

学校的理想装备

电子图书·学校专集

校园网上的最佳资源

无机精细化工



内容简介

本书较为系统地介绍了无机精细化工包含的主要内容，在现代化学工业中的重要地位，以及对我国四个现代化的重要作用。同时结合我国的资源和现状，重点讲述了六大系列产品，但愿能为加速我国无机精细化工的进一步发展产生一定的积极作用。

本书适合精细化工专业、化工工艺专业、化工管理专业、以及有关专业的高年级学生作为教材或教学参考书，也可供从事化工事业的领导干部、科技人员拓宽知识面，开发更多更好适销对路的新产品之用。

前 言

精细化工是倍受工业发达国家重视的化工领域。它是在传统的通用化工的基础上发展起来的，是直接生产功能性和最终使用性产品的化学工业，是人类物质文明进入新阶段的物质保证。它的重要特点是产量小、附加价值率和利润率大、技术和知识密集性高。

近些年来，随着新技术革命兴起，以信息科学、生命科学和材料科学为代表的三大前沿科学首当其冲地蓬勃发展，从而更加促进了精细化工的发展。世界上主要工业发达国家，日本、原联邦德国、美国等的精细化工在化学工业总产值中的比重均已达 50~60%。我国 1985 年占 30~31%，初步预计到 2000 年可以超过 40%，接近发达国家八十年代初的水平。我国为了加快四化建设的步伐，早日实现小康，发展精细化工理所当然地是战略重点。

无机精细化工是精细化工中的重要组成部分，它的注意力不在于合成更多的新的无机化合物，而是采用众多的、特殊的、精细的工艺技术，或对现有的无机物在极端的条件下进行再加工，从而改变物质的微结构，产生新的功能，满足高新技术的各种需求。无机精细化工不仅已经为我国高科技的代表“两弹一星”的成功崛起提供了上千种的化工材料；而且将为三大前沿科学走向世界前列提供更多的、各种各样的新型功能材料；为我们的工作和生活条件迅速现代化提供各种崭新的用品。

遗憾的是，无机精细化工在我国至今还未被更多的人所重视，他们用陈旧的无机盐工业的见识，看待当今的无机精细化工，使无机精细化工蒙受了不应有的冷淡。大专院校系统讲授无机精细化工课程的寥寥无几，时至今日还未见到一册较为完整的阐述无机精细化工内容的专著。编者因教学需要，近来注意收集了这方面的资料。由于时间和精力限制，知识的浅薄，草率地编写了这本《无机精细化工》，一方面，作为弥补上述情况的不足，也是对无机精细化工工作一次重点宣传；另一方面，则是作为抛砖引玉，期待早日出版一本，乃至数本更系统、更完善、更有深度的有关专著。

在本书的编写过程中，编者参阅了大量的文献资料，实感知识海洋之博大。为了让读者既要尽可能多地了解无机精细化工的全貌，又要不脱离我国当前无机精细化工的现状，在篇幅和内容选择两者之间进行了长期的难分难解的你争我夺，最终才定为本书的内容和深度。由于编者学浅才疏，书中难免出现错误和不妥之处，欢迎广大读者批评指正。

编著者 姚守信
一九九三年十月

无机精细化工

第一章 绪论

第一节 精细化工的定义与范畴

在我国“精细化工”一词，是近十年内才逐步被较多的人所知，并给予了应有的重视。

在国外，“精细化工”是“精化化学工业”(Fine Chemical Industry)的简称，就是生产“精细化学品”(Fine Chemicals)的工业。

“Fine Chemicals”这个词在国外出现已较久。其本来含义系指医药、染料和香料等一类技术难度大、质量要求高、产量小的化工产品。是与通用化工产品或大宗化学品(Heavy Chemicals)相区分的一个专用术语。所谓通用化学品，就是以天然资源：煤、石油、天然气、矿物、农副产品等为基本原料，经过简单加工而制成的大吨位，附加价值率与利润率较低，应用范围较广的化工产品。而精细化学品，一般是以通用化学品为起始原料，采用复杂的生产工序进行深度加工，制成小批量、多品种、附加价值率和利润率高，具有专用功能并提供应用技术和技术服务的化工产品。随着化学工业及其相关工业的迅速发展，产品日益增多。特别是近二十多年来，由于一些工业国家更加致力于发展精细化工，形成了许多独立的行业和门类。

回顾精细化工的发展过程，首先兴起热潮的是资源和能源比较缺乏的工业国家。如瑞士等欧洲工业国家，既缺少化学工业的基本原料，又没有一般大宗化工商品的广大市场，显而易见唯一出路是转向大力发展精细化学品的生产；其次，日本是二次大战后发展起来的亚洲工业化国家，他主要利用国外资源和能源发展了石油化工等大型化工企业，由于面临巨额设备投资费的负担和激烈竞争中的产品价格下跌趋势，为了扭转这种被动局面，亦将经营目标逐步转向了精细化工领域。这样他不仅争得了高额利润，而且充分利用了石油化工生产中出现的各种衍生物和废弃物。

需要特别指出的是，随着科学技术的进步，由于处于新技术革命前沿的材料科学、信息科学和生命科学的崛起，客观上又极大地促进了精细化工的迅猛发展。使精细化工的生产门类、品种不断增加，领域日益扩大，从而成为充满活力的朝阳工业。

时至今日，精细化工已是世界工业国家的支柱产业之一，在化工总产值中的比重越来越大，低者已占30~40%，高者占80~90%。据报导，1985年几个工业大国的精细化工率是，日本是58%，原联邦德国是53%，美国是55%。并且可以预计，到本世纪末这些国家的精细化率都将可能超过60%。

精细化工的定义在发达国家已经展开了较长时间的讨论。然而迄今为止，仍是众说纷纭，尚无简明、确切而又得到公认的科学定义。

我国目前所称的精细化学品的含义，与日本国的基本相同。概括起来讲，就是“精细化学品是深度加工的，具有功能性或最终使用性的，品种多，

产量小、附加价值高的一大类化工产品。”所谓功能，是指该化学品通过物理作用，化学作用或生物作用，而产生某种功能或效果。所谓最终使用性，是指该化学品不需再加工即可提供用户使用。一般说来，可以称为精细化工的应具备如下特点：

- 1.品种多，产量小，主要以其功能进行交易；
- 2.多数采用分批方式进行间歇生产；
- 3.技术要求比较高，质量指标高；
- 4.生产占地面积小，一般中小型企业都可以生产；
- 5.整个产品产值中原材料费用比率比较低，商品性较强；
- 6.直接用于工农业、军工、宇航、人民生活和健康等方面，重视技术服务；
- 7.投资小，见效快，利润大；
- 8.技术密集性高，竞争激烈。

欧美国家大多将我国和日本所称的精细化学品分为精细化学品和专用化学品 (Specialty Chemicals)，其依据更侧重于从产品的功能性来区分。销售量小的化学型产品称为“精细化学品”；销售量小的功能型产品称为“专用化学品”。也就是说，精细化学品是按其分子组成（即作为化合物）来销售的小量产品，强调的是产品的规格和纯度；专用化学品也是小量产品，但是根据它们的功能来销售的，强调的是功能。如何区别精细化学品与专用化学品，可归纳成以下六点：

- 1.精细化学品多为单一化合物，可用化学式表示其成分，而专用化学品很少是单一的化合物，常常是若干种化学品组成的复合物或配方物，通常不能用化学式表示其成分；
- 2.精细化学品一般为非最终使用性产品，用途较广，而专用化学品的加工度更高，为最终使用性产品，用途较窄；
- 3.精细化学品大体是用一种方法或类似的方法制造的，不同厂家的产品基本上没有差别，而专用化学品的制造，各生产厂家互不相同，产品有差别，甚至完全不同；
- 4.精细化学品是按其所含的化学成份来销售的，而专用化学品是按其功能销售的；
- 5.精细化学品的生命期相对较长，而专用化学品的生命期短，产品更新很快；
- 6.专用化学品的附加价值率、利润率更高，技术秘密性更强，更需依靠专利保护或对技术诀窍严加保密，新产品的生产完全需依靠本企业的技术开发。

实际上，欧美国家广泛使用“专用化学品”这个词，而很少使用“精细化学品”这个词。因为精细化学品是通往专用化学品的“阶梯”；且随着新技术革命的不断深入，有独特功能的专用化学品将保持较高的发展速度。

精细化学品与非精细化学品在某些情况并无明显的界线。例如：一些磷酸盐在作为食品添加剂或阻燃剂使用时，属于精细化学品，而它们在农业上主要作为肥料；又如作医药用的水杨酸和作食品添加剂用的苯甲酸，属于精细化学品，而它们用作化工原料时，属于基本有机产品；再如试剂和高纯物属于精细化学品，而仅含有较多杂质的同种产品则往往属普通的化工原料。

精细化工目前还处于发展阶段，由于各个国家的科技、生产、生活水平不一，经济体制和结构差别更大，很显然对精细化工的范围、分类不可能相同。纵观世界主要工业国家关于精细化学品所指的范围，可以看出，虽然有些不同，但并无多大原则差别，只是划的线条粗细不同而已。

我国的精细化工分别隶属于化工、医药、轻工、石化、农业等部门，较长时间也尚无比较明确而统一的说法。一九八三年曾有权威人士提出分为 38 类，一九八五年又归纳为：医药、农药、染料、颜料、涂料、香料和香精、化妆品与盥洗卫生用品、合成洗涤剂、表面活性剂、印刷油墨、水处理剂与高分子絮凝剂、造纸用化学品、试剂、胶粘剂、感光材料、磁记录材料、催化剂、皮革用化学品、合成材料助剂、纺织印染助剂与整理剂、食品添加剂、动物用药、饲料添加剂、石油添加剂、石油炼制助剂、油田用化学品、合成润滑油与润滑油添加剂、混凝土外加剂、矿物浮选剂、铸造用化学品、金属表面处理剂、汽车用化学品、芳香除臭剂、工业用防菌防霉剂、精细陶瓷、电子用化学品、功能性高分子材料等。一九八六年，为了统一精细化工产品的口径，加快调整产品结构，发展精细化工，化工部对精细化工产品的分类作出了暂行规定。具体分类如下：

1. 农药
2. 染料
3. 涂料（包括油漆和油墨）
4. 颜料
5. 试剂和高纯物
6. 信息用化学品（包括感光材料、磁性材料等能接受电磁波的化学品）
7. 食品和饲料添加剂
8. 粘合剂
9. 催化剂和各种助剂
10. 化工系统生产的化学药品（原料药）和日用化学品
11. 高分子聚合物中的功能高分子材料（包括功能膜、偏光材料等）

其中催化剂和各种助剂，包括以下内容：

(1) 催化剂：炼油用、石油化工用、有机化工用、合成氨用、硫酸用、环保用催化剂、其他催化剂。

(2) 印染助剂：柔软剂、匀染剂、分散剂、抗静电剂、纤维用阻燃剂等。

(3) 塑料助剂：增塑剂、稳定剂、发泡剂、塑料用阻燃剂等。

(4) 橡胶助剂：促进剂、防老剂、塑解剂、再生胶活化剂等。

- (5)水处理剂：水质稳定剂、缓蚀剂、软水剂、杀菌灭藻剂、絮凝剂等。
- (6)纤维抽丝用油剂：涤纶长丝用、涤纶短丝用、锦纶用、腈纶用、丙纶用、维纶用、玻璃丝用油剂等。
- (7)有机抽提剂：吡咯烷酮系列、脂肪烃系列、乙腈系列、糠醛系列等。
- (8)高分子聚合物添加剂：引发剂、阻聚剂、终止剂、调节剂、活化剂等。
- (9)表面活性剂：除家用洗涤剂以外的阳性、阴性、中性和非离子型表面活性剂。
- (10)皮革助剂：合成鞣剂、涂饰剂、加脂剂、光亮剂、软皮油等。
- (11)农药用助剂：乳化剂、增效剂等。
- (13)油田用化学品：油田用破乳剂、钻井防塌剂、泥浆用助剂、防蜡的降粘剂等。
- (13)混凝土用添加剂：减水剂、防水剂、脱模剂、泡沫剂（加气混凝土用）、嵌缝油膏等。
- (14)机械、冶金用助剂：防锈剂、清洗剂、电镀用助剂、各种焊接用助剂、渗炭剂、汽车等机动车用防冻剂等。
- (15)油田添加剂：防水、增粘、耐高温等各类、汽油抗震、液力传动、液压传动、变压器油、刹车油添加剂等。
- (16)炭黑（橡胶制品的补强剂）：高耐磨、半补强、色素炭黑、乙炔炭黑等。
- (17)吸附剂：稀土分子筛系列、氧化铝系列、天然沸石系列、二氧化硅系列、活性白土系列等。
- (18)电子工业专用化学品（不包括光刻胶、掺杂物、MOS 试剂等高纯物和高纯气体）：显象管用碳酸钾、氟化物、助焊剂、石墨乳等。
- (19)纸张用添加剂：增白剂、补强剂、防水剂、填充剂等。
- (20)其他助剂：玻璃防霉（发花）剂、乳胶凝固剂、……等。

这里需要提醒注意的是，上述分类仅是主要从化工部的范围所作之规定，并未包含我国精细化工的全部内容，例如医药制剂、酶、化妆品、香料、精细陶瓷等等。

无机精细化工是精细化工当中的无机部分。无机精细化工在整个精细化工大家族中，相对而言起步较晚、产品较少。然而，近几年来崛起的趋势越来越明显，不管是门类还是品种都在以较快的速度在增长；并且对其它部门或化工本身的科技发展起着推波助澜或不可替代的作用。

第二节 无机精细化工在四化建设中的作用

解放前我国就有了精细化学品的生产，如油漆、染料、医药、农药等，但一般只能生产少量低档品种和加工产品，规模极小、工艺和设备落后；尤其是无机精细化工，几乎可以说是空白，就是最常用的无机盐试剂也都要从国外进口。新中国建立以后，随着国民经济的高速度发展，精细化学品的生产也迅猛地发展起来，生产门类不断扩展，品种不断增加。目前世界无机盐类产品至少有 1300 多种以上，我国解放前只有 30 来种，现在大约有 600 种以上。尽管在品种数量上的差距还很大，仍需大力开发新产品，但已能基本满足国民经济各部门的需要，且有部分出口创汇。特别值得一提的是无机新材料的历史和功绩。无机新材料委实是五十年代末期配合“两弹”、“一星”而创建和发展起来的。目前已形成有特种玻璃、玻璃纤维与特种纤维、石英玻璃、玻璃钢与高性能复合材料、特种陶瓷、人工晶体、特种密封材料和特种胶凝材料等八大类，共三千余种产品的新兴产业。为国防建设、高技术经济建设作出了巨大贡献。

无机精细化工首先是国民经济的重要组成部分，目前不仅已找不到不使用无机精细化工产品的工业部门，而且由于各工业部门的技术水平不断提高，对无机精细化工的品种要求越来越多，质量要求也越来越高。根据有关部门的统计，我国无机精细化工（包括部分无机盐原料）在国民经济各行各业中所起的作用是相当可观的。例如：用于纺织印染工业的有 100 多种，它们广泛用于合成纤维原料制造的多种催化剂，印染工业用的多种漂白剂、染料的助溶剂、以及脱浆剂、媒染剂、助染剂、拔染剂、防染剂、等等；用于医药工业的也有 100 多种，它们可以直接用于制成片剂和针剂，有些用来作为消毒剂、杀菌剂、造影剂，还有大量用于西药配方成分的，等等；用于日用品工业的更是大大超过 100 种，它们有的用于合成洗涤剂的主要成分，有的用于食品的添加剂、保鲜剂、杀菌剂，有的用于家庭使用的脱臭剂、清洗剂，有的用于自来水的消毒剂、沉淀剂，等等；用于造纸工业的有七、八十种；用于电子工业的仅一台彩色电视机就需七、八十种；……。不言而喻，可见无机精细化工在四化建设各个部门中的重要作用。随着我国四化建设的蓬勃发展和人民生活水平的日益提高，可以预料一定还会需要越来越多的和各种各样的无机精细化工产品。

无机精细化工是当今世界新的技术革命潮流中，信息科学、生命科学和材料科学三大前沿科学发展的物质基础。

无机精细化工产品中的无机新材料一般具有不燃、耐候、轻质、高强、高硬、抗氧化、耐高温、耐腐蚀、耐摩擦以及一系列特殊的光、电、声、热等独特功能。从而成为微电子、激光、遥感、航空航天、新能源、新材料以及海洋工程和生物工程等高新技术得以迅猛发展的前提和物质保证。也是当今新技术革命竞争的热点内容。

现在，人类已进入了以电子信息为中心的高技术时代。电子计算机是微电子技术和信息技术的成果，也是信息科学发展的集中表现。近些年来，电子计算机的开发工作不断取得新突破，现已研制成功具有部分人工智能的第五代计算机和每秒运算十亿次的巨型机，今后的方向是研制运算速度更快的巨型机和功能更高级的微型机。为此，必须更高一层地解决大规模和超大规模集成电路的制备问题，以及声光记录，转换、传输和存储等问题。无机精细化工不仅提供了质优的半导体材料、磁性材料、敏感等材料，而且提供了大量的用于集成电路加工的超纯化学试剂和超纯电子气体。由于在半导体材料中已制得了大直径、高纯度、高均匀度、无缺陷方向的单晶硅，以及砷化镓、磷化铟、人造金刚石相继进入实用阶段，使电子器件实现了微型化、集成化、大容量化、高速度化、并有条件向着立体化、智能化和光集成化等更高的技术方向发展。光纤通讯七十年代还仅是科学家、工程师们开发研究的课题，可是现在光纤已在逐步取代铜质电线，某些发达国家如英国、美国、原西德等已不再生产铜轴电缆。这场信息技术方面的革命，被称为继电子计算机问世以来信息时代的第二次浪潮。光学纤维的实用化，不仅将引起邮电、通讯、广播、电视技术、微光夜视技术、工业探伤技术、医疗诊断技术等革命性飞跃，而且还将对印刷、自动控制、自动监测等方面产生巨大影响。在这当中，无机精细化工提供了用于光通讯的 $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2$ 石英系通讯光纤，使光损耗已接近其理论极限，使光纤通讯在洲际之间方便地接通。提供了用于激光技术的工作物质钨酸钙、铝酸钇、磷酸铈锂、多种氟化物等的晶体。大功率固体激光材料及其非线性光学晶体的研制成功，为激光通讯、激光制导、激光核聚变、激光武器等激光高技术提供了物质保证。其它，铌锡合金超导材料的研制成功，才使超导技术付诸实用；当发现金属氧化物可用于超导材料后，立即在全世界范围内掀起了超导热，在几个月之内就将超导转变温度提高了 100 多度 (K)，从而使超导材料的应用和进一步发展开创了一个新的里程碑。以多晶硅，特别是以非晶硅为材料的太阳能电池的技术进展和实用化，对世界性的能源紧缺是一个福音，将对空间技术、未来工业以及人民生活提供无公害和取之不尽、用之不竭的能源。

特别值得提及的是碳酸钙粉体产品，本来是一种很典型、很平常的无机盐产品，我国生产轻质碳酸钙已有约五十年的历史，生产厂家有上百个之多。开始产品单一，基本上都是平均粒径约在 $3\sim5\times10^{-6}\text{m}$ 纺锤形的轻质碳酸钙，主要用途是作为橡胶制品中的填充剂和增量剂。近年来，随着认识的不断深化，开始将化学方法和物理方法结合，控制碳酸钙晶体的结构形态，粒径大小，并进行表面改性处理，发展成为微细、超微细的改性的系列产品，适应了橡胶、塑料、造纸、涂料、日化等各种不同工业用户的不同要求的需要，尤其是在橡胶中的补强作用已与炭黑相近，不仅可以大幅度降低橡胶制品的生产成本，而且可以使橡胶产品变得五彩缤纷，色彩斑斓，从而成为精细化工产品。然而碳酸钙的开发利用并没有结束。据报导，1987 年日本开始

生产一种超高纯碳酸钙，产品分三个九（99.9%）和四个九（99.99%）两个级别，杂质如铁、锰、铬等都小于 1PPM。据讲这种高纯碳酸钙的用途十分广泛，首先是电子材料工业，如集成电路板，陶瓷电容器、微波介电体、压电陶瓷、固体激光；在光学材料工业可用于制造高纯氟化钙、光学结晶体、萤光材料、新型玻璃、红外线透过材料、光纤；在传感器用材料中以湿度传感器为主的气体传感器、露点传感器、热敏电阻、氧气传感器等；生物体材料，如磷灰石、多孔晶体、生物体玻璃；以及用作试剂、特需的烧结助剂等。

无机精细化工对国防建设和空间技术的发展起着特别重要的作用。许多无机新材料已广泛应用于飞机、火箭、导弹、卫星、核武器等的制造方面，以及用于侦察、通讯、制导、隐身、防御系统等部门。其水平的高低直接关系到国家安全和国家在世界上地位。

空间技术的发展对航天器的喷嘴、燃烧室内衬、前锥体、尾锥部、喷气发动机叶片等方面用的材料提出了愈来愈高的要求：要能经受高温作用而又不氧化、具有良好的耐蚀性、耐磨性和热震性的材料。尤其是作为“空间实验室”用的航天器，如何实现返回地面时不致被烧毁，所用材料则必须是耐高温、重量轻、强度高的一种特殊的烧蚀材料。现代战争，就是高科技的较量，一般是夜间进行突然袭击，如果没有高性能的激光夜视仪，战士夜间作战就看不清目标；没有高性能的激光测距和制导系统，火箭、大炮就变成瞎子，无所适从；没有高灵敏的卫星遥感遥测系统，就无法掌握敌人的兵力部署和调动情况，知己知彼、百发百中就只能是空想。有矛必有盾，现代军事设施的隐身法，已从一般的吸波涂层隐身法，逐步过渡到反红外侦察涂层隐身法。只要在坦克、装甲车、大炮等军事装备和军事设施上涂上了这种涂料后，即使敌人用红外热象仪来侦察的话，也会使敌人变成“瞎子”，发现不了目标。可以说，发展是无止境的，随着现代军事科学技术和空间技术的发展，无机新材料将越来越显示出极其重要的主角作用。

开发无机精细化工产品，可以降低能源消耗和节省资源。按人口平均分配计算，我国是世界上既缺能源，又少资源的国家。因此，降低能耗和节省原料对我国的四化建设具有特别重要的意义。例如：日本试制精细陶瓷发动机应用于汽车工业，不仅发动机的体积小，重量轻，且可以去掉风冷和水冷散热系统，汽缸内的燃气温度可以从 900℃提高到 1200℃，从而使热效率增加 45%，燃料消耗减少 34%。1990 年我国也有试制的报导，用此发动机试制的汽车成功地从上海安全行驶到北京。用于宇宙飞船的无机纤维增强复合材料，若能使宇宙飞船的重量减轻一公斤，则可以使推送它的火箭的重量减轻五百公斤，这是一种多么大的效益啊！据报导，日本日产化学工业公司发明了一种以亚硝酸钙为主要成分的混凝土添加剂，只要添加 2%左右的重量，可以使桥梁等大型建筑的寿命延长 15~20 年，而且抗压强度也得到提高。固体电解质材料的发现和应用于电池、制碱、制钠以及磁流体发电等方面，将开辟节能的新途径。

开发无机精细化工产品，可使原来的低档产品变为高档产品，不仅可以显著提高经济效益，而且可以提高产品在国际市场上的竞争能力，增加外汇收入。有了更多的外汇，则可以更多地引进先进的科学技术，实现国民经济更好地良性循环，加速四化建设的速度。

过去，无机化工曾以提供重要的基础原料和辅助材料为特点发挥了巨大作用；现今，大批无机精细化学品的开发和应用，正在使无机化学工业充满新的生机。所有这些将会对四化建设起到更巨大的作用。

第三节 无机精细化工的发展前景与研究方向

近几年来，我国的精细化工发展很快，不仅有大批精细化工产品投入市场，而且所占化工总产值的比例逐年上升，其中先后开发了上百种无机精细化工产品。由于对无机精细化工产品的重视程度和认识程度仍不够，所以还远远不能跟其它精细化工产品相比，无论从产品的品种、质量、数量以及发展速度来说，都显不足。因此，那种认为无机精细化工没有什么可搞，是不对的。却相反，发展无机精细化工产品已成为发展精细化工的当务之急，需要制定切实可行的发展规划，明确主要的研究方向，加快发展速度。

首先，要立足于本国的丰富的资源，积极发展系列化、多规格、多性能、高质量的产品。例如无机硅化合物，是八十年代无机化学品中发展较快的系列产品。它的品种极多，应用范围较广，并且随着科学技术的不断发展，无机硅化合物仍在迅速发展。而它所用主要原料是地球上取之不尽，用之不竭的二氧化硅。我国盛产较高质量的二氧化硅，且分布广。

四氯化硅，是用于制取硅酸酯类、有机硅单体、有机硅油、高温绝缘漆、硅树脂、硅橡胶等的原料，更是电子、光纤等工业的材料。

白炭黑，由于制造方法和产品形态不同有很多牌号，有很多特殊性能，有很多用途：用于涂料、油墨、粘合剂、硅橡胶、合成树脂、增强塑料、纤维、造纸、医药、化妆品，研磨剂、饲料、润滑脂、电气工业等。

沸石，也有很多牌号，广泛用于气（液）体的干燥、精制和分离，石油精制、催化剂、离子交换剂、以及大有发展前途的洗涤剂成分等。

碳化硅，碳化硅陶瓷具有制造超大规模集成电路衬底的特性，具备以往所用元件没有的绝缘性、导热性和热胀性，它是提高电子计算机功能的新材料；碳化硅纤维具有密度小、强度高、纤维直径小、导电性高、x—射线透过性强、热膨胀系数小、耐热性和耐药品好等优点，多为热塑性树脂的填充剂制成各种复合材料，用于航天工业材料、运动器械材料、医疗材料、土木工程等。

氮化硅，氮化硅陶瓷主要用于耐热材料、耐腐蚀材料、耐磨材料等；而氮化硅纤维、氮化硅晶须则用于航空、宇宙航行等。

非晶态硅，是无机非晶态物质中目前最有使用价值的材料，主要用于制做太阳能电池。将太阳能转变为电能过去一直使用结晶硅，结晶硅的能量转换效率比较高，为12~15%，而非晶态硅为7~10%，但非晶态硅的制得成本比结晶硅低得多。制取非晶态硅所用的主要原料为硅烷和四氯化硅。

无机硅化物产品正朝着精细化、专用化程度发展。据初步统计已商品化的分子式不同的硅化物大约有六十多种，有不少品种，又具有很多不同的形态和功能，它们正在进入工业、农业、轻工、纺织、医药乃至国防和宇航等各个领域，且具有越来越大的作用。

又如钙的资源也是极丰富的，前面以碳酸钙为例已经简述了它的神奇用

途，这里不再重复。还有我国盛产钡、锰、锑、锡、钼、钨等矿藏，多年来我国不是出口矿物，就是一次加工的原料产品，也等于出卖国家资源，这是极端不合理的。因此，理应积极开展这方面的精细化工产品的研究，肯定是有发展前途的。

第二，注意发展与信息科学、生命科学和材料科学有关的无机精细化工产品。目前许多无机化工的科技工作者已经看出，在信息技术方面，随着电视、录音、录像、复印及其它电子行业等技术的飞速发展，许多无机精细化工产品已经成为电子、磁性材料、光电材料及其它制品等不可缺少的重要原材料。例如许多金属氧化物具有这方面的特殊功能：氧化铁除众所周知的可作颜料外，目前已用作铁酸盐的原料及录音、录像、计算机的磁性记录材料；在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的表面被覆一层极薄 ($10^{-9}\sim 10^{-8}\text{m}$) 的铁酸钴，即可制成具有高密度、高准确度、低杂音等优良性能的磁带，可用作录像带；氧化锌为一种 N 型半导体，与适量氧化铝（或氧化锡、氧化铟）混合，在还原性空气中烧制后具有导电性，其粉末用作静电复印纸的导电层；氧化锌还因具有光传导性而用作电子传真的感光层，用粘结剂涂粘在普通纸上即可。又如采用硫化锌、硫化钙、硫化锶制成显像材料的基材，据说有可能实现全彩色化的光电平板显示，因而已经受到了普遍的重视。磷灰石的氢氧化物与自然骨质相同，与肌体有极好的亲和性，且可能与新生骨化合，可以代换人类的齿和骨等。所以磷灰石氢氧化物、磷化钙系玻璃、磷酸三钙的多孔体和颗粒体，用于制做人造骨或骨填充材料；兰宝石做齿根材料等，为人类的健康带来福音。前面曾提及的无机新材料，是当前材料科学的热点课题，这里不再赘述。

近年来，我国大力发展了电视、录音、录像、复印、光纤通讯、卫星通讯、激光、遥感、计算机及其它电子行业。然而由于一些原材料不能自行解决，不得不花费巨额外汇进口。因此，如何加强对这些精细无机化学品的开发研究，是我们化学工作者不能忽视的课题。

第三，注意开发新的工艺技术，大力发掘无机物潜在的特殊功能。无机盐工业是化学工业中发展较早的古老工业。过去，人们习惯注意无机物的固有的物理化学性质及其相应的用途。因此，较长时间以来，使无机化合物的应用领域不能拓宽，反而有较多的人认为无机物没有什么发展前途。事实并不如此，近若干年来，由于科学技术不断地迅速发展，无机物的许多潜在特殊功能逐渐被人们所发现。人们为了挖掘这些特殊功能，因此开发出了许多相应的特殊的工艺技术，概括起来有：超细化、纤维化、薄膜化、单晶化、多孔化、形状化、高纯化、非晶化、高密度化、高聚合化、表面改性化、非化学计量化、化合物的复合化等。

第四，充分认识我国是一个农业大国，积极发展为农业服务的无机精细化工产品以及农产品加工工业需要的无机精细化工产品。随着人口的不断增长和生活水平的提高，人们对提供充足的食物和棉麻等的需要日益迫切。农药和微量元素对消灭农作物的病虫害，调节农作物生长，确保农业丰收，起

着十分重要的作用。动物用药与饲料添加剂，对于防治家畜、家禽、鱼类等的疾病，促进生长，提高饲料利用率，缩短育成期，提高生产力，加快机械化饲养的发展，以满足人民对肉食、蛋、鱼、乳及其它畜产品的需要，至关重要。由于我国精细化工还相当落后，农业所需的农药，品种少、质量差、剂型少、效益低；发展畜牧业需要的饲料添加剂，几乎还是空白；更谈不上某些对农牧渔业有特殊用途的精细化学品了。因此在这方面的的工作更艰巨、意义更重大。考虑轻重缓急，首先要重视研制与农业直接有关的，如农药、生长调节剂、稀土微肥等产品，保证农业高产、稳产和改善品质；其次，要重视研制食品添加剂和饲料添加剂（包括微量元素），从而提供人们更多的、可口的、营养丰富的食品，维护人民的身体健康和增强人民的工作活力。

第五，面对现状，积极研制当前急需的产品，解决燃眉之急，同时也是为深入发展无机精化化工打好基础。根据 1988 年全国第三次无机精细化工会议，大会一致认为近期应该重视开发如下产品：

精细陶瓷原粉方面的新产品：导电陶瓷 $ZnO-Bi_2O_3$ ，透光陶瓷氧化铝，多孔材料 $CaO \cdot nSiO_2$ ，硬质材料碳化钛等；

补强材料方面：透明铁红、氧化钛、活性氧化铝多规格化、立方体微粒碳酸钙、中空二氧化硅微粒、鳞片状铝镁硅酸盐等新品种；

微孔材料方面：天然沸石、合成沸石要不断增加品种、扩大应用领域；

半导体材料方面：砷化镓、磷化镓、碳化硅、半导体用高纯气体磷烷、乙硼烷等；

其它磁性材料二氧化铬、氧化铁；无机纤维材料氧化铝、二氧化硅；无机功能材料反渗透用水合二氧化锆膜、沸石型无机离子交换剂；饲料和食品添加剂用脱氟磷酸盐；阻燃剂水合氧化铝、氢氧化镁、透明液状三氧化镁、胶体五氧化锑、氟硼铵等也都是值得重视和研究的课题。

还有，为了满足高纯物质、功能材料等产品的研究和生产需要，还需开发各种产品的水热合成法、醇盐水解法及超细粉体材料的研究。

第四节 发展无机精细化工应注意的几个问题

精细化工在我国引起注意和重视是近十年左右的时间，无机精细化工还要迟一些，差一些。从 1981 年召开第一次精细化工全国会议起，发展精细化工的热情日渐升起，各地方的化工研究部门几乎把重点全部转向了精细化工，总的看来已经取得了可喜的成绩。但是，也不能忽视发展过程中存在的各种影响健康发展的问题，为了保证持续、稳定、健康的发展，现提出如下几点看法：

首先，发展无机精细化工要加强领导。决策部门或国家级研究单位，要及时、准确地作好国际和国内的情报调研与市场预测工作，切实加强正确引导和宏观控制的工作。开放十多年来，由于正确引导和宏观控制不够，结果造成重大经济损失的例子是不少的。精细化工的特点之一就是市场规模不大，而且更新换代快，在我国这样一个大国内，更加要尽量避免一哄而起的情况发生，因此加强正确引导和宏观控制就更加必要。

第二，产品研究和应用研究并重。一般说来，任何化工产品都有一个应用研究和技术服务问题。精细化学品因为是直接应用的最终产品，因此，它的应用研究和技术服务就更为重要。精细化学品正在或已经向专用化学品发展，专用化学品则完全没有大宗化工原料的那些印记，它是专门为解决某些消费者的问题而生产的，它常常和技术服务一起出售。竞争的关键在于对服务对象的了解程度、应用研究的质量和深度、技术服务的经验和态度。因此，发展专用化学品生产，大力加强应用技术的研究和技术服务，应该也成为无机精细化工发展的战略重点。一项新的产品的开发，在很大程度上又在于其应用研究的开展。应用研究的深入，需要多学科多行业的共同协作，这是一项十分复杂、工业量大，但很有意义的基础性工作。例如磷酸盐食品添加剂，涉及到化工、食品行业和食品营养卫生等部门。没有三者的通力合作，要想真正推广磷酸盐食品添加剂是很困难的。然而目前还没有形成三者通力合作的局面，所以我国磷酸盐食品添加剂的生产和应用推广工作还难于开展。我们希望有关领导部门不仅要在思想上重视，而且在行动上要切实主动地组织和协调好这种通力合作。只有这样，才能算是科研部门的好领导，才有可能加速我国精细化工开发研究的速度，真正体现社会主义制度的优越性。

第三，要充分认识到精细化工具有“技术密集性高”的特点。精细化学品生产是一个从原料到商品的精细加工过程，一般说来，不仅中间过程控制严，而且整个过程要涉及到多领域、多学科的理论知识和专业技能，如化学工程、分析测试、性能筛选、复配技术、剂型研制、商品化加工，甚至还要包括计算机信息处理等现代技术，因此需要科研人员具有丰富的跨行业的知识和技能。精细化学品是具有某种功能的最终使用性的产品，它是为了解决某个问题而研制和生产的，因此，应用开发和技术服务显得更加重要，为此将大大增加了产品商品化的难度和开发周期。精细化学品的市场竞争激烈，

产品更新换代较快，这就要求科研人员及时了解市场信息和用户要求，不断地改进和提高产品的功能和质量，主动研究解决用户的新问题和及时满足用户的新需要，以保证稳定的供需关系。精细化学品的新产品开发费用高，而成功率却很低，并且随着科技的发展将更加明显。据有关报导，美国与原联邦德国的医药和农药的新品种开发成功率为一万分之一，日本为一万至三万分之一。完成一个医药新品种的研制，60年代约需5年时间，花费300~500万美元；80年代则需9~12年，6000~8000万美元。创制一个新农药，60年代需要三年，270万美元；70年代中后期需要8年，1300万美元。加上环境保护对三废治理的要求日趋严格，也直接影响到新产品开发的投资和速度。对于无机精细化工来说，还要补充一条，就是开发无机精细化工产品，一般是要挖掘无机物的潜在的特殊功能，要采用一系列特殊的工艺技术，而这些方法大多属于多学科的边缘科学，都是正在发展和完善的高新技术，因此不仅要求科研人员知识面宽，而且要站在高新科技的前沿，显然这种要求是很高的。以上的认识对我国当前的科技发展看来极其重要，否则科学研究方面的短期行为就不可能有效地克服，科技改革的方向就不可能明确，最终必将不利于我国科学技术的顺利发展。

第四，重视开发和采用少废和无废技术。根据发达国家的经验，同时也是社会主义发展生产是为了造福人民的宗旨，发展无机精细化工中的污染问题必须采用“预防优先治理”的方针。要从根本上解决问题，必须以预防为主，从工艺技术着手，将污染减少和消除在生产工艺过程之中。因此开发和采用少废、无废技术是消除化工污染的根本途径。化工少废、无废技术的涵义，就是采用少害、无害原材料，代替有毒、有害的原材料，合理利用资源和能源，利用高效、少废的设备和装置，采用闭路循环工艺技术及综合利用生产过程中的废弃物的工艺技术。为了人类社会更美好的未来，发展无机精细化工采用少废和无废技术应作为坚定不移的原则和法规。

第二章 无机精细化学品概述

多少年来，尽管工业、农业、医药和日常生活中都要消费大量的很多品种的无机盐，但是无机盐工业一直主要是作为基础原料工业的面貌而生存和发展。由于精细化工的兴起，才使无机盐工业的面貌逐步改变过去单纯原料性质的工业，而转变成为原料——材料工业。特别随着无机功能材料品种日益增多，以及对国民经济各部门的作用越来越大，从而引起人们的普遍重视。

目前，世界上材料品种繁多，真是琳琅满目；用途广泛，更是不胜枚举。如何进行分类，一般分为金属材料、高分子材料和无机非金属材料三个大家族。也有将廿世纪八十年代“新材料革命”后的“新材料”划分为新金属材料、电子材料、精细陶瓷、高功能高分子材料和复合材料等五个领域。由此可见，不论三大家族、还是五个领域，除去其中的高分子材料之外，都与无机精细化学品有关。面对如此庞大的品种和广泛的功能，本文根本无法包罗万象，为此只能按编者的认识，选其代表性类型和品种进行介绍。本章准备阐述的内容是：

- (1)超细粉体材料；
- (2)微孔材料；
- (3)纤维材料；
- (4)高性能结构材料；(5)电子信息材料；(6)涂料和颜料；(7)阻燃材料；
- (8)水处理材料；(9)能源功能材料；(10)试剂和高纯物。

第一节 超细粉体材料

任何固态物质都有一定的形状，占有相应空间，即具有一定的大小尺寸。我们通常所说的粉末或细颗粒，一般是指大小为 1 毫米以下的固态物质。当固态颗粒的粒径在 $0.1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 之间时称为微细颗粒，或称为亚超细颗粒，空气中漂浮的尘埃，多数属于这个范围。而当粒径达到 $0.1\mu\text{m}$ 以下时，则称为超细颗粒。超细颗粒还可以再分为三档：即大、中、小超细颗粒。粒径在 $100\text{\AA}$ 至 $1000\text{\AA}$ 之间的称大超细颗粒；粒径在 $20\text{\AA}$ 到 $100\text{\AA}$ 之间的称

中超细颗粒；粒径在 $20\text{\AA}$ 以下的称小超细颗粒。目前中小超细颗粒的制取仍较为困难，因此本节所述的超细粉体材料是指粒径在 $0.1\mu\text{m}\sim 0.01\mu\text{m}$ 之间的固体颗粒。由此可见，我们所述的超细颗粒是介于大块物质和原子或分子间的中间物质态，是人工获得的数目较少的原子或分子所组成的，它保持了原有物质的化学性质，而处于亚稳态的原子或分子群，在热力学上是不稳定的。所以对它们的研究和开发，是了解微观世界如何过渡到宏观世界的关键。随着电子显微镜的高度发展，超细颗粒的存在及其大小、形状已经可以观察得非常的清楚。

超细颗粒与其一般粉末比较，现今已经发现了一系列奇特的性质，如熔点低、化学活性高、磁性强、热传导好、对电磁波的异常吸收等特性。这些性质的变化主要是由于“表面效应”和“体积效应”所引起的。尽管超细颗粒的有些特性和应用尚待进一步研究开发，上述的奇特性质已为其广泛应用开辟了美好的前景。

超细颗粒的粒径越细熔点降低越显著。银块的熔点为 900°C ，其超细颗粒的熔点可降至 100°C 以下，可以溶于热水。金块的熔点为 1064°C ，而粒

径为 $20\text{\AA}$ 的超细颗粒的熔点仅为 327°C 。由于熔点降低，就可以在较低的温度下对金属、合金或化合物的粉末进行烧结，制得各种机械部件，不仅节省能耗，降低制造工艺的难度，更重要的是可以得到性能优异的部件。如高熔点材料 WC、SiC、BN、 Si_3N_4 等作为结构材料使用时，其制造工艺需要高温烧结，当使用超细颗粒时，就可以在很低的温度下进行，且无需添加剂而获得高密度烧结体。这对高性能无机结构材料开辟更多更广的应用途径有非常好的现实意义。

超细颗粒的直径越小，其总比表面积就越大，表面能相应增加，具有较高的化学活性。由此可用于化学反应的高效催化剂，还可以用于火箭固体燃料的助燃添加剂。已有的实践表明，超细颗粒的 Ni 和 Cu—Zn 合金为主要成份制成的催化剂，在有机物氢化方面的效率是传统催化剂的 10 倍；在固体火箭燃料中，加入不到 1% 重量的超细颗粒的铝粉或镍粉，每克燃料的燃烧热量可增加一倍左右。

磁性强的特性应用进展最快的是用于磁性材料。利用 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 CrO_2 和

金属超细颗粒已研制出性能更好的超高密度磁性录音带和录象带等，其记录密度为以往的 10 倍，并具有较好的稳定性。现在正在开辟更多的应用范围，如新型液体胶态磁流体材料、机械密封、扬声器等方面。

平常我们所见的金属及其粉末反射光，呈现出金属的光泽，然而金属的超细颗粒则完全失去光泽，且颗粒越细，黑色越深。这可能是由于光波完全被吸收的缘故。这一特性除可在太阳能利用中作为光吸收材料外，还可以利用其对红外线的吸收，用作热线型检测器的涂料等。又如超细颗粒的三氧化二铁与硬脂酸锌分散剂一起添加到聚苯乙烯树脂中制成薄膜，对可见光具有很好的透过性，对紫外光具有很好的吸收性。如果把它添加到塑料中，可制成防紫外光的透明塑料容器，透明度比褐色玻璃好得多。若添加到食品包装袋中，能保护食品不受紫外光作用，有效地延长保鲜期。

超细颗粒正在催化、低温烧结、复合材料、新功能材料、隧道工程、医药及生物工程等方面得到应用，并取得了非常令人振奋的结果。超细颗粒的研究历史一般认为从 1962 年算起，实际上，较全面地开发研究还是从 80 年代开始的。从总体上来看，应该说这项工作还处于研究起始阶段，还有许多技术和理论问题有待于进一步探讨。难怪有科学家预计：超细颗粒将是 21 世纪的新型功能材料。

§ 2—1—1 超细白炭黑

白炭黑属硅系白色补强型粉体材料，是合成水合硅酸和硅酸盐的总称，包括沉淀二氧化硅、气相二氧化硅、硅酸钙、硅酸镁、硅酸铝等。由于它们都具有能与炭黑媲美的对橡胶补强性能，外观呈白色，故统称白炭黑。不过一般讲白炭黑，多数指二氧化硅而言。生产方法归纳起来有两大类：沉淀法和气相法。生产方法不同，产品性能和用途也就有所不同。为了满足更多的场合使用，可以通过控制工艺条件以及表面处理，从而改变产品的颗粒大小、表面积、吸附性能等来满足各种用途对白炭黑性能要求。以下介绍白炭黑就以二氧化硅为例。

白炭黑又称水合硅酸、轻质二氧化硅，化学表达式一般写成 $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。随着石油化工的发展，人造合成橡胶大量问世。但比较突出的不足之处是合成橡胶的强度低于天然橡胶，因此必须用优良的补强填充剂加以补强，才能使之符合实用要求。炭黑是橡胶的优良补强填充剂，然而炭黑有两个不可改变的缺点：第一，生产炭黑的能耗较高，有 24~37kw/kg，沉淀白炭黑为 8~9kw/kg，而且炭黑的主要原料是天然气或石油，由于能源因素其发展和使用将受到限制；第二，人民生活的日益提高，对各种各样的橡胶制品除要求坚固耐用外，对色调不仅趋向于浅色透明，而且需要多种不同色彩的。基于这两个原因，炭黑已根本无法胜任。因此，近些年来白炭黑的生产和应用不断得到发展，白炭黑不仅成为橡胶和塑料的重要补强填充材料，而且是造纸、染料、涂料、油墨、造漆等工业不可缺少的添加剂。用途的扩大，加速了其发展速度。

白炭黑在橡胶制品中的应用

气相白炭黑属于高补强填充材料，由于成本较高等原因，除特殊场合如硅橡胶补强用外，一般不采用。沉淀白炭黑是橡胶补强广泛使用的材料，一般说来，由于沉淀白炭黑（超细的、表面处理的例外）补强效果还不及炭黑好，故属半补强填充材料。因此要根据使用场合决定代替炭黑的百分数。沉淀白炭黑用于橡胶制品有汽车、翻斗车、卡车、拖拉机、叉车、自行车等的内外胎，工业用皮带、胶管、衬垫、胶板、粮食加工用脱谷胶辊，以及胶鞋等各种橡胶工业制品中都或多或少地要用到白炭黑。在普通轮胎内添加一定量的白炭黑能提高轮胎的使用寿命。据原西德一家公司轮胎配方研究试验结果表明，若能增配 10~20 份白炭黑就可以改善胶接性和抗撕裂性，使轮胎行驶里程提高，同时还能增强轮胎对路面的抓着力，以利于安全行车。我国轮胎行驶里程低于国际水平，不使用白炭黑是原因之一。此外，由于炭黑发热量大，国外用于高速公路的汽车轮胎也趋向于添加白炭黑。目前国内外市场对自行车车胎的要求也日益多样化，如轮胎胎边彩色化及闪光圈等花式新品种，都是用白炭黑代替炭黑生产的。上海某橡胶厂专门生产彩色边自行车胎，销往香港等地，目前年产 60~70 万条，不能满足需要。不久准备扩大能力达年产 350 万条。若开放国内市场，需要量将更大。在胶鞋的生产中，人们对胶鞋、雨靴、运动鞋、旅游鞋、健身鞋、芭蕾舞鞋等，不但要求牢度，而且要求色调美观、舒适轻便。白炭黑既具有良好的补强性、耐磨性、防滑性和鞋面粘着性，又是一种良好的浅色补强材料，因此在胶鞋的发展中为提供鞋的质量和款式起着重要作用。

在塑料中的应用

白炭黑在聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、环氧树脂等塑料中都可作为填充材料，可以提高塑料的弹性强度和耐磨性，以及硬度的热稳定性能。用于电缆还可以提高电缆的电绝缘性，如甲基乙烯基硅橡胶高压线就要用气相白炭黑或高质量的沉淀白炭黑。在两层塑料薄膜之间往往不易分开，装袋时袋口很难打开，则白炭黑就是很顶用的开口剂。当聚氯乙烯作家庭地板材料时，如若加入了一定的白炭黑，则可改进产品硬度、弹性、热变性等性能。

在造纸工业中的应用

用白炭黑做纸张的上胶剂，可提高纸张的白度和不透明度，改进印刷性、耐油性、耐磨性、手感性和光泽性。用于晒图纸，可使纸表面质量好、油墨稳定、背面无裂隙；用于叠氮纸中，可生产出优质兰图纸；用于铜板纸中可代替钛白；特别是用于新闻纸，加入 1~2% 的白炭黑，可使纸的重量减轻 10%，不仅纸薄，而且能提高强度，除能防止油墨渗透，使印刷文字清晰外，还可增加不透明度。我国造纸工业中，白炭黑的使用还未开始，几乎是空白，因此，白炭黑在造纸工业中还有较大的潜在市场。

在涂料、油墨中的应用

白炭黑具有触变性能，在涂料中添加少量白炭黑，能使涂层消除液滴沉

降现象。在不饱和聚酯涂料中，只要添加 0.5~2%浓度的白炭黑，就能使这种涂料在垂直表面上每次涂 500g/m² 也不会发生液滴和皱折。在颜料中添加白炭黑，不仅能防止颜料的沉淀，且能提高对颜料、染料的吸附性，改进分散性。当用作乳化涂料的填料时，可提高热稳定性。为了满足涂料和油墨消光剂对白炭黑的要求，国外研制和生产了消光剂专用品。当硝基清漆以及类似涂料含有沉淀白炭黑消光剂，可改进油漆非沉淀性能，并能使涂料易分散，仅有少量的增稠影响，悬浮性好，有极好的消光特性，高透明度和好的耐磨性能。在印刷油墨中加入 0.5%的白炭黑，印刷效果好，可消除未分散油墨渗透的影响，改进印刷材料的耐洗性，增加颜色的光泽度。

此外，白炭黑在农药、医药、粘合剂、牙膏及日常化妆品中也有各种不同程度的使用和发挥着各种有益的功能。

由此可见，白炭黑的用途是很广的，功能是很多的，由于我国白炭黑的研究和生产起步晚，对产品应用研究尚未全面展开，应用领域还很狭窄。目前主要用于制造碾米机胶辊、胶鞋生产、纺织用橡胶零件和杂件、以及乳胶制品等。轮胎工业中用量还不小，其它领域基本上是空白，或者少量试用。因此，继续开拓白炭黑的应用研究和生产具有不同用途的系列产品仍是今后的重要课题。其中超细和表面改性处理是当前最主要最亟待解决的问题。

§ 2—1—2 超细碳酸钙

超细碳酸钙是与白炭黑类似的又一种补强填充材料。由于它的原料是石灰石，因此资源丰富。国外自三十年代开始研究碳酸钙，将它从纯粹作为增量的填充材料，通过颗粒尺寸的超细化和表面改性处理技术的采用，使其变为具有补强功能的所谓的超细活性碳酸钙。作为橡胶制品的白色补强填充材料代替一部份或全部炭黑，用以达到节约能源、美化人民生活和提高经济效益等目的。尤其自 1973 年石油冲击发生以来，对耗能低的原材料需要更为迫切。由于碳酸钙的能耗仅为 1~2kw/kg，因此受到了世界发达国家的特别重视。超细碳酸钙日本商品名称谓“白艳华”，欧美称之为“活性碳酸钙”，由于具有能耗低，使用特性好，在国外的用量大大超过了一般碳酸钙，已广泛地应用于橡胶、塑料、造纸、涂料、造漆、印刷、电缆、制革、医药和食品等工业。

碳酸钙粉体由于制备条件不同，可以得到不同晶形、粒径、纯度、白度的产品，这些产品又会因为选用了不同的表面处理剂和分散剂对其进行了表面改性，而又可以得到很多种不同性能、不同使用场合的商品牌号。

表 2—1 碳酸钙粉体粒径的分类

类别	粒径范围①	在制品中显示的性能
超微细	$< 0.02 \mu$	具有透明或半透明性质的补强剂
超细	$\geq 0.02 \mu \sim < 0.1 \mu$	补强剂
微细	$\geq 0.1 \mu \sim < 1 \mu$	半补强剂
超微粉	$\geq 1 \sim \leq 5 \mu$	半补强剂~增量剂
微粉	$> 5 \mu$	增量剂

①这里所指的粒径为短径长度。

碳酸钙的性能和用途与其粒径大小有很大关系，现将粉体碳酸钙按粒径分为五种类型列于表 2—1 中，以便于今后在生产和使用过程中进行区分。从表 2—1 中的分类知道，超细碳酸钙是超细的白色粉末，粒径仅在 $0.02 \sim 0.1 \mu$ 之间。但其主要特性除决定于粒径微细化外，还决定于结构的复杂化和表面的活性化情况。由于这“三化”，使得在橡胶中、塑料制品中分散性能良好、制品表面光艳、伸长度大、抗张力高、抗撕力强、耐弯曲、耐龟裂性能非常良好。配合橡胶、塑料时可赋予补强性的填充限度甚大，是优良的白色补强型填充材料。此外，还可用于油墨、造纸、食品、医药等工业部门。我国对这类产品的研制和应用技术的开发工作，仍处于探索阶段。1980 年我国试制成功了 SG101、SG102、SG201、SG202 四种不同规格的超细碳酸钙，填补了国内空白。多年来应用于橡胶、塑料、制革和食品等工业，普遍反应效果良好：SG202 超细碳酸钙用于天然橡胶中，可使橡胶制品屈挠提高 $1 \sim 5$ 倍，抗张提高 $37.4 \sim 44\%$ ， 100°C 热老化系数可达到 0.9 左右；在合成橡胶中更显示出其优越性，用于氯丁、丁腈、丁基、丁苯等胶料中，使硫化强力度提高 $33 \sim 141\%$ ，屈挠提高 $1 \sim 7$ 倍，强力硫化曲线平坦，撕裂强度好，比重轻，可以节约生胶 $5 \sim 10\%$ ；以及用于电缆、印刷、手套、食品等不同产品中，性能也均有很大提高，是理想的补强型填充材料。然而，尽管取得了一定的成绩，但与发达国家比较，我国的品种还很少，用途也不广，还有大量工作要做。

第二节 微孔材料

微孔材料是又一大类无机功能材料，它们的共同特征是具有微孔结构。它们是无机催化剂及载体、无机离子交换剂、无机吸附剂、无机分离膜等的基本材料，其用途十分广泛，几乎渗透到各个生产领域。具有微孔结构的物质很多，天然的如腐殖质、木质素、活性白土、天然沸石等；人造的有活性炭、各种无机离子交换剂、各种无机催化剂及载体、多孔陶瓷、微孔玻璃、活性氧化铝、硅胶、分子筛、钛酸钾、氧化锆、以及钛和锆的各种磷酸盐等。

§ 2—2—1 分子筛

分子筛是具有均匀的微孔（空穴）结构、其孔径与一般分子大小相当的一类吸附剂或薄膜类物质。由于具有极强的吸附能力，根据其有效孔径，能把小于空穴的分子吸进去，把大于空穴的分子挡在外面。这种可以用来筛分大小不同的流体分子的作用，叫做分子筛作用。

具有分子筛作用的物质很多，有无机方面的物质，有有机高分子方面的物质。就无机方面的来说，有沸石、活性炭、微孔玻璃、某些无机物的薄膜及磷酸盐等。其中沸石分子筛是分子筛中的最重要的一类。它们是具有四面体骨架结构的铝硅酸盐，其骨架中的每一个氧原子都为相邻的两个四面体所共用。其化学组成通式为： $[M_2(I), M(II)]_0 \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$ 。式中 $M(I)$ 和 $M(II)$ 分别为一价和二价金属（通常为钠、钾、钙、锶、钡等）， n 称为沸石的硅铝比，一般 $n=2\sim 10$ （含烷基铵离子的沸石硅铝比可达 20 以上）， $m=0\sim 9$ 。沸石又包括天然沸石和合成沸石，共有约 150 余种。有些沸石，由于其孔径甚小，没有筛分分子的作用；有些沸石，虽然孔径较大，但由于其抗热稳定性较差，在工业上没有实用价值。因此，具有分子筛作用的不仅仅是沸石，也不是所有的沸石都能作为分子筛来使用的。工业上有用的只限于八面沸石，沸石 A、丝光沸石和毛沸石四种。

分子筛虽然很早（1756 年）就被人们发现，但在工业上得到应用，则在 1954 年美国联合碳化物公司完成人工合成分子筛以后。从此，各国竞相研究，相继应用。我国是在五十年代末六十年代初完成人工合成分子筛的研究，并工业化生产和开始应用。

近年来，世界合成分子筛的型号已有 100 多种，但用量较多，应用较广的仍是 A 型、X 型和 Y 型，其它用量不大，或在研究开发中。分子筛应用范围极广，现已广泛应用到石油、化工、冶金、金属加工、机械制造、电子、冷冻、医药、真空技术、原子能等工业，以及轻工业、农业、建筑、环境保护等各个部门，成为国民经济中一种重要的新材料。

目前，分子筛已逐步形成一门独立的学科。它的结构、性质、合成及应用诸方面的研究，涉及许多学科领域，并打破了传统的学科界限。它与无机化学、表面和胶体化学、有机化学、催化化学、生物化学、地质学、矿物学、结晶学、光谱学及固体物理等各个领域都密切相关。

当前，分子筛的主要用途是作为高效干燥剂、选择性吸附剂、催化剂、催化剂载体、离子交换剂、合成洗涤剂助剂等。其中如分子筛用于富氧、富氮、脱水干燥，使用方便，效果好，目前已甚为普遍。用作催化剂，特别是石油化工催化剂，也已确定了巩固的地位。

分子筛在吸附分离过程中的应用

近年来，在化工分离技术的发展过程中，吸附分离技术占有重要的地位。吸附分离技术已从一种基本上是脱除少量杂质的小型净化操作发展成为一种大规模的分离过程。这种分离方法的特点是：分离效能好，产品纯度高。尤其是开发了吸附性能良好的分子筛作为吸附剂以后，使吸附分离过程的应用范围更日益扩大起来。

用于气体（及液体）的干燥。由于分子筛对水具有特别高的亲和力，吸水的性能很强，因此广泛用于气体的干燥，是一种比较理想的干燥剂。因为分子筛性质稳定、不怕热、不畏水，不受各种溶剂的侵蚀，多次再生仍保持较好的吸附性能，所以可以长期使用。例如用于空气干燥：在制取纯氧和纯氮的空气分离过程中，必须除去原料空气中水分和二氧化碳才能保持设备的正常运转。过去常用烧碱溶液除去二氧化碳，以硅胶吸附脱水。但这一方法缺点很多，不能保证操作正常。采用分子筛作干燥剂则可以同时吸附脱除空气中水分、二氧化碳，而且效果很好。这样就简化了流程，少用了设备，消除了腐蚀，保证了安全运转。目前国内有关工厂都已采用了分子筛干燥气体的技术。用于稀有气体和永久性气体的干燥：稀有气体和永久性气体都是工业中常用的重要原料，这些气体在工业中作某些特殊应用时，常需加以深度干燥，而分子筛正是这些气体深度干燥的优良吸附剂，其性能远胜于其他吸附剂。在电子工业和核反应堆中常需用超纯氢和氦作还原气和冷却气，为了取得这些高纯气体也多应用分子筛吸附干燥。其它，还有石油裂解气和天然气的干燥等等。

用于气体的吸附分离和净化。由于分子筛对于物质的吸附特点之一是具有高度的选择性，因此被广泛地应用于工业吸附分离过程中，进行各种液体和气体产品的分离或净化。如氮、氢混合物的分离，氖和氦的分离，用空气制取富氧空气，氢的净化及超纯氢的制备等等。

此外，分子筛还可以应用在工业液体原料或产品分离和净化的过程中，目前分子筛在大规模工业生产中对于液体物质分离的例子有：从异构烷烃、芳烃等混合物中分离正构烷烃（油品脱蜡），二甲苯异构体混合物的分离，烷烃和烯烃的分离，蒽和菲的分离等等。

分子筛在催化过程中的应用

催化过程是石油、化工等生产部门中的重要工艺过程。分子筛催化剂的问世，相当于一场工业革命。例如石油烃的催化裂化在现代石油炼制工业中占有重要地位，它不仅是深度加工增产轻质油品的主要手段，而且能提供大量裂化气，用作石油化学工业的重要原料。六十年代分子筛催化剂应用到催

化裂化过程，被认为是催化裂化工艺的一次革命，也是分子筛用于催化剂工业的重大突破。目前催化裂化过程是应用分子筛催化剂的最主要的部门。此外，用于石油烃的加氢裂化、炔烃的选择加氢、烷烃的加氢异构化、甲苯歧化及二甲苯异构化等方面都有较好的效果。

分子筛在其它领域中的应用

分子筛还可以用于很多很多领域，如在农业方面可用作饲料添加剂、土壤改良剂、以及用作脱叶剂、杀虫剂、催熟剂等载体。在轻化工方面可用作合成洗涤剂助剂代替三聚磷酸钠；用作橡胶和塑料加工减少硫化剂和促进剂的挥发性、毒性和可燃性，改善产品的抗张强度、弹性系数及抗静电性等物理性质；用作纸张的填料，使纸具有某些特殊性能；用于食用油脂的纯制，可改善油脂的色泽和香味。在原子能工业方面，用作裂变产物和人工制备的放射性同位素的储存器，以及火箭燃料或燃料点火剂的储存器。在致冷系统中用来脱除致冷剂的水份和痕量的无机、有机酸类，使杂质的腐蚀减小到最低水平。此外，分子筛还可用于海水淡化、用于保护珍贵文物、用于贮存氢气、用于热交换、用于生物体系中等等。尽管上述已介绍了很多用途，可以说分子筛的应用潜力还远远没有挖掘出来。对分子筛的制造及其应用的研究，不能局限于已知品种和现有用途上，还要广开思路，从多方面着手，使其得到更充分利用。

§ 2—2—2 硅胶

硅胶是一种高活性多孔吸附材料，是由水玻璃和硫酸反应并经严格纯化、结构定型过程而制得。各种牌号的硅胶因其制造方法不同而形成不同的微孔结构、比表面积和孔体积。硅胶的基本成份是二氧化硅，因此对各种用途，它具有其他材料难以替代的特点：有较高的机械强度；化学性质稳定；热稳定性好；并且无毒性污染。硅胶产品在工业发达国家用量与日俱增。随着我国四化的进程以及人们对硅胶特殊功能的认识，硅胶产品必将在我国工业、农业和科学研究等领域发挥更重要的作用。

硅胶从外形上分块状硅胶和球状硅胶；从孔结构上分粗孔硅胶和细孔硅胶；从颜色上分显色硅胶和非显色硅胶；从用途上分工业用硅胶和分析用硅胶等。一般是以粗孔和细孔来区分。粗、细孔硅胶因其孔隙结构不同，它们的吸附性能各有特点：粗孔硅胶相对湿度高的情况下有较高的吸附量；细孔硅胶不同，当介质相对湿度较低时，其吸附量高于粗孔硅胶。因此，应结合使用时的需要和应用场合、条件，对粗、细孔硅胶加以选择或配合使用。

细孔硅胶的主要特点是在较低相对湿度条件下，对水蒸汽有很强的吸附能力而起除湿、干燥的作用；同时，本品在介质中对某些有害物质的选择性吸附，使其能达到净化的目的。因此，细孔硅胶主要用于空气和各种工业气体（如 CO_2 、 H_2 、 O_2 、 Cl_2 、 SO_2 等）的干燥和净化；仪器、设备、家用电器、纺织品、药品、食品的防潮；实验室、工厂车间、医院病房及其他公共场所空气湿度的调节；以及有机产品的脱水精制等。

粗孔硅胶的主要特点是在饱和湿度下对水蒸汽的吸附容量一般是细孔硅胶的两倍以上；具有理想而稳定的孔隙结构、热稳定性和化学稳定性。因此，粗孔硅胶主要用于设备仪器的防潮、防锈；各种工业气体的脱水净化；吸附水中的多价有害元素；清除绝缘油中的有机酸和高聚物；以及工业发酵过程中吸附发酵品中的高分子蛋白。在应用上，为达到干燥、净化的目的时，一般应与细孔硅胶配合使用。在化学工业中，大量用做分离物质、吸附及催化反应的优良材料。

显色硅胶的主要特点是在应用时能随空间介质相对湿度变化而改变对水蒸汽的吸附量并显示不同的颜色。因此，本品除具有一般干燥剂的作用外，还具有直观指示作用。主要用于仪器、仪表、设备等在密闭条件下的吸潮、防锈；同时又能通过吸潮后自身颜色由蓝到红的过渡变化，直观指示出环境的相对湿度；也被用来与普通干燥剂配合使用，指示干燥剂的吸湿程度和判断环境的相对湿度情况。

粗孔微球硅胶外观为白色小球，一般为 20 目~50 目或 40 目~120 目，也可按需要决定大小。具有很好的流动性。本品的用途是：在苯酐、苯胺、顺丁烯二酸酐、三聚腈氨、顺丁橡胶、丙烯腈等重要工业品的生产中用做催化剂载体；也广泛用于精制石油产品脱除芳烃；对某些有机气体、液体的选择性吸附分离及作为离子交换剂脱除水中多价有害元素等方面。

层析硅胶这方面的品种又有多种，它们皆属硅胶中的精品。现以薄层层析硅胶为例，该品种为白色、高纯度、并具有一定粒度分布的试剂硅胶；具有规定的孔容、比表面积和孔隙分布；质量稳定可靠；广泛用于各种天然、合成物质的分析和分离。目前已大量用在医药、农药、中草药、有机化工产品、石油化工产品以及粮食、食品的主要成份或微量杂质的定性与定量分析和某些物质的提取。其中，高效薄层层析硅胶更具有颗粒匀、细的特点，与通用的薄层层析硅胶相比其对物质的分离效果更好。

§ 2—2—3 微孔玻璃

玻璃对人们非常熟悉，是一种能透光，但不透水，不透气的致密性材料。可是随着科学技术的发展和需要，人们现已制出了一类与众不同的“千疮百孔”的玻璃——微孔玻璃。不过这种浑身是孔的玻璃，肉眼是看不见孔的，因为孔径很小，一般只有几十埃或更大一些，只有在现代电子显微镜下才能看清它的庐山真面貌。

微孔玻璃有采用一般原料制成的钠硼硅酸盐玻璃，($\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$)、含有微量铝的碱金属硼硅酸盐玻璃($\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{R}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$)、以及近年来开发的化学耐久性好，耐碱性可提高 500 倍的 $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ 系微孔玻璃等。一般制造工艺是：第一步，将原料硅砂、硼酸、无水碳酸钠等进行调配后，在 $1200 \sim 1400^\circ\text{C}$ 高温下熔融，再在 $800 \sim 1100^\circ\text{C}$ 温度下成型（如管型、棒型、板型、颗粒型、纤维型等），得到未分相的钠硼酸盐玻璃。第二步，在 $500 \sim 650^\circ\text{C}$ 温度下进行热处理，让其转变成 $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ 与 SiO_2 分相了的

玻璃。使含硼酸与碱金属氧化物的玻璃相和硅酸质的玻璃相的粒度约为几十埃的数量级，形成两种玻璃相混杂的精细结构。第三步，在 90°C 下用盐酸及热水等处理，把可溶性的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃相溶解出来，余下的就成为以 SiO_2 为主要成份，保持原形的微孔玻璃。根据使用场合和需要，控制热处理时间和温度等的变化，可以改变微孔玻璃的孔径、孔分布、孔容积，制成孔径均一的微孔玻璃。

微孔玻璃由于它特有的组成、结构和所具有的特性，现已发展成为具有许多用途的新功能材料。在化学工业上，可作为高温用气体分离膜、汽体分离膜、反应分离膜、电解隔膜、超滤和反渗透等用的膜来进行混合气体的分离或混合液体的分离。还可以作为催化剂的载体、各种吸附剂及气液浓缩的材料。在医学上，可作为血液净化等医疗用分离膜。在生物学上，可作为固定化酶的载体，使酶保持稳定的催化活性，使生物化工的工艺过程实现连续化与自动化。此外，使用微孔玻璃还可以制做成无害新闻摄影灯的灯罩，这种灯罩既耐高温，又能吸收红外光线与紫外光线，从而保护被摄对象不受这两种射线的伤害。还可以作为强光源的隔热之用，例如采用氙灯代替炭精棒作为电影放映机的光源是放映技术的一项重大革新，但如果没有很好的隔热措施，由于氙灯发出的红外辐射很强烈，胶片很容易烧掉，可是如果在氙灯前放上一块微孔玻璃做成的高温滤光片，烧片的问题就会迎刃而解了。微孔玻璃还可制成防结露玻璃材料；制成新型的玻璃超导体；制成超低温电阻温度计等等。不言而喻，微孔玻璃的继续开发研究是非常有意义的。

§ 2-2-4 活性氧化铝

氧化铝的品种很多，具有微孔结构的是指 $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 以及 $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 为代表的过渡型氧化铝，多为多孔物质，比表面积通常在 $30\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ ，这类氧化铝称为活性氧化铝。它们可以用作吸附剂、干燥剂、催化剂和催化剂载体等等。

很早以来，由于活性氧化铝比表面积大，孔隙度易调整，耐热性好，又易制成用于各种场合的适当的球形、圆筒形或蜂窝状等体形，因此使它可以应用于多种气体和液体的干燥，如空气、氧气、氢气、天然气、甲烷、氟里昂、氨、氯化氢、硫化氢、二氧化硫的干燥；在石油和化学工业上许多化学反应过程中要用活性氧化铝作吸附剂、催化剂及其载体：如轻油裂解制乙烯中以深冷法分离裂解气时，可用活性氧化铝作吸附剂，使其露点达 -70°C 或更低；以加氢方法除去裂解气中的乙炔时要采用载钨的活性氧化铝作催化剂；在铂重整过程中，用载铂的活性氧化铝作催化剂；在低级脂肪烃脱氢中，用三氧化二铬—氧化铝—氧化钾 ($\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}$) 作催化剂；在乙烯氯化制氯乙烯时用载有氯化铜—氯化钨—氯化钾 ($\text{CuCl}_2-\text{PdCl}_2-\text{KCl}$) 的活性氧化铝作催化剂；乙烯直接氧化制环氧乙烷时要采用载有银的 $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ 作催化剂；在合成氨生产过程中，甲烷化及氢化脱硫均需要活性氧化铝作催化剂载体等。

