# 机械力化学效应及应用

来源：网络 作者：烟雨蒙蒙 更新时间：2024-01-08

*机械力化学效应是通过对物质施加机械力而引起物质发生结构及物理化学性质变化的过程，以下是小编搜集整理的一篇探究机械力化学效应的论文范文，供大家阅读参考。 摘要：简述了机械力化学的概念、化学效应及其作用机理，介绍了机械力化学在矿物活化与改性...*

机械力化学效应是通过对物质施加机械力而引起物质发生结构及物理化学性质变化的过程，以下是小编搜集整理的一篇探究机械力化学效应的论文范文，供大家阅读参考。

摘要：简述了机械力化学的概念、化学效应及其作用机理，介绍了机械力化学在矿物活化与改性、纳米材料制备、高分子材料合成、有毒废物处理等方面的应用。

关键词：机械力化学;机械活化;纳米材料;高分子材料;环境保护

20世纪20年代~50年代，德国学者W.Osywald从分类学的角度提出了以机械方式诱发化学反应的学科―机械力化学(mechanochemisty)。1962年奥地利学者K.Peters在第一届欧洲粉碎会议上首次发表了题为《机械力化学反应》的论文，把机械力化学定义为：物质受机械力的作用而发生化学变化或者物理化学变化的现象。如今，机械力化学被认为是关于施加于固体、液体和气体物质上的各种形式的机械能―如压缩、剪切、冲击、摩擦、拉伸、弯曲等引起的物质物理化学性质变化等一系列的化学现象。如研磨HgCl2时观察到少量Cl2逸出，粉碎碳酸盐时有二氧化碳气体产生，石膏细磨时脱水，石英受冲击后无定形化等，这些都是典型的机械力化学反应。

1 机械力化学效应

机械力化学效应是通过对物质施加机械力而引起物质发生结构及物理化学性质变化的过程。在机械力的不断作用下，起始阶段主要是物质颗粒尺寸的减小和比表面积的增大，但是达到一定程度后，由于小颗粒的聚集而出现粉磨平衡，但并不意味着粉磨过程中粉体的性质不变，事实上它会发生诸多的机械力化学效应。

1.1 晶体结构的变化

在超细粉碎过程中，随着机械力的持续作用，矿物的晶体结构和性质会发生多种变化，如颗粒表面层离子的极化变形与重排，使粉体表面结构产生晶格缺陷、晶格畸变、晶型转变、结晶程度降低甚至无定形化等。例如

-Fe2O3-Fe2O3

石英 硅石

晶型转变是压力和剪切力共同作用的结果。它使物质不断吸收和积累能量，提供了晶型转变所需的热力学条件，产生晶格形变和缺陷，使之向产物结构转变。

1.2 物质物理化学性质的变化

机械力作用引起物质颗粒细化、产生裂纹、比表面积增加等。这些变化最终会引起物质的分散度、溶解度、溶解速率、密度、吸附性、导电性、催化性、烧结性、离子交换能力和置换能力、表面自由能等理化性质的改变。如粘土矿物经过超细磨后，可产生具有非饱和剩余电荷的活性点，导致高岭土的离子交换容量、吸附量、膨胀指数、溶解度、反应能力等都发生了变化。

1.3 机械力化学反应

机械力的作用可引起物质化学键的断裂，生成不饱和基团、自由离子和电子，产生新的表面，造成晶格缺陷，使物质内能增高，处于一种不稳定的化学活性状态，并使许多在常压、室温条件下不能发生的反应成为可能。根据原料的状态可以将反应体系划分为固-固、固-液、固-气三大类。

1.3.1 固-固反应体系

固-固反应体系可以分为以下几种类型

(1)金属与金属氧化物、氯化物之间的固态化学反应。

Me+MeO(Cl、S)MeO(Cl、S)+ Me

已研究过的反应体系有：Ag2O/Al，Cr2O3/Zn，ZnS/Al，NiCl2/Mg等。

(2)金属与C、Si、B之间的化学反应，生成高温化合物相。

Me+XMeX

(3)金属与陶瓷之间的化学反应。

Me+X1X2MeX1+MeX2

如Ti+Si3N4TiN+TiSi2

(4)金属氧化物之间的化合反应。

MeO+Me MeMeO

如Fe2O3+MeOMeFe2O3(Me=Zn、Ni、Cu、Mg等)

