化工百科全书

第 3 卷

刀具材料—发电

dao — fa

化学工业出版社

目　　录

主 词 条

D

刀具材料 …… 1
氘和氚 …… 19
导电聚合物 …… 41
等离子体技术 …… 71
地热能 …… 83
碲和碲化合物 …… 101
碘 …… 113
碘化合物 …… 119
电池 …… 133
电镀 …… 237
电发光材料及器件 …… 271
电化学生产过程 …… 295
电解机械加工 …… 345
电绝缘 …… 355
电连接器 …… 393
电炉 …… 407
电渗析 …… 429
电石 …… 439
电线电缆被覆层 …… 447
电子化工材料 …… 465
电子陶瓷材料 …… 515
淀粉和淀粉制品 …… 527
丁醇 …… 543
丁二醇类 …… 555
丁二烯 …… 573
γ-丁内酯 …… 591
丁醛 …… 599
丁烯 …… 621
丁烯醛 …… 647
丁烯酸 …… 657
豆和豆制品 …… 665
毒理学 …… 699
多甲基苯 …… 729
多肽 …… 741
多元醇 …… 759
多元酚 …… 779
多组分纤维 …… 789

E

噁唑类化合物 …… 805
蒽醌及其衍生物 …… 825
二甲苯和乙苯 …… 881
二甲苯聚合物 …… 901
二聚酸 …… 911
二硫化碳 …… 921
二醛 …… 933
二氧化硅 …… 941
二氧化碳 …… 1009
二元醇 …… 1021
二元羧酸 …… 1037

F

发电 …… 1069

参 见 条

D

锝	见放射性药物；超导材料
德银	见铜合金
涤纶	见聚酯纤维
芪衍生物	见荧光增白剂
碘化氢	见碘化合物
碘值	见脂肪和脂油；羧酸
电工陶瓷材料	见陶瓷
电化学分析	见分析方法
电泳沉积	见涂装过程
电子探针	见分析方法
电子自旋共振谱	见分析分法
淀粉酶	见酶 1. 工业酶
淀粉酶制剂	见酶 1. 工业酶
丁苯橡胶	见橡胶 2. 合成橡胶
丁二酸	见二元羧酸
丁基橡胶	见橡胶 2. 合成橡胶
丁腈橡胶	见橡胶 2. 合成橡胶
丁酸	见羧酸
丁烷	见烃
铥	见稀土元素
氡	见氦系气体
毒杀芬	见杀虫剂
毒重石	见钡和钡化合物
独居石	见铈和铈化合物；钍和钍化合物
短杆菌酪酰	见抗生素
对氨基苯磺酸	见磺化；苯胺及其衍生物
对苯二甲酸	见苯二甲酸及其它苯多羧酸
多粘菌素	见抗生素
多糖	见碳水化合物

E

锇	见铂族金属
蒽	见稠环芳烃
蒽醌染料	见蒽醌及其衍生物；还原染料；分散染料；酸性染料
儿茶酚	见苯二酚
二苯甲酮	见酮
二苯甲烷及三苯甲烷	见染料及染料中间体；阳离子染料及碱性染料
二苯醚	见醚
二芳基胺	见联苯胺和其它二苯基二胺
二甘醇	见乙二醇及缩乙二醇
二甲基甲酰胺	见甲酸及其衍生物；脂肪族酰胺
二氯甲苯	见氯代烃
二糖	见碳水化合物
二性霉素	见抗生素
二氧化硫	见硫化合物
二乙醇胺	见链烷醇胺

daoju cailiao

刀具材料　Cutting Tool Materials

周家宝　上海工业大学机械系

1. **碳素工具钢和合金工具钢** …… 3
1.1. 碳素工具钢 …… 3
1.2. 合金工具钢 …… 4
2. **高速钢** …… 4
2.1. 普通高速钢 …… 4
2.2. 高性能高速钢 …… 4
2.2.1. 钴高速钢 …… 4
2.2.2. 铝高速钢 …… 7
2.2.3. 高钒高速钢 …… 7
2.3. 粉末冶金高速钢 …… 7
2.4. 高速钢刀具的表面镀层 …… 7
3. **硬质合金** …… 8
3.1. 常用硬质合金的种类和选用 …… 8
3.1.1. 钨钴类硬质合金 …… 10
3.1.2. 钨钛钴类硬质合金 …… 10
3.1.3. 通用型硬质合金 …… 10
3.2. 新型硬质合金 …… 11
3.2.1. 超细颗粒硬质合金 …… 11
3.2.2. 碳化钛基硬质合金 …… 11
3.3. 镀层硬质合金 …… 12
3.4. 钢结硬质合金 …… 13
4. **陶瓷** …… 13
4.1. 陶瓷的化学成分和物理、机械性能 …… 13
4.2. 陶瓷刀具的应用 …… 15
5. **金刚石** …… 15
6. **立方氮化硼** …… 16
7. **与刀具有关的安全措施** …… 16
参考文献 …… 16

在机床上，使用金属切削刀具切除工件毛坯上多余的金属，形成切屑而排离工件，从而使工件的形状、尺寸和表面质量都合乎预定的要求，这样的加工统称为金属切削加工。在切屑形成过程中，切削区内的金属将产生巨大的塑性变形，刀具同切屑和切削面将产生剧烈的摩擦。刀具在切削过程中所承受的切削阻力每 1mm² 切削面积可达 2000N，切削温度高达 1000℃。此外，刀具工作表面将不断地同新鲜形成的切屑及切削面相接触，产生粘结、扩散等相互作用。因此，为保证顺利高效地切除金属，刀具材料应当具备以下几方面的性能：

(1) 硬度　刀具材料的硬度必须高于工件材料的硬度。常温硬度须在 HRC 62 以上，高温下也要求保持较高的硬度。

(2) 强度和冲击韧性　为了承受切削力、切削振动和冲击，刀具材料应具有足够的强度和冲击韧性。一般地说，强度用抗弯强度 (σ_{bb}) 表示，冲击韧性用冲击值 (a_k) 表示。

(3) 耐磨性　耐磨性表示抵抗磨损的能力。它除了同刀具材料的机械性能、组织结构和化学成分有关之外，还受刀具材料的化学稳定性和化学惰性的影响。一种良好的刀具材料要求既具有较高的抗磨料磨损的能力，又具有较好的抗粘结磨损、扩散磨损和氧化磨损的能力。

(4) 工艺性和成本　为了便于刀具制造，刀具材料应具有较好的可加工性，包括锻、焊、切削、磨削、热处理等。刀具材料本身的成本要较低，便于推广应用。

(5) 其它　刀具材料应具有较好的抗热冲击的能力，在切削热的周期性作用下不致于开裂；还应具有较高的抗热塑性变形的能力，在切削区高温作用下刀尖不致于产生塑性变形等。

上述几方面的性能要求有时是相互矛盾的。这就要从工件材料、加工类型、生产批量、生产率、零件加工精度和表面质量等综合要求进行取舍。

目前常用的刀具材料有碳素工具钢和合金工具钢、高速钢、硬质合金、陶瓷、立方氮化硼、金刚石等六大类。其中，高速钢和硬质合金应用最广，立方氮化硼和金刚石则应用于特殊的加工条件。

各类刀具材料在高温下的硬度平均值变化规律见图 1[1]。简略地说，如要保持正常切削性能，刀具必需具有

表 1 各类刀具材料的性能对比

性能特征	碳素工具钢，合金工具钢	高速钢	硬质合金	陶瓷	立方氮化硼	金刚石
硬度及高温硬度	——→			增高		
冲击韧性	←——			增大		
耐磨性	——→			增高		
抗崩损能力	←——			增大		
抗热冲击能力	←——			增高		
可加工性	——→			加工难度增大		
许用切削速度	——→			增大		
成本	——→			增高		

表 2 各类刀具材料的大致应用范围

刀具材料	被加工工件材料	工序及切削速度范围①	刀具磨损形态	备注
碳素工具钢及合金工具钢	低强度、低硬度材料，非铁金属合金、塑料	攻内螺纹、钻孔、铰孔，低速	磨料磨损，塑性变形，微崩刃	高温硬度差，耐磨性低，只能用低速加工低强度材料
高速钢	中等及中等以下强度、硬度的各种材料	车、钻、铣、拉等，低、中速	后刀面磨损，月牙洼磨损	高温硬度不够，耐磨性不够高，可用低、中速加工低、中等强度材料
硬质合金	中等及中等以上强度及硬度的各种材料	车、钻、铣、拉等，中、高速	后刀面磨损，月牙洼磨损	低速时易产生切屑粘结和崩刃，因此不宜用低速
镀层硬质合金	合金铸铁，合金钢，不锈钢，高温合金，高强度钢	车、铣，中、高速	后刀面磨损，月牙洼磨损	低速时易粘屑和崩刃，不适用于含钛的合金，非铁金属和合金不值得用
陶瓷	铸铁、钢、镍基高温合金、非铁金属及合金、塑料	车、铣，高速及更高速	微崩刃，断裂，后刀面磨损	强度和抗热冲击性均较低，不宜用于低速和断续切削
立方氮化硼	淬硬钢，冷硬铸铁，高速钢，镍基高温合金	车、铣，中、高速	微崩刃，氧化，石墨化，后刀面磨损	化学稳定性好，强度低
金刚石	有色金属，硬质合金，玻璃纤维复合材料，高硅铝合金	车、铣，高速及更高速	微崩刃，氧化，石墨化	强度低，高温化学稳定性差，不宜用于切削炭钢以及含 Co、Ni、Ti、Zr 的材料

① 低速<30m/min；中速为 30～150m/min；高速为 150～300m/min；更高速为 300m/min 以上。

HRA75（HRC47）以上的硬度，则合金工具钢刀具的切削温度应限制在250℃以下，高速钢刀具应在500～550℃，硬质合金刀具可达900℃，陶瓷刀具则可达1200℃或更高。

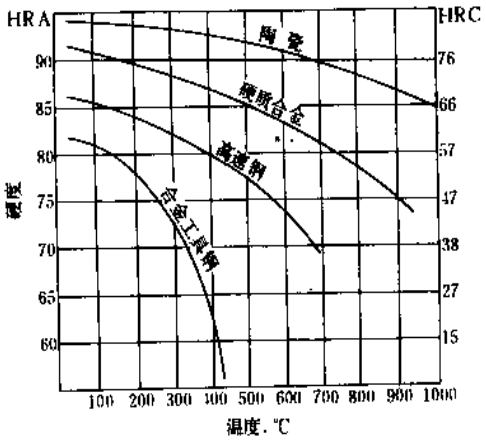


图1　各类刀具材料高温下的硬度平均值变化示意图

各类刀具材料的性能对比见表1，它们的大致的应用范围见表2[1]。各类加工工序推荐采用的刀具材料见表3。

表3　各类加工工序推荐采用的刀具材料

加工工序	建议采用的刀具材料	切削速度范围①
单刃车刀车削	高速钢、硬质合金、陶瓷、立方氮化硼、金刚石	低、中、高、更高速
钻孔	高速钢、硬质合金	低速、中速
攻内螺纹	合金工具钢、高速钢	低速
铰孔	高速钢、硬质合金、金刚石	低、中速
拉削	高速钢、硬质合金	低、中速
立铣	高速钢、硬质合金（镶片的及整体的）	低、中速
端面铣削	高速钢、硬质合金、立方氮化硼、金刚石	中、高、更高速

① 低速＜30m/min；中速为30～150m/min；高速为150～300m/min；更高速为300m/min以上。

1. 碳素工具钢和合金工具钢

1.1. 碳素工具钢

碳素工具钢是指含碳量为0.65～1.25%的优质高

表4　碳素工具钢和合金工具钢的化学成分和机械性能

牌号	化学成分，%								硬度		淬火温度及冷却剂	淬硬状态的抗弯强度，MPa
	C	Si	Mn	Cr	W	S	P	Ni	退火HB	淬火回火HRC≥		
						不大于						
T8A	0.75～0.84	0.15～0.30	0.15～0.30			0.020	0.030	0.15	≤187	62	780～800℃ 水冷	2500～2800
T10A	0.95～1.04								≤197		760～780℃ 水冷	
T12A	1.15～1.24								≤207		760～780℃ 水冷	
9CrSi	0.85～0.95	1.20～1.60	0.30～0.60	0.95～1.25	1.20～1.60	0.030	0.030	0.25	197～241	62	820～860℃ 油冷	2500～2800
CrWMn	0.90～1.05	0.15～0.35	0.80～1.10	0.90～1.20					207～255	62	800～830℃ 油冷	
Cr12MoV	1.45～1.70	≤0.40	≤0.35	11.0～12.5	Mo 0.40～0.60 V 0.15～0.30				207～255	58	950～1000℃ 油冷	

碳钢，常用牌号有T8A，T10A，T12A等。碳素工具钢的化学成分和机械性能见表4[2~3]。

碳素工具钢的优点是用它制成刀具后，刀刃能够磨得很锋利，材料本身的热塑性好，切削加工性好、价格低廉。但淬透性差，水淬时心部能淬透的最大尺寸只有10～12mm；热处理变形大；耐热性差，维持正常切削性能的最高温度约为200℃；耐磨性也低。用碳素工具钢刀具切削中碳钢时的许用速度一般均低于8m/min。目前只用于制作少数手动刀具，如手动丝锥、板牙、铰刀、锯条、锉刀等。

1.2. 合金工具钢

针对碳素工具钢淬透性差、热处理变形大和耐磨性低的缺点，加入适量的铬、硅、钨、锰等合金元素，就制成了合金工具钢。常用牌号有9CrSi，CrWMn，Cr12MoV等，GCr15轴承钢有时也可代替合金工具钢使用。合金工具钢的化学成分和机械性能见表4。

9CrSi钢的淬透性好，直径40～50mm以下的刀具在油中即可淬透，用于制作形状复杂、要求热处理变形小的刀具，如丝锥、板牙、铰刀等。CrWMn钢淬透性很好，热处理变形更小。可用于制作拉刀、加长钻头、长柄丝锥等刀具。Cr12MoV钢可用于制作滚丝轮、冷切剪刀和冷冲模具。

合金工具钢组织中含有少量高硬度、高耐热性的碳化物，所以耐温性和耐磨性均有所提高。合金工具钢刀具维持正常切削性能的温度约为250～300℃。切削中碳钢时的许用速度一般应低于10m/min。

由于高速钢的种类不断增多，质量不断提高，而合金工具钢刀具的许用切削速度和耐用度又远不及高速钢，故其使用范围正在逐渐缩小。

2. 高速钢

高速钢是以W，Cr，V，Mo及Co为主要合金元素的高合金工具钢。W和Fe，Cr，V等均可与C形成高硬度的金属碳化物，金属碳化物越多，耐磨性就越高。另一部分W则溶于基体中，增加钢的高温硬度。Mo的作用与W基本相同，1%的Mo可替代2%的W。Mo并能减少钢的碳化物不均匀性，细化碳化物颗粒，提高钢的韧性。Co，Al，Si，Nb等元素添加进高速钢后，也可有效地提高其高温硬度。

高速钢的耐磨性和耐热性得以显著提高的另一个原因是采用接近熔点的淬火温度，得到未溶碳化物和细晶粒的高合金化奥氏体组织，淬火后残留大量奥氏体，在高温（560℃左右）回火时，合金碳化物会弥散析出，使残留奥氏体转变为马氏体，进一步提高了高速钢的硬度（又称二次硬化）。

当切削温度达540℃左右时，高速钢仍能维持其切削性能。用普通高速钢刀具切削中碳钢的许用切削速度可达30～40m/min。

虽然高速钢的硬度、耐热性、耐磨性和许用切削速度均远不及硬质合金，但由于高速钢的抗弯强度、冲击韧性都显著高于硬质合金，在刀具制造过程中兼有切削加工方便、可以锻造和热处理、磨削容易等优点，所以各种刀具都可用高速钢制造。目前，钻头、拉刀、齿轮刀具、成形刀具以及其它形状复杂的刀具和小尺寸刀具，均大量使用高速钢制造。它和硬质合金取长补短，相互补充，成为两种最常用的刀具材料。

按基本化学成分，高速钢可粗分为两大类：钨系和钼系。按切削性能区分，则大致可归纳成两大系列：普通高速钢和高性能高速钢。近年来又发展了用粉末冶金方法制成的粉末冶金高速钢和在高速钢表面上涂敷TiN或TiC层的镀层高速钢。

2.1. 普通高速钢

常用的几种普通高速钢的牌号、化学成分和机械性能见表5[3]。W18Cr4V同W6Mo5Cr4V2两种高速钢的切削性能大致相同。W6Mo5Cr4V2钢的热塑性较好，更宜用于热轧刀具，但可磨削性稍次于W18Cr4V钢。这两种牌号广泛用于制造各类高速钢刀具。

为了节约W资源，中国研制成了W9Mo3Cr4V和W14Cr4VMnRe等少钨的高速钢新牌号，它们的性能与W18Cr4V相仿。在美国则也有M1，M7等少钨的高速钢牌号。

2.2. 高性能高速钢

高性能高速钢通过调整基本化学成分和添加Co，V，Al，Si，Nb等合金元素，使其耐热性和耐磨性比普通高速钢提高一步。可用于高强度钢、高温合金、不锈钢、钛合金等难加工材料的切削加工。

高性能高速钢按其成分可粗分为钴高速钢、铝高速钢、高钒高速钢三大类，其化学成分和机械性能见表6[3,4]。

2.2.1. 钴高速钢

钴高速钢一般含Co量为5，8，10，12%等，超过12%时耐热性提高不明显，而韧性和抗弯强度却会降低。钴的作用是延缓二次硬化中的碳化钨（W_2C）、碳化钼（Mo_2C）的析出过程，从而提高了硬度。此外，钴高速钢在回火时，有少量的Co与Fe，W等形成金属间化合物，具有很高的弥散度，且不易聚合，从而提高了回火硬度和高温硬度，提高了耐磨性。钴高速钢适用于制作切削高强度钢、高温合金等难加工材料的刀具，刀具耐用度可达普通高速钢的2～4倍。

目前应用最广的钴高速钢牌号是M41和M42。它的

表 5 普通高速钢的化学成分和机械性能

牌号(国别)	化学成分，%										硬度		抗弯强度 MPa	无缺口冲击韧性 MJ/m²
	C	W	Mo	Cr	V	Co	Mn	Si	Al	其它	20℃ HRC	600℃ HV		
W18Cr4V(中国) T1(美国 AISI) P18(苏联 ГОСТ)	0.70～0.80	17.5～19.0	≤0.30	3.80～4.40	1.00～1.40						62～65	～520	3430	0.294
W6Mo5Cr4V2(中国) M2(美国 AISI) P6M5(苏联 ГОСТ)	0.80～0.90	5.50～6.75	4.50～5.50	3.80～4.40	1.75～2.20						62～66	～500	4414～4610	0.490
W14Cr4VMnRe(中国)	0.85～0.95	13.50～15.00		3.50～4.00	1.40～1.70		0.35～0.55	≤0.50		Re 0.07	64～66	～520	3924	0.245
W9Mo3Cr4V(中国)	1.00	9.00	3.00	4.00	1.00									
M1(美国 AISI)	0.80	1.50	8.00	4.00	1.00		≤0.40	≤0.40						
M7(美国 AISI)	1.00	1.75	8.75	4	2		≤0.40	≤0.40						

表 6 高性能高速钢的化学成分和机械性能

牌号(国别)	化学成分，%										硬度		抗弯强度 MPa	无缺口冲击韧性 MJ/m²
	C	W	Mo	Cr	V	Co	Mn	Si	Al	其它	20℃ HRC	600℃ HV		
M35(美国 AISI) P6M5K5(苏联 ГОСТ)	0.80	6.00	5.00	4.00	2.00	5.00	≤0.40				65～67	630℃ HRC 58[4]	2600～3000[4]	
M41(美国 AISI)	1.10	6.75	3.75	4.25	2.00	5.00	≤0.40				65～68	580	2452～2943	0.0981
M42(美国 AISI)	1.10	1.50	9.50	3.75	1.15	8.00	≤0.40				67～69	602	2452～2943	0.0981
W6Mo5Cr4V2Al(501) (中国)	1.05～1.20	5.50～6.75	4.50～5.50	3.80～4.40	1.75～2.20		≤0.40	≤0.60	0.80～1.20		67～69	602	3430～3730	0.196
W6Mo5Cr4V5SiNbAl (B201)(中国)	1.55～1.65	5.00～6.00	5.00～6.00	3.80～4.40	4.20～5.20		≤0.40	1.00～1.40	0.30～0.70	Nb 0.20～0.50	66～68	526	～3530	0.266
W10Mo4Cr4V3Al (5F6)(中国)	1.30～1.45	9.00～10.50	3.50～4.50	3.80～4.50	2.70～3.20		≤0.50	≤0.50	0.70～1.20		68～69	583	～3010	0.196
W12Cr4V3Mo3Co5Si (Co5Si)(中国)	1.20～1.35	11.5～13	2.80～3.40	3.80～4.40	2.80～3.40	4.70～5.10	≤0.40	0.80～1.20			67～69	608	2350～2650	0.108
SKH-57(日本) HSP-15(瑞典) S10-4-3-10(联邦德国)	1.30	9.00	3.00	4.00	3.00	10.00	≤0.40				66～69	600	～2305	0.0981

硬度高(可接近HRC 70),高温硬度在同类钢中也居于前列。由于含V量只占1～2%，所以它的可磨削性与W6Mo5Cr4V2钢相近。中国生产的Co5Si高速钢可磨削性较差，属于高钒高钴类型。

为了节省稀缺昂贵的钴，国际上正在研制无钴的高性能高速钢。中国研制成的有W6Mo5Cr4V2Al（简称501),W6Mo5Cr4V5SiNbAl(简称B201),W10Mo4Cr4V3Al(简称5F6）等牌号。美国研制成的有无钴T15和无钴M42等，用增大W，Mo，V的含量来替代钴的作用。

2.2.2. 铝高速钢

铝高速钢W6Mo5Cr4V2Al(简称501钢)是在普通高速钢W6Mo5Cr4V2的基础上,把含碳量从0.80～0.90%提高到1.05～1.20%，又加入1%的铝，从而提高了耐磨性和耐热性。铝高速钢淬火、回火后的硬度可达HRC68，600℃时的硬度为HV602。抗弯强度与冲击韧性均与M42相当。可磨削性略次于W6Mo5Cr4V2和M42高速钢。

中国生产的铝高速钢不含钴，成本较低，而切削性能则与M41，M42钴高速钢相当。切削已调质的合金钢时，刀具耐用度可达普通高速钢刀具的2～3倍[5]。

2.2.3. 高钒高速钢

含钒量在2.4%以上的高速钢称为高钒高速钢，一般含钒量均在3～5%之间。其主要特点是耐磨性好。这是由于在增加1%钒的同时要加入0.20%的碳，所以金相组织中碳化钒的数量增多。碳化钒的硬度达HV2840，所以提高了高速钢的耐磨性。

表6中所列的B201，5F6等牌号均为中国高钒高速钢。高钒高速钢的缺点是可磨削性差，要采用单晶刚玉或立方氮化硼砂轮才能达到较好的磨削效果，使它们的推广应用受到了限制。

2.3. 粉末冶金高速钢

高速钢刀具性能除了受化学成分和热处理的影响以外，碳化物颗粒的粗细和分布的均匀性也是一个重要因素。用普通方法熔炼并锻造的高速钢，其碳化物的偏析较大，为了使碳化物的颗粒变细且分布比较均匀，高速钢刀具的毛坯应经过多次加热锻打，这样才能保证刀具有足够的强度、韧性和耐磨性。

粉末冶金高速钢是把熔炼好的高速钢熔液在保护气罐中用高压氩气或氮气吹出，雾化成细小的粉末。每一粒粉末相当于一个细小的钢锭，在高速冷却下获得细小而均匀的结晶组织。再将该粉末用冷等静压或热等静压方法制成刀坯或钢锭。粉末冶金高速钢可以锻造、轧制和热处理。

用粉末冶金方法制成的高速钢，碳化物颗粒细小且分布均匀，如图2所示。这种高速钢热处理变形小，韧性较高，可磨削性也好。含钒5%的粉末冶金高速钢，其可磨削性相当于含钒2%的一般高速钢。在熔炼过程中还可添加其它必要的合金元素，以进一步提高粉末冶金高速钢的性能。

许多研究资料表明,用粉末冶金高速钢制造的刀具，在切削各种难加工材料时，其切削性能明显优于普通熔炼高速钢，刀具耐用度可提高1～2倍。但在切削一般较易切削的低碳、中碳结构钢时，其切削性能的优越性并不显著[6]。

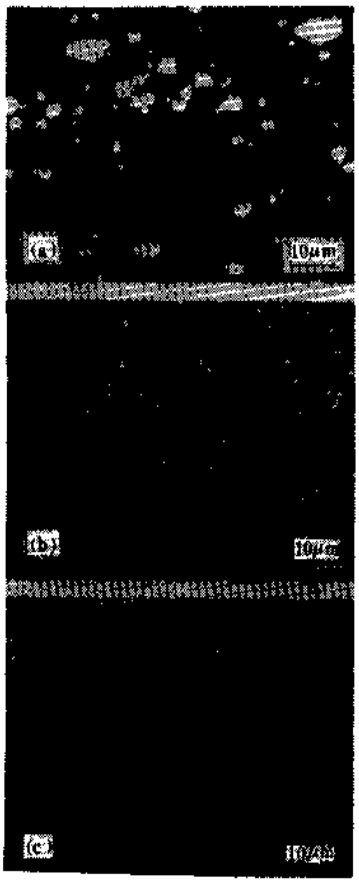


图2　AISI M42高速钢淬火回火后的碳化物分布图[1]
(a) 用熔铸、锻造方法制造，碳化物颗粒粗大且分布不均匀；
(b) 用粉末冶金方法制造，碳化物颗粒细且匀；
(c) 用粉末冶金方法制造的无钴高速钢，碳化物颗粒细且匀，并且更密集

目前中国粉末冶金高速钢尚处于研究和试用阶段，因工艺复杂、成本较高，故暂时未得到广泛应用。

2.4. 高速钢刀具的表面镀层

在高速钢刀具的表面上，采用离子镀、溅射或活性

反应镀等物理气相沉积方法(简称PVD法),镀上一层厚度2～5μm的TiN薄膜,能显著提高高速钢刀具的切削性能。在工业发达国家,TiN镀层高速钢刀具的覆盖率已达高速钢刀具总产量的30～50%。中国自1980年以后,也有较快的发展。

TiN镀层的优点主要有以下几个方面。

(1)TiN的热膨胀系数与高速钢很接近(TiN为9.35×10^{-6}/℃,高速钢为11.0×10^{-6}/℃),当产生切削热和温度急剧变化时,TiN膜与高速钢基体能保持较强的结合力,甚至能承受某种程度的弹性变形。

(2)TiN膜的显微硬度可达HV2000～2400,是淬火回火高速钢基体硬度(HV850)的2～2.5倍,可大大提高刀具的耐磨性。

(3)TiN膜与常用被加工材料(如钢、高温合金等)的摩擦系数低,并具有良好的热稳定性、化学稳定性和抗腐蚀性,从而减小了切削力、切削热和粘结磨损,提高了刀具的耐用度。

(4)镀层工艺的重复性好,质量稳定。刀具镀层后色泽金黄,不仅美观,而且易于宏观检查和控制涂层的质量。

一般地说,TiN镀层高速钢刀具的耐用度可达到无镀层时的2～5倍[7,8],连续切削刀具的耐用度提高幅度要大于断续切削刀具。镀镀层刀具有一个前刀面或后刀面重磨以后,刀具耐用度仍可达无镀层刀具的1.5～3倍。用镀层高速钢刀具还可以加工硬度较高(HRC>40)和韧性较大的材料(如高温合金),这是普通高速钢刀具难以胜任的。

由于镀层过程中高速钢刀具基体的温度都处于500℃以下,低于回火温度,所以不存在高速钢刀具受热相变及软化等问题。在高速钢精密齿轮滚刀上镀TiN层,也未发现刀具精度的明显下降现象。

用PVD法镀TiN薄膜层提高高速钢刀具切削性能的效果远远超过了以往所采用过的软氮化、辉光离子氮化以及其它表面处理方法,已引起世界各国的普遍重视。

3. 硬质合金

硬质合金是由高硬度、难熔的金属碳化物和金属粘结剂用粉末冶金工艺制成的工程材料。用作刀具的硬质合金,常用金属碳化物是WC、TiC,粘结剂以Co为主。

硬质合金中由于含有大量的高硬度、难熔的WC,TiC等金属碳化物,因此,与高速钢相比,它具有以下几方面的性能特征。

(1)硬度高 高速钢的硬度一般为HRC62～68,而硬质合金的硬度可高达HRA89～92(HRC74～80)。

(2)耐热性好 高速钢刀具的耐热性一般为540～600℃,而硬质合金刀具在900～1000℃时仍能保持其切削性能。

(3)弹性模量大 高速钢的弹性模量为20.60×10^4MPa,而硬质合金的弹性模量可达40.22～67.69×10^4MPa。用硬质合金制作小刀杆、小磨头将远远超过钢制的刀杆和磨杆的刚性。

(4)强度低、冲击韧性差 硬质合金的抗弯强度和冲击韧性只及高速钢的1/3和1/10。

(5)制造工艺受限制 烧结以后只能磨削。

硬质合金多数制成刀片的形式,用焊接方法或机械夹固方法,将刀片固定在钢制的刀杆上。小尺寸的硬质合金刀具也有作成整体式的,如整体硬质合金小模数(M=0.3～1mm)齿轮滚刀、小直径(D<7mm)钻头等。

根据硬质合金的性能特征,硬质合金刀具的几何参数应与高速钢刀具有较大的差别。刀具前角应减小,后角也应适当减小,前刀面上一般应磨出负倒棱以增强刀刃。硬质合金刀具允许采用3～5倍于高速钢刀具的切削速度。切削中碳钢的平均切削速度可达100～150m/min,切削高温合金的平均切削速度可达25～50m/min,而切削铝合金时切削速度可高于300m/min。当切削速度过低时(例如v<30m/min),切屑易与刀面发生粘结,导致微崩刃,在经济上也并不合算。

硬质合金的牌号必须根据被加工工件材料、加工形式(粗、精加工,连续、断续切削等)及加工要求来选择。牌号选用不当将达不到高的切削效率和保证加工质量的效果。

3.1. 常用硬质合金的种类和选用

常用的硬质合金可分为钨钴类、钨钛钴类和通用型三大类。其牌号、化学成分、物理机械性能见表7[3,8,13],应用范围见表8[3,9]。

硬质合金的性能,主要取决于金属碳化物的种类、数量、粒度和粘结剂所占的比例。粘结剂所占的比例多,则硬质合金的抗弯强度大、冲击韧性高,但硬度低、耐磨性差。反之,若粘结剂所占的比例少,则抗弯强度和冲击韧性低,但硬度高、耐磨性好。碳化物颗粒尺寸为1.5～3μm时,称为中等粒度硬质合金。一般在硬质合金牌号中未注明粒度时,即为中等粒度。碳化物颗粒尺寸为3～5μm时,称为粗粒度硬质合金,代号为C(如YG8C)。粗粒度硬质合金的粘结层金属较厚,使合金的强度增高,而硬度则有所降低,适用于粗加工。碳化物颗粒尺寸为0.5～1.5μm时,称为细粒度硬质合金,代号为X。这类合金颗粒之间的粘结层金属较薄,碳化物颗粒的总表面积较大,从而使合金硬度提高,而强度则有所降低,适用于精加工和半精加工(例如YG6X)。进一步细化粒度至平均尺寸为0.5μm以下,并增大其粘结剂所占的比例,可制成超细颗粒硬质合金。超细颗粒合金既具有较高的强度,又可保持较高的硬度,因此可用于高硬度和难加工材料的粗、精加工(如YS2T,YM051等)。

表 7　常用硬质合金的化学成分和物理机械性能

合金牌号			化学成分，%				物理机械性能								
类别	中国	相当于ISO	WC	TiC	TaC（NbC）	Co	硬度		抗弯强度 σ_{bb} MPa	冲击韧性 a_k MJ/m²	弹性模量 $E\times10^4$ MPa	抗压强度① σ_{bc} MPa	线膨胀系数 α $\times10^{-6}$(1/℃)	导热系数 k w/(m·℃)	密度 ρ g/cm³
							HRA	相当于HRC							
钨钴类 WC＋Co	YG3	K01	97			3	91	78	1080		66.70～67.69			87.9	14.9～15.3
	YG3X	K01	97			3	92	80	981				4.1		15.0～15.3
	YG6	K20	94			6	89.5	75	1370	0.0255	61.80～62.78	4905	4.5	79.6	14.6～15.0
	YG6X	K10	94			6	91	78	1320			5591	4.4	79.6	14.6～15.0
	YG6A	K10	91～93		1～3	6	92	80	1320			5591			14.4～15.0
	YG8	K30	92			8	89	74	1470	0.0255	58.86～59.84	4610	4.5	75.4	14.4～14.8
钨钛钴类 WC＋TiC＋Co	YT5	P30	85	5		10	89.5	75	1280		39.24～40.22	4905	6.06	62.8	12.5～13.2
	YT14	P20	78	14		8	90.5	77	1180	0.00687	57.87～58.86	4708	6.21	33.5	11.2～12.7
	YT15	P10	79	15		6	91	78	1130		51.01～51.99	4512	6.51	33.5	11.0～11.7
	YT30	P01	66	30		4	92.5	80.5	883	0.00294	39.24～40.22	4120	7.00	20.9	9.3～9.7
通用型	YW1	M10	84	6	4	6	92	80	1230			4905			13.0～13.5
	YW2	M20	82	6	4	8	91	78	1470			4905			12.7～13.3

① 抗压强度值引自国际标准牌号提供的数据[9]，供参考。

表 6　各种常用牌号硬质合金的应用范围

牌　号	应　用　范　围	性　能　对　比
YG3X	铸铁、有色金属及其合金、淬火钢的精加工，不能承受冲击载荷	硬度、耐磨性、许用切削速度（高）/（低）；强度、韧性、允许进给量（低）/（高）
YG3	铸铁、有色金属及其合金、淬火钢的精加工，不能承受冲击载荷	
YG6A	冷硬铸铁、球墨铸铁、合金铸铁、高锰钢、淬火钢、高温合金、钛合金的半精加工、精加工	
YG6X	冷硬铸铁、球墨铸铁、合金铸铁、高锰钢、淬火钢、高温合金、钛合金的半精加工、精加工	
YG6	铸铁、有色金属及其合金的半精加工和粗加工，断续切削限于半精加工	
YG8	铸铁、有色金属及其合金、非金属材料的粗加工，可用于断续切削	
YT30	碳素钢、合金钢、淬火钢的精加工	硬度、耐磨性、切削速度（高）/（低）；强度、韧性、进给量（低）/（高）
YT15	碳素钢、合金钢连续切削粗加工、断续切削半精加工及精加工	
YT14	碳素钢、合金钢连续切削加工、断续切削半精加工及精加工	
YT5	碳素钢、合金钢的粗加工，可用于断续切削	
YW1	不含钛的耐热钢、高锰钢、不锈钢，结构钢、铸铁、有色金属的半精加工、精加工	硬度、耐磨性（高）/（低）；强度、韧性（低）/（高）
YW2	同 YW1，但韧性更高，可部分用于粗加工和制作螺纹刀具	

3.1.1.　钨钴类硬质合金

钨钴类硬质合金（表 7 中以 YG 作标号）的硬质相材料是碳化钨，粘结剂是钴，其牌号代号是 YG，相当于 ISO 分类的 K 类。这类硬质合金的抗弯强度和冲击韧性均高于钨钛钴类硬质合金，适用于加工铸铁等脆性材料。因为切削脆性材料时，切屑一般均崩断成碎片，切削应力集中在刀刃附近，要求刀刃有较高的强度和韧性以防止崩刃。但是，钨钴类硬质合金的硬质相 WC（HV2080）在切削过程中氧化形成疏松的 WO_2 或 WO_3，耐磨性较差，与钢屑易产生粘结，抗月牙洼磨损能力很低，所以不适用于加工普通钢材。

此外，由于钨钴类硬质合金的导热系数较高（比钨钛钴类可高出一倍左右），使切削热易于从刀片传导出去，有利于降低切削温度。所以这类硬质合金也适用于加工不锈钢、高温合金等导热系数低的工件材料，尤其适用于加工含钛的难加工材料。

钨钴类硬质合金的牌号主要有 YG3，YG3X，YG6，YG6X，YG8 等。在 YG6X 的基础上，添加 1～3%的 TaC（NbC）制成的 YG6A，耐热性和耐磨性均优于 YG6X。

3.1.2.　钨钛钴类硬质合金

表 7 中所列的 YT5，YT14，YT15，YT30 是 4 种常用的钨钛钴类硬质合金，相当于 ISO 分类的 P 类。它们的硬质相是 TiC 和 WC，粘结剂则仍为 Co。与钨钴类硬质合金相比，这类合金的硬度高，抗弯强度和冲击韧性低，导热系数则大幅度下降。钨钛钴类硬质合金的耐热性、抗月牙洼磨损能力和耐磨性均较高，可适用于加工钢材。但由于强度和韧性较低，所以不适用于加工铸铁等脆性材料。

此外，由于钨钛钴类硬质合金中含有大量的 TiC，在高温下易与工件材料中的 Ti 发生亲和作用，加剧刀具的磨损，所以不宜用于加工钛合金和含钛的难加工材料。又由于 YT 类硬质合金本身的导热系数低，切削热不易从刀片传出，所以也不宜用于加工导热系数低的不锈钢和高温合金等材料。

3.1.3.　通用型硬质合金

在 TiC 含量小于 10%的钨钛钴类合金中，添加少量的 TaC（或 NbC），可抑制 WC 晶粒长大，提高硬质合金

的高温硬度、韧性和抗氧化及抗粘结的能力。这类硬质合金的综合性能好，既可用于加工铸铁、有色金属，又可用于加工碳素钢、合金钢和高强度钢，也适用于加工不含钛的耐热钢、不锈钢等难加工材料，所以称之为通用型硬质合金。主要牌号有表7所列的YW1，YW2等，相当于ISO分类的M类。

3.2. 新型硬质合金

3.2.1. 超细颗粒硬质合金

超细颗粒硬质合金WC颗粒的平均尺寸应小于0.5μm。在细化晶粒的同时，增加粘结剂的含量，使粘结层保持一定的厚度，就可以既提高硬质合金硬度，又提高其抗弯强度。表9是几种中国超细颗粒硬质合金的牌号、化学成分、机械性能和应用范围[9]。YS2T(YG10H)硬质合金适用于在低速($v<50m/min$)下粗车、半精车、铣削、镗削高温合金、钛合金、耐热不锈钢、冷硬铸铁等材料，制作切断刀、镗刀、钻头和丝锥效果尤佳。也可用于精密车削。YM051，YM052，YM053(YH1，YH2，YH3)硬质合金的通用性较强，使用范围广。既可加工钢(包括高强度钢、淬火钢、不锈钢等)，又可加工铸铁(包括合金耐磨铸铁、冷硬铸铁等)，还能加工高温合金(包括铁基、镍基、钴基合金等)。由于硬质合金强度高，耐磨性好，可用于断续切削和粗加工及半精加工，并可适应一般硬质合金无法胜任的加工条件(如粗车高温合金喷镀层、断续切削高硬度工件材料等)。这类硬质合金的不足之处是可焊接性较差，应尽量采用机械夹固方式来固定刀片。YD05(YC09)硬质合金的硬度和耐磨性均较高，有良好的热稳定性及导热性，抗塑性变形能力强，适用于镍基、钴基、铁基及含WC自熔性喷镀材料的车、铣、刨等加工[9]。

3.2.2. 碳化钛基硬质合金

以TiC为主体，Ni，Mo为结合剂，并加入少量其它碳化物(如WC)的合金，称为TiC基硬质合金。与WC基合金相比较，TiC基合金的硬度较高，并具有较高的高温硬度、高温强度及耐磨性，与金属的摩擦系数较小，切削时抗粘结能力和抗扩散性能均较高。允许采用比WC基合金更高的切削速度，耐用度可比WC基的高1～2倍。但TiC基合金的冲击韧性较差，易崩刃和产生热裂纹。适用于碳素钢、合金钢、淬火钢和调质后钢材的连续切削精加工，但不适用于加工钛合金和含钛的高温合金以及铸铁等材料。几种中国碳化钛基硬质合金的牌号、化学成分、机械性能和应用范围见表9[9]。

表9　几种中国产超细颗粒和碳化钛基硬质合金的牌号、化学成分、机械性能和应用范围

牌号		化学成分，%						机械性能				应用范围
								硬度		抗弯强度 σ_{bb} MPa	密度 ρ g/cm³	
中国	相当于ISO	WC	TiC	TaC(NbC)	Co	Ni	Mo	HRA	相当于HRC			
A. 超细颗粒硬质合金												
YS2T(YG10H)	K30	89.5		Cr_3C_2 0.5	10			91.5	79	2158	14.4～14.6	高温合金、钛合金、不锈钢、冷硬铸铁的粗加工和精加工
YM051(YH1)	K10	89	1～4	1～4	6～7			92.5	80.5	1569	13.9～14.5	高强度钢、高硬耐磨铸铁、高温合金的粗、精加工
YM052(YH2)	K05,K10											
YM053(YH3)	K05,K10											
YD05(YC09)	K01							93.5	83	1275	14.8～15	镍基、钴基、铁基及含WC自熔性喷涂材料的粗、精加工
B. 碳化钛基硬质合金												
YN10	P01	15	62	1		12	10	92.5	80.5	1080	6.3	合金钢、淬火钢、调质钢的连续切削精加工，不宜用于加工含钛材料及铸铁
YN05	P01	8	71			7	14	93	82	883	5.9	同YN10，耐用度比YN10高

磨损的能力均较高。

(4) 与金属的摩擦系数较低　切屑不易粘结在刀面上，也不易形成积屑瘤，能获得光洁的已加工表面。

(5) 抗弯强度和冲击韧性尚较低，脆性较大　陶瓷刀具目前只适用于高速连续切削的精加工和半精加工。使用时要尽量避免冲击和振动，机床和刀杆的刚性要好。陶瓷的导热系数低，氧化铝陶瓷的抗热冲击能力也较差，使用冷却液进行切削时易崩刃。

4.2. 陶瓷刀具的应用

只要应用得当，陶瓷刀具是能够提供显著的生产效率和经济效益的。陶瓷刀具应采用金刚石砂轮磨刃，前角取－5～－10°，后角取 8～10°(端铣刀后角应减小至 5～6°)，刀尖圆弧半径取 0.5～1mm，刀刃上应作出－15～－20°，宽度 0.20～0.35mm 的倒棱，一般适用于连续切削。断续切削时，刀具几何参数应设计成使冲击力偏离刃口和刀尖。

Al_2O_3 陶瓷不宜用于切削含铝、钛的工件材料，因为在高温下刀具材料易与该类工件材料发生亲和反应，使磨损加剧，甚至产生崩刃。

陶瓷刀具由于抗热震性差，切削过程中最好不用冷却液冷却，特殊情况下必须采用冷却液时则供应要充沛，并且不能中断。

陶瓷刀具目前多用于高硬铸铁(灰铸铁、合金铸铁、球墨铸铁、冷硬铸铁等)和淬硬钢(淬火钢、调质钢等)的连续切削半精加工和精加工。Si_3N_4 陶瓷也用于加工玻璃纤维层压材料(玻璃钢)和碳素纤维复合材料。随着陶瓷性能的改善，现在已开始用于制作端面铣刀。

在 Al_2O_3 基体中添加 ZrO_2 制成 Al_2O_3-ZrO_2 陶瓷；在 Al_2O_3 基体中添加 TiB_2 制成 $Al_2O_3-TiB_2$ 陶瓷；在 Si_3N_4 基体中添加 TiC，Y_2O_3 和 Al_2O_3 制成复合 Si_3N_4 陶瓷；以及用 Si，Al，O，N 作为主要成分的 Sialon 复合陶瓷，都有提高陶瓷抗弯强度和断裂韧性的作用。各国都在致力于新型高性能陶瓷的研制。随着陶瓷性能的不断提高，使用可靠性的不断增大，它的使用面将会日益拓宽。

5. 金刚石

金刚石是目前最硬的材料，其硬度可达 HV10000。无论天然金刚石或人造金刚石都可用作刀具材料和磨料。金刚石刀具的特性可归结为以下几个方面：

(1) 天然金刚石单晶可刃磨出非常锐利的刃口，而且其保持耐久性甚好，特别适宜于有色金属的精密切削。

(2) 除铁族金属以外，金刚石刀具同大多数金属的摩擦系数均较硬质合金刀具低；抗粘结性能也好，不易产生积屑瘤。

(3) 金刚石的导热系数大，是高速钢和硬质合金的 5～7 倍；而热膨胀系数却较小。切削热容易传出，刀具的热变形小。

(4) 耐磨性高。切削高 Si (含 Si 11～13%) 铝合金时，金刚石刀具的耐用度可达硬质合金刀具的几十倍。

(5) 耐热性低，当温度超过 700℃以后，金刚石会碳化而丧失切削能力。

(6) 抗弯强度低 (约为 294MPa)，脆性大，对冲击和振动很敏感。天然金刚石刀具只适用于极小的切深和极小的进给量下的高速精密加工，对机床的精度和动态特性也要求较高。

(7) 金刚石与铁族元素有很强的化学亲和力，使刀具急剧磨损。因此，金刚石刀具不适用于加工碳素钢、铸铁、合金钢等黑色金属，以及含 Ti，Ni，Co，Zr 等元素的金属。

天然金刚石刀具主要用于有色金属 (如铜、铝及其合金) 的精密加工。加工表面的粗糙度可达 $R_a=0.008$～$0.012\mu m$，达到镜面的要求。天然金刚石的价格很高，刃磨费用也高。但由于它能加工出超级精度的零件，并且刀具耐用度和生产效率都较高，所以刀具的费用是可以得到补偿的。

人造金刚石是用碳粉作原料在 5～7 万大气压 (5～7GPa) 和 2000℃左右的高温下转化而成的。将人造金刚石颗粒在同样的高温高压下经再次聚合，就制成了人造聚晶金刚石刀片。聚晶刀片中，组织结构是金刚石与金刚石的结合。为了提高聚晶刀片的强度和抗冲击能力，现在大多制成硬质合金——人造金刚石聚晶复合刀片。刀片的底部是硬质合金，作为支撑，顶部覆盖一层 0.5～1mm 厚的人造金刚石聚晶 (图 5)。这种复合刀片是在金刚石聚晶过程中一次压成的，硬质合金和人造金刚石聚晶层结合得很紧密。

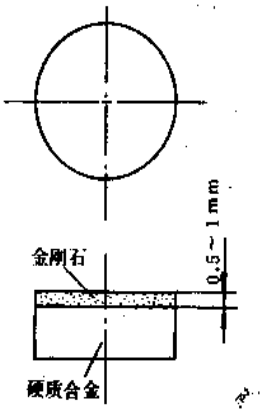


图 5　硬质合金——人造金刚石复合刀片

人造聚晶金刚石刀具的硬度比天然金刚石低 (HV=5000)，但抗弯强度则大有提高 (可达 $\sigma_{bb}=490$～1080MPa)[1]，其产品性能也易于控制。人造聚晶金刚石

镀层刀片刃口的锋利程度不及无镀层刀片，因此不适用于进给量很小的场合；抗弯强度也有所下降，在低速切削时易产生微剥落磨损，所以不宜在低速下使用。

3.4. 钢结硬质合金

钢结硬质合金是由一种或多种金属碳化物材料（如TiC，WC等）作硬质相，用高速钢材料作粘结相，通过粉末冶金工艺制成的新型硬质合金。它的特点是可以被锻造、切削加工和热处理。钢结硬质合金的耐磨性和高温硬度低于一般硬质合金而高于普通高速钢，而韧性和工艺性则高于硬质合金而低于高速钢。因此，它填补了一般硬质合金和高速钢性能之间的空白。

表11、表12为中国T-1型钢结硬质合金的化学成分和淬火回火后的机械性能[3]。其常温硬度为HRC70，相当于W6Mo5Cr4V2Al和M42高速钢的水平；600℃时的硬度达HV576，比普通高速钢高50～70HV；抗弯强度$\sigma_{bb}\geqslant$1432MPa，相当于YG6硬质合金；冲击韧性a_k=0.0294～0.0490MJ/m²，高于YG6硬质合金而低于高速钢。钢结硬质合金适用于制造结构复杂而耐磨性、强度及耐用度要求较高的刀具，如拉刀、铣刀、钻头、齿轮滚刀等。加工不锈钢、高温合金、有色金属及其合金等效果均甚好。例如，用T-1钢结硬质合金制作的ϕ12.5mm麻花钻头，钻削铁基高温合金GH135时，刀具耐用度比M42高速钢钻头稳定性提高1～1.5倍。这时如用硬质合金钻头则易崩刃且修磨困难。钢结硬质合金刀具宜用于低速切削，冷却液要充足。

表11　T-1型钢结硬质合金的化学成分[3]

合金元素	硬质相	粘结相					外加
	TiC	W	Mo	Cr	V	Fe	C
含量,%	30	4.2	3.5	2.6	1.4	58.1	0.2

表12　T-1型钢结硬质合金的常温和高温机械性能[3]

常温机械性能					
硬度HRC			抗弯强度 σ_{bb} MPa	抗压强度 σ_{bc} MPa	冲击值 a_k MJ/m²
退火	淬火	高温回火			
46～48	72	70	>1432	>2943	0.0294～0.0490

高温硬度						
温度,℃	300	400	500	600	700	800
硬度HV	940	780	725	576	355	216

4. 陶瓷

陶瓷作为刀具材料已有三十多年的历史，但由于陶瓷的抗弯强度和冲击韧性都较低，使之推广应用受到了很大的限制。近十多年来，在提高陶瓷强度和韧性方面的研究取得了较大的进展，使陶瓷刀具的应用又获得了转机。世界上在冷硬铸铁、合金耐磨铸铁、高强度钢、淬火钢以及高温合金的半精加工和精加工中的应用方面，已日益拓宽，切削效率和经济效益都有显著提高。中国的应用也在逐渐扩大。

4.1. 陶瓷的化学成分和物理、机械性能

陶瓷的基体材料，目前常用的有Al_2O_3和Si_3N_4两种。一般采用MgO作附加剂。但冷压烧结成的陶瓷，抗弯强度较低，只能达到392～491MPa。采用细晶粒（1～3μm）和热压成型甚至热等静压成型的热压陶瓷，抗弯强度已可达到589～785MPa。在Al_2O_3或Si_3N_4基体上添加TiC及Ni，Mo，Co等金属，制成复合陶瓷或金属陶瓷，不但可提高陶瓷的硬度和耐磨性，也可有效地提高其抗弯强度（可达686～981MPa）和冲击韧性。表13是中国几种陶瓷的化学成分和物理机械性能[10]。表14是陶瓷与硬质合金的性能对比数据。从表13、表14的数据可以看出，陶瓷有以下几方面的特性。

（1）有很高的硬度和耐磨性　这包含两方面的概念：一方面是作为陶瓷基体材料的Al_2O_3和Si_3N_4的硬度比作为硬质合金基体材料的WC和TiC要高（见表15）；另一方面是陶瓷本身的硬度也可高达HRA92～94，比硬质合金要高出2～4HRA。所以，陶瓷刀具的耐磨性比一般硬质合金刀具要高很多。用Si_3N_4陶瓷刀具切削冷硬铸铁和合金耐磨铸铁时，同YG8硬质合金刀具相比，切削速度可提高到原来的4～6倍，而刀具耐用度（以切削路程计）还能提高到原来的5～7倍[12]。

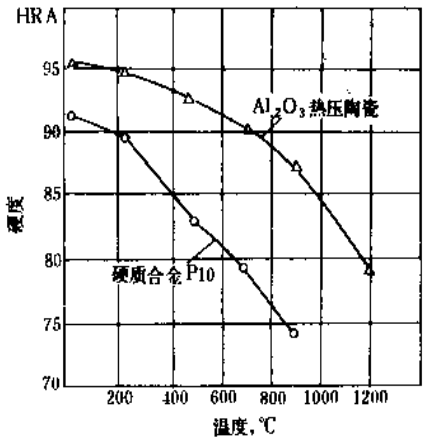


图4　陶瓷和硬质合金的高温硬度对比[10]

（2）有很高的耐热性　陶瓷的熔点高达2000℃。高温下仍能保持较高的硬度，显著地优于硬质合金（图4）。在1000℃的高温下，抗弯强度的下降也并不明显。这就允许陶瓷刀具可在高的切削速度下进行切削。例如，加工铸铁时，粗车切削速度一般为150～300m/min，精车切

表 13　几种中国产陶瓷的化学成分和物理机械性能[10,11]

名称及代号	主要成分，%					
	Al_2O_3	Si_3N_4	TiC	Ni	Mo	Co
冷压 Al_2O_3 TRP1（AM、AMF）	余					
热压复合 Al_2O_3 TRM16（T8）	60～70		30～40			
热压金属 Al_2O_3 TRMM5（T1）	50～60		30～40	5	5	
热压金属 Al_2O_3 AT6	52		37.7	4.5	5.5	
热压金属 Si_3N_4		余				
热压复合 Si_3N_4		余	7			3

名称及代号	物理机械性能					
	密度 ρ g/cm³	硬度 HRA	抗弯强度 σ_{bb} MPa	抗热震性 ΔT，℃	线膨胀系数 α $\times10^{-6}$，1/℃	导热系数 k W/m ℃
冷压 Al_2O_3 TRP1（AM、AMF）	3.95	96	500～550	200～300	～8	～25.12
热压复合 Al_2O_3 TRM16（T8）	4.5	97	700～850	200～300	～8	～20.93
热压金属 Al_2O_3 TRMM5（T1）	4.65	96.5	900～1150			
热压金属 Al_2O_3 AT6	4.75～4.78	93.5～94.5	900			
热压金属 Si_3N_4	3.14	91～93	600～800	600～800	～3	20.93～37.68
热压复合 Si_3N_4	3.41	93～94	740～760	1200℃骤冷至20℃一次不裂		

注：试样在不同温度下加热，然后放入水中淬火，取出后在常温下测量其抗弯强度。当强度突然发生变化时的温度差（ΔT）即代表陶瓷试样的抗热震性[10]。

表 14　陶瓷和硬质合金的物理机械性能对比值

物理机械性能	陶　瓷	硬质合金
硬度 HRA	92～94.5	89～92.5
抗弯强度，MPa	560～882	883～1470
熔点，℃	～2000	～1350
密度，g/cm³	3.14～4.78	9.3～15.3
弹性模量 E，GPa	420	402～679
晶粒尺寸，μm	1～3	0.5～5
抗压强度，MPa	2760	4120～5590
抗拉强度，MPa	240	1100～1860
导热系数，W/（m·℃）	20.9～37.68	20.9～87.9（多数 33～80）
热膨胀系数 10^{-6}（1/℃）	3（Si_3N_4） 8（Al_2O_3）	4.1～7

表 15　几种硬质材料的硬度对比值[11]

材　料	硬度 HV	材　料	硬度 HV
天然金刚石	10000～11000	TiN	2000
立方氮化硼	8000	TaC	1800
Si_3N_4	5000	TaN	2500
Al_2O_3	2700	NbC	2400
TiC	3200	VC	2900
WC	2080		

削速度可达 300～600m/min；加工钢时，精车切削速度一般为 200～400m/min。

（3）有较好的化学稳定性。陶瓷与金属的亲和力小，有良好的抗粘结性能。陶瓷刀具抗粘结磨损和扩散

磨损的能力均较高。

(4) 与金属的摩擦系数较低　切屑不易粘结在刀面上，也不易形成积屑瘤，能获得光洁的已加工表面。

(5) 抗弯强度和冲击韧性尚较低，脆性较大　陶瓷刀具目前只适用于高速连续切削的精加工和半精加工。使用时要尽量避免冲击和振动，机床和刀杆的刚性要好。陶瓷的导热系数低，氧化铝陶瓷的抗热冲击能力也较差，使用冷却液进行切削时易崩刃。

4.2. 陶瓷刀具的应用

只要应用得当，陶瓷刀具是能够提供显著的生产效率和经济效益的。陶瓷刀具应采用金刚石砂轮磨刃，前角取－5～－10°，后角取 8～10°（端铣刀后角应减小至 5～6°），刀尖圆弧半径取 0.5～1mm，刀刃上应作出－15～－20°，宽度 0.20～0.35mm 的倒棱，一般适用于连续切削。断续切削时，刀具几何参数应设计成使冲击力偏离刃口和刀尖。

Al_2O_3 陶瓷不宜用于切削含铝、钛的工件材料，因为在高温下刀具材料易与该类工件材料发生亲和反应，使磨损加剧，甚至产生崩刃。

陶瓷刀具由于抗热震性差，切削过程中最好不用冷却液冷却，特殊情况下必须采用冷却液时则供应要充沛，并且不能中断。

陶瓷刀具目前多用于高硬铸铁（灰铸铁、合金铸铁、球墨铸铁、冷硬铸铁等）和淬硬钢（淬火钢、调质钢等）的连续切削半精加工和精加工。Si_3N_4 陶瓷也用于加工玻璃纤维层压材料（玻璃钢）和碳素纤维复合材料。随着陶瓷性能的改善，现在已开始用于制作端面铣刀。

在 Al_2O_3 基体中添加 ZrO_2 制成 Al_2O_3-ZrO_2 陶瓷；在 Al_2O_3 基体中添加 TiB_2 制成 $Al_2O_3-TiB_2$ 陶瓷；在 Si_3N_4 基体中添加 TiC，Y_2O_3 和 Al_2O_3 制成复合 Si_3N_4 陶瓷；以及用 Si，Al，O，N 作为主要成分的 Sialon 复合陶瓷，都有提高陶瓷抗弯强度和断裂韧性的作用。各国都在致力于新型高性能陶瓷的研制。随着陶瓷性能的不断提高，使用可靠性的不断增大，它的使用面将会日益拓宽。

5. 金刚石

金刚石是目前最硬的材料，其硬度可达 HV10000。无论天然金刚石或人造金刚石都可用作刀具材料和磨料。金刚石刀具的特性可归结为以下几个方面：

(1) 天然金刚石单晶可刃磨出非常锐利的刃口，而且其保持耐久性甚好，特别适宜于有色金属的精密切削。

(2) 除铁族金属以外，金刚石刀具同大多数金属的摩擦系数均较硬质合金刀具低；抗粘结性能也好，不易产生积屑瘤。

(3) 金刚石的导热系数大，是高速钢和硬质合金的 5～7 倍；而热膨胀系数却较小。切削热容易传出，刀具的热变形小。

(4) 耐磨性高。切削高 Si（含 Si 11～13%）铝合金时，金刚石刀具的耐用度可达硬质合金刀具的几十倍。

(5) 耐热性低，当温度超过 700℃以后，金刚石会碳化而丧失切削能力。

(6) 抗弯强度低（约为 294MPa），脆性大，对冲击和振动很敏感。天然金刚石刀具只适用于极小的切深和极小的进给量下的高速精密加工，对机床的精度和动态特性也要求较高。

(7) 金刚石与铁族元素有很强的化学亲和力，使刀具急剧磨损。因此，金刚石刀具不适用于加工碳素钢、铸铁、合金钢等黑色金属，以及含 Ti，Ni，Co，Zr 等元素的金属。

天然金刚石刀具主要用于有色金属（如铜、铝及其合金）的精密加工。加工表面的粗糙度可达 R_a=0.008～0.012μm，达到镜面的要求。天然金刚石的价格很高，刃磨费用也高。但由于它能加工出超级精度的零件，并且刀具耐用度和生产效率都较高，所以刀具的费用是可以得到补偿的。

人造金刚石是用碳粉作原料在 5～7 万大气压（5～7GPa）和 2000℃左右的高温下转化而成的。将人造金刚石颗粒在同样的高温高压下经再次聚合，就制成了人造聚晶金刚石刀片。聚晶刀片中，组织结构是金刚石与金刚石的结合。为了提高聚晶刀片的强度和抗冲击能力，现在大多制成硬质合金——人造金刚石聚晶复合刀片。刀片的底部是硬质合金，作为支撑，顶部覆盖一层 0.5～1mm 厚的人造金刚石聚晶（图 5）。这种复合刀片是在金刚石聚晶过程中一次压成的，硬质合金和人造金刚石聚晶层结合得很紧密。

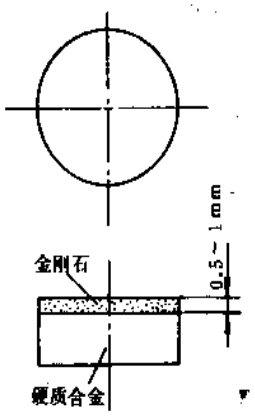


图 5　硬质合金——人造金刚石复合刀片

人造聚晶金刚石刀具的硬度比天然金刚石低（HV=5000），但抗弯强度则大有提高（可达 σ_{bb}=490～1080MPa）[1]，其产品性能也易于控制。人造聚晶金刚石

复合刀具主要用于高硅铝合金、铜合金、玻璃、陶瓷、硬质合金、玻璃纤维复合材料等高硬度、高耐磨性材料的精加工和半精加工。人造聚晶金刚石刀具的价格较天然金刚石要便宜，但比硬质合金刀具仍高出许多倍，而且刃磨比较困难。但是在一定范围内使用，能大幅度提高生产效率和保证加工质量，刀具费用仍可得到补偿。

金刚石刀具采用金刚石砂轮磨削和金刚石微粉研磨。采用电火花磨削可显著提高其效率。各种高效磨削和切割方法都正在研究和发展中。

用人造金刚石微粒制成的金刚石砂轮和研磨膏，正广泛地应用于磨削和研磨硬质合金、陶瓷、玻璃、花岗石等高硬材料。

6. 立方氮化硼

立方氮化硼（简称 CBN）是继人造金刚石之后用人工合成的第二种无机超硬材料。它的原料是六方氮化硼（白石墨），在近似于压制人造金刚石的高温高压条件下，先转化成立方氮化硼微粒，再将立方氮化硼微粒聚晶而成为聚晶立方氮化硼刀片。

为了提高聚晶立方氮化硼刀片的韧性，可以在聚晶过程中添加一些金属，起到粘结剂和增强剂的作用。此外，也可将聚晶立方氮化硼层与硬质合金压合在一起，成为硬质合金——聚晶立方氮化硼复合刀片，其原理和形状与图 5 的硬质合金—聚晶金刚石复合刀片相同。

聚晶立方氮化硼刀片具有以下几方面的性能特征。

（1）CBN 的硬度（HV8000）虽然稍逊于金刚石（HV10000），但它与铁族金属的亲和作用甚小，化学惰性较大。可用于金刚石刀具不能胜任的淬火钢、冷硬铸铁、镍基、铁基或钴基高温合金的精加工。

（2）热稳定性很高。耐热性可达到 1400～1500℃，比金刚石和硬质合金都高得多。因此，CBN 刀具在加工难加工的高温合金、淬火钢时，可采用硬质合金刀具加工一般碳素钢时的切削速度。

（3）耐磨性很好，与金属的摩擦系数低，所以 CBN 刀具的耐用度很高。

（4）强度和冲击韧性较低，刀具一般都采用负前角。适宜用于连续切削精加工和半精加工。当用于断续切削时，尤应采用较大的负前角、负倒棱，并适当降低切削速度。

聚晶立方氮化硼刃具多用于精加工淬火钢、冷硬铸铁、合金耐磨铸铁、镍基、铁基、钴基高温合金等高硬度、难加工材料。它的价格较贵，与金刚石刀具相当。但在特定条件下有限制地使用仍是有明显经济效益的。刀具费用可以从切削效率的提高和零件精度与质量的保证而得到补偿。

聚晶立方氮化硼刀具可用金刚石砂轮顺利地刃磨。比金刚石刀具要容易推广应用。用立方氮化硼微粒制成的立方氮化硼砂轮，正广泛地用于高硬度钢、高钒高速钢和镍基、铁基、钴基高温合金的磨削加工。

7. 与刀具有关的安全措施

工具钢、高速钢、硬质合金、陶瓷及其它超硬刀具材料的成分中，没有易燃和易爆的物质，也不会对人体产生有害的侵蚀。但是，在刀具磨刃和使用过程中，有以下三方面的安全问题，是必须注意并采取预防措施的。

（1）刀具刃磨时产生的磨料和金属粉尘会侵蚀人体的肺部，有些人还可能对钴的粉尘产生皮肤过敏反应。所以磨刃机床必须配置有效的吸尘装置。砂轮必须装有安全罩。

（2）刀具应具有必要的断屑措施，工作现场必须配备适当的排屑装置，飞溅的切屑应有档板同操作者和同周围其它人隔离。

（3）钛、镁、铀等化学稳定性差的材料，其切屑在一定条件下会燃烧起火，应采取必要的防范措施。这些措施包括：不采用过小的进给量，以保持一定的切屑厚度；切屑应及时清除并妥善放置，不得随意堆放等。加工钛合金时可用乳化液冷却。但加工镁合金时，由于其燃点只有 400℃，切屑容易自燃，若用水或油冷却，着火时会助燃或爆炸，所以一般不用冷却液，但可用压缩空气吹冷。

参 考 文 献

[1] "Kirk-Othmer", 3rd ed. ,vol. 23, pp. 273～309, 1980.

[2] 《材料手册·金属材料分册》，26，124，125 页，上海市第二机电工业局，1975 年。

[3] 《金属切削理论与实践》上册，77～110 页，北京出版社，1979 年。

[4] Я. Л. 古列维契等著，周家宝译，《难加工材料切削用量手册》，40～48 页，上海科学技术出版社，1990 年。

[5] 周家宝、金之垣、华欢笙，"切削调质合金钢时提高高速钢刀具寿命的研究"，机械制造，(10)，(1984)。

[6] 周家宝、田晓明、刘玉堂、华欢笙，"牙轮钻头生产线专用立铣刀的国产化研究"，上海工业大学学报，10(5)，(1989)。

[7] 华欢笙、王辉、金之垣，"高速钢 PVD 镀层刀具应用研究"，载于《上海超硬刀具材料技术交流会资料汇编》，上海市金属切削技术协会，1988 年。

[8] Zhou Jiabao, Wu Zhijun, Cui Meiling, Hua Huansheng, "Wear Characteristics of Roltaps and Methods to Prolong Their Tool Life", in "Proceedings of the 6th International Conference on Production Engineering", Osaka, 1987.

[9] 田润科，《六国硬质合金性能、应用及切削用量汇编》，1～10 页，株洲硬质合金厂，1988 年。

[10] 艾兴、肖红，《陶瓷刀具切削加工》，12～28，31～41、60～70 页，机械工业出版社，北京，1988 年。

[11] 于启勋、杨广勇，《金属材料的切削加工性和刀具材料

的切削性能》，3.1～3.60页，北京工业学院，1983年。

[12] Chow, C. B., Liu, Y. H., Miao, H. C., Lo, Z. P., "Investigation on the Cutting Performances of Silicon Nitride Ceramic Tools", in "Proceedings of International Conference on Manufacturing Engineering", Melbourne, 1980.

[13] 上海市金属切削技术协会编，《金属切削手册》，第二版4.53～4.67页，上海科学技术出版社，1984年。

dao he chuan

氘和氚 Deuterium and Tritium

蔡体杰　化学工业部光明化工研究所

1. **氘** …… 19
1.1. 存在 …… 19
1.2. 物理性质 …… 20
1.3. 化学性质 …… 21
1.3.1. 同位素交换反应 …… 21
1.3.2. 动力学同位素效应 …… 22
1.3.3. 生物效应 …… 23
1.4. 制备方法 …… 23
1.5. 重水 …… 24
1.5.1. 性质 …… 24
1.5.2. 生产方法 …… 26
1.5.3. 包装与贮存 …… 30
1.5.4. 经济概况 …… 30
1.6. 分析方法 …… 31
1.7. 用途 …… 31
1.7.1. 中子减速剂 …… 31
1.7.2. 热核燃料 …… 31
1.7.3. 标记化合物 …… 32
2. **氚** …… 32
2.1. 存在 …… 32
2.2. 性质 …… 32
2.2.1. 物理性质 …… 32
2.2.2. T_2O 的物理性质 …… 33
2.2.3. 核性质 …… 34
2.2.4. 化学性质 …… 34
2.3. 制备方法 …… 35
2.3.1. 从核反应堆中制备氚 …… 35
2.3.2. 提取与浓缩 …… 35
2.4. 分析与检测方法 …… 35
2.4.1. 电离室 …… 35
2.4.2. 质谱计 …… 35
2.4.3. 气相色谱法 …… 36
2.4.4. 量热计 …… 36
2.4.5. 液体闪烁计数器 …… 36
2.4.6. 自射线照相 …… 36
2.5. 安全与防护 …… 36
2.6. 用途 …… 36
2.6.1. 标记化合物 …… 36
2.6.2. 热核燃料 …… 36
参考文献 …… 37

已知氢元素有氕、氘、氚三种同位素，它们有相同的原子序数，核外电子结构都为 $1s^1$，但三者具有不同的原子量。在自然界中，原子核中仅含一个质子、原子量为 1.008 的氕[1.1]，占氢元素总量的 99.985%（摩尔）；氘核中含有一个质子和一个中子，氚核中含有一个质子和二个中子，它们的原子量分别为 2.014 和 3.016[1.1]，占氢元素总量的 0.015%（摩尔）。三种同位素的化学性质和物理性质虽相似，然而，由于它们之间的质量比较任何元素的同位素的质量比大，所以在化学性质和物理性质上的差异也最为显著。在氢同位素中，氕和氘为稳定同位素，氚为放射性同位素，它们同时存在于含氢的天然物质中。

氘是 H. C. Urey 等于 1931 年底发现的[1.2]，为此他获得了 1934 年诺贝尔化学奖。1933 年 G. N. Lewis 及其同事将 20L 碱性溶液减容电解，最后在残液中第一次得到 0.1g 纯度约 99%的重水。1940 年人们发现重水可作原子能反应堆的快中子减速剂[1.3]，从而开发了工业生产重水的方法。目前，纯氘和纯氚均已实现工业化生产，市场上已有许多氘或氚的化合物出售。重水是氘的最重要的化合物，也是唯一能大规模生产和使用的化合物。

1. 氘

1.1. 存　在

氘 [7782-39-0]，俗称重氢，元素符号为 ^2H，简写

为^2H，专用符号为D，氘核的符号为d。主要来源是水[1.4,1.5]，由于在某些地质过程中存在同位素效应，使不同来源的水中的氘含量有微小差别，在天然甲烷和石油中的氘含量亦有差异。而在海洋深处的海水中的氘含量基本上是均匀的，约157ppm（摩尔，D/H），但由于蒸发，各海域表层的海水中氘含量较高，热带海水中氘含量高达160ppm（摩尔，D/H）。由于气象因素，在各地域地表水中的氘含量变化相当大，可高达20ppm（摩尔，D/H）。加拿大的天然气和石油中的氘含量已作过测定，甲烷中为110～134ppm（摩尔，D/H），石油中为134～139ppm（摩尔，D/H）[1.6]。从50年代中叶开始，张青莲等对中国的天然水中的氘含量系统地进行了研究[1.7～1.10]。一些国家对淡水中的氘含量测定数据见表1。

表1　若干国家淡水样品中的氘含量

地　区	含量，ppm（摩尔，D/H）	参考文献
意大利米兰域自来水	152±4	[1.11]
意大利拉迪内洛（托斯卡纳）喷汽坑冷凝水	149±6	[1.11]
美国纽约自来水（哥伦比亚大学内）	147±1	[1.12]
美国尼亚加拉河水	147±0.5	[1.12]
美国尼亚加拉河水	149±0.5	[1.13]
加拿大安大略湖水	149.5±0.5	[1.13]
加拿大安大略湖水	147±0.5	[1.12]
加拿大渥太华河水	144.3±0.5	[1.13]
加拿大布列颠哥伦比亚境内雷塞河水	136±1	[1.13]
加拿大布列颠哥伦比亚境内哥伦比亚河水	139±1	[1.13]
加拿大布列颠哥伦比亚境内特雷尔附近哥伦比亚河水	135±1	[1.13]
中国北京70m深井的自来水（北京大学内）	145.68±0.37	[1.8]
中国武汉长江水	147.7±0.5	[1.9]
中国上海长江水	148.5±0.5	[1.9]
中国珠穆朗玛峰北坳粒雪水	147.7±0.5	[1.10]

1.2.　物理性质

一般认为，一种元素的各个同位素分子在物理性质和化学性质上是相同的，而实际上是有差异的。这主要是由于它们的原子质量、核自旋等性质上的不同而引起的，原子质量比值相差越大，性质差异也越大。

氘核的核自旋量子数为1，当组成氘分子时，由于核自旋可以有对称或反对称的取向，从而能构成核自旋对称的正氘分子（o-D_2）和核自旋反对称的仲氘分子（p-D_2）。温度不同时，氘分子的正、仲组分的含量也不同。常温下，正、仲组分比为2∶1；温度高于175K，正、仲组分含量趋于稳定；低于该温度时，仲氘分子向正氘分子转化。然而，在没有催化剂存在的情况下，这种转化是缓慢的；7K时，氘分子完全处于正氘状态。

由仲氘分子转化为正氘分子时，要放出热量。表2列出不同温度时o-D_2的平衡浓度及其转化热[1.14,1.15]。

表2　不同温度时o-D_2的平衡浓度及其转化热

温度，K	o-D_2平衡浓度，%	由标准状态到平衡浓度时的转化热，J/mol
0	100	237.56
7	100	237.49
10	99.97	
20	98.00	223.07
50	79.28	83.23
100	67.84	2.60
150	66.75	0.04
175	66.68	0
200	66.67	0

天然氢中氘含量很少，且存在$H_2+D_2 \rightleftharpoons 2HD$的平衡，所以氢中的氘几乎完全以HD分子存在。由一些物理数据可见，HD的某一物性值并不是相应的H_2、D_2物性值的平均数，而是稍趋近于D_2的数值。HD和D_2分子的键长都是7.414nm，键的力常数都是5.73×10^{-10}N/cm，但由于两者质量不同，它们的转动惯量分别为6.19和$9.25\times10^{-41}g\cdot cm^2$。HD和$D_2$的势能函数和总离解能$D_t$是相同的，而HD的零点能$E_0$大于$D_2$，从分子的离解能$D_0=D_t-E_0$看，$D_2$的离解能大于HD。不同聚集态的氢同位素的许多性质直接与范德华力有关，因D_2比HD的范德华力要大，故相变温度、相变热、粘度和表面张力等都是D_2>HD，而蒸气压以及摩尔体积等则是D_2<HD。表3、表4列出了氘的某些物理性质。

表3　HD和D_2的某些物理性质

性　质	HD	l-D_2	s D_2	参考文献
三相点				
温度，K	16.60	18.69	18.72	[1.16]
压力，kPa	12.37	17.13	17.15	[1.16]
摩尔熔解热 J/mol	159.5		196.8	[1.17]
摩尔蒸发热 J/mol			1290	[1.5]
摩尔升华热 J/mol			1524	[1.18]

续表

性　质	HD	l-D_2	n-D_2	参考文献
体积(固) cm^3/mol	21.84		20.48	[1.5]
体积(液) cm^3/mol	24.487		23.162	[1.19]
摩尔热容(固) $J/(mol \cdot K)$	10.13		11.89	[1.5]
摩尔热容(液) $J/(mol \cdot K)$	18.42		20.10	[1.5]
沸点				
温度,K	22.13	23.53	23.57	[1.8]
摩尔蒸发热 J/mol	1076		1227	[1.18]
临界点				
温度,K	35.91	38.26	38.35	[1.20,1.21]
压力,kPa	1436.18	1596.72	1611.43	[1.20,1.21]
摩尔体积 cm^3/mol	62.8	60.3	60.3	[1.20]
摩尔零点能 E_0 kJ/mol	22.52		18.64	[1.5]
摩尔离解能 D_{298} kJ/mol	439.581		443.642	[1.5]
摩尔离解能 D_0 kJ/mol	435.695		439.576	[1.5]

注：字头 l 和 n 分别指平衡态和正常态。l-D_2 是 20.39K 时含 97.8%o-D_2 的氘。n-D_2 是含 66.67%o D_2 的氘。

表4　液态 D_2 的某些物理性质[1.19,1.22]

温　度 K	表面张力 $\times10^{-5}$ mN/m	粘　度 μPa·s	热导率 kJ/(cm·s·K)	摩尔体积 cm^3/mol	
	D_2	D_2	D_2	HD	D_2
16.60				24.487	
17.0				24.594	
18.0				24.885	
18.5	4.07				23.162
18.72					
19.0	3.98	48.8		25.211	23.237
20.0	3.80	42.0	126.15	25.572	23.525
21.0	3.62	37.4	128.24		
22.0	3.44	34.0	130.29		
23.0	3.26	31.0	132.39		
24.0	3.08	28.4	134.48		
25			136.57		
26			138.62		
27			140.72		
28			142.81		
29			144.86		
30			146.96		

Brickwedde 及其同事列出了 HD 和 D_2 的熵、焓、自由能、比热容及 P、V、T 数据等热力学参数，其中有关计算氘蒸气压方程 $\lg P = A + BT^{-1} + CT$ 中的常数值列于表5[1.19]。

表5　氘蒸气压方程中的常数值

氘　分　子	A	B	C
HD(液面上)	5.04964	−55.2495	0.01479
(晶面上)	4.70260	−56.7154	0.04101
l-D_2(液面上)	4.7367	−58.4440	0.02670
(晶面上)	5.1625	−67.9119	0.03102
n-D_2(液面上)	4.7312	−58.4619	0.02671
(晶面上)	5.1626	−68.0782	0.03110

注：按表中常数算得的蒸气压单位为 mmHg。1mmHg = 133.322Pa。

1.3. 化学性质

1.3.1. 同位素交换反应

氢同位素交换反应有三种类型，一是同位素分子的歧化反应。如：

$$H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$$
$$H_2O + D_2O \rightleftharpoons 2HDO$$

二是不同分子间的简单同位素交换反应。如：

$$DCl + HBr \rightleftharpoons HCl + DBr$$

三是复杂的同位素交换反应，即不同的分子间进行同位素反应，而每种分子又可以有不同的同位素取代级，如 H_2S 和 H_2O 间存在着四个同位素交换反应：

$$H_2S + HDO \rightleftharpoons HDS + H_2O$$
$$H_2S + D_2O \rightleftharpoons HDS + HDO$$
$$HDS + HDO \rightleftharpoons D_2S + H_2O$$
$$HDS + D_2O \rightleftharpoons D_2S + HDO$$

在这些同位素交换反应中，反应前后的分子数没有变化，化学组分也没有变化，只是分子中的氢同位素氕、氘发生了交换。一般说，同位素交换反应都是可逆的，若干氢同位素交换反应的平衡常数见表6、表7。

氢同位素交换反应与其它元素同位素交换反应在某些性质上不同。例如，它存在着可觉察到的热效应，像 $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$ 反应的热效应在 0 K 时约为 670J/mol，比由原子生成 HD 的热效应约小一千倍。上述反应在室

表8 若干氘参予的氢同位素交换反应的平衡常数

交换反应	温度，K	K 计算值	K 实测值
$H_2+D_2 \rightleftharpoons 2HD$	298	3.26	3.28
$HD+H_2O \rightleftharpoons H_2+HDO$	293	3.18	3.2
$HD+H_2O \rightleftharpoons H_2+HDO$	800	1.36	1.28
$NH_3+HD \rightleftharpoons NH_2D+H_2$	298	5.83	5.55
$H_2S+HDO \rightleftharpoons HDS+H_2O$	288	0.448	0.453
$CH_3OH+HDO \rightleftharpoons CH_3OD+H_2O$	353	0.495	0.50

温下进行时，体系温度可增加 6℃[1.23,1.24]，该交换反应平衡常数：

$$K=\frac{[HD]^2}{[H_2]\,[D_2]}$$

上述反应按等几率浓度算得其等几率平衡常数 $K_\infty=4$。实际上，同位素分布是偏离等几率分布的，该反应在45℃时平衡常数 $K=3.26$[1.23]，当温度增高趋于无穷大时，实测平衡常数则渐近于等几率平衡常数。

为表示同位素效应的大小，引入分离系数 α。分离系数是反应体系一个组分中两种同位素浓度之比与相应的另一组分中两种同位素浓度之比的比值。它表示反应体系中同位素平衡分布与均匀分布的偏离程度，在 H_2O-H_2 交换反应 $HD+H_2O \rightleftharpoons H_2+HDO$ 中，分离系数 α 为：

$$\alpha=\frac{\left(\frac{D}{H}\right)_{H_2O}}{\left(\frac{D}{H}\right)_{H_2}}$$

交换反应的平衡常数总是对某一反应而言，指出各组分在平衡时的浓度分布关系；分离系数则是对某一个分离过程而言，指出把一个体系分为两部分时，同位素浓度分布的比例关系。这分离过程可以是一个同位素交换反应的两个化学组分，也可以包括几个反应。对于一般的交换反应，平衡常数 K 和分离系数 α 的关系为：

$$\alpha=\frac{K}{K_\infty}$$

然而，对于一个有 m 个同位素参加的存在着复杂的同位素交换反应的分离体系中，K 与 α 的关系为：

$$\alpha=\left(\frac{K}{K_\infty}\right)^{\frac{1}{m}}$$

对氢同位素来说，实际情况与理想情况有不可忽略的偏差，为了获得准确的数值，式中尚需引入一个修正因子[1.23,1.24]。

1.3.2. 动力学同位素效应

在化学反应过程中，反应物本身因同位素取代而改变了能态，引起了反应速度的差异，从而使反应产物中的同位素组成与反应前反应物的同位素组成不同，这就是动力学同位素效应，大多数元素的动力学同位素效应很小，而氢的同位素效应常常很大。工业上利用这种动力学同位素效应所引起的反应速度的差别，通过一个适当的化学反应来富集同位素。在应用这种效应时，必须知道所涉及的反应速度的定量关系。根据动力学同位素效应原理，氕与氘交换反应的分离系数为：

$$\alpha=\frac{k_H}{k_D}$$

式中 k_H 和 k_D 分别是氕和氘同位素分子的反应速度常数，当 $\alpha=k_H/k_D\neq 1$ 时，则有同位素效应。表8列出了

表7 若干氢同位素交换反应在不同温度下平衡常数的计算值

交换反应	反应温度，℃										
	0	25	50	75	100	125	200	300	400	500	∞
$H_2+D_2 \rightleftharpoons 2HD$	3.17	3.26	3.33	3.39	3.44	3.48					4
$HD+H_2O \rightleftharpoons H_2+HDO$	4.19	3.62	3.20	2.88	2.62	2.43					1
$D_2+HDO \rightleftharpoons HD+D_2O$	3.54	3.11	2.78	2.53	2.33	2.17					1
$H_2O+D_2O \rightleftharpoons 2HDO$	3.76	3.80	3.83	3.85	3.87	3.89					4
$D_2+H_2O \rightleftharpoons H_2+D_2O$	14.84	11.25	8.90	7.29	6.13	5.27					1
$NH_3+HDO \rightleftharpoons NH_2D+H_2O$	1.64	1.61			1.56		1.52	1.50	1.49	1.49	3/2
$NH_3+HD \rightleftharpoons NH_2D+H_2$	6.85	5.83			4.10		3.03	2.53	2.24	2.07	3/2
$NH_3+NHD_2 \rightleftharpoons 2NH_2D$	2.92	2.94			2.97		2.99	3.00	3.00	3.00	3
$NH_2D+ND_3 \rightleftharpoons 2NHD_2$	2.88	2.90			2.94		2.96	2.98	2.99	2.99	3

氘取代氕时一系列气相反应动力学同位素效应数据[1.25,1.26]。

表8　气相反应中氘取代氕的同位素效应

氘取代氕反应		平均温度，K	k_H/k_D（平均值）
H+H	D+D	298	1.36
H+p-H_2	D+p-D_2	880	2.5
H+HCl	H+DCl	298	2.3
H+HCl	D+DCl	298	3
Na+HCl	Na+DCl	513	1.2
H_2+Cl_2	D_2+Cl_2	300	3
H_2+Br_2	D_2+Br_2	850	5.4
H_2+I_2	D_2+I_2	703	2.0
H_2+O_2	D_2+O_2	833	1.6
H_2+NO	D_2+NO	1075	1.4
H_2+C_2H_2	D_2+C_2H_2	825	2.5
HI	DI	700	1.5～2.0
NH_3	ND_3	953	1.5
CH_3CHO	CD_3CDO	810	2.5

在有机化合物中，当氘取代氕后生成的C—D键的稳定性要比C—H键大。表9列出了三种X—H和X—D键的零点能之差ΔE^0和四种不同温度下的k_H/k_D值[1.25]。

表9　X—H和X—D键的k_H/k_D

键	ΔE^0 kJ/mol	温度，℃			
		25	100	200	500
C—H/C—D	4.81	6.9	4.7	3.1	2.1
N—H/N—D	5.32	8.5	5.5	3.9	2.2
O—H/O—D	5.86	10.6	6.6	4.4	2.5

这种现象已被量子力学和统计力学理论所揭示[1.27]。正因为存在着这种分子内和分子间的动力学同位素效应，使氘成为研究有机反应机理不可多得的示踪原子。

当金属与水反应时，也存在动力学同位素效应。钠与水反应，其动力学分离系数α=2.8，反应完成时只有一半水转变为氢。根据计算，因动力学同位素效应分解所得氢气中氘含量仅为原始浓度的44%，而氘在水溶液中富集了。金属镁与水在550℃下反应时，动力学分离系数α=1.043，反应几乎能将水完全分解，结果反应物与产物间同位素含量的相对变化只0.21%。如果为了要富集水中的氘，应选择与水反应时分离系数大的金属。

电解水时，由于动力学同位素效应，氢自水中析出的速度比氘要慢15～20倍，因此电解液中就有氘富集。水电解分离氢同位素的分离系数与电极材料、电极表面特性、电流密度大小、介质性质、温度等因素有关。

1.3.3.　生物效应

在哺乳动物的体液中有1/3以上的氕被氘取代，或在胚胎植物中有2/3以上的氕被氘取代后，都将对这些生物体产生不良后果。重水对高等动物影响更大，曾用含30%重水的水喂养小鼠，一年后，在小鼠体液中重水含量达25%，脑组织中重水含量达10%，此时虽小鼠生长正常，但却失去了生育能力。当小鼠体液中重水含量接近30%时，出现皮毛粗糙、易怒、经常惊厥、体重减轻等症状。若体液中的含氘量再增高，小鼠就会昏迷、体温急剧下降而死亡[1.28,1.29]。当狗的血浆中含25%重水时，将出现贫血、心脏衰弱等症状；重新饮用普通水后症状很快消失[1.30]。

对某些生物体来说，氕被氘大量取代后，不一定出现上述的严重后果。许多单细胞的藻类和细菌，完全可以在重水中生存繁殖。把蓝藻移入含70～100%氘的重水中，开始时出现休眠，过一段时间后，蓝藻适应了重水环境，恢复了正常的生长和分裂。利用蓝藻能在重水中生长的特性，由氘化了的藻类中提取蛋白质，经水解可得到各种含氘的氨基酸，便可制得用一般化学方法难以合成的各种复杂的氘化生物化学制品[1.31]。

生物有一种选择吸收利于本身生存所需物质的倾向，例如，浸泡在普通水中的大麦粒在发芽阶段优先吸收轻水，而在剩液中富集了重水，氘浓度达0.045%。这是生物同位素效应的一个实例。

1.4.　制备方法

由于氘在天然氢和含氢化合物中的含量极少，因此，要分离氘是困难的。各国曾作过许多关于分离氘的研究，力求寻找能耗低、投资少、经济上适合于工业规模生产的方法[1.32]，目前仅有几种方法是可行的。

液氢蒸馏是直接从天然氢中制取含量高于99.5%纯氘的一种廉价方法。水电解也是制取氘的一种方法。电解高浓度重水时，在阴极上可得含量在99.5%以上的纯氘。色谱分离法是制取高纯氘的一种简便方法，Ohkoski等用一根80cm长、内装沸石的色谱柱，在液氮中成功地分离出H_2、HD和D_2[1.33]。在室温下用铂黑-石棉柱对含40%氘的H_2-D_2混合气进行色谱分离，最后制得纯度为99.5%的氘[1.34]。

少量的氘可用金属钠或金属锂与重水反应制得，反应时有一半氘生成NaOD或LiOD。

用重水水蒸气通过灼热的金属亦是制氘的一种方法。常用的金属有Zn、Mg、U等。纯HD可用重水与$LiAlH_4$反应或金属氢化物与重水反应，亦可用金属氘化物与水

反应制取。

氘化物的制备可采用两种方法，一是同位素交换法，另一是化学合成法，它们各有优缺点。同位素交换法广泛地用来制备氘化物，它利用一种含氘化合物和一个已经制好的试剂，以最简便的程序制得所需要的氘化物。用该法制备的产品比合成法纯。化学合成法制得的氘化物含氘量高，且耗氘量少。如果用同位素交换法制取含氘量较高的化合物，则需通过多次的同位素交换反应才能实现。

激光法分离氘是近代发展起来的一种尚在研究的制氘方法[1.35]。用高功率激光器通过一步光解、两步光解、光化学反应或选择性光解吸都能实现分离氘的目的。马林用功率为0.5mW、波长为325.03μm的连续He-Cd激光器选择性地将甲醛混合物一步光解为HD和CO，在氘初始浓度为0.015～5%范围内，氘在光解所得的氢中富集了14倍[1.36]。

1.5. 重 水

1.5.1. 性 质

氢有^{1}H和^{2}H两种稳定性同位素，氧有^{16}O、^{17}O、^{18}O三种同位素，所以天然水中可以有九种同位素分子。若考虑氚在内可以组成十八种同位素分子。重水(D_2O)是指100%氘和天然水的氧组成的水，H_2O是天然氢和氧同位素组成的普通水。表10列出了H_2O和D_2O的若干物理性质[1.37,1.38]。

表10 H_2O和D_2O的若干物理性质

性 质	H_2O	参考文献①	D_2O	参考文献②
分子量	18.015		20.028	
熔点，℃	0.00		3.81	
三相点				
温度，℃	0.01		3.82	
压力，kPa	0.611	[1.5]	0.669	[1.5]
最大密度时的温度，℃	3.984	[1.5]	11.185	[1.5]
最大密度，g/cm³	0.99997	[1.5]	1.10585	[1.5]
正常沸点，℃	100.00		101.42	
临界点		[1.39]		[1.40]
温度，℃	374.1		371.1	
压力，MPa	22.12		21.88	
摩尔体积 cm³/mol	55.3		55.0	
密度(25℃)，g/cm³	0.99701		1.1044	
蒸气压(25℃，液体)，kPa	3.166		2.734	
摩尔熔解热(熔点时)，kJ/mol	6.008		6.339	
熔化熵(熔点时) J/K	22.0		22.67	
摩尔气化热 kJ/mol				
3.82℃时	44.77		46.48	
25℃时	44.02	[1.41]	45.39	[1.41]
气化熵，J/K				
3.82℃时	161.62		167.8	
25℃时	118.8		122.25	
摩尔升华热(三相点)，kJ/mol	50.92		52.84	
升华熵(三相点) J/K	186.4		190.7	
定压摩尔热容(25℃，液体) J/(mol·K)	72.27		84.25	
定容摩尔热容(25℃，液体) J/(mol·K)	74.48		83.7	
摩尔体积 cm³/mol				
固体(熔点时)	19.65		18.679	
液体(熔点时)	18.018		18.118	
液体(最大密度)	18.016		18.110	
液体(25℃)	18.069		18.134	
热膨胀系数，1/℃				
固体(熔点时)	1.39×10^{-4}		1.39×10^{-4}	
液体(熔点时)	-5.9×10^{-5}		-3.2×10^{-5}	
液体(25℃)	26.2×10^{-5}		21.8×10^{-5}	
压缩系数(20℃) 1/Pa	4.45	[1.39]	4.59	[1.39]
晶格常数(0℃)，nm		[1.42]		[1.42]
a	0.45228		0.45258	
c	0.73673		0.73689	

续表

性　质	H_2O	参考文献①	D_2O	参考文献②
氢键长,nm	0.2765		0.2760	
偶极距,D				
苯溶液(25℃)	1.76		1.78	
蒸气	1.84		1.84	
(100～200℃)				
介电常数(25℃)	78.304		77.937	
折射率 n_D^{20}	1.3330		1.3283	
蒸气极化度 (～100℃) cm^3/mol	58.5		61.7	
粘度(25℃) mPa·s	0.8903	[1.43]	1.107	
表面张力(25℃) mN/m	71.97		71.93	
磁化率,mol^{-1}	-12.97×10^{-6}	[1.5]	-12.95×10^{-6}	[1.5]
惯性矩,$10^{40}g\cdot cm^2$				
I_A	1.0224		1.833	
I_B	1.9180		3.841	
I_C	2.9404		5.674	
振动基频,cm^{-1}		[1.44]		[1.44]
ν_1	3657.05		2671.69	
ν_2	1594.59		1178.33	
ν_3	3755.79		2788.03	
声速(20℃),m/s	1352	[1.5]	1447	[1.5]
电离常数(25℃)	1.01×10^{-14}	[1.45]	1.11×10^{-15}	[1.45]
摩尔电离热 (25℃),kJ/mol	56.27	[1.45]	60.33	[1.45]

① 未注明者参考文献为[1.38]。

② 未注明者参考文献为[1.39]。

从30年代初就开始研究重水密度的测定。1977年Kell综合了各家的测定结果，给出了计算各种水同位素的摩尔体积随温度变化的经验公式，并给出了求H_2O和D_2O密度的经验公式的新参数值[1.6,1.28,1.37,1.46,1.47]。根据该公式求得25℃时重水的密度为1.10447g/cm³。

从实验结果获得，重水的最大密度出现在11.185℃(普通水3.984℃)；重水和普通水在40℃时密度差值最大，其值为0.0776g/cm³；重水的相对密度在105℃时最大，为1.1098g/cm³；重水和普通水在370℃时的密度均为0.450g/cm³；在370～371.5℃间，普通水的密度反而比重水大[3]。

水存在着反常的热膨胀现象，这是重水密度测定的一个重要问题。一些科学家测定了重水的热膨胀数据[1.48,1.49]。中国的张青莲、钱人元、董履和[1.50,1.51]首先精确地测定了重水在沸点以下的热膨胀数据，给出了重水在冰点和沸点间的密度，并得到Schrader的证实[1.52]。重水和普通水的分子量比为1.1118，但相对密度则小于此值。在25℃时，重水的摩尔体积比普通水大0.4%，随着温度上升这种差异增加，到接近临界温度(370℃)时，摩尔体积相差11%。有些化合物中的氕被氘取代后体积增大；而另一些化合物则相反，如苯中的氕被氘取代后体积反而减小。

Rilsenfeld和张青莲[1.53]、Miles和Menzies[1.54]用差示压力计精密地测定了不同温度下重水的蒸气压。表11列出了Kirshenbaum专著中的重水蒸气压数据[1.12]。

表11　D_2O的蒸气压

t,℃	P_{D_2O},kPa(mmHg)	$P_{H_2O}-P_{D_2O}$ mmHg	$\frac{P_{H_2O}}{P_{D_2O}}$
3.82	0.67(5.05)		
10.0	1.04(7.79)	1.46	1.182
20.0	2.03(15.2)	2.48	1.154
30.0	3.73(28.0)	4.01	1.137
40.0	6.57(49.3)	6.19	1.122
50.0	11.15(83.6)	9.14	1.107
60.0	18.21(136.6)	12.97	1.094
70.0	28.81(216.1)	17.8	1.081
80.0	44.21(331.6)	23.5	1.071
90.0	66.06(495.5)	30.2	1.061
100.0	96.29(722.2)	37.7	1.052
101.431	101.30(760)		
110.0	137.05(1028)	45.7	1.045
120.0	179.12(1434.5)	54.1	1.038
130.0	261.78(1963.5)	62.5	1.032
140.0	351.97(2640)	70.4	1.027
150.0	465.69(3493)	77.3	1.022
160.0	607.22(4554.5)	82.6	1.018
170.0	780.87(5857)	85.6	1.014
180.0	991.72(7438.5)	86.1	1.011
190.0	1244.89(9337.5)	80.1	1.008
200.0	1546.14(11597)	68.9	1.005
210.0	1901.30(14261)	49.1	1.003
220.0	2317.0(17379)	17.9	1.001
230.0	2799.9(21001)	−28.8	0.9989
240.0	3360.65(25207)	−96.2	0.9958

注：1mmHg=133.322Pa。

水和重水的蒸气压差 $P_{H_2O}-P_{D_2O}$ 随温度升高而增大，在170℃达到最大值11.412kPa后，差值逐渐减小，到了225℃时，H_2O 和 D_2O 有相同的蒸气压，225℃以上，H_2O 的蒸气压反而比 D_2O 小。

普通水有良好的减速快中子的能力，但由于对热中子的吸收截面比较大，因此，只有采用浓缩铀作燃料时才用普通水作减速剂。而重水分子中，由于氘核里多了一个中子，它比普通水具有更好的减速能力，对热中子吸收截面又小，所以用作天然铀反应堆里的减速剂。

表12列出了20℃时某些减速剂的减速性能。从表中可见，重水的减速系数比日常所用的减速剂铍或石墨更大[1.55,1.56]。

表12　某些减速剂的减速性能

减　速　剂	普通水	重水	铍	石墨
原子量或分子量	18	20	9	12
热中子微观吸收截面，b	0.66	0.92×10^{-3}	9×10^{-3}	4.5×10^{-3}
热中子散射截面，b	110	15	5.9	4.8
宏观吸收截面，cm^{-1}	2.2×10^{-2}	8.5×10^{-6}	1.2×10^{-3}	3.3×10^{-4}
减速系数	67	5820	160	169

注：$1b=10^{-28}m^2$。

1.5.2.　生产方法

由于氘的同位素丰度仅为0.015%（摩尔，D/H），所以重水生产的特点是：原料处理量大，分离级数多，平衡时间长。重水生产的成本和投资由从同位素丰度提浓到约1%的初浓阶段决定。在现有的氢同位素分离方法中已实现工业化生产的有：化学交换法、蒸馏法、电解法以及上述几种方法的结合。其它方法尚未工业化。

自1934年挪威Norsk Hydro公司建立了用电解法生产的第一家重水工厂以来，由于原子能工业中大量用它作为反应堆的减速剂、冷却剂及氢弹的装料，所以重水的工业化进展很快。至50年代初，年产量激增到810t；70年代，世界重水生产总能力达1850t/a，1982年已达到4550t/a，估计到本世纪末，重水累积量可以达到90～130kt[1.57]，表13列出了几个国家的一些重水厂所采用的生产方法及其生产能力[1.58]。

(1) 化学交换法　化学交换法是分离氢同位素的一种方法，它根据热力学同位素效应，利用同位素在不同的化学组分间的分配不同而达到分离的目的，也是目前

表13　几个国家的一些重水厂所用的生产方法及其生产能力

国家	厂名	生产方法	计划或生产能力，t/a	投产日期	
				计划	实际
加拿大	霍克斯布里港	H_2S-H_2O 双温交换	400		1970
	格拉斯湾	H_2S-H_2O 双温交换	400		1976
	布鲁斯A	H_2S-H_2O 双温交换	800		1973
	布鲁斯B	H_2S-H_2O 双温交换	800	1979	
	布鲁斯D	H_2S-H_2O 双温交换	800	1982	
	拉普拉德	H_2S-H_2O 双温交换	800	1982	
美国	萨凡纳河	H_2S-H_2O 双温交换	500		1952
印度	巴罗达	NH_3-H_2 单温交换	67	1973	
	图蒂科林	NH_3-H_2 单温交换	71	1974	
	科塔	H_2S-H_2O 双温交换	100	1975	
	塔尔切尔	NH_3-H_2 双温交换	63	1975	
	楠加尔	液氢蒸馏	14		1962
法国	马赞加布	NH_3-H_2 单温交换	20		1967
挪威	里尤根	水电解	0.002		1934
		水电解与 H_2-H_2O 交换	20		1948

生产重水最经济的方法。表14列出了不同温度下常用的交换反应的单级分离系数 α 以及25℃和100℃的分离系数之比[1.59～1.62]。

化学交换法的实际操作过程又可分为单温交换法和双温交换法。单温交换法的典型过程是 H_2O-H_2 交换与电解联合（CECE）法；双温交换的典型过程是 H_2S-H_2O 双温交换（GS）法。两种过程的流程原理如图1所示。图中 H_2S-H_2O 双温交换在塔中进行如下反应：

$$H_2O\ (g)+HDS\ (g)\rightleftharpoons HDO\ (g)+H_2S\ (g)$$
$$H_2O\ (l)+HDS\ (g)\rightleftharpoons HDO\ (l)+H_2S\ (g)$$

交换在两个不同温度下进行，在温度为32℃的低温交换塔（冷塔）中，氘自气相（H_2S）向液相（H_2O）中富集。

表 14　一些交换反应的分离系数

交换反应	分离系数 α					α_{25}/α_{100}
	0℃	25℃	100℃	125℃	227℃	
$H_2O(l)+NHD_2(g)\rightleftharpoons HDO(l)+NH_3(g)$	1.02	1.00	0.99		0.98	1.01
$H_2O(l)+HDS(g)\rightleftharpoons HDO(l)+H_2S(g)$	2.52	2.26	1.86	1.77		1.21
$NH_3(l)+HD(g)\rightleftharpoons NH_2D(l)+H_2(g)$	4.22	3.56	2.47	2.33	1.70	1.44
$H_2O(g)+HD(g)\rightleftharpoons HDO(l,g)+H_2(g)$	4.69	3.87	2.69	2.47	1.94	1.44
$CH_3NH_2(l)+HD(g)\rightleftharpoons CH_3NHD(l)+H_2(g)$	4.89	4.12	2.81	2.52		1.47

贫氘的硫化氢气体转入温度为130℃的高温交换塔（热塔）后，由于高温时分离系数小于低温分离系数，在冷塔中富集了氘的水在热塔中将氘交换给硫化氢。使硫化氢中的氘得到增浓。比进料水更为贫氘的水从热塔底排掉。两塔之间一部分富集了氘的水作为氘的载体循环使用，高温塔实际上起着化学相的转化作用。另外一种设计是选择一个合适的交换反应体系，使液体作闭合循环而取走富集氘的气体，该气体可作为产品或作下一级的原料。

H_2O-H_2S 双温交换过程最早由美国开发研究成功的。50年代初在丹那和萨凡纳河相继建厂，年产 450t 和 500t，主要交换反应在液相中进行，操作压力约 2MPa，交换塔由多块筛板或泡罩板构成。交换装置由二级或三级塔组成，每一级塔组有热塔和冷塔各一个，热塔操作温度 120～140℃，冷塔操作温度约 30～40℃。原料水首先进入一级冷塔塔顶，塔底流出的富氘水，大部分流入一级热塔塔顶，一小部分送到二级冷塔塔顶。一级热塔塔底排出的贫氘水，经脱除 H_2S 后，作为废水排除。二级冷塔塔底流出的富氘水，大部分送进二级热塔塔顶，一小部分送到三级冷塔塔顶。二级热塔底部排出的液体送入一级热塔塔顶。三级冷塔底部液体送入三级热塔顶部，

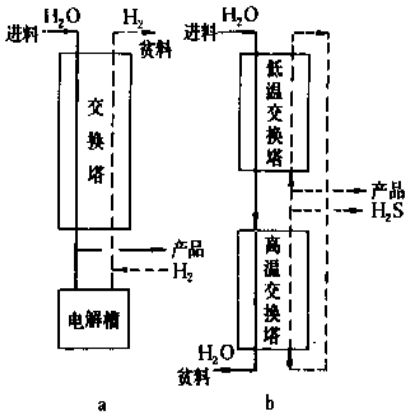


图 1　CECE 和 GS 过程流程简图

a—单温交换法；b—双温交换法

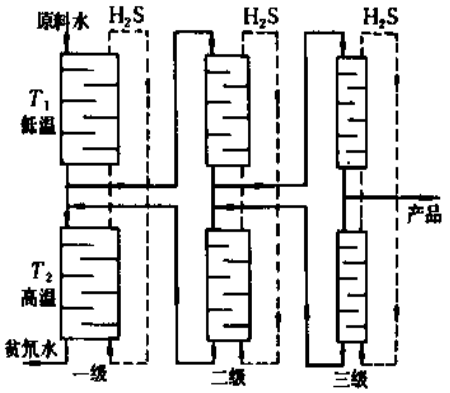


图 2　三级 H_2S-H_2O 双温交换流程简图

三级热塔底部流出的液体送到二级热塔顶部。H_2S 在系统中循环，作为氘交换介质。产品由三级热塔塔顶出来的硫化氢冷却水中取得。原料水中氘的最大提取率可用下式计算[1.62]：

$$\eta_{max}=1-\frac{K_2}{K_1}$$

K_1 和 K_2 分别为低温和高温的平衡常数。表 15 列出了 H_2S-H_2O 双温交换反应的平衡常数[1.62]。

表 15　$H_2O+HDS\rightleftharpoons HDO+H_2S$ 反应的平衡常数

温度，℃	平衡常数 K	温度，℃	平衡常数 K
0	2.524	80	1.939
10	2.390	90	1.897
20	2.299	100	1.958
30	2.222	110	1.823
40	2.153	120	1.790
50	2.091	130	1.761
60	2.035	140	1.732
70	1.985	150	1.706

如 $T_1=30℃$，$T_2=130℃$，则 $\eta_{max}=20.7\%$，在实际运行中，收率在 18～20%，所以用此法制取 1t 重水需加

工 41000t 原料水和循环 135000t H_2S。

关于双温交换操作条件的选择，即冷、热塔的温度和压力，主要依据 H_2S-H_2O 体系的相图（图 3）和交换反应的平衡常数 K（表 15）。图中 G 表示气体，L_A 表示水溶液，L_S 表示液体 H_2S，S 表示固体 H_2S 水合物，各相的平衡曲线相交于三相点 A 处（29.4℃，2.25MPa）。

H_2S-H_2O 双温交换过程仍是当今生产重水的主要方法，现在世界上已生产的全部重水中（约 10kt），90%以上是采用该法生产的。它有很多优点，如分离系数较大、能耗低、反应速度快、不需用催化剂、可用一般的化工传质设备、板效率通常可达 60%、用水作原料、生产规模不受限制等。但它与 NH_3-H_2 或 H_2O-H_2 交换过程比较，分离系数的温度效应较小（见表 14）。为避免 H_2S 液化，操作压力应低于 2.059MPa。为防止生成固体水合物，冷塔温度需高于 30℃，而热塔温度又因考虑加热蒸汽的能耗，一般不超过 140℃，从而限制了冷热塔的温差，难以增大体系的总分离系数。H_2S 是剧毒气体，具有强腐蚀性，工厂需要采取防护措施，要花费一定资金。这些都是它的缺点[1.65]。

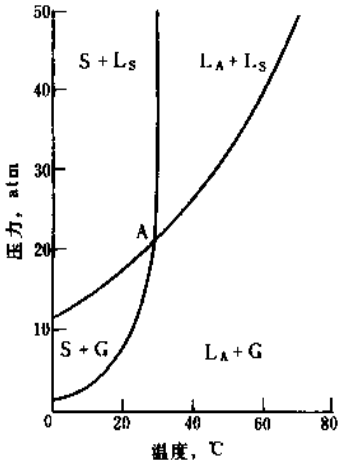


图 3 H_2S-H_2O 体系的相图

1atm=1.01×10^5Pa

为进一步改善 H_2S-H_2O 双温交换法的经济性能，Proctor 和 Thayer 针对美国萨凡纳河厂的某些缺点提出了改进工艺流程的意见，其设计思想被引入 CGE/Lummus H_2S-H_2O 双温交换流程中。由于该流程可显著地减少工厂的体积，故基本投资和生产成本都有明显下降[1.64]。加拿大 1973 年前建成投产的三个重水厂（见表 13）都采用这种流程。Babcock 也在工艺流程方面提出了若干改进，如双温双压流程可加大冷热塔温差，增大总分离系数，提高生产能力而不致生成固体水合物；热原料流程是将原料水从热塔增湿段顶部加入，防止原料水中带入泡沫诱发剂；内部热交换流程可减少换热管道，使腐蚀物不易沉结在管壁上，避免点触及由此产生的应力腐蚀[1.65]；用双温交换过程，先浓缩到 30～35%D_2O，而后用水蒸馏法浓缩到 99.8%D_2O。

NH_3-H_2 交换是除了 H_2S-H_2O 交换外，另一个实现工业化的化学交换过程，可采用单温交换或双温交换。该体系存在着如下的同位素交换反应：

$$NH_3+HD \rightleftharpoons NH_2D+H_2$$

这个反应可以在很低温度下进行。理论上的温度低限是氨的冰点（−78℃），此时分离系数 $\alpha=9$。在高于这个温度下，α 仍然很大，但交换反应必须在催化剂存在下才能进行，温度越低反应速度越慢，通常使用的催化剂是溶在液氨中的氨基钾（KNH_2）。

NH_3-H_2 单温交换是在法国发展的。1964 年在马赞布日产 600t 氨的工厂中建成一个 20t/a 的重水厂，原料氢中氘的回收率为 63%，氨热解出的氢进行回流，以溶在液氨中的氨基钾作催化剂。联邦德国于 1973 年为印度在塔尔切尔建立一个年产 63t 的重水厂，采用 NH_3-H_2 双温交换过程。该厂的热塔温度为 60℃，冷塔温度为 −25℃，操作压力为 29.42MPa。由于一级塔带剥溃段，从而使氘的提取率达到 85%。

NH_3-H_2 双温交换是以氨作循环液，从氢中提取氘。它与单温交换法相比，双温过程的塔体积大，但循环液相不需任何专门设备去回收昂贵的催化剂，不需氨热解器，这些又对能量平衡有利。

据研究，一个年产 400t 重水、以水为原料的 NH_3-H_2 厂，并不比 GS 法优越。但是用胺（如甲胺，二甲胺，三甲胺等）代替氨，其分离系数比 NH_3-H_2 体系约大 10%。1971 年加拿大在乔克河上建立了一个试验工厂，实验证明 CH_3NH_2-H_2 体系比 NH_3-H_2 体系优越，它是一个很有发展前途的方法（见表 16）[1.65]。

表 16 胺-H_2 法和其它双温法工艺条件的比较

过程条件	胺 H_2	NH_3-H_2	H_2S-H_2O
生产重水能力，t/a	64	100	180
氘提取率，%	85	80	20
冷塔温度，℃	−40	−25	30
热塔温度，℃	70	60	130
操作压力，MPa	6.375	29.42	1.961
塔体积，m^3	600	1000	5900
比体积（1.961MPa）m^3/t（D_2O·a）	31	150	33
蒸气消耗，t/kgD_2O	1.3	2.4	11.0
电能消耗，J/kgD_2O	2.7×10^9	2.016×10^9	1.98×10^9

H_2O-H_2 交换的优点是分离系数较大，温度效应很明显（见表 14）。然而，该交换反应必须在催化剂存在下才能进行。气-气相 H_2O（g）-H_2（g）单温交换（CECE）过

程早在加拿大特莱尔厂使用，但由于经济性较差而关闭。联邦德国曾建一个 $H_2O(l)$-$H_2(g)$双温交换试验厂，但投资费用高，比投资约为 500 美元/kgD_2O·a，经济上过不了关[1.65]。

(2) 蒸馏法　蒸馏是分离液体混合物的经典方法，由于同位素分子变种的蒸气压相差甚小，欲用蒸馏法富集氢同位素，需采用多级蒸馏过程来分离。在用蒸馏法生产重水的过程中，都选用自然界中存在的或能大量生产的、有较大分离系数的含氢物质（如氢，水，甲烷，氨）作原料。表 17 列出了这些物质的分离系数[1.66~1.69]。

表 17　一些含氢物质的分离系数

同位素混合物	分离系数 α		三相点		沸点，℃
	三相点时	沸点时	压力，kPa	温度，℃	
H_2-HD	3.61	1.81	7.2	−259.6	−252.9
NH_3-NH_2D	1.080	1.036	6.1	−77.7	−33.6
H_2O-HDO	1.120	1.026	0.6	0.0	100.0
CH_4-CH_3D	1.0016	0.9965	11.7	−182.5	−161.9

液氢蒸馏法是制取重水的一种廉价方法，由于 H_2 和 D_2 或 H_2 和 HD 的沸点相差很大，因此该法具有分离系数大（见表 18）、平衡时间短、氘提取率高等优点。其缺点是工厂规模受到氢源的限制。

表 18　不同温度下 H_2-HD 和 H_2-D_2 体系的分离系数

温度，K	16	20.4	22	28
$\alpha=P_{H_2}/P_{HD}$	2.25	1.77	1.63	1.4
$\alpha=P_{H_2}/P_{D_2}$	4.80	2.97	2.6	1.76

1946 年 Clusius 和 Starke 提出了一个由天然丰度氢用液氢蒸馏法制取纯氘的工厂设计，其工艺流程如图 4 所示[1.70]。氘的浓缩用两个串联的蒸馏塔来完成。含 0.028%HD 的原料氢进入第一个塔的中部，氘富集在塔的下部，贫氘氢由塔顶引出，压缩后进入两塔沸腾器的盘管，然后再送入一塔塔顶作该塔的回流液，这样的流程可提取 90%的氘。从一塔塔底将浓缩到 5～10%HD 的氢送入第二个塔塔顶，从二塔上塔底部可得 100%HD。它在含 Pt 或 Pd、Ni 催化剂的反应器内，按照反应式

$$2HD \rightleftharpoons H_2 + D_2$$

进行歧化反应。产生的 H_2、HD 和 D_2 混合物进入第二塔下塔中部，在二塔底可得 100%D_2。D_2 再与氧燃烧成 D_2O。

当前最大的液氢蒸馏厂为林德公司设计的印度楠加尔（Nangal）工厂，年产 14t 重水[1.71]。苏联的液氢蒸馏厂以电解氢为原料，用蒸馏法制得含 7～9%HD 的氢，终浓用化学交换法和电解法，每套装置年产约 3.5t 重水[1.72]。曾有液氢蒸馏法制取重水并副产液氢的工厂，这种工厂可生产两种产品，其经济效益比仅生产重水要好些。

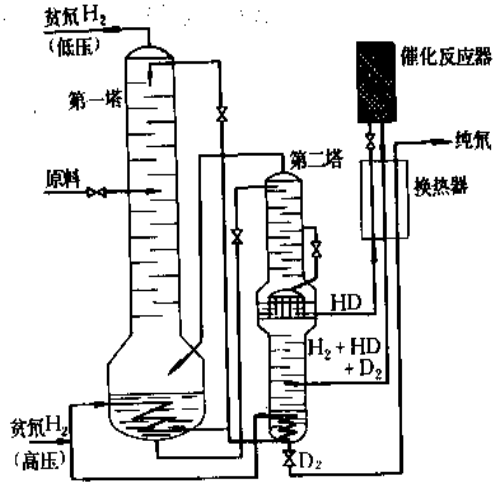


图 4　液氢蒸馏制取纯氘的流程

水蒸馏法制取重水，由于分离系数小而耗能大，作为初浓段是不经济的。但由于水蒸馏法操作简单可靠，各重水厂普遍用该法进行中浓和高浓段的浓缩。近年来，有一些方案是利用地热或将水蒸馏厂附属在热电厂里，以降低成本。

氨蒸馏的分离系数虽比水蒸馏的分离系数略大些，氨中的氢含量也比水多 50%，但分离系数仍不算大。采用热泵流程和高效填料塔作为初浓段的浓缩手段，虽可减少一些能耗，但工厂的规模受到氨产量的限制。法国的 NH_3-H_2 交换工厂用液氨蒸馏完成终浓段的浓缩，将 2%的氘氨浓缩到 99.8%。

甲烷资源仅次于水，而且一个分子中含四个氢原子。可惜分离系数在常压时太小，尽管有人曾作过强化研究以增大分离系数，但收效不大。当增加蒸馏操作压力后，蒸气压同位素效应将出现反常，CH_3D 反而比 CH_4 更易挥发，如在天然气厂用甲烷进行蒸馏将是经济的[1.57]。

(3) 电解法　电解法是最古老的生产重水的方法。水电解时，阴极上析出氢气，阳极上析出氧气。由于水溶液中氘离子在阴极上放电离析的速度比氕慢得多，因此经过一段时间后，可在槽内获得富集了氘的水。1934 年以前，电解法是工业上生产重水的唯一方法，当出现一些较经济的制取重水的方法后已不多用了。但由于它具有分离系数大，设备简单，操作方便等优点，至今仍有一些重水工厂用减容电解法进行重水的最终浓缩和反

应堆中贫氘水的再提浓。

电解法可分为连续、半连续和间歇三种操作方法，前两种也叫做恒容电解，电解时不断向槽内添加料水，保持电解液位，电解质的浓度、电压、电流密度和温度不变，在槽液和回收液中氘浓度不断增加。当氘浓度增加到极限值或某个值时，连续地或间歇地向下一级提供料水。间歇电解也叫减容电解，在电解过程中不再加入新料水，随着槽内水量减少，氘浓度不断增高，运用瑞利(Rayleigh)公式，适当控制浓缩比，以取得所需要的合格产品。

挪威 Norsk-Hydro 公司采用电解法制氢副产重水，初浓和终浓段都用连续电解法。西班牙将预浓缩的 2% D_2O，用连续电解法浓缩到 20～30%D_2O。与此相反，美国在摩根城水蒸馏厂将生产的 87～92%D_2O 用间歇电解进行最终浓缩。加拿大特莱尔厂将 H_2O-H_2 交换生产的 2.14%D_2O，用间歇电解浓缩到 99.8%D_2O。加拿大乔克河电解车间将反应堆使用后的贫化重水 (90%D_2O)，用半连续电解浓缩到 99.8%D_2O。

近年来，有人研究液氨电解分离系数时发现，以 NH_4Br 作电解质，铁作阴极，在 −45℃ 时 $\alpha=28.3$；−20℃时 $\alpha=16.7$，比水电解的分离系数还大[1.57]。

(4) 激光法　激光分离氘的方法大致有一步光解、两步光解、光化学反应和选择性光解吸等。采用该法分离氘有可能大幅度降低重水生产的成本。据估算，用 CO 激光器分离 1mol D_2 只需 23.76×10^6J (6.6kW·h) 的能量，即生产 1kg D_2O 的能耗费用约 13 美元，年生产 1kg D_2O 所需激光器的投资约为 152 美元，折旧费 30 美元，与加拿大年产 800t 重水的 GS 过程比较，生产成本仅为其1/6，可见激光法是一种分离氘的有竞争能力的方法[1.73,1.74]。

1.5.3. 包装与贮存

重水产品由铝制或不锈钢制的贮罐包装，容器 10～200L，罐内充装清洁、干燥的氮气。装罐前对产品按中国标准 GJB 295—87 的规定要求作全分析，在标签上填写好产品纯度、装量、生产日期等。封装前尚需作抽检分析，然后送库房贮存待运。

1.5.4. 经济概况

评价重水厂的主要技术经济指标是：

(1) 年产 1kgD_2O 的基本投资；

(2) 生产 1kgD_2O 所需能耗；

(3) 生产 1kgD_2O 的成本。

重水生产的经济性首先决定于所选用的从天然丰度富集到约 1%D_2O 初浓段的方法。表 19 列出了各种生产重水方法的主要技术经济指标。图 5 是各种重水生产方法比较，图中虚线左上区的方法是经济的，而虚线右下区的方法是不经济的。CECE 过程的能耗大，如果附属在电解厂里，则成本可以大大降低。

从表 19 和图 5 可见，液氢精馏法和 H_2S-H_2O 双温交换法是目前投产的重水厂中比投资额和生产成本都较低的方法。可是液氢蒸馏法受氢生产量的限制，而 H_2S-H_2O 双温交换法的氘源是水，生产量不受限制，它是大规模生产重水的好方法，然而液氢是一种高能推进剂和未来的燃料，可以预见，随着氢能源的开发，以液氢蒸馏法副产重水的液氢工厂将会发展起来。

表 19　各种生产重水方法的主要技术经济指标

生产方法	工厂名称	产量 t/a	比投资额 美元/(kgD_2O·a)	能耗生产 kgD_2O	成本或售价 美元/kgD_2O	参考文献
氢水交换-电解联合法	加拿大特莱尔厂	6	500	70000kW·h 蒸汽 18t	132	[1.40]
水蒸馏	美国摩根城厂	3	1100	蒸汽 180t	390	[1.40,1.79]
液氢蒸馏	印度舖加尔厂	14	214	5000kW·h	61.5	[1.40,1.71]
硫化氢-水双温交换	加拿大设计	180	148	550kW·h		
CGE/Lummus 流程				蒸汽 11t	39.97	[1.64]
硫化氢-水双温交换	美国萨凡纳河厂	500	320	680kW·h,6.1 MPa 蒸汽 5.6t	62	[1.62]
水-氢双温交换	联邦德国多特蒙德厂	1	500	2000kW·h 蒸汽 2.1t		[1.65,1.75]
氨-氢双温交换	联邦德国设计	72.5	200	125kW.h, 7.1MPa 蒸汽 1t	运行费 17.2 美元	[1.76]
胺-氢双温交换	加拿大研究数据	64		750kW·h 蒸汽 1.3t		[1.78]

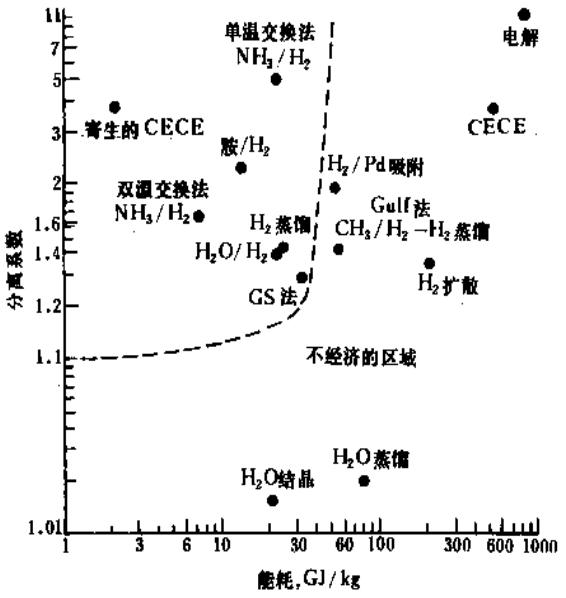


图5　各种重水生产方法的比较

1.6. 分析方法

分析氢同位素的方法很多，其中最有效的方法是质谱法和气相色谱法。用质谱法分析氘含量很低的样品时，一般有百分之几的误差，如作适当修正，可减小到千分之几；用质谱法分析高浓样品时，亦可达到很高的精确度[1.5,1.6,1.12]。

气相色谱法适用于测定各种氘浓度的样品。分析0～200ppm氘时，精确度可达±1ppm D；分析氘含量高于95%的样品时，精确度约为±0.005%D[1.34]。

密度法也是分析水中氘含量的常用方法，它不仅用于重水生产过程的控制分析，而且在同位素地球化学以及用氘作标记原子的研究工作中都需用它。比重瓶法、落滴法和浮沉子法是密度法分析重水的一些方法[1.46]。比重瓶法是最基本的方法，可以直接测定0～100%重水的浓度，并且是落滴法，红外光谱法和气相色谱法的基准。用容积为25cm³的比重瓶在恒温精度为±0.01℃的槽内测定水样中的氘浓度，精确度达±0.01%D_2O，分析准确度为±0.03%D_2O[1.6]。落滴法要求在±0.001℃的恒温槽内进行，一般用于0～5%D_2O样品分析，精确度可达0.01%D_2O，需用水样约0.1cm³，测量速度较快[1.78]。浮沉子法通常用于分析极稀的重水样品，它是研究水同位素丰度的主要方法。若测定是在0.001℃的恒温槽内进行，且对测定值进行必要的修正，能测准到±2ppmD_2O。此法也适用于测定高浓度的重水[1.79]。

红外光谱法是目前分析高浓重水的一种方法，分析灵敏度可达0.005%D_2O。

1.7. 用　途

1.7.1. 中子减速剂

在反应堆中慢中子引起^{235}U裂变时，它将分裂成两个碎片核，同时放射出几个快中子，这些快中子又可引发核再次裂变，使^{235}U产生链式反应。为使核裂变反应继续下去，需要用中子减速剂把快中子减速成慢中子。中子减速剂只与中子发生弹性碰撞而不吸收中子，因而作为减速剂的物质要有很小的中子吸收截面。因氘的中子吸收截面(5.7×10^{-4}b)比氕(0.328b)小得多，故重水比普通水吸收中子的能力也小得多。因此，重水是核反应堆中最好的中子减速剂。同时反应堆中的高压重水吸收了核裂变产生的核能和中子动能，被加热成300℃的过热水，从反应堆引出后，与热交换器换热。冷却的高压重水又循环回到反应堆里，重水起着减速和载热的双重作用。

1.7.2. 热核燃料

氘的另一个重要用途是作热核反应的燃料。氢弹的原理主要是利用氘核的聚变反应：

$$^{2}_{1}D+^{2}_{1}D\longrightarrow ^{1}_{1}H+^{3}_{1}H+4MeV$$

$$^{2}_{1}D+^{2}_{1}D\longrightarrow ^{1}_{0}n+^{3}_{2}He+3.3MeV$$

以同量反应物计，这些聚变反应释放的能量比^{235}U或^{239}Pu裂变所产生的能量要高。1g氘聚变反应后变成氦时释放出5.69×10^{11}J(1.36×10^{11}cal)热量，相当于17t煤的燃烧热。但上述裂变反应需要在10^{8}℃的高温下才能进行。热核反应一般用^{235}U或^{239}Pu作雷管，引发

$$^{6}_{3}Li+^{1}_{0}n\longrightarrow ^{3}_{1}T+^{4}_{2}He$$

反应，然后由$^{2}_{1}D+^{3}_{1}T\longrightarrow ^{1}_{0}n+^{4}_{2}He+17.6MeV$

这一核反应产生10^{8}℃的高温，便能引发氘核的上述两个聚变反应。

60年代以来，各国科学家热衷于受控热核反应的研究，将聚变等离子体约束在一定区域内。目前美国、苏联、日本、联邦德国等工业发达国家，正从磁力约束热核反应和激光引发聚变反应两个不同角度出发来解决这个难题，已取得了可喜的进展。Powell估计，2020年美国用于氘核聚变反应的氘约需1kt(约5kt重水)[1.80]。

1989年3月美国犹他大学庞斯(B. S. Pons)和英国南安普敦大学的弗莱希曼(M. Fleischmann)宣告了他们于室温下在装有钯电极并注满重水的小容器内实现了冷聚变[1.81]。科学家们目前对冷聚变实验中的一些奇怪结果，尚处于争论之中，虽发生聚变的某些迹象是有的，但还不足以令人信服。

1.7.3. 标记化合物

氚可以作为氢元素的标记原子用来研究化学反应机理和生物的新陈代谢作用。因化学反应式只给予了反应前后的物质质量关系，而反应过程中生成的一系列中间产物很难分离出来，因而阻碍了人们对物质变化的历程作进一步的了解。而标记化合物则具有揭示化学反应历程、化学结构、化学键性质等功能。例如：苯酚(C_6H_5OH)羟基上的氢原子与苯环上的氢原子是否可以交换？这个问题只有用氚作标记化合物才能解决。用氚置换苯酚羟基上的氢制成在羟基上含有氚的苯酚(C_6H_5OD)，再将它加热到210℃，两天后用普通水经过同位素交换洗去所有羟基中的氚，燃烧重排作用后的生成物，再从烧得的水中测出苯核的含氚量，证明氚已转移到苯核中，并且平均分布在4个可能的位置上，即两个邻位，1个对位和1个羟基上，这就揭示了苯酚中氢的重排机理[1.23]。

2. 氚

2.1. 存 在

氚[10028-39-0]，是氢元素的另一种同位素，元素符号为^3_1H，简写为^3H，专用符号为T，氚核的专用符号为t。它虽然可以大量人工生产，但也存在于自然界中。它自发地放射出低能β粒子，释放能量18.6 keV，衰变成^3_2He，半衰期为12.26a。

1934年，卢瑟福(E. Rutherford)及其同事在英国卡文迪希实验室用加速的氘核轰击氘磷酸(D_3PO_4)，首次制得了氚[2.1,2.2]。在D-D核反应中

$$^2_1D+^2_1D\longrightarrow{}^3_1H+^1_1H$$
$$^2_1D+^2_1D\longrightarrow{}^3_2He+^1_0n$$

上述两个反应虽然都存在，但当时未能确定两个质量数都为3的同位素哪个是放射性的。1939年，Alvarez[2.3]等才在柏克莱(Berkeley)证实了^3_2He是在自然界中存在的一个稳定性同位素，而氚才是放射性的。

大自然中存在的氚由宇宙射线中的快中子和质子在高空大气层中同化学元素的原子核进行反应而成，其反应有：

$$^{14}_7N+^1_0n\longrightarrow{}^3_1T+^{12}_6C$$
$$^{14}_7N+^1_1H\longrightarrow{}^3_1T+\text{碎片}$$
$$^2_1D+^2_1D\longrightarrow{}^3_1T+^1_1H$$

在这些反应中，最主要的是^{14}N同^1_0n的反应，生成的氚经交换反应或氧化反应进入水中，继而被植物或动物所吸收。在陨石上和人造卫星回收的试样中都发现含有氚。

Faltings等[2.4]首次测定了大气中的天然氚。不久，Libby等[2.5]研究表明雨水中含有氚。由于氚是一个放射性同位素，且半衰期较短，故自然界中含氚量极微。雨水中的氚含量约1～10氚单位[2.5](1氚单位＝1个氚原子/10^{18}个氢原子)。自进行热核武器试验后，自然界中的氚含量增加，如1948～1949年的大气中氚含量已增至3800氚单位，1959年急剧上升到4.9×10^5氚单位，1958年大气中天然氚总量约为200g，雨水中约为20g[2.5]。

2.2. 性 质

2.2.1. 物理性质

氚分子与氕、氘分子一样，在分子结构上存在着核自旋异构体，氚的核自旋量子数同氕一样，都是$\frac{1}{2}$，因此，氕和氚分子遵守相同的核异构统计规律。温度低于5K时，氚分子100%处于仲氚(p-T_2)状态；100℃时，氚分子的平衡浓度是25%仲氚和75%的正氚。低温时，氚的正、仲转换速率比氕快，特别是在固相中，氚分子的正、仲转换速率比氕分子快210倍。表20列出了不同温度时正氚(o-T_2)的平衡浓度及其转化热[2.6,2.7]。

表20 不同温度时o-T_2的平衡浓度及其转化热

温度，K	o-T_2的平衡浓度，%	由标准状态到平衡浓度时完全转化的热量，J/mol
0	0	357.85
10	2.75	344.36
20	33.55	195.94
30	56.51	83.28
40	66.69	32.03
50	71.21	11.5J
75	74.43	
100	74.93	0.04
150	74.99	0
200	75.00	0

Pyper已把辐射和自诱导转换动力学的实验及理论结果与氕、氘、氚的正-仲态之间的平衡关联起来[2.8]，通常，辐射诱导转换比自诱导转换要快。

表21列出了HT、DT和T_2的某些物理性质。

表 21　HT、DT、T_2 分子的某些物理性质

性　质	HT	DT	T_2	参考文献
三相点				[2.9,2.10]
温度,K	17.62	19.71	20.62	
蒸气压,kPa	15.59	19.43	21.60	
摩尔升华热,J/mol			1645	[2.11]
沸点				[2.9,2.10]
温度,K	22.92	24.38	25.04	
摩尔汽化热,J/mol			1394	[2.11]
摩尔汽化熵 J/(mol·K)			54	
临界点				[2.9,2.10] [2.11]
温度,K	37.13	39.42	40.44	
蒸气压,MPa	1.57	1.77	1.85	
摩尔体积,cm^3/mol	61.4	57.8	56.8	
范德瓦耳斯常数				[2.9]
a $cm^3/(g \cdot mol) \cdot atm$	0.2527	0.2522	0.2544	
b $cm^3/(g \cdot mol)$	24.56	23.11	22.72	
摩尔零点能,kJ/mol	21.31	16.79	15.16	
摩尔离解能,kJ/mol	437.018	441.456	443.215	
摩尔熵(298.16K, 101.325kPa) J/(mol·K)			164.82	[2.14]
摩尔比热容(298.16K) J/(mol·K)			29.20	[2.14]
液体摩尔密度,mol/L				
三相点(20.62K)			45.35	[2.11]
25K			42.65	
29K			39.66	

注：1atm=101kPa。

Frost-Kalkwarf 方程是计算氚同位素分子蒸气压的常用方程[2.12]，该方程式为：

$$\lg P = A + \frac{B}{T} + C\lg T + D\frac{p}{T^2}$$

式中　A，B，C，D——常数；

T——热力学温度，K；

p——压力，mmHg

(1mmHg=133.322Pa)。

方程式中的常数值见表 22[2.9,2.12]。

表 22　氚分子蒸气压温度方程中的常数值

分　子	A	B	C	D
HT	6.38260	−67.5537	−0.43028	0.02146
DT	7.02560	−78.4069	−0.68944	0.02186
T_2	7.62502	−85.8015	−0.96115	0.02160

计算固体氚的蒸气压方程[2.11,2.13]为：

$$\lg P = 5.6023 - 88.002/T$$

式中　T——热力学温度，K；

P——蒸气压，kPa。

2.2.2.　T_2O 的物理性质

T_2O 可通过 T_2 的催化氧化反应或由 T_2 和 CuO 反应制取。低浓 T_2O(含 2～19%T)经辐射会分解成 HT 和 O_2，甚至在 77K 下冻结时，亦能继续分解。纯 T_2O 的自辐射速率为 10MGY/d (10^9rad/d)。过氧化氚 (T_2O_2) 常呈现出恒定的浓度[2.14]。在估算 T_2O 这种特殊样品的物理常数时必须考虑这些因素。

T_2O 的某些物理性质列于表 23[2.8]。

表 23　T_2O 的某些物理性质

性　质	数　值	参考资料
分子量	22.0314	
三相点		
温度,℃	4.49	[2.15]
压力，Pa	655.94	
最大密度时的温度,℃	13.403	
最大密度 (13.403℃)，g/cm^3	1.21501	
25℃时的密度，g/cm^3	1.2138	[2.15]
沸点,℃		[2.16]
汽化热 (25℃)，kJ/mol	～45.81	[2.19]
振动基频，cm^{-1}	1017，2438	[2.17]
液体蒸气压 (25℃)，kPa	[2.64]	
电离常数 (25℃)	-6×10^{-16}	[2.18]

Kell 给出了计算 T_2O 密度 d^t 的经验公式[2.6]：

$$d^t = \frac{a_0 + a_1 t + a_2 t^2}{1 + bt}$$

式中　a_0，a_1，a_2，b——计算常数；

t——温度，℃。

表24列出了上述公式中的常数值[2.6]。

表24 计算T_2O密度经验公式中的常数值

常数	a_0 g/cm	10^5a_1 g/cm	10^6a_2 g/cm	10^3b ℃	温度区间 ℃	误差 ppm
数值	1.21293	11.7499	−11.612	9.4144	5～54	200

2.2.3. 核性质

(1) 放射性 氚放射出一个β粒子而衰变成^3_2He，即

$$^3_1T \longrightarrow {}^3_2He+\beta$$

表25列出了氚的某些放射性参数[1.4]。

表25 氚的某些放射性参数

性质	数值	参考文献
半衰期，a	12.26	[2.19]
衰变常数，1/s	1.765×10^{-9}	
β粒子最大能，keV	18.6	[2.19]
β粒子平均能量，keV	5.7	
最大比活度，GBq/(mmol)	1078.9	

(2) 核聚变反应 氘和氚或氚和质子在足够高的温度下进行下述核聚变反应：

$$^3_1T+{}^2_1D \longrightarrow {}^4_2He+{}^1_0n+17.6MeV$$
$$^3_1T+{}^1_1H \longrightarrow {}^4_2He+19.6MeV$$

第一个核聚变反应产生一个^4_2He和一个中子，同时放出大量的热，用该中子照射^6_3Li又可生成一个新的氚原子。

表26 氢同位素的核磁共振参数

同位素	核自旋	共振频率①	相对灵敏度②	磁矩 $10^{-4}A\cdot m^2$
H	1/2	100.56	1.000	25.8995
D	1	15.360	9.64×10^{-3}	7.9513
T	1/2	104.68	1.21	27.625

① 在磁场为2.35T (23.5kGs) 下测得。

② 在恒定磁强下测得。

氚引发核聚变和使核聚变持续地进行下去所需的温度是目前已知的各类核聚变反应中最低的，因而，氚成为热核能源的重要元素。

(3) 核磁共振 氢元素的三个同位素，其核自旋量子数都不等于零，因此都可以应用其核磁共振谱。表26列出了氢元素的三个同位素的核磁共振参数。氘是核磁共振波谱中应用最广泛的核，而氚核的性能，作原子核磁共振比氘核更为优越，但由于氚具有放射性，从而限制了它在这一领域中的应用。随着研究的不断深入，氚核磁共振的应用将会取得更大的进展[2.20]。

2.2.4. 化学性质

(1) 同位素效应 氚与氘的质量比高达3倍，其同位素效应差别相当大。原子质量越大，零点键能就越小，因而需要较大的活化能去断裂一个化学键。一般说，断裂--C--T键反应比断裂--C—H键的反应速率慢得多。由键断裂引起的动力学同位素效应称为一级同位素效应；那些在反应中不含有同位素键的断裂和生成，只是在邻近分子中产生的同位素效应称为二级同位素效应。二级同位素效应通常应比一级小10～100倍。氚的许多反应比氘慢得多，二者反应速率相差64倍。当氚作示踪原子时，这种反应活性的差别会带来严重的判断错误[2.21]。

许多其它同位素效应也已观察到，电解HTO时，发现H/T的分离系数约为14[2.14,2.22]，在离子交换和气相色谱中观察到相当大的同位素效应[2.23～2.25]。有关氚的同位素效应的许多实例详细叙述于文献[2.10]中。

(2) β衰变的影响 由于氚β衰变的电离效应，使有氚参加的某些反应的反应速率经常比预期的要快，例如在25℃时，在没有催化剂的情况下，可以观察到$2T_2+O_2 \longrightarrow 2T_2O$反应，而$H_2$或$D_2$在同样条件下几乎不能发生同类反应[2.26]。

表27 若干氚参予的氢同位素交换反应的平衡常数

交换反应	反应温度，K					
	0	273.1	298.1	400	500	600
$H_2+T_2 \rightleftharpoons 2HT$	0	3.42	2.56	2.97	3.24	3.44
$D_2+T_2 \rightleftharpoons 2DT$	0	3.79	3.82	3.88	3.92	3.94
$H_2+T_2O \rightleftharpoons 2HTO$	∞	3.34	3.42	3.68	3.74	3.80
$H_2O+HT \rightleftharpoons HTO+H_2$	∞	7.64	6.19	3.46	2.47	1.99
$HTO+T_2 \rightleftharpoons T_2O+HT$	∞	15.54	4.63	2.84	2.15	1.80
$D_2O+T_2O \rightleftharpoons 2DTO$	∞	3.55	3.59	3.70	3.76	3.80
$D_2O+DT \rightleftharpoons DTO+D_2$	∞	1.63	1.55	1.34	1.23	1.16
$DTO+T_2 \rightleftharpoons T_2O+DT$	∞	1.75	1.65	1.40	1.28	1.21

(3) 同位素交换反应 同种元素的同位素在2个分子间彼此发生交换，这种反应称为同位素交换反应。一

般说，同位素交换反应是可逆的，与普通的化学反应一样，可以用平衡常数 K 来定量地描述同位素交换反应进行的完全程度。

已有文献详细地论述了氕、氘和氚的辐射诱导交换反应动力学[2.26]，表27列出了若干氚参与的氢同位素交换反应的平衡常数[2.27]。

同位素交换反应是现代制取氚标记化合物的一种重要方法。在一个密闭容器内将化合物暴露在氚气氛中，氚的辐射促使化合物中氢与气体中氚发生同位素交换(Wilzbach法)，或在氚水作用下将化合物水解或水合，这样将氚引入到化合物的分子里[2.28]。用同位素交换方法制得了数百种氚标记化合物。在O—H、S—H、N—H键上氚原子与氢原子交换并不困难，但在C—H键上引入氚原子要在特殊的条件下才能进行。用Wilzbach法制得的标记化合物中氚的分布是不均匀的，氚原子虽能被标记在分子中所有氢的位置上，但标记在不同位置上的氚有不同的放射比活度[2.29]。虽然Wilzbach法的化学收率高，但氚化后有杂质产生，其结构与原物相似，但不相同，这是由于原物受到直接辐射而被损坏和由自身辐射使氚化产物分解。分离这些放射性杂质是困难的。

2.3. 制备方法

2.3.1. 从核反应堆中制备氚

(1) 制备氚的核反应　利用核反应制备氚是通过反应堆的中子或加速器里的氘核、质子等高能粒子辐照靶子来实现的。大规模生产氚的最重要的核反应是：

$$^{6}_{3}Li+^{1}_{0}n \longrightarrow ^{3}_{1}T+^{4}_{2}He$$

同热中子发生这个核反应的^{6}Li，其俘获截面为$930\times10^{-28}m^2$ (930b)[2.30]。

用来制备氚的另一个核反应是：

$$^{3}_{2}He+^{1}_{0}n \longrightarrow ^{3}_{1}T+^{1}_{1}H$$

^{3}He俘获热中子的截面为$5200\times10^{-28}m^2$ (5200b)，但由于^{3}He的天然含量为0.00013～0.00017%，使这个制取方法受到限制[2.31]。

用核反应堆中的中子流辐照Li-Al合金，根据$^{6}Li(n,\alpha)^{3}H$反应，可大规模制备氚。

中国科学院原子能研究所开展的氚工艺中，对氚的提取及浓缩皆有创新，提交生产厂后，可实现10^{14}Bq级(万Ci级)生产。

(2) 重水减速剂中提取　在重水作为减速剂的核反应堆中，由于氚俘获中子而生成氚。氚的热中子俘获面相当小，约$6\times10^{-32}m^2$，所以在重水减速的反应堆中生成的氚量很少。一个运转3a后的反应堆里，1kg重水的含氚量为3.7×10^{11}Bq；运转30a的反应堆，1kg重水也只含氚约1.85×10^{12}Bq，这个量值不得用来提取氚。然而在高通量反应堆里，作减速剂的重水可作为提取氚的原料[2.32]。

(3) 重元素核裂变　在重元素核裂变过程中也能生成氚，但不是核裂变的主要产物。天然铀、浓缩铀或超铀元素混合物的10k次裂变中，只生成一个或两个氚原子[2.33]。

2.3.2. 提取与浓缩

提取与浓缩氚的方法有：靶元素中分离提取、电解氚化的水、蒸馏、气相色谱法等。

在反应堆中用中子照射合金靶后，在真空中加热至500～650℃，析出的氚在900℃下用铀吸收掉其中的杂质。纯化后的氚，在室温下用铀吸收或通过氧化铜转化为氚水[2.29]。从中子辐照过的锂中用真空蒸馏亦可提取氚[2.29]。

电解氚化的水可以用来富集氚。Kaufman和Libby曾用此法研究氚的浓缩[2.34]，电解分离系数为6.6～29，在槽液中获得浓氚水。

蒸馏法亦已用来浓缩氚，Smith和Rawson用氚化的水减压蒸馏制得浓度不小于97.5%的T_2O[2.35]。Los Alamos科学实验室曾用低温蒸馏方法来分离含氕、氘和氚的混合物。

气相色谱法亦可分离氚。以He或Ne作载气，用活性氧化铝柱可将H_2、HT和T_2分离。选择合适的操作条件，可制得高纯氚。同样，用气相色谱法可分离氚、氘混合物[2.36]。1964年，West等首次成功地用色谱法分离了H_2、HD、D_2、HT、DT和T_2六种氢同位素分子[2.37]。

2.4. 分析与检测方法

由于氚是一个放射性同位素，所以很容易被检测出来。在某些条件下，可检测到370μBq/ml。大多数检测仪器和检测技术是利用氚β衰变的电离效应作为其操作原理。

2.4.1. 电离室

电离室的结构有各种不同的设计。电离室内有两块平行电极，施加在极间的电位差可以改变。室内可以充空气或其它气体。当含有氚的气体进入时，辐射使气体电离所产生的电离电流与氚浓度成正比。电离室本不能直接测量电离电流的大小，而必须和测量电流的元件配合使用。当与振簧静电计联用时，可测定微量的电离电流，这种方法很灵敏，能测量空气中370μBq/ml氚化水蒸气的浓度。

2.4.2. 质谱计

质谱计是同位素分析的基本工具，它可以用来监控

生产、确保系统的正常操作。检测由两种氢同位素原子组成的分子（如HD、HT和DT）时，质谱计更能显示它的作用。分析低浓氚化物时，如在0～600ppm氚的范围内，其精度可达0.1ppm氚。

2.4.3. 气相色谱法

气相色谱法能将混合物中的六种氢同位素分子分离开来[2.37]，而热导鉴定器可定量测定这些分离的分子，甚至可检测出极微量的氚。因此，这种方法广泛地应用于氢同位素分析与连续监控过程中氚含量的变化情况。

2.4.4. 量热计

氚的β衰变能量能很精确地测定出来[14]，由衰变产生的热量可以用特殊设计的量热计测定。根据氚的热容量和测得的热量就可求出系统中的氚含量。

2.4.5. 液体闪烁计数器

将氚化物溶解在含有有机闪烁体的合适的溶剂里，然后用β闪烁计数器对β射线激发的光脉冲，经放大再进行计数。液体闪烁计数技术在氚示踪研究中，有着广泛的用途，甚至可以取代其它分析方法[2.38]。

2.4.6. 自射线照相

将氚引入生物体内，利用放射性物质使照相底片曝光的方法，可准确测定氚在生物体内的部位。

.5 安全与防护

氚的β射线的最大能量只有18.6keV，平均能量为5.7keV，用相隔7mm的空气层或用0.01mm厚的纸片就能将这种β射线完全挡住[2.39]，所以氚辐射的β射线不足以构成外照射危险。然而，如防护不严，氚通过不同的途径进入人体内，继而直接辐射体内的重要器官或组织，就会产生严重的内照射危害。人误食氚化水后，则将以很快的速度随体液遍及全身。当人吸入氚化水蒸气时，人体将吸收由呼吸系统吸入的98～99%的放射性[2.40]，且在90min内可以达到均匀分布。当人进入具有放射性氚化水蒸汽的气氛里，氚也可以通过人体的皮肤表面进入体内，其量与呼吸进入肺内的量大致相等。T_2或HT不易被吸收，人体吸入后只有0.004%被吸收，而且是在肺内经部分氧化后才被吸收。至于经皮肤吸收T_2或HT就更小了。

人体排放氚的生物半排出期为8～14d（平均10.5d)[2.41]，用强制引入流体可大大减少生物半排出期。人的最大允许负荷为37MBq，人体吸入氚的中值致命剂量为370GBq，如用强制引入流体来减少生物半排出期，则允许剂量还可增大些[2.41]。

当大量放射性氚进入体内时，尽管有一些可从体内排出，但总有一部分要积聚在体内，这对人体健康是很危险的。

为了加强控制一切氚都可假定为最易被吸收的氚水，其每年摄入的限制量（ALI）按照中国1988年的最新规定[2.42]为3×10^9Bq。美国萨凡纳河工厂用来监测大气、物体表面、人和周围环境中氚的方法已公开发表[2.43]。“参考人”吸入空气量为0.02M^3/min，每年以50周，每周以40小时计，“参考人”每年吸入的空气量除去由皮肤的渗入量导得空气中浓度（DAC）为8×10^5Bq/M^3[2.43]。

一般用限制暴射率和放射性物质的排放来控制工作人员和居民的辐射危险。

从事氚及其化合物研究的人员，首先要防止来自放射性物质的污染，处理氚的仪器设备和存放氚的容器都要安放在通风良好的防护柜内，放空的气体须经严格监测，并要用空气稀释到允许的安全浓度以下，才能通过高架烟囱排放。从大气中有效地除去氚的方法是将排放气首先通过催化氧化，然后将生成的水吸附在微孔固体吸附剂上。实验条件下处理氚的方法也有文献报道[2.15]。

2.6. 用 途

2.6.1. 标记化合物

由于氚具有放射性，而射线又很容易被探测并定量地测定出来，因此常用它的标记化合物来研究化合物分子异构现象、化合物重排等反应机理和反应动力学。有机氚标记化合物亦可以作代谢动力学的研究。以氚标记化合物为主要成分的放射免疫药盒，在医学上可以作体外诊断。

2.6.2. 热核燃料

氚是核聚变反应的产物，它存在着下述聚变反应：

$$^3_1H+^1_1H\longrightarrow^4_2He+\gamma+20MeV$$

$$^3_1H+^2_1D\longrightarrow^4_2He+^1_0n+17.6MeV$$

$$^3_1H+^3_1T\longrightarrow^4_2He+2\,^1_0n+11MeV$$

这些反应都释放大量的能量，且反应瞬时完成。所以氚是热核武器和核聚变反应的原料。

50年代开发了控制原子核裂变技术，将核裂变能用来发电。但受控热核聚变迄今尚未实现，主要问题是实现热核反应的温度太高。目前可能用来解决这个问题的办法是通过磁约束热核反应或激光引发聚变反应，如能成功，将会给人类提供廉价的能源。美国和苏联科学家都宣称已取得了接近可控制热核聚变反应的实验结果。中国科学家在热核聚变反应的研究方面也取得了很大的进展[2.44]。利用裂变的高温以实现聚变的混合反应堆亦是一种可能。

参考文献

[1.1] Mattauch, J. H. E., Thiele, W., Wapstra, A. H., *Nucl. Phys.*, **61**, 1(1965).

[1.2] Urey, H. C., Brickwedde, F. G., Murphy, G. M., *Phys. Rev.*, **39**, 864(1932).

[1.3] Zinn, W. H., Trilling, C. A., "Proc. Int. Conf. Peaceful Uses at Energy", 3rd ed., vol. 28, p. 209, Geneva, 1964.

[1.4] Bebbington, W. P., Thayer, V. R. (ed.), "Production of Heavy Water Savannah River and Dana Plants Technical Manual", Stable Isotope Separation, AEC Research and Development Report, DP-400, p. 11, 1959.

[1.5] 郭正谊编著,《稳定同位素化学》,载于《无机化学丛书》,第十七卷,23页,科学出版社,北京,1984年。

[1.6] Villani, S., "Isotope Separation", pp. 12～14, American Nuclear Society, 1976.

[1.7] 张青莲、尹昭、张先禄,科学记录(新辑),**3**(10),403(1959)。

[1.8] 周锡煜、李平、杨国民、张青莲,化学通报,(6),17(1983)。

[1.9] 周锡煜、蒋世和、张青莲,化学通报,(1),14(1985)。

[1.10] 章申、张青莲等,中国科学,(4),430～433(1973)。

[1.11] Cerrai, E. et al., *Nuovo Cim.*, **9**, 511(1952).

[1.12] Kirschenbaum, I., "Physical Properties and Analysis of Heavy Water", pp. 400～460, McGraw-Hill Book Co. Inc., N. Y., 1951.

[1.13] Brown, R. M., Robertson, E., Thurston, W. M., "Deuterium Content of Canadian Waters", **I**, Canadian Report AECI-3800, 1971.

[1.14] 同[1.3], p. 70.

[1.15] Малюков, М. П., "Выделение дейтерия из водорода методом глубокого охлаждения", стр. 23～138, Госатомиздат Москва, 1961.

[1.16] Mittelhauser, H. M., Thodos, G., *Cryogenics*, **4**, 368(1964).

[1.17] Kerr, E. C. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**(1), 282～284(1951).

[1.18] Grilly, E. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**(2), 843～846(1951).

[1.19] Woolley, H. W., Scott. R. B., Brickwedde. F. G., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **41**(5), 379(1948).

[1.20] Hoge. H. J., Lassiter, J. W., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **47**(2), 75～79(1951).

[1.21] Friedman, A. S., White, D., Johmston, H. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**(3), 1310～1311(1951).

[1.22] Friedman, A. S., "Isotope Effect on the Partition Function Equation of State and the Thermodynamic Function of Compounds of Hydrogen", pp. 107～117, Proc. Int. Symp. Isotope Separation, Amsterdam, 1957; North Holland Publ. Co., 1958.

[1.23] Бродский. А. И., "Химия Изотопов", стр. 283～348, Издательство АкадемииНаук, СССР, 1957.

[1.24] 同[1.3], pp. 128～140.

[1.25] Wiberg, K. B., *Chem. Rev.*, **55**, 713(1955).

[1.26] Geib, K. H., *Hdb. d. Katalyse*, **6**, 36(1943).

[1.27] Bigeleisen, J., in Rock. P. A. (ed.), "Isotope and Chemical Principles", Am. Chem. Soc. Symp., Series No. 11, pp 53～63, Washington D. C., 1975.

[1.28] Katz. J. J., el al., *Am. J. Physiol.*, **203**, 357(1961).

[1.29] Thmson. J. F., *Ann N. Y. Acad. Sci.*, **84**, 736(1960).

[1.30] Thmson. J. F., "Biological Effects of Deuterium", pp. 46～52, Pergamon Press Ltd., Oxford., Eng., 1963.

[1.31] Collins, C. J., Bowman, N. S. (ed.), "Isotope Effects in Chemical Reactions", Am. Chem. Soc. Monog. 167, Van Nostrand Reinhold Co., N. Y., 1971.

[1.32] Жаворонков, Н. М. и др., Хим. наука ипром., **4**, 487(1959).

[1.33] Ohkoshi, s. et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 770(1958).

[1.34] Yasumori, I., Ohno, S., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 1302(1966).

[1.35] Rai, H. K., "Separation of Hydrogen Isotope", Am. Chem. Soc. Symp., series 68, pp. 134～151, Washington D. C., 1978.

[1.36] Marling, J. B., *J. Chem. Phys.*, **66**(9), 4200～4225(1977).

[1.37] Arnett, E. C., Mckelvey, D. R., in Coetzee, J. F. et al., "Solute Solvent Interactions", p. 172, Marcel Dekker Inc., N. Y., 1969.

[1.38] Nemethy, G., Scherage, H. A., *J. Chem. Phys.*, **41**, 680(1964).

[1.39] Whalley, E., "Proc. Conf. Thermodynamics Transport Properties of Fluids", p. 15, Institute of Machanical Eng., London, 1958.

[1.40] Barr, F. T., Drews, W. P., *Chem. Eng. Progr.*, **56**, 49(1960).

[1.41] Rossini, F. D., Knowlton, J. W., Johnston, H. L., *J. Res. Nat Bur. Stand.*, **24**, 369(1940).

[1.42] Megaw, H. D., *Nature*, **134**, 900(1934).

[1.43] Coe, J. R., Godfrey, T. B., *J. Appl. phys.*, **15**, 625(1944).

[1.44] Friedman, A. S., Haar, L., *J. Chem. Phys.*, **22**, 2051(1954).

[1.45] Covington, A. K., Robinson, R. A., Bates, R. G., *J. Chem Phys*, **70**, 3820(1966).

[1.46] шатенштейн. А. И., идр., "Изотопный анализ воды" стр, 45～63, Издательство Академии Наук, СССР, Москва, 1957.

[1.47] Kell, G. S., *J. Phys, Chem.*, **8**, 1109(1977).

[1.48] Lewis, G. N., Macdonald, R. T., *J. Am Chem. Soc.*, **55**, 3057(1933).

[1.49] Stokland, K., Roness, E., Tronstad, L., *Trans. Farad. Soc.*, **35**, 312(1939).

[1.50] Chang, T. L., 张青莲, Chien, J. Y. 钱人元, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1079(1941).

[1.51] Chang, T. L. 张青莲, Tung, L. H. 董履和, *Nature*, **163**, 739(1949).

[1.52] Schrader, R., Wirtz, K., *Z Naturforsch*, **6a**, 220(1951).

[1.53] Riesenfeld, E. H., Chang, T. L., *Z Physik Chem.*, **B33**, 120 (1936).

[1.54] Miles, F. T., Menzies, A. W. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1067(1936).

[1.55] 同[1.15], стр. 4.

[1.56] Glasstone, S., Sesonske, A., "Nuclear Reactor Engineering", p. 134, D. Van Nostrand Co., Inc., Princeton, N. J., 1963.

[1.57] 同[1.5], 275～310 页。

[1.58] 杨国华, 曾权兴编, 《稳定同位素分离》, 263 页, 原子能出版社, 北京, 1989 年。

[1.59] Benedict, M., "Survey of Heavy Water Production Processes", in "Progress in Nuclear Energy Technology Engineering and Safety", Series Ⅳ, vol. 1., p. 3, Pergamon Press Inc., N. Y., 1956.

[1.60] Dinelli, D., *Energ. Nucl.*, **2**, 426(1955).

[1.61] Lefrancois, B., Lerat, J. M., Roth, E., "Study of Heavy Water Production in France", in "Proc. Int. Conf. Peaceful Uses at Energy", 3rd, ed., vol. 12, p. 382, Geneva, 1964.

[1.62] 同[1.6], pp. 350～372.

[1.63] 同, [1.4], pp. 12～13.

[1.64] Proctor, J. F., Thayer, V. R., *chem. Eng. Progr.*, **58**, 53 (1962).

[1.65] 同[1.58], 298～308 页。

[1.66] Scott, R. S., Denton, W. H., Nicholls, C. M. (ed.), "Technology and Uses of liquid Hydrogen", pp. 285～298, Pergamon Press Ltd., 1964.

[1.67] Kirshenbaum, I., Urey, H. C., *J. Chem. Phys.*, **10**, 706 (1942).

[1.68] Armstrong, G. T., "A Compilation of Vapor Pressure Data of Deuterium Compounds", in "Nat. Bur. Stand. Rept.", p. 2306, 1953.

[1.69] 同[1.15], p. 18, стр. 86～90.

[1.70] Clusius, K., Starke, K., *Z. Naturforsch.*, **4a**(7), 549 (1949).

[1.71] Gami, D. C., Rapiat, A. S., "Proc. Int. Conf. Peaceful Uses at Energy", 3rd ed., vol. 12, p. 421, Geneva, 1964.

[1.72] Miller, A. I., Rae, H. K., *Chemistry in Canada* **27**, 25 (1975).

[1.73] Marling, J. B., *Chem. Phys. Lett.*, **34**, 84(1974).

[1.74] Marling, J. B., *J. Chem. Phys.*, **66**, 4200(1977).

[1.75] Becker, B. K., *Chem. Ind. Tech.*, **30**(5), 288(1958).

[1.76] Walker, S., Nitschke, E., *Chem. Eng. Tech.*, **43**, 173 (1971).

[1.77] Bancroft, A. R., "Canadian Report-3044", 1968.

[1.78] Selak, P., Finke, J., *Chem. Eng. Progr.*, **50**, 221(1954).

[1.79] 张青莲, 《重水分析方法的研究》, 1～15 页, 高等教育出版社, 北京, 1959 年。

[1.80] Powell, J. et al., "Brookhaven National Laboratory Report", BNL-18430, Upton, N. Y., 1972.

[1.81] Fleischmann, M., Pons, B. S., Hawkins, M., *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.*, **261**(2A), 30～118(1989).

[2.1] Oliphant, M. L. E, Harteck, P., Rutherford, E., *Proc. Roy. Soc*, **A144**, 692(1934).

[2.2] Bonner. T. W., *Phys Rev.*, **53**, 711(1938).

[2.3] Alvarez, L. W., Cornog, R., *Phys. Rev.*, **56**, 613(1939).

[2.4] Faltings, V., Harteck, P., *Z. Naturforsch*, **5a**, 438(1950).

[2.5] Libby, W. F., "Tritium in the Physical and Biological Sciences", vol. 1, pp. 5～32, IAEA, Vienna, 1962.

[2.6] 郭正谊编, 《稳定同位素化学》, 载于《无机化学丛书》, 第十七卷, 70～87 页, 科学出版社, 北京, 1884 年。

[2.7] Малбков, М. П., "Выделение дейтерия из водорода методом глубокого охлаждения", стр. 138, Госатомиздат, Москва, 1961.

[2.8] Pyper, J. W., Briggs, C. K., "Lawrence Livermore Laboratory Report", UCRL-52278, pp. 1～20, 1977.

[2.9] Mittelhauser, H. M., Thodos. G., *Cryogenics* **4**, 368 (1964).

[2.10] Bigelesen, J., Kerr, E. C., *J. Chem. Phys.*, **23**, 2442 (1955).

[2.11] Grilly, E. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 843～846(1951).

[2.12] Frost, A. A., Kalkwarf, D. R., *J. Chem Phys.*, **21**, 264 (1953).

[2.13] 同[2.11], p. 5307.

[2.14] Evans, E. A., "Tritium and Its Compounds", 2nd ed., p. 15～62, John Wiley & Sons, Inc., N. Y., 1974.

[2.15] Jones, W. M., *J. Chem. Phys.*, **48**, 207(1968).

[2.16] Coldblatt, M., *J. Phys. Chem.*, **68**, 147(1964).

[2.17] Staats, P. A., Morgan, H. W., Goldstein, J. H., *J. Chem. Phys.*, **24**, 916(1956).

[2.18] Goldblatt, M., Jones, W. M., *J. Chem. Phys.*, **51**, 1881 (1969).

[2.19] Lederer, C. M., Hollander, J. M., Perlman, I., "Table of Isotopes", 6th ed., p. 3, John Wiley & Sons, Inc., N. Y., 1967.

[2.20] Bloxsidge, J. P., et al., *J. chem Res*(*parts*), **42**, 203 (1977).

[2.21] Lapedes, D. N., "Encyclopedia of Science & Technology", 4th ed., vol. 7, pp. 32～39, McGraw-Hill Book Co. Inc., N. Y., 1977.

[2.22] Eidenoff, M. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 977(1947).

[2.23] Gottschling, H., Freese, E., *Nature*, **196**, 829(1962).

[2.24] Wilzbach,K. E. ,Riesz,P. ,*Science*,**126**,748(1957).
[2.25] Klein,P. D. ,*Adv*,*Chromatog.* ,**3**,3(1966).
[2.26] Pyper,J. W. ,Briggs,C. K. ,"Lawrence Livermore Laboratory Report",UCRL-52380,pp. 1～12,1978.
[2.27] Urey,H. C. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**88**,526～581(1966).
[2.28] Wilzbach,K. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**79**,1013(1957).
[2.29] AH. H. 涅斯米扬诺夫著,何建玉等译,《放射化学》,124～126页,原子能出版社,北京,1985年。
[2.30] Friedlander,G. ,Kennedy,J. W. ,"Nuclea and Radiochemistry",pp. 76～78,John Wiley & Sons,Inc. ,N. Y. ,1955.
[2.31] 同[2.30],pp. 404～415.
[2.32] Pautrot,P. ,Arnauld,J. P. ,*Trans. Am. Nucl. Soc.* ,**20**,202(1975).
[2.33] Albenesius,E. L. ,*Phys. Rev. Lett.* ,**3**,274(1959).
[2.34] Kaufman. S. ,Libby,W. F. ,*Phys. Rev.* ,**93**,1337(1954).
[2.35] 同[2.5],pp. 105～123(1962).
[2.36] King,*J.* ,*J. Phys. Chem.* ,**67**,1397(1963).
[2.37] West,D. L. ,Marston,A. L. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**86**,4731(1964).
[2.38] Neame,K,D. ,Homewood,C. A. ,"Liquid Scintillation Counting",pp. 68～70,John Wiley & Sons,Inc. ,N. Y. ,1974.
[2.39] 同[2.21],vol. 15,pp. 121～124.
[2.40] Pinson,E. A. ,Langham,W. H. ,*J. Appl. Physiol.* ,**10**,108(1957).
[2.41] Butler,H. L. ,Van Wyck,R. ,W. ,DP-329,1962.
[2.42] GB 8703—88.
[2.43] Reinig. W. C. ,Albenesius,E. L. ,*Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* ,**24**,276(1963).
[2.44] 申洋文,曾爱冬编,《氢与氢能》,165～175页,科学出版社,北京,1988年。

daodian juhewu

导电聚合物　Conductive　Polymers

张志平　华东化工学院材料科学研究所（1）
董晓红　北京市化工研究院（2，3，4，5）

1.　结构型导电聚合物 …… 42
1.1.　电子特性 …… 42
1.1.1.　弛豫 …… 43
1.1.2.　区域化 …… 43
1.1.3.　无序半导体模型 …… 44
1.1.4.　费米表面不稳定性 …… 44
1.1.5.　共轭聚合物中的电荷缺陷 …… 45
1.1.6.　电导率和电荷迁移 …… 46
1.2.　制备方法 …… 47
1.2.1.　热解 …… 47
1.2.2.　掺杂 …… 50
1.2.3.　导电聚合物溶液和共混物的制备 …… 54
1.2.4.　聚合物固体电解质的制备 …… 55
2.　复合型导电聚合物 …… 55
2.1.　导电机理 …… 56
2.2.　抗静电剂填加型导电聚合物 …… 56
2.2.1.　抗静电剂及聚合物的结构与性能 …… 57
2.2.2.　制备方法 …… 57
2.3.　碳系复合型导电聚合物 …… 58
2.3.1.　碳系填充材料及复合材料的结构与性能 … 58
2.3.2.　制备方法 …… 60
2.4.　金属系填充型导电聚合物 …… 60
2.4.1.　结构与性能 …… 61
2.4.2.　制备方法 …… 61
3.　应　用 …… 63
4.　毒性与安全 …… 64
5.　展　望 …… 65
参考文献 …… 65

传统的有机化合物由于分子间相互作用很弱，一般均为绝缘体。50年代初，人们发现一系列有机化合物具有半导体性。60年代初又发现一些具有特殊晶体结构的电荷转移复合物具有接近金属的室温电导率，如四氰代对二甲基苯醌（TCNQ）与各种电子给体组成电荷迁移络合物，电导率可达50S/cm[1]。70年代初发现了四硫富瓦烯-四氰代对二甲基苯醌（TTF-TCNQ），其电导率可达500S/cm，已达到金属导电性[1]。但缺乏加工性，难于应用。

1977年美国宾夕法尼亚大学（Pennsylvania Univ.）A. G. MacDiarmid教授等人发现聚乙炔经某些强给体或受体掺杂可得到电导率高达1000S/cm的导电聚合物[2]，可与有机系统中得到的最高电导率的高序有机电荷迁移结晶相比。这一结果证明具有高度无序的聚乙炔亦可获得高电导率。虽然，对聚乙炔和其它聚合物的研究表明需权衡其可加工性和电导率，但仍具有实用的可能性。1979年电化学掺杂的聚乙炔作为二次充电电池的电极[3,4]获得了可观的商业价值。为此，实验室开展了聚乙炔的理论研究，并借鉴了几世纪来对共轭聚烯烃（聚乙烯的低聚物）的理论研究工作[5~9]。

1979年，发现对聚苯经掺杂可得到高电导率[10]，从而证明除聚乙炔外，还可有一系列新的聚芳香族导电物质，其中包括对聚苯硫醚[11,12]、聚吡咯[13]、聚噻吩[14]和聚苯胺[15]。图1是经掺杂的聚乙炔、对聚苯和对聚苯硫醚与传统材料的比较。基于掺杂的对聚苯和掺杂的聚乙炔实验性能相似[16]，因此需要建立掺杂与过渡的理论。已有关于聚乙炔掺杂与过渡的孤子理论[5,17~24]。

另一重要的进展是发现了导电聚合物溶液[25,26]。首先是对聚苯硫醚用AsF_5（作为强氧化剂）掺杂并溶于AsF_3溶剂中所得溶液可浇铸出完整的高导电性的薄膜。尽管此发现在商业上应用还有困难，但它证明了用溶液加工形成导电聚合物薄膜的可行性。

目前，制取良好电性能的聚合物的方法主要有3种。一是通过热解改变聚合物本身的组成或结构以获得合适

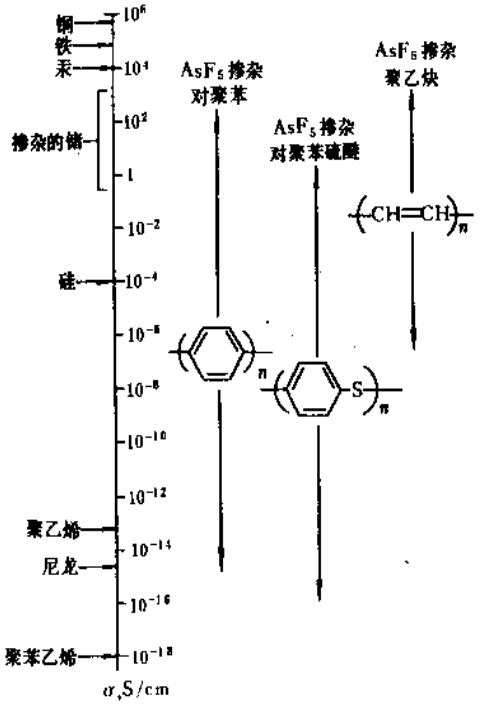


图1 AsF_5掺杂的聚乙炔、对聚苯和对聚苯硫醚与通常材料的电导率

的电性能。二是通过控制加入掺杂剂改变分子级的性质以形成或不形成电荷迁移络合物。以上两种方法制得的导电聚合物为结构型。第三种方法也是最常用的方法，是将细微的导电颗粒如金属粉末、炭黑或金属纤维、碳纤维掺入主体聚合物中，形成导电共混物，获得所需的电导率。该方法是制备导电聚合物的传统方法，可用来制备几乎所有的导电聚合物制品[27]。该种制品为复合型导电聚合物。1970年以前，常用的方法还有合成高共轭聚合物[28~31]，以获得本征半导体。但是由于此方法难以消除杂质，因此近来已被上述3种方法取代。

研究开发导电聚合物主要利用聚合物的良好性能，如重量轻、易加工、具有透明性、机械挠度好，并具有适当的电性能，此外其生产成本也较低。但大部分聚合物本身载流子密度很小，有捕集外加电荷的趋向，所以开发尚未能取得显著成绩。其部分原因是开发有实用价值的聚合物材料需要建立以新的理论模型为基础的新概念以及进一步建立聚合物分子结构和电性能之间更现实的关系，即电荷密度和迁移率的微观模型。有人认为导电聚合物将是聚合物材料的第五代[31]。

1. 结构型导电聚合物

1.1. 电子特性

材料的导电能力以电导率σ表示，单位为S/cm，定义为：

$$j=\underset{\sim}{\sigma}E \tag{1}$$

式中 j——稳态电流强度，A/cm^2；

E——施压的电场强度，V/cm。

其中j和E为矢量，$\underset{\sim}{\sigma}$为张量。为简化，假定诱导电流平行于施加的电场，则可将σ视作标量，表示为：

$$\sigma=\Sigma_i n_i q_i \mu_i \tag{2}$$

式中 n_i——电荷载流子i的密度，cm^{-3}；

q_i——载流子i的电荷量，C；

μ_i——载流子i的迁移率，$cm^2/V\cdot s$。

电导率的类型取决于聚合物中载流子的来源。如载流子来自主体材料则为本征电导率，若载流子来自材料中的杂质或掺杂剂，则为非本征电导率。因此，测定不同方法制备的样品时，如电导率或迁移率均相等，即可确定电导率或迁移率为本征的。传统聚合物的本征电导率一般为$<10^{-12}S/cm$[10~12]。

导体在零度，即$T=0K$时，其直流电导率仍是有限的，并且$\sigma(T)$值随温度T的升高而降低。金属就具有与此类似的特性。而聚合物则不同，$\sigma(T=0)=0$且$\sigma(T)$值随T的升高而增大，即具有活化行为：

$$\sigma(T)=\Sigma_i\sigma_i\exp(-E_i/kT) \tag{3}$$

式中 E_i——载流子i的活化能；

k——玻耳兹曼（Boltzmann）常数。

事实上，所有导电聚合物均属此种类型，其电导率在$10^{-11}S/cm<\sigma<10^{2}S/cm$范围内。复合型导电材料的温度与电导率的关系更加复杂[32]，但现象仍如此。

聚合物材料的显著特征是其分子具有半导体性质。在固体聚合物中其分子之间仅有范德华（Van der Waals）力或静电力，因而分子间的相互作用较弱，在线性聚合物中，分子链上的电子相互作用总是大于链间的电子相互作用。由于大分子链有多种构象，因此链上的电子可能有非周期性随机变更的趋势，甚至在一单独分子内也如此。总之聚合物与熟知的共价键晶体半导体之间的两个重要结构区别在于聚合物本身的分子并不总是折叠成完整的单晶和它缺少长链周期性排列，这就决定了它们之间具有完全不同的物理行为。

聚合物分子的特征是其内部电子沿单个链作一维运动。这样，即使聚合物是完全周期性晶体，其电子特征仍由一定类型的聚集基态所决定。这些聚集基态通常是一维或二维的，可用费米（Fermi）表面不稳定性来表示[33]。该概念适合于研究共轭聚合物性能，如聚乙炔。聚合物内的无序使材料的本征电子状态具有区域化性质[34~36]。而传统的半导体能带内本征载流子的迁移率是随温度的升高而下降。此外，随聚合物系统维数减少，无序增强[37]。因此，虽然有机聚合物具有与晶体网络半导

体相似的电子迁移和光学性能，但在研究电子材料的性能和结构时需考虑它们不同的物理行为。

1.1.1. 弛豫

向聚合物中注入一个电荷时，引起电荷密度和原子位置的变化，这种现象称为弛豫。若在同一分子内变化则称为分子内弛豫，若在相邻分子间变化则称为分子间弛豫。弛豫降低了注入电荷与聚合物的复合体系的能量，其降低值以弛豫能 E_r 表示。对于一个注入电荷，如分子离子，弛豫能定义为离子基态能与相当于自由离子态的 Hartree-Fock 分子轨道本征值之差。聚合物的分子内和分子间弛豫对弛豫能的贡献很大，E_r（分子内）$\approx E_r$（分子间）$\approx 1\sim 2$eV[35,38,39]。分子间弛豫对弛豫能的贡献取决于引入电荷相邻区域的原子结构。通常聚合物组成和结构中的局部差别将引起该材料中电荷基能在空间上的波动。这是由于在聚合物中局部产生分子离子态[34,40]。本征区域化的分子离子态与侧基聚合物的接触性电荷交换特性有关[41]，非本征区域化的分子离子态决定分子掺杂聚合物的迁移性能[42]。另外，各种极化振动基态与注入电荷的相互作用以及该电荷与它们所在分子的分子内基态的相互作用都对弛豫能有贡献。

1.1.2. 区域化

聚合物中的电荷是区域化还是扩展化，取决于区域振动势能（E_v）和内部电荷迁移的跃迁能（V_v）。前者使电荷区域化，后者使电荷非区域化即扩展化。研究电荷沿聚合物链的运动可确定所产生的区域化。具有一维周期性聚合物链的扩展化能态可用传统的 Bloch 能态表征。在聚合物内传递能带模型中，这些扩展能态由运动着的载流子占据，故载流子有一定的迁移率而该聚合物则呈现一定的电导率[29,36,43]。图 2 为三维无掺杂聚合物固体中的孤电子能态图。图中 W 为孤电子导带宽度，ρ 为电子密度，E_c 为导带边缘迁移能，E_V 为价带边缘迁移能，E_F 为体积电化学势能，图中阴影区为区域化能态。

通常在三维无掺杂聚合物固体中孤电子能态区域化呈静态交错型无序，即 $\Delta\neq 0$。图 2a.：$\Delta=0$，为经典能带模型；图 2b.：$\Delta<W$，电子能态的区域化发生在能带的边缘，接近于中心的能态为扩展化的，进一步移动则成为区域化。图 2c.：$\Delta\gg W$，所有电子能态都区域化，失去能带概念的意义。

在真实的聚合物中，沿大分子链方向运动的电荷是无序的。尽管实际分析相当复杂，但交错型无序可用势能 E_v 的标准偏差（Δ）描述：

$$\Delta=\sqrt{[(E_v-E)^2]_{平均}} \qquad (4)$$

式中 E 为平均势能。同样也可用跃迁能 V_v 的标准偏差描述非交错型无序。如这些偏差是由与时间无关的区域内组成或结构所产生的，则称为静态无序；如由热运动或纵向极化所产生，则称为动态无序。在确定注入了电荷的聚合物中电子能态是否区域化，应考虑所有的无序源，从而适当地选用 E_v 和 V_v 分布来描述它们。

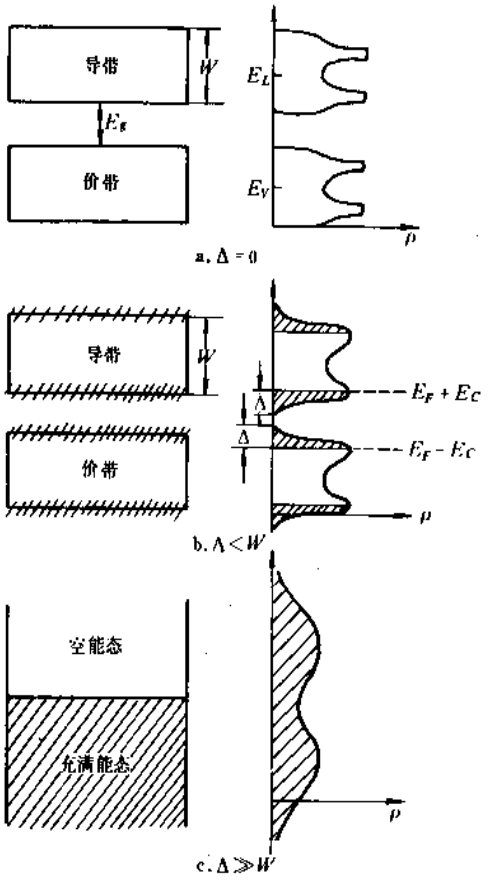


图 2　三维无掺杂聚合物固体中孤电子能态图

在最近跃迁模型中，电荷是区域化的。例如，若 $\Delta> czW$，则电荷在固体中形成分子离子，z 为相同分子位置上的配位数，V 为平均跃迁能，c 为无量纲单元序数。Δ 取决于分子系统的维数，亦与非交错型无序程度有关[35,44,45]。zV 表示孤电子能带宽度 W。通常，对无向性的三维系统，$c=2.5$；对二维系统，$c=1.5$；一维系统，$c\approx 0$。各种不同类型聚合物的 Δ 和 V 值都呈规律的取值范围。如含侧基的聚合物以及掺杂的聚合物，其范围为 $0.1\text{eV}\leqslant\Delta\leqslant 1\text{eV}$。带电荷的本征侧链聚合物或具有分子离子态的掺杂聚合物，$\Delta>czV$ 均可满足。在各个大分子链内具有较大跃迁能的聚合物，如聚乙炔、聚乙烯、聚苯等，它们的电荷沿分子链运动时 $\Delta<V$。若忽略分子链间的跃迁，由于一维体系 $c=0$，故注入的电荷在这些材料中仍会区域化。但若有强链间跃迁，根据大分子链的排列情况，聚合物呈二维或三维形态。因此认为具有导

电性的聚合物和重掺杂聚合物都存在链间作用，如聚硫化氮 (SN)。和重掺杂聚乙炔 $[CH(AsF_5)_x]$。[46]。图 2b. 显示了这些能态的特征。能带边缘的能态呈区域化，而靠近中心的则呈扩展化。将这两种能态分开的能称为迁移边缘能 E_c。图 2 表示了区域化如何贯穿到能带的禁带中，以及随静态交错无序的 Δ 值增加，所有状态均成区域化，禁带完全消失，此时 $\Delta \gg cW$。虽然无序半导体模型[47]简化了非周期性固态中的电子行为，但可系统地解释分子掺杂导电聚合物的实验现象。

1.1.3. 无序半导体模型

无序半导体模型可用来了解分子掺杂导电聚合物体系中载流子的迁移，根据该模型可认为：在未掺杂的聚合物中无序产生区域化的本征载流子；在低掺杂时，仅存在区域化的本征和非本征载流子；在高浓度掺杂时，与聚合物大分子的电子迁移或掺杂物能带相应的电化学势能 E_F 达到非区域化能态，而使绝缘体具有了金属导电性。

聚合物在低浓度掺杂时，能带中的能态完全区域化 (见图 2c.)。一旦电化学势能 E_F 位于区域化的掺杂物能带区时，则材料保持半导体性质，在 0K 时其导电性消灭。如果忽略电子间的库仑力，单一掺杂剂体系的掺杂能带是半充满的。随掺杂物浓度的增加，掺杂物间的平均跃迁能 V 亦增加。由于 Δ 值基本恒定，故存在浓度 c_0。当 $c>c_0$ 时，则 $\Delta>caV$ 条件不再满足，且 E_F 所处的掺杂物能带中心的电子能态将扩展 (见图 2b.)。此时材料呈金属导电性，并且在 0K 时，导电性也并非为零。因此，半导体所经历的绝缘体-金属材料的过渡与掺杂剂浓度的增加有函数关系。另外还有两种情况使该简单模型较复杂化。第一种情况是不能忽略同一掺杂物上的两个电子间的相互作用。若两个电子占据相同的掺杂位置，则第一个电子的能量为 E_i，第二个电子具有的能量为 E_i+U。掺杂物浓度很低时，$c \ll c_0$，要使呈电中性需 $E_F=E_i+U/2$。因此随着浓度 c 的增加，将形成两个掺杂物能带。一个完全充满，即中心在 E_i；另一个完全为空的，即中心在 E_i+U。U 与 c 成反比例。这样，随 c 的增加，两能带均加宽。当 $c \gg c_0$ 时，中心逐渐消失。当 $U_{(c)} \ll V_{(c)}$ 时两个能带成为一个能带。若将这一解释引入模型中，则当 E_F 等于上能带的迁移边缘能 E_c 时，绝缘体向金属过渡[48]。第二种情况是补偿作用，即若加入一种以上的掺杂剂，则会发生电荷迁移。第二种掺杂剂的引入会改变第一种掺杂剂能带的 E_F 值。

无序半导体模型提出可能有两种迁移的带电载流子即掺杂剂中过剩电荷和聚合物中的电荷。在低温和低掺杂浓度时，掺杂剂的静电势能导致聚合物中过剩电荷区域化。这些电荷能否迁移则取决于带电掺杂剂能带中的能态和极性大分子所产生的本征载流子的能态。据报道，用 AsF_5^-、AsF_6^-、SbF_6^- 和 PF_6^- 掺杂聚乙炔时自绝缘体转变为金属导体主要取决于掺杂分子中可迁移载流子的存在[49]。然而对于分子掺杂导电聚合物体系并不要求确定其迁移的载流子性质。但必须确定载流子是阴离子中的过剩电子还是无畸变聚合物链中电荷迁移所诱导的正空穴，或是与电荷迁移过程中诱导的大分子形变有关的某种结构缺陷。某些带电荷的聚合物会由于掺杂而使主体材料局部变形[50~52]。特别是注入的电荷使局部能带长度发生变化，从而在无电荷材料的禁带中产生本征的区域化能态[5,53~55]。

1.1.4. 费米表面不稳定性

在某些环境下，由于价电子间的相互作用以及价电子与大分子链上分子运动的相互作用，大分子呈聚集基态。这些聚集基态具有超导性或半导性[56]。许多不饱和聚合物如聚乙炔和聚二乙炔均呈现半导体聚集基态，而聚硫化氮则有超导行为[46]。图 3 以聚乙炔 (CH)$_x$ 为例说明半导体聚集基态的特性。图 3a 为反式聚乙炔结构示意图，π 电子取周期性的 (CH)$_x$ 平面法线方向。每个碳原子与 3 个 σ 键电子和 1 个 p_z 轨道上的 π 电子相连。p_z 轨道取大分子平面的法线方向。σ 电子以显著低于电化学势能 E_F 的能量填充 3 个键能带。若所有键长相等，并且忽略电子间作用，则 (CH)$_x$ 具有金属特征。这是因为 π 电子仅充满一半能带。图 3b 所示 E_F 位于该能带的中央。有两种现象可改变这种金属行为：电子间作用可使电荷密度对称性低于 (CH)$_x$ 大分子链；此外大分子链也能变形而降低其对称性。如后者在 (CH)$_x$ 中发生时，则产生图 3c 所示的能带[57]。图 3c 还表示了双键和单键交错时 π 电子的动量能相对特性。图中 a_s 和 a_d 分别表示沿分子轴方向投影的单键和双键的键长，E_g 为单键和双键长度变化而引起的电子禁带宽度值。$E_\pi(k)$ 为 π 电子动量能，k 可以看做为 $n\pi/(a_s+a_d)$，n 可为 1，2……。(CH)$_x$ 大分子从金属态转变为半导体聚集基态可由非等键长和电荷密度的规则模式来表征，其周期为 (a_d+a_s) 而不是等键长 $a_d=a_s=a$。

自发地产生金属-绝缘体过渡的趋势是一维体系常见的特征[33]，也是分子掺杂 (CH)$_x$ 的特点。发生这种现象的原因是低对称形变使一维金属不稳定，从而成为半导体。在 Hartree-Fock 近似法中，一维金属总不稳定，而且低对称性的电荷密度、自旋密度或键序的基态显示较低的能量[35,58]。这种低对称性聚集基态称为费米表面不稳定性。在大分子中，费米表面不稳定性有两方面的意义。首先，用现象学模型可获得许多可迁移的载流子供选择。除电子、空穴外还能产生孤子等[59,60]。由于新的载流子的存在，有可能改变掺杂 (CH)$_x$ 的金属-绝缘体转变的性质[18,61]。其次，这些不稳定性的产生大大地简化了导电聚合物的分子设计[28,62]。

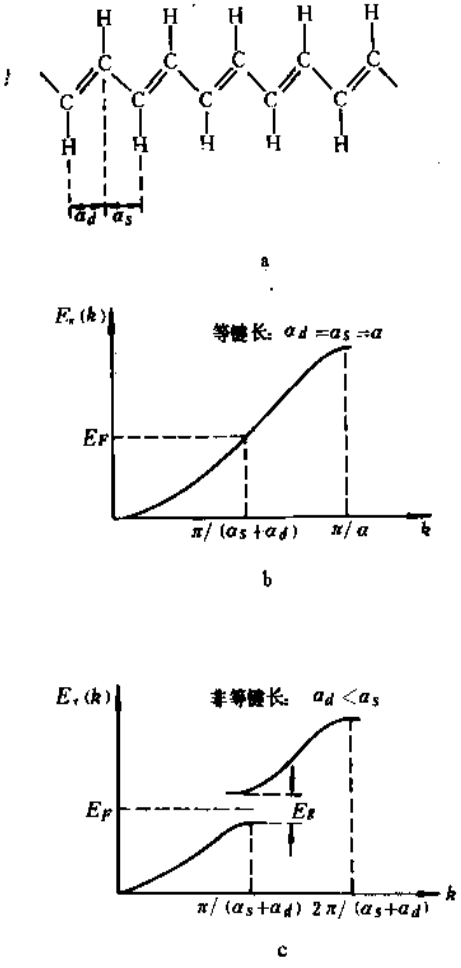
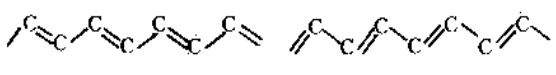


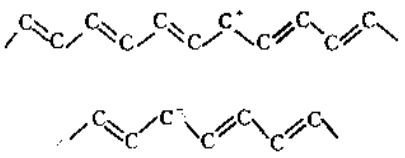
图3　聚乙炔聚集基态特性示意图

1.1.5.　共轭聚合物中的电荷缺陷

具有共轭π电子骨架的聚合物显示不寻常的电性，如低能光电跃迁、低离子化势能和高电子亲和力。其结果是产生一种比传统聚合物更易氧化或还原，且可逆的聚合物。电荷迁移剂，即掺杂剂，影响该氧化或还原反应，并且在很多情况下可将绝缘体聚合物转变成为电导率接近金属的导电聚合物。导电聚合物的理论工作主要涉及聚合物的基团和离子态，它们分别指中性体和电荷缺陷[5,17,18]。大部分研究均集中在反式聚乙炔方面，因它具有特殊的基态几何形状。有两种能量平衡结构式a和b表示反式聚乙炔骨架：



两种结构均为无限链长或环形分子，故均为能量衰减型。无限长链和共轭加剧了衰减。由于聚乙炔具有阳离子迁移和阴离子迁移的特性，所以，聚乙炔骨架上的基团，阳离子或阴离子缺陷均可将该聚合物分成以下两种：



假设链长和共轭长度均处于完全理想化的状态，则缺陷在两个等能量部分之间形成界面而使它可以随意向两个方向移动，同时不影响骨架的能量。在数学上将该缺陷的移动描述为孤波或以场论的术语称为“孤子”[5,17~21]。基团缺陷称为中性孤子，阴离子和阳离子缺陷称作为电荷孤子。关于这些缺陷曾做过不少理论工作[5,23,53,83~86]。但是以电荷孤子迁移为基础的一般理论并不是对所有导电聚合物都适用，因大部分导电聚合物不具备衰减基态。

共轭聚合物离子内的初始成分是基团离子，它同时具有自旋和电荷[23,24]。在固体物理学中，基团离子称为极化子。一个极化子可以是带正电荷的空穴（基团阳离子），也可以是带负电荷的电子（基团阴离子），同时在该电荷周围存在晶格弛豫（变形）。对聚苯中的基团阳离子是价键组分，即基团和阳离子以高能量的醌结构键合在一起，因为两缺陷之间加剧分离需要醌单元的高能量。反式聚乙炔中的基团阳离子也是键合的。中性孤子和电荷孤子的运动可完全按照模型计算出来[23]。理论模型证明，相同链上的两个基团离子（极化子）发生放热反应生成两个阳离子或两个阴离子（偶极化子），见图4[23]。

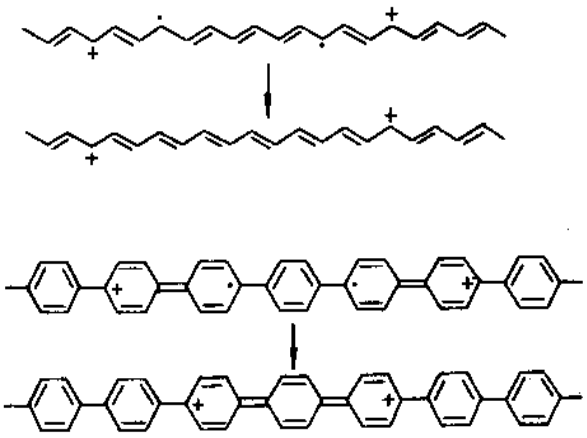


图4　反式聚乙炔（上）和对聚苯（下）上两极化子（基团阳离子）反应生成偶极化子（偶阳离子）示意图

在对聚苯中，两个阳离子是键合在一起；而在反式聚乙炔中，两个阳离子不是键合的。因为从键能而言，有可能使该键断开而形成两个独立的阳离子（电荷孤子）。经光谱分析发现在有些掺杂聚合物如对聚苯[66]、聚吡咯[24]、聚噻吩[67]和对聚苯硫醚[68]中存在偶阳离子。现尚不清楚成对的电荷缺陷是由两个基团结合而产生，还是由一个基团的两次极化而产生的。但这些聚合物和聚乙炔[69]具有非自旋导电性很可能就是由于偶阳离子或偶阴离子的迁移而引起的。

上述共轭聚合物中的中性体和电荷缺陷是基于量子化学 Hückel 计算。但该计算方法存在定量的局限性[70]。此外还有更复杂的处理，如从头计算法[71]。这些计算方法与 Hückel 的定量描述不同[72]，但定性的结果相同。用这些理论描述聚乙炔中缺陷的形成和迁移时，定量关系上的差别是无关紧要的。

反式聚乙炔为孤子激发的理论研究提供了方便的试验系统。场论方法已经用于极化子、偶极化子、光激发和孤子运动的动力学研究[73]。但反式聚乙炔中的无序限制了孤子模型的应用，因为无序产生了有限的共轭链长[74]，并且由于聚合物端基的影响而增加了聚合物基态结构的衰减。因此，需要对假设反式聚乙炔有无限链长的衰减基态结构的孤子模型进行修改。

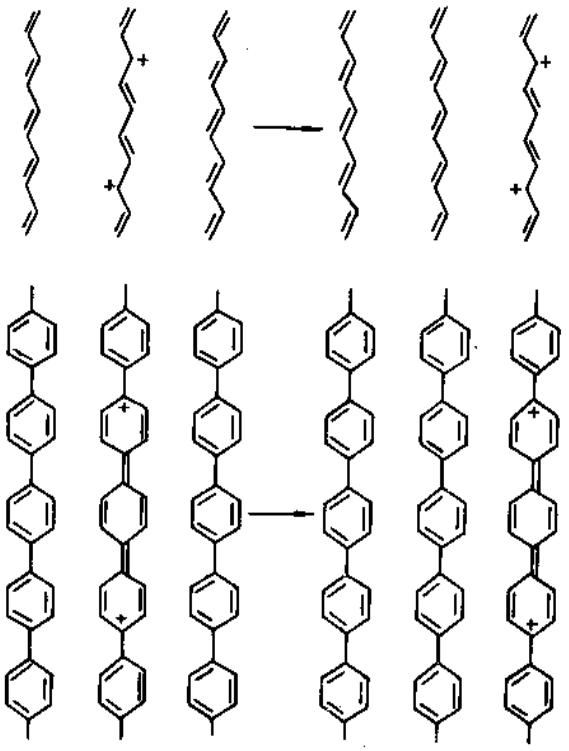


图5 反式聚乙炔和对聚苯中偶极化子（偶阳离子）的链间迁移示意图

对共轭聚合物中偶极化子(偶阳离子或偶阴离子)的迁移所做的理论研究指出，电荷孤子对反式聚乙炔中异构部分的链间迁移没有贡献。图5表示了其链间迁移。反式聚乙炔链上的电荷孤子不会跃迁到邻近无缺陷链上。因为几何形状的再组合产生了高能阻力。而电荷孤子对可以跃迁到邻近的链，如图5所示，因反式聚乙炔和对聚苯可有一次几何形状再组合。该非自旋迁移模型无需衰减基态，即使在反式聚乙炔、对聚苯和其它共轭聚合物中存在潜在无序，该模型亦能适用。

1.1.6. 电导率和电荷迁移

电导率 σ 与自由载流子浓度 n_i 和载流子迁移率 μ_i 成正比例，见式 (2)[75]。对于本征电导率，载流子浓度随禁带宽度（约等于光电吸收临界值）增加而降低。由于共轭聚合物具有相对大的禁带宽度，因此自由载流子的浓度在室温时是很低的。尽管共轭聚合物的骨架结构非常有利于导电（即具有高载流子迁移），但低载流子浓度却导致不理想的电导率。近年来对导电聚合物中电子迁移的特性和条件做了大量的工作，认为控制电导率的因素不是载流子浓度而是载流子迁移率。掺杂过程中产生大量潜在的载流子，若是可迁移的则对电导率有贡献。其中有3个因素对电导率有贡献：单链或分子内迁移、链间迁移和微粒间接触。这3种因素构成一个复杂的阻源网络，见图6，图中A表示电荷的链内迁移，B表示链间迁移，C表示微粒间迁移，箭头表示电荷载流子穿过材料的迁移路线。该阻源网络决定载流子的有效迁移率。因此，可在微观（链内和链间）和宏观（微粒间）上测定电导率和迁移率。

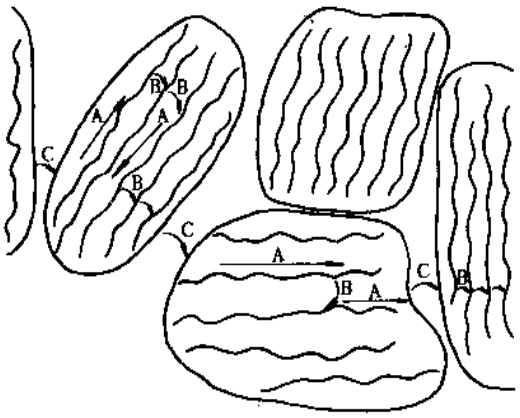


图6 导电聚合物的导电网络示意图

广泛研究聚乙炔（用 Ziegler-Natta 催化剂合成者）的载流子迁移后认为，在宏观上聚乙炔薄膜是由纤维所组

成。这些纤维具有 50%的体积空隙率。因此连续的载流子迁移必须穿越微粒间空隙（见图 6 中的 C 过程）；在微观上聚乙炔链被缺陷切断，大约每 100 个碳原子有一个缺陷（交联或其它化学杂质[76]），因此需要载流子作链间跃迁（见图 6 中的 B 过程）。实验证实，链间和微粒间电荷迁移是导电的控制因素。例如，I_2 掺杂的聚乙炔，$n=1.8\times10^{21}cm^{-3}$，$q=1.6\times10^{-19}C$，$\sigma=500S/cm$，由式(2)可计算得宏观迁移率为 $1.7cm^2/V\cdot s$。从光学试验测得微观迁移率约为 $100cm^2/V\cdot s$[77]。该值是用磁阻测量得出的，排除了微粒间的影响[78]。这样，消除微粒间作用后，完全有序的聚乙炔（单晶）的电导率约为测量值的 100 倍，即约为 $10^5S/cm$，完全可与许多金属相比较。由此推论，有链内迁移率的存在，但其变化范围不大，且对电导率的测量值无大影响。虽然详细的分子结构理论可预示基于单链共轭的低电导率，但实测的电导率更能反映出受形态控制的微粒间作用。对聚苯硫醚证明了这一结论。对聚苯硫醚的骨架结构与聚乙炔或对聚苯相比其导电性较差[79]，所以它可能具有小的微观迁移率，但是，掺杂的对聚苯硫醚的电导率并不低于掺杂的聚乙炔或对聚苯[25,26]。

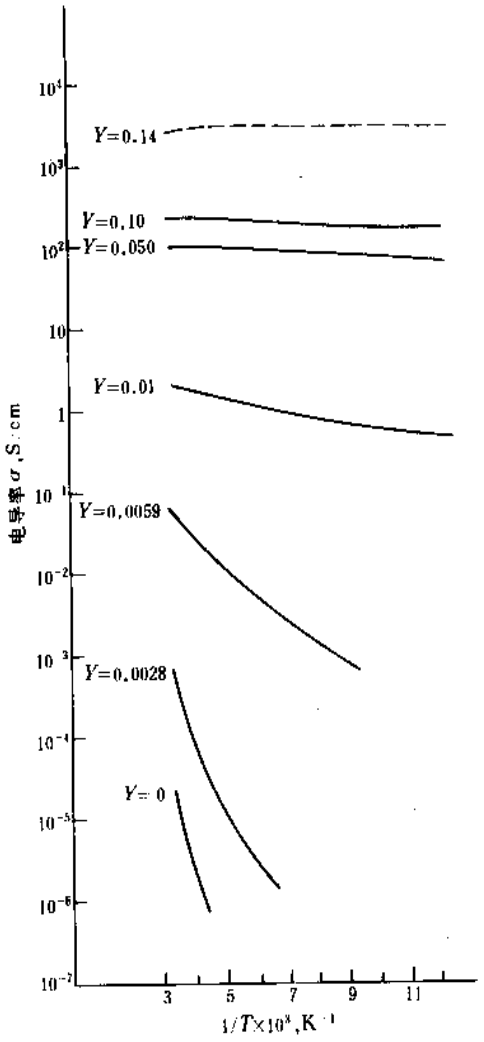


图 7　在不同掺杂浓度下，AsF_5 掺杂反式聚乙炔电导率和温度的关系

对聚苯和聚乙炔一系列性质的比较说明在测定的总电导率中，分子间的迁移占主要地位。从 AsF_5 掺杂聚苯的电导率中推断出的宏观迁移率约为 $1cm^2/V\cdot s$，与霍尔（Hall）效应的结果非常一致[16]，并且与聚乙炔迁移率在同样的范围内。对聚苯的链（约 15 个苯单位）短于聚乙炔的链，这是因为对聚苯的体积空隙率小于 10%[16]，而聚乙炔为 67%[80]。这说明链间迁移是影响电导率的主要因素。

电导率与温度有关，图 7 描述了 AsF_5 掺杂聚乙炔的电导率与温度（T）的关系[81]。图中 Y 表示每摩尔 CH 中的 AsF_5 摩尔数，$Y=0.14$ 数据组样品为拉伸取向的反式聚乙炔，其它均为非定向样品。在低掺杂浓度时，聚乙炔的电导率与温度成正比例，即随温度的降低而降低。在无机半导体中，这一性质部分地反映了禁带中掺杂剂引入能态的能量。在高掺杂浓度时，无论是 AsF_5 掺杂的聚乙炔还是无机半导体的电导率都与温度无关。

导电聚合物具有一特殊的性质是非自旋电导率[82]。空穴或电荷载流子（自由基离子）都具有自旋，这可在电子自旋共振腔中测得。在高掺杂浓度时，聚乙炔的自旋度与电导率在数值上一致。在低掺杂浓度时，由于自旋度太低，而与电导率值不相关。因此，这时的电导率称为“非自旋电导率”。

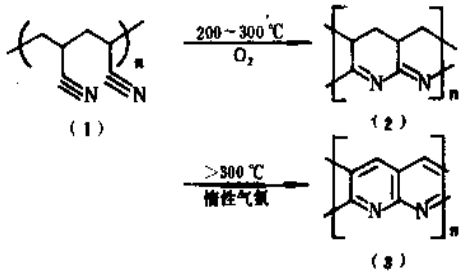
1.2.　制备方法

1.2.1.　热　解

聚合物的热解是制备导电聚合物的最早的方法之一。热解中通过加热将聚合物中的杂原子，如卤素、氧、氮等脱除，同时聚合物本身形成接近于石墨结构的广义芳香族结构。石墨可认为是最高限的芳烃结构，其电导率可达 3000S/cm。由于热解产生扩展的共轭体系结构，并且形成自由基，因此增加了聚合物中载流子的迁移率和载流子数目。自由基作为给体时成为空穴载流子（阳离子），作为受体时则成为电荷载流子（阴离子）。热解温度越高，共轭系越大，电导率增加，而活化能变小。如果预先拉伸聚合物，使之取向后进行热解处理，则电导率增加，此电导也可用能带模型说明。

根据起始聚合物的性质和成型过程，以及热解条件，聚合物热解后的产物可为粉末、薄膜或纤维。产物的电性能用电导率、活化能、迁移率以及决定多数载流子属性的 Seebeck 系数表示[29,43,83]。

热解聚合物是典型的共轭体系，已研究的有聚苯乙炔、聚丙烯腈和聚酰亚胺等。其中主要是聚丙烯腈（1）。聚丙烯腈的热解作用分3个阶段。第一阶段是在200～300℃下且有氧气存在时形成共轭亚胺官能团（2）而使六元环闭合[84~86]。第二阶段是在惰性气氛中加热至300℃，使主链脱氢生成完全共轭的梯形结构聚合物（3），在600℃以上失去NH_3或HCN形成伸展平直的石墨结构[89~91]。第三阶段是以控制热解温度来调节电导率，在400～500℃时可获得10^{-12}～10^{-3}S/cm的电导率，在900℃而且有$AlCl_3$存在时，则可获得电导率为20S/cm的黑色奥纶（Orlon）材料[86,90~92]。改变热解条件可制得薄膜或纤维。如用金属掺杂[90~93]例如用银盐处理后在约650℃热解，可得热塑性产物，电导率100S/cm[93]。

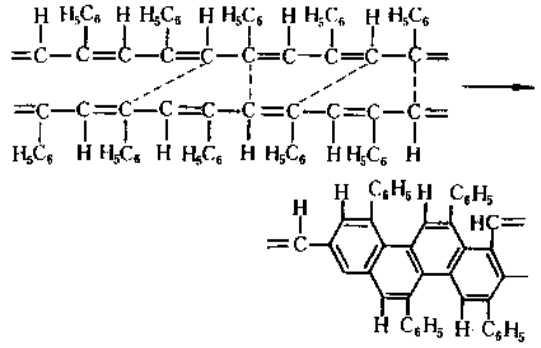


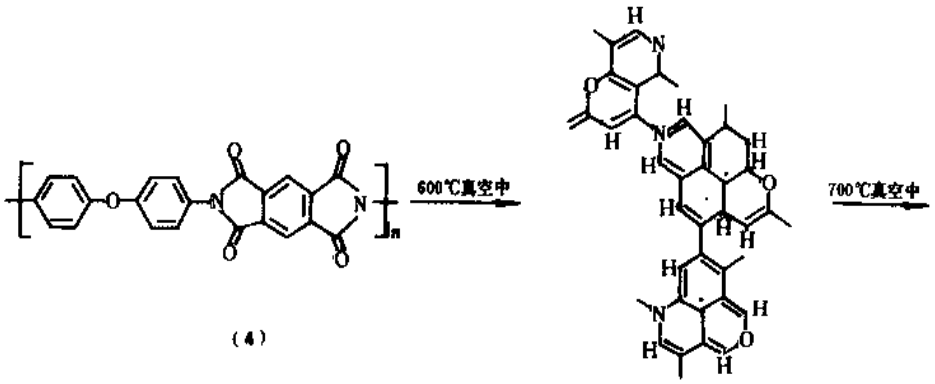
（1）　（2）　（3）

聚*N*,*N'*-双（*P*，*P'*-氧代二亚苯基）均苯四酰亚胺（4）真空热解分为3步[94~96]。第一步是在约600℃进行热解，使失去CO并使分子内环化以产生小芳香族体系（5）。此时电导率仍在半导范围内。第二步是在约700℃下进行热解形成大芳香族结构（6），电导率约10^{-7}S/cm以上。第三步是在800℃下进行热解，其温度范围还可更宽些，在该过程中形成高电导率（约20S/cm）的芳香族石墨结构（7）。

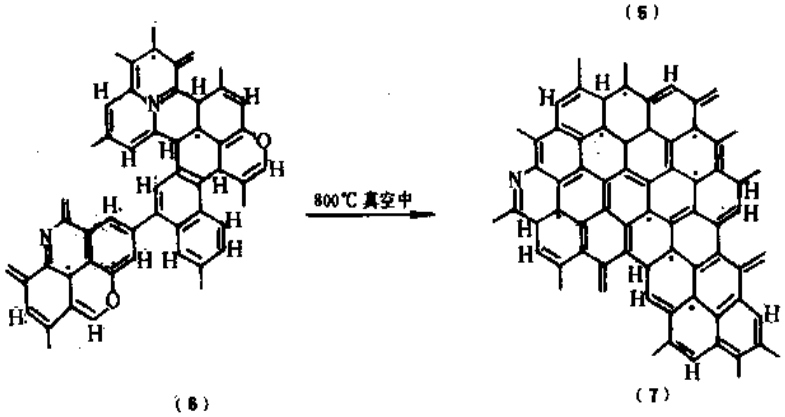
还可将乙烯基乙炔类用多量的$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$等催化剂进行阳离子聚合，得到共轭的梯型聚合物（8），在300～400℃下进行热解得到结构（9）。R为$CH_2=CH-$时，所得产物的电导率为10^{-5}S/cm。

低分子量的聚苯乙炔，经热解处理可导致降解和交联，因此得到较高的电导率，约5×10^{-2}S/cm[94,97]。

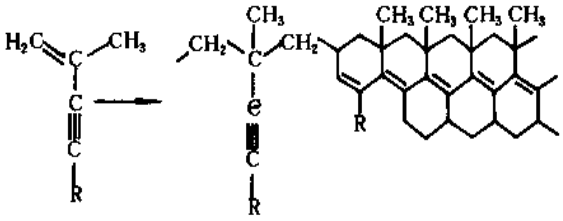




（4）　（5）

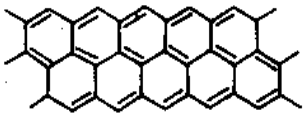


（6）　（7）



(8)

300～400 ℃



(9)

热解过程中产生自由基的位置可用电子自旋共振法测定[95,96,98]。在高温时，谱峰宽度变窄，说明扩展化程度的增加。自由基与电子受体之间的相互作用使聚合物失去电子，形成“空穴”，即正离子。自由基与给体之间的作用可使自由基转变为负离子。无论是这些带电的中心还是带电的电子受体或电子给体，在导电过程中都起着积极的作用。

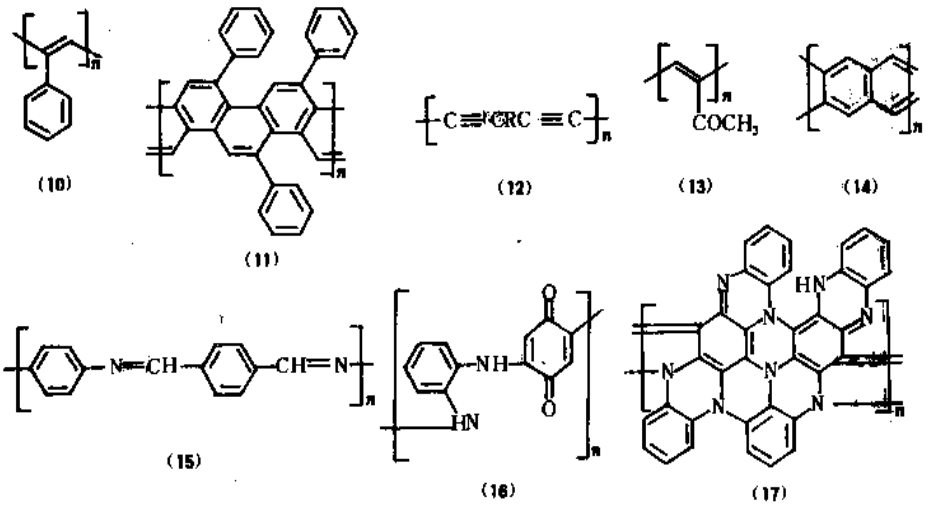
其它聚合物的热解也可得到具有一定电导率的导电性物质。表 1 列出其中一些具有代表性的物质[94,97,99～111]。

有机聚合物的热解可根据温度的不同分为以下单元反应[112]：

第一阶段（<350℃）：失去被吸附的挥发性物质。

表 1　由热解形成的导电聚合物

初始聚合物			热解条件，℃	热解产物		参考文献
名　称	结构式序号	$\sigma_{25℃}$，S/cm		结构式序号	$\sigma_{25℃}$，S/cm	
聚苯乙炔	(10)	10^{-5}	300～700	(11)	$\leqslant 5\times10^{-2}$	[94，97]
聚炔类	(12)	10^{-6}～10^{-14}	200～600		$\leqslant 2$	[99～103]
聚乙酰乙炔	(13)		400～870	(14)	$\leqslant 10^{-2}$	[104～106]
含金属的离子交换剂			700～1200		$\leqslant 100$	[107]
Schiff 碱聚合物	(15)		500		6×10^{-2}	[108，109]
聚氨基醌	(16)		350	(17)	10^{-7}	[110]



(10)　(11)　(12)　(13)　(14)

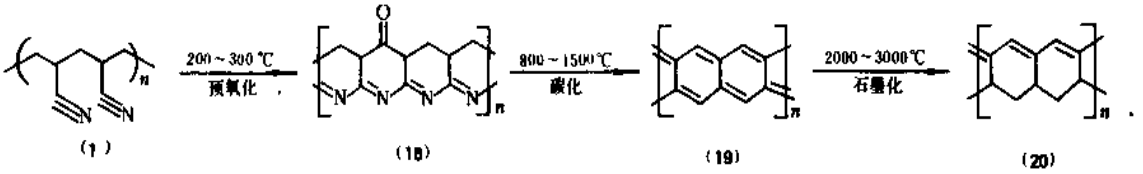
(15)　(16)　(17)

第二阶段（400～600℃）：随稠合芳环和自由基的产生，C—C、C—Cl、C—I、C—Br 和 C—O 键断裂。

第三阶段（>600℃）：脂肪链部分脱氢，产生较大的稠合芳环。

用 X 射线[113]、红外[111,114]和电子自旋共振法[115,116]测定各种聚合物所得的结果与上述阶段一致。因此大部分聚合物经热解后均能产生导电性材料，不同之处仅在于精确的温度、收率以及产物的物理形态。

碳纤维现主要由聚丙烯腈（1）经预氧化、碳化和石墨化处理，即（18）至（20）而制得[117]：



（1）　（18）　（19）　（20）

另外，还可用沥青或尼龙制取[118,119]。碳纤维具有质量轻、机械强度及弹性模量高、热稳定性好、化学性能稳定、膨胀系数低以及导电性和导热性高等优异性能。由于其机械强度好，所以常被用于制备结构性复合材料[118,119]。

1.2.2. 掺　杂

“掺杂”这一术语以前主要用于无机半导体领域，而不用于有机半导体方面。因为这两方面所指的过程完全不同。掺杂可使聚合物产生高电导率，这主要是通过增加载流子浓度，同时伴随着电子受体和给体的氧化或还原而产生的。例如因受体失去电子而使聚合物氧化时，在链上形成阳离子基（或空穴）。如果空穴能克服具有热能的受体阴离子的库仑键能，尤其在高掺杂剂浓度时能通过阴离子库仑能屏蔽，它就能够穿过聚合物并对电导率作出贡献。另外，导电聚合物的掺杂剂浓度比普通无机半导体掺杂浓度（小于十万分之一）高得多。有时掺杂剂量占导电聚合物重量的 50%[120]。因此，该系统最好称为导电电荷迁移络合物而不称掺杂聚合物。但是习惯上已普遍使用了“掺杂”这一术语。掺杂主要分为化学掺杂和电化学掺杂。化学掺杂是指主体聚合物与某化学物质之间的电子迁移，化学物质可以是受体（p 型掺杂剂或氧化剂）如 I_2 和 AsF_5，也可是给体（n 型掺杂剂或还原剂）如 $LiAlH_4$ 和萘基钠。电化学掺杂是在一定的电压下，通过电极来提供电子和移去电子。

掺杂聚合物中研究得最多的是聚乙炔。目前，用于聚乙炔膜的掺杂剂种类已增加了许多，见表 2。其掺杂技术包括将薄膜暴露于掺杂剂气体或溶液中。掺杂剂气体有 I_2、AsF_5、$SbCl_5$ 等等。掺杂剂溶液则有 I_2、NO_2SbF_6 和萘基钠。此外，电化学氧化聚乙炔也是一种适用的掺杂技术，以电解液中的阴离子，如 ClO_4^- 和 BF_4^- 作为注入的平衡离子。这样，无论顺式或反式构体均可获得类似金属的电导率。

表 2　聚乙炔薄膜的掺杂结果①

掺杂剂	单位双键的当量	$\sigma_{25℃}$，S/cm②
无	无	顺式，1.7×10^{-9}
		反式，4.4×10^{-5}
I③	0.50	顺式，360
I③	0.40	反式，160
$AsF_5$④	0.28	顺式，560
$AsF_5$④	0.20	反式，400
IBr④	0.30	顺式，400
IBr③	0.24	反式，120
$SbF_6$⑤	0.10	顺式，400
$ClO_4$⑥	0.13	顺式，970
Na⑦	0.42	顺式，25
Na⑦	0.36	反式，80

① 参考文献 [93，149]。

② 顺式和反式是指占多数的原构体并不指掺杂聚合物的几何结构。

③ 气相 I_2 掺杂。

④ 气相。

⑤ 在硝基甲烷-二氯甲烷溶液中用 $NO_2^+SbF_6^-$ 处理。

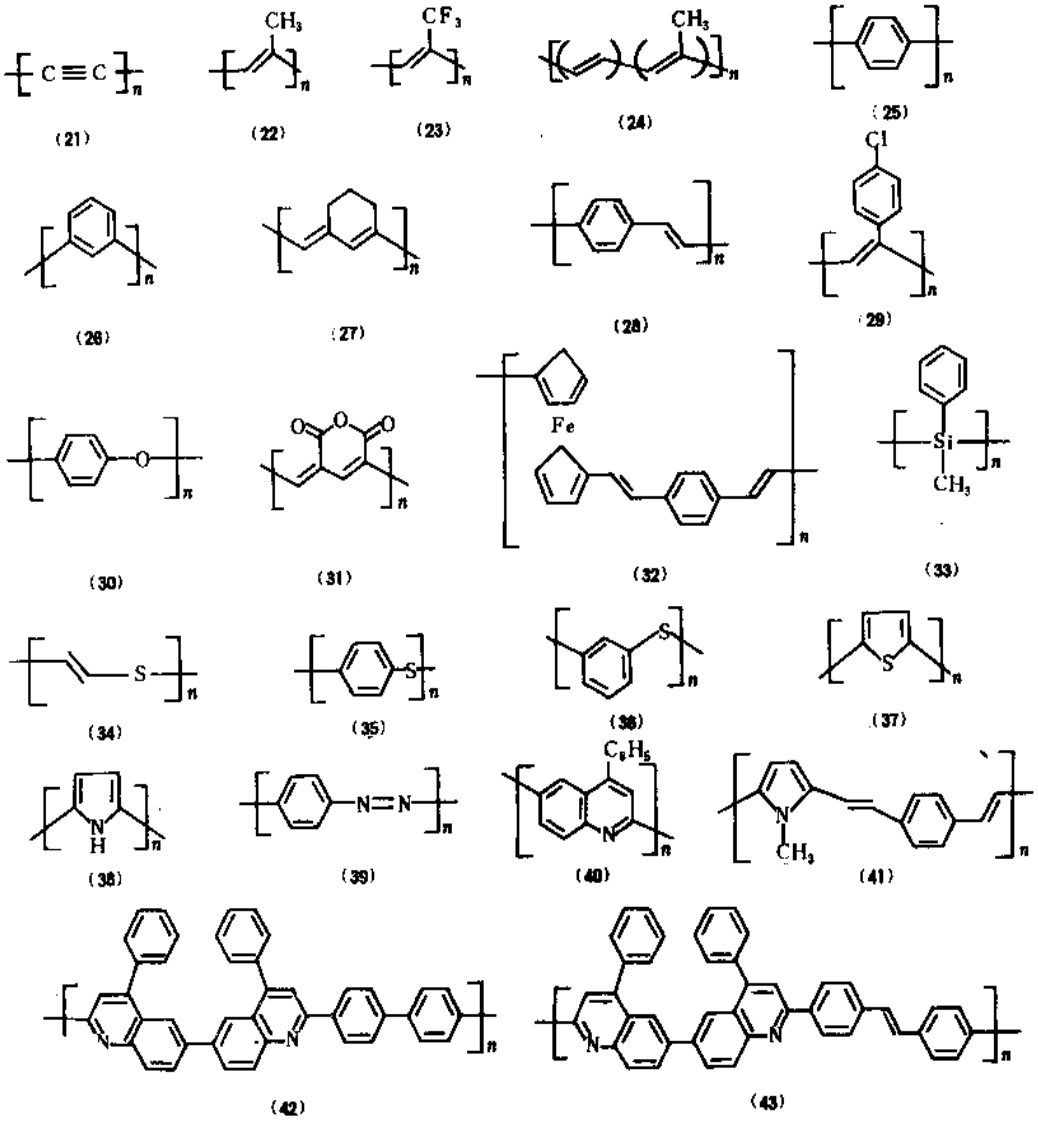
⑥ 用 $(n\text{-}C_4H_9)_4N^+ClO_4^-$ 作为电解质进行电化学氧化。

⑦ 用含萘基钠的四氢呋喃溶液处理。

采用合适的受体或给体（见表 3）也可将其它聚烯烃类转为高导电态。聚丙烯（22）为可溶性聚合物，由类似于聚乙炔的合成方法可制得[121]。用 Diels-Alder 聚合法或其它不同方法可由苯、聚 1,3-环己二烯、二卤代苯分别制得对聚苯（25）和间聚苯（26）[150]。对位构体聚合物是非溶性的，且不能热加工。而间位构体聚合物，则具有可溶性和热加工性能。可溶性单一的聚 1,6-庚二炔（27）薄膜是由单体在 Ziegler-Natta 催化剂溶液浓缩膜上聚合而成的[139]。通过 Wittig 反应可合成粉末状的对聚苯乙烯低聚物[130～132]。溴苯酚经 Ullmann 反应或在铜-胺催化下氧化苯酚，反应产物为对聚苯醚（30）[151,152]。多晶的纤维、薄

表3　其它聚烯烃的掺杂

聚合物结构序号	掺杂剂	电导率 $(-\lg\sigma_{25℃})$,S/cm		参考文献	聚合物结构序号	掺杂剂	电导率 $(-\lg\sigma_{25℃})$,S/cm		参考文献
		掺杂前	掺杂后				掺杂前	掺杂后	
(21)	I_2	11	4	[121]	(33)	AsF_5	>11	0	[136]
(22)	AsF_5		3	[122]	(34)	I_2	9	3	[137,138]
(23)	I_2	>12	4	[123]	(35)	AsF_5	12	0	[11,12]
(24)	AsF_5		−2	[122]	(36)	AsF_5		3	[11,12]
(25)	萘基钠	10	−3	[10,16,124~128]	(37)	I_2		1	[14,139]
(26)	AsF_5		3	[10,16,124~128]	(38)	BF_3		−2	[140,141]
(27)	I_2	12	1	[11,12,129]	(39)	I_2	11	1	[142~145]
(28)	As_5F_5	10	0	[130~132]	(2)	I_2		−2	[146]
(29)	Cl_3CCOOH	14	9	[133]	(40)	蒽酸钠	11	−1	[147]
(30)	AsF_5		3	[11,12]	(41)	I_2	8	1	[148]
(31)	I_2	14	3	[134]	(42)	蒽酸钠	11	−1	[147]
(32)	I_2	>12	4	[135]	(43)	蒽酸钠	11	0	[147]



膜或粉末状的对聚苯硫醚(35)已工业化生产，它具有可溶性和热加工性[10,16,124~128]，可由苯硫酚经溴化和氧化而制得[153]。间二硫苯和间二溴苯反应则制得间位构体[154,155]。2,5-二溴噻吩用有机金属催化偶合成聚2,5-噻吩[14,130]吡咯电解生成不溶性薄膜聚2，5-吡咯[140,141]。其中约25%的吡咯单元被氧化，电解液中的阴离子成为平衡离子。