§ 2—2—5 活性炭纤维

这是一种具有卓越吸附率的纤维，是将特殊树脂碳化后经纤维化而成型制得的。纤维直径 8~10 微米，约为一般活性炭纤维的十分之一。其外表面，经过活化发生有无数的微小细孔，就成为对于气体等的吸附机构。因为比通常的活性炭表面积大，因而对有机溶剂的吸附能力高数倍，并且吸附速度快，这是其最大特征。此外，还可以进行类似于布、毡、板状成形、制成小型用品，使用起来极其方便。它的用途有：(1) 吸附范围广，从低沸点至高沸点，从低浓度至高浓度的物质都可以容易地进行吸附；(2) 可以根据被吸附物质的分子大小，调整细孔之孔径，所以可以进行选择性吸附；(3) 由于纯度高不含杂质，也适宜于在液相领域中使用；(4) 耐热性、耐药品性佳，可以应用于更多的场合。目前该品主要用途有：用于空气净化、有机溶剂回收、除臭氧、液相脱色、医疗用品（人工肾脏、绷带、卫生纸等），以及进行吸附脱臭等。这种活性炭纤维我国还未见报导。

第三节 纤维材料

无机纤维材料是一类已有五十年人造历史，当今适应于高科技需要、初露头脚的新型材料。目前供人们使用的无机纤维几乎都是人造纤维，仅石棉属天然矿物纤维。由于石棉有致癌的作用，已变为不受欢迎的行列，更何况石棉使用场合很窄，也不理想。目前世界工业强国都非常重视大力开发无机纤维材料，因为无机纤维用于高科技领域取得了臆想不到的效果，为高科技的进一步发展提供了难得的物质基础。

无机纤维按其形态大致可分为晶须（单晶纤维）、短纤维及连续纤维三类。按晶相可分为单晶、多晶、无定形及多相四种。

晶须因为是单晶纤维，没有晶格缺陷，故抗张强度很高（几乎接近理论值），所以用它作为高强度复合材料，补强效果十分明显。特别是在温度发生变化时，强度几乎不变。是很有发展前途的材料，但必须设法降低成本。

短纤维是研究开发较多的品种，是目前用量大，种类很多的无机纤维。多数用作隔热、隔音材料、轻质结构材料、过滤材料等。国外发展很迅速，尤其是节省热能方面效果显著。国内也在研究和生产中。

长纤维（连续纤维）是最引人注目的无机纤维，除碳纤维和玻璃纤维外，目前看来很有希望的是氧化铝纤维及碳化硅纤维。特别是氧化铝纤维受到国外极大重视，因为它在高温情况下抗张强度特佳，而且可与玻璃、陶瓷、金属等复合成补强材料，用途十分广泛。

无机纤维具有耐高温、密度小、热稳定性和化学稳定性好、导热率低、保温及吸音性能好等特点。早期的无机纤维材料主要是作为耐火、绝热材料使用的。据文献记载，1941年美国率先试制成功高岭土耐火纤维，不久即用作窑炉膨胀缝的充填材料。六十年代初，制造出耐火纤维纸、绳、毯及真空成型品等二次制品，开始用作高温衬垫材料、密封材料、过滤材料以及触媒载体等。这个时候，这项技术相继传到了欧洲和日本等国。六十年代中期，无机纤维有了较大的发展，又陆续制出了高纯硅酸铝纤维、多晶氧化铝纤维、以及多晶氧化锆纤维等品种，并且开始用来积极研制高强度、高弹性模量、耐高温、低比重的纤维增强复合材料。我国在七十年代初，以焦宝石为原料生产出了普通硅酸铝纤维，目前仍以生产普通硅酸铝纤维及其二次制品毡、纸、板、砖等为主，其它如多晶氧化铝纤维和多晶氧化锆纤维等也有小批量生产。

无机纤维作为保温、隔热、隔音、耐火、耐腐蚀的节能材料始终受到人们的青睐，且随着工业发展需要量越来越大，社会效益、经济效益和生态效益越来越显著。现将其作为高温工业炉内衬材料的优越性略述如下：

- 1.重量轻（只有轻质耐火砖的五分之一至十分之一）、热容量小、升降温快、可显著提高窑炉的周转率。

- 2.导热率低（约为轻质耐火砖的三分之一）、绝热效率高、可节省燃料

20~30%。

3. 炉衬结构轻，可节省炉体用钢材（20~50%）和基建费用。

4. 炉衬厚度薄（只有轻质耐火砖炉衬厚度的二分之一），可增加窑炉的有效空间。

5. 耐热震和机械震动，使用寿命长。

6. 易施工，不需干燥和烘烤，增加了生产时间。

作为耐火材料使用的无机纤维，由于具有这些优越性，尤其是能大量地节省能源，所以已在冶金、机械、石油化工、电子及轻工等多种工业领域中得到了广泛的应用。除此而外，在宇航和原子能等尖端科学技术中也得到了应用。

无机纤维最引人注目的用途是用作高性能增强纤维。高性能增强纤维目前主要系指碳纤维、硼纤维、碳化硅纤维和氧化铝纤维等。它们可作树脂、金属和陶瓷基体的增强材料，其高的比强度和比模量使复合材料具有比纯金属更佳的物理性能。尤其后两种复合材料与军事技术、空间技术密切相关，起着无可比拟的作用。

世界上首次以合成树脂为粘结剂，以玻璃纤维及其二次制品为增强材料制成“玻璃钢”，是 1941 年美国橡胶公司完成并转入大量生产的。这样的复合材料称为高聚物基体复合材料，具有加工容易、密度低、隔热性和机械性能良好。可以应用在航天、航空、体育用品、工业机械、造船和汽车制造等领域。很遗憾的是这种材料有两个严重的缺点：一是弹性模量低，作为结构件常会出现较大的变形；二是耐热性差，只能限制在 300℃以下，一般在 100~200℃情况下使用。六十年代开始，人们积极投入了寻找高强度、高弹性模量、耐高温、低比重的纤维增强复合材料，上天不负有心人，金属基体复合材料和陶瓷基体复合材料就先后诞生了。

金属基体复合材料是以金属，如铝、镁、钛或其合金为基体，用纤维、晶须或纤维粉粒增强复合而成。其强度可增至铝的 10 倍、硬度为钢的 2 倍、密度只有钢的三分之一。它比高聚物基体复合材料具有更高的强度、硬度和热稳定性。若与目前主要采用金属材料的飞机相比，用该复合材料生产的新型飞机将飞得更高、更快、操作更灵活。

陶瓷基体复合材料是以陶瓷为基体、连续或不连续的纤维或晶须为增强材料复合而成。它与未经增强的陶瓷相比具有更高的强度和可靠性（如具有更大的断裂能），主要应用于高性能军事装备、宇航引擎、切削工具及耐磨的机械部件。目前看来用作增强纤维的碳化硅纤维和晶须是比较理想的选择。

高性能增强纤维复合材料用于高新技术作为结构材料使用，概括其优越性主要有四点：

1. 比强度和比刚度高。这是空间技术发展，对材料性能的迫切需要，不仅可以减轻飞行器的重量，而且可以飞得更快更高。

2. 高温性能好。可以在 1000°C 左右的高温下稳定有效地工作。
3. 抗疲劳和抗热震性良好。不仅可以使由于偶然事故发生突然破坏的危险性减到最小，而且可以防止由于热应力急剧增大而引起材料的破坏。
4. 使用寿命长。可以进行局部修补，这是单一材料不可能的。

§ 2—3—1 氧化铝纤维

把氧化铝制成纤维形态，就是氧化铝纤维材料。目前制备氧化铝纤维已有多种方法：如熔融抽丝法、溶液抽丝法、浸渍法等，但应用较多的是溶液抽丝法。已经能够制得的纤维品种主要有 α - Al_2O_3 单晶纤维、 $\text{Q-Al}_2\text{O}_3$ 短纤维、以及 γ - Al_2O_3 长纤维。

氧化铝纤维是为在金属基体复合材料和陶瓷基体复合材料中的应用而开发的。它可与熔融金属铸塑，制成航天工业、汽车工业等应用领域所需要的强度高、质量轻的元件。与其他增强纤维相比，氧化铝纤维突出的优点是具有极佳的抗化学腐蚀性和抗氧化性，尤其在高温条件下更为突出。但氧化铝纤维与硼纤维或碳化硅纤维相比，密度较高，抗张强度较低，这意味着用氧化铝纤维生产的零件较重。

值得引起重视的是 Al_2O_3 短纤维，还是超高温绝热材料，最高使用温度可达 1482~1650°C，制品形式有纸、毡、散装纤维、板材、真空成型制品等，有十分明显的省能效果。在当今世界能源紧张的形势下，特别得到工业发达国家的重视。

氧化铝纤维是无机纤维中研究较多的品种之一，研究工作大约已进行了 20 多年，其用途较多：

一、作为增强纤维。可用于金属、塑料、橡胶和陶瓷中。可以用于增强的金属基质有铝、镁、铜、铁、镍、钛以及各种合金。由于它不易与熔融金属反应，因此特别适于强化金属，使其复合材料具有在高温下比强度、比弹性率大；抗疲劳强度高；耐蚀性好等特点。 Al_2O_3 纤维用于增强塑料，有聚苯并咪唑、聚苯并噻唑、聚亚胺、环氧树脂等。其性能比用碳纤维和玻璃纤维都好。如当用 Al_2O_3 纤维以 60% 比例加入到环氧树脂中，制得的单向纤维强化树脂，其抗张强度比碳纤维和玻璃纤维都大；抗压强度高达 1.5 到 3 倍；弹性与碳纤维的差不多，是玻璃纤维的 2 倍多；另外还具有电绝缘性和电波的穿透性；外观无色透明等特点。因此还可以用于制雷达天线、制电子器材及娱乐用品等。

二、作耐火绝热材料。由于氧化铝纤维质轻、导热性低、热容小、热稳定性和机械稳定性高，可以制成各种板材、多用毡等产品，广泛应用于高温炉、电炉、原子反应堆等处。例如多用毡用于高温炉，间隙操作时可节能 20~50%，连续操作时可节能 40~70%，可见是非常理想的保温材料。另外，还可以制成耐高温和突然闪热的防护服布，耐火护墙板，以及能经受多次 1200°C 淬火的浇注材料等。

三、过滤材料。可以根据场合采用不同形态、不同直径的氧化铝纤维，

制成过滤片或过滤管，用于油水乳剂和油水混合液，甚至乳胶液等的分离，也可用于过滤除去固体颗粒。具有用起来柔软、操作成本低、效率高等特点。

四、催化剂载体。当用 Al_2O_3 纤维织成毡作铂催化剂载体时，可用于将汽车、摩托车等尾气中的 CO 转化成 CO_2 ，使对环境的污染降低到最低限。当作烃转化的催化剂载体时，可使催化剂寿命和活性大大提高。

其它，氧化铝纤维还可以作耐磨蚀材料；作 Na—S 电池填充电解质；作为酚醛泡沫塑料、聚尿烷或聚酯泡沫中的抑烟剂；在建筑中作涂敷、密封和铸型产品的组成，有耐热、防水、抗收缩、高强度的特性；以及应用于薄层色谱等等。

§ 2—3—2 碳化硅纤维

碳化硅纤维也是近期重视的无机纤维材料，尤其在资源综合利用中引起了极大的注意。碳化硅纤维在美国、日本、欧洲和原苏联都发展很快，这是因为碳化硅纤维的强度和韧性与硼纤维非常极近，但其原料和基体丝的价值低、生产率高，在产量足够高的情况下它的制造成本比硼纤维低得多。此外，碳化硅纤维的热稳定性又优于硼纤维，耐高温氧化性优于碳纤维。

碳化硅纤维的晶形、长短与制造过程有密切关系。碳化硅单丝可用于蒸汽沉积法生产，其直径可达 $140\ \mu\text{m}$ ，主要用于金属基体复合材料的开发；碳化硅长丝可通过聚碳硅烷纤维的热解制得，其直径约为 $15\ \mu\text{m}$ ，主要应用于陶瓷基体复合材料的开发；碳化硅晶须的生产有用稻壳热解工艺的，其典型的直径只有 $0.6\ \mu\text{m}$ ，可以用于金属基体复合材料，也可用于陶瓷基体复合材料。前者主要用于制造宇航领域中的高温元件，后者主要用于制造切削工具。目前碳化硅纤维的试制还有其它一些方法，要找到简单易行、降低成本的方法，还需付出艰苦的努力。碳化硅纤维总体上讲具有密度小、强度高、纤维直径小、导电性高、X—射线透过性强、热膨胀系数小、耐热性和耐药品性好等特点。

当前，碳化硅纤维多数还是做热塑性树脂的填充剂作复合材料，也有与金属或陶瓷一起做复合材料的。虽仍属开发研究阶段，但前景意义重大。这些复合材料主要用途有：

一、航天工业材料：碳化硅纤维复合树脂用做飞机的主体和机翼，重量会有明显的减轻；制成宇宙火箭，不仅重量轻、而且强度高、热膨胀系数大大减小；以及其它尖端材料。

二、由于该材料材质轻、强度高、耐热性能好，可以广泛应用于做赛艇、赛车、摩托车和轻快自行车材料，以及其它要求高的体育器材。

三、医疗用具：由于该材料的 X—射线透过性强、材质强度高，已被用于制做 X—光用机械、医疗用器皿和人造关节等材料。

四、由于该材料的优越性能，也被选用于地下电缆、输水管道、桥梁等土木工程中。

五、用于高科技领域有着诱人的前景。

§ 2—3—3 钛酸钾纤维

钛酸钾纤维已有三十多年的研究历史，它首先是由美国杜邦公司发明，一九五八年公开专利。日本从六十年代末开始进行钛酸钾纤维的研制，并开发了多种合成方法，如熔融法、水热法、助熔剂法等。工业化生产主要采用助熔剂法，即将碳酸钾、二氧化钛和钼酸钾助熔剂混合，加热至 1204℃ 生产出单长丝晶须，直径约 $0.2\mu\text{m}$ ，平均长度 $20\sim 30\mu\text{m}$ ，然后进一步加工而制得。

钛酸钾纤维的组成为 $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$ ， $n=2\sim 8$ 或更大，其中最常见的是“六钛酸钾” ($\text{K}_{20} \cdot 6\text{TiO}_2$)，是钛酸钾纤维中最稳定的化合物，纤维性能良好。纤维的形态主要是单晶纤维和短纤维，外观为白色的石棉状。主要特点是耐热（熔点 $1375\pm 15^\circ\text{C}$ ）、对红外线散射和反射率高、耐碱、耐酸。它对 30% 浓度的沸腾碱和 10% 的冷稀酸皆很稳定，对盐和有机溶剂也稳定。具有高的表面强度和高的弹性模数等。

钛酸钾纤维的应用，根据其结构和性能可以用于不同方面。如 $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$ ，当 $n>4$ 时，具有绝热性，强度大；当 $n<4$ 时，离子吸附性强、离子交换性能好。主要用途有：可以用作绝热材料和绝缘材料，是一种相当好的隔热纤维。这是因为它的直径只有 $0.1\sim 1.0$ 微米左右的结晶纤维，本身又具有对红外线很高的反射和散射性能，因此使它的隔热性能极好。比如，在 528°C ，其导热系数可低至 1.21×10^{-4} 卡/厘米·秒·度。再加之它与一般纤维比较具有成毡性较好的特性，因此更易于加工成各种制品，而用于空间技术；可以做热塑性塑料的填充剂，制成柔软性好、表面光泽度高、耐磨而平滑的产品；与金属、橡胶、树脂构成增强复合材料，多用做精密仪器部件和耐热性较高的各种机器零件；还可以制成隔膜材料、耐磨材料、催化剂载体、固体电解质、离子吸附材料和离子交换材料；此外，还由于纤维直径细，可以用于制做透过性良好的过滤器，食品或医药用过滤器，以及用于强化陶瓷、水泥、珐琅的添加材料等。

我国合成钛酸钾纤维的研究工作开始于八十年代初，目前主要工作仍然是探索更好的合成工艺路线以及应用研究。

第四节 高性能结构材料

所谓高性能结构材料是指在高温下仍具有高强度、高刚度、耐磨、耐腐蚀的材料。目前看来满足如此苛刻条件的材料，除前节所述的部分复合材料外，就是以氮化硅、碳化硅、氮化硼、氧化铝、氧化锆等为代表的工程结构陶瓷材料。

这里指的陶瓷有别于一般的瓷器，这类陶瓷相对于传统陶瓷称为新型陶瓷或精细陶瓷，是本世纪五十年代发展起来的一类新型材料，是仅次于金属和塑料的第三类材料。它区别于以天然原料烧结的传统陶瓷，是用精制的高纯天然原料或人工合成高纯化合物为原料，通过精密控制的制造加工工艺烧结，制得的结构精细、具有各种优良性能的陶瓷材料。

精细陶瓷的品种已经很多。精细陶瓷的分类方法也有多种。按组成可分为氧化物系和非氧化物系；按结晶形态可分为单晶、多晶、非晶；按形状可分为粉体、纤维、晶须、烧结体等；按功能可分为热功能、力学功能、化学功能、电磁功能、光功能等；按特性且结合用途可分为电子陶瓷、工程陶瓷、生物陶瓷三类。本节所述的高性能结构材料即指精细工程陶瓷，主要用作机械工程、冶金、化工用结构材料。而具有声、光、热、电、磁等特殊功能材料属电子陶瓷，在第五节电子信息材料中讲述。

不论是结构陶瓷还是功能陶瓷的性质，都是由它们的化学组成和材料内部的微结构所决定的。原料的不同性状和制造工艺的差别，都会得到不同的陶瓷性能。例如，化学组成同是 Al_2O_3 的烧结体，多孔质的隔热耐火砖，强度仅为 15MPa，切削工具用的硬质陶瓷则高达 700MPa。需要提醒注意的是，陶瓷材料的物性是由许多因素决定的，且它们又是互相制约的。在多数情况下不能单独地取某个特定因素作为判据来衡量其物性，要全面地考虑它们之间的相互影响、相互制约的关系方能得出正确的解释。因此，精细陶瓷的制造对原料的要求很高，所用原料需要通过人工精制或专门合成，对粉末的纯度、粒度、颗粒形状等都有严格要求，要尽可能达到超纯超细粉末。材料的微结构是指材料中的缺陷（包括缺陷种类、数量、形状、大小、分布）、晶粒大小、以及内部应力分布等，都必须在成型和烧结的过程中认真注意改善，或采用特殊成型、烧结、精密加工等技术来满足需要。

以氮化硅为代表的工程陶瓷具有许多特殊性能，尽管开发研究工作至今才有二十多年的历史，前景十分引人注目。与金属相比，质量较轻，制成的运动机件因质轻而有减小惯性的效果；当使用温度超过耐热合金的使用界限的高温范围（约 1000℃）时，仍能保持高强度，且化学稳定性好，如制成发动机可以提高气缸内的燃烧温度，提高热效率，大幅度降低燃料费用和能耗；因为比耐热合金硬度高、刚性大、耐磨、不发生塑性变形及热膨胀系数小，所以十分适用于制造精密机械。总之，由于具有耐高温、高强度、高硬度、抗腐蚀等优良性能，完全适宜于机械工程、冶金、化工用的结构材料，

以及其它特殊用途。

§ 2—4—1 氮化硅与碳化硅

氮化硅和碳化硅不仅微观结构相似，制法（表 2—2）和性能（表 2—3）也相似，而且用途（表 2—4）也接近，所以将其放在一起介绍。因为它们都具有特殊的高温强度、耐蚀性、耐磨性、足够的硬度和刚度、以及耐热冲击、高可靠性等特性，所以它俩都是工程结构陶瓷中较为引人注目的材料。

表 2 — 2 氮化硅及碳化硅的烧结法及其特点

烧结法	优点	缺点
常压烧结	可制成复杂形状，成本较低	烧成收缩大
热压烧结	产品致密，强度大	不能制造复杂形状
热等静压法	产品致密，可制成复杂形状	制法复杂
反应烧结	可制成复杂形状，烧成中不收缩	氮化硅：多孔、强度低：碳仆硅：残留 Si
CVD	产品致密，硬度大，高温强度大	只能制成薄膜形态，有方向性

表 2 — 3 氮化硅、碳化硅等的特性

	密度 (kg/m ³)	比热 (J/kg · K)	导热率 (W/m ³ · K)	热膨胀系数 (× 10 ³ /K)	弯曲强度 (Mpa)
					室温 1200 °C
氧化铝	3900	795.5	25.6	8.0	350150
氧化锆	6000	2.1	10.8	15001000	
氮化硅	3200	711.8	3.2	13001000	
碳化硅	3200	711.8	90.7	4.8	800600
赛隆	3200	628	20.9	2.7	500600

表 2 — 4 氮化硅、碳化硅的用途

机器或工具	零、部件	材 料
	转子叶片	Si ₃ N ₄ SiC
燃气涡轮机	定子叶片	Si ₃ N ₄ SiC
	涡轮壳体	Si ₃ N ₄ SiC
	燃烧器	Si ₃ N ₄ SiC

机器或工具	零、部件	材料	
柴油发动机	活塞	Si_3N_4	
	汽缸	Si_3N_4	
	气门	Si_3N_4	
	摇臂	Si_3N_4	
	副燃烧器	Si_3N_4	
	涡轮增压器	Si_3N_4	
	热型点火塞	Si_3N_4	SiC
	热型点火塞	Si_3N_4	SiC
压铸机	活塞	Si_3N_4	SiC
	液压缸	Si_3N_4	SiC
	压铸泵	Si_3N_4	SiC
钢铁工业用设备	热交换器	SiC	
	拔钢机镶入式园形凹模	Si_3N_4	
	连续铸钢机部件	Si_3N_4	
轴承	滚珠轴承	Si_3N_4	
刀具	切削用刀片	Si_3N_4	
	阀	Si_3N_4	
化工机械	泵	Si_3N_4	
	机械密封	SiC	
耐热夹具		Si_3N_4	SiC
	燃烧器	Si_3N_4	SiC
燃烧器及其它	高温风扇叶片	SiC	
	钓具	SiC	

氮化硅的致密烧结体硬度高，努普硬度约为 1700~2000 性极大，热压烧结的氮化硅加热到 800~1000℃后投入冷水中也不会破裂。目前除反应烧结和化学气相沉积法制造的产品外，氮化硅陶瓷的使用温度一般限于 1300℃以下，此一温度业已能满足汽车发动机的需要。由于氮化硅陶瓷强度高、耐磨、耐蚀、耐热冲击，正试图应用于制造更多种结构材料（见表 2—4）。此外，从节省能源角度来看，氮化硅具有比耐热合金更高的热效率。从资源的来源考虑，地球上蕴藏着极丰富的硅化合物 SiO_2 等及其空气中的大量氮，因此作为内燃机等高温结构用材引起研究者的极大兴趣。美国于 1971 年、联邦德国于 1974 年将其研究纳入国家开发计划，日本也于 1978 年开展了氮

化硅的全面研究，从而在世界范围内使氮化硅成为陶瓷发动机部件的主要候选材料之一。1982 年，日本试制陶瓷发动机应用于小轿车，燃烧室温度可提高至 1200℃，热效率增加 45%，燃料消耗减少 34%。我国在这方面的研究虽然起步较晚，但进展较快，1990 年已成功地试制出陶瓷质汽车用发动机往返于上海至北京之间。

碳化硅比氮化硅更能耐高温，即使在 1600℃下还能保持一定的强度，也是一种高温结构用的耐热材料。碳化硅的努普硬度为 2500~2700，杨氏模量亦极高，达 400GPa，都比氮化硅的数值高，显然在这些性能方面与氮化硅具有相似功能（见表 2—4）。碳化硅的导热率本来就很高，近来发现添加少量氧化铍常压烧结成的碳化硅的导热率能增至 270W/m²·K，高于金属铝的导热率，而且具有电绝缘性，因此，用作电子材料和高导热性结构材料，必将会更大的发展前景。但是碳化硅与氮化硅比较也有不足之处：其一是热膨胀率大于氮化硅，故其耐热冲击性稍逊于氮化硅；其二是比氮化硅脆，因此其使用场所受到一定的限制。

§ 2—4—2 氮化硼

氮化硼（BN）是最简单的硼氮高分子化合物，主要分六方和立方两种晶型。有良好的电绝缘性、导热性；能耐高温（至 2000℃），化学性质稳定，对几乎所有的熔融金属都呈化学惰性；耐化学腐蚀性，抗氧化能力甚强；在高温仍有良好的润滑性；有很强的中子吸收能力以及易于机械加工等许多优良性能。

氮化硼有低压型和高压型之别。立方氮化硼属于高压型，以超硬耐磨为特点。立方层状结构的氮化硼属于低压型，以耐温、绝缘性见长。因此六方氮化硼广泛地用作高压高频电及等离子弧的绝缘体，自动焊接耐高温支架的涂层，高频感应电炉的材料，半导体的固相掺杂材料，原子反应堆的结构材料，防止中子辐射的包装材料，雷达的传递窗，雷达天线的介质，火箭发动机的组成物等。利用其良好的润滑性能，用作高温润滑剂和多种浇铸模型的脱模剂。利用其耐火性，更多地用于制造耐高温熔融坩埚和其它制品。高压下合成的立方晶型氮化硼，硬度与金刚石相当，在 1500~1600℃高温中稳定性优于金刚石，可作超硬材料，适宜于地质勘探、石油钻探的钻头以及高速切削的工具；也可用作金属加工研磨材料，具有使加工表面温度低、部件表面缺陷少的特点。此外，加工制成的氮化硼纤维，属中模数的高功能纤维，是一种无机合成工程材料，可广泛使用于化学工业、纺织工业、宇航工业及其它有关工业部门。

§ 2—4—3 赛隆

赛隆（Sialon）是 1970 年前后研制成的以 Si—Al—O—N 为主的各类化合物所组成的新型结构材料，是具有氧化物和氮化物中间组成的一类材料的固熔体的统称。是典型的运用“化合物的复合化”方法而制得的新材料。其中有代表性的材料是由氮化硅——氮化铝——氧化铝——氧化硅系组成的

赛隆。

赛隆具有较好的加工性能，它比 Si_3N_4 易烧结，它可以用各种陶瓷成型方法，如挤压、压制、泥浆浇注成型，然后烧结成接近理论密度，甚至无压烧结也可得到致密陶瓷体。还可以通过改变组成调节其性质以适应不同需要。在机械等性能方面，赛隆保留了 Si_3N_4 的强度大、硬度高、耐热冲击性好等优良性质；而在韧性、化学稳定性和抗氧化性等优于 Si_3N_4 。

赛隆的原料太方便了，硅、铝、氧、氮是地球上蕴藏量最丰富的四种元素，相比之下，赛隆的原料来源丰富是其它高性能结构材料无法比拟的。它可以由硅、铝粉来氧化、氮化制得高纯材料；也可由氧化物 SiO_2 、 Al_2O_3 等还原氮化制得。还可从高岭土、稻壳等含硅、铝、氧的物质氮化制备。

赛隆的性能决定了它的用途，世界发达工业国家已大量用于切削工具、耐火材料、轴承及其它高温耐磨材料。用于切削刀具，热硬度比碳化钨和氧化铝都高，即使刀尖温度高于 1000°C 仍可高速切削。用于轴承，不仅可以直接烧结到所需工件尺寸，使研磨加工成本很低，而且耐磨性、硬度更好。其它用于汽车发动机零部件和其它高温场合效果也都很满意。

赛隆材料近年来在国外发展很快，不断有产品投入工业化实用。但在国内几乎才起步，委实需要引起国人注意。

第五节 电子信息材料

信息材料就是与信息的获取、传输、存储、显示及处理有关的材料。因为信息传递的媒介为电子（或电磁波），所以又称为电子材料。近年来信息传递的媒介又增加了光子，为今后研制更高密度与更高速度的器件展示了前景。

随着世界上第一台电子计算机的诞生，标志着世界科学技术进入了一个新时代，即电子信息时代。四十多年来的迅猛发展，使原先几间房子大的计算机，现在变成了姆指头大小。与此同时的微电子技术、激光技术、光纤技术、贮存技术等也取得了惊人的发展。尽管取得了如此之大的成绩，发展仍远没有停止。电子、信息技术的发展离不开其它工业的支持，它要求其它工业提供成千上万种的原辅材料，其中化工材料不论从数量上还是品种上都占有极为重要的地位。如集成电路生产过程中化工原材料就占到 70%左右。据报导美国电子化学品近年来以平均每年增长 14%的速度发展。由此电子信息工业与化学工业关系之密切显而易见。

根据国外统计，电子化工材料大致可分为十三大类。与无机精细化工产品相关的有：电器绝缘材料；强介电材料；压电体材料；半导体材料；敏感材料；发光与感光材料；磁性材料；固体电介质材料；激光材料；光纤材料；以及品种很多的电子用试剂和高纯物等。

这些材料大多数属精细陶瓷，精细陶瓷中的功能性陶瓷或电子陶瓷。功能陶瓷具有优异的电、声、光、热、磁等功能，已经在电子信息、航空、航天、能源等领域中得到不断地开发应用。

§ 2—5—1 绝缘材料

绝缘材料早期主要作为电子管材料、封装材料、电容器材料、电阻器基体。使用场合不同，对材料的要求不同，但总的对材料的要求不是很高。如具有六方层状结构的氮化硼（BN），则用于大功率晶体管的管座、管壳和散热片；单成分的钛酸钡（ BaTiO_3 ）和掺杂后的钛酸钡，则用于制备各种不同频率和要求的电容器。

近期绝缘材料的新用途是用作电子器件的基片材料（或称衬底材料），此时对材料的要求很高。

基片材料大部分是 Al_2O_3 ，也有 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ，正在开发高导热性的 SiC 和 AlN 。对于集成电路基片来说，最基本的要求是绝缘性和散热性，此外还要有足够的机械强度，与金属导体易于相匹配，不影响其它电子元件的性能及耐蚀性等。使用 Al_2O_3 基本上能满足上述要求。这是因为电子陶瓷氧化铝具有耐热性、坚硬性、电绝缘性、耐腐蚀性、导热性、透光性等特性，再加上表面光滑和易于进行精密加工，完全适用于集成电路基片，集成电路封装，以及超大规模集成电路封装等，从而成为支持电子信息科学发展的重要基础材料之一。只是目前超大规模集成电路的集成度向 1M 以上发

展时,才发现它的导热系数偏小,不利于高集成度集成电路的正常工作。高导热性 SiC 因添加微量 BeO[0.1~3.5% (重量)]而兼具高导热性和高电绝缘性。此外, SiC 基片的热膨胀系数接近于 Si, 因此有利于半导体制品性能和可靠性的提高,并能减少体积和减轻重量,所以很有希望成为 Al_2O_3 的升级换代产品。AlN 由于添加了氧化钇等组分,同时又改进了烧结方法,从而明显地提高了各项性能指标,所以应用价值有了很大提高。随着大规模集成电路集成度的增高而发热量增大,对绝缘材料的性能要求也愈益更严格,不仅要求基片具有高散热性,而且要求基片与元件的热膨胀率一致等。

由于超大规模集成电路的集成度越来越高,所以散热问题也就越来越突出,甚至成为继续提高集成度的关键。目前针对散热问题解决办法大体有四种:一是采用三维电路,而不是平面;二是将硅外延在金刚石一类的薄膜上,以此为基片,利用金刚石的导热性好,又是电的绝缘体,可以提高承受温度的能力;三是为提高基片的散热性能,开发导热率为常规氧化铝基片百倍以上的热管式多层电路基片;四是研制用砷化镓代替硅,因为砷化镓的工作电流小,发热量不易达到熔化温度。

§ 2—5—2 信息存储材料

随着电子信息技术的迅速发展,对信息记忆、存贮、记录的技术及其材料的要求相应提高。就以与计算机配套的信息存贮问题来说,计算机的内存贮和外存贮系统,以及用于档案、文献资料、图书管理、办公事务等各项情报管理工作中的存贮,都需要性能越来越高的新器件和新材料。从目前来看,现在仍以磁记录为主,这是因为磁记录器件能实时记录与重放,能多次重复使用,所以得到广泛应用。但是,磁记录器件正在朝着高记录密度、小型化、低速化、数字化的方向发展。目前磁记录器件的类型有磁带、磁盘(硬磁盘和软磁盘)、磁泡、磁卡等多种形式。以下主要介绍磁带、磁盘的主体材料——磁粉。

磁粉是一种粉状的单畴粒子的磁性材料。是磁记录介质的主体。它的质量高低,性能好坏,直接决定着磁记录介质的电磁性能指标及其记录特性。因此,人们对它提出了很高的要求:

- (1)比饱和磁化强度 (σ_s) 要高,以提高记录灵敏度,增加信号输出幅度;
- (2)要有适当的矫顽力 (H_c), 以提高磁记录介质的保存性;
- (3)粒子要均匀,结晶形状要好,以防止产生间隙损失和调制噪声;
- (4)要容易分散,以提高涂布质量;
- (5)填充密度要高,以保证介质获得较高的记录密度;
- (6)磁性时效要稳定等。

随着技术的进步,磁粉的品种不断增多,并且积累了相应的专门制造技术和工艺过程。

$\gamma - Fe_2O_3$ 磁粉是目前用量最大的磁粉,价廉、稳定性好。它是一种立

方晶系，反尖晶石型结构。粉末形状一般呈针形，长径 $0.25\sim 0.4\mu\text{m}$ 。广泛用于各种开盘式、盒式录音磁带和录像磁带、仪器磁带、计算机磁带和软、硬磁盘等。约占全部磁粉产量的 80% 以上。制造它的原料显然是非常丰富的。可以是废铁皮、硫酸亚铁、氯化亚铁等铁盐。制造方法有酸法、碱法、晶种法、滴加法等多种，其主要过程基本相同。只是为了突出或获得某项特性指标，才在制造过程和方法步骤上稍有不同。八十年代以来，为了提高 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的磁特性，开始了在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中掺杂其它金属离子，如钴、镍等的研究，即所谓改性的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉。另外，还开展了减少孔洞提高密实性的研究。

改性的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉是通过掺杂、吸附、渗透、包敷某些元素等方法，使 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性能得到改进的一种磁粉。广泛采用的改性方法是把钴离子包敷在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子外面，形成一层很薄的钴铁氧体膜，从而使 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性能得到明显改善和提高，简称为钴— $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉。它的性能可以与 CrO_2 磁粉相比美，而无 CrO_2 磁粉的弊病。广泛用于制造高档盒式录音带和各种盒式录像磁带、软磁盘和硬磁盘等各种磁记录器件。在产量上仅次于 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉。包钴的主要操作是把 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 分散在硫酸钴与硫酸亚铁的溶液 [$\text{Co}^{++}/\text{Fe}^{++}$ 为 0.5] 中，然后加入氢氧化钠，使之生成钴和铁的氢氧化物，溶液于 90°C 下搅拌 4 小时，这样在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子表面即生成钴—铁氧体结晶。包后的效果是，原矫顽力为 354 奥斯特的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ，经处理后，如含钴量为 7%，则矫顽力可达 900 奥斯特。可见效果之显著。

二氧化铬 (CrO_2) 磁粉，与 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉比较是一种高质量的磁粉。它是一种针状的正方晶系的金红石型结构。如果在制备的过程中适当添加一些诸如锑、铁、钨等元素，则制成的磁粉将具有更为突出的如下特点：粒子细、矫顽力 (H_c) 高、针形好、易分散、填充率高。这种磁粉非常适用于灵敏度高、频响广、高频好、色彩逼真、图象清晰的盒式录音磁带和录像磁带。但是，因为这种磁粉目前采用的两种生产方法，都要在高温高压下反应，易燃易爆、工艺复杂、毒性大、安全性差、磁粉粒子硬、对磁头磨损大，所以限制了它的广泛应用。我国现在还处于开发研制阶段。

金属磁粉，是纯铁及其合金 (Fe-Co , Fe-Ni 等) 磁粉的通称。其结构为针状、体心立方型，七十年代制出了长度为 $0.2\mu\text{m}$ ，直径为 $0.02\mu\text{m}$ 的铁粉。是一种新型磁粉。金属磁粉都具有矫顽力 (H_c) 高、比饱和磁化强度 (σ_s) 高、粒子细、比表面积大、填充密度高等一系列突出特点。原来存在的稳定性差、易氧化燃烧、易发生化学腐蚀等缺点，经过采用一系列钝化技术已基本解决。金属磁粉已越来越广泛地应用于以 8mm 盒式录像磁带和数字录音磁带为代表的新一代磁记录器件中。产量在逐年增加。

钡铁氧体 ($\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) 磁粉，结晶形态是六角晶系片状结构。八十年

代制出了平均直径 $0.1\mu\text{m}$ ，厚 $0.01\mu\text{m}$ 的盘状粉末。这种磁粉专用于垂直磁记录器件，其记录性能比纵向记录高的多，因此在新型微型软磁盘、磁卡片中得到广泛应用。

其它，有性能优异的、用于特殊场合的氮化铁 (Fe_4N) 磁粉；有同样用于磁记录的 Co—Cr 、 Co—Ni—Cr 等溅射连续膜，以及 Co—Cr/Ni—Fe 垂直记录双层膜等等。目前，最新最高级的磁存贮器要算磁光盘，是现今最高密度、最大容量信息存贮器，是名符其实的海量存贮。

§ 2—5—3 敏感材料

所谓敏感材料，是指能将各种物理的或化学的非电参量转换成电参量的功能材料。用敏感材料制成的传感器具有信息感受、交换和传递的功能，可分别应用于热敏、气敏、湿敏、压敏、声敏以及色敏等不同领域。

敏感材料是当前最活跃的无机功能材料，各种传感器的开发应用具有重要意义，对遥感技术、自动控制技术、化工检测、防爆、防火、防毒、防止缺氧以及家庭生活现代化等都有直接的关系。

我国在这方面，是电子功能材料工业中最薄弱的一项环节，一般产品只相当国外六十年代的水平。由于敏感材料及其做成的元件，制造工艺简单，造价低，所具功能特殊，因此，广泛而深入的进行开发研究，尽快赶上世界先进水平，意义深远。

1. 热敏材料

这类材料的某些性能是随温度的变化而改变。目前可以分为两大类型：一类是材料的电阻值随着温度的变化而变化；另一类是材料两端产生的电压值随温度的变化而变化。

第一种类型，就是所谓的热敏电阻材料，又可分为三种情况：

(1) 材料所具有的电阻值随温度的上升而减少的特性，即具有负温度系数，称为 NTC 热敏电阻。

NTC 热敏电阻是研究最早、生产最成熟、应用最广泛的热敏材料之一。这类热敏材料大都是用锰、钴、镍、铁等过渡金属氧化物按一定配比混合，采用陶瓷工艺制备而成，温度系数通常在 $-1\sim-6\%$ 左右。按使用温度区间可分为常温 ($-60\sim 300^\circ\text{C}$)、中温 ($300\sim 600^\circ\text{C}$) 及高温 (大于 600°C) 三种类型。例如适用于常温情况下的这类材料是很多的，但大多数都是含锰二元或多元尖晶石型氧化物，它们有 MnO—CoO—O_2 系、 MnO—NiO—O_2 系、 MnO—FeO—O_2 系及 MnO—CuO—O_2 系等。适用于中温以上的有 Mn—Co—Ni—Al—Cr—O 系、 Zr—Y—O 系、 Al—Mg—Fe—O 系及 Ni—Ti—O 系等。

NTC 热敏电阻可广泛用于测温、控温、稳压、温度补偿及延迟等电路和设备中，由于其具有灵敏度高、时间常数小、寿命长、可靠性高和价格便宜等优点，因而深受使用者欢迎。在工业、农业、轻工业以及国防、科研等方面均有广泛的用途。表 2—5 列出了一部份应用实例，从表中不难看出 NTC 热敏电阻材料具有相当高的应用价值。

(2)材料所具有的电阻值随温度的上升而增大的特性，即具有正温度系数，称为 PTC 热敏电阻。典型的 PTC 热敏材料系列有 BaTiO₃、以 BaTiO₃ 为基础的 (Ba、Sr、Pb) TiO₃ 固溶体、氧化钒为基的以及氧化镍为基的多元材料等。其中以 BaTiO₃ 材料最具代表性，它一方面是当前研究得最成熟，实用范围最宽的 PTC 热敏材料；另一方面对它的 PTC 理论的研究至今仍然十分活跃，新的实验现象不断发现，新的观点不断提出。

表 2 — 5 NTC 热敏电阻用途分类表	
行业	用 途
工业	测控温系统，制冷设备，液面、液温测量，汽车水温、引擎
	温度测量，办公机器如复印机、打印机等的温度补偿，纺织厂、仓库的温湿度控制
农业	暖房测控温，养鱼、海水测温，温室栽培、粮库测控温
轻工	空调、电冰箱、电烤箱、灶具、美容器具、开水器、烘干机等
医疗	体温表、表皮测温、直肠检查、医疗设备的测控
科研	气象研究、海潮研究、人造卫星、流量流速检测，温湿度
	控制，真空测量
电子产品	电视机、收录机、通讯设备、电子仪器中的补偿与时间延迟

BaTiO₃ 陶瓷是一种典型的铁电材料，常温电阻率大于 10¹² Ω cm，相对介电系数高于 10₄。若在纯净的 BaTiO₃ 陶瓷中加入微量的稀土元素，其常温电阻率可下降到 10⁻²~10⁴ Ω cm。若温度超过材料的居里温度，则电阻率在几十度的温度范围内能增大 3~10 个数量级，即产生 PTC 效应。已知纯 BaTiO₃ 陶瓷的居里温度是 120℃，纯 SrTiO₃ 的居里温度是-250℃，纯 PbTiO₃ 的居里温度为 490℃，可见通过其配料就可以改变 PTC 材料的居里温度，以供不同情况的需要。

PTC 材料具有以下三种主要特性，利用其不同的特性可以有不同的用途。电阻——温度特性

图 2-1 电阻—温度特性

图 2-2 电流—时间特性

图 2-3 电流—电压特性

当温度达到居里温度 T_b 时，材料电阻随温度增加而急剧增加，见图 2—1。利用这一特性，可以进行温度控制、过热保护、温度传感、温度补偿和

恒温检测、马达启动器及高温发热体等。

ii) 电流——时间特性：

当 PTC 元件两端加上额定工作电压时，流过元件的电流 I 与时间 t 的关系。在电流达到极值时，而使材料自热升温，达到居里温度，电阻值急速增加，电流下降到某一定值，见图 2—2。利用这一特性，可用于彩电自动消磁、马达启动、继电器延时、路灯自动亮灭装置等。

iii) 电流——电压特性：

是指在室温下的静止空气中试样两端的电压与其稳态电流之间的关系。当电压达到某一值 U_b 时，材料自热升温而达到居里温度，电阻率剧增导致电流下降，并趋于一稳定值，见图 2—3。利用这一特性，可应用于过电流保护、恒温发热，以及恒流、恒压等方面的应用。

PTC 热敏电阻是七十年代后期在发达国家出现的新型电器元件，由于它所特有的 PTC 特性，所以越来越受到更多国家的广泛重视。并且在家电、机电、汽车、医疗器械、煤矿、石油、化工等众多领域中不断开发出新的应用。我国从八十年代开始也逐步掌握了这方面的技术，首先生产的 PTC 产品是彩电消磁电阻器，随之在电驱蚊器、节电保温盘、电冰箱启动器、电机保护、线路补偿等方面得到了广泛的应用。近几年在恒温发热领域，不断开发出以 PTC 材料为发热源进行的加热、保温、控温的新产品。它们是 PTC 电暖器、PTC 洗手烘干机、PTC 卷发器、PTC 电烙铁、PTC 理疗器械、PTC 汽油车低温冷启动器等。这些产品已进入了千家万户及各工业领域，深受各方面用户的欢迎。

(3) 材料所具有的电阻值随温度的升高而下降，当在某一温度下电阻值猛烈减小（减小达 2~4 个数量级）的特性，即具有临界温度特性，称为 CTR 热敏电阻。这种材料是 V_2O_5 与钡、硅、磷等的氧化物混合后，在含有 H_2 、 CO_2 混合气体的弱还原气氛中烧结而成。居里点（转变点）的温度可以通过添加锗、镍、钨、锰等元素来移动。利用这类热敏电阻可以制成固态无触点开关，广泛用于温度自动控制，过热保护及致冷设备中。

第二种类型，是所谓的热释电材料，其主要特点是，材料随着温度的变化会引起材料内部介质的极化。即加热该材料，材料的两端会产生数量相等符号相反的电荷；如果将其冷却，电荷的极性与加热时恰好相反。材料的这种性质称为热释电性。这种热释电效应是由于材料的晶体中存在着自发极化所引起的。自发极化与感应极化不同，它不是由外电场作用而发生的，而是由于材料本身的结构在某个方向上正、负电荷重心不重合而固有的。

热释电材料对温度十分敏感。例如，有一种热释电材料，当环境温度变化 1°C 时，则在 1 平方厘米的热释电瓷片的两端即可产生 300 伏的电位差。由此可见这种材料的敏感程度。现在的电压测量技术完全可以测量微伏级的讯号，所以利用这样的敏感元件，就能测得 $10^{-5}\sim 10^{-6}^\circ\text{C}$ 的温度变化。另外，用热释电材料制成测温元件与普通的热电偶元件比较，热电偶要用两种材

料，而它只要一种材料即可制成测温元件，因此体积小。

具有热释电效应的材料有上千种，但目前能应用的仅十几种，其中纯属无机材料的有锆钛酸铅镧 $[(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3]$ 等，这是近年来才发展起来的透明陶瓷材料，工作温度可高达 240°C 。热释电材料除用于测量温度外，当受到激光或红外线辐照时，热释电体可以很灵敏地测量出辐照剂量，所以又可以制成各种红外探测器件。若制做成可以大面积接受讯号的热摄像管，在国防等方面将更具有特殊的用途。

2. 气敏材料

气敏半导体材料则是由对气体敏感的感觉材料做成的，它与相应的电子线路则可组成“电子鼻”。不仅能区分不同的气体，而且可以指示浓度。例如在 ZrO_2 中固溶 CaO 、 MgO 、 Y_2O_3 等而得到的氧化锆材料，这种材料的晶格中产生了缺陷，有利于氧离子在其中的移动；同时这种材料又具有多孔性，使气体容易渗透进去，因此可以用来制成测定氧分压的氧传感器。这种传感器响应速度快，电动势稳定，可测定氧分压范围宽，且耐高温，现已大量用于汽车排气和炼钢过程中氧的检测。除了氧化锆用于 O_2 的传感器外，氧化钛系亦可制成 O_2 的传感器。其它气体传感器可使用氧化锡、氧化锌、氧化镍、氧化铬、氧化钒、氧化铁、氧化钨等多种材料，用于检测 H_2 、 CO 、 NO_x 、烃等。例如 SnO_2 、 ZnO 等半导体材料，在通常的气体介质中吸附氧气，电阻变大，而一旦接触丙烷气、氢气等可燃性气体时，与吸附的氧气发生反应，使电阻变小，因此通过电阻的变化可能检查可燃性气体是否泄漏。

利用气敏材料制成的敏感元件，近几十年来在国内外已有了很大发展。其检测灵敏度通常为百万分之一的量级，个别甚至可达十亿分之一的量级。远远超过了动物的嗅觉感知度，故有“电子鼻”之称。已经在石油、化工、煤矿、汽车制造、电子、发电等工业部门以及环境监测、住宅有害气体报警、国防等部门进入了实用化阶段。不过，这一类气敏元件也还存在着明显的缺陷，主要体现在选择性、稳定性、一致性等方面。将有待基础理论研究工作的深入来解决。

3. 湿敏材料

这是一类材料的电阻值具有随着所处环境的湿度变化而变化的特性，称为湿敏电阻。它能将湿度的变化转换成电信号，所以又叫湿度传感器。有了它就可以实现湿度的自动指示、自动记录、自动控制与调节。自六十年代后期以来，湿敏材料发展迅速，目前已经品种、系列型号繁多。简单说来有早期的氧化物涂覆膜型、后来的多孔烧结体型、厚膜型、玻璃—陶瓷复合体型等。

所谓涂覆膜型，就是这类湿敏电阻是由感湿粉料经调浆、涂覆、干燥而成。可用的粉料有： Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、 Sb_2O_3 、 TiO_2 、 SnO_2 、 ZnO 、 CoO 、 CuO 、 Cu_2O 或这些粉料的混合物或再添加一些碱金属氧化物，以提高其

湿度敏感性。其中比较典型、性能较好的乃是 Fe_3O_4 为粉料的感湿元件。

所谓烧结体型，就是这类湿敏电阻的感湿体是通过典型的陶瓷工艺制成的，通常都制成气孔率达 25~40% 的多孔性陶瓷，以增加自由表面，强化其感湿作用。属这类的有 $\text{Si}-\text{Na}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ 系、 $\text{ZnO}-\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ 系、 $\text{MgCr}_2\text{O}_4-\text{TiO}_2$ 系等。

所谓厚膜型，实质上与涂覆型差不多，它是通过印刷感湿膜厚约 $50\text{ }\mu\text{m}$ 后自然干燥，再烧结而成。气孔率也较大。这类材料有 MnWO_4 、 NiWO_4 、 ZnCr_2O_4 、 MgCr_2O_4 等。

所有这些材料都富含开口气孔，易于吸附水蒸汽，其导电率随水份吸附的多少而变化，因此可以用来检测湿份。其中铬酸镁和氧化钛的混合物，将它们涂敷在带有钎电极的陶瓷板上做成的感湿元件，它能从高湿度一直测量到小于 1% 的低湿度，是一种很理想的感湿材料，是近来才发现的。

利用湿敏材料制成的湿度传感器，可以实现在一个主控中心直接显示出分散在各处的粮仓、坑道、弹药库、气象站等不同部位之湿度，并作出定时记录，或通过自动装置加以控制调节，这是非电测湿装置难于完成的。特别是对边远山区、危难地段及高空云层的气象探测更是如此。所以湿敏材料的进一步改善和提高质量、简化结构，降低成本是很有意义的。

4. 压敏材料

这是一类电阻值随加于其上电压不同而显著变化的非欧姆性电阻材料。具有这种特殊非线性特性的材料包括硅、锗等单晶半导体，以及 SiC 、 TiO_2 、 BeTiO_3 、 SrTiO_3 、 ZnO 等。其中以 ZnO 压敏材料的特性最佳，它的配料组成因对产品性能参数要求不同而异。目前，在生产中广泛使用的典型组分之一为： $(100-x)\text{ZnO}+x(\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Sb}_2\text{O}_3+\text{Co}_2\text{O}_3+\text{MnO}+\text{Cr}_2\text{O}_3)$ 当然主要成分都是 ZnO ，其它则为少量添加剂。自从 1968 年发现在 ZnO 中添加 Bi_2O_3 制成的材料呈现明显的压敏电阻特性以来，开发了大量的属于氧化锌系的优良压敏电阻材料，并且广泛应用于家庭生活、工业、通信、防火等许多方面。据有关文献统计，二十多年来，所开发的产品品种不胜枚举，超小型的尺寸不到 1mm^2 ，巨型的单个重达数公斤；通流容量小的仅有几安培，大的达 10 万安培以上；浪涌吸收能量小的焦耳级，大的高达几百千焦；工作电压从几伏到几十万伏都有，真是琳琅满目，应有尽有。

以 ZnO 为主体的压敏电阻器，由于它具有优良的非线性、强耐浪涌能力、能在宽阔的范围内调变压敏电压等优越性能。因此在电力、通讯、交通、工业保护、消费电子学及军事电子学等领域得到了广泛应用。除了主要应用于过电压保护和稳压方面外，还可以用作某些机械量的稳定元件，某些电参数的调节元件、控制元件、变频元件、耦合元件等。表 2—6 列出了 ZnO 压敏电阻的应用实例。

§ 2—5—4 压电材料

压电材料自从 $\text{PbTiO}_3\text{—PbZrO}_3$ (PZT) 系陶瓷压电体发现以来, 该材料发展极为迅速, 而且应用面很广, 能应用在超声、水声、电声、电光、通讯等许多方面。目前日、美、西欧的每个家庭、个人每天都要使用压电材料制成的电子元件。

表 2 — 6 ZnO 压敏电阻的应用实例

应用领域	用 途
家用、民用电器	煤油炉、燃油锅炉、空调机、冷藏室、电视机、电视机共用天线、自动售货机、煤气漏泄报警器、医疗器械。
器具	电磁开闭机、电磁离合器、制动器、接近开关、电铃、煤气隔断器、温度继电器、滤波器、机器开闭器。
工业机器	半导体电力转换装置、电动机控制器、继电器控制盘、阀开闭控制装置、数控机床。
通讯、防火	交通信号机、信号机监视装置、电话交换器、集中检测装置、防火开关、火灾报警系统、压力传感器、避雷器。

压电材料主要分为两大类型：一类是用人工培育的方法生长出来的许多压电单晶体, 如水晶、铌酸锂、锆酸锂、镓酸锂、锆酸铋等；另一类是人工方法研制成的具有压电性能的陶瓷材料, 也称压电陶瓷, 品种很多, 研究和应用得比较多的有钛酸钡、锆钛酸铅、铌酸盐三大系列。使用时, 根据不同的要求选择不同的配方, 经混料、成型、烧结等几道工序, 得到样品, 再经适当加工, 极化后, 成为压电陶瓷；最后装上电极, 配上电子线路, 制成压电传感器成品。属于单晶的压电晶体还有水溶性压电晶体, 它们的共同特点是易于受潮, 机械强度低, 电阻也较低, 但是压电灵敏度较高, 如酒石酸钾钠、磷酸二氢钾、磷酸二氢铵、砷酸二氢钾、砷酸二氢铵等。目前, 国内外压电传感器中应用最普遍的是各类压电陶瓷和压电单晶中的石英晶体；铌酸锂、锆酸铋等晶体亦被用于某些特殊压电传感器中。压电陶瓷（如锆钛酸铅、钛酸钡等）虽便宜, 但因传播损耗太大, 所以只能在较低的频率条件下 (<100 兆赫) 使用, 如大量用于压电点火元件、压电蜂鸣器、压电变压器等。利用材料的压电特性, 还可以做成振荡器、滤波器、以及电能与机械能之间的换能元件。

压电体材料还可以转变成光学功能材料, 例如 PZT 压电陶瓷中的 Pb 被 La 部分置换而成的 PLZT 陶瓷, 在保留强介电性的同时, 还可透过可见光和红外光, 与具有电光效应的传统电气光学结晶相比, 其电光常数大得多。因 PLZT 是陶瓷, 外加电场后, 其介电畴各向异性的取向, 有的一致, 有的无序, 因而显现光散射效应。此外, PLZT 被光照射时发生颜色变化, 即显出光致变色效应。正在研究将 PLZT 应用于光存储元件、图象显示存储装置、光调制

元件、光闸、光阀等光信息处理功能元件。

第六节 涂料和颜料

涂料是一类用途广泛的化工材料，涂布于物体表面可以赋予物体以保护、美化或其它预期的效果。例如在导电的铜线上涂布薄绝缘层而制成漆包线，使其既能导电，而又能彼此绝缘，是电机产生的前提。涂料还有具有特定功能的所谓特种涂料，它们可以满足当今科技发展提出的特殊要求。特种涂料的制造除了涉及一般的涂料技术以外，还与光学、声学、热学、力学、电学、磁学、生物学、晶体结构等许多学科有关，是发展中的边缘技术。特种涂料可以为尖端技术提供必要的材料。因此，特种涂料的发展水平可以代表一个国家的经济技术和军事科学水平以及现代化程度。

无机涂料是涂料工业中最重要的组成部分。一般说来，以水溶液无机聚合物为粘结剂的涂料就叫做无机涂料。在世界范围内，无机涂料占建筑涂料总量的40%左右。尽管有机高分子建筑涂料具有粘结强度高、装饰性和韧性好等优点；但从防燃性、耐酸碱腐蚀性、低温成膜性及节约能源、防污染方面看，无机涂料具有有机涂料无法达到的性能。现代建筑向高层化发展，对涂装材料又提出了防火、隔热、耐久、抗粉化、无毒、无污染及施工方便等特殊要求，大大促进了无机建筑涂料的进一步发展。无机高分子涂料，主要有碱金属硅酸盐系、磷酸盐系和水泥系等。其中碱金属硅酸盐系产量大、成本低，是目前无机涂料中产量最大的一种。无机涂料还可以涂覆在金属、陶瓷以及特殊石棉水泥板材上。除可以得到各种不同需要的色彩外，还能起到保护被涂物不受腐蚀的效果，以利延长材料的使用寿命等。人们对无机涂料的要求也会越来越高，今后将趋于向高装饰性、高耐久性及高性能涂料的方向发展。

无机涂料一般由三部分组成：(1)无机粘结剂，是构成涂料的基础。它决定了涂料的基本特性，能使涂料牢固附着于被涂物面上形成连续薄膜，俗称涂膜。较广泛使用的有碱金属硅酸盐、金属的酸式磷酸盐和硅溶胶等，应根据对涂料性能的要求选择合适的粘结剂。(2)颜料和填料。本身不能单独成膜，主要用于着色和改善涂膜性能，增强涂膜的保护、装饰和防锈作用；亦可降低涂料的成本，对涂膜外观、硬度、强度和操作性能都有影响。所以不同种类、粒径、配合比例等的选择是很重要的。(3)辅助添加剂，如固化剂、催化剂、流平剂、防结皮剂、增塑剂、抗静电剂、紫外光吸收剂、热稳定剂等。一般说来，这些物质不能单独成膜，但在成膜基料形成涂膜的过程中起着重要作用。

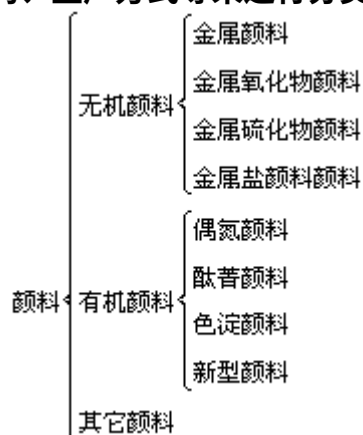
近些年来，由于我国建筑工业的兴起，开发的建筑涂料有：JH80—1 硅酸钾外墙涂料、JH80—2 硅溶胶内、外墙涂料、KS82 硅溶胶外墙涂料、106 硅酸钠内墙涂料、酸改性水玻璃内墙涂料等品种。另外，开发了用于桥梁、石油钻井平台、石油贮槽、造船以及海洋钢结构方面的无机富锌底漆，以及适于涂覆陶瓷、玻璃、水泥制品、塑料、木材等表面上的新型陶瓷涂覆剂等。

今后无机涂料的发展仍然有很大前景。

颜料是具有颜色的粉状物料，用于涂料能使物体呈现出各种颜色。颜料与染料不同，颜料在特定的溶剂中不溶解，因此颜料与油脂或树脂等调合后涂刷在物体表面，不仅能遮盖原来的物面，而且赋予鲜艳的色彩。更重要的是能阻止日光、空气等环境中有害成分对物面的破坏，防止锈蚀、霉烂、延长器物的使用寿命。

使用颜料最多的是涂料工业，用来调制各类色漆、磁漆、底漆和防锈漆。其次，颜料多用于油墨工业、塑料工业、轻工业、建筑材料工业、文教用品等。

颜料的品种很多，颜料至今还没有统一的分类方法。目前可以按用途或来源、组成、功能、结构、生产方式等来进行分类。若按组成来分类是：



颜料的表面处理技术是近代颜料生产的新技术。对颜料的颗粒表面进行某种表面处理，可以显著改变颜料的表面特性，使之更加符合用户的要求。一般情况，经过表面处理的颜料，应用于涂料中可以改善颜料的分散性能，改变在分散过程中的流变状态，提高颜料的耐候性、耐光性、耐化学反应性等。

应用于塑料中可以改善加工性能、耐光性、以及提高机械强度等性能。因此这项工艺已经成为颜料生产过程中的重要工序。颜料表面处理现已名目繁多，扼要地可归纳为四种。一、应用化学吸附或建立氢键的方法在颜料表面进行吸附处理；二、利用颜料具有可交换的离子进行离子交换处理；三、利用颜料表面的氢氧基可与某种基团进行共价键反应的特点，进行形成共价键的表面处理；四、利用颜料表面吸附高分子聚合物形成包膜层的表面处理。

在世界或我国的颜料总产量中，无机颜料占有绝对的优势，有机颜料所占比重是很小的，一般仅约占 2~4%。据不完全统计，目前全世界无机颜料年产量约 400 多万吨，有机颜料约 15 万吨。1986 年我国无机颜料年产量 35 万吨，有机颜料仅有 7000 多吨。

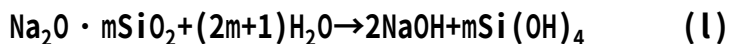
颜料目前仍然是一个很活跃的行业，纵观其发展趋势有四个方面：一、高性能化，主要表现在颗粒微细化，表面处理化，以及开发透明颜料、发光颜料、萤光颜料等。二、无毒无害化，这是为了适应世界各国的环保立法、劳动保护法规、卫生标准日趋严格而必须的。三、应用范围扩大化，这是为了满足高新技术产业和新材料工业发展的需要，使颜料向多功能方向发展。四、廉价化，这是不言而喻的，人人欢喜的方向。

§ 2—6—1 无机硅酸盐及硅溶胶涂料

碱金属硅酸盐 ($M_2O \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$) 水溶液，又称为水玻璃，是最有普遍性的无机涂料粘结剂，根据 M 的种类 (Na、K、Li) 和 m 值的不同而有很多种。其中硅酸钾的行为与硅酸钠基本相同，涂膜的结合力很强，但耐水性差；硅酸锂耐水性优秀，但密着性稍差。一般情况下，由于硅酸锂价贵，很少使用。使用最多的，来源最容易、最价廉的是硅酸钠。但也有使用硅酸钾或硅酸钠、钾混合物的。即使是同一品种，其模数 m 的大小不同也会影响粘结性和耐水性。如钠水玻璃，模数 m 为 4~5.5 时，耐水性能最好，而模数为 3.2 时粘结强度则最高。

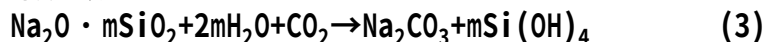
由于粘结剂对涂料的性能影响最大，决定涂料的最终使用性能，因此，对液体水玻璃的品种、模数、浓度必须进行优选。从经济角度考虑，钠水玻璃应是最有意义的。关于成膜机理，目前说法颇多，尚未结论，现介绍其中较易接受的一种。

液体钠水玻璃不同于一般的无机盐水溶液，它是具有一定聚合度硅酸的胶体溶液：



其中聚合度 n 不等于模数 m，一般 $n > m$ ，而且随着模数 m 的增加，而 n 更快地增加。

当钠水玻璃涂布于建筑物表面之后，一方面会与空气中的二氧化碳发生反应，有硅酸生成：



另一方面，由于硅酸具有自聚合的特性，再加之水分的不断蒸发，最后就可能聚合成更大的 “ $\begin{array}{c} | \\ -Si-O-Si- \\ | \end{array}$ ” 涂膜。这种涂膜的结构和性能还与涂料的配方有关，更决定于涂膜形成过程中的酸碱程度。是一种较为复杂的物理、化学过程，目前还不太清楚。

根据上述机理，钠仍以离子的形式分散在涂膜之中。当涂膜遇水后，由于钠离子是易溶的，所以整个涂膜也就易于在水中离解。这就是涂膜的不耐水性，也是钠水玻璃为粘结剂的建筑涂料的最大缺点。为了克服这个致命弱点，其方法就是通常所说的“水玻璃涂料的固化技术”。即采用添加固化剂的方法来促进涂膜固化，并最大限度地降低涂膜遇水发生离解。

可供选择的固化剂品种是较多的（见表 2—7），可以是单组分，也可以事先进行复配。由于涂料是多组分的，这就又给固化剂的品种选择和用量带来更大的难度。固化技术现已成为无机硅酸盐涂料的关键技术，是生产厂家的保密重点。笔者为此也做了大量工作。所用固化剂品种已超出了表 2—7

表 2 — 7 硅酸盐粘结剂及其固化剂

硅酸盐 耐水性 $Li > K > Na$ 粘结性 $Na > K > Li$		固 化 剂
硅酸锂	$Li_2O \cdot nSiO_2$	金属粉末：Zn 金属氧化物：MgO、CaO、ZnO、SrO、 Al_2O_3 金属氢氧化物：Ca (OH) ₂ 、Zn (OH) ₂ 、 Al (OH) ₃ 、Mg (OH) ₂ 氟硅酸盐：Na ₂ SiF ₆ 、K ₂ SiF ₆
硅酸钠	$Na_2O \cdot nSiO_2$	硅化物：CaO · SiO ₂ 、FeSi、 $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 磷酸盐：AlPO ₄ 、Al (H ₂ PO ₄) ₃ 、Al ₂ (PO ₃) ₃ 、ZnO · P ₂ O ₅ 、Mg (H ₂ PO ₄) ₂
硅酸钾	$K_2O \cdot nSiO_2$	无机酸：H ₃ PO ₄ 、H ₃ BO ₃ 硼酸盐：KBO ₂ 、CaB ₄ O ₇
硅酸四铵	$(R_4N)_2O \cdot nSiO_2$	有机化合物：OHC — CHO、 $\begin{array}{c} CH_2 \\ \\ CH_2 - O \end{array} \quad C=O$

的范围。此外，对填料、颜料及其它辅助添加剂的选择和用量，也是不能忽视的因素。制备的工艺过程和操作条件的控制显然同样是很重要的。今后还有许多待研究的课题需要我们努力去探索。

硅溶胶涂料的成膜物质是粒径为 1~10 毫微米的多聚硅酸高分散体系，俗称胶体二氧化硅。这种颗粒超细的胶体二氧化硅渗透力极强，又能与水泥一类碱性底材在养护期内析出的 CaO、Ca (OH)₂ 等发生配位反应，因此能防止返碱白花现象。以硅溶胶为粘结剂的涂料特点是：最低成膜温度较低，室温下干燥即可得到耐水性涂膜；若高温加热，水分蒸发，则形成更牢固的硅烷结构，使密着力和硬度提高，不发生再溶解现象；涂层表面细密、不产生静电、尘埃难于粘附、抗污能力高、耐水性能好；而且被涂物底材不需要特殊处理。最大不足之处是成膜过程体积收缩较大，易出现龟裂等不良现象。因此，防止龟裂是关键。目前解决的办法有添加有机高分子成膜物质，如硅溶胶——丙烯酸乳液复合涂料。还有添加纤维状、片状填料来提高涂层强度和防止龟裂。由于现阶段我国硅溶胶的生产成本还偏高，所以在很大程度上

影响了硅溶胶涂料作为建筑涂料的推广和应用。

无机富锌底漆也是以硅酸盐为粘结剂的涂料，涂膜的耐水性、耐候性等性能依碱金属种类、水玻璃模数而变化。用水溶性硅酸锂为粘结剂，可以制成以水为溶剂的自固化型的富锌底漆，用于海上工程、造船、桥梁、石油、化工等，可以取得很好的效果。这种涂料除作为所谓的重防腐涂料外，还可以作耐高温、耐烧蚀、抗氧化、抗紫外线和抗高能辐射的涂料。

§ 2—6—2 磷酸盐系无机涂料

磷酸盐系涂料是无机涂料中的重要品种之一。是以水溶性铝、镁、锌和钙的磷酸二氢盐为粘结剂，配入所需填料，骨料及颜料调配而成。根据所含金属不同其性能亦不同，一般认为：

强度： $Al > Mg > Ca, Zn, Cu > Ba$ ；

耐水性： $Ca, Zn > Mg > Al > Fe, Cu, Mn$ ；

粘结性： $Al > Mg > Ca > Cu > Fe > Zn$ 。

M/P 的原子比（M 指金属），对涂料的贮存稳定性、与底材的附着性、耐水性、耐候性等都有直接影响。一般维持 0.25~1 较好；低于 0.25，则涂膜固化不完全；高于 1，则得不到均匀的固化物，降低溶液的稳定性。因此，研制磷酸盐无机涂料时，对原子比的选择是很重要的。除此以外，固化剂的选择和配比也直接影响到涂料的性能。用天然矿物铝氧尖晶石型复合氧化物和各种金属氧化物烧成的合成复合氧化物和氟硅化物，作为磷酸盐的固化剂，所得的涂膜对石棉、水泥板、灰浆墙面等建筑物和铁、铝等金属，表面附着性优良，耐候性和耐水性优良。可用作磷酸盐系涂料的固化剂有如表 2—8 所示。

近年来，由于较好地突破了磷酸盐涂料的耐水、耐温等技术关键，因此，酸式金属磷酸盐无机涂料发展很快。其基料一般选用金属磷酸二氢盐，金属不同，涂膜性能不同。现今磷酸盐涂料已开发出一些好产品，如有一种耐热、防锈、导电的磷酸盐铝粉涂料。它是以 H_3PO_4 、 $Al(OH)_3$ 、 MgO 粉末为原料，生成磷酸二氢铝和磷酸二氢镁水溶液，再与活性颜料、 CrO_3 、铝粉、蒸馏水等混合，并进行研磨制成。这种涂料已用于保护高压静电除尘器阳极板等设备上，取得了很理想的效果。又如以磷酸、铬酸及其盐作为“特殊基料”的一类涂料，由于对颜料适应性大，可以配制成重防腐蚀涂料、耐温达 1000℃ 的高温涂料、以及耐磨擦的润滑涂料。很显然受到了人们的重视和青睐。值得指出的是，在磷酸中加入氧化锌粉末和氟硅化物、硼酸制备的复合固化剂；以及磷酸盐在氧化铝、 SiO_2 存在下，经 120~250℃ 脱水处理，都可制造干粉型磷酸盐涂料。这种涂料贮存、运输及施工都很方便。