(5)纯金属间的放热化学反应。如Al/Ni、Al/Ti等反应体系。

(6)化合物之间的固态化学反应。如

ZrCl4+2CaOZrO2+2CaCl2

1.3.2 固-液反应体系

如NiS+H2O=NiO+H2S

固-液反应系统主要是金属与有机溶剂之间的化学反应。液相反应剂一般是含碳或含氮有机物，如庚烷、苯胺等，通过反应可以生成金属碳化物或氮化物粒子。

1.3.3 固-气反应体系

如3SiO2+4N22-Si3N4+3O2

固-气反应仅适合于活性高、氮化或碳化反应焓很高的体系。一般可选择氮气、分解氨、氨气作为氮源。

2 机械力化学的作用机理

机械力化学反应历程可由图1表示

从图中可看到：无机械力作用时，反应只以很小的速度进行，引入机械作用后，反应迅速增强并随后达到稳态，停止机械作用后，反应速度迅速下降。影响机械力化学反应历程的因素很多，各种因素间的相互作用，加之研究手段不全面，关于机械力化学的机理尚没有一个统一的界定，目前主要有以下几种理论。

(1)等离子体模型。Thiessen等认为，机械力作用导致晶格松弛与结构裂解，激发出高能电子和等离子区。一般的热化学反应温度在高于1000℃时，电子能量也不会超过4eV，即使光化学的紫外电子的能量也不会超过6eV。而机械力作用下，高激发状态诱发的等离子体产生的电子能量可超过10eV，因此机械力化学有可能进行通常情况下热化学所不能进行的反应，使固体物质的热化学反应温度降低，反应速度加快。

(2)固态合成反应模型。席生岐等从扩散理论出发，分析了高能球磨过程中的扩散特点，提出了固态合成反应模型并进行分析计算，结果表明：高能球磨过程中固态反应能否进行，取决于体系在球磨过程中能量升高的程度，而反应完成与否受体系中的扩散过程控制，即受制于晶粒细化程度和粉末碰撞温度。一方面由于颗粒在超细磨过程中，被强烈塑性变形，产生应力和应变，颗粒内产生晶格缺陷和晶形转变、非晶化，能显著降低元素的扩散激活能, 使得组元间在室温下可显著进行原子或离子扩散，颗粒不断冷焊、断裂、组织细化，形成了无数的扩散-反应偶;另一方面，因颗粒表面化学键断裂而产生不饱和键、自由离子和电子等原因，导致晶体内能增高，物质内部迅速发展的裂纹使其顶端温度和压力增高，最终导致物质反应的平衡常数和反应速度常数显著增大。应力、应变、缺陷和大量纳米晶界、相界的产生使系统储能很高，提高了粉末活性，从而有可能引起纳米尺寸下的固相反应，有时甚至可以诱发多相化学反应。

(3)热点理论。机械力作用在固体颗粒上造成的弹性应力是机械力化学效应的重要因素，弹性应力能引起原子水平的应力集中，一般由此而改变原子间的结合常数，从而改变它们本来的振动频率，也改变了原子间距和价键角度，结果改变了化学结合能，使反应能力增大。弹性应力还可引发驰豫，由此形成激化的振动状态可导致化学反应的发生，这种能量在应力点以热点的形式出现。虽然宏观温度一般不会超过60℃，但局部碰撞点的温度要远高于60℃，这样的温度将引起纳米尺寸的化学反应，在碰撞点处产生极高的碰撞力，高达3.30GPa~6.18GPa，如此高的碰撞力有助于晶体缺陷和畸变的扩散以及原子的重排，所以局部碰撞点的升温可能是导致机械力化学反应的一个促进因素。

3机械力化学效应的应用

3.1矿物活化与改性

矿物机械活化是指机械作用使矿物局部形成晶格畸变，发生位错，使晶格点阵中粒子排列部分失去周期性，形成晶格缺陷，导致晶格内能增高，表面改性、反应活性增强，以便于矿物浮选富集和提取，从而改善浸出过程。如细磨使铜、铅与锌的分选效率显著提高;氟磷灰石 Ca5F(PO4)3 经机械活化后，氟杂质与混入的SiO2发生机械力化学反应，约有80%的氟以 SiF4 的形式挥发掉，在柠檬酸溶液中的溶解率达到85%，这种脱氟的磷矿石可用作优质的化学肥料。球磨CuFeS2和CuO混合物可形成CuSO4，只要经过水洗，就可以将矿物中的纯铜分离出来。

