

机械力活化固相化学反应法制备纳米粉体的机理研究

吴昭俏, 郑育英, 黄慧民, 姬文晋

(广东工业大学 轻工化工学院, 广州 广东 510006)

摘要:介绍了固相化学反应机理及其影响因素,在固相化学反应的基础上提出了机械力活化固相化学反应法,阐述了机械力对固相化学反应的活化影响,对机械力化学的作用过程、机械力对固相化学反应的作用机理和机械力作用下的扩散特点分别进行了研究。提出了机械力活化固相化学反应的机制:颗粒尺寸减小、晶粒细化和缺陷增加、局部升温等,为反应提供了大的反应面积,同时提高了固相反应的扩散系数,降低了反应活化能。

关键词:机械力化学;固相化学反应;扩散;纳米粉体

中图分类号:TQ174 **文献标识码:**A

文章编号:1008-5548(2007)03-0026-07

Mechanism of Mechanically Activated Solid State Chemical Reaction

WU Zhao-qiao, ZHENG Yu-Ying, HUANG Hui-Min, JI Wen-Jin

(School of Light and Chemical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract:The mechanism of solid state chemistry reaction and its influencing factors were introduced, and the concept of mechanically activated solid state chemical reaction was put forward. The effect of mechanical power on solid state chemical reaction was discussed. The active process of mechano-chemistry, active mechanism of mechanically activated solid state chemical reaction and solid-state diffusion were studied respectively. The mechanisms of mechanically activated solid state chemical reaction, such as refinement of particles, grain refining and defect increasing, localized heating-up, etc were suggested. They made the reaction has bigger reaction area, increased the diffusion coefficient, decreased activation energy of solid reaction.

Key words: mechano-chemistry; solid state reaction; diffusion; nano-sized particles

无机粉体材料的超细化和纳米化合成技术是近年来国内外的研究热点。制备超细粉体的方法很多,按特点可简单分为物理法和化学法;根据反应体系

收稿日期:2006-09-12,修回日期:2007-03-12。

基金项目:广东省自然科学基金团队项目,编号:04205301;广东省重大工业攻关项目,编号:2004A10701005。

第一作者简介:吴昭俏(1974-),男,实验师。联系人:郑育英,电话:020-33623153;E-mail:zyzhengyuying@163.com。

的状态又可分为固相法、液相法和气相法。机械力活化固相化学反应^[1~4]法合成纳米粉体是近几年发展起来的一种新方法,目前已成为化学学科的重要分支。机械力化学的发展使超细粉碎过程不再仅仅是传统意义的物质细化过程,而是伴随有能量转换的机械力化学过程。固体颗粒在机械力的作用下,会产生各种物理及化学现象,不仅颗粒的尺寸变小、比表面积增大,其内部结构、物理化学性质以及化学反应活性也会相应发生变化。机械力化学就是研究在给固体物质施加机械能时,固体的形态、晶体结构、物理化学性质等发生变化,并诱发物理化学反应的基本原理、规律以及应用的科学,是涉及固体化学、结晶学、矿物学、材料学和机械工程等多学科的边缘科学^[5~8]。

1 固相化学反应

固相反应广义上指凡是有固相参与的化学反应,包括固体的热分解、氧化、相变、固溶-脱溶转变以及固体与固体、固体与液体、固体与气体之间的化学反应等许多类型。狭义上,常将在固体与固体之间发生化学反应生成新的固体物质的反应过程称为固相反应,也称为纯固相反应或固-固相反应^[9~11]。固-固化学反应根据温度不同可分为3类,即:反应温度低于100℃的低温固相反应;反应温度介于100~600℃之间的中热固相反应以及温度高于600℃的高热固相反应。

1.1 固-固化学反应机理

图1描述了固相A与B进行化学反应生成C的反应历程。与液相反应一样,固相反应的发生起始于两个反应物分子A与B的接触扩散,接着发生化学作用,生成产物分子C。此时产物分子分散在母体反应物中,只能当作一种杂质或缺陷的分散存在,只有当产物分子聚集到一定大小才能出现产物晶核,从而完成成核过程。随着晶核的长大,达到一定的大小后出现产物的独立晶相。可见,固相反应经历4个阶段,即扩散-反应-成核-生长,但由于各阶段进行

的速率在不同的反应体系或同一反应体系不同的反应条件下不尽相同,使得各个阶段的特征并非清晰可辨,总反应特征只表现为反应的决速步的特征。

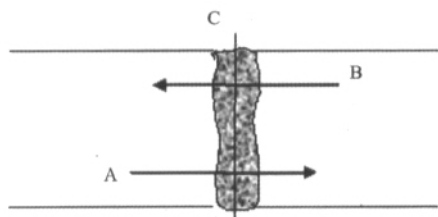


图1 固相化学反应过程

Fig. 1 The process of solid state reaction

1.2 固相化学反应规律^[12]

