

机械化学合成纳米功能材料及性能研究

王浩钰

辽宁科技大学 辽宁鞍山 114051

摘要: 近些年, 随着我国产业升级转型脚步的加快, 各领域的科学研究也在有条不紊的推进, 相关研究为我国科学事业的发展, 以及产业升级转型战略的实施提供了重要保障。机械化学是指在机械力的作用下, 物质在机械作用下所产生的物理化学性质与结构的改变, 为新的化学原料的合成、新的功能材料的研制和应用奠定了基础, 同时也为探索特定环境下物质的化学与物理功能及其相互关系的新方法打开了新的思路。基于以上认识, 本文从机械化学概念出发, 对几种主要的机械化学合成纳米工程材料进行了分析, 希望研究对于相关领域的探索能够起到一定的启发作用。

关键词: 机械化学; 纳米功能材料; 性能

Mechanochemical synthesis and properties of nano functional materials

Haoyu Wang

Liaoning University of Science and Technology, Anshan, Liaoning 114051

Abstract: In recent years, with the accelerating pace of industrial upgrading and transformation, scientific research in various fields is also methodically advancing. Relevant research provides important support for the development of Chinese scientific undertakings and the implementation of industrial upgrading and transformation strategy. Mechanical chemistry refers to the change of physical and chemical properties and structure of substances under the action of mechanical forces, which lays a foundation for the synthesis of new chemical raw materials and the development and application of new functional materials. It also opens new ideas for exploring the chemical and physical functions of substances in specific environments and their interrelationships. Based on the above understanding, this paper analyzes several main mechanical chemical synthesis nanoengineering materials from the concept of mechanical chemistry, hoping that the research can play a certain role in the exploration of related fields.

Key words: mechanochemistry; Nano functional materials; Performance

一、机械化学概念

机械化学合成技术是近几年发展起来的一种新型的工艺, 该技术是利用高能球磨将各种元素或其化合物间的相互作用形成超细粉体的新方法。从机械化学原理来看是将粉体材料装入高能球磨机中进行机械研磨, 通过反复形变、断裂、冷焊, 以实现断裂和冷焊的均衡, 最后形成表面粗糙、内部结构精细的超微粉。其工艺可大致分成 4 个阶段:(1) 在球磨早期, 材料粉体发生冷间焊接和局部分层;(2) 重复的断裂和焊接会产生细小的颗粒, 在此期间, 复合结构会以螺旋形的方式缠绕, 并在一定程度上实现颗粒之间的扩散和固溶体的生成;(3) 分层结构的进一步细化和卷曲, 使单体颗粒进一步转变为混合系统;(4) 颗粒变形成亚稳定的结构。

机械化学的特征在于机械化的过程中会引入大量的应变和缺陷, 这与普通的固体反应有很大的区别。在球磨过程中, 粉体受到强烈的塑性变形力, 从而产生应力、

应变, 导致粒子内部出现大量的缺陷(孔洞、错位)。而在扩散过程中, 活化能与形成空位及向空位迁移所需要的活化能之和相等。在机械化学过程中, 存在着大量的空位, 元素的扩散活化能明显下降, 导致了在室温下的原子和离子的扩散。同时, 由于不断的撞击, 粉末不断地细化, 形成了大量的新的表面, 并且传播距离缩短; 应力、应变、缺陷、纳米晶界、相界等因素的存在, 导致了粉体在撞击时的瞬间温度升高, 从而引起发晶粒的相变。其作用机制可分为三大类: ①界面反应机制; ②固溶-一分解机制; ③反应机制的自扩散。这三种机制已在不同的系统中被证明。机械化学是近年来国内外研究的热点之一。研究表面, 在机械作用力的影响下, 不但可以粉碎粒子, 增加反应物的接触面积, 还会造成晶格内部出现各种缺陷、错位、原子空位和点阵变形, 从而促进离子的迁移, 并增加了表面的自由能, 使得某些需要在高温、高压等苛刻环境下进行的化学反应, 能够

