

周怀娟

2005级研究生“材料合成化学”期末考试试卷

一、选择题 (每题2分)

→ 固体物质

乙醇、水、空气都不是

- B 1. 下列物质中不符合材料科学中定义的“材料”的是:
A) 粘土; B) ~~空气~~; C) 液晶; D) 塑料。
- D 2. 铸造越王勾践剑的主要材料是:
A) 氧化硅; B) ~~铁~~; C) ~~铜锌合金~~; D) ~~铜锡合金~~ → 黄铜
- B 3. 从 Ellingham 图不能得到的信息是:
A) 金属氧化物的平衡氧分压; B) O^{2-} 离子扩散系数;
C) 不同金属被氧化的难易程度; D) 还原金属氧化物的 CO/CO₂ 分压比。
- C 4. 柠檬酸是一种经常用到的材料合成原料。其作用一般是:
A) 提供碳源; B) 作为还原剂; C) 作为络合剂; D) 产生二氧化碳来造孔。
- C 5. 逐步聚合的单体必须是:
A) 能产生自由基; B) 与交联剂共同作用; C) 官能团数目大于等于2; D) 烯烃。
- A 6. 如果希望用硅酸乙酯的 Polymeric Sol-gel 法制备陶瓷纤维, 倾向于采用:
A) 酸催化; B) 碱催化; C) 高温; D) 怎么都不可能。
- B ⑦ 9. “绕射性”问题通常在下列哪种材料制备时需要考虑:
A) 纳米颗粒制备; B) 薄膜沉积; C) 单晶生长; D) 拉制纤维。
- C 8. 偶氮类或过氧化物在分子合成时常用作:
A) 催化剂; B) 阻聚剂; C) 引发剂; D) 单体。
- D 9. 乳液聚合体系的必要的组成不包括:
A) 单体; B) 引发剂; C) 乳化剂; D) 还原剂。
- C 10. 一种“理想”陶瓷粉体的特征不包括:
A) 杂质含量低; B) 粒径分布窄; C) 较强的团聚体; D) 致密而规则的颗粒。
- A 11. 要让一个本来是非自发进行的化学反应发生, 可以采用:
A) 与另一个自发反应耦合; B) 加热; C) 施加强磁场; D) 剧烈搅拌。
- C 12. 化学工业上 Bayer 工艺用于制造:
A) 精炼铜; B) 金属铝; C) 氧化铝; D) 不锈钢。
- B 13. 制备氧化物粉体的 Pechini 法最重要的两个步骤是:
A) 溶胶和凝胶; B) 柠檬酸与金属离子的螯合和聚酯的形成;
C) 中和和沉淀; D) 预烧和烧结。
- A ④ 14. 制备陶瓷粉料的甘氨酸盐热解法是一种:
A) Polymeric sol-gel 法; B) 固相反应法; C) Aqueous sol-gel 法; D) Dynamic compaction 法。
- B ⑤ 15. 化学气相沉积包括:
A) 分子束外延生长; B) 化学气相运输; C) 反应溅射; D) 答案B和C。

二、写出下列材料合成技术的中文或英文全称: (每题1.0分)

1. CVTC: Chemical Vapor Transport and Condensation
2. ESD: Electrostatic spray Deposition 静电喷雾沉积
3. GLAD: Glancing Angle Deposition 斜射角沉积
4. MOCVD: Metal-organic Chemical Vapor Deposition
5. SHS: Self-propagating High-Temperature Synthesis
6. PVD: Physical Vapor Deposition
7. MA: Mechanical Alloying

MOCVD
organic metallic CVD

Metal-organic 金属与O相连
Organic metallic 金属与C相连

CSD: 化学气相喷雾沉积

8. STM: 扫描隧道显微镜 Scanning Tunneling Microscopy
 9. MBE: 分子束外延 Molecular Beam Epitaxy
 10. PLD: 激光脉冲沉积 Pulsed Laser Deposition

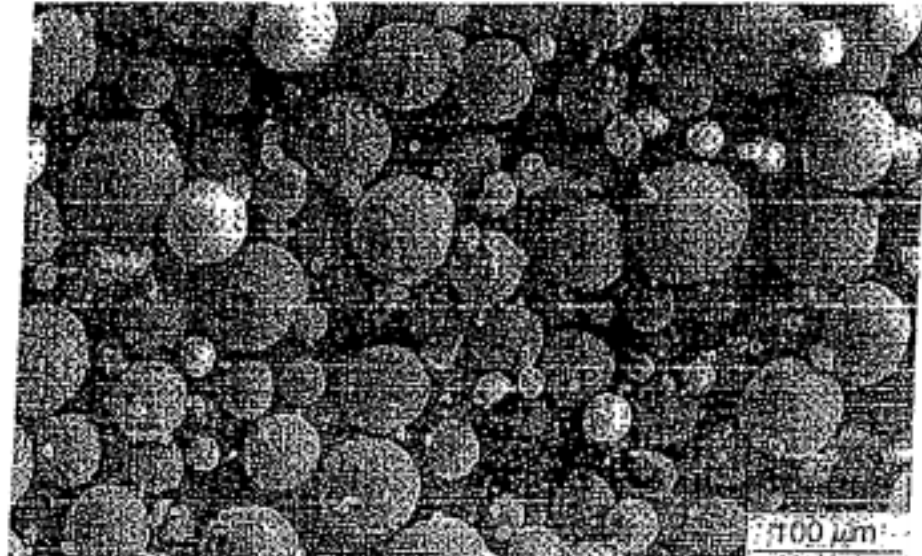
- 三、 (A) 如果某研究课题需要在原料氧化铝 (Al_2O_3) 粉的颗粒表面包裹一层氧化硅 (SiO_2), 请你设计两种制备方案。(10分) CVD / Sol-gel
 (B) 如果需要在氧化铝 (Al_2O_3) 粉表面包裹的是金属钴薄层, 请你也设计一种方案。(5分) CVD

四、请简述化学气相沉积过程中薄膜生长速率为什么随温度呈现两段不同的动力学特征? 如果想提高单次沉积的薄膜产量, 应该怎样选择合适的温度和压力条件? (10分)

五、(英文题, 可以中文答题) (10分)

In this figure you will find a Scanning Electron Microscope picture of a zirconia powder with the tetragonal crystal structure. Other physical parameters of this powder are

- The specific surface area (S_{BET}) is $21 \text{ m}^2/\text{g}$
- By means of X-ray techniques (so-called X-Ray line broadening analysis) one has determined a particle size of 34 nm.



- a) What types of entities (or what type of particles) are mostly distinguished in a powder?
 b) Determine or calculate the size (in micrometers or nanometers) of the entities of the zirconia powder as given in this exercise (the theoretical density of tetragonal zirconia is 6.05 g/cm^3)

六、要用超声喷雾热解技术制备二氧化锰粉体。(15分)

- a) 请画出制备装置示意图并注明各部分的功能; (4分)
 b) 如果原料是醋酸锰 ($Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$) 的水溶液。请问该如何选择合适的热解温度? (3分)
 c) 如果要制备 2 微米粒径的致密实心球形 MnO_2 颗粒, b) 中所说的源溶液的浓度该是多少? (5分)
 d) 如果源溶液是与 c) 中的相同浓度的乙醇溶液, 得到的致密实心粒子的粒径是多少? (3分)

(超声频率: 120 kHz ; 化学式量: $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O = 245.09$; $MnO_2 = 86.94$;
 物质比重: $MnO_2 = 5.08 \text{ g/cm}^3$; 乙醇 $\approx 0.79 \text{ g/cm}^3$; 水 $\approx 1.0 \text{ g/cm}^3$;
 表面张力: 水 = 72.14 mN/m ; 乙醇 = 21.97 mN/m)

七、高温超导体钇钡铜氧的超导相化学组成是什么? 请给出一种成本较低的超导相粉体合成方法? (10分)

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$

固相反应法: 直接用 $Y_2O_3 / BaO / CuO$

① Reaction between three solid components. ($Y_2O_3 / BaO / CuO$)

② Grind to obtain large surface area ③ Heat in alumina boat

ZrO_2

b?

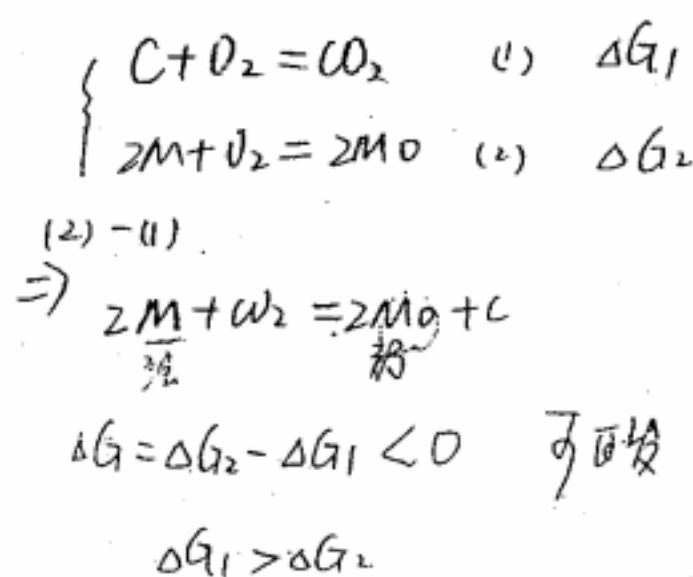
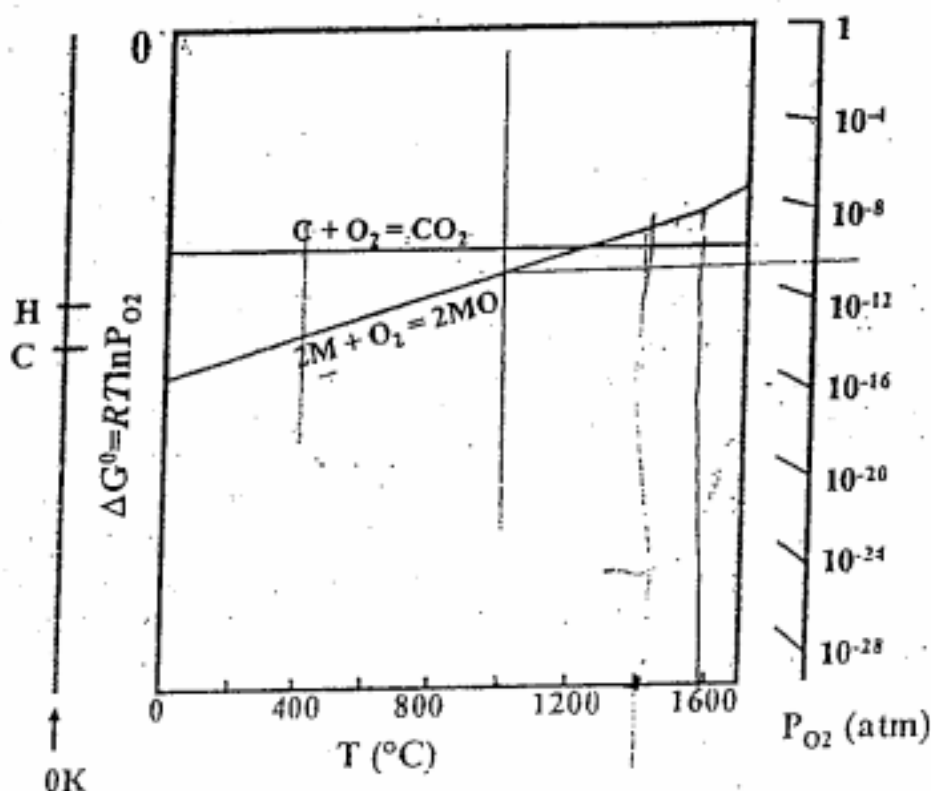
2006级研究生“材料合成化学”期末考试试卷

一、选择题 (每题2分) **知常友变试**

- C 1. 材料合成“五字诀”不包括:
 A) “试”; B) “常”; C) “算”; D) “知”。
- D 2. 铸造越王勾践剑的主要材料是:
 A) 氧化硅; B) 铁; C) 铜锌合金; D) 铜锡合金。

B 从下面的 Ellingham 图不能得到的信息是:

- A) 1000°C时M可以还原CO₂; B) 1000°C时MO的平衡氧分压大于10⁻¹² atm;
 C) 金属M的熔点高于1400°C; D) 400°C时MO不如CO₂氧化性强。



- C 4. 柠檬酸是一种经常用到的材料合成原料。其作用一般是:
 A) 提供碳源; B) 作为还原剂; C) 作为络合剂; D) 产生二氧化碳来造孔。
- C 5. 逐步聚合的单体必须是:
 A) 能产生自由基; B) 与交联剂共同作用; C) 官能团数目大于等于2; D) 烯烃。
- A 6. 如果希望用硅酸乙酯的Polymeric Sol-gel法制备陶瓷纤维,倾向于采用:
 A) 酸催化; B) 碱催化; C) 高温; D) 怎么都不可能。
- D 7. Ströber 工艺用于制备哪种材料:
 A) 纳米金颗粒; B) Al₂O₃ 单晶; C) 金刚石薄膜; D) SiO₂ 粉体。
- C 8. 偶氮类或过氧化物在分子合成时常用作:
 A) 催化剂; B) 阻聚剂; C) 引发剂; D) 单体。
- D 9. 乳液聚合体系的必要的组成不包括:
 A) 单体; B) 引发剂; C) 乳化剂; D) 还原剂。
- C 10. 一种“理想”陶瓷粉体的特征不包括:
 A) 杂质含量低; B) 粒径分布窄; C) 较强的团聚体; D) 致密而规则的颗粒。
- B** 11. 要制备连续碳纳米管线材, 可以采用:
 A) 熔融碳纺丝; B) 从超顺排碳管原料拉丝;
 C) 化学气相淀积; D) 电化学沉积。
- C 12. 化学工业上 Bayer 工艺用于制造:
 A) 精炼铜; B) 金属铝; C) 氧化铝; D) 不锈钢。
- B 13. 制备氧化物粉体的 Pechini 法最重要的两个步骤是:

SPM: Scanning Probe Microscopy 扫描探针显微镜

- A) 溶胶和凝胶; B) 柠檬酸与金属离子的螯合和聚酯的形成;
C) 中和和沉淀; D) 预烧和烧结。

- C 14. 古代炼金术中化铁成金的方法很可能利用了:
A) 固相反应法; B) Sol-gel 法; C) CVD 法; D) Dynamic compaction 法。
D 15. 放电等离子体烧结(SPS)技术可以用于制备:
A) 薄膜; B) 超细粉; C) 超高温结构陶瓷; D) 答案B和C。

二、写出下列材料合成技术的中文或英文全称并对前3项技术举例说明:(每个术语全称题1分,举例2分,满分共16分)

1. CVT: Chemical Vapor Deposition
2. ESD: Electrostatic spray Deposition
3. GLAD: Glancing Angle Deposition 掠射角沉积
4. MOCVD: 金属有机化学气相沉积
5. SHS: 自蔓延高温合成
6. PVD: Physical Vapor Deposition
7. MA: Mechanical Alloying
8. STM: 扫描隧道显微镜 Scanning Tunneling Microscopy
9. MBE: 分子束外延 molecular beam epitaxy
10. PLD: 脉冲激光沉积 Pulsed Laser Deposition