(1) 潜伏期。对于多组分固相体系来说,化学反应在两相接触的界面开始发生,一旦生成反应产物层,要使反应继续进行,反应物必须以扩散方式通过产物层进行物质运输,而扩散对固相体系来说,是比较慢的。同时,反应物只有聚积形成一定大小的粒子时才能成核,而成核需要温度,低于某一温度 T_n 时,固相反应物的扩散和生成物的成核很困难,反应不能发生。只有温度高于 T_n 时,扩散和成核才能得以进行,反应才能发生。这种固相反应间的扩散、产物的成核及产物成核过程便构成了固相反应特有的潜伏期。温度对潜伏期的影响显著,温度越高,扩散越快,产物成核越快,反应的潜伏期就越短。当低于成核温度 T_n 时,固相反应就不能发生。

(2) 无化学平衡。根据热力学知识,若反应发生微小变化 $d\xi$ 则引起反应体系吉布斯函数改变为:

$$dG = -SdT + Vdp + \left(\sum_{B=1}^N \nu_B \mu_B \right) d\xi$$

若反应是在等温等压下进行的,则

$$dG = \left(\sum_{B=1}^N \nu_B \mu_B \right) d\xi$$

从而得该反应的摩尔吉布斯函数改变为

$$\Delta_r G_m = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_{B=1}^N \nu_B \mu_B$$

它是反应进行的推动力。设参加反应的 N 种物质中有 n 种是气体,其余的是纯凝聚相,且气体的压力不大,视为理想气体,则将上式中的气体物质与凝聚相分开书写,有如下方程:

$$\Delta_r G_m = \sum_{B=1}^N \nu_B \mu_B = \sum_{B=1}^n \nu_B \mu_B + \sum_{B=n+1}^N \nu_B \mu_B = \sum_{B=1}^n \nu_B (\mu_B^\theta + RT \ln \frac{p_B}{p}) + \sum_{B=n+1}^N \nu_B \mu_B^\theta = \sum_{B=1}^n \nu_B \mu_B^\theta + RT \ln \left[\prod_{B=1}^n \left(\frac{p_B}{p} \right)^{\nu_B} \right]$$

显然,当反应中有气态物质参与时,确实对 $\Delta_r G_m$ 有影响。如果这些气体组分作为产物的话,随着气体的逸出,这些气体组分的分压较小,因而反应一旦开始,则 $\Delta_r G_m < 0$ 便可一直维持到所有反应物全部消耗,即反应进行到底;若这些气体组分都作为反应物,只要它们有一定的分压,而且在反应开始之后仍能维持,同样 $\Delta_r G_m < 0$ 也可一直维持到反应进行到底,使所有反应物全部转化为产物;若这些气体组分有的作为反应物,有的作为产物,则只要维持气体反应物组分一定分压,气体产物组分及时逸出反应体系,则同样可使反应进行到底。因此,固相反应一旦发生即可进行完全,不存在化学平衡。当然,若反应中的凝聚相是以固熔体或溶液形式存在,则又当别论。

(3) 拓扑化学控制原理。在溶液中反应物分子被溶剂所包围,分子之间的碰撞机会各向均等,因而反应主要取决于反应物的分子结构。而在固相反应中,固体反应物的晶格是高度有序排列的,因而晶格分子的移动较困难,只有合适取向晶面上的分子足够地靠近,才能提供适宜的反应中心,使固相反应得以进行,这就是固相反应特有的拓扑化学控制原理。它赋予了固相反应与其他方法无法比拟的优越性,提供了合成新化合物的独特途径。

(4) 可分步进行反应。溶液中配位化合物存在逐级平衡,各种配位比的化合物平衡共存,如金属离子 M 与配体 L 有下列平衡(略去可能的电荷):



各种配合物的浓度与配体浓度、溶液 pH 值等有关。由于固相化学反应不存在化学平衡,因此可以通过精确控制反应物的配比等条件,实现分步反应,得到所需的目标化合物。

(5) 嵌入反应。具有层状或夹层结构的固体可发生嵌入反应,生成嵌入化合物。这是因为层与层之间具有足以让其它原子或分子嵌入的距离,容易形成嵌入化合物。因此,嵌入反应只发生在固相中,溶液化学反应中不存在嵌入反应。

