不同的是着实声音大耗财, 一个球磨机曾经吵得整个实验室的人都跑了, 居然还球磨了好几天.....

26 ~ 33. 燃烧法。或者说, 固相硬烧法。后面陈老师会介绍液相燃烧法。

- 燃烧法制备的样品(粉)比表面积很大。
- 铝热反应中, 引发剂是往  $KMnO_4$  加入甘油。

34. 不知第多少次看到这幅图了, 过

35. 同上

36. 喷雾法。自己没做过这样的方法。过。

37. 38 过

39. Louis 做的 (应该每幅图都做过实验) Droplet 的演化史。不得不感慨工作做得很细

40. 过。

41. .... 过

42. 共沉淀法的一般过程和介绍。

43. 很有意思的一张图。含  $Ca^{2+}$ ,  $CO_3^{2-}$  的各种氧化物的制备。

这里陈春年介绍了点富锂相三元材料的制备。

固相材料:  $LiCoO_2$  实在太贵, 于是大家考虑用  
以下形式的正极材料:  $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$  的  
材料。制备成, 当然用共沉淀法可以做出。  
在工业上, 一般用  $CO_2$  代替  $CO_3^{2-}$ , 因为  $MCO_3 \rightarrow MO$   
 $+ CO_2 \uparrow$ ,  $CO_2$  占的质量大;  $M(OH)_2 \rightarrow MO + H_2O$ ,  
 $H_2O$  轻, 工业成本从而降低下来。

- 44. 直接沉淀法制备 Y 掺杂?  $ZrO_2$
- 45. 同上
- 46. 制备的不同大小的 Zirconia 的拉伸性能
- 47. 同上. 48. 过
- 49. 乳化剂辅助沉淀法?  
1 油包水, 水里含有金属离子, 经过共沸后,  
53 得到油包的金属氧化物。之后, 施涂到基底上,  
热处理得到样品。或者其它热处理方式。

- 54. 55. 沉淀所经历的过程
- 56. 强制水解法, 过
- 57. 过
- 58. eg. 以  $Lu(OH)_3$  为前驱体溶液, 在不同 pH 区间水解  
得到不同状态的样品。  
直接水解法, 一般来说, pH 不同, 无法预测,  
实验中做出来是什么就是什么。

- 59. 过 60. 过 61. 过 62. 过 63. 过
- 过到 68... 这之间都是 58 页里提到的那位先生  
做的工作。
- 69. 那位先生自己设计的一种可能的工业化路线,  
陈春华说, 很难实现。

- 70. eg. 赤铁矿 胶体 囊 的制备。  
1 这项工作制备出了相当好看的  $Fe_2O_3$  胶囊, 纳米  
71. 颗粒。
- 72. 过
- 73. 结合法制备  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  (结合沉淀法)
- 74. 分解物表征。
- 75. 不明白. 过

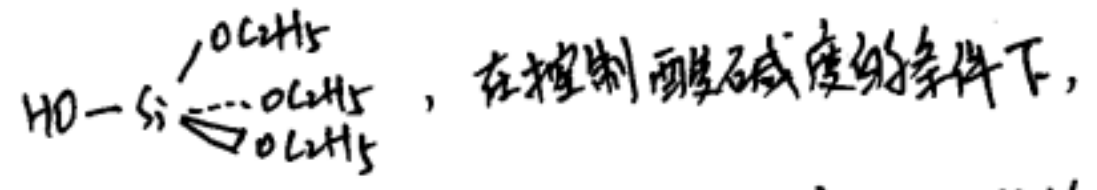
- 76. 过 77. 过
- 78. 结合燃烧法。  
过法很好玩。反应过程的感觉就如小时候  
玩火一般。出来的产物一般得在反应前  
将容器用盖子盖住, 因为反应很激烈容易爆。  
产物粉末状, 比表面积很大, 但不均一。  
并且, 前驱体的溶液各组分之间的比例, 各  
79. 组分的浓度均得一个个去尝试。  
自己的同学曾做过类似的活, 只是在配好  
的前驱体溶液后将溶液放入烘箱中 ( $80^\circ C$   
or  $90^\circ C$  or  $120^\circ C$ ), 蒸掉液体, 没烧起来,  
得到样品。她的师兄要求在炉里设置  
十几个梯度一一做实验尝试。

- 80. 尝试的比例不对 or 浓度不对时的失败结果。
- 81. 过 82. 83 同上
- 83. sol-gel method  
一路讲到 112, 讲得真详细。

其中需要注意的是:  
① Colloidal 过程。  
一般的, 前驱体是金属醇盐, eg. TEOS,  $Si(OCH_3)_4$   
在水中 (~~酸 or 碱~~), 水解。控制水的量  
很大, 使得 TEOS 可以比较快的完全水解生成  
原硅酸:  $Si(OH)_4 \downarrow$ , 不溶于水形成小颗粒  
沉淀。此时加入一些  $H^+$ , 使得颗粒带电。  
带电的原理是,  $Si(OH)_4$ ,  $M(OH)_n$ ,  $MO_m$   
等等颗粒的表面的  $-OH$  or  $-O$  可以吸附  $H^+$ 。  
带电后相互排斥, 得到胶化的产物。  
之后就是 Gelation 的过程了。

② Polymeric 过程。  
相对于 ① 过程中使用过量水让反应物完全水解,

此过程中，通过控制水的量使得反应物无法全部水解。以 TEOS 为例，控制  $N_{H_2O} : N_{TEOS} = 1 \sim 4$  TEOS 只能部分水解，eg. 水解成：



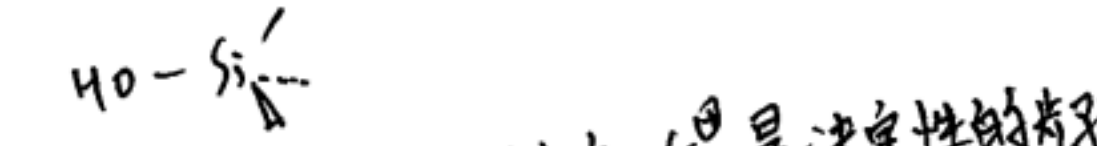
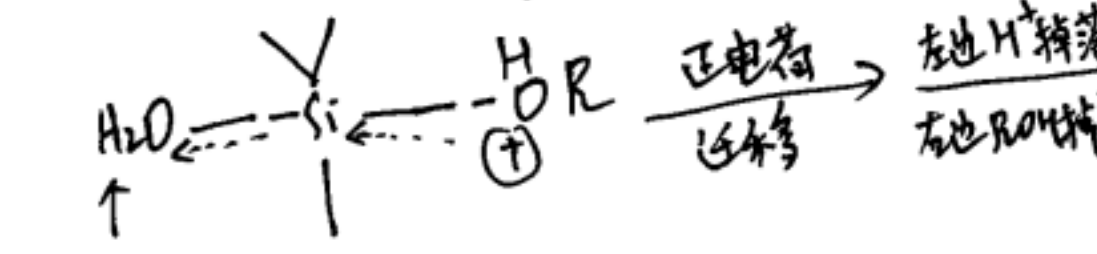
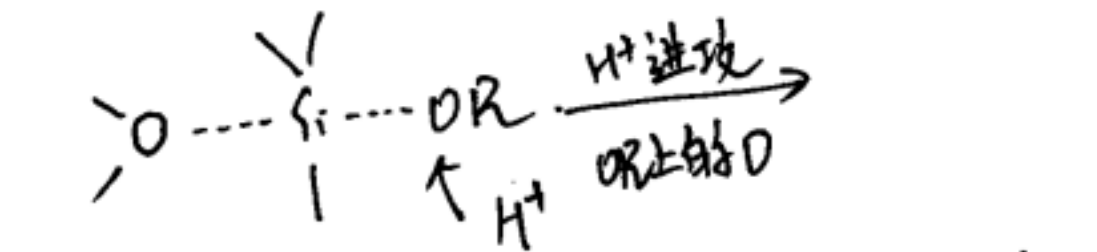
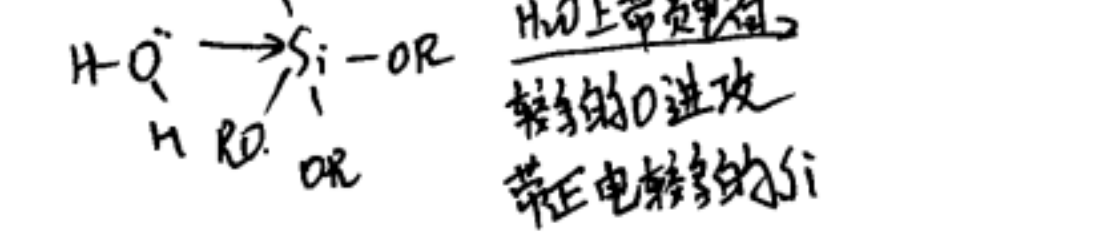
部分水解的产物之间发生缩合，形成很长很长的链，即聚合链，所谓 Polymeric chain。

这种链也能形成胶体。之后就是凝胶的过程了。

③ Polymeric 过程中酸性/碱性条件下聚合机理

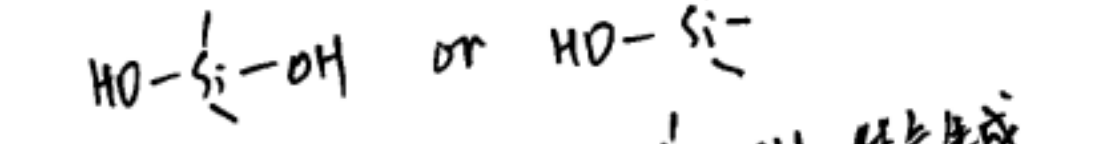
A. 酸性条件下。(涉及到少许有机化学的知识)

水解过程理解成：

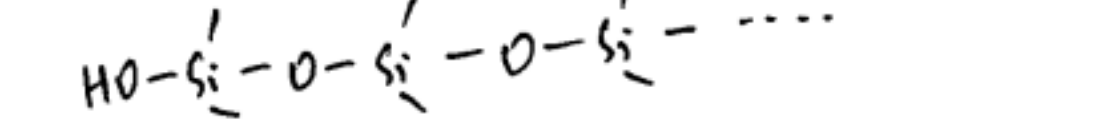


在这里，认为 H<sub>2</sub>O 进攻 Si<sup>+</sup> 是决定性的步骤

由于 H-O-H 上的电子云密度真心不算大，很多 H<sub>2</sub>O 还是跟 H<sup>+</sup> 结合成 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>，所以在水解程度上比较慢，可以认为只进行了一、二步水解；生成

