

关于无机化学高压 水热合成方法

高温高压是一种**特殊**的研究手段，作为一种典型的**极端物理条件**，能够改变物质的原子间距和原子壳层状态，被用作调节原子间距、信息探针和其它特殊的应用手段，渗透到绝大多数前沿课题的研究中。

高压固态反应压力范围包括：
低压力(1~10MPa)，高压力(几十GPa)。

(1 大气压 \approx 0.1 MPa = 1.013 巴，
1GPa \approx 1万大气压)

第1节 高压高温的产生和测量

1 高压高温的产生

(1) 高压的产生

静高压：利用外界机械加载方式，挤压物体或试样产生高压

压缩机（压气机200-1000巴、压液机1500巴）
油压机推动高压装置

动高压：利用爆炸、强放电产生冲击波瞬间产生几十甚至上千GPa高压。

(2) 高温的产生：大电流通过试样直接加热，或由加热管间接加热

2 高压高温的测量

(1) 高压的测量

物质相变点定标测压法

如 Bi(I→II) 2.5GPa, Tl(I—II) 3.67GPa, Cs(II→III) 4.2GPa, 相变时电阻发生跃变

(2) 高温的测量

静高压装置的高温采用热电偶测量，PtRh合金
动高压较复杂，难以直接测量

第2节 高压的作用

1 引起物质发生性质变化

增加物质密度、对称性、配位数，缩短键长
如熔点升高：汞 1大气压 -38.2°C ，
1万大气压 21.9°C

固体物质电子层结构变化：

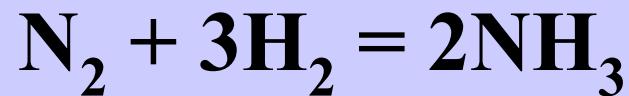
铯 几万大气压下变成绝缘体，6s电子压入内层

铁 $3d^64s^2 \rightarrow 3d^8$

S, Se, Te, P 高压下金属化

离子配位数变化: SiO_2 配位数 $4 \rightarrow 6$
体积减少38%

2 有利于体积减少的反应



| | | | | | | |
|-------|-------|-----|-----|------|------|------|
| 压力 | 1 | 100 | 300 | 1000 | 2000 | 3500 |
| (大气压) | ----- | | | | | |

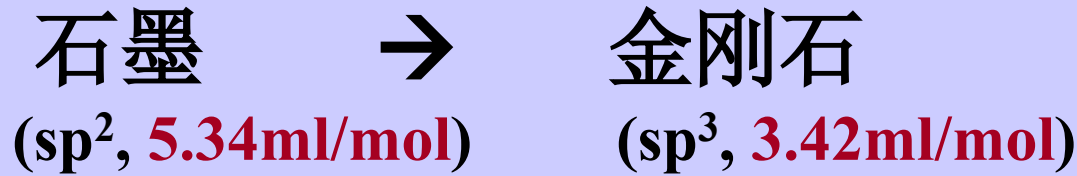
| | | | | | | |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| NH_3 % | 2.11 | 16.43 | 35.82 | 69.69 | 89.83 | 97.18 |
| 平衡浓度 | ----- | | | | | |