1.3 固相化学反应的影响因素

由于固相反应过程涉及相界面的化学反应和相内部或外部的物质传输等若干环节,因此,除了如均相反应那样的反应物的化学组成、特性和结构状态以及温度、压力等因素会对反应产生影响外,凡是可能活化晶格、促进物质的内外传输作用的因素均会对反应产生一定的影响。

(1) 反应物的化学组成与结构^[13~14]。反应物的化学组成与结构是影响固相反应的内因,是决定反应方向和反应速率的重要因素。从热力学角度看,在一定温度、压力条件下,反应可能进行的方向是自由能减小($\Delta G < 0$)的方向,而且 ΔG 越小,反应的热力学推动力就越大。从结构的观点看,反应物的结构状态、质点间的化学键性质以及各种缺陷的多寡都将对反应速率产生影响。事实上,同组成反应物,其结晶状态、晶型因热历史的不同,易出现较大的差别,从而影响到这种物质的反应活性。

其次,在同一反应系统中,固相反应产物类型、反应速率还与各反应物相的含量有关。改变反应物的比例就会影响到反应物表面积和反应截面积的大小,从而改变产物层的厚度,影响反应速率。

(2) 反应温度的影响。温度是影响固相反应速率的重要外因之一。一般认为,温度升高有利于固相反应进行。这是由于温度升高,固体结构中质点的热振动动能增大,反应能力和扩散能力均得到增强的原因所致。固相扩散是固相反应过程中的一个重要的现象,固相扩散也可以看成是一种特殊形式的固相反应,固相扩散系数与温度 T 之间也具有与Arrhenius方程类似的关系式

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

式中, E 为扩散激活能。因此,无论是扩散控制或化学反应控制的固相反应,温度的升高都将提高扩散系数或反应速率常数,而且由于扩散激活能 E 通常比反应激活能 Q 小,因而温度的变化对化学反应的影响远大于对扩散的影响^[15]。

(3) 结晶水对固-固反应的影响。在分子固体的反应中,经常会遇到一些含有结晶水的反应物。由于这类反应物往往可溶于这些结晶水,在反应过程中,结晶水被释放出来,在反应物表面形成液膜并使部分反应物溶解。溶解了的反应物在液膜中具有较快的传质速度,加快了反应速度。研究表明,微量的溶剂不改变反应的方向和限度,只起到加速和降低反应温度的作用。

(4) 压力与气氛对固相反应的影响。压力是影响固相反应的另一个外因。对于纯固相反应,压力的提高可显著改善反应物之间的接触状态,提高接触面积,从而提高固相反应速率。气氛对固相反应也有重要的影响,它可以通过改善固体吸附特性而影响其反应活性。对于一系列形成非化学计量的化合物,如

ZnO、CuO等,气氛可直接影响晶体表面缺陷的浓度,影响扩散机制与反应速率。

对于粉体系统而言,反应物的颗粒形状、尺寸及分布以及是否加入矿化剂都会对固相反应产生影响。

2 机械力活化固相化学反应

2.1 机械力活化固相化学反应的原理

机械力活化固相化学反应(简称机械力化学反应)的原理相当复杂,在强的机械力作用下,固体受到剧烈的冲击,在晶体结构发生破坏的同时,局部还会产生等离子体过程,伴随有受激电子辐射等现象,降低体系反应的温度和活化能,可以诱发物质间的化学反应。机械力化学反应的机理、反应的热力学和动力学特征均与常规的化学反应有所区别,甚至使得从热力学认为不可能进行的反应也能够发生,因此很难采用某一种观点来描述机械力化学反应的机理。目前主要有以下几种方面的观点。

(1) 晶粒细化及缺陷理论。在球磨过程中,晶粒细化是一个普遍的现象,粉体在碰撞中反复破碎和焊合,颗粒细化,产生晶格缺陷、缺陷密度增加、晶格畸变,并具有一定程度的无定形化。物质表面化学键断裂而产生不饱和键、自由离子和电子等原因,使晶体内部能增高,导致物质反应的平衡常数和反应速度常数显著增大。席生岐等^[16]从扩散理论出发,结合Al-Cu合金高能球磨实验结果,分析了高能球磨过程的特点,提出了固态合成反应模型并进行了分析计算。结果表明:高能球磨过程中的固态反应能否发生取决于体系在球磨过程中能量升高,而反应完成与否则受体系中的扩散过程控制,即受制于晶粒细化程度和粉末碰撞温度。