表 2—8 磷酸盐粘结剂及其固化剂

磷酸盐		固 化 剂
粘结性：Al > Mg > Ca > Cu > Zn		
耐水性：Ca、Zn > Mg > Al		
强度：Al > Mg > Ca		
正磷酸盐	MH_2PO_4	金属氧化物：MgO、CaO、ZnO、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO 金属氢氧化物：Mg(OH) ₂ 、Ca(OH) ₂ 、 Zn(OH) ₂ 、Al(OH) ₃
	MHPPO_4	
	M_3PO_4	
焦磷酸盐	$\text{M}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ $\text{M}_4\text{P}_2\text{O}_7$	硅酸盐：MgO · SiO ₂
三聚偏磷酸盐	$(\text{MPO}_3)_3$	硼酸盐：B ₂ O ₅ 、Al ₂ O ₃ · B ₂ O ₃
多聚偏磷酸盐	$(\text{MPO}_3)_n$	金属盐类：Zn(CH ₃ CO ₂) ₂ 、ZnSO ₄ 、MgCO ₃

§ 2—6—3 氧化铁系颜料

氧化铁系颜料是重要的无机合成颜料，其产量仅次于钛白而居世界无机合成颜料的第二位。色相有黑、黄、橙、红、深红、紫、蓝、深蓝、绿、深绿十大种颜色，有些国家分得更细，可见色谱非常齐全。具有耐碱、耐晒、无毒、价廉等优点。广泛用于油漆、塑料、橡胶、建筑、电子等行业。因而决定了它在众多的颜料品种之中立于不败之地。尤其是近年来各国对环境污染的重视，均利用了各种含铁废料、钢管厂酸浸废液、硝基苯还原苯胺所得铁泥、以及钛白粉厂付产物硫酸亚铁等制取铁系颜料，从而使它更具有生命力。

用户对氧化铁颜料的要求，主要有色相和粒度大小，其次有着色力和遮盖力、亲水性和亲油性、分散性和稳定性等。测试结果认为，色相（包括表现色及试验后的呈现色）与颜料粒子大小和形状有关。铁红的粒子与色相等的关系如表 2—9 所示。

铁系颜料其主要成份虽然都是以三价铁或二价铁为主的化合物，但它们之间的性能却有很大的差别，其原因是在制造的过程中通过控制化学方面的手段（浓度、摩尔比、加料速度、pH 值、添加剂、后处理、……），物理方面的手段（温度、晶形、色相、粉碎、…），从而达到人们所需要的各种颜色和性能。

表 2 — 9 铁红粒子大小与色相、遮盖力等的关系				
粒径		0.09 ~ 0.12	0.13 ~ 0.22	0.23 以上
项目	μ m			
色相变化		黄红相逐步向红相变化至红紫相		
着色力		粒子直径越大，着色力越低		
遮盖力		减少←最大→减少		
吸油量		→减少→		

制造氧化铁系颜料的方法较多，常用的方法有干法和湿法两大类。干法虽然工艺简单，但污染严重，产品颗粒较粗，纯度不高，很少采用。湿法又分硫酸法、混酸法、强碱法等数种。硫酸法生产工艺反应过程激烈，产品质量不易控制，产品主要用作油漆厂的原料。强碱法反应时间短，控制较容易，但作为一般颜料价格难以接受。因此，混酸法是目前较多厂方喜欢采用的方法，它可以灵活地适应用户的各种不同需要。其手段只要通过温度、空气量、晶种浓度、硫酸亚铁的补充量及补充时间等条件的严格控制，即可以得到系列产品。

随着科技水平的提高，对氧化铁系颜料的要求也提高了。为了适应各种市场需求，近来又开发了不少新方法，有水热氧化法、胶体化学法等。例如一般无机颜料不透明，采用胶体化学法，以氯化铁为原料，可制得粒径为0.01~0.03 μm 的超微细透明氧化铁红，用于高级汽车罩光漆。这种特殊性能的颜料不仅可以满足特定用户需要，而且附加价值高，利润高，开发此类颜料是颜料精细化的重要途径。

§ 2—6—4 磷酸盐颜料

当今世界各国的环保立法、劳动保护法规和卫生标准日趋严格，因此颜料生产工艺和颜料使用过程中无公害、无污染化，颜料产品的低毒、无毒化，已成为引人注目的发展趋势。作为低公害的防锈颜料，有磷酸盐系、钼酸盐系、硼酸盐系等含氧酸型体系，以及含金属氧化物的碱土金属和锌等体系。磷酸盐系颜料又包括磷酸系防锈颜料、磷化物系防锈颜料、亚磷酸、次亚磷酸系防锈颜料，以及其它的磷酸盐颜料，品种越来越多，产量日益增加，在涂料工业中使用范围愈来愈广泛，是有广阔发展前途的颜料。

磷酸系防锈颜料：这类颜料发展历史悠久，应用面也广，属钝化膜形成的防锈颜料。磷酸盐在涂膜内部徐徐解离形成磷酸离子、缩合磷酸离子或可溶性磷酸锌离子，使金属表面磷酸盐化。其品种繁多，有磷酸锌、磷酸铁、磷酸硅、磷酸钛、磷酸铝等。在上述磷酸盐中国原材料和制备工艺不同，可以得到不同的品种，具有不同的用途。如磷酸锌就是有很多种制备方法，若采用在体质颜料的表面生成磷酸锌的方法，即以体质颜料粒子为核心，在该粒子的表面包膜成磷酸盐系的无机物层。则这种包膜颗粒不仅可作防锈颜

料，也可作紫外线、反射性白色颜料、阻燃用的颜料、电气绝缘用颜料、树脂类补强用颜料；同时与金属基体的附着力、耐水性显著，比一般磷酸锌都要实用。磷酸铁、缩合磷酸铁颜料，在碱性条件下，可抑制电化学生锈，用于涂料中可使铁面形成钝化膜，其特点是附着力大、耐腐蚀性好、成膜快。三聚磷酸二氢铝的缩合度愈高，防锈效果愈好，应用于涂料工业不仅可代替有毒的锌黄，防止环境污染，而且防锈效果显著，能适用于各种树脂的基料；还因为热稳定性能好，可作为无机耐热涂料。

磷化物系和亚磷酸、次亚磷酸系防锈颜料：均属还原性防锈颜料，品种有磷化铁、磷化锰、磷化镍、磷化铜、磷化钴和盐基性亚磷酸铅、锌以及亚磷酸钡、锌、镁、锰、次磷酸铁、钙等防锈颜料。其中磷化物系颜料一般可用于乳液涂料、水性涂料、油性涂料、溶剂性涂料，适用范围较广；而亚磷酸盐和次亚磷酸盐颜料若与磷酸系、钼酸系颜料并用的话，其防锈性能可上升，效果更理想。

其它磷酸盐颜料，有为了替代含有铬、镉等有害元素的铬铬黄和镉黄的磷酸镍系黄色颜料。这种颜料在制造时，当镍与磷的原子比不同时或焙烧温度不同时，可得色调不同的黄色：有鲜艳的黄色、暗黄绿色、淡黄色等。还有为了替代含 As 的不安全的油画绘图用的赤紫色颜料 $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$ ，而研制的磷酸铵钴系颜料 $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。总之品种不少，且仍在发展。

§ 2—6—5 颜料的改性与高功能化

颜料的稳定性主要取决于其化学结构。但对同一结构的颜料，采用表面包覆法或复合法可以显著改善颜料的耐热性、耐候性、耐化学品性等性能。已经广泛采用的是用铝、硅、锌、锆的氧化物包覆在无机颜料的表面而形成致密的色膜。此种包覆法几乎适用于除金属颜料（如铝粉、锌粉）之外的所有无机颜料。如用 SnCl_2 和 ZrSO_4 为表面处理剂，制成 $\text{SnO}_2/\text{ZrO}_2$ 包膜的钛白，不仅耐候性优良，且抗粉化性强，其性能优于 SiO_2 或 Al_2O_3 包膜的钛白。用硅酸锆晶格包覆彩色无机颜料粒子镉红，可制得热稳定性高达 1400°C 的新型包覆陶瓷颜料。将甸子兰（主要成分为 $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ）用氧化锆处理，可以使耐酸性和抗焦化性均得到提高。将铬绿和铁黄混合研磨，并在 $900\sim 950^\circ\text{C}$ 下煅烧，制得的复合颜料耐热性优良、红外线反射率达 68.5%，适用于聚氯乙烯室外建材着色。

发光、荧光颜料具有广阔的发展前景。用钇、铕等稀土氧化物与磷酸铵、钼酸铵等可在 $1200\sim 1300^\circ\text{C}$ 下制得稀土荧光体；氧化锌与硅溶胶经混合干燥后，在 $1000\sim 1250^\circ\text{C}$ 下煅烧，可制成硅酸锌发光颜料；氧化钴、氧化铝和硝酸锌等经固相高温反应，可得到以铝酸钴为主体的发光钴兰颜料，其发光波长特性适合于标志和广告牌。

随着高技术产业和新材料工业的发展，合成颜料已从传统的填充与着色功能向多功能发展，进入更加广阔的应用领域。由于合成颜料具有感光、导电、磁性、生化活性、催化、热敏、光敏、压敏等许多重要性能，因此可用

于感光材料、电子材料、信息材料等功能性材料。如二氧化钛可作电导体、光导体、催化剂载体、传感器、光电池电极等； TiO_2 表面包覆了 Sb/SnO_2 后用于导电树脂，可起防静电作用；铁黑大量用于磁性流体和电波吸收剂；镉红、镉黄作为场致发光体用于荧光材料；氧化锌、氧化铝和氧化硅等经烧结，可用于制静电记录材料；氧化铁颜料已成为磁性记录材料的主角，其发展趋势是微细化（ $0.2\mu\text{m}$ 以下）、高矫顽力和高磁化强度。

§ 2—6—6 新型无机涂层

近代超音速喷气发动机、火箭导弹、航天器以及原子能等尖端技术的迅猛发展，对材料提出了越来越高的要求。由于工作条件日益苛刻以及使用环境更为恶劣，要求材料具有耐高温和超高温、耐腐蚀、抗氧化、抗温度急变、高温电绝缘、抗火焰冲刷以及隔热防热等等性能。要求是这样的高和这样的多，以致使原来可以使用的许多传统材料，象各种金属和高温合金变得不够满意甚至不能胜任了。陶瓷材料虽然能满足上面提出的许多要求，但由于脆性这一目前尚不能克服的致命弱点，使它的应用也大受限制。为了解决这些问题，第二次大战期间，人们开始在金属以及其它材料表面加涂新型无机涂层，发现它们具有许多独特的性能。现在，新型无机涂层不仅在几乎所有的尖端领域得到了广泛的应用，取得了满意的结果，而且在石油、钢铁、机械、轻工和化工等许多民用工业部门也开花结果，得到了成功的应用。目前，无机涂层已发展成为无机非金属材料科学的一个活跃的分支学科。

高温隔热陶瓷涂层，就是由于喷气飞机、火箭、导弹和人造卫星、飞船等产生高热流量、超高温和高速烈焰对材料的特殊需要而产生的。所用的原料很多，比较典型的是那些耐高温的热导率低的氧化物，如氧化铝、氧化锆、氧化钽等，还有一些其它的耐火化合物。用火焰或等离子焰喷涂在要保护的金属表面上，厚度一般不足一毫米或一毫米左右。这种高温喷涂的隔热涂层除了有非常好的隔热能力外，而且可以赋予金属基体表面以高硬度和耐高温性，提高金属高温下的抗氧化性能和抗腐蚀的性能，可以节省金属基材，减轻重量。因此该涂层一问世，就在航空发动机、火箭和导弹的喷管、推力室、发射台支架以及宇宙飞船的许多受热部位，都成功地得到了广泛的应用。

烧蚀涂层，是为了对付宇宙飞船返回地球过程中，由于与空气摩擦而转变成惊人的热能，以致在宇宙飞船头部附近的空气温度高达一万度左右的“火烧关”而设置的。烧蚀涂层的材料品种也较多，但都有一些共同的特点，如隔热能力好，热容量大，向外界辐射热量的本领大等等。更重要的是当它们闯入“火烧关”的时候，受热会马上升华，固体直接变成气体，从而吸收大量的热。第一层烧蚀掉了，第二层再烧蚀，…，每一层都吸收大量的热，就是不让热量传入飞船或导弹内部，使内部的温度却始终在正常水平。烧蚀涂层中发展得比较成熟的以有机材料加石英玻璃纤维或陶瓷纤维、熔融石英等；近些年来还发展了一种叫碳碳纤维复合的新的烧蚀材料。

无机防火涂层，一般是由石棉、云母、碳酸钙、石英、长石以及特种耐

火氧化物等硅酸盐矿物粉末作为填料，加上水玻璃等粘结剂调制而成。这种防火涂层当它受热时会发泡，形成很厚的隔热层，同时又能起到隔离空气的作用。这样被保护的易燃基体的温度，就能始终保持在燃点以下。无机防火涂层在国防工程以及一般工业部门都有广泛的用途：象巨型火箭和导弹的发射台，虽然都是用钢铁和混凝土建造，但如果不采取必要的防火措施，也会被火箭或导弹尾部喷射的烈焰烧毁。因此，在发射台外表面通常都要刷上无机防火涂层和隔热涂层，以确保安全。无机防火涂层在其它工业部门，特别是对于有高温热源的钢铁、化工以及生产易燃物的工厂，存放易燃品的仓库、船舰，都有着广阔的应用前景。

此外，还有用于航空发动机、火箭发动机、原子核反应器等处的高温抗氧化防腐蚀涂层；用来躲过对方的电子侦察的微波吸收涂层；加速干燥速度节约能源的红外辐射涂层；能测量温度的示温涂层；不怕烈火的高温电绝缘涂层；与金刚石比高低的耐磨涂层；高温润滑涂层；热处理保护涂层；防原子辐射涂层等等。

第七节 阻燃材料

随着合成材料工业的发展，塑料、橡胶、纤维、涂料等已广泛应用于电子工业、交通运输、通讯电缆、建筑、家俱、以及人民生活衣着等各个领域。由于这些材料大多数是易燃的，燃烧后又不易扑灭，因此，往往会造成损失较大的火灾事故。这在塑料用量大的国家已成为严重的社会问题，我国也正在逐步显露出来。为了降低合成材料的易燃性、防止火灾事故，减少经济损失，最简单的方法是加入阻燃剂。

为了事先防范和降低火灾损失，世界许多国家对产品的燃烧性提出了越来越高的严格规定，促使阻燃剂的品种和产量都迅速增加。七十年代到八十年代是世界主要工业国家阻燃剂发展最快的时期，品种五年至十年就翻一番，从五十多种增加到一百多种，销售量年增长 8% 左右，八 0 年人口平均消费量已达五十公斤以上，最高近一百公斤。从而在塑料的所有助剂中阻燃剂跃居第二位，仅次于增塑剂。我国六十年代中期才开始研制并应用到工业上去的。1985 年我国才能生产四十多个品种，估计年产量仅在 5000 吨左右，可见差距之大。

阻燃剂根据其在合成树脂中的形态分为反应型和添加型两类。所谓反应型就是将阻燃剂和被阻燃物（如聚酯的单体）按一定方式和比例混合，并使其发生化学反应，然后再配料加工成各种阻燃制品。所谓添加型，是阻燃剂和被阻燃物之间不发生化学反应，仅仅是一种单纯的混和与分散过程。

根据添加形态，作为阻燃剂的化合物或复合物，首先应该满足以下四个基本条件：

- (1) 阻燃剂本身应该是不可燃的或难燃性的物质。
- (2) 阻燃剂在聚合物中应有较好的分散性，不会破坏或降低被阻燃物的物理特性。如纺织品的撕裂强度、色泽、手感等；涂料的成膜性；绝缘材料的电介性等。
- (3) 阻燃剂本身及其在燃烧条件下不释放有毒气体，无烟或少烟，无刺激性和腐蚀性。
- (4) 阻燃剂对热和光的稳定性大，不易挥发和渗出，不易水解，阻燃性能持久。

要求同时满足所有基本条件目前还是不现实的，但我们的努力方向是满足越多越好。

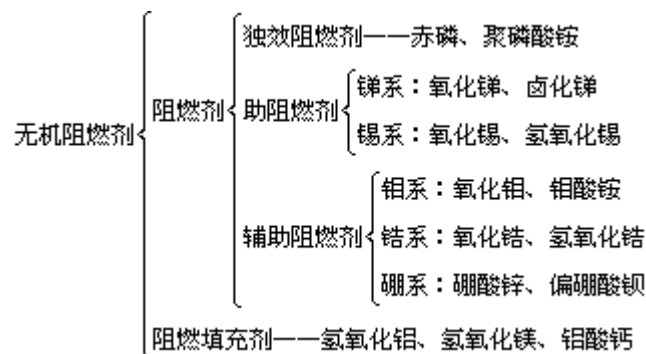
按组成又可以分为有机和无机两类。添加有机阻燃剂，或以它为主体配制而成的难燃树脂单体，在成型加工时往往释放出有害气体、污染环境；在燃烧时会散发出浓烟和毒气，使能见度降低，人畜中毒或窒息，救护发生困难。加之有机原料来源不易，价格昂贵，故往往给应用和推广带来许多不利因素。七十年代末到八十年代初，国际上开展了对有机、无机阻燃剂同时并用以减少有机阻燃剂用量，或者以无机阻燃剂取代有机阻燃剂的研究工作，

并取得了较大的进展。正好相反，和有机阻燃剂相比较，无机阻燃剂有如下优点：

- (1) 毒性低，绝大多数的无机阻燃剂是无毒的；
- (2) 热稳定性好，不产生腐蚀性气体，公害少；
- (3) 不挥发，不析出，有持久的阻燃效果；
- (4) 发烟量低，有些还是较好的消烟剂；
- (5) 原料来源广，价格低。

无机阻燃剂绝大部分是添加型阻燃剂，无机阻燃剂现已应用于聚酯、环氧树脂、纤维织品、聚丙烯、聚丙烯腈、聚醋酸乙烯、聚氯乙烯、卤化聚酯、ABS 树脂、阻燃电线、电缆、木材、橡胶、油漆等。

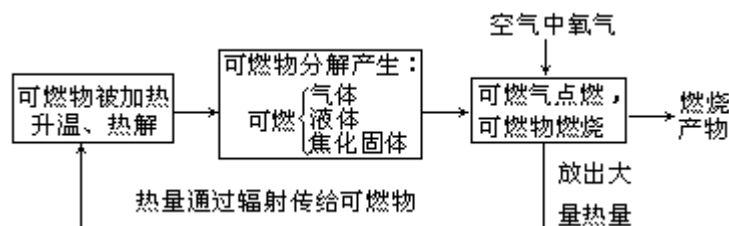
无机阻燃剂按添加量大小划分，可分为少量添加就起阻燃作用的阻燃剂，以及需要大量填充才起阻燃作用的阻燃填充剂。具体可以表示如下：



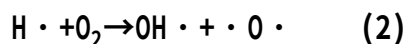
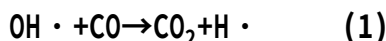
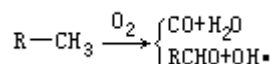
目前国内已生产和正在研制的无机阻燃剂约有二十多种，它们是三氧化二锑、胶体五氧化二锑、水合氧化铝、氢氧化镁、二氧化铝、三氧化铝、二铝酸铵、铝酸锌、铝酸钙、八铝酸钙、硼酸、硼砂、偏硼酸钡、氟硼酸钠、低水合硼酸锌、碳酸锌、碳酸钙、多聚磷酸铵、磷酸二氢铵、磷酸锌等。随着改革开放政策的推进，不仅国内更加需要阻燃制品，为了扩大出口，对产品的阻燃性能必然要作为重要指标。因此，研制更多更好的阻燃剂是我们不可推诿的光荣使命。

§ 2—7—1 燃烧过程与阻燃机理

燃烧过程是一种非常复杂的物理过程和化学过程同时进行的急剧氧化过程。要真正恰如其分的简洁地描写这种过程还是不容易的。为了有利于探讨阻燃机理，现介绍如下一个循环过程：

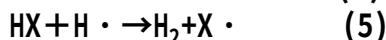
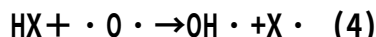
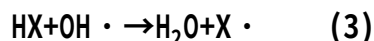


显然，可燃气、氧气和足够的热量是燃烧过程的三要素。有人研究认为，聚合物在空气中的燃烧可用下列化学反应式表示：



反应(1)式中生成的 $H\cdot$ ，在反应(2)式中使用，在反应(2)式中生成的 $OH\cdot$ ，又在反应(1)式中使用。反应(1)式和反应(2)式连续进行非常迅速，不断增殖非常活泼的 $OH\cdot$ 基， $OH\cdot$ 基是决定燃烧速度的主要因素。要想阻止聚合物燃烧，降低 $OH\cdot$ 基浓度是重要的一个措施。

根据这个燃烧过程，不难设想使用阻燃剂阻止燃烧的机理：是以某一种（或几种）物理或化学的途径干扰和阻止燃烧过程中的某些步骤的发生和进行，就可以达到阻燃的目的。不同的阻燃剂，阻燃机理是不相同的。例如，有的阻燃剂容易形成导热系数很小的覆盖层，则就可以阻止聚合物迅速被辐射加热，还可以阻止聚合物分解出的可燃气体迅速扩散。有的阻燃剂在一定温度下易吸热分解并放出大量惰性气体，则不仅可以降低聚合物的温度，也可以稀释可燃性气体，甚至还可以起着隔离空气的作用。又如，卤素阻燃剂在高温下发生分解反应，释放出 HX ， HX 与火焰中活泼基会发生下面一系列反应：



由于 HX 与燃烧中的活泼基 $OH\cdot$ 及 $H\cdot$ 等反应，使活泼基的浓度降低，从而减缓甚至终止燃烧的链式反应，达到阻燃的目的。而且， HX 是难燃性气体，不仅稀释空气中的氧，更重要的是它们的比重比空气大，会将燃烧体系笼罩起来形成隔离层，也会使材料的燃烧速度减缓甚至熄灭。

与燃烧过程是一个复杂过程类似，阻燃机理也可以从各个不同的角度和方法使其燃烧减缓或停止。通过总结归纳可以分述如下：

属于物理效应的有：

一、吸热作用，主要是阻燃剂在某一温度下发生自身分解，同时吸收大量的反应热，使燃烧体系的温度降低。

二、稀释作用，主要是阻燃剂自身分解放出大量惰性气体，既稀释了可燃性气体，也有稀释空气中氧的作用。

三、隔离作用，又分固相（或汽相）隔离和气相隔离。固相隔离，即阻燃剂由于燃烧发生的物理或化学作用，使其在燃烧物体表面形成致密的保护膜（或层），阻止了辐射传热过程，减缓或阻止了燃烧物被迅速加热和发生分解。气相隔离，如前面所述的卤素化合物的阻燃机理，HX 就具有使燃烧体系与空气的隔离作用。

属于化学效应的有：

一、碳化作用，主要是指对含氧有机物的阻燃作用。如磷系阻燃剂在燃烧反应过程中会生成具有强脱水性的聚磷酸，作用于燃烧物会使含氧有机物迅速脱水碳化。由于该碳化物具有三维空间的致密结构且不易燃烧，从而起到阻燃效果。

二、消除活泼基作用，除前面讲到的卤素阻燃剂的阻燃机理外，磷系阻燃剂也有类似作用。

三、磷酸化作用，此机理主要指磷系阻燃剂用于纤维素物质受热后发生的阻燃作用。研究者认为首先反应生成磷酸，甚至聚合成聚磷酸，都是很好的放水催化剂，有可能使纤维素最后只留下焦炭，同时放出大量 H_2O 。焦炭层起隔绝氧的作用，会使燃烧熄灭；焦炭层导热性差，又会减缓热分解反应；放出的大量水气，既可吸收大量潜热，使燃烧物降温，又可以稀释可燃气和排代氧气，综合效果也会使燃烧减缓，甚至熄灭。

阻燃机理是一种跨学科的边缘科学，物理、化学过程非常复杂，目前仍属高难度研究课题，还需进一步探索和完善。

§ 2—7—2 锑化合物阻燃剂

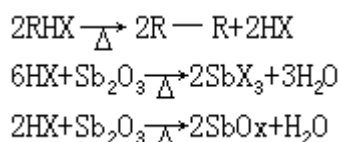
锑化合物阻燃剂有氧化锑、硫化锑、卤化锑、锑酸钠、锑酸钾等，其中使用最广泛者为三氧化二锑。但是， Sb_2O_3 单独使用没有阻燃效果，这是因为它本身不含阻燃元素。通常作为辅助剂，与其它阻燃剂并用，产生协同效果。若与含溴或含氯的化合物的卤素阻燃剂并用，则会产生很显著的协同作用和增效作用，可以大大减少含卤阻燃剂用量。具体的协同和增效作用可见表 2—10。

氧化锑的这种协同和增效作用，其阻燃机理由于内在的复杂性和研究验证的高难度，目前还没有统一的和完整的结论，比较流行的至少有两种理论解释。

表 2 — 10 同等阻燃效果时各元素的用量

塑料名称	单独用量 (%)	协同用量 (%)
ABS	Cl=23	Sb ₂ O ₃ +Cl=5+7
聚碳酸酯	Cl=10 ~ 25	Sb ₂ O ₃ +Cl=7+7
环氧树脂	Cl=26 ~ 30	Sb ₂ O ₃ +Cl=10+6
聚丙烯	Br=20	Sb ₂ O ₃ +Br=3+6
	Cl=40	Sb ₂ O ₃ +Cl=5+8
聚氨酯	Br=12 ~ 14	Sb ₂ O ₃ +Br=2.5+2.5
	Cl=18 ~ 20	Sb ₂ O ₃ +Cl=4+4

其一是卤素化合物受热分解，放出氢卤酸等分解产物，它们和氧化锑反应，产生三卤化锑和氧卤化锑：



聚合物和三卤化锑进行反应，产生炭而不是易挥发的可燃性气体。这种表层的炭起到绝热屏蔽作用，保护着基层的聚合物不会进一步热分解，从而减少可燃性气体的生成量。同时，生成的惰性气体还会笼罩住燃烧体，减少了燃烧需要的氧的供应，从而抑制了燃烧。

另一种理论则认为：三卤化锑挥发进入燃烧区，既可以自身分解，又可与燃烧体系中的活泼基 H· 等反应，生成各种锑的化合物和卤素活泼基。前者能消散火焰的能量，后者则起到改变燃烧化学过程的作用，从而起到抑制作用。

Sb₂O₃ 和聚合物具有很好的混溶性，不但阻燃性能好，而且也是研究应用较广的阻燃剂，现在已成为很多家用电器等用品阻燃配方的主要成分。它的缺点是：有一定的毒性；在燃烧时产生大量黑烟；在透明制品中加入时，制品成为不透明；而且供应紧张，价格较贵。锑化合物作为阻燃剂广泛用于沥青、皮革、油漆、纸张、橡胶、纺织品、木制品、丙烯酸酯、纤维素酯、氯化聚烯烃、环氧树脂、聚酰胺、聚乙烯、聚丙烯、聚酯、聚氨酯等。

为了克服 Sb₂O₃ 的价高等缺点，现正在开展锑复合阻燃剂、超微细 Sb₂O₃ 阻燃剂、以及五价锑的胶体氧化锑阻燃剂的研究开发。

特别值得一提的是五价的胶体氧化锑，即五氧化二锑，分子式为 Sb₂O₅。它是工业发达国家七十年代末研制的锑阻燃剂产品。是一种超细的粉末或稳

定的胶体水溶液。与三氧化二锑比较，三氧化二锑的粒径是 $0.9\sim 20\mu\text{m}$ ，应用于纤维和织物时有很多缺点。胶体五氧化二锑的粒度一般都小于 $0.1\mu\text{m}$ ，广泛应用于合成纤维、织物、粘合剂及薄膜的阻燃十分理想，不影响纤维和织物的原色，耐洗、耐用，阻燃性能持久。用于 PVC 塑料，可以提高其稳定性、透明性和着色性。在阻燃效果相同的情况下，五氧化二锑的添加量少，一般仅为三氧化二锑的 40% 甚至更少。不仅减少了锑用量，而且可以提高阻燃制品的各种物理机械加工性能，等等。所以研制和推广应用五氧化二锑是相当有意义的。

§ 2—7—3 铝化合物阻燃剂

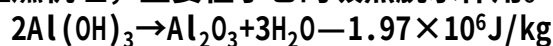
铝化合物阻燃剂主要是指氢氧化铝，又称三水合氧化铝，分子式为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，含水量近 35%，它是无机阻燃剂中用量最大的品种。八十年代初，世界无机阻燃剂用量占阻燃剂总用量的 60%，而氢氧化铝阻燃剂则占无机阻燃剂总量的 80%。近年来，随着微细化、表面处理等新技术的应用，使它在高聚物中的应用范围继续扩大。

氢氧化铝作为阻燃剂使用主要优点有：(1) 作为添加型阻燃剂或助阻燃剂使用，安全性好；(2) 热稳定性好，不挥发、不析出、不产生腐蚀性气体；(3) 无毒，有消烟作用，对环境无影响；(4) 作为塑料的填料，用于电缆电器，具有优异的抗电弧性和抗磁路性；

(5) 应用面广，且可与其它阻燃剂协同增效；

(6) 原料丰富，来源容易，价格便宜。

氢氧化铝的阻燃机理，主要在于它的吸热脱水作用。



根据对氢氧化铝分解脱水行为的研究认为，氢氧化铝加热脱水开始温度、最大吸热峰与氢氧化铝的颗粒大小及分布范围、加热脱水条件、杂质含量情况的不同而有差异。一般开始脱水温度范围为 $180\sim 220^\circ\text{C}$ ，这个指标是很重要的。

氢氧化铝用于聚合物的阻燃机理主要有如下三点：

(1) 由于分解脱水吸热作用，降低了聚合物燃烧区的温度，从而降低甚至停止聚合物的热分解，实现阻燃。(2) 脱水汽化生成的大量水蒸汽，稀释了可燃性气体，又具有一定的排代空气中氧的作用，使燃烧反应缓和甚至停止。(3) 由于充填量大，一般 45% 以上，高者达 60%，显著降低了聚合物中的可燃成分，又能在燃烧时促进固相的炭化过程和抑制烟雾形成。从而使它成为一种具有填充、阻燃、消烟三重功能的阻燃剂。

氢氧化铝作为阻燃剂用于聚合物尽管历史长、用量大，目前仍不太理想，关键在两个问题上：第一，它必须大量填充才有阻燃效果，而它在聚合物中不起增强作用，势必造成影响聚合物的加工性能和制品的机械性能；第二，它的脱水温度较低，不适宜用于加工温度超过 200°C 的塑料制品，较多的应用于热固性塑料之中，因此能使用的场合不广。现今，氢氧化铝已应用

的聚合物有：不饱和聚酯、环氧树脂、聚乙烯、聚苯乙烯、ABS、聚氯乙烯、合成橡胶等。其中，经氢氧化铝填充的不饱和聚酯和环氧树脂，用于高、低压电器中，如开关、变压器、绝缘材料方面，都有较好的效果，不仅阻燃、消烟，而且有抗电弧作用。填充到硬聚氯乙烯中主要起消烟作用。填充到增塑的聚氯乙烯中，应该选择与磷酸酯类增塑剂并用，或于硼酸锌并用，作为电线电缆较适宜。在合成橡胶中，特别是氯丁胶、丁苯胶中使用，可以使制品的氧指数达 50，实在是难得的阻燃效果。在乳胶和粘合剂中的应用也很理想，用于制作人造大理石的需要量在增长。

为了充分发挥氢氧化铝的阻燃效果，扩大应用范围，取得更好的经济效益和社会效益，必须设法克服已发现的存在缺点，为此提出了对氢氧化铝的精制处理。其主要内容有：

(1) 成份高纯化和颗粒微细化

高纯化主要指其中的钠的含量，钠的减少意味着电性能的提高。目前氢氧化铝中 Na_2O 的含量一般为 0.2~0.5%，如能进一步减少含量，则就可以进一步扩大使用范围，或降低制品的使用尺寸。

颗粒微细化已经是当今对填料要求的总的潮流。微细化带来的好处是多方面的，可以提高分散性，增强阻燃效应，改善制品的机械性能，得到更好的色调和透光感等。

(2) 部分脱水处理

这是针对氢氧化铝的开始分解脱水温度比较低而作出的改进办法。由于低于大多数热塑性塑料的加工温度，限制了氢氧化铝在这些塑料中的应用。据报导，日本在这方面有所进展，即采取某种技术将 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中的三分子结合水，部分脱除而降低到 1.8~2.9。这样即可解决在热塑性塑料中的应用，扩大了使用范围。

(3) 表面处理

氢氧化铝作为无机阻燃剂需要大量地填充在高分子聚合物中，而它们之间的物理性态和化学结构大不相同，两者的亲和性很差，势必影响聚合物中的添加量、聚合物的加工性能、制品的机械性能和电气性能。为了改善这些存在的问题，实践证明对氢氧化铝粉末进行表面包覆处理获得了较为理想的效果。通常采用的方法为干法处理，将氢氧化铝粉体放入高效捏合机进行充分搅拌，将改性剂直接或适当稀释后均匀分散在其中，然后在一定温度下干燥，即得成品。常用的表面活性剂有硬脂酸及其盐类，偶联剂有有机硅烷类、钛酸酯类、铝酸酯类等。

时至今日，我国的氢氧化铝作为阻燃剂使用，尽管发展很快，但在产品的品种和质量方面跟国外工业国家比较还有一定的差距，有待进一步的开发研究。

§ 2—7—4 硼化合物阻燃剂

硼化合物阻燃剂是一类应用较早，且常用的无机阻燃剂。近十多年来，

由于人们一直在努力寻求氧化锑的代用品，并且希望价格低廉而性能优良，这在一定程度上又促进了硼化合物阻燃剂的发展。硼化合物阻燃剂的品种较多，有硼酸锌、硼酸钡、偏硼酸铵、五硼酸铵、偏硼酸钠、硼酸钠、硼酸铅、硼酸、硼砂、四氟硼酸铵、四氟硼酸钠、四氟硼酸钾、四氟硼酸锌铵、偏硼酸钡、钠硼解石 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)，硬硼钙石 ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 等。硼化合物的阻燃机理主要在凝相中发挥阻燃作用：硼酸盐熔化，封闭燃烧物表面，形成玻璃体覆盖层，起隔绝作用；在燃烧温度下放出结合水，起冷却、吸热作用；改变某些可燃物的热分解途径，抑制可燃性气体生成等。硼化合物阻燃剂广泛应用于油漆、涂料、纤维、塑料、橡胶、聚酯、纸张、木材等方面。

上述品种中，目前对硼酸锌的研究和应用更为突出。早在 1926 年 Gardner 就提出了 $\text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在防火漆方面的应用。至今已有各种成分的硼酸锌的衍生物 ($x\text{ZnO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$)，其主要区别在于 $x:y:z$ 的比值不同。

它们的具体组成有：

- (1) $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- (2) $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- (3) $\text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- (4) $\text{ZnO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
- (5) $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$
- (6) $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- (7) $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- (8) $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- (9) $3\text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

其中组成 $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 与硼酸锌的其它形式相比：重度为 2.8，低毒，发烟少；具有较高的脱水温度 ($>300^\circ\text{C}$)，超过大多数聚合物的加工温度，故可应用于在高温下加工的高聚物系统；它的折射率与多数聚合物折射率相近，因此保留了树脂的半透明度，这一性质对易着色的透明乙烯涂层的阻燃尤为重要；和氧化锑相比，它具有价廉、低毒、着色强度低等许多优点。目前已被广泛应用于许多有机聚合物，如 PVC 薄膜、墙壁涂料、电线电缆、输送带、地毯、汽车装璜、帐篷材料、纤维品等等。在许多情况下，可以有效地单独作为阻燃剂使用，但由于它与氯、溴、氧化锑及氢氧化铝都具有协同效应，因此复合使用往往效果更好。可以部分或全部代替氧化锑，因硼酸锌的价格只有 Sb_2O_3 的 $1/2$ 左右，可见经济效益是明显的；同时还能起到改善阻燃效果、增强热稳定性及抑制发烟的作用。

硼系阻燃剂新产品有三硼酸铵，含三硼酸铵的阻燃剂适用于干洗的天然和合成纤维的阻燃处理，效果比五硼酸铵或其它硼酸盐阻燃剂的要好；如与

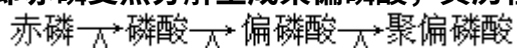
五硼酸铵复用，则效果更佳。

§ 2—7—5 磷酸盐系阻燃剂

磷酸盐（酯）系列阻燃剂是当前国内外广泛应用的六大系列阻燃剂之一。例如磷酸氢二铵用于硬质和软质泡沫塑料、合成纤维以及橡胶、纸张、木材、森林的防火；磷酸锑用于纺织品的阻燃；磷酸氢二钠用于纺织物、纸张和木材的阻燃；长链聚磷酸铵用作灭火粉、耐火涂料的阻燃成份以及硬质聚氨酯泡沫塑料的耐火处理，还可以用作合成纤维、天然纤维、木材等的阻燃剂；氯化膦腈用作织物防皱、防缩、防火剂；六氟磷酸铵作为聚苯乙烯的阻燃剂；其它磷酸二氢铵、焦磷酸三铵、磷酸铵镁、磷酸锂、磷酸钠、磷酸镁等也可以在某些场合作阻燃剂。

磷系阻燃剂的阻燃机理可分为凝相机理和气相机理分别来说明。凝相机理主要表现在：在反应过程中生成具有强脱水性的聚磷酸，使含氧有机物迅速脱水碳化，其生成的碳化物具有三维空间的致密结构而不易燃烧；聚磷酸除了能有效地抑制聚合物固相中碳的氧化外，本身又是一种不易挥发的稳定化合物，非常粘稠，覆盖于被燃物表面，形成一层良好的薄膜状物质，阻碍氧气向反应区扩散，起了隔绝效应；改变某些可燃物的热分解途径，减少可燃性逸出物的生成，同时还有促使焦炭生成量增加的作用。气相机理分物理和化学两个方面：物理方面的作用主要是指阻燃剂在高温下会分解出某些难燃气体，使可燃性气体的浓度降低，或者由于这些难燃气体比重大，将燃烧体笼罩住起隔绝效应；化学方面的作用主要是使聚合物热解产生的高活性自由基消失，改变热氧化分解的反应能量，从而使燃烧的链锁反应中断等。

赤磷在阻燃剂中是少有的适宜于单独使用的无机阻燃剂，其阻燃机理和有机磷化物一样，即赤磷受热分解生成聚偏磷酸，其历程如下：



聚偏磷酸是不易挥发的稳定化合物，在燃烧物表面形成隔离层。另外由于聚偏磷酸脱水作用，促进碳化，在表面形成碳化膜，使燃烧物与空气隔绝，也起到阻燃作用。赤磷具有吸湿性、易着色性、爆炸性等缺点。作为阻燃剂使用的赤磷应在表面包覆一层树脂，并同白色阻燃剂混合，使赤磷原有的赤紫色消色，成为浅灰色或近似白色，这样并能提高赤磷本身的稳定性。我国在环氧树脂、不饱和聚酯等制品中，已使用赤磷作阻燃剂，取得较好效果。但目前我国还没有专用作阻燃剂的赤磷品种。

第八节 水处理材料

水是人们生活中一天也不能缺少的必需品。可是一般人并不知道保护水资源的重要性，也不知道节约用水的深远意义，似乎总认为水是取之不尽用之不竭的。客观的现实情况是，全地球的贮水量约为十三亿五千八百七十万立方千米。其中 97%以上为海水，2%为冰川，余下不足 1%的水量以地下水、河流、湖泊、小溪的形式存在。就是这部份不到 1%的水通常作为城市、工业和农业等一切人类活动的用水的水源。随着工业的发展和人类活动的扩大，不仅用水量越来越大，而且对水资源的污染越来越严重，许多原来清晰透明的江河湖泊，现在却变成了混浊乌黑的臭水，失去了使用价值。如果照此发展下去，将会由于可供人们使用的水的不断减少，终将会有一天威胁人类的生存。因此，合理用水和积极研究开发水处理技术对节约资源和能源是非常重要的。

现代工业的种类非常繁多，几乎所有的工业生产过程都要用水，然而各种工业对水质的要求往往是不同的。因此，水处理技术是一门新兴的综合性的技术，它牵涉到许多学科和专业部门，它已成为建立任何一个现代化企业必须首先考虑的重大问题。例如：含有钙、镁盐类的不合格的水，用于热电厂，不仅能耗大，还会引起锅炉爆炸；用于制糖厂，不仅使糖液浓缩时蒸发能力降低，还将得不到好的结晶；用于纸张生产，将得不到雪白的好纸；用于印染工业，调色将难于丰富多彩；而含有铁、锰的不合格的水，若用于印染、鞣革、造纸、化纤及电子等工业，则会使产品生成色斑，影响产品质量，甚至使产品报废，如此等等。总而言之，如果水质不符合规定要求，将会使产品质量降低，能耗、成本增加，机械设备耗损率增大，严重时则会引起生产事故等不良恶果。

水处理技术包括的内容极为广泛，一般说来，它包括冷却水处理、锅炉水处理、海水淡化、膜分离、生化处理、絮凝和离子交换等技术。就以冷却水处理为例：冷却水在总的工业用水中占总用量的 80~90%，因此循环使用冷却水，能最大限度地利用水资源。为了用好循环水，并有效地防止设备腐蚀，减少热交换器的热损失，避免微生物粘泥的发生等，均需要添加各种水处理剂。其中主要的有絮凝剂、中和剂、杀菌剂、防腐剂、阻垢剂、缓蚀剂、分散剂、氧化剂等。在上述各种处理剂中，既有无机的物质，也有有机的物质，限于本课程的内容和篇幅，本节仅介绍无机絮凝剂和无机缓蚀剂。

§ 2—8—1 无机絮凝剂

在水处理过程中，从向混水中加入药剂起，到水中产生大颗粒的凝聚体止，总称为絮凝过程。加入的药剂称为絮凝剂。或者定义为：凡是用来将水溶液中的溶质、胶体或悬浮物颗粒产生絮状物沉淀的物质都叫做絮凝剂。在一种水溶液中，使用两种或两种以上的物质使其产生絮状沉淀时，可把这两种或两种以上的物质称作复合絮凝剂。

絮凝技术无论在原水的供给，还是在工业废水及污水的处理过程中都占有相当重要的地位。这一技术的开发和不断完善，对节约用水、排放水的回用及强化水和废水的处理都具有极为重要的意义。絮凝技术在水处理中可以用于除浊、脱色、除臭及除其它不纯物；在废水处理方面的应用更为广泛，例如除废水中的油类、毒物、重金属等等。此外，絮凝技术还可以用于选矿和污泥脱水等。

无机絮凝剂分无机低分子絮凝剂和无机高分子絮凝剂。无机低分子絮凝剂又分为无机阳离子絮凝剂和无机阴离子絮凝剂；无机高分子絮凝剂又分铝盐无机高分子絮凝剂和铁盐无机高分子絮凝剂。常用的无机阳离子絮凝剂有：三氯化铝 ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硫酸铝 [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$]、硫酸亚铁 ($\text{Fe}-\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、三氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硫酸铁 [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$] 等。主要的无机阴离子絮凝剂有：氧化钙 (CaO)、氢氧化钙 (石灰水) [$\text{Ca}(\text{OH})_2$]、氢氧化钠 (NaOH)、碳酸钠 (Na_2CO_3) 等。目前人们重视的铝盐高分子絮凝剂是聚氯化铝 ($[\text{Al}_2(\text{OH})_m\text{Cl}_{3-m}]_n$)、聚硫酸铝 ($[\text{Al}_2(\text{OH})_m(\text{SO}_4)_{3-\frac{m}{2}}]_n$)、聚硫酸铁

($[\text{Al}_2(\text{OH})_m\text{SO}_4\text{Cl}_{6-m}]_n$)。新近开发的铁盐无机高分子絮凝剂有聚硫酸铁 ($[\text{Fe}_2(\text{OH})_m-(\text{SO}_4)_{3-\frac{m}{2}}]_n$) 和聚氯化铁 ($[\text{Fe}_2(\text{OH})_m\text{Cl}_{6-m}]_n$)。

目前我国用量最大的无机絮凝剂主要有硫酸铝、聚氯化铝、氯化铁和硫酸亚铁等。其它品种聚硫酸铝、聚硫酸铁、聚氯化铁、聚硫酸铁则是近年来刚投产的新品种，目前尚处于推广应用阶段。

近年来絮凝剂正朝着提高药剂的絮凝作用、降低成本、减少毒性和提高药剂在水中的溶解度的方向发展。新开发的聚硫酸铁是日本人于一九七六年首先研制成功，并于一九八〇年实现工业化生产，我国近来也正式投入生产。该产品可用于工业水和废水的净化处理，效果良好；聚氯化铁是法国人近期开发的，对比实验结果表明，它在低温条件下的去浊效果比普通的三氯化铁要好；由美国某公司研制的水溶液聚合氯化铝铁，目前正受到多方关注；此外，利用镁盐絮凝剂及复合型絮凝剂处理化工废水也取得了显著效果。

§ 2—8—2 无机缓蚀剂

世界水资源的短缺、日趋严重的水体污染和工业用水的迅速增长，使取水和储水量之间的矛盾日益加深。工业水处理技术就是在这种背景下发展起来的。由于冷却水用量占工业用水总量的 80% 以上，因此，节约工业用水的重点是合理使用冷却水。将直流冷却水改为循环冷却水，是实现节约大量用水，提高水的重复利用率的重要手段。以年产 30 万吨的合成氨厂为例，改用循环冷却水后，节水率高达 96% 以上，排污水量减少 98% 以上，可见效果十分理想。

由直流冷却水改为循环冷却水后，也产生了一些新问题，这就是为了提高水的重复利用率，在反复循环使用过程中，随着水的不断蒸发和浓缩，水中溶解的有害离子的浓度不断增大，使水质变坏，以致发生以 CaCO_3 和 CaSiO_3 形成的结垢溶解氧引起的腐蚀，氯离子引起的腐蚀、溶解盐类引起的腐蚀等。为此，必须解决改变后所带来的对金属设备和管线的严重腐蚀和结垢等问题。

工业循环冷却水处理我国始于本世纪三十年代。当时突出的问题是要控制碳酸钙等垢物在循环系统的沉积。进入六十年代，循环冷却水处理技术日臻成熟，对循环冷却水大部分采用综合处理的方法。现已逐渐发展形成一门具有独立性的应用技术科学——循环冷却水处理技术，其中缓蚀剂的应用是重点。利用缓蚀剂就能大大抑制金属腐蚀速度的这种方法与其它金属防护方法对比有如下三个显著特点：

- (1) 可以不改变金属构件或制品的本性；
- (2) 由于用量很少，添加缓蚀剂后介质的性质基本不变；
- (3) 施用缓蚀剂一般无需特殊的附加设施。因此，在各种金属腐蚀防护方法中，使用缓蚀剂是工艺简便、成本低廉、适用性强的一种方法。

1. 铬系配方

这是较早应用于循环冷却水的无机缓蚀剂，具有很好的缓蚀效果。高剂量时起钝化缓蚀作用，低剂量时起阴极缓蚀作用。因有毒，常与其它缓蚀剂配合使用，从而使其用量不会过高。

铬酸盐与重铬酸盐（主要都指钠、钾盐）是典型的氧化被膜（或称钝化被膜）型的阳极型缓蚀剂。可在金属表面形成几十埃厚的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Cr_2O_3 的氧化被膜，抑制阳极反应的进行。其最终的缓蚀效果与缓蚀剂的投放浓度、循环水的 pH 值关系较大。它们如与聚磷酸盐或锌盐等复合使用，可取得比单独使用时更好的缓蚀效果。

铬/磷配方即为铬盐与磷酸盐为主的配方，使用经验认为，当铬酸盐或重铬酸盐与聚磷酸盐的配合比例在从 8：2 至 1：1（重量比）范围内，具有最佳的缓蚀效果。这种复合缓蚀剂，在循环冷却水、海水系统中，水温在 100°C 以下时，对于碳钢、铜、黄铜、铝和不锈钢等都有良好的缓蚀效果。但由于铬的毒性，使应用受到很大限制。

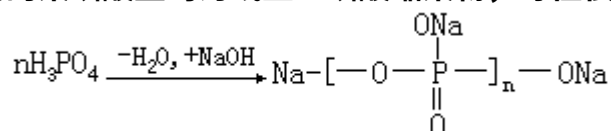
铬/锌配方的缓蚀效果公认是相当好的。在铬/锌配方中加入有机膦酸盐，可稳定锌离子，使铬/锌配方可以在碱性条件下运行。而且，当铬与锌各自的含量在配方中超过 5% 时，还可呈现出明显的协同效应，大大增强缓蚀效果。最近美国某公司研制成功由铬/锌/正磷酸盐/聚合物组成的超低铬配方，该配方中加入了正磷酸盐和对锌垢有特殊抑制功效的丙烯酸——丙烯酸酯类的共聚物，现场使用时铬酸盐的含量只有 1PPM。尽管铬酸盐和重铬酸盐是一种较为理想的阳极缓蚀剂，采用铬酸盐和锌盐复配的处理方案，处理效果好且成本也很低，但由于铬酸盐的毒性太高，我国不主张采用铬系处理

方案。

2. 磷系配方

传统的磷系冷却水处理方案中多数用到聚磷酸盐，如三聚磷酸钠、六偏磷酸钠等。六偏磷酸钠缓蚀效果较三聚磷酸钠好，但三聚磷酸钠价格便宜。聚磷酸盐是传统磷系配方的主剂，其主要作用是通过电沉积在阴极上形成保护膜，它同时具有缓蚀和阻垢作用。聚磷酸盐的另一个特点是它的磷氧键可水解生成正磷酸根离子，正磷酸根离子又是一种阳极缓蚀剂。但必须注意的是，当正磷酸根离子量不足时，易产生局部腐蚀。还有更大的危害是当水中钙离子含量较高时，与水解产生的正磷酸根易生成难溶的磷酸钙沉淀，造成结垢。

水处理所用的聚磷酸盐均为线型正磷酸缩聚物，毒性很小，如：



当 n 值为 3 至 20 时的聚磷酸盐均可使用。国外用于控制腐蚀的聚磷酸盐的 n 值一般为 14 至 16 左右。

为了更好地发挥缓蚀效果，聚磷酸盐缓蚀剂常与其它缓蚀剂复合使用。如上述的与重铬酸盐的复合，还有与锌盐复合使用。复合可以加速保护被膜的形成和改善被膜的性能，提高缓蚀效果。如六偏磷酸钠与氯化锌以 4：1 比例配合的复合缓蚀剂，应用于循环冷却水系统，缓蚀率可达 95% 以上。需要注意的是，使用磷系缓蚀剂时，必须同时采取控制微生物繁殖的措施。

磷酸盐在温度足够高的情况下可以钝化软钢的表面，但必须同时解决更难处理的磷酸钙垢物的沉积问题。一般水中正磷酸含量只允许在 3~5PPM 之间。为此 Dearbon 公司在磷系配方中加入了高效阻垢分散剂，如聚丙烯酸羟丙酯、磺化后的聚合物等。这样既可以使正磷酸的控制浓度提高到 10~15PPM，而且使水中磷酸钙垢物的含量可高达 20PPM 而不沉积。这种既解决了在高 pH 条件下产生磷酸钙垢的问题，同时又使其自身所具备的阳极型缓蚀剂的性能得以充分发挥。近年来，新型高效阻垢剂的开发研制成功，使磷系水处理方案进入了一个新的发展阶段。目前我国水处理剂的配方多数仍属磷系配方，其原因是原料易得、价格便宜、效果亦佳。

3. 硅系配方

这是较早应用于循环冷却水系统的一种缓蚀剂，一般其主要组成为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ 。pH 值在 6 以上的水中用 $n=3.3$ 的，pH 值在 6 以下的水中用 $n=2$ 的较为适宜。硅酸盐的缓蚀作用机理比较复杂，至今未完全解释清楚。一种说法认为是带负电荷的胶体 SiO_2 和带正电荷的含水金属氧化物中和而引起凝聚和吸附，即硅酸盐与腐蚀产物形成一种吸附性混合物保护被膜；另一种说法认为是带负电荷的硅酸根离子 SiO_2 和溶解的 Fe^{2+} 离子或金属腐蚀产物发生化学反应而生成保护被膜，起到缓蚀作用。故硅酸盐是一种沉淀膜

型缓蚀剂。对有色金属缓蚀作用更有效。电化学试验结果表明，硅酸盐缓蚀剂是既能阻滞阳极过程，又能阻滞阴极过程的混合型缓蚀剂。缓蚀效果与添加量、pH 值、含盐浓度等有关。硅酸盐缓蚀剂的优点是无毒性，来源容易，价格低廉。特别是近年来，以硅酸盐为主的复合缓蚀剂配方反复筛选，提高了缓蚀性能，成功地应用于低硬度水质的工业冷却水系统。在易于操作，无环境污染等方面更显出其优越性

4. 钼系配方

常用的主要成分是钼酸钠。与铬酸盐相似，也是一种阳极型或钝化被膜型缓蚀剂。试验认为在冷却水中有溶解氧的存在下，能在碳钢表面形成具有保护作用的铁—氧化铁—钼氧化物的络合钝化被膜。若单独使用，添加量要达到 400PPM 才有较好的缓蚀效果，这是其一大缺点。当与有机膦酸盐、锌盐等复合使用时，不仅可以减少用量，而且大大提高了缓蚀效果。发现这种配方对抑制铜、铝的腐蚀也表现了良好的缓蚀增效作用。钼资源我国丰富，毒性极低，适应性较强，是一种有一定发展前途的缓蚀剂。

第九节 能源功能材料

能源是发展工农业、国防、科学技术和改善人民生活最重要最必需的物质基础。人们对能量需求的日益增多和已有能量资源的日渐减少的矛盾不断严重,从而使得提高现有能源的有效利用和开发新能源成为现代科学技术中一个重大的迫切需要解决的课题。面对这一现实,各国政府都非常重视,提出了解决这一问题的技术政策,并且制定了长期的科研规划。

能源功能材料即为提高现有能源的有效利用和开发新能源过程中需要的功能材料。能源功能材料可以分为新能源开发和节能两大类,其品种是多种多样的,数量很多。就以能源开发来说,能源开发主要是指将一种形式的能量转换为另一种形式的过程。在这个过程中,既需要能在苛刻环境中承受各种作用的结构材料,又需要具有导电性、绝缘性、透磁性、释放热电子、以及对中子、射线、光能透过吸收等的功能材料,可见需要的材料种类确实是较多的。在许多的能源功能材料中,高临界温度超导材料,太阳能转换材料、贮氢材料、贮热材料等等,在一定程度上都是有吸引力的新型材料。本节仅简介后两种材料。

§ 2—9—1 贮氢材料

所谓“贮氢材料”就是能把氢以金属(或合金)氢化物的形式吸收贮存起来,在需要时又能将贮存的氢释放出来的功能材料。最早发现能够高效吸收氢的金属是 1968 年美国的布鲁克海本国立研究所研制的镁—镍合金和 1970 年荷兰的飞利浦公司研制的镧—镍合金。

氢是危险品,是易燃、易爆的物质,但如能用作能源其优越性是非常有吸引力的:

(1)是清洁的能源,与石油和煤不同,氢燃烧时只生成水,不会产生一氧化碳和亚硫酸气体等污染环境的物质。

(2)热量大,氢燃烧时产生的热量极大,每公斤氢产生的热量约为汽油的 3 倍,焦炭的 4.5 倍,所以能源利用效率高。

(3)与电不同,氢可贮存也可运输,而且不存在输电损耗问题。

(4)氢可由水分解直接制得,水中含有 11.1%氢,资源不受限制,也不会破坏生态系统的平衡。

(5)应用范围广,适应性强。

迄今为止,氢都是用 120~140 个大气压的压力把氢气压缩,灌进储气钢瓶内进行贮藏和运输的。此时氢气的体积仅压缩到原来的 $1/120 \sim 1/140$ 。即使制成液态氢,体积也仅为原气体的 $1/865$,然而需要温度在 -252.6°C 以下的超低温,且需存放在特殊容器内,使用非常危险而不方便。

为了解决氢的贮存和输送问题,目前看来最理想的办法就是利用金属氢化物来贮氢。当然,不是任何金属都是能贮氢的。经过二十多年的探索,发现能够贮氢的有金属、有合金,还有合金混合物。其中认为有代表性的合金

是：铁—钛、钛—锰等钛系合金、镁—镍等镁系合金、镧—镍等稀土类合金等。它们的主要性能是：铁—钛系合金价格最低廉，且有可反复使用之优点，但必须在高温高压下经麻烦的预处理。镧—镍系合金能在常温常压（1.5 个大气压）下释放出氢，贮存能力亦大，问题是镧的价格昂贵，资源不足。镁—镍系合金价廉且贮存量大，缺点是在 250℃以下不释放氢，且活化预处理麻烦。总之，无论那一种合金都有其长处和短处，还有待进一步改进。有代表性的贮氢合金的含氢率及其分解温度见表 2—11。

表 2 — 11 典型贮氢合金的含氢率及其分解温度

金属氢化物	含氢率 (Wt %)	分解温度 (°C)
LiH	12.6	855
CaH ₂	4.7	790
MgH ₂	7.6284	
MgNiH ₄	3.6	253
TiH ₂	4.0	650
TiFeH _{1.8}	1.8	18

金属氢化物	含氢率 (Wt %)	分解温度 (°C)
TiCoH _{1.5}	1.4	110
TiMn _{1.5} H _{2.14}	1.6	20
TiCr ₂ H _{3.6}	3.4	90
LaNi ₅ H ₆	1.3	15

用金属氢化物解决贮氢和输送问题的优越性体现在：(1)既经济又安全；(2)不需要复杂的容器，可长时间贮氢；(3)可产生高纯氢；(4)使氢的密度提高了 1000 倍（与标准状态下的氢相比），相当于液氢。

金属氢化物（尤其是合金氢化物）不但具有单独的贮氢特性，而且具有能量变换功能，能使氢的化学能转变成热能、机械能、电能，因此可用作热能、机械能、电能及化学能等的相互变换的介质。近来，日本已制造成功了一种使氢气循环的金属氢化物热泵，可使 80℃的热水转化成为 120℃的蒸汽，其能力为 $2.78 \times 10^8 \text{ J/h}$ 。

氢化物的用途十分广泛。如氢化锂还可用作炸药，其爆炸能力比梯恩梯大 5000 万倍。美国 1954 年试验的氢弹就是用氢化锂代替核装药的。我国第一颗氢弹中的炸药是用氢化锂和氘化锂的混合物做成。氢化物作为高能燃料已大量用作火箭推进剂，如氢化铝锂和四氯化氟铯组成的双组份固体推进剂，还有的把氢化铝锂和氢化铯作为推进剂的添加剂。

氢化物在化学上的最主要的用途是作为高选择性的强还原剂应用于合成化学。其中氢化铝锂和硼氢化钠是两个负有盛名的氢化物还原剂。氢化铝锂几乎能还原所有的官能团，是极强的还原剂。目前，氢化物还原剂已广泛地应用在医药、香料、农药、调味品等精细有机合成工业中。几种常见氢化物的释氢量列表如下：

品名	分子式	重量 (kg)	释氢量 (升)
氢化钠	NaH	1	940
氢化锂	LiH	1	2807
氢化钙	CaH ₂	1	1000
硼氢化钠	NaBH ₄	1	2400
硼氢化锂	LiBH ₄	1	4100

氢化物也可用作分析试剂，以测定废水、废液、废气中毒性物质的含量，效果很好。它还广泛用作干燥剂、催化剂、高分子物质的交联剂和聚合引发剂，纸浆和纸张的漂白剂，造纸工业污水处理剂等。

利用金属氢化物的特性，现正开发利用的新用途有：1) 利用金属氢化物中每单位体积的氢密度可与液氢相匹敌甚至更大的这一特性，开发氢的贮存、输送容器和氢能汽车用燃料箱；2) 利用伴随反应的焓变，开发化学贮存和输送热能的技术；3) 利用其可将热能变换成压力的功能，开发使用低质热源的热泵、动力变换、发电等技术；4) 应用金属和氢的反应选择性，开发氢的分离精制技术；5) 以核聚变炉实验为目的，开发利用金属氢化物技术贮存及回收氘；6) 开发把金属和氢反应的同位素效应用于氢的同位素分离上的技术；7) 利用金属和氢的可逆反应性，开发以氢为燃料（活性物质）的电池。由此可见，金属氢化物的用途之大；难怪有人认为金属氢化物现已成为奔向 21 世纪的颇具魅力的新型能量变换材料。部分实用的金属氢化物的特性比较见表 2—12。

表 2 — 12 部分实用的金属氢化物的特性比较

合金	吸氢量 (W%)	离解压 (MPa)	主要用途
LaNi ₅	1.4	0.4 (50 °C)	氢贮存容器, 氢精制装置, 热泵, 电池, 压缩器, 传感器, 催化剂
LaNi _{4.7} Al _{0.8}	1.4	1.1 (120 °C)	氢贮存容器, 热泵, 压缩器
CaNi ₅	1.2	0.04 (30 °C)	热泵, 电池
TiFe _{0.9} Mn _{0.1}	1.8	0.5 (25 °C)	氢贮存容器
TiFe _{0.8} Ni _{0.15} V _{0.06}	1.6	0.1 (70 °C)	热泵, 氢贮存容器
Ti _{1.1} Fe _{0.8} Ni _{0.2} Zr _{0.05}	1.2	0.95 (160 °C)	热泵, 蓄热容器
TiCr _{0.05} Fe _{0.5} Zr _{0.05}	1.3	0.3 (120 °C)	热泵, 氢贮存容器
TiMn _{1.5}	1.8	0.5 ~ 0.8 (20 °C)	氢贮存容器, 氢精制装置, 热泵, 电池
Ti _{1.2} Cr _{1.2} Mn _{0.8}	2.0	0.7 (-10 °C)	氢贮存容器
Mg ₂ Ni	3.6	0.1 (250 °C)	氢输送容器

§ 2—9—2 贮热材料

一般来说, 具有可以把热能以潜热、显热、化学能的形式暂时贮存起来, 根据需要又可以方便地将这些形式的能转变成原来的热能取出来加以利用的材料称为贮热功能材料。很显然, 不仅要求贮存和取出容易, 热损失少, 而且要求单位重量贮热材料贮存的热量应该尽可能地多。根据这个要求, 目前看来利用物质液——固相的相变潜热进行贮热和取热, 在所有方法中似乎是颇有希望的一种。

七十年代以来, 世界性的能源危机给工业国家特别是缺少石油的国家的经济发展带来很大影响。为此, 这些国家纷纷制定新的能源政策, 从而推动了太阳能、地热、余热、废热等不稳定能源利用技术的发展。对不稳定能源的利用, 首先需要考虑能源供需的平衡问题, 即需要解决贮热的技术。尤其是对于具有无穷无尽能量的太阳能按时间、地区、季节、气候的变化进行调节的技术中, 更为需要这种材料和技术。

无机贮热材料就是利用无机盐的相变热来实现贮热和取热目的的一种配方性材料。根据温度要求, 选择主要相变成分, 再添加其它必要的辅助成分。可见, 由于无机盐的品种繁多, 有了充分的选择余地。无机盐相变贮热材料的诞生和发展, 也为无机盐工业扩大了新的应用领域和带来了新的生机。选择贮热材料的要求是: 1) 相变温度 (如熔点) 适宜; 2) 单位重量 (或体积) 的潜热量要大; 3) 热稳定性高; 4) 资源丰富, 来源容易; 5) 价格便宜; 6) 毒性低, 腐蚀性小。

早在五十年代, 人造卫星制造中就涉及仪器的恒温控制问题。因为人造卫星在运行中, 时而处在太阳的照射下, 时而由于地球的遮蔽而处在黑暗

中，两种情况下人造卫星表面的温度将相差几百度。为了保证卫星内的工作温度恒定在特定的温度下（通常为 15~35℃之间），人们设计了许多控制温度的装置，但是由于卫星允许的体积和重量的限制，不可能采用象在地面上那样的温控设备。设计中的一种就是利用贮热材料来控制温度。它的原理是：当外部温度上升，高于特定温度（如 30℃）时，贮热材料开始熔融，大量吸收热量，使内部温度不变；而当外部温度下降，低于特定温度时，贮热材料开始结晶，大量放出热量，使内部温度恒定在 30℃。

随着能源渐趋紧张的今天，探索贮热材料的新用途已引起国内外的注视。近年来，据报道国外利用贮热材料作为一种民用取暖的新装置已达到实用的阶段。采用贮热材料的温控系统具有很多优点：1.装置简单，不需要一整套的供热、输热的管路装置和设备，占地面积小；2.使用方便，装置灵活，不需要管理和维修；3.节约能源，可利用太阳能和工厂废热；4.价格便宜；5.即使有暖气装置的房间内，安装了贮热材料的贮热器后，当通入暖气时，它会把热贮存起来，当停止送暖气时，它就会放出热量，使房间不致于停暖气而降温。目前，国外研究报导的无机盐贮热材料及其相变温度和相变热举例如下表：

名称	相变温度 (°C)	相变热 (J /g)
N_5O_5	30	320.7
PH_4Cl	28	752.8
$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	78	293.1
$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	36	279.6
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	331	42.4
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	31	214.8
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	48.5	197.6
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	28 ~ 29	174.6
$NaCH_3COO \cdot 8H_2O$	58	251.2
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	69	209.3
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	77	205.2

从表中的具体数据可以看出，选择贮热材料应该根据相变温度和相变热进行综合考虑。提醒需要注意的是，贮热材料的相变温度是可以通过调整配方来改变的。如十水硫酸钠、十水碳酸钠与第三种物质，即含氯化钠或氯化钾的混合物组成的贮热材料，当硫酸钠与碳酸钠的克分子比为 5.3~3.5，第三种物质的摩尔分数为 x ， x 值为 $0.15 < x \leq 0.25$ ，十水硫酸钠与十水碳酸钠的摩尔分数为 $1-x$ ，则此组成的贮热材料的相变温度为 21~22℃，特别适合于温室、花房体系。实际上，在真正实用化的贮热材料中，上述成分仅是贮热材料中的主要成分。例如为了防止应用过程中发生过冷却现象，则就必须加入过冷防止剂；为了防止材料发生沉淀分相现象，则就必须加入沉淀防

止剂；为了防止材料的“老化变质”，也必须加入“防老剂”，以尽可能长期地保持材料的本性，等等。需要解决的问题还是有一定的难度的。

国外，对这种材料的研究报导较多，且已有商品化产品。如美国已有利用六水氯化钙相变的贮热管出售，可以用于辅助解决住房和商店等公共场所的室内取暖及卫生用热水系统。装置简单，价格便宜，使用方便。

六水氯化钙的熔点为 29°C ，熔解热为 174.6KJ/kg ，来源容易，价格便宜，腐蚀性小，稳定性高。据文献介绍，当加入硫酸镁、硝酸镁、氯化镁、氯化亚铁或硫酸亚铁铵等中的一种或一种以上，可使该贮热材料的相变温度降到 $21\sim 25^{\circ}\text{C}$ ；若以六水氯化铈作为过冷防止剂使用，凝固时间可长达 10 小时以上也不会有过冷现象，但此时材料的熔解热降为 146.5KJ/kg 。当组成是六水氯化钙——六水溴化钙——六水溴化镁物系时，熔点将降到 $10\sim 15^{\circ}\text{C}$ ，熔解热降为 125.6KJ/kg 。可见，复配技术是该类贮热材料的关键技术。

在强调整能的今天，贮热材料的开发应用将是充分利用能源的一个新的途径和方向，也是人们实现控温目标的简易方法，值得重视。

第十节 试剂和高纯物

试剂与高纯物可以说是一对孪生兄弟，共同点大大多于不同点。化学试剂既是“科学的眼睛”，是科学研究不可缺少的物质基础，又是某些高新技术的原材料；而高纯物主要是作为高新技术的原材料。一般可以将高纯物包括在试剂范畴。

解放前，中国几乎没有化学试剂生产。新中国成立，开辟了发展化学试剂的新天地。建国仅七年，生产品种从 20 多种发展到 1000 多种。八十年代中期我国的化学试剂工业已逐步形成了一个具有相当水平的独立行业，生产品种已近 7000 种，已形成七个生产基地。不仅为电子工业的发展研制了许多高纯试剂，还研制发展了多种高纯材料，如光导纤维基础材料、电视配套材料、真空镀膜材料、光电材料、发光材料、闪烁材料、感光化学材料，以及一些特殊需要的精细化学品等。根据 1986 年我国的有关资料表明，我国化学试剂的类别和品种，可见表 2—13。

化学试剂与新技术的关系是非常密切的依存关系。随着科学技术的发展，化学试剂已不只是用于分析测试以及实验方面，而是作为一种纯度高的精细化工材料用于许多新兴工业中。从理论和实践都已经证明，当物质的纯度提高到一定程度。