Metal-Organic chemical Vapor Deposition

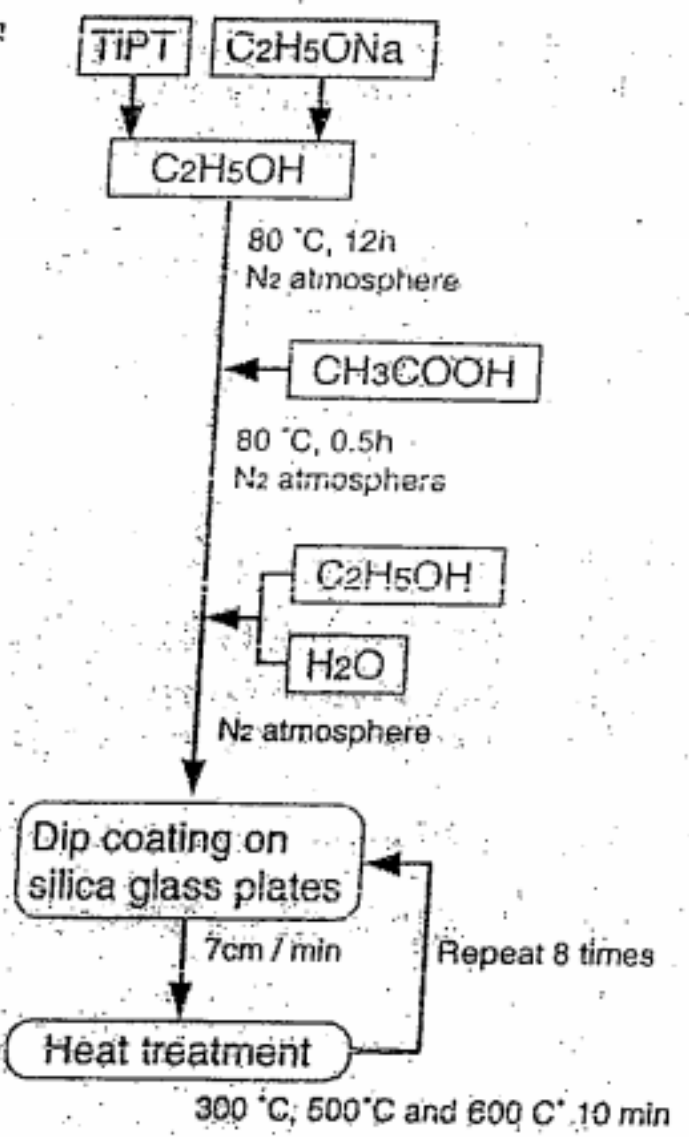
Self-propagation high-temperature synthesis

(A) 如果某研究课题需要制备中空氧化锌(ZnO)球形颗粒,请你设计两种完全不同的制备方案。(共10分)

(B) 如果需要制备的是氧化锌(ZnO)纳米线,请你也设计一种方案。(5分)

四、请简述化学气相沉积过程中薄膜生长速率为什么随温度呈现两段不同的动力学特征? 如果想提高单次沉积的薄膜产量,应该怎样选择合适的温度和压力条件?(10分)

五、右面是溶胶-凝胶法制备TiO₂薄膜的流程图,其中TIPT是((CH₃)₂CHO)₄Ti金属醇盐,C₂H₅OH是乙醇,CH₃COOH是乙酸。请回答(7分)



- a) 产物薄膜中除了TiO₂外,还有哪种组分?(1分)
b) 为什么要加入CH₃COOH?(2分)
c) 请写出这一流程中主要的化学反应方程式。(4分)

- 六、要用超声喷雾热解技术制备二氧化锰粉体。(15分)
d) 请画出制备装置示意图并注明各部分的功能;(4分)
e) 如果原料是醋酸锰(Mn(CH₃COO)₂·4H₂O)的水溶液,请问该如何选择合适的热解温度?(3分)
f) 如果要制备2微米粒径的致密实心球形MnO₂颗粒, b)中所说的源溶液的浓度该是多少?(5分)
g) 如果源溶液是与c)中的相同浓度的乙醇溶液,得到的致密实心粒子的粒径是多少?(3分)

(超声频率: 120kHz; 化学式量: Mn(CH₃COO)₂·4H₂O = 245.09; MnO₂ = 86.94;
物质比重: MnO₂ = 5.08 g/cm³; 乙醇 ≈ 0.79 g/cm³; 水 ≈ 1.0 g/cm³;
表面张力: 水 = 72.14 mN/m; 乙醇 = 21.97 mN/m)

J. Am. Ceram. Soc. 84[12] 2969-74 (2001) [486]

七、锂离子电池正极材料钴酸锂的化学组成是什么? 请给出一种成本较低的制备钴酸锂粉体的方法。(7分)

LiCoO₂
合成Co₂O₃的方法有高温固相法,低温共沉淀法和凝胶法。
第二章思考题 比较成熟的是 钴的碳酸盐, 碱式碳酸盐, 或钴的氧化物等与碳酸锂在高温不同相合成。
1. CVTC 制备 ZnO 纳米线时, 为何要将衬底放置在装有 ZnO、碳粉源物质氧化铝舟的后侧 (相对于载气气流)? 将 Li₂CO₃ 和 CoCO₃ 按 n(Li)/n(Co)=1 的比例混合, 然后在载气气流 700°C 煅烧。
2. 有无可能形成碳(C)包覆的 ZnO 纳米线? 或者将 Co₃O₄ 与 Li₂CO₃ 作为原料, 按化学计量比混合后在 600°C 煅烧, 然后在 900°C 煅烧 10h, 可制备稳定的 LiCoO₂。

2009级研究生“材料合成化学”期末考试试卷

姓名:

学号:

系别:

得分:

一、选择题 (每题 2 分)

C1. 科学中的“奥卡姆剃刀原则”是指:

- A) 科学要精确;
- B) 科学要诚实;
- C) 科学要简练;
- D) 科学要实用。

C2. 制备金属钛的主要原料是:

- A) 钛白粉;
- B) Ti-Al 合金;
- C) 钛铁矿 (FeTiO_3);
- D) 除上面三者之外的其它物质。

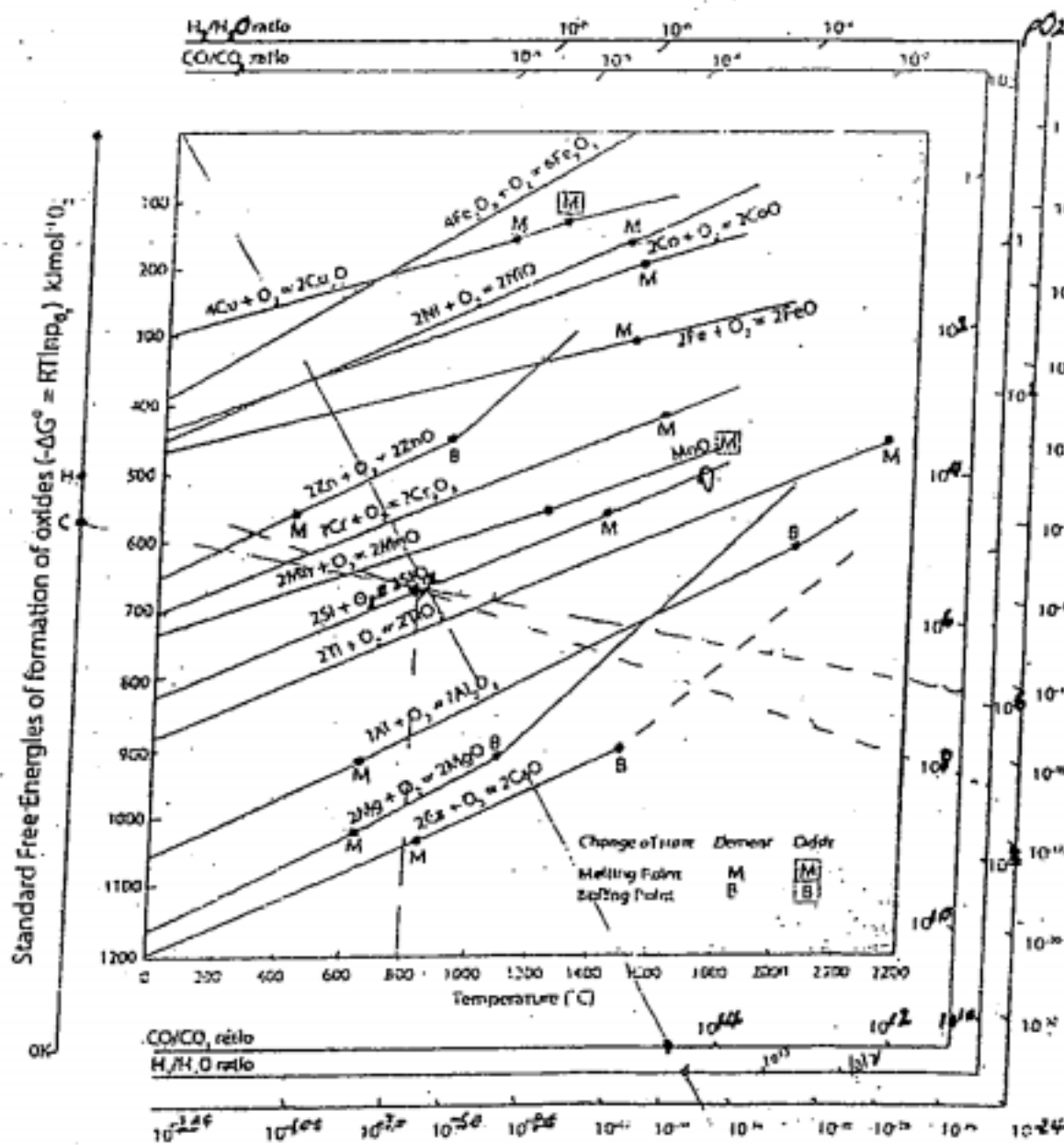
A3. 在常压状态下溶液中生长单晶时, 对于溶解度较大而溶解度温度系数很小的物质, 应该选择:

- A) 恒温蒸发法;
- B) 降温法; x
- C) 强制水解法;
- D) 温差水热法。

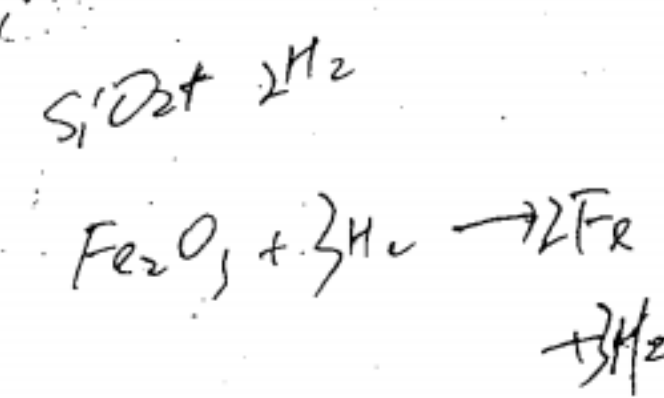
决定于溶剂利用温差!

A4. 从下面的 Ellingham 图中可知, 若要在 800°C 时将 SiO_2 还原到 Si , 用 CO 或 H_2 作还原剂时, 应该控制的最低条件是:

- A) 分压比: $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2} > 10^{14}$ 或 $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}} > 10^{13}$;
- B) 分压比: $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2} < 10^{14}$ 或 $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}} < 10^{13}$;
- C) 分压比: $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2} > 10^6$ 或 $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}} > 10^7$;
- D) 分压比: $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2} > 10^6$ 或 $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}} > 10^8$ 。



$-\Delta G = RT \ln \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}}$



16. P109/
- D 5. 甘氨酸硝酸盐燃烧法常用于合成:
 A) 球形纳米颗粒; B) 金属薄膜;
 C) 陶瓷纤维; D) 多组份陶瓷粉末.
- D 6. 一些聚合反应时常用过氧化苯甲酰 (BPO), 它适合的反应是:
 A) 熔融缩聚; B) 溶液缩聚;
 C) 乳液聚合; D) 本体聚合. *有活性官能团*
- A 7. 如果希望用硅酸乙酯的Polymeric Sol-gel法制备陶瓷纤维, 倾向于采用:
 A) 酸催化; B) 碱催化;
 C) 高温; D) 怎么都不可能.
- C 8. “丹炉九还掷千金”故事中的炼金术士可能利用了下列材料合成方法:
 A) 模板法; B) 高温固相反应法;
 C) 化学气相沉积法; D) 无电镀法.
- C 9. 酚醛树脂的制备是通过下列哪种聚合反应完成的?
 A) 界面聚合; B) 乳液聚合;
 C) 体型缩聚; D) 悬浮聚合.
- B 10. 用提拉法生长磷化铟 (InP)单晶, 必须采用:
 A) 直径自动控制技术; B) 液相封盖技术;
 C) 导模法; D) 顶部籽晶生长技术.
- D 11. 石英单晶的制备不适合用提拉法生长, 因为:
 A) 它的熔点太高; B) 成本太高;
 C) 没有合适的籽晶原料; D) 降温时会发生相变.
- A 12. 微孔材料的孔径 (r) 大小是:
 A) $r < 2 \text{ nm}$; B) $50 \text{ nm} > r > 2 \text{ nm}$; *介孔*
 C) 小于 $1 \mu\text{m}$; D) 小于 $0.1 \mu\text{m}$.
- C 13. 火法冶金制铜的原料的主要成分是: *5.1. P57*
 A) CuO ; B) CuSO_4 ;
 C) CuFeS_2 ; D) 上面三种都不是.
- B 14. 可以用超声化学法制备材料, 主要因为: *3-28. P31*
 A) 超声波让反应物分散更均匀; B) 超声波让溶液产生自由基;
 C) 超声波作用可以降低反应活化能; D) 超声波使得产物粒径更均匀.
- D 15. 制备厚度为微米量级的陶瓷薄板可以采用:
 A) 超声喷雾法; B) 物理气相沉积法;
 C) 浆料挤出法; D) 流延法.