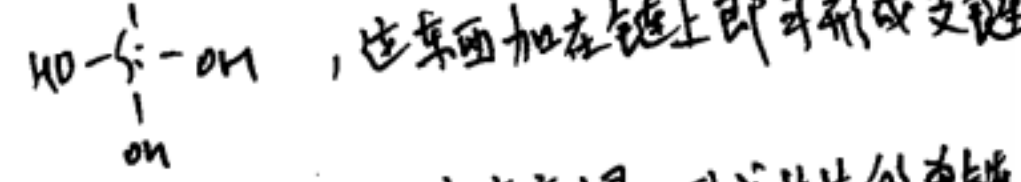


在缩合过程中，几个 HO-Si-OH 结合生成



即单链。

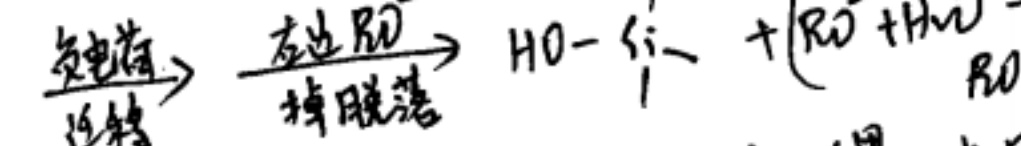
当然，溶液胶里存在少量的二聚水解物：



所以，最终结果，反应速度慢，形成长长的单链们和少数支链。

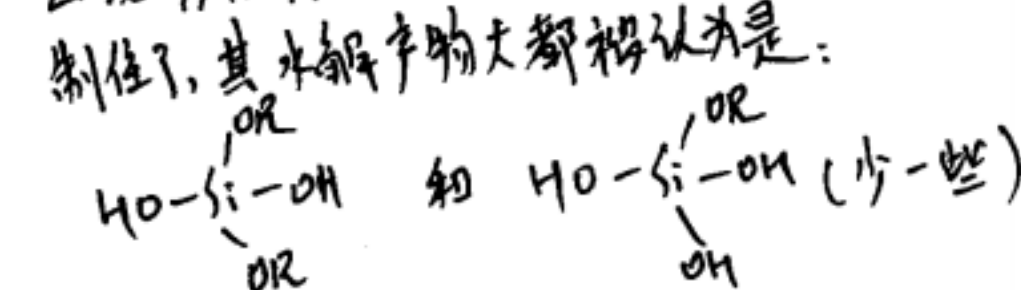
B. 碱性条件下。

HO<sup>-</sup> 的进攻 Si<sup>+</sup> 的能力比 H<sub>2</sub>O 强多少，从而：



决速步骤依旧仍为是 HO 进攻 Si<sup>+</sup>。此时，负电荷密度高出 H<sub>2</sub>O 上的 O 很多的 OH<sup>-</sup> 可以进一步

进攻 Si 使得水解程度大。但由于水的量被控制住了，其水解产物大都被认为是：



在缩合的时候，二者均能参与反应，后者可以增加支链，从而形成多分支的链；又由于水解速度快，缩合反应物多，从而也更快些，从而易形成分支链—分支链的聚合形式。

C. 中性条件下。实验观察到的现象是什么它就是什么。理论解释不动。

④ sol-gel 之后的处理。

spin/or the other methods of coating  $\xrightarrow{\text{heat}}$

干燥胶  $\xrightarrow{\text{干燥}}$  气凝胶。(大量孔隙)

材料的时候貌似做过 sol-gel 全过程和后处理。

ZnO 的前驱体，在 65℃ 下搅拌几个小时，用移液枪取样稀释后立即转移到高温台上热处理十分钟即得到最终样品。好像由于这种方法简单普遍，应用得非常广泛。



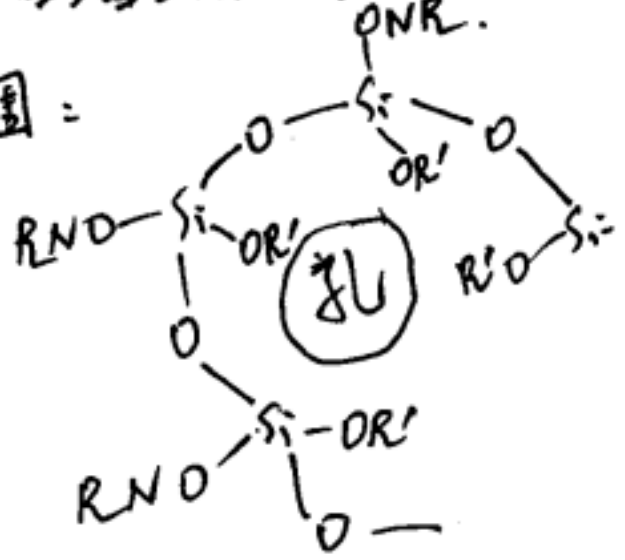
部分PPT一直讲到120。

方法致力于制备粒径均一的球型SiO<sub>2</sub>颗粒。  
先驱体是TEOS，经历 Ostwald ripening 过程。  
根据经验公式： $\ln \frac{C(t)}{C(0)} = \frac{2\gamma V_m}{RT r}$  (可能可以从  
溶比框架里推出来)，大粒子的溶解度比小粒子  
小，或者说大粒子比小粒子更容易析出沉淀。  
后的沉淀过程，是小粒子以大粒子为心沉积，或  
者说大粒子吃小粒子。所以，当控制好最初大粒子  
的均一性后，慢慢吃到最后的结果是粒径均一  
的样品。小陈说，实际过程中很讲究操作。

17的 Coating technique. 控制特定倾斜角度  
和其它条件，在 substrate 上，溶液通过毛细作用  
爬列上面并均匀成核。具体过程当时我可能睡觉了，  
没听到——

18的造孔剂。对于 H2N-CH2-CH2-CH2-O-Si(O-CH2-CH2-CH2-NH2)2  
水解后记成：NR-O-Si(OH)2-OR' (可能的一个水解物，  
我自己认为是最大量的) 在NH<sub>3</sub>水中，可以认为

NR-O-Si(OH)2-OR' 在缩合时在氧部分结合成  
一块，将H<sub>2</sub>N放在外圈：  
中间就很容易成孔。西三西醇也可以这么想。



我靠，120页的PPT整理起来略身心疲惫，  
吐嘈下。

### 13-5) Ceramic synthesis (color)

这部分可以说是13-4) 120页PPT没三节课讲完的部分，  
讲到后期还插入了我大学同学齐羽在陈老师课题组的工作。  
齐羽做的东西，明显不是烧陶瓷。不过话说回来，  
陈老师自己本来就是不烧陶瓷的，他喜欢做粉，瓷也  
不能说是喜欢，他的主要研究方向做的样品，绝大多数  
是粉。

1) 接13-4)上的 sol-gel method, 讲了一个例子。

2. 气体分离材料的组成和自己的合成方法。
3. 有些部分好像因为PPT转化成PDF过程中图象重叠导致
4. 看不懂，也就是第4页。上课时好像没注意记。
5. 介绍 Pechini 燃烧法 讲到了11。

建议，Pechini 申请了一系列的方法专利。

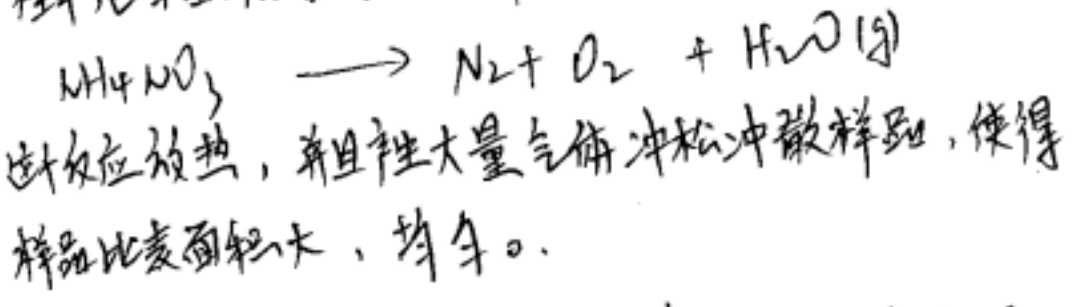
先驱体：金属盐(硝酸盐)；citric acid (络合物)；  
ethylene glycol (2-醇)(构建聚合骨架网络)。

过程：约~150℃加热体系。首先，CA作为一种优秀的  
络合剂，与各个金属离子结合；然后，H<sup>+</sup>催化下(硝酸盐  
体系呈酸性)，乙二醇聚合，同时可以跟CA中的  
羧基酯化从而构建出聚酯的网络；以这种形态  
吸附，并且很均匀的吸附络合的金属离子。蒸掉溶剂  
以聚酯/均金属盐的形式析出。较好的，为了好  
形成聚酯，加入少量聚合度不高的PEt<sub>2</sub>作为“引子”  
得到的析出样品经干燥后，在烧结构，聚酯自燃  
提供能量。同燃烧法，得到比表面积大的样品，  
但经常由于温度不够高残留下碳；还有，形貌不均。  
残留的碳，有时候可以当作导电添加剂混在样品中  
增加样品的离子电子电导率。不完全算坏事。做锂电  
电的时候经常用到这种方法掺碳。

12-18: 介绍 GNP 甘氨酸盐热解法。

课件讲得很详细。

在此, 对比下此法与陈老师的煅烧法不同的地方。  
陈老师的煅烧法相当于, 燃料中由于含  $\text{NH}_2$ , 加了一定量的  $\text{NH}_3$ 。 $\text{NH}_3$  的作用在于, 按照陈老师的说法, 它与金属硝酸盐中  $\text{NO}_3^-$  形成  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 在后续煅烧的过程中, 这东西可以提供燃料热量:




羧酸自身:  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ , 有  $-\text{NH}_2$ , 可跟  $\text{NO}_3^-$  结合成盐; 另一方面它可燃烧提供燃料热量, 一物两用; 还有它的  $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{COOH}$  可提供配位。好东西啊。

19~20: 煅法制备  $\text{CuO}$  颗粒。  
好像是陈老师课题组的一个师兄曾经做过的工作。  
前驱体  $\rightarrow$  煮  $\rightarrow$  粉末, 发了。

21~22: 木热法制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4$   
界限同上。很可能也是陈老师课题组里的一个师兄做过的工作。  
陈老师课题组的木热釜, 不得不说, 太脏了, 不专业.....

23~25: 自牺牲模板法制备  $\text{CuO}$  纳米带。  
人觉得他讲得很详细。

26~37: 乔神的工作。  
乔神在陈老师课题组待了三年, 帮陈老师发了 10 多篇 JMC A 以上的陈老师发了一篇 JMC A。  
从列尾, 从实验课题申请到方法路线拟定到具体操作实验到后期数据测试表征, 全部是乔神一人完成的, 对于一个本科生来说相当牛啊。  
他的想法来自于。  
在锂离子电池的正极材料中,  $\text{LiCoO}_2$  最贵但最稳定安全; 代替这么贵的  $\text{LiCoO}_2$  材料之一是  $\text{LiMnO}_2$ 。但  $\text{LiMnO}_2$  存在严重的“结构

崩塌”的问题, 即在充放电过程中  $\text{LiMnO}_2$  颗粒的结构损坏, 无法继续做活性物质。  
乔神想, 如果做成  这种形式, 会不会在“结构学”上比纯球抗形变而使得坍塌现象减少或者消除? 于是做出了相应的工作。  
具体的流程和表征 PPT 上很详细。  
表征图不用仔细研究, 非做锂电不容易看懂。

#### 4-1) Metal synthesis

这部分听完课的感觉是，为什么什么都不懂。回想了一下后发现，材料完全没有老师做金属。材料四年没学过一点金属。这一部分的笔记记的稀——因为不知道怎么写。PPT里讲得也还算详细。打听了。

1~9. 陈老师指教和简单介绍一些制备金属的方法的题目。也讲了一些 "Basics for Electrochem"

#### 10~19. Ellingham Diagram

① 首先是定义。对于金属冶炼。金属与O<sub>2</sub>的反应，将O<sub>2</sub>的系数归一化后的反应的 Gibbs 自由能  $\Delta G \sim T$  图。