表 2 — 13 化学试剂的类别和品种

类别	品种数	类别	品种数
1.通用试剂	3073	10.生化试剂	808
2.高纯试剂及高纯物质	420	11.指示剂和试纸	168
3.基准及标准试剂	70	12.色谱试剂和制剂	914
4.无机离子分析用特殊试剂	181	13.同位素及标记化合物	47
5.有机分析用特殊试剂	72	14.其它仪器分析用试剂	250
6.络合滴定剂	43	15.高纯气体	10
7.其它分析试剂	58	16.其它特种试剂	367
8.核磁共振用分析试剂	25	16类总计	6711
9.临床诊断试剂	211		

时，或在高纯物质中有目的地掺进某一种（或几种）高纯物质时，则在电性、光性、磁性、热性等方面就会表现出特殊的功能，从而成为具有特殊使用价值的新型材料。七十年代开始发展起来的光导纤维就是一例，它用于激光光导通讯中，具有效率高、容量大、保密性强等特点。又如近年来，对红外光纤材料的研究非常活跃，所需要的材料有氟化物 LaF_3 、 ZrF_3 、 CdF_2 、 AlF_3 、 BaF_2 、 MnF_3 等，有金属氧化物 GeO_2 、 Sb_2O_3 、 Al_2O_3 、 PbO 和硫属化合物 As_2Se_3 、 GeS_2 、 GeSe_2 等。对它们的纯度要求都很高，杂质含量一般都需要达到 PPb

级。由此可见，高纯物质是高新技术得以实施和发展的物质保证。

近年来，一场以电子信息技术为首的新的技术革命正在迅猛发展，新技术的研究开发必须有与之相适应的材料作为后盾。在这场技术革命浪潮中，化学试剂和高纯物工业既为高技术研究提供多样新品种，又为新技术的开发应用提供了专用化学品和化工新材料。据有关资料统计，品种数量呈直线上升，目前国外市场流通的化学试剂品种达到了 3 万至 5 万种；销售额逐年稳步增长，估计销售额已超过 100 亿美元。

随着大规模集成电路的发展，配套的高纯、超净化学试剂和材料的需要愈来愈多，要求愈来愈高。目前电子工业用化学试剂约 300 种左右，其中要求电子纯的有百种，要求 MOS 级试剂有 20 多种。电子纯试剂控制的主要有害杂质近 20 项，单项杂质的含量控制在 0.01~10ppm 级。MOS 试剂不仅对杂质的控制要求更高，大部分要求达到 PPb 级，而且对尘埃的数量和大小都要控制达到标准。如零级试剂规定 100 毫升中 2~5 μm 尘埃不超过 300 个，零零级试剂要求不超过 100 个，同时对净度要求控制尘埃尺寸小于 0.2 微米甚至 0.1 微米。为此，除了制备的难度更大外，另外对分析检测、包装储运技术也提出了更高、更为苛刻的要求。

大规模集成电路还需要品种多、规格繁、专用性强、质量要求高、技术高密度的特种气体——超纯气体。据有关资料介绍，国外电子工业用的超纯气体，或称电子气，已发展到 84 种（不包括混合气）。按用途可分为外延气、成膜气、掺杂（包括扩散、离子注入、掺杂）气和干蚀刻气（包括等离子蚀刻和反应离子蚀刻）等四类。常见的具体品种有：

外延气： SiH_4 、 SiHCl_3 、 SiH_2Cl_2 、 SiCl_4 、 GeH_4 、 GeCl_4 、 AsH_3 、 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 等；

成膜气： SiH_4 、 SiCl_4 、 SiH_2Cl_2 、 PH_3 、 NO_2 、 SiF_4 等；

掺杂气： AsH_3 、 PH_3 、 B_2H_6 、 H_2Se 、 BF_3 、 BBr_3 、 AsCl_3 、 SbCl_3 、 GeF_4 、 PF_3 等；

干蚀刻气： CF_4 、 CHF_3 、 C_2ClF_2 、 C_2F_6 、 SF_6 、 NF_3 、 BCl_3 、 O_2 、 Cl_2 等

根据电子工业各工艺过程对气体质量的要求，制定了相应的技术规格，有按电子级、蚀刻级、超大规模电路级之分，也有按纯度为几个“九”而分级。通常对常用的氮、氧、氩、氦、要求在 99.999% 以上，而四氟甲烷气等的纯度也要达 99.999% 以上，且对尘埃尺寸的要求与 MOS 试剂的要求相仿。显然均属超高纯。

由此可以看出，生产符合电子工业要求的高纯试剂和特种气体是解决现代电子技术问题的关键。如果没有符合要求的化学试剂和高纯物，就根本不可能成批地生产合格的集成电路。当代科学技术发展的特点是各学科、各部门相互渗透、相互促进、相辅相成的，化学试剂工业就是一个与其它科技领域密切联系的化学工业部门。它为科研、教学、工农业生产提供各种高纯物质，而科技与生产的发展，如集成电路与大规模集成电路的出现，又为化学

试剂工业开辟了新的应用领域。今后，随着我国科技事业的不断发展，化学试剂不仅品种还会增多，而且将发挥更大的作用。

第三章 精细化方法简介

无机物品种甚多，是由一百多种元素以适当的组合，而形成的庞大数目的无机化合物群体。以前人们对它们的认识和应用主要只停留在表面的、容易认识的宏观特性。随着人类的进步和科学技术的发展，人们对客观世界的认识既是由浅入深的，又是无穷的。特别是近代化学和物理学的发展，为揭示物质本质的奥秘提供了理论基础，再加上各种分析方法和精密测试技术的发明，有力地推动了人们对无机物物性的更深层次的认识。值得指出的是量子化学、结晶化学和固体物理学的发展，对由宏观状态的认识深化到原子、电子一级微观状态的了解，起了重要作用。例如，现在人们不仅发现了晶体在离子或原子排列方面的缺陷，而且深入地认识到了缺陷既有不利的一面，也有有利的一面。因此，一方面为了避免不利的一面，则努力控制好晶体生长的条件，制出了大尺寸、完整性良好的单晶体。早期用于制成了硅、锗晶体管为代表的固体电子器件，促进了电子技术的飞跃发展；近来用于集成电路、大规模集成电路，又为实现固体电子器件的小型集成化、高速化、复合化、高可靠性提供了必要的材料保证。另一方面，利用有利的一面，根据杂质、缺陷对材料的结构敏感性功能的关系，人为地有目的地掺进特定杂质、控制缺陷，从而达到赋予晶体材料以各种各样的预期的性能。更有甚者，运用某种特殊工艺使原属晶体的材料完全变成杂乱无序的非晶态材料。这类材料同样在现代高新技术中找到了英雄的用武之地，如在激光技术、红外技术、超导技术、新能源技术等方面的重要用途。

生产和科学技术的发展，以及人们现代生活水平的极大提高，对物质功能的要求也是无止境的。工程上需要的结构材料要求具有更高的强度、耐高温、耐疲劳、轻量等；发展各种高新技术需要提供各种新功能材料。人们在充分认识了各种材料物性规律的基础上，一方面为合成新材料提供了理论和方法；更重要的，更大量的为改善已有材料的性能和挖掘已有材料的潜在的特殊功能开辟了道路。无机精细化学品在很大程度上（数量上）就是通过物理的和化学的新的工艺方法，对其已有的无机物进行精细化加工而制得的。本章主要任务就是介绍这些新的精细化工工艺方法及其产生的新功能和新技术。在第一章中曾提及的精细化深度加工方法有十多种，以下仅举例五种简介之。

第一节 超细化

超细的定义和超细粉的特性与应用在第二章已有介绍，这里专门介绍超细粉的主要制备方面。

目前超细粉的制备途径大体上有两个方面：一是通过机械力将常规粉末材料进一步超细粉化；另一是借助于各种化学和物理的方法，将新形成的分散状态的原子或分子逐渐生长成或凝聚成所希望的超细颗粒。前者目前还难以得到微米级以下的粉末，还要等待技术的进一步发展来实现。后者是当今超细化的主要方法，其最大优点是容易制得超细粉体。具体方法很多，若按原料物质的状态可分为气相法、液相法和固相法。

一般说来，固相法具有简单易行、成本低等优点，但存在着产品粒径大、料度及组成不均匀、易混入杂质等缺点，达不到对产品质量的要求，因此处于逐渐被淘汰的状态。气相法与固相法正相反，产品具有粒径小，粒度和组成均匀，纯度高等优点，但该方法需要设备庞大而复杂，操作要求较高，而且成本偏高，因此使经济和技术实力非雄厚的工厂望而却步，难以推广。液相法虽在产品质量的某些方面还赶不上气相法，但它具有设备简单、易于操作、成本低等优点，所以成为首先选择的方法。

§ 3—1—1 气相法

气相法目前分为物理气相沉积（PVD）法和化学气相沉积（CVD）法两大类。

PVD 法是利用电弧、高频电场或等离子体等高温热源将原料加热，使之气化或形成等离子体，然后通过骤冷，使之凝聚成各种形态（如晶须、薄片、晶粒等）的超细粒子。其优点是可以通过输入惰性气体和改变压力，从而控制超细粒子的尺寸。该方法特别适合于制备由液相法和固相法难以直接合成的非氧化物系（如金属、合金、氮化物、碳化物等）的超细粉，粒径通常在 0.1 微米以下，且分散性很好。其中真空蒸发法是目前在理论上研究最多和制造超细粉最常用的方法之一。具体过程，一般是将原料放入容器内的加热架或坩锅中，先将系统抽真空到 10^{-4} Pa 至数万 Pa，然后注入少量惰性气体（为 He 或 Ar 等）或 N_2 、 NH_3 、 CH_4 等载气（压力 10 Pa 至数万 Pa），加热原料使之蒸发，使其凝聚在温度较低的基板上或钟罩壁上，生成超细粉。该法的优点是可以通过改变载气压力来调节微粒大小，微粒表面光洁，粒度均匀。此法也存在粒子形状难以控制，最佳工艺条件难以掌握等问题。

CVD 法是以金属蒸汽、挥发性金属卤化物或氢化物或有机金属化合物等蒸汽为原料，进行气相热分解反应，或两种以上单质或化合物的反应，再凝聚生成超细粉。其中等离子体作为高温热源已得到日益广泛的应用。如用于制造高熔点碳化物（如 TaC）和高熔点氮化物（如 BN）以及氧化物（如 SnO_2 、 SiO_2 和 TiO_2 等）超细粉。此法制得的超细粉既有单晶和多晶，还有非晶的。这主要是由制备条件决定的。其中多晶粒子和非晶粒子在外形上一般

呈球形，而多数情况生成的单晶粒子虽有棱角，但在整体上也还是近似球状。在用 CVD 法合成超细粉时，若反应平衡常数足够大，反应率最终可达 100%，生成粒子的直径 D 与单位体积中反应体系的成核数 N (cm^{-3})、气相反应物的浓度 C_0 ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) 有如下关系：

$$D = (6C_0M / \pi N \rho)^{1/3}$$

式中 M 、 ρ 分别为生成物的分子量和密度。可见，粒子的尺寸由反应物浓度与成核数之比所决定，而成核数又是反应温度及气相组成的函数。因此，通过对这些制备条件的控制就可以达到对粒径的控制。

§ 3—1—2 液相法

液相法是目前实验室和工业上经常采用的制备超细粉体材料的方法。该法的主要优点是粒子的化学组成、形状、大小较易控制，易于均匀添加微量有效成份，在制备过程中还可以利用种种精制手段来提高纯度。特别适合于制备组成均匀、纯度高的复合氧化物超细粉体材料。液相法一般可分为物理法和化学法两大类，其中化学法更常采用，是一类应用广泛且实用价值较高的方法。以下侧重介绍化学法。

一、化学法

化学法是通过化学反应：如离子之间的反应，或水解反应，生成草酸盐、碳酸盐、氢氧化物、水合氧化物等有效成份的沉淀物，沉淀颗粒的大小和形状，可由反应条件来控制。然后再经过滤、洗涤、干燥、有时还需经过加热分解等工艺过程，最终得到超细粉体材料。必须注意的是加热分解过程，温度的高低和加热时间长短，不仅影响颗粒的大小，还会影响颗粒的晶型，粉料的性能。化学法又包括许多具体方法，其中研究和应用较多的主要有沉淀法、醇盐法、水热法。沉淀法又包括直接沉淀法、共沉淀法、均匀沉淀法、水解法、胶体化学法等。水热法又包括水热氧化、水热沉淀、水热合成、水热还原、水热分解、水热结晶等。沉淀法是工业化采用最多的方法；水热法在我国目前仍属试验研究阶段。

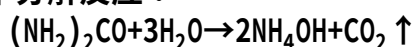
1. 沉淀法

沉淀法是在原料溶液中添加适当的沉淀剂，使原料溶液中的阳离子形成各种形式的沉淀物。如果原料溶液中有多种成份阳离子，经沉淀反应后，就可以得到各种成份均一的混合沉淀物，这就是所谓的共沉淀法。利用该方法可以制备含有两种以上金属元素的复合氧化物超细粉。如向 BaCl_2 和 TiCl_4 混合溶液中滴加草酸溶液，能沉淀出 $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，经过滤、洗涤和加热分解等处理，即可得到具有化学计量组成的、所需晶型的 BaTiO_3 超细粉。关于这一过程在下一章还将作详细介绍。

共沉淀法目前已被广泛应用于制备钙钛矿型、尖晶石型、PLZT、 BaTiO_3 系材料、敏感材料、铁氧体以及荧光材料的超细粉。在制备过程中，需要特别重视的是洗涤操作。因为原料溶液中的阴离子和沉淀剂中阳离子即使有少量没有清洗掉，也将会对产物超细粉今后的烧结等性能产生不良影响。此

外，为防止干燥后的粉末聚结成团块，可用乙醇、丙醇、异丙醇或异戊醇等分散剂进行适当的分散处理。

在沉淀法的操作过程中，一般是向金属盐溶液中直接滴加沉淀剂。这样势必造成沉淀剂的局部浓度过高，使沉淀中极易夹带其它杂质和粒度不均匀等问题。为了避免这类问题的产生，可在溶液中预先加入某种物质，然后通过控制体系中的易控条件，间接控制化学反应，使之缓慢地生成沉淀剂。只要控制好生成沉淀剂的速度，就可以避免浓度不均匀现象，使过饱和度控制在适当的范围内，从而控制粒子的生长速度，获得粒子均匀、夹带少、纯度高的超细粒子。这个方法就是均匀沉淀法。该法常用的试剂有尿素。其水溶液在 70℃ 左右发生如下分解反应：



生成的 NH_4OH 起到沉淀剂的作用。继续反应，可得到金属氢氧化物或碱式盐沉淀。采用氨基磺酸可制得金属硫酸盐沉淀。

一些金属盐溶液在较高温度下可以发生水解反应，会生成氢氧化物或水合氧化物沉淀，再经加热分解后即可得到氧化物粉末。这种方法就称为水解法。已应用于工业生产的如 NaAlO_2 水解可得 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀， TiOSO_4 水解可得 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沉淀。加热分解后可分别制得氧化铝和二氧化钛超细颗粒。又如 ZrOCl_2 和 YCl_3 混合溶液经水解、热分解后，可得到粒径小于 0.1 微米的 Y_2O_3 和 ZrO_2 的固溶体。

胶体化学法是目前仍在开发研究的方法之一，其大体过程是：首先采用离子交换法，或化学絮凝法，或胶溶法制得透明水溶胶，选择适当的表面活性剂进行憎水性处理，然后用有机溶剂进行冲洗制得有机溶胶体，再经脱水和减压蒸馏，在低于所用表面活性剂分解温度下进行热处理，即可得到球状超微粒产品。据报导已有人制得了粒径在 $100 \text{ \AA}$ 以下的超微粒子的氧化铁、二氧化钛、氧化铝等产品。但如何提高经济效益，防止环境污染，提高有机溶剂再循环使用率等，都期待进一步妥善解决。

2. 醇盐法

所谓醇盐法就是利用金属醇盐的水解制备超细粉体材料的一种方法。首要条件是要有金属醇盐化合物作为原料。

金属醇盐是金属置换醇中羟基的氢而生成的含 $\text{M}-\text{O}-\text{C}$ 键的金属有机化合物的总称。化学通式为 $\text{M}(\text{OR})_n$ ， M 为金属， R 代表烷基或烯丙基。

合成预定金属元素醇盐所用的方法，主要取决于金属醇盐中中心金属原子的电负性。一般来说，常用的合成方法主要有六种：

- (1) 金属与醇直接反应或催化下的直接反应；
- (2) 金属卤化物与醇或碱金属醇盐反应；
- (3) 金属氢氧化物或氧化物与醇反应；
- (4) 金属有机盐与碱金属醇盐反应；

(5)醇解法制备醇盐；

(6)电化学合成法。

金属醇盐一般具有挥发性，如果需要高纯，则较易精制。金属醇盐容易进行水解，产生构成醇盐的金属氧化物、氢氧化物或水合物沉淀。水解过程只需加水，不需要添加其它任何物质，因此生成的沉淀可以保持高纯度。水解后的沉淀物经过滤、洗涤、干燥、脱水（氧化物除外），即可得到高纯度的超细粉。可以应用该方法生产超细粉的例子很多，例如由金属醇盐合成钛酸钡或钛酸锶都是典型的例子。将 $\text{Ba}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ 和 $\text{Ti}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_4$ 以等摩尔进行充分混合，然后进行水解，再经过滤、干燥等处理，即可得到 BaTiO_3 超细粉。粒径可以小于 15 毫微米，纯度可以达到 99.98% 以上。该方法特别适合于制造组分精确，粒度均匀和纯度高的电子陶瓷粉末原料。该方法的致命缺点是成本很高。

3. 水热法

水热反应是指在水溶液中，或大量水蒸汽存在下，高温高压或高温常压条件下，所进行的化学反应过程。如在无机合成反应中，有一些反应从热力学分析认为是可以进行的反应，但在常温常压下往往实际的反应速度极慢，甚至丧失其实用价值。但在水热条件下，情况立即得到明显改善，有可能得到我们所需要的超细粉。

水热反应用于制备无机材料超细粉及晶体材料，作为一种新技术引起世界各国科学家的高度重视，是近十多年的事情。初步研究认为，水热条件——高温高压下可以加速水溶液中的离子反应和促进水解反应，有利于原子、离子的再分配和重结晶等。因此具有很广的实用价值。根据水热反应的类型不同，还可以分为水热氧化、水热沉淀、水热合成、水热分解、水热还原、水热结晶等不同过程。可以用水热法制备的超细粉品种很多，如 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 CrO_2 等等。不过目前多数还处于研究探索阶段。

二、物理法

物理法的主要过程是将溶解度大的盐的水溶液雾化成小液滴，使其中的水份迅速蒸发，而盐形成均匀的球状。如再将微细的盐粒加热分解，即可制得氧化物超细粉。该方法与沉淀法比较，由于不需添加沉淀剂，所以可以避免随沉淀剂可能带入的杂质。已用这类方法生产的超细粉有 PLZT，铁氧体、氧化锆、氧化铝等。由于盐类分解往往会产生大量的有害气体，对环境造成污染，所以在很大程度上限制了这类方法的工业化生产。属于这类方法的有喷雾干燥法，喷雾热分解法，冷冻干燥法等。由于前两法工业上使用较多，较普遍，过程简单，容易理解，所以下面仅介绍冷冻干燥法。

冷冻干燥法属于低温合成方法，是合成金属氧化物和复合氧化物等超细粉的有效方法之一，是一种新型方法。该方法是以可溶性盐为原料，配制成所需要的一定浓度的水溶液。溶液的浓度对有效地冷冻干燥是非常重要的，溶液的浓度一定要根据实际情况认真选择，一般小于 0.1M。然后将该含

盐水溶液经过喷嘴喷雾生成粒径大约在 0.1 毫米左右的小液滴。为了保证液滴的大小，必须控制好喷嘴前的水溶液压力。喷雾是在较低的温度下进行的，要保证小液滴能在较短的时间内急速冷冻，在此过程中要注意避免发生冰——盐分离现象。接着迅速在减压真空条件下加热使冰升华，生成无水盐。在此过程中，为了有利于干燥的迅速进行，真空度不是越高越好，一般应控制在 13Pa 左右为好。加热干燥过程还必须严格控制不使冷冻的液滴熔化，而保证冰的升华。只有控制得法，才能得到松散的无水盐。最后煅烧热分解，即得氧化物或复合氧化物超细粉。

用冷冻干燥法制备的超细粉，一般具有颗粒直径小，粒度分布和组成均匀，不会引入任何杂质纯度高，比表面积大等优点。但该方法与沉淀法比较，生产过程仍相当复杂，使用者可根据具体要求选择采用。

第二节 单晶化

大多数的无机物是以固体状态形式存在或使用的。固体的状态有单晶态、多晶态和非晶态三种，另外也有由它们组合而成的复合态。单晶体是整个固体中的原子排列都是有规则有序的结构。或者说，在单晶体中，原子和原子集团总是在三维空间中有规律地重复。非晶体只有短程有序，而无长程有序周期性的结构。多晶体是许多微小单晶的聚合体，即由许多取向不同的晶粒组成。通常情况下，一般固体都以多晶态形式存在，如所有的金属和陶瓷，仅玻璃属于非晶态。由于晶体的热学、电学、声学、光学、磁学及力学等性质都与晶体内部原子排列的特点紧密相关。所以如果能通过某种办法，将通常情况下的多晶态物质制成具有一定使用尺寸的单晶体或非晶体，都可以赋予原物质新的特性和功能，使其具有更多更大的使用价值，变成成为新型功能材料。

§ 3—2—1 从 Al_2O_3 到蓝宝石

Al_2O_3 是我们非常熟悉的金属铝的氧化物。第二章我们曾介绍过具有微孔结构的活性氧化铝，可用作吸附剂、干燥剂、催化剂和催化剂载体等；还介绍过氧化铝多晶长纤维，也具有很多用途。这里介绍氧化铝单晶体。纯的氧化铝单晶体就是通常所说的蓝宝石。其实它并不是蓝颜色的宝石，它是无色透明的，所以也有叫白宝石的。真正的蓝宝石是掺钛的。早期这种宝石全是天然的，数量也很少，只是用来作为装饰品，镶嵌在皇冠上或者做成绚丽多彩的戒指。后来，人们发现它还有许多奇特的性能，从而跨进科学技术的大门，变成成为发展高新技术不可缺少的重要材料。

由于蓝宝石的绝缘性能好，介电损耗小，耐高温，耐酸、碱腐蚀，导热性好，机械强度也足够高，且能加工成平整的表面，所以使它成为一种很好的集成电路衬底材料；用它制成的半导体器件具有高速、低功耗特点，已用于微型电子计算机中；用它制成的厚膜集成电路可用于电子手表；用它做成的薄膜电路可用于微波放大器、振荡器等；利用它介电损耗很小的特性，可制成微波用微调电容器和微波波导；利用它良好的光学特性，可制成光学传感器及其它光通讯器件；利用它的声学特性，可制成超高频滤波器、延迟线等声表面波器件；利用它既耐碱金属腐蚀，又透明，可制做钾、铷等特殊光源的灯管；利用它强度高不易破碎，可制做坦克车上的防弹窗口材料；等等。

在上述的许多用途中，对蓝宝石单晶体（实际上是晶片）要求是很高的，要求晶体的缺陷越少越好。因此对蓝宝石晶体生长提出了高的要求。生长蓝宝石单晶体的方法有好多种，可用焰熔法、引上法（又叫提拉法）等方法来制得。但为了适应蓝宝石晶片的形态，则采用导模法的生长技术，可以直接制得片状蓝宝石单晶体。这样可以避免单晶体材料在切割、研磨等过程中的大量浪费。用导模法生长片状蓝宝石单晶，是将氧化铝原料放在钼坩埚中，在电炉中加热。为了防止钼在高温下的氧化，炉中通入保护性气体如氩气

等。生长过程为：把原料熔融，在熔体中插入一个中间开有槽的导模，通过它就可以拉出片状单晶体。改变槽的尺寸，就可以得到不同规格的片状单晶体。如果采用园筒状导模，就可得到管状蓝宝石单晶体，用来制做钾、铷等特殊光源的灯管就是这种方法制造的。应用这种方法还可生长出太阳能电池用的片状硅单晶体，以及用于制作大有用途的声表面波器件、延迟线、滤波器等的片状铌酸锂单晶体等。用于坦克防弹窗口的蓝宝石单晶体，由于尺寸大而且厚，导模法是不适用的，而是采用一种更新的梯度法生长单晶体技术。即装着氧化铝原料的钼坩埚放在钨热交换器上，在热交换器里通氦气，坩埚底部正中央放着一块蓝宝石籽晶，坩埚和热交换器都放在真空石墨加热炉中。当原料熔化后，通过缓慢降低炉温和控制氦气的流量，就能在籽晶上长成大块的蓝宝石单晶体。使用这种方法可以得到质量很好的直径达 30 厘米，厚度为 12 厘米的蓝宝石单晶体。

§ 3—2—2 红宝石与第一台激光器

红宝石是掺铬的氧化铝单晶体。由于铬离子 (Cr^{3+}) 部分地取代了氧化铝晶格中的铝离子 (Al^{3+}) 而使晶体带红色，所以相对于蓝宝石人们把它叫做红宝石。随着所掺铬离子量的增加，红色由浅变深。由于红宝石晶体的硬度和耐磨性等特性超群，因此，原先红宝石除用作装饰品外，大量用来制作手表、仪表的微型轴承。1960 年诞生的世界上第一台激光器就是采用红宝石晶体作为工作物质的固体激光器，至今在激光的应用和研究中仍占有重要地位。作为激光工作物质用的红宝石单晶体铬离子的含量一般在 0.05~0.1% (重量) 之间，用它制成的激光器发出的是波长为 6943 埃的红色激光。

红宝石单晶体可采用焰熔法或引上法进行生长。由于前法所用设备更简单，晶体生长速度快，所以是目前生长高熔点单晶体时常选用的方法。大体过程是，料斗中装着高纯度氧化铝细粉 (铬已均匀掺入)，小锤周期性地敲打料斗，使粉料下落进入氢氧气混合燃烧的高温区 (2000°C 以上)，这时粉料熔化成小液滴，掉落在支座上，支座缓慢向下移动，随着时间的推移，单晶体就逐渐生长起来了。

§ 3—2—3 新的单晶体层出不穷

近代科学技术的发展，制出了各种各样的单晶体，各种单晶体也为科技的进一步发展发挥了许多重要的和特殊的贡献。掺钕的钇铝石榴石单晶体是目前认为综合指标最好的激光工作物质，分子式为 $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 。它发出的激光在性能上到目前为止还没有一种晶体能全面地胜过它，它能发出几种波长的激光，最强的波长为 1.06 微米的红外激光。制备方法常用引上法生长，简单过程是用钼片或依金做成的坩埚中装入高纯原料，用电阻 (或高频) 加热的方式使原料熔化，然后把籽晶浸入熔体中，再缓慢地把籽晶向上提，从籽晶开始单晶体就会逐渐长大。为了得到良好的单晶体，需要有一个始终保持稳定的合适的炉温温场分布、合适的籽晶提拉速度和旋转速度等条件。

作为光纤通讯用的微型激光器光源，要求用几毫米大小的一片单晶片就

能够发出足够强的激光来，而且要求颜色比较纯，光束发散程度比较小等特点。现已发现磷酸盐、硼酸盐、钨酸盐一类的单晶体，基本上都适合作微型激光器的工作物质。例如，磷酸铈锂，分子式为 $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$ ，外观是一种浅紫色的透明单晶体。它的制法是把碳酸锂、氧化铈、磷酸氢铈等原料配好后放在铂坩埚里加热到 1000°C 左右，将插入的籽晶慢慢地往上拉，使在籽晶上长出磷酸铈锂单晶体。

可以用作激光工作物质的还有 $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{CaF}_2:\text{Nd}^{3+}$ 等。其它还有很多各种用途的单晶体，如砷化镓 (GaAs)、磷化铟 (InP)、磷化镓 (GaP) 等几十种单晶体化合物半导体，虽然制造比硅、锗单晶体复杂得多，但由于使用在高频、高速、发光、激光、微波、集成电路等器件方面具有很多的优越性和光明前景，所以近年来发展很快。又如钽酸锂、碘酸锂、稀土石榴石、水晶 (SiO_2) 等单晶体，都是单晶体中的佼佼者，具有这样或那样的功能供人们所选用，所青睐。近年来，对老产品单晶硅材料的要求也越来越高，总的趋势是向着高纯度、大直径、高均匀性、无缺陷晶体的方向发展。国外高纯硅的杂质浓度已降到 0.01PPb ，超纯硅杂质浓度已在 0.01PPb 以下，直径大到 150 毫米以上。由于用量逐年增加，更要求进一步降低成本和能耗。

第三节 非晶化

非晶态材料原先熟悉的仅有窗玻璃，它的主要成分是非晶态二氧化硅。所谓“非晶态”是相对晶态而言，是物质的另一种结构状态。由于它们往往比同类晶态材料具有更优异的物理和化学性能，因此越来越受到材料科学家的青睐和重视。近来，非晶态材料已成为现代材料科学中广泛研究的一个十分重要的新领域，也是一类发展迅速的重要的新型材料。

非晶态材料是由晶态材料变来的。非晶态材料与晶态材料相比有两个最基本的区别：即非晶态材料中原子排列不具有周期性和非晶态材料属于热力学的亚稳态。在晶体中，原子的排列是规则的、有序的，总共只有 32 种基本排列方式，从一个原子位置出发，在各个方向每隔一定的距离，一定能找到另一个相同原子。在非晶体中，原子的排列是混乱的，排列方式也不是 32 种，而是千变万化，无章可循。由于这种混乱情况，所以至今对非晶态材料还没有一个确切的定义。但它的别名有几个：有叫做无定形材料，无序材料，也有干脆叫做玻璃态材料的。非晶态材料的发展目前还处于上升的初期，在许多方面的探索和研究还有待于进一步的深入。

目前，非晶态材料包括非晶态金属及合金、非晶态半导体、非晶态超导体、非晶态电介质、非晶态离子导体、非晶态高聚合物、以及传统的氧化物玻璃。

§ 3—3—1 坚硬耐蚀的“理想新金属”

非晶态合金是在研究晶态合金快速淬火处理的过程中意外发现的。由于这一发现从根本上解决了晶态和非晶态之间的转变难题，所以大大促进了对非晶态金属（包括合金）的研究和应用。非晶态金属又称金属玻璃，按组成可分为金属—半金属合金系和金属—金属合金系两大类。前者包括金、铁、镍、钴、钯或铂之类元素与约 15~35%（原子百分数）的半金属元素，为硼、碳、硅、磷、锗等形成的合金；后一系主要包括元素周期表中ⅡA 族金属、过渡金属、稀土金属以及ⅣA 族、ⅤA 族金属等组合形成的合金。非晶态金属由于处于非晶状态，因此具有通常晶态金属材料所没有的新的材料特性。例如：高强韧性、高耐腐蚀性、高透磁率、低磁致伸缩、低磁致损耗、高电阻、超电导性、高催化性能、吸附氢气、耐放射性等。目前，非晶态金属已逐渐用于工业的各个领域，而且其应用前景仍然是非常的广阔，现简介其部分特性和用途。

(1)非晶态合金具有高强度、高韧性。如一些非晶态合金的强度非常高，抗拉强度可达到相应晶态合金的 5~6 倍，因此使高强度钢也望尘莫及。根据其优异的机械性能，按理应有许多重要用途，但由于目前还仅能制得条带形或薄片形的非晶态合金，所以目前还只能用于制作轮胎、传送带、水泥制品及高压管道的增强材料，以及制造各种切削刀具和保安刀片等。随着科学技术的发展，非晶态合金今后如能制得型材，不仅可以充分发挥高强度和高

韧性的作用，而且可望成本大大降低。这是因为它是由液体金属一次直接成型，省去了铸、锻、轧、拉等工序，而且边角料可全部回收，在能源和材料上都有很大的节省。

(2)非晶态合金对酸、碱、盐具有高的耐腐蚀性，全面胜过不锈钢。其主要原因是它的显微组织均匀，没有位错、层错、晶界等缺陷，使腐蚀液“无缝可钻”。同时，非晶态合金自身的活性很高，能够在表面上迅速地形成均匀的钝化膜，或者一旦钝化膜局部破裂时能够立即自动修复。利用非晶态合金几乎完全不受腐蚀的特性，可用来制造耐腐蚀的管道和设备、电池的电极、海底电缆屏蔽等。

(3)非晶态合金具有磁导率和磁感应强度高，矫顽力和损耗低。目前比较成熟的非晶态软磁合金主要有铁基、铁—镍基和钴基三大类。铁基和铁—镍基软磁合金的饱和磁感强度高，可代替配电变压器和电机中硅钢片，可使配电变压器本身的电耗降低一半；可使电机的铁损降低 75%，节能意义极大。钴基非晶态合金不仅初始导磁率高，电阻率高，而且磁致伸缩接近于零，是制作磁头的理想材料。特别难得的是，非晶态合金的硬度高，耐磨性也比坡莫合金好，因而使用寿命长。另外，它的饱和磁感又比铁氧体高，用做磁头可以明显改善高频响应和清晰度。

(4)非晶态合金用作催化剂。对于金属催化剂，一般认为其活性的大小与晶体结构及位错等缺陷的密度有关。而非晶态合金是从高温熔融状态急速冷却而制得的，因此，一方面在表面上保持液态时原子的混乱排列，有利于对反应物的吸附；另一方面，表面保持均匀的液态结构，不会出现偏析、相分凝等不利于催化的现象。已在 CO 氢化反应催化和电解催化等过程中得到证实，非晶态合金比对应的晶态合金的活性高出几十倍，甚至几百倍。但是，也还存在一些问题，如化学反应许多是放热反应，温度升高会使非晶态转变成晶态，使催化活性下降；还有目前的非晶态合金大多为薄带状，若能生产出粉末状用做催化剂才是理想的。

(5)非晶态合金的超导电特性，可以用作不脆的超导材料；热膨胀系数小，适于制做精密零件等。

非晶态合金的制备，最重要的条件是要有足够快的冷却速度，并冷却到材料的再结晶温度以下。但是，在一定的快速冷却条件下，也并不是所有的材料都可以成为非晶态材料。例如，普通的氧化物玻璃即使在缓慢冷却时也能得到非晶态，而大多数纯金属即使在 10^6K/S 的冷却速度下也无法非晶化。可见，要使一种材料非晶化，还得考虑材料本身的内在因素，这主要和材料各组元的化学本质及各组元的含量有关。

目前，制造非晶态合金的方法大体上分为液相急冷法、气相冷凝法和镀层法三类。气相冷凝法包括真空蒸镀法、离子注入法、溅射法、化学气相沉积法等。镀层法包括电解电镀、无电解电镀。液相急冷法可以制造薄片、薄带、细线、粉末等多种形式，而且可以批量生产，因此更为人们重视。在众

多液相急冷方法中，喷枪急冷法、活塞急冷法、抛射急冷法都只能得到数百毫克重的非晶态薄片；离心急冷法、单辊急冷法、双辊急冷法都可用来制作连续的薄带，适合于工厂生产。目前在生产中大多采用单辊法，薄带的宽度已可达 100 毫米以上，长度可达 100 米以上。可以满足制作变压器等对材料尺寸的需要。非晶态合金用做防腐蚀设备或管道的镀层，上面的方法都不适用，而是通过化学催化反应的方法在金属或非金属表面沉积一层非晶态合金，详见本章第五节。此法属无电解电镀方法。

非晶态合金目前还存在一些不尽人意的缺点。如非晶态合金热力学亚稳态，随着时间的推移会发生转晶。尤其当温度越高，非晶态转变成晶态的速度就越快。所以只适用于低温场合。非晶态材料的杨氏模量大约只有晶态材料的一半，这是其致命弱点，严重影响其广泛应用。应该说，非晶态合金仍是一种很年青的新型材料，还会不断地发展和完善，是大有希望的。

§ 3—3—2 半导体材料的新秀

目前研究得最多，实用价值最大的非晶态半导体主要有两类：即非晶态硅和硫属半导体。特别是非晶态硅，在理论上和应用方面的研究都非常活跃。

晶态硅自 50 年代以来，已研制成功名目繁多、功能各异的各种固态电子器件和灵巧的集成电路。非晶硅 ($a\text{-Si:H}$) 是一种新兴的半导体薄膜材料，它作为一种新能源材料和电子信息新材料，自 70 年代问世以来，取得了迅猛发展。非晶硅太阳能电池是目前非晶硅材料应用最广泛的领域，也是太阳能电池的理想材料，光电转换效率已达到 13%，这种太阳能电池将成为无污染的特殊能源。1988 年全世界各类太阳能电池的总产量 35.2 兆瓦，其中非晶硅太阳能电池为 13.9 兆瓦，居首位，占总产量的 40% 左右。与晶态硅太阳能电池相比，它具有制备工艺相对简单，原材料消耗少，价格比较便宜等优点。

非晶硅的用途很多，可以制成非晶硅场效应晶体管；用于液晶显示器件、集成式 $a\text{-Si}$ 倒相器、集成式图象传感器、以及双稳态多谐振荡器等器件中作为非线性器件；利用非晶硅膜可以制成各种光敏、位敏、力敏、热敏等传感器；利用非晶硅膜制做静电复印感光膜，不仅复印速率会大大提高，而且图象清晰，使用寿命长；等等。目前非晶硅的应用正在日新月异地发展着，可以相信，在不久的将来，还会有更多的新器件产生。

非晶硅的制备：由非晶态合金的制备知道，要获得非晶态，需要有高的冷却速率，而对冷却速率的具体要求随材料而定。硅要求有极高的冷却速率，用液态快速淬火的方法目前还无法得到非晶态。近年来，发展了许多种气相淀积非晶态硅膜的技术，其中包括真空蒸发、辉光放电、溅射及化学气相淀积等方法。一般所用的主要原料是单硅烷 (SiH_4)、二硅烷 (Si_2H_6)、四氟化硅 (SiF_4) 等，纯度要求很高。非晶硅膜的结构和性质与制备工艺的关系非常密切，目前认为以辉光放电法制备的非晶硅膜质量最好，设备也并

不复杂。以下简介辉光放电法。

辉光放电法是利用反应气体在等离子体中发生分解而在衬底上淀积成薄膜，实际上是在等离子体帮助下进行的化学气相淀积。等离子体是由高频电源在真空系统中产生的。根据在真空室内施加电场的方式，可将辉光放电法分为直流电、高频法、微波法及附加磁场的辉光放电。在辉光放电装置中，非晶硅膜的生长过程就是硅烷在等离子体中分解并在衬底上淀积的过程。对这一过程的细节目前了解得还很充分，但这一过程对于膜的结构和性质有很大影响。

硫属半导体是 S、Se 或 Te 的金属化合物，或这几种化合物的混合物。这类材料在性质上属于半导体材料，但又象玻璃一样是非晶态。为与一般氧化物玻璃和结晶半导体相区别，故把它们称为玻璃半导体。又因为它们的主要成份是周期表中的硫属元素，故又称为硫属半导体，或叫硫属玻璃。硫属半导体的品种很多，迄今研究得比较充分的硫属半导体有 As_2S_3 、 As_2Se_3 、 As_2Te_3 及 $As_2Se_3-As_2Te_3$ 、 $As_2Se_3-As_2Te_3-Te_2Se$ 等。硫属半导体的应用主要是基于它在光、热、电场等外界条件作用下引起的性能和结构变化。可用于制作太阳能电池、全息记录材料、光—电记录材料、复印机感光膜、硫属玻璃光刻胶等。

§ 3—3—3 积极开发非晶态无机盐

非晶态碳酸钙已经制备成功，可以说是碳酸钙的一个新品种。据报导，非晶态碳酸钙在室温、真空下放置 30 天，或在空气中放置 3 天后，仍为非晶态。但在空气中放置 4 天就出现结晶相，放置时间越长，结晶度越高。所以应在真空或惰性气氛中保存。非晶态 $CaCO_3$ 具有比表面积大、溶解度高等特点。利用其比表面积大，可作吸附剂、生物陶瓷、新型化合物等；利用溶解度高，可用作食品和医药制品，更容易被人体吸收。开发更多这类产品显然也是很有意义的。

第四节 表面改性化

表面改性就是对固体物质的表面通过改性剂的物理、化学作用或某一种工艺过程，改变其原来表面的性能或功能。当今世界对性能优异的先进材料的需求日益增长。这一需求导致整个表面改性技术领域的迅速发展。一批早先未经开发的或者认为是不可能实现的新用途涌现出来。根据对不同材料表面所需获得的不同的性能或功能，表面改性技术的具体方法已经很多。这样不仅显著地扩大了表面改性的范围，而且在很多方面开创了新用途。

本节主要针对粉体材料，更侧重于超细粉体材料的表面改性。我们已知，超细粉体材料具有巨大的比表面积，有突出的表面效应，易团聚，分散极为困难，不好使用成为最致命的缺点。因此，表面改性已成为超细粉体材料研究和开发中的一个重要的、不可能回避的课题。另外，对粉体材料进行表面处理后还会明显改变某些性能，如改善耐久性；耐药、耐光、耐热、耐候性；提高表面活性；以及使表面产生新的物理、化学和机械性能等。

粉体材料表面改性的具体方法很多，如根据表面改性剂的类别，可分为无机改性和有机改性两类；也有分为表面活性剂改性、偶联剂改性、无机盐类改性三类；还有根据表面改性剂与颗粒间有无化学反应，可分为表面化学改性和表面包覆改性两大类；等等。以下主要仅从无机改性和有机改性两类情况来介绍。

§ 3—4—1 无机改性

表面改性处理已经是无机颜料制备工艺过程中重要的工艺步骤之一。钛白是最重要的无机颜料品种，其产量约占无机颜料总产量的一半以上。未经处理的钛白粉在油漆中使用时，由于其表面的光化学活性作用，会加速对形成漆膜的高分子化合物的降解起催化作用，从而加速成膜物质的粉化。为了解决这一难题，现在已较普遍地在分散的二氧化钛粒子表面包覆一层或多层 Al_2O_3 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ 或 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—TiO}_2$ 等无机氧化物。表面改性剂的用量，一般占钛白颜料总量的 2~5%。如果能同时控制改性剂中的微量铁含量，通过这样处理后的钛白粉不仅用途广、而且在白度、着色力、分散性、耐候性等方面都有较好的效果，因此很受用户喜爱。经过这样处理后的钛白粉称为通用型钛白粉。

而作为室外使用的涂料时，对其耐候性则有更高的要求。这时虽仍可用硅、铝、钛、锆的水溶胶进行处理，但其加入量增加至 7~10%。这样可以形成较厚的致密膜，起到对 TiO_2 表面的自然氧化——还原过程的防护作用，突出了用作室外涂料的耐候性。

由于使用场合不同，在亲水和亲油性能方面的要求有时有所差别。为使钛白粉的亲水性能稍好一些，则可以通过调整改性剂的用量。当 SiO_2 的用量大大高于 Al_2O_3 的处理量时，则可达到目的。当为了进一步改善亲油性和分散性，则就需要用适量有机化合物来处理。

碳酸钙粉体是又一种用量很大的无机填料，为了提高其耐候性，可以采用偏磷酸、焦磷酸或聚磷酸的钠盐水溶液处理，表面将形成磷酸钙薄膜，从而使碳酸钙粉体的 pH 降低 1 至 5，明显提高了耐候性，可以扩大应用范围。如果碳酸钙粉体用硅酸酯处理，则会在表面形成二氧化硅包膜。这样的碳酸钙粉体若分散在有机高分子中，借助于硅醇基的作用，有可能形成链状或网状结构，从而起到增粘和补强作用。

用于表面改性处理的无机改性剂的品种不是很多，主要有铝、钛、锆、硅、磷、氟化物等的盐类或水溶胶，利用它们在粉体的表面形成一层氧化物包膜或复合氧化物等包膜，从而提高无机粉体的热稳定性、耐候性、化学稳定性，以及在有机物中的分散性的适度改善。该方法除较多地用于填料、颜料、阻燃剂外，其它还可以用于精细陶瓷原料粉等的表面处理。

§ 3—4—2 有机改性

无机粉体填料在高聚物中使用是其主要用途。无机粉体表面性质的亲水疏油性和在高聚物内部不易分散性，不仅影响了无机粉体的应用范围和使用量，而且降低甚至失去其补强效果。为了改变这种状况，采用有机改性剂处理是较为理想有效的途径。与无机改性剂品种较少正好相反，可以使用的有机改性剂品种很多。常用的有机改性剂可以分为两大类：表面活性剂和偶联剂。

属于表面活性剂的品种有脂肪酸、树脂酸及其盐类，阴、阳离子表面活性剂，木质素等。使用量一般为粉体重量的 0.1~10%。涂覆的方法有三种：一是将表面活性剂粉碎或磨碎，直接与粉体进行简单的物理混合。该操作在有器壁夹套加热的高速捏和机中进行，简单方便，出料后就可直接装袋包装，适用性较广。

另一方法是用一种合适的情性溶剂（也可以是水），先对表面活性剂进行溶解或分散，再和粉体混合，达到充分混合后再将溶剂蒸发掉。这样处理后的表面活性剂与粉体之间就不是简单的机械混合，而是紧紧地包裹在粉体颗粒的表面上。一般情况效果较好。

第三种方法，叫做湿法表面处理，此法主要适用于碳化法生产的碳酸钙颗粒的表面处理。又分为碳化前加入表面活性剂和碳化后加入表面活性剂两种操作。

碳化前加入表面活性剂，就是在制备氢氧化钙悬浮液时，就将表面活性剂溶于其中，然后通入二氧化碳气进行碳化反应，直至终点。而后过滤、干燥、粉碎，即可得到已处理好的碳酸钙粉体。此种操作的缺点是容易产生泡沫，发生冒塔。所以不常采用。若有适当消泡措施，表面改性的效果是很好。例如在有二巯代氨基酸及其盐的存在下进行氢氧化钙的碳化反应，可制得超细活性碳酸钙。这种活性碳酸钙与橡胶，塑料等有机高分子化合物之间的亲合力强，使用后的机械强度有明显提高；表面的活性基还具有硫化促进作用，加入橡胶中可以节省硫化促进剂的添加量。

碳化后加入表面活性剂，就是在碳化后的碳酸钙的料浆中加入一定量的表面活性剂，充分搅拌使其均匀地涂覆于碳酸钙颗粒的表面。然后过滤、干燥、粉碎，即得成品。这是常用的处理方法，效果也是好的。

利用表面活性剂对无机粉体材料进行表面改性处理，是改性剂品种多、来源容易、操作简单、价格便宜、改性剂选配恰当效果显著的一类方法。适用于无机超细补强材料、无机阻燃剂粉体、无机颜料及填料等的表面处理。日本人为此在这方面做了大量工作，尤其值得一提的，是针对碳酸钙粉体的表面改性处理，发明了商品名称为“白艳华”的碳酸钙粉体系列产品。他们根据使用于不同种类的塑料、橡胶和油墨等的不同场合，选用不同的表面活性剂及其适宜的用量，以期达到最佳的应用效果。我国虽然近年来做了一些工作，但仍有很大差距，尤其至今品种很少，还未形成系列产品。

属于偶联剂的表面改性剂品种随着科技的发展数量在不断增加。现在主要有硅烷系、钛酸酯系、铝酸酯系、锆铝酸酯系等。典型的偶联剂均为含硅或金属原子的有机化合物，其分子结构是以金属原子为中心，一侧连接亲水基，一侧连接亲油基。根据中心金属元素的不同而分为上述几个系列。硅烷系列偶联剂是最早开发的一类偶联剂，应用最广，用量最大，价格也较贵。钛酸酯偶联剂是继硅烷偶联剂之后于七十年代末开发的一种新型偶联剂。其它偶联剂则是近来才开发的品种，目前还处于应用开发阶段。

偶联剂用于表面改性处理的方法是：先将其加入到惰性溶剂或水中，再加低分子聚合物或脂肪酸及其盐类的分散剂，通过机械乳化变成乳浊液，再喷洒到粉体物料表面上；或者按一定配比加入到粉体的料浆中，充分搅拌后再行干燥即可。用偶联剂处理后的无机粉体颗粒，由于偶联剂的一端有亲无机基团，该基团会与粉体颗粒表面发生键合反应或交联反应，从而使其引入有机基团（就是偶联剂另一端的亲有机基团）。这些有机基团可以与树脂发生缠绕或交联反应，增大了粉体颗粒与树脂的界面粘合力，不仅可以提高填充量，而且可以起到对树脂的增强作用，使制品具有良好的弹性和抗冲击性能。

偶联剂的品种不同，使用场合不同。从经济效益着眼，具有相近效果的偶联剂，则应选用价廉的偶联剂。硅烷系偶联剂的价格较昂，主要用于超细沉淀白炭黑对合成橡胶的补强等要求高的场合。其中原西德迪高沙公司的 Si—69 牌号偶联剂和我国的商品名为 KH—845—4 硅烷偶联剂，用于超细沉淀白炭黑对丁苯橡胶等合成胶的补强效果特佳，是沉淀白炭黑表面改性处理技术的重要突破。表明了沉淀白炭黑用于橡胶补强可以与炭黑的补强效果媲美。其它硅烷系偶联剂有用于硅灰石粉体、云母粉体、高岭土粉体等方面的表面改性处理，也产生了好的效果。

钛酸酯偶联剂和铝酸酯偶联剂，都是在硅烷系偶联剂的基础上开发的新系列产品。它们目前应用较多的是对碳酸钙粉体的表面改性处理，均收到了较为满意的结果：具有明显的补强作用，能提高复合体系的流动性，提高制

品的抗冲击强度。全面考核的结果表明，铝酸酯偶联剂比钛酸酯偶联剂具有更多的优越性：首先铝酸酯偶联剂的成本较钛酸酯偶联剂低，还有色浅，无毒，常温时为固体，使用方便，热稳定性高等优点。由于是近期开发的产品，所以应用研究工作还需继续进行下去，以便于更好地推广。

偶联剂的用量，一般来讲为粉体材料用量的 0.5~3% 为宜。

§ 3—4—3 复合改性

表面改性处理除需严格的工艺程序和科学的配方外，表面改性剂的选择是改性能否成功的关键。一定要根据使用的具体环境和要求改善的性能来选择改性剂。所选择的改性剂不一定仅限于一种，较多情况下选用几种改性剂，复合使用，取长补短，可能会取得更理想的效果。如前面所述钛白粉的改性处理，就是采用硅、铝等元素化合物的水溶胶进行复合处理。特别是用于高聚物的各种各样的填料、粉体助剂，为了提高耐热性、耐候性和化学稳定性，往往先用无机改性剂进行包膜；而为了提高亲油性，增强与聚合物的亲和力，往往需要再用有机改性剂：表面活性剂或偶联剂进一步表面改性，从而取得更理想的综合效果。

第五节 薄膜化

薄膜是一种物质形态，其膜材十分广泛，可用单质元素或化合物或复合物，可用无机材料或有机材料来制作薄膜。薄膜与块状物质一样，可以是非晶态的、多晶态的或单晶态的。

近 20 年来，薄膜科学迅速发展，在制备技术、分析方法、结构观察和形成机理等方面的研究都包含了极其丰富的内容。其中无机薄膜的开发和应用更是日新月异，十分引人注目。无机薄膜从类型分，有玻璃膜、陶瓷膜、金属膜、沸石膜等。从薄膜的厚度看，已有厚度仅有 $10^{-3} \sim 10^{-1}$ 微米的超薄膜制品。从应用范围看，有用于气体分离的；有既用于分离，又具有催化反应功能的；还有用于既防腐蚀，又具有装饰效果的；特别值得大做文章的是用于电子信息技术，功能各种各样，不仅为电子制品的小型化、轻量化、高密度化和高可靠性发挥了决定性的作用，而且通过薄膜组合产生了许多新的特殊功能。

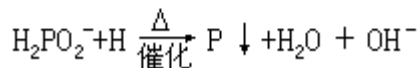
薄膜技术目前还是一门正在发展中的边缘学科，其中不少问题还正在探讨之中。薄膜的性能多种多样，有电性能、力学性能、光学性能、磁学性能、催化性能、超导性能等。因此薄膜在工业上有着广泛的应用，特别是在现代电子工业领域中占有极其重要的地位，是世界各国在这一领域竞争的主要内容，从一个侧面代表了一个国家的科技水平。

现有的制膜工艺已经很多，有涂布法、溶胶—凝胶法、化学溶液镀膜法、氧化法、离子成膜法、物理蒸发法、化学堆积法、分子束外延法等等。如何选择方法，则要根据具体情况而定。有时制取某一种薄膜有几种方法可供选择，则要根据薄膜的功能要求和工艺繁简程度等因素综合考虑来决定。

§ 3—5—1 难得的金属耐蚀保护膜

从前面第三节已知，非晶态合金薄膜是一种无晶界的、高度均匀的单相体系。也不存在一般金属或合金所具有的晶体缺陷：位错、层错、空穴、成分偏析等。因此，它不存在晶体间腐蚀和化学偏析，具有极强的防腐蚀性能。作为防腐蚀材料，非晶态合金薄膜（或称镀层）可用以取代不锈钢或劣材优用。是节约资源、节约能源、降低成本的有效途径，具有广阔的应用前景。

这种耐蚀性很高的非晶态合金镀层技术是近十年才发展起来的新兴技术。它是通过化学催化反应，在金属或非金属表面沉积一层非晶态物质。以非晶态镍磷合金为例，非晶态 Ni—P 合金中，没有晶态 Ni—P 合金所具有的两相组织，无法构成微电池。特别是化学沉积的非晶态 Ni—P 合金，成分较之电解沉积者更为均匀。所以，化学沉积的非晶态 Ni—P 合金可用于许多耐蚀的场合。一般认为，化学沉积非晶态 Ni—P 合金的反应式为：



此过程的最佳工艺条件为 $\text{Ni}^{++}/\text{H}_2\text{PO}_2^- \approx 0.4$, 温度 $80 \sim 90^\circ\text{C}$, pH 值 $4.0 \sim 5.0$, 获得的沉积层磷含量在 $11.5 \sim 14.5\%$ 之间。反应生成物 $\text{Ni}-\text{P}$ 沉积在材料表面, 形成完整、均一的镀层。该镀层是一种取向混乱无序的微晶原子团所构成, 且以硬球无序的密堆型排列的微晶结构。这种结构不存在周期重复的晶体有序区, 则不存在晶界和晶界缺陷, 从而改变了原来材料的表面性能, 使其具有良好的耐蚀性能。对金属材料原来敏感的点蚀、晶间腐蚀、应力腐蚀和氢脆等易腐蚀性, 都得到了较好的改善。采用这种镀层作为金属腐蚀表面的防护手段, 在石油、化工、化肥、农药、医药、食品、能源、交通、电子、军工、机械等方面应用, 显然是非常有意义的。

利用类似的方法, 还可以制得 $\text{Co}-\text{P}$ 、 $\text{Ni}-\text{C}-\text{P}$ 、 $\text{Fe}-\text{P}$ 等几种非晶态合金镀层, 它们都具有耐蚀、耐磨等功能。

§ 3—5—2 多功能薄膜— SnO_2

二氧化锡薄膜目前已在许多领域得到了广泛的应用, 越来越受到有关科技工作者的重视。二氧化锡薄膜有纯 SnO_2 薄膜, 有掺杂膜, 还有复合膜, 其中掺锑、掺磷、掺氟的 SnO_2 薄膜的应用最广。由于 SnO_2 具有良好的吸附性及化学稳定性, 因此容易沉积在诸如玻璃、陶瓷材料、氧化物材料及其它种类的衬底材料上。 SnO_2 薄膜的主要用途有: 薄膜电阻器、透明电极、气敏传感器、太阳能电池、热反射镜、光电子器件、电热转换等。

当作为电阻器使用时, 由于它具有较低的电阻温度系数和良好的热稳定性, 而且随着薄膜的厚度和掺杂的浓度以及掺杂的元素不同, 可以将电阻温度系数控制在一个很小的范围内, 因此用于制造高稳定性的薄膜电阻器。

当作为气敏传感器时, 一般是在绝缘基板上生长一层 SnO_2 薄膜, 再引出电极。当环境中某种气体的含量变化时, SnO_2 薄膜的电阻随之变化。因此这种固态气敏传感器具有灵敏度高, 结构简单, 使用方便, 价格便宜等优点。近年来得到了迅速发展。 SnO_2 薄膜传感器可用来探测 CO 、 CO_2 、 H_2 、 H_2S 、乙醇等多种气体和烟尘, 都有较理想的效果。

SnO_2 薄膜的制备工艺简单, 工艺类型繁多, 较常使用的方法有化学气相淀积工艺、喷涂热解工艺、溅射工艺、蒸发工艺等。§ 3—5—3 电子信息材料之最

薄膜技术在工业上有着广泛的应用, 特别是在当今和今后的电子工业领域中占有极其重要的地位。例如半导体超薄膜层微结构材料, 已成为当今半导体材料研究的最新课题。由于这种薄膜材料的迅速发展, 不仅推动了半导

体材料科学和半导体物理学的进步，而且以全新的设计思想，使微电子和光电子器件的设计从传统的“杂质工程”发展到“能带工程”，出现了以“电子特性和光学特性的剪裁”为特点的新发展趋势。这是 P—N 结、晶体管发明以来，半导体科学的一次最重大突破。由于超薄层微结构半导体材料要求精确地控制到原子、分子尺度（几个埃）的数量级，因此制备这种薄膜必须采用最先进的材料生长设备，如分子束外延（MBE）、金属有机物化学气相淀积（MOCVD）和化学束外延（CBE）等先进的材料生长设备和技术。

计算机存贮最新技术的磁泡存贮器，也是用无机薄膜。这种磁泡存贮器是以无磁性的钆镓石榴石（ $\text{Gd}_{31}\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ）作衬底，用外延法生长上能产生磁泡的含稀土石榴石薄膜，如 $\text{Eu}_2\text{Er}_1\text{Fe}_{4.3}\text{Ge}_{0.7}\text{O}_{12}$ ， $\text{Eu}_1\text{Er}_2\text{Fe}_{4.3}\text{Ga}_{0.7}\text{O}_{12}$ 等的单晶膜。通过成分的调整，可以改变磁泡的泡径和迁移率等特性。其工作原理是，利用这种磁性材料的薄膜，在磁场加到一定大小时，磁畴会形成圆柱状的泡畴，貌似浮在水面上的水泡，以泡的“有”和“无”表示信息的“1”和“0”两种状态。由电路和磁场来控制磁泡的产生、消失、传输、分裂、以及磁泡间的相互作用，从而实现信息的存贮、记录和逻辑运算等功能。其特点是：信息存贮密度高（ $10^5 \sim 10^8$ 位/厘米²）、体积小、功耗低、结构简单，以及信息无易失性等。其缺点是制造工艺复杂，目前成品率不高。可以用做磁泡存贮器的薄膜，还有非晶态磁泡材料，如 Gd—Co 和 Gd—Fe 薄膜。

无机薄膜在电子信息材料中得到了最广泛的应用。从普通的薄膜电阻器、薄膜电容器的介电体层，到大规模集成电路的门电极、绝缘膜、钝化晶体管膜，显示和记录用的透明电膜、光电薄膜的发光层，以及贮存信息用的磁盘、光盘、光磁盘等等。几乎应有尽有，玲廊满目，为当代电子信息技术的发展 and 小型化立下了汗马功劳。

第四章 重要的系列产品及其制法

无机精细化工产品是一个很庞大的产品群体。从数量上讲，我们已知品种在数千种以上，而且几乎所有品种又具有数量不等的牌号，还有很多的配方产品。从时间上来看，有一些历史悠久的产品，较多的是近期新开发的产品。从功能来看，许多产品都具有多种功能，而且有些产品不断地有新的特殊的功能被人们所开发出来。为方便介绍，并结合我国的资源情况和发展前景，本章将以元素为主线，介绍几种重要的系列产品。

第一节 白炭黑及其它硅化合物

硅在自然界中主要以二氧化硅和硅酸盐的状态存在，一切植物皆含有少量的二氧化硅，动物体内的结缔组织中亦含有二氧化硅。硅在地壳中的含量是绝对丰富的，硅在地壳中的重量百分数为 27.6%，仅次于氧（47.2%）为第二位。无机硅化合物在八十年代是无机化学品中发展较快的系列产品，尤其是近些年来发展更为迅速。在德温特中心专利索引的无机化学品类中，硅化合物的专利文摘量占了绝对的优势。由此可以看出，无机硅化合物，在众多的无机化学品中是有明显的竞争力的。

纵观世界情况，硅化合物的新品种近些年来增加并不多，而对于无机硅化合物用途的开发则较为重视。例如硅化合物中最老的品种硅酸钠，目前也在向高性能、高附加价值化发展；美国莫比尔公司对于 ZSM 沸石研制了多种规格，几乎可用于石油化工的各个催化过程；氮化硅陶瓷发动机正在向实用化进军。因此，从目前开发趋势看，无机硅化合物将会大量进入到轻工、食品、医药、建筑、电子、冶金、机械工业等许多领域，一定大有发展前途。

我国的硅化合物产品主要是解放后才逐步发展起来，至今才有几十个品种，因此差距还较大。我国具有优质而丰富的资源，为研究开发更多的硅化合物提供了物质基础。近十多年来，不仅得到了化工部的重视，并委托科研单位出版了“硅铝化合物”资料。可以预料，我国的硅化合物的发展速度必将越来越快，与世界发达国家的差距必将越来越小。

§ 4-1-1 白炭黑

白炭黑是硅化合物中较老的一个品种，三十年代中叶，德、苏、美等国就开始研制，到四十年代末就进入了工业生产，八十年代总生产能力达 70~80 万吨/年。我国六十年代开始起步，八十年代千吨级的厂有两家，年产量总共仅 5000~6000 吨，而且品种少，质量差，能耗高，未形成系列化。因此，研制新产品和开发应用领域的任务十分艰巨。

1. 物理化学性质

外观为白色高度分散的无定形粉末或絮状粉末，也有加工成颗粒状作为商品的。比重为 2.319~2.653，熔点为 1750℃。不溶于水及绝大多数酸，在空气中吸收水分后会成为聚集的细粒。能溶于苛性钠和氢氟酸。对其它化学药品稳定，耐高温不分解，不燃烧。具有很高的电绝缘性，多孔性。内表面积大，在生胶中有较大的分散力。经表面改性处理的憎水性白炭黑易溶于油内，用于橡胶和塑料等作为补强填充剂，都会使其产品的机械强度和抗撕指标显著提高。由于制造方法不同，白炭黑的物化性质、微观结构均会有一定差异，故其应用领域和应用效果也不同。

2. 用途。

白炭黑的用途很广，且不同产品具有不同的用途，这方面的内容在第二章已介绍了主要应用场合，现再概述如下：用作合成橡胶的良好补强剂，其

补强性能仅次于炭黑，若经超细化和恰当的表面处理后，甚至优于炭黑。特别是制造白色、彩色及浅色橡胶制品时更为适用。用作稠化剂或增稠剂，合成油类、绝缘漆的调合剂，油漆的退光剂，电子元件包封材料的触变剂，荧光屏涂覆时荧光粉的沉淀剂，彩印胶板填充剂，铸造的脱模剂。加入树脂内，可提高树脂防潮和绝缘性能。填充在塑料制品内，可增加抗滑性和防油性。填充在硅树脂中，可制成耐 200℃以上的塑料。在造纸工业中用作填充剂和纸的表面配料。还有用作杀虫剂及农药的载体或分散剂，防结块剂以及液体吸附剂和润滑剂等。

3. 生产方法概述

白炭黑的生产方法，根据国内外的资料表明，主要是沉淀法和气相法两大类。由于沉淀法所用原料便宜，易得，生产工艺和设备较为简单，产品售价低，因而目前占主导地位。现将有关方法简介如下：

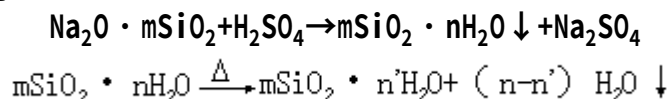
一、沉淀法

沉淀法又称湿法，主要原材料为石英砂、纯碱、工业盐酸或硫酸或硝酸或二氧化碳。其工艺路线大体上是：先采用燃油或优质煤在高温下将石英砂与纯碱反应制得工业水玻璃，工业水玻璃用水配制成一定浓度的稀溶液，然后在一定条件下加入某种酸，使二氧化硅沉淀出来，再经清洗、过滤、干燥（烘干或喷雾）、粉碎、制得产品白炭黑。沉淀法又分酸法、溶胶法、碳化法等许多不同的具体方法。

(1) 酸法

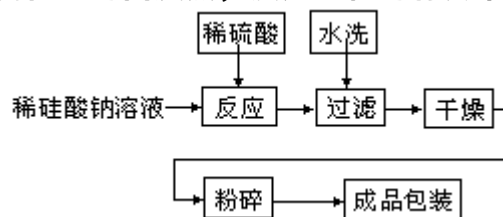
一般说来，酸法是将可溶性硅酸盐与硫酸（或其它酸）一起反应，当反应液到达某一 pH 值时停止加酸反应，进行陈化，然后过滤并用水多次反复清洗，脱除 Na_2SO_4 后，送干燥、粉碎后得到产品。

反应式为：



工艺流程示意图为：（见下页）

该方法所得产品的性能与制备过程的条件控制有十分重要的关系。这是因为在反应的过程中，溶液中可溶性的硅酸盐首先转变成为单体硅酸（可溶性）。由反应体系的条件所决定，单体硅酸有可能生成疏松的絮状物（聚集作用），也有可能生成致密的胶粒（凝胶作用），从而造成最终产品的很大差异。为了得到所需性能的白炭黑，反应过程的有关条件必须严格控制。



在实际制备过程中，同样是酸法，并且用同样的原材料，其具体的操作过程和条件控制有不少差别，现举两例为证：

例一 配制好的稀硫酸以一定的速度，分三次加入到盛有一定量的稀释了的水玻璃的反应釜中，边加酸边搅拌边升温，最后的反应产物的 pH 值控制在 4~4.5 之间，然后升温，在搅拌下老化一定时间，再冷却后送去分离。

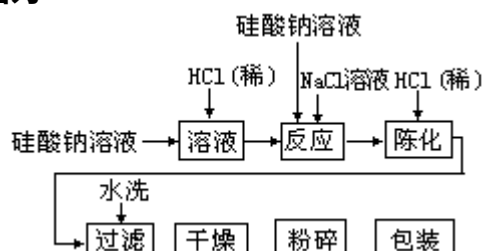
例二 配制好的稀硫酸，以一定的速度加入到盛有一定量稀释了的水玻璃的反应釜中，边加酸边搅拌边升温，最后控制 pH 值在 2~3 之间，加氨水调节至 pH 在 8~9 之间，然后升温，在搅拌下老化一定时间，再降温、酸化后送去分离。

以上两例，在对原材料成份要求，稀释程度以及加酸速度、搅拌速度和温度等都有不同的指标。此外，在对滤并的处理与干燥的方法上也有不同的过程和要求。可见差别之存在。

(2)溶胶法

这是一种认为较好的工艺路线，但过程比酸法较复杂，条件控制要求更高。是先将盐酸与硅酸钠反应生成一定浓度的稀溶胶，在微微加热和搅拌的条件下，将硅酸钠稀溶液加入到配制好的溶胶中，同时加入一定量的 NaCl 溶液，反应至 pH=7~8，并用碱性调节液保持此 PH 值，保温陈化，然后漂洗除氯根，再过滤、干燥、包装。

工艺流程示意图为：

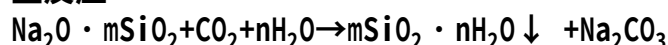


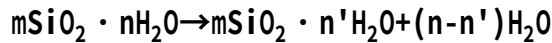
该方法的生产过程中，溶胶的制备是个关键。成品白炭黑透明度的好坏和用于橡胶物理性能的优劣在很大程度上取决于溶胶的质量，而溶胶的浓度、pH 值、成胶温度、放置时间等对溶胶的稳定性又有很大影响，所以溶胶的制备必须特别严格。如果溶胶析出絮状物或凝胶，生产则将无法进行下去。如果各种工艺条件控制适当，可以制得超微细的活性白炭黑，粒径一般小于 $0.05\ \mu\text{m}$ ，为国内普通沉淀白炭黑的十分之一，比表面积为普通沉淀白炭黑的 4~5 倍。

(3)碳化法

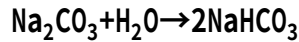
该法是采用二氧化碳气体通过可溶性硅酸盐溶液进行碳化操作，生成沉淀 SiO_2 和碳酸钠，反应完毕后先进行预过滤，并用酸性水溶液去除产品中的 Na_2CO_3 ，再进行过滤、干燥、粉碎、包装。反应式：

主反应：

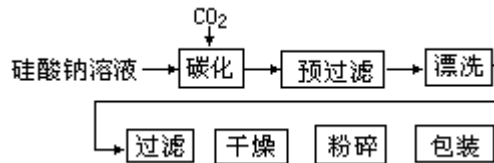




副反应：



工艺流程示意图：

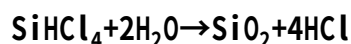
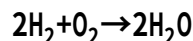


此工艺的特点是可以副产纯碱，以致成本可以降低。但是一般情况，硅酸钠溶液的转化率很低（70%左右），若要继续提高转化率，将需花费很长的时间，因此硅酸钠的损耗较大，有必要采取回收措施。若采用串连反应釜进行生产，则有可能提高转化率。但必须注意由于转化率的提高，有可能生成碳酸氢钠，必须在水洗时提高水温，否则对产品质量不利。