- B 16. 静电喷雾沉积可以用来制备金属氧化物薄膜。关于这一制备方法，下列表述不正确的是：
- A) 源溶液电导率越小，雾滴粒径越大；
 - B) 它本质上是一种利用静电场的物理制备技术；
 - C) 当溶液粘度较大时，它可以转化为静电纺丝技术；
 - D) 在较低衬底温度时衬底材料的电导率和表面张力对薄膜形貌有影响。

- B 17. 化学工业上 Hall-Heroult (霍尔-埃鲁) 工艺用于制造：(3-1, P76)
- A) 精炼铜；
 - B) 金属铝；(电解 Al)
 - C) 氧化铝；
 - D) 不锈钢。
- Bayer Process

- D 18. 碘钨灯的工作原理中利用了下列哪种材料制备技术：(8, P47)
- A) 真空蒸镀；
 - B) 高温烧结；
 - C) 真空溅射；
 - D) 化学气相运输。

- C 19. 以球磨机研磨粉料，若要达到高效率则其转速：(3-1, P88)
- A) 越快越好；
 - B) 接近其临界转速 V_c ；
 - C) 接近 $2/3-3/4 V_c$ ；
 - D) 没有规律。

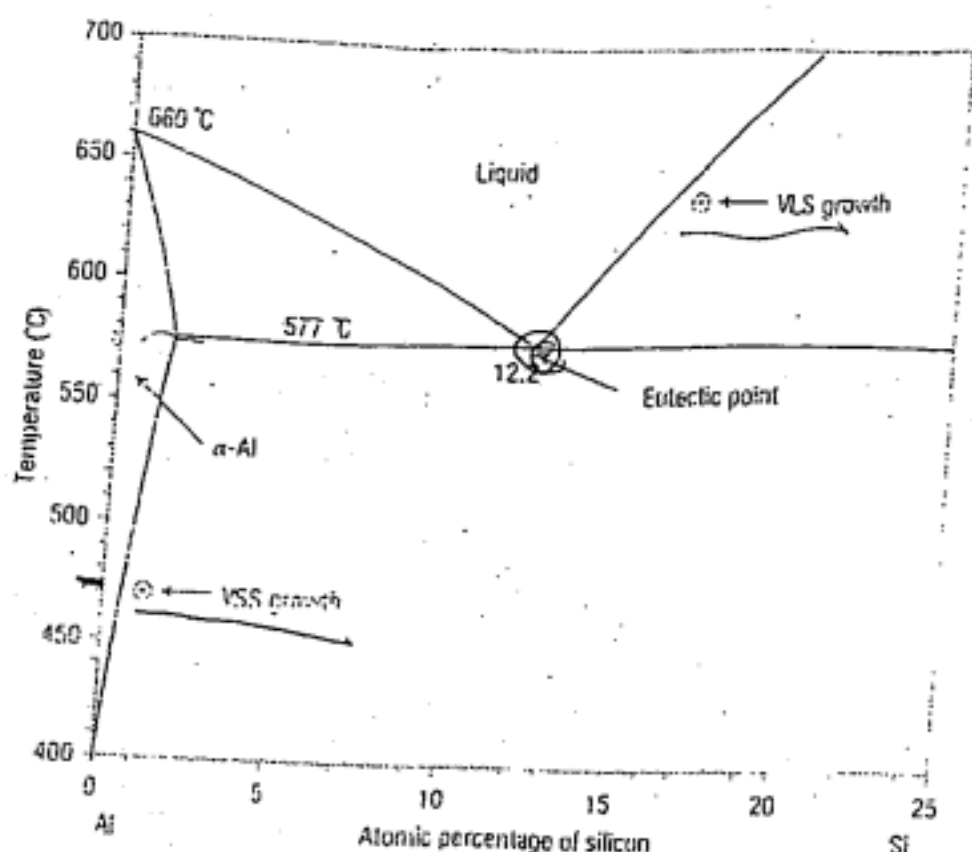
- B 20. $Ni_{147}(PPr_3)_{12}Cl_{24}$ 团簇化合物结构中金属原子镍有几层：
- A) 2层；
 - B) 3层；
 - C) 4层；
 - D) 5层。

二、写出下列材料合成技术的中文或英文全称并对任意 3 项技术举例简要说明：(每个术语全称 1 分，举例 2 分，满分共 16 分)

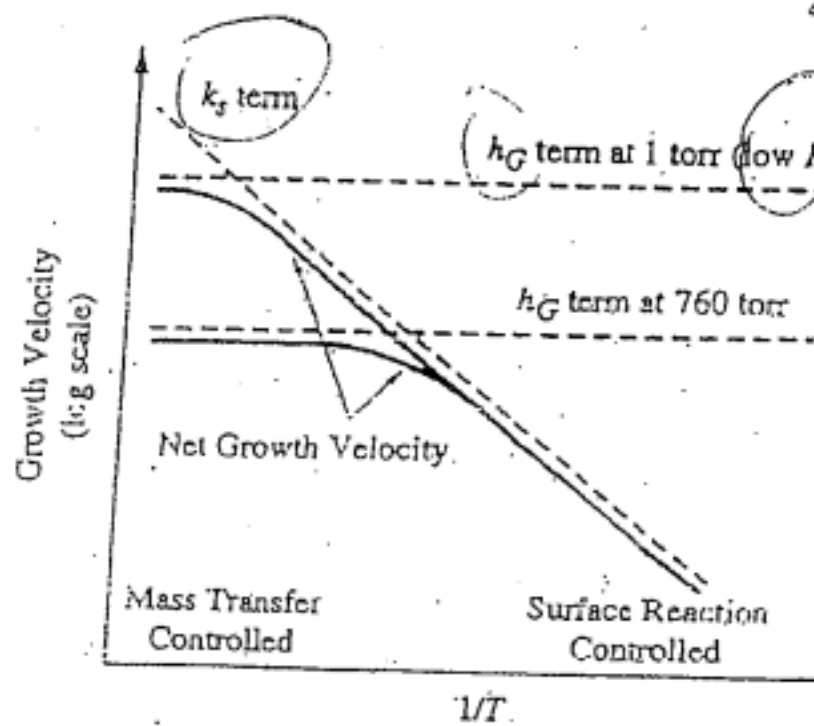
1. ALD: Atomic Layer Deposition 原子层沉积
2. OMCVD: Organic-metallic Chemical Vapor Deposition
3. CVTC: Chemical Vapor Transport and Condensation
4. ESD: Electrostatic spray Deposition
5. GNP: Glycerol-nitrate pyrolysis
6. GLAD: Glancing Angle Deposition
7. MA: Mechanical Alloying
8. AFM: Atomic Force Microscopy 原子显微镜
9. MBE: Molecular Beam Epitaxy
10. PLD: Pulsed Laser Deposition

三、下图是 Al-Si 二元相图。某课题组打算用汽-液-固 (VLS) 化学汽相沉积工艺制备硅纳米线阵列，衬底为硅片。请问：(1) 基本的实验步骤是什么？(5 分) (2) 沉积温度该如何选择？为什么？(3 分) (3) 如果打算用汽-固-固 (VSS) 机制生长 Si 纳米线，需要作出什么改变？(2 分) (共 10 分) (2, P65)

制备步骤：首先在衬底硅片上沉积一层合金，加热衬底合金薄膜直到衬底合金颗粒这些合金颗粒可作为催化剂，加热熔化的硅滴就可以与合金颗粒反应生成硅纳米线。该合金颗粒 Si 的熔点折到合金的熔点，(1) 温度应在保持 Si-合金共晶点温度下尽可能采用低温，因为这样可以保证大量 SiH_4 通过模板孔而不受限制。(2) 改变：(2, P70) 衬底部分。



四、右图是化学汽相沉积过程中单晶薄膜生长速率与温度和系统压强的关系。请问：(1) 为什么随温度呈现两段不同的动力学特征？(建议列出数学关系式说明) (2) 如果既要保持薄膜质量又要提高单次沉积的薄膜产量，应该怎样选择合适的温度、压力条件及反应器加热方式？(10分)



LP-CVD
 ✓ 降低分压
 将反应控制到
 高温区
 ✓ 控制温度
 弥补缺陷

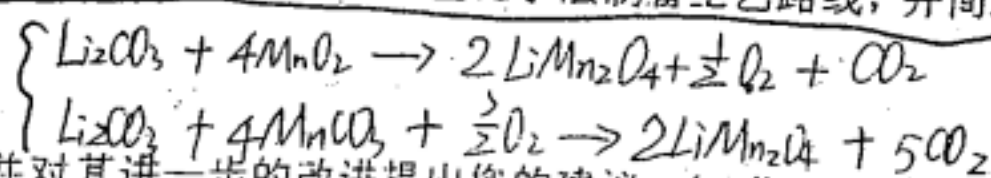
五、碳素类材料包括石墨、金刚石、碳纳米管和石墨烯等。(共10分)

- (1) 请简要描述它们在化学结构上的特征。(2分)
- (2) 提出各需用什么合成路线来制备这四种碳材料？简要说明合成条件。(每种材料各2分)



六、工业上，锂离子电池正极材料锰酸锂 (LiMn_2O_4) 可以通过在空气中的固相反应法制备。

- (1) 如果原料是电解二氧化锰 (MnO_2 , 7200 元/吨) 和碳酸锂 (Li_2CO_3 , 6.5 万元/吨)，请写出配平的化学反应方程式，并计算锰酸锂的原料成本。(5分)
- (2) 如果锰的原料换成碳酸锰 (MnCO_3 , 4000 元/吨)，原料成本变成多少？(3分)
- (3) 如果需要制备亚微米粒度的锰酸锂粉体，请提出一种湿化学法制备工艺流程。(4分)



七、请简要评价本课程并对其进一步的改进提出您的建议。(2分)

PPT 报告能否都定题，防止组间有重复。
 合成方法可能不同章之间有些交叉。
 当然其他组对课程，可以尝试用一些新的讲述。
 本课程 10 非常棒，在快结束时。

2010级研究生“材料合成化学”期末考试试卷

姓名:

学号:

系别:

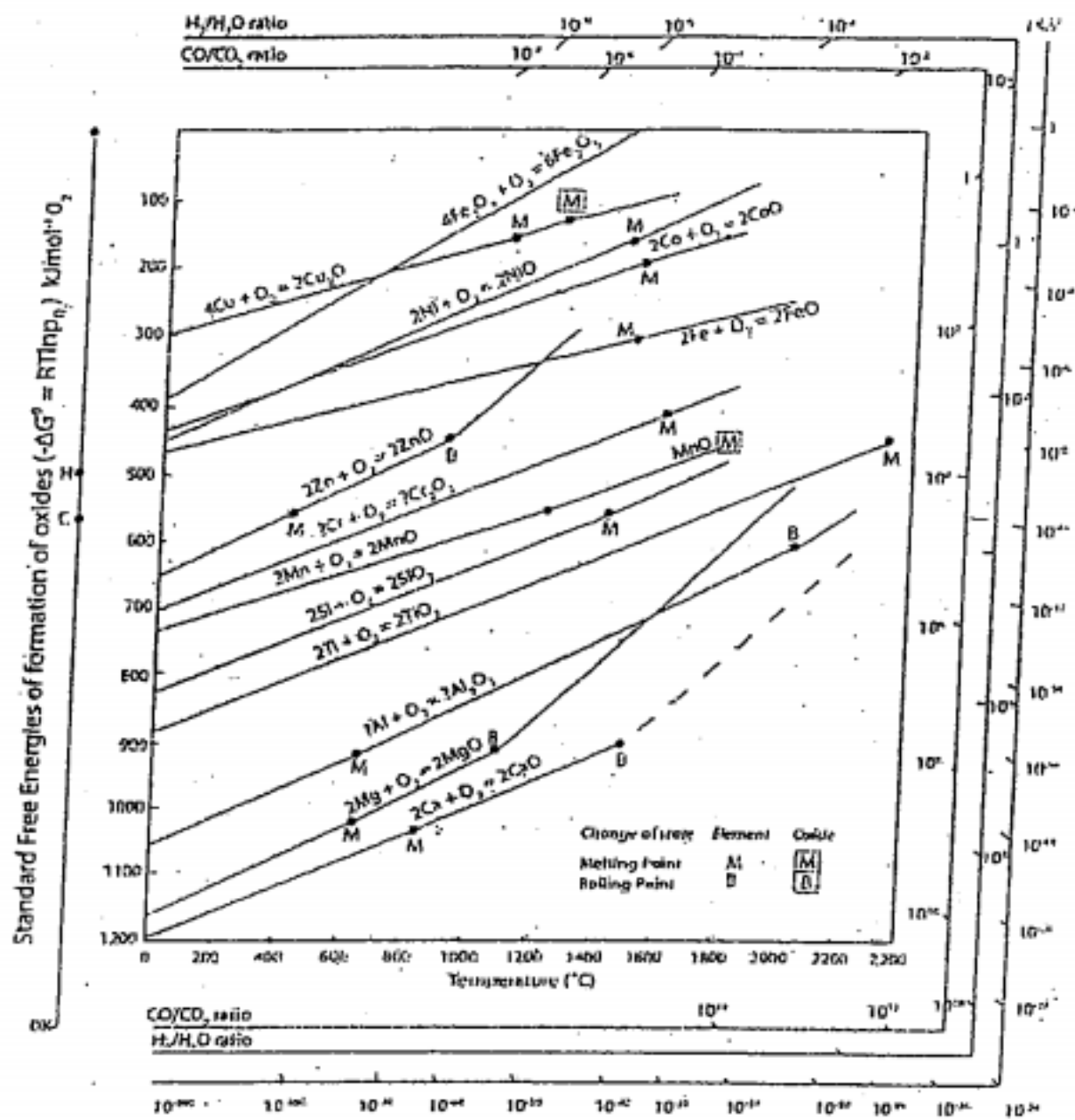
得分:

一、判断题 (每题 1 分; 对填“T”, 错填“F”)

1. 科学理论是无可争辩的。 (F)
2. 制备多元金属氧化物粉体的柠檬酸盐燃烧法需要人工点火引发反应。 (F)
3. 火焰辅助的超声喷雾热解工艺 (FAUSP) 也是制备细粉的方法, 需要人工点火。 (T)
4. 陶瓷粉体的二次粒子尺寸总是大于一次粒子尺寸。 (F)
5. 人们可以通过原子操纵术来精细控制化学反应。 (T)
6. 高分子聚合反应是吸热反应。 (F)
7. 对于面心立方 (fcc) 晶体, 因为晶体形状以立方体能量最低, 所以最易生长出立方形状的单晶体。 (F)
8. 溶胶-凝胶法制备气凝胶, 必须在真空条件下进行。 (F)
9. 透明有机玻璃可以用甲基丙烯酸甲酯为原料通过均相聚合反应制备。 (T)
10. 利用螯合剂配位高价金属的醇盐, 可以提高醇盐的反应活性。 (F)

二、选择题 (每题 2 分)

1. 科幻电影《阿凡达》中潘多拉星球上最重要的物质是: D
A) 黑洞; B) 高能矿石;
C) 气凝胶; D) 高温超导矿石
2. 由 147 个原子组成的金属团簇包含的几层正多面体的壳层? C $10n^2 + 2$
A) 1; B) 2;
C) 3; D) 4.
3. 在常压状态下溶液中生长单晶时, 对于溶解度较大而溶解度温度系数很小的物质, 应该选择: A
A) 恒温蒸发法; B) 降温法;
C) 强制水解法; D) 温差水热法.
4. 从下面的 Ellingham 图中可知, 若要在 800°C 时将 SiO_2 还原到 Si, 用 CO 或 H_2 作还原剂时, 应该控制的最低条件是: A
A) 分压比: $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2} > 10^{14}$ 或 $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}} > 10^{13}$;
B) 分压比: $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2} < 10^{14}$ 或 $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}} < 10^{13}$;
C) 分压比: $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2} > 10^6$ 或 $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}} > 10^7$;
D) 分压比: $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2} > 10^6$ 或 $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}} > 10^8$.