在较低温度下进行。机械化学法可以使材料脱离平衡态, 得到特殊的组织和结构, 扩大材料的应用范围。

二、机械化学合成磁性材料

2.1 磁性材料

永磁材料是一种极具发展前景的机械化学结构。用元素粉可以合成很多稀土永磁体。通过应用适当的还原剂, 可实现以稀土氧化物或卤化物为原料的机械化学合成。德国西门子公司采用机械化学法生产 Nd15Fe77B8 永磁体, 并利用金属材料通过机械化学合成方法制备 Ca3C2、Sm2CO17 等稀土永磁材料。机械化学合成是一种以低成本生产稀土永磁材料的生产工艺。

2.2 软磁材料

软磁性材料需要有较高的饱和磁感应强度、导磁值、居里点等。近年来, 非晶态和纳米晶软磁材料的迅猛发展, 对传统软磁性材料工艺产生了很大的影响。有学者应用机械化学方法得到 Fe40Ni30P14B6 和 Fe39Ni30P10B12 非晶软磁材料, 晶态 Fe40Ni38Si12B0 合金粉末在球磨后会发生非晶转化, 其磁性特性测试表明: 球磨区初始晶粒细化, 缺陷浓度增大, 矫顽力会快速增大, 随后出现非晶相时, Hc 值逐渐降低。经过 30 小时以上, Bs 的含量也随着非晶相的形成而升高。球磨工艺中存在着大量的缺陷和应力, 因此, 与快速淬火得到的非晶带相比, 具有更高的矫顽力。李凡等学者也通过机械化学合成方法得到 Fe80Ni20。提出了在进一步球磨的过程中 Fe—Ni 合成的 Ni3Fe 会相变为 Fe(Ni) 相。该学者还利用机械化学法对 Fe—Ni—P—B 体系进行了球磨相关研究, 并对其进行了机械化学处理。FeZrB 系是继 FeCuNbSiB 系之后, 又一种具有代表性的纳米晶软磁性材料。这种功能性材料在高饱和磁性感应强度的基础上, 也有较高的磁导特性。徐晖等采用机械化学方法, 得到了 FeZrB 非晶相, 结果表明, 经 20 小时的球磨, FeZrB 型非晶相增多, 经球磨 200 小时, 得到 α -Fe (Zr、B) 及富 Zr 的软磁非晶相。

三、机械化学合成储氢材料

储氢材料是一种新型的功能材料, 可以将氢储存起来, 并在必要时将其释放。目前, 国内外学者已经开发了多种类型的储氢合金。机械化学合成技术在制备纳米晶材料时具有如下优势: 上可以根据材料组成的不同配比, 合成许多传统的熔融或其它工艺难以合成的新型纳米晶储氢材料; 机械化学球磨工艺可在氢气氛下进行, 可直接得到含氢合金, 从而有效地减少了后续的吸放氢活化能; 工艺方法操作简便, 所得的储氢物料一般为不需要再粉碎的超细粉末, 且在充氢过程中对粉化性能极佳。目前国内外已有不少学者对其进行了较为深入的探讨。Zaluski 等首次采用机械化学方法, 研究了在氢气储存过程中加入的奈米碳化物, 利用球磨法制备了较大的晶格畸变, 减少了吸附与释放的压力, 增加了斜

率, 材料吸附和释放氢气的动态特性得到改善。Orimo 等采用力学分析手段, 对镁金属基金属的储氢行为进行了分析, 发现球磨法可以显著改善镁金属的力学行为。梁国宪等采用力学方法合成了 Mg-50%LaNi5 型复合型贮氢体, 并对其贮氢特性进行了实验, 发现 300℃ 时, Mg-50%LaNi5 型复合贮氢体可以得到更好的 Mg+LaH+Mg2Ni 复合体。随着机械化学技术的发展, 镁系储氢合金的力学性能得到了极大的改善, 很多学者都在利用机械化学法来改进储氢合金, 尤其是 Mg 基的储氢合金。现阶段研究的重点之一是在镍-MH 电池上应用 Mg 基储氢合金。若能取得成功, Ni-MH 的性能将得到极大的改善。近年来, 哈尔滨科技大学在纳米 Mg 基储氢材料上进行了大量的探索, 并成功地研制出了 Mg₂NiCu、Mg 一氧化物、Mg 一氯化物等一系列新型的储氢材料。