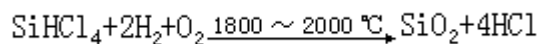
二、气相法

气相法又称热解法或干法。原料为硅氧烷，尤其是六乙基硅氧烷、四氯化硅等。一般是采用 SiCl_4 气体在氢气和氧气（或空气）的混合气流中，在燃烧室里进行高温水解。反应后的含有 SiO_2 的气溶胶进入凝聚室停留一定时间，待形成絮状的 SiO_2 后送旋风分离，成品进行脱酸，使产品中的 HCl 含量降至指标以下，最后包装。气相法生产白炭黑毕竟是一种代价高昂的制备方法，原料 SiCl_4 的生产就是一个复杂的过程。实际生产中合理的选择 SiCl_4 应来自制备 SiHCl_3 过程的副产物。

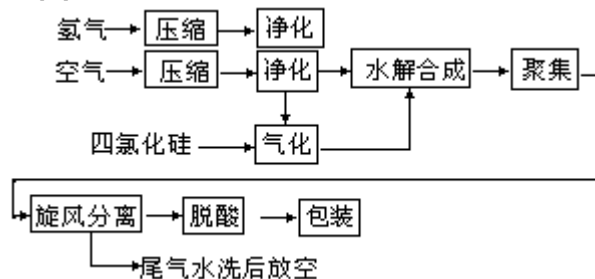
反应式：



总反应式：



工艺流程示意图：



处于气相的水和盐酸对硅——氧四面体的顶点氧有保护作用，即阻碍硅——氧键的发展，这种阻碍是通过形成—O—H键，从而达到电中性，如图4—1所示

图 4—1 四面体共顶点氧形成环

该工艺生产的白炭黑一般说来物化性能都很好。其粒子大小、比表面积、表面活性等重要性质与三种气体的比例、燃烧温度以及 SiO_2 在燃烧室中停留时间有相当大的关系。采用此法生产的白炭黑表面光滑，具有较高的化学纯度及优越的性能，灼烧失量比沉淀法产品小，具有使液体增稠及触变，防止悬浮液中固相沉积，增进粉末产品流动性，防结块以及消光等多种特殊功能。

4. 沉淀法制备白炭黑的理论基础

工业水玻璃是沉淀法制备白炭黑的主要原料。水玻璃是水溶性的硅酸盐，在所有硅酸盐中，仅碱金属的硅酸盐可溶于水，重金属的硅酸盐不溶于水。市售的工业水玻璃通常为粘稠状的水溶液，属胶体溶液。一般工业水玻璃中 Na_2O 与 SiO_2 的摩尔比为 1 : 3.3 左右，故水玻璃实际上是多聚硅酸盐。现代的科技证明，溶液中 SiO_2 的聚合度并不等于它们的摩尔比，摩尔比越大，偏离程度越大。见表 4—1。

表 4 — 1 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 和硅酸盐聚合度

$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	分子量	聚合度 (以 SiO_2 计)
0.48	60	1
1.01	70	1.1
2.03	150	2.5
3.32	325	5.4
3.9	400	6.6
5.0		9.7

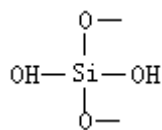
硅酸是很弱的酸，其电离常数很小，数量级约为： $k_1 \approx 10^{-8}$ ， $k_2 \approx 10^{-14}$ 。硅酸在水中的溶解度也极小，大约为 100ppm。因此，硅酸很容易从硅酸盐的水溶液中被其它酸置换出来，即使很弱的酸，如碳酸、醋酸等。硅酸在水中的溶解度虽小，但当我们在较稀的水玻璃溶液中加入某种酸时，肯定有大量硅酸生成，然而我们发现并不立即就有沉淀出来。这是因为初生的单分子硅酸是溶于水的，随着时间的推移，单硅酸聚合成低聚硅酸，再聚合成高聚硅酸。然后，在水溶液 $\text{pH}=7\sim 10$ ，且无盐存在时，可以进一步聚合为硅溶胶；而在 $\text{pH}<7$ ，或者 $\text{pH}=7\sim 10$ ，且有盐存在时，可以凝结为硅凝胶。这种自聚合作用是硅酸最重要的特性。

白炭黑的粒子组成虽然也是 SiO_2 的集合体，但是白炭黑的生产过程既不是硅溶胶的脱水干燥，也不是硅凝胶的脱水干燥。我们要求 SiO_2 粒子以疏松、细分散的絮状结构从水溶液中沉淀出来。为此，必须创造一种适宜的沉

淀条件，使其保证得到具有良好性能的白炭黑。

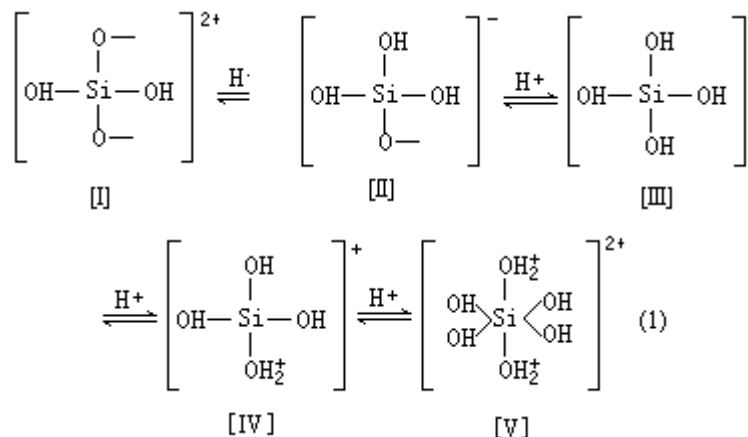
水溶液中硅酸化学的研究是一个十分复杂的课题。长期的研究认为：硅酸根离子在碱性和微酸性溶液中 ($\text{pH} > 2$) 配位数为四；而在酸性溶液中 ($\text{pH} < 2$)，则配位数为六，即六配位的水合硅酸 $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Si}(\text{OH})_4]$ 和水合硅酸正离子 $[(\text{H}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{OH})_3]^+$ 存在于酸性溶液中。硅酸溶液的酸碱度直接影响硅酸的聚合机制，致使聚硅酸的结构和性质不同。如把酸加入硅酸钠中可获得碱性范围内的硅酸；若把硅酸钠加入酸中则可获得酸性范围内的硅酸。两者的聚合产物是不同的。关于硅酸的自聚合作用机制已研究了一百多年，始终未有满意的结果，尤其难以全面概括硅酸聚合的重要特性。七十年代后期，南京大学戴安帮教授等人提出了一种聚合机制，并为实验所验证，对解释硅酸的自聚合作用与大量事实较为一致。可惜的是这一机理也不完善，只能解释线性聚合，尤其不能解释强碱条件下的聚合。现将有关内容简述如下：

戴安帮等人的研究成果认为：硅酸浓度在超过其溶解度以后，聚合作用就发生了。硅酸在酸性、中性及微碱性溶液中，存在着两种不同的聚合机理。这主要是由于硅酸根离子在不同的 pH 范围内以不同的聚合状态存在，而这些不同状态的硅酸根离子间的聚合反应类型也不相同。他们认为，在微碱性



溶液中单硅酸根离子的存在形式为：

当这种溶液进行酸化时， $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ 的质子化反应随 pH 的下降逐步进行：



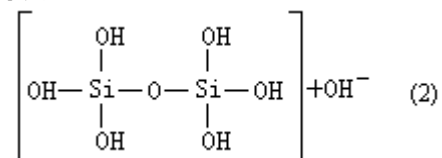
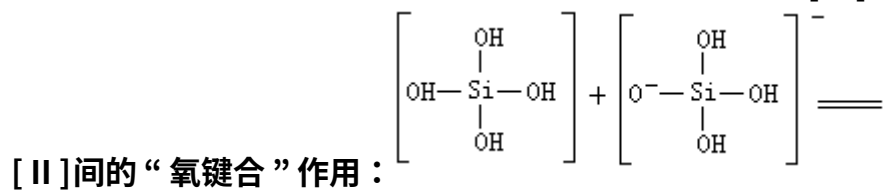
反应中随着配位数的增加， $\text{Si}-\text{O}$ 键长也在增加，最后配位数增加到六。

在碱性溶液中，硅酸的存在形式为 [I] 和 [II]，这两者都带负电荷。[II] 和 [III] 主要存在于微碱性、中性和微酸性溶液中。[IV] 和 [V] 则存在于酸性溶液中。所以在不同的介质中，硅酸的聚合情况是不相同的。

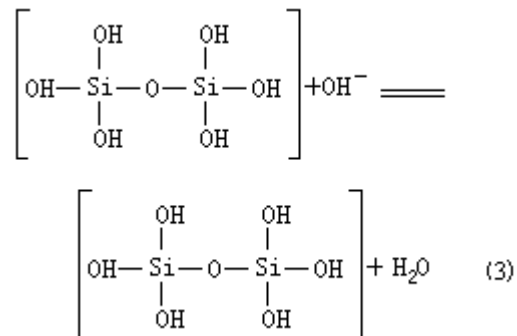
(1) 在微碱性、中性及微酸性溶液中的聚合：

在微碱性、中性及微酸性溶液中，硅酸的主要存在形式为 [II] 和 [III]，

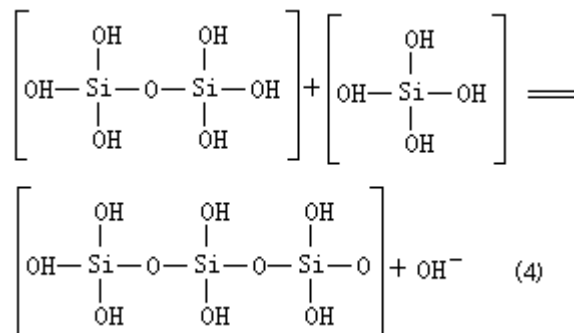
两者相遇很快发生聚合作用。这时主要是硅酸的中性分子[III]和一价负离子



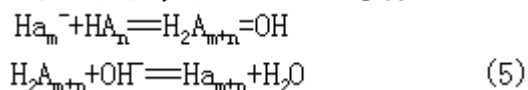
生成的二聚硅酸，其中一部分与溶液中的 OH^- 离子反应：



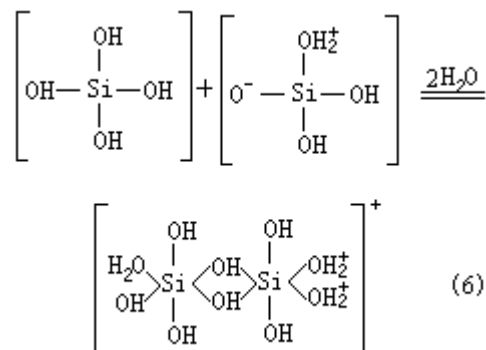
生成的二聚硅酸根负离子，会与中性的硅酸分子进一步氧键合作用：



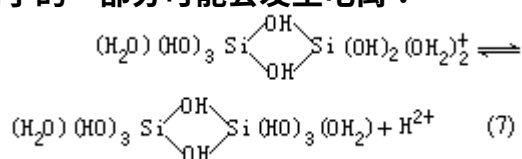
溶液中存在着的不同聚合度的硅酸分子和硅酸负离子，按同样的机理不断地进行聚合反应，直至最终凝胶，其通式可以写作：



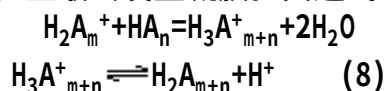
(2)在酸性溶液中，聚合反应主要是通过硅酸的中性分子和一价正离子间“羟键合”作用：



生成的二聚体正离子的一部分可能会发生电离：



这种中性的二聚体硅酸分子又可进一步与正离子发生羟键合作用。就这样按(6)、(7)式反复进行，直至最终发生凝胶。其通式可以写成为：



上述机理说明，硅酸有两种类型的聚合机理。在酸性溶液中，硅酸的聚合按(8)式进行，反应的进行会使溶液的 pH 略有降低。而在微碱性或中性的溶液中，硅酸的聚合按(5)式进行，结果有少量 OH⁻释放出来，使体系的 pH 略有增高。

根据这个机制，还可导出硅酸聚合动力学定量关系式，称之为硅酸聚合作用理论。它不仅能统一地说明硅酸聚合作用与溶液 pH、硅酸各级离解常数、硅酸浓度和外加盐等因素间的复杂关系，且可预测硅酸胶凝的许多性质。因此，它不仅可以为有关实用领域提供理论依据，且可对科研和生产具有指导作用。

5. 硫酸法制备白炭黑的主要工艺过程分析：

根据硅酸的聚合机制，硫酸法制备白炭黑时，首先必须对原材料水玻璃和硫酸进行稀释和静置。进行必要的分析测定，确定投料量。以稀释澄清后的水玻璃为底液输入反应釜，对反应釜里的水玻璃进行升温，并开动搅拌浆。当温度升到某一定值时，按某一速度加入稀硫酸，使其与水玻璃反应生成硅酸。

加酸过程是制备白炭黑的最重要的关键过程，需要同时处理好几个关系：如加酸速度与搅拌速度的关系；加酸速度与温升速度的关系；加酸速度与硅酸的自聚合速度的关系等。在这几个速度中，搅拌速度一般固定控制在一个较大的速度，以保证整个溶液体系处于湍流状态，绝对避免产生局部微酸性区域。加酸速度是最主要的工艺操作，一般说来，加酸速度应控制先

慢后快。加酸速度应注意与溶液的升温速度同步进行。为了更好地观察溶液的变化，有利于及时调整速度，加酸和升温还可以分几个阶段进行，在阶段中间停顿 10~20 分钟，注意观察因硅酸自聚合而引起的溶液变化。一般分为三至四个阶段，第一阶段的加酸量约为总加酸量的三分之一或略少一点，第二阶段的加酸量约为总加酸量的二十分之一左右，其余为第三阶段的加酸量，直至使溶液的 pH 值至 4 左右停止加酸。在加酸的同时进行升温，升温的速度也不宜太快，亦要照顾到加酸速度。原则上不加酸不升温，实际上绝对不升温是不可能的，只要升温速度更缓慢，一般对产品质量无明显影响。加酸速度的控制好坏，主要体现在第二阶段溶液的变化。一般控制第二阶段的加酸速度比第一阶段的加酸速度还要慢得多，约为第一阶段加酸速度的 1/3 左右。如在第二次加酸后期出现白色浑浊，或加完后不久即出现白色浑浊，这就表明加酸速度是适宜的，几个关系的处理是协调的，有希望得到好产品。

加酸完毕后，升温至 95℃左右，保温、搅拌、老化 15 分钟左右。然后再降温去过滤、洗涤、干燥等操作。

在制备过程中由于硅酸的自聚合方式不同以及 SiO_2 粒子的聚集作用对最终产品性能的影响，必须严格按照聚合机制，仔细地控制过程的温度、浓度、pH 值以及加料、混合、干燥的方式与条件。生产经验证明，通过对上述条件的调节和控制，可以在同一生产装置上制备出不同品级的沉淀白炭黑。

还需说明的是，同样是硫酸法，具体的操作步骤或具体的条件控制并不是千篇一律的，有时甚至差别很大。然而产品白炭黑仍然是合格的。其中的技术绝窍是保密的核心部分。要进行客观的分析评论还不具备条件。

6. 沉淀白炭黑表面性质及其表面改性处理

白炭黑的一次粒子直径约 0.1~0.001 μm ，二次聚集体直径在几个 μm 范围，属于超细粒子范畴。粒径大小直接影响白炭黑的补强性能，是白炭黑的主要性能指标，也是补强用白炭黑分级的主要依据之一。粒径越小，粒子与聚合物接触面就越大，其补强效果也越高。粒径在 0.01~0.02 μm 的白炭黑，实验表明将赋予制品最高的抗张强度、抗撕裂性和耐磨性。

由于白炭黑一次粒子粒径小，表面能很大，因此得到的白炭黑产品实际上是它们的二次聚集体。依据系统条件的不同，最疏松的聚集体里，每个粒子可同三个相邻粒子连结，而最紧密的聚集体里，每个粒子可同 12 个相邻粒子连结。粒子排列的配位数不同，形成的聚集体的疏松状态、孔结构也有着明显差异，后者又直接影响着产品的使用性能。

沉淀法白炭黑在制备时，由于溶液呈碱性，则通过单硅酸的不断缩聚和交联作用而形成无定型 SiO_2 “粒子”，其硅和氧以正四面体方式键合成有缺陷的三维结构，即晶格取向在大范围内无序，而在小范围内有序。因此，除了粒子的外层硅原子上吸附了羟基外，内部晶格缺陷也导致了游离的硅醇基团，不过这种游离基团既不能吸附，也不与外来试剂进行反应。仅此还不能

充分体现出表面特性，还必须知道表面硅醇基的分布（或浓度）及其类型。红外光谱及热重分析的研究结果表明，白炭黑表面有可能存在三种类型的硅醇基，即孤立型、邻位型和连位型，见图 4—2。

完全水合的，未经热处理的白炭黑表面，主要是连位型硅醇基。这是由于白炭黑聚集体的第一层与第二层硅原子间的硅醇基不完全的缩合反应，导致表面第一层的硅原子带有两个羟基。这种情况当在真空下加热到约 200℃，连位型硅醇基就会不可逆地消失了。相反，完全失水的白炭黑表面，只有孤立型硅醇基。即使温度高达 400℃，孤立型硅醇基仍保持稳定。

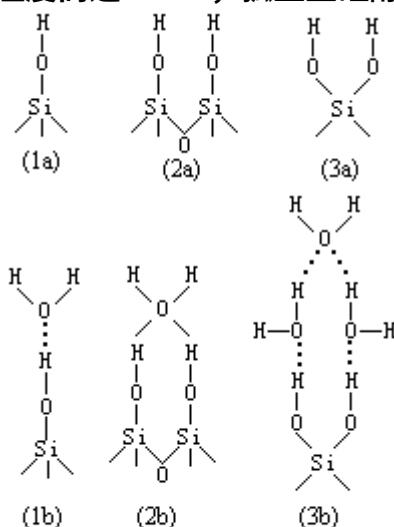


图 4—2 白炭黑表面硅醇基类型及对水的吸附特性

1a、1b 表示为孤立型硅醇基及其水合方式

2a、2b 表示为邻位型硅醇基及其水合方式

3a、3b 表示为连位型硅醇基及其水合方式定。

随着水合度增加，孤立型硅醇基逐渐减少，而邻位型硅醇基则逐步增加。邻位型硅醇基对水和极性物质的吸附能力较强。实验与分析结果已经证实，沉淀法白炭黑表面羟基浓度为 8~9 OH/m μ^2 ，气相法白炭黑表面羟基浓度为 2~40H/m μ^2 ，白炭黑的亲水性的强烈程度，则决定于表面硅醇基以氢键形式与水分子相联结的吸附能力。

上述白炭黑表面硅醇基的存在，一方面赋予了白炭黑具有较高的表面反应活性，如比酯、酚的羟基表现更大的酸性，可以导致许多有意义的物理吸附和化学反应现象；另一方面造成白炭黑的表面极性较大，易被水浸润，而与有机物、烃类聚合物的相容性不好，极大地降低了使用性能和使用范围。沉淀白炭黑用于橡胶制品作为填充补强剂，不仅增加了在橡胶里尽快达到润湿和分散的困难程度，而且不能与硫反应形成偶联键。这两个方面是影响白炭黑补强性能的主要原因，自然也就是对沉淀法白炭黑表面进行改性的

主要目的。过去一段时间里，白炭黑的表面改性研究和表面改性产品的研制曾达到了高潮，综合研究成果，可供采用的方法有表面高温处理和表面化学处理。

表面高温处理，就是将沉淀白炭黑进行高温热处理，除去白炭黑表面吸附的一些分子，即水和其它低分子量的吸附质。这样做的结果，可以改善部分硫化特性，但效果不显著。

表面化学处理，就是用某些化学试剂与白炭黑表面活性硅醇基进行反应，得以提高白炭黑同聚合物胶料的亲合性及反应活性。能对白炭黑表面进行化学处理的试剂很多，进行化学处理的方法也各式各样，有许多关于这方面的文献和专利，以下简称部分内容。

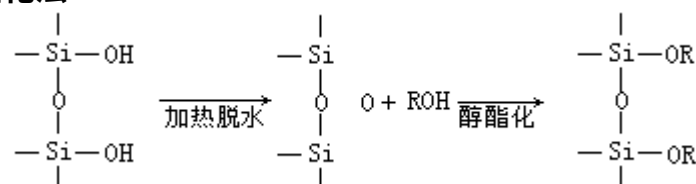
具体采用的工艺方法有：

(1)蒸汽法：将干燥的白炭黑与有机物的蒸汽直接接触，发生需要的反应；

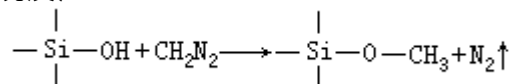
(2)回流法：将白炭黑与反应液一起煮沸回流，发生希望的反应；

(3)压热反应法：将白炭黑与反应液一起在高压釜中进行热压处理，使其发生指定的反应。采用的具体的化学反应有：

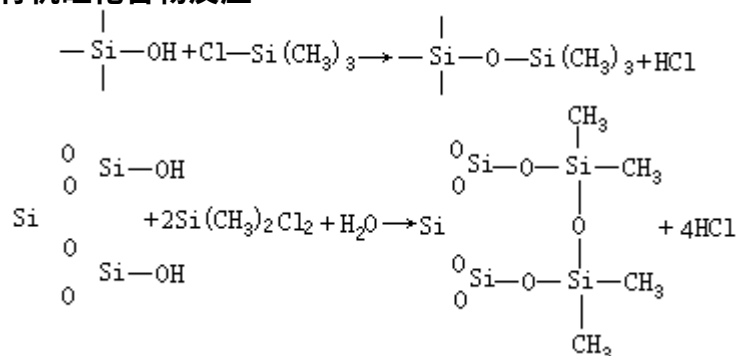
(1)醇酯化法：



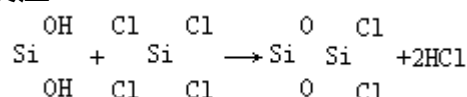
(2)和重氮甲烷反应：



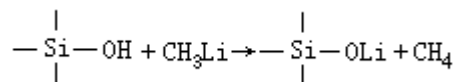
(3)和有机硅化合物反应：



(4)与四氯化硅反应：



(5)格利雅反应：



等等。

尽管方法许许多多，但只有少数几种有一定的工业价值。

反复实践的经验认为：对沉淀白炭黑表面进行高温处理，或用醇类、有机硅烷等进行处理，可以在不同程度上改善原来的高极性和亲水性，如用于橡胶补强可以增加白炭黑与橡胶分子的亲和性，避免了原来酸性表面产生的对硫化速度的阻滞作用。但是，与橡胶分子的结合效率仍然很低，补强作用则改观甚微。在众多的硅烷偶联剂中，发现硅烷偶联剂 Si-69 具有出众的改性功能。它既可以改善沉淀白炭黑与橡胶的相容性与分散性，还可以明显增加白炭黑与橡胶的偶联作用，从而使白炭黑的补强效果接近甚至优于炭黑。这一新的发现，不仅是沉淀白炭黑改性工作的重大突破，也使沉淀白炭黑在橡胶工业上的应用进入了一个新的发展阶段。今后的任务是如何降低 Si-69 高昂的成本，或开发具有类似功能的价廉的新偶联剂。

§ 4—1—2 硅溶胶

硅溶胶又称硅酸水溶液，是水化的二氧化硅的微粒分散于水中的胶体溶液，是一个热力学不稳定体系。其胶粒一般在 1~100 毫微米范围内，工业上用得最多的是粒径 10~20 毫微米，并加有少量稳定剂的水溶液。硅溶胶的体系甚为复杂，形成机理尚未完全弄清，有待于进一步研究探讨。有实用意义的硅溶胶浓度一般是 SiO_2 浓度 (W%) $\geq 10\%$ ，商品硅溶胶一般是 30~40%。所以本文所指硅溶胶即是指 SiO_2 浓度 (W%) $\geq 10\%$ 的高浓度硅溶胶。

从硅溶胶所表现出的 pH 值不同，硅溶胶又分为碱性硅溶胶和酸性硅溶胶。它们都是重要的精细化工产品，具有不同的重要用途：如碱性硅溶胶在精密铸造，外墙涂料等领域应用；酸性硅溶胶在彩色显象管、胶体铅酸蓄电池，以及从国外引进的静电植绒技术上应用等。

我国生产硅溶胶开始于五十年代，在过去的三十多年中，世界发达国家硅溶胶的生产已有了长足的进步，现已能制得系列硅溶胶产品，最高浓度达 60% SiO_2 。我国的情况虽也有了较大进步，但在研制和生产中，不论品种、数量和质量，还处于落后状态，应用开发更需加倍努力。

1. 硅溶胶的性质

硅溶胶具有许多优良特性，例如具有较大的比表面积、较高的吸附性与粘结性、高温下的耐热性和绝缘性、以及催化活性等。从而使它成为日益引人注目的精细化工产品，有着广阔的应用前景。下面介绍它的几个基本性质。

(1) 粒子性：

由于硅酸在水溶液中的最主要特性是自聚合作用，即单硅酸→低聚硅酸→高聚硅酸。当 pH=7~10、无盐存在时，它可以聚合成为硅溶胶；在 pH<7 或 pH=7~10、有盐存在时，它可以凝结成为硅凝胶。如图 4—3 所示。在通

常制备硅溶胶的条件下，如由离子交换法制得的稀硅酸溶液，加入了足够的碱，将其 pH 值调至 9~10，因此，可得到球状的聚硅酸胶粒。其反应式为：

图 4-3 硅酸在水溶液中的自聚合过程

用高倍显微镜观察，一般可以看到硅溶胶中有均匀分散的粒径 ≥ 5 毫微米的胶粒。这些胶粒能够在较长时间内，一般一年以上不沉淀、不凝胶，而几乎始终保持溶胶状态。

(2) 胶粒的电荷性与溶胶的稳定性：

硅溶胶是含有大量的水化 SiO_2 粒子的分散体系，它的最大特征是具有巨大的表面自由能。根据最小自由能原理，储存着大量自由能的体系，是一个热力学不稳定体系，胶粒会自动聚结为大颗粒。但是，实际上硅溶胶还是可以保持相当长的时间，通常一年以上，甚至几年，不凝胶、不沉淀，始终保持溶胶状态。这是什么道理呢？这就是由胶粒的电荷性所决定的。

图 4—4 表示了硅溶胶的胶团结构及双电层示意图。硅溶

图 4—4 硅溶胶的胶团结构及双电层示意图胶的胶团中心是胶核，它是由成千上万个 SiO_2 分子组成的紧密聚合体。胶核不溶于水，它可以从周围水溶液中有选择性地吸附某种离子，而反离子则一部分密聚在吸附层内，另一部分以扩散层形式分布在水中。吸附层内的反离子由于受到胶核的静电吸引，当胶核运动时，这些反离子连同吸附层内的水分子将一起移动。胶核和吸附层所构成的粒子称为胶粒，胶粒是负电性的。胶粒和它周围的扩散层所组成的胶团则是电中性的。

硅溶胶的稳定性主要决定于胶粒的电荷性。但是，实际上情况是相当复杂的，这是因为稳定性是两个主要因素：胶粒间的吸引位能和胶粒间的排斥位能综合效应的结果。即当粒子间距离较大，其双电层未重叠时，粒子间的吸引力是远程作用的范德华引力（与距离 H 的二次方成反比）。当粒子靠近到一定距离以致双电层重叠时，则排斥力将起主要作用。如果双电层的电荷足够多，则排斥力始终会起主要作用，阻止胶粒的聚结。显然，胶粒要互相聚结在一起，必须克服一定的“势垒”，这个势垒就是吸引位能和排斥位能的总效应。另外，胶粒还处在不停顿的无规则的运动（即布朗运动）之中，

这种运动使胶粒的平均动能为 $\frac{3}{2}KT$ 。正常情况下，胶粒的动能 $\frac{3}{2}KT$ 是小

于势垒的，所以也不能使其相互聚结。假若由于某些原因：改变溶胶的 pH 值，或加电解质 NaCl 等，使得静电斥力位能减小，排斥势垒下降或消失，胶粒动能冲破势垒屏障，胶粒就会因碰撞而聚结。

总结上述分析，在溶胶系统中，聚结的倾向总是大于分散的倾向，稳定剂的存在虽能使溶胶获得相对的稳定，但不能根本改变溶胶是热力学不稳定、分散度易变的特性。更简言之，溶胶系统的稳定是暂时的，聚结是绝对

的。

(3) 胶凝及其影响因素

所谓胶凝就是硅溶胶粒子间互相联结，在整个容积内形成网状支架结构，将水溶液包含在内而失去流动性，成为冻状硅凝胶。新制备的硅溶胶如能放置一年或更长时间后再发生胶凝是正常现象，这从上面阐述的硅溶胶的稳定性是可以理解的。否则是我们不希望的，应尽力避免。

从本质上来说，硅溶胶的稳定性是暂时的，而经过相当长的时间发生凝胶现象则是绝对的。这是因为不能从根本上改变硅溶胶是热力学不稳定体系的客观规律。我们只能采取一定的办法，降低它的胶凝速度而已。为此，根据硅溶胶稳定性和硅酸的自聚合机制，不难理解影响凝胶作用的因素有：硅溶胶的 pH 值、胶粒大小和浓度、电解质的存在和温度高低等，这里不再详述。

2. 硅溶胶的用途

由于硅溶胶的上述特性，使它具有广泛的用途。近二十年来，世界各国对硅溶胶的应用技术开发研究相当活跃，每年都有大量的论文及专利文献报告。目前国外工业发达国家，应用硅溶胶已相当普遍，几乎渗透到各个工业部门，促进了技术进步，取得了明显的社会、经济效益。近些年，我国随着对外政策的开放及四化发展的需要，对硅溶胶的应用技术开发研究也活跃起来了。

(1) 在涂料方面的应用

以硅溶胶为主要成份的涂膜具有坚硬、耐磨、耐热耐火、抗静电、抗污染、耐酸碱、耐光、耐水等优异性能。因此可以广泛地应用于建筑涂料、耐热防火涂料、地板涂料、路标涂料、船舶和桥梁涂料，以及应用于文物古迹的保护整修工作中。如果在硅溶胶中添加铝粉或银粉，经烧结可以得到导电性能极佳的涂膜。

(2) 用作无机粘合剂

硅溶胶的耐热性、粘合性以及优良的分散性被广泛地使用。例如黑白显象管、彩色显象管的制造都离不开它，用作涂敷荧光物质的粘结剂；用作各种硅酸盐材料粘结剂，具有粘结力强、耐高温（ $\sim 1200^{\circ}\text{C}$ ）等优点，广泛作为耐酸水泥和各种绝热保温材料的粘合剂；可与耐火纤维一起用于宇航工业上的耐火绝热材料；以及人造石的粘结剂等。

(3) 在纺织工业上的应用

在毛纺织工业中硅溶胶与纺毛油并用，可改善羊毛的可纺性，减少断头，防止飞花，提高成品率；还可以提高丝的抗张强度，纺出高支数的纱；用硅溶胶处理经纬支数少的纱布的原纱，或用硅溶胶处理的布，其织物强度增高，并且不缩水，不变形；在织物树脂加工中，配合硅溶胶使用，可以提高耐磨性，防止滑动，改进织物的手感性，并提高织物的耐洗涤性以及用于涤纶纤维及其纺织品的染色加深剂等等用途，显示了许多难得的效果。

(4)在造纸工业上的应用

硅溶胶也被广泛应用于造纸工业中。如用硅溶胶处理过的包装纸或纸板的表面，可大大增加纸的摩擦系数，以及耐湿性和强度，制作成包装袋、捆包材料，在运输和堆积贮存中不会发生打滑和倒塌现象；用硅溶胶处理过的印刷纸，不仅能提高纸张的强度、耐水、耐油性，而且还能提高耐起毛、印刷光泽性能；用硅溶胶处理过的重氮型感光液的照像纸，可使纸面平滑、影像鲜明、增大曝光范围；用硅溶胶和甘油、单硬脂酸等组成的蜡状物处理过的玻璃纸，可以克服温度升高后的发粘现象等等。

(5)在铸造工业上的应用

将含有耐火材料粉末的硅溶胶涂到铸型（如钢锭模、铁模等耐热、耐腐蚀容器）表面上，可以减少模子与锭子间的摩擦，保持模子，提高成品率；特别在精密铸造中，陶瓷薄壳型（熔模）精密铸造法，就是由于使用了硅溶胶才蓬勃发展起来的；用硅溶胶代替硅酸酯可降低成本，改善操作条件，用小粒子直径硅溶胶制造的薄壳强度大、光洁度好，可大大提高铸件质量。

(6)在合成树脂方面的应用

一般农用薄膜由于土壤和作物水份蒸发，受气温变化后，会在薄膜上凝结并挂上水珠，使薄膜透光率下降，影响作物发育成长。若在合成树脂中加入适量的硅溶胶和表面活性剂，可制得“无滴性”农用薄膜，克服上述缺点。在油漆树脂中加入硅溶胶，可以提高漆膜的附着性、耐磨性和耐光性。

(7)在蓄电池工业上的应用

以硫酸为电解液的铅蓄电池，硫酸容易摇动、飞溅以及渗漏现象，使用中不安全。若在电解液里加入硅溶胶，发生胶凝作用，这样就可以防止电解液外出，使用方便、安全。

(8)其它方面应用

由于硅溶胶的比表面积大，催化活性高，可作石油裂解、合成丙烯腈等的催化剂载体；

硅溶胶是极佳的净水剂，它混加硫酸铝，可使水中金属盐和悬浊物凝聚除去；

燃料油中添加万分之一的硅溶胶，可防止燃烧后的灰渣在柴油机部件上集结；

硅溶胶可作为酱油和米酒的澄清剂，并且不影响色、香、味。硅对人体无毒害，还有一定的防癌抗癌作用；

在硅溶胶中加入表面活性剂及醇类等组成汽车玻璃清洁剂，对汽车玻璃上的泥、重油污或坚硬油垢有极佳的去除效果；

在磁钢板上施加硅溶胶，可提高钢板的绝缘、防腐、耐热性能；

用硅溶胶处理过的陶瓷耐酸容器不会浸漏，更能承受压力；

在地板蜡中混合适当比例的硅溶胶，既不损伤地板蜡的基本性质，又能使地板不致太滑，安全舒适、深受使用者好评。

总之，硅溶胶作为一种精细化工产品目前正得到越来越广泛的应用，并且可以预见，随着应用研究的深入和四化建设的发展，硅溶胶的应用范围还会与日俱增。

3. 生产方法

硅溶胶的制备方法有分散法（或称解聚法）和凝聚法。分散法就是将粗大的颗粒粉碎（或分散）成细小的胶粒；凝聚法是将分子（或离子）聚集成较大的胶粒。当然两个方法之下又可分成若干具体的制备方法。凝聚法就又分为物理凝聚和化学凝聚两类方法。而硅溶胶的制备多数采用化学凝聚法。在工业上人们常常采用离子交换法、电渗析法、中和法、硅粉溶解法以及有机硅化合物水解法来制备硅溶胶。这几种方法都属于凝聚法。此外也有人采用解胶法来制备硅溶胶的。解胶法属分散法。硅溶胶的各种制备方法均属专利范围。

硅溶胶的制备工艺不同，其性质指标也不一样，使用效果也有差异。其中胶粒的大小，近年来已被公认为最重要的技术条件之一。例如：精密铸造要求粒径为 8 毫微米左右；涂料用以 15 毫微米左右效果最佳；而用于催化剂载体时则以 20 毫微米附近为宜。因此，为了满足不同部门的要求，就须采用不同的技术措施和制造方法来进行生产。

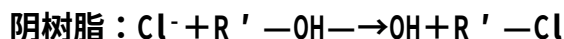
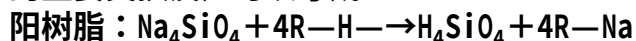
我国目前绝大多数厂家仍以离子交换法制备稀溶胶，然后再用某种浓缩方法生产出商品硅溶胶。以下主要介绍这种方法的工艺过程和有关操作要求。

一、离子交换法

该法的一般过程是将较稀的硅酸钠溶液先后通过阳离子和阴离子交换树脂（也有仅通过阳离子树脂的），得到含杂质阳离子和阴离子极少的稀硅酸溶液。然后进行稳定性处理，或配制晶种，或使底液粒径增大，或相互结合使用。再采用减压（或常压）蒸发浓缩或超滤浓缩等方法，最终制得高浓度硅溶胶商品。其工艺过程大体如图 4—5 所示。

(1) 离子交换法制备稀硅酸溶胶

以工业水玻璃为原料，加入合格的去离子水，配制成含二氧化硅重量浓度为 3.5% 左右的稀溶液；澄清过滤后，首先以一定的流速通过强酸性 H 型阳离子交换树脂，除去钠离子及其它金属阳离子；再经强碱性 OH 型阴离子交换树脂，除去杂质氯离子和其它阴离子，从而制得较纯的稀的硅酸溶胶。其中的主要交换反应可以写成：



这个过程尽管相比之下难度不大，但要达到最佳操作，需要考虑的问题仍较多，现举几例如下：

离子交换过程是一个间隙操作过程，是交换和再生轮换进行的。每一次水玻璃的交换量与离子交换树脂的理论交换量有关，与装填的树脂总量有

关，与再生的好坏有关。交换量的多少直接影响产品的产量和质量。

水玻璃稀溶液通过交换树脂的流速，过快过慢都不利。一

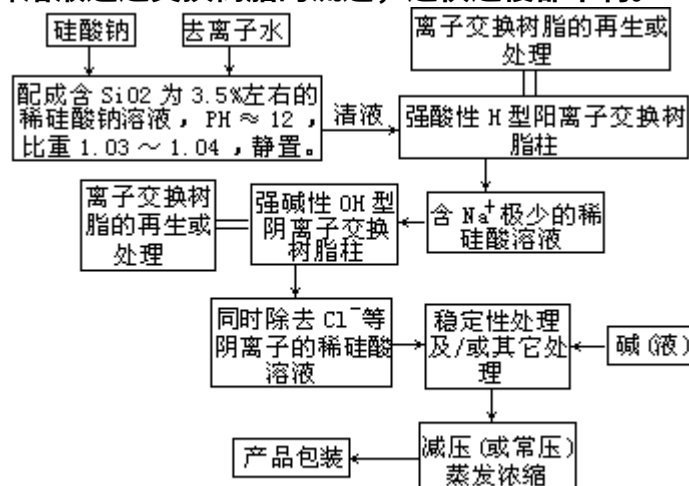


图 4—5 离子交换法硅溶胶的制备工艺流程示意图

般说来应该是，当水玻璃的浓度和交换柱的结构确定后，流速应尽可能地大一些，只要保证水玻璃的交换量全部通过后， Na_2O 的含量仍在指标之内。需要注意的是，有时由于水玻璃的浓度较高，通过的流速又较慢，则容易发生交换柱内的凝胶现象。

树脂的再生主要有，是采用顺流再生还是逆流再生，无论从何角度讲，都应尽可能地采用逆流再生。这样不仅可以节省再生剂和再生时间，而且易于彻底再生，保证始终较好地发挥树脂的离子交换功能。

(2) 稳定性处理

稳定性处理是制备硅溶胶的关键性一个步骤。否则硅酸在自聚过程中，尤其在高浓度情况下，极易生成具有三维空间的网状硅凝胶。为了使硅溶胶不仅在浓缩的过程中不凝胶，而且在一年以上的储存期中也不凝胶，就必须加入一定量的胶溶剂（或叫稳定剂），并调整溶液的 pH 值为 9~10 时，即可达到稳的目的。这种外加胶溶剂（溶解于水的电介质物质）以提高硅溶胶分散体系的动力学稳定性的做法称为硅溶胶的稳定性处理。

胶溶剂的选择是一个值得重视的问题，既要具有调节 pH 值的作用，又不能带进溶液较多的杂离子，更重要的应有利于提高胶粒和溶液间的电位差，即溶液的电动电位。这个电位越高，溶胶的稳定性越好。判断电位的高低可以用微观电泳仪来跟踪观测。常用的胶溶剂一般有：碱金属氢氧化物、氨的水合物、水合肼、联氨等在水中可以电离出 OH^- 的无机物质。对于特殊用途（如防冻处理）也有添加氢氧化锂或低分子量的有机胺（如甲胺、乙胺等）作稳定剂的。一般添加千分之几的氢氧化钠即可达到较好的稳定效果。过量添加稳定剂不仅是不必要的，而且还可能改变其性质。其次，胶溶剂的加入方式也需注意，举例说是一次性加入，还是分批加入；底液和加入液是

否要区别对待等都是应考虑的问题。

(3) 硅溶胶的浓缩

目前世界上生产硅溶胶的方法很多，但不论采用什么具体方法生产硅溶胶，一般都须经过浓缩才能获得适用价值。因此，硅溶胶的浓缩工艺是生产硅溶胶的最重要、最关键的一个步骤。要想生产出高浓度、低粘度、稳定的硅溶胶产品，较大的程度上决定于浓缩的方法。硅溶胶的浓缩方法，国外在很多专利文献中都有简单介绍。归纳起来可以分为两大类：一类是超滤法，一类是蒸发法。前者用超滤器进行浓缩，后者采用常压、减压、加压装置及其结合装置进行浓缩。也有用蒸发法和超滤法结合起来进行的。

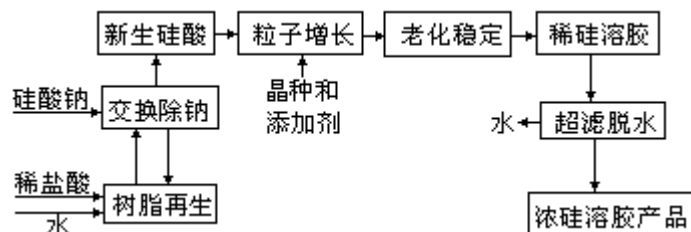
浓缩的好坏主要应表现在以下几个方面：第一，胶粒要适当的大，且可以根据应用场合对粒径的要求不同，而在浓缩的过程中可以调节；第二，溶胶的透明性好，粘度小；第三，储存稳定期长，至少一年以上。这三个方面，其中粒径应该是主要的，特别是浓度越高，则对粒径的要求越大。

一般认为，常压蒸发浓缩法要达到 SiO_2 含量 26% 以上是困难的，往往尚未浓缩到所需浓度就产生了凝胶。即使当时不凝胶，则存在粒径小，粘度大，稳定期短等缺点，用途不广（主要符合无机建筑涂料要求），应用价值不大。加压浓缩法就是先进行加压升温处理使粒径增大，然后进行蒸发浓缩，据讲可以制得高浓度硅溶胶。但由于使用了高温高压设备，设备投资大，生产成本低，故不是简便易行的好方法。因此，比较后认为减压浓缩（或与常压结合使用）是较为简单实用的方法，我国目前主要是这一方法。因为硅溶胶的蒸发浓缩过程并非是简单的蒸发脱水过程，而应是伴随着胶粒不断地长大的物理化学变化过程。通常采用减压恒液位浓缩法。该操作是在蒸发浓缩器中进行，其要领是一边加热蒸发脱除溶胶中的水份，一边补加稀的硅溶胶，要使补加量等于蒸出的水量，即可保持浓缩器中的物料恒液位。这种生产方法仍有许多操作细节值得探讨，一般情况仍存在粒径增长不大，粒径差别大，产品收率低等问题。为了进一步改善产品质量，有研究者认为采用加底料恒液位减压（或常压）浓缩，同时控制好蒸发和加料的速度，前期加料速度慢，后期加料速度快。目的在于使活性硅酸能及时地与胶粒结合，尽量避免在浓缩的过程中产生过多的细小的胶粒。这样操作后，据讲可以收到好的效果：容易制得 30~40% 的硅溶胶，不仅操作控制容易掌握，而且产品粒径大，粘度小，稳定性好， SiO_2 收率在 80% 以上，高的超过 90%。如果预先延长底料培养粒径的时间，可以浓缩得到 40% 以上的硅溶胶，甚至生产 50% 的硅溶胶。

超滤法是一种较为先进的制备硅溶胶的方法。超滤法就是用超滤器进行浓缩。超滤器跟过滤器不同，超滤器所用的超滤膜只允许水及可溶性的盐通过，不允许溶胶颗粒通过。可见该方法比较有效，它不仅能除去稀溶胶中的水分，而且还能除去少量的离子或易溶物。但是不允许在超滤膜上有滤饼或沉淀物出现，所以必须在不断搅拌下进行超滤。超滤能否按预想的目的进

行，关键是要有适用的超滤膜。一般可选用适合的聚砜膜。

超滤过程无粒子长大的过程，因此要制得具有一定颗粒的硅溶胶，必须在超滤前使胶粒长大。因此，此时的一般工艺流程为：制备过程的主要操作要点有：首先按要求配制一定浓度的硅酸钠稀溶液， SiO_2 含量可从 5%~15%；将配制好的稀溶液直接用氢型阳离子交换树脂进行离子交换除钠，经除钠后的离子交换树脂，按常规用 5%HCl 再生，留下批使用；经除钠得到的新生硅酸输入加有晶种的反应釜，使二氧化硅胶粒在不产生新的晶核条件下不断长大；在此过程中，为了不形成新的胶粒核心和有效控制粒子的大小，必须将加粒速度严格控制在计算值范围内；将粒子增长达到规定要求的稀硅溶胶，输送入超滤机，通过聚砜膜常温超滤浓缩，即可得到浓缩至 SiO_2 含量达 40%左右的成品浓硅溶胶。



该法明显的优点有：可以用 SiO_2 含量高达 15%的硅酸钠溶液直接进行离子交换除钠，效率高；在粒子增长的过程中，不仅可以有效控制粒径，能够根据需要生产具有适宜粒径的产品，而且粒子大小均匀，粒度分布范围较窄；采用常温超滤浓缩，节约能源，节省工时，降低了成本，经济效益较好。因此，在诸方法中此法应算是好方法。

二、水解法

如水解四氯硅烷，可制得很纯的 SiO_2 溶胶，所形成的胶粒可达到 100 毫微米；通过回流硅酸乙酯和异丙醇的混合物，可以制得含 43% SiO_2 的硅溶胶；在高压釜中，模数高的稀硅酸钠也可被水介，形成胶体溶液。但若 Na^+ 浓度太大，要警惕产生硅凝胶。

三、电渗析法

首先往硅酸钠水溶液中滴加有关酸，然后利用电渗析装置使其通过渗透膜而得到硅溶液。电渗析法的优点是有副产品 NaOH、氧气和氢气，而且含盐的废水很少，产品的浓度也可以提高，以减少浓缩的能耗。

四、中和法

先将硅酸钠稀释到一定的浓度，然后在高速搅拌下滴加入某种酸，或者酸性盐，中和到 pH 为 8~9，如果其中的钠盐低于允许的浓度，可以得到稳定的硅溶胶。

此外，在强酸性介质中沉淀钠盐，还可以制备酸性硅溶胶。例如，用硅酸钠和草酸反应，钠离子可以生成草酸氢钠沉淀的形式除去。

五、硅溶解法

将碾成粉末的硅先用 HF 处理以除去外层氧化膜，则它在碱性介质中（特别是氨液中）迅速地和水起反应，生成胶体 SiO_2 ，形成硅溶胶。用元素硅制得的溶胶的粒径范围为 8~35 毫微米，在一定条件下还可达到 150 毫微米。

§ 4—1—3 4A 分子筛

分子筛在第二章微孔材料中已有初步介绍，知道分子筛在石油精制、石油化工和其它工业中作为干燥剂、吸附剂、催化剂、离子交换剂、分离剂等广泛使用。在 100 多种型号中应用最广的是 A 型、X 型、Y 型。它们都是硅铝化合物，其化学组成通式为： $[\text{M}_2(\text{I}), \text{M}(\text{II})]_n \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 。4A 分子筛很显然属 A 型，其化学组成式为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 。用途不同对 A 型分子筛的具体要求是不同的。用于分离的除 4A 还有 3A、5A；用于洗涤剂助剂的主要是 4A，且与用于分离的 4A 在质量上的要求是不同的。这里我们要介绍的就是用于洗涤剂助剂的 4A 分子筛。

合成洗涤剂助剂的品种繁多，原先世界各国普遍采用的是三聚磷酸钠，我国也不例外。多年的使用被公认为是性能较为理想的洗涤剂，其用量理所当然的位居各种助剂之首。然而优越的地位好景不长，含有这种助剂的洗涤剂将随着使用后污水排入江河湖泊中，由于磷的存在，产生“营养富集”，会引起浮游生物和藻类等大量繁殖，夺去水生动物呼吸用氧，使大量水生动物死亡，破坏生态环境和污染水质。为了找到三聚磷酸钠的代用品，世界各国先后开展了大量研究，试用过百种之多的品种，但是从性能、价格、对环境的影响等方面综合考虑，认为还是 4A 分子筛最为适宜。由于洗衣机的逐步普及、洗涤剂用量的激增，环境污染越来越重，尽管目前我国尚无规定禁用或限用三聚磷酸钠，根据世界工业国家的经验，我国今后肯定会走这条路，所以积极开发、研究、早日实现大生产，意义重大。

1. 性能要求

4A 分子筛的合成研究和投入工业化生产我国开始于五、六十年代。而且由 4A 分子筛通过用 K^+ 代替 Na^+ 生产了 3A 分子筛；由 4A 分子筛通过 Ca^{++} 与 Na^+ 按 1:2 交换生产了 5A 分子筛。但以前的出发点是用于工业脱水干燥方面，因此，对分子筛的具体要求是不同的。作为洗涤剂助剂使用的 4A 分子筛的具体要求是：

(1) 粒度小。以往一般 4A 分子筛的颗粒直径都在 $10\mu\text{m}$ 左右，作为洗涤剂助剂使用，颗粒太大。颗粒的具体尺寸范围目前国内外尚无统一要求，一般认为一次粒子的粒度在 1μ 以下，二次粒子在 4μ 以下。因为试验和研究表明：4A 分子筛虽是水不溶性的，但结晶粒子小，二次粒子粒度小且分布窄，在水溶液中悬浮性好，在织物上可以自由穿透，难以沉积，不会附着在纤维缝隙和衣袋等部位，也不致在洗衣机或排水管道中积聚引起堵塞；结晶粒子微小时，具有大的表面积，在其重量相同的情况下，不仅对 Ca^{++} 的交换能力大，而且交换速度快；结晶粒子微小时，在低温下的 Ca^{++} 交换能力也高。

(2)钙离子交换容量大，交换速度快。4A 分子筛是作为三聚磷酸钠的代用品而应用于洗涤剂的。在以直链烷基苯磺酸钠为主要活性物的洗涤剂中，三聚磷酸钠的主要作用不仅能与钙、镁离子螯合使水软化，而且还具有与活性组份相互协同和相互促进的功效。4A 分子筛在种类繁多的各种分子筛中，由于它的硅铝比最低，因此，对钙离子的交换能力最大。为了保证洗涤剂有较高的软化水功能，通常要求 4A 分子筛的钙离子交换容量应达到 300 毫克摩尔 CaCO_3 /克分子筛（干基）以上。

(3)具有一定的白度。白度的要求主要是因为会影响洗涤剂的外观，尤其是用于白色洗衣粉，故一般要求应达 90%以上。但因商品洗涤剂有些也带有一定的颜色，而且洗涤后就随污水排放，所以白度不是一成不变的重要指标。

2. 基本制法

洗涤剂用 4A 分子筛的生产方法，大体上可以分为以化工产品为原料和以天然矿物为主要原料两大类型。以下主要介绍前法，简单介绍高岭土法。

一、以化工产品为原料的合成方法

所谓以化工产品为原料，就是以硅酸钠、三水氧化铝和氢氧化钠为原料的水热合成法，一般也称为化学合成法。这个方法虽然是生产 4A 分子筛的典型的成熟的工艺方法，但这是针对用于工业脱水干燥使用的 4A 分子筛而言的。现在是生产用于洗涤剂助剂使用的，因此具体生产操作控制是不同的。

(1)生产工艺流程图：见图 4—6。

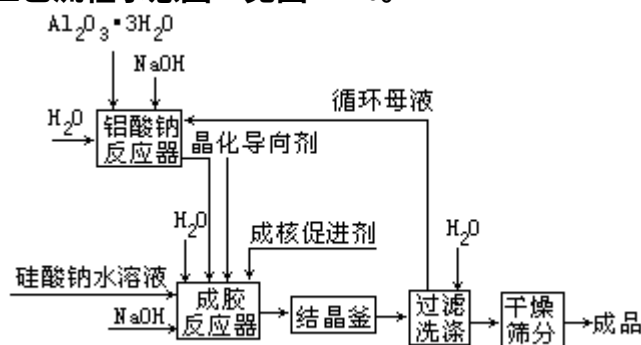


图 4—6 以水玻璃为原料合成 4A 分子筛工艺流程示意图

(2)主要工艺条件

1) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

根据分子筛的晶体结构知道，可交换的 Na^+ 的多少与分子筛晶体结构中 Al^{3+} 的多少相对应。作为洗涤剂助剂使用的 4A 分子筛，希望其中能与 Ca^{++} 交换的 Na^+ 越多越好。因此要求分子筛中 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的值应尽可能小。为了保证尽可能高的产率，选择 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.95 \sim 2.0$ 。

II) $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$

分子筛的晶化过程要求溶液必须在强碱条件下进行,才能保证一定的晶化速度,且有利于分子筛晶体生长的完整性。分子筛晶体的完整性,是提高离子交换量的前提。一般选定 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3 \sim 4$ 。

III) $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$

该比值实际体现了反应体系的浓度问题,当然也代表了体系的碱度,最终将影响到晶化的速度和单釜的产量。选定 ≤ 50 。IV) 成胶条件

成胶反应器的操作是分子筛制备过程中的关键操作。此处反应成胶的情况好坏,直接影响晶化后产品的结晶好坏、晶粒大小、均匀度以及产率等。根据实验研究认为:

第一,反应成胶温度偏低有利,不仅粒度可以小,而且粒度均匀。反之,成胶温度高,成胶快,胶粒不均匀、胶粒偏大,造成晶化后的产品不均匀。研究结果表明成胶温度 $20 \sim 30^\circ\text{C}$ 为宜。

第二,反应成胶过程中必须自始至终进行强烈搅拌,才可使胶体颗粒均匀且达到充分分散状态,从而有利于大量均匀微小晶核的生成。

第三,及时加入 5% 的晶化导向剂和 3% 的成核促进剂。晶化导向剂对 4A 分子筛的晶化虽不是非加不可,但它的加入不仅可以显著加快晶化过程,缩短生产周期,而且可以使晶粒均匀,晶体完整。成核促进剂是针对作为洗涤剂助剂使用而特定加入的,主要目的在于缩短诱导期和增大晶核浓度,以使晶核均匀生长,从而最终保证 4A 分子筛的颗粒不仅小,而且均匀。

V) 晶化条件

晶化过程一般是在静止状态下晶核长大、结晶完整的过程,这时的主要控制指标是晶化温度和晶化时间。晶化温度根据目前的设备条件,通常总是控制在 $95 \sim 100^\circ\text{C}$ 。晶化时间对不同的前期条件,往往时间不同,科学的方法应根据相对结晶度和晶体大小来决定,一般控制在 1~3 小时,对用于洗涤剂的 4A 分子筛时间宜短不宜长。

二、以高岭土为原料的合成方法

以天然矿物为主要原料制取 4A 分子筛时,由于所用的矿物不同,有不同的具体生产方法。从国外的报导来看,生产用于洗涤剂的 4A 分子筛,已有用天然的高岭土和膨润土大规模生产的方法。国内也有这方面研究的报导。以下简介高岭土法。目前知道采用高岭土制备洗涤剂用 4A 分子筛的工艺主要有三种:(A) 焙烧处理水热合成工艺;(B) 酸碱处理水热合成工艺;

(C) 碱处理水热合成工艺。本文介绍焙烧处理水热合成工艺:

(1) 生产工艺流程图示意图:见图 4—7。

(2) 主要工艺条件

该法的主要工艺条件基本上与前法差不多,但需提醒注意的有如下几点:

I) 高岭土属粘土类的矿物,产地不同成份有差别,同一

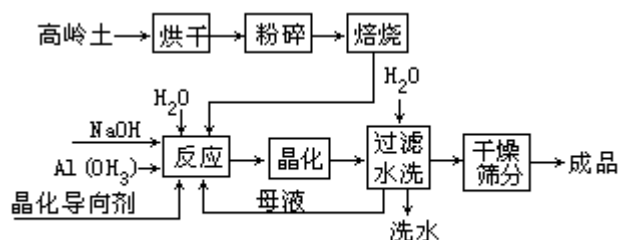


图 4 - 7 以高岭土为原料合成 4A 分子筛工艺流程示意图

产地不同部位也可能有差别。一般认为分子式为 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 或写成 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。其中 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的比值是否为 2，必须由分析来决定，如果不等于 2，在反应阶段必须补充至 2 左右。流程图是按 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 2$ 的情况下而画的，表示反应阶段必须补充铝，即加入一定量的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。

II) 高岭土的纯度要有一定要求，尤其要求含 $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0.5\%$ (重量)，白度 > 85 。

III) 对高岭土的预处理是：先在 110°C 下烘干，接着研磨成细粉并过筛，然后在 800°C 左右的温度下煅烧，得到高岭土熟料，作为投到成胶反应器的含硅和铝的原料。

IV) 投料时必须根据成分分析数据严格计量，尤其是 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 的比值，以控制反应器中 NaOH 浓度为 8mol/l 左右为标准。

分子筛生成机理的研究现在还处于发展中。这是因为分子筛的生成过程很复杂。就以晶化过程来说，晶化体系是一个复杂的体系，其中有固相和液相，固相又含有无定形凝胶相和分子筛晶体相；液相中含有硅酸根（有不同的聚合态），铝酸根和硅铝酸根（有不同的结构和状态）。合成分子筛的操作过程并不繁琐，但是涉及到的反应机理却很复杂。合成分子筛多数处于介稳相，介稳相不稳定，容易相变，以及繁多的影响因素，这又给分子筛生成机理的研究带来很多困难。尽管人们目前已花费了最大努力，应用了各种经典的和现代化的分析测试手段，仍没有得到统一的认识，始终存在着固相转变机理和液相转变机理之争论。八十年代之后，有人又提出了第三种观点——双相转变机理。鉴于这种情况和篇幅限制，固本文不讨论机理，有兴趣者可参阅有关专著。

§ 4-1-4 氮化硅

由于科学技术的不断发展需要，科学家们一直在不停顿地寻找适用于苛刻条件下使用的理想的新材料。在层出不穷的大量新材料队伍中，氮化硅陶瓷可算是脱颖而出，十分引人注目，日益受到世界各国科学家们的重视。

氮化硅 (Si_3N_4) 是氮和硅的化合物。在自然界里，氮、硅都是极其普通的元素。氮是生命的基础，硅是无机世界的主角，这两种元素在我们生活的世界上无所不在，然而，至今人们还未发现自然界里存在这两种元素的化合物。

氮化硅是在人工条件下合成的化合物。虽早在 140 多年前就直接合成了氮化硅，但当时仅作为一种稳定的“难熔”的氮化物留在人们的记忆中。二次大战后，科技的迅速发展，迫切需要耐高温、高硬度、高强度、抗腐蚀的材料。经过长期的努力，直至 1955 年氮化硅才被重视，七十年代中期才真正制得了高质量、低成本，有广泛重要用途的氮化硅陶瓷制品。开发过程为何如此艰难，这是因为氮化硅粉体和氮化硅陶瓷制品之间的性能和功能相差甚远，没有一个严格而精细的对氮化硅粉体再加工过程，是得不到具有优异性能的氮化硅陶瓷制品的。没有氮化硅陶瓷就没有氮化硅如今的重要地位。

1. 优异的性能

氮化硅陶瓷的优异的性能对于现代技术经常遇到的高温、高速、强腐蚀介质的工作环境，具有特殊的使用价值。比较突出的性能有：

(1)机械强度高，硬度接近于刚玉，有自润滑性，耐磨。室温抗弯强度可以高达 980MPa 以上，能与合金钢相比，而且强度可以一直维持到 1200°C 不下降。

(2)热稳定性好，热膨胀系数小，有良好的导热性能，所以抗热震性很好，从室温到 1000°C 的热冲击不会开裂。

(3)化学性能稳定，几乎可耐一切无机酸（HF 除外）和浓度在 30% 以下烧碱（NaOH）溶液的腐蚀，也能耐很多有机物质的侵蚀，对多种有色金属熔融体（特别是铝液）不润湿，能经受强烈的放射辐照。

(4)密度低，比重小，仅是钢的 2/5，电绝缘性好。

2. 重要的应用

氮化硅陶瓷的应用初期主要用在机械、冶金、化工、航空、半导体等工业上，作某些设备或产品的零部件，取得了很好的预期效果。近年来，随着制造工艺和测试分析技术的发展，氮化硅陶瓷制品的可靠性不断提高，因此应用面在不断扩大。特别值得赞赏的是，正在研制氮化硅陶瓷发动机，并且已经取得了很大的进展，这在科学技术上成为举世瞩目的大事。有关应用的主要内容有：

(1)在冶金工业上制成坩埚、马弗炉炉膛、燃烧嘴、发热体夹具、铸模、铝液导管、热电偶测温保护套管、铝电解槽衬里等热工设备上的部件。

(2)在机械工业上制成高速车刀、轴承、金属部件热处理的支承件、转子发动机刮片、燃气轮机的导向叶片和涡轮叶片等。

(3)在化学工业上制成球阀、泵体、密封环、过滤器、热交换器部件、固定化触媒载体、燃烧舟、蒸发皿等。

(4)在半导体、航空、原子能等工业上用于制造开关电路基片、薄膜电容器、承受高温或温度剧变的电绝缘体、雷达天线罩、导弹尾喷管、原子反应堆中的支承件和隔离件、核裂变物质的载体等。

(5)在医学工程上可以制成人工关节。

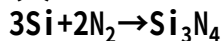
(6)正在研制的氮化硅质的全陶瓷发动机代替同类型金属发动机。

所有这些应用都有很好的或者突出的经济效益和社会效益，甚至是重大变革。如用于制作刀具，耐用度比合金车刀高 4~5 倍，可以实现高速切削和断续切削，切削效率可提高 2.2~10 倍，对金属材料的车削光洁度可达到七级。如用于化工厂的耐蚀泵、轴承、设备，可以保证长期正常运转，增加生产，建立“无泄漏工厂”。如用于制造发动机成为现实，则将是热机的根本变革，具有划时代的意义。那时的发动机的机械效率将达到 45~50%，可望实现发动机的轻量、小型、高功率、节能、省料、高速度以及长寿命、少污染等目标。

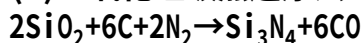
3. 氮化硅粉体的制造方法：

要制得高性能的氮化硅陶瓷制品，一般说来首先要有高质量的氮化硅粉料。理想的氮化硅粉料应是高纯、超细、等轴、球形、松散不团聚的一次粒子。实际上，目前要获得较为理想的 Si_3N_4 粉料，还未根本解决。根据文献资料的报导，现在用以制造氮化硅粉料的方法已经较多，如：

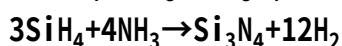
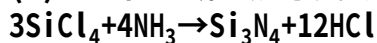
(1) 硅粉直接氮化法



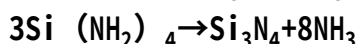
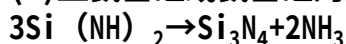
(2) 二氧化硅碳热还原法



(3) 四氯化硅或硅烷与氨的高温气相合成法



(4) 亚氨基硅或氨基硅的热分解法



其它还有激光法、等离子体法等等方法。以下主要介绍硅粉直接氮化合成法。

一、生产工艺流程示意图：见图 4—8。

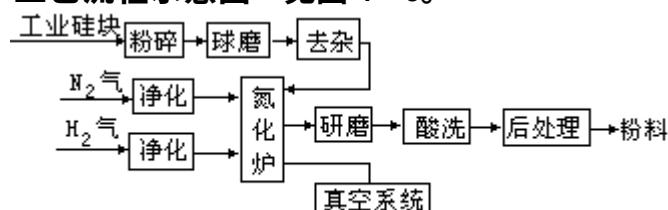


图 4—8 硅粉氮化制氮化硅粉料工艺流程示意图

二、主要工艺条件

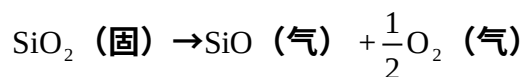
(1) 原料处理

常用的市售工业硅块总会含有一些金属氧化物，如钾、钠、铁、钙等的

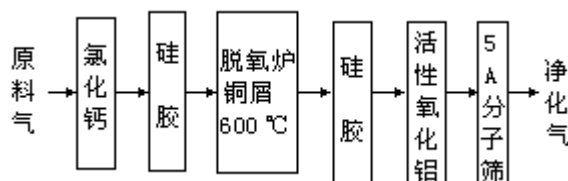
氧化物；工业氮气和氢气也总会含有少量的水、氧气等，这些都必须经过严格检测，并净化至允许的含量。

对硅粉的要求粒度 $<40\text{ }\mu\text{m}$ ，对其中所含的金属杂质，一般可用酸洗的方法除去，对于球磨时带入的超硬合金杂质可用重力法或磁性法除去。硅粉表面的氧化膜可在氮化前通过还原活化法除去，即在低于烧结温度下，反复用低于常压的氢气还原和真空交换处理，待氧化膜除去后再进行氮化合成操作。

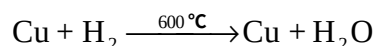
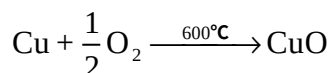
氮气中若含水 and 氧，在硅氮合成反应时，氧和水蒸汽首先会使硅粉表面生成二氧化硅，影响氮化反应；而且在高温作用下，二氧化硅又可以与硅反应生成气态的一氧化硅或 SiO_2 分解生成一氧化硅，而造成硅组分的损失：



生成物氮化硅在高温下也会受氧气和水蒸汽的明显腐蚀。所以应尽可能地将其全部除去。气体净化系统示意图如下：



其中氧气的脱除是通过灼热的铜屑生成氧化铜，由于同时通入了氢气，既可以保持铜屑的活性，又可以使氧最终转化成水而易于除去：



(2) 氮化合成反应

氮化反应是在氮化炉中进行的，氮化炉内的温度由炉壁内的发热体和控温系统来调节。

氮化反应开始进行非常缓慢， $600\sim 900^\circ\text{C}$ 反应才明显， $1100\sim 1320^\circ\text{C}$ 反应剧烈进行。粒度符合要求的硅粉，也要经过大约 10 小时才可以氮化完全。硅粉粒度大于 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以上时，将难以氮化彻底。

因氮化反应中会放出大量反应热（ $727.5\text{kJ/molSi}_3\text{N}_4$ ），所以在氮化初期应严格控制升温速度，避免因积热引起局部过温，超过硅的熔点（ 1420°C ）使硅粉熔合成团，妨碍继续氮化。所以整个氮化合成反应过程中控制温度 $\leq 1400^\circ\text{C}$ 为宜。

(3) 氮化硅粉料的后处理

合成的氮化硅由于各种原因粒度不能满足要求，所以还需根据具体情况进行球磨、酸洗等后处理，最后要求至少得到粒度小于 $1\mu\text{m}$ 的氮化硅粉料。但往往粒度分布较宽，颗粒表面及几何形状也不易符合理想要求，这是该法的缺点之一。

该方法合成氮化硅粉料，尽管工艺比较成熟，质量稳定，重复性好，粒度也可以基本满足，成本较低，但是存在粉料的纯度和相组成较难严格控制等问题，所以还需要进一步改进和完善这一工艺，以提高氮化硅粉料的质量。

4. 氮化硅陶瓷的制造

氮化硅陶瓷制造工艺已经经历了二十多年的发展史，使其质量逐渐提高。而工艺流程基本未变，因为也属典型的陶瓷工艺，主要是在各个工艺环节上进行了不断的改进。

(1) 氮化硅陶瓷制备工艺的主要环节

制备氮化硅陶瓷制品的工艺流程一般由原料处理、粉体合成、粉料处理、成形、生坯处理、烧结、陶瓷体处理等环节组成。详见图 4—9。

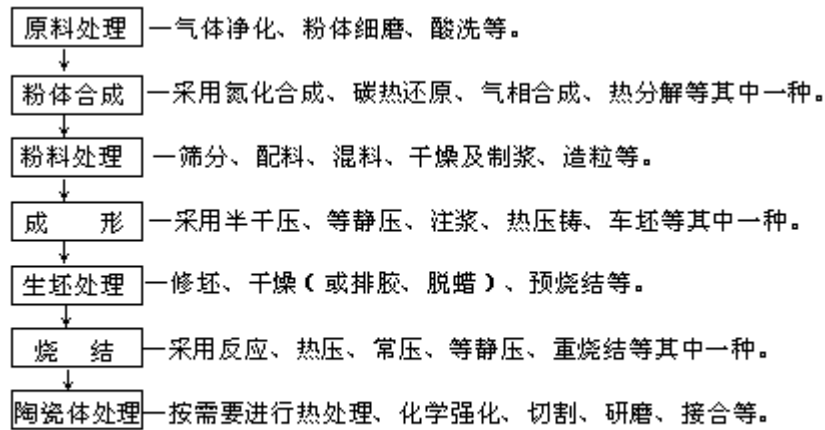


图 4—9 氮化硅陶瓷制备工艺的主要环节

(2) 主要工艺类型和特点

从图 4—9 中可知，由于几个主要环节如合成、成形、烧结可以有多种方法进行选择，而且有的在次序上也不一定完全一致，因此具体的工艺流程有很多种。几个主要工艺类型及特点详见表 4—2。