5. 甘氨酸硝酸盐燃烧法常用于合成: D
- A) 球形纳米颗粒; B) 金属薄膜;
- C) 陶瓷纤维; D) 多组份陶瓷粉末。
6. 一些聚合反应时常用过氧化苯甲酰 (BPO), 它适合的反应是: D
- A) 熔融缩聚; B) 溶液缩聚;
- C) 乳液聚合; D) 本体聚合。
7. 如果希望用硅酸乙酯的Polymeric Sol-gel法制备陶瓷纤维, 倾向于采用: A
- A) 酸催化; B) 碱催化;
- C) 高温; D) 怎么都不可能。
8. “丹炉九还掷千金”故事中的炼金术士可能利用了下列材料合成方法: C
- A) 模板法; B) 高温固相反应法;
- C) 化学气相沉积法; D) 无电镀法。
9. 酚醛树脂的制备是通过下列哪种聚合反应完成的? C
- A) 界面聚合; B) 乳液聚合;
- C) 体型缩聚; D) 悬浮聚合。
10. 用提拉法生长磷化铟 (InP) 单晶, 必须采用: B
- A) 直径自动控制技术; B) 液相封盖技术;
- C) 导模法; D) 顶部籽晶生长技术。

C 全部包络

三、写出下列材料合成技术的中文或英文全称：(每个术语全称1分，共8分)

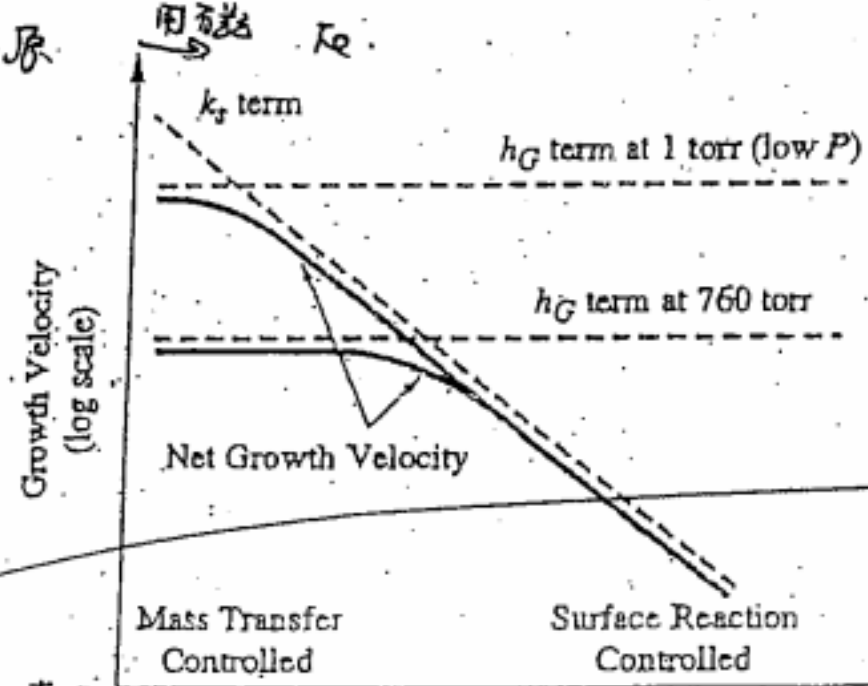
- 1. ALD
- 2. OMCVD
- 3. CVTC
- 4. ESD
- 5. GNP
- 6. GLAD
- 7. MBE
- 8. PLD

四、“红泥”是采用拜耳工艺的铝厂的含铁副产物，也是造成2010年10月的匈牙利“毒水”污染的罪魁祸首。请根据你学过的知识分析下列问题：(共15分)

- (1) 为什么红泥具有强碱性？其主要成份都有哪些物质？(5分) >40% Fe₂O₃; + Al₂O₃ (Al(OH)₃) + TiO₂ + SrO + NaOH
- (2) 能否将红泥废物利用，用炼铁的高炉来获得生铁？为什么？(5分)
- (3) 如果不用(2)中的炼铁高炉，那么采用何种途径可能从“红泥”制备铁呢？请叙述大致的工艺路线？(5分)

① 不能 Fe: m.p 1538°C NaOH: b.p 1328°C NaOH蒸发与Fe²⁺进行反应

五、右图是化学汽相沉积过程中单晶薄膜生长速率与温度和系统压强的关系。请问：(1) 为什么随温度呈现两段不同的动力学特征？(建议列出数学关系式说明) (2) 如果既要保持薄膜质量又要提高单次淀积的薄膜产量，应该怎样选择合适的温度、压力条件及反应器加热方式？(3) 反应腔中的轴向温度分布是否要求均匀？不是的话该如何设计？



高温物质浓度大，反应速率快，反应受扩散控制。低温物质浓度小，反应速率慢，反应受表面反应控制。Dm: 扩散系数，与温度成正比。高温时，反应速率受扩散控制，温度越高，反应速率越快。低温时，反应速率受表面反应控制，温度越高，反应速率越慢。因此，温度越高，反应速率越快。

(共15分)

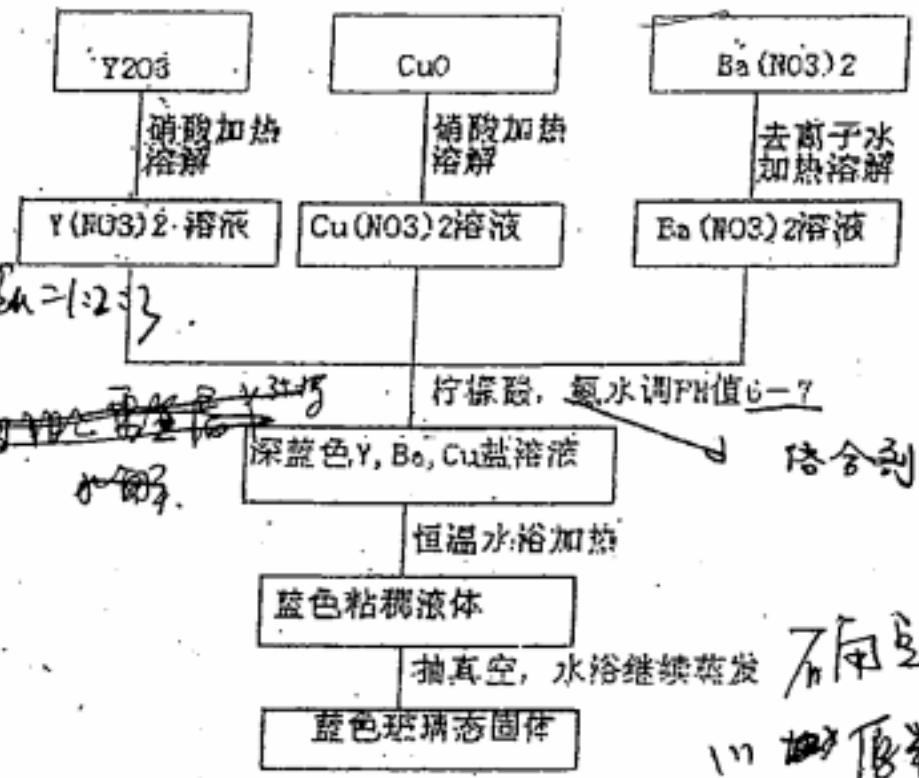
$$V = \frac{k_p k_f}{k_p + k_f} \frac{C_f}{N_i} \gamma$$

$V \propto \frac{C_f}{N_i} k_p \gamma$ - 表面反应控制
 $V \propto \frac{C_f}{N_i} k_f \gamma$ - 质量传输控制

→ 不需要均匀，前端温度高，后端温度低，有利于反应进行。

六、右图是制备高温超导材料 YBa₂Cu₃O_{7-x} 的前期合成步骤，所得产物为蓝色玻璃态固体。(共10分)

- (1) 请简要说明柠檬酸的作用及如何确定柠檬酸的用量。(2分)
- (2) 为什么需要加入氨水调节 pH 值到 6-7？(2分)
- (3) 蓝色玻璃态固体的化学成份是什么？(2分)
- (4) 如果将该蓝色玻璃态固体在空气中放入 200-300°C 的烘箱或箱式电炉中处理，你预计会发生什么现象？为什么？(4分)



柠檬酸的作用是螯合剂，防止金属离子水解。氨水调节 pH 值到 6-7，防止金属离子水解。蓝色玻璃态固体的化学成份是 YBa₂Cu₃O_{7-x}。

不同用量

柠檬酸的作用：柠檬酸有 3 个 -COOH 基团，每个柠檬酸分子需要 2 mol 的金属离子。因此，柠檬酸的用量为 1 mol。Y³⁺: Ba²⁺: Cu²⁺: 柠檬酸 = 1:2:3:1。但实际中需要稍微过量的柠檬酸以作缓冲。

七、请简要评价本课程并对其进行进一步的改进提出您的建议。(2分)

1. 中和法溶液中存在大量的 H⁺，导致金属离子水解。
 2. 柠檬酸用量 (Al(OH)₃) 的 YBaCu 柠檬酸的螯合剂用量。
 3. 柠檬酸用量 (Al(OH)₃) 的 YBaCu 柠檬酸的螯合剂用量。

学号、学号、学号
 学号、学号、学号
 学号、学号、学号

2011级研究生“材料合成化学”期末考试试卷

姓名: _____ 学号: _____ 系别: _____ 得分: _____

一、判断题 (每题1分: 对填“T”, 错填“F”)

1. 高温超导体是指能在室温以上温度工作的超导材料。 (F)
2. 制备多元金属氧化物粉末的甘氨酸法比柠檬酸盐燃烧法的化学反应更加剧烈。 (V)
3. 火焰辅助的超声喷雾热解工艺 (FAUSP) 也是制备细粉的方法, 需要人工点火。 (T)
4. 微波 CVD 就是用微波加热衬底的化学气相沉积。 (F) 微波使产生等离子体
5. 陶瓷粉体的二次粒子尺寸总是大于一次粒子尺寸。 (T)
6. 静电喷雾沉积 (ESD) 技术可以被用来生长致密外延薄膜。 (F)
7. 人们可以通过原子操纵术来大量制备超晶格材料。 (F)
8. 高分子聚合反应是一个熵增过程。 (F) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ $\Delta S < 0$
9. Schetman 获得诺贝尔奖主要是因为他发现了宏观材料可以有 10 次对称轴。 (F)
10. 溶胶-凝胶法制备气凝胶, 必须在真空条件下进行。 (F)
11. 透明有机玻璃可以用甲基丙烯酸甲酯为原料通过沉淀聚合反应制备。 (T) 均相聚合(本体)
12. 利用乙酰丙酮配位高价金属的醇盐, 可以提高醇盐的水解能力。 (F)
13. MOF 就是金属氟氧化物的简称。 (F)
14. 使用模板试剂 (硬模板、软模板、牺牲模板) 是制备无机空心球的必要条件。 (F)
15. 乳液聚合的乳化剂通常都是表面活性剂。 (T) 无模板法

二、选择题 (每题2分)

1. 科幻电影《阿凡达》中潘多拉星球上最重要的物质是:

A) 黑洞;	B) 准晶;
C) 气凝胶;	D) 高温超导矿石。

2. 由 309 个原子组成的金属团簇包含几层正二十面体的壳层?

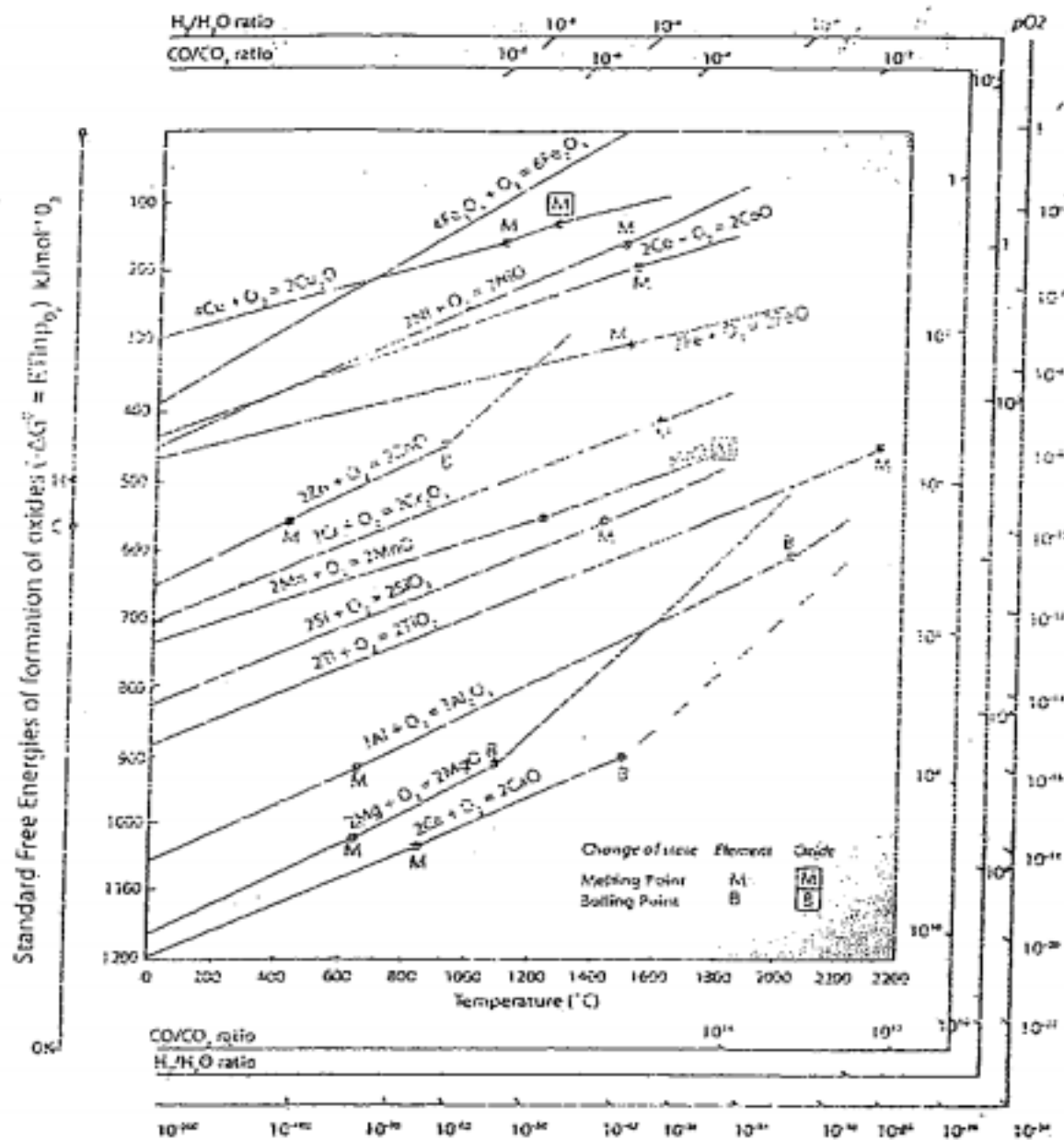
A) 1;	B) 2;	1	2	3	4	5
C) 3;	D) 4.	13	55	147	309	561

3. 在常压状态下溶液中生长单晶时, 对于溶解度较大而溶解度温度系数很小的物质, 应该选择:

A) 恒温蒸发法;	B) 降温法;
C) 强制水解法;	D) 温差水热法。

4. 从下面的 Ellingham 图中可知, 若要在 1000 C 时将 CaO 还原到 Ca, 用 CO 作还原剂时, 应该控制的最低条件是:

A) 分压比: $P_{CO_2}/P_{CO} < 10^{-10}$;
B) 分压比: $P_{CO_2}/P_{CO} < 10^{-14}$;
C) 分压比: $P_{CO_2}/P_{CO} > 10^{12}$;
D) 分压比: $P_{CO}/P_{CO_2} > 10^{12}$ 。



5. 甘氨酸硝酸盐燃烧法常用于合成:
- A) 球形纳米颗粒;
 - B) 金属薄膜;
 - C) 陶瓷纤维;
 - D) 多组份陶瓷粉末。
6. 一些聚合反应时常用偶氮二异丁腈 (AIBN) 为引发剂, 它适合的反应是:
- 不溶于水,
- A) 熔融缩聚;
 - B) 水溶液聚合;
 - C) 乳液聚合; 水溶
 - D) 悬浮聚合; 不溶
7. 如果希望用硅酸乙酯的Polymeric Sol-gel法制备陶瓷纤维, 倾向于采用:
- A) 酸催化;
 - B) 碱催化;
 - C) 高温;
 - D) 怎么都不可能。
8. “丹炉九还掷千金”故事中的炼金术士可能利用了下列材料合成方法:
- A) 模板法;
 - B) 高温固相反应法;
 - C) 化学气相沉积法;
 - D) 核反应。
9. 酚醛树脂的制备是通过下列哪种聚合反应完成的?
- A) 界面聚合;
 - B) 乳液聚合;
 - C) 体型缩聚;
 - D) 悬浮聚合。
10. 用提拉法生长磷化铟 (InP) 单晶, 必须采用:
- A) 直径自动控制技术;
 - B) 液相封盖技术;
 - C) 导模法;
 - D) 顶部籽晶生长技术。