(2) 局部高温、高压理论。局部碰撞点的升温可能是一个促进因素,虽然磨罐内的温度一般不超过70℃,但局部碰撞点的温度要大大高于70℃,这样的温度将引起纳米尺寸物质间的化学反应。在碰撞点处,极高的碰撞力有助于晶体缺陷扩散和原子的重排。URAKAEV F. Kh, BOLDYEV V^[17~18]采用非线性弹性塑性理论(Hertz理论)对物质之间冲击进行研究,分别计算了冲击时间、最大冲击力、最大应力、作用面积等碰撞参数,若以行星粉磨过程为例,发现机械力化学过程作用瞬间($10^{-8} \sim 10^{-9}$ s)局部能够产生高温(1 000 K)、产生高压(达1~10 GPa)。

(3) 等离子体理论。THIESSEN 等提出的机械作用等离子体模型, 认为机械力作用导致晶格松弛与结构裂解, 激发出高能电子和等离子区。高激发状态诱发的等离子体产生的电子能量可以超过 10 eV, 而一般热化学反应在温度高于 1 000 °C 时电子能量也只有 4 eV, 即使光化学的紫外电子的能量也不会超过 6 eV, 因而, 机械力化学有可能进行通常情况下热化学所不能进行的反应, 使固体物质的热化学反应温度降低, 反应速度加快。

2.2 机械力化学的作用过程及化学效应

2.2.1 机械力化学的作用过程

机械力活化固相化学反应法的作用过程大体上可分为 3 个阶段^[19~20], 如图 2。

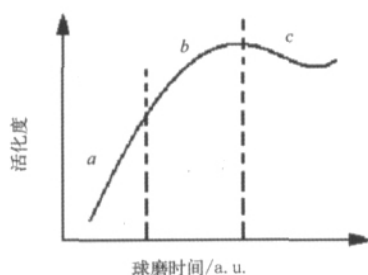


图 2 粉磨过程示意图

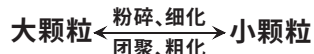
Fig.2 Schematic chart of milling process

(1) 首先是受力作用, 颗粒受击而破裂、细化、比表面积增大(a 段), 相应地, 晶体结晶程度衰退, 晶体结构中晶格产生缺陷并引起晶格位移, 系统温度升高。这阶段的自由能增大。

(2) 第二阶段, 也称聚集(aggregation)阶段, 此时比表面积与粉磨时间呈指数关系。原因是体系中已存在粒子间作用(b 段)。虽然分散度还一直明显增大, 但新增加的表面积并不正比于输入的功。按 SMEKAL 的观点, 本阶段颗粒的比表面和自由能都发生变化, 因为随粒径变小, 在范德华力作用下, 颗粒开始发生团聚。

(3) 第三阶段为团聚阶段(agglomeration), 这一阶段自由能减小, 所以体系化学势能减小, 微粉团聚作用导致比表面积减小, 同时表面能释放, 物质可能再结晶, 也可能发生机械力化学效应(c 段)。

因此, 上述变化也是一种可逆过程, 即:



颗粒表面活化的过程如图 3。假定物料颗粒是球形, 黑点表示活化点, 它开始分布在表面, 然后集中于局部区域, 最后均匀地分布于整体。活化点可以认

为是机械力化学的诱发源。图 4 为活化程度随时间变化的模型示意图。颗粒在应力作用下, 瞬间的机械活性很高, 即图中的 A 点, 但很短暂, 很快下降, 至 B 点达恒值, 从中可以掌握最佳的处理时间。



图 3 活化点的分布模型

Fig.3 Model of activated point distribution

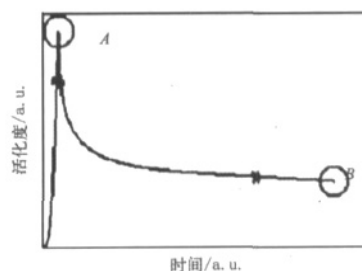


图 4 活化程度随时间的变化

Fig.4 Schematic model of degree of activation as a function of time

2.2.2 机械力化学效应

物质在粉碎过程中, 固体物质受到机械力作用时可以被激活(或称为活化), 若体系的化学组成或结构不变时称为机械激活; 若其化学组成或结构发生变化时, 则称为机械力化学激活。固体受机械作用所发生的过程往往是多种现象的综合, 物质经机械力作用后的效应可归纳为以下几类^[21~22]。

机械作用	物理效应	颗粒和晶粒细化 产生裂纹 表观和真密度的变化, 比表面积增大
	结晶状态	产生晶格缺陷 晶格发生畸变 结晶程序降低, 甚至无定形化 晶型转变
	化学变化	含结晶水或 OH 和羧基的脱水 降低体系反应活化能, 形成新化合物的晶核或细晶 形成合金或者固溶体 化学键的断裂, 体系发生化学变化