本文为全文原貌 未安装PDF浏览器用户请先下载安装 原版全文

机械力化学改性则采用搅拌、冲击、研磨等机械作用使改性剂在被改性的颗粒表面均匀分布包覆，并使颗粒与改性剂之间发生化学作用，以增加它们之间的结合力，从而改变矿物粉体颗粒的表面状态，达到改性的目的。吴辉等以气流磨所产生的超音速气流作为机械力，对硅酸盐矿物硅灰石与硬脂酸进行超细粉碎表面改性。当硅灰石粉碎时,晶体裂开并发生如下变化

2Ca3[Si3O9] Ca3[Si3O9]++Ca3[Si3O9]-

而硬脂酸在粉碎过程中则发生如下变化

CH3(CH2)16COOHCH3(CH2)16COO-

+H+

由于硅灰石与硬脂酸的粉碎、断键是在同一时间同一粉碎腔内进行的，故可能发生如下反应

Ca3[Si3O9]++CH3(CH2)16COO-CH3(CH2)16COOCa3[Si3O9]

经改性后的硅灰石由亲水性变为疏水性，把它添加到高分子材料中，增加矿物与有机高分子材料的相容性，提高矿物粉料在高分子材料中的分散程度，改善工艺加工条件和制品的性能。

3.2 合成纳米材料

机械力化学法制备纳米材料可采用常用的化学原料，具有工艺简单、成本低、易于工业化等特点，是一种具有广阔应用前景的纳米材料制备方法。

如钛酸钡陶瓷具有良好的介电性能，是电子陶瓷领域应用最为广泛的材料之一。传统的钛酸钡合成方法是用BaO或BaCO3和TiO2经高温灼烧(900℃)而成， 粒度大、不均匀，难以制备纳米粉体材料。吴其胜等采用高能球磨BaO，锐钛矿型TiO2混合粉体(在氮气保护下)，机械力化学法合成了纳米晶BaTiO3，反应式为

BaO+TiO2BaTiO3

反应过程分三个阶段进行：粉磨初期为无定形形成期(0h~15h)，混合物颗粒粒度减小，晶格畸变，转变为无定形，并可能形成BaTiO3晶核;粉磨中期为固相反应期(15h~30h)， BaO与TiO2在机械力作用下产生固相反应生成BaTiO3，同时BaTiO3晶粒长大;粉磨后期为动态平衡期(30h以后)，此时，固相反应基本结束，晶粒成长与粉磨引起的晶粒减小处于动态平衡，由此得到颗粒尺寸为10nm~30nm的BaTiO3。

采用球磨金属氯化物和Na、Mg等还原剂的方法可制备纯金属纳米材料和合金纳米材料，已制得的体系有Fe、Ni、Co、Cu和Fe-Cu合金。

近几年来，把金属与陶瓷(如纳米氧化物、碳化物等)通过机械力复合在一起，已获得具有特殊性质的新型纳米复合材料。Nicholas 等采用机械力化学原理制备Al2O3基TiC、TiN等纳米复合材料，反应式分别如下

1.5TiO2+2Al+1.5C1.5TiC+Al2O3

1.5TiO2+2Al+0.75N21.5TiN+Al2O3

制得的复合粉末经1000℃退火1h、热压成型制备纳米复合材料，其硬度达19GPa~30GPa，Al2O3晶粒尺寸为30nm~50nm，钛相为25nm~50nm。

3.3 合成高分子材料

机械力化学在有机高分子合成中的应用主要有3个方面：高分子聚合、高分子缩合及无机材料表面接枝高分子聚合物。

(1)高分子聚合。机械力化学在高分子聚合中可代替引发剂引发聚合反应。一般的高分子聚合中往往要加入引发剂，作用是在外因作用下首先发生分解或氧化还原产生自由基或正负离子，引发单体聚合。Oprea等用实验证实不用任何引发剂或催化剂，就可以用振动磨将丙烯腈单体制得聚丙烯腈高聚物。主要原因是在机械力及单体的腐蚀作用下，设备表面的金属产生活化作用并产生金属细末，参与聚合物的合成;另一方面金属活化过程中产生激发电子，使得已被振动磨部分活化的聚丙烯腈生成自由基和负离子，可引发其他丙烯腈高分子的聚合。

(2)高分子缩合。高聚物在机械力作用下，键可发生断裂，生成大分子自由基，这时若遇合适的小分子，可发生高分子缩聚。Christofor Simionescu等用超声波使聚对苯二甲酸乙二酯和乙二胺通过机械力化学缩聚形成聚酯-聚酰胺碎片，然后与三价V3+作用，形成以三价钒为中心的复合物。