11. 石英单晶的制备不适合用提拉法生长，因为：
 A) 它的熔点太高；
 B) 成本太高；
 C) 没有合适的籽晶原料；
 D) 降温时会发生相变。

12. 采用 VLS 机理来制备纳米线，其直径大小由下列何者决定？
 A) 材料种类；
 B) 温度；
 C) 沉积物质的饱和蒸汽压；
 D) 催化剂颗粒大小。

13. 钢铁冶金工艺中采用碱性氧气转炉的主要作用是：
 A) 制备生铁；
 B) 去除杂质硅；
 C) 降低碳含量；
 D) 氧化铁水。

14. 可以用超声波化学法制备材料，主要是因为：
 A) 超声波让反应物分散更均匀；
 B) 超声波让溶液产生自由基；
 C) 超声波作用可以降低反应活化能；
 D) 超声波使得产物颗粒更均匀。

15. 以黄铜矿为原料制铜的工艺过程中，冰铜是重要的中间产物，它是：
 A) 冰 + 铜；
 B) 熔融态铜的在 0 °C 的冷却产物；
 C) 粗铜；
 D) 硫化亚铜和硫化亚铁的固溶体。

16. 静电喷雾沉积可以用来制备金属氧化物薄膜。关于这一制备方法，下列表述不正确的是：
 的是：

- A) 源溶液电导率越小，雾滴粒径越大；
 B) 它本质上是一种利用静电场的物理制备技术；
 C) 当溶液粘度较大时，它可以转化为静电纺丝技术；
 D) 雾滴带有净电荷，电荷符号取决于所加电场的极性。

17. 化学工业上 Hall-Heroult (霍尔-埃鲁) 工艺用于制造：
 A) 精炼铜；
 B) 金属铝；
 C) 氧化铝；
 D) 不锈钢。

18. 碘钨灯的工作原理中利用了下列哪种材料制备技术：
 A) 真空蒸发；
 B) 高温烧结；
 C) 真空溅射；
 D) 化学气相运输。

19. 以球磨机研磨粉料，若要达到高效率则其转速：
 A) 越快越好；
 B) 接近其临界转速 VC；
 C) 接近 2/3-3/4 VC；
 D) 没有规律。

20. Pechini 方法使用了：
 A) 柠檬酸和 (聚) 乙二醇；
 B) 表面活性剂；
 C) 强还原剂；
 D) 催化剂。

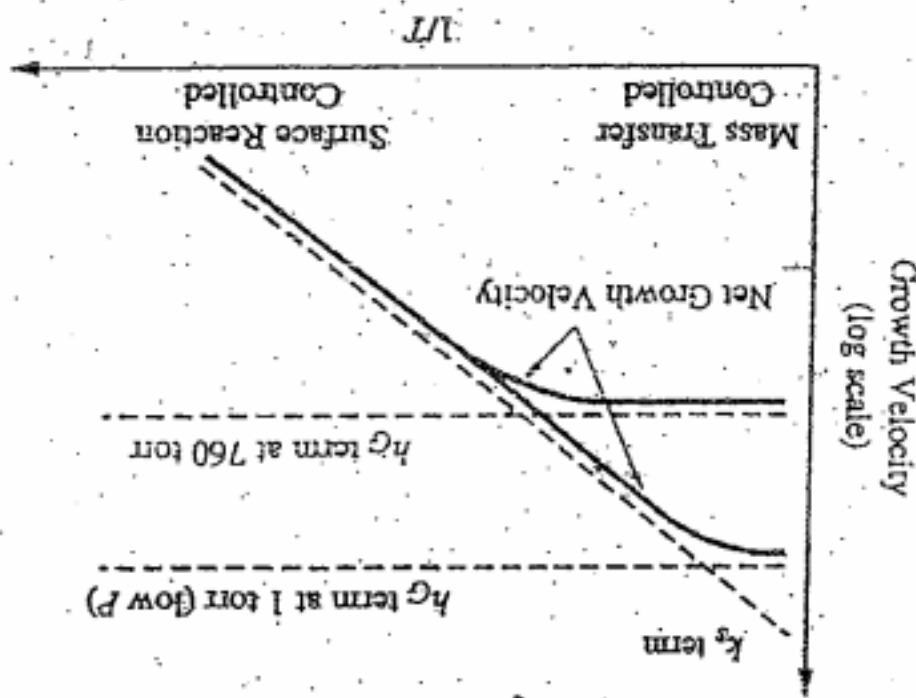
三、写出下列材料合成技术的中文或英文全称：(每个术语全称1分，共8分)

- 1. ALE
- 2. OM-CVD
- 3. CVTC
- 4. ESD
- 5. GNP
- 6. GIAD
- 7. SPM
- 8. MBE

四、“红泥”是采用拜耳工艺的铝厂的含铁副产物，也是造成2010年10月的匈牙利“毒水”污染的罪魁祸首。请根据你学过的知识分析下列问题：(共15分)

- (1) 为什么红泥具有强碱性？其主要成份都有哪些物质？(5分)
- (2) 能否将红泥废物利用，用炼铁的高炉来获得生铁？为什么？(5分)
- (3) 如果不用(2)中的炼铁高炉，那么采用何种途径可能从“红泥”制备铁呢？请叙述大致的工艺路线？(5分)

五、右图是化学汽相沉积过程中单晶薄膜生长速率与温度 and 系统压强强的关系。请问：(1) 为什么随温度呈现两段不同的动力学特征？(建议列出数学关系式说明)(2) 如果既要保持薄膜质量又要提高单次沉积的薄膜产量，应该怎样选择合适的温度、压力条件及反应器加热方式？(共8分)

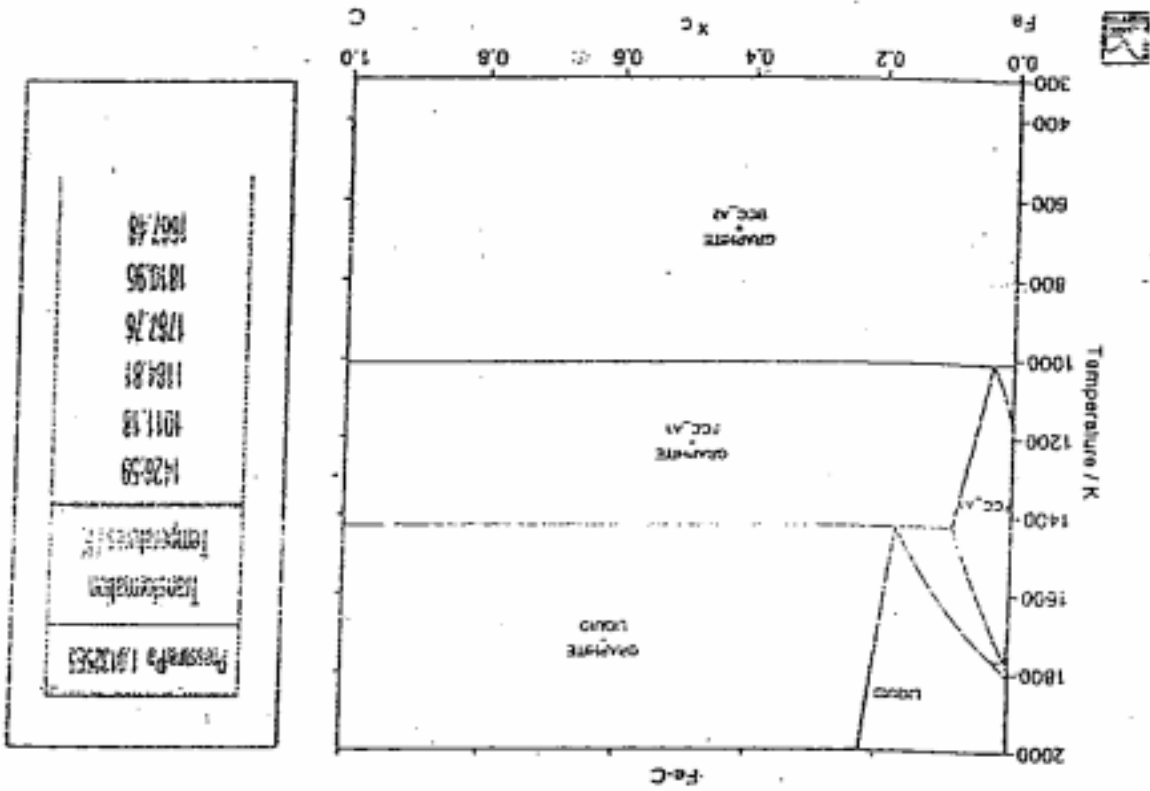


六、右图是 Fe-C (石墨) 相图，

可以用来解释碳纳米管阵列的催化热解 CVD 制备机理。(共 12 分)

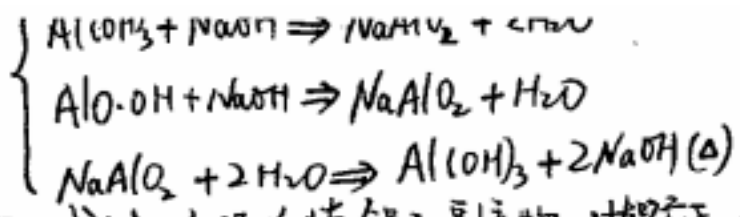
- (1) 请问该选择哪种源物质？提出一个具体的源物质的名称和化学式，并写出 CVD 反应。(4 分)
- (2) 如果碳纳米管阵列的沉积是按照 VLS 机理以铁为催化剂进行的，请用相图具体解释之。(4 分)
- (3) 请提出一种制备合适形态的碳纳米管阵列的方法。(3 分)

(4) 衬底工作温度的最低值是多少摄氏度？(1 分)



七、请简要评价本课程并对其进一步的改进提出您的建议。(2 分)

2010年
第四题



(1) 因为红泥是含有大量 NaOH, 因此呈现碱性。红泥为炼铝的副产物, 由铝矿和 NaOH 反应生成 NaAlO₂, NaAlO₂ 水解生成 Al(OH)₃ 和 NaOH

主要成份: >40% Fe₂O₃
Al₂O₃, Al(OH)₃, TiO₂, SiO₂, NaOH

(2) 不能, 因为铁的熔点为 1535°C, 而 NaOH 的熔点为 1388°C
要使铁熔化则 NaOH 为液态会腐蚀耐火砖

(3) 应该用 CH₄ 还原。
由 Ellingham 图可知其中的杂质 TiO₂, Al₂O₃, SiO₂ 不会被还原

第五题 (1) 生长速率与温度之间的关系
表面控制区 $v \approx \frac{C_T}{N_1} k_s Y$, $k_s \gg k_g$
扩散控制区 $v \approx \frac{C_T}{N_1} k_g Y$, $k_s \gg k_g$

其中 C_T 为单体内本积气体中总的分子数
k_s 与温度 $k_s = A \exp(-\frac{E_a}{RT})$, 与温度成线性关系
k_g = constant, 常数, 与温度无关

因此随温度呈现两段不同的动力学特征

(2) 温度应该控制在两控制区交界处以下。
这样才能可以保证反应速率由表面反应控制, 同时保持较高的生长速率。
低压, 把低温表面反应控制区向高温延伸
即增大表面反应控制的温度范围, 因此才
可以将衬底竖直放置, 用来提高产量
反应器采用热壁反应器

(3) 不均匀, 表面反应控制下, 温度的控制极
其重要, 所以要采用斜坡温度来进行损耗补偿。

第六题: (1) 柠檬酸的作用
a. 与金属离子形成络合物
从而阻止了选择性沉淀
并可以使金属实现原子水平混合
在用氨水调节 pH=6-7 时无沉淀
沉淀出现时为柠檬酸用

(2) 使柠檬酸质子
从而使其络合能力
显现
若 pH 太高则有可能
会出现沉淀。

(3) 络合物
柠檬酸铵
NH₄NO₃
聚合物

(4) 产生气泡 NH₃ ↑
蓝色褪去, 可能爆炸 NH₄NO₃ 易燃易爆。
柠檬酸铵发生分解。

2009.

第三题

(1) 整个实验应该在高真空化学沉积系统中进行, 低气压阻止了铝的氧化. 通入气氛为5% SiH₄, 95% Ar.

第一步将(111)石墨衬底转移到真空系统中

并以小于0.1 nm/min的速度沉积铝薄膜. 当铝沉积厚度大约为0.6 nm时停止并将其在580°C下退火20 min

第二步. 保持铝空的分压为0.25 mbar情况下生成Si纳米线
在430-490°C下

(2) 577°~660°C之间

因为在此温度范围内恰有

Al和Si形成熔点较低的

共熔体. 满足下一步Si在衬底上

结晶沉积的条件. 若温度过高则全部为液相不会沉积. 若温度过低则过度到VSS法.

(3) 降低温度, 使之没有液相出现

第二步. 向真空系统中通入混合气体, 其中铝空的分压为0.25 mbar
在430°C到490°C情况下生成Si纳米线.

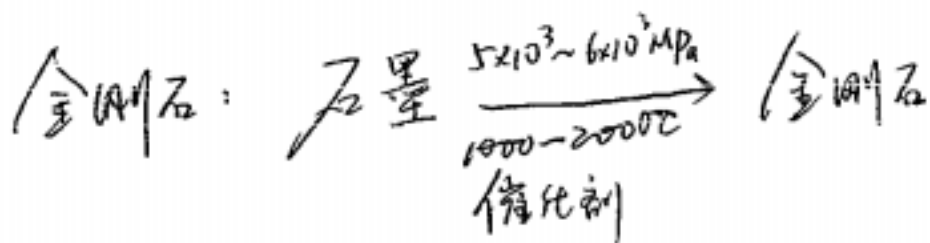
主要利用Al与Si在较高温度下形成低共熔液滴. 气氛中的Si原子不断吸附到液滴表面并溶入低共熔液滴饱和后Si原子析出并结晶长成纳米线. 轴向生长过程

第四题 2010年

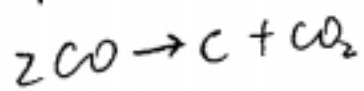
第一题

石墨是二维. 六方晶系的晶体. 见答案

石墨:

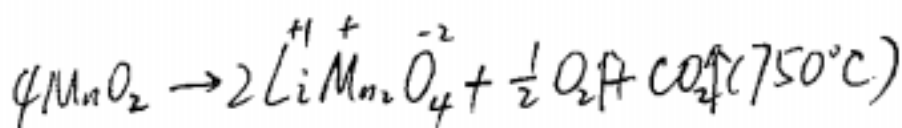


碳纳米管: CVD法合成



条件: 1200°C, 10 atm
Fe(CO)₅ 作催化剂.

石墨烯: 见 PPT



第二题: (1) Li₂CO₃ + 2Mn₂O₃

4.69 万元/吨

(2) Li₂CO₃ + Mn₂O₃ → 4.05 万元/吨

(3) 见答案部分. 溶胶-凝胶法制备.

压力单位 Pa	帕斯卡
bar	巴
at	工程大气压
atm	标准大气压
Torr	托
Psi	磅力每平方英寸

06年.