② 然后是基本介绍。对于反应。

$M + O_2 = MO_2$ ，在温度不够高的条件下，M、MO<sub>2</sub>均为 solid，其焓值与 gas 的 O<sub>2</sub> 相比就爆了，忽略不计。从而反应前后的  $\Delta S_m =$  减少了一摩尔 O<sub>2</sub> (gas) 发生的焓变，大体上为一固定的负值，不妨我们记为  $\Delta S^\#$ 。同样，对于反应  $C + O_2 = CO_2$ ，前后均为气体， $\Delta S_m \approx 0$ 。从而与一 mol 的 O<sub>2</sub> 反应的  $\Delta G$  变化。

$$\Delta G = \Delta H^\# - T\Delta S^\#$$

其中， $\Delta H^\#$  为反应的焓变，看作定值。

$\Delta G \sim T$  的图， $\Delta H^\#$  为轴截距， $-\Delta S^\#$  为斜率。一般的，截距为负值，斜率为正值，并且不同金属的反应的斜率  $-\Delta S^\#$  为定值，表现在图上为一簇平行的线。

当然，反应  $C + O_2 = CO_2$   $2C + O_2 = 2CO$  的线跟据上述公式方法推得是一条平行的线和一条斜率为负的线。

③ 首先是运用。

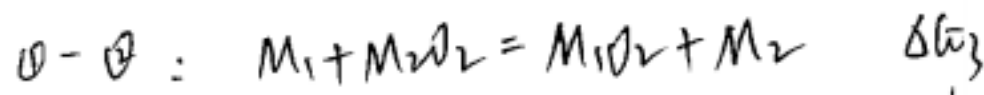
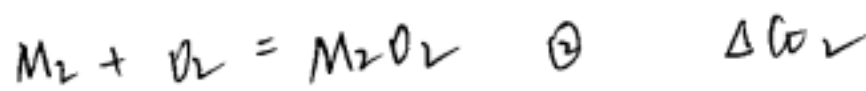
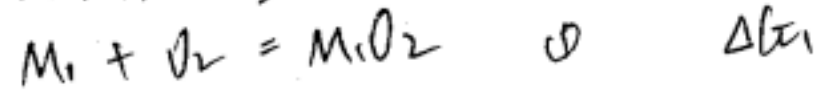
陈老师 PPT 里的 Ellingham 图实在看不清了，看着

极其不舒服，舒服的一张图详见群共享。

运用有三。PPT 17 页所述。

A. 确定置换条件。

金属间相互置换。



$\Delta G_3 = \Delta G_1 - \Delta G_2$ 。当  $\Delta G_3 < 0$  才有可能发生，在 Ellingham 图上表现为，一定温度时，① 的线在 ② 的线下面。

$C + O_2 = CO_2$  这个反应还厚。寻找 ①、② 的交点。

$M + O_2 = MO_2$  交点之后就满足  $\Delta G_1 - \Delta G_2 < 0$  的条件。

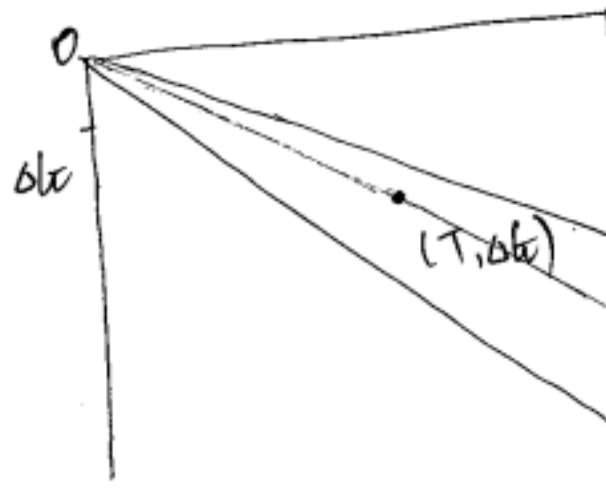
$2C + O_2 = 2CO$  这个反应还厚。同上。

B. 确定特定温度下， $M + O_2 = MO_2$  反应平衡时的氧分压。然后控制氧分压以使得反应向生成金属的方向发生。平衡时，有：

$$\Delta G = -RT \ln K, \quad K = \frac{[MO_2]}{[M] p_{O_2}} = p_{O_2}^{-1}$$

$$\text{即: } \ln p_{O_2} = + \frac{\Delta G}{RT}, \quad \lg p_{O_2} = + \frac{2.303 \Delta G}{RT}$$

其中  $\frac{\Delta G}{T}$  即下图中原点  $\sim (T, \Delta G)$  点连线的斜率；从而我们可以用这个斜率来表



示  $p_{O_2}$ 。图中从一系列的斜率各不相同的短直线是表观的平衡

之一。延长该直线，与原点相交；貌似不好表述。举个例子吧。上图中， $10^6$ 、 $10^8$  是两条标准线。

$(T, \Delta G)$  的连线在二者之间，连线与 y 轴的交点也在二标准线交点之间，表示  $(T, \Delta G)$  平衡时氧分压在  $10^6 \sim 10^8$  之间。当然可以通过交点取计算出具体数值。

2. 在定温度下, 能够还原  $MO_2$  到  $M$  的最小  $P_{CO}/P_{CO_2}$  值。

当  $P_{O_2}$  小于  $B$  决定的  $P_{O_2}$  时,  $MO_2 \rightarrow M$ ;

而此外, 存在平衡:  $2CO + O_2 = 2CO_2$

$$K = \frac{P_{CO_2}^2}{P_a P_{CO}^2}, \quad P_{O_2} = \frac{P_{CO_2}^2}{K P_{CO}^2}$$

$$\lg \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} = -\frac{1}{2} \lg(K P_{O_2})$$

使得  $MO_2 \rightarrow M$

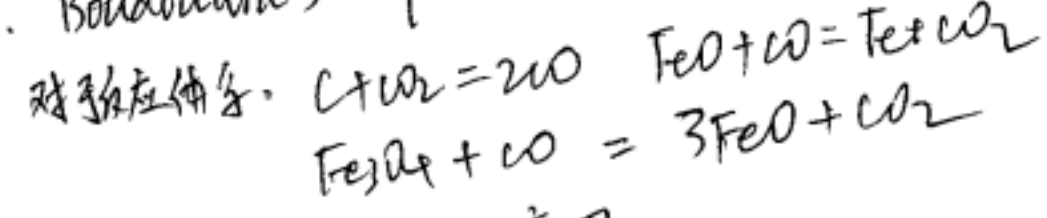
和  $B$  中的图示的道理一样, 由于可以用  $\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$  表示  $P_{O_2}$ , 从而也可以用来表示  $P_{CO}/P_{CO_2}$

D.  $P_{CO}/P_{CO_2}$  的比值. 同 C.

10~33: 铁的准备. 看着觉得, 乱七八糟……  
讲的东西看着有些不明所以。

### (4-2) Metal synthesis

#### 1. Boudouard's equilibrium.



的“CO”含量 - 温度图。

目的在干, 个人认为, 得知什么温度、什么“CO”浓度下可以得到 Fe。

#### 2~26: 单质铁的准备

看不懂, 求解释. 有木有靠谱些的、看得简单明了的 PPT。

#### 27~32: 粗铜的制备. 火法.

步骤图在 32

#### 33~37: 湿法. 粗铜的制备.

步骤图在 35、37, 合: 40.

#### 38~39: 粗铜精制.

电解精制法。

#### 41. 湿法制取 Au, Ag

42. 制备 Au 过程中使用的溶解、富集  $Au^{3+}$  的配体  $CN^-$  毒性很大, 所以在干, 才草不生。

#### 44. 制铝. ~ 49

#### 50. 电解法制 Na, Cu.

51. 例子. 个人认为, 这个例子跟之前讲的金属冶炼没什么关系。

用聚丙烯酰胺法制备高通孔泡沫铝。用途: 一方面可以隔热; 另一方面在太空中当作擦拭纸, 可重复使用。(这里吐槽下, Al 酰胺弄成啥样, 其对于颗粒、水络亲和力不强吧, 这怎么擦拭……)

PPT 上的片子跟图画得很详细。

其中, 加入  $NaCl, CaO, CA, ethanol$  的目的,

一方面在于调整石膏的粘度; 另一方面在于, 石膏被冲掉时,  $NaCl$  容易溶解被冲洗掉使得石膏松动而被冲下。

具体陈老师也没说。

#### 52. 制 Li ~ 61

#### 62. 粉末冶金学: 1. ~ 72

介绍了些设备。

#### 73. 机械混合得到合金

#### 74. ~ 77: spraying method and Melt spinning

字, 回头看了看, 确实不好看。

写到后面越来越没干劲, 并且后期的 PPT 比前期的

讲得确实详细、有条理些。

或者说, 这些东西更适合去做目录。

(4-3) Metal synthesis (color)

这一部分的课，貌似一直昏昏沉沉睡了过去。

所以这个的ppt总结笔记会有些水。

还是用圆柱/珠笔写比较好。

陈彦华老师说，这一部分主要讲 微观尺度上的金属粒子的制备，也就是纳米材料。

个人对那些奇形怪状无比漂亮的纳米形貌的金属粒子知道尚有一些技能瓶颈，总觉得“中者习难不好用，或者说制备条件过于痛苦”。更希望这是自己的偏见若是真的大量应用，世界会更加便利吧。

1. 2. 3. 目录 + 传教，过。

4. 37nm的样品，你觉得应该是浓度远远大于前三个的，无对比性，应该踢走。

颗粒越大，颜色越深。这里用到的理论解释。

假设纳米Au看作一维的量子阱，长度为L。

为啥可以这么看，因为我们学得太少，具体“为什么可以这么简化”直接无视掉。该阱的能级为：

$$E_n = n^2 h^2 / 8mL^2$$

然后我们以为，其颜色是荧光效应（吸收光能后跃迁回释放光，具体问度娘吧）。

L 越大， $\Delta E_{2,1}$ 、 $\Delta E_{3,2}$  什么的就越小，波长越长，颜色越深。（颜色越红移）

5. 牛人法拉第

6. Faraday 做的很薄的Au线和Au溶胶。

7. Faraday 将Au溶胶涂在片干了的后的东西。

8. CdSe量子点（具体问度娘其含义）随尺寸的不同发生的荧光的颜色的红移。解释同4

9. 同8

10. 同浓度（mol浓度？质量浓度？个数浓度？未知）

Au Nanorods的纳米棒长宽比不同 → 颜色不同。

解释。用到了三维量子禁闭的模型。

废了半节课苦从手机上查到了相差信息，百度就是废物，谷歌网速着急。

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8m} \left[ \left( \frac{n_x}{L_x} \right)^2 + \left( \frac{n_y}{L_y} \right)^2 + \left( \frac{n_z}{L_z} \right)^2 \right]$$