表 4—2 中的几种工艺制得的氮化硅陶瓷制品不论是在显微结构上还是在性能方面都有较大的差别，在制造成本上差距也很大。因此，在实际应用中应根据制品的用途和所需要达到的性能指标，以及价格等诸因素综合考虑后进行选择。

表 4 — 2 氮化硅陶瓷制备的主要工艺类型和特点

工艺类型	主要特点
反应烧结氮化硅	硅粉 → 成形 → 坯体 → 氮化合成烧结 → 烧结体
热压氮化硅	氮化硅粉 → 单向或双向压烧结 → 烧结体
常压烧结氮化硅	氮化硅粉 → 成形 → 坯体 → 烧结 → 烧结体
等静压烧结氮化硅	氮化硅粉 → 成形 → 坯体 → 等静压烧结 → 烧结体
反应重烧结氮化硅	硅粉 → 成形 → 坯体 → 氮化合成烧结 → 先驱体 → 重烧结 → 烧结体

(3)制备高质量产品的技术要求

氮化硅陶瓷制品是我们作为应用于苛刻条件下的高温结构材料而重点介绍的。尤其是它最有魅力的前景是用于制造全陶瓷发动机。因此不仅要使材料的性能尽可能稳定，而且必须保证制品的机械可靠性。为此，除了需要进一步进行深入的理论研究外，作为生产单位必须牢记并在许可的条件下做到“纯、细、密、均质”。这五个字既是总的技术要求，也是工艺技术发展的趋势。

I) 纯，是指原料尽可能纯净，尽量除去有害的杂质，在制备全过程中尽量避免混入有害杂质，烧成的陶瓷体晶界相要少，相组成尽量单一。

II) 细，是指固体原料和中间合成物的粉体颗粒度要细，烧成的陶瓷体晶粒要细。

III) 密，是指成形生坯尽可能致密，烧结尽可能完全，烧成的陶瓷体气孔率尽量低，体积密度尽量接近理论密度。

IV) 均质，是指粉体的颗粒分布范围要窄，从成形生坯到烧成陶瓷体都要防止热应力和机械应力集中，防止不同步烧结，尽量减少陶瓷体内的缺陷，避免各向异性。

氮化硅陶瓷的工业生产绝对不受资源限制，合成氮化硅可以通过各种途径进行，原料来源一般都很容易。二十多年来，氮化硅陶瓷的制备工艺不断改进，生产规模不断扩大，成本逐渐下降，市场需求也在成倍增长。因此，氮化硅陶瓷在新材料领域中具有明显潜在的竞争力量，大有发展前途。

§ 4—1—5 其它硅化合物

1. 二氧化硅系中空球

这种产品是具有 10~250 微米的各种类型的微小的中空球体。球中封入的是无毒的气体，如氮气和二氧化碳等，能耐强大的压力。作为一般特性，具有：

- (1)比重小，流动性好，为不燃材料；
- (2)热传导率低，熔点高，无色无毒；
- (3)非活性，无有毒气体发生；
- (4)湿润性，成型性等机械加工性能好；
- (5)介电常数低；
- (6)隔音，可生成花纹等。有下列用途：
 - (1)低比重粘接剂，低比重陶瓷制品；
 - (2)厚膜防锈涂层，合成轻量木材、大理石；
 - (3)轻量工夹模具，飞机部件；
 - (4)强化塑料充填剂，蜂窝状结构充填剂；
 - (5)高温绝热材料；
 - (6)电子用发泡、浇铸、模制部件；
 - (7)深海用浮力材料，浮游性塑料制品；
 - (8)宇宙开发用机器部件；
 - (9)炸药增感剂等。

目前主要需要领域是合成木材、建材、海洋开发、玻璃钢充填剂；飞机、汽车工业以及应用电气特性的微波部件、宇宙开发用的机器部件等。

制法没有公开，据报导是于主要原料硅酸钠中加入少量硼砂和发泡剂，混合加热使发泡成为硼硅酸玻璃物，再制成微小中空球。

2. 无定形铝硅酸钠

以铝酸钠和硅酸钠溶液为原料，制得的无定形铝硅酸钠，具有白炭黑和分子筛同样的物理和化学性能。除用于涂料、橡胶、纸张外，在树脂中添加它的烯烃树脂，制成的薄膜，用作农业暖棚、暖窖等的覆盖膜有特殊的优越性。理由是：采用普通的聚氯乙烯膜，植物得到的只是散射光，这种散射光对植物的果实生长，色素的生成都是不利的。如果薄膜中添加烯烃树脂的3~15%的无定形铝硅酸钠，则使膜的性能显著改善：一方面提高膜的储热能力；另外可使膜的平行光透射率为96.2%。这对于植物果实的生长是很有利的，并且可以防止在棚内表面形成水珠；在耐磨蚀性方面也有所提高；而且膜用废后，可以烧掉，不会造成大气污染。

3. 氟硅酸镁

是一种无色、三方晶系结晶，有潮解性，一般以六水合物形式存在($\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，较易溶于水，溶解度648克/100克水(17.5℃)，受热时失去结晶水，同时开始分解。

氟硅酸镁在国外的应用领域十分广泛，如为了提高水泥混凝土防风化、防腐蚀、耐酸、耐碱性能以及延长建筑物的使用寿命和保持美观，已大量应用于水泥混凝土材料和各种合成材料中。其它用于木材防腐剂、皮毛的杀菌剂、竹器发霉阻止剂、陶瓷工业的增溶剂、玻璃工业添加剂、低碳钢的平光剂、特效牙膏的防龋剂以及漱口剂等。

工业生产方法大体有两种，即碳酸镁与氟硅酸相互作用的方法及中和法。我国目前采用中和法，即用硫酸分解萤石粉，除硫酸盐后再用菱苦土中和的方法。

4. 硅铝酸镁

具有持续性的酸中和作用，可用作制酸剂治疗消化系统的溃疡病；也可作为吸附剂使用；用于涂料具有均匀的触变性和良好的使用性，无流挂和剥离现象，漆膜丰满平整；还可作为助滤剂使用。制造方法有聚合法和溶液混合法。其中聚合法，即将硅酸钠和硅酸铝加热反应制得硅酸铝胶，再与氯化镁等反应而制得。

第二节 磷酸盐精细化学品

磷酸盐是无机盐工业中的重要产品系列，化合物品种达 120 种以上。由于在新领域、新技术、新兴产业中越来越得到更广泛的应用，磷酸盐正从肥料时代转向功能材料时代。磷酸盐及其制品的应用遍及国民经济的各个部门，乃至人类的衣食住行。如在钢铁、机械、选矿、钻井、电镀、颜料、涂料、制革、印染、食品、饲料、医药、农药、玻璃、陶瓷、搪瓷、粘合剂、耐火材料、日用化工、造纸、洗涤剂、水处理、阻燃、灭火剂等方面的广泛应用。

在众多的磷酸盐产品中，从外观形状看，有粉状、粒状、薄片状、薄膜状、纤维状、块状（玻璃、多晶陶瓷、单晶）等。其中特别是微粒状、薄膜状、纤维状可用作化学活性材料、电子电气材料、强度材料等。从微观结构看，有非晶状结构、晶状结构、层状结构、网状结构、石英结构等。从产品系列划分来看，目前有六大系列：磷酸钠盐、磷酸钾盐、磷酸铵盐、磷酸钙盐、特种磷酸盐、混合阳离子磷酸盐。

近年来，特种磷酸盐、高纯磷酸盐、功能磷酸盐等，在尖端科学、国防工业等方面得到了进一步推广应用。出现了较多的新型磷酸盐，如磷酸盐电子电气材料、磷酸盐光学材料、磷酸盐太阳能电池材料、磷酸盐传感元件材料、以及人工生物材料、催化剂、离子交换剂等。由于磷酸盐不断地向更多产业部门渗透，特别是尖端科学和新兴产业部门，使磷酸盐这一古老工业，面貌焕然一新。目前它与 16 个科学领域有着密切的关系，涉及的部门多达 60 多个，成了国民经济中具有重要作用的一个行业。我国的磷矿资源居世界第四位，我国的磷酸盐工业已初具规模，这为我国磷酸盐精细化工的继续发展奠定了坚实的基础。

在第二章曾介绍了磷酸盐涂料、颜料、阻燃剂等，属于精细磷酸盐功能材料的还有：

磷酸盐催化剂

磷酸盐催化剂是通过与反应物间进行质子交换而促进化学反应的催化剂，具有促进链烯烃的聚合、异构化、水合、烯烃烷基化以及醇类脱水等各种反应的性能。如磷酸镧、磷酸铈都是气相水解法合成甲酚和二甲酚的催化剂；磷酸铜钙可作为乙炔水合制乙醛的催化剂；磷酸硼是环烷醇脱水的新型催化剂；磷酸锆对环氧乙烷的高聚反应和乙烯聚合反应具有良好的催化作用； P_2O_5 含量为 82~84% 的聚磷酸用于石油工业上的烷基化反应、脱氢、聚合和异构化反应。

磷酸盐离子交换剂

这种离子交换剂与有机离子交换剂相比具有耐高温、耐强酸、耐辐射等优点。例如磷酸锆、磷酸钛、磷硅酸锆、磷钨酸锆等，是一类可在高温（300℃）下使用、分离性能良好的层状结构的无机离子交换剂。这类阳离子交换

剂可在强辐射场中使用，特别适用于放射性物质的分离。例如，磷硅酸锆可用于铀和铀裂变产物中 Pu^{2+} 的分离等。此外，以磷酸锆为主的离子交换剂还用于肾脏透析的净化，放射性同位素分离，硬水的软化，色层分离法的支持剂与催化剂等；磷酸钛在海水提钾中具有很好的性能。

磷酸盐荧光材料

荧光材料中使用的磷酸盐主要是以磷酸钙为基质的复合磷酸盐，例如 $(\text{Ca}, \text{Zn})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}$ 。磷酸锌是一种发红光（激活剂为 Mn）的阴极射线发光材料的重要基质；磷酸铽用 Eu 激活时，是高效低惰性阴极射线材料；磷酸钙以及磷酸钙镁用 Te 激活时，是很好的紫外灯发光材料。此外，还有卤磷酸盐发光材料 $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2:\text{Sb}, \text{Mn}$ ；掺入钕和稀土元素的以 $(\text{Ca}, \text{Zn})_3(\text{PO}_4)_2$ 和 $(\text{Ca}, \text{Sr})_3(\text{PO}_4)_2$ 为基质的新型发光材料。

磷酸盐食品添加剂

磷酸盐（包括聚磷酸盐）用于食品加工中的品种比较多。按其特性可分为四个类型：多价螯合作用、对蛋白质的作用、控制酸碱度乳化作用以及有助于食品的防腐和控制细菌的作用。磷酸盐在食品加工中的功能主要有两点：一是作品质改良剂，利用磷酸盐尤其是聚磷酸盐的特殊结构和性能，络合重金属离子或者与蛋白质反应，起到保水保鲜和抗菌的作用，以及缓冲效应和乳化分散作用，从而在食品加工中，改进食品的品质，提高食品的质量，这在肉类加工中应用极为广泛。二是作营养强化剂，例如磷酸氢钙、磷酸钙和焦磷酸钙可作钙的营养源；磷酸铁、焦磷酸铁、焦磷酸铁钠可作为铁的营养源。它们被用于各类食品，作为钙强化剂和铁强化剂，这对儿童食品和保健食品十分重要。

此外，还有许多磷酸盐具有某种特殊的或独特的用途。如 KH_2PO_4 不仅用于农业，而且因它具有较好的压电性和铁电性，已用于声纳和电子学等方面； $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 不仅用于工业洗涤剂、印染精漂助剂、羊毛脱脂剂、 H_2O_2 稳定剂、食品添加剂以及电镀液的配料，而且还是相变贮热材料；磷酸铝除广泛应用于制造特种玻璃，作为助熔剂和陶瓷发光剂外，还可合成为具有新颖的晶体结构及均匀的表面选择性而在吸附与催化方面具有许多优异性能和潜在用途的无硅沸石分子筛；氯化磷酸三钠具有良好的杀菌、消毒、漂白作用，不仅被广泛地应用于家用和餐馆自动洗碗机的洗涤剂中，以提高其清洗效果，而且对生产食品设备的清洗、擦亮也有良好的作用；三聚磷酸二氢铝是一种用途十分广泛，具有特殊性能的聚磷酸盐产品，可作白色无毒防锈颜料（以取代铬系或铅系防锈颜料）、水玻璃硬化剂、无机粘结剂、有机合成触媒以及家庭卫生、医用脱臭剂；次磷酸钠是化学镀（无电镀）还原剂，它可以把金属镀在玻璃纤维、塑料上，像镀在金属上一样，还可以用于电磁波屏蔽材料，发展前景很好。

§ 4—2—1 氯化磷酸三钠

氯化磷酸三钠是由磷酸三钠和含氯化物相互作用，产生的一种带结晶

水的复盐，或称水合氯化磷酸盐。它是一种兼有磷酸三钠的洗涤去污性能和次氯酸钠的漂白、杀菌及消毒性能的非常理想、难得的无毒、高效、快速清洗消毒剂。自三十年代美国马撒斯公布氯化磷酸三钠的发明以来，氯化磷酸三钠的生产和应用研究得到了迅速发展。发达国家 60 年代就已生产和使用了这种产品，并且产量逐日上升，专利报导不断。到了 80 年代，美国仍以 2—3% 的速率增长，并且至今美、苏、日的专利报导中仍有此产品。我国对该产品的开发和研究起步较晚，近些年才在江苏、四川、广西等地开始小批量试生产或处于探索工艺阶段，所以还未见大量的商品投放市场。

1. 物理化学性质

氯化磷酸三钠为一种棒状条形的复盐结晶，纯品为无色透明结晶体，工业品一般外观为白色针状结晶或白绵糖状的粉末，易吸潮、易结块、产品稳定性差。有文献介绍，经 X—射线分析研究确定，氯化磷酸三钠的分子式为

$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{4}\text{NaOCl} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ，分子量 398.6。按理论化学量计算，其中

Na_2O 26.5%， P_2O_5 18.6%，活性氯（有效 Cl⁻）2.22~2.33%。由于制法不同和结晶条件不同，结晶形式及组成可能不一定完全相同。另有文献给出的复盐组成是 $4(\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{NaOCl}$ ；还有给出的组成为： $4(\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{NaOCl}$ 85.07%， $5(\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{NaCl}$ 13.25%， $\text{Na}_3\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 1.25%， H_2O 1.50%。

作为商品在常温下稳定，有微氯味。在受热及暴露于非常干燥的空气中时，易风化失去结晶水及活性氯。结晶良好的产品，于 15℃ 下密封、避光保存六个月有效氯保持 95%。加热到 62℃ 以上熔化，再加热时即开始失水、甚至完全失去氯。无毒，LD₅₀ 为 5~10g/kg。但由于有次氯酸存在和高 pH 值，因此能刺激眼睛、皮肤和粘膜。常时间接触，特别是潮湿条件下接触，可引起炎症。密度 0.93g/ml。易溶于水，溶解度 20℃ 时 200g/kgH₂O，10g/1 溶液的 pH 值为 11.7。在水溶液中，它可以直接与钙、镁及重金属离子形成不溶性磷酸盐结晶，使水软化，同时也可使溶液中不溶性杂质凝聚而沉降。具有漂白、杀菌、消毒、保鲜、乳化、皂化和溶解油脂等多种功能。贮存和运输都比较方便。

2. 用途

氯化磷酸三钠是一种优质的洗涤、漂白、杀菌剂，有着广泛的用途。既可以单独使用，也可以与其它组分配合使用。在国外得到农业、渔业、粮食部门的许可。

用于食品加工工业、鱼类加工、饮料和奶品生产过程的清洗消毒。特别适用于饮食行业作清洗剂用，它可以确保工作台上极少细菌，可使油脂絮凝脱离台面，而且还可以去除异常味道。切肉板上极微量的药剂可以避免细菌的繁殖。作为餐具消毒剂，在去污、消毒效果、无异味等方面是比较理想

的。用于水果蔬菜的保鲜和消毒。

它有缓和的漂白作用，可以很容易地去除食品和饮料造成的色斑，如可去除兰墨水渍、血渍、汁渍、茶渍、和水果渍等，而且对衣物原有的颜色却无损害。用于自动机械碗碟洗涤机可以在极短时间内去除茶斑和咖啡斑。

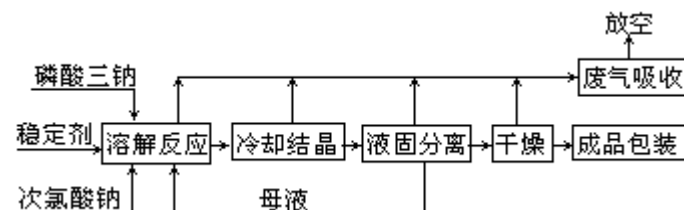
可以与大多数碱性洗涤剂组分配制成消毒型洗涤粉剂、膏剂、片剂和液体洗涤剂等。含有氯化磷酸三钠的洗衣粉比普通洗衣粉的去污能力有很大提高。在洗衣粉中加入 10% 的氯化磷酸三钠，去污能力将提高 10%。洗出的衣物色彩鲜艳，布丝透亮，省时省力。对金黄色葡萄球菌、沙门氏菌、痢疾杆菌、大肠杆菌及蜡状杆菌芽胞均能杀灭。当浓度达到 50ppm 时，则杀灭效果达 100%。最近实践证明，对肝炎病毒的杀灭和预防也特别有效。这种洗衣粉可广泛用于家庭、医院、宾馆、饮食行业的衣物、工作服、口罩、毛巾、被单、卫生间和各种公共卫生设施的消毒洗涤。特别是妇女、儿童、病人及经常与病人接触的人员，使用这种洗衣粉尤为重要，对于预防传染病的扩散起良好作用。

氯化磷酸三钠及其溶液还可用于快速清洗铁和软钢件，可以长时间浸泡不锈钢器械；如果向配方中添加五水偏硅酸钠或低碱硅酸钠，则也可用于清洗铝制品。此外，在游泳池、厕所等公共场所也都可使用。

3. 生产方法

尽管国外早已生产和使用了氯化磷酸三钠，产量逐日上升，专利报导一篇又一篇，然而具体的制造方法和产品的性质却很少公开发表。根据报导，氯化磷酸三钠的制备方法很多，但概括起来可分为两类：一是磷酸三钠和次氯酸钠的水溶液混合，反应生成一种复合物，再冷却结晶、分离、干燥；另一类是以一定配比的磷酸和氢氧化钠溶液与氯气逆向接触，将形成的液体混合物冷却结晶、分离、干燥而制得产品。前者易于操作控制，设备较简单，运行稳定，投资少，见效快，三废污染小易于治理；而后者设备复杂，投资较高，逆向吸收后的尾气氯气虽回收套用，仍难以彻底解决三废问题，但产品成本低，工艺流程短，有效氯含量易于提高。究竟采用哪种方法生产为好，应根据原料来源、产品要求以及具体情况而定。以下简介以磷酸三钠和次氯酸钠为原料的生产方法，且以某厂的试生产情况为例。

一、生产工艺流程示意图



二、理论基础 1984 年成都科技大学苏裕光、郭志琴研究了在 25°C 和 30

°C条件下， $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{—NaOCl—NaCl—H}_2\text{O}$ ($\text{NaOCl}:\text{NaCl}=1:1$) 体系的相平衡，得出 30°C下该体系的溶解度数据（见表 4—3）和相图（见图 4—10）。表 4—3 30°C下 $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{—NaOCl—NaCl—H}_2\text{O}$ ($\text{NaOCl}:\text{NaCl}=1:1$)

三组元物系等温溶解度数据

组成 样号	液相（质量%）				湿固相（质量%）			
	NaOCl	Na_3PO_4	NaCl	H_2O	NaOCl	Na_3PO_4	NaCl	H_2O
1	—	10.5	—	89.5				
2	0.94	8.44	0.738	89.9	0.470	27.4	0.369	71.8
3	1.51	7.60	1.19	89.7	0.790	29.5	0.620	69.1
4	2.79	5.85	2.19	89.2	1.39	28.3	1.09	69.2
5	3.59	4.51	2.85	89.1	1.76	26.2	1.38	70.7
6	6.02	2.68	4.73	86.6	3.02	24.6	2.37	70.0
7	7.82	1.55	6.14	84.5	4.87	25.1	2.36	67.7
8	9.20	1.49	7.22	82.1	5.87	22.1	2.35	69.7
9	9.70	1.20	7.62	81.5	7.10	15.0	2.50	75.40
10	10.80	1.01	8.48	79.7	7.82	15.1	2.3	74.8
11	13.70	0.88	10.8	74.6	7.95	24.6	2.30	65.2

注：1～6号样的固相为 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ，7～11号样的固相为 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{4}\text{NaOCl} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

图4—10表明， $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{4}\text{NaOCl} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 为一非相称性复盐。在试验测定的温度、浓度范围内，得到了 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 结晶

区，即A区域内； $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{4}\text{NaOCl} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 结晶区，即B区域内；其它

即为共同结晶区。因此，为了析出氯化磷酸三钠，其结晶条件要控制物系的组成点在B区域内。试验还指出，30°C溶解度曲线的数据与30°C溶解一小时的介稳溶解度曲线的数据较接近，并且30°C和25°C溶解一小时的介稳溶解度曲线的数据较接近。因此，氯化磷酸三钠制备时，物料在结晶器中停留的时间可以取为一小时左右；结晶操作的温度可以控制在25～30°C的范围内。

图 4-10

由于在其他文献中从未见过这样体系的相图，尽管上述试验是在一定条件下，并且采用近似的办法制作的相图，但仍不失为具有指导氯化磷酸三钠生产的现实意义。

三、主要工艺条件

1. 溶解反应

溶解反应是在一个具有夹套调温，又有搅拌装置的密闭的反应釜中进行的。原料必须根据其成分和产品的分子式进行计量，其次氯酸钠稍为过量。投料方式是将磷酸三钠加入到次氯酸钠的水溶液中。根据溶解反应的需要，温度高有利于生成氯化磷酸三钠的反应。可是当温度超过 35℃以上时，次氯酸钠就会逐步显著分解。为了解决这个矛盾，实际生产中往往采用二种办法缓解矛盾：增加溶解反应釜内的压力至 0.2~0.4MPa 和添加稳定剂氢氧化钠或重铬酸钾等组分。即使采用这两种措施，反应温度也不宜升得太高，以 60℃左右为宜。这时要求操作做到快速搅拌，以利快速反应，若能在 15 分钟左右完成最好，不宜超过半小时以上。

2. 冷却结晶

理想的冷却速度是越快越好，但这一速度要受到设备条件的限制，它需要一种特殊材质和结构的冷却设备，目前来看还有一定的困难。有文献介绍说，整个冷却过程应该在 8 分钟内完成。冷却时间长，产品中有效氯含量低；冷却速率大，产品中有效氯含量高。根据某厂的中试情况看，物料在 30 分钟内冷却至 35℃以下，可以得到合格产品；当冷却时间超过一小时，则产品有效氯含量低于 3%（以 NaOCl 计）；超过 100 分钟，有效氯含量低于 2.7%。

结晶操作宜在 25~30℃的条件下进行，物料在结晶器中的停留时间可以一小时左右。然后出料进行液固分离。

3. 干燥

为了尽量减少有效氯的损失，分离得到的湿物料，也必须在较低的温度下进行干燥操作。因为含水量高的湿料是不宜直接作为商品和使用的。

由实验得知，干燥过程随着温度的升高，产品中有效氯成分分解加快。发现在 50℃以下分解速度缓慢，35℃以下产品有效氯几乎没有损失。因此，一般只能采用 35~50℃的干燥空气对产品进行干燥，显然，以 35℃以下的干燥空气进行干燥则更好。

由于氯化磷酸三钠生产中的反应历程至今不太清楚，又有易结块和稳定性差等问题，所以在国外该产品的生产和应用虽已有 20 多年的历史，目前还在不断的改进和开拓。为了克服纯产品易结块，给运输和使用都带来不方便这一问题，有采用在生产过程中加入适当的化合物和改革工艺流程的方案。如美国专利指出：造成结块的原因很多，但主要是产品的颗粒大小，因结晶愈小愈容易结块；其次是储藏温度，温度升高，氯化磷酸三钠上面的水蒸汽压升高，引起水份蒸发，并冷凝在结晶表面，溶解部分磷酸盐；产品中过多的水份，过大的储藏压力，老化或熟化时间，结晶表面的组成对结块也都有很大影响。根据上述理论，提出了几种解决办法：

(1)把磷酸三钠与次氯酸钠作用产生的氯化磷酸三钠中加入一些稳定

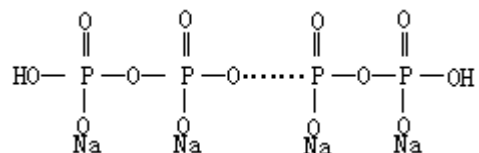
剂，如碱金属的脂肪酸盐或碱金属的高碘酸盐，以及硅酸盐（如硅酸钠）等，都有一定的稳定效果。

(2)从产品的晶体大小和外形上想办法。在氯化磷酸三钠结晶阶段，控制过程的温度和搅拌形式，并加入微量的结晶生长调节剂。这样得到的产品，晶体的长度加长，直径变大，不易在储藏时结块。如能再加入防结块剂，如 N—甲基油酰牛黄酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基磺酸钠等表面活性剂，将能起到更好的防结块效果。

(3)改变原料和工艺过程，向波美度为 51 至 56 的磷酸三钠溶液里，加入固体的氢氧化钠，适量的水，在 70~100℃下连续通入氯气，随即离开反应区，在室温下进行冷却，便可得到干燥、均匀的固态氯化磷酸三钠产品。

§ 4—2—2 六偏磷酸钠

六偏磷酸钠属于缩聚磷酸盐，它是 $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ 分子比近于 1 的玻璃状缩聚磷酸盐。过去称为“格雷哈姆”盐，是因为 1832 年格雷哈姆首先发现的。当时由于实验条件和认识上的局限性，一直不准确地将其称为六偏磷酸钠，并沿用至今。直到 1944 年才认识到格雷哈姆盐是在链的末端有 OH 基的，由 PO_4 四面体构成的长链状阴离子盐的混合物。一般有 90% 以上的高分子链状聚磷酸盐，5~10% 的三偏及四偏磷酸盐，少量五偏及六偏盐，极少量网状结构磷酸盐。聚合度的大小，从根本上决定于制备过程中的工艺条件。其通式可以写成 $\text{Na}_n(\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1})$ ，结构式如下：



1. 物理化学性质

外观为无色透明片状或白色粉状结晶。比重 2.484，熔点 616℃（分解）。吸湿性能强，露置空气中能逐渐吸取水分而呈粘胶状物。易溶于水，不溶于有机溶剂。20℃时每升水溶解 933.2 克，80℃时每升水溶解 1744 克。1% 溶液的 pH 值为 5.5~6.5 左右。与其它聚磷酸盐一样具有水解性，在水溶液中水解，向较小聚合度的盐转化，直至为正磷酸盐。能与碱土金属化合成可溶性复盐，能软化豆类硬壳，对肉类中的金属离子有螯合作用。有防止过氧化氢、次氯酸盐、易氧化分解的有机物等的自然分解作用，以及分散性、胶溶性、对金属表面的防蚀性等。

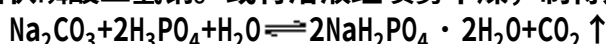
2. 用途

它的主要用途是用作食品添加剂和良好的软水剂。在食品工业中作为品质改良剂、pH 值调节剂、金属离子螯合剂、膨胀剂等。具体主要用于豆类罐头、肉类罐头、水果蔬菜保鲜及酒类澄清、防止混浊等。用于水果蔬菜加工能促进蔗糖转化、增加食品甜度、减少蔗糖用量，保持色泽鲜艳。用于肉类加工，可提高持水性，既可改善食品的口感性状，还可增加人体必需的磷元

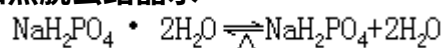
素。用于水处理方面主要用作锅炉用水的软水剂、缓蚀剂、印染染浴软水剂。用于造纸工业作扩散剂；用于洗涤剂工业作金属表面清洗剂；用于制革工业作鞣革剂和染色剂；化学纤维工业用以除去浆粕中的铁质；以及采矿、钻井等。

3. 制法

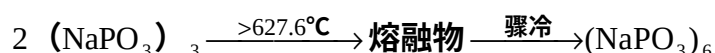
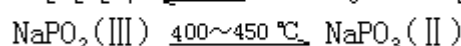
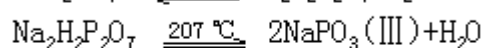
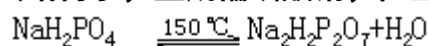
六偏磷酸钠商品（包括工业和食品级）系由磷酸二氢钠经加热脱水熔聚，再经骤冷而形成的透明玻璃状粉末或鳞片状固体。制造的基本原理按如下历程：(1)用纯碱（或烧碱）中和磷酸制得磷酸二氢钠溶液。溶液经蒸发、结晶、制得结晶状磷酸二氢钠。或将溶液经喷雾干燥，制得无水磷酸二氢钠。



(2) 磷酸二氢钠加热脱去结晶水



(3) 继续加热脱去结构水，生成偏磷酸钠，直至聚合为六偏磷酸钠。



要制得符合质量要求的六偏磷酸钠必须严格控制生产各阶段的工艺条件。工艺条件不同，可制得不同链长的六偏磷酸钠。其聚合度可在 6~50 以至 200 以上范围内变动。例如，用于循环水处理作水质稳定剂时，聚合度为 16~22；用作采矿浮选剂时，聚合度要求达到 30~50；而用作钻井泥浆分散剂时，则聚合度要求就更高。影响六偏磷酸钠产品质量的因素，除原料中杂质含量外，主要为中和度，即中和液中 Na_2O 与 P_2O_5 之比；加热熔聚温度；在熔点温度上的停留时间；熔聚时物料表面的蒸汽分压；熔体冷却速度。现简要分述如下：

(1) 中和度

生产六偏磷酸钠时磷酸与纯碱应中和至 pH 值约 4~4.4，即中和成磷酸二氢钠溶液。中和液中 $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = R$ 愈接近于 1，则链愈长，愈易制成玻璃体。再具体地讲，当 $R=1\sim 1.66$ 间产品为玻璃状磷酸盐： $R=1.0\sim 1.5$ 时为透明玻璃体； $R=1.5\sim 1.66$ 时为不透明玻璃体； $R=1.66\sim 2.0$ 时，则全部为结晶状聚磷酸盐。

(2) 加热熔聚温度

根据有关资料提供的 $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系的相图知，生成六偏磷酸钠的条件为：熔体中 P_2O_5 含量近于 69.6%，熔聚温度需超过六偏磷酸钠熔点温度 627℃。由生产实践得出，加热温度愈高，平均链长愈大，此时在加热熔聚炉内

的停留时间可愈短。正由于加热温度的不同，使最终产品六偏磷酸钠不是一个纯品，而是具有不同链长的聚合体的混合物。因此，为提高六偏磷酸钠的产品质量，则需提高熔聚温度以尽量减少非活性成份的含量。

(3)在熔聚炉中的停留时间

熔体在熔聚炉中的停留时间愈长，可制得链愈长或聚合度愈大的偏磷酸盐。当温度在 700~800°C 间熔融一个月，并几天就在 700~500°C 之间冷却一次，多次重复可制得最大平均链长为 250 至 500 之间的六偏磷酸钠。一般在 700°C 以下，对 $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ 分子比较精确的磷酸二氢钠，在熔聚炉内熔聚脱水 15 分钟以上，即可制得聚合度在 20~50 之间的六偏磷酸钠。由于加热时间短，组份中残存的水分不易完全除去，而水在熔体中起了阻聚剂的作用，从而阻碍了长链状磷酸盐的生成。

(4)熔体表面水蒸汽压的影响

六偏磷酸钠的生成过程是一个由正磷酸盐脱除结晶水和结构水的过程。当系统中存在的水愈少，则反应愈向方程式右方进行，即聚合度愈高。因此生产过程中应设法使熔体表面水蒸汽分压低，或尽量将脱出的水分排出，从而提高产品的聚合度。当在只含 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 及微量水的

系统中，其平均链长度 $\bar{n}$ 可由下式计算：

$$(\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}) / \text{P}_2\text{O}_5 = (\bar{n} + 2) / \bar{n}$$

式中 $\text{Na}_2\text{O} \gg \text{H}_2\text{O}$ 。

由此式可知，即使少量水分，也可大大影响六偏磷酸钠的聚合度。

(5)熔体的冷却速度

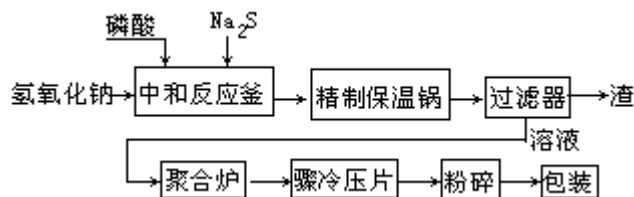
六偏磷酸钠熔体生成后，若缓慢冷却至室温，则根据结晶化理论，将逐步结晶成不溶性库罗尔盐或其它偏磷酸盐。为使熔体在室温仍保持玻璃态，生成可溶性六偏磷酸钠，则需将高温熔体迅速冷却。

现举例食用六偏磷酸钠以磷酸和烧碱为原料的制法如下：

将原料磷酸（85%）和烧碱溶液（50%）按 $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ 分子比为 1：1 用量，在不断搅拌下，使磷酸以一定的速度加入到烧碱溶液中，使其进行中和反应。调整中和液的 pH 值为 4.4，降低温度至 70°C，慢慢加入适量的硫化钠于溶液中，并在此温度下保温两小时。而后滤去沉淀杂质，溶液达到精制的目的。精制后的溶液进行加温脱水和缩聚，直至温升到 630°C 以上，控制好上述所讲的有关条件，即可制得具有一定聚合度的熔融体。此时若将熔融物急骤冷却，便可得到六偏磷酸钠玻璃体。其工艺流程示意图为：

4. 聚磷酸盐的结构及其加热生成历程

聚磷酸盐为正或低氧化物磷酸盐加热脱水聚合的产物。随氧化物之比 ($\text{M}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$) 不同，加热条件不同，可生成环状化合物、链状化合物、支链状化合物等。有结晶状化合物，也有无定形玻璃体化合物。但所有聚磷酸盐都是通过 PO_4 四面体以共有氧原子连结而成。



最简单的聚磷酸盐为焦磷酸盐，它是由两个磷酸根离子缩聚而成。聚合度再大的聚磷酸盐、偏磷酸盐、超磷酸盐是由两个以上磷酸根离子缩聚而成。在熔融状态下的磷酸盐中，构成的各种聚合体之间存在热力学平衡。其平均聚合度由熔融物的 $M_2O/P_2O_5=R$ 的大小，系统的蒸汽压、加热温度、以及加热时间等因素决定。

(1) 焦磷酸盐

焦磷酸盐的阴离子是由两个 PO_4 四面体经氧原子联结而构成。根据 P—O—P 联接的情况不同，分为直线型和非直线型两种。在这两种类型中，根据氧的配置情况不同，又分为 5 种不同形态。

焦磷酸盐是指由焦磷酸根离子 ($P_2O_7^{4-}$) 和酸式焦磷酸根离子 ($H_2P_2O_7^{2-}$) 与碱土金属等离子形成的盐及酸式盐。作为工业品，它们的钠盐、钾盐、钙盐占有重要地位，其它有些金属的焦磷酸盐也有一些特殊的性质和用途。

(2) 三聚磷酸盐

三聚磷酸盐的阴离子是由三个 PO_4 四面体联结而成。例如，三聚磷酸钠 ($Na_5P_3O_{10}$) 有三种不同的晶形：两种无水物和一种六水合物。无水盐的阴离子结构其几何配位极其相似，都是相邻联结的四面体为反式，差别仅在于：无水 II 型中所有的钠离子由氧原子进行八面体配位，而在 I 型中部分钠离子仅被四个氧原子所围绕。六水合物中阴离子结构也与无水盐相同，只是不存在两个回转轴。无水 I 型属高温型，热力学上是稳定相。无水 II 型为低温型，当加热到 $417 \pm 8^\circ C$ 时，II 型转化为 I 型。室温时两者是稳定的和共存的。六水合物在室温下也是稳定的，当加热到 $100^\circ C$ 时，迅速水解为焦磷酸盐和正磷酸盐。

(3) 链状高分子磷酸盐

它们是由三个以上的 PO_4 四面体通过共用氧原子形成的直链结构，通式为 $M_{n+2}P_nO_{3n+1}$ 。当 n 很大时，这种聚磷酸盐的极限化学式可写成 $M_nP_nO_{3n}$ 。它们又分结晶型和玻璃状两种链状高分子结构。由于阴离子中原子排列不同，又有四种不同微结构。属于链状高分子的钠盐有 $(NaPO_3)_n$ -II (马德利尔盐，高温型)、 $(NaPO_3)_n$ -III (马德利尔盐，低温型)、 $(NaPO_3)_n$ -IV (库罗尔盐) 以及格雷哈姆玻璃体等。

(4) 环状聚偏磷酸盐

是由三个以上的 PO_4 四面体通过共用氧原子而联成的环状结构，通式为

$(\text{MPO}_3)_n$ 。当 n 很大时，可见直链聚磷酸盐和环状聚偏磷酸盐具有近似相同的组成。常见的有环状三偏磷酸盐（六员环）和四偏磷酸盐（八员环）。此外，还有五偏、六偏、八偏等环状磷酸盐。这类化合物中研究较多的是三偏聚磷酸盐 $(\text{NaPO}_3)_3$ ，也叫库罗尔盐或 $(\text{NaPO}_3)_n - \text{I}$ 。

(5) 超磷酸盐

这是一类具有支链或笼状结构的聚磷酸盐，一般为无定型玻璃体，具有良好的可塑性，是一种很具吸引力的磷酸盐产品。目前，虽然合成以结晶单体分离出来的超磷酸盐还相当少，但是，它们的阴离子在较大聚合物分解时作为中间体而存在，在一些磷酸盐玻璃体中也存在超磷酸盐结构。

聚磷酸盐的生成历程见图 4—11。该图是表示 NaH_2PO_4

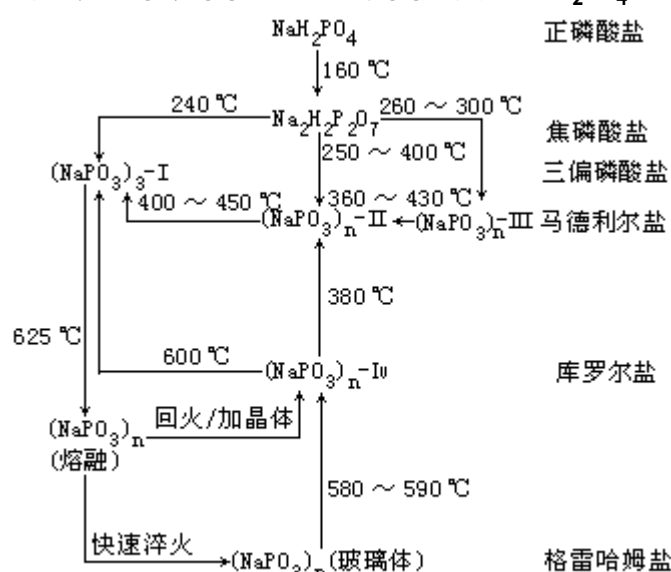
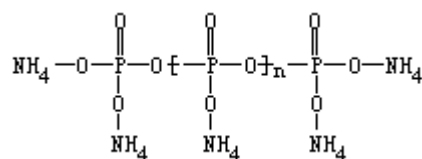


图 4—11 聚磷酸钠盐的加热生成历程

在各种加热条件下生成各种缩合聚磷酸盐的相互转化关系简图。

§ 4—2—3 聚磷酸铵

早期对聚磷酸铵的研究主要是用作肥料。但作为长链的中聚或高聚合度的难溶性的聚磷酸铵用于阻燃剂，是近 20 年左右时间迅速发展起来的。从分子结构上看，聚磷酸铵也是由 $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 链连接而成的长链状化合物。按其链上氢被氨取代的程度（氨化程度）和链长可以表示成几种通式和结构式。一般认为分子式为 $(\text{NH}_4)_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ ， n 为 50 或更大；当 n 很大时则可认为是 $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ 。其结构式为：



1. 物理化学性质

属聚磷酸盐，具有其共性。短链聚磷酸铵具有一定的吸湿性，其吸湿性随氨化程度增加和聚合度增高而降低。长链聚磷酸铵产品为白色粉状晶体，疏松不结块、不吸潮、流动性好。还具有氮磷含量高、杂质少、耐水、耐候性好、热稳定性好以及近于中性、阻燃性能持久等特点。在较高温度下分解，这是它作为阻燃剂的基础。约在 350℃时，NH₃ 的分解压达 1atm，放出氨后生成非挥发性磷氧化物或聚磷酸等的薄膜，使膜下物质与空气中氧隔绝。

2. 用途

聚磷酸铵除大量用作高浓度二元复合肥料外，还大量用作饲料、液体洗涤剂 and 离子交换剂等。高聚合度的聚磷酸铵大量用作塑料、天然纤维、木材、橡胶、纸张中的阻燃剂以及制成难燃制品；用以配制防潮耐火涂料；用于船舶、火车、高层建筑物以及电缆等的阻燃处理；还可制成干粉灭火剂用于森林、煤田等的大面积灭火。

特别是作为阻燃剂具有以下优点：(1)含磷量大（P₂O₅ 达 68~70%），含氮量高（12~14%），作为阻燃剂效果良好；

(2)聚磷酸铵较正磷酸铵、偏磷酸铵水溶性低吸湿性小，用作潮湿环境中的防火涂料效果优良；

(3)聚磷酸铵与有机磷阻燃剂及正磷酸铵比较其热分解温度高，热稳定性好；

(4)聚磷酸铵接近中性，且化学稳定性好，可与其它任何物质混合而不起变化；

(5)聚磷酸铵制成 325 目微粒，其比重小，分散性好，表面积大，能很好与涂料、塑料等混合；

(6)聚磷酸铵价格廉，毒性低。

3. 制法

聚磷酸铵按其使用的原料不同可以有各种不同制法：

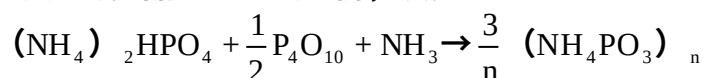
(1)正磷酸（热法和萃取的）以氨高温中和制聚磷酸铵，其中又分不蒸浓萃取磷酸常压氨化及二段中和法；蒸浓（50~54%P₂O₅）磷酸常压氨化及加压氨化法；在聚磷酸铵存在下氨化法；磷酸和尿素热聚合法。

(2)聚磷酸（热法及萃取的）氨化法。(3)正磷酸铵与氨化缩聚剂——尿素、硫尿等加热聚合法。

(4)以气态 P₂O₅、NH₃ 和水蒸汽气相反应法。

(5)以磷酸氢二铵（或磷酸二氢铵）和五氧化二磷为基本原料，在过量氨存在下进行高温缩聚反应。

以上各种方法中，除三、五两法外，都不能制得高纯度、水不溶性和低吸湿的用于阻燃剂的产品。以五法为例，反应式为：



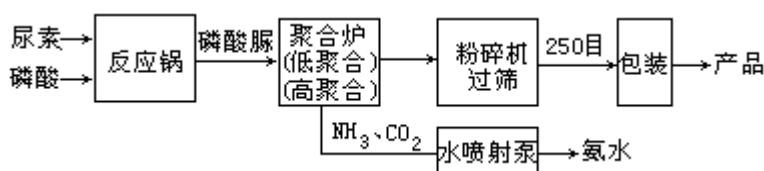
该反应是在配有混合器、搅拌器、研磨器以及热电器的特别金属密闭反应器中进行的。主要操作条件是：磷酸氢二铵（或磷酸二氢铵）和五氧化二磷按一定摩尔比加入反应器中混合、研磨、升温至 280~300℃之间，通入氨气，且保持一定的氨气压力，反应进行 1.5~2 小时，可制得平均聚合度 100 左右的白色粉状物，冷却后过筛得长链聚磷酸铵阻燃剂产品，收率接近 100%。

此法的优点是，采用五氧化二磷作缩合剂合成长链聚磷酸铵，工艺路线短、操作简便、无大量废气排出、产品质量好；采用单一反应器，适当改变反应温度和时间，可得到平均聚合度不同的产品，以满足各种用户的需要。

国内近来报导了以磷酸与尿素聚合制备阻燃剂聚磷酸铵的生产厂，生产工艺流程图如下：

有关的主要控制条件有：

(1)原料配比：磷酸和尿素的配比以 1：0.55~1 为宜；



(2)制备磷酸脲的工艺条件 磷酸与尿素按一定比例混合后，加热到 80~100℃，经搅拌形成清澈透明溶液为止；(3)低聚合温度范围：以 120~180℃为宜；(4)高聚合温度范围：以 250~340℃为宜，温度太低，得不到高聚合度产品，大于 350℃时产品分解，生成的磷酸腐蚀设备；(5)生产过程中产生大量氨气和二氧化碳气体，为了减少污染，设计了水喷射泵，有较好的环保效果，回收的氨水可供农业施肥用。

§ 3—2—4 三聚磷酸二氢铝

近年来的统计表明，已发现的磷酸铝化合物已有八十多种。纯三聚磷酸二氢铝是 1970 年由日本神户大学的政光小林博士等人首先合成的，分子式为 $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。它属一种新型的精细化工产品，由于具有许多优点，故应用很广。

1.性质(1)产品为白色粉末或造型产品，微溶于水（<3.0%以下），不挥发，X—射线衍射谱（Cu—Kα）上特征峰参数 $2\theta = 11.2^\circ$ ，粒子形状为片状，大小在几微米以下。产品受热发生下列变化：



(2)属路易斯酸型固体酸，酸度高而酸强度弱，因而与碱性硅酸盐反应缓和，用作水玻璃或硅溶胶的固化剂，不但固化时间易于调整，而且赋予材料以耐水性、耐磨性和耐侯性；由于每单位重量中的活性酸根数多，故用量少，在催化、硬化及防蚀中大有用途。

(3)由于它的分子中含有 -P=O 和 -P-OH 基，所以能和多种金属离子生成

螯合物，从而在金属新鲜表面形成性能优良的防护膜。如所含有的 $-P_3O_{10}^{5-}$ 根与 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的结合力极强，因此能够在铁基材表面形成坚固的耐腐蚀膜；与此同时 $-P_3O_{10}^{5-}$ 还能缓缓地解聚生成具有防锈性能的 $-PO_4^{3-}$ 。这两种性能使它的防锈性能和防锈寿命比一般的磷酸盐类更为优越。

(4)它具有离子交换能力，在许多酸的催化反应中起催化作用。同时本身无毒，对皮肤无刺激性。

(5)对氨、胺及碱性物质具有选择性化学吸附性能，吸附持久性比活性炭大。

2. 用途

三聚磷酸二氢铝可单独使用，也可制成复合材料使用。主要用途有：(1)制冬无毒防蚀白色颜料

在防蚀效果较好的白色颜料中，常含有毒性大的贵金属，如六价铬、铅等。毒性小的磷酸锌、钼酸锌的防蚀能力差些。三聚磷酸二氢铝制成的防蚀白色颜料，无毒，对人体无害，对环境无污染。它容易与铁反应形成优良的防护膜，该膜不溶于水，硬度很高，从而使涂层呈现出杰出的防腐蚀性。

日本帝国化工公司在 1981 年秋已建成了年产千吨的工业化生产装置，并用这种防蚀颜料与油溶性、水溶性树脂等配合，进行了防蚀试验。结果表明，其防蚀效果比磷酸锌、铬酸锌、碱式铬酸铅等都好。可用作各种钢铁、汽车、机床、轮船、房屋设施及各种金属设备的防蚀颜料。(2)用作水玻璃硬化剂

三聚磷酸二氢铝作为硬化剂加至碱金属硅酸盐中可赋予耐水性。可作为硬化材料加至无机涂料、无机粘结剂和耐火材料中，制成各种耐热、耐水、耐酸、耐风化的优质材料。制成的非定型耐火材料已在日本最大的高炉上进行过试验，效果良好，在超过 1500°C 的高温下也有良好的耐久力。这种材料适用于石板、玻璃、铝结构材料等；并可用于屋顶、风道、火炉及房屋内壁的防火涂层。

(3)用作吸附剂（如除臭剂）

因为三聚磷酸二氢铝可以吸附碱性物质如氨、胺等带有不愉快气味的物质，故可用作除臭剂，改善人们的生活和工作环境。广泛用于家庭、医疗、食品、冷库、以及其它有关工业和农业部门。

(4)用作催化剂

三聚磷酸二氢铝在乙烯直接水解制乙醇、丙烯水解、一般脱水反应以及贝克曼重排反应中起催化作用。在碳一化学中的催化作用正在研究中。

3. 制法

由于三聚磷酸二氢铝的独特性质和广泛而重要的作用，因此很受国内外的重视，从而研究与开发者甚多。从其结晶结构来看，有 I 型、II 型及 I 型二水物三种，它们的生成条件已基本掌握，这可以从磷酸铝的加热变化历程看出（见图 4—12）。

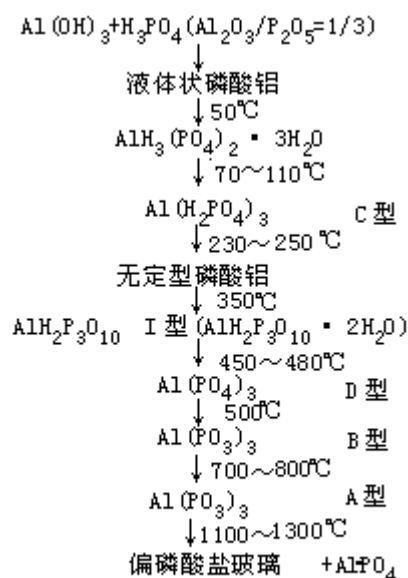


图 4-12 磷酸铝加热变化历程

具体制法是将 α - Al_2O_3 、 γ - Al_2O_3 、 Al(OH)_3 或金属铝 Al 与磷酸（摩尔比 $R=1/3$ ）在搅拌下混合均匀；然后在搅拌下徐徐升温，以微火加热脱水，生成第一次生成物。将此生成物在 $300\sim 350^\circ\text{C}$ 的电炉中加热，则生成与第一次生成物中含水量对应的 $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ I 型或 II 型。这样制得的 $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ 比较坚硬，但在空气中放置，则吸收水分而松散，变成薄片状，特别是 I 型，易于吸收空气中水分，生成 $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。为了便于制得我们希望的三聚磷酸二氢铝的结晶结构，在制备过程中还需要控制好以下几个工艺条件：

(1) 第一次生成物中的水分量

若要生成 $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，则需控制水分量为 $15\sim 30\%$ ；若要生成 $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ II 型，则要控制水分量为 $10\sim 15\%$ 。

(2) 加热缩聚时的气氛和温度

将第一次生成物，置于水蒸汽压不同的各种加热气氛中，则会生成不同构型的三聚磷酸二氢铝。一般说来，在水蒸汽压高的气氛中，易于生成 I 型及 II 型；在真空或干燥空气中，则不能生成 I 型及 II 型。例如，当在 $1\text{Kg 水}/1\text{Kg 空气}$ 以上的含水气氛中时，只要缩聚温度 $\geq 300^\circ\text{C}$ ， $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的生成率就可近似 100% ；在 $0.8\text{Kg 水}/1\text{Kg 空气}$ 的含水气氛中时，缩聚温度 $\geq 350^\circ\text{C}$ ， $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的生成率才近似 100% ；而当在 $0.6\text{Kg 水}/1\text{Kg 空气}$ 的含水气氛中时，则需缩聚温度 $\geq 400^\circ\text{C}$ ， $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的生成率才会近似 100% 。

(3) 原材料

I 型与使用的原料铝质量品种关系不大，一般很容易生成。I 型则需在 α - Al_2O_3 - H_3PO_4 体系中才易于生成。

(4) 缩聚时间

缩聚时间与缩聚时的环境条件有非常明显的关系：在一般的空气环境中需要较长的缩聚时间；如在水蒸汽的气氛中缩聚时间可大为缩短。实验表明，在水蒸汽充分的情况下，缩聚时间以 10 小时左右为宜。

第三节 钛酸钡及其它钛化合物

地球上蕴藏着极为丰富的钛资源，在构成地球的元素中，钛的丰度占第九位。钛传统的最重要的工业制品是：二氧化钛颜料（俗称钛白）和金属钛。钛白是最佳的白色颜料，广泛用于涂料、塑料、造纸、油墨、橡胶、化学纤维和化妆品等。金属钛具有很多优良性能，利用钛合金制造喷气发动机、超音速飞机；利用含钛的不锈钢 1Cr18Ni9Ti，制做化工耐腐蚀设备起重要作用。近些年来，随着人类科学技术的突飞猛进，作为电子信息材料的钛酸盐，越来越引起世界各国的重视，尤其是发达国家的重视。

无机钛酸盐系精细化工产品，具有较高的附加价值。它品种繁多，用途广泛，在当科技领域中占有重要位置，在国外早被发达国家所重视。我国钛矿资源丰富，蕴藏量为世界首位，为发展无机钛酸盐和其它钛产品提供了很好的条件。目前我国除在钛白的生产上初具规模外，其它如钛酸盐类产品的研究、生产和应用都很不够，委实应引起有关领导部门的高度重视。

碱土金属及重金属的钛酸盐是很稳定的化合物，不溶于水，但能被酸分解。这些化合物有优异的电性能，在电子陶瓷领域中可以用来制造陶瓷介电体、热敏电阻、光敏电阻等等方面有着广泛的用途。此外还应用于颜料、搪瓷、耐热材料、绝热材料、以及其它特殊用途。

广泛应用于电子信息材料的钛酸盐主要有：钛酸钡、钛酸锶、钛酸铅、钛酸钙、钛酸镁、钛酸铝等。钛酸锶主要用于自动调节加热元件和制造消磁元器件，它可以降低元器件的居里点温度，使之达到要求的温度范围。它在元器件中占组成的 5~15%。钛酸锶单晶还用于光学材料及人造宝石。钛酸铅可以提高元器件的居里点温度，是一般加热元器件必需添加的成份。如烘干机、卷发器、空调器、电熨斗等中的加热片。还应用于生产复合系列压电树脂，用于麦克风等元器件中。它在电子元器件中占组成的 10~20%。钛酸钙主要用于电子工业作介电材料、制造单晶和制造高频仪器的基本元件。钛酸镁是介电元件的一种添加剂，它可以使元器件温度曲线趋于稳定。钛酸铝则主要用于电子陶瓷基础板。关于钛酸钡以下将作重点介绍。

§ 4—3—1 钛酸钡

钛酸钡不仅是重要的精细化工产品，而且已成为电子工业中不可缺少的主要原材料之一。在 $BaO-TiO_2$ 体系中根据不同的钡钛比，除有 $BaTiO_3$ 外，还有 Ba_2TiO_4 、 $BaTi_2O_5$ 、 $BaTi_3O_7$ ，及 $BaTi_4O_9$ 。等几种化合物。其中 $BaTiO_3$ 实用价值较大，各为偏钛酸钡，又称钛酸钡。

1. 物化性质

钛酸钡为浅灰色结晶，熔点约 $1625^{\circ}C$ ，比重为 6.0，溶于浓硫酸、盐酸及氢氟酸，不溶于热的稀硝酸、水及碱。具有五种结晶变型：六方晶型、立方晶型、四方晶型、正方晶型、三方晶型。室温下是正方晶型才稳定，所以最常见的是正方晶型，有毒！介电常数很高。当 $BaTiO_3$ 受到高电流电场作用

时，在居里点 120°C 以下会产生持续的极化效应。极化的钛酸钡有两个重要的性质：铁电性和压电性。

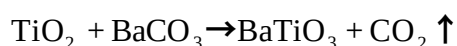
2. 用途

钛酸钡是继酒石酸钾钠的复盐系统和磷酸钙系统的强电体之后最新发现的第三种强电体。特别因为它是一种既不溶于水而耐热性很好的新型强电体，所以有很大的实用价值，尤其对半导体技术和绝缘技术来说，有着很重要的意义。例如，由于其晶体有高介电常数和热变参数，广泛用于体积小、容量大的微型电容器和温度补偿元件。在提高仪器设备性能和促进仪器小型化方面有着极其重要的作用。有稳定的电常性，可用于制造非线性元件、介电放大器和电子计算机记忆元件（存贮器）等。因为还具有有机、电转换的压电性能，可做电唱机唱头、地下水探测装置和超声波发生器等器械的部件材料。另外，还可用来制造静电变压器、变频器、热敏电阻、光敏电阻及薄膜电子技术等。随着电子工业的发展，钛酸钡的用途亦将会更广泛。

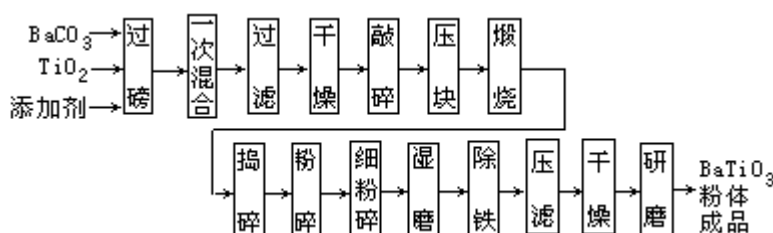
3. 生产方法

钛酸钡自从于 1887 年由意大利 A. Piccini 首次用氟氧钛酸钡灼烧得到以来，相继有许多国家的学者研究成功多种方法。目前工业上生产 BaTiO_3 的主要方法是固相法和化学共沉淀法，其次是有机法和水热法正在研究开发中。(1) 固相法

一般说来，固相法是将等摩尔钡化合物（如 BaCO_3 ）和钛化合物（如 TiO_2 ）混合、研磨后，在若干个压力下挤压成型，然后于 1200°C 进行煅烧，煅烧后再粉碎、湿磨、压滤、干燥、研磨，即得 BaTiO_3 粉体成品。反应式为：



日本某公司的实际工艺流程是：]



该公司的流程稍长一些。通常固相法具有工艺、设备简单、原料易得的优点。所用的钡原料主要是碳酸钡，也有用草酸钡、氧化钡或柠檬酸钡等；钛原料一般是二氧化钛。

原料 BaCO_3 和 TiO_2 的化学成份、纯度、晶型、粒径等是至关重要的因素。 BaCO_3 要注意分析碱金属氧化物及 SrO 的含量。如 K^+ 、 Na^+ 多，则导致 BaTiO_3 瓷烧结时粘壁和难以半导体化； SrO 多则烧结困难，但能提高介电常数。氯化法生产的 TiO_2 可除去 Nb_2O_5 ，而硫酸法生产的 TiO_2 ，要使 Nb_2O_5 含量低于

0.2%是很困难的，而 Nb_2O_5 的存在不利于半导体化。

影响固相法产品质量和能耗的其它主要因素分述如下：

a、原料颗粒大小的影响

在固相反应中，所用粉末粒径越大，所需反应时间越长，温度越高。即使粉末很细，若混合不好，各组份之间结成块状，也会出现与使用大颗粒粉末相同的现象。一般地讲， TiO_2 粒径越大，反应速度越慢，正钛酸钡付产物越多。若用氯化法 TiO_2 粉末时，在 O_2 和 CO_2 气氛中，反应可在低于 1000°C 条件下完成，得到精细的 BaTiO_3 粉末。 TiO_2 粉末颗粒小于 0.15μ 反应活性明显地增加。当颗粒大小基本一样，而聚集状态不同时，如用高度分散的 TiO_2 ， BaTiO_3 是唯一的产物；而用聚集的 TiO_2 ，则生成 Ba_2TiO_4 、 BaTi_4O_9 副产物。通过球磨破坏大的 TiO_2 聚集体，可以减少副产物的量。延长球磨时间，产品质量基本上一致，与用细 TiO_2 情况一样。 BaTiO_3 的颗粒大小可由原料 TiO_2 颗粒大小来控制，而与 BaCO_3 颗粒大小无关。

b、研磨状态的影响

研磨可以加快生成 BaTiO_3 的反应速度，并可降低反应温度。等摩尔混合研磨，可使颗粒明显地减小。在混合研磨 20 小时后， BaCO_3 与 TiO_2 在 715°C 便开始反应并达到高峰。若分别研磨欲达到平均直径 $10^{-3}\sim 10^{-4}\text{mm}$ TiO_2 和平均长度 10^{-3}mm 针状 BaCO_3 是比较困难的。在真空下混合研磨 48 小时， 500°C 便开始生成 BaTiO_3 ， 800°C 反应完成。而不研磨 750°C 才开始反应， 1100°C 终止。

c、原料 TiO_2 结晶类型的影响

在 BaCO_3 和 TiO_2 的反应中， TiO_2 在 BaO 表面的扩散速度是控制步骤。金红石型 TiO_2 的活化能是 $4.14\times 10^5\text{J/mol}$ ，锐钛型 TiO_2 的活化能为 $2.43\times 10^5\text{J/mol}$ 。因此推荐用锐钛型 TiO_2 制 BaTiO_3 。

d、添加剂的影响

有人进行了用 LiF 做添加剂的试验： BaCO_3 和 TiO_2 的混合物没有加入 LiF 时， $\text{BaCO}_3 > 600^\circ\text{C}$ 开始分解，并伴有 Ba-TiO_3 生成；加了 LiF 后， BaCO_3 以两步分解，第一步在 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 开始，同时生成氟化钡锂和氟化钡，经第一步分解后， $500\sim 600^\circ\text{C}$ 生成少量的 Ba_2TiO_3 ，大于 700°C 反应迅速进行。

(2)化学共沉淀法

化学共沉淀法是将等摩尔的可溶性钡、钛化合物混合，在一定的酸碱度条件下加入沉淀剂，使钡、钛化合物产生共沉淀，分离出沉淀物，干燥、煅烧后即得成品。化学共沉淀法与固相法相比，前者两组份分散的比较好，反应更容易进行，特别是在两组份结构相似，溶解度、沉淀时的 pH 值近似时，更能够很好地混合。另外，共沉淀法的反应温度明显的比固相法低；当摩尔

比为 1 : 1 时，共沉淀法不会生成如 Ba_2TiO_4 等其它产物。作为化学共沉淀法的沉淀剂可以是碳酸盐，如 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 NH_4HCO_3 ；也可以是草酸盐或含过氧化氢的碱性溶液。以下用草酸作沉淀剂为例说明之。

用草酸作沉淀剂是六十年代以来研究得比较多的一种方法。该法一般是将可溶性钡盐、钛盐与草酸一起反应生成草酸氧钛钡沉淀，煅烧沉淀物得到钛酸钡。目前，我国已有用此法生产钛酸钡的工厂，是首先将 BaCO_3 与 HCl 反应生成 BaCl_2 水溶液，也将 TiCl_4 用精制水配成水合液，然后将四氯化钛的水合液和氯化钡的水溶液等摩尔混合，再与 2 倍摩尔的草酸水溶液反应，得到草酸氧钛钡沉淀，沉淀物干燥、煅烧即得 BaTiO_3 成品。此法操作简单，混入杂质少， BaTiO_3 纯度高。制备工艺流程见图 4—13。

a、草酸氧钛钡的合成

合成草酸氧钛钡之前，四氯化钛水合液制备的成功与否，是能否得到高纯度钛酸钡的关键。这是因为 TiCl_4 与水极易发生激烈的水解反应，控制不当将会很快产生大量白色沉淀，从而无法进行合成草酸氧钛钡的操作。 TiCl_4 水解的历程，目

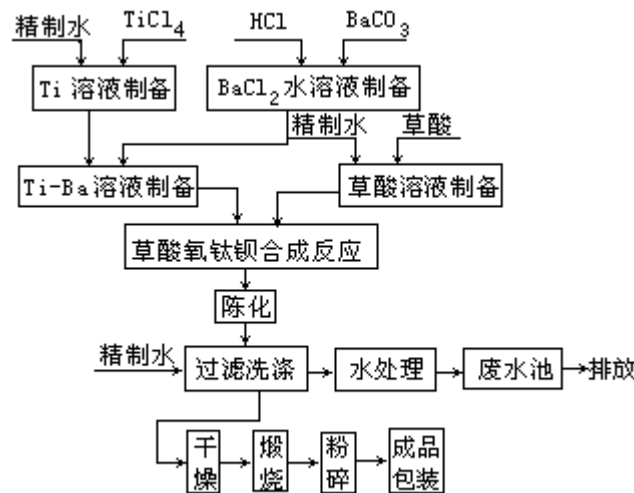
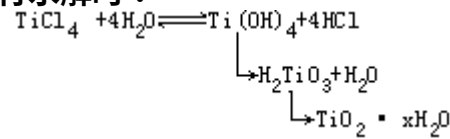


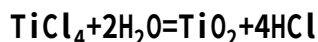
图 4—13 化学共沉淀法制钛酸钡工艺流程示意图

前还未研究得很清楚，详见 § 4—3—3 节。为了获得合格的四氯化钛水合液，必须严格控制好水合液的温度、pH 值、钛离子的浓度等条件。 TiCl_4 水解的简单示意反应有：

当在大量水中进行水解时：

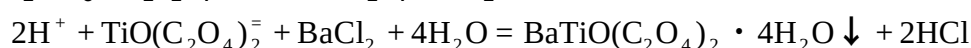
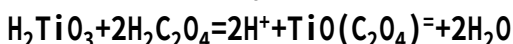
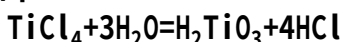


当在水量不足时：

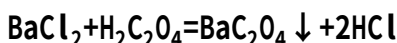


四氯化钛水合液和氯化钡水溶液混合制备 Ti—Ba 溶液时，温度高低等条件也会影响四氯化钛继续水解，因此同样要加以严格控制。

在 Ti—Ba 混合溶液中加入草酸水溶液，首先发生四氯化钛和草酸反应生成钛的络合物，接着与氯化钡反应生成草酸氧钛钡沉淀。化学反应式可表示如下：



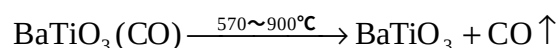
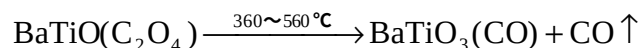
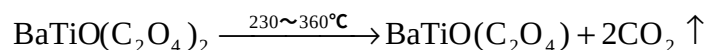
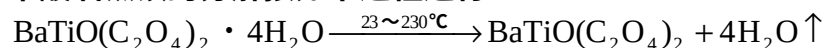
处理不当导致 BaCl_2 过量，也会发生下列反应：



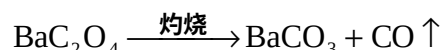
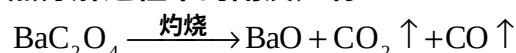
由以上方法获得的草酸氧钛钡沉淀，在高温下分解，即可得到理想配比的钛酸钡。

b、草酸氧钛钡的热分解

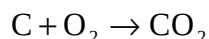
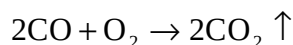
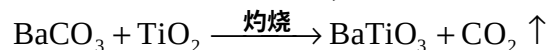
草酸氧钛钡的分解按如下过程进行：



热分解过程中的副反应有：



继续煅烧，上述副反应生成的碳酸钡可和四氯化钛水和液制备中的副反应产物二氧化钛生成钛酸钡，一氧化碳及碳被氧化而逸出，反应式如下：



由此可以看出，草酸沉淀法虽然在制备过程中存在少量副反应，有 TiO_2 等生成，但仍可得到高纯度钛酸钡。尽管如此，严格控制制备条件仍是保证产品质量的关键，绝不可忽视。

此外，为确保钛酸钡平均粒径不致增大，控制煅烧的最高温度是很必要

的。一般认为草酸氧钛钡的煅烧温度控制在 900℃为宜，最高不得超过 950℃。煅烧温度对粒径的影响见下表：

煅烧条件对颗粒的影响				
条 件		颗粒范围(A)		晶型
时间(小时)	温度(℃)	低	高	
147	550	400	600	立方
8	650	600	1000	立方
2	825	800	1000	立方
1	975	1500	2500	正方
1	1150	3000	5000	正方

此法制得的钛酸钡，由于处于分子级细度，要比固相法合成的钛酸钡反应活性强得多，不仅可以提高材料的电气物理性能指标，而且还可以大大降低烧结成型温度。这样应用于电子工业可以节电、省时、降低能耗。

(3)有机法

有机法又有具体的不同的方法，如醇钛和醇钡燃烧法、醇钛和醇钡水解法、异丙醇钡和戊醇钛同时水解法以及异丙醇钡和异现醇钛同时水解法等。

醇钛和醇钡燃烧法是将化学计量的醇钛和醇钡混合物溶于有机溶剂中，然后将混合物与助燃气体（如氧气或空气）一起通进雾化器，点火、燃烧，所产生的热量将醇钛和醇钡分解，游离的钡离子和钛离子直接反应生成很细的、均匀的钛酸钡单晶。醇钛和醇钡中挥发的那部分烧掉。颗粒大小可由原料液的浓度控制，晶型可由燃烧温度控制。

醇钛、醇钡水解过程包括：a、在有机溶剂中溶解的分子式为 $Ba(OR)_2$ 和 $Ti(OR)_4$ 的化合物，最好是 1~6 个碳原子的烷基；b、搅拌得到的溶液并进行回流；c、把去离子的蒸馏水在搅拌的同时加到上述溶液中，此时从溶液中沉淀出 $BaTiO_3$ ；d、分离沉淀 $BaTiO_3$ 并进行干燥，即得成品。