第三题

硬模板法

A. 在乙醇水溶液形成 EB-ETAB 的胶团

(平均 150 nm)

2. 加入 Zn 的醇盐解离子 覆盖了 EB-ETAB

胶团的表面. 加入氨水后, 在胶团表面形成 ~~铵~~ 铵

络离子, 氨气挥发后形成氧化锌

3. 形成 EB-ETAB 有机聚合物在内, 氧化锌
在外的实心小球, 延长反应时间, 破坏了球
壳, 形成开口

第二种方法:

图

B. 催化剂辅助化学气相沉积法

基: VLS 机制催化反应生长模型

第五题:

第六题: 见答案

氧化铝-PPA

溶胶-凝胶法首先制备氧化铝悬浮液。将氧化铝粉末和 PPA 表面活性剂一起放入尼龙球磨罐内，湿法球磨。再用超声波强力处理 5min。加入少量 PPA 表面活性剂来增强该悬浮液的稳定性。

然后制备 SiO₂ 溶胶。将硅酸乙酯加入到无水乙醇中(硅酸乙酯/乙醇的体积比为 1:4)，搅拌 2h，按每摩尔硅酸乙酯滴加 3×10⁻³mol 的 3mol/L 稀硝酸。硝酸中的水可以为硅酸乙酯水解提供水分子。因为只加入 3 倍硅酸乙酯的水(摩尔)，所以长时间搅拌后，硅酸乙酯发生部分水解、聚合、形成溶胶。

将分散好的氧化铝悬浮液加入到溶胶中，一边搅拌，一般加热，溶剂蒸发一定量之后，形成凝胶。停止搅拌继续加热直至形成干凝胶。粉碎后在电炉中以 800°C 下保温 6h 即可得到氧化铝粉的颗粒表面包裹了一层氧化硅。

溶胶凝胶法流程图

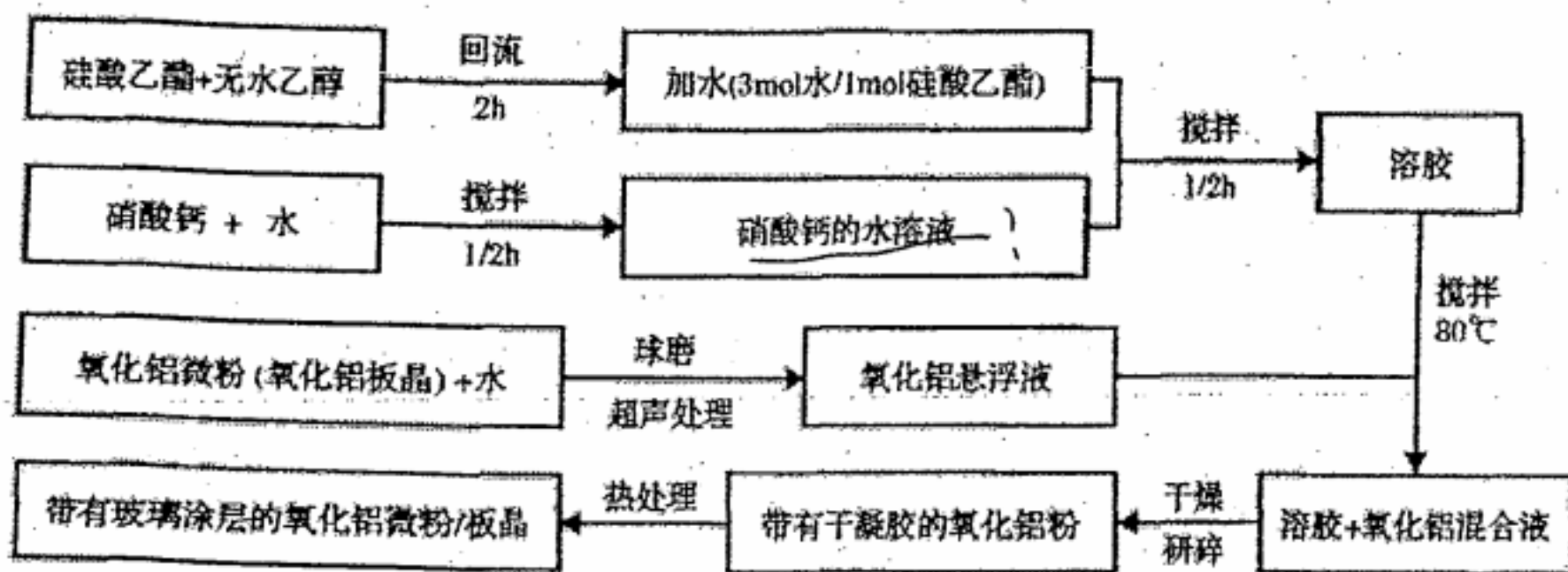
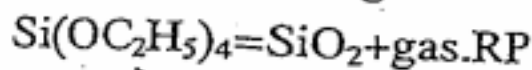
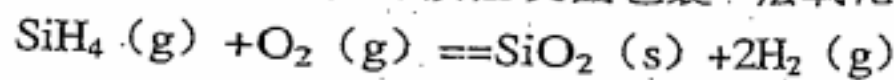


图 2 氧化铝陶瓷板晶和粉末表面上涂覆玻璃涂层的工艺流程图

CVD: 在 Al₂O₃ 粉表面上以正硅酸乙酯 (TEOS) 为原料, 高纯氮气作载气, 采用低压冷壁式设备和化学气相沉积 (CVD) 方法制备 SiO₂ 薄膜。基片温度控制在 500~600°C, TEOS 的温度在 60°C 左右, 反应时间以膜层厚度而定, 时间越长, 镀层厚度越厚。依据需要, 选择反应时间。即可完成氧化铝粉的颗粒表面包裹一层氧化硅。



表面波激发微波等离子体合成钴薄膜的装置由放电室和蒸发室两部分组成(图 1)。在蒸发室内设置石英基片(热电偶控制温度)和蒸发坩埚(外绕加热钨丝, 内装醋酸钴), 一端与真空系统连接, 另一端与放电室相联, 放电室由微波电源供电, 经同轴耦合器进入放电腔, 放电腔为改进的 Surfatron 表面波器件。当合成系统达一定真空度时, 通入氩气, 接通微波电源点燃等离子体, 按比例通入氢气, 控制基片温度、体系压力, 加热装有醋酸钴的坩埚, 使醋酸钴蒸发, 并与来自等离子体的氢发生还原反应, 在石英基片上形成钴薄膜。

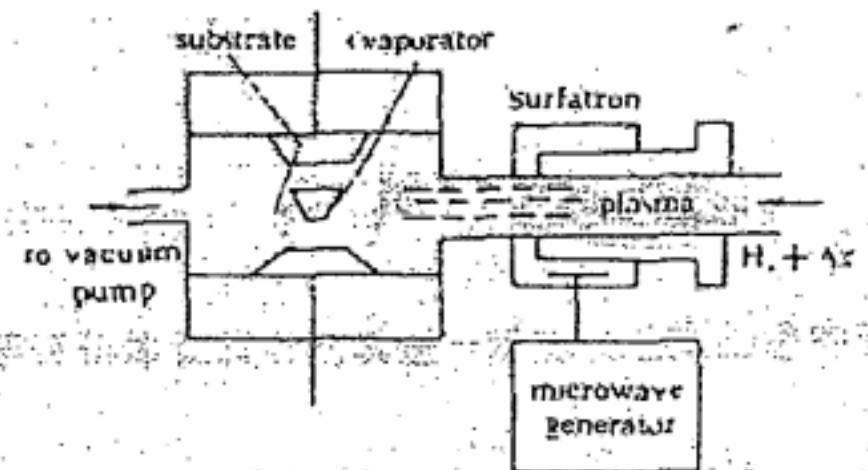


Fig. 1. Schematic diagram of synthesis of cobalt

真空溅射法在氧化铝粉表面包裹钴薄层

Apatite-Forming Ability of Sodium-Containing Titania Gels in a Simulated Body Fluid

按化学计量比直接混合 $Mn(CH_3COO)_2$ 和 CH_3COONH_4 , 加入适量聚乙二醇配成 $0.2 mol \cdot L^{-1}$ 的溶液. 所得到的溶液采用 B-290 型喷雾干燥仪(瑞士 Buchi, 见图 1)干燥, 进口温度为 $180^\circ C$, 出口温度为 $100^\circ C$; 溶液用蠕动泵进样, 流速为 $15 ml \cdot min^{-1}$; 喷嘴气体流量由空气压缩泵控制, 流量为 $350 L \cdot h^{-1}$; 出口空气经出口过滤器排空, 喷雾干燥所得的混合粉体采用两段烧结, 首先于 $350^\circ C$ 烧结 1h, 而后在 $500^\circ C$ 下烧结 2h, 冷却后, 于 $90^\circ C$ 水浴 $1.5 mol \cdot L^{-1} H_2SO_4$ 溶液中酸化 1h, 洗涤并烘干后获得超细 MnO_2 . 其工艺流程如图 2 所示.

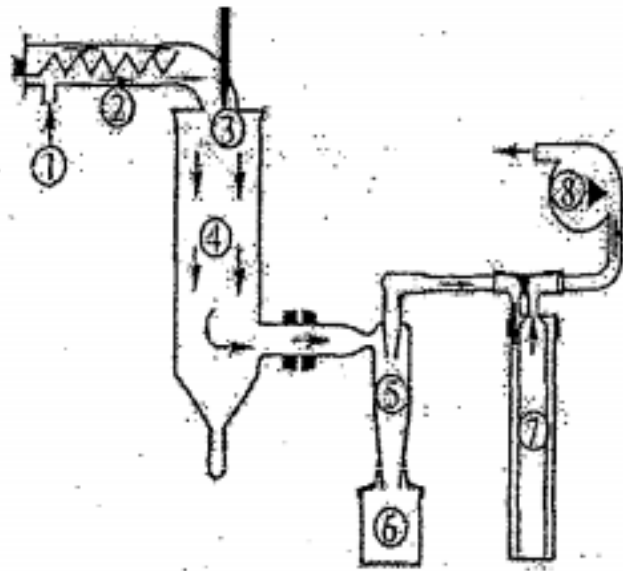


Fig 1 Schematic diagram of spray-drying apparatus
 1—air inlet; 2—electric heaters; 3—concentric inlet of the hot air around the spray nozzle; 4—spray cylinder; 5—cyclone to separate particles from gas stream; 6—collecting vessels for dried product; 7—outlet filter; 8—aspirator to pump air through system

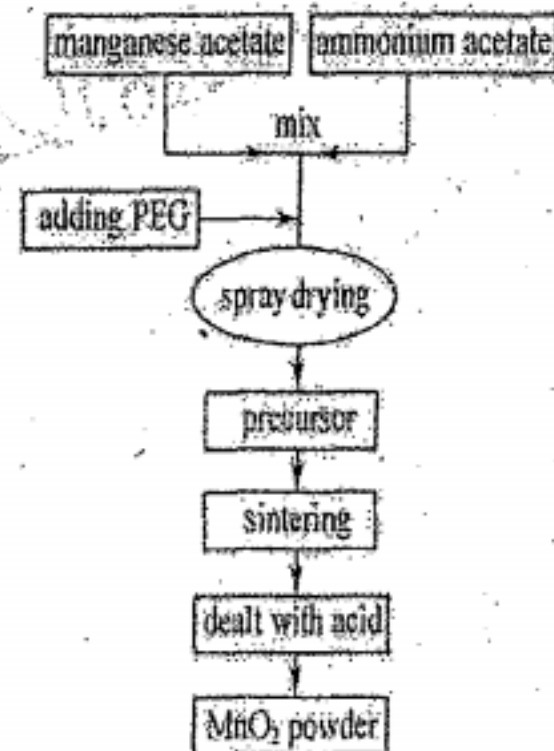
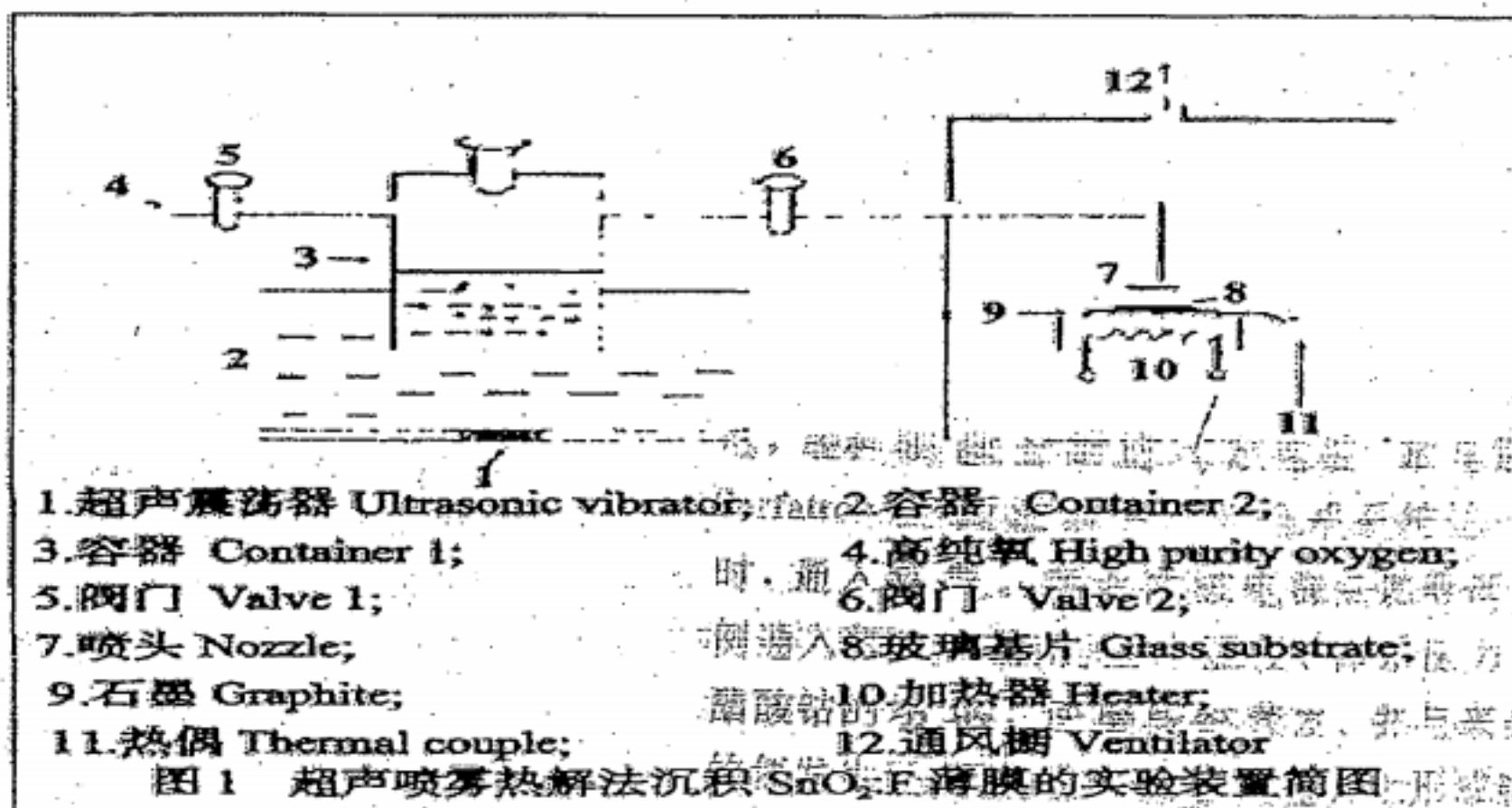


Fig 2 Flow chart and procedure used to synthesize MnO_2

图 1 是超声喷雾热分解法的实验装置简图。温度在 $25 \sim 600^\circ C$ 范围内可调。加热器置于移动装置上, 移动速度可调节。基片温度由镍铬-镍铝锰合金热电偶检测。超声振荡器的频率是 $1 MHz$, 功率 $60 W$, 喷雾速率 $120 mL \cdot h^{-1}$, 机械振动能量可穿透石英玻璃, 进入容器(2)中并在容器(1)中将待沉积的溶液雾化分解成极其微细的雾通过通风橱将反应废气抽走, 并经过吸收过滤装置排除。



1. 超声振荡器 Ultrasonic vibrator; 2. 容器 Container 2; 3. 容器 Container 1; 4. 高纯氧 High purity oxygen; 5. 阀门 Valve 1; 6. 阀门 Valve 2; 7. 喷头 Nozzle; 8. 玻璃基片 Glass substrate; 9. 石墨 Graphite; 10. 加热器 Heater; 11. 热偶 Thermal couple; 12. 通风橱 Ventilator