2.3 机械力活化过程中固态扩散反应机理

2.3.1 球磨过程的扩散机理

对于固态晶体物质, 宏观的扩散现象是微观迁移导致的结果。为了实现原子的跃迁, 体系必须达到一个较高的能量状态, 如图 5 (a) 所示, 这个额外的能量称为激活能 ΔE_a 。一般认为固态中的原子跃迁是空

位机制, 其激活能 ΔE_a 为空位的形成能 ΔE_f 和迁移能 ΔE_m 二者之和 ($\Delta E_a = \Delta E_f + \Delta E_m$), 如图 5(b) 所示。在行星球磨过程中, 由于反应物在球磨过程中经反复地破碎和焊合, 产生大量新鲜的结合界面, 形成了细化的多层状复合颗粒。经继续球磨, 产生了大量的缺陷(空位、位错等), 故不再需要空位的形成能, 其扩散所要的总的激活能降低, 见图 5(c)。

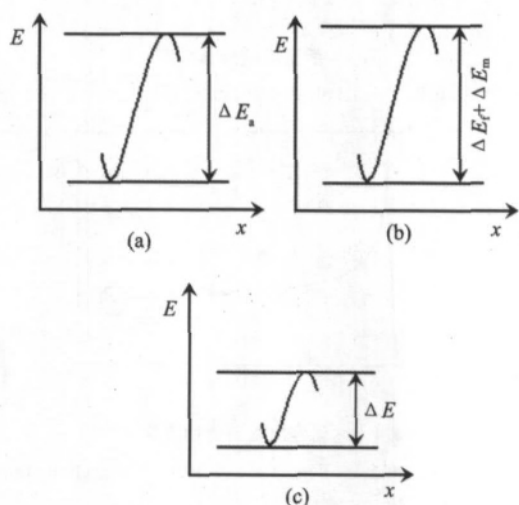


图 5 扩散激活能示意图

Fig.5 Sketch of diffusion active energy

由于扩散系数 D 与激活能的关系为:

$$D = D_0 \exp(-\Delta E_a / RT)$$

式中: D 为扩散常数; ΔE_a 为扩散激活能; R 为气体常数; T 为绝对温度。

这样对于空位机制就有

$$D_0 = D \exp[-(\Delta E_f + \Delta E_m) / RT]$$

此式说明, 对于同一 D 值, 减小激活能, 如减小空位产生激活能, 将等价于温度升高的效果。因此通过减小 ΔE_f 有可能使 ΔE_a 显著降低。在行星球磨过程中, 降低扩散激活能是提高扩散的主要途径。对于热激活扩散, 晶体缺陷很快被退火消除, 缺陷在扩散均匀化退火过程中贡献非常小。而对于行星球磨, 缺陷密度是随球磨时间的增加而增加, 因而对于行星球磨过程中的扩散均匀化动力学过程, 缺陷起着主要作用。可见, 室温球磨时, 虽然粉末本身的温升不高, 但因产生了大量的缺陷(空位), 却能大大增强元素的扩散能力, 使本来在高温下才可发生的过程在室温下也有可能实现。

2.3.2 球磨过程中的晶粒细化与有效扩散系数

在行星球磨过程中, 晶粒细化是一种普遍现象。粉末在碰撞中经反复破碎和焊合, 缺陷密度增加, 使

晶粒尺寸达到纳米级^[23]。考虑晶粒细化作用, 当晶界扩散系数为 D_1 , 晶格体扩散系数为 D_b 时, 则有效扩散系数 D_{eff} 可用下式估算:

$$D_{eff} = (1 - F) D_1 + F D_b$$

式中, F 为与扩散方向相垂直的短路扩散途径(晶界)的面积分数。这表明有效扩散系数可通过增加晶界, 也即减小晶粒尺寸来提高, 晶界上属于高密度空位区, 可按缺陷起主导作用处理, 这正是行星球磨的主要效果之一。设晶界宽度为 δ 晶粒尺寸为 d , 则有:

$$F = 2 \delta / d$$

因此晶粒细化在球磨固态反应中起着重要作用。

2.3.3 球磨过程在形成化合物时的扩散与反应

对于具有较大负混合热的反应体系, 在行星球磨过程中会发生固态反应形成新的化合物。根据固态反应是扩散和反应同时进行的试验结果, 对于本研究的二组元反应体系, 有理由假设, 一组元向另一组元中扩散与发生化学反应时, 组元因反应形成新物质而不再扩散。现设反应物锌盐(A)、碱(B)间发生的反应为一级不可逆反应, 扩散组元的浓度为 c , 则扩散组元的消耗速率为 k_c , 对于这种扩散反应, 其微分方程为^[16]:

$$\frac{\partial c}{\partial x^2} - \frac{1}{D} \frac{\partial c}{\partial t} - \frac{k}{D} c = 0$$