粒子的长、宽、高各用独立的量子数表称。

论的一个可能的解释是，当长、宽、高中有一个比较大，

不妨让  $L_x$  很大，那么在能级上跑来跑去的时候，

电子明显更喜欢  $n_y, n_z$  两个固定，从 1,0,0 跑到 0,0,0

从而释放出的光的能量比较小，红移。

11. 两种制备 Metal Nanos 的方式：

大的切成小的；更小的结合成小的。殊途同归。

12. 一篇金属纳米形貌控制的综述。

13. “更小的结合成小的”式的图解。

很小的颗粒 → 成核 → 长大

14. 核 / 晶种

15. 不同形核的核，不同晶面生长速度比的斜杆长出的样子。

关于晶面生长。谁长得快谁最终消失。如Au的 <111> 快，最后则是成了六面 <100> 的面。

16. 不同的晶面的表面能。定义的表面能，未知；自己想半天也不出为什么是ppt里的排序。

真百度。表面能是创造物质表面时对于原子间化学键破坏的度量。

面 面上的原子密度 面间距 面间键强。

(111)  $4/(\sqrt{3}a^2)$   $0.5774a$  弱

(100)  $4/(2a^2)$   $0.5a$  中

(110)  $4/(2\sqrt{2}a^2)$   $0.3536a$  强。

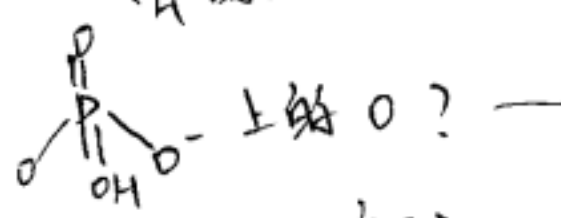
但最稳定晶的形态中，其尽量拥有少的表面，即表面积除以体积最小。球形满足这个要求。

17. How to obtain plate-like seeds

18 氧化刻蚀核 or seed 来修饰其形貌？

不明白。图看不懂。

$AgNO_3 + PVP \rightarrow Ag$  PVP的端羟基的还原性起作用。

19. 图不明何意。  
讲了一些表面遮盖剂。
20. 用 PVP 接 Ag nanos 的  $\langle 111 \rangle$  面遮住 (为何选择此面遮住, 不知道), 让  $\langle 100 \rangle$   $\langle 110 \rangle$  长得快, 最终形成了由  $\langle 111 \rangle$  几个面围成的正八面体。  
"谁长得快, 谁就消失"
21. pass
22. 用表面活性剂修饰金属离子/金属原初颗粒, 限制一些面的生长。
23. 化学溶液前驱体法制备 nanoparticles.
24. 着重强调 stabilizers 的作用。
25. stabilizers 的种类。  
-S-H 上的 S 与金属表面结合。  
-N-H 的 N  
  
- 上的 O?  
醚中的 O. 硫酸: -S- 中的 S  
太阳离子直接附在一整块面上, 使那个面停了。
26. 化学还原过程的参数控制。
27. 如何制备单分散/均一的金属纳米颗粒。  
关键: 成核快 — 生长慢
28. 两种解决方式: 抑制沉淀 or 大的吃小的
29. 纳米线的合成 — 后加配位稳定剂
30. ———— 先加配位稳定剂。  
殊途同归? 具体机理不明。
31. 有机相合成 Metal Nanos.  
①. 上面有机相/下面黄色为金属盐水相。  
②. 加入 TOAB 后萃取金属盐。  
③. 最后还原, 于有机相中。
32. 标准电极电势, 对  $H_2$ ,  $BH_4^-$ ,  $NH_4^+$ .
33. 一些方法试剂, 还原  $M^+$

34. 绪论表
35. 其它常用的还原剂。
36. 特地讲讲 Au nanos 的合成 方法基本上同上
37. 过。
38. 模板法。  
软模板。用表面活性剂框住区域, 仅在该区域中反应。
39. 硬模板。先成铂种子 (可能在体相中, 也可形成均一的种子), 然后以 Pt 为中心, 生成 Ag, 控制形貌得到 Ag 包 Pt 的大种子, 最后生长。最初的 Pt 种即后来的 Ag 的模板。
40. pass 41. pass 42. pass
43. 例子, 棒状 Au 的表征图。
44. 对详细的过程。
45. 控制纳米棒的 aspect ratio. Aspect ratio 与种子大小、C<sub>60</sub> TAIB 碳链长度的关系。
46. 对 45 的一个机理上的解释。
47. 过
48. 选择性的占取相应的晶面位置:  
柠檬酸偏向于占  $\langle 111 \rangle$ ; PVP 偏向于占  $\langle 100 \rangle$
49. 根据"长得快死得快"的原则, CA 多,  $\langle 111 \rangle$  被抑制,  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  长得快, 最终呈现出  $\langle 111 \rangle$  的形面。
50. 过 51. 过, 额, 再说一下。三价铁可以将 Ag 氧化刻蚀。Ag Nano Plate 被保持的一面不会被刻蚀。
52. 两种 Metal 粒子的共合成
53. pass 54. pass
55. 陈老师举例子. 船的涡轮金属被刻蚀。  
——— 讲到了 8 页. 挺详细. 整理着说就是:  
涡轮转  $\rightarrow$  水泡  $\rightarrow$  长大  $\rightarrow$  爆破  $\xrightarrow[\text{温度高}]{\text{E 增大}}$   
性  $H^+$  or 自由基  $\rightarrow$  刻蚀掉金属。

59~61: 当时睡过去了, 什么都没记。 | 电化学方法  
沉积纳米粒子  
回来也看不懂, 郁闷。

62. 过  
63. CuO/Li的锂离子电池, 在不同电流下充放电,  
将CuO还原成Cu后停, 获得不同形貌的  
Cu Nanos

64. 过 65. 过  
66. 记不得讲过什么, 看不懂。

67. 无电镀法。  
两种。一种是氧化还原(存在电势差并且接触可  
反应) 另一种是在起始时候有个金属催化剂并  
个壳, 然后用某种方式将反应位打下去。

68. 过  
69. 浸渍法的相关解释

70. 铜上镀锌的原理: 主动用配位的方式  
创造条件。

71. Ag镜 on 玻璃的制备。

72. 自催化法介绍。

73. 一路介绍。

75. 过 76. 过

76. 热分解、光分解制备金属纳米颗粒。

77. 同上

78. CVD.

79. 真空蒸发的原理。

80. 实体图。

81. 同上 一路到85

台湾某大学(?) 做的工作。只能感慨, 真有钱。

86. 溅射法, 高压大电流打灰飞。

87. 看不懂。

88. 例子。Ag nanowires的制备。

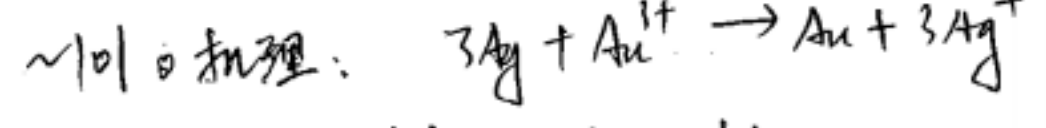
89~91: 模板法合成

92~93: 软模板法。机理没说。不明。

94~95: 光化学法。

96~97: 水热法。

98. 例子2. Au纳米笼子的合成。



原本是Ag的纳米块。在玻璃上会出现一些  
缺陷什么的, Au<sup>4+</sup> <sup>优先</sup> 去找那些“能量高”的  
地方进攻、反应, 自然而然, 随着时间推移,  
Ag块内部被钻空, 同时所有的Ag也被取  
代成Au。

加入其他的东西, 如PVP, Fe<sup>3+</sup>可以得到不同的  
形貌的Au纳米笼子。

15-1) Polymer synthesis introduction (color)

陈清华是搞无机出身的，所以，对于高分子材料制备这块，他讲的东西非常粗略，并且不深。在石矿那也，貌似很少用到高分子材料的制备。如果非要了解的话，图书馆里随便借一本“高分子科学概论”的书，扫完就冰了。

1.~12. 陈老师任教期间。举了许多形象生动的例子，说明高分子材料的发展历史。当然，他那所谓的“Law of chemists' reproduction”跟高分子无关。其中提到 p-xylene 时，陈老师不经意间说了他干的老本行的一件事：如何分离 p, m, o-xylene (邻间对)。用的是沸石筛对的筛筛，利用 p 宽度最窄，m, o 宽度稍大的特点进行分离。号称能达到 70%?

13~49. 很浅显的高分子相关基础知识。

- 作个引吧。
- 定义、能量分散性：13~19
- 反应、链的各个单位的名字，一些术语：20~27
- 高级结构、链的结构及分类：28~32
- 大学常用的高分子材料：33~54
- 塑料：35~58
- 纤维举例：39~39
- 橡胶举例：40
- 分类学：41~43
- 命名：44~49

其中，讲到 PVC (聚氯乙烯) 时，陈老师回归本行感慨：PVC 加热解成 C，所得之 C 均同性/导电性非常好，可以考虑用作电池的正极材料添加剂，然而副产物 HCl 在高温炉中对炉体有侵蚀；在产物中残留的 HCl 对电极集流体有侵蚀。

讲到 PS (聚苯乙烯)：很好的发泡剂乳液聚合形成颗粒的球状用作模板，并且在最终产物里

可通火烧来直接让模板直接消失。还有些其他乱七八糟的东西不用赘述了。

50~88. 浅显的讲了聚合反应。

51. 红圈表示能反应的点，也就是说反应中心点一定在端处。

52. 逐步/链式聚合反应

话的 ppt 中讲了两种各自的特点。

逐步的核心：逐步的反应，反应物在反应过程中比较稳定，未形成活性很高/存在时间长的自由基，反应是慢说是一步一步慢慢来的。

链式：反应物形成活性高/存在时间长的自由基，使得反应速度非常快，如多米诺牌被推倒一般。

55. 单体。 ~ 56

57. 逐步聚合

缩聚：H-58~65

注意的点：尼龙 6 与 尼龙 6-6 的不同。

有何  $H_2OOC-CH_2-CH_2-COOH + HO-CH_2-CH_2-OH$  生成的产物不能用于做东西(衣服等)，而  $H_2OOC-CH_2-CH_2-COOH + H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$  就可以。因为前者生成的酰胺键  $-C(=O)-NH-$ ，分子链之间相互独立，熔点低，稍微高点温度就化了；后者生成的  $-C(=O)-NH-$  酰胺键，N-H 可以与另外一条链上的  $-C=O$  形成 H 键。从而幅度提高了强度。

加成聚合：H-66 到 67

陈清华说的那个自由基的生成反应，应该是错的。

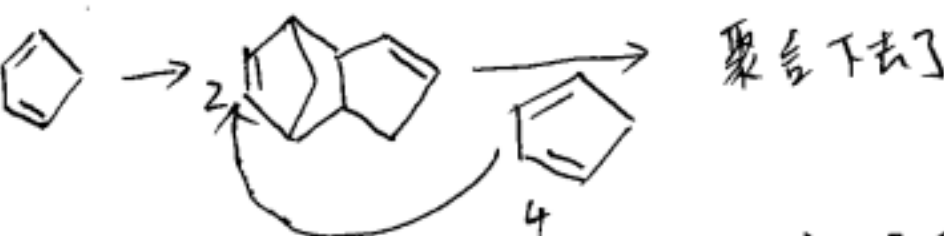
异氰酸酯： $H-N=C=O$  (醛)，H 换成 R 并接两个异氰酸根  $O=C-N-R-N=C=O$