(1)化学掺杂　化学掺杂采用分子掺杂剂，它们是具有氧化和还原性的有机物质。早期的氧化物质包括 AsF_5 和 I_2[2]，以后种类扩大到 SbF_5[156,157]、$AlCl_3$[158]、$ZrCl_4$[158]、$FeCl_3$[158~161]、Br_2[162]、IF_5[163]、O_2[164]、NO_2PF_6[165]、NO_2SbF_6[165]、$(FSO_3)_2$[166]、$MoCl_5$[165]和 WCl_6[167]，并且还在继续迅速地扩大。在大部分情况中，基于小分子研究可鉴别这些掺杂剂衍生出的负平衡离子。例如，用五氟化锑氧化叔丁基氟化物时，其中二聚体 $Sb_2F_{11}^-$ 以及聚阴离子 $Sb_3F_{16}^-$ 和 $Sb_4F_{21}^-$ 是作为无机平衡离子用核磁共振测得的[168]。这些聚阴离子可以看做是 SbF_5 溶剂化的 SbF_6^- 阴离子，并可能存在于 SbF_5 掺杂的聚合物中。当 AsF_5 作为掺杂剂时，尽管红外检测出六氟化砷阴离子，且认为该阴离子受体为掺杂的平衡离子[156]，但元素分析却很少得到 F：As 为 6：1。这可能是氟化金属阴离子被中性的氟化砷物质，如 AsF_5、AsF_3，络合使负电非区域化，从而减少了 F：As 的数值。另外，用穆斯堡尔(Mössbauer)光谱可检测出用 SbF_5 掺杂的聚乙炔中有 SbF_6^-、SbF_5 和 SbF_3 的存在[157]，以及用 $FeCl_3$ 掺杂的聚乙炔中有 $FeCl_4^-$ 和 $FeCl_2$[160]。用同样的技术，在 I_2 掺杂的聚乙炔中检测到碘衍生的阴离子 I^-、I_3^- 和 I_5^-[169]。这可认为是 I_2 溶剂化的 I^-。

电子和配位体（通常为卤素原子）经氧化还原能迁移到掺杂分子上。但要知其具体过程往往很困难。用 AsF_5 离子化丁二烯中，于低温时用电子顺磁检测出有 AsF_5 自由基阴离子的存在[170]。这可能就是聚合物与掺杂剂之间反应的第一步。

将掺杂阴离子以盐的形式引入，如 $NO_2^+PF_6^-$ 或 $NO_2^+SbF_6^-$，电子迁移在 NO_2^+ 和聚合物之间进行，而掺杂剂阴离子则保持完整[165]。亚硝酰盐 $NO^+PF_6^-$ 或者是 $NO^+SbCl_6^-$ 亦能如此[171,172]。

鉴别来自还原性(给体)掺杂的平衡离子较容易。因为加入的平衡离子能完整地与还原性有机电荷迁移剂一起，形成带电荷离子，如溶解在四氢呋喃中的萘基钠即如此[82]。在掺杂期间，萘基金属自由基阴离子还原了聚合物，Na^+ 作为平衡离子接到聚合物上。

化学掺杂法是将聚合物暴露于气相或液相中与电荷迁移剂接触而完成掺杂。掺杂剂与电导率的关系可采用 Van der Pauw 方型四极接线法测定，见图8[173]。该法是在两相邻接点之间通过电流 I。同时测量另外两个接点的电压 V。按式(5)计算电导率 σ，式中 d 为样品厚度。

$$\sigma=\frac{\ln 2}{\pi d}\cdot\frac{I}{V} \tag{5}$$

在正常情况下，d 远小于两接点间的距离。用这种方法可在掺杂的同时监测电导率，例如可将聚合物接上测量导线后放入真空容器内，然后通入 I_2、Br_2、AsF_5 等受体进行掺杂[82]。图9为用该法测量 AsF_5 掺杂对聚苯的数据[10]，未掺杂的对聚苯起始电导率为 $<10^{-11}$S/cm。如掺杂剂能透过聚合物扩散，则所选掺杂剂和聚合物能获得最大电导率。掺杂剂浓度可用化学方法、光谱分析法或简单的称量法获得。

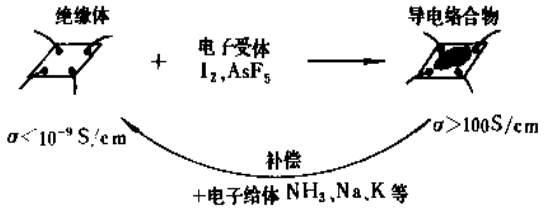


图8　聚合物薄膜的受体掺杂和用给体补偿返回成中性态的示意图以及 Van der Pauw 四极接线法的示意

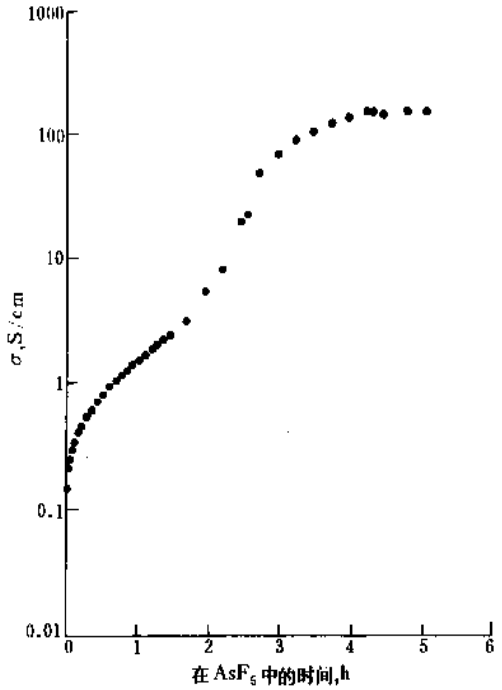


图9　对聚苯与受体掺杂剂 AsF_5 在 60kPa（450mmHg）下，接触时间和电导率的关系

为获得电导率与掺杂剂浓度的关系，可先将聚合物粉末、薄膜或薄片进行掺杂，再用溶剂萃取或蒸发除去过剩的掺杂剂和反应副产物，然后称量掺杂后聚合物产

品的重量则可得到被吸收的掺杂剂量，同时用四极法测得电导率。若样品为粉末，可先压片。这样，通过不断增加掺杂剂量，就可获得掺杂浓度与电导率的关系。对空气敏感的样品则应在惰性气氛中进行操作。以此种方式测得的 AsF_5 掺杂聚乙炔时掺杂剂浓度与电导率的关系已有报道[174]，现已设计和使用了先进的监测装置，可同时自动称量并测定电导率[175]。

此类导电聚合物的特点是掺杂过程可逆，即导电聚合物通过中性化能返回到中性态而重新呈现绝缘性。这种现象称为补偿。氧化性掺杂聚合物与电子给体或还原性掺杂聚合物与电子受体接触都会产生补偿作用[2,10~14]。这种导电和中性态之间的循环能力已形成将导电聚合物作为可充电电池的应用基础。

表4　用不同掺杂剂掺杂的导电聚合物

聚合物	掺杂离子		σ, S/cm	参考文献
	物　质	浓　度①		
聚乙炔	I_5^-	0.10	550	[171]
	AsF_6^-	0.10	1100	[171]
	BF_4^-②	0.09	100	[171]
	K^+③	0.16	50	[82, 176]
对聚苯	I_3^-		$<10^{-5}$	[16]
	AsF_6^-	0.4	500	[16]
	BF_4^-②	0.2	70	
	K^+③	0.6	20	[16]
对聚苯硫醚	I_3^-		$<10^{-5}$	[156]
	AsF_6^-	0.7	5	[156]
	BF_4^-②		$<10^{-5}$	
	K^+		$<10^{-5}$	[156]
聚吡咯	I_3^-		600	[177]
	AsF_6^-	0.3	100	[177]
	BF_4^-④	0.3	100	[177]
	K^+		$<10^{-5}$	[177]
聚噻吩	I_3^-		0.1	[140, 178]
	AsF_6^-	0.24	10	[178]
	BF_4^-④	0.42	100	[179]
	K^+		⑤	

① 聚合物中每一最小重复单元的掺杂离子浓度。最小重复单元聚乙炔为 CH，对聚苯为 C_6H_4，对聚苯硫醚为 C_6H_4S，聚吡咯为 C_4H_3N，聚噻吩为 C_4H_2S。

② 暴露于 $NO_2^+BF_4^-$ 中掺杂。

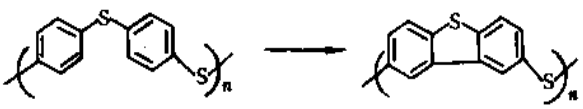
③ 暴露于萘基钾溶液中掺杂。

④ 电化学掺杂。

⑤ 虽然聚噻吩能电化学掺杂，但还原的聚合物极不稳定。

聚合物电导率对掺杂剂的种类相当敏感。表4为不同聚合物用不同掺杂剂获得的电导率。对于掺杂剂，最重要的是应具有充分的氧化还原能力，以使聚合物离子化。例如，虽然 I_2 是相当弱的电子受体，但它能使聚乙炔具有一定的电导率，并且该电导率与用 AsF_5 强电子受体掺杂者相同。聚吡咯的离子化电位低于聚乙炔，但用 I_2 也能有效地氧化。聚噻吩的离子化电位高于聚乙炔，用 I_2 只能中度氧化[180]。I_2 作为掺杂剂对于对聚苯和对聚苯硫醚无效，因为它们的离子化电位高于聚乙炔[181,182]。用还原性掺杂剂钾和其它碱金属作为给体掺杂剂掺杂对聚苯硫醚和聚吡咯亦无效。其原因之一可能是这些聚合物的电子亲合力较低。但对聚苯硫醚与碱金属的衍生物接触能发生化学降解，从而解决此问题。将对聚苯硫醚与掺杂剂 AsF_6^- 离子在溶液中沉积成膜，其电导率可达 100S/cm[25,26]。此外，将用碱金属钾离子掺杂的聚乙炔再经热解可得电导率 500S/cm[176]。

化学掺杂过程能引起起始材料的化学改性，并与所获得的电导率有关。例如，将三联苯或四联苯加入 AsF_5 一起掺杂聚苯可得高电导率[183]。对聚苯硫醚在 AsF_5 高浓度下掺杂亦能得到化学改性的聚合物[156]。由 AsF_5 引起的对聚苯硫醚的化学改性包括内链桥接产生二苯并噻吩交联：



(35)　　(44)

由于所得聚二苯并噻吩（44）比对聚苯硫醚更具有平面结构，并且离子化电位更低[156]，因此能提高电导率。

（2）电化学掺杂　电化学掺杂为将聚合物置于电解液中进行掺杂[184]。例如，电解液可为含 $Li^+AsF_6^-$ 的乙烯碳酸酯，电极为锂金属的反电极。受体为掺杂剂时，供电压后，使聚合物处于足够的正电位，这时聚合物会被氧化。电压范围相对于锂为 3.5～5.0V[3,4,184]。随聚合物被氧化，阴离子 AsF_6^- 扩散进入聚合物中以保持电荷平衡，阳离子 Li^+ 被还原为金属锂，并在锂电极上析出。当提供的电压不足以使已氧化的聚合物进一步氧化时，电化学掺杂即停止。聚合物的电化学电位不是恒定不变的[185~187]。随聚合物中电荷数目的增加，再引入电荷就需要更多的能量，库仑脉冲是造成接受额外电荷阻力的主要原因。

电化学给体掺杂与受体掺杂以同样方式进行，除非聚合物相对于中性聚合物处于负电位时[3,4,184]。电子从锂电极流入聚合物中，还原的（反向充电）聚合物则从电极接收 Li^+ 平衡离子。虽然，因为锂的还原电位大于中性聚合物的还原电位而使电子从 Li^0 自发地流向聚合物，但仍需要控制电子迁移过程以防止掺杂过度。电极上高浓度的负电荷常常与电解槽中的其它组分反应，如溶剂和电解盐。因此控制聚合物电极电压可限制掺杂的速度和程度。

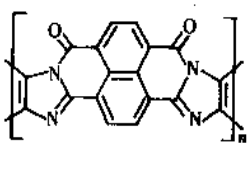
通常电化学掺杂和化学掺杂在相同掺杂浓度下能产

生相同的电导率。例如，用 AsF_5 掺杂的聚乙炔的电导率和以 $Li^+AsF_6^-$ 为电解液用电化学方法掺杂所得的电导率相等[3]。与化学掺杂相比，电化学掺杂的优点在于该方法通过电量的测定能定量地测出聚合物电极中极化点的数目，但是电化学掺杂也能产生副产物，因为溶剂、电解质和微量杂质都参与了氧化还原反应[186]。因此，必须选择合适的纯度，以免带入太多的杂质。另外，还必须选择电化学电位适当的电解液。

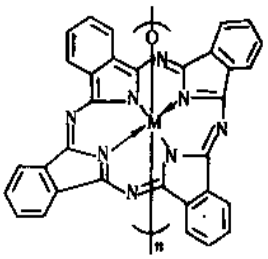
在电化学槽中，经开路电压可测得上述聚合物电极和锂电极之间的电位差，从而可了解掺杂的动力学过程。这些数据不能用化学掺杂技术取得。直接测定的一系列掺杂聚合物的相对动力学数据已证实了聚合物-电极动力学理论[181]。

1.2.3. 导电聚合物溶液和共混物的制备

(1) 溶液　导电聚合物的溶解作用早已引起本领域内研究人员的兴趣。因为在科学研究方面，导电聚合物溶液能给出精确的定量数据，从而有助于解释活泼的导电态分子的排列和结构。在应用方面，导电聚合物溶液更适合于传统的塑料加工技术。关于中性导电聚合物基体的溶解度有不少报道[156,189~194]。一些绝缘薄膜或纤维经掺杂剂处理可得导电聚合物，但不可溶。这些聚合物有：对聚苯硫醚[11,12]、聚喹啉[166]、梯型聚合物(45)[192]和聚酞花菁(46)[193,194]。曾对离子化导电聚合物的溶解做了很多尝试，但一直未能成功。原因是此类聚合物具有象石灰石那样的难溶性。这可能是高浓度的自由基、自由基离子、离子以及对电导率起作用的同类物质的存在。这些活性物质毫无疑问地参与了降低可加工性的交联反应。许多资料表明，能溶解导电聚合物的溶剂系统仅有两种，即 AsF_3[26,28]和 I_2[195]。但两者为不相同的溶剂系统，前者在常温常压下为液体，而后者在高温下才成熔融态。



(45)



(46)

研究溶解于 AsF_3 中的聚合物表明，要使导电聚合物溶解。关键在于选择溶解时机。也就是当绝缘母体聚合物形成的中性离子化聚合物与液体溶剂迅速进行物理接触而溶解的同时必须完成向导电态的转变。这样就有可能使活性电荷迁移中间体溶解，而避免交联副反应。将所得溶液在真空中去除溶剂后即形成完整的薄膜。该薄膜不溶于 AsF_3。随稳定的溶剂相的消失，聚合物内部形成共价键，发生从溶液到固体的不可逆转变。该溶液具有长期稳定性(不沉淀)，可稀释或浓缩成任一浓度而不会发生明显的相变，说明溶液中不存在任何明显的交联。但在高浓度时，通过一定的手段可使聚合物胶凝。

用电导电桥在 400Hz 的交流频率下测得 AsF_5 掺杂的对聚苯硫醚-AsF_3 溶液的电导率为 2×10^{-2}S/cm。当用直流电测量时，发现具有某些极化作用。表明是离子导电。该溶液能注塑形成电导率为 200S/cm 的薄膜。薄膜电导率比溶液提高了 10^4 倍，这说明随着从流体变为固体，可能是由于增加了链间的接触，使聚合物折叠成无空隙的固体，从而增加了电导率。减少溶剂对聚合物链的分离作用，则可能增加分子间的电子迁移速度。此外，交联有助于分子间的迁移，如对聚苯硫醚则由于交联而保持了芳香环，并且形成共轭桥。但是溶剂对电子迁移也具有一定的疏通作用。

将导电聚合物-AsF_3 溶液中的溶剂脱除，并注塑成薄膜，其力学性能和电性能都优于用一般气/固技术掺杂的聚合物。例如，AsF_5 掺杂的对聚苯硫醚通过溶液处理，电导率从 $<10^{-3}$S/cm 可达到 100S/cm[196]，并且力学性能也大大改善。

用顺磁共振、红外、紫外光谱研究导电聚合物的 AsF_3 溶液，获得了有关载流子化学环境方面的数据[26]。顺磁共振研究掺杂的对聚苯硫醚溶液显示，自由电子作为自由基阳离子在硫上停留相当长的时间[26,197]。红外光谱证实有等价的互变异构体存在，其中碳硫键随双键特性的增强而缩短，苯环的能态将弛豫到非区域化阳离子的较低频率[28]。由紫外光谱分析认为，溶解后的导电聚合物的性质非常相似于同类的固体聚合物。另外，其它研究表明 AsF_3 亦是合成导电聚合物的有效介质。

熔融碘可作为导电聚合物聚咔唑的合成和溶解介质[195]。该系统的单体组分为咔唑的 *N*-烷基二卤素衍生物。碘试剂既作为溶剂又作为掺杂剂，最终可得电导率为 1S/cm 的导电薄膜。

经研究发现，AsF_3 和 I_2 能够溶解导电聚合物的共同特性在于它们两者都具有自动离子化的性质[198~200]：

$$2AsF_3 \rightleftharpoons AsF_2^+ + AsF_4^-$$

$$2I_2 \rightleftharpoons I^+ + I_3^-$$

它们这种提供极性离子介质的能力在溶解过程中起了关键的作用。

(2) 导电共混物　开发导电共混物是制备导电聚合物的又一途径。共混组分取决于其物理性能和化学性能，如附着力、粘度、稳定性和挠性等。例如将聚乙炔和聚丁二烯或聚异戊间二烯混合，可使弹性体接枝到聚乙炔上[201]。将浸渍了催化剂的弹性体暴露于乙炔气体中，可得到聚乙炔微区分散在弹性体基质中所组成的二相共混

系统。聚乙炔与弹性体的比例过高时［聚乙炔多于40%(重量)］，由于聚乙炔微区具有一定的硬度，因此会使弹性受到损失。如将共混物在掺杂前进行定向拉伸，则在高比例共混中可得高电导率（50S/cm）的产品。拉伸和电导率间的关系对聚乙炔微区的感生应力指数有影响。

通过一系列技术可将聚乙炔与聚乙烯、聚环氧乙烷以及聚苯乙烯共混[202,203]。聚乙炔/聚乙烯共混物结合了两个母体聚合物的性质，即适当提高了空气稳定性和机械强度，但电导率比同类的聚乙炔有所降低。将电子给体掺杂的聚乙炔置于环氧乙烷中可制得聚乙炔和环氧乙烷的接枝共聚物。还可将掺杂的聚乙炔作为聚合催化剂用于其它单体，如异戊间二烯和甲基丙烯酸甲酯。当负电荷聚苯乙烯作为阴离子催化剂合成聚乙炔和聚苯乙烯嵌段共聚物时，会产生逆相构造。在此过程中，绝缘基体材料作为乙炔聚合的催化剂。制备接枝和嵌段共聚物的目的是改善聚乙炔对空气的敏感性，提高它在环境中的稳定性。但这些共聚物形成时，导电材料被绝缘基体稀释，从而会降低或丧失所得聚合物的电导率。

某些导电聚合物因其在绝缘和掺杂导电时显示出空气稳定性而受到注意，尤其是聚噻吩、聚苯胺和聚吡咯。聚吡咯具有优异的空气稳定性，因此大部分用于合成导电聚合物的研究工作，聚吡咯一般用电化学法制备。将原始态在电极上形成氧化膜，组成聚合膜/电极对。用此方式可将聚吡咯制成半导体光电阳极（如硫化镉、砷化镓等）的保护性涂层[204]。同样，可将聚吡咯氧化聚合到聚乙炔导电膜上[205]。改变聚乙炔的起始掺杂程度，可形成夹层和互穿网络两种不同的聚吡咯/聚乙炔结构。这两种结构均比单独的聚乙炔具有更好的空气和水的稳定性。

在电解槽中，膨胀性绝缘聚合物基体内可形成聚吡咯纤维状的互穿网络[206,207]。预先在电极（导电玻璃）上涂以绝缘聚合物，如聚乙烯醇[206]或聚苯乙烯[207]，然后将电极放入吡咯单体溶液中，吡咯则向绝缘涂层内渗透，最后接触到电极。与此同时，吡咯在聚合物涂层内聚合。这样形成的产物有良好的力学性能，并且保持了相当高的电导率。

1.2.4. 聚合物固体电解质的制备

在导电聚合物中还有一种聚合物固体电解质又称聚电解质，由聚合物主体和金属盐类两部分复合而成，故又称聚合物-金属盐类复合导电材料。由于此类材料与无机电解质相比，具有质量轻、体积小、成膜性和粘弹性优良等优点，近20年已在国外引起广泛注意，近几年国内也有不少研究和报道[208~214]。尽管目前其电导率较低(10^{-3}~10^{-8}S/cm)[211]，但可以很方便地制成薄膜，与电极很好接触而增大充放电电流，并且其可塑性还可解决电池使用过程中由于质量迁移引起隔膜应力破裂而产生的短路问题[220]。聚合物固体电解质的导电机理有许多文献报道[208,215~227]，但目前仍处于探索阶段。

聚合物固体电解质对聚合物主体的要求为：含有能起强配位作用的给电子极性基团，聚合物分子链柔性好，玻璃化温度低，化学稳定性好以及有较高的分解电压。常见的聚合物固体电解质有：单一聚合物盐类[214]（如聚丙烯酸、聚苯乙烯磺酸、聚马来酸、聚甲基丙烯酸[209]、聚甲基丙烯酸乙磺酸[209]等的碱金属盐）；及单一聚合物与碱金属盐复合物[214]［如聚乙二醇、聚环氧乙烷（PEO）、聚环氧丙烷、聚偏二氟乙烯、聚乙烯醇衍生物、聚乙烯亚胺[225]、聚丙烯腈、聚丁二酸乙二酯[226,227]、聚己二酸乙二酯[228]、聚 β-丙内酯[229]、聚硫化亚烃类[229]以及有机硅聚合物[230]等的碱金属盐复合物］。离子导电性与体系的形态有关[231,232]，主要依赖于体系的非晶区域而不是在晶体区域。为了提高电导率，可将聚合物改性以增大非晶区域比例，提高分子链活动性和盐类的解离程度。考虑到PEO-MX络合物具有良好的电化学氧化还原稳定性和$+CH_2CH_2O+$单元的高溶剂化能力，改性工作大都从改变PEO的链结构着手。采用的途径多半是化学法如共聚[210,230,233~238]或交联[211,232,239~247]；也有用物理方法者，如增塑和共混[248~251]。除对聚合物主体改性外，选择适当的碱金属及浓度也很重要，条件是：碱金属离子应稍大，以减少其迁移对导电率的贡献；能在较广的温度和浓度范围内使聚合物材料呈非晶态以及应有较强的酸根以防止离子对的形成[213]。此外，溶剂的使用[252~254]和重结晶的加热过程[253,255,256]对聚合物最终结构形态以及导电性均有很大的影响。

大部分研究的聚合物固体电解质都使用锂盐、钠盐、钾盐等作为碱金属盐。最近有报道采用其它金属盐，如镁盐和铅盐[256,257]、铜盐、钨盐、锶盐、锌盐[258]。这说明聚合物固体电解质也可发展成二价阳离子或各种阴离子导电材料。

2. 复合型导电聚合物

复合型导电聚合物与结构型导电聚合物相比，具有电阻值范围宽、制备简单、易于实用化的特点，因而在工业领域中占有更为重要的地位。复合型导电聚合物是采用各种复合技术将导电性物质与树脂复合而成的。复合技术可分为：导电填料分散复合法、导电表面膜形成法和导电填料层压复合法3种。导电表面膜形成法是采用化学或物理等方法在聚合物表面形成金属导电膜，这种表面导电膜一旦脱落便会影响导电效果，加之用于成膜的工艺设备复杂昂贵，因而在导电聚合物的应用和发展中受到限制。层压复合法可认为是分散复合的一种特殊形式，所以常见的复合型导电聚合物一般都是由导电填料分散复合法制成。

复合型导电聚合物的分类方法有很多种，按不同电阻值区域可划分为：半导电性材料、防静电材料、导电

性材料、高导电性材料（如表5所示）[259]。

表5 按体积电阻率划分的复合型导电聚合物的类别

体积电阻率 Ω·cm	类　别	主要填充材料
10^{10}	绝缘材料	
	半导电性材料	抗静电剂
		导电炭黑
		石墨
10^{7}	防静电材料	导电炭黑
		碳纤维
		镀金属云母、玻璃纤维
10^{4}		金属粉末
	导电性材料	金属纤维
10^{0}	高导电性材料	金属粉末（银、镍、铜）
		金属纤维（不锈钢、镍、铜、铝等）
		金属箔片（铝）
10^{-3}		镀镍石墨纤维

根据制品的结构、形态可分为：导电塑料、导电橡胶、导电胶粘剂等；按使用功能不同可分为：防止静电危害、电极、高压电缆、电线半导电层、面发热体、电磁波屏蔽等；按导电填料的不同可分为：抗静电剂系，碳系（炭黑、石墨、碳纤维）和金属系（金属粉末、箔片、纤维以及镀金属云母、玻璃纤维、石墨纤维等）。

2.1. 导电机理

根据所填加导电填料的不同，其导电机理也有所不同。目前公认的几种说法如下。

（1）吸湿传导　抗静电剂分子结构由亲水基及亲油基两部分组成，它具有与聚合物适当相溶且不断扩散迁移到聚合物表面的性质。迁移至聚合物表面的抗静电剂分子的亲油基与聚合物相结合，而亲水基则面向空气排列在聚合物表面，在空气湿度的作用下，形成了肉眼不易观察到的水膜层。这一水膜层提供了电荷向空气中传导的一层通路，同时由于吸收水分，为离子型表面活性剂提供了电离的条件，从而达到防止和消除静电的目的。

（2）减摩作用　抗静电剂所起的作用，还有一种是依靠减摩以防止静电。电荷的产生与摩擦有关，当材料表面层有抗静电剂分子存在时，可降低表面接触的紧密度，并减少粘附和摩擦，使两摩擦介质的介电常数趋于平衡，从而在某种程度上减少在表面产生的电荷。

（3）链锁式导电通路[250]　在高聚物中分散的导电填料呈接触状态或在十分之几纳米内接近，从而形成导电通路。其电流传递依靠导电粒子的接触来实现。

（4）隧道效应[260,261]　在高聚物中，分散的导电填料在某一距离（十分之几纳米范围）内接近时，由于热电子辐射、π电子产生跃迁（隧道效应）而形成导电通路。这就是说，虽然导电填料没有接触，但它们之间的距离小到一个电子可以跃过的距离时，仍然可以实现电流的传递。最近用电子显微镜观察到拉伸状态的橡胶并不存在炭黑链锁，却仍有导电现象，就是对上述论点的支持。同时有实验证明：隧道“长、短”对导电性有较为显著的影响。以炭黑填充为例，随着炭黑粒子间距的增大，体积电阻率亦随之升高。图10是不同种炭黑粒子间距离和导电性的关系[262]。

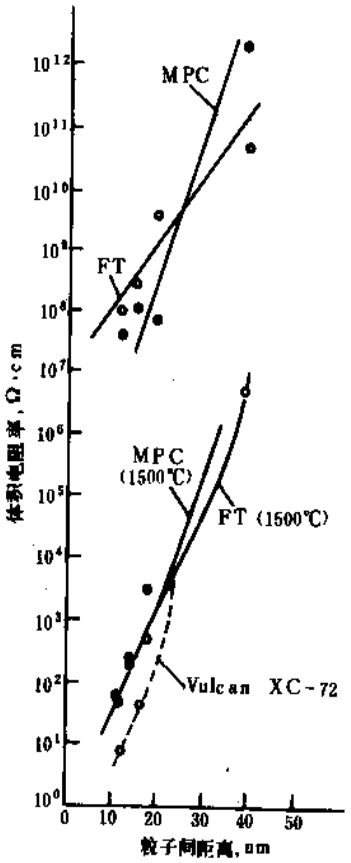


图10 炭黑添加硫化橡胶复合物的粒子间距和体积电阻率的关系

MPC—槽法炭黑；FT—热裂法炭黑；Vulcan XC-72—美国炭黑牌号

2.2. 抗静电剂填加型导电聚合物

抗静电剂常用于一些绝缘材料的表面处理，以消除静电电荷的集聚。但其缺点是抗静电效果的持续时间较短，特别是外界影响，如溶剂（水）清洗、摩擦等，会使效用降低或丧失。采用将抗静电剂填加到聚合物中的方法，由于抗静电剂有不断向聚合物表面迁移的性质，可起到及时补充的作用，从而能得到抗静电效果持续时间

较长的导电性聚合物。

抗静电剂填加聚合物的优点是：(1) 少量添加即可在表面显示出抗静电效果，故树脂原有的力学性能损失较小；(2) 复合工艺简便易行，可以随其它助剂一起加入到聚合物中，不需增加辅助设备；(3) 不会改变材料原有颜色。其缺点是：表面电阻率只限于$10^{8}\sim10^{10}\Omega$，且耐久性比后述导电聚合物差。此外，聚合物原有的热变形温度有降低的趋势。

2.2.1. 抗静电剂及聚合物的结构与性能

抗静电剂化学结构的极性、聚合物化学结构的极性、玻璃化温度及结晶性等均是影响抗静电效果的重要因素，现分述如下。

(1) 抗静电剂的结构与类型　抗静电剂的一般结构式为R—X—Y，式中R为亲油基，Y为亲水基，X为连接基。这是一类具有适当的HLB(亲水性-亲油性平衡)的化合物。

按照抗静电剂的化学结构区分，有阳离子型、阴离子型、非离子型、两性离子型、高分子型等。

a. 阳离子型　典型的是季铵盐类表面活性剂。与其它抗静电剂比较，防静电效果好，耐擦洗，但热稳定性差。在聚氯乙烯树脂中应用较多。

b. 非离子型　它的主要代表是脂肪酸类多元醇酯和聚氧乙烯烷基胺类化合物。前者可用于食品级高分子材料。这类抗静电剂主要用于聚烯烃、ABS树脂和聚氯乙烯材料中。

c. 两性离子型　它既具有阳离子型又有阴离子型的结构，除能单独使用外，还可与其它离子型抗静电剂配合使用。抗静电效果可与阳离子型相媲美，但其耐热性不如非离子型或阴离子型。主要用于聚苯乙烯、ABS、聚烯烃等材料中。

d. 阴离子型　主要有烷基磷酸盐和磺酸盐等。其耐热性和防静电效果都很好，但存在降低材料透明性的问题，可用于聚苯乙烯、聚烃烯、聚氯乙烯等材料中。

e. 高分子型　主要代表是高分子化合物中的某些特定功能基团，其构造为聚丙烯酸衍生物。如季铵、磺酸、羧酸等。这类抗静电剂除耐热性、抗静电性效果都优异外，更主要的是有很好的使用耐久性，可用于各种高分子材料中，但是由于相关工业的原因，它的发展比较缓慢。

(2) 聚合物与抗静电剂的极性　一般说来，如果抗静电剂和聚合物的极性非常相似，根据相似者相溶的原理，聚合物与抗静电剂将会很好地溶合，而难于向表面迁移。相反，如二者的极性相差较大，就很难相溶，即使混合后抗静电剂也会较快地析出到表面，而影响到其使用寿命，并给聚合物表面带来不良影响。因此聚合物与抗静电剂的极性要保持适当的平衡。抗静电剂既要能自行以一定量渗出表面，而当表面抗静电剂被损耗后，又能较快地补充渗出，以恢复抗静电作用。

(3) 聚合物的玻璃化温度　聚合物玻璃化温度的高低与抗静电剂的表面迁移性有一定的关系。抗静电剂是在聚合物的非晶态部分依靠微布朗运动向表面迁移的，这一运动在玻璃化温度以上活跃，而在玻璃化温度以下难以进行，因为聚合物分子的链段被冻结。

在经常使用的树脂及塑料中，玻璃化温度比室温低的有聚乙烯、聚丙烯、醋酸乙烯共聚物及它们的改性树脂和软质聚氯乙烯等。玻璃化温度高于室温的有聚苯乙烯、ABS、AS及硬质聚氯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等。前者在室温下抗静电剂的渗出性好，后者在室温下抗静电剂的渗出性差。因而考虑抗静电剂的迁移性时，聚合物玻璃化温度是一个重要影响因素。

(4) 聚合物的结晶性　在聚合物中混入的抗静电剂存在于聚合物的非晶态部分，因此随聚合物结晶性、结晶状态和结晶取向的不同，抗静电剂向表面的迁移性也不同。例如同是聚乙烯，低密度与高密度相比，前者的结晶度低，当混入同一抗静电剂并且用量相同时，其抗静电效果就优于后者。这就是抗静电剂在低结晶的聚合物中容易向表面迁移的缘故。因此高结晶聚合物的抗静电剂要选择多用量为好。

(5) 抗静电剂与水分的关系　抗静电剂填充后的效果与空气中的湿度有很密切的关系。这是从“吸湿”导电机理中容易理解的。图11表明了环境湿度和表面电阻率的关系，所用树脂为聚乙烯，抗静电剂为二羟乙基十二烷基胺。

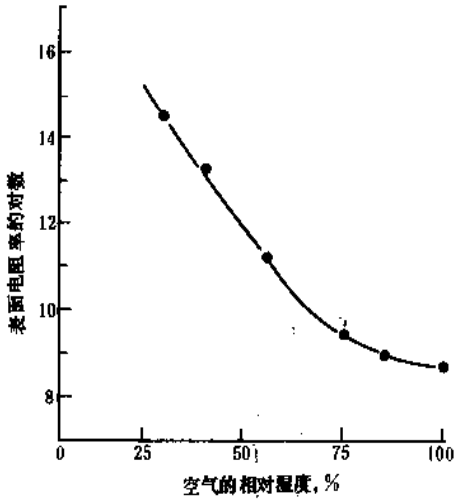


图11　环境湿度和表面电阻率的关系

2.2.2. 制备方法

(1) 抗静电剂的选用原则：

a. 不影响成型加工温度，成型加工时本身不分解、

不发烟、不着色；

b. 不降低成型加工特性和聚合物本身物性以及二次加工性能；

c. 不影响其它添加剂的性能；

d. 不腐蚀成型机械和模具；

e. 卫生、安全。

(2) 抗静电剂的用量 抗静电剂的用量直接关系到成型品的抗静电性能，一般为0.1～4%。按照通常规律，在同一聚合物中，抗静电性能的好坏与其用量成正比。但不同聚合物采用同量的抗静电剂时得不到相同的抗静电性能，这是因为制品的抗静电性能受到抗静电剂分子向材料表面的匀速迁移这一主要因素制约。因此在配合技术中，抗静电剂的用量与聚合物的极性、玻璃化温度、结晶度等密切相关。也即，抗静电效果最终取决于制品表面的抗静电剂浓度。理论上，聚合物表面抗静电剂分子的亲水基如排列成完全同向的均一单分子层时则会产生最佳抗静电效果。但实际上，抗静电剂在聚合物表面是以多层形式出现的。图12为聚合物表面抗静电剂的配列模型。当最表面的抗静电剂分子中的亲水基呈各向同性排列时，抗静电效果达到最佳状态。

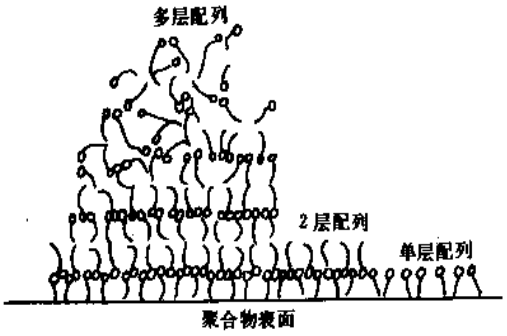


图12 聚合物表面抗静电剂的配列模型

(3) 配合技术 在实用中往往不使用单一的抗静电剂，而是将各种离子性的物质配合使用，以发挥最佳效果。但配合体系的选用，应视聚合物成型加工方法（注射、挤出、压制、吹塑）、成型条件（加工温度）以及制品形态（薄膜、片材）等因素而定。例如，滑润剂和抗静电剂同时加入时，由于滑润剂渗出表面的速度快于抗静电剂，所形成的表面膜会抑制抗静电剂的迁移。又如，与无机填料共同使用时，由于这些填料会在树脂内部吸附抗静电剂，也会影响其向表面的迁移。

当使用阴离子型和阳离子型抗静电剂时，更应注意与其它添加剂的交互效应。如为正效应，则有利，否则不仅会抵消抗静电的作用，还会使其它离子型结构助剂的应有功能减弱或失效。

(4) 混入方法 抗静电剂的混入方法与其它助剂的混入方法基本相同，主要视聚合物本身的形态而定。当聚合物是粉状或糊状时，可采用一般通用方法，但要注意加料顺序，长期混炼（或混合）时温度的影响及不同阶段加入时对后续工艺的影响。如聚合物为粒料，则抗静电剂的混入分散就很困难，此时可先将抗静电剂作成母粒料，然后将其依照抗静电剂的浓度混入粒料中。

2.3. 碳系复合型导电聚合物

目前使用最多的碳系导电填充材料是炭黑，碳纤维、石墨和石墨纤维。

炭黑添加型复合导电聚合物之所以被广泛采用，是因为炭黑价格低廉，其导电性持久、稳定并能根据不同的导电性要求有较大的选择余地，其制成品的体积电阻率可以在1Ω·cm（甚至更低）至10^9Ω·cm的宽广范围内变化，因而不仅可以消除静电，防止静电，还可以作为面状发热体、电磁波屏蔽以至高导体、电极等材料。其缺点是制成品的外观只能局限为黑色。此外，由于填加量较大，对材料原有力学性能的影响也较大。

碳纤维及石墨纤维与炭黑相比，少量添加即可获得良好的导电性，并且可以提高聚合物的力学性能，但由于价格昂贵，使用受到限制。

2.3.1. 碳系填充材料及复合材料的结构与性能

(1) 导电炭黑的基本特性 炭黑是稠合芳环平面经多层重叠形成层状的微粒。其平均粒径为数十至数百纳米。粒子间彼此连结。图13为其模型。



图13 炭黑微组织结构

高导电性的炭黑须具有3个基本特性：a. 高度石墨结构的π电子可使电子更易移动；b. 粒子直径小且多孔，具有足够大的表面积；c. 捕捉电子的表面官能团少。

导电炭黑的结构，可分为组织结构和空心壳体结构两种。组织结构的代表性炭黑是乙炔炭黑和XC-72炭黑。空心壳体结构的代表性炭黑是EC炭黑。EC炭黑的外侧集结着石墨结晶那样的空心结构，因此具有非常大的表面积，少量添加即可获得高导电性，但会使混合料粘度显著增加，分散时需要特别的技术。组织结构型炭黑分散容易，但要多量添加才能获得高导电性。

(2) 炭黑填加复合材料的特性[260,263]

a. 导电特性 从导电机理很容易理解，复合材料的

导电特性取决于炭黑的配合量、形态及聚合物的结构。

从实验中得到的炭黑配合量与天然橡胶粒料导电性的关系如图14所示[264]。在该曲线模型上存在着A（绝缘）、B（浸透）和C（高导电）三个领域。当炭黑配合量未达到临界浓度时，复合材料依然是绝缘体；当配合量达到可形成导电结构的界限浓度时，曲线出现拐点，导电性急剧增加；但是当复合材料的电阻值接近炭黑本身的电阻值时，即使配合量增加，导电性也几乎不再发生变化，曲线趋于平缓，即配合量趋于饱和。

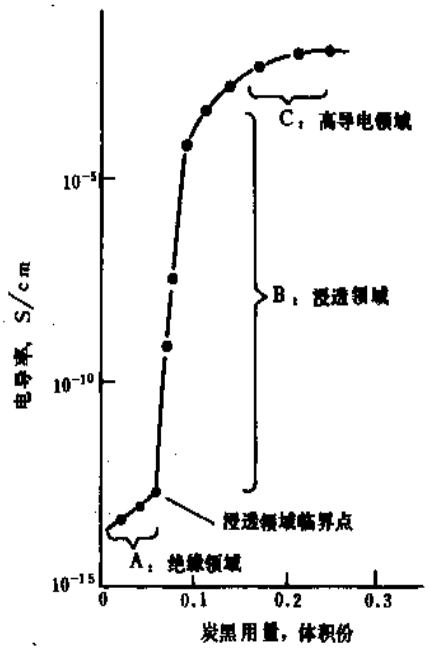


图14　炭黑填加天然橡胶粒料的导电性

炭黑的表面积（也用吸碘值表示）、吸油值（DBP）、挥发分是研究其形态与导电性关系的主要指标。粒子的比容积增大时，粒子间距离缩短，显示出高导电性。吸油值代表炭黑组织结构的发达程度，粒子相互缠绕会增加集团之间的接触而导致高导电性。挥发分表现了炭黑表面的化学性质，当表面含有氧原子、氢原子及油状物等活性基时，由于这些基团能捕捉π电子，因而会使导电性下降。

树脂的结构也是一个因素。当聚合物结晶度高时，低充填浓度即可获得高导电性，这是由于球晶的成长有利于炭黑粒子的集合。有实验表明：在ABS（非晶性、相分离聚合物）、聚碳酸酯（非晶性单一相聚合物）和聚丙烯（部分结晶聚合物）中添加同等量导电炭黑时，聚丙烯复合材料显示出优异的导电性，聚碳酸酯复合材料最差，而ABS复合材料居中。

对于导电性聚合物电阻值的温度依存性，有以下3种评价：随温度升高而电阻值增加的PTC（positive temperature coefficient）特性；随温度升高电阻值降低的NTC（negative temperature coefficient）特性；随温度升高电阻值基本没有变化的ZTC（zero temperature coefficient）特性。

乙炔炭黑填充的树脂，其导电性主要依赖于炭黑的组织结构，伴随着温度上升，基材树脂的结晶构造消失，同时由于热膨胀，炭黑的组织结构受到破坏，从而表现出较强的PTC特性。EC炭黑则接近ZTC特性。

b. 物理特性　要使复合材料达到理想的导电性，须填加足够量的导电炭黑，这就势必对基材树脂原有的性能产生影响。其表现为复合材料的冲击强度和熔融流动性显著变差，由于炭黑是一种吸油量高的物质，与其它填料相比，对后者的影响更为明显。实验表明，不同种类的导电炭黑的影响也有所不同；EC炭黑吸油值大，对聚合物的熔体粘度影响较大，但EC炭黑少量添加即可获优异的导电性。

c. 水分吸附性　因为炭黑具有较大的表面积，粒子表面残留活性基时很易吸湿。在与树脂复合后也如此，表现为复合粒料的水分逐渐增加。不同种类炭黑的吸附水分量也不同，因此炭黑的选择和炭黑填充复合物成型前的干燥是重要的。成型前的水分应控制在0.1%以下为好。

（3）碳纤维填加复合材料的特性

a. 导电特性　碳纤维用量、长径比、种类是形成复合材料导电性的3个较主要参数。用量与复合材料体积电阻率关系的曲线模型与炭黑基本相同。即在临界填充浓度时，曲线产生拐点，电阻值急剧下降。当达到饱和填充浓度时，曲线趋于平缓，用量增加而电阻值变化不大，与粉末状的炭黑相比，碳纤维具有大的长径比，因此更容易形成网络结构，少量填加，即可获得理想的导电效果。作为导电的碳纤维一般有沥青系和丙烯腈系，后者的导电性优于前者。

b. 力学特性　用碳纤维作为填料的一个突出优点是它对多数通用塑料具有显著的增强作用。这是由于复合材料中的短纤维形成了相互之间的重叠。纤维含量低时，复合材料的拉伸强度变化不明显。这时增加纤维含量，复合材料拉伸强度的增大比较缓慢；当纤维含量达到某一临界值时［一般实验结果大约为10%（重量）左右］，纤维间的平均距离缩小，此时若增加纤维含量则后增加的纤维起到类似架桥的作用，将没有重叠的纤维都连接起来，使重叠的纤维数量迅速增加，从而使复合材料的强度迅速提高；当纤维的含量进一步增加时，由于某一纤维和另一纤维的末端相邻接的部分要比其余部分承受更多的负荷，这些部分即成为材料中的应力集中点，从而使复合材料的拉伸强度下降。

此外，碳纤维填充使复合材料的断裂伸长率减小。这是由于刚性较大的碳纤维在复合材料中限制了基体高分

子链的构象变化造成的。当纤维含量增加到一定量时[大约为10%（重量）左右]，大多数甚至几乎所有的高分子链的构象都被纤维固定。这时如果再增加纤维含量，则对基体材料的高分子链的构象影响不再增加，宏观上表现为复合材料的断裂伸长率的变化十分平缓。

2.3.2. 制备方法

(1) 炭黑的表面处理　为提高炭黑的分散性和与树脂的亲和力，需采用适当的偶联剂进行表面处理。偶联剂一般选择钛酸酯型。处理的方式一般采用加温混合，使炭黑表面成为充分浸润的状态。在表面处理中，需注意选择偶联剂的品种，处理温度、时间及混合机的转速等工艺参数。

(2) 炭黑的用量　以导电物质填充聚合物时，都具有基本相同的用量与电性能的曲线模型，在曲线上存在着临界浓度和饱和浓度。值得注意的是炭黑的用量和树脂的种类有关。各种炭黑的添加量与复合材料体积电阻率的关系已有报道[265,266]。

(3) 碳系导电填料与聚合物的复合　碳系填充聚合物的最终产品主要有导电塑料、导电橡胶和导电胶粘剂。不同产品的复合方式也不同。

a. 炭黑与树脂的混炼[263,267]　炭黑填充导电混合料粒料的制备是通过混炼工程完成的。混炼时使用的设备一般为双辊塑炼机、密炼机和高填充螺杆挤出机。由于在混炼过程中会产生不同程度的剪切，从而对炭黑的组织结构造成破坏，导致复合材料的导电性降低，因此，必须在最适当的温度条件下，控制一定的混炼时间，完成混炼操作。图15用曲线表示了混炼时间对复合材料物性的影响。

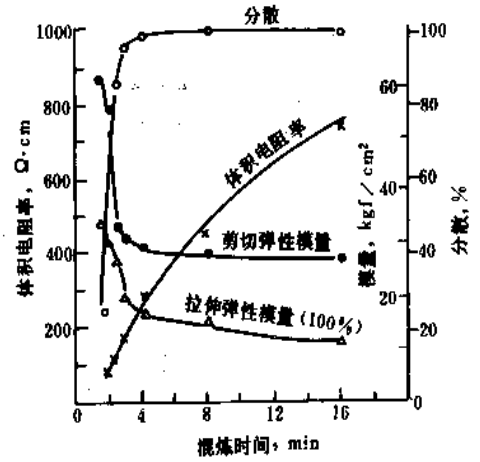


图15　混练时间对复合材料物性的影响

1kgf/cm²=98.0665kPa

不同种类的炭黑对混炼时间的敏感程度有所不同，象乙炔炭黑，因其导电性依赖于组织结构，对混炼时间就非常敏感，随着混炼时间的增加，炭黑的组织结构一旦遭到破坏，电阻值就会明显增加。

b. 炭黑填充橡胶的加工[268]　在加入填加剂之前先混炼橡胶，调整至适当的可塑度以适应后续工程的需要。然后采用密炼机或螺杆挤出机等设备将填充剂分散在橡胶中。

由于在混合过程中受到强剪切力，因此炭黑初级粒子间的结合被破坏，使集合体减少。另一方面机械力或受热的状况也会使橡胶高分子链断裂，从而产生化学活性很强的基团。被破坏的炭黑粒子的破断面与这些活性基反应的结果在粒子表面附着聚合物分子，形成部分接枝。这样就必然增加粒子间的接触电阻，降低复合材料的导电性。所以即使是同一配合比例，但采用不同的加工顺序时，分散状态也不同，从而会得到导电性和其它物性各异的产品。例如，炭黑和增塑剂同时加入及分别加入时，产品的电阻值不同。

未硫化胶料在硫化之前须进行塑性加工。使用双辊会使导电粒子的分布状态产生取向。径向比横向的电阻低。同样，在螺杆挤出时也会产生导电的各向异性。因此，应严格执行固定的规程，以保证电阻值的稳定。

硫化有利于导电性。根据炭黑的品种，硫化后的体积电阻率比未硫化时要降低1/10～1/100。

根据硫化方法的不同，电阻值变化幅度较大。一般导电性从坏到好的顺序排列为：高温空气浴硫化、饱和水蒸气高压罐式硫化、加压热水硫化、平板硫化。

此外，炭黑填充胶料粒料的导电性根据成型条件的不同而变化；如：树脂温度、模具温度及注射速度的提高，均对导电性产生正效果。也就是说，在注射成型时减少成型应力，确保胶料的流动性十分必要。此外，在注射成型时，根据一般模具的设计，炭黑集中在制品的末端部位，而浇口附近的导电性差。因此，要充分考虑模具设计及成型条件的设定。

为了降低成本，改善成型性和材料性能，在制备导电混合料粒料时可考虑填加无机填料。炭黑与无机填料的并用会提高导电性能，这是由于无机填料的填充使基材树脂中的炭黑浓度增加，其结果是缩短了粒子间的距离。

2.4. 金属系填充型导电聚合物

金属系导电填料的分类如图16所示。

金属系填充聚合物具有优良的导电性能，体积电阻率一般在10^{-3}～$10^{2}\Omega\cdot cm$之间。其中金属粉末主要用于导电涂料；金属片、金属纤维主要用于导电塑料；金属氧化物主要用于透明导电薄膜。

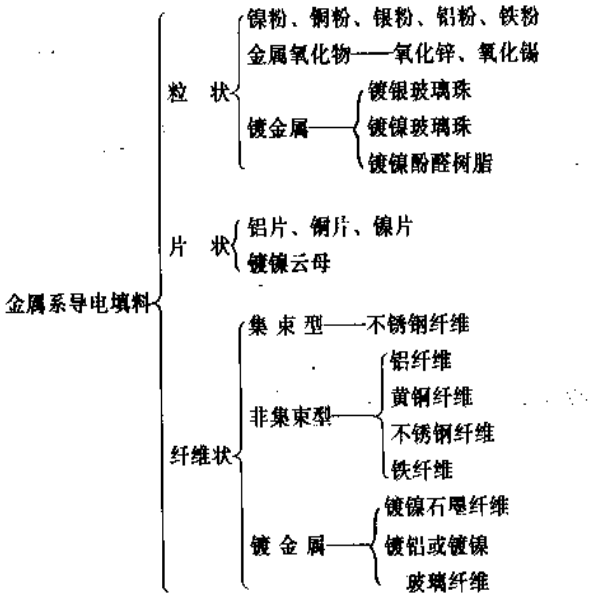


图16　金属系导电填料的分类

2.4.1.　结构与性能

(1) 电性能　由于这类导电聚合物的产品主要是电磁波屏蔽材料，所以其电性能评价除体积电阻率指标外，还有一个指标是电磁波屏蔽效果。与这两个指标相关的参数如下：

a. 导电填料用量　复合材料体积电阻率与导电填料填充量的关系与碳系填充聚合物一样，有着相似的曲线模型（参见图14）。但是，不同种类和形态的金属系填料的曲线形状不同，从而表现出各自的电气特性。例如，在同一电阻值上，具有长径比的填料的用量要低于球状填料；拉拔法生产的不锈钢纤维、镍纤维的用量要低于高频振动切削法生产的同类纤维。

电磁波屏蔽效果（SE）随导电填料用量的增加而逐步变大。但值得注意的是，在体积电阻率随用量增加已不敏感的范围内，电磁波屏蔽效果却显示出较大幅度的增长。也即高用量对复合材料的电磁波屏蔽效果起重要作用。这是由于高用量可以提供更加致密的网状结构的关系。

b. 导电填料长径比　具有长径比的物质更容易在复合材料中形成网状结构，增加填料间的相互接触，从而形成导电通路。根据报道[269]，球状填料的平均接触数为1.25以上时，开始显示电阻值降低，而纤维状填料按二维连续其接触数为1.6。显然，纤维状填料具有优势。有人作过长径比与复合材料体积电阻率关系的报告认为长径比（L/d）＝39～50时，对体积电阻率降低有利[269]。所以，如欲在低用量下获得理想的导电性，导电填料具有一定的长径比十分必要。同时还应考虑纤维在加工中的破坏情况。

(2) 流动性　导电填料使混合料的流动性变差，不同种类填料的影响存在差异。在满足同等的复合材料体积电阻率时，几种代表性的导电填料流动性从大到小的排列次序为：不锈钢纤维＞黄铜纤维＞铝纤维＞铝片＞镀铝玻璃纤维。

(3) 物理性能　金属系填充后的复合材料，一般表现为刚性和相对密度增大、韧性下降、热变形温度提高等。

(4) 燃烧性　金属系填料的热传导率高，此外，填料界面间会产生间隙，这些因素致使经填充的混料比单纯的树脂难以阻燃化。当需要阻燃化时，要考虑到阻燃剂会对金属填料产生腐蚀性，从而大幅度降低复合材料的力学性能和长期稳定性。

(5) 长期稳定性　根据热循环试验的结果发现，复合材料的体积电阻率增大，电磁波屏蔽效果降低。一般来说，填充量越大，这一倾向越明显；热变形温度低的通用塑料较之热变形温度高的工程塑料更趋于这一倾向。这是由于树脂和填料的热膨胀率之差、树脂的热变形性、填料与树脂的粘接性差等因素造成的。

2.4.2.　制备方法

(1) 导电填料的选择　在选择导电填充材料时，应遵循“三P”原则：即价格（price）、性质（properties）和加工性（processing）。

对于导电塑料的填充，一般选择金属纤维和箔片。以高频振动切削法[270]生产的系列金属短纤维和以熔融回旋法[271]生产的铝箔片是当前金属系填充的主流。此外，还有不锈钢纤维和镀镍石墨纤维，这类纤维虽然性能优异，但价格昂贵，在使用中受到一定限制。对于金属填料的性能主要考虑强度、硬度、相对密度、电气特性、热传导性、耐蚀性、断面形状、直径、长度等因素。表6是不同种类金属填料对聚合物物性的影响[272]。

表6　不同种类金属填料对聚合物物性的影响

	拉伸强度	伸长率	冲击强度	弯曲弹性模量	弯曲强度	热变形温度	相对密度
金属粉 (Ni、Cu、Fe)	—①	△②	△	○③	○	○	△
金属纤维	△	△	△	○	—	○	△
金属片	△	△	△	○	△	○	△
镀铝石墨纤维	○	△	○	○	○	○	△

①—基本无变化；②△—降低；③○—提高。

粉末状金属填料一般用以填充导电胶粘剂或导电涂料，主要是银、镍、铜3种。在解决了铜的表面容易氧

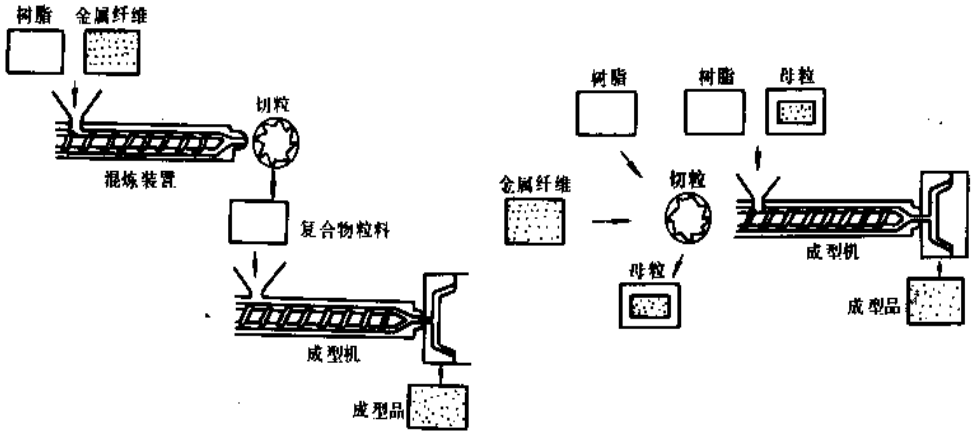


图 17 制取金属系填充型复合材料的工艺流程图
Ⅰ—混合料粒料方式；Ⅱ—母粒料方式

化，分散差等问题后，价廉的铜粉将具有更广泛的应用前景。

金属氧化物主要是氧化锡，用于透明导电薄膜。

(2) 复合技术 复合即是把金属填料填加到树脂中；一般要经过填料的表面处理，与树脂的混炼以及造粒等工艺过程。

填料表面处理的方法通常是：a. 偶联剂处理以提高填料与树脂的粘接力[273]；b. 有机硅和磷处理以防止铜粉或铜纤维的表面氧化[274,275]；c. 高温退火处理以提高铝纤维的强度[276,277]；d. 集束剂处理，使拉拔法生产的不锈钢等长纤维便于加工。

混炼工序是复合技术的关键。与炭黑填充相比，金属纤维及箔片在混炼加工过程中，更容易破损，从而引起复合材料导电性大幅度降低。在混炼中填料的破损主要与树脂粘度、混合料流动性、填料的材质、混炼设备和混炼工艺等因素有关。为了减少破损，重要的一个手段是开发专用于金属填料填充的特殊混炼机[278]。关于复合混炼过程，J. Curry 等人进行了广泛的研究[279]。L. A. Acquarulo Jr. 等人进行了不同混炼机的比较研究[280]。混炼工艺包括混合料粒料的制造方法和混炼过程的工艺参数。为了尽可能减小纤维的破损，日本東芝ケミカル公司开发了独特的制造方法，如图 17 所示[260]。

方法Ⅰ为混合料粒料方式，是通常采用的，即将树脂与金属短纤维混炼切粒，然后进行注射成型。方法Ⅱ为母粒料方式，是東芝ケミカル法，先将金属长纤维用树脂集束，切断后与树脂混合，然后进行注射成型。实验结果表明，与方法Ⅰ相比，方法Ⅱ具有纤维填充量少、破损小、导电性优异、相对密度小等优点。此外，为尽量减小纤维的破损，低螺杆转速、适当高的混炼温度和混炼时间的控制也十分必要。

(3) 注射成型 基于金属填充的特点，对模具设计应做特殊考虑，如：a. 为保证最终制品的尺寸，应注意到填加金属填料后，树脂的收缩率小于无金属填充者。b. 填加金属纤维的混合料流动性较差，因此制品壁厚最好在 3mm 以上。c. 采用多点浇口时，易产生熔接痕，在熔接痕处，金属纤维难以形成连续层，从而影响制品的使用效果。所以最好使用直浇口或横浇口。d. 由于成型收缩率小，脱模较困难，因此应增加脱模斜度。成型时，模具温度提高会使制品表面光滑美观。此外，由于金属填充复合材料的热传导性较好，所以可缩短成型周期。

用于屏蔽材料时，为了克服金属填充塑料相对密度大(一般为 1.3～2.0)、成本高以及由于填料会部分漂至制品表面，而必须在表面进行涂覆处理等缺点，可采用表面为一般塑料，里层或中层为导电材料的制品。其成型可用双层注射成型法或三层注射成型法。双层注射成型即注射机有两个料筒，一个注射一般树脂，一个注射导电塑料用混合料。所用模具有两个面，当第一次注射完毕在进行冷却的最初几秒钟内旋转模具，进行第二次注射。这样得到的制品双层间密着性很好，成型周期短，也不会发生翘曲和应变。双层注射机示意图见图 18。

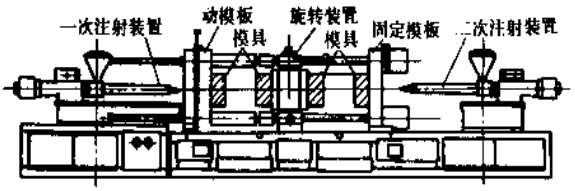


图 18 双层注射机示意图

(4) 分散技术　对于导电涂料来说，分散技术至关重要，它直接关系到涂料的性能。分散性差时，会产生以下现象：a. 导电填料凝集粒度增大；b. 导电填料在短时间沉降；c. 涂料的TI值（评价流动性的指标）很大；d. 导电性的分散度大；e. 根据膜厚的差异，导电性变化大；f. 涂料没有光泽；g. 涂膜产生裂纹。

影响分散的主要因素有导电填料、树脂、分散机、分散方法、涂膜形成方法等[287]。

3. 应　用

结构型导电聚合物开始时用于电子元件中，以后随着各种导电聚合物的发现，其应用范围逐渐拓宽到二次电池的电极材料、半导体敏感元件、透明导电薄膜、电子记录材料、温度开关、催化剂……。表7是其工业用途分类[281]。

复合型导电聚合物由于开发较早，因而在实际应用中更为广泛，大约占导电聚合物应用的90%以上。它的应用不仅加速了电子技术和其它技术的发展，而且使材料科学也得到长足的进步。复合型导电聚合物主要用作防静电材料、电磁波屏蔽材料、面状发热体、电接触型材料。表8是其应用分类[282]。

表7　结构型导电聚合物应用分类

应用范围	具　体　实　例
新导电材料	宇航用轻型导电材料、电磁波屏蔽用复合材料、异向性导体、透明导体
电子元器件	双层电容、电容器、开关、非线性元件、超微细配线技术、场效应晶体管
情报记录记忆	光记录材料、复印机、显示元件
能源	一次电池、二次电池、燃料电池、光电池和太阳能电池、太阳能转换和储存
分子水平的识别、控制	新型传感器、催化剂、催化剂电极、生物功能材料

表8　复合型导电聚合物应用分类

应用范围	具　体　实　例
半导电性材料	复写电极板、静电记录纸、感光纸、纺织器材、家用电器外壳、矿用电子设备及仪器外壳
防静电材料	防静电成型品（外壳、片材）、防静电传送带、软管、导电轮胎、防静电胶辊、防爆电缆、与集成电路有关的搬运箱、托架、盘、袋、电子机器部件（包括包装材料）
导电性材料	发热体、电缆、导电薄膜、弹性电极、电子计算机接点
高导电性材料	电磁波屏蔽材料、导电涂料、导电胶粘剂、电子计算机接点、接线柱垫圈

(1) 聚合物电池　随着电子产品向着小型化、轻量化和高性能化的方向发展，对电源电池也提出了小型、轻量和高性能的要求，聚合物电池由此应运而生。目前已商品化或基本商品化的二次电池和太阳能电池有不少品种采用结构型导电聚合物。

有报道已经开发成功钮扣式聚苯胺-锂电池[283,284]。这种二次电池的正极采用了分子量为10000～80000的纤维状聚苯胺，Li-Al材料为负极。关于钮扣式聚苯胺电池的各种特性也有报道[285,286]。

西德BASF已研制出用聚吡咯作正极的积层型电池[287]。这种电池与常规的镍/镉电池具有相同的能量密度。

日本鐘紡（株）与京都大学合作研制的锂电池采用热解酚醛树脂生成的聚合物为正极[288]。

中国东北师范大学将聚氯乙烯脱氯化氢制备的聚乙炔用硫黄粉特殊处理得到硫化聚乙炔。该产物在空气中稳定性特别好，放置半年后其结构和性能没有任何影响。用此材料制作的R2025型钮扣式蓄电池，工作电压达2.0～2.1V，用0.1mA充放电已循环500次以上，无论是容量还是电压都远远超过目前实用的镍/镉电池[289]。

部分聚合物二次电池与铅蓄电池性能比较的结果表明聚合物蓄电池无论是放电电压，还是能量密度（理论值），功率密度（理论值）都比铅蓄电池优异得多[290]。

但上述聚合物二次电池由于负极多数采用Li或Li-Al合金，存在着在负极产生枝状晶体而崩坏电极的问题，因此必须进行改进，使性能更趋完善和提高。被喻为开发聚合物电池先导的美国Aelied-Signal公司，已经进行了聚乙炔或聚苯胺与锂合金复合的研究，从而得到了高容量、长寿命的负电极[291]。

此外，随导电聚合物的研究成功，其应用也扩大到了太阳能电池材料。例如，已采用聚乙炔试制成转换效率为4.3%的肖特基（Schottky）型太阳能电池[292]。但导电聚合物太阳能电池仍处于开发的初期阶段，为了早日转向实际应用，必须进一步提高掺杂技术，薄膜化技术和接合技术等，借此解决聚合物对光和热的稳定性以及提高转换效率等问题。

(2) 电子元器件　经少量掺杂的聚噻吩可用于制造p型半导体特性的晶体管。

日本三菱電機（株）已采用聚吡咯和聚噻吩复合膜制成新型FET（场效应晶体管）元件[293]。Koezuka用聚噻吩制作了绝缘栅型场效应晶体管（MOSFET）[294]。联邦德国W. Kobel用聚3-甲基噻吩，按照印刷技术制成由高度掺杂部分（高导电性）和轻微掺杂部分（半导电性）组成的模型，进而建议开发全塑料印刷晶体管[295]。Heeger等提出可用可溶性聚3-己基噻吩制作浇注二极管[296]。

此外，导电性聚合物随着掺杂剂用量的变化而发生绝缘体与导电体间的转变时，颜色也发生很大变化，据

此特性，它们可用为电色显示元件。所谓电色现象就是由于电化学反应使物质的颜色发生变化的现象。根据这个原理而制成的元件称为电色显示（ECD）元件。关于聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺等几种导电聚合物的颜色变化过程已有文献报道[285]。另外也有报道，日本的金藤和吉野等将聚噻吩和导电玻璃分别作为工作电极和对置电极，制成了ECD元件[297]。

利用聚噻吩的电化学氧化（掺杂）-还原（脱掺杂）产生薄膜颜色变化而制造的ECD元件应用范围比较广泛，例如可利用放射线照射产生的掺杂现象作放射线的检测；利用热作用产生的脱掺杂现象，制造具有记忆功能的ECD元件。

聚苯胺由于近似于透明，颜色在淡黄色和深蓝色之间变化，因而可用作具有显色功能的调光玻璃[298]。其透光率可在30～80%间变化，变化速度为1～2s，循环寿命为10^6数量级。

（3）防静电材料　防静电材料所用导电聚合物主要是以抗静电剂和碳系导电填料填充复合而成的。抗静电剂填充的制品可任意着色，在高湿度环境下可充分发挥其抗静电效果，对基材树脂的机械强度影响小。但由于抗静电剂具有不断迁移的性质，在使用过程中将不断损耗，所以属于半永久性的导电材料。其表面电阻率在10^8～$10^{10}\Omega$范围内。碳系导电填料填充的制品仅限于黑色（炭黑、石墨）或深色（碳纤维）。其中炭黑、石墨填充的复合材料机械强度损失较多，但这类材料属永久性导电材料，电阻值范围较宽。

防静电材料主要用于：a. 煤矿，用来制造管材（通风、输水等）、运输带、安全网、电子仪器及设备的壳体、安全帽及钻机把手等。b. 与电子计算机相关的领域，这一领域对防止、消除静电的要求较高，作为导电聚合物的体积电阻率应在$10^5\Omega\cdot$cm左右，并且还应具有长期稳定的抗静电效果，所以，普遍采用的填充材料为炭黑。其应用方面主要是用作机房装修材料、工作台材料、包装材料及工作人员的着装材料。c. 包装，普通包装用塑料薄膜不易消除静电集聚，采用抗静电剂填充的塑料薄膜，可以有效地解决此问题。从经济性、生产效率等方面考虑，工业上经常使用的是含有高浓度抗静电剂的抗静电母粒，在进行拉膜时，将抗静电母粒与普通树脂按一定比例输送到设备中，常见的防静电塑料薄膜的基材树脂主要是聚丙烯和聚乙烯。d. 电子、电器、机械设备及其它方面，主要用做电子仪器、仪表及家用电器的壳体及复印机、纺织机械、摄影胶卷卷取装置、组合音响等设备中的传动部件。作为结构材料来说，除应具有抗静电性外，还应具有一定的刚性。可以考虑选择碳纤维来满足高性能的要求。

电子打火机滑块、输油管、燃料桶等也可以用防静电塑料制成。此外，这类材料还可以在许多代替金属材料及需要静电防护的产品上应用，由于用途非常广泛，所使用的基材树脂种类较多，如ABS、聚甲醛、聚碳酸酯、尼龙、聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯等。

（4）电磁波屏蔽材料　用于电磁波屏蔽材料的导电聚合物主要是导电塑料和导电涂料，此外还有导电胶粘剂、透明导电薄膜等。使用时，导电塑料均加工成制品，导电涂料则涂覆于一般塑料制品的表面。导电胶粘剂用于仪器设备的接缝粘接，透明导电薄膜主要用作电子设备及仪器的窗口材料。目前，导电涂料是电磁波屏蔽应用的主流。它具有不影响塑料的其它性能，相对密度小、成本较低等优点。导电塑料用于电磁波屏蔽则被预测为一个很有发展前途的方向，因为它具有制品与电磁波屏蔽性可一次完成（无需复杂的二次加工），电磁波屏蔽性可靠（不会因受湿、热、震动而剥离、脱落）的特点，但要使其具有更广泛的实用价值，还要着重解决电磁波屏蔽的均一性、相对密度、成本和外观等4个主要问题。

（5）高压电缆、通讯电缆的半导电层　近年来，随着用电量的增加，使电缆朝着高压化的方向发展，为缓和导体的表面梯度及简化制造工艺，可采用导电塑料为半导电层，做为新的被覆构造[259]。

此外也可用导电性聚合物代替以往通讯电缆为防电波干扰而采用的金属带状物。

这类材料的基材树脂一般是聚氯乙烯，填充材为导电炭黑，体积电阻率为10^0～$10^4\Omega\cdot$cm。

（6）面状发热体　利用电流通过导电塑料由电阻产生热量的原理，导电塑料可作为低电压、低电流下产生50～60℃温度的低温发热体使用。这类材料的体积电阻率为10^0～$10^4\Omega\cdot$cm。面状发热体可用于加热干燥和保温两个领域[299]。

（7）键盘、接点开关、接线柱等　导电橡胶最大的用途是作为电子计算器、数字钟表、微机、印刷电路线路基板的键盘、开关、接线柱。导电橡胶具有弹性及适度的电阻值且价格较低，因此具有很好的市场竞争力。

4. 毒性与安全

导电聚苯胺是结构型导电聚合物中空气稳定性最好的一种。它已成功地开发应用于钮扣电池方面。但其原料苯胺有毒性且怀疑是致癌物（见苯胺及其衍生物）。此外，当采用聚苯胺作蓄电池时，由于它是强还原剂，而高氯酸锂是强氧化剂，如电流密度过大，产生局部过热时会引起爆炸，并分解出苯胺。

关于掺杂剂的毒性可见参考文献[300]。

在制造复合型导电聚合物的过程中，将碳纤维、炭黑与树脂共混复合造粒时，须采用密闭式混炼设备，以防碳纤维和炭黑飞扬或聚集在周围环境中，从而引起爆炸及电气设备短路事故。同时，对加工场地中的电气设备要采取保护措施，电机、电灯等以采用防爆型者为好。

5. 展 望

导电性聚合物的市场需求日益增长，其应用领域逐步扩大，这就必然对导电聚合物提出更高的要求。

对于结构型导电聚合物来说，要想进一步实用化，必须解决目前存在的下述主要问题[300]：(1) 稳定性欠缺。某些导电性聚合物中的氧原子，对水极不稳定，是防碍其实用化的最大问题；(2) 掺杂剂如 AsF_5、I_2、Br_2 等多有毒性；(3) 成型困难，导电聚合物主链中的共轭结构使分子链僵硬，不溶不融，从而给成型加工带来困难；(4) 经济性差，其价格高于金属及普通塑料。

对于复合型导电塑料来说，当前着重研究的是金属纤维填充的电磁波屏蔽材料，需要解决的主要课题是(1) 降低相对密度；(2) 使之具有均一的导电性；(3) 降低成本；(4) 改进外观。

导电性聚合物的未来发展，最主要是以下三类材料：(1) 高导电性聚合物；(2) 有机太阳能电池；(3) 有机超电导材料[301]。

更为长远的课题是分子性薄膜和分子电子装置[146]。

参考文献

[1] 白川英樹，工業材料，**30**(1)，48(1982).

[2] Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 578(1977).

[3] MacInnes, D. Jr., Druy, M. A., Nigrey, P. J., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 316(1981).

[4] Shacklette, L. W., Elsenbaumer, R. L., Chance, R. R., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 361(1982).

[5a] Su, W. P., Schrieffer, J. R., Heeger, A. J., *Phys. Rev. Lett.*, **42**, 1698(1979).

[5b] Su, W. P., Schrieffer, J. R., Heeger, A. J., *Phys. Rev. B*, **22**, 2099(1980).

[6] Duke, C. B., Paton, A., in Seymour, R. B. (ed.), "Conductive Polymer", p. 155, Plenum Press, New York, 1981.

[7] Ford, W. K., Duke, C. B., Paton, A., *J. Chem. Phys.*, **77**, 4564(1982).

[8] Duke, C. B., Ford, W. K., *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **17**, 597(1983).

[9] Karpfen, A., Petkow, J., *Theor. Chim. Acta*, **53**, 65(1979).

[10] Ivory, D. M., Miller, G. G., Sowa, J. M., *J. Chem. Phys.*, **71**, 1506(1979).

[11] Chance, R. R., Shacklette, L. W., Miller, G. G., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 348(1980).

[12] Rabolt, J. F., Clarke, T. C., Kanazawa, K. K., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 347(1980).

[13] Kanazawa, K. K., Diaz, A. F., Miller, G. G., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 854(1979).

[14] Lin, J. W. P., Dudek, L. P., *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **18**, 2869(1980).

[15] Ohsaka, T., Ohnuki, Y., Oyama, N., *J. Electroanal. Chem.*, **161**, 399(1984).

[16] Shacklette, L. W., Chance, R. R., Ivory, D. M., *Synth. Met.*, **1**, 307(1979).

[17] Rice, M. J., *Phys. Lett.*, **71A**, 152(1979).

[18] Rice, M. J., Timonen, J., *Phys. Lett.*, **73A**, 368(1979).

[19] Gammel, J. T., Krumhansl, J. A., *Phys. Rev. B*, **24**, 1035(1981).

[20] Bishop, A. R., Campball, D. K., Fesser, K., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **77**, 253(1981).

[21] Lin-Liu, Y. R., Maki, K., *Phys. Rev. B*, **22**, 5754(1980).

[22] Albert, J. P., Jouanin, C., *Phys. Rev. B*, **26**, 955(1982).

[23a] Brédas, J. L., Chance, R. R., Silbey, R., *Phys. Rev. B*, **26**, 58431(1982).

[23b] Brédas, J. L., Chance, R. R., Silbey, R., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **77**, 319(1982).

[24] Brédas, J. L., Scott, J. C., Yakushi, K., *Phys. Rev. B*, **30**, 1023(1984).

[25] Frommer, J. E., Elsenbaumer, R. L., Chance, R. R., *Org. Coat, Appl. Polym. Sci. Proc.*, **48**, 552(1983).

[26] Frommer, J. E., Elsenbaumer, R. L., Chance, R. R., in Davidson, T. (ed.), "Polymer in Electronics, ACS Symposium Series 242", p. 447, American Chemical Society, Washington, D. C., 1984.

[27] Blythe, A. R., "Electrical Properties of Polymers", pp. 123～132, Cambridge University Press, UK, 1979.

[28] Block, H., *Adv. Polym. Sci.*, **33**, 93(1979).

[29] Meier, H., "Organic Semiconductors", Verlag Chemie, Weinheim, FRG, 1974.

[30] Rembaum, A., in Bikales, N. M. (ed.), "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol. 2, pp. 318～337, Interscience Publishers, N. Y., 1969.

[31] Seymour, R. B., *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **120**(1), 61(1983).

[32] Sichel, E. K., Gittleman, J. I., Sheng, P., *Phys. Rev. B*, **18**, 5712(1978).

[33] Chaikin, P. M., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **313**, 128(1978).

[34] Duke, C. B., Schein, L. B., *Physics Today*, **33**(2), 42(1980).

[35] Duke, C. B., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **50**, 63(1979).

[36] Fabish, T. J., *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, **8**, 383(1979).

[37] Mott, N. F., Davis, E. A., "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials", pp. 9～22, Clarendon Press, UK, 1971.

[38] Duke, C. B., *Org. Coat. Plast. Chem.*, **42**, 446(1980).

[39] Duke, C. B., Salaneck, W. R., Fabish, T. J., *Phys. Rev. B*, **18**, 5717(1978).

[40] Duke, C. B., *Surface Sci.*, **70**, 674(1978).

[41] Duke, C. B., Fabish, T. J., *J. Appl. Phys.*, **49**, 315(1978).

[42] Gill, W. D., in Mort, J., Pai, D. (eds), "Photoconductivity and Related Phenomena", pp. 303～334, Elsevier North Holland, Inc., Amsterdam, 1976.

[43] Gutman, F., Lyons, L. E., "Organic Semiconductors", John Wiley & Sons, Inc., N. Y., 1967.

[44] Simon, R. M., *Soc. Plast. Eng. Tech. Pap.*, **26**, 207(1980).

[45] Morel, D. L., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **50**, 127(1979).

[46] Street, G. B., Gill, W. D., in Hatfield, W. E., (ed.), "Molecular Metals", pp. 161～186, Plenum Publishing Corp., N. Y., 1979.

[47] Anderson, P. W., in Balian, R., Maynard, R., Toulonse, G., (eds), "Ill-Condensed Matter", pp. 162～261, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1979.

[48] Mott, N. F., "Metal-Insulator Transitions", chapt. 6, Taylor and Francis Ltd., London, 1974.

[49] Kasowski, R. V., Caruthers, E., Hsu, W. Y., *Phys. Rev. Lett.*, **44**, 676(1980).

[50] Druger, S. D., Knox, R. S., *J. Chem. Phys.*, **50**, 3143 (1969).

[51] Emin, D., *Adv. Phys.*, **22**, 57(1973).

[52] Kittel, C., "Introduction to Solid State Physics," 2nd ed., chapt. 17, 18, John Wiley & Sons, Inc., N. Y., 1959.

[53] Pople, J. A., Walmsley, J. H., *Mol. Phys.*, **5**, 15(1962).

[54] Rice, M. J., *Phys. Rev.*, **71A**, 152(1979).

[55] Rice, M. J., Mele, E. J., *Solid State Commun.*, **35**, 487 (1980).

[56] Emery, V. J., in Devreese, J. T., Evrard, R. P., Van Doren, V. E., (eds), "Highly Conducting One-Dimensional Solids", pp. 247～303; Plenum Publishing Corp., N. Y., 1979.

[57] Duke, C. B., Paton, A., Salaneck, W. R., *Chem. Phys. Lett.*, **59**, 146(1978).

[58] Cazes, D., Salem, L., Tric, C., *J. Polym. Sci. Part C*, **29**, 109(1970).

[59] Heeger, A. J., in Devreese, J. T., Evard, R. P., Van Doren, V. E., (eds), "Highly Conducting One-Dimensional Solids", pp. 69～145, Plenum Publishing Corp., N. Y., 1979.

[60] Rice, M. J., Bishop, A. R., Krumhansl, J. A., *Phys. Rev. Lett.*, **36**, 432(1976).

[61] Rice, M. J., Mele, E. J., *Chemica Scripta*, 17, 121(1981).

[62] Torrance, J. B., *Ann N. Y. Acad. Sci.*, **313**, 210(1978).

[63] Peo, M., Roth, S., Dransfeild, K., *Solid State Commun.*, **35**, 119(1980).

[64] Scott, J. C., Pfluger, P., Krounbi, M. T., *Phys. Rev. B*, **28**, 2140(1983).

[65] Whangbo, M. H., Hoffmann, R., Woodward, R. B., *Proc. R. Soc., London Ser. A*, **366**, 23(1979).

[66] Grecelius, G., Stamm, M., Fink, J., *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 1498(1983).

[67] Chung, T. C., Kanfman, T. H., Heeger, A. J., *Phys. Rev. B*, **30**, 702(1984).

[68] Friend, R. H., Giles, J. M., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1101(1984).

[69] Chance, R. R., Brédas, J. L., Silbey, R., *Phys. Rev. B*, **29**, 4491(1984).

[70] Salem, L., "The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems", The Benjamin Cummings Publishing Co., N. Y., 1966.

[71] Brédas, J. L., Themans, B., Fripiat, J. G., *Phys. Rev. B*, **29**. 6761(1984).

[72] Boudreaux, D. S., Chance, R. R., Brédas, J. L., *Phys. Rev. B*, **28**, 6927(1983).

[73] Ball, R., Su, W. P., Schrieffer, J. R., *J. Phys.*, **44**, 429 (1983).

[74] Kuzmany, H., Imhoff, E., Fitchen, D., *Mol. Cryst. Liq. Crist.*, **77**, 197(1981).

[75] Kittel, C., "Introduction to Solid State Physics", 5th ed., p. 230, 231, John Wiley & Sons, N. Y., 1976.

[76] Mulazzi, E., Brivio, G. B., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **105**, 233(1984).

[77] Fincher, C. R., Ozaki, M., Tanaka, M., *Phys. Rev. B*, **20**, 1589(1979).

[78] Roess, W., Philipp, A., Seeger, K., *J. Phys.*, **44**, 127 (1983).

[79] Brédas, J. L., Chance, R. R., Baughman, R. H., *J. Chem. Phys.*, **76**, 3673(1982).

[80] Ito, T., Shirakawa, H., Ikeda, S., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **12**, 11(1974).

[81] Park, Y. W., Heeger, A. J., Druy, M. A., *J. Chem. Phys.*, **73**, 946(1980).

[82] MacDiarmid, A. G., Heeger, A. J., *Synth. Met.*, **1**, 101 (1980).

[83] Rembaum, A., in Bikales, N. M., (ed.), "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol. 11, pp. 318～337. Interscience Publishing, N. Y., 1969.

[84] Manassen, J., Wallach, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2671 (1965).

[85] Gallard, J., Leaderich, T., Salle, R., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2204(1963).

[86] Grassie, N., McNeill, J. C., *J. Polym. Sci.*, **27**, 707 (1958).

[87] Vohler, O., Reiser, P. L., Martina, R., *Angew. Chem.*, **82**, 401(1970).

[88] Van Beek, L. K. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 553(1965).

[89] Goodhew, P. J., Clarke, A. J., Bailey, J. E., *Mat. Sci. Eng.*, **17**, 3(1975).

[90] Topchiev, A. V., Geiderich, M. A., Kargin, V. A., *Dokl. Acad. Nauk. SSSR*, **128**, 312(1959).

[91] Berlin, A. A., Dubinskaya, A. M., Moshkovskii, U. S.,

Vysokomol. Soedin., **6**, 1938(1964).

[92] Vlasov, A. V., Glazunov, P. Y., Morozov, V. L., *Dokl. Acad. Nauk. SSSR*, **158**, 141(1964).

[93] Pohl, H., in Mackenzie, J. D. (ed.), "Modern Aspects of the Vitreous State", vol. 2, p. 95, Butterworths, London, 1962.

[94] Rembaum, A., *J. Polym. Sci. Part C*, **29**, 157(1970).

[95] Bruck, S. D., *Polymer*, **6**, 319(1965).

[96] Bruck, S. D., *Chem. Eng. News*, **43**, 37(1965).

[97] Gachovoskii, V. F., Kisilitsa, P. P., Cherkashin, M. I., *Polym. Sci. USSR*, **10**, 614(1968).

[98] Brom, H. B., Tomkiewicz, Y., Aviram, A., *Solid State Commun.*, **28**, 135(1950).

[99] Kotlyarevskii, L. I., Fisher, L. B., Dulov, A. A., *High Mol. Comp. USSR*, **4**, 174(1962).

[100] Hatano, M., Kambara, S., Okamoto, S., *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **65**, 716(1962).

[101] Topchiev, A. V., *J. Polym. Sci. Part A*-1, 591(1963).

[102] Korshak, V. V., Kasatochkin, V. I., Sladkov, A. M., *Dokl. Acad. Nauk. SSSR*, **136**, 1342(1961).

[103] Korshak, V. V., Sosin, S. L., Sladkov, A. M., *J. Polym. Sci. Part C*, **4**, 1315(1963).

[104] Nesmayanov, G. N., Rybinskaya, M. I., Slominski, G. L., *Vysokomol. Soedin.*, **2**, 526(1960).

[105] Nesmeyanov, A. N., Rubiustein, A. M., Slinkin, A. A., *Dokl. Acad. Nauk. SSSR*, **135**, 609(1960).

[106] Rembaum, A., Ellis, F. R., Morrow, R. C., *J. Polym. Sci.*, **61**, 155(1962).

[107] Pohl, H., in "Proceedings of the 4th Carbon Conference," p. 259, Pergamon Press, Inc., N. Y., 1960.

[108] Popov, J. A., Davydov, B. E., Shishkina, M. V., *Izv. Acad. Nauk. SSSR Ser. Khim*, **11**, 2014(1963).

[109] Popov, J. A., Davydov, B. E., Kubasova, N. A., *Vysokomol. Soedin.*, **7**, 855(1965).

[110] Bolto, B. A., Weiss, D. E., *Aust. J. Chem.*, **15**, 653(1962).

[111] Pshenitsyna, G. M., Shantarovich, P. S., *Vysokomol. Soedin.*, **5**, 1778(1963).

[112] Pope, M. I., in "Papers of the Conference on Industial Carbon and Graphite", p. 474, London, 1966.

[113] Diamond, R., Hirsch, P. B., "Industrial Carbon and Graphite", p. 197, Society of Chemical Industy, London, 1957.

[114] Durie, R. A., Szewczyk, J., in "Proc. of 3rd International Conference on Coal Science", Vaikenburg. The Netherlands, 1959.

[115] Becher, M., Mark, H. F., *Angew. Chem.*, **73**, 637(1961).

[116] Holden, H. W., Robb, J. C., *Fuel*, **39**, 485(1960).

[117] 公開特許公報 昭 37-4405(1972).

[118] Seymour, R. B., "Additives for Plastics", vol. 2, p. 1, Academic Press, Inc., N. Y., 1978.

[119] Titow, W. V., Lanham, B. J., "Reinforced Plastics", p. 108, John Wiley & Sons, Inc., N. Y., 1975.

[120] Chance, R., Boudreaux, D., Eckhardt, H., in Ladik, J., Andre, J. (eds), "Quantum Chemistry of Polymers Solid State Aspects", p. 221, D. Reidel Publishing Co., 1984.

[121] Matsuda, H., Nakanishi, H., Kato, M., *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **22**, 107(1984).

[122] Wnek, G. E., Chien, J. C. W., Karasz, F. E., *Org. Coat. Plast. Chem.*, **43**, 882(1980).

[123] Deits, W., Cukor, P., Rubner, M., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **20**, 696(1981).

[124] Mainthia, S. B., Kronick, P. L., Labes, M. M., *J. Chem. Phys.*, **37**, 2509(1962).

[125] Mainthia, S. B., et al., *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, **4**(1), 208(1963).

[126] Labes, M. M., *Pure Appl. Chem.*, **12**, 275(1966).

[127] Szymanski, A., *Acta Phys. Pol.*, **34**, 701(1968).

[128] Shvartsberg, M. S., Kotlyorevskii, I. L., *Russ. Chem. Rev.* **19**, 662(1960).

[129] Gibson, H. W., Bailey, F. C., Epstein, A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4417(1983).

[130] Wnek, G. E., Chien, J. C. W., Karasz, F. E., *Polymer*, **20**, 1441(1979).

[131] Kosmehl, G., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **83**, 417(1979).

[132] Chien, J. C. W., Gooding, R. D., Karasz, F. E., *Org. Coat. Plast. Chem.*, **43**, 886(1980).

[133] Hankin, A. G., North, A. M., *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 1525(1967).

[134] Gibson, H. W., Epstein, A. J., Rommelmann, H., *J. Phys. Paris Part C*-3, **44**, 651(1983).

[135] Gooding, R., Lillya, C. P., Chien, J. C. W., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **151**(1983).

[136] West, R., David, L. D., Djurovich, P. I., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7352(1981).

[137] Ikeda, Y., Ozaki, M., Arabawa, T., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1518(1983).

[138] Ikeda, Y., Ozaki, M., Arakawa, T., *Polym. Commun.*, **25**, 79(1984).

[139] Yamamoto, T., Sanechika, K., Yamamoto, K., *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **18**, 9(1980).

[140] Kanazawa, K. K., Diaz, A. F., Gill, W. D., *Synth. Met.*, **1**, 329(1980).

[141] Diaz, A., Kanazawa, K. K., Castillo, J. I., *Org. Coat. Plast. Chem.*, **43**, 774(1980).

[142] Hadek, V., *J. Chem. Phys.*, **49**, 5202(1968).

[143] Honzl, J., Ulbert, K., Hadek, V., *J. Polym. Sci. Part C*, **16**, 4465(1969).

[144] Ulbert, K., *J. Polym. Sci. Part C*, **22**, 881(1969).

[145] Barbarin, F., Berthet, G., Blanc, J. P., *J. Phys. Paris Part*

C-3,**44**,749(1983).

[146] Brokman,A. ,Weger,M. ,Marom,G. ,*Polymer*,**21**,1114(1980).

[147] Tunney,S. E. ,Suenaga,S. ,Stille,J. K. ,*Macromolecules*,**16**,1398(1983).

[148] Jen,K. Y. ,Cava,M. P. ,Huang,W. S. ,*J. Chem. Soc. Chem. Commun.* ,1502(1983).

[149] Chiang,C. K. ,Heeger,A. J. ,MacDiarmid,A. G. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* ,**83**,407(1979).

[150] Kleit,F. D. ,Byrd,N. R. ,*J. Polym. Sci. Part A-1*,**7**,3419(1969).

[151] Hay,A. S. ,*Adv. Polym. Sci.* ,**4**,496(1967).

[152] DE-OS 2012443(1971),Pravednikov,A. N. ,Kopy, V. V. ,Cherednichenko,V. M. .

[153] *Macromol. Syn. Coll.* ,**1**,345(1978).

[154] Haddad,I. ,Hurley,S. ,Marval,C. S. ,*J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* ,**11**,2793(1973).

[155] US Appl. 541489(1975),Haddad,I. .

[156] Shacklette,L. W. ,Elsenbaumer,R. L. ,Chance,R. R. , *J. Chem. Phys.* ,**75**,1919(1981).

[157] Godler,F. ,Perscheid,B. ,Kaindl,G. ,*J. Phys. Part C3*, **44**,233(1983).

[158] Kulszewicz,I. ,Billaud,D. ,Pron,A. ,*Mol. Cryst. Liq. Cryst.* ,**83**,1191(1982).

[159] Ahlgren,G. ,Kirsche,B. ,*J. Chem. Soc. Chem. Commun.* , 703(1984).

[160] Sakai,H. ,Maeda,Y. ,Kobayashi,T. ,*Bull. Chem. Soc. Japan*,**56**,1616(1983).

[161] Pron,A. ,Zagorska,M. ,Kucharski,Z. ,*Mater. Res. Bull.* , **17**,1505(1982).

[162] Ikemoto,I. ,Cao,Y. ,Yamada,M. ,*Bull. Chem. Soc. Japan*, **55**,721(1982).

[163] Selig,H. ,Pron,A. ,Druy,M. ,*J. Chem. Soc. Chem. Commun.* ,1288(1981).

[164] Haleem,M. ,Billaud,D. ,Pron,A. ,*Polym. Commun.* ,**23**, 1409(1982).

[165] Pron,A. ,MacDiarmid,A. ,Heeger,A. ,*Mater. Sci.* ,**7**, 313(1981).

[166] Anderson,L. ,Pez,G. ,Hsu,S. ,*J. Chem. Soc. Chem. Commun.* ,1066(1978).

[167] Rolland,M. ,Aldissi,M. ,Schue,P. ,*Polymer*,**23**,834 (1982).

[168] Bacon,J. ,Dean,P. ,Gillespie,R. ,*Can. J. Chem.* ,**48**, 3413(1970).

[169] Matsuyama,T. ,Sakai,H. ,Yamaoka,H. ,*J. Phys. Soc. Japan*,**52**,2238(1983).

[170] Russo,P. ,Labes,M. ,Kemmerer,G. ,*J. Chem. Soc. Chem. Commun.* ,701(1981).

[171] Gau,S. C. ,Milliken,J. ,Pron,A. ,*J. Chem. Soc. Chem. Commun.* ,662(1979).

[172] Rubner,M. F. ,Cukor,P. ,Jopson,H. ,*J. Electron. Mater.* , **11**(2),(1982).

[173] Wieder,H. H. ,"Laboratory Notes on Electrical and Galvanomagnetic Measurements,Materials Science Monographs",vol. 2,Elsevier,Amsterdam,1979.

[174] Moses,D. ,Denenstein,A. ,*J. Chem. Phys. Rev. B*,**25**, 7652(1982).

[175] Kanfman,J. ,Kanazawa,K. ,Street,G. ,*Phys. Rev. Lett.* , **53**,2461(1984).

[176] Eckhardt,H. ,Delannoy,P. ,Miller,G. ,in Buck,J. C. , (ed.),"Proceedings of the 12th North American Thermal Analysis Society Conference",p. 577,1983.

[177] Street,G. ,Clarke,T. ,Kroumbi,M. ,*Mol. Cryst. Liq. Cryst.* ,**83**,253(1982).

[178] Kobayashi,M. ,Chen,J. ,Chung,T. C. ,*Synth. Met.* ,**9**, 77(1984).

[179] Kohno,Y. ,Shogo,U. ,Kaneto,K. ,*Technol. Rep. Osaka Univ.* **34**,47(1984).

[180] Druy,M. A. ,Rubner,M. F. ,Walsh,S. P. ,*J. Electrochem. Soc. Ext. Abs.* ,**84**,617(1984).

[181] Brédas,J. L. ,Silbey,R. ,Boudreaux,D. S. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**105**,6555(1983).

[182] Brédas,J. L. ,Chance,R. R. ,Baughman,R. H. ,*J. Chem. Phys.* ,**76**,3673(1982).

[183] Schacklette,L. W. ,Eckhardt,H. ,Chance,R. R. ,*J. Chem. Phys.* ,**73**,4098(1980).

[184] Nigrey,P. J. ,MacDiarmid,A. G. ,Heeger,A. J. ,*J. Chem. Soc. Chem. Commun.* ,594(1979).

[185] Fouletier,M. ,Degott,P. ,Armand,M. ,*Solid State Ionics*, **8**,165(1983).

[186] Shacklette,L. W. ,Chance,R. R. ,Elsenbaumer,R. L. ,in "Proc,of 30th Power Sources Conferance",p. 66,The Electrochemical Society,1982.

[187] Shacklette,L. ,Elsenbaumer,R. ,Banghman,R. ,*J. Phys. C3*,**44**,559(1983).

[188] Farrington,G. C. ,Scrosati,B. ,Frydrych,D. ,*J. Electrochem. Soc.* ,**131**,7(1984).

[189] Edwards,J. H. ,Feast,W. J. ,*Polymer*,**21**,595(1980).

[190] Edwards,J. H. ,Feast,W. J. ,Bott,D. C. ,*Polymer*,**25**, 395(1984).

[191] Ballard,D. G. ,Couris,A. ,Shirley,I. M. ,*J. Chem. Soc. Chem. Commun.* ,954(1983).

[192] Kim,O. ,*J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* ,**20**,663(1982).

[193] Diel,B. W. ,Inabe,T. ,Lyding,J. W. ,*J. Am. Chem. Soc.* , **105**,1551(1983).

[194] Inabe,T. ,Lomac,J. ,Lyding,J. ,*Macromolecules*,**17**,260 (1984).

[195] Jenekhe,S. ,Wellinghoff,S. ,Reed,J. ,*Mol. Cryst. Liq. Cryst.* ,**105**,175(1984).

[196] Frommer,J. ,*Chem. Eng. News*,**23**,(April 4,1983).

[197] Kispert, L. , Files, L. , Frommer, J. , *J. Chem. Phys.* , **78**, 4858(1983).

[198] Kolditz, L. , in Emeleus, H. , Sharpe, A. (eds), "Adv. in Inorg. Chem. Radiochem. ", vol. 7, p. 15, Academic Press, N. Y. , 1965.

[199] Eley, D. D. , Isack, F. L. , Rochester, C. H. , *J. Chem. Soc. A*, 827(1968).

[200] Ellinger, L. P. , *Adv. Macromol. Chem.* , **1**, 169(1968).

[201] Rubner, M. , Tripathy, S. , Lee, K. , *Prepr. Pap. Div. Org. Coat. Appl. Polym. Sci.* , **48**, 544(1983).

[202] Galvin, M. E. , Wuek, G. E. , *Polymer Commun.* , **23**, 795 (1982).

[203] Dandreaux, G. , Galvin, M. , Wauk, G. , *Prepr. Pap. Div. Org. Coat. Appl. Polym. Sci.* , **48**, 541(1983).

[204] Noufi, R. , Tench, D. , Warren, L. , *J. Electrochem. Soc.* , **128**, 2596(1981).

[205] Ahlgran, G. , Krische, B. , *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* , 946(1984).

[206] Lindsey, S. E. , Street, G. B. , *Synth. Met.* , **10**, 67(1984).

[207] Niwa, O. , Tamamura, T. , *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* , 817(1984).

[208] 干超英、陈竹生，物理学报，**33**(6)，854(1984)。

[209] 陈竹生、毛晓光，高等学校化学学报，**6**(5)，467(1985)。

[210] 陈立泉、柳俊，物理学报，**36**，60(1987)。

[211] 孙放、封麟光，应用化学，**4**(4)，40(1987)。

[212] 杨蕾玲、刘庆国，石油化工，**12**，783(1987)。

[213] 彭新生、陈东霖，应用化学，**6**(1)，1(1989)。

[214] 陈玉祥、吴维勤，化学通报，(10)，37(1989)。

[215] Blythe, A. R. , "Electrical Properties of Polymers", chapt. 2, Cambridge Univ. Pr. , London, 1979.

[216] Vogel, H. , *Phys. Z.* , **22**, 645(1921).

[217] Tamman, V. G. , Hess, W. , *Z. Allg. Chem.* , **156**, 245 (1926).

[218] Fulcher, G. C. , *J. Am. Chem. Soc.* , 339(1925).

[219] Tanzella, F. L. , *Solid State Ionics*, **5**, 681(1981).

[220] Dupon, R. , *J. Electrochem. Soc.* , **128**, 715(1981).

[221] Cameron, G. G. , *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **83**, (11), 3345(1987).

[222] Armand, M. B. , "Fast Ion Transport in Solid", North-Holland, N. Y. , 1979.

[223] Chatani, Y. , Okamura, S. , *Polymer*, **28**(11), 1815(1987).

[224] Druger, S. D. , *Solid State Ionics*, **9-10**, 1115(1983).

[225] Watanabe, M. , Togo, M. , Sanui, K. , *Macromolecules*, **17**, 2908(1984).

[226] Watanabe, M. , Rikukawa, M. , Sanui, K. , *Macromolecules*, **17**, 2902(1984).

[227] Shriver, D. F. , "Electrochem. Soc. Ext. Abs. No. 490", San Francisco, 1983.

[228] Armstrong, R. D. , Clark, M. D. , *Electrochimica Acta*, **29**, 443(1984).

[229] Lancy, S. , Shriver, D. F. , Ochrymoycz, L. A. , *Macromolecules*, **19**, 606(1986).

[230] Nagaoka, K. , Naruse, N. , Shinohara, I. , *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* , **22**, 659(1984).

[231] Berthier, C. , *Solid State Ionics*, **11**, 9(1983).

[232] Lee, C. C. , Wright, P. V. , *Polymer*, **23**, 681(1982).

[233] US 4578326, Armand, M. B. , Muller, D. .

[234] Watanabe, M. , Oohasi, S. , *Macromolecules*, **18**, 1945 (1985).

[235] Baunister, D. J. , Davis, G. R. , *Polymer*, **25**, 1291(1984).

[236] Baunister, D. J. , Doyle, M. , Mcfarlane, D. R. , *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* , **23**, 465(1984).

[237] Fish, D. , Khan, I. , Smid, J. , *Polym. Prepr.* , **27**, 325 (1986).

[238] Bell, S. E. , Bannister, D. J. , *J. Polym. Sci. , Part C; Polym. Lett.* , **24**, 165(1987).

[239] Tonge, J. S. , Shriver, D. F. , *J. Electrochem. Soc.* , **134**, 270(1987).

[240] Watanabe, M. , Nagano, S. , Sanui, K. , *Polym. J.* , **18**, 809(1986).

[241] MacCallum, J. R. , Smith, M. J. , Vincent, C. A. , *Solid State Ionics*, **11**, 307(1984).

[242] Ching, C. K. , Bauer, B. J. , Briker, R. M. , *Polym. Commun.* , **28**, 34(1987).

[243] Tsuchida, E. , *Solid. State Ionics*, **11**, 227(1983).

[244] Killis, A. , *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* , **19**, 1073(1981).

[245] Killis, A. , *Macromol. Chem.* , **183**, 2835(1982).

[246] Cheradame, H. , *Mat. Res. Bull.* , **15**, 1173(1980).

[247] Andro, D. , *Eur. Polymer J.* , **17**, 57(1981).

[248] Kelly, I. , Owen, J. R. , Steele, B. C. H. , *J. Electrochem.* , **188**, 467(1984).

[249] Spindle, R. , Shriver, D. F. , *Macromolecules*, **19**, 347 (1986).

[250] Tsunemei, K. , Ohno, H. , Tsuchida, E. , *Electrochimica Acta*, **28**, 833(1987).

[251] Abraham, K. M. , Alamgir, M. , Perrotti, S. T. , *J. Electrochem. Soc. Accelerated Brief Commun.* , 535(Feb. , 1986).

[252] Armand, M. B. , *Solid State Ionics*, **9-10**, 745(1983).

[253] Weston, J. E. , Steele, B. C. , *Solid State Ionics*, **7**, 81 (1982).

[254] Payne, D. R. , Wright, P. V. , *Polymer*, **23**, 690(1982).

[255] Minier, M. , *Solid State Ionics* , **9-10**, 1125(1983).

[256] Yang, L. L. , *J. Electrochem, . Soc.* , **133**, 1380(1986).

[257] Yang, L. L. , *Solid State Ionics*, **18-19**, 1063(1986).

[258] Abrantes, T. M. , *Solid State Ionics*, **18-19**, 315(1986).

[259] 岩村不二男，工業材料，**26**(8)，52，53(1978).

[260] 山田久志等，プラスチックス　エージ，**34**(4)，164～166(1988).

[261] 堀江真司等，プラスチックス　エージ，**35**(10)，201，

202(1989).
[262] Fabish, T. J., *Crit. Rev. State Mater. Sci.*, **8**, 383(1979).
[263] 伊藤公正, プラスチックス, **38**(3), 23(1987).
[264] Bellamy, A., Robin, P., Micheron, F., "Conf. Int. Caouch., Paper Ⅱ-3", Paris, 1982.
[265] 富所進, 梅原謙三, プラスチックス, **31**(8), 95(1980).
[266] 山田久志, プラスチックス エージ, **34**(4), 168(1988).
[267] 奥田昌宏等, "新導電性樹脂 の実際技術", p. 68, 69, シーエムシー, 東京, 1988.
[268] 同[267], p. 93.
[269] 同[267], p. 114.
[270] 公開特許公報 昭 56-89447(1981), 中川雄威(新技術開発事業団).
[271] 林寿雄, プラスチックス, **35**(7), 55, 56(1984).
[272] 斎藤信夫, 工業材料, **32**(2), 47(1984).
[273] 公開特許公報 昭 60-53546(1985), 中川孝夫(住友ベークライト株式会社).
[274] 公開特許公報 昭 61-53348(1986), 北村肇(信越化学工業株式会社).
[275] 公開特許公報 昭 59-93888(1984), 緒方俊(日本鉱業株式会社).
[276] 公開特許公報 昭 60-44529(1985), 藤井保明(神戸鋳鉄所株式会社).
[277] 公開特許公報 昭 61-60760(1986), 高橋仁(藤倉ゴム工業株式会社).
[278] 小山浩幸, 合成樹脂, **29**(9), 18(1983).
[279] Curry, J., Farrell, J., *SPEANTEC' 85*, 522(1985).
[280] Acquarulo, A. Jr., Luxon, B. A., Valsamist, N., Donolan, G. S., *SPEANTEC' 85*, 1152(1985).
[281] 吉村進, "導電性ポリマー", p. 74, 共立出版株式会社, 東京, 1987.
[282] 孙酣经, 《功能高分子材料及应用》, 58 页, 化学工业出版社, 北京, 1990 年。
[283] MacDiarmid, A. G., et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **121**, 187(1985).
[284] 小川雅男, 日経エレクトロニクル, **12/14**, 193(1987).
[285] 小林征男, 高分子, **37**(7), 535(1988).
[286] 松永孜, 日本ゴム協会誌, **61**(9), 627(1988).
[287] Münstedt, H., et al., *Synthetic Metals*, **18**, 259(1987).
[288] Yata, S. et al., *Synthetic Metals*, **18**, 645(1987).
[289] 刘敬智, "高技术领域的一项重大成果", 光明日报, 1, (北京)(1990, 8, 22)。
[290] 金藤敬一, 高分子, **31**(8), 773(1982).
[291] Maxfield, M., "Symposium of AES Fall Meeting", San Diego, Oct. 1986.
[292] Shirakawa, H. et al., *Polymer Preprints, Japan*, **28**, 467 (1979).
[293] 日経産業新聞, 1/22, 昭 63.
[294] Tsumura, A. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 120(1986).
[295] Kobel, W., *Synthetic Metals*, **22**, 265(1988).
[296] Tomozawa, H. et al., *Synthetic Metals*, **22**, 63(1988).
[297] 吉野勝美, 金藤敬一, 工業材料, **36**(10), 69(1988).
[298] 阿部勝司, 信学技報, **87**(340), 33(1988).
[299] 同[267], p. 106.
[300] 由井浩, プラスチックス エージ, **36**(5), 147(1990).
[301] 同[267], p. 192, 204, 205.

de

锝 Technotium

见放射性药物;超导材料。

deyin

德银 German Silver

见铜合金。

dengliziti jishu

等离子体技术　Plasma Technology

吴承康　中国科学院力学研究所

1. **概述** …… 71
2. **等离子体的类型** …… 72
3. **等离子体的组成和性质** …… 72
4. **人工产生等离子体的方法** …… 74
5. **等离子体的发生装置** …… 75
6. **等离子体的诊断技术** …… 76
7. **应用** …… 77
7.1. 热等离子体的应用 …… 77
7.1.1. 合成与热裂解 …… 77
7.1.2. 熔融、蒸发、提取冶金 …… 78
7.1.3. 喷涂、焊接、切割 …… 79
7.1.4. 感应耦合等离子体用于化学分析 …… 79
7.1.5. 磁流体发电 …… 79
7.1.6. 气动加热模拟试验 …… 80
7.1.7. 等离子体空间推进 …… 80
7.2. 非平衡等离子体的应用 …… 80
7.2.1. 沉积、镀膜、聚合 …… 80
7.2.2. 刻蚀 …… 81
7.2.3. 表面处理 …… 81
7.2.4. 臭氧合成 …… 81
参考文献 …… 82

1. 概　述

“等离子体”是指含有足够数量的自由带电粒子，以致其行为明显地受到电磁力影响的物质。从广义上说，金属、半导体、电解质溶液等物质都可以属于这一范畴。但在应用技术领域内，“等离子体”却通常是指呈电中性状态的电离气体，其中电子与正离子数目大致相等。当带电粒子密度较高，并离开电极表面较远时，如果正负粒子数不平衡，则粒子间的库仑引力将产生强大的电场力，使正负粒子互相接近，最终达到在总体上正负粒子数大体相等的状态。这就是“等离子”这一词的含义和取这一名词的理由。

当气体放电时，电极附近的强电场区域称为“鞘层”，外面是一个电场相对微弱、正负粒子数目大致相等、整个气体呈电中性的区域。因此，早期称之为“等离子区”。以后，更多地使用“等离子体”来指符合上述特点的物质，目前人们已习惯使用这一名词。

“等离子体”的英文名是 Plasma。这是美国朗缪尔(Langmuir) 于 1927 年在研究低气压下汞蒸气中放电现象时，给这样一种导电气体命名的[1]，并于 1928 年正式提出。Plasma 一词来源于希腊文 *Plasso*（意思是“形成”），朗缪尔认为，可以用这一名词来表示这种由电子、离子和中性粒子共同形成的物质。由于 Plasma 一词早已在医学界命名为“血浆”，中国台湾省的科学家们把现在我们讨论的 Plasma 译为“电浆”。

等离子体具有导电和受电磁影响的性质，它的行为在很多方面不同于一般常见的固体、液体和气体，因而也往往被称为“物质的第四态”。

自然界存在着大量的等离子体，恒星和星际空间的物质，绝大部分呈等离子体状态。很多天体物理和空间物理问题如星系结构、恒星表面现象、太阳风等，都是等离子体学科的内容（见空间化学）。地球上的一些自然现象，如电离层、极光、闪电，也都是等离子体现象。但是与工业生产更有密切关系的是各种人工产生的等离子体。如直流和交流电弧及其产生的高温气体；高频感应和微波加热的气体；用燃烧方法产生的导电气体；以及在受控热核反应试验装置中使用各种方法产生的高温电离气体。经过多年的研究和发展，这些人工产生的等离子体的工艺过程已在生产中起了重要作用。

等离子体技术就是将各种人工产生的等离子体应用于加工、材料制备、科学试验等方面的技术。当前等离子体技术已进入一个全面发展和逐渐成熟的时期，有些已经进入大规模生产，取得了重大的经济效益。

目前总的趋势是利用各种等离子体促进化学反应，

生产或处理各种材料，使之具有特殊的性质，这是一个发展迅速、有广阔前景的领域。80年代在热等离子体的工业化应用和非平衡等离子体的开发研究方面取得了很大进展。可以预料，在90年代以至21世纪初，大量的等离子体化学与技术研究项目将进入实用阶段。

2. 等离子体的类型

等离子体一般可按照其温度与密度的范围划分为几大类。

由分子物理和统计物理可知，在一个不处于热力学平衡的等离子体系统中，对“温度”的概念必须加以详细说明。例如，等离子体中电子和重粒子的“温度”可以有很大差别，分子的平动、转动、振动和电子激发状态也都有各自的“温度”。用以划分等离子体类别的温度，一般是指其中重粒子的动力学温度。在接近热力学平衡的等离子体中，它大体上也代表着不同粒子的各种温度水平。温度的单位是K，但在某些物理学领域内，也习惯用eV表示温度，1eV=11600K。这是根据公式 $E=kT$ 定义的，其中 k 是玻耳兹曼常数，即当 kT 值等于1eV能量时，温度称为1eV。能量单位 $1eV=1.602\times10^{-19}J$，$k=1.381\times10^{-23}J/K$。因此，当 $T=11600K$ 时，kT 值等于 $1.381\times10^{-23}\times11600=1.602\times10^{-19}J=1eV$。

以温度来划分，等离子体大致可以分为几大类（见表1），但区分的界限并不是很严格的。

表1 等离子体的大致分类

	温度范围	典型例子
高温等离子体	$10^6\sim10^8K$	核聚变等离子体
低温等离子体	室温$\sim3\times10^4K$	
(a) 热等离子体	$2\times10^3\sim3\times10^4K$ 接近热力学平衡	常压电弧
(b) 冷等离子体（非平衡等离子体）	$(3\sim4)\times10^3K$（重粒子温度），非平衡	辉光放电

高温等离子体在工业中的应用，主要是在受控热核反应研究方面。人们希望在21世纪中能通过这个途径取得大量的清洁能源。而低温等离子体则与现代工业生产的关系更为密切。它的产生、研究和应用在近二三十年内得到了很大发展。所谓等离子体技术，很大程度上是指低温等离子体的应用。

等离子体密度，一般以每立方厘米粒子数表示(cm^{-3})。自然界和人工产生的各种等离子体各自覆盖了极大的密度范围，因而也表现出了很大的性能差异。密度对于等离子体性能的影响，主要是在于粒子间的碰撞是否起主导作用，如高密度等离子体中电子与其它粒子碰撞频繁，能量易于通过碰撞进行交换，而低密度等离子体则不是这样，因为碰撞不起主要作用。对于等离子体的一些电磁特性来说，自由电子密度更能代表等离子体的性质，因而也是表征等离子体的基本参数之一。

图1表示各种等离子体的温度-密度范围[2]。图中的温度是自由电子温度，密度是自由电子密度。由这两个参数确定了德拜(Debye)长度 λ_D 与等离子体频率 $\omega_p/2\pi$。这是表征等离子体性质的两个重要参数。

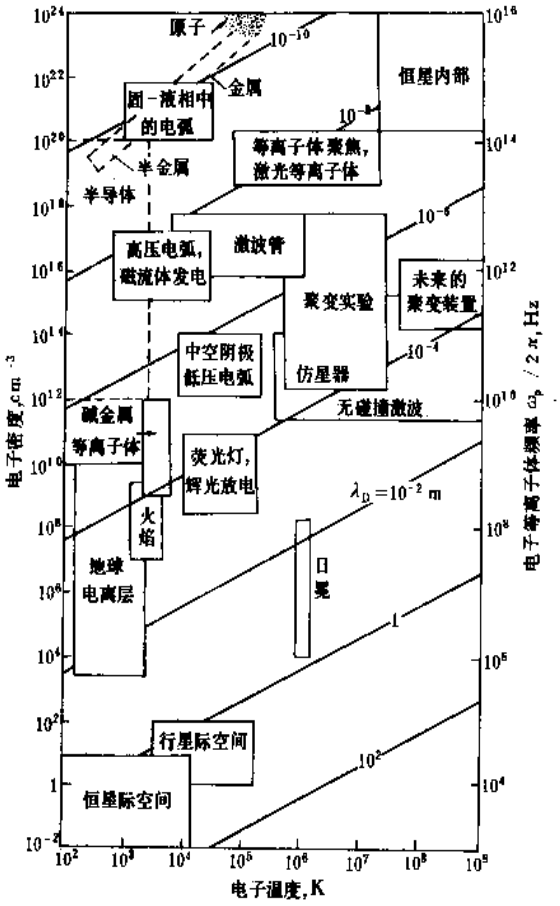


图1 各种等离子体的电子温度-电子密度范围

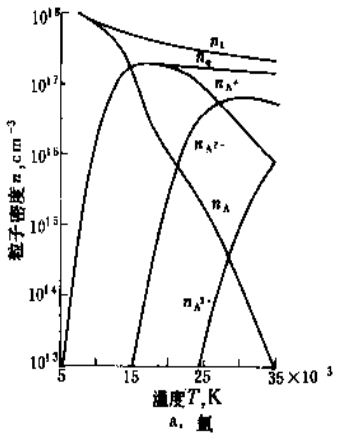
3. 等离子体的组成和性质

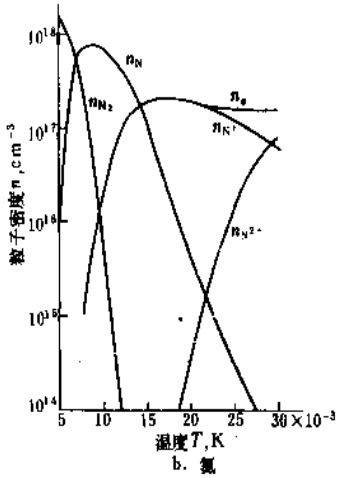
等离子体中的带电粒子是电子（带负电）和正离子。有时也有负离子存在，这是由于中性粒子吸附电子而形成的。其它的粒子为电中性，可以是原子、分子或自由基。电子和离子是由原子或分子的电离而产生的。在高温气体中，原子或分子的热运动具有足够的能量，在碰撞中产生电离反应，不断产生出电子和离子，即所谓“热电离”。一般气体的电离度达到百分之几时即有显著的导电性能，可称之为等离子体。但电子和离子经过碰撞也会复合。当粒子密度很高，碰撞频繁，通过碰撞交

换能量或发生离解、电离、复合反应的速率都很高时，则离子、电子和中性粒子的密度将达到热力学平衡条件给出的数值。

等离子体的平衡组成是根据各组分间可能发生的反应的平衡常数和质量守恒原理计算出来的。图2是在常压下氩、氮、氧在各种温度下的平衡组成[3]。

真正的热力学平衡对等离子体来说是很难达到的，因为等离子体温度很高，辐射输运很难达到平衡。只有在恒星内部那种幅度很大、密度很高的地方，才能达到辐射平衡。但如粒子间的碰撞足够频繁，以致在一定区域内虽然辐射能量不处于平衡状态，但各种粒子的数量和能量分布仍能按照当地的温度达到热力学平衡所给出的值，则此时等离子体性质的计算和诊断仍可运用热力学平衡的方法。此种条件称为局域热力学平衡，这在等离子体中是一个重要的概念。需要指出，处于局域热力学平衡的等离子体不是一个绝对黑体，所以其辐射不是按照普朗克（Planck）公式计算。





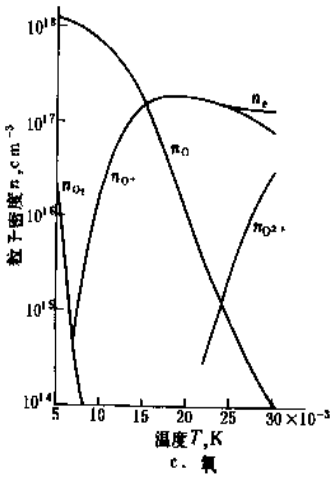


图2　几种气体在常压下的平衡组成

n_t—总粒子密度；

n_e—电子密度

产生电离的原因，不只是热运动，电场中高速电子对中性粒子的轰击，电离辐射对中性粒子的照射，以及化学反应（如火焰反应）过程中一些高能态粒子对其它粒子的碰撞，都能产生电离。在气体放电过程中，电子轰击是重要的电离原因。在气体密度较低时，碰撞频率低，由这些原因产生的电离粒子不会因为碰撞而很快复合，则粒子数及能量的分布是远离平衡状态分布的。这种情况发生在用于化学聚合、镀膜、刻蚀、气体激光等方面的低气压放电等离子体中。普通的荧光灯管中的等离子体，其重粒子温度只是在300～400K范围内，而其电子密度可达到$10^{10}cm^{-3}$量级，其电子温度达到2×10^4K或更高。

对于等离子体，除了一般表征气体特性的参数如温度、密度之外，还有一些微观的参数，如粒子碰撞的平均自由程和碰撞频率以及一些与电磁特性有关的参数也都很重要。与电磁特性有关的参数之一是德拜长度λ_D（或德拜屏蔽长度）

$$\lambda_D=\left(\frac{\varepsilon_0 kT}{n_e e^2}\right)^{1/2}$$

式中　n_e——电子密度；

e——电子电荷量，$1.602\times10^{-19}C$；

$\varepsilon_0=8.85\times10^{-12}\ C^2/(N\cdot m^2)$。

λ_D的物理意义可从几方面来理解，可以认为它是电子围绕离子对其电场起屏蔽作用的距离，即在此距离以外不再感觉到带电粒子不同的电场，而表现为中性气体。也可以认为，λ_D是粒子热运动使正负粒子分开，而库仑引力使粒子接近，两者达到平衡时的距离。在λ_D以内，必须考虑不同带电粒子各自的行为。一些场合下，如用朗

缪尔电探针测量等离子体参数时，λ_D 的量级是重要的。

对于电磁波与等离子体相互作用有关的问题，等离子体频率 ω_p 是一个重要参数。

$$\omega_p=\left(\frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m_e}\right)^{1/2},\ \text{rad/s}$$

式中 m_e——电子质量，9.108×10^{-31}kg

或
$$\omega_p=\left(\frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m_e}\right)^{1/2}\Big/2\pi,\ \text{Hz}$$

它的物理意义是等离子体中离子附近的自由电子在库仑引力作用下来回振荡的自然频率。根据入射电磁波频率与等离子体频率比值的大小，电磁波的透射、反射与衰减显示出不同的行为。

对于电流焦耳热起重要作用和利用等离子体加热的等离子体应用，等离子体的热力学性质与输运性质是重要的。输运性质中，电导率是一项普通气体不考虑的重要参数。图3给出一些等离子体的热力学性质与输运性质随温度的变化[4~6]。

4. 人工产生等离子体的方法

气体放电是最常用的人工产生等离子体的方法。施加于气体上的直流或交流电场首先使自由电子加速，获得能量，通过电子与其它粒子碰撞的过程将能量传递给其它粒子。弹性碰撞使粒子的动能增加，表现为温度升高。非弹性碰撞导致粒子的激发、离解或电离。电子的迁移形成电流。其间离子的运动虽然也构成一定电流，但因离子质量比电子大得多（质子的质量是电子的1836.11倍），其迁移率很低，所以离子电流不是主要的。

气体放电随着气体压力和电流大小而具有不同的形式。图4表示在低气压下，当电流由小变大时，气体放电的不同形式[7]。当电流很小时，必须由外界用各种方法（如紫外线辐射）来提供导电所必须的电离度，这称为非自持放电。当电流大到一定程度时，放电过程自身产生

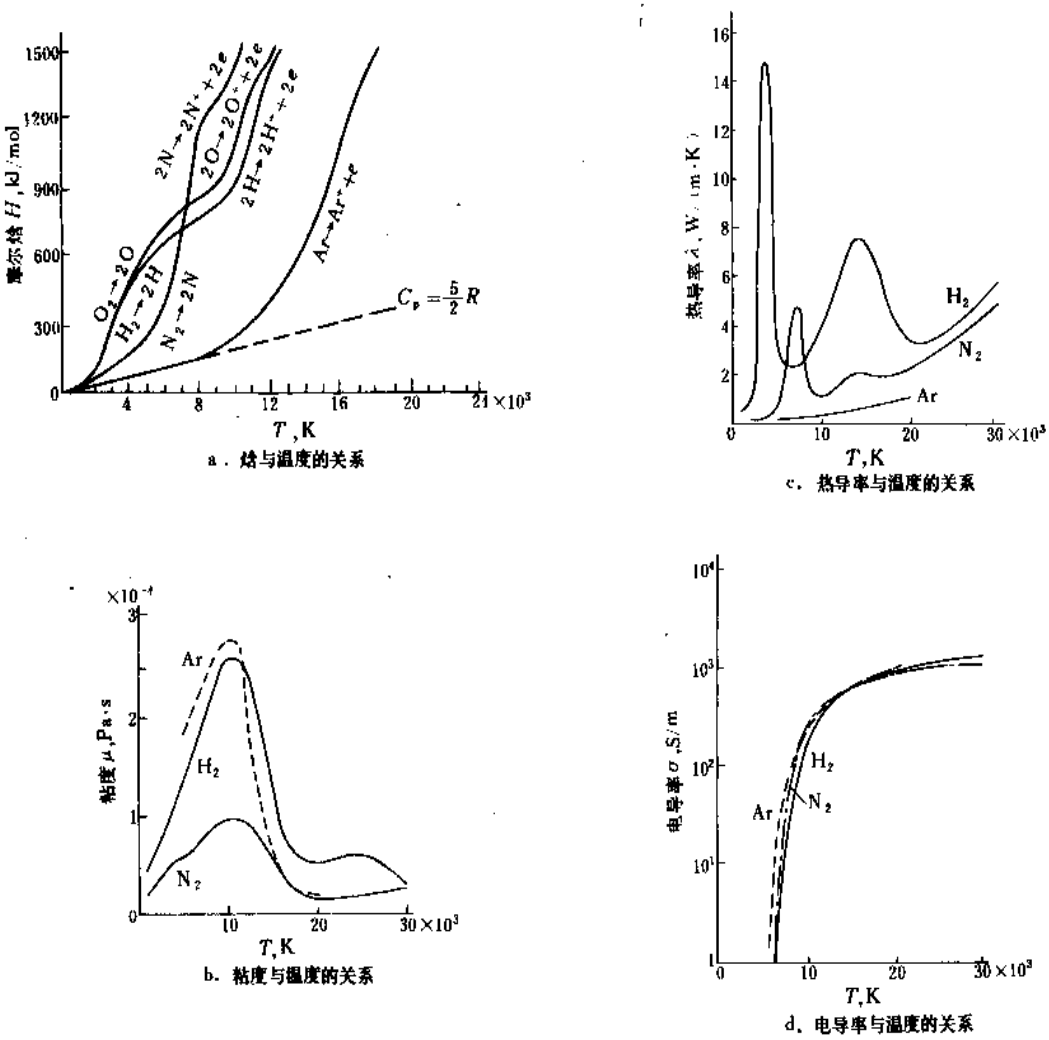


图3 一些等离子体的热力学性质与输运性质随温度的变化

c_p—定压比热容；R—气体常数

的电离度便可以维持导电性，这称为自持放电。在100Pa量级的气压下，mA 量级的电流表现辉光放电的形式，其中电子是在阴极上由于正离子对阴极材料的轰击而发射出来的。电子被电场加速向阳极运动，经过阴极附近的一些暗区和亮区，进入由等离子体组成的正柱区。在此区内发出具有介质气体特征的辉光。由于电流不大，能量输入中性粒子的平均速率不高，并且所产生的热能通过热传导或对流等方式传到壁面，因此气体并不被加热到很高温度，表现为“冷”等离子体。

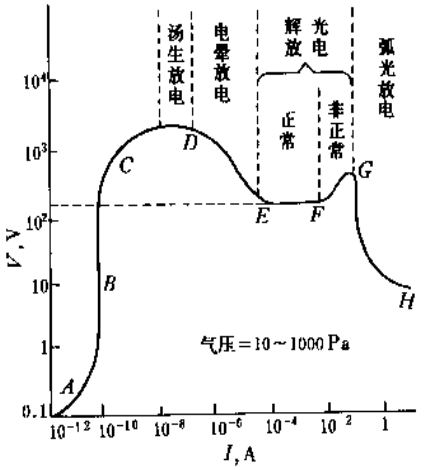


图 4　不同电流范围内气体放电的各种形式与电压-电流关系[7]

如电流再增大到几 A 的量级，放电不能维持在整个截面上，而收缩到一根很细的放电通道，其中电流密度很大，气体被加热到很高温度，成为弧光放电。高温导致电导率升高，使电流集中到中心部分。在大气压及更高的压力下和大电流的放电，经常是以电弧的方式出现的。在工业用的电弧装置中，电流可以高达 10^4A。

在不同的放电形式中，等离子体中各种粒子的温度也可以由接近平衡到远离平衡，如图 5 所示。在这里，碰撞频率起着决定性的作用。在高于大气压的电弧弧柱中，各类粒子大体上达到温度平衡；但在低气压放电中，电子温度总是远远高于重粒子温度，属于非平衡等离子体。

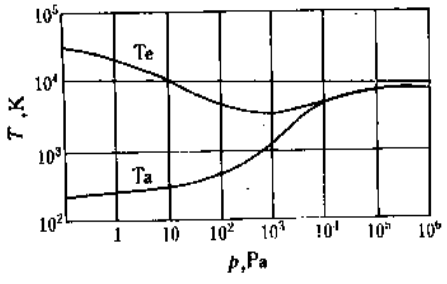


图 5　气压对电弧等离子体中电子与原子温度的影响（汞蒸气，电流恒定）

除了应用电极的放电以外，还有用高频感应或电容耦合的无电极放电，这些方法能产生不受电极材料污染的纯净等离子体。

其它产生等离子体的方法有微波加热、电子回旋共振、激光加热、高能粒子束轰击、化学反应、燃烧加热、强激波加热等。产生等离子体的方法有连续的和脉冲的，形成种类繁多的为各种用途设计的等离子体发生器。

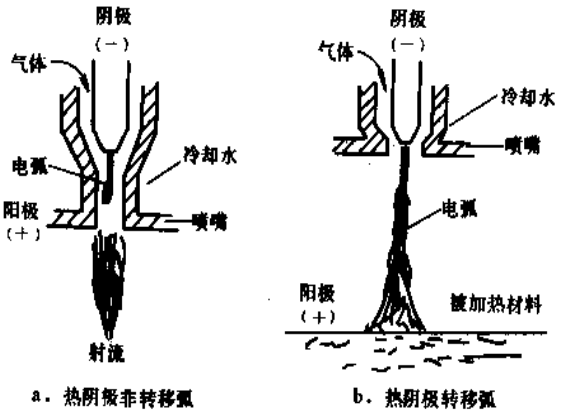
5.　等离子体的发生装置

在受控热核反应试验装置中，要求产生高温、高密度等离子体。高温等离子体的产生，是用强大的脉冲放电，电流通过气体，并用各种磁场或气动方法使等离子体进一步压缩，以达到高温和高密度。或者用多束脉冲强激光，在同一瞬间照射在球形靶材（重氢）上，产生高温等离子体，并用气体膨胀产生的向心惯性推力来约束等离子体。

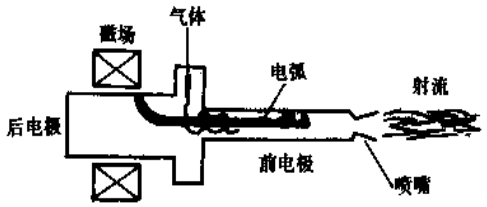
低温等离子体的发生装置，基本上分为热等离子体和冷等离子体两大类。有工业应用价值的热等离子体，一般用直流或交流放电和高频感应放电产生。在特殊场合下，也应用在燃烧气体中加入“种子”的方法（用于磁流体发电）或用微波加热产生等离子体。用直流或交流电弧产生热等离子体的装置也称电弧加热器[8]，一般用于常压或高气压气体加热，其功率可以从 1kW 到 100MW。常见的几种形式的电弧加热器见图 6。其中电弧两极都在加热器上的，称为非转移弧，而在工作时电弧的一极由加热器转移到外面的被加热金属材料上去的，则称为转移弧。气体可以采用惰性气体（如氩，氮）、还原性气体（如氢，甲烷）和氧化性气体（如空气，氧）。电弧的电压-电流特性呈现非恒定电阻的性质，电压随电流的变化可以是下降、水平或上升的。为了维持稳定的电弧放电，所用外电源的特性必须与电弧特性匹配，即与电弧特性有如图 7 所示的交点。一般用可控硅整流或带有饱和电抗器的硅整流设备，或有电抗器的三相交流电源作为电弧加热器电源，以提供较理想的 V-A 特性。一台性能优良的电弧加热器需要经过精心设计和长时间的调试、研究、改进，才能达到比较完善的地步，尤其是大功率加热器更是如此。

高频感应放电等离子体发生器[9]的原理见图 8。由感应线圈耦合到等离子体上的高频电场，在等离子体中产生无电极放电，其焦耳热使气体达到高温，保持其导电性。高频等离子体不受电极材料的污染，因而是高纯等离子体的产生方法，常用于光谱分析仪器。与电弧装置相比，高频设备的功率不易很大，设备成本较高。

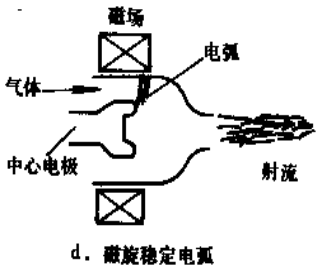
冷等离子体一般由低气压放电产生。放电的耦合可以用感应，也可以用电容。有电极电弧或辉光放电也是低气压放电常用的方式。放电常在 1.3～1300Pa（0.01～10mmHg）的气体压力下进行。



a. 热阴极非转移弧　　b. 热阴极转移弧



c. 气旋稳定电弧



d. 磁旋稳定电弧

图 6　几种形式的电弧加热器

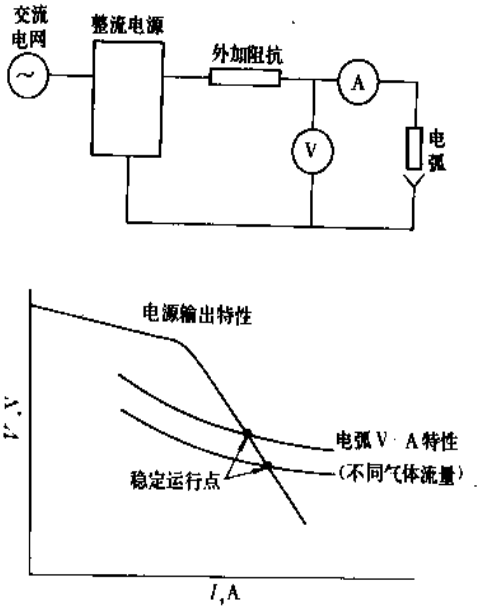


图 7　电源特性与电弧特性在稳定运行时的关系

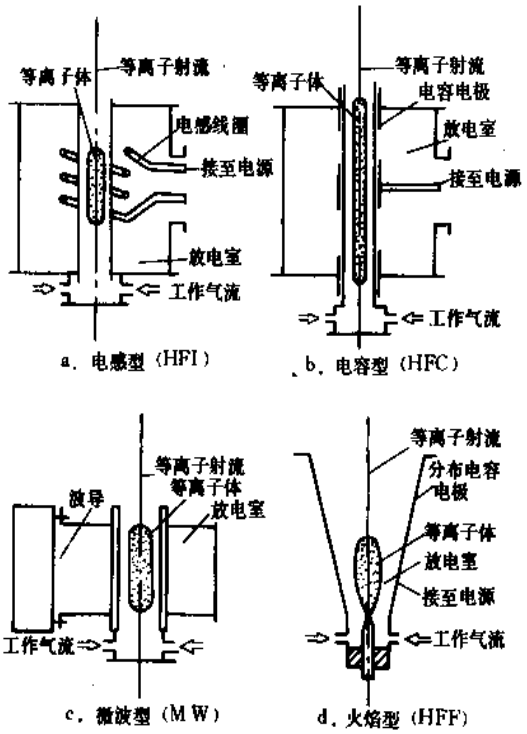


图 8　高频等离子体炬示意图

6. 等离子体的诊断技术

在等离子体技术中，毫无疑问应对发生器中的等离子体和实用装置中的气流状态有所了解，“诊断”就是指用各种测量手段并结合理论分析对等离子体的状态进行了解。等离子体比一般流体更复杂，因此其诊断技术也是很复杂的。往往需要测出流场中的温度、焓、流速(平均和脉动)，各种组成粒子的浓度、电导率、辐射特性和对固体的传热等。

通常诊断方法可分为接触式与非接触式，再通过所用的原理分为气动热力学、电磁学、光学等几大类。每一类又包括很多不同的方法。

气动热力学方法属于接触式测量，主要用于等离子体射流的流动和热力学参数测量[10,11]。通过总能量平衡法和基于量热原理的焓探针法测量热等离子体射流的平均总焓和总焓分布。总压探针用气动方法测出总压分布，并与焓测量结合起来计算流速；质量流探针测量流场中的质量流密度；热流探针测量等离子体射流对冷壁的传

热率。这些探针都有定常和瞬态工作方式的设计。对于温度、压力较高的等离子体射流，一般需要用瞬态工作方式的探针进行诊断。

电、磁学原理的诊断方法一般也属于接触式测量，其中装置最简单的是电探针，也称朗缪尔探针[12,13]。在处于等离子体中简单形状的电极上施加变化的电压并测出通过电极的电流变化，由 V-A 关系曲线可推算出电子和离子密度、电子温度等参数。但推算过程中需作各种假设，推算的准确程度依赖于试验条件是否与所作假设相符合。在低密度等离子体中，简单的假设能给出很好的结果，而在较复杂的情况下，必须从理论上深入考虑，作各种修正。电探针一般用于低气压等离子体的诊断，但也可用于温度不是太高的常压热等离子体。

光学诊断方法很多[6,12]，均属于非接触式测量。利用等离子体自身发光的诊断方法，适用于 5000K 以上的较高温度，通常有明显的原子光谱可供诊断使用。用中等以上分辨率的光谱仪可获得有关谱线的强度与形状，可通过谱线绝对强度、相对强度、线型的多普勒(Doppler)展宽等方法计算出等离子体温度，通过线型的斯达克(Stark)展宽可以计算出等离子体密度。在计算时需考虑所作假设与实际情况的符合程度，如 LTE(局域热力学平衡)假设或 PLTE(部分局域热力学平衡)假设、等离子体的均匀性和轴对称性等。用分子光谱和吸收光谱等法可在较低温度的等离子体中测量温度等参数。

7. 应　用

7.1. 热等离子体的应用

7.1.1. 合成与热裂解

运用等离子体的高温使某些在常温下难以发生的化学反应得以进行，然后用淬冷等方法使产品固定下来，可以取得许多有应用价值并具有特殊性能的产品。事实上在 19 世纪末，已开始了用电弧在空气中合成氧化氮的工作，但因效率太低，工业化生产以后被其它方法取代。近年来随着等离子体技术的发展，运用电弧、微波等方法，再加上催化剂的应用，就可以达到相当高效率的氧化氮合成。近代等离子体合成的研究和应用，更多的是针对超细颗粒的难熔材料进行的。超细颗粒的尺寸小于 0.1μm，它们有极大的比表面积，有良好的流动性和均匀性，可以烧结成具有特殊性能的新型材料。图 9 是制备 Ti (C, N) 超细粉的装置流程图。用直流电弧氢等离子体发生器产生等离子体，用 $TiCl_4$、CH_4、N_2（或 NH_3）作为原料注入等离子体射流，经过反应与淬冷得到平均粒径小于 100nm 的 Ti (C, N) 立方晶体超细粉，含量为 96～98%，自由碳含量小于 1%[14,15]。

已进入大规模工业生产的等离子体合成是氧化钛的

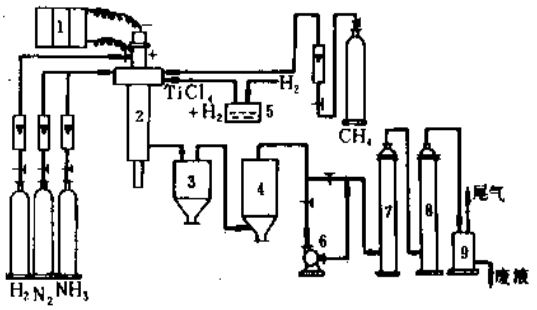


图 9　制备 Ti (C, N) 超细粉的装置流程图

1—电源；2—等离子枪-反应器；3，4—微粉收集器；5—$TiCl_4$ 蒸发器；6—真空泵；7，8—吸收洗涤器；9—受槽

生产[16]。用高频感应等离子体发生器或直流电弧等离子体发生器将氧气加热至 2000K，与气态的四氯化钛发生反应，合成的二氧化钛在淬冷条件下凝固为微粒钛白，是高级白色颜料。图 10 是制备高纯 TiO_2 生产流程示意图。其它等离子体合成的耐高温或其它性质的材料有碳化硅、氮化硅、氮化钛、氧化锡、氧化锑等。

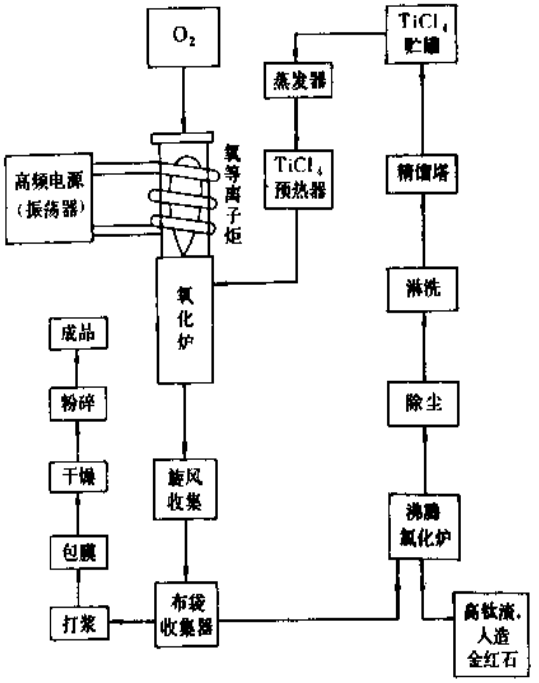


图 10　等离子法制备高纯 TiO_2 生产流程示意图

由天然气经过电弧裂解产生乙炔的流程早已投入工业化生产，图 11 是近年来研究以煤为原料的等离子体法生产乙炔的装置[17]。煤炭的等离子体气化也是不少研究

工作者的课题。用等离子体法生产的优点是能量集中，能量利用效率高，生产装置可以做到体积小，设备简单。

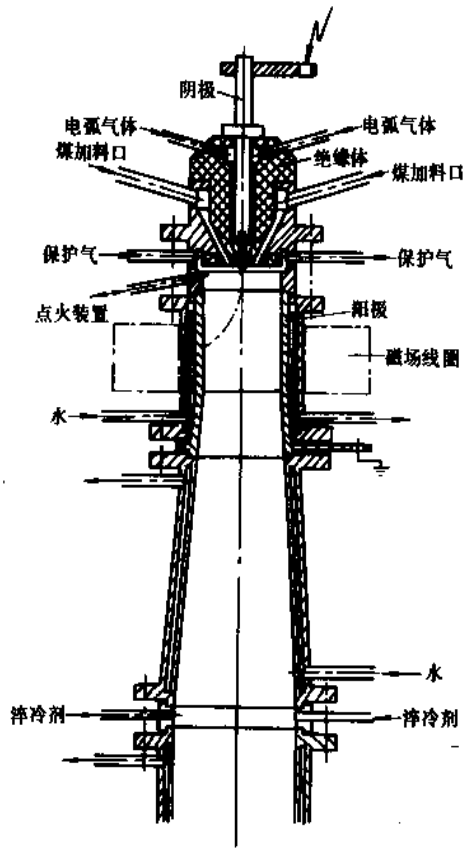


图 11 以煤为原料的等离子体法
生产乙炔的工业试验装置
(500kW 反应器，11kW·h/kgC_2H_2，乙炔收率 30%)

利用等离子体的高温，可以处理有毒废物，使之分解为无毒成分，图 12 是流程示意图[18]。在环境污染问题日益严重的今天，这种用途日益受到人们的重视。

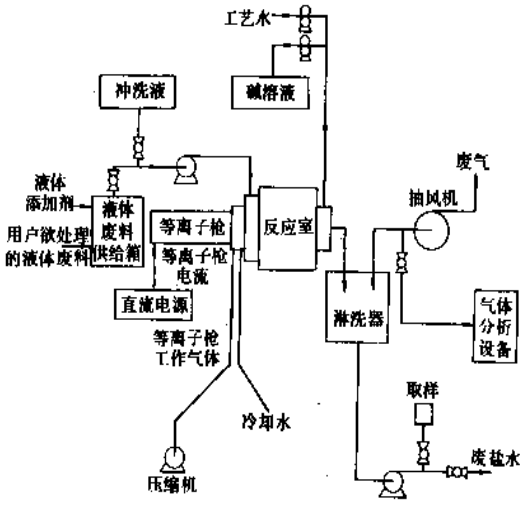


图 12 等离子热解有害废物流程示意图

7.1.2. 熔融、蒸发、提取冶金

各式各样的等离子体炉已被用于熔化或冶炼金属，制造各种合金。图 13 示出一种典型的熔炼炉[19]。由于有惰性气体的保护，即使不在真空条件下，也能获得很少污染的合金产品。熔炼金属的等离子炉一般以直流转移弧为主，此时熔融金属是阳极，电弧在阳极上由于电子进入阳极过程中放出的热量，结合焦耳热、对流和辐射加热一起，使金属得到有效的加热，整个装置的热效率达到较高水平。

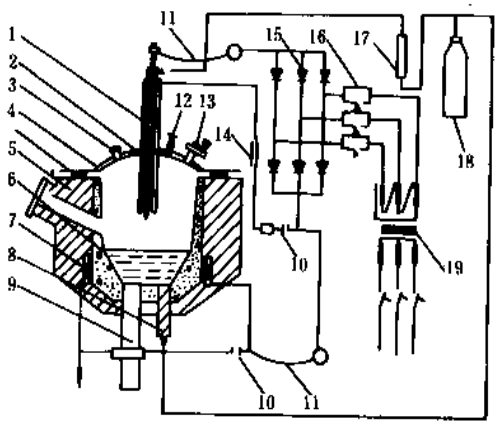


图 13 500kg 等离子电弧炉结构示意图
(整流器 420kW，电压 216V，弧电压 100～120V)
1—等离子喷枪；2—密封圈；3—合金加入孔；
4—水冷炉盖；5—镁砖层；6—电熔镁砂层；
7—电磁搅拌线圈；8—吹氢透气砖；9—底阳极；
10—接触器；11—水冷电缆；12—放气孔；
13—频闪窥示孔；14—电感；15—硅整流器；
16—磁饱和电抗器；17—流量计；18—氢气瓶；19—变压器

提取冶金是从矿石中经过化学反应提炼各种金属的过程。由于等离子体具有高温，能加速反应，因而使用等离子体提取冶金往往可以简化设备，缩小反应空间，加速流程。已设计和开发了多种等离子体冶炼炉，用于多种金属的提炼，如由矿石或回收的粉尘中提炼海绵铁、铅、锌等。图 14 表示一种等离子体冶炼系统流程[20]。此外，在冶金工业中，等离子体发生器已被用于高炉和化铁炉的鼓风加温，可以减少焦炭用量，也用于钢水包和浇铸中间包的温度保持和加温。图 15 是这类用途的等离子加热装置示意图[21]。

用电弧等离子体加热锆英砂，使之部分熔融，同时其主要成分硅酸锆也分解为氧化锆与氧化硅。产品经过碱洗处理可以得到氧化锆耐火材料，或者可以经过加工

用于陶瓷工业[22]。

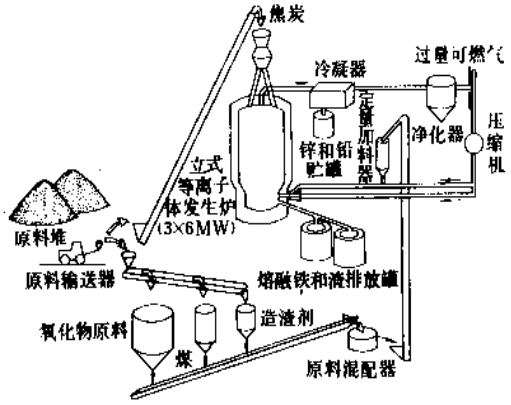


图 14　一种等离子体冶炼流程

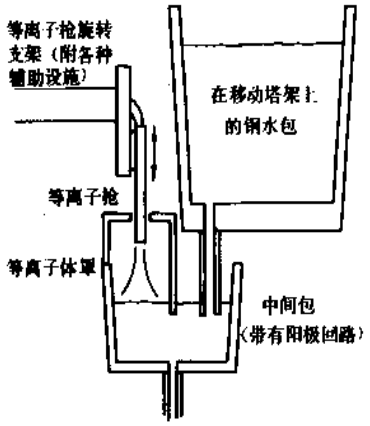


图 15　钢水包和浇铸中间包等离子加热装置示意图（1.25MW）

用等离子体使金属蒸发，或通过气相反应产生金属蒸气，然后经过骤冷，使之凝结成为细粉，可生产出用于粉末冶金等用途的材料，如可用这种方法生产钨粉。

7.1.3.　喷涂、焊接、切割

等离子体喷涂已发展成为一项实用性极强的生产技术，并且还在继续发展和提高。喷涂的材料可以是耐高温、耐磨损、耐腐蚀的金属或非金属，如在燃气轮机的叶片上喷涂耐高温材料，能提高燃气轮机工作温度。粉末状材料由载气送入等离子体射流，在射流中升温、加速、熔融，碰撞到被喷涂的基材表面上，凝固成为具有所需特性的表面涂层。它的使用领域极为广泛，在航空、机械、化工等方面，不论是新设备的制造或旧设备的修复，都可以用等离子体喷涂技术。

为了提高涂层的质量及其性能，正在研究各种新的喷涂方法。如在低气压条件下喷涂，采用高频感应等离子炬，对喷涂材料的性能和颗粒大小及形状进行研究和优化，改进送粉方式和选择适当的喷涂参数等[10]。

等离子体焊接或堆焊适用于一些不可能用普通火焰焊接的材料。它可以在保护气氛之下进行，以得到高质量的焊接。这是一项已经成熟的工艺，目前已发展到一些难焊接材料与一些微型器件的焊接。

等离子体切割由于其热量集中，温度高，可用于切割难以用火焰切割的材料如铜、铝和某些不锈钢等。一般采用转移弧以利用其阳极发热来加速熔融。利用切向喷水压缩等离子体，能使电弧能量更加集中，切缝变得更窄，切口更光滑，同时使被切割材料得到很好的冷却，减少变形与受热变质。

7.1.4.　感应耦合等离子体用于化学分析[23]

利用高温激发各种元素的发射光谱，以分析物质中各种元素的含量，是一种行之已久的标准方法。近年来用高频感应加热的方法产生氩等离子体，其参数极为稳定。被分析物质以溶液雾化的形式进入等离子体区域，被加热并分解。其中每一种元素发射出特有的光谱，用光谱仪测出强度，并与预先标定的标准样品所产生的光谱强度相比，即能得到每一种元素在样品中的含量。这是一种灵敏度和准确度都很高的分析方法。图 16 是感应耦合等离子体作为光谱激发源用于化学分析的示意图[23]。

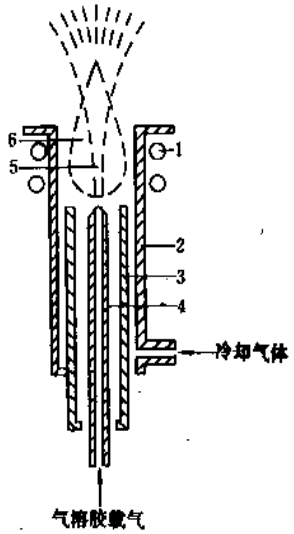


图 16　感应耦合等离子体作为光谱激发源用于化学分析的示意图
1—高频感应线圈；2～4—石英管；5—高温区；6—低温区

7.1.5.　磁流体发电[24]

在高温燃烧气体中加入钾、钠、铯等易电离元素的化合物作为“种子”，使气体有较高的电导率。在气体高速流经横向强磁场时，在垂直于流动和磁场的方向产生

感应电动势，经过导体电极引出电流，即所谓“磁流体发电”。由于没有转动部件，气体温度可以达到2000℃以上。将磁流体发电与常规蒸汽发电装置结合起来，有可能使总的发电效率提高到50～60%，而现有的蒸汽发电厂效率不过40%。由于其高效率的前景，世界很多国家近年来开展了磁流体发电的研究，其中技术问题如高温燃烧、强磁场的建立、各种形式的发电通道设计、电极形式与材料、“种子”的回收等，都是研究的对象。

7.1.6. 气动加热模拟试验[25]

高速飞行器（导弹，回收人造卫星，宇宙飞船等）由空间返回地球大气层时，由于对前面的空气进行压缩并与空气发生摩擦，而使周围空气达到六七千以至上万摄氏度的高温，对飞行器产生剧烈的加热。为了使飞行器不致在此过程中烧毁，采用烧蚀材料等防热方法。在实验室中，用电弧加热等离子体发生器产生的高温气体，模拟返回大气层时飞行器前面的高温空气，以此对材料或模型加热，并同时测量材料的响应，评价材料并取得设计所需的数据。试验装置可以是亚音速或超音速射流，湍流管道或平板，或高超音速风洞。由50年代末开始的气动加热模拟试验研究工作对等离子体技术的发展起了极大的推动作用。

7.1.7. 等离子体空间推进[26]

利用等离子体中放电电流和其自身磁场的相互作用，使等离子体受到轴向力而加速到很高的速度（如10^5m/s量级），对空间飞行器产生推力，这是磁等离子体动力推进器（MPD推进器）的原理。利用脉冲放电使材料表面烧蚀气化，并利用电流与自身磁场的相互作用使等离子体高速喷射产生推力，是脉冲等离子体推进器（PPT推进器）的原理。由于喷射速度很高，所以比冲（单位质量推进剂产生的冲量）较化学燃料推进系统高得多，但因推力密度小，目前只限于少数小推力的应用，如个别人造卫星的空间姿态控制系统。

7.2. 非平衡等离子体的应用

在低气压放电中存在着大量高能粒子，如能量高达20eV的电子、离子和亚稳态粒子。这些粒子具有很高的反应活性，能在较低的温度下产生按照通常热化学规律不能进行的反应。低气压非平衡等离子体的应用，主要是在与表面的相互作用，在材料表面上形成各种有机或无机的膜，或对表面进行刻蚀，或清洁处理。此外，也用于气相合成，如臭氧等物质。这些方面的应用近年来得到特别迅速的发展。

低气压等离子体应用的试验装置一般包括等离子体发生部分，即利用高频感应或电容耦合放电、直流辉光放电、微波加热等方法在气体中产生非平衡等离子体的装置，以及被处理的基底材料部分。系统中还有定量控制供给气体装置、真空设备和可以在等离子体和基材之间施加偏置电压的装置。图17是这类装置的示意图。

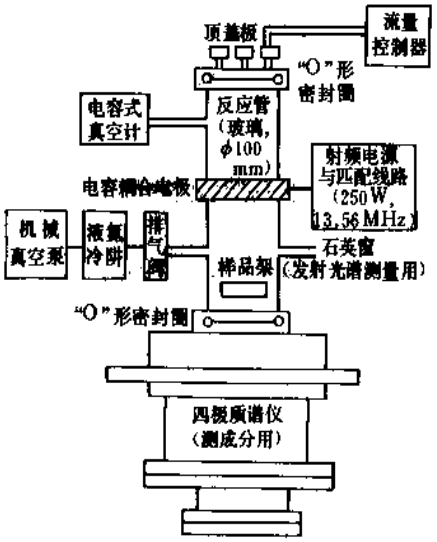


图17 低气压等离子体发生与镀膜装置（高频电容耦合式）

7.2.1. 沉积、镀膜、聚合

等离子体技术在这一领域发展极为迅速，尤其是形成各种保护性或功能性薄膜的研究。70年代开始发展等离子体化学气相沉积（PCVD）方法，用于制造光纤或镀膜。多种有机聚合物膜也已用等离子体聚合的方法研制成功。80年代更发展到金刚石膜、非晶硅膜、高临界温度超导体膜等具有十分特殊性能的膜层。

在等离子体条件下，一些有机物单体能产生聚合、交联，在基体表面形成性能稳定、结构致密、无针孔的膜层。在等离子体聚合的应用研究中，磁性记录材料、分离膜、保护膜、光电材料、生物医学材料等方面进展较快[27]。为了做到记录高密度化，磁性记录技术已从涂敷媒体向薄膜媒体转化，但薄膜媒体能否普及的关键，在于润滑保护层的性能，因为此项保护膜必须具有耐磨性、耐热性和优异的润滑性能。当前已对碳氟化合物、异氰酸酯和有机硅系进行了广泛研究，其中以异氰酸酯系聚合膜的效果较好，这方面工作仍在继续研究探索中。

1970年就已报道应用等离子体聚合法制备物质的分离膜。目前在实验室规模已获得性能优异的反渗透膜，但尚未达到工业化程度。在富氧膜的制备方面，已经用多种单体在不同的基材上制出高性能膜层，如用含氟和含硅的单体、乙二醇和癸二酰氯化合物、全氟苯、4-乙烯基吡啶等含氮化合物通过等离子体聚合，制出分离系数很高的富氧膜。用硅氧烷和碳氟化合物制成双层型等离

子体聚合膜，具有高的分离系数和透过速度。将乙炔基三甲基硅烷在高分子底膜上形成等离子体聚合膜，具有高度的氢选择透过性、优异的耐热性和耐化学性。

在金属材料表面上形成有机高分子保护膜方面，已有许多例子。如在运行速度为0.5m/s的钢板上，用等离子体聚合法制备厚度为1～2μm的防锈聚苯乙烯薄膜，此法可进行连续生产。采用有机硅单体制成太阳能发电集光用反射镜的保护膜，透明度高，化学稳定性好，并具有优异的耐磨性。此项技术已用于汽车前灯反射镜的保护膜上。用等离子体聚合方法还制成了半导体元件保护膜、半导体刻蚀用抗蚀膜、人造血管膜、具有光电效应的有机半导体膜等[28,29]。

无机物（金属或非金属）薄膜可用于防护、硬化、装饰，并在微电子工业和光电材料中得到广泛应用。膜层的材料可以从容器中或电极上蒸发出来，也可在气相中经过化学反应形成，在基材上沉积而形成膜层。有时利用等离子体和基材之间的电位差使带电的粒子飞向基材。

以离子运动为主要镀膜机理的方法称为离子镀，常见的无机膜有SiO_2、TiN、Si_3N_4等。离子镀能产生牢固而致密的硬质膜层，广泛用于装饰和工具、零件的表面硬化，现已形成工业化生产。主要的膜层有TiN（金色）、SiC（黑色）。工具上用离子镀TiN膜层后，使用寿命能有数量级的增加，是一项重要的新技术[30,31]。

一些具有特殊性能的膜层，近年来在等离子体技术中引起了人们的重视。非晶硅膜在半导体应用方面有广阔的前景（见半导体）。用等离子技术使SiH_4分解在基材上形成非晶硅膜，是光电池的优良材料，图18是生产非晶硅膜的装置示意图[32]。金刚石膜或类金刚石膜是用烃类和氢气等离子体在基材上沉积、生长出来的，具有极高的硬度和绝缘性能以及独特的传热性能[33]。高临界温度超导体膜的制备，是等离子体技术一个最新的应用，用微波电子回旋共振装置中真空溅射的方法镀制Y-Ba-Cu-O系统的高T_c超导体已得到了很好的效果（图19）[34]。用常压等离子体射流镀制金刚石或超导体膜也是最近研究成功的方法[35,36]。

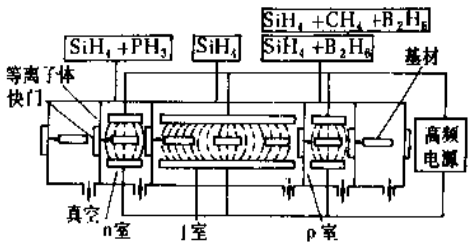


图18　分隔式等离子体化学气相沉积（PECVD）反应器装置示意图（用于生产a-Si：H膜）

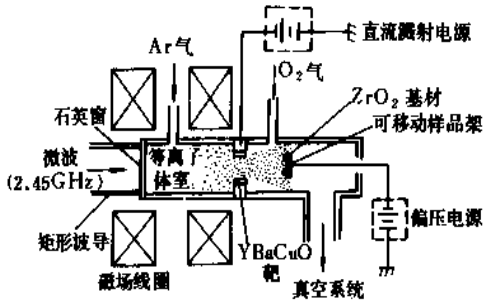


图19　微波电子回旋共振等离子体真空溅射沉积装置

7.2.2.　刻　蚀[37～39]

利用等离子体中高活性粒子与表面物质起反应，形成气态产物，达到表面刻蚀的效果，是制造微电子元件的重要新技术。一般是在半导体基材表面，先用光化学等方法制成抗蚀材料的图案，再用刻蚀气体如CF_4在等离子体发生装置中产生活性的F^*、CF_2^*、CF_3^*等粒子，与基材的Si、SiO_2、Mo、W或聚合物等材料进行反应，产生SiF_4、MoF、WF等挥发性化合物，即能将基材刻蚀成所要求的形状。利用中性粒子进行各向同性刻蚀，加工最小线宽为2～3μm。要进行微米或亚微米量级加工，需用偏压装置造成离子的方向性刻蚀。气相刻蚀的优点是能达到较高的精度。与电子束技术结合能在不用抗蚀遮盖层的条件下进行更高精度的刻蚀加工。

7.2.3.　表面处理[40,41]

等离子体与各种表面发生反应，能产生多种多样的表面性质变化。金属表面可以用等离子体进行氮化、碳化、硅化，大大提高硬度。一些高分子材料经过处理可改善其染色性、粘接性、湿润性等特性。天然纤维如麻、兔毛等经过等离子体处理能改善其纺织性能。碳纤维经等离子体处理能增强与复合材料基材的结合力。对于一些要求极高真空度的实验装置可以用等离子体对其表面进行清理。

7.2.4.　臭氧合成[42]

臭氧是现代大量使用的消毒剂，用于处理饮用水，并作为漂白剂和氧化剂。它不会象其它一些化学品那样引起环境污染，因而对它的需求量增加很快。臭氧发生器的放电原理一般是采用所谓“无声放电”（silent discharge），即通过一层电介质将高电压施加于氧气或空气上，由于电容耦合通过气体对地放电，形成时间很短的脉冲，如此反复进行，在放电中形成臭氧。现在工业用处理饮用水的臭氧发生装置功率已达MW量级。存在的问题是如何提高发生器的效率。

参考文献

[1] Von Engel, A., "Electric Plasmas: Their Nature and Uses", p. 2, Taylor & Francis, Ltd., London, New York, 1983.

[2] Brown, S. C. et al., *Am. J. Phys.*, **31**(8), 637(1963).

[3] Cambel, A. B., "Plasma Physics and Magnetofluidmechanics", pp. 137～139, McGraw-Hill, New York, 1963.

[4] Dembovsky, V., "Plasma Metallurgy, The Principles", pp. 116～217, Elsevier, Amsterdam, 1985.

[5] Vargaftik, N. B., "Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and Gases in Normal and Dissociated States", pp. 7～43, 433～464, 477～502, 543～574, 586～631, Hemisphere, Washington, DC, 1975.

[6] 过增元、赵文华著,《电弧和热等离子体》,46～64,281～321页,科学出版社,北京,1986年。

[7] Yasuda, H., "Plasma Polymerization", p. 21, Academic Press, 1985.

[8] 《中国大百科全书·力学》,86～90页,中国大百科全书出版社,北京,1985年。

[9] Boulos, M. I., *Pure & Appl. Chem.*, **57**(9), 1321～1352 (1985).

[10] Gerdeman, D. A., Hecht, N. L., "Arc Plasma Technology in Material Science", pp. 93～129, Springer-Verlag, Berlin, New York, 1972.

[11] Prossa, M., Pfender, E., *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **8**(1), 35～52(1988).

[12] Huddlestone, R. H., Leonard, S. L. (eds), "Plasma Diagnostic Techniques", pp. 113～199, 201～261, Academic Press, London, Paris, 1965.

[13] Dylla, H. F., Manos, D. M., in Chang, R. P. H., Abels, B. (eds), "Plasma Synthesis and Etching of Electronic Materials", pp. 3～22, Materials Research Society, 1985.

[14] Zeng, D. Q. et al., "Proceedings of 2nd Japan-China Symposium on Plasma Chemistry", July 24～25, 1990. Tokyo, Japan, Japan Society for the Promotion of Science, Committee 153(Plasma Materials Science), 1990.

[15] 曾达权等,《第五届全国等离子体科学技术会议论文集》,上册,146页,大连理工大学出版社,1989年。

[16] George, A. P., "Proceedings of International Symposia on Plasma Chemistry: ISPC-7", p. 207, Eindhoven, 1985.

[17] Grachhold, H. et al., "Workshop Proceedings, Workshop on Industrial Plasma Applications", Sept. 9～10, 1989, vol. 2, p. 95, Pugnochiuso, Italy, 1989.

[18] Heberlein, J. V. R., 同[17], p. 1.

[19] 葛华阳,《第五届全国等离子体科学技术会议论文集》,下册,61页,大连理工大学出版社,1989年。

[20] Thornblom, J., 同[17], p. 25.

[21] Moore, C. et al., *Steel Times International*, May, 44, (1989).

[22] 洪传玉、吴彬,同[19],67页。

[23] Boumans, P. W. J. M., in Grove, E. L. (ed.), "Analytical Emission Spectroscopy, Part 1", pp. 1～254, Marcel Dekker, Inc., New York, 1972.

[24] 同[8],69页。

[25] 同[8],83页。

[26] 同[8],106页。

[27] 陈捷,同[15],175页。

[28] 万锃、侯少列,同[19],122页。

[29] 俞青松等,同[15],194页。

[30] 凌利,同[15],104页。

[31] 翟乐恒等,同[19],136页。

[32] Madan, A., von Roedern, B., "Workshop Proceedings, Workshop on Industrial Plasma Applications", Setp. 9～10, 1989, vol. 1, p. 1, Pugnochiuso Italy, 1989.

[33] 冉均国等,同[19],153页。

[34] 任兆杏等,同[15],226页。

[35] Mitsuda, Y., "Proceedings of International Symposia on Plasma Chemistry: ISPC-9", p. 1433, Pugnochiuso, Italy, 1989.

[36] Zhu, H. et al., 同[35], p. 1497.

[37] Chang, R. P. H., Abeles, B. (eds), "Plasma Synthesis and Etching of Electronic Materials" in "Materials Research Society Symposia Proceedings", vol. **38**, pp. 127～275, 1985.

[38] Melaku, Y. et al., 同[32], p. 12.

[39] Burgmans, A. L. J. 同[32], p. 50.

[40] 李健华等,同[19],161页。

[41] Veprek, S. et al., 同[35], p. 1670.

[42] Heuser, C., Pietsch, G., 同[16], p. 321.

dilun

涤　纶　Terylene; Polyester Fibre

见聚酯纤维。

diyanshengwu

芪衍生物　Stilbene Dirivatives

见荧光增白剂。

direneng

地热能　Geothermal Energy

蔡义汉　天津大学天津地热研究培训中心

1. **基本概念** …… 83
1.1. 地热能 …… 83
1.2. 地温梯度 …… 83
1.3. 地热资源与地热田 …… 84
1.4. 地热异常区 …… 84
1.5. 地热储与地热系统 …… 84
1.6. 大地热流 …… 84
2. **板块构造与地热带分布** …… 85
3. **地热资源类型** …… 85
3.1. 分类 …… 85
3.2. 蒸汽型地热资源 …… 85
3.3. 热水型地热资源 …… 87
3.4. 地压型地热资源 …… 87
3.5. 干热岩型地热资源 …… 87
3.6. 岩浆型地热资源 …… 88
4. **地热资源评价** …… 88
4.1. 资源术语 …… 88
4.2. 资源评价方法 …… 88
4.3. 资源评价参数确定 …… 89
4.4. 中国地热资源分布 …… 90
5. **地热能的利用** …… 90
5.1. 直接利用 …… 90
5.1.1. 地热区域供热 …… 91
5.1.2. 地热工业利用 …… 91
5.1.3. 地热农业利用 …… 92
5.1.4. 地热矿泉治疗 …… 92
5.2. 地热发电 …… 92
5.2.1. 地热发电系统 …… 93
5.2.2. 地热电站性能因数 …… 96
6. **地热流体的腐蚀与结垢** …… 96
6.1. 地热流体中的主要腐蚀成分 …… 96
6.2. 防腐蚀措施 …… 97
6.3. 垢的成因 …… 97
6.4. 防垢措施 …… 97
7. **地热开发利用的环境影响** …… 97
7.1. 空气污染 …… 97
7.2. 水污染与热污染 …… 98
7.3. 噪声污染 …… 98
7.4. 地面沉降与地震诱发 …… 98
7.5. 地热水回灌 …… 98
参考文献 …… 99
基本参考文献 …… 100

1. 基本概念

1.1. 地热能

地热能是指地球内部所包含的热能。地球的温度随着地壳往地核的深度而增，到6371km的核心可达6000℃[1]。其热能通过构造运动、火山喷发、岩浆活动、地震等向地表传导、散发，人类目前利用的地热能仅仅是技术经济可行的一小部分。地壳中地热的产生还包括岩石中许多放射性元素的蜕变作用。地球内部中长半衰期放射性元素蜕变产生的热量平均每年有21EJ(5Ecal)。如果我们把地球上储藏的全部煤释放出来的热量作为100，那么地热能的总量约为煤的1.7亿倍，可见地热能的巨大。但是目前的钻井技术，超深井的钻井深度也仅12km，约为地壳平均厚度的三分之一，而一般钻井深度多在3000m以内，因而目前所利用起来的地热能仅仅是"沧海一粟"。

1.2. 地温梯度

根据地震波的研究结果，地球按布伦模型其内部结构可分为三层：地壳、地幔和地核。外层叫地壳，是一个厚度由10～70km不等的薄层；地壳下面的那一部分

叫地幔，总厚度2900km；地球最里面的那一部分叫地核，厚度约3450km。所谓地温梯度就是指沿地下等温面的法线向地球中心方向上单位距离内温度的增加数值，所以地温梯度又称地热增温率，其单位通常采用℃/hm或℃/km。一般来说，从地表至15km深度处，地温梯度平均为2℃/hm；15～25km深度处平均为1.5℃/hm；再往下只有0.8℃/hm，这就是说，地热增温率不是一个常数，到一定深度后，增温的速度减缓[2~4]。研究地温梯度对于研究地球内部的温度分布及圈定地热异常都具有重要意义。

1.3. 地热资源与地热田

地热资源是指某一未来的时间内能够被经济地和合法地取出来的那部分地下热量。受一定地质构造条件控制，在现时条件下或近期有开发利用价值的地热相对富集区，称为地热田。

目前，人们对于地热资源的利用，基本上是通过开采地下热水或蒸汽来实现的。地下热水或蒸汽不但能将地球内部的巨大热能携至地表，而且也能将蕴藏于地壳深部的矿物质携带到地表。因此，地热资源不仅是热水、热卤水、蒸汽和热气，而且还包括其中的有用元素和化合物，如碘、硼、锂、铷、铯、氡、重水、各种气体和盐类。由此可见，地热资源不仅可以提供热能，在一定条件下还可以提供水源和矿物资源，也就是说，它既是载热体，又是含矿溶液，对国民经济的发展和医治某些疾病，保持人体健康，都有着重要意义。

1.4. 地热异常区

地热异常区是地壳深部存在的一种自然现象。在找寻和勘探地热资源时，一般按热流值或地温梯度来区分地热正常区和地热异常区。热流值和地温梯度等于或接近地壳平均值的地区称为地热正常区；显著高于地壳平均值的地区称为地热异常区。地壳平均热流值为1.5热流单位〔用HFu表示，1HFu = 1μcal/(cm² · s) = 4.1868μJ/(cm² · s)〕，地壳平均地温梯度为3.0℃/hm。在高温地热区，为了确定有利的开采地段，常用较高的梯度值（如5℃/hm或更大）来圈定热田异常边界。

从已有的全球热流数据和测温资料来看，区域地热异常区分布面积相对较小，主要分布在大洋中脊、大陆裂谷、岛弧及年青造山带即现代岩石圈板块的边界，而区域地热正常区则呈大面积广泛分布于板块内部。然而，由于地质构造、地层岩性、地下水运动特征及古气候条件等影响，在区域地热正常区内，也可能形成局部地热异常区。

近代火山作用与岩浆活动对地热异常的形成起着巨大的作用。在未冷凝的大山物质和侵入的岩浆体这一高温热源的影响下，常常形成高强度地热异常区，其热流值及地温梯度值一般要比地热正常区高出几倍甚至几十倍。如世界一些著名的地热田，其地温梯度值分别为[5]：意大利蒙特阿米亚特(Monte Amiata)(20～30℃/hm)；新西兰怀拉开（Wairakei）(30～40℃/hm)；美国新墨西哥州瓦伦西亚（New Mexico Valeneia）(18℃/hm)；日本白根山火山附近（24℃/hm)；苏联堪察加（Камчатка）(10～100℃/hm)。除了上述热源形成的地热异常外，还有由地下水深循环形成的地热异常。大气降水渗入地壳内部经深循环加热后，在有利的地质构造条件下，在静水压力作用下，沿一定通道上涌至地表，携带水巨大的热量。如果地下水沿缓倾斜或近水平铲状的地层或构造通道运动时，一般与围岩达到温度平衡而不形成地热异常或仅有微弱异常显示。如地下水沿倾斜较陡的地层或近于直立的断层裂隙带上涌时，在多数情况下，因具有较大的速度，来不及与围岩达到完全的热平衡，因此，在热水上涌的主要通道附近常常形成局部地热异常区。这种由地下水的深循环作用形成的地热异常分布很广。目前世界上大多数地热异常区都是地下热水和地热蒸汽的排泄区和富集区，并常常形成可供开发的地热区或地热田。

地热异常埋深不同，它们在地表的显示程度也有所不同，据此可以划分为浅部地热异常和深部地热异常两类，前者是指直接出露地表或其上部仅有薄层松散沉积覆盖的地热异常，其地表显示十分明显，不仅容易发现，也易于勘探开发，大部分温泉区的地热异常均属此类；后者是指隐伏在地下深处的地热异常，其上部一般都有较厚的覆盖层。深部地热异常的存在标志着深部有隐伏的热储存在。沉积盆地深部及矿山开发中遇到的地热异常均属此类。

1.5. 地热储与地热系统

地热储是从几何学角度定义的一定体积的渗透性岩石，其所含水中的热量可以提取出来。热储周围常是较凉的渗透性岩石，它们与热储有着水力联系，因此，在天然状态下，水可以在热储和围岩之间流动，形成一个大的地热系统，热储仅是这一大地热系统的一部分，但属于可开采的部分[6]。因此，地热系统指地球热量以一定的方式富集，并形成地热田的系统。

根据热量运移方式，地热系统可分为对流为主型与传导为主型两大类。对流为主型系指热储层透水性好、厚度大，通过热对流循环，使深部热量带上来；传导为主型指盖层厚、热储层透水性差或无渗透性，深部热量主要靠传导向上运移，热量主要赋存于较深部位。

1.6. 大地热流

大地热流亦称热流密度，是指单位时间内通过地球

表面单位面积散失的热流量。大地热流的单位以 HFu 表示，地表大地热流平均值约为 1.5HFu[7]。

地球内部的热能向地表传递的方式有热传导、热对流和热辐射三种。一般情况下，热对流和热辐射的热流值是很小的，通常所说的大地热流仅指传导热流。目前全球范围已取得的大批热流数据表明，全球热流的分布与地质构造有着密切的关系。

2. 板块构造与地热带分布

全球地热资源的分布与板块构造有密切关系[8]。本世纪60年代以来，在大陆漂移、海底扩张和地幔对流等假说基础上发展起来的板块构造学说，是当今世界地质界的一种新兴的全球大地构造理论，它将造山运动、岩浆活动、变质作用和成矿作用结合起来，构成一个统一的动力模型。在漫长的地球发展中，地壳分成若干块体，称之为“板块”。在这些块体之间经常发生相对运动，产生规模不等的位移和错动，规模大的可以移动几千公里甚至1万多公里。在全球范围内，整个岩石圈被划分为大小不等的若干板块，有的划分为6大板块或7大板块，有的划分为12个板块或更多（包括次级板块）。按板块学说，岩石圈下面有所谓软流圈，其厚度为400～600km，表现为地球物理上的低速层部分。板块似乎是漂浮在软流圈之上，它的运动受软流圈所控制的。目前认为，地壳运动也就是由于软流圈内的对流所引起的。形象地说，大陆壳好象是一个“筏”，放在刚性岩石圈上，岩石圈再“漂浮”在软流圈上。由于软流圈的对流作用，使这些大陆壳“筏”向各个方向上移动，与大陆板块或其它大陆壳“筏”相碰撞或分离。这些相互作用的地区就是地质活动区，在这些地区发生着火山喷发、造山活动，一板块在另一板块下消灭，一板块交叠在另一板块上。这些活动产生的热物质就是岩浆，侵入到地壳中加热岩石或包含在其内的水，形成地热资源。

根据板块学说，各大板块的交接处形成了有丰富地热资源的地热带。一是环太平洋地热带，位于欧亚、印度洋、美洲等板块与太平洋板块的边界，包括许多著名的高温地热田，如美国西部的盖塞尔斯（Geysers）和英佩里谷（Imperial Valley），墨西哥的塞罗普里托（Cerro Prieto），萨尔瓦多的阿瓦查潘（Ahuachapan），智利埃尔塔蒂奥（El Tatio），苏联勘察加的泡热特卡（Pauzhetka），日本的松川（Matsukawa）和大岳（Otaka），中国台湾省的大屯，菲律宾的蒂威（Tiwi）和汤加纳（Tonganan），印度尼西亚的卡莫将（Kamojang），新西兰的怀拉基、布罗德兰兹（Broadlands）和卡韦劳（Kawerau）等，这是一个巨型环球地热带；二是大西洋洋中脊型地热带，位于美洲、欧亚、非洲等板块的边界，其大部分在洋底，洋中脊露出海面的部分，主要有冰岛［包括其北部的克拉弗拉（Krafla）、纳马菲雅尔（Namafjall）和首都雷克雅未克（Reykjavik）等］；三是红海-亚丁湾-东非裂谷型地热带，位于阿位伯板块与非洲板块的边界，北起红海和亚丁湾地堑，向南往埃塞俄比亚地堑，与非洲裂谷系连接，著名的高温地热田有肯尼亚的阿尔卡利亚（Olkaria）等；四是地中海-喜马拉雅缝合线型地热带，位于欧亚板块与非洲、印度洋等大陆板块碰撞的接合带，西起地中海北岸的意大利，向东南经土耳其、巴基斯坦进入中国西藏阿里地区，向东经雅鲁藏布江流域至怒江而后折向东南，至云南省西部的腾冲火山区。著名高温地热田有意大利的拉德瑞罗（Larderello）和蒙特阿米亚特，土耳其的克泽尔代尔（Kizildere）和中国西藏的羊八井以及云南的热海等。世界主要的地热带见图1[9]。

3. 地热资源类型

3.1. 分 类

目前世界上关于地热资源的分类方案很多，依据地热资源形成的四个要素：热储层、热储体盖层、热流体通道和热源，可将中国的地热资源划分为三种基本类型[10]。

（1）岩浆活动型 可分为近期火山型与近期岩浆型两类，前者处在上新世与第四纪火山活动带，以云南腾冲和台湾大屯等地为代表；后者在新生代构造作用带，以西藏羊八井为代表。这类资源温度较高（150℃以上），地温梯度10～30℃/hm。

（2）隆起断裂型 主要在地壳隆起区，活动性断裂发育，温度在90～163℃，地温梯度约2～3℃/hm，以广东邓屋、东山湖、湖南灰汤、福建福州等地为代表。

（3）沉积盆地型 可分为沉积断陷型和沉积坳陷型两种。沉积断陷型为中生代沉降盆地，盖层巨厚，热储层主要为寒武、奥陶以及震旦纪碳酸盐岩层，温度70～100℃，地温梯度一般3～4℃/hm，最高为6～8℃/hm，以北京、天津和昆明等地为代表。沉积坳陷型为中生代沉积盆地，盖层巨厚，热储层为二叠、三叠纪碳酸类盐石，温度60～100℃，地温梯度1.5～2.0℃/hm，最高3.5℃/hm，以四川和江汉盆地为代表。

国际上另有一种更为普遍采纳的分类方法，将地热资源以其在地下热储中存在的形式划分为五种类型：蒸汽型、热水型、地压型、干热岩型和岩浆型。特分别阐述这五种类型的资源。

3.2. 蒸汽型地热资源

这种资源是指地下热储中以蒸汽为主的对流水热系统，它以生产温度较高的过热蒸汽为主，杂有少量其它气体，水很少或没有。这类热储的储水构造被一大片蒸汽覆盖着，而蒸汽又被不渗透的岩层所覆盖。要存在这种条件，储水构造里的流体承受的压力必须低于流体静

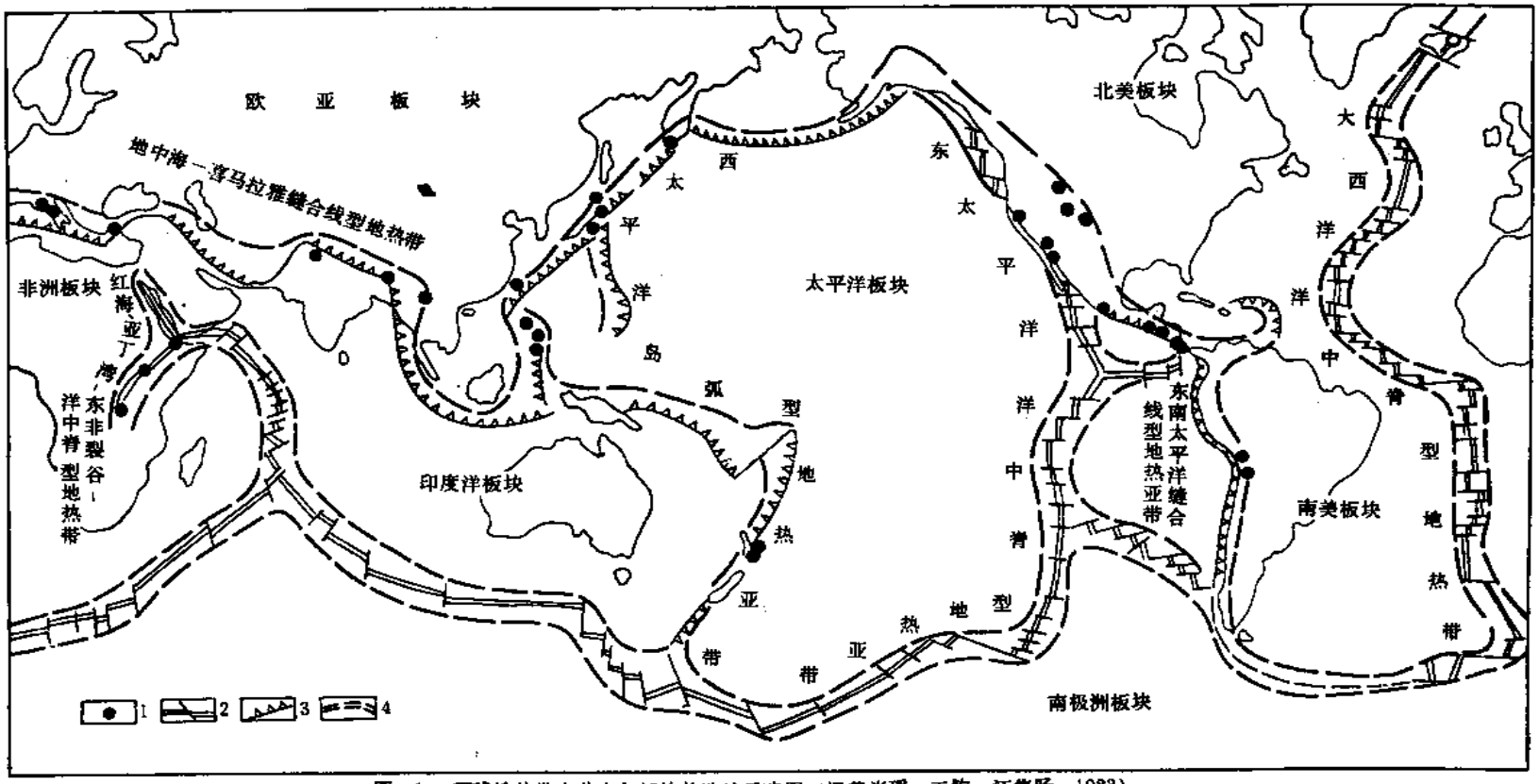


图 1 环球地热带之分布与板块构造关系略图（据黄尚瑶、王钧、汪集旸，1983）

1－高温地热田；2－增生的板块边界：洋脊扩张带、大陆裂谷及转换断层；3－俯冲消亡的板块边界：深海沟－火山岛弧界面、海沟－火山弧大陆边缘界面及大陆与大陆碰撞的界面；4－环球地热带；Ⅰ．环太平洋复合型地热带；（1）东太平洋洋中脊型地热亚带；（2）西太平洋岛弧型地热亚带；（3）东南太平洋缝合线型地热亚带；Ⅱ．大西洋洋中脊型地热带；Ⅲ．红海－亚丁湾－东非裂谷－洋中脊型地热带；Ⅳ．地中海－喜马拉雅缝合线型地热带

压力，这时蒸汽就变成过热状态。因此，这种干蒸汽可以直接进入一般汽轮机，腐蚀轻，能满意地工作。要保持这种蒸汽的状态，储水构造就要有独特的地质条件，所以这类地热田虽然开发比较容易，经济性好，但资源少，地区局限性大。目前世界上发现的这类地热田只有美国盖塞尔斯、意大利拉德瑞罗和蒙特阿米亚特、日本松川等少数地区。对这类资源只要不是埋藏过深，就应充分开发利用，经济上和技术上都没有什么问题。蒸汽型地热资源的形成一般是与火山或岩浆活动有关，有强大的热源补给，但地下水的补给相对却较弱。

3.3. 热水型地热资源

这类资源是指地下热储中以水为主的对流水热系统，它包括地面呈现的温度低于当地气压下饱和温度的热水和温度高于饱和温度的湿蒸汽（亦称“水汽型地热资源”），温度范围分为高温（150℃以上）、中温（90～150℃）和低温（90℃以下）。中低温地热水储量大，分布广，一般直接用于工农业生产、建筑物采暖和人民生活。对发电来说，热水型资源中最受注意的是水汽型资源，它是指在地层深处高压下形成的过热水，经井管上升，减压扩容蒸发，在井口形成以水为主的水汽混合物，属中高温范畴，有的温度可达300℃以上。多数情况下，这类高温热水实际上是一种稀释的水溶液，各种盐类的含量可达5～30%，所以也称热液。水汽型资源分布广泛，储量丰富，世界许多地热田都属此类，如新西兰的怀拉基和布罗德兰兹，墨西哥的塞罗普里托，美国的索尔顿湖（Salton Sea）和黄石（Yellowstone），日本的大岳、大沼（Onuma）等。图2所示为水热系统地热资源赋存和出露的示意图。

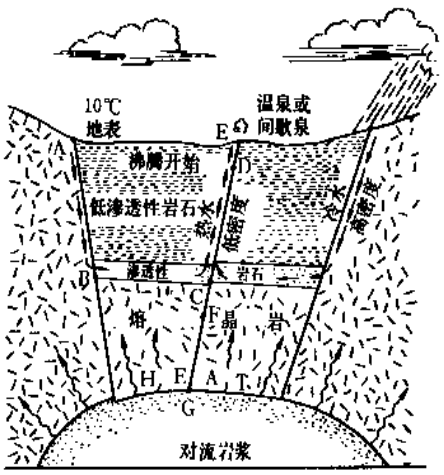


图2 地热水热系统示意图

3.4. 地压型地热资源[11～13]

地压型地热资源是一种目前尚未被人们充分认识，但可能是储量十分巨大的地热资源，它以地压水的形式储于地表2～3km以下的深部沉积盆地中，并被不透水的页岩封闭。在这种深部沉积盆地内，充满了砂和粘土夹层。沉积物的不断形成和下沉，使早期地层受到愈来愈大的压力，封存在地层中的水就成为这种负荷的“支承”，导致高压（可达几十兆帕即几百大气压），形成“地压”。从地球内部不断上升的热量被地压层导热率很低的水所吸收，使地压水的温度比正常情况下高很多。地压系统与石油关系密切，地压水中溶有大量的甲烷等碳氢化合物（一般已饱和），构成有价值的产物，成为地压水的一个重要特征。

地压水的再一个特性是它的矿化度比正常值低得多，有些甚至达到新水的标准。所以地压地热资源中的能量，实际上由机械能（压力差）、热能（高温）和化学能（天然气）三部分组成。美国最初发现的地压地热资源在得克萨斯州和路易斯安那州，是勘探开发石油时发现的，当时延伸在海岸及近海地区宽度为160～320km，长约1290km的条形地带，发现了这种巨大的热水体，深度一般从3000～6000m，地压层的顶盖厚度从1200～4850m，已知的底部深度超过7600m。地压水温度随深度的增加而增加，测得3048m深处为150℃，4570m深处为177℃，6096m深处超过260℃；测得压力梯度为22.6kPa/m（0.223atm/m），标准状况下的甲烷含量在3.56～10.69m³/m³（20～60ft³/bbl）之间；盐分一般小于海水，典型数值在5 000～20 000ppm之间。根据美国地质调查所的估计，美国已发现的地压资源可回收的能量共有68×10^6kW·100a，单是溶解在地下水中可回收的甲烷数量，约为美国目前已查明的这类资源的二倍。印度的坎贝湾（Gulf of Cambay）、苏联的叶尼塞河（Енисей）河口也发现了这种资源。

3.5. 干热岩型地热资源

干热岩是比蒸汽、热水和地压地热资源更为巨大的资源。从广义上说，干热岩泛指地下普遍存在的没有水或蒸汽的热岩石。要从干热岩提取热量必须要用一种特殊的办法。从地热利用现阶段来说，干热岩是专指埋深较浅，温度较高，有较大开发利用价值的热岩。根据计算[14]，一块40mile³（长4mile、宽5mile、厚2mile，1mile=1609.344m）热花岗岩蕴藏的热能如果从290℃冷却到90℃，所放出的热量可达71.69EJ（1.71×10^{16}kcal），相当于美国1970年消耗的各种能源的总量，可见资源的巨大。

干热岩是热储既缺水，又具低渗透性。为了人工开发干热岩，美国洛斯阿拉莫斯国家研究所（LANL，Los Alamos National Laboratory）从1970年起就在新墨西哥州进行干热岩取热的试验[15]，其原理是从地面钻两口井，用水力破碎方法在深部干热岩体内人工地造成一个巨大

的破碎体，一口到达破碎体的顶部，另一口到达底部。将地面的冷水（河水）通过较深的井灌到破碎体的底部后，冷水沿破碎的干热岩渗透并吸收热量，然后由较浅的井流至地面并将热量携出，利用后的热水再灌入地下，如此周而复始。一旦这种循环建立，由于存在两口井内的冷热水密度差，即使地面的循环水泵停止工作，循环仍能自动进行。图3是干热岩取热原理示意图。目前，美国、瑞典、日本、英国、联邦德国和苏联等国都在进行这种取热试验。

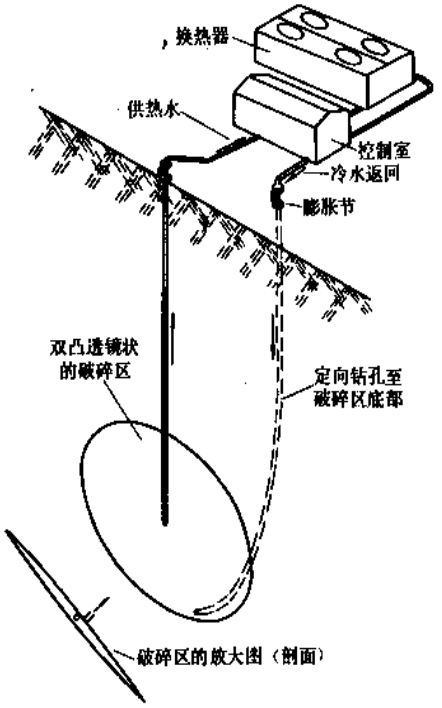


图3 干热岩热储人工取热示意图

3.6. 岩浆型地热资源

岩浆型地热资源是指蕴藏在熔融状和半熔融状岩浆中的巨大能量，它的温度从600～1500℃。在世界一些多火山地区，这类资源可在地表以下较浅的地层中找到。但由于复杂的技术问题和风险性，对这类资源的开发利用目前尚处于试验研究阶段。

4. 地热资源评价

4.1. 资源术语

地热资源是受技术和经济因素制约的。根据McKelvey提出的资源分类图（图4）[16,17]，地热资源可分为几类，并各有其明确的含义[18]。

基础资源或资源底数（resource base）是指不考虑经济技术因素能最大限度地拿到的资源，它通常是指地壳上部10km以内所赋存的那部分资源。基础资源的定义是地壳内含有的热能，其温度高于年平均温度。

可及资源（accessible resource）是指在现有钻井技术条件下，在可预见的将来能拿到的那部分资源。随着时间和钻井技术的发展，这部分资源是可以变化的。可及资源中，有可能在近期内经济而又合法地取出来的那部分热量叫做有用资源，也就是一般所指的地热资源。

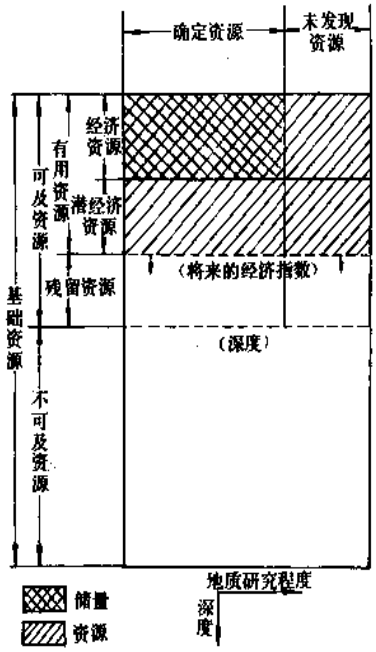


图4 McKelvey地热资源分类示意图

基础资源和可及资源都包括确定资源（identified resource）和尚未发现资源（undiscovered resource）两部分，它们随着地质研究程度的加深是可以转换的。根据现有的经济和技术能力，能够合法地而且成本也可以和其它能源竞争地采出的那部分已查明的（确定的）有用资源叫经济资源，即常说的储量（reserve）。

4.2. 资源评价方法

不同类型的地热资源有不同的评价方法，国际上比较通用又适合中国地热资源情况的评价方法有以下几种[3,18]。

(1)体积法 这种方法包括计算热量和水量两方面，是一种比较简单，可用于大多数地质环境的资源评价方法。体积法就是估算开采热储层体积内（包括可开采深度内的岩石和水）的热量。由于计算所需参数可以测量或估算，所以比较容易。计算采用如下公式：

$$Q_R = Ah[\rho_r c_r(1-\phi) + \rho_w c_w \phi](t_r - t_0)$$

式中　Q_R——确定的地热储量（热储层贮存的热量），kJ；

A——地热田面积（热储面积），m^2；

h——热储厚度，m；

ρ_r，ρ_w——分别为岩石和水的密度，kg/m^3；

c_r，c_w——分别为岩石和水的比热容，kJ/（kg·℃）；

ϕ——热储层孔隙率（或裂隙率），%；

t_r——热储层平均温度，℃；

t_g——基准温度（取利用的最低温度限度或环境温度），℃。

这种地热储量的计算方法不但适用于非火山型地热资源，也适用于近期火山活动有关的地热资源。在进行资源评价时，凡具备条件的地方一律采用这种计算方法，简称热储法。

用热储法算出的资源不可能全部开采出来，开采出来的资源量与全部资源量之比称为回收率，可用下式表示：

$$R = Q_{jk}/Q_R$$

式中　R——回收率（回收系数），%；

Q_{jk}——井口得到的热量，kJ；

Q_R——全部资源量，kJ。

回收率的大小取决于热储层的岩性、孔隙及裂隙发育情况，是否采用回灌措施以及回灌井布置是否合理等等。国外研究阐明，当孔隙热储层的有效孔隙率达到20%，在采取回灌措施的情况下，回收率可达0.5。如果不是上述理想的热储层，作为初次计算，回收率以0.25为宜。中国进行资源评价时作如下规定：对大型沉积盆地中的新生代砂岩，当孔隙率大于20%时，热储层回收率定为0.25；碳酸盐岩裂隙热储层为0.15；中生代砂岩和花岗岩则根据裂隙发育情况定为0.05～0.10。

热储层内的热水储量（静储量）Q可用下式计算：

$$Q = Ah\phi,\ m^3$$

（2）地表热流量法　在天然状态下，地球内部的热量通过热传导、温泉、喷气孔等向地表释放热量叫做天然放热量。用测定地热田的天然热排泄量来估算其热能储量就叫地表热流量法，或称天然热流量法。此法适用于普查评价，也适用于已开采的并有大量资料的地区。用从地表测量的放热来推测地下热量，是基于假定地下热量与天然放热量有成正比的倍数关系，不过这种倍数关系差别很大，究竟取几倍比较合理，取决于地热田的热量保存条件。因此，有时天然热流量并不表示地热田的能量潜力，但大致的最低地热潜力可通过与其它已生产的地热田对比获得。

地热田的天然总热流量可由下式计算：

$$Q_z = Q_d + Q_k + Q_h + Q_g + Q_p$$

式中　Q_z——计算区的天然总放热量；

Q_d——由热传导算出的放热量；

Q_k——由喷气孔求出的放热量；

Q_h——从河流求出的放热量（要扣除温泉水流入河中的热量）；

Q_g——从温泉求出的放热量；

Q_p——从冒气地面求出的放热量。

（3）平面裂隙法　利用钻孔抽水试验了解热储层的水交替条件，从中算出可采的热量，然后从岩石中计算热交换，再算出岩石中可取出的热量。用传热速率可估算从岩石流入到平面裂隙的可回采热量。此法现仅用于冰岛的无褶皱玄武岩流地区，是否能普遍应用尚有问题。

（4）岩浆热平衡法　根据岩浆侵入体的年龄、大小、温度和散热情况，来推算该侵入体现在还有多少热能。此法适用于有年青的岩浆侵入体的地区，但假定因素众多，所以其可靠性差。

（5）断面流量法　体积法仅计算热储层里的热量，并没有考虑任何的热补给，实际上，热田一般是有较强的侧向补给的。此法可利用单井放喷的井口参数等数据，用井筒热力学原理计算热储层的渗透系数，然后将渗透系数乘以热储层断面宽度、热储厚度和水力坡度，就可得到热储断面的流量，从而可以对资源作出评价。

4.3. 资源评价参数确定

地热资源计算参数的选择和确定对评价地热资源是十分重要的，这些参数包括以下几项。

（1）确定热储层　对沉积盆地型及稳伏地热资源，在浅于1000m时，水温必须≥40℃，并以达到40℃的热储层埋藏深度作为计算的起始深度。对于温泉的起始温度，定为当地年平均气温加10℃。

（2）温度　当有钻孔揭露热储层时，可用热敏电阻等井温仪进行测量。计算时，采用顶板和底板温度的平均值。若钻井很少或有浅层地温资料时，可利用地温梯度推算：

$$T = (D - h)\frac{\Delta T}{\Delta Z} + T_0$$

式中　T——热储温度，℃；

D——热储埋深，m；

$\frac{\Delta T}{\Delta Z}$——地温梯度，℃/m；

T_0——当地年平均气温或常温层温度，℃；

h——常温层埋藏深度，m。

在温泉出露区，可以利用地球化学温标来估算热储基础温度，它是建立在水热流体与矿物达到化学平衡基

础上的。

(3) 热储面积的圈定 一般多用物探、地球化学、地质等资料进行综合分析研究确定。其圈定方法大致有三类，一是根据地温圈定热储面积；二是用物探方法圈定热储面积，普遍采用的是电阻率法；三是综合分析法，即利用地质构造、钻孔、温泉等热显示以及测温资料进行综合分析，往往也能得到满意的结果。

(4) 热储厚度的确定 一般可用钻探录井和综合分析两种方法。前者是利用钻井过程记录每钻进单位深度所需的时间来判断地层的坚硬或松软程度以区分岩层，或直接从钻井所取的岩心与被钻头破碎后由冲洗液带到地面的岩屑来确定热储厚度；后者则通过地球物理方法测井来划分热储地层确定热储厚度。

(5) 热储的渗透率、平均热容量、孔隙度和容积系数 渗透率常用岩石本身可以通过流体的能力来表示；孔隙度通常由试验室试验求出；容积系数是指液体在地下热储层中的体积与地面体积之比，也可用储层条件下液体的比容与地面条件下的比容的比值来表示。

4.4. 中国地热资源分布[19~24]

中国蕴藏着丰富的地热资源，目前已发现水温在25℃以上的热水点(包括温泉、钻孔及矿坑热水)在3000处以上，分布广泛。温泉出露最多的省区是西藏、云南、台湾、广东及福建，温泉数约占全国温泉总数的二分之一以上。其次是辽宁、山东、江西、湖南、湖北、四川等省，每省温泉数都在50处以上。

中国在地质构造上位处欧亚板块的东南部，其西南与印度板块相接，东部与太平洋板块相连。中国特有的大地构造部位和现代板块运动，确定了其地热资源形成与分布的总特征。

中国高温地热资源主要分布在西藏、滇西及台湾地区，呈现出两条沿板块边界展布的高温温泉密集带，目前被划分为两个地热带——藏滇地热带及台湾地热带，并分别构成环球地热带——地中海-喜马拉雅缝合线型地热带及西太平洋岛弧型地热亚带的重要组分部分，是中国开发利用高温地热资源的远景地区。

中国低温地热资源广泛分布于板块内部中国大陆地壳隆起区和地壳沉降区。在板内地壳隆起区，发育有不同地质时期形成的断裂带，有的在晚近时期活动性比较强烈，是地下水运动和上升的良好通道。大气降水渗入地壳深部经深循环在正常地温梯度下加热，常常在相对低洼的地方沿活动性断裂涌出地表形成温泉。根据地壳隆起区温泉的密集程度，目前可初步划分出两个低温地热带，即东南沿海地热带及滇川地热带，前者包括江西东部、湖南南部、福建、广东及海南岛等地，是低温温泉最密集的地带，集中分布的温泉就有500余处，水温大部介于40~80℃之间，也有少数在80℃以上，后者包括云南、四川，沿南北构造带展布，共有温泉100余处。其它地区，如山东半岛、辽东半岛、河北山地、太行山、秦岭、天山北麓、四川盆地的东南部、柴达木盆地东部等，温泉分布也比较集中，水温大部在60℃以下，少数温泉区水温可达80~90℃。

在中国大陆地壳沉降区，即中国广泛发育的中、新生代沉降盆地内，一般在断陷盆地的基底相对突起的地方，构造断裂系统发育，深循环的地下水经加温后沿断裂通道上涌并富集于基岩顶面，常常形成热水的隐伏排泄源地或隐伏热储体，在地壳活动相对稳定无重大构造破坏的拗陷盆地内，在正常梯度下加热的地下水，在透水岩层中运移上升，常常在不同深度上形成具有区域意义的呈大面积分布的含水层，水温多接近岩温。华北、江汉、四川等盆地，随着油气田和热田的开发，已相继获得热水及热卤水，其中尤以华北中新生代沉积盆地潜力最大，目前揭露的70~90℃以上的热水井有100余处。

5. 地热能的利用

5.1. 直接利用

地热能的直接利用，不论是采暖、工艺用热或农业利用，多数情况应用的是一般已知的技术，它的可靠性、经济可行性以及环境上的可接受性对于每一处资源来说是各不相同的，相应的系统也必须据此来设计。高温地热资源存在的腐蚀、结垢问题，这里也存在，但多数问题可通过材料的选择和合理的工程设计求得解决。地热能的各种利用有一定的温度范围，温度高可以进行调节，而最低温度要求，则常常成为地热资源利用的一个限制因素。

各种应用所需的地热流体温度大致如下[25]。

水和饱和蒸汽

180℃ 氨吸收式制冷
160℃ 鱼类、木材干燥
140℃ 高速干燥农产品、制造食品罐头
120℃ 大多数多效蒸发，浓缩食盐溶液
120~180℃的水和饱和蒸汽可用一般方法发电
110℃ 干燥和养护混凝土预制板
100℃ 干燥有机物、牧草、蔬菜等，洗涤干燥羊毛水
90℃ 干燥鱼干，快速融冰
80℃ 采暖、温室供热
70℃ 制冷（下限温度）
60℃ 动物饲养，采暖和温床加热结合的温室
50℃ 蘑菇种植、矿泉浴疗
40℃ 土壤加热
30℃ 游泳池、防冻
20℃ 养鱼

地热直接利用的优点有：利用的转换效率高（80～90%）；可利用大量的低温资源；可采用现行的许多设备，如泵、监控设备和管道等；与发电相比，建设周期短等。所有这些优点使地热直接利用在经济上比用常规燃料更有利。

5.1.1. 地热区域供热

地热区域供热系统可以提供采暖、生活热水及工农业生产用热。根据地热田的温度和利用情况，地热区域供热系统常带有采用其它补充热源（如锅炉房）的调峰系统，这样，地热能可以得到更充分的利用。

地热区域供热系统主要由三部分组成：(1) 热的开采，包括热田、调峰站、井口装置及热交换器等；(2) 热水输送与分配系统，将地热水或被地热加热水引送到热用户；(3) 中心泵站和室内装置，地热流体泵送到中心泵站的换热器或每个建筑中的散热器，若热水供应量有波动，可以采用蓄热水箱。

地热供热有许多优点：资源可以得到充分合理的利用；改善城市的环境质量；提高人民生活水平，建设周期短，见效快。缺点是地热水中有许多化学物质，直接利用会使 系统产生腐蚀与结垢，大量开采地热水，也会造成环境影响。如果采用热交换器，并将地热弃水回灌地下，上述缺点就不复存在。地热供热与锅炉房供热在热源部分是截然不同的，输送管道也较长。至于室内散热器的布置，其设计方法和一般采暖系统有很多相同之处，只是由于地热水供水温度高低不一，没有固定的标准，因此对采暖排水温度的选择就有一个优化问题，不能硬套一般采暖的设计标准。

地热区域供热规划一般要遵循以下几个步骤。

(1) 地热开采的分析　确定可供区域供热使用的地热开采井与回灌井，以及热田可能提供的热量。将地热田开采的热量输送到用户所需的费用是区域供热系统成功的关键。地热钻探时，首先要确定地热水的物理性质，包括温度、流量与水质。在了解了所有资料并对热田可能提供的热量有了全面估计后，就应作出热田利用区域是否有足够热量的决断，然后会同地质部门确定钻地热井的位置。地热采暖后的弃水如何排放，在热田开发前就应该有所考虑，可以回灌，也可以向河道或污水渠道排放，而回灌是最好的选择。

(2) 确定区域供热面积　为了发挥地热井作用，确保用户用热，必须使热负荷与供热量相适应。了解用户热负荷大小及其性质是供热规划和设计的重要依据。用户热负荷按性质可分为季节性热负荷（如采暖、通风）和常年热负荷（如生活热水供应和生产工艺用热）两大类，各项热负荷的计算方法与常规采暖计算相同。

(3) 选定地热供热方案　常见的设计方案有三种，第一种是单管直接供热系统，来自地热井的热水直接送往热用户，采暖后排放。这种系统投资最省，但必须考虑水质。一般认为，水中固溶体＜300ppm 和不凝气体＜1ppm 时比较合适。第二种是用换热器的间接供热系统。地热水在井口附近先进入换热器，与热网的洁净水进行热交换，洁净水被加热后送往热用户，利用后的洁净水再返回换热器重新加热，地热水离开换热器后则回灌地下或排放。在热网中，也可以设置一个调峰站，一旦需要，热的洁净水就能通过调峰站的锅炉升温，然后才送往热用户。第三种方案与第二种类同，只是在热网中加装了热泵作为调峰用的补充热源，由于热泵耗电较多，国内这种方案实施得很少。选定利用方案时，要求一次性投资和运行生产成本相加的总效果最好，并不是利用温降的最低限度就一定是最优方案。

(4) 供热方案的经济评比　地热采暖和锅炉房采暖相比，一次性投资高，运行费用低，地热水散热后不能循环使用，只能排放或回灌。所以排水温度的高低直接影响到地热采暖是否经济，如何最大限度地降低排放温度，提高地热利用率，是低温地热采暖的重要课题。这就是说，对于水温和流量一定的地热井（或地热田），如何确定采暖面积、调峰负荷、供回水温度以及地热利用率才能使地热采暖工程在其寿命期中收益最大，消耗最小，即经济性最好是十分重要的问题，需要作全面的评价。

技术经济评价的方法有多种，主要有静态分析法和动态分析法两种。地热采暖一次性投资大，占用资金多，不考虑资金的时间价值将会造成较大的误差，因此，采用动态分析法来评价是比较合理的。

换热站的设计主要涉及换热器的选型和热力计算。地热水与洁净水的水-水换热，国内外广泛采用高效紧凑的板式换热器，这种换热器的传热系数 k 值在流阻为 101.3kPa (1atm) 时，可高达 6kW/ (m^2 · ℃) 以上，但在一般设计时，在 2.33～4.66kW/ (m^2 · ℃) 范围内选取[26]。

5.1.2. 地热工业利用

地热能在工业领域有多种利用方式，如干燥、热交换、蒸发、蒸馏、洗涤、漂染、制盐、化学萃取和制冷等。工业上要利用任何一种能量，最重要的考虑是成本、质量和可靠性，地热能在这方面是具有竞争力的。国外工业上应用的地热流体大多是蒸汽或过热水，有时，地热流体温度低于工业应用需要的温度，这时可以通过与之联接的热力系统（锅炉等）来加温。地热在工业上的应用，新西兰主要是纸浆、造纸和木材加工；冰岛是硅藻土生产；美国则是蔬菜干燥。中国中低温地热水也已在纺织、印染、食品加工、混凝土预制件干燥、玻璃生产线冷却以及香菇、稻谷等农副产品的烘干上得到应用。

5.1.3. 地热农业利用

中低温地热水在农村有广阔的应用前景。利用地热温室种植冬季蔬菜，培植树苗，繁殖良种或栽培花卉；地热水产养殖与鱼苗越冬；地热孵化育雏和家禽牲畜棚加温；食用菌生产等都可以有效地利用中低温地热水。由于这类地热资源量大面广，遍布全国，虽然温度较低，但其利用价值不可低估。

地热温室是农村地热利用的重要内容之一，要使温室发挥效益，除与温室本身的质量优劣有关以外，保护地园艺也是重要的因素。地热温室本身质量的好坏涉及温室种类（全光型、半坡型），覆盖材料（玻璃、塑料薄膜、半透明硬质板），结构的抗风承压能力与稳定性，光照与通风条件，供热设备的选型与布置，热耗指标，室内温度和湿度的自动控制，使用寿命以及造价等等；而保护地园艺技术的高低又与良种的选育、工厂化育苗、水肥管理、二氧化碳施肥、病虫害防治等许多因素有关，没有这方面技术的保证，再好的温室也不能产生高的效益。

地热水产养殖一般限于在保温塑料大棚池内进行尼罗罗非鱼苗越冬，亲虾人工繁殖，甲鱼、牛蛙等名特水产品的养殖等，或者进行高密度常流水的水产养殖。越冬鱼池的面积大小不一，由于池面上部要覆以大棚骨架和塑料薄膜，因而一般不宜过宽，国内最常见的是每池占水面 666.7m² (1 亩) 左右。地热水产养殖的水温不需很高，所以很多温度较低的地热水或采暖等一次利用后的排水都可以 汇集到鱼池加以再次利用，从而扩大了地热资源的利用范围。利用地热水养鱼必须注意水质，含有毒成分过高的地热水是不能直接用来养鱼，如果采用稀释办法，那就要定期对水质进行化验与控制。例如水中的含氟量，饮用水的标准是 1mg/L，排放标准是 3～4mg/L，而地热水中常高达 8mg/L 以上，利用这种地热水养鱼，必须十分注意水中有害成分对鱼类的影响。

地热孵化禽蛋，比电孵化可以节省大量电力，箱内温度的孵化率仍可以达到满意的水平。国内已有批量生产的万枚地热孵化箱，孵化率可达 85%以上。

中低温地热水可资利用的能量不多，因而特别要注意梯级的多次利用，这样才能获取较好的经济效益。

5.1.4. 地热矿泉治疗

用地热矿泉治病在中国已有悠久的历史。矿泉和温泉的含义不同，不过习惯上常把矿泉称为温泉，这是由于人们常见的矿泉几乎都具有一定的温度。中国在 1964 年通过的医疗矿泉的定义是："从地下自然涌出或人工钻孔提取的地下水，水中可溶性固体成分大于 1g/L，有一定的特殊气体成分与一定的微量元素，或具有 34℃以上温度，可供医疗与卫生保健应用者，称为医疗矿泉"。中国已查明的矿泉达 2500 个，所以它对不同疾病也有不同疗效。医疗矿泉对人体的生理作用可分为非特异作用与特异作用两类。非特异作用包括温度的刺激作用，水的浮力作用以及静、动压力作用；特异作用包括对皮肤表面的刺激作用，被机体吸收产生的作用，饮用作用，吸入作用以及各种特异性效应等。地热矿泉治病与康复疗养在中国发展迅速，疗效比较显著，疗养院或康复医院遍及全国，床位逾万张。许多有地热的风景区，还将地热矿泉治病与疗养和旅游业联系起来，收到相互增益的良好效果。像著名的广东从化温泉疗养院、辽宁汤岗子矿泉理疗医院、北京小汤山康复医院、江西庐山星子温泉工人疗养院、福建金鸡山疗养院、辽宁熊岳温泉疗养院、山东威海疗养院、湖南宁乡灰汤疗养院等等，都在矿泉治疗或康复疗养中发挥了良好的作用。

5.2. 地热发电

利用地下蒸汽或热水等地球内部的热能资源发电。地下的干蒸汽可直接引入汽轮发电机组发电。地下的热水可用减压扩容的方法，使部分热水汽化，产生蒸汽以驱动汽轮发电机发电；或利用地下热水的热量来加热低沸点的有机化合物液体（如氯乙烷、异丁烷等）使其沸腾气化，将气体引入汽轮发电机组发电。

1904 年意大利首先在拉德瑞罗建立了世界第一座天然地热蒸汽试验电站，1913 年拉德瑞罗的 250kW 地热电站正式运行，这是地热发电的开端。在 1958 年新西兰建设怀拉基地热电站以前，以水为主的热储一直未曾大规模开发过。从 1958 年起，美国、墨西哥、苏联、日本、菲律宾、萨尔瓦多、中国和冰岛也开始利用地热发电，但总的来看发展速度不快。70 年代初，世界性的能源短缺和燃料价格上涨，促使一些工业发达国家对包括地热能在内的新能源开发更加重视，电站装机容量才有较大的增长。根据统计，60 年代建成投入运行的地热电站总装机容量为 400MW，70 年代末为 1900MW，1980 年为 2388MW，1986 年为 4981MW，1987 年为 5004MW，1990 年为 5827.55MW。根据 1990 年各国地热电站装机容量的数字，排在前面的一些国家顺序是[27]：(1)美国 2270MW；(2)菲律宾 891MW；(3)墨西哥 700MW；(4)意大利 545MW；(5)新西兰 283.2MW；(6)日本 214.6MW；(7)印度尼西亚 142.25MW；(8)萨尔瓦多 95MW；(9)肯尼亚 45MW；(10)冰岛 44.6MW；(11)尼加拉瓜 35MW；(12)中国 20.8MW；(13)土耳其 20.6MW；(14)苏联 11MW。估计到 2000 年，世界地热发电装机容量还会有较大的增长[28]。

地热发电是高温地热资源利用的主要形式。由于地热田的分布一般远离人口密集的城镇，要利用这些资源就存在着蒸汽或热水长距离输送的困难。电力输送受这些因素影响较少，因而地热发电始终受到有高温地热资源国家的重视。利用常规能源发电，一方面对煤、油等

宝贵资源是一种很大的浪费，另一方面也对环境带来严重的污染。从这一点说，地热发电更有其积极的意义。

目前，世界上有好几种利用地热发电的能量转换系统正在运转，另外还有几种处于研究和发展阶段。现有的发电系统可以归类如下：

(1) 干蒸汽（或过热蒸汽）电站；
(2) 分离（或一次闪蒸）蒸汽电站；
(3)分离后再进行一次闪蒸(或两级闪蒸)蒸汽电站；
(4) 分离加多级闪蒸（或多级闪蒸）蒸汽电站；
(5) 利用井泵的热水一级闪蒸蒸汽电站；
(6) 利用井泵的热水两级闪蒸蒸汽电站；
(7) 双工质循环电站；
(8) 全流电站。

前四种电站已投入商业运行，后四种电站不是在建设中，就是正处于试验阶段（试验电站），其商业价值和发展前景尚不能作出最后定论。

从热力学原理看，地热资源温度愈高，发电的效率也愈高，经济效益就愈好。从实际运行的经济效益看，地热发电的流体温度要超过200℃才能和常规能源（煤、油、核等）发电相竞争，最低也不能低于180℃。但是，自70年代能源紧缺价格上涨以来，人们开始对新能源加强了研究，地热发电的低限温度也正朝着150℃或更低一些的温度发展。

中国地热发电的研究工作始于70年代初。1971年，广东省丰顺县建造了第一台闪蒸系统地热发电试验机组，利用91℃地热水发电，功率70kW。随后，江西宜春、河北怀来又建造了第一批双工质循环地热发电试验机组。湖南灰汤、辽宁熊岳也于70年代中期建成了地热试验机组。所有这些发电装置的功率都不大，从50～300kW不等，热水温度从66～91℃。这些试验机组在当时曾对发展中国地热水发电技术起到了积极的启蒙作用，取得了一批科研成果，积累了经验[29]。个别机组还长期为地方提供电力，多数机组已经拆除。

西藏羊八井地热电站是中国自行建造的第一座商业性地热电站，利用145℃左右的地热水（汽水混合物）发电，向92km以外的拉萨地区供电[30,31]。第一台机组(1MW)1977年投入运行，以后又陆续建成6台容量各为3MW的机组，截止1989年底，羊八井第一电站总装机容量10MW，第二电站9MW，总计19MW。热田共打地热井50余眼，北部有一口1000m深井的最高水温已达204℃[31]。近期第二电站正在安装两台容量均为3MW的机组。据评价，羊八井地区浅层热储的发电潜力约28～32MW。为了进一步发展西藏的地热，阿里地区的朗久、那曲以及羊八井附近的羊易乡热田也正在勘探[32]。

5.2.1. 地热发电系统

(1) 背压式汽轮机循环系统　地热田生产的超过大气压力的干蒸汽可以采用这种最简单的发电方式。图5是这种循环的流程图。天然蒸汽先经过分离器净化蒸汽中夹带的岩粉等固体杂质，然后进入汽轮机作功，乏汽直接排往大气。这种发电方式显然是不经济的，因为乏汽尚有许多焓降未加利用，一般只用于蒸汽中含有大量不凝气体以致不能在冷凝器真空条件下经济运行的场合，或在地热田开发初期，为了节约投资或用来就地提供少量电力的情况。由于这种电站的容量一般都较小，5MW以下的背压机组可以作成移动式，安装在临时基础上，使投资费用降低，运行管理也较简单。

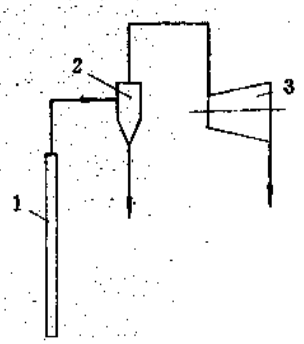


图5　背压式汽轮机循环系统
1—地热井；2—分离器；3—背压式汽轮机

(2) 凝汽式汽轮机循环系统　凝汽式汽轮机循环可以利用大气压力以下的蒸汽的焓。实际上，许多大容量地热电站中几乎有一半出力是在低于大气压之下发出的。图6是这类循环的流程图，井口流体如为汽-水混合物，则经过净化后的湿蒸汽先进入汽-水分离器，分离出的蒸汽再到汽轮机中膨胀作功。由于地热流体中夹带有相当多的不凝气体，因此这类电站都配有比常规火电站容量大得多的抽气器。冷凝器可采用混合式，排汽与冷却水直接混合接触而使蒸汽凝结。冷凝器排水经排水泵

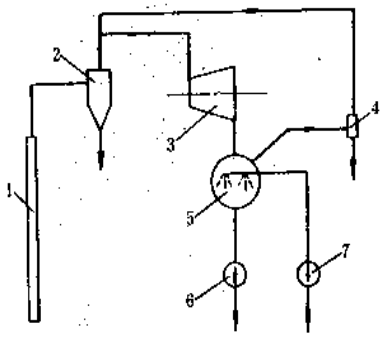


图6　凝汽式汽轮机循环系统
1—地热井；2—汽水分离器；3—汽轮机；4—抽气器；5—冷凝器；6—排水泵；7—冷却水泵

送至冷却塔或冷却水源。凝汽式地热电站比背压式地热电站效率高，但是系统要复杂些，管理上要求高。

(3) 闪蒸循环系统　干蒸汽地热田为数不多，比较普遍的是湿蒸汽田和热水田。这两种地热流体适于采用闪蒸循环系统(减压扩容循环系统)，图7是这种系统的流程图。来自地热井的地热水首先进入闪蒸器（亦称减压扩容器)，器中维持着比热水压力低的压力，因而得到闪蒸蒸汽并送往汽轮机膨胀作功。如果地热井生产的是湿蒸汽，则先进入汽-水分离器，分离出来的蒸汽送往汽轮机作功，分离出来的水再进入闪蒸器（扩容器)，闪蒸后得到的蒸汽也送往汽轮机作功。对于湿蒸汽来说，此法显然比凝汽式循环系统好，这是由于分离器排水中的焓能进一步得到利用。这种循环系统比较简单，运行和维护也较方便，缺点是低压蒸汽比容大，所以蒸汽管道、汽轮机尺寸大，使初投资增加；设备直接受地热流体品质影响，容易结垢和被腐蚀。当挟带的不凝气体较多时，需要容量大的抽气室维持高真空，因而自身能耗大。

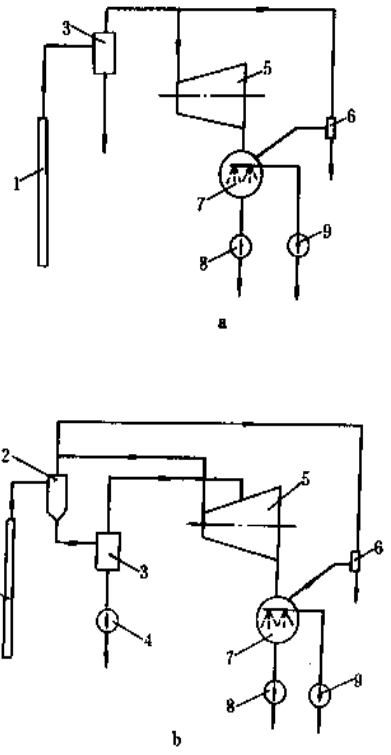


图7　闪蒸循环系统（减压扩容循环系统）

a—热水；b—湿蒸汽

1—地热井；2—汽-水分离器；
3—闪蒸器（减压扩容器)；4—排水泵；
5—汽轮机；6—抽气器；7—冷凝器；
8—排水泵；9—冷却水泵

图8是二级闪蒸循环系统流程图。当井口流体为热水时先进入第一级闪蒸器，产生的闪蒸蒸汽进入汽轮机高压部分，而从第一级闪蒸器出来的热水再进入第二级闪蒸器，产生的二次闪蒸蒸汽通往汽轮机低压部分作功。如果井口流体是湿蒸汽则直接进入汽-水分离器，蒸汽去汽轮机高压缸作功，分离出来的热水则进入第二级闪蒸器，因此，实际上是用汽-水分离器代替了第一级闪蒸器。在两种情况下第二级闪蒸器中热水压力均应降到高压缸排汽压力，分离出来的水若低于大气压力则需用排水泵抽走。显然随着闪蒸级数的增多，末级闪蒸器排出的热水温度就愈低，热能利用就愈充分，这是多级闪蒸所获的增益。但是级数增加也使设备投资增加，系统变得复杂，所获的增益就被抵消，因此闪蒸的级数一般不超过4级。

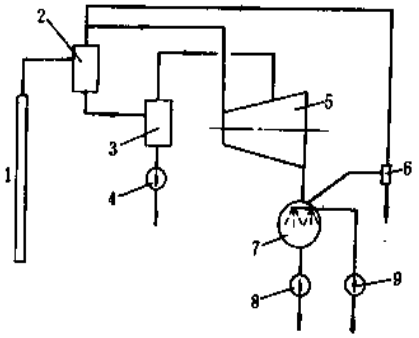


图8　多级闪蒸循环系统

1—地热井；2—一级闪蒸器；
3—二级闪蒸器；4—扩容排水泵；
5—汽轮机；6—抽气器；
7—凝汽器；8—排水泵；9—冷却水泵

(4) 双工质循环系统　双工质循环又称低沸点工质循环，它是为克服闪蒸循环缺点而出现的一种新循环系统[88]。图9所示为该系统的流程图。地下热水用深井泵抽到地面进入电站内的蒸发器，加热某一种低沸点介质，使之变为低沸点介质蒸气，送到汽轮机作功。乏汽经冷

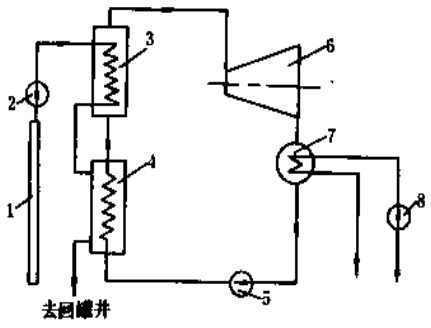


图9　双工质循环系统

1—地热井；2—深井泵；3—蒸发器；4—预热器；
5—工质泵；6—涡轮机；7—冷凝器；8—冷却水泵

凝器冷凝成液体，用工质泵再打回蒸发器重新加热循环使用。为充分利用地热水的余热，让从蒸发器排出的地热水经过一个预热器，预热来自冷凝器的工质，使其温度上升至接近蒸发器内工质的饱和温度，再进入蒸发器。为了保证地热水不致在输送过程闪蒸成蒸汽，热水管道内始终保持着比饱和压力要高的压力。

与闪蒸循环系统相比，双工质循环的优点是[34]：a. 低沸点工质比容小，系统的管道和汽轮机尺寸都小，降低了造价；b. 地热水的低沸点工质在蒸发器内是间接热交换，地热流体不进入汽轮机及系统其它设备，避免了地热水中杂质引起的腐蚀与结垢，因而不需要用昂贵的不锈钢材制造汽轮机；c. 可以适应各种不同化学类型的地热水；d. 能利用温度较低的地热水；e. 若地热弃水回灌地下，则水中杂质也一并回到地下，避免了环境污染；同时，由于地热水从井口抽出到再次回灌地下始终处于较高的压力之下，水中的垢不会析出，从而可以避免井管及管道中的结垢。

这种系统的缺点是：a. 低沸点工质价昂，来源不广，有的还易燃易爆，或有毒性，因而要求系统严密性好，运行维修技术要求高；b. 蒸发器、预热器和冷凝器必须间接换热，因而增加了由于存在传热温差引起的不可逆热损失；c. 低沸点工质传热性能差，要求换热设备的换热面积大，增加了投资。

双工质循环系统对工质的选择十分重要，它既要有较好的热力学特性和发电性能，又要廉价、来源广、无毒、不易燃易爆等特点。要满足上述所有要求的低沸点工质是不容易的，在现有的一些双工质循环试验站中，采用较多的工质有异丁烷、正丁烷、氟里昂等。为了充分利用不同工质的不同优点，采用混合工质也是正在发展的有前途的一种选择。

低沸点工质汽轮机一般采用轴流式，特别是单机功率较大时。对较小功率的汽轮机，过去曾采用辐流式，可以获得很高的汽轮机相对内效率。

低沸点工质轴流式汽轮机的设计原理与蒸汽汽轮机相同。然而在应用地热流体的条件下，低沸点有机化合物的性质与蒸汽性质有着显著的差别，因而设计也就存在某些差异。例如，低沸点工质蒸汽中的音速差不多是蒸汽音速的一半，所以汽轮机转子直径应为蒸汽汽轮机转子直径的一半，或者转速是后者的一半。此外，低沸点工质蒸汽密度比蒸汽高一个数量级，等熵膨胀产生的功将少一个数量级。因此，为了产生相同的功率，低沸点工质的质量流量应比蒸汽的质量流量高一个数量级，虽然容积流量几乎是相等的。低沸点工质的高密度和窄的能量范围，再加上不够理想的性质，就要求在设计汽轮机时要倍加小心。

(5) 两相全流系统[35]　从现有的地热资源来看，人们对利用温度范围为150～300℃、水中总溶解固态物(TDS)大于25%的地热流体发电甚感兴趣，因为这种资源构成巨大的能源，但它的发展速度却受到高TDS和经济因素两个方面的限制。地热工作者正在努力开发新的能源转换系统，其目的就是要增加利用这类难以利用的地热流体的机会，使其在经济上可行。全流系统就是这种努力之一。根据热力学原理，由井口状态直接膨胀到废弃状态就有可能将最大份额的可用功转换出来，而闪蒸系统不论级数多少，总是有部分可用能量随最后一级扩容器分离出来的液体排掉。全流系统[35,36]就是试图将来自地热井的地热流体（不论是水或是湿蒸汽）通过一台特殊设计的膨胀机，使其一边膨胀一边作功，最后以汽态形式从膨胀机的排汽口排出。为了适应不同化学成分范围的地热水，特别是高温高盐地热水，膨胀机的设计应该具备这种适应能力，图10所示的螺旋转子膨胀机是具有这性能的试验机组之一。流体由膨胀机的入口喷嘴调节阀进入高压汽室A，当转子旋转时，高压汽室逐渐加长，体积不断增大，地热流体就依次通过由一对双相流体啮合转子所构成的通道从B膨胀到C、D直至E，然后从出口X排出。流体在这对转子间的有效体积膨胀产生了有用功。这种装置结构简单，两转子之间以及转子与壳体之间因相对运动还具有自清洁作用。全流系统的概念从提出到现在已有近20年的时间，但由于效率等各种问题尚未获得满意的结果，因而尚未进入大规模的工业应用阶段。

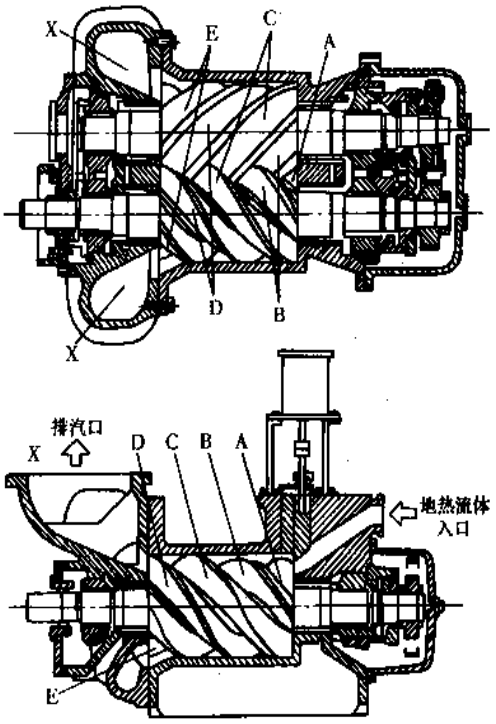


图10　螺旋转子膨胀机
(引自 Hydrothermal Power Company, Brochure.)