三明化工厂合成氨厂

年产 300,000T 合成氨厂



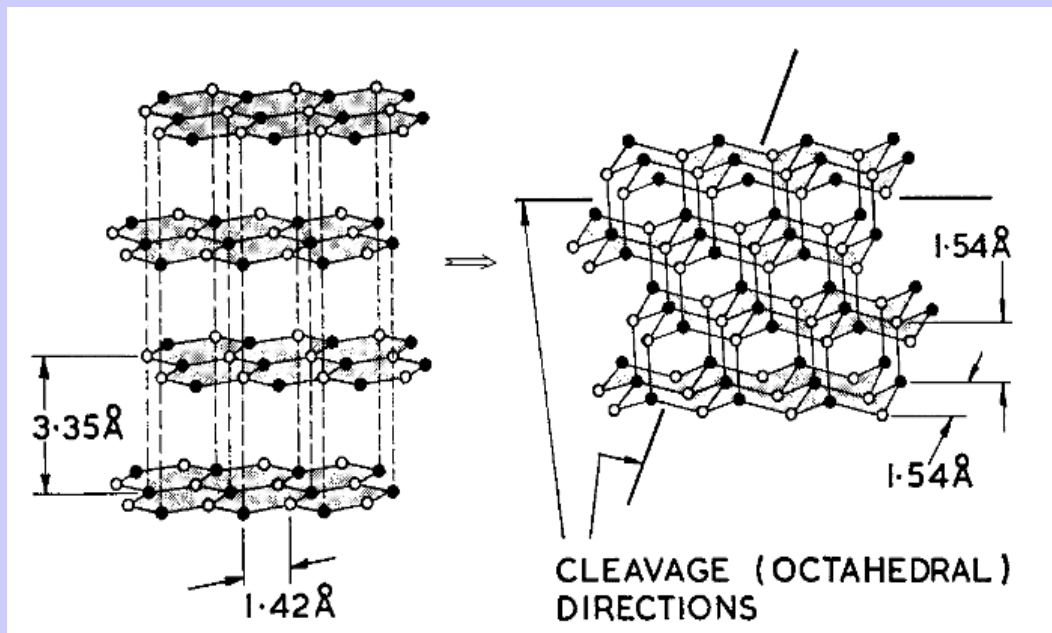


$$\Delta_r H_m^\ominus = 1.828 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = 2.796 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

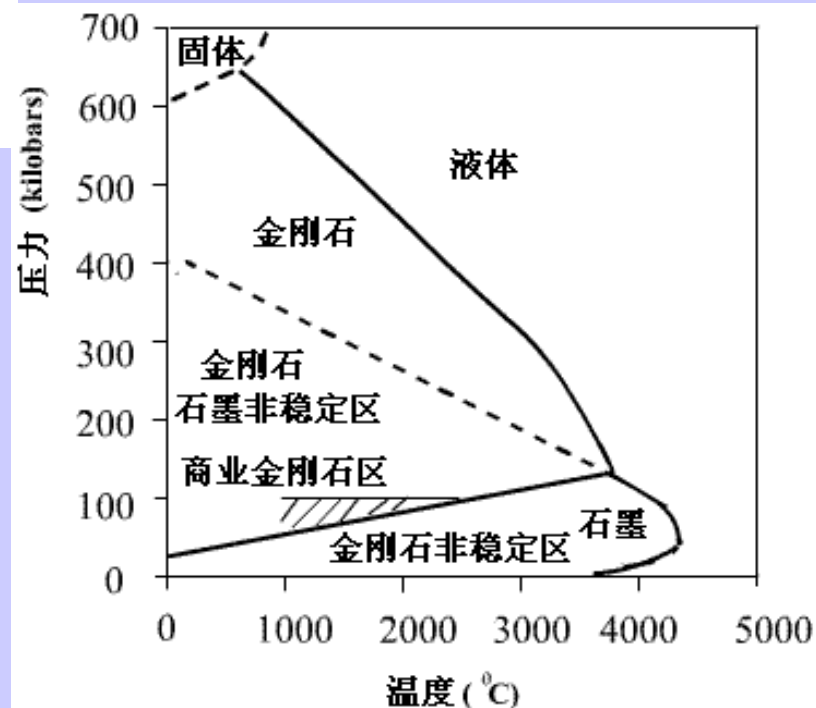
$$\Delta_r S_m^\ominus = -3.25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

常温常压下石墨转化为金刚石是非自发的，但根据 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus + T\Delta_r S_m^\ominus$ 可见，在高温和高压(由疏松到致密)下可能实现这种转化。其温度和压力条件因催化剂的种类不同而不同。



石墨在高温高压下转变为金刚石

碳的相图



3 高压在无机合成中的作用

4 可提高反应速率和产物的转化率

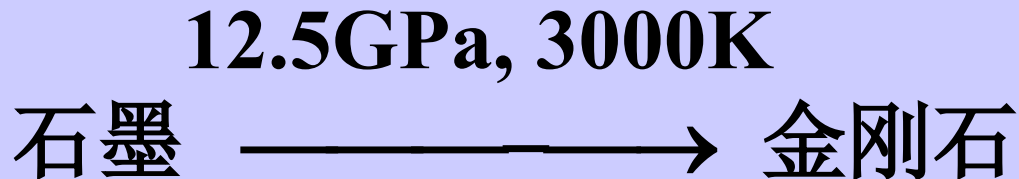
5 降低合成温度

6 缩短反应时间等

第3节 无机化合物的高压合成

1 金刚石和立方氮化硼的合成

静高压高温直接合成：同素异型相转变



静高压高温催化剂合成法：

金属催化剂，5~6 GPa, 1300~2000K

石墨转化法可分为**静态超高压高温法**和**动态法**两种。

● **静态超高压高温法** 用高压设备压缩传压介质产生**3~10 GPa**的超高压，并利用**电流通过发热体**，将合成腔加热到**1000~2000℃**高温。其优点是能较长时间保持稳定的高温高压条件，易于控制。该法可得到磨料级金刚石，但设备技术要求高。