Diels-Alder 加成聚合，陈清华说存不清楚。

D-A 反应，本来是指 4+2 反应，典型的是：







说的一些聚合反应，若陈寿华没讲机理就不用管了，反正不会用到……

1. 逐步聚合的实施方法。

这一部分人觉得可以直接看看就行，过于浅显。

(5-2) Polymer synthesis introduction

1. 实例简单对比三种缩聚方式

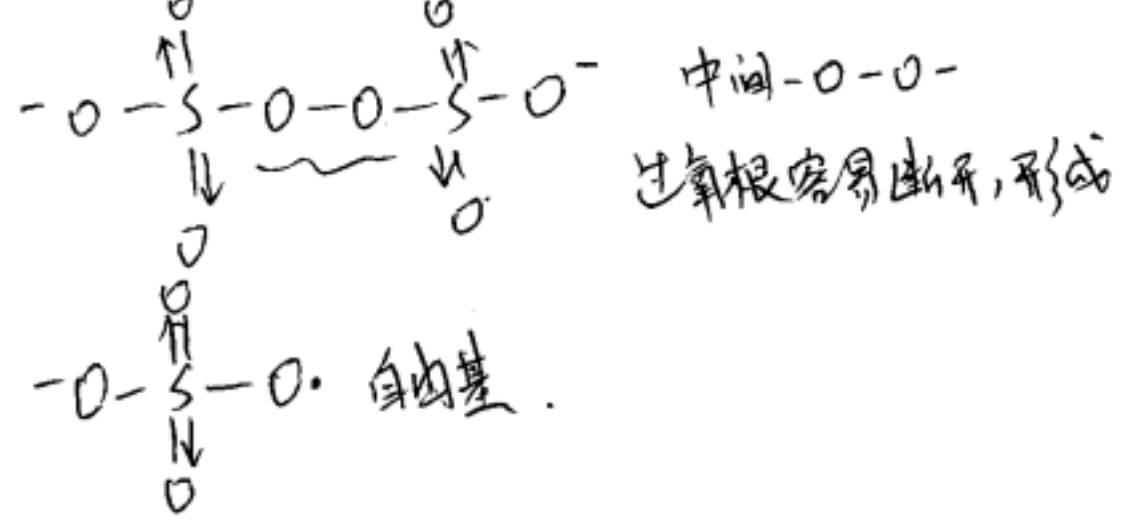
2~8. 链式聚合反应的基础知识。

特征、基元反应、反应类型、单体

9~25 引发剂 + 五种其他引发作用。

PPT写得挺详细，具有深究也没什么意思。

在此啰嗦下  $K_2S_2O_8$ ，其构型可以认为是：



26~29 本体聚合。

记得以前……关于暴聚。引发剂吸热很少，当引发剂起作用后，后续链聚合均并放热，热量会越来越越多；如果控制不好的话，反应会极其快速以至于瞬间产生大量热，热又会继续加速反应，于是就“Boom”了。

30~32. 溶液聚合。

33~38. 悬液聚合。

39~

→ 电化学引发作用  
 eg:  $\text{Li}^+$  电池里，其电解质中含有 EC: ethylene carbonate 碳酸亚乙烯酯。  
 $\text{CO}_2 + \text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{Li}^+} \text{Li}_2\text{CO}_3$   
 沉积在电极上，形成 Solid Electrolyte Interface 即 SEI 膜保护层。  
 有人认为， $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  可以在电极上发生聚合。  
 有人认为， $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  气体可能会引发爆炸。

39~51 乳液聚合.

40 乳化剂 其实也就是表面活性剂.

46.  $M/P \leftrightarrow micelle / polymer$

胶束/聚合物, 简单的反应流程的概述:

① 由于概率上的原因, 自由基生成速率  $R_i = 10^3/ml$ , 而且自由基存活时间不长, 增溶胶束  $10^8/ml$ .  
从而每个胶束内可以认为 至少有一个自由基.

② 新自由基引发的反应在胶束内部进行, 单体转化率随  $polymer$  增大, 最终形成均一的 分子量分布比 较窄的 体系.  
\* 这里的自由基指的是, 原由由引发剂产生的 自由基.

51.  $St$ : styrene. 苯乙烯.

52. 两种聚合方法的对比.

53~65. 红川糖的其它种差的  $polymer$  合成方法.

无视. 有些东西实在难以明白其机理.

啰嗦一句: CTAB  $[CH_3^+N(CH_3)_3 - C_{16}H_{33}] Br^-$  正电荷在  $N$  上.

66~72. MEEP的合成.

曾经有那几个人? 做固态电解质  $Li$  离子电池, 可惜的很, 很难找到  $Li^+$  电导率高而电子电导率低的 固态物质. 于是有人寻找到了这样的物质.

也有人用  $LiPF_6$ , 也管  $Li^+$  的电导率大了, 改性  $Li_3PO_4$ , 效果好很多, 但掺入的方法是通入  $N_2$  气氛的 蒸发 射法, 只能成膜 (无法成块)

氧化磷腈:  $(O=P-N)_3$ , 三聚后形成 无机苯环式 的六元环. 其形成聚合物的机理如 PPT 68 所示. 可能理解起来会有那么一些头疼, 但这个过程挺有趣的. PPT 上的  $R_3P=NR'$ , 其  $R'$  应该不是磷腈.

聚磷腈在应用的时候可能跟  $Li^+$  盐的相互溶解性 不好, 于是加上支链: 或 MEEP 单体. MEEP.

在 MEEP 自身聚合过程中,  $P$  上的  $O$  在某步很容易的跟  $CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2O-$  所取代.

MEEP 的  $Li^+$  电导率是  $10^{-4} S/cm$ , 其实, 真的不算高, ...

70 讲的是 MEEP 的合成工艺示意图. 图示得很详细.

$NH_3$  的作用是中和  $HCl$  (g);  $N_2$  提供保护气氛?

72 页讲的是, 掺入  $S$  后的高分子链作为 正极材料, 所谓的  $Li-S$  电池.

啰嗦几句关于 MEEP. 陈老师当年做出来的, 在空气中 放了很短时间就在表面起泡泡了, 原因是吸水. 为向那么 容易吸水, 因为支链上那么多  $-O-$  基团在那儿摆着, 很容易与  $H_2O$  中  $H$  结合 ...

73~76. 丙烯酸聚合辅助制  $Li$  电池粉电极材料. 和以前讲过的 pechini 方法很像. PPT 详细.

陈老师实验室做过的工作. 咱助教, 外号 "胖子", 每天晚上用一个 2000 ml 的大烧杯, 往里加 丙烯酸,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , 再加一些 硝酸银 调控颜色, 话就是放几 180°C 烘箱 一夜. 和咱晚上做呢, 因为  $CH_2=CH-COOH$  这东西味道 实在难闻. 第二天就生成了 极其蓬松的 粉状物 聚集体.

77~82. 夏倚蓝的一项神奇的工作.

一开始是普通的  $PS$ , 然后, 冷却至  $-196^\circ C$ ? 在此过程中, 甲苯固化 体积收缩, 与甲苯混合 使得  $PS$  / 甲苯的 球中空了, 话再缓慢加热, 甲苯液化, 将中空球弄出了 一个大破口. 这口可装东西, 也可在装东西后封住. 这工作真有趣.

83~90. 反乳液, 油包水方式合成无机材料.

跟高分子关系都没有. 不得不吐槽下. 想法就是, 在有机相中, 利用表面活性剂 将无机相的 东西局限在 均一的 空间里反应. 可以获得 形貌均一, 大小均一的 东东. 这貌似挺难的.

91~95. 吹膜法制备 UFO 状  $PS$  颗粒.

91~92 讲的是 工业上吹膜方法示意图和机械图. 这工作也很神奇. 神奇到我无法理解, 你咋就能长成那样? 但它就是通过那种神奇的 吹泡过程 长成那样了. 还有, 长成这样有什么用么. 知否友 U!

(6-1) Crystal growth (color)

引言：这一部分，同样不是陈老师的专业——做锂电可以说跟长单晶没有半毛钱关系，并且科大也真的没有长单晶长得好的课题组，相应的报告什么的也少，所以陈老师在PPT，应该是姚连增姚老先生做的，并且，陈老师应该是讲不好的。基本上跟上一章一样，长程的有序的做比较浅的介绍。不过跟上一章不同的是，长单晶对我们来说，或者说一些专业的兄弟姐妹们，非常重要。我自己，这方面学过本科的比这做PPT详细多的课程，只是当年只顾玩儿，课什么都没听。本科时的课程的讲义PPT我已经共享。

1~13：陈老师娱乐时间。简单介绍下晶体是什么东东，人工晶体有什么用处等等。

需要注重的是，6上的晶体的六大特点。  
关于稳定。同一种材料，在同一稳定、同一压强、同一条件(外部)下，其晶体结构的状是最稳定的。  
eg: SiO<sub>2</sub>玻璃与SiO<sub>2</sub>石英，玻璃N年后会变模糊，石英还是新石英。

15~17：晶体生长的基本过程，宏观的现象和微观的理论脑补。以Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为例。

脑补1：Al<sup>3+</sup> O<sup>2-</sup> (熔体状态)直接跑到籽晶or其它可沉积的地方的表面沉积。  
不怎么靠谱。Al<sup>3+</sup> O<sup>2-</sup> 它们在遇到沉积面之前能不能集合呀？

脑补2：Al<sup>3+</sup> O<sup>2-</sup> 先一帮人自己玩会在一块，形成所谓的基元，然后基元再沉积到沉积面上。  
这个靠谱多了。

18~20：一堆晶体生长方法。

4~22：如何根据条件选择合适生长的方法。  
eg: 为了阐明方法跟着原料+条件走，陈老师举了个例子：PVC, 从石油裂解产物 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 做，裂解的工艺是一套；若从电石，CaC<sub>2</sub>，则水解，加H<sub>2</sub>，聚合，连界线路。

\* 饱和和温场的严格控制到均匀，可以说是驱动市场 长单晶的关键。

这个自己有体会。做重结晶实验，不小心降温过快，溶液过饱和程度大，那个小烧杯，手一碰还没发生什么，用玻璃棒轻轻一点，整个溶液瞬间固化，固体间包结了无数杂质，重结晶失败。

23 溶液法长单晶 ~18, 不包含水热法那一块。陈老师只讲过于详细，哦不，姚先生讲得过于详细以至于不留任何渣渣添砖加瓦。

x1: 25的图。真空/结晶/B 这三个着不懂。  
T, T' 两条线表示，不纯/亚稳之间的分界线不是固定的，是有一定的活动范围。

x2: 30的图中的2是指籽晶。在旋转的时候，尽可能保证籽晶与溶液接触随机。

39. 浸渍法。~68  
详细，非常详细。有些部分，如水的高温高压下的性质，必须仔细看才能看明白。  
从认为，陈老师不会怎么讲这儿，因为不是他的专业。若考的话，那也是选取一些其简单的概念随便考考。

在PPT 57页，小字着重强调了不同填充度下，水在烘釜中的变化。在临界填充度时，气液共存不变，低于该值则液体(水)蒸发成水蒸气；高于该值则可以形成超临界的气液共混体(单相)。

69. 熔体生长法简介 ~71

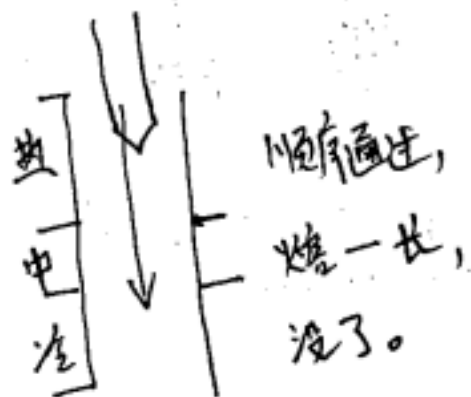
72. 经典的晶体生长方法——提拉法 ~88  
这部分我实在没什么好说的，因为姚先生的PPT写得实在是详细。更详细的版本见我上传的“晶体材料制备”。