5.2.2. 地热电站性能因数

地热电站性能一般都用地热资源利用率 η_U 来表示，它是发生在地热电站里的能量转换过程所特有的热力学量度。利用效率的基础是地热流体的可用功（或㶲），此处的地热流体可以是指存在于热储中（或井孔底部）的，也可以是指送到电站厂房边上（或井口）的。在绝大多数情况下总是选用后者作参照点，因为与热储中相比，地面上可以得到比较可靠的特性资料。

利用效率可用下式计算：

$$\eta_U = W/W^0 \tag{1}$$

式中 W 是电站输出功（单位质量）；W^0 是地热流体的（单位质量）；㶲可由下式求得：

$$W^0=h_1-h_0-T_0\ (S_1-S_0) \tag{2}$$

式中，h 为焓，S 为熵，下标 1 表示地热电站进口（或井口）处地热流体的状态；0 则表示环境冷源条件（亦即在温度为 T_0 时的饱和液）。在选取井底作为进口状态的情况下，方程式(2)中必须包括一个附加项 $-gL$，它等于地表下深度为 L 处的流体势能。除非井孔深度超过 3000m，这个额外附加项的值是很小的。地热电站常用的另一项性能量度指标是地热流体比消耗量，即生产单位电能必须从热储产生的地热流体量，以 kg/(kW·h)表示。

还有一些因数也常用于记述电站运行的可靠性。下列三个运行因数相结合可以指出电站通常以何种方式去迎合需要量上的变化。这三个因数是：

负载因数 F_L $\quad F_L=\bar{L}/L^*$ (3)

容量因数 F_C $\quad F_C=\bar{L}/C$ (4)

利用因数 F_U $\quad F_U=L^*/C$ (5)

式中 $\bar{L}$——给定周期内的平均负载，kW；

L^*——给定周期内的尖峰负载，kW；

C——电站或机组的额定容量，kW。

平均负载 $\bar{L}$ 可由下式求得：

$$\bar{L}=G/h \tag{6}$$

式中 G——给定周期内的总发电量，kW·h；

h——给定周期内的时间，h（通常取 8760h 为 1 年）。

显然 $$F_C=F_L\times F_U \tag{7}$$

当利用因数 $F_U=1$ 时，负载因数在数值上将等同于容量因数，即 $F_L=F_C$。

常用的地热电站可靠性因数有三个：

可用率 F_A $\quad F_A=P_S/h$ (8)

受迫电流中断率 F_{FO} $\quad P_{FO}=P_{FO}/h$ (9)

计划内电流中断率 F_{SO} $\quad F_{SO}=P_{SO}/h$ (10)

式中 P_S——运行周期，即机组断路器与电站母线接通后的运行时间，h；

P_{FO}——受迫电流中断周期，即因设备损坏或功能丧失而停运时间，h；

P_{SO}——计划内电流中断周期，即计划内检修的停运时间，h。

显然 $$P_S=h-P_{FO}-P_{SO} \tag{11}$$

从上述讨论可以看出，根据现有地热电站的实际运行数据，地热电站的资源利用效率能够高达 55～60%，而容量因数一般可达 80%左右，可用率也很高，达到 95%左右。

6. 地热流体的腐蚀与结垢

地热流体对金属表面都会产生不同程度的腐蚀，它直接影响设施的使用寿命，因而也影响地热开发利用的经济性，需要引起高度的重视。

流体对金属的腐蚀按原理来分，有化学腐蚀和电化学腐蚀两大类（见腐蚀与防腐蚀）。

6.1. 地热流体中的主要腐蚀成分

地热流体腐蚀的关键物质有以下 7 种[5,37]。

(1) 氧 (O_2) 溶解氧是地热流体中最严重的腐蚀元素。一般来说，地热流体中的溶解氧并不多，但由于井口及利用系统不严密而漏入空气后，水中溶解氧就大大增加。试验表明，地热水中含有 30ppb 的氧就能使碳钢的腐蚀速度增加 4 倍。

(2) 氢离子 (H^+，pH 值) 多数无氧的地热水中，碳钢和低合金钢的腐蚀主要由 H^+ 还原反应控制，当水的 pH 值降低时，金属的腐蚀速率却随之增加。特别是当 pH 值低于 7 以后，H^+ 对水泥也会造成破坏。

(3) 氯离子 (Cl^-) 当有氧存在时，就会强烈促进氯离子对金属（如碳钢、低合金钢及不锈钢等）的腐蚀，包括缝隙腐蚀、孔蚀与应力腐蚀等。

(4) 硫化氢 (H_2S) 对铜合金、镍合金的破坏最严重，特别对高温地热流体，当含有 H_2S 气体的蒸气散发到大气中时，会造成铜质或银质设备（如电气开关接头）严重的破坏。

(5) 二氧化碳 (CO_2) 许多地热流体中有溶有二氧化碳，它对碳钢、低合金钢等会产生较大的腐蚀。

(6) 氨 (NH_3)　可使铜合金产生应力腐蚀破坏。

(7) 硫酸盐 (SO_4^{2-})　多数地热水中 SO_4^{2-} 的腐蚀作用不大，但在 Cl^- 浓度较低的地热水中，SO_4^{2-} 会产生一定的腐蚀。

6.2. 防腐蚀措施

地热工程系统的防腐蚀要针对不同情况采取不同措施。设计地热开发利用系统时，一般应伴以防腐蚀工程设计。选择的措施有两条重要原则，一是简便可行，使用寿命长；二是成本低，经济性好。常用的防腐蚀措施如下。

a. 整个系统采用耐腐蚀材料（包括金属与非金属），使系统非常可靠，也不需要经常维修。但这种措施往往成本较高。

b. 采用密封系统不让氧（主要是空气）进入的办法是廉价而有效的防腐措施。也可在系统中加除氧剂（如亚硫酸盐）除氧达到防腐目的，但此法使设备复杂化，经济性也差。

c. 采用在系统中安装热交换器的办法，使地热水不直接进入利用系统，地热水只是通过热交换器将热量传给洁净水，从而大大减轻系统设施的腐蚀。这种方法在国外地热工程中已普遍应用，防腐效果显著，缺点是换热器初投资大，而且由于存在换热器的传热温度，降低了地热水利用的初始温度（一般降低3～5℃）。但浴疗和低温地热水不适用。

d. 对非传热的金属表面采取涂敷防腐涂料的办法，效果不错，简易可行，其经济性取决于涂料的成分、涂敷工艺以及使用寿命。

e. 针对不同类型的局部腐蚀采取相应的防腐措施。如对电偶腐蚀，设计选材时应尽量避免异种金属相互接触或选用腐蚀电位相近的金属，在设备的结构上，切忌造成大阴极-小阳极的不利面积比；对缝隙腐蚀，设计时应尽量减少缝隙形成的积液死角区，垫圈采用不吸湿的材料，如橡胶、聚四氟乙烯等。

6.3. 垢的成因

垢由多种化合物组成，但往往以某种成分为主。一般按化学成分分类，就以其中的主要成分来命名，如碳酸钙水垢、硫酸钙水垢、硅酸盐水垢等，碳酸钙水垢是其中最常见的一种硬垢。

碳酸钙水垢的成因是水中的钙离子(Ca^{2+})浓度与碳酸根离子(CO_3^{2-})浓度的乘积超过了溶解度积，使碳酸钙从溶液中结晶析出，附着于金属表面上。金属表面愈是粗糙不平或覆有一层氧化膜时，垢的附着能力就愈强。碳酸钙的溶解度与地热水的温度、水中钙离子浓度、碳酸根离子浓度以及其它可溶物质浓度有关。当水温升高时，碳酸钙在水中的溶解度就下降，垢容易析出，由于井口水温最高，所以一般最容易结垢。碳酸根离子浓度与流体pH值有关，pH值控制了 CO_3^{2-} 与 HCO_3^- 的分配。当流体pH值升高时(即 H^+ 下降)，CO_3^{2-} 浓度也上升，$CaCO_3$ 垢层就容易生成。地热水中的pH值也受 CO_2 分压力控制，当地热水喷出地面时，往往因压力下降而导致 CO_2 逸出，使流体的pH值升高，从而造成 $CaCO_3$ 垢的沉积。

6.4. 防垢措施

防垢的方法有多种，分述如下。

(1) 化学方法处理　这是常见的方法之一，如在地热水中投放酸性溶夜，使水的pH值下降，可使 $CaCO_3$ 不致沉淀出来，也可加某些化学药物，使 Ca^{2+}、Mg^{2+} 等变成不附着表面的松散水垢、达到防垢的目的。防垢的化学药物有多种，配方各有不同，但其共同缺点是经济性差，并容易增加流体的腐蚀性。

(2) 系统前部增设阀门　这可使地热流体保持一定的压力，从而防止 CO_2 逸出和 $CaCO_3$ 的生成。但是这种方法显然与利用系统所需的流体输送压头有矛盾。如果采用有回灌的闭合系统，让地热水在保持压力的状态下通过换热器换热，温度降低后的地热水直接回灌地下，那么井管和输送管道的结垢可以获得满意的解决，但一次性投资大。

(3) 物理方法除垢　常见的磁法除垢就属这类。在地热水的输送管道外，沿圆周安置几块磁性很强的磁铁，让地热水流过装有磁铁的区段时进行磁化处理，使垢减轻或成疏松状，便于清洗。这种除垢方法的效果与管径、热水流量、输送距离以及磁铁磁性等许多因素有关，因而在实用中效果不一。

(4) 计算控制井口压力　通过此办法，使水垢在设定的区段内析出，然后在该区段上接装一个容器，内装秸秆、稻草、旧棉花等松散状杂物，使析出的水垢附积于其上，定期取出更换。

7. 地热开发利用的环境影响

地热流体温度高，成分复杂，其中相当多的组分在超过一定浓度或累集含量时，对大气环境、水环境及土壤环境会造成污染，如不加以控制，对人类和生物必将引起严重危害[38]。因此能否寻求到既经济又方便的技术措施，有效地控制和防止地热开发利用中的环境污染，最终将成为地热资源能否真正为人类造福的重要问题。

开发地热可能产生的环境问题是多方面的，影响也往往是复杂的，在采取环境保护措施时，应该首先抓住重点。

7.1. 空气污染

在开发地热的过程中，地热流体中所含的各种气体和悬浮物将排入大气，其中危害较大的有 H_2S、CO_2 等不

凝气体。H_2S 气体对人体的危害很大，浓度低时能麻痹人的嗅觉神经，浓度高时可使人窒息而死亡。H_2S 气体有一种臭鸡蛋味，很容易被察觉到，只要通风条件好，一般不会造成事故。但是如果井口随意放喷，使逸出的 H_2S 气体散布于大气，时间一长，不但对人体有害，还会对电气设备的铜接点等造成腐蚀。利用高温地热蒸汽发电的地热电站，往往伴有大量的 H_2S 气体逸出，据统计[38]，美国著名的盖塞尔斯地热电站，前四台未控制 H_2S 的机组每天排出的 H_2S 就有 22t，这样大量的 H_2S 气体排入空气是不能允许的，因此各国都研究采取措施加以控制或收集转化后利用；含有 H_2S 的地热尾水排入水体也将影响鱼类和藻类的生存。CO_2 气体是地热排气中不凝气体的主要成分，一般含量在 80～95%。以往人们认为 CO_2 气体作为大气中的天然成分，不会产生污染问题，后来发现一些地热电站排放的 CO_2 气体含量比烧煤电站排放的 CO_2 还高，引起了科学界的担心。因为大气中 CO_2 气体含量过多会造成高空臭氧层出现“空洞”，引起太阳辐流强度增加。除上述 H_2S 和 CO_2 气体外，地热流体中还可能存在氨 (NH_3)、甲烷 (CH_4)、氮 (N_2) 等不凝气体，尽管这些气体对人体或动植物可以造成危害，但由于含量较少，一般对环境的影响不大。

7.2. 水污染与热污染

地热水中含有各种有害的或有益的成分，常见的有：钾 (K)、钠 (Na)、钙 (Ca)、镁 (Mg)、铁 (Fe)、铝 (Al)、硫 (S)、氮 (N)、氧 (O)、氢 (H)、硅 (Si)、磷 (P) 等；含少量元素的有锂 (Li)、钡 (Ba)、铅 (Pb)、镍 (Ni)、锰 (Mn)、铜 (Cu)、氟 (F)、氯 (Cl)、溴 (Br)、碘 (I)、砷 (As)、镉 (Cd)、汞 (Hg)、硼 (B) 等；另外还含稀有元素铬 (Cr)、钴 (Co)、钛 (Ti)、锡 (Sn)、锑 (Sb) 以及放射元素铀 (U)、镭 (Ra)、氡 (Rn)、钍 (Th) 等。它们在地热水中存在的形式可以呈离子、分子、胶体或气体。

上述诸元素中，有的在医疗和工农业方面具有特殊有益功能，如 K、Na、P 等能改良土壤，提高农作物产量，氡和水中游离 CO_2 在医疗上具有较高的价值；但是地热水中也含有毒元素，如 As、Hg、Cd、F、B 等，其含量有的超过饮用水甚至灌溉水质标准，特别是地热水中含的各种盐类甚多，浓度可高达 8g/L，未经处理，不但不能饮用，而且对种菜、养鱼都有危害。即使将含这些有毒元素的地热水排入河流和其它水体中去，也将造成水体污染。水污染的影响还表现在有毒物质的长期富集并通过食物链直接或间接地作用于生物和人体而造成危害。例如地热水中的氟含量多数超过渔业用水标准的 7～8 倍，而无机氟化物是一种持久性生物积累物，也能为水体中的植物所吸收，并通过食物链传入人体。

地热尾水的排放，必定会向大气和水体中排放大量的热量，使周围的空气或水体温度上升，对环境和生态产生影响，造成热污染。控制和解决热污染的有效方法，是尽量提高地热水的利用效率，采用梯级多次利用，降低排放尾水的温度。

7.3. 噪声污染

噪声污染一般是由地热井施工或放喷时造成，尖声可使人的耳朵受到伤害，也能对家畜和野生动物起有害作用。Anthrop 提出 120dB、频率为 2000～4000Hz 是痛苦的听觉界限，而分离压力大的井口（压力在 1.01MPa 即 10atm 以上时），其噪声值可达 120dB 以上。因此在城市或居民点进行施工时需安置消音器。

7.4. 地面沉降与地震诱发

几乎从任何热储中长期抽汲地热流体都可能导致地面沉降和地面变形。这是由于长期抽汲地下流体造成该地区地下压力和地下水位下降，从而引起地面沉降和水平移动。新西兰怀拉基地热区在 1956 年井孔试验开始后就进行地面沉降的测量工作[39]，发现从 1964 年到 1974 年间的地面下沉量最大，约为 4.5m，发生在井东 1500m 处，其影响范围达 65km²，最大的水平移动达 0.4m，坡向沉降中心。幸运的是沉降区处在地热生产区和电站之间，尚未造成很大损失。对于多数地热田，地面沉降是比较缓慢的，但如果不进行长期细致的测量，一旦由量变到质变，将造成严重后果。

此外，由于地热异常地区多数是现代火山和近代岩浆活动地区或近代地壳构造运动活跃地区，其特点是常具备自然断裂通道及活断层。因此，地热区大部分是处在区域地震活动性强的地区内。当抽出或灌注入大量流体时，一旦抽汲力或注入力超过了启动断层运动所需的临界力，就可能诱发地震。不过从已经观察到的诱发地震来看，一般是轻微的，不会对地面设施产生影响。

7.5. 地热水回灌

地热流体的大量开采必然会造成热储寿命缩短，地下水位下降与地面沉降还会带来地面的环境污染。将地热弃水回灌地下，就可以大大减轻上述弊端并控制地热水对环境的污染。

确定回灌方案之前，必须先弄清热储的情况，这样才可能提出回灌模型，选择合适的回灌方式。实践证明，回灌地热弃水以保持热储层的压力和水位并不困难，重要的是不要因回灌而过快地降低生产井的水温。

合适的回灌方式对不同的热田可能是不同的。从平面布置上讲，回灌井的布置有混杂排列和边对边排列两种，前者是生产井和回灌井穿插排列，保持一定的距离；后者是生产井在一边，回灌井在另一边，中间有较远的距离。回灌井深度的选择也很重要，它可以比生产井浅、

相同或深。美国盖塞尔斯地热田的回灌井一度曾较浅，结果回灌进去的水又被重新开采出来，后来采用深层回灌，就没有再发生上述情况，这可能是回灌水温度低、密度大，容易向下运移的原因。浅井回灌注入的水向下流动，正好进入生产井所处的层位，就会影响热储层的温度；反之，就不会影响生产井。总之，回灌方式的选择要取决于地质、环境和经济等综合因素，但一般地说，边对边的、深一些的回灌井布局能避免干扰。

参考文献

[1] Bullard, Sir Edward, FRS., "Basic Theories", UNESCO, 19, 1973.

[2] 李四光，《地壳的概念，天文、地质、古生物》，科学出版社，北京，1972年。

[3] 杨期隆编著，《地热资源》，北京能源学会，冶金工业出版社，北京，1985年。

[4] Armstead, H. C. H., "Geothermal Energy", . E. &F. N. SPON, Ltd., London, 1978.

[5] Joseph Kestin (editor-in-Chief), "Sourebook on the Production of Electricity from Geothermal Energy", U. S. Government Printing Office, Washington, D. C., 1981.

[6] Bodvarsson, G. S. 著，张太平译，"热水型热储开发战略"，新能源，No. 12，(1989)。

[7] Lachenbruch, A. H., Sass, J. H., "Heat Flow in the United States and the Thermal Regime of the Crust", in Heacock, J. G. (ed.), "The Earth's Crust; American Geophysical Union Geophysical Monograph", vol. 20, pp. 626～675, 1977.

[8] Rybach, L., Muffler, L. J. P., "Geothermal Systems Principles and Gas Histories", John Wiley & Sons, Inc., Chichester, Sussex, 1981.

[9] 黄尚瑶、胡素敏、马兰编著，《火山·温泉·地热能》，地质出版社，北京，1986年。

[10] 王钧、黄尚瑶、黄歌山、汪集旸，"华北中新生代沉积盆地的地温分布及地热资源"，地质学报，(3)(1983)。

[11] "A Technology Assessment of Geothermal Resource Development", NSF-RX-X-75-011, PB 246241, 1975.

[12] House, P. A., Johnson, P. M., Towse, D. F., "Potential Power Generation and Gas Production from Gulf Coast Geopressured Reservoies", UCR2-51813, 1975.

[13] Wallace, R. H., Kraemer, T. F., Taylor, , R. E., Wesselman, J. B., "Assessment of Geopressured-Geothermal Resources in the Northern Gulf of Mexico Basin", in Muffler, L. J. P. (ad.), "Assessment of Geothermal Resources of United States—1978", U. S. Geol. Survey Cire, 790, 1979.

[14] Edwards, L. M. 等，耿俊峰译，《地热能源手册》，地质出版社，北京，1987年。

[15] Robinson, E. S., Potter, R. M., McInteer, B. B., Rowley, J. C., Armstrong, D. E., Mills, R. L., "A Preliminary Study of the Nuclear Subterrene", in Smith, M, C. (ed.), "Geothermal Energy Appendix F.", Los Alamos Scientific Laboratory Report LA-4547, 1971.

[16] Muffler, L. J. P., Cataldi, Raffaele, "Methods for Regional Assessment of Geothermal Resources", in "Proceedings Larderello Workship on Geothermal Resource Assessment and Reservoir Engineering (Sept. 12～16, 1977, Larderello, Italy)", ENEL Studi e Ricerche, pp. 131～207, 1977.

[17] Muffler, L. J. P., Cataldi, R., "Methods for Regional Assessment of Geothermal Resources", *Geothermics*, 7, 2～4, 53～89, (1978).

[18] L. 雷本其，L. J. P. 莫弗里著，北京大学地质学系地热研究室译，《地热系统》，地质出版社，北京，1986年。

[19] 黄尚瑶、王钧、汪集旸、黄歌山、张振国，"中国温泉分布图及简要说明"，载于《全国地热学术会议论文选集》，科学出版社，北京，1981年。

[20] 黄尚瑶、王钧、汪集旸，"关于地热带分类及地热田模型"，水文地质工程地质，(5) 地质出版社，北京，(1983)。

[21] 任湘、唐宁华，"我国中低温地热资源开发利用现状"，新能源，(1)(1989)。

[22] 广东省地质局编著，《广东地下热水的水文地质特征及勘查方法》，地质出版社，北京，1981年。

[23] 何世春，"冀中平原地下热水特征"，中国地质，(11)(1984)。

[24] 汪辑安，"油田地温研究"，载于《全国地热学术会议论文选集》，科学出版社，北京，1981年。

[25] Lindal, B., "Industrial and Other Applications of Geothermal Energy", UNESCO, 135, 1973.

[26] 史美中、王中铮，《热交换器原理与设计》，东南大学出版社，南京，1989年。

[27] Gerald, W. Huttrer, "Geothermal Electric Power —— A 1990 World Status Update", *Geothermal Resources Council Bulletin*, vol. 19, No. 7, pp. 175～187, (1990).

[28] 蔡义汉，天津地质，(1)，46 (1984)。

[29] 天津大学热工教研室编，《地下热水发电》，科学出版社，北京，1975年。

[30] 佟伟等，《西藏地热》，科学出版社，北京，1981年。

[31] 吴方之、蒋劭烈，《羊八井地热电站研究》，科学技术文献出版社重庆分社，1985年。

[32] 任湘、刘时彬、佟伟，"西藏地热资源勘探战略的抉择"，新能源，(11)(1989)。

[33] Warren, H. Giedt, "Investigation of Heat Exchanger Flow Arrangement on Performance and Cost in A Geothermal Binary Cycle", UCRL-78390, 1976.

[34] Cortez, D. H., Holt, B., Hutchinson, A. J. L., "Advanced Binary Cycles for Geothemal Power Generation", *Energy Sources*, vol. 1, No. 1, (1973).

[35] Austin, A. L., "Prospects for Advances in Energy Conversion Technologies for Geothermal Energy Development", *San Francisco*, 3, 1925, (1975).

[36] House, P. A., "Helical-Rotor Expander Applications for Geothermal Energy Conversion", UCRL-52043, 1976.

[37] Allegrini, G., Benvenuti, G., "Corrosion Characteristics and Geothermal Power Plant Protection", in "Proceedings of the United Nations Symposium on the Development and Utilization of Geothermal Resources, Part 1", Pisa, Sep/Oct 1970, Published in Geothermics Special Issue.

[38] Weres, O., "Environmental Implications of the Exploitation of Geothermal Brines", in "Proc. Geothermal Environ. Sem. -76, Lake County, Calif.", pp. 115～123, 1976.

[39] Stilwell, W. B., Hall, W. K., Tawhai, J., "Ground Movement in New Zealand Geothermal Field", in "Proc. Second United Nations Symposium on the Development and Use of Geothermal Resources, San Francisso, Calif., U. S. A., 1975", pp. 1427～1434, 1976.

基本参考文献

1. 陈昕宽、章燕谋、温龙编，《新能源发电》，机械工业出版社，北京，1982年。
2. P.克鲁格尔，C.奥特编，施洪熙、佟伟等译，《地下热能（资源，生产，人工激发）》，地质出版社，北京，1977年。
3. G. 邦特巴思著，易志新、熊亮萍译，《地热学导论》，地震出版社，北京，1968年。
4. Lienau, Paul J. et al. (eds), "Geothermal Direct Use Engineering and Design Guidebook", U.S. DOE, Idaho, 1989.
5. 安可士、黄尚瑶，《中国地热资源特征》，地质出版社，北京，1980年。

di he dihuahewu

碲和碲化合物　Tellurium and Tellurium Compounds

刘振亚　中国有色金属工业总公司
郑志明　东北工学院化学系

1. **概述**…… 101
2. **碲**…… 102
2.1. 性质…… 102
2.1.1. 物理性质…… 102
2.1.2. 化学性质…… 102
2.2. 提取…… 103
2.3. 精炼…… 104
3. **碲化合物**…… 105
3.1. 无机碲化合物…… 105
3.1.1. 碲化物…… 105
3.1.2. 卤化物…… 105
3.1.3. 氧化物…… 107
3.1.4. 含氧酸及其盐…… 107
3.1.5. 其它无机碲化合物…… 108
3.2. 有机碲化合物…… 108
4. **规格和标准**…… 108
5. **分析方法**…… 109
6. **健康和安全**…… 109
7. **经济状况**…… 109
8. **用途**…… 109
8.1. 黑色冶金…… 109
8.2. 有色冶金…… 110
8.3. 化学工业…… 110
8.4. 电子工业…… 110
参考文献…… 110
基本参考文献…… 111

1. 概　述

碲[13494-80-9]，Te，原子序数52，原子量127.61，在元素周期表中是ⅥA族的成员，位于硒和钋以及锑和碘之间。它的6个外层电子构型为$5s^25p^4$。碲较氧、硫、硒的金属性强，但其化学性质与这些元素相似。碲在化合物中的氧化态为－2，0，＋2，＋4，＋6。

1782年，奥地利矿物学家Reichenstein在研究德国Transylvanian金矿时首先发现并提取出碲，1798年，德国人M. H. Klaproth证实了Reichenstein的发现，并测定了碲的特性。Tellurium来源于拉丁文*tellus*，意思是地球。

碲按其在地壳中的丰度，与铂、钯、钌一起，排在第71位，碲在地壳中的平均含量为0.01ppm。卤素、硫、硒及碲是侵入和喷出岩浆、火山气体以及火山硫化物矿床的原生组成，所以碲在地壳中一般分布在由岩浆矿床、伟晶岩矿床到热液矿床所形成的各种矿床中。含量低但数量大的碲存在于斑岩铜矿、含铜黄铁矿及镍的硫化物矿床中，在铅的硫化物矿床中也发现有碲的存在。在黄铁矿矿床中，碲主要集中在镍黄铁矿$(Fe,Ni)_9S_8$、黄铜矿$CuFeS_2$、黄铁矿FeS_2及闪锌矿ZnS、磁黄铁矿FeS中。其它的含碲矿床有：铜-钼、铅-锌、金、钨-铋、铀及汞-锑矿床。碲在沉积矿床中存在很少，仅发现在某些页岩中含碲0.1～2ppm，太平洋及印度洋底锰结核中含有碲0.5～125ppm(见海洋原料)。

碲通常生成二元矿物，与硒有很大的不同，硒能类质同晶地在硫化物中取代部分硫，而碲仅以分散的碲矿物的微晶形式存在。碲大约是40种矿物的主要成分，其中包括24种碲化物、2种碲酸盐、自然碲及硒-碲合金。碲与氧、硫及其它10种原子质量高的元素组成矿物，至少有10种与金银伴生、10种与铋伴生、6种与铁伴生的矿物。比较有名的碲矿有：碲银矿[12002-98-1]，Ag_2Te；碲金银矿[1317-73-3]，Ag_3AuTe_2；二碲金矿[37043-71-3]，$AuTe_2$；针碲金银矿[1301-81-1]，$AuAgTe_4$；碲铅矿[12037-86-4]，PbTe；辉碲铋矿[1304-78-5]，Bi_2Te_2S；碲铜矿[12134-39-3]，Cu_4Te_3；叶碲矿[12174-01-5]，$Au(Pb,Sb,Fe)_8(Te,S)_{11}$及碲土石[14832-87-2]，$TeO_2$。

碲与硒一样，虽然它的矿物分布很广，但形成不了单独的矿床。碲主要存在于铜、镍、金、银和铅的硫化

物矿床中，作为伴生金属而被回收。

2. 碲

2.1. 性 质

2.1.1. 物理性质

碲的同位素已知至少有21种，其质量数从114至134，其中8种是稳定的（120，122～126，128，130），其余为放射性的，它们的寿命从2min到154d，最重的6种（131m，131，132，133m，133，134）为裂变产物。与碲相邻的元素相比，锑只有2种同位素，而碘仅有1种同位素。由于碲有较多的重同位素，结果碲的原子量比碘大。

在常温常压下，固体的碲只存在一种晶态，呈六方晶格，其参数是 $a=0.4457$nm，$b=0.5929$nm，键角103.2°，且三角形对称。所谓无定形碲是由很小的六方晶体组成。晶体碲的许多物理性质，如压缩性、强度、热膨胀、偏振光的折射、电导率和电磁性能等都具有明显的各向异性。

从液态凝固的碲呈结晶状，色灰白并带有类似锑的金属光泽，暴露于空气中时稍稍变暗，碲晶体质脆并容易磨成粉末。碲的薄膜呈红棕色到紫色，能挡住可见光，但能透过红外线。机械粉碎的碲粉呈黑色，从碱性溶液中用氧或从酸性溶液中用二氧化硫沉淀的碲呈灰褐色，当用锌、锡、铁还原沉淀的碲则呈黑色，用肼还原亚碲酸溶液得到的胶体碲呈红色。

碲与灰硒能生成连续区间的类质同晶的固体溶液。碲同硒一样，在常温下性脆，但加热后也可用挤压塑性加工。

当温度高于400℃时碲即挥发，511～835℃时碲的蒸气压可用下式计算：

$$\lg p(\text{kPa})=6.7249-(5960.2/K)$$

金黄色的碲蒸气可吸收可见光和紫外线。碲蒸气中含有从单原子Te到Te_5的原子团，但主要是Te_2原子团。

多晶碲是一种半导体，其电阻率随着它含有杂质的种类和数量的不同而有很大的变化，并随温度的上升，特别是压力的增加而明显地降低。其本征电阻率ρ在25℃时约为1Ω·cm。其光电效应只相当于灰硒的0.01%。温差电动势随杂质的种类和浓度不同而波动在50～600μV/℃。碲具有抗磁性，这种特性与霍尔效应一样具有各向异性，并受杂质影响。碲及其许多合金与金属间化合物具有半导体和热电性能。碲的物理性质见表1。

表1 碲的物理性质

性 质	数 值
相对密度(18℃)	
晶体	6.24
沉淀碲	6.0～6.2
莫氏硬度	2.0～2.5
弹性模量,MPa	4140
泊松比(30℃)	0.33
摩尔热容(25℃),kJ/(mol·K)	25.70
熵(25℃),J/K	49.70
熔解热,kJ/mol	17.87
熔点,℃	450
熔点时的粘度,mPa·s(=cP)	1.8～1.95
沸点,℃	990
生成热,kJ/mol	171.5
汽化热,kJ/g	46.0
Te—Te键能,kJ/mol	138
共价半径,nm	0.137
电负性	约2.1
第一电离能,eV	9.01
电子亲和力,eV	
第一	2.3
第二	约3.0
固化时体积收缩率,%	5～7

2.1.2. 化学性质

碲的化学性质和硫、硒相似，但具有较强的碱性、金属性和两性性质。

碲与活泼金属形成离子型碲化物，而与其它元素则形成共价化合物。其价态为：－2（H_2Te [7783-09-7]，Na_2Te [12034-41-2]，CuTe [12181-15-6]；＋4（TeO_2 [7446-07-3]，$TeBr_4$ [10031-27-3]，$TeOCl_2$ [16984-34-2]）；＋6（TeO_3 [13451-18-8]，H_6TeO_6 [7803-68-1]，TeF_6 [7783-80-4]）。

室温下，固体的结晶态碲在空气中较稳定，只是颜色稍稍变暗，而粉末状碲变暗得更快，而且颜色更深。沉淀下来的湿的碲在干燥时氧化，特别是当温度高于100℃时更易氧化。熔融的碲极易氧化为二氧化碲。碲在加热时能发出蓝绿色火焰燃烧，并生成二氧化碲。加热时，碲可与一系列金属作用，生成金属碲化物，如K_2Te、Ag_2Te、MgTe、Al_2Te_3等。

碲可与卤素和卤化剂作用，但与硫及硒却能以任何比例相混合。

用硝酸氧化碲，然后灼烧生成的$2TeO_2\cdot HNO_3$ [23624-18-2]，可得到很纯的TeO_2。

碲与浓硫酸反应生成亚硫酸碲$TeSO_3$ [84074-47-5]，但不与稀硫酸作用。

$$Te+H_2SO_4 \rightleftharpoons TeSO_3+H_2O$$

用水稀释，可使过程向相反方向进行，加热溶液能放出SO_2。当向碲化物溶液中添加碲时，则形成带色的多碲化物。与硒不同，碲不溶于亚硫酸钠溶液，因而可利用这一差别来分离该两种元素。与硒相同，碲溶于热的氢氧化钠，但不溶于氢氧化铵，冷却时反应朝相反方向进行。

碲的两性性质，即可作为阳离子参加反应，也可作为阴离子参加反应，这主要取决于介质条件，如：

$$TeO_2+2KOH\longrightarrow \underset{[7790\text{-}58\text{-}1]}{K_2TeO_3}+H_2O$$

$$TeO_2+4HCl\longrightarrow \underset{[10026\text{-}07\text{-}0]}{TeCl_4}+2H_2O$$

在酸性和碱性介质中产生的三种类型的氧化还原反应举例如下。

在酸性介质中：

$$Te-4e\longrightarrow Te^{4+}\qquad Te^{4+}+4e\longrightarrow Te$$

$$Te^{4+}-2e\longrightarrow Te^{6+}$$

在碱性介质中：

$$Te-4e+3H_2O\longrightarrow TeO_3^{2-}+6H^+$$

$$TeO_3^{2-}+4e+6H^+\longrightarrow Te+3H_2O$$

$$TeO_3^{2-}-2e+H_2O\longrightarrow TeO_4^{2-}+2H^+$$

元素碲可将一些氯化物如$AsCl_3$、$AuCl_3$和$PbCl_4$还原成元素，将$FeCl_3$还原成$FeCl_2$，并使SO_2Cl_2还原成SO_2。金属被碲氧化生成金属碲化物。碲本身能被强氧化剂如$Na_2Cr_2O_7$、$KMnO_4$、$Ca(OCl_2)_2$及$HClO_3$氧化。二氧化碲、亚碲酸及其盐类容易被$SnCl_2$、Na_2AsO_3、H_2S和$Na_2S_2O_4$还原成元素碲，但被PbO_2、CrO_3、Cl_2及$KMnO_4$氧化成6价碲Te(Ⅵ)。Se、H_2S及HCl可将TeO_4^{2-}还原成TeO_3^{2-}。固体的碲的氧化物可用氢、碳、一氧化碳及硫加热时还原。

氧族有机化合物的稳定性是按硫>硒>碲的顺序而大幅度降低的。

2.2. 提　取

大部分商品碲是从铜电解精炼的阳极泥中回收的。铜阳极泥中，碲的含量波动很大，从痕量到8%。此外，从铅电解精炼阳极泥或铅火法精炼碱渣中也可回收碲。

从铜矿石到成品碲的提取回收率很低，大量的碲损失于选矿过程（可高达90%），在冶金过程的每个阶段，如焙烧、熔炼、吹炼及阳极泥处理，都伴随着碲的损失（有的阶段损失达20～60%）。铅锌矿的选冶过程中，碲的损失也很大。处理各种有色金属硫化矿及硫酸生产过程中碲的分布见文献[1]。

铜电解阳极泥处理过程，一般首先要进行脱铜，作为预处理阶段。现在采用的脱铜工艺有下面几种：在稀硫酸中鼓风氧化脱铜；在稀硫酸中进行氧压浸出脱铜；用浓硫酸与阳极泥混合，然后经硫酸化焙烧和水浸脱铜；阳极泥氧化焙烧，后用稀硫酸浸出脱铜。上述这些过程中都有相当数量的碲进入溶液，为了回收这部分碲，采用在金属铜上将碲置换沉淀出来，然后用碱液浸出置换物，以把碲提取到溶液中，用硫酸中和含碲碱液，使碲呈亚碲酸形式沉淀出来。将得到的亚碲酸再进行处理，以提取商品碲。

脱铜后的阳极泥根据其有价金属含量的高低和回收的要求不同而采取火法或湿法处理工艺，主要是回收金和银。当碲和其它金属含量高时，在工艺中也考虑碲及其它金属的回收。

当碲的含量有回收价值时，在阳极泥处理过程中一般采用下述方法之一来回收碲。

(1) 在道尔炉或灰吹炉精炼金-银合金的后期，加入氧化剂和苏打造苏打渣，将碲富集于渣中，然后再从苏打渣浸出。对于这种方法来说，控制造苏打渣的时机（当碲在合金中含量达到一定值时）及正确操作，对碲进入苏打渣的回收率和渣含碲品位有很大影响。

(2) 将阳极泥与苏打混合，进行以氧化和碱化为目的的焙烧，然后将焙砂浸出以提取碲。

(3) 焙烧脱硒后的阳极泥，用碱浸出或与碱煮沸。

以上方法中的碲都是以亚碲酸钠形式进入溶液。

美国Acarco公司Omaha工厂从铅火法精炼过程中回收碲，此工艺与一般通用方法不同，可得到品位高的碲渣。该工厂的工艺如下：将铅精炼到最后阶段的精炼渣加到盛有250t铅（含碲0.06%）的精炼锅中，以除去残余的砷和锑。待熔池冷却到400℃时，将熔渣扒干净。添加90.72kg (200lb) 固体碱，俟其熔化后，用搅拌机激烈搅拌铅液，加入金属钠[以5.44kg (12lb) 的钠块直接加入熔池的涡流中]，加入量根据0.45kg (1lb) 碲（在熔池中）加入的钠量为0.20kg (0.45lb) [理论量为0.12kg (0.26lb)]，将钠全部加完后停止搅拌，以防止Na_2Te氧化。用虹吸法将液态碲渣排到坩埚内。脱碲后的铅含碲小于0.005%，含钠0.005%。再送去脱银。处理完15锅铅液后，将这15锅产出的渣放到用气体加热的钢容器中熔化，并在550℃保温15～30min，待液态铅熔析出来，从容器底部放出，并返回精炼锅。将渣收集在容积为208.20L(55gal)的桶内，用船运到Acarco公司的Amarillo精炼厂回收碲。渣的成分为：26%碲，6%铅，30%钠。

不论用何种回收方法，所得到的亚碲酸钠溶液均含有硒及其它杂质，因而需将该溶液用硫酸中和到pH6～6.2，使碲呈亚碲酸沉淀。但其中仍含有硫酸铅、二氧化硅及其它杂质，需再溶解于碱，使其再次中和沉淀，方可净化。向亚碲酸钠溶液中添加硫化钠，并小心地沉淀分离，可以除去重金属杂质如铅等。反复溶解和中和，所得到的亚碲酸的纯度，能够达到还原成成品碲时的纯度要求。

纯度达到要求的亚碲酸，可以用以下几种方法来得到成品碲。

(1) 将亚碲酸在加热下用还原剂直接还原。可用面粉作还原剂，还原时需覆盖硼砂。还原过程所产生的含二氧化碲的重烟尘及生成的有机分解物仍返回系统。也可用硫来还原，过程快且熔体干净，但产生的重烟尘很难处理。

(2) 将亚碲酸在盐酸或加食盐的硫酸中溶解，然后用二氧化硫沉淀碲，过滤，洗涤，干燥，熔化。沉淀出来的碲在干燥时有一些氧化，这些氧化物需返回处理。

(3) 将亚碲酸在氢氧化钠溶液中溶解，得到含亚碲酸钠和游离碱的溶液，在不锈钢作电极的电解槽中电解。取出析出的碲，洗涤，干燥，熔化。

(4) 中国株洲冶炼厂从处理铜、铅阳极泥过程中得到的苏打渣回收碲，工艺流程见图1。用这种方法所得成品碲的品位>99.99%，从苏打渣至成品碲的回收率为83%。这是目前较令人满意的一种回收碲的方法。

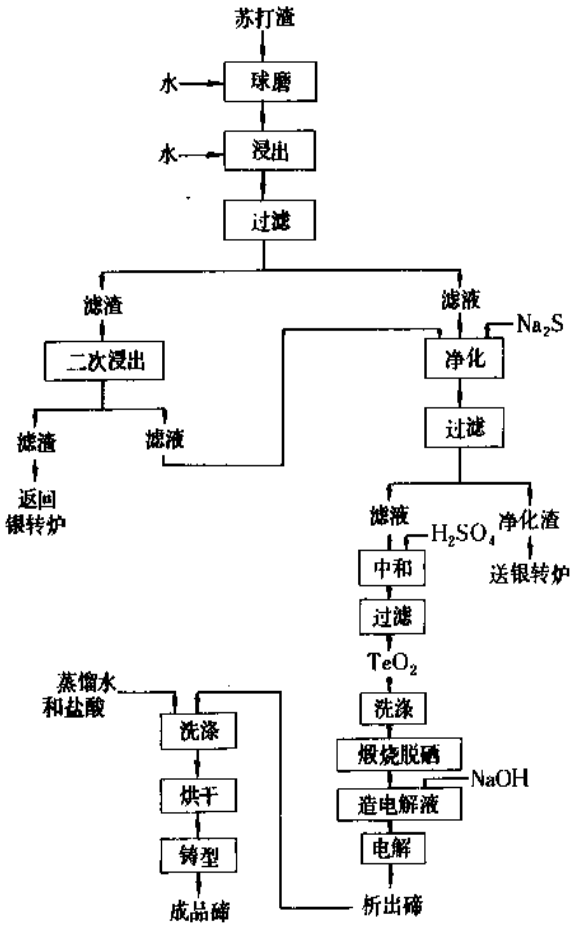


图1 中国株洲冶炼厂含碲苏打渣处理工艺流程[2]

加拿大Noranda矿业公司CCR分部和中国株洲冶炼厂碲电解的条件见表2。

表2 碲电解的条件

项目	加拿大Noranda矿业公司	中国株洲冶炼厂
Te，g/L		
新电解液中	150～200	180～220
废液中	90～140	100
NaOH，g/L		
新电解液中	40	>80～100
废液中	80	
电解液中杂质允许含量，g/L		Se<0.3
		Pb<0.003
		Cu 0.001～0.003
电解液温度，℃	40～45	20～30
流量，L/h	60	电解液循环，补充新液，使Te>100g/L
阳极数量	15	6
阴极数量	14	7
阳极电流密度，A/m^2	160	40～50
槽压，V	2.0～2.5	1.5～2.8
沉积时间，d	3	15～18

2.3. 精 炼

根据粗碲所含杂质的种类、数量及精炼后所要求得到的碲的纯度，碲的精炼可以采取物理精炼法、化学精炼法以及物理和化学二者结合的方法。

由于碲的沸点不很高，且其化学性质不很活泼，在物理精炼法中，采用真空蒸馏或真空挥发较为普遍，已实现了工业化生产[3]。过程通常是在石英或耐热玻璃制成的管式装置中进行。蒸馏温度一般在550～600℃，但也有在370～380℃（在碲的熔点以下）进行真空挥发。冷凝器一般进行加热，并有温度梯度。真空蒸馏的原料是经过化学精炼处理过的碲，在真空蒸馏前最好先把原料在真空中重熔。也有在氢气或惰性气体中进行碲的蒸馏提纯的。真空蒸馏或挥发可以除去碲中的大多数杂质，如铁、铝、硅、铜、锡、铅及大部分铋，锑则残留在蒸馏残渣中。

真空蒸馏有很多优点，如设备简单，收率高；而且对一些杂质净化程度高。但其重要缺点是难以除去硒。

化学精炼法与物理精炼法比较，存在着过程繁杂、试剂可能沾污产品等缺点，但由于碲中通常含有或多或少的硒，只有用化学法除硒比较有效，在除硒过程中，其它杂质也随着部分除去[5]。

由于碲很容易氧化成4价，也很容易重新还原成元素碲，因而对粗碲的化学精炼，一般先用浓硝酸处理，先溶解，再在稀释或煮沸下水解沉淀，经分离、洗涤，然后再溶解在盐酸中，用二氧化硫还原，或是溶解于碱中，

经过加硫化钠净化，再电解得到商品碲。

当用浓硝酸溶解时，大部分杂质转入溶液，水解时与碲一起进入沉淀的有金、硅酸、硒和部分铁。为了取得所需净化效果，可以重复溶解和水解沉淀过程。如果用盐酸溶解水解沉淀，能在很大程度上除去碲中的硅酸；如果用氢氧化钠溶解，则能较多地除去铁。

在用二氧化硫还原过程中，可以分离硒及碲。当盐酸浓度>28%时，碲不被还原而可以还原硒，而后将溶液稀释，降低酸度后再还原碲。

用萃取法也可以分离硒及碲[4]。当用30%TBP-煤油萃取4价的硒及碲时，当HCl浓度为4～10mol/L时，碲可以被有机相完全萃取，而硒在HCl 2～5mol/L范围内不被萃取，残留在水相中，只有在6～12mol/L HCl时，硒才被萃取入有机相。因此，控制HCl浓度为4～5mol/L时，可以萃取碲，而硒留在水相中。然后，将碲从有机相中用0.5mol/L HCl反萃取。

为了获得高纯及超纯碲，将经化学精炼和真空蒸馏所得的碲再进行区域熔炼。区域熔炼要在经过净化的氢气或氩气保护下进行[5]。

碲、碲合金以及金属碲化物的单晶用Bridamen及Czochralski法制得。

3. 碲化合物

碲生成的无机和有机化合物与硫和硒的相应化合物很相似。最重要的碲化合物是：碲化物、卤化物、氧化物及含氧酸[6]。碲化合物之间的化学联系见图2。

3.1. 无机碲化合物

3.1.1. 碲化物

大多数元素都能与碲形成碲化物。已知有58种金属、3种准金属、10种非金属与碲形成二元化合物。绝大多数碲化物都是由元素直接反应得到的，从非常激烈地与碱金属、碱土金属化合到需要高温条件的与氢反应。碱金属和碱土金属的碲化物为无色离子型固体，很容易被空气、特别是潮湿空气所分解。它们均溶于水，该溶液可溶解多余的碲而生成暗红色的多碲化物。碱金属碲化物是强还原剂。重金属碲化物呈黑色，且不溶于水。很多碲化物具有半导体性质。

碲化氢[7783-09-7]，H_2Te，是无色、有毒并有砷气味的气体，凝固点为−51.2℃，沸点为−2℃，液态和固态时也是无色。碲化氢有两种制备方法：在不与空气接触的条件下，使水与碲化铝作用；或用碲阴极电解冷的15～20%H_2SO_4。碲化氢及其水溶液在空气中缓慢分解。除非完全干燥，碲化氢在光照射下也分解。碲化氢是一种强还原剂，很容易被氧化。碲化氢溶液呈弱酸性，并离解为HTe^-及Te^{2-}。碲化氢与碱金属及许多金属盐的溶液作用可得到相应的碲化物。

硫化碲[16608-21-2]，TeS，液态时硫与碲可完全混合，在Te-S相图上，于105～110℃处显示出一低共熔点[当硫为98～99%（原子）处]。碲-硫合金具有半导体性质。

碲与硒在熔融状态下可以任何比例混合，混合物不是简单的固体溶液，而具有复杂的特性，并具有半导体性质。

碲硫化碳[10340-06-4]，CSTe，是具有蒜气味的黄红色液体，甚至在−50℃也能被光分解成二硫化碳、碳及碲。

氮化碲[12164-01-1]，Te_3N_4，是不稳定的柠檬黄色固体，受热或碰撞时容易爆炸，可以保存在干燥的三氯甲烷中。

3.1.2. 卤化物

碲与卤素生成的化合物有：$TeCl_2$、$TeBr_2$、TeF_4、$TeCl_4$、$TeBr_4$、TeI_4、Te_2F_{10}、TeF_6，但不能生成TeI_2。碲的卤化物与下列物质生成复杂的加成化合物，但表现出变化不同的趋向。氮化物如氨、吡啶、简单的或取代的硫脲及苯胺、乙二胺，以及三氧化硫和其它元素的氯化物。

二氯化碲[10025-71-5]，$TeCl_2$，是黑色易吸潮的固体，208℃熔化呈黑色液体；沸点为328℃，成红色蒸气。在有机溶剂中发生歧化反应，并能被酸或碱分解。二氯化碲可水解成H_2TeO_3、Te和HCl，随即被HCl分解成Te和H_2TeCl_6[17112-43-5]。二氯化碲可被空气氧化成TeO_2和HCl。

二溴化碲[7789-54-0]，$TeBr_2$，是棕褐色固体，极不稳定，很容易发生歧化为$TeBr_4$和Te。

四氟化碲[15192-26-4]，TeF_4，是白色易吸潮的针状固体，熔点为129.6℃，194℃时分解成TeF_6，并且极易水解。四氟化碲在200℃时能腐蚀玻璃、二氧化硅及铜，但在300℃以下并不腐蚀铂。

四氯化碲[10026-07-0]，$TeCl_4$，是白色易吸潮的固体，225℃时熔化为暗红色液体，沸点约为390℃，蒸气也呈红色。制取四氯化碲的方法有：氯与碲直接作用；或用SCl_2、CCl_4或$AsCl_3$与Te或TeO_2作用。四氯化碲可溶于苯、甲苯、乙醇，但不溶于乙醚。在冷水中水解成TeO_2，在热水中得到清亮溶液。四氯化碲与各种配位体形成加成化合物。

四溴化碲[10031-27-3]，$TeBr_4$，是黄色易吸潮的固体，280℃以上分解，在溴蒸气下，363℃熔化。在414～427℃时沸腾，分解成$TeBr_2$和Br_2。四溴化碲可溶于乙醚及氯仿，但不溶于CCl_4。

四碘化碲[7790-48-9]，TeI_4，是灰黑色易挥发固体，100℃以上分解成元素，在密封管中于280℃熔融。

六氟化碲TeF_6，在−38℃熔化，−39℃挥发成无色

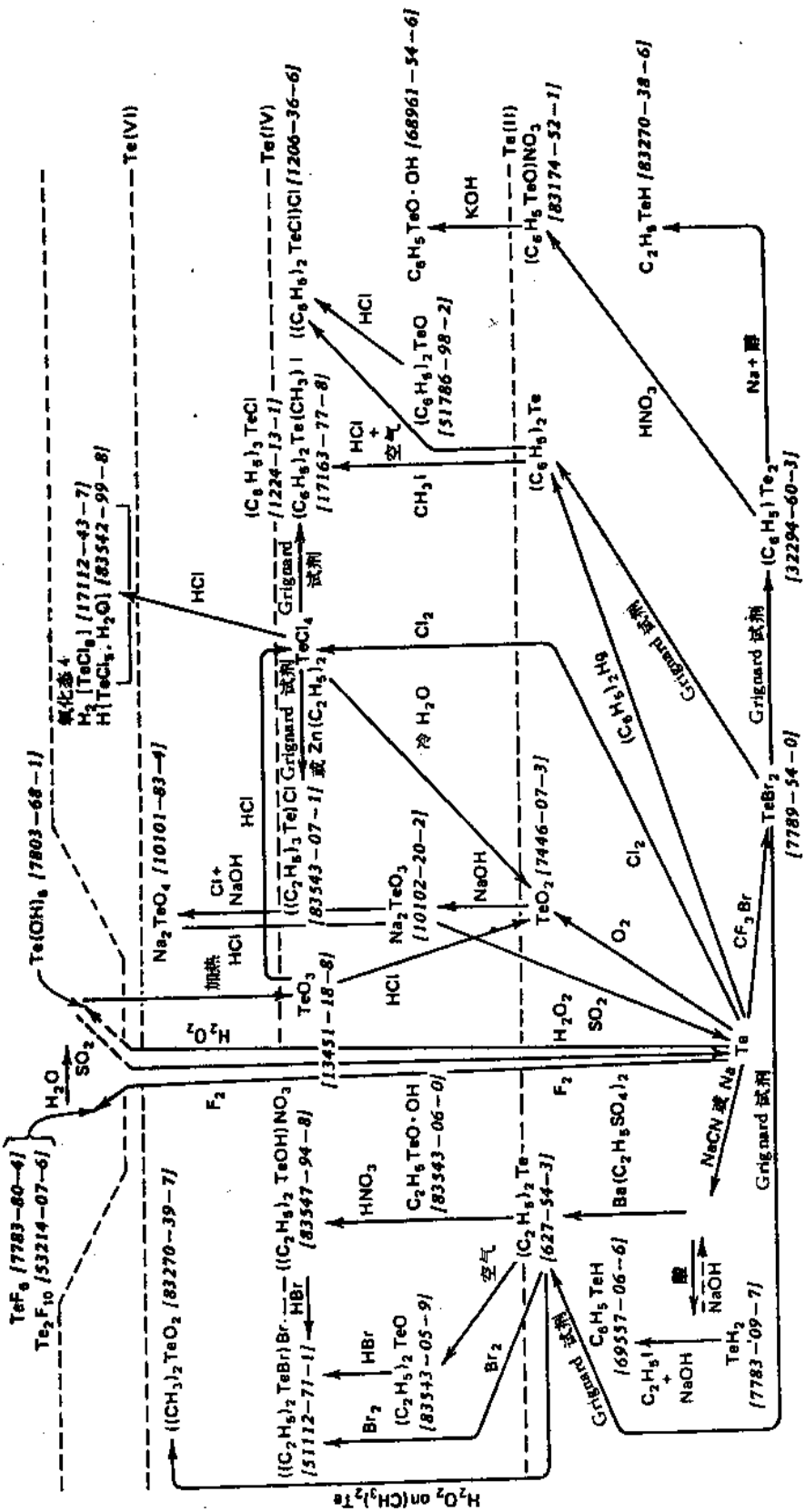


图 2 碲化合物之间的化学联系[7]

气体，可缓慢水解成正碲酸，并可被碲还原成 TeF_4。

十氟化二碲 [53214-07-6]，Te_2F_{10}，是稳定易挥发的无色液体，熔点为－33.7℃，沸点为59℃。

3.1.3. 氧化物

二氧化碲 TeO_2，是白色不吸潮的晶体（四方晶系），熔点733℃，呈清亮的暗红色液体，在790～940℃气化。二氧化碲有多种制取方法：将碲溶于浓 HNO_3，然后在400～430℃下分解，得到 $2TeO_2 \cdot HNO_3$；在空气或氧气中加热 Te；加热 H_6TeO_6 至700℃使其分解；燃烧 H_2Te。TeO_2 微溶于水，形成 H_2TeO_3，也易溶于氢卤酸，形成复杂的阴离子，如 $TeCl_6^{2-}$。只有在煮沸下才能溶于碱金属碳酸盐。TeO_2 为两性氧化物，在 pH3.8～4.2（等电点）时溶解度最小。与碱金属生成亚碲酸盐 $MTeO_3$，但不与 NH_3 作用。与某些酸形成碱式盐，如 $TeO_2 \cdot 2HCl$ [83543-00-4]、$TeO_2 \cdot 3HCl$、$TeO_2 \cdot 2HBr$ [83543-02-6]、$2TeO_2 \cdot HNO_3$、$2TeO_2 \cdot SO_3$ [12065-84-8] 和 $2TeO_2 \cdot HClO_4$。与金属氧化物加热，得到亚碲酸盐。氢甚至在高温下也不能将 TeO_2 还原成 Te，而 H_2O_2 可将液体中悬浮的 TeO_2 氧化成 H_4TeO_6 [41673-77-2]。

三氧化碲 TeO_3，存在两种变体，黄橙色的 α 型和灰色的 β 型。α-TeO_3 的相对密度为5.07，在360℃以上分解为 TeO_2。在300～360℃下，使 H_6TeO_6 脱水来制取 α-TeO_3。它是一种强氧化剂，虽然它不溶于水、稀矿物酸和稀碱，但溶于热的浓碱中，生成碲酸盐。α-TeO_3 与浓 HCl 煮沸，可还原成 TeO_2 和 $TeCl_4$。β-TeO_3 的相对密度为6.21，是将正碲酸或 α-TeO_3 单独与 H_2SO_4 一起在300～350℃下加热10～12h而制得。β-TeO_3 可溶于浓 Na_2S 溶液，但不如 α-TeO_3 活泼，不溶于水、酸和碱中。

3.1.4. 含氧酸及其盐

亚碲酸 [10049-23-7]，H_2TeO_3，是不稳定的白色固体，容易脱水而成 TeO_2。制取方法是用 HNO_3 酸化亚碲酸盐溶液，或使四卤化碲冷水解。H_2TeO_3 是一种较弱的酸。已知有亚碲酸正盐和酸式盐。碱金属亚碲酸盐用碱金属的氢氧化物和 TeO_2 作用得到；其它亚碲酸盐用金属亚碲酸盐复分解，或将 TeO_2 与金属氧化物或碳酸盐熔融制得。碱金属亚碲酸盐溶于水，而碱土金属亚碲酸盐的溶解度小，其它金属的亚碲酸盐不溶于水。亚碲酸盐在空气中加热氧化或用 H_2O_2 和其它氧化剂作用可生成碲酸盐。在酸性溶液中，亚碲酸盐可用 SO_2、Sn、Zn、Cu 及某些有机化合物还原成 Te。

正碲酸 H_6TeO_6，白色结晶，微溶于冷水，易溶于热水及矿物酸（HNO_3 除外）。H_6TeO_6 是通过在浓硫酸中用 H_2O_2 氧化 Te 或 TeO_2 制得。它有立方晶格的 α 型与单斜晶格的 β 型。α 型加热时转化为 β 型。H_6TeO_6 倾向于生成下列类型的盐，如 KH_5TeO_6 [15855-68-2]、$Li_2H_4TeO_6$ [20730-51-2]、$Na_2H_4TeO_6$ [20730-46-5]。但 Ag_6TeO_6 是一个例外。H_6TeO_6 加热时脱水为 TeO_3；进一步加热，得到 TeO_2 和 O_2。H_6TeO_6 是较强的氧化剂；它能使 KI 中的

表3　各类有机碲化合物举例

化　合　物	CAS登录号	化　学　式	熔点，℃	沸点，℃
乙烷碲	[83270-38-6]	C_2H_5TeH		>90
苯　碲	[69577-06-6]	C_6H_5TeH		>90
二甲基碲化物	[593-80-6]	$(CH_3)_2Te$		82
二苯基碲化物	[1202-36-4]	$(C_6H_5)_2Te$	53.4	182
四苯基碲化物	[64109-07-5]	$(C_6H_5)_4Te$	104～106	
二苯基二碲化物	[32294-60-3]	$C_6H_5Te\text{-}TeC_6H_5$	53～54	
三溴化甲基碲	[20350-53-2]	CH_3TeBr_3	140（分解）	
二氯化二甲基碲	[24383-90-3]	$(CH_3)_2TeCl_2$	92（α），134（β）	
碘化三甲基碲	[18987-26-3]	$(CH_3)_3TeI$		
二苯基二氧化碲	[51786-98-2]	$(C_6H_5)_2TeO$	185	
二甲基氧化碲	[83270-39-7]	$(CH_3)_2TeO_2$		
二甲基羰基碲	[83270-40-0]	CH_3CTeCH_3	63～66	
苯基羰基亚碲酸	[83270-41-1]	$C_6H_5Te \cdot OH$	211	
1,4-氧碲杂环己烷	[5974-87-8]	$OCH_2CH_2TeCH_2CH_2$		
3,5-二氧代-1-碲杂环己烷	[24572-07-4]	$CH_2COCH_2TeCH_2CO$		

碘游离出，能够氧化 HCl 和 HBr。H_6TeO_6 能被 H_2S、SO_2、Zn、Fe^{2+}及肼所还原，并能与其它元素形成络酸和盐。

多碲酸 $(H_2TeO_4)_n$（其中 n 约等于 10），是白色无定形易吸潮的固体，由 H_6TeO_6 在空气中于 100～200℃部分脱水制得。

所谓异碲酸 [13520-55-3]，是无色浆状，实际上是 H_6TeO_6 与 $(H_2TeO_4)_n$ 的混合物。是在密封管中将 H_6TeO_6 加热至 305℃制得。

3.1.5. 其它无机碲化合物

已制备出和已知的其它无机碲化合物有：

碱金属和胺的碲硫代盐，如 $Na_2Te(S_2O_3)_2$，S_2O_3 基团能被乙基黄酸盐或二乙基二硫代氨酸盐所代替。

碲的类卤化物，如 $Te(CN)_2$ [14453-24-8] 以及 $Te(SCN)_2$[83543-04-8]，它们的性质与卤化物相似。

碲的碱式硝酸盐 $TeO_2 \cdot NO_3$，将 Te 溶于 HNO_3 制得。热分解开始于 190℃，在 300℃时完成。

碲的碱式硫酸盐 [12068-84-8]，$2TeO_2 \cdot SO_3$；硒酸盐 $2TeO_2 \cdot SeO_3$；碲酸盐 $2TeO_2 \cdot TeO_3$。其硫酸盐是由 TeO_2 溶液在 H_2SO_4 中缓慢蒸发制得。在 440～500℃以下稳定，在冷水中缓慢水解，而在热水中则迅速水解。

此外，还有高氯酸碲、磷酸碲、甲基硫代硫酸碲以及 Te(Ⅳ)的脂肪族和芳香族酸的盐。

3.2. 有机碲化合物

有机碲化合物的性质与有机硫化合物、有机硒化合物明显相似。由于原子序数增加，碳键的稳定性下降，热稳定性也下降，对氧化的敏感性增加，以致烷基碲化物在室温下即可迅速被空气氧化。

有机碲化合物的范围从简单的碲硫化碳到复杂的杂环化合物和有机碲配位体[8]。各类有机碲化合物的例子见表 3[9]。

4. 规格和标准

美国没有统一的碲的产品标准，各生产厂家公布各自的标准。某些用户还可提出他们对碲锭的重量、形状、粉末粒度、所含某些杂质的最高含量等要求。美国和加拿大市场上碲的品位见表 4。

表 4 美国和加拿大市场上碲的品位

项 目	商品碲或精碲，%	纯 碲	高纯碲
Te	99.0～99.4	99.95%①	99.999%
Se	0.5	500ppm	
Pb	0.3	25ppm	
Fe	0.1		
Cu	0.02		
As		15ppm	
Zn		10ppm	
其它杂质		15ppm②	
各种杂质最大含量			10ppm

① 某些用户要求 99.99%。

② 包括杂质 Fe、Cu、Ni、Cr、Sb、Bi 及 Hg。

表 4 中的品位适用于碲团（直径≥7.5cm）、碲块（450g，900g，2.7kg）、碲棒（450g、900g）、粉末（74μm 或＜200mesh）及碲片（1g、2g、3g）。苏联工业碲的标准见表 5。中国碲的国家标准见表 6。

表 5 苏联工业碲的标准

牌 号	碲含量不小于%	杂质含量，不大于%							
		Se	Pb	Cu	S	Na	Si	Al	Fe
T00	99.9	0.05	0.006	0.004	0.02	0.006	0.001	0.003	0.006
T0	99.8	0.1	0.02	0.004	0.04	0.01	0.002	0.006	0.01
T1	99.0	0.1	0.2	0.05	0.04	0.05	0.05	0.04	0.1
T2	96.0	1.5	1.0	0.3	0.2	0.3	0.2	0.1	0.15

表 6 中华人民共和国碲的国家标准 GB1476－79

牌 号	碲含量不小于	杂质含量，不大于%											
		Cu	Pb	Al	Bi	Fe	Na	Si	S	Se	As	Mg	杂质总量
Te-1	99.99	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.003	0.001	0.001	0.002	0.0005	0.001	0.01
Te-2	99.9	0.004	0.005	0.003	0.002	0.005	0.006	0.003	0.01	0.05	0.001	0.002	0.1
Te-3	99												1

5. 分析方法

碲一般用下述方法进行定性检测：在稀盐酸溶液中与二氧化硫作用，生成黑色沉淀，或与硫化氢作用，生成微红褐色的硫化碲[10~12]。碲和碲化物（不包括亚碲酸盐、碲酸盐）与热浓硫酸作用时，可呈现微紫红色的现象。

根据碲的含量与所分析物质的性质和状态不同，碲的定量分析采取下述方法进行：重量法[13]、容量法[14]、极谱法、电位测定法、发射光谱法、X射线荧光法及纸上层析法。此外，原子吸收光谱法也广泛地被应用于碲及其化合物的分析检测。

重量法并不使人满意。用二氧化硫沉淀碲（最好添加肼），会产生其它元素的共沉淀，并在干燥沉淀物时发生氧化。用Te(Ⅳ)溶液与氨、吡啶及六亚甲基四胺作用来沉淀碲时，如果没有EDTA[15]、柠檬酸或酒石酸来进行络合，则重金属和其它元素将与碲产生共沉淀。

通常用容量法测定时，样品用HNO_3：H_2SO_4=1：1的混合酸溶解；外加硫酸氢钾，并用硫酸反复蒸发以挥发硒。亚碲酸盐用10%（体积）的硫酸煮沸溶解，用水稀释3倍后用高锰酸钾溶液滴定（滴定剂需根据纯的碲酸进行标定）。

$$5TeO_3^{2-}+2KMnO_4+3H_2SO_4 \longrightarrow TeO_4^{4-}+K_2SO_4+2MnSO_4+3H_2O$$

当碲的浓度为0.01%时，样品先进行浓缩，然后用分光光度法或原子吸收光谱法测定。

6. 健康和安全

单质碲和稳定的重金属碲化物是比较不活泼的，不被认为对健康有害[16~20]，但所有其它的碲化合物，包括活泼的碲化物、挥发性的和可溶性的碲化合物必须慎重对待，如碲化氢、六氟化碲及有机碲化合物。碲化氢是剧毒气体，可溶性亚碲酸盐的毒性大于亚硒酸盐和亚砷酸盐。这些化合物可以通过皮肤吸收和吸入烟、尘、蒸气、喷雾进入人体。碲化合物和代谢物存在于呼出的气体、汗、尿及粪便中。连续地受碲作用，可能产生某些积累，但尚未发现确定的病理学表现。如果严重地受二氧化碲烟尘作用，或短时间受碲化氢作用，可能产生口干及金属味道、呼气中有大蒜气味、闭汗、头痛及嗜睡等症状，但对每个人来说，表现程度不同。

与硒不同，碲不是生物所必需的微量元素（见矿物质营养素）。

工业上的预防措施为：良好的厂房管理，充分通风，保持个人卫生及勤换衣服，工作时间内必须戴手套和安全目镜，必要时还应戴防尘面具及化学护目镜。在美国没有规定周围空气中碲的含量标准，但允许的阈极限值(TLV)为0.01~0.1μg/m³。

碲及其商业产品不可放在易燃地点，它们应贮存在干燥通风的地方。在运输上没有什么限制规定。

7. 经济状况

碲的工业生产，在美国开始于1918年，而加拿大于1934年[21,22]。加拿大、日本和美国是碲的主要生产国。加拿大生产的碲大部分出口到美国。此外，苏联、联邦德国、民主德国、保加利亚、南斯拉夫、秘鲁和中国也生产碲。1972~1987年世界碲的产量见表7。

表7　1972~1987年世界碲的产量

年　代	1972	1976	1980	1983	1984	1985	1986	1987
产量，t	253.3	210	239	220	236	195	170	190

碲的市场价格从1981年就不公布，市场成交价格都是通过生产公司和用户洽谈决定。1986年工业级碲的价格为18.7~31美元/kg(8.5~14美元/lb)，1987年初为19.8~22美元/kg(9~10美元/lb)，1987年底达到33美元/kg(15美元/lb)。碲的价格随着纯度的提高而大幅度增加。

8. 用　途

8.1. 黑色冶金

(1) 易切削钢　碲是改善某些铁素体钢切削性能的优良添加剂[23~25]。如含0.06~0.09%C、0.28~0.37%S、0.15~0.22%Pb的冷拉钢中加入0.023~0.057%的Te，可使加工性能提高30~50%，并且加工表面光洁度好，切削工具寿命延长，金属屑较均匀，不阻塞刀刃。添加Te对机械性能影响很小，仅使再结晶温度稍有增加，并不影响热处理性能。通常还将碲加到难以加工的低合金钢、高合金钢及粉末冶金钢中，以改进它们的加工性能[26,27]。

(2) 冷硬铸造　碲是强有力的碳化物稳定剂，很少量的碲就可使灰口铁变成白口铁。对于产生给定深度的冷硬层碲比铬要有效100~150倍。由于碲的挥发，所以在铸型前要加入包子。另一种方法是在模子表面需要冷硬的区域覆盖含碲的洗浆或是砂模用富碲的砂层。冷硬层的厚度可用碲的加入量来调节。铸件在冷硬和非冷硬部分之间有明显的界线，冷硬部分有高的硬度，耐磨，当受到热和机械冲击时有很好的抗裂性。经碲处理过的铁比未经处理的对盐酸、硫酸有较大的抗蚀性。碲的添加量一般在0.005~0.1%，其中有60%挥发损失，如果加碲过量时，铸件将出现多孔。含碲的冷硬铸铁用于采矿、

汽车、铁路和其它设备中。

(3) 其它用途 碲在液体金属中有极高的表面活性[28]，添加碲能使液体铁和钢对氮的吸收急剧下降，这样在氧气炼钢时便可使用低纯度的氧，在废钢熔炼时减少氮的吸收[29]。

加入0.1%或更少的碲，作为液体钢中温和的脱氧剂，能使铸件致密，晶粒变细，并能限制硫对展性的有害作用[30]。

8.2. 有色冶金

(1) 铜合金 碲对于铜的热加工性能没有不良影响，也不会引起偏析和加热裂纹。铜-碲合金常用于要求高的生产率但导热、导电性能不要有较大降低的情况。这种合金可以焊接，不会变脆，用于真空设备、锻件、机器的螺杆部分、焊枪头、晶体管基板、半导体吸热装置、电动机、连接器开关部件、螺母、螺钉、导电棒。添加碲能明显改善加工部件的表面。

铜-铅-碲合金在滑动接触中有很高的抗磨损能力。在铜-锌合金中添加碲带来的好处随锌含量的增加而减少，当含锌35%时完全消失。

(2) 铅合金 加碲的铅合金比普通铅合金有较高的抗拉、抗疲劳、抗蠕变强度，较高的重结晶温度和抗蚀性，用于动力通讯及海底电缆的护套材料，在化工设备中用于抗硫酸及抗疲劳能力要求高的地方。在护套合金中，碲成功地代替了锡（1～3%Sn）。

在铅或铅与银、砷的合金中加入碲，能增加抗蠕变强度及蓄电池电极的充电能力。这些合金可推荐用作电解的不溶阳极。

(3) 其它合金 碲加入铜基、铅基、锡基轴承合金中，可以限制发生偏析，提高均匀性及抗疲劳能力。碲加至镁中可提高其耐蚀性能。将碲及铬加至铝-镁合金中，可以改善其耐应力腐蚀能力。

(4) 金属涂层 碲的氯化物及在盐酸溶液中的二氧化碲能给银制品、铝及青铜表面形成固定的、吸引人的古式黑色层。碲电沉积的阳极铅带暗金色。含碲酸钠和铜离子的溶液在黑色及有色金属及其合金上形成黑色或蓝黑色的覆盖层。添加亚碲酸钠能提高镍镀层的抗蚀性。

8.3. 化学工业

(1) 颜料和玻璃 碲通常用作佛青型硫碲化镉[31]及碲化镉[32]颜料的底色（见颜料）。此外，少量的碲用于生产蓝色到褐色的玻璃和陶瓷。

(2) 催化剂 碲、氧化碲、四氯化碲及四溴化碲是石油精炼和有机化学工业用催化剂必需的或可供选择的组分。这些催化剂能促进各种反应，如氧化、氢氧化、加氢、脱氢、卤化、脱卤、酚缩合等的进行[33,34]。

(3) 润滑剂 钛、锆、钼、钨及其它难熔金属的碲化物是对热及真空稳定的物质，这些性质使它们在电子、仪器、航空领域中用作固体自润滑剂的组分。

有机碲化合物是润滑油、油脂的抗氧化剂。

(4) 橡胶配合剂 粉末碲用作天然橡胶及丁苯橡胶的第二硫化剂。加入0.5%的碲可增加硫化速率，还能使无硫与低硫胶料的老化和机械性能得以改善。

用碲硫化的橡胶具有优良的耐热性及耐磨性，用于矿山、挖土机、焊枪等所使用的全橡胶包封的轻便电缆及特殊用途的传送胶带。

(5) 炸药 碲用于延迟电起爆的雷管中。亚碲酸钠作为炸药组分中的胶状促进剂，可以使炸药容易注入或用泵打入钻孔中。

(6) 生物及医学 碲的一个很小的但很重要的用途是在有机衍生物和放射性同位素中用作生物示踪剂、X射线对照剂来帮助诊断和用于甲状腺疾病的治疗（见放射性示踪物）。一些无机和有机碲化合物是有效的杀菌剂、杀寄生虫剂。

8.4. 电子工业

(1) 热电材料 碲是在常温下工作的大多数热电材料的组成成分。以碲化铋及碲化铅为基础的合金有着最高的热电灵敏度，这将会影响热-电的转换效率[35]。热电材料用于各种冷却和加热装置，没有运动部件，且用直流电控制。热电装置也能把热转换成电。当前热电材料用于小的冷阱、水冷器、有限遥控装置、太阳能转换器及小型控制装置。

其它有用的热电材料有碲化铜、碲化银 [12249-68-2]、碲化锰 [12032-88-1]。

(2) 电子致冷 掺入过量碲的$(Sb_2Te_3)_{72}(Bi_2Te_3)_{25}(Sb_2Se_3)_3$在室温下可获得$3.4\times10^{-3}℃^{-1}$的优值。用$SbI_3$掺杂的$(Bi_2Te_3)_{90}(Sb_2Te_3)_5(Sb_2Se_3)_5$的N型合金，在300K时可获得$3.2\times10^{-3}℃^{-1}$的优值。用这些合金作单级Peltier热电偶的n型结和p型结分支，可从301K的热结温度获得78K的最大致冷。

已研制的致冷器件有露点计、晶体管参数放大器的致冷装置、光电子倍增管致冷装置以及电子电冰箱等。

(3) 半导体 碲用于半导体激光器及半导体合金的掺杂。二氧化碲及碲是一些特殊玻璃、化合物及合金的成分，它们用于红外光学、光二极管、光检测器（包括红外及核发射检测器）、压电装置、光电池及半导体薄膜。

参考文献

[1] Greiver, T. N., Zaitsra, I. G., Kosover, V. M., "Seleni Tellur"(Selenium and Tellurium), pp. 36～45, Metallurgiya, Moscow, 1977.

[2] 株洲冶炼厂编，《株洲冶炼厂冶炼技术操作规程》，400

页，1981年。
[3] Иванов, В. Е., Папиров, И. И. и др., "Чистые и сверхчистые металлы(Получение методом дистилляции в вакууме)", стр. 143～209, Изд. «Металлургия», 1965.
[4] 稲禾田万里子, 日本化学雑誌, **80** (3), 273(1959)。
[5] Чижиков, Д. П., и др., "Теллур и теллуриды" стр. 107～108, Изд. Наука, Москва, 1966.
[6] Dutton, W. A., in Copper, W. C. (ed.), "Tellurium", pp. 100～183, Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1971.
[7] "Kirk-Othmer", 3rd ed. vol. 22, p. 667, 1980.
[8] Gysling, H. J., "The Synthesis of Organotellurium Ligands", Kodak Laboratory Chemicals Bulletin, vol. 53, No. 1, Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y., 1982.
[9] Bagnall, K. W., "The Chemistry of Selenium, Tellurium and Polonium", Elsevier Publishing Co. Amsterdam, 1966; "Comprehensive Inorganic Chemistry", vol. 2, Chapts. 23～24, Pergamon Press, Oxford, 1973.
[10] Cooper, W. C., in Furman, N. H. (ed.), "Standard Methods of Chemical Analysis", 7th ed., vol. 1, pp. 925～949, D. Van Nostrand Co., *Inc.*, Princeton, N. J., 1962.
[11] Green, T. W., Turley, M., in Kolthoff, I. M., Elving, P. J. (eds), "Treatise on Analytical Chemistry", vol. 7, part. 2, pp. 137～205, Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, Inc., New York, 1961.
[12] Ryabchikov, D. I., Nazarenko, I. I., in Alimarin, I. P. (ed.), "Analysis of High Purity Materials", Israel Program for Scientific Information, Jerusalem, 1968.
[13] Duval, C., Doan, U. M., *Anal. Chim. Acta*, **5**, 569 (1951).
[14] Bennett, P. W., Barabas, S., *Anal. Chem.*, **35**, 139 (1963).
[15] Cheng, K. L., *Anal. Chem.*, **33**, 761(1961).
[16] Clayton, G. D., Clayton, F. E. (eds), "Patty's Industrial Hygiene and Toxicology", 3rd ed., vol. 2, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1981.
[17] Sax, N. J., "Dangerous Properties of Industrials", 5th ed., Van Nostrand Reinhold Publishing Corp., New York, 1979.
[18] Devlin, T., "A Review of the Toxicology of Tellurium and Its Compounds", Sandia Laboratories, Albuquerque, N. M., and Livermore, Calif., 1975.
[19] Vouk, V. B., in "Toxicology of Metals", vol. 2, pp. 370～383, Environmental Health Effects Research Seris, PB 268324, U. S. Environmental Protection Agency, Research Triangle, N. C., reproduced by National Technical Information Service, May, 1977.
[20] Glover, J. R., Vouk, V., in Friberg, L. et al. (eds), "Handbook on the Toxicity of Metals", chapt. 35, pp. 587～598, Elsevier/North Holland Biomedical Press, Amsterdam, 1979.
[21] "Proceedings of the Symposium on Industrial Uses of Selenium and Tellurium, Toronto, Canada, Oct. 1980", Selenium-Tellurium Development Association, Darien, Conn.
[22] Bresee, R., Vleeschhouwer, D., Thiriar, J., 同[21], pp. 31～49.
[23] Nachtman, E. S., "Tellurium", pp. 373～388, Van Nostramd Reinhold Co., New York, 1971.
[24] Raudebaugh, R. J., "Proceeding of the Symposium on Industrial Uses of Selenium and Tellurium", pp. 201～221, Toronto, Canada, Oct. 1980, Selenium-Tellurium Development Association, Dariem, Conn..
[25] Bhattacharya, D., 同[24], pp. 222～243.
[26] 工業レアメタル, **1967** (36), 58。
[27] Mining, *Ann. Rev.*, **1967**, 75.
[28] Aborn, R. H., 同[6], pp. 389～409.
[29] US 3134668(1964), Pehlka, R. D., Weinstein, M..
[30] US 2258604(1941), Gagnebin, A. P..
[31] US 3012899(1961), Giordano, A..
[32] GB 2033418(1980), Chase, B. J. et al..
[33] Cooper, W. C., 同[6], pp. 414～416.
[34] Stiles, A. B., 同[24], pp. 286～290.
[35] Champness, C. H., 同[6], pp. 322～372.

基本参考文献

1. Iryolic, K. J., "The Organic Chemistry of Tellrufum", Gordon and Breach Science Publishers, Inc., New York, 1973.
2. Brauer, G., "Handbook of Preparative Inorganic Chemistry", vol. 1, Academic Press, New york, 1963.
3. Friend, J. N., "A Text-Book of Inorganic Chemistry", vol. 7, part 2, Charles Griffin Co., London, 1931.
4. Krause, E., Von Grosse, A., "Die Chemie der Metallorgamischen Verbindungen", Borntraeger, Berlin, 1937.
5. Sidgwick, N. V., "The Chemical Elements and Their Compounds", vol. 2, Oxford University Press, London, 1950.
6. Чижиков, А. М., Счастливый, В. П., "Теллур и теллуриды", Изд. Наука, Москва, 1966.
7. Кудрявцев, А. А., "Химия и технолотия селена и теллура", Изд. высшая Школа, Москва, 1961.
8. 周令治编，《稀散金属冶金》，冶金工业出版社，北京，1988年。
9. 稀有金属应用编写组编，《稀有金属应用》，下册，第2版，冶金工业出版社，北京，1985年。

dian
碘　Iodine

宋彭生　中国科学院青海盐湖研究所

1. **性质**…… 113
1.1. 物理性质…… 113
1.2. 化学性质…… 114
2. **生产方法**…… 115
2.1. 空气吹出法…… 116
2.2. 离子交换法…… 116
2.3. 设备材料…… 117
3. **规格和分析方法**…… 117
4. **经济概况**…… 117
5. **毒性**…… 117
6. **用途**…… 118
参考文献…… 118

碘[7553-56-2]，是一种非金属元素，元素符号为I，原子序数53，原子量126.90447。在元素周期表中属于ⅦA族。

碘原子的外层电子构型是$5s^25p^5$。碘仅有一种稳定的同位素，其质量数为127（53个质子，74个中子），有23种放射性同位素。

碘是1811年由法国B. 库尔特瓦（Bernard Courtois，1777～1838）发现的。当时，他用过量浓硫酸处理海藻灰母液，释放出一种紫色气体，便将它收集起来，结果得到了紫色固体。后经盖-吕萨克（Gay-Lussac）确认这是一种新的元素，取名碘。它的英文名称“Iodine”由希腊文“*ioeides*”而来，意为“紫色的”。

1814年法国建立了世界上第一家制碘工厂[1]。碘在1819年被应用于医药中，1828年碘酊（碘的酒精溶液）被用于外伤医治上。1839年碘被用于照相业。1840年首次报道了智利硝石中含碘，1868年智利开始由硝石中生产碘[1]。从此以后智利产碘量居世界首位，1967年日本碘的生产量超过智利，成为世界上产碘最多的国家[2]。

碘在地壳中的总含量为10^{14}～10^{15}t，其丰度在各元素中占第47位。碘在自然界分布甚广，存在于岩石、土壤、海水和地下卤水中。一般矿物和岩石中含有微量的碘（1.7×10^{-5}～1.2×10^{-4}%），天然水中含碘为3×10^5～150mg/L[3]。智利硝石中的碘以碘钙石（lautarite，$Ca(IO_3)_2$[7789-80-2]）形式存在，含碘量一般在0.05～1%之间[4]。某些磷矿中也含有碘，如中国四川的磷矿中含碘约0.01%[5]。碘在海水中浓度甚低，约0.05ppm。某些海藻特别是昆布属和黑角藻属的藻类植物可以吸收海水中的碘并在体内聚积。浅海地区日照最强季节收集的海藻中含碘最多，这类海藻充分燃烧后，灰分中可含1.4～1.8%的碘化合物[6]。绝大多数地下卤水都含有碘，浓度一般不超过100mg/L。与石油或天然气伴生的地下卤水含碘较高。美国俄克拉何马州安纳达科盆地的某些地下卤水含碘量高达1.4g/L。日本千叶县总半岛沿岸的天然气卤水碘浓度达海水的2000倍。中国贵州某些地下卤水碘含量达480mg/L[7]；四川自贡井卤中碘含量为：黑卤15.1mg/L，无钡黄卤10.8mg/L，有钡黄卤10.8mg/L，岩盐卤0.9mg/L。井卤经制盐及制硼钾后碘得到进一步富集，如硼酸糊母液中的碘含量可达400mg/L。中国湖北江汉地区地下卤水中亦含有碘。

1. 性　质

1.1. 物理性质

碘在常温下为固体，块状的碘为紫黑色，硬度不大。而常见的升华碘是由几乎不透明的斜方晶体组成，具有金属光泽，折射率高。气态碘为紫色。

碘的主要物理性质列在表1中。

碘微溶于水，但不形成结晶水合物，溶解度随温度升高而增大。碘在水中的溶解度如表2所列。碘易溶于碘化物溶液中而形成多碘化物。例如25℃时在碘化钾饱和溶液中，碘含量可达67.8%（重量），此溶液同时含25.6%KI和6.6%H_2O，溶液的平衡固相为I_2和$KI_7\cdot H_2O$。碘在氯化物、溴化物和其它盐类的溶液中的溶解度虽比在纯水中大，但却不及在碘化物中大。

表1　碘的主要物理性质

性　质	数　值
熔点，℃	113.6
沸点，℃	184
临界温度，℃	512
临界压力(估算值)，MPa	11.75
密度(101.3kPa 时)，g/cm³	
固体，20℃	4.94
固体，60℃	4.886
液体，120℃	3.96
液体，180℃	3.736
体膨胀系数(0～113.6℃)，1/℃	2.81×10^{-4}
晶格常数(18℃)，nm	
a	0.47761
b	0.72501
c	0.97711
摩尔熵(25℃时)，J/(mol·K)	
固体	116.73
气体	62.25
比热容，J/(g·K)	
固体，25～113.6℃	$0.21163+19.615\times10^{5}t$
液体，113.6～184℃	0.3163
气体，25～1200℃	0.1464
熔化热(113.6℃时)，J/g	62.13
升华热(113.6℃时)，J/g	238.24
气化热(沸点时)，J/g	164.35
粘度，mm²/s	
116℃	0.5727
184℃	0.3785
蒸气压，kPa	
25℃	0.041
113.6℃	12.07
热导率(24.4℃)，W/(m·K)	0.421
电阻率，Ω·cm	
25℃，固体	5.85×10^{8}
140℃，液体	1.1×10^{5}
介电常数	
23℃，固体	10.3
118℃，液体	11.08
折射率(固体)	3.34

表2　碘在水中的溶解度，g/kg H_2O

温度，℃	溶解度	温度，℃	溶解度
0	0.162	60	1.06
20	0.293	70	1.51
25	0.340	80	2.17
30	0.399	90	3.12
40	0.549	100	4.48
50	0.769	110	6.65

碘能溶于许多有机溶剂中（见表3），所形成的溶液的颜色与溶剂性质有关。碘在脂肪烃和四氯化碳中形成的溶液为紫色，这表明溶液中存在着碘分子 I_2。在芳烃、醇、醚和苯中碘更易溶，所形成的溶液为棕色或红棕色，溶液化学研究表明，在溶液中形成了1∶1的分子络合物。由表3所列数据可以看出，除全氟庚烷外，碘在此表所列的其它有机溶剂中的溶解度，都比在水中大，特别是在乙醚、乙醇、均三甲苯、甲醇等溶剂中更高。这说明可以采取溶剂萃取的方法，从水溶液中富集和提取碘。

表3　碘在有机溶剂中的溶解度(25℃时)，g/kg 溶剂

溶　剂	溶解度	溶　剂	溶解度
苯	164.0	氯乙烯	57.6
三溴甲烷	65.9	1,1-二氯乙烷	39.8
二硫化碳	197.0	甘油	9.7
四氯化碳	19.2	正庚烷	17.3
氯仿	49.7	正己烷	13.2
环己烷	27.9	异丁醇	97
顺二氯乙烯	38.3	2,2,4-三甲基戊烷	13.2
反二氯乙烯	37.6	均三甲苯	253.1
2,2-二甲基丁烷	13.9	五氯乙烷	69
乙酸乙酯	157	全氟庚烷	0.12
乙醇	271.7	对称四氯乙烷	62
溴乙烷	146	四氯乙烯	61
丙腈	141	甲苯	182.5
乙醚	337.3	三氯乙烯	79
溴乙烯	115.1	对二甲苯	198.3

虽然碘容易升华，但是在大气压下、在60℃以上的一段温度范围内，碘仍然可以一种可流动的黑色液体存在。液态碘是碱金属和铵的碘化物的良好溶剂，还可以溶解硫、硒和铝、锡、钛等的金属共价碘化物以及多种有机物。碱金属和铵的碘化物溶解在液态碘中形成的溶液是良好的导电体，可与熔盐和强酸的水溶液相比拟。因而液态碘是具有相当电离能力的极性溶剂，它本身的电导表明液态碘有一定程度的电离，可能是成为 I^+ 和 I_3^-，在这方面它与水的性质类似。从广义酸碱理论来看，金属的碘化物和多碘化物是碱，而碘的卤化物则是酸。

气态碘的密度很大，为6.75g/L，大约是空气的9倍。气态碘在低温下由双原子分子组成，在适度的高温下则明显地离解。例如在101.3kP(1atm)和600℃时，单原子分子浓度可达1.4%。在低压下气态碘能发荧光。气态碘还能发生热释光现象，加热至500℃或更高温度时，能发射出可见光。

1.2.　化学性质

碘的主要氧化值是－1，＋1，＋3，＋5和＋7。碘的

电负性比其它卤素低，因此氧化值为－1的碘化物的稳定性要比其它卤化物差，碘化物中的碘可以很容易地被其它卤素所取代。另一方面，碘的氧化物和其它以正氧化值存在的碘的化合物，要比其它卤素的对应化合物稳定得多，碘可以从这类化合物中取代出氯和溴。

除硫、硒和惰性气体外，所有其它元素都能与碘形成二元化合物，但碘不能直接与碳、氮或氧起反应，只有在高温时碘才能与铂起反应。铝、钛和锆等金属可与碘尤其是细粉末状碘迅速反应，形成挥发性碘化物。铜和银也很容易与碘起反应，形成非挥发性的碘化物。

碘不能像氯那样与一氧化碳、一氧化氮或二氧化硫形成化合物。虽然碘蒸气不能直接与氧反应，但当它通过加热的碱土金属氧化物或碳酸盐时，可与空气中的氧反应形成相应的高碘酸盐。例如与氧化钙按下式反应生成 $Ca_5(IO_6)_2$[13763-58-1]：

$$10CaO+2I_2+7O_2\rightarrow 2Ca_5(IO_6)_2$$

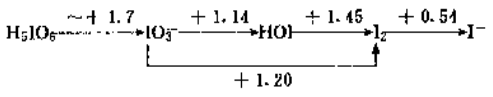
碘溶解在水中按下式发生水解：

$$I_2+H_2O\rightleftharpoons HIO+HI$$

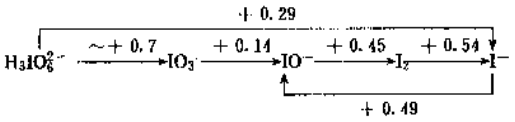
这是一个可逆的歧化反应，25℃时反应的平衡常数仅为 5×10^{-15}，溶液的pH值大约为7。在碱性溶液中水解生成的次碘酸根可进一步歧化生成碘酸根。

碘既有氧化性又有还原性，碘在水溶液中的标准还原电位（V）如下[8]：

(a) 酸性溶液中（活度为1）



(b) 碱性溶液中（活度为1）



碘是一种中等强度的氧化剂，它在溶液中很容易使硫离子氧化成硫酸根，使硫代硫酸根氧化成连四硫酸根，使锡(Ⅱ)和钛(Ⅲ)氧化成锡(Ⅳ)和钛(Ⅳ)。在中性或微碱性溶液中可使亚砷酸根氧化成砷酸根。在强碱性溶液中由于生成次碘酸根而成为相当强的氧化剂。

碘也可以被氧化。浓硝酸以及氯、溴、氯酸盐、溴酸盐、高锰酸盐等在弱酸性溶液中可使碘氧化成碘酸盐，次氯酸盐或次溴酸盐在碱性溶液中也可将碘氧化成碘酸盐，向含碘的碱性溶液中通入氯气可将碘氧化成高碘酸盐。如：

$$I_2+2MnO_4^-+4H^+\rightarrow 2IO_3^-+2Mn^{2+}+2H_2O$$
$$I_2+5ClO^-+2OH^-\rightarrow 2IO_3^-+5Cl^-+H_2O$$

在水溶液中发生的某些碘的氧化还原反应在非水溶液中不能发生。如在水溶液中可发生的下述反应：

$$SO_2+I_2+2H_2O=H_2SO_4+2HI$$

在无水甲醇和吡啶的混合溶液中则不能进行。这也是卡尔·费休尔（Karl Fischer）试剂测定水分的根据。

碘和其它卤素一样可与烃类反应形成烷基碘化物。但反应一般都有较大的吸热效应，不利于反应的正向进行，甚至可逆向由碘化氢与烷基碘化物反应生成烃类和碘分子。但在某些情况下，可加入氧化剂或在碱性条件下反应，使碘代反应进行到底。氧化剂的存在可避免生成碘化氢，从而使所有的碘都用于取代反应上。如果欲被碘代的物质本身是一种碱，便可直接碘化。例如苯胺可以直接碘化（产率45%），但如果加入碳酸氢钠或氧化汞，则产率几乎可增大一倍。

碘能加成到不饱和的有机化合物上，形成多碘衍生物。例如乙烯与碘反应生成 $CH_2I\cdot CH_2I$ [624-73-7]。反应通常是可逆的。少量碘的存在，对许多有机反应，例如卤代、脱羟基、异构化、热解等的速度都有明显的影响，因此被广泛地用作各种有机反应的催化剂。

2. 生产方法

碘的生产方法种类繁多。工业生产碘的原料主要是各种天然卤水（地下卤水，石油井水，天然气卤水）、智利硝石、海藻等。由于所用原料不同，生产方法差别很大。例如以海藻为原料，有灰化法、干馏法、发酵法、浸出法等。目前除浸出法外，其它都已被淘汰。从卤水提碘有活性炭法、沉淀法（银法和铜法）、空气吹出法、淀粉法、溶剂萃取法和离子交换法等。现在工业上采用的主要有空气吹出法和离子交换法。

从各种不同类型的原料提碘，首先必须将其变成含碘的原料液。智利硝石中的碘经硝石加工提取硝酸钾、芒硝等盐类后富集于母液中，因此以制硝母液为原料液生产碘。若以海藻为原料，可先将海藻焙烧，获得风干海藻重18～40%的灰分。以水浸取海藻灰，即能将碘和其它盐分转入浸取液中。但灰化时碘损失达50%，因此这种方法现已不再采用。目前多采用浸泡法，例如以海带为原料时，用海带量13～15倍的淡水浸泡，一次浸泡后，浸泡液中碘浓度可达0.3g/L以上，若浸泡两次则可达0.5～0.55g/L。浸泡液中同时含有大量褐藻糖胶和其它杂质，影响提碘过程，必须除去。为此用浓度为36～40%的碱液调节浸泡液，使pH值达12，沉降8h以上，上层清液用作提碘原料。也可使用海水浸泡海带，此法具有浸泡液碘浓度高，不必用碱处理等优点[9]。以各种天然卤水为原料提碘，也都有不同的前处理过程，以除掉有害的杂质。

任何提碘过程，第一步都必须通过氧化（或还原）将料液中存在的碘变成游离状态。若原料液中碘浓度较低，

则游离碘呈溶解状态存在于料液中，若碘浓度较高（如硝石母液），超过了碘的溶解度，就会有固体碘结晶析出，分离后可获得粗碘。

通常使用氯气作为氧化剂，因为氯气价廉易得。但由于氯气的氧化能力较强，而且在气-液反应的界面上容易氧化过头，使碘离子经过游离碘而变成碘酸根，不利于碘的提取。因此采用氧化能力较温和的次氯酸盐溶液或氯水作氧化剂更合适，并且这是液-液反应，在操作上也较易控制。一般在酸性条件下（pH≈2），氧化率可达95%以上。因此，如原料液呈碱性，则需消耗大量酸，从而增加生产成本。在氧化过程中应特别注意避免氧化过头，以免降低碘的收率，通常可由电极电位（铂-甘汞电极）520～530mV 加以控制。

2.1. 空气吹出法

空气吹出法制碘的工艺流程如图1所示[12]。向原料液中通氯气（或氯水），将碘离子氧化成游离碘。含有游离碘的料液从吹出塔的顶部喷淋而下，与下部鼓入的热空气逆流相遇，使碘被热风吹出。一般吹出率达92～97%。含碘的空气再进入吸收塔的上部，碘被自塔上喷淋二氧化硫水溶液吸收，并被还原成氢碘酸：

$$I_2+SO_2+2H_2O=2HI+H_2SO_4$$

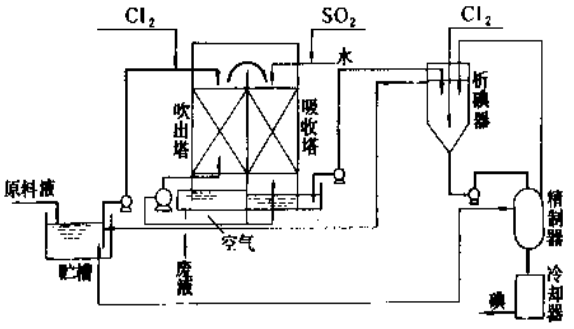


图1 空气吹出法制碘流程

吸收液经多次循环操作，当碘浓度达150g/L（约20°Be'）时，进入析碘器。吸收步骤中碘的收率大约为98%。向析碘器中通入氯气进行氧化，即析出固体碘，分离得到粗碘。析碘步骤的碘收率约为95～98%。析碘后母液含有较多游离酸和碘，返回流程中用于原料液的酸化。将粗碘加浓硫酸熔融精制，冷却结晶后，即得成品碘。

吹出塔一般多为填料塔，亦可使用泡沫塔。吸收塔也多采用填料塔，以陶瓷环、玻璃棉等作为填料。

空气吹出法适用于含碘浓度较高的原料液。对酸性油田水，碘的总收率为77～92%，碱性油田水碘的总收率为72～84%。

2.2. 离子交换法

离子交换法是利用强碱型阴离子交换树脂吸附溶液中的碘，在树脂上形成多碘离子，从而使碘与其它成分分离。离子交换法制碘的流程如图2所示[10]。

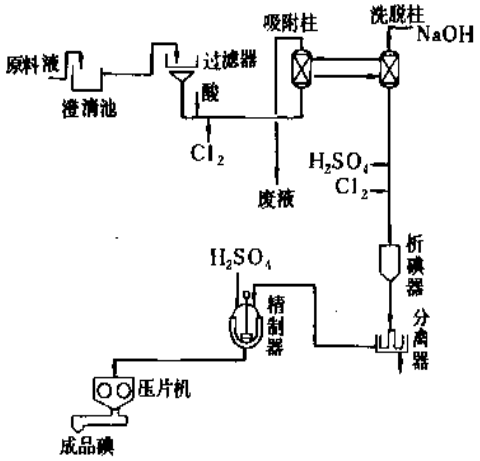


图2 离子交换法制碘流程

首先使原料液进入澄清池并经过滤除掉机械杂质，以免造成离子交换柱堵塞。经酸化、氧化后的原料液进入吸附柱。已吸附碘的饱和树脂在洗脱柱中被洗脱下来。可使用浓度100～120g/L的NaOH溶液或70～100g/L的Na_2SO_3溶液作为洗脱液。洗脱碘以后的树脂用10%的NaCl或NaCl+NaOH混合溶液再生。碘浓度大于15g/L的洗脱液进入析碘器，加入H_2SO_4和氯气而析出碘。分离出的粗碘经过精制、制片得产品。实验表明，以油田水制盐母液（含I^-120mg/L）为原料，树脂的交换吸附率可达95%；以析碘残液通入二氧化硫作为洗脱液（SO_2浓度约50g/L），碘洗脱率达96%以上；析碘率92%；精制收率96.5%；整个过程单次操作碘的总收率达80%以上[13]。

通常采用Amberlite IRA-400、IRA-900、AB-17及717型树脂，Amberlite IRA-400对碘的饱和吸附量可达700～800g/L树脂。离子交换柱一般采用固定床，也可以采用移动床。树脂吸附碘后相对密度增大，较易从交换柱的底部移出。

对于从微酸性到微碱性的含碘原料液，已研究成功了不加酸和氯水氧化的离子交换树脂提碘工艺，碘的氧化吸附率可达80%。因而减少了酸的消耗，大幅度降低了生产成本，也易于对提碘母液进行综合利用[12]。

离子交换法是近几十年来发展起来的一种好的生产方法，尤为适用于含碘量低的卤水。

除上述空气吹出法和离子交换法外，还可用活性炭等方法。使用不同的原料或采用不同的生产方法的碘回收率也不同[13]。

2.3. 设备材料

由于碘具有较强的反应活性，给生产设备材料的选择带来了一定的困难。对金属材料而言，高硅铁、钨铬钴合金 (Stellite 6)、铅锡合金 (Hastelloy C)、和型号 304，309，316，317 的各种不锈钢，在 25℃时完全浸没于含 5% I_2 和 7.5% KI 的溶液中，腐蚀速度很低。其它金属和合金，耐腐蚀性均不能令人满意。在大多数条件下，铁和钢皆不耐腐蚀。但低碳钢 (0.21%碳) 浸在碘浓度为 26.8 g/L 的苯溶液中，当严格除掉空气和水分时，腐蚀速度相当低。高硅铁、镀铅的铁可以作为碘升华设备的结构材料。

在非金属材料中，玻璃、耐酸陶瓷、搪瓷、耐酸砖、石墨和木材对碘溶液和碘 (在适当条件下) 是耐腐蚀的。在 200℃以下，聚四氟乙烯可耐碘和碘蒸气的腐蚀，但有可能使其褪色。由偏氯纶 (Saran) 制成的布，可作为石油井水回收碘的滤布使用数年。离子交换的树脂柱，如在常温下操作，可选用有机玻璃制造。

3. 规格和分析方法

碘产品一般有工业碘和精制碘。工业碘纯度不低于 99.5%。中华人民共和国国家标准规定化学试剂碘规格为：碘含量≥99.8%，不挥发物≤0.005%，氯及溴 (以 Cl^-%计) ≤0.003%[14]。

医药用碘有各种不同规格。中华人民共和国药典 (1990 年版，二部) 规定的医药用碘的规格如表 4 所列。美国药典 (1980) 规定：医药用碘中碘含量≥99.8%，氯及溴 (以 Cl^- 计) ≤0.028%，105℃灼烧不挥发物≤0.05%。美国医药用碘溶液和碘酊的配方规格如表 5 所列[15]。

表 4　中华人民共和国医药用碘的规格

指标名称	指标
碘(I_2),% ≥	99.5
氯化物及溴化物，% ≤	0.014
硫酸盐,% ≤	0.03
不挥发物,% ≤	0.05
氰化物	无

表 5　美国医药用碘溶液的规格

	碘溶液	浓的碘溶液	碘酊
溶剂	水	水	1:1 乙醇
碘,g/100ml	1.8～2.2	4.5～5.5	1.8～2.2
碘化钾,g/100ml		9.5～10.5	
碘化钠,g/100ml	2.1～2.6		2.1～2.6

碘产品中的碘含量通常是在中性或弱酸性溶液中以硫代硫酸钠或亚砷酸盐溶液直接滴定，用淀粉溶液作指示剂，以蓝色消失来判断终点。含碘化合物的碘溶液中成份的分析，是在测定碘以后，再测定总碘离子，按差减法计算原始样品中的碘化物含量。测定碘产品中不挥发物的含量，是将碘试样在水浴上加热，待碘挥发后，于 105℃下干燥 1h 后称重。将试样中的碘除掉后，加入硝酸银，以比浊法测定氯和溴的含量[16]。

4. 经济概况

目前世界上碘的总生产能力超过 15000t/a，1982 年产量达 12700t，1983 年约为 13800t[16]，1984 年约 13200t[17]。主要产碘国有日本、智利、苏联等。1984 年几个国家碘产量占世界总产量的百分比为：日本 52%，智利 20%，苏联 15%，美国 10%，中国 3%[17]。

日本全部以天然气卤水为原料生产碘。日本 1986 年碘产量 7389t[18]。智利曾是世界上产碘最多的国家，1967 年被日本超过，现居第二位，1988 年产量为 4039t[19]。美国碘的生产能力约 1400t/a，是世界上进口碘最多的国家，主要来自日本和智利[20]。

碘的售价比氯和溴高。1987 年日本碘的售价为 2700～2800 日元/kg[21]。

5. 毒　性[22～24]

因为碘呈固态存在，而且蒸气压较氯和溴低，在常温下接触碘比接触其它卤素安全。但碘蒸气可刺激肺和眼睛，损害皮肤和粘膜，所以应避免长时间与高浓度碘蒸气接触。皮肤与固体碘短时间接触会产生色斑，长时间接触会使皮肤受到伤害。误食碘时，会引起口腔及食道发炎、恶心、呕吐、腹痛、腹泻、发烧、尿血及口腔炎、厌食和其它神经性症状。

当使用碘发生上述症状时，应立即采取急救措施，然后送往医院。碘溅入眼中时，应立即以大量清水冲洗干净。沾到皮肤上时，可用 5%的硫代硫酸钠溶液洗净。碘蒸气中毒时，应立即离开现场，到室外呼吸新鲜空气，或吸入 5%硫代硫酸钠，也可吸入 2%碳酸氢钠喷雾液。误食碘时，先用 5%的硫代硫酸钠溶液洗胃，再服用 1～5%的食盐水，或淀粉、面粉、蛋白与水的混合物，然后服用催吐剂。如手头没有上述药品，可服用面包糊或其它淀粉类食品。

生产中要求设备密封，车间通风良好。美国政府工业卫生学者会议 (ACGIH) 规定 0.1ppm(1mg/M^3)[15]作为空气中碘的最高允许浓度。应不断监测工作场所空气中碘的浓度。生产时必须穿戴劳动保护用具 (如胶靴、围裙、橡胶手套、防护眼镜或防毒面具等)。碘产品应存放在阴凉通风处，远离热源，避免与氨、松节油等接触。

6. 用 途

碘和碘化合物在国民经济各部门有着广泛的用途。大部分碘用来生产碘化合物，主要是钠和钾的化合物。只有少量碘以单质形式用在合成化学和分析化学等领域。1986年全世界碘消耗的分布情况如表6所列[25]。

表6 1986年全世界碘的消费分布

用 途	%
消毒	23
医疗	22
催化剂	17
食品	13
油墨着色剂	10
农药	9
照相	9
照相感光剂	2
尼龙稳定剂	2
其它	3

在工业上碘用来制造合成染料和其它色素、烟雾灭火剂、照相材料快速感光乳剂。碘也被用在高纯锆、钛、铪、锗和硅的提炼过程中[26]。加有碘的芳香烃可以作为有特殊效果的金属润滑剂[27]。碘还用于金属切削乳剂的细菌抑制剂[28]。某些碘酸盐单晶具有特殊的光学性能，可用来制造电子仪器的棱镜、光学仪器的偏光镜和满足特殊要求的晶体。碘及其化合物作为催化剂在许多有机化合物的生产中获得了广泛应用。碘也是松香、妥尔油等的稳定剂。

碘在医药卫生方面的应用甚为广泛。碘酒作为消毒剂使用已有160年以上的历史。碘还用于制造各种药物、杀菌剂、消毒剂、脱臭剂、镇痛剂、放射性物质解毒剂。碘的同位素^{131}I被用在医疗中[29]。

碘用于制造农药。也用作牲畜饲料添加剂，既可以防止各种疾病又能增加牛奶和蛋的产量。

参考文献

[1] 柴山雄次，"無機化学全書"，新版，Ⅱ，p.255，丸善株式会社，東京，1958.

[2] 福田理，化学经济，34 (8)，87 (1987).

[3] M. E. 波任著，天津化工研究院译，《无机盐工艺学》，135页，化学工业出版社，北京，1980年。

[4] 同[3]，136页。

[5] 陈嘉甫、谭光燕编，《磷酸盐的生产与应用》，13页，成都科技大学出版社，成都，1989年。

[6] Lyday, P. A., *J. Chem. Educ.*, **64** (2), 152 (1987).

[7] 孙大鹏，地质论评，27 (3)，231～236 (1981)。

[8] 《科学技术百科全书·第七卷·无机化学》，60页，科学出版社，北京，1980年。

[9] 中国科学院青海盐湖研究所，盐湖科技资料，(1)，36 (1972)（内部资料）。

[10] 長谷川瀬成，化学技術誌 MOL，16 (8)，21～25 (1978).

[11] 中国科学院青海盐湖研究所，盐湖科技资料，(1)，1～6 (1972)（内部资料）。

[12] 中国科学院青海盐湖研究所五室。化学通报，(4)，16 (1976)。

[13] 中国科学院青海盐湖研究所，盐湖科技资料，(1)，12～21 (1972)（内部资料）。

[14] 《化学试剂国家标准汇编》，395～396页，中国标准出版社，北京，1986年。

[15] Snell, F. D., Ettre, L. S., "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", vol. 14, pp. 584～616, N. Y., 1971.

[16] Lyday, P. A., *Mining Engineering*, **36** (5), 495 (1984).

[17] Lyday, P. A., *Mining Engineering*, **37** (5), 473 (1985).

[18] 福田理，化学经济，34 (10)，68 (1987).

[19] Crozier, R. D., *Industrial Minerals*, No. 262, 52～65 (1989).

[20] *Chemical Industry Notes*, 17 (48), 44637 (1988).

[21] 化学工业部科学技术情报研究所，《世界精细化工手册》，续编，1135页，北京，1986年。

[22] 天津化工研究院编，《无机盐工业手册》，742～743页，化学工业出版社，北京，1979年。

[23] 同[21]，1134页。

[24] 薛广基、张树彬 编，《化学工业毒物简明手册》，增订二版，59～60页，化学工业出版社，北京，1968年。

[25] アプインケミカル，18 (21)，33～37 (1989).

[26] Rolsten, R. F., "Iodine Metals and Metal Iodides", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1961.

[27] US 3228880 (1966), Owens, R. S., Roberts, R. W. (General Electric Co.).

[28] US 3244630 (1966), Shiekh, M. I. (Ford Motor Co.).

[29] Haynie, T. P., Nofat, M. M., Irving, D. W., *J. Am. Med. Assoc.*, **183**, 303 (1963); *Sci. News Lett.*; **83** (7), 112 (1963).

diaohuahewu

碘化合物　Iodine Compounds

段长强　北京化工厂

1.　概　述 …… 119
2.　无机碘化合物 …… 119
2.1.　金属碘化物 …… 120
2.1.1.　碘化钾 …… 120
2.1.2.　碘化钠 …… 121
2.1.3.　碘化银 …… 121
2.2.　碘化氢 …… 121
2.3.　卤化物 …… 122
2.3.1.　一氯化碘 …… 122
2.3.2.　三氯化碘 …… 122
2.3.3.　多碘化物 …… 123
2.4.　氧化物 …… 123
2.5.　含氧酸及其盐 …… 123
2.5.1.　碘酸 …… 123
2.5.2.　碘酸钠和碘酸钾 …… 124
2.5.3.　高碘酸 …… 124
2.5.4.　高碘酸钠和高碘酸钾 …… 125
3.　有机碘化合物 …… 125
3.1.　一碘甲烷 …… 125
3.2.　二碘甲烷 …… 126
3.3.　三碘甲烷 …… 126
3.4.　碘代乙烷 …… 126
3.5.　碘代苯 …… 127
3.6.　碘代荧光素 …… 127
3.7.　碘与8-羟基喹啉的化合物 …… 128
3.8.　具有X射线造影性能的有机碘化物 …… 128
3.9.　其它有机碘化合物 …… 129
3.9.1.　2，3，5-三碘苯甲酸 …… 129
3.9.2.　4-羟基-3，5-二碘苯基腈 …… 129
4.　毒性与安全 …… 129
5.　用　途 …… 130
参考文献 …… 131

1.　概　述

碘化物在工业、农业、医药及高科技领域中，具有广泛用途。生产无机或有机碘化物的基本原料是碘。1989年碘的世界产量已达13.3kt，其中日本7.3kt、智利4.8kt、美国1.2kt，苏联、中国等共2.5kt[1]。合成某些碘化物的基本反应如图1所示。

2.　无机碘化合物

在碘与电正性元素形成的化合物中，通常碘是以－1价状态存在。而在氧化物及含氧酸中，碘是以正价状态存在，常见的有+1、+3、+5和+7价等。

硫、硒、钴（Ⅲ）的碘化物以及与最高价氯化物相对应的锑、砷、铜、金、铁、铅、钼、磷、铼和钒的碘化物尚属未知。但这类碘化物，有时可以稳定地存在于某种络合物中，如二碘·四（氨）合铜［74685-94-2］，$Cu(NH_3)_4I_2$和三碘·六（氨）合钴［13841-85-5］等。

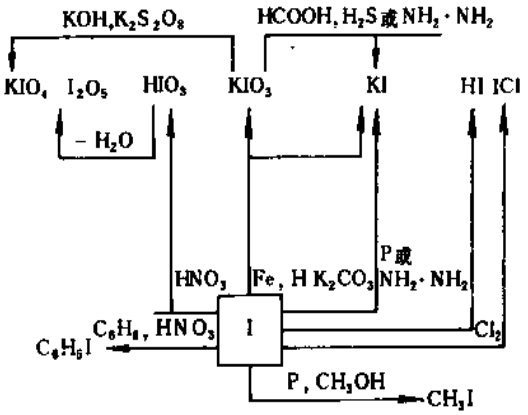


图1　以碘合成碘化物的示意反应

碳、硅和铍等与碘形成的共价化合物的熔点，一般都高于相应的氯化物或溴化物，而碘与钠、钾等形成的离子化合物的熔点，却低于相应的氯化物或溴化物。由于碘离子和氯离子的半径差别较大（Cl^- = 0.181nm，I^- = 0.220nm），故只有个别相应化合物的晶体结构相同。以二价金属为例，只有碘化钡 [13718-50-8] 和碘化镍具有相同的晶体结构。

碘化物一般易溶于水，且有许多具吸湿性，但碘化亚铜 [7681-65-4]、碘化铅 [10101-63-0]、碘化银 [7783-96-2] 和碘化亚汞 [15385-57-6] 等属难溶盐。碘化亚铜很特殊，它可溶于浓的碱金属碘化物水溶液中。有的碘化物与水接触，显得比相应的氯化物或溴化物更稳定。有的碘化物可溶于非水溶剂中，例如碘化汞 [1344-45-2] 在乙醇或丙酮中的溶解度大于在水中的溶解度。碘化钾 [7681-11-0] 在丙酮中的溶解度比氯化钾大。碘化钾还能溶解在液态二氧化硫或氨中。

与其它卤化物相比，碘化物形成络合物的趋向较小，但已知碘化物可与汞、镉和铂等形成络合物，如碘汞酸钾 [7783-33-7]，$KHgI_3$（测氨用的纳氏试剂的基础组分）、碘汞酸铜 [13876-85-2]，Cu_2HgI_4（热敏涂料组分）、碘汞酸银 [7784-03-4]，Ag_2HgI_4（热敏涂料组分）和碘汞酸钾 [7783-33-7]，K_2HgI_4（常温下离子电导率最高的固体物质）。

各种碘化物的热稳定性相差甚大。三碘化氮 [14696-82-3] NI_3 及其氨合物 [14014-86-9] $NI_3 \cdot NH_3$ 在干燥常温下，轻微撞击便会发生爆炸性分解。碘化磷，包括四碘化二磷 [13455-00-0]，P_2I_4 和三碘化磷 [13455-01-1]，PI_3，在高达沸点温度下，才会有大部分离解，而贵金属（银和汞除外）的碘化物，在相当低的温度下便会分解。在710℃碘化镍的碘蒸气分压超过270kPa，而685℃时，碘化钴（Ⅱ）[15238-00-3] 的碘蒸气分压只有约3kPa。钛（Ⅱ）、钒（Ⅱ）、铬（Ⅱ）、铁（Ⅱ）、铜（Ⅰ）、锆（Ⅳ）、铪（Ⅳ）、钍（Ⅳ）和铀（Ⅳ）的碘化物，于900～1700℃间，其蒸气离解生成固态或液态金属和游离碘。这是生产高纯金属的碘化精炼技术的基础。碱金属和碱土金属的碘化物，即使温度高达其沸点，仍是稳定的。

碱金属及较重的碱土金属的碘化物，加热时，不与氧发生反应。但大多数其它金属的碘化物，在氧气或空气中，能焙烧转化成氧化物。挥发性较大的碘化物，如碘化铝和碘化钛，甚至可以在空气中燃烧。在这方面，碘化物与硫化物有些相似，所不同的是，碘化物在氧化过程中不形成氧化物，而是以游离碘的形式挥发出来。

氯和溴很容易取代碘化物中的碘，转化成相应的氯化物和溴化物。铁、钴和镍的碘化物与一氧化碳在270kPa、200～250℃、金属铜或银存在下反应，会定量地转化成相应的羰基化合物。

2.1. 金属碘化物

2.1.1. 碘化钾

碘化钾 [7681-11-0] KI，分子量166.02，无色或白色立方晶体，在潮湿空气中微吸湿，长时间与空气接触时，由于氧化分解析出游离碘而呈淡黄色，同时有微量碘酸盐生成，光和水会加速这种分解反应。相对密度3.13，熔点681℃，沸点1330℃。易溶于水，水溶液被氧化也会变质。水中溶解度为：

t,℃	0	20	40	100
KI,%	56.0	59.0	61.5	67.5

也能溶于某些有机溶剂中；1g碘化钾能溶于22ml乙醇（95%）、51ml无水乙醇、8ml甲醇、75ml丙酮、2ml甘油或2.5ml乙二醇中。

碘化钾是产量最大的碘化物。主要有两种生产方法，一是碘化铁法，其基本反应为：

$$3Fe + 4I_2 \longrightarrow Fe_3I_8$$

$$Fe_3I_8 + 4K_2CO_3 \longrightarrow Fe_3O_4 + 8KI + 4CO_2$$

将铁屑浸于水中，在搅拌下加入碘，加热至碘完全溶解，分离出未反应的铁屑，将溶液煮沸，加入碳酸钾水溶液，将Fe_3I_8全部转化成Fe_3O_4沉淀，过滤后浓缩结晶。另一方法是先用碘与氢氧化钾直接反应生成碘化钾和碘酸钾，然后再将大部分碘酸钾分离出去（也是一重要产品），或设法将其全部还原成碘化钾，基本反应为：

$$3I_2 + 6KOH \longrightarrow 5KI + KIO_3 + 3H_2O$$

大约80%的KIO_3可借结晶法从反应溶液中分离出去，残留的KIO_3可用熔融（600℃）法分解还原。

$$2KIO_3 \longrightarrow 2KI + 3O_2$$

但此法只能还原大约90%的残留KIO_3，余下的微量KIO_3需用还原剂（甲酸、碳、硫化氢或水合肼等）还原，如果无需副产碘酸钾，则碘与氢氧化钾溶液反应后，直接往反应液中通入硫化氢，进行还原反应：

$$KIO_3 + 3H_2S \longrightarrow KI + 3S + 3H_2O$$

再经脱除过量硫化氢（加热法）、过滤、重结晶等步骤即可得到纯净产品，产率可达97%。

硫化氢的毒性较大，工业上也常用甲酸作还原剂，其工艺流程如图2所示。

在反应器中放入工业碘，加水，然后慢慢加入相对密度1.3左右的氢氧化钾溶液，不断搅拌使之反应完全。反应液呈紫褐色，pH值为5～6，若碱性强时，可再加些碘。往溶液中慢慢加入甲酸，还原生成的碘酸钾，不断

搅拌，至还原完全，其反应为：

$$KIO_3+3HCOOH \longrightarrow KI+3CO_2+3H_2O$$

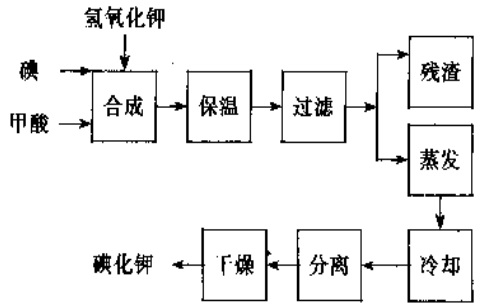


图2　生产碘化钾的工艺流程

然后往溶液内加入氢氧化钾，调pH值至9～10。通入蒸汽，保温1～2h，静置6h。过滤，除去不溶物，将滤液蒸发浓缩，至大部结晶析出，然后冷却结晶，结晶在离心机内甩干，在110℃干燥，即得成品。

2.1.2. 碘化钠

碘化钠［7681-82-5］，NaI，分子量149.92，白色立方结晶或粉末，相对密度3.667，熔点661℃，沸点1304℃。在空气中有吸湿性，并缓慢变成黄色（由于析出碘）。易溶于水，水中溶解度为：

t,℃	0	20	40	60	80	100
NaI,%	61.4	64.1	67.2	72.0	74.7	75.1

也能溶于乙醇、丙酮、甘油等有机溶剂中。室温下，从水溶液中析出的碘化钠晶体为$NaI \cdot 2H_2O$，于105℃可失去结晶水。

常用“铁屑法”生产碘化钠，其工艺流程见图3。

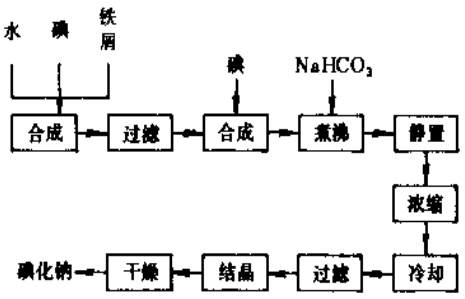


图3　生产碘化钠的工艺流程

在反应器内放入洗净的铁屑，加水，水与铁屑比为7∶1（重量）。于冷却下，分批加入碘，反应温度控制低于65℃，温度过高，则加速碘的升华，造成损耗，也影响劳动卫生。加入碘后溶液呈深红棕色，待溶液呈淡绿色后，方可加入第二批碘。待碘加完后［碘与铁屑的比约为2.65∶1（重量）］，滤去铁屑，再加碘，加入量为总投料量的1/5，使生成八碘化三铁，其反应为：

$$Fe+I_2 \longrightarrow FeI_2$$
$$3FeI_2+I_2 \longrightarrow Fe_3I_8$$

在容器中放入碳酸氢钠（或碳酸钠），其量与加入总碘量之比为2∶3（重量），加水溶解，加水量与碳酸氢钠之比为10∶3（重量）。加热煮沸，逐渐加入如上所得之八碘化三铁，此时有二氧化碳气逸出。加完后，溶液呈微碱性，无色。其反应如下：

$$Fe_3I_8+8NaHCO_3 \longrightarrow 8NaI+Fe_3O_4+8CO_2+4H_2O$$

静置溶液，待澄清后，吸出上层清液，加热蒸发，至相对密度1.75～1.81，过滤，再蒸发至相对密度1.93～1.98时，趁热过滤，滤液冷却结晶，滤出结晶，于70～90℃干燥，即得成品。将上述反应液中的沉淀（Fe_3O_4及水合氧化铁）滤出，用水洗涤，回收碘化钠，滤液及洗涤液可返回反应器内或合并于待蒸发溶液中。

2.1.3. 碘化银

碘化银［7783-96-2］，AgI，分子量234.80，浅黄色粉末，遇光变暗，结晶为六方形或立方形，相对密度5.67，熔点552℃，几乎不溶于水（溶解度0.03mg/L）及一般无机或有机酸中。但加热时易溶于浓氢碘酸中，溶于碱金属氰化物或碘化物溶液中，微溶于10%氨水中（35mg/L）。

碘化银一般可通过反应$AgNO_3+KI \longrightarrow AgI+KNO_3$制备。为制得纯净的产品，溶液应保持在90℃左右进行沉淀，并需在暗室里或红光下进行操作。

2.2. 碘化氢

碘化氢［10034-85-2］，HI，分子量127.93，是无色、具辛辣强刺激性气味的不可燃气体，具强腐蚀性。它在潮湿空气中形成烟雾，遇光分解析出碘。其物理性质列于表1中。

表1　碘化氢的物理性质

性　质	数　值	性　质	数　值
熔点,℃	−50.8	比热容,kJ/(kg·K)	
沸点,℃	−35.3	液态(−37℃)	0.463
临界温度,℃	150	气态(25℃,恒压)	0.228
临界压力,MPa	8.3	水中溶解度(10℃)	234
密度		g/100gH_2O	
液态(−4.7℃) g/cm³	2.85		
气态(25℃),g/L	5.23		

碘化氢极易溶于水，并释放大量的热(18℃，1mol HI溶于500mol H_2O中，放热80.4J)，0℃的饱和水溶液中含有90%HI。已证实有$HI \cdot 4H_2O$、$HI \cdot 3H_2O$和$HI \cdot 2H_2O$等水合物存在。HI-H_2O系统有共沸混合物，常压下其沸点为127℃，含HI 56.9%，相对密度为1.70。

HI在水溶液中，仅形成H^+(或$[H_3O]^+$)和I^-离子，没有夺取H^+而形成碘鎓阳离子$[IH_2]^+$的倾向，不存在类似于IH_2Cl的盐，但有人制备出了以碘鎓取代氢的有机化合物RIH_2。

气态碘化氢受热，在一定程度上离解成H_2和I_2，离解常数K与绝对温度T的关系为：

$$\lg K = 540.4/T + 0.503\lg T - 2.35$$

HI能与许多金属反应(尤其当有微量水存在时)，甚至与Cu、Hg和Ag反应，形成碘化物并释放H_2。HI比其它卤化氢更容易对含双键的有机化合物发生加成反应。与有机碘化物则发生以氢取代碘的反应。例如：

$$CH_3I + HI \longrightarrow CH_4 + I_2$$

碘化氢水溶液称氢碘酸，纯度较高时为无色液体，具强腐蚀性，高浓度氢碘酸于潮湿空气中发烟，有强烈的刺激性气味。一般工业品含47%HI，相对密度1.5，由于含游离碘，外观呈褐色(加入少许次亚磷酸可抑制由于空气作用而释出碘)。

氢碘酸是强酸，能溶解金属、金属氧化物、碳酸盐和其它非氧化性弱酸盐而形成碘化物。浓酸甚至可溶解金属银，并释放氢气。

氢碘酸与低级脂肪伯醇反应，形成相应的碘代物，与叔丁醇或新戊醇等反应时，会伴有重排反应。

氢碘酸与其它含I^-的溶液一样，能溶解大量的碘，25℃被碘饱和的氢碘酸，其组成可达72.85%I_2，18.1% HI和9.05%H_2O，相对密度3.28。

碘化氢可用碘蒸气与氢气在500℃时、以铂石棉为催化剂直接合成。少量制备，可采用以水谨慎地与红磷和碘的混合物反应的方法：

$$2P + 5I_2 + 8H_2O \longrightarrow 2H_3PO_4 + 10HI$$

此反应十分激烈，有爆炸危险，需小心控制，这个方法制得的是浓氢碘酸，用强脱水剂，如五氧化二磷脱水可得碘化氢。用硫化氢或水合肼与碘反应也可制得浓氢碘酸。

$$2I_2 + N_2H_4 \xrightarrow{H_2O} 4HI + N_2$$

浓硫酸作用于金属碘化物不能得到氢碘酸(与其它氢卤酸的制备不同)，也不能用浓硫酸进一步脱水得到碘化氢，因产生的HI会将六价硫还原成SO_2、S或H_2S。

氢碘酸和碘化氢是合成碘化物的重要原料。

2.3. 卤化物

碘能与其它卤素形成多种互卤化物[2]，主要有：IF[13873-84-2]、ICl[7790-99-0]、IBr[7789-33-5]、IF_5[22520-96-3]、ICl_3[865-44-1]、IBr_3[7789-58-4]、IF_5[7783-66-6]和IF_7[16921-96-3]等。IF不稳定，容易歧化。碘与其它卤素间以共价键结合，但两者的电负性并不相同，此种区别，表现在水解反应最明显，例如：

$$ICl + H_2O \longrightarrow HCl + HIO$$

HIO在酸性水溶液中，极不稳定，立即变成碘酸及碘。

2.3.1. 一氯化碘

一氯化碘[7790-99-0]，ICl，分子量162.38。有两种变体：稳定的α-型为黑色(透光呈深红色)针状结晶，相对密度d_4^{25} 3.86，熔点27.3℃，比热容0.347kJ/(kg·K)，溶解热47.46kJ/kg，蒸气压(25℃)3.8kPa；亚稳状态的β-型为黑色(透光为褐红色)片状结晶，相对密度d_4^{20} 3.66，熔点13.9℃。液态ICl呈溴素般的红褐色，相对密度d_4^{20}3.10，粘度(35℃)3.74×10^{-3}Pa·s(3.74cP)，比热容0.661kJ/(kg·K)，沸点100℃(分解)，蒸发热256.4kJ/kg。易形成过冷液体。液态ICl是极性溶剂，可溶解KCl、NH_4Cl形成导电溶液。可溶解大量的碘，与溴、四氯化碳和醋酸可以任何比例互溶。ICl溶于中等浓度的盐酸中而不分解，形成含有$HICl_2$的黄色溶液，但当用水稀释时，即水解游离出I_2及HCl、HIO_3。ICl于蒸发时大量离解成I_2和Cl_2。

ICl与无机物的反应，很象碘与氯的混合物的反应，与有机物反应生成有机碘化物及氯化氢。苯胺及其衍生物很容易用ICl进行碘化反应，ICl易对有机化合物的双键进行加成反应。反应时，氯趋向与含氢原子数少的碳原子相接。碘的卤化物与有机化合物反应时，放出的热低于其它纯卤素的反应，但由于其活化能较低，反而更易反应，这就是用碘作卤化反应催化剂的原因。

ICl可用碘与氯(气态或液态)直接反应制备[3]。其盐酸溶液可用氯气或碘酸与悬浮于中等浓度盐酸中的碘反应制备。

2.3.2. 三氯化碘

三氯化碘[865-44-1]，ICl_3，分子量233.39，橙黄色或褐色针状结晶，相对密度d_4^{15} 3.111，常压下65℃分解生成ICl和Cl_2，熔点101℃(1.62MPa)，有强刺激性气味。溶于苯、四氯化碳和浓盐酸中(形成$HICl_4$)，但于稀盐酸中水解。一般是使用ICl_3的20%～35%浓盐酸溶液。ICl_3的化学反应与ICl相似，但它与乙炔的反应比较特殊，反应后生成氯碘氯乙烯[18964-25-5]：

$$CH\equiv CH + ICl_3 \longrightarrow ClCH{=}CHICl_2$$

ClCH=CHICl₂ 含有双键和两个与碘相连的活性氯原子，可以转化为相应的碘鎓盐，这是脂肪族化合物中很少见的情况。

将碘直接氯化（反应后期需加热）可制得 ICl_3。

2.3.3. 多碘化物

碘不溶于水，但已证实 KI 的水溶液能溶解大量的碘，溶解的碘与碘离子结合成更复杂的离子。

$$I_2+I^- \rightleftharpoons I_3^- \quad (平衡常数\ K=725)$$
$$2I_2+I^- \rightleftharpoons I_5^- \ 等等$$

在负离子中，碘原子数可达 9 个，这种化合物就是多碘化合物。多卤化合物的通式是 $X_mY_nZ_p^-$，其中 X、Y、Z 是同种或不同种的卤素，$m+n+p$ 的值是 3、5、7 或 9。在卤素中碘最容易形成多碘化物，碘及其卤化物与碱金属或其它强碱的卤化物可结合成一系列复合盐，例如：RbI_3[12298-69-0]、$KI_3\cdot H_2O$[7790-42-3]、$N(CH_3)_4I_9$[334537-7]、$N(C_2H_5)_4IBr_2$[20445-98-17]、KIBrCl[15859-97-9]、$KICl_4$[14323-44-5]等，其晶型一般为正交晶系，颜色从黑、红、橙、黄直至无色（如 KIF_6[20916-97-6]）。

2.4. 氧化物

碘与氧可形成多种氧化物[2]，如：I_2O[39319-71-6]、I_2O_3[11085-17-9]、I_2O_5[12029-98-0]、I_2O_7[12055-74-2]等，其中碘的氧化态各异。

碘不能直接与氧反应形成氧化物，但 IO_2[13494-92-3]、I_4O_9[73560-00-6]和 I_2O_5 可用间接方法制备。I_2O、I_2O_3 和 I_2O_7 是否能独立存在还是疑问[4]。$IO_2(I_2O_4)$实际上是 IO^+（碘为三价）的碘酸盐，即 $IO\cdot IO_3$，它是柠檬黄色结晶，相对密度 4.2，85℃分解。I_4O_9 实际上是三价碘的碘酸盐，即 $I(IO_3)_3$，是黄色易吸湿晶体，75℃分解。I_2O 仅存在于某些加合产物中，如 I_2Py_2O（Py＝吡啶），I_2O 的水合物 HIO 次碘酸[14332-21-9]离解常数为 4.5×10^{-13}，是极弱的酸，故有时以 IOH 表示，称之为氢氧化碘。I^+ 确实是存在的，例如在乙醇溶液中，碘与硝酸银反应，形成含有硝酸碘[14696-81-2]，INO_3 的溶液。

$$I_2+AgNO_3 \longrightarrow INO_3+AgI$$

当电解时，碘会在阴极析出。

三氧化二碘 I_2O_3 也具碱性，可与某些酸酐形成加合产物，如：$I_2O_3\cdot SO_3$[11085-17-9]，其硫酸溶液称马森-雷斯试剂（Masson and Race reagent），它可将芳烃及其较稳定的衍生物，以很高的产率转化成亚碘酰基和碘鎓化合物。

五氧化二碘[12029-98-0]，I_2O_5，分子量 338.84，是白色针状、具潮解性晶体，不纯时呈粉红色，相对密度（25℃）5.08，275℃开始分解成 I_2 和 O_2，350℃分解速度甚快。极易溶于水（13℃，184.4g/100ml）而形成碘酸（HIO_3），不溶于无水乙醇、乙醚、氯仿、二硫化碳。溶于硝酸，但硝酸浓度＞50%时仍会以 I_2O_5 形式析出结晶。

I_2O_5 是最稳定的卤氧化合物，具很强的氧化性，能氧化 CO、NO、H_2S 及 C_2H_2 等，其中与 CO 的反应，生成 I_2 和 CO_2，可于常温下（较慢）定量地进行。

$$I_2O_5+5CO \longrightarrow I_2+5CO_2$$

这个反应称为 Ditte 反应，温度高于 65℃时，反应迅速。常用于气体分析中测定 CO，也可借以清除空气中的 CO。

I_2O_5 一般用碘酸于 195℃左右脱水的方法制备。为制得纯度较高的产品，常在减压下，于氧气流中加热脱水。

2.5. 含氧酸及其盐

2.5.1. 碘酸

碘酸[7782-68-5]，HIO_3，分子量 175.93，有光泽的无色或白色结晶，属正交晶系，曝光后结晶变暗，具涩酸味。相对密度 4.629。加热至 110℃时转变为二缩三碘酸[12134-99-5]，$3I_2O_5\cdot H_2O$，于 200～220℃完全转变为 I_2O_5。当煮沸 HIO_3 的饱和水溶液时，也会形成 $3I_2O_5\cdot H_2O$。

碘酸无吸湿性，但极易溶于水（0℃时，70.3%），溶于硫酸，不溶于醋酸、无水乙醇、乙醚、氯仿和二硫化碳。HIO_3 是中强酸，其离解常数为 0.17（25℃）。在浓的水溶液中，HIO_3 将缔合成 $(HIO_3)_2$ 和 $(HIO_3)_3$，缔合度随稀释而下降，某些缔合碘酸的盐是已知的，如：$KH(IO_3)_2$[13455-24-8]、$KH_2I_3O_9$[20717-58-2]、KI_3O_8[74869-66-2]和 $Na_2I_4O_{11}$等。

碘酸的水溶液是很强的氧化剂（氧化能力稍次于 $HClO_3$ 和 $HBrO_3$），可将亚铁盐氧化成高铁盐而析出游离碘，在酸性介质中，它可氧化有机物，例如可氧化草酸。在碱性介质中，碘酸的氧化性减弱。按下列各式反应时，IO_3^- 的标准还原电位为：

$$2IO_3^- + 12H^+ + 10e \rightleftharpoons I_2 + 6H_2O \quad 1.195V$$
$$IO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons I^- + 3H_2O \quad 1.085V$$
$$IO_3^- + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons IO^- + 4OH^- \quad 0.56V$$
$$IO_3^- + 3H_2O + 6e \rightleftharpoons I^- + 6OH^- \quad 0.26V$$

用发烟硝酸与碘直接反应可制得碘酸[5]。

$$I_2+10HNO_3 \longrightarrow 2HIO_3+10NO_2+4H_2O$$

反应时，应通入强烈的空气流以排除释放的 NO_2，反应终结时，即析出大量的 HIO_3 结晶。可采用水重结晶法提纯。

将碘的水悬浮液，在隔膜电解槽中，以电解氧化法也可制得碘酸。

制备少量较纯的碘酸，可用市售的碘酸钾作原料，先制成碘酸钡沉淀，用水洗净后，用硫酸分解，得到碘酸。

$$2KIO_3+BaCl_2 \longrightarrow Ba(IO_3)_2\downarrow+2KCl$$
$$Ba(IO_3)_2+H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4\downarrow+2HIO_3$$

2.5.2. 碘酸钠和碘酸钾

碘酸钠[7681-55-2]，$NaIO_3$ 和碘酸钾[7758-05-6]，KIO_3，碘酸钠是白色结晶，相对密度 4.28，在 20℃和 100℃水中的溶解度分别为 9.0g/100ml 和 34.0g/100ml，水溶液呈中性。碘酸钾是白色结晶，相对密度 3.89，熔点 560℃(部分分解)，25℃和 100℃水中溶解度分别为 9.16g/100ml 和 32.2g/100ml，水溶液呈中性，不溶于乙醇。

碘酸钠和碘酸钾是工业上最重要的碘酸盐。在用碘与苛性碱反应生产碘化物的工艺过程中，可副产碘酸盐。用相应的碘化物为原料，经电解氧化[6]或在碱性溶液中用氯气氧化的方法也可制得碘酸钠或碘酸钾。另一常用的生产方法是在稀硝酸介质中，用氯酸钾氧化碘[7]，然后用氢氧化钾(或钠)中和碘酸氢钾(或钠)。

$$6I_2+11KClO_3+3H_2O \longrightarrow 6KH(IO_3)_2+5KCl+2Cl_2$$
$$KH(IO_3)_2+KOH \longrightarrow 2KIO_3+H_2O$$

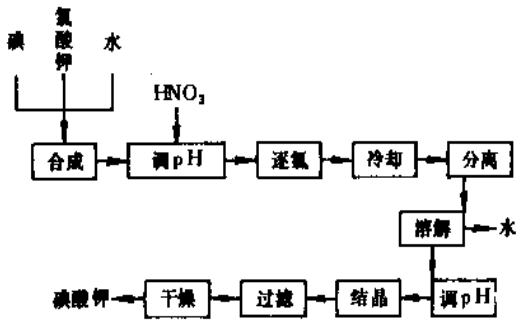


图 4 生产碘酸钾的工艺流程

在反应器中按配料比 I_2：$KClO_3$=21：20，加入碘和氯酸钾，加水，用硝酸调节溶液酸度 pH 为 1～2。温度控制在 80～90℃，搅拌，溶液沸腾 1h 使反应完全，同时逐氯。将溶液冷却至室温，碘酸氢钾结晶析出。过滤，以水溶解结晶(加热)，并以氢氧化钾中和溶液，至 pH10，冷却、结晶、过滤，于 118℃干燥 3h，即得碘酸钾成品，母液作下次配料用。工艺流程如图 4 所示。

2.5.3. 高碘酸

还没有人确证制备出 I_2O_7，但其水合物，至少偏高碘酸[13444-71-8]，HIO_4、三缩二高碘酸[14922-00-0]，$H_4I_2O_9$、高碘酸[10450-60-9]，H_5IO_6 和四缩三高碘酸[62974-43-0]，$H_7I_3O_{14}$已可得到。

高碘酸 H_5IO_6，分子量 227.96，无色单斜结晶，具吸湿性，熔点 122℃，130～140℃分解形成 I_2O_5、H_2O、O_2 和臭氧化合物。于真空下(1.58 kPa)加热到 80℃，缩水得到 $H_4I_2O_9$，加热到 100℃，得到 HIO_4，继续缩水可得 $H_7I_3O_{14}$。

$$2H_5IO_6 \xrightarrow[1.58kPa]{80℃} 3H_2O+H_4I_2O_9$$

$$H_5IO_6 \xrightarrow[1.58kPa]{100℃} 2H_2O+HIO_4$$

$$3H_5IO_6 \xrightarrow[1.58kPa]{\triangle} 4H_2O+H_7I_3O_{14}$$

高碘酸极易溶于水，25℃溶解度可高达 371g/100g，38%的水溶液(d_4^{17}1.3875)，溶于乙醇，难溶于乙醚，于浓硝酸(相对密度 1.42)中的溶解度(26℃)约为 7.82g/100ml。高碘酸可视为二元酸，其强度远低于高氯酸，25℃时的离解常数 $K_1=2.3\times10^{-2}$，$K_2=2\times10^{-6}$。

高碘酸水溶液的组分非常复杂，在 25℃，水溶液中，同时含有 H_5IO_6、H^+、$H_4IO_6^-$、IO_4^- 和 $H_3IO_6^{2-}$ 等，水溶液不十分稳定，会缓慢分解形成碘酸和臭氧，此反应会被胶体铂催化加速。

在酸性介质中，高碘酸是很强的氧化剂，可将 Mn^{2+} 定量地氧化成 MnO_4^-，但在强碱性介质中，其氧化性不及次氯酸盐，按下式反应时，$H_3IO_6^{2-}$ 的标准还原电位为：

$$H_3IO_6^{2-}+2e \rightleftharpoons IO_3^-+3OH^- \quad 0.7V$$

$$H_3IO_6^{2-}+H^++2e \rightleftharpoons IO_3^-+3H_2O \quad 1.601V$$

因此高碘酸溶液的氧化能力随介质 pH 不同而有很大变化。在适当条件下，高碘酸溶液可以氧化含有羟基、羰基和氨基的多种有机化合物。

多数金属的高碘酸盐在水中溶解度都很小，但多数都能溶于稀硝酸中。

工业上生产高碘酸多采用电解氧化法。在隔膜电解槽中，在较低温度(13℃)下，电解>50%碘酸水溶液。用二氧化铅或铂作阳极，电流密度约 0.3A/cm²，在阳极区可得 H_5IO_6。

少量较纯的高碘酸可借下列化学反应制备：

$$I_2+7Cl_2+18NaOH\longrightarrow 2Na_2H_3IO_6+14NaCl+6H_2O$$

$$Na_2H_3IO_6+3AgNO_3\longrightarrow Ag_3IO_5+2NaNO_3+HNO_3+H_2O$$

$$4Ag_3IO_5+6Cl_2+10H_2O\longrightarrow 4H_5IO_6+12AgCl\downarrow+3O_2$$

基于上述反应，制备过程中高碘酸三氢二钠($Na_2H_3IO_6$)的收率约为80%。沉淀、处理Ag_3IO_5应避光，此法产品纯度高，但需用价格昂贵的银盐。如将$Na_2H_3IO_6$先转化成钡盐[$Ba_3H_4(IO_6)_2$]，然后与硝酸反应，滤出$Ba(NO_3)_2$，溶液在减压下浓缩，也可得较纯的H_5IO_6。

$$Ba_3H_4(IO_6)_2+6HNO_3\longrightarrow 2H_5IO_6+3Ba(NO_3)_2$$

2.5.4. 高碘酸钠和高碘酸钾

高碘酸盐中最重要的是高碘酸钠和高碘酸钾。

高碘酸钠，也称偏高碘酸钠[7790-28-5]，$NaIO_4$，分子量213.91，无色或白色结晶，相对密度4.174，于300℃熔解并分解，溶于水(6℃，约4%)、硫酸、硝酸和醋酸，不溶于浓氢氧化钠溶液(高碘酸钾能溶于浓氢氧化钾溶液)。其水溶液因水解生成H^+和$H_3IO_6^{2-}$而呈酸性。

生产方法第一步是在氢氧化钠溶液中，用氯气氧化碘生成高碘酸二氢三钠($Na_3H_2IO_6$)，然后再将$Na_3H_2IO_6$与硝酸反应。

$$Na_3H_2IO_6+2HNO_3\longrightarrow NaIO_4+2NaNO_3+2H_2O$$

利用$NaIO_4$与$NaNO_3$在水中溶解度的差别，浓缩析出$NaIO_4$结晶，重结晶后可得纯品。

高碘酸钾，也称偏高碘酸钾[7790-21-8]，KIO_4，分子量230.01，无色正四面体结晶或白色结晶，相对密度3.618，熔点582℃，微溶于冷水(10℃，约1.05%)，溶于热水(100℃约18.2%)、乙醇和浓氢氧化钾溶液。KIO_4水溶液呈酸性。

高碘酸钾多以碘酸钾为原料，在碱性介质中，经氯气或过硫酸钾氧化法生产。

$$KIO_3+K_2S_2O_8+2KOH\longrightarrow KIO_4+2K_2SO_4+H_2O$$

反应后，采用分级结晶法分离得纯KIO_4。

3. 有机碘化合物

有机碘化合物与相应的有机氯或溴化合物明显不同，碘的化合物相对密度较高、蒸气压力较低、反应活性较高、稳定性较低。由于容易释放碘化氢，碘的价格又较昂贵，因此有机碘化合物的工业用途受到很大限制，只适用于制药等特殊精细化工产品的合成。碘的脂肪族化合物一般是由下述反应制备：(1)醇与三碘化磷或氢碘酸；(2)用一氯化碘、一溴化碘或碘对烯烃进行加成；(3)在适当溶剂中，用碱金属碘化物，于加热情况下，取代含氯或溴的有机化合物；(4)用亚磷酸三苯酯、碘代甲烷和醇反应。制备芳香族碘化物时，多采用以硝酸、发烟硫酸或氧化高汞作氧化剂与碘和芳香族化合物反应。

3.1. 一碘甲烷

一碘甲烷[74-88-4]，CH_3I，分子量141.95，是无色有刺激味(并具乙醚气味)液体，见光析出碘变为棕红色，其物理性质见表2。一碘甲烷与甲醇可形成共沸混合物(沸点39℃)，其中含一碘甲烷93%(重量)。

表2 有机碘化物的物理性质

性　质	CH_3I	CH_2I_2	CHI_3	C_2H_5I	C_6H_5I
熔点，℃	-66	5	119	-108.5	-31.4
沸点，℃	42.5	180 106～107①		72.2	188.6
相对密度d_4^{20}	2.279	3.325	4.008	1.933	1.832
折射率n_D	1.5290 (20℃)	1.7538 (24℃)		1.5137 (20℃)	1.621
溶解度(20℃) g/100mlH_2O	1.4	1.42	0.01②	0.4	不溶

① 压力9.1kPa。

② 25℃，7.8g/100ml乙醇，13.6g/100ml乙醚。

一碘甲烷是化学反应活性很高的化合物，是很有效的甲基化试剂。其一般的典型反应见图5。

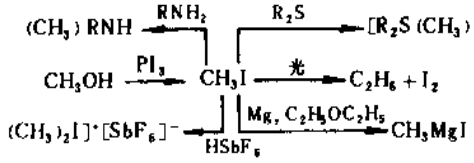


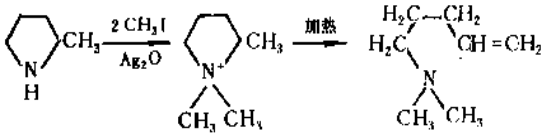
图5 CH_3I的典型反应

镁与一碘甲烷在乙醚溶液中，很容易生成碘化甲基镁[917-64-6]CH_3MgI，同样，汞与一碘甲烷于光照下可反应生成碘化甲基汞[143-36-2]，CH_3HgI。采用类似的反应，可以得到碘化二甲胂[676-75-5]，$(CH_3)_2AsI$、碘化四甲胂[5814-20-0]，$(CH_3)_4AsI$等，这些产物都是有机合成的中间体。一碘甲烷与胺反应，可以得到甲胺的衍生物；与过量的一碘甲烷反应，则生成季铵碘化物：

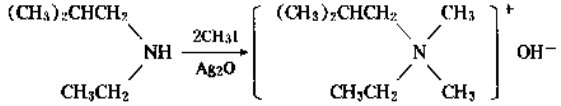
$$RNH_2\xrightarrow{CH_3I}RNHCH_3\xrightarrow{CH_3I}RN(CH_3)_2\xrightarrow{CH_3I}RN^+(CH_3)_3I^-$$

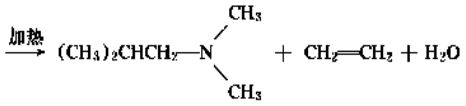
这类反应是利用霍夫曼消除反应(Hofmann elimination)制备烯烃(包括环烯烃)、叔胺、含氮环化物开环的基础。

这是一碘甲烷在有机合成方面很特殊的作用，例如：



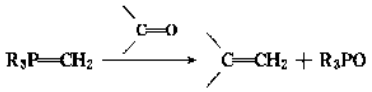
2-甲基四氢吡咯　　5-二甲氨基-1-戊烯





一碘甲烷与膦的三取代物反应，能加合生成季鏻盐，这类化合物是按维蒂希(Wittig)反应制备链烯烃的中间体。

$$R_3P+CH_3I\longrightarrow R_3P^+CH_3I^-\xrightarrow[\text{乙醚}]{n\text{-}C_4H_9Li}R_3P{=}CH_2$$

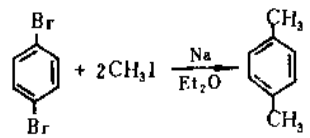


一碘甲烷与甲硫醚或二甲亚砜反应，生成络合物。

$(CH_3)_2S+CH_3I\longrightarrow(CH_3)_3SI$　碘化三甲锍 [2181-42-2]

$(CH_3)_2SO+CH_3I\longrightarrow CH_3S^+(O)I$　碘化三甲基氧化锍

一碘甲烷很容易对带有亚甲基的化合物进行烷基化反应，在医药中间体和其它有机合成方面这种反应很有用处。一碘甲烷与醇钠反应可制得甲基烷基醚，如果与硫醇反应，产物是混合的硫化物。一碘甲烷、钠和卤代芳烃，可依 Wurtz-Fittig 反应合成芳烃，例如：



生产一碘甲烷的方法很多[8]，主要有：①利用甲醇、赤磷与碘的反应：

$$2P+3I_2\longrightarrow 2PI_3$$

$$3CH_3OH+PI_3\longrightarrow 3CH_3I+H_3PO_4$$

②利用硫酸二甲酯与含碘及还原剂（如铁粉、亚硫酸氢钠等）的水悬浮液的反应；③利用硫酸二甲酯与氢碘酸或碘化钾反应：

$$(CH_3)_2SO_4+KI\xrightarrow{60\sim65^\circ C}CH_3I+CH_3SO_4K$$

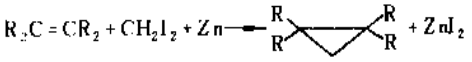
一碘甲烷常用的提纯方法是先用硫代硫酸钠水溶液处理粗品，除去游离碘，然后用稀碳酸钠水溶液洗涤，再用水洗涤，用无水氯化钙干燥后蒸馏即可得纯品。

3.2. 二碘甲烷

二碘甲烷 [75-11-6]，CH_2I_2，分子量 268.87，常温下是黄色至褐色（随微量游离碘的数量而变化）液体，其物理性质见表 2。二碘甲烷微溶于水，能溶于乙醇和乙醚中。

二碘甲烷在乙醚溶液中，能与镁反应生成二碘化亚甲基镁 $CH_2(MgI)_2$，这种化合物与水反应会分解，生成甲烷。二碘甲烷与汞反应，会生成二碘化亚甲基汞 $CH_2(HgI)_2$、碘代碘甲基汞 ICH_2HgI 等。二碘甲烷与含有活性亚甲基的化合物反应，可发生碘代甲基化。二碘甲烷与丙二酸乙酯及过量的甲醇钠反应，可以得到亚甲基丙二酸乙酯 $CH_2{=}C(COOC_2H_5)_2$。二碘甲烷是一种有效的闭环反应试剂。借含有活性亚甲基的化合物的烷基化而闭环。例如，以烯烃为原料，用二碘甲烷和锌-铜偶与之反应，可制备环丙烷的衍生物。

$$R_2C{=}CR_2+CH_2I_2+Zn$$



3.3. 三碘甲烷

三碘甲烷，又称碘仿 [75-47-8]，CHI_3，分子量 393.78，黄色结晶，具特殊的刺激性臭味，可随水蒸气挥发，于高温下分解释放碘。其物理性质见表 2。

碘仿是氧化剂，可分别把亚砷酸盐、亚锑酸盐和亚锡酸盐氧化成砷酸盐、锑酸盐和锡酸盐。

用碱和碘处理任何一种含有与氢或碳相联的乙酰基化合物，都可以制得碘仿。这个反应颇具特征，甚至可用来测定微克量级的有机物。工业上生产碘仿多采用电解法[9]，即在碳酸钠存在下，电解无机碘化物的乙醇溶液或丙酮溶液。也可借一碘甲烷与氯仿间的置换反应，以较高的产率制备少量碘仿。

3.4. 碘代乙烷

碘代乙烷 [75-03-6]，C_2H_5I，分子量 155.98，质重、透明、强折射无色液体，暴露在空气中或在光的作用下，很快便呈深红色（有游离碘析出），银能防止或减慢其分

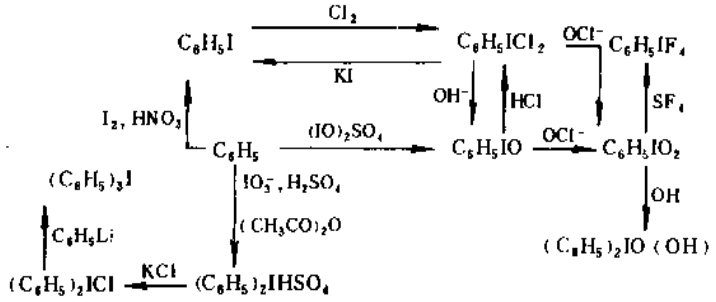


图 6　苯与碘、碘化物等和碘代苯的典型反应

解反应)。其物理性质见表 2。其化学性质与一碘甲烷相似。

用碘、赤磷和无水乙醇反应（加热）可制得碘代乙烷。将反应产物依次用酸、碱和水洗涤后，以分馏法收集纯品。

3.5.　碘 代 苯

碘代苯 [591-50-4]，C_6H_5I，分子量 204.02，无色或淡黄色（受光照则变黄色）液体，有特殊气味，几乎不溶于水，能溶于乙醇、乙醚和氯仿。其物理性质见表 2。

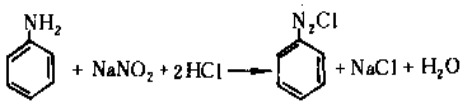
苯与碘、碘化物等的典型反应和碘代苯的典型反应如图 6 所示。

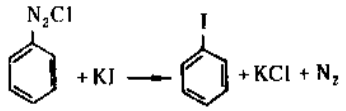
碘代苯最重要的化学反应是它与某些氧化剂作用可以生成以正价态存在的碘的化合物。例如可以生成亚碘酰化合物 RIO、碘酰化合物 RIO_2 和碘鎓盐等。碘代苯与氯反应能生成二氯化碘代苯 [932-72-9]，$C_6H_5ICl_2$，而其它卤代苯不能与氯发生类似的反应。$C_6H_5ICl_2$ 与碱反应，能生成亚碘酰苯 [536-80-1]，C_6H_5IO。由碘代苯双乙酸酯 [3240-34-4]，$C_6H_5I(OCOCH_3)_2$ 与强碱反应，也可生成 C_6H_5IO。碘代苯双乙酸酯，可由碘代苯与 30%过氧乙酸反应制备。碘酰化合物可由亚碘酰化合物制备。于水存在下，加热亚碘酰化合物，反应后再借水蒸气蒸馏法，除去生成的挥发性碘化物。

$$2o\text{-}CH_3C_6H_4IO \longrightarrow o\text{-}CH_3C_6H_4IO_2 + o\text{-}CH_3C_6H_4I$$

也可采用次氯酸钠氧化亚碘酰化合物的方法制备。正价碘的有机化合物一直被广泛研究，但其工业应用尚待开发。

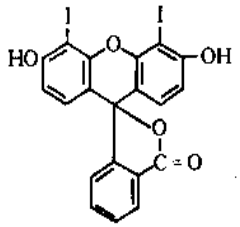
在氧化剂（如硝酸）存在下，碘与苯直接反应可以制得碘代苯。以苯胺作原料，经重氮盐，再与碘化钾反应，是最常用的制备碘代苯的方法。





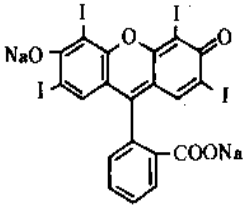
3.6.　碘代荧光素

4′，5′-二碘荧光素（CI45425：1）[38577-97-8]，$C_{20}H_{10}I_2O_5$，分子量 584.12，结构式：



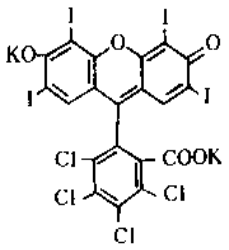
橙红色粉末，微溶于水，溶于乙醇、碱溶液中。用碘和高碘酸，或在碱性介质中用一氯化碘与荧光素反应可制得 4′,5′-二碘荧光素。

2′，4′，5′，7′-四碘荧光素二钠盐 (CI 45430) [16423-68-0]，$C_{20}H_6I_4Na_2O_5$，俗称赤藓红，分子量 879.92，结构式：



棕色粉末，水溶液的最大吸收为 524nm，95%乙醇溶液的最大吸收为 531nm，溶于水呈樱桃红色。在有过量氢氧化钠存在下，于水溶液中用碘与荧光素反应可制得赤藓红。

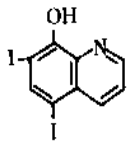
4，5，6，7-四氯-2′，4′，5′，7′-四碘荧光素二钾盐 (CI45440) [11121-48-5]，$C_{20}H_2Cl_4I_4K_2O_5$，俗称玫瑰红，分子量 1049.84，结构式：



溶于水呈紫红色，于浓硫酸中呈棕色，稀释时出现粉色沉淀。合成方法，先用间苯二酚与四氯邻苯二甲酸酐反应制备4，5，6，7-四氯荧光素，然后再于过量氢氧化钾存在下，在水溶液中与碘反应。

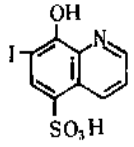
3.7. 碘与8-羟基喹啉的化合物

5，7，-二碘-8-羟基喹啉[83-73-8]，$C_9H_5I_2NO$，俗称双碘喹啉，分子量396.98，微黄至黄棕色细微结晶，无臭或几乎无臭，无味。不溶于水或乙醇，微溶于二氧六环。熔点200～215℃，结构式：



熔融时分解。将8-羟基喹啉溶于10%盐酸中，加入适量的一氯化碘溶液，进行碘代即可得双碘喹啉。

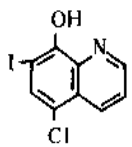
8-羟基-7-碘-5-喹啉磺酸[547-91-1]，$C_9H_6INO_4S$，分子量351.13，结构式：



淡黄色结晶，几乎无臭，味苦。微溶于水，不溶于乙醇、乙醚和氯仿。熔点260～270℃（分解）。用碘化钾和漂白粉与8-羟基-5-喹啉磺酸反应可得8-羟基-7-碘-5-喹啉磺酸。

8-羟基-7-碘-5-喹啉磺酸与碳酸氢钠按4∶1混合，所得制剂即是喹碘方（chiniofon），也称药特灵（Yatren）。

5-氯-7-碘-8-羟基喹啉[130-26-7]，俗称氯碘喹啉，C_9H_5ClINO，分子量305.52，结构式：

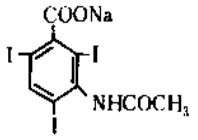


米黄色松散粉末，微有特臭，熔点178～179℃（分解）。遇光易变质，溶于乙酸乙酯及热酯酸中，在水及乙醇中的溶解度都很小。

3.8. 具有X射线造影性能的有机碘化物

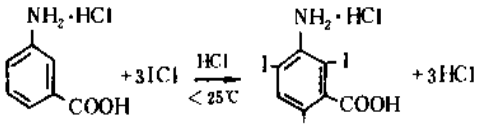
下列各种化合物中的碘碳链（C—I）相当稳固，不易形成碘离子，对人体无生理作用，在机体某些器官或组织中有一定的吸收，达到一定浓度时，产生阻滞X射线的能力，具有X射线造影性能。

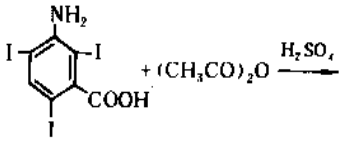
3-乙酰氨基-2,4,6-三碘苯甲酸钠[129-63-5]，俗称醋碘苯酸钠，乌洛康钠（Urokon Sodium），$C_9H_5I_3NNaO_3$，分子量578.90，结构式：

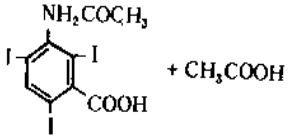


白色粉末，无臭，易溶于水，在乙醇及有机溶剂中溶解度较小，30%水溶液pH为4.8～5.2，水溶液加酸后，游离出3-乙酰氨基-2,4,6-三碘苯甲酸。

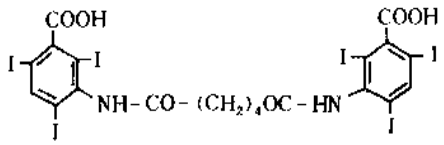
制备方法是先用间氨基苯甲酸以氯化碘进行碘代；制得三碘间氨基苯甲酸，精制处理后，再用乙酸酐乙酰化，最后与碳酸氢钠反应制成钠盐。







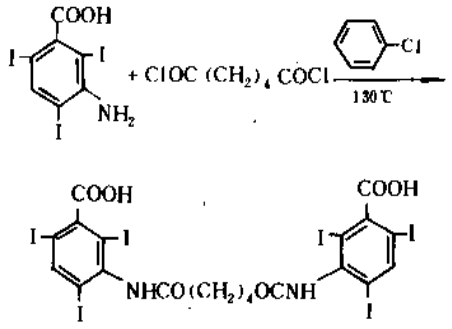
N,*N*'-己二酰-双(3-氨基-2,4,6-三碘苯甲酸)[606-17-7]，俗称胆影酸、碘肥酸、己乌洛康，$C_{20}H_{14}I_6N_2O_6$，分子量1139.81，结构式：



为白色、无臭的结晶，熔点290℃，306～308℃分解。几乎不溶于水及苯。20℃时在甲醇中溶解度为0.8%，乙醇中为0.3%，丙酮中为0.2%，乙醚中为0.1%。饱和醇溶液

pH为3.5～3.9。

用2,4,6-三碘-3-氨基苯甲酸与己二酰氯在氯代苯中于130℃回流，即可制得胆影酸粗品，将粗品于甲醇中与氢氧化钠反应生成钠盐，经活性炭脱色，再加盐酸析出，进行精制。



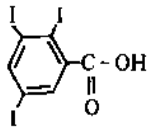
与三碘间氨基苯甲酸相关的具有X射线造影性能的有机碘化物，常见的还有：3,5-二乙酰氨基-2,4,6-三碘苯甲酸[2276-90-6]，俗称泛影酸；3-氨基-2,4,6-三碘-α-乙基苯丙酸[96-83-3]，俗称碘番酸。

将罂粟油或核桃油用碘化氢处理加成碘，当碘含量达到37～41%时，所得淡黄色粘稠透明液体也具有X射线造影性能，商品称作碘(化)油。

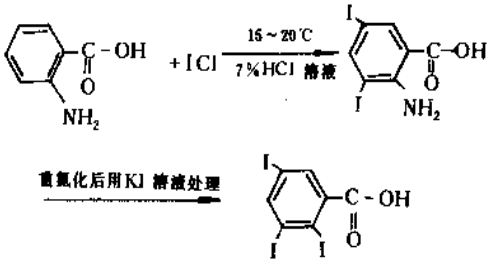
3.9. 其它有机碘化合物

3.9.1. 2,3,5-三碘苯甲酸

2,3,5-三碘苯甲酸[88-82-4]，$C_7H_3I_3O_2$，熔点226～

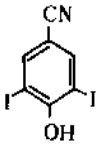


228℃，易溶于乙醚、热乙醇，微溶于沸腾的苯，不溶于水。大鼠口服急性中毒LD_{50}为813mg/kg，是一种植物生长调节剂。以邻氨基苯甲酸为原料，经一氯化碘碘化后，再将氨基重氮化，用碘化钾溶液处理，可制得此产品。合成反应如下：



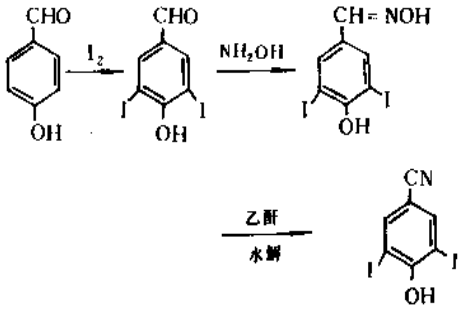
3.9.2. 4-羟基-3,5-二碘苯基腈

4-羟基-3,5-二碘苯基腈[1689-83-4]，俗称碘苯腈，$C_7H_3I_2NO$，结构式：

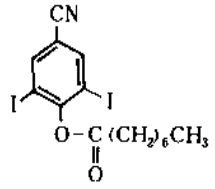


纯品无色无臭固体，熔点212～213.5℃，13.33Pa、140℃升华。25℃时，在水中溶解度为50ppm。但其锂、钠、钾盐都溶于水。在25℃，于丙酮、甲醇和四氢呋喃中的溶解度分别为7%、2%和34%(重量/体积)。与高级脂肪酸如辛酸所形成的酯可溶于石油，性质稳定，无腐蚀性。工业品具有酚味，纯度约95%，熔点200℃。大鼠急性口服LD_{50}为110mg/kg。是一种具有一定传导活性的触杀性除草剂。

合成路线及反应如下：



碘苯腈与辛酸酯化，形成的碘苯腈辛酸酯[3861-47-0]，也是一种触杀性除草剂。



4. 毒性与安全

碘化物的毒性取决于碘及与之化合的元素。HI、ICl、ICl_3、IBr的蒸气的毒性与碘及其它卤素相似，对粘膜有明显刺激性，严重时会出现结膜炎、鼻炎、支气管炎、过敏性皮炎或哮喘。碘化氢在空气中的浓度达0.3ppm时，人即无法忍受，吸入其浓蒸气可因肺水肿而致死。一氯

化碘和三氯化碘对皮肤有腐蚀性，其浓溶液与皮肤接触后，皮肤会出现黑斑，而且有剧痛感。碱金属碘化物的毒性比相应的碘酸盐小得多。碘化物和碘酸盐除具刺激性外，以小鼠经口服试验，可造成致死性中毒，可致消化道损伤，造成红细胞溶血，血红蛋白尿，肝脏和心肌的脂肪变性等，碘化钠和碘化钾的大鼠最低致死量约为1.3g/kg，而碘酸钠对狗的致死量约为200mg/kg。碘化氰ICN，由于CN^-的作用，属高毒类化合物，大鼠皮下注射致死量为44mg/kg。碘化镉CdI_2的小鼠口服半致死量为166mg/kg。

与溴代饱和烃相比，碘代饱和烃的麻醉作用较弱而毒性（特别是对中枢神经系统的毒性）则较剧烈。一碘甲烷的毒性较大，即使它的浓度极小，长期作用时，也能导致严重中毒，轻度中毒者意识及视觉不清，呼吸新鲜空气后，症状消失，较严重中毒者会出现恶心、呕吐、腹泻、尿少、眩晕、言语不清、视觉障碍、易愤怒、嗜眠、昏迷等症状，严重中毒可致死。一碘甲烷的大鼠腹腔注射半数致死量为101mg/kg，小鼠腹腔注射半数致死量为172.6mg/kg，小鼠皮下注射半数致死量为110mg/kg。

其它有机碘化物的毒性见表3[1,10]。

表3 某些有机碘化物的毒性

名 称	半数致死量,mg/kg	
	小鼠	大鼠
二碘甲烷	630	
碘乙烷	560	330
碘丙烷	297.5	650
碘异丙烷	1300	1850
碘丁烷	101	620
碘异丁烷	594	1241
碘戊烷	489	948
碘己烷	520	1000
碘庚烷	780	1600
碘辛烷	1416	1982
碘壬烷	1400	2681
碘癸烷	4550	2727
碘乙酸	83	
2,4,6-三碘酚		2000～2500
四碘荧光素钠盐	2558	2891
3-乙酰氨基-2,4,6-三碘苯甲酸	9560	
2,3,5-三碘苯甲酸		813
4-羟基-3,5-二碘苯基腈		110

处理各种碘化物，特别是当接触溶液或蒸气时，应配戴手套、眼镜、口罩，在通风良好处操作。

用碘的卤化物进行反应时，它们会与气态氨或氨的碱性溶液反应，生成具爆炸性的三碘化氮NI_3，若已生成，必须在湿的状态下，用还原剂（如乙醇）破坏，以确保安全。

碘酸盐或高碘酸盐与易还原的有机物或其它可燃性物质接触，十分危险，有可能着火或爆炸。

各种碘化物均应密封、避光贮存，许多碘化物在长时间放置过程中会析出碘，碘对金属材料有腐蚀性，在潮湿情况尤甚。

5. 用 途

碘化物在工业上，有多方面的用途。最早的应用之一是在照相技术中，高速感光底片乳液内，作为光敏性银盐大约含7%以上的碘化银。某些染料是有机碘化物，例如：4′，5′-二碘荧光素，其钠（或钾）盐可染印棉及半丝织品，在分析化学上也用作吸附指示剂；四碘四氯荧光素，也称玫瑰红或食用红色素105，是重要的食用色素，也用于草木的染色、生物染色剂，用^{131}I标记的玫瑰红是临床诊断测定肝功能的试剂；四碘荧光素，也称赤藓红或食用色素3，是照相乳液中的原色增感染料，也用于食品及化妆品的着色。

工业上生产高纯度钛、锆、铪和硅，采用的碘化精炼技术，是以在高温下加热分解它们的碘化物为基础的，以锆为例：

$$Zr(\text{固}) + 2I_2(\text{气}) \xrightarrow{200^\circ C} ZrI_4(\text{气}) \xrightarrow{1300^\circ C} Zr(\text{固}) + 2I_2(\text{气})$$

（不纯）　　（纯）

在催化技术方面，碘化物也有特殊用途。碘和碘化锡可用作煤的加氢及从不饱和动物油生产干性油的催化剂。碱金属或其它的碘化物可用作有氯代链烃或溴代链烃参与的反应的催化剂。某些碘化物，如四碘化钛是生产高品位顺-1,4-聚丁二烯橡胶（顺-1,4-占92～93%）的催化剂，这种橡胶可以改善制品的抗磨损和抗曲折断裂性能。

碘化物在可充电干电池中，能起到防止充电过程中形成气体造成超电压的作用。细微结晶的碘化银是人工造雨的成雨核心，是制造人工造雨炮弹的基本材料。在制造发电机或电动机的电刷时，添加碘化铅或碘化镉，会大大延长其使用寿命。碘酸钠在面包制作中，可用作某些面粉的改良剂。

碘化物还广泛应用于医药卫生方面。人的甲状腺平均每年需要75mg碘，缺碘地区，人的摄入量不足时，便会发生地方性甲状腺症状，在食盐中或其它食物中，添加适量碘化物，便可预防缺碘疾病的发生。碘化物也用于杀菌、消毒和局部抗感染的制剂中，稀的一氯化碘、二

氯化碘溶液和碘仿是很强的杀菌、局部抗感染药物。碘附(Iodophors)是碘和表面活性剂或聚乙烯吡咯烷酮相结合的复合物，这类药剂即可强化碘的杀菌效力，又可降低碘的蒸气压，减少气味，是很好的杀菌剂、消毒剂。

许多有机碘化物是临床药物，如：乙胺碘呋酮（治疗心脏病的特效药，对房性、室性心律失常，冠心病等都有显著疗效）、碘化呋喃甲基三甲铵（治疗青光眼，手术后膀胱和肠的松弛）、碘化地喹宁（治疗鞭虫病）、碘解磷定（有机磷农药解毒剂）、碘苷（又名疱疹净，学名2′-去氧-5-碘脲嘧啶核苷，抗病毒药，治疗疱疹性角膜炎）、双碘喹啉（治疗阿米巴痢疾）、喹碘方（又称药特灵，治疗阿米巴痢疾）、氯碘喹啉（治疗阿米巴痢疾和菌痢）和三碘甲状腺素钠（又称甲碘安，治疗由于甲状腺激素分泌不足而引起的疾病）等。在临床检验方面，常用碘的某些有机化合物作X射线造影剂，如：醋碘苯酸钠（泌尿系统、周围血管、脑血管、心血管、关节内及胃肠道造影）、胆影酸（其钠盐用于胆囊造影）、碘化油（气管、支气管等空腔器官及瘘管造影）等。

在奶牛或鸡的饲料中，作为微量元素添加碘化物，形成碘化蛋白，有助于预防疾病，并可提高产奶、产蛋量，常用的碘化物有：碘化钾、碘化钠、碘酸钙、乙二胺二氢碘酸盐和碘附。养鸡用饲料预混剂（饲料添加量约0.3%）1kg含碘150～200mg，产奶母牛饲料预混剂（日需50kg/只牛，产奶约11.5L）中含碘约125ppm。

三碘苯甲酸是植物生长调节剂，在红星苹果树和类似品种的果树上施用，可使幼树整形和促进花芽的形成，并能克服苹果树出现大小年的现象。三碘苯甲酸盐，喷于大豆的叶面上，可减少落荚，促进早熟，增加产量。碘苯腈是具一定传导活性的触杀除草剂，用于谷物田中可防除宽叶杂草，仅有很小或无残留活性。

参考文献

[1] Roskill Information Service Ltd. (London), *Chem. Mark. Rep.*, **235**(10), 19(1989).

[2] Downs, A. J., Adamas, C. J., "The Chemistry of Chlorine, Bromine, Iodine and Astatine", Pergamon; Elmsford, N. Y., 1975.

[3] Buckles, Bader, *Inorg. Syn.*, **9**, 130(1967).

[4] Conn, W. T., *Am. Chem. J.*, **23**, 446(1900); Forbes, C. P., *J. S. Afr. Chem. Inst.*, **25**(4), 328～337(1972).

[5] 日本化学会编，曹惠民等译，《无机化合物合成手册》，第一卷，358页，化学工业出版社，1983年。

[6] SU 865983(1981), Astashko, V. L. et al.; SU 1096307(1984), Matveiko, N. P. et al..

[7] 禹茂章等编，《世界精细化工手册》，续编，841页，化学工业部科学技术情报研究所，1986年。

[8] King, H. S., in Batt, A. H. (ed.), "Organic Synthesis", Coll. vol. **1**, p. 399, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1943.

[9] Glasstone, *Ind. Chem.*, **7**, 315(1937).

[10] Лидарев, Н. В. 等编，韦庆崑译，《工业生产中的有害物质手册》，第一卷，459～464页，化学工业出版社，1987年。

dianhuaqing

碘化氢 Hydrogen Iodide

见碘化合物。

dianzhi

碘值 Iodine Value

见脂肪和脂油；羧酸。

dianchi

电 池 Electric Cells

邱瑞珍 机械电子工业部第十八研究所（统稿，1.，2.3.，3.2.5.～3.2.8.，6.）
李登彩 机械电子工业部第十八研究所（2.1.，2.2.，4.，5.1.）
李金章 机械电子工业部第十八研究所（3.1，3.2.1.，3.2.2.，3.2.3.，3.2.4.）
冯熙康 机械电子工业部第十八研究所（3.3.）
谭逸雄 机械电子工业部第十八研究所（5.2.，5.3.，5.4.，5.5.，5.6.）
郑兰琴 机械电子工业部第十八研究所（6.）

1. **总论** …… 135
1.1. 定义和分类 …… 135
1.2. 电池发展史 …… 135
1.3. 基本原理 …… 136
1.3.1. 电池反应 …… 136
1.3.2. 电池的电动势——电池热力学 …… 136
1.3.3. 电池的过电位——电极过程动力学 …… 139
1.4. 电池的特征性能 …… 140
1.4.1. 比容量 …… 140
1.4.2. 比能量 …… 141
1.4.3. 比功率 …… 142
1.4.4. 贮存性能 …… 142
1.5. 电池与电池组的设计 …… 142
1.5.1. 电极 …… 142
1.5.2. 电解质 …… 143
1.5.3. 隔膜 …… 143
1.5.4. 壳体 …… 143
1.5.5. 密封 …… 143
1.5.6. 极柱和极耳 …… 144
1.5.7. 电池结构 …… 144
1.5.8. 电池组的结构 …… 144
1.6. 电池标准 …… 144
1.6.1. IEC(国际电工委员会)标准 …… 144
1.6.2. IEC 标准中电池组表示方法 …… 145
1.6.3. ANSI(美国国家标准协会)标准 …… 146
1.6.4. 美国军标 …… 146
1.7. 应用 …… 146
1.7.1. 电池的特点 …… 146
1.7.2. 应用 …… 146
1.7.3. 电池的选择 …… 146
1.7.4. 经济分析 …… 147
2. **原电池** …… 147
2.1. 锌-二氧化锰原电池 …… 147
2.1.1. 概述 …… 147
2.1.2. 标准锌锰原电池 …… 149
2.1.3. 氯化锌电池 …… 151
2.1.4. 碱性锌-二氧化锰电池 …… 151
2.1.5. 锌-二氧化锰电池的工艺改进及其类型比较 …… 153
2.1.6. 纸电池 …… 154
2.2. 其它碱性原电池 …… 154
2.2.1. 概述 …… 154
2.2.2. 锌-氧化铜电池 …… 155
2.2.3. 锌(镉)-汞电池 …… 156
2.2.4. 锌-氧化银电池 …… 157
2.2.5. 金属(锌、铝)-空气电池 …… 157
2.2.6. 镁-二氧化锰原电池 …… 158
2.3. 锂原电池 …… 159
2.3.1. 锂原电池概况 …… 159
2.3.2. 固体正极-有机电解质电池 …… 160
2.3.3. 液体正极-液体电解质电池 …… 164
2.3.4. 固体正极-固体电解质电池 …… 170
3. **碱性蓄电池和新型蓄电池** …… 174
3.1. 概述 …… 174
3.1.1. 种类与应用 …… 174
3.1.2. 工作特性 …… 175
3.1.3. 发展情况 …… 176
3.1.4. 电池材料 …… 177
3.2. 碱性蓄电池 …… 178
3.2.1. 镉-镍蓄电池 …… 178

3.2.2. 铁-镍蓄电池 …… 184
3.2.3. 锌-镍蓄电池 …… 186
3.2.4. 氢-镍蓄电池 …… 187
3.2.5. 锌-氧化银蓄电池 …… 189
3.2.6. 镉-氧化银蓄电池 …… 194
3.2.7. 铁-氧化银蓄电池 …… 194
3.2.8. 其它碱性蓄电池 …… 195
3.3. 新型蓄电池 …… 196
3.3.1. 锂蓄电池 …… 196
3.3.2. 钠-硫蓄电池 …… 199
3.3.3. 金属-空气蓄电池 …… 200
3.3.4. 锌-卤蓄电池 …… 202
3.3.5. 水溶液氧化还原流体电池 …… 204
3.3.6. 氢-卤蓄电池 …… 205
4. 铅酸蓄电池 …… 205
4.1. 概述 …… 205
4.1.1. 发展简史 …… 205
4.1.2. 性能 …… 205
4.1.3. 用途 …… 205
4.1.4. 标准化及产品系列 …… 206
4.1.5. 技术进展 …… 206
4.2. 铅酸蓄电池的工作原理 …… 207
4.2.1. 活性物质及电液 …… 207
4.2.2. 电化学反应 …… 207
4.2.3. 开路电压 …… 207
4.2.4. 极化和内阻损耗 …… 208
4.2.5. 水的分解 …… 208
4.2.6. 自放电 …… 208
4.2.7. 放电与充电性能 …… 209
4.2.8. 带有内部氧循环的密封电池的电化学 …… 209
4.3. 工艺 …… 210
4.3.1. 板栅 …… 210
4.3.2. 生极板的制造 …… 211
4.3.3. 熟极板的制造 …… 212
4.3.4. 铅酸蓄电池的装配 …… 213
4.4. 各类铅酸蓄电池的设计及特性 …… 214
4.4.1. 启动(SLI)电池组 …… 214
4.4.2. 固定用铅酸蓄电池 …… 214
4.4.3. 动力牵引铅酸蓄电池 …… 215
4.4.4. 密封铅酸蓄电池 …… 216
4.4.5. 铅酸蓄电池的维护 …… 217
4.5. 铅酸蓄电池的若干改进 …… 217
5. 贮备电池 …… 217
5.1. 热激活电池 …… 218
5.1.1. 概述 …… 218
5.1.2. 热电池的组成 …… 219
5.1.3. 热电池的结构 …… 220
5.1.4. 普通型热电池组系列 …… 220
5.1.5. 新型热电池系列 …… 220
5.1.6. 检验与安全技术 …… 221
5.2. 水激活电池 …… 222
5.2.1. 概况 …… 222
5.2.2. 镁-氯化银电池 …… 222
5.2.3. 锂-水电池 …… 223
5.3. 锌-氧化银贮备电池 …… 224
5.3.1. 概况 …… 224
5.3.2. 自动激活机构 …… 224
5.3.3. 激活时间 …… 224
5.3.4. 电池特性 …… 224
5.3.5. 电池工作原理和设计 …… 224
5.3.6. 性能 …… 224
5.3.7. 应用 …… 225
5.4. 旋转激活式贮备电池 …… 225
5.5. 氨电池 …… 225
5.5.1. 概况 …… 225
5.5.2. 液体氨电池的优点 …… 225
5.5.3. 电池组成 …… 226
5.5.4. 电池结构 …… 226
5.5.5. 电池性能 …… 226
5.5.6. 应用 …… 226
5.6. 常温锂贮备电池 …… 226
5.6.1. 概况 …… 226
5.6.2. 几种常温锂贮备电池 …… 226
5.6.3. 电池结构 …… 227
5.6.4. 应用 …… 227
6. 燃料电池 …… 227
6.1. 概况 …… 227
6.1.1. 发展过程 …… 227
6.1.2. 原理 …… 228
6.1.3. 效率 …… 228
6.1.4. 分类及应用 …… 228
6.2. 碱性电解质燃料电池 …… 229
6.2.1. 石棉膜氢-氧燃料电池 …… 229
6.2.2. 肼燃料电池 …… 230
6.2.3. 甲醇燃料电池 …… 230
6.2.4. 氨燃料电池 …… 230
6.2.5. 瑞尼电极燃料电池 …… 230
6.2.6. 再生式燃料电池 …… 230
6.2.7. 培根型燃料电池 …… 231
6.3. 酸性电解质燃料电池 …… 231
6.3.1. 离子交换膜燃料电池 …… 231
6.3.2. 磷酸电解质燃料电池 …… 231
6.4. 熔融碳酸盐燃料电池 …… 232
6.5. 固体氧化物燃料电池 …… 232

6.6. 燃料电池的现状与发展…… 232
参考文献…… 233
基本参考文献…… 236

1. 总 论

1.1. 定义和分类

各类电化学电池统称化学电源。化学电源是直接将化学能转变成电能的装置。化学电源包括原电池、蓄电池、贮备电池以及燃料电池。构成一个电池最基本的电化学三要素是正极、负极和电解质溶液（或简称电液）。

原电池 原电池的正极（阴极）和负极（阳极）的活性物质处于高能状态，使用时，在负极和正极上分别进行氧化和还原反应，使其变成低能态的物质，同时将化学能变成电能。电池经过连续放电或间歇放电后，不能用充电的方法使两极的活性物质恢复到初始状态，即反应是不可逆的，因此两极上的活性物质只能利用一次，故原电池也称做一次电池。广泛应用的原电池有：锌-锰干电池、锌-汞电池、锌-银电池和锂电池。原电池用完即被丢弃，不能反复使用。

蓄电池 能进行充电的电池叫蓄电池，也叫可充电电池或二次电池。构成蓄电池的活性物质的荷电态与放电态之间是可逆的，即电池工作时，在两极上进行的反应均为可逆反应。故可用充电的方法使两极活性物质恢复到放电前的高能状态，把电能变成了化学能，从而获得再生放电的能力。这种充电和放电能够反复多次，循环使用。常用的蓄电池有：铅酸蓄电池、镉-镍蓄电池、铁-镍蓄电池、锌-银蓄电池等。

贮备电池 这是一种特殊的原电池，它将电极活性物质与电液分开存放，使电池以非活性状态贮存，有很长的搁置寿命。当需要电池供电时，可借助动力源作用于电液，使电液进入电池，电池即被“激活”放电，因此这种电池也称为激活电池。

另一种贮备电池是热电池，它以一个外部的热源使固体电解质熔融，这种熔融盐有非常高的离子导电性，所以这种热激活电池具有高功率输出特性。

燃料电池 燃料电池也是一种特殊的原电池，其活性物质不是包含在电极内部而是贮存在电极之外。电池使用时，高能反应物连续输送到电极，低能反应产物连续被电池排放出去。当然，再生燃料电池也是一种可逆体系，是一种先进的高性能蓄电池，目前还处于研制阶段。

由电液分隔开的正极和负极附加上包装结构就组成了一个电化学电池，通常称单体电池。由两个或两个以上的单体电池串联、并联或混联起来，提供一定的电压和电流需要的装置叫电池组。

电池也常以电液分类，例如铅-酸电池的电液是硫酸，叫酸性电池，锌-银、镉-镍、铁-镍电池等用苛性钾或苛性钠的水溶液做电液叫碱性电池；此外，还有中性电解质电池，有机电解质电池，固态电解质电池等。

1.2. 电池发展史

1791年意大利生物学家路易斯·伽伐尼（Luigi Galvani）通过实验发现，当两种不同金属相联的两端触到青蛙腿时，蛙腿会发生抽动现象。他认为这是由于电效应，并提出了电起源于动物组织本身的错误结论。

同时代的意大利物理学家亚历山大·伏打（Allessandro Volta）研究了伽伐尼的结果后，认为处在导电溶液中的两种金属导体接触时能产生电位差。他的进一步实验表明并不一定是动物组织（青蛙的筋肉只是感觉微弱电流的敏感器），任何隔离开两种不同金属的湿的多孔材料均足以引起电流流过外电路。而且，若把许多单体电池串堆在一起，就构成极好的电流源。这就是1800年制成的伏打电堆[1-1]，它远远胜过当时的电容器和静电发生器。这个发明大大刺激了电源科学的试验研究。但伏打错误地把电流的起源归因于不同金属的干接触（现在称做双极性电极），而没有归因于电池本身（阳极，电解质，阴极），这一错误观点在一段时间内阻碍了该学科的发展。

英国科学家米歇尔·法拉第（Michael Faraday）对电流的起源做了比较确切的解释，即由于在两个电极上进行化学反应产生了电流。他对电化学过程进行了广泛、深入的研究，提出了目前仍在使用的电化学术语，例如电极、阳极、阴极、电解质、阳离子和阴离子等。

由于法拉第富有创造性的贡献（包括法拉第定律等），科学家们开始步入了以寻找电池活性物质为主的实验阶段。很短时间内就发明了许多电池，如1859年Plante[1-2]发明了铅-酸电池，1868年法国的Leclanche发明了锌-锰干电池，20世纪初，美国科学家Edison又发明了碱性蓄电池。

第二次世界大战期间，化学电源的生产已初具工业规模。二次大战后，由于电子、火箭、航天技术及各种兵器的发展，对化学电源提出了许多新的要求，诸如电池工作方便可靠、比能量高、工作温度范围宽（−55～+70℃）、贮存寿命长等，原来的传统电池很难满足这些要求。于是许多新系列化学电源相继问世，如锌-氧化汞电池和锌-氧化银电池，20世纪60年代后，锂电池、热

电池和燃料电池也开始研制，特别是70年代初由于能源危机，燃料电池得到大力发展。为了节能，世界各国对电动汽车电池和电站调峰贮能用电池也开始了研制，如钠-硫电池、锂-硫化铁电池。由于集成电路的发展，要求电源必须小型化，进一步促进了化学电源的发展，各类电池的品种和产量与日俱增，性能也不断提高。同时出现了高能锂电池，密封性好循环寿命长的镉-镍电池、免维护铅-酸电池、锂锰蓄电池、锂合金-二硫化铁热电池以及低压氢镍蓄电池等。

1.3. 基本原理

1.3.1. 电池反应

图1.1表示出电池放电时如何将化学能转变成电能的工作过程。电池放电时，在负极（或者阳极）上发生氧化反应，如：

$$Zn+2OH^- \longrightarrow ZnO+H_2O+2e^-$$

$$Li \longrightarrow Li^+ + e^-$$

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+}+2e^-$$

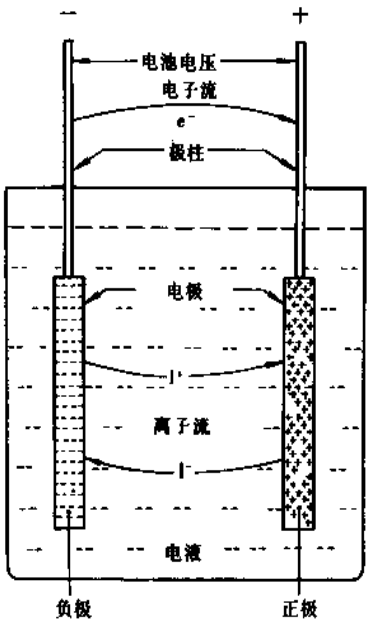


图1.1 电池放电反应示意图[1,3]

上述反应式代表了一些电池的阳极反应。可用一通式概括：

$$R_{ed} \longrightarrow O_x + ne^-$$

该式代表电池的阳极反应。式中R_{ed}代表还原态，O_x代表氧化态，从R_{ed}失掉n个电子变成O_x。上述反应均产生电子，而且一些元素的价态升高。它们是通过消耗阴离子、生成阳离子或者离子正电荷的增加来完成的。

放电时在正极（或者阴极）上发生还原反应，例如：

$$MnO_2+2e^-+2H_2O \longrightarrow Mn(OH)_2+2OH^-$$

$$LiClO_3+6Li^++6e^- \longrightarrow LiCl+3Li_2O$$

$$Cl_2+2e^- \longrightarrow 2Cl^-$$

上述每一反应都消耗电子，一些元素价态降低。这是通过产生阴离子、消耗阳离子或者离子正电荷的减少来完成的。

任何相互匹配的阳极和阴极，常称做电化学对。来自负极（或阳极）氧化反应的电子通过外电路到达正极（或阴极）。在正极上消耗电子，其数量与在负极上产生的电子数相同。如果出现负极的电子从电池内部直接到达正极的情况，电池就存在所谓的电子短路（电池内短路）。电池将自放电，即发生电极反应而无电子通过外电路，此时电池中的化学能将完全转变为热能，并将引起电池过热、压力积累，以致电池最后遭到破损。这个因素在电池设计中必须予以考虑。

在电子通过外电路从负极到达正极的同时，有同样大小的离子电流通过电解质。在电极上发生了由电子导电过渡到离子导电的变化，该变化涉及到电化学反应或称“法拉第反应”。法拉第定律阐明了所发生的化学反应与流过电流之间的关系。根据这一定律每个电极的理论容量能够很容易地计算出来。

电池放电时，电子通过外电路运行，从而提供了直接利用能量的方法，而没有通过热作为中间步骤。因此电池不受卡诺效率的限制，而是受化学反应的热力学和动力学限制。

1.3.2. 电池的电动势——电池热力学

1.3.2.1. 电池电动势和自由能的关系　电池（包括原电池和蓄电池）放电时，是自发的反应，伴随着体系内能的减少，这个能量的改变可以下式表示

$$\Delta G = -nFE \qquad (1.1)$$

式中　ΔG——电池反应吉氏自由能的改变；

n——电池反应的当量电子数；

F——法拉第常数；

E——可逆电池的电动势。

习惯上可用下式表示一个电池：

(−) 负极活性物质/电液/正极活性物质 (+) 在外电路电流由右（正极）流向左（负极），该电池电压E为正值。电池放电时伴随着可利用能量的减少。

方程式（1.1），是电池反应和热力学之间关系的基本方程式，说明在恒温和理想可逆电池的条件下，得到最大的电功。可逆电池存在的条件是：①电池两极未接

通之前电池不发生化学反应，当与一个外加反电动势并联，外加反电动势小于或大于电池本身电动势一个无限小的数值时，电池内的反应可向正反两方向进行，其化学变化是完全可逆的；②电池工作时，严格符合 $E_{内}=E_{外}$，不论是放电或充电通过的电流都十分微小，电能不损失，能量完全可逆；③对环境无任何影响，不涉及压力或体积变化。

式（1.1）中 ΔG 的数值大小表明该反应自发进行的趋势，负值（即 $\Delta G<0$）表明反应可以自发进行；正值（即 $\Delta G>0$）表明反应不可自发进行。在电化学中，体系 ΔG 的大小决定了电池电动势的值[1.4]。

1.3.2.2.　电池反应自由能改变（即 ΔG）的计算方法和能斯特（Nernst）方程式　根据式（1.1）$\Delta G=-nFE$，有了 ΔG 值即可计算电池电动势。下面介绍 ΔG 的计算方法。电池反应通常可用下式表示：

$$aA+bB=mM+nN$$

$$\Delta G_{反应}=[m\Delta G(M)+n\Delta G(N)]-[a\Delta G(A)+b\Delta G(B)] \tag{1.2}$$

式中　$m\Delta G(M)$，$n\Delta G(N)$——生成物物质的量与相应生成物自由能改变的乘积；

$a\Delta G(A)$，$b\Delta G(B)$——反应物物质的量与相应反应物自由能改变的乘积。

式（1.2）也可以简化为：

$$\Delta G_{反应}=\Delta G_{全部生成物}-\Delta G_{全部反应物} \tag{1.3}$$

（1）标准状态下的计算　各物质在标准状态下的生成自由能由热力学数据表查得。标准状态指环境温度25℃，全部反应物和生成物都处在单位活度的情况下（如果有气体，则在0.1MPa压力下）。标准状态下自由能用 ΔG^0，电动势用 E^0 表示。式（1.1）则变成：

$$\Delta G^0=-nFE^0$$

（2）非标准状态下，25℃时的 ΔG 值的计算　25℃时非标准状态下，ΔG 值可用下式计算：

$$\Delta G_{298K}=\Delta G^0_{298K}+RT\ln\left[\frac{\gamma^m(M)\,\gamma^n(N)}{\gamma^r(A)\,\gamma^b(B)}\right] \tag{1.4}$$

式中　$\gamma^m(M)$，$\gamma^n(N)$，$\gamma^r(A)$，$\gamma^b(B)$——分别为各物质活度的幂次方；

T——热力学温度，298K；

R——气体常数，8.308J/(mol·K)。

方程式(1.4)仅用于25℃(298K)时，而反应物和生成物在非标准状态时的情况。

（3）非标准状态下 ΔG 值的计算　如果不在25℃(298K)时，可用方程式(1.5)计算：

$$\Delta G_{T_2}=\Delta H+T_2\left[\frac{\Delta G_{T_1}-\Delta H}{T_1}\right] \tag{1.5}$$

式中　T_1——热力学温度，T_1 为298K；

T_2——需要计算的任何温度；

ΔG_{T_1}，ΔG_{T_2}——相应的自由能；

ΔH——反应热，当温度范围不大时，其值为常数。

这样就可以通过方程式(1.4)和(1.5)来计算非标准状态下的电池反应 ΔG，从而计算可逆电动势 E。

（4）能斯特方程式　可以将 $\Delta G=-nFE$ 的关系式代入方程式（1.4）得到：

$$E=E^0-\frac{RT}{nF}\ln\left[\frac{\gamma^m(M)\,\gamma^n(N)}{\gamma^r(A)\cdot\gamma^b(B)}\right] \tag{1.6}$$

该式即为能斯特方程式，按此式可用标准状态下的电池 E^0 来计算非标准状况下的 E。它反映了电池的电动势 E 与参与反应物质的性质、浓度及温度等的关系，即电池电动势的热力学含义。

1.3.2.3.　半电池电位　虽然能斯特方程式（1.6）在理论上可以直接确定电池的电动势，但在进行科学研究中，往往对电池的两个电极进行独立的研究，称做半电池。对半电池研究有两个独立的体系，一个是美国体系称氧化（或还原）电位，用 E 表示；另一个是欧洲或吉布斯-斯托克霍尔木（Gibbs-Stockholm）体系，电极电位用 V 表示（为了对两个体系进行说明，暂时作的规定）。电池体系的氧化物和还原物，无论液态或固态，都采用单位活度、气体用标准压力0.1MPa，标准温度25℃。两个体系电极电位的绝对值相同，但符号相反，如表1.1所示。

表1.1　25℃标准溶液的电极电位

电　极	惯用符号	
	欧洲体系 V^0，V	美国体系 E^0，V
$Zn\longrightarrow Zn^{2+}+2e^-$	−0.763	+0.763
$Pb^{2+}+2H_2O\longrightarrow PbO_2+4H^++2e^-$	+1.455	−1.455
$Zn+2OH^-\longrightarrow Zn(OH)_2+2e^-$	−1.245	+1.245

（1）美国体系　美国体系中，一个电极相对于标准氢电极SHE的符号由方程式（1.1）中的 ΔG（半电池自由能改变）的符号来决定。在使用能斯特方程式和计算电池电位时遵守下述规定。

半电池反应用两种方法表示：对于阳极反应有下式

$$E_{阳}=E^0-\frac{RT}{nF}\ln\frac{(O_x)}{(R_{ed})} \tag{1.7}$$

对于阴极反应有下式

$$E_{阴}=E^0-\frac{RT}{nF}\ln\frac{(R_{ed})}{(O_x)} \qquad (1.8)$$

式中 O_x——氧化态形式的活度积；

R_{ed}——还原态形式的活度积。

电池的电动势是两个半电池电位之和

$$E_{电池}=E_{阴极还原电位}+E_{阳极氧化电位} \qquad (1.9)$$

当全部用还原电位计算电极电位时，电池电动势永远是正极的平衡电极电位减去负极的平衡电极电位。

温度对电动势的影响可用温度系数 $\delta E/\delta T$ 来说明，一般可以通过实验来确定温度系数 $\delta E/\delta T$ 的值。

热力学中的吉布斯-赫姆霍兹(Gibbs-Helmholtz)方程常用来修正温度对 E 的影响：

$$E=\frac{-\Delta H}{nF}+T\left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_p \qquad (1.10)$$

对于式中的 E，ΔH 和 $\frac{\delta E}{\delta T}$ 三项，只要知道其中任意两项，就可以计算第三项。

(2) 欧洲体系　在欧洲体系中，吉布斯-斯托克霍尔木电极电位的符号不变，即不随反应进行的方向而改变。但是自由能 ΔG 的符号改变。因此，对阳极反应和阴极反应必须写成独立的方程：

$$\Delta G_a=nFV \quad (阳极氧化反应) \qquad (1.11)$$

$$\Delta G_c=-nFV \quad (阴极还原反应) \qquad (1.12)$$

$$\Delta G_{反应}=\Delta G_a+\Delta G_c \qquad (1.13)$$

因此，　$E_{电池}=V_{阴}-V_{阳}$ 　　(1.14)

$V_{阴}$，$V_{阳}$，是相对于标准氢电极的电位 (*SHE*)。在使用能斯特方程式时，无论阳极或阴极反应都有

$$V=V^0+\frac{RT}{nF}\ln\frac{(O_x)}{(R_{ed})} \qquad (1.15)$$

方程式 (1.15)，用来计算非标准状态下的电极电位，V^0 是标准状态下的电极电位。

任意温度的标准电极电位可用下式计算

$$V_t^0=V_{25℃}^0+(dV^0/dT)_{绝热}(t-25)+\frac{1}{2}(d^2V^0/dT^2)_{绝热}(t-25)^2 \qquad (1.16)$$

式中出现的系数可以用热力学数据计算

$$(dV^0/dT)_{绝热}=\frac{\Delta S^0_{还原}}{nF} \qquad (1.17)$$

$$(d^2V^0/dT^2)_{绝热}=\frac{\Delta C^0_{p,还原}}{nFT} \qquad (1.18)$$

ΔS^0，ΔC_p^0 是氧化还原反应 $O_x+\left(\frac{n}{2}\right)H_2(\gamma=1)=R_{ed}+nH^+(\gamma=1)$ 的标准熵变和热容的变化。

典型的三个系列的标准电极电位的温度系数列于表 1.2。

表 1.2　标准电极电位的温度系数

电　极	$(dV^0/dT)_{绝热}$ mV/℃	$(d^2V^0/dT^2)_{绝热}$ μV/℃²
$Zn=Zn^{2+}+2e^-$	+0.091	
$Pb+SO_4^{2-}=PbSO_4+2e$	−1.015	−1.555
$Zn+2OH^-=Zn(OH)_2+2e^-$	−1.002	−5.978

电池任意温度下的标准电动势由下式计算：

$$E_{(t)}^0=D(V^0)+D[(dV^0/dT)'_{绝热}](t-25)+\frac{1}{2}D[(d^2V^0/dT^2)'_{绝热}](t-25)^2 \qquad (1.19)$$

式中　$D=V_{阴}-V_{阳}$

$$(dV^0/dT)'_{绝热}=(dV^0/dT)_{绝热(阴)}-(dV^0/dT)_{绝热(阳)}$$

$$(d^2V^0/dT^2)'_{绝热}=(d^2V^0/dT^2)_{绝热(阴)}-(d^2V^0/dT^2)_{绝热(阳)}$$

美国的 Salkind 教授确定了几个蓄电池体系的电池电动势及其温度系数，其数据如表 1.3 所示。

表 1.3　25℃电池体系的热力学电动势

体　系	E, V	$(dE/dT)_p$ V/℃
Cd-Ni (烧结电极)　8mol/L KOH	1.290	−0.0005
Cd-Ag_2O_2　KOH 水溶液	1.380	+0.00006
Cd-Ag_2O　KOH 水溶液	1.155	−0.0002
Zn-Ag_2O_2　11.6mol/L KOH	1.856	+0.000057
Zn-Ag_2O　11.6mol/L KOH	1.602	−0.000169
Zn-Hg　KOH 水溶液	1.344	+0.000033
Fe-Ni (爱迪生)　6.3mol/L KOH	1.370	−0.00041
Zn-MnO_2　KOH 水溶液	1.52	
Pb-PbO_2　密度 1.25g/cm³ H_2SO_4	2.095	+0.00024

从上述讨论中可以看出尽管有两种表示和计算电池电动势的体系，但是所求得的电池电动势值是相同的。在中国一般采用美国体系。

1.3.2.4.　影响电池电动势的因素　电池电动势表示该电池体系可输出能量的理论值，它取决于参加电池反应的反应物和产物的性质，且与物质的活度和环境温度有关，但与电池的结构、尺寸大小无关。

由 (1.14) 式可以看出，如果电池正极电位越高，负极电位越低，则电池电动势就越高。元素周期表左上角

的金属元素（Ⅰ，Ⅱ族）具有较低的负电位，右上角的元素（Ⅵ，Ⅶ族）具有较高的正电位，所以选取这两区的物质组成电池可得到较高的电动势。如 $Li-F_2$ 电池，理论电动势可达 5.91V，这在化学电源中是最高值。但因存在许多实际困难，$Li-F_2$ 电池还只是一种概念电池。

1.3.3. 电池的过电位——电极过程动力学

电池工作时，电路中一定有电流通过，由于涉及电流的大小即反应速率问题，仅用研究平衡的热力学方法就不够了，必须研究电极过程所涉及的动力学问题。

1.3.3.1. 电极过程的特征　电极反应是在电子导体与离子导体的界面上发生的有电子参加的氧化反应或还原反应。通常将与离子导体相接触的电子导体称做电极。一般电极反应都在两相界面上进行，其规律类似于异相催化反应。电极过程的速度与界面面积的大小和特性有关；与反应物的供给和产物的除去有关；还与新相（气体、晶体等）生成的过程有关。通常电极过程包括如下步骤：

a. 反应物由溶液内部向电极表面的扩散——液相传质步骤；

b. 反应物在电极表面得到或失去电子——电子转移步骤；

c. 生成物由电极表面向溶液内部扩散——液相传质步骤；或生成物形成新相（如气体、晶体等）——新相生成步骤。

这三个步骤之间还可能有其它步骤。这些步骤是串联进行的，它们的速度不等。电极过程的速度受最慢的步骤控制，这个步骤称之为“速度控制步骤”。

1.3.3.2. 电池过电位——电压效率　在 1.3.2. 中所叙述的是有关平衡或者开路条件下的电压。当电池处于闭合回路时，由于电池中发生了不可逆反应，电压会偏离开路电压（放电时，电池电压低于开路电压，充电时，电池电压高于开路电压）。开路电压与电池闭路电压之间的差别，或者说电压损失，称为电池的过电位，或叫超电压。

电池有电流通过时，存在三种极化（电化学极化，浓差极化和欧姆极化）使电池工作电压偏离开路电压。所以有三种过电位：电化学过电位、浓差过电位和欧姆过电位。

（1）电化学过电位　电化学过电位也称表面过电位或活化过电位。电化学反应如同化学反应一样都存在一个能垒，活化离子必须克服这个能垒才能发生反应。活化过电位与一定的反应速度和控制步骤的活化能有关。所以也叫电化学过电位。

电化学过电位是由于电化学极化引起的。在电极过程中（当电流流过电极，即电极反应开始后），外电路从电极取走（或送来）电子，由于电极反应中某个反应步骤缓慢致使电子转移速度不可能无限大，电极不能及时补充（或消耗）电子，这样在电极表面就会发生电子缺少（或堆积）现象，引起电极的带电状态发生变化，即由于电子转移步骤的迟缓，导致电极电位偏离平衡值，而发生了极化。

电化学过电位的关系式可用塔费尔（Tafel）公式表示。它是过电位与电流密度关系的经验公式：

$$\eta = a + b\lg i \tag{1.20}$$

式中　a、b——常数，反应不同，其值也不同；

i——电流密度；

η——过电位。

上面经验公式在电流密度较大（过电位>100mV）的范围内适用。

对电流密度 i 和电化学过电位 η_a 之间的关系，依据实验结果提出了下面的表达式，即巴特勒-伏尔默（Butler-Volmer）方程式。

$$i = i_0 \left[e^{\alpha_a F \eta_a / RT} - e^{\alpha_c F \eta_a / RT} \right] \tag{1.21}$$

式中　i——极化电流密度；

i_0——交换电流密度；

α_a 和 α_c——数值在 0.25～2.0 之间，通常是由实验测定的系数；

F——法拉第常数，96487C/当量；

R——气体常数，8314J/mol·K；

T——绝对温度，K；

η_a——电化学过电位。

交换电流 i_0 是指在平衡状态下，电化学反应中正反方向的电流是相等的，这种平衡状态的电流就定义为交换电流，它是电极过程可逆程度的标志。当极化电流一定时，i_0 越大则极化越小。

为了尽量减少电池的电压损失，就要使 η_a 减到最小，这就要求 i_0 值应当大，i 应当小。交换电流密度 i_0 的大小取决于电极材料的性质和表面状态，可选用能产生高 i_0 值的材料和催化剂。当选定电池体系后，在工作电流和温度确定的情况下，降低 η_a 的有效办法是增大电极的真实面积，来减小真实的电流密度 i，采用多孔电极就是这个缘故。用活性粉末制成的多孔电极，其真实表面积要比平板电极大几十倍、几百倍甚至更多。

（2）浓差过电位　当电流流过电极时，由于电极反应会消耗某些反应物和生成某些产物，电极附近溶解物质（反应物和产物）的浓度就发生了变化。为使反应在平衡电位下进行，就要求电极附近的溶解物质通过电迁移、对流和扩散进行传质，使其浓度保持不变。这种在电极过程中反应物或生成物液相传质的迟缓所引起的电位偏离平衡值的极化叫浓差极化。由浓差极化引起的过电位即为浓差过电位。

电迁移的数量通常都很小，在大多数电池中，电极之间都有隔膜，这使得对流作用也很小，所以扩散是主要的传质过程。

浓差过电位与电流密度的关系为：

$$\eta_c=\frac{RT}{nF}\ln\left(1-\frac{i}{i_d}\right) \tag{1.22}$$

式中 η_c——浓差过电位；

R,T,n,F,i——与方程式（1.1）和（1.21）相同；

i_d——极限扩散电流，是电极表面浓度 $c_s=0$ 时的最大扩散电流。

上式表明，当 $i=0$ 时，即电池没有电流通过时，$\eta_c=0$。

根据扩散定律，其扩散速度

$$v=DS\frac{\Delta c}{\delta}$$

式中 D 为扩散系数，S 为扩散截面积，δ 为扩散层厚度，Δc 为电极表面浓度 c_s 与溶液本体浓度 c_0 之差，（$\Delta c=c_0-c_s$）。所以改进扩散、降低浓差过电位的措施有：增加电极表观面积，减薄多孔电极的厚度，增加电极数目，降低溶液粘度，提高扩散系数 D，搅拌溶液以减薄扩散层厚度等。

（3）欧姆过电位 欧姆过电位是由于电池中所有纯电阻源（它包括电极和活性物质的电子电阻以及电解质溶液的离子电阻）所引起的过电位。

欧姆过电位最容易测量，电池在闭路后很短时间如1μs内所测得的电位变化就是欧姆过电位，因为活化过电位和浓差过电位的建立都需要较长时间（相对1μs而言）。

欧姆过电位与电流密度成正比，即：

$$\eta_r=ir \tag{1.23}$$

η_r，i 和 r 分别为欧姆过电位、电流密度和内阻，上式表明：电流密度越大欧姆过电位的影响越大，它在三种过电位中占主导地位。

降低欧姆过电位的方法。在电极中加入一定比例的导电良好的物质如石墨粉等，增大活性物质与集流网的接触面积，提高电解质溶液的电导率，减小电池极耳和极柱的电阻等。

图1.2示出了典型电池在放电初始阶段三种过电位对电池电压损失所起的作用。随着放电过程的继续进行，电池里的物理变化和化学变化会引起这些过电位值的一些变化。即使初始阶段的极化非常小，电池也不可能以给定的电流放出全部的能量。

从某种意义上说，产生过电位是使反应以一定速度进行所必需的条件。一个电化学反应在热力学认为可发生的条件下，并不可能以有效的反应速度来进行。如果要以可察觉的速度进行，就必须存在过电位，也就是说必须损失一些能量。出现过电位是表示损失一些反应中释放的能量来换得反应以一定的速度进行，对同一系列反应进行得越快，损失的能量就越多，电池的过电位就越大[1.5]。

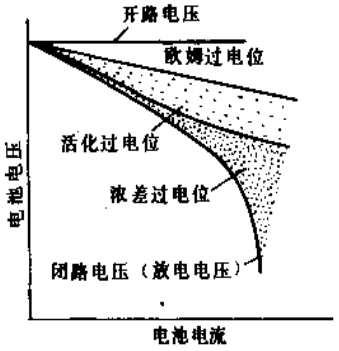


图1.2 各种类型极化对电压损失的作用

1.3.3.3. 研究电极过电位的工具——参比电极

用于研究电极行为和电池过电位的一个重要工具是参比电极。因为电池中两个电极对电池中的三种极化都有贡献，所以测量电池的过电位尚不能区分每个电极的过电位。因为不能测量单电极的开路电压，所以要测量电流流过时的单电极电位也是不可能的。但若使用参比电极就能单独地测量每个电极的极化，区分出电池过电位的主要来源。在实验时，将外电路连接到电池的负极和正极上，使之构成电流回路。将参比电极放到电池内（通常是电解质相的电流通道上），仔细操作确保参比电极与负极（或正极）之间不发生短路。含参比电极的测量电路被视为"零电流"状态，（实际上，有非常小的电流通过测量电路）所以参比电极不被极化。在开路和闭路条件下分别测量工作电极（负极或正极）相对于参比电极的电位变化，就是工作电极的过电位。

为达到上述目的，已研究出无偏移、重现性好的多种参比电极。参比电极不与被测电极体系发生化学反应，为避免污染和液体接触界面的影响，应当选用参比电极的电液与工作电极尽可能相似的电解质溶液（如稀酸性或中性水溶液）。电解质中使用饱和甘汞电极（SCE）；浓酸性水溶液里使用镉参比电极；碱性电解质水溶液中使用 Hg/HgO 参比电极；有机或无机电解质中使用锂参比电极等等。

1.4. 电池的特征性能

每个电池系列都有其特征性能即比容量、比功率和寿命。

1.4.1. 比容量

（1）理论比容量 按照法拉第定律和反应方程式

(即无副反应发生)，只根据参加电化学反应的活性物质(不计算电池电解质、溶剂及其它部件的重量)而计算的容量称做理论比容量，即 1kg 反应物所产生的理论容量。以铅酸蓄电池为例[1-6]，电池反应为：

$$Pb+PbO_2+2H_2SO_4 \longrightarrow 2PbSO_4+2H_2O$$

(+) 极反应　$PbO_2+H_2SO_4+2H^++2e \longrightarrow PbSO_4+2H_2O$

(−) 极反应　$Pb+H_2SO_4 \longrightarrow PbSO_4+2H^++2e^-$

这表明按上述电池反应式放电时，输出 2F (法拉第) 电量。因 1F＝96500C＝26.8A·h，故该电池反应输出 26.8A·h×2＝53.6A·h 的电量。消耗的活性物质有

Pb：207.2g；PbO_2：239.2g；$2H_2SO_4$：98×2＝196g，

总重量　207.2+239.2+196＝642.4g＝0.6424kg

电池的理论比容量为 53.6/0.6424＝83.5A·h/kg

(2) 实际比容量　是指单位电池重量所产生的实际容量，它远远低于理论比容量。

影响电池实际比容量的因素很多。电池内存在一些非反应成分（隔膜、电液、壳体等）增加电池的体积和重量，非反应成分比例愈大，电池比容量愈低。通常电池容量还随放电电流的增大而降低；随终止电压的提高而降低；随工作温度的降低而降低。所有电池都要根据一定的放电率、温度和终止电压标出容量。

放电率是从电池中放出电流的速率，指电池在规定时间内放出额定容量时所输出的电流值，可以用时间率或以放电倍率表示。

按一定输出电流放完额定容量所需小时数，即为放电时率。放电时率越大，表示放电电流越小，如同一电池以 20h 率放电的电流是以 2h 率放电的电流的$\frac{1}{10}$。

放电倍率是指放电电流(A)用电池额定容量 C (A·h) 的倍数表示。如额定容量 C=10A·h 的电池，$2C$ 率 (2 倍率) 放电，放电电流为 20A；若以 $C/5$ 率 ($0.2C$ 率) 放电，则放电电流为 2A，也可表示为 5h 率 $\left(\frac{10A\cdot h}{2A}=5h\right)$。

放电倍率越高，表示放电速率高，通常电池的实际放电容量随放电倍率的增加而下降。

(3) 根据放电曲线求出电池实际放电容量的方法　电池放电方法有恒电流放电、恒电阻放电、连续放电和间断放电多种情况。图 1.3 示出了典型的恒电阻放电曲线。从曲线可以读出达到终止电压的时间 t_i，再从曲线上读出中点电压 ($\frac{t_i}{2}$时的电压) 除以外电路负荷电阻即得到平均工作电流，就可得到实际放电的安时数。也可用整个放电曲线上瞬时电流的积分来确定所观察的放电容量。

$$C=\int_0^{t_i}I(t)dt/R$$

用上式中求出的实际容量 C 除以限制电极的法拉第容量（即理论容量），就得到电池的容量效率。(一般电池都不采用平衡设计，其中必然有一个电极容量较少，它决定了整个电池的容量。)

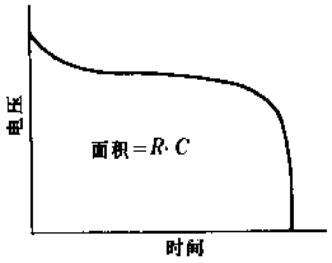


图 1.3　电池在固定外电阻下的放电曲线
C—电池容量

1.4.2.　比能量

这是电池性能很重要的综合性指标，电池领域的专家们始终都在为提高现有电池的比能量和开发具有高比能量的新电池体系而努力工作。

(1) 理论比能量　电池的理论比容量与电池平衡电动势的乘积即为电池的理论比能量。如铅-酸电池的理论比能量＝电动势 (2V) ×理论比容量 (83.5A·h/kg) ＝167 (W·h) /kg。电池的理论比能量取决于电池电化学体系的特性（平衡电动势和电化当量)。