四、机械化学合成尖晶石材料

尖晶石型铁酸盐是一种具有特殊用途的材料, 其既可以用作磁头, 也可应用于气体敏感材料, 催化材料等。铁酸盐被广泛地用于科学技术的发展。尽管目前还没有采用机械化学方法来生产铁酸盐, 但是其发展潜力很大。Sepelak 等人通过机械化学的方法来制备尖晶石的铁酸盐, 以实现材料的性质转化。Kosmac 等通过振动球磨机研究, 发现在球磨早期能生成 Zn 铁氧化物, 但最后只获得不平衡的 (Fe、Zn)O。姜继森等, 以 α -Fe₂O₃ 为对象进行了研究。采用高能量球磨工艺, 与氧化锌粉相结合, 采用机械学法制备了铁酸锌纳米晶体。结果显示, 得到的纳米晶体呈尖晶石状, 呈不规则的超顺磁性, 纳米晶体中的缺陷比较多。传统的高温固相法制备 LiMnzO, 由于其自身条件的原因, 在高温下进行长时间的热处理, 会使 LiMnzO 颗粒尺寸变大; 另一方面, 由于固相扩散速率的限制, 使得产品分散、均匀、电化学性能下降。另外, Mn⁺ 在高温下比 Mn⁺ 低。由于其稳定性, 使得 LiMnzO 分解成氧。结果表明: 反应温度下降, 热处理时间缩短, 产品分散均匀; 这对提高固相合成产品的性能至关重要。

五、机械化学合成特种陶瓷粉末

机械化学技术在陶瓷材料领域的应用, 将会在很大程度上促进新的特殊陶瓷的研究与发展, 并对其进行改性。陈彦灵等对 ZrO₂-CaO 陶瓷粉体进行了力学分析, 发现 ZrO₂ 和 CaO 在一定的球磨条件下进行球磨, 可以得到 CaZrO₃。研究发现, 高能球磨机为反应过程的动力学条件提供了显著的改善, 通过球磨, 将脆性陶瓷粉不断破碎、复合, 形成具有微观组织的复合颗粒, 形成具有特殊功能的陶瓷。

磷酸钙作为一种典型的生物陶瓷, 其主要成份为钙、磷, 具有与骨矿物类似的结构, 而磷酸三钙陶瓷具有较好的生物相容性和可降解性, 在骨质缺损的修复、骨替代等方面具有广阔的应用前景。杨华明等采用磷酸二氢

钙、氢氧化钙为原料,采用机械学法、搅拌、热处理等方法,得到了 β -TCP 粉。与传统的干、湿法相比,采用机械化学法制备的 β -TCP 具有较低的平均粒径和较好的颗粒成分,在 700℃ 下进行 1 小时的球磨,可以得到 β -TCP 粉体,其平均颗粒直径为 0.38 μm ,比表面积为 29.4 m^2/g 。

含铅的钛酸盐陶瓷粉体具有广阔的应用前景,可以在一定程度上通过机械能激活固体反应,制备出三种不同组份的 PLZT8/65/35、非铁电性 PLZT15/35 和 PLZT8/95/5。

1996 年, Ding 等将 Na 碎片与干燥 FeCl 相结合。采用高效率的球磨法,得到了 10 nm 尺寸的单一铁微粒,从而为复合陶瓷材料的制备提供了一条新的路径。