式中: D 为有效扩散系数; k 为反应速率常数。

在球磨过程中, 反应体系两组元间因反复焊合破碎而均匀复合细化, 形成了两组元相互交替的多层组织, 如图 6 所示。设 B 组元层厚度为 δ_b , A 组元层厚度为 $d - \delta_b$, 并认为这种层状分布在粉末颗粒内各处均匀, 这相当于形成了许多扩散反应偶, 其厚度为 L 。取出一个扩散反应偶来研究扩散反应过程中 B 组元的成分变化, 混合层中组元 B 的平均浓度为:

$$\bar{c}_B = \delta_b / d$$

按一维扩散处理, 见图 7, 沿层片厚度方向规定为 x 轴方向, 其原点取在 δ_b 厚度层的中心, 在 $x=0$ 和 $x=d/2$ 处属于几何对称。

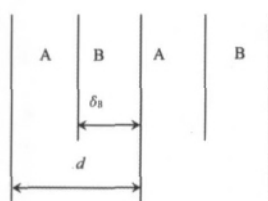


图 6 多层组织示意图

Fig.6 Sketch of multi-structure

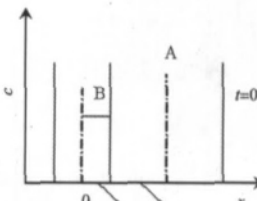


图 7 选取扩散反应偶

Fig.7 Diffusion reaction couple

初始条件为:

$t=0$ 时, $c=c_B=1$, $0 \leq x \leq \delta/2$;

$c=c_B=0$, $\delta/2 \leq x \leq d/2$

边界条件为: 在 $x=0, d/2$ 处, $\partial c/\partial x=0$; 在 $x=\delta/2$ 处, $\partial c/\partial x$ 和 c 连续。

在上述初始条件和边界条件下, 求解扩散反应微分方程, 在 $\delta/2 \leq x \leq d/2$ 区域

$$c(x, t) = \frac{1}{2} \exp(-kt) \cdot$$

$$\left[\sum_{n=0}^{\infty} \operatorname{erf} c \left(\frac{2nd - \delta_B + 2x}{4\sqrt{Dt}} \right) + \sum_{n=0}^{\infty} \operatorname{erf} c \left(\frac{2d(n+1) - \delta_B - 2x}{4\sqrt{Dt}} \right) - \sum_{n=0}^{\infty} \operatorname{erf} c \left(\frac{2nd + \delta_B + 2x}{4\sqrt{Dt}} \right) + \sum_{n=0}^{\infty} \operatorname{erf} c \left(\frac{2d(n+1) + \delta_B - 2x}{4\sqrt{Dt}} \right) \right]$$

从而可求得 $x=d/2$ 处 B 组元浓度的变化:

$$c\left(\frac{d}{2}, t\right) = \exp(-\Omega \xi) \cdot$$

$$\left[\sum_{n=0}^{\infty} \operatorname{erf} c \left(\frac{(2n+1)/c-1}{4\sqrt{\xi}} \right) - \sum_{n=0}^{\infty} \operatorname{erf} c \left(\frac{(2n+1)/c+1}{4\sqrt{\xi}} \right) \right]$$

式中, $\xi=DT/\delta^2$ 为扩散参量; $\Omega=k\delta^2/D$ 为反应参量。k 由下式给出^[24]:

$$k=A \exp(-E_a/RT)$$

式中, A 为反应常数; E_a 为反应激活能。

2.4 机械力活化固相化学反应与传统固相化学反应的区别

传统的固相化学反应只要体系中含有一相固态物质, 反应物的化学作用没有刻意要求借助外力, 可以在接触、混合、自扩散、研磨等条件下进行化学反应。而机械力活化固相化学反应必须是在球磨条件下, 客观条件被强化, 借助强劲的外力作用, 使反应体系运动程度加剧, 物质之间碰撞几率增加, 被分散的可能性增大, 由此可以大大提高化学反应的有效性, 缩短反应的周期, 减小产物的粒度, 增加产物的均匀度。总之, 机械力固相化学反应可以扩大机械合金法的研究范围, 可以使固相化学反应在制备产物时提高效率、降低成本、获得更理想的效果。

3 问题与展望

(1) 机械力化学的理论: 机械力化学是近年来发展起来的一门新兴学科, 其理论涉及固体力学、表面化学、应用化学、矿物加工、粉体科学等多学科、多领域, 目前研究多侧重于矿物的机械力化学结构变化