图 1 超声喷雾热解法沉积 SnO_2 F 薄膜的实验装置简图

06 三 (A) ZnS 纳米空心球的制备

室温下称取一定量的 PAMAM 于三颈瓶中加入 $100 mL$ 蒸馏水中速搅拌待 PAMAM 完全溶解后加入 $10 mL$ 二甲基亚砷(DMSO)搅拌后, 再依次加入 $1.024 g$ 氯化锌($ZnCl_2$)和 $0.564 g$ 硫代乙

酰胺(TAA)将此混合溶液常温下超声 10min 后移至恒温水浴中(60)通氮气反应 24h.TAA 受热缓慢分解,释放出 S²⁻离子形成 ZnS 粒子。一段时间后,溶液逐渐出现白色浑浊。反应结束后,将溶液冷却至室温,超声 10min 后,将反应溶液在通风橱中离心分离(4000rmin⁻¹)弃去上层清液,所得白色沉淀用蒸馏水和乙醇反复洗涤,离心 5 次,50°C 下真空干燥。

06 三 (B) 催化剂辅助化学气相沉积法是制备准单晶 ZnO 纳米线的一种有效方法。由于氧化物大多具有较高的熔点,因此,在氧化物纳米线的生长过程中,需要适量引入氧。氧化物纳米线的生长机理可以由 VLS 晶体生长理论给出合理的解释。图 1 是 ZnO 纳米线的催化剂辅助化学气相沉积生长模型示意图。含有催化剂金属与纳米线材料组分的低共熔合金液滴首先在反应体系中形成,成为一个吸收气相反应物的优先点,并导致晶核的形成。液滴中反应物过饱和时纳米线开始生长。只要合金滴未固化,仍有反应物,纳米线就可以继续生长。在纳米线生长过程中,催化剂合金决定纳米线的直径和生长方向。系统冷却后,合金液滴固化在纳米线的顶端

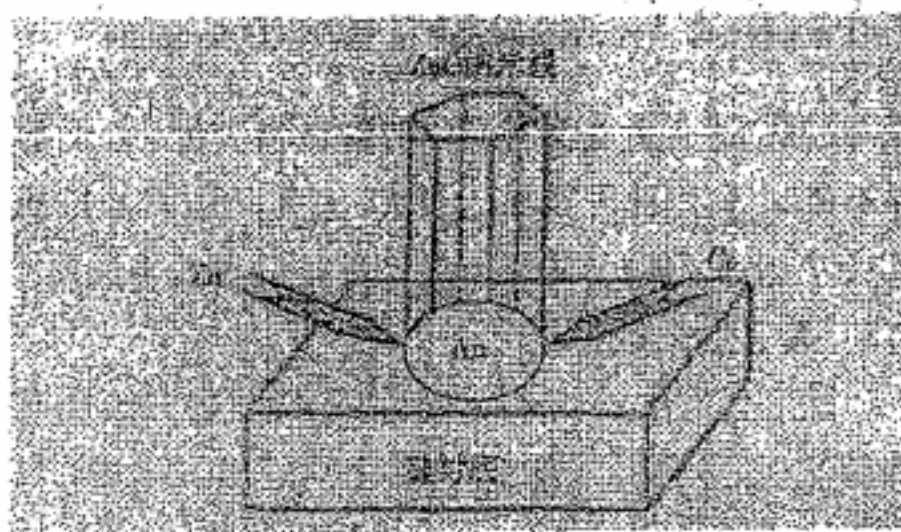


图 1 基于 VLS 机制催化反应生长法模型

06 七合成 LiCoO₂ 的方法有高温固相法,低温共沉淀法和凝胶法。比较成熟的方法是钴的碳酸盐、碱式碳酸盐或钴的氧化物等与碳酸锂在高温下固相合成。将 Li₂CO₃ 与 CoCO₃, 按 n(Li)/n(Co)=1 的比例配合,然后在空气气氛下于 700°C 烧结而成;或将 Co₃O₄ 与 Li₂CO₃ 作为原料,按化学计量比配合后在 600°C 烧 5h,然后在 900°C 烧 10h,可制得稳定的 LiCoO₃。

09 三、相图表明在 577°C 时,溶解于 Al 的 Si 大于 12.2%, Al、Si 即可形成 Al-Si 合金,当达到一定温度,合金完全熔化并保持为液态,因此 Al-Si 液滴可以吸收反应产物 Si 直至饱和,达到饱和状态后硅开始从合金液滴中析出并不断长大而形成了硅纳米线。VLS 生长过程主要包括四步:(1)大量的 SiH₄ 气体移至 Au 表面;(2)SiH₄ 在 Au 表面的反应;(3)通过 Si-Au 共熔液相的扩散;(4)从过饱和 Si-Au 共熔液相中 Si 的溢出并且结晶化。作者选择了低温、低压的实验条件以保证大量的 SiH₄ 气体通过模板孔移至 Au 表面时不会受到限制。VLS 机制生长的三个阶段:结晶阶段、共熔阶段和生长阶段。特殊条件下制备的处于结晶阶段的长度仅几十纳米的硅纳米线显示硅纳米线是从催化剂颗粒中长出来的。

09 五碳素类材料

石墨是二维、六方晶系的晶体,元素碳的一种同素异形体,每个碳原子的周边连结着另外三个碳原子(排列方式呈蜂巢式的多个六边形)以共价键结合,构成共价分子。金刚石是三维晶体,晶体构造属等轴晶系同极键四面体型构造。碳原子位于四面体的角顶及中心,具有高度的对称性。单位晶胞中碳原子间以同极键相连接。碳纳米管是一维纳米材料,重量轻,六边形结构连接完美,具有许多异常的力学、电学和化学性能。石墨烯是一种二维晶体,是已知材料中最薄的一种,还非常牢固坚硬;作为单质,它在室温下传递电子的速度比已知导体都快。

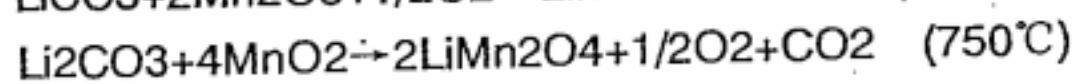
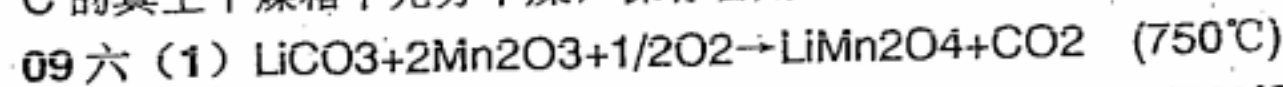
石墨的制备:石墨、冰醋酸、重铬酸钾、硫酸的质量比为 1:0.7:0.22:0.13,反应时间 50min,反应温度 25°C,制成可膨胀石墨产品。

金刚石:直接法——人造金刚石或利用瞬时静态超高压高温技术,或动态超高压高温技术,

或两者的混合技术,使石墨等碳质原料从固态或熔融态直接转变成金刚石,这种方法得到的金刚石是微米尺寸的多晶粉末;外延法——利用热解和电解某些含碳物质时析出的碳源在金刚石晶种或某些起基底作用的物质上进行外延生长而成的。

碳纳米管:电弧放电法的具体过程是:将石墨电极置于充满氦气或氩气的反应容器中,在两极之间激发出电弧,此时温度可以达到4000度左右。在这种条件下,石墨会蒸发,生成的产物有富勒烯(C60)、无定型碳和单壁或多壁的碳纳米管。通过控制催化剂和容器中的氢气含量,可以调节几种产物的相对产量。化学气相沉积法,或称为碳氢气体热解法,在一定程度上克服了电弧放电法的缺陷。这种方法是让气态烃通过附着有催化剂微粒的模板,在800~1200度的条件下,气态烃可以分解生成碳纳米管。

石墨烯的制备:将100mg氧化石墨分散于100g水溶液中,得到棕黄色的悬浮液,再在超声条件下分散1h,得到稳定的分散液。然后移入四口烧瓶中,升温至80. C,滴加2ml的水合肼,在此条件下反应24h后过滤,将得到的产物依次用甲醇和水冲洗多次,再在60. C的真空干燥箱中充分干燥,保存备用。



(3) 醇盐热解法:以乙氧基乙醇锂和乙氧基乙醇锰在2-乙氧基乙醇溶液中均匀混合后得溶胶,干燥后得凝胶,然后在氧气氛中于200°C的低温下热解后,在700°C的温度下煅烧一段时间得到20~50nm的纳米LiMn₂O₄粉末,具有很好的循环性能。在改进的溶胶-凝胶法中,柠檬酸络合法制备LiMn₂O₄的研究最多。该法的原理如下:在水溶液中利用柠檬酸的多官能团将阳离子络合,使其达到原子级的均匀混合,得到透明溶胶,在一定温度下干燥得到所需凝胶。

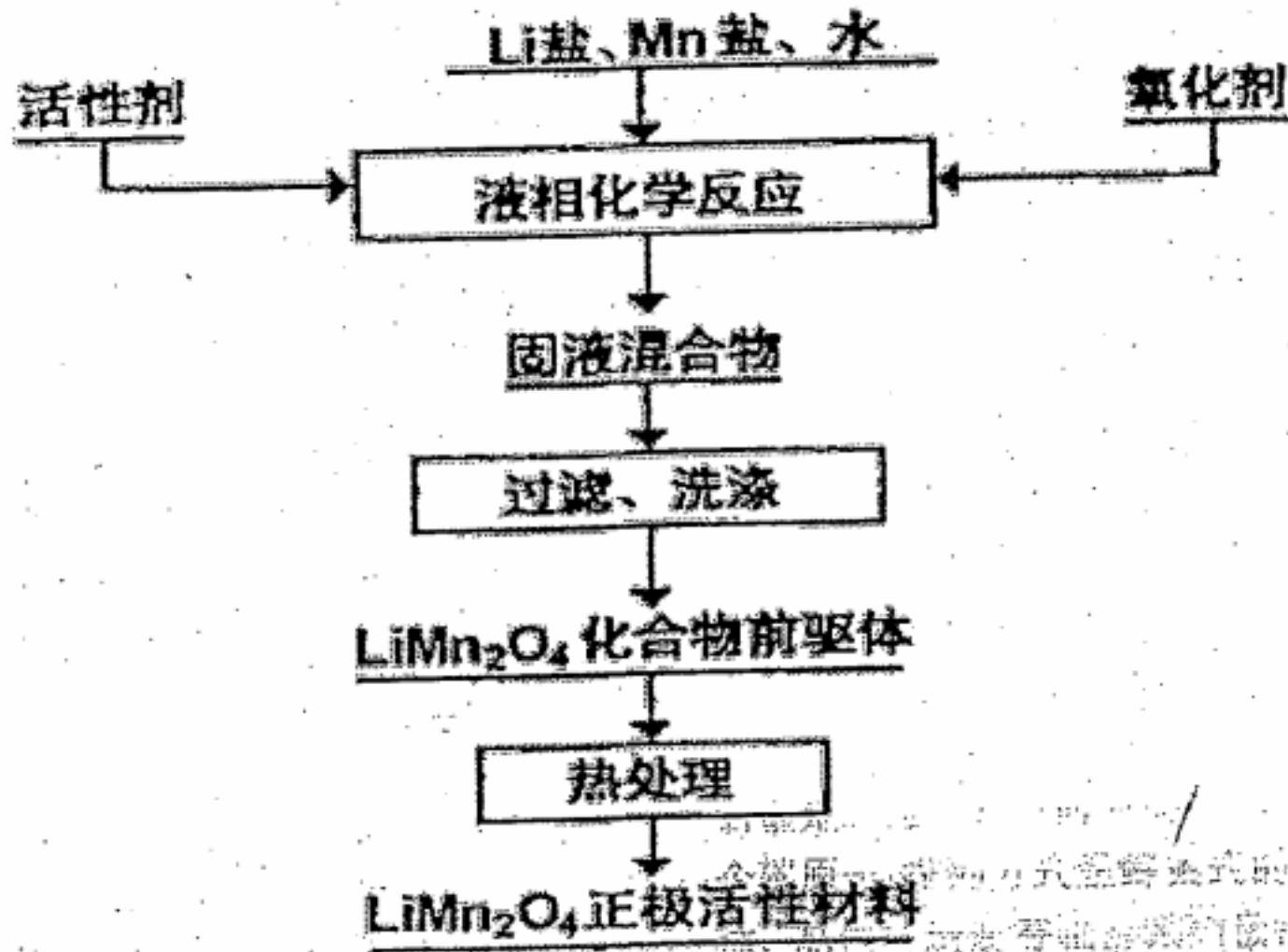


图1 湿化学法合成LiMn₂O₄的原则流程图

原子层沉积(ALD):是一种可以将物质以单原子膜形式一层一层的镀在基底表面的方法,是通过将气相前驱体脉冲交替地通入反应器并在沉积基体上化学吸附并反应并形成沉积膜的一种方法(技术)。例如在基底上沉积Al₂O₃,
 $2\text{Al}(\text{CH}_3)_3(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6\text{CH}_4(\text{g})$
 有机金属化学气相沉积法(MOCVD, Metal-organic Chemical Vapor Deposition),是在基板上

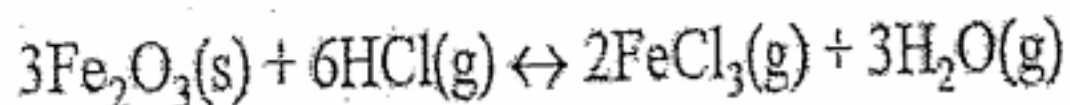
成长半导体薄膜的一种方法，主要将载流气体通过有机金属反应源的容器时，将反应源的饱和蒸气带至反应腔中与其它反应气体混合，然后在被加热的基板上发生化学反应促成薄膜的成长。比如成长氮化镓(InGa₂N)薄膜，常用的基板为砷化镓(GaAs)、磷化镓(GaP)、磷化铟(InP)、硅(Si)、碳化硅(SiC)及蓝宝石(Sapphire, Al₂O₃)等等。而通常所成长的薄膜材料主要为三五族化合物半导体(例如：砷化镓(GaAs)、砷化镓铝(AlGaAs)、磷化铝镓(InAlP)、氮化镓(InGa₂N)或是二六族化合物半导体)。

化学气相沉积(CVD)：是利用气态物质在一固体表面上进行化学反应，生成固态沉积物的过程。如沉积硅，
$$\text{SiCl}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Si}(\text{s}) + 4\text{HCl}(\text{g})$$

静电喷雾沉积(ESD)：是通过高压静电发生装置使喷出的雾滴带电的喷雾方法。原理是：喷口上的金属导流管接高压负极，被涂工件接地形成正极，在喷口和工件之间形成较强的静电场。当高压空气将涂料从输料管送到喷口的导流管时，由于导流管接上高压负极产生电晕放电，其周围产生密集的电荷，使涂料微粒带上负电荷，在静电力和压缩空气的作用下飞向工件，并均匀地吸附在工件表面，经过干燥或加热，固化成厚度均匀、质地坚固的涂层，完成喷涂工作。如 LiCoO₂ 薄膜的制备。

甘氨酸盐热解(GNP)：是一种以金属硝酸盐及甘氨酸为原料，按一定比例混合，加热搅拌形成具有一定粘性的溶液，慢慢升温热分解，得到优异性能的粉体材料。如 SDS 粉体的制备。

化学气相传输沉积(CVTC)：它是把所需要沉积的物质作为原物质，用适当的气体介质与之反应，形成一种气态化合物，借助载体将这种气态化合物运输到与原区温度不同的沉积区，再发生逆反应，使原物质重新沉积出来。如