有机法的优点是可以制得颗粒在 $0.01\sim0.2\mu$ ，纯度为 99.98%的产品。缺点是原料来源困难，成本高。

(4)水热法

是这一项新的探讨方法，一般是将 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 和 TiO_2 在一定压力和温度下进行液相反应而得。所用的压力、温度以及反应时间各国研究情况很不相同。压力区间从 $5.39 \times 10^5 Pa$ （即 5.5atm）到 $490 \times 10^5 Pa$ （即 500atm），温度从 150℃到 450℃，反应时间少者 1 小时，多者 70 小时。由于 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 在 70℃时脱出结晶水，所以不需要加水，而在水热条件下 $Ba(OH)_2$ 即能充分溶于自身的水中。反应速度随温度和 $Ba(OH)_2$ 浓度

增加而加快。

水热法与固相法相比优点是：合成温度低，因而反应器材质比较容易选择，从经济观点看也较为合理。

§ 4—3—2 二氧化钛及其高功能化

钛白是无机颜料中重要的白色颜料品种，其消费量占白色颜料总消费量的 95.5%。八十年代，世界上无机颜料的年生产能力为 440~450 万吨，其中钛白 270 万吨。

二氧化钛的性质和钛白的性质，两者既有内在的联系，又有不同。前者是指纯二氧化钛的性质。现代钛白颜料的许多性能，特别是它的表面性质，和纯二氧化钛相比，已毫无共同之处了。钛白颜料的许多新性质是生产者根据应用场合的需要，采用了适当的工艺方法和技术措施而创造出来的优异性能。

一般说来，白色颜料必须具备以下性能：

- (1) 纯洁白度，对光线的折射率高；
- (2) 粒度和粒度分布适宜的微细粉末；
- (3) 对光和热的作用稳定；
- (4) 化学上呈惰性。

二氧化钛是多晶型化合物，自然界中存在三种结晶型态：金红石型、锐钛型和板钛型。板钛型不稳定，尚没有工业用途。金红石型和锐钛型都属于四方晶系，但因晶型不同，所以有不同的晶体习性。金红石型钛白的性能在诸方面都优于锐钛型钛白的性能。80 年代，世界钛白产量中，金红石型钛白占总产量的 75%，锐钛型钛白占总产量的 25%。我国金红石型钛白的产量至今仍很小，有更多的工作要做。

1. 钛白的生产

钛白的生产从流程之长和投资之大属于重化工范畴，但它又是极为精细的化学加工过程。对产品的要求远远地超出了纯化学品的要求，更多地从使用场合对其有不同的功能要求。如对有害杂质的含量，要求降到十万分之几或百万分之几；要有确定的晶型；要求平均粒径 $0.2\mu\text{m}$ 左右，分布宽度 $0.1\sim 0.4\mu\text{m}$ ；要求在各种介质中易于分散；有一定的耐光性和耐候性等等。为此，工艺流程长，技术复杂，几乎用上了除蒸馏外，全部无机化学工艺过程。

工业上生产钛白目前世界上主要有两条工艺路线，一是硫酸法，早在 20 年代就实现了工业化；二是氯化法，五十年代实现工业化生产。其制造技术和生产至今仍为发达国家的少数大公司所垄断。我国目前主要有硫酸法工业化生产方法，氯化法只有小量试生产，仍处在研究开发过程中。以下简要介绍硫酸法，图 4—14 是该方法的工艺流程示意图。

硫酸法就是用硫酸和含铁矿物反应生产钛白的方法，迄今已有约 70 年的历史。该法工艺已经定型，和氯化法相比，相对地说，设备和操作比较简单，建厂投资较低，原料价廉易得。该法主要缺点是产生大量的废副物，每

生产一吨钛白副产 3 吨硫酸亚铁和 8 吨 20% 的稀硫酸。

硫酸法制钛白的工艺过程较长，由原料准备、硫酸氧钛溶液制备、水合二氧化钛的制备、水合二氧化钛的煅烧和煅烧产品的后处理四个工段组成，每个工段又包括若干生产工序。考

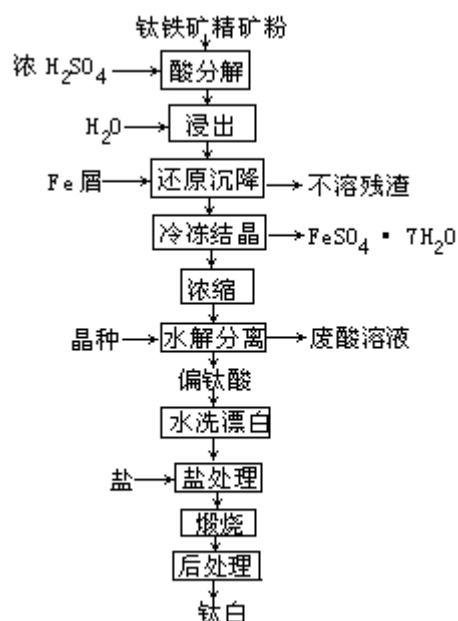


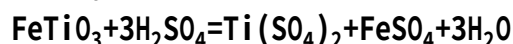
图 4-14 硫酸法生产钛白工艺流程示意图

虑到三废治理和综合利用的重要性，一般还要另外专门设置三废治理工段。其基本原理简述如下：

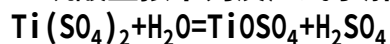
钛铁矿精矿成份除 FeTiO_3 外，还有 Fe_2O_3 以及 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MnO 、 CaO 、 MgO 等杂质，硫酸法处理钛铁矿主要是将其中的铁如何能除去。

(1) 硫酸氧钛溶液制备

在 $160\sim 200^\circ\text{C}$ 温度下，用浓硫酸和钛铁矿精矿粉作用，即发生下列反应：

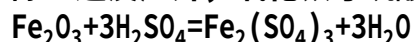


正硫酸盐按下列反应式水解而生成硫酸氧钛；



游离出的一部分硫酸又重新参加反应。

除上述反应外，氧化铁与硫酸还发生下列反应：



所有这些反应都是放热反应。

采用浓硫酸分解获得的熔块，其中钛以 $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水合结晶的形态存

在。

熔块用水浸出时依生产条件不同，可获得各种不同酸度的溶液。溶液的酸度一般是以酸比值（F）来表示。酸比值是有效 H_2SO_4 （游离酸和与钛化合酸的总和）的重量浓度对溶液中 TiO_2 浓度的比值：

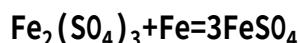
$$F = \frac{[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{有效}}}{[\text{TiO}_2]}$$

在生产上当溶液的酸比值 $F > 2.45$ 时，有很大一部分钛以正硫酸盐形式存在于溶液中； $F < 2.45$ 时，则大部分钛以硫酸氧钛的形式存在于溶液中。见图 4—15。

(2) 溶液净化除铁

用水浸出熔块时，钛、铁等以 TiOSO_4 和 FeSO_4 形式进入溶液，还有一部分 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 也进入溶液。

溶液中不允许有三价铁盐存在，因为它在酸性溶液中水解时，容易生成不溶解的氢氧化物和碱式硫酸盐而与偏钛酸同时沉淀出来，严重地污染二氧化钛。从溶液中清除这种盐是不可能的。因此，在水解析出水合二氧化钛之前必须把 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 全部用金属铁屑还原为 FeSO_4 ：

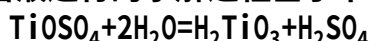


铁屑应过量，可以进一步把一小部分 TiOSO_4 还原为 $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ ，以防止 Fe^{2+} 被氧化。铁屑用量取决于精矿中 Fe^{3+} 的含量。

采用结晶法除铁的过程是基于溶液冷却时，硫酸亚铁的溶解度降低，大部分铁可呈 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 结晶（俗称绿矾）从溶液中析出。见图 4—15。

(3) 硫酸氧钛的水解沉淀

除铁后的硫酸氧钛溶液进行的水解过程基于下列反应：



从钛液中析出粒度均匀，大小符合要求的水合 TiO_2 ，是水解最重要的任务。最初确定硫酸法的工艺，水解主要是为了制备纯净的水合 TiO_2 。随着钛白工业的发展，人们才逐步认识到，成品钛白的性质和水解有密切的关系，并使水解成为硫酸法最重要的工艺过程。

在水解过程中，偏钛酸晶体的形成与成长经过三个阶段：显微晶核的形成；结晶核的长大与沉淀析出；以及随着水解过

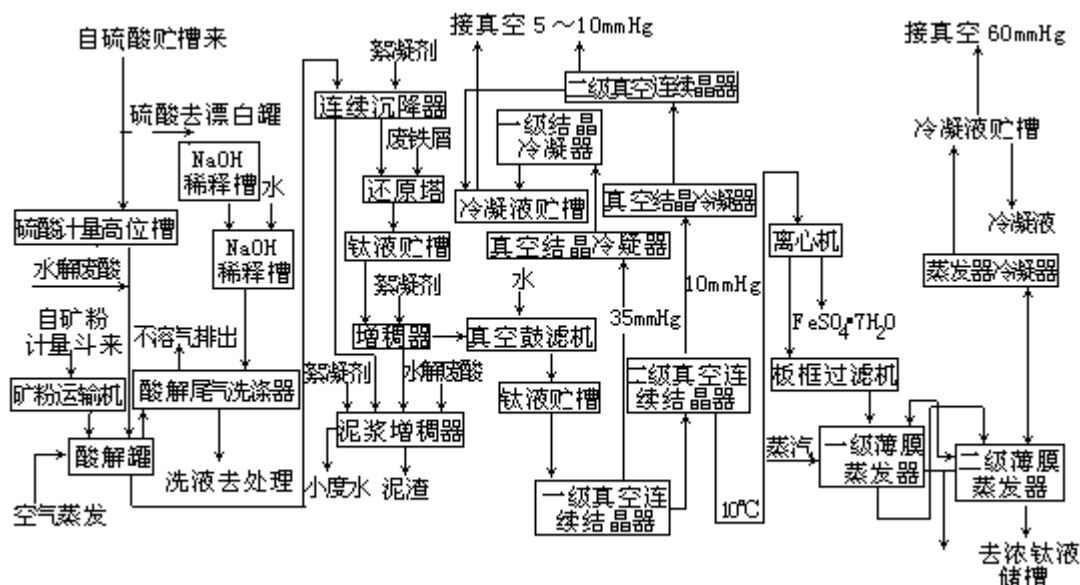


图 4-15 硫酸钛溶液制备工段

程的进行，已经沉淀的偏钛酸组成发生改变。

最初生成晶核的数量和它的生长速度决定着沉淀颗粒的大小。而晶核生成的数量与成长速度主要取决于水解时的温度和过程中溶液冷却的速度。

因此，在钛液和晶种的质量良好的情况下，水解时的操作就起到决定性作用。水解必须在严格的工艺条件下进行，其关键在于恰当地掌握加热循环、搅拌循环和稀释循环，这三个循环被称为水解操作“三要素”。加热循环、搅拌循环对水合 TiO_2 的过滤性能和水洗速度负有责任，稀释循环主要是为了提高水解率。这三要素除各自的功能之外，最重要的是要密切配合，以保证水解率和水解时间呈线性关系，这对水合 TiO_2 原生粒子和均匀性关系颇大。见图 4—16。

(4) 煅烧

偏钛酸在高温下煅烧即得二氧化钛：



或是



偏钛酸沉淀经煅烧去掉吸附的杂质 SO_3 和 H_2O 并形成结晶二氧化钛。偏钛酸脱水在 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 范围内进行，而 SO_3 是在 $500 \sim 950^\circ\text{C}$ 之间去掉。

偏钛酸在煅烧初期成锐钛型二氧化钛，以后，随着温度的升高 ($> 950^\circ\text{C}$) 将全部转为金红石型二氧化钛。

煅烧的目的除上述外，还要使 TiO_2 颜料粒子大小整齐 (在 $0.1 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 之间)， TiO_2 粒子成球形，使晶体结构没有缺陷，物理、化学性质稳定。

金红石化速度和粒子的生长速度要有适当的配合，否则

将得不到性能良好的颜料。如转化慢时，要是提高煅烧温度，会使粒子变大而不均匀。相反，金红石型转化快时，金红石结晶的结晶面呈明显的有角粒子，得不到所希望的球形粒子。添加剂可促使其向金红石型转化。转化能力最强的添加剂是 Al、Zn、Na 等阳离子，其次是 Ca 和 Ba 离子。K 离子与此相反，能阻碍这种转化。见图 4—17。

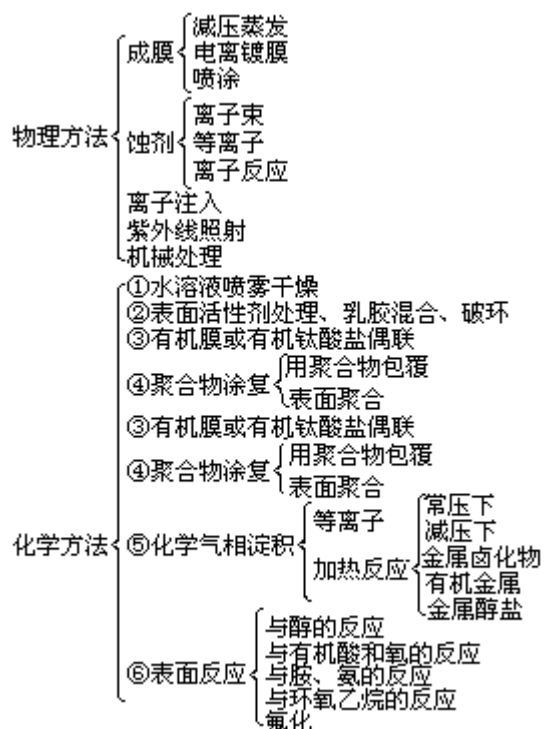
2、二氧化钛高功能化

尽管钛白是白色颜料中的佼佼者，但为适应社会发展、科技进步和消费领域多样化的需要，不断改进产品质量、开发高功能、高附加价值产品，仍然非常必要。目前制备高功能二氧化钛的主要手段有表面处理技术和超细化技术。

二氧化钛的表面处理是钛白粉生产，特别是高档钛白粉生产不可缺少的工艺过程。而且是不论采用硫酸法还是氯化法，也不论是锐钛型还是金红石型产品，表面处理方法都基本相同。许多文献认为，二氧化钛粒子表面在紫外线照射下，有形成 OH 根的反应，而这种 OH 根具有氧化或者降解与之接触的有机高分子化合物的能力，即光化学活性。因此具有加速高分子漆膜的变色、失光和粉化。而且在紫外线和水存在下，催化作用更为明显。二氧化钛经过表面处理后，除了可以降低其表面的光化学活性，提高钛白粉用于油漆的分散性、耐候性和原始光泽遮盖力外，还可以通过表面处理产生其它功能。如亲油性、消光性、光敏性等。

表面处理技术是一门综合许多学科，内容十分丰富的新兴技术。就二氧化钛来说，可能适用的表面处理方法就很多，可以分为物理方法和化学方法两大类，详见表 4—4。

由于物理改性方法目前仍然存在能耗高，设备复杂，而难表 4—4 对二氧化钛适用的表面处理方法



以推广。在工业上广泛应用的是化学改性方法，现简介如下。

(1) 水溶液沉积干燥法

此法是目前钛白颜料表面处理采用最多的方法，一般是在二氧化钛表面生成一层无机物包膜。通常是沉积一层金属氧化物或含水金属氧化物，以降低其光化学活性，提高耐候性。包膜厚度为 $40 \sim 100 \text{ \AA}$ ，并在 $150 \sim 160^\circ\text{C}$ 下干燥处理。常用的钛白无机包膜的特点、用途和组成见表 4—5。

研究表明，用 Al_2O_3 包膜可以增加钛白表面的正电荷，并提高其亲油性。用 SiO_2 处理可抑制 Al_2O_3 处理的效果，增加耐候性。采用致密硅包膜，不仅能提高 TiO_2 的耐候性，而且可明显降低其吸油值。由致密 Al_2O_3 和水合氧化铝复合包膜的

表 4—5 钛白的无机包膜特点、用途和组成

特 点	用 途	组成 (%)			总包覆		
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	ZnO	ZrO ₂	量 (%)
高耐候性	涂料	2~4	4~7	/	/	/	6~11
高耐候性, 高分散性	涂料	2~6	0~1	0~2	0~1	0~1	3~7
耐候性、遮盖力	涂料、化妆、塑料	2~3	0~2	0~1	0~1	/	3~7
高分散性	涂料、油墨、塑料	2~4	0~2	/	/	2~4	
高遮盖力	乳胶涂料、油墨	3~7	3~10	0~1	/	/	6~17

金红石型钛白, 具有优良的粉化性、高光泽和优异的分散性。其它, 如化纤消光用钛白, 则常用的处理剂有锰、锆、钼的化合物, 也有用硅、铝、锰复合包膜的。复合包膜工艺有很多方法, 如不同处理剂种类, 不同配比量和不同使用条件; 有经滤出和干燥后再进行第二次包膜的; 还有在第一次混合包膜后, 经一次高温煅烧, 再进行第二次包膜的等等。

表面包膜处理, 除要重视处理的工艺技术外, 对表面处理剂的要求非常严格, 尤其纯度很重要, 如铁离子的含量绝对要控制在 40ppm 以下, 否则将影响钛白的白度。

(2) 表面活性剂法

根据钛白粒子表面电荷的性质, 可选用阳离子或阴离子型表面活性剂, 使其在表面形成碳氢链向外伸展的包覆层。例如用水合氧化铝包覆的钛白, 由于在水分散体系中粒子表面呈正电性, 若在其中加入阴离子表面活性剂, 尤其是能与粒子表面的铝形成不溶性盐的表面活性剂, 可使钛白表面亲油化。

(3) 偶联剂法

利用钛或硅系列的偶联剂处理钛白和粘结剂组成的分散体系, 可将钛白表面转变成亲油表面, 不仅改善分散体系的分散性和稳定性, 而且可以提高钛白颜料的白度和遮盖力。

(4) 聚合物包膜法

由聚合物包膜处理钛白的方法可分为两类: 一类是钛白表面吸附单体并使其发生聚合; 另一类是将聚合物溶解在适当溶剂中, 当钛白加入后聚合物逐渐被吸附在钛白粒子表面, 排除溶剂后形成包膜。这样的包膜一般可改善分散性和光学性质。

(5) 表面反应法

最常采用的是表面羟基的反应, 一般通过酯化、胺化、卤化以及环氧化等反应来达到表面改性的目的。

醇与钛白表面羟基反应形成酯。经醇处理过的钛白, 不仅表面亲油性明显增强, 而且由于表面酸的强度和数量降低, 有利于钛白用于聚氯乙烯形成的复合材料的稳定性。

与醇相似，采用 4 个碳以上的直链烷基胺处理时，可有效地中和钛白表面的酸性点，呈现疏水亲油的特性。

除了上述使钛白粒子亲油化的表面处理外，钛白表面水性化随着水性涂料体系的发展也得到了发展。除前面已讲了的用硅酸、硅铝酸改性外，还可采用部分氟化的方法使其表面水性化。

(6) 化学沉析法

利用等离子体的化学沉析，或在常压（或减压）加热条件下，将金属卤化物、烷氧化物等化学沉析在钛白表面上。不仅能达到一般的改性的目的，而且由于化学沉析法可使钛白表面形成无定形的特殊薄膜层，因此还可能使钛白表面产生光、电、磁等功能。由此表明，在将钛白开发成为功能材料方面，采用化学沉析法具有一定的意义。

超微细化技术用于二氧化钛目前主要可以分为液相法和气相法两类。希望得到高纯度并且无定形状制品时，应选用容易精制、能够促进金红石结晶化、不含 Cl^- 的醇盐类原料。采用液相法工艺，可以制得粒径均匀、一次粒

子直径为 $100 \sim 1000 \text{ \AA}$ 、呈单分散状态的微粒子。液相法还可以选用硫酸钛、四氯化钛等钛盐为原料，经中和、水解得到水溶胶，用阴离子表面活性剂处理使氧化钛胶体粒子具有亲油性，再加入有机溶剂，用挤水法使之成为有机溶胶，然后除去有机溶液中的有机溶剂，最后，低温加热处理水合氧化钛，这样可以得到在二甲苯、苯等非极性有机溶剂中容易分散的超微粒子。

气相法分为醇盐气相淀积法和四氯化钛气相法。醇盐气相淀积法是将醇盐加热气化，与温度高达数百度的惰性气体接触，不燃烧就可分解成微细粉末。四氯化钛法是将氧气和氮气的混合气体通入四氯化钛蒸发器，调制成反应用混合气体输送到反应器，反应后即可收集微细的二氧化钛。

超微细化以后，赋予超微粒二氧化钛的主要功能是透明性和紫外线吸收性能。正在开发的典型用途是防日晒化妆品中作紫外线吸收剂。还可以用于透明的食品包装膜；用于油墨、涂料、塑料中，代替有机紫外线吸收剂。由于超微粒子二氧化钛比表面积大，富于反应性，今后可望在催化剂原料、吸附剂、电子陶瓷等领域得到更广泛的应有。

80 年代以来，钛白的晶格混相颜料已进入彩色颜料领域，并具有无毒、耐酸碱、耐溶剂等特点。具有实用价值的钛系黄色颜料亦相继问世。用生态氮（N）处理的钛白可制得黑色的氧氮化钛，具有高遮盖力、良好的分散性和导电性。采用有机颜料或染料处理的钛白而制得的复合彩色颜料，兼有有机与无机颜料的性能。此外，针对钛白的光、电、磁等性能的新用途，有必要进行更深入的研究。其中二氧化钛作为光化学反应催化剂、传感器等功能材料的技术研究更为迫切和有意义。还有多晶纤维状钛白、既导电又具有彩色的钛白等技术的开发研究，以及积极寻找应用的最佳场合，使其更早更好地发挥其特性，也都是很有意义的。

我国的钛白生产虽已初具规模，但高质量的金红石型产量仍很小，总体

上讲二氧化钛的生产技术尚未过关。钛白是化工市场的紧销产品，尤其是高品位的钛白更是紧销，国际市场也供不应求。在这种形势下，我国应充分发挥钛矿资源丰富的优势，在尽快把钛白生产搞上去的同时，还应抓紧二氧化钛高功能化产品的开发研制和应用研究。努力早日实现在满足国内市场的同时，面向国际市场，在改革开放的政策下为四化建设争取更多的外汇。

§ 4—3—3 云母钛珠光颜料

珠光颜料是产生珍珠光泽的物质。因为它能呈现一定的金属光泽，所以又称为具有金属光泽的非金属颜料。最早的珠光颜料，是从鱼鳞和鱼组织中提取的称为“乌嘌呤”的片状结晶体。此种天然颜料，如果掺合到硝化纤维素或甲基丙烯酸甲酯中，可制造人造珍珠、纽扣、宝石和装饰漆。制品具有类似于天然珍珠样的光彩。如果与化妆品基料混合，可制造口红、擦面粉、指甲油、眼影粉等，效果都极佳。

早期人工合成的珠光颜料为碱式碳酸铅、亚磷酸氢铅、砷酸氢铅和氯氧化铋等。这些珠光颜料价格较便宜，资源丰富，但色相有限，耐光、耐热性较差，特别因含有重金属而有毒，因而限制了它们的使用范围。即使氯氧化铋无毒，用于化妆品可以赋予皮肤、指甲或头发柔和且美丽的光彩，可惜其价格过分昂贵；而且比重大，很难使它悬浮在各种基料的浆液中。另外，把这种颜料掺入到化妆品中有时呈聚集状态，在皮肤上很难达到平滑、均匀。

近些年来，迅速发展起来的云母钛珠光颜料，是一种新型的人工合成珠光颜料。它的性能特点是：珠光光泽好、色相范围广、无毒、比重轻、耐热性、耐候性和耐化学稳定性都比其它珠光颜料好。所以，它被广泛应用于涂料、塑料、化妆品、玩具、食品包装、印刷装潢、皮革、橡胶、陶瓷和建筑材料等方面。它能使其显露出多种色彩效应，创造出绚丽多彩的视觉效果。是最有发展前途的新型珠光颜料。

云母钛珠光颜料是由美国杜邦公司于 1963 年首先研制成功的。此后，各发达国家相继投入很大力量进行研究开发，使云母钛珠光颜料得到了飞速发展。在很短时间内，使其由单一色相的银白色型，发展到多色相的彩虹型，以及着色型珠光颜料。现在，美国、德国、日本等国家已有各种类型的云母钛珠光颜料系列产品，而且目前仍有相当力量在进一步继续研究开发。

1. 合成方法

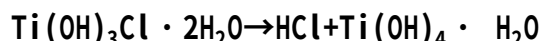
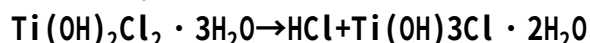
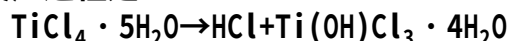
合成云母钛珠光颜料的主要原料是白云母粉和可溶性钛盐，其次根据合成方法不同，还需少量的常用的化学药品。白云母粉是经过湿式粉碎的，要求表面光滑，粒度 200~300 目，径厚比为 100~10:1。常用的钛盐为四氯化钛或硫酸氧钛。合成的基本原理是利用钛盐易水解的特性，在严格控制温度和 pH 值条件下，让钛盐慢慢地水解生成水合氧化钛，且均匀包覆在云母粉的表面上，形成透明的水合氧化钛薄层。再经过滤、洗涤、干燥、焙烧，使水合氧化钛转变成为锐钛型或金红石型的二氧化钛包膜，制得云母钛珠光颜料。

(1)四氯化钛水解反应机理

无水四氯化钛是易挥发的共价型分子化合物，沸点 136.4℃，常温下为无色液体，与水极易水解： TiCl_4 在潮湿空气中由于水解作用而强烈冒烟，曾用于制造烟幕； TiCl_4 与一定量的水接触，会立即发生激烈反应，并放出大量的反应热，形成体积很大的黄色沉淀；在水中如果预先加入一定量的盐酸，则可以抑制 TiCl_4 的水解反应，即 TiCl_4 可以溶于稀盐酸。

实际上， TiCl_4 与 H_2O 的水解反应过程是相当复杂的，在水解历程方面的认识还没有完全清楚，因此有不同说法。一般认为水解历程快慢与温度、钛离子浓度和溶液酸度等条件有关。 TiCl_4 与水接触的初期是形成水合物：在有足够水量时，优先形成五水化合物 $\text{TiCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ；在水量不足，但在低温情况下，则形成二水化合物 $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。形成的水合物在继续水解时，氯原子逐步被 OH^- 基取代，生成以盐酸与 $\text{Ti}(\text{OH})_n\text{Cl}_x$ 分子式表示的化合物。

其反应过程是：



整个水解反应过程在高温时进行非常迅速；在低温时能够析出中间产物。有过量水时能水解到底，在低温下并可析出以胶体溶液形态存在的正钛酸。 TiCl_4 与大量沸水作用时，可迅速水解生成偏钛酸。

正钛酸不溶于水，但易成为胶体。将正钛酸用热水洗涤，或将其煮沸，或长期放置（与水接触）都会逐渐转化成为偏钛酸 H_2TiO_3 （或 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ ）。偏钛酸较正钛酸稳定，它不溶于稀酸，也不与碱作用。

因此，可以说云母钛珠光颜料的合成方法，实际上是灵活运用 TiCl_4 水解反应的机理，并使水解产物偏钛酸均匀沉积在云母薄片上的工艺操作问题。

在合成云母钛珠光颜料的许多具体方法中，有下列三种方法是值得推荐选用的。它们是夹心层包膜法，酸溶性缓冲剂法，以及阶梯升温法。

(2)夹心层包膜法

由于颜色的干涉色，对于云母钛珠光颜料来说，是由多层金属氧化物的总结构决定的，所以本法采用多层包膜法，以期获得更佳的珠光色彩和耐候性。该法的工艺流程示意图见图

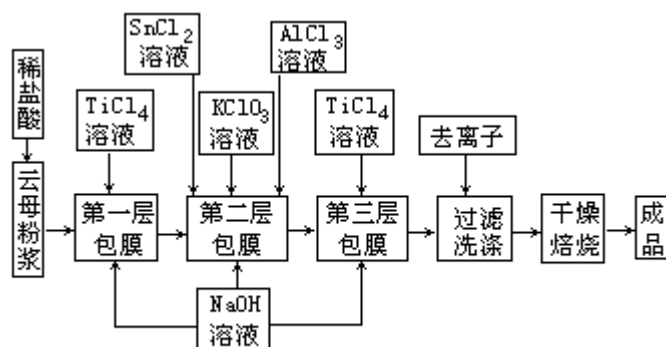


图 4—18 夹心层包膜法工艺流程示意图

该法的具体操作要求是：首先配制好有关的溶液，将云母薄片悬浮于无离子水中，用稀盐酸调节悬浮液的 pH 为 2.2，加热到 75℃后，在搅拌下慢慢滴下少量四氯化钛溶液，同时滴加氢氧化钠溶液，使溶液始终保持 pH 为 2.2，让云母薄片上首先沉积一层很薄的偏钛酸。然后，滴加含氯化亚锡的盐酸溶液，同时加入适量的氧化剂氯酸钾（或双氧水）溶液，以及少量三氯化铝的盐酸溶液，同样也需用氢氧化钠溶液以维持 pH 为 2.2，使云母薄片上再缓慢沉积一层均匀而光滑的氢氧化锡包膜。氯化亚锡和氯酸钾的浓度变化与包膜组成的关系见表 4—6。

接着，在与第一次包膜相同的条件下，加入四氯化钛溶液，仍用氢氧化钠溶液维持 pH 为 2.2，使其再次沉积一层偏钛酸包覆薄膜。三层包膜操作结束后，过滤分离已包膜的云母钛，用去离子水洗涤，在 100℃下干燥，再在 950℃下焙烧 30 分钟，则获得呈现出很强银色光泽的云母钛珠光颜料。如需制

表 4—6 溶液浓度与包膜组成的关系

试验 序号	溶液浓度（克/升）		氧化物包膜组成（%）		
	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	KClO_3	内层 TiO_2	中层 SnO_2	外层 TiO_2
1	19.1	4.3	8	17	75
2	28.6	6.0	8	23	69
3	38.2	8.6	7	29	64

备金色或其它彩虹色，则应在此基础上再交替包覆氧化锡层和氧化钛层，直至出现所需要的干涉色为止。二氧化钛薄膜厚度与颜色的关系见表 4—7。

表 4—7 二氧化钛薄膜厚度与颜色的关系

颜 色		光学厚度*	几何厚度
反射色	透射色	(nm)	(nm)
银色	—	140	60
金黄	紫色	210	90
红色	绿色	265	115
紫色	黄色	295	128
蓝色	橙色	330	143
绿色	红色	395	170

光学厚度=折光率×几何厚度

为了得到高质量的珠光颜料, TiO_2 层包膜必须均匀。少量 AlCl_3 生成 Al_2O_3 对生成平滑的包膜有促进作用。包膜均匀, 反射能力、透明度、防腐性能才好, 颜色才纯。因此包膜过程应缓慢进行, 反应温度既要稳定, 而且要适宜; 钛液和锡液的添加量应控制在单位时间水解的钛盐量和锡盐量正好满足形成均匀包膜所需的 SnO_2 和 TiO_2 水合物的量。在整个包膜过程中, 为了使 pH 不变, 必须不断加入碱液 (NaOH 或 NH_3 水), 及时中和掉水解过程中产生的酸。此法所制得的云母钛珠光颜料产品质量好, 但原料品种多, 工艺复杂, 反应过程 pH 值较难控制。(3) 酸溶性缓冲剂法

该法的工艺流程示意图见图 4—19。

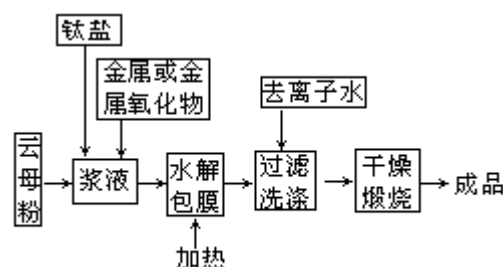


图 4—19 酸溶性缓冲剂法工艺流程示意图

具体生产操作要求是：将云母粉、钛盐配制成混合水溶液，同时加入易与酸反应而又不溶于水或对水溶解度很小的金属或金属氧化物的成型物，如铁丝、锌粒、氧化铝、氧化锌等。进行搅拌使云母薄片悬浮起来，缓慢升温至水解反应温度，并保温 3 小时左右，让包膜过程缓慢而均匀地完成。再经过滤、洗涤、干燥、煅烧，即可制得呈现强烈珠光光泽的云母钛珠光颜料。

包膜之前，钛盐的加入量应根据云母薄片的比表面积和所需沉积达到的颜色而定。对于同一比表面积的云母薄片，钛盐的加入量不同，所得珠光颜料呈现的干涉色也不同。加入的金属或金属氧化物起缓冲剂作用：当钛盐加热水解时，析出偏钛酸沉积在云母薄片表面上，伴随生成的酸则与金属或金属氧化物反应生成盐。正是由于这种成盐反应，使得悬浮液的 pH 值得以缓

冲，酸度相对稳定，才有利于偏钛酸平滑地沉积在云母薄片上，形成均匀的薄膜。缓冲剂对钛盐的理论摩尔数比最好在 1.0 以上，低于 1.0 时，生成的酸有多余，不利于形成均匀的薄膜。

还需引起重视的是，为了形成均匀的薄膜，水解反应的升温操作必须缓慢。试验认为，最佳升温反应时间为 6 小时左右，其中升温时间为 3.5 小时，保温时间为 2.5 小时。反应 6 小时后，测定溶液中的钛盐量，若在 1.0×10^{-5} 克/毫升以下，则标记反应结束。

此法合成的云母钛珠光颜料外观色泽好，手感好，粒子细而松散。原料成本低，固体缓冲剂能够有效地调整酸度，与前法比较过程控制比较简便。然而，工业生产仍必须在投料比、合成温度、升温速率、恒温时间、搅拌速度等工艺条件上严格控制，才能制得高质量产品。

(4) 阶梯升温法

该法的工艺流程示意图见图 4—20。

该法的基本思想是：对于钛盐的水解反应在 pH 一定时，温度升高反应速度加快；随着反应的进行，体系的酸度将增大，这将抑制反应的进行。所以只要温度控制适当，逐步提高温度，就完全有可能使升高温度对反应速度所产生的正影响，去抵消由于酸度的增大对反应所造成的负影响，从而使水解反应始终维持在一个比较理想的速度。

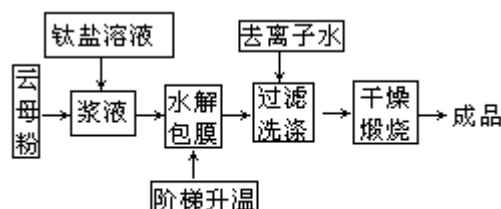


图 4—20 阶梯升温法工艺流程示意图

根据这个基本思想，阶梯升温法的具体操作是：首先按要求将具有一定酸度的钛盐溶液在室温下与一定浓度的云母粉浆液混合，然后在合适的搅拌条件下，进行阶梯升温。在每一个阶梯温度下都保持一段适宜的恒温水解时间。在两个恒温阶段之间进行升温时，升温速度也不宜过快，尤其是水解反应的初期。否则将使升高温度对水解反应速度的正影响超过酸度升高的负影响，致使水解反应速度过快，从而难以实现平滑、均匀地包膜。实验发现，以每 6 分钟左右提高 1°C 的升温速度较为适宜。最后，让整个水解反应体系在沸腾下保持一段时间也是必要的，这样可以保证钛盐水解完全彻底。

该法文献提供了如下数据可供参考。即将浓度 10% (W/W) 的云母粉浆液与浓度为 30% (W/W) 的硫酸钛溶液在室温下混合，然后进行阶梯升温操作。其中所经过的阶梯温度和时间见表 4—8。

表 4—8 阶梯温度与恒温时间的关系

温度(°C)	65	70	75	80	85	沸腾
恒温时间(min)	45 ~ 60	90	90	30	30	60

利用表中的数据，同样可以制备各种干涉色的珠光颜料。具体操作只要改变钛盐的量和云母的量在溶液中的比例，即可制得表 4—9 中的不同干涉色的珠光颜料。

表 4—9 溶液中钛盐含量与产品干涉色的关系

TiO ₂ 含量(W /W) %	干涉色	光泽
20.0	银色	++
29.6	金黄	++
34.0	橙色	++
37.9	紫色	++
45.7	绿色	++

该法需要的原料最少，各种干扰因素和人为影响因素也少，并且在实际的化工生产中，温度是诸多操作参数中比较易于控制的一项。所以，与前面方法相比较而言，这种制备方法操作控制更简单，更易于实现工业化生产。云母钛珠光颜料根据其组成和性质特点可分为三类：银白色云母钛，彩虹型云母钛和着色型云母钛。由上面已经知道，当云母粉表面的 TiO₂ 薄膜的光学厚度小于 180 纳米时，有较强的银白色的闪烁光泽；而当 TiO₂ 薄膜的光学厚度在 210~400 纳米之间时，由于光的干涉现象，对应不同厚度产生不同的色彩效应。以下再简介着色型云母钛珠光颜料。

着色型珠光颜料是在云母钛珠光颜料粒子表面再包覆一层有色的无机或有机化合物，以发挥云母钛的珠光光泽和有色化合物的光学性能。作为着色体的无机物有氧化铁黄、氧化铁红、铁蓝、氢氧化铬、氧化铬等。包上这些着色体后，珠光颜料不仅色泽鲜明，而且耐侯性和耐光性特别好，尤其适用于户外使用的涂料和塑料。有机颜料着色体有两大类：一类是带有整合物基团的有机化合物；一类是带有能生成盐的基团的化合物。在珠光颜料的制备过程中添加有机颜料，除了形成干涉色外，还能获得附加的色彩效应。这些有机颜料不仅被吸附在钛层的表面上，而且二者间有化学结合，即形成有机化合物包膜。这样制得的彩色珠光颜料，具有优异的着色力、发光度和金属光泽色效应。

2、用途

云母钛珠光颜料能使物体产生绚丽多彩的珍珠光泽，还能产生高质量的闪光效应和双色效应。因此，在许多领域都能得到广泛应用。

(1) 涂料

云母钛珠光颜料具有许多独特的优点：耐温、耐硫、耐侯、抗紫外线、无电弧，还能产生金属闪光效应等。这使它非常适用于耐光性、耐侯性要求高的汽车和自行车涂料。涂料中传统上都采用金属颜料铝粉和铜粉来产生金属闪光效应。但是，采用金属颜料能引起许多难以避免的问题。如铝粉颜料可以与水发生反应，在某些情况下还会着火或爆炸，因此其应用场合受到限制。铜粉在外用场合易褪色，在含硫大气中易失光，在高温加工时也易褪色。采用能产生金属光泽的珠光颜料取代金属颜料，不仅能避免上述缺点，而且实际产生的金属光泽效果远远胜过金属颜料。

国外相当重视云母钛珠光颜料在涂料中的应用，目前已大量用作高级汽车面漆和自行车架的涂装。此外，在金属卷板涂料、儿童玩具涂料、包装容器涂料等中的应用比例也在逐年上升。

(2) 塑料

云母钛珠光颜料可用于各种热塑性和热固性塑料中，产生光彩夺目的珠光效果，其光泽有的如珍珠般明亮，有的如软缎般灿烂。

当珠光颜料用于塑料制品中时，越透明的塑料，珠光效果越好。如使用于丙烯酸聚碳酸酯、K 树脂、无定形尼龙、聚苯乙烯、聚氯乙烯、低密度聚乙烯等中，珠光效果极好。其使用浓度在某种程度上取决于应用的方法。一般说来，浓度为 1~2%（以树脂重量计），即可取得良好的珠光效果。对于薄型塑料制品，珠光颜料的使用浓度可达 4~5%（重量）。根据塑料种类和用户的工艺不同，珠光颜料可以干颜料挤压于塑料中，或与液体着色剂一起加入塑料中。应用过程十分简单，易于广泛使用。各种塑制的装饰品、食品用的包装容器、鞋子、纽扣等均可采用。

(3) 印刷

将珠光颜料粉混合于油墨载体中，即可配制成珠光颜料油墨，可用于纸张和织物印刷等。当采用丝网印刷时，网眼尺寸应当比最大的珠光颜料粒子大一倍。对于织物印刷，只要网眼足够大，丝网印刷法和织物转动印刷法都可以采用，也可采用静电印刷法。在大多数印刷方法中，由于印刷膜一般都比较薄，珠光颜料在油墨中的体积浓度，一般都比较高，约为 10~20%。

(4) 化妆品

云母钛珠光颜料色彩美丽，色调差别细微，且绝对无毒，特别适宜于美容化妆品。国外早已在化妆品中大量使用，开发出了一系列的珠光化妆品：如珠光香粉、珠光指甲油、珠光唇膏、珠光眼睑膏等。

(5) 其它

珠光颜料还可用于皮革、橡胶、陶瓷、建筑材料等工业中。

§ 4-3-4 钛酸钾

钛酸钾这是一类数量可观的钛钾的化合物。正钛酸钾 K_4TiO_4 是一种极易吸湿的粉末，与水作用完全水解生成 $TiO_2 \cdot nH_2O$ 凝胶；它的热稳定性很差，

在 650°C 即放出 K_2O 生成 K_2TiO_3 ;偏钛酸钾 K_2TiO_3 是一种易吸湿的白色粉末, 在空气中放置 24 小时后, 由于吸湿水解生成 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 在水中水解生成强碱性溶液。此外, 还有 $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ 、 $\text{K}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 和 $\text{K}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ 等结构的报导。 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 是第二章曾介绍过的钛酸钾纤维的最常见的结构型式。这里要提及的是一种新型无机离子交换剂——由结晶四钛酸钾纤维而制得的结晶四钛酸纤维。

1. 物理化学性质

结晶四钛酸钾的分子式可写成 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, 系白色纤维状结晶, 其长短大小不等, 大的长约 $2\sim 3\text{mm}$, 小的长约几百 μm , 平均长约 $1\sim 2\text{mm}$, 直径约几十 μm 。由结晶四钛酸钾纤维经过酸浸转型而得的结晶四钛酸纤维, 具有耐高温、耐辐射、抗酸碱化学腐蚀, 对一些离子吸附选择性好, 具有良好结晶、呈层状纤维、很适于柱上操作等特点。

2. 用途

结晶四钛酸纤维可用于从碱金属离子水溶液中选择吸附 Cs^+ , 从高强辐射废料中回收 Cs^+ 和 Sr^{2+} , 从共存二价过渡金属离子 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mo^{2+} 和 Zn^{2+} 溶液中分离出 Cu^{2+} 以及它们的相互分离, 还有从海水中提取 UO_2^{2+} 等。

3. 合成方法

结晶四钛酸纤维系由结晶四钛酸钾纤维经过酸浸转型而得。早年合成结晶四钛酸钾纤维是采用两步法、条件苛刻、手续繁杂、过程冗长。1980 年本藤木良规、太田进启等人报导了直接用 TiO_2 和 K_2CO_3 在熔融 K_2MoO_4 中高温灼烧而成, 为制备优良的无机离子交换剂——结晶四钛酸纤维, 找到了简捷可行的方法。

(1) 结晶四钛酸钾的合成

以 $\text{TiO}_2 : \text{K}_2\text{CO}_3 : \text{K}_2\text{MoO}_4$ 摩尔比为 $1 : 0.25 : 2.3$ 的比值称取原料, 混合均匀后, 盛于铂金坩锅内, 放进高温炉内加热至 1150°C , 并恒温 4 小时, 以后以 $4^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速度降温至 850°C 时出炉, 于空气中缓冷至室温, 坩锅内的物料经后处理, 即得白色纤维结晶四钛酸钾 ($\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$)。

(2) 转型

将制得的 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 纤维浸泡在去离子水中, 转入交换柱内, 继以 $1\text{mol}/\text{l}$ 的 HCl 洗涤至流出液中 K^+ 离子含量小于 $10^{-5}\text{mol}/\text{l}$ 为止, 再以去离子水冲洗至 pH 为 6, 置于 100°C 以下烘干, 即得结晶四钛酸纤维。

在整个制备过程中, 结晶四钛酸钾的合成是关键。以下四项条件是制备成败的主要因素: TiO_2 、 K_2CO_3 及 K_2MoO_4 等的摩尔比; 灼烧温度; 冷却方式; 灼烧容器。

第四节 过硼酸钠及其它硼化物

含硼化合物在现代无机盐工业中是具有极重要位置和意义的精细化工产品。广泛应用于日用化工、医药、轻纺、玻璃、陶瓷（釉）、搪瓷、冶金、机械、电子、建材、石油化工及军工、尖端技术等各部门、各学科领域中。随着科学技术和工业生产的飞跃发展，其应用消费量亦在不断扩大和增长。因此，硼化物的生产、科研和应用前景是极为广阔的。

由第二章已知，许多硼化合物可以用作硅酸盐涂料或磷酸盐涂料的固化剂；氮化硼是超硬、耐高温、耐腐蚀材料有着广泛的用途。本节将介绍的过硼酸钠是全世界，尤其是发达国家普遍而广泛采用的洗涤剂助剂，以及消毒、杀菌剂、媒染剂、脱臭剂等；改性偏硼酸钡是一种新型的防锈颜料，还有防霉、防污、防粉化、耐热等优良性能；低水合硼酸锌是一种无机添加型阻燃剂，具有热稳定性高，粒度细及无毒等优点，广泛应用于很多场合，并能代替部分三氧化二锑，且与三氧化二锑有协同效应；硼氢化钠、硼氢化锂不仅都是很好的贮氢材料，更是具有强大生命力的精细化工产品，用途极广，详见后面介绍。

金属硼化物具有许多独特性能，尤其令人引起关注。硼除了与汞、锌、银、铝、锡、铈不能形成硼化物以外，能与大部分金属形成硼化物。这些硼化物中，硼与金属的比例非常广泛，之所以这样，是因为硼的原子半径小，生成了注入型化合物的原因。这些硼化物的晶体结构也有多种，有成单原子，成对原子，单链、支链、双链、网状面以及三元格子等。金属硼化物一般都不仅熔点高，硬度大，而且具有良好的导电性等，显然这些特性提高了它们的身价。如硼化钙、硼化锶和硼化钡，都具有极好的耐热性、低密度及高强度等性能，广泛应用于轻质耐热合金、热阴极及高温热电偶材料。硼化铝具有良好的耐热性、半导体及中子吸收能力较大，已用于制造半导体及原子反应堆材料。硼化钛、硼化锆具有较高的强度及耐磨性，可做为金属切削工具、钻头及喷嘴材料。硼化钼、硼化钨具有较好的耐热性及较高的导热性，可做精密铸型材料及耐热合金等。金属硼化物和氮化硼，四十年代以来，在工业发达国家，在科学研究方面受到了很大重视。除了用于制铝等有色金属工业外，发展这些物质的主要价值，是因为军事和航空需要它们的硬度（莫氏硬

度在 $9\frac{1}{2}$ 以上）和耐熔性（熔点 2980°C ）。

碳化硼最吸引人的性质是重量轻（受压密度大约在 $2.4\text{g}/\text{cm}^3$ ）和具有抵抗穿甲弹穿透热压涂层或整体防层的能力。它作为军舰和直升飞机等的陶瓷涂层，在美国的对越南战争中，其用途曾达到了高峰。

§ 4—4—1 过硼酸钠

过硼酸钠的分子式是 $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，亦可写成 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。过硼

酸钠在众多硼化物中属高吨位的产品。其原因是因为过硼酸钠作为衣物洗涤，几乎是标准的漂白剂。因此在世界发达国家中所用的各种类型粉末状洗涤剂产品，即不论肥皂或合成洗涤剂都有或多或少的过硼酸钠，多数含有 25 %左右。

1. 物理化学性质

过硼酸钠是白色结晶状颗粒或白色粉末，活性氧含量大于 10%，在冷而干燥的空气中，纯度较高的过硼酸钠比较稳定。它能逐渐脱水而不失去过氧基团，变成 $\text{NaBO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。在 40°C 或潮湿的空气中分解，并放出氧气。在 63°C 时溶于本身的结晶水而分解，并结成粘性固块。高于 70°C 失去三个结晶水。在温度较高时，有游离碱存在时，容易分解成无水偏硼酸钠 NaBO_2 。过硼酸钠微溶于水（见表 4—10），而形成的水溶液不稳定，极易放出活性氧，溶液呈碱性（pH=10~11）。过硼酸钠亦易被其它物质，如氧化铅、二氧化锰、高锰酸钾、硝酸银、氧化铜、氧化钴、铂黑等催化分解。另外，过硼酸盐还具有二聚作用，例如 $\text{MBO}_3-\text{M}_2\text{BO}_6$ ， $\text{MBO}_4-\text{M}_2\text{B}_4\text{O}_8$ （M 代表碱金属）。

表 4 — 10 过硼酸钠在水中的溶解度

过硼酸钠组成	在 100 毫升水中的溶解度（克）				
	11 °C	15 °C	20 °C	25 °C	26 °C
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_8 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	4.2				
$\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		2.55	2.7		2.85
$\text{NaBO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$				2.3	
$\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$			2.5		

2. 用途

过硼酸钠的用途很广，常作士林染料显色的氧化剂，布的漂白和脱脂，医药上作为消毒剂和杀菌剂，也用作媒染剂、洗涤剂、脱臭剂、电镀溶液的添加剂、分析试剂、有机合成聚合剂以及制牙膏、化妆品等。

它作为一种优良的漂染剂，用于天然纤维的漂染性能温和，对织物的损伤很小，克服了烈性漂染剂对纺织品强度的影响。用于羊皮和皮毛的漂白时，还有脱臭作用。以它作为掺合剂的合成洗衣剂，用量少，去垢效果好，洗过的织物富有光泽。随着洗衣机的普及以及日益严格的环保条例，对合成洗涤剂提出了新的要求，这些都为优良的活性氧载体——过硼酸钠提供广泛的市场。

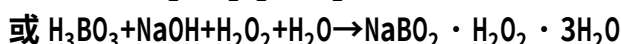
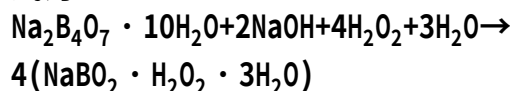
3. 制法

过硼酸钠的制备分为化学法和电解法两种。化学法又分为硼酸法和硼砂

法。

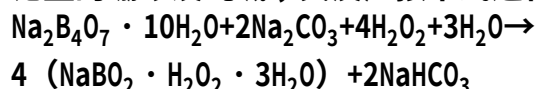
(1) 化学法

该法是将硼砂或硼酸与氢氧化钠及过氧化氢作用，则可制得过硼酸钠，反应式为：



按比化学理论量多 20% 的硼砂加入到 30% 的 NaOH 溶液中，再向制得的偏硼酸钠 (NaBO_2) 溶液中缓慢地加入 3% 的过氧化氢水溶液，其量应过剩 10~15%，反应应在不超过 10°C 的温度下进行；另在反应器中加入食盐，以便在冷却到 0°C 时，使生成的过硼酸钠析出来，后将过硼酸钠在离心机上甩干，并在低温下干燥，获得产品。这种方法的产品收率为 93~95%，1 吨过硼酸钠大约要消耗 0.67 吨硼砂。

亦可采用较为便宜的纯碱代替氢氧化钠，即向 5% 的过氧化氢溶液中加入理论量的硼砂及纯碱；其反应按下式进行：



操作在一小时内结束，硼砂及过氧化氢的利用率在 68% 以下，产品中的活性氧含量为 8.5% 左右，而过硼酸钠中理论活性氧含量为 10.38%。

为提高原料的利用率，制取过硼酸钠的改良纯碱法，是用 1.5%（而不是 5%）的过氧化氢溶液，在硫酸锌的存在下与硼砂及纯碱作用。在 10°C 下搅拌 20~25 分钟后，将反应物冷却到 5°C，并向其中加入 NaCl 饱和溶液；将析出的沉淀滤出，在 40~50°C 下于空气流中干燥，最后得到产品。按此法制取过硼酸钠时， H_2O_2 和 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的利用率分别为 86% 和 89.5% 左右。一吨过硼酸钠（100%）产品大约要消耗 0.25 吨 H_2O_2 ，0.69 吨硼砂，0.48 吨纯碱，0.72 吨食盐及 0.05 吨硫酸锌。

(2) 电解法

电解法制造过硼酸钠的工艺一般是在钛铂阳极（即涂铂的钛阳极）和钢制阴极的电解槽内，加入电解液，在一定条件下通以电流进行电解，逐渐生成过硼酸钠，待饱和后从电解液中析出来。不同电解法的主要差别是电解液的配制。不同的电解液决定了电解时的电流效率。假若其电解液为含有硼酸钠、碳酸钠和碳酸氢钠以及尿素和磷酸氢二铵的情况，当组成为含硼酸钠（以 B_2O_3 计）为 4~14g/l，碳酸钠 120~140g/l，碳酸氢钠 15~35g/l，尿素 0.1~0.2g/l 及相应的水的组成时，通常电流效率只能达到 52.1%。当增加了磷酸氢二铵的含量后，使电流效率显著上升。这是磷酸氢二铵的稳定和催化作用的结果。同时还能使电解液成分和配料量均可相应减少。例如，电解液含硼酸钠（以 B_2O_3 计）为 6g/l，碳酸钠 140g/l，碳酸氢钠 25g/l，尿素 0.2g/l，

磷酸氢二铵 0.6g/l，进行电解，阳极电流密度 $0.4\text{A}/\text{cm}^2$ ，温度 13°C ，生产过硼酸钠的电流效率为 61%。可见由于磷酸氢二铵的存在，使电解的电流效率提高了近 9%。

目前，工业上生产过硼酸钠，主要还是以化学法中硼砂法为主，我国几乎均采用硼砂烧碱法。江苏省×××化工厂 1988 年首家直接采用硼砂生产过程的中间体——偏硼酸钠与双氧水合成过硼酸钠，比用加压碱解法制得硼砂后再与烧碱及双氧水合成过硼酸钠的方法缩短了工艺流程，省去了一些原料，具有明显的优越性，为过硼酸钠的生产增加了一条新的工艺路线。

4. 改性处理

用上述方法制得的过硼酸钠产品，往往在流动性、稳定性以及水溶性方面不好或不够理想。为此，必须采用某些改善这些性能的办法，以利于充分发挥过硼酸钠的功能。目前已采用的方法有：

(1) 在反应过程前添加某种阴离子表面活性剂，可选用各种脂肪酸盐，硫酸化的脂肪酸盐，较高级醇的硫酸盐或磺酸盐，烷基二磺酸盐和烷基苯磺酸盐等，用量不到 5 (wt) %。可制得流动性和稳定性好的高比容过硼酸钠产品。

(2) 在过硼酸钠中加亚磷酸盐（或磷酸钠）和硫酸钠（或氯化镁），加水造粒，再在 $35\sim 100^\circ\text{C}$ 下干燥，就可制得不结块而水溶性好的稳定的过硼酸钠产品。

5. 今后的展望

近年来，因环境保护方面的要求，世界越来越多的发达国家制定法律，禁止或限制在合成洗涤剂中使用三聚磷酸钠，为此较多的国家选用 4A 沸石分子筛取代三聚磷酸钠。这样的取代据讲带来了新的问题，即过硼酸钠在含沸石分子筛的洗涤剂中的稳定性较差，使配制成的洗涤剂不能长期保存，漂白效果变差。为此，国外现已研制出了一种适合于含沸石分子筛洗涤剂用的粒状一水过硼酸钠，它的分子式是 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ ，使用它可以配制得理想的固体含沸石洗涤剂。

此外，近年来在发达国家又研制出一种新型的氧系漂白剂，名为过碳酸钠，分子式为 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ ，在欧美各国和日本都有较快的发展。由于过碳酸钠在冷水中有较高的溶解度，用冷水洗涤不仅可以节省能耗，更适合我国人民用冷水洗涤的习惯。所以，过碳酸钠今后将被广泛地应用于固体的合成洗涤剂中，充分发挥其漂白和去污等作用。另外，从所需的原料来看，过碳酸钠比过硼酸钠原料易得，且丰富，显然是很有发展前景的。

§ 4—4—2 硼酸锌

这里专指低水合硼酸锌，结构式为 $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ ，是一种无机添加型阻燃剂。由于它具有热稳定性高，粒度细和无毒等优点，因此在无机阻燃剂中得到重视。

1. 物理化学性质

外观为无规则（或菱形）白色（或淡黄色）粉末，无毒、无味、无臭、无腐蚀，比重 2.68，折射率 1.58，熔点 980℃。不溶于水，易溶于盐酸、硫酸以及二甲基亚砷，在氢氧化钠溶液中溶解度稍差，不溶于乙醇、正丁醇、苯及丙酮等溶剂。开始失去结晶水的温度大于 250℃，大约在 300℃以上温度（350~425℃）会完全失去结晶水。

硼酸锌的阻燃机理是：在燃烧温度下，硼酸锌发生分解，并与卤素生成 ZnX_2 、 $ZnOX$ 、 BX_3 （X 为 Cl 或 Br）覆盖于塑料表面隔绝空气，抑制燃烧；同时还释放出结晶水，大量水蒸汽稀释空气中的氧气来阻止燃烧的继续进行。

2. 用途

硼酸锌原先是主要作为涂料的防蚀剂。由于硼酸锌具有热稳定性好、粒度细、无毒，既能阻燃、又能消烟、并能熄灭电弧等性能，所以被广泛应用于合成纤维、树脂、橡胶制品、电气绝缘材料、电子制品的外壳、汽车零件、壁材、电线、电缆以及阻燃玻璃钢瓦、阻燃涂料篷帆布、阻燃防锈涂料等，其用途甚广。

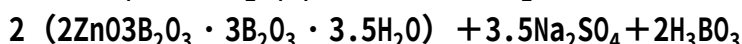
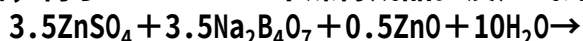
硼酸锌用作阻燃剂，可以单独使用，也可与有机卤化物、三氯化二锑协同使用，则阻燃效果更好。能部分地代替有毒、价贵的三氧化二锑，具有重要的意义。

3. 制造方法

硼酸锌的合成方法，国外发表的专刊很多，综合其制法路线大约有十余种。我国在这方面的工作还做得很少，属比较落后的状态。

(1) 硼砂——锌盐法

这是目前工业生产低水合硼酸锌的主要方法，即以硼砂和硫酸锌为原料，在水溶液中加热搅拌来合成。其操作是首先将 $ZnSO_4$ 和水加入反应器配成溶液，并升温，在剧烈搅拌下投入 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 和 ZnO ，在大于 70℃ 温度下保温，继续搅拌，维持反应 6~7 小时。然后冷却、过滤、用温水洗涤滤饼，再于 100~110℃ 干燥得成品。反应式为：



在合成过程中需要注意控制的操作条件有：a、液固比的选择。液固比太高，产品组成会变为 $ZnO \cdot B_2O_3 \cdot 2H_2O$ ；液固比降到 6.5，反应物料就较粘稠，不利于操作。故一般采用液固比 7.4 左右为宜。b、反应时间的选择。反应时间太短，如 5.5 小时以前产品组成为 $ZnO \cdot B_2O_3 \cdot 2H_2O$ ；5.5 小时之后产品组成才为 $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$ 。所以反应时间一般采用 6~7 小时为宜。c、原料配比的选择。只有当 $ZnSO_4$ 与 $Na_2B_4O_7$ 的比例在 1:1~1.1:1 的范围中变动时，产品组成才是 $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$ 。虽然产品的收率随着配料比的增大而增大，但是增大的幅度却不大。因此投料时 $ZnSO_4$ 略过量一些对生产有利。

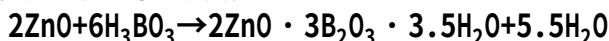
该法的缺点在于反应过程中生成两种副产物，而要使硼酸和硫酸钠完全分离开来再循环使用，则后处理工序相当繁杂。

(2) 氢氧化锌——硼酸法

该法以水（或有机溶剂）为介质，将氢氧化锌和硼酸于 100~260℃ 条件下反应，保温反应 6~10 小时后冷却过滤，再用热水洗涤、过滤、于 100~110℃ 下干燥，获得粉状成品。反应式为： $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 6\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow 2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O} + 7.5\text{H}_2\text{O}$ 母液可以循环使用。在循环使用时，先分析母液中硼酸含量，然后按配比适当补加硼酸即可。循环次数对产品质量无影响。收率可达 93% 以上。此法的优点是产物单一，硼的利用率高，但所需 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 往往需要用锌盐现场制备。

(3) 氧化锌——硼酸法

这是一个新的探索性的方法。是将一定量的工业级的 ZnO 和工业级的 H_3BO_3 加入到盛有一定量水的反应釜中，加热并不断搅拌，保持在 70~90℃ 条件下反应 4 小时以上，然后过滤、洗涤、再过滤。滤饼在 105~110℃ 温度下烘干，即得白包微晶低水合硼酸锌。产率约 95% 左右，母液循环使用，产率基本上是不变的。该过程的反应式为：



必须注意的是：硼酸锌的组成是多变的，不同反应条件下合成的产物具有不同的化学组成和不同的物理性状。如在上述合成举例中，假若反应温度低于 70℃，则晶体生长不完整；反应时间小于 4 小时，则产物为无定形的膏状物；增加反应体系中的水量，将使收率降低；反应时的搅拌速度将直接影响最终产品的粒度大小；等等。

此法与硼砂——锌盐法相比，具有工艺简单，工序少，操作简便，产物单一等优点；母液可直接循环使用，无三废污染。据报导，该法经 10 立升反应器放大试验，结果与小试相同，因此表明本法可望推广于工业生产。

§ 4—4—3 硼氢化钠

硼氢化钠的分子式为 NaBH_4 ，该产品是在 1942 年由美国的 H.C. Brown 等人合成出来的。四十多年来，H.C. Brown 及其同事们对 NaBH_4 进行了系统的全面的研究工作。不仅开发了这一化合物的十分广泛的应用，而且发展了这一化合物的衍生物——有机硼化合物，形成了一个巨大的科学领地——有机硼化学。由于 H.C. Brown 的这一卓越功绩，他分获了 1979 年诺贝尔化学奖。

世界上第一个 NaBH_4 制造装置是在 1950 年由美国的一家公司建成的。以后且不断建立起规模越来越大的装置，到 1982 年美国就消耗了 1800 吨（以纯品计）。我国在这方面，至今仍很落后，目前仅南开大学和上海制药厂等少数几家少量生产，或作为商品供应，或作为合成硼氢化钾的中间体，远远不能满足实际需要，缺口很大。

1. 物理化学性质

纯品 NaBH_4 是一种白色结晶物质，带有微弱的刺激性气味，具有较高的热稳定性，在真空下 400°C 分解。目前国际市场上， NaBH_4 的商品形式除有粉末品及其碱性水溶液品外，还有直径 1 英吋的颗粒品。

(1) 水解性

NaBH_4 作为一种离子型化合物，不溶于大多数有机溶剂，只可溶于液氨和某些伯胺。与大多数离子型氢化物不同的是 NaBH_4 在碱性水溶液中和冷水中是十分稳定的；而在酸性水溶液中，或热水中，或有金属催化剂存在下，则十分迅速地完全水解而放出氢气。因此，通过控制溶液的 pH 值或温度，即可调节 NaBH_4 的水解速度。

(2) 对有机物的还原性能

NaBH_4 最早是因为它具有对有机物的还原性能而受到重视的。它在常温下能定量地还原醛，酮和酰氯，显示出良好的选择还原性。并且近来对金属有机物的潜在还原能力也得到了进一步的开发利用。长期的实践证明， NaBH_4 以使用方便，选择性高，效果良好，而成为许多有机物理理想的还原剂。

(3) 对无机物的还原作用

NaBH_4 可以把许多金属阳离子还原为低价化合物，或游离金属单质、或挥发性氢化物、或金属“硼化物”。它对无机物阴离子的还原能力同样也是很显著的，而且反应是在常温下的水溶液中就可以进行。因此，利用这一性质，可以用于废水处理、回收贵重金属等很有意义的工作。

2. 用途

根据 NaBH_4 所具有的特性，已开发了在医药、香料、印染、造纸、石油化工、日用化工、塑料、涂料、磁性材料，以及三废治理和分析化学中的应用，使其在经济建设和科学技术的发展中发挥了有力的作用。

在精细有机合成方面，医药、香料、染料是 NaBH_4 的一个较大的应用领域，仅在医药工业中，目前已有三十多种药物在其合成过程中使用它做还原剂；在塑料、纤维、涂料和弹性体等的聚合物方面，往往要采用 NaBH_4 处理法，把这些材料中的氧化物杂质（如醛）、金属离子杂质还原成为惰性成分，从而增进聚合体的物理性能和延长使用寿命；在日用化工方面， NaBH_4 应用于肥皂、洗涤剂、表面活性剂和化学特制品的脱色去臭、操作方便，效果极佳，成本低廉；在塑料加工方面， NaBH_4 已成为聚氯乙烯（PVC）塑料溶胶、环氧树脂、聚氨基甲酸酯、聚酰胺、不饱和聚酯、聚硫化物、聚烯烃以及硅酸钠等的发泡剂；在石油化工方面，基于 NaBH_4 能还原金属卤化物的性能，使它成为制备催化剂的重要原料，所得催化剂显示出更长的寿命和较高的反应活性，目前应用较多的是制备 Ni、Co 催化剂；在三废治理方面，采用这一治理工艺，不仅可以收到控制污染的效果，又可以取得回收贵重金属的目的；其它在造纸、纺织工业中用于漂白；橡胶、塑料工业中用作发泡剂；

无电电镀，金属离子的化学分离；以及燃料电池系统等方面都有许多杰出的应用。

值得一提的是：硼氢化钠还是制备其它硼氢化物的基本原料，如是制造硼氢化钾的中间体。硼氢化钾也是一种温和的还原剂，同属高产值、高利润、低产量的精细无机化工产品。碱金属的硼氢化物还可以用作火箭的推进剂燃料或添加剂等。

3. 生产方法

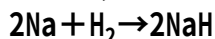
目前工业制备 NaBH_4 的方法据文献介绍只有两种，即硼酸酯法和硼硅酸盐法。它们所需要的原料中都有金属钠。其方法简介如下：

(1) 硼酸酯法

该方法首先要制出氢化钠和硼酸三甲酯，然后在一定的条件下使两者进行缩合反应，再通过进一步处理，可以得到液体产品，也可以得到固体产品。完整的生产过程包括：氢化、酯化、缩合及后处理等工序。各道工序的基本原理如下：

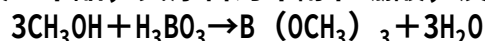
a. 氢化工序

是生产金属氢化物的工序，一般情况可由金属单质在氢气中直接加热和加压的条件下完成。进行加压可以使反应进行得较快一些。这里考虑到制造的金属氢化物是作为原料使用，所以选用高沸点的、惰性的矿物油（或石蜡）作为反应介质，将其尽可能细的金属钠分散在其中，升温（ $300\sim 400^\circ\text{C}$ ）升压（也可常压）使其与氢气进行反应，生成氢化钠：



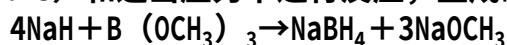
b. 酯化工序

目的是合成硼酸三甲酯，其原料为甲醇和硼酸，反应方程式如下：



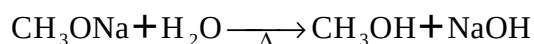
c. 缩合反应工序

将制得的硼酸三甲酯加入到含有氢化钠的矿物油中，充分搅拌混合，在一定温度（ $250\sim 280^\circ\text{C}$ ）和适当压力下进行反应，生成硼氢化钠：



d. 后处理工序

首先将上述体系中加入水，将矿物油从水层中分离出来。在水层中，甲醇钠极易水解：



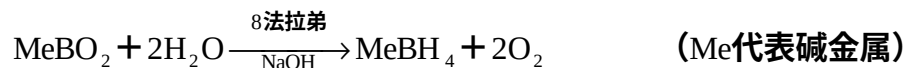
再通过对水溶液进行蒸馏，即可分离出甲醇，且可以作为原料循环使用。如果预先控制好加水量，则比较方便地就可以得到 NaBH_4 重要的一种商品形式：含 $12\%\text{NaBH}_4$ 及含 $40\%\text{NaOH}$ 的水溶液。

若要制得粉末状的 NaBH_4 ，则首先用液氨进行萃取分离，然后再蒸去氨，得 NaBH_4 结晶。

(2) 硼硅酸盐法

此法使用的原料硼化物是较为价廉的硼砂（或钠硼解石）以及二氧化硅和金属钠、氢气。其过程包括三步反应：第一步，硼砂与二氧化硅在高温下生成硼硅酸盐熔体；第二步，熔体、金属钠、氢气在 400~500℃ 下进行反应，生成硼氢化物与硅酸盐的混合物。第二步的反应式为： $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 7\text{SiO}_2 + 16\text{Na} + 8\text{H}_2 \rightarrow 4\text{NaBH}_4 + 7\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 第三步，将混合物在一定压力下用液氨抽提 NaBH_4 ，然后蒸去氨，得到 NaBH_4 结晶。氨可以回收循环使用。