计算理论比能量时是假设电池重量只是反应物的重量；并假设反应物的利用率为 100%；电池电压保持在平衡电动势。事实上这三个条件在实际电池中均不存在。

(2) 实际放电能量　它相当于放电中点电压与平均容量的乘积。也可以通过对全部放电时间内的瞬时能量进行积分得到准确值。

$$U=\int_0^{t_i}V^2(t)dt/R$$

(3) 比能量　是指电池单位体积或单位重量能够输出的实际电能。单位重量输出的能量叫重量比能量，单位是 (W·h) /kg，单位体积输出的能量叫体积比能量，单位是 (W·h) /L。

(4) 影响电池比能量的因素　影响电池比容量的因素，如电池非反应成分所占体积和重量的大小；工作温度和放电倍率（除影响容量还影响电池的工作电压）均影响电池的比能量。

当电化学体系和工作条件确定以后，电池的比能量

在很大程度上由电池的电化学结构设计和制作工艺水平来决定。

1.4.3. 比功率

电池在单位时间内输出的能量叫功率，$P=IV$。电池单位重量或体积输出的功率叫比功率。重量比功率单位是W/kg，体积比功率单位是W/L。

电池的比功率是电池性能的又一重要指标。电池的比功率与电池的放电电流I和放电电压V有关。因此设法减少极化损失来提高工作电压，进而提高电池高倍率放电性能就成为提高电池比功率的关键。

电池的比功率和比能量有一定的联系，但也有一定的矛盾。若用高倍率放电时，电池的比功率高，但比能量会降低；而用低倍率放电时，电池的比能量增加，比功率会下降。

电池体系不同，高倍率放电能力也不同，具有高倍率放电能力的电池，才有高比功率特性。如锌-银电池、镉-镍蓄电池、铅-酸蓄电池、热电池等都具有高比功率特性，其中的锌-银电池为最好，具有高比功率和高比能量两个特点。

对同一种电化学体系，因结构设计和制造工艺不同，其比功率和比能量也不同。

将来的电动汽车上的动力电源必须是比能量高，保证车开得远，同时比功率高，保证车开得快，还必须寿命长（充放电次数多），否则“电汽车”的愿望就不能实现[1.7]。

1.4.4. 贮存性能

在一定的温度、湿度环境条件下，电池贮存至其容量下降到某一规定值的时间，称做贮存寿命。影响贮存寿命的有以下三个因素。

(1) 自放电　电池在贮存期间因内部发生自放电反应，电池容量会下降，单位时间内容量下降的百分数称为自放电率。

产生自放电的原因有热力学和动力学两大方面。从热力学的观点看，如大多数电池的负极活性物质的标准电位比氢电极负，在贮存时会自发形成水溶液中金属自溶解及氢析出的共轭反应，引起负极活性物质不断消耗。正极活性物质也会与电液中的一些还原剂构成共轭反应而不断消耗，如水可能和活性氧化剂反应生成氧。从动力学观点看，电池自放电速度与电极活性物质的本性和表面状态、电液组成及浓度、贮存条件有关。电池中的杂质，特别是负极活性物质中还原电位较正、氢过电位又低的杂质，会与负极活性物质形成微电池而加快负极活性物质的腐蚀速度。上述共轭反应或微电池的腐蚀反应只消耗活性物质而不产生电能，故造成电池容量或能量损失。

(2) 与电池系列和结构特性有关　20世纪70年代开发的高能锂电池，采用了非水电解质溶液，锂与电液接触即形成了一层钝化膜而抑制了锂的自溶解，故锂电池有极好的贮存寿命(5～10年)。贮备电池在使用前，电液与电池本体分开存放，避免了自放电的可能性，因此有极长的贮存寿命。表1.4中给出了几种原电池室温下的自放电率[1.8]。

表1.4　几种原电池室温下的自放电率

电池系列	自放电率,%
勒克朗谢电池	10
碱性锌-锰电池	<3
Zn-HgO电池	<2
Zn-Ag_2O电池	<5
Zn-空气电池（碱性）	<2
锂电池	<1

(3) 贮存温度的影响　温度高会加速腐蚀反应，即增加了自放电速率，因而也就缩短了贮存寿命。故电池适宜于贮存在低温环境中。

1.5. 电池与电池组的设计

电池的基本部件是单体电池，简称电池。电池的部件有正极、负极和离子导电的电解质；通常还有防止正、负极之间直接接触，并在其结构中保持电解质的隔膜。把这些部件组装在一个壳体中就构成了电池。为使电池在满足特定要求的前提下，具有最佳的特征性能（比能量、比功率、寿命长），就需要对电池部件进行合理的设计。

1.5.1. 电极

1.5.1.1. 选择正、负极电化学对的条件

(1) 在价格允许的条件下，实现最高的电压；

(2) 单位重量和单位体积当量数最高，以达到最大的能量密度；

(3) 电化学反应必须在有负载时进行，而在电池开路（搁置）时停止；

(4) 反应的热效应最小，电池在低温使用无有害影响。

1.5.1.2. 对电极活性物质的要求

(1) 通常，活性物质无论充电态或放电态形式都不会溶解在电液中；

(2) 电导好，必要时加入石墨等添加剂增加电导，活性物质必须与网栅保持紧密接触；

(3) 放电产物充电时转变成放电前的形式，与放电

输出的能量相比，充电用的能量要最少（该要求是对蓄电池活性物质而言）。

1.5.1.3. 对电极物理性质的要求

(1) 极板厚度　用厚极板制造的电池可得到更多的容量，因为使用的极板数少，隔膜就少，能更有效的利用电池的空间；厚极板还具有高的活性物质-网栅比，能量密度高；此外，电池极板少，装配价格低。但是，厚极板也存在固有的缺点：电液扩散到电极内部活性物质的阻抗较大，使高倍率放电能力下降；由于极板数量少，活性物质与网栅之间平均距离大，阻抗高；极板表面积减少，电流密度大。

(2) 极板的高度与宽度　电池内极板上部必须留有一定的空间，用于放置极耳、极柱、泄气装置和自动注液装置。但是，因为这个空间没被活性物质占用是不产生电能的，故应使用尽可能高的极板以提高电池空间的利用率。对电池壳体强度来说，采用高极板的电池，立体结构最佳。但是，随着极板加高，电流从极板底部到极板顶部的路程长了，增加了电阻损失，高倍率放电能力相应降低。因此，极板的设计要兼顾其高度和宽度，达到尽可能紧凑的立体结构，使电池体积有最大的利用率，电阻损失降低到合理值。

(3) 极板的孔率和孔结构　极板孔率是电池一要素，多孔极板的重要作用是单位体积大的表面积，补偿了本质上速度慢的多相电化学反应速率，把需要的反应剂贮存在接近极板表面的电液中；多孔极板的紧密性，使电流通过其结构的通路缩短，电阻过电位降低；电液与活性物质或气体反应剂紧密接触，使浓差过电位最小。

选择最佳孔结构以得到大的极板表面积，并使浓差过电位最小。要求多孔极板有一定强度，能经受得住装配电池时的各步操作处理，电池使用中的化学与电化学的应力以及机械应力。

1.5.2. 电解质

电解质是物质（离子或不荷电的微粒）通过溶液本体到双电层的传递介质，是反应剂和产物输送进出极板的介质（一般简称电液）。

1.5.2.1. 离子导电性　电液的离子导电性应尽可能高，使电流通过的阻抗小，电压损失小。酸性水电液较碱性水电液电阻小。但是，在酸性介质中稳定的活性物质很少。熔融盐电解质有最高的离子导电（比水电液高 10～100 倍）。为保持熔融盐处于液体状态，必须高温（>200℃），由此带来了材料的相容问题及系统的设计问题。

1.5.2.2. 粘度　电液的粘度不应太大，以减小离子在电液中运动的阻力。高粘度对反应剂和产物离子的电导、冰点和物质运输都有不利的影响，使电池高速率放电能力和充电效率下降。

1.5.2.3. 介电常数　电液的介电常数应当足够高。因为电液中的离子互相是静电孤立的，具有独立性，所以不阻止离子的运动。

1.5.2.4. 稳定性　要求电液对极板里的活性物质没有直接的化学侵蚀；在极板要求的充电和放电的电压范围内是稳定的；并且要与电池的集流体、极耳、极柱和壳体、盖子相容。

确定合适的电液需对上述诸多因素进行平衡。例如，离子导电性高的水溶性电液，通常粘度高，介电常数低。对具体的电池应用要依据不同的要求，配制出需要的电液。

1.5.3. 隔　膜

隔膜应能阻止不溶性和可溶性活性物质在正、负极板间的运动，提供正、负极板间可靠的机械隔离；当隔膜中有电液时，几乎不改变电液电导；在电池环境中，隔膜应能耐受电液及电池中存在的氧化剂(包括初生氧)的作用；隔膜的润湿性要好，能尽可能多的吸收电液，保证正、负电极的结构内有充分的电液，均匀地通过电流；隔膜要有足够的机械强度，防止装配电池时和电池工作时受损伤；隔膜的尺寸要稳定，吸收电液后如果膨胀，其膨胀程度也应最小，并有合适的电池设计相补偿；此外，隔膜的降解产物不应干扰电池工作。上述要求，包括电池充电、放电工作时，也包括电池搁置时。

1.5.4. 壳　体

壳体提供一个高强度的、保护性电池封装。它必须不漏电液，能耐受电液和活性物质的作用，不受电池搁置温度和工作温度的影响。

1.5.5. 密　封

制造电池的最后步骤是密封工序。理论上，完全密封（气密）的电池可消除电液的飞溅、泄漏和充电时气体的发散；无需补充注水；在任何空间、任何方向都可使用；实际对电池的维护仅仅是需要再充电。完全密封的电池也简称为全密封电池，多用于空间卫星电源。锌-银电池由于电池寿命短，极柱用环氧树脂密封；镉-镍电池寿命长，极柱采用玻璃-金属封接密封或陶瓷-金属封接密封。电池充电或过充电时析出的氧气保存在电池内，以后被电池活性物质复合。另一种密封电池是在盖子上有个起安全作用的泄气阀，当电池内气体的压力达到电池爆炸之前，泄气阀泄气，待电池内气体压力低时重又关闭，恢复电池密封状态。虽然，泄气阀对电池的安全是必要的，但是多次释放气体会使电池干涸，泄出的电池气体也可能损害仪器和电子器件。

现在，电池的密封设计有许多种，要根据密封要求，综合考虑安全、体积、重量和价格几个因素。

1.5.6. 极柱和极耳

极耳在电池内部传送电流，而极柱是电池外部接线的连接点。每个极耳相互并联后，接到极柱上。极耳和极柱反映电池的高速率放电能力，放电速率愈高，极耳和极柱愈粗大。设计极耳、极柱时应根据使用要求，综合考虑所需极耳的数量、尺寸；尽可能高的电导；要耐腐蚀；尺寸、重量、体积和价格要最小。

1.5.7. 电池结构

电池基本的外形结构有三种：方形、圆柱形和扣式。选取何种结构，取决于电池的电化学反应、机械限制、应用和价格。

1.5.7.1. 方形　方形电池是最普通的结构形式。方形电池内平板形状的正、负电极交互相叠，其间用一层或多层隔膜隔开。方形电池还适应多种结构的极板，如管式的、袋式的和烧结式的等等。此外，方形电池的内部利用率高，容易制造，壳体的材料广泛，极板之间距离可以严格控制。缺点是电池正面面积大，承受因隔膜和电极膨胀以及气体产生的内部压力困难；而且体积利用率不如圆柱电池。

1.5.7.2. 圆柱形　将负极、隔膜和正极卷绕在一起装入圆筒壳内，即构成圆柱形卷式电池，此外还有圆柱形碳包式电池。圆柱形电池的优点是：能承受高的电池内部压力；活性物质所占有的电池体积利用率高；组合成电池组时，电池之间的空隙有利于热消散。缺点是组合成电池组时，电池组内体积有较大的浪费；而且，电池的制造难度大。

1.5.7.3. 扣式　扣式电池常采用压成工艺制造的正、负电极。中间由隔膜隔开。扣式电池的优点是结构简单，价格低，部件容易制造，电池制造过程高度自动化。但是直径大的扣式电池，承受压力的能力小，通常有尺寸上的限制。电池高度、电池密封和电池直径三者之间相互制约。电池高、极板厚，则放电速率低；电池直径大，除密封困难外，电池的空间利用率低。另外，电极与壳、盖靠接触作导电连接，所以扣式电池工作效率低，仅适于低率放电使用。

1.5.8. 电池组的结构

电池组的结构多种多样，主要由使用要求决定。这里只介绍几种典型结构。

1.5.8.1. 方形电池组　方形单体电池容易制成方形电池组。把串联、并联或串、并联在一起的单体电池，放入方形箱子里，用盖封闭起来，电池组的两极接在外部的插座上。铅-酸蓄电池组常用方形电池组结构。

1.5.8.2. 圆柱形电池组　为提高电池组内部空间利用率，把几个圆柱形电池首尾相接成为长圆柱或7个组装在一起成为六角形。

1.5.8.3. 扣式电池的电池组　扣式电池串联焊接起来，或靠压紧接触，组合成电池组。焊接的扣式电池组是把正极焊到串联电池的负极上，组成一个高电压的电池组。其形状可以是更高的圆柱形或六角形。电池组常用热缩管或硬纸筒壳封装。

1.6. 电池标准

为了保证电池制造的统一，以利于使用电池装置配套，所以要对电池尺寸进行标准化。

1.6.1. IEC（国际电工委员会）标准[1.97]

这是最常用的电池标准。它是以三组典型形状的单体电池类型为基础：

圆柱形电池标有字母R；

方形电池标有字母S；

扁形电池标有字母F。

每一典型形状都包括有不同尺寸的单体电池，都由型号（R或S，或F）后跟有特定的数字即公称尺寸来表示。

IEC标准包括6个电化学系列，通过型号前的字母来标明单体电池和电池组的电化学系列。例如CR2025，CR表示锂-锰扣式电池，四位数字2025的前两个数代表电池直径（单位，mm），后两个数代表电池高度或厚度（单位是1/10mm），CR2025表示直径为20mm，高为2.5mm的锂-锰扣式电池。

（1）圆柱形原电池IEC标准摘录，见表1.5所示。

表1.5　圆柱形原电池IEC标准

型号	电池的标准尺寸		标称电压 V	电性能			
	直径 mm	高 mm		放电电阻 Ω	放电时间 h	放电终止电压 V	放电方法 h/d
R06	10	22	1.5	—	—	—	—
R03	10.5	44.5	1.5	300	72	0.9	12
R01	12.0	14.7	1.5	—	—	—	—
R0	11	19	1.5	—	—	—	—
R1	12.0	30.2	1.5	300	48	0.9	12
R3	13.5	25	1.5	—	—	—	—
R4	13.5	38	1.5	—	—	—	—
R6	14.5	50.5	1.5	300	168	0.9	12
R9	16.0	6.2	1.5	300	20	0.9	12
R10	21.8	37.3	1.5	—	—	—	—

续表

型号	电池的标准尺寸		标称电压 V	电性能			
	直径 mm	高 mm		放电电阻 Ω	放电时间 h	放电终止电压 V	放电方法 h/d
R12	21.5	60.0	1.5	—	—	—	—
R14	26.2	50.5	1.5	75	112	0.9	4
R15	24	70	1.5	—	—	—	—
R17	25.5	17	1.5	—	—	—	—
R18	25.5	83	1.5	—	—	—	—
R19	32	17	1.5	—	—	—	—
R20	34.2	61.5	1.5	39	164	0.9	4
R22	32	75	1.5	—	—	—	—
R25	32	91	1.5	—	—	—	—
R26	32	105	1.5	—	—	—	—
R27	32	150	1.5	—	—	—	—
R40	67.0	172.0	1.5	10	350	0.85	24

(2) 扣式电池 IEC 标准摘录见表 1.6 所示。

表 1.6　扣式原电池 IEC 标准

型号	电池标准尺寸		标称电压 V	型号	电池标准尺寸		标称电压 V
	直径 mm	高 mm			直径 mm	高 mm	
R41	7.9	3.6	1.5	R53	23.2	6.1	1.5
R42	11.6	3.6	1.5	R54	11.6	3.05	1.5
R43	11.6	4.2	1.5	R55	11.6	2.1	1.5
R44	11.6	5.4	1.5	R56	11.6	2.6	1.5
R45	9.5	3.6	1.5	R57	9.5	2.7	1.5
R48	7.9	5.4	1.5	R58	7.9	2.1	1.5
R50	16.4	16.8	1.5	R59	7.9	2.6	1.5
R51	16.5	50.0	1.5	R60	6.8	2.15	1.5
R52	16.4	11.4	1.5	R61	7.8	39	1.5

(3) 叠层式原电池 IEC 标准摘录，见表 1.7 所示。

表 1.7　叠层式原电池 IEC 标准

型号	电池标准尺寸			
	直径 mm	长 mm	宽 mm	高(厚度) mm
F15	23	14.5	14.5	3.0
F16		14.5	14.5	4.5
F20		24	13.5	2.8
F22		24	13.5	6.0
F24				6.0
F25		23	23	6.0
F30		32	21	3.3
F40		32	21	5.3
F50		32	32	3.6
F70		43	43	5.6
F80		43	43	6.4
F90		43	43	7.9
F92		54	37	5.5
F95		54	38	7.9
F100		60	45	10.4

(4) 方形原电池标准摘录，见表 1.8 所示。

表 1.8　方形原电池 IEC 标准

型号	电池标准尺寸		
	长 mm	宽 mm	高 mm
S4	57.0	57.0	125.0
S6	57.0	57.0	150.0
S8	85.0	85.0	200.0
S10	95.0	95.0	180.0

1.6.2.　IEC 标准中电池组表示方法

1.6.2.1.　串联　由多只单体电池串联而成的电池组，是在单体电池符号前加一表示串联个数的数字表示，如 4-R20 表示 4 个 R20 电池串联在一起。

1.6.2.2.　并联　将表示并联组数的数字放在电池符号的后面，如 4R20-3，表示该电池组含有 3 个并联电池组，每组又由 4 个 R20 电池串联而成。

1.6.3. ANSI（美国国家标准协会）标准

这也是一种常用的电池标准。IEC 标准和 ANSI 标准、中国标准、日本标准之间的关系见表 1.9。

表 1.9 部分原电池（主要国家）型号对照

IEC 标准	ANSI 标准	日本标准	NEDA① 标准	中国标准	备注
R20	D	UM1	13F	R20	锌锰电池
R14	C	UM2	14F	R14	
R6	AA	UM3	15F	R6	
R40	b	RM6	905	R40	
R03	AAA	UM4	24F	R03	
R1	N	UM5	910F	R1	
6F22	F22	006P	1604	6F22	
SR41		SR736		Y736	扣式锌银电池
SR43		SR1142		Y1142	
SR44		SR1154		Y1154	
SR48		SR754		Y754	
SR54		SR1130		Y1130	
SR59		SR726		Y726	

① NEDA 为美国电子设备销售商协会。

1.6.4. 美国军标

为了包括军用特殊要求，所以美国军用电池大都采用美国军标，如美国军用一次电池最主要的是 MIL-B-18 标准。军用干电池组的型号标志为电池组 BA-0000，锌-锰电池组使用的数字为 1-999，其它电化学系列用四位数字表示。

1.7. 应 用

1.7.1. 电池的特点

化学电源与其它电源相比有许多优点，如：a. 效率高（化学能直接转变成电能，不受卡诺循环的限制，理论转换效率可高达 80%）；b. 使用方便；c. 易于维护；d. 可制成各种形状和大小、不同容量和电压的电池或电池组；e. 能在各种环境条件下工作，易于满足各种用户的不同要求。

化学电源与机械电源相比，更稳定可靠，便于移动和携带。

1.7.2. 应 用

由于化学电源有上述优点，因此它作为一种独立的电源，在工农业、交通运输、通讯、国防、航天技术以及人们日常生活等各领域都得到广泛的使用，是国民经济中不可缺少的组成部分，也是电化学工业的一个重要组成部分[1,16]。

第二次世界大战之前，原电池主要是锌-碳勒克朗谢干电池和一些体积较大的空气电池。它们都只有很少的规格型号，主要用于电动车辆、收音机和手电筒作电源。当时圆柱形锌-碳电池的应用主要是手电筒，所以通常称它为手电筒电池。二次大战前的蓄电池主要是镉-镍电池和铅-酸电池。

二次大战期间和战后，军事装置特别是通讯设备要求轻便化，对电池提出了体积小、重量轻的要求，这就刺激了电池工业的迅速发展。为了满足新的需求，电池的品种、规格型号不断增加和翻新，研制成功了一批新系列电池。

随着世界工业进入电子技术时代，晶体管、印刷电路、微晶片、液晶等微电子技术突飞猛进，新型先进电子装备不断涌现，大量民用商品，如：电池钟、手持计算器、电子表、数字表、轻便计算器、视频游戏机、自动烟雾监测器、自动调整照相机、记忆贮存器、心脏起搏器、甚至更小的收音机、电视机和助听器等都对电池提出愈来愈高的要求——电池小型化（体积小、重量轻），或者说要求在相同体积内含有更多的电能。这些又新又高的要求大大促进了电池行业的迅速发展，电池的类型和数量一直保持很高的增长速率。可以预测，电池业仍将保持高速发展的势头。

1.7.3. 电池的选择

目前电池工业得到了很大的发展，研究设计者和电池制造厂为了满足用户的不同要求，设计制造了各种系列、各种型号、各种结构和各种形状的电池，但没有一种电池能完全满足所有的用途。每种型号和结构的电池在一定条件下都具有某种良好的性能，可供使用者选择。

那么，正确的设计电池和选择最好的电池系列来满足特殊要求就成为一门复杂的科学，需要有多学科的专家来合作。在许多情况下，市场上销售的同型号电池，常常是不同的电化学系列和不同的内部设计。例如最普通的 D 型圆柱形电池就有几种水溶液系列和非水系列的电池。

选用电池的一般原则如下：

(1) 一般用途　选用由低成本 MnO_2 矿作为正极原材料制成的锌-锰干电池（锌-碳勒克朗谢电池或者氯化锌型）。

(2) 中等电流放电　选用由合成 MnO_2 作为正极材料的氯化锌型锌-锰电池。

(3) 大电流放电　选用碱性锌-锰电池。

(4) 高能量密度、中倍率放电　选用碱性锌-汞电池。

(5) 高能量密度、高倍率放电　选用碱性锌-银电池。

(6) 有限的循环寿命使用　选用可再充电的碱性锌-锰电池。

(7) 较长的循环寿命使用　选用镉-镍蓄电池或铅-酸蓄电池。

(8) 特殊用途的高比能量电池　选用非水溶液的 $Li-SO_2$、$Li-SOCl_2$ 或者 $Li-MnO_2$ 电池。

(9) 特殊用途的电池，通常按合同提供　例如贮备电池、低温电池、高温电池、锂电池和燃料电池等。

一般情况下，低功率装置所需电源，用原电池串联或串、并联构成的电池组即能满足要求，这是最经济最常用的方法。如要选择可再充电的电池组，则常选用镉-镍电池或铅-酸电池构成电池组。

目前还有一种趋势——发展超大型电池组。这是由于电动车辆、能量贮存、电站调峰或者作为配电网一部分的备用电源的需要，这些需要已刺激了对高温非水系列电池的研究。

1.7.4. 经济分析

电池成本受下列因素的影响：

(1) 原材料价格；

(2) 原材料运到生产场地的运输费用；

(3) 原材料附加的处理过程；

(4) 生产设备的性质；

(5) 生产能力即每小时生产电池的数量；

(6) 特殊的加工工艺；

(7) 设备和建筑物的成本几年内折旧(或损坏)；

(8) 制造过程废物的处理；

(9) 环境保护条件的考虑；

(10) 安全性设备；

(11) 市场类型；

(12) 宣传、广告费用。

例如，对一般用途的手电筒电池，使用的 MnO_2 矿以及其它结构材料都很便宜又无毒，生产过程相当简单，故总成本很低，而且生产过程的成品率很高。相反，$Li-SOCl_2$ 非水电池，使用价格高的材料，如不锈钢部件，非常复杂的壳体和排气阀设计。且大部分加工和装配过程必须在干燥气氛或氩气氛里进行。因此每只单体电池的成本要比手电筒电池高得多。这使 $Li-SOCl_2$ 电池的市场非常有限。

一般规律是，电池尺寸越小，则材料成本的影响就越小。因为较小的电池，电池成本的大部分是用于加工过程，所以小型 Zn Ag 电池与小型碱性 Zn-Mn 电池相比较每单位成本能给出较高的安时容量。但是在大型电池（如 D 型电池）里，则情况就不同了。

2. 原电池

2.1. 锌-二氧化锰原电池

2.1.1. 概　述

法国人勒克朗谢 (Georger Leclanche)[2.1]于 1866 年发明了锌-二氧化锰湿电池。1888 年戈斯耐尔 (Garl Gassner)[2.1]设计出第一只“干”电池，他用明胶、琼脂和淀粉（或面粉）来固定电液，所以得术语“干”电池。1935 年，亨特莱[2.3]制作了“叠层”电池即锌-锰叠层电池的雏形。1949 年小的碱性锌-锰干电池样品在市场上出现。

锌锰电池由于具有原材料资源丰富、工艺简单、价格便宜、使用方便等优点，所以已成为人们日常生活中使用最多、最广泛的电池品种。随着人们生活水平的提高和科学技术的现代化，锌锰电池逐步向多品种、高质量方向发展。它被广泛用于手电筒照明、晶体管收音机、录音机、电动玩具、计算器、石英钟表、以及通信机、信号装置、仪器仪表等。

随着经济的发展，原电池产量持续增长，在数量上中国已成为世界上第一位的原电池生产大国。据统计，中国的原电池（主要为锌-锰原电池）产量是：1986 年为 51.3 亿只、1987 年为 55.64 亿只、1988 年为 57.8 亿只、1989 年为 61.4 亿只、1990 年大于 62 亿只，1980～1989 年期间年递增率平均为 7.7%。但中国的电池产量和品种都落后于美、日等国。近年来，中国进行了新产品的研制，主要成果为：(1) 研制成功高氯化锌型纸电池，是锌锰原电池的第二代产品，具有防漏性能好、能大功率放电及能量密度较高等优点；(2) 研制成功碱性锌锰电池，它是锌-锰原电池的第二代产品，具有大功率放电性能好，能量密度高和低温性能好等优点。

锌锰电池的标准及型号：根据原电池型号命名法，采用 IEC 标准。并按其规定的电性能区分为普通型以“S”表示，高功率型以“P”表示，高容量型以“C”表示。中国标准参见 GB7112－86 以及轻工部部标准 QB384－80[2.2]。其具体的规格型号如表 2.1、表 2.2、表 2.3 及表 2.4。

锌锰原电池一般分为：标准（普通型）锌锰原电池、氯化锌型电池以及碱性锌-二氧化锰电池。

表 2.1　圆筒形锌锰干电池（QB384—80）

电池型号	电池名称	外形尺寸 直径 mm	外形尺寸 高 mm	电性能(20±2℃) 负荷电压 V	放电电阻 Ω	短路电流 A	放电时间 min	放电条件	终止电压 V	放电实际水平 min	贮存期 月
R20(甲)	一号	34.2	61.5～1.5	1.45	5	5.0	800	30min/d	0.9	1000～1300	12
R20(乙)	一号	34.2	61.5～1.5		40	5.0	(h) 130	4h/d	0.9	(h) 150～200	12
R20(二级)	一号	34.2	61.5～1.5	1.44	5	4.5	630	30min/d	0.9	1200～1000	12
R14(甲)	二号	26.2	50.5～1.5	1.40	5	3.5	260	10min/d	0.9	300～500	9
R14(乙)	二号	26.2	50.5～1.5		75	3.5	(h) 100	4h/d	0.9	150(h)	9
R6(甲)	五号	14.5	50.5～1.5	1.40	5	2.5	85	5min/d	0.9	100～130	9
R6(乙)	五号	14.5	50.5～1.5	1.50	75	2.5	(h) 25	4h/d	0.9	(h) 30～40	9
高性能 R6(甲)	五号	14.5	50.5～1.5	1.40	5	2.5	130	5min/d	0.9	150～170	9
高性能 R6(乙)	五号	14.5	50.5～1.5	1.50	75	(h) 2.5	40	4h/d	0.9	(h) 45～55	9

注：① 本表为轻工部部标准：QB384—80 的新电技术要求。

② 放电实际水平是统计全国主要电池厂的一般水平及较好的放电数据。

③ 表中的（甲）、（乙）产品是相同的，只表示放电电阻及放电条件不同。

表 2.2　钮扣式碱性锌锰电池

型号	外形尺寸 直径 mm	外形尺寸 高度 mm	重量 g	额定电压 V	容量 mAh	放电方法和时间 放电时间 h	放电电阻 kΩ	终止电压 V	放电条件
LR1154	11.6	5.4	2.0	1.5	60	90	1.5	1.2	25±5℃连放
LR1142	11.6	4.2	1.6	1.5	40	65	1.5	1.2	25±5℃连放
LR1131	11.6	3.1	1.2	1.5	25	40	1.5	1.2	25±5℃连放
LR736	7.9	3.6		1.5		22	1.5	1.2	25±5℃连放

表 2.3　叠层式锌锰干电池

型号	外形尺寸 长 mm	外形尺寸 宽 mm	外形尺寸 高 mm	额定电压 V	重量 g	电性能(20±2℃) 放电时间 h	放电电阻 Ω	放电方法	终止电压 V	贮存期 月
4F22-2	16.0	26	50	6	45	35	600	间　歇	3.6	9
6F22	17.5	26.5	50	9	45	28	900	间　歇	5.4	9
10F20	37	16	27	15	26	90	1500	连　放	10	6
15F20	16	27	51	22.5	35	70	22500	连　放	15	6
30F40	45	33	85	45	225	25	4500	连　放	27	9
45F40	71	35	95		350	25	6750	连　放	40.5	6
56F40	148	64	22	84	320	120	35000	连　放	50	6
9F100-12	166	116	198	13.5	5600	380	135	连　放	9	12

表 2.4　方形锌锰电池

型号	外形尺寸			重量 g	额定电压 V	电性能				工作温度 ℃	贮存期 月
	长 mm	宽 mm	高 mm			放电时间 h	终止电压 V	负载电阻 Ω	放电方法		
30R20	214	70	180	3000	45	>220	30	2500	连　放	−10～+50	12
3R12	61	22	67	120	4.5	>6	2.25	15	10min/d		12
4R25	115	67	67	600	6	<750	3.6	16	30min/d		18
S_3	40	40	94	300	1.5	>110	0.7	10	连　放		9
S_4	57	57	132	700	1.5	>340	0.7	10	连　放	−10～+50	24

2.1.2.　标准锌锰原电池

2.1.2.1.　定义及电化学反应　一般认为：如果在氯化锌水溶液中含有≥25%的氯化铵，那么由该种电液所构成的锌锰电池被称为标准锌锰原电池（也称普通型或通用型）。其电化学反应为[2·1]：

轻荷放电　$Zn+2MnO_2+2NH_4Cl \longrightarrow 2MnOOH+Zn(NH_3)_2Cl_2$

重荷放电　$Zn+2MnO_2+NH_4Cl+H_2O \longrightarrow 2MnOOH+NH_3+Zn(OH)Cl$

长时间放电　$Zn+6MnOOH \longrightarrow 2Mn_3O_4+ZnO+3H_2O$

2.1.2.2.　性能　标准锌锰原电池具有稳定的开路电压 1.5V，最大理论容量为 0.224A·h/g 或 0.336W·h/g（实际比容量显著低于理论值）。

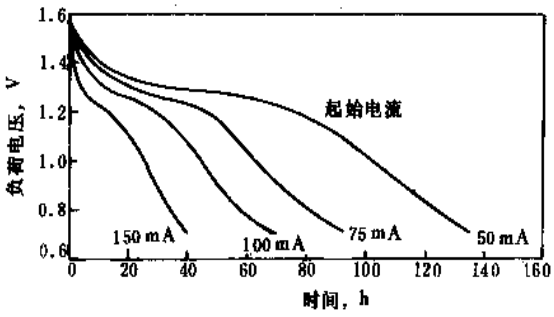


图 2.1　D 型标准锌锰电池的放电电压特性（2h/d，21℃，固定电阻负载）

电池的工作电压或放电容量与电流的关系示于图 2.1。工作温度、贮存时间和使用期间的贮存条件也影响放电容量。电池的放电效率随着放电电流密度成相反变化。

图 2.2 的三维图形说明了间放制度及放电速率对标准型 D 型电池容量的一般影响。小电流放电则间-放的优越性表现得并不明显，事实上如果放电电流太小，由于另外一些原因（如时效因素）会使释放出的容量减小。但是大多数的放电条件均居中，高速率范畴则间放容量是连放的三倍多。

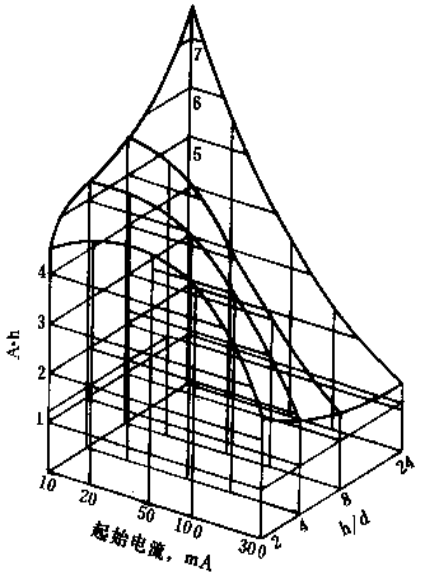


图 2.2　D 型锌锰干电池容量作为起始工作电流和循环制度的函数[2·1]

2.1.2.3.　电池组成及工艺流程

(1) 锌负极　电池级锌纯度为 99.99%。但用来制造锌筒的锌合金却含有高达 0.3%的镉和更多一点的铅。镉可以提高锌的耐腐蚀性和强度；铅可提高锌筒成型的性能。对于拉伸成型锌筒其镉含量仅为 0.1%或更少。

(2) 缓蚀剂　锌的缓蚀剂可以是汞或氯化汞，它们与锌形成锌汞齐，以减小与氢析出相联系的锌腐蚀，可以使用的汞量是非常小的（约 0.25%），因为较大的汞量会引起锌片或锌容器的脆裂。铬酸钾或重铬酸钾也为缓蚀剂，它们在锌表面上形成氧化膜；而表面活性有机化合物则覆盖在锌表面上。

(3) 炭包（电芯）　炭包即正极，有时亦称为黑混合料、去极剂。它由电液所润湿的 MnO_2 粉和炭黑粉所组成。对标准型一般采用天然二氧化锰（含量为 70～85%），氯化锌型则用化学合成二氧化锰（CMD 含量约为 90～95%）或电解二氧化锰（EMD 含量为 91～92%）。炭黑起增加导电性和保持电液的双重作用。

(4) 电液　勒克朗谢原电池使用氯化铵和氯化锌的水溶液为电液，但以前者为主，其典型的配方如下：NH_4Cl 26.0%（重量）、$ZnCl_2$ 8.8%（重量）、H_2O 65.2%（重量）、缓蚀剂 0.25～1.0%（重量）[2.1]。

(5) 碳棒　圆柱形电池中的碳棒（插在炭包中间）是集流体，另外还起着排放气体的作用。未经处理的碳棒是多孔的，所以要用足够的油或石蜡来处理，以阻止电池中水分的逸出及防止电液的泄漏，但还应使它保持足够的孔率以保证气体的逸出。

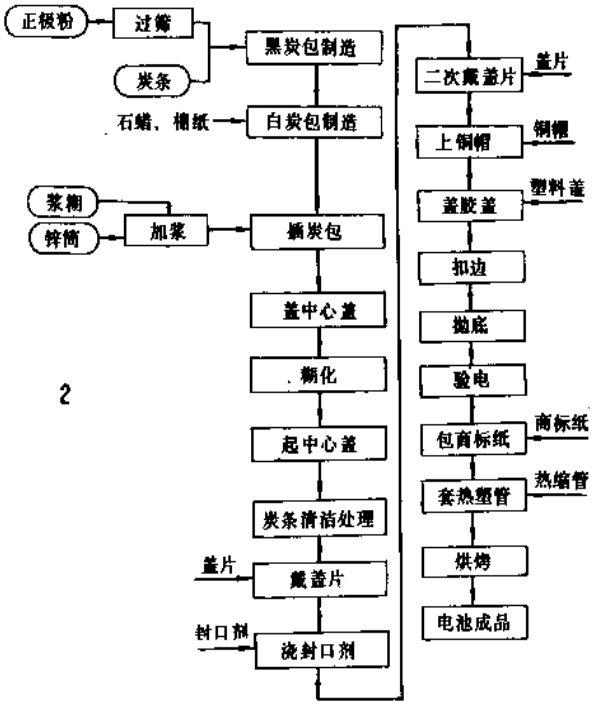


图 2.3　筒形 Zn-MnO_2 干电池制造工艺流程[2.3]

(6) 隔膜　隔膜可以分成两类，一是凝胶化的浆糊，二是涂有谷物浆糊（或其它凝胶剂）的纸板。第一类隔膜是先把浆糊加到锌筒中，然后将炭包插入锌筒，迫使浆糊沿其夹层上升而在瞬间发生胶化。典型的浆糊用淀粉或面粉作凝胶剂。第二类隔膜是一面或两面涂有薄层谷物浆糊或其它凝胶剂的特殊纸板，由于纸板隔离层比胶化浆糊隔离层要薄些，所以纸板电池中的正极粉料多装填 10%以上，相对容量也成比例增加。现在许多厂家几乎在所有的锌锰干电池中都用纸板隔离物代替原来的浆糊隔离物层，即纸板型锌锰电池。

(7) 密封剂　密封剂可以是沥青、石蜡、松香或塑料（聚丙烯或聚乙烯）。它可以阻止水分的蒸发以及防止氧气进入引起“空气线”腐蚀现象的发生。

(8) 外套　电池的外套可用以下材料来制备如金属、纸、塑料、聚酯薄膜、纸板或涂有沥青衬里的纸板或金属箔，这些材料可单独使用也可复合使用。外套具有提高强度及防漏、电绝缘、装饰和贴商标等作用。

(9) 电接触端子　大多数电池的顶部和底部都覆盖有镀锡钢板（或黄铜）端子，以便实现电池的封闭和电接触。

筒形 Zn-MnO_2 干电池的制造工艺流程如图 2.3。

2.1.2.4.　结构及工艺原理　勒克朗谢干电池一般分为圆筒形和扁平形，它们的主要差别是物理上的而不是化学上的。锌壳体既做负极又做为电池容器，外部覆盖物是塑料层和纸层外壳。正极包（又名炭包）是由二氧化锰粉末和炭（乙炔黑）的混合物用氯化铵和氯化锌的水溶液调湿并模压成中心具有碳棒的圆柱体。正负极之间是电解质隔膜（糊膏电解质或吸取电解质的纸层）。镀锡钢底片与锌筒底部接触，作为负极端子；金属顶盖与中心的碳棒顶部接触作为正极端子。图 2.4 为纸板型圆筒形锌锰干电池的剖面图。

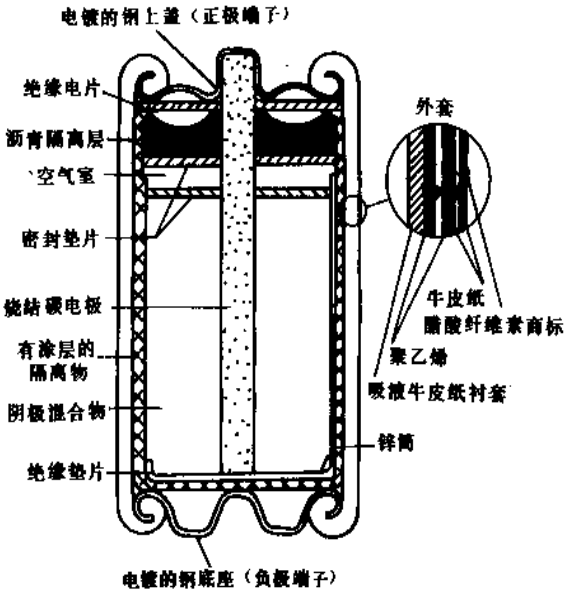


图 2.4　圆筒形锌锰干电池剖面图（纸板隔离物）[2.1]

另一圆筒形电池为“反极式”结构，如图 2.5 所示。在这类电池中模塑成型的不透水的惰性碳壁起着电池容器和电流集流体的双重功能。轮叶（风向标）形锌负极固定在电池内部并被正极混合物所包围。在这种结构中由于锌不起容器作用，所以它的利用率更高，同时防漏性能更好。

叠层扁平式电池结构如图 2.6 所示，利用碳涂覆在锌片上制成所谓双极性电极，构成串联方形电池。每一

个单元电池是局部封闭在有弹性的绝缘塑料的外套内，炭涂覆在锌片上并做为相邻电池的正极集流器。当单元电池以串联方式堆起来时，相邻电池的联接是通过外套在正极面的开口实现的。叠层电池结构为高电压、低电流的用途而使用的，它的结构紧凑，体积比能量高。

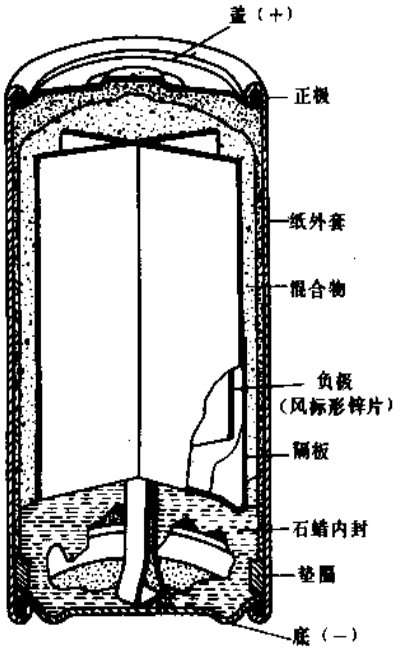


图 2.5　反极式锌锰原电池

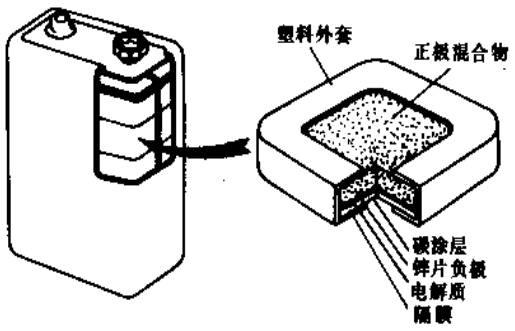


图 2.6　扁平式锌锰原电池剖视[2.9]

另一个扁平电池型式是在两个碳电极之间设一锌负极夹心结构，该结构通常采用正极封皮（包层）。它是为重荷放电而设计的。

目前有一种新的制造工艺，用这种方法制成了扁形夹心结构的双电极电池。被碳所浸渍的薄片或膜输送给机器（很象造纸机或印刷机一样）。薄片的一面是负极活性材料锌，而另一面是正极活性材料二氧化锰和碳的混合物。切割成条的薄片间放上被电解质所饱和的隔膜并折叠成多层结构。没有浸渍碳的边缘被热合起绝缘作用，浸渍的塑料片的表面做为双电极片作为单体电池之间的导电隔离物。这些电池组的价格不高。该项电池的制造技术显示出很大希望，并且有可能应用到其它电化学系列上，如碱性锌电池。

2.1.3.　氯化锌电池

仅仅含有氯化锌电解质（或少量氯化铵）的电池系列叫做氯化锌电池。其电池反应可描述如下[2.1]。

轻荷或重荷放电

$$Zn+2MnO_2+2H_2O+ZnCl_2 \longrightarrow 2MnOOH+2Zn(OH)Cl^{[2.1]}$$

或

$$4Zn+8MnO_2+9H_2O+ZnCl_2 \longrightarrow 8MnOOH+ZnCl_2\cdot 4ZnO\cdot 5H_2O^{[2.1]}$$

长时间放电

$$Zn+6MnOOH+2Zn(OH)Cl \longrightarrow 2Mn_3O_4+ZnCl_2\cdot 2ZnO\cdot 4H_2O^{[2.1]}$$

（注意：2MnOOH 或写成 $Mn_2O_3\cdot H_2O$，而 Mn_3O_4 或写成 $MnO\cdot Mn_2O_3$）

氯化锌电池比标准型锌锰干电池的优点是在重荷连续使用下具有较高的放电效率，而且在高放电电压坪阶有较长的时间，比能量为 120～190W·h/L、50～80W·h/kg，低温性能较好。由于放电时水被消耗，所以当过放电时，电池是干的而不易泄漏。氯化锌电池的腐蚀主要是由于氧的渗入，所以对于氯化锌电池必须有较好的密封技术。氯化锌电池的剖面图示于图 2.7。

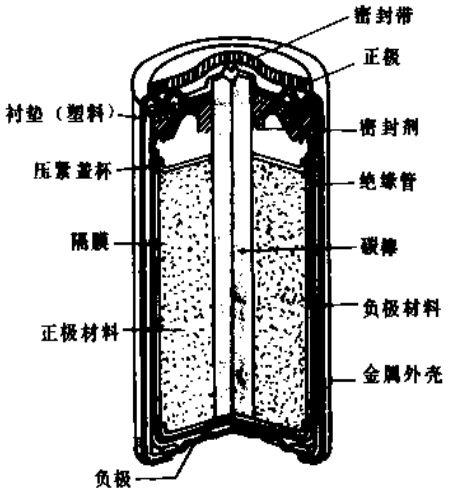


图 2.7　氯化锌电池剖面图（D 型）

2.1.4.　碱性锌-二氧化锰电池

虽然湿式电池雏样早在 19 世纪 80 年代曾报道过，但是第一个商业的碱性锌锰干电池直到 1949 年才制造出来。比能量为 200～300W·h/L，70～100W·h/

kg[2.8]。

2.1.4.1. 电池反应　碱性锌锰电池的反应是比较复杂的，基于二氧化锰单电子步骤还原反应的简化机理是：

负极　$Zn+2OH^- \longrightarrow Zn(OH)_2+2e$

正极　$MnO_2+H_2O+e \longrightarrow MnOOH+OH^-$

总反应　$Zn+2H_2O+2MnO_2 \longrightarrow 2MnOOH+Zn(OH)_2$

锌在溶液中溶解并生成锌酸盐离子。如果溶液被锌酸盐离子饱和，则生成氧化锌沉淀：

$$Zn+4OH^- \longrightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}+2e^-$$

$$Zn+2OH^- \longrightarrow ZnO+H_2O+2e^-$$

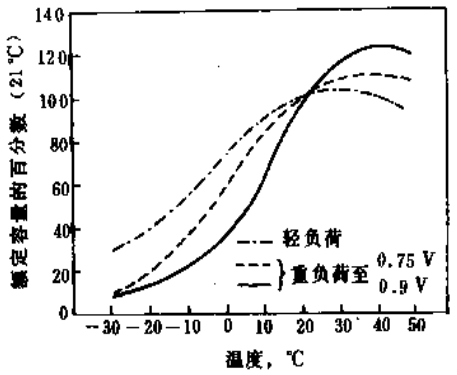


图 2.8　圆筒形碱性干电池放电性能与温度之关系

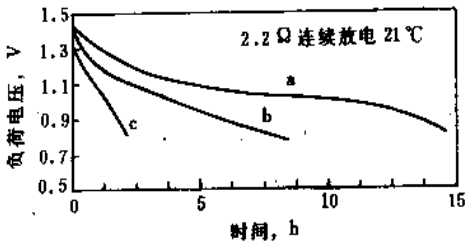


图 2.9　R_{20}电池典型的高速率放电性能
a—碱性干电池；b—氯化锌型干电池；
c—普通型干电池

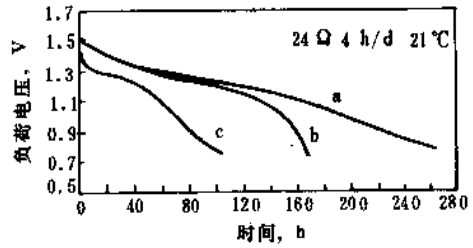


图 2.10　R_{20}电池典型的低速率放电性能
a—碱性干电池；b—氯化锌型干电池；
c—普通型干电池

2.1.4.2. 性能与用途　碱性二氧化锰干电池的主要优点是：高于标准型锌锰干电池的能量输出，具有连续工作的能力，低温工作性能良好。碱性二氧化锰和氯化锌型电池及勒克朗谢电池放电曲线以图 2.9 和图 2.10 加以对比。对于连续重荷条件下，碱性电池优于标准型锌锰电池的放电容量和电压水平，对于轻荷或间歇放电则标准型锌锰电池的价格较低。图 2.8 表示温度对碱性电池工作的影响。图 2.9 及图 2.10 表示出电池对外部负荷的敏感性。在一般意义上，认为每个 LR20（或 R20，L 为碱性标志）电池 2.2Ω 放电是重荷连续试验或间断试验；而对 LR14（或 R14）和 LR6（或 R6）电池为 3.9Ω 放电；对于电动机驱动的带式录音机每只电池为 10Ω；对收音机每只电池可多至 24Ω，典型的轻型是负荷值。虽然，有些装置常可在低电压值工作，但通常用于闪光灯、电动机或半导体的终止电压通常是单只电池 0.8～0.9V。

碱性二氧化锰电池最适用于移动式摄像机、电子闪光装置、磁带录音机、玩具、电动剃刀及其它的重负荷放电应用。

2.1.4.3. 碱性二氧化锰干电池的组成

(1) 正极　二氧化锰的类型不同，其电池性能也有所不同，碱性电池中仅使用电解二氧化锰，主体含量 MnO_2 为 92%，要严格控制其中的杂质含量以利于电池的贮存寿命。

(2) 负极　典型的负极凝胶物配方为 Zn-76%（重量），Hg-7%（重量），CMC-6%（重量），其余为 KOH 水溶液；在微型电池中可使用 NaOH 电液以减少沿密封界面的爬碱；已设计出由较致密的锌粉凝胶和较稀的锌粉凝胶构成的两相负极，可使锌的利用率达 90%，其体积容量达 2A·h/cm³；多孔锌负极是利用汞齐化的锌粉冷压而形成，也可利用填充材料（NH_4Cl）来控制孔率；有时塑料粘接剂也被用于制备多孔锌电极。

(3) 隔膜　一般碱性二氧化锰干电池使用的是由纺织物、粘接物及毡料所制成的“大孔”隔膜，但可充式电池则必须使用“微孔”的材料，如再生纤维素（玻璃纸）、肠衣、辐射接枝膜、聚合物薄膜等。带有粘接剂的无机微孔隔膜价格较贵，而将填料溶去的合成材料则较低廉。膜的孔径范围为 2.5～10nm，多孔薄片隔膜的孔径为几百纳米。

2.1.4.4. 技术设计及结构　碱性二氧化锰干电池是很受重视的产品，它不仅应用高纯度的材料，而且应当具有特别安全的特性和优良的密封性能。每种商业干电池设计不仅要提供令人满意的初始工作性能和外观，而且至少在 4 年之后，它必须保持五条性能要求：(1) 稳定高质量的外观；(2) 通过蒸发而产生的内部水分损失要极小；(3) 使氧（来自空气）侵入速率极低，以便减少锌负极的腐蚀；(4) 在正常或滥用的各种情况下，苛

性电液均不会泄漏。(5) 在一些使用或滥用情况下，生成的气体副产物可以安全逸出。

在商品设计中根据碱性电池特征通过复杂的内部密封加上外部密封，有时是多层的装配来完成的。通常，碱性电池容器的密封是通过在壳体上带有衬垫润滑脂的塑料锁定而实现的。一般从外形设计上可分为圆柱电池和扁型及扣式电池。

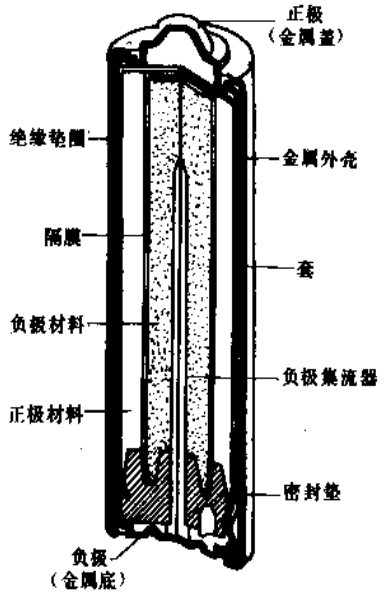


图 2.11　碱性原电池剖面图[2.9]

(1) 圆柱电池　锌/碱性电液/二氧化锰电池的主要特征是具有高密度的二氧化锰正极，大表面积的锌负极及高电导的氢氧化钾电液。图 2.11 表示电池的剖面图：正极是将二氧化锰和石墨压成空心圆环，它的外表面与钢壳接触即电池外壳和集流器，而内表面与非编织乙烯基毡隔膜相互接触。电池中心是空心粉末状的锌圆环体，汞齐锌用大量的羧甲基纤维素钠 (CMC) 粘结。负极圆环内填充含 CMC 的 30%KOH 冻胶溶液。

(2) 扁型电池　在被点焊到正极端盖的钢壳里含有一个二氧化锰和石墨混合物的片状元件。负极是汞齐化多孔锌片被包含在二端涂有密封胶的有机玻璃环中。负极端盖是由镀锡钢制成的。隔膜是纤维素纤维毡垫。将负极、隔膜和正极组合装配，而且将两个端盖卷边压接在一块而形成电池。

(3) 扣式电池 (微型电池)　用作小型助听器或手表电池。通常正极在镀镍钢壳中成型，锌粉凝胶或压制的多孔锌饼压入镀铜的钢壳中，隔膜用电液浸透。这种电池要求严格防漏，因此密封垫圈很重要。

2.1.5. 锌-二氧化锰电池的工艺改进及其类型比较

$Zn-MnO_2$ 原电池的技术进展概括有以下几点[2.5]：

(1) 用电解二氧化锰 (EMD) 替代天然二氧化锰，使干电池容量增加 2～3 倍，并且使高性能电池成为可能。

(2) 氯化铵和氯化锌电池中，用乙炔黑代替天然石墨。碱性电池中，人造石墨代替天然石墨。

(3) 负极锌的组分中，为降低用汞量，加入表面活性有机化合物 [汞含量原为 5～6% (重量)，现降至 2～3% (重量)]。

(4) 聚乙烯封口代替沥青封口；塑料包装代替金属外壳 (碱性电池)。

(5) 减少漏液而使用 $ZnCl_2$ 体系和金属外壳。

(6) 自 60 年代初日本人将交联淀粉用作干电池的糊料之后，改性淀粉在干电池、特别在高性能纸板电池中的使用有很大发展。交联淀粉是改性淀粉中最常遇到的一种。使用交联淀粉代替天然淀粉后，干电池的电糊耐酸及耐高浓度氯化锌的能力大为增强[2.6]。

表 2.5　各种型号的锌锰干电池之比较

型　号	A	B	C	D_1	D_2	E
类　型	糊式天然锰	糊式 EMD	纸板 EMD	碱性 $Zn-MnO_2$	碱性 Zn MnO_2	碱性 $Zn-MnO_2$
生成年代	1900	1960	1965	1970	1975	1985
MnO_2/只	21g—5.2A·h	23g—6.5A·h	25g—7A·h	39g—11A·h	43g—12A·h	50g—14A·h
Zn/只	14g—17A·h	18g—22A·h	21g—25A·h	14g—17A·h	17g—21A·h	21g—26A·h
电解质	$NH_4Cl+ZnCl_2$	$NH_4Cl+ZnCl_2$	$ZnCl_2$	KOH	KOH	KOH
电池重量,g	85	96	105	123	130	140
$W·h/cm^3$	0.08	0.12	0.15	0.21	0.25	0.30
放电时间,h(放电负载 24Ω,4h/d 至 0.9V)	85	130	145	215		270

表 2.6　锌锰干电池系列之比较

类　　型	勒克朗谢	氯化锌型	碱性 Zn-MnO_2
电压/单体,V	1.5	1.5	1.5
电解质,含水	$NH_4Cl+ZnCl_2$	ZnCl(少量 NH_4Cl)	KOH
类　型	一次	一次	一次
再充电能力	不提倡	不提倡	不提倡
典型工作容量	60mA～30A·h	数百 mA～9A·h	300mA～30A·h
比能量(实际)			
kJ/kg	160	320	160～365
kJ/dm^3	440	660	440～840
放电速率(实际)	15	25	35
mA/cm^2	(D,Zn 面积)	(D,Zn 面积)	(D,隔膜面积)
放电曲线形状	斜面	斜面	斜面
贮存温度,℃	−40～48.9	−40～48.9	−40～48.9
工作温度,℃	−6.7～54.4	−17.8～54.4	−28.9～54.4
容量之温度效应	低温差	低温好	低温好
阻　抗	中等	低	很低
泄　漏	中等(滥用)	轻	轻微
散发气体	中等	稍高	低
可靠性,%	99(一年内)	99(一年内)	99(二年内)
冲击阻力	很好	好	好
初成本	低	低至中等	中上等
操作成本	低	低至中等	中上等

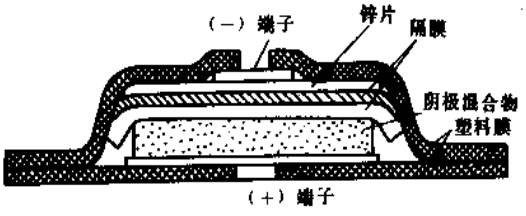


图 2.12　纸电池剖面[2.1]

(7) 纸板电池封口技术的改进：封口好的电池可实现高贮存寿命（可延长 3 年）。采用塑料圈外封口，内部用软性高粘度粘合剂（如松香、凡士林等）双道封口，效果较佳。

(8) 控制碳棒材料的含铁量在 0.8%以下，以避免干电池的“绿帽”现象发生[2.4]。

(9) 降低接触电阻。采用碳层或镍片增强导电性[2.7]。

各种类型电池之比较见表 2.5 和表 2.6 所示。

2.1.6.　纸电池

纸电池是一种特殊设计的电池，它的剖面图如图 2.12 所示。其形状呈非常薄的扁平状，外形尺寸为 20×70×0.8mm。该电池由锌箔、隔膜和正极混合物所构成，电液是高氯酸锌 [$Zn(ClO_4)_2$]。整个电池除金属端子外，其余部分完全用塑料膜包覆起来。纸电池当以 0.1mA 放电时能放出 60mA·h 的容量，其比能量为 38W·h/kg。

2.2.　其它碱性原电池

2.2.1.　概　述

用氢氧化钾或氢氧化钠做为电解质的电池一般称为碱性电池。商业上第一个锌-氧化铜碱性电池于 19 世纪 80 年代诞生。通常碱性电池的性能比勒克朗谢电池优越。氢氧化钾电解液的电导高和使用温度范围宽广。特别当锌汞齐化时，锌的腐蚀量较小。锌酸盐在碱性电液

表 2.7　碱性原电池的主要负极金属材料

材　料	反　应	电　位 E^0,V	理论容量,A·min/g
Cd	$Cd+2(OH)^- \longrightarrow Cd(OH)_2+2e^-$	−0.809	28.9
In	$In+3(OH)^- \longrightarrow In(OH)_3+3e^-$	−1.0	42.0
Zn	$Zn+4(OH)^- \longrightarrow Zn(OH)_4^{-2}+2e^-$	−1.216	49.2
	$Zn+2(OH)^- \longrightarrow Zn(OH)_2+2e^-$	−1.245	49.2
Al	$Al+4(OH)^- \longrightarrow H_2AlO_3^- +H_2O+3e^-$	−2.35	178.9
Na	$Na+(OH)^- \longrightarrow NaOH+e^-$	−2.71	69.9

表 2.8　碱性原电池的主要正极材料

材　料	反　应	电　位 E^0,V	理论容量,A·min/g
CuO	$2CuO+H_2O+2e^- \longrightarrow Cu_2O+2OH^-$	−0.159	40.6
Cu_2O	$Cu_2O+H_2O+2e^- \longrightarrow 2Cu+2OH^-$	−0.357	20.3
Fe_2O_3	$Fe_2O_3+H_2O+2e^- \longrightarrow 2FeO+2OH^-$	−0.560	20.2
PbO_2	$PbO_2+H_2O+2e^- \longrightarrow PbO+2OH^-$	+0.247	13.4
MnO_2	$MnO_2+H_2O+e^- \longrightarrow 1/2Mn_2O_3 \cdot H_2O+OH^-$	+0.188	18.5
HgO	$HgO+H_2O+2e^- \longrightarrow Hg+2OH^-$	+0.098	14.8
NiO_2	$2NiO_2+H_2O+2e^- \longrightarrow Ni_2O_3+2OH^-$	+0.490	19.5
AgO	$2AgO+H_2O+2e^- \longrightarrow Ag_2O+2OH^-$	+0.570	26.0
Ag_2O	$Ag_2O+H_2O+2e^- \longrightarrow 2Ag+2OH^-$	+0.344	13.9
O_2	$O_2+2H_2O+4e^- \longrightarrow 4OH^-$	+0.400	201.4
O_2(C)	$O_2+H_2O+2e^- \longrightarrow HO_2^- +OH^-$	−0.076	100.7

中具有较高的溶解度，而且由于溶液中的氧化锌会以固态逐渐沉淀出来，实际上放电时电解质并不会消耗。碱性电池具有较高的比能量和较平坦的电压-电流放电曲线。

表 2.7 和表 2.8 列出了用于碱性电池的主要负极和正极材料。在负极材料中，锌的价格较低，而且具有较为有利的电化学参数，如较高的交换电流密度、较低的当量和较强的还原电势。铝的还原电势虽然较负，但在水溶液中其实际电势要正的多，钠是活泼碱金属而不能在水溶液中使用。在正极材料中，氧化汞、氧化银、二氧化锰、氧化铜是市场上大批供应的，其中以二氧化锰价格最低。

2.2.2.　锌-氧化铜电池

2.2.2.1.　简史和性能　又名 Lalande 电池，最初由 Lalande 和 Chaperon 在 1881 年发表的，该系列的发展主要是为了满足容量较大的一次电池组。在 1900 年初期已有许多应用，但是目前其主要用途是铁路信号和报警装置。尽管其工作电压较低（0.6～0.7V），而它的高放电容量、平坦的放电曲线和稳定性，使该系列在以上领域得以应用。铁路系统应用的电池容量为 75～1000 A·h。电池的开路电压接近 1.1V，正常的工作电压是 0.5～0.7V，放电曲线相当地平稳，如图 2.13 所示。

2.2.2.2.　电池反应　Lalande 电池的电化学系列为 Zn（Hg）/NaOH/CuO。电池反应可描述如下：

$$CuO+Zn+2NaOH+H_2O \longrightarrow Cu+Na_2Zn(OH)_4$$

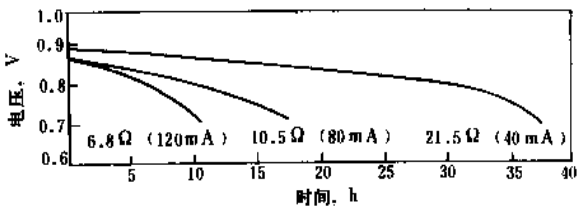


图 2.13　500A·h，Zn-CuO 电池连续放电特性
（5 电极，6*N* NaOH，电流 3A，电流密度为 6.57mA/cm²，21℃）

正极的还原过程包括二个步骤：

$$2CuO+H_2O+2e^- \longrightarrow Cu_2O+2OH^-$$
$$Cu_2O+H_2O+2e^- \longrightarrow 2Cu+2OH^-$$

产物铜也能够和 CuO 反应生成 Cu_2O：

$$CuO+Cu \longrightarrow Cu_2O$$

负极反应通过下式表示：

$$Zn+4OH^- \longrightarrow Zn(OH)_4^{2-}+2e$$

2.2.2.3. 工艺与结构　锌极板是高纯度的锌(99.8～99.9%)与 0.5～2.5%的汞混合以减小腐蚀。因为极板尺寸较大，而要求的放电电流小，所以负极可以做成简单的板状，将锌熔化后铸成适当的形状即可。

正极制备　氧化铜正极材料可以从废电池中取得并经过加工处理而制得。正极板由氧化铜粉用粘合剂（苛性钠或硅酸钠）结块而制备。混合物模压成片状并在 650～950℃下烧结。烧结极板在减压下加热，使其形成铜的表面层，从而改进极板的电子导电性。将少量的硫(0.5～2%)添加到氧化铜里以改进输出电流能力，但是降低了电压。制备氧化铜粘结极板的另一种方法是将 NaOH 和 $CuSO_4$（或硫）加到氧化铜粉中加压，然后烘干即可。

电极用陶瓷材料隔离，陶瓷材料将极板彼此间保持固定的几何关系。电解质通常是 6mol/L 的 NaOH 溶液，在此浓度下具有最佳电导和冰点。当电液被锌酸盐饱和后，八面体氢氧化锌开始在电池容器以及电极上沉淀。最终电池因这些粘附的沉淀物而失效。在低温下则形成针状晶体。在高浓度强碱或重荷下也能形成氧化锌。

工业 Lalande 电池的电极在可以多次使用的瓶中悬挂着。设计成外负极结构。典型的 500A·h 电池，对于轻荷工作有三个极板，对于中荷工作则为 5 个极板，对于重荷工作则为 9 个极板。所使用的电液量稍大于 4L。玻璃瓶供目测以检查锌负极的消耗情况。

通常，电池的包装是，包装好的正极、负极和苛性钠固体并带油瓶一起销售。油被添加在电液表面，以减少电液对空气中 CO_2 的吸收和水的蒸发，并阻止电液沿玻璃瓶壁爬出。

2.2.3. 锌（镉）-汞电池

2.2.3.1. 简史与用途　锌-汞电池于第二次世界大战初期发明，也叫做 RM 电池，是发明者 Ruben 和 P. R. Mallory 公司名字的缩写。RM 电池的放电曲线平稳，高温特性好，体积比能量高。主要应用是半导体、通讯装置、手表和照像机及科学仪器（二次电压标准）。因为镉在耐腐蚀方面是热力学稳定的，所以将锌电极改为镉电极即是镉-氧化汞电池，镉-汞电池的电压是 0.9V，主要特点是搁置寿命长和高温性能好。

2.2.3.2. 电池反应与性能　RM 电池的电化学系列表达式为：Zn(Hg)/KOH/HgO。包括汞齐化的锌负极、氧化汞正极和 40%的以 ZnO 所饱和的 KOH 电液。电池反应描述如下：

阳极反应　$Zn+2OH^- \longrightarrow ZnO+H_2O+2e^-$

阴极反应　$HgO+H_2O+2e^- \longrightarrow Hg+2OH^-$

总反应　$Zn+HgO \longrightarrow ZnO+Hg$

锌/汞电池开路电压为 1.35V，如果正极里混有 MnO_2，则开路电压是 1.40V，典型的放电曲线示于图 2.14，比能量为 96W·h/kg 和 400～600W·h/dm³。镉-汞电池特性放电电压曲线示于图 2.15。比能量是 400～520W·h/L，90～120W·h/kg[2·9]。

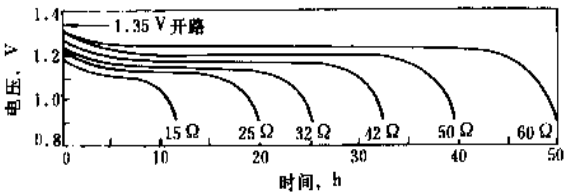


图 2.14　氧化汞电池典型的放电电压特性
（连续负荷条件：21℃，电阻的等效电流是：15Ω，83mA；25Ω，50mA；32Ω，40mA；42Ω，30mA；50Ω，25mA；60Ω，20mA）

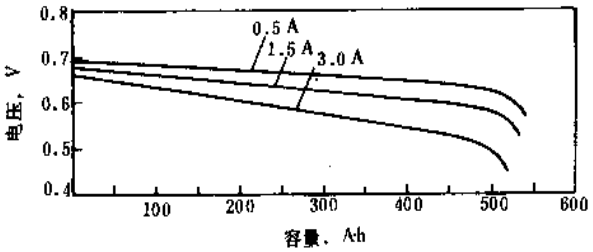


图 2.15　三个不同速率放电验证 Cd-HgO 电池的宽倍率性能（24℃时放电电压与负载的关系）

2.2.3.3. 工艺与结构

(1) 工艺　负极是由汞齐化的锌粉制备，将它压成圆柱状，或在大部分小型电池中与电解质和凝胶剂混合成锌膏，然后将它放入负极杯里。正极是由纯的、高表面积氧化汞粉，约 5～10%（重量）的石墨粉构成的。石墨可增加电极的导电性和尽量减小放电时汞微滴的聚结。有时还含有高表面积的 MnO_2，这取决于电池类型；电液分别使用高浓度的 KOH 或 NaOH，以改善其主要的性能范畴或减小生成的盐和泄漏量；电池隔膜含有吸收体如填充以电解质的纤维素毡和较致密的材料如羊皮纸层或微孔塑料，把它放在紧靠正极一面，以防止由于自由的汞和石墨及半导体 ZnO 引起电池短路。

(2) 结构　锌氧化汞电池可分为圆筒形、扁平式及

扣式电池。另一种新型设计是卷绕式负极结构[2.1]。

RM 电池也有可充式的。该电池的结构与绕制负极的一次电池类似。正极由以钢网为基体的 80%HgO 和 20%Ag 粉混合物所代替。锌负极由波纹锌薄片（85∶15 的 Cu-Zn 合金）所替代。

2.2.4. 锌-氧化银电池

2.2.4.1. 概况　锌-氧化银电池的重量比能量和体积比能量均较高，并且放电时具有相当恒定的电压值。因为银及其化合物价格昂贵，所以锌-氧化银电池主要用于军事。商业电池通常是钮扣形锌-银电池，用于助听器、电子计算器、电子打火机、电子手表、光电爆光装置和作为参考电压源。特点是体积小，能量大，电压平稳。现在小型 Zn-Ag_2O 电池体积是 0.13～0.9cm^3，重 0.6～3.7g，具有 35～210mA·h 容量。这些原电池有卓越的搁置寿命，在 21℃贮存一年后能保持额定容量的 90%。因为负极有相当大的表面积，所以这些电池显示出相当好的低温性能。比能量为：

Zn/AgO 即 550～650W·h/L，130～170W·h/kg。

Zn/Ag_2O 即 350～430W·h/L，70～100W·h/kg。

锌-氧化银电池开路电压在用 AgO 正极时为 1.85V，用 Ag_2O 正极时为 1.60V。每个电池的放电电压大部分约 1.5V，但含有 AgO 的电池放电初始部分电压可能稍高。一价氧化银通常用于商业电池，二价氧化银电池的研制也特别活跃，因为 AgO 中每克银的容量是 Ag_2O 的二倍。但是 AgO 是不稳定的，如果它在电池中分解则部分产物是氧气。

2.2.4.2. 电池反应　Zn/KOH（或 NaOH）/Ag_2O 电池系列的电化学反应原理如下[2.8]：

负极	$Zn+2OH^- \longrightarrow ZnO+H_2O+2e^-$
正极	$Ag_2O+H_2O+2e^- \longrightarrow 2Ag+2OH^-$
总反应	$Zn+Ag_2O \longrightarrow ZnO+2Ag$

二价氧化银的电池反应第一阶段是在高电压阶段即 $Zn+2AgO \longrightarrow ZnO+Ag_2O$

第二阶段是与一价银相同的电池反应，它是决定大部分放电容量的反应，电池容量是下面反应的结果：$AgO+Ag \longrightarrow Ag_2O$，该反应阻止了任何大量的银金属形成，直到全部或者接近全部的 AgO 耗尽。

2.2.4.3. 电极和电液及隔膜　Zn-Ag_2O 电池的负极是由高表面积的锌粉和浓碱溶液电解质混合以及在碱溶液中稳定的增稠剂组成的。在负极混合物里包括少量的金属汞以使锌表面汞齐化，这减缓了锌的腐蚀并改进了负极活性；正极是由高表面积氧化银粉和加入少量的 MnO_2 作为寿命终止指示剂，其目的是在放电终止前，出现短时的低电压阶段以表示电池即将耗尽，没有这个警告电压，电池会非常突然地中止工作，例如对于助听器用户，这就很不方便，可能导致严重的问题。电池中的电解质是 KOH 或 NaOH，取决于电池的工作要求，虽然 KOH 比 NaOH 有更高的电导率，但是密封该电池比用 NaOH 电液更困难。电解质最常用的是大约 32%（重量）的 KOH，这是 KOH 在水中的低共熔组成，其冰点低于 −60℃。隔膜是小型电池的关键部件之一，通常是由多层结构组成的，一个吸附层以保持电解质和维持电池组中的离子通道；另一层是薄的半渗透材料，例如再生纤维素。半渗透层的作用是限制电池中溶解的银的迁移。虽然氧化银在氢氧化钾中的溶解度很小，但是在不存在半渗透层的情况下引起严重的搁置寿命短的问题。由于受这个搁置寿命的限制，当小型 Zn-Ag_2O 电池在必须输出比半渗透层能够允许的更高电流时，往往将其制成在使用前需要很短时间激活的电池。

2.2.4.4. 结构与设计　典型的扣式结构示于图 2.16。负极是带有胶状 KOH 电液的汞齐化的锌粉，通过纤维素材料的吸收层与正极隔开。正极盖的直径比最终直径值稍大；负极杯对密封垫起弹性压力作用。当装配电池时，盖的尺寸减小到其最终尺寸，盖的边缘沿密封垫卷边，于是形成了密封，因而可防止 KOH 的泄漏及避免碳酸钾的产生。

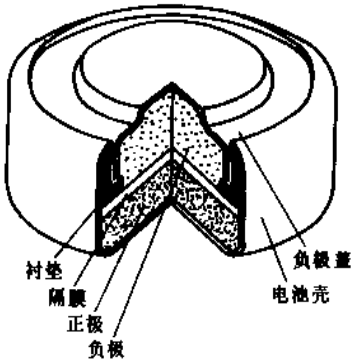


图 2.16　锌-氧化银扣式电池

2.2.5. 金属（锌、铝）-空气电池

2.2.5.1. 概况　对金属-空气电池组科学家长期以来一直有很大兴趣。1878 年的 Maiche 电池是具有中性电解质的锌-空气电池，并广泛用于电报工作。Walker-Wilkins 电池是与碱性电解质相似的电池。由于开发了高表面积催化的碳能很好的做为氧电极，才开始了对这种电池的研制，用这种氧电极的电池组广泛用做铁路信号和报警装置的电源。但是，现在这些应用已被其它电源取代。最近，小型锌-空气电池已迅速发展（长寿命低功率应用如手表、助听器电池）。此外，正在对铝-空气电池组进行大量实验，由于它具有很高的比能量，所以考虑将它用作车辆电池组。比能量：Zn/空气（碱性）为 650

～800W·h/L，300～380W·h/kg[2.9]。

钮扣式锌-空气电池体积小、容量大、电压平稳、价格便宜，适用于助听器、计算器、电子手表等；使用前应将电池上的胶带剥离，露出气孔，放置几分钟；贮存时不能剥离胶带，不能充电，严防短路。

2.2.5.2. 电池反应　锌负极的作用与具有碱性电解质的其他电池锌负极相同，即：

$$Zn+2OH^- \longrightarrow ZnO+H_2O+2e^-$$

但是氧电极更复杂，显然，氧的4个电子还原反应式为：

$$O_2+2H_2O+4e^- \longrightarrow 4OH^-$$

但是，研究证明还有过氧化氢离子作为中间产物存在：

$$O_2+H_2O+2e^- \longrightarrow OH^-+HO_2^-$$

过氧化氢离子在正极表面被催化分解：

$$HO_2^- \longrightarrow \frac{1}{2}O_2+OH^-$$

这个机理的结果是氧电极电位向正的方向偏移，但是每个氧分子的4个电子参与反应，因为再循环时，过氧化氢离子将电子交给氧。常使用一种过氧化氢离子的分解催化剂，如二氧化锰（或另一种氧化物）以减小电极极化。

单体锌-空气电池的开路电压是1.42～1.47V，工作电压是0.9～1.35V。铁路用锌-空气电池的典型放电曲线示于图2.17。

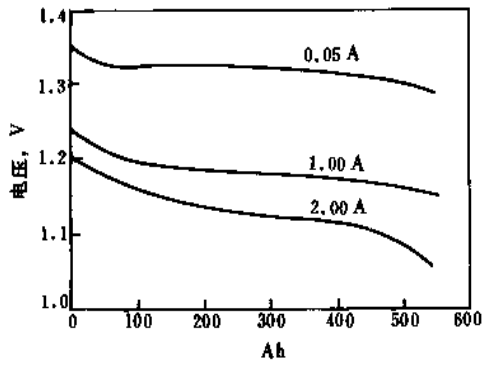


图2.17　锌-空气电池典型放电曲线
（AC-500型，24℃，含6.1mol/L NaOH电液）

2.2.5.3. 工艺与结构　在小型电池中，负极的制备是将汞齐化的锌粉与电解质（通常是KOH）和凝胶剂混合，并把它模压在负极集流器上。正极是由多层制成的，并按照燃料电池的工艺制造，活性碳是该电极的基础。有二个活性碳多孔层，其一含有少量聚合物粘合剂并可能被催化，另一活性碳多孔层含有大量粘合剂即防浸湿聚合物，由这二个多孔层结合在一起形成一个相对稳定的三相界面区。在空气电极的外边通常使用薄的聚合物层部分地限制了空气中的水分或CO_2流入电池内部。隔膜设计成多层吸液材料以容纳大量电解质。

用于铁路信号的一种500A·h电池在现场装配。将锌电极制成上部较厚以补偿较高的电流密度，因为在上部大气中的氧很容易进入而在表面处发生反应。ST牌号的工业锌空气电池为1100A·h，电池壳和盖用聚丙烯塑料压制而成，电池组是由浸蜡碳正极和竖固锌负极的大型电池组成，汇流条是穿壁式铅连接片。通常还有一层熟石灰薄片，将溶解的锌作为锌酸钙沉淀出来的办法使电液再生，并用以吸收CO_2。电池和电池组是以密封态提供的。苛性钾作为电解质，石灰薄片以干态存在，电池是通过开封，加适量的水溶解氢氧化钾，就能活化电池。一次锌空气电池容量范围为320～3000A·h，输出电流为0.6～2.5A，并且开发作为海上应用，如浮标照明，潜艇信号电源。

锌-空气扣式电池类似锌-氧化汞电池。薄的防水空气电极是用控制加入PTFE粉（聚四氟乙烯粉）的方法实现。电池壳体位于空气电极一面有很小的空气进口。在扣式空气电池中，水的平衡是关键问题。在高湿度时，电池能被淹没，在低湿度时电池会干涸。正极结构包括隔膜、催化层、金属网、疏水膜、扩散膜和空气分散层。氧和其它气体进入或从电池里转移出的速度是由空气面积或是由正极层表面上的膜孔率进行调节的。

2.2.6. 镁-二氧化锰原电池

$Mg-MnO_2$原电池的优点是：容量保持能力好，甚至在高温贮存时亦如此，这是由于镁负极表面形成一层保护膜所致；容量为同体积锌锰电池的二倍；电池电压比锌锰电池高；价格便宜。镁电池的缺点主要是它的“电压滞后”，放电期间一旦镁负极保护膜遭到破坏，就要有腐蚀反应发生及氢气和热量的生成。

镁锰电池的放电总反应为[2.1]：

$$Mg+2MnO_2+H_2O \longrightarrow Mn_2O_3+Mg(OH)_2$$

单体电池的理论电位为2.8V，但实际开路电压约为1.9～2.0V。当放电时，镁负极表面的保护膜消除后就会有腐蚀反应发生：

$$Mg+2H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2+H_2$$[2.1]

镁锰原电池一般为圆柱形，它与圆柱形锌锰电池类似。负极是含有少量铝和锌的镁合金筒。阴极由二氧化锰、乙炔黑、铬酸钡和氢氧化锰的混合物挤压成型。电解液为高氯酸镁或带有铬酸锂的溴化镁水溶液。碳棒为正极集流体。隔膜为有吸液性的牛皮纸。密封至关重要，并且利用一个机械阀门排放因腐蚀反应所产生的气体。

2.3. 锂原电池

2.3.1. 锂原电池概况

2.3.1.1. 发展简况　锂原电池（简称锂电池）是以金属锂为负极的电池总称。由于锂是电势最负、摩尔质量又最轻、导电性好的金属，所以用它作为电池的负极材料颇具吸引力。

随着电子器件的微型化，许多传统的化学电源已不能满足越来越苛刻的需求。因此，从20世纪60年代初美国就开始了高能锂电池的研究。虽然在现有化学电源中，锂电池开发的最晚，但是发展非常迅速，已引起世人的瞩目。从1958年提出锂电池的初步设想开始，经过了研究选择与锂配对的正极材料及适合的电解质的阶段，1971年研制成功了高性能的Li-(CF)$_n$电池，1972～1976年期间又开发了Li-SO_2、Li-I_2、Li-Ag_2CrO_4、Li-$SOCl_2$和Li-SO_2电池。在过去的20多年里，世界范围内有许多国家的研究院、大学和公司都对锂电池开展了大量研究工作。它的研究不同于常规电池，重点放在应用新材料作为固体、液体或气体电解质、正极材料以及集流体的研究，因此几乎每年都有全新的锂电池系列以及新设计出现，这些电池中以Li-$SOCl_2$电池性能最佳。20世纪80年代国外锂电池工业已十分活跃，许多产品已经商品化。美国在Li-$SOCl_2$、Li-SO_2和Li-I_2电池方面处于领先地位，日本的Li-MnO_2电池和Li-(CF)$_n$电池发展较快，以色列和法国则比较集中研究Li-$SOCl_2$电池。中国也有10多个厂家、研究所和大学进行锂电池的研制和生产。

1988年，美国和日本锂电池产值分别为1.52亿美元和260亿日元。工业发达国家的原电池行业正在进行着一次以发展锂电池为重点的革命性变革。

因为锂电池是一种贮存寿命长，工作温度范围宽的高能电池，所以在电池的高性能化和微小型化中占有重要地位。另外由于锂电池的高可靠性，美军逐步用锂电池取代常规电池，其中增长最快的是Li-$SOCl_2$电池。有人预计，未来10年其销售额将以30%的年均增长率增长，预计到1995年军事和空间领域将大部分采用锂电池[2.10]，在其它领域也会获得更广泛的应用。

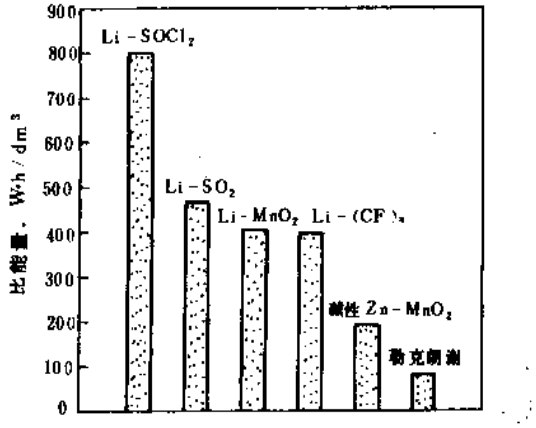


图2.18　几种锂电池和水溶液锌电池体积比能量的比较

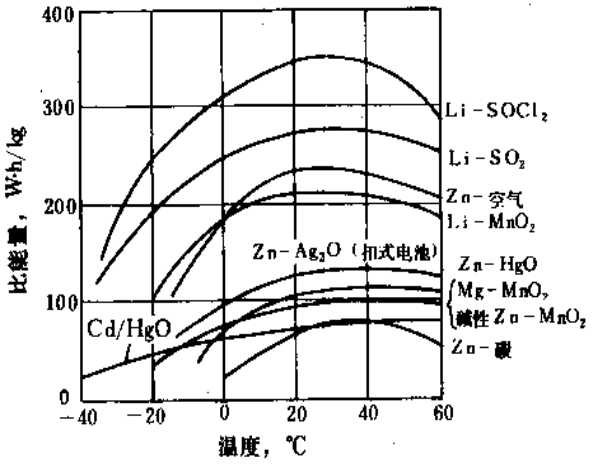


图2.19　原电池的重量比能量比较

2.3.1.2. 锂电池的特点

(1) 锂电池与传统电池比较有以下优点：

a. 电池电压高，锂的电势在所有金属中最负，所以它与强负电性元素或化合物形成的电极对具有高的开路电压，锂电池的开路电压一般在3V以上，可见表2.9和表2.10。

b. 比能量高，锂是最轻的金属，具有高的理论容量(3.86A·h/g)，所以锂电池的比能量比通用的水溶液电池系列高出好几倍。图2.18、19分别示出了几种原电池的体积比能量和重量比能量。

c. 工作温度范围宽，有几个系列的锂电池可在温度为－40～＋70℃的范围内工作。

d. 锂电池放电曲线平稳，几种原电池的放电曲线可见图2.20。

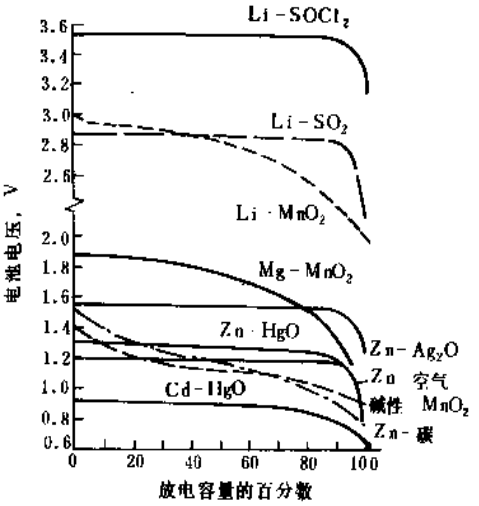


图2.20 几种原电池的放电曲线

e. 密封性好，锂电池采用卷边半密封或熔焊全密封结构，电池不泄漏。

f. 贮存寿命长，当锂与电解质接触时，在锂的表面形成一薄层锂盐膜，这层膜保护了锂不再溶解，自放电很小。所以它比传统水溶液电池的贮存寿命长，通常在室温下贮存可达5～10年。

(2) 锂电池的缺点

a. 电压滞后，当电池负荷时，电压随时间出现一个滞后现象，即负荷电压得经过一短暂时间才达到正常值。这种电压滞后现象是由于电池在贮存过程中形成的锂盐膜的阻滞作用所致。

b. 安全问题，某些锂电池当处于外短路、过放电、反极、充电、金属穿刺、煅烧、强烈振动等滥用状态时，可能导致电池不同程度的排气或爆炸。

c. 成本较高，由于制作锂电池的原材料和零部件价格较高，加上电池制备过程中需要特殊干燥条件和设备(因为锂易与水、潮湿的空气反应，只能在湿度很小的地方对其加工和处理)。致使锂电池的价格比常规电池高。

鉴于锂电池的上述特点，目前，锂电池多用于军事、空间技术等特殊用途。民用领域的应用以微、小功率为主，如：Li-(CF)$_n$扣式、Li-MnO_2炭包式(R6型)、Li-MnO_2扣式、固体电解质Li-I_2及R6型Li-$SOCl_2$电池已商品化。中、高功率的高能锂电池在民用领域中还未得到广泛应用。价格高和安全问题是锂电池在商品开发中遇到的主要问题。

表2.9 原电池体系特性比较[2.11]

电池体系	开路电压 V	比能量 W·h/kg	比能量 W·h/L	工作温度范围 ℃	贮存寿命(20℃) a
Li-$SOCl_2$	3.7	420	800	－55～＋70	10
Li-$(CF)_n$	3.3	250	480	－40～＋70	10
Li-SO_2	3.0	275	430	－50～＋70	10
碱性 Zn-MnO_2	1.5	84	210	－20～＋70	3
Zn-MnO_2 圆筒式	1.5	55	150	－10～＋50	1～2
Zn-MnO_2 叠层式	1.5	77	190	－10～＋50	1～2
Zn-空气	1.4	110	210	－10～＋50	1～2
Zn-HgO	1.35	100	310	－20～＋50	2

2.3.1.3. 分类　按锂电池的可充电性可分为锂原电池和锂蓄电池。

在锂原电池中根据电液（或溶剂）和正极活性物质的物理状态，可分成三种不同类型（在环境温度下工作）的原电池，即：固体正极—有机电解质电池；液体正极--液体电解质电池；固体正极—固体电解质电池。这三种类型电池中最常用的电池系列的特性示于表2.10中。

下面将对前面所述的三种类型锂原电池分别进行叙述。

2.3.2. 固体正极-有机电解质电池

在这类锂电池中，已商品化的有Li-(CF)$_n$、Li-MnO_2、Li-CuO、Li-FeS_2和Li-Ag_2CrO_4电池。其它的固体正极材料如CuS，CuF_2，V_2O_5，Bi_2O_3，MoO_3，PbO和S等与Li构成的原电池，虽在学术期刊和专利中论述过，但未得到广泛应用。

表 2.10　锂原电池的分类及主要特性[2.10]

电池分类	电　液	功　率	容量 A·h	工作温度范围,℃	贮存寿命 a	典型的正极	电压 V	主要特性
可溶正极(液体或气体)	有机或无机	中到高功率,W	0.5～20000	−55～70(150)	8～10	SO_2 $SOCl_2$ SO_2Cl_2	3.0 3.6 3.9	高能量,高功率输出,低温性能好,贮存寿命长
固体正极	有机	低到中功率,mW	0.01～10	−40～55(200)	5～8	CrO_x V_2O_5 Ag_2CrO_4 MnO_2 $(CF)_n$ S $Cu_4O(PO_4)_2$ CuS FeS_2 FeS CuO $Bi_2Pb_2O_5$ Bi_2O_3	3.6 3.3～2.3 3.1 3.0 2.6 2.2 2.2 1.7 1.6 1.5 1.5 1.5 1.5	高能量,低到中等功率,电池不产生内压力
固体电解质	固态	功率甚低,μW	0.003 to 5	to100	10～25	I_2 PbI_2 PbS	2.8 1.8 1.8	贮存寿命很长,非常安全非常低的功率

表 2.11　三洋电器公司 Li-MnO_2 电池的性能[2.12]

结构		型号(IEC)	额定电压 V	容量 mA·h	尺寸 直径 mm	尺寸 高度 mm	重量 g	比能量 W·h/kg	比能量 W·h/L	备注 放电电流,mA 标准	备注 放电电流,mA 最大	备注 脉冲电流 mA
扣式	标准型	CR1220	3	30	12.5	2.0	0.8	105	335	0.1	1	5
		CR2025	3	120	20.0	2.5	2.5	135	425	0.3	3	15
		CR2430	3	200	24.5	3.0	4.0	140	400	0.3	3	20
		CR2030	3	170	20.0	3.2	3.0	160	475			
	高倍率型	CR2025H	3	100	20.0	2.5	2.4	115	355			
		CR2430H	3	160	24.5	3.0	4.0	112	320			
	激光焊型	CR1160E	3	140	11.6	6.0	1.8					
		CR736E-2	3	70	7.8×15.7	3.6	1.1					
圆柱形		CR-1/3N	3	160	11.6	10.8	3.0	150	395	2	20	80
		2CR-1/3N	6	160	13.0	25.2	8.8	100	275	2	20	80
		CR-2N	3	1000	12.0	60.0	13.0	215	415	4	40	200
		CR/5400	3	1300	15.0	40.0	17.5			10	250	3000
		2CR5	6	1300	34(L)×17(W)×45(H)42.0					10	250	3000
矩形		LM-120	3	120Ah	30×95×202		1.27kg					
		LM-20	3	20Ah	20×65×86		0.24kg					

2.3.2.1. 锂-二氧化锰($Li-MnO_2$)电池　该电池通常简称锂锰电池。1975年日本盐屋研究所的池田宏之助等提出了采用经热处理的MnO_2作为正极材料的$Li-MnO_2$电池。随着电子技术的高速发展，大规模集成电路的应用，使众多的电子器具向小型化发展，对电源也要求体积小、比能量高。这就更加推动了$Li-MnO_2$电池的发展。

$Li-MnO_2$电池的低倍率和中倍率放电性能好，价格便宜，安全性能好，与常规电池有竞争力，所以是首先商品化的一种锂电池。日本三洋电气公司在$Li-MnO_2$电池发展方面走在前列[2.12]。表2.11列出了该公司部分$Li-MnO_2$电池的性能。

(1) 电池组成和反应机理　$Li-MnO_2$电池的电化学体系表达式为：

$$Li/1M\ LiClO_4\text{-}PC+DME/MnO_2\ (C)$$

a. 电池组成　锂为负极（阳极），采用含高氯酸锂($LiClO_4$)的碳酸丙烯酯(PC)和乙二醇二甲醚(DME)的混合有机溶剂作为电液，二氧化锰作为正极（阴极），聚丙烯膜作为隔膜。

b. 电池反应式

负极　$Li \longrightarrow Li^+ + e$

正极　$Mn^{+4}O_2 + Li^+ + e^- \longrightarrow Mn^{+3}O_2\ (Li^+)$

总反应　$Li + Mn^{+4}O_2 \longrightarrow Mn^{+3}O_2\ (Li^+)$

电池的开路电压3.5V，工作电压3V左右。

c. MnO_2晶形、热处理温度对电池性能的影响　MnO_2有多种晶体变形，这些不同的晶形在电池中的活性各不相同。MnO_2需经热处理使其活化，热处理温度对MnO_2活性影响较大。关于热处理温度，文献说法不一。据文献报道，锰粉在空气中以不同温度处理20h后可得不同晶相的MnO_2，250℃以下处理得到γ型MnO_2；250～350℃处理得到$\gamma+\beta$型的MnO_2；350℃以上处理得到β型MnO_2。它们对电池性能的影响如下：

γ型MnO_2活性大，但因含结晶水较多，电池的贮存性能较差。β型MnO_2活性小，放电性能差，但电池的贮存性能好。作为$Li-MnO_2$电池的MnO_2粉，既要考虑活性又要考虑电池的贮存性能，所以$\gamma+\beta$型MnO_2最好。

最近，N. Ilchev等[2.13]研究了锂离子在不同类型MnO_2中的嵌入，取决于锰粉的热处理温度。他们认为对高放电率应用，不同的MnO_2具有特殊的最佳热处理温度。他们研究了MnO_2的热处理温度和MnO_2粉比表面、比容量的关系，发现对大部分类型的MnO_2，最佳热处理温度是300℃，在此温度下热处理后，MnO_2显示了最高的利用率。

(2) 电池分类、性能和应用　$Li-MnO_2$电池主要有扁形（也称扣式，包括单层扣式和多层扣式）、圆柱形（包括细长形、炭包式圆柱形和卷式圆柱形）和矩形电池结构。不同的电池结构，放电性能也不相同，适用于不同的场合。应用最广泛的是扣式和炭包式圆柱形电池。

由于$Li-MnO_2$电池内部压力低和溶剂的非腐蚀性质，电池可采用成本低的卷边式密封结构（通常不必使用成本高的玻璃对金属的气密密封），也适合制成焊接密封的电池。电池壳体材料均为镀镍钢或不锈钢。

a. 扣式电池（扁平型电池）　硬币形单层扣式电池含一片正极和一片负极，它采用卷边密封，结构见图2.21。工作电流密度一般在几十$\mu A/cm^2$，以200μA放电性能最好。

扣式$Li-MnO_2$电池主要用作计算器、手表、电子钟等电子器具的电源。

多层扣式电池是单层扣式电池的改进，采用较薄的多片正负电极并联结构。它能以较大电流放电，适用于多功能（照明、报时及其它功能）电子表、助听器、测量仪等。$Li-MnO_2$电池的自放电率小(0.7%/a)，用于数字手表的实际寿命可达5～10年。

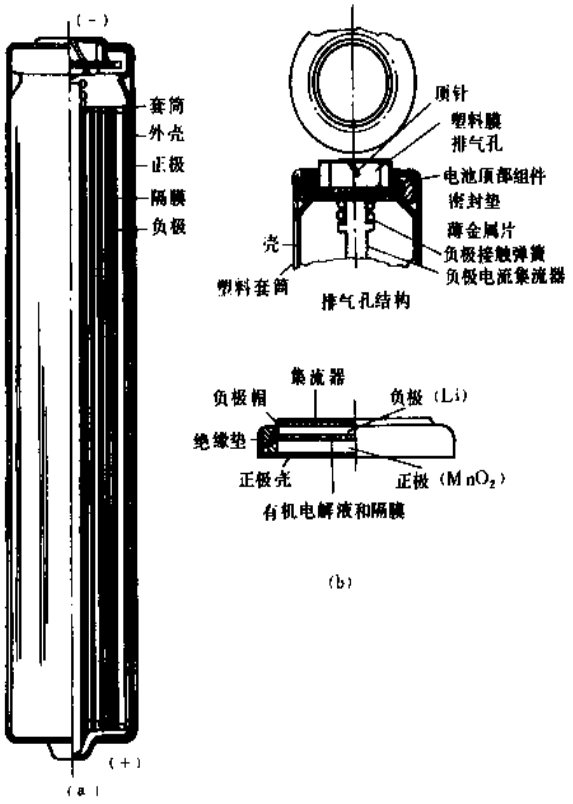


图2.21　$Li-MnO_2$电池的剖面图

a. 圆柱型电池（2N型）；

b. 扁型或硬币型电池

b. 细长型电池　如CR-333型电池，形状象火柴棍，头部为负极，壳体为正极。这种电池的结构设计特点是相对其体积有较大的电极面积。该电池已被用于发光二极管电子鱼浮，即夜间钓鱼的浮子照明用。

c. 炭包式圆柱形电池　炭包式圆柱形电池又分两

种，壳体为负的内炭包式和壳体为正的外炭包式（也称反极性电池）。内炭包式电池是将正极混合物压制成高密度的圆柱形，置于电池壳体中心部位，锂负极紧贴壳壁。反极性炭包式电池是将正极混合物压制成高密度的圆柱形，与壳壁接触，而锂负极位于电池壳体中央部位。这两种炭包式电池因活性物质含量大，所以在低倍率放电时比能量比卷式结构大，见表 2.12。

表 2.12　D型电池比能量和比功率[2.14]

电池体系	比能量		比功率	
	W·h/L	W·h/kg	W/L	W/kg
Li-MnO_2（卷式）	550	275	76	39
Li-MnO_2（反极性炭包式）	750	330	58	25
碱性 MnO_2 电池	180	70	70	23
Zn-MnO_2 电池	70	35	45	25

以前，照相机曝光表和自动对焦装置一般用 Zn-AgO 或 Zn-HgO 电池。现已广泛使用 Li-MnO_2 电池，如 CR-1/3N（3V）和 2CR-1/3N（6V）电池，电池的最大放电电流和最大脉冲电流分别是 20mA 和 80mA，CR-1/3N 电池重量只有 3g，放电容量为 160mA·h。

d. 卷式圆柱形 Li-MnO_2 电池　卷式结构是由薄正极、锂负极及隔膜卷绕而成如图 2.21 中（a）所示。因电极面积大，故能以较大电流（如 100mA）放电，但短路时电流也较大，一般都装有安全阀以防止爆炸。

卷式 Li-MnO_2 电池的比功率与碱锰电池几乎相同，但比能量几乎是碱锰（即碱性 MnO_2）电池的 4 倍。其应用比传统电池广泛得多，可用于半导体收音机、助听器、闪光灯、烟雾检测器和分页装置等[2.11]。

近几年来，日本对 Li-MnO_2 电池技术做出了新的贡献，研制成功了适用于高功率和低温条件，用于全自动照相机的 Li-MnO_2 电池（CR15400）电池。由于对电液和正极制造工艺的改进，电池性能明显提高。图 2.22[2.14] 示出了全自动照像机用 2CR5Li-MnO_2 电池组的结构。2CR5 是由两只 CR15400 单体电池串联而成。它装在供全自动照相机使用的可更换的塑料电池盒内。可完成闪光、聚焦、倒卷、快门等全部功能。70℃下可拍照 1700 张照片，−20℃可拍 660 张，−50℃环境中也能拍 100 张。电池的工作制度为 900mA 工作 3s。在低温和高脉冲情况下也没有电压滞后现象。电池的最大放电电流和最大脉冲电流分别为 250mA 和 3A。该电池的安全设计方面也很先进，采用了安全防爆膜和聚合物开关双重措施，避免了电池内短路和外短路引起的爆炸。

e. 矩形电池　提供植入人体中耳用的 Li-MnO_2 电池是一种薄矩形电池，采用激光将盖子焊接进行密封。

另外，有很多矩形电池的容量比较大，最大的有 120A·h，能以大电流长时间放电。

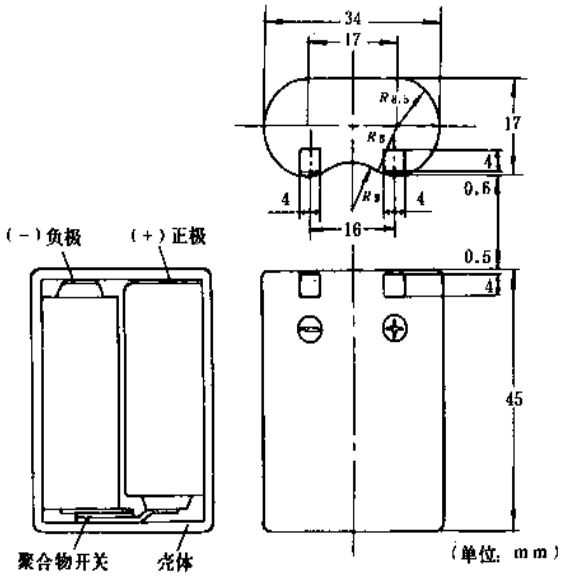


图 2.22　2CR5 电池结构

f. 激光焊接全密封电池　选用反极式的碳包圆柱形 Li-MnO_2 电池作为记忆支撑电源，可以满足高可靠和高比能量的要求。为改进贮存性能，将电池的负极帽和密封负极绝缘子合为一体，然后用激光技术封接到电池壳体上。这种记忆支撑电池只有很低的自放电率，室温下每年容量损失仅为 0.5%，贮存寿命达 10 年以上。各种激光焊接的全密封电池不仅适于记忆支撑用，而且可以为各种电子仪器提供电源。

2.3.2.2.　锂-氟化碳 [Li-$(CF)_n$] 电池　它与 Li-MnO_2 电池同属 3 伏级的固体正极锂电池。1968 年由日本松下电器公司开始研制，1973 年试生产，1976 年实现商品化。

该电池以锂作为负极，以固体聚氟化碳 [$(CF)_n$] 作为正极，（氟化碳是石墨氟化产生的），镍网作为正极骨架。电液由有机溶液混合物构成，其中含一种或多种锂盐以提供离子导电性。外壳材料为镀镍钢或不锈钢。

Li-$(CF)_n$ 电池可制成各种型号和结构，扣式电池采用聚丙烯密封圈进行卷边密封，圆柱形电池采用焊接密封结构。容量范围从 0.020A·h 至 25Ah 的扣式、圆柱形和方形结构，还可做成薄纸片式电池结构。

Li-$(CF)_n$ 电池在固体正极锂电池中理论比能量最高（大于 2000W·h/kg）。开路电压 3.1V，工作电压 2.5V 左右，在大部分放电期间内电压是恒定的。电池的实际比能量高于 Li-MnO_2 电池。Li-$(CF)_n$ 电池的工作温度范围宽、长期贮存可靠性高，如在 20℃下贮存 5 年和 45℃下贮存半年，电池的容量保持率达 95%。可以小电流长期应用或备用。其综合性能略优于 Li-MnO_2 电池。

该电池可用于许多领域，如民用器具、摄像机、手

表和电子钟、计算器、计时器、可编程序控制器、备用存贮器、电话和交换机、收发信机、分页和遥测装置等[2.15,2.16]。但在与 Li-MnO_2 电池竞争方面，价格较贵，(CF)$_n$ 不如 MnO_2 资源丰富，故 Li-(CF)$_n$ 电池的应用不如 Li-MnO_2 电池广泛。

2.3.2.3. 锂-氧化铜 (Li-CuO) 电池　它是一种低电压（开路电压 2.25V，工作电压 1.2～1.5V）锂电池，可与普通使用的常规化学电源互换。自 20 世纪 60 年代开始研究，至今已有 20 多年的历史，国际上先后有 Li-CuO、Li-$Bi_2Pb_2O_5$、Li-CuS、Li-FeS_2 等电池成为商品。其中以 Li-CuO 电池研究得比较早，比较成熟。

Li-CuO 电池的正极由 CuO 活性物质和石墨制成。电液为有机溶液，其中溶有提供离子导电的锂盐（电液的导电率较低）。负极是锂金属。电池结构有袋包式和卷式。

Li-CuO 电池自 1960 年获得专利以来，已设计成容量达 3.5A·h 的低至中倍率应用的电池，有几种圆柱形电池及数种型号的扣式电池进入市场。

Li-CuO 电池可与 Zn-AgO 电池竞争。因为 Zn-AgO 电池虽有放电电压平稳、性能稳定、工艺成熟、安全可靠等优点，但其缺点是容量较锂电池低，且自放电较严重、贮存性能差、价格昂贵，不能很好的满足当今小型电子器具的需要。而 Li-CuO 电池有很好的贮存寿命，20℃下可贮存 10 年，且无电压滞后现象，工作温度范围宽，容量高（低放电率时容量是传统原电池的 2 倍），可应用于存贮保持、时钟、遥测电源等。

该电池的突出特点是高温性能好，它能在高于 100℃的温度环境下工作，所以它可用于石油勘探和高温数据记录。

2.3.3. 液体正极-液体电解质电池

这类锂电池是本世纪 70 年代中期发展起来的无机溶剂兼正极物质的锂电池，其电液电阻率比有机电液低 10^4～10^5 倍，其中发展较快的有锂-二氧化硫 (Li-SO_2) 电池和锂-亚硫酰氯 (Li-$SOCl_2$) 电池。

2.3.3.1. 锂-二氧化硫 (Li-SO_2) 电池

(1) 概况　虽然实用型的 Li-SO_2 电池和 Li-$SOCl_2$ 电池一起推出，但 Li-SO_2 电池领先于后者。1965 年美国 Duracell 公司开始研制，1971 年获得了专利[2.17]。1973 年开始批量生产，1975 年装备部队。Li-SO_2 电池是用于军事上最早的锂电池。

Li-SO_2 电池是一种新型的高比能量原电池，它的比能量可高达 330W·h/kg 和 525W·h/L[2.18]，且具有宽广的工作温度范围（−54～71℃）。尤其高倍率放电能力及低温性能更为突出。该电池还具有防漏设计，搁置寿命长等优点。Li-SO_2 电池已制成各种各样的圆柱形电池，容量范围 0.45～30A·h，常用的是 D 型和 C 型。目前，美军已用这种电池代替普通干电池作战术电台电源。

(2) 反应机理　Li-SO_2 电池的电化学体系可表示为：

(−) Li/LiBr-AN，PC，SO_2/C (SO_2) (+)

即锂为负极，以多孔碳极含 SO_2 为正极，LiBr 为电解质，由乙腈、碳酸丙烯酯 (PC) 和二氧化硫构成电解质的混合溶剂，它们的体积比近似为 10∶3∶23，LiBr 浓度为 1.8mol/L[2.19]。非水溶剂碳酸丙烯酯和乙腈的作用是降低 SO_2 的蒸气压。增加电解质 LiBr 的溶解度和离子电导。据报道 Li-SO_2 电池的放电反应是：

正极　$2SO_2+2e^- \longrightarrow S_2O_4^{2-}$

负极　$2Li \longrightarrow 2Li^+ + 2e^-$

电池总反应　$2Li+2SO_2 \longrightarrow Li_2S_2O_4$

负极发生氧化反应生成的锂离子穿过电解质扩散到正极区与正极还原产物 $S_2O_4^{2-}$ 结合生成不溶于电液的 $Li_2S_2O_4$（连二亚硫酸锂），它沉积在碳电极的表面和内孔中。随着放电的进行，正极被堵塞而出现碳电极钝化，放电便告终止。

(3) 电池结构　Li-SO_2 电池由于 SO_2 的蒸气压力（在通常条件下，SO_2 是一种气体，它是在压力下作为液体贮存在不锈钢或镀镍的低碳钢容器里），在环境温度 (21℃) 下，电池内压为 0.3MPa 左右[2.21]，因此都制成圆柱形，电极采用卷绕式（也称做“胶体卷筒”结构），并把电池设计成气密性玻璃-金属密封结构，见图 2.23[2.18]锂负极集流体是铜网，碳电极集流体是铝网。将长方形的锂电极、微孔聚丙烯隔膜、碳电极卷绕成卷筒，插入镀镍的钢或不锈钢壳体中。一般壳体为负极，玻璃-金属密封的中心柱为正极。在适当位置将顶盖密封。通过电池底部上的临时注液口加入电解质去极剂，然后

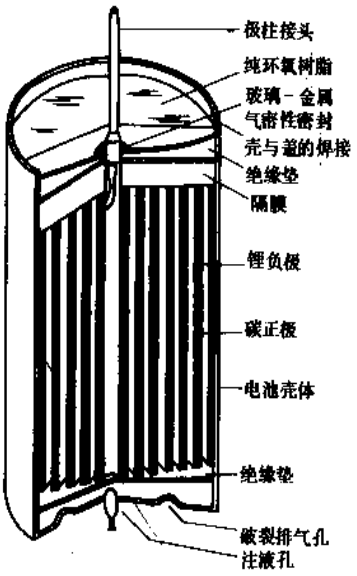


图 2.23　Li-SO_2 电池剖面图

将其焊接密封。

电池壳体底部（或侧壁）设置一安全排气孔。当过热或短路等滥用引起电池内压过大时，安全排气孔可泄压，以防止电池断裂或爆炸。排气孔排气压力相当于温度大约为105～107℃产生的压力，这一温度已远远超过了工作和贮存的上限温度。

(4) 电池种类　依据电池内部锂负极量与正极 SO_2 量的比例以及电池能量和大电流放电能力可分成4种类型电池，美国 Duracell 公司提出的4类电池的代号及特点如下[2.18]。

a. S 系列（SO_2 限制最佳化高能电池，也称标准电池）。这种电池中，电池容量受 SO_2 量的限制，一般 Li：SO_2=1.5：1(理论容量比)，它在宽广的负荷和温度范围内均能输出高能量。

b. SH 系列（高倍率最佳化电池）。它是用比标准电池更长和更薄的电极设计的。在高放电率（高于10小时率）和低温下能输出更多的能量，但在较低放电率时，高倍率电池的容量低于标准电池的容量。

上述S系列和SH系列两种类型的电池属于 SO_2 限制的电池。这种电池存在安全问题。因为在缺少 SO_2 的情况下，当深放电特别是强制放电（或反极）时，锂会沉积到正极上，可与乙腈反应产生大量的热，使电池温度急剧上升而造成电池排气破裂，甚至着火。锂与乙腈反应还会产生剧毒的氰化物和甲烷。所以现在普遍采用锂限制或平衡设计。

c. SX 系列（锂限制标准电池）。

d. HX 系列（锂限制大电流电池）。

在这两种电池中，Li：SO_2≈1：1(理论容量比)。锂限制保证了电池在工作期间都有 SO_2 存在，也就保护了锂不与其它成分起化学反应，从而不会生成毒性物质，这样就避免了电池的危险性。另外，这种电池在反极时具有较高的负电压，这为在某些电池组供电场合中采用二极管保护设计提供了便利条件。

(5) 电池性能　Li-SO_2 电池25℃的开路电压为2.91V，放电时的工作电压视放电率、温度和荷电状态而定，一般在2.7～2.9V之间，放电终了时电压迅速下降，一般规定终止电压为2V。由于电解质溶液比电导率高，所以具有电压高而平坦的放电曲线，能在很宽的电流值或功率值范围内工作。电池容量随放电率变化不大。电池以小电流可连续工作5年或更长时间，其放电容量可达额定容量的90%。

Li-SO_2 电池的性能随温度变化的幅度也不甚大，在－54℃下该电池还可输出很大的电流和容量。该电池具有较低的内阻(大约为传统原电池内阻的1/10)，所以有宽的负载和温度特性。当电池放电约30%时，阻抗达最低值。

Li-SO_2 电池的具体规格和性能见表2.13所示。

(6) 贮存寿命　Li-SO_2 电池有极好的贮存性能，因为电池在贮存期间受到负极上所生成的锂盐($Li_2S_2O_4$)膜的保护，以及采用气密性全密封结构设计，使其在70℃的高温下贮存1年后，容量损失小于35%；在20℃下贮存5年容量降小于10%。

(7) 电压滞后　当电池在高温下长时间贮存时，因为锂电极上有 $Li_2S_2O_4$ 膜存在，故在以大电流，特别是低温下大电流放电时会出现电压滞后现象。电池在－20℃以上温度下以中到低倍率放电时，电压滞后现象甚微或不存在。在70℃下贮存1年后放电（20℃放电），没有明显的电压滞后现象。

表2.13　Li-SO_2 电池规格性能表

型　号	规　格	尺寸,mm		电　压 V	容　量 A·h	生产厂家
		直　径	高　度			
LO29S	C型	25.7	50.5	2.8	4.0(30小时率)	美国 Duracell 公司
LO29SX	C型	25.7	50.5	2.8	3.5(117mA放电)	
LO26S	D型	33.8	59.8	2.8	9.0(30小时率)	
LO26SH	D型	33.8	59.8	2.7(1.0A放电)	7.0(1.0A放电)	
				2.6(3.2A放电)	6.4(3.2A放电)	
LO26SX	D型	33.8	59.8	2.8	7.2(240mA放电)	
G04	1/2AA	标准尺寸		2.8	0.5(17mA放电)	美国能量转换公司
G06	AA	标准尺寸		2.8	1.1(46mA放电)	
G52	C	标准尺寸		2.8	3.4(125mA放电)	
G20	D	标准尺寸		2.8	8.3(750mA放电)	
LX 2649	C	26.0	49.0	2.8	3.5	法国 SAFT 公司
LX3458	D	34.0	58.0	2.8	8.0	

(8) 无损检测 许多厂家和科研所[2.20,2.21]进行了 $Li-SO_2$ 电池的交流阻抗研究，以达到无损检测的目的。他们发现随放电深度增加，阻抗半圆减小，在放电深度40%以内，阻抗谱中的电阻 R_p 的倒数与放电深度有很好的相关性。另外，发现正品电池和次品电池的阻抗特性也有明显的差别，R6型正品电池的 R_p 为100Ω左右，重现性好；次品电池的 R_p 为300Ω左右，且重现性差。这是因为正品电池锂电极表面有稳定的表面膜层[2.20]。

(9) 电池的安全性 虽然 P. M. Shah[2.22]认为 $Li-SO_2$ 电池比 $Li-SOCl_2$ 电池更安全，经过大量试验发现，滥用时前者比后者稳定得多，但影响 $Li-SO_2$ 电池大规模生产和使用的主要问题，仍是该系列的安全性问题。

$Li-SO_2$ 电池的安全性与内压相关，由于 SO_2 的蒸气压力在20℃下为0.3～0.4MPa，100℃下密封电池内压可高达3MPa。所以能使电池温度升高的任何因素都会造成危险。

a. 过热 由于电池短路或在高温环境下放电，使电池内部温度升高至约180℃时，反应产物 $Li_2S_2O_4$ 热分解(分解温度175～200℃)产生 SO_2 和少量 CO_2、COS、CS_2 等气体，电池内部压力骤增，造成电池排气或爆炸。

b. 强迫过放电时的安全 经研究发现，正极上嵌入的活性锂与 $Li_2S_2O_4$ 等其它化学组分并存，一旦由于过放电时的电压振荡引起在这种接触处产生电阻热或热点，就可能引起导致电池排气甚至爆炸的一系列反应。

c. 电池组分比例的影响 即 $Li:SO_2$ 当量比非常关键，在给定的电流密度下，特别是低电流密度放电条件下，锂限制的电池设计比锂过量的电池设计更安全。

d. 电流密度的影响 在高放电电流密度下，电池因过早地极化，使得在锂负极正常消耗前，锂就沉积在正极上，这些锂与乙腈有较强的反应活性。

e. 充电 充电会导致电池排气、破裂甚至爆炸。所以应绝对避免对电池充电，并联电池时应采用二极管保护以避免一组电池对另一组电池充电。

(10) 应用 由于价格较贵和尚存在某些安全问题，目前 $Li-SO_2$ 电池主要用于军事上，如军事战术电台、声纳浮标、夜视仪、飞机急救指示、空间试验等装置的电源。在民用领域，$Li-SO_2$ 电池可用于应急照明、烟雾探测器、遥测装置、石油钻孔测试仪、晶体管存贮器备用电源等。

2.3.3.2. 锂-亚硫酰氯 ($Li-SOCl_2$) 电池

(1) 概况 $Li-SOCl_2$ 电池诞生于1973年。它是由锂负极、多孔碳电极(作为正极集流体)及玻璃纤维隔膜组成的。亚硫酰氯($SOCl_2$)是一种低沸点(78.8℃)液体，既作为正极活性物质又兼作电解质 $LiAlCl_4$ 的溶剂。故 $Li-SOCl_2$ 电池也称为液体正极-无机电解质锂电池。

该电池的特点是放电电压高且稳定(3.0～3.5V)，比能量高(是目前所有实用型电池中最高者，可达300～600W·h/kg)，温度适应性好(－40～＋80℃)，贮存寿命长(5～10年)，原材料便宜，且可在常压下装配(这比 $Li-SO_2$ 电池有利得多)。目前已有各种大小型号的电池问世，从小于1A·h(供消费者使用)的小型电池到超过10，000A·h的大容量电池(供军用)。

$Li-SOCl_2$ 电池的开发使锂电池的应用受到了人们的广泛关注。目前它主要存在放电初期电压滞后和电池安全性两大技术问题。

(2) 反应机理 $Li-SOCl_2$ 电池反应如下[2.23]：

$$4Li+2SOCl_2 \longrightarrow 4LiCl+SO_2+S$$

放电产物 S 和 SO_2 溶解在过量的 $SOCl_2$ 电液中。Vallin 等[2.24]已经研究了以不同倍率放电的电池里硫的分布。由于 SO_2 的溶解度有限，所以电池内会有一定程度的压力产生，产物 LiCl 是不溶的，沉积在多孔碳正极内。

通过循环伏安图等研究方法，确定了 $SOCl_2$ 的还原具有不可逆特性，是一个受扩散控制的过程。

有人已在电池中鉴别出 SCl_2，Cl_2 和 OClS 等中间产物，因而提出了更复杂的反应机理。

(3) 电池的一般性能及其影响因素 $Li-SOCl_2$ 电池的开路电压3.66V，工作电压因电池设计、制造工艺及放电条件而异，一般在3.0～3.5V范围内变化。

影响 $Li-SOCl_2$ 电池的工作电压和放电容量的因素很多。主要是碳正极和 $LiAlCl_4-SOCl_2$ 电液。包括炭黑材料的类型和性质(比表面和导电性)，碳正极结构(厚度、孔率和孔径分布)，催化剂，电液浓度和电液量，锂负极、碳正极和 SOCl 的相对比例，电池装配工艺及放电条件等，这在文献[2.25]中有详细论述。电池最终失效是由于在碳电极上绝缘的 LiCl 的积累造成碳正极钝化所致。通常不把锂电极看成是限制性能的电极。

(4) 电池设计、性能和应用 $Li-SOCl_2$ 电池的设计、性能和应用都与放电倍率密切相关。下面按低倍率、中倍率、高倍率和大容量电池分别叙述。各种结构和尺寸的电池大都采用全密封结构，壳体为不锈钢或镀镍软钢。而且都有一个最佳的放电率，按这个放电率放电，肯定会达到电池的设计容量。

a. 低倍率电池 这类电池通常指炭包式的AA型、AAA型或C型、D型电池，它们用于心脏起搏器，有很好的可靠性记录。最近，已应用于CMOS记忆保持的微电子装置中。圆柱形炭包式电池的结构见图2.24。该电池以符合ANSI标准的尺寸制成圆柱形，电池的放电率不得高于C/50。它可在很宽的温度范围内工作。20℃放电时，AA型、C型和D型炭包式电池的容量分别为1.8A·h，5A·h和11A·h，其详细性能见表2.14。

炭包式电池一般均采用正极限制。该类电池因内阻大，故有自动限流作用，即使短路也不会因过热造成爆炸危险。正因为如此，所以低倍率 $Li-SOCl_2$ 电池应用最广泛，通常用于电子工业，如晶体管存贮器备用电源，

表 2.14　圆柱形炭包式 Li-$SOCl_2$ 电池的性能

型　号	规　格	尺　寸 mm	重　量 g	额定电压 V	容　量 A·h	比能量		生产厂家
						W·h/kg	W·h/L	
TL5101	$\frac{1}{2}$AA	φ14.7×25.5	10	3.4～3.5	0.85（100μA 放电）	297	687	以色列 Tadiran 公司
TL5104	AA	φ14.7×51.0	19	3.4～3.5	2.0（200μA 放电）	368	803	以色列 Tadiran 公司
	小 AA	φ12.1×41.6	10	3.4～3.5	1.25	425	885	美国 Eveready 公司
TL-2200	C	φ26.0×49.8	52	3.4～3.5	5.2	330	665	以色列 Tadiran 公司
TL-2300	D	φ32.9×61.3	100	3.4～3.5	10.5	340	675	以色列 Tadiran 公司

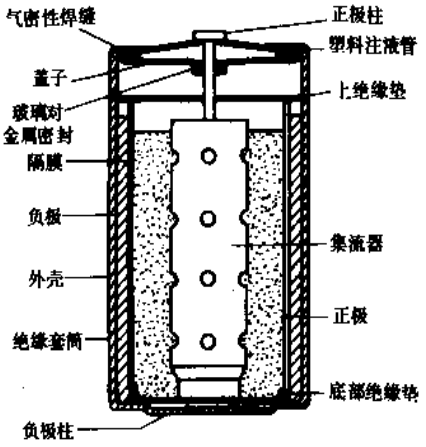


图 2.24　炭包式 Li-$SOCl_2$ 电池的剖面图

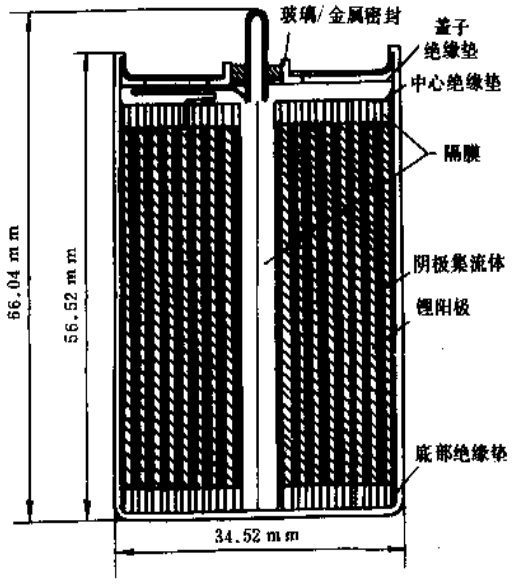


图 2.25　卷式全密封 D 型 Li-$SOCl_2$ 电池的剖面图〔美国喷气推进实验室（JPL）的第一代 D 型电池〕

适时时钟和仪表电路，AA 型电池已广泛用于计算机支撑电源。而且还包括应急发射和信标电源。电池的长寿命对这些应用非常有利。低倍率电池很可能成为诸如摄像机、无线电话器和其它便携式设备的替换电池。

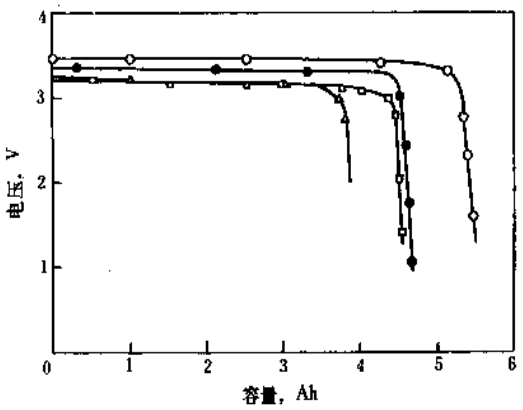


图 2.26　C 型电池的恒电流放电曲线
（由 1.0M $LiAlCl_4$-$SOCl_2$ 电液和含 10%PTFE 正极构成的 C-型电池在 25℃下的恒电流放电曲线）
○—39 号电池，0.1A；·—41 号电池，0.3A；□—42 号电池，0.5A；△—43 号电池，1.0A

b. 中倍率电池　为了得到适宜的放电速率能力，一般采用卷式结构。它是将锂负极、碳正极和玻璃纤维隔膜紧紧地围绕一圆形轴卷制起来放入壳体中构成，见图 2.25。壳体作为一个极，另一电极的极柱通过玻璃对金属密封引出。目前最通用的是 D 型、C 型和双 D 型卷式电池，也有用 AA 型和 F 型（φ33.0×81.3mm）卷式 Li-$SOCl_2$ 电池的场合。卷式电池的最佳设计是通过计算机模型来实现的。Dey 已进行了许多 C 型和 D 型卷式结构的研究，每克碳可以得到的最大容量为 3.3A·h。图

表 2.15 圆柱形卷式 Li-$SOCl_2$ 电池的性能[2.27]

型 号①	规格	尺 寸 mm	重量 g	额定电压 V	容 量 A·h	比能量	
						W·h/kg	W·h/L
AL2-AA	AA	φ14.5×50.8	21	3.4～3.5	2.0（23mA 放电）	323	809
AL6 C	C	φ26.0×50.0	56	3.4～3.5	6.0（50mA 放电）	364	770
AL14-D	D	φ34.0×61.0	115	3.4～3.5	14.0（500mA 放电）	414	859
AL18-F	F	φ33.0×81.3	155	3.4～3.5	18.0（170mA 放电）	394	880

① 表中所列电池为美国 Altus 公司生产。

2.26 示出了 C 型电池的性能曲线[2.26]。卷式 Li-$SOCl_2$ 电池的详细性能见表 2.15。

Staniewicz 等[2.28]报道了各种型号单体电池的进展情况。美国 Eveready 电池公司的“F”型卷式电池[2.29]，在室温下以 2A 电流（4.2mA/cm^2）放电的体积比能量为 700W·h/L。还有资料报道[2.30]，卷式 AA 型电池有极好的放电速率能力和放电容量，不同放电电流下的放电容量分别为：1.09A·h(1A)，1.65A·h(500mA)，1.94A·h（200mA）和 2.51A·h（70mA）。

C 型和 D 型卷式电池已应用于野战通讯机电源。

c. 高倍率电池 一般指放电率大于 $C/3$ 应用的电池。随着放电率的提高，活性物质利用率下降，部分原因是由于放电产物 LiCl 的不均匀分布所致。这类电池有采用极薄电极的卷式结构，如美国 JPL 实验室[2.31]的 D 型电池以 5A 放电可得到 10A·h 容量。他们还对卷式 Li-$SOCl_2$ 电池进行了热量分析，并指出卷式电池最大容许的放电率为 $C/2$。在仅仅为脉冲工作设计的电池中，有可能构成更高倍率设计，电流密度可达 26mA/cm^2，其比能量是 Cd-Ni 电池的 10 倍。

适用于更高倍率放电的有扁平式结构，如美国 Duracell 公司生产的激光指示器电源[2.32]，由 35 个盘形锂负极、碳阴极和隔膜平行叠放组成，体积为 76×23mm，重量 225g。25℃下放电容量约 20A·h，以 3.2A 和 20A 的电流间歇脉冲 300 次相当于 21A·h 容量。电池阻抗只有 1.7mΩ，短路电流达 1500A，电池壁温为 70℃，短路不爆炸，排气阀打开。

高倍率 Li-$SOCl_2$ 电池目前仅限于军用，主要为海军应用，如水雷、导航设备、水中的声纳浮标、轻型通讯装置、导弹等电源。高倍率电池正经受考验，未来的应用情况将取决于其安全性能如何。

d. 大容量电池 其容量范围从几百 A·h 到10kA·h 以上。通常使用并联电极的方形结构。一些方形大容量电池的性能列于表 2.16。它们一般以低倍率（200～300h 率）连续放电，比能量很高。

大容量电池主要用于军事上，如导弹发射井电源和宇宙飞船电源。现在10000A·h电池装在“民兵”号导弹上与铅酸电池并联使用。

（5）电压滞后 $SOCl_2$ 与 Li 直接接触时立即生成 LiCl，常温下 LiCl 能在金属 Li 表面形成保护性被膜，使 Li 腐蚀的反应得到抑制，故开路时自放电很少，贮存寿命长。由于 LiCl 被膜极薄，且是 Li^+ 离子导体，故能维持 Li 的阳极溶解。正是这一薄层离子导电性被膜的存在，才使液体正极锂电池成为实用型电池。

若在高温下长时间贮存（如 55℃或更高温度下贮存几百小时），LiCl 膜将继续生长变厚。此后，在低温下大电流放电时，这层较厚的膜就非常有害，放电开始，电

表 2.16 大型方型 Li-$SOCl_2$ 电池的性能[2.33] ①

型 号	容 量 A·h	放电电流 A	尺寸，mm			重量 kg	比能量	
			高	长	宽		W·h/kg	W·h/L
LP-020	2000	8	448	316	53	15	460	910
LP-100	10000	18	448	316	255	71	480	950
LP-165	16500	40	387	387	387	113	495	970

① 美国 GTE 公司生产。

池工作电压瞬时较低，即电压滞后现象。随着放电的继续，膜变得多孔，堵塞缓解，电压逐渐恢复。液体正极锂电池的电压滞后现象要比其它类型锂电池严重。

已经表明负极和电解质溶液的纯化对减小电压滞后是一个重要因素。电解质中的Fe杂质会增加膜的生长速率。有人发现在71℃下用锂纯化电液可除去Fe、Cu、HCl和Al(OH)$_3$等杂质，电液经过这样处理后装成的电池经贮存208h后无电压滞后。

将PVC添加到电液中也能减小电压滞后。在锂负极上涂氰基丙烯酸盐，能改善Li-$SOCl_2$电池的电压滞后。

Shlaikjer[2-25]提出了用含$B_{10}Cl_{10}^{2-}$和$B_{12}Cl_{12}^{2-}$的$SOCl_2$电液代替通常所用的$LiAlCl_4$-$SOCl_2$电液，电压滞后比较小。

(6) 电池的安全问题 尽管Li-$SOCl_2$电池有许多优点，但与电池危险性有关的问题，特别是爆炸情况的存在，影响了中、高倍率Li-$SOCl_2$电池的广泛应用。十几年来许多国家都致力于解决电池爆炸问题，目前已取得了明显的进展。影响该电池安全性的因素[2-34]如下。

a. 物理因素(温度、压力) Li-$SOCl_2$电池在以中、高倍率放电和短路时能产生大量的热，并使电池温度升高而电液沸腾，产物硫熔融。当电池温度超过锂的熔点180℃时，锂熔融，这样，锂和电池组分及反应产物发生剧烈反应，产生大量热，形成高温高压而使电池爆炸。卷式电池若设计不良，在超过允许的放电率连续放电时会爆炸。如D型电池以10A放电(最大允许放电率为5A)28min就发生爆炸[2-35]。

使Li-$SOCl_2$电池内部压力积累，除了因温度升高电液膨胀，液体蒸气压力加大导致内压增加外，还因为放电产物SO_2为气体，在$SOCl_2$中有一定溶解度，温度升高SO_2溶解度也降低，故放电后期(因$SOCl_2$减少，SO_2析出)和温度高时，电池内压增加很快。另外，电池中杂质、水份等电池组分作用产生的气态物质也使电池内压增加。

由于上述原因，一方面电池壳体应能耐受一定的压力，另一方面为避免因电池温度，内压升高而造成的爆炸，电池壳体都设有低压排气阀。Dey等指出这样的排气阀必须在较低压力下(如1～2MPa范围内)即能动作，以阻止爆炸[2-25]，它对因热失控(电池内部温度和压力逐渐升高)引起的爆炸，起到了很好的保护作用。现在美国、日本、法国和以色列等国家的Li-$SOCl_2$电池均采用低压排气阀的设计。

b. 化学和电化学因素——突发性爆炸的原因 关于Li-$SOCl_2$电池的反应机理、中间步骤和中间产物，至今尚无统一的意见。但普遍认为电池反应分若干步骤，通过各种“中间态”进行。若活性的中间态发生积累，达到临界浓度以上，有可能因偶然因素(如机械撞击、热冲击等)突发性地加速反应，产生所谓“热点”，使锂电极熔融，引起剧烈反应，再扩散至整体而爆炸。

当电池电液量不足而发生“局部干涸”，且电池温度又达120℃以上，则Li和产物S会直接接触，发生剧烈反应，直至引起爆炸。

c. 电压反极的危险 放电后期，在由多个电池串联构成的电池组里，因容量不均匀性，个别电池容量先放完，出现正负极性颠倒的情况，即为电压反极。在负极限制或正极限制的电池里，电压反极时所发生的反应是不同的。大部分人主张低倍率电池采用负极限制比较安全，而高倍率电池则采用正极限制比较安全，至今还在争论。但比较一致的看法是$SOCl_2$限制肯定是不安全的。

d. 滥用所引起的危险 除了上面所述的电压反极外，Li-$SOCl_2$电池有可能发生“偶然的”滥用情况，如短路和充电。电池短路可能引起热失控而造成爆炸，它通常可用熔断丝或继电器来防止，法国SAFT公司[2-36]和美国Altus公司都采用内部和外部双重保险丝来阻止因短路引起的爆炸。

充电是出现在并联电池组的放电后期，个别电池先放完电，其它电池对它进行充电，或者用户误把Li-$SOCl_2$原电池当成蓄电池一样充电使用。SAFT公司对放电深度不同的电池进行充电出现的情况作了研究，通常在并联电池组中加入二极管来避免充电。

法国SAFT公司最近已对C型和D型Li-$SOCl_2$电池进行了安全设计和试验，已达到在任何情况下都不爆炸[2-36]。美国Eveready电池公司已对“F”型Li-$SOCl_2$电池进行了几千只电池的安全试验，在滥用情况下低压排气阀均打开排气，电池不爆炸。4个“F”型电池串联组成BA-6598电池组，其电性能和安全性完全满足美国军标MIL-B-49461的要求[2-37]。

2.3.3.3. Li-SO_2Cl_2(锂-硫酰氯)电池 Li-SO_2Cl_2电池与Li-$SOCl_2$电池同属锂氯氧化物电池。前者比后者有两个潜在的优点，一是工作电压较高(开路电压3.9V)、比能量较高；二是有较好的安全性，因Li-SO_2Cl_2电池反应中不生成硫，其反应式如下：

$$2Li+SO_2Cl_2 \longrightarrow 2LiCl+SO_2$$

该电池的缺点是自放电率比Li-$SOCl_2$电池大得多，贮存寿命短，据报道是因为在该电池中锂负极表面形成的保护被膜不太坚实所致。另一缺点是SO_2Cl_2不如$SOCl_2$活性高，所以碳正极需加催化剂。

2.3.3.4. 添加卤素的锂氯氧化物电池 为改进Li-$SOCl_2$电池和Li-SO_2Cl_2电池的性能和安全性，美国电化学工业公司开发了两个添加卤素的锂氯氧化物电池。

(1) Li-SO_2Cl_2，Cl_2电池 即添加Cl_2的Li-SO_2Cl_2电池，简称Li-CSC电池。该系列第一个样品有两个缺点即搁置寿命差和开始工作时严重的电压滞后。经美国电化

表 2.17　Li-BCX 电池，Li-CSC 电池与其它原电池的比较①

	电池系列						
	$Zn-MnO_2$	碱性 $Zn-MnO_2$	Zn-HgO	$Li-SO_2$	$Li-SOCl_2$	Li-BCX	Li-CSC②
结构							
阳极	Zn	Zn	Zn	Li	Li	Li	Li
阴极	MnO_2	MnO_2	HgO	SO_2	$SOCl_2$	$SOCl_2$/BrCl	SO_2Cl_2/Cl_2
电解质	NH_4Cl $ZnCl_2$	KOH	KOH	LiBr	$LiAlCl_4$	$LiAlCl_4$	$LiAlCl_4$
电压							
开路，V	1.6	1.6	1.35	3.0	3.6	3.9	3.9
典型负荷电压，V	1.4～1.0	1.4～1.0	1.3	2.8～2.7	3.5～3.4	3.7～3.5	3.8～3.5
D型电池容量，A·h	2	4	10	8	10	14	12
D型电池能量，W·h	3	6	13	22	35	50	43
比能量							
W·h/L	100	200	400	500	800	1100	900
W·h/kg	66	77	100	300	400	440	410

① 该表取自美国电化学工业公司“锂电池样本”。

② PWR 电池。

学工业公司两年的研究对 CSC 电池进行了一系列改进工作之后，在容量保持能力和电压滞后特性方面都取得了明显的改善。如采用新工艺的 PWR AA 型电池具有大电流工作的能力，可维持连续的电流密度到 60mA/cm²，工作 10min，电压 3V 以上。并探索了该电池的特种底部排气阀结构，结果证明了通过 NAVSEA Note 9310 试验的可能性[2.38]。PWR 系列的型号范围从 AA 型到 DD 型。

美国 E. I. 公司生产的 Li-CSC 电池，有三种类别，一类是标准的 CSC93 电池，它有中等电极面积，工作温度范围－30～93℃，第二类是 PWR93 电池，具有大电极面积，可大电流工作。温度范围仍为－30～93℃，第三类 PMX150 电池是特殊设计，能耐受振动和高温工作（可到 150℃）。

该电池开路电压 3.95V，比能量很高，在高倍率时比能量 280W·h/L，在中到低功率输出为 1300W·h/L。

DD 型 Li-CSC 电池已试图用于美国海军作为 E-MATT（一次使用的可移动 ASW 训练靶）装置的电源。

(2) 添加 BrCl 的 $Li-SOCl_2$ 电池　即 $Li-SOCl_2$，BrCl 电池，E. I. 公司将该产品表示为 Li-BCX 电池。该电池的开路电压 3.9V，工作电压约 3.5V，工作温度范围为－40～85℃。Li-BCX 电池的低温性能特别好，－40℃下容量达常温容量的 50%以上（而 Li-CSC 电池在－30℃时容量为常温容量的 40%，－40℃下性能进一步降低），D 型电池以 300mA 放电，在室温和－40℃下放电的比能量分别为 450W·h/kg 和 215W·h/kg。还设计了高倍率 D 型电池，3A 放电电流得到 10A·h 容量，1A 放电电流得到 13A·h 容量[2.39]。

$SOCl_2$ 中添加 BrCl，能阻止放电产物硫的形成（至少放电初期如此），所以与 $Li-SOCl_2$ 电池相比，Li-BCX 电池在正常条件下使用很安全。在壳体底部的压印式低压排气阀，在滥用如短路（包括绝热情况下的短路）、反极和高温试验均能温和地排气。D 型和 DD 型电池新的排气阀动作压力为 2.8MPa，压印最薄处金属为 0.076mm。

Li-BCX 电池和 Li-CSC 电池可用作下一代军事武器和通讯装置用电源。

Li-BCX 电池和 Li-CSC 电池与其它原电池的性能比较，见表 2.17。

2.3.4. 固体正极-固体电解质电池

1967 年美国催化剂研究公司（CRC）的 J. R. Moser 提出了用锂作为负极的固体电解质电池的最初设想。1970 年 CRC 制成了 702A，702B，702C，702P 和 702E 五种型号的锂-碘电池。1971 年开始把 702C 型电池装入心脏起搏器，702E 型电池被作为临床型电池于 1972 年植入人体，到 1979 年已达 7 年以上的使用寿命。至此，锂-碘电池的产量及临床应用的数量与日俱增，1986 年统计了美国、法国、联邦德国等 26 个国家共植入心脏起搏

器24万余台，其中90%以上使用锂-碘电池。

2.3.4.1. 锂-碘（Li-I_2）电池　在常温型固体电解质锂电池中，Li-I_2电池占有统治地位。

(1) 电池组成　Li-I_2电池常表示为Li/LiI/I_2(P2VP)，即负极是Li，正极是碘和聚二乙烯吡啶(P2VP)所形成的电荷传递络合物。电池不用隔膜，金属Li和I_2正极接触自发生成固体电解质LiI层，LiI同时又是隔膜。外壳采用不锈钢，电池为全密封结构。

(2) 基本原理　Li-I_2电池的电化学反应如下：

负极　$2Li \longrightarrow 2Li^+ + 2e^-$

正极　$2Li^+ + 2e^- + P2VP \cdot nI_2 \longrightarrow P2VP(n-1)I_2 + 2LiI$

总反应　$2Li + P2VP \cdot nI_2 \longrightarrow P2VP(n-1)I_2 + 2LiI$

P2VP有双重作用，它是电子施主体系，与I_2生成导电络合物。用电荷转移络合物$P2VP \cdot nI_2$作为电池的正极材料是Li-I_2电池的一个特点，其电导大小直接影响电池的性能。n值大小影响了$P2VP \cdot nI_2$的电阻率，n为1时，由于活性太低，电阻率太大而不能参加电化学反应[2.40]，n在1.5～7之间电阻率较低，能进行电化学反应。

电池开路电压为2.80V左右。当电池工作时金属Li氧化，I_2被还原生成LiI层，LiI是纯离子导体，电导率为$2\times10^{-7}S \cdot cm^{-1}$(37℃)[2.41]。电荷是靠$Li^+$离子空位传递的，锂离子空位带有负的有效电荷故向负极移动，这相当于Li^+离子向正极移动，所以LiI在正极-电解质界面生成。随着放电的进行LiI层增厚，电池内阻增加，电压线性下降，直至电压下降到2.3V左右。

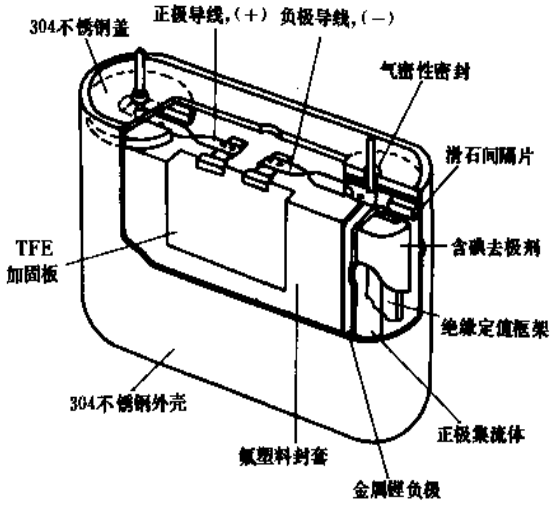


图2.27　中性外壳电池结构图（802/35型Li-I_2电池）

(3) 电池结构和制造　目前已投入批量生产的有5种类型的Li-I_2电池，其中3种用于心脏起搏器。外形有扁矩形、扁圆形或混合形，这种电池很薄，厚只有10mm或小于10mm。非医疗电池，一般制成扣式或圆柱形。

起搏器用Li-I_2电池有3种结构。

a. 中性外壳型　该型Li-I_2电池外壳为不锈钢，内壁衬有塑料绝缘体，锂负极紧靠塑料绝缘体，负包正结构，CRC公司和WGL公司联合生产的702E电池即为这种结构，见图2.27。因用环氧塑料封装不可能完全密封碘蒸气，会不同程度地造成电池壳体和极柱的腐蚀；另一缺点是体积大，因方角以及非活性物质的塑料封装材料占据部分体积，使电池的比能量降低。

b. 壳体为负的负包正结构型　1975年，CRC研制成功的800系列电池即采用这种结构，它克服了中性外壳型电池的缺点，电池比能量有所提高。

c. 壳体为正的正包负结构型　CRC公司在1976年研制的900系列电池即为这种最先进的结构。其典型结构示于图2.28中。正包负结构能充分利用电池体积，所以可获得更高的体积比能量。现在的心脏起搏器电池基本上都采用这种结构设计。

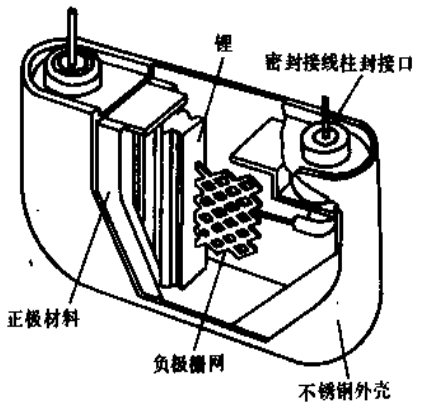


图2.28　典型的外壳带正电的Li-I_2电池的剖面图

这种正包负结构的电池制造工艺是将锂负极预涂覆一层纯P2VP层，将其装入电池壳体，并将电池盖和壳体焊接在一起，再将热熔融的$P2VP \cdot nI_2$通过灌注口灌进电池壳体中，最后再焊封灌注口。负极引线经过玻璃-金属密封的接线柱引出。

另一种外壳为正的电池，其正极物质不是灌注到电池壳内，而是制成片状，压在中心负极组合件上，再一起塞入电池外壳中。壳体与电池盖一般采用激光焊接。

上述几种类型电池都采用玻璃-金属密封绝缘子和周边焊接密封技术以保证挥发性的碘不泄漏出来。

(4) 电池性能　电池工作电压为2.775V左右，放电产物LiI的电阻很大，故控制了大部分放电期间的放电曲线（只有当放电结束时，碘去极剂电阻才在电池全部电阻中占重要位置）。按照锂负极涂复P2VP与否有两种类型的放电曲线。

电池容量损失除电极极化外，还有两个原因：一是因 I_2 蒸气穿过电解质 LiI 到达锂负极表面，直接与锂化合生成 LiI 造成的自放电。二是 I_2 化学浸蚀 P2VP 使一部分 I_2 不能用于放电。用微卡路里仪测出 10 年内自放电所引起的容降小于 6%[2.42]。而且自放电主要发生在电池制成后的最初两年内。

正极混合物中 I_2：P2VP 的重量比为 15：1（每个吡啶环有 6.2mol I_2）时，预计最大的 I_2 利用率为化学计算容量的 75%。

当电池处于室温至 40℃之间时其性能最佳。

Li-I_2 电池因其内阻较大，所以用阻抗测量方法来分析判断电池性能，比其它液体电解质电池更为准确可靠。电池的交流阻抗变化速率也是预测电池寿命的一个重要参数。

(5) 应用　固体电解质 LiI 的电导率为 $2\times10^{-7}S\cdot cm^{-1}$，这样低的电导率就限制了这种电池只能用于非常低的放电率场合。但 Li-I_2 电池有非常好的搁置寿命（10 年容降<10%），使该系列电池成为心脏起搏器的主要电源。已证明有很好的可靠性，并有使用 16 年的数据[2.43]。非医疗应用包括用于 LCD（液晶显示）手表以及作为计算机记忆保持电源。典型商品化的 Li-I_2 电池的规格、性能列于表 2.18。

(6) 电池质量及可靠性　Li-I_2 电池作为心脏起搏器电源植入人体，直接关系到人的生命安危，所以高可靠性至关重要。要求电池安全、可靠、性能可预测。用电池短期的加速试验来表示电池长期性能的研究正在进行中[2.48]。对生产过程也要进行全面质量管理，并严格检验材料和部件的质量，最后要对成品电池进行全面检测：

a. 电池开路电压应为 2.780±0.035V；

b. 密封性检查　用氦质谱检漏仪检漏，全数检漏漏率≤0.1μPa/s；

c. 用 X 光探伤仪检查电池内部有无缺陷；

d. 在 37℃下，以 25μA 放电老化 30～60 天 (d)，进行电性能筛选；

e. 采用频率响应分析仪测定电池 1kHz 下的交流阻抗，应<600Ω；

f. 采用微卡仪测定电池自放电率大小，应小于 2%/年。

有关电池的安全性、可靠性试验包括以下的标准试验[2.43]：

a. 在 1min 的过渡时间内从 70～－40℃的热循环；

b. 0.63～0.84MPa（90～120PSi）的高压试验；

c. 在相当于海拔 4500m，12030m 和 15000m 真空下的低压试验；

表 2.18　典型商品化的 Li-I_2 电池规格

型号	额定容量 A·h	重量 g	体积 cm^3	尺寸，mm	比能量		生产厂家	备注
				长×宽×高	W·h/cm^3	W·h/g		
802/35	3.8	54	18.7	45×13.5×35	0.53	0.186	CRC①	医疗用电池
901/23	2.5	26	7.1	45×9.3×23	0.92	0.254	CRC	医疗用电池
761/15	1.3	17	4.6	45×8.6×15	0.71	0.202	WGL②	医疗用电池
761/23	2.5	27	7.6	45×8.6×23	0.82	0.245	WGL	医疗用电池
762M	2.5	29	8.2	45×8.0×28	0.82	0.228	WGL	医疗用电池
S23P-15	0.12	3.8	0.83	φ23×1.8	0.39	0.084	CRC	扣式电池
S27P-15	0.17	5.3	1.0	φ27×1.8	0.46	0.085	CRC	
S19P-20	0.12	2.8	0.57	φ19×2.0	0.57	0.114	CRC	扣式电池
LID	14	140	38.6	φ33×57	0.94	0.265	CRC	
2736	0.45	7.1	2.2	φ27×3.8	0.59	0.168	CRC	
3740	0.870	17.8	4.2	φ37×40	0.56	0.130	CRC	
2311	2.7	28.0	10.0	46×11×18	0.76	0.25	天津电源研究所	医用电池
232D	1.6	19.0	4.8	45×8.6×15	0.91	0.23		

① CRC 为催化剂研究公司。

② WGL 为 Wilson Greatbatch Ltd.。

d. 低温和高温暴露试验；

e. 在室温和37℃下的短路；

f. 以$C/10$率强制放电，这里C是电池容量；

g. 放完电的电池用新电池强制过放电；

h. 用9.8N（1000gf）的力冲击试验；

i. 频率范围从5到1000Hz的振动试验，峰值加速度5g。

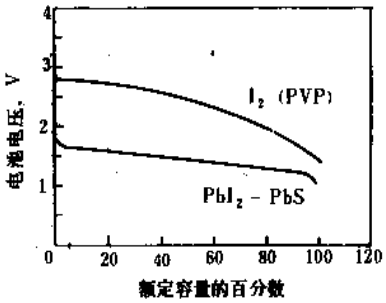


图2.29　两种类型固体电解质-固体阴极电池的放电曲线

电池以三种放电态（放电开始、放电一半和全部放完电）经受这些试验。

Wilson公司已证明这个方案对生产各种医疗装置中的高质量电池是很有效的。

2.3.4.2.　Li/LiI (Al_2O_3) /PbI_2、PbS、Pb电池　它也属于固体电解质锂电池，商业上已有销售，但未达到Li/LiI/I_2(P2VP)电池那样的市场。该电池中，PbI_2和PbS都作为正极活性物质，其放电效率很高，Pb粉加到正极混合物中增加其电导率，Al_2O_3粉加到固体电解质中增加其电导率。

电池的反应式为：

$$2Li+PbI_2 \longrightarrow 2LiI+Pb \qquad E^0=1.9V$$

$$2Li+PbS \longrightarrow Li_2S+Pb \qquad E^0=1.8V$$

以10～30μA/cm²放电时，电池的工作电压是1.2～1.6V。该电池的比能量很高但稍低于Li/LiI/I_2(P2VP)电池，达300～600W·h/L和75～150W·h/kg。

图2.29比较了这两种固体电解质电池在类似负荷下的放电曲线。

Li/LiI (Al_2O_3) /PbI_2、PbS、Pb电池适于低功率应用，特别适合于小电流放电寿命长的应用，如手表、起搏器和监测装置、存贮器备用电源等。

表2.19概括了几种商用锂电池系列的商品化情况、应用范围和主要生产厂家。

表2.19　已商品化的锂电池系列[2.44]

电池类型	应用范围	商业化情况	电池系列	主要生产厂家
非水3V系列	民用	完全商业化	Li/MnO_2	Sanyo，Varta，GTE，Duracell，Berec，SAFT，UCC，Renata，Toshiba，Hitachi，Matsushita
			Li/ (CF)$_n$	Matsushita，ESB
	特种用途，军用和民用	部分商业化	Li/SO_2	Duracell，Power Conversion
			$Li/SOCl_2$	GTE，Tadiran，SAFT，Honeywell
			Li/Ag_2CrO_4	SAFT
			Li/V_2O_5	Honeywell
非水1.5V系列	代替干电池，可与氧化银和氧化汞电池替换	部分商业化	Li/CuO	SAFT，Sanyo，Matsushita
			Li/FeS_2	UCC，Sanyo，Berec
固体电解质系列	心脏起搏器	已商业化	Li/I_2	Catalyst Research，Wilson Greatbach
			Li/PbI_2	Duracell

3. 碱性蓄电池和新型蓄电池

3.1. 概 述

碱性蓄电池（简称蓄电池）的化学、电化学和物理性能与原电池相似。原电池完全放电后即被抛弃，而蓄电池用过后可以借助外电源充电，使其恢复到放电前的状态。有的蓄电池系列可以充电到几千乃至几万次，这主要由系列本身固有的特性决定，像 Cd-Ni，Fe-Ni 电池寿命可长达 10～25 年，充放电几万次，而 Zn-Ag 电池充放电次数仅 10～150 次，蓄电池主要优点是可以多次使用，满足各种使用目的。例如 Cd-Ni 电池和太阳电池联用，用在长期无人维护的高山短波中继站，海上的航标灯，人造卫星等。

蓄电池可以充电，是因为其活性物质具有可逆（接近 100%）的产生电能和贮存电能的性质。蓄电池的使用寿命用充放电次数表示，当蓄电池不再具有合理的充放电效率时（指安时效率），或根本不能充电（充电电压高到不合理的程度）认为蓄电池已经失效，蓄电池失效有许多原因，主要有：电极的活性物质反复充放电后晶粒增大，使电极的孔率减小；电极里的活性物质由于电化学的或物理因素脱离开电极（如电脉、电迁移及电应力；冲击、振动、膨胀和收缩）；活性物质受电液作用不能进行溶解与沉积或生成非导电的副产物；隔膜被活性物质氧化或在电池环境下高温降解；隔膜被活性物质生成的金属枝晶穿破。

在放电时蓄电池作为一个电压器件，电位差是供给电子流过负载的推动力，电子从发生氧化反应的负极出发，通过负载到发生还原反应的正极，当两极的电位差降到零伏电压时，电子就停止流动了，蓄电池必须充电，但实际应用中蓄电池决不许用到零伏。通常把停止使用的电压叫蓄电池的放电终压。当然，放电终压随蓄电池系列，放电速率、环境温度及电池的历史而不同。一般在电池开路电压的 2/3 以上。例如 Cd-Ni 电池的典型放电终压是 1.0V，放电终压可随放电速率、温度的增加而相应降低。应该指出，经常使用到过低的放电电压对电池有害。

当充电时，蓄电池起电解池的作用，外电源供给必需的电子把电能转变成可以贮存的化学能。作为蓄电池放电时电子源的负极在充电时变成阴极接受电子，放电时的正极变成充电时的阳极。虽然，电极的作用取决于充电或放电过程，正极总是要接到电压表的正端或充电电源的正端，同样，负极接到蓄电池的负端，蓄电池完成一个充电—放电过程叫作一个充电放电循环，或一个循环。图 3.1 是蓄电池充电、放电和测量电压的示意图。

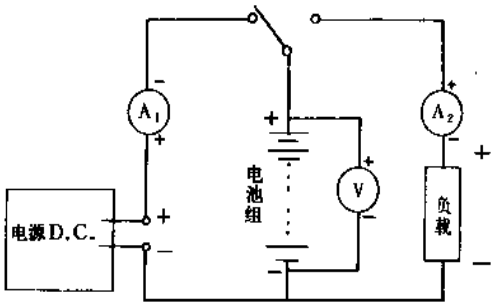


图 3.1　蓄电池充放电和测量电压示意图

3.1.1. 种类与应用

碱性蓄电池主要有 Cd-Ni，Fe-Ni，Zn-Ni，Zn-Ag，H_2-Ni 等种类。碱性蓄电池有开口和密封两种结构形式，开口电池放电率高，价格低，密封电池无需维护，可以任意姿态使用。

表 3.1 给出了碱性蓄电池系列的正极，负极活性物质，电动势，工作电压和比能量。

蓄电池技术发展是为满足科研和生产发展的需要，如空间探索，通信卫星，工农业生产，国防科研，家用电器等，都离不开各种各样的蓄电池。

表 3.1　主要碱性蓄电池系列

系列名称	负 极	正 极	电动势 V	工作电压 V	理论比容量 A·h/kg	实际比能量 W·h/kg	体积比能量 W·h/L
Fe-Ni	Fe	NiOOH	1.4	1.2	224	30	60
Cd-Ni	Cd	NiOOH	1.35	1.2	181	35	80
Zn-Ag	Zn	AgO	1.85	1.5	283	90	180
H_2-Ni	H_2	NiOOH	1.5	1.2	289	55	60
Zn-Ni	Zn	NiOOH	1.73	1.6	215	60	160
Cd-Ag	Cd	AgO	1.4	1.1	227	60	120
Zn-Cl_2	Zn	Cl_2	2.12	1.9	394	100	130

碱性蓄电池按用途可分为下列几种。

(1) 启动　开口烧结 Cd-Ni 电池放电速率高，低温性能好，军用喷气飞机，直升飞机启动用的 24V，2000A 放电电池组，常用开口烧结 Cd-Ni 电池，也用于大型汽车，内燃机车和轮船内燃机的启动。开口袋式 Cd-Ni 电池价格较烧结电池低，是烧结 Cd-Ni 的竞争对象。

(2) 牵引（移动电源）　蓄电池作牵引电源的优点是：无噪音、无污染、转换效率高、无振动，维护少，速度低，力矩大，无明火。用作近程电动车，小送货车，仓库运货车，叉车，高尔夫车，小游艇，助动自行车等的电源。

(3) 备用和应急电源　180～190 只串联电池组是电话交换机，通信设备，化工厂控制系统的逆变器，计算机房的备用电源。近年来中国把开口烧结 Cd-Ni 电池，(180 只串联) 用作小型变电站和发电厂的高压断路器的操作电源及变电站的直流电源，也是火车、轮船的备用电源。

密封电池常用作应急照明，防盗系统，火警系统的电源。

(4) 小型工具和电动玩具　密封蓄电池可用作剪草机，牙刷，剃须刀，按摩器和各式各样电动、发火、发光玩具等的电源。

(5) 小型仪器、设备的电源　用密封蓄电池作电源的仪器、设备和电器有：摄像机，录像机，无线电话机，步话机，收录机，电子表，石英钟；医疗器械有心电图机，去颤器，等等；军事应用方面，有通信机，夜视仪，激光瞄准器、导弹和引信，以及鱼雷和潜艇的推进。

(6) 空间电源　空间探索和开发利用，需要比能量高，寿命长和高可靠的安全电源，Zn-Ag，H_2-O_2 燃料电池，Cd-Ni，Cd-Ag，H_2-Ni 都有过这方面的应用。中国 1971 年发射的实践 1 号科学实验卫星在空间工作了 8 年 3 个月，卫星的电源是太阳能电池和 Cd-Ni 电池。现在使用的实验通信卫星用的也是太阳能电池和 Cd-Ni 电池；正在使用的国际-V 通信卫星用的是太阳能电池和 H_2-Ni 电池。

中国是发展中国家，1985 年中国碱性电池总产量约 45MW·h[3.1]，占世界产量的 4%，已基本满足中国四化建设的需要，每年还有少量出口，特别是空间使用的全密封的 Cd-Ni 电池，其寿命接近国际水平。表 3.2 是碱性蓄电池的主要特点及其应用。

表 3.2　碱性蓄电池的特点及应用

系　列	特　点	应　用
1. 镉-镍		
开口镉-镍	速率高，低温性能好，放电电压平稳，寿命长	工业应急电源，飞机启动，通信设备
小型镉-镍	密封，无需维护，高速率低温，性能好，循环寿命长	照像，录像，手提工具，设备，电子仪器，医疗器械备用，记忆贮备
2. 铁-镍	耐用机械性能好，寿命长，高速率和低温性能欠佳	短程电动车，固定电源，铁路巡道车
3. 锌-镍	比能量高，中等循环寿命	开发中的电动车，电能贮存，应急电源，袖珍电源
4. 锌-银	比能高，放电率高，循环寿命短，价格高	小型电子仪器，设备，鱼雷推进，飞机，轮船，军用设备
5. 镉-银	比能高，自放电小，循环寿命中等，价格贵	作为重量轻，电力大的小型设备的电源
6. 氢-镍	比能量高，深放电使用，寿命特别长	可用于空间高轨道卫星以及低轨道卫星
7. 氢-银	比能量高，寿命问题有待解决	处于发展中
8. 锌-汞	常温充电，自放电小密封	小型，扣式，圆柱式
锌-银	无需维护，价格低，寿命有限	与太阳电池联用，作手表、计算器电源
锂电池		
9. 先进系列 (Zn-Cl_2 等)	比能量，比功率高，系统复杂	电动车辆，将来用于空间站

3.1.2.　工作特性

蓄电池的特性包括不同速率和温度的放电和充电特性，内阻、安时和瓦时效率、自放电，寿命和机械性能。

在分别介绍各蓄电池系列之前，首先介绍所有碱性蓄电池共有的重要特性。

(1) 蓄电池的放电特性　蓄电池恒电流放电时，其电压随时间变化叫放电曲线，如图 3.2 所示，放电曲线分 A，B，C 三个阶段。A 是放电的初期阶段，电池放电电压迅速下降，低于电池开路电压，这是因为，活化极化，浓差极化和电阻极化造成的。当放电电流大时，A 段会缩短。当极化达到稳定状态时，呈现出 B 阶段的放电平台。如果曲线包含的仅有一个电化学反应，反应的当量自由能改变保持一定，如果连续放电电极和电液的电阻不变的话，这个平台就相对平坦。如果电池的可逆电位，或一个电池成分，或电池电阻发生变化，平台就会

下倾成为曲线。

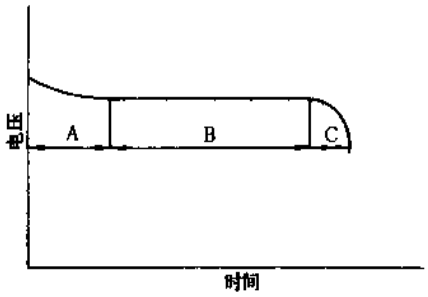


图 3.2　蓄电池恒流放电曲线

A—初期阶段；B—稳定阶段；C—放电结束阶段

当蓄电池的电量快要用完时，达到图 3.2 的 C 阶段。会出现两种情况，一是 C 阶段的曲线下拐明显，近似 90 度的倾角，说明电压下降是由于充电状态的活性物质不断转变成放电态的活性物质，最后用尽造成的；二是 C 阶段下拐不明显，拖的时间较长，说明电压的下降有一部分是电池欧姆电阻大引起的。

(2) 蓄电池的充电特性　蓄电池恒流充电时电压随时间变化的充电曲线如图 3.3 所示。

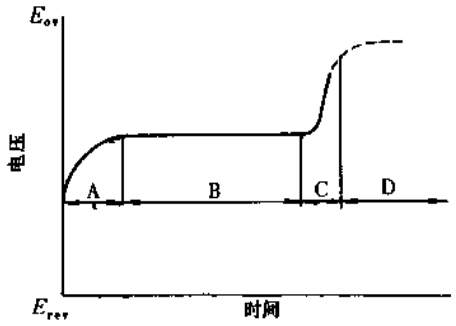


图 3.3　蓄电池恒流充电曲线

A—过电压生成阶段；B—平台电压阶段；

C—充电完成阶段；D—过充电阶段

A 是过电压的生成阶段，B 是平台电压阶段，C 是充电完成阶段，D 是过充电阶段。给满充电的电池继续充电叫过充电，过充电电压在过充电的化学反应的可逆电压之上。

在电解质水溶液的电池中，过充电反应是电解水：

$$2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O_2$$

开口电池过充电时，消耗水，释放出气体，维护蓄电池时，要求补加水。

密封电池过充电时，析出的气体密闭在电池壳体内，如果在电池内部不能对析出气体进行复合反应，电池内部气体压力就会增加，如果继续充电，带有安全泄气阀的电池就会泄气，没有泄气阀的电池，内部压力，会把电池壳体胀破。应当指出，蓄电池长时间大电流过充电，会使电池发热，对电池有害，必须避免。

(3) 热的生成　任何电池在充电或放电时都有热效应。热效应有两部分的热组成。一是活性物质由反应物变成生成物的熵变热，二是过电位热，包括焦耳热，浓差极化和活化极化热，过电位热是不可逆热。在理想电池条件下工作可以忽略，在实际电池工作条件下，其热效应取决于电池的使用条件(电流、电压和环境温度)和电池设计。电池析出的热不能及时排出，使电池在较高的温度条件下工作会使电性能恶化，自放电大、输出电压低和充电效率低，使电池的部件恶化，隔膜降解，活性物质晶粒变大。有时要采取辐射、自然对流、强迫对流(或强迫溶液流动冷却)、安装热管等措施，来控制电池的温度。

虽然，假设电池在充电或放电时仅发生一种反应，但是也可能有混合电位下的反应和自发反应。在设计电池时总是要设法避免这些副反应。可是在某些条件下，副反应是避免不了的。如果同时发生几种反应，电流是反应中的一部分，总的吸收或析出的热是各反应之和。

3.1.3.　发展情况

碱性蓄电池正极的活性物质是 Cu，Ni，Ag，Hg 和 Mn 的氢氧化物或氧化物或 O_2，负极活性物质是不同形态的 Fe，Cd，Zn 和 H_2，电液是碱性水溶液。6 种正极活性物质，4 种负极活性物质相互搭配最多组成 24 种电池系列，经过 90 年的研究和发展，只有 9 个系列有不同规模的生产。

表 3.3 列出了碱性电池的系列及其发明者。

19 世纪末，20 世纪初是碱性蓄电池的发明时期，20 多种碱性电池对都得到广泛深入的研究；20 世纪 20～60 年代是碱性电池的发展时期；Cd-Ni，Fe-Ni 和 Zn-Ag 系列开始了大规模生产，烧结镍电极和镉电极较袋式电极性能进一步提高，由于对电池反应机理的深入研究，制成了无需维护，任意姿态使用的密封和全密封 Cd-Ni 蓄电池。从 60 年代至今是提高性能扩大应用时期。

近年，Zn-Ni 系列作电动车电源，又掀起高潮。用塑料粘结和电沉积的镍电极，用充电时振动负极来抑制锌电极变形，锌枝晶的生成，并且改进隔膜材料，能把 Zn-Ni 电池寿命延长到几千个循环。

中国 1955 年建成碱性电池生产厂，生产有极板盒(袋式)Cd-Ni 和 Fe-Ni 电池。1958 年蓄电池工业迅速发展，推出 Zn-Ag 电池，并着手研制烧结电极的 Cd-Ni 电池。1963 年研制成箔式基板的烧结电极，制成密封圆柱 Cd-Ni 电池。1964 年开始研制陶瓷-金属封接极柱的全密封 Cd-Ni 电池。6 年后用在 1971 年发射的实践 1 号卫

表 3.3　碱性蓄电池系列与其发明者

	系　列	开路电压,V	发　明　者
已投产	Cd-Ni	1.29	雍格涅(Jungner)
	Fe-Ni	1.37	爱迪生(Edison)
	Zn-Ni	1.70	德鲁姆(Drumm)
	H_2-Ni	1.35	
	Cd-Ag	1.38,1.16(双平台电压)	
	Fe-Ag	1.48,1.26(双平台电压)	吉尔萨(Jirsa)
	Zn-Ag	1.86,1.60(双平台电压)	安德列(Andre)
	Cd-Hg	0.92	
	Zn-Hg	1.34	阿隆,鲁宾
	Zn-Mn	1.52	(Aron,Ruben)
未投产	Zn-Cu	0.85	拉郎德-查信隆等(Lalande-Chaperon)
	Cd-Cu		达瑞乌斯(Darrieus)
处于开发阶段	H_2-Ag	1.44,1.20(双平台电压)	
	Zn-O_2	1.6(纯氧)	
	Fe-O_2	1.4(纯氧)	
	再生 H_2-O_2	1.10	

星上，设计寿命仅1年，实际工作8年3个月。1978年开始研制 H_2-Ni 电池，1985年推出 20A·h 的 H_2-Ni 电池。1982年研制成烧结电极的 Fe-Ni 电池。1985年推出超高倍率的方形液密 Cd-Ni 电池。目前，中国有潜艇用 6000A·h 的 Zn-Ag 电池 1000A·h 的袋式 Cd-Ni 电池，10～80A·h 开口烧结电极的 Cd-Ni 电池，1，2，5号密封圆柱形 Cd-Ni 电池，1～50 A·h 全密封 Cd-Ni 电池。1987年中国碱性蓄电池的生成情况如下[3.2]。

袋式 Cd-Ni	40MW·h
烧结 Cd-Ni	1MW·h
密封 Cd-Ni	5MW·h
Fe-Ni	5MW·h
Zn-Ni	5MW·h

1987年总产量 56MW·h，1989年拥有 100MW·h 的生产能力。

3.1.4.　电池材料

3.1.4.1.　惰性导体和活性物质　碱性蓄电池所用的无机材料按其作用分为惰性导体和活性物质两类。惰性导体不参加电极的成流反应，可作电极的网栅即活性物质的载体，电极引线，极柱和壳体，以及加到活性物质中的导电剂。常用的金属有镍、银和铁，石墨是这一应用的唯一非金属。第二类材料是电池的活性物质，有金属、金属氧化物和氢氧化物。充电态的负极活性物质是金属，是高度分散、大表面状态的粉末或多孔的形式。负极的活性物质在电池充放电过程中，由于表面能减少和熵增加的自然趋势，使活性物质中细小晶粒逐渐消失转变成表面积小的较大晶粒，晶体中电化学活性高的错位和缺陷渐渐被修复。电极出现团聚和板结现象，失去了大电流放电能力。为了阻止这种衰退过程，常把活性物质制得尽可能的细小，并在其中加入有机的或无机的膨胀剂。如镉电极中加入少量的纤维素 CMC 和氢氧化亚镍，浸入少量的变压器油等等。

作正极活性物质的氢氧化物和氧化物，如果是完全化学计量的则没有导电性，如果有氧缺陷则有导电性。结晶程度越高，晶体越有序则导电性越差，但 Ag_2O_2 是个例外，结晶的氧化银是优良的导体。电极的活性物质必须高度分散以补偿导电能力的不足。常用的措施有掺杂、共沉积和薄层化，例如 Fe-Ni 电池的电液中加 LiOH，Li^+ 进入氧化镍晶格，氧化镍变成了半导体，改善镍电极在高温环境下的容量。

3.1.4.2.　碱性蓄电池的隔膜　隔膜是碱性电池的基本组成部分，隔膜直接影响电池的性能及寿命。隔膜在电池中的基本作用是把正负电极隔离，不许电子通过，只许离子通过。早期的开口电池用橡胶棒，木板条作隔板（或隔离物）。后来发展成瓦楞橡胶板或微孔橡胶板作隔膜。现代的隔膜多是有机高分子材料。有编织的，非编织的和薄膜状的。

电池隔膜分微孔膜和半透膜。微孔膜的孔径＞10nm，而半透膜孔径小于10nm。微孔膜允许液体透过流动，而半透膜只许离子扩散通过。微孔膜有尼龙布、尼龙毡，维尼龙布、维尼龙毡，聚丙烯布、聚丙烯毡。半透膜有水化纤维素膜，对 Ag_2O_2 胶体有阻挡作用，和阻止 Zn 枝晶透过，有很高的离子导电性。另一种广泛应用的半透膜是聚乙烯辐射接枝的聚丙烯酸，憎水的聚乙烯受到 ^{60}Co 辐照时，氢键打开。生成 H^+ 和游离基，丙烯酸与游离基反应，把亲水的酸根接植到聚乙烯分子上，使成为亲水物质。

碱性电池对隔膜的基本要求是：

①正负电极间的机械隔离；

②在电池中导电性好；

③电子绝缘（本身是绝缘体）；

④在电液中稳定，不受活性物质作用；

⑤在电池使用温度范围内尺寸稳定不变；

⑥阻止正负电极的活性物相互迁移；

⑦有吸收足够电液的能力；

⑧有一定的机械强度；

⑨透气性；

⑩价格适当；

⑪容易制造；

⑫充分的柔软性。

当然，不是每种电池都要求上述全部性质的隔膜。例

如，开口 Cd-Ni 电池不要求隔膜透气，用一层接枝膜，只许离子透过，不许氧分子通过。密封 Cd-Ni 电池要求隔膜透气，不能用半透膜，要用呢毡或尼龙布。

聚丙烯膜在碱性电液中稳定，但润湿性不好，电阻大，但透气性好；尼龙膜吸碱性好，有一定的透气性，在碱性电池中广泛使用。但是尼龙材料在碱中，长期使用后，有降解现象，是造成电池失效的原因之一。因此，近年来发展了氧化锆，氮化硼纤维的无机膜，无机膜吸碱能力高，但透气差，机械强度低，应用尚不普遍，仅美国的 H_2-Ni 电池采用氧化锆隔膜。石棉膜也是一种吸碱能力强，性能稳定的隔膜，早就用在 H_2-O_2 燃料电池和 Zn-Ag 电池上。由于透气性差 H_2-Ni 电池未大量使用。

3.1.4.3. 碱性蓄电池的电液　电池的电液，是构成电池的基本要素之一。Fe-Ni，Cd-Ni，Zn-Ag，Zn-Ni 电池的电液，为 20～30%的氢氧化钾或氢氧化钠的水溶液。氢氧化钠便宜，但溶液的电导低。因此，很少用氢氧化钠作电液。

电池电液的作用是，在电极表面构成双电层，其中离子参加电极反应，完成电子导电和离子导电的交接。在电池内部，电液中的 K^+ 和 OH^- 透过隔膜载运电荷，构成导电通路。因此，要求电液离子导电率高，粘度低，减少电流通过时的电压降。同时要求没有杂质，不溶解活性物质，不腐蚀隔膜。

氢氧化钾电液的冰点，对电池低温工作性能影响很大。其浓度与冰点的关系如图 3.4 所示，在密度为

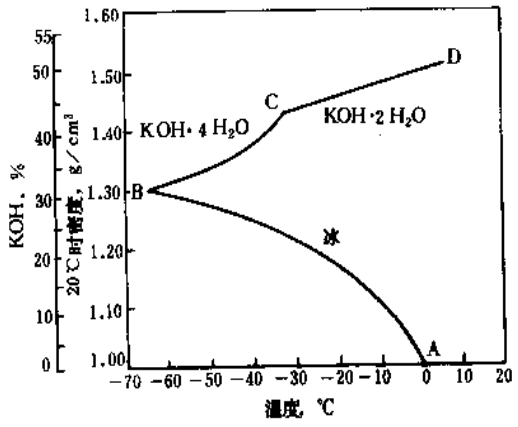


图 3.4　氢氧化钾水溶液冰点与浓度的关系

1.30g/cm³ 时，其冰点为－66℃（B 点）。冰点低是氢氧化钾溶液的特点之一。密度小于 1.30g/cm³ 时，冰点随浓度增加而降低（AB 段）；密度大于 1.30g/cm³ 时冰点随浓度增加而升高（BC 段）。溶液的粘度随浓度增加而迅速上升，随温度下降而迅速增加，粘度大会使导电能力下降。溶液的比热随浓度的增加而减少。溶液的电导与温度和添加剂有关，在一定温度下有一个电导最高的浓度。在 25℃时，27%氢氧化钾溶液（密度 1.26g/cm³）电导最高。温度愈低电导愈小。溶液中加入氢氧化锂使比电导下降。

电液中碳酸盐的含量对电导影响很大，含量高电导低。对电池高倍率放电不利。通常电池的电液中碳酸盐含量不得超过 30%，过高时应更换电液。

3.2. 碱性蓄电池

3.2.1. 镉-镍蓄电池

以氢氧化镍为正极的碱性电池系列有 Cd-Ni，Fe-Ni，Zn-Ni 和 H_2-Ni 四种，前两个系列的产品已大规模生产和广泛应用。而 Zn-Ni 和 H_2-Ni 电池仅用在特殊的场合，还处在研制和开发阶段，目前还未大规模生产。Cd-Ni 电池自 1901 年发明以来，有两次大的突破。一是极板由管式和袋式发展到烧结式；二是电池结构由开口式发展到全密封。其特点是品种齐全，容量从几 mA·h 至上千 A·h，能适合多种应用的需要；电性能方面，Cd-Ni 电池容易充电，放电电压平稳，有高、中、低放电速率的产品；工作温度范围广，使用寿命长；开口电池耐过充电和过放电，机械强度高，维护容易，高度可靠；密封电池可以任意姿态使用，除充电之外，无需维护。

Cd-Ni 电池按电极结构不同，分有极板盒电池和无机板盒电池两类。有极板盒电极分袋式和管式两种，袋式电池较普遍。袋式电极主要用于制造开口电池和少量方形液密电池。无极板盒电极有烧结电极，压成电极、涂膏电极等，以烧结电极性能最优。这三种电极都可以制成方形、圆柱形和扣式三种电池。方形电池分为开口电池，液密电池和全密封电池，圆柱电池有液密和全密封两种。扣式电池为液密电池。

3.2.1.1. 工作原理　Cd-Ni 电池的工作原理，包括电池成流反应，氧化镍电极、镉电极的机理和电池密封原理。

成流反应：Cd-Ni 电池放电时，负极金属镉氧化与正极 NiOOH 还原放出的氢氧根离子 OH^- 生成 $Cd(OH)_2$，充电时过程相反。

负极反应

$$Cd+2OH^- \underset{\text{充电}}{\overset{\text{放电}}{\rightleftharpoons}} Cd(OH)_2+2e^-$$

正极反应

$$2NiOOH+2H_2O+2e^- \underset{\text{充电}}{\overset{\text{放电}}{\rightleftharpoons}} 2Ni(OH)_2+2OH^-$$

电池反应

$$2NiOOH+Cd+2H_2O \underset{\text{充电}}{\overset{\text{放电}}{\rightleftharpoons}} 2Ni(OH)_2+Cd(OH)_2$$

该电池反应高度可逆，允许电池充放电反应几千个循环。Cd-Ni 电池的成流反应如图 3.5 所示。充放电过程中，伴随着水的生成和吸收。

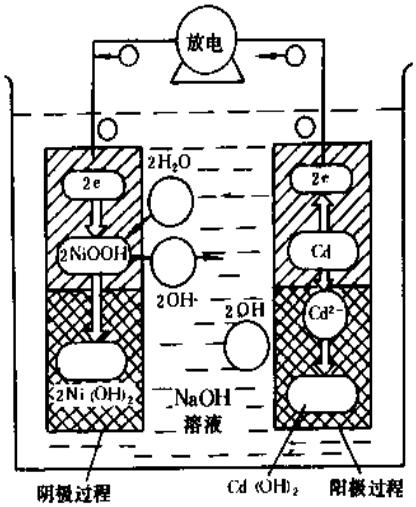


图 3.5　Cd-Ni 电池成流反应示意图

(1) 氧化镍电极　对氧化镍电极的长期观察和研究发现，氧化镍电极镍的化合价不是 2 或 3 或其它整数；充放电后期析出氧，很难观察到平衡电位，长期充放电循环后极板膨胀。反映了氧化镍电极工作原理的复杂性。涉及到几个晶型变种的转化和所谓两个反应链的存在，其机理如下[3.3]。

$$\underset{\text{还原态}}{\beta\text{-Ni(OH)}_2}+OH^- \underset{\text{放电}}{\overset{\text{充电}}{\rightleftharpoons}} \beta\text{-氧化态}+H_2O+e^-\ (\beta\text{-}\beta\text{ 对})$$

$$E_0=+0.49V$$

KOH 中搁置　　过充电

$$\alpha\text{-Ni(OH)}_2+OH^- \underset{\text{放电}}{\overset{\text{充电}}{\rightleftharpoons}} \gamma\text{-氧化态}+H_2O+e^-\ (\alpha\text{-}\gamma\text{ 对})$$

还原态

每个反应链的氧化态 β-NiOOH 和 γ-NiOOH 都有两个状态，β-NiOOH 中一个状态较另一状态高 100mV 电位；γ-NiOOH 中一个较另一个高 60mV 电位。

β-β 对和 α-γ 对在下述条件下转化。放电态 β-$Ni(OH)_2$在浓 KOH 中稳定，是用化学法浸渍得到的主要产物；α-$Ni(OH)_2$，是基板电化学法浸渍得到的主要产物。α-$Ni(OH)_2$ 在 KOH 中长期搁置会转变成 β-$Ni(OH)_2$。β-氧化态氢氧化镍在过充电时会转化成 γ-氧化态氢氧化镍。β-，γ-氧化态中低电位的一种容易还原。γ-氧化态的放电容量较 β-氧化态的容量小，电压低。β-氧化态中镍的化合价约为+3；γ-氧化态中镍的化合价约为+3.5～+3.7[3.4]，两种都不能完全放电到 $Ni(OH)_2$。这些晶型变种的体积有很大不同。例如，β-$Ni(OH)_2$ 的摩尔体积为 1，则 β-NiOOH，γ-NiOOH 和 α-$Ni(OH)_2$ 摩尔体积分别为 1.02，1.5 和 1.8。充分说明镍电极在循环寿命中膨胀的原因。Cd-Ni 电池在长期使用过程中，往往造成镍电极过充电，招致 γ-NiOOH 的生成，使活性物质体积增加 50%，当氧化态的 γ-NiOOH 转变成还原态的 α-$Ni(OH)_2$ 时体积会进一步增加。

在 KOH 中，OH^-离子在正极上氧化生成 O_2 的电位是+0.401V，比 $Ni(OH)_2$ 转变成 NiOOH 的电位+0.49V 低。虽然，在氧化镍电极上氧生成过电位，延缓了氧的生成，但充电量达活性物质的 80%时，总会有 O_2 气从正极析出。

纯净的 β-NiOOH 和 β-$Ni(OH)_2$ 属于六方晶系，$Ni(OH)_2$不会导电。但氧化后具有半导体的性质。导电性随氧化度的增加而增加。制造和放电后的 $Ni(OH)_2$ 总会有些没有还原的 Ni^{3+}和超过化学计量的 O^{2-}存在，如图 3.6。晶格中一定数量的 OH^-被 O^{2-}代替，则有相同数量的 Ni^{2+}被 Ni^{3+}代替。这是 P 型半导体，晶格中的 Ni^{3+}叫电子缺陷，O^{2-}叫质子缺陷。半导体中的导电过程是通过晶格中电子缺陷和质子缺陷的转移完成的。

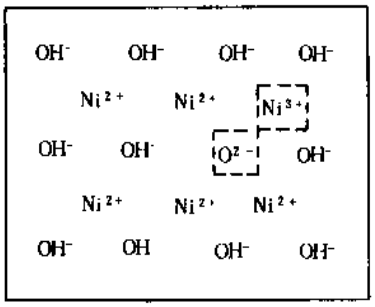


图 3.6　$Ni(OH)_2$ 晶格的离子结构

(2) 镉电极　镉电极的化学和电化学性质及晶体结构不像氧化镍电极复杂。$Cd(OH)_2$ 是非导电材料，放电效率达不到 100%。电极反应可以用溶解与沉积理论说明。镉电极放电时产生可溶性中间产物，电极表面吸附 OH^-是反应速率的决定步骤[3.3]。

$$Cd+OH^- \longrightarrow CdOH+e^-$$

随后还生成不同的中间产物：

$$CdOH+2OH^- \longrightarrow Cd(OH)_3^-$$

$$Cd(OH)_3^-+OH^- \longrightarrow Cd(OH)_4^{2-}$$

通常情况下，从饱和的 $Cd(OH)_4^{2-}$ 中沉积出不溶解性的 α-$Cd(OH)_2$，低温条件下生成另一种变晶 γ-$Cd(OH)_2$。

$$Cd(OH)_4^{2-} \longrightarrow Cd(OH)_2+2OH^-$$

在 KOH 中，镉电极电位高于氢在镉电极的析出电位（−0.828V），所以只有镉电极达到满充电后才能析出氢气。或者在低温环境下，镉电极活性下降，限制镉电

极的充电接受能力。

(3) 密封Cd-Ni电池的原理　Cd-Ni电池能制成密封和全密封结构，其原理是：镉负极只要有 $Cd(OH)_2$ 存在就不会因充电产生 H_2、氧化镍正极在接近满充电或过充电时生成 O_2，O_2 只要顺利达到负极表面，就容易发生复合反应。

$$2Cd+O_2+2H_2O\longrightarrow 2Cd(OH)_2$$

或在镉电极的镍基体上的电化学反应

$$O_2+H_2O+4e^-\longrightarrow 4OH^-$$
$$2Cd+4OH^-\longrightarrow 2Cd(OH)_2$$

根据以上原理，就可以设计出密封Cd-Ni电池，其条件如下。

a. 电池设计为正极容量限制，负极里有作过充电保护用的过量的 $Cd(OH)_2$，同时有过量的Cd作过放电保护。保证过充电和过放电时负极不析出 H_2 和 O_2。

b. 用透气性好的隔膜，使正极析出的 O_2 顺利快速达到负极被Cd吸收，密封电池内建立不起过高的氧压。

c. 控制电池的电液量，使隔膜、负极处于半湿、半干状态，镉电极有大量三相界面存在，不许被电液淹没，只允许被电液薄膜覆盖。

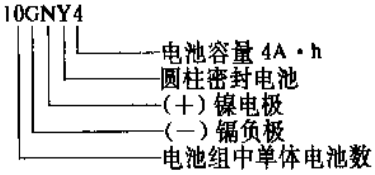
d. 密封Cd-Ni电池使用时禁止用大电流过充电和反极，大电流过充电，使正极高速率生成 O_2，而负极吸收氧的速率不能与之相抵消而建立起压力平衡时，不但使电池发热，也会导致电池内压升高破坏电池密封。反极时在镍电极上析出 H_2，H_2 在Cd-Ni电池很难被电极吸收。

e. 有一些设计的密封电池，在电极中加入少量反极活性物质，正极活性物质中加5%$Cd(OH)_2$，负极活性物质中加5%的 $Ni(OH)_2$。在过放电时，正极中的 $Cd(OH)_2$ 被还原成Cd，而不是生成 H_2 气。

3.2.1.2.　Cd-Ni电池种类及命名　Cd-Ni电池的品种规格多，有军用、民用及工业用。从不同的角度考虑分类，如电极制造工艺、电池封装工艺、输出功率能力和电池外形。现将分类归纳如下。

- (1) 电极工艺
  - 有极板盒
    - 袋式电极电池
    - 管式电极电池
  - 无极板盒
    - 烧结电极电池
    - 塑料粘结电极电池
    - 压成电极电池
    - 电沉积电极电池
- (2) 封口结构
  - 开口电池
  - 密封电池
  - 全密封电池
- (3) 输出功率
  - 高倍率电池 (G)
  - 中倍率电池 (Z)
  - 低倍率电池
- (4) 外形
  - 方形电池 (F)
  - 圆柱电池 (Y)
  - 扣式电池 (B)

中国发布过Cd-Ni电池的命名标准，GN表示Cd-Ni系列的电池（镉、镍汉语拼音的第一个字母），前后数字的意义，以10GNY4摄像机用12V电池说明如下。



3.2.1.3.　Cd-Ni电池的结构　Cd-Ni电池由正极、负极、隔膜(隔板)、壳、盖、极柱、电液组成。由于电极制造工艺不同，电池结构有所不同，代表性地介绍方形有极板盒电池，圆柱密封电池，方形全密封电池及扣式电池。

图3.7是开口方形袋式电池的简单结构。极组有正极、负极和隔板组成，隔板插在正负极板中间，把正负极板隔开。板组装在方形镀镍钢壳或塑料壳中，塑料壳常用改性聚苯乙烯注塑成型，几百A·h以上的大型电池必须用镀镍钢壳。正负极柱有极性标记。

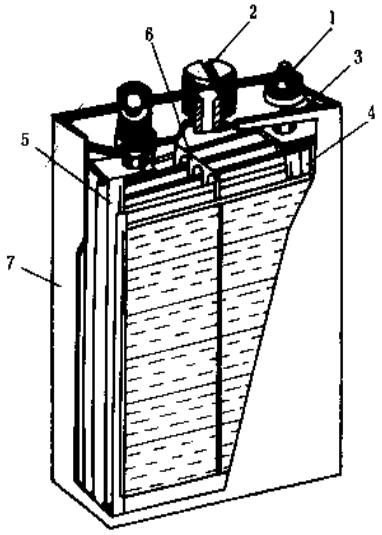


图3.7　开口方形袋式电池的结构
1—极柱；2—气塞；3—盖；4—正极板；5—负极板；6—绝缘棍；7—壳

正、负电极分别焊在集流板上，在电池内部与极柱相联，极柱穿过盖子，利用套管和螺母紧固密封。盖子中央设计有安装着气塞的注液孔，气塞的作用是能泄漏气体而又能阻止电液溢出。

正负电极的活性物质压装在镀镍穿孔钢栅的方盒内，称袋式电极。电液是浓度为20～30%的氢氧化钠含锂溶液。

烧结电极也用来制造开口方形电池，外形与开口袋

式电池相同。极组由正极、隔膜和负极交替叠加而成，电池外壳用透明尼龙注塑而成，并有电液高度线标志。极板的上方有极耳，极耳用氩弧焊或螺栓固定在极柱下端，极柱与盖子的密封同开口袋式电池。正负电极由孔率74～82%的烧结镍基体浸渍正、负极活性物质制成，隔膜除了尼龙布或尼龙毡外，开口烧结 Cd-Ni 电池中，必须有一层聚乙烯辐射接枝丙烯酸半透膜，阻止正极析出的 O_2 扩散到负极，防止 Cd-O_2 反应引起电池温度升高。

(1) 圆柱密封电池　图 3.8 是圆柱密封 Cd-Ni 电池的结构图。极组由一片正极、一片隔膜和一片负极卷绕而成，叫箱式电极。正极引线点焊在盖子的背面，负极引线点焊在电池壳体的底部。电池外壳用 08F 钢拉制而成，厚度 0.3～0.5mm，内外有 0.7μm 以上的镍镀层。

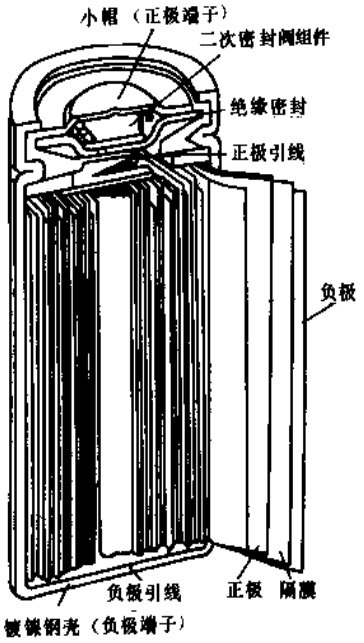
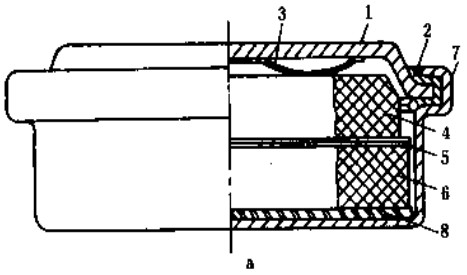


图 3.8　圆柱密封 Cd-Ni 电池的结构

盖由底盘、密封圈、钢帽和橡皮球组成。密封圈在壳、盖之间，用模具挤压形成密封和绝缘。橡皮球压紧底盘中央的泄气孔，只有电池内部气压超过 0.8～1.0MPa 压力时，橡皮球被电池内气体压缩变形而泄漏出来，当电池内压小时又重新恢复到密封状态，盖子上的这种结构叫安全泄气阀。安全泄气阀还有其它结构这里不一一介绍。

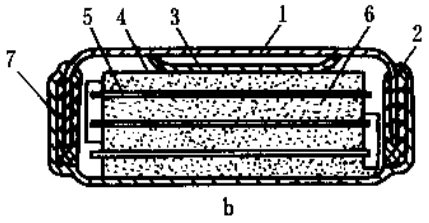
正负电极也用涂膏式的，但烧结电极寿命长，放电速率高。隔膜 0.2mm 厚的尼龙毡或聚丙烯毡。聚丙烯毡隔膜适用于高温环境使用，比尼龙膜稳定，但润湿性差，要经过特殊处理。电液为密度 1.25～1.28g/cm³ 的 KOH，每升含 8～10g LiOH。

(2) 扣式电池　图 3.9 是扣式 Cd-Ni 电池的两种结构。图 3.9 中 a 是压成电极的扣式电池。电池中有一片正极，一片负极，中间用隔膜分开。正极板由氢氧化亚镍、石墨粉、氢氧化钡、羧甲基纤维素钠；负极由氧化镉、海绵镉、氢氧化亚镍，变压器油装在镍丝网内压制而成。



a. 压成电极的扣式电池

1—盖；2—绝缘圈；3—弹簧；4—负极板；5—隔膜；6—正极板；7—壳；8—金属切拉网垫片



b. 烧结电极的扣式电池

1—盖；2—绝缘圈；3—弹簧片；4—负极板；5—隔膜；6—正极板；7—壳

图 3.9　两种结构的扣式电池

接触弹簧把负极与盖连接起来。绝缘圈用模具封口时起密封和绝缘的作用。图 3.9 中 b 是烧结电极的扣式电池。极组由正极、隔膜和负极交替叠加而成，负极组通过弹簧片与盖相连，正极引线点焊在壳底上。

(3) 全密封 Cd-Ni 电池　全密封电池有方形和圆柱形两种。圆柱形全密封电池容量小，盖上有一陶瓷-金属封接极柱，方形全密封电池容量大，盖上有两个极柱。内部结构分别与密封圆柱电池和开口方形烧结电池相似。方形全密封电池极组的正负极群的极耳，分别点焊在陶瓷-金属封接的极柱下端的焊片上。极柱通过陶瓷与盖绝缘，不锈钢盖和壳用氩弧焊焊接，盖上的出气孔，待电池化成，调整电液量后密封。全密封 Cd-Ni 电池用烧结极板，金镍焊料钎焊的陶瓷-金属封接极柱，制造工艺复杂，价格贵，仅在空间使用。

3.2.1.4.　电池制造　有极板盒电池和烧结电池制造方法的不同在于电极的制造工艺。两种电极都能制成开口和密封电池。有极板盒电极多制成高、中、低倍率放电的开口电池，烧结电极多制成高倍率和超高倍率放电的开口电池和密封电池。

极板盒电池包装活性物质的穿孔钢带叫极板盒，功

能除包装活性物质外，还有收集电流，抑制活性物质膨胀从而达到延长电池寿命的作用。

正极活性物质由氢氧化亚镍，石墨粉，氢氧化钡组成。氢氧化亚镍用硫酸镍和氢氧化钠制造。石墨粉是导电剂要与氢氧化亚镍充分混合，接触面要大，因此必须碾压。氢氧化钡是分散剂能提高正极充电时氧析出的过电位。类似的添加剂还有 $Co(OH)_2$ 和 LiOH。但是 Fe，Mg，Ca，Se 是氢氧化亚镍的有害杂质，使其容量下降。

有极板盒负极的活性物质组成有氧化镉，铁粉和25号变压器油。

氧化镉用镉粉在空气中加热氧化制成。为防止镉在循环寿命中晶粒变大，其中还加入少量的氢氧化亚镍。

另一种有极板盒电极是管式电极，它不如袋式电极使用广泛。有极板盒电极机械强度高，能耐强烈的冲击振动，成本低寿命长，但大电流放电性能差。二次大战前就有大规模生产。随后发展起来了性能更好的烧结电极。在介绍烧结电极时，先介绍一下烧结电池的制造流程，如图 3.10 所示。

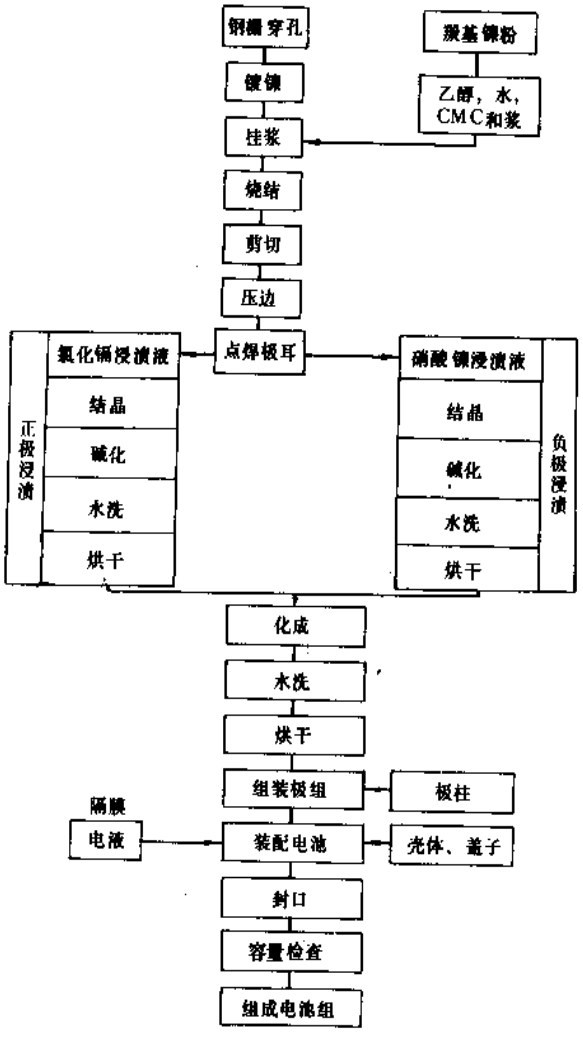


图 3.10　烧结电池的制造流程

(1) 烧结电池　烧结电池的制造流程如图 3.10。

(2) 无极板盒电极　无极板盒电极有烧结电极，压成电极和塑料粘结电极。压成和粘结电极各厂制造工艺不同，不作介绍，烧结电极性能好，用途广，制造工序如图 3.10 的说明。

(3) 烧结电极　烧结电极的活性物质装填在基板的细孔内，基板起着保持活性物质，收集传导电流和阻止活性物质膨胀的作用。制造工序主要有基板的制造和浸渍活性物质。

a. 基板制造。其主要原料是羰基镍粉，早期也用电解镍粉和还原镍粉。羰基镍粉用 $Ni(CO)_4$ 分解法制造，其表观密度低，范围在 0.5～0.89g/cm³。许多电池公司都用国际镍公司的羰基镍粉，中国也有羰基镍粉的制造，但价格略贵。

制造基板时有三种成形方法，压制成形，辊轧成形和粘镍浆的穿孔镀镍钢带通过刮刀成形。压制辊轧叫干法制造，最后一种制法叫湿法制造，也叫淤浆法制造。干法制造是把羰基镍粉与发孔剂混合，放入导电网栅在模具里压制或用辊轧制而成。常用的发孔剂有碳酸氢铵和聚乙醇缩丁醛等。

湿法是把羰基镍粉用水、无水乙醇和 CMC 充分搅拌，制成淤浆。让穿孔镍带或镀镍穿孔钢带粘上淤浆，通刮刀的缝隙控制厚度，而后烘干。

成形的基板在还原气氛中烧结，使镍粉熔结具有一定的强度。发孔剂在 900℃左右的烧结过程中分解挥发，使烧结后的基板具有一定孔径和孔率。可用 NH_3 分解生成的 H_2 和 N_2 作还原气体。镍粉的粒度结构、烧结时间和温度保护气氛中氢的含量及露点是控制基板孔径、孔率强度的参数，当然也与选择的发孔剂有关。制成的基板孔径约 6～12μm，孔率 75～82%，表面积为 0.25～0.5m²/g。干法基板孔径大，孔率高，湿法基板孔径小，但活性物质利用率高，生产效率高。

b. 浸渍。是把活性物质填充到基板微孔中的过程。浸渍方法有静态化学浸渍，真空化学浸渍、电化学浸渍和热分解法等。

正极浸渍是把基板浸泡在密度 1.6～1.7g/cm³，pH3～4，温度 85～95℃的硝酸镍溶液中，时间 8h，取出后在干燥空气中结晶。而后，放进密度 1.20g/cm³ 的 KOH 或 NaOH 溶液中，温度控制在 40～60℃，浸泡 4h，叫碱化处理，使硝酸镍转化为氢氧化镍。从碱中取出后，刷去表面浮粉，用蒸馏水洗涤、烘干，上述步骤反复 3～5 次，活性物质含量达到 1.3～1.6g/cm³ 的设计要求为止。浸渍上去的活性物质的含量，除与基本的孔径、孔率和强度有关外，还与浸渍液的浓度、酸度、温度和浸渍时间次数有关。

真空浸渍实际是减压浸渍，静态浸渍基板在浸渍液中浸泡的时间长，如果把基板孔中的气体抽空，浸泡时间就可减少到 15min，其它步骤与静态浸渍相同。

电化学浸渍　为减少浸渍次数，缩短浸渍时间，借助阴极电流把硝酸根（NO_3^-）还原成 NH_4^+。基板孔中溶液的 pH 上升沉积出 $Ni(OH)_2$。电化学浸渍法有两种：一是用 0.3mol/L 的稀硝酸镍溶液，5mA/cm² 的低电流密度；二是用 4mol/L 的浓硝酸镍溶液，175mA/cm² 的高电流密度。另一种方法是把硝酸镍和硝酸钴溶解在水和乙醇 1∶1 的溶液里，在氢氧化钠溶液中，小电流阴极极化，防止基板起泡变形，容量可达到 0.43A·h/cm³。

负极的活性物质是 $Cd(OH)_2$，浸渍液是硝酸镉或氯化镉，镉盐中要加5%硝酸镍；方法和步骤与正极相同。

化成　化成是浸渍过的基板，按一定电流密度（3～6mA/cm²）在 KOH 或 NaOH 溶液中反复充放电循环。以消除基板中的硝酸根、碳酸根离子，清除电极表面的活性物质，并使孔中的活性物质活化，提高充放电效率。

3.2.1.5.　Cd-Ni 电池的性能　Cd-Ni 电池的突出优点是寿命长，维护简单，品种多适应各种需要。开口电池容量从 1～1000A·h，方形密封电池容量从 0.8～400A·h；圆柱密封电池从 0.09～10A·h；扣式电池从 0.04～2.0A·h。全密封电池从 8～40A·h。袋式电池，烧结电池开口电池和密封电池的性能各有特点，这里只就烧结电池为代表进行一些叙述。

(1) 比能量　烧结电池的比能量比有极板盒电池高，扣式电池的比能量最低，圆柱电池的比能量最高，实验室中全密封电池的比能量可超过 45W·h/kg。不同烧结电池的比能量见表 3.4。

表 3.4　烧结电池的比能量

	电　池		电池组	
	W·h/kg	W·h/L	W·h/kg	W·h/L
开口方形	25±10	60±30	20	45
方形密封	25±3	60±10	20	50
圆柱密封	30±7	90±20	25	65
扣式密封	20±3	60±10	15	45

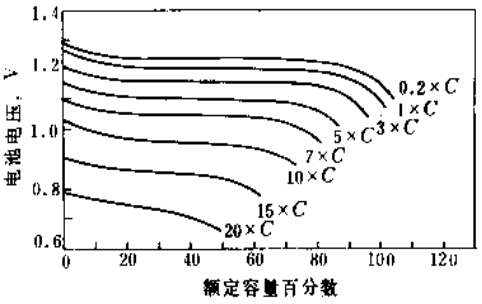


图 3.11　开口烧结 Cd-Ni 电池的放电曲线
（环境温度 20℃）

(2) 放电性能　烧结极板电池具有优良的放电特性，容量很少受放电速率和低温的影响，放电平台电压 1.20V 左右。性能好的原因是，镍基体 80%的体积是细孔，活性物质沉积在孔的内壁，表面积大，活性高，极化小；沉积的活性物质在镍粒表层的厚度约 0.3μm 左右，距导电基体和电液的路程短，电阻小；另外，基板薄仅 0.5～1mm，隔膜用比电阻小的尼毡或尼龙布。开口烧结电池的放电曲线如图 3.11。10C 率放电获得 75%的容量，20C 率放电得到 50%的容量。图 3.12 是满荷电开口烧结电池的电压-放电率的曲线，每条线代表一个环境温度的情况。12C 率放电 1s，在－30℃环境电压降到 0.6V；在 20℃环境电压降到 1.0V。开口电池适用的温度范围从－50～＋50℃。

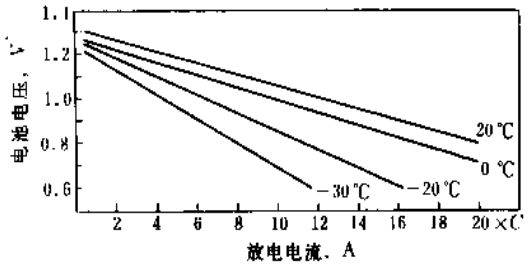


图 3.12　开口烧结 Cd-Ni 电的电压-速率曲线
（放电时间为 1s）

密封电池的电液量少，放电能力不如开口电池。工作温度范围是－40～＋50℃。密封电池 C/5 率放电，0℃环境得到 95%的容量，－20℃得到 80%的容量，－30℃得到 60%的容量，放电速率越高受温度影响越明显。

烧结电池的内阻低，适用大电流放电。扣式电池内阻大，不能大电流放电使用。

(3) 充电性能　开口 Cd-Ni 电池容易充电，耐过充电。方法有恒流充电，两阶段恒流充电，恒压充电，恒压限流充电，浮充电和涓流充电。

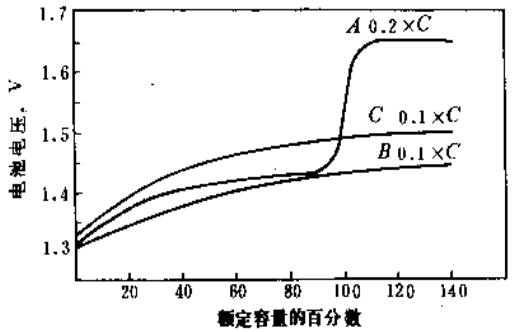


图 3.13　开口和密封 Cd-Ni 电池的充电曲线
A—开口烧结电池；B—密封圆柱烧结电池；
C—压成电极扣式电池

密封电池推荐用恒流充电，典型充电制度是 0.2C 率充电 6～7h。开口电池和密封电池的充电曲线如图 3.13 所示。

Cd-Ni 电池允许快速充电，4C 率充电 15min，1C 率充电 1h，电池可以放出 80%的容量。但绝对禁止大电流过充电。Cd-Ni 电池充电时伴着吸热效应，由于电池极化，基本上是恒温充电。密封电池过充电时，充电电能全部转变为热能，电池温度明显升高。为延长电池寿命，使用时尽可能避免过充电。

Cd-Ni 电池正负电极活性物质的利用率和电池的充放电效率与电极的种类、电池结构有关。烧结正极活性物质的利用率可达 85～95%，负极活性物质利用率 70～80%。开口电池的电化学效率即安时效率为 72～83%，密封电池为 63～72%，相应的能量效率分别为 62～75%和 56～65%。

(4) 荷电保持能量　开口烧结电池的自放电较小，25℃环境搁置 6 个月后，仍有 60%的容量，但密封电池的自放电很大。不同电池的放电速率如表 3.5。

表 3.5　电池的放电速率

	1月 25℃	6月 25℃	1月 50℃	6月 −20℃
开口烧结电池，%	90	70	<10	>90
密封烧结电池，%	65	<10	<10	80
密封压成电池，%	80	60	50	90

Cd-Ni 电池的自放电速率随温度升高而增加。随搁置时间的延长而减少。即使在搁置时失去全部容量，通过对电池充电仍能使其恢复容量，对电池无害。

(5) 寿命　开口烧结电池深放电循环寿命达 1000～2000 次，其寿命时间随用途不同而有所不同。如：军用飞机上使用 2～3 年，作备用电源，可用 5～10 年。袋式电池的寿命更长。

圆柱密封电池寿命，按 IEC 推荐标准，392 次充放电循环后，容量不得下降到额定容量的 60%以下。实际上高质量的电池，500 次充放电后仍能保持 80%的容量。当 50%的放电深度时，其循环次数可达到 1000 次充放电。电池寿命受放电速率、放电深度、过充电量和环境温度的影响。

Cd-Ni 电池的失效，分可逆失效和不可逆失效。

可逆失效叫记忆效应，是 Cd-Ni 电池长时间、固定充放电使用，导致电压和容量下降的现象。记忆效应随循环次数的增加、温度升高、过充电量减少和放电速率的增加而加重。用扫描电镜观察电极形态发现记忆效应的镉电极、镉晶粒变大。大颗粒的镉，放电电流密度大时电压下降。有极板盒电极的活性物质中有铁粉，铁粉阻止镉晶粒长大和凝聚。消除记忆效应的方法是深放电循环。把每只电池放电到 1.0V，而后改用小电流放电到 0V。2～3 个循环后可以消除记忆效应，恢复电池容量和电压。

Cd-Ni 电池的不可逆失效包括容量减少，电池短路，电池内阻过大和电池开路等等。容量减少多因负极镉的晶粒变大，电极板结，表面积缩小，活性降低使负极容量减少；电池短路是由于尼龙膜降解，强度降低，隔离作用减小；镉枝晶穿透隔膜；氧化镍电极膨胀挤压极组。防止镉电极板结和大晶粒生成的方法是在镉电极中加分散剂。如：氢氧化亚镍，氢氧化钡，变压器油和纤维素等等。

开口电池的热失控失效。开口电池的接枝膜破坏后，恒压充电时，正极析出的 O_2 透过隔膜，在负极发生 Cd-O_2 反应，促使电池温度上升，电池充电电压降低，因为是恒压充电，则充电电流上升，Cd-O_2 反应加快，周而复始使电池过热，叫热失控，最后导致电池失效。

(6) 机械强度　烧结电池具有耐冲击、振动和加速等特性。可用于汽车、飞机，轮船装运。全密封电池经得起卫星发射时的力学条件，可用于卫星上。袋式电池的机械强度也很高。

3.2.1.6. Cd-Ni 电池的发展方向　Cd-Ni 电池从袋式电极发展到烧结电极，从开口电池发展到无需维护的密封电池和空间用的全密封电池。由于 Cd-Ni 电池的价格比铅-酸电池高。60，70 年代主要用于军事上。80 年代中期以后由于家用电器的发展，无线电话，电动工具，电动玩具和仪器小型化的需要。圆柱密封电池的用量每年递增 10～30%。它主要的研究目标是提高电池的比能量。可利用泡沫镍电极，纤维镍电极，碳纤维和电沉积等技术。使得镍电极的比能量及负极的比能量都有所提高。增加极组的空间比。使 5 号圆柱密封电池的容量从 450mA·h，提高到 700mA·h；2 号圆柱密封电池从 1.5A·h 增加到 2.2A·h。并且容量还有进一步提高的余地。

电池制造过程中使用的海绵镉，金属镉和氧化镉、硝酸镉、氯化镉和废弃的电池都会污染环境，对人有毒害。用无毒的负极代替镉电极的研究已取得重大进展，用镍和稀土元素间的金属间化合物如 $LaNi_5$ 等的吸 H_2 和 H_2 催化特性制成氢电极，取代镉电极，推出低压 MH-NiOOH 电池，5 号电池的尺寸，容量达到 1100mA·h，寿命 400 次。

3.2.2. 铁-镍蓄电池

Cd-Ni 电池和 Fe-Ni 电池在碱电池的研制和生产方面占主导电位，但 Fe-Ni 电池的市场较小。近年来由于开发电动车辆的长寿命蓄电池，Fe-Ni 电池这个古老的系列重新引起了人们的注意。Fe-Ni 电池的特点是寿命长，机械强度高，价格低。但低温性能，荷电保持，充电效率，电压平稳等不如 Cd-Ni 电池。

3.2.2.1. 工作原理　Fe-Ni 电池的工作原理包括

成流反应，铁电极，镍电极的工作机理和添加剂的作用。

成流反应。Fe-Ni 电池充放电时，电池反应如下：

$$Fe+2NiOOH+2H_2O\underset{\text{充电}}{\overset{\text{放电}}{\rightleftharpoons}}2Ni(OH)_2+Fe(OH)_2$$

第一平台电压

$$3Fe(OH)_2+2NiOOH\underset{\text{充电}}{\overset{\text{放电}}{\rightleftharpoons}}2Ni(OH)_2+Fe_3O_4+2H_2O$$

第二平台电压

上述两式合并成总反应：

$$3Fe+8NiOOH+4H_2O\underset{\text{充电}}{\overset{\text{放电}}{\rightleftharpoons}}8Ni(OH)_2+Fe_3O_4$$

电液为含锂的氢氧化钾溶液。

镍电极机理与 Cd-Ni 电池相同，正极容量决定电池容量不再重复赘述。

铁电极反应机理与镉电极相似。铁电极的两个平台电压对应着二价铁和三价铁的反应产物。图 3.14 是铁电极的两个平台电压。对应着铁电极的反应是：

$$Fe+nOH^-\longrightarrow Fe(OH)_n^{2-n}+2e^-$$

第一平台电压

$$Fe(OH)_n^{2-n}\longrightarrow 2Fe(OH)_2+(n-2)OH^-$$

$$Fe(OH)_2+OH^-\longrightarrow Fe(OH)_2+e^-$$

第二平台电压

而后，$2Fe(OH)_3+Fe(OH)_2\longrightarrow Fe_3O_4+4H_2O$

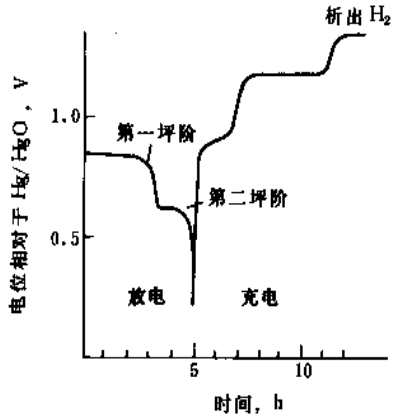


图 3.14　铁电极的两个平台电压

在 KOH 电液中，铁电极在第一个平台电压放电生成 $Fe(OH)_n^{2-n}$ 络合物，两价铁的络合物在第二个平台电压继续反应生成三价铁，最终生成 Fe_3O_4。

铁电极反应的中间产物和氧化物的溶解度低，是铁电极循环寿命长的保证。这样减缓了铁晶粒长大，有助于保持铁电极原始的大表面积。另一方面，溶解度低，在反应产物反应部位沉积，堵塞了反应的活性点，造成铁电极高率放电能力和低温性能欠佳。

添加剂。电液中加入氢氧化锂，不仅提高镍电极温度高时的充电效率，也使铁电极的可逆性增加。镍电极中加入少量 $Co(OH)_2$ 用以提高电极的寿命。

铁电极的添加剂有：硫化铁、汞、氧化汞、镉和氧化镉等。用来增加铁电极的电导，提高搁置时氢析出过电位，对铁电极有抗钝化作用，从而改善了铁电极的性能，和延长了使用寿命。

与活性添加剂作用相反，正极里如果掺入少量的铁、镁、钙、硒等则能使氢氧化亚镍的活性降低，降低了氧在正极上析出的电压，使充电效率降低，同时也增加了电阻。铁电极的杂质有钙，锰，镁，铝、硅、铬，这些杂质能减少铁电极的活性表面，增加铁电极的电阻。

3.2.2.2.　电池结构和电极制造　Fe-Ni 电池充电和搁置时铁电极析出氢气，至今没有制成密封 Fe-Ni 电池。Fe-Ni 电池全是开口电池，需要补加电液维护，不允许倒置使用。

电池的正极、负极之间用隔板隔开，极耳与极柱用螺栓固定，采用镀镍钢壳。Fe-Ni 电池的外形和内部结构如图 3.15，构件与袋式 Cd-Ni 电池相同。Fe-Ni 电池容量从几 A·h 到 1000 多 A·h，用于低倍率和中倍率放电。

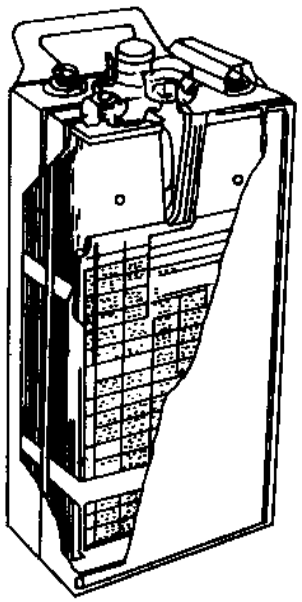


图 3.15　铁-镍电池外形及内部结构

电极制造。Fe-Ni 电池的电极有以下几种：①管式正极；②袋式正极；③烧结正极；④袋式负极；⑤压成负极；⑥烧结负极。管式电极的 Fe-Ni 电池，1900 年由爱迪生发明、投产，制造工艺至今变化不大。袋式电极，压成电极，烧结电极的结构工艺与 Cd-Ni 电池相似。这里只就正、负极活性物质的制备方法作简单介绍。

中国碱性蓄电池厂制备氢氧化镍，从高纯镍或硝酸镍开始。以高纯镍或镍粉（从电池中回收的镍）为原料，用硫酸溶解，用氢氧化钠中和，过滤除去三价铁和其它不溶杂质；再次净化除去二价铁和铜。将硫酸镍溶液中

加入硝酸钴喷射到热的氢氧化钠溶液中，而后将镍浆过滤、水洗、干燥、粉碎、过筛，制成粒度平均直径74～590μm的氢氧化亚镍。

管式电极中的导电镍箔用分层电镀法制备，镍箔厚0.1μm左右，密度仅0.057g/cm³。将Ni(OH)₂和添加剂混合均匀，与镍箔分层填充到特制穿孔镀镍钢带制成管子中，捣实，封闭管子，两端固定在镀镍框架中，制成电极板。

负极活性物质αFe，Fe_3O_4用还原法或羰基化法制备。还原法是将纯铁溶解在硫酸中，生成硫酸铁，再结晶干燥，经815～915℃煅烧成Fe_2O_3除去硫酸盐，干燥，氢气还原，生成Fe_3O_4和αFe。再经部分氧化，干燥，粉碎，加入少量添加剂FeS，HgO和CdO，充分混合制成负极的活性物质。

制造羰基铁粉的设备和工艺与制造羰基镍粉的工艺相似。羰基化法制成的铁粉比还原法制成的成本高，但制成的铁电极性能更好。

羰基化法铁粉可以压成或加入发孔剂，在氢气炉中烧结成多孔铁烧结电极。与烧结镍电极制成全烧结Fe-Ni电池，作电动自行车和电动车辆的电源。由于全烧结Fe-Ni电池成本较高，还没有大量投产。

3.2.2.3. Fe-Ni电池性能　放电、充电性能。Fe-Ni电池的充放电常采用5～10h制工作。开路电压1.40V，平均放电电压1.2V，终压1.0V，放电电压和放电容量与放电速率有关，放电电压、放电容量随放电电流增加而下降。大电流放电到指定终压的容量加上再次用小电流放电到指定终压的容量等于电池的容量。

电池性能受环境温度的影响，低温时铁电极钝化，不利于大电流使用，严重时给不出电流。温度高于50℃时，镍电极充电效率降低，工作性能变差，铁电极的溶解速度增加，不适于电池工作。Fe-Ni电池最适合工作的环境温度是25℃。

Fe-Ni电池的内阻与温度和荷电程度有关。低温时内阻增加，放电到50%时，内阻增加1倍。

Fe-Ni电池的充电电压随充电程度的增加而上升，终压可达1.7～1.8V。可用恒流，限压恒流，浮充，涓流等办法充电。但是，不要使电池析气过多，电池温度不要超过46℃为宜。

Fe-Ni电池的安时效率可达80%，瓦时效率仅是60%。因此，Fe-Ni电池过充电量比Cd-Ni电池大，才能得到电池的全容量。通常充电量是放出电量的125%以上。

Fe-Ni电池的比能量可达到28～40W·h/kg，全烧结Fe-Ni电池可以达到50W·h/kg以上。

自放电。Fe-Ni电池搁置时，Fe电极溶解析出氢气，自放电大，尤其是初期更大。但低温环境搁置时自放电小，0℃环境搁置仅是25℃时的一半。

寿命。Fe-Ni电池，特别是管式电极的Fe-Ni电池使用寿命最长，可达8～25年。机械强度高，结实耐用。

3.2.2.4. 其它铁电极电池

(1) Fe-空气电池　电池中只有一种反应物，成本低，寿命长。负极用压成电极或烧结铁电极。正极用双层多孔镍电极，空气中的氧作反应剂。Fe-空气电池的反应如下：

$$2Fe+O_2+2H_2O \underset{充电}{\overset{放电}{\rightleftharpoons}} 2Fe(OH)_2$$

第一平台电压

$$3Fe(OH)_2+\frac{1}{2}O_2 \underset{放电}{\overset{充电}{\rightleftharpoons}} Fe_3O_4+3H_2O$$

第二平台电压

氧还原是通过过氧化氢中间产物来进行的：

$$O_2+2H_2O+2e^- \longrightarrow H_2O_2+2OH^-$$

$$H_2O_2+2e^- \longrightarrow 2OH^-$$

Fe-Ni电池研制目标是作电动车辆的电源。

(2) Fe-Ag电池　Fe-Ag电池成本高，但寿命长，比能量与Zn-Ag电池相当，可以做通信设备的电源。

Fe-Ag电池的电池反应是：

$$Fe+2AgO+2H_2O \underset{充电}{\overset{放电}{\rightleftharpoons}} Fe(OH)_2+Ag_2O$$

第一平台电压

$$Fe+Ag_2O+2H_2O \underset{充电}{\overset{放电}{\rightleftharpoons}} Fe(OH)_2+2Ag$$

第二平台电压

$$3Fe(OH)_2+Ag_2O \underset{充电}{\overset{放电}{\rightleftharpoons}} Fe_3O_4+2H_2O+2Ag$$