● **动态法** 利用动态波促使石墨直接转变成金刚石。动态冲击波可由**爆炸、强放电和高速碰撞**等瞬时产生，在被冲击介质中可同时产生高温高压，使石墨转化为金刚石。该法作用时间短(仅几微秒)，压力及温度不能分别加以控制，但装置相对简单，单次装料多，因而产量高。产品为**微粉**金刚石，可通过烧结成大颗粒多晶体，但质量较差。

● **低压法**

• **CVD法**

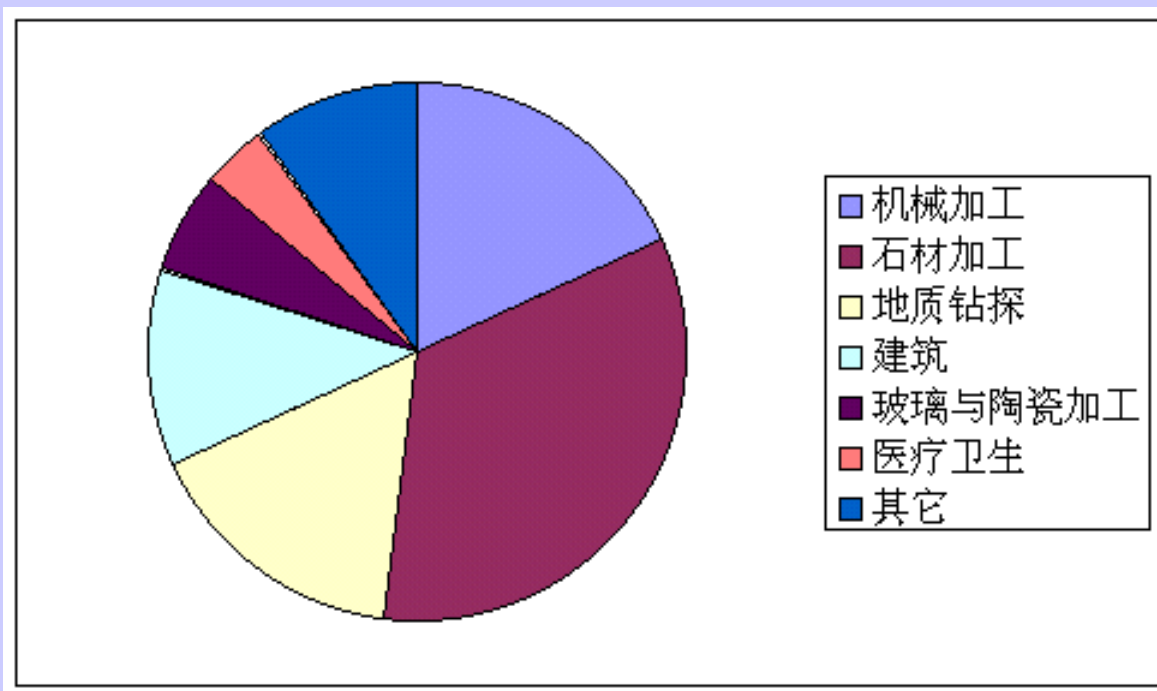
• **PVD法**

等等。

中国的人造金刚石产量1999年
达到大约8亿克拉。

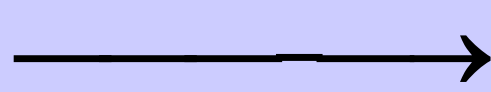


人造金刚石的应用领域



11.5 GPa, 2000K

六角氮化硼
(类似石墨结构)



立方氮化硼
(与金刚石结构相同)

6.2 GPa, 1650K
金属催化剂(Mg)



以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/548041012017006062>