及其应用, 而对其理论研究, 如机械力化学的表征、机械力化学是由机械冲击引起由研磨引起、哪一方面为主要因素等问题还有待进一步研究与完善。

(2) 关于机械力化学的设备: 机械力化学过程是在高速研磨、冲击的状态下进行的, 所以, 要求研磨筒体及研磨介质必须具有高的耐磨性能。现有行星磨、振动磨、搅拌磨等类型的磨机具有大冲击、研磨效果好等特点, 开发新型的用于机械力化学研究、应用的设备及耐磨材料是重要的研究课题。

固体物质在超细粉磨过程中, 通过塑性变形和生成缺陷的方式吸收部分机械能, 达到高能失稳的状态, 从而增大其反应活性。试验研究表明, 利用超细粉磨中的机械力诱发化学反应, 激发其反应活性, 可以显著强化和改善矿物的浸出过程, 在矿物加工领域展示了广阔的应用前景。

参考文献(References):

- [1] 郑育英, 黄慧民, 邓淑华, 等. 水热法制备高纯超细 CeO_2 - ZrO_2 复合氧化物[J]. 无机化学学报, 2005, 21(8):1217-1230.
- [2] NORIYA Izu, NORIKO Oh-hori, MASAKI Itou, et al. Resistive oxygen gas sensors based on $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ nano-powder prepared using new precipitation method[J]. Sensors & Actuators: B. Chemical, 2005, 108:238-243.
- [3] 黄传勇, 唐子龙, 张中太. 氧化锆超细粉合成新方法的机理初探[J]. 硅酸盐学报, 2000, 28(5): 465-467.
- [4] 庄稼, 迟燕华, 吴修贤, 等. 固相反应两步法制备纳米 CeO_2 及其机理研究[J]. 中国稀土学报, 2004, 22(5): 641-646
- [5] 卢寿慈. 粉体加工技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2002: 333-363.
- [6] 盖国胜. 超细粉碎分级技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000: 257-300.
- [7] 黄云峰, 王文潜, 钱鑫. 机械化学及其在矿物加工中的应用[J]. 金属矿山, 1999(5): 17-20.
- [8] 吴其胜, 张少明, 周勇敏, 等. 无机材料机械力化学研究进展[J]. 材料科学与工程, 2001, 19(1): 137-142.
- [9] EGUCHI K, AKASAKA N, MITSUYASU H, et al. Process of solid state reaction between doped ceria and zirconia [J]. Solid State Ionics, 2000, 135: 589-594.
- [10] 叶瑞伦, 方永汉, 陆佩文. 无机材料物理化学[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1986: 293-325.
- [11] 陆佩文. 无机材料科学基础[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1996: 242-253.
- [12] 周益明, 忻新泉. 低热固相合成化学[J]. 无机化学学报, 1999, 15(5):273-292.
- [13] 日本化学会. 无机固态反应[M]. 董万堂, 董绍俊译. 北京: 科学出版社, 1985:1-5.

(下转第 35 页)

分析与预期的一致。详细的储能性质尤其是块体材料的研究正在进行中。依托于清华大学北京精细陶瓷实验室, 年产 30 t 的纳米粉体生产线为我们的放大实验提供了支持。一旦基础实验结果得到理想的结果后, 在可以预期的将来实现工业化生产是有可能的, ZrO_2 -硬脂酸系纳米复合相变储能材料的应用也将会有其市场。

参考文献(References):