## 16-2) Crystal growth (color)

接上一部分。继续吐槽，为何可以写得这么详细，基本上  
一路看过去就可以。

### 1~10 下降法

这个应该很简单的坩埚，放入  
籽晶，再放原料。



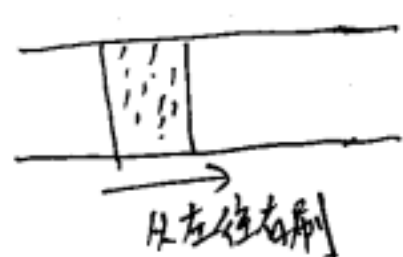
11. 泡生法 左图难看懂，看右图。

12. 热熔法。

13. 区熔法 —— 一般用于提纯晶体

14~15讲区熔法提纯的原理。

一般的，晶体里的杂质在晶体液相里溶解度高，  
在固相里溶解度低。从而有平衡分配系数  $k = C_s / C_l$ ，  
 $C_s$  是杂质在液相中的浓度； $C_l$  是杂质在液相中的浓  
度。  $k < 1$ ，一般远远小于 1。从而，将杂质向一端集



合。集一次不够，那就从左往  
右刷它个几次。然后，基本上  
可以认为，杂质都极集中在一端。

16 冷坩埚法 ~ 19

过于详细，无话可说。

20 焰熔法，撒粉长晶法 ~ 22

据说这种方法，是生长晶体速度最快的方法，每小时  
1cm。

23. 固相生长法 ~ 28

简单介绍了四种方法。

① 施加应变使金属结晶 ② 烧结使晶体结晶。

③ 高温高压时相变，生成想要的晶体，再稳定至室温。

④ 加热局部再结晶（局部烧结，有点类似）

29. 提拉法的新进展。

~ 31 直径控制。这是一项精细活，有经验公式作

指导，但在做的时候明显还是得靠尝试。

32~35. 高压液封技术

解决高挥发材料晶体的生长困难。

体系类似于他的老母鸡汤，不见热气但烫死人，因为高  
沸点的油覆盖在表层，使得水蒸气根本出来。

为什么需要黏度大的。因为在提拉法中，晶体与熔体  
的交界处，若黏度不大，很容易破露出熔体，然后挥发。

36~43. 溶质均化与物料控制技术 貌似上课没讲？

44~48. 异相法。关键在于44页那段数学，告知了方法的  
原理所在。

49~60 助熔剂法

解决一些晶体生长温度太高，找不到坩埚的问题。

其他讲得太详细。

# 1-1) Film preparation (color)

这一部分可以说是陈老师的专长。从PPT的风格转换也可以明显看出。这一部分的PPT归回到陈老师一如既往的作风——PPT上讲的是关键点骨架，血肉得听他与课讲的内容。所以，一般来说，只要是老师擅长的部分，笔记整理起来就比较吃力。

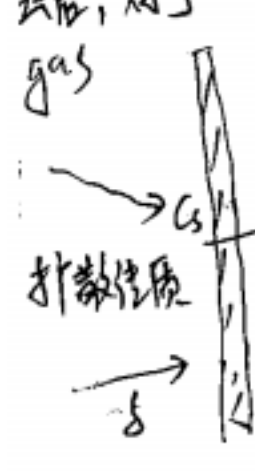
1. 提纲。可以类在各布也上加以相应内容的PPT的起始页码。
2. 膜的应用。保护膜、光学膜、滤光膜、光电膜……各种各样的用途。在此，老师讲了工业上太阳能热水器的膜的机层，比实验室中的制备膜复杂很多。
3. 希望膜具有的品质：厚度均一，在片上不同位置厚度均一，工艺上，大量生产的时候，要求不同片上的膜也要均一。
4. 解释了中的 step coverage good: 如设计电路上，在电路基线上镀上膜以保持，此时便会有台阶(基板-基线)，若膜与台阶同上下，则好。  
解释了中的 good filling of spaces: 类似于上，电路板上两条并排基线中间有沟，无间隙填充则化。  
这项PPT中给出了很多实例的照片图。
5. 解释了中的 planarization (平整化)。也就是在半导体工业中，成膜后高温处理使得膜流动，变得更加均匀平坦。
6. 如何实现 good step cover. 首先，粒子的表面流动性得优秀。高温可以增加粒子的流动。然后，大量粒子的运动的随机性高。比如溅射法，待沉积的粒子经无数等离子体的撞击，运动方向极其随机。
7. 化学气相沉积。由于半导体工业的成功和大规模应用，而CVD是制备半导体薄膜材料的主要手段(或者说，最常用的一种)。使得CVD是应用最广泛的膜沉积方法。  
eg: 陈老师在twente工作的时候，他的女同事使用CVD制备TiN膜，用作MCFE(熔融碳酸盐燃料电池)的表面膜。
8. CVD的反应基础: 气相前驱体在加热基底上沉积。

# 9. 一些例子。

10. CVD的前驱体。第一条，必须是气态。如果固态，而条件挥发性好，非气态来用也不是不可以。很多情况下使用金属-有机物和有机金属物作为前驱体。前者的英文写法是 Metal-organic composite 后者的英文写法是 organo-metallic compound。从英文可以看出二者差距在于，organo-指的是C键合，则后者一定得金属与C键合；而前者，Metal与organic之间的杠表示二者并非直接键合，而是金属-官能团上其它原子→有机物。  
多卤化物 / 大分子量的前驱体较容易挥发。  
eg:  $\beta$ -酮二酮结合的金属-有机化合物。
11. 对于金属沉积CVD，材料选择=。其一，用两气；其二，用含有两金属的单气。
12. CVD的装置图。A. 加热反应区 B. 控制源物质气体的辅助系统。C. 尾气处理系统。D. 真空/气氛(单一)系统。
13. 分类。考试时能够说出中文和英文意思即可
14. 等离子体增强CVD装置。也就是在加热反应区加了个 plasma 发生器。radio-frequency 用于CVD. 13.56MHz Microwave 用于CVD 2.45 GHz, 固定频率是因为，避免与现实中的广播的频段重合。等离子体的作用在于，使得前驱体沉积前运动方向随机。一个可能的
15. 冷壁CVD。加热位置不同而已。
16. 热壁CVD可以让基底站起来。使得基底的沉积面积更大。
17. CVD过程中的相关反应。均相(发生在气相中，先反应再沉积)，异相(发生在气相界面，先沉积再反应)，当然，均相是不靠谱的。或者说，一边反应一边沉积
18. CVD过程中的步骤。  
①②③④⑤⑥⑦，英文说的很清楚。其中，最关键的两步是③气相扩散 ④具体的表面反应历程
19. ③-④片操作控制下的，膜生长速度  $\times A/min$  的对数与  $1/T$  之间的关系。分成两个区。左边是扩散控制区，右边是动力学控制区。

223. CVD 过程的模型方程理论解。

首先由④⑤过程作为膜生长速度的完全决定条件。  
 然后，对于扩散性质，假设  $g \rightarrow g_s$  浓度梯度变化  
 对于距离  $\delta$  是线性的；对于表面反应，  
 $g_{gs}$  假设是一级反应。



那么扩散方程  

$$\frac{\partial^2 \phi(r, t)}{\partial r^2} = \nabla \cdot D \nabla \phi(r, t)$$
  
 在这里简化成：

假设部分  $m_1 = D(g - g_s) / \delta$   $m_1$  是单位时间  
 内  $(1s)$ ，单位面积上  $(1m^2)$  扩散进来的前驱体的质量；  
 $D$  是扩散系数  $(m^2/s)$ ， $g, g_s$  分别是前驱体在气相  
 中的浓度、固相表面处的浓度  $(g/m^3)$ ， $\delta$  是  $g$  与  $g_s$  之间  
 的距离  $(m)$ 。

还有，表面处单位时间、单位面积上反应消耗的前驱体  
 质量  $m_2 = \delta' k_s g_s$   $\delta'$  是常数，整合到  $k_s$  中，单位  
 $m_2 = K_s g_s$ 。平衡时，两种过程是相等的

则有： $\frac{D}{\delta}(g - g_s) = K_s g_s$ ，假设的， $\delta$  是稳定不变的

记成  $D_s(g - g_s) = K_s g_s$ ，有： $g_s = \frac{D_s}{D_s + K_s} g$

那么  $m_2 = \frac{D_s K_s}{D_s + K_s} g$  \* 这里， $m_2$  跟成膜速  
 度  $v$   $(m/s)$  直接挂钩，有  $v = \text{const} \cdot m_2$ ，这里就  
 用  $m_2$  直接表示成膜速度。

$D_s = D / \delta$ 。对于气相， $D \sim T^{3/2} / P$  ①  
 并且温度升高时， $\delta$  变化不大。——这点卡片的物理  
 没有提及，不过我猜应该是这样。

还有随  $P$  升高时， $\delta$  变化也不大。——陈老师的 26 页 PPT 里讲  
 $K_s = \delta' k_s g_s = \delta' \cdot A \cdot \exp(-E/RT)$  ④  
 其中， $E$  是一级反应的活化能  $(正值)$ 。 $\delta' \cdot A$  合在一块为  
 指前因子，这个常数，可以不管。

下面讨论 \* 方程与④⑤之间的关系。讨论部分  
 当温度低时。众所周知，低温时化学反应慢，扩散其他  
 不会受到很大的影响。公式④中，由于扩散关系，温度  
 低会使得  $K_s$  非常小，比④中的  $D$  小很多，也就是  $D_s \gg K_s$

此时， $v \sim m_2 = K_s g_s = g \delta' A \cdot \exp(-E/RT)$   
 $\ln v \sim \ln(g \delta' A) + (-\frac{E}{R}) \cdot \frac{1}{T}$ ， $\ln v$  与  $\frac{1}{T}$  成线性关系。

当温度高时，指数关系中的  $K_s$  占得起，瞬间确定常数的  
 的  $D_s$ ，此时  $K_s \gg D_s$ 。有 \* 式

$v \sim m_2 = D_s g = (\text{const } T^{3/2} / P) (g / \delta) = \frac{g \cdot \text{const}}{P \delta} T^{3/2}$   
 $\ln v \sim \ln C - \frac{3}{2} \ln(\frac{1}{T})$ ， $\ln v$  与  $\frac{1}{T}$  成对数关系。 $C$   
 从而有  $n$  页的总体的  $\ln v \sim 1/T$  的图。

24. 问题之一。当排列连续的基础时，由于前面基础的消耗，  
 后面的基础相对于前面的，其扩散层厚度是增加的。 $\delta \uparrow$ 。  
 $D_s \downarrow$ 。解决公式：让动力学控制为主导，也就是使反应速  
 度非常慢，这个自然大家就不愿意，太慢了谁愿意查。

于是，  
 25. 将基础斜着放，保持一致的  $\delta$ 。

26. 问题之二。谁提到了将沉积基础连起来的模式。这个模  
 式存在个问题那就是，前面的浓度高，后面浓度低，从  
 而使得沉积不均匀。解决思路：让动力学控制  
 为主导。这里，使用伯内利的公式。由于公式①，  
 $D_s = D / \delta$ ， $D \sim T^{3/2} / P$ ，压力越低， $D$  越大。  
 而这时  $\delta$  的增幅起不明显，见 26 页。使得扩散  
 速度极大地加快，分在各处的基础表面附近的前驱  
 体浓度大致一样。