第三平台电压

总电池反应是

$$3Fe+4AgO \underset{充电}{\overset{放电}{\rightleftharpoons}} Fe_3O_4+4Ag$$

Fe-Ni，Fe-空气和Fe-Ag电池都采用密度为1.20～1.30g/cm³，每升含LiOH15～50g的氢氧化钾电液，其电压和比能量如表3.6所示。

表3.6　Fe-Ni，Fe-空气和Fe-Ag电池的特性

系　列	电压，V		比能量		循环寿命次数（100%放电）
	开路	放电	W·h/kg	W·h/L	
Fe Ni					
管式	1.4	1.2	30	60	4000
研制中	1.4	1.2	65	130	>1200
Fe-空气	1.2	0.82	80		1000
Fe-Ag	1.48	1.26	105	160	500

3.2.3. 锌-镍蓄电池

Zn-Ni电池于1900年左右制成，现仍在改进，目标是作电动车电源。但迄今没有大规模投产，主要是充放电

寿命有限。Zn-Ni 电池的特点是：电压高放电电压 1.60～1.65V，比 Cd-Ni 和 Fe-Ni 电池高 0.35～0.45V；比能量高，Zn 电极代替 Cd 电极和 Fe 电极，使比能量提高到 60W·h/kg 以上；比功率高，Zn-Ni 电池允许大电流使用；Zn-Ni 电池较 Zn-Ag 电池价格低，是 Zn-Ag 电池的替代产品。

3.2.3.1. 工作原理　Zn-Ni 电池的电池反应如下：

$$2NiOOH+Zn+2H_2O\underset{\text{充电}}{\overset{\text{放电}}{\rightleftharpoons}}2Ni(OH)_2+Zn(OH)_2$$

放电时，正极的三价镍与负极的金属 Zn 和水起反应生成两价的氢氧化亚镍和氢氧化锌，充电时则相反，虽然，镍电极可逆性很好，但锌电在寿命中问题很多。

Zn 电极变形。Zn 电极放电产物在电液中部分溶解，由于温度梯度，浓度梯度，电流密度分布，电液量的变化，使充电时的沉积与溶解不是可逆的，使得电极的边缘变薄，电极中心变厚。在电液中加添加剂，抑制 Zn 进入电液，减少氧化锌的溶解，使 Zn 均匀的沉积，但是，仍未彻底解决，Zn 电极限制了 Zn-Ni 电池的充放电寿命。

Zn 枝晶生成。在一定锌酸浓度和一定充电电流密度情况下，再沉积的锌生成针状枝晶。枝晶向对应电极方向生长，会穿透隔膜造成短路。一般可以采用加添加剂、半透膜和充电方法来阻止枝晶的生成。

Zn 在碱性电液中侵蚀，析出氢气。Zn 电位比氢电位高，由于 Zn 上氢析出过电位高，Zn 才能在水电液中存在。虽然汞可以提高氢析出过电位减缓 Zn 的侵蚀，但目前正在研制其它的缓蚀剂来代替汞。

3.2.3.2. 电池结构和电极制造　Zn-Ni 电池的结构与开口袋式 Cd-Ni 相似。壳体多用聚苯乙烯或 ABS 注塑成形。

镍电极可以用烧结工艺或袋式工艺制造，但比能量低不能与锌电极匹配。目前正研制压成电极或塑料粘结电极。

活性物质氢氧化镍中加入 5～10%氢氧化钴再与导电剂石墨、乙炔黑和镍粉混和，用聚四氟乙烯粘结剂（PTFE）调和成膏，碾压成片，压制在镍网上制成电极。这种电极在寿命方面不如烧结电极和袋式电极。允许 $C/2$ 率放电使用，电流再大则电压降低。塑料粘结镍电极可达到 500 次充放电寿命。

Zn 负极的制造工艺同 Zn-Ag 电池。PTFE 为粘结剂，把 Zn 粉调制成膏，制成涂膏和压成电极。PTFE 可以减少 Zn 在 KOH 中的溶解。为了减少 Zn 极变形和生成枝晶，研究了振动锌电极，但未投入生产。

为了提高 Zn 电极的寿命，新设计了一种振动负极的 Zn-Ni 电池。把氧化锌淤浆加到电液中，充电时负极片振动，锌均匀地沉积在表面，镍电极不动用作为隔板的塑料网包住。这种设计的优点如下：锌电极振动作用一是产生宏观紊流，保持氧化锌均匀地分布在溶液里。二是产生的微观紊流减少负极表面锌盐的浓度梯度，减少锌枝晶生成，使锌均匀沉积。三是镍电极周围的塑料网在负极振动时能刷平锌枝晶。至少在理论上解决了锌电极的变形，枝晶引起的短路和隔膜失效。其缺点是增加了电池体积，增加了电液量，降低了比能量。振动部件使电池重量增加 5%，也提高了价格。

3.2.3.3. 隔膜　Zn-Ni 电池的隔膜是电池的关键部件，分为有机膜和无机膜两种。60 年代用玻璃纸膜，玻璃纸能防止锌离子通过，在电液中轻微膨胀有利于电池性能。但在电池环境中易氧化降解，寿命仅可达到 200 次充放电循环。

Zn-Ni 电池采用多层隔膜，如：非编织膜、辐射接枝聚乙烯膜，聚乙烯醇膜和无机膜等。无机膜有聚砜处理的氧化锆膜及石棉膜[3.5,3.6]。

3.2.3.4. Zn-Ni 电池的性能　比能量。Zn-Ni 电池的重量比能量达到 35～75W·h/kg，体积比能量达到 60～140W·h/L。组成电池组降低 10～20%，正在研制中的 Zn-Ni 电池组可以达到 80～90W·h/kg。

放电性能　Zn-Ni 电池放电电压平稳，即使提高放电率，放电电压和容量并没有显著减少。工作温度范围是－40～＋50℃。密封 Zn-Ni 比开口电池性能差些。密封电池 8 倍率放电比能量达 35W·h/kg[3.4]。

充电性能　Zn-Ni 电池可用恒流或恒压法充电，问题是镍电极充电达到 70%时效率降低，为使其达到满充电，少量过充电是必需的。然而锌电极则不希望过充电，过充电会促使锌枝晶生成。为减缓这一现象，在设计中常采用锌电极容量过剩的措施，从而带来比能量降低。Zn 极过充电量决定电池寿命，因此，要限制过充电量，用 0.2C 电流充电到终压 2.0V。

自放电　在室温环境下搁置 1 个月，开口 Zn-Ni 电池容量下降 30%，密封电池容量下降 50%。

寿命　循环寿命短是 Zn-Ni 电池大量应用的障碍。主要问题是锌电极的变形和枝晶的生成。Zn-Ni 电池寿命仅可达到 200 次充放电循环。

机械强度　Zn-Ni 电池的机械强度可以与 Cd-Ni 电池相比。

应用　Zn-Ni 电池的研制目标是电动车辆电源，备用电源和鱼雷推进电源。

3.2.4. 氢-镍蓄电池

60 年代发展起来的全密封镉镍电池，是第一代空间贮能电池，与太阳电池方阵联用，提供卫星在阴影期或高峰用电时的电力。迄今发射的 70%的长寿命地球卫星都采用太阳电池与镉镍蓄电池联用。已证明镉镍贮能装置是卫星寿命的限制因素之一。全密封镉镍电池的比能量与放电深度还不能满足高轨道卫星使用的要求。70 年

代中期，美、苏、西欧、中国相继在燃料电池和全密封镉镍电池的技术基础上发展起来氢镍蓄电池，称作第二代空间蓄电池[3,6]，克服了在放电深度，寿命方面的不足，改善了重量比能量，而且长时间大电流过放电对电池无害，电池内氢气的压力反映电池的荷电状态，这是任何蓄电池系列无法比拟的。

H_2-Ni 电池按压力的不同分为高压 H_2-Ni 电池（压力4MPa）和低压 H_2-Ni 电池。高压 H_2-Ni 电池中又分独立压力容器电池和共容器电池。独立容器电池已发展到应用阶段。如图 3.16 所示，它是美国 77 年发射的导航技术卫星 NTS-2 上用的 35AH_2-Ni 电池组。共容器电池是把几个电池串联成一个电池组放在一个压力容器中，目前还在研制中。低压 H_2-Ni 电池是把活性物 H_2 吸收并贮存在金属间化合物中，压力 0.3MPa 左右。高压 H_2-Ni 电池主要用于空间开发。低压 H_2-Ni 电池即 MH-NiOOH 电池主要民用，性能基本与圆柱密封 Cd-Ni 相似。

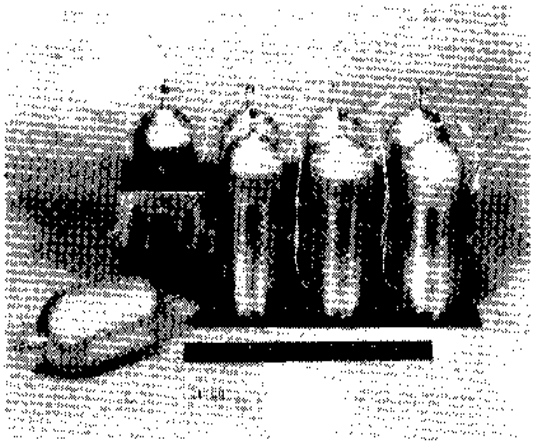


图 3.16　氢-镍电池

3.2.4.1.　工作原理　氢-镍电池是个全密封体系，在正常充放电、过充电和过放电时的反应非常巧妙，决定了氢镍电池独特的性能。氢镍电池设计为正极容量限制在三种情况下，发生的反应如下。

（1）正常工作

镍电极　$NiOOH+H_2O+e^- \underset{充}{\overset{放}{\rightleftharpoons}} Ni(OH)_2+OH^-$

氢电极　$\frac{1}{2}H_2+OH^- \underset{充}{\overset{放}{\rightleftharpoons}} H_2O+e$

电池反应　$NiOOH+\frac{1}{2}H_2 \underset{充}{\overset{放}{\rightleftharpoons}} Ni(OH)_2$

（2）过充电　正极 $Ni(OH)_2$ 全部转变成 NiOOH，所以

镍电极　$2OH^- \longrightarrow 2e^- + \frac{1}{2}O_2 + H_2O$

氢电极　$2H_2O+2e^- \longrightarrow H_2+2OH^-$

过充电的结果　$H_2O \longrightarrow H_2+\frac{1}{2}O_2$

由于，氢电极的催化作用，氧的复合反应速度很快过充电产生的氢和氧很快生成水，电池在过充电时压力稳定在一定值。但是氢氧复合要产生热，即氢镍电池过充电用的电能全部变成了热，使电池温度升高，过充电电流越大，电池温升越高。虽然，氢镍电池允许过充电，但不希望长期大电流的过充电。

（3）过放电　正极的 NiOOH 全转变成 $Ni(OH)_2$，

镍电极　$H_2O+e \longrightarrow OH^- + \frac{1}{2}H_2$

氢电极　$\frac{1}{2}H_2+OH^- \longrightarrow e+H_2O$

结果　$H_2 \longrightarrow H_2$

所以过放电达到稳定状态时，正极生成的氢与负极消耗的氢相等。电池的气压，组成不变，由于这时的反极电压，即氢在两极上生成和复合极化电压，−0.2～0.3V 左右，耗用的能量很低，电池较放电时的温度还低。这就决定了氢-镍电池允许长时间，大电流过放电的特性。

3.2.4.2.　结构　氢-镍电池实际上是一个半燃料电池，负极的活性物质以气态的形式贮存，电池壳体也是贮氢的耐压容器，充满全部空间，正极活性物质不与负极活性物质氢气相隔离。这是氢-镍电池较全密封镉镍电池自放电大的原因。

氢-镍电池的外形如图 3.16。壳体是两端呈半球形的圆柱体，壁厚 0.4～0.5mm。壳盖在焊接环处焊在一起，焊环支撑着极组。电池盖上有注气管，预先注入氢气，作负极的预充电。氢气的压力充电后达到 4.0MPa，放电后 0.5～0.7MPa。极柱采用塑料压缩密封或陶瓷-金属封接密封。极组由端板固定。正极是烧结镍电极，负极是聚四氟化的铂、钯催化电极，负极背面有聚四氟乙烯防水透气膜，气体扩散网。正极、负极之间有尼龙或石棉隔膜。电液用含锂的氢氧钾水溶液。

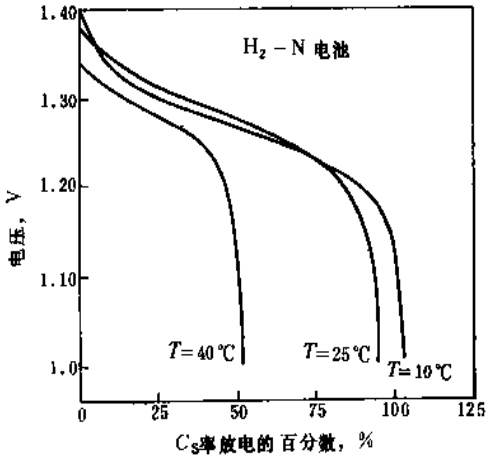


图 3.17　氢-镍电池的放电曲线

条件为：放电率 $C/2$；充电率 $C/5$；$C_x=20℃$

$C/5$ 率放电容量

3.2.4.3. 性能及其它　氢-镍电池寿命长，深放电，充放电使用6000次以上，比能量为60W·h/kg。图3.17是氢-镍电池的放电曲线。氢-镍电池的放电电压略高于密封镉镍电池，放电速率、低温性能优于密封镉镍电池，高温环境时，容量降低。图3.18是氢-镍电池充电、过充电、开路、放电、过放电时电池的电压，氢气压力的变化。充电时压力随荷电程度增加直线上升，过充电时稳定不变；放电时，压力直线下降，过放电时稳定不变，过放电时，反向电压低，对电池无害。

氢-镍电池与全密封镉-镍电池相比其缺点是：体积比能量低，比镉-镍电池的少1/3，自放电较密封镉-镍电池大，造价较全密封镉-镍电池高1/4。为了克服独立容器氢-镍电池的这些缺点。现在正研制两种新型氢-镍电池：一是共容器氢-镍电池，将一组氢-镍电池串联起来，共用一个压力容器贮氢和作为壳体。减少了电池体积和造价。二是低压氢-镍电池，用常温下可逆吸附氢气的金属间化合物作贮氢材料和氢电极，无需用压力容器外壳，据报道已推出商用氢-镍电池[3.9]。虽然，低压氢-镍电池没有镉污染的问题，但是造价和寿命仍是迅速普及的障碍。

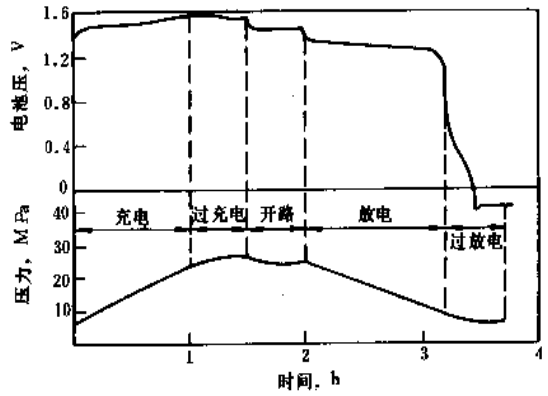


图3.18　氢-镍电池的压力与电压特性
（环境温度23℃）

1978年美国发射的导航技术卫星(NTS-2)上首先对35A·h的氢-镍电池进行了飞行试验，目前，正在使用的国际通信卫星等16颗卫星均使用氢-镍电池作贮能装置[3.10]，并设想用在大型空间站上。有人估计90年代氢-镍电池将取代全密封镉-镍电池在空间上的应用。

随着空间技术发展的需要，中国对氢-镍电池的研究虽然规模较小，但进展较快，其目标是作高轨道卫星和低轨道卫星的贮能装置。

3.2.4.4. 氢-银蓄电池　H_2-Ag电池在结构上与H_2-Ni电池相似，是把循环寿命短的Zn电极被长寿命的H_2电极取代后，与Ag电极组成的一个新体系。比能量比H_2-Ni电池高，可达到75～85W·h/kg，但循环寿命有待进一步提高。现在正处在研制阶段，主要是开发空间应用[3.11]。

电池反应为：

$$H_2+AgO\underset{\text{充电}}{\overset{\text{放电}}{\rightleftharpoons}}Ag+H_2O,\ E^0=1.398V$$

过充电时，Ag电极上析出氧气

$$2OH^-\xrightarrow{\text{过充电}}H_2O+\frac{1}{2}O_2+2e^-$$

析出的氧在催化H_2电极上还原

$$H_2+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow H_2O$$

使电池压力保持不变。电池的工作电压在1.05～1.15V左右。

H_2-Ag电池的负极与H_2-Ni电池负极相似，为聚四氟化的Pt，Pd催化电极，Ag电极用细Ag粉在600～650℃温度烧结而成。隔膜用聚四氟乙烯粘合的钛酸钾纤维膜或石棉膜。电液是25～30%的KOH。电液浓度高增加Ag_2O的溶解度，提高了活性物质的利用率，但电压降低。压力容器和极柱密封与H_2-Ni电池相同。

H_2-Ni电池充电率高于$C/8$时，效率降低，实际充电速率应低于$C/12$，充电的安时效率接近100%，充电电压范围从1.55～1.70V。电池的瓦时效率低，寿命比不上H_2-Ni电池。

3.2.5. 锌-氧化银蓄电池

3.2.5.1. 概况　目前使用的常规蓄电池中，锌-氧化银电池(简称锌-银电池)具有最高的比能量和比功率，并具有非常平稳的放电电压特性。它以锌作负极，氧化银作正极，电解质是氢氧化钾水溶液。

锌-银电池的缺点是寿命较短，通常循环寿命小于200周期，总的湿贮存寿命不大于两年。另一缺点是成本高。所以锌-银电池仅局限于军事和空间方面的应用，如：卫星、导弹、潜艇、鱼雷推进以及便携式电台、小型通讯机等特殊场合用的电源。

锌-银电池和其它银电池系列（镉-银电池和铁-银电池）的高成本主要是因为它们的正电极都采用活性银材料。银价从20世纪60年代后期就开始大幅度上涨，这就使锌-银电池的造价昂贵，很难推广应用。

锌-银电池是化学电源中出现最早的电池系列之一。早在1800年，伏打就将锌-银电堆介绍给世人，名为伏打电堆；以后曾用锌电极和银电极制成原电池进行试验。1899年雍格涅 (Jungner) 首先报道了有实用价值的银蓄电池，他制成烧结式银电极，奠定了现代烧结式银电极的基础；他还试验了铁-氧化银电池、铜-氧化银电池和镉-氧化银电池，但因电池寿命短，在商业上尚无吸引力。

1941年法国的安德烈 (H. G. Andr'e) 使锌-银蓄电池的实用化关键技术获得突破。他提出一种叫赛珞玢

(即玻璃纸)的半透膜作锌-银蓄电池的隔膜,这种赛珞玢在电液中水合并膨胀到原干膜厚度的3倍,这相当于在电池内产生了一个小的内部压力,从而限制住锌负极活性物质在本身位置,并使电池在放电期间锌的溶解量减少,同时还可阻挡从负极到正极锌枝晶的形成。赛珞玢隔膜还能延缓可溶性氧化银向负极的迁移。在锌-银蓄电池,银迁移和锌枝晶生成正是引起电池短路的主要原因。安德烈还设计了多孔锌电极和采用氢氧化钾浓溶液作电解质,大大地降低了锌阳极的腐蚀速度。这些突破性的进展,最终创制出具有实用价值的锌-银蓄电池。赛珞玢及其衍生物目前仍在大部分锌-银蓄电池的隔膜设计中被采用。

3.2.5.2. 电池原理

(1) 反应机理　锌-银电池的电化学体系表达式为:(−)Zn/KOH/Ag_2O(AgO)(+)即锌为负极,氧化银为正极(氧化银有两种价态:Ag_2O和AgO),氢氧化钾水溶液作为电解质。关于锌-银电池中的特殊电池反应,仍有不同的观点。通常采用的反应式如下:

$$2AgO+Zn+H_2O \underset{\text{充电}}{\overset{\text{放电}}{\rightleftharpoons}} Ag_2O+Zn(OH)_2 \quad , \quad E^0=1.86V$$

$$(ZnO+H_2O)$$

$$Ag_2O+Zn+H_2O \underset{\text{充电}}{\overset{\text{放电}}{\rightleftharpoons}} 2Ag+Zn(OH)_2 \quad , \quad E^0=1.60V$$

$$(ZnO+H_2O)$$

由于银电极的特性使锌-银电池在充电和放电反应中出现两个电压坪阶。高电压坪阶表示过氧化银(过氧化银常表示为Ag_2O_2)的反应,低电压坪阶表示一价氧化银的反应。氢氧化锌($Zn(OH)_2$)或者氧化锌(ZnO)表示锌酸钾或各种形式的水合氧化锌。锌-银电池的两个电压坪阶对充、放电起重要作用,这将在3.2.5.5中详细讨论。

(2) 电化学特性　锌-银电池具有一些特殊的热力学性质。在电池反应式中,高价氧化银常写作AgO(或Ag_2O_2),这表明假定银呈二价态。实际上在结晶学的单晶胞中,高价氧化银是单斜晶体,有四个银原子和四个氧原子,其中有两个相当于一价的Ag—O键(键长0.218nm),另两个是相当于三价的Ag—O键(键长0.203nm),它们的键长都与二价键长不符。这一结构形式由McMillan[3.12]根据高价氧化银的磁学性质和半导体性质提出假设,并被Scatturin, Bellon和Salkind[3.13]用中子衍射法测定得以证实。

使用Ag-O材料得到的E_0(平衡电动势)为1.856V,电动势的温度系数($\delta E/\delta T$)是正的,为$+5.7\times10^{-5}$V/℃。用Ag_2O材料得到的E_0为1.602V(11.6MKOH),但$\delta E/\delta T$是负的,为-16.9×10^{-6}V/℃。这大约是镉-镍蓄电池电动势温度系数值的三分之一。

3.2.5.3. 分类和命名

(1) 分类　锌银蓄电池可有几种分类方法。按贮存状态可分为干式放电态电池和干式荷电态电池;按结构型式可分为开口式(排气式)和密封式电池;按放电率可分为高、中、低倍率型电池;按形状可分为方形、圆柱形和扣式电池。锌银电池多数做成方形开口式电池,典型结构示于图3.19。

锌-银蓄电池一般以干态出厂,使用前方注入电液。干式荷电态电池(负极为锌、正极为氧化银)在使用前几小时注入电液即可;放电态电池(负极为氧化锌、正极为银)需提前注液并经化成后才能使用。

(2) 命名方法　锌银电池命名方法包括单体电池和电池组的命名方法。

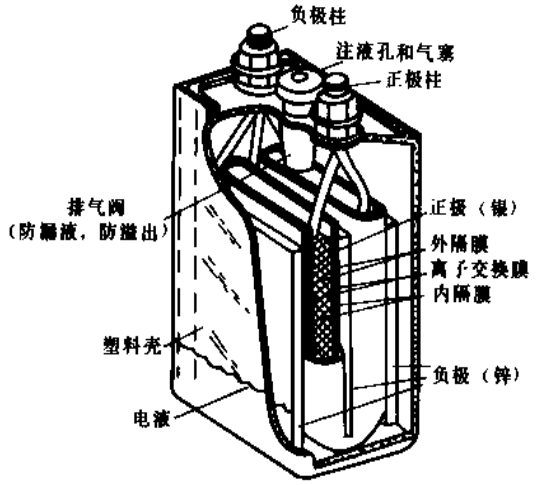


图3.19　典型的锌银蓄电池结构图

a. 单体电池命名法　中国国家标准规定锌银蓄电池的系列代号是XY(X和Y分别为锌和银的汉语拼音的第一个大写字母)。额定容量用阿拉伯数字表示,单位为安时(A·h),毫安时则在阿拉伯数字后面加m,容量小于100mA·h的电池应以mA·h为单位。放电倍率表示法如表3.7所示[3.14]。

表3.7　放电倍率表示法

放电率	大写字母代号	划分倍率范围	备　注
低倍率	D	$<0.5C$	低倍率字母D可省略
中倍率	Z	$0.5\sim3.5C$	
高倍率	G	$3.5\sim7C$	
超高倍率	C	$>7C$	

例:XY20表示20A·h低倍率放电的锌银蓄电池,因低倍率的D字可省略。

XYG15表示15A·h高倍率放电的锌银蓄电池。

其它国家都有各自的表示方法。如美国雅德纳(Yardney)电气公司的某种高倍率锌银电池表示为HR-21，低倍率电池表示为LR-12等，这里的HR和LR分别代表高倍率和低倍率，后面的数字是该公司内部的代号。又如美国依格-匹秋(Eagle-Picher)工业公司的命名法就和中国的命名法相近，SZHR2.8——表示高倍率放电(6min率)，额定容量2.8A·h，SZLR3.0——表示低倍率放电(4～20h率)，额定容量3A·h。

b. 蓄电池组型号表示法

例1　19　XYG 15

19——串联蓄电池只数

XYG 15——单体蓄电池型号

它表示该蓄电池组由19只15A·h高倍率锌银蓄电池串联而成。

例2　4 — 2XY8

4——串联整体蓄电池个数

—短横线

2XY8——整体蓄电池型号

整体蓄电池的含意是：m个组合极板组分别装在一个内部隔成m个槽的电池壳体中，如2XY8表示由两个8A·h低倍率放电锌银组合极板组组成的整体蓄电池。例2中4—2XY8表示由4个2XY8整体蓄电池构成的锌-银蓄电池组。

3.2.5.4.　电池组分及其制备

(1) 银电极　制备银电极有三种方法。虽然各法在工艺上有所差异，但都有下述共同的特性。

a. 电极导网或称基体都是用银，有时使用镀银的铜。导网有三种形式：银带拉网、银丝编网或银带穿孔。采用导网可为电池外电路与正极活性物质间提供良好的电接触。为避免外电路与正极活性物质间可能发生的氧化作用以及由此产生的电阻增加，必须使用银作导网。

b. 制备好的银电极应具有良好的物理强度，这通常都用烧结工艺来保证。

烧结是指在低于银熔点(960.5℃)的适当温度下进行的热处理过程。电极在加热时，银粒间发生一定的粘结和结块，这将明显地提高电极的物理强度。烧结通常在马弗炉中进行，单炉操作也可采用带式连续烧结。由于烧结过程温度高于银氧化物的分解温度，所以不需要还原性气氛保护。烧结温度和时间对电极的强度和放电容量有影响，所以各制造厂家不尽相同，烧结温度高电极强度好，但放电容量差些，温度过低(300℃以下)时起不到烧结作用。

c. 制备好的电极应具有高比表面积，孔率应达50～60%。银电极的高表面积首先要由高表面积的活性材料作保证，如很细的金属银粉或者一价或二价银的氧化物。用高表面积的活性材料制备的银电极可得到85%理论容量的库仑效率。

高比表面积活性银粉的制备方法有：氧化银热分解法，醋酸银热分解法，草酸银热分解法，甲酸银热分解法，葡萄糖还原法，甲醛还原法，过氧化氢还原法和电解阴极沉积法。常用的是前面两种。

氧化银粉的制备方法：一价氧化银(Ag_2O)的制备是用硝酸银($AgNO_3$)与强碱(KOH或NaOH)反应生成氢氧化银(AgOH)，而氢氧化银不稳定，立即分解成氧化银和水。过氧化银(AgO或Ag_2O_2)的制备是在碱性介质中，用过硫酸盐[$K_2S_2O_8$或$(NH_4)_2S_2O_8$]做氧化剂，将一价银氧化成二价银，其反应式为：

$$2AgNO_3+K_2S_2O_8+4NaOH=2AgO\downarrow+2KNO_3+2Na_2SO_4+2H_2O$$

制备银电极的三种方法如下：

a. 涂膏法。将氧化银(Ag_2O、AgO)用水或1%的羧甲基纤维素(CMC)水溶液调成糊膏，涂到导网上，经过干燥、热还原和烧结制成电极。

b. 压成法。将细银粉铺在模具中，放好导网，加压成型；或者将银粉连续地辊压在银网上，再烧结制成电极。

c. 用塑料粘结的活性银粉压制成型，再烧结制成电极。

上述三法制备的电极厚度为0.18～1.52mm。涂膏法制备的电极厚度一般不低于0.76mm，而后两种方法可制得较薄的电极。

(2) 锌电极　制备锌银蓄电池锌电极的方法也有三种：压成法、涂膏法和电沉积法。

不管采用哪种工艺方法，集流网是相同的，一般都采用金属带拉网或穿孔制得。银是理想的导电材料，但成本太高，一般常用镀银铜网。镀银的目的是防止电池在过放电时铜溶解到电液中。

锌电极使用的活性物质是电解锌粉或氧化锌粉。通常都与1～4%的干态氧化汞(HgO)混合，使电极在充电时锌发生汞齐化，借助汞具有较高的氢析出过电位，来抑制电池在荷电搁置期内在锌电极上析出氢气。这对于大部分的军事应用是非常必要的。

a. 压成法　先把纤维纸铺到模具里，然后放入含1～4%HgO的电解锌粉或氧化锌粉，导网加在粉层中间，包好衬垫纸加压成型锌电极。混合粉中常加一些粘结剂和添加剂，如聚乙烯醇(PVA)、聚四氟乙烯粉(PTFE)以增加粉间的粘结性。成型的电极孔率常为50%左右，在实际生产中，随电池的放电倍率要求，孔率在35～60%之间变化。

也可采用自动连续式辊压制备干粉电极技术。

b. 涂膏法　用聚乙烯醇水溶液和活性物质(氧化锌

与氧化汞的混合物）混合制成膏状物，有时在膏中加入一些粘结剂，如羧甲基纤维素（CMC）、短的人造纤维或Dynel纤维，以增加涂膏式电极的粘结性。然后将膏状物涂到导网上，通常还加一张隔膜以保证电极强度。涂膏后在40～50℃下自然干燥。按尺寸要求分切成电极再加压到规定厚度。电极孔率及活性物质密度与压成法电极相似。这种电极可不化成直接装配电池，也可先化成再装电池。

c. 电沉积法　在含氧化锌的氢氧化钾电液中，以锌作阳极，铜箔或银网作阴极，用较大的电流密度电解，则细小树枝状的锌沉积在铜箔或银网上。然后经多次清洗除净痕量氢氧化钾，干燥，加压到规定厚度，再按要求尺寸切成电极。

(3) 隔膜　锌银蓄电池使用的基本隔膜（即主要隔膜）是再生纤维素材料（又称水化纤维素膜），这就是安德烈在最初设计中所用的隔膜。它起半透膜的作用，容许离子通过而阻止活性物质从一个电极迁移到另一个电极。但是，这种隔膜长期处在强碱溶液中会发生水合作用，充电时被氧化。而且还会受到银氧化物的化学腐蚀。这些因素将引起隔膜材料的不断降解，使隔膜层中沉积的银形成高电阻通路，或者锌枝晶穿透隔膜，最终导致电池内部短路。这都严重影响了电池的寿命。

为了解决上述问题，锌银蓄电池通常都要求使用三种不同的隔膜。除了再生纤维素作为主隔膜外，还采用“内隔膜”，也叫正极隔膜，用它贮存电液和阻止主隔膜被高氧化性的银电极氧化。它常用尼龙或聚丙烯等惰性纤维材料制成袋状，将银电极装入其中。第三种是“外隔膜”即靠近锌电极的隔膜，用它贮存电液和稳定锌电极，延缓锌枝晶生长穿透主隔膜，常用石棉和钛酸钾材料制用。

隔膜的包裹方法随电池的放电倍率而异。在高倍率电池中，是将装在“内隔膜”袋中的银电极外包3～4层主隔膜（每层0.025mm厚），然后叠成“U”字型，再把包有“外隔膜”的锌负极插在“U”字型中和每两个“U”字型间而构成极组。在低倍率电池中，因要求更长的寿命，主隔膜的层数可多至10层，而且包法与高倍率电池相反，是用主隔膜包锌负极构成“U”字型，而将装在尼龙袋中的银电极插在“U”字型中和每两个“U”字型间而构成极组。这种包法可以减小形状变化对负电极的影响而增加电池寿命。

延长纤维素膜寿命的方法是将有机银化物（如黄酸银）加到膜上，即隔膜材料通过含银盐的热碱性溶液，使银的有机化合物沉积在隔膜组织里。经此处理的膜比未处理膜更耐被氧化的降解作用。

近几年来还研制了化学稳定性较好的聚乙烯接枝膜（聚乙烯辐射接枝丙烯酸膜），无机隔膜以及有机-无机复合膜。

当人类跨进空间技术兴起的年代（20世纪60年代后期），希望制成“热消毒”的锌银电池。这时，普通的纤维素膜在热消毒温度（250℃）下会剧烈地降解，因而不能满足要求。为此，已经研制出一系列有机-无机隔膜能耐受热消毒环境，并可减小锌电极的形状改变而增加锌银电池的寿命。这些有机-无机隔膜使用了石棉毡（约0.5mm厚），在毡的一面浸有机树脂，另一面浸氧化锆或氧化镁。这种膜的缺点是：制造成本高，内阻大，只限于用在中或低倍率电池中。

(4) 电液　锌银电池的电液是30～45%浓度的氢氧化钾水溶液。在此范围内较低浓度的电液有较高的电导率，适合于高倍率电池使用；而较高浓度的电液对纤维素隔膜的不利影响稍小些，故适合于长寿命电池使用。较高浓度的电液溶解氧化锌的能力也大些，因而会加速锌电极的形状变化，因此一般情况下认为40%的KOH是最佳浓度。

有些制造厂家使用指定KOH浓度下的饱和锌酸盐作为电解质。原以为锌酸钾会减缓锌的溶解作用，但在实际使用中好处甚微。其它添加剂如LiOH对锌银电池也无益处。

(5) 电池结构部件

a. 电池壳体和盖　锌银蓄电池的壳体和盖几乎都是塑料制品。最常用的塑料是聚酰胺树脂、改性苯乙烯（苯乙烯）或者苯乙烯和丙烯腈（SAN）的共聚物。现在还使用ABS塑料（丙烯腈-丁二烯-苯乙烯的共聚物），它能增加电池耐冲击、振动的能力。这些材料都能耐强碱腐蚀，易于注塑成型，都可用溶剂密封，也能在高达70℃温度下使用。新开发的一些塑料如聚砜和PPO（聚苯撑氧化物）等，则可在150℃环境下工作。

b. 电池极柱　电池盖上一般装有两个极柱，即电池盖凸台上的两个空心螺杆。螺杆材料常选用镀银或镀镍的钢、黄铜或铜。正极和负极引线分别汇成导线束，焊在极柱空心体中，借以实现电导出和使电池密封。极柱本身用环氧树脂胶封接在电池盖上。

3.2.5.5.　电池性能

(1) 充电　锌银蓄电池可用几种方法进行充电。最常用的是恒电流法，一般用12～16h率充电。典型的恒电流充电曲线示于图3.20，曲线上第一坪阶相应于银氧化变成一价氧化银，电压约为1.65V，占总充电时间的30%左右；第二坪阶相应于一价氧化银（Ag_2O）进一步氧化变成过氧化银（Ag_2O_2），电压约为1.95V，占总充电时间的70%。有时从第一坪阶过渡到第二坪阶时有一个电压尖峰（这与镉-镍、锌-镍电池不同）。当达到完全充电时，电压急速上升到2.0～2.05V左右，同时可看到银电极上有气体（氧气）析出。通常一到2.05V就终止充电，以避免锌电极过充和银电极上析出氧气。如果还继续充电，电压将升到2.2～2.3V，则在锌和银电极上分别析出

氢和氧气。过充电的结果是电液中的水进行电解反应。

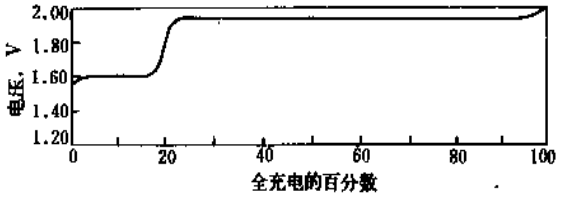


图 3.20　高倍率锌银电池在室温下以 10h 率充电的典型恒电流充电曲线

除恒电流法外，还有两阶段充电电流法，改良的恒电压法和恒电压法。两阶段充电电流法即先用较大的电流充电到规定的充电容量，再减小电流到第二阶段值，一直充电到充电终止电压；改良的恒电压法即开始的充电电流可稍大于一般恒电流法的充电电流，当电池的充电电压升高时，充电电流也相应的降低，直至充电终止时充电电流已接近于零；恒电压法即控制充电电流，避免过大的电流加到电池上，基本上类似于改良的恒电压法。

锌银蓄电池用上述任一方法充电后，充电效率都在95～100%（安时输出/安时输入）。所以，只要充电方法正确，无需过充电。

(2) 放电　锌银蓄电池的放电曲线也有两个坪阶。高坪阶对应于二价氧化银的还原；低坪阶对应于一价氧化银的还原。坪阶电压的高低和放电曲线的形状取决于电池的放电倍率。图 3.21 示出了不同倍率的放电曲线。当电池以低倍率（如 10h 率）放电时，高电压坪阶约放出20～25%的安时容量。随着放电倍率的增加，高电压坪阶的长度缩短。以特高倍率放电时，高电压坪阶几乎完全消失（见 10min 率放电曲线）。电池的放电容量也取决于放电倍率。但锌银电池的容量随放电倍率增加而下降的幅度小于其它系列电池，如 10min 率的放电容量能达到低倍率放电容量的 60%（可放电倍率前者是后者的 60倍）。

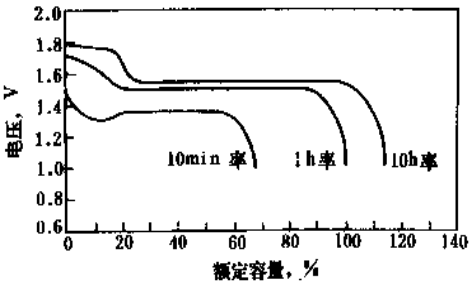


图 3.21　典型的锌银蓄电池放电曲线

锌银电池低坪阶的放电电压平稳，尤其是低倍率放电时电压几乎不变。前面已经提到，低电压坪阶是对应于一价氧化银还原为银，而银比一价氧化银的电导高10^{12}倍，从而降低了电池内阻，减小了电池放电的电压损失，使放电过程中氧化银电极真实面积减小所引起的极化得到补偿。

锌银电池放电曲线的两坪阶特性，使电源电压发生大幅度的变化，这给一些电压精度要求高的用电仪器和装置带来不利影响，必须设法消除高电压坪阶。通常采用以下几种方法加以解决：①预放电法即先将高电压段的容量预先放掉再接入用电仪器及装置上使用；②电池电液中加入卤化物法即卤化物（KCl 或 KBr），可在银电极化成电液中加入，或者在激活电液中加入；③采用脉冲充电或不对称交流电充电法，此法不仅能消除高电压坪阶，而且能提高电池容量。

(3) 放电温度对电池性能的影响　一般认为锌银电池在 10～38℃下工作最适宜。但也可以用在 0～71℃的环境，而容量无明显下降。在较低温度时，电池若以中、高倍率放电，其电压和容量都会下降。当电池在低于 0℃下工作，将产生更严重的容量和电压损失，通常要用外部加热器（紧贴电池壳壁的加热带）预先加热电池。在较高温度下放电时，由于隔膜材料的恶化会缩短电池寿命，当处于 71℃以上长期工作时会严重影响电池的寿命。

3.2.5.6.　电池寿命

(1) 循环寿命　一般将锌银电池制成低倍率型或高倍率型电池。低倍率电池含有少数量的厚电极，有多层隔膜（如 10 层玻璃纸）；而高倍率电池含有多数量的薄电极，有少层隔膜（如 3～4 层玻璃纸）。隔膜材料是影响电池循环寿命的主要因素之一。赛珞玢在电池环境中，会被氧化——降解——损坏，这时电池可能发生内短路。另外、电解质中溶解的银粒子的化合作用也可能形成通过玻璃纸的导电通道。

限制锌银电池寿命的第二个主要因素是锌负极。虽然使用了玻璃纸和压力型电池设计，但在充放电过程中，总有一些锌溶解，总会发生一些活性物质的位移（它们原来是均匀地分布在整个电极面上），移到电极的中心或底部[3.15]。这将造成锌电极形状变化，使电池容量下降，甚至因锌枝晶穿透隔膜而导致电池内部短路。

(2) 湿贮存寿命　电池从注入电液到电池损坏所经过的时间叫湿贮存寿命。锌银电池的湿寿命从 3 个月（特种蓄电池）到 1～2 年（通用型蓄电池），这主要取决于电池的隔膜和贮存温度。

(3) 荷电湿贮存寿命　蓄电池每次充电后，在一定的条件下电性能仍能满足技术要求的最长贮存时间叫电池的荷电湿贮存寿命，或称荷电湿寿命。目前，锌银电池的荷电湿寿命为 3～6 个月。在 20℃下贮存 3 个月后，

电池可保持85%的容量，这种性能优于大部分其它电池。

3.2.6. 镉-氧化银蓄电池

3.2.6.1. 概况　镉-氧化银电池（简称镉-银电池）是最贵的碱性蓄电池。它的特性处在高比能量短寿命的锌-银电池和长循环寿命低比能量的镉-镍电池之间。其循环寿命优于锌-银电池；荷电保持能力好。比能量比镉-镍、铅酸电池高2～3倍。电池较易实现全密封并可使用非磁性的活性物质，所以是卫星应用的优选电源。因为在卫星上采用磁强计测量辐射和高能粒子磁场的影响时，要求卫星由非磁性组分构成。

第一个镉-银电池是1900年由Jungner制造并用于电动汽车。由于循环寿命短，成本高，故当时这个电化学系列在商业上无吸引力。但是，到20世纪50年代后期，人们对一些电动工具和科学卫星中应用镉-银电池又产生了新的兴趣。由于采用新的锌-银电池和镉-镍电池的制造工艺，使镉-银电池的循环寿命超过了锌-银电池。美国Yadney国际公司首先使镉-银电池商品化。但因价格昂贵，仅限于卫星中使用。

3.2.6.2. 结构和制造工艺　镉-银电池在结构上除了负电极用镉电极代替锌电极外，其它基本上与锌-银电池相同。

为了供科学卫星中的非磁性应用，镉电极制造工艺最常用的方法是将氧化镉（或氢氧化镉）和粘结剂的混合物压或涂到银网上。其工艺过程与锌银电池中锌电极的压成法和涂膏法相似。电池中氧化镉用量为6g/A·h，极板密度为2.8～3.0g/cm³。

正电极采用烧结式银电极，制造工艺与锌银电池中的银电极制作相同。

主隔膜是4层或5层玻璃纸，正极板上还加1层或2层编织尼龙。

电解质也采用氢氧化钾水溶液，浓度为45%（或50%），比锌银电池的稍高。

电池壳与锌银电池相同，也采用塑料注塑制成，在空间应用中壳体需用环氧树脂胶密封。

3.2.6.3. 电池性能　镉-银电池反应为：

$$2AgO+Cd+H_2O \underset{充电}{\overset{放电}{\rightleftharpoons}} Ag_2O+Cd(OH)_2 \quad , \quad E^0=1.38V$$

$$Ag_2O+Cd+H_2O \underset{充电}{\overset{放电}{\rightleftharpoons}} 2Ag+Cd(OH)_2 \quad , \quad E^0=1.16V$$

镉银电池和锌银电池一样，充放电都有两电压坪阶特性。电压坪阶值的差别是由于镉电极的标准电极电位（−0.81V）与锌电极的标准电极电位（−1.25V）不同所致。这使镉银电池的开路电动势和工作电压均比锌银电池低0.44V左右。其开路电压为1.40～1.42V。镉-银电池的放电电压和容量取决于放电倍率和工作温度，这与锌银电池也相似。图3.22示出了放电倍率对电池性能的影响。在20℃下以中等放电率放电时，约20%的容量是在额定的1.2V电压下释放的，剩余容量是在1.08～0.9V下释放的。放电电压特性对循环周期数、荷电搁置时间、浮充电等也非常敏感。例如，连续浮充电的电池将显示平坦的放电电压而没有容量损失。

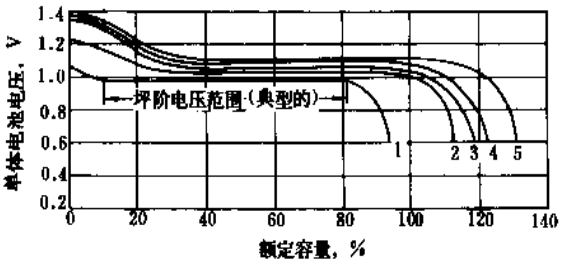


图3.22　镉银电池在20℃下各种放电率的放电曲线

在中等充电率时，充电电压呈现1.3V和1.5V的两坪阶特性。充电可用恒电流法或恒电压法，安时效率均大于95%，瓦时效率小于75%（一般为70%）。

镉银电池的低温放电性能和高倍率放电性能不如锌银电池好。

但是，镉银电池的耐过充电能力优于锌银电池。

3.2.6.4. 应用　镉银电池经常使用的型号为3～15A·h，也有小到0.1A·h，大到300A·h的电池。密封镉银电池的比能量为26～31W·h/kg。

（1）在卫星中的应用　镉银卫星电池的工作制度为：放电时间30～60min，充放周期为5h或更长，放电深度为8～30%。循环寿命与放电深度成反比（曾对3只3A·h镉银电池以各种放电深度作广泛的试验，如放电深度65%，一只电池出现失效时的循环寿命为1800周期，而放电深度为35%时，循环寿命大于5400周期）。

镉银电池的循环寿命也取决于工作温度。电池在低于0℃和高于40℃时性能变坏。在低温下主要问题是在充放电期间容量保持能力和放电开始时电压下跌。试验结果已表明在低温下循环寿命为3年，在40℃和50℃的温度下，循环寿命分别为1年和0.2年；在常温下，循环寿命为1.4～2.0年。

（2）在无人驾驶飞机靶机中的应用　镉银电池最近还应用作潜艇模拟器，无人驾驶飞机靶机的推进电源。这种用途需要大电流输出（平均1C率，脉冲时达6C率），以及比鱼雷推进用的锌银电池有更长的循环寿命。为该用途设计的镉银电池使用开口电池，高温塑料电池壳体和含多个薄电极的电池设计。

3.2.7. 铁-氧化银蓄电池

3.2.7.1. 概况　铁-氧化银电池（简称铁银电池）是将锌银电池的银电极和铁镍电池的铁电极相结合构成

的。所以铁银电池具备了银电极高倍率能力与铁电极的长循环寿命的优点。电池的比功率和比能量都较高。电池除了需要过充电以维持铁电极容量外，其它性能类似于镉银电池。该电池还具有耐过放电能力强和容量保持能力好等特点；主要缺点是价格昂贵。

美国 Westinghouse 公司和 Yardney 公司共同合作推动铁银电池实用化的发展，他们试图解决海洋应用中高功率型铁银电池有关深充放方面存在的问题。

3.2.7.2. 结构和工艺　铁银电池是由多孔烧结银电极和高倍率铁电极组成的。铁电极被封装在7层、控制孔率的聚丙烯隔膜袋里。电解质是由 30%KOH 和 1.5%LiOH 组成的。

有关铁电极制造工艺可见铁镍电池中的铁电极，银电极工艺可见锌银电池中的银电极，在此不赘述。

3.2.7.3. 性能　铁银电池循环寿命长，荷电保持能力好。用 350A·h 电池进行寿命试验，循环寿命大于 200 周期仍维持其容量，而常规的锌银电池在相似的深循环工作后已失去容量。

在各种温度和压力下进行电池试验表明使用淹没型电解质体系，压力直到 69MPa 都没有什么影响。在 0～25℃进行的试验表明，当以 8h 率放电时，由于温度所造成的容量损失小于 5%。

图 3.23 示出了额定容量为 140A·h 的铁银电池的电压和容量特性。放电电压约 1.1V。在放电率为 10～80A 时，典型电池的放电容量是 145～155A·h。将 24 只单体电池（含过量电液）串联连接在一起，重 40kg，提供能量 3.5kW·h，相当于比能量为 87.5W·h/kg。

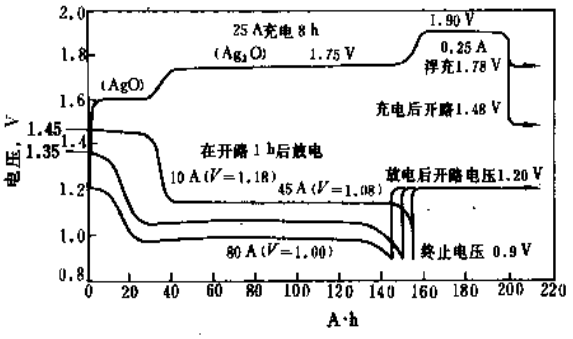


图 3.23　额定容量 140A·h 的铁银电池的充电和放电特性

以 3h 率放电时，比能量为 100W·h/kg，是对应铅酸电池能量的 3.5 倍。

3.2.7.4. 应用　因为银较昂贵。铁银电池仅用作应急电源，如系留气球(tethered balloons)中的无线电遥控远程通讯。一般都用于银原材料能回收和再生的场所。

在瑞典，O. Lindstrom[3.16]已制成了小型铁银密封扣式电池，用于长寿命工作的助听器、计算器和电剃刀。据报道这些电池的比能量类似于锌银扣式电池，但能全充全放 500 多周期，电池不漏液且性能不改变。而同型号的锌银电池的循环寿命只限于 75～100 周期。

3.2.8. 其它碱性蓄电池

3.2.8.1. 碱性锌-锰蓄电池

(1) 概况　在过去的 20 年里，电池研究工作者通过大量的试验工作，试图将碱性锌-二氧化锰原电池变成可再充电的蓄电池。如果开发了可再充电的二氧化锰电极，它就能够代替锌-氧化镍电池中昂贵的氧化镍电极以及锌-氧化银电池中昂贵的氧化银电极。现已开发成功，并系列化。电池结构与原电池相类似，为圆柱形内锌外锰式。

显然，锌锰蓄电池的优点是价格便宜，且继承了锌锰原电池良好的荷电保持能力及完全密封无需维护等。

(2) 二氧化锰电极的可充性　锌锰蓄电池的缺点与二氧化锰电极的可充性相关。因为锌电极在碱性电液中有极好的可逆性，而二氧化锰电极的可逆性与放电深度有密切关系。若放电反应发生在第一阶段：

$$MnO_2+H_2O+e \rightleftharpoons MnOOH+OH^-$$

即四价锰被还原为三价锰（二氧化锰转化为水锰石），这个反应是可逆的。因为反应物和产物都在同一固相中，称为均相固相反应，它具有可逆性。据报道，电池放电终止电压若控制在 1.1～1.2V。可充放电周期大于 100。应特别强调，电池的放电深度不能超过 $MnO_{1.6}$（$MnO_{1.5}$相当于一个电荷的变化），因为此时电极的 x 射线分析表明 MnO_2 的晶格还能勉强维持。

如果继续深放电，由于电极中出现了 $Mn(OH)_2$，MnO_2 晶格要发生膨胀。这就是放电进入第二阶段，一般认为是：$MnOOH \longrightarrow Mn(OH)_2$，即生成了 $Mn(OH)_2$ 新相。该阶段因氧化态 MnOOH 和还原态 $Mn(OH)_2$ 是两个固相，故称为非均相固相反应（电荷变化相当于 $MnO_{1.5}$ 还原到 $MnO_{1.0}$），这种反应是不可逆的。最近，学者们已论述了二氧化锰电极在深放电期间不可逆性的原因。克服这些问题的途径是合成改良的 MnO_2 和使用掺杂剂，初步试验已见效果。

避免 MnO_2 电极深放电的一个办法是减少锌极容量（在锌氧化银电池中，锌极容量是氧化银电极的二倍），但这会使锌电极的可充电性能变差。

碱性锌-锰蓄电池除了不能过放电外（即控制放电深度），还不能过充电。因为过充电会生成可溶性的 MnO_4^- 离子，它扩散到锌电极上，会腐蚀锌电极而引起严重的自放电。

(3) 放电特性　碱性锌-锰蓄电池的放电特性与该系列的原电池相似，只是比能量大为降低（降低约 50%）。若以 4h 率充放电，放电容量约为原电池的三分

之一，循环寿命50周期，若浅充放电或以小电流放电则可增加循环寿命，如D型电池，电压1.5V，额定容量2.5A·h，最大放电电流为625mA，充电电流应小于200mA。

(4) 应用 目前，锌-二氧化锰蓄电池，一般用于较大装置如便携式电视接收机供电，而不适宜于简单装置。

3.2.8.2. 锌-汞和镉-汞电池 40年代初，萨姆尔·鲁伯恩研制出汞电池，用在美军的信号公司。HgO和Zn分别是正、负电极的活性物质，KOH作电液，简化的电池反应如下：

$$HgO+H_2O+Zn\underset{充}{\overset{放}{\rightleftharpoons}}Hg+Zn(OH)_2 \quad , \quad E^0=1.343V$$

50年代初，古尔德伯格(GoldBerg)和里德提出用镉代替锌作负极活性物质。这种镉-氧化汞电池，虽然电压较锌-氧化汞电池低，但是有较长的高温贮存寿命。电池反应如下：

$$HgO+H_2O+Cd\underset{充}{\overset{放}{\rightleftharpoons}}Hg+Cd(OH)_2 \quad , \quad E^0=0.907V$$

这两种汞电池都能制成密封扣式电池。汞电极由活性物质氧化汞加入石墨或银粉压制而成。石墨或银粉有两个作用。既是放电时的导电剂，又是生成汞的吸收剂。银对可充电电池最好，生成银汞剂，使单位重量活性物质具有更大的表面积，阻止汞聚结成块。汞电极充电的接受能力决定了汞电极的寿命。如果放电时有液态汞生成，在重新氧化之前发生团聚使之充电极化。用银使液态汞汞齐化提高充电时电极上的析气电位，使汞重新氧化。这种电池充电困难，必须按一定的充放电制度使用。

3.2.8.3. 镉-镉库仑计(安时计) 近年来为了开发密封镉-镍电池组的充电控制装置，各国都进行了大量研究，特别是在1h内完成的充电控制器件。Cd-Cd库仑计首先被加拿大国防研制机构推出。库仑计的外形像一个电化学、电流积分器，用电压升高指出何时充电量等于上周期的放电量。所以，可以控制串联着库仑计的电池组的充电和过充电电流。但是由于库仑计寿命不如Cd-Ni电池长，并增加了电池组的重量，在空间电池组上并没有广泛采用，而近年来已发展起来的电子电量计，得到了广泛应用。

3.3. 新型蓄电池

发展新型蓄电池的目的是为了将电池用作固定式贮能电源(如将太阳、风力等间歇能源变为连续功率输出)、电动车牵引电源及先进电子设备的电源。这方面的需求随着社会和科技的发展与进步日益迫切。目前，各国正在从事许多电池体系的研究与开发，其中有锂蓄电池、钠硫电池、金属空气电池、锌卤素电池、氧化还原电池和氢卤素电池等。

3.3.1. 锂蓄电池

锂蓄电池是指以锂为负极的可充式电池，当电池放电至终止电压后能够再充电，以恢复到放电前的状态。按照其特性，锂蓄电池大致可以分为，常温锂蓄电池，聚合物电解质锂蓄电池和高温锂蓄电池等。与镉镍蓄电池、铅酸蓄电池等常规蓄电池相比，其突出的优点是比能量高、自放电率低、高低温性能好和充放电寿命长等。这些特点对于在车辆牵引、固定贮能和新式便携式电子设备上的应用都具有很大吸引力。国际上从70年代初就开始研究，涉及的范围十分广泛，并已经取得了很大成绩。其中，基础研究工作包括锂负极的可充性研究、稳定电解质的研究，可充性高能正极材料的研究及充电器的研究等。80年代中期，加拿大MOLI能源有限公司生产的R6型锂二硫化钼蓄电池[3.17]和日本MATSUSHITA电器公司的扣式CL2020型锂碳蓄电池等[3.18]开始商品化并获得相当广泛的应用。

3.3.1.1. 常温锂蓄电池 有机电解质常温锂蓄电池采用以无机盐和有机溶剂(或混合有机溶剂)构成的溶液作为电液。由于电液冰点低、沸点高，故电池可以在−30～55℃范围内工作。常用的无机盐有，过氯酸锂($LiClO_4$)、六氟砷酸锂($LiAsF_6$)、四氟硼酸锂($LiBF_4$)和六氟磷酸锂($LiPF_6$)等。常见的有机溶剂有，碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、2-甲基四氢呋喃(2-MeTHF)、四氢呋喃(THF)和环砜烷等。为提高电液的稳定性和电导率还采用二元或三元混合溶剂。电池的负极为锂箔或锂铝合金等，也采用伍德合金或离子型锂负极。电池的正极材料采用氧化物(V_6O_{13}、MnO_2、MoO_3、V_2O_5等)、硫化物或硫族化合物(TiS_2、MoS_2、$NiPS_3$、$NbSe_3$等)和复合化合物($Cr_{0.5}V_{0.5}S_2$、MoV_2O_8等)等。隔膜则多采用微孔聚丙烯膜(CELGARD 2400)或微孔聚乙烯膜。

正极活性物质通常具有层状或隧道式的晶体结构。放电时，从锂负极溶解到电液中的锂离子穿越电液并在正极晶体中嵌入形成嵌入化合物。为保持正极的电中性，宿主中某些金属离子的价态会发生还原反应，然而，在反应过程中晶体结构基本保持不变或略有膨胀。充电时，在正极嵌入的锂离子重新返回电液，然后在锂负极上沉积，如此周而复始。由于电池正负极的这一可逆特性，电池体系就表现出良好的可充性，充放寿命达到数百乃至上千次。现将MoLI公司生产的锂二硫化钼商品电池的基本性能作一介绍。其典型的电化学反应式如下。

$$Li+MoS_2\underset{充电}{\overset{放电}{\rightleftharpoons}}LiMoS_2(嵌入化合物) \quad , \quad E^0=2.4V$$

这类电池的重量比能量超过100W·h/kg(R14型电池或更大容量电池)，年容降(每年容量降落百分数)小于5%，充放寿命达300次以上，可以$C/2$率放电。

图3.24示出商品化R6型、其商标为MOLICEL™的

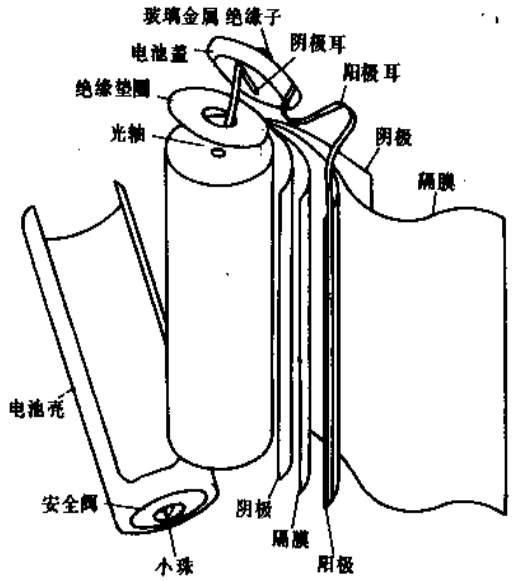


图 3.24　R6 型锂二硫化钼电池的内部结构

锂二硫化钼蓄电池的内部结构。由图可见，为了提高电池的输出功率，电极采用卷绕式结构，以增加反应面积。

该电池的主要性能指标列于表 3.8。其恒电流放电曲线以及以不同放电率放电时的性能示于图 3.25。

表 3.8　R6 型锂二硫化钼电池的特性

电池参数	达 到 的 指 标
电池电压	2.2～1.3V
额定容量	0.6A·h(1W·h)
循环寿命	400 次(视使用情况和放电深度而定)
电池阻抗	220mΩ
21℃荷电能力	1 年后 90%，8 年后预计 50%
工作温度	
放电	−30～55℃
充电	−10～45℃
贮存	−54～55℃
电池重量	21g

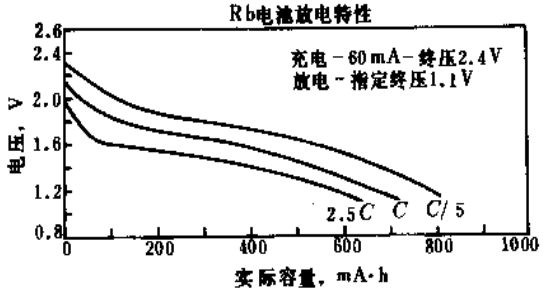


图 3.25　R6 型锂二硫化钼电池的放电特性

此外，当正极采用高分子聚合物，如聚乙炔(PA)[3.19]，聚吡咯(PP)、聚噻吩(PT)、聚苯胺(PAn)[3.20,3.21]等时，所构成的电池称为聚合物锂蓄电池(俗称塑料电池)。其充放电反应机理与上述嵌入机理不同。充电时，电液中无机盐阴离子(平衡离子)可在聚合物高分子链的某些活性部份掺杂，使之变成导电体，放电时则脱去掺杂，平衡离子返回溶液中去。然后，电池可以再充电。整个充放电过程中，电极材料不发生化学变化或相变，虽经多次循环，正极仍保持其完整性。以聚苯胺为例，这种蓄电池的反应如下。

$$(xy)\mathrm{Li}+[(\mathrm{C_6H_6N})^{y}(\mathrm{ClO_4^-})_y]_x \underset{\text{充电}}{\overset{\text{放电}}{\rightleftharpoons}} (\mathrm{C_6H_5N})_x+(xy)\mathrm{LiClO_4}\quad,\quad E^0=3.5\mathrm{V}$$

由于聚苯胺电极具有很高的掺杂度(50～60%)，而聚乙炔仅为10%左右，故聚苯胺电极在聚合物正极系列中具有最高的理论比能量，为 539W·h/kg。此外，聚苯胺正极的充放电效率较高，当充电比容量为 120A·h/kg 时，聚苯胺的充放电效率仍接近 100%，循环寿命长也是其特点。当充电比容量较小时，聚吡咯和聚噻吩电池也具有较高的充放电效率，而聚乙炔的充放电效率较低。不过，这类电池的自放电率目前看来均不理想，但相对而言，聚苯胺自放电率较好，为每天 1%容降，而聚乙炔较差每天达 30～40%。总之，以聚合物为正极的锂蓄电池具有开路电压高(3.5～4V)，理论比能量大(500W·h/kg)和充放寿命长等优点。但是，存在材料稳定性差，单位面积容量低，大面积电极集流困难，自放电率高等缺点。据专家预测，这类电池仍需十年以上的基础研究时间，到本世纪末一些容量较小的实用电池才有可能投放市场。

以嵌入化合物作正极的常温锂蓄电池已有正式产品销售，容量从 2mA·h 到 3A·h。从 1985 年开始已用于移动电话、便携式电台、步话机、闪光灯、手提式计算机、计算器和各种工业仪器仪表。

无机电解质常温锂蓄电池：电池以锂为负极，氯化亚铜(Cu_2Cl_2)为正极，四氯铝酸锂($LiAlCl_4$)的二氧化硫(SO_2)溶液为电液，微孔聚丙烯膜为隔膜。电池正极在充放电时发生氧化或还原反应，目前主要有美国 DURACELL电池公司从事研究[3.22]。电池的特点是，在过充电时，两个电极上生成的反应产物能复合成四氯铝酸锂($LiAlCl_4$)，即形成过充电时所消耗的物质，这就是该电池能耐过充电的自复合机理。已经制成 R14 型电池，容量为 1.8A·h，工作电压 3V，50 次充放，比能量达 135W·h/kg。其缺点是，采用的二氧化硫为剧毒品，电池在常温下约有 0.4MPa 的内压。此外，充电时，正极析出氯气，具有强烈的腐蚀性，使壳体、隔膜、极耳以及玻璃-金属绝缘子遭到破坏，严重影响充放寿命。目前，该电池尚未商品化，由于该电池放电率高，低温性能好或

许能作为军事用途，但是预计将来民用的可能性不大。

3.3.1.2. 高温锂蓄电池　美国 ARGONNE 国家实验室，为发展新型高性能电动车（EV）的电源和固定式能量贮存电源（SES），研究了高温锂硫化铁系列熔盐电池[3.23]。电池用锂铝或锂硅合金作负极，硫化铁或二硫化铁作正极，低共熔点的氯化锂-氯化钾熔盐作电解质，氮化硼布为隔膜，工作温度为400～450℃，其电化学反应式如下。

$$2LiAl_x+FeS\underset{\text{充电}}{\overset{\text{放电}}{\rightleftharpoons}}Fe+Li_2S+2xAl\quad,\quad E^0=1.34V$$

$$4LiAl_x+FeS_2\underset{\text{充电}}{\overset{\text{放电}}{\rightleftharpoons}}Fe+2Li_2S+4xAl\quad,\quad E^0=1.65V$$

这两种电池都能以 110mA/cm² 放电。300A·h 容量的多极板硫化铁电池涓流充电试验表明，保持全充态所需电流仅为 150mA，这说明电池的自放电率极小。其平均寿命为 345 次循环，最高可达 1000 次，平均比能量 90W·h/kg，比功率 80W/kg（50%放电深度）。而二硫化铁电池因腐蚀严重，工艺不完善等原因未显示出相同的性能。充电采用限流恒压和恒压充电方法以避免形成液态锂，以硫化铁为正极的电池最高充电电压为 1.6V，二硫化铁则为 2.16V。电动车用电源系统能量为 20kW·h，由 60 个 350A·h 单体串联。而固定式贮能电池目标则为 100MW·h。高温锂硫化铁电池由于结构复杂，材料昂贵，高温运行时出现的腐蚀、保温和安全问题等困难有待进一步解决[3.22]。所以，目前仍处在研究阶段，80 年代中期，已有少数样品电池组用于实际试验，代号为 MARK Ⅰ、Ⅱ。典型的 Mark Ⅰ A 电动车组合电池的比能量为 60W·h/kg，100W·h/l，比功率为 45W/kg，总能量为 20kW·h。其单体电池的基本结构示于图 3.26。

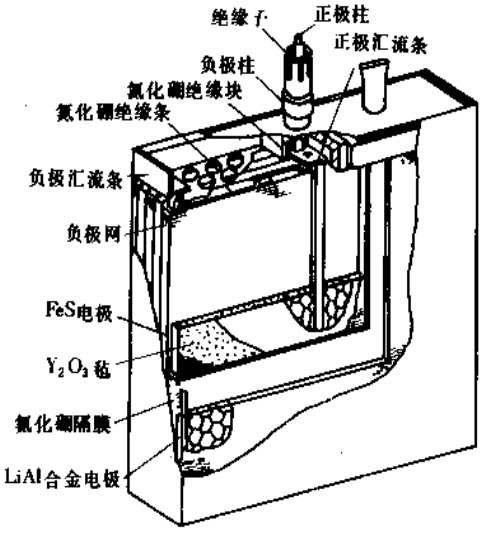


图 3.26　高温熔盐 Nark Ⅰ A 锂铝-硫化铁多极片电池的结构

3.3.1.3. 固体电解质锂蓄电池　70 年代末期开始，研究一种全部由固体材料组成的锂蓄电池[3.24]，负极为锂箔，正极为 V_6O_{13}、$Li_{1+x}V_3O_8$ 或 TiS_2，电解质兼隔膜则用一种掺杂有锂盐的高聚物（如聚氧化乙烯，PEO），典型材料为 $[(-OC_2H_4-)_9LiF_3CSO_3]_n$，这种材料具有锂离子导电性。由于高聚物的结晶温度为 60～70℃，所以为了获得较高的锂离子导电率，工作温度应为 80～110℃，此时，电导率为 10^{-4}～$10^{-5}S\cdot cm^{-1}$。这种电池预计有下列几个优点：(1) 高聚物易加工成膜，用溶液浇铸法可制出 50μm 薄的固体电解质；(2) 锂离子在正极化合物中嵌入时不存在溶剂分子的同时嵌入而导致正极变形，故可延长寿命；(3) 高聚物弹性好，容易适应充放电时由于体积变化造成的接触不良问题；(4) 电荷保持能力强（80℃，存放 4 月，容降仅 3%左右）；(5) 全固态电池结构无漏液问题。

图 3.27 示出固体电解质电池中复合电极结构的示意图及卷式电极形状。

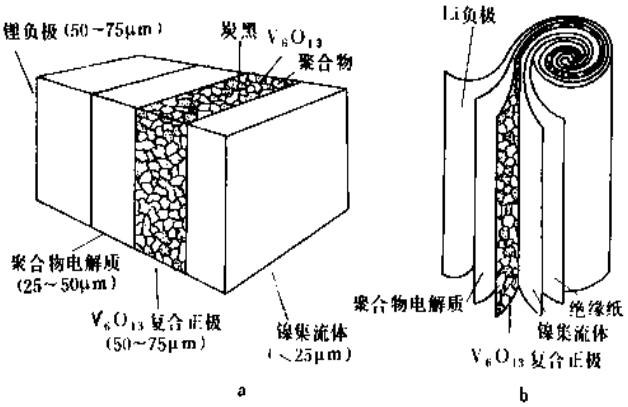


图 3.27　固体电解质电池的内部结构
a. 电池结构及正电极组成；
b. 卷式电池结构

这种新型全固态薄电池的总厚度约为 200μm，除卷式结构外，还可设计成双极性结构以扩大电极面积。一般可用 0.2mA/cm² 充放电。放电时，负极锂生成的锂离子在电场作用下穿过固态锂离子导电膜，然后在正极活性物质的晶格中嵌入。充电时锂离子脱嵌，出现逆向过程。其典型的电池反应式如下。

$$xLi+V_6O_{13}\underset{\text{充电}}{\overset{\text{放电}}{\rightleftharpoons}}Li_xV_6O_{13}\quad,\quad E^0=2.8V$$

法国和加拿大合作制成单体电池，其面积为100cm²，组合电池共4700cm²（容量为4mA·h/cm²），电池组以3C～C/8率放电时，比能量为100W·h/cm²，深充放循环为100次。为了在电动车中应用，必须组装成1kW的电池组。PEO的室温电导率仅为 10^{-7}～$10^{-6}S\cdot cm^{-1}$，很难满足室温电池的要求一直到 1983 年出现了新型聚醚电解质才使室温工作的全固态电池成为可能，最近的研究表明，室温

电池也取得了一定的进展[3.25]。

但是，锂固体电解质蓄电池目前仍然存在不少问题，例如，固体离子导电膜对空气、水等的稳定性差，强度不够大，并会在高温下蠕动出现形变导致在充放电时发生短路，为提高输出电流正负极的面积必须扩大，以至集流很困难，此外电池须在高温工作等。所以，用它作为电动车的动力电源，目前尚未显示出这种可能性。英国和丹麦可行性联合研究计划已经完成。目前法国和加拿大正在作进一步联合研制。此外，美国宾夕法尼亚大学和我国863高技术工程都在从事这方面的研究。

3.3.2. 钠-硫蓄电池

钠硫蓄电池是一种高温固体电解质蓄电池，以熔融钠为负极，熔融硫为正极，以β″-氧化铝（β''-Al_2O_3）陶瓷或钠离子导体玻璃制成的空心毛细管为固体电解质。β″-氧化铝陶瓷的工作温度在300～350℃，其作用是为钠离子迁移提供通道，并隔离两种液态活性物质。钠硫电池最初是为电站负荷平衡贮能和电动车动力而研制的，由于潜在的低成本、高比能量和高电性能等特点，故具有相当大的吸引力。至少有两种以上的结构已经得到发展。并已全部制成供考核用的试验型电池。钠硫电池的电化学反应如下。

$$2Na+xS \underset{\text{充电}}{\overset{\text{放电}}{\rightleftharpoons}} Na_2S_x$$

放电时，钠离子通过固体电解质迁移到正极区，最初形成 Na_2S_5，进一步放电时依次生成 Na_2S_4、Na_2S_3，最后生成 Na_2S_2。电池的平衡电位由2.078V逐渐下降到1.782V，电池放到这一电位时的理论比能量为760W·h/kg。但是，放到 Na_2S_2 时，电池性能严重下降，出现过放电，造成结构损坏，故电池实际使用时，放电不宜过深。充电时，深度越大，正极区含硫的比例就越大，内阻就越增加。过长时间的充电会造成电解质开裂，致使两种熔融的活性物质直接接触并发生强烈的放热反应。所以，要求在电池内部设置安全装置以限制钠的流动，防止烧穿电池外壳。下面概要介绍几种钠硫电池的结构、性能和应用。

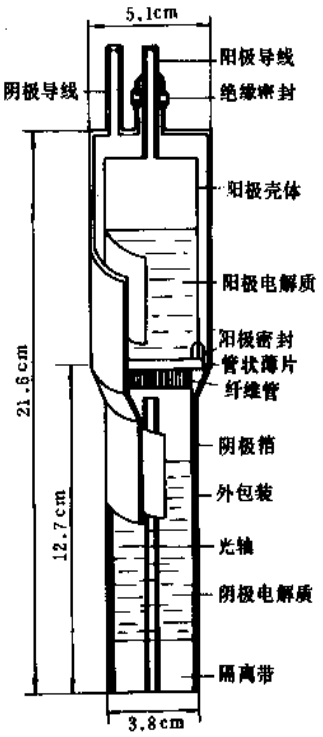


图3.28　Dow化学公司研制的40A·h纤维管钠硫电池

3.3.2.1.　纤维管钠硫电池　这类电池最初由美国Dow化学公司研究成功，纤维外径80μm，内径60μm，组装密度为3000支/cm^2，以此作为隔板，由于表面积大可以降低内阻。其材料为硼硅酸钠玻璃，300℃时电阻率为$2.4\times10^4\Omega\cdot cm$，工作温度为290～320℃，电解质电导率对温度很敏感。因此，为了控制温度，小容量电池组需要有能抽真空的双层壁结构的外壳和绝热材料，但较大尺寸的电池仅需几厘米厚的普通绝热材料以防止热的发散。1986年，该公司制成20A·h容量的单体电池，重243g，采用外径70μm，内径50μm的玻璃纤维6000支，电阻率为$2\times10^4\Omega\cdot cm$，当以15.2A放电时，比能量和比功率分别为160W·h/kg，98W/kg，脉冲电流可达50A（189W/kg）历时20s[3·26]。对一只6A·h电池样品进行充放循环试验，其寿命超过200周，性能不变。据报道，以100%深度放电循环，最长寿命达3700次。图3.28示出一只典型的40A·h容量的纤维管钠硫电池。

3.3.2.2.　瓷管钠硫电池　美国Ford宇航和通讯公司正为电动车辆和电站负荷平衡用途研究瓷管钠硫电池，最终目标是研制出可供实用的大型电池组，要求电动车用电池寿命超过5年，负荷平衡用电池超过10年。

Ford钠硫电池采用管状结构，其内部结构如图3.29所示，盛有熔融钠的负极室用β″-氧化铝电解质管与含熔融硫的正极区隔开。β″-氧化铝的典型组成为 $Na_{1.67}Mg_{0.67}Al_{10.33}O_{17}$，比β-氧化铝具有更高的离子电导率和更广泛的离子选择性。正极和负极外壳用α-氧化铝陶瓷作为密封和绝缘。正、负极外壳用不锈钢制作，正极腔体内部用耐蚀材料保护（如镀铬）可防止熔融多硫化物的浸蚀，由于硫是绝缘体，需用纤维石墨毡作集流体。电池结构与用途有关，电动车电池需大功率输出，采用直径较小的电解质管，以扩大电解质和反应物的接触面积，但由于包含的活性物质少，贮存能量就较少。而负荷平衡用电池的管径为上述电池的一倍，以便贮存更多的电能。1980年，设计出适用于负荷平衡的MARK Ⅱ样品电池，容量为159A·h，286W·h，内阻9.9mΩ，340℃工作，以24A放电到1.6V，18A充电到2.5V，比能量为143W·h/kg，280W·h/l。100KW·h电池组由512只

MARK Ⅱ单体组成，1500A放电5h，750A充电11h，失效前平均充放600次循环[3.27]。其失效标准是容量下降到额定值的80%，或电池内阻上升到14.4mΩ。另有一种高能电池设计，仍采用MARK Ⅱ型尺寸的电解质，但为贮存更多的钠和硫，故电池的外径较大，如用相同电流放电，充放寿命可明显增加。为电动车研制的大功率小型电池为卧式工作结构，其单体容量35.2A·h，66W·h，重0.5kg，3h充放电，效率为85%，电池甚至可用C/1.4率放电，效率达80%。在脉冲负载使用中具有很高的峰值功率，电池电压在1.0V以上时，其功率值可维持15s以上。电池还具有快速充电的功能，可用64A充30min，电性能无明显下降，但寿命影响不明。已试用钠硫电池组作为小型车辆的动力。它由52只MARK Ⅱ型负荷平衡用电池组成，由4只单体并联，然后13组串联，用5mm厚的铝罩和聚丙烯护罩作绝热材料，容量600A·h，放电8h，能量为14.4kW·h，其中2.4KW·h用于自身保温，重205kg，行驶约125km（10.1h），整个车重1135kg，目标寿命为2500次。而若用铅酸电池驱动，其容量为115A·h，放电1.5h，2.8kW·h，充放100～500次，总重115kg，行驶25km（车速为16km/h）。

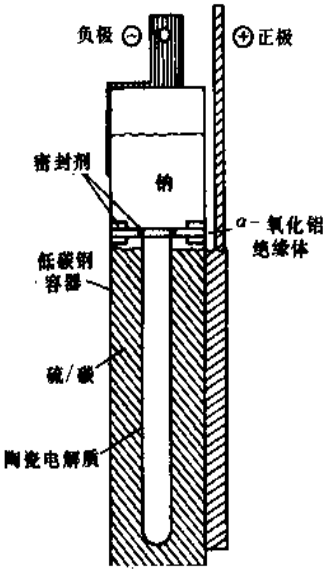


图3.29 240A·h容量的管式Ford钠硫电池

此外，美国通用电气公司（GENERAL ELECTRIC）专门设计和研究了用于电站负荷平衡的钠硫电池，目标为100MW·h电池系统，单体240A·h。开始时，研究β-氧化铝陶瓷电解质，认真考虑成本和性能后，转向研究β″-氧化铝。其电池结构与FORD公司设计的相似。管状固体电解质用特殊密封玻璃贴附在α-氧化铝绝缘环盖上。采用热压粘接（TCB）来完成α-氧化铝与金属之间的密封。已经完成用于电站负荷平衡的100MW·h电池组系统的设计，用周围空气自然对流冷却。电池组由1280个小组合，共345600只单体组成。单体工作电压为1.7V，300W·h。该电池组装置能为5000个住宅供电5h。放电电压为680V，功率20400kW，能量100000kW·h，寿命10年，2500次充放周期，工作温度300～350℃，总重1900t，体积39×31×6m。

钠硫电池组除在电网负荷平衡和电动车辆方面有可能得到应用外，英国CHLORIDE SILENT POWER LIMITED（CSPL）正在研究用于卫星的电池组，单体电池的基本性能，容量为10A·h；能量20W·h，比能量为174W·h/kg，330W·h/L，比功率56W/kg，107W/L，重量115g，体积60cm³。在实用之前尚需解决高可靠性（至少15000次充放），高放电率（2A/cm²），轨道工作（零加速度工作环境需应用毛细管设计）和严酷的发射条件等困难[3.28]。

3.3.3. 金属-空气蓄电池

一些金属负极在中性或碱性电液中与空气电极（氧电极）可以构成金属空气电池体系。这类电池的特点是，比能量很高，容量极限取决于负电极的容量和正负极放电产物的处理技术。80年代初，由于制成了廉价的氧电极和各种氧催化剂，采用了合金负极和电液添加剂以延缓负极腐蚀和提高电位，加之又设计成功新式流动电液电池，金属空气电池又重新引起了很大的兴趣[3.29]。

锌空电池的研制比较快，已经制成了电动车牵引用的样品电池组。此外，也制成了大型机械式再充电锂空和铝空两种实验电池。镁空[3.30]、钙空[3.31]、铅空[3.32]和镉空[3.32]电池等都在研究之中。作为再充式设计的铁空电池，其特点是成本较低，但是其比能量和比功率都不理想。迄今，大多数金属空气电池采用更换负极式充电方法，即机械再充电法，因为氧电极（在电池中作为正极）通常具有较长的寿命。

3.3.3.1. 锌空电池 近年来，锌空电池系列作为电动车辆的候选电源已经做了许多工作。但是，这个体系存在下述几个主要问题：(1) 其能量效率低，工作电压低；(2) 存在一些电化学难点，如高速放电时出现阳极钝化，充电时形成锌枝晶，空气电极极化大等；(3) 存在一些化学问题，如空气中二氧化碳与碱性溶液作用，在正极孔中生成碳酸盐沉积，锌反应产物溶解度小等。致使工作的进展缓慢。

锌空电池的电池反应如下。

$$Zn+\frac{1}{2}O_2+H_2O+2OH^- \longrightarrow Zn(OH)_4^{2-}, \quad E^0=1.62V$$

已制成了三种形式的电池体系。(1) 机械再充式电池，70年代美国GENERAL MOTORS公司制成35kW·h的电池，用于1.35t重的试验型电动车。日本SANYO公司制成水激活贮备电池，为机械再充式，其容量从20～200A·h不等，附有备用锌电极。(2) 循环锌浆电池，在此体系中，将放电后的锌粒和含锌电液泵入特制的电解

槽，将放电产物锌酸盐还原成锌粒再输回管状或平板电池组继续放电。法国 GÉNÉRALE DÉLECTRICITE 公司，1974 年制成 14kW 体系，总能量效率 40%，小组合 3h 放电达 600 次，比功率 80W/kg，比能量 115W·h/kg[3·33]。(3) 循环电液体系，这是日本 SANYO 公司研制的最先进的系统。一组 124V，560A·h 的牵引车用电池组已在大型车辆上试用，15V，560A·h 的电池组则适用于各种固定式用途。

图 3.30 示出一只典型的负极更换式锌空电池。由图可见，负极更换后被牢牢扣住，为防止电解液渗漏，采用了密封胶圈。电池之间用波纹纸隔开以便流通空气。

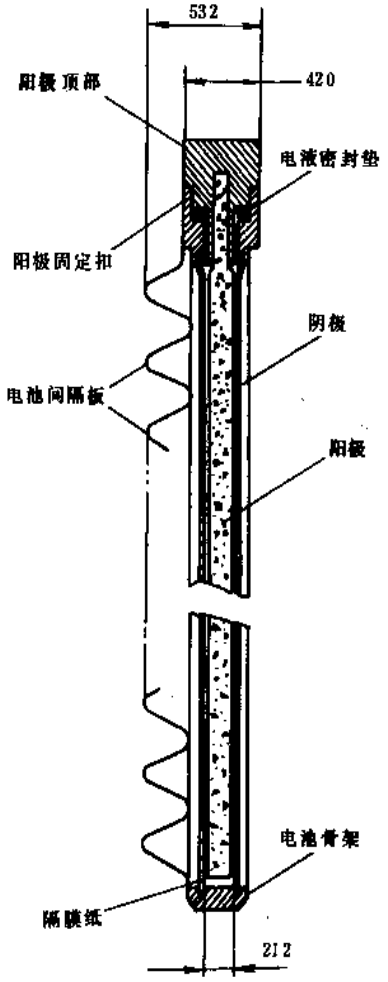


图 3.30　负极更换式锌空电池内部结构图

3.3.3.2.　锂空电池　锂空电池是十分吸引人的选择对象，因为锂具有最高的理论电压和电化学当量（每 kg 锂为 3860A·h 容量）[3.34]。锂空电池的电池反应为：

$$2Li+H_2O+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow 2LiOH\quad ,\quad E^0=3.35V$$

放电过程中，消耗锂、大气中的氧和水，生成过量的 LiOH。电池工作的库仑效率很高，因为在锂上生成一层保护膜，腐蚀减缓，但开路或小电流放电时，锂的自放电很快，与水反应生成氢气，降低了阳极效率，故必须控制这一反应发生，电池存放时必须排去电液。

锂空电池具有最高比能量，是理想的电动车动力电源。已制成 6 只单体串联电池，功率 1.2kW。正极由碳、聚四氟乙烯和氧催化剂组成[3.35]。装备行程为 400km 车辆的锂空电池重 250kg，预计每 kg 提供 300W·h 电能。在电池体系中，有两套管道系统，一是空气鼓风管路，将空气吹向正极。另一套为电液(LiOH)循环装置，将反应产物及热量带出电池反应区，电液湍流经过锂负极表面后，LiOH 浓度增加，为提高输出功率，需用二氧化碳中和，以降低 LiOH 的浓度。锂空电池的内部结构如图 3.31 所示。

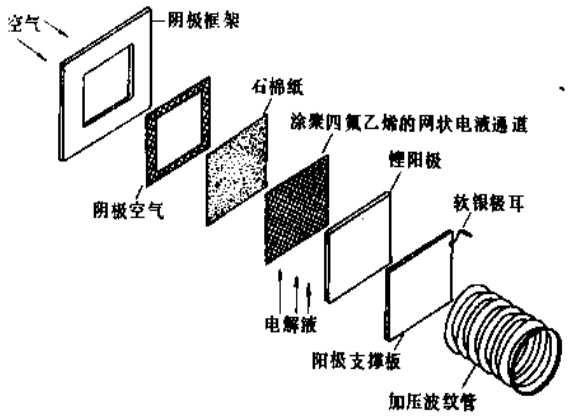


图 3.31　锂空电池的内部结构

尽管锂空电池电压高、输出功率大，但考虑到另一金属负极材料铝在安全和可行性方面的优势，未来机械再充式电池的工作很可能集中在铝电极上。

3.3.3.3.　铝空电池　铝负极一直受到重视，这是因为它具有较大的容量（每 kg 铝 2980A·h）、电位仅比锂低 1V、资源丰富、价格便宜以及安全性比锂好。铝空电池的电池反应如下，

$$Al+\frac{3}{2}H_2O+\frac{3}{4}O_2\longrightarrow Al(OH)_3\quad ,\quad E^0=2.73V$$

由于铝的活性，放电时发生负差效应生成大量氢气，故在铝中添加 0.01%左右的镓、铟、铊等添加剂以改善水还原和铝溶解的反应速度。根据电液的不同，电池分成两类，一类是中性电液（通常是盐水）电池，另一类是碱性电液电池。

(1) 中性电液铝空电池　由于使用盐水，此类电池常作为航海电源和固定电源。已制成 6 只单体串联的 90A·h 容量的电池组，总重 650g，电液 2000L，比能量 150～200W·h/kg，可机械再充电 20～40 次[3.36]。曾为电动车辆设计一种试验电池，负极为楔形铝片，放电时

铝片可连续压进反应区，以铜导板作为集流器。电池体系提供流经负极的流动电液以解决使用中性电液引起的钝化问题，这种设计能够输出300W的功率，目前存在的问题除了铝电极钝化外，放电时反应产物的体积较大，每g铝生成7.5cm³的产物，故考虑使用强制流动电液，循环反应物分离器等辅助设备予以解决。

(2) 碱性电液铝空电池　60年代初，就开始对铝空电池进行研究，目标是作为电动车的动力源。采用更换电液排出反应物和替换铝负极的方法。已制出大功率铝氧电池，其中使用高纯度铝负极和氧正极，电液为浓KOH，工作温度为80℃。一种采用片状负极，另一种为圆柱形负极，放电时圆柱不断向前推进。

一种机械再充式铝空电池在美国能源部DOE资助下进行研究。电液通常是4M KOH+1MAl(OH)₃的水溶液，并添加有0.04～0.1M $Na_2Sn(OH)_6$作为腐蚀抑制剂。其电池反应如下：

$$Al+OH^-+\frac{3}{4}O_2+\frac{3}{2}H_2O\longrightarrow Al(OH)_4^-$$

放电过程中，铝酸盐的浓度增加到其饱和浓度的3倍。为了维持在放电过程中，电液组成的稳定和防止沉淀失控，便用Al(OH)₃作晶种使$Al(OH)_4^-$离子慢慢地以Al(OH)₃形式沉积。这种沉积物在车辆上洗净，形成无碱粉末，定期清除。铝空电力系统用循环碱性电液导出热量和反应产物，供给已除去CO_2的空气以防止空气电极逐渐失效。大型铝空试验电池由铝负极板和带有能使电液流动的凹槽的正极组成。放电时，铝板不断溶解，而氧则在由碳、聚四氟乙烯和催化剂制成的多孔极板上还原。用作车辆动力的电池系统，由60只单体电池组成，能量为70kW·h，峰值功率40kW，重量为250kg，体积为420L。每行驶400km，电池需加水25L并排出50kg $Al(OH)_3$[3,37]。空气电极能循环1000次。价格目标希望与煤合成的液体燃料相接近。图3.32示出一只典型的流动电液铝氧电池。由图可见，氧气从端板的管道输入，经阴极反应后输出。电液采用流动方法以带出$Al(OH)_4^-$离子。还可观察到带有隔板的阴极上设计有凹槽以便让电液流顺利流动。

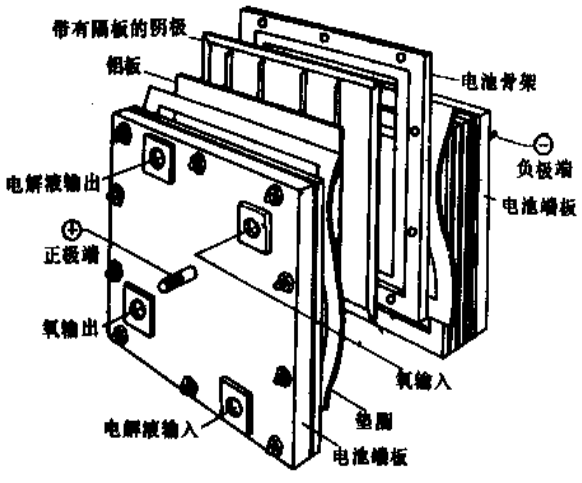


图3.32　B-170型铝氧串联电池组

3.3.4.　锌-卤蓄电池

早在本世纪初，锌卤蓄电池已经引起了研究者的注意[3,38]。因为这种电池具有化学过程简单、电化学可逆性好、能在环境温度工作、比能量高和成本较低等优点。70年代重新对这类体系作了技术上的改进，希望用于固定式贮能和电动车动力。目前，研究工作仍处在实验室阶段，已制成了一些样品电池，但尚无实用化电池投产。下面介绍两种研究较多的电池体系。

3.3.4.1.　锌氯蓄电池　锌氯蓄电池是一种流动水溶液电解质电池系统。电池由锌负极，氯正极（以石墨惰性电极为载体）和氯化锌水溶液（2mol/L $ZnCl_2$+1.25mol/L KCl）组成。其工作示意图如图3.33所示。

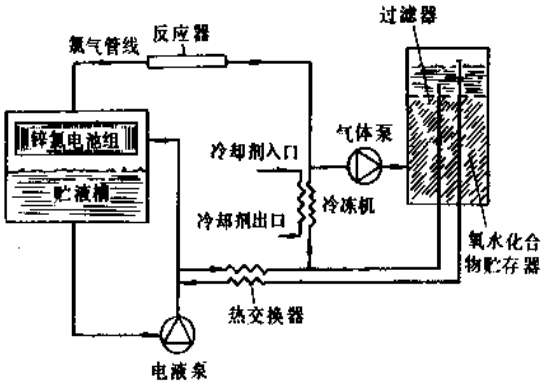


图3.33　一只50kW·h锌-氯电池的工作示意图

充电时，锌贮存在锌负极表面，正极生成的氯气输送到专用的分离容器之中，冷却后（10℃左右）转换成固态的氯水合物，存放在单独的容器内。放电时，氯水合物被加热后逐步分解，并送入电液之中，作为正极活性物质。其主要电池反应和其它反应如下：

$$Zn(固)+Cl_2(气)\underset{充电}{\overset{放电}{\rightleftharpoons}}ZnCl_2(液)\quad ,\quad E^0=2.12V$$

$$Cl_2(气)+xH_2O\underset{放电}{\overset{充电}{\rightleftharpoons}}Cl_2\cdot xH_2O(固)\quad (x=5.7\sim8)$$

锌氯电池的充放电原理如下，电池充电时，用泵通过管道将电液输入石墨氯电极对的空隙，溢出后再流入锌电极和氯电极之间，最后流向电解槽。用吸气泵将充电时正极产生的氯气抽出电池，与经预先冷却的水流直接作用生成氯水合物，再经过管道进入贮存器，而贮存器的冷却是经冷冻乙二醇与其发生热交换完成。放电时，

通过热力和电池中的化学无效功，经过热交换加热贮存器，将电液加热到20～50℃，这时氯水合物分解，提高了贮存器中氯气压力。贮存器上部与电池联接的阀门打开，氯气就徐徐溶入电液之中，然后接通电路让锌电极和氯电极发生电化学反应。充电时，由于溶解氯与锌电极的化学反应带来电量损失，因此，电池堆控制在部分真空下工作（约60kPa），以降低氯气在电液中的溶解度。现有锌氯电池与锌溴电池结构不同，即实际上不使用隔膜，这也可以降低电池内压降。此外，锌枝晶的形成可采用“锌板均化剂”加以控制。

锌氯电池的应用，一是电站负荷平衡[3.39]，要求总体效率高（应大于85%），二是电动车动力，此时要求小型轻量。两种电池结构的主要区别在于电动车辆中水合物的形成和使用是电液作介质，并只需要较小的热交换器，因为水合物的分解是把热电液（40℃左右）直接送入贮存器来完成。而在负荷平衡体系中，热电液用泵送入安装在贮存器中的钛管之中，经热交换促使水合物分解。

实用锌氯电池的基本结构为双极性结构，在电极汇流条两边排列片状锌电极和带有空腔的多孔石墨电极对，因为形状像梳子，故称为梳状双极极板。电动车电池正负极间距为2mm，而负荷平衡电池为3.3mm，前者为提高比功率，后者为提高效率。

锌氯电池的开路电压为2.12V，4～5h率放电时，工作电压为1.9～2.0V，1h率为1.5V，1.05V时最大比功率为295mW/cm²。锌氯电池的能量设计一般在40～50kW·h范围内。现介绍二只试验型电池，负荷平衡电池总体尺寸为2.6×1.2×2.1m，在正常工作中，以200A充电6.7h，以200A放电5.4h，平均充电电压为55V，放电电压为46V。电池组由两组24个单体电池构成[3.40]。此外，试验型锌氯电动车电池由60个单体电池构成，组合成二排电池，每排30个单体，总尺寸为230×56×19cm，允许安装在车辆底部以增加车辆空间，降低车辆重心，电池体系共重636kg，464L，比能量为64W·h/kg、85W·h/L，比功率为59W/kg。电池在6s内可升高到468A（75V，35.1kW），也有200多次充放循环。

锌氯电池在实用化之前需解决下述几个问题，即锌电极寿命和析氢问题，溶解氯与锌反应造成的自放电问题，电池极组共液造成的漏电流问题，体积比能量低和总体电能效率低的问题以及氯气腐蚀和毒害问题。

3.3.4.2.　锌溴蓄电池　锌溴蓄电池以锌作为负极，以溴作正极，以溴化锌水溶液作电解质（1～4mol/L浓度并用KCl作载体电解质），用阳离子交换膜作隔膜。电池体系有二个分开的$ZnBr_2$溶液槽，采用液体泵使之分别流经正负电极表面电池示意图如图3.34所示。

$ZnBr_2$在电解质水溶液中有很高的溶解度。其电极反应如下。

负极：　Zn（固）$\underset{\text{充电}}{\overset{\text{放电}}{\rightleftharpoons}}Zn^{2+}$（液）$+2e^-$

正极：　Br_3^-（液）$\underset{\text{充电}}{\overset{\text{放电}}{\rightleftharpoons}}3Br^-$

总反应：Zn（固）$+Br_3^-$（液）$\underset{\text{充电}}{\overset{\text{放电}}{\rightleftharpoons}}$

Zn^{2+}（液）$+3Br^-$（液），$E^0=1.848V$

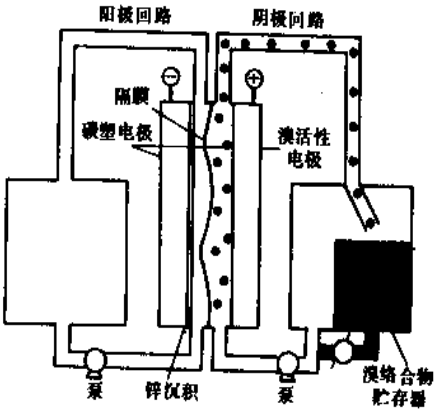


图3.34　锌溴电池的工作原理图

锌溴电池的主要限制因素，一是锌电极充电过程中产生枝晶，最终导致电池内部短路，二是其库仑效率偏低，是由于溴在$ZnBr_2$电液中溶解度较高，当扩散到锌电极时两者发生化学反应。为了获得高质量锌沉积采用了下列办法，电解质的pH值保持在1.0～3.5，流动电液液流均匀分布，保持电解质的较高流速和较低的充放电流密度，锌的沉积限量为2000～3000A·h/m²以及定期进行全脱锌以便更新电极表面的平滑度。限制溶解溴对锌负极的腐蚀采用下述两种方法，采用阳离子交换膜（NAFION）作为溴扩散阻挡层[3.41]，已获得高达98%的库仑效率[3.42]，此外还用季胺溴化物将溴萃取出来以生成松散的溴化物缔合物，这种多溴化物在正极电液中被乳化并随正极电液参加液流循环。

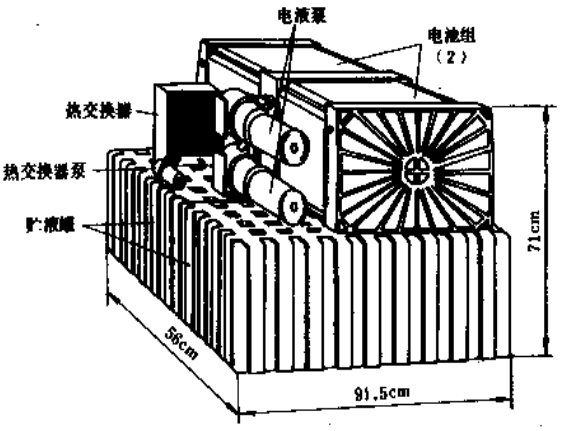


图3.35　一只先进的20kW·h锌溴电池外形图（120V电压）

锌溴蓄电池的结构无论是电站负荷平衡装置[3.43]或电动车辆系统都有电池本体、泵系统、负极电液贮存槽、正极电液贮存系统和用来向正极送入或抽出游离溴的贮存系统组成。电动车辆电池采用双极性电池结构，一只典型电池组的电极面积为6000m²，52只单体电池，80V、3.5kW，重306kg，用6个上述性能的小组合电池并联可组装成20kW·h实样电池，整个电池的比能量约为65W·h/kg，75W·h/L，样品电池已循环100次以上。其外形结构如图3.35所示，另外，指定用于电力负荷平衡的锌溴电池已设计出小组合电池，能量为400kW·h，并联组合可设计出总能量为100MW·h的大型电池系统，放电周期为5～10h，寿命要求10年以上。另有一种较小型的电站负荷平衡电池，能量1.3kW·h，每只单体的电极面积为1000cm²，电流密度在20～50mA/cm²范围内。

3.3.5. 水溶液氧化还原流体电池

水溶液氧化还原流体电池与通常的水溶液电池不同，电池系统中正负极活性物质的氧化和还原作用发生在电池的惰性电极上，而它们又分别贮存在电池外部。正极和负极活性物质都是一种流体，电池中间有特制的离子交换膜将正负极活性物质隔开以防止直接反应。反应物溶液又充当电液[3.44]。其原理图如图3.36所示。

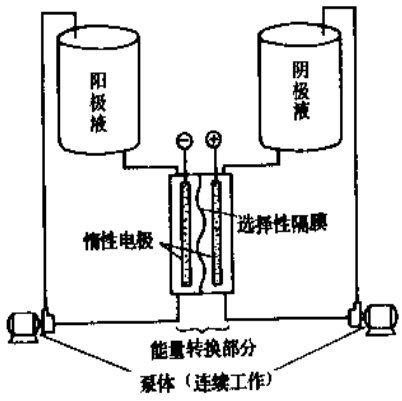


图3.36　氧化还原流体电池的原理图

在早期工作中，采用$FeCl_3$作为正极活性物质，$TiCl_3$作为负极活性物质[3.44]。后改用$CrCl_3$作为负极活性物质获得较好性能。这种铁铬电池两种活性物质溶液的浓度均为1mol/L，其中溶剂为2mol/L盐酸水溶液（载体电液），这一氧化-还原体系的电极反应为：

负极反应　$Cr^{2+}\underset{充电}{\overset{放电}{\rightleftharpoons}}Cr^{3+}+e^-$

正极反应　$Fe^{3+}+e^-\underset{充电}{\overset{放电}{\rightleftharpoons}}Fe^{2+}$

电池总反应　$Cr^{2+}+Fe^{3+}\underset{充电}{\overset{放电}{\rightleftharpoons}}Cr^{3+}+Fe^{2+}$

$E^0=1.075V$

反应过程中，为了平衡电荷，电液中其它离子（H^+和Cl^-）的迁移是十分必要的。这一选择性的离子迁移（即Cr^{2+}，Cr^{3+}与Fe^{3+}，Fe^{2+}不能互混）需要离子交换隔膜来完成。正负电极的载体采用大面积的碳毡，Fe^{3+}和Fe^{2+}离子充放电反应是可逆的，而Cr^{2+}和Cr^{3+}则需要催化剂，通常是先在碳毡上镀一层薄金，然后再镀上一层铅作为催化剂。充电时，生成的少量氢气可以在“再平衡电池”内复合。这个电池是单独存在的，以氢为负极，氯化铁作正极，只有当氢输入时，电池才工作，故也是一种自动调节型电池。

氧化还原电池系统，随着可溶性反应物浓度减少，电压逐渐下降，为了解决这个问题，设计在电池组中另设几个调整电池，这些调整电池在放电开始时可闲置备用（开路状态）当电压下降时可逐渐接通，以补充已经降落的电压。氧化还原流体电池的结构比较简单，常采用双极性电极结构，即在金属片两侧装有正负电极的集流器，每只双极性电池为反应物溶液提供入口和出口。典型单体的厚度为0.33cm，100只单体的电堆厚度为0.33m长。

氧化还原流体电池的一个重要变量称为反应物流动速率，其大小对电性能的影响颇大。流速大极化小，承受放电电流密度大。反之流速小极化大，承受电流密度较小。当流速为零时，其放电曲线与小容量常规非流体电池极为相似。所以，需要将其流动速率控制在中等水平，以获得最佳电性能。

电池充电时，须避免在Cr^{2+}/Cr^{3+}电极上过多地析出氢气，H^+和Cr^{2+}作用放出氢的过程非常缓慢可忽略不计。

已经设计和试验了1kW实际电池体系[3.45]。总功率为1260W，电池电压为120V，放电深度70～80%，反应物体积各700L，反应物比能量为14.5Wh/L，电极活性面积为320cm²，额定电流密度30mA/cm²，反应物为1M$FeCl_3$（2M HCl），1M $CrCl_2$（2MHCl），反应物流动速率100～150cm³/min，寄生损失包括泵功耗在内为200W，漏电电流功耗125W。图3.37示出一只全功能氧化-还原流体电池系统。

这种电池近期主要作为农村小型电站，平时以太阳能矩阵或风力涡轮机发电，同时对电池充电贮能。当夜间或太阳不足，风力偏低时由电池供电。由于小型电站输出功率不高但需长期供电，这一要求正好适合氧化还原电池的特点，只需增加反应物流体的量和贮液罐即可。上述1kW体系试验数据证明可以放大到10kW体系，体积为60×60×120cm，放电时间为500h，总输出为500kW·h[3.45]。

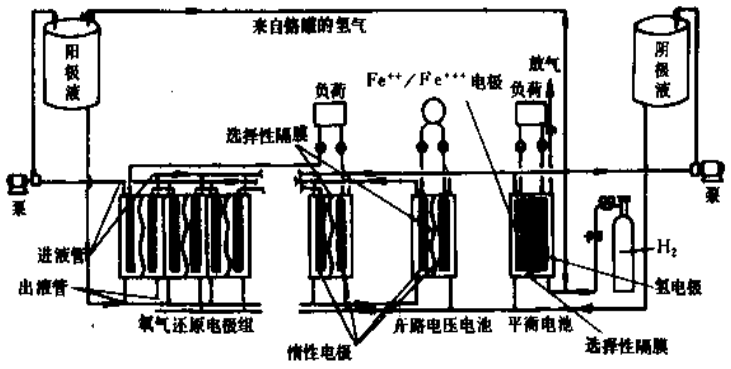


图 3.37 全功能氧化还原流体电池系统示意图

3.3.6. 氢-卤蓄电池

氢卤素蓄电池是一种早期研制的常温水溶液电池，其原理和结构与氧化还原电池相类似。电池系统由反应电池、氢和卤素贮存器、反应产物贮存器、液体泵及控制器组成。反应活性物质为氢气和卤素（氯、溴）贮存在电池外部。电池实际上是一只常温燃料电池。放电时，活性物质氢和卤素在惰性电极上反应，这二个惰性电极则必须用离子选择隔膜隔开以防止正负极活性物交流。若不断供给反应物质，电池可以连续工作。在低电流密度时，氢氯电池的工作电压为 1.3V，氢溴电池的工作电压为 1.0V。其反应物卤化氢可在电池内部或在另一个电化学装置内分解再生（即充电），重新生成反应产物供放电用[3.46]。此类电池的可能用途为军用地面电源、备用电源和能量贮存装置。以上电池均处于研制阶段，尚未商品化。

4. 铅酸蓄电池

4.1. 概 述

4.1.1. 发展简史

作为商品的铅酸蓄电池（简称铅酸电池）具有悠久的历史，至今已有 100 多年。1854 年 Sindsleden 曾对含有硫酸和铅组分的电池做过研究。1859 年普兰特（Raynond Gaston Plante）开始研究并于 1860 年第一个成功地做成实用的铅酸蓄电池[4.7]，同年他向法国科学院第一次提出了铅酸蓄电池的工作模型，该电池组由 9 只单体电池并联组成，单体电池具有高活性表面积（10cm²），它能输出较大的电流；电解质是 10%的硫酸，极板用法兰绒布隔开并盘旋卷绕；电极是由极板本身的铅经电化学化成，即将电流通过硫酸溶液中的极板，把一个极板变成海绵状的金属铅（负极），另一个极板的表面转变为二氧化铅（正极）。用这种方式化成的极板通常称为普兰特极板。

此后，铅酸电池关键的技术改进是，1881 年 Faure 用氧化铅硫酸膏涂覆铅箔作为正电极以增加容量；1881 年 Sellon 发明铅锑合金板栅；1882 年 Gladstone 和 Tribe 提出双极硫酸化理论；1935 年 Haring 和 Thoms 提出铅钙合金板栅；1956 年 Bode 发现 α-PbO_2和 β-PbO_2两种晶体及其特性。1970 年至今侧重研究板栅和隔板新技术、密封和免维护铅酸电池、高比能量铅酸电池以及生产过程机械化、自动化。

4.1.2. 性 能

铅酸电池作为商品已有一个世纪，它久兴不衰而且继续发展的主要原因在于价格便宜、性能良好、主要优点如下。

（1）价格低廉，目前铅酸电池系列一直是二次电池成本最低的，尤其是 SLI 型（镉镍电池的成本略高于铅酸；最贵的是锌银电池）。

（2）能经受较大电流放电，适用于引擎起动。

（3）电动势高、工作电压较高，具有 2.2V 的开路电压是所有水溶剂电液电池中最高的一种。

（4）易于浮充使用，易于识别荷电态。

（5）使用温度范围广，原材料丰富。

但是与其它二次电池（如镉镍、锌银电池）比较，铅酸电池具有以下缺点。循环寿命短（约数百次左右）；比能量不高（以 W·h/kg 计：Pb/PbO_2为 20～35，Cd/NiOOH 为 25～33，Zn/Ag_2O 为 55～120）；荷电保持能力较差；以放电态长时间贮存会导致电极不可逆化（硫酸盐化）；在某些结构和用途中由于锑化氢和砷化氢析出会引起污染；不易密封，充电时有酸雾逸出等。

4.1.3. 用 途

随着国民经济和科学技术的发展，铅酸电池的用途日益广泛。其产量随之增加，在 1980 年销售额大约占世界电池总额的 60%，市场销售额按制造厂出厂价计算为 50 亿美元（不包括苏联和中国的市场）。是二次电池中使

用最广、用量最大的一种电源。

铅酸电池的应用可以概括四个方面。

(1) 起动用电池 (SLI 电池)　用于汽车、飞机及割草机等的引擎起动。一般设计为 6V 或 12V。

(2) 固定型电池　设计用作长寿命、浮充备用电源，如应急电源、电话、通讯、铁路信号及 UPS 等设备的直流电源，负荷平衡及能源储存等。

(3) 动力牵引电池　设计为 6～9h 放电的工作循环，用作电动车辆的动力源及照明电源，如工业货车、叉车、铲车、内燃机车、铁路客车、摩托车、矿用电机车、码头起重车及高尔夫车等。特殊型号电池用作潜艇和鱼雷的动力源。

(4) 轻便型电池 (密封电池)　它具有密封免维护，浮充性能好等特点。用于手提式工具、小型设备和装置、电视和电子仪器的直流电源。

4.1.4. 标准化及产品系列

二次电池的标准化主要集中在铅酸 SLI 电池上。一些应用广泛的标准是由汽车工程学会 (SAE) 和国际电池委员会 (BCI) 制订的。各种二次电池的国际标准通过日内瓦国际电工委员会 (IEC) 正在制订[4.1]。

中国铅酸蓄电池产品结构已自成系列，品种基本满足要求。表 4.1 示出了产品系列的字母 (汉语拼音字母) 标志。1977 年开始采用并贯彻国际电工标准 (IEC)。

铅酸蓄电池的中国标准摘录如下[4.2]。

(1) 电池型号　电池类型是根据其主要用途划分，如表 4.1。

表 4.1　电池类型

序号	电池类型 (主要用途)	代号	汉字及拼音	
			汉字	拼音
1	起动用 (型)	Q	起	qi
2	固定用 (型)	G	固	gu
3	蓄电池车用 (型)	D	电	dian
4	内燃机车用 (型)	N	内	nei
5	铁路客车用 (型)	T	铁	tie
6	摩托车用 (型)	M	摩	mo
7	航标用 (型)	B	标	biao
8	电讯用 (型)	X	讯	Xun
9	闪光灯用 (型)	S	闪	shan

电池特征为附加部分，它仅在同类用途的产品中具有某种特征，而在型号中又必须加以区别时采用，电池特征代号按表 4.2。

表 4.2　电池特征代号

序号	电池特征	代号	汉字及拼音		备　注
			汉字	拼音	
1	干荷电	A	干	gan	采用第二字母
2	防酸式	F	防	fang	
3	密闭式	M	密	mi	
4	胶体电液	J	胶	jiao	
5	无需维护	W	无	Wu	
6	水激活	S	水	shui	
7	湿荷电	H	湿	shi	采用第二字母

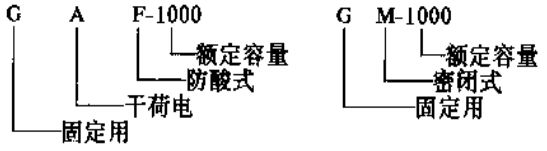
额定容量以阿拉伯数字表示，其单位为 A·h。

产品所能适应的特殊使用环境，其代号一般不在产品型号内标志。但按照有关标准及规程之要求，在产品及包装箱的固定位置，按表 4.3 规定的代号作明显的标志。

表 4.3　使用环境代号

序　号	特殊使用环境	代　号
1	热带型	T
2	湿热带型	TH
3	干热带型	TA
4	矿用特殊型	KA

(2) 铅蓄电池的名称代号注示：



4.1.5. 技术进展

1986～1990 年期间中国铅酸蓄电池的生产能力已达 7380MV·A·h，年产值为 8～9 亿元。其中汽车电池用量最大，约占 70%左右，现以汽车用铅酸蓄电池为例说明铅蓄电池技术的进步。(1) 逐步实现了小型轻量化。塑料壳代替橡胶外壳；采用穿壁式串联代替外露式串联，用铅量可减少 23%；减薄极板厚度，增加极板片数以提高起动电流，由 180A 增加至 300A；比功率提高 60%；研制成新的正负极活性物质添加剂，使活性物质利用率提高了 15%。(2) 研制成功免维护铅蓄电池。(3) 密封铅蓄电池逐步达到实用化。

据 H. A. Kiehne[4.3]于 1988 年的统计，铅蓄电池的比能量 (国际水平) 如表 4.4 所示。

表 4.4　铅蓄电池的比能量

	体积比能量 W·h/l	重量比能量 W·h/kg
汽车用	69～91 (5h)	24～40 (5h)
固定型	13～62 (10h)	6.5～24 (10h)
起动型	49～71 (20h)	25～31 (20h)

4.2.　铅酸蓄电池的工作原理

4.2.1.　活性物质及电液

铅酸电池以二氧化铅（PbO_2）作为正极板的活性物质，多孔结构的海绵状金属铅作为负极板活性物质。充电的正极包含两种不同的结晶物质：α-PbO_2 和 β-PbO_2。α-PbO_2 属斜方晶系，β-PbO_2 属正方晶系。α-PbO_2 的平衡电位比 β-PbO_2 正 0.01V，其形状是较大的、电化学活性较低的密实结晶，单位重量的容量稍低，但循环寿命较长。电液是硫酸溶液，在全充电情况下，它的密度大约为 1.28g/cm³ 或者含酸 37%。

4.2.2.　电化学反应

随着电池放电，两电极转换成硫酸铅；充电时过程反向[4.1]。

负电极　$Pb \underset{\text{充电}}{\overset{\text{放电}}{\rightleftharpoons}} Pb^{2+} + 2e^-$

$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \underset{\text{充电}}{\overset{\text{放电}}{\rightleftharpoons}} PbSO_4$

正电极　$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \underset{\text{充电}}{\overset{\text{放电}}{\rightleftharpoons}} Pb^{2+} + H_2O$

$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \underset{\text{充电}}{\overset{\text{放电}}{\rightleftharpoons}} PbSO_4$

总反应　$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \underset{\text{充电}}{\overset{\text{放电}}{\rightleftharpoons}} 2PbSO_4 + 2H_2O$

上述反应式表明，正电极和负电极的基本电极过程包括溶解—沉淀机理，不是某些固态离子传导或薄膜形成机理。放电/充电机理，即“双极硫酸化”理论。

当电池放电时硫酸被消耗而生成水，所以电液的浓度减小，电液也是“活性物质”，在某些电池设计中电液可能成为限制材料。

铅酸电池的理论比能量是 168W·h/kg，反应物和产物的电化学当量以 g/A·h（A·h/kg）表示分别为 Pb：3.87 (259)、PbO_2：4.46 (224)、$PbSO_4$：11.30 (88.5)。实际上 Pb 和 PbO_2 的利用是受到限制的，在中等放电倍率下大约是 50%。比能量的计算可按：

$$\text{比能量} = \text{比功率} \times \text{工作小时} \qquad (4.1)$$

铅蓄电池的安时（A·h）效率在正常工作的情况下是 90～95%，即每输出 90～95A·h 的容量则必须输入 100A·h 的容量。铅酸电池的能量效率（即瓦时效率）的计算可按：安时效率×$\frac{\text{平均放电电压}}{\text{平均充电电压}}$。如安时效率为 95%，平均放电电压为 1.9V，平均充电电压为 2.4V，则瓦时效率为 $95\% \times \frac{1.9}{2.4} = 75.2\%$。

4.2.3.　开路电压

铅酸电池的额定电压为 2V，它是温度和电液浓度的函数。铅酸电池的开路电压由能斯特公式[4.1]求出。

$$E = 2.047 + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{a_{H_2SO_4}}{a_{H_2O}}\right) \qquad (4.2)$$

图 4.1 表明铅酸电池的开路电压与硫酸浓度的关系，图中虚线代表单体电池的开路电压，它可用如下公式求得其近似值。

$$E^0 = \text{酸的密度} + 0.84 \qquad (4.3)$$

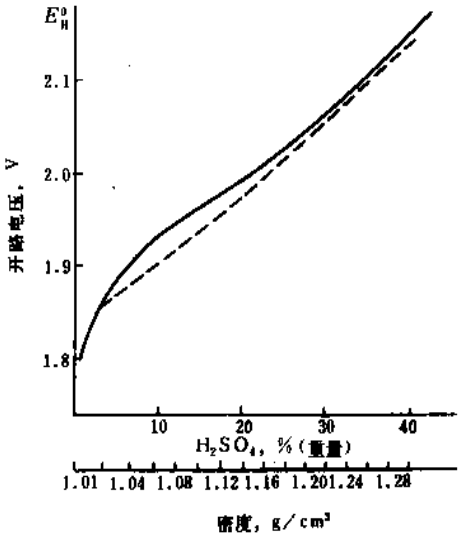


图 4.1　单体电池开路电压是酸浓度的函数

当电液密度为 1.28 g/cm³时，单体电池的开路电压是 2.12 V。当电液密度为 1.21 g/cm³时，电池的开路电压是 2.05 V。

开路电压也受温度的影响，电液的浓度在 0.5 mol/L 以上时，温度系数 dE/dT 是正的，电池的可逆电位与温度呈正比增加；低于 0.5 mol/L 时，温度系数是负的。大多数铅酸电池工作时的酸浓度在 2 mol/L（密度为 1.20 g/cm³）以上，温度系数大约为+0.2mV/℃[4.1]。

对于铅酸电池，其电化学反应的熵效应是很低的。当电池组在常温下充电时，只有大约 3%的反应能量转化为热能；在放电情况下，通过热量转换得到 3%的附加电能。放电反应是吸热的，因此铅酸电池在放电时温度将

下降，但是这种效应与电流通过时引起的热量相比是小的，所以很难察觉。由于这样的冷却结果使得电池能在高速率下放电而不过热。在充电情况下，熵效应使得铅酸电池对于热比较敏感(这是由于水的分解所致)。但是，如果电池组在高负荷下连续循环，那么它可能需要冷却。

4.2.4. 极化和内阻损耗

一旦有电流通过，平衡就会遭到破坏，并且“反应通道”就显得重要，也即铅酸电池组电极反应的动力学问题，它与活性物质的氧化或者还原期间实际的形态学的变化密切相关。涉及到电化学极化、浓差极化和欧姆极化。

当电池放电时，其负载电压低于电池在完全相同条件下（电液的组成及极板中的 Pb 或 PbO_2 和 $PbSO_4$ 的形态学及量相同）的开路电压。充电过程是变换极性，电池组的热力学是趋向于放电态，所以为了使电化学反应的平衡趋向于正极中的 PbO_2 和负极中的 Pb，对电池必须做“功”，因此，铅酸电池充电时，外电源强加到电池正负极上的充电电压总是比电池的开路电压高些，否则是充不进电的。

铅酸电池在充电期间，一部分由于极化，一部分由于内阻的损耗，所以电池的开路电压会出现一些偏离。这些损耗可通过间歇放电测得，其中 IR 损耗在停止放电后几秒或几分钟内用欧姆定律（$\triangle E/\triangle I=R$）来估计；极化效应可以比较容易地用参比电极测得，最常用的参比电极是“镉棒”，但它不是特别稳定（±20mV/d）。汞-硫酸亚汞参比电极比较稳定而且准确。放电开始和结束之间的极化变化为 50mV 至几百 mV，在放电期间电池容量会受到具有最大极化的电极（正或负）所限制。充电时，开始和结束之间极板极化变化超过 6mV。

4.2.5. 水的分解

当充电时的电池电压高于释放气体的电压时（每只电池大约 2.35V），过充电反应开始进行，它导致氢和氧气的产生，最终使水分损耗，其反应式如下。

负电极　$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$

正电极　$H_2O - 2e^- \longrightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+$

总反应　$H_2O \longrightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$

由于这些反应的动力学是缓慢的，即反应的速率低，所以不会在铅和氧化铅电极表面自发的放电。但是，如图 4.2 所示，不能完全抑制氢和氧的析出，因为铅和二氧化铅电极的电位都超过了水分解所要求的电位。负电极（Pb）电位相对于氢是－0.356V 的可逆电位；而正电极（PbO_2）的电位相对于氧是＋0.463V 的可逆电位。图 4.2 也表明各种电极电位与酸浓度的关系。通过计算能够求出水分解的电化学当量，其结果是，1Ah 相当 0.336g 的水被分解，在标准状况下相当于 0.449 L 氢气和 0.224 L 氧气的水量。

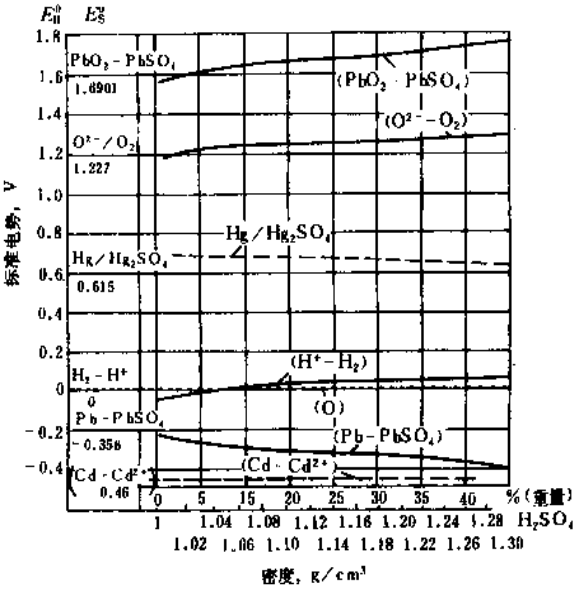


图 4.2　标准电势与酸浓度的函数关系

4.2.6. 自放电

自放电的主要影响发生在负电极上。类似的自放电反应在正极上也存在，但不很重要，因为可以明显地降低氧过电位的物质在很高的正电位下被氧化。如已经指出的，甚至在电池开路电压下不能完全抑制氢的析出。

氢的过电位决定自放电反应的速率。正电极放出氧气和负电极放出氢气的比率取决于过电位（超电压）和酸的浓度。所谓氢的过电位即放出氢的活化电位，其值越大越好。幸而铅电极上氢的过电位比大多数其它金属高，如图 4.3 所示，因此，与低过电位金属的电接触必须避免，所以铅酸电池组技术要求材料的纯度必须是高的，否则可溶金属会沉淀在负极上并起氢析出“核”的作用。

板栅合金中用作添加剂锑的作用是众所周知的。锑的氢过电位适中，如图 4.3 所示。但是，用作添加剂的锑的浓度有百分之几，这相对高的数量对氢的析出起明显的作用。其它金属如铁或铜可能会更有害，但它们永不会达到类似的浓度。电解质的污染会引起“穿梭效应”，即在负极上还原的铁离子依照下列反应：$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$，$Fe^{2+}$ 离子迁移至正电极，在那里它们通过变换极性反应而被氧化，以这种方式两个电极逐渐地自放电。

氢的析出意味着水的损失。本来只有负电极损失容量，但是当电池组再次充电时，正电极必须以相同的电

荷量过充，该电荷量由于自放电而在负极上损失掉。这种过充电与氧的损失等效。因氢析出的自放电是最主要的自放电。自放电也与温度有关，通常电池在5～15℃凉爽空间存放，其自放电减小。

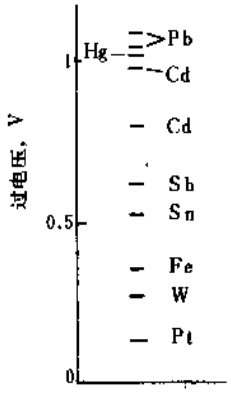


图 4.3　不同金属的氢过电位（1mA/cm²）

4.2.7.　放电与充电性能

放电性能　增加放电电流则负电极电位向正方向移动，而正电极电位向相反的方向移动。所以电池电压随负载增加而减小。

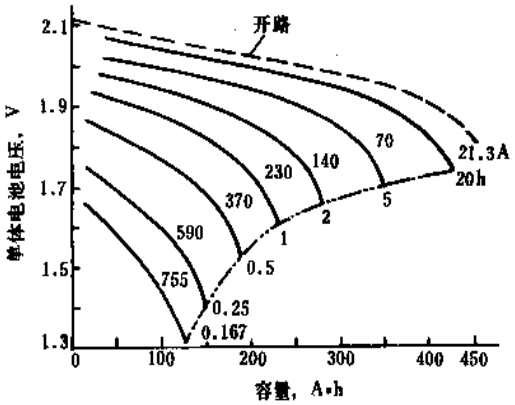


图 4.4　牵引电池的放电性能
〔初始容量 350A·h（5h 率）〕

典型常见的放电曲线如图 4.4 所示。虚线是开路电压并表示由于酸的稀释而引起的电压降低。放电曲线的斜率取决于电池设计，并且它随电池电液含量增加而减小。当负荷增加时，电池电压不但降至较低值，而且其实际容量减小，其致放电终止电压降低。增加电流负载时，主要由于活性物质的利用率减小而引起容量的降低。这是因为扩散成为限制反应速率的步骤所致。此外，在深放电循环时一些未充电的材料会埋在生长的 $PbSO_4$ 层的下面。因为 Pb^{2+} 浓度是高的，在高放电倍率下很快形成一层薄而致密的阻止进一步放电的 $PbSO_4$ 覆盖层（铅表面钝化）。放电终止电压（截止电压）由国际标准规定，单体电池中倍率放电时的终止电压为 1.75V，在低温以超高倍率放电时截止电压为 1.0V。

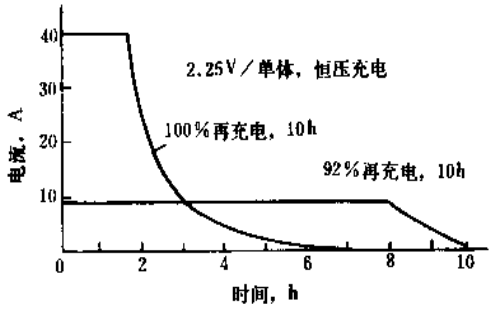


图 4.5　单体电池的充电接受能力
（初始充电电流的影响）

铅酸电池的充电性能很大程度上取决于极限反应速度。只要荷电状态低，那么充电接受能力就高，但是随着电池接近完全充电，则充电接受能力降低。当以恒电压充电时，会出现图 4.5 中所表示的典型的电流特性曲线。当充电开始时，电流受充电器限制；当充电过程完成时，充电电流接近零。决定充电过程的参数有三个，即：初始充电电流、充电电压以及充电时间。减少充电时间的最有效方法是增加初始充电电流。

4.2.8.　带有内部氧循环的密封电池的电化学

普通铅酸电池组的免维护是困难的，因为电解造成水的损失，需要再注入水加以补充。已反复地进行努力以解决其维护问题。一个可选择的方案是密封电池加消氢帽；另一个方案是将产生的氧气在负极上再化合。

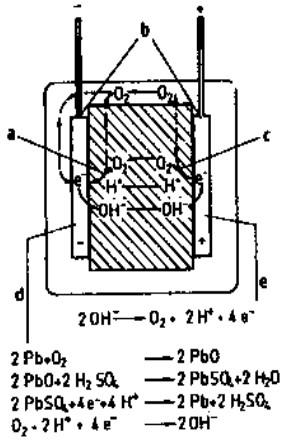


图 4.6　密封电池的氧循环

具有内部氧循环的密封铅酸电池的原理与密封镉-镍电池相同。如图 4.6 所示。过充电期间，在正电极上析出氧。析出的氧增加了电池内氧的分压，从而加速了氧在负极板上还原的速率，直到所有氧被消耗，其反应式如下。

$$\text{负极}\begin{cases}Pb+\frac{1}{2}O_2+H_2SO_4\longrightarrow PbSO_4+H_2O\\ PbSO_4+2e^-\longrightarrow Pb+SO_4^{2-}\end{cases}$$

在正极和负极上的反应彼此抵消；过充电电流不引起电池中任何电化学反应。

为了保证足够的氧消耗速率，电池不能注满液体电液，因为氧通过电液的扩散速率太低了。在密封电池里，电液被吸附在电池电极孔和隔膜孔中；或通过形成胶体，如借助 SiO_2 形成胶体来固定电液。然后氧能够迅速地扩散通过孔隙空间（胶体内的裂纹），并穿过一薄的电液层到达负极板上。氧消耗率很高，所以内部氧压力可以保持相当低。

必须避免氢析出。因正极上电极反应（$2H^++2e^-\longrightarrow H_2$）的逆反应非常慢，其结果是，产生的氢不能够在正极上被消耗，而增加了电池内压。但是在铅酸电池中不能抑制氢析出。氢析出的速率至少与自放电的速率相同，这是铅酸电池不能够完全密封的原因，而总是装有阀门或排气阀。

氢析出意味着水的损失，因为有足够的氧不能在负极上被还原，即必须离开电池。因为这个水损失以及电液的量必须减到最小以达到足够高的氧还原速率，所以密封电池具有变干的危险，特别是如果它在高电压或高温下充电。水损失还意味着酸浓度的升高，这可能产生不利的板栅腐蚀。另一个缺点是电液的损失，它既看不见，又不能简便地检查出来。只有容量的损失才能表明缺少电液。虽然如此，但缺少电液的小容量密封铅酸电池组实际上已使用了许多年，它们是免维护的，可在任何位置上工作，但是工作寿命有限。自 1983 年以来该类型电池已逐渐作为汽车起动电池组；固定应用电池组容量范围已扩大至 200～1800A·h。这些电池组常称做“复合”电池组。

4.3. 工　艺

工业用铅酸二次电池使用三种不同形式的正极板：管式、涂膏式平极板及普兰特极板。本章只叙述涂膏式平极板及管式极板的制造工艺。图 4.7 描述铅酸二次电池（蓄电池）的工艺流程。管式、涂膏式平极板用于起动和固定型用途，普兰特极板的活性物质由纯铅化成而得，主要用于固定型用途；动力牵引用电池组的设计可采用管式或涂膏式平极板。

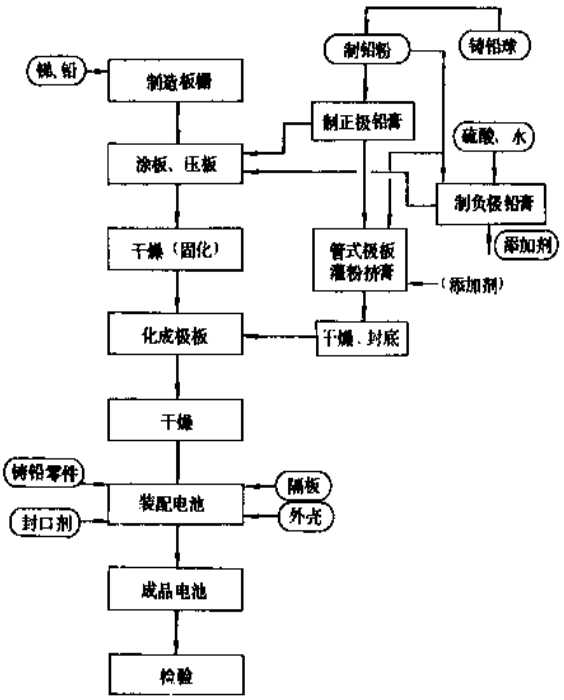


图 4.7　铅蓄电池生产工艺流程[4.4]

4.3.1. 板　栅

板栅又称做骨架、空格板，它是为活性物质的机械支撑以及为集结电流的电子传导而设计的。其构造应使电流分布均匀并与活性物质的结合牢固，它必须具有足够的机械强度和耐腐蚀性能。虽然目前大部分板栅是由纯铅或铅合金铸造的，但它也可用铅金属片穿孔或用金属拉网工艺或用金属线-成形技术制备。目前铅蓄电池所用的板栅材料多数是铅锑合金；为了提高铅蓄电池的寿命，正极板栅是采用耐腐蚀合金铸造的，在中国比较成熟的耐腐蚀合金有 Pb-Sb-Ag、Pb-Sb-Ag-Sn、Pb-Sb-As 等。含有少量钙的铅-钙合金板栅用于免维护电池，板栅的两种新型实例以图 4.8 表示。

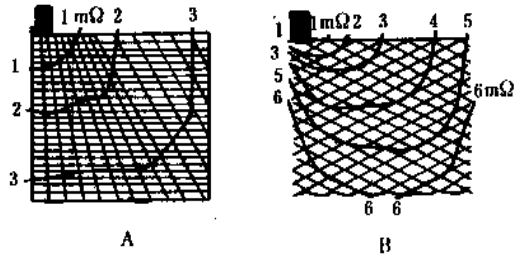


图 4.8　具有欧姆图的 SLI 电池组板栅二例
A—放射形板栅；B—拉网铅板栅

(1) 铅-锑合金[4.5]　通常 Pb-Sb 合金中含锑 4～6%

(重量)，锑使铅的硬度增加并改善了它的可铸性。板栅必须能承受很大的负荷，例如活性材料的重量、它本身的重量和由于腐蚀引起的应力，据报道所需要的板栅强度为 40×10^6 N/m²数量级；纯铅的为 14×10^6 N/m²，而铅合金所得到的最高强度是在 $65\sim85\times10^6$ N/m²范围。锑的存在延缓了正极板栅的腐蚀，锑从正极板栅合金迁移到正极活性物质中，改变了活性物质的形态，结果是循环特性提高了，延长了电池组寿命。但是锑的存在引起许多缺点，如增加自放电、水损失以及 SbH_3 的产生。当锑离开正极板栅时，它也能够进入电液接着迁移到负极活性物质上，降低了氢在负极上的过电位，使电池开路搁置时负极板的自放电增加。自放电反应和水分解过程都使电池中的水损失。因此，使用低锑合金来减少上述的有害作用。

典型新型合金特别是用于深循环的合金，锑含量为4～6%。板栅合金趋向于含锑量更低，大约在1.5～3%，以便减少电池维护(加水)。如果锑含量减少到4%以下，必须加少量的其它元素（如硫、铜、砷、硒和碲及其混合物）作为微晶剂以减小合金的晶体粒度，从而防止板栅在铸造时留有缺陷和脆性。

(2) 铅-钙合金　含少量钙〔0.075%（重量)〕的铅合金用于免维护电池。Pb-Ca 合金板栅具有较低的自放电率，而与 Pb-Sb 合金板栅相比在充电时水损失最少。该合金最初是为电话工作用途而开发的。合金的构成多少取决于所使用板栅的加工过程。钙的含量在 0.03～0.10%范围内。但是含 Pb-Ca 合金板栅的电池循环周期较含 Pb-Sb 合金的电池周期短。然而如果电池组以恒电压充电或者放电深度不太深，则该电池就能提供较长的寿命。无锑合金的发展趋向 Pb-Ca-Sn 三元合金。

(3) 铅-锑合金配制[4-4]　在配制铅锑合金时，对于铅、锑材料的纯度及合金的配方的选择，是根据产品的要求而确定的。根据合金的配方，称好全部需用的材料。合金在电热锅内配制，也可用燃气进行加热。合金锅装有搅拌器，转速约为 40～50 r/min。应先将约⅓的铅(GB469－83) 放入锅内并加热至 450℃进行熔化，待铅熔化后从表面刮除浮渣并加入全部锑，继续升温至 500～550℃，再加入余量的铅，当铅全部熔化后使合金温度达到 500℃，并且搅拌至合金均匀为止，重新除去浮渣，然后取样以结晶温度法测定合金组成。凝固点测定合格后方可铸锭。然后用输送带送到中间熔铅锅，用自动浇铸机铸成板栅。

4.3.2. 生极板的制造

为了获得较大的容量，必须尽量增大电化学反应的表面积，即用膏状的活性物质将板栅的空格填充起来，制成多孔性的所谓生极板。生极板制造工序对涂膏式极板来说称为涂板，对管式极板则称为灌粉或挤膏，工艺流程大致如下。

(1) 涂膏式　合膏→涂板→压板→淋酸（浸酸）→干燥；

(2) 管式　混粉（合膏）→灌粉（挤膏）→浸水（挤膏则不浸水）→干燥→封底。

4.3.2.1.　活性物质及氧化物制备　现代铅蓄电池生产主要采用铅粉制备铅膏，目前除为制造深放电的电池有时还添加红丹（Pb_3O_4）之外，都已改为铅粉。所谓铅粉就是含有 60～80%氧化铅（PbO）和 20～40%铅的粉状混合物。铅粉的制造目前主要有两种方法：一种是用类似球磨机的铅粉机，铅（一级铅）在机内氧化的同时被磨碎，这为大多数国家所采用；另一种是坩埚法(Banton 罐)，是用喷气气流把熔融铅吹散的同时进行氧化，此法只有少数国家采用。生产中铅粉的视密度一般控制在 1.8～2.1 g/cm³。至于铅粉的结构目前已经肯定有两种，即鳞片状结构和团状结构。

4.3.2.2.　合膏　所用主要设备为合膏机。从铅膏的配方来看，其主要成分是铅粉、硫酸和水。负极板用的铅膏中还要掺入少量的添加剂以提高其容量和寿命。铅粉中的 PbO 呈碱性，合膏时遇酸发生下列反应[4-7]。

$$PbO+H_2SO_4\longrightarrow PbSO_4+H_2O$$

$$4PbO+H_2SO_4\dashrightarrow 3PbO\cdot PbSO_4\cdot H_2O$$

研究表明，前一个反应只在合膏刚开始因搅拌不均匀局部酸性过高的情况下才发生，而且生成的 $PbSO_4$ 最终会逐步转变为 $3PbO\cdot PbSO_4\cdot H_2O$。铅膏的组分主要是 PbO、Pb、$3PbO\cdot PbSO_4\cdot H_2O$ 和 H_2O。三碱式硫酸铅($3PbO\cdot PbSO_4$）是一种棒状和针状晶体，它与极板结合牢固，对极板的机械强度和寿命有利。还有单碱式硫酸盐（$PbO\cdot PbSO_4$）和碱式硫酸盐（$2PbO\cdot PbSO_4$）；如果混合阶段温度高则有四碱式硫酸盐生成（$4PbO\cdot PbSO_4$）。合膏中加入水的作用是润滑作用，使铅膏具有一定的可塑性，干燥后具有一定的孔率，硫酸的作用除了生成粘结材料之外，它还起膨胀作用。

典型的膏状物密度为 3.7～4.6g/cm³；初始容量高的电池组其膏状物密度是 3.7～4.0 g/cm³；而长寿命使用的电池组其密度可以是 4.3～4.6 g/cm³。一般来说，SLI 极板采用低的 $PbO:H_2SO_4$ 比率；深循环极板采用高的 $PbO:H_2SO_4$ 比率。硫酸作为膨胀剂，硫酸含量越多，极板密度则越低。铅粉与硫酸的比率，对极板质量有直接影响，当硫酸量增加时，生成的 $PbSO_4$ 量也多，因 $PbSO_4$ 的密度远小于 PbO 和 Pb 的密度，化成后形成的活性物质的孔率较高，对提高容量有好处；但硫酸量过多，将使极板在干燥、化成及装配时容易掉粉，即活性物质易脱落。在生产实践中，多采用每公斤铅粉所加入的纯硫酸克数来表示硫酸用量，称为含酸量（用 g/kg 表示），通常硫酸用量为 18～20 g/kg。混合机通常用水或空气冷

却。

负极铅膏中掺入少量的添加剂，以提高负极板的容量和寿命。例如灯黑〔约0.2%（重量）〕、硫酸钡〔≤3%（重量）〕和腐植酸。这些添加剂（又称膨胀剂）的作用是防止海绵状铅的收缩，以免损失极板的容量和寿命，同时有助于低温下工作和高倍率放电。

4.3.2.3. 涂膏、压板、浸酸 涂膏的作用是把铅膏与板栅粘结在一起，该过程是一种挤压成形，用手动刮板或机器把铅膏压在板栅格子内。通常使用两种涂膏机，一是定量注入口涂膏机，即将铅膏均匀地同时推压在板栅两面；二是带式（或卧式）涂板机，是普遍采用的一种，是将涂膏、压板和浸酸按顺序连续完成的机械化自动装置。为提高生产效率，大多数极板制成“下脚相连的双片”（铸造法）或“极耳相连的双片”（锻压切拉法），传送带宽度为35～50 cm方可输送这种极板。淋酸的作用是为了在生极板表面得到一薄层硫酸铅，防止干燥时产生裂纹，淋酸时间一般为5～15 s，所用硫酸密度一般为1.10～1.20 g/cm³。

管式极板则用灌粉和挤膏两种方法。管状正极板使用刚性的多孔玻璃纤维管（外套以打眼的塑料箔）或沙涤纶编织管，作为活性物质保持器，管内装有板栅筋条。灌粉是管式生极板的一种生产方法，它包括灌粉、浸水、干燥、封底等项操作。挤膏是管式极板的又一种生产方法，用挤膏机将铅膏挤入玻璃丝管内。这种方法也需要合膏，只需将木炭粉和铅粉按一定比例（与灌粉同，即木炭粉约5%）混合均匀再加硫酸溶液调合成稀膏（视密度3.4～3.8 g/cm³）即可。挤膏后不需浸水，直接干燥就可封底。在欧洲大部分重型电池正极板制成多孔套管式，板栅通过浇注造成长条带翅圆柱同汇流条和连接极耳连接在一起，单一的编织玻璃纤维或塑料纤维套管或多管长手套状套管套在带翅圆柱上，然后用铅粉或膏浆将套管填满，用塑料盖堵住套管口以形成极板底。

4.3.2.4. 生极板的干燥 在涂板烘炉中进行。管式极板可以直接化成；涂膏式平极板必须进行干燥，待铅膏硬化定型之后再去化成，此工序叫做干燥或固化。固化在生产工艺中占重要地位，合适的固化条件可促使铅膏以适当的速度氧化并生成所需结构的氧化物（使游离的铅转变为氧化铅），同时可增强活性物质的内聚力及附着力，对电池的性能特别是使用寿命至关重要。固化温度、空气中相对湿度及固化时间都对其有很大影响。干燥方式可概括为以下四种。

（1）湿热固化工艺 目前一种高湿、中温、长时间的固化工艺正被国内外许多制造厂家所采用。把涂膏的板栅放在温度为41～51℃、湿度为80～100%的条件下进行，通过控制温度、湿度和时间，使游离的铅减少至2～5%（重量），这些因素必须仔细控制，以便获得三碱式硫酸铅的小晶体；如果温度高于57℃，那么就会生成四碱式硫酸铅的粗晶体，它难以转化为PbO_2，并可能引起化成时活性物质的脱落。

（2）室温缓慢干燥 把涂好的生极板悬挂在板架上，于室温下让水分自然蒸发。

（3）高温蒸汽固化 把极板放在高温高湿的密闭罐内，通以0.5～0.6 MPa的蒸汽，使之固化。

（4）分段干燥（隧道式） 温度分为三个区域：90～100℃；100～120℃；120～90℃。

4.3.3. 熟极板的制造

在极板干燥（固化）之后，通过化成（或充电）将惰性氧化铅-硫酸铅膏状物转变成活性物质。化成后的极板称为熟极板。

4.3.3.1. 化成（充电） 采用通过直流电的方法使生极板的惰性膏状物转变成活性物质的过程称为化成。化成时，把生极板放入盛有稀硫酸溶液〔浓度<20%（重量）〕的化成槽中进行电化学氧化或还原。经恒流充电，在正极板上（与外电源正极相连者）形成二氧化铅；在负极板上（与外电源负极相连者）形成金属铅。在最初的浸泡期之后，根据所使用的化成速率，转化时间范围从几小时到几天。正极板的最终组成是85～95%（重量）的α-PbO_2和β-PbO_2的混合物（棕黑色）；负极板的组成是大于90%（重量）的Pb（青灰色）。

槽路化成可分为“双化成”或“单化成”，SLI电池极板通常采用“双化成”，即将2～5组极板一起装在塑料化成槽内，同极性极耳焊在铅母线上，正负两条母线连在低电压、恒电流的电源线上，化成槽灌满电液，接通电流直至完成化成。化成条件如电液浓度、充电率和温度可有所不同，一般电液为稀释液，密度在1.05～1.15 g/cm³范围内，充电率通常是固定的，有些化成规范包括：从低电流开始到高电流再恢复较低电流等三种不同电流充电。化成用充电机以恒流方式工作，用饱和电抗器或硅整流器控制，最新研制的化成充电机用微型计算机控制电流和时间。

电池装壳化成是在电池组壳体内完成的。修整好的极板装配成单体电池，将它们放入电池组壳体之中，加入稀硫酸，让极板和隔膜吸附电解质之后，再开始化成，这些极板被转化之后（几天内），将硫酸用泵抽出，再注入新硫酸以达到预期电池工作的适当浓度。

化成的生产流程大致如下：

配酸→脱胶（管式极板）→插板→焊接→装槽→充电→放电→出槽→洗刷→干燥。

管状正极板浸在40%（重量）的H_2SO_4溶液中至少6h，然后在稀H_2SO_4〔浓度<20%（重量）〕的桶里或容器里电转化成PbO_2，用水洗涤以除去过量的H_2SO_4，并在高温下空气干燥。管状极板在适当地干燥之后，可以无限期贮存。

4.3.3.2. 干燥　在化成槽完成极板化成之后，正极板用水洗涤以除去过量的 H_2SO_4，并在高温下空气中干燥。因为荷电负极板如果在潮湿条件下暴露于空气中会迅速地被氧化，所以它必须在真空中或惰性气氛（如 CO_2 气氛）中高温下进行干燥。

4.3.3.3. 干荷电极板的生产　化成好的负极板在干燥过程中很容易氧化，严重时氧化度可达50%，由它们装成的电池必须经过烦琐的初充电以恢复海绵状铅的含量，否则电池不能放出额定容量。目前国内外干荷电电池已投入市场，其制造工艺多样，但归结为使负极活性物质具有抗氧化能力和憎水性。制备工艺有以下几种：(1) 在配制负极铅膏时加入一些抗氧化剂或憎水剂，如松香〔0.1～0.2%（重量）〕、α-羟基萘甲酸〔0.1～0.3%（重量）〕；(2) 浸渍硼酸。化成后的负极板水洗至中性，在70℃的饱和硼酸水溶液中浸渍20～30min，然后进行干燥；(3) 浸渍甘油。化成后的负极板立即浸入5%的甘油水溶液中20～30min，然后在80～90℃干燥室内进行干燥4～5h。

4.3.4. 铅酸蓄电池的装配

4.3.4.1. 零部件

(1) 隔板　为防止正负极板电接触，将隔板放在其间。此外，隔板会抑制自负极到正极铅枝晶（树枝状晶体）的生长。就贫电解质的密封电池而言，隔板会吸收大量电液。这些功能之中的一些与最低的电阻要求是矛盾的。因此，选择隔板总有一个最优的办法并包括其它的参数如：机械稳定性、最小的厚度等。隔板通常是片状，有些免维护SLI电池和小型密封电池采用“包封”隔板。隔板是由纸、橡胶、玻璃纤维或塑料制成。为了达到电池组长寿命、较高功率和免于维护，隔板材料必须是聚合的、孔径＞1～10μm、纯度高、电阻率＜3.1×10^4kΩ/m²（干态）。

隔板所需的特性主要取决于微孔特征和材料本身的一些等级。微孔尺寸的分布举例以图4.9表示。这些曲线是出自“汞孔率计”的测量结果。它们代表微孔体积的总和。

玻璃纤维隔膜具有高孔隙率，但孔较粗，因其电阻率低，所以适用于起动型电池，又因它吸收电液的性能好，所以适用于密封电池。烧结聚氯乙烯隔板是容易制造的，它的孔结构是由烧结颗粒之间的孔隙形成的。塑料隔板的优点在于其热合性能良好。目前，汽车用铅蓄电池使用低电阻、高孔率软质塑料隔板和玻璃纤维棉隔板，从而取代了70年代末的橡胶、纸浆、PVC隔板。

(2) 电池槽（外壳）材料　目前铅蓄电池外壳用塑料代替硬橡胶已成为发展方向。塑料外壳主要是用热塑性塑料制成，常用的有苯乙烯的共聚物（AS、ABS）、聚乙烯（PE）、聚碳酸酯（PC）、聚丙烯以及聚氯乙烯（PVC）。

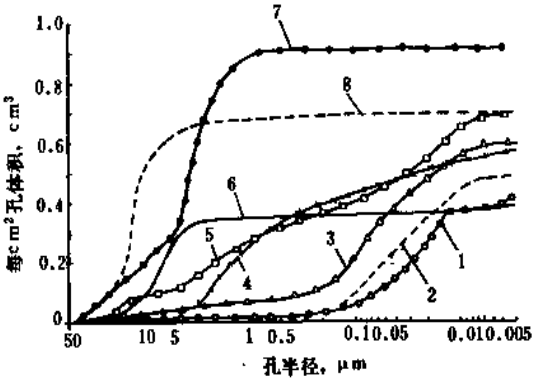


图4.9　铅酸电池组隔膜的孔分布实例(汞压孔率计)
1—橡胶(SiO_2)；2—橡胶；3—聚乙烯(SiO_2填充)；4—橡胶(SiO_2填充)；5—木浆、聚乙烯合成(SiO_2填充)；6—烧结PVC；7—微孔玻璃纤维；8—酚醛树脂纤维

(3) 极柱和汇流条　极柱由铅锑合金铸成，含锑量为4～5%（重量）。汇流条由铅锑合金铸成，一般都装在盖的上面，现在有的电池把它装在盖的下面，即汇流条跨过电池内壁并安放在电池间壁槽上；叫做跨壁连接结构，并采用熔焊方法进行连接。

(4) 防酸隔爆帽　对于固定型电池，近年来已采用防酸隔爆装置。既可防止充电时出现的酸雾，又可防止充电时析出的氢气和氧气在电池内发生爆炸。其结构是在其中装一个具有一定孔率的刚玉（Al_2O_3）圆柱体，装配前在憎水和憎酸溶液中处理，使孔隙表面形成一层憎水和憎酸的薄膜。它具有防酸隔爆功能。为了防爆，又在帽内装有一消氢装置，称为消氢帽，如图4.10所示它采用钯珠做催化剂，使充放电时析出的 H_2 和 O_2 化合成 H_2O。帽中放一些分子筛以吸附杂质，防止钯中毒。

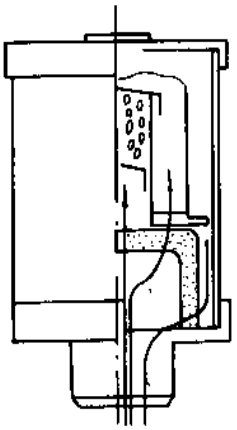


图4.10　消氢帽

4.3.4.2. 电池装配　根据结构图纸按一定程序进行装配。其组装程序是：摆极板→焊极群→插隔板→装槽→上盖→封口→联结。其中塑料壳与盖密封用环氧胶、溶剂胶或用热封（PVC）。

4.4. 各类铅酸蓄电池的设计及特性

4.4.1. 启动（SLI）电池组

兼有启动、照明和点火的功能，简称启动电池。这种电池对每一位驾驶者都是熟悉的，因为它供给引擎起动以电能，并且当引擎空转时为车辆的电气装置供应电流。该种电池专业性强，使用时有几个要求：(1) 在寒冷的冬天能启动引擎；(2) 在较短的充电期间，甚至在寒冬能获得充足的再充电；(3) 在发电机失效情况下维持卡车操作约 2h；(4) 保持紧急启动工作能力；(5) 有助于减轻卡车的重量。

4.4.1.1. 工作特性　SLI 电池以各种恒电流放电率的特性曲线示于图 4.11，图上也示出以这些放电率放电的典型终止电压。以较低的放电率放电得到较高的工作容量；以较高的放电率放电，极板微孔结构中的电液显得不足，因此电液不能很快地扩散以维持电池电压。间歇放电使电液有再循环的时间，或电液可以强制循环，这就会改善高倍率放电性能。

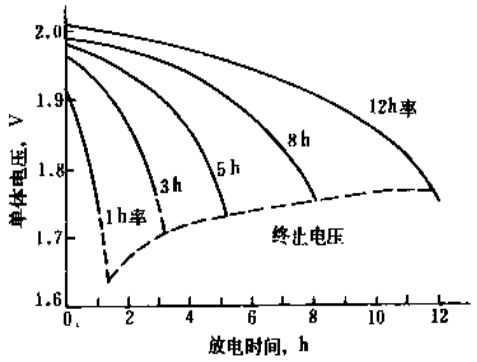


图 4.11　SLI 铅酸电池的放电曲线

4.4.1.2. SLI 电池结构　SLI 电池有很大进展，它在使用期间不需要补加水，有效地改善了贮存期间的容量保持能力，并具有最低限度的极柱腐蚀。它取消了沉渣空间，因而增大了贮酸容积；采用微孔隔板，使用无锑（如 Pb—Ca 合金）或低锑铅板栅，以减小过充期间失水率并改善搁置特性。SLI 电池的启动性能与极板表面积成正比，在−17.8℃时，低温启动的电流密度一般为 155～186 mA/cm²。在较高温度（>18℃）启动性能一般受正极限制，而在较低温度（<5℃）则受负极限制，通常采用“外部负极”设计（n+1 负极和 n 正极板）。其设计更强调用低电阻板栅（锻压铅钙条切拉板栅），薄极板以及较高浓度的电液。飞机使用的 SLI 电池组设有防溅气塞，可防止飞行期间损失电液。SLI 电池的性能试验按汽车工程学会 J_{537} 和 J_{240A} 标准。

4.4.2. 固定用铅酸蓄电池

备用和不停电电源用电池，通常电池组直接与充电电源联接，并且在稍微升高电压下负载（2.15～2.25V/单体电池）。这种工作方法要求：(1) 电池组必须能耐长的过充周期（15 年工作寿命即 130000h）；(2) 在负荷电压下全部单体电池将达到完全充电；(3) 为了维护简便，水的分解率应当低；(4) 为了安全起见，在任何时候检查充电状态及工作能力应当是可能的。

4.4.2.1. 工作特性　固定型电池在 25℃下不同放电率的典型放电曲线示于图 4.12。固定电池放电率一般以“h 率”表示，而不象其它系列如镍-镉电池那样采用倍率“C”表示。

备用的蓄电池连续充电称为浮充电，浮充电压取决于由电池组供电的电系统的特殊要求。浮充电压应当尽量低，以避免不必要的过充电。另一方面，浮充电压应当足够高，以保证电池达到完全荷电态。建议浮充电压每个单体为 2.15～2.25V。在非常低的浮充电压下，可能需要在定期间隔内补偿充电。当要求在短时间内（6～10h）完全再充电时，提高电压到每只电池 2.35～2.4V。美国在 32 届动力源会议上报道，作为能量贮备系统应

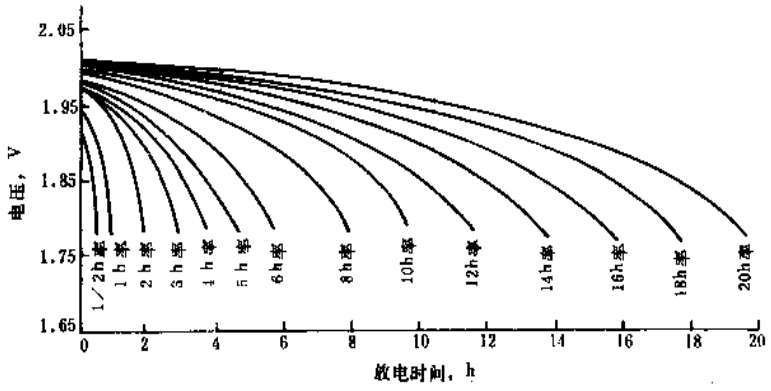


图 4.12　固定型铅酸电池的放电曲线（扁平极板，25℃）

用的500kW·h铅酸电池组，已成功地完成175次等效充/放电循环，证明该能量储备系统充电效率为65～75%。

4.4.2.2. 结构　从长的工作寿命出发，固定用电池通常采用笨重厚实的极板（包括普兰特式、涂膏式平极板或管式极板），密度大的铅膏和两次化成以增加正极板中的α-PbO_2含量。为了减少维护，电液需过量。正极板栅设计时要考虑腐蚀损失，一般材料为纯铅、铅-钙或铅-锑〔Sb<2%（重量）〕合金。有时添加磷酸以改善正极板活性物质的循环能力。从正极板到电池壳内壁之间要留一定尺寸，以便在过充电时留有正极板栅膨胀10%的余量。电池壳通常是透明的热塑性塑料（丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-丙烯腈树脂、聚氯乙烯、聚碳酸酯），而某些小型固定电池则采用聚烯烃外壳。固定用电池首先使用防酸隔爆帽。由于板式涂膏固定电池成本较低，在美国较为流行；由于普兰特式和管式结构的固定用电池寿命较长，在欧洲较为流行。美国贝尔电话系统的圆形电池设计用于无故障、长寿命的工作。如图4.13所示。

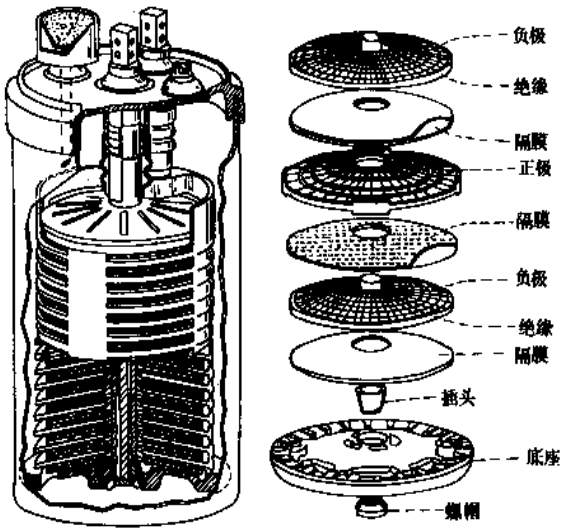


图4.13　贝尔电话系统铅酸电池[4.1]

4.4.3. 动力牵引铅酸蓄电池

该类型电池的先决要求是最大限度的循环寿命，其次才是比能量和低成本。

4.4.3.1. 工作特性　图4.14表明两种型号极板的牵引电池的典型放电曲线。典型的长寿命（1500次循环）动力车电池组技术参数是：重量比能量为25～32W·h/kg（5h率）；体积比能量是50～70W·h/L（5h率）；高尔夫车电池组（循环寿命200～400）达到30～40W·h/kg及60～80W·h/L。

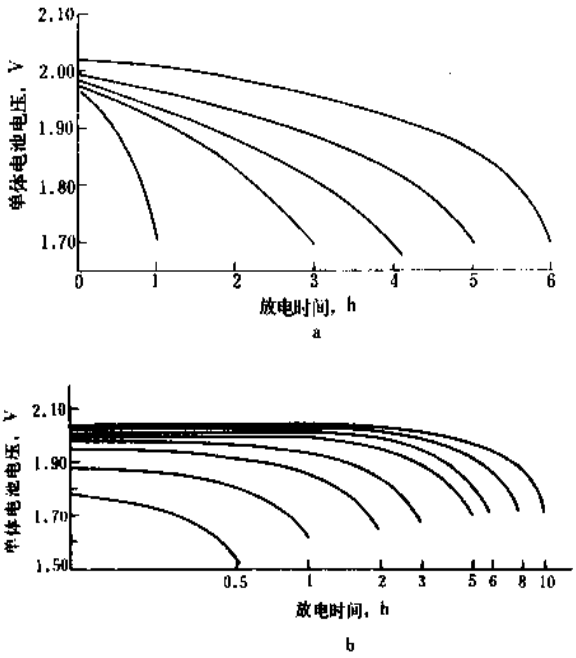


图4.14　动力牵引铅酸电池的放电曲线
a. 涂膏式平极板电池；b. 管式正极板电池

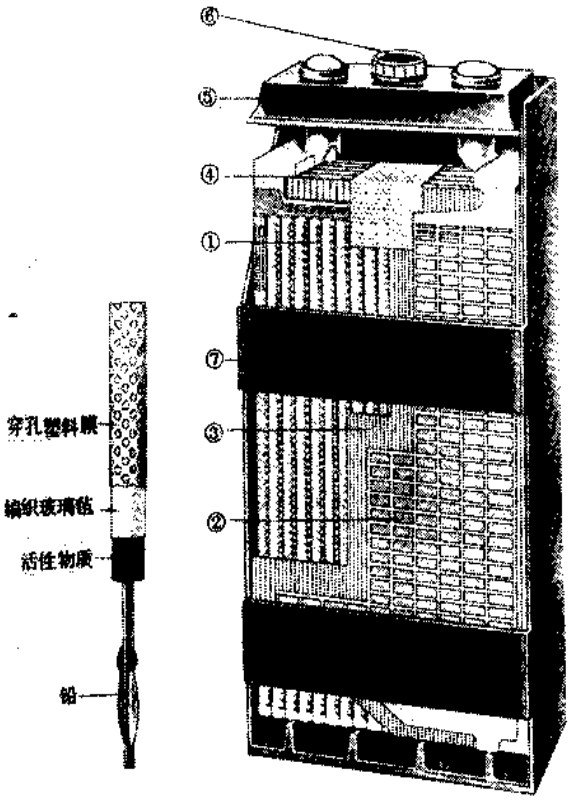


图4.15　管式正极铅酸电池剖面
1—管式正极板；2—负极板；3—隔膜；4—连接条；5—电池盖；6—气孔塞；7—电池壳

4.4.3.2. 结构及设计 改进这种电池的寿命，可通过采用铅膏密度大的厚极板，通常采用高温度、高湿度固化，通过低密度的电液化成；采用优质隔板和一层或多层玻璃纤维毡（用以保持正极板的活性物质）。为了减小电池体积，硫酸的量通常小于理论值的130%；高浓度酸（密度为1.27～1.32 g/cm³）也是最小体积所要求的。为了达到预期的1500次放电循环寿命（80%的放电深度），正极板栅应用铅锑合金。平直的极板包裹在玻璃毡隔膜内以改善活性物质的强度。涂膏式极板电池总是采用"外部负极结构"，有时牵引电池采用如下设计原则，包括密度大的铅膏，化成尽量使 α-PbO_2 含量增大，玻璃毡紧贴正极和管式正极。潜水艇推进用的电池是用不含锑的铅板栅，以免产生锑化氢的污染。管式正极电池结构如图4.15所示。

4.4.4. 密封铅酸蓄电池

4.4.4.1. 概述 20世纪30年代Adolph Dassler获得了第一个锥形密封铅蓄电池的专利[4.11]。20世纪60年代，德国 Accumulatorenfabrik Sonnenschein 公司、日本 Yuasa 电池公司等制造了第一代密封铅蓄电池。近10年来，美国 Cates 能源公司和 Eagle-Picher 公司、日本 Matsushita 电池公司和 Yuasa 电池公司及德国 Accumulatorenfabrik Sonnenschein 公司发展了密封铅蓄电池，有圆形和方形几十个品种，设计为0.7～65A·h、0.7～200A·h及100～1200～1800A·h的规格。密封铅蓄电池与常规型铅蓄电池的区别在于[4.8]：(1) 采用无锑铅合金或纯铅制造板栅；(2) 负极活性物质过量；(3) 胶体电解质或高孔率隔板吸收电解质；(4) 采用单向阀代替气塞（湿气隔离器的释压阀）。密封铅酸电池的原理是控制反应过程使产生的氧气在负极上再化合，称之为"氧再复合"[4.11]（详见4.2.8.）。

4.4.4.2. 性能与应用 密封铅蓄电池具有以下优点[4.6]：(1) 由于电液的流动性小，因此可在任何位置操作与使用；(2) 自放电小，浮充寿命长；(3) 使用时不需添加水，免维护；(4) 成本低，如"D"型盖茨电池，比能量和放电电流，皆可与同类镉镍电池相比，其价格仅为镉镍电池的¼至½。近年来，随着电器设备的增加，小型密封铅蓄电池的应用也得以推广，如用于便携工具、照明装置、照相机、计算器、计算机、电视机、录像机、手提式除尘器、修剪机以及摩托车等。

4.4.4.3. 结构设计 结构设计分为两种：圆柱式-螺旋卷绕式极板装在圆柱形金属壳内；扁平式-平直形极板装在方形塑料壳内。两种类型的电池都是酸限制，只有最低限度的电液吸收在隔膜材料或凝胶中。电池还受正极限制。电液不足以及负极活性物质过量促使电池在过充电时产生的氧气再复合，或在浮充电时防止析气。电池被密封，但在压力过高时，电池的排气装置启动。该类型电池通常采用无锑板栅，所以自放电率低、析气量少。但是，无锑板栅往往使电池的深循环能力减小，除非将添加剂掺和到电池中，这些添加剂最常用的是磷酸。循环能力、容量和浮充寿命的平衡由下列因素控制：α-PbO_2 与 β-PbO_2 的比例，铅膏密度、电液量和浓度、板栅合金成分以及所用添加剂的种类和数量。

胶体电解质是利用专门研制的触变性硅胶[4.11]。所谓触变性，即在静置时是胶体，而在运动时，则成胶溶体-液体状。实际上采用硅酸、硅酸钠、磷酸硼和多孔聚合物微球作为凝胶剂。硫酸和凝胶剂构成触变胶[4.11]，电液存在于液相和固相，液相充满活性物质的孔中，固相则存在于极板之间，两种相态的电解质存在于隔板孔隙中。隔板用柔软多孔平面结构的纤维材料制备并完全覆盖住极板表面，极板利用保距板定位。胶体电池在使用过程中，胶体干燥收缩，产生许多微细孔，此时氧复合效率才高，而初期氧复合效率并不高。

密封铅酸电池即免维护铅蓄电池其结构剖面图如图4.16所示。

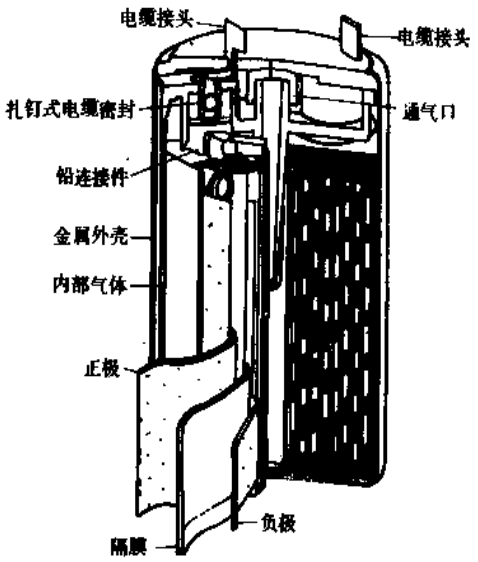


图4.16 免维护铅蓄电池[4.3]

80年代中期，日本GS公司研制成功三种结构独特的小型密封铅蓄电池[4.12]。(1) PE型即使用厚型极板，在活性物质中加入各向异性石墨，以提高活性物质利用率，并使用薄型电池槽，因此比能量有所提高。(2) α-PACK型即使用分割式电池槽，放入板栅后分别注入新型活性物质，用超声波将分割槽焊接为整体，可达300次循环。(3) PF型即用0.8mm的叠层薄膜粘到PP树脂框上，再装入0.8mm厚的不锈钢壳体中，实现了薄型化。

4.4.5. 铅酸蓄电池的维护

除免维护铅酸蓄电池外，其余类型铅酸蓄电池在其使用过程中都需要加以维护。工业用铅酸蓄电池通常有10年以及更长的寿命，正确维护可以保证其寿命延长，其基本规则为：(1) 选配适宜的充电器；(2) 避免电池过充；(3) 使电解质保持在一定的液位（按需要加水）；(4) 保持电池干净；(5) 避免电池过热。

充电方法概括有：恒压充电、快速充电、浮充电、恒流充电、涓流充电、电流递减充电及并联串联充电。

铅酸电池的失效主要由于板栅腐蚀、正极板脱粉、负极板的不可逆硫酸盐化所致。采用微机控制对蓄电池充电具有充电时间短、节约电能、提高蓄电池寿命、增加容量等优点。全过程由单板机 CMC-80（系 Z80CPU）控制自动进行。此外，近年来中国已研制成一些快速充电机[4.9]，如 DKSC-B 型快速充电机，对汽车、拖拉机用起动蓄电池充电；KGCKF$_y$-200A/160V 快速充电机用于海军设备上。

4.5. 铅酸蓄电池的若干改进

英国开发的电动车采用改进的管式铅酸电池组，寿命长达四年，正极采用高锑铅合金棒集流体，用灌浆法填充正极活性物质，正极管袋材料为沙涤纶。负极为板状，装于微孔聚氯乙烯袋式隔板内，其单体电池极柱用镀铅的铜板连接，可减小电阻和重量。

Exide 公司研制成铅-塑料和铅-铜复合骨架以代替常用的负极骨架；同时研究 Pb-Ca 合金板栅，试验证明，使用该板栅的电池自放电率较低，消耗的水较少，充电时不产生有毒的锑化氢和砷化氢气体。Eltra 公司研究一种新的负极膨胀剂（新的木质磺酸盐）以提高其性能。Globe 公司的试验电池比能量已达 42.5W·h/kg，比功率达 118W/kg，该公司还研制成一种具有特殊性能的电液混合泵，使单体电池内的电液浓度均匀，从而提高电池比能量和循环寿命。联邦德国在电动汽车电源的研制方面，主要是提高铅酸电池的比能量和延长寿命，其比能量达 38～42W·h/kg，循环寿命达 1000～1400 次。

科研人员研究了氟塑粘涂膏式正极中 PTFE 的作用，采用动电位扫描和 SEM 电镜扫描等方法，实验结果证明，PTFE 对活性物质具有凝聚作用，并使之形成容重较小、孔率较大而又不易松散脱落的 PbO_2 活性物质网状结构，所以放电性能较好。此外，对负极添加剂进行了分析和研究，常用的负极添加剂的作用通常是：膨胀作用及自放电抑制作用，目前对负极可使用的添加剂除 $BaSO_4$ 外，还有木质素磺酸及其盐类、腐植酸类、萘磺酸及蒽磺酸、糅料类及炭黑等。目前合成了一种新的膨胀剂 FA 与氟塑料 PTFE 联用，经实验已取得初步效果。此外，复旦大学化学系实验证明，在正极中加入适量 F-1 型导电添加剂有助于电池循环寿命的提高。

正极板活性物质中 β-PbO_2 含量对电池性能有一定影响，联邦德国桑塔那电池，美国的免维护电池、日本的启动电池正极板中 β-PbO_2 的含量分别为 78%、92%、79%（β-PbO_2 与 α-PbO_2 含量比），其含量较高，这是高性能蓄电池一个共同特点，因为对于相同数量的 PbO_2，β 型较 α 型具有较高的放电容量[4.8]。

Richard Walk 牵引电池技术中心已研制出高效率的铅酸蓄电池，它的重量比能量为 57.6W·h/kg，板栅由复合材料编织钎焊而成，用途为军事装置。该电池主要技术数据如下[4.10]：

板栅尺寸，mm　114.3×120.6

网格复合材料，mm　∅0.5（Pb 包在 0.25mm 玻璃纱上）

框架复合材料，mm　∅0.80（Pb 镀在 22AWG 铜线上）

网格 框架　60/40 Sb/Pb 焊料

PAM（DRY）正极活性物密度，g/cm^3　4.21

NAM 负极活性物密度，g/cm^3　4.47

正极板重量，g　62

负极板重量，g　55

正极板厚度，mm　1.27

负极板厚度，mm　1.02

每只单体电池的硫酸溶液量，g　597（硫酸溶液密度 1.31 g/cm^3）

隔板　微孔聚乙烯

正极板数/单体电池　7

负极板数/单体电池　6

样品电压，V　12

样品重，kg　11.27

固化、熟化处理　24h　43℃，100%（相对湿度）

144h　29℃，20%（相对湿度）

极限充电电压，V/只　2.65

5. 贮备电池

贮备型电池的特点是：在电池激活之前，电池的关键组分之一与其它组分相互隔离，被隔离的组分通常是电解液（热电池除外）。因此，贮备电池在使用前，电堆部分处于惰性状态，防止了活性物质间的自放电，所以贮备电池的贮存寿命长，不需维护，机动性强。它主要用于导弹、核武器、鱼雷及其它武器系统。

贮备电池具有特殊结构，当需要电池组供电时，通过激活机构使电池“活化”即可瞬时提供电能。归纳起来有以下三种激活方式。(1) 热电池利用加热使固体电解质熔融形成离子导体而活化。(2) 水溶液电解质电池或液氨电池的激活方式是将电液贮存于蛇管或泡囊中，利用高压气体将电液驱动到电堆中。(3) 旋转激活电池

即利用旋转加速力使安瓿击碎，将电液引入电堆之中。

贮备电池的分类可根据激活介质和机理区分为：热激活电池、水激活电池、旋转激活电池等。

5.1. 热激活电池

5.1.1. 概 述

5.1.1.1. 发展简史和用途 热电池起源于20世纪40年代[5.1]，第二次世界大战后期，德国Erb博士首先发明了热电池，其目的是用于V型飞弹[5.8]。战后热电池技术传到美国，引起美国武器发展部和国家标准局的重视，1947年美国催化剂研究公司(Catalyst Reseach Corporation[5.1])制造了第一只热电池样品，1948年Wurlitzer公司开始生产第一只热电池，1955年研制成功Mg/V_2O_5系列，1961年至1966年研制出$Ca/CaCrO_4$系列热电池，20世纪70年代进行研究Li(M)/FeS_2系列热电池并取得成功。热电池的特性使它最适宜作为军事武器的电源[5.6],[5.7]，广泛地用作炮弹、炸弹、火箭、导弹、水下武器的工作电源。例如：美国的"响尾蛇"空对空导弹，"霍特""比尔-米兰2"反坦克导弹、苏联的"萨姆-7"地对空导弹均以热电池为其电子装置和引信的电源。

5.1.1.2. 热电池组的定义 热电池组即一次自动热激活熔融盐贮备型电源，它是以熔融盐电化学为理论基础的。它以某些无水无机盐及其混合物作电解质，在常温下电解质呈固态，所以不导电；当激活电池时，则以电流引燃电点火头或以机械击针撞击火帽，从而点燃以金属火药（即无机烟火剂）为原料的加热片，使熔融盐电解质熔融变成导电体，即刻电池组可在瞬间输出电能。一般热电池组的正常工作温度为500℃左右。

5.1.1.3. 热电池组的优点[5.2] 共有6点分列于下。

(1) 放电速率高 因为熔融盐电解质熔化时的比电导约相当于水溶液电解质的比电导的10倍，所以热电池能够高速率放电。

(2) 贮存寿命长 因为熔融盐电解质在常温下是固体，电池在贮存过程中，正负极之间几乎不发生自放电反应，所以热电池组的贮存寿命一般可达10年以上。

(3) 工作电压高 由于用非水电解质，所以可用电负性很高的材料（如钙、镁、锂等）作负极活性物质，电池能达到较高的工作电压。

(4) 工作环境温度宽广 由于热电池组通常用石棉或明克（Mink）作保温材料，所以受环境温度的影响较小，可以在−70～+70℃范围正常工作。

(5) 机械强度高 能经受较大的冲击、振动和加速度及旋转力。

(6) 使用简便，不需维护。

5.1.1.4. 电化学系列及其特性 热电池组中的单体电池由碱金属或碱土金属为负极活性物质，熔融盐电解质、金属盐（或氧化物及硫化物）去极剂所组成。根据所要求的电性能，所用的活性物质、电解质、电池组的其他部件及结构设计可以各不相同。归纳起来，可用于设计制造电池的电化学体系主要有以下几种：

负极/电解质/正极（或去极剂）

Ca/LiBr—KBr/$CaCrO_4$（Ni基体）

Ca/LiCl—KCl/$CaCrO_4$-$PbCrO_4$

Ca/LiBr—KBr/K_2CrO_4（Ni基体）

Mg/LiCl—KCl/V_2O_5

Ca/LiCl—KCl/$PbSO_4$（LiCl—KCl）

Li Al/LiCl—KCl/FeS_2

Li-Si/LiCl—KCl/FeS_2

Li-B/LiCl—KCl/FeS_2

Li-Al/$NaAlCl_4$/$CuCl_2$

热电池的工作性能可用表5.1加以说明。

热电池各种系列的特性和应用范围可用表5.2加以说明。

表5.1 热电池组的工作性能[5.2]

系　列	外形尺寸 mm	电压 V	电流 A	寿命 s	重量 g	激活时间 s	比能量	
							W·h/kg	W·h/L
$Ca/CaCrO_4$	φ100	32	45	120	2960	<1.5	56	136
$Ca/PbSO_4$	φ68×71	40	0.8	40	432	<1.3	792	389
$Ca/K_2Cr_2O_7$	φ48×39	135～180	0.4	21	150	<1.5	12	26
Mg/V_2O_5	φ41×64	60～40	2.5	>16	262		58	180
$LiAl/FeS_2$	φ50×100	18.2	8	100～300		<1.5		
$LiSi/FeS_2$	400cm³	28	0.5	3600		<1.5		

表 5.2　热电池的电化学系列之特性及应用范畴

电化学系列	电池工作电压 V	应用范畴
Ca/LiCl－KCl/WO_3	2.4～2.6	适于电噪音较低及动力条件不甚苛刻的引信之用
Ca/LiCl－KCl/$CaCrO_4$	2.2～2.6	短期工作及苛刻的动力条件下
Mg/LiCl-KCl/V_2O_5	2.2～2.7	短期工作及苛刻的动力条件之应用
Li（M）/LiCl-KCl/FeS_2	1.6～2.1	苛刻的动力条件、电噪音低、要求寿命较长

5.1.1.5.　热电池失效的主要原因　热电池失效的主要原因有以下诸方面：(1) 内部短路；(2) 电连接点的虚焊或脱焊；(3) 热失控。所以精确的热设计及良好的热绝缘至关重要。

5.1.2.　热电池的组成

5.1.2.1.　负极　负极活性物质（还原剂）参加电化学反应，通常采用电位较负的金属材料，如钙箔、镁粉、锂合金等。大多数热电池设计应用钙金属负极，钙片通常压在不锈钢或镍基体上；新的工艺是采用气相沉积法，即在 0.1mm 的镍基体上沉积钙，称为“双金属”负极片。其他类型的热电池中，负极活性物质镁粉或锂合金粉是用模压法成型为片状。

5.1.2.2.　正极　它由正极活性物质和集流片构成，通常采用电位较正的金属氧化物或硫化物及盐类。包括金属氧化物（V_2O_5、WO_3）、硫化物（CuS、FeS_2）、铬酸钙（$CaCrO_4$）、重铬酸钾（$K_2Cr_2O_7$）及铬酸钾（K_2CrO_4）。合适的去极化剂的标准是与适当的负极相匹配时具有较高的电位，与卤化物熔盐具有相溶性及具有热稳定性（在大约 600℃时）。铬酸钙正极通常与钙负极配对，是因为其电位较高（在 500℃时，$E\approx2.7V$）及热稳定性良好。

5.1.2.3.　电解质　所选用的材料必须具备良好的电导率和热导率。通常采用 LiCl-KCl 低共熔点混合物作为电解质（低共熔点为 352℃）。LiBr-KBr 的低共熔盐的熔点低于前者且已被采用，但它较易吸潮且价格较贵。三元熔融盐摩尔百分率即 25%LiCl-37%LiBr-38%KBr 的混合物具有低熔点 310℃。下面列出 LiCl-KCl 共熔盐的相图（见图 5.1）以供参照。

5.1.2.4.　加热片(金属火药)　热电池的热源来自加热片燃烧放出的热量。加热片由还原剂、氧化剂组成，它主要有二种类型：其一为以无机纤维为载体的铝和铬酸钡粉的纸型混合物；其二为由活性铁粉和过氯酸钾压制而成的薄片。

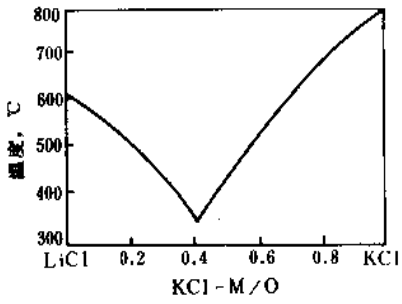


图 5.1　LiCl-KCl 共熔盐的相图[5.3]

Zn-$BaCrO_4$ 加热片的点火灵敏度高、燃速快，它适合于激活时间很短的热电池。热纸是由锆粉和铬酸钡组成[5.1]，添加石棉纤维和玻璃纤维，采用特定方法制成热纸，然后冲切成圆片并加以干燥，一旦干燥就必须小心，因为它对静电或撞击产生的火花很敏感。热纸的燃烧速率约为 10～15cm/s，热值约为 1675J/g[5.1]。目前，国外已研制出无气体或少气体的加热药片，燃速约为 1000mm/s[5.1]。热纸燃烧成无机灰渣，具有较高的电阻率。因此，应用热纸时必须设置镍电极集流片，以使单体电池连通。

Fe-$KClO_4$ 加热片是用活性细铁粉（1～10μm）及过氯酸钾干混合后模压成热薄片，活性铁的含量为 80～88%[5.1]，比化学当量具有较大过剩量，过剩的铁粉提供可燃性薄片具有足够的电子导电性，无需再采用单体电池连接片。Fe－$KClO_4$ 热片的热值对于铁含量 88%（重量）的加热片为 920J/g；对于铁含量 80%（重量）的加热片为 1420J/g[5.1]。它的特点是燃速较慢，所要求的点火能量较大，燃烧时不变形，热焓较高，热冲量较小，所以电池组温度趋于平稳。

5.1.2.5.　激活机构　它是点燃加热片的装置，可分为二种：其一、电点火头即用电脉冲激发；其二、火帽击针即机械激发。

电点火头即电发火的方法是利用在封闭电路中的电阻丝的灼热将电能转变为热能，作用于易燃物质，这种装置称为电点火头。

5.1.2.6.　热绝缘材料　它的作用是保温和绝缘，由导电率和热导率很低的材料经加工制成环形或圆片，设置在电堆的外围和端部。通常采用无水石棉纸，陶瓷纤维毡和云母片。长寿命热电池组采用一种导热率很低的材料称为明克，它是由二氧化钛和硅制造的。

5.1.2.7.　金属-玻璃封接件及壳体　该组件为密封、绝缘引线。它包括：玻璃环、可伐合金芯和不锈钢

圆盖。金属外壳由不锈钢板或低炭钢板经引伸加工成型，应具有足够的机械强度和刚度。

5.1.3. 热电池的结构[5.1]

热电池的结构分为单体电池结构和组合电池组结构，分别简述如下。

5.1.3.1. 单体电池结构　根据电性能和技术要求的不同可以设计成各种不同的结构，归纳起来可有以下数种形式：(1) 杯型电池；(2) 哑铃形双集流片结构；(3) 双层片状结构；(4) 釉质去极剂片；(5) 多层薄片结构；(6) DEB 片结构。

所谓 DEB 片，即 D 代表去极剂（正极），E 代表电解质，B 代表粘合剂。它无需精确分层，而是将 $CaCrO_4$ 和 LiCl-KCl 及高岭土粘合剂加以混合而形成均匀的薄片。由于它是均匀的，所以在组装时不会发生错装现象。

5.1.3.2. 热电池组结构　将单体电池按设计要求进行并联或串联，组装成热电池组。按其结构形式可分为杯型结构和薄片结构两种，分别以图 5.2 和图 5.3 表示。

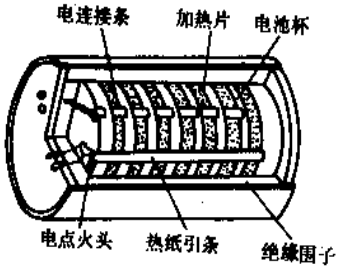


图 5.2　杯型结构热电池组

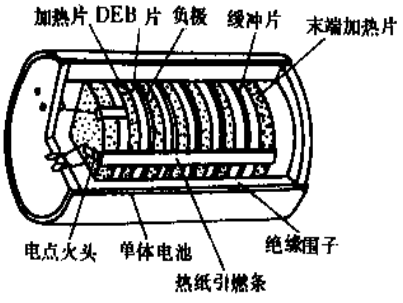


图 5.3　片型结构热电池组

5.1.4. 普通型热电池组系列

所谓普通型即工程上经常采用的、成熟的系列。

5.1.4.1. Mg/V_2O_5 热电池组　该系列的工作原理及特性简述如下。

化学式　(－) Mg/LiCl－KCl/V_2O_5 (Ni 基) (＋)

电化学反应式[5.2]

负极　$Mg+2Cl^- = MgCl_2+2e^-$

正极　$V_2O_5+2Li^++2e^- = V_2O_4 \cdot Li_2O$

总反应　$Mg+V_2O_5+2LiCl = V_2O_4 \cdot Li_2O+MgCl_2$

该系列可在短期内工作，电流密度可达 50～200mA/cm²，工作电压为 2.2～2.7V，工作寿命约 25s，激活时间小于 1.0s，通常采用多元片结构。

5.1.4.2. $Ca/CaCrO_4$ 热电池　该系列亦为成熟的系列，工程上广为采用。总反应取决于放电参数，目前公认的电池反应为：

$$3Ca+2CaCrO_4+6LiCl = 3CaCl_2+Cr_2O_3 \cdot 2CaO+3Li_2O^{[5.2]}$$

由于钙与氯化锂电解质的反应所生成的锂参与电化学反应，所以氧化物混合物的精确组分尚未确定。放电时伴随发生的副反应为：

$$Ca+2LiCl \longrightarrow 2Li+CaCl_2^{[5.1]}$$

该副反应可能会限制钙与去极剂之间的库仑容量的有效利用，并导致钙-锂 (Li_2Ca) 合金的生成，这种合金在热电池的工作温度下呈液态，它允许负极具有较高的电流密度，但是在轻载荷下，多余的钙-锂合金会在单体电池的边缘形成合金珠，轻则使电池产生电噪音（干扰），重则造成电池短路。合金的生成速率可以采取适当的措施加以控制或减缓，这种措施包括钙的醋酸处理，在电解质中加入过量的粘合剂或抑制 Li_2Ca 合金的生成速率。副反应伴随有热量释出，造成电池短路或热失控，导致电池失效。最新的发现认为：如在小电流放电时证明有 Ca_2CrO_4Cl 产物，即生成五价铬的化合物；而在大电流放电时，在负极表面生成一层 $KCaCl_3$ 膜，从而使电池内阻增大。

5.1.4.3. $Ca/PbSO_4$ 热电池　采用该系列的热电池性能稳定，可靠性高。因为在放电过程中正极上析出金属铅，使其导电率有所提高，所以它能输出较高的功率，电流密度可达 100～200mA/cm²。正极和电解质片以浸渍法制备。该系列的电化学反应如下所示[5.2]。

负极　$Ca+2Cl^- = CaCl_2+2e^-$

正极　$PbSO_4+2Li+2e^- = Li_2SO_4+Pb$

总反应　$PbSO_4+2LiCl+Ca = CaCl_2+Li_2SO_4+Pb$

5.1.5. 新型热电池系列

如同其它电池系列一样，热电池组中使用锂负极，可以大幅度地改进电池性能，其金属锂负极及过渡金属硫化物正极的各种型号的热电池正在进行研制和开发。

5.1.5.1. Li-Al/FeS_2 热电池　该系列的电池反应可描述如下[5.4]。

负极	$Li \longrightarrow Li^+ + e$（认为 Al 不参加反应）	1.8V
正极	$4Li + 3FeS_2 \rightarrow FeS + Li_4Fe_2S_5$	1.6V
	$2Li + FeS + Li_4Fe_2S_5 \rightarrow 3Li_2FeS_2$	1.3V
	$6Li + 3Li_2FeS_2 \rightarrow 6Li_2S + 3Fe$	
总反应	$4Li + FeS_2 \rightarrow 2Li_2S + Fe$	2.05V

该系列的特点在于：比能量高（>30W·h/kg）；内阻低，能够高倍率放电（1～2A/cm²）；工作寿命较长（可达10min）；电噪音低。缺点是：初始放电曲线有时显示出峰值；工作电压较低（单体电池为1.8V），制备薄电极有一定难度。

含锂量大于50%（摩尔）的 Li-Al 合金是不实用的，因为在该浓度下锂的活性很高，不宜操作。含锂量为47%（摩尔）的 Li-Al 合金理论容量接近 0.74A·h/g 或 1.3A·h/cm³，在相图中位于 $\alpha+\beta$ 二相区域。

5.1.5.2. $LiSi/FeS_2$ 系列[5.5]　该系列的理论比能量为977W·h/kg，开路电压为2.2V，Li-Si 合金含 Li 量较高［通常 Li 含量为44%（重量）］，所以容量较高，适于作长寿命热电池（60min）。锂硅合金系有 Li_2Si、Li_4Si、Li_5Si 等，Li_2Si 的电化学当量是 2.12A·h/g。熔点为570℃。

5.1.5.3. LiB/FeS_2 系列[5.6]　锂硼合金（LiB）是新型负极材料，合金结构主要是 Li_2B、Li_5B_4 和 Li_7B_6，锂含量高达80%（重量），其性能和纯锂接近，制成的电极在高比功率输出（8A/cm² 或 20W/cm²）时，电极仍不钝化，但因其制备过程中有难以控制的因素，所以尚处于试验阶段。

5.1.5.4. 锂合金/二硫化铁热电池的现状[5.7]　近年来 $LiAl/FeS_2$ 熔融盐电化学体系的研究已取得很大进展，1979～1984年期间的研究结果表明，它的容量提高了80%，重量比能量提高了40%，已达到74～77W·h/kg。法国 SAFT 公司的研究和设计在该领域中处于领先水平，特举例说明。

（1）替代锌-银电池　用于空-空导弹的热电池组（SAFT、P/N103400）已于1984年鉴定合格，与锌-银电池比较，其工作寿命提高了20%，并于1988年夏季投入生产。其性能指标如下：

型号	SAFT、P/N103400
电压	±26V，±20V，−8.8V，+5.9V
电压精度	～15%
电流	0.45～18A
寿命	90s
激活时间	0.6～0.8s
激活机构	电点火头
贮存寿命	20年
备注	锌-银电池贮存寿命5～8年，工作寿命76s

（2）用于大功率动力源　为鱼雷动力使用的高电压、大电流、长寿命热电池（SAFT、P/N104700）已试验成功，其性能指标如下：

型号	SAFT、P/N104700
体积	26.8dm³
尺寸	50×28×19cm
重量	54kg
激活时间	1.5s
负荷	90V，180A，16min
	45V，100A，24min
	30V，60A，35min
容量	50.7A·h

（3）替代海水电池　法国 SAFT 已设计出二个型号的电池，以替代海水电池，其主要性能分别为：50V，6A，20min；50V，26A，20min。

（4）用于火炮引信电源　SAFT 已设计、研制成一种火炮引信电池，其主要性能为：电压44V（max）、工作寿命150s、尺寸 φ53mm×142mm、重量265g、力学条件：横向旋转64～275r/s、纵向震动1700～1600g。

此外，根据“ABT”1990年报道[5.8]，Sandia 试验室的科学家宣布，在 $Li-Al/FeS_2$ 热电池正极中分别添加氧化锂、锂合金、硫化锂可消除令人讨厌的电压尖峰。电压尖峰即瞬间的电压增加，它是有害的，因为许多的电子元件要求在很窄的电压范围内工作。为此，科学家利用热力学和相平衡原理，固定正极中 Li、Fe、S 三元素的活性，从而建立稳态的电位，以便改善 $Li-Al/FeS_2$ 热电池的电压精度。

根据 RAE 和 MSA（1986年）的试验证明，V_6O_{13} 作正极材料可获得较高的电压而且热稳定性比 FeS_2 好。另据文献[5.9]报道：$LiAl/LiCl-KCl/TiO_2$[5.9]系列热电池能提供300～400mA/cm² 的电流密度，也是一种新型的热电池。

5.1.5.5. 低温热电池系列　三氯化铝（$AlCl_3$）和某些盐如 NaCl 和 KCl 混合时形成低熔点的熔融盐，一些熔融盐在100℃甚至低于100℃时熔融，已考虑使用 Al 作负极、$AlCl_3$ 为基础的电解质和氯（Cl_2）正电极制造电池的可行性，该系列是正在考虑的第三种高功率、高能量电池系列。

5.1.6. 检验与安全技术

热电池产品为军需产品，要求高度可靠，所以对每批产品必须进行100%密封检验，可用氦质谱检漏仪进行气密性检验。目前，国际先进水平如美国、法国、中国生产的热电池产品的可靠性达98%。此外，生产操作过程中必须注意安全，负极材料钙、镁、锂均为易燃物，

要注意防火；电点火头要注意防静电和雷击。所有部件要保持干燥，装配操作必须在相对湿度<3%的手套箱或干燥净化间内进行。

5.2. 水激活电池

5.2.1. 概 况

用淡水或海水激活的贮备电池称为水激活电池，包括 Mg-AgCl，Mg-CuCl，Zn-AgO 和 Zn-AgCl 等多种系列。应用最广泛的要数海水激活电池。这类电池多用于声纳浮标、无线电设备、气象气球、应急雷达装置和武器系统作电源。

在水激活电池中，以 Mg-AgCl 电池性能最佳。它由贝尔电话实验室在 20 世纪 40 年代首先研制成功，用于电动鱼雷作电源。因银电极价格昂贵，以后又研制了一些不含银的水激活电池，如镁-氯化铅、镁-碘化亚铜、镁-硫代氰酸亚铜等。但这些电池的性能均不如镁-氯化银电池。

另外，锂-水电池也可作为水激活电池的一个特例。

水激活电池有几种结构类型：浸没型、受力流动型和浸润型。

a. 浸没型即将电池完全浸入电液中激活；

b. 浸润型即电池电极间的隔膜有吸湿性，将电液倒入电池时隔膜吸饱电液使电池激活；

c. 受力流动型是专为电动鱼雷电源设计的，当鱼雷在水中行进时海水受力流过电池。

5.2.2. 镁-氯化银电池

5.2.2.1. 基本原理　Mg-AgCl 电池是一种用海水激活的一次电池。负极为 Mg 或 Mg 合金（美国用纯 Mg，欧洲和英国用 Mg 合金），正极为 AgCl。电池反应式为：

负极　$Mg \longrightarrow Mg^{2+} + 2e^-$

正极　$2AgCl + 2e^- \longrightarrow 2Ag + 2Cl^-$

总反应　$Mg + 2AgCl \longrightarrow MgCl_2 + 2Ag$

电池的开路电压为 1.6～1.7 伏。电液为海水，隔膜位于正负极之间（呈圆盘状、玻璃球状或用编织纤维制成），它造成电液自由流入和腐蚀产物流出的空间。Mg-AgCl 海水电池结构示意图如图 5.4 所示。

电池容量取决于电极活性物质的量，为了增大电流输出和提高工作电压，都采用尽可能大的电极面积设计。

5.2.2.2. 组成和结构　实用型的 Mg-AgCl 电池组，由多个单体电池串联或串并联组成。单体电池间都使用互通的电液管道。因电液在各单体电池间连通，所以存在一个泄漏电流。这种泄漏电流会影响电池的输出效率，必须设法减小和补偿。通常采用提高相邻电池间电液通道阻力或加大电池组总管道中电液电阻的方法来解决。

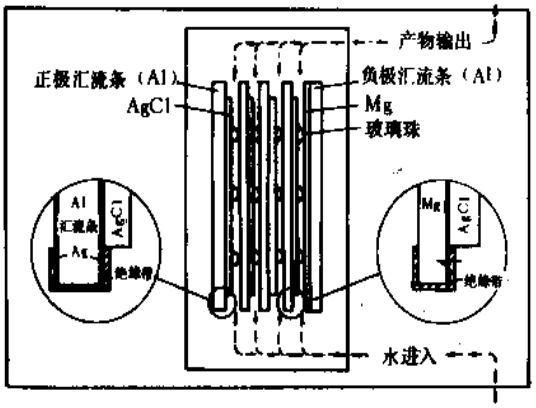


图 5.4　Mg-AgCl 海水电池示意图

由于电池组采用共同的电液进行工作，所以通常都采用叠层式串联组合结构，即一只电池的负极接到另一只电池的正极上。这种电池间的连接是通过一银箔，一面焊着镁负极，一面焊着氯化银正极。正极事先用照相显影液处理表面，使其还原为银来提高导电性。

正极引出线直接焊到银箔上（该银箔已预先热焊在氯化银正极的表面上），负极引出线钎焊到银箔上（该银箔预先已焊到负极上）。

电池组边缘要求密封，使外部电液不会通过边缘而只能通过电池底部和顶端的进出口与电池相连，这就减小了泄漏电流，同时又保证了电液和腐蚀产物的自由进出。

前面提到的各种水激活电池都可制成浸没型和湿润型，只有 Mg-AgCl 系列适合制成受力流动型电池。该型电池是将循环泵和电压传感器安装到电池上，随着电池电压的变化，由循环泵来控制电液的循环流动，即控制新海水的流入量，从而保证了电液的温度和导电性能，这将大大地改善电动鱼雷电池的性能。

5.2.2.3. 性能　Mg-AgCl 电池的开路电压为 1.6～1.7V，内阻为 0.1～2Ω，工作温度为－60～＋65℃。在 35℃下以 3.6%盐浓度的模拟海水作电液，电池在不同电阻下连续放电的放电曲线见图 5.5。图中的放电曲线平稳，表示电池有较好的电性能。

典型的小型浸没型海水激活 Mg-AgCl 电池特性为：电池尺寸，高 7.5cm，宽 5.5cm，厚 3.9cm；重 252g；激活时间<60s；寿命 9.67h；负荷电阻 7.27Ω；平均工作电压 1.497V；比能量为 204W·h/l，130W·h/kg。

5.2.2.4. 应用　Mg-AgCl 电池组的特点是干贮存寿命长，比能量高，结构简单。美、英、法、意等国已将此种电池用于鱼雷，日本 1976 年已开始研制。该电池

的使用广泛程度仅次于锌-银电池。

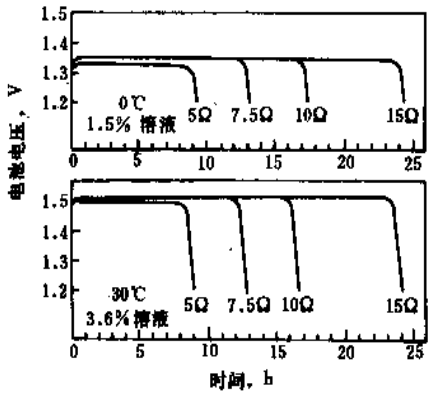


图 5.5　Mg-AgCl 电池在模拟海中的放电曲线（0～30℃）

英国海军近年服役的“鲭鱼”号小型鱼雷上装的是 Mg-AgCl 海水电池，由于采用镁合金负极和现代化的海水循环装置，是目前比能量最高（130W·h/kg）的鱼雷电池，它可使鱼雷航速达 45 节。

5.2.3.　锂-水电池

5.2.3.1.　概况　美国洛克希德公司在 1972 年首先提出锂-水（Li-H_2O）电池的设想。它用锂作负极，钢或铁等惰性材料作正极，水既是电解质 LiOH 的溶剂又是正极活性物质（H_2O_2、O_2 和 AgO 也可作正极活性物质）。因锂是最轻的金属，所以该电池的比能量很高，且能在高电流密度下工作，适于制成贮备电池。

该电池系列正在研制中，目标是为海军的鱼雷、声纳浮标、潜艇等作电源。

5.2.3.2.　反应原理

负极　$Li+OH^- \longrightarrow LiOH+e^-$，$E=-2.95V$

正极　$H_2O+e^- \longrightarrow OH^-+\frac{1}{2}H_2$，$E=-0.828V$

总反应 $Li+H_2O \longrightarrow LiOH+\frac{1}{2}H_2$，$V_{开}=2.12V$

当以 O_2 为正极活性物质时，总反应为：

$$4Li+O_2+2H_2O \longrightarrow 4LiOH,\quad V_{开}=2.9\sim3.0V$$

当以 AgO 为正极活性物质时，总反应为：

$$2Li+AgO+H_2O \rightarrow 2LiOH+Ag,\quad V_{开}=3.1V$$

下面仅以 Li-H_2O 电池为例作叙述。

在强碱性水电液中，电池处于开路或极化态，锂表面会覆盖一层 LiOH 薄膜，这层膜在水中的溶解度比其它碱金属氢氧化物的溶解度要小，若增加电液中 LiOH 的浓度，则 LiOH 薄膜的溶解速度会进一步减小，这就使 Li-H_2O 系列制成实际电池成为可能。该电池的反应速度受电液中 LiOH 浓度的限制。

5.2.3.3.　电池性能　该电池在电流密度小于 20mA/cm² 时不能正常工作。不管负荷多大，最佳工作电压为 1.0V。在约 1.0V 时能量效率（$V_{工作}/V_{热力学}$）达到最大值。若想获得高功率输出，则必须降低 LiOH 浓度，提高温度或搅拌速度。当然最好的办法是改变电液中 LiOH 浓度。因为放电率与电液浓度成反比。在 25℃时，LiOH 在水中饱和溶液的浓度是 5.34mol/L，若电液浓度达到 5.34mol/L 时则电池放电回路中将无电流通过。据报道在 25℃时，若电液流速为 6～36cm/s，LiOH 浓度为 4.0mol/L，则电池的放电电流密度可达 100～200mA/cm²。

当负极与正极间的距离为 1mm 数量级时，负极对正极的机械压力是很重要的参数，较大的压力会产生较高的输出功率。

其它的正极活性物质如 H_2O_2、O_2、AgO 等能产生更高的工作压力，而且可减少处理氢气的问题。

当电池贮存在干燥的氩气或氮气氛中时可获得无限期的贮存寿命。

Li-H_2O 电池以 20 小时率放电时，比能量可达 160W·h/kg、135W·h/L。

5.2.3.4.　结构和工艺　锂-水电池的原理很简单，但实际电池的内部设计相当复杂，并需要电液控制等辅助系统。一般辅助系统体积要占总体积的一半以上，其复杂程度不亚于燃料电池。辅助系统主要包括贮存器、泵、热交换器和控制器。电池采用流动电液工作。

锂被压制在惰性的镍或铁集流基片上（锂边缘涂有防护漆）而构成负极。

正极则由一个带垂直液流通道的铁板并覆盖一层筛网（铁网或镀银或钯的铁网）组成。

极组采用双极性堆式结构，LiOH-H_2O 溶液由泵驱动通过正极基板和锂负极之间的金属筛网，流速控制在 20～50cm/s，这取决于放电率。

5.2.3.5.　应用　Li-H_2O 电池适合于航海应用。典型样品电池组是 0.45kW，4kWh 的航海电池组。当电池组输出功率为 0.45kW 或 0.2kW 时可得到 90%的电流效率（i/i_a，其中 i 为工作电流，i_a 为阳极溶解电流）。这是因为直接腐蚀反应没有完全抑制；当输出功率低于 10W 时，电流效率要降低。

美国的洛克希德公司为海军研制过一个 8kW，20V 的电池组。还研制了一个鱼雷靶用电池组[5.10,5.11]，由 201 个单体电池组成，长 183cm，直径 52cm，干重 429kg，最大输出功率 96kW，输出能量 96kWh，比能量为 224W·h/kg、246W·h/L，由于辅助系统太复杂，输出比功率

不能满足先进鱼雷的要求。

5.3. 锌-氧化银贮备电池

5.3.1. 概 况

在3.2.5.中已全面介绍了锌氧化银蓄电池。它在所有常规电池系列中具有最高的比能量和比功率特性，但电池的湿搁置（特别是荷电态湿存放）寿命较短。为了改善电池的贮存特性，常将电池设计成贮备型。

锌氧化银贮备电池有人工激活式和自动激活式（或称遥控激活式）两种类型。无论哪种类型，电池的正、负极板均为干荷电态（即负极为锌，正极为氧化银），只要加入氢氧化钾水溶液，电池立刻激活可供使用。

人工激活式电池（通常是指人工激活干式荷电态蓄电池）一般用于空间系统（如卫星）作电源，也可在地面应用。电池组用常规方式将单体电池组装在一起。计算电池组重量一般不包括激活装置，其比能量可达60～220W·h/kg和120～550W·h/L。

5.3.2. 自动激活机构

自动激活式电池用于需要长期处于待命状态的武器和导弹系统。一般激活方式均采用电点火头点燃“气体发生器”，利用气体压力将贮液器中的电液注入电池。其结构型式有四种如图5.6所示：(1) 螺旋管式贮液器激活机构，贮液管端装有金属箔膜，当电池激活时，发生器的气体将金属膜顶破，电液立即经总管流入每只单体电池；(2) 活塞式激活装置，当电池激活时，利用气体发生器的气体压力推动活塞，将电液压入每只单体电池；(3) 罐式激活装置；(4) 罐式薄膜激活装置。上述四种激活机构中最常用的是螺旋管式，其中活塞式的可靠性差。这四种结构有一个共同点，即电池组中都有一总管（也称分配道），电液经它流入每只单体电池，故存在泄漏电流和电液分配均匀性问题，所以电池组的设计必须考虑最佳化。有人也采用每只单体电池都配一个贮液器，但这种设计给电池组带来零部件数量大增，又降低了电池的可靠性。

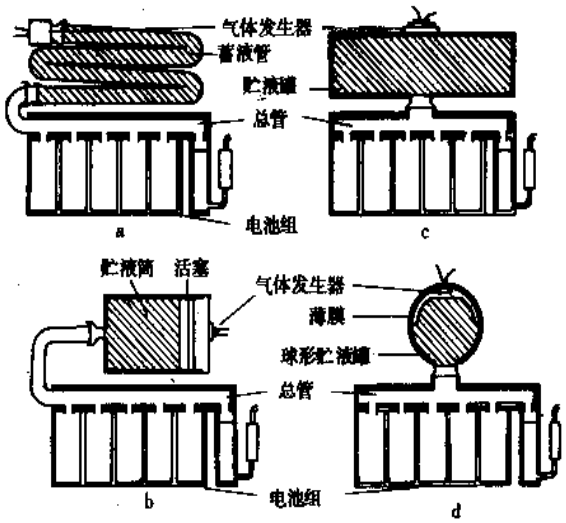


图5.6 用于自动激活电池的4种激活装置示意图
a. 管式激活器；b. 活塞式激活器；
c. 罐式激活器；d. 罐式薄膜激活器

5.3.3. 激活时间

自动激活电池从开始点火到负载电压达到规定值所经过的时间叫激活时间。通常都希望激活时间愈短愈好。在有些用途中，还希望电池激活后有较长（几小时至几十小时）的湿搁置寿命。这两个要求实际上是互相矛盾的。为了缩短激活时间，电池设计要选用薄型隔膜，且润湿性要好。但这种膜在电池激活后湿搁置寿命短。所以在进行电池设计时选用哪种隔膜要视用户的要求而定。电池最快的激活时间可达1s左右，一般为2～20min。

5.3.4. 电池特性

自动激活式结构是在没有时间进行人工激活或人不能接近的情况下发展起来的设计。这种设计都有贮液器和激活机构，所以总体电池的体积和重量分别是人工激活式电池的2倍和1.6倍。显然，电池的比能量也相应的降低，一般为11～88W·h/kg和24～320W·h/L。自动激活式电池的另一个特点是可以制成双极性结构，这可以充分利用电池的体积，适于高倍率放电工作。

5.3.5. 电池工作原理和设计

自动激活式锌氧化银贮备电池的反应机理和制备工艺与锌氧化银蓄电池相似。只是隔膜较薄，一般采用吸碱率高的纸类，隔膜层数比较少。锌负极不必汞齐化。

电池设计视放电倍率不同而有别。高倍率电池（5～60min率放电）为了实现大电流放电和快速激活，采用薄极板，1～2层隔膜，31%的KOH电液。低倍率电池（10～1000h率放电）为了获得高比能量性能，则采用厚极板，较厚的隔膜（5～6层），较高浓度（40%的KOH）的电液。

5.3.6. 性 能

电池的工作特性取决于放电倍率和工作温度。开路电压在1.6～1.85V之间。高倍率电池放电终止电压为1.2V，当以5～10min率放电时，工作电压为1.3～1.4V；低倍率电池放电终止电压为1.4V，工作电压为1.5～1.6V。低温下高倍率型电池性能大大恶化，故大部

分自动激活式电池组均设计有加热器装置，低温时可使电池加热至所需的工作温度(如15℃以上)，以此来保证电池的低温电性能能满足用户的要求。

电池的干贮存寿命依赖于贮存温度，在低于或等于25℃下贮存可达10年以上。

5.3.7. 应 用

美国等发达国家从20世纪50年代就开始研制自动激活式锌氧化银贮备电池，如美国的英格-匹秋公司和雅德纳公司已推出许多产品。中国从60年代初开始这项研制工作，先后研制成用于导弹作电源的动作筒式自动激活锌氧化银电池，鱼雷推进用的一次自动激活锌氧化银电池；70年代自行设计成功泡囊式自动激活锌氧化银电池作导弹电源，并荣获国家金质奖。法国研制的F17-2型锌-氧化银鱼雷电池，采用堆式结构，电池容量为106Ah，重339kg，电压310V，工作电流450A，长1400mm，由224只单体电池组成，其航速可达40节，是当代鱼雷电池的代表性产品。

5.4. 旋转激活式贮备电池

这种电池的结构特征是把贮存电液的安瓿放在环形电池的中心部位，借用炮弹发射时的惯性力使安瓿打开，电液在离心力的作用下均匀地分布到环形电池本体内而使电池激活。这种电池常用于旋转运动的场合，主要应用于炮弹和自旋稳定的发射弹作引信控制或打开保险的电源。

它和其它贮备电池一样，具有贮存寿命长、方便、可靠、激活迅速（激活时间一般<0.1s，也有的为0.5～1s）等特点。

最常见的旋转激活式贮备电池是铅/氟硼酸/二氧化铅电池，其反应式为：

$$Pb+PbO_2+4HBF_4 \longrightarrow 2Pb(BF_4)_2+2H_2O$$

另外，锌/氢氧化钾/氧化银系列和锂/亚硫酰氯系列也可制成旋转激活式贮备电池。

该类型电池由安瓿和电池本体两部分组成。电池本体是环形结构的电极和隔圈，呈干态封装；贮存电液的安瓿放在电池本体的中心孔内。

至于安瓿材料，早期设计主要使用玻璃安瓿，靠炮弹的惯性力打碎或用雷管爆破。但这种玻璃安瓿可靠性差（如电池不需要激活时，因安瓿破裂即造成电池失效），后来改用内部机械切割的金属安瓿（常用铜安瓿），电池的可靠性得到了改善。

环形电池本体有两种排列型式。一种是当需要高电压输出时采用双极性结构，即负极和正极分列在同一金属骨架的两侧而构成一个双电极，多个双电极叠层在一起即构成串联式电池组本体。另一种是当需要高电流输出时，在金属骨架的两边均为同一种电极物质，将负极板和正极板交错排列，所有负极极耳和正极极耳分别并联在一起，构成一只单体电池。

该类型电池的关键技术是安瓿里的适量电液、电液分配的均匀性和电池本体的密封。

旋转激活式电池因要提供相当于两倍以上的电液体积空间及其它结构占位，这就明显地降低了电池的能量密度，所以该类电池仅适于短时间（小于3min）工作的特殊用途。

几种典型的旋转激活式贮备电池的性能列于表5.3。

表5.3 旋转激活式贮备电池的性能

电化学系列	高,cm	直径 cm	重量,g	公称电压,V	额定容量 W·h
$Pb/HBF_4/PbO_2$	4.1	5.7	280	35	0.5
$Pb/HBF_4/PbO_2$	2.5	3.8	75	1.5	0.05
$Li/SOCl_2$	2.5	10.9	350	30	30
Zn/KOH/AgO	1.3	5.1	80	1.4	0.65

表5.3中$Pb/HBF_4/PbO_2$电池的工作温度范围较宽，尤其是在低温－40℃下工作可以不加热，这种电池的贮存寿命长达20年。后面两个系列在低温下工作时，需在激活前给电池加热。

5.5. 氨电池

5.5.1. 概 况

氨电池是指电解质溶剂为氨的电池，包括氨蒸气激活电池和液体氨激活电池，因氨蒸气激活电池激活慢（达几分钟）且均匀性差，现已很少使用。这里只介绍液体氨激活电池。

液体NH_3贮存在电池中的安瓿内，通过点燃气体发生器利用气体压力使安瓿内的氨注入电池本体而使电池激活。

氨电池的研究始于1947年，现在Mg/*m*-DNB氨电池已大量投入生产。制造厂家只有美国的Honeywell公司。

5.5.2. 液体氨电池的优点

① 氨的粘度低，故激活时间短（10～300ms）；

② 在较宽的温度范围内，氨电液的电导率都较高，故氨电池的工作温度范围宽，低温容量可达高温容量的60～80%；

③ 贮存寿命长（未激活贮存期大于10年）；且不受贮存温度的（－70～50℃）影响；

④ 电池适于高、中倍率放电，工作时间可以几分钟，也可长至50小时以上。

5.5.3. 电池组成

该电池的负极是镁（Mg），正极通常用间二硝基苯（m-DNB）或硫酸汞（$HgSO_4$）、二氧化铅（PbO_2）等，电解质盐是NH_4SCN和KSCN。干态盐放在电极堆中，中性的KSCN加在滤纸做成的隔膜中，正极由碳、纸浆、m-DNB和NH_4SCN混合制成，其中碳以衬垫形式引入正极是为了提高电极的导电性。

5.5.4. 电池结构

氨电池的外形结构呈圆筒型，基本组件是扁平的环形板（即圆形板中带一中心孔）。电池单元的顺序是：正极集流板、正极板、隔膜、负极板。重叠单元电池即构成电池组。电池组壳体为塑料杯，杯壁与金属集流板紧密配合、构成电池间的液密式密封。使用小直径的输氨管道给单个电池输送液态氨。气体发生器和贮存液氨的安瓿一般位于杯形电池组壳体的上部，见图5.7。

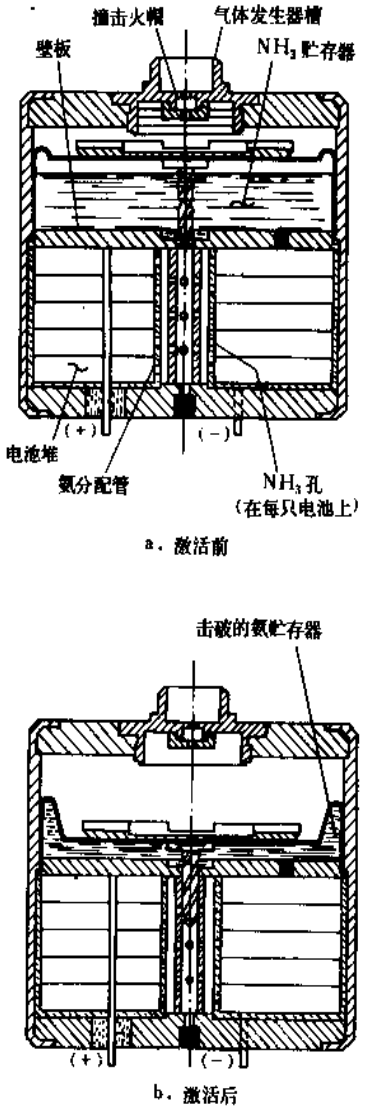


图5.7　气体发生器激活的液氨贮备电池

5.5.5. 电池性能

Mg/*m*-DNB电池的开路电压为2.2V，工作电压取决于工作条件（温度和放电倍率），一般在1.4～1.8V之间。

5.5.6. 应　用

液体氨电池主要用于地雷引信和导弹作电源。近年来，由于先进的高比能量锂贮备电池的问世，这种电池的实际应用受到强有力的挑战，用量在不断减少。

5.6. 常温锂贮备电池

5.6.1. 概　况

在2.3.1.中详细阐述了锂电池的优点，尽管锂原电池有极好的贮存性能，但对要求贮存10年以上，容量应基本无损失的场合，同时考虑到锂原电池在贮存过程中的电压滞后现象，还是采用贮备型设计可更好地满足这种特殊使用的要求。但这种电池需要激活装置和电解液贮器，所以比能量与锂原电池相比将降低50%或更多。

5.6.2. 几种常温锂贮备电池

适于制成贮备式电池的锂电池有：Li-V_2O_5电池，Li-$SOCl_2$电池和Li-SO_2电池。

Li-$SOCl_2$贮备型电池和Li-SO_2贮备型电池的反应机理与同系列的锂原电池相同、不同的只是电液。

5.6.2.1. Li-$SOCl_2$贮备电池　Li-$SOCl_2$原电池中采用中性电液（0.5～1.8*M*的$LiAlCl_4$-$SOCl_2$，该电液有较好的稳定性），而Li-$SOCl_2$贮备电池，则在通用的$LiAlCl_4$-$SOCl_2$中加入过量的$AlCl_3$，用以改善电池的高倍率放电能力[5.12,5.13]。也有试验表明，最佳电液是仅含$AlCl_3$的$SOCl_2$溶液，又称酸性电液，其浓度范围为2.3～4.5*M*[5.14]，采用这种电液的电池放电时间长，工作电压和活性物质利用率都有提高（放电电流密度可>60mA/cm²，电压仍达3V）。

5.6.2.2. Li-SO_2贮备电池　Li-SO_2原电池中采用LiBr-AN-SO_2的混合电液，而贮备电池中由于上述电液单独存放时不稳定，则用$LiAsF_6$代替LiBr。但$LiAsF_6$-AN-SO_2电液的电导率较低，所以Li SO_2贮备型电池只适于低或中倍率放电用途。

5.6.2.3. Li-V_2O_5贮备电池　Li-V_2O_5贮备电池的基本组成为：锂负极，90%V_2O_5和10%石墨构成的正极，

非编织状的聚丙烯隔膜，$2MLiAsF_6+0.4MLiBF_4$ 的甲酸甲酯（MF）溶液作电液。

$Li-V_2O_5$ 电池的放电曲线有两个坪阶，第一坪阶的基本反应为：

$$Li+V_2O_5 \longrightarrow LiV_2O_5$$

第一坪阶电压为3.4～3.1V，约占放电时间的50%。第二坪阶的电压为2.4～2.3V，且对放电倍率和温度很敏感，故大多 $Li-V_2O_5$ 电池都设计成只在第一坪阶工作。

为了提高电池的贮存能力，在贮液瓶中加入金属锂，使电液呈中性或碱性。

5.6.3. 电池结构

常温锂贮备电池由三部分组成：激活系统、贮液器和电池本体（或电池组本体）。它们的激活系统和贮液器等的结构形式与自动激活式锌-氧化银贮备电池组基本相同[5.15]。具体设计因用途不同而差别很大。

5.6.3.1. 单电池型贮备电池　最简单的AA型 $Li-SOCl_2$ 贮备电池为带电液贮存玻璃瓶的单一电池，玻璃瓶位于圆柱形电池壳体的中心部位见图5.8。还有更小的100～500mA·h的 $Li-V_2O_5$ 和 $Li-SOCl_2$ 贮备电池，用于水雷和信管。

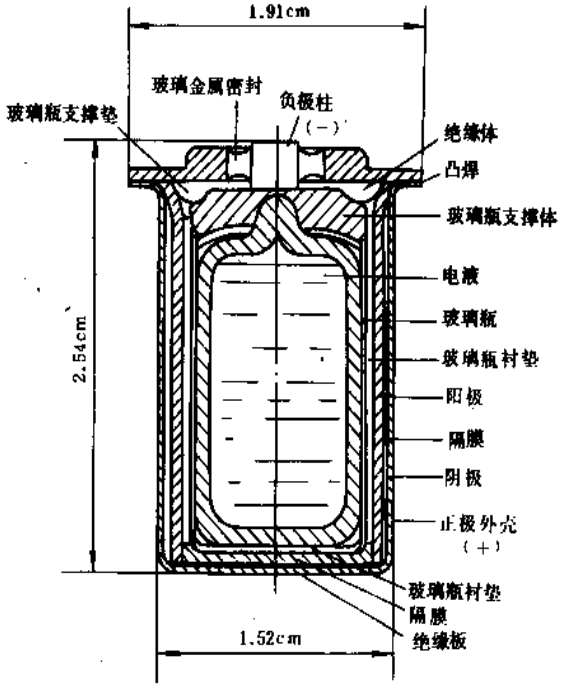


图5.8　$Li-SOCl_2$ 贮备电池

5.6.3.2. 多电池单激活式设计　有一种多电池单激活器式的设计，它适于满足高电压电池组的要求。它用一共同的贮液器将电液分配到多只电池内，通过严格控制，将电池间的泄漏电流减到放电电流的百分之几以下。这种结构的电池已用于导弹作电源。

5.6.3.3. 球形贮液器设计　另有一种采用球形贮液器的容量为10A·h的自动激活 $Li-SOCl_2$ 电池组，以3倍率放电，比能量可达220W·h/kg和323W·h/l。

5.6.3.4. 双极性结构　最先进的是带单一激活贮液器的双极性结构型 $Li-SOCl_2$ 电池组。由美国的NUSC和洛克希德公司于1974年开始研制，目标是为鱼雷推进器作电源，比能量高达200W·h/kg。电池组外形尺寸为 $\phi312\times610$mm，重77.5kg，输出电流400A，输出电压300V，功率120kW。采用双极性堆式结构[5.16]。

5.6.4. 应　用

目前，选用大功率型 $Li-SOCl_2$ 贮备电池作为鱼雷的动力源，许多国家（美、法、中国等）都在开展大量的研究工作，但至今（1989年）还未研制成功。法国SAFT公司的研究指出，在轻型鱼雷电池组（125kW以下）中可用“静态”电液工作，而大型鱼雷电池组必须使用动态电液，使之在双极性电堆中流动排热[5.17]。

虽然 $Li-SOCl_2$ 贮备电池与 $Li-SOCl_2$ 原电池一样具有高比能量和高比功率的优点，但由于采用贮备式结构的特点，电池的比能量比功率与同类型原电池相比至少降低50%以上。而且，目前还存在安全问题。

已经商品化的锂贮备电池只是一些小型、简单结构的品种，多用于导弹、引信等。英格-匹秋公司生产了三种结构的军用 $Li-SOCl_2$ 贮备电池：GAP9059电池具有体积最小、重量最轻的球形贮液器，用于战略防御系统；GAP9049电池用气缸-活塞式贮液器，用于重返大气层的飞行器；GAP9047电池具有螺线管贮液器，用于一些空对空导弹。

6. 燃料电池

6.1. 概　况

燃料电池是一种连续地将燃料和氧化剂的化学能直接有效地转换为电能的电化学电池。

为了阐明燃料电池的定义，明确规定，燃料是指常规燃料，即化石燃料及由此得到的衍生物，如氢、肼、烃类、煤气等液体和气体燃料，排除了金属燃料，如钠等。氧化剂指氧气或空气中的氧，排除了非氧氧化剂。

6.1.1. 发展过程

1839年，英国的格罗夫（W. R. Grove）首先使氢和氧在电池中进行反应，生成水，并放出微弱电流。19世纪末，热力学的创立与发展，从理论上指出，燃料电池的发电效率可以不受卡诺循环的限制，因而具有比热

机更高的能量转换效率的可能性。20世纪50年代后期，由于空间技术发展的迫切需要，推动了燃料电池的研究，并取得了很大进展，成功地将燃料电池应用于登月飞行和航天飞机。60年代末，航天用的H_2-O_2燃料电池因在美国“阿波罗”飞船中成功地提供电力而达到高潮。以后，随着美国登月计划的结束和汽车工业对燃料电池兴趣的下降，燃料电池研制工作明显收缩。但是，从1973年以来，由于能源危机的影响，对燃料电池的研制又重新重视起来。另外，基于能源的有效利用及环境保护等方面的考虑，也引起人们对燃料电池应用于地面发电的兴趣。在经过一段时间的基础性研究与应用研究之后，从1978年开始，美国、日本等国政府对燃料电池的基础研究和应用研究加强，政府投资一再增加，并且均着手拟定了燃料电池研究开发的长远计划及组织计划的实施。日本有专家预计到2000年，日本所需电力的13%(25MkW)将由燃料电池提供。

6.1.2. 原　理

燃料电池的基本组成与一般电池相同。其单体电池是由两个电极(负极即燃料电极和正极即氧化剂电极)以及电解质组成。不同的是：一般电池的活性物质贮存在电池内部，因此，限制了电池容量。而燃料电池的正、负极本身不包含活性物质，只是个催化转换元件。因此燃料电池是名符其实的把化学能转化为电能的能量转换机器。电池工作时，燃料和氧化剂由外部供给，进行反应。因此，原则上，只要反应物不断输入，反应产物不断排除，燃料电池就能连续地放电。现以氢-氧燃料电池为例来说明燃料电池的原理。图6.1是氢-氧燃料电池的原理图[6.1]。氢气流经Pt催化的负极解离为原子，氢原子在负极上放出电子形成氢离子，电子流经外电路的负载后而流到通氧气的Pt催化的正极上，与溶液中来自负极的H^+离子结合，在正极（氧电极）上生成水。

另外，只有燃料电池本体还不能工作，必须有一套相应的辅助系统，包括反应剂供给系统、排热系统、排水系统、电性能控制系统及安全装置等。靠这些辅助系统，燃料电池本体才能得到所需的燃料和氧化剂，并不断排除燃料电池反应所生成的水和热。

酸性电解质和碱性电解质的氢-氧燃料电池反应机理如下。

	酸性电液	碱性电液
负极	$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e$	$H_2 + 2OH^- \longrightarrow 2H_2O + 2e^-$
正极	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- + H_2O \longrightarrow 2OH^-$
总反应	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O$	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O$

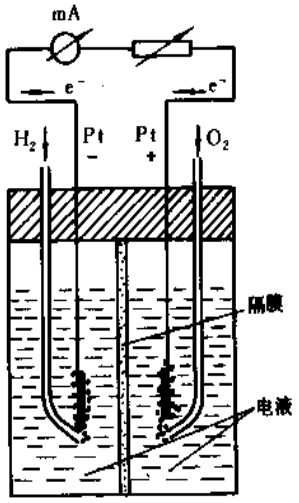


图6.1　氢-氧燃料电池原理

氢-氧燃料电池的反应物都是气体，其电极过程包括气相扩散、溶解、液相扩散、吸附和电化学反应等许多反应步骤。为使这些步骤都能迅速进行，不仅需要高活性长寿命的催化剂，而且必须有很好的多孔电极结构，在其内部建立大量的、稳定的三相反应区，以提供有利的反应场所，并让反应物和产物在气相或液相中迅速传递，固相中电子传导良好。

6.1.3. 效　率

在燃料电池中，燃料的化学能，经由电化学反应过程，直接变为电能，排除了热能转变为机械能的中间步骤，其能量转换效率可不受卡诺循环的限制。由热力学公式计算出，燃料电池的理论能量转换效率接近80～90%[6.2]。但燃料电池放电时，由于电化学极化、浓差极化和欧姆极化的存在，消耗了部分电能，电池的实际能量效率，总是低于理论值，并随负载增大而减小。

6.1.4. 分类及应用

燃料电池的分类方法很多。可以按工作温度、电解质类型、结构特点和所用燃料的不同及应用分类。为了叙述方便，本文按电解质类型分成碱性电解质燃料电池、酸性电解质燃料电池、熔融碳酸盐燃料电池和固体电解质燃料电池。见燃料电池分类表6.1。

碱性石棉膜氢-氧燃料电池、培根型电池和固体聚合物燃料电池（离子交换膜电池）已实际应用于载人飞船。这三种飞船用的燃料电池性能水平如表6.2所示。

除空间应用之外，氢-氧燃料电池还可能用作前线无声电源，水下潜艇电源和车辆电源。

磷酸燃料电池、熔融盐电池和固体电解质电池研制的主要目的是用于地面发电。也有人正在研究固体电解质电池作航天飞行器电源。

表 6.1 燃料电池分类

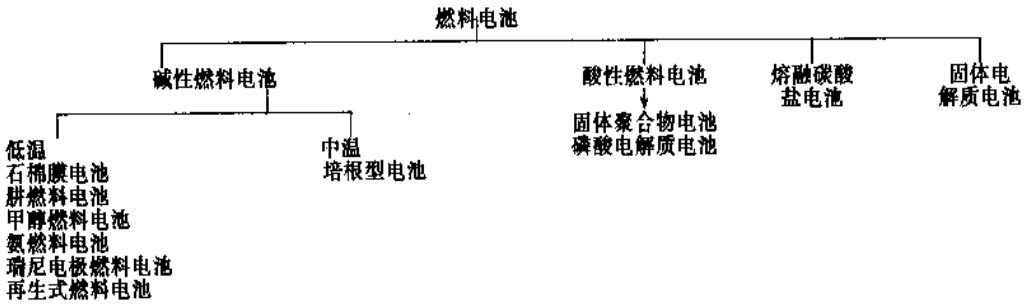


表 6.2 飞船用燃料电池性能[6.3]~[6.5]

性能		电池类型		
		离子交换膜型	培根型	石棉膜型
单体电池	电流密度 mA/cm²	16.5～46.5	120～300	66.7～450
	电压 V	0.78	0.8～0.9	0.8～1.0
电极	氢电极	金属网镀铂黑或在膜上涂铂黑	双层多孔烧结镍	镍网镀银，沉积贵金属黑(20mg/cm²)
	氧电极	金属网镀铂黑或在膜上涂铂黑	双层掺锂多孔烧结镍	镍网镀金，沉积贵金属黑(10mg/cm²)
电解质		聚苯乙烯磺酸离子膜	85%KOH	30～40%KOH
工作温度，℃		20～70	205～260	83～105
工作压力，MPa		0.15	0.4	0.41
功率，kW		1	0.6(正常) 1.42(大负荷) 2.295(峰值)	2～7(连续) 10(1h) 12(15min 峰值)
电池组电压，V		23.3～26.5	27～31	27.5～32.5
电池组重量，kg		31	110	91
电池组体积，L		50	285	134
电池组比功率	W/kg	32	5.5～20.9	22～132
	W/L	20	2.1～8.05	14.9～89.5
电池组设计寿命		2000	400	2000(1.5kW)
电池组组成		三堆并联成一组每堆32个单体电池串联	三堆并联成一组每堆31个电池串联	两堆并联成一组每堆32个电池串联
生成水 L/(kW·h)		0.5	0.34	0.6

续表

性能	电池类型		
	离子交换膜型	培根型	石棉膜型
转换效率，%	51	67	61.8
用途	7艘“双子星座”飞船	14艘“阿波罗”飞船 3艘天空实验室飞船 1艘与苏联联盟号对接飞船	6架航天飞机

6.2. 碱性电解质燃料电池

碱性电解质燃料电池(AFC)通常使用氢氧化钾或氢氧化钠水溶液作电解质，以氢或醇类、肼、烃、氨等作燃料；氧或空气作氧化剂。其特点是，工作温度低(80℃左右)，单体电池工作电压高，可用非贵金属催化剂，用纯氢作燃料效率可达到60%。但必须排除燃料及空气中的CO和CO_2，需要排水系统。

6.2.1. 石棉膜氢-氧燃料电池

这是一种低温的氢-氧燃料电池，又称毛细膜燃料电池。其单体电池主要由浸透氢氧化钾电液的石棉膜或钛酸钾膜和两块多孔气体扩散电极组成。负极是用镍粉和贵金属Pt、Pd烧结而成，或者用非贵金属镍的硼化物Ni_2B制作，正极含有效面积很大的银粉和少量贵金属催化剂。电池的工作温度一般在80～90℃，工作电压0.8～1.0V。这种电池的特点是，将有限的电液保持在多孔性的隔膜之中，隔膜的吸液能力比电极强。在隔膜两侧的电极只有毛细孔，能被电液浸润，从而形成适当的三相反应区。

这种电池可以用氢气循环排水，叫做动态排水。也可以利用氢氧化钾溶液的浓差与水蒸气分压的关系，在一定真空条件下用灯芯排水，称静态排水。

石棉膜氢-氧燃料电池已经6次成功地用作航天飞

机轨道器的主电源，无维护寿命超过 2000h。航天飞机轨道器用的这种电池由三个组件组成。一般正常情况下供电 14kW，峰值负载 36kW。每一组高 35cm，宽 38cm，长 101cm，重 91kg。每个组件含两个并联的电池堆，每堆由 32 个单体电池串联而成，提供 12kW 峰值功率（27.5V，436A），平均功率 7kW。三天飞行，燃料电池消耗 450kg 氢和氧，生成 600L 水。燃料电池系统携带三套氢氧贮存瓶，设计供电量 9000kW·h，实际供电量 2640kW·h。整个电源系统重 2598kg，可供 7 天飞行[6.5]。

目前，石棉膜电池仍然是空间站贮能系统的候选电源之一。电池在材料方面，除用钛酸钾膜代替石棉膜以外，其它如电液贮存板、框架等材料也都进行了改进。采用新材料的 6 个单体电池组成的电池组已投入试验。在循环负载下，已完成 18000 小时的寿命试验，单体电池试验已超过 23000 小时[6.6]。图 6.2 是航天飞机轨道器燃料电池系统照片。



图 6.2 航天飞机轨道器燃料电池系统

6.2.2. 肼燃料电池

肼是一种化学活性较高的液体燃料，易溶于水。肼燃料电池实际上是一种间接型氢-氧燃料电池。因为放电时，肼首先分解成氮和氢（$N_2H_4 \longrightarrow N_2+2H_2$）。

单体电池由钯（或硼化镍）催化的多孔镍负极、铂钯催化的聚四氟乙烯粘结正极及石棉膜组成。电解质一般为 25%的 KOH 溶液（含 3%的肼），它可在正、负极板间循环流动，也可以吸收在石棉膜内。

电池的开路电压随温度而变化（0.5～0.95V），工作电压只有 0.4V。虽然肼燃料电池结构简单，但毒性大，性能较差，肼与氧化剂直接氧化放出大量的氮气，引起电极性能下降。大多数研究工作已于 70 年代早期结束。

6.2.3. 甲醇燃料电池

甲醇是一种易贮存、运输方便、价格便宜的高活性燃料。甲醇燃料电池适于小功率、长寿命的边远地区和海上通讯等应用。

负极用铂钯催化的镍制成，正极用银催化或 PTFE 粘结的碳电极。电液可用硫酸、磷酸或者 KOH 水溶液。燃料甲醇溶于电液，随电液循环进入电极，进行电化学反应。氧或空气为氧化剂。酸性电液的直接型甲醇-氧燃料电池的反应式为：

负极 $CH_3OH+H_2O \longrightarrow CO_2+6H^++6e^-$

正极 $\frac{3}{2}O_2+6H^++6e^- \longrightarrow 3H_2O$

总反应 $CH_3OH+\frac{3}{2}O_2 \longrightarrow CO_2+2H_2O$

电池的电动势为 1.20V，但开路电压为 0.8～0.9V，工作电压仅为 0.4～0.7V。该电池的缺点是甲醇不仅在电极上发生电化学氧化，而且还发生化学氧化，所以开路电压仅为电动势的 65%。目前该电池的功率密度还较低，成本较高。

甲醇直接作为负极燃料的电池性能很低，进展缓慢。一般都通过重整或裂解，使其转换成氢，或含氢的混合气体再供电池使用。

碱性甲醇燃料电池重整时生成的 CO_2 和电液反应生成碳酸盐，处理起来十分困难，而磷酸电解质可以耐受燃料中的 CO_2，因此，甲醇（经重整）作燃料的磷酸电解质电池得到了发展。间接型磷酸甲醇燃料电池是车辆电源的候选者之一。

6.2.4. 氨燃料电池

氨可裂解成富氢气供燃料电池使用。60 年代曾经研制过一些间接型氨-空气燃料电池，多采用贵金属催化的多孔碳电极。

氨和肼都是易于管理并能迅速氧化的液体或气体燃料。60 年代人们企图研制成前线用便携式电源，但都没有得到实际应用。

6.2.5. 瑞尼电极燃料电池

这种燃料电池用瑞尼镍电极作氢电极，瑞尼银电极作氧电极，不用贵金属催化剂。是德国科学家朱斯蒂（Justi）等人于 60 年代初期制成的。所以又称朱斯蒂电极，也称 DSK（双骨架 Double Skeleton Katalyst）电极。通常用极细的羰基镍粉均匀地分散在多孔的瑞尼镍表面构成[6.7]。

这种电池工艺复杂，制造比较困难。目前只有联邦德国西门子（Siemens）公司采用这一技术。

6.2.6. 再生式燃料电池

再生式燃料电池特别适用于人造卫星和宇宙飞船。是利用太阳能将反应产物再转变成反应物的燃料电池。再生的方法有许多种如热再生、电再生、光化学再生、辐射化学再生等。目前研究比较多的是再生式氢-氧燃料电池。它实际上是一种氢和氧作反应物的二次电池。放电

时，基本上是氢-氧燃料电池的反应过程。充电则为放电产物水的电解过程。目前，这种再生式氢-氧燃料电池，是空间站贮能系统的候选电源之一，现仍处在探索阶段。

6.2.7. 培根型燃料电池

它是一种中温燃料电池，由英国科学家培根（E. T. Bacon）于20世纪30年代研制成功而得名。单体电池为圆盘形。采用双层不同孔径的镍电极。粗孔层的平均孔径约30μm，细孔层很薄，平均孔径为15μm。电极工作时，细孔层一侧面向电液，气体经由粗孔层一侧进入。通过控制气体的工作压力，使粗孔层充满气体，而在粗细孔交界的孔壁上形成薄液膜，形成稳定的三相反应区。电解质采用85%KOH溶液。

用闭路氢气循环流动系统散热排水。电池内压近0.35MPa，温度维持在260℃左右，不使用贵金属催化剂。曾在14艘"阿波罗"飞船及其它4艘载人飞船上做电源。由于在260℃温度下材料腐蚀严重，限制了电池寿命，"阿波罗"计划完成后不再生产这种电池。

"阿波罗"飞船使用的培根型电池（PC_{3A-2}）由31个单体电池组成电池组，飞船服务舱内装有三组这样的电池。每组重110kg，直径57cm，高112cm。氢氧反应剂储存在深冷杜瓦瓶内。

每组燃料电池平均功率600W，大负荷功率1420W，电压27～31V。1420W的大负荷功率时，反应剂最大消耗量为0.55kg/h。

电源系统的设计寿命400h，产生电能292kW·h，水100L。燃料电池系统在空间累计时间1995h，共产生电能1325kW·h，水450kg。"阿波罗"飞船用的燃料电池组件见图6.3。

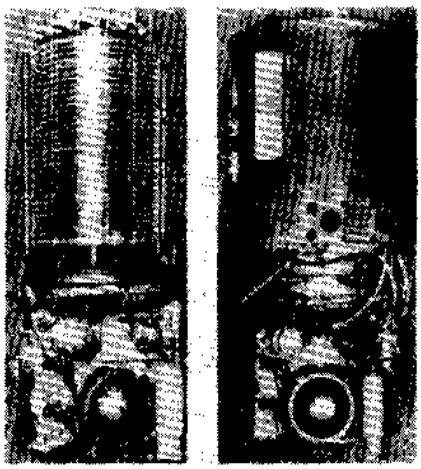


图6.3 "阿波罗"飞船燃料电池组件

6.3. 酸性电解质燃料电池

采用无机酸，如硫酸或磷酸做为燃料电池的电解质，可以将一氧化碳或二氧化碳排除，而不象碱性电解质那样，会形成难以处理的碳酸盐；因而可以用空气做为氧化剂，并用一些含碳燃料，如甲烷、丙烷及醇类等作为电池的燃料。这就大大方便了燃料电池的地面应用。迄今为止，已证明磷酸电解质是适宜地面应用的电解质，由于离子交换膜燃料电池是应用磺酸型阳离子交换膜，所以也把这类电池合并到酸性电解质中加以叙述。

6.3.1. 离子交换膜燃料电池

它又称聚合物电解质（SPE）燃料电池，它是一种低温的酸性氢-氧燃料电池。这种电池结构简单，紧凑，电解质稳定，产物水易于排除。电池由离子交换膜和压在交换膜两侧的正、负极组成。使用贵金属催化剂。氢作燃料，氧作氧化剂。由于离子交换膜中有固定的酸性基团，虽然有一定含水率，但电解质不会被无限稀释。适合于"灯芯"排水。电池工作温度一般在40～60℃。

这种电池的主要缺点是，材料昂贵，如目前性能最好的全氟磺酸膜，每平方米价值400美元；贵金属催化剂用量仍为4mg/cm²，比磷酸型燃料电池贵金属用量大一个数量级。另一缺点是膜的内电阻高，放电时易引起过热而穿孔或干死。

离子交换膜燃料电池最早用于"双子星座"飞船。电池组由32个单体电池组成。三组电池装在圆柱形容器内组成燃料电池组合件。"双子星座"飞船电源系统用两个这样的组合件。每组件重30kg，长63.5cm，直径31.7cm；功率输出1kW，电压26.5～23.3V；反应剂耗量400g/kW·h，产水量0.5L/kW·h。图6.4是"双子星座"飞船用的离子交换膜氢-氧燃料电池。

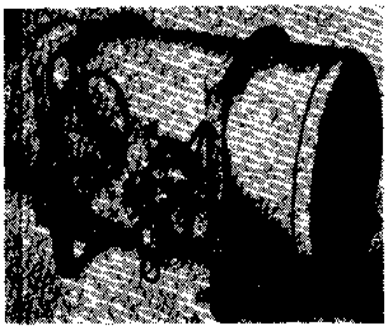


图6.4 "双子星座"飞船用离子交换膜燃料电池

6.3.2. 磷酸电解质燃料电池

磷酸电解质燃料电池（PAFC）是一种中温的有机碳氢化合物为燃料的酸性燃料电池。为了提高某些碳氢化合物燃料的活性，将反应温度提高到150～200℃。在这样高的温度下H_2SO_4具有很强的氧化性，会将有机化合

物破坏，而 H_3PO_4 在此温度范围内却很稳定，导电性强，所以用 85% 的 H_3PO_4 作电解质。不必除去燃料中的二氧化碳，因此可直接用氢燃料，也可以用烃、甲醇等易得燃料，经重整，转换成的富氢气体作燃料；但必须除去燃料中的硫。直接用空气作氧化剂。PAFC 是已研制的地面用燃料电池中发展最快的一种。

PAFC 的正负极均系贵金属催化的气体扩散电极，用多孔石墨作基体。目前，正极典型的铂载量为 0.25mg/cm²，负极催化剂用量 0.5mg/cm²。通常以 PTFE 作粘合剂。采用碳化硅粉和 PTFE 粘合剂组成隔膜，厚 0.01～0.03cm，微孔中灌有浓磷酸。单体电池的工作电压在 0.6V 左右。

电池组是根据功率和电压的要求，将单体电池串联而成。

美国是 PAFC 电池研制工作开展最早、取得成效最大的国家，美国政府的现代发电技术研究组即“TARGET”计划中，研制了 60 余台 12.5kW 的 PAFC，50 余台 40kW 的 PAFC 电池，在美国各地及世界其它地区进行试用；在 FCG-1 (Fuel Cell Generator-1- 燃料电池发电装置-1) 计划中，有两台 4.8MWPAFC 电池（纽约一台，东京一台）。其中，东京 4.8MW 燃料电池装置已于 1984～1985 年间试运行一年，累计发电 5000MW·h，效率达到 37%。1984 年，日本东芝公司和美国 UTC（联合技术公司）组成国际燃料电池公司（IFC—International Fuel Cells Corporation），正在推进 11MW 和 200kW 的 PAFC 电池的商品化[6.8]，图 6.5 是 PAFC 电池的基本结构。

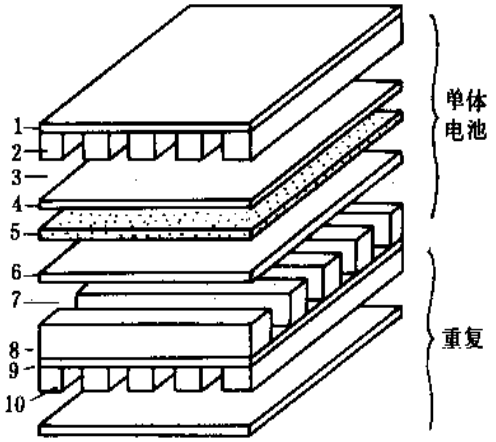


图 6.5　PAFC 电池的基本结构

1—隔膜-集流板；2—负极集流板凸棱；3—燃料气体通道；4—负极；5—电解质基体；6—正极；7—空气通道；8—正极集流板凸棱；9—隔膜-集流板；10—负极集流板凸棱

6.4. 熔融碳酸盐燃料电池

熔融碳酸盐燃料电池 (MCFC) 是一种高温燃料电池 (600～650℃)。由于温度高，可产生优质余热，可耐受 CO_2 气体，采用非贵金属催化剂。有可能直接用煤气做燃料，效率可达 50% 以上。是近期较有希望的电池。

单体电池主要有添加锂的氧化镍正极和多孔镍负极及碳酸盐电解质组成。碳酸盐一般采用碳酸锂和碳酸钾的混合物。目前支撑碳酸盐的隔离片是陶瓷。

已有 20 个单体电池组成的电池组。用 172mA/cm² 电流密度放电，电压 0.73V，寿命 5000h。

近年正在研制内重整负极，即在电池内部直接得到高温所产生的余热，将去硫甲烷直接转换为氢。如果内重整负极研制成功，效率有可能提高到 52～57.6%。

6.5. 固体氧化物燃料电池

固体氧化物燃料电池 (SOFC) 是一种全固态电源系统，因而不存在材料腐蚀问题。工作温度 1000℃，无需使用催化剂，燃料不用重整，不受硫的毒化。

电池外形一般为管状，也有做成多层蜂窝状的。由燃料电极、电解质、空气电极和相互连接的导电体组成。

多孔管是其它组分的支撑物，用氧化锆添加氧化钙做成。燃料电极采用多孔镍和二氧化锆金属陶瓷，具有催化剂和集流体双重功能。固体电解质是复合氧化物 $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1}$ 或 $(ZrO_2)_{0.85}(CaO)_{0.15}$，它们是不透水的陶瓷，在 1000℃以上有很强的导电能力（氧化物离子导电）。掺锡的氧化铟和掺杂的亚锰酸镧是空气电极的候选材料。连接体一般使用亚铬酸镧制成。

电池制作一般采用电化学蒸发沉积方法，依次在支撑管上沉积燃料电极、连接体、电解质和空气电极而成。

燃料是裂解烃所得的 H_2 和 CO 的混合物或天然气。

电池的开路电压为 1.15V，工作电压达 0.7V。该电池的优点是：固体氧化物电解质层很薄（约 0.05cm），电池的结构简单紧凑，故电池的体积小，重量轻。另外，电解质稳定，避免了液体电解质漏液等问题。其缺点是因工作温度太高，电解质片易有裂缝，电阻较大。

6.6. 燃料电池的现状与发展

燃料电池种类繁多，但目前得到实际应用的只有作航天飞行器电源的氢-氧燃料电池。拟作为地面发电装置的磷酸电解质燃料电池，经过 12.5kW、40kW 和 4.8MW 燃料电池的研制，技术上是成功的。目前正处在开发市场的商品化阶段。这种电池商品化的最大问题是成本高。必须在提高性能和降低成本方面继续有所进展，才能有大规模应用市场。这种电池的燃料是以天然气为主。

熔融碳酸盐燃料电池的研制目标是以煤做为主燃料。目前电池组寿命仍未超过10000h。主要问题是电解质损失和材料腐蚀。还要经过多年的研制，克服技术难关以后，才能达到商业试用阶段。目前这种电池的技术发展大致比磷酸电解质燃料电池落后8～12年。

固体氧化物燃料电池则处于更初始的研究阶段。但最近的技术进展表明，这种电池很可能与熔融碳酸盐燃料电池竞争第二代燃料电池的市场。

燃料电池与一般电站相比较，建厂快，如安装4.8MW电站需用两年时间，火力发电站要5年，核电站要10年。适应性强，小功率运转效率不变，而一般小电站，效率下降。燃料电池的排放物质只是空气和水，对环境没有污染，以石油或煤的衍生物为燃料的电池，每生成10^9J电量所生成的二氧化硫和氧化氮，分别小于0.05g和10g。因此，燃料电池工作干净、安静，可以建在服务现场，节省了输变电费用。燃料电池基本上是积木式结构，可以在工厂成批生产，不需要现场建造，可以降低成本。根据燃料电池的特点，小电站可以安装在商业和居民区，利用燃料电池的余热同时提供电能和热能。

燃料电池的优点非常引人注目，如果能够研制成功，是一种很理想的电源。

参考文献

[1.1] Linden, David, "Handbook of Batteries and Fuel Cells", p. 2 1, McGraw-Hill Book Company, New York, 1984.