(3)高聚物接枝。现代新技术的发展对高分子材料提出了更高的要求，如耐高温、导热导电、防辐射、具有铁磁性等，解决这一问题的方法之一就是在高分子中引入无机物。把无机材料和高聚物一起研磨，通过机械力化学作用，高分子聚合物可发生裂解、环化、离子化、异构化等化学变化，无机材料表面产生晶格畸变和缺陷，表面自由能增大，引起化合键断裂和重组，可以在新鲜断裂表面出现不饱和键和带正电和负电的结构单元，这样聚合物链键断裂产生的游离基或正负离子遇到无机材料经机械力活化产生的新鲜表面，就可能形成接枝高聚物。

无机材料的高聚物接枝改性方法有两种：一种是将无机材料与聚苯乙烯、聚丙烯等高聚物一起研磨;一种是将无机材料与单体研磨共聚，如在苯乙烯单体中研磨碳酸钙。这两种方法都能得到疏水性极好的无机粉体，在涂料与塑料工业中得到广泛应用，效果良好。

3.4有毒废物降解

采用机械力化学方法处理有毒废物，有可能开发出在常温、常压下处理剧毒物的新方法，使有毒废弃物能就地得到及时有效处理，避免其长期堆放污染环境。如难处理的有机氯合物，如PVC、多氯联苯、DDT等。机械力化学法不仅可破坏它们的结构，还可诱发它们和CaO或其他合适的反应剂之间的化学反应，形成无毒的无机氯化物。许多塑料制品经机械力化学处理后，发生机械力化学分解，聚合度可下降80%。通过高能量机械力的作用还可破坏蛋白质的高分子结构，从而使它能从废液中较快地沉降下来，便于焚烧处理。用机械力化学法处理含镉废水可使镉的还原速率加快数倍。

4 展望

机械力化学理论的提出已有数十年时间了，但由于实验条件的不可比性，使得难以归纳总结上升到更高的理论层次;另外，人们的工作多限于针对某一现象或某一应用课题的研究，却少有关于各种机械力化学现象背后普遍规律的探讨;机械力化学法通常需要长时间的机械处理，能量消耗大，研磨介质的磨损，还会造成对物料的污染。因此，设计新的高效机械活化设备，以最小的能耗获得最大活化效果也是值得研究的课题。可以预见，随着研究的深入，机械力化学将具有广阔的工业应用前景。

参考文献：

[1]周琦，马勤，王翠霞.MoSi2粉末球磨过程中的机械力化学变化[J].有色金属，202\_，56(1)：17-20.

[2]杨南如.机械力化学过程及效应(I)――机械力化学效应[J].建筑材料学报，202\_，3(1)：19-26.

[3]罗驹华.非金属矿物粉体机械力化学研究进展[J].化工矿物与加工，202\_，(11)：5-8.

[4]陈鼎，严红革，黄培云.机械力化学技术研究进展[J].稀有金属，202\_，27(2)：293-298.

[5]荣伟，方莹.机械力化学研究进展[J].广东化工，202\_，33(10)：33-36.

[6]席生岐，屈晓燕.高能球磨固态扩散反应研究[J].材料科学与工艺，202\_，8(3)：88-91.

[7]帅英，张少明，路承杰.机械力化学研究进展及其展望[J].新技术新工艺，202\_，(11)：21-24.

[8]赵中伟，赵天从，李洪桂.固体机械力化学[J].湖南有色金属，1995，11(2)：44-48.

[9]吴辉，吴伟端，赵煌，等.机械力化学改性硅酸盐矿物的FTIR研究[J].光谱实验室，202\_，19(5)：573-575.

[10]吴其胜，高树军，张少明，等.BaTiO3纳米晶机械力化学合成[J].无机材料学报，202\_，17(4)：719-724.

[11]吴其胜，张少明，刘建兰.机械力化学在纳米陶瓷材料中的应用[J].硅酸盐通报，202\_，(2)：32-37.

[12] 毋伟，邵磊，卢寿慈.机械力化学在高分子合成中的应用[J].化工新型材料，28(2)：10-13.

[13]秦景燕，王传辉.超细粉碎中的机械力化学效应[J].矿山机械，202\_，33(10)：6-8.

本DOCX文档由 www.zciku.com/中词库网 生成，海量范文文档任你选，，为你的工作锦上添花,祝你一臂之力！