27. 即便如此，浓度仍然会有梯度；于是人们设计了一个温  
 度梯度，浓度低的地方温度高；浓度高的地方  
 温度低。温度升高可提高沉积速度。

对于以上的推导，若反应是二级，则将④改成  
 $m_2 = \delta' k_s g_s^2$ ，然后一步步计算导下去即可。

28~30. 外延法化学气相沉积。  
 在已有的基础上，利用晶格匹配，生长出膜材料；具体  
 作为材料应用，在导电率高的  $Si$  上长出一层电导率  
 低的  $Si_3N_4$ 。

31. ALD  $\sim 39$   
 32. 反应历程示意图。一层一层来。时间间隔很短，不停地  
 切换： $nT$  ms 一次“抽真空、送入气氛、沉积”，完全  
 就是一种用钱砸出来的高富帅镀膜方式。

## (1-2) Film preparation (color)

わたしのころは志が加(1)志が。

继续接上一部分来讲述陈老师的擅长的领域。  
成膜确实是一个非常有意思的过程。

### 1.~2: 用CVD的方式制备CNT

前驱体使用甲苯和二茂铁。甲苯是C源,  $Fe(C_5H_5)_2$  可以在高温下热解形成活性很高的催化剂Fe。催化机理不知, 但最终确实形成了CNT。

\*补充: 有人在水气氛中, 将  $Fe(C_5H_5)_2$  还原成铁点, 生长在基底上, 这些点是具有催化活性的Fe, 之后再通入碳源气, 在VLS方法下(具体见第二章说明)长出了碳纳米管阵列。

\*\* Rice University的教授设计了循环使用CO/CO<sub>2</sub>的碳源不停的生长CNT的装置图。

首先, CO经泵到达高温反应区, 此处引入"Fresh"的催化剂, 液态的二茂铁, 二茂铁在高温下生成具有活性的Fe催化反应。生成的CNT由样品管出口导出, 未反应的CO和反应生长成的CO<sub>2</sub>经尾气收集处理系统, 还原成CO后循环供应反应。

通过这个方法可以实现CNT的规模生产。

\*由于工业上存在非常多的方法合成CNT, 所以现在的CNT并不贵。按照品质的不同, 10g的CNT价格从几百到几千不等, 算是很便宜的实验素材了。

### 3. CVD: chemical vapour transport

三个作用。

### 4. CVD的process:

首先核心反应是  $A + B^g = AB^g$ ,  $\Delta H \sim \Delta G$ ,  $K_{eq} = \exp(-\Delta G/RT)$ ,  $\sim 1$  若反应中焓变不大。此时意味着反应的  $\Delta H \sim \Delta G \sim 0$ , 稍微的大于0或小于0。

然后,  $\Delta H > 0$  为例。反应吸热。"源" T<sub>1</sub> 高温, A变成  $AB^g$  迁移; 遇到"汇" T<sub>2</sub> 低温, AB变成A。

在此的过程中, 人们可以比较轻松的控制想生成的A的形貌, 比如什么的。而源处的A形貌可以不用在乎。若  $\Delta H < 0$ , 则反过来。

最后, 此过程的关键在于"气相运输"

### 5. 几个CVD的例子 ~ 9

eg①: 火山爆发。岩浆中  $Fe_2O_3$  的含量居多, 同时存在HCl, 有:  $Fe_2O_3(l) + 6HCl(g) \leftrightarrow 2FeCl_3(g) + 3H_2O(g)$ ,  $\Delta H > 0$ , 在高温的岩浆中/出口处反应生成  $FeCl_3$ , 迁移到远处温度低的地方, 反过来生成  $Fe_2O_3$ , 从而可以在火山口很远的地方看到  $Fe_2O_3$ 。

eg②: Mond process:  $Ni + 4CO \xrightarrow[230^\circ C]{50^\circ C} Ni(CO)_4$   $\Delta H < 0$   
利用这个过程可以在石墨上包Ni。低温下生成  $Ni(CO)_4(g)$  通入管式炉, 在基底石墨上沉积反应生成的Ni。

eg③:  $Pt(s) + O_2(g) \rightarrow PtO_2(g)$   $\Delta H > 0, T > 1200^\circ C$   
利用这个"源" "运" "沉积"的过程, 可以提纯Pt。等高温金属。

eg④: 白炽灯中钨丝的机理。

本来嘛, W钨丝在很高的温度下, 自然的形成了W蒸气  $W(g)$ 。同时,  $W + O_2 = WO_2$ , 也形成蒸气, 然后沉积在灯泡内壁上, 时间长了就不能用了。但加入了Ir后, 内壁的低温处发生反应:  $W + Ir + Ir_2$  or  $W + Ir_2 = WIr_2$ , 该反应放热, 并且所生成的  $WIr_2$  是气体。迁移回灯丝处, 高温下逆反应成W回到钨丝处。评价: 真机智!  
第九页是一张看不懂的产品图。

10. 选取"传输物质", 卤族的气体用得比较多。

11. 例④的工业流程装置示意图。不过这里用的是Ir

### 12. 阳极氧化法(制备AAO模板)

该页列举了一些可以制备的材料。

13. 机理过程。这一块, 说法很多。随便查了下文献后, 发现了三四种。这里摘抄两种个人觉得比较靠谱的。

1992年, 人们提出AAO孔洞形成的机理。分成四步:

- ① 通电后, 铝表面形成一层致密的氧化层
- ② 氧化层某些地方,  $Al_2O_3$  溶解, 形成通道, O<sub>2</sub> 通过通道与金属反应。(经过致密层)

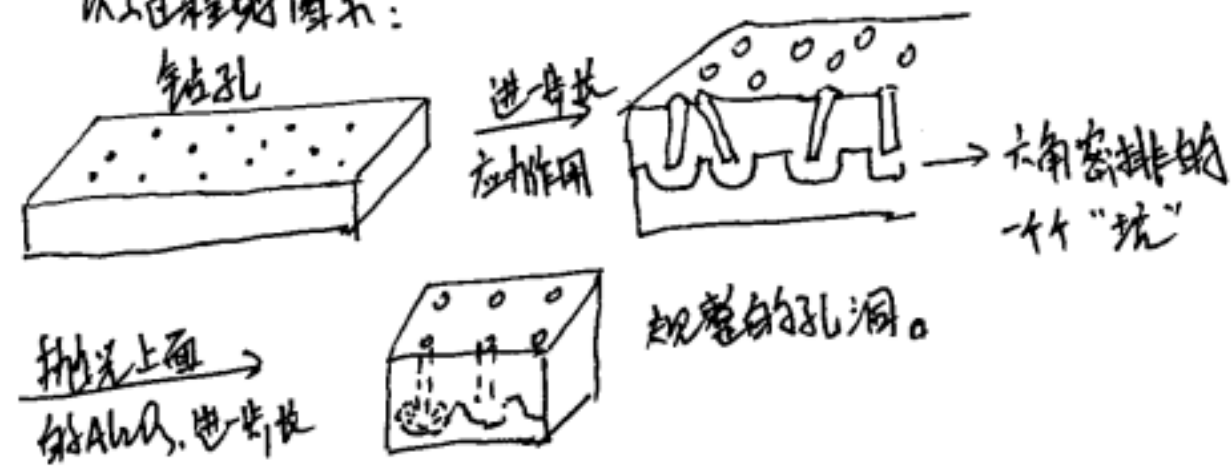
④ 电解过程中,某些通道在竞争中形成孔洞并逐渐回稳态结构生成。

个人认为,这个步骤可以描述 PPT 15 右边的 Al 变化图中的从平整铝形成乱孔铝。所谓的在铝板表面成核。

抛光后,形状如图 3 (PPT 15 PPT 15 在图第三幅),在这个基础上再生长  $Al_2O_3$ , 其理论模型如 PPT 14 所示:

此外,一方面,由于  $Al_2O_3$  的体积大(密度小),  $Al_2O_3/Al$  的界面上,每个孔之间存在应力作用,这个应力作用使孔洞自组织地按六角密排的方式排列。这个理论是静电场的作用。另一方面,如 PPT 18 页所示。在电场作用下,溶液中将要在阳极沉积的  $Al_2O_3$  的前驱体是带电的,带电粒子之间相互排斥,相互拥挤,挤着挤着就挤到集中到图 3 所示的孔的边界上,然后在边界上沉积  $Al_2O_3$ , 从而长成了壁状。

以上过程的图示:



具体的 AAO 模板的制备过程见 PPT 16~17, 讲得很详细。

19~20 用 AAO 模板制备 Ni 氧化线。

21. 不同电压下(电场强度不同)制备得到的 AAO 模板的表面形貌图。

22. PVD: physical vapor deposition

其实跟 CVD 很像,不同的是, CVD 用化学反应的方式将“源”变成气体,然后运输沉积; PVD 用的是物理蒸发的方式将“源”变成气态,然后运输沉积。

24. PVD 的优缺点 No substrate heating 这点有些问题,可以判个差。

25. 电阻丝加热蒸发的一些参数特点

26. 同上 [方法]

27. 呈放“源”物质的容器材料。

实验室见过“锅”,其它材料自己没见过。

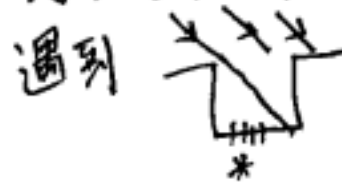
28. 将容器材料做成各种各样的形状。

其中自己做过的就是钨钨,呃不对,钨篮子,将钨丝绕在螺钉钉状模具上,成了一个非常小的篮子。然后往篮子里放入“源”物质,伸出来的两头的钨丝接在电极上,通电后钨丝发热蒸发掉“源”。

29. 当“源物质”的熔点、沸点非常高的时候(源物质蒸发成蒸气对容器也做了)就使用磁致逸线的公式,让高能量的电子转去轰击源物质中的一小部分。

30. 电子束的一些性质。

31. 气体分子平均自由程,算出来是  $60m$ 。这里说出了 PVD 最具特色的地方。由于高真空,蒸发的气体分子往上运动,其在统计上,一个分子在两次碰撞之间可以运动的长度是  $60m$ 。这意味着在沉积到基底之前不会与其他粒子相互作用碰撞而聚集,从而可以得到极其均匀的致密的膜。当然,它同时存在一个问题,那就是遇到



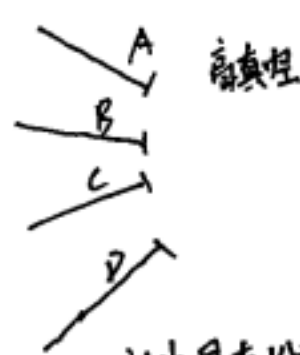
所谓的 step coverage 差。

高真空一个附带的优点就是,气体杂质少。

32. 给出了膜生长速度的经验公式。

33. MBE: 分子束外延法

A, B, C, D 上各自有各自的源物质。



工作时, A 先沉积一层,停下,换 B 沉积一层,因停下,...