六、机械化学合成其他纳米功能材料

6.1 形状记忆合金

目前已知的形状记忆材料超过 50 种。根据其成分和相变学特点,可以将其划分为三大类:钛-镍、铜基和铁基三大类。通过将 Ni、Ti 和 Cu 粉末按 1:1 的比例进行机械化学加工,并对经过机械化学加工的先驱物进行热压烧结,形成具有等轴结构的烧结物,经常温挤压变形 59/6,在 373 K 的高温下,能够使合金获得 300 mPa 以上的形态回复能力。

6.2 梯度功能材料

氧化物作为一种用途广泛的功能性材料,在机械化学合成方法亦有很多相关研究。林元华采用机械化学方法制备了直径 40.8 nm 的纳米氧化锌粉末。光吸率显示,氧化锌粉在紫外线吸收方面优于一般氧化锌粉末。澳大利亚来斯顿大学高级矿物与材料处理技术研究中心报告了一种利用 LiOH 作为氧化剂的 Y_2O_3 稳定 ZrO_2 纳米晶粉的机械化学法。吴其胜利用高能行星球磨机对锐钛矿 TiO_2 的力学变化规律进行了分析,结果表明:在某一运行参数(300 r/min,自转 200 r/min)下,磨前 5 h 是非晶形成阶段,在这一阶段颗粒尺寸减小,晶格畸变,向非晶状态过渡,形成金红石型 TiO_2 晶核;在粉磨中期(5-15 小时)是 TiO_2 晶粒生长的阶段;粉磨后期(15 小时以上)

是一个动态平衡期,粉磨过程中颗粒的增长与粉磨过程中的颗粒减少呈动态平衡。这种方法可以将晶型转化为金红石型 TiO_2 ,其晶粒大小为 14.1 nm,粒径为 20-40 nm。

参考文献:

[1] 赵新, 乔志华, 孙玉绣, 郭翔宇, 仲崇立. 机械化学法合成多配体 MOF 填料用于高效 CO_2 分离 [J]. 膜科学与技术, 2021, 41(05):11-16+25. DOI:10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2021.05.002.

[2] 梁梦思, 曹耀武, 孙伟浩, 杨晨, 郭清海. 机械化学法合成羟基插层 Mg/Fe 型层状双氢氧化物 [J]. 材料科学与工艺, 2021, 29(03):33-41.

[3] 江之江. 微量液体加速的机械化学 C-Cl 键活化与交叉偶联反应 [D]. 浙江工业大学, 2019. DOI:10.27463/d.cnki.gzgyu.2019.000162.

[4] 杨浚艺. 机械化学法合成和后修饰分级孔 MOFs 及其性质的研究 [D]. 海南大学, 2018.

[5] 耿红民. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ 和 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 永磁材料的机械化学合成及其磁性性能研究 [D]. 吉林大学, 2017.

[6] 韩婷婷, 龙威, 周小平. Mg_3Sb_2 金属间化合物的机械化学合成工艺 [J]. 材料热处理学报, 2017, 38(03):41-48. DOI:10.13289/j.issn.1009-6264.2017.03.007.

[7] 周小平, 王小军, 徐峰. $\text{Al-Al}_{20}\text{3-TiB}_2$ 复合粉体的机械化学合成工艺研究 [J]. 稀有金属, 2016, 40(06):586-592. DOI:10.13373/j.cnki.cjrm.2016.06.011.

[8] 敖伟琴. 机械化学合成氧化物纳米晶及其复合掺杂的研究 [D]. 中南大学, 2003.

[9] 林中魁, 杜昭良, 骆荣富, 陈锦山, 李丕耀, 林鸿明. 机械化学法合成铁硫化合物之结构 [C]// 中国颗粒学会 2002 年年会暨海峡两岸颗粒技术研讨会会议论文集., 2002:533-537.

[10] 姜继森, 高濂, 郭景坤, 杨燮龙. Ni-Zn 铁氧体纳米晶的机械化学合成 [J]. 无机材料学报, 1998(03):415-418.