[1.2] Bradd, R. J., "Batteries for Cordless Appliance", p. 154, Research Studies Press Ltd., Letchworth, Herffordshire, England, 1987.

[1.3] Kiehne, H. A. et al., "Portable Batteries", p. 2, Expert-Verlag, 1988.

[1.4] 杨文治编著，《电化学基础》，88页，北京大学出版社，北京，1982年。

[1.5] J. O'M 博克里斯，D. M. 德拉齐克著，夏熙译，《电化学科学》，107页，人民教育出版社，1980年。

[1.6] 同[1.4]，19～20页。

[1.7] 沈慕昭编，《电化学基本原理及其应用》，300～301页，北京师范大学出版社，北京，1987年。

[1.8] 同[1.2]，p. 21.

[1.9] 李庆之等编写，《电源手册》，47～52页，电源信息编辑部，湖南，1986年。

[1.10] 同[1.7]，296页。

[2.1] David, L., "Handbook of Batteries and Fuel Cells", pp. 5-1～10-20, McGraw-Hill Book Company, New York, 1984.

[2.2] 李庆之等，《电源手册》，电源信息编辑部，10，11，15，16，17，18，22页，湖南，1986。

[2.3] 杨威等编，《化学电源》，上册，103～124页，电子工业出版社，北京，1986。

[2.4] 彭捷，"干电池炭棒含铁量与'绿帽'关系的研究"，电池技术，(5)，5(1988)。

[2.5] Kozawa Akiya, "干电池和干电池材料的近期进展"，电池动态，(26-7/8合刊)(1988)。

[2.6] 彭宏熙，"改性淀粉在干电池中的应用"，电源技术，(1)，13(1981)。

[2.7] 胡行仁，"碱性锌锰电池最新进展"，电池，(1)，50(1990)。

[2.8] Fleischer, A., Lander, J. J., "Zinc-Silver Oxide Batferles", p. 371, J. Wiley & Sons, New York, 1969.

[2.9] Kiehne, H. A. et al., "Portable Batteries", Expert Verlag, Hannover, 1988.

[2.10] 同[2.9]，pp. 133～135.

[2.11] 王观成，电源技术，(2)～(3)，21～26(1989)。

[2.12] Ikeda, Hironosuke et al., in legath, A. J., "Proceedings of 29 th Power Sources Conference", pp. 91～95. Atlantic city, N. J., 1980.

[2.13] Ilchev, N. et al., *J. of Power Sources.*, **25**(3), 177～185 (1989).

[2.14] Ikeda, H., Furukawa, N., Hara, M., in Takehara, Z., "3rd International Meeting on Lithium Batteries", pp. 28～35, Kyoto, 1986.

[2.15] Fukuda, M., Lijima, T., in Collins, D. H., "9th International Power Sources Symposium", p 713, Brighton, 1975.

[2.16] Ikeda, H. et al., *Progress in Batteries & Solar Cells*, **3**, 64 (1980).

[2.17] 徐国宪，章庆权编，《新型化学电源》，87页，国防工业出版社，北京，1984年。

[2.18] Linden, D., Mcdonold, B., *J of Power Sources*, **5**(1), 35～55(1980).

[2.19] US 3567515(1971), Maricle, D. L., Mohns, J. P..

[2.20] 张亚利等，电源技术，(3)，63～65(1988)。

[2.21] Harmen, N. F. et al., *J. of Power Sources*, **19**(1), 7～13 (1987).

[2.22] Shah, P. M., in Linden, V., "Proceedings of 28th Power Sources Symposium", pp. 188～192, Atlantic city, N. J., 1978.

[2.23] FR 1583804(1969); FR2079744(1971), Gabano, J. P..

[2.24] Vallin, D., Chenebaule, Ph., *J. of Power Sources*, **17**(4), 353～360(1986).

[2.25] Hills, A. J., Hampson, N. A., *J. of Power Sources*, **24**(4), 253～271(1988).

[2.26] Dey, A. N., *J. Electrochem. Soc.*, **123**(9), 1262(1976).

[2.27] International Battery Data Base, "A Surey Worldwide Lithium Battery Development and Manufacture", pp. 14～21, California, 1985.

[2.28] Blomgren, G. E., *J of Power Sources*, **26**(1,2), 51～64 (1989).

[2.29] Kaduboski, M. J., Horvath, R. E., in Berger, C.,

"Proceedings of 32 nd International Power Sources Symposium", pp. 553～558, Pennigton, 1986.

[2.30] Hu Hsing-Yaw., Ko Hsien-wen., in Berger, C., "Proceedings of 33 rd International Power Sources Symposium", pp. 212～217, Pennigton, 1988.

[2.31] Young, J. C., *J. Electrochem. Soc.*, **134**(1), 771～779 (1987).

[2.32] Dey, A. N., Hamilton, N., Bowden, W., in Legath, A. J., "Proceedings of 29th Power Sources Conference", pp. 164～167, Atlantic city, N. J., 1980.

[2.33] Marincic, N., Goebel, F., in Linden, V., "Proceedings of 28th Power Sources Symposium", pp. 244～246. Atlantre, city, N. J., 1978.

[2.34] Subbarao et al., "Safety Consideration of Lithium-Thionyl Chloride Cells", NASA JPL, N 87-17396, 1986.

[2.35] Dey, A. N., "Final Report", ERADCOM-TR 74-0109F, 1978.

[2.36] Vallin, D., Broussely, M., *J of Power Sources*, **26**(1,2), 201～209(1989).

[2.37] Ayers, A. D., Horwath, R. E., Biegger, D. W., in Berger, C., "Proceedings of 33rd International Power Sources Symposium", pp. 198～211, Pennigton, 1988.

[2.38] Ebel, S., Zelinsky, M. A., Size, P., in Berger, C., "Proceedings of 33rd International Power Sources Symposium", pp. 156～163, Pennigton, 1988.

[2.39] Krehl, P. W., Zelinsky, M. A., in Berger, C., "Proceedings of 33 rd international Power Sources Symposium", pp. 164～172, Pennigton, 1988.

[2.40] US 3660163(1972), Moser, J. R. (Catalyst Research Corporation Baltimore Md).

[2.41] Jackson, B. J. H., Young, D. A., *J. Phys Chem. Solids*, **30**, 1973～1976(1969).

[2.42] Liang, C. C., in Collins, H. D., "Power Sources 5", pp. 3～13, Academic Press, New York, 1975.

[2.43] Visbisky, M., Stinebring, R. C., Holmes, C. F., *J. of Power Sources*, **26**(1 & 2), 185～194(1989).

[2.44] 同[2.9], p. 98.

[3.1] 何昂, 电源技术, (2/3), 50～54(1989)。

[3.2] 吴寿松, 电池, **19**(1), 41～43(1989)。

[3.3] Brodd, R. J., "Batteries for Cordless Appliances", p. 141, Reseach Studies Press Ltd., Letuworth, Hertford shire, England, 1987.

[3.4] Lim, H. S., Verzwyvelt, S. A., Clemenet, S. K., "The Effect of Different Alkali Metal Hydroxides on Nickel Electrode Life", in Goswami, D. Y. (ed.), "23rd IECEC", vol. 2, p. 457, Denver, Colorada, 1988.

[3.5] Energy Research Corp., "NASA CR B4692", March, 1974.

[3.6] Soltis., D. G., NASA Tech. Brief LEW-12784, Feb., 1977.

[3.7] Miller, Lee, "The Ni Hi Battery System: A Space Application Summary", in Goswami, D. Y. (ed.), "23rd Intersociety Energy Conversion Engineering Conference", vol 2, p. 489, Denver, Colorada, 1988.

[3.8] Dunlop, D., "Nickel-Hydrogen Batteries", in linden, D. (ed.), "Handbook of Batteries and Fuel Cells", pp. 22 1～22-17, New York, 1984.

[3.9] Willems, J. J., Philips J. of Research, **39**, pp. 10～20, Supplement No. 1, 1984.

[3.10] Charkey, A., "Nickel-zinc Cells for Sustained High-Rate Discharge Applications", in Baker, B. S. (ed.), "Proceedings of 7th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference", pp. 110～113, American Chemical Society, Washington, 1972.

[3.11] Salauze, M. J., *Bull. Soc. Fr. Electr.* **5**(49)Ser. 7(1955); US 2643276(1953).

[3.12] McMillan, J. A., *J. Inorg, Nucl. Chem.*, **13**, 28(1960).

[3.13] Scalturin, V., Bellon, P., Salkind, A. J., *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 819(1961).

[3.14] 毕道治主编,《化学电源》, 4～8 页, 电子工业出版社, 北京, 1986 年。

[3.15] McBreen, J., "Zinc Electrode Shape Change in Secondary Cells", in "142 nd National Meeting of the Electrochemical Society", 1972。

[3.16] Lindstrom, O., *The Silver Institute Letter.*, **7**(9), (1977).

[3.17] Hockey, S. Newton, *Powertechnics*, **3**(7), 19(1987).

[3.18] Koshiba, N., Ikehata, T., Hayakana, H., Momose, K., in Takehara, Z., "3rd International Meeting on Lithium Batteries", p. 256, Kyoto, 1986.

[3.19] MacDiarmid, A. G., Heeger, A. J., *J. Electrochem. Soc.*, **128**(8), 1651(1981).

[3.20] MacDiarmid, A. G., Yang, L. S., "Extended Abstracts of 170 th Meeting of Electrochemical Society", p. 2, San Diego, 1986.

[3.21] Miyazaki, K., Sawaura, M., Nishihame, "Extended Abstracts of 172nd Meeting of Electrochemical Society", p. 125, Hawaii, 1987.

[3.22] Dey, A. N., Kuo, H. C., Piliero, P., and Kallianidis, M., *J. Electrochem. Soc.*, **135**(9), 2115(1988).

[3.23] Miller, W. E., Gay, E. C., Kilsdonk, D. J., in Berger, C., "Proceedings of the 30th Power Sources Symposium", p. 45, Pennington, 1982.

[3.24] Hooper, A., Tofield, B. C., *J. Power Sources*, 11, 33 (1984).

[3.25] Gauthier, M., Ricoux, P., Armand, M. B., *J. Electrochem. Soc.*, **132**(6), 1333(1985).

[3.26] Piepini, P., Nielsen, C., Tsang, F., in Berger, C., "Proceedings of 32nd International Power Sources Symposium", p. 44, Pennington, 1986.

[3.27] Bridges, D. W., Haskins, H. J., in Backus, C. E., "Pro-

ceedings of 17th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference", p. 563, Los Angeles, 1982.

[3.28] Auxer, W., in Berger, C., "Proceedings of 32 nd International Power Sources Symposium", p. 49, Pennington, 1986.

[3.29] Blurton, K. F., Sammells, A. F., *J. Power Sources*, 4(4), 263(1979).

[3.30] Carson, W. N., Kent, C. E., in Collins, D. H. (ed.), "Power Sources", 119, Brighton, 1966.

[3.31] Cooper, J. F., Hosmer, P. K., "Extended Abstracts of 152nd Meeting of Electrochemical Society", p. 143, Atlantic, 1977.

[3.32] Klein, M., in Wilson, P., "Proceedings of 7th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference", p. 79, San Diego, 1972.

[3.33] Appleby, A. J., Jacquelin, J., Pompon, J. P., "Extended Abstracts of 151 th Meeting of Electrochemical Society", 809, Philadelphia, 1977.

[3.34] Cooper, J. F., Hosmer, P. K., Homsy, R. V., *J. Electrochem. Soc.*, 125(1), 1(1978).

[3.35] Momyer, W. R., Littauer, E. L. in Silverman, S. W., "Proceedings of 15th Inteisociety Energy Conversion Engineering Conference", p. 1480, Seattle, 1980.

[3.36] Hoffman, G., Ritschel, M., Vielstich, W., "Proceedings of 1st International Workshop Reactive Metal-Air Batteries", p. 9, University of Bonn, 1979.

[3.37] Malkin, I., "Final Report", UCRL-15447, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, Calitornia, U. S. A., 1981.

[3.38] Dow, H. H., *Trans. American Electrochem. Soc.*, 1, 127 (1902).

[3.39] Henriken, G. L., Singh, B. S., Whittlesey, C. C., in Berger, C., "Proceedings of 32nd International Power Sources Symposium", p. 9, Pennington, 1986.

[3.40] Clubb, R. D., Warde, C. J., Carr, P., in Legath, A. J., "Proceedings of 29th Power Sources Conference", p. 192, Atlantic, 1980.

[3.41] Cathro, K. J., Constable, D. C., Hoobin, P. M., *J. of Power Sources*, 22, 29(1988).

[3.42] Klein, M., Leo, A., in Berger, C., "Proceedings of 32nd International Power Sources Symposium", p. 1, Pennington, 1986.

[3.43] Leo, A., Charkey, A., in Townsend, G. P., "Proceedings of 20th Intersociety Energy Connersion Engineering Conference", p. 2. 63, Miami, 1985.

[3.44] Thaller, L. H., "NASA Tmx-71540", 1974.

[3.45] Reid, M. A., Thaller, L. H., "NASA TM-81632", 1980.

[3.46] Balko, E. N., McElroy, J. F., in Legath, A. J., "Proceedings of 29th Power Sources Symposium", p., 7, Atlantic, 1980.

[4.1] Linden David, "Handbook of Batteries and Fuel Cells", pp. 14-1～99, McGraw-Hill Book Company, New York, 1984.

[4.2] 李庆之,《电源手册》,59～63 页,电源信息编辑部,湖南,1986 年。

[4.3] Kiehne. H. A. et at, "Portable Batteries", pp. 26～27, expert verlag, Hannover, 1988.

[4.4] M. A. 达索扬著,吴寿松,卢国琦等译,《化学电源》,120～158 页,国防工业出版社,北京,1965 年。

[4.5] Anb, H., "Role of Antimony in lead-Acid Batteries", in Berger, C., "Proceedings of the 32 nd International Power Sources Symposium", p. 351, Pennington N. J., 1986, Electrochemical Society, INC, Pennington N. J., 1986.

[4.6] [捷]J. Mrha,"密封铅酸电池的氧循环",蓄电池,(1),29(1990)。

[4.7] 卢国琦,《铅蓄电池的原理与制造》,10 页,国防工业出版社,北京,1988 年。

[4.8] 王振和译,"从西德桑塔那电池到美国免维护电池",电源技术,(6),45(1988)。

[4.9] 徐丽玉,"蓄电池快速充电的模式及其微机控制简介",电源技术,(4),28(1988)。

[4.10] Jay, E., "Advances in High-Efficiency Pb Acid Rechargeable Battery Technology", in Berger, C., "Proceedings of the 32nd International Power Sources Symposium" p. 355, Pennington, N. J., June 1986, The Electrochemical Society, Pennington, N. J., 1986.

[4.11] 魏彦惠,"小型密封铅蓄电池的发展动态",电池,19(3),(1989)。

[4.12] 潘文章,"汽车用铅蓄电池的发展动向",电源技术,(1),28(1991)。

[5.1] David, L., "Handbook of Batteries and Full Celles", p. 40 1～40 13, McGraw-Hill Book Co., New York, 1984.

[5.2] 李登彩,"热电池",载于毕道治主编,《化学电源》,下册,437～513 页,电子工业出版社,北京,1986。

[5.3] A. N. 别略耶夫等著,胡方华译,《熔盐物理化学》,110 页,中国工业出版社,北京,1964。

[5.4] Pearce, L. J., "Power Sources 8", p. 22, Great Britain by Taylor & Francis Ltd., England, 1980.

[5.5] Quinn, R. K. and Baldwin, A. R., "Performance Data for a Lithium-Sillicon/Iron Disulide Long-Life Primary Thermal Battery", in Legath, A. J. (ed.) "Proceedings of the 29th Power Sources Conferece", pp. 30～34, Atlantic, N. J., June, 1980, the Electrochemical Society, INC, Atlantic, 1980.

[5.6] 陆瑞生,"2000年的热电池",电源技术,(2/3),26 (1989)。

[5.7] Briscoe, J. D., Chagnon, G., "Advance in Thermal Battery Applications", in Berger, C. (ed.) "Proceedings of

the 33rd International Power Sources Symposium", pp. 384～393, Pennington, N. J., June 1988, INC, 1988.

[5.8] Sandia, "Lithium Thermal Batteries Improved", *Advanced Battery Technology*, **28**(1), 3～5(1990).

[5.9] Pearce, L. J., "Power Sources 11", p. 546, Great Britain by Taylor & Francis Ltd., 1987.

[5.10] BREC, R., Prouzet, E., Ouvrard, G., "Redox Processes in the MÖSSBAUER, ANDEXAFS Analyses", *Joural of Power Sources*, **26**, (3,4), 325(1989).

[5.11] Johnson, A. W., "AD-A031704/OG", 1977.

[5.12] Littauer, E. L. et al., "Proc. 9th IECEC," pp. 615～619, American Institue of chemical Eaginees, 1974.

[5.13] US 4150198(1979), Domenicomi, M. J., Murphy, F. G. (GTE Laboratories Incorpor ated, Waltham, Mass).

[5.14] Baboi, M., Meishar, U., Ravid, B., in Legath, A. T., "Proceedings of 29 th Power Sources Conference", pp. 140～144, Atlantic, 1980.

[5.15] Merz, W. C. et al., "AD-A087669", 1978.

[5.16] Higgins, R. I. et al., "Proc. 15th IECEC", p. 2168, Seattle, Washington, 1980.

[5.17] McCartney, J. F. et al., "AD-A047658", 1977.

[5.18] Danel, V., Descroix, J. P. et al., "The Thermal Modeling of a Lithium Torpedo Bateery", in Pearce, L. J., "Power Sources 11", pp, 473～484, Great Britain by Taylor and Francis Ltd., 1987.

[6.1] Vielstich Wolf, "Fuel Cells", p. 157, John Wiley & Sons Ltd., London, 1965.

[6.2] Gentieu, N. P., *Foote Prints*, **48**(2), 20(1985).

[6.3] Linden David, "Handbook of Batteries and Fuel Cells", pp. 42. 3～6, McGraw-Hill Book Company, New York, 1984.

[6.4] Bockris, J. O. M., Srinivasan, S., "Fuel Cell: Their Electrochemistry", p. 623, McGraw-Hill Book Company, New York, 1969.

[6.5] Anderson, R. E., "An Intergrated Power System for Extended Duration Shuttle Missions", in Martini, W. R., "18th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference", pp. 963～970, Orlando Florida, 1983, American Institute of Chemical Engineers, New York, 1983.

[6.6] Sheibley, D. W. et al., "Advanced Technology for Extended Endnrance Alkaline Fuel Cells", in Kozawa, A., "Progress in Batteries & Solar Cells", Vol, 6, pp. 155～159, IEC Press Inc., Japan, 1987.

[6.7] McDougall Angus, "Fuel Cells", p. 54, The Macmillan Press Ltd., London and Basing Stoke, 1976.

[6.8] *Platinum Metals Review*, **29**(3), 109(1985).

基本参考文献

1.1. Linden, David., "Handbook of Batteries and Fuel Cells", McGraw-Hill Book Company, New York, 1984.

1.2. 杨文治著,《电化学基础》,北京大学出版社,北京,1982年。

1.3. 查全性著,《电极过程动力学导论》,科学出版社,北京,1976年。

1.4. 沈慕昭编,《电化学基本原理及其应用》,北京师范大学出版社,北京,1987年。

1.5. 毕道治主编,《化学电源》,电子工业出版社,北京,1986年。

1.6. J. O'M. 博克里斯, D. M. 德拉齐克著,夏熙译,《电化学科学》,人民教育出版社,1980年。

2.1. 徐国宪、章庆权编,《新型化学电源》,国防工业出版社,北京,1984年。

2.2. Linden, David., "Handbook of Batteries and Fuel Cells", McGraw-Hill Book Company, New Yotk, 1984.

2.3. 毕道治主编,《化学电源》,电子工业出版社,北京,1986年。

3.1. Falk, S. U., Salkind, H. J., "Alkaline Storage Batteries", New York, 1969.

3.2. Linden, D., "Handbook of Batteries and Fuel Cells", McGraw Hill Book Company, New York, 1984.

3.3. Scott, W. R., Rusta, D. W., "Sealed Nickel-Cadmium Battery Application Manual", NASA Reference Publication N8016095, NASA Scientific and Technical Information Branch, 1979.

3.4. J. J. 兰德等著,《锌-氧化银电池组》翻译组译,《锌-氧化银电池组》,国防工业出版社,北京,1974年。

3.5. 毕道治主编,《化学电源》,电子工业出版社,北京,1986年。

4.1. Brown, H. G., "The Lead Storage Battery", Park Road, 1959.

4.2. Bode, H., "Lead Acid Batteries", J. Wiley& Sons, NewYork, 1977.

6.1. Bockris, J. O. M., Srinivasan, S., "Fuel Cell: Their Electrochemistry", McGraw-Hill Book Company, New York, 1969.

6.2. Linden David, "Handbook of Batteries and Fuel Cells", McGraw-Hill Book Company, New York, 1984.

6.3. McDougall Angus, "Fuel Cells", The Macmillan Press Ltd., London and Basing Stoke, 1976.

6.4. Bockris, J. O'M., Appleby, A. J., "Assessment of Research Needs for Advanced Fuel Cells", *Energy*, 11(1～2), 95～132(1986).

6.5. "燃料电池",国外电源,(26),68(天津)(1974增刊)。

6.6. 沈慕昭编,《电化学基本原理及其应用》,北京师范大学出版社,北京,1987年。

diandu
电　镀　Electroplating

覃奇贤　天津大学应用化学系
郭鹤桐　天津大学应用化学系

1. **电镀层的分类及对电镀层的要求** …… 238
2. **基体** …… 239
2.1. 基体的表面状态及材料性质对镀层质量的影响 …… 239
2.2. 电镀前基体的表面准备 …… 239
2.2.1. 粗糙表面的整平 …… 239
2.2.2. 除油 …… 240
2.2.3. 浸蚀 …… 240
2.2.4. 清洗 …… 241
2.2.5. 特殊材料基体的表面准备 …… 241
3. **电镀溶液** …… 242
3.1. 电镀溶液的组成及各种组分的作用 …… 242
3.1.1. 金属离子 …… 242
3.1.2. 导电物质 …… 242
3.1.3. 络合剂 …… 242
3.1.4. 有机添加剂 …… 243
3.1.5. 缓冲剂 …… 243
3.1.6. 稳定剂 …… 243
3.1.7. 微粒共沉积促进剂 …… 243
3.2. 电镀溶液的性能 …… 244
3.2.1. 电导率 …… 244
3.2.2. 电流效率 …… 244
3.2.3. 分散能力和覆盖能力 …… 244
3.2.4. 工作电流密度范围 …… 245
3.3. 电镀溶液的维护 …… 245
3.4. 各种金属电镀溶液及操作条件 …… 245
3.4.1. 铂族金属 …… 245
3.4.2. 镉 …… 246
3.4.3. 铬 …… 247
3.4.4. 钴 …… 248
3.4.5. 金 …… 248
3.4.6. 镍 …… 248
3.4.7. 铅 …… 250
3.4.8. 铁 …… 251
3.4.9. 铜 …… 251
3.4.10. 锡 …… 252
3.4.11. 锌 …… 253
3.4.12. 铟 …… 253
3.4.13. 银 …… 254
3.4.14. 难熔金属 …… 254
3.4.15. 合金 …… 255
4. **阳极** …… 257
4.1. 可溶性阳极 …… 257
4.2. 惰性阳极 …… 257
4.3. 合金阳极与联合阳极 …… 257
5. **电镀方法** …… 257
5.1. 挂镀与滚镀 …… 257
5.2. 自动线电镀 …… 258
5.3. 刷镀 …… 258
5.4. 调制电流电镀 …… 258
6. **设备及构造材料** …… 259
6.1. 电镀的设备和装置 …… 259
6.2. 电镀设备的构造材料 …… 259
7. **镀后处理** …… 260
7.1. 出光（浸亮） …… 260
7.2. 钝化 …… 260
7.3. 防变色处理 …… 260
7.4. 除氢 …… 260
8. **镀层性能及其测试** …… 260
8.1. 厚度 …… 260
8.2. 硬度 …… 261
8.3. 结合力 …… 261
8.4. 内应力 …… 262
8.5. 延展性 …… 262
8.6. 耐腐蚀性 …… 262
9. **电镀层的应用** …… 262
9.1. 防护性镀层 …… 262
9.2. 防护-装饰性镀层 …… 263

9.3. 功能性镀层 …… 263
9.4. 电铸 …… 263
10. **电镀废水处理** …… 263
10.1. 电镀废水的来源及处理的必要性 …… 263
10.2. 减少电镀废水量的措施 …… 264
10.3. 电镀废水处理方法 …… 264
10.3.1. 含氰化物废水的处理 …… 264
10.3.2. 含铬化合物废水的处理 …… 265
10.3.3. 含重金属离子废水的处理 …… 265
10.3.4. 酸、碱废水的处理 …… 265
10.4. 电镀废水处理技术的发展趋向 …… 265
参考文献 …… 266
基本参考文献 …… 269

电镀是在电流通过电解质时，在作为阴极的基体表面上沉积出结构致密且与基体结合牢固的金属层的过程。这种金属层的材质既可与基体迥然不同，也可以是同一物质。图1为电镀装置的原理示意图。

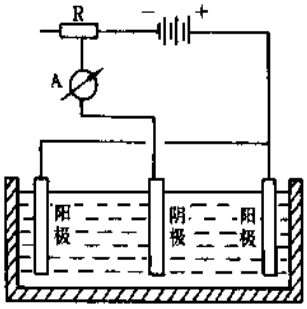


图1 电镀装置示意图

几乎在法拉第(Faraday)阐明其电解定律的同时，就出现了电镀铜、银、金的文章和专利。由于电镀的理论发展远远落后于实践，到第一次世界大战前，电镀仍然被视为一门手艺。最初，电镀主要是用来满足装饰的要求，即改善金属制品的外观以增加其商业价值；后来，它已由单纯的装饰目的逐步发展到赋予制品耐腐蚀能力或者某些特殊的物理机械性能（如导电、耐热、耐磨、减摩、易焊、反光等等），甚至可通过电镀使价廉的金属或非金属材料获得某种重要的金属性能。冶金学、物理学、电化学的发展，直流电源和测量仪器的改进，以及可以获得纯净化学药品的化学工业的出现，进一步推动了电镀工业的发展。通过理论与实践的结合，电镀已逐步形成一门独立的应用科学。电镀层的应用现在已遍及国民经济的各个生产和科研部门，如机械、电子、仪表、化工、轻工、交通运输、兵器、宇航、原子能等工业。近些年来电镀工业所耗用的金属数量增长很快，可以看出电镀在生产中的重要作用。

电镀时使用的电解质，绝大多数都是水溶液，只有电镀铝需使用有机电解液，但目前仍处于半工业应用的状态[1]。一些难熔金属如铌、钽、钨等虽可从其熔融电解质中电沉积，但还未能达到工业应用的程度[2]。

电镀层的厚度依应用场合的不同而有明显的差别，如装饰用的镀金层只有0.025μm左右，汽车外露部件镀标准铜-镍-铬层总厚度达25～50μm，电铸层的厚度可超过1mm。

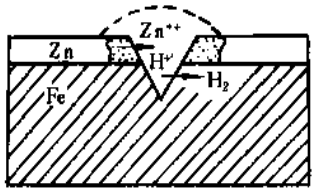
1. 电镀层的分类及对电镀层的要求

电镀层按照其组合情况可分为简单镀层和复合镀层两大类。简单镀层是指只用一层纯金属或合金就能满足使用要求的镀层，例如以提高基体金属耐蚀性为目的的镀锌层或镀镉层。复合镀层又可分为层状复合镀层和结构复合镀层两类。层状复合镀层（又称组合镀层）是由两层或两层以上金属镀层共同实现某种使用的要求，例如通常在器件上连续镀暗镍、半光亮镍、光亮镍和铬四层金属，作为防护-装饰性镀层。结构复合镀层是指由固体微粒均匀弥散于金属中而形成的镀层，例如Ni金属与SiC微粒共沉积形成的Ni-SiC镀层。在谈到复合镀层一词时，常常都是指结构复合镀层，有时也可称为弥散镀层。

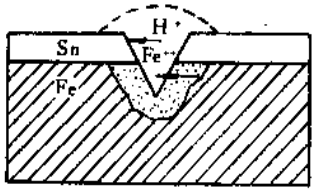
根据使用的目的可把镀层分为防护性镀层、防护与装饰性镀层和功能镀层。防护性镀层主要用于防止金属制品的锈蚀，如镀锌层、镀锌-镍合金层等。防护与装饰性镀层既能防止金属制品的腐蚀，又能赋予制品表面悦目的经久不变的光泽外观。单一金属镀层很难满足这样的双重要求，通常都是采用组合镀层。由底层和中间层金属镀层提供强的耐腐蚀能力，而由表层的金属镀层起装饰作用。例如目前常用的镀层为铜-镍-铬组合镀层。功能镀层是指利用防护性能以外的物理、机械、化学性能的金属镀层，其中包括耐磨镀层、减摩镀层、导电性镀层、可焊性镀层、磁性镀层、高温抗氧化镀层、热加工用镀层、修复性镀层、反光或消光镀层等等。

此外，根据金属腐蚀过程中镀层与基体金属间的电化学关系可将镀层分为阳极性镀层和阴极性镀层。镀层与基体金属在使用介质中构成腐蚀电池时，若镀层的电极电位比基体金属负，例如基体铁上的镀锌层（见图2(a)），则该镀层在腐蚀电池中作阳极，这就是阳极性镀层；假若镀层电极电位比基体金属正，如铁上的镀锡层

(见图2(b))，则镀层在腐蚀电池中为阴极，可称之为阴极性镀层。当阳极性镀层完整无损时，对基体起机械保护作用，如果破损则可对基体起电化学保护作用，遭受腐蚀的先是镀层；阴极性镀层则不然，只有在它完整无损时才对基体起机械保护作用，而当它出现破损时不但不能保护基体金属反而会在腐蚀电池的作用下加速基体金属的腐蚀。



(a)



(b)

图2　阳极性镀层(a)
与阴极性镀层(b)

各种金属镀层的特性不同，而且同一种镀层在不同使用场合中的要求也不一样。但任何一种镀层都应该满足的基本要求是镀层结构细致紧密、基体上各部位的镀层厚度尽量均匀、镀层与基体（或其下面的镀层）的结合牢固。

2. 基　体

电镀的最终产品是由镀层与基体共同构成的。因此，一方面要根据基体与镀层二者的性质，注意基体对镀层的选择，只有基体与镀层匹配得当，才能避免在它们之间发生损害产品质量的事故。另一方面为了使镀层能与基体牢固地结合，镀层也对基体的表面状态提出了严格的要求。

2.1. 基体的表面状态及材料性质对镀层质量的影响

只有基体金属具有非常洁净的表面和明显暴露的表面结晶组织时，才能使镀层的金属在基体金属晶体上成长，才能保证镀层晶体与基体金属晶体间的紧密结合。当基体金属表面存在氧化物、锈层、油脂及其它有机物、金属颗粒和尘土夹杂物时，则镀层根本不能在基体表面上形成，或者是形成粗糙的、瘤状的、多孔隙的或灰黑色海绵状的沉积物。若基体金属表面有孔隙和裂纹，则镀层必然是多孔的，而且镀层表面经过一段时间后还往往会出现大量的灰黑色斑点，这是由于电镀过程中电解液渗入到基体孔隙深处不易被洗净，在日后逐渐渗出的结果。

基体金属材料的性质及制造或加工方法对镀层质量也有影响。电极电位较负的金属（如锌、铁等）基体很难在电位较正的金属的简单盐溶液中镀得结合牢固的镀层，这是因为在基体与镀液接触时会在其上置换出一层比较疏松的附着力极差的金属层，它们夹在基体和电镀层之间，使电镀层极易从基体上脱落。在具有钝化膜的基体金属（如铝、铬、不锈钢等）表面上，如果不经特殊处理，则不可能获得附着牢固的任何金属镀层。铸铁件表面存在大量的氢过电位很低的石墨微粒，电镀时石墨微粒上只有氢析出而无金属沉积，于是镀层上会形成许多微小气孔。锌基压铸件上的电镀也由于基体存在孔隙而使镀层多孔。在容易渗氢的材料上电镀时，若在前处理或在电镀过程中造成基体渗氢，随着氢气的陆续放出而产生的强大压力会使镀层鼓泡。基体金属有时候也会对镀层的机械性能产生一定的影响[3]。

2.2. 电镀前基体的表面准备

为使镀层与基体能牢固地结合，且镀层能获得平滑的良好外观，电镀前的基体表面必须洁净平滑并显露出表面结晶组织。完全没有任何外来物质的纯净的基体金属表面通常很难得到。在实践中只要某些外来物质并不影响镀层与基体的结合力就是可以接受的。一般来说，在电镀前需要从表面上除去污垢、氧化皮及机械加工所带来的各种外来物质等。此过程与金属基体表面的整平相结合，就构成电镀前的表面准备。

2.2.1. 粗糙表面的整平

为使镀层平滑致密，电镀前需依靠研磨和抛光等机械加工来清除制品表面的粗糙不平。

研磨可除去表面的毛刺、砂眼、气泡、焊疤、划痕、腐蚀痕、氧化皮以及各种宏观缺陷，降低制品表面的粗糙度，提高随后的电镀加工质量。若基体金属经研磨后再抛光，以除去表面的细微不平，则可进一步降低表面粗糙度，从而增加电镀层的光泽。

研磨与抛光是分别在含磨料颗粒或抛光膏的快速旋转的轮子上进行的。一般情况下，研磨轮的圆周线速度在10～30m/s之间，抛光轮的圆周线速度为15～35m/s。研磨要使用较硬的轮子。磨轮弹性愈小和其圆周线速度愈大，则研磨速度愈快，研磨效果也愈好。抛光分粗抛和精抛，粗抛时使用较高的圆周线速度，精抛时使用较低的圆周线速度，抛光较硬的材料时所使用的圆周线速

度应高些。

镍、铝、铜及其合金等较软金属的抛光，以及要求较高的精抛光，选用白抛光膏；钢铁制品的抛光选用红抛光膏；铬、不锈钢、硬质合金钢等的抛光宜选用绿抛光膏。

大批量生产的小零件的镀前表面整平，常采用滚光法，将零件与磨料和化学溶液一起装入滚筒或钟形桶中，借助滚筒的旋转使零件与零件之间、零件与磨料之间相互摩擦以及化学药品的作用，除去零件表面的油污和锈，获得光泽。

2.2.2. 除 油

金属制品表面可能存在的油污分为两大类。一类为皂化油脂，如动物油和植物油，它们可与碱发生皂化反应；另一类为非皂化油脂，如各种矿物油，它们不能与碱发生皂化反应。

除油方法有有机溶剂除油、碱溶液化学除油、碱溶液电化学除油。根据金属制品表面油污的量及油脂性质的不同，可采用其中的一种方法除油，或者采用几种方法联合处理。

2.2.2.1. 有机溶剂除油 用这种方法除油，速度快且一般对金属无腐蚀作用，但往往除油不彻底。为了可靠，有机溶剂除油后，还必须用化学法或电化学法补充除油。除油用的有机溶剂有煤油、汽油、酒精、丙酮、苯、甲苯、二甲苯、二氯甲烷、三氯乙烯、全氯乙烯、四氯化碳等。目前最常用的是氯代烃系有机溶剂。可用浸洗法、喷淋法、气相清洗法或联合处理法除油。联合处理法是使工件在密闭容器中先经浸洗后再气相清洗，或者是在浸洗与气相清洗之间再加上淋洗等。有机溶剂多为易燃易爆或有毒物质，使用时必须注意安全，应有良好的通风设备及安全措施。

2.2.2.2. 化学除油 这是利用溶液中的碱对可皂化油脂的皂化作用以及其中的表面活性剂对各类油脂的乳化作用而将油污从工件表面除去的一种方法。除油溶液中主要含有碳酸钠、磷酸三钠（或三聚磷酸钠）、氢氧化钠及一定量的表面活性剂。表1为钢铁制品的除油液的配方[4]。

表1 钢铁制品除油溶液配方

成 分	配方1	配方2
NaOH，g/L	60～100	20～40
Na_2CO_3，g/L	20～60	20～30
$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$，g/L	15～30	5～10
Na_2SiO_3，g/L	5～10	5～15
OP-10乳化剂，g/L		1～3
温度，℃	80～90	80～90

为了降低油脂粘度，降低油-溶液界面张力，提高皂化反应速度及反应物的溶解度，化学除油常需在加热条件下操作。应设法使工件在除油溶液中运动，以便加速除油过程。

2.2.2.3. 电化学除油 将工件浸入碱性除油液中再通以直流电。这种方法可获得较好的除油效果。通电时起着电极作用的工件发生极化，工件与溶液间的界面张力大大降低，碱液对工件的润湿性增强，排挤附着于工件表面上的油污，使油膜破裂成小油珠；再加上通电时工件表面析出的大量氢气泡（以工件为阴极时）或氧气泡（以工件为阳极时）对油膜的撕裂和冲刷作用，加强乳化过程，可加速除油速度和提高除油效果。电化学除油分阴极除油和阳极除油两种，在相同电流下，阴极除油时工件表面产生的氢气比阳极除油时所产生的氧气数量大一倍，故阴极除油比阳极除油效率高，但阴极除油容易使工件渗氢而发生氢脆且溶液中的金属杂质沉积到工件表面的危险；不过阳极除油也有可能使工件表面发生氧化。因此，可用联合电化学除油法，即较长时间的阴极除油加上较短时间的阳极除油，或者相反，以取得好的效果。钢铁制品的电化学除油溶液组成及操作条件见表2[5]。

可用水膜断裂试验法检查除油是否彻底。即将工件自水中取出时，已充分除油的表面上将均匀地形成一层水膜，而除油不彻底的表面上，水膜将收缩断裂成液滴或液带。由于碱溶液会掩蔽此现象，故应在浸酸和清洗后进行检验。虽然目前又出现了一些更高级和精确的检测方法，但水膜断裂法仍被广泛应用。电镀中发生的许多故障常与除油不彻底有关。在清查故障原因时，首先应怀疑除油工序。

表2 钢铁制品电化学除油溶液组成及操作条件

溶液编号		1	2
溶液组成 g/L	NaOH	40～60	10～20
	Na_2CO_3	≤60	20～30
	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	15～30	20～30
	Na_2SiO_3	3～5	
操作条件	温度，℃	70～80	70～80
	电流密度，A/dm^2	2.0～5.0	5.0～10.0
	阴极除油时间，min		5～10
	阳极除油时间，min	5～10	0.2～0.5

2.2.3. 浸 蚀

浸蚀可分为强浸蚀和弱浸蚀。强浸蚀是为了清除金属制品表面上大量的氧化物；弱浸蚀是为了清除金属制品表面上极薄的氧化膜，以使制品表面在电镀之前处于活化状态。

2.2.3.1. 强浸蚀　对钢铁制品，通常采用20%（重量）的H_2SO_4、15%（重量）的HCl或10%（重量）H_2SO_4+10%（重量）HCl的混合液。这是借助酸对氧化物的溶解作用以及在氧化物层缝隙中发生的基体金属溶解置换出氢气，使氧化物层被破坏和从表面上剥离。为了防止基体金属的过度腐蚀，常在浸蚀液中加入缓蚀剂，如邻二甲苯硫脲、六次甲基四胺等。用硫酸浸蚀时不宜超过60℃，用盐酸浸蚀时不宜超过40℃。在电流作用下的强浸蚀叫做电化学强浸蚀，阳极浸蚀是以金属制品作为阳极进行电化学浸蚀，氧化皮的去除是借助化学的和电化学的溶解以及金属电极上析出氧气对氧化皮的机械剥离作用。以金属制品为阴极进行的电化学浸蚀是阴极浸蚀，这时，氧化皮的除去是借助于猛烈析出的氢气对氧化物的还原和机械剥离作用。显然，电化学浸蚀的效果要比化学浸蚀好。为防止基体金属的过度腐蚀，阳极浸蚀时应加邻二甲苯硫脲、磺化木工胶作缓蚀剂，阴极浸蚀时加甲醛、六次甲基四胺作缓蚀剂。为使制品表面能与浸蚀剂良好接触，浸蚀一般在除油后进行。

2.2.3.2. 弱浸蚀　在除油和强浸蚀之后，金属制品进入镀槽之前进行的弱浸蚀或活化处理，可除去制品表面上由于工序辗转传递瞬间新产生的极薄氧化膜，并显露出金属的晶体组织结构。经过这种活化后的表面上电镀，才能保证镀层与基体的牢固结合。弱浸蚀常用3～5%（重量）的H_2SO_4或HCl稀溶液，浸蚀0.5～1min。使用氰化物镀液时，弱浸蚀液可用3～5%（重量）的NaCN水溶液。若采用电化学弱浸蚀，通常多是以工件作为阳极。

2.2.4. 清　洗

除油、浸蚀、电镀等工序之间及电镀以后均需进行充分的清洗。工序间清洗的目的是为了避免前一工序的溶液带入下一道工序中去，电镀后的清洗则是为了将制品表面可能残存的镀液洗净。通常采用逆流漂洗，既节约用水又保证镀件清洗彻底。热水洗要比冷水洗效果好，但应防止工件进入下一道工序前变干。对镀层质量要求较高时，最后的清洗水要用软化水、蒸馏水或去离子水。

清洗过程应当考虑到污水的处理。第一级第二级清洗水可以回收，最后一级的清洗水将作为污水经过处理使其中有毒物质的浓度降低到环境保护法规的允许值后，从车间排出。污水中有毒物质的含量越高，处理所需费用也就越大。所以，必须采用逆流漂洗、槽间滴干以及能降低最后排入下水道的清洗水中污染物浓度的各种有效措施。

2.2.5. 特殊材料基体的表面准备

前述的表面准备方法主要适用于钢铁材料基体。铝和镁、锌基合金压铸件、不锈钢、钽、锆、铌、钛、铝、钨等难熔金属以及一些非导电材料等常需要采用一些特殊的表面准备手段[6]。

2.2.5.1. 铝和镁　铝和镁的电化学性质特别活泼，不宜使用通常的表面准备工艺。对铝及其合金可用稀的氢氧化钠溶液或碱式盐溶液除油，一般不使用电化学除油；用添加20～30g/L NaCl的10～20%（重量）NaOH溶液进行浸蚀。铸铝则需用75%（体积）HNO_3和25%（体积）HF混合酸浸蚀。镁及一般镁合金用NaOH或CrO_3溶液进行浸蚀，含硅的镁合金则需用氢氟酸浸蚀[7]。铝、镁及其合金在空气中很容易氧化，电镀之前要采取措施在锌酸盐溶液中除掉这层自然形成的氧化膜，代之以薄层的锌膜（浸锌）[8]，否则很难获得结合力良好的电镀层。除了浸锌以外，还可在锡酸盐溶液中浸锡。当然也还有一些比较有前途的新工艺[9～11]。ASTM曾介绍过镁及镁合金电镀的表面准备工艺[12]。

2.2.5.2. 锌基合金压铸件　锌基合金压铸件电镀时出现的许多毛病都跟压铸件的多孔性和质量低劣有关。随着冶金技术的进步，这些毛病已经减少甚至消除[13]。经碱性溶液中除油和浸蚀后还需要浸酸。而且锌基压铸件几乎总是要先闪镀铜（高电流密度下短时间镀铜），然后再镀其它需要的镀层。闪镀铜的工艺规范如表3所示。

表3　铝及锌基压铸件闪镀铜工艺规范

		铝[8]	锌基压铸件[13]
镀液组成 g/L	CuCN	42	20～45
	NaCN(总量)	50	
	NaCN(游离)	5.7	10～20
	Na_2CO_3	30	15～25
	NaOH		3.8～7.5
	$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	60	
操作条件	pH	10.2～10.5	
	温度，℃	38～54	50～57
	电流密度，A/dm²	2.6	2.7～6.5
	时间，min	2～5	2

2.2.5.3. 难熔金属　在宇航技术的发展中，钛、铌、锆等难熔金属本身虽已具备所需要的高温性能，但仍然要求它们有一个保护性镀层。在每种金属上电镀前的表面准备都有自己的特殊性问题，可参阅参考文献[14～18]。

2.2.5.4. 其它金属　不锈钢和耐热钢表面有一层致密难溶的氧化皮（氧化铬、氧化镍、氧化铁铬等），浸蚀前，必须先用高浓度的NaOH(600～800g/L)和$NaNO_3$(250～350g/L)并于100～120℃的高温下进行疏松氧化皮处理，然后用H_2SO_4或H_2SO_4与HCl混合酸浸蚀，除去氧化皮。浸蚀后表面留有残渣，还需用硝酸与过氧化

氢混合溶液或用铬酸处理。

铜及铜合金在强碱溶液中容易生成黑色氧化膜，一般采用碱式盐溶液进行除油，用硝酸、硫酸和盐酸混合酸溶液进行浸蚀处理。当制品表面有黑色氧化皮时，浸蚀前先在10～20%H_2SO_4中进行疏松氧化皮处理，接着进行无光浸蚀，然后再进行光泽浸蚀[19]。铜合金中各组分在各种酸中的溶解速度不同，应根据合金成分正确选择浸蚀酸液的比例。

对于低碳钢[20]、高碳钢[21]、铸铁[22]、铜及其合金[23]、不锈钢[24]、镍及其合金[25]、铅及其合金[26]，ASTM都推荐了专门的表面准备工艺。

2.2.5.5. 非导体 虽然在一些非导体象木头、皮革上电镀有着与金属上电镀几乎同样长的历史，但它发展缓慢。只是到1960年以后，非金属上的电镀才得到很快的发展，现在已经可以在各种工程塑料、玻璃、陶瓷等非导电材料上电镀防护-装饰性镀层或各种功能镀层。在非导电材料上电镀的首要问题是必须在基体表面上先形成一层导电层，可采用涂刷金属粉或石墨粉、喷镀金属膜、烧渗银层、涂刷导电胶以及化学镀等方法。目前对于塑料上的电镀是通过化学镀来形成导电层，在工业生产中应用最广。在塑料上进行化学镀之前，还需要进行一系列表面准备工序，其中包括机械粗化、化学除油、化学粗化、敏化、活化、还原处理等等。

塑料制品表面先用机械方法如喷砂、滚磨等使之变粗糙，然后浸入硫酸和铬酐混合热溶液中，进行化学粗化处理，使塑料表面发生微小腐蚀而变得微观粗糙。化学粗化过程会使塑料表面的物理化学性质发生某些变化，例如一些官能团被氧化成亲水基团，增加塑料表面的亲水性，这也可促使镀层与塑料表面的结合力增加[27]。化学粗化一般应当在除油后进行，否则由于油污和脱模剂的存在会妨碍化学粗化在整个制品表面均匀地进行。塑料制品的除油工艺规范与一般钢铁制品的除油工艺规范类似。

实现化学镀需要表面具有一定催化活性。为此可使还原剂氯化亚锡吸附于粗化过的塑料制品表面上，然后再浸入氯化钯稀溶液中，Sn^{2+}将Pd^{2+}还原成钯原子沉积在制品表面上形成具有催化活性的表面。上述的两步法目前已可改成一步法，即氯化亚锡和氯化钯同时存在于一个溶液中的“胶体钯”法。为了避免使用价格昂贵的钯盐，也可用银盐代替，但其催化活性稍差。塑料表面获得催化活性后，就可在其上进行化学镀镍或化学镀铜。在具有导电层的塑料制品上电镀和其它金属制品的电镀一样。

玻璃、陶瓷上的电镀在电子工业中也有不少应用，它们在电镀前的表面准备虽然与上面提到的塑料表面准备工艺有相似之处，但也有它们自己的特点[28,29]。

3. 电镀溶液

目前，电镀金属和合金所用的溶液绝大部分是水溶液，只有铝用有机电解液进行半工业规模的电镀，钨、铜、钽、铌等难熔金属的电镀用熔融盐电解液来进行。

3.1. 电镀溶液的组成及各种组分的作用

任何一种电镀溶液通常需要具有下列各种作用的成分：(1) 提供被镀金属离子的来源；(2) 能使被沉积的金属离子形成络合物；(3) 提高导电能力；(4) 防止水解或其它形式的分解，使镀液具有一定的稳定性；(5) 缓冲溶液的pH值；(6) 调节沉积物的物理和形态特性；(7) 有助于阳极的正常溶解；(8) 满足该镀液所特有的其它性能要求。镀液中的某种化合物有时起着不只一种作用，例如典型的镀镍溶液中含有硫酸镍和氯化镍，它们都能提供镍离子和必要的导电性，而且氯离子还能帮助阳极溶解。镀液中很少量的添加剂常常可在调整镀层的物理和形态特性方面起着重要作用。下面简要叙述镀液中各种组分的作用。

3.1.1. 金属离子

被镀的金属是以简单水化离子或者络合物的形式存在于镀液中，它们在阴极上还原而形成镀层。金属离子浓度通常很高，多为1.0～3.0mol/L。必须在溶液中保持足够高的金属离子浓度，为使用较高的电流密度提供条件，以防止金属离子的还原过程过早地出现传质控制。如果阴极电极过程受传质控制，将使电镀层“烧焦”或形成树枝状、海绵状结晶，使其质量变坏[30,31]。

3.1.2. 导电物质

导电物质用来提高镀液的电导率，以提高镀液的分散能力、改善镀层质量、降低槽电压从而降低电能消耗。一般说来，为了其它目的加入镀液中的多种物质或多或少也具有一定的导电能力。但是为了使镀液获得更高的电导率，向镀液中加入专用的导电物质常常不可避免，例如，酸性镀液中加硫酸或盐酸，碱性镀液中加钾、钠的氢氧化物或碳酸盐，中性镀液中加碱金属盐等。

3.1.3. 络合剂

络合剂用来与被镀的金属离子络合形成络合物，以使金属的沉积电位往更负的方向移动，有利于避免基体金属与镀液中被镀的金属离子发生置换反应。例如在铁基体上镀铜时，如果镀液中含有简单金属离子，则下列反应可自发地进行。

$$Cu^{2+}+Fe \longrightarrow Cu+Fe^{2+}$$

这个自发的置换反应形成的金属铜层与铁基体的结合力

很差。当使用络合剂时就有可能使 Cu^{2+}/Cu 电对的电位变得比 Fe^{2+}/Fe 电对更负些，于是自发的置换反应不致发生。另外，不少的络合剂还能够增加金属电沉积反应的极化和极化度，这不但可以改善镀液的分散能力，可获得厚度更加均匀的镀层；而且可使镀层的结晶更加细致。电镀中最常用的络合剂是氰化物和氢氧化物，目前氨基磺酸以及其它一些有机物也可用作络合剂。

络合剂的另一个作用是帮助阳极溶解。由于它们能与阳极反应产物形成可溶性的络合物，从而能防止阳极钝化，使阳极正常溶解。

3.1.4. 有机添加剂

在电镀溶液组成中常添加一些有机化合物，用以改变电镀层的结构、形状和性质。这类化合物通常称之为有机添加剂。它们在镀液中浓度相当低，但起的作用很大。它们的开发和应用在很大程度上是经验性的。对它们起作用的方式虽还不十分清楚，不过在电沉积过程中添加剂多半都能吸附在阴极表面上，有些有机物有可能夹杂在镀层中。许多添加剂还能提高金属电沉积的过电位，这与电子转移时需要穿过有机添加剂形成的吸附层或电沉积过程中有机添加剂在阴极表面形成表面络合物有关[32~34]。当几种添加剂同时存在于镀液中时有可能对镀层的某一种性质产生协同作用[33,35,36]。添加剂按其作用可分为以下几类。

(1) 整平剂 整平剂能使镀液具有使镀层表面在宏观轮廓上比基体表面更为平整的能力。在电化学极化控制的电沉积过程中，被吸附于电极表面的整平剂对金属离子的还原起阻化作用，而且整平剂在电沉积过程中不断被消耗，使得整平剂的吸附过程受它自身从溶液深处向电极表面的扩散步骤控制。整平剂向微观型面上突起部位的扩散流量大于凹下的部位，因而突起部位的吸附量大，其对电沉积过程的阻化程度在突起部位自然大于凹下的部位。于是后者的金属沉积速度相对地大一些，促使整个微观型面变平。例如光亮镀镍中的香豆素、1,4-丁炔二醇及酸性光亮镀铜中的亚乙基硫脲、2-巯基苯并咪唑就是很好的整平剂。

(2) 光亮剂 光亮剂通过对镀层金属在电结晶时的细化晶粒、消除裂缝及择优取向等作用，使得镀层表面的凹凸度小于入射光的波长，可见光射到镀层表面后只发生反射而不发生散射，因而获得光亮镀层。通常镀液中加入的光亮剂浓度相对要高些 (g/L 级)，并且可能有相当数量的有机物夹杂在镀层中。用含有硫酸镍和氯化镍的微酸性镀液电镀光亮镍时使用的光亮剂有两类：第一类是芳香族砜或磺酸盐，它们能使镀层的晶粒细化，获得结晶细致的半光亮镀层，一般使镀层产生压应力。第二类光亮剂为含有 $\rangle C{=}O$ 、$-C{\equiv}C-$ 、$-C{\equiv}N$ 或者 $\rangle N-C{=}S$ 基团的有机化合物[37,38]，如香豆素、1,4-丁炔二醇、硫脲等，使用它们能获得全光亮镀层。但产生较大的拉应力，会使镀层变脆。在实践中，第一类和第二类光亮剂同时使用，则可获得足够的光亮度且由于内压应力与拉应力的相互抵消，能得到内应力很小的镀层。芳香族磺酸盐也可用作镀锡和镀铜的光亮剂[38]。

(3) 润湿剂 这类添加剂都是一些表面活性剂，它们能降低固-液界面张力，增加镀液对阴极表面的润湿性，有利于氢气泡在尺寸很小时就离开阴极表面，可防止因氢气泡的滞留时间过长而使镀层出现“针孔”。例如十二烷基硫酸钠常用作镀镍溶液的润湿剂。

(4) 结构调节剂 这类添加剂能改变镀层的结构甚至改变结晶的晶格类型或晶体的优先定向排列。有一些是用来优化特殊沉积物性质，有些则用来调整镀层的内应力，例如在镀镍溶液中加入萘二磺酸可使镀层内应力大大降低。

3.1.5. 缓冲剂

不少的电镀过程，只有镀液 pH 值维持在一定范围内才能顺利地进行。电镀过程中如果伴随着氢在阴极析出或氧在阳极析出，会引起镀液的 pH 值随时间而改变，则应向镀液中加入缓冲剂，以便在一定范围内控制其 pH 值的变化，使镀液具有某些缓冲溶液的性质。例如需在硫酸盐-氯化物型镀镍溶液中添加硼酸 (H_3BO_3) 作为缓冲剂。缓冲剂通常都是一些弱电解质，它们能依溶液 pH 值变化倾向而释放或者吸收 H^+ 离子，因而能保证溶液 pH 值的变化不大。

3.1.6. 稳定剂

有一些镀液容易发生水解，产生氢氧化物沉淀，影响镀层质量，甚至使电镀过程不能顺利进行。还有一些具有可变价态离子的镀液，由于空气中氧的氧化作用或由于自身的歧化反应，使放电金属离子的价态发生变化，相应地产生一些不良后果，例如出现沉淀或形成金属粉末等。向镀液中加入稳定剂可以防止镀液某些组分的水解、自发的氧化还原或歧化反应的发生。镀铁、镀锡或焦磷酸盐镀铜等都需要加入稳定剂来提高镀液的稳定性。一般说来，向镀液中加入酸或碱以及缓冲剂即可防止镀液的水解。但为了防止镀液中低价金属离子被空气中的氧氧化为高价离子，则应在镀液中加入能络合金属离子的络合剂或某些能抑制氧化发生的有机化合物。

3.1.7. 微粒共沉积促进剂

在电沉积结构复合镀层时常常需要通过搅拌将不溶性固体微粒均匀地悬浮于镀液中，为微粒与金属共沉积创造有利条件。使固体微粒及时到达阴极表面，并在电场作用下顺利地被金属埋入镀层，以提高镀层中微粒含量，常常需向镀液中加入一些共沉积促进剂。它们多半

是一些体积较大的阳离子如 Tl^{+}、Cs^{+}离子等，或者是阳离子表面活性剂如一些季铵盐类。微粒共沉积促进剂多半是容易吸附在固体微粒表面上，使其表面荷正电或促使其正电荷密度增大的物质。也有些物质能吸附在阴极或固体微粒表面上，改变阴极或微粒表面的性质，促使微粒在阴极表面上的吸附变得容易。

3.2. 电镀溶液的性能

在电镀中能否获得基体各部位厚度均匀的镀层，是评判镀液性能好坏的一个重要指标。为了减小镀液的电阻，以降低槽电压、增加电流的有效利用率、提高镀层的沉积速度、有利于电镀工艺的实施等，对镀液的性能也提出了相应的要求。

3.2.1. 电导率

各种镀液导电能力的大小可用它们的电导率来度量。电导率的大小取决于镀液中离子的数量和离子运动速度。溶液中含有强电解质而且浓度较高时，由于离子数量多，溶液的电导率就较高。在电场作用下，H^{+}移动速度比其它离子快5～8倍，OH^{-}离子移动速度比其它离子快2～3倍，所以，含有强酸或强碱的镀液，电导率都较高。电解质的本性、浓度和温度等都对溶液电导率有影响。

电镀实践中总是设法尽可能地提高镀液的电导率。当较大电流通过电导率高的镀液时，槽电压较低，可以节约电能。镀液电导率高还对获得厚度均匀的镀层有益。

3.2.2. 电流效率

镀液里通过一定电量后，阴极上沉积的金属量或者阳极上溶解金属量，一般都比根据法拉第定律计算出的理论值低。这是因为电流通过电极时，总有一部分电流消耗于析出氢气（阴极）或析出氧气（阳极）以及其它副反应。用于沉积金属（或溶解金属）的电流在通过电极的总电流中所占的百分数，称为电流效率。在电镀生产过程中对镀液的电流效率的关注，常常不是从能量消耗和生产效率等观点出发，而是更多地考虑电镀操作稳定与否和镀层质量的好坏等方面。例如，维持阴极和阳极的电流效率相等，对保持镀液组成的恒定、坚持正常生产非常重要。阴极金属沉积的电流效率还对能否获得厚度均匀的镀层有一定的影响(见本文的分散能力)。由金属简单盐组成的镀液，电流效率较高，甚至可接近100%；络合物镀液的电流效率较低；铬酸镀铬溶液的电流效率最低，一般的标准镀铬溶液的电流效率只有8～13%。

3.2.3. 分散能力和覆盖能力

分散能力是镀液所具有的使镀件表面镀层厚度均匀分布的能力（也称均镀能力），可用它来衡量在阴极上金属的分布对电流的初级分布改善的程度。一般情况下，电极表面各处的电流密度并不相同，离阳极近的阴极部位上的电流密度比离阳极远的部位大。因此，存在着镀件表面上突出部位比凹下部位沉积的镀层要厚些的倾向，但是多数镀液都或多或少地具有减缓这种倾向的能力。测量分散能力的方法最常用的是远近阴极法（见图3）[39]。在长方形的槽子中，两个面积相同的阴极与阳极以不同的距离平行放置，阳极与远近两个阴极的距离比为 K，电镀一定时间后通过称量确定近阴极和远阴极上镀层重量之比 M，可根据下式计算镀液的分散能力 T：

$$T=\frac{K-M}{K+M-2}\times 100\%$$

根据上式计算，分散能力在+100%与-100%之间变化。计算分散能力的公式是人为确定的，除了上面的公式以外，还有其它一些公式可以用来计算分散能力，但用不同公式计算得出的结果，不能用来相互比较。测定分散能力的其它方法有梯形槽（霍尔槽——Hull cell）法、弯曲阴极法等[40]。

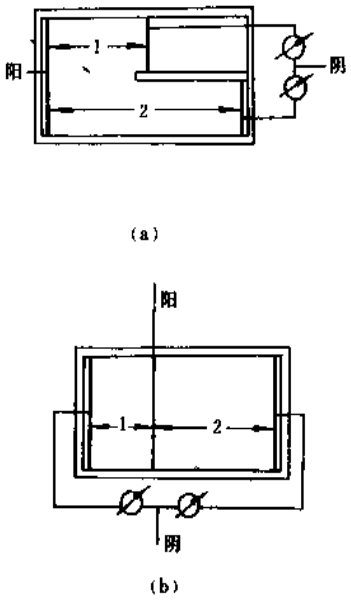


图3 远近阴极法测定分散能力的装置

提高镀液的电导率可改善其分散能力。若金属离子阴极还原时的极化度（单位电流密度的变化所引起的电极电位变化值）较大，则分散能力可提高。如果金属离子还原的电流效率随电流密度的增加而减小，则镀液的分散能力也会变好。生产实践中使用的络合物镀液，特别是氰化物镀液，由于其电导率和阴极极化度都比较大，且金属沉积的电流效率随电流密度增加而降低，所以，它们的分散能力多半都比较高。由简单金属盐类组成的镀液，分散能力较差，而由铬酸组成的镀铬溶液，分散能

力最差。

覆盖能力是指电镀溶液在镀件深凹部位和内孔能镀上镀层的能力，也叫深镀能力。镀液能在孔内壁沉积上镀层的深度越深，就表示其覆盖能力越好。电镀时，为使金属在阴极上沉积，其电位必须达到某一最小值，与此电位所对应的电流密度称为临界电流密度。任何部位只有当其电流密度达到或高于临界电流密度时，才会有金属镀层出现。临界电流密度的大小取决于沉积金属和基体金属的本性以及镀液的组成和温度等等。临界电流密度愈小，则覆盖能力愈好。为了定量地评定各种镀液的覆盖能力，常采用的方法有直角阴极法、内孔法和凹穴法等[41]。

覆盖能力与分散能力是两个不同的概念。分散能力好的镀液其覆盖能力一般也比较好，而覆盖能力好的镀液其分散能力不一定好。

3.2.4. 工作电流密度范围

电镀中的电流密度都是指单位表观面积上电流强度的平均值，常用的单位为 A/dm^2。阴极电流密度和阳极电流密度均应注意控制。每一种镀液都有一个可以获得质量良好镀层的阴极电流密度范围。对光亮电镀则为光亮电流密度范围。这个范围愈宽，意味着该镀液在形状复杂制品表面上镀得良好镀层的能力愈强。另一方面，它也意味着可以在较高的阴极电流密度下生产，从而提高镀层沉积速度和生产效率。镀液的工作电流密度范围与镀层金属的本性、镀液组成、添加剂、温度及其它操作条件有关。单金属及合金电镀一般可在 0.1～5A/dm² 的范围内变化，铬酸溶液镀铬在 10～80A/dm² 范围变化。阳极电流密度也需维持在一定范围以内。阳极电流密度过高可能使阳极溶解不正常甚至发生钝化，阳极电流密度过低对某些镀种可能引起不适当价态金属离子的形成。

3.3. 电镀溶液的维护

所有电镀溶液都需要很好的维护，才能正常地工作并始终保证所得到的镀层质量优良。镀液的维护包括定期分析和调整镀液的各种成分，使之经常维持在最佳水平及清除镀液中积累的杂质。作为日常监控，对有些镀液只需测量其比重就可以了，而对另一些镀液则需要经常的和全面的分析。霍尔槽试验是镀液控制和维护的有用工具。霍尔槽是一个具有平面阳极和与它成一定角度斜置的平面阴极的小型电镀实验槽。从槽的顶部往下看，呈梯形（见图 4）。由于霍尔槽中阴极上各部位与阳极间距离并不一样，因而在阴极上各部位的电流密度也随阴阳极间距离的不同而发生连续的变化。操作者根据霍尔槽试验的阴极样板可以了解到在一系列的电流密度下镀层的特性、推断镀液工作电流密度范围的变化、检查镀液中各组分和添加剂含量的变化，并帮助发现镀液中各种有害杂质的积累情况，从而决定镀液是否需要调整以及如何调整。镀液需要补充化学药品时，应该先配制成溶液然后在充分搅拌镀液的情况下缓慢地加入。现在已经开发出能自动监测和调整某些镀液的系统，这使得对镀液的维护更加科学化。在生产实践中，为了减少杂质引入镀液中，应及时打捞掉入镀槽中的工件，并应连续或定期地过滤镀液。

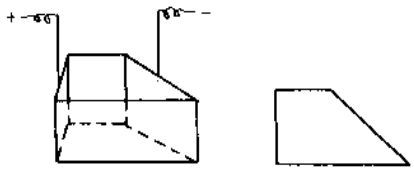


图 4 霍尔槽结构示意图

3.4. 各种金属电镀溶液及操作条件

各种镀液中的主要成分大多是已知的而且是规范化的，但其中的各种添加剂都是专利性的。本节列出的配方都是比较典型的，另外也还有许多其它配方也在使用着。关于电镀溶液组成变化和杂质产生的影响及其它细节，可查阅有关电镀专著[42～48]。

3.4.1. 铂族金属

电镀铂族金属中，以铑用得最多。铑除了用于装饰目的外，它还具有在工程中应用的各种功能，例如耐腐蚀、稳定的接触电阻、耐磨、良好的反光性和耐热性等。关于铑镀层工程应用的推荐厚度在 ASTM 的技术规范中已有详细说明[49]。典型的镀铑工艺规范见表 4[50,51]。以金属铂作不溶性阳极，定期向镀液中添加铑的化合物。除了列出的配方外，硫酸盐-磷酸盐混合型镀液也可使用。市场上有低应力镀铑层的专利性镀液出售，它们通常是在硫酸盐型镀液中添加硒酸、硫酸镁等一些能够降低镀层内应力的物质。

表 4 镀铑的工艺规范

		硫酸盐型①	硫酸盐型②	磷酸盐型③
镀液组成 g/L	Rh④	1.3～2.1	5.25	2
	H_3PO_4（85%）			55～115
	H_2SO_4	50～160	50～100	
操作条件	温度，℃	38～50	44～50	38～50
	电流密度，A/dm^2	2.0～10.0	10～30	2～15
	阳极	Pt	Pt	Pt

① 用于装饰性薄镀层。
② 用于工程中厚镀层。
③ 由在适当酸中的铑盐浓缩液配制。

表5 镀钯的工艺规范

镀液编号		1	2	3	4
镀液组成 g/L	钯盐的形式	$Pd(NH_3)_2(NO_2)_2$	$Pd(NH_3)_4Cl_2$	$Pd(NH_3)_2(NO_2)_2$	$PdCl_2$
	Pd	4	6.5	10	52
	NH_4NO_3	90			
	$NaNO_2$	11.3			
	NH_4OH	至 pH=9	至 pH=9.0～9.5	至 pH=7.5～8.5	
	NH_4Cl		30		22～38
	HCl				至 pH=0.1～0.5
操作条件	温度,℃	43～55	30～35	26～32	38～50
	电流密度,A/dm^2	0.5～3.0	0.5～1.5	0.2	0.5～1.0
	阳极				Pd

注:4号镀液适用于取得厚镀层。

表6 镀铂的工艺规范

镀液编号		1	2	3	4	5
镀液组成 g/L	铂盐的形式	$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$	$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$	$H_2Pt(NO_2)_2SO_4$	$K_4Pt(OH)_2$	H_2PtCl_6
	Pt	10	40	5	12	20
	NH_4NO_2	100				
	$NaNO_2$	10				
	NH_3,28%	40				
	NH_2SO_3H		80			
	H_2SO_4			至 pH=2		
	KOH				15	
	HCl					300
操作条件	温度,℃	90	75	40	75	65
	电流密度,A/dm^2	0.4	1.5	0.5	0.75	2.5

钯具有优良的电接触性能，密度比金小（Au=19.32，Pd=12.16），且钯的价格比金低，使用镀钯层比镀金层便宜得多[52,53]。表5列出了能镀出光亮、半光亮的厚度可达5μm的镀钯工艺规范[53,54]。

镀钌和镀铱层虽也可由电镀获得，但实际应用不多。

锇的熔点高和硬度大，其镀层用作电触头很有吸引力，但有关电镀锇的报道极少。曾有过一种由四氧化锇和氨基磺酸形成络合物的碱性镀液的报道，但目前尚未获得工业应用。

镀铂层可作装饰性和工程应用[55]。在钛基体上镀铂可作为不溶性阳极用于镀金及其它电解过程中。这是因为铂在各种电解液中甚至在氯化物溶液中作阳极时的稳定性都很好[56,57]。表6列出了可以使用的几种镀铂溶液的工艺规范[58]。

3.4.2. 镉

镉对钢铁及其它金属在海洋性环境中有很强的防腐蚀能力，并且易焊。镀镉通常使用氰化物镀液（见表7）。向镀液中加入明胶、蛋白质类物质、杂环高分子化合物、芳香族醛等类型的有机添加剂，容易获得光亮镀镉层。也曾经使用过镍和钴的化合物等无机添加剂。镀液中由于氰化物的分解和吸收空气中的二氧化碳会生成一定量的碳酸盐，但只要其含量不超过75g/L就不会对镀层质量有影响。氰化物镀镉液的分散能力和覆盖能力都相当好，阴极电流效率在90～95%之间，阳极电流效率几乎为100%。

高碳钢在氰化物镀液中镀镉容易产生氢脆，而且不易用烘焙法除氢。使用酸性镀液可以减少氢脆的危险，但包括氟硼酸镀液在内的所有酸性镀镉液，都不象氰化物

镀液那样容易操作和易于得到质量令人满意的镀层。在表8中列出了氟硼酸盐镀镉的工艺规范[59]。由于镉及其化合物的毒性很大，故镀镉层的应用范围已大为缩小[60]。

表7 氰化物镀镉工艺规范

		挂镀	滚镀
镀液组成 g/L	CdO	23～35	17～23
	NaCN	90～120	70～90
	添加剂	足量	足量
操作条件	温度，℃		
	阴极电流密度，A/dm²	0.5～5.0	
	阳极电流密度，A/dm²	≯2.0	

表8 氟硼酸盐镀镉工艺规范

		范围	平均值
镀液组成 g/L	$Cd(BF_4)_2$	150～300	250
	NH_4BF_4	60～120	90
	H_3BO_3	20～30	25
	HBF_4，至pH	1～4	2.5～3.0
	甘草	1～2	1
操作条件	温度，℃	10～40	25
	电流密度，A/dm²	1.0～6.0	3.0

3.4.3. 铬

电镀铬的工业应用始于1925年左右。最常用的主要有装饰性镀铬和镀硬铬。前者镀层厚度通常都不大于0.75μm，而后者的厚度可达几十到几百μm甚至更大。虽然也能从三价铬盐溶液中镀铬[61～64]，但存在不少问题，未能获得广泛的应用。目前几乎都是采用铬酸（或CrO_3）溶液镀铬[65]。为了从铬酸溶液中电沉积铬，镀液中必须含有少量某种阴离子（通常为硫酸根离子），作为催化剂。铬酸和硫酸的重量比可在50∶1至150∶1的范围内变动，最常用的是100∶1。

镀铬工艺比较成熟，但也在不断发展着：

(1) 除了常规的铬酸-硫酸型镀液以外，现在还有一些具有分散能力好、电流效率高和容易控制等优点的新工艺，其特点之一是催化剂不同硫酸根而是采用氟离子或氟硅酸根离子。

(2) 过去长期认为，一层极薄的镀铬层作为防护-装饰性组合镀层的表层仅仅是为了装饰。但最近大量的经验已经表明，在镍-铬镀层体系中，镍和铬镀层的厚度和类型都对该体系的腐蚀行为有很大的影响。常规镀铬层表面会出现无一定规律的裂纹，如能采取措施控制镀铬层的裂纹尺寸、数量和分布状况，或使镀铬层表面形成大量微孔，将能有效地延缓组合镀层的腐蚀[66]。ASTM对苛刻条件下使用的镍-铬组合镀层的技术规范[67]允许微裂纹铬和微孔铬层下的镀镍层厚度，比通常的镀铬层下的薄一些。通过改变镀铬或镀镍工艺而获得的微裂纹铬，在每厘米长度上至少要有300条裂纹，最小厚度为0.8μm。微孔铬镀层必须具有至少0.25μm的厚度和10000个孔/cm²。为了获得微孔铬镀层，既可以在镀铬液中添加固体微粒，也可以在复合镀镍上镀铬。复合镀镍时采用不导电微粒（Al_2O_3、SiO_2等）使之均匀分布在镀镍层中。在复合镀镍层上镀铬时，由于铬不能在这些不导电的微粒上沉积，故镀铬层上形成许多微小的孔。微孔铬和微裂纹铬都属于显微不连续铬镀层，它们的性能相当。

能获得光亮镀铬层的电流密度和温度是相互关联的。图5表示出这种关系。图中点划线*A*所限定的范围为低浓度镀液的光亮镀层区域，虚线*B*所限定的范围为高浓度镀液的光亮镀层区域。

由于镀铬层的硬度高和承载能力优良，它除了用于装饰外还广泛地用于工程上。镀硬铬在原则上与镀装饰铬没有太大差别。但硬铬镀层比较厚，需注意防止由于电镀时间过长致使基体在低电流密度区遭受浸蚀；为了精密地控制硬铬镀层的物理机械性能，对整个工艺过程的要求应特别严格[68,69]。为充分发挥硬铬镀层功能，要求基体自身也具有足够的硬度。如果将硬铬层镀在象铜这样软的基体上，即使镀铬层很厚也无济于事。表9给出了在不同应用场合，推荐采用的硬铬镀层和基体金属的硬度值。

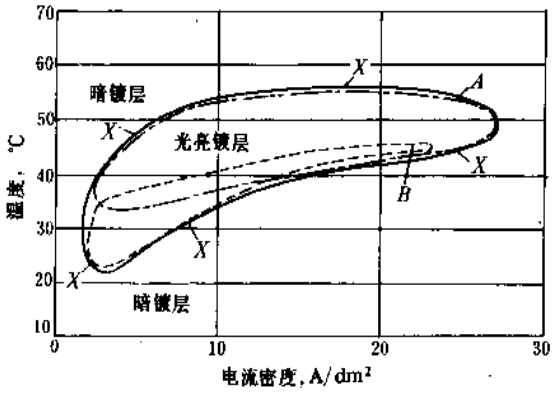


图5 铬酸镀铬液光亮范围与电流密度和温度的关系

为使镀液中金属离子含量不致有太大的变动，电镀过程中大多使用被镀金属作阳极。但是在铬酸溶液镀铬时，阴极电流效率太低，而金属铬阳极溶解的电流效率很高，于是采用铅-锡或铅-锑合金制作不溶性阳极以取代可溶性阳极。阳极面积的大小对镀液中三价铬的浓度

有非常重要的影响。

表 9 基体金属硬度和硬铬镀层的厚度

应 用	基体金属洛氏硬度 HR(C)	镀铬层厚度,μm
钻 头	62～64	1.25～12.5
铰 刀	62～64	2.5～13
辊光杠	60～62	12.5～75
冲压阳模或芯轴	60～62	38～200
拉丝模	内 60,外 45	13～200
塑模具	55～60	5～50
量 具	48～58	2.5～38
泵 轴	55～62	12.5～75
轧辊和滚筒		6～300
液压机柱塞		13～100
印刷板		5～13

常规的铬酸镀铬溶液的电流效率为8～15%，有一些新型镀液可达20%左右。但是，有些更新的配方可高达40～50%[70,71]。由于随着电流密度的提高电流效率增大，铬酸镀铬溶液的分散能力很差。电流效率低意味着有大量氢气逸出，将从镀槽中带出相当数量的铬酸雾，所以镀铬槽必须有强力的通风装置。现在可以用铬雾抑制剂来大大缓解这个问题。电流效率低和电化当量小，使得电镀硬铬的时间非常长。

尽管铬酸镀铬存在一些固有的缺点，但因它的独特性质是其它镀种不易取代的，故仍被广泛采用。典型铬酸镀铬工艺规范示于表10。

表 10 典型的铬酸镀铬工艺规范

	镀装饰铬		镀硬铬	
CrO_3, g/L	230～270	390～410	250	400
H_2SO_4, g/L	2.3～2.7	3.9～4.1	2.5	4
Cr^{3+}, g/L	2.3～5.4	3.9～8.2		
温度,℃	40～50	40～50	55	50
电流密度, A/dm²	10～20	10～25	31	22

用三价铬溶液镀铬的尝试，一直未获得工业应用。1978年曾有人声称一种新型的三价铬镀铬工艺已满意地在工厂进行了一年的生产[72]。近期又出现了一些三价铬镀铬的文献报道[73,80～83]。三价铬镀铬公认的优点是电化当量比较大、分散能力和覆盖能力比较好以及可以简化废水处理工艺（可避免由 Cr（Ⅵ）还原为 Cr（Ⅲ）的步骤[74]。但三价铬镀铬存在镀层外观没有六价铬那样蓝白色调、不能镀厚等缺陷，目前还不能预言这种发展是否能继续得到工业界的认可而最终取代铬酸镀铬溶液。

黑色铬镀层的电沉积曾经出现过不少专利性工艺[75]。黑铬镀层实际上不是纯金属铬，而是在铬中含有一些氧化物混合物的镀层。这种镀层可用于消光或用作太阳热能收集器[76]。

3.4.4. 钴

在一般应用中钴并不比镍有更多的优点，而且钴的价格比镍贵得多，所以镀钴除个别特殊场合外很少应用，但计算机工业对电镀磁性的钴合金很感兴趣。表11列出镀钴的工艺规范[77]。

表 11 镀钴工艺规范

		硫酸盐型	氯化物型	复盐型
镀液组成 g/L	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	330～565		
	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	45	90～105	
	$Co(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$			175～200
	H_3BO_3	30～45	60	25～30
	NaCl 或 KCl	17～25		
操作条件	pH	3.0～5.0	2.5～3.5	5.0～5.2
	温度,℃	35～38	50～55	25
	电流密度,A/dm²	2.15～5.0	3.0～4.0	1.0～3.0

3.4.5. 金

镀金很早就用于满足装饰的需要，但由于金的接触电阻小、耐腐蚀、耐磨和易焊，故镀金在电子和计算机工业中的应用更加广泛[78,79]。

传统的镀金采用氰化物镀液，其中又可分为碱性、中性和酸性三种类型。表12列出镀金液的配方及工艺规范[80]。金的氰化络合物与其它金属的不同，它们在 pH=3 时仍能存在。此外，使用过的非氰化物镀金液以亚硫酸盐型镀液比较重要，其主要成分为亚硫酸金钠、六次甲基四胺、EDTA、钾、钠或铵的亚硫酸盐和柠檬酸盐，可在25～60℃、0.1～0.8A/dm² 的条件下操作[81,82]。

对于工程应用的各种镀金层的纯度和厚度要求，ASTM 在相应的技术规范中已有明确的规定[83]。

3.4.6. 镍

电镀镍是所有电镀金属中研究得最深入最广泛的一种。使用不同的电解液和操作条件可以在宽广的范围内改变镀层的性能，其中包括暗的、半光亮的和全光亮的镀镍层，硬的或软的镀镍层，有应力的或无应力的镀镍层，有延展性或脆性的镀镍层，耐腐蚀能力很强或仅仅具有装饰作用的镀镍层等等。可以在钢铁及其它各种材料的基体上电镀光亮镍层作为电镀装饰铬的底层，它对基体提供保护作用，并可使镀铬层获得足够的亮度。通常使用的镀镍层的厚度变化范围很大，从极薄的闪镀镍

表 12　镀金溶液配方及工艺规范

		碱　性		中　性		酸　性	
		暗	光　亮	暗	光　亮	暗	光　亮
镀液组成 g/L	$KAu(CN)_2$	3～17.5	6～23.5	6～23.5	3～15	3～23.5	6～17.5
	KCN	15～45	15～90				
	K_2CO_3	0～45	0～30				
	K_2HPO_4	0～45	0～45				
	KH_2PO_4			0～90	0～90	0～100	0～100
	KOH	10～30	10～30				
	螯合剂			15～90	50～150	10～200	10～150
	光亮剂	0	0.1～10		0.1～30	0(初级) 0～10(次级)	0.1～20(初级) 0.1～10(次级)
操作条件	pH	11～13	9～13	6～8	6～8	3～6	3～5
	温度,℃	50～70	15～25	25～70	35～60	40～70	25～50
	阴极电流密度,A/dm^2	0.1～0.5	0.3～1.5	0.2～1.0	0.5～2.0	0.1～0.5	0.8～2.0
	阳极材料	Au,Pt,SS①	Pt,SS①	Pt,SS①,Pt/Ti	Pt,SS,Pt/Ti	C,Pt,Pt/Ti	C,Pt,Pt/Ti
	搅　拌	中　等	强　烈	中　等	强　烈	中　等	强　烈
	过　滤	间　歇	连　续	连　续	连　续	连　续	连　续

① SS——不锈钢。

表 13　几种普通镀镍的工艺规范及镀层的性质

类型及组分名称	浓　度 g/L	pH	温　度 ℃	电流密度 A/dm^2	镀层性质			
					硬度 HV	抗张强度 MPa	延伸率 %	内应力 MPa
瓦特镀液								
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	330	1.5～4.5	45～65	2.5～10	140～160	380	30	125
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	45							
H_3BO_3	38							
硬　镍								
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	180	5.6～5.9	43～60	2.0～10	350～500	1030	5～8	300
NH_4Cl	25							
H_3BO_3	30							
氯化物型								
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	300	2.0	50～70	2.5～10	230～260	690	20	275～345
H_3BO_3	38							
硫酸盐-氯化物型								
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	200	1.5～2.0	45	2.5～10				
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	175							
H_3BO_3	40							
氯化物-醋酸盐型								
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	135	4.5～4.9	30～50	2.0～10	350	1380	10	
$Ni(C_2H_3O_2)_2$	105							
氨基磺酸盐型								
$Ni(NH_2SO_3)_2$	450	3.0～5.0	40～60	2.0～3.0	250～350	620	20～30	3.5
H_3BO_3	30							
氟硼酸盐型								
$Ni(BF_4)_2$	300	2.0～3.5	40～80	4.0～10	183	515	15～30	110
HBF_4(游离)	4～37							
H_3BO_3	30							
氨基磺酸盐-氯化物型								
$Ni(NH_2SO_3)_2$	300	3.5～4.2	40	2.0～5.0	190	745	15～20	10
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	6							
H_3BO_3	30							

到数毫米厚的电铸镍层。

现在使用的镀镍溶液多是以瓦特（Watts）型镀镍液为基础加以改进的。例如可以在瓦特镀液中添加过氧化氢以防止镀层出现针孔。但不能在光亮或半光亮镀镍溶液中加入过氧化氢，因为它会将镀液中的有机光亮剂氧化。为了防止这些镀液中所得镀层出现针孔，可向这些镀液中加入某些润湿剂如十二烷基硫酸钠。镀镍层还有许多工程方面的应用，包括电铸的应用，这时，镀镍层的物理机械性能要比它的外观更重要。表13列出一些典型的普通镀镍工艺规范及其相应的镀层性能[84]。

表14　电镀光亮镍工艺规范

镀液编号		1	2
镀液组成 g/L	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	250～300	300～350
	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	30～50	
	NaCl		25～30
	H_3BO_3	35～45	40～45
	糖精，$C_6H_4COSO_2NH$	0.6～1.0	1～3
	十二烷基硫酸钠，$C_{12}H_{25}SO_4Na$	0.05～0.15	0.1～0.3
	1,4-丁炔二醇，$HOCH_2C{\equiv}CCH_2OH$	0.3～0.5	
	香豆素，$C_9H_6O_2$	0.1～0.3	
	甲醛，HCHO	0.2～0.3	
	791光亮剂①，ml/L		2～4
操作条件	pH	3.8～4.6	4.0～4.5
	温度，℃	45～55	45～55
	电流密度，A/dm^2	2.0～4.0	2.0～4.0
	阴极移动	需　要	需　要

① 791光亮剂系1,4-丁炔二醇、环氧氯丙烷和环氧丙烷的缩合物。

在瓦特镀镍溶液的基础上加入很少量的无机或有机添加剂，可以得到半光亮、光亮和整平性好的镀镍层。这种镀层可无需再抛光而直接镀铬。电镀光亮镍最早使用镉、铅等无机阳离子作为光亮剂。现在已几乎全部被有机光亮剂所取代。镀镍使用的光亮剂可分为两类。第Ⅰ类光亮剂包括芳香族或不饱和脂肪族的磺酸、磺酰胺、亚磺酸，其中的芳香环多为苯环或萘环，不饱和脂肪基多为乙烯基、烯丙基等，能产生半光亮的镀层。它们的使用浓度不很严格，可在1～10g/L范围内变化，对结合力和极限电流无大影响。这类光亮剂使镀层产生压应力，它们会夹带入镀层而使镀层含硫。第Ⅱ类光亮剂是一些不饱和的有机化合物，含有醛基（如甲醛）、烯基（如香豆素）或炔基（如丁炔二醇）。单独使用时虽能产生光亮的镀层，但镀层脆性大，有较大的拉应力且与基体的结合力很差，它们会夹带入镀层中而使镀层含碳。只有当第Ⅰ类与第Ⅱ类光亮剂联合使用时，才能在相当宽广的电流密度范围内获得平滑光亮的镀镍层。目前工业上使用的镀镍光亮剂多数都是专利性的。表14列出一些光亮镀镍的工艺规范[85]。

试验表明，双层镍（在无硫的半光亮镍上再镀一层含硫的全光亮镍）比同样厚度的单层光亮镍层有更好的耐腐蚀性。如果再加上使用微孔铬或微裂纹铬镀层，则会使组合镀层的抗腐蚀能力更好。因此，ASTM规定在恶劣条件下使用的Ni-Cr组合镀层中的镀镍层要镀双层镍。

电铸镍、滚镀镍和镀黑镍的溶液组成及工艺规范列于表15中[88]。

镀镍的专著参见文献［8］和［88］。

表15　特殊用途的镀镍工艺规范

类型及组分名称	浓度 g/L	pH	温度 ℃	电流密度 A/dm^2
电铸镍				
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	70	5.6～6.0	32	1.0～2.0
NH_4Cl	6			
滚镀镍				
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	150	5.0～5.5	24～32	
NH_4Cl	30			
H_3BO_3	30			
镀黑镍				
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	75	5.0	24～32	0.15
NH_4Cl	30			
NaCNS	15			
$ZnCl_2$	30			

3.4.7. 铅

镀铅层耐硫酸的腐蚀能力强，常用于蓄电池部件及某些化学装置衬里上。各种类型镀铅液中用得最多的是氟硼酸盐镀液[89,90]。典型氟硼酸盐镀铅工艺规范见表16[91]。

表16　氟硼酸盐镀铅工艺规范

		挂　镀	滚　镀
镀液组成 g/L	$Pb(BF_4)_2$	200	440
	HBF_4（游离）	30	60
	H_3BO_3	13.5	27
	动物胶	0.2	0.2
	或胨	0.2～1.0	0.2～1.0
操作条件	温度，℃	25～40	25～40
	阴极电流密度，A/dm^2	0.5～5.0	0.5～7.0
	阳极电流密度，A/dm^2	1.0～3.0	1.0～3.0

表 17　镀铁工艺规范

镀液类型		硫酸盐	氯化物	混合型	复盐型	氟硼酸盐	氨基磺酸盐
镀液组成 g/L	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	240		250			
	$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$				250～360		
	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$		300～450	35			
	$Fe(BF_4)_2$					227①	
	$Fe(SO_3NH_2)_2$						305①
	$CaCl_2$		300				
	NaCl					10	
	NH_4Cl			20			
	$NH_4SO_3NH_2$						30～40
操作条件	pH	2.8～3.5	1.2～1.8	3.5～5.5	2.8～3.5	3.0～3.4	2.7～3.0
	温度，℃	32～65	≥85	27～70	24～65	55～65	50～60
	电流密度，A/dm^2	4～10	2～8	2～10	2～10	2～9	5.0

① 以工业浓缩液加入。

3.4.8.　铁

镀铁层虽不能用于装饰和防护，但在工程上有一定的用途。例如用于修复磨损的钢铁零件，汽车发动机汽缸铝活塞上电镀，印刷业中的电铸，橡胶、玻璃、塑料制品模具的电铸，制造特殊磁性能的薄膜、唱片阴模等。最常用的几种镀铁溶液都是采用二价铁盐。相应的工艺规范见表 17[92]。

3.4.9.　铜

由于镀铜层具有许多优良性能而广泛应用于工业中。虽然有时镀铜层也可作为表层，但通常主要是用作各种基体上组合镀层的底层或中间层。除了防护-装饰性组合镀层中大量使用镀铜层以外，镀铜层还有许多工业应用。镀铜液的类型繁多，但应用较普遍的有氰化物镀液、酸性硫酸盐镀液和焦磷酸镀液三种。此外，柠檬酸-酒石酸盐镀液、氨三乙酸镀液、乙二胺镀液、氟硼酸盐镀液等也在某些场合使用。氰化物镀液的分散能力和覆盖能力比较好，镀层与基体的结合力强，可在钢铁和锌基合金压铸件直接镀铜或预镀铜。这种镀液容易操作，但有剧毒，环境保护方面要求严格，镀液中的氰化物易分解并吸收空气中的二氧化碳形成碳酸盐。酸性硫酸盐镀液成本低、沉积速度快，但不能在钢铁和锌基压铸件上直接电镀（出现置换及腐蚀问题）。焦磷酸盐镀液的分散能力高，溶液比较稳定，镀层结晶细致，电流效率高，无毒气逸出，不需通风设备，用于印制线路板电镀可提高其抗剥强度，但槽液成本较高，钢铁件直接镀铜时结合力较差，长期使用后镀液中积累的有害物质不易排除致使工作电流密度范围缩小。

在镀液中加入各种类型的光亮剂可直接镀出平整的镜面般光亮铜层。氰化物镀液中加入约 0.1g/L 的硫酸锰，配合以换向电流，可以得到光亮镀铜层。当酸性硫酸盐镀液中含有一定数量的氯离子时，以巯基苯并咪唑（M）、亚乙基硫脲（N）和聚二硫二丙烷磺酸盐为第Ⅰ类光亮剂，以非离子型或阴离子型表面活性剂如聚乙二醇为第Ⅱ类光亮剂，或者以 2-噻唑啉基-聚二硫丙烷磺酸钠（SH-110）为第Ⅰ类光亮剂，以聚氧乙烯辛烷基酚醚为第Ⅱ类光亮剂，都可以获得镜面般光泽的光亮镀铜层。在焦磷酸盐镀液中加入二氧化硒（SeO_2）和 2-巯基苯并咪唑（或 2-巯基苯并噻唑）作为光亮剂，也可获得光亮镀铜层。表 18、表 19 和表 20 分别列出几种典型的镀铜工艺规范[93]。

表 18　氰化物镀铜工艺规范

镀液编号		1	2	3
镀液组成 g/L	CuCN	8～35	26	50～70
	NaCN	12～54	35	65～92
	NaOH	2～10	10	15～20
	Na_2CO_3		30	
	$KNaC_4H_4O_6$		45	10～15
	KCNS			12～18
	$MnSO_4 \cdot 5H_2O$			0.08～0.12
操作条件	温度，℃	18～50	50～60	55～65
	电流密度，A/dm^2	0.3～2	2～6	1.5～3

注：1 号镀液用于一般镀铜或预镀铜；2 号镀液用于快速镀铜；3 号镀液用于光亮镀铜。

表 19　酸性硫酸盐镀铜工艺规范

镀液编号		1	2	3
镀液组成 g/L	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	150～220	200	100
	H_2SO_4	50～70	60	200
	氯离子，mg/L	10～80	40	
	巯基苯并咪唑（M），mg/L	0.8		
	亚乙基硫脲（N），mg/L	0.5		
	聚二硫二丙烷磺酸钠，mg/L	16		
	聚乙二醇	0.05		
	十二烷基硫酸钠	0.05～0.1		
	2-噻唑啉基-聚二硫丙烷磺酸钠（SH-110），mg/L		10～20	10～20
	聚氧乙烯羊烷基酚醚（OP-21）①		0.5	0.5
	2-咪唑烷硫酮（H_6）②，mg/L		0.5～1	0.5～1
操作条件	温度，℃	30	10～40	10～40
	电流密度，A/dm^2	3～4	2～4	1～3

注：1号和2号镀液为全光亮镀铜液；3号适用于印制版孔金属化。

① 可用 M=6000 的聚乙二醇 20～50mg/L 代替。

② 可用甲基紫代替。

3.4.10.　锡

由于镀锡层对食品的兼容性和易焊性，主要用于食品工业和电子工业。镀锡溶液主要有碱性和酸性两类（见表 21）[94]。

碱性镀锡液中钾盐或钠盐均可用，但仍以钾盐为好。碱性镀锡液的优点是组成简单，允许浓度变化范围宽，不需要添加剂，对杂质不敏感，可以使用不溶性阳极，分散能力好，易于分析控制等。但它的电化当量较小，电流效率较低，因而沉积速度较慢，而且不易获得光亮镀层。应适当控制阳极电流密度以保证锡以四价的形式溶解，这是操作控制的关键。若阳极以二价的形式溶解，镀层质量将变坏。采用不溶性阳极和以添加锡化合物来补充电镀过程中锡的消耗，可以避免镀液中出现二价锡离子。市场上有这种类型的专利性镀液出售，这类镀液中有的还加有铋的化合物。若镀层中含有 0.1～0.3%的铋，则可以防止灰锡（锡的同素异构体，通常称之为"锡瘟"）的形成。

酸性镀锡液多以硫酸亚锡或氟硼酸亚锡为基础，锡以二价形式存在，其电化当量比碱性镀液高一倍，槽电压较低，电流效率高，接近 100%，加适当的添加剂可镀出光亮锡层，可在室温或接近室温下操作。但对镀液组成和操作条件的要求比较严格，即使镀暗锡也需加添加剂，否则将得到树枝状和瘤状的沉积物。分散能力比碱性镀液低。酸性镀液中的二价锡易被氧化，加入甲酚或酚磺酸可阻止锡的氧化。β-萘酚、明胶等添加剂可得到平滑的镀层。市场上有许多专利性的光亮剂出售。氟硼酸盐镀液中的金属含量较高，允许在相当高的电流密度下操作，因而沉积速度较快。

表 20　焦磷酸盐镀铜工艺规范

镀液编号		1	2	3	4
镀液组成 g/L	CuP_2O_7	60～70	70～90		50～65
	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$			37～43	
	$K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$	280～320	300～380	175～185	350～400
	$K_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$ 或 $(NH_4)_2HC_6H_5O_7$	20～25	10～15		
	K_2HPO_4			20～30	
	NH_4NO_3			6～10	
	NH_4OH，30%，ml/L				2～3
	SeO_2，mg/L		8～20		8～20
	2-巯基苯并咪唑，mg/L		2～4		
	2-巯基苯并噻唑，mg/L				2～4
操作条件	pH	8.2～8.8	8.0～8.8	7.2～7.8	8.4～8.8
	温度，℃	30～50	30～50	35～45	30～40
	电流密度，A/dm^2	1～1.5	1.5～3	0.8～1.4	0.5～1
	阴极移动	需要	需要	需要	滚镀

注：1号和3号镀液用于一般镀铜；2号镀液用于镀光亮铜；4号镀液用于滚镀铜。

表 21　镀锡工艺规范

镀液类型		锡酸盐型	硫酸盐型	氟硼酸盐型
镀液组成 g/L	$K_2Sn(OH)_6$	100		
	KOH	15		
	$SnSO_4$		72	
	H_2SO_4		50	
	$HOC_6H_4SO_3H$		40	
	$Sn(BF_4)_2$			200
	HBF_4(游离)			100～200
	明　胶		2	6
	β-萘酚		1	1
操作条件	温度,℃	65～90	20	20～40
	电流密度,A/dm²	3～10	1～10	2.5～12.5

另外,还有一种卤化物型镀液用于带钢连续镀锡,其工艺规范如下[96]。

镀液组成:

$SnCl_2$	63g/L
NaF	25g/L
KHF_2	50g/L
NaCl	45g/L
添加剂	1～2g/L

操作条件:

pH	2.7
温度	65℃
电流密度	45A/dm²

3.4.11.　锌

镀锌层主要用作钢铁基体上的防护性镀层。镀锌液主要有氰化物、锌酸盐和酸性镀液三类。氰化物镀锌和锌酸盐镀锌工艺规范列于表22中[96,97]。镀液1为高氰镀锌,镀液2为低氰镀锌,镀液3为锌酸盐镀锌。2号和3号镀液的操作条件与1号的类似,但需加有机添加剂,且要求控制较为严格。20世纪70年代以前所有碱性镀锌液都是高氰化物的,只是到了70年代发展了可以实用的有机添加剂后,低氰和无氰镀锌才逐渐推广应用。这些有机添加剂类型很多,主要有芳香醛、聚乙烯醇、明胶、聚烷基胺、烷基醇胺以及各种胺类与环氧氯丙烷的缩聚产物等。现在使用比较有效的添加剂多数是专利性的。

酸性镀锌液可以用硫酸锌、氯化锌、氨基磺酸锌、氟硼酸锌为主盐,但应用最广的是硫酸锌。表23列出几种以硫酸锌为主盐的酸性镀锌液配方[98]。这些镀液在一般情况下pH为3.5～4.5,可在25～30℃和0.5～3A/dm²下操作。这些镀液可以直接在铸铁件上镀锌。锌阳极在酸中除电化学溶解外还遭受化学溶解,因而阳极电流效率往往高于阴极电流效率。

表 22　氰化物镀锌与锌酸盐镀锌工艺规范

镀液编号		1	2	3
镀液组成 g/L	Zn(以 ZnO 加入)	35～50	7～15	5～15
	NaCN(总量)	80～120	10～30	
	NaOH(总量)	60～90	80～120	70～100
	Na_2S	0.5～2		
操作条件	添加剂		适量	适量
	温度,℃	15～35	35以下	10～40
	电流密度,A/dm²	1.5～3	1.5～2	1～3

表 23　酸性镀锌溶液配方

镀液组成,g/L	1	2	3	4	5	6
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	240	360	450	240	160	480
NH_4Cl	15	30				
Na_2SO_4			75		90	90
$NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$		15		15		
NaCl					30	30
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	30			30		
$AlCl_3 \cdot 6H_2O$			20			
H_3BO_3					20	200
甘草精	1			1		
葡萄糖		120				

镀锌也可采用接近中性的氯化物型镀液,其工艺规范如下[99]:

$ZnCl_2$	50～70g/L
NaCl 或	180～220g/L
KCl	150～220g/L
H_3BO_3	30g/L
添加剂	适量
pH	4.5～5.5
温度	10～40℃
电流密度	0.8～3A/dm²

这类镀液可以取代常规的氰化物镀液,但必须加专利性的添加剂,氯化物多用氯化钾。此外还有许多其它镀锌液配方,可供采用[100～103]。

镀锌层和镀镉层一样需要镀后处理(钝化处理),即用稀硝酸溶液进行出光处理后浸入铬酸溶液中以形成较好外观和较强耐腐蚀能力的铬酸盐转化膜。

3.4.12.　铟

镀铟层的主要用途是制造飞机发动机轴承用的热扩散合金,它减摩又可抵抗润滑油氧化产物的腐蚀作用。它的另一个用途是在电子工业中作生产P型锗晶体管的掺杂剂。镀铟液有硫酸盐、氟硼酸盐、氯化物和氨基磺酸盐等类型(见表24)[104],其中以氯化物镀液最常用。

表 24 镀铟工艺规范

镀液类型		氯化物	硫酸盐	氟硼酸盐	氨基磺酸盐
镀液组成 g/L	$InCl_3$	29～57			
	$In_2(SO_4)_3$		88		
	$In(BF_4)_3$			235	
	$In(SO_3NH_2)_3$				70
	右旋糖(D-葡萄糖)	30～40			8
	KCN	140～160			
	KOH	30～40			
	Na_2SO_4		10		
	NaCl				45
	H_3BO_3			22～30	
	NH_4BF_4			40～50	
	HSO_3NH_2				25
操作条件	pH		2.0～2.5	1.0	0～0.2
	温度,℃	20～30	20～30	20～30	20～30
	电流密度,A/dm²	1.5～3	2	1～16	2～10
	阳极材料	铟	In+Pt	In+Pt	In
	阴极电流效率,%	≈50	30～70	50	90

3.4.13. 银

镀银层最早是用于装饰的目的，但现在镀银层已大量用于电子工业及其它一些工业中。镀银使用氰化物镀液是相当成熟的（见表 25）[105,106]。近年来，一些无氰镀银液已开始在工业上得到采用，表 26 中列出某些无氰镀银工艺规范[107,108]。

表 25 氰化物镀银工艺规范

		普通镀银	光亮镀银	快速镀银
镀液组成 g/L	AgCl	35～40	55～65	
	AgCN			41
	KCN	65～80	70～75	60
	K_2CO_3			60
	KOH			11
	1,4-丁炔二醇,$C_4H_6O_2$		0.5	
	促进剂 M		0.5	
操作条件	温度,℃	10～35	10～35	30～45
	电流密度,A/dm²	0.1～0.5	1～2 阴极移动	2～11 搅拌

尽管氰化物和非氰化物镀银都使用络合物电解液，但由于银的电极电位相当正，钢铁或铜及其合金零件进入镀银液时会产生与基体结合力不良的置换银层。为了消除此弊病，在正常镀银之前零件需预镀银。即零件在含银量低、络合剂浓度高的镀液中，以较大的电流密度短时间镀出一薄层致密的结合力良好的银层，然后再转入正常镀银槽中电镀。表 27 列出预镀银的工艺规范[109]。此外，铜及铜合金零件镀银前也可以采用汞齐化法来改善镀层与底层的结合力[110]。

表 26 某些无氰镀银工艺规范

镀液类型		亚硫酸盐	磺基水杨酸盐	硫氰酸盐
镀液组成 g/L	$AgNO_3$	60～70	20～30	30
	Na_2SO_3	220～260		
	NaH_2PO_4	30～40		
	$Na_3C_6H_5O_7 \cdot 5\frac{1}{2}H_2O$	30～40		
	磺基水杨酸		100～140	
	$(NH_4)_2CO_3$		17～25	
	NH_4CH_3COO		57～60	
	KCNS			265
	KNO_3			30
	$N(CH_2COOH)_3$			40
	$NaCH_3COO$			30
	30%,NH_4OH,ml/L			30
操作条件	pH	6.4～6.7	8～9	9
	温度,℃	室温	室温	室温
	电流密度,A/dm²	0.2～0.4	0.3～0.5	0.2～0.4

表 27 预镀银工艺规范

镀液编号		1	2	3
镀液组成 g/L	AgCN	2～3	3～5	0.5～1
	KCN	65～75	60～70	
	$K_4Fe(CN)_6$			100～140
	K_2CO_3		5～10	10～20
	$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	10～15		
操作条件	温度,℃			
	阴极电流密度,A/dm²	0.3～0.5	0.3～0.5	0.3～0.6
	时间,s	30～60	60～120	180～380
	适用范围	钢铁零件	有色金属	钢铁、有色金属

镀银层极易与硫化物、卤化物作用而变色，影响外观，降低其焊接性能和电性能，因此，镀银后应进行镀后处理以防止镀银层变色。防止镀银层变色的方法现在常用的有化学钝化法、电解钝化法、浸涂有机膜法等[111,112]。

3.4.14. 难熔金属

元素周期表中ⅣB、ⅤB和ⅥB族的金属，除铬以外

的锆、铪、钒、铌、钽、钼、钨等都不能从水溶液中或有机溶液中电沉积，通常需从熔融盐电解质中沉积这些金属。即将这些金属的单盐或络盐熔于碱金属氟化物的低共熔混合物中，在惰性气氛保护下于700～850℃和0.5～12.5A/dm²的条件下电镀，可以获得致密、平滑、结合力良好的镀层，电流效率可达到100%[113]。

3.4.15. 合　金

电镀合金是指两种或两种以上金属在某一镀液中的共同电沉积[114,115]。总的来说，电沉积的合金虽然也具有某些可由热平衡相图预期的性质，但在不少情况下它们的组成或结构和性质与热平衡相图并不一致，这是因为电沉积的合金常常达不到热平衡的状态。尽管合金电镀一直是个很有吸引力的研究领域[116]，曾在实验室中进行了大量的研究工作，但是获得实际应用的电镀合金的工艺相对来说还是不多的。随着对金属镀层性能提出各种各样的新要求，使用单金属显然无法满足，预计在不久的将来会有更多的电镀合金工艺由实验室走向生产。电镀合金生产工艺中的主要问题是对各种工艺参数的控制要求更为严格。因为工艺参数如温度、电流密度、槽液组成等的变化，会对各种金属的电沉积产生不同程度的影响，于是会引起镀层组成的改变，相应地镀层的性质也有可能发生明显的变化。除了某些可由镀层颜色判断其组成（通常限于铜合金）的场合外，应该经常对镀层进行分析，以便确定镀层是否已经达到所规定的成分。当共沉积金属的数目超过两个时，在电镀的实际操作中所出现的复杂情况将以指数的形式增加。由于这个原因，电镀三元或更多元的合金尽管曾经发表过不少专利，但很难获得实际工业应用。有的合金镀层可以通过分别沉积两种纯金属后再用热处理法使之相互扩散而形成，不过该过程就其实际意义来说并不属于电镀合金。下面所列举的电镀合金工艺都是些能在生产上较大规模采用的。

(1) 黄铜　黄铜无疑是商业上最早用于电镀的一种合金。它既可作为装饰性镀层，又已在工程上获得了应用，例如在汽车轮胎制造中，用它来保证橡胶与钢丝的良好粘合；又如可用它作减摩镀层。最常用的黄铜镀层的铜锌含量比为70∶30，高锌含量的铜锌合金镀层呈白色，可代替镍。尽管在氰化物、焦磷酸盐、草酸盐、酒石酸盐、硫氰酸盐、硫代硫酸盐等镀液中均能实现黄铜电镀，但应用最广的还是氰化物镀液，其工艺规范见表28[117,118]。

(2) 铜锡合金　铜锡合金也叫青铜，在中国是应用最广、生产规模最大的一个合金镀种。生产上使用的铜锡合金镀层有两种类型：含锡10～15%的低锡青铜和含锡在45%左右的高锡青铜。低锡青铜孔隙率低防护性能好，高锡青铜硬度高（介于镍和铬之间），耐磨性强，但比较脆。电镀铜锡合金工艺规范列于表29中[119]。

表28　电镀铜锌合金工艺规范

镀液编号		1	2	3
镀液组成 g/L	CuCN	22～27	8.5～14.5	16～20
	$Zn(CN)_2$	8～10	5.5～14.5	35～40
	NaCN(游离)	15～18	5～10	4.5～6.5
	Na_2CO_3	30	10～25	＜37.5
	NaOH			30～37.5
	NH_4OH	0.3～1	0.5～1	
	Na_2SO_3		5～8	
	Na_2S			＜0.23
	$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$			1.5～2.2
操作条件	pH	9.5～10.5	10.3～11	
	温度，℃	25～38	20～30	21～29
	阴极电流密度，A/dm²	0.3～0.5	0.3～0.5	4.5
	阳极中铜含量，%(重量)	80	70	35

注：镀液1用于装饰性电镀；镀液2用于钢铁零件热压橡胶；镀液3用于电镀白色合金。

表29　电镀铜锡合金工艺规范

		低锡青铜	高锡青铜
镀液组成 g/L	Cu(以 $CuCN$ 形式加入)	26～28	10～15
	Sn(以 Na_2SnO_3 形式加入)	12～14	40～45
	NaCN(游离)	16～18	18～20
	NaOH(游离)	7～8	7～8
操作条件	温度，℃	60～65	60～65
	阴极电流密度，A/dm²	2.0～3.0	2.0～3.0

也可以由一些无氰镀液中电沉积铜锡合金，例如焦磷酸盐、柠檬酸盐镀液等[120]。但到目前为止，无氰镀液的性能不如氰化物镀液好，其工艺条件的容许变化范围也不如氰化物镀液宽。

(3) 金合金　在氰化物镀金溶液中加入少量其它金属氰化物可以获得金与这些金属的合金镀层，例如加入相当于0.1～0.5g/L铜的铜氰化物可以获得红色的金铜合金镀层，镀层含金量可以在40～90%之间变化。加入相当于0.1g/L银的银氰化物可获得鲜艳绿色的金银合金镀层。加入少量铜和银的氰化物可获得玫瑰色的金合金镀层[121]。加入少量镍或钴化合物可获得硬金镀层[122,123]，一种常用的硬金镀层，金钴或金镍合金可采用如下工艺规范[124]：

金(以 $KAu(CN)_2$ 加入)	4g/L
钴氰化钾或镍氰化钾	12g/L

K_2CO_3	10g/L
KCN（游离）	16g/L
温度	70℃
电流密度	2A/dm²

（4）镍基合金 含Ni 70%、Fe 30%的镍铁合金镀层具有优良的磁性能，在电子、计算机工业中有特殊的用途。含Fe在40%以下的光亮镍铁合金镀层的耐蚀性与纯镍相近，但硬度比纯镍高，可代替镍作为装饰性镀铬的底层，从而可以节约镍。电镀镍铁合金的工艺规范如下[125]：

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	300～380g/L
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	20～30g/L
NaCl	10～13g/L
$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$（柠檬酸）	15～20g/L
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	60～80g/L
$C_7H_5O_3NS$（糖精）	1～3g/L
$C_{12}H_{25}SO_4Na$（十二烷基硫酸钠）	0.05～0.15g/L
pH	2.5～3.0
温度	50～55℃
阴极电流密度	2～6A/dm²
阳极	镍板和铁板

镍钴合金镀层外观呈青白色，色泽比纯镍层更美观。由硫酸盐镀液中可以镀出低钴含量（30%以下）和高钴含量（达80%）的镍钴合金镀层。一般都采用镍阳极，而钴则以硫酸盐向溶液中补充，具体工艺规范可参见文献[126]。

（5）锡基合金 锡镍合金外观光亮呈淡粉红色，可直接电镀在钢铁上。镀层的硬度、耐磨性、抗晦暗性、耐化学试剂及抗大气腐蚀性都比单金属锡和镍的镀层优越，可作装饰性镀层使用。电镀锡镍合金的工艺规范如下[127,128]：

$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	45～50g/L
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	280～310g/L
NH_4HF_2	55～60g/L
NH_4OH	调至pH2.0～2.5
温度	60～70℃
阴极电流密度	1～3A/dm²

使用这种镀液时要严格控制pH值和氟化物含量。它对金属含量比的变化不敏感，可在较宽范围内获得锡镍比为65∶35的合金镀层。

含Sn 85～95%和Co15～5%的锡钴合金（有时还含有少量其它金属）镀层，色泽和外观与镀铬层相似，硬度约HV 500，可用来代替装饰性镀铬层，其电镀工艺规范如下[129,130]：

$Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$	60～70g/L
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	6～10g/L
$K_4P_2O_7$	150～200g/L
$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	15～20g/L
EDTA四钠盐	10～15g/L
明胶	0.1～0.2g/L
Sn^{2+}	0.05～0.1g/L
pH	10～11
温度	50～55℃
阴极电流密度	1.5～2A/dm²
阳极	锡板

含Sn70～80%的锡锌合金镀层具有优良的焊接性能且能防止“锡瘟”的形成，耐腐蚀性能也很好，可用来代替镀镉层，典型的电镀工艺规范列于表30中[131]。

表30 电镀锡锌合金工艺规范

		挂 镀	滚 镀
镀液组成 g/L	$K_2SnO_3 \cdot 3H_2O$	120	95
	ZnCN	11.3	15
	KCN	30	34
	KOH	7.5	11.3
操作条件	温度，℃	63～67	63～67
	阴极电流密度，A/dm²	1～8	1～8
	阳极电流密度，A/dm²	1.5～2.5	1.5～2.5
	阳极成分	80%Sn20%Zn	80%Sn20%Zn

（6）铅锡合金 含Sn6～10%的铅锡合金镀层主要用于轴瓦和轴套的减摩；含Sn15～25%的铅锡合金镀层可作为带钢表面润滑、油漆助粘和助焊镀层；含Sn45～55%的铅锡合金镀层主要用作防海水及其它介质腐蚀的防护性镀层；含Sn55～65%的锡铅合金镀层敷于钢、铜、铝表面后可作为改善焊接性能的镀层。制备铅锡合金镀层一般是用氟硼酸盐镀液。改变镀液中铅锡含量比，可获得不同成分的镀层[132,133]。近来也有从非氟硼酸镀液中电镀锡铅合金的报道[134～136]。

（7）镉锌合金 该镀层在防止钢铁件免遭海洋性气候腐蚀方面比镀镉层有效，锌比镉价格便宜得多，所以，许多情况下用镉锌合金镀层代替镀镉层有较大的经济价值。镉锌合金镀层可由含镉和锌的氰化物镀液中获得[137]。镀液的Cd∶Zn=3∶1时，于室温和1A/dm²电流密度下可获得质量良好的含锌20%左右的镉锌合金镀层。

（8）银基合金 含镉15%的银镉合金镀层，在硫化物作用下其抗变暗能力比银镀层高两倍，该合金镀层的电接触点，在抗飞弧性能上比纯银镀层提高10倍以上[138]。银镉合金镀层可以由氰化物镀液中获得[139,140]。银锑合金镀层的硬度比纯银镀层高，耐磨性强。在锑含量小于5%时其接触电阻与纯银相比增加不多，故常用于电子工业中的接插件上。它也是在氰化物镀液中电沉

积[141]。

4. 阳 极

电镀中的阳极有两个作用：一个是它与阴极、镀液一起组成电流的回路，把电流导入镀液并使之比较均匀地分布在作为阴极的镀件表面上；另外在多数情况下，阳极还担负着补充镀液中电镀消耗的金属组分，从而维持镀液稳定的作用。

4.1. 可溶性阳极

应尽可能地使用被镀的金属作阳极[142]。在电流通过时，若阳极的金属氧化后能以相应价态（与镀液中能在阴极上还原为金属的离子价态相同）的金属离子形式进入溶液中，则称为可溶性阳极。对可溶性阳极的要求是：纯度高，成分最好与镀层成分相同，能以适当的价态均匀地溶解，泥渣量少，阳极溶解的电流效率与阴极金属沉积的电流效率接近。电流密度增加时，阳极电位向正的方向移动，在达到氧析出电位的情况下，有可能使阳极表面形成氧的吸附层或氧化膜而钝化[143]。钝化后的阳极，金属溶解的速度降得很低，主要的电极反应是氧的析出。为了保证阳极金属正常溶解，必须注意维持适宜的电流密度，并向镀液中添加能防止阳极钝化的组分，例如镀镍溶液中的氯离子[142]。

在阳极正常溶解过程中总会有一些泥渣脱落进入溶液中，通常称之为阳极泥。阳极泥在镀液中的出现会使镀层的质量和外观变坏。因此，通常都用纤维织物袋将阳极套起来，以防止阳极泥进入镀液。可溶性阳极可以以金属板的形式悬挂在阳极杠上，也可以用块状、球状或颗粒状金属装填在悬挂于阳极杠上的钛篮中。

4.2. 惰性阳极

在不适宜用或不能用可溶性阳极的场合，可选用在镀液中不发生阳极溶解反应的材料作为惰性阳极。电流通过这种阳极时，阳极自身基本不变化，其上的电极反应主要是氧的析出。例如铬酸溶液镀铬中所使用的铅锡或铅锑合金阳极，它们在镀液中阳极极化时，其表面上立即生成致密难溶的二氧化铅膜，从而使阳极钝化成为惰性阳极[144]。这时阳极只起导电和分布电流的作用，镀液中消耗的铬由添加铬酐（CrO_3）来补充。另外，有一些金属如金、铑等，在大多数镀液中不能正常溶解甚至发生钝化，所以也不用这些金属作阳极，而使用镀铂的钛或石墨等惰性阳极。使用惰性阳极时，需定期向镀液中补充相应的金属化合物，镀液中被镀金属化合物的浓度应允许有较大的波动，才能保证操作正常和镀层质量良好。另外，还要考虑由于阳极电位较正和大量析氧有可能使镀液中某些组分被氧化和 pH 值不断降低产生不良影响。

4.3. 合金阳极与联合阳极

电镀合金中所使用的阳极最好是组成与镀层相近的可溶性合金阳极[145]。例如电镀低锡青铜时就是使用由铜和锡熔炼成含锡 10～15%的合金阳极。采用可溶性合金阳极比较经济，也较便于操作控制。但必须注意，金相的、物理的和化学的各种因素以及其中的杂质都对合金阳极溶解的性能有显著影响。金属间化合物阳极溶解电位比较正。多相合金则会发生选择性溶解，使得金属不能按预期的比例溶解。而且由于溶解不均匀，阳极泥渣量会明显增加。所以最适宜的合金阳极应当是单相组织的合金。

如果几种金属性质差别太大，或者合金阳极溶解电流效率太低或过高，不宜采用合金阳极，可采用几种可溶性单金属组成联合阳极，或者是可溶性金属与不溶性材料组成联合阳极。前者是将组成被沉积合金的几种单金属板分别挂入镀槽中，采取一些措施使几种金属按要求的比例溶解。例如，控制流向几种金属阳极的电流强度的比值、调节各种金属阳极浸入镀液面积的比例、控制每种阳极的溶解电位等等。这种阳极的操作控制比较复杂。后一种情况只适用于合金镀层中一种金属组分的含量很高而其它组分含量很低的场合。这时可将镀层中含量高的那种金属与惰性导电材料组成联合阳极。镀液中消耗的主合金元素由可溶性阳极溶解补充，而其它少量合金元素则由添加相应的金属化合物来补充。这种联合阳极有时也用在阳极溶解电流效率比阴极电流效率高得多的单金属电镀的场合[146]。

5. 电镀方法

5.1. 挂镀与滚镀

电镀采用的方法取决于生产规模和被加工零件的尺寸。只要零件尺寸不是太小，通常都是采用挂镀法。即把被镀的零件装夹或吊挂在挂具上，然后挂具带着被镀的零件依次从一个处理槽到另一个处理槽，完成除油、浸蚀、清洗、电镀和镀后处理等工序。挂镀时，挂具悬挂在阴极杠上，浸入溶液中，电流由阴极杠通过挂具、挂钩到达零件表面。挂具除了挂钩以外其它部位涂绝缘胶绝缘。

若被镀的零件很小且生产数量又很大，如螺钉、螺母、螺栓、垫圈等紧固件以及块状、短柱状小零件等等，则需采用滚镀法。将零件装入桶壁有许多孔眼的钟形槽或滚桶中。滚桶通常用塑料制造，通过特殊方式与阴极杠连接的阴极电接触头伸入零件堆中。滚桶置入两侧挂有阳极的镀槽中，以每分钟 5～20 转的速度旋转，桶内零件发生不规则翻滚，零件的不同表面相对于阳极随机取向。由于阴极电触头始终与零件主体接触，电流就通

过零件之间的相互接触输送到零件与镀液的界面，使金属得以沉积。桶中零件的随机翻滚，使各个零件不同部位暴露在镀液中的几率大致相同，因而可形成厚度比较均匀的镀层。滚镀节省大量的装卸时间，可提高劳动生产率，它广泛应用于各种金属的电镀中。滚镀铬比较特殊，不但镀液组成与挂镀铬不同，而且滚桶转速也比一般滚镀低些，通常为每分钟 0.1～1 转。

5.2. 自动线电镀

目前电镀已由手工操作逐步发展成自动线生产。

自动线电镀是由计算机根据预编程序进行管理。也就是说，将挂有零件的挂具或装有零件的滚桶按预定的程序自动地由一个处理槽转移到另一个处理槽，从而完成除油、浸蚀、清洗、电镀、镀后处理等项工序的操作。除零件的装卸以外，全部电镀加工过程不再需要手工作业，使电镀的质量提高而且稳定，生产效率高，并可节省大量劳动力。现在广泛应用的电镀生产自动线的型式，有直线型和环型两种[147,148]。

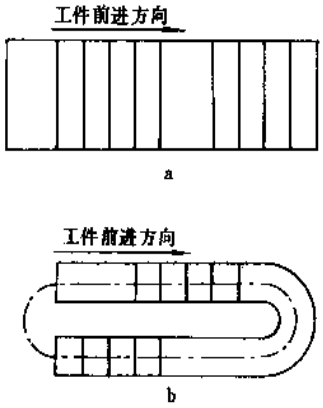


图 6 自动线电镀示意图
a. 直线形；b. 环形

直线型吊车式电镀自动线是把各工艺槽排列成一条直线（见图 6a），在其上空安装悬吊有特殊挂钩的电动吊车。通过挂钩的升降和吊车的行走运动，将滚桶或挂有挂具的极杠从一个处理槽提起、传送到另一个处理槽上方、下降并使滚桶或挂具浸入该处理槽中，从而完成电镀的全部工艺过程。极杠或滚桶的升降和传送过程可用程序自动控制或手工控制。装和卸镀件的位置通常分别设在自动线的两端，有时也设在同一端。

环型电镀自动线是将各工艺槽排列成圆形或 U 形，以 U 形的应用最为普遍（见图 6b）。挂有镀件的挂具或装有镀件的滚桶沿着一条椭圆轨道向前运动。镀件的装和卸通常安排在 U 形的开口端。用液压传动方式完成挂具或滚桶的上升、越槽、下降等操作，并使其在处理时间较长的多工位工艺槽中，于浸没状态下间歇地往前推进。

5.3. 刷 镀

刷镀是使电镀液附着于与阳极接触的镀笔（或垫子）中，镀笔在作为阴极的被加工零件表面上涂刷以形成镀层的电镀方法。镀笔构造示意于图 7 中。镀笔的阳极有多种形状和规格，可供不同使用场合选用。刷镀不需镀槽，设备简单，投资少；使用高浓度的镀液，阴极表面在镀笔的摩擦作用下，加强表面液层中物质传递过程，可以采用较高的电流密度实现快速沉积，而且镀层致密、平整、氢脆性小，镀层厚度也可随意控制。因为刷镀可以在零件表面的任意局部进行，所以特别适宜于镀覆面积小、厚度薄、性能高的镀层。广泛用于不能解体的大型机器设备的现场修复，特别是磨损部位的修复，以及贵重零部件、模具、量具的修复等。

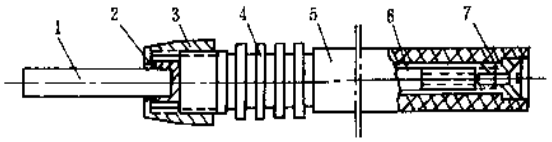


图 7 刷镀笔构造图
1—阳极；2—O 形密封圈；3—绝缘螺母；4—散热器；5—绝缘手柄；6—导电杆；7—电缆插座

刷镀用的主要设备为专用直流电源、带阳极的镀笔、镀液循环装置及其它辅助设备等。直流电源多为便携式，输出特性平直，输出电压无级调节，且正负极性可以快速转换，带有安培小时计以便估计镀层的厚度。刷镀工艺也和普通电镀工艺类似，包括表面整平、有机溶剂除油、电化学除油、浸蚀、清洗、预镀和电镀等工序。但刷镀只能用包有棉花包套的镀笔蘸取各工序的处理溶液来进行，溶液量少，所以要求使用高浓度和高效率的溶液。目前已有三、四十种单金属和合金刷镀的溶液近百种（包括前后处理辅助液），其特点是除金属含量高外，还含有专用的有机络合剂和缓冲剂。

刷镀的详细论述可参阅文献［149～151］。

5.4. 调制电流电镀

大多数电镀过程使用平稳直流电流，但也有少数使用调制电流的[152]。常用的调制电流有四种：脉冲电流，不对称交流电流，交流和直流叠加电流以及周期换向电流。

脉冲电流电镀简称脉冲电镀，几乎都是使用方波电流。它实质上是一种定时通断的直流电流。方波阴极电

流的导通和关断以一定的频率进行，导通和关断时间可调，最常用的频率范围为60～200Hz。在关断时间内阴极附近液层中被消耗的金属离子可借助对流扩散及时得到补充，使浓差极化减小。脉冲电流的瞬间峰电流可比平均电流大10倍以上，阴极极化增加，有利于得到晶粒细小、致密、结合力好的镀层。

不对称交流电流电镀是将一种不对称的交流电流（阴极方向幅值大于阳极方向幅值）施加于被加工零件上进行电镀。交流电的频率为50～60Hz，阴极方向和阳极方向电量的比值通常为8∶1到750∶1之间。

交流和直流叠加电流电镀，是用在直流上叠加交流成分电流进行电镀的方法。若所叠加交流电流的幅值比直流电流的小，则得到的是幅值在一定范围内波动的直流电流；当叠加交流电流的幅值大于直流电流时，被镀零件上将周期性地出现阳极电流通过的瞬间。

周期换向电流电镀使用由阴极电流到阳极电流周期变化的电流。阴极（正向）电流和阳极（反向）电流的幅值相等，但前者的持续时间比后者长得多。

使用周期换向电流、不对称交流电流和交流幅值大于直流幅值的交直流叠加电流电镀时，在被镀零件上除了接受阴极电流以外，还有一定大小的阳极电流通过的瞬间。所以零件表面上除了发生金属电沉积外，还同时发生部分金属的溶解过程。这一方面起着抛光镀层表面的作用，另一方面，溶解的金属可补充阴极表面附近被消耗的金属离子，使镀液和镀层性能都可得到改善。

6. 设备及构造材料

6.1. 电镀的设备和装置

电镀加工一般包括零件表面的机械准备（磨光、抛光、滚光、刷光）、表面的化学准备（除油、浸蚀）、清洗、电镀及镀后处理等过程。

中等尺寸的零件磨光和抛光时，使用标准定型的磨光与抛光机，对大型大批量生产零件的磨光和抛光，使用液压自动仿形磨光抛光机。大批量小零件的表面整平和除锈，根据情况可使用滚筒、钟形滚光机、震动光饰机和刷光机等。零件电镀前的表面若需喷砂处理，可使用各种喷砂设备。

完成了表面机械准备的零件，可在相应结构和尺寸的槽子中进行其它各工序。

电镀以及电化学除油和电化学浸蚀工序所需的直流电，由直流发电机组或整流设备供给，现在用得最多的是可控硅整流设备。电流由导电排导向工艺槽的阳极杠和阴极杠上。阴极杠平行地配置在两根阳极杠的中间。阳极和被镀零件分别挂在阳极杠和阴极杠上，并浸入溶液中。也有交错排列三根阳极杠和两根阴极杠的工艺槽。每个槽的直流电路中应装有电流表和电压表以便监测通过的电流和槽电压是否正常。若在电镀槽的电路中装一只安培小时计，则有利于调节镀层厚度以及控制操作过程。使用无绝缘衬里的金属槽时，槽身应很好地与地面绝缘，以防止因杂散电流而增加电能消耗。

为搅拌镀液以降低浓差极化、提高劳动生产率和改善镀层质量，普遍采用阴极移动法，即利用一定的机构使阴极杠自动地在其轴线方向往复移动，带动挂具和零件一起在镀液中运动。在一些电镀自动机上，利用工件的前进运动也可对镀液产生足够的搅拌。倘若氧和二氧化碳对镀液无害，可用无油压缩空气对镀液搅拌。当采用槽外热交换器控制镀液温度或连续过滤净化镀液时，用泵实现的镀液循环流动也可达到搅拌镀液的目的。滚镀中滚桶的旋转也起着对镀液的搅拌作用。在制备复合镀层时，为了保证固体微粒在镀液中充分悬浮，除了一般的搅拌措施外，还曾提出过一些更有效的方法，例如板泵法（与镀槽底面积相近的多孔板在槽底部上下运动）、气液循环法（在镀液循环的同时通入压缩气体）、超声波法（向镀液施加超声波）等。

为了控制镀液温度，可在镀槽中设置加热或冷却蛇管，或让镀液通过槽外热交换器循环，也可采用浸入式电加热器加热镀液，有时镀液的加热或冷却可通过在槽外加水夹套实现。

除了直流电源、各种镀槽和处理槽、导电装置、极杠等基本设备和装置外，大多数电镀厂或车间还需要下列设备和装置：连续或间歇净化镀液的过滤机，干燥电镀成品的干燥设备，各种镀件适用的挂具，用于退除不合格镀层或挂具上镀层的退镀槽，回收镀件带出镀液的回收槽，输送、转移溶液用的可移动泵，还应该至少保留一个流动的空槽子，以便清理镀槽时暂时用来存放该槽溶液以及镀液组成和工艺参数的自动控制设备。此外，还应该有污水处理设备以处理排出的废水同时回收有用的金属。

电镀加工用各种设备和装置的具体规格要求、参数等可在有关参考文献[153～157]中查得。

6.2. 电镀设备的构造材料

制造电镀槽和其它辅助设备用的材料，应根据所接触溶液的成分、浓度和温度来选择，选用的材料必须能抵抗所容纳溶液对它的腐蚀，不污染溶液而且有足够的机械强度。同时应该优先考虑选用价格便宜、来源广泛、便于加工的材料。

碳钢在碱溶液中有很高的稳定性、机械强度高、价格便宜，适于制造大多数容装碱性溶液的槽子，也常用作有衬里槽的槽体。碳钢不耐各种酸溶液的腐蚀，不能用来制造酸液槽。

不锈钢对多数化学介质的耐腐蚀能力强，但价格昂贵，只有在不得已的场合才用它制造电镀设备。

1Cr18Ni9Ti 不锈钢对硝酸、醋酸、磷酸、许多盐及碱溶液、有机酸、蒸汽及湿空气都有很强的耐腐蚀能力，但对硫酸、盐酸、氢氟酸、草酸、氯、氯化铵溶液等的耐蚀性差。

铅在稀硫酸、亚硫酸、磷酸、铬酸中较稳定，但机械强度和硬度低。通常用它作钢槽的衬里和制造加热或冷却蛇管。铅中加入 2～12%的锑或 6～30%的锡组成合金，可使其强度提高。

钛是一种新型非铁耐蚀金属材料，其表面易生成惰性的、机械损伤后易于自动修复的致密氧化膜，能耐许多化学介质的腐蚀，尤其是对氧化性介质如氯、氯化物和氯酸盐的耐蚀性更好。在非氧化性的酸（盐酸、稀硫酸、磷酸等）中，如有硫酸铜、铬酸、硝酸等抑制剂存在时，也有一定的耐腐蚀能力[158]。目前钛的价格还较贵，较少用作设备构造材料，但已大量用来制作加热和冷却管及阳极篮，不能用于含氟化合物的介质中。

硬聚氯乙烯塑料在室温或低于 50℃下能耐除强氧化剂（如 50%以上的硝酸、发烟硫酸等）外的各种浓度的酸、碱和盐溶液的腐蚀，广泛用来制造电镀设备[159]。但它较脆、机械强度较低、不耐冲击，60℃以上不能作结构材料，只能作衬里，使用时温度也不应超过 80℃。软聚氯乙烯塑料的耐蚀性与硬聚氯乙烯塑料类似，常用作常温、中温（60～80℃）各种槽的衬里。聚氯乙烯塑料不宜在长期受阳光照射的场合下使用，不宜作有机溶剂除油设备的材料。

化工陶瓷、搪瓷玻璃能耐大多数无机酸、有机酸、有机溶剂的腐蚀，但机械强度低、性脆、不耐温度剧变、不耐强碱、氢氟酸和含氟离子介质的腐蚀，只宜作温差不太大的小型设备。有机玻璃有良好的透光性、耐蚀性和绝缘性，可用于制造室温下工作的小型镀槽和滚桶。玻璃钢常用作耐酸衬里和在中温以下的整体槽。

黄铜的导电性能较好，机械性能比较高，在大气条件下腐蚀缓慢，硫酸、氢氧化钠对其腐蚀也较和缓，可用来制造导电排和极杠。

7. 镀后处理

7.1. 出光（浸亮）

为了提高镀层表面的光亮性，常需在电镀后进行出光（浸亮）处理。将镀件浸入一定组成的溶液中，镀层表面活性较高的微观凸起处优先被介质溶解，从而使表面整平出现光泽。通常只是对无需在其上镀覆其它镀层的少数镀层进行出光，例如对镀锌和镀镉层钝化前先进行出光，不仅可使钝化膜更加美观，而且可使其耐腐蚀能力增加。镀银层防变色处理之前也常先进行出光，以改善其外观和抗变色能力。锌、镉和银镀层常用稀硝酸或铬酸溶液来出光[160,161]。

7.2. 钝 化

用化学或电化学方法，使镀层表面形成由该镀层金属化合物组成的致密稳定转化膜的过程称为钝化。在镀层表面形成铬酸盐转化膜，是最常用的钝化处理方法，它广泛应用于锌、镉、银、铜、黄铜和锡等各种镀层的镀后处理，特别是在镀锌和镀镉层上应用最普遍。

镀锌层的铬酸盐钝化膜有彩虹色、亮白色和草绿色（橄榄绿）等类型。将镀件在含有铬酸、硝酸和硫酸组成的混合溶液中处理，得到含有锌、三价铬和六价铬化合物组成的彩虹色胶体状膜[162,163]，它可使镀锌层的耐腐蚀能力提高 5 倍以上，并改善其外观和抗污染能力。镀锌层彩虹色钝化后用铬酸、碱或硫化钠将彩虹色膜大部分溶去后，留下极薄一层亮白色钝化膜，其耐腐蚀能力并不高，只能暂时改善零件的外观。镀锌层经铬酸、硝酸、硫酸、磷酸和盐酸组成的溶液处理后得到草绿色钝化膜，其耐蚀性强，耐磨性和机械强度均优于彩虹色钝化膜，而且与油漆结合力好，广泛应用于军械上。镀镉层的铬酸盐钝化与镀锌层类似。可根据具体要求选用各种合适的配方和工艺规范[164,165]。

7.3. 防变色处理

作为表层使用的镀银层、镀铜层、仿金色的铜锌合金镀层，在大气中容易变色而降低其装饰性能，以及其它方面的性能。这些镀层电镀后都要进行防变色处理。防变色处理的方法很多[166,167]。例如，镀银层在铬酸或重铬酸溶液中进行化学或阴极电化学处理，可获得极薄的透明转化膜，也可以浸有机膜；镀铜层可在含铬酸、硫酸和氯化钠溶液中或者在苯并三氮唑溶液中处理，也可在重铬酸盐醋酸溶液中阴极电解处理；仿金色的铜锌合金镀层可浸苯并三氮唑或用重铬酸钾及硫酸镍溶液处理[168]，也可浸透明有机涂料，都可获得较好的防变色效果。

7.4. 除 氢

电镀过程、电镀前的浸蚀和阴极除油过程，有可能使基体金属渗氢而产生氢脆。因此，很多产品，尤其是高强钢零件电镀（镀锌、铬）后要用热处理法除氢，即将零件加热至 200℃左右恒温 2～3h。这时渗入金属晶格中的氢变为气态而慢慢逸出。

8. 镀层性能及其测试

8.1. 厚 度

电镀层的厚度在很大程度上影响零件的可靠性和使用寿命。所有零件表面上的电镀层的厚度在不同程度上都是不均匀的。各种镀层的失效都最先发生在厚度最小

的部位。所以通常电镀技术标准中都规定镀层的最小厚度。有时还要规定出几个厚度，以适应不同使用条件下的需要。对于同一使用条件下的相同镀层，有时还规定出平均厚度。显然，为了保证零件有足够的使用寿命，最小厚度要比平均厚度有意义得多。

测量镀层厚度的方法，原则上可分成三类：破坏性的、半破坏性的和非破坏性的[170]。破坏性是指镀层和基体均被破坏，而半破坏性则只有镀层被破坏。

显微镜法属于破坏性方法。用显微镜直接测量经标准金相试样准备法处理的镀件上镀层横断面的尺寸，比较精确，曾一度用作仲裁方法，但费时费力，样品完全被破坏，操作技术要求高，且只能在样品表面极小范围内测量而不能在整个表面不同部位反复测量[171~173]。

半破坏性方法包括溶解法、液流法、点滴法和电量法[174~178]。溶解法是对已知镀层表面积的较小零件(200g以下)，用一定的化学试剂将镀层完全溶解，以称重法或化学分析法测定镀层重量而计算其厚度。对于厚镀层，也可用千分尺测量样品的某一位置镀层溶解前后或电镀前后的厚度。如有可能，将基体完全溶解后直接用千分尺测量镀层的厚度。点滴法是在镀层表面滴一滴适当的试剂，根据镀层完全溶解并露出基体的时间来计算镀层的厚度。液流法是用适当的试剂，以细流或细滴状注落在镀层表面上，由测量镀层被穿透的时间来估算镀层厚度。点滴法和液流法必须与标准试样对比，才能得到被测镀层的厚度。电量法是以恒定的阳极电流，使已知面积的镀层全部溶解，由镀层完全溶解所需电量，根据法拉第定律计算镀层厚度，它可由仪器判断终点且可自动记录。

非破坏性方法是指用各种专门的仪器如磁性测厚仪、涡流测厚仪、β射线背散射测厚仪、X射线荧光测厚仪、电导测厚仪、热电测厚仪等，直接测定镀层的厚度[177,178]。这些测厚仪的工作原理虽各不相同，但有一点是类似的，即夹于基体金属和测厚仪探头之间的镀层改变了可以由该仪器测量的某种物理性能，而这种性能变化的数量与镀层的厚度有关。这些测厚仪有专门商品可供选用。测量面积从1mm²到几个cm²，测量镀层厚度可薄至0.7μm(金)厚至2.5mm(铜)，使用前必须用已知厚度的标准镀层来校准。

8.2. 硬 度

电镀层的硬度取决于镀层金属的本性和金相结构。由于电镀工艺条件对镀层的金相结构有影响，所以镀层的硬度往往不仅与用冶炼法获得的同一金属不同，而且在不同工艺条件下所得的同种金属镀层硬度也常有显著差别。因为镀层厚度都很小，只能用显微硬度计来测量其硬度。

镀层显微硬度最适宜用压痕法测量[179]。在已知负荷下将一定形状的压头压入镀层中形成压痕，根据负荷和压痕尺寸可计算出镀层的硬度值。常用金刚石压头，有维氏(Vickers)和努氏(Knoop)两种。维氏压头的压痕呈正方形，测量压痕两条对角线长度，取平均值，按下式计算其维氏硬度值HV[180]：

$$HV=\frac{1.854L}{D^2}$$

式中 L——负荷，N；

D——压痕对角线长度平均值，mm；

HV——维氏硬度值，MPa。

努氏压头的压痕呈菱形，测量其长对角线的长度按下式计算努氏硬度值HK[180]：

$$HK=\frac{L}{0.070D^2}$$

式中 D——菱形长对角线长度，mm；

HK——努氏硬度值，MPa。

为了避免基体的影响，压痕深度必须小于镀层厚度的1/10到1/15，且所加负荷不应小于0.25N，否则重现性不好。维氏压痕深度近似等于其对角线长度的1/7，而努氏压痕深度约为其长对角线长度的1/30，在相同负荷下，努氏压痕深度仅为维氏压痕深度的1/7。所以在镀层厚度不大的场合，使用努氏压头比维氏压头更优越。由于努氏压痕比维氏压痕窄得多，所以当需要在镀层横截面上测量硬度时，用努氏压头比维氏压头更好些。但因努氏压头对待测材料的弹性比较敏感，易由此而产生较大误差，因此通常还是使用维氏压头更多些。

8.3. 结 合 力

镀层与基体结合的力主要有三种：镀层与微观粗糙基体表面互锁作用的机械力，沉积层延续基体金相结构或镀层与基体相互扩散而形成的金属间力和纯洁基体金属表面与沉积金属间的分子间力。只有镀层与基体间发生分子间力或金属间力的结合才是牢固的。电镀前基体表面存在油膜或氧化膜，将极大地妨碍这两种力的作用，因而结合力很差。镀液组成和工艺规范也会对结合力产生一定的影响。

所有结合力测试方法都是破坏性的。测试时都是试图用一种力把镀层从基体上分离开来。当镀层与基体间的结合力大于它们自身的强度时，破裂将发生在镀层或基体金属本身。如果破裂发生在镀层与基体的界面上，则说明镀层与基体结合不良。定性的结合力测试方法包括加热、弯曲、锯、锉、锤打、刻划痕等，试验时如果观察到有起泡、揭起、撕裂、脱落或剥落等现象发生在镀层与基体界面上，则说明镀层与基体结合不良。这些方法虽然较原始，但用来判断镀层的质量还是很有用

的[181]。

定量测试结合力的原理，都是设法测量把一定面积的镀层从基体上拉开所需的力。问题的关键是如何准备试样。一种方法是在金属棒的一个端面上镀覆很厚的镀层，然后将金属棒车细，使镀层面积大于金属棒端面，形成盖在棒端上的台阶，金属棒套在紧密配合的圆筒中，镀层就承载在圆筒上。另一种方法是用粘合剂把施力用的棒粘固在镀层上，或者在镀层表面的一定面积上电铸金属（如钴）的蘑菇状结瘤。如此制备的试样就可以在材料拉伸试验机上进行结合力测试[182]。

8.4. 内 应 力

在无外力作用时镀层内部依然存在的内应力，可使电镀的零件变形，或使镀层开裂、起泡或脱落，还可产生应力腐蚀和降低零件的疲劳强度。内应力通常是由镀层沉积时的各种因素造成金属原子点阵变形所致。特别是镀液中的有机添加剂，会显著地增加镀层的内应力。当镀层中金属原子间的距离小于其正常距离时将产生拉应力，反之，将产生压应力。

镀层内应力的测量方法有阴极弯曲法、电阻应变仪法、螺旋收缩仪法、刚性平带法、X射线法等[183,184]。用得最广泛和最方便的是螺旋收缩仪法，有商品仪器可供使用。该仪器有一个螺旋形金属带，带的一面绝缘另一面接受镀覆，一端固定，另一端可自由移动并带动齿轮和指针运动。测试时，螺旋金属带浸入镀液中，电沉积时镀层产生的内应力使螺旋带收缩或松弛，由指针偏转的方向和刻度得知镀层内应力的性质和数值。溶去镀层后螺旋带可再用。

8.5. 延 展 性

镀层的延展性（或称韧性）是镀层材料发生塑性变形而不致破坏的能力，通常以延伸率表示。延展性好的镀层脆性小。电沉积时重金属离子的共沉积或有机添加剂的夹杂，常会造成镀层延展性降低。

延展性有三种测试方法。(1) 心轴弯曲试验法，电镀试片在直径由大到小的一系列心轴上进行弯曲，根据还没有使镀层产生裂纹的最小心轴直径及试样厚度来估算延伸率[185]。(2) 测微计弯曲试验法，将镀层薄箔弯曲成U形，然后在测微计上挤压直至镀箔折断，根据测微计读数和镀箔厚度来计算延伸率[186,187]。(3) 杯突试验法，在杯突试验机上，用球状冲头向夹紧于压模内的试样施加压力，直到镀层开始产生裂纹，由杯突高度估算镀层的延伸率。这些方法中，以心轴弯曲法效果最好，应用最普遍。

8.6. 耐腐蚀性

镀层金属应能抵抗零件工作环境中腐蚀介质的侵袭，才能有效地保护基体金属免遭腐蚀。显然，金属的腐蚀与环境的性质和镀层的本性有关。

镀层实际使用寿命是其耐腐蚀性的最终指标。但因镀层腐蚀是个缓慢过程，常需在模拟零件工作的环境中，经过很长时间才能得出试验结果。所以除了大气暴露试验以外，还设计和使用了一些加速试验方法，有如下几种：

(1) 中性盐水喷雾试验　于密闭的盐雾试验箱中，在严格规定的温度和喷雾速度下，用3%、5%或20%的中性氯化钠水溶液，定期地在样品表面上喷雾[188,189]。

(2) 铜盐加速醋酸盐雾试验（CASS）　喷雾方法与(1)法类似，但喷雾溶液中除含有氯化钠外，还加入一定量的铜盐，并用醋酸调节pH值至3.2±0.1[190,191]。

(3) 腐蚀膏试验（corrodkote test）　将含有硝酸铜、三氯化铁、氯化铵和高岭土的腐蚀性泥膏涂抹于样品表面上，风干后置于湿热试验箱中，经规定时间后取出评定[192,193]。

(4) 二氧化硫试验　将样品悬挂在有二氧化硫气体的密闭试验箱中进行测试[194]。

(5) 湿热试验　在湿热试验箱中于各种湿度和温度下对样品进行测试[195]。

耐腐蚀试验既可作为研究手段，对所研究的镀层体系进行评价，或对不同镀层体系进行比较，又可作为检验手段，来监测生产过程中产品的质量，并且进一步判断工艺过程是否正常。任何加速腐蚀试验结果，都必须与镀层的实际使用情况联系在一起，才有实际意义。

9. 电镀层的应用

9.1. 防护性镀层

在所有应用钢铁的场合几乎都必须对它加以保护，以防止生锈。除了油漆和其它有机涂层以外，电镀层也被广泛而大量地用来防止钢铁生锈。由于镀锌和镀镉层对于钢铁基体属于阳极镀层，可在镀层出现孔隙或划痕露出基体时，钢铁基体仍能受到保护。

除了电镀外还可用热浸镀、喷镀等方法在钢铁上镀锌，但电镀法有不生成脆性合金、不形成渣滓和可以控制厚度等优点。锌是可以用来防止钢铁生锈的最经济的镀层。镉比锌贵得多（约10～20倍），但镀镉的外观优于镀锌层，且其电镀过程比镀锌容易控制，所以镀镉层仍可应用在镀锌层明显不能满足要求的场合。由于镉的毒性极大，且现时工业镀镉仍大部分使用氰化物镀液，镉与氰化物的排放浓度受到严格限制。所以在实际工作中尽可能地采用镀锌层来取代镉，镉在电镀中的应用将日趋减少[196]。另外，已开发了一些新型的代镉镀层，如锡锌合金、锌镍合金镀层等[197,198]。

镀锡层也常用来防护钢铁免遭腐蚀。在正常的户外

条件下，镀锡层对钢铁基体来说是阴极性镀层，只能起机械保护作用。在密封的罐头中与食物有机酸相接触的镀锡层变成钢铁基体的阳极性镀层，而且锡无毒，所以大量的镀锡钢板（马口铁）用于制造罐头盒。由于电镀法可以制造比热浸镀法薄得多的镀锡层，热浸镀锡工艺已几乎完全被取代了。

其它金属通常很少单独用作防护性镀层。

9.2. 防护-装饰性镀层

用镀层改善制品外观中应用最广泛的是电镀装饰铬。这种具有悦目外观的镀铬层实际上只是不足 1μm 的薄层，它需要以多层镍、镀铜层加镀镍层或铜锡合金层等作为底层，才能对基体金属有足够的防护作用。这种多层的组合镀层体系具有防护和装饰双重作用。这类防护-装饰性镀层的应用范围非常广泛，其中包括飞机、汽车、摩托车和自行车的外露部件以及家具、电器、仪器、运动器械、水暖和日用五金、文具、照相器材、玩具等。

金、银、铑、镍、铜、黄铜、青铜等也常可作为装饰性镀层应用。有时候为了特殊的效果，铅和锡也有用作装饰性镀层的。

9.3. 功能性镀层

作为这方面应用的镀层类型很多，例如，用于提高表面反射能力的铑、铬、银、高锡青铜等镀层，用于表面消光或吸收光能的黑铬、黑镍等镀层，用于提高表面导电性的铜、银等镀层，用于提高电触点（面）耐磨性的金和金钴、银金、银锑等合金镀层以及金基、银基复合镀层，用于提高易焊性的锡、金、镉、锡铅合金等镀层，均能广泛地用于各有关工业的产品中。其它如铁镍、钴镍、钴镍磷等合金镀层可改变表面的磁性能，在计算机、录音机、录相机等产品上也获得了应用。

镀铬层的硬度高和摩擦特性好。硬铬镀层用于各种切削刀具、锉、冲压模具内腔、造纸压轴和印花辊辊面、大型直轴和曲轴轴颈等。松孔铬镀层有利于存贮润滑油，用于发动机汽缸内壁和活塞环上以减少摩擦。镍与碳化硅等微粒形成的复合镀层具有良好的耐磨性，在汽车等工业中获得了广泛应用。锡铅、铅银、铅钴、铅锡锑合金镀层以及含有减摩性微粒的各种金属基复合镀层，应用于各种轴瓦和轴套上，有减摩作用。将锡镀覆在铝合金汽缸活塞上，可防止磨合时汽缸壁被氧化铝划伤。

铬及其合金镀层还可作为高温抗氧化镀层，钴与碳化铬形成的复合镀层也有很好的高温抗氧化功能，可镀在转子发动机内腔和喷气发动机转子叶片等表面上。铂铑合金镀层有时也可作高温抗氧化镀层用。

若用镍、铁或铬镀层来修复磨损或加工超差的零件，则可用较小的代价挽救贵重的零部件和设备。

另外，一些镀层可以在金属的热处理上应用，以保护不需处理的局部部位，如镀铜层可用来防止渗碳，锡和锡铜合金镀层可用来防止渗氮。

随着科学技术的发展，对材料性能的要求越来越高。显然，某一种金属材料很难满足各种性能的要求。因此，为了满足各种特殊要求，应当努力开发以制备特殊合金和复合材料为目的的合金电镀和复合电镀，使更多的新型镀层得以在工业中应用。

9.4. 电 铸

电铸是将金属电沉积在芯模上，然后将芯模与沉积的金属分离，它可精确复制形状复杂芯模表面的细微轮廓。电铸所沉积金属层的厚度要比一般电镀层厚得多，有时可高达 6mm 以上。电铸是否成功取决于芯模的设计和电铸操作。芯模有两种。一种是一次性芯模，用低熔点合金、蜡、铝、锌或石膏等材料制造，在形成一个电铸品后即可用熔化或溶解方法把芯模从电铸物上取走。另一种是永久性芯模，用不锈钢、镀铬钢、镍合金或铝来制造，电铸后可完整无损地从铸物上取走芯模，多次使用。

电铸法在制造复制版、金属箔、精密零件以及其它技术难以制造或机械加工不能制造的零件时，起着重大的作用。最常用于电铸的金属有镍、铜和铁，以镍应用最广泛，相应的工艺规范见参考文献 [199] 和 [200]。镍的物理性质可在较宽范围内由控制电镀参数来调节，其电铸工艺也研究得最充分。铜比较便宜、强度较大且可由酸性镀液高速沉积出低应力的电铸件，但不耐腐蚀。为了提高其耐蚀性，需在铜的表面上再镀一层镍。铁更便宜些、强度也高，但沉积物易发脆且不耐腐蚀，常需在其表面镀镍或铬。此外，银和金有时也用来电铸工艺品和饰物。

10. 电镀废水处理

10.1. 电镀废水的来源及处理的必要性

电镀作业的前处理、电镀、后处理三部分操作绝大部分是在含有一定化学品的溶液中进行的。为了不使各工序的溶液互相污染，为了保证电镀产品的质量，每一道工序之后都要彻底清洗。因此，电镀过程中经常产生一定数量的含有各种化学污染物的清洗水，它们没有再使用价值，必须废弃，成为电镀废水的主要来源。另外，电镀废水还有一小部分来源于已失效的含有大量杂质的各种老化废液以及清理各种处理槽的冲洗水。

电镀废水含有对生物体有害的各种有毒甚至剧毒物质，通常含有氰化物、六价铬化合物和重金属离子如铜、锌、镉、镍、铁、铅等。即使是明显偏离中性的单纯酸性废水和碱性废水，也会对所有生物机能产生危害。因

表 31　工业废水最高容许排放浓度

序号		有害物质或项目名称	最高容许排放浓度，mg/L
第一类	1	汞及其无机化合物	0.05（按 Hg 计）
	2	镉及其无机化合物	0.1（按 Cd 计）
	3	六价铬化合物	0.5（按 Cr^{6+} 计）
	4	砷及其无机化合物	0.5（按 As 计）
	5	铅及其无机化合物	1.0（按 Pb 计）
第二类	1	pH 值	6～9
	2	悬浮物（水力排灰，洗煤水，水力冲渣，尾矿水）	500
	3	生物需氧量（5天 20℃）	60
	4	化学耗氧量（重铬酸钾法）	100①
	5	硫化物	1
	6	挥发性酚	0.5
	7	氰化物（以游离氰根计）	0.5
	8	有机磷	0.5
	9	石油类	10
	10	铜及其化合物	1（按 Cu 计）
	11	锌及其化合物	5（按 Zn 计）
	12	氟的无机化合物	1（按 F 计）
	13	硝基苯类	5
	14	苯胺类	3

① 造纸、制革、脱脂棉<300mg/L。

此，为了保护环境，不允许将电镀废水直接排入水道或下水道，必须经过处理，把有毒有害物质的浓度降低到基本上无害的水平，符合工业废水排放标准才能排放。世界各国根据各自的环境保护法规制定相应的工业废水排放标准。中国政府规定的工业废水最高容许排放浓度如表 31[201]。

10.2.　减少电镀废水量的措施

电镀废水处理的费用纯属消耗性开支，且设备费和操作费都随废水量的增加而增加。为了合理地进行废水处理，应该采取措施尽可能地减少废水的数量。

（1）减少溶液带出量　工件由槽中取出时，其表面粘附溶液量因条件不同可在 0.1～4ml/dm² 范围变化，镍、铬镀层一般为 0.6ml/dm² 左右[202]。工件在挂具上的合理装挂，可减少溶液在工件表面凹陷部位的滞留。滚镀时采用孔眼较大、孔数较多的滚桶，有利于减少溶液带出量。工件从槽中取出时应有足够的停留时间使溶液滴落入槽中，一般要停留 10s 左右。

（2）改善清洗方法　工件从槽中取出时，先在回收槽中将带出溶液的大部分回收，然后再采用多级逆流漂洗或再加喷淋的清洗工艺[203]，可以有效地减少洗水用量。

（3）提高清洗效率　一切可以使洗水与工件表面运动速度加快的措施如空气搅拌、工件移动、喷射冲洗、提高水温等，都可大大提高清洗效率，从而可减小洗水量和提高清洗效果。

（4）防止溶液老化失效　加强维护、防止杂质进入或定期将杂质清除，可大大延长溶液寿命，延长其更新周期从而减少废液产生。

10.3.　电镀废水处理方法

电镀废水的处理方法有化学法、离子交换法、电解法、蒸发浓缩法、电渗析法、反渗透法等等，各种方法都有各自的适用场合和优缺点。但是，从原则上来说都应该满足如下的一些基本要求[204]：(1)处理质量要好，经处理后废水达到排放标准，处理过程不产生二次污染，处理水质好，可以回用。(2) 对废水变化的适应性强，能适应废水处理量、废水浓度和废水水质的变化。(3) 工艺性好，工艺成熟，操作简单，设备先进可靠。(4) 经济性好，设备、设施投资小，占地面积小，基建工作量小，自动化程度高，维护管理简单，寿命长，节约能源，回收效益高。到目前为止，还没有一种处理方法能全部符合上述要求，但可根据上述基本要求因地制宜地择优选用。

10.3.1.　含氰化物废水的处理

含氰化物的电镀废水，现阶段大多数都是采用碱性氯化法进行处理，即在碱性条件下用含活性氯的氧化剂

将氰化物氧化成为无毒的 CO_2 和 N_2 气。所用的氧化剂可以是氯气、漂白粉、次氯酸钠等，以次氯酸钠用得最多。氧化反应分两个阶段进行。第一阶段，在 pH 值 11～12 下，氧化剂将 CN^- 氧化成毒性较小的 CNO^-：

$$NaCN+NaOCl \longrightarrow NaCNO+NaCl$$

第二阶段，在 pH 值 7.5～8.5 下，氧化剂进一步将 CNO^- 氧化成 CO_2 和 N_2：

$$2NaCNO+3NaOCl \longrightarrow 2CO_2\uparrow+N_2\uparrow+3NaCl+2NaOH$$

因为两阶段反应要求的 pH 值不同，应分级处理，每一级必须严格控制 pH 值，氧化剂应比理论值稍过量些，但过多的氧化剂将会使废水余氯量过高，尚需再进行处理。结合于氰化络合物中的重金属离子在处理过程中将被释放并形成氢氧化物沉淀，经固液分离后废水即可排放或作再回用之处理。

含氰化物废水还可采用电解法、臭氧氧化法、离子交换法、旋转多级冲击法等来处理[205]。

10.3.2. 含铬化合物废水的处理

六价铬是剧毒物。一般是先将六价铬还原成三价铬，然后调整 pH 值使三价铬形成氢氧化物沉淀，采用适当的固液分离技术分离出沉淀，废水达标排放。只有在酸性介质中，六价铬才容易被还原成三价铬。因此，通常先将废水 pH 值调至 2.5～3.0，然后加入还原剂如焦亚硫酸钠、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、硫酸亚铁、硫代硫酸钠、二氧化硫等使六价铬还原成三价铬：

$$2H_2Cr_2O_7+3Na_2S_2O_5+3H_2SO_4 = 2Cr_2(SO_4)_3+3Na_2SO_4+5H_2O$$

反应过程中 pH 值会升高，应补充酸液以维持所需的 pH 值。还原反应结束后加碱调 pH 值至 6.7～7.0 使生成 $Cr(OH)_3$ 沉淀。由于氢氧化铬在 pH 值>9 时会再度溶解，因此沉淀的 pH 值应控制在不超过 8。作为沉淀剂可使用氢氧化钠、碳酸钠和石灰。

含铬废水的处理还可采用离子交换法、电解法等[206,207]。

10.3.3. 含重金属离子废水的处理

简单重金属离子，可以直接调整 pH 值使之沉淀除去。但形成络合物的重金属离子，必须先将络合物分解，然后才能沉淀除去。作为沉淀剂可用石灰、碳酸钠、氢氧化钠等，用氢氧化钠的较多。用氢氧化钠沉淀各种金属时控制的 pH 值范围见表 32[208]。处理含单一重金属离子废水比含混合重金属离子的简单得多。一般氢氧化物沉淀的沉降性较差，常需加入聚凝剂如聚丙烯酰胺系高分子化合物，但沉淀物要再度使用时，其中的聚凝剂将作为杂质而起作用。

表 32 用氢氧化钠沉淀各种金属时的 pH 值范围

金属离子	pH 值范围	金属离子残留浓度，ppm
Al^{3+}	5～8	3
Cr^{3+}	7～9	2
Cu^{2+}	7～14	1
Fe^{3+}	5～12	1
Ni^{2+}	9 以上	1
Pb^{2+}	9～9.5	1
Sn^{2+}	5～8	1
Zn^{2+}	9～10.5	1

10.3.4. 酸、碱废水的处理

对单纯的酸性和碱性废水可采用自然中和法处理，即将酸、碱废水混合利用酸碱中和作用而降低其酸、碱度，然后再根据废水的实际 pH 值与允许排放的 pH 差值，投加相应的酸或碱，使废水 pH 值达到标准后排放。当酸性废水量较大时，也可采用过滤中和法处理，用中和剂如石灰石、白云石作滤料，在酸性废水过滤的过程中同时发生中和作用而使其酸度降低达到排放的 pH 值。通常酸性废水中还含有一定数量的铁、铜、锌、镍、铅等金属离子，这时还需注意经中和后使废水中的金属离子沉淀完全，否则需进一步进行沉淀处理。通常酸碱废水的处理还包括将其中的各种油类过滤除去。

10.4. 电镀废水处理技术的发展趋向

到目前为止，废水处理的当务之急是设法使废水中有毒有害物质的浓度降低到规定的排放标准，废水处理和排放的花费纯属消耗性开支。现在，为了降低废水处理成本、防止资源的浪费，为了适应工业用水供应紧张、水价上涨的形势，电镀废水处理正朝向回收废水中的有用成分以及水的循环再利用的方向发展。为了上述目的，最好的是各工序的废水分别处理，回收的物质本厂自行再利用。曾提出和使用过下列一些方法：

(1) 兰西 (Lancy) 法　在电镀生产线上相应的溶液回收槽之后设置化学处理槽，工件带出的溶液经回收槽回收、处理槽处理再清洗，洗水中污染物浓度很低，可达到排放标准。处理槽内的沉淀定期排出，回收其中的金属。

(2) 膜分离法　利用特殊的膜如离子交换膜、半透膜等来浓缩和分离各种废水，其中有电渗析法、扩散渗透法、反渗透法、超滤法等[209]。

(3) 离子交换法　废水顺次通过阴离子树脂柱和阳离子树脂柱，将所有阴离子和阳离子都吸附掉而获得可循环利用的纯水。由再生处理的洗脱液中可回收有用物

质，如铬酸、镍、金、银等化合物。

(4) 蒸发浓缩法 用加热蒸发、真空蒸发、大气蒸发等方法将废水浓缩，浓缩液回用于电镀槽中，例如镀铬、镀镍洗水的浓缩。

(5) 电解法[210] 选择适当的条件利用电解时的阴极还原反应使废水中的金属析出加以回收或利用阳极氧化反应回收有用物质。可采用废水直接电解法，如镀铜废水电解在阴极上沉积出金属铜。也可采用化学沉淀与电解联合回收法，如用隔膜电解法电解化学沉淀的氢氧化物以回收金属铜、镍、锌等[211,212]。

参考文献

[1] [美]洛温海姆主编，北京航空学院一〇三教研室译，《现代电镀》，78～87页，机械工业出版社，北京，1982年。

[2] 同[1]，572～573页。

[3] Vatakhov, P. et al., *Plating and Surf. Finish.*, 77(3), 58 (1990).

[4] 电镀手册编写组编，《电镀手册(上册)》，172页，国防工业出版社，北京，1977年。

[5] 同[4]，175页。

[6] Durney, L. J. (ed.), "Electroplating Engineering Handbook", 4th ed., pp. 174～220, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1984.

[7] Rajagopa, I. et al., *Met. Finish.*, 88(12), 43(1990).

[8] ASTM B 253-83, Standard Practice for Preparationof Aluminum Alloys foe Electroplating.

[9] DiBari, G. A., *Plating Surf. Finish.*, 64(5), 68(1977).

[10] Jongkind, J. C., *Plating Surf. Finish.*, 62, 1135(1975).

[11] Lashmore, D. S., *Plating Surf. Finish.*, 65(4), 44(1978).

[12] ASTM B480-68(1980), Standard Practice for Preparation of Magnesium and Magnesium Alloys for Electroplating.

[13] ASTM B 252-85, Standard Practice for Preparation of Zinc Alloy Die Castings for Electroplating.

[14] ASTM B 629-77(1985), Standard Practice for Preparation of Molybdenum and Molybdenum Alloys for Electroplating.

[15] ASTM B 481-68(1985), Standard Practice for Preparation of Titanium and Titanium Alloys for Electroplating.

[16] Tutns, E. W. et al., *Plating Surf. Finish.*, 62, 443(1975).

[17] ASTM B 482-85, Standard Practice for Preparation of Tungsten and Tungsten Alloys for Electroplating.

[18] Beach, J. G. et al., in Lowenheim, F. A. ed., "Modern Electroplating", 3rd ed., pp. 618～635, John Wiley & Sons, New York, 1974.

[19] 郭鹤桐等编著，《电镀工艺学》，165～166页，天津科学技术出版社，天津，1985年。

[20] ASTM B 183-79(1985), Standard Practice for Preparation of Low-Carbon Steel for Electroplating.

[21] ASTM B 242-54(1985), Standard Practice for Preparation of High-Carbon Steel for Electroplating.

[22] ASTM B 320-60(1979), Standard Recommended Practice for Preparation of Iron Castings for Electroplating.

[23] ASTM B 281-82, Standard Practice for Preparation of Copper and Copper Base Alloys for Electroplating and Conversion Coatings.

[24] ASTM B 254-79(1985), Standard Practice for Preparation of and Electroplating on Stainless Steel.

[25] ASTM B 558-79(1985), Standard Practice for Preparation of Nickel Alloys for Electroplating.

[26] ASTM B 319-84, Standard Guide for Preparation of Lead and Lead Alloys for Electroplating.

[27] 同[19]，371～372页。

[28] 同[19]，388～391页。

[29] 曾华梁等编，《电镀工艺手册》，594～595页，机械工业出版社，北京，1989年。

[30] 同[19]，90～91页。

[31] 黄子勋等编著，《电镀理论》，38页，中国农业机械出版社，北京，1982年。

[32] 郭鹤桐，刘淑兰编著，《理论电化学》，241～245页，宇航出版社，1984年。

[33] Pletcher, D., "Industrial Electrochemistry", pp. 183～184, Chapman and Hall, London, 1982.

[34] 同[19]，89～90页。

[35] 同[19]，264～268页。

[36] Lowenheim, F. A., "Electroplating", pp. 217～220, McGraw Hill Book Company, New York, 1978.

[37] 同[19]，266页。

[38] 同[33]，p. 184.

[39] 同[19]，115～118页。

[40] 同[19]，118～122页。

[41] 同[19]，122～125页。

[42] Lowenheim, F. A., "Electroplating", McGraw-Hill Book Co., New York, 1978.

[43] Lowenheim, F. A. (ed.), "Modern Electroplating", 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1974.

[44] Durney, L. J. (ed.), "Electroplating Engineering Handbook", 4th ed., Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1984.

[45] Hall, N. (ed.), "Metal Finishing Guidebook and Directory", Metal and Plastics Publications, Inc., Hackensack, N. J., annual.

[46] 电镀手册编写组编，《电镀手册(上、下册)》，国防工业出版社，北京，1977年。

[47] 曾华梁等编，《电镀工艺手册》，机械工业出版社，北京，1989年。

[48] 郭鹤桐等编著，《电镀工艺学》，178～367页，天津科学技术出版社，天津，1985年。

[49] ASTM B 634-78, Standard Specification for Electrodeposited Coatings of Rhodium for Engineering Use.

[50] 同[42]，p. 297。

[51] Smith, H. M., *Met. Finish.*, 87(2), 59(1989).

[52] Mayer, L. J., *Met. Finish.*, **88**(8), 53(1990).
[53] Jayakrishnan, S. et al., *Met. Finish.*, **86**(2), 81(1988).
[54] 同[42], p. 299。
[55] Pushpavanam, M. et al., *Met. Finish.*, **86**(9), 25(1988).
[56] Skomoroski, R. M. et al., *Plating*, **60**, 1115(1973).
[57] Kruger, M. et al., *Trans. Inst. Met. Finish.*, **54**, 127(1976).
[58] 同[42], p. 300。
[59] 同[42], p. 186。
[60] Kraft, G. G., *Met. Finish.*, **88**(7), 29(1990).
[61] Zahi, N., "10th AESF/EPA Conf.", Orlando, Jan. 1989.
[62] Snyder, D. L., *Prod. Finish.*, **53**(8), 61(1989).
[63] Lashmore, D. S. et al., US Pat. 4804446.
[64] Benaben, P., *Plating Surf. Finish.*, **76**(11), 60(1989).
[65] Dubpernell, G., "Electrodeposition of Chromium from Chromic Acid Baths", Pergamon Press, New York, 1977.
[66] 同[42], p. 245。
[67] ASTM B 456-85, Standard Specification for Electrodeposited Coatings of Copper Plus Nickel Plus Chromium and Nickel Plus Chromium.
[68] ASTM B 177-68(1978), Recommended Practice for Chromium Plating on Steel for Engineering Use.
[69] Greenwood, J. D., "Hard Chromium Plating", 2nd ed., International Publication Services, New York, 1971.
[70] 朱立山等，电镀与精饰，**10**(6), 20(1988)。
[71] 朱立山等，电镀与精饰，**11**(3), 14(1989)。
[72] Robinson, G. T., *Prod. Finish.* (*Cincinnati*), **42**(11), 54(1978).
[73] 同[47], 211 页。
[74] Brassard, J., *Met. Finish.*, **86**(6), 105(1988).
[75] 同[47], 212 页。
[76] Sowell, R. R. et al., *Plating Surf. Finish.*, **65**(1), 50(1978).
[77] 同[42], p. 345。
[78] "AES Plating in the Electronics Industry Symposia", (a) First; Newark, N. J., 1966; (b) Second; Boston, Mass., 1969; (c) Third; Palo Alto, Calif., 1971; (d) Fourth; Indianapolis, Ind., 1973; (e) FIfth; New York, 1975; (f) Sixth; Chicago, III., 1977; (g) Seventh; San Francisco, Calif. 1979; (h) Eighth; Phoenix, AZ, 1981.
[79] Anter, M. et al., *Plating Surf. Finish.*, **63**(9), 19(1976).
[80] 同[42], pp. 272～275。
[81] 同[47], 270 页。
[82] 电镀手册编写组编，《电镀手册(上册)》，355 页，国防工业出版社，北京，1977 年。
[83] ASTM B 488-80, Standard Specification for Electrodeposited Coatings of Gold for Engineering Use.
[84] 同[42], pp. 218～219。
[85] 同[48], 268～269 页。
[86] 同[42], p. 222。
[87] Dennis, J. K. et al., "Nickel and Chromium Plating", Halsted Press, a division of John Wiley & Sons, Inc., New York, 1972.
[88] Brugger, R., "Nickel Plating", International Publications Services, New York, 1970.
[89] 同[47], 229页。
[90] 同[82], 328页。
[91] 同[42], pp. 326～328。
[92] 同[42], pp. 338～341。
[93] 同[48], 211～246页。
[94] Lowenheim, F. A., "Electroplating", pp. 307～316, McGraw-Hill Book Co., New York, 1978.
[95] 同[42], p. 317。
[96] 同[48], 184页。
[97] 同[42], p. 180。
[98] 同[42], p. 181。
[99] 同[47], 125页。
[100] 同[48], 178～210页。
[101] [苏]B. И. 赖依聂尔等著，张治平等译，《电镀原理》第一册，245～314页，机械工业出版社，北京，1959年。
[102] 同[42], pp. 175～182。
[103] 同[82], 210～236页。
[104] 同[42], pp. 348～350。
[105] 同[48], 317页。
[106] 同[47], 248页。
[107] 同[82], 344～345页。
[108] 同[48], 323页。
[109] 同[82], 348页。
[110] 同[48], 313～317页。
[111] 同[48], 326～329页。
[112] 同[47], 257～263页。
[113] 同[42], pp. 360～362。
[114] Brenner, A., "Electrodeposition of Alloys", Academic Press Inc., New York, 1963.
[115] Krohn, A. et al., *Electrodeposition Surf. Treat.*, **1**, 199(1973).
[116] Raub, E., *Plating Surf. Finish.*, **63**(2), 29; (3), 30(1976).
[117] 同[82], 394页。
[118] 同[42], p. 379。
[119] 同[48], 345页。
[120] 同[82], 374～384页。
[121] [苏]B. И. 赖依聂尔等著，张馥兰等译，《电镀原理》第二册，67～68页，机械工业出版社，北京，1964年。
[122] Krishnan, R. M. et al., *Met. Finish.*, **86**(5), 56(1988).
[123] 同[121], 68～70页。
[124] 同[47], 265页。
[125] 同[82], 430页。
[126] 同[82], 431～434页。
[127] 同[82], 422～423页。
[128] 同[42], p. 385。
[129] 同[82], 423页。
[130] Davidson, T., *Met. Finish.*, **88**(12), 49(1990).

[131] 同[42],p. 383。
[132] 同[82],417页。
[133] 同[42],p. 330。
[134] 陈其忠等,电镀与环保,No. 5,6(1985)。
[135] 张宗行等,电镀与环保,No. 4,10(1985)。
[136] 陈其忠等,腐蚀与防护,No,1,22(1986)。
[137] 同[121],180～184页。
[138] Flot,L. W. ,*Met. Finish.* ,**83**(7),11(1985).
[139] 同[121],184～186页。
[140] 同[82],434～435页。
[141] 同[82],435～437页。
[142] Pletcher,D. ,"Industrial Electrochemistry",pp. 181～182,Chapman and Hall,London,1982.
[143] 郭鹤桐等编著,《理论电化学》,250页,宇航出版社,1984年。
[144] 同[48],287～289页。
[145] 同[48],341～344页。
[146] 同[48],198页。
[147] 电镀手册编写组编,《电镀手册(下册)》,166～215页,国防工业出版社,北京,1979年。
[148] 同[44],pp. 606～616。
[149] 梁肇伟等,《刷镀新技术》,人民交通出版社,北京,1985年。
[150] 方景礼等,《刷镀技术》,国防工业出版社,北京,1987年。
[151] Norris,J. C. ,*Met. Finish.* ,**86**(7),45(1988).
[152] 黄子勋等,《电镀理论》,52～53页,中国农业机械出版社,北京,1982年。
[153] 第五机械工业部第六设计研究院,《表面处理车间工艺设计手册》,上册,河北人民出版社,1981年。
[154] 电镀手册编写组编,《电镀手册》(下册),国防工业出版社,北京,1979年。
[155] [苏]B. H. 赖依聂尔等著,张馥兰等译,《电镀原理》,第二册,297～501页,机械工业出版社,北京,1964年。
[156] Hall,N. (ed.),"Metal Finishing Guidebook and Directory",Metal and Plastics Publications,Inc. ,Hackensack,N. J. ,annual.
[157] Durney,L. J. (ed.),"Electroplating Engineering Handbook",4th ed. ,Van Nostrand Reinhold Co. ,New York,1984.
[158] 同[154],86～90页。
[159] 同[154],90～93页。
[160] 郭鹤桐等编著,《电镀工艺学》,202～203页,天津科学技术出版社,天津,1985年。
[161] 电镀手册编写组编,《电镀手册》(上册),349～350页,国防工业出版社,天津,1977年。
[162] 同[160],203～205页。
[163] 同[161],229页。
[164] 同[160],203～209页。
[165] 同[161],229～236页。
[166] 同[153],286～291页。
[167] 同[160],244,326～329页。
[168] 同[161],269～270,349～352页。
[169] 葛炳灶等,电镀与精饰,11(1),27(1987)。
[170] "First AES Symposium on Thickness Testing of Surface Finishing",AES,New York,1978.
[171] 同[42],p. 491。
[172] 同[161],608～610页。
[173] 同[155],289～290页。
[174] ASTM B 556-84,Standard Guide for Measurement of Thin Chromium Coatings by the Spot Test.
[175] ASTM B 555-75(1980),Standard Guidelines for Measurement of Electroplated Metallic Coating Thickness by the Dropping Test.
[176] ASTM B 504-82,Standard Method for Measurement of Thickness of Metallic Coatings by the Coulometric Method.
[177] 同[161],594～615页。
[178] 同[47],697～718页。
[179] ASTM B 578-80,Standard Test Method for Microhardness of Electrodeposited Coatings.
[180] 同[42],pp. 504～505。
[181] Mital,K. L. (ed.),ASTM STP 640,Adhesion Measurement of Thin Films,Thick Films and Bulk Coatings,1978.
[182] 同[42],pp. 494～499。
[183] 同[47],758～761页。
[184] 同[161],622～625页。
[185] ASTM B 489-85,Standard Practice for Bend Test for Ductility of Electrodeposited and Autocatalytically Deposited Metal Coatings on Metals.
[186] Durbin,C. ,"Proc. Am. Electroplat. Soc. ,38th",119(1951).
[187] ASTM B 490-68(1980),Standard Practice for Micrometer Bend Test for Ductility of Electrodeposits.
[188] 同[161],650～655页。
[189] ASTM B 117-73(1979),Standard Method of Salt Spray (Fog) Testing.
[190] 同[161],656页。
[191] ASTM B 368-85,Standard Method for Copper Accelerated Acetic Acid-Salt Spray (Fog) Testing(CASS Test).
[192] 同[161],658～660页。
[193] ASTM B 380-85,Standard Method for Corrosion Testing of Decorative Electrodeposited Coatings by the Corrodkote Procedure.
[194] 同[161],660～663页。
[195] 同[161],656～658页。
[196] Baeyene,P. ,*Galvanotechnik*,**68**,590(1977).
[197] *Plating Surf. Finish.* ,**64**(11),8(1977).
[198] *Prod. Finish.* ,**42**,66(Cincinnati),(Dec. 1977).
[199] 同[161],448～453页。
[200] 同[47],511～520页。

[201] GBJ4-73,《工业"三废"排放试行标准》。
[202] 藤野武彦,稲垣春雄,《めっき実用便覧》,306页,工学図書,1978年.
[203] 赵文波,工业水处理,7(3),7(1987)。
[204] 陈浩东,电镀与精饰,7(4),24(1985)。
[205] 杨发带,电镀与精饰,8(1),33(1986)。
[206] 上海轻工业学校编,《电镀原理与工艺》,388页,上海科学技术出版社,1978。
[207] 同[154],446页。
[208] 同[202],283页。
[209] 川崎元雄等,《実用電気めっき》,323页,日刊新聞社,1980年.
[210] 同[209],326页。
[211] 槻舟等,金属表面技術,28,228(1977).
[212] 川崎元雄,化学工場,21,2,50,61(1977).