如此切换。由于高真空度下(不,超高真空度下),气体分子(蒸气)可以认为是直线打到基底上沉积,从而可以实现单层、几层的控制。于是用于做高纯度的科研,非常不错。

制备材料的话,成本太高,故弃之。

34. 这种方法可以在原位进行相关的分析测试。(逐沉积几层分子都能精确控制)于是相应的辅助设备会很多,因而机器显得非常非常高大上。

35. MBE 的一些特点/参数

忘记补充一点: 上图中的 A, B, C, D 前端口各有一个 shutter (阀), 当需要相应的源的蒸气时, 相应的 shutter 打开。

36. PVD - sputtering

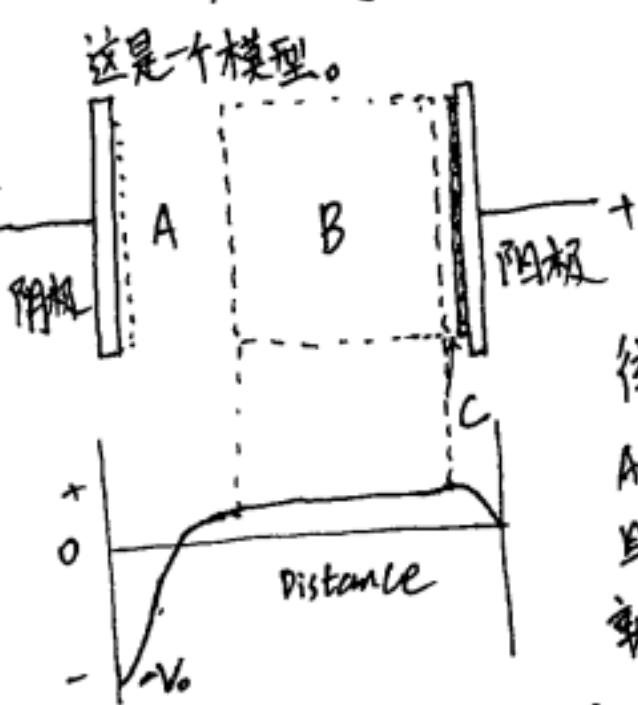
与前面两个(真空蒸镀、MBE)方式不同, sputtering 中要求的真空度绝不能高, 一般  $\sim 10^{-2}$  torr (0.13 Pa)。

37, 38. 直流溅射法沉积的系统。示意图。

核心在于, 强电场下电极板之间的的气体分子解离, 如  $Ar \rightarrow Ar^+ + e^-$ 。正离子在电场作用下, 电子往正极移动, 正  $Ar^+$  往负极移动; 电子小, 没啥能力打靶材打散; 高能负极的位置放靶, 正极的位置放基底。  $Ar^+$  跑到正极打靶。在运动过程中,  $Ar^+$  碰  $Ar$ , 会使得  $Ar$  解离, 然后更多的  $Ar^+$  运动碰更多的  $Ar$ , 继续, 形成“雪崩”, 大量  $Ar$  被迅速解离。



39. DC sputtering 方式中, 正负极板的物质/电压分布。

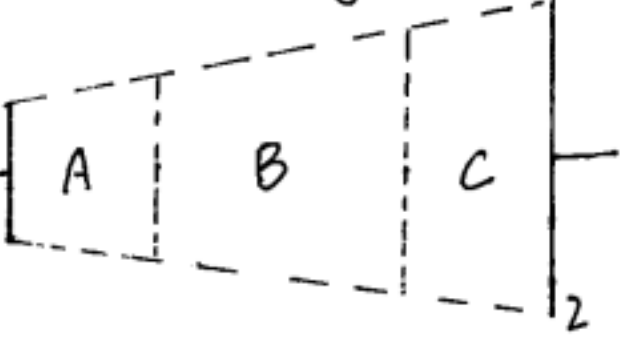


这是一个模型。  
首先, 我们认为在B区域形成了  $Ar^+$  与  $e^-$  均共有的 Plasma 区。  
然后,  $Ar^+$  往阴极迁移,  $e^-$  往阳极迁移。在B区, 可以认为  $Ar^+$ 、 $e^-$  的浓度是一致的不变的且是最高的。 $Ar^+$  迁移到阴极就被消耗了, 从而A区域其实是一个梯度的区域,  $Ar^+$  梯度从左往右↑。相应的, C区域是电子的梯度区域。问题在于,  $Ar^+$  跑得慢(个头大), 并且比电子慢得多; 电子跑得非常快。自然的, C区域的厚度非常小, A区域的厚度很大。(真实的情况是, A区域远薄于B区域, C区域远薄于A区域, 只是B那么厚, 不好画)

将阴极处的电压看作0, 那么自然的, 由电子浓度梯度造成的电场引起的电压, B、C交界区电压稍高于0。然后在B区, 部分可以认为, 电压是一致的(正离子的 plasma, 导电能力很好, 认为是导体; 还有, 正离子浓度各处一致, 不存在梯度, 从而没有电压差)。到了A区域后, 一方面, 阴极处外加电压, 其电势为  $V_0$  (这样有 阴极  $0 - (-V_0) = V_0$ , 外加电压值); 因为  $Ar^+$  梯度, 从而有A区的电压降曲线图。

这里, 提一下辉光。辉光是,  $Ar^+$  打到靶上产生二次电子, 二次电子经电场加速后获得 Energy 轰击 plasma 中的  $Ar^+$  或者  $Ar$  放出光能, 叫辉光。在到达B区域前, A区内尚在加速的二次电子能量不够, 无辉光, A区也称为暗区。具体的实物图, 类似于日光灯两侧的“暗区”。

40. AC sputtering method, 对不导电的沉积物。



在这个模型中, 因为电子跑得很快, 就不考虑电子的感受了。  
A、C 同样为  $Ar^+$  的梯度区域, 粗, 由于同样是  $Ar^+$ , 其迁移速率

应该是同样的, 那么A、C厚度相同。明显的, A的空间比C小(电极板面积小), 从而A处  $Ar^+$  浓度梯度比C处的大, 从而产生的电压差比C处的大。那么,  $U_A > 0$ , 1处靶被轰击, 落到了2处。相应的, 如果1、2两板面积相等, 那就  $U_A = 0$ 。

42. 真空镀膜与真空(位)溅射对比。

43. Sol-gel 方式镀膜, 一路讲到 50. 个人觉得过程比较容易理解。简单地说就是, 前驱体 — 溶液涂上一热处理。

这里陈老师介绍了两种“涂上”的方式: Dip-coating and spin-coating。自己做过 spin-coating 的实验。像PPT 50中那种在旋转前只放上一小块溶液是得不到均匀的膜的。一般的, 用前驱体溶液将基底片的表面全部覆盖上。这样能得到均匀的膜了。

51. Electrostatic Spray Deposition - ESD

首先讲句。ESD 这种方法, 准确说是制备膜的方法, 由陈老师 1996年在荷兰 Twente 干活时第一次提出。当然, 陈老师必须是 ESD 这种方法上的大师, 做了很多相关的工作。基本上, 只要是采取 ESD 这种方式做文章, 都得提一下当年陈老师的工作。于我自己, ESD 是我做毕设时师兄做的东西, 对这个方法有浅显的自己的认识。

52~57. 喷雾形状介绍。

影响因素: 反流速; 正电势差;  $\sigma$  电导率;  $\gamma$  粘度。  
53. 几种滴液方式。左上, 粘度高, 有点像动画里丑角的鼻涕, 一阵一阵的; 右上, 粘度低的乙醇, 典型的喷出模式。下面的图是滴液频率/液滴大小与加的电压大小的关系。电压↑, 滴液↑, 大小↓。

54. Spindle 个人觉得是 53 中“省鼻涕”mode 的细化; Microdripping, 有趣的慢慢滴。  
Cone-jet: 圆锥—喷出模式, 喷射形成一个液锥。在上图, 说明 cone-jet 的方式是突然阶跃式的产生的, 此种方式也是 ESD 主要工作阶段。

55. cone-jet mode 的几种模型图和实拍图。56-57

58. cone-jet 模式的理论。  
当施加电场一路增加时, 会形成角度固定的 Taylor 锥, 然后在锥顶伸出一部分成为尖口, 尖口喷雾。这里, 雾其实由液滴构成。自己这儿画一下 cone-jet 或液滴的图。电场力是驱动力, 液滴大小  $d \propto \epsilon_r^{1/3} (\frac{Q}{K})^{1/3}$ 。液滴大小关系到最后的形貌。  $\epsilon_r$  是液体的介电常数,  $Q$  是进液速度,  $K$  是液体电导率。其实, 形成的液滴之前有一个“充电”的弛豫过程, 弛豫时间  $\tau = \epsilon_r \epsilon_0 / K$ 。充电的速度越快, 自然好, 形成的液滴就越小——带电不会相互排斥的。液滴带电, 相互排斥, 不发生集合, 是这个方法的精髓所在。

59. 陈老师在 96 年的工作。

60. 液滴的飞行过程。额, 说法有问题。ESD 成膜具体过程。

分成三个步骤。①成型。具有形状/相应的模型、理论/经验公式前面已经讲述。②液滴蒸发飞行。这一过程中，液滴渐渐地温度很高的基底，会被蒸发掉溶剂(部分)，液滴的表面电荷密度升高，最终达到 Rayleigh 极限，液滴崩裂(电荷排斥作用)。并且，崩裂后的形状是随机的，或杆状，或球状，或片状的带一群非常小的，或... 反正，如果希望得到均匀的漂亮的膜，这种现象是不愿意发生的。Rayleigh 极限具体见 PPT 61。③液滴的选择性着陆。ESD 中，液滴的着陆也是很有趣的。一般给用导电的材料当作基底；然后，基底表面带与液滴相反的电荷，于是，象如铁的飞镖扎到后面镀着磁铁的靶子一般，液滴是直接吸引到基底表面并被固定住。这样，ESD 的成膜效率是非常高的，因为液滴决不可飞弹飞。此为其一。其二，液滴容易被曲率半径小的部分吸引，所谓尖端放电，液滴象打雷，曲率半径小的地方就如尖端。

④放电、扩散(扩散)、聚集、干燥蒸发过程。不是关键。

⑤表面反应的过程。同样不是关键。

62. 用 ESD 做出的膜的电镜照片图。陈老师贴贴图贴到了总结形貌，因为影响到形貌的因素很多，从而会出现各种各样奇异的形状。

66~68 介绍了三维孔状  $LiCoO_2$  材料的孔径与进液速度成正比的原因。67 是公式推导。68 是过程图示。图示得很明确，就不需要再说了。关键在于，最先沉积的环作基底时，液滴会不会跑到环内部？从结果上来看是不会的；但从理论和机理上呢？陈老师上课讲的机理听得半懂不懂的，其实，自己认为那个过程是这样的：

首先，环上被诱导带有与液滴相反的电荷；  
然后，环比底高，环的曲率半径小。  
于是，液滴的正中心点便是一头扎到环上而不是扎到环的中间的底上。



69. 示图。

70. 静电纺丝与静电喷雾沉积对比。

71. 当加入的离分子物质的浓度达到一定程度时，就成丝了。

72~73: 静电纺丝的简单介绍。

利用双液法制备出中空的  $TiO_2$  纤维；  
在基底上加涂导电剂，可以控制丝的取向。

74-77 PLD 上课时候没听过。

78-85 GLAD. 同样没听过。看了 PPT, 觉得 PPT 讲得很详细。

然后，然后就是结语了。

其实自己在材料的时候也喜欢考前整理一番，只是限于字实在难看，也自己随便翻了。

回头看了以后觉得，字确实太难看。

幸好大多数字是可以认得的。

总共 25 页，文字量三万左右，前前后后花了不少时间。

也花了不少心力。

最开始的契机是班上同学说前几章没怎么听，很不懂，并且最初的 PPT 确实有些乱，于是我就着手整理了。

中间一度觉得枯燥无味，不过最终还是坚持下来弄完了。

外貌协会的人应该是会看不下去，但转成电子版又是一项耗费很大精力的活，如有兴趣，若有时间，再弄吧。

而现在搞定时分，有些小小的怅然。

还没开始已经结束，还没结束已经开始，终点，是我出发的地方。

2013.12.20

于东区图书馆四楼下 25 室