上述工业化生产方法制硼氢化钠都需要耗用大量贵重的金属钠，成本高，因而限制了该产品的应用领域。为了降低生产成本，据有关文献报导，国外近来开发了电解法制硼氢化钠的新工艺。该法是在中间具有一个离子选择性隔膜的电解槽内进行，硼酸盐离子在阴极室被还原成硼氢化物离子，生成碱金属硼氢化物溶液，再自硼氢化物溶液分离得硼氢化物。其总反应式如下：



若用硼砂做原料，则得硼氢化钠；同理，若要制取其它的碱金属硼氢化物，则需用相应的碱金属硼酸盐，如若用硼酸做原料，还需加相应的碱金属氢氧化物，以及氯化物、硫酸盐或碳酸盐。该法的吸引力是投资省、成本低。

第五节 钨、钼化合物

我国钨、钼资源丰富，钨的储量约占全世界总储量的 55% 以上，是世界上储量最多的国家。长期以来，始终保持着工业储量、钨精矿产量和钨精矿出口量三个世界第一；据讲由于不断的探查，钼矿的储量也已跃居世界首位。

钨、钼化工产品冶金工业、电气和电子工业、化学工业以及玻璃、陶瓷工业重要的中间体和原材料。除美国外，日本的无机化学工业几年前也确定了积极开发钨、钼精细化学品的方针。我国政府对此也早就提出了要“综合利用”和“逐步变原料出口为产品出口”的发展方针。

钨、钼化合物的用途十分广阔。例如为了在金属表面镀上一层难熔、耐磨、耐腐蚀的钨，则电镀液的配制需要用到钨酸钠 ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 或钨酸钾 ($\text{K}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)；有几种耐光的油漆和颜料是用钨酸钠制作的；在纺织工业中，钨酸钠作织物加重剂，钨酸钠与硫酸铵的混合物又可用来制作防火织物和防水织物，钨酸可用作媒染剂和染料； WO_3 和 MoO_3 可用于生产高折射率光学玻璃、防 γ 射线的玻璃、具有蓝色的磷酸盐玻璃和特殊滤光片、以及具有良好的光学透明和光色变暗——复明性能的玻璃等； WO_3 和 MoO_3 还可以配制成各种彩釉； MoO_3 作为阻燃剂，也有阻燃和抑烟双重作用，与氧化锑和氢氧化铝都可起协同作用，特别是与三氧化二锑并用时阻燃和抑烟效果都比单独用三氧化二锑好，可适用于聚氯乙烯和聚酯树脂等；二硫化钼和二硫化钨都是优越的新型固体润滑剂；钨酸钙和钨酸镁可用作荧光灯的荧光体；稀土钨酸盐是良好的激光材料；碳化钨的硬度、耐磨性和熔点都非常高，生产效率最高的硬质合金工具就是用以碳化钨为基材的材料制作的；在染料和清漆的生产中广泛使用钼酸钠，由于钼酸盐容易被还原生成钼蓝，所以钼的化合物可以作丝、毛、棉织物以及毛皮的染料；作为催化剂钨、钼的作用越来越大，在石油炼制方面很多部分使用含钨或钼的催化剂，在基本有机合成方面使用钼酸铋、磷钼酸铋及其它很多含钨、钼成分的催化剂，在高分子合成方面使用多种含钨、钼的催化剂；在颜料方面，有鲜艳美丽桔红色彩、光稳定性强、遮盖力好、且有一定的缓蚀防锈性能的钼橙颜料；有不仅性能好，而且用途广泛的钼黄颜料；有不论单独使用还是复合使用，都有较好使用性能的钼酸锌和钼酸锌钙防锈颜料及钼酸盐——磷酸盐复合防锈颜料；作为水质缓蚀剂，近年来，为了取代磷酸盐，开发了钼杂多酸盐水质缓蚀剂、钨杂多酸盐水质缓蚀剂以及钼酸盐（或钨酸盐）——有机酸盐水处理抑制剂；随着原子能事业的不断发展，对无机离子交换剂提出了越来越高的要求，由磷钼酸铵、磷钨酸铵及硅钨酸盐等组成的离子交换剂基本上能适应其需要。

当前世界发达国家，不仅继续开发催化剂用钨、钼精细化学品，而且以电子材料为中心，积极开发纯度在五个九以上的钨、钼氧化物，以适应信息开发技术的需要。例如近些年来，在少数发达国家热衷于研制一种新型显示

器件，它的用途类似于液晶显示，但所依据的原理并不一样。它是材料在电场作用下，因其一部分金属离子化合价的改变而能显示一定颜色的现象，称为电化学显色。钨、钼的氧化物都可以作为这种电化学显色材料。有关文献表明，电化学变色显示具有对比度高、清楚、色彩鲜艳、观察角大、工作电压低、能适用于大规模集成电路、价格比液晶显示低等优点。可以用于制造第五代电子表，也可以使用于汽车、飞机、船舶等交通工具的指标，各种测量仪表读数，记分牌以及大面积平板电视显示等方面。特别是后者，乃是很吸引人的发展方向。还应指出的是，这类化合物材料，不仅能用于制造电化学显色器，而且还能用于电化学贮能电池等电化学器件。

我国应该充分利用和发挥得天独厚的钨、钼资源，积极进行深度加工，努力开发钨、钼酸盐化合物及其氧化物等的系列精细化学品。这样，不仅可以使钨、钼资源更好地为四化服务，满足国内电子信息工业的迅速发展，而且可以多出口钨、钼精细化学品，少出口或不出口钨、钼资源，就能更多地创汇，这对振兴四化建设、发展经济有极重要作用。

§ 4—5—1 仲钨酸铵

据不完全统计，国外工业钨化工产品有 20 种左右，其中生产和消费量最大的是仲钨酸铵和三氧化钨。仲钨酸铵属“同多酸盐”，分子式为 $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，也可写成 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。是钨冶金工业中重要的中间产品，由其可以生产高纯的金属钨和 WO_3 及碳化钨等。因此，在钨的提纯过程中以及生产更多的钨化工产品方面，有着重要的技术意义。

仲钨酸铵是白色结晶粉末，比重 4.9，微溶于水，其溶解度与温度的关系如下：

温度，	°C	17	29	45	49	52	70
溶解度(无水盐)，	%	1.064	2.412	3.462	4.431	3.482	7.671
		n=11H ₂ O				n=5H ₂ O	

与过氧化氢反应，能生成溶于水的过氧化钨。它也能被酸或碱分解。

仲钨酸铵的制造方法，目前正处于新法与旧法的交替时期。旧法主要指酸法和碱法，新法是离子交换法和萃取法。

(一) 酸法

该法是用盐酸分解白钨矿、氨溶净化、蒸发浓缩得仲钨酸铵结晶。其工艺过程见图 4—21。这是经典的仲钨酸铵生产工艺。其特点是流程短、操作简单、产品质量比较稳定，因而在西

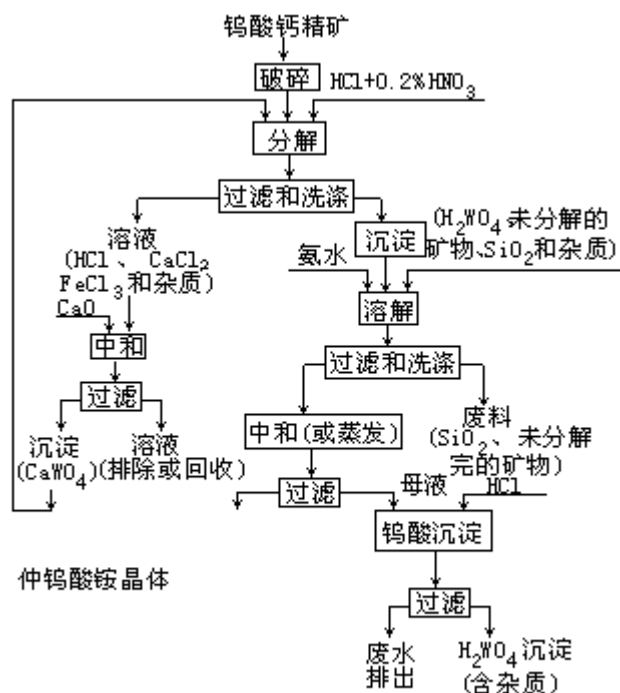


图 4-21 钨酸钙精矿盐酸分解工艺流程示意图

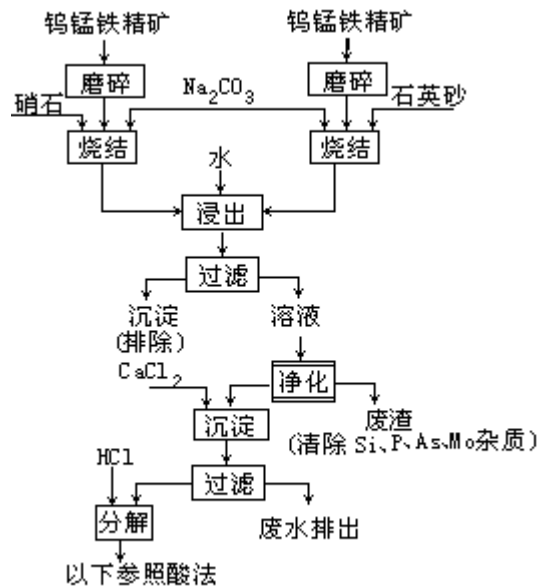


图 4-22 钨精矿碱法烧结工艺流程示意图

方国家得到较普遍的发展。其缺点是对原料品位和杂质含量要求较严格，盐酸的消耗量也比较大。

(二) 碱法

该法是将钨精矿与 Na_2CO_3 (或 NaOH) 一起烧结、浸出、净化、加氯化钙沉淀、盐酸分解、氨溶、蒸发浓缩、结晶得产品。其工艺过程见图 4—22。该工艺的优点是能得到高质量的仲钨酸铵, 缺点是流程长, 试剂消耗量大, 废水处理量也很大。

(三) 萃取法

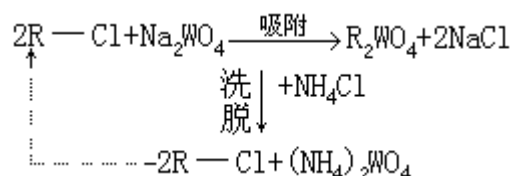
是将碱解得到的 Na_2WO_4 溶液，经萃取和反萃取后得 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ ，再蒸发浓缩结晶得成品。其特点是产品质量好，收率高，易于连续化自动化。特别适于低品位矿，流程适应性大，这是当前钨化合物生产中很有发展前途的一种工艺。但作为一种新工艺用于工业生产，目前我国还有一些关键问题有待研究解决。

(四) 离子交换法

随着离子交换树脂技术的研究和发展，六十年代末，国外将该技术应用到钨盐的生产；七十年代末，我国在这方面的研究也取得了成果，并应用推广到工业生产。以下着重介绍这一工艺。

1. 离子交换法的基本原理

首先根据工艺需要选择适宜的离子交换树脂。我国某生产厂选用了国产的 201×7 (717 型) 氯型阴离子交换树脂, 其



吸附和洗脱的化学反应式为：

因此，可以直接用来对碱法处理后所得到的含有 Na_2WO_4 的浸出液，使其通过离子交换柱，进行选择交换吸附 WO_4^- 根。而 AsO_4^- 、 MoO_4^- 、 PO_4^- 、 SiO_3^- 、 SnO_3^- 等离子则随交换液流出，作为废液。接着用清水和去离子水洗去离子交换柱中的残留液。然后用一定浓度的解吸剂氯化铵水溶液进行洗脱，分部收集含有 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 的洗脱液，从而达到净化和转型（再生）的双重目的。解吸中期收集的洗脱液中 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 的浓度最高，再经加热浓缩后，仲钨酸铵就将结晶出来。

2. 工艺过程与操作控制

离子交换法制仲钨酸铵的工业生产流程示意图见图 4—23。整个生产过程可以分为六道工序：球磨、碱煮、压滤、离子交换、结晶、干燥，另附设高纯水制备工序。以下分别按六个工序来介绍。

(1)球磨工序

将经过选矿的、符合质量要求的（即符合 GB2825—81 特—II—2 技术标

准)黑钨精矿(即钨锰铁精矿)加入一定量的水(尽可能使用后续工序的回收水),在球磨机中细磨到300目以上(即要求96%以上通过320目)。

(2)碱煮工序

将上述球磨得到的合格矿浆用砂浆泵打至高位贮槽,经4小时左右的澄清后,倾泻去上面的清液,此清液回收留作用于球磨时的添加水。浓稠的矿浆从高位贮槽放入碱煮反应釜,再加入40%浓度的NaOH溶液,其用量为精矿600kg,用碱450升。然后边搅拌边加热到150℃左右,在加压(或常压

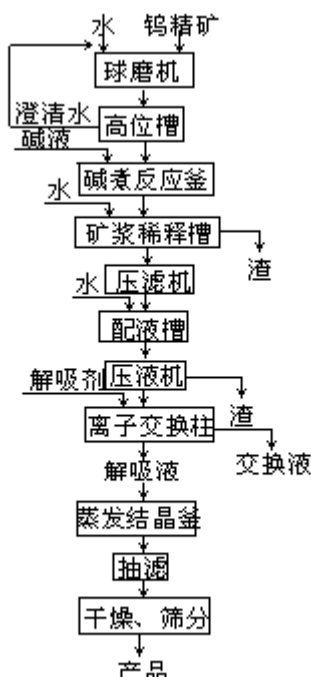
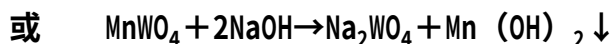


图 4-23 离子交换法产生仲钨酸铵工艺流程示意图

碱煮4到6小时。此时矿浆中的钨酸根(WO_4^-)即可转化成为可溶性的钨酸钠(Na_2WO_4)。其反应式为:

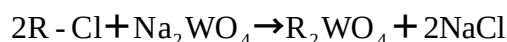


(3)压滤工序

先将已经碱煮反应后的悬浮液放入稀释槽,加入适量水进行第一次稀释,用砂浆泵打至板框压滤机,清除绝大部分的滤渣,得到仍然较浓的钨酸钠溶液(以 WO_3 计100克/升以上,甚至高达140~180克/升)。然后将此溶液送至配液槽,加水进行第二次稀释,控制溶液浓度正好满足离子交换工艺的要求(即以 WO_3 计15~30克/升),用泵打至压滤机进行第二次压滤。从而可制得清晰透明的,符合工艺要求的钨酸钠稀溶液。

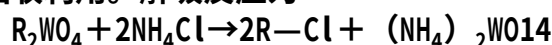
(4)离子交换工序

将制得的合格的钨酸钠稀溶液，用泵打至离子交换柱，中间设置流量计，控制一定的流速，使溶液中的 WO_4^- 能被树脂很好的交换吸附，待离子交换柱下流出的溶液达到吸附穿透点后（即溶液中含 WO_4^- 的浓度以 WO_3 计0.1~0.3 克/升），立即停止泵的输送。以上过程收集到的柱下流出液，主要是NaCl 及其它杂质离子，可能通过处理达环保要求后排放掉。这里的离子交换过程，称为离子交换树脂的吸附过程。吸附反应为：



这种吸附了 WO_4^- ，且达到穿透点的离子交换树脂，称为负载树脂。这时的树脂床中还残留有钨酸钠的稀溶液，为了保证产品的纯度，需要先用清水将残留液彻底置换出来，然后再用去离子水进一步清洗交换柱，为解吸创造好的条件。

用泵将配制好的解吸剂（主要氯化铵，少量氢氧化铵的水溶液）打至清洗干净的离子交换柱进行解吸（同时也是再生），控制好解吸剂通过交换柱的流速和解吸剂的用量。同时分部收集解吸液，解吸初期收集的解吸液比重小于 1.1 的为前稀液；解吸中间收集的解吸液比重控制在 1.1~1.28 为产品液；解吸后期收集的解吸液比重小于 1.12 为后稀液。产品液送至结晶釜，前稀液和后稀液回收利用。解吸反应为：

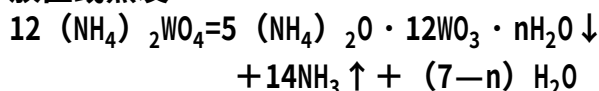


以上负载树脂的洗涤过程，以及负载树脂的解吸过程，总称为离子交换树脂的再生过程。

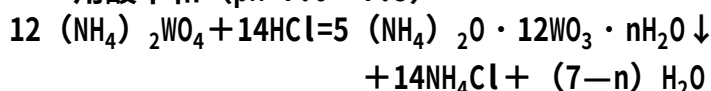
(5)结晶工序

钨酸铵溶液是不稳定体系，将其放置、蒸发或用酸中和，都可使其转变成仲钨酸铵。就其过程的实质而言，是在调整溶液中 $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ 与 WO_3 的比例，使溶解度大的钨酸铵转变成溶解度小的仲钨酸铵而结晶出来。其反应式如下

放置或蒸发



用酸中和 (pH=7.0~7.5)



从溶液中析出水合仲钨酸铵晶体，其结晶水含量及晶体形状取决于结晶时的条件（温度和时间）：

如果在温度小于 50℃的条件下自然结晶，可以得到含有 11 个结晶水（即n=11）的白色针状结晶；

如果在温度高于 50℃的条件下自然结晶，可以得到含有 5 个结晶水的片状结晶；

如果将溶液迅速喷入液氮中，则将得到粒度细而松散的含 16 个结晶水的仲钨酸铵。

本工艺采用蒸发结晶，需要注意的是，蒸发结晶率对产品的纯度关系较大。产品的纯度要求愈高，蒸发结晶率就应取得愈低，一般控制在 80~90 %之间。在具体的工业生产控制过程中，根据对产品纯度的要求，蒸发结晶结束时间，由母液的比重来控制：

制取高纯产品，控制母液比重在 1.12~1.15 范围；

化学纯产品，控制母液比重在 1.07~1.10 范围；

工业纯产品，控制母液比重在 1.07 或更低一些。

晶液用真空抽滤分离，同时用去离子水对晶体进行清洗。

(6)干燥工序

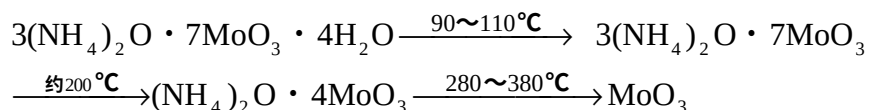
湿晶体用远红外烘干炉进行干燥，干燥温度控制在 80~104℃。烘干后的成品进行筛分，即得雪白微粒产品仲钨酸铵。

根据以上离子交换法生产仲钨酸铵的总体情况分析来看，此法可以归纳出如下一些优点：

一、工艺简单；二、设备简单，且属通用设备；三、产品质量容易控制，纯度根据需要，可以达到试剂级；四、离子交换过程在室温下即可进行，因此总能耗低，有节能作用；五、无污染，没有可能破坏生态环境的物质；六、设备投资少，生产见效快，短期即可收回投资；七、原料损失少，产品成本低，经济效益显著。因此，可以这样说，离子交换法制备仲钨酸铵，以及用以制备其它无机精细化学品是大有可为的，值得进一步深入研究，推广到更多的生产过程。

§ 4—5—2 钼酸铵

钼酸铵别名仲钼酸铵，分子式为 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，或写成 $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。为无色或微绿色至微黄色的单斜晶系柱状结晶。比重 2.50，易溶于水及酸、碱，不溶于乙醇、丙酮。在空气中稳定，它的水溶液呈弱酸性，在 20℃和 80~90℃水溶液中的溶解度分别等于 300 和 500 克/升。在加热时会分解，在 90~110℃下，会脱去四个水分子；在生成 MoO_3 之前的产品是四钼酸铵，其反应如下：



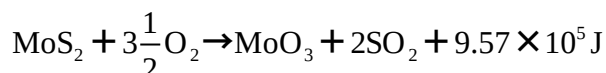
钼酸铵是最常见的钼的化合物的商品和生产纯三氧化钼的半成品。钼酸铵既是钼肥又含有氨，是高浓度复合肥料。据测定，假如土壤中含有微量的钼就可以刺激植物生长，尤其对豆科植物的作用更为显著。钼酸铵还用于试剂、陶瓷器的颜料、色淀、织物防火（起协同与消烟作用）、高分子化合物的催化剂等。高纯钼酸铵还开拓了在电子工业中的重要应用。

钼酸铵的生产方法有氨浸法和碱浸法两种，以下仅介绍氨浸法。

(1)氧化焙烧

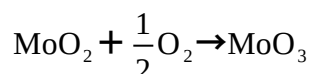
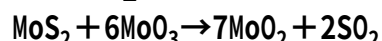
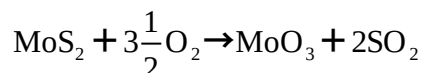
辉钼矿精矿是生产各种钼的化合物的原料，无论将辉钼矿精矿加工成哪种产品，在工业生产中辉钼矿精矿都是从氧化焙烧开始。氧化焙烧后，得到含一系列杂质的三氧化钼的焙烧矿。此焙烧矿用碱液浸取，则称碱浸法；用氨液浸取，则称氨浸法。

氧化焙烧是将辉钼矿精矿物在高于 500℃的空气中剧烈氧化，并按放热的化学反应生成三氧化钼：



该反应实际上是不可逆的，不论气相中氧的浓度多么少，反应都将进行下去。研究表明，400℃时生成的氧化膜是致密的，因此氧化速度是由气体通过该氧化膜的扩散速度所决定；在 550~600℃时氧化膜是多孔的（疏松的），因此这时的氧化膜不会阻碍反应进行；600℃时矿物的氧化速度大约为 0.009 毫米/分钟。由于反应的热效应很大，所以反应过程中生成的热量完全可以满足焙烧所需热量。

焙烧过程中，由于物料之间的反应，实际反应是如下几步：

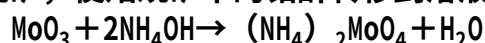


由于二氧化钼在氨水中不溶解，焙烧过程中必须确保使 MoO_2 全部氧化成 MoO_3 。特别要防止炉料粘结，故焙烧温度不应超过 600℃。

焙烧过程中还有其它硫化物杂质的氧化以及 MoO_3 与杂质氧化物、碳酸盐、硫酸盐的相互作用，这里均省略了。

(2)氨液浸出

用氨液浸出焙烧矿，使焙烧矿中的钼酐转移到溶液中：



一般用 8~10%的氨液在常温或加热到 50~60℃，并在固体：液体=1：（3~4）的条件下浸出钼焙烧矿。氨的用量为理论计算值的 120~140%，这里考虑了为防止生成聚钼酸盐和氨在最终的溶液中必须保持一定的剩余浓度（25~30 克/升）。

根据焙烧矿的不同成分，钼在溶液中的浸出率在 80~95%之间，出渣量（浸出渣与焙烧矿重量之比）在 10~25%左右，而钼在浸出渣中的含量在 5~25%之间。因此需要从浸出渣中继续回收钼。

(3)浸出液的净化

溶液中含有铜、铁离子杂质，有时还含有镍、锌、碱金属离子以及硫酸盐离子杂质。为了从氨液中除去铜和铁，可用硫化铵将它们从溶液中沉淀出

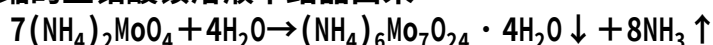
来，如：



在操作过程中，必须小心控制硫化铵的加入量，需一点一点地加入，每次加过之后，需从溶液中取样检验沉淀是否完全。如发现溶液中有剩余的硫化铵，需取一些新鲜的浸出氨液加进去将它冲销。否则，溶液中多余的硫化铵将生成钼的磺酸盐 $[(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + x\text{NH}_4\text{HS} \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot x\text{Sx} + x\text{NH}_4\text{OH}]$ 而沾污产品。

(4)从氨液中析出钼酸铵

可以采用蒸浓的方法，由于蒸发过程中从溶液里除去了部分氨，所以钼酸铵就从浓缩的正钼酸铵溶液中结晶出来：

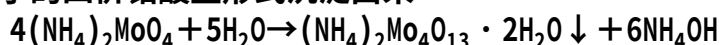


蒸发过程中需要保持一些多余的自由氨（4~6 克/升）和不停地搅拌溶液以防止局部过热。蒸发通常分两段进行，预先将溶液浓缩到密度 1.20~1.23 克/厘米³，并将它静置；然后进行过滤，以便从溶液中除去为数不多的硫化铜、硫化铁和氢氧化铁杂质。接着进行正式浓缩，使溶液密度达到 1.38~1.4 克/厘米³；最后过滤热溶液并收集在结晶器中。

在溶液冷却过程中析出钼酸铵细晶沉淀，用离心法分离出来并直接在离心机上用蒸馏水清洗之。剩下的母液再进行浓缩，再从当中结晶出钼酸铵，这样依次连续地进行若干次重复操作。第一次结晶时，大约有 50~60% 的钼酸铵沉淀出来。头两批结晶出的钼酸铵是较纯的产品。为了保证纯度，富集了杂质的母液，应返回到净化工序或蒸干并煅烧后送回氨液浸出工序重新进行处理。

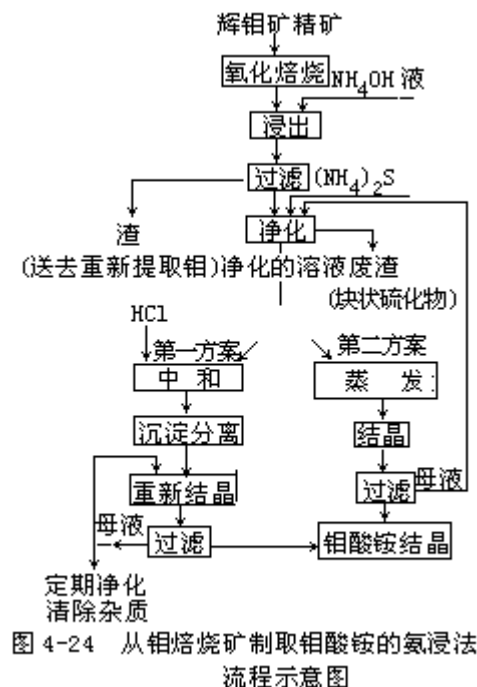
以上蒸浓析出钼酸铵的方法叫做蒸浓法。该方法的缺点是需要依次进行若干次蒸发和结晶，持续时间较长；第二次以后的各批结晶中含杂质较高，一般达不到质量指标，需要进行重复结晶。以下简介中和法，可以克服这些缺点。

中和法是用盐酸中和加热到 55~65℃ 的钼酸铵溶液，溶液浓度要求含 MoO_3 280~300 克/升，中和到 pH=2~3，并猛烈搅拌，可将 96~97% 的钼以含两个水分子的四价钼酸盐形式沉淀出来：



析出的结晶沉淀物必须马上过滤，以免变成无水四价盐细晶，造成很难过滤。

四价钼酸盐沉淀物的纯度很高，但却含有数量较多的氯离子（0.2~0.4 %），这些氯离子无法用水洗掉。为清除氯离子，该钼酸盐沉淀需要重新进行结晶。为此，可在 70~80℃ 将



该钼酸盐溶解在含 3~5%氨的溶液中，直到饱和为止。待溶液冷却到 15~20℃之后，会有 50~60%的钼以钼酸铵的结晶形式从溶液中沉淀出来。母液大约可重复使用十次左右。而杂质在母液中逐渐积累，当杂质富集到一定程度之后，再送去进行净化处理。用此法得到的钼酸铵纯度比前法更纯。

以上方法的流程见图 4—24。

§ 4—5—3 二硫化钨

随着科学技术事业的发展，润滑材料也由过去习惯使用的各种润滑油、润滑脂发展到固体润滑材料，而且气体润滑也引起了人们的重视。应用得最早而又广泛的固体润滑材料是石墨和被称为“润滑之王”的二硫化钼。它们在解决某些高温、低温、高负荷、真空等苛刻条件下的润滑问题方面，起到了经典的润滑油和润滑脂所望尘莫及的作用。实践证明了，一种好的润滑材料的使用，可以更多的节省机修时间，减轻劳动，减少能源消耗，减少破坏性作业。人们对大量固体润滑材料的研究，证明了二硫化钨也是一种性能良好的固体无机润滑材料。鉴于我国的钨矿资源世界第一，显然发展固体润滑材料——二硫化钨是有特殊意义的

1. 物理化学性质

二硫化钨的分子式通常写作 WS_2 ，已经发现组成在 $WS_{1.862} \sim WS_{2.30}$ 之间的样品是均质的。二硫化钨是灰色的、柔软而光滑的固体粉末，其外观与石墨、二硫化钼相似。二硫化钨具有二硫化钼型的六方晶系层状结晶结构，比重

7.4~7.5，莫氏硬度 1.0~1.5，摩擦系数 0.01~0.15，抗压强度高达 2060MPa，具有半导体的导电性。

二硫化钨在空气中的热稳定性比二硫化钼好。二硫化钼约 350°C 开始热分解，而二硫化钨约 460°C 才开始热分解，1200~1300°C 离解，2000°C 完全分解成 S 和 W。二硫化钨的二硫化钨约 460°C 才开始热分解，化学稳定性总体上也好于二硫化钼。二硫化钨既不溶于冷水、沸水，也不溶于醇类、醚类、润滑油和润滑脂等有机物。稀酸和稀碱对它的侵蚀也很小，只有王水、浓硝酸、浓硫酸等氧化性较强的物质和热碱液对它有较大的侵蚀作用。唯一在碱液中，二硫化钨不如二硫化钼耐蚀。

二硫化钨具有在各种表面上生成粘着、松软、连续薄膜的能力，并在高温，高负荷及高真空条件下显示出极好的润滑性能。2. 用途

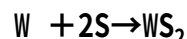
二硫化钨是一种新型固体润滑剂，它的应用可以有多种类型，可以干粉、悬浮液、涂膜或气溶胶形式使用。产品有各种含 WS_2 的粉剂、水剂、油剂、油膏、锂基润滑脂等。二硫化钨粉、剂是调制各种含二硫化钨润滑材料的基础物质，也可以直接占在摩擦表面上使用；把二硫化钨粉剂作为极压添加剂加到润滑脂中，能扩大脂的应用范围；把二硫化钨粉剂和防蚀剂、悬浮剂等材料与机械油混合调制成油脂，可用于金属切削、钻孔以及冲压等机械加工过程中，起到提高加工件光洁度、延长刀具和模具寿命的作用；此外，还可以配制成二硫化钨固体润滑膜和固体润滑件，满足了某些生产上和技术上的特殊需要。可以说，二硫化钨具有取代二硫化钼或者与二硫化钼并驾齐驱共同发展的趋势。

3. 制法

国内虽然在这方面工作做的不多，但国外的资料报导不少。下面介绍几种制备二硫化钨的方法。

(1) 元素合成法

此方法是基于金属钨粉和硫磺（或者硫蒸汽）直接反应的原理。反应式为：



各资料推荐的制备条件也不尽相同：例如，有资料介绍把一定重量比的金属钨粉和硫磺粉的混合物放在石英管中，在氮气里于 800~900°C 反应 24 小时，得到二硫化钨。也有资料介绍把金属钨粉和硫磺粉的混合物先在 110~250°C 反应，然后再在 550~650°C 反应，最后用蒸发的方法除去所得到的片状晶体结构的二硫化钨粉末中的游离硫，就得到纯度 99.9%，粒度 0.1~2 微米的二硫化钨粉末。

(2) 由三氧化钨制备二硫化钨

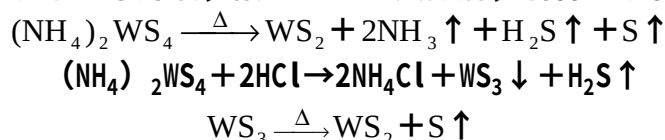
由于高纯度的三氧化钨容易得到，所以由它制备二硫化钨的方法是令人感兴趣的。一种方法是把三氧化钨、硫磺和碳酸钾的混合物在隔绝空气的情况下，加热到 900°C 进行熔融反应，反应后的产物经过冷却、粉碎、水洗就

得到二硫化钨。但是，用这种方法制得的产品中常常含有少量的三硫化钨或钨的氧化物。

另一种方法是把三氧化钨放在流动的硫化氢中，在 900~1200℃反应 4 小时，制得二硫化钨。或者将三氧化钨、硫磺和炭黑的混合物，在 900~1400℃温度下反应 6~10 小时，然后再添加硫磺继续高温处理，则可以得到较好的二硫化钨，产品纯度 98%以上，且成本不高。

(3) 由硫代钨酸铵制备二硫化钨

以硫代钨酸铵制备二硫化钨可以采用催化方法，使四硫代钨酸铵[(NH₄)₂WS₄]的晶体在 430~450℃下，以流动的氢气还原而得到二硫化钨。亦可直接对其在隔绝空气的情况下加热分解。还可以用盐酸对其溶液进行酸化而得到三硫化钨，洗净、干燥后，隔绝空气加热分解，制得二硫化钨：



除了上述方法外，氯化钨与硫化氢反应；或者三氧化钨等混合物的熔融电解，也能制得二硫化钨。应该根据具体条件选择适宜的方法，同时注意控制好适宜的条件。一般说来，采用适当的生产方法，二硫化钨的成本不会高于人工合成二硫化钨的成本。

§ 4—5—4 钼酸锌

钼酸锌或碱式钼酸锌为主要成分的防锈颜料是 70 年代出现的白色无毒颜料，因此被称为是新一代无公害防锈颜料，很有发展前途。但在国外由于钼的资源及价格问题，使替代锌铬黄的工作受到一定的限制。我国是钼资源最丰富的国家，所以发展白色钼酸盐颜料以替代有毒的防锈颜料具有十分优越的条件。

1. 性质及应用

钼酸锌(ZnMoO₄)外表为白色粉末，纯品虽然也可以作为防锈颜料用，但由于水溶解度高(可以通过处理改善)，更重要的是价格太高，难以推广应用。因此，一般以钼酸锌或碱式钼酸锌(ZnO·ZnMoO₄)为主，加入一些碳酸钙，或沉淀硫酸钡、滑石粉、二氧化硅，制成复合型的防锈颜料称为白色钼酸盐颜料，其中主成分除钼酸锌外，可能还含有钼酸钙或钼酸锶。这类颜料由于能释放钼酸离子，称为白色钼酸盐颜料，其中主成分除钼酸锌外，所以能吸附在钢铁表面同亚铁离子形成复合的化合物。由于大气中的氧的作用，使亚铁离子转变为高铁离子，这类复合的化合物是不溶性的，从而形成保护膜阻止钢铁进一步被锈蚀。

市场上以碱式钼酸锌和以碱式钼酸锌、钼酸钙(CaMoO₄)为主要成分白色钼酸盐防锈颜料一般均含有 75%的填料。这二种颜料均能用于底漆、面漆，以及底面结合的漆。它的毒性很小，使用安全，所制成的底漆可以呈白

色，使对白色面漆的遮盖力要求可以降低，从而节约制造面漆所用的钛白粉的消耗量。此外，它本身也有一些遮盖力，可以替代部分遮盖力强的白色颜料。它的价格也较适中，用来替代含铅、含铬的防锈颜料，不会影响制漆成本，因此被广泛地应用于各种底漆及面漆中，其中还包括水性漆。有时，还同磷酸盐防锈颜料配合使用，如钼酸离子同磷酸离子的比例以 7：3 配合，可得到较好的防锈效果。

2.生产方法

钼酸盐白色防锈颜料的生有干法生产，也有湿法生产，现简介湿法生产。

钼酸锌颜料的生生产工艺流程图见图 4—25 所示。氧化锌和三氧化钼先加入反应釜，再加入水，总水量为颜料总重量的 3.3 倍。开动搅拌器进行打浆，同时将温度升到 70℃。再加入碳酸钙（或滑石粉），加完后搅拌 1 小时左右。用压滤机进行过滤，所得滤饼送入干燥设备在 110℃下烘干。干料适当破碎后，再送入煅烧炉在 550℃下煅烧约 8 小时。煅烧后的物料冷却后再进行粉碎，粉碎后进行过筛，过筛后的合格产品进行包装。

所用原材料的颗粒越细越好，一般要求在 0.2~10 μm 之间。金属离子和钼酸离子的比例以 1：1 至 2：1 为度，典型的配比如表 4—11 所示。打浆时加热至 70℃是为了使氧化锌水浆充分发胀，使用三氧化钼容易均匀混和，并在煅烧时容易反应：

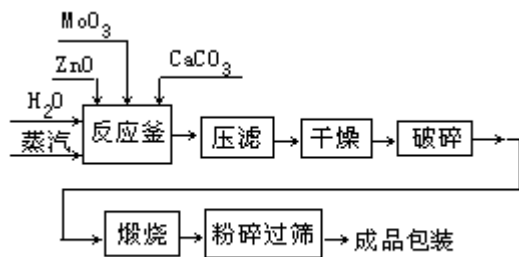
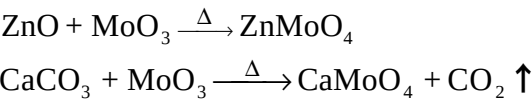


图 4 — 25 钼酸锌颜料生产工艺流程图示意图

表 4 — 11 钼酸锌生产的典型配比

配方编号	摩尔比	ZnO	MoO ₃	碳酸钙或滑石粉
1	1：1	36.1	63.9	400
2	2：1	53.1	46.9	400

煅烧温度 550℃8 小时是为了使反应进行完全，并且在此温度下碳酸钙

还是相当稳定的，过高的温度碳酸钙就可能分解而使颜料的碱度骤升，并且炉料烧结后不容易粉碎，影响颜料的质量。

第六节 硅酸锂及其它锂化合物

锂是世界上重量最轻的贵金属，在地球上分布极广。在很多岩石、土壤、盐水、海水和动植物机体中都发现有锂的存在。据统计有 145 种以上矿物中含有锂，主要存在于花岗岩、玄武岩、堆积岩和页岩中，但是其中锂的含量绝大多数却微不足道，仅有 27 种矿石含氧化锂量超过 2%。在自然界中，锂仅以化合物的形式存在，未发现有自然锂。这种珍贵的银灰色金属锂具有独特的物化性能，远非其它任何金属可比拟。

早期，锂主要应用在医药方面。随着对锂各种性能的进一步研究，应用范围就越来越广了，如制铝工业、空调工业、陶瓷工业、冶金工业、化学工业、原子能工业等。锂几乎易与所有的金属熔合，且具有各种难得的性能：如锂铍合金不仅超轻（比重 1~1.5），且硬而耐蚀；镁锂合金质轻、耐蚀、机械性能好；锂铅合金难熔、质硬；铜中加入少量锂（0.012%），不仅机械性能好，且不降低导电率；锂作为添加剂对铅、镁、镍、镍铬合金、铸铁、碳钢的机械性能、铸造性能和耐腐蚀性能都有很好的影响。锂在有色金属合金和黑色金属合金的冶炼中，是不可代替的脱氧剂、脱硫剂和除气剂。锂可以用来清除惰性气体——氦和氩中的痕量氮。用锂片做阴极锂电池，能源密度相当于锰、水银电池的 10 倍。氢化锂还用作轻便的氢源（ $2.8\text{m}^3/\text{kg}$ ）。氯化锂和溴化锂很容易吸收碳酸、氨、有机胺、烟、水分，因此可用其净化和调节空气。氯化锂还用作轻合金助熔剂、焊条、焊药、医药品、除湿剂、盐浴添加剂等。溴化锂还用作吸收式冷冻机的冷媒，供地铁、医院、车站、大型建筑、体育馆、剧院等大型冷房装置使用，与公共建筑等发展直接有关。氢氧化锂主要用作润滑油、电池电解液、触媒、二氧化碳吸收剂等。锂系润滑油占领的是高级市场，主要用作汽车、精密机械、飞机等，目的在于防止因温度升高而引起的粘度变化。铌酸锂箔制成的表面弹性波滤波器是彩电的重要元件，不仅可使滤波器的组成部

表 4—12 锂化合物的主要用途

NO	名称	分子式	
1	醋酸锂	$\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot \text{H}_2\text{O}$	有机合成, 催化剂, 制药
2	硼酸锂	$\text{LiBO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	有机合成, 玻璃、搪瓷
3	溴化锂	LiBr	冷却剂, 中子吸收剂, 催化剂, 镇静剂
4	碳酸锂	Li_2CO_3	铝电解槽填充剂, 玻璃、珐琅、制药
5	氯化锂	LiCl	镍熔接剂, 合成纤维, 干电池, 空调
6	甲酸锂	$\text{HCOOLi} \cdot \text{H}_2\text{O}$	醇酸树脂催化剂
7	氟化锂	LiF	铝电解槽填充剂, 镍熔接剂, 还原剂
8	氢氧化锂	LiOH	润滑剂, CO_2 吸收剂, 碱蓄电池
9	次氯酸锂	LiOCl	漂白剂, 杀菌灭藻剂
10	硝酸锂	LiNO_3	载热体, 照明及烟火发色剂
11	过氯酸锂	LiClO_4	火箭燃料用氧化剂, 生产纯氧原料
12	过氧化锂	Li_2O_2	空气再生剂
13	硅酸锂	Li_2SiO_3	镀锌、玻璃、陶瓷
14	硫酸锂	Li_2SO_4	强化玻璃
15	正丁基锂	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$	合成橡胶, 制药, 有机合成催化剂

件大幅度减少, 而且稳定性显著提高。钽酸锂制成的固体波谐振元件, 用于磁带录像方面等。有关锂化合物的主要用途可见表 4—12。

特别值得提出的是, 锂及其化合物是核能源的极其重要的材料。在核聚变反应堆中要求有一定数量的锂和锂的化合物(如 LiAlO_2 、 LiBeF_3 等)作为载热体、冷却剂、氘的增殖剂、中子吸收剂和反应堆材料中极其重要的物质。

我国蕴藏着极其丰富的锂资源, 而我国在合理开发和综合利用锂资源方面比较落后, 因此可以作为精细化学品而认真组织开发。

§ 4—6—1 碳酸锂

碳酸锂不仅是金属锂、氢氧化锂、氯化锂、溴化锂和高纯碳酸锂等的原料, 而且其本身还用作电视显象管、陶瓷、高级珐琅制品、耐热玻璃的添加剂。用途广泛。正由于碳酸锂是锂化合物的基础材料, 所以先介绍碳酸锂。

1. 碳酸锂的物理化学性质

碳酸锂是棱柱形的无色单斜晶体或白色粉末, 比重为 2.11 (0°C) ; 从水溶液中析出时不含结晶水; 在 618°C 时熔融; 进一步加热时发生分解: $\text{Li}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{Li}_2\text{O}$; 由于锂离子具有强烈的极化作用, 因此碳酸锂的热稳定性较其余碱金属碳酸盐的热稳定性要差一些; 碳酸锂的溶解度比其余碱金属的碳酸盐较小, 且溶解度随着温度的升高而降低:

温度	$^\circ\text{C}$	0	10	20	50	75	100
Li_2CO_3 溶解度, %		1.539	1.406	1.329	1.181	0.866	0.728

当煮沸碳酸锂的水溶液时，会发生水解；当有碱金属盐类（除碳酸盐外）和铵盐存在时，由于复盐和络盐的形成而使 Li_2CO_3 的溶解度增大。由于碳酸锂与碳酸钾和碳酸钠不生成复盐和络盐，因此在有碳酸钾和碳酸钠存在时，碳酸锂的溶解度要降低。所以在工业上采用碳酸钾和碳酸钠来沉淀碳酸锂。

2. 用途

碳酸锂是金属锂和各种锂化合物的原料。主要用于制备各种锂化学品及炼铝工业；也用于电视机显像管添加剂、耐热玻璃、多孔玻璃及镇静剂等。在陶瓷和玻璃工业中，加入少量的碳酸锂，产品具有透明度高、耐磨性好、膨胀系数小、光滑度优。高纯碳酸锂是磁性材料、光学仪器、电介质等电子工业的必需品。例如高纯碳酸锂和五氧化铌为主要基础材料合成的铌酸锂，用于彩色电视机的表面弹性波滤波器，可以很好地使音响和图象电波分离，结构部件大幅度减少，温度变化稳定，不用微调等特点；由高纯碳酸锂和五氧化钽为主要基础材料合成的钽酸锂，用作热电型检测元件材料和固体波谐振元件，具有很多特殊用途。

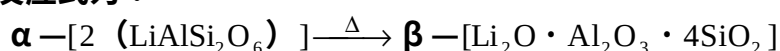
3. 生产方法

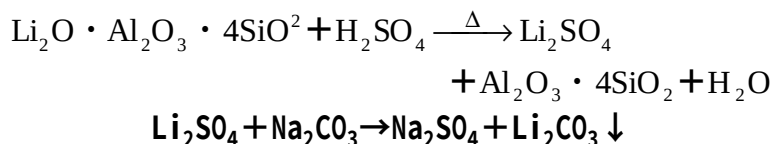
碳酸锂的生产与原料来源有关。目前用于提取锂盐的原料有两类：一类是固体矿物，如锂辉石，即 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ，含 Li_2O 最高可达 8%；锂云母，即 $\text{KLi}_2\text{Al}(\text{F}, \text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{11})$ ，含 Li_2O 在 5% 左右；磷铝锂石，即 $\text{LiAl}(\text{F}, \text{OH})\text{PO}_4$ ，含 Li_2O 可达 10% 左右，是含锂最富的矿物。另一类是液体矿物，如盐湖卤水、矿泉及井卤中，其含量一般都比较少，高者也仅以千分之几计。

针对不同的原料可以采用不同的方法。对于液体原料，可以选用磷酸盐沉淀——离子交换法或溶剂萃取法等适宜的方法。对于固体原料，可以选用硫酸盐焙烧法、氯化物焙烧处理法以及硫酸分解法等。以下仅介绍以锂辉石为原料，用硫酸分解法制碳酸锂的方法。

该法是将天然锂辉石经选矿富集后（含氧化锂 3~5%）的精矿送入回转炉中，在温度 960~1100℃ 之下进行焙烧，使矿石中的 α —锂辉石大约有 99~100% 的变为 β —锂辉石。待温度降低至 95~120℃ 时，进行粉碎、过筛，加过量 35~40% 的浓硫酸混合，并送入转炉中进行硫酸化烧结。再用水浸取其硫酸烧结块料，制成水溶性硫酸锂。其浸取液用碳酸钙中和过量硫酸至 $\text{pH} = 6.0 \sim 6.5$ ，经过滤后，滤液用石灰乳除 Mg^{2+} ，用碳酸钠除 Ca^{2+} 。过滤后，在滤液中加入少量硫酸及过氧化氢，中和至铁、铝生成氢氧化物沉淀，同时用炭黑脱色，并浓缩料液后进行过滤，制成饱和硫酸锂溶液。进而加入饱和碳酸钠溶液，若在 90℃ 下，则碳酸锂沉淀进行得最为完全。过滤分离后，得到产品纯度为 80% 以上的碳酸锂。重复热水洗涤以后，可得到含有 96~97% 碳酸锂产品，最后干燥包装。

主要反应式为：





工艺流程见图 4—26。

几种生产方法的实践表明，该法在正确使用的前提下，其效率比所有其它方法都高，且是用于 Li_2O 含量不低于 1.0% 的矿石的最好方法。除此之外，还有如下优点：

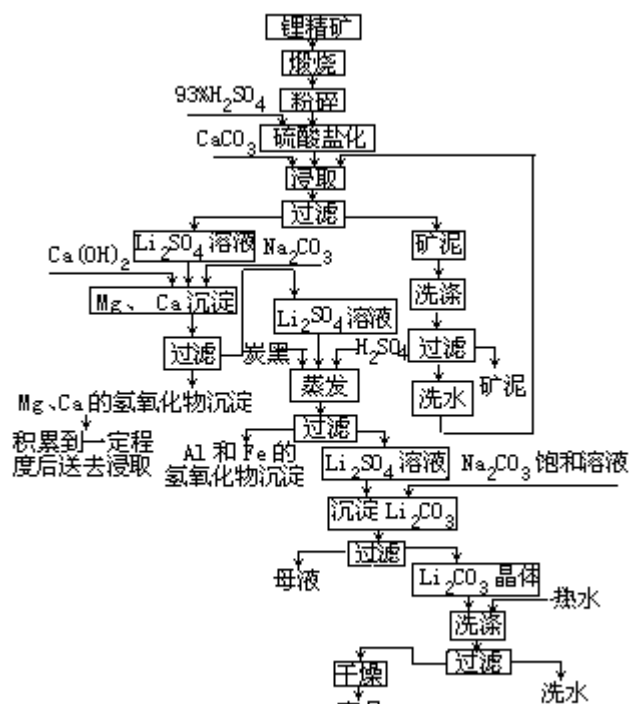


图 4-26 硫酸分解法制备碳酸锂工艺流程示意图

(1)不需要将矿石与固体物料混合，与硫酸混合是非常容易的一个过程；

(2)不需要过分的细磨矿石，因为 β —锂辉石具有多孔结构，即使是大块的矿石也能顺利地吸收硫酸；

(3)流程的主要工序所需加热的时间很短，1100℃时 α —锂辉石向 β —锂辉石的转变，实际上是瞬时的，在 250℃下使粉料硫酸盐化所需的时间不超过 10 分钟；

(4)与硫酸一起加热后，在浸取之前不需要进行研磨；

(5)水浸取进行得很快，也可以用适当浓度的硫酸锂溶液进行浸取。

我国某厂在长期生产的基础上，认为上述工艺存在的主要缺点有：用水浸取硫酸烧结块料时，锂盐的提取率低；采用碳酸钠除 Ca^{2+} 过程中， Li^+ 损

耗率较大；产品质量不稳定，尤其是 SO_4^{2-} 指标易造成不合格的现象。为此，建议对原工艺实施四个方面的改进：

(1) 建议在保证 β —锂辉石矿粉细度及强化搅拌效果的前提下，将原工艺中“用洗渣水浸取硫酸烧结块”改为“用稀硫酸直接浸取矿粉”。即在浸取器中，用 22° Be 稀硫酸'（此酸系由 98% 硫酸与经浸取处理后的矿泥的洗涤水配制而成）进行浸取。浸取用压缩空气进行充分的搅拌，采取四效逆流浸取程序进行，每效浸取的固液比应维持为 1：3，浸取温度为 90℃，浸取时间为六小时。浸取后的矿泥用水逆流洗涤三轮，洗水返回配酸器中稀释浓硫酸之用。经洗涤处理后的矿泥要求含 Li_2O 不超过 0.10~0.15%。含 Li_2SO_4 的浸取液在中和器中，在压缩空气搅拌下，徐徐加入碳酸钙粉末中和过量的硫酸，中和操作的终点是 $\text{pH}=6.0\sim 6.5$ 。然后将料液送入过滤机过滤之。洗涤滤饼的水，返回配酸器。滤液送至除杂工序处理。

(2) 在除杂工序，建议把“用石灰乳除 Mg^{2+} ，继用碳酸钠除 Ca^{2+} ”改进为“先用草酸钠除 Ca^{2+} ，继用氢氧化钠除 Mg^{2+} ”。这样，既有效地减少了锂盐的损失，又为提高成品及副产物（硫酸钠）的纯度创造了条件。具体的操作是将浸取后的滤液先加入适量草酸钠溶液除去 Ca^{2+} ，再用 30% 的液碱处理溶液至 pH 为 12，使 Mg^{2+} 生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀。进行过滤，滤液中含有 Fe^{2+} 和 Al^{3+} ，因此送入浓缩器中加热时，同时加入少量硫酸，中和至 $\text{pH}=6.7\sim 7.0$ ，并加入少量双氧水使 Fe^{2+} 完全氧化成 Fe^{3+} ，这样就可使上述杂质离子生成氢氧化物沉淀。为使料液脱色，还应往溶液中加入少量粉状活性炭。浓缩操作的终点为溶液中含 Li_2SO_4 200 克/升时为止。料液经过滤机过滤后，澄清的滤液送沉淀工序。

(3) 建议运用“反向投斜”方式沉淀 Li^{2+} 。即把净化合格的 Li_2SO_4 溶液加入到 Na_2CO_3 溶液中。这样做，能有效地减轻新生成的 Li_2CO_3 沉淀对料液体系中存在的 SO_4^{2-} 的包裹、吸附效应，有利于成品 SO_4^{2-} 指标的保证。具体做法是，先将纯碱配制饱和溶液（15℃ 时，约 20° Be'），经澄清后，将上层清液精细过滤之。过滤好的碱液送入反应罐中，加热至 90℃，在搅拌下以细流状慢慢地加入净化合格的 Li_2SO_4 溶液，立即会生成白色的 Li_2CO_3 沉淀。在此操作过程中，应随时检查罐内料液的 pH 值（用广泛 pH 试纸测定），发现其 pH 值由 12 开始下降时，应减慢加入 Li_2SO_3 的速度，以免锂盐过量，造成碳酸锂沉淀吸附、包裹 SO_4^{2-} 。沉淀作用的终点控制是 $\text{pH}=9$ 。当沉淀终点 $\text{pH}<9$ 时，成品中 SO_4^{2-} 指标会有上升趋势；当其 $\text{pH}>10$ 时，纯碱耗用量增大，将影响生产成本。因此，沉淀作用终点的 pH 值必须加以精细控制。并且还要在沉淀作用达到终点后，继续保温搅拌一段时间，复查其 pH 值确实无变化后，才将料浆送去分离。

(4) 在保证 Li^+ 沉淀完全的前提下，建议所分离的母液不再循环使用，而用于回收硫酸钠。因此，母液需补加少量硫酸调正 pH 值为中性，而后用于

回收硫酸钠。为了减少锂盐的洗涤溶失，应往离心机内侧加热水进行洗涤，洗涤回水返至浸取工序稀释浓硫酸之用。

§ 4—6—2 硅酸锂

硅酸锂是金属锂与硅酸反应时生成的一系列化合物。已知的硅酸锂有以下几种：

一硅酸锂：

Li_8SiO_6 或者 $4\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ；

Li_4SiO_4 或者 $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ （正硅酸盐）；

Li_2SiO_3 或者 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ （偏硅酸盐）。

二硅酸锂：

$\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 或者 $3\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ；

$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 或者 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 。

五硅酸锂：

$\text{Li}_2\text{Si}_5\text{O}_{11}$ 或者 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{SiO}_2$ 。

这里专门介绍多硅酸锂。因为多硅酸锂的水溶液相对应于钠水玻璃，所以也叫锂水玻璃，简称硅酸锂。由于它具有一些特殊的性质，所以近二、三十年来越来越受到各国的重视。美国是最早研究硅酸锂制造的国家，生产技术几乎为其垄断。到了 80 年代，日本对硅酸锂的研究不论是质量，还是应用范围都有超美之势。我国在这方面的研究才刚刚起步。

1. 硅酸锂水溶液的性质

硅酸锂水溶液为无色透明或呈微乳白色的液体，无臭、无毒、不燃、呈碱性（ $\text{pH}=11\sim 12$ ）。硅酸锂水溶液和硅酸钠一样，加入酸性物质后容易胶凝。但由于锂离子半径比钠、钾离子半径小得多，因而硅酸锂水溶液还具有一些独特的性能：硅酸锂水溶液的性能与二氧化硅胶粒大小密切相关，如 SiO_2 粒子为 $1\text{m}\mu$ 左右，则产品清晰透明、粘度低、贮存和使用性能（耐水性、耐火性、耐候性等）均十分优异；而当 SiO_2 粒子约 $3\text{m}\mu$ 时，溶液呈微胶体状，粘度高，存放稳定性差，使用性能差。硅酸锂水溶液允许模数高达 8， SiO_2 含量 20%，仍然粘度低，稳定性好。硅酸锂水溶液具有自干性，且能生成不溶于水的干膜，耐干湿交替性极好。硅酸锂水溶液在受热时析出沉淀，但如沉淀不过热、不脱水，则在冷却后还能重新溶解。硅酸锂水溶液有和具有亲水表面的玻璃、钢铁、铝及纤维等的表面反应成膜的特性， 60°C 以上即可进行，温度愈高，反应愈快。由于制法不同，硅酸锂水溶液中的 SiO_2 可呈结晶态或胶态，而通常稳定胶体 SiO_2 溶液中很少或没有结晶态 SiO_2 ；而作为涂料使用时，采用 SiO_2 呈结晶态的硅酸盐制成的涂膜其性能却显著优于胶态硅酸盐制成的涂膜。值得注意的是硅酸锂水溶液在光洁表面上（金属、玻璃等）形成的干膜不连续、附着力差、起皮、掉粉。然而，硅酸锂和硅酸钠或钾混合使用，不仅能降低成本，还可改善硅酸锂的成膜反应。

2. 硅酸锂水溶液的用途

由于硅酸锂水溶液的独特性能，因而有其广泛的用途。作为涂料基料，可用水作溶剂，形成的涂膜，除具有无机涂料的耐热、不燃、耐辐射、无毒等一般性能外，还具有自干，耐热可达 1000℃，耐磨性、耐湿性、耐候性、耐干湿交替性佳，耐水性优异等特点。可用于海上工程、石油管道、船舶、桥梁以及建筑涂料和建筑材料用涂料，如浴室、厨房、卫生间、大厦、各种构件，以及水泥、混凝土、石棉瓦、铝、铁、木质材料、合成树脂、陶瓷等的涂装，尤其适宜用于潮湿环境和耐水性装饰涂料。

作为粘合剂，可使用于木材、纸张、塑料、玻璃、金属、混凝土、砖瓦、石棉，以及瓦楞纸箱、纤维板、绝缘板、电视荧光粉、汽车制动器和离合器等。

作为表面处理剂，可直接涂于金属表面，用作钢铁表面防锈液，手风琴、收音机、仪表仪器等金属元件的防蚀剂和使用于有色金属装饰品、日用品、工艺品的保光、保色；涂覆于玻璃，可形成透光性优良、反光度低的表面涂层；涂覆于镀锌铁皮，在盐水中不腐蚀；涂覆于塑料薄膜，可提高其隔湿性和阻气性等等。

3. 制法

因为碳酸锂和石英砂熔融而制成的硅酸锂玻璃，在水中不溶解。因此，常规的可溶性硅酸盐制造方法不能制得硅酸锂水溶液，必须寻求其它制造方法。

文献报导的制造方法虽然不少，但都存在一些缺点或不足之处。如采用较多的硅溶胶法，原料成本太高；硅胶法，虽可使用便宜原料，但要求高温高压设备；硅粉法；原料也不便宜，而且成品外观和反应收率都有问题；离子交换法可以用各种可溶性锂盐，但树脂床在我国投资费用较高，而且处理树脂后的废酸、废水量大，从生产成本和环境保护考虑似乎也不宜选用。在较多的方法中，目前认为较好的方法是活性硅酸——氢氧化锂法。以下介绍该法。

活性硅酸——氢氧化锂法是利用将水玻璃溶液按阳离子交换法制得的具有一定浓度的活性硅酸溶液与氢氧化锂粉末或水溶液反应而制成。可以得到具有透明性、长期贮存稳定性以及粘结力优良的硅酸锂水溶液。

(1) 原料的预制备及其要求

活性硅酸水溶液，就是使硅酸钠或硅酸钾水溶液通过阳离子交换树脂床层经离子交换后而生成。该水溶液中的二氧化硅的粒径在 5 毫微米以下，二氧化硅含量 1~7 重量份， $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (M 表示钾或钠) 摩尔比 300~2000。根据需要，如果再同阴离子交换剂接触，则可以提供制备硅酸锂水溶液的更好的原料。

这种活性硅酸水溶液，常温放置，二氧化硅的粒径要逐渐增大，使溶液增粘，以至胶化。因此，制备硅酸锂水溶液时，必须在活性硅酸生成后尚未

增粘和胶化之前，最好二氧化硅粒径还在 1~2 毫微米之间时，立即同氢氧化锂反应。如果二氧化硅粒径达到 5 毫微米以上，同氢氧化锂反应就要引起胶化，不仅需要长时间的解胶，而且不能制成透明的硅酸锂水溶液。

还须指出， SiO_2 的浓度如果不足 1%（重量），同氢氧化锂反应，显然得到的硅酸锂水溶液中的 SiO_2 的浓度不够，浓缩时将须除去大量的水；如果超过 7%，制得的活性二氧化硅水溶液即使立即同氢氧化锂反应，在反应前的瞬间，也会显著增粘或胶化，从而不能在短时间内制造出透明的硅酸锂水溶液。因此，二氧化硅的浓度最好在 2~5%（重量）之间。

氢氧化锂使用粉末状、粒状、块状或水溶液均可，但最好是粉末状或水溶液状氢氧化锂。也可以使用以乙醇、乙二醇、丙酮、胺、季胺的氢氧化物等置换部分水溶液而得到的氢氧化锂溶液。（2）制备及其操作条件

将上述制得的活性硅酸水溶液和氢氧化锂粉末（或水溶液）按一定的配比，在 0~80℃（接近常温即可）且搅拌下混合反应 10 分钟~2 小时，即可得到透明而稳定的硅酸锂水溶液。其中原料配比是：活性硅酸水溶液和氢氧化锂粉末（或水溶液）最好是按 $\text{SiO}_2 : \text{Li}_2\text{O}$ 的摩尔比为 2.5~10 之间。摩尔比低于 2.2，反应时易生成化学组成为 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 或 $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 的白色沉淀，不能保持水溶液稳定地进行反应；摩尔比大于 10，反应得到的硅酸锂水溶液在高温下的长期稳定性低，实际使用效果不好。

两种原料的混合方法，采用在搅拌下于活性硅酸水溶液中添加氢氧化锂；或于氢氧化锂中添加活性硅酸水溶液，或将两者同时加入的方法均可。

然后，将制得的稀硅酸锂水溶液，在常压或减压下于 25~90℃蒸发浓缩，即可得到 SiO_2 含量 35%（重量）以下（通常 10~25%）具有实用浓度的硅酸锂水溶液。这样的产品，分散于其中的二氧化硅粒子微细，不仅具有真溶液的性质，而且长期贮存稳定性好。

另据文献报导，我国化工部天津化工研究院硅酸锂试制组，在全面分析比较了国外发表的各种方法后，经反复试验，研究出一条独特的制造工艺路线，即常温常压反应法，其优点能利用廉价原料、简单设备、常温常压反应、直接制造高浓度、高模数的硅酸锂水溶液。详情未见报导。

§ 4—6—3 溴化锂

溴化锂系白色立方晶体或粉状均匀粉末，由于制备条件不同，结晶水在 1~3 个分子之间。溴化锂的结晶水合物较为稳定，脱水问题是制备纯溴化锂制剂的主要困难。溴化锂的溶解度较大，20℃时，100 份重量的水中能溶解 177 份重量的 LiBr ；100℃时能溶解 266 份重量的 LiBr 。溴化锂在 549℃时熔融，并转变成透明的液体。在空气中强烈地加热时，会使溴化锂显著地分解而析出溴。熔融状的溴化锂能强烈地腐蚀玻璃、瓷器和铂。

气体氨与干燥的纯溴化锂作用时，生成成分为 $\text{LiBr} \cdot n\text{NH}_3$ 的加成化合物。氨分子的数目与温度有关：

在将近 95°C 时, 生成 $\text{LiBr} \cdot \text{NH}_3$;

在 87~95°C 的温度范围内, 生成 $\text{LiBr} \cdot 2\text{NH}_3$;

在 71.5~87°C 的温度范围内, 生成 $\text{LiBr} \cdot 3\text{NH}_3$;

在将近 18°C 时, 生成 $\text{LiBr} \cdot 4\text{NH}_3$ 。

溴化锂能溶解于甲醇、乙醇、戊醇、甘油、乙二醇、丙酮、许多有机酸、复杂的醚类、吡啶和其它一些有机溶剂中。

溴化锂的用途正在逐步得到开发。溴化锂是一种高效的水汽吸收剂和空气湿度调节剂。采用溴化锂做空调冷冻机的吸收剂, 高浓度的溴化锂水溶液 (54~55%) 蒸汽压力非常低, 是最有效的吸收剂。这种空调设备的主要优点是机械构造简单, 运转费用低廉, 没有震动噪音。溴化锂在有机合成中用作氯化氢的脱除剂。在医药方面, 用作催眠剂和镇静剂。另外, 还用作有机纤维 (如羊毛、人发等) 的膨胀剂, 高级电池中的电解质, 以及用作摄影、化学试剂等等。事实表明, 溴化锂的社会需求量正在迅速增长。

溴化锂的制法

溴化锂的生产方法目前有若干种, 例如:

中和法: 是将氢氧化锂作用于氢溴酸, 使其发生中和反应而制得。

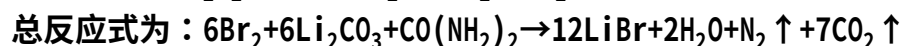
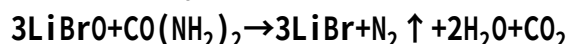
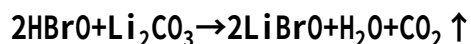
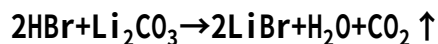
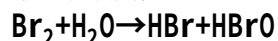
溴化铁法: 是先用铁屑与溴素作用生成溴化铁, 再用碳酸锂与溴化铁起复分解反应而制得。

如要直接生产 55% 的溴化锂水溶液供吸收式制冷用; 则可用 45% 的氢溴酸与碳酸锂相互作用, 即可得到溴化锂溶液。用过量碳酸锂和氢氧化锂, 可除去其中的杂质。然后将弱碱性溶液过滤并蒸发至含有 55% 的 LiBr , 这种溶液就是成品。

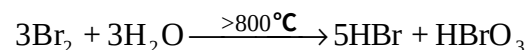
以上方法中, 中和法生产工艺简单, 产品质量较好, 但需用氢氧化锂和氢溴酸, 生产成本低; 溴化铁法生产工艺较为繁杂, 容易造成锂盐的损失而影响收率。

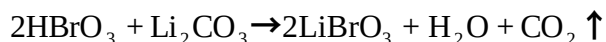
据文献介绍, 国内近年来开发了一种新工艺, 即称为尿素还原法。是采用溴素与碳酸锂在有机还原剂尿素的作用下反应而制得溴化锂。该工艺流程短、设备简单、产品质量好、生产成本低, 锂盐收率高。

该法的反应式为:

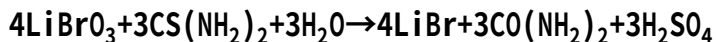


溶液体系中除发生以上主反应外, 还有下列副反应。尤其是体系的温度超过 80°C 后, 更易发生。这些副反应是:





因为尿素只能还原 LiBrO 生成 LiBr ，而不能还原 LiBrO_3 。这就需要采用硫脲进行以下的还原作用：



溴化锂生产新工艺流程图如图 4—27 所示。

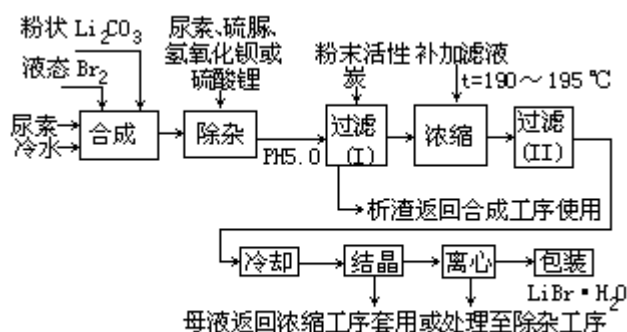


图 4—27 溴化锂生产新工艺流程示意图

该法是以溴素、尿素、碳酸锂为主要原料，它们之间的重量配料比例为溴素：尿素：碳酸锂：水=1：0.13：0.46：6.5。

具体操作是：

在合成反应之前，在溶解槽中，搅拌下，分次少量地将细末状碳酸锂溶化于冷的溴水中至饱和为止，再将尿素全部溶于其中。然后将料液用泵打入合成反应器中，缓缓地通入溴素。开始时通溴量较大，以后应逐步减小，在接近反应终点时，其流量更需仔细控制。总之，在整个通溴素过程中，都应严格地控制无溴蒸气外逸。

通溴过程中，每当其料液的 $\text{pH} < 3.0$ 时（开始有溴蒸汽从液面下逸出瞬间），就应及时停止通溴，并分次少量地补加粉末状碳酸锂进行中和调整，至通溴操作结束为止。

加完碳酸锂后，将料液由 60°C 逐步升温至 80°C ，调节并控制料液的 pH 值为 5.0 无变化后，即达合成反应的终点。紧接着，取样液进行杂质检查，如果溶液中尚存有过量的溴素，则应酌情补加尿素进行处理；如含有溴酸盐成分，则应酌情加入少量硫脲进行还原处理；若料液中所含有的硫酸根超过标准，就需将溶液升温至沸，并调节溶液的 pH 值至 4.0 左右，加入适当量的氢氧化钡进行处理，并搅拌半小时，静置四小时后取样再复查硫酸根是否合格；如溶液中的硫酸根消失，而钡盐出现，就应再将溶液加入少许硫酸锂饱和溶液并升温至沸，以除尽钡离子。最后，还要复查该溶液的 pH 值是否仍为 5.0，否则应予以调整。

将已净化合格的溴化锂溶液，在快速搅拌下加入少量的粉状活性炭进行

脱色处理，然后送至过滤工序。所收集的滤液用泵打入浓缩罐进行浓缩。在浓缩过程中，要随着罐内液位的下降，酌情补加滤液若干次。与此同时，会有一些混浊物析出，这是由于溶液中含有的溶解度较小的碳酸锂在浓缩时析出的缘故，此时应将其除去。浓缩至溴化锂浓溶液的液温升至达 190~195℃时达到终点（在这以前一小时停止补加滤液）。趁热放料进行过滤，以除尽“水不溶物”杂质等。滤液经冷却、搅拌、结晶、离心分离，即得一水合溴化锂。由于溴化锂（ $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）极易潮解，因此应立即密封包装，并放置于干燥的库房