基本参考文献

1. Lowenheim,F. A. ,"Electroplating,Fundamentals of Surface Finishing",McGraw-Hill Book Co. ,New York,1978.
2. Lowenheim,F. A. (ed.),"Modern Electroplating",3rd ed. , John Wiley and Sons,Inc. ,New York,1974.
3. Hall,N. (ed.),"Metal Finishing Guidebook and Directory", Metal and Plastics Publications,Inc. ,Hackensack,N. J. , annual.
4. Durney,L. J. (ed.),"Electroplating Engineering Handbook", 4th ed. ,Van Nostrand Reinhold Co. ,New York,1984.
5. 郭鹤桐等编著,《电镀工艺学》,天津科学技术出版社,天津,1985年。

dianfaguangcailiao ji qijian

电发光材料及器件　Electroluminescent Materials and Devices

熊见芳　重庆大学物理系

1. **综述**…… 271
1.1. p-n结 …… 272
1.1.1. 半导体的能带…… 272
1.1.2. 本征半导体及掺杂半导体…… 272
1.1.3. 费米能级…… 273
1.1.4. p-n结的原理和特性 …… 273
1.2. 辐射复合和非辐射复合…… 274
1.2.1. 辐射复合…… 274
1.2.2. 非辐射复合…… 275
2. **发光二极管**…… 276
2.1. LED的发光原理 …… 276
2.1.1. 同质结管…… 276
2.1.2. 异质结管…… 276
2.1.3. 红外上转换发光管…… 277
2.2. LED的外型和结构 …… 277
2.3. LED的制造工艺 …… 277
2.3.1. 材料选择…… 277
2.3.2. 工艺过程…… 278
2.4. 性能参数…… 278
2.5. 应用…… 279
2.5.1. 驱动电路…… 279
2.5.2. 主要应用场合…… 280
3. **半导体激光器**…… 280
3.1. 工作原理…… 281
3.1.1. 自发辐射…… 281
3.1.2. 受激辐射…… 281
3.1.3. 吸收…… 281
3.1.4. 反转分布…… 281
3.1.5. 光学谐振腔…… 282
3.1.6. 阈值条件…… 282
3.2. LD的结构 …… 282
3.3. 各种结型激光器（LD） …… 283
3.3.1. 同质结LD …… 283
3.3.2. 单异质结LD（SHLD） …… 283
3.3.3. 双异质结LD（DHLD） …… 284
3.4. LD的特性参数 …… 285
3.5. 安全防护…… 286
3.6. 应用场合…… 286
4. **材　料**…… 287
4.1. 电发光器件对材料的要求…… 287
4.2. Ⅲ-Ⅴ族化合物的晶体生长 …… 288
4.3. 外延生长…… 289
4.3.1. 液相外延法…… 289
4.3.2. 气相外延法…… 289
4.3.3. 分子束外延法…… 289
4.4. 用于电发光器件的材料…… 289
4.4.1. 砷化镓（GaAs） …… 289
4.4.2. 磷化镓（GaP） …… 290
4.4.3. 砷化铟（InAs） …… 290
4.4.4. 磷化铟（InP） …… 290
4.4.5. 砷铝化镓（$Al_xGa_{1-x}As$） …… 290
4.4.6. 磷砷化镓（$GaAs_{1-x}P_x$） …… 291
4.4.7. 其它三元化合物固溶体…… 291
4.4.8. 四元合金…… 291
4.4.9. 其它族材料…… 292
参考文献…… 292
基本参考文献…… 293

1. 综　述

对某些材料加上电场，在电场激励下发生光，这就是电致发光现象。利用该现象制成的装置，可将电能直接转换成光能，称为电致发光器件。具有电致发光性的材料很多，但实用的主要是一些化合物半导体，如Ⅲ-Ⅴ、

Ⅲ-Ⅳ、Ⅱ-Ⅵ族的二元、三元或四元化合物。

半导体电致发光现象的研究具有悠久的历史，早在1907年H. J. Round[1]就观察到电流通过硅检波器时有黄色光发生。1923年O. V. Lossev[2]在SiC检波器中观察到类似现象并作了仔细研究。以后陆续观察到锗、硅的p-n结有复合发光以及GaP发光[3]。1960年前后制成GaP发光二极管，1961年观察到GaAs的p-n结发光[4]。1962年出现GaAs半导体激光器[5,7]。

属于注入式(结型)发光的发光二极管(light emitting diode, LED)和半导体激光器(semiconductor laser, SL)在电致发光器件中占有重要地位[8,9]，并在科研和生产中获得了广泛应用。发光二极管(LED)具有p-n结，当有正向电流流过p-n结时，注入p-n结的电子空穴复合，产生自发幅射荧光。这种光又称为注入电荧光。LED又被称为半导体荧光二极管或电荧光二极管。半导体激光器分为有p-n结和非p-n结两类，前者与发光二极管类似，因电子空穴注入p-n结而发光；后者是由别的一些激励方式(如电子束、光束、碰撞电离等)产生电子空穴对，然后它们复合而发光。目前最成熟、应用最广的还是电子空穴注入p-n结型的半导体激光器，这种激光器称为结型激光器或激光二极管(laser diode)，简称LD。LED和LD于1970年前后进入市场，逐步推广应用到工农业和科技领域。

中国于50年代创建了半导体科技和产业，1962年用水平法生长出第一块GaAs单晶，1963年制成第一个GaAs半导体激光器，1968年GaAs的气相、液相外延技术研究成功。从此发光二极管和半导体激光器在中国就迅速发展起来，形成完整的科研、教学、生产体系、品种、性能等也都达到或接近国外先进水平。

LED和LD的产品有可见光和不可见光之分，发光波长由所用材料决定。常用的是Ⅲ-Ⅴ、Ⅱ-Ⅵ、Ⅱ-Ⅳ等族的二元、三元或四元化合物固熔体。目前生产的LED和LD，主要是用Ⅲ-Ⅴ族化合物，如GaAs(红外光、波长900～940nm)、GaP(红光、波长700nm)；(绿光、波长560nm)、$GaAs_{1-x}P_x$(波长630～900nm)。也有用Ⅳ-Ⅳ族化合物如SiC(波长590nm)等。

LED和LD的基本过程都是p-n结注入发光，它们工作电压低(～2V)、电流小(数十毫安)、功耗低，体积小、机械性能好，调制方便，有广阔的应用前景。但它们之间也有很多区别。LED是载流子的自发复合发光，属自发辐射，发出的是非相干光。LD中载流子是在外来光子激发下复合发光，是受激辐射，发出光的能量(频率)，传播方向、位相、偏振等都与外来光子相同，是相干光。光的单色性、方向性、亮度都比LED好。不过LED的制作简单、价廉、稳定性好，这些方面优于LD，可据不同要求来选用它们。

LED和LD主要用于信息的检测、存储、处理、传递以及显示、照明等方面。如用作光唱盘、视盘、光通信、光计算机、测距、自动控制、激光打印、光条形编码器等的光源，仪器仪表的指示显示等。为全固体化光源，显示开辟了途径，为光电子学提供了不可缺少的器件。

1.1. p-n结[8,10]

用某种方法，使一晶体的两个相邻区域分别成为n型和p型半导体，这两个区域相邻的界面处便形成p-n结。在同一晶体材料上形成的p-n结称为同质结，不同材料形成的p-n结称为异质结。p-n结具有单向导电性，当正向电流通过时会发光，它是LED和LD的心脏。

1.1.1. 半导体的能带

晶体中电子能级由于原子间的相互作用而分裂成能带。能带宽窄由晶体中原子间距决定，能带间常有间隙，间隙内一般不存在电子态，电子不能存留，因此称这间隙为禁带。

能带中有很多分立的能级(态)、电子在能带中总是先占据最低能级，而后依次上填。被电子填满的能带称为满带，内层电子的能带总是被电子占满的。原子中最外层的价电子所处的能带被称为价带。价带可被电子填满，也可不被填满。在价带上面还有能带，它们与价电子激发态能级对应。这些能带在0K时，没有电子态，它们被称为空带。紧靠价带的那个空带被称为导带。价带与导带间有无禁带及其宽窄、价带是否被填满，就决定了材料的导电性能。价带刚好被价电子填满，价导带间有禁带的材料是半导体或绝缘体，其中禁带宽度小的是半导体。半导体中遇到的电子能量变化主要是在价带、导带和其间的禁带如图1所示。向上表示电子能量E_e增加，向下表示空穴能量E_e增加(见半导体)。

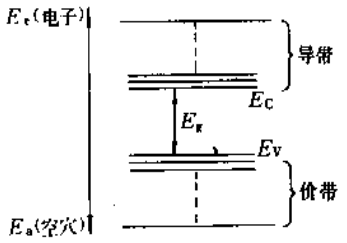


图1 半导体晶体简化能级图

E_C—导带底能量；E_V—价带顶能量；E_g—禁带宽度

1.1.2. 本征半导体及掺杂半导体

没有杂质的半导体称为本征半导体，禁带中没有电子态存在。在0K时，导带中也无电子。当温度高于0K时，价带中有些电子的能量会大于E_g，出现热激发，电子会越过禁带，从价带跃迁到导带中，在价带中留下带正电的空位，空位可被邻近原子的电子填充而在晶体中

移动，称为空穴。导带中的电子和价带中的空穴统称为载流子，在外电场的作用下会漂移并参与导电，单位电场强度下载流子的平均漂移速率称为迁移率μ，单位为$cm^2/(V\cdot s)$。在常温下载流子量很少，电子空穴成对产生，数目相等是本征半导体的特点（另见半导体）。

在半导体中掺入某种杂质，杂质原子将在材料中引进一个束缚态能级（杂质能级）。若杂质原子的价电子数多于组成半导体材料的原子的价电子数，引进的束缚态能级处于禁带中并靠近导带底部，在常温下束缚态中的电子可被激发到导带中，在束缚能级上留下空穴，杂质原子电离变成正离子，而这空位是不能在晶体中移动的。此时导带中的电子远多于价带中的空穴，材料变成以电子导电为主，称此材料为n型半导体。这种能提供电子的杂质称为施主杂质，n型半导体中电子称为多数载流子（多子），空穴称为少数载流子（少子）。

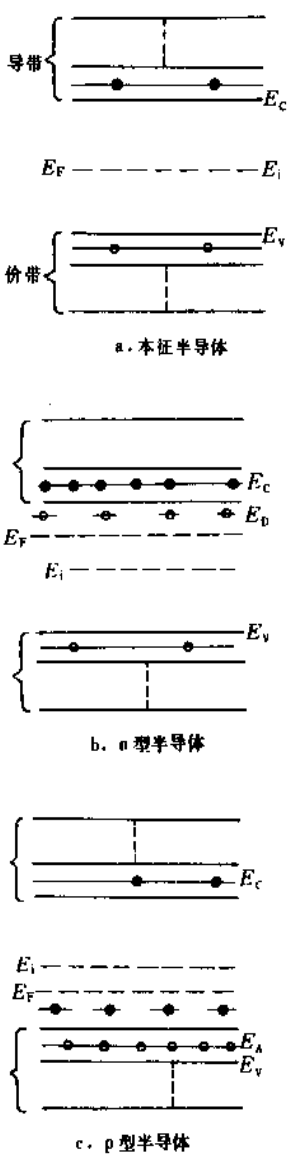


图2　三种半导体材料的能带及电子空穴分布图

若掺入的杂质原子的价电子数少于半导体原子的价电子数，引入的束缚态能级落在禁带中靠近价带顶处，常温下价带中的电子会跃迁到这些附加能级上，在价带中留下空穴，而使杂质电离成负离子。这样价带中的空穴就远多于导带中的电子，成为以空穴导电为主的半导体，称为p型半导体。这种能接受电子的杂质称为受主杂质。这里空穴是多子，电子是少子。上述三种半导体的能级图示于图2。

1.1.3.　费米能级

热平衡时，电子空穴占据某能态E的几率$f(E)$是一定的，服从费米-狄拉克分布规律

$$f(E)=\frac{1}{1+e^{(E-E_F)/kT}} \tag{1}$$

式中　$f(E)$——费米分布函数；

E——能态的能量，J；

E_F——费米能级，J；

k——玻尔兹曼常数；

T——热力学温度，K。

费米能级E_F是热平衡时的一个重要参数，是费米-狄拉克分布函数中的参考能级，标志能带中电子填充水平，是温度、浓度等的函数。它们间的关系可表示为：

$$E_F\simeq E_i+\frac{kT}{2}\ln\frac{n}{p} \tag{2}$$

式中　E_i——禁带中线位置，J；（即$E_i=\frac{E_c+E_v}{2}$）

n——电子浓度，cm^{-3}；

p——空穴浓度，cm^{-3}。

对本征半导体，n=p，由(2)式知$E_F\simeq E_i$，因此E_F在禁带中线附近（见图2a）。对n型半导体，因n>p，由(2)式得知E_F在禁带中线之上，对p型半导体，p>n，所以E_F在E_i之下。对重掺杂的情形，$n\gg p$（或$p\gg n$），由(2)式得知E_F会接近或进入导带（或价带），称为简并半导体。

1.1.4.　p-n结的原理和特性

p-n结是p、n型半导体的界面区。可由合金法、扩散法、离子注入法、外延生长法等来制备。由于方法不同，结两边杂质分布可以是突变型，也可是线性缓变型。p-n结两侧的电子空穴浓度相差很大，将引起p区空穴，n区电子向对方扩散，结果在结的p型侧留下电离受主出现负电荷区，而n型侧留下施主出现正电荷区，这个正负电荷区称为空间电荷区，区内存在由n区指向p区的电场称为自（内）建电场，它将阻止电子、空穴的扩散运动，引起与扩散方向相反的漂移运动。当扩散和漂

移达到动平衡时，p-n 结就具有了一定宽度的空间电荷和自建电场，见图 3。

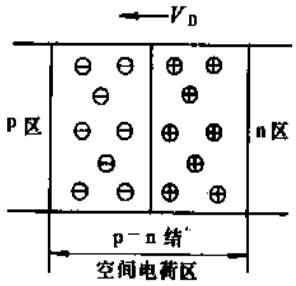


图 3 p-n 结空间电荷区和自建电场

分析指出，热平衡时 E_F 在 p 区，n 区和结区都应相同。由 2.3 可知，p、n 区中 E_F 在禁带中的位置不同，现在 E_F 处于同水平，p 区和 n 区能带只发生相对移动，结区发生弯曲，如图 4a 示。能带弯曲区称为势垒区，与空间电荷区对立，这里自由载流子很少，又称为耗尽层，分析 p-n 结特性时常不考虑这部分载流子。

2

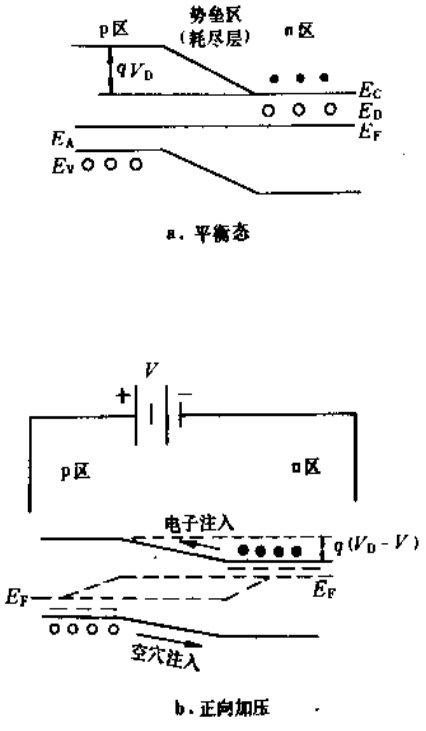


图 4 p-n 结能带图

自建场的方向是由高电势指向低电势。自建场的存在表明，p 区比 n 区电势低，p 区和 n 区的电势差称为接触电势差，用 V_D 表示。其大小见下式：

$$qV_D = E_{Fn} - E_{Fp} = E_{ip} - E_{in} \quad (3)$$

式中 q——电子电荷绝对值；

E_{Fn}，E_{Fp}——分别为 n、p 区的费米能级，J；

E_{in}，E_{ip}——分别为 n、p 区的禁带中线能级，J；

qV_D——势垒的高度，是 n 区和 p 区的能量差，J。

当外电压加在 p-n 结上时，V_D 会发生变化，势垒高度也会改变。当外电压的正极接 p 区，负极接 n 区时称为正向加压，反之称为反向加压。正向加压时，势垒高度下降，破坏了原来的平衡，重新引起 p 区空穴，n 区电子向对方扩散，多数载流子流入对方，使对方载流子增加，这种现象称为少子注入，这些增加的少数载流子称为非平衡载流子，其分布仍可用 (1) 式描述，但费米能级与平衡时不同，称为准费米能级。这时电子和空穴的准费米能级是不同的，分别用 E'_{Fn}和 E'_{Fp}表示。注入的少子只在结区两侧等于扩散长度范围内存在，见图 4b。在此区内电子空穴发生复合，复合时多余能量变成光能而发光。电子的扩散长度远大于空穴的扩散长度。注入 p 区的少子电子扩散得较远，因此复合发光区偏于 p 区侧。

当反向加压时，势垒升高，各区少子流入对方，这个反向电流很小。而正向加压时是各区多子流入对方，正向电流比反向电流大得多，这就是 p-n 结的单向导电性。

1.2. 辐射复合和非辐射复合[1,10]

这是电子跃迁的两种方式。发光是辐射跃迁。与此有关的两个过程是激发与复合。电子获得能量，从稳定的低（基）能态跃迁到不稳定的高能态称为激发，如电子从价带跃到导带。电子从高能态回到基态时，称为复合（导带电子返回价带为空穴复合），复合时多余的能量以光子或声子的形式转变成光能或热能（晶格振动能），前者称为辐射复合，后者为非辐射复合（或猝灭）。为提高发光效率应增强辐射复合而抑制非辐射复合。

LED 和 LD 的激光是对 p-n 结正向加压，高效地注入非平衡载流子而实现的。

1.2.1. 辐射复合

该过程与产生非平衡载流子的电源无关，只与材料的物理、电学性能相关。导带电子与价带空穴可直接进行复合，也可通过某些杂质或晶格缺陷在禁带中引进的能级（复合中心）进行复合。这些杂质和缺陷称为发光中心。由此把复合分成带间复合、边缘发射、激子复合等。复合过程必须遵守能量守恒和动量守恒定律。发射光子的能量必须等于复合跃迁对应的上下能级的能量差，即：

$$\Delta E=E_2-E_1=h\nu_{12}=\frac{hc}{\lambda} \tag{4}$$

式中　h——普朗克常数，6.626×10^{-34}J·s；

ν_{12}——光子频率，s^{-1}；

λ——光子波长，nm；

c——光速，$\sim3\times10^{8}$m/s；

E_1，E_2——复合跃迁对应的上下能级能量，J。

(1) 带间复合　导带中的电子直接跃迁到价带中与空穴复合。由（4）式得知，光子能量$h\nu_{12}$等于E_g。由于复合并不只发生在一对能级间，而是在导带底价带顶附近的部分能级间，因此，发射光谱并不是一条谱线，而是有一定宽度的谱带。

能带中不同能级的电子有着不同的动量即不同的波矢K，因此可用图5表示带隙半导体的能带。当价带的极大值（在$K=0$处）与导带极小值具有相同K值的材料称为直接带隙半导体，而不同K值的材料称为间接带隙半导体。

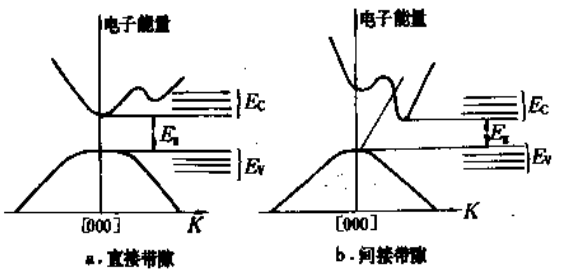


图5　半导体能带图又一种形式

直接带隙材料中，复合跃迁不需第三者参加就能满足动量守恒

$$K_j=K_i-Q\simeq K_i \tag{5}$$

式中　K_i，K_j——电子在导带底、价带顶处的波矢，cm^{-1}；

Q——发射光子的波矢，可略而不计。

因此，称为直接跃迁过程，发光效率很高。Ⅲ-Ⅴ族化合物中的GaN、InN、InP、GaAs、InAs、GaSb、InSb和所有Ⅱ-Ⅳ族化合物属直接跃迁型材料。

间接带隙材料中由于K_j、K_i不同，需第三者——声子的参加才能满足动量守恒

$$K_j=K_i-K-Q\simeq K_i-K \tag{6}$$

式中　K——声子的波矢。

这是个二级过程，称为间接跃迁型。发光效率较低。Si、BP、GaP等属此类。但当这类材料适当掺杂，形成所谓等电子陷阱，发光效率可大大提高。

(2) 浅施主与价带（或受主与导带）间的复合　浅施主就是靠近导带底的施主。它俘获的电子再与价带空穴（或浅受主上空穴与导带电子）间的复合又称为边缘发射。由于浅施（受）主电离能很小，这种跃迁很难与带-带间跃迁相区别。但施（受）主能级的参与，会影响跃迁几率。

(3) 施-受主间复合（D-A对复合）　施主俘获的电子与受主俘获的空穴间的复合，光子能量小于带隙。复合后施、受主分别带上正、负电，这种复合具有库仑作用，跃迁依赖于施、受主间距。

(4) 深能级的复合　深能级是指靠近禁带中部的能级，通过这些能级实现复合，光子的能量远小于E_g，发射光谱可能处于可见区外。材料的E_g越大，这种跃迁的实际意义也越大。如GaP中的红光便属此。但对直接跃迁型材料，深能级复合往往是非辐射的。

(5) 等电子陷阱　用同族原子取代晶体的基质原子，由于二者的价电子数相等，取代后材料中不增加附加的电子或空穴，称为等电子杂质。但由于它们间原子序不同，存在电负性和大小等不同，而成为一个束缚态，能俘获电子或空穴成为带电中心，故称该杂质为等电子陷阱。由于成为带电中心后具有库仑力而又能俘获极性相反的载流子形成激子（电子-空穴）对，激子可在晶体中运动，当激子复合时就会发出相当波长的光。等电子陷阱对间接跃迁材料很有用，它可以使电子由导带向价带的跃迁成为一级过程，使效率大增。不过激子可用热离化或复合时把能量交给另一载流子使发光效率降低。

1.2.2.　非辐射复合

这是一种消光过程，影响发光效率，因此也很受重视，正进行大量研究，但许多非辐射跃迁过程至今仍未弄清，下面是已解释得较成功的几个过程。

(1) 俄歇（Auger）复合　电子空穴复合时把多余能量传输给第三个载流子，使它在导带或价带内部激发，第三个载流子回到初始态时以声子形式将各余能变成热能，这称为俄歇复合。当晶体中自由载流子浓度高，晶格缺陷多时，俄歇复合就较显著。

(2) 多声子复合　电子空穴复合时以激发多个晶格振动的量子（声子）的形式将多余能量放出，这就是多声子复合，它是放热过程，将使晶体升温。多声子同时产生的几率很小，但由于晶体中的杂质和缺陷在禁带中造成许多分立能级，当电子依次落在这些能级上时，声子也就接连产生。多声子跃迁是一个几率很低的多级过程。

(3) 表面复合　由于表面处晶格的中断和杂质离子污染，使晶体表面产生高浓度的各种深、浅能级，充当复合中心，而使载流子在表面产生非辐射跃迁复合，即

表面复合。因此作好表面处理及保护，是提高发光效率的一个方面。

2. 发光二极管[1,10]

发光二极管的结构如图6所示，它是一种p-n结型发光器件，具有普通二极管的正反向特性和它没有的发光能力。对管子正向加压，让一定电流流过p-n结，就会发光。发光管在电路中符号见图7。

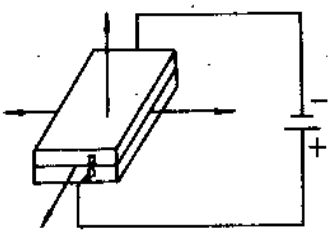


图6 发光二极管的一般结构



图7 发光器符号

用于LED的材料有直接带材料（如GaAs等）及间接带材料（如GaP等）以及它们的三元或四元混晶（如$GaA_{1-x}P_x$等）。发光波长取决于禁带宽度E_g及杂质类型。现已有红外，红、黄、绿、蓝、紫等色光的LED，还有变色LED，颜色随通过电流大小而变。

2.1. LED的发光原理

在外加正向偏压激励下，p-n结区发生少子注入，产生非平衡载流子，这些注入少子在扩散过程中不断与多子复合而发光，不同材料和掺杂的LED复合机理不同，下面是几种常用管的发光原理。

2.1.1. 同质结管

(1) GaAs红外LED 是带-带跃迁复合，发射光子能量接近禁带宽度(E_g=1.43eV)，峰值波长约870nm。还有受主空穴与导带电子间的复合，光子能量稍小，波长改变。如掺锌的GaAs LED，随锌浓度的增加，峰值波长可由870nm变成910nm。

(2) GaP LED GaP是典型的间接跃迁型材料，发光由禁带中的发光中心实现。不同掺杂的发光中心不同，发射波长也不同。

红色GaP LED的发光中心是锌和氧形成，最邻近的Zn-O对成为等电子陷阱，是激子复合发光，波长在红外区。该激子的复合几率大，发光效率高。还有其他一些发光过程，如孤立的氧和空穴，氧、锌的施-受主复合发光等，这使光谱扩展。另外，向GaP掺镉和氧后，可形成Cd-O对发光中心，同样发射红光。

GaP中掺入氮成为绿色发光中心，氮取代磷原子成为等电子的电子陷阱，俘获的电子空穴能量分别约为0.01和0.037eV，因而激子复合时便产生接近E_g的绿色光。其他还有浅施主和浅受主能级间的跃迁也发绿光。

GaP中掺入铋，形成等电子空穴陷阱，先俘获空穴后电子成为激子，激子的能量约为0.1eV，由此跃迁复合产生的光波长约600nm，在橙黄色区。

此外掺氮也可使光在黄色区，相邻的两个氮原子耦合成氮对，它比单个原子更易俘获载流子形成激子，复合发射光在黄色区，当氮浓度增到$5\times10^{19}cm^{-3}$以上时，这种现象更明显。

(3) $GaAs_{1-x}P_x$发光管 是用GaAs和GaP混晶作成。x表示磷和砷在混晶中的比例，发光波长随x而变，当$x=0$时，$GaAs_{1-x}P_x$成为GaAs，E_g=1.43eV发近红外光。当$x=1$时，成为GaP，E_g=2.2eV，发绿光，峰值波长为560nm。当$x=0.4$时，$E_g\simeq1.91eV$，发红光，峰值波长为650nm。x值由0→1，$GaAs_{1-x}P_x$由直接跃迁型变成间接跃迁型材料，发光颜色由近红外过渡到绿光，分界点为$x\simeq0.45$。

2.1.2. 异质结管[11~13]

由禁带宽度不同的两种材料制成。由于载流子从宽E_g向窄E_g材料注入效率高，辐射复合发生在窄E_g材料中，发光区变窄。又因禁带宽度不一，而在界面处存在势垒，使注入载流子的复合限制在有源区内，可提高发光效率。其复合机理与同质结同，可用Ⅱ-Ⅵ族，Ⅲ-Ⅴ族材料制造。GaAs-$Ga_{1-x}Al_xAs$是目前较成熟的异质结LED，发红外光，峰值波长为900nm，用于光纤通讯，结构如图8。

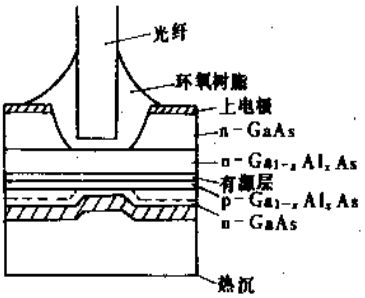


图8 GaAs-$Ga_{1-x}Al_xAs$双异质结发光二极管结构示意

2.1.3. 红外上转换发光管[14]

利用红外光去激发稀土磷光体使其发出可见光，这种用小能量的光子激发而得到大能量的光子称作上转换（反斯托克斯转换）发光。这是一种多光子过程，如图9所示，电子吸收几个小能量（较低频率）光子从基态逐级跃迁到最高能级，当由最高能级回到基态时，发出一个大能量（较高频率）的光子。将上转换磷光体涂在红外二极管（如GaAs）上就做成上转换发光二极管，如图10所示。发光颜色随稀土离子的种类、激发光强而变化，可得到蓝色和紫色光，这是一般p-n结管难以达到的。

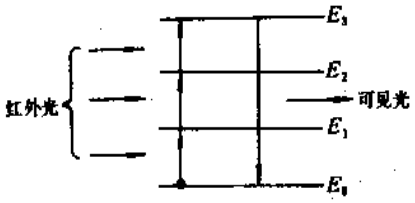


图9　多光子过程

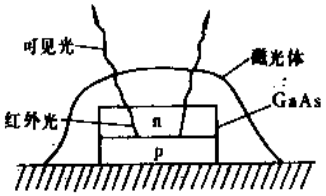


图10　上转换磷光体发光二极管的结构

2.2. LED的外形和结构[15]

LED的外形和结构如图11和12，图中热沉是作管芯的散热器。从封装材料看，可分为金属帽型、陶瓷型和全树脂型三种，这是支持外引线的材料。外引线与管芯两极用直径为25～30μm的金属线连接，然后用环氧树脂（透明）把管芯和金属线管脚等封住，在元件的管头上往往加装玻璃透镜。

把若干个发光管管芯按一定方式排列并封装在一起，可作成数码管、字符管等。由所用单元形式，分为段式和矩阵式（圆点或方格），见图13。通常数码管用段式，而字符管用矩阵式。这些管芯的阴、阳极按一定方式引出，在译码驱动器驱动下会显示数字，文字符号或图形。

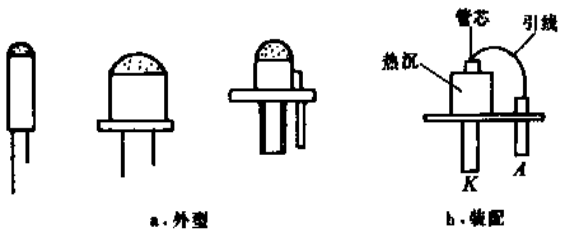


图11　LED结构示意

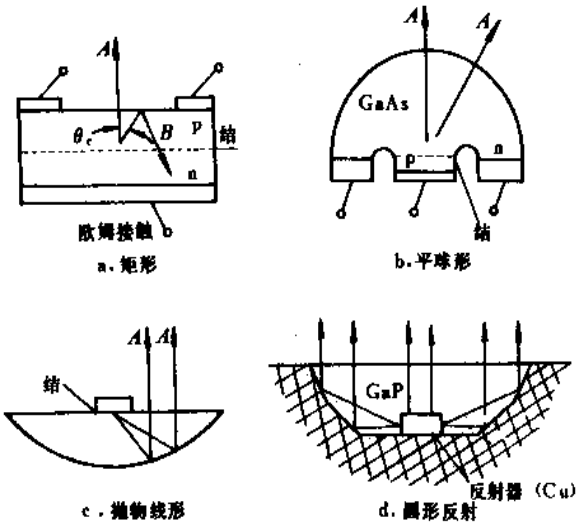


图12　四种电致发光二极管截面图

A—光出射方向；*B*—经半导体表面反射回内部的光；

θ_c—发生内部全反射的临界角



图13　段式和矩阵式LED

2.3. LED的制造工艺[16,17]

2.3.1. 材料选择

制作LED首先要合理选择材料。LED对材料的要求

是：

a. 具有适当的禁带宽度 E_g，即所选材料的 E_g 必须大于与所要求的发光波长相应的光子能量。

b. 容易制备高纯优质单晶，能制成 p-n 结，易于制作低电阻的欧姆接触。如Ⅱ-Ⅵ族化合物的 E_g 适当，但不易制作 p-n 结，因此不能直接用来制造 LED。

c. 复合发光几率要大，对光的吸收要小。

d. 在常温和空气中性能稳定，能组织工业生产，成本低。

能完全满足上述条件的材料不多，能用的只有少数几种，如直接跃迁型的 GaAs、GaN、InN 和 InP，间接跃迁型的 AlP、AlAs、AlSb 和 GaP 等，前三种在空气中不稳定，较易生长单晶的是 GaAs、InP 和 GaP。GaP 是唯一可直接发可见光的材料。

三元、四元混晶中主要是 $Ga_{1-x}Al_xAs$、$GaAs_{1-x}P_x$ 和 $In_{1-x}Al_xAs$ 三种，其他正在开发中。四元化合物 InGaAsP 制作的 LED，波长为 1.0～1.6μm，很受重视，正在大力发展中。

2.3.2. 工艺过程

大多数 LED 都是用外延法制备的，用液相和气相外延，在衬底上生长 p 型和 n 型层制成 p-n 结。也用在 p 型（或 n 型）层中由扩散法掺入杂质而成 p-n 结。

（1）GaP LED的制作　可由向 n 型 GaP 中扩散锌来作 p-n 结。也可用液相外延法，将 GaP〈111〉单晶基片（衬底）在 1100℃的 H_2 气氛下，沾润掺碲的含高纯金属 Ga 的 GaP 饱和溶液，缓慢降温在衬底上生长几十微米的 n 型 GaP 外延层，用类似方法生长 p 型 GaP 层，经真空蒸镀电极，用金刚刀把管芯划开、分选、最后封装成管。

生长 p 型层时掺的杂质是锌和氧、在氩气氛中生长。已成 p-n 结的片子要在约 600℃的氢气氛中进行 20～40h 的热处理，以提高发光效率。

（2）GaAsP 红色发光管制作　用气相外延法在 n 型 GaAs 衬底上生长一层厚约 50μm 的 n 型 GaAsP 混晶层，其中 P：As=0.4：0.6，在外延层上沉积 Si_3N_4，在 Si_3N_4 层上用光刻法刻出发光窗口，在窗口处扩散锌使形成 P 型 GaAsP 层而作成 p-n 结，以后蒸铝、刻铝做出铝电极，另一面镀 Au-Ge 合金（或 Au-Ge-Ni 合金）作背电极，最后分成单个管芯，筛选、封装成管。

（3）GaAs 红外管的制作　将掺碲的 n 型 GaAs 单晶沿〈100〉晶向切成 0.5mm 厚的晶片，研磨抛光，进行掺硅的液相外延，在约 920℃的高温下，将掺硅的高纯金属 Ga 的 GaAs 饱和溶液沾润在 GaAs 上，然后按一定速度降温并在衬底表面生长出掺硅的 GaAs 外延层。硅在 GaAs 中属两性材料，外延温度在 920℃至 870℃范围内，硅取代 Ga 成为施主杂质，此时长出 n 型层；温度由 870℃继续下降时，硅取代砷成为受主杂质长成 p 型层。图 14 为几种发光二极管芯片结构。

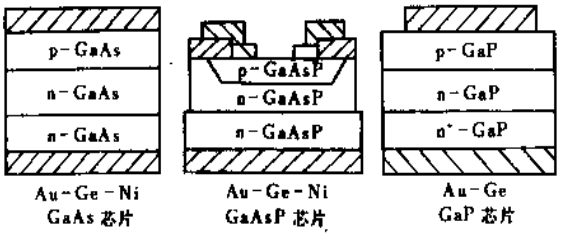


图 14　几种发光二极管芯结构图

这样经过一次外延就在 GaAs 衬底上先后生长出 n 型和 p 型外延层（厚度各为 20μm 和 70～100μm），形成 p-n 结。然后 p 型和 n 型层上各镀上铝和 Au-Ge-Ni 合金电极，再划片、筛选、封装成管。

2.4. 性能参数[1,10]

发光管的性能参数很多，有电学、热学、光学参数之分。电学和热学参数与其它二极管相同（见半导体，光电检测器），光学参数有发光波长、光谱、亮度、光强角分布等。

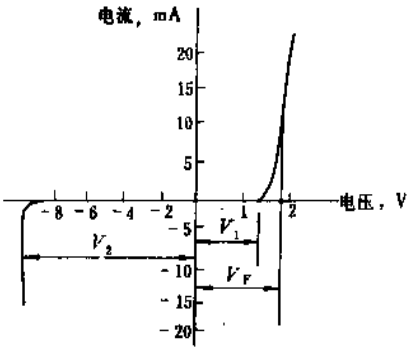


图 15　发光二极管的电流-电压特性

V_1—开启电压；V_2—反向击穿电压；V_F—LED 的饱和压降

（1）伏安特性曲线　是流过管子的电流与加在管子两端电压间的关系如图 15 所示。与一般二极管相似，正向电压小于开启电压时，几乎无电流通过，当达到开启电压后，只要增加一点，电流急剧增加，正向电压近似为常数，称此为 LED 的饱和压降 V_F，其值为开启电压加 0.3～0.5V，发光管一般在 1.5～3V 的正向电压下发光。发光管的反向击穿电压较低，一般约为 5V，因此在交流

驱动时须用同容量的普通二极管与之串联或并联，以防损坏。手册中给出的反向耐压是指在反向漏电流不大于100μA时所能加的反向电压值。

(2) 响应时间　表示光信号对电信号响应的快慢程度。是器件启亮和熄灭的延迟时间，见图16。它取决于结电容，载流子寿命等，不同LED的响应时间不同。直接跃迁型的GaAs、GaAlAs、GaAsP和绿色GaP的响应时间<10ns，而间接带隙的GaP<100ns。滞后时间 t_d 极小，常可忽略。

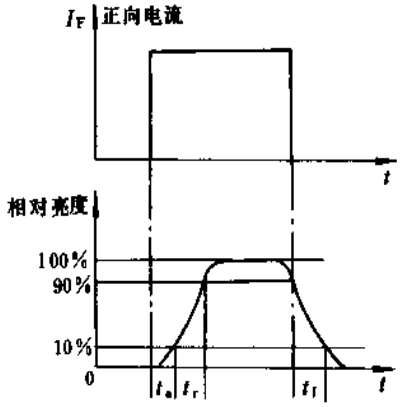


图16　发光二极管的响应时间
t_d—滞后时间；t_r—上升时间；t_f—下降时间

(3) 发光强度及其角分布　单位立体角的光通量称为发光强度，与方向有关，发光器件在空间各方向的光强分布称为角分布。图17给出了HG400系列和HG500系列GaAs发生管的角分布，由图可见前者方向性强，后者方向性差。LED的光强角分布主要由封装形式和透镜参数决定。

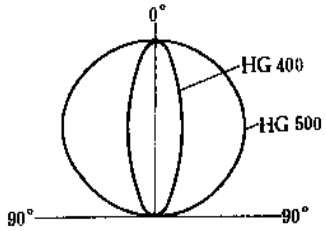


图17　发光二极管的光强分布图

(4) 亮度 B (单位面积的发光强度) B 有方向性，手册中给出的是正法线方向上的 B 值，常用单位电流密度下或单位电功率下的亮度(10^4cd/A 或 cd/m²·W 表示发光管的光输出。$GaAs_{1-x}P_x$，$Ga_{1-x}Al_xAs$ 和GaP(绿光)发光管的 B 近似与电流密度成正比，不易饱和，适于脉冲状态工作，亮度随温度上升而下降。

(5) 光谱分布和波长　光谱分布是指发射光强随波长或频率变化的分布曲线(见图18)。光谱曲线中光强最大值对应的波长称为峰值波长，光强为最大值一半的点对应的波长范围称为谱线带宽(或半宽度)，它表示发光的单色性。一般发光管的带宽约为30～100nm。发射光谱的形状由材料种类、性质、发光中心等决定。峰值波长随温度升高，以20～30nm/℃的比例向长波方向移动。

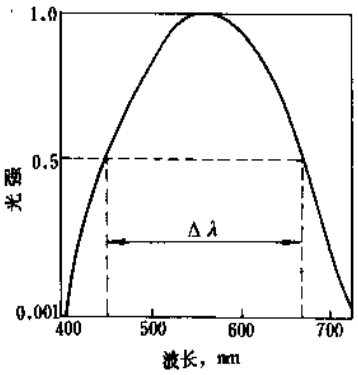


图18　光谱分布

(6) 寿命　发光管的亮度降低到原有亮度一半所经历的时间称为寿命。与工作电流密度有关，在小于1A/cm²下使用，寿命可达10^6h以上，最长可达10^9h。随工作时间的加长，亮度下降的现象称为老化，电流密度加大老化变快，寿命变短。

(7) 工作温度　光学参数，电学参数都与工作温度有关。温度升高，发光性能变坏，因此必须规定管子的工作温度、环境存储温度，还需采取散热措施。

2.5. 应　用

LED应用很广泛，这是因为它具有工作电压低(约2V)、电流小、功耗小、响应快、体积小、驱动简单、易于与集成电路匹配、寿命长、耐冲击抗震、性能稳定等优点所致。而它的缺点如光色有限、难以制成大面积元件等正是目前积极攻克的努力方向。

2.5.1. 驱动电路

用于驱动LED的电路有一定要求，因为它的正向伏安特性曲线(见图15)斜率很大，原则上应使用电流源供电，如用电压源供电则须采用保护措施，如串接限流

电阻等。又因它的反向击穿电压低，交流供电时需串(或并)联一个二极管以保护，典型的电源驱动电路如图19所示。

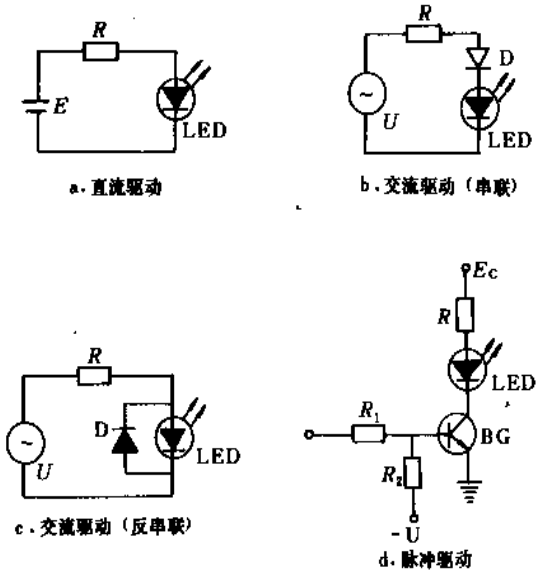


图19 LED的典型驱动电路

图中R是限流电阻，它使流过LED的电流不超过额定值，调节R可改变发光亮度，在直流电路中R按下式估算：

$$R=\frac{V_c-V_F}{I_F} \tag{7}$$

式中 V_c——直流电源电压，V；

V_F——LED的正向压降，V；

I_F——LED的正向电流，mA；

R——限流电阻，kΩ。

交流电路中的R按下式估算（见图19b，c）

$$R=\frac{V_m-(V_F+V_D)}{I_{Fm}} \tag{8}$$

式中 V_m——交流电源峰值电压，V；

V_D——与LED串联的二极管正向压降，V；

I_{Fm}——LED最大允许工作电流，mA。

在反向并联时，$V_D\approx 0$。

脉冲供电时，可认为晶体管的集-射极短路，根据(8)式算出R值（见图19d）。

限流电阻的功率在直流时为$2I_F^2R$，交流时为$2I_{Fm}^2R$（另见集成电路）。

2.5.2. 主要应用场合

(1) 数字、文字及图象显示 段长数码管能显示0～9十个数字和字母，主要用于台式和袖珍电子计算机、数字式钟和手表、仪器仪表的数字显示等方面（见数字显示）。

排成矩阵的字符管等，能显示字符、数字、文字及其他一些符号，最常用的矩阵式显示器为5×7矩阵，发光单元为5×7+1=36个，加的一个点是显示小数点用。有13根引线，用脉冲来控制开关的启闭，使各点按一定顺序发光而显示需要图案，也用来显示图象取代显象管，作超薄型电视机的显示屏等，发展趋势是彩色和大面积显示。

(2) 光耦合器 把LED与光电接收元件相结合组成的器件叫光耦合器。把发光元件与光接收元件装在一个组合件里称为耦合管，分装两处的称耦合器。光耦合器可用作隔离器、光削波器、检测器等，如检测溶液浓度和高压等。用于自动控制系统，用来控制通讯、加工过程等。

(3) 指示灯和照明 单个LED可用作仪器仪表的指示灯、特种照明（如示波器标尺、收音机刻度等），传感器的光源等。作指示灯的LED正朝着双色、多色、变色方面发展。如英国将红橙绿三色管芯组装在一个管壳里用来显示多种颜色。

(4) 光纤通讯中作光源 红外发光二极管（双异质结）在光纤通讯中作光源显示了光辉前景。主要用GaAs-GaAlAs双异质结管，波长在0.75～0.9μm，用于短距离通讯，它的最大优点是可靠性高，缺点是耦合效率低，调制带宽比半导体激光窄（见光导纤维）。

3. 半导体激光器

用半导体制作的激光器件称作半导体激光器[18]，本条目仅介绍结型激光器（即LD），第一台LD出现于1962年[3]，立即引起各国的注意并进行了大量提高性能的研究工作。1970年室温下连续运转的双异质结激光器出现[19]，是一重大突破，使阈值电流密度下降二个量级，与光纤一起成为光纤通讯的两个基石。以后它的发展更为迅速，80年代产品型号就有270多种，新型器件（如量子阱[20]、量子丝激光器[21]等）不断涌现，性能飞速提高[22~24]，寿命已超过10^6h，一般在5000h以上。光束质量不断改善，输出功率不断提高，单管达数百毫瓦，效率>20%，激光列阵器件的输出功率已达76W[25]，脉冲功率达千瓦级，发射波长从近紫外(0.3μm)直到远红外(~40μm)[26]，单纵模窄线宽[26~28]、波长可调的激光器相继出现[29,30]，激光列阵作成的激光棒功率几十瓦，而大小只有1～2cm等等。这些进展使半导体激光器已有的应用得到提高发展，又把泵浦固体激光器，夜视光源、红外闪光灯、红外灯塔、空间通讯、医学诊断治疗等一系列新的应用推向高潮。现在它的销售量是所有激光器中最高的，应用是最广泛的。

半导体激光器既具有激光的优点：单色性好，相干性好，方向性好，亮度高等，又具有半导体发光器件的优点：体积小，重量轻，结构简单，使用方便，可由调制激励电流而高速直接地调制输出激光，因此得到广泛的应用。它是光通讯的最佳光源。理论上半导体激光光纤通讯系统可同时传输1000万道电视节目或100亿路电话，供现在全世界的人同时通话还绰绰有余。用它作的光计算机，运算速度可高达1000亿次 s^{-1}，存储容量达 10^8 位，比其它计算机高约100倍。第一代海底光纤通讯系统可同时通话37800路已经投入使用，这是海底同轴电缆通讯望尘莫及的（80年代只能同时通话4000路）。LD在激光唱片、光盘、激光打印、激光照排、条形码扫描器、光学存储等是其主要应用方面，用于这些方面的年销售量是数千万只，其它如全息，光信息处理、显示、测距、准直、激光雷达、大气污染检测、集成光学、激光光泵、夜视等领域的应用也在开发中[31~35]。

3.1. 工作原理[1,2,10]

激光的英文名 Laser，是 Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation 的缩写，意为“光的受激辐射放大”。受激辐射是光和原子中电子相互作用的一种，另二种是自发辐射和受激吸收（简称吸收）。半导体中也同样存在这三种作用（见图20）。

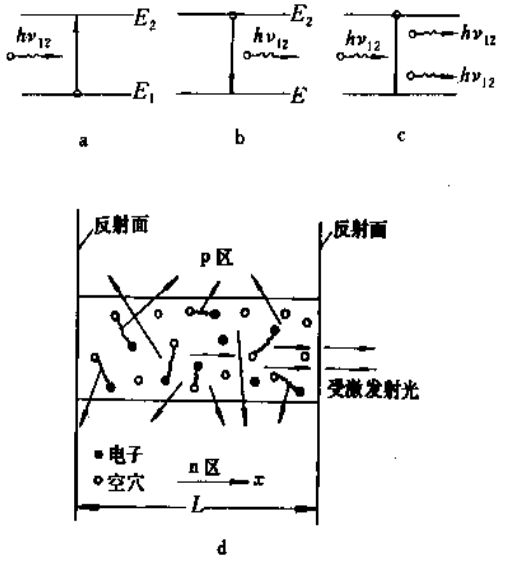


图20　光与电子间的相互作用基本过程

a. 吸收；b. 自发辐射；c. 受激辐射；d. 受激放大过程

3.1.1. 自发辐射

处于激发态的载流子在没有任何外界作用下，自发地返回基态，并放出能量为 $h\nu_{12}$ 的光子，称为自发辐射。特点是每个载流子的跃迁是自发地独立地进行，发出的光是非相干光。自发辐射的寿命为电子处于激发态的平均时间，一般为 10^{-9}～10^{-6}s，寿命长短由半导体的参量（禁带宽度，复合中心密度等）决定。

3.1.2. 受激辐射

处于激发态的电子（空穴）受到能量为 $h\nu_{12}$ 的入射光子作用，被激励而跃回基态，并发出能量（频率）、位相、方向及偏振态都与入射光子相同的光子（见图20c），称为受激辐射。入射光子由自发辐射来，入射一个光子，出射两个同样光子，这两个光子再诱发电子而得到四个，这样继续下去，入射光就得到增益和放大，激光就可能产生，这是激光的本质（见图20d）。

3.1.3. 吸　收

处于基态 E_1 的电子受到能量为 $h\nu_{12}$ 的光子作用，吸收该光子跃迁到激发态 E_2，称为受激吸收。受激辐射和吸收是两个相反过程，同时存在，几率相近。要获得激光，必须使辐射大于吸收，使受激辐射占主导地位。热平衡时处于基态的载流子比激发态的多，总吸收大于总发射。要使辐射大于吸收，就须处于激发态的载流子多于基态，这是与热平衡时分布相反的，因此称此为粒子（载流子）数反转分布状态。分布反转是产生激光的必要条件。

3.1.4. 反转分布

图21是直接带隙半导体中态密度与能量的关系。

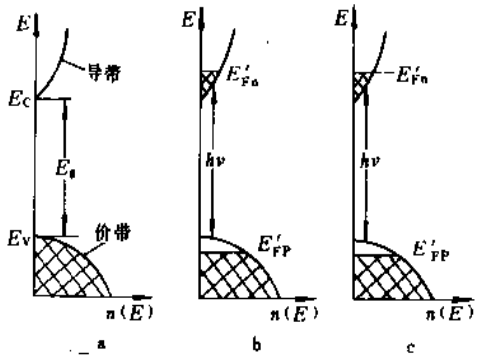


图21　半导体中态密度与能量的关系

a. 平衡分布；b. $T=0$K 时的反转分布；

c. $T>0$K 时的反转分布

阴影部分表示填满了电子的态。图21a是 $T=0$K 时的平衡分布，导带中一个电子也没有。图21b是 $T=0$K 时的

反转分布，价带中能级在空穴准费米能级 E'_{FP} 以上的能态是空的，导带中电子准费米能级 E'_{Fn} 以下被电子填满，能量在 E_g 与 $E'_{Fn}-E'_{FP}$ 间的光子会诱发导带电子向价带跃迁产生受激辐射。图 20c 是 $T>0K$ 时载流子的反转分布。分析指出，反转分布就是要求 $E'_{Fn}-E'_{FP}>h\nu_{12}$。因为 $E'_{Fn}-E'_{FP}=qV$，$h\nu_{12}\simeq E_g$，所以要求

$$qV=E'_{Fn}-E'_{FP}>E_g \tag{9}$$

要达到 (9) 式条件，首先 p-n 结两侧的 p 型和 n 型还需重掺杂至简并化，至少一侧是简并的，有偏压时才可能达到 $E'_{Fn}-E'_{FP}>E_g$，使结区内某处电子占据导带能级的几率大于占据辐射相联的价带能级的几率而实现反转；其次所加正向偏压足够大。

3.1.5. 光学谐振腔

自发辐射的光子是引起受激辐射的初始信号（入射光子），都可能得到放大，要获得单色性和方向性好的激光，须使其中一种或少数几种光子获得放大，为此还需一个合适的光学谐振腔。半导体中常用的是法布里-珀罗 (Fabry-Perot) 谐振腔。它由两个平面反射镜组成，一个是部分反射的，另一个是全反射或部分反射，把它们放在 p-n 结的两端，相互平行并与 p-n 结垂直。这装置使自发辐射产生的光子中方向与 p-n 结相同的光子在两镜内被来回反射，在往返通过半导体时，由于受激辐射，每通过一次就得到一次放大，不断得到增殖，这方向的辐射就占压倒优势，就有可能形成激光，而其他方向的光子就被抑制。这是谐振腔的增益正反馈作用。

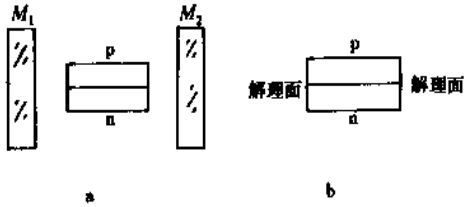


图 22 谐振腔

a. 外腔；b. 内腔

谐振腔的两个镜片，可由两个分离的反射镜组成，也可利用晶体的解理面形成，用垂直于 p-n 结的一对解理面来作谐振腔（见图 22），由于半导体晶体的折射率比空气大，该表面具有一定的反射率 R，其数值为：

$$R=\left(\frac{\bar{n}-1}{\bar{n}+1}\right)^2 \tag{10}$$

式中 $\bar{n}$——工作物质的折射系数。

如 GaAs，$\bar{n}=3.6$，则 $R=0.32$。这两个面就成为谐振腔。这是目前最常用的方法。p-n 结还有另一对垂直的面，而这对面需弄粗糙，以免产生不必要的谐振作用，增加损失。

腔振腔还有一个作用，就是选模作用。在腔内能够来回反射的光子的频率 ν 必须满足下列条件

$$\nu=\frac{mc}{2\bar{n}L} \quad (m=1,\ 2,\ 3,\ \cdots\cdots) \tag{11}$$

式中 c——光速，3×10^{10}cm/s；

$\bar{n}$——介质有效折射率；

L——腔长（两反射镜间距离），cm。

不符合 (11) 式的光子，在腔内不能存在。

3.1.6. 阈值条件

有了粒子数反转分布和谐振腔还不一定能发出激光，因为腔内还存在各种损耗，如镜面部分反射 ($R<1$)，有部分光透射出去（这也是激光输出），工作物质内部对光的吸收、散射等也都造成光的损耗，前者称为端面损耗，后者称为内部损耗。只有当来回一次得到的增益≥损耗时，才能形成激光。等于损耗的增益称为阈值增益。

由 (10) 式得知，反转分布需对 p-n 结加适当正向电压，这将引起少子注入，有正向电流流过 p-n 结。当电压小、电流也小时，粒子数反转分布没有形成，此时受激辐射小于受激吸收，载流子辐射复合属自发辐射。当电压增加到出现粒子数反转分布，受激辐射大于吸收，对光有了增益，当这增益小于损耗时，腔内还无激光，仍是自发辐射光。只有电压足够高，电流也足够大，使增益大于（或等于）损耗时，才形成激光，腔内光过渡成受激辐射光，此时光功率和亮度剧增，常以此来判断是否出了激光。此时光的模式大大减少、谱线尖锐。使增益等于损耗的电流称为阈值电流。

综合 3.1.4～3.1.6，产生激光应具备的条件是：

a. 足够的粒子数反转分布，即 $E'_{Fn}-E'_{Fp}=qV>E_g$；

b. 合适的光学谐振腔；

c. 满足一定的阈值条件，即增益≥损耗。

使粒子数达到分布反转的方法称为泵浦，是外界对电子提供能量的方式。p-n 结型激光器是由正向加压，注入电流泵浦。

3.2. LD 的结构

基本结构如图 23 所示，最简单形式的 GaAsLD，是在适当掺杂浓度和<100>方向的 n 型单晶衬底上，用扩散或外延方法生长 p 型层，再将晶片沿<110>方向解理，解理面构成谐振腔。最后切成管芯装上散热器并焊在管座上，用开有透光窗的金属管壳封闭。

LD 有同质结和异质结之分。

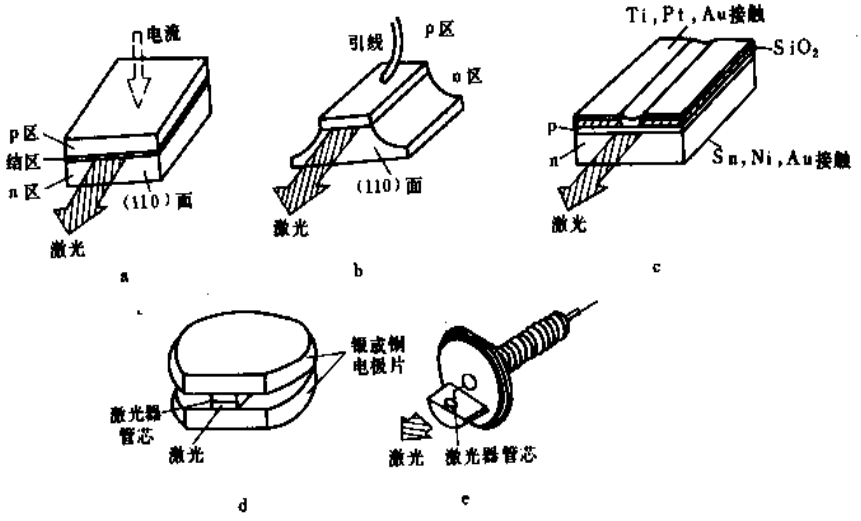


图 23　结型激光器结构示意

a. 长方形管芯；b. 台面形管芯；c. 电极条形管芯；d. 管芯装焊于平板电极之间；e. 管芯装焊于晶体管座上，可加管帽（带光学窗）密封

用作 LD 的材料除与 LED 的要求相同外，还需要重掺杂，浓度为 $10^{18}\sim10^{19}cm^{-3}$。它们的能级见图 24。在 p-n 结正向加压时，E'_{Fn}和 E'_{FP}分别通过结面进入 p 区和 n 区，形成图 24 (b) 示的反转分布，为激光振荡提供条件。由于 GaAs 材料缺陷少，完整性高，发光复合几率高，因此成为用得最多的材料，也是作成第一个结型激光器的材料[7~9]。

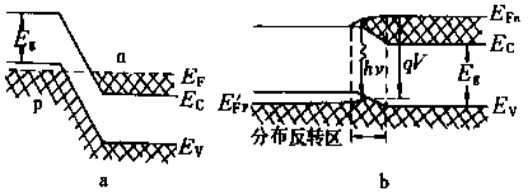


图 24　结型激光器能带图

a. 零偏压；b. 正向偏压

3.3.　各种结型激光器（LD）

3.3.1.　同质结 LD

结构和能带见图 23 和图 24，当加上外电压，大量电子由 n 区越过势垒进入 p 区与空穴复合发光。外电压足够高（$qV\geqslant E_g$），在结区和两侧一个扩散长度区内出现分布反转，这就是激光发射的工作区，由解理面组成的谐振腔的反馈作用，就可产生激光。激光发生区称为有源区。由于电子扩散，有源区宽度不可控，复合区体积太大，注入电子没有充分利用，波导形不成，光限制差，光透入有源区外损耗大等原因，同质结 LD 的阈值电流在室温下高达 50000A/cm² 以上，不能在室温下工作，这就限制了它的应用和发展[7~9,36,37]。

3.3.2.　单异质结 LD（SHLD）[38,39]

发展异质结 LD 的困难在于寻找合适的材料组合。实验和理论证明，GaAs-$Ga_{1-z}Al_zAs$ 异质结较好。异质结分单异质结（SH）和双异质结（DH），单异质结激光器（SHLD）结构如图 25，其能带、光强、折射率等见图 26。

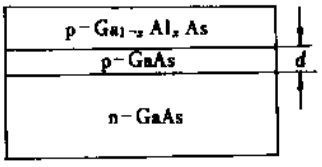


图 25　单异质结激光器结构示意

在 GaAs p-n 结的 p 型侧，用液相或分子束外延法生长 p 型 $Al_xGa_{1-x}As$ 而形成异质结。GaAs 和 $Al_xGa_{1-x}As$ 的

禁带宽度不同，在界面处形成势垒，使注入到 p 型 GaAs 中的电子在继续向 p 型 $Al_xGa_{1-x}As$ 扩散时受阻，并使 p 型 GaAs 层内电子浓度增大，提高了辐射复合几率。又因异质界面处折射率不同，使有源区光子受到反射而局限于 p 型 GaAs 内。异质界面对电子和光子的限制作用减少了损耗，又因有源区宽度接近于 p 型 GaAs 的宽度 d，减少 d 则阈值线性下降，使 SHLD 的室温阈值下降。但是这种结构中同质结侧折射率的差值小，对光的反射小，有部分光子射出有源区被吸收而损耗，光子分布空间比 d 宽，分布也不对称；另外，若 $d<2\mu m$，阈值会剧增，使阈值的下降有限。一般为 8000A/cm²，加上热沉可在室温下脉冲工作，输出可达 100W 级[38,39]。

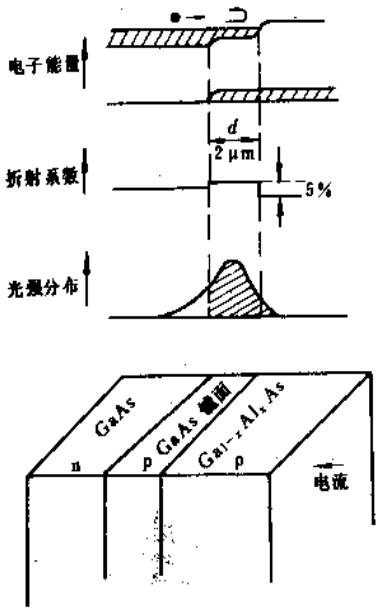


图 26 GaAs-$Ga_{1-x}Al_xAs$ 单异质结的能带、折射系数、光强分布

3.3.3. 双异质结 LD (DHLD)

最简单的是两层宽带隙半导体夹着一层窄带隙（直接）半导体的三层结构，也有四层以上的多层结构。其结构、能带、光场、折射率等分布见图 27 和 28[13,19,39]。

从图可见，作用区两侧对称，有源区可以是 n 型也可是 p 型。以 p 型材料为作用区时，在正向偏压下电子从 n 型 $Al_xGa_{1-x}As$ 注入 p 型 GaAs 中，受到 p-GaAs-p-$Al_xGa_{1-x}As$ 界面势垒阻挡而折回。p-GaAs-n-$Al_xGa_{1-x}As$ 界面势垒阻止空穴注入 n 型 $Al_xGa_{1-x}As$ 层，提高了电子空穴复合几率。又因两界面处都有折射率跃变、光子被更有效地限制在有源区内，d 可作得比 SH 更窄（≃0.5μm），其阈值可降至 1000A/cm² 以下，可在室温下连续工作，阈值随温度变化也较小。

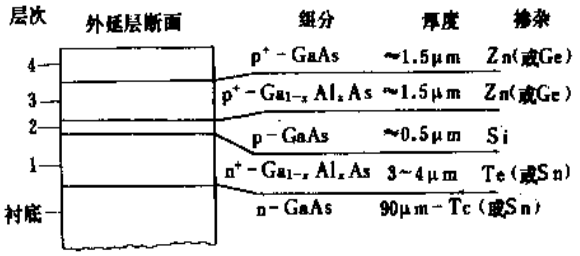


图 27 双异质结激光器结构示意图

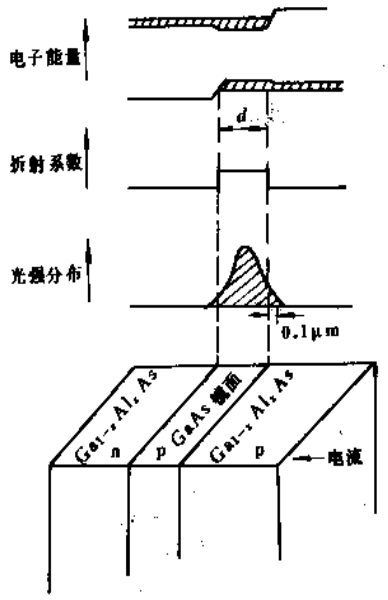


图 28 GaAs-$Ga_{1-x}Al_xAs$ 双异质结的能带、折射系数、光强分布

DH 激光器管芯多采用条形结构，降低了工作电流减少发热，有更好的热特性和光特性。把管芯装在热沉上以散热，使得它能在室温下工作。常用的几种条形是：(1) 电极条形：在 P 型 GaAs 外延层上的 SiO 层光刻出 5～10μm 宽的条，阈值电流大，模式不好；(2) 平面条形：条宽 5～20μm，用晶体管平面工艺制作，便于生产；(3) 台面条形：用光刻腐蚀外延层为 40～80μm 的台面，优点是阈值小，缺点是机械强度差，散热不好，易发生高阶横模；(4) 结条形：用掩蔽锌扩散法作成 3～45μm 的条，输出功率不能太大，阈值电流低，如可降至 36mA，应用很方便；(5) 掩埋条形：条宽可作到很窄（1μm），可单横模振荡，但工艺复杂，输出功率小. 目前半导体激光器大多采用双异质结构，由于各方面应用的需要，发展了多种结构的 DHLD[14,23,24]，如波导条形 LD[40]，单纵模振荡的分布反馈 LD (DFB)，分布布喇格反射 LD[41]，大

光腔激光器，细光束激光器，量子阱 LD[20,42]（d≃电子波长），折射率波导可见光 LD，作双稳和光开关的串联式双区共腔双稳 LD[43]和 p-n-p-n 负阻 LD[44]及线宽仅为 70～80kHz 的光纤扩展腔分布反馈 LD（1.35μm，1mW）[45]等。其中量子阱 LD 温度特性好，阈值电流低、折射率波导可见光 LD 阈值仅为 35mA，输出～40mW。

用四元材料作的 DHLD 也进展很快，GaInAsP-InP LD[46,47]用于光通信中 $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ 系的 DH[48]也被研究，它们的室温阈值都很低，是很有前途的材料。

3.4. LD 的特性参数

特性参数除与 LED 相同外[1,2]，还有：

(1) 输出光功率-电流（P_L-I）特性包括 a. 阈值电流 I_{th}；b. 远场、近场图象（横模）；c. 激光频谱分布（纵模）；d. 调制特性等。

P_L-I 关系典型曲线示于图 29 中，从图可见，当 I 增加超过 I_{th}后，输出功率急剧上升，输出激光。小于 I_{th}时是自发辐射非相干光，I_{th}是产生激光的最小电流，称为阈值电流。其大小由材料的杂质浓度、缺陷、结的平坦性、宽度长度等决定。温度升高、I_{th}升高。I_{th}很高的 LD 常用脉冲激励，以降低平均热耗。

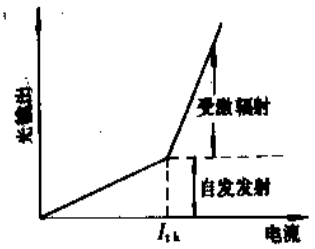


图 29　光输出-电流特性

LD 的最大输出功率由结宽决定，对上升速度快（1～2ns）的窄脉冲（20ns）泵浦的场合，常可按 0.2w·μm^{-1} 来考虑。但考虑到寿命、输出功率取约为最大值的 1/10 来选用脉冲波形和频率。

提高输出需加大结宽，同时阈值也升高，这两个因素应综合考虑。

(2) LD 的效率 η　P_L—I 曲线的斜率表示 LD 的效率

$$\eta=\frac{\Delta P_L}{\Delta I} \tag{12}$$

式中　ΔP_L——输出光功率的增量，mw；

ΔI——产生 ΔP_L 的电流增量，mA。

外量子效率（又称微分量子效率）η_D

$$\eta_D=\frac{\text{单位时间内输出光子的增量}}{\text{单位时间内注入电子的增量}}=\frac{\Delta P_L/h\nu}{\Delta I/q}=\frac{P/V}{I-I_{th}} \tag{13}$$

式中　V——p-n 结上所加电压，V；

q——电子的电荷，C；

$h\nu$——输出光子的能量，J。

波长为 0.8～1.3μm 的 LD 的微分量子效率为 0.15～0.20。

(3) 横模（近、远场图）　光束光强在垂直于传播方向的截面分布称为横模。远场是指距芯片输出端面数毫米以上位置的光强分布。近场是芯片输出端面附近光强的分布。横模表示了光的方向性好坏。从图 30 可见 LD 的横向分布在垂直于 p-n 结方向与平行于 p-n 结方向并不一样，前者称为垂直横模，后者称为平行横模。表征光束横向分布宽度随离开输出端面距离而变化的量，称为发散角。LD 的发散角很大，水平方向为 5～20°，垂直方向为 30～40° ❶。实际应用时了解光的空间分布很重要，它决定了与光纤耦合的效率和用透镜聚焦的光点大小等。

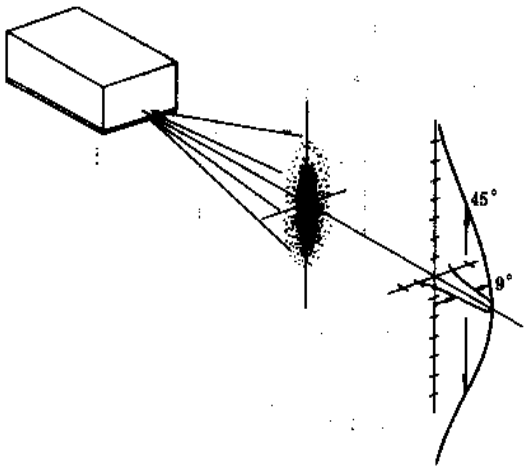


图 30　LD 的远场光强分布图

(4) 纵模（光谱分布）　纵模表示光束纵向的光强分布，实际是谐振腔中可能存在的各种不同的波长，也就是光谱分布。它的光谱是不连续的，每条线表示一个纵模。不同纵模对应不同波长，这波长由谐振腔决定，即

$$N=\frac{C}{\nu}=\frac{2nL}{m}$$　　见式 (11)

❶ 1°=（π/180）rad。

LD 的光谱分布与工作电流有关，图 31 示出其关系，电流刚超过阈值时产生多模振荡，此后随着电流的增大逐渐减少模数直至成单模。与此同时，器件温度上升，波长向长波移动，有时 LD 还产生“丝状发光”，不同的发光丝之间波长不同，每根丝的一套纵模会与另一根丝重叠，模式变复杂化。LD 的线较宽，一般为 0.1～几个 nm。

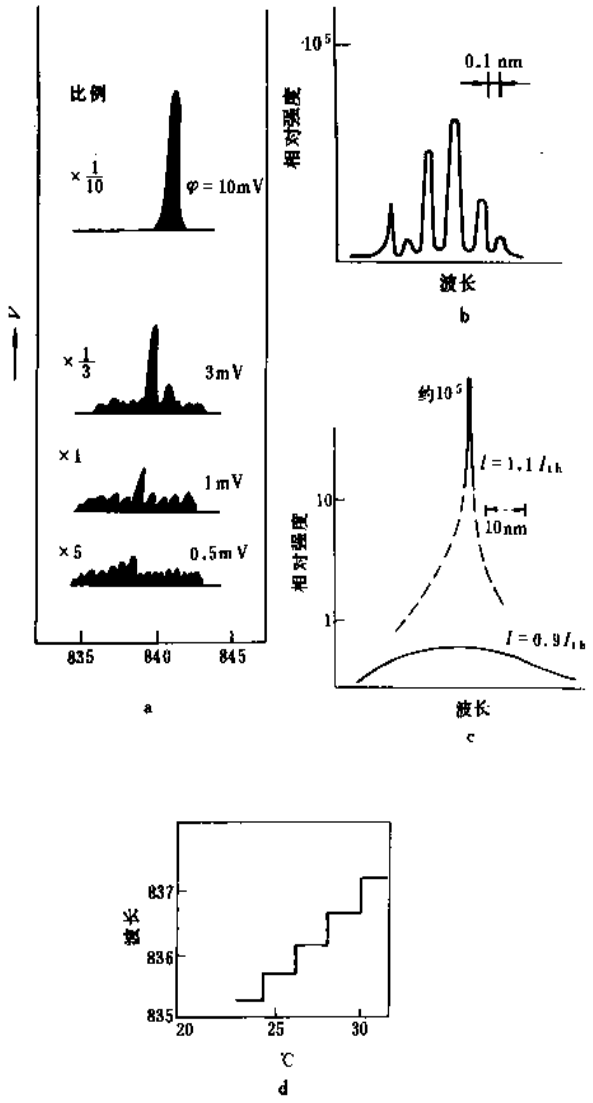


图 31 LD 的纵模

a. 振荡光谱；b. 自发辐射光谱；

c. 受激振荡光谱；d. 波长与温度的关系

(5) 调制特性 与响应时间有关，LD 的激光作用一旦产生，输出光强对注入电流的变化很敏感，因此可直接通过电流进行高速调制。调制频率带域 比 LED 更宽。

从高速脉冲加到 LD 上起，张弛振荡一般将持续数 ns，张弛振荡频率在 1GHz 以上，并具有随注入电流增大而增高的趋势。

注入电流与产生激光振荡之间有一滞后时间 (t_d)，可按下式估算：

$$t_d \simeq \tau \ln \frac{1}{I - I_{th}} \tag{14}$$

式中 τ——载流子寿命（约 2～3ns）；

I——实际工作电流，mA；

I_{th}——阈值电流，mA。

为进行高速调制，必须加直流偏量电流 I_b，这时 t_d 由下式估算：

$$t_d \simeq \tau \ln \frac{I - I_b}{I - I_{th}} \tag{15}$$

几种 LED 和 LD 的性能参数见表 1 和表 2。

3.5. 安全防护[31~35]

(1) 保护眼睛 工作时不要顺光轴去观察激光器，以免眼睛被激光烧坏。

(2) 工作参数不要超过允许值 要选用合适电源，LD 最宜用直接恒流源驱动。在 LD 上要串联限流电阻，并联电容（见图 32），两端反并联快速硅二极管，以免涌浪电流的冲击，稳流，避免损坏 LD。

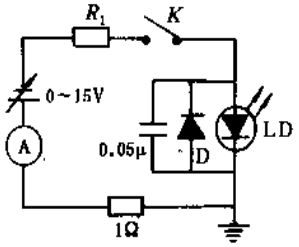


图 32 LD 驱动电路示意

(3) 控制温度 加散热器，以免工作时温升过高。

(4) 管子不要承受附加的机械应力。

其它与发光二极管的要求类似。

3.6. 应用场合

凡 LED 能应用的领域都能使用 LD，此外还用于激光唱盘、视盘系统中、存储系统、光纤通讯系统、光计算机、激光打印、激光印刷、照相排版、条形编码扫描器、激光泵浦、夜视、灯塔等等方面。

4. 材　料

材料是器件的基础，由于有关材料制备技术的进展、性能的提高、产量增加和成本降低，使发光器件价格下降而进入市场。

4.1. 电发光器件对材料的要求

(1) 禁带宽度合适　复合发光的光子能量≤禁带宽度 E_g，即晶体材料的 E_g 必须大于所需发光波长的光子能量。所需波长越短，光子能量就越大，要求材料的 E_g 也要大。如需发射 70000nm 波长的光，需 $E_g>1.78$eV，发射 55000nm 的光，需 $E_g\gtrsim2.3$eV 的晶体，若要更短波长的蓝色光，需要 $E_g\gtrsim3$eV 的材料；

(2) 纯度高、晶格完整性好。这样的材料非辐射复合中心少，发光效率高；

(3) 对所发出的光的吸收少，易透过输出；

(4) 易掺杂，能制备重掺杂的 n 型和 p 型晶体，作成 p-n 结。如Ⅱ和Ⅵ族化合物具有直接带隙，E_g 也很合适，但它们“自补偿”严重，只呈现 n（或 p）型导电性，难于作成 p-n 结，因此不适用；

(5) 能作成良好的欧姆接触电极　电极金属若与半导体表面接触不良，会产生接触电阻，造成热耗，使器件性能变坏甚至烧毁 p-n 结，还可能产生非欧姆接触，发生整流现象。因此必须能在材料表面作成纯电阻的，接触电阻非常小的欧姆接触电极；

(6) 在常温下空气中性能稳定；

(7) 易于大量生产，价格便宜。

能满足上述条件的材料现在并不多。研究与应用最多的是Ⅲ-Ⅴ族化合物（另见半导体；镓和镓化合物）。一些Ⅲ-Ⅴ族化合物及其主要性质列于表 3。它们是Ⅲ族的 Al、Ga、In 与Ⅴ族的 P、As、Sb 化合，具有闪锌矿结构。由表 3 可见，直接带隙材料的禁带宽度都较小，不能获得可见光，而禁带宽度较大的材料又都是间接带隙，发光效率不高。为了综合这两种材料的优点，研究了它们组成的固溶体。这是因为一些Ⅲ族元素可结合进另一些Ⅲ族的晶格上，几种Ⅴ族元素也可结合进别的Ⅴ族晶格中。发展了三元和四元化合物混晶，如 $A_x^{\mathrm{III}}B_{1-x}^{\mathrm{III}}C^{\mathrm{V}}$、$A^{\mathrm{III}}C_y^{\mathrm{V}}D_{1-y}^{\mathrm{V}}$、$A_x^{\mathrm{III}}B_{1-x}^{\mathrm{III}}C_y^{\mathrm{V}}D_{1-y}^{\mathrm{V}}$、$A^{\mathrm{III}}C_x^{\mathrm{V}}(D_yE_{1-y})_{1-x}$ 和 $(A_x^{\mathrm{III}}B_{1-x}^{\mathrm{III}})_yC_{1-y}^{\mathrm{V}}$、$D^{\mathrm{V}}$ 等，它们带隙 E_g、折射率、晶格常数等依赖于 x 和 y，其值在组成它们的二个二元化合物的这些参数值之间。已成功地用于制造发光器件的一些二元、三元和四元化合物列于表 4。

表 1　连续工作、带光纤输出的 LED 和 LD（中国产）性能参数[49]

	DH LED GF211-A 型 GaAlAs/GaAs	DH-LED GF222 A 型 GaAlAs/GaAs	DH-LD GJ222-B 型 GaAlAs/GaAs	DH-LED GF311-A 型 InGaAsP/InP	DH-LD GJ321-B 型 InGaAsP/InP
峰值波长，μm	0.85	0.85	0.85	1.27～1.3	1.3
线宽 $\Delta\lambda$，nm	5000	5000	30	8500～11000	
截止频率 fc，MHz	15	60	>1000	80	
正向压降 V_F，V	≤2	≤2		2	0.6
反向压降 V_R，V	≥4	≥4		4	2
寿命 τ，h	$>10^4$	$>10^4$	$>5\times10^3$	$>10^4$	10^4
光纤芯径，μm	50/125	50/125	50/125	50/125	50/125
光纤功率，μW	50～100	50	500～3000	>40	≥1000
阈值电流，mA			50		20～50

表 2　脉冲工作的 LD 参数

型　号	阈值电流 A	输出功率 W	工作电流 A	峰值波长 nm	线宽 nm	发散角 ° ①
2EJD1	≤8	≥2.5	15	900	<2	<20
2EJD2A	≤15	5～8	30	900	<2	<20
2EJD3A	≤20	7～10	45	900	<2	<20
测试条件	τ=150ns		T_A=20±2℃	I=工作电流，T_A=20±2℃		

① $1°=\frac{\pi}{180}$rad。

表3 二元Ⅲ-Ⅴ族化合物性质

组 分	AlP①	AlAs①	AlSb①	GaP	GaAs	GaSb	InP	InAs	InSb
E_g (300K), eV	2.45	2.16	1.58	2.26	1.43	0.73	1.35	0.36	0.17
波长, nm	506	574	785	549	873	1700	909	3444	7294
带隙类型	间接	间接	间接	间接	直接	直接	直接	直接	直接
晶格常数, nm	0.545	0.566	0.614	0.545	0.565	0.609	0.587	0.605	0.648

① 在空气和潮湿条件下不稳定

表4 用于LED和LD的半导体[51]

半导体材料	LED发射的主波长,nm	备 注
GaP	570	利用p区的N等电子陷阱
	553	p区掺入Zn
	690	利用p型的Zn-O等电子陷阱
GaAs	900	p区掺Zn
	930～970	掺硅一次生长成n型和p型层
GaP_xAs_{1-x}①	560～900	可以利用N等电子陷阱
$Al_xGa_{1-x}As$	650～900	对异质结LED和LD特别有用,与GaAs晶格匹配良好
$GaO_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$	910～1700	异质结LED
	1200～1700	异质结LED和LD
		需用与其晶格相匹配的InP

① $x \geq 0.8$时，在空气和潮湿条件下稳定。

4.2. Ⅲ-Ⅴ族化合物的晶体生长

LED和LD的芯片衬底，一般都是用Ⅲ-Ⅴ族二元化合物单晶薄片，最常用的是GaAs、GaP、InP单晶。这些单晶的生长制备一般说是较困难的，它们的熔点高、组分蒸气压高、化学性能活泼，容易污染装置等，但由于它们很有用，人们用了各种可能的方法进行研制，并获得了成功，制出了性能优良的单晶。常用的方法是从熔体中生长，用区熔法提纯，用布里奇曼（Bridgman）法、直拉法等（见半导体；区域熔炼）生长。多数情况下是从接近于化学计量比的熔体中生长，化学计量比由相图给出。

GaAs单晶可由直拉法或水平布里奇曼法生长。用水平布氏法时，是把Ga和As装入石英舟并封闭在石英管内，加热至1240℃，使Ga和As变成Ga-As熔体，再使熔体从一端开始逐渐向另一端缓慢冷却，在冷却过程中晶体就从一端向另一端生长出来。在先冷却的一端放上籽晶可长出截面约为$50\times25mm^2$的半圆形大型GaAs单晶。用直拉法（Czochralski法）时，装置稍复杂些，因为要在密封的容器内产生转动和垂直上下运动。可用石英塞紧配合的滑动密封法和用磁耦合来移动密封系统中的籽晶的方法解决。用液封直拉法已拉出直径为35mm以上的单晶。在GaAs熔液上浮一层B_2O_3透明熔液称为液封，可阻止As的挥发。晶体常按〈111〉方向，以4cm/h的速度生长，并在152～304kPa（1.5～3atm）氩气氛下进行。

GaP单晶常用直拉法生长。直拉法是制备Ge、Si单晶常用的方法。把取向符合要求的籽晶浸入材料熔液中，先使小部分籽晶返熔，然后旋转籽晶并同时垂直向上缓慢地从熔体中拉起籽晶，与籽晶接触的材料熔液会固化结晶，随籽晶向上提拉，单晶就长成，这是生长高质量大块GaP单晶常用的方法。表3中不含铝的其他Ⅲ-Ⅴ族化合物也可用此法制备。拉制这些晶体时要用液封，就是在坩锅内有一层B_2O_3熔体浮在要拉制的材料上面，以防止磷或砷的挥发而改变组分并污染系统。在高温下，含磷化合物的化学比溶液的磷蒸气压很高，如GaP约为3952kPa（39atm），InP为6080kPa（60atm），因此生长这些晶体的装置需能耐受这个压力。在惰性气体氩加压保护下，用液封直拉法已拉制成直径为25～50mm的GaP单晶。

还可用SSD（synthesis solute diffusion）法在低磷气压下生长GaP单晶。它是在101.3kPa（1atm）的磷蒸气下，在镓液表面合成GaP，呈溶质在镓液中扩散，生长成晶体。装满液态镓的坩锅保持在1150℃，表面笼罩着磷蒸气，下部温度保持比上部低50～150℃，这样长成的晶体杂质和缺陷少，发光效率高。但存在生长速度慢，难成单晶的缺点。

Ⅲ-Ⅴ族化合物固液体可从组分元素的混合溶液中析出结晶。但因晶体和溶液组分比很不同而产生偏析，使晶体组分不均匀，且不能得到大单晶，因此这些晶体一般是在二元单晶衬底上由外延法生长。

GaAs的施主杂质常用Te、Si、Sn和Se、受主是Zn。在生长拉制过程中将它们分别加入就能得到n型和p型GaAs材料。

GaP的施主杂质是Te、Se和S，受主主要是Zn。

用上述方法得到的单晶体常用来作制造p-n结的衬底。不用上述方法来直接制作p-n结。

4.3. 外延生长

是一种生长薄层晶体的方法。在一定条件下，使原子有规则地排列在单晶衬底上，形成一层具有一定导电类型、电阻率、厚度及完整晶格结构的单晶层。这新晶层是原衬底晶面向外延伸的结果，所以称为外延，新晶层称为外延层。这种方法掺杂灵活、易控，可以与衬底的掺杂无关，外延层可与衬底同质，也可异质，增大了器件工艺设计的灵活性，是很有用的一种生长晶体的方法，又分为液相、气相和分子束外延三种方法，是半导体器件常用的方法(另见半导体)。80年代末还在研究激光外延法获得 $A^{\mathrm{II}}B^{\mathrm{V}}$-硅异质结[50]。

外延生长前先需制备衬底，衬底是以二元单晶上按一定方向切成薄片，经研磨、抛光、清洗后供外延用。

4.3.1. 液相外延法

液相外延法(liquid phase epitaxy，LPE)，是以含晶体组分元素的溶液中生长外延层的方法。将衬底放入一定温度的含Ⅲ-Ⅴ族元素的饱和合金溶液中，使表面与溶液接触，然后按一定温度冷却溶液，在冷却过程中，所需组分的材料就在衬底上沉积生长。当沉积物的晶格与衬底相同或接近时，沉积下来的材料就在衬底表面形成一外延层。溶液组分和生长温度根据相图来选取决定，需要掺杂的元素加入溶液中即可。掺杂方便，掺杂剂选择范围宽。还可将几种溶液分装，放入生长设备中，让衬底顺次通过它们，就可在衬底上逐次生长出复杂的多层结构。生长层与衬底晶格配位紧密，制作同质结、异质结都很方便，且设备简单，淀积速度快，是很常用的方法之一。不足之处是外延层沿生长方向的均匀性不易控制，能用这种方法生长的材料种类也比较少。

4.3.2. 气相外延法

气相外延法(vapor phase epitaxy，VPE)即化学气相沉积法(chemical vapor deposition，CVD)，此法利用含组分元素的气体的化学反应，常用的有两种方法。

第一种是先让适当的气体与管内某温区放置的Ⅲ族元素(如Ga)或Ⅲ-Ⅴ族化合物(GaAs、GaP等)进行反应，生成含Ⅲ族元素的气体(如GaCl)，用另外的气体将该气体携带到置于另一温区内的高温衬底上，与含Ⅴ族元素的气体和含有杂质元素的气体进行反应，反应物沉积于衬底而生长出外延层。这是最常用、较成熟的方法。

例如生长含Ga类化合物，先利用下面反应：

$$Ga+HCl\longrightarrow GaCl+\frac{1}{2}H_2$$

在高温下生成气态的镓化合物，然后在适当温度下再由下面反应生成GaM晶体。

$$GaCl+\frac{1}{z}M_z+\frac{1}{2}H_2\longrightarrow GaM+HCl$$

式中　M表示磷或砷，z为2或4，如M为As时：

$$GaCl+\frac{1}{4}As+\frac{1}{2}H_2\longrightarrow GaAs+HCl$$

从这反应生成GaAs而在衬底上长出GaAs外延层。

另一种称为金属-有机化学沉积法(Metal organic chemical vapor deposition MOCVD)[52,53]，是将Ⅲ族有机化合物[如$Ga(CH)_3$]和Ⅴ族氢化物(如AsH_3)在加热的衬底表面分解，反应在大气压下进行，常加入H_2，下面为生长$Al_xGa_{1-x}As$的反应过程：

$$(1-x)Ga(CH_3)_3+(x)Al(CH_3)_3+AsH_3\longrightarrow Al_xGa_{1-x}As+3CH_4$$

用这种方法可得到高质量的GaAs和InP外延层。若能避免氧污染，高质量的$Al_xGa_{1-x}As$层也可获得。这是70年代末发展起来的方法。

气相或液相外延法都能用的材料，一般优先选用气相法，因为它更方便，只要旋活塞就可改换气体而改变生长材料，生长层均匀，更便于批量生产，对异质结发光器件特别适用。

4.3.3. 分子束外延法

用高真空蒸发法来制备半导体薄膜。从工艺设备看，技术难度较大，但由于可准确设计和控制层厚和组分，能制备的材料范围更广，厚度可准确控制到接近于单层原子厚度的量级，很适于制作多层异质结器件，因此也受到人们普遍重视。

4.4. 用于电发光器件的材料

4.4.1. 砷化镓(GaAs)

是作发光管最重要的材料之一，性能良好，易于制作，第一个LD就用它作成。

GaAs单晶锭用水平布里奇曼法或直拉法生长可得到大单晶(直径大于3cm)。用这单晶制成衬底，可在上面生长外延层，用气相和液相外延。外延层可以是GaAs，也可以是固溶体。

制造p-n结，可由在n型外延层上扩散锌(受主杂质)，也可由外延生长n型和p型层而得到。外延用的施主杂质为铅、硒、碲、硅等，受主为镉、锌、镁、铅、硅、锗等。硅是液相外延常用杂质，因为用硅可在一次外延中生长p型n型层而制成p-n结，只要改变外延温度就行。硅既可取代晶体中的镓形成施主，也可取代砷成为

受主。生长温度高时析出 n 型 GaAs，低于反型温度就析出 p 型 GaAs。反型温度与衬底晶向、冷却速度和掺硅浓度有关，如在<100>面上生长时反型温度为 900℃，用含砷 7～8%和含硅 0.5～1%的溶液，在 920℃左右与 n 型 GaAs 衬底接触长出 n 型 GaAs，然后缓慢冷却到 880℃，则长出 p 型，而形成含硅 p-n 结。反型温度还与冷却速度有关，可在冷却过程中用改变冷却速度的方法反复生长 n 层和 p 层。气相外延通常也在同样温度范围。晶体的化学比对气体成分的相对压强很敏感，生长时必须严格控制气体成分和生长条件。

这种材料是闪锌矿结构，是直接带隙（跃迁）半导体，禁带宽度为 1.53eV 左右，作成的二极管发射红外光。发光效率很高。

4.4.2. 磷化镓（GaP）

是目前唯一能发可见光的二元Ⅲ-Ⅴ族化合物。是间接带隙材料，跃迁几率不高，但适当掺杂后，造成发光中心，可得到很高的发光效率。用它能制作发射红光、绿光、黄光的发光管，可作为固溶体三元或四元合金的一个端点组分。

大单晶材料可由液封直拉法获得，用来制作衬底。生长出的单晶常为 n 型。也有用 SSD 法制备，由液相外延制作 p-n 结。

外延时先将 Ga-P 溶液升至 1110～1140℃。用 n 型衬底时，先在溶液中加入施主杂质（如 Te、S、Se 等），浸入衬底，然后以 0.5～0.25℃/min 的速度缓慢降温到 1070～1100℃时，衬底表面生长出 n 型 GaP，然后加入受主杂质 Zn 或 Cd，以上述速度继续降温至 1030～1060℃，生长 p 型层，这样 p-n 结就作成。若用 p 型衬底，则先生长 p 型后再生长 n 型。若要求发红色光，生长 n 型层时常掺 Te 作施主，生长 p 型层时掺 Zn 和 O，Zn-O 杂质对是红色发光中心，浓度控制特别重要。用作绿色发光管的材料要掺 N，这是发光中心。用在 Ga-P 溶液上流过 NH_3+H_2 气体的方法掺 N。需精确控制 NH_3 浓度，因为超过饱和浓度时会析出 GaN，妨碍 GaP 生长，N 杂质中心上的复合发光在 n 区和 p 型均可产生，但 p 区的贡献较大。

4.4.3. 砷化铟（InAs）

与 GaAs 类似，单晶锭由熔体中生长，可用来制作激光二极管。p-n 结由外延法制备。沿<100>和<111>As 面生长的材料，性能较好，其它方向均不好，n 型掺杂剂用 Te 较好，p 型用 Zn。

4.4.4. 磷化铟（InP）

这是目前很有用的材料之一，主要用于制造异质结半导体激光器。

大单晶锭用液封直拉法制得，用 N_2 作保护气体，充气压为 2736kPa（27atm），晶体在 2～3cm/h 和 10rpm 条件下生长。可生长<111>P 和<100>晶向的单晶锭。由液相、气相外延法可得 n 或 p 型层，n 型掺 Te、Sn，p 型掺 Zn 和 Cd。

4.4.5. 砷铝化镓（$Al_xGa_{1-x}As$）

由 GaAs、GaP、GaSb、InSb、InAs、InP、AlAs、AlP、和 AlSb 相结合可组成 18 种三元合金，其中只有一些是可用的。合金组分不同禁带宽不同，不同的三元合金固溶体，使由直接能带变成间接带隙的 x 值也不同。一般由气相外延制备，有的也可由液相外延制备。$Al_xGa_{1-x}As$ 是目前用得最多的三元发光材料。它的两端是 AlAs 和 GaAs 二元化合物。GaAs 是直接带隙半导体，辐射跃迁的内量子效率接近 100%。Al 原子取代 GaAs 晶格中的镓原子而形成 $Al_xGa_{1-x}As$。x 可在 0～1 间选取，随 x 的增加，禁带宽度增加，折射率减小，如图 33 所示，到 $x=0.45$ 时，就由直接带隙变成间接带隙材料，发光的效率随 x 而变，在 $x\geqslant 0.3$ 时较合适。Al 浓度高时，由于注入载流子的非辐射跃迁复合增加，发光效率急剧下降。因为 AlAs 和 GaAs 晶体的晶格参数相同，因此 GaAs 和在它上面生长的 $Al_xGa_{1-x}As$ 的晶格参数相同，虽然异质界面处组分变化晚，但位错却很少，因此可生长复杂多层结构的外延层，以制作复杂结构的结型激光器和发光二极管。x 由 0～1，E_g 由 1.4～2.16eV。常用的是 $x=0.35$，$E_g=1.9$eV。

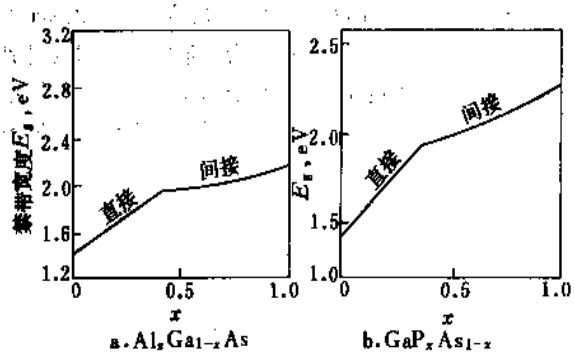


图 33 禁带宽度 E_g 与 x 的关系

p-n 结形成可由锌扩散法获得，在 GaAs 衬底上外延生长 n 型 $Al_xGa_{1-x}As$，然后在 n 型 $Al_xGa_{1-x}As$ 上扩散 Zn 形成 p 层，得到 p-n 结。也可像 GaAs 一样，用两性杂质硅由外延生长在不同的温度下一次生长成。由后者制成的 p-n 结发光波长变长，因为硅在 $Al_xGa_{1-x}As$ 中是深能级，吸收系数小，外量子效率高。因此为得到发射可见光（红光）的二极管，p-n 结用 Zn 扩散法制成。

$Al_xGa_{1-x}As$ 中施主杂质是Ⅵ族元素，受主是Ⅱ族元

素，Ⅳ族中Sn是施主，Si、Ge可以是施主，也可能成受主，由生长条件决定。常用掺杂剂是Te（施主）、Zn（受主）、Si等。它们一般是浅能级，在高浓度时施主与导带底之差<10emV，受主与价带顶为20～30emV。

在GaAs-$Al_xGa_{1-x}As$发光器件中，通过p-n结的主要是注入电子，这是因为在这些材料中电子比空穴的迁移率高。发射波长在红外和红光区，约900～650nm，随x而变。发光效率约为0.2%。

4.4.6. 磷砷化镓（$GaAs_{1-x}P_x$）

由GaAs（室温E_g=1.42eV）、GaP（E_g=2.26eV）组成的混晶。组分x<0.43时与GaAs一样具有直接跃迁带隙，x>0.43时与GaP一样具有间接跃迁带隙。x值决定了材料的发光效率，发射光谱，能带宽度等。由能带机构、发光波长、外量子效率及亮度关系的研究表明，用于发光器件的$GaAs_{1-x}P_x$的混晶比$x\leqslant 0.4$最为合适。

研究表明，$GaAs_{1-x}P_x$不宜用液相外延生长，因为难于从饱和GaAs的Ga-P系溶液中生长出所需GaP浓度的单晶层。故一般都用气相外延法在GaAs衬底上生长$GaAs_{1-x}P_x$单晶，GaAs和$GaAs_{0.6}P_{0.4}$的晶格常数分别为56.535nm和55.732nm，相差约为1.5%。晶格失配使界面处位错大增，为此常把外延层长厚些或使生长层的x值由0逐渐变到0.4而避免位错的影响。用气相外延可得到混晶比和杂质浓度都均匀的外延层，是在<100>GaAs面上生长。

在$GaAs_{1-x}P_x$气相生长中，由化学反应起始试剂的种类可分为$AsCl_3$-PCl_3-H_2，Ga-$AsCl_3$-PCl_3-H_2，Ga-AsH_3-PH_3-HCl-H_2，Ga-PCl_3-As-H_2等反应方式。以Ga-$AsCl_3$-PH_3-H_2法容易控制组分，适合批量生产，现多采用此法。掺杂剂与其他Ⅲ-Ⅴ族化合物同，但很少使用Cd。MOCVD法80年代起也很受注意。也有用水蒸汽窄间隔法外延的，此法毒性小，易控制，但发光性能及表面不如其它外延法。

生长时，GaAs衬底的温度为800～825℃。

p-n结形成是由在n型衬底上气相外延n型$GaAs_{1-x}P_x$外延层（掺Te），然后在外延层上扩散Zn而形成2.6μm深度的p-n结。还能用Si平面技术来作p-n结，便于批量生产。

随x的变化，发射光波长由550nm～680nm，掺N可以提高绿光的发光效率，掺N与掺Te一起进行，发光效率为0.2%。

$GaAs_{1-x}P_x$的解理面为<110>，在<100>面上外延生长，p-n结也在这方向，这样解理方向<110>会垂直于p-n结，可作半导体激光器的谐振腔。

发红光的组分比x值为0.4，而绿光的x值在0.5～0.6之间。

$GaAs_{1-x}P_x$由于它的光区在可见光，能大批生产，制取方便等特点，是中国80年代可见光范围内用得最多的三元固溶体。

4.4.7. 其它三元化合物固溶体

磷铟化镓（$In_xGa_{1-x}P$）可用溶液生长法，液相和气相外延法生长。在$0.48\leqslant x\leqslant 0.53$时，才能长出良好的外延层，用来制作异质结半导体激光器的限制区，与InGaAs、InGaAsP或GaAsP等作成的有源区晶格匹配。如InGaP-InGaAs发射波长为1.075μm。

砷锑化镓（$GaAs_xSb_{1-x}$）能与AlGaSb结合构成晶格匹配的异质结。在<111>面上生长，液相外延，可作双异质结激光器。

磷铝化镓（$Al_xGa_{1-x}P$）　用液相外延生长，与GaP的晶格匹配，可制成异质结器件，有可能将GaP的Zn-O对高效率红光复合发光谱带向短波移动，从而提高亮度。但由于Al在Ga溶液中的存在，使三元合金中不易掺O，使Zn-O对浓度低而影响发光。

磷砷化铟（$In_{1-x}As_xP$）　晶格参数随组分变化很小，两端点二元合金间的熔解温度差也较小，液相外延温度在600～800℃，在InP单晶<111>P面上生长效果最好。

砷铟化镓（$In_xGa_{1-x}As$）　用液相外延生长时，生长温度约800℃，用GaAs作衬底，在<111>Ga面上生长，$x\leqslant 0.2$。若用InAs作衬底，生长在<111>面上最好，温度不能超过600℃。用Te作施主，用Zn作受主杂质。电子的室温迁移率为4000～5000$cm^2/(V\cdot s)$，作成的器件发射波长～1.1μm。

4.4.8. 四元合金[46～49,54,55]

主要用途是与二元或三元合金作成异质结。其优点是它的晶格参数在组分变化很宽的范围内仍不变。因此禁带宽度范围大。一些能在二元合金上生的四元合金列于表5。

表5　在300K温度下与二元化合物匹配的Ⅲ-Ⅴ族四元物

衬底	外延成分	晶格参数 nm	禁带宽度 eV
InAs	$In_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ $(1-y)=0.916(1-x)$	60.58	0.35～0.7
InP	$In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$ $y=2.16(1-x)$	58.69	0.75～1.34
GaAs	$In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$ $1-y=2.04x$	56.53	1.42～1.90

四元化合物中最受重视的是InGaAsP/InP系[45～47]，用液相外延，在<111>B取向的p型InP衬底上生长。可作成双异质结器件，发射波长在1.1～1.6μm，用于光

纤通讯。另外是 InGaAsP/GaAsP 系，液相外延已制得发射波长为 0.63μm 的单异质结发光器件。$Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$/GaAsSb 系，双异质结液相外延，波长～1.0μm，室温下可连续工作。AlGaAsP/GaAsP 系可作单、双异质结，液、气相外延，发射波长为 0.81～0.84μm。

4.4.9. 其它族材料

(1) $Pb_{1-x}Sn_xTe$和 $PbSn_{1-x}Se_x$[56] 直接带隙材料，禁带宽度最小，波长延伸到 34μm 左右(工作温度 77K)。发射波长随温度而变，温度升高，波长变短。在 PbTe 衬底上生长 PbSnTe 层，用液相或气相外延法。PbSnSe 也相似，发射波长 4～34μm，这是Ⅳ-Ⅵ族化合物。

(2) Ⅱ-Ⅵ族化合物 ZnSe 材料由熔体生长，掺铝，发黄橙色光，峰值在室温下为 59000nm，半宽度为 8000nm，在 4.2K 时分解为峰值在 56000nm 及 63000nm 的两个谱带。在 300K 下外部量子效率为 0.1%。

(3) GaN 是纤锌矿晶体，室温下 $E_g=3.39$eV，直接跃迁型材料，可作 1/2 色发光材料，气相外延法生长单晶 ($Ga/HCl/NH_3$ 系)，用蓝宝石或碳化硅作衬底，难于得到 p 型材料，利用 m-i-n 结构发光。

参考文献

[1] Round, H. J., *Electrical world*, **49**, 309(1907).

[2] Lossev, O. V., *Telegraphiai Telefania*, **18**, 61(1923).

[3] Gershenzon, M. et al., *J. Appl. Phys.*, **32**, 1338(1961)

[4] Pankove, J. I., *Phy. Rev. Lett*, **9**, 283(1962).

[5] Hall, R. N. et al., *Phy. Rev. Lett.* **9**., 366(1962).

[6] Nathan, M. I. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **1**, 62(1962).

[7] Quist, T. M. et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1**, 91(1962).

[8] 王家骅等编著，《半导体器件物理》，1～74，382～442 页，科学出版社，北京，1983 年。

[9] 李士杰，姜亚南主编，《激光基础》，1～99，138～143 页，机械工业出版社，北京，1988 年。

[10] 王君容等编，《光电子器件》，1～70，286～310 页，国防工业出版社，北京，1982 年。

[11] Rupprencht, H. et al. *Appl. Phys. Lett.*, **11**, 81(1967).

[12] Herzog, A. H. et al. *J. Appl. Phys.* **40** 1830(1969).

[13] H. L. 凯西，M. B. 帕尼什著，杜宝勋译，《异质结构激光器》，上册，191～261 页，国防工业出版社，北京，1983。

[14] Geusic, J. E. et al, *J. Appl. Phys.* 42(5), 1958～1960 (1971).

[15] Bergh, A. A., Dean, D. J. *IEEE. Proc.*, **60**, 156(1972).

[16] Craford, M. G. et al., *Solid State Technology*, **17**, 39(1974).

[17] Stringfellow, G. B. et al., *Solid State Electronics*, **18**, 1019 (1975).

[18] 王守武主编，《半导体器件研究与进展》第一册，66～97 页，科学出版社，北京，1988 年。

[19] Hayashi, I. Panish, M. B., *Appl. Phys. Lett.*, **17**, 109(1970).

[20] Fischer, S. E., *Appl. Phys. Lett.*, **54**(19)1861～1862(1989).

[21] Kapon, E., Bellore, *Optics News*, (12), 23～24(1989).

[22] 单振国，国外激光，(6)，1～7(1990)。

[23] Ettenbery, M., *Laser Focus*, **21**(5), 86～98(1985).

[24] Figueroa, L. et al., *Laser Focus World*, **25**(4)A1～A5 (1989).

[25] Sakimoto, M., et al., *Optics News*, (Dec), 9～10(1989).

[26] 王海龙等著，中国激光，**16**(6)，321～323(1989)。

[27] 许宝西等，激光杂志，**10**(5)，208～212(1989)。

[28] Liau, K. Y. et al., *IEEE. J. Quantum Electron*, **20**(1), 71 (1984).

[29] Liou, K. Y. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 1039～1041(1986).

[30] Tohmori, y. et al., *Electron. Lett.*, **21**(17), 743～745 (1985).

[31] Rovich, L. E., *Laser Focus World*, **25**(3), 115～122(1989).

[32] Forrest, G. T. *Laser Focus World*, **25**(7), 21, 34, 36, 38, 40 (1989).

[33] Mayne, Lo, et al, *Japan J. Appl. Phys.*, **24**(8), L617(1985).

[34] Fabian, M., *Meas. & Control*(GB), **16**(12), 468～470 (1983).

[35] Goodwin, A. R. et al., *Electrical Communication*, **51**(3), 144～148(1976).

[36] Dousmanis, C. G. et al. *Appl. Phys. Lett.*, **5**, 176(1964).

[37] Pilkuhn, M. H., Rupprecht, H., *J. Appl. Phys.*, **38**, 5(1967)

[38] Panish, M. B. et al, *IEEE J. Quantum Electron*, **5**, 210(1969).

[39] Susak, W. et al., *J. Appl. Phys*, **44**, 2893(1973).

[40] Saito, K., Ite, R., *IEEE J. Quantum, Electron*, **16**, 205～215 (1980).

[41] Okude, M. et al., *Japan J. Appl. Phys*, **16**, 1501～1502 (1977).

[42] Woodbridge, K. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **45**, 16～18(1984).

[43] Lau, K. Y. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 124～126(1982).

[44] 王守武等，电子学报，(3)，35～43(1979)。

[45] Lion, K. Y. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 1039～1041(1986).

[46] Oshiba, S. et al., "Abs. of Dapers, 10th IEEE International Semiconductor Laser Conf." pp. 148 ～ 149, Kanazawa, 1986.

[47] 黄德修等，中国激光，**15**(7)，400～402，407(1988)。

[48] Sugiyama, K. et al., *Japan J. Appl. Phys.*, **11**, 1057(1972).

[49] 重庆光电技术所编，产品目录(1984～1989 年)。

[50] Бухенкий, М. Ф. идр. Квантовая Электроника, **16**, (7) 1520～1533(1989).

[51] 黄万书编，《光电材料》，39～106 页，上海科学技术出版社，上海，1987 年。

[52] Dupuis, R. D., Dupuis, P. D. et al, *Appl. Phys. Lett.*, **32**, 201 (1978).

[53] 张立纲，克劳斯·普洛格编，复旦大学表面物理研究室译，《分子束外延和异质结构》，592～624 页，复旦大学出版社，上海，1988 年。

[54] Oe. K., Ando, et al., *Japan J. Appl. Phys.*, **16**, 1273～1274 (1977).

[55] Kawaguchi, H. et al., *Electron. Lett.* **15**. 669～700(1979).

[56] 同[26],321页。

基本参考文献

1. 青木昌治编著,黄振岗译,《发光二极管》,人民邮电出版社,北京,1981年。
2. 国营江南材料厂技术科、江西大学物理系合编,《固体发光器件资料汇编》,(1)、(2),1974年。
3. 科技专题参考资料,《激光》,第十二集(半导体激光器专辑),中国科学技术情报研究所重庆分所,1979年。
4. 亨利、克雷歇尔等著,黄史坚译,《半导体激光器和异质结发光二极管》,国防工业出版社,北京,1983年。
5. Hilsum, A. C., Rose-Innes 著,许振嘉、庄蔚华译,《Ⅲ Ⅴ族化合物半导体》,上海科学技术出版社,上海,1963年。
6. 潘天明编著,《半导体光电器件及其应用》,冶金工业出版社,北京,1985年。
7. S. P. 凯勒主编,罗英浩等译,《半导体材料及其制备》,冶金工业出版社,北京,1986年。

diangong taoci cailiao

电工陶瓷材料

见陶瓷。

dianhuaxue fenxi

电化学分析

见分析方法。

dianhuaxue shengchan guocheng

电化学生产过程　Electrochemical Processing

沈曼丽　天津大学应用化学系（1，2，5，6）
陈延禧　天津大学应用化学系（3，4）
张国衡　天津大学应用化学系（5）

1. 引言…… 296
2. 电化学生产过程的基本原理…… 296
2.1. 法拉第定律…… 296
2.2. 理论分解电压…… 297
2.3. 有电流流过时的槽电压…… 297
2.4. 电子传递过程的速度和电催化…… 297
2.5. 极限扩散电流和流体力学对反应速度的影响…… 300
2.6. 电解质溶液的导电性…… 300
2.7. 电化学反应器的设计…… 301
2.7.1. 电化学反应器的特点…… 301
2.7.2. 传质过程的强化…… 302
2.7.3. 电极表面电位和电流的分布…… 302
2.7.4. 电化学反应器的设计…… 303
2.8. 电化学生产过程的优化…… 305
3. 无机电化学合成…… 306
3.1. 氯碱工业…… 306
3.1.1. 电化学原理…… 306
3.1.2. 生产工艺…… 307
3.1.3. 电解槽…… 311
3.2. 氯酸盐…… 312
3.2.1. 原理…… 312
3.2.2. 工艺及设备…… 313
3.3. 高氯酸盐…… 314
3.4. 次氯酸盐…… 314
3.4.1. 原理及工艺控制…… 314
3.4.2. 次氯酸钠发生器…… 315
3.5. 二氧化锰…… 315
3.6. 高锰酸钾…… 316
3.7. 过二硫酸盐及过氧化氢…… 317
3.8. 氟…… 318
3.9. 电解水…… 319
3.10. 电化学技术在水处理中的应用…… 320
4. 金属的电解提取与精炼…… 321
4.1. 水溶液中的电解冶金…… 322
4.1.1. 电化学原理…… 322
4.1.2. 生产工艺…… 323
4.1.3. 技术经济指标…… 324
4.1.4. 工艺设备…… 324
4.1.5. 资源的综合利用及阳极泥处理…… 324
4.2. 熔盐中的电解冶金…… 325
4.2.1. 熔盐电解的特点及特殊现象…… 325
4.2.2. 铝的熔盐电解…… 326
4.2.3. 镁的熔盐电解…… 327
4.2.4. 碱金属的熔盐电解…… 327
5. 有机电化学合成…… 328
5.1. 概述…… 328
5.2. 有机电化学合成的基本过程和主要影响因素…… 330
5.2.1. 电极电位…… 330
5.2.2. 电极材料…… 331
5.2.3. 电解液组成…… 332
5.2.4. 反应器结构…… 332
5.3. 有机电化学合成的生产过程…… 333
5.3.1. 电化学合成己二腈…… 335
5.3.2. 电化学合成四乙基铅…… 338
5.3.3. 电化学合成癸二酸…… 338
6. 安全与环境保护…… 340
参考文献…… 341

1. 引 言

发生在电极和溶液界面上的电化学反应，使电能和化学能之间的转变成为可能，从而形成各种电化学生产过程。由化学能转变为电能属于能自发进行的反应，包括原电池、蓄电池、燃料电池等电池工业（见电池），而由电能转变为化学能则属于强制进行的反应，包括电解合成工业、电解法提炼金属及各种电化学表面处理、电解加工（见电镀；电解机械加工）等，从而形成电化学生产过程的两大类型。本条目讨论电解合成和电解法提炼金属。

在阳极或阴极表面分别进行有电子参加的氧化或还原反应是电化学反应的主要特征。因为通过改变槽电压、电极材料或电解液组成或浓度等可以在相当大范围内改变电化学反应速度和反应选择性，因此电化学生产方法比化学法具有更大的适应性和可控性。此外，在电化学生产中以电能代替化学法中的氧化剂或还原剂，使由于废料排弃造成环境污染的问题大为减轻。在某些情况下，电化学方法还可简化反应步骤或换用廉价原材料，完成化学法所不能完成的反应。这些特点使电化学生产过程在能源日趋紧张的形势下仍然获得世界性发展。

虽然戴维（Davy）和法拉第（Michael Faraday）等早在1807和1833年就提出用电化学方法电解生产金属钠和钾，同时1834年法拉第发现的柯尔贝（Kolbe）反应也一直是用于合成大分子有机物的著名方法；长期以来，氯碱工业和电冶铝工业始终是规模巨大的电化学生产过程的典型代表[1,2]。

电化学生产是能耗高度集中的工业，在发达国家，电化学生产的耗电量几乎占总发电量的10%左右；而且，由于电化学反应局限于在与溶液接触的电极表面上进行，使电化学反应器的生产强度低于化学反应器。因此，降低能耗、提高反应器的空间-时间收率，是发展电化学生产过程的重要任务。

60年代以来，新材料、新技术的问世，如金属阳极、全氟离子交换膜以及离子膜电解法制氯和烧碱、Alcoa法电冶铝等和数学模型、优化技术的应用，使电化学生产过程的技术水平和经济效益都有明显改进。电合成己二腈获得工业化成功的事实，重新提起人们对有机电解合成的浓厚兴趣；于是各类新型高效的电化学反应器应运而生，新的生产方法和工艺流程不断试验推广。电化学生产过程在电化学工程的形成和发展中同时得到发展[1,3,4,5]。

2. 电化学生产过程的基本原理

电化学反应器（电解槽）主要由阴极、阳极和电解液组成，必要时用隔膜分隔阴、阳极室。外线路与直流电源相联。图1为电解水的电化学反应器示意图。

在碱性溶液中电解水时，其电极反应为：

阳极 $$2OH^- \longrightarrow H_2O+\frac{1}{2}O_2+2e \quad (1)$$

阴极 $$2H_2O+2e \longrightarrow H_2+2OH \quad (2)$$

$$H_2O \longrightarrow H_2+\frac{1}{2}O_2 \quad (3)$$

在电流回路中，电极内部借助电子导电，而电解液中则由离子导电；在阳极和溶液界面上所进行的失去电子的氧化反应和在阴极和溶液界面上所进行的获得电子的还原反应，使这两类不同的导电机理得以转换。

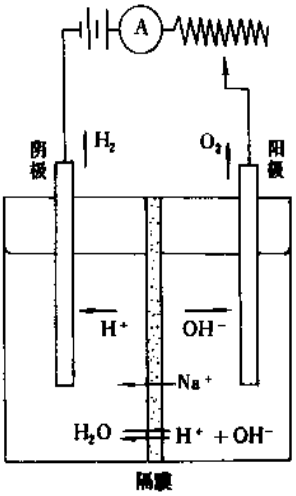


图1 电解水反应器示意图

电化学生产过程单位产品的电能消耗表示为：

$$W=\frac{1000V}{k\eta} \quad (4)$$

式中 W——电能消耗，kW·h/t；

V——槽电压，V；

k——电化当量，g/A·h；

η——电流效率，%。

其中电化当量为理论值，因此，提高电流效率和降低槽电压是降低电能消耗的方向。

2.1. 法拉第定律

1834年法拉第（M. Faraday）发现电极反应的生成物（或反应物）与通过电量之间的定量关系用于计算电极反应的理论收率：当电极表面通过1法拉第电量时，在阳极或阴极表面上，任何电极反应的生成物（或反应物）均为1克当量。

实际生产中，电极表面常伴随有副反应发生，或电极产物进一步为次级反应所消耗，使实际产量低于理论产量，电流效率往往小于100%；

$$\eta=\frac{\text{实际产量}}{\text{理论产量}}\times 100\% \tag{5}$$

电流效率随具体反应和电解条件而异；如电解稀盐水制次氯酸钠溶液时，其电流效率明显低于电解水制氢和氧。

2.2. 理论分解电压

理论分解电压是在没有电流流过时，阴、阳极可逆平衡电极电位之差：

$$E=\varphi_c-\varphi_a \tag{6}$$

式中　E——理论分解电压，V；

φ_a——阳极平衡电极电位；V；

φ_c——阴极平衡电极电位，V。

其中可逆平衡电极电位由著名的能斯特 (Nernst) 公式计算：

$$\varphi_{eq}=\varphi^\circ+\frac{RT}{nF}\ln\frac{a_O}{a_R} \tag{7}$$

式中　φ_{eq}——平衡电极电位，V；

a_O，a_R——反应物 O 和生成物 R 的平衡离子活度，mol/cm³；

R——气体常数，J/ (mol·K)；

T——绝对温度，K；

n——电子得失数；

F——法拉第常数，C/mol；

φ°——标准电极电位，V；$\varphi^\circ=-\frac{\Delta G^\circ}{nF}$，其中 ΔG° 为标准吉布斯自由能的变化，J/mol。

各种电极反应的电极电位均以标准氢电极为比较基准，取 $\varphi^\circ_{H_2}=0$。

电解水时(图 1)，若 $P_{H_2}=P_{O_2}=98.0665\text{kPa(1at)}$、

$$\varphi_{eq,O_2}=\varphi^\circ_{O_2}-\frac{RT}{2F}\ln a^2_{OH^-}$$

$$=1.23-\frac{RT}{F}\ln a_{OH^-} \tag{8}$$

$$\varphi_{eq,H_2}=\varphi^\circ_{H_2}-\frac{RT}{2F}\ln a^2_{OH^-}=-\frac{RT}{F}\ln a_{OH^-} \tag{9}$$

25℃时，其理论分解电压为：

$$E_{25℃}=\varphi_{eq,O_2}-\varphi_{eq,H_2}=1.23\text{V} \tag{10}$$

2.3. 有电流流过时的槽电压

当有电流流过时，实际的槽电压高于理论分解电压：

$$V=E+\Delta\varphi_a+\Delta\varphi_c+IR \tag{11}$$

式中　$\Delta\varphi_a$，$\Delta\varphi_c$——阳极和阴极的过电位，V；

IR——电流 I 流过电极、电解液或隔膜时，由于欧姆电阻 R 所引起的电压降，V。

某些情况下，两极过电位与欧姆电压降之和几乎与理论分解电压接近，使电压效率大大降低：

$$\text{电压效率}=\frac{\text{理论分解电压}}{\text{槽电压}}\times 100\% \tag{12}$$

因此，降低槽电压，提高电压效率是电化学生产过程节能的重要措施。

电流密度 i (A/cm²) 与反应速度 v [mol/ (cm²·s)] 之间存在下列对应关系：

$$v=\frac{i}{nF} \tag{13}$$

当电化学反应在一定的电流密度下进行时，其电极电位必将偏离平衡电极电位产生“极化”现象。阳极极化时，电极电位向正值偏移，阴极极化时，电极电位向负值偏移。其偏离平衡电极电位之值为过电位 $\Delta\varphi$：

$$\Delta\varphi=|\varphi-\varphi_{eq}| \tag{14}$$

式中　φ——有电流流过时的电极电位，V。

引起过电位的原因有多种，它们与电极反应的特征密切相关。发生在电极/溶液界面的电化学反应需要经过一系列分步骤来完成。一般情况下至少包括液相传质和电子转移的基本步骤；有时还可能进行电极表面的吸、脱附或原子复合等表面转化步骤，以及析出气体或电结晶等复杂的新相生成过程。

电极过程的速度显然取决于最缓慢的分步骤。不同的速度控制步骤引起不同的极化现象；其中由于电子转移步骤迟缓所引起的电化学极化和由于传质步骤迟缓所引起的浓差极化是两种基本类型，分别形成电化学（活化）过电位和浓差过电位。

电极表面生成钝化膜时，会引起明显的欧姆极化(欧姆过电位)。

电极过程的极化性质和过电位的大小随电极反应、电极材料、电流密度、溶液组成和浓度，以及温度等具体条件而异。如电解水制氢和氧时，往往为电化学极化，而有机电解合成时则常以浓差极化为主。

2.4. 电子传递过程的速度和电催化

在传质过程不作为控制步骤的情况下，过电位往往用于降低电极反应的活化能。根据过渡状态理论，对于电极反应 $O+ne\rightleftharpoons R$，当过电位为 0，无外电流流过时，反应处平衡状态；即

$$\vec{i}=\overleftarrow{i}=i_0 \tag{15}$$

式中 $\vec{i}$——正向反应电流密度，A/cm²；

$\overleftarrow{i}$——逆向反应电流密度，A/cm²；

i_0——交换电流密度，A/cm²。

其时正、逆向反应的活化能分别为 ΔG_1 与 ΔG_{-1}。为使电极反应按所需方向以一定速度进行，必须输入电能，使电极电位偏离平衡值。如图2所示，当进行阴极极化时，由于反应物自由能发生变化的结果，一方面使正向反应的活化能垒降低 $\alpha nF(\varphi_{eq}-\varphi)$，加速还原反应速度，另一方面使逆向反应的活化能垒增大 $(1-\alpha)nF(\varphi_{eq}-\varphi)$，降低逆向氧化反应速度；从而使外线路中有电流 $I=\vec{i}-\overleftarrow{i}$ 流过（其中传递系数 α 表示以电能形式输入的能量对正逆向反应活化能垒影响的分率）。阳极极化时，情况相反。

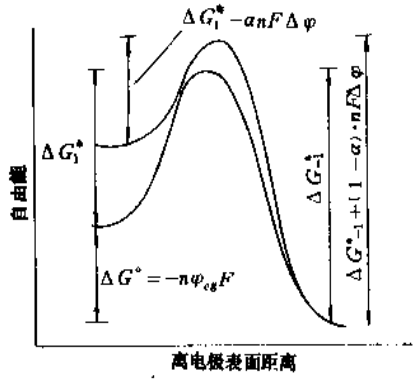


图2　过电位对电极反应活化能的影响

根据过电位对反应活化能的影响所推得的巴-伏（Butler-Volmer）公式是描述电化学极化的动力学通式，对于电极反应 $O+ne\rightleftharpoons R$，它表示为[6]：

$$i=i_0\left\{\exp\left[\frac{-\alpha nF\Delta\varphi}{RT}\right]-\exp\left[\frac{(1-\alpha)\ nF\Delta\varphi}{RT}\right]\right\} \tag{16}$$

其中交换电流密度 i_0 为当正逆向反应速度相等，外电流密度 $i=0$ 时的电极反应速度。

由于实际电极反应常在较高的过电位下工作，其逆向反应速度相对很小，因此在阳极极化或阴极极化时，上式可分别简化为：

$$\Delta\varphi_a=-\frac{2.303RT}{(1-\alpha)\ nF}\lg i_0+\frac{2.303RT}{(1-\alpha)\ nF}\lg i_a \tag{17}$$

或

$$\Delta\varphi_c=-\frac{2.303RT}{\alpha nF}\lg i_0+\frac{2.303RT}{\alpha nF}\lg i_c \tag{18}$$

（式中下标 a 和 c 分别表示阳极和阴极反应）。此即为著名的塔菲尔（Tafel）方程：

$$\Delta\varphi=a+b\lg i \tag{19}$$

由 $\Delta\varphi$-$\lg i$ 极化曲线的截距和斜率，可以分别求得交换电流密度 i_0 和传递系数 α（图3）。

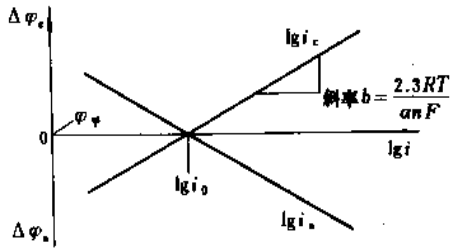


图3　过电位与电流密度间的塔菲尔关系

表1　各种金属氢电极反应的参数

电　极	电　解　液	温度，℃	b，mV	$-\lg i_0$ A/cm²
Ag	1NHCl	室温	130±5	3.7±0.4
	1$N$$H_2SO_4$		110	5.7
	1NNaOH	30	120	6.50
Cd	0.5$N$$H_2SO_4$	室温	135±12	10.77±0.75
Cu	0.1NHCl		114±8	6.84
	0.01NNaOH		107±6	6.09
Fe	0.01NHCl		118±15	6.29
	0.5NHCl		133±4	5.18±0.1
	0.5$M$$H_2SO_4$	25±0.03	118	5.65
	0.1NNaOH		120±2	6.06
Hg	0.1NHCl	21±0.1	116	12.11
	0.1$N$$HClO_4$	25	118	11.82
Ni	1NHCl	20±0.5	109±9	5.4±0.1
	0.1NNaOH	20±0.5	101±4	6.4±0.2
Pb	1$N$$H_2SO_4$		120	12.7
	0.5NNaOH	室温	129±4	6.47±0.26
Pd	2$N$$H_2SO_4$	20	120	3.2
Pt	0.5$N$$H_2SO_4$	室温	30±1	3.53±0.05
	0.5NNaOH	室温	117±8	4.06±0.09
Zn	1$N$$H_2SO_4$	20	120	10.8

塔菲尔方程表明：由于过电位正比于电流密度的对数值，因此调节电极电位可以使电极反应速度发生明显的变化。此外，不论阴极过程抑阳极过程，电极反应的交换电流密度 i_0 越大，为保持相同的工作电流密度，所需的过电位越小。因此，交换电流密度 i_0 可用于判断反应的可逆程度，是重要的动力学参数。

许多在工业生产中具有重要意义的电极反应，由于交换电流密度低、可逆性差，需要在高过电位下进行，如生成氢或氧的析气电极反应。但实践发现，在相同或接近的条件下，同一电极反应在不同电极材料表面，其反应速度可以有很大差异。如表 1 所示[7]，在 Pt、Pd、Ag 等电极表面，其析氢反应的交换电流密度比 Hg、Pb 表面要高出近 10 个数量级。因此，可以选用不同的电极材料来加速（或抑制）某些电极反应，而电极材料本身在此过程中并不消耗。这种电催化作用在电化学生产过程中具有重要意义。

由于过电位影响电极反应速度，所以一般以平衡电极电位下，各种电极材料的交换电流密度 i_0 来比较对某电极反应的电催化活性。但是当有电流流过时，不同电极材料的极化特性往往并不完全相同，所以在评比电催化活性时，还应考虑极化曲线的塔菲尔斜率 b 值（表 1）；b 值愈小，其电催化活性越高。

吸附过程对电极表面的电催化活性具有很重要的影响。以析氢反应为例，其反应历程包括：

H^+ 获得电子后，在电极表面生成吸附的氢原子：

$$M+H_3O^++e\longrightarrow M-H+H_2O \qquad (20)$$

然后氢原子复合成氢分子：

$$M-H+M\quad H\longrightarrow 2M+H_2 \qquad (21)$$

或

$$M-H+H_3^+O+e\longrightarrow M+H_2+H_2O \qquad (22)$$

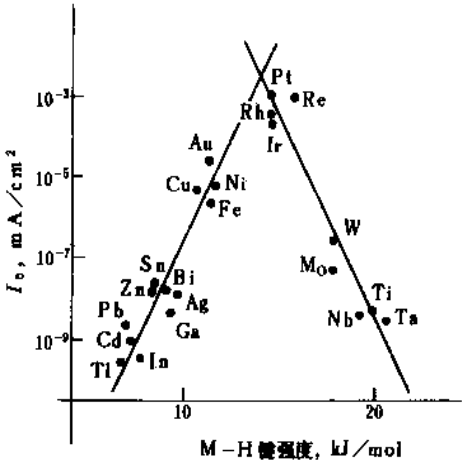


图 4　M—H 键强度与析氢催化活性的关系

图 4 表示各种金属电极 M 与氢原子 H 间的吸附能力对析氢反应催化活性 i_0 的明显影响。析氢反应兼包括氢原子的吸附和脱附过程，因此 M—H 键过强或过弱的金属材料，其析氢交换电流密度均比较低，而吸附能力适中的铂具有最强的催化活性。吸附强度不同的电极材料，其析氢反应机理也发生变化，如在 M—H 吸附键弱的 Pb、Zn、Cd 等电极上，其控制步骤为 H^+ 获得电子生成吸附氢原子（缓慢放电机理），而在 M—H 吸附键很强的 Mo、Ti、Ta 电极表面，吸附氢原子的覆盖度很大，氢原子复合成氢分子成为控制步骤（复合或电化学脱附机理）[8]。

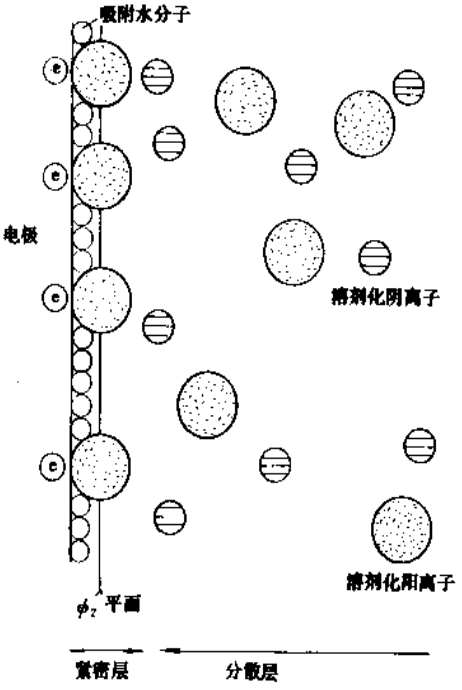


图 5　电极/溶液界面双电层结构 a 和电位分布 b

电极表面的吸附能力主要受两方面影响。首先是电极表面的组成和结构（能量因素）；如过渡金属是常选用

的电催化剂，因为过渡金属原子具有可用于形成化学吸附键的空 d 电子轨道。其次，电催化剂表面的活性中心，与被吸附粒子间要有相应的空间对应关系（空间因素），这对于复杂的反应尤其重要。这两方面因素相互间常存在一定联系。

吸附自由能不仅受电极表面未配对电子数的影响，而且与它们所处的能量水平密切有关；因此不同的过渡金属，其催化活性不同。利用制成合金或分散于惰性载体的方法，可以改变催化活性。以过渡金属为主要组份的各种金属、合金、半导体化合物（特别是氧化物电极）和金属络合物是目前常用的电催化剂。

在电极表面的晶格边缘、晶格结点、晶格缺陷或位错处，往往具有很强的吸附能力，成为催化活性中心；因此工业生产中常采用喷涂、溅射或高温热分解等方法制备高比表面积、高活性的电极表面涂层。

为获得高的电流效率，电极材料在加速主反应的同时，应能抑制付反应，即具有催化选择性。此外，还必须具有良好的稳定性，具有足够长的工作寿命。以 RuO_2 为主要组成的金属氧化物电极正是由于具备这些特点，成为近 20 多年来电化学工业生产中很有成效的新型阳极电催化剂，被广泛用于卤化物水溶液电解中[9]。

除电极材料外，影响电子转移过程动力学的因素还很多。电极和溶液介面的双电层模型表明：由于静电引力作用的结果，带有剩余电荷的电极表面吸引溶液中带相反电荷的离子，使它们排列于电极表面附近，形成类似电容器的双电层结构；但是由于热运动的结果，实际双电层由紧密层和分散层构成（图 5，a）[10]。由于电极反应发生在电极和溶液的界面，因此凡是影响紧密层和溶液之间电位差（$\phi_2-\phi_s$）（图 5，b）和紧密层中电活性粒子浓度的因素，都将影响电极过程的速度。在化学电源、电镀和金属防腐中常根据此原理，利用表面活性剂改变电极反应速度。

2.5. 极限扩散电流和流体力学对反应速度的影响

随着电极反应的进行，电极表面反应物和生成物的浓度在不断发生变化。当电流密度足够高时，电流密度 i 与过电位 $\Delta\varphi$ 之间的关系已不再服从塔菲尔方程；这时传质过程逐渐转化为控制步骤，电极反应速度正比于体相浓度 $C^{x=\infty}$ 和电极表面浓度 $C^{x=0}$ 之差：

$$\frac{i}{nF}=k\cdot(C^{x=\infty}-C^{x=0}) \tag{23}$$

式中 k——传质系数，cm/s。

当电流密度不断升高，以致电极表面附近反应物浓度 $C^{x=0}\approx 0$ 时，达到极限扩散电流密度 i_L：

$$\frac{i_L}{nF}=k\cdot C^{x=\infty} \tag{24}$$

因此，阴极过程的浓差过电位 $\Delta\varphi_c$ 可表示为：

$$\Delta\varphi_c=\varphi_{eq}-\varphi=\frac{RT}{nF}\ln\frac{C^{x=\infty}}{C^{x=0}}$$

$$=\frac{RT}{nF}\ln\frac{i_L}{i_L-i} \tag{25}$$

当 $i=i_L$ 时，$\Delta\varphi_c\longrightarrow\infty$，此时即使不断增大过电位，电流密度保持不变，直至发生新的电极反应。

在电化学生产过程中，常采用流动电解液，因此传质过程包括扩散、电迁移和对流三种类型。在这类电解槽中，电解液的流体力学条件是决定传质过程的主要因素。一般常用无因次数群：雷诺（Reynolds）数 Re、修伍德（Sherwood）数 Sh 和斯密特（Schmidt）数 Sc 分别表征液体流速、传质速率和扩散特性。在不同的电解槽结构和电解液流速下，它们的关系可表示为如下通式[11]：

$$Sh=K\cdot Re^{n}\cdot Sc^{m} \tag{26}$$

式中常数 K、n、m 由具体传质条件确定（参见本条目 2.7.2. 节）。

虽然高的 Re 数有利于传质过程，可降低浓差极化，提高工作电流密度；但强制循环电解液必然加大能耗，而且各生产过程要求不尽相同，因此传质条件要根据具体条件来控制。如电解精炼铜时，为控制阴极铜板的杂质含量、减少贵金属损失，电解液的循环流速不能过快；其无因次数群的关系式表示为：

$$Sh=0.31(Sc\cdot Gr)^{0.28} \tag{27}$$

式中 Gr——格拉肖夫（Grashof）数，为描述自然对流过程的无因次数群。

当电极反应有气体析出时，对电极表面传质过程有十分重要的影响。在气泡的形成、长大、聚合过程中，会引起电极表面气泡附近的溶液产生微观的对流；特别当气泡脱离电极表面由溶液中逸出时，将动能传递给附近的溶液，使随之流动形成气升作用，强化传质。这在高电流密度和垂直安置的电极中尤其显著。但另一方面，当电极表面局部或全部为析出气体所覆盖时，实际工作电流密度加大，增大过电位。这种矛盾需要通过对电解槽结构设计和工艺操作条件的优化来加以克服。

2.6. 电解质溶液的导电性

当电流密度和两极间距一定时，电解中的欧姆电压降主要取决于电解质的导电性。表2列出某些电解质和金属的电导率。其中低浓度水溶液的电解质，其电导率不仅远小于导电金属材料如铜和铝，而且也明显小于高温下工作的熔融盐电解质，表现出离子导电的特性。

表 2　某些金属与电解质的电导率 σ

类别	物质（溶液）	σ，S/cm	温度 ℃
金属	Ag	6.812×10^5	0
	Cu	6.406×10^5	0
	Al	3.900×10^5	0
	Fe	1.102×10^5	0
	Pt	0.913×10^5	0
	Hg	0.104×10^5	0
电解质	KCl（1N 水溶液）	0.11173	25
	KCl（0.1N 水溶液）	0.012886	25
	KCl（0.01N 水溶液）	0.0014114	25
	HCl（0.1N 水溶液）	0.0392	25
	HAc（0.1N 水溶液）	0.0005	25
	HCl（熔融盐）	2.12	800

电解质的特性、浓度和温度等直接影响溶液的电导率。图6为18℃时各种电解质溶液的电导率随浓度的变化关系。其中强酸强碱由于 H^+ 和 OH^- 的淌度非常高，导电率明显高于其它盐溶液。离子间的相互作用使电导率随浓度的增大出现极大值。

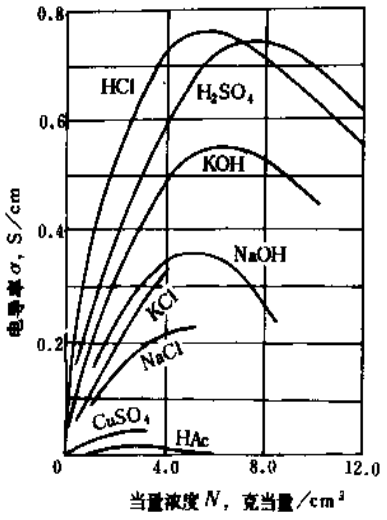


图 6　电解质溶液的电导率与浓度的关系

为提高溶液的导电性，常常尽量提高电解质的浓度，必要时添加不参加电极反应的支持电解质。在有机电合成中，当有机基质不溶于水，需采用有机溶剂时，常用水和有机溶剂的乳浊液，因为水的介电常数比较高，可以提高电解液的导电性。除个别情况外，电解质溶液的电导率一般随温度升高而增大；因此，条件许可时，电化学生产尽量在较高温度下进行。

电极产物为气体时，部分电极表面将为气泡所覆盖，同时电极附近溶液中也悬浮有许多气泡，它们大量积聚于电解液顶部，使溶液的表观电导率明显降低。布鲁格曼（Bruggemann）、托拜厄斯（Tobias）以及日根文男等详细研究了充气度对溶液导电性的影响[12,13,14]。图7表示溶液的相对电阻率随充气度增大而急剧升高。电极表面和溶液中积累的气泡，同时还影响电流分布的均匀性。这种“气泡效应”随电流密度增大更趋严重。

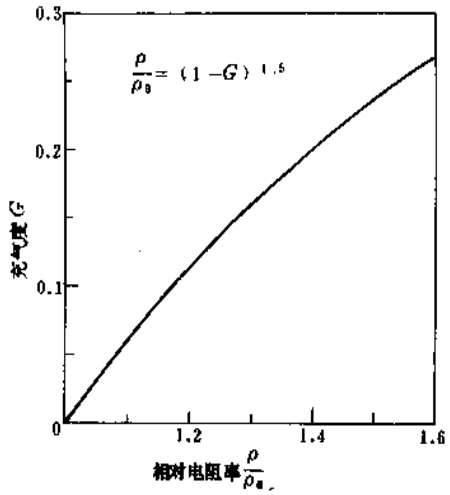


图 7　充气度对溶液相对电阻率的影响

因此，在电解槽设计和运转时，应创造条件使电极表面生成的气泡尽快离开电极并脱离电解液；如采用百叶窗式电极结构，循环电解液等。

2.7.　电化学反应器的设计[15]

2.7.1.　电化学反应器的特点

电化学反应器比一般化学反应器复杂。与气体催化反应器相比，电化学反应器中液相的传质过程要比气相缓慢得多；因此，向有限的电极表面输送反应粒子，和使反应生成的粒子及时离开电极表面，常常成为限制电极反应速度的控制步骤。于是，在电化学反应器设计中，增大单位电解槽内电极的表面积和改善电解液流体力学条件，强化传质过程，是提高反应器空间-时间收率、节约能耗的首要任务。此外，由于电催化作用对反应速度的重大影响，还必须郑重选择电极材料。

借助电极电位来控制反应速度和选择性，是电化学生产过程的主要特点之一；但是电极表面电位分布并不经常是均匀的。电位不均匀分布的结果导至电流的不均匀分布。以致影响反应的选择性、降低电流效率、增大能耗。由于电极表面的电位分布与电极和电解槽的结构密

切有关，所以电极表面电位分布的均匀性，是电化学反应器设计中又一个特殊问题。

电化学生产过程是能耗密集的工业，因此在反应器设计中，对于是否采用隔膜，电解液是否强制流动、阴、阳极间距、气泡效应的克服等，在满足技术要求的前提下，要尽量从节能观点加以考虑。

2.7.2. 传质过程的强化

按照塔菲尔方程，电极电位增大几百毫伏，电极反应速度可增大几个数量级；但是，实际电极反应速度往往受传质过程控制。尤其在采用水溶液进行电有机合成时更为严重。因为有机物在水溶液中的溶解度往往很低，加之电有机合成反应对反应环境特别敏感（如电极附近溶液的pH值，中间产物的浓度等），因此传质条件直接影响反应的选择性和收率。

托拜厄斯等[16]对传质过程进行了大量研究，归纳出表征各种电化学反应器中传质特性的关系式，以及电极高度、反应器器壁和反应物入口等反应器结构设计对传质过程的影响。在单相流平板电极的电化学反应器中，涡流传质关系式为：

$$Sh_m = 0.023 Re^{0.8} Sc^{0.33} \tag{28}$$

一般情况下，电解液平行流过垂直的电极表面，因此在电解槽设计、放大时，需要同时考虑和电极表面平行方向和垂直方向的传质情况，这是很复杂的。平行方向电活性粒子的浓度受电极电位（或$\frac{i}{i_L}$值）、电极高度、液相流速以及电极表面和电解液体积之比等因素影响。平行方向电活性粒子的浓度降低越快，则电极表面电流分布越不均匀。在与电极表面垂直的方向上，电活性粒子浓度的降低则主要受电极电位（或$\frac{i}{i_L}$值）和表面浓度、液流速度影响。涡流状态的电解液（Re>2000）常可使电极表面反应层中的浓度和体相溶液接近。

利用机械搅动的方法可以强化传质，这可以由多种方法来实现。如电极反应产生气体时可明显改善传质过程[17]：

$$Sh = 0.93 Re_b^{0.5} Sc^{0.49} \tag{29}$$

式中下标b表示气泡。固定床或流化床电解槽是另一种使电解液搅动的方法。也可在电极间隙中安装筛网，或在电极表面安装其它形式的涡流加速器。由于增大能耗和投资，这些措施只在废水处理和电有机合成等特殊场合采用。

2.7.3. 电极表面电位和电流的分布

电位分布与电极形状、电解液的导电性、电极过程动力学以及传质条件、工作电流密度等有关。理想条件下可以解拉普拉斯（Laplace）方程计算电位分布[15]。当工作条件一定时，电极表面的电流分布取决于电极表面的电位分布和电极附近溶液中电活性粒子的浓度。当电活性粒子浓度一定时，二者规律类似。由于电极材料一般为良导体，可以认为电极表面是等电位的，因此电极表面的电位分布主要由溶液中电场分布决定。

当工作电流密度比较小，只考虑溶液欧姆电阻对电流分布的影响时，称为“一次电流分布”；此时电极的几何形状具有决定意义。如套管式电化学反应器可以获得比较均匀的一次电流分布，但平板式电极则容易产生边缘效应（图8，曲线a）。

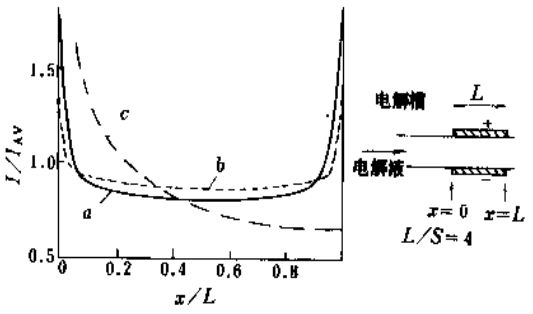


图8 电极表面的电流分布

a——一次电流分布；b—二次电流分布；

c—三次电流分布的极限情况

当工作电流密度比较大，但仍远小于极限电流密度时，电极表面的电流分布不仅与电极结构的几何因素有关，而且与电极过程动力学有关。这时由于电极几何形状导至一次电流分布的不均一性将受到电极过程动力学的制约而得到一定的改善。考虑溶液欧姆电阻和电化学极化影响的电流分布称二次电流分布（图8，曲线b）。

为定量表示电化学极化对电流分布的影响，常采用无量纲参数Wa（Wagner）数：

$$Wa = \frac{d(\Delta\varphi)_a}{di} \cdot \frac{\sigma}{M} \tag{30}$$

式中 $\frac{d(\Delta\varphi)_a}{di}$——极化电阻，$\Omega \cdot cm^2$；

σ——溶液电导率，S/cm；

M——特征长度（如平板电极间的距离），cm。

电流密度足够高，电极附近溶液浓度发生明显变化时，必须综合考虑电化学极化和浓差极化对一次电流分布的影响，称三次电流分布。浓差极化对电流分布的影响比电化学极化复杂；在极限电流的情况下，电极表面的电流密度在溶液的流动方向明显减小（图8，曲线

c)[18]。

生产中电流密度一般每平方米达几千安培，反应速率很高；电极附近溶液浓度、温度和气泡效应以及电解液的电阻可以有很大变化，加之流体力学条件的变化，使动力学和传质规律不断发生变化。所以实际电极表面电位、电流的分布要复杂得多。在三维电极中，还应考虑在电流流动方向的电位梯度，它对反应器的性能有很大影响。

2.7.4. 电化学反应器的设计

2.7.4.1. 电极　电极是电解直流回路中必不可少的第一类导体，同时也是电化学反应器中最重要的部件。在设计电极结构时主要应满足：导电可靠、电流分布均匀，并有利于传质过程。对电极材料的选择则随电极过程不同而有明显差异。

(1) 阳极材料　按阳极材料是否直接参加电极反应，分可溶性阳极和不溶性阳极两类。电解精炼时，为补充溶液中由于阴极过程所消耗的反应物，常采用可溶性阳极。这时除要求阳极表面不钝化外，应保持较高的阳极电流效率。在制取化学产品的电解工业中，广泛采用不溶性阳极；除导电外，它往往对电极反应具有电催化作用。这种阳极材料需要在很正的电位下工作，因此除化学稳定性外，还需要有足够的电化学稳定性。

目前应用最广泛的不溶性阳极材料是人造石墨。它具有良好的导电性和必要的机械强度，因此很快替代了早期的碳阳极。但是，当电极表面析出氧或与溶液中的氧化剂如 ClO^-、ClO_3^- 等接触时，石墨被氧化；其内部孔隙化学腐蚀的结果，使机械强度遭到破坏，不仅降低寿命，而且污染产品、堵塞隔膜，使电解槽无法正常运转。浸渍蓖麻油的方法，可以有所改进，但增大槽电压。

许多性能稳定的贵金属如铂，在进行析氧反应或阳极极化的电位相当正时，电极表面逐渐生成一层氧化物，使电极材料具有足够的稳定性和催化选择性。铂阳极对析氧反应具有很高的过电位，用于水溶液电解时，可抑制析氧副反应。但是铂的价格昂贵且稀缺，难于推广。在稳定的基体金属（如钛）上镀铂或采用铂箔，可以节省贵金属。实际生产中由金属或合金构成的不溶性阳极，几乎都是利用其表面氧化物的耐蚀特性。如硫酸盐溶液中用的铅阳极，和碱性溶液中电解水时用的镍阳极。目前，人工制成的金属氧化物电极已获得广泛应用，如钛基二氧化铅电极可以在很正的电位下，代替铂在酸性溶液中电解制取高卤酸盐或进行电有机合成反应。60年代比尔(H. Beer)发明的钛基钌——钛氧化物电极是获得极大成功的典型金属氧化物阳极[9]。这是一种以二氧化钌为主要组分的催化涂层，具有良好的导电性和对析氯反应的催化活性。同时，RuO_2-TiO_2 固溶体在氯化物溶液中电解时具有很高的稳定性；因此又称"形稳阳极"(dimensionally stable anode，DSA)，对缩短极间距，节省能耗和改善操作条件有重要意义。70年代以后，石墨阳极已基本为钌-钛氧化物电极所取代。

(2) 阴极材料　一般阴极材料都在较负的电位下工作，不容易受到电化学腐蚀；因此可以选用的材料比较广泛。

水溶液电解时，析氢反应是经常遇到的阴极反应。由于各种电极材料上析氢过电位不同，要根据具体要求选用电极材料。如电解水和隔膜法电解食盐水溶液时，析氢是阴极过程的主反应，需要选用氢过电位低的阴极材料。铂、钯等贵金属虽析氢过电位很低，但缺乏实用意义。在碱性溶液中，一般都选用具有中等析氢过电位的铁或镍做为阴极。当不希望阴极析氢时，则需用氢过电位高的电极材料，如水银法电解食盐水溶液时的汞阴极。在电有机合成中，为有利于阴极表面进行有机物的还原反应也需采用氢过电位高的阴极材料。有时不同的阴极材料，会影响有机物阴极还原的程度，得到不同的产物（参见本条目5. 有机电解合成）。

有些材料如 Ti、Zr、Ta 等，虽具有优良的化学耐蚀性，但会发生"氢脆"，削弱材料的机械强度，在选用时要慎重。

2.7.4.2. 隔膜　除少数情况外（如电解制次氯酸盐或氯酸盐、水银法制氯和烧碱等），一般电化学反应器都采用隔膜。隔膜的功能和要求随具体过程而异；如电解水时，隔膜只是用来分隔阴、阳极的产物氢气和氧气，防止形成爆炸性的混合气体和提高产品纯度。但在隔膜法制氯和烧碱时，除隔离两极产物外，隔膜还需要具有一定的渗透率，以保证必要的电流效率。电化学反应器中的隔膜，需要具有良好的导电性、耐蚀性和机械强度。目前常用的有多孔隔膜和离子交换膜两大类型。

(1) 多孔隔膜　这类隔膜包括由聚乙烯、聚氯乙烯等聚合物、石棉或陶瓷（氧化铝）等制成的各类多孔膜。其特性参数包括：孔率、渗透率和比电阻。

多孔隔膜通过调整孔率来适应不同的需要。隔膜孔径大于10μm者为粗孔隔膜，具有很高的透过率。它不能防止阴、阳极液的扩散混合，主要用于电解水中隔离气体产物，和湿法冶金中隔离阳极泥等。膜孔在10μm以下者为微孔隔膜，广泛用于电解生产。

改性隔膜是石棉多孔隔膜的改进。它利用惰性聚合物使石棉纤维加固，以保持稳定的尺寸。采用改性隔膜可缩小极间距、降低能耗，并延长工作寿命。

也可直接用高分子聚合材料制成滤过式的多孔隔膜。

(2) 离子交换隔膜　离子交换隔膜由含有离子键的高分子聚合物组成。它最大的特点是对离子的迁移具有选择性；对阴离子具有很大阻力，只允许阳离子透过的膜称阳离子交换膜，反之为阴离子交换膜。以碳氢大分子

结构为骨架的离子交换膜，在50年代即已用于电渗析海水淡化。70年代具有高耐蚀性的全氟阳离子交换膜在氯碱工业的开发获得成功[19]。其中全氟磺酸膜、全氟羧酸膜，复合膜和改性膜分别代表不同的发展阶段。采用全氟阳离子交换膜电解食盐水溶液，可以直接制得氯化钠含量极低的高纯度氢氧化钠溶液。离子透过选择性和膜电阻是表征离子交换膜电化学特性的两个主要参数。离子交换基团的类型、膜的含水率、离子交换容量和电解条件等直接影响膜的电化学特性（见膜和膜技术）。

2.7.4.3. 电解槽 电解槽的设计包括槽的类型、容量、电极结构、极间距、电解液流动方式、结构材料等。由于不同生产过程的要求各异，因此电解槽设计重点也不相同。一般要求在保证产品质量、提高生产强度、降低能耗的前提下，尽量使电解槽的设计简单易行、成本低廉、性能稳定可靠。

电解槽结构一般分箱式和压滤式两大类型。在条件许可的情况下，尽可能采用敞开式无隔膜箱式电解槽，因为它具有造价低廉、维修方便等优点。电解精炼铜就采用这种结构。水银法电解食盐水溶液和电解法制备铝、氟等电化学生产过程所用的电解槽也属于无隔膜箱式电解槽。用电解法提炼 Mn、精炼 Ag、Au，电解水和隔膜法电解食盐水溶液时，则采用有隔膜的箱式电解槽。

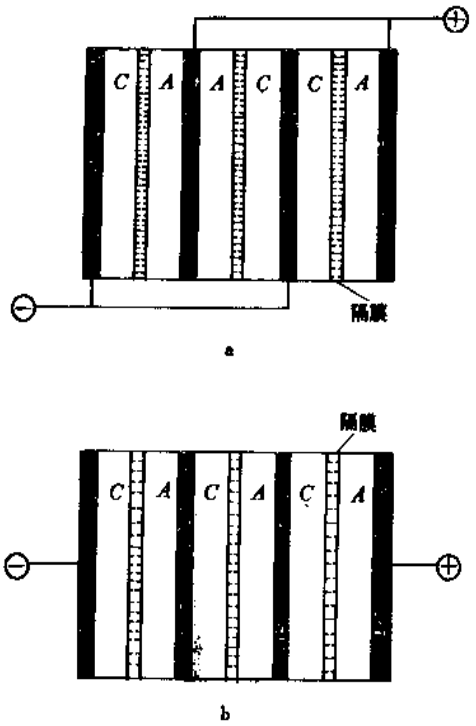


图 9 电极的联接方式
a. 单极式；b. 复极式

箱式电解槽可以是间歇式的，也可以是半间歇式或流动式的。这种类型的电解槽虽然在电化学生产中获得广泛应用，但其空间——时间收率比较低。与之相比，压滤式电解槽结构紧凑、体积电流密度高，并且通过循环电解液可以改善传质过程；适用于现代化大规模生产，如电解水、离子交换膜法电解食盐水溶液以及电渗析等。

电解槽内电极的联接方式分单极式和复极式两种（图9），单极式电解槽内，每一电极的两侧具有相同的极性，电流并联流入槽内。复极式电解槽内，则每一电极的两侧具有不同的极性；即一侧为阳极，另一侧为阴极。电流从槽两侧的端电极流入，串联流过电解槽。复极式多用于压滤式电解槽，电路联接简单、可采用低电流、高电压的高效直流电源。但电槽结构复杂、维修比较困难，容易通过金属构件或电解液短路漏电。

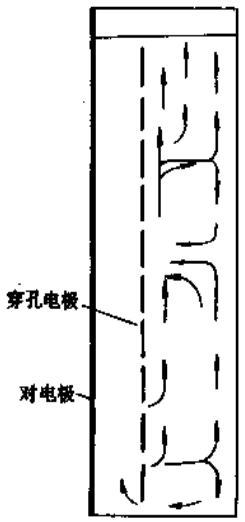


图 10 含有气体的电解液在穿孔电极中的流动方式

为改善传质过程，可在槽内安装挡板或湍流加速器等。使用循环电解液时，电解槽内部应不存在滞流的死角。有气体产生时，需要采用特殊结构使气泡尽快离开电极表面。一般电极的结构宜采用简单的几何形状，使电流分布尽可能均匀。

二维电极（如平板式或圆筒式电极）是应用最广泛的简单结构。常用的穿孔电极，可以增多电极表面的活性中心，利于气体逸出，但工作表面积往往并没有明显增大（图10）。拉伸的金属网电极和百叶窗式电极属于此种类型。但在压滤式电解槽中无法达到快速分离气体的目的，因为这时在单极式结构中，电极两侧同时有气体产生，而在复极式结构中，阴、阳极室中电解液是各自分隔独立流动的。

垂直安置的电极结构可以提高电解槽的生产强度、降低成本并有利于气体逸出。只在特殊情况下才选用水平式电解槽，如氯碱工业中的水银电解槽，这时需要用格栅式阳极结构，以利氯气逸出。

采用三维电极的电解槽，可以大大提高电极的比表面积（图11）；尤其适用于反应物浓度很低的体系[20]（参见本条目5. 有机电解合成）。

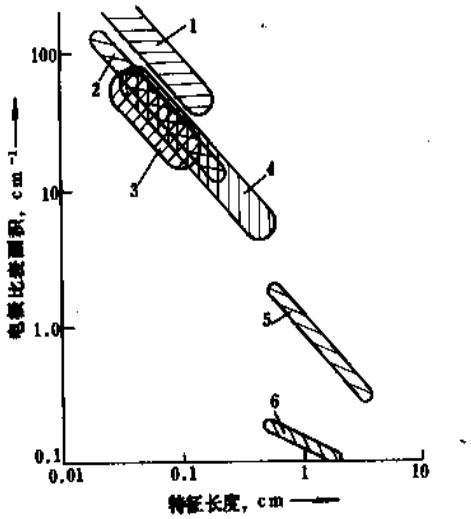


图11　各种三维电极电解槽的特征长度（极间距或颗粒直径）与电极比表面的关系
1—多孔流动型电解槽；2—流化床型电解槽；3—卷筒型电解槽；4—固定床型电解槽；5—平板和板框型电解槽；6—氯碱工业水银电解槽

为强化生产，目前电解槽的容量最大达10^6A以上[21,22]。

2.8. 电化学生产过程的优化

电化学生产过程必须在产品的质量、产量满足社会需要的同时，获取最大的经济效益。从实验室放大到工业生产需要考虑许多工程问题；如电极表面附近传质情况对电流效率的影响、两极间距和气泡效应对槽电压的影响、电流流过电解槽时电槽内部的热平衡、原材料的转化率、电极表面电位、电流的分布以及生产方案、工艺流程的选择、电解槽结构和材料的确定、直流电源的配合等。除电化学反应外，电化学生产过程常涉及许多单元操作和单元过程，例如原材料制备，产品的分离和精制等。为获取最大效益，除采用先进技术外，还必须对全过程的基本建设投资，日常运行费用，产品成本和利润等各种经济指标进行综合考虑。

电化学生产过程优化的判断依据可以有多种，对于新建的生产企业，常以“投资回收率最大”作为优化依据：

$$\text{投资回收率}=\frac{\text{每年的利润}}{\text{总投资额}}\times 100\% \qquad (31)$$

一般情况下，当年产量一定时，可以以产品利润最高或成本最低作为优化的依据。当能量供应成为主要矛盾时，也可以单位能耗的最大利润作为优化判据。

优化技术中，常将电化学生产过程分成许多子系统，如电化学反应器，各种化工单元等。然后依据不同目的，确定优化对象；并在电化学反应动力学、物料衡算、能量衡算等基础上建立数学模型，根据所确定的优化判据，进行有关变量的优化[5]。电化学生产过程中各参数往往相互关联、比较复杂，一般多进行局部优化，如生产流程的优化，工艺参数的优化和车间人员配备的优化等。

电流密度是电化学反应器中需要优化的主要变量。在电解槽尺寸一定时，提高电流密度可以在不增加设备投资的条件下增大产量；但单位产量的电能消耗却随之增加；因此最优电流密度由电价、电能消耗和基建投资等均衡确定。

埃勃尔（Ibl）[23]在研究电流密度时，将产品成本按与电流密度的关系分成三类——与电流密度呈线性关系的电能消耗所导至的成本K_E，与电流密度成反比的电化学反应器基建投资成本K_I，以及与电流密度无关的原料、人员工资等投资成本K_O：

$$K=K_E+K_I+K_O \qquad (32)$$

图12表示随电流密度增大，各项成本的变化规律，以及与最低总成本相应的最优电流密度。此模型结构虽然比较简单，但某些情况下对评估各项成本对最优电流密度的影响有实用意义。

生产中有时由于某些条件限制，不一定能采用最优电流密度，如精炼铜生产中，其极限电流密度i_L比最优电流密度i_{OP}小得多，传质过程限制了使用较高的最优电流密度。又如电冶铝中，为维持槽温，其电流密度不能象氯碱生产中可以在较大幅度内变动；在某些情况下还应考虑变更电流密度对生产安全的影响。

其它如电解槽的容量、极间距、电解液的循环等都是优化的对象。

不同的电化学生产过程，其优化重点不仅相同。如能耗很大的氯碱工业，尤其是电冶铝工业，其电解槽优化的重点在降低能耗。电有机合成中，则重点在提高产品的收率；而用电化学方法处理工业废液时，优化重点在强化传质。

电化学生产过程常由多个单元过程组合而成，因此任何参数的确定，最终还应符合全过程的经济性。实际某些非电化学步骤如产品的加工精制，有时会对生产过程的收益起决定影响。

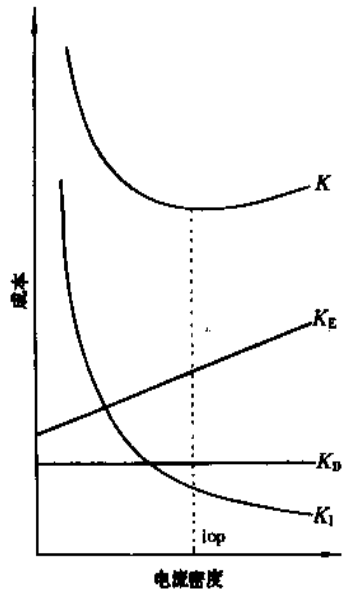


图 12 成本与电流密度的关系

3. 无机电化学合成

以电化学方法制取无机物（单质和化合物）是电化学生产过程中最重要的领域。由于电化学方法的一系列优点：可提供极强的氧化、还原能力，并能通过改变电化学因素（如电流密度、电极电位、电催化活性）较方便地调节、控制反应的方向、限度、速度，因而成为一些无机产品不可取代的或主要的工业生产方法，例如氯、氟、烧碱（NaOH）、氯酸盐、高活性二氧化锰等。电解冶金也是冶金工业十分重要的方法（见本条4. 金属电解提取与精炼）。

表3为主要的无机电合成产品。

无机物在电化学合成中可以两种方式生成：

（1）通过发生在电极表面的电化学反应直接生成产物。如通过阳极氧化制取氟、氯、氧、二氧化锰、过硫酸盐、高氯酸盐、高锰酸钾等；通过阴极还原制取氢、提取与精炼金属、处理工业废水回收金属等。

（2）首先在电极表面发生电化学反应，然后通过次级反应，包括溶解、离解、均相氧化还原等形成产物，如氯酸盐、次氯酸盐。

不论通过上述何种方式制取无机物，其生产全过程一般都不只包含电解，即产品一般并不能从电化学反应器（电解槽）直接获得。因此，无机电合成仍包括多种化工单元操作，如电解前有原料的处理、电解液的配制、净化，电解后有产物的分离与加工，如蒸馏、结晶、干燥等工序。

表 3 主要的无机电合成产品[23]

无机物	电解合成由以下过程构成			电解合成方法在工业生产中的地位		
	电解氧化	电解还原	次级均相化学反应	①	②	③
F_2	✓			✓		
Cl_2	✓			✓		
H_2		✓			✓	
O_2	✓					✓
O_3	✓					✓
NaOH		✓		✓		
KOH		✓		✓		
MnO_2	✓				✓	
Cu_2O	✓				✓	
PbO_2	✓				✓	
CrO_3	✓					✓
NaClO	✓		✓			✓
$NaClO_2$		✓			✓	
$NaClO_3$	✓		✓	✓		
$KClO_3$	✓		✓	✓		
$NaBrO_3$	✓				✓	
$HClO_4$	✓					✓
$NaClO_4$	✓			✓		
$KMnO_4$	✓			✓		
$H_2S_2O_8$	✓					
$K_2S_2O_8$	✓		✓	✓		
$(NH_4)_2S_2O_8$	✓			✓		
H_2O_2	✓		✓			✓

注：① 主要（或唯一）的生产方法。
② 重要的生产方法之一。
③ 次要的生产方法。

3.1. 氯碱工业

电解食盐水溶液制取氯气和烧碱，不仅是最重要的无机电合成过程，也是世界上规模最大的电化学工业之一（另见氯碱产品）。其耗电量，在发达国家如美国，1976年即占全国总发电量的2%[24]，在中国，1989年也接近全国总发电量的2%[25]。世界烧碱产量在1989年约为39.2Mt，中国为3.2Mt[26]。

3.1.1. 电化学原理

电解食盐水溶液时的总反应为：

$$2NaCl+2H_2O \longrightarrow Cl_2+H_2+2NaOH \qquad (33)$$

阳极反应为：

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2+2e \qquad (34)$$

阴极反应为：

$$2H_2O+2e \longrightarrow H_2+2OH^- \quad (35)$$

在25℃时，氯气压力为0.1MPa条件下，如采用饱和食盐水溶液，析氯反应的平衡电极电位为1.32V，而在同一温度下，氢气压力也为0.1MPa，电解液组成为：NaOH 100g/L，NaCl 180g/L时，析氢反应的平衡电极电位为−0.851V。所以理论分解电压为2.171V。

由于电解在水溶液中进行，阳极还可能发生析O_2反应：

$$2H_2O \longrightarrow O_2+4H^++4e \quad (36)$$

在与反应（34）相同条件下，其平衡电极电位为0.82V。因此，仅从热力学考虑，析O_2更易发生，但是考虑到电极过程的动力学，由于析氯反应不可逆性高，极化大，在高电流密度进行反应时，其析出电位已高于析氯电位，使得析氯仍为主反应。氯碱工业为提高析氯的电流效率力图加大二者析出电位之差(即提高析氧过电位，降低析氯过电位)，采取了以下措施：

① 提高阳极材料的电催化活性及选择性：如在DSA电极上，析氯电位大为降低，可比析氧电位低200～300mV（$i=1000\sim5000A/m^2$）。

② 提高氯离子浓度（盐水浓度），降低OH^-浓度（采用微酸性盐水）。

③ 提高电流密度。

然而，电解槽中发生的如下均相反应仍可能降低电流效率：

阳极析出的氯气溶于电解液，继而反应：

$$Cl_2+H_2O \longrightarrow HClO+H^++Cl^- \quad (37)$$

所生成次氯酸（HClO）离解度甚低，

$$HClO \rightleftharpoons H^++ClO^- \quad K=3.195\times10^{-8} \quad (38)$$

但是，如阴极区的OH^-通过电迁移或扩散进入阳极区后，与H^+结合，生成水分子，立即使反应向右移动，加速了HClO的离解，生成的ClO^-颇不稳定不仅可在阳极氧化，亦可通过化学氧化生成ClO_3^-，其结果都使电解产物Cl_2和NaOH消耗，电流效率降低。

综上所述，可以看出：要保持高的电流效率应抑制以上副反应的发生，关键是要使两极区产物隔离，主要是防止阴极区的OH^-向阳极区迁移。氯碱工业正是根据产物分离方法的特点，形成了三种生产工艺，即隔膜电解法、离子膜电解法和水银电解法。

3.1.2. 生产工艺

(1) 隔膜电解法　隔膜电解法的原理如图13所示。

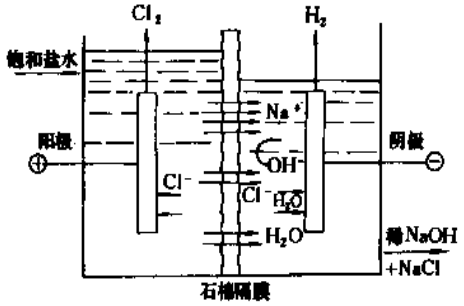


图13　隔膜电解法的原理图

它采用多孔性的滤过式隔膜（通常是石棉）将阳极区和阴极区分隔，防止两极产物的混合。饱和食盐水由阳极区加入，并使其液面高于阴极区液面，由于液面差产生的静压差将迫使阳极液透过隔膜流向阴极室，其流向恰好与OH^-向阳极区电迁或扩散的方向相反，适当调节电解液流速和两边主液面差，即可大大减少进入阳极区的OH^-离子的数量，抑制上述付反应，使电流效率提高到95%以上，而阴极区碱液浓度也提高到100～140g/L。

隔膜电解法的工艺流程包括食盐水溶液、电解、蒸发、氯和氢处理等工序，如图14所示。通过蒸发，可将电解槽出口溶液中的NaCl分离、碱浓度则由11%提高到30%以上❶，如再经固化工序，还可得到固体烧碱。而电解槽中产生的氯气则经冷却、干燥、压缩可以液氯出厂。

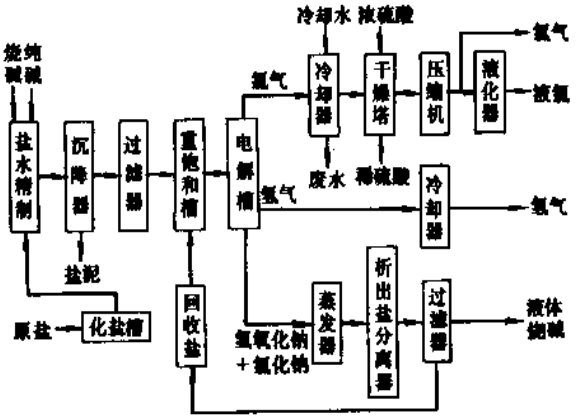


图14　隔膜电解法流程

隔膜电解法典型的工艺参数及技术经济指标如表4所示。显然，电解槽容量、结构、电极材料不同时，这些参数和指标都有所变化。

❶ 生产的液碱浓度(即NaOH含量)可为30%、42%、45%、50%。

表 4 国内外几种典型隔膜电解槽的特点及工作参数[27~31]

槽型	Diamond shamrock				Hooker				Glanor		Hooker-Uhde		中国 30-Ⅱ	中国 30-Ⅳ
	MDC-29		MDC-55		H-2A		H-4		V-1144	V-1166	HU-54	HU-60		
电流，kA	35	80	75	150	40	80	80	150	72	72	107	120	54	54
电流密度，A/m^2	1210	2760	1370	2740	1110	2210	1240	2320	2050	1470	2280	2400	1450~1800	1450~1800
电流效率，%	96.5	96.5	96.5	96.5	93	95.4	93.8	95.6	95~96	95~96	96.4	96.4	96	96
槽压，V	2.9	3.62	3.00	3.62	3.03	3.62	2.99	3.47	3.50	3.08	3.44	3.44	3.30~3.55	3.25~3.40
直流电耗，$\frac{kW\cdot h}{t(Cl_2)}$	2310	2878	2390	2870	2463	2869	2410	2744	2747	2417	2777	2700	2270~2440	
产量，$t(Cl_2)/d$	1.05	2.41	2.33	4.53	1.18	2.48	2.38	4.55	24.27	24.27			1.46~1.8①	1.46~1.8①
电解液 NaOH 浓度 g/L	120		135~145		140		140		135~145		125	140	120~130	
电槽尺寸 长，m	1.14		1.61		1.87		2.58		5.18					
电槽尺寸 宽，m	2.21		2.97		2.39		3.11		3.35					
电槽尺寸 高，m	2.43		2.58		2.05		2.13		3.66					
阳极面积，m^2	29		55		36.12		64.52		35	49	47	51.6	30	30
每槽阳极片数			3×29				25×3						2×24	2×24
阴极材质			铁丝网				打孔钢板		铁丝网		打孔钢板		钢板网 铁丝网	钢板网
极间距，mm			5				8.4						8.5	6.5
隔膜材质			改性隔膜				改性隔膜 (HAPP)						石棉	改性隔膜
单元电槽数	1		1		1		1		11	11				
备注			使用扩张阳极						复极式电槽					

① 100% NaOH(t/d)。

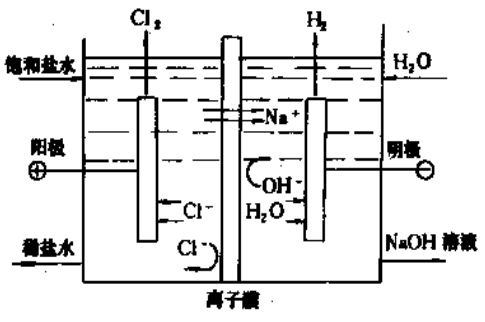


图 15 离子膜电解法原理图

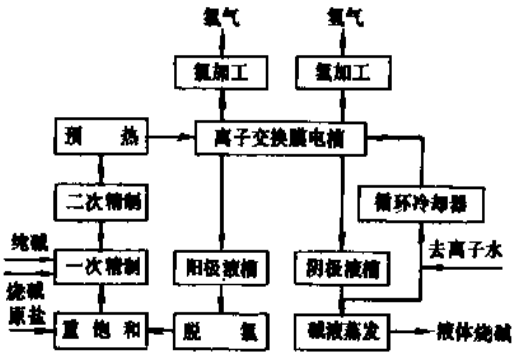


图 16 离子膜电解法生产流程

表5　几种离子膜电解槽的特点及工作参数[27~31]

厂　家	槽　型	电流 kA	电流密度 A/m²	电极面积 m²	槽　压 V	电流效率 %	直流电耗 kW·h/t (NaOH)	单元槽数/台	离子膜	碱浓度 %
旭化成 Asahi Chemical	ASAHI (复极式)	10.8	3600~4000	2.7	3.05~3.15	94~95	2150~2230	96~98	ACIPLEX-F422	30~35
旭硝子 Asahi Glass	AZEC-M3 (小单极)	30~80	3000~3200	0.2	3.15	94~95	2250	76	Flemion-775	32~33
	AZEC-F1 (大单极)	50~200	3600	2.7	3.25	94	2150~2300	12~18	Flemion-795	
西方技术公司 ELTECH	MGC-6 (单极)		3000~3300	1.5	3.1~3.3	94	2200~2300	6	Nafion-961	30~32
德山曹达	TSE-270 (复极)	10.1	3600~3800	2.7	3.1~3.3	85	2500~2600	90	NeosEPTA-F	30~31
帝国化学工业公司 ICI	FM21 (单极)		3000~4000	0.41	3.08		2200~2300		Nafion902 Flemion723	

(2) 离子膜电解法　是70年代中期投产的一种新工艺，其原理如图15所示。

这一工艺的关键是采用对离子具有选择透过性的离子交换膜作为隔膜（氯碱工业使用的是全氟阳离子交换膜），由于这类隔膜只允许钠离子通过（由阳极区向阴极区迁移），而 OH^-、Cl^-离子及水分子均不能通过，这样不仅可使两极产物隔离，避免发生导致电流效率下降的各种副反应，而且能从阴极区得到高纯度（含盐仅约30ppm）高浓度（32~35%）的NaOH溶液，可直接作为商品出售，若再蒸发浓缩到50%浓度，蒸发的能耗也只有隔膜法1/3。离子膜电解法还可避免隔膜法（石棉）、水银法（汞）造成的环境污染及公害。但是这一工艺使用的离子膜昂贵，投资大，对盐水质量要求也很严格。

图16为离子膜电解法的工艺流程。

表5则为几种典型离子膜电解槽的工艺参数和技术指标。离子膜电解法的技术关键是膜性能的改进与提高，1990年日本旭硝子公司开发了可直接生产50%NaOH溶液的离子交换膜，是近年来令人注目的进展。

(3) 水银电解法　水银电解法的原理是在电解槽中不采用隔膜，并改用水银作为阴极材料，使析 Cl_2 反应与生成NaOH的反应分别在两个反应器——电解槽和解汞槽中完成，因而从根本上避免了两种产物的混合。其阳极材料及阳极反应均与以上两法相同（在DSA电极上析 Cl_2），但阴极反应完全不同，由于汞是析氢过电位最高的金属，在汞电极电位达到析氢电位之前，Na^+已放电还原，并与Hg生成钠汞齐：

$$Na^+ + xHg + e \longrightarrow NaHg_x \qquad (39)$$

所生成的钠汞齐不断流出电解槽，进入解汞槽，与水发生反应，生成烧碱：

$$NaHg_x + H_2O \longrightarrow NaOH + H_2 + xHg \qquad (40)$$

水银法的特点是：生产强度高，电流密度可达到10000~15000 A/m²，毋需蒸发即可由解汞槽直接得到浓度高达50%的烧碱。但电耗高，水银的流失将造成后果严重的环境污染（表征水银法生产水平及环保水平的指标——汞耗约为20~50g/t（碱））。

图17为水银电解法的原理图，图18为其工艺流程图。

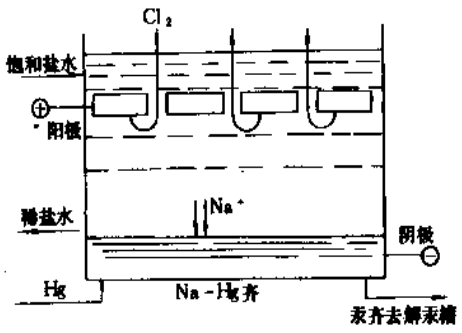


图 17　水银电解法原理图

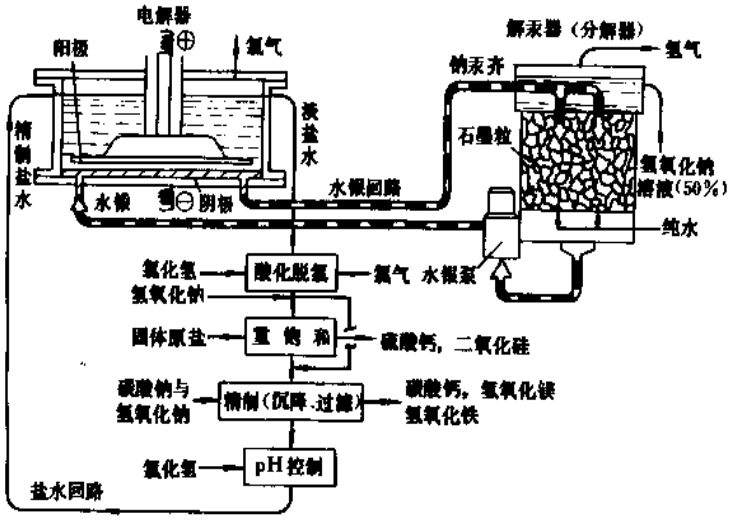


图 18 水银电解槽工艺流程

表 6 几种水银电解槽的特点及工作参数[27~31]

厂家及槽型	De Nora 21M2	Olin E-812	Uhde 350-100M	Krabs-Kosmos 27.2-70	Krebs-Paris 15KPM-160	天津化工厂	锦西化工厂
电流，kA	300	288	345.6	300	160	140～150	120
电流密度，A/m^2	12500	10000	10000	12000	10400	9800～10500	6660
电流效率，%	96.5	97	96	96	97	97	97
槽压，V	4.45	4.24	4.17	4.25	4.3	4.7～4.8	4.2
直流电耗，$\frac{kW \cdot h}{t\ (Cl_2)}$	3490	3305	3455	3350	3400	3300～3400	
产率，t (Cl_2) /d	9.19	8.87	10.53	9.14	4.92	4.75～5.0	
阳极数量	42	96	54	36	24	30	
槽中汞量，kg	2650	3800	3680	2750	1650	2600	2300
阴极面积，m^2	24.0	28.8	34.6	23.2	15.4	14.3	18
阴极长度，m	11.4	14.8	14.4	14.4	9.6	11	14.48
阴极宽度，m	2.1	1.94	2.4	1.61	1.6	1.3	1.24
电槽坡度，mm/m	15	10	15～20	18		10	10

表 7 三种氯碱生产工艺在各国的比例(1989 年)

	隔膜法 %	离子膜法 %	水银法 %	生产能力 kt/a
美 国	77.7	5.1	17.2	11700
加拿大	81.0	4.0	15.0	1767
西 欧	29.1	5.5	65.4	12625
日 本	20	80	0	3672
中 国	92.35	2.97	4.67	3208.4

表 6 为几种典型水银电解槽的工艺参数及技术指标。

水银电解法技术改造的一个重要目标是降低汞耗(达到 1～3g/t)，使生产能在公害极小的情况下进行，另一发展方向是降低能耗。

上述三种工艺各有优缺点，各国因国情不同，取舍及侧重均不一。中国、美国主要采用隔膜电解法、西欧(英、法、德、意)的水银法仍居主要地位，日本也以离子膜法为主。见表 7[26]。

利用原有隔膜法和水解法设备，转换为离子膜法的技术改造途径也已引起重视[32]，日本在1981年首先推出的D.I法，即将隔膜槽的石棉隔膜更换为封闭袋形离子膜，比新建离子膜法可节约一半投资。此外，还有将水银槽转换为离子膜槽的HI法也得到应用。

3.1.3. 电解槽

(1) 电极材料　由于三种工艺的阳极过程相同(皆为析氯反应)，故可使用同种阳极材料。以往大多使用石墨，现在则广泛使用析氯过电位低、耐蚀、尺寸稳定的金属阳极，简称DSA电极，(见金属阳极)。

对于具有相同阴极过程的隔膜法和离子膜法，大多使用低碳钢作为阴极材料，因为它具有较低的析氢过电位，而且耐蚀、价廉。但是自从使用金属阳极，使阳极过电位由330mV降为30mV之后，减小阴极过电位(达到300mV以上)已成为当务之急，为此开展了大量研究，即"活性阴极"的研制，其中一些是镍基合金，由于成本较高，盐水中的杂质易使其活性降低，目前主要用于离子膜电解槽中。

此外，取代析氢阴极的氧阴极，能使电解过程的总反应改变，槽压降低1V以上，也颇引人注目，但因制造工艺复杂、成本高、寿命短，目前尚未能实际应用。

(2) 电极结构　由于氯碱工业中两个电极反应皆为电解析气反应，为减小析气效应，对电极结构的优化设计至为重要。现在广泛使用的网状(拉网或平网)电极和孔板电极，其开孔率均达30%[27]以上，可使电极表面析出的气泡迅速逸散到电极背面，减小电极间溶液的充气率，降低溶液的欧姆压降，使电流密度分布更均匀。为减小电极间隙采用的扩张阳极，也取得良好的效果。

(3) 电解槽结构　三种工艺使用的电解槽各不相同，典型的隔膜法电槽是立式吸附隔膜电槽，它由槽盖、阴极箱、阳极组、槽底组成，如图19所示。

离子膜电解槽大多采用板框压滤型结构，每台电槽皆由若干单元槽构成，如图20所示。按供电方式，又分为复极式和单极式两种。

水银法电解槽为水平电槽，槽底的水银薄层，因槽底的坡度缓缓流动。阳极则由槽盖插入，与阴极平行，二者之间无隔膜，间隙可调(<10mm)。图21为水银电解槽。

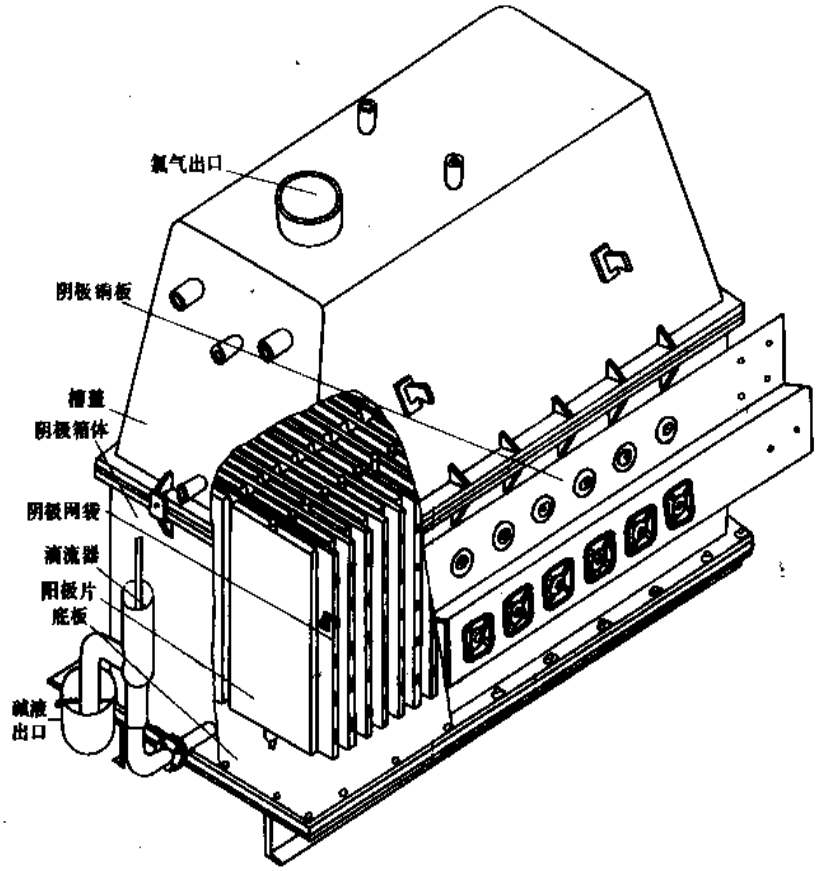
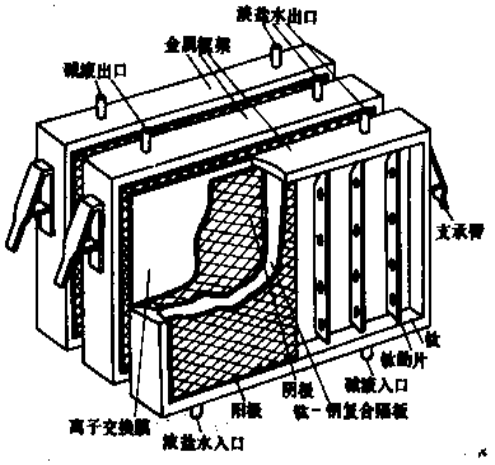


图19　C30-Ⅱ型金属阳极隔膜电解槽(60kA)
(中国北京化工机械厂提供)



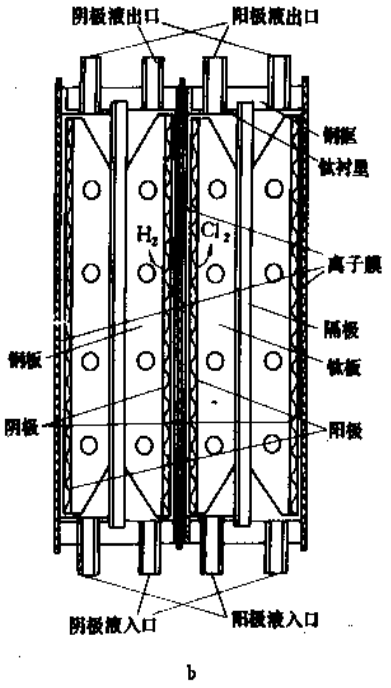


图 20 离子膜电解槽(旭化成复极式)

3.2. 氯酸盐

以电解方法制造的氯酸盐主要是氯酸钠和氯酸钾，前者可通过电解氧化直接生成，后者则是在先经电解法制得氯酸钠，再与钾盐进行复分解反应制得的(另见氯的含氧酸及其盐)。

3.2.1. 原 理

氯酸钠的电解合成也以氯化钠溶液为原料，但采用无隔膜电解槽，使两极产物接触，通过次级反应生成氯酸钠。

其电极反应与氯碱工业相同，Cl^-氧化后析出的氯气，部分溶于水后生成次氯酸及次氯酸根，并继续发生以下的均相反应：

$$2HClO+ClO^- \longrightarrow ClO_3^- + 2Cl^- + 2H^+ \qquad (41)$$

研究表明：在 pH＝6～7 时，HClO 与 ClO^-的浓度关系为：$C_{HClO}=2C_{ClO^-}$，上述反应速度最快，成为氯酸钠形成的主反应。若将电极反应与化学反应联合，得到的总反应式为：

$$NaCl+3H_2O \longrightarrow NaClO_3+3H_2 \qquad (42)$$

但是，由于采用无隔膜电解槽，除以上主反应外，还会发生以下副反应使电流效率降低：

O_2的析出

$$2H_2O \longrightarrow O_2+4H^++4e \quad \varphi_0=1.23V \qquad (43)$$

ClO_3^-继续氧化

$$ClO_3^- + H_2O \longrightarrow ClO_4^- + 2H^+ + 2e \quad \varphi_0=1.18V \qquad (44)$$

ClO^-的氧化

$$6ClO^- + 3H_2O \longrightarrow 2ClO_3^- + 4Cl^- + 6H^+ + \frac{3}{2}O_2 + 6e \qquad (45)$$

$$\varphi_0=0.46V$$

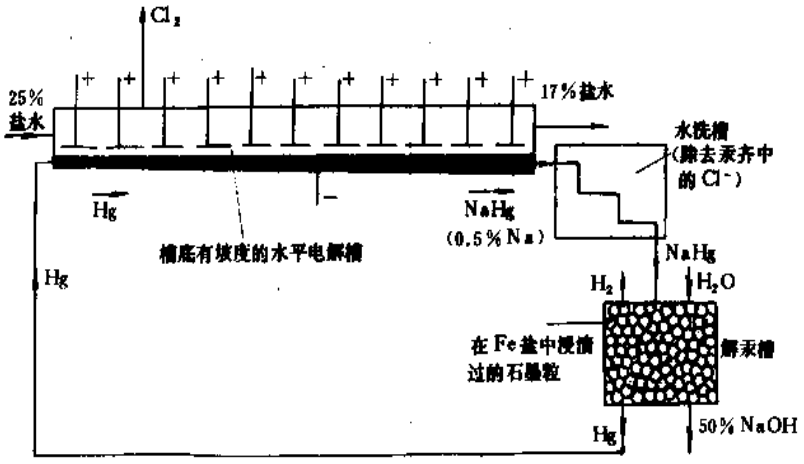


图 21 水银法电解槽及解汞槽

上述反应中，ClO^-的氧化最为不利，因为其电位比析 Cl_2 电位还要低，容易发生。按其反应历程生成 ClO_3^- 时，由于伴随 O_2 的析出，消耗 1/3 的电量，其电流效率最高也仅达 66.7%，为此应抑制这一反应的发生，包括提高温度，增加化学反应速度；增大化学反应空间；缩短电解液在电极间的停留时间等。

3.2.2. 工艺及设备

图 22 为氯酸钠的生产工艺流程。

氯酸钠电解合成工艺控制的关键是促进反应（40），抑制反应（44），以提高电流效率。为此应力求分隔反应区间，如分设两个反应器：生成 Cl_2 的电化学反应器（电解槽）和发生均相化学反应的化学反应器。使含有溶解氯的电解液迅速离开电化学反应器进入化学反应器，通过化学反应生成 $NaClO_3$。

（1）溶液的 pH 值　在 pH＝6.3～6.8 时，C_{HClO}：C_{ClO^-}＝2：1 时反应（42）的速度最快。

（2）温度　提高温度，有利增加反应（42）的速度，且可降低槽压和直流电耗。但同时加速了电极的腐蚀，所以应根据阳极材料选择温度，在使用石墨阳极时不高于 40℃，而采用 DSA 电极后，可提高到 80～85℃。

（3）电流密度　与阳极材料有关，在采用 DSA 电极时，i_A 可达到 1500～3500A/m²。

氯酸钠电解合成设备包括电解槽、化学反应器和热交换器。按其组合方式可分为单槽、双槽和三槽三种[34]。

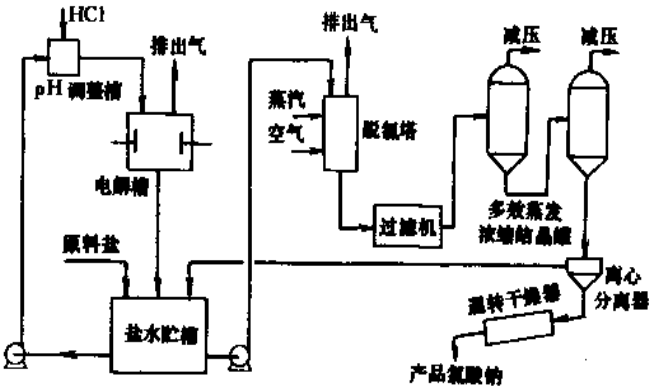


图 22　$NaClO_3$ 生产流程图

表 8　氯酸盐电解槽的工艺参数和技术指标

电解槽	美国、加拿大 Huron(单槽)	法　国 Krebs(双槽)	美　国 Pennwalt(三槽)	中　国 D83-Ⅲ
阳极电流密度，A/m²	1000～3200	2500～3000	1680～3370	1700
温度，℃	65	80	55～90	70～80
电解液 pH 值	6.3～7.5	6.3～6.7	6～7	6.9～7.1
体积电流密度，A/L	10	30	22	3
槽压，V	3.2～3.6	2.75～3.1	2.7～3.2	3～3.2
电流效率，%	93～96	96	96	84
直流电耗，kW·h/t	5070～5500	4800～5070	4560～5200	5500
入口电解液	饱和盐水	NaCl：310g/L		
出口电解液，g/L	$NaClO_3$：600 NaCl：100	$NaClO_3$：550 NaCl：100	$NaClO_3$：650 NaCl：70～110	$NaClO_3$：410 NaCl：130

(1) 单槽式 电化学反应、化学反应、热交换在同一容器的不同部位进行。如美国的 Huron 电解槽、意大利的 Denora 电解槽。

(2) 双槽式 分设电化学反应器和化学反应器（热交换器在其中）。如法国的 Krebs 电解槽。

(3) 三槽式 电化学反应、化学反应、热交换分别在三个反应器中，如美国的 Pennwalt 电槽。

这些电解槽的共同特点是利用电解所生成气泡（主要是 H_2）的上升运动促进电解液的循环，强化传质和均相化学反应。图 23 为基于这一原理的一种电解槽的示意图。

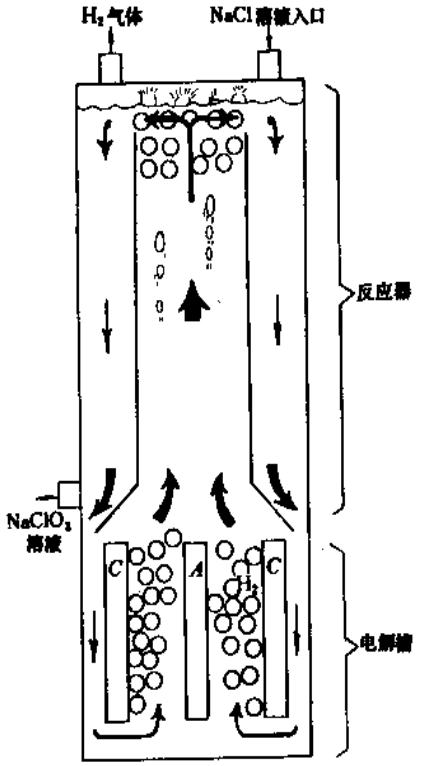


图 23 利用气升循环的氯酸钠电解槽

氯酸钠电解合成时的阳极材料曾使用石墨，二氧化铅，70年代以来广泛使用钌钛金属阳极，为改善性能，有时添加铂、铱等组分。研制中的阳极材料还包括二氧化锰和氧化钴阳极。至于阴极材料一般则使用碳钢。

表 8 为几种典型氯酸钠电解槽的工艺参数和技术指标[33,34]。

3.3. 高氯酸盐

高氯酸钠虽然也可以用电解食盐水溶液直接制取，但是由于电流效率低，能耗高，未能在工业中采用。目前高氯酸盐的电解合成都以氯酸盐为原料，通过阳极氧化生成的（另见氯的含氧酸及其盐），其电极反应为：

$$ClO_3^- + H_2O \longrightarrow ClO_4^- + 2H^+ + 2e \quad \varphi_0 = 1.19V \quad (46)$$

由于这一反应的电极电位很正，且与析 O_2 反应的电极电位接近（$\varphi_0 = 1.29V$），为了保持高的电流效率，抑制后一反应至为重要。提高电流效率的关键措施是选用析氧过电位高的阳极材料如铂或二氧化铅，现在还应用钛基镀铂电极来代替昂贵的铂，阴极材料则可用碳钢或镍。其它工艺参数，如 pH 值、温度等的影响不很显著。

表 9 为高氯酸盐合成的典型工艺参数和技术经济指标[36]。

表 9 高氯酸钠电解合成的工艺参数及技术指标

电流，A	500～12000
电流密度，A/m^2	1500～5000
槽压，V	5～6.5
电流效率，%	
铂阳极	90～97
PbO_2 阳极	85
电解温度，℃	35～50
电解液的 pH	6～7
$Na_2Cr_2O_7$，g/L	0～5
入口电解液，g/L	
$NaClO_3$	400～700
$NaClO_4$	0～100
出口电解液，g/L	
$NaClO_3$	3～50
$NaClO_4$	800～1100

3.4. 次氯酸盐

大部分次氯酸盐是以化学方法生产的，但在水处理、环境保护、卫生防疫领域，也采用电解合成方法制造次氯酸钠溶液（另见氯的含氧酸及其盐）。与氯碱工业及其它无机电合成工业不同，次氯酸钠的电解合成不是工厂化的大规模工业生产，而是一种小型的现场发生器，可随时随地为用户制造少量低浓度的次氯酸钠溶液（浓度约为 8～10g/L）。由于设备简单，成本低廉，使用维修方便，这一方法得到广泛应用。

3.4.1. 原理及工艺控制

与氯酸盐电解合成相同，次氯酸钠电解合成也采用无隔膜电解法，但由于它是一种不稳定的中间产物，必需对反应条件进行控制：

(1) 溶液浓度　采用3～5%的NaCl稀溶液，有时直接应用海水电解。

(2) 反应温度　反应必需在较低温度（一般低于40℃）进行，以抑制NaClO的分解及生成ClO_3^-的化学反应。

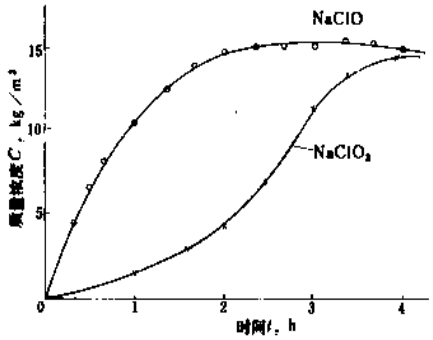


图24　NaClO、$NaClO_3$浓度与电解时间的关系
(4%NaCl，i_A=12.84A/dm²)

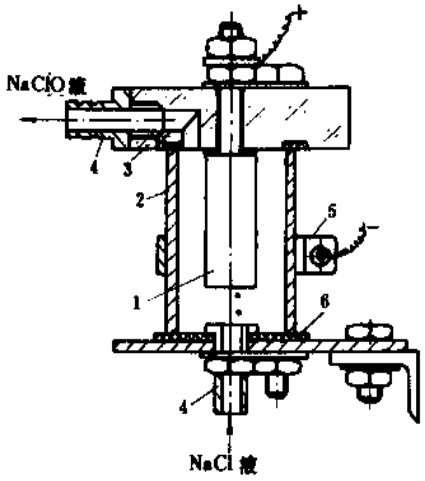


图25　次氯酸钠发生器的结构
1—阳极；2—阴极；3—上盖；4—管接头；
5—导电板；6—下垫

(3) 控制电解时间及产物浓度　研究表明随电解时间的延长，NaClO的浓度接近定值，但$NaClO_3$的浓度却迅速增大，电流效率逐渐下降，电耗提高，因此当NaClO达到10g/L左右时应停止电解。

图24为NaClO，$NaClO_3$浓度随电解时间的变化情况。

(4) 溶液的pH值　宜在中性电解液中进行反应，保持较高的电流效率。如pH降低，有利于生成$NaClO_3$而pH升高，则促进O_2的析出，均使电流效率降低。

3.4.2.　次氯酸钠发生器

次氯酸钠电解合成的电解槽又称次氯酸钠发生器，按工作方式可分为间隙式发生器和流动式发生器两类。前者在加入NaCl溶液通电一定时间（一般为1h）后即得产物NaClO溶液。后者则采用液泵将NaCl溶液不断送入发生器，同时连续放出NaClO溶液，其流速、电流密度、产物浓度密切相关。

按反应器结构，次氯酸钠发生器可分为管式反应器和板式反应器。前者由两个同心园管构成，内管为阳极，其材料一般为钛管，外涂钌-钛电催化剂涂层（即DSA电极），外管为阴极并兼作反应器容器，材料一般为不锈钢（1Cr18Ni9Ti）或钛材，电解液从两管间流过；后者则采用平板电极及矩形槽体。图25为反应器的示意图。

评价次氯酸钠发生器性能优劣的技术经济指标包括有效氯含量、电耗、盐耗等。表10为一些产品的有关指标[36]。

表10　次氯酸钠发生器的技术经济指标

国家	厂家，产品型号	电耗 kW·h/kg (NaClO)	盐耗 kg/kg (NaClO)	电流效率 %
苏联	ЛК-ГИП-1	8	7～10	76
美国	Diamond (Sanilec)	5.5	3.5	
意大利	De Nara (Sea clor)	4	5～6	
日本	神钢 NSC-1	5.8	3.8	

3.5.　二氧化锰

二氧化锰按其来源和制造方法可分为天然二氧化锰、化学二氧化锰和电解二氧化锰。(另见锰化合物)。由于电解二氧化锰活性高，放电性能好（放电电压高、放电时间长、容量大），明显优于天然二氧化锰，在高容量的锌锰干电池和新型的碱性锌锰干电池中应用日益广泛，其需求量日益增长，因此促进了电解二氧化锰工艺的发展。

电解合成二氧化锰，是以硫酸锰溶液为原料，经过电化学阳极氧化生成的。

阳极反应为

$$MnSO_4+2H_2O \longrightarrow MnO_2+H_2SO_4+2H^++2e \quad (47)$$

阴极反应为

$$2H^++2e \longrightarrow H_2$$

总的电解反应为

$$MnSO_4+2H_2O\longrightarrow MnO_2+H_2SO_4+H_2 \quad (48)$$

所生成的二氧化锰沉积在阳极表面。其电解液组成及工艺参数如表11[37]所示。

表11 二氧化锰电解合成的条件

项 目	参 数
电解液组成，g/L	
H_2SO_4	50～100
$MnSO_4$	75～180
电解温度，℃	85～95
电流密度，A/m^2	50～150
槽压，V	2.2～3.0
电流效率，%	75～95

3.6. 高锰酸钾

电解合成是生产高锰酸盐的主要方法。(另见锰化合物)。其电解工艺分为两种：第一种是在锰酸盐溶液中电解，通过阳极氧化得到高锰酸盐；第二种则是以锰或锰合金为阳极，通过它们在碱性电解液中的阳极溶解生成高价锰，从而制得高锰酸钾。大多数国家采用前一种电解法，但后一种方法在苏联也得到成功的应用[38]。

从锰酸盐溶液电解合成高锰酸钾时

阳极反应

$$2K_2MnO_4\longrightarrow 2KMnO_4+2K^++2e \quad (49)$$

阴极反应

$$2H_2O+2e\longrightarrow H_2+2OH^- \quad (50)$$

总反应

$$2K_2MnO_4+2H_2O\longrightarrow 2KMnO_4+H_2+2KOH \quad (51)$$

如以锰直接氧化电解合成高锰酸盐，其电极反应则为：

阳极反应

$$Mn+8KOH\longrightarrow KMnO_4+7K^++7e \quad (52)$$

阴极反应

$$7H_2O+7e\longrightarrow \frac{7}{2}H_2+7OH^- \quad (53)$$

总反应

$$Mn+3H_2O+KOH\longrightarrow KMnO_4+\frac{7}{2}H_2 \quad (54)$$

以K_2MnO_4为原料电解合成$KMnO_4$时，早期采用小型间歇式电解槽，而现在多采用大型连续式压滤机型电解槽，其电解工艺和设备皆不同。

间歇式电解槽的电解液组成及工艺参数如表12所示。

美国的大规模连续生产过程已实现自动化[40]，所采用双极性压滤型电解装置由三组电解槽组成，如图26所示，其双极性电极是在钢基板阳极一面焊有Monel合金网，而在阴极一面则焊有凸出的钢片，两极之间充填绝缘的聚苯乙烯，可使阴极面积与阳极面积之比达到1∶150，这样便可在无隔膜电解的条件下，抑制MnO_4^-在阴极的还原，从而提高电流效率。因为MnO_4^-还原为扩散控制，在很高的阴极电流密度下，阴极析H_2必然成为主反应。

表12 $KMnO_4$电解合成（间歇式）的电解液及工艺参数

参考文献		[39]	[38]
电解液 g/L	K_2MnO_4	160～180 (40～60)①	115～140 (15～25)
	KOH	45～60 (90～100)	70～90 (95～120)
	K_2CO_3	<60	<40
	$KMnO_4$		<30 (100～125)
温度，℃		60	50～60
阳极电流密度，A/m^2		60～100	80～90
阴阳极面积比		1∶10	
槽压，V		2.4～2.8	
电流效率，%		60～70	83

① ( ) 中的数字是电解终了时的浓度。

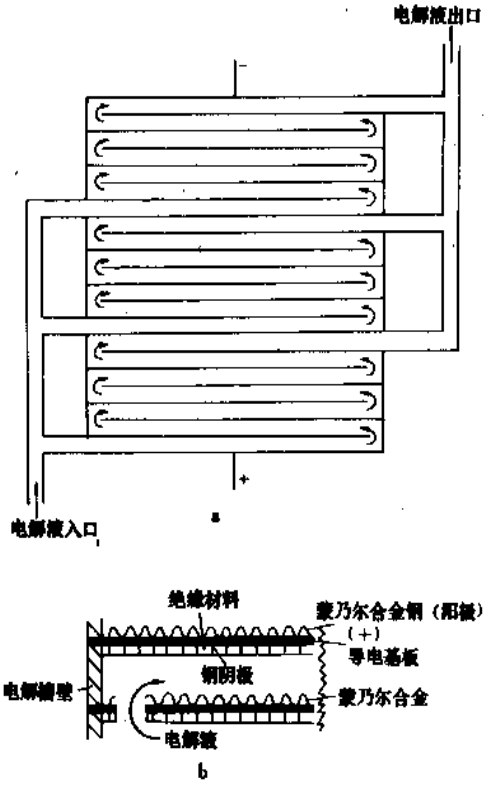


图 26　$KMnO_4$ 电解槽及电极
a. 电槽；b. 双极性电极

以液泵送入电解槽的电解液的成分为：KOH：120～150g/L，K_2MnO_4：50～60g/L，$KMnO_4$：30～35g/L，而电解槽出口电解液的 $KMnO_4$ 浓度则达 60g/L 以上，其它工艺参数为：

i_A=8～10mA/cm²

i_K=1300～1500mA/cm²

V=2.3～2.8V

直流电耗为：500kW·h/t

3.7.　过二硫酸盐及过氧化氢

用电解法可生产过二硫酸及其盐（铵盐、钾盐），它们既可用作氧化剂和催化剂，又曾作为生产过氧化氢的重要原料。由于过氧化氢自 50 年代以来采用低能耗、低成本的蒽醌法生产，取代了大部分电解法，过二硫酸盐的产量也锐减，只在某些工业，如食品、医药工业需要电解法生产的高纯过氧化氢时，保留了个别电解法工厂。当然过硫酸及其盐的电解合成不失为一种生产方法。

电解合成过二硫酸铵采用硫酸(50～300g/L)及硫酸铵（50～300g/L）电解液[41]，在高电流密度（5000～10000A/m²）下阳极极化时，发生下述阳极反应

$$2HSO_4^- \longrightarrow S_2O_8^{2-} + 2H^+ + 2e \quad \varphi^0 = 2.123V \qquad (55)$$

$$2SO_4^{2-} \longrightarrow S_2O_8^{2-} + 2e \quad \varphi^0 = 2.01V$$

阴极反应为

$$2H^+ + 2e \longrightarrow H_2$$

总反应为

$$(NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2S_2O_8 + H_2 \qquad (56)$$

所得到的过二硫酸铵在水解器中进行水解反应即得到过氧化氢

$$(NH_4)_2S_2O_8 + 2H_2O \longrightarrow (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 + H_2O_2 \qquad (57)$$

为了防止在上述阳极反应时发生析 O_2 副反应，应选用析氧过电位高的阳极材料。氧在铂上析出的过电位很高，加之铂稳定，耐蚀，是最理想的阳极材料，但因价格高昂，使生产成本大增（每吨 27.5% 的 H_2O_2，约消耗铂金属 2～3g）。为此往往改用钛基或二氧化铅镀铂阳极。阴极则采用铅。

电解槽结构可分为三类[42～44]，即箱式电解槽（如 Weissentein Cell），板框式电解槽（如 Eilenburg Cell，中国上海桃浦化工厂采用）、管式隔膜电解槽（如 Degussa Cell，中国天津东方化工厂采用），后两类电解槽的体积电流密度大大提高，达到500～1000A/L，因此生产强度

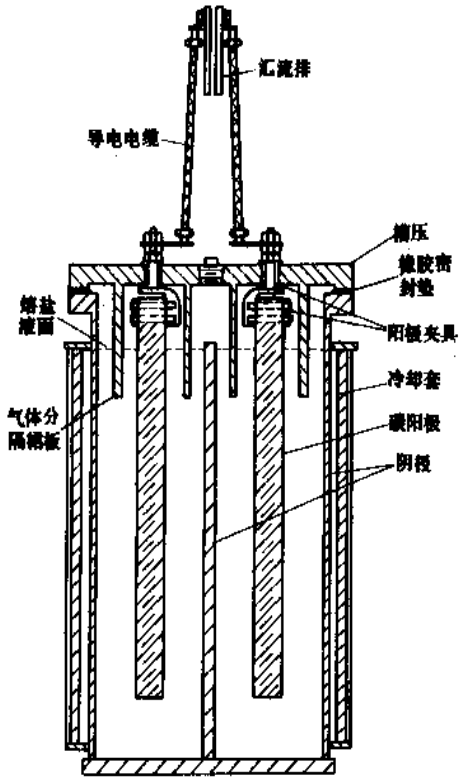


图 27　制造 F_2 的电解槽

表 13 四种制氟电解槽的工艺参数及特点

生产厂家	ICI 公司	Union Carbide 公司	Pierrelatte 公司	Montecatini 公司
工艺参数				
额定电流，A	5000	6000	<6000	5000
F_2 产量，kg/h	3.3	3.47	3.7	3.3
电流效率，%	95	90～95	95	90～95
槽压，V	10～11	12	8.5～10	8.5～9.5
阳极电流密度，A/cm^2	0.18	0.10～0.15	0.13	0.07
电解质温度，℃	80～90	88～104	85～100	95～105
HF 浓度，%	39～41.5	40～42	≈40	39～41
结构材料				
电解槽尺寸，m	3.10×0.17×0.59	2.26×0.97×1.04		2.00×1.00×0.60
槽体材料	低碳钢	Monel 合金	Monel 合金	Monel 合金
阴极	低碳钢	低碳钢	钢	Fe
阳极	多孔碳	石墨单体碳	碳	非晶碳
气体分隔裙板	Monel 合金	Monel 合金		Monel 合金
隔板	无	Monel 合金	Monel 合金	Monel 合金
电槽中的阴极数目	24	32	32	32

提高，电流效率也达到 80%。

3.8. 氟

氟是氧化性最强的元素。没有一种氧化剂能将它从氟化物中氧化得到游离的氟（F_2）。

氟的唯一制法是电解法，即通过电化学阳极氧化，将 F^- 氧化为 F_2（另见氟）。虽然这一方法早在 1886 年即已提出，但直到 1946 年才在美国付诸应用。

氟的电解只能在熔融盐电解质中进行，这是由于如在水溶液中进行，其标准电位高达 2.65V，在 F^- 发生氧化之前，其它氧化反应（主要是析 O_2）已大量发生，因而不可能得到 F_2。熔盐电解法采用 KF 与 HF 二元电解质，不仅使电解质的电导率提高，熔点也降低。现在广泛使用的低共熔物 KF·2HF，熔点为 82℃，可在 90～110℃下电解，发生反应

$$2HF \longrightarrow F_2 + H_2 \qquad (58)$$

由于 HF 的消耗，必须周期性地添加，使其含量保持在 38～42%。

由于电解质的强腐蚀性及电解产物 F_2 性质活泼，氟电解槽结构设计及选材都很困难，一般都采用结构较简单的密封电解槽，体积较小（约 $1m^3$）。当阳极和阴极距离较大（如>4cm）时不一定采用隔膜，可在电极附近安装一种镍或 Monel 合金的裙围（Skirt）来分隔电极反应产物 F_2 和 H_2，如图 27 所示。

阳极材料为石墨或碳，阴极则为碳钢。

表 13 为四种氟电解槽的工艺参数及结构、材料特点[45]。

值得注意的是，它们的槽压都较高，约为 8～12V，能耗也高达 15000kW·h/t，这除了由于氟的电位很正，电解反应的理论分解电压很高之外，由表 14 所见，阳极过电位和 iR 降两项很大，也是重要的原因。

表 14 现代氟电解槽的典型槽压组成[45]

理论分解电压，V	2.9
阳极过电位，V	3.0
阴极过电位，V	1.0
总的 iR 降，V	3.0
电解槽槽压，V	9.9

电流密度：150mA/cm^2；

电解温度：85℃；

电流效率：95%。

3.9. 电解水

电解水制取氢和氧的工业历经兴衰，主要因为其它生产方法的竞争和氢应用前景的变化。由于能耗及成本高，现在大部分氢已用非电化学法制造（另见氢），但在需要高纯氢的场合（如食品工业、医药工业中有机分子的氢化，高纯金属的冶炼等）仍需要电解制氢。这一工艺的另一优点是生产规模可大可小（如可从 $2\times10^{-3}m^3/h$ 到 $10^4m^3/h$），产气速率也容易调节，能满足不同用户的要求。电解制氢更大的应用前景是所谓“氢经济”构想提出的，即与大规模核电站配套兴建的水电解厂，所生产 H_2 可向用户输送作为能源。

水电解是在 NaOH 或 KOH 水溶液中进行的，这类溶液电导高且腐蚀性较低，其电极反应

阳极

$$2OH^- \longrightarrow H_2O+\frac{1}{2}O_2+2e$$

阴极

$$2H_2O+2e \longrightarrow 2OH^-+H_2O$$

总反应为

$$2H_2O \longrightarrow 2H_2+O_2$$

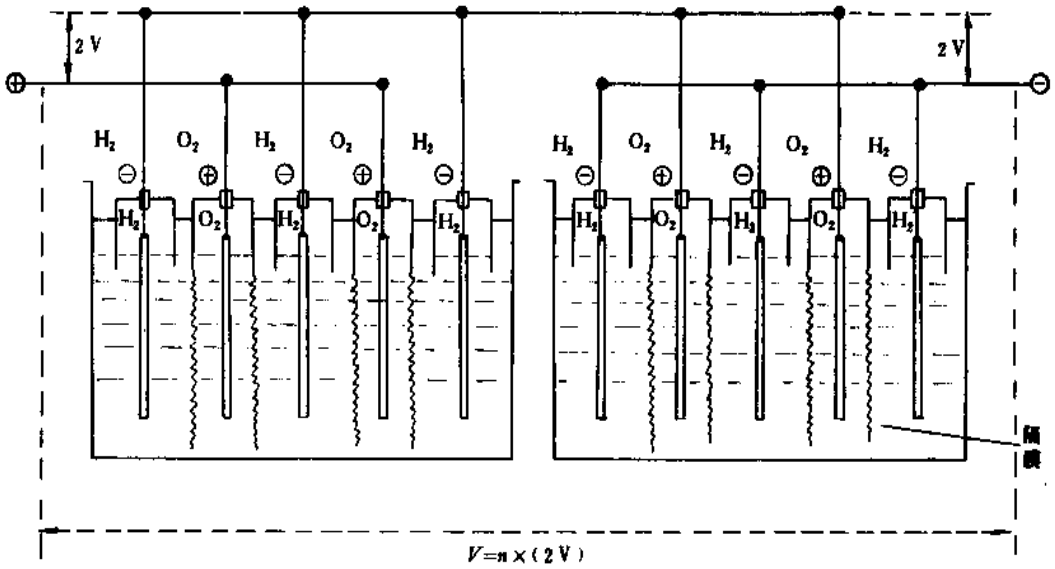


图 28　单极性水电解槽

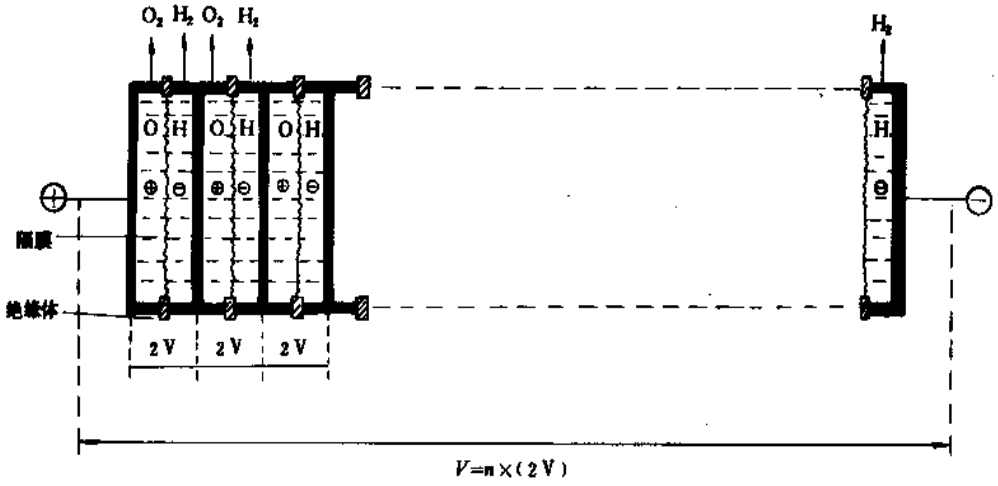


图 29　双极性压滤机型水电解槽

在25℃时，其理论分解电压为1.23V。

水电解槽的阳极常采用镀镍钢材，阴极则多用碳钢，这些材料的反应过电位较低，且耐蚀、价廉。

按电槽结构，水电解槽可分为三类，即一般的单极性箱式电解槽、双极性压滤机式电解槽和固体聚合物电解质（SPE）电解槽，如图28、图29、图30所示，目前应用最多的是第二类。

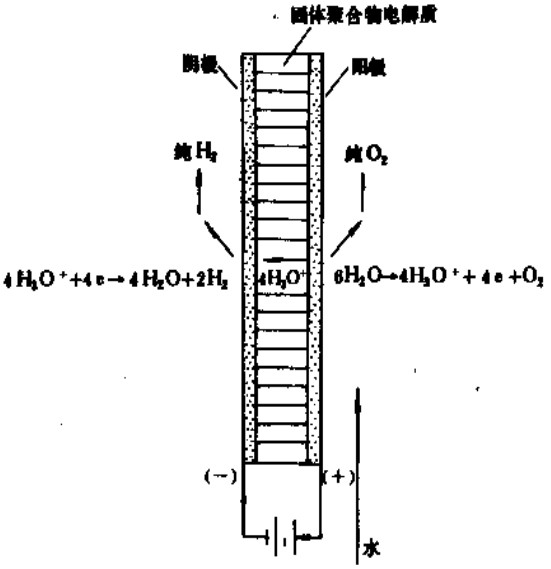


图30　SPE水电解槽示意图

表15为前两类水电解槽的工艺参数和技术经济指标[46]。

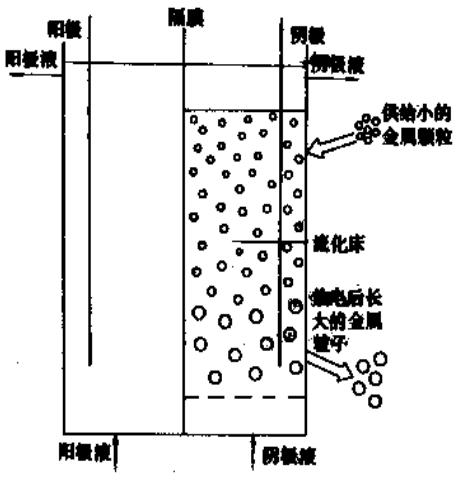


图31　水处理用流化床电解装置

水电解的另一发展是采用加压电解，即在2～3MPa压力下进行电解，虽然这使电解槽的设计、制造较为复杂，但可从可电解槽直接获得高压的氢气和氧气。

3.10.　电化学技术在水处理中的应用

（1）电渗析　用于海水、苦咸水的淡化和脱盐以及某些工业污水的处理（见电渗析）。

（2）水的消毒　以由化学方法制造的消毒剂，如Cl_2、NaClO、O_3等，广泛用于饮用水消毒、餐具消毒、卫生

表15　单、双极式电解槽工艺参数和技术经济指标

公　司	The Electrolyser 公　司	Brown Boveri 公　司	Norsk Hydro 公　司	De Nora 公　司	Lurgi 公　司
槽　型	单极性箱式	双极性压滤机型	双极性压滤机型	双极性压滤机型	双极性压滤机型
工作压力	常　压	常　压	常　压	常　压	3.1MPa(450Psi)
工作温度	70℃	80℃	80℃	80℃	90℃
电解质	28%KOH	25%KOH	25%KOH	29%KOH	25%KOH
电流密度，A/m^2	1340	2000	1750	1500	2000
槽压，V	1.90	2.04	1.75(工作1年后)	1.85(工作2年后增为1.95)	1.86
电流效率，%	>99.9	>99.9	>98	~98.5	98.75
O_2纯度	99.7	≥99.6	99.3～99.7	99.6	99.3～99.5
H_2纯度	99.7	≥99.8	98.8～99.9	99.9	99.8～99.9
直流电耗 $kW \cdot h/m^3(H_2)$	4.9	4.9	4.3	4.6	4.5

注：标准状态下，每生产$1m^3H_2$需要2393A·h电量。

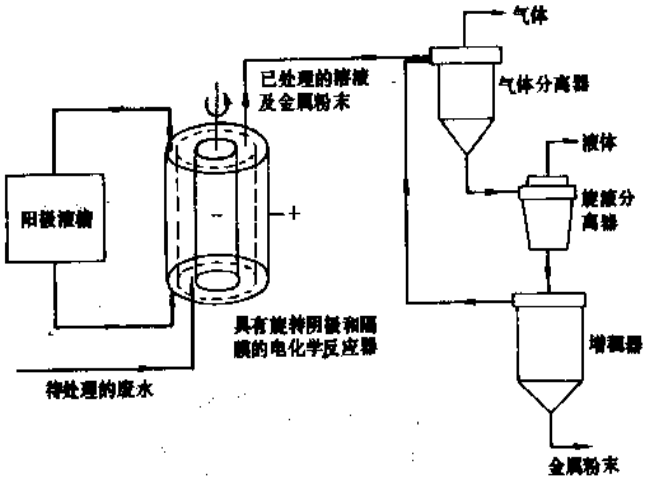


图 32　具有旋转阴基的水处理装置
（可将废水中的金属以粉末形态回收）

防疫及污水处理。（见本条 3.4. 次氯酸钠）

(3) 用电解方法从工业废水中去除各种金属离子并回收金属。

从工业废水中去除金属离子、回收金属的电化学方法是基于金属离子的阴极还原和电解沉积。其主要优点是可将金属以最有价值的形态（如纯金属粉末、薄膜）回收，并具有高的选择性。

但是，由于待处理体系中金属离子浓度甚低，仅有 1～1000ppm，远远低于其它工业电化学过程（如电镀、电解冶金）中的相应浓度（一般都在每升数十克以上），为实现去除并回收金属的目的，必须从电化学反应器和电解条件两方面采取措施：

a. 尽力提高电化学反应器的比电极面积　由于金属离子浓度极低，只可能以极小的电流密度还原。为提高回收率，唯有尽力提高单位反应器体积内的反应面积，即比电极面积（m^2/m^3）。为此采用固定床、流化床阴极的电化学反应器获得了成效。如图 31 所示。一般平板电极的比电极面积大约为 10～20m^{-1}，但流化床电极可达 2000～10000m^{-1}，即增大了 100 倍以上。

b. 强化传质　当金属离子浓度甚低时，阴极过程往往在扩散控制下进行，反应速度受制于极限扩散电流密度（i_d）。为了提高沉积速度，可强化传质，使 i_d 增大。采用旋转阴极，使电极表面附近的液层处于湍流状态，传质大大强化。这种措施在图 32 所示的装置中采用后，效果明显，被 Ecological 公司用于含银污水的处理。

4.　金属的电解提取与精炼

在冶金工业中利用电化学阴极还原反应，实现金属电沉积的电解冶金方法得到广泛应用，电解冶金是湿法冶金的一种，它在有色冶金中占有十分重要的地位。

按电解的介质，可分为水溶液电解冶金和熔盐电解冶金；按过程的目的和特点，电解冶金则可分为电解提取与电解精炼。

在电解提取时，采用不溶性阳极，矿物经焙烧、浸出、净化等工序处理后，待提取的金属离子进入电解液，通过电化学阴极还原反应，在阴极获得纯金属。

在电解精炼时，采用可溶性阳极，即以其它方法（主要是火法冶金）炼制的粗金属作为阳极进行电解，通过选择性地阳极溶解和阴极沉积，达到分离杂质，提纯金属的目的。

表 16 为工业上已得到应用的电解冶金过程：

表 16　电解冶金的应用

体　系	电解提取	电解精炼
电解质水溶液	Zn,Cu,Co,Ni,Cr,Pb,Cd,Mn,Sb,Ag,Au	Cu,Ni,Pb,Sn,Co,Hg,Au,Ag 铂族金属
熔融电解质	Al,Mg,Na,Li,K	Al,Ti,V

与火法冶金比较，电解冶金的优点是可以获得纯度更高的金属，例如火法精炼的铜，其纯度为 99.2～99.7%，但电解精炼后纯度则可达到 99.95～99.98%。电解冶金还由于可充分利用电化学反应的选择性提高分离能力，因而适用于处理低品位矿及多金属矿，有利于资源的综合利用。

然而，电解冶金作为一种电化学生产过程，能耗大，

同样是应十分注意的问题，在决定冶金方法时，这往往关系甚大。

表17列出了一些主要的电解冶金产品的产量[47]。

表17 世界主要有色冶金产品的产量，kt

(1988年)

产地	铝	锌	铜	铅	钛
世界	17316†	7082.4	10570.8	5772.4	3049.6*
中国	435	250	430	180	75

产地	镍	镁	锡	银
世界	847.6	333.8*	223.2	14.25
中国	19	8.5	19.2	

注：带*号者为1985年产量。

电解冶金还可用于制造金属粉末，如在水溶液中电解制取Cu、Ni、Fe、Ag、Sn、Pb、Cr、Mn粉末；在熔盐中电解制取Ti、Zr、Ta、Nb、Th、U、Be等金属粉末。

4.1. 水溶液中的电解冶金

4.1.1. 电化学原理

(1) 阴极过程 金属电解提取与精炼的基本过程是阴极还原过程，它涉及两个关键问题，即离子的共析和金属的电结晶。它们决定产品的质量（金属的纯度、结构、性质）及主要技术经济指标（如电流效率、能耗）。

a. 离子的共析 金属电解提取与精炼时，电解液中主要存在三类离子：待沉积的金属离子、氢离子和杂质离子。因此，离子的共析包括两种情况，即金属离子与氢离子共析，由于普遍采用酸性电解液，这一现象，常易发生；待沉积的金属离子与杂质离子的共析。对于析出电位与氢接近，甚至更负的金属，前一种共析更有可能，而当溶液中存在与待沉积金属离子电位接近甚至电位更正的杂质离子时，后一种共析则容易发生。两种离子共析的条件是具有相关的析出电位，即：

$$\varphi_1=\varphi_2 \tag{59}$$

而每种离子的析出电位均由平衡电极电位(φ_e)和过电位($\Delta\varphi$)构成，φ_e由Nernst方程计算，$\Delta\varphi$则由各种极化造成，因此有：

$$\varphi_1=\varphi_{e,1}+\Delta\varphi_1=\varphi_{0,1}+\frac{RT}{z_1F}\ln a_1+\Delta\varphi_1 \tag{60}$$

$$\varphi_2=\varphi_{e,2}+\Delta\varphi_2=\varphi_{0,2}+\frac{RT}{z_2F}\ln a_2+\Delta\varphi_2 \tag{61}$$

所以决定离子共析的因素甚多，包括离子的本性(φ_0, i_0, D)，电极反应条件（溶液组成，电流密度、传质状况等）

b. 金属的电结晶 金属的电结晶也可以两种方式进行，在过电位较低时，放电后生成的金属原子可放入基体晶格；在过电位较高时，可生成新晶核，并继续长大为晶粒。

晶核形成速度与过电位有密切关系[48]，即

$$v_n=a\exp\left[-\frac{b}{\Delta\varphi}\right] \tag{62}$$

式中 v_n——晶核生成速度；

$\Delta\varphi$——电极反应的过电位；

a,b——常数。

显然，过电位愈高，晶核形成速度愈快，生成的晶粒愈细小。电解冶金中使用各种添加剂改善金属沉积物的结构，使之更为细小，致密，正是基于这一原理。

(2) 阳极过程 电解提取与精炼的阴极过程基本类似，但阳极过程却迥然不同，因为前者使用不溶性阳极，后者则采用可溶性阳极。

a. 不溶性阳极的阳极过程 金属电解提取时广泛使用硫酸盐溶液，其不溶性阳极多采用铅及其合金。阳极反应主要为析氧：

$$2H_2O\longrightarrow O_2+4H^++4e \tag{63}$$

$$\varphi^\circ=1.23V$$

表18 金属精炼时杂质的去向

过程	杂质														
	PM①	Au	Ag	Se	Te	S	Cu	Sb	As	Bi	Ni	Co	Fe	Pb	Zn
Au精炼	E③	—	S②	—	—	—	E	—	—	—	—	—	—	S	—
Ag精炼	Se③	S	—	—	S	—	E	—	—	S	—	—	—	sE④	—
Cu精炼	S	S	S	S	S	S	—	S	sE	sE	sE	—	E	S	E
Ni精炼	S	S	S	—	—	S	sE	—	E	—	—	E	E	Se	—
Pb精炼	S	S	S	S	S	—	S	Se	S	S	E	E	E	—	E

① 铂系金属；② 阳极泥；③ 电解液；④ 大部分进入电解液；⑤ 大部分进入阳极泥。

而铅表面同时生成 $PbSO_4$ 难溶膜，并使电位继续提高，产生新的电极反应：

$$Pb+2H_2O \longrightarrow PbO_2+4H^++4e \quad (64)$$

或　$$PbSO_4+2H_2O \longrightarrow PbO_2+H_2SO_4+2H^++2e \quad (65)$$

因此，铅表面逐渐转变为 PbO_2，但由于 PbO_2 膜仍为多孔性膜，电解液可渗入其中，达到电极基体，发生电化学反应，所以不溶性阳极仍然有所消耗。

b. 可溶性阳极的阳极过程　金属电解精炼时，由粗金属铸成的阳极将发生选择性溶解，这是由于待精炼金属与各种杂质的电化学性质不同，因此在阳极过程中溶解的先后及数量不等。表 18 列出了一些金属精炼时各种杂质选择性溶解，分别进入电解液，阳极泥和阴极沉积物的情况。

可溶性阳极各组分的选择性溶解取决于多种因素：

首先是电化学性质，包括热力学性能，即其标准电极电位（φ_0）及含量，动力学性能（阳极溶解过程的速度及极化）。在接近可逆的条件下，那些电位比待精炼金属电位更正的杂质将不溶解，而进入阳极泥；反之，那些电位比待精炼金属更负的杂质将发生溶解，进入电解液，但是它们却不能在阴极还原析出，这样就实现了分离杂质，提纯金属的目的。

c. 阳极材料的组织与结构　当阳极中的待精炼金属与杂质形成机械混合物时，如杂质的电极电位较负，它将首先溶解，阳极表面留下电位更正的待精炼金属，此时阳极电位将提高，直至待精炼金属也发生阳极溶解；反之，如果杂质电位较正，首先溶解的则是电位较负的待精炼金属。

当金属与杂质形成固溶体时，固溶体将具有特定的电极电位，其数值介于二者电位之间，并偏向含量较高组分的电位。

d. 有些金属电解精炼时可以其硫化物作为阳极，其阳极过程可能为金属溶解并生成硫：

$$MeS \longrightarrow Me^{2+}+S+2e \quad (66)$$

Me^{2+} 进入电解液，而生成的硫部分进入阳极泥，部分留在电极表面；也可发生以下反应，即生成 SO_4^{2-} 的反应：

$$MeS+4H_2O \longrightarrow Me^{2+}+SO_4^{2-}+8H^++8e \quad (67)$$

4.1.2. 生产工艺

(1) 电极

a. 阴极　电解提取和精炼中使用的阴极有两种，一种是可反复使用的始极片，当金属在这种始极片上沉积到一定厚度后（例如，锌电解提取时一般约为 2～3mm 厚度），即将金属沉积层剥离，而始极片则再次使用；另一种是一次性使用的种极，当金属在其上沉积到一定厚度后即由电解槽取出熔炼。

b. 阳极　电解精炼时使用由粗金属铸成的可溶性阳极。电解提取的不溶性阳极，应根据电解液选择，要求耐蚀、稳定，可长期使用，并具有良好的电催化活性，以降低阳极反应的过电位和槽压。通常在硫酸盐介质中使用铅及其合金（如 Pb-Ag 合金）、在碱性介质中可使用铁及其合金，在氯化物电解液中可使用石墨阳极和 DSA 电极。

可溶性阳极一般厚约 3～6mm，可使用 10～30 天，残极率为 10～20%。

(2) 电解液　金属电解提取与精炼时使用的电解液大多为酸性电解液，而且主要是硫酸盐溶液（其中含游离的 H_2SO_4），其优点是稳定、腐蚀性较低，阳极反应析出的氧无毒亦无腐蚀性，电解槽可不密封。氯化物电解液电导率更高，但腐蚀性强，且阳极反应析出有毒及强腐蚀性的氯，电解槽需密封，因此较少使用。同样硝酸盐溶液也极少应用。

表 19 列出了一些电解冶金过程使用的电解液及工艺参数。为了改善阴极沉积物的结构使之更为细小致密，在电解液中还常加入各种添加剂，如电解提取锌时加入各种胶、水玻璃、甲酚、β-萘酚等，在电解精炼铜时则常加入硫脲、干酪素和一些胶。

表 19　一些电解冶金过程的电解液和工艺参数[49]

过程	电解液的主要成分，g/L		电流密度 A/m^2	电解温度，℃
锌提取	Zn^{2+}	50～70	400～800	35～40
	H_2SO_4	150～200		
铜精炼	$CuSO_4$	100～140	200～250	55～65
	H_2SO_4	180～250		
镍精炼	$NiSO_4$	140～160	150～200	60
	H_3BO_3	10～20		
	NaCl	90		
铅精炼	Pb^{2+}	60～80	150～250	30～50
	H_2SiF_6	50～100		

(3) 工艺参数　电解提取与精炼的工艺参数包括电流密度、电解时间（沉积厚度）、电解温度、电解液浓度等。

提高电流密度，生产强度提高，但同时使槽压提高，能耗加大，为兼顾二者，应找到一合理的电流密度，即经济电流密度。还应注意电流密度对阴极沉积物结构的影响。电流密度过高可能出现枝晶或海绵状沉积物，电流密度过低则使电结晶粗大。

电解冶金时如电解时间过短，沉积厚度小，电流效率较高，但沉积层不易剥离，而且使消耗于单位产量的劳动量增大；电解时间加长，沉积厚度加大，电流效率将较低，但较易剥离，劳动消耗较小，始极片寿命也较长。

如锌电解提取时，阴极一般经24～48h剥锌，铜电解精炼时，阴极在4～6天后取出。

提高电解温度使电解液电导率提高，过电位降低，有利于降低槽压和能耗。但是，温度升高又使电解液腐蚀性增大，加速金属的化学溶解，使电流效率降低。

表20 一些电解冶金过程的技术经济指标[49]

过 程	槽压，V	电流效率 %	直流电耗 kW·h/t
锌提取	3.4～3.5	90	3100～3300
铜精炼	0.13～0.30	95	200～300
镍精炼	1.5～3.0	96～98	1600～1900
铅精炼	0.3～0.6	95	120～160

在电解提取时，随着电解的进行，溶液中的金属离子浓度不断降低，为使电流密度和槽压恒定，应不断加入新的电解液，使电解液浓度较为均匀和稳定。电流密度一定时，电解液的流速还影响槽温，例如电解提取锌时，有的厂家就控制电解液流量为0.03L/（A·h）[50]。

4.1.3. 技术经济指标

金属电解提取与精炼的主要技术经济指标包括槽压，电流效率、直流电耗。

表20列出了一些典型的电解冶金过程的技术经济指标。可以看出，电解精炼的直流电耗一般比电解提取低，当过程可逆性高时，其槽压甚低，能耗更明显下降。

4.1.4. 工艺设备

电解冶金的主要工艺设备是电解槽、直流电源和电解液系统。

使用最广泛的电解槽是长方形箱式电解槽，其优点是结构简单，制造及维修方便。当使用硫酸盐电解液时，一般也毋需密封。

图33为一种常用的铜电解精炼用电解槽。

这种电解槽通常由钢筋混凝土制造，内衬防腐材料，如铅，硬聚氯乙烯板、环氧玻璃钢等。槽宽0.8～1.2m，深1～1.5m，长度与电极数目有关，可为3～5m。一般阳极为20～50±2，阴极比阳极多1个。这种电槽一般不用隔膜（镍精炼除外），电极垂直悬挂，阴阳极交错，保持一定的极距。在锌电解精炼时同极距约为60～70mm，铜电解精炼时则为80～90mm。

电解槽内的电极一般是并联供电，各槽则串联，通常20～40个电槽排成一列，再将数列电槽组成供电系统。

电解液系统现在多采用多级串联供液方式。为保持槽温恒定，还需安装热交换器，如在锌电解提取时为使温度保持在35～38℃采用强制通风冷却塔或真空蒸发冷冻机对电解液集中冷却；而在铜电解精炼时则采用石墨热交换器加热，使电解液保持在55～65℃。

4.1.5. 资源的综合利用及阳极泥处理

电解冶金的优点之一是可有效地综合利用矿物资源，回收原料中的多种伴生金属元素，获得巨大的经济效益。例如中国株州冶炼厂开展综合利用所获产值在

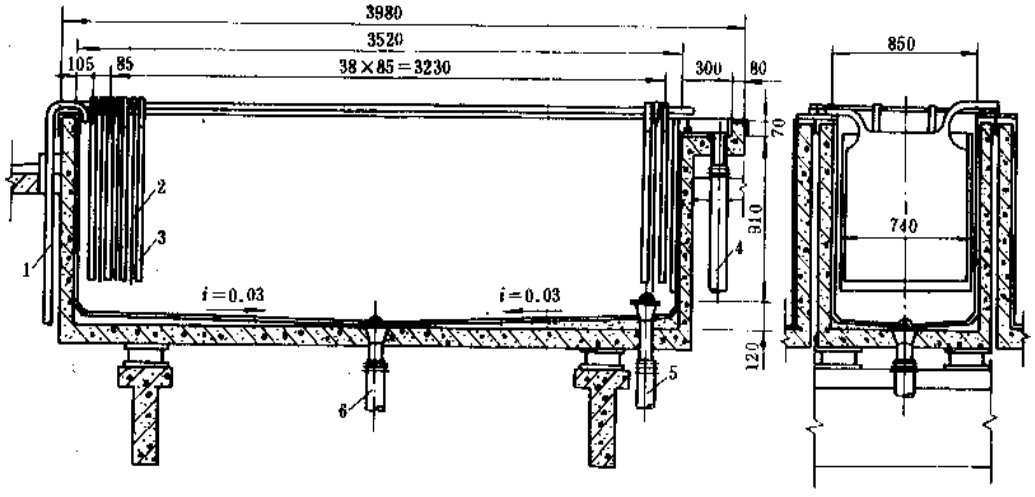


图33 铜电解槽

1—进液管；2—阴极；3—阳极；4—出液管；5 放液孔；6—放阳极泥孔

1986年达到总产值的15～20%，利润则达全厂总利润的35～40%[51]。

电解冶金的各工序，如浸出、净化都可回收有价值的金属，但意义最大的是对电解精炼的阳极泥进行处理。例如，铜电解精炼时所产生的阳极泥含有贵金属（金和铑）、铂系金属（铂和铱）、硒、碲等。电解精炼厂大都建有阳极泥处理车间，以充分回收这种金属。例如，日本70%的铑和几乎全部金都来自铜精炼的阳极泥[52]。

4.2. 熔盐中的电解冶金

在熔融电解质中进行的电解称为熔盐电解。产量仅次于钢铁，居世界金属产量第二位的铝，就是用熔融电解法生产的，它和氯碱工业并列，堪称现代电化学工业中规模最大的两个部门，除铝之外，还有一些重要的金属，如碱金属和碱土金属，因其电极电位很负，不能由水溶液电解制取（因为在金属离子放电之前，氢已强烈析出），也必需用熔盐电解法生产，包括：镁、锂、钠、钾、铍、钙等。

4.2.1. 熔盐电解的特点及特殊现象

熔盐电解的电解质、电化学热力学和电极过程动力学都具有一系列特点，熔盐电解中还发生一些水溶液电解中没有的现象，如阳极效应和金属的溶解。它们对熔盐电解冶金生产都有重大的影响。

（1）熔融电解质的各种理化性质对熔盐电解生产过程关系甚大。

a. 熔点　决定熔盐电解的温度。熔盐的熔点与其物质结构有关，一般离子晶体的熔点比分子晶体高。采用多组分电解质组成的低共熔系可使熔点降低，这一方法已在生产中广泛应用。

b. 密度　关系电解产物（多半是熔融态的金属）与熔融电解质的分离。如果二者密度不同，则将自然分层，易于分离。如铝电解时，液态铝的密度是2.3g/cm³，而电解质的密度是2.08g/cm³，因此，前者可沉于电解槽底部。采用添加剂可改变电解质的密度。

c. 电导率　由于熔盐电解的电流密度远远高于水溶液电解，因此熔盐电导率对槽压和能耗的影响不容忽视。

表21为一些熔盐在接近熔点时的电导率[53]。

d. 粘度　除影响熔盐的电导率外，还影响熔融金属的流动、采集以及固体物料的添加、沉降。

e. 表面张力　关系电解质在阳极和阴极（熔融金属）表面的润湿状况，因而对熔盐电解中的两个特殊现象：阳极效应和金属的溶解都有重要的影响。

（2）熔盐电化学热力学的特点

a. 不能象在水溶液中一样，找到一种通用的溶剂，因而难以建立普遍适用的电位序。同种金属离子在不同的熔盐体系中可能具有完全不同的电位序。

表22为一些熔盐中的电位序（电化学序）。

表21　一些熔盐在接近熔点时的电导率，s/m

熔　盐	t,℃	$\sigma\times10^{2}$	熔　盐	t,℃	$\sigma\times10^{-2}$
LiCl	620	5.86	$PbCl_2$	505	1.478
NaCl	805	3.54	$BiCl_3$	250	0.406
KCl	800	2.42	AgCl	500	3.910
RbCl	783	1.49	$ZnCl_2$	336	0.0024
CsCl	660	1.14	$CaCl_2$	580	1.878
NaF	1000	4.01	NaOH	350	2.380
KF	860	4.14	KOH	400	2.520
NaBr	800	3.06	K_2SO_4	1100	1.840
NaI	700	2.56	$LiNO_3$	265	0.967
KI	700	1.39	$AgNO_3$	247	0.817
$AlCl_3$	200	0.56×10^{-6}	$CaCl_2$	800	2.020
$NaNO_3$	310	0.997	$MgCl_2$	800	1.700
KNO_3	350	0.666	Na_3AlF_6	1020	2.67
$SnCl_2$	253	0.780			

表22　金属在熔盐中的电位序[53]