- [1] 王革华, 艾德生. 新能源概论[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 8.
- [2] 张东, 周剑敏, 吴科如. 相变储能复合材料的研究和应用[J]. 环保与节能, 2004 (1): 17-19.
- [3] FARID M M, KONG W J. Underfloor heating with latent heat storage [J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers-Part A, 2001, 215(5): 601-609.
- [4] PARIS J, FALARDEAU M, VILLENEUVE C. Thermal storage by latent heat: a viable option for energy conservation in buildings [J]. Energy Sources, 1993, 15: 85-93.
- [5] KHUDHAIR A M, FARID M M. A review on energy conservation in building applications with thermal storage by latent heat using phase change materials [J]. Energy Conversion and Management, 2004, 45: 263-275.
- [6] FARID M M. A review on energy storage with phase changes: Proceedings of Chicago/Midwest Renewable Energy Workshop, Chicago[C]. 2001.
- [7] VELRAJ R, SEENIRAJ R V, HAFNER B, et al. Heat transfer enhancement in a latent heat storage system[J]. Solar Energy, 1999, 65: 171-180.
- [8] COSTA M, BUDDHI D, OLIVA A. Numerical simulation of a latent heat thermal energy storage system with enhanced heat conduction[J]. Energy Conversion Management, 1998, 39: 319-330.
- [9] BAUER C, WIRTZ R. Thermal characteristics of a compact, passive thermal energy storage device: Proceedings of the 2000 ASME IMECE, Orlando[C]. 2000.
- [10] KAMIMOTO M, ABE Y, KANARI K, et al. Heat transfer in latent heat thermal storage units using pentaerythritol slurry, thermal energy storage. World Congress of Chemical Engineering, Tokyo[C]. 1986.
- [11] MEHLING H, HIEBLER S, ZIEGLER F. Latent heat storage using a PCM-graphite composite material: advantages and potential applications. Proceedings of the 4th Workshop of IEA ECES IA Annex 10, Bendiktbeum[C]. 1999.
- [12] FUKAI J, MOROZUMI Y, HAMADA Y, et al. Transient response of thermal energy storage unit using carbon fibers as thermal conductivity promoter. Proceedings of the 3rd European Thermal Science Conference, Pisa[C]. 2000.
- [13] PY X, OLIVES S, MAURAN S. Paraffin/porous-graphite-matrix composite as a high and constant power thermal storage material [J]. Int J Heat Mass Transfer, 2001, 44: 2727-2737.
- [14] 林怡辉, 张正国, 王世平. 溶胶-凝胶法制备新型蓄能复合材料的研究[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2001, 29: 7-10.
- [15] 林怡辉, 张正国, 王世平. 硬脂酸-二氧化硅复合相变材料的制备[J]. 广州化工, 2002, 30: 18-21.
- [16] 张翀, 陈中华, 张正国. 有机/无机纳米复合相变储能材料的制备[J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17: 137-139.
- [17] 林怡辉, 张正国, 王世平. 溶胶-凝胶法制备新型蓄能复合材料[J]. 太阳能学报, 2001, 22: 334-336.
- [18] 王诚训. ZrO_2 复合耐火材料[M]. 第 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 1997.
- [19] AI De-sheng, KANG Shin-hoo. Preparation of 3Y- ZrO_2 nano-powders via a W/O emulsion[J]. Ceramics International, 2004, 30 (4), 619-623.
- [20] 艾德生, 李庆丰, 戴遐明. 纳米 ZrO_2 粉体表面的特种光谱研究[J]. 中国粉体技术, 2001, 7 (5): 27-31.
- [21] 戴遐明, 艾德生, 李庆丰, 等. 纳米陶瓷材料及其应用: 一维纳米陶瓷材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2005.
- [22] 艾德生, 戴遐明, 李庆丰. 纳米 ZrO_2 粉的表面电性研究[J]. 中国粉体技术, 2001, 7(4): 34-37.
- [23] TANG Feng-qiu, HUANG Xiao-xian, ZHANG Yu-feng, et al. Effect of dispersants on surface chemical properties of nano-zirconia suspensions[J]. Ceramics International, 2000, 26: 93-97.

(上接第 31 页)

- [14] 胡月华, 郑和根, 梁凯, 等. 原子簇化合物 $[\text{WS}_4\text{Cu}_6\text{Br}(\text{bipy})_2]$ 的晶体结构和非线性光学性[J]. 无机化学学报, 2003, 19(5): 539-542.
- [15] 闻立时. 固体材料界项研究的物理基础[M]. 北京: 科学出版社, 1982: 159-162.
- [16] 席生岐, 屈晓燕, 刘心宽, 等. 高能球磨固态扩散反应的研究[J]. 材料科学与工艺, 2000, 8(3): 88-91.
- [17] URAKAEV F Kh, BOLDYREV V V. Mechanism and kinetics of mechanochemical processes in comminuting devices: 1. theory, experiment[J]. Powder Technology, 2000, 107: 93-107.
- [18] URAKAEV F Kh, BOLDYREV V V. Mechanism and kinetics of mechanochemical processes in comminuting devices: 2. applications of the theory experiment[J]. Powder Technology, 2000, 107: 197-206.

- [19] 吴其胜. 机械力化学效应及应用于钛酸盐纳米粉体的制备[D]. 南京: 南京工业大学, 2002: 6-8.
- [20] 詹国平. 纳米氧化锌的制备新技术及其机理[D]. 长沙: 中南大学, 2002.
- [21] 杨南如. 机械力化学过程及效应(I): 机械力化学效应[J]. 建筑材料学报, 2000, 3(1): 19-26.
- [22] 杨南如. 机械力化学过程及效应(II): 机械力化学过程及应用[J]. 建筑材料学报, 2000, 3(2): 93-97.
- [23] XI Sheng-qi, ZHOU Jin-gen, ZHANG Dong-wen, et al. Solid-state synthesis reaction between Al and Cu powders during ball milling [J]. Materials Letters, 1996 (18): 245-247.