Fe₂O₃ 会在温度较低区沉积。

倾斜角沉积(GLAD)：是利用蒸发或溅射在不同角度沉积物质，不同的倾斜角，薄膜厚度不同，是一种可控薄膜厚度技术。如 Cr 薄膜的沉积。

分子束外延(MBE)：是种物理沉积单晶薄膜方法。其方法是将半导体衬底放置在超高真空腔体中，并将需要生长的单晶物质按元素的不同分别放在喷射炉中(也在腔体内)。由分别加热到相应温度的各元素喷射出的分子流能在上述衬底上生长出极薄的(可薄至单原子层水平)单晶体和几种物质交替的超晶格结构。如在 NaCl 上外延生长出 PbS 薄膜。

物理气相沉积(PVD)：是在真空条件下，采用物理方法，将材料源——固体或液体表面气化或蒸发成气态原子、分子或部分电离成离子，并通过低压气体(或等离子体)过程，在基体表面沉积具有某种特殊功能的薄膜的技术。如在卷材的泡沫塑料及纤维织物表面镀镍 Ni 及银 Ag。

自蔓延高温合成(SHS)：是一种利用化学反应自身放热使反应持续进行，最终合成所需材料或制品的新技术。任何化学物质的燃烧只要其结果是形成了有实际用途的凝聚态的产品或材料，都可被称为 SHS 过程。在 SHS 过程中，参与反应的物质可处于固态、液态或气态，但最终产物一般是固态。用 SHS 法进行金属间化合物合成的研究，主要集中在铝的金属间化合物(NiAl, CoAl, TiAl, CuAl, ZrAl, PdAl, PtAl)，镍钛化合物(NiTi 形状记忆合金)以及其他一些金属相(TiFe)等方面。例如，TiO₂ 按下述反应来合 TiC 相对比直接利用 Ti 和 C 进行反应来得到 TiC 产物要经济得多。
$$\text{TiO}_2 + 2\text{Mg} + \text{C} = \text{TiC} + 2\text{MgO}$$
 此反应式可看作由两个相继发生反应的综合作用，第一个反应为氧化钛被金属镁还原的镁热反应，第二个反应为钛与碳之间形成产物的反应。

脉冲激光沉积(Pulsed Laser Deposition, PLD)，也被称为脉冲激光烧蚀(pulsed laser ablation, PLA)，是一种利用激光对物体进行轰击，然后将轰击出来的物

原子层沉积(Atomic Layer Deposition, ALD)：是一种利用脉冲激光烧蚀技术，将材料源以脉冲形式沉积在基体表面，形成一层原子层的过程。

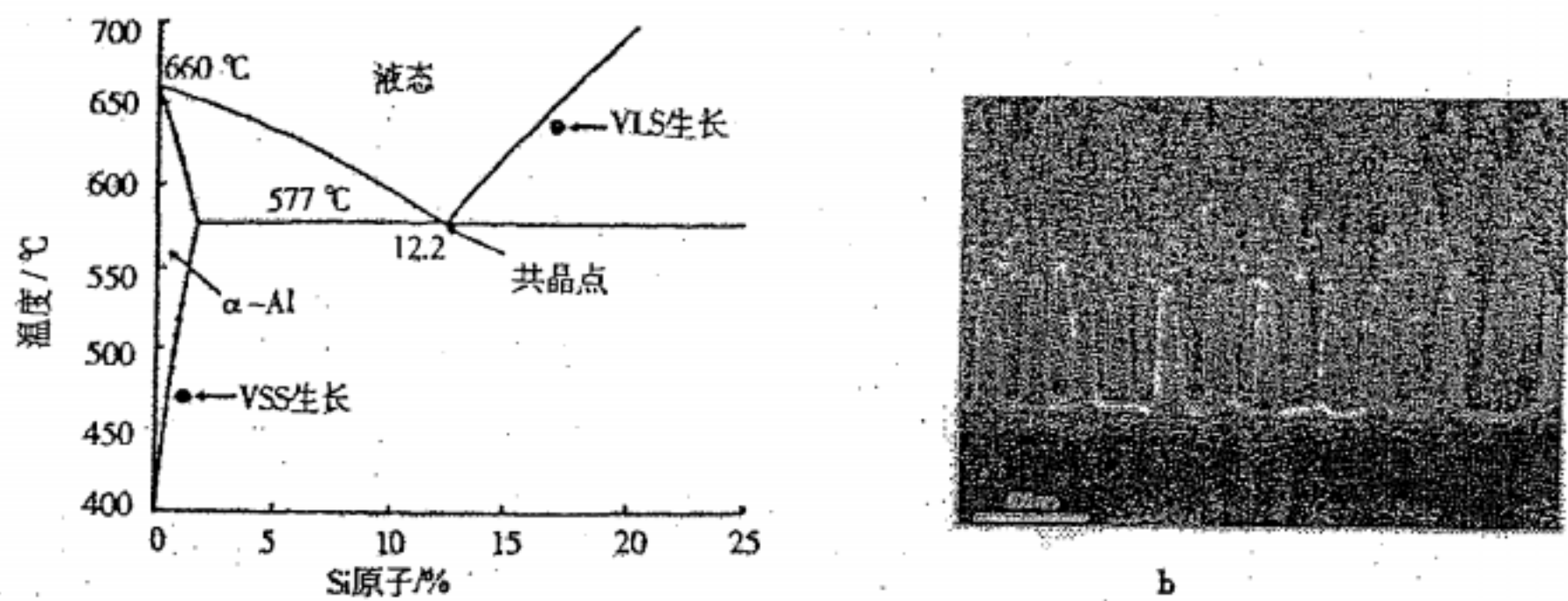
有机金属化合物(Organometallic Compound)：是指含有金属-碳键的化合物。

质沉淀在不同的衬底上，得到沉淀或者薄膜的一种技术。如 Nb 薄膜沉积。

09 三: Si 纳米线的生长

提示: 1、VLS 生长: 液态金属催化剂纳米颗粒限制了纳米线的直径，并通过不断吸附反应物使之在催化剂 C 纳米线界面上过饱和溢出，使得纳米线一直生长。这种方案的一个重要之处在于它蕴含了一种具有预见性的选择催化剂和制备条件的手段: 可以根据相图选择一种能与纳米线材料形成液态合金的金属催化剂，再根据相图选定液态合金和固态纳米线材料共存区及制备温度。

2、Si 纳米线的 VSS 生长: 与 VLS 生长机制相比，VSS 生长机制具有 2 个优点，一是生长温度通常低于 500°C，二是 Si 在 Al-Si 合金中的溶解度也较低，这对于减少杂质沾污和改善纳米线生长与器件制作的工艺兼容性是十分有利的。该方法之所以称为 VSS 生长，是因为在制备 Si 纳米线过程中催化剂没有形成合金液滴，不经历“液-固”过程，而是直接在固相下起到催化作用。Wang 等首次报道了利用 Al 作为催化剂外延生长 Si 纳米线的方法。利用超高真空化学气相沉积系统(VHCVD)，以 Si(111)为衬底，在室温和 H₂ 保护下沉积 Al 膜，然后在 580°C 下退火 20 min，接着在温度为 430-490°C (低于 Al-Si 共晶度 577°C) 生长了 Si 纳米线。图 2 a 和 2 b 分别示意了 Al-Si 二元图和 490°C 时所制备的 Si 纳米线 SEM 像。然而，与其他金属催化剂有所不同的是，在生长 Si 纳米线过程中，Al 催化剂粒子将保持它的固相 α -Al 状态，没有形成 Al-Si 合金液滴，即不经历液相直接通过固相生长出了 Si 纳米线。利用 Al 催化剂与其他金属催化剂制备的 Si 纳米线形状也有所不同，它不是通常的柱形而是呈现出锥形。不同生长温度下的实验证实，随着衬底温度的降低，Si 纳米线的锥形尺寸将会逐渐减小。



a. Al-Si 二元相图; b. 490°C 时所制备的 Si 纳米线 SEM 像

图 2 Al-Si 二元图和 Si 纳米线 SEM 像

Fig. 1 Duality phase diagram of Al-Si and TEM image of Si nanowires.

但... 合金... 催化剂... 纳米线... 生长... 温度... 降低... 尺寸... 减小...

脉冲... 沉积... 技术... 制备... 纳米线...

2013级研究生“材料合成化学”期末考试试卷

姓名:

学号:

系别:

得分:

一、判断题 (每题 1 分; 对填“T”, 错填“F”)

1. 伟大的科学理论都是复杂而奥妙无穷的。 ()
2. 制备多元金属氧化物粉体的甘氨酸法本质上是一种放热氧化还原反应, 其中甘氨酸是氧化剂, 硝酸盐是还原剂。 ()
3. 超声喷雾沉积法制备薄膜工艺中, 产生的雾滴是带有电荷的。 ()
4. 微波 CVD 就是用微波加热衬底的化学气相沉积。 ()
5. 固相反应法常用来制备陶瓷块材, 但是不能用于制备陶瓷粉体。 ()
6. 静电喷雾沉积 (ESD) 技术可以被用来生长致密外延薄膜。 ()
7. 人们可以通过原子操纵术来精确发动基元反应。 ()
8. 高分子聚合反应总是上上熵增加的化学反应。 ()
9. 金属玻璃是透明的金属材料。 ()
10. 电沉积法制备泡沫镍工艺流程中采用了无电镀步骤来生长外延镍薄膜。 ()
11. 透明有机玻璃可以用甲基丙烯酸甲酯为原料通过沉淀聚合反应制备。 ()
12. 利用乙酰丙酮配位高价金属的醇盐, 可以降低醇盐的水解能力。 ()
13. 制备薄膜材料的真空蒸发技术属于物理制备工艺。 ()
14. 使用模板试剂 (硬模板、软模板、牺牲模板) 是制备无机空心球的必要条件。 ()
15. 悬浮聚合法的悬浮剂通常都是表面活性剂。 ()
16. 采用急冷工艺是制备金属玻璃的关键。 ()
17. L-B 膜技术可用来制备金属氧化物纳米棒阵列。 ()
18. 控制纳米金属粒子取向生长时, 包覆剂 (capping agent) 不能是简单阴离子 (如 Br^- 离子)。 ()
19. 生长螺旋碳纳米管时, 使用含铁催化剂是必要的条件。 ()
20. 量子点粒径越大, 其发射的荧光波长越短。 ()

二、选择题 (每题 2 分)

1. 科幻电影《阿凡达》中潘多拉星球上最重要的物质是:

- | | |
|---------|------------|
| A) 黑洞; | B) 准晶; |
| C) 气凝胶; | D) 高温超导矿石。 |

2. 按 VLS 机理生长的锆纳米线, 其纳米线直径主要由下列因素决定:

- | | |
|-------------|------------|
| A) 温度; | B) 锆源蒸气分压; |
| C) 催化剂颗粒尺寸; | D) 降温速率。 |

3. 在常压状态下溶液中生长单晶时, 当其溶解度温度系数为负值时, 应该选择:

- | | |
|-----------|-----------|
| A) 恒温蒸发法; | B) 降温法; |
| C) 强制水解法; | D) 温差水热法。 |

4. 铝热反应是一种强放热反应, 可用于制备下列哪种材料:

- | | |
|------------------------------|--------|
| A) Al_2O_3 ; | B) Na; |
|------------------------------|--------|

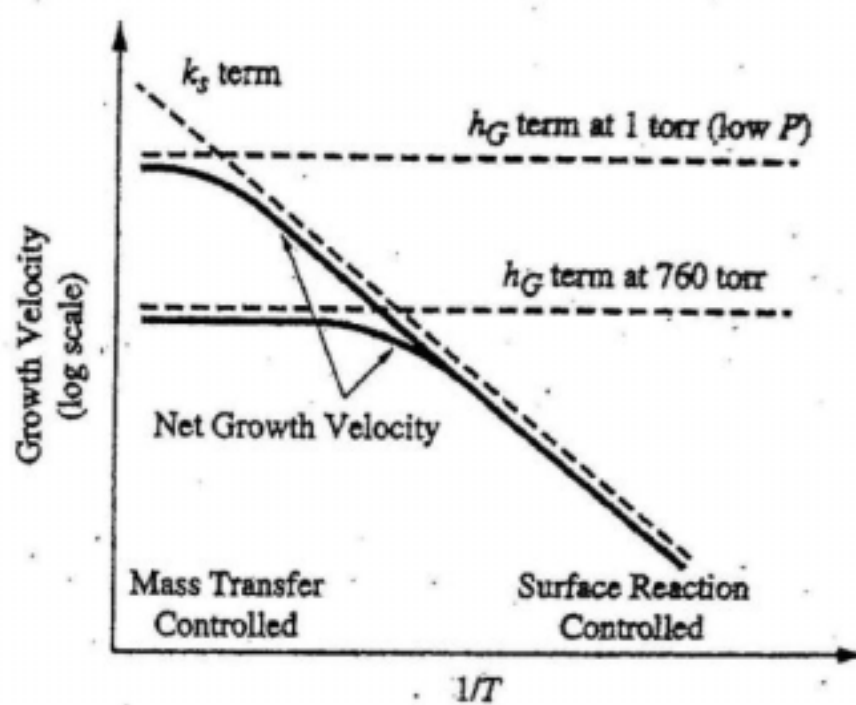
- C) Au; D) Co.
5. 甘氨酸硝酸盐燃烧法常用于合成:
A) 球形纳米颗粒; B) 金属薄膜;
C) 氧化物陶瓷粉末; D) 硫化物陶瓷粉末。
6. 一些聚合反应时常用过硫酸钾 ($K_2S_2O_8$) 为引发剂, 它适合的反应是:
A) 熔融缩聚; B) 水溶液聚合;
C) 乳液聚合; D) 悬浮聚合。
7. 如果希望用硅酸乙酯的Polymeric Sol-gel法制备陶瓷纤维, 倾向于采用:
A) 酸催化; B) 碱催化;
C) 高温; D) 怎麼都不可能。
8. “丹炉九还掷千金”故事中的炼金术士可能利用了下列材料合成方法:
A) 模板法; B) 高温固相反应法;
C) 化学气相沉积法; D) 核反应。
9. 酚醛树脂的制备是通过下列哪种聚合反应完成的?
A) 界面聚合; B) 乳液聚合;
C) 体型缩聚; D) 悬浮聚合。
10. 用提拉法生长磷化铟 (InP) 单晶, 必须采用:
A) 直径自动控制技术; B) 液相封盖技术;
C) 导模法; D) 顶部籽晶生长技术。
11. 下列哪种材料最适合用溶剂热法制备?
A) $YBa_2Cu_3O_7$; B) CuS;
C) 单晶 Si; D) SiC。
12. 采用 CVT 反应提纯 Ta, 可用下列物质作输运剂:
A) 氢气; B) CO;
C) 氦气; D) 碘。
13. 钢铁冶金工艺中采用碱性氧气转炉的主要作用是:
A) 制备生铁; B) 去除杂质硅;
C) 降低碳含量; D) 氧化铁水。
14. 可以用超声化学法制备材料, 主要因为:
A) 超声波让反应物分散更均匀; B) 超声波让溶液产生自由基;
C) 超声波作用可以降低反应活化能; D) 超声波使得产物粒径更均匀。
15. 以黄铜矿为原料制铜的工艺过程中, 冰铜是重要的中间产物, 它是:

五、右图是化学汽相沉积过程中单晶薄膜生长速率与温度和系统压强的关系。假设表面反应是二级反应。

请问：

(1) 为什么随温度呈现两段不同的动力学特征？（请推导出数学关系式说明之）

(2) 如果既要保持薄膜质量又要提高单次淀积的薄膜产量，而且需要保持批量生产的薄膜的厚度一致性，应该怎样选择合适的温度、压力条件、反应器加热方式？（共20分）



六、简要评价本课程并对其进一步的改进提出您的建议。（5分）