溶　剂	温度,℃	电　位　序
单一的氟化物	1000	Ba,Sr,Ca,Na,K,Mg,Li,Al,Mn,Cr,Co,Ni,Fe,Cu,Ag
NaF-KF	1000	Na,Mg,Li,Al,Mn,Zn,Cd,Ce,Pb,Co,Ni,Bi
Na_3AlF_6	850	Al,Mn,Cr,Nb,W,Fe,Co,Mo,Ni,Cu,Ag
单一的氯化物	800	Ba,Sr,K,Li,Na,Ca,La,Mg,Th,Be,Mn,Al,Zn,Cd,Pb,Sn,Ni,Co,Hg,Bi,Sb
LiCl-KCl	450	Li,La,Ce,Mg,Th,Mn,U,Zr,Al,Be,Ta,Tl,Zn,W,Cd,Mo,V,Co,Ni,Ag,Sb,Bi,Cu,Pd,Pt
NaCl-KCl	700	Mg,Th,U,Mn,Al,Zr,Ti,Zn,Cr,Fe,Pb,Sn,Co,Cu,Ni,Ag,Pb,Pt,Au
单一的溴化物	700	Ba,K,Sr,Li,Na,Ca,Mg,Mn,Fe,Al,Zn,Cd,Pb,Sn,Ag,Cu,Co,Hg,Bi,Sb
单一的碘化物	700	Na,Mg,Mn,Zn,Cd,Al,Ag,Sn,Pb,Cu,Bi,Hg,Co,Sb

b. 由于电解温度高且变化区间大，也可导致电位序的改变。

c. 由于以上问题以及技术上难以找到通用的参比电位，因而难以建立统一的电极电位标度，如水溶液中的氢标电极电位。熔盐研究中常采用一种变通的办法，即计算或测量一种熔盐的分解电压来估计其电极反应的可能性和其中离子的氧化还原能力。

（3）熔盐中电极反应的特点是各种极化均较小，电极反应速度高。

a. 由于反应在高温熔盐中进行，电子转移步骤速度高。对于大多数金属其交换电流密度高达 5～33kA/m²，而在水溶液中时仅为 10^{-2}～10^{-6}kA/m²[53]。

b. 离子在高温下运动速度高，因而由于液相传质迟缓引起的浓度极化也小。

c. 由于金属离子还原后往往形成液态金属，几乎不产生结晶过电位。

(4) 阳极效应：熔盐电解时，当电流密度达到某一定值后(称为临界电流密度)，槽压骤升，可增至数十伏，阳极附近出现火花及爆裂声，正常电解中断，这一现象称为阳极效应。

关于阳极效应的原因及析理至今尚不明确，看法不一：有的归因于电极与电解质界面的现象，如电解析气；有人则认为是阳极表面在电解时形成某种导电不良或润湿性差的表面化合物产生的。

影响阳极效应的因素包括电解质组成、浓度、温度、电极材料的性质及电解槽结构。

为保证电解生产稳定进行，应尽力减少阳极效应发生，增大临界电流密度。

(5) 金属在熔盐中的溶解：所谓金属在熔盐中的溶解，实质是阴极析出的液态金属与熔盐相互作用，使金属分散于其中的现象。其结果将使电流效率降低。

表 23 一些金属在熔盐中的溶解度[54]

金 属	熔 盐	温 度	金属的溶解度 % (mol)
Li	LiF	847	1.00
	LiCl	610	0.50
	LiI	470	1.00
Na	NaF	990	3.00
	NaCl	811	2.80
	NaBr	740	2.90
Mg	$MgCl_2$	720	0.55
	$MgCl_2$	900	1.28
	MgI_2	900	1.25
Al	Na_3AlF_6	1060	0.18
	Al_2O_3 + Na_3AlF_6	1060	0.27

产生这一现象的原因很复杂，不同研究者归之于不同的机理，如物理过程，化学反应及电化学反应。

影响金属溶解的因素也很多：如温度升高时，金属溶解度增加；金属与电解质界面张力增大时，金属溶解度减小；金属与电解质密度差减小时，也有利于溶解；此外，由于析气效应及磁流体动力学效应引起的强烈对流，也将增加金属的溶解，因此在电槽设计，极距选择上都应考虑。

表 23 列出了一些金属在熔盐中的溶解度[54]。

4.2.2. 铝的熔盐电解

1985 年，世界铝产量达到 15.42Mt，几乎所有的铝都是由熔盐电解法生产的（另见铝）。这一方法于 1886 年由美国的霍尔 (Hall) 和法国的埃鲁 (Heroult) 分别独立提出，因此又称霍尔-埃鲁法。

此法以三氧化二铝 (Al_2O_3) 溶于冰晶石 (Na_3AlF_6) 形成的熔盐进行电解，其总反应为：

$$2Al_2O_3+3C\longrightarrow 4Al+3CO_2 \qquad (68)$$

但是由于发生副反应：

$$2Al(溶解的)+3CO_2(气)\longrightarrow Al_2O_3(溶解的)+3CO(气) \qquad (69)$$

所以，通常工业电解的阳极气体中含有 70～80% 的 CO_2 和 20～30% 的 CO，阴极则析出纯度为 99.5～99.8% 的纯铝。可以看出，铝熔盐电解时，碳阳极参加电解反应，不断消耗。

铝电解的原料是 Al_2O_3，但其熔点高达 2050℃必需以冰晶石为熔剂(其熔点为 1050℃)，二者组成的低共熔系在 Al_2O_3 含量为 10～11.5%（重量）处，熔点为 960～962℃，为了改善电解质的理化性质通常还加入 AlF_3 及其它若干添加剂，其电解质的典型组成为[55]：

Al_2O_3	4～6%
Na_3AlF_6	80～90%
AlF_3	4～6%
LiF CaF_2 MgF_2	4～6%

随着电解的进行，Al_2O_3 不断消耗，因此应及时添加补充。

铝电解的温度不仅取决于电解质组成，且与加料方式有关。采用上述电解质时，电解温度为 950～970℃。

阳极电流密度为：0.6～1.3A/cm²

主要技术经济指标为：

槽压：4～4.3V

电流效率：85～95%

直流电耗：13000～15000kW·h/t

铝电解的直流电耗甚高（电解提取锌为：3100kW·h/t，精炼铜为：300kW·h/t），主要因为铝的电化当量甚小，0.3356g/(A·h)（而 Zn 为：1.219g/(A·h)，Cu 为：1.186g/(A·h)，而且电解槽压高，电压效率低，电解质的压降达到 1.3～1.5V，藉此产生的焦耳热，维持高温，这也是熔盐生产所必需的。因此，进行科学的热衡算，优化电槽设计、改进材质，减小热损，是降低能耗的关键。

铝熔盐电解采用碳电极，其电解槽分为两类，即自

熔阳极电槽和预熔阳极电槽（另见铝）。

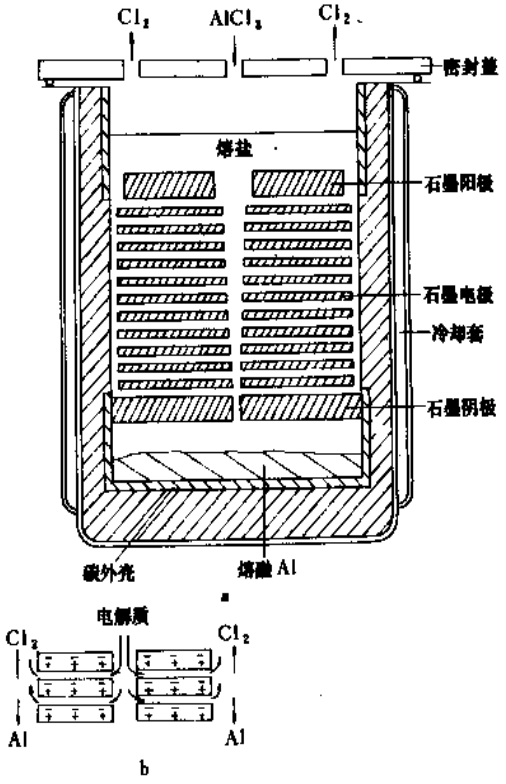


图 34　Alcoa 法炼铝电解槽

虽然霍尔-埃鲁法沿用已久，至今仍为熔盐电解制铝的主要方法，但因其能耗高、电极材料消耗大等缺点，人们试图寻找新的生产工艺，其中最具有应用前景的是大约 20 年前美国提出的 Alcoa 法[56]，它采用多元氯化物电解质：

$NaCl$：53%

KCl：40%

$AlCl_3$：7%

（其中 $AlCl_3$ 是由 Al_2O_3 转化而来的）

其电解温度可降为 700℃，在电流密度为 $1A/cm^2$ 下电解，槽压约为 3.3V，其电解反应是：

$$2AlCl_3 \longrightarrow 2Al + 3Cl_2 \qquad (70)$$

由于槽温、槽压都明显下降，直流电耗可减少 30%，达到 10000kW·h/t[57]。

Alcoa 法电槽采用水平放置的双极性石墨板状电极，极间距为 1.5mm[56]，如图 34 所示。

4.2.3.　镁的熔盐电解[58]

镁的生产方法有熔盐电解法和热还原法两种，以前者为主（另见镁和镁合金）。根据使用原料的不同，电解制镁又可分为三种，即以无水氯化镁为原料的 I.G 法，以含水氯化镁（$MgCl_2 \cdot 1.5H_2O$）为原料的 Dow 法和光卤石脱水电解法。其电解设备也各不相同：I.G 法采用有隔板的上插阳极电解槽，Dow 法采用 Dow 电解槽，苏联以光卤石为原料的电解法采用大型无隔板电解槽，此外还有一种双极性电槽，性能又有所改进。表 24 列出了这些电槽的工作参数和技术指标[59]。

4.2.4.　碱金属的熔盐电解

碱金属中的锂、钠、因其电极电位很负（$\varphi^0_{Li}=-3.024V$，$\varphi^0_{Na}=-2.714V$），不能由水溶液中电解析出，但可由熔盐电解法制取（另见锂和锂化合物；钠和钠合金）。

它们都采取二元氯化物电解质：

Na：$NaCl$（40%）+$CaCl_2$（60%）

Li：$LiCl$（55%）+KCl（45%）

由于它们是轻金属，其密度比电解质还低，电解时熔融金属将浮在电解质之上，为防止这些金属与阳极析出的氯接触，发生副反应，在电解槽中采用了钢网隔膜。图 35 是制取钠的 Dow 电解槽。

电解槽的阳极材料是石墨，阴极则多用碳钢。表 25 列出了若干电解参数[35]。

表 24　各种镁电解槽型主要技术指标

项目 \ 槽型	Dow	I.G	无隔板电解槽			
			苏联大型的	阿尔肯型	挪威大型的	双极性槽
容量，$\times 10^4A$	9～11	10.5～11	15	8	25	10
电解温度，℃	700	750	670～690	660～670	720～730	655～690
电流效率，%	80	80～85	78～80	93.2	90～93	82
直流电耗，$10^4kW \cdot h/t$ Mg	1.65	1.53	1.35～1.4	1.39	1.28～1.4	0.95～1.0
阳极石墨单耗，kg/t（Mg）	50～100	15	28～30		8	0.65
氯气产出率，t/t（Mg）			2.75～2.8		72.8	2.9
极距，cm	4	5～6	6.5～8			0.4～2.5
槽寿命，月			28	24～30	36～60	～

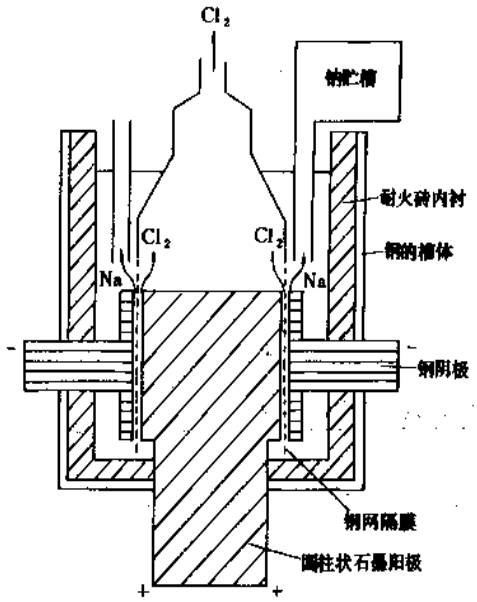


图 35 电解制钠的 Dow 电解槽

表 25 钠、钾熔盐电解参数

	Li	Na
电解温度，℃	400～420	590～600
槽压，V	8～9	6.5～7
电流效率，%	85～90	90～95

钾因易熔于熔盐，常以热还原法生产，但也可以熔盐电解法制取，此时应采用液态铅阴极，当钾离子在阴极还原后生成 Pb-K 合金，然后再分离出钾来。

5. 有机电化学合成

5.1. 概 述

有机电解合成是用电化学方法合成有机化合物（简称有机电合成，或称电有机合成）。1834 年在发现重要的电解规律——法拉第定律时，法拉第发现有机酸盐类似乎并不符合此定律。原因在于氧化脱羧作用后会进一步发生偶合反应：

$$2RCOO \longrightarrow RR+2CO_2+2e \qquad (71)$$

从而用电解方法由醋酸钠水溶液制取了乙烷。1849 年柯尔贝用较长链的脂肪酸研究了这类反应，形成大分子合成的重要技术——“柯尔贝反应”。至此，有机电解合成诞生。但是一方面由于有机电解合成理论和工艺的复杂性，另一方面由于有机催化合成随石油化工而迅速发展带来的剧烈竞争，使得有机电解合成长期限于实验室规模研究，进展很缓慢。本世纪 50 年代以后，电化学在理论和技术上都有迅速的发展，加之新材料、新技术的问世，为有机电解合成的发展和工业化提供了基础。特别是在 60 年代中期，美国孟山都公司（Monsanto Co.）用电解方法由丙烯腈还原合成己二腈成功，1965 年建厂投产，规模已达 14kt/a 己二腈，是有机电解合成走向大规模工业化的重要转折点。

有机电解合成的基本过程是电极表面有电子参加的氧化或还原反应。根据电极反应在整个有机物合成反应中所处的地位，可以分为直接电有机合成和间接电有机合成两大类。有机合成反应直接在电极表面完成的，为直接电有机合成，目前大量的反应属于这一类型。其中除氧化、还原反应以外，还包括裂解、偶联、缩合、卤代、生成金属化合物等。表 26 为典型的直接有机电解合成反应的分类。

表 26 直接有机电解合成反应的分类

阴 极 反 应	阳 极 反 应
1. 还原反应 如：硝基苯制对氨基酚 2. 裂解反应 如：(1，1，2) 三氯三氟乙烷制一氯三氟乙烯 3. 偶联反应 如：丙烯腈制己二腈 4. 生成金属化合物反应 如：合成双-（环戊二烯—1,5）镍 (0)	1. 氧化反应 如：异丁醇制异丁酸 2. 裂解反应 如：淀粉制双醛淀粉 3. 柯尔贝缩合反应 如：己二酸单甲酯制癸二酸二甲酯 4. 卤代反应 如：乙醇制碘仿 5. 生成金属化合物反应 如合成四乙基铅

间接电解合成中，有机物的氧化（或还原）反应仍采用氧化剂（或还原剂）用化学方法进行。但反应后的氧化剂（或还原剂）在电解槽中可通过电解氧化（或还原）方法使之再生并反复使用。因此在间接电解合成中，有机化合物的合成反应不论是在独立的反应器中进行，或是就在电解槽中进行，但都是化学法氧化（或还原），而氧化剂（或还原剂）的再生则是在电解槽中进行。目前这类方法仅限于有机化合物的氧化及还原反应。

总之，在有机电解合成过程中，氧化或还原过程是通过基质（有机反应物）或媒质（电子载体）与电极之间进行电子转移来完成的，一般不需采用有害的或危险的氧化、还原试剂，也可排除运输和贮存这类试剂的困难。因此，与化学法相比，电解法具有下列优点：

a. 可以通过电极电位控制反应历程，提高目标反应的选择性。

b. 在常温常压下合成，反应条件温和，并可提高生产安全性。

c. 反应过程是由输入电流提供电子的得失，一般不产生有害的废弃物料，有利于消除环境污染。

与无机电解合成类似，电解法有其本身的局限性。例

如，电解反应只在电极表面进行，对设备的空间利用率限制大；电解槽较一般的化学反应器复杂，并且需要整流设备；此外，有机电解合成的反应历程一般比较复杂，水溶性有机物较少，适用的电解介质难选。近20年来，出现了一批新型材料和先进技术，如"形稳阳极"，离子交换膜，零极距压滤机型电解槽等，对推进电有机合成的发展提供了有利条件。加之70年代曾出现石油供应紧张，石油化工原料价格上涨，而电有机合成消耗原材料较少，因而在经济上开始显示其优越性；同时各国对环境保护日益重视，以及小规模产量的精细化工日趋兴盛，这都促使电有机合成得以迅速发展。

目前，孟山都公司由丙烯腈电解还原合成己二腈的工业生产，已达到年产200kt的规模。世界上有近70种有机电解产品已经商品化。美国孟山都公司，Nalco公司，杜邦公司，西德BASF，Hoechst，Bayer及Zeigler等公司，日本旭化成，东洋曹达等公司，英国的NRDC，印度中央电化学研究所，苏联电化学研究所和中国，先后对电有机合成方法进行了大量研究和开发。

表27　已工业化或中试的一些电有机合成反应及操作条件[60]

产　物	反应物	槽类型①	阳极	阴极	隔膜	电流密度 A/dm²	槽压 V	产物选择性 %	电流效率 %	能耗 kW·h/kg	状态②
己二腈											
孟山都	丙烯腈	F	Pb合金	Pb	离子交换	20～100	6～12	90～93	90～92	6.6	C
孟山都	丙烯腈		钢	Cd	无	20	4	87～89	80～85	2.3	
旭化成	丙烯腈	F	Pb-Sb	Pb	离子交换	10～20	5～6	85～95	90～95	4	C
BASF	丙烯腈	F	PbO_2/C	C	无	7～10	4～5	82～92	80～83	3	P
UCB-MCI	丙烯腈		氧化铁	C	无	4～15	5～6	72～92	84～93	3.7	P
Phillips Petr	丙烯腈	F	Pb	Pb	无	20	4	91	90	2.2	L
四烷基铅											
Nalco	RCl，Pb，RMgCl	B	Pb	钢	聚乙烯布	1.5～3	15～30	96～99	175	4～8	C
Zlegler	Pb，$KAlR_4$	T	Pb	Hg	无	46	2.5	100	100	1	P
环氧丙烷											
Kellogg	丙烯	T	C	钢	石棉	80～110	3.5～4.0	82～86	70～80	5	P
Bayer	丙烯	T	C	钢	聚丙烯布	2～5	3～5	90	88	4～5	
癸二酸											
USSR	己二酸单甲酯		Pt/Ti	钢	无	40～60		82～85	75	7	C
Japan											
水杨醛	水杨酸	T	Pb-Ag	Hg/Cu	多孔橡胶	12～15	13～15	45	35～45	12～5	P
Cyanogen bromide											
旭硝子	BCN & NH_4Br	F	C	钢	离子交换	10～30	3～4	98	98	1.5～2	P
山梨醇											
Atlas	葡萄糖	T	Pb	Hg/Pb	陶瓷	4	20				C
异吲哚											
CIBA	邻苯二甲酰亚胺	T	Pb	Hg	陶瓷	3.5	15～25	88～92	50～55		C
二氢邻苯二甲酸											
Cal. Reacarch	苯二甲酸	T	Pb	Hg	陶瓷	3～30	4～11	98	90～95	1.6～4	P
BASF	苯二甲酸	F	PbO_2	Pb	离子交换	10	9	94	75	4	C
频哪醇											
Diumond Shnmrock	丙酮	F	DSA	Pb	离子交换	16	5～6		50～60	4～5	P
BASF	丙酮	T	PbO_2/C	C	无	10	7～10	90	50	9～15	P

① F—压滤机型，B—固定床型，T—槽型。

② C—工业化，P—中试，L—小试。

表27为已经工业化和中试的一些电有机合成反应。

现在有机电解合成在理论上与技术上都有了很大的发展，如电解合成丙烯腈大规模工业生产。但是，任何电解合成的产品，几乎都可通过化学合成来实现，因此电解合成与化学合成之间有着激烈的竞争。为使电解合成方法取得优势，近年来电有机合成着力于以下几个方面的研究与开发。

a. 开展固定床、流化床三维电极的研究与应用，以替代空间反应界面小的板式、网式的二维电极[61,62]。

b. 同时采用媒质反应技术与相转移催化技术[63,64]。前者可使电极反应在水溶液中进行，有利于采用大电流密度；后者有利于加速水相中媒质与非水相中的有机基质的反应。

c. 尽量利用电有机合成反应的特性以实现成对电解合成（paired electrosynthesis），使得阴极和阳极都能产生有用的有机合成产物，从而成倍提高电流效率和电能效率[65,66]。

d. 推进电化学工程的研究，使得电解反应器的设计、控制、以及电解槽的放大，更趋合理可行，求得成本的降低[67,68]。

e. 把注意力从产值低、数量大的电解合成产品，转向产值高而数量较小的精细化工产品[69,70]。

此外，有机电解合成还涉足下面一些新领域的研究与探索。

（1）利用光电化学转换将CO_2转变为甲酸、甲醛和甲醇　当采用p型GaAs做光电极时，同时获得上述有机物的能量收率分别为1.5、0.3和0.14%[71]。虽然效率不高，但为利用丰富的太阳能，再生有机原料开拓了一条新路。至于将CO_2直接通过电解合成有机物甲酸，当采用铟电极，在四丁基高氯酸铵水溶液中的电流效率已可达到87.6%，若加上同时获得的其他还原产物CO及H_2时，总电流效率可达99.1%[72]。

（2）在外加磁场下电解合成手性有机物　在0.168 T磁场强度下，电还原苯甲酰甲酸，可制取手性有机物羟基苯乙酸，光学产率达21%[73]。若利用铂基体覆以聚L-缬氨酸的修饰电极，由*tert*-C_4H_9-S-C_6H_5电合成有机物$C_4H_9-\overset{\overset{O}{\|}}{S}-C_6H_5$，化学收率达45%，光学收率则达93%[74]。

（3）电解合成导电性有机聚合物，如聚苯胺、聚吡咯　电化学方法的特点是聚合与掺杂能同时进行。所获电解合成聚苯胺膜的电导率在氢氟酸中达120 S/cm，在干固态时为8 S/cm[75,76]。

（4）电解产生新型有机合成试剂超氧离子（O_2^-，superoxide）的研究也在引起广泛重视　由于它兼具多种化学反应能力。超氧离子可在非质子溶剂中由O_2电还原获得。在反应中可作为中等强度的单电子还原剂、氧化剂、碱，并可作为亲离子试剂，可向酯类进攻生成羧酸与醇[77]。

5.2. 有机电化学合成的基本过程和主要影响因素

多数情况下有机电解合成的反应过程较无机电解合成复杂。在直接有机电解合成时，电极表面有电子参加的非均相氧化（或还原）有机反应的生成物，往往只是整个合成反应的中间产物，后者还需在电极表面或溶液中进一步通过各种有机化学反应，才能获得最终产物。如图36所示，有机分子基质在电极/溶液间的双电层区域内，受到10^7V/mm强大电场作用下，部分键发生断裂，它们随电场能量的不同，可以分别形成游离基阳（阴）离子、游离基或正（负）碳离子，这些电化学反应的产物，进一步与吸附在电极表面或在电解液中的有机化合物，或电极表面的氧（或氢）等进行化学反应，形成最终产物。某些情况下，电极表面也可以首先进行H^+的还原（阴极）或H_2O（OH^-）的氧化（阳极），然后进一步与电极表面吸附的有机分子进行化学反应。

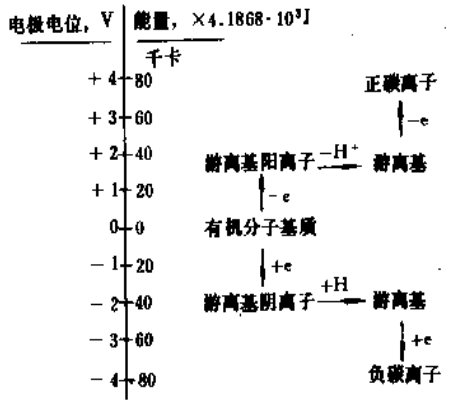


图36　电有机合成可能的反应历程

电有机合成反应过程的复杂性，导致其反应机理必将涉及两个方面的问题：

（1）电极表面的基本过程——电极表面的电子转移，电催化作用，吸附过程，电极表面上进行的复合或重新排列反应等。

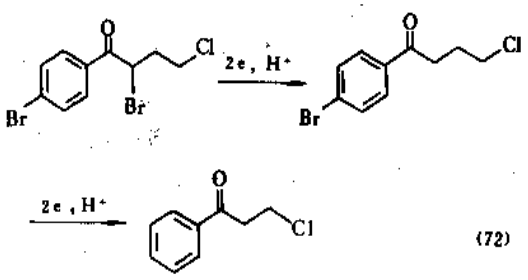
（2）有机反应的基本过程——这些反应具有正常的有机动力学规律，一般与电极表面无关，特别当电极表面上不发生化学吸附时。

在电有机合成过程中，电极电位、电极材料、电解液组成和电解槽结构等是提高反应速度、反应选择性和产物收率的主要影响因素。

5.2.1. 电极电位

电有机合成最大的优点是可以通过电极电位来控制

和改变电极反应。例如，可以选用不同的电极电位，由同一有机反应物获得不同的氧化或还原产物。或者控制电极电位，使含有多种有机组分电解液中的某一组分选择性地进行电极反应。如芳香族溴化物和α-溴酮的阴极还原反应比烷基氯和芳基溴还原反应的电极电位更正，更容易进行，所以可以高收率地通过下列电有机合成反应除去1个或2个溴原子：



(72)

电有机合成反应的电极电位变化范围可以相当宽，如阴极反应电极电位可以很负，以致使电子溶剂化，甚或使苯环还原；阳极反应中电位可正到使烷烃氧化生成正碳离子。电有机合成可以在如此宽的范围内任意调节和控制反应的方向，这是一般化学合成方法所无法比拟的。

有机电解反应实际的电极电位与热力学的计算值相差很大。这一方面是因为在有电流通过时，产生了各种过电位的结果，另一方面是因为在电有机合成过程中，溶剂和电极材料都能影响氧化还原电极电位，而且在电场下有机分子内部各基团之间相互作用，也会对氧化（或还原）反应的电位产生一定影响。因此，有机化合物的氧化（或还原）电位只具有相对参考价值，表28和29[79]分别归纳了在各种介质中，由极谱法和伏安法得到的氧化反应或还原反应的电位范围。

表28　典型的有机化合物氧化反应电位

化合物	氧化反应电位范围 V（vs SCE）	化合物	氧化反应电位范围 V（vs SCE）
偶氮化合物	+1.5～+2.0	重氮化合物	+1.0～+2.0
酰胺类	+1.5～+2.5	硫醚类	+0.5～+1.5
醇　类	+1.5～+2.0	联亚氨基化合物	−1.0～+0.5
醚　类	+1.0～+2.0	酚　类	+0.5～+1.0
羧酸盐类	+2.0～+2.5	芳香族胺类	+1.0～+2.5
酮　类	+1.0～+2.0	芳香族烃	+1.0～+2.5

对有多个电活性基团的有机化合物，或者溶液中含有一种以上的组分时，一般应采用恒电位电解，可有效控制反应电位来提高选择性。但是假如有机化合物或溶液中只含有一种电活性基团时，采用恒电流电解比较简便。

表29　典型的有机化合物还原反应电位

化合物	还原反应电位范围 V（vs SCE）	化合物	还原反应电位范围 V（vs SCE）
偶氮化合物	+0.05～−0.1	硝基化合物	−0.5～−1.5
氧化偶氮化合物	−0.5～−0.1	亚硝基化合物	−0.5～−2.0
醛　类	−1.5～−2.0	卤化物	
酯类（活化的）	−1.0～−2.0	氯化物	−0.5～−3.0
活性烯类	−1.5～−3.5	溴化物	−0.5～−2.0
重氮化合物	−0.3～−1.0	碘化物	−0.3～−1.5
砜　类	−1.5～−2.5	芳香族类	−1.5～−3.0
腈类（脂肪族）	在低的氢过电位电极上电解加氢	肼衍生物	−1.5～−2.0
腈类（芳香族）	−1.5～−3.5	羟氨类	−0.5～−1.5

5.2.2.　电极材料

电化学有机合成反应发生在电极/溶液界面，因此，电极材料及其表面状态对电有机合成反应有很重要的影响。

电极材料对电有机合成反应的影响不尽相同。例如，多环芳香烃在Hg、C、Au或Pt电极上的电还原效果几乎是一样的。它表明有机反应物和还原产物与电极表面之间并没有任何特殊作用。但是大多数情况下，电极材料及其表面状态对电有机合成过程有明显影响，这类影响不仅表现在使电极反应的电极电位发生变化，而且影响有机反应物或中间产物在电极表面进行的化学反应性质。例如，由于烷基卤和还原后生成的中间产物在汞阴极上能够进行吸附，有助于反应的进行，因此烷基卤在汞阴极上的还原过电位要比在碳或铅阴极上小0.5V以上。

著名的柯尔贝反应是另一个明显例子。当羧酸的碱重金属盐水溶液在铂阳极表面进行阳极氧化时，电极表面吸附的反应中间产物自由基优先进行偶合：

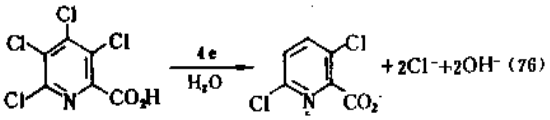
$$2RCO_2^- \xrightarrow{-2e} 2R\cdot + 2CO_2 \quad (73)$$

$$2R\cdot \longrightarrow RR \quad (74)$$

因此柯尔贝用铂阳极电解醋酸水溶液时，产物乙烷的电流效率接近100%，但是当使用碳阳极时，反应历程发生变化。上述自由基进一步在碳阳极上失去电子，生成正碳离子，后者通过化学反应生成烯烃、醇、醚、酯等最终产品：

$$R\cdot \xrightarrow{-e} R^{+} \longrightarrow \text{生成物} \qquad (75)$$

电极表面状态的影响也是十分显著的，如道（Dow）化学公司曾报道，四氯吡啶羧酸在海绵状银阴极表面生成3,6-二氯吡啶羧酸的阴极还原反应：



其选择性超过90%。但若采用其它金属或平板银电极，则不能进行上述合成反应。这种电催化活性与海绵状银微孔中的吸附过程有关。

大量现象表明，电极表面的电催化和表面吸附对电有机合成反应有重要影响。

有机电解过程中，溶剂中极微量的金属离子在电极表面析出后也会使电极活性明显衰退。

在选择电极材料时，除了工作电极外，还要考虑辅助电极（指对电极）的材料，使工作电极上的合成产物不致在对电极上因发生副反应而降低收率，如能满足这一条件，则可采用无隔膜的电解槽，否则要采用有隔膜的电解槽。

在选择电极材料时，对于在水溶液或水-有机系的亲质子介质中进行反应时，电极材料的析氢过电位很重要。例如电解加氢，如果这一反应首先是在阴极表面产生了氢，而后再与有机分子进行加氢反应时，必需采用析氢过电位低的金属材料，如铂、镍、铁等。但是，如果其反应历程不是通过电极表面产生的氢，而是通过有机物在电极表面直接接受电荷传递而氢化时，则应选择析氢过电位高的电极材料，如汞、铅、镉、锌等。

阳极材料的耐蚀性是电有机合成中长期以来需待解决的严重问题。60年代末开始在氯碱工业推广应用的"形稳阳极"，为电有机合成提供了新型阳极材料。因此，目前可用的阳极材料，除铂、铂族金属、金、石墨、玻璃碳及氧化铅电极以外，还有在惰性基体Ti或Ta上，镀铂或铂-铱，或覆有铱、钌、钯等氧化物的各种类型的形稳阳极。但在选用阳极材料时，还应考虑对介质的稳定性。例如现有的形稳阳极耐酸性能不理想；氧化铅电极在非水介质中不稳定，容易还原及溶解。

5.2.3. 电解液组成

电解液的组成是电有机合成中一个特殊的问题。虽然水对于电解质离子化是最好的溶剂，水溶液的导电性、安全性和经济性，都比较令人满意，但是由于大部分有机物不溶于水，而有机反应物的浓度又直接影响反应的选择性、收率和速率，因此寻找高介电常数、高溶解度的适宜溶剂，也是电有机合成开发中的一项重要内容。

溶剂提供质子的能力，影响到电极界面电解液的pH值，后者常常对电有机合成反应过程有很大影响。根据合成反应的需要，用于电有机合成中的溶剂，可分为提供质子能力较强的溶剂，如水、酸、醇等；以及提供质子能力较弱的溶剂，如乙腈、二甲基甲酰胺、环丁砜、吡啶等两大类。其中乙腈和*N*,*N*-二甲基甲酰胺（DMF）在有机合成中用得很普遍，因为它们能溶解许多有机物，和水也容易混合。另外，甲醇、乙醇也是常用的溶剂。它们与水互溶，而且易得。实际上应用较多的是供给质子能力低的非极性溶剂。这时可以在溶解了固体的有机原料之后，再分散到极性溶剂如水中，制成混合介质进行电解。对于液体的有机原料，则可以与水配制成乳浊液，或加入水中，在强力搅拌下进行电解。

为了使溶剂介质具有足够的导电性和对反应物有较好的溶解度，常加入某些支持电解质（或通称电解质）。

在水溶液或水-有机系混合介质中，可以采用的支持电解质比较多，如某些盐类，以及无机和有机的酸和碱。在甲醇和乙醇介质中，氢氧化物是非常好的支持电解质。在有机非质子性溶剂中，$LiClO_4$、LiCl、$LiBF_4$、$NaClO_4$、$R_4N^+BF_4^-$、$R_4N^+X^-$（X——卤素）、$R_4N^+OH^-$、$R_4N^+ClO_4^-$等以及磺酸盐类，常被用作支持电解质。

不采用隔膜电解时，支持电解质的作用除了提高介质的导电性以外，还常常参予在对电极上发生的电极反应。因此，常可以通过选择电解质来抑制不希望在对电极上发生的反应。

支持电解质可能影响电合成反应的性质。例如丙烯腈阴极反应，当采用季胺盐作为支持电解质时，丙烯腈在阴极上进行加氢二聚，合成己二腈。但是如用碱金属盐作为支持电解质时，对电还原加氢的产物为丙腈。

表30为某些溶剂和电解质在铂电极条件下，在阳极极化和阴极极化时，能稳定存在时的电位限值[79]。

5.2.4. 反应器结构

由于水溶液中有机物的溶解度一般比较低，电解时容易达到极限电流密度，以致使传质过程常成为动力学的控制步骤。另一方面除了采用水溶液外、由于电解液的导电性较差，出现槽电压较高和电流分布不均匀等现象。因此，电有机合成反应器的合理设计是提高电合成空间-时间收率，降低能耗和成本的重要环节。

在反应器结构设计中，原则上尽可能不用隔膜，这样可以简化结构和操作，省去隔膜的消耗，降低能耗和成本。某些情况下还可以通过合理选择电极材料、控制阴、阳极的面积比，和使对电极表面形成防护膜等措施来解决。

用于电有机合成反应的典型反应器有以下几种，图37为其示意图。

(1) 槽型平板电极反应器(图 37a)，虽然结构简单，操作方便，但传质条件不好，所以除非采用反混式液流，或者反应物在溶液中有较大的溶解度，一般很少采用。

表 30　某些溶剂和电解质在电解时允许使用的阴极和阳极电位的限值(电极为 Pt)

溶　剂	电解质	阴极电位的界限 (V, vs SCE)	阳极电位的界限 (V, vs SCE)
乙　腈	$LiClO_4$	−3.0	+2.5
乙　腈	$(Et)_4NBF_4$	−1.8	+3.2
丙　酮	$(n\text{-}Bu)_4NClO_4$	−1.0	+1.6
二氯甲烷	$(n\text{-}Bu)_4NClO_4$	−1.7	+1.8
醋　酸	NaOAc	−1.0	+2.0
二甲基亚砜	$LiClO_4$	−3.4	+1.3
二甲基甲酰胺	$(n\text{-}Bu)_4NClO_4$	−2.8	+1.6
环丁砜	$(Et)_4NClO_4$	−2.2	+3.0
四氢呋喃	$LiClO_4$	−3.2	+1.6
硝基苯	$(n\text{-}Pr)_4NClO_4$	−0.7	+1.6
硝基甲烷	$Mg(ClO_4)_2$	−2.6	+2.2
吡　啶	$(Et)_4NClO_4$	−2.2	+3.3
六甲基磷酰胺	$LiClO_4$	−3.3	+1.0
甲　醇	$LiClO_4$	−1.0	+1.3
甲　醇	KOH	−1.0	+1.6

(2) 压滤机型(板框型)反应器(图 37b)结构紧凑，技术上比较成熟，目前在电有机合成中应用最多。电合成己二腈的工业化电解槽就是这种结构。可采用单极式或复极式，单槽的电极面积为 $2m^2$ 左右，电极间距可缩小至 2mm。电有机合成时，为保证高的传质速度，电解液以每秒几米的流速进行循环。常采用穿孔的金属电极，以减少电极间积聚气体和增大比表面。

(3) 毛细间隙(Capillary gap)型反应器(图 37c)，极间距可小至 0.1～0.5mm，是一种复极式无隔膜反应器。采用二维盘状电极，用泵将电解液输送流经电极间的狭缝。由于流体力学的考虑，电极面积不超过 $0.5m^2$。其特点是传质条件好，槽电压低；适用于导电性比较差的均相、非水溶液电解液。工业生产癸二酸二甲酯和 2,5-二甲氧基-2,5-二氢呋喃时，采用这种反应器。

(4) 卷筒型反应器(图 37d)是另一种提高空间-时间收率的电解槽结构，其电极呈片状或网状，与隔膜一起卷叠成圆筒状，其极间距也很小，在 mm 级，一般为单级式。一个 2m 长，1m 直径的此类反应器，其表观电极面积可达几百平方米。曾设计 10000A 的卷筒型反应器用于工业合成双丙酮-L-石罗酮糖酸。这种反应器的特点是结构紧凑，但不能采用较大的电流密度，否则因电压降大，散热困难。

(5) 固定床型反应器(图 37e)，内部装有导电的颗粒或网带之类的多孔材质作为工作电极，可以为单极式或复极式，用隔膜或不用隔膜均可。电解液用泵输送流过反应床，流动方向可以与电流方向垂直，也可平行。这类反应器的传质良好，适用于多相介质的电合成。固定床反应器可以在较低的表观流速下工作，多次循环后可获较高的转化率，所以空间-时间收率高。工业电合成四烷基铅是这类反应器的典型应用。

但是固定床反应器内的电流分布不均匀，在离对电对远的反应器中心部位，基本不发生反应。另外，电解液通过反应器时造成的压降也较大，约 100kPa/m，增大了能量消耗。再则，固定床电极的性能受工作电极的有效电阻影响很大，常常在电流流动方向造成很大的电位梯度，因此固定床反应器工作时，需要考虑冷却措施。

(6) 流化床型反应器(图 37f)，是当电解液以较大流速由下而上流动时，可使反应器内填充的颗粒悬浮起来，形成流态化。这类反应器具有高比表面和高传质速率的特点，其工作电极更能体现三维电极的特性。所以，即使在比较低的表观电流密度下，也可以获得较高的转化率和空间-时间收率，是当前极受关注的新型电能反应器，尽管其结构和操作较复杂，电流分布也欠均匀，不过这些都在研究改进中。

(7) 固体聚合物电解质(SPE, Solid Polymer Electrolyte)型反应器(图 37g)是一种结构紧凑的新型反应器。其两极的电催化剂直接附着在离子交换膜的两侧，不再用液体的离子导电介质，可以不添加支持电解质，有利于产物分离。电极间距小，这取决于离子交换膜的厚度，可实现大电流密度、低槽电压下运行，这对非水溶液电有机合成过程具有很大的吸引力。

5.3.　有机电化学合成的生产过程

本世纪 20～30 年代，就已经出现了由硝基苯还原为联苯胺，由吡啶还原为哌啶，和由葡萄糖还原为山梨醇等具有工业生产意义的电有机合成工艺。但是，当时由于电极容易中毒失活，多孔陶瓷隔膜质脆易裂，加之电化学反应器的生产强度低等原因，使电解法很难与化学法竞争。

60 年代美国孟山都公司成功地建立了年产量达万吨级的电解合成己二腈，工艺技术也日益改进，由最初的隔膜电解槽改为无隔膜的电解槽。其时 Nalco 公司也成功地将电合成四乙基铅(或四甲基铅)工业化，都为电有机合成奠定了工业化生产基础。以后，由于电有机合成在产值低产量大的领域难与化学催化合成抗衡，其注意力逐渐移向产值高产量小而化学法合成复杂的方面。在欧洲、印度和日本积极从事开发药物、香料、精细化工和一些特殊产品，其中以西德的 BASF 公司进展较大。这时，美国 3M 公司用电化学方法制备了全氟辛

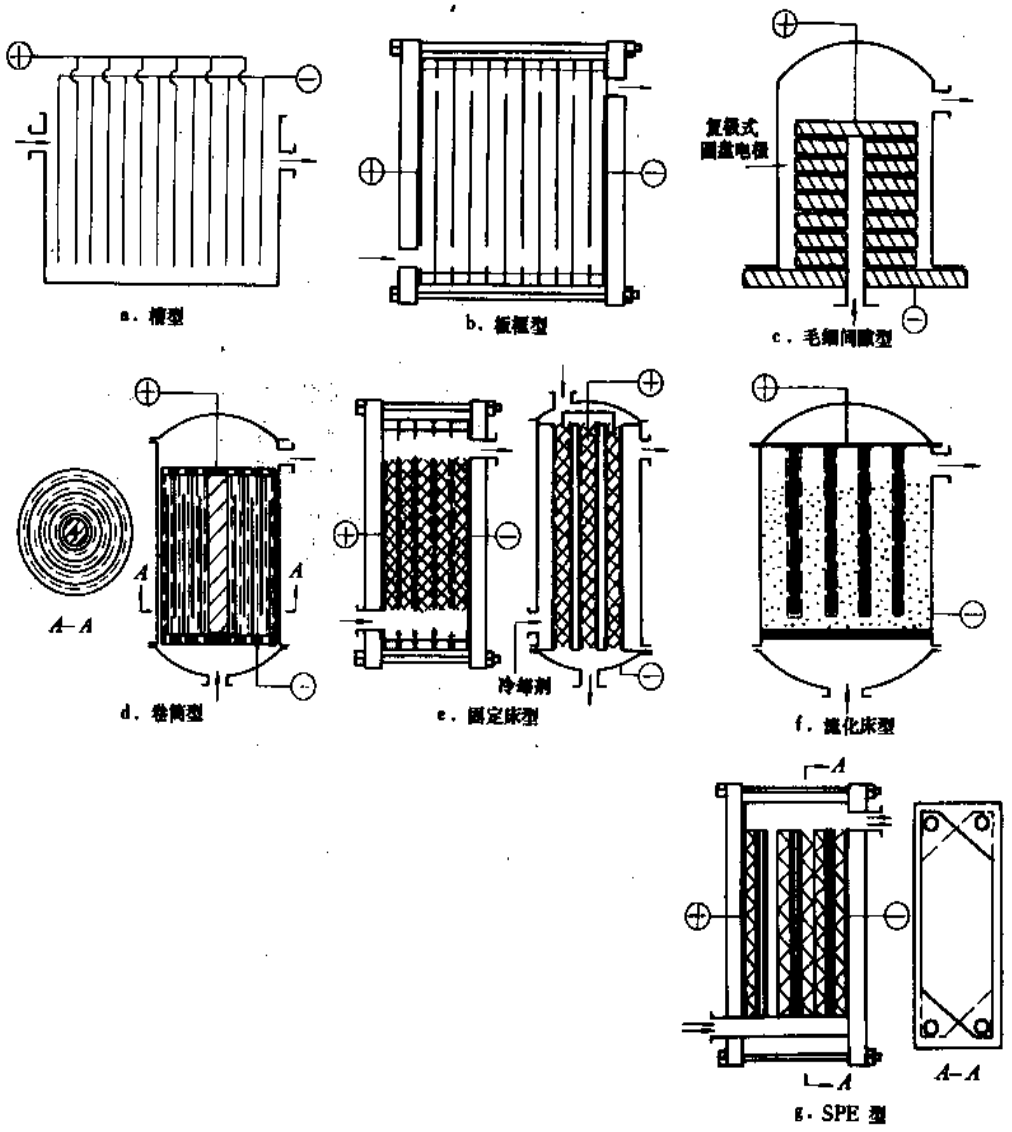


图 37 几种典型的电有机合成反应器示意图

酸等一系列全氟有机物，英国 Holliday 公司率先用多孔塑料隔板等改进技术电氧化生产蒽醌，苏联也将电合成癸二酸工业化。

80 年代以来，世界各国继续进行了大量电有机合成工业生产的研究和开发。如美国 Dow 公司将四氯吡啶羧酸选择性用电还原氢化生成 3,6-二氯吡啶羧酸（植物生长调节剂）的方法工业化；杜邦公司用电氧化偶合生产四甲基秋兰姆二硫化物（橡胶的硫化促进剂及抗氧化剂）；壳牌荷兰化学公司提出不用光气，有益于环境保护的电化学合成异氰酸酯和氨基甲酸酯方法；印度中央电化学研究所也推出一批电有机合成工艺，其中一些产品可以采用通用的电解槽，有利于降低投资。此外，美国和苏联还肯定了几十种电有机合成方法，准备世界性推广。总之，近年来电有机合成工业化方面的进展又显活跃[80]。在中国，近十年也出现了一些有机电解合成的工业生产，如 L-半胱氨酸[81,82]、二茂铁[83]、乙醛酸[84]、三氟乙酸及全氟辛酸[85]、对氨基苯酚、葡萄糖酸锌与山梨醇[86]，其规模在几吨到几十吨之间。

随同电有机合成产品的开发，电有机合成新技术也不断推进。媒质电解合成，即间接电解合成，引起很大重视。利用水溶性无机氧化还原电对作为媒质，与有机物基质进行反应，而后将水相与有机相分离，水相中失去氧化（或还原）能力的媒质，在电极上再经氧化（或还原）使之再生，可反复使用。用于氧化反应的媒质有：Ce^{4+}/Ce^{3+}、Co^{3+}/Co^{2+}、Mn^{3+}/Mn^{2+}、MnO_4^-/Mn^{2+}、$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$、BrO^-/Br^-、ClO^-/Cl^-等；用于还原反应的有：Sn^{4+}/Sn^{2+}、Cr^{3+}/Cr^{2+}、Cu^{2+}/Cu^+、V（Ⅴ）/V（Ⅳ）等。

有机媒质也被采用，并日益增多。有机氧化还原媒质的特点是随媒质结构的改变，也引起其氧化还原电位的改变，有利于提高反应的选择性。例如醇类氧化成酮，

采用有机媒质硫醚，可选择性地不氧化伯醇，而氧化仲醇，如2-辛醇被氧化成2-辛酮的收率达99%。利用三(2,4-溴苯基)胺做有机媒质，用苯基甲基卤化物在甲醇中可氧化制取苯甲酸酯时，不但收率高，而且经2500次反复使用而不失活性。

甲苯间接电解氧化成苯甲醛早有开发，可用 Ce^{4+}/Ce^{3+} 或 Mn^{3+}/Mn^{2+} 等为媒质。近年来为了提高电流利用率，又在开发成对电解合成技术。例如由甲苯成对电解合成，在阴极与阳极可获得同一种间接电氧化产物苯甲醛[86]。

阳极过程：

$$Mn^{2+} \longrightarrow Mn^{3+} + e \quad (77)$$

$$C_6H_5CH_3 + 4Mn^{3+} + H_2O \longrightarrow C_6H_5CHO + 4Mn^{2+} + 4H^+ \quad (78)$$

阴极过程：

$$V(V) + e \longrightarrow V(IV) \quad (79)$$

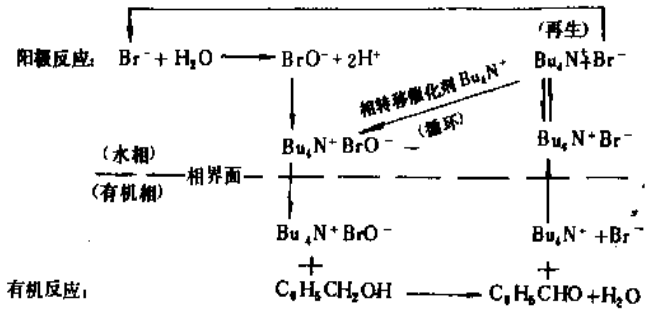
$$O_2 + 2H^+ + 2e \longrightarrow H_2O_2 \quad (80)$$

$$V(IV) + H_2O_2 \longrightarrow V(V) + OH^- + OH\cdot \quad (81)$$

$$C_6H_5CH_3 + OH\cdot + O_2 \longrightarrow C_6H_5CHO\cdots \quad (82)$$

在阳极电流密度为 $12mA/cm^2$ 时，成对电合成苯甲醛的总电流利用率可达171%。

由于间接电解合成往往是电化学反应以较大的电流密度在水溶液中进行，而化学反应则是水相与有机相的异相反应，速度较慢。为此，提出了相转移催化电解技术。采用属于表面活性剂类的相转移催化剂，将水溶性媒质转移到有机相，加速有机反应，并还常可提高反应的选择性，以利于快速的电极反应与慢速的有机反应相匹配，完成媒质的循环再生。例如苯甲醇间接电解氧化成苯甲醛，可选用 BrO^-/Br^- 为媒质电对，选用四丁基季铵盐为相转移催化剂，水相是硫酸水溶液，有机相是二氯甲烷介质，其电解合成过程可表示如下：



5.3.1. 电化学合成己二腈

由丙烯腈电化学二聚合成己二腈是目前世界上规模最大的电有机合成工业生产。从石油获得的丙烯，用催化法制得原材料丙烯腈：

$$2CH_2{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow[\text{催化剂}]{NH_3+O_2} 2CH_2{=}CHCN \quad (83)$$

然后，丙烯腈通过电解，在阴极表面进行氢化二聚，生成己二腈：

$$2CH_2{=}CHCN + 2H_2O + 2e \longrightarrow NC(CH_2)_4CN + 2OH^- \quad (84)$$

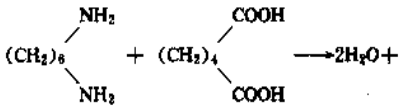
其阳极反应为氧的析出：

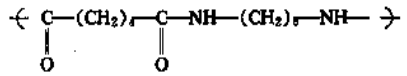
$$H_2O \longrightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e \quad (85)$$

总的合成反应式为：

$$2CH_2{=}CHCN + H_2O \longrightarrow NC(CH_2)_4CN + \frac{1}{2}O_2 \quad (86)$$

己二腈用于生产尼龙树脂和尼龙纤维。尼龙-66即由己二胺和己二酸缩合制成：

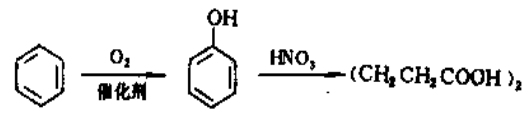


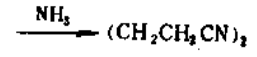


(87)

而己二腈是制备己二胺的中间体。

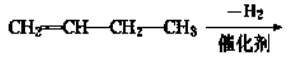
也可以用化学法制备己二腈，如：





(88)

或：



$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow[\text{催化剂}]{HCN} (CH_2CH_2CN)_2 \qquad (89)$$

但由于电化学合成方法原材料便宜无毒，反应也比较容易控制，而占有很大优势。

丙烯腈在阴极表面除了电化学二聚反应以外，还会进行一些副反应，如生成丙腈：

$$CH_2{=}CHCN \xrightarrow[+2H_2O]{+2e} CH_3CH_2CN + 2OH^- \qquad (90)$$

或者丙烯腈还原生成的阴离子集团进一步与丙烯腈进行聚合，生成三聚物：

$$(CH_2{=}CHCN)_2 \xrightarrow[2H^+]{CH_2{=}CHCN} CH_2(CH_2CH_2CN){-}CH(CH_2CH_2CN){-}CH_2CH_2CN \qquad (91)$$

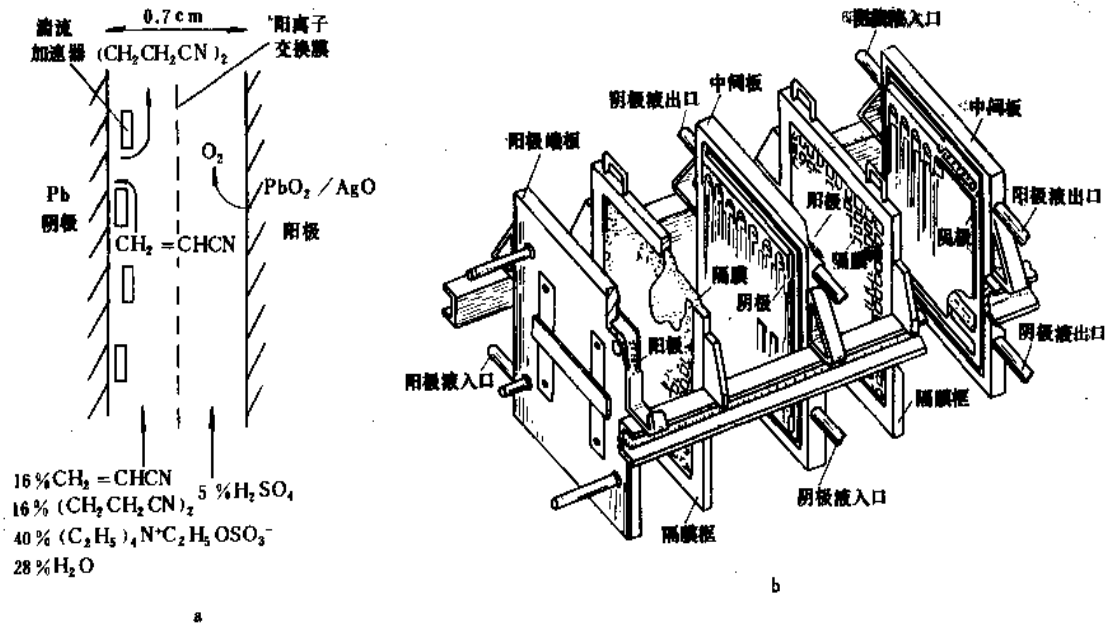


图 38　孟山都己二腈电解槽结构图

a. 极间结构；b. 极板组合

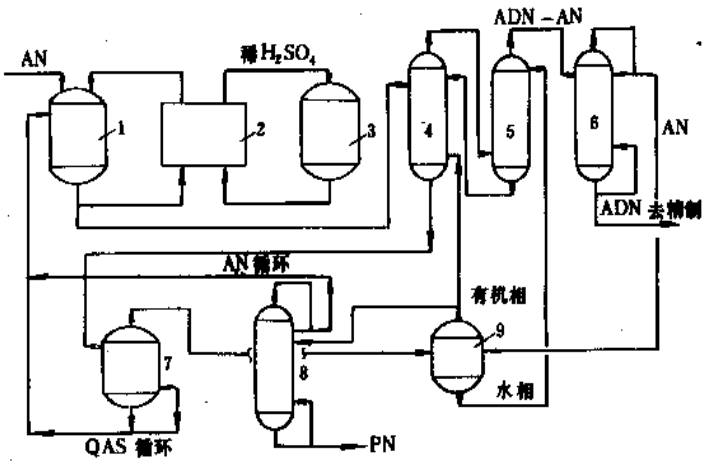


图 39　孟山都电合成己二腈工艺流程

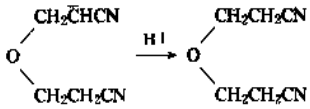
(ADN—己二腈　AN—丙烯腈　PN—丙腈　QAS—季铵盐)

1—阴极液槽；2—电解槽；3—阳极液槽；4—ADN 萃取塔；5—QAS 萃取塔；6—AN 汽提塔；7—QAS 浓缩罐；8—脱 PN 塔；9—沉析罐

此外，阴极表面附近因电极反应消耗 H^+ 而变碱性，促使进行下列反应：

$$CH_2{=}CHCN \xrightarrow{OH^-} HOCH_2\bar{C}HCN \xrightarrow{H^+} HOCH_2CH_2CN \quad (92)$$

$$HOCH_2CH_2CN \xrightarrow{OH^-} \bar{O}CH_2CH_2CN \xrightarrow{CH_2{=}CHCN} \quad (93)$$



丙烯腈还原反应的电位很负（−1.9V　vs SCE），所以也有可能在阴极上析 H_2。

以上各种副反应使己二腈合成反应的选择性变差，降低电流效率。Baizer 发明用四烃基铵盐类作为电解质的专利，对己二腈电合成生产起了重要作用。四烃基铵盐可提高丙烯腈在水溶液介质中的溶解度，提高己二腈收率；此外，更重要的是它具有很强的吸附能力，而且不容易水合，因此有利于在电极表面附近形成非质子性的惰性介质层，对生成丙腈等副反应具有抑制作用。在强碱性介质中，容易发生生成齐聚物和高聚物的副反应。因此反应条件必须严格控制。

以上是早期为电合成己二腈工业化所进行的研究。当时为提高己二腈的收率，阴极液中四烃基铵盐的含量很高，浓度达 40%，丙烯腈的浓度也很高，所以含水少，导电性差。为防止有机组分在阳极分解，采用了离子交换膜的隔膜电解槽。用铅做阴极，因为铅上的析氢过电位高，可以抑制 H_2 的析出。阳极液为硫酸溶液，为了降低析氧过电位和提高耐蚀性，采用了 PbO_2-AgO 阳极。反应器为单极式的压滤机型电解槽，槽内结构如图 38 所示，其中阴、阳极室溶液分别进行循环。为避免副反应发生，必须将反应生成的 OH 很快从阴极表面移走。因此，阴极液的流速需维持 1～3m/s，并用聚乙烯条固定在阴极上作为湍流加速器。

1965 年孟山都建厂产量为 145Mt/a 己二腈时，共有 16 组电解槽，每组有 24 个单元槽。阴极电流密度为 0.5A/cm²，工作温度 30～50℃，极间距离 0.7cm，槽电压约 12V，槽电流为 2870A，电解的能耗为 6700kW·h/t 己二腈。己二腈的收率大于 90%，丙腈和丙烯腈齐聚物为主要副产物。图 39 为早期孟山都电合成己二腈生产的工艺流程图。

第一代己二腈电合成的主要缺点是：

a. 能耗大　因为采用了隔膜和溶液导电性差，70% 的槽电压用于克服隔膜和溶液中的欧姆压降。

b. 槽结构复杂　由于是隔膜槽，阴极液和阳极液要分别循环流动，槽的结构和运转都较复杂。

c. 铵盐的价格高、用量大　在分离产品时还要设置回收处理系统。

因此，为了降低能耗和投资，简化生产过程，日本旭化成、德国 BASF 和美国孟山都等公司纷纷研究不采用隔膜的电合成己二腈新工艺。日本旭化成的研究侧重于改进电解介质的组成。为防止不用隔膜时丙烯腈或四烃基铵离子在阳极氧化，旭化成采取加入异丙醇的措施，因为异丙醇也是好的助溶剂，并且较丙烯腈或四烃基铵离子在 PbO_2 阳极上更容易进行氧化反应：

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH{-}OH \xrightarrow{-2e} \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C{=}O + 2H^+ \quad (94)$$

其电解液组成为丙烯腈 55%，异丙醇 28%，四烃基铵盐 1%，水 16%。己二腈的收率大于 90%，这时槽电压明显下降，能耗降到 3000 kW·h/t 以下。

德国 BASF 的研究则侧重改进反应器结构，采用一组由碳盘组成的复极式毛细间隙型电解槽（见图 37 c）。极间距仅 0.2mm，用泵将电解液强制送过电极间隙。这种电解槽设计紧凑、简单，而且可在四烃基铵盐浓度小于 0.5% 时使用，同时己二腈的收率仍能维持高于 90%，能耗也低于 3000 kW·h/t 己二腈。

研究开发电合成己二腈的公司还有 Rhône-Poulenc，Phillips Petroleum，Sohio，Belgian Firm UCB 及苏联化工部。其中 Rhône-Poulenc 采用旭化成工艺在巴西建了一个工厂。

在所有的研究中，以孟山都新的工艺改进影响最大。它包括电解介质的选择，电解槽的设计和降低阳极的腐蚀等。因为己二腈的收率随丙烯腈浓度增大而提高，同时为降低铵盐的用量，而改用由丙烯腈和含 10～15% Na_2HPO_4 支持电解质的水溶液组成的乳浊液作为电解介质。水溶液中铵盐的含量可很低，仅 0.4%，丙烯腈在水溶液中则达到饱和（7%）。铵盐用的是六亚甲基-双（乙基二丁基）铵 $[C_2H_5(C_4H_9)_2N^+(CH_2)_6N^+(C_4H_9)_2C_2H_5]$ 的磷酸盐，它比较容易用水萃取，而与有机相分离。采用这种电解质，可以使己二腈产物在电解过程中，就被过剩的丙烯腈萃取，进入有机相，从而简化有机产物与水溶液的分离过程。

为了不用隔膜，阳极材料的选择非常重要。因为一般的 PbO_2 阳极会使丙烯腈降解，贵金属和过渡金属在这种电解条件下会发生阳极腐蚀，溶解下来的金属离子在阴极表面电沉积后，造成催化析氢，降低电合成己二腈的电流效率，后果严重。孟山都采用碳钢做阳极，同时加入 2%硼砂和 0.5% EDTA 添加剂，可使阳极的腐蚀降低 95%以上。

1978 年孟山都和 Montedison 公司将上述无隔膜的工艺，共同开发，在美国和英国各建成年产 100 kt 规模的第二代电合成己二腈工业生产[87]。其电解槽结构简化，为复极式压滤机型，总共可有 50～200 块正方形的碳钢电极。其阴极一侧电镀了 0.1～0.2 mm 的镉，电极间距为 2 mm，极板间的电解液流速保持 1～2 m/s。乳浊

液在贮槽和电解槽之间循环，其中部分有机相连续抽出，进行产物分离。电解槽中乳浊液的有机相中含有 55～60% 己二腈和 25～30% 丙烯腈。水相中含有 15% Na_2HPO_4、2% 硼砂、0.5% Na_4EDTA 和 0.4% 的双季胺盐。在电流密度为 0.2 A/cm² 和 55 ℃ 时，槽电压降到 4V 以下，其中欧姆压降只占 14% 左右，丙烯腈收率接近 90%，但能耗却降至 2500 kW·h/t 己二腈。

5.3.2. 电化学合成四乙基铅

四乙基铅是使用最广泛的汽油防爆剂。它加入汽油后，可以降低燃烧速率，阻止爆鸣。虽然汽油中含铅后会污染环境(汽油中的铅含量限制在 130 mg/L 以下)，但是世界四乙基铅的总含量目前仍在增长，年产量超过 500kt。

可以用化学法或电化学法制备四乙基铅。化学法是基于氯乙烷与铅钠合金相互作用，其缺点是反应后的残渣中含铅量大，且很难回收。电化学法有几种，如将铅阳极溶解在三乙基铝和碱金属氟化物的络合物中；或者铅经阳极溶解后，再在乙醚溶液中与 Grignard 试剂 (C_2H_5MgCl) 作用；也可将阳极极化的铅与溴乙烷作用：

$$Pb+4C_2H_5Br \longrightarrow Pb(C_2H_5)_4+4Br^-+4e \qquad (95)$$

其中最后一种电解方法，获得工业上的广泛应用。其电合成的基本过程是在铅阳极表面上，C_2H_5MgCl 电离后的 $C_2H_5Mg^+$ 经阳极氧化产生自由基 $C_2H_5^{\cdot}$，与 Pb 作用生成 $Pb(C_2H_5)_4$。

制备的第一步是将金属镁与氯乙烷在双甘醇二丁基醚溶剂中反应，制备成 Grignard 试剂：

$$C_2H_5Cl+Mg \longrightarrow C_2H_5MgCl \qquad (96)$$

然后将所得到的溶液用铅阳极电解：

$$4C_2H_5MgCl+Pb \longrightarrow Pb(C_2H_5)_4+2MgCl+2Mg^{2+}+4e \qquad (97)$$

电解过程中不断向溶液中加入氯乙烷，因此在阴极上析出的镁与氯乙烷重新形成 Grignard 试剂。电合成四乙基铅的总反应为：

$$4C_2H_5Cl+Pb+2Mg \longrightarrow Pb(C_2H_5)_4+2MgCl_2 \qquad (98)$$

其唯一的副产物为 $MgCl_2$，可用于生产镁。

1964 年美国 Nalco 公司建成年产 18 kt 四乙基铅(或 15kt 四甲基铅)的车间，所采用的反应器是有高比表面积的固定床电解槽 (图 40)，每槽容积 3m³，共 10 个电解槽。槽内设有许多内衬多孔隔膜的钢管，管径 5 cm，管长 75 cm，管内放置铅丸作为消耗性阳极，钢管内表面为阴极。Grignard 试剂和过量的氯乙烷流经管内，工作时管外通冷却剂，使管内温度维持 40～50℃。

改进后的 Nalco 固定床电解槽，阴极是一些钢片，垂直插入固定床，阴极表面覆盖一层钢丝网，用来增加阴极的比表面，并构成电解液通道，其表面再覆盖一层玻璃纤维布与铅阳极绝缘。作为阳极的铅丸分布于整个容器空间。电解槽高 6 m，工作容积 3～6 m³，电流负荷 70 kA。阳极用 99.8%以上纯铅，阴极为碳钢。按阴极表面计算的电流密度为 50～100A/m²。由于铅阳极表面积很大，阳极的溶解缓和，所以电解过程中的电流效率没有明显变化。

电解液中除溶剂以外，Grignard 试剂是唯一的电解质，含量约 20% 。由于它部分电离，使溶液具有导电性：

$$C_2H_5MgCl \rightleftharpoons (C_2H_5)^- + MgCl^+ \qquad (99)$$

一般宜采用沸点高于 100℃的醚类作溶剂，如双甘醇二丁基醚。为保证顺利溶解阴极表面析出的镁，溶液中氯乙烷与 Grignard 试剂之比为 C_2H_5Cl ∶ C_2H_5MgCl 为 0.9∶1.0。尽管溶液的导电性不太好，据报道[98]这种电解槽的槽电压不超过 8V。每吨四乙基铅的电流消耗为 4000～5000 kW·h。图 41 为电合成四乙基铅的生产流程。

为制备 Grignard 试剂，粉碎后的金属镁与氯乙烷、双甘醇二丁基醚在反应器中反应，反应温度 35～40℃，绝对压力约 200kPa。然后将此溶液与过量的氯乙烷一起送入电解槽进行电解。电解槽中需不断加入铅丸，以补充消耗的铅。电解槽出口的溶液流入提升塔，其中未反应尽的氯乙烷用惰性气体吹出，经混合醚吸收后，再循环使用。提升塔塔底的液体则用水萃取，分离出四乙基铅、氯化镁和混合醚。其中混合醚通过精馏精制后，进行再循环。

产品四乙基铅与二溴乙烷、二氯乙烷、甲苯、染料及抗氧化剂共同混合后供使用。

生产四甲基铅的工艺与上述四乙基铅完全相同，只是反应原料氯乙烷改为氯甲烷。

5.3.3. 电化学合成癸二酸

癸二酸在化学工业中有广泛的用途，它是尼龙 610 和尼龙 1010 的重要原料，同时它的酯类是优良的增塑剂，用它制成的聚酰胺树脂具有很高的电绝缘性。过去是用化学法制取癸二酸，即以蓖麻油为原料，与 50% NaOH 溶液在 200℃ 及 8500 kPa 压力条件下反应。这种方法的最大缺点是原料不足又较贵，同时反应条件苛刻，副产物比较多，容易使环境污染。

为了克服上述缺点，开发了用己二酸为原料，将其单酯在阳极上氧化二聚，形成癸二酸二甲酯的电化学制备方法。这属于含几个 C 原子羧酸盐在阳极上二聚，生成含 2n-2 个 C 原子的碳氢化合物和 2mol CO_2 的典型柯尔贝反应；即己二酸单甲酯阳极氧化生成烷基自由基，并

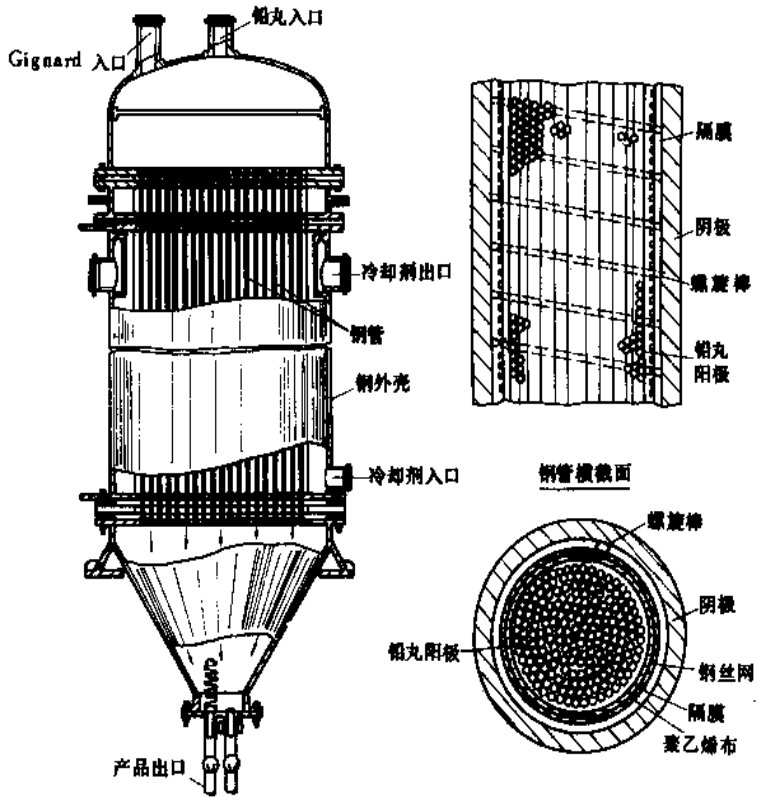


图 40　生产四乙基铅的固定床电解槽

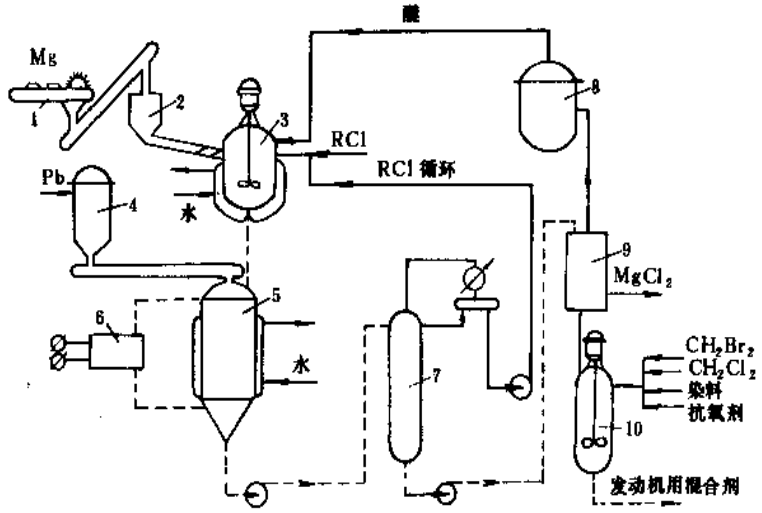


图 41　电合成四乙基铅的工艺流程

1—镁造粒机；2—贮斗；3—反应器；4—铅丸贮罐；5—电解槽；
6—整流器；7—提升塔；8—溶剂净化器；9—四乙基铅提取器；10—混合器

析出 CO_2，然后二聚形成癸二酸二甲酯：

$$2CH_3OOC(CH_2)_4COO^- \xrightarrow{-2e} 2CH_3OOC(CH_2)_4\cdot + 2CO_2 \quad (100)$$

$$2CH_3OOC(CH_2)_4\cdot \longrightarrow CH_3OOC(CH_2)_8COOCH_3 \quad (101)$$

癸二酸二甲酯经水解生成癸二酸。

因此，整个合成过程由己二酸单甲酯的合成、电解和水解三部分组成。

图 42 为电合成癸二酸的流程图。原料己二酸和甲醇进入酯化釜，在 10^3kPa 压力和 200～220℃下反应形成己二酸单甲酯，后者进入蒸馏釜，甲醇和酯化反应生

成的大部分水，在蒸馏釜顶部蒸出，经精馏后的无水甲醇送回酯化釜继续反应。蒸馏釜底部出口的己二酸酯类混合物和未反应的己二酸送至精馏塔3，分离出己二酸二甲酯，由塔顶送回酯化釜继续反应。在精馏塔4顶部得到用做合成原料的精制的己二酸单甲酯，未反应的己二酸送回酯化釜循环使用。

电解是在单极式无隔膜电解槽中进行，由钛基镀铂阳极和钛（或不锈钢）阴极在槽内并联排列。电解液为己二酸单甲酯、甲醇和水的混合溶液。为提高溶液的导电性，加入 Na_2CO_3 或 K_2CO_3，将部分己二酸单甲酯转化为钠盐或钾盐。因为羧基离子需要在很正的电位下放电，所以铂是目前唯一可用的耐蚀阳极材料。电解液中的含水量控制在0.15～2.5%，以减少析 O_2 副反应。升高温度可提高电解液的电导率，但受甲醇沸点的限制。当电流密度为 10A/dm²，温度为 50～60℃时，电流效率为70%。

工业化生产是采用连续式强制循环电解液的电解槽，以防止酯类在阴极表面附近与碱液发生皂化反应。流程图中所示为串级相连的电解槽，各槽装有相分离器6，用来分离电解时产生的气体。其液相则进入精馏塔7，在真空下分离甲醇。在分离器8中，将有机物与含盐的水溶液分离，后者经过蒸发又返回电解槽，有机物则送至精馏塔9与副产物己二酸二甲酯分离。塔9出口的癸二酸二甲酯经加水后，在热压釜11中于 220～250℃ 和 10^3kPa 压力下进行水解。为使水解完全，由蒸出罐12分离了甲醇后的溶液，在水解罐14中再用 0.1～0.5% HNO_3 进一步处理。最后将所得的癸二酸溶液经过活性炭过滤后，送至真空结晶器，再经沸腾床干燥器造粒。苏联按此流程建成年产 1500t 癸二酸的工业生产，电能消耗约 6000k W·h/t。德国 BASF 和日本旭化成也早已开始工业化开发。由于电解液导电性差，BASF 采用毛细间隙型电解槽，可在电流密度 25A/dm² 下工作。旭化成开发的压滤机型电解槽可在 20A/dm² 下工作，电流效率达90%，而电能消耗低于 5000kW·h/t。

6. 安全与环境保护[1,2,90]

电化学生产中电解槽一般串联连接，因此导电线路上有很大电压降，如在无机或有机电合成中槽电压每列可达 350～400V，而人身安全电压极限为 30V，所以电解车间的设计和运转中，必须要有防止触电事故的措施，如电解槽要断电良好，行车轨道及吊钩要有绝缘装置，地面保持干燥，操作人员穿绝缘靴，在装除槽时单手操作等。电解车间可能发生火花，为防止爆炸危险，车间必须通风良好，电槽和管道密封，这对电有机合成车间尤其重要。

氯碱工业和电解水的电解车间中，要特别注意防止形成爆炸性混合气体。如图 43 所示[89]，Cl_2、H_2、O_2 的混合气体爆炸范围很宽，给生产安全带来很大危害。因为氢的扩散速度比氯大 35 倍，因此氯碱生产中，氯中含氢量必须控制在 0.3～0.5%以下。在隔膜电解槽中，当隔膜吸附质是不符合要求，发生局部穿孔或露出铁丝，或阳极盐水液面低于标准高度露出隔膜时，都会导至氯中含氢量升高。在水银电解槽中，造成氯中含氢量高的原因则可能由于水银泵停止运转、槽底水银层断裂露出铁槽底析氢，或因为解汞不完全或重金属杂质的作用，使钠汞齐分解析氢。

氢、氧混合气的爆炸范围比氯、氢混合气体更宽（氧中含氢 4～95%（体积），空气中含氢 4～75%（体积）的混合气体均有爆炸危险），因此必须严加监控。除电解水外，无隔膜电解槽生产时尤须注意，和电合成氯

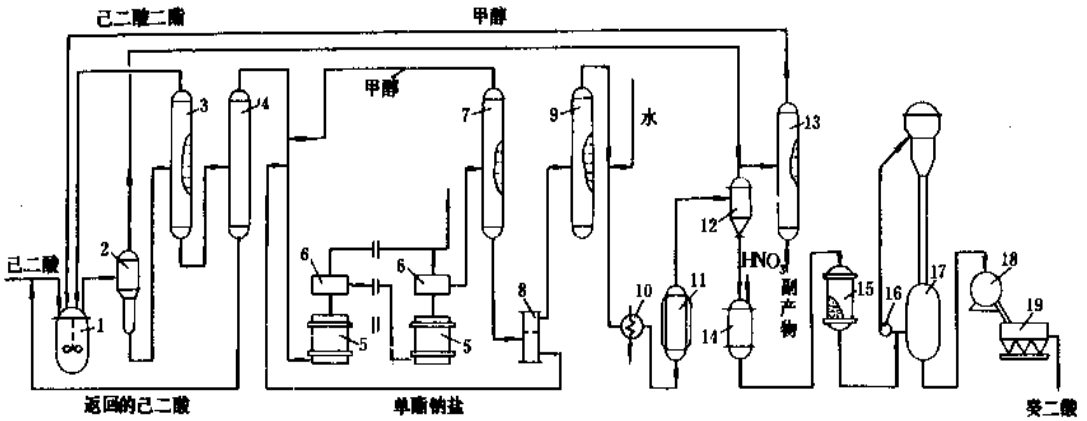


图 42 电合成癸二酸的工艺流程

1—酯化釜；2—蒸馏釜；3,4,7,9,13—精馏塔；5—电解槽；6,8—相分离器；10—预热器；11—热压釜；12—蒸出罐；14—水解罐；15—过滤器；16—泵；17—结晶器；18—真空过滤器；19—干燥器

酸盐、高锰酸盐、二氧化锰等；应控制其阳极电流效率，防止生成大量付产物氧气与阴极析出的氢混合后发生爆炸。开、停工时，全部设备和管道均应用氮气吹净。

当盐水中含有氨或铵离子时，在氯碱电解槽阳极室会生成一氯化铵、二氯化铵和三氯化铵；进一步分解成三氯化氮。NCl_3 对有机化合物有强烈的氧化作用；在亮光下加热至90℃以上时，会分解并发生强烈爆炸。三氯化氮容易在氯蒸发用的盘管或列管内积累；除控制精制盐水的质量外，液氯中 NCl_3 含量应控制不大于 0.002%（重量）。

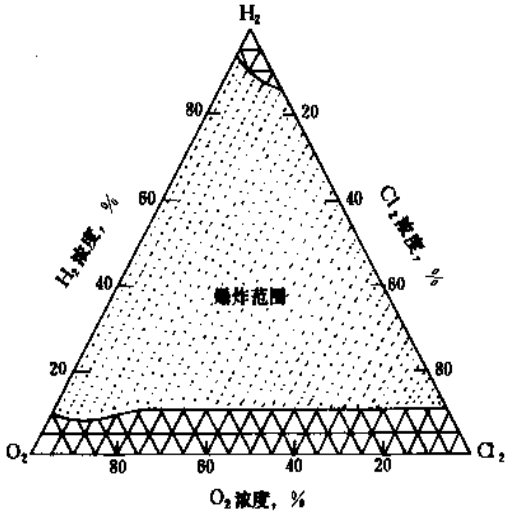


图 43　氯、氢、氧混合气体的爆炸范围

电化学生产过程中某些产品或原材料的毒害性应引起足够的重视。如氯碱工业中，阳极产物氯气对人体有害且污染环境，因此必须采取措施防止氯的泄漏，如使氯气处于负压，电解槽及管道的密封等。电解车间中氯的允许含量为 1 mg/m³ 以下。放空尾气中含氯量应低于 0.03 mg/m³。

水银法生产氯碱时，容易引起慢性汞中毒，如牙齿脱落、疲劳、头昏及心血管系统失调等。70年代日本水俣病事件后，引起世界性重视。生产中除注意设备、管道的密闭，防止汞的流失以外，应使厂房通风良好。溶液中的汞可通过还原或氧化反应，用过滤或吸收的物理方法除去。电解车间的汞蒸汽含量应控制在 0.01 mg/m³ 以下，排出废水中的含汞量应不大于 1 mg/m³。

石棉是氯碱工业隔膜法电解中隔膜的主要原材料，它是一种很容易引起肺癌的有害物质。为防止石棉粉尘吸入气管，加工隔膜时工作人员应穿戴防尘衣帽和口罩。下石棉应机械密闭输送。

高温熔盐电解制铝生产中，放出 HF、CO、Cl_2 等十分有毒的气体，危害很大。一般在电槽出口装有特殊的气体吸收装置（如以 5% Na_2CO_3 溶液吸收 HF），并通过旋风分离器、静电沉降器分离氟化物尘埃。电解车间和排出尾气中的允许含氟量分别为 10 和 2 mg/m³ 以下。

参考文献

[1] Pletcher, D., "Industrial Electrochemistry", chapt. 4, 5, chapman and Hall, London, New York, 1982.

[2] Фиошин М. Я., Томилов А. П., in Томилова А. П. (ed.), "Прикладная Электрохимия", chapt. 2, 5, 《Химия》, Москва, 1984.

[3] Hine, F., *Electrode Processes and Electrochemical Engineering*, Plenum Pr., New York (1985).

[4] Fancis, G., *J. chem. Tech. Biotechnol.*, **38**, 127 (1987).

[5] Alkire, R., Stadherr, M., in Alkire, R., chin, D. T. (ed.), "Tvtorial Lectvres in Electrochemical Engineering and Technology-II", p. 135, American Institvte of chemical Engineers, New York, 1983.

[6] 查全性等著，《电极过程动力学导论》，第2版，第4章，科学出版社，北京，1987年。

[7] 日根文男著，安家驹、陈之川译，《电解槽工学》，37页，化学工业出版社，北京，1985年。

[8] 查全性等著，《电极过程动力学导论》，第2版，第9章，科学出版社，北京，1987年。

[9] Trasatti, S. (ed), "Electrodes of Condvctive Metallic Oxides" Part B, chapt. 10～11, Elsevier Scientific Pvblishing Company, Amsterdam-Oxford-New York, 1981.

[10] Pletcher, D., "Indvstrial Electrochemistry", p. 14, chapman and Hall, London, New York, 1982.

[11] 日根文男著，安家驹、陈之川译，《电解槽工学》，59页，化学工业出版社，北京，1985年。

[12] Brvggmann, D. A. G., *Ann Physik.*, **24**, 636 (1935).

[13] Tobias, C. W., *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 833 (1959).

[14] Hine, F., Mvrakami, K., *J. Electrochemical Soc.*, **127**, 292 (1980).

[15] Pickett, D. J., "Electrochemical Reactor Design", 2nd ed, Elsevier, New York, 1979.

[16] Selman, J. R., Tobias, c. W., in Drew, T. B., et al (eds), "Advances in chemical Engineering", 10, Academic Press, New York (1978).

[17] Stephan, K. et al., *Electrochim. Acta*, **24**, 11, 1979.

[18] Pickett, D. J., "Electrochemical Reactor Design", 2nd ed., p. 189, Elsevier, New York, 1979.

[19] Eisenberg, A., Yeager, H. L., (ed.), "Perflvorinated Ionomer Membranes", ACS Symposivm Series 180, American chemical Society, 1982.

[20] Kreysa, G., *J. Appl. Electrochem.* **15**, 175～179, (1985).

[21] 方度等编著，《氯碱工艺学》，164～170页，化学工业出版社，北京，1990年。

[22] Ibl, N., *Electrochim. Acta*, **22**, 465 (1977).

[23] Pletcher, D., "Industrial Electrochemistry" 2nd ed; pp. 249～

293 Chapman and Hall,London,1990.
[24] Caldwell,D. L. ,"Comprehensive Treatise of Electrochemistry"vol. 2,p. 105,Plenum Press,New York,1981.
[25] 杨维驿,《建国40周年氯碱技术报告会文集》,9页,中国氯碱工业协会,1990年。
[26] 化工部化工科技情报研究所,《世界化学工业年鉴》,122页,363页,1991年。
[27] 方度等编,《氯碱工艺学》,165页,151页,化学工业出版社,北京,1990年。
[28] Caldwell,D. L. "Comprebensive Treatise of Electrochemistry" vol. 2,pp. 140～153,Plenum Press,New York,1981.
[29] C·杰克逊编,中国氯碱协会译,《现代氯碱技术》,第2卷,103～241页,化学工业出版社,北京,1990年。
[30] Prout,N. M. ,Moothouse,J. S. ,"Modern Chlor-Alkali Technology"vd. 4,pp. 37～44,p. 109,p. 141,p. 183,Elsevier Applied Science,London,1990.
[31] 中国北京化工机械厂产品样本。
[32] 方度等编,氯碱工艺学,p. 244,化学工业出版社,北京1990年。
[33] 谭秉彝,无机盐工业,3,13～17(1989年)。
[34] 刘佩珠,无机盐工业,5,24～27(1989年)。
[35] Ibl,N. ,vogt,H. ,"Comprehensive Treatise of Electrochemistry"vol. 2,p. 215,Plenum Press,New York,1981.
[36] Кульский,Л. А. ,"Электрохимия в процессах очистки воды",СТР. 153,Техніка,Киев,1987.
[37] Pletcher,D. ,"Industrial Electrochemistry"2nd ,ed,p. 289,chapman,Hall,London,1990.
[38] Томилов,А. П. ,"Прикладная Электрохимия"3-е изд. СТР199～201,химия,Москва,1984.
[39] 天津化工研究院等编,《无机盐工业手册》,上册,814页,化学工业出版社,北京,1988年。
[40] Pletcher,D. ,"Industrial Electrochemistry"2nd ed. ,pp. 276～279,chapman and Hall,London,1990.
[41] "Kirk Othmer",3rd ed. vol. 8,p. 687,1983.
[42] Ibl. N. ,vogt,H. "comprehensive Treatise of Electrochemistry"vol. 2,p. 224,Plenum Press,New York,1981.
[43] 郭青梅,无机盐工业,12,23～27(1982)。
[44] 黄正柱,无机盐工业,4,41～43(1989年)。
[45] Pletcher,D. "Industrial Electrochemistry"2nd ed. pp. 249～256 chapman and Hall,London,1990.
[46] Tilak,B. V et al. ,"comprehensive Treatise of Electrochemistry"vol. 2,p. 36,Plenum Press,New York,1981.
[47] 《1969～1989年世界有色金属统计手册》,中国有色金属工业公司,1990年。
[48] Erdey-Gruz,T. et al. ,*Z Physik chem.* **A150**,203,**A157**,165(1931).
[49] Pletchet,D. "Industrial Electrochemistry" 2nd ed. p. 232,chapman and Hall,London,1990.
[50] Томилов,А. П. ,"Прикладная Электрохимия",3-е изд. С. 390,Химия,Москва,1984.
[51] 株洲冶炼厂,株冶科技,3,p. 19(1986)。
[52] 日根文男著,安家驹、陈之川译,《电解槽工学》,214页,化学工业出版社,北京,1985年。
[53] Томилов,А. П. "Прикладная Электрохимия",3-е изд Стр 444～446.
[54] Делимарский,Ю. К. "Теоретические основы электролиза ионных расплавов",Стр. 66,металлургия,Москва,1986.
[55] 段淑贞,乔芝郁主编,《熔盐化学—原理和应用》,266页,冶金工业出版社,北京,1990年。
[56] Pletchek,D"Industrial Electrochemistry",2nd ed,p. 216 chapman and Hall,London,1990.
[57] "Ullmann's",vol. A9,p. 221,1985.
[58] 徐日瑶编著,《镁冶金学》,冶金工业出版社,1981年。
[59] 陈镇源,上海金属(有色分册),12(2),43～48(1991年)。
[60] Danly,D. E. ,in Balzer,M. M. and Lund,H. (ed.),"Organic Electrochemistry",pp. 982～983,Marcel Dekker,Inc. ,New York and Basel,1983.
[61] 表初等,化工进展(3)6～10(1986)。
[62] Jimmy,C. Yv. et al. ,*J. Electrochem. Soc.* ,**135**(6) 1400 (1988).
[63] Pletcher,D. et al. ,*J. Appl. Eletrochem.* ,7,501(1977).
[64] Pletcher,D. et al. ,*J. Appl. Electrochem.* ,**11**,601 (1981).
[65] Baizer,M. M. ,et al. ,*J. Appl. Electrochem.* ,**14**,197(1984);**14**,,209 (1984).
[66] Jow,J. J. et al. ,*J. Appl. Electrochem. Soc.* ,17,753 (1987).
[67] Heitz,E. ,Kreysa,G. ,"Principles of Electrochemical Engineering",VCH Pvblishers,New York,1986.
[68] Toomey J. E. ,Jv. ,chemical Engineering (N. Y.)**96**(6),140 (1989).
[69] 邓舜阳,有机电化学和工艺。(1)40～53 (1986)。
[70] 庞开圻,陈琪瑞,有机电化学及工业,(1)38～51(1986)。
[71] Zafrir,M. et al. ,*J. Electroanal,chem.* ,**159**,373(1983).
[72] Jkede,S. et al. ,*Bull,chem. Soc. Jpn.* ,**60**,2517(1987).
[73] Tokehashi,F. et al. ,*Electrochimica Acta*,**31**,(1)127(1986).
[74] Nonaka T. et al. ,*J. Am. chem. Soc.* ,**108**,2656(1984).
[75] Olmedo,L. ,et al. ,*Synthetic Metals*,**28**,165(1989).
[76] 张国衡等,第二届全国有机电化学和工业学术讨论会论文集,N7(1988,上海)。
[77] Torii,S. ,*Synthesis*(J. Synthetic Organic chem.),(11)873 (1986).
[78] D. K. 库列阿柯著,陈敏元译,《有机电解合成基础》,157～158页,云南科技出版社,1989年。
[79] Eberson,L. E. ,weinberg,N. L. ,*Chem. Eng. News*,**49**,40 (1971).
[80] Jansson,R. *chemical and Engineering*,11,19(1984).
[81] 陈敏元,化学试剂,5(3)173(1983)。
[82] 唐恢同,化工技术,(3)7(1985)。
[83] 甘肃日报,1985,1,12;1985,10. 15。
[84] 李奋明,中国第一届有机电化学学术讨论会论文集

(下),N7,上海,(1988)。
[85] 朱显秋,有机电化学和工业,(1)11(1986)。
[86] 顾宏邦等,第二届全国有机电化学和工业讨论会论文集,N13(1988,上海)。
[87] Baizer,M. M. ,*J. Appl. Electrochem.* ,10,285(1980).
[88] Томилова. А. П. ,"Прикладная Электрохимия",Стр. 221,《Химия》,Москва,1984.
[89] Lindeijer,E. W. ,*Rec. Trav. Chim.* ,**56**,105,(1927).
[90] 方度等编著,《氯碱工艺学》,第14章436页,化学工业出版社,北京,1990年。

dianjie jixie jiagong

电解机械加工 Electrochemical Machining

陈延禧　天津大学应用化学系

1. 引言 …… 345
2. 原理 …… 346
2.1. 电极过程 …… 346
2.2. 流体动力学特点 …… 346
2.3. 电流分布的特殊要求 …… 347
2.4. 非电化学溶解 …… 347
3. 工艺 …… 347
3.1. 加工间隙 …… 347
3.1.1. 加工间隙的形成与分类 …… 347
3.1.2. 间隙的计算及其影响因素 …… 347
3.2. 电解液 …… 348
3.3. 工艺参数的选择 …… 349
3.4. 阴极的设计和制造 …… 349
3.5. 混气电解加工 …… 350
3.6. 电解加工的精度和表面质量 …… 350
4. 设备 …… 351
5. 应用 …… 352
5.1. 型孔和套料加工 …… 352
5.2. 型面加工 …… 352
5.3. 型腔加工 …… 353
5.4. 电解去毛刺及电解倒角 …… 353
5.5. 电解刻印 …… 353
5.6. 电解磨削 …… 353
参考文献 …… 354
基本参考文献 …… 354

1. 引 言

电解机械加工，简称电解加工，又称电化学加工(electrochemical machining，简称 ECM)。它是利用金属在外电场作用下的高速局部阳极溶解原理，实现金属成型加工的特种加工工艺。电解加工的原理属于电化学过程，但与其它的电化学表面处理工艺，如电镀、电抛光、表面转化等不同，它不仅要求被加工零件表面质量提高，而且要求将零件加工成一定形状，并达到一定尺寸精度，所以它是一种尺寸加工。在有的国家如苏联，称其为电化学尺寸加工。

电解加工与一般的金属切削工艺比较具有以下特点：

① 能同时进行三维加工，一次加工出形状复杂的型孔、型面、型腔。

② 与被加工材料的机械性质如硬度、韧性、强度等无关。可加工一般金属切削工艺难以加工的高硬度材料(如硬质合金)、高韧性材料(如高温耐热合金、不锈钢)、钛合金以及其它高强度合金。

③ 加工时工件不与"刀具"(阴极)接触，因此不产生切削力、切削热，可避免产生毛刺和切削刀痕。

但是，电解加工也有缺点及局限性，如加工精度较低、工艺不够稳定、设备较为庞杂和昂贵，加工产物难以处理，因此只有在一些特殊情况下，即一般机械加工方法不能完成或难以使用时考虑采用电解加工工艺，如：

① 待加工零件的材料特殊，一般机械加工工艺难以加工。

② 待加工零件形状复杂，一般机械加工工艺难以加工或虽可加工但工序多、效率低、占用加工设备多。

电解加工的发展历史可追溯到 20 世纪 50 年代。1958 年美国阿诺卡特(Anocut)公司首先研制出世界上第一台电解加工机床[1]，1962 年日本贾派克斯(Japax)公司也生产出电解加工机床，此后，英国、联邦德国、法国、瑞士、苏联和捷克和斯洛伐克相继投产电解加工机床，并使这一工艺成功地用于航空工业、汽车工业、发电设备业加工各种叶片、叶轮、模具和其它零件。

中国电解加工工艺的发展始于 20 世纪 60 年代初，首先在火炮膛线、航空叶片加工中得到应用，后来推广到

汽车、拖拉机制造业加工锻模、内齿，发电设备及航天工业中加工整体叶轮，还在其它工业部门应用加工各种特殊零件如异型孔，花键等。

由于电解加工本身的特点和局限性，与其它特种加工工艺相比，近年来技术发展与推广比较缓慢。因此国内外开始研究将电解加工与其它加工(如电火花、机械、化学、激光、超声)联合应用的"电解复合加工"[2]，美国 IBM 公司还对电解加工在电子工业的微加工及半导体器件加工中的应用进行研究[3]，以期开拓新的应用领域。

2. 原　理

虽然电解加工发展较晚，应用范围有限，但因其加工原理属于电化学过程[4,5]，因此它已成为电化学工程的一个分支。图1为电解加工的原理示意图。

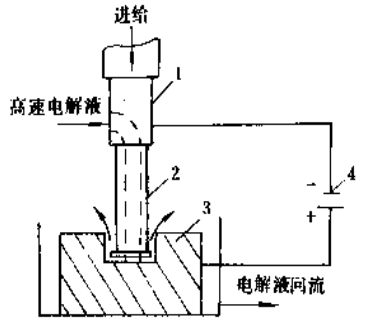


图1　电解加工原理图

1—主轴；2—工具阴极；3—工件；4—直流电源

被加工零件与阴极(又称工具电极，相当于机械加工中的刀具)分别与直流电源的正极与负极联接。电解液由液泵输送，通过工件与阴极之间狭窄的间隙流出，当电源接通后，即发生电化学反应：工件发生阳极溶解，形成与阴极相反的型孔、型面或型腔，而阴极表面则发生还原反应，通常是电极析氢过程。由于在加工过程中阴极以均匀速度向工件运动(称为"进给")，电极间得以保持很小的间隙，从而获得很高的电流密度。

电解加工与其它工业电化学过程比较具有三个特点：

① 电极反应速度高，其电流密度可达 500～800A/cm²，为一般工业电化学过程电流密度的几十到几百倍。

② 电极间距离甚小，一般约为 0.1～1mm。而且为了保持高的加工电流密度，必须依靠阴极进给，维持均匀细小的间隙。

③ 电解液流速高(5～60m/s)、流量大。这是由于电极反应速度很高，需要高流速、大流量的电解液才能保证足够的传质速度，供给反应物，排除阳极溶解产物和大量的热量。

2.1. 电极过程

(1) 阳极过程　按照现代电极过程动力学理论，可将金属的阳极过程分为两类，即正常的活化溶解过程和发生钝化的阳极过程。这取决于金属的性质、电解液性质以及反应条件，如电流密度、电极电位、温度等。图2表示发生钝化的阳极过程的恒电位极化曲线，在 *AB* 段，当电极电位变正(极化加大)时，金属阳极溶解过程的电流密度增大，属于正常的活化溶解；但达到 *B* 点后，如继续提高电极电位，电流密度不但不再增大，反而急剧降低，即发生钝化，金属进入钝态，仅以极低的速度溶解(*CD* 段)，但是如果继续提高极化，达到 *D* 点后，电流密度再度增大，此时对应两种新的阳极过程，即析氧和金属以较高价态的溶解——称为过钝化现象。

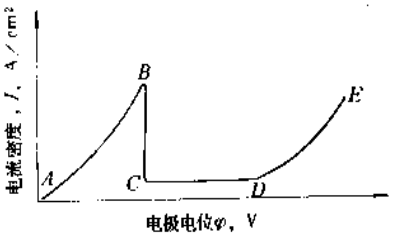


图2　用恒电位法测量的金属阳极极化曲线

与阳极相对应的，电解液也有两种。即活化型电解液和钝化型电解液，对阳极过程亦有很大影响。

① 在活化型电解液(大多为 NaCl 水溶液)中进行的电解加工，由于溶液中含有高浓度的活化离子(Cl^-)，即使在很高的电流密度下，金属也保持正常的活化溶解，不致发生阳极钝化。

② 在钝化型电解液(包括 $NaNO_3$ 或 $NaClO_3$ 水溶液)中进行的电解加工，金属的阳极过程则较为复杂。在加工间隙大的部位，电流密度和电极电位均较低，金属往往处于钝态，几乎不溶解；在加工间隙小处，电流密度及电极电位很高，金属则可能已进入过钝区，金属溶解速度又增大，同时析出氧气。

(2) 阴极过程　由于电解加工使用的电解液，皆为碱金属盐类，其阳离子(K^+,Na^+)的电极电位很负，电解加工时一般不会在阴极表面放电，因此电解加工的阴极过程基本是氢离子还原而析出氢气的电化学反应。这对于保证阴极形状与尺寸不变有利，可以长时稳定使用。

2.2. 流体动力学特点

由于电解加工的电流密度很高，因而需要采用强制对流满足传质及传热要求。在很小的电极间隙内电解液流速每秒高达几十米，相应的雷诺数(Re)常达到 20000

以上。

使电解加工流体动力学状态更为复杂化的另一原因是由于阴极反应大量析出氢气，可使溶液中充气率达到30～50%。因此，电解加工的电解液实际上是高速流动的高分散度的气液两相流体系，其流体动力学特点及传质规律颇为复杂，至今研究尚不充分。

2.3. 电流分布的特殊要求

一般工业电化学过程，为充分利用电极表面的催化能力和活性物质，都要求电极表面电流密度均匀分布。在电镀时，为获得均匀的镀层，要求使用高分散能力的电解液。但在电解加工时则截然相反，它要求电流密度和金属的溶解不均匀，即竭力加大阳极表面距阴极表面间隙不等两点溶解速度的差别。唯此，才能使电极反应(即金属溶解)局限在特定区域及间隙下进行，形成一定形状和尺寸的型孔、型面和型腔，实现金属的成型加工。电极反应局部集中程度愈高，电流密度分布愈不均匀，则电解加工精度就愈高。因此使用低分散能力的电解液，有利于提高加工精度。

2.4. 非电化学溶解

电解加工的研究表明，在加工过程中金属阳极溶解的电流效率有时可能高于100%。例如某些铝合金在$NaNO_3$溶液中的电解加工时，其电流效率高达135%[6]。类似情况还间有发现，有时将这种现象归因于电极过程的机理不明造成理论溶解量计算不准，但是不应忽视电解加工特殊条件下由于电解液流速高，气体强烈析出，加工区电流密度很高、温度高可能发生金属的非电化学溶解，包括金属与电解液的化学反应，被加工材料中不溶性夹杂物或难溶物的机械剥落。

3. 工　艺

电解加工工艺主要包括加工间隙的计算与控制，电解液与工艺参数的选择，阴极的设计与制造，一些特殊工艺措施以及电解加工的工艺指标。

3.1. 加工间隙

在电解加工中阳极(被加工工件)与阴极之间的距离称为加工间隙。在一般工业电化学过程中电极间距离主要关系到槽压和能耗，但在电解加工时除此之外，更为重要的是，它决定加工精度。加工间隙愈小，愈均匀，加工精度就愈高，因此加工间隙是电解加工水平的表征。早期电解加工的间隙只能达到0.2～0.5mm，而现在加工间隙已可能减小到0.05～0.1mm。

3.1.1. 加工间隙的形成与分类

与其它电化学反应器不同，电解加工两个电极的相对位置是不断变化的：阳极(工件)不断溶解，阴极则不断进给。加工开始时，二者的距离称为初始间隙(Δ_0)，此时阴极的进给速度(v_f)往往大于金属的溶解速度(v_s)，因而加工间隙不断缩小，引起溶解速度增大，直到二者相等，电极间距离不再变化，此时对应的间隙称为平衡间隙(Δ_e)，如图3所示。

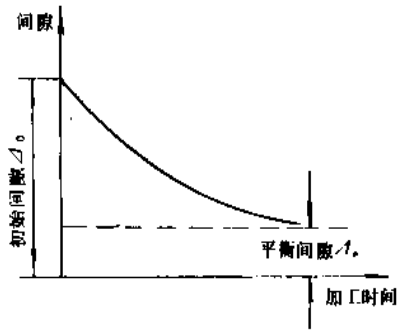


图3　加工间隙变化曲线

电解加工的平衡间隙一般约为0.1～0.5mm。

根据阴极和工件的形状和不同部位，还可将加工间隙分为底面间隙(一般等于平衡间隙)、侧面间隙和法向间隙，如图4所示。

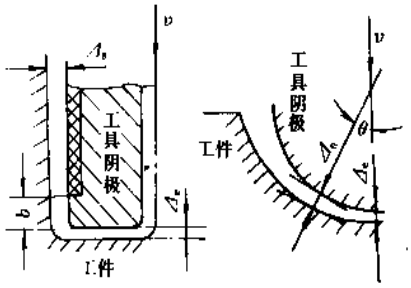


图4　加工间隙的种类

3.1.2. 间隙的计算及其影响因素

由法拉第定律和槽压衡算，并假设在高电流密度下，近似地将电解液的压降视为槽压，即加工电压，可以推导出平衡间隙的计算公式：

$$\Delta_e=\frac{V\sigma\omega\eta}{v_f} \tag{1}$$

式中　V——加工电压，V；

σ——电解液的电导率，S/cm；

ω——被加工材料的体积电化当量，$cm^3/(A\cdot min)$；

η——电流效率，%；

v_f——进给速度，cm/min。

不同材料的体积电化当量可由其电化当量K及密

度 ρ 计算：

$$\omega=\frac{K}{\rho} \tag{2}$$

例如，对于铁合金，$\omega\approx2.2\times10^{-3}cm^3/(A\cdot min)$。

从平衡间隙的计算公式，可看出其影响因素为：

① 被加工材料的性质：材料不同，其体积电化当量 ω 不等，同时阳极溶解的电流效率 η 也变化。

② 电解液的性质：主要是电导率，取决于电解液的组成、浓度、温度、流速和充气率。

③ 电极反应的特点：是决定加工电压和电流效率的主要因素。

④ 加工条件：包括进给速度及加工电压。

应该指出，式(1)虽在电解加工文献中广为引用，但这仅是近似公式，只能用于加工间隙的粗略计算。

由平衡间隙(Δ_e)可计算侧面间隙(Δ_s)和法向间隙(Δ_n)。

在阴极侧面绝缘时，侧面间隙可由下式计算：

$$\Delta_s=\Delta_e\sqrt{\frac{2b}{\Delta_e}+1} \tag{3}$$

式中 b——阴极侧面剩余的导电部分的长度。

而在阴极侧面不绝缘时，侧面间隙则为：

$$\Delta_s=\Delta_e\sqrt{\frac{2h}{\Delta_e}+1} \tag{4}$$

式中 h——进给深度。

由此可见，加工愈深，侧面间隙 Δ_s 愈大。

法向间隙取决于型面上该点的法线方向与进给方向的夹角：

$$\Delta_n=\frac{\Delta_e}{\cos\theta}\quad(\theta<50°) \tag{5}$$

式中 θ——型面的倾斜角度，即该点法线与进给速度的夹角。

3.2. 电解液

电解液的作用是：与被加工材料组成电化学反应体系；供给反应物，带走反应产物；带走加工时产生的大量热量。

电解液的选择对电解加工的精度和表面质量有很大影响。在选择电解液时，应注意以下要求：

① 能使被加工材料高速阳极溶解；

② 具有低分散能力；

③ 能使金属溶解后获得良好的表面质量；

④ 溶液中不含能在阴极上沉积的离子；

⑤ 具有较高的电导率和稳定性；

⑥ 安全、无毒、价廉。

显然，要全面满足上述各项要求是困难的，目前在电解加工中应用的电解液主要有三类，即氯化物电解液(主要是 NaCl 水溶液)、硝酸盐电解液(主要是 $NaNO_3$ 水溶液)和氯酸钠电解液(主要是 $NaClO_3$ 水溶液)，第一类属于活化型电解液，后两类属于钝化型电解液，见表1。

表1 三种常用电解液的性能特点

特点	种类		
	氯化钠	硝酸钠	氯酸钠
加工速度	高	低	较高
加工精度	较低	较高	较高
表面质量	加工铁基合金和镍基锻造合金光洁度较高	加工有色金属光洁度较高	加工铁基合金光洁度较高
腐蚀性	大	较小(高浓度下)	较小(高浓度下)
成本	低	较高	高
安全性	安全、无毒	助燃(氧化剂)	助燃(强氧化剂)
适用范围	精度要求不很高的铁基合金、镍基合金等。适用范围最广	有色金属(铜、铝)及精度要求较高的铁基合金、镍基合金	铁基合金、黄铜等及电解扩孔、去毛刺等加工

常用金属电解加工的电解液应该注意工件的材质(包括成份、组织、热处理状态)不尽相同，表2列出了常用金属加工的电解液配方，这些配方使用效果未必理想，还需经过试验改进。此外在加工目的与要求不同时，即使对同种材料也可能采用不同的电解液。如注重加工精度时，一般宜采用钝化型电解液或低浓度的电解液，这样可得到较小的平衡间隙；反之，注重加工速率时，往往宜选用活化型电解液或高浓度电解液，因为这样可得到较高的电流效率，并对应较大的平衡间隙，在高速进给时较为安全。

对多组分电解液的应用的一些研究，提高了电解加工的质量。如 J. P. Hoare 对 NaCl 和 Na_2SO_4 二组分电解液的性能的研究[8]，伊东祐光对于 NaCl 与 $NaClO_3$ 二元电解液加工铁基合金的研究[9]，陈延禧等对 $NaNO_3$ 和 $NaClO_3$ 二元电解液的加工特性的研究[10]。

表2　常用金属电解加工的电解液[4,7]

金　属	电　解　液	
钢与铁基合金	①NaCl	5～20%
		50～300g/L
	②$NaNO_3$	20～30%
		100～400g/L
	③$NaClO_3$	100～600g/L
镍与镍基合金	①NaCl	50～300g/L
	②$NaNO_3$	100～400g/L
	③$NaClO_3$	100～600g/L
钛和钛合金	①NaCl	50～300g/L
	②$NaClO_3$	100～600g/L
	③NaCl(180g/L)+NaBr(60g/L)+NaF(2.5g/L)	
铝与铝合金	$NaNO_3$	10～20%
		100～400g/L
铜与铜合金	①$NaNO_3$	20～30%
	②20～25%$NaNO_3$+3～5%NaCl	
钨与硬质合金	①NaOH	40～100g/L
	② 8～16%NaOH+2%NaCl+8～16%酒石酸+0.2～0.5%CrO_3	

3.3.　工艺参数的选择

工艺参数指电解液（其组成、浓度、温度、流速）因素之外的参数，主要是阴极进给速度和加工电压，二者对于电解加工的速率及精度均有重要的影响，彼此又存在内在联系。

电解加工的加工电压一般为10～20V，进给速度则需根据加工对象的特点及加工要求决定，例如对于等截面的穿孔加工，一般约为2～10mm/min，通常选用2～5mm/min；变截面的型面、型腔加工一般则为0.5～5mm/min，通常选用1～2mm/min[12]。

选择进给速度时，应注意两个问题：

① 确定可调整的进给速度区间，即估算最大的进给速度v_{max}。为此应先估算可获得的最大电流密度i_{max}，通常可用：$i_{max}=\frac{I_{max}}{S}$计算。式中$I_{max}$是直流电源的最大输出电流，$S$为工件的投影面积；其次应了解电流效率$\eta$与电流密度$i$的关系，应注意，只有在$\eta$值随$i$增大而增大时，可通过提高电流密度增大金属溶解速度，当电流密度达到一定值后，电流效率如果下降，此时溶解速度已不能再增大，将导致溶解速度小于进给速度时，则可能发生短路，加工不能正常进行。

② 在上述区间内选择合适的进给速度，主要应根据加工要求（速度和精度）进行。以加工速度为主时，应选择较高的进给速度并相应提高加工电压，以在较大的平衡间隙下安全加工；当以加工精度为主要因素时，首先应考虑在较小的平衡间隙下加工，此时应适当降低加工电压，并保持较高的进给速度。

3.4.　阴极的设计和制造

(1) 阴极的设计　电解加工是一种金属成型加工工艺，而阴极的形状和尺寸将决定被加工零件能否达到成型精度，因此阴极的设计颇为重要，它包括两方面的工作即阴极形状与尺寸的设计和阴极流场的设计。

第一方面工作实质上要根据工件设计阴极，关键是掌握电解加工的成型规律，即加工过程中的电流分布、金属溶解速度的分布和加工间隙的分布。虽然，已有一些研究，但迄今尚无成熟的数学模型与计算方法，现在仍然只能进行半经验地设计，即通过试验，修正阴极，直到达到加工要求。

第二方面的工作旨在保证加工区域获得稳定，均匀及足够的电解液，满足电极过程的传质及传热要求。它包括电解液流动方式的选择以及决定阴极出液槽(孔)的形状、尺寸及分布。

电解液的流动方式分为平行流动和径向流动两种，每一种又可按流动方向分为正向、反向、侧向三种。如图5所示[12]。

相比之下，平行流动的流程较为均匀一致，同一流程长度上的流速接近，加工间隙内的充气率和电导率的变化也较有规律，因而加工间隙较均匀，有利于提高加工精度。

阴极出液口的形状有狭缝（槽状）和圆孔两种，出液口的分布则力求加工间隙内液流的均匀，不发生流线相交或不及之处，否则将造成局部流速过高、紊乱或液流匮乏，在工件表面产生流纹和沟槽。

(2) 阴极的材料　电解加工的阴极材料要求电导率高、耐腐蚀、具有一定机械强度及尺寸稳定性、易加工及修复、耐烧蚀、价格低廉等。

通常使用的阴极材料包括黄铜、碳钢、不锈钢，有时还使用青铜和钨铜合金。它们各具优缺点。

黄铜导电性及机械性能都很好，又易加工，并较耐蚀。

不锈钢导电性较差，但耐腐蚀性好，且适于用反拷法加工。

碳钢价廉易得，易修复，但耐蚀性和导电性较差。

钨铜合金耐烧蚀，尺寸稳定性好，但价格昂贵。

(3) 阴极的制造　阴极制造有一般机械加工和反拷法两方法。

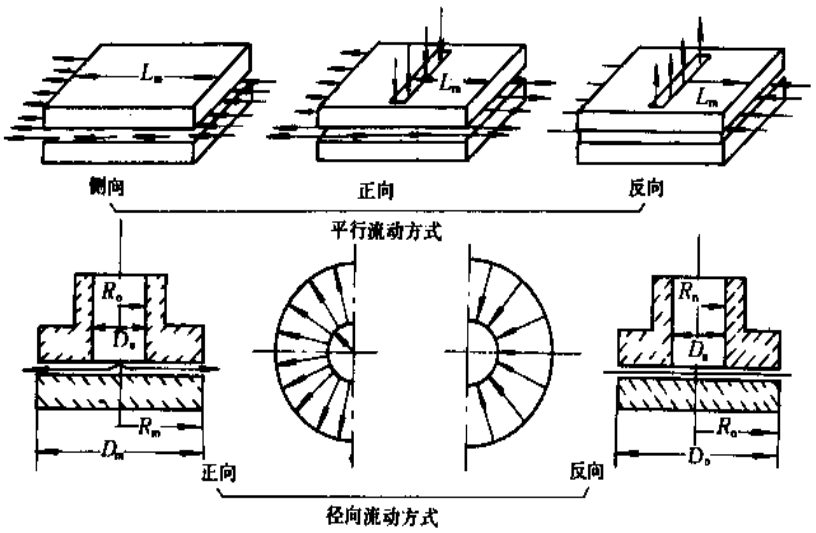


图5 电解液的流动方式

① 一般的机械加工方法：包括车、铣等机加工及钳工的修整。

② 反拷法：即以已成型的工件为阴极，阴极毛胚为阳极，通电电解，后者阳极溶解，得到与工件相反的型面，遂完成阴极的制造。

这种方法常用于型面和型腔加工用阴极的制造。奥氏体不锈钢电化学溶解均匀、光洁度高，适合用于反拷法制造阴极。如采用 $NaNO_3$ 电解液或混气电解加工（以下将述及），加工间隙更为均匀，所得到的阴极精度更高，略加修整即可应用。

3.5. 混气电解加工[7]

在电解液中混入一定量的压缩空气，使气液混合物进入加工间隙进行的电解加工，称为混气电解加工。中国电解加工行业成功地应用了这一新工艺加工叶片和模具。使其加工精度明显提高。

现在一般认为混气电解加工使精度提高可能有以下原因：

① 用于混入空气，电解液的充气率提高，有效电导率降低，因而使平衡间隙减小。

② 混入空气可改变电解液流动特性，提高电解液流速，使流场分布更为均匀，消除“空穴现象”。

混气电解加工的两个关键技术问题是：确定合适的气液混合比及设计气液混合腔。在模具加工时气液混合比常为1～3，叶片加工时则可为0.7～2。

混气电解加工采用的电流密度和阴极进给速度都较低。

$$i=10\sim25\text{A/cm}^2$$

$$v_f=0.2\sim1.0\text{mm/min}$$

同时采用的电解液压力也较低，可为0.4～0.5MPa，杨怡生等研制了微机控制混气比系统，可使加工精度明显提高[13]。

3.6. 电解加工的精度和表面质量

作为金属成型加工工艺，电解加工的主要技术指标是加工精度和表面质量。

加工精度包括

① 复制精度：即工件型面与阴极型面的形状偏差和尺寸偏差。

② 重复精度：即在同一加工条件下所加工的一批工件之间的尺寸偏差。

总的说来，电解加工的精度比一般机械加工低，这是由其加工机理决定的。而且电解加工精度与被加工零件的几何形状有关，目前，几类典型加工零件的精度[14]为

型孔和套料	±0.03～±0.05mm
型　　面	0.18～0.25mm
型　　腔	±0.05～±0.20mm

影响加工精度的因素甚多，除了零件的材质，几何形状之外，还包括电解液及工艺参数、阴极的设计制造，工艺设备的精度及稳定性等。

由于电解加工时阴极不与工件接触，不会产生切削应力和冷作硬化物层，也不致遗留切削刀纹和毛刺，只要正确选择电解液和工艺参数，一般均可获得较高的表

面质量，被加工零件的表面粗糙度 R_a 可达到 1.25～0.16μm。

但由于加工表面系电化学溶解形成，表面质量与材质、电解液、工艺参数、阴极设计有密切关系，如果处理不当，也可发生以下疵病：

① 选择性腐蚀：包括点蚀、晶间腐蚀，这多由材质不均匀产生。

② 流纹：多由阴极设计不当、流场不均匀产生。

③ 由于“空穴效应”产生的表面凸起及烧痕。

4. 设　备

电解加工的电化学反应器不是常见的电解槽，而是电解加工机床，一般，阴极装在可作进给运动的机床主轴上，而被加零件则装在机床的工作台上，加工时二者分别与直流电源的负极和正极联结。所以电解加工设备包括：电解加工机床、直流电源、液泵与贮液槽组成的电解液系统。

表3为常用电解机床的分类[7]，其中应用最广泛的是立式电解加工机床。

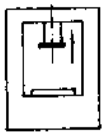
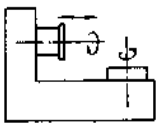
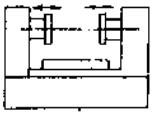
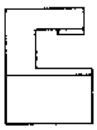
对于电解加工机床的主要要求是：应具有足够的刚性和进给的稳定性，并有良好的抗蚀防腐措施。

电解加工的直流电源与一般的电解电源比较，除了要求较高的稳压精度外(因为加工电压影响平衡间隙，进而波及加工精度)，还要求具有反应灵敏且可靠的短路保护系统，在短路前检测出有关讯号，在10～20μs时间内切断电源。为了提高加工精度，近年来还研究了使用脉冲电流电源进行的电解加工[11]。

电解加工的电解液系统由液泵、贮液槽、流量计和电解液过滤装置组成。电解加工所用的液泵一般具有较高的压力（0.5～2MPa），流量则应根据加工电流的大小选择，一般可按每100A加工电流应有5～10L/min的流量估算。由于电解加工的电解液腐蚀性强，应采用耐蚀泵，如单级或多级不锈钢离心泵。

电解加工时金属大量溶解，进入电解液，为使循环使用的电解液组成和温度基本稳定，应配置容积较大的电解液槽，其容积可按每1000A加工电流3～5m³估算。

表3　电解加工机床的主要类型及应用范围

类　型	结构示意图	运动形式		应用范围
		工　件	工　具	
C型立式		固　定	垂直方向移动	中小型模具型腔，整体涡轮，套料，型面，型孔等
框型立式		固　定	垂直方向移动	中大型模具型腔，大型叶片型面，型孔等
卧　式		固定或旋转	水平方向移动或旋转	环形零件（如机匣），筒形零件，深孔炮管膛线等
叶片双面式		固　定	水平方向移动	叶片型面
固定阴极式		固　定	固　定	扩孔、内孔抛光，去毛刺等

单台或不连续生产的电解机床一般可用硬聚氯乙烯或玻璃钢制作的液槽，而拥有多台电解加工机床的电解加工车间往往需修建大型电解液池，其容量达数十立方米以上，有的还应附设化盐池及自然沉降池。

由于电解加工产物数量大，且一般为难溶及不溶的金属氢氧化物或盐类，在电解液系统中长期累积必然使电解液混浊、电导率下降，堵塞加工间隙，影响加工的正常进行，为此应对电解液进行过滤，净化处理，以分离电解产物，包括采用以下各种措施：

① 使用液泵吸头过滤网，多采用 80～100 目尼龙网。

② 使用管道过滤器，在电解液进入机床前及阴极前的管道中装设网式或缝隙式过滤器。

③ 采用离心过滤机或压滤机分离产物，效果好，但成本高。

④ 自然沉降分离产物，方法简单，但占地大时间长。

5. 应 用

图 6 表示各种电解加工方式[4]。

按其在工业中的应用，可简介如下：

5.1. 型孔和套料加工

型孔和套料加工包括各种异型孔、花键孔、枪炮膛线、内齿、链轮和整体叶轮等的电解加工。

用电解加工工艺加工异型孔可一次成型，提高生产效率。

花键孔的电解加工可节省成本很高的拉刀，并提高光洁度和生产率。其进给速度可达到每分钟数十毫米，加工精度达 0.035mm。

枪炮管膛线的电解加工在中国兵器工业中得到成功的应用，质量稳定，并已采用微机控制加工过程[15]。

在汽轮机工业和航空航天工业中应用的整体叶轮由于材料特殊（高温耐热合金、钛合金等）、形状复杂，用一般机械加工工艺十分困难。采用电解加工则可将每个叶片以套料方式（见图 6a、c、e），效率可大为提高，进给速度达 5～8mm/min，加工精度及光洁度也能满足要求，端面间隙保持为 0.05～0.08mm。

5.2. 型面加工

型面加工包括航空发动机叶片、透平叶片以及其它异型面的加工。它们由于形状复杂、扭角大，材质特殊（如耐热合金、钛合金），采用一般机械工艺加工时，工序多，刀具磨损大、效率低，采用电解加工则可一次成型（见图 6a），效率大大提高，进给速度可达 0.2～1.0mm/min，加工精度也可达到 0.05mm。

叶片电解加工可采用单面加工和双面加工两种方式，其阴极大多用标准叶片反拷制作，为提高加工精度，还可采用混气加工。

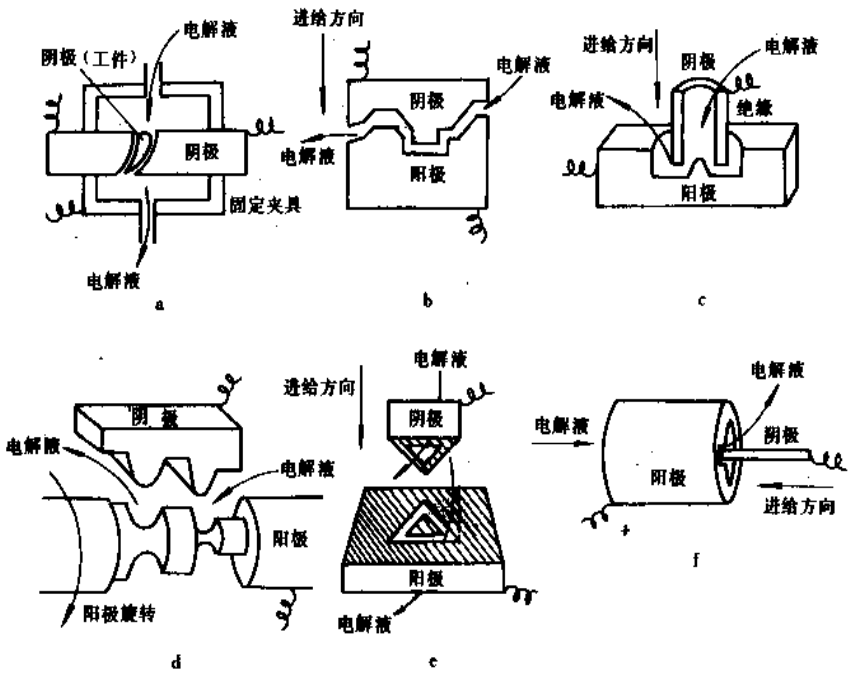


图 6 电解加工的各种形式

a. 型面加工；b. 型腔加工；c. 套切加工；d. 电解车削；e. 套切加工；f. 内部开槽

表4　锻模电解加工几种工艺的比较

	NaCl	$NaNO_3$ 低浓度　高浓度	NaCl 混气	$NaNO_3$ 混气	复合电解液
进给速度（mm/min）	1～2	0.5左右　1～2	0.3～0.5	0.3～0.5	0.5～1
重复精度（mm）	±0.2～0.3	±0.10　±0.15	±0.05～0.15	±0.05～0.1	±0.05～0.1
复制精度	差	好	较好	好	好
阴极设计制造	计算，加工	均匀缩小或反拷	反拷	反拷	均匀缩小或反拷
杂散腐蚀	大	小	较小	小	小
电流效率	≈100%	<50%　70～80%	≈100%	70～80%	≈100%
电流密度	大	中	小	略小	略小
流　场	差	中	好	好	中

5.3.　型腔加工

对复杂的型腔进行三维加工（见图6b），一次成型，是电解加工的又一成功应用，其中最典型的是锻模加工，如中国长春第一汽车厂和洛阳拖拉机厂约有40～50%的锻模采用电解加工工艺，精度达到0.05mm[14]。

表4为电解加工锻模的几种工艺及其特点。

5.4.　电解去毛刺及电解倒角

采用一般机加工工艺加工各种零件时常产生毛刺，如用钳工去除，耗时费事，但用电解方法则容易去除，尤其适用于深孔底部及交叉孔部位的毛刺去除。

其原理为：将阴极固定放置在工件有毛刺的部位附近，由于突起的毛刺距阴极最近，电流密度集中，因此首先溶解，仅需数秒至数十秒钟。为了保护工件不受腐蚀，最好采用腐蚀性较小，分散力更低的硝酸钠或氯酸钠电解液，并在加工后及时清洗。这一方法常可用于齿轮、花键、阀体和曲轴油孔等的毛刺去除[17]。也可用于零件的倒角。

图7为这一工艺的示意图。

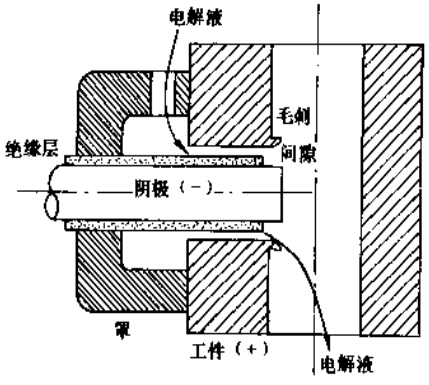


图7　电解去毛刺

5.5.　电解刻印[18]

电解刻印是通过工件表面的局部阳极溶解，蚀刻出一定图形或文字的工艺。一般采用静止加工，在工具电极（阴极）上先加工制作所需的图形与文字（凹凸相反），置于工件之上，二者间隙仅约0.05mm，通电后数秒钟，即可使工件表面溶解，蚀刻出所需图形或文字。这一方法加工速度很快，每小时可刻印2000件以上，常用于刀具、轴承、量具、医疗器械、餐具和工艺品的加工。

图8为电解刻印的原理图。

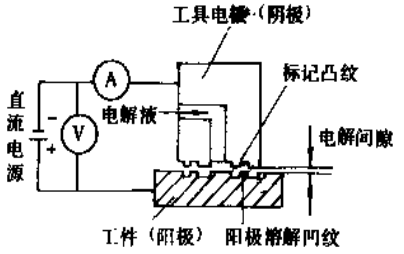


图8　电解刻印原理

5.6.　电解磨削[19]

电解磨削是将电解作用与机械磨削结合的一种特种工艺。图9为其原理图。

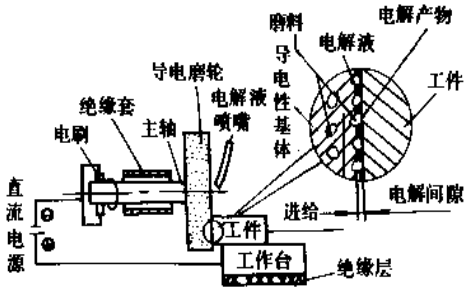


图9　电解磨削原理图

加工时，工件与阴极——电解磨轮接触，并保持一定压力，由于磨轮表面凸出的不导电磨料微粒，使得工件表面与磨轮的导电基体仍形成微小的间隙（0.02～0.05mm），当电解液及直流电接通后，工件发生阳极溶解，在其表面生成的阳极膜，不断地被高速旋转的磨轮刮除，继续溶解，完成磨削过程。电解磨削一般采用以$NaNO_2$、$NaNO_3$为主要成分的电解液，加工电压为8～12V，电流密度为：30～50A/cm²，磨轮线速度约为20～30m/s。

电解磨削的效率高于机械磨削，表面粗糙度Ra值一般为0.63～0.16μm（最高可达0.04～0.02μm）。适用于磨削各种高硬度、高强度、脆性及磁性难磨材料，如硬质合金、高速钢、钛合金、不锈钢等。加工方式可分为平面磨削、内外圆磨、成型磨削。可分别用于硬质合金刀具、量具、冶金轧辊，衬套及模具的磨削加工。

参考文献

[1] Anonymous, *Am. Machinist*, **103**(23), 99(1959).

[2] 任中根等，电加工，**1**，13(1991).

[3] Datta, M. et al, *J. of Electrochem. Soc.*, **136**(6), 285c (1989).

[4] Hoare, J. P., "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", vol. 2, pp. 399～520, Plenum Press, New York, 1981.

[5] Pletcher, D., "Industrial Electrochemistry", pp. 204～214 Chapman and Hall, London, 1982.

[6] 陈延禧等，电加工，2，14～19(1972).

[7] 李向荣等编，《机械工程手册》，第9卷，第49篇，机械工业出版社，北京，1982年。

[8] Hoare, J. P., "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", vol, 2, pp. 495～496.

[9] 伊东祐光，电气化学および工业物理化学，**39**(6)，493 (1971).

[10] 陈延禧，《第三届全国电加工会议论文集》，118～129页，1980。

[11] 朱树敏，《第六届全国电加工会议论文集》，Ⅱ-25，1989。

[12] 王之明编，《电解加工》，北京出版社，北京，1981年。

[13] 杨怡生等，电加工，**5**，5(1986)。

[14] 余承业，《中国大百科全书·机械》，131页，中国大百科全书出版社，北京，1988年。

[15] 唐友胜，《第五届全国电加工论文选》，**213**，1986年。

[16] 金庆同等，电加工，**3**，9(1987)。

[17] 侯中一等，电加工，**4**，15(1987)。

[18] 苏州电加工研究所，电加工，**5**，30(1989)。

[19] 高上品，《中国大百科全书·机械》，132页，中国大百科全书出版社，北京，1988年。

基本参考文献

1. Bockris, J. O'M., et al., "Comprehensive Treatise of Electrochenistry", vol. 2, New York, 1981.
2. 李向荣等编，《机械工程手册》，第九卷，第49篇，机械工业出版社，北京，1982年。

dianjueyuan

电绝缘　Electric Insulation

陈德方　机械电子工业部电工局

1. **概述** …… 356
2. **性能与试验方法** …… 357
2.1. 电介质微观结构与电气性能的内在联系 …… 357
2.1.1. 电介质的电导 …… 358
2.1.2. 偶极极化 …… 358
2.1.3. 原子和电子极化 …… 358
2.1.4. 界面极化 …… 359
2.1.5. 电介质的色散与吸收 …… 359
2.2. 绝缘电阻与电阻率 …… 359
2.3. 相对介电常数 …… 359
2.4. 介质损耗因数 …… 360
2.5. 介质损耗指数 …… 360
2.6. 电介质的击穿与击穿电压 …… 360
2.7. 介电强度 …… 361
2.8. 电晕放电与耐电晕放电性 …… 361
2.9. 耐电痕性 …… 362
2.10. 耐电弧性 …… 363
2.11. 电介质的树枝化 …… 363
2.11.1. 电树枝化 …… 364
2.11.2. 水树枝化 …… 364
2.11.3. 电化学树枝化 …… 364
2.11.4. 树枝化击穿与耐树枝化性 …… 364
2.12. 热性能 …… 364
2.12.1. 导热性和导热系数 …… 364
2.12.2. 热膨胀和线性热膨胀系数 …… 365
2.12.3. 热解 …… 365
2.12.4. 玻璃化温度 …… 366
2.12.5. 热寿命和热稳定性 …… 366
2.12.6. 热寿命预测 …… 367
2.12.7. 绝缘耐热等级与耐热性 …… 367
2.13. 耐腐蚀性 …… 368
2.13.1. 耐电化学腐蚀性 …… 368
2.13.2. 耐化学腐蚀性 …… 368
2.14. 耐户外气候性与防生物破坏 …… 368
2.15. 耐燃性与阻燃性 …… 368
2.16. 耐低温性 …… 369
2.17. 力学性能 …… 369
3. **绝缘材料** …… 370
3.1. 气体绝缘材料 …… 370
3.2. 液体电介质 …… 371
3.2.1. 矿物绝缘油 …… 371
3.2.2. 合成绝缘油 …… 371
3.3. 绝缘用树脂 …… 372
3.3.1. 酚醛树脂 …… 372
3.3.2. 氨基树脂 …… 372
3.3.3. 聚芳酰胺树脂 …… 372
3.3.4. 聚氨酯树脂 …… 372
3.3.5. 聚酯类树脂 …… 372
3.3.6. 环氧树脂 …… 372
3.3.7. 聚醚树脂 …… 372
3.3.8. 聚砜类树脂 …… 375
3.3.9. 聚酰亚胺树脂 …… 375
3.3.10. 有机硅树脂 …… 375
3.4. 绝缘用漆、胶及熔敷粉末 …… 376
3.4.1. 绝缘用漆 …… 376
3.4.2. 浇注胶 …… 376
3.4.3. 绝缘熔敷粉末 …… 376
3.5. 热塑性塑料 …… 376
3.5.1. 聚乙烯 …… 376
3.5.2. 聚丙烯 …… 376
3.5.3. 聚苯乙烯 …… 377
3.5.4. 改性聚苯乙烯 …… 377
3.5.5. 聚氯乙烯 …… 377
3.5.6. 聚四氟乙烯 …… 377
3.5.7. 聚三氟氯乙烯 …… 377
3.5.8. 聚甲基丙烯酸甲酯 …… 377
3.5.9. 聚酰胺 …… 378
3.5.10. 聚甲醛 …… 378
3.5.11. 聚砜 …… 378

3.6. 热固性塑料 …… 378
3.6.1. 酚醛塑料 …… 378
3.6.2. 脲醛塑料 …… 378
3.6.3. 三聚氰胺甲醛塑料 …… 378
3.6.4. 聚酯塑料 …… 378
3.6.5. 有机硅塑料 …… 379
3.7. 橡胶 …… 379
3.7.1. 天然橡胶 …… 379
3.7.2. 异戊橡胶 …… 379
3.7.3. 聚丁二烯橡胶 …… 379
3.7.4. 丁苯橡胶 …… 379
3.7.5. 氯丁橡胶 …… 379
3.7.6. 丁基橡胶 …… 379
3.7.7. 乙丙橡胶 …… 379
3.7.8. 丁腈橡胶 …… 379
3.7.9. 氯醚橡胶 …… 379
3.7.10. 氯磺化聚乙烯橡胶 …… 379
3.7.11. 氯化聚乙烯橡胶 …… 379
3.7.12. 硅橡胶 …… 382
3.7.13. 氟橡胶 …… 382
3.8. 电工用塑料薄膜 …… 382
3.8.1. 聚对苯二甲酸乙二酯薄膜 …… 382
3.8.2. 聚丙烯薄膜 …… 383
3.8.3. 聚酰亚胺薄膜 …… 383
3.8.4. 聚氯乙烯薄膜 …… 383
3.8.5. 聚乙烯薄膜 …… 383
3.8.6. 聚四氟乙烯薄膜 …… 383
3.8.7. 全氟乙丙烯薄膜 …… 383
3.8.8. 聚碳酸酯薄膜 …… 383
3.8.9. 聚苯乙烯薄膜 …… 383
3.8.10. 其它薄膜材料 …… 383
3.9. 层压塑料制品 …… 384
3.9.1. 有机基材层压板 …… 384
3.9.2. 无机基材层压板 …… 384
3.9.3. 覆铜箔层压板 …… 384
3.10. 浸渍纤维制品及柔软复合材料 …… 387
3.10.1. 浸渍纤维制品 …… 387
3.10.2. 绝缘漆套管 …… 387
3.10.3. 柔软复合材料 …… 387
3.11. 陶瓷绝缘材料 …… 388
3.12. 云母及云母制品 …… 388
3.12.1. 天然云母、合成云母和粉云母纸 …… 388
3.12.2. 云母制品 …… 389
3.13. 石棉制品 …… 389
3.14. 电工玻璃 …… 389
3.14.1. 高碱玻璃 …… 389
3.14.2. 电真空玻璃 …… 389
3.14.3. 云母玻璃 …… 390
3.15. 耐低温绝缘材料 …… 390
3.16. 耐辐射绝缘材料 …… 390
参考文献 …… 390

1. 概 述

在电气工程中，电绝缘是指绝缘理论，绝缘材料、绝缘结构设计和制造以及绝缘的测试分析四个组成部分的技术整体。

绝缘理论主要包括电介质的微观结构、极化、介质损耗、电导、击穿、老化的研究与分析；聚合物（高分子聚合物）的合成反应、化学分子结构、力学性质、溶解性能以及胶粘性、透气性、吸湿性；材料的热老化、热氧老化、热脆化和氧化脆化、光氧老化、臭氧老化、化学老化等规律性和防老措施。

在电绝缘的研究和理论中，绝缘材料被称为电介质，是指在电场中能极化和能长期存在静电场的一类物质。在实验中，作为电介质的所有非金属的有机和无机材料，在施加直流电压下皆有极微小的电流（泄漏电流）通过。因此，绝对绝缘的电介质是不存在的。

绝缘材料所不同于其它材料的突出特点是，它的电阻率很大，为 $10^{8}\sim10^{20}\Omega\cdot cm$，而金属导体和半导体电阻率分别为 $10^{-6}\sim10^{-3}\Omega\cdot cm$ 和 $10^{-3}\sim10^{8}\Omega\cdot cm$。但是，并非所有高电阻率的材料都适用于电绝缘。因为根据不同电绝缘线路的结构和应用，对绝缘材料还有化学、机械、耐热等其它许多附加性能的要求。例如，在各种电的与非电的影响下所保持的稳定性，对热损耗产生热能（升温）的耐热性，在电场作用下的抗火花与抗炭化性，等等。

绝缘结构是由绝缘材料组合构成的，如合成纤维与薄膜、环氧树脂与玻璃纤维 SF_6、气体与固体材料、合成油与薄膜（或纸）等的组合（复合）绝缘，具有比单一材料更好的多功能的绝缘性质，因而可全面地提高绝缘结构的整体性能。

在绝缘结构中，单一的绝缘材料或组合的绝缘体，主要用来隔离带电体，或者说，在一定电位差的两导体间，以绝缘物作隔离，使电流按一定的路线流动。此外，根据不同电气产品的技术需要，绝缘材料还有散热、冷却、机械支撑与固定、储能或减少能耗、灭弧、改善电位梯度、防潮、防霉及保护导体等作用。因此，选择合适的

绝缘材料，对绝缘结构的设计与电绝缘制品的制造至关重要。

各种原材料的性能指标（或实测数据），经过“加工处理”后，皆有所改变。对绝缘结构而言，任何材料的性能指标（数据），只能作为选材的依据。所以由不同材料组成的复合绝缘或绝缘结构的整体，在未定型前必须通过全面功能性试验。

随着电子和电力工业的发展，要求减少老的、质量低下的绝缘材料，如天然的棉、麻、丝、绸、石棉、虫胶、松香、桐油等；扩大新型材料，如聚酯、有机硅、聚酰亚胺、环氧树脂、合成橡胶、合成油、SF_6及玻璃纤维等的应用范围和数量。

(1) 世界性的电能需求量迅速增长，发电设备和输变电设备不断向高压、超高压和大容量发展，对已使用的绝缘材料采取更新的加工和使用方式，以便充分发挥它们固有的很高的介电强度，减轻高压和大容量设备的重量，缩小其体积。例如，环氧树脂的击穿强度约为25kV/mm，但在实际应用中只用到3kV/mm以下；以聚丙烯薄膜与SF_6的组合绝缘，可用于额定电压为765kV、电流为3kA的电容器套管；结构不变，改用环氧树脂与玻璃纤维绝缘后的发电机与以往沥青或醇酸树脂绝缘相比，一般可提高容量约10～20%，即在煤、油等燃料消耗相同下，多发电10～20%。

在超高压电缆中，以合成纤维纸与合成油的复合材料，取代传统的油-纸绝缘，可使电缆的交流击穿强度和冲击击穿强度，分别提高20～30%和30～40%。此外，传统的油-纸绝缘性能已达到极限值（$\varepsilon=3.2$，$tg\delta=0.2\%$），而新绝缘的ε、$tg\delta$只相当于传统油-纸的1/3。

(2) 各种电机、电器的使用领域不断扩大，环境因素日益复杂和严酷化，要求它们能在高温、高气压、高海拔、多尘埃、化学气氛、辐射场、湿热带、浸水、浸油、浸盐卤、超低温等特殊环境中运行。因而给绝缘材料的研制与开发，带来了更多的新课题。

(3) 电子和电工技术的发展，要求电工设备的绝缘可靠性和技术经济效果进一步提高。

在低压电机、电器中采用聚酯、聚酰亚胺薄膜、无溶剂漆、聚芳酰胺纤维纸、有机硅树脂以及玻璃纤维等，可使它们的绝缘等级，由以往的A级（耐温105℃），提高到E级（耐温120℃）或B级（耐温130℃）、F级（耐温155℃）、H级（耐温180℃）。同时，许多新型材料还兼有抗辐射、耐腐蚀等其它特性，可为制造在辐射场、化学气氛及其它特殊环境中使用的电工产品，提供可靠的物质基础。

所以，绝缘材料质量和性能的优劣，直接影响绝缘结构的性能，而绝缘结构的功能要求，又指导着绝缘材料的发展方向。因而，整个绝缘技术水平的提高，更加体现在能形成良好绝缘结构的新绝缘材料之上。

2. 性能与试验方法

根据电介质的应用目的与使用条件，要求绝缘材料具备一定的电气、热、机械以及其它方面的性能。其中，电气的基本性能如表1所示。

表1 电介质的基本电气性能

介电性能	极化（介电常数ε、ε'）
	介质损耗（损耗因数$tg\delta$，损耗指数$\varepsilon''=\varepsilon' tg\delta$）
导电性能	电导$\left(\text{电导率}\ \gamma,\ \text{电阻率}\ \rho=\frac{1}{\gamma}\right)$
	击穿（击穿强度E_B）

电绝缘的科学任务之一，就是要正确认识电介质在电场作用下表现这些性能的物理本质，电介质这些宏观性能参数与周围环境各种变化因素的关系以及与微观物质结构的内在联系。

2.1. 电介质微观结构与电气性能的内在联系

电介质的基本电气性能，是与电介质中的自由电子、束缚电荷的存在和变化直接相关的。因而，可以电介质的物理性能来说明电介质的基本电气性能。

按照氢原子模型和原子能级的学说[1,2,18]，一切物质都是由分子组成；组成分子的是原子（或离子）。而原子是由带正电（Z）的原子核和围绕它旋转的若干电子（e）所组成。电子在一定条件下被输入了能量才能跃迁。与激活电子的能量相反的作用就是电阻。电介质具有的电阻率大于$10^6\Omega\cdot m$。

根据玻尔（N·Bohr）稳定轨道和氢原子能级图（Energy Step Scheme），即能带模型（band model），可将固体电介质中的电子所具有的能量区分为不同的能级：

(1) 在原子中壳层电子（圆周运动态）所具有的能级；

(2) 在能量输入下（激发态）电子所能达到的能级；

(3) 由于泡利（Pauli）不相容原理而不能具有的能级。

在固体绝缘材料中所说的电导过程，仅涉及最外层被电子全填满的能级（基态的或价电子带的）与次层允许存在最高的能级区域。在材料的价电子带是全填满电子的，因而导电带是空着的。随着能量，如热能的输入，处于价电子带被激发的电子就跃入导电带；因此，使这些电子具有增强的跃迁性，而致导电。这样，绝缘材料可在升温状态下获得半导体的特性。

在绝缘材料的价电子带与导电带之间，存在着阻能区域。它是如此之大，以致使电子跃迁（或返回）所需

的能量大于 2eV (1eV≈1.6021892×10^{-19}J)。因此，在室温下，没有电子能够达到这个能级。

2.1.1. 电介质的电导

按照载流子种类不同，电介质电导大致可分为两类：

(1) 离子电导　载流子是离解了的原子或原子团(离子)，它们所带的电荷可正可负，如 Na^+、Cl^-、OH^- 等。

(2) 电子电导　包括空穴电导，载流子是带负电荷的电子或带正电荷的空穴。

根据常温、常压下 γ (或 ρ) 的数量级，可将物质分成三大类，如表 2 所示。

从表 2 可以看出，物质的导电性与其聚集态及结构密切相关，γ (或 ρ) 作为物理常数亦千差万别。如金属在液、固态下为典型的导体，处于气态时却可能是电介质；金属导体与优良的电介质——聚乙烯的 γ 相差 10^{27} 倍。而在两者之间 γ 为 $10^{5}\sim10^{-8}$S/m 的材料则为半导体；晶体锗在常温、固态下是半导体，在高温、液态下成为导体；碳在非晶态及片状晶态 (石墨) 是导体，但其同素异构体、正四面结构的金刚石却为电介质；NaCl 在常压 (力) 下为电介质，在极高压力下 (或液态) 变成导体甚至是超导体。因此，如不看物质结构及聚集态，笼统地说某物质是导体、半导体或电介质，是不够精确的。一般说来，电介质就是绝缘体。液态导体及在弱电场中工作的电介质主要是离子电导，固态导体，半导体与强电场下的电介质以电子电导为主。电子电导的递增往往是介质击穿的前奏。

2.1.2. 偶极极化

电介质在直流电场作用下，正负电荷作微小位移而产生偶极矩，或在电介质表面出现感应束缚电荷的现象，称为电介质的偶极极化。

有机聚合物的极化，取决于它们的分子结构[3,4]。如分子结构完全对称的聚乙烯、聚苯乙烯、聚四氟乙烯以及石蜡、地蜡等是非极性的；分子结构不对称的聚氯乙烯、酚醛树脂、环氧树脂以及有机玻璃、油蜡、卤蜡、纤维等是极性的，可以产生偶极极化。它们中不同功能的聚合键是 $-NH_2$，—OH，$-\overset{\overset{O}{\|}}{C}NH_2$ 等。

非极性聚合物既无弱束缚电子，也不含极性基 (对称性强)。因此在交流电场下不发生松弛色散 (弥散)；其极化主要是电子极化。但非极性聚合物中含有微量极性杂质时，亦会出现偶极极化与偶极损耗。

极性聚合物的分子量大，分子间相互联系的阻碍作用较大，因而其偶极转向极化是靠大分子链段 (高温) 及极性基团 (低温) 的微布朗运动实现的，相应的松弛色散亦非单一化。

聚氯乙烯 (PVC)、聚碳酸酯 (PC) 和聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 等极性聚合物，因高频损耗较大，不能用于高频，但可与非极性聚合物以及交联聚乙烯 (XLPE)、聚丙烯 (PP)、聚酯 (PET) 等用作优良的绝缘材料。

2.1.3. 原子和电子极化

电介质内最普遍的极化，是原子 (或离子) 中的电子位移极化和分子中原子 (或离子) 的位移极化。按照原子模型的学说，在电场 $\vec{E}$ 作用下，电子云和原子核将受到大小相等、方向相反的电场力 $Z\vec{E}$，使电子云重心与原子核发生相对位移 x 而被极化了，所产生的感应偶极矩为 $\vec{\mu}=Zx$。此 $\vec{\mu}$ 与弹性联系之带粒子产生的偶极矩极为相似，其自然振动频率在光频范围内，所以电子极化又称光极化，建立或消除这种极化的时间极短，约为

表 2　物质按常温、常压下 γ-ρ 值分为导体、半导体、绝缘体 (电介质)[2,5]

γ S/m	10^{8}	10^{5}	10^{2}	10^{-1}	10^{-4}	10^{-7}	10^{-10}	10^{-13}	10^{-16}	10^{-19}
ρ Ω·m	10^{-8}	10^{-5}	10^{-2}	10^{1}	10^{4}	10^{7}	10^{10}	10^{13}	10^{16}	10^{19}
	导体		半导体					绝缘体		
	金属	锗	硅	氧化铜	硒	蔗及有机半导体	碱玻璃	云母压器油	聚氯乙烯	聚乙烯
	银、铜、镍									

$10^{-15}\sim10^{-16}$s。

非极性聚合物（如聚乙烯、聚苯乙烯、聚四氟乙烯等）在交流电场作用下，不发生松弛色散，其极化主要是电子极化；介质损耗取决于由杂质引起的电导率 γ。ε、$\mathrm{tg}\delta$ 遵守下式[1]：

$$\varepsilon=\varepsilon_\infty=n^2$$

$$\mathrm{tg}\delta=1.8\times10^{10}\frac{\gamma}{f\varepsilon}$$

式中 n——光折射率。

这类非极性聚合物的杂质电子电导率很小，如无定形聚苯乙烯在室温下 $\gamma\geqslant10^{-14}$S/m，其 $\varepsilon\approx2$，$\mathrm{tg}\delta\approx2\times10^{-6}$。在从工频到高频的范围内，其 $\mathrm{tg}\delta$ 与频率的关系很小。故可用作高频同轴电缆及无线电电容器的高频绝缘材料。

非极性（包括弱极性）液体，如绝缘漆的溶剂（四氯化碳、苯、甲苯、二甲苯等）、浸渍剂或组成油纸、油膜复合介质的绝缘油（如矿物油、十二烷基苯、硅油、二芳基烷等），它们的极化主要是电子极化。

原子（离子）的极化，是构成分子中的原子（或原子基团）、离子在电场作用下发生相对移动成原子（离子）位移所形成的。

许多共价键结合的极性分子，如 HCl，NH_3、HBr 等，在电场作用下引起键长的增加，使分子固有的偶极矩发生变化，而产生原子的位移极化。

2.1.4. 界面极化

在电绝缘中用的复合电介质，如油、纸和膜（电容器中）、橡胶和气体（电缆中）、云母、漆布和薄膜（电机、电器中）的组合绝缘，是串联的复合电介质。它们都是由两种或两种以上 ε、γ 不同的电介质组成，当直流电压长时间作用时，会在其层间界面上引起电荷的缓慢积聚，即发生空间电荷极化，称为界面极化（或夹层极化）[2]；在交流电压下有松弛色散和吸收现象，就是被称为马克斯韦尔-瓦格纳的界面极化和损耗。在极低频下发生这类极化的过程最强烈。

2.1.5. 电介质的色散与吸收

均匀的极性电介质，在直流电场下发生电子、原子（离子）极化和偶极转向极化；结构不均匀的电介质（如复合电介质），还有空间电荷极化。这些极化，也可在电气频率范围内的交流电场作用下发生。但在红外区（$f=10^{12}\sim10^{14}$Hz）光频范围内，只可能有电子、原子的极化。当频率再增加到紫外区（$f=10^{14}\sim10^{16}$Hz）时，仅出现电子极化了。因此，电磁波从电频扩展到光频时，将使介电常数随频率的变化而变化。这一现象称为介电色散（或弥散）[2]。在电频范围内由偶极极化引起的色散叫松弛色散，是由于极性分子（或基团）间相互碰撞或受到周围分子的束缚所引起的；而电子极化或原子极化在光频范围的色散，属于谐振色散。

2.2. 绝缘电阻与电阻率

绝缘材料用作电网各部件的相互绝缘或对地绝缘时，必须具有足够的绝缘电阻。而绝缘电阻决定于体积电阻与表面电阻。因此，当试样与实际应用的部件有相同的形状时，绝缘电阻的测定结果意义最大。此外，绝缘材料的体积电阻率和表面电阻率，可作为设计和制造具有特定绝缘电阻的绝缘体和绝缘结构的依据。

为满足不同工作条件对绝缘电阻的要求，还必须查明体积电阻率与表面电阻率随温度、湿度的变化。此外，材料的体积电阻率，还可用来考核它的质量均匀性。

至于绝缘电阻或电阻率的测量，则可以间接地说明绝缘材料介质击穿、损耗因数、含湿量、固化或老化程度等的实际状况。

固体电绝缘材料电阻、体积电阻率的试验标准，是 GB1410—78，相应的国际标准是 IEC—93（固体绝缘材料），IEC 247（液体绝缘材料），以及 IEC 345（在升温试验条件下）。

表面电阻率的试验，一般是按国际电工标准 IEC 93 所规定的方法来进行。

2.3. 相对介电常数

以绝缘材料为电容器极板间介质和同样电容器但真空为介质时的电容器之比，称为该绝缘材料的相对介电常数或相对电容率，以 ε_r 表示，即

$$\varepsilon_r=\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$$

式中 ε_0——真空的介电常数，

ε——电介质的介电常数。

绝缘材料的相对介电常与材料的极化形式有关，为介质极化的本性所决定。各种气体介质的 ε_r 均近乎等于 1。大多数常用液体和固体介质 ε_r 约为 2～10；分子结构为非极性或弱极性的变压器油、石蜡、聚乙烯、聚四氟乙烯等，ε_r 约为 2～2.5；偶极性的氯化联苯、聚酯、纤维材料等，ε_r 约为 4～6；离子式材料的云母、玻璃、普通陶瓷等，其 ε_r 则可达几百甚至几十万。

介质的 ε_r 值表示储存静电能量的性能。电容器用介质要求 ε_r 愈高愈好（当然，同时也要求介质的电气强度高）；电力电缆作分阶绝缘时，靠近线芯附近的绝缘材料要求 ε_r 较高。在其它绝缘结构中，一般均不要求 ε_r 值过高；ε_r 高时将不利于电场的分布，并增加介质的能量损耗。

测定固体绝缘材料介电常数的标准号，是

GB 1409—78。

2.4. 介质损耗因数

对完全充满了绝缘体（绝缘材料）的电容器两极施加交流电压时，电流与电压的相位差是 $\pi/2$，如图1所示。它的介质损耗角正切 $\mathrm{tg}\delta$ 称为介质损耗因数，也是有功功率 N_a 与无功功率 N_r 的比率，即 $\mathrm{tg}\delta=N_a/N_r$。

电容器的介质损耗因数（$\mathrm{tg}\delta$）与功率因数（$\cos\varphi$）的关系如下[6]：

$$\cos\varphi=\frac{N_a}{N_s}=\frac{N_a}{\sqrt{N_a^2+N_r^2}}=\frac{\mathrm{tg}\delta}{\sqrt{1+\mathrm{tg}^2\delta}}$$

式中 $\varphi=90-\delta$；

N_s——视在功率，$N_s=\sqrt{N_a^2+N_r^2}$。

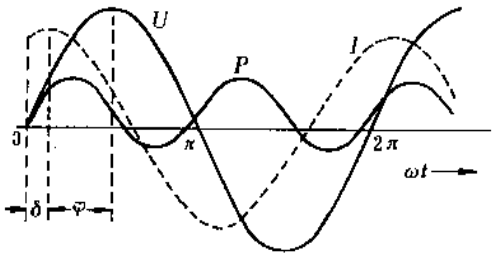


图1 波动交流电流与电压的相位差

U—电压；I—电流强度；P—随时间(t)函数变化的功率；δ—损耗角；φ—相角；ω—角频率

在电绝缘技术中，介质损耗因数用来衡量介质损耗的大小，是电绝缘的重要基本性能之一。它包含泄漏电导损耗与极化损耗两部分。对于纯净的非极性材料（如石蜡、电容器油、聚乙烯、聚四氟乙烯等）和某些损耗小的离子式材料（如白云母、高频瓷、石英玻璃等），电导损耗是主要的。对于常用的偶极式材料（如纸、三氯联苯、酚醛树脂、聚酯薄膜等），除电导损耗外，偶极式损耗占重要部分。电导式损耗在所有材料中均存在，且随温度升高而增大。当温度更高（80～100℃以上）时，各种绝缘材料的损耗均以电导损耗为主，近似地按指数式上升。

当相对介电常数相同时，允许单独地以介质损耗因数，比较不同绝缘材料固有介质损耗的大小。

介质损耗因数的测量程序，可按照国家标准 GB 1409—78（相当于国际电工委员会标准 IEC—290）来进行。

2.5. 介质损耗指数

由于电介质的吸收电流由两分量组成，故可将相对介电常数写成复数的形式：

$$\varepsilon_r=\varepsilon'-j\varepsilon''$$

式中 ε'——相对介电常数，$\varepsilon'=\varepsilon_r$；

ε''——损耗指数，$\varepsilon''=\varepsilon_r\mathrm{tg}\delta$。

电介质在单位电场强度下电场交变一次所产生的单位体积介质损耗的功率 P_v（$\mathrm{W/cm^3}$），

$$P_v=\omega\cdot\varepsilon_0\cdot\varepsilon''_r\cdot E^2\cdot 10^{-14}$$

式中 ω——角频率，$\omega=2\pi f$（Hz）；

ε_0——电常数，$\varepsilon_0=0.08854\mathrm{PF/cm}$；

E——电场强度，V/cm，

$$\varepsilon''_r=\mathrm{tg}\delta\cdot\varepsilon_r。$$

由于单位体积介质的有功功率与介质损耗指数成正比，故介质损耗指数值大时，介质发热也大。

固体绝缘材料介质损耗指数的测定，按照国标 GB 1049—78（相当于国际电工委员会标准 IECPub-250）的规定进行。

2.6. 电介质的击穿与击穿电压

当作用于电介质的外施场强升高到某一定值时，介质便由介电状态突变为完全导电状态——电介质击穿。此时通过介质的电流递增，通常以介质伏-安特性的斜率趋于零$\left(\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}I}\to 0\right)$作为发生击穿的标志。如图2所示。$U_B$ 为击穿电压；击穿场强 E_B 被称为击穿强度（亦称电气强度或介电强度）。

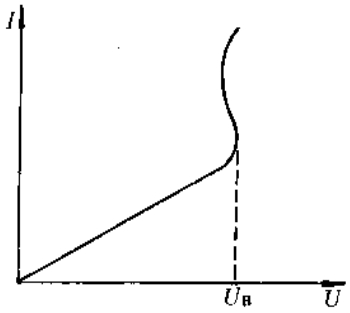


图2 一般电介质的伏-安特性

均匀电场下的击穿强度是电介质的另一电性参数，它决定于介质在电场作用下保持介电性能的极限能力。因而在很多情况下，E_B 成为决定电工、电子绝缘设备最终寿命的重要参数。

电介质击穿的地方产生电火花，甚至电弧。电弧可使电介质和电极发生熔化、烧坏、开裂以及其它类似现象。在固体电介质中可发现呈打穿的不规则小孔状的击穿痕迹。

在液体或气体电介质发生击穿时，由于物质微粒的流动性大，除去电压后，被击穿部分能完全恢复到初始

的状态（如果击穿电弧的容量和持续时间没大到足以使电介质在整个容积内发生本质变化时）。

各种材料在不同试验条件下，所发生的击穿现象和机理不同，有电击穿、热击穿及放电击穿三种形式[7][8]，如图3所示。

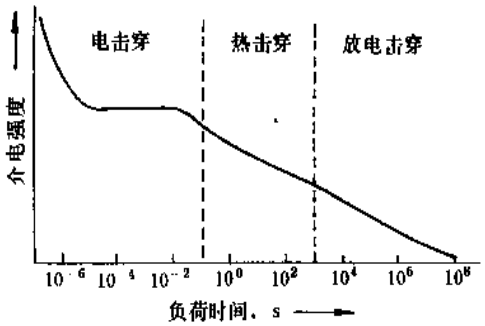


图3　击穿的三种形式

（1）电击穿　在强电场作用下，电介质内部带电质点剧烈运动，发生碰撞电离，破坏分子结构，增加电导，以致最后击穿。通常，纯电的击穿是在施加电压（高峰负荷）下发生的，故击穿电压值相当高。

（2）热击穿　在强电场作用下，电介质内部由于电导损耗和介质损耗而产生热量，如果未能及时散发出去，就会使电介质内部温度升高，导致分子结构破坏而击穿。

（3）放电击穿　在强电场作用下，电介质内部包含的气泡首先发生碰撞电离而放电，杂质也因受电场加热而产生气泡，于是使气泡放电进一步发展，导致整个材料的击穿。

击穿电压的测量，是在工频电压下进行的。常用的方法有三种，即静电电压法，互感器测量法，绕组测量法。不论用哪种方法测量击穿电压，均要求电压的测量误差不大于3%。

击穿电压的高低不完全表征电介质的特性，还与试样厚度、增压速度、试验电压的方式（交流或直流）、施加电压的持续时间、环境温度、湿度、试验的化学态、均质性、周围介质、电极尺寸和位置有关。因此，在进行击穿试验时，必须严格地遵守GB 1408—78[相当于国际电工委员会IEC—243（固体电介质）和IEC—156（液体电介质）]的规定。

2.7.　介电强度

通过介电强度可以检查材料的质量，指明其变异、均匀性及劣化的程度。但对于电气设备而言，材料的介电强度，只能供作“筛选材料”之用，而不能直接用于绝缘结构的设计。因为电气设备的绝缘体在运行中会发热、产生机械应力、局部放电，因而使绝缘材料的介电强度低于其初始值。故设计绝缘结构所采用材料的介电强度（数据），必须从绝缘结构的模拟试验和老化试验获得。

材料介电强度的测量，按照国标GB1048—78（相当于国际电工委员会标准IEC Pub243）的规定进行。即以一定的升压方式，在试样上施加电压，直到试样击穿。此时试样的平均介电强度 E_b，按下式计算：

$$E_b=\frac{U_b}{d}$$

式中　U_b——击穿电压，kV；

d——试样的平均厚度（取材料的原有度），m。

在常温下各种固体电介质击穿强度，见表3。

表3　各种固体电介质击穿强度的比较[2,23]

固体电介质名称		直流下的 E_b，MV/m
离子晶体	NaCl	150
	KBr	80
石英（SiO_2）	石英玻璃	670
	水晶	540
云母	天然云母	1000～1500
	合成云母	600
玻　　璃		170～600
聚合物	聚乙烯	630～700
	聚氯乙烯	650
	不饱和聚酯	560
	聚酯	600
	聚甲基丙烯酸甲酯	1000
	聚乙烯醇	300

2.8.　电晕放电和耐电晕放电性

在绝缘体中的某处几乎总是存在着微孔或间隙，因而，当热膨胀、热老化或粘合不牢时，会出现气体、分层、断开、收缩等现象；这时，在低于击穿的电压下，空隙中的气体发生游离并放电；这种气体局部放电即电晕放电。出现电晕放电的电压值为

$$V_i=93.564\ (t_1/\varepsilon'_r)^{0.46}$$

式中　t_1——绝缘厚度，m；

ε——固体绝缘的介电常数[1]。

V_i不完全表征绝缘材料的本质，而与绝缘物体系和制造方法有关。

(1) 电晕放电会导致绝缘体的老化 在放电过程中，带电粒子直接碰撞；从放电时电场强度和空气平均自由行程估计电子的能量平均为3.2eV。C—C键能约4eV，电离能约10～11eV，说明高能电子有可能切断主链碳碳链。实际上主要冲击分子外层的C—H键。因此，在电晕放电作用下主要产生大量氢气。

(2) 局部发生高温 一次放电的时间约10^{-7}s，使放电附近表层约5×10^{-11}cm³材料平均温升170℃，最高点温度可达1000℃，而可能导致熔化、化学分解及热冲击作用。

(3) 放电中的活性产物 如氧O、O_2^-、O_2^+等，有促进老化的作用。

绝缘材料在这些因素作用下，首先使材料表面慢慢发白、变脆，接着表面发生粗化甚至出现凹坑；然后放电集中于凹坑并向绝缘材料内部发展，通过树枝化老化发展阶段直到材料的击穿。

绝缘材料的耐电晕放电性可以用材料表面因放电侵蚀而剥离的速率（失重变化）和氧化难易程度（增重变化）来衡量。在平行板电极电晕放电试验中，直接曝露于电晕放电下的试样，其重量变化规律为[2]：

$$\Delta G_A=-P_i+Q_A\ (1-e^{-t/\tau_A})$$

处于放电区外围但处于放电产生的气氛笼罩下的间接曝露试样，其重量变化规律为：

$$\Delta G_A=Q_B\ (1-e^{-t/\tau_B})$$

式中，P、Q_A、τ_A、Q_B及τ_B是表征聚合物局部放电老化特性的常数。

在上两式中，Q_A愈小表明材料愈难氧化；P值（绝对值）愈小，表示材料在放电中愈不易受侵蚀而剥离。用平板法对各种聚合物试样进行电晕放电试验的典型结果如图4所示[2]。图中各聚合物分别为：PI、PI-2——聚酰亚胺；PAI——聚酰胺酰亚胺；Si——聚甲基苯基硅氧烷；Si-A——有机硅醇酸树脂；PTFE——聚四氟乙烯；FEP——聚全氟乙丙烯；PVF——聚偏氟乙烯；FE-h——高压聚乙烯；PE-m——中压法聚乙烯；PS——聚苯乙烯；PE-1——交联聚乙烯和低压聚乙烯；PET——聚对苯二甲酸乙二酯；PPO——聚苯醚；PVC——聚氯乙烯；PC——聚碳酸酯；PP——聚丙烯；Nomex——芳香族聚酰胺纤维纸；CTA——三醋酸纤维素；CDA——二醋酸纤维素；PA——聚酰胺；NR——天然橡胶。

从图4可以看出，PI、PAI的P及Q_A值都很小，耐放电性好；Si及Si-A的P值很小，但Q_A值稍大；而PTFE、FEP、PVC的Q_A值最小。但P值大。这些材料皆具有较好的耐放电性能。CTA、CDA、PA等的P和Q_A值都很大，耐电晕放电性很差；其它材料介于中间。

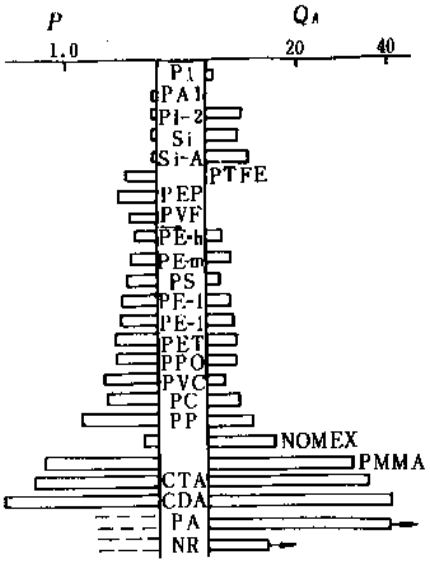


图4 各种聚合物的耐电晕放电性

P单位为mg/h；Q单位为mg

2.9. 耐电痕性

绝缘材料在户外或其它有污秽的环境中使用时，在电场和表面污秽的联合作用下，其表面将逐渐产生导电痕迹，甚至失去绝缘能力。

国际电工委员会把表面上生成的导电痕迹称为电痕（漏电痕迹），而把电痕化（漏电起痕）定义为在绝缘污秽表面上或表面附近的放电作用产生电痕的过程[9]。

为了确定绝缘材料能否用于户外或有污秽的环境，以及设计绝缘结构的爬电距离，就要测定绝缘材料的耐电痕性。为此，所采用的电痕化试验方法很多，约有十多种。它们都有各自的判定值。在国际电工委员会的标准（IEC664/664A）中，采用的是耐电痕性的对比指数(comparative tracking indices)，简称CTI值。按照CTI值的大小，对于用作低压技术的绝缘材料可区分为四组。它们的电气强度和电阻可以不计，但必须接近绝缘材料的范围。这四组材料是[9]：

Ⅰ组绝缘材料：CTI=600

Ⅱ组绝缘材料：CTI=400～575

Ⅲa组绝缘材料：CTI=175～375

Ⅲb组绝缘材料：CTI=100～150

按照国际电工委员会IEC—112试验方法试验时，绝缘材料的CTI值，就是它所能承受的最高电压值。各种常用绝缘材料的CTI值，列于表4。

在美国标准（ASTM D 2132）中，对绝缘材料的耐电痕性，是按照尘雾法寿命值来评定的。各种绝缘材料

的耐电痕化寿命，列于表5。

表4 绝缘材料的CTI值[2]

绝缘材料	CTI	绝缘材料	CTI
纸质层压板	80～140	玻璃纤维醇酸塑料	270
胶合木板	100～110	短玻璃纤维石棉三聚氰胺塑料	280
橡胶酚醛塑料	100～120	木粉脲醛塑料	300
木粉酚醛塑料	130	玻璃纤维三聚氰胺塑料	390～500
酚醛环氧云母塑料	140	聚乙烯	378～500
石棉酚醛塑料	140	丁基橡胶	500
酚醛石棉板	170	聚甲醛	>500
聚碳酸酯	180	聚丙烯	>500
石英、氧化铝环氧塑料	210	硅橡胶	>500
胶合石棉板	220	有机硅玻璃布	>500
丁基橡胶聚氯乙烯共聚物	240	聚甲基丙烯酸甲酯	>500
聚苯乙烯	250～319	白垩、氧化硅环氧塑料	>500
无机填料醇酸塑料	250～500	瓷粉粘土醇酸塑料	>500
玻璃纤维环氧塑料	250		

表5 绝缘材料的耐电痕化寿命（尘雾法）[2]

绝缘材料	寿命,h	绝缘材料	寿命,h
酚醛纸板	0.1	低密度聚乙烯	60
聚碳酸酯	0.2	聚丙烯	450
聚苯乙烯	0.3	聚甲醛	640
聚酯玻璃纤维塑料	0.3	聚四氟乙烯	>1000
环氧玻璃布板	0.4	乙丙橡胶	>1000
低密度聚乙烯(加2%炭黑)	0.9	硅橡胶	>1000
聚丙烯(加2.5%炭黑)	46		

在绝缘材料的化学分子结构中，含有苯环，裂解后容易形成游离基或共轭体系；含有氧化的基团，在电痕化放电过程中会产生有机半导体或石墨化结构。因此，容易电痕化。例如，酚醛树脂、聚苯醚、双酚A环氧树脂、聚碳酸酯等属于含苯环的材料；聚醋酸乙烯酯、聚氯乙烯等属于容易产生共轭体系的材料；纤维素属于易氧化材料；含氮聚合物属于容易生成碳化以外的其它导电物质（如硝酸）的材料。这些材料都不耐电痕化老化，故耐电痕性偏低。

不同材料表面有不同的表面张力和液体接触角。在低表面能的固体中，液滴接触角大，不容易形成连续水膜，因而可把表面电流值限制到最小值，而降低电痕化放电强度和减少放电频数，有利于提高材料的耐电痕性，例如聚四氟乙烯、硅橡胶、乙丙橡胶等。由于乙丙橡胶耐电痕性能比聚异丁烯更好，户外用电线绝缘可以更多的采用乙丙橡胶。

对上述聚合物及其它固体绝缘材料耐电痕性的测量和观察，包括：固体绝缘材料在电场与电解液的联合作用下，表面逐渐形成的导电通道；耐受表面形成电痕的能力，即能承受50滴电解液而没有形成电痕的最高电压值（相比起痕指数）和耐电压值（耐电痕指数）；由电痕而逐渐蚀损（绝缘表面）的现象和发展。绝缘材料耐电痕试验的说明和规定的国标号是GB 4207—84。

2.10. 耐电弧性

电器设备的绝缘部位，经常遭受着几毫安至几万安、几周期至几小时连续或间断的电弧作用。例如：断路器、熔断器等的电流切断时，其灭弧室隔弧板上的绝缘体——酚醛、环氧等聚合物承受着很大的电火花和电弧作用。在电弧作用下，绝缘体表面产生导电层，最终形成导电通道，使电弧熄灭。通常材料的耐电弧性高，材料表面形成导电通道所需的电流大、时间长，或者是使电极拉得远。一般是在规定条件下，以材料表面形成导电层（即使电弧熄灭）所需的时间判断其耐电弧性（按GB 1411－78高压小电流耐电弧试验方法），或以电极拉到电弧熄灭所达到的极间距离表征材料的耐电弧性（按低压大电流耐电弧试验方法）。不论采用哪种耐电弧试验方法，其测量原理都是模拟电弧产生的实际情况。有些材料在电弧作用下起燃，或者是熔融、发生火焰、开裂等，要在实验报告中加以说明，以区分其耐电弧性的优劣。

由于各种电器中所产生的电弧性质不同，有高压小电流电弧、高压大电流电弧、低压大电流或低压小电流电弧等的区分。对于不同的电弧，采用相应的耐电弧试验方法，可按照国标GB 1411—78和电工委员会标准IEC pub212—(1971)的有关规定进行。各种绝缘材料的耐弧性见表6。

2.11. 电介质的树枝化

树枝化是指固体介质由于电场作用而分解、气化产生如树枝一样的痕迹，它由充满气体的直径为数微米以下的微细“管子”所组成。

绝缘中存在尖端电极时，施加电压后局部发生电场集中现象，并从该尖端出发长出树枝状痕迹，最后发展到击穿。从诱发树枝到击穿的全过程就是树枝化老化。

表 6 绝缘材料的耐弧性[2,23]

材料	耐弧性(S)	材料	耐弧性(S)
酚醛树脂	炭化	玻璃丝三聚氰胺塑料	180
木粉酚醛塑料	炭化		
玻璃丝酚醛塑料	4～150	聚对苯二甲酸乙二酯	130
聚碳酸酯	10～120		
硬质聚氯乙烯塑料	60～80	聚酰胺	130～140
聚苯乙烯	60～80	低密度聚乙烯	135～160
玻璃丝聚酯塑料	60～120	环氧树脂	154～180
脲醛树脂	100～150	玻璃丝环氧塑料	150～180
三聚氰胺树脂	100～145	玻璃丝有机硅塑料	150～250
α纤维三聚氰胺塑料	110～180	聚四氟乙烯	>360

树枝化包括电树枝化、水树枝化和电化学树枝化三种形式[10][11]。

2.11.1. 电树枝化

电树枝化的开始是由尖端电极引起的。一般是导体毛刺或半导体层毛边刺入绝缘中，或者是混入了金属粉末、杂质、气泡以及局部电晕放电产生的凹坑，都相当于尖端电极。

2.11.2. 水树枝化

水树枝是电场和水联合作用产生的树枝状痕迹。实际呈蝶状，扇状等不规则形状。

2.11.3. 电化学树枝化

因环境污染或绝缘中的某些化学物质(如 H_2S)与电场联合作用所产生的树枝，称为电化学树枝，如腐蚀性气体在电缆线芯处扩散，与铜发生反应而形成 CuS、CuO，使电化学树枝呈褐色。电化学树枝的老化与水树枝的老化相似。

2.11.4. 树枝化击穿与耐树枝化性

固体电介质因树枝化引起的击穿称为树枝化击穿。表 7 为某些聚合物的耐树枝化性。耐树枝化性能参数有两个：一是“双针特性电压”，即选用一组（不少于 10 个）同样的双针电极介质试样在加电压 1h 内有 50%试样引发树枝的电压；另一个是“双针电压寿命”，即选用 10 个同样的双针电极介质试样在一定电压作用下的平均寿命。这两个参数可相互补充，因为前者只能表征介质试样的耐树枝引发性，后者还能评价介质的耐树枝扩展性。

表 7 聚合物树脂的耐树枝化性[2,10]

聚合物	双针特性电压，kV	双针电压寿命，h	
		15kV	20kV
聚砜	27.0	>120	>120
聚对苯二甲酸乙二酯（聚酯）	25.0	—	—
聚碳酸酯	19.0		—
交联聚乙烯	18.0	—	—
加稳压剂的热塑性聚乙烯	15.5	25.0	—
聚苯乙烯	12.5	>120	
低密度聚乙烯（MI①0.2）加抗氧化剂	11.0	—	
高密度聚乙烯	10.5	41.5	—
低密度聚乙烯（MI0.2）未加抗氧剂	8.0	23.8	
低密度聚乙烯（MI0.2）未加稳压剂	8.0	22	—
低密度聚乙烯（MI2.0）未加稳压剂	7.3	13.9	—
交联聚乙烯（交联后真空处理）	6.5	11.1	—
聚丙烯	7.0	—	—
乙烯醋酸乙烯酯（18%）共聚物	5.5	6.5	—
乙烯丙烯酸乙酯（18%）共聚物	5.0	7.5	—
乙丙橡胶		6.5	—

① MI（melt index）—熔体指数。

从表 7 可以看出，聚砜的耐电树枝化性特别高；主键中含有苯环的聚酯和聚碳酸酯的耐电树枝化性较好。在各类品种的聚乙烯中，其耐电树枝性以共聚物为最低，并按低密度聚乙烯到高密度聚乙烯的顺序增加，这是由于这些介质中的结晶性按同样次序递增所致。

2.12. 热性能

2.12.1. 导热性和导热系数

导热性表征电介质的传热性能。热产生于导体、磁路和绝缘介质。热从导体或磁路（磁导体）、绝缘体传导（散发）到周围环境的快慢，取决于电介质的导热系数。

导热系数就是单位面积、单位厚度、温度相差1℃时在单位时间内通过的热量。它是材料传导热能的热性参数。

绝缘材料的导热系数比金属低得多。不同材料的导热系数列于表8。

表8　材料的导热系数[12]

材　　料	导热系数 W/(m·K)
铜(纯度99.99%)	401① 398②
铝(纯度99.99%)	236① 237②
陶瓷(硅质的)	1.36②
瓷的、玻璃的	3.38②
浇注用环氧树脂(铝粉占77%)	1.72②
浇注用环氧树脂(硅粉占74%)	1.22②
环氧玻璃布板(环氧树脂、玻璃布)	0.30②
电磁线用醇酸漆	0.21②
云母带(树脂浸渍的)	0.17②
聚酯薄膜	0.038①
酚醛纸板(酚醛树脂、纤维纸)	0.0076②

① 在373K下。

② 在298K下。

以油漆或低粘度树脂浸渍绝缘带，对橡胶、塑料掺入金属或其它无机材料的粉末(作为填料)，皆可提高它们作为电介质的导热系数。

导热系数采用平板导热仪测量。它可测定在0.029～2.32W/(m·K)以内板状、纤维状及粉末状材料的导热系数。

2.12.2. 热膨胀和线性热膨胀系数

温度每升高1℃，每1cm长的物质的伸长率称为线性热膨胀系数。表示物质在某一温度范围内线性热膨胀特性的，称为平均线性热膨胀系数。

当固体绝缘材料与其它材料组合使用时，会因它们的热膨胀系数不同而引起机械应力。故以测量热膨胀系数来评定固体绝缘材料与其它材料组合的适用性。

热膨胀系数的测定，按照GBJ306—70(相当于美国ASTM D696—79)的方法进行，即把试样安放在膨胀仪上，调节温度到测试所需的最低温度，然后以2℃/min的升温速度加热，记录试样长度变化与温度关系，按下式计算线性热膨胀系数：

$$\alpha=\frac{\Delta L}{L\Delta t}$$

式中　α——试样在所测温度范围内平均线性热胀系数；

ΔL——在测定温度范围内试样的长度伸长，mm；

Δt——温度变化范围(取高、低两点的温度差)，℃；

L——试样在开始试测温度时的长度，mm。

在计算α时，采用高、低温两点来确定ΔL和Δt。各国标准中所取这两点温度略有不同。例如，美国ASTM取用−32℃到28℃；其它国家取用室温到80℃；我国GB取用0℃到40℃。

在电绝缘的应用中，一般要将绝缘材料与导体、磁芯或其它零部件粘合起来，以覆盖漆或橡胶、塑料敷在电磁线上，用树脂熔敷或注浇成构件。当这些材料的热膨胀系数相差很大时，它们之间可能分裂或产生裂痕，而导致传热(散热)不良、电晕及局部放电的递增。

各种材料的热膨胀系数，可能相差几个数量级。例如，聚乙烯为2.13×10^{-4}/℃，而云母为13×10^{-6}/℃。所以，在设计绝缘结构、确定绝缘制品的加工方法时，应考虑到不同材料的热膨胀系数产生的影响。

2.12.3. 热　解

在热、热氧或光氧等因素的作用下，高分子有机材料的化学键断裂，形成最初的自由基。自由基是反应能力很强的活化中心，从而引出一系列自由基链锁反应的降解反应和交联反应。降解反应使主链化学键断裂，而降低聚合度；或者是主链化学键的侧基、侧链断裂，而产生低分子挥发物，最终导致聚合物的分子量下降。交联反应使分子量增大，并逐渐形成网状结构。

因而，作为绝缘材料的聚合物，如聚烯烃类的聚乙烯、聚丙烯等，在使用中长期受热、热氧(空气中的氧)的作用，先变色、失去光泽，随后是龟裂、纹裂、粉化、起泡、剥落、变形，伴随有机械强度的下降、发脆、弹性模量增大(或相反)、硬度下降、伸长率提高(或相反)等的变化[13]。若干高分子有机材料的热降解特性列于表9。

从表9可以看出，最易解聚的聚合物是聚甲醛、聚-α-甲基苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯。从分子结构上看，自由基旁有其它体积较大的原子或基团，阻止自由基向其它分子或其它部位转移，因而比较容易解

聚。

表9 高分子有机材料的热降解特性[2,13]

聚合物	T_s(半衰期温度)℃①	单体产率%	活化能②
聚甲基丙烯酸甲酯	238	91.4	126(30)
聚-α-甲基苯乙烯	287	100	231(55)
聚异戊二烯	323	-	-
聚环氧乙烷	345	3.9	193(46)
聚异丁烯	348	18.1	206(49)
聚苯乙烯	364	40.6	230(55)
丁(75)苯(25)橡胶	375		
聚三氟氯乙烯	380	25.8	239(57)
聚丙烯	387	0.17	243(58)
聚乙苯	399		
聚乙烯(支化)	404	0.03	264(63)
聚丁二烯	407		
聚亚甲基	415	0.03	264(63)
聚甲苯	430		210(50)
聚对二甲苯	432		306(73)
聚四氟乙烯	509	96.6	338(80.5)
聚甲醛		100	
聚对苯二甲酸乙二酯			159(38)

① 加热40～45min,失重50%的温度;

② 单位kJ/mol,括号中单位kcal/mol。

2.12.4. 玻璃化温度

聚合物由高弹态向玻璃态转化时（或相反过程的转化）所处的温度称为玻璃化温度，以T_g表示。在此温度以下时，聚合物的大分子链段的自由运动被冻结，热膨胀主要是克服分子间的次价力，因此，聚合物的容积随温度的增加而呈线性增长；当温度升高到T_g温度以上时，被冻结的链段解冻，能够自由运动，而且高分子链本身由于链段的扩展运动也发生膨胀。温度与容积关系的曲线的转折点即为玻璃化温度。在此温度时，不仅模量有数量级的变化，而且其它物性如比容、比热容、折射率、介电损耗、核磁共振吸收谱宽度等都表现出急剧的变化。聚合物的玻璃化温度也就是利用这些物性和温度的这种特殊关系来测定的。

T_g是塑料的最高使用温度，又是橡胶的最低使用温度。因此，它是表征聚合物性能的一个重要指标。

在电绝缘应用中，热固性聚合物的玻璃温度与聚合（固化）条件密切相关，通常高于70℃；而热塑性聚合物的T_g，一般低于室温。

由于目前测定高聚物的玻璃化温度无统一的方法，而每一种方法测试结果又有很大差别，故在提及某一材料的T_g时，必须阐明所用的试验方法及测定时条件，以便在分析结果时加以考虑。

表10 聚合物的热稳定性[2]

聚合物	200h温度上限℃	1000h温度上限℃
聚氯乙烯	60～90	60
聚苯乙烯	60～90	60
聚异戊二烯	60～90	60～80
聚甲基丙烯酸酯	70～100	60～80
聚烯烃	70～100	60～90
聚酰胺	100～150	80～100
线型聚氨酯	130～180	70～110
不饱和聚氨酯	130～220	80～110
环氧树脂	140～250	80～130
交联聚氨酯	150～250	100～130
聚碳酸酯	140	100～135
线型聚酯（PETP）	140～200	100～135
交联芳香聚酯	180～250	120～150
聚苯醚（PPO）	160～180	130～150
聚砜	160～180	130～150
氟弹性体	200～260	130～170
硅弹性体	200～280	130～180
聚酯酰亚胺	200～280	150～180
聚酰胺酰亚胺	200～280	150～180
硅树脂	200～300	150～200
聚全氟烯烃	230～300	150～220
聚二苯醚	230～300	180～220
芳香聚酰胺	250～300	180～230
聚酰亚胺	300～350	180～250
聚四氟乙烯	300～350	180～250
聚苯并咪唑	350～400	250～300

2.12.5. 热寿命和热稳定性

绝缘材料的热寿命，主要取决于热老化和热氧老化的过程。热老化是绝缘材料长期受热作用所引起的最基本的老化形式。热氧老化是绝缘材料因热和空气中氧联

合长期作用所引起的老化。由于热老化和热氧老化都和老化因子热有关，在习惯上一般都称为热老化[16]。

大多数脂族、聚烯烃类聚合物很容易热氧老化。因此，在应用中必须加入适量的抗氧化剂（如酚类、芳族类或其它抗氧化剂）。据实验统计和粗略推算，这类聚合物的热氧化速率，大致是每升温8℃而增加一倍。

在热老化的长期过程中，聚合物因分子结构产生的化学变化而变脆、硬或收缩、纹裂等，并产生挥发物和其它活性物质。其中挥发物会导致局部放电和击穿，而活性物质会腐蚀和进一步损害绝缘体。

各种聚合物绝缘材料的热老化(包括热氧老化等)速率和温度有密切关系[13]。因此，它们的热稳定性、热寿命与温度升高、热老化速率加快成反比。一些聚合物的热稳定性列于表10。

2.12.6. 热寿命预测

有机材料的热老化主要是其内部氧化、热解、解聚、化学浸蚀等所造成，即综合的化学反应速率（Chemical-rate Phenomenon)所带来的结果，可用阿尔赫奈厄(Arrhenius）方法——化学反应速率 K 与热力学温度 T 的关系式表达如下[14][17]：

$$K=Ae^{\frac{E}{RT}}$$

式中　E——反应的活化能；

R——以摩尔为单位的气体常数；

T——绝对温度；

A——碰撞系数（取决反应物浓度的常数）。

如果材料的物理性能从初始值 P_0 下降到失效标准值 P_f 所经历的时间为材料的热寿命（或失效时间）t，则综合上述关系，就可得下式：

$$\lg t=a+\frac{b}{T}$$

式中　a、b——特定材料在一定温度范围内的常数。

上式表明材料热寿命对数与热力学温度倒数的关系，即耐热关系呈线性。提高温度可以加速材料的老化。热老化试验是将材料暴露在比预计工作温度高3～4℃的温度下，测定物理或电气性能随时间的变化，来求取热寿命，从而确定耐热关系，然后用外推法求取工作温度下的寿命。

对于电磁线、覆盖绝缘及绕组绝缘所用缩醛漆、环氧漆、聚酯漆、聚酰亚胺漆等的寿命预测，以阿尔赫奈方法为主。

此外，还可用热失重指数分析法来评价绝缘材料的老化寿命。热失重指数TI可从下式计算求得[15]：

$$TI=\frac{A+B}{2K}$$

式中　B——失重50%的温度，℃；

A——在热失重曲线上50%和20%两个失重点联线与基线（0热失重温度）交点的对应温度；

K——在每种材料试验中推算（或诱导）的因数。

每种材料皆有固有的热失重温度指数曲线。如图5所示。在聚酰亚胺（kapton）膜的热失重试验中，$(A+B)/2K=240$。

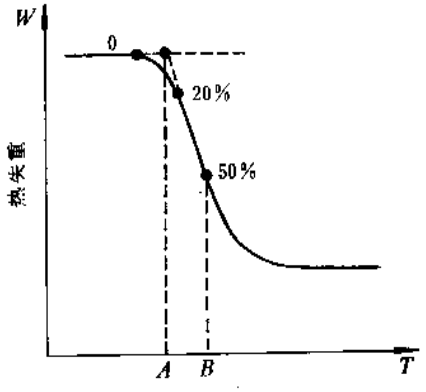


图5　热失重温度指数 TI 计算用曲线图

由于存在着很多相互影响的因素，故评定绝缘材料的热寿命，不能仅用某些单一的试验方法。而是要依靠各种功能性试验方法，包括绕组原型模拟试验、电机整体绝缘试验与正、反转加速老化试验等。

2.12.7. 绝缘耐热等级与耐热性

根据材料的化学组成分及运行经验，对绝缘材料和绝缘结构的耐热性，划分为六个等级[19]，即A级，耐温105℃；E级，耐温120℃；B级，耐温130℃；F级，耐温155℃，H级，耐温180℃；C级，耐温180℃以上（见表17）。

随着绝缘材料和电绝缘技术的发展，发现绝缘材料和绝缘结构的耐热性既有联系又有区别，有必要分开来表示。因此，国际电工委员会1974年正式推荐采用温度指数和耐热概貌来表达绝缘材料的长期耐热性[20]。温度指数是在特定试验条件下，规定的热寿命时间所对应的温度，一般是指在热寿命与温度的耐热关系中，相当于20000h的摄氏温度。耐热概貌共包含三个温度值，前两个相当于耐热关系中20000h与5000h的温度，后一个指5000h处，95%置信界线下限温度。近年来在广泛进行各类材料试验的基础上，对耐热性的表达及试验数据的处理，国际电工委员会（1982年）提出以耐热指数的

新概念代替耐热概貌。耐热指数由两个温度值组成，第一个温度值为温度指数；第二个是半寿命温差。半寿命温差是耐热关系中，温度指数对应的寿命减少一半时，相应温度的差值。耐热指数比耐热概貌更直观、简便、清楚地表达了耐热关系式，便于材料在不同温度下进行比较。从而更接近正确地评价材料的耐热性。

2.13. 耐腐蚀性

2.13.1. 耐电化学腐蚀性

在绝缘材料中发生的电化学腐蚀过程，一般具有电化学规律性。但由于其导电能力低，流过的电流很小，电化学腐蚀要相当长的时间，即直流电或脉冲电压施加足够长时间，流过相当的电量以后，材料才会发生电化腐蚀的明显变化。

此外，材料在制备过程中残留的痕量杂质，特别是水和离子对材料产生的电化学腐蚀作用最大。

2.13.2. 耐化学腐蚀性

在使用中的绝缘材料，除可能接触到氧、臭氧外，还有水、氮和硫的氧化物、气体、溶剂、油、酸、碱以及其它有腐蚀性物质。抵御它们腐蚀的能力称为耐酸性或耐碱性、耐油性，等等。

常用绝缘材料耐化学腐蚀的相对稳定性列于表11。

表11 常用绝缘材料耐化学侵蚀的相对稳定性[2,23]

材料	耐溶剂性	耐冷冻剂		耐油性	耐酸性	耐碱性
		F-12	F-22			
聚四氟乙烯	A	B	B	A	A	A
聚酰亚胺	A	B	B	A	B	E
聚酰胺亚胺	A	B	B	A	B	D
聚酯酰亚胺	B	B	C	A	B	E
有机硅漆	C	B	E	E	B	D
聚酯漆	B	B	E	A	B	E
环氧漆	C	B	B	A	A	A
聚氨酯漆	C	B	D	—	B	C
油性漆	E	—	--	—	C	D

注：在用作电线漆时，耐化学腐蚀的相对稳定性顺序：A>B>C>D>E

按照国际标准化组织 ISO/R175—1961 (E) 的方法，对耐化学腐蚀性试验，是取一定规格的干燥试样浸入酸、碱、油或化学试剂中，在一定温度、经一定时间后，测定试样重量和尺寸的变化或者用材料的抗拉强度、伸长率的保留率来衡量这些性能。也可以根据试样是否溶解、膨胀、起皱、破碎或者未见物理变化而确定酸、碱、油等的腐蚀程度。

2.14. 耐户外气候性与防生物破坏

户外使用的绝缘材料承受着紫外线、潮湿的作用，微生物（霉菌和细菌）的侵蚀，以及生物（鼠、蛀虫、白蚁、穿木甲等）的啮齿伤害。因此，要求材料具有一定的耐户外气候性，并能防止微生物和生物的破坏。

2.15. 耐燃性与阻燃性

在大型发电站、地铁与地下客运系统、船舶与海上钻油平台以及地下采煤系统与高层建筑物等使用的电工设备，特别是电线、电缆的护套绝缘，要求具有防火性，即要求所用绝缘材料具有耐燃性或阻燃性。

耐燃性是指材料接触火焰时抵抗着燃或离开火焰时停止继续燃烧的能力。对耐燃性的测定，采用氧指数法、炽热棒法（间接火焰法）及水平燃烧法（直接火焰法）。

表12 各种材料的氧指数[2][22]

材料	氧指数 OI	
	标准料	阻燃料
绝缘用材料		
天然/丁苯橡胶 (NR/SBR)	17～20	21～25
交链聚乙烯 (XLPE)	17～20	21～25
三元乙丙橡胶 (EPDM)	19～22	23～27
聚氯乙烯 (PVC)	23～26	27～35
硅橡胶 (MQ)	24～27	28～36
聚乙烯 (PE)	17～18	19～25
护套用材料		
聚氯乙烯 (PVC)	23～26	27～38
氯磺化聚乙烯 (CSM)	24～27	28～40
氯丁橡胶 (CPC)	26～27	29～40
氟塑料 (PTFE)	95	—

(1) 氧指数法 按 GB 2406—80 的试验方法（相当于美国 ASTM D2863—77），氧指数是在规定条件下，试样在氧、氮混合气流中，维持平衡燃烧所需要的最低氧气浓度。以氧所占的体积百分数表示。其计算公式如下：

$$OI=\frac{[O_2]}{[O_2]+[N_2]}\times 100\%$$

式中 OI——氧指数，%；

$[O_2]$ ——氧气流量，L/min；

$[N_2]$ ——氮气流量，L/min。

OI值越大，说明材料的耐燃性愈好。各种材料的氧指数列于表12。

(2) 炽热棒法　按GB 2407—80（相当于ISO/R181　1961E）的方法，将试样一端与950℃的炽热棒接触3min，观察试样燃烧情况，以燃烧速率（mm/min）或燃烧失重率表示材料的耐燃性。

(3) 水平燃烧法　按GB 2408—80（相当于ISO/R1210—1970E）的方法，把试样一端固定并保持水平位置，另一端用明火直接燃烧，测量燃烧时间（s）、燃烧长度（mm）和燃烧率（mm/s）。从而，相对地评定耐燃性的好坏或等级。

在电工应用中，为了提高绝缘的耐燃性，选用燃烧时发热量小的材料，如表13所示。

表13　常用聚合物材料的燃烧发热量[1,2]

材　料	燃烧热 J/mol kcal/mol	理论火焰温度 ℃
聚乙烯	−1308（−312.5）	2120
乙烯-丙烯共聚物	−1511（−360.8）	2120
聚丙烯	−2036（−468.3）	2120
聚异丁烯	−2630（−628.2）	2130
聚四氟乙烯	34（8.01）	—
聚三氟氯乙烯	−131（−31.2）	320
聚氯乙烯	−2847（−680）	1960
聚偏二氯乙烯	−973（−232.4）	1840
聚氟乙烯	−1000（−238.8）	1710
聚偏二氟乙烯	−587（−140.3）	1090

在聚合物中含有卤族元素（氯、氟、溴）、氮及磷时，可增强其耐燃性。故在实用中更多地采用价廉的聚氯乙烯（含磷增塑剂）、氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯、溴改性的环氧树脂（按分子量计，含溴量>39%）等，作为防火的绝缘材料。

2.16.　耐低温性

在低温下，材料中原子或分子的无规则热运动减慢，结构趋于有序排列，偶极子冻结，载流子明显减少。即随着温度下降，绝缘材料的性能发生一系列的变化。高分子材料在低温下性能变化的趋势如表14所示。

从表14可知，在低温下，绝缘材料的电性能变好，对绝缘有利；热性能变差，对绝缘不利；机械性能变化对绝缘有利也有弊。这是在选用低温电绝缘材料所应考虑的。

2.17.　力学性能

绝缘材料的可用性主要取决于它的电气性能。然而，在许多应用中，力学性能也同样重要。

绝缘材料机械强度的测定是以特定标准试样来进行的。但是，由试样测得的强度值，随样品体积的增大而下降，故不能简单地用于绝缘构件。这一特征反映于易脆的、非金属的以及无机的各种材料。因此，在设计绝缘构件和电工设备时要考虑及此，并以修正的安全系数来计算。所得的计算结果虽然带有经验的性质，但也能够近似地符合破坏机械学和威比尔（weibull）统计法。

在力学性能试验中，只有抗弯曲强度值的重复性（可靠性）大。对于输变电用的陶瓷、玻璃绝缘子，测定抗拉强度是重要的。

表14　有机绝缘材料性能在低温下的变化趋势[24]

性　能	变化	性能	变化
拉伸强度 压缩强度 弯曲强度 弹性模量 拉伸-压缩疲劳强度	增大	收缩率	增大
		膨胀系数 比热 热导率	下降
		相对介电常数 介质损耗因素	下降
延展性 伸长率	下降	体积电阻率 击穿强度	增大
冲击强度 剪切粘结强度	增大或下降		

绝缘材料力学性能试验所采用的标准如下：

(1) 在拉伸强度试验中，拉伸强度以帕(Pa)表示，断裂伸长率以百分比表示，弹性模量帕(Pa)表示，屈服点以应力与应变曲线上的屈服点表示。在试验中采用的标准号是GB 1040　70，相应的国外标准是国际标准化组织ISO R527、ISO R1184；国际电工委员会标准IEC 394—2，IEC 454--2；美国标准ASTM D638，ASTM 1000。

(2) 压缩强度以帕(Pa)表示。所采用的试验标准号是GB 1041—70。相应的国外标准是国际标准化组织ISO604，美国ASTM D695。

(3) 弯曲强度以N/mm^2表示。所采用的试验标准号是GB 1042—70，相应的国外标准是国际标准化组织ISO 178，美国ASTM D790。

(4) 冲击强度以J/cm^2表示。所采用的标准号是GB

1043—70，相应的国外标准是国际标准化组织 ISO 179、ISO 180，美国 ASTM D256—81。

3. 绝缘材料

3.1. 气体绝缘材料

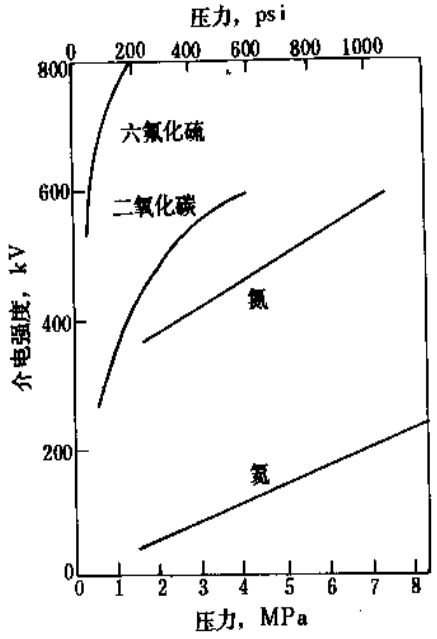


图6　在均匀电场下气体的直流介电强度随气压的变化曲线

作为绝缘的压缩气体，电导率很低，介电常数接近等于1；按照气体定律，其密度可以下式表示[22]：

$$\rho=\frac{M_r}{22.4}\times\frac{P}{101.3}\times\frac{273}{T}$$

式中　ρ——密度，g/L；

M_r——分子量；

P——气压，kPa；

T——绝对温度，K。

绝缘气体的基本性能是其介电强度，它与气压的大小有关。图6所示是几种气体的介电强度随气压大小而变化的特性曲线。它是以不锈钢电极相距（气隙）12.7mm、施加直流电压，按美国标准 ASTM D2477 的试验方法测定的。

图6中的曲线是在均匀电场下所测数据的结果[25]。

表15　常用气体的相对介电强度[22]

气　体	相对介电强度	气　体	相对介电强度
空气	0.95	CF_4	1.1
N_2	1.0	C_2F_6	1.9
CO_2	0.90	C_4F_8	2.3
H_2	0.57	$C\text{-}C_4F_4$	2.8
Ne	0.13	C_2F_5Cl	2.6
He	0.14	C_2F_4Cl	3.3
SF_6	2.3～2.5	CF_2Cl_2	2.4

① 试验电极间隙为 0.254cm。

② 介电强度是以氮的介电强度为1的相对值。

表16　各种绝缘气体的性能特点和主要用途[26]

名　称	性　能　特　点	主　要　用　途
空气	击穿强度低，在电弧作用下产生氧化物	以压缩态用于开关和电容器中
氮	纯度99.5%以上，工作场强为10～12kV/mm	大型变压器的保护气体
氢	在标准状态下，约为同体积空气重量的1/14.4，热导率是空气的6倍	大电机和发电机冷却介质
二氧化碳	不助燃，热导率和粘度比空气低	标准电容器介质
六氟化硫	纯度为99.95%以上，灭弧能力是空气的100倍，击穿强度为空气的2.3～3倍	在变压器、断路器，全封闭组合电器、避雷器、电容器和电缆中作介质
混合气体	由 SF_6 或氟化烃气体和其它气体混合，如 SF_6-He，SF_6-H，SF_6-N_2，C_4F_{10}-N_2，SF_6-CO_2，SF_6-N_2O 等，SF_6 含量达50～60%时，介电强度可达纯 SF_6 的85～90%	组合电器，电容器等的介质
真空	真空度为 10^{-4}～10^{-6}Torr①	断路器、静电发电机和粒子加速器等的介质

① 1Torr＝133.322Pa。

在实用条件下，气体所在的电场是非均匀的，即气体的介电强度随气压的变化，与图6所示的曲线有所不同。在均匀电场中，压力或密度增大，击穿电压增高，达到某一压力时出现饱和现象；不同气体出现饱和的压力不同。在非均匀电场中，击穿电压随压力或密度的变化较复杂；高压气体的击穿电压，在某一压力范围内出现压力增高而下降的反常现象；或者是压力（或密度）下降到某一压力时，击穿电压又开始上升；在真空度 133.322×10^{-4}Pa（10^{-4}Torr）以上，出现真空的放电特性，即击穿电压和压力几乎无关。

绝缘气体的相对介电强度列于表15。

各种绝缘气体的性能特点和主要用途见表16。

3.2. 液体电介质

在电气设备中能起到绝缘、传热、浸渍和填充作用，并且在常温下为液态的介质叫作液体电介质。它的同义词还有绝缘油、绝缘液体材料。

液体电介质主要用于变压器、油开关、电容器和电缆，以消除空气和气隙，提高绝缘介质的电气强度，改善设备的散热条件。在油开关中，液体介质还起到灭弧作用。

以液体介质代替空气或其它气体介质制造高压电气设备，可缩小体积，节省单位设备容量所用材料。

由于大多数液体介质具有可燃或可氧化性，而存在着可能着火和爆炸的危险，或者是产生水分、析出气体、生成酸和油泥。因此，在电绝缘的应用中，必须采取相应的防范措施。

液体电介质除以往用的植物油外，主要是矿物绝缘油和合成绝缘油。

3.2.1. 矿物绝缘油

矿物油的主要化学成分是 $C_nH_{(2n+2)}$和 C_nH_{2n}的复杂的烃类化合物。

(1) 变压器油　按其凝点分为10、25、45三个牌号。分别表示其凝点不高于－10℃、－25℃和－45℃。以便不同地区运行的变压器，选用不同牌号的变压器油。一般10号油用于平均气温不低于－10℃的地区；25号油用于寒区。45号油用于寒区和严寒区。各种油开关也用变压器油作绝缘和灭弧介质。其牌号规格和性能的标准编号是SY1351—76。

(2) 开关油　它用于断路器熄灭电弧和触头之间的绝缘。气温在－10℃以上地区，选用25号变压器油；在－20℃以上地区，选用45号变压器油。其牌号规格和性能的标准编号是SY1351—76。

(3) 电容器油　它用于电力电容器（如移相电容器、脉冲电容器等）和电讯电容器，起绝缘、散热和储能作用。

电容器油的牌号规格和性能的标准编号是GB4624－84。其中2号油比1号油性能好。由于不同电容器对液体电介质有特定的要求，故两个牌号的电容器油不能混用或互相顶替，更不得以开关油、变压器油代替。

(4) 电缆油　根据所制电缆的绝缘强度及输电电压分为35kV和高压充油电缆油两个牌号；它们的标准号分别是Q/SY1210—79、SY1356—80。

3.2.2. 合成绝缘油

根据不同电气设备的特点，可选用的合成油很多，其中主要的有[25]：

(1) 多氯联苯（PCB）　多氯联苯（又名氯化联苯）具有低毒性，对人体的健康有害，严重时使肝功能和神经系统遭受损害，甚至致癌。故在国内、外电工行业中都已禁止使用。但对原使用多氯联苯绝缘的电容器，进行维护、报废和多氯联苯垃圾处置时，可参见国际电工委员会IEC588—1和IEC588—4中的有关条款。

(2) 丁基氯代二苯醚　丁基氯代二苯醚是丁基氯代二苯醚和氯代二苯醚的混合物（如Edisol），其物理、化学、电气性能与多氯联苯（PCB）相当，而局部放电特性和低温下的介质损耗因数比PCB好。但价格比PCB高；用于浸渍纸膜和全膜电力电容器。

(3) 聚丁烯　聚丁烯是以石脑油分解后的C_4馏分异丁烯和正丁烯混合物经聚合得到的产物。其标准编号是IEC—465A。

聚丁烯可用作矿物系绝缘油的增粘剂及改性剂；在电容中作金属化纸的浸渍剂；与适当材料配合作为电绝缘的防潮密封材料。

(4) 烷基苯　烷基苯又叫十二烷基苯，粘度小，凝点低，介质损耗因数小，在电场作用下有较强的吸气性。

烷基苯主要用于充油电缆、电容器和变压器。

(5) 硅油　硅油是分子中含有—Si—O—骨架的线型低分子量聚硅氧烷液体化合物。其品种有二甲基硅油、甲基硅油和苯基甲基硅油。其最大特点是无毒、耐燃（不燃）、凝点低、热稳定好；缺点是粘度大，精制处理和浸渍困难，价格太高，故只能用于防火要求高的变压器和电容器。

(6) 含氟液体　可用作绝缘油的主要是全氟三丁胺[$(C_4F_9)_3N$]、氟代环醚（$C_8F_{16}O$）等。它们的沸点范围宽，挥发性大，属于不燃性液体（即所谓阿斯卡尔类液体），介质损耗因数低，介电强度高。

由于含氟液体的沸点低，易气化、粘度小，易渗透到变压器绕组的内部，蒸发吸热和冷却的效果好，故用含氟液体代替矿物油制造变压器可减小其体积和重量。此外，它还可用于制造电容器。但因价格昂贵，限制了

它的用途。

3.3. 绝缘用树脂

3.3.1. 酚醛树脂

酚醛树脂是极性分子高聚物，固化后形成交联网状结构。其热稳定性达300℃，但在120℃以上长期加热，树脂内部会产生细小裂缝，从而降低其机械和介电性能。

酚醛树脂有甲酚甲醛树脂、二甲酚甲醛树脂与苯酚甲醛树脂等品种；其中热固性酚醛树脂用作电工层压板、卷管和棒等的粘合剂和绝缘清漆；热塑性酚醛树脂用于电工压塑料、防腐漆、胶泥的粘合剂。

3.3.2. 氨基树脂

氨基树脂有脲甲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂和苯胺甲醛树脂。

脲醛树脂的耐电弧性优异，耐矿物油和霉菌，但耐水性差。用于电工层压制品积压塑料的粘合剂，也可用作绝缘漆或与其它树脂混合应用。

三聚氰胺甲醛树脂的耐热性、耐水性比脲甲醛树脂强，还具有优异的耐电弧性。用作耐弧塑料的粘合剂、涂料等。

苯胺甲醛树脂的机械强度高，容易加工，吸湿性和吸油性小。主要用作耐电弧、高频下使用的绝缘制品。

3.3.3. 聚芳酰胺树脂

电绝缘用的聚芳酰胺是由间苯二胺和间苯二甲酸的缩聚产物，牌号为HT-1（美国杜邦公司生产的Nomex）。它有良好的耐热性、耐磨性，受潮后和高温下都能保持较高的介电性能。

聚芳酰胺可制成聚芳酰胺纤维纸、粘合剂和涂料，用作F、H级电机、变压器的耐高温绝缘材料。

3.3.4. 聚氨酯树脂

聚氨酯是由多异氰酸酯和多元醇或聚醚(或聚酯)经缩聚而成的线型热塑性或体型热固性树脂。其分子主链结构单元中含有氨酯基$\left(\begin{array}{c}-NH-C-O-\\ \quad\quad\;\|\\ \quad\quad\;O\end{array}\right)$。称聚氨基甲酸酯，简称聚氨酯。

聚氨酯具有强极性和反应能力，对多种材料有较高的粘接性。由它配制的绝缘漆的漆膜耐磨，附着力强，弹性好，耐化学腐蚀。用聚氨酯漆涂覆电磁线具有直焊性和着色性好的特点。

3.3.5. 聚酯类树脂

聚酯树脂通常是指主链上有酯基$\begin{array}{c}O\\ \|\\ -C-O-\end{array}$的聚合物，也可用于电工材料。

(1) 醇酸树脂　它由苯二甲酸酐与甘油制得，粘结力强，耐热性高于虫胶；用作塑型云母板、衬垫云母板、整流子云母板等的粘合剂。

(2) 聚对苯二甲酸乙二酯树脂(PBT)　它是由对苯二甲酸二甲酯与乙二醇制得；其分子的排列规整，结构对称，分子的柔顺性较好，可用拉伸方法取向，广泛应用于制造电工用纤维和薄膜。

(3) 聚碳酸酯树脂　它是由碳酸的衍生物与二元酚制成的聚合物，抗冲击强度高，尺寸稳定性、透明性、耐热性、介电性能较好；用于制造薄膜，或通过浇法、注射、层压等方法制成绝缘零部件，可在120～130℃的温度下长期使用。

(4) 聚芳酯树脂　它是由芳香族二元酸或其衍生物与二元酚制得的聚合物，熔化温度（250～340℃）和热稳定性高；在高温下的机械与介电性能良好。可通过浇法、注射或层压法制成绝缘零部件，长期使用温度是180～220℃[28]。

3.3.6. 环氧树脂

环氧树脂是分子中含有环氧基$\begin{array}{c}\diagup\diagdown\\ -C\quad C-\\ \diagdown\diagup\\ \quad O\end{array}$的聚合物。它的固化物具有优良的机械、介电、耐热性和化学稳定性。按其化学结构分，计有双酚A缩水甘油醚树脂（简称双酚A环氧树脂），双酚S环氧树脂，酚醛环氧树脂，脂环族环氧树脂，溴代环氧树脂，四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯，酰亚胺环氧树脂等。

在电绝缘中配制绝缘漆、粘合剂、浸渍胶、浇注胶等，以采用双酚A环氧树脂（E型）和酚醛环氧树脂（F和FJ型）为多。在制造无线电零部件中，还采用脂环族环氧树脂及其它环氧树脂。脂环族环氧树脂的性能与双酚A环氧树脂不同的是，它的粘度较低。其固化物拉伸强度、压缩强度较高，而冲击强度较低；高温下的介电性能好，有较高的耐电弧与耐电晕性；能耐老化和耐紫外线的作用，而适合于户外应用。

E型环氧树脂性能的标准号是HG2-741-72。

3.3.7. 聚醚树脂

(1) 二苯醚树脂　二苯醚树脂是以二苯氧化物（即二苯醚）同亚甲基交联的芳香族系列聚合物。其机械性能高，甚至在腐蚀性介质作用下还保持着良好的机械强度。能耐水、耐油、耐酸碱及耐化学药品性；热稳定好，

表 17　适用于不同绝缘耐热等级的绝缘漆[27]

电机电器绝缘耐热等级（最高使用温度）	浸渍漆（型号，标准号）	覆盖漆（型号，标准号）	硅钢片漆（型号，标准号）	电磁线用漆（型号，标准号）	胶粘漆	绝缘浸渍纤维制品用漆
A 级绝缘（105℃）	沥青漆（1010，L30-10，JB873-66），油性漆	酚醛树脂溶液（1411，JB2723—80）	油性漆（1611，JB904—80）	油性漆（1710，1711，1712，1713Q/D156-66）	虫胶漆 油性漆	油性漆 沥青漆
E 级绝缘（120℃）	油性浸渍漆（1012，JB2715-80），醇酸浸渍漆（1030，JB2716—80），酚醛醇酸浸渍漆（1031，JB2717—80），三聚氰胺醇酸浸渍漆（1032，JB2718—80）	环氧酯气干覆盖漆（9120），醇酸灰瓷漆（1320，JB877—80），醇酸气干灰瓷漆（1321，JB877—80）		改性缩醛漆，聚氨酯漆（9171），耐冷媒缩醛漆，自粘性缩醛漆，单一涂层自粘直焊聚氨酯漆，无磁性聚氨酯漆	醇酸树脂漆	油性漆，沥青漆，醇酸树脂漆，聚氨酯漆
B 级绝缘（130℃）	醇酸浸渍漆（1030，JB2716—80），酚醛醇酸浸渍漆（1031，JB2717—80），三聚氰胺醇酸浸渍漆（1032，JB2718—80），环氧酯浸渍漆（1033，JB2719—80），酚醛醇酸浸渍漆（W2878），环氧醇酸漆（H30-6，8340），环氧无溶剂漆（110，672-1，9102，111，H30-5，594，9101），环氧聚酯无溶剂漆（1034），聚丁二烯环氧聚酯无溶剂漆环氧聚酯酚醛无溶剂漆（152，9103，110），间苯二甲酸系醇酸漆（W-129，W-1-292），不饱和聚酯无溶剂沉浸漆（G1142，G111）	醇酸覆盖漆（1230，JB2720—80），醇酸气干灰瓷漆（1231，JB875—80，1236，JB2721—80），环氧醇酸灰瓷漆（H31-5），环氧酯灰瓷漆（163，H31-4，164，H31-2），环氧聚酯铁红瓷漆（6341，H31-7）	醇酸漆（9161，5364）二甲苯树脂改性醇酸漆（9163）	聚酯漆（1730，JB2665—80），改性聚酯漆（TJ1731）水溶性聚酯漆，水乳聚酯漆，水散体聚酯漆，醇酸漆，环氧漆	酚醛环氧漆，醇酸树脂漆，环氧酯系漆	醇酸树脂漆，聚氨酯漆，丙烯酸酯系漆

续表

电机电器绝缘耐热等级（最高使用温度）	浸渍漆（型号，标准号）	覆盖漆（型号，标准号）	硅钢片漆（型号，标准号）	电磁线用漆（型号，标准号）	胶粘漆	绝缘浸渍纤维制品用漆
F级绝缘（155℃）	油改性聚酯浸渍漆（155），酚醛改性聚酯浸渍漆（155-1），亚胺环氧浸渍漆（F-130），环氧酯无溶剂沉浸漆，桐马环氧无溶剂沉浸漆，不饱和聚酯无溶剂沉浸漆（J1144，J801，G1142）	聚酯瓷漆（165）	环氧酚醛漆（9162），二甲苯树脂改性醇酸漆（9163）	聚酯亚胺漆，水乳性聚酯亚胺电泳漆	改性聚酯漆（TJ1731），聚酯亚胺漆（9173）改性聚酯亚胺漆	间苯二甲酸聚酯漆，环氧酯系漆，有机硅醇酸漆，聚氨酯漆
H级绝缘（180℃）	聚二苯醚浸渍漆（902），聚酯有机硅浸渍漆（1054），有机硅浸渍漆（1053；W30-1，QSZ105-65），低温干燥有机硅浸渍漆（911），聚酯改性有机硅漆（931，W30-P）有机硅玻璃丝包线漆（1152），聚酰胺酰亚胺漆（PAI-2）	有机硅醇酸气干瓷漆（167），聚酯改性有机硅瓷漆（169），有机硅瓷漆（1350，W32-3）聚酯改性有机硅漆（937）。	聚酰胺酰亚胺漆（PAI-Q），有机硅漆（947，W35-1）	聚酰胺酰亚胺漆，环氧改性酰胺酰亚胺漆，聚苯并二噻漆，水溶性聚酰胺酰亚胺漆，有机硅漆	有机硅树脂漆	有机硅树脂漆，聚酰胺亚胺漆，有机硅橡胶液
C级绝缘（180℃以上）	有机硅无溶剂漆（GWS-1，GWS-2）均苯型聚酰亚胺漆、聚马来酰亚胺漆，聚芳砜浸渍漆	聚芳砜漆，聚醚砜漆，聚苯并咪唑（PBO）漆	聚酰胺酰亚胺漆（PAI-Q）	聚酰亚胺漆，聚苯并二噻漆	聚芳砜、聚醚砜、聚苯并咪唑漆	聚芳砜、聚醚砜漆

注：表中（ ）内为电工或化工习惯用型号及标准编号。

表 18 绝缘熔敷粉末的品种与用途[27]

名 称	型 号	主 要 组 成	用 途
高温环氧粉末	CE1530，171，PF—1532	604环氧树脂，聚乙烯醇缩丁醛，石英粉，气相二氧化硅，双氰胺	涂层坚硬，光滑，耐潮和耐腐蚀。用于不受弯曲的电器部件绝缘涂敷，中小型电机熔槽绝缘，电器零件表面密封或防腐涂敷等
弹性环氧粉末	CE1531—1 TF1533	604环氧树脂，聚乙烯醇缩丁醛，双氰胺	涂层柔韧性良好，用于电机转子铜排熔敷绝缘和要求弯曲强度高的线圈以及其他零部件表面涂敷
	CE—1531—2	604环氧树脂，聚乙烯醇缩丁醛，癸二酸二酰肼	
	176	604环氧树脂、癸二酸聚酯、石英粉，聚乙烯醇缩丁醛，二氧化硅，双氰胺	
低温环氧粉末		601、604环氧树脂，聚乙烯醇缩丁醛，石英粉，癸二酸二酰肼，2-甲基咪唑，颜料	涂层坚硬，光滑，耐潮，耐腐蚀。能在较低的温度下固化。适用于小型变压器、电阻、电容线圈等电子元件的绝缘涂敷
聚酯粉末	174	聚酯树脂，填料	用于电机电器零部件的熔敷绝缘

可以长期在180～250℃下工作。

二苯醚树脂用作电工耐高温的层压制品、云母制品的粘合剂，还用来浸渍玻璃纤维和石棉制品等。

(2) 聚苯醚树脂　聚苯醚是2，6-二甲基苯酚的聚合物，亦称为聚二甲苯醚（PPO）。它的尺寸稳定性、耐水性良好；在广泛的频率和温度范围内，有较高的机械强度和介电性能。

聚苯醚树脂制备的绝缘漆、云母制品和高频印制电路板等，可供潮湿带地区使用。

(3) 聚苯硫醚树脂　聚苯硫醚是用对二卤化苯与硫化钠制得的高分子量的产物（PPS）。它在常温下具有很高的拉伸强度（达75.6MPa）和弯曲强度；介电常数为2.90(120℃)，tgδ为0.0028(120℃)，体积电阻率为2.1×10^{17}Ω·cm。

以聚苯硫醚制备的电磁线、电绝缘子以及电子元件等，可在高温或有腐蚀的条件下使用。

3.3.8. 聚砜类树脂

(1) 聚砜树脂　在聚合物分子结构中含有—SO_2—基的树脂，称为聚砜树脂。它有良好的介电、机械性能、耐热氧化和耐化学药品性；容易加工成型，制品的尺寸稳定。

聚砜用于制作电视机、连接器、电位计、继电器及开关等的零部件。

(2) 聚芳砜树脂　聚芳砜是用4，4′-二苯醚二磺酰氯和联苯在120～130℃下缩聚的产物。它用作耐高温的电器零部件，如连接器、线圈芯子、开关部件、电路板、电位计零件、电线电缆等的绝缘材料。

(3) 聚醚砜树脂　在聚醚砜的分子结构中，砜基和醚基之间是由对苯撑连接的，具有耐高温和氧化稳定性，便于加工。其长期耐蠕变温度达150℃；在200℃以上的温度下介电性能良好。它的用途与聚砜树脂相同。

3.3.9. 聚酰亚胺树脂

聚酰亚胺的分子主链含有亚胺环和芳环，属于阶梯型结构的聚合物；具有优异的耐热性和热稳定性；在−200℃～+260℃范围内的机械、介电性能和耐辐射性良好。按其分子结构的不同，有均苯型聚酰亚胺、含“铰链”基团的聚酰亚胺，不饱和聚酰亚胺和改性聚酰胺等产品。它们主要用作耐高温粘合剂、绝缘漆和涂层等。

3.3.10. 有机硅树脂

有机硅树脂是以硅-氧（—Si—O—）为主链的聚合物。其Si—O键的键能高达37.26kJ/mol，超过C—O键(31.40kJ/mol)、C—C键（24.53kJ/mol）、C—H键(36.55kJ/mol)。故其主链有很高的耐热性，即在温度180℃下可长期保持良好的介电性能，在受电弧、电火花作用时，即使产生降解，除去有机基（侧链），但表面余下的SiO_2同样具有良好的电绝缘性能。

在电绝缘中，有机硅树脂用于制备绝缘漆、漆布、层压制品及塑料等，供H级电机、电器作绝缘零部件。

3.4. 绝缘用漆、胶及熔敷粉末

3.4.1. 绝缘用漆

绝缘用漆（或绝缘漆）是电气绝缘漆的简称。它是可含或不含溶剂的液体树脂体系，能涂覆（或浸入）在电气零部上以对其提供电气的、机械的和环境的保护。

按照漆的基本组成，分为有溶剂漆和无溶剂漆两大类。以水作为溶剂或分散剂的漆单独列为一类，称为水性漆，在电绝缘中很少应用。

在电工实用中，一般是按照绝缘漆的用途、固化方式、固化反应类型、漆基的主要化学组成和耐热性能等，进行耐热等级（见2.12.7）的分类，如表17所示。

3.4.2. 浇注胶

浇注胶是浇铸胶与灌注胶的总称。它泛指浇入或灌注工艺成型的绝缘胶。

根据电绝缘的不同用途，浇注胶可由环氧树脂或不饱和聚酯和聚氨酯、有机硅树脂（或其它聚合物）与填料（或不加填料）、偶联剂等配制而成。

在电器的浇注中，主要是采用双酚A型环氧树脂（型号为E-51、E-44、E-42、E-35、E-37）、脂环族环氧树脂（型号为R-122、H-75、W-95、A-95）、环氧化聚丁二烯树脂（型号为V-17）与酸酐类或胺类固化剂配制的浇注胶。

在电缆的浇注中，采用环氧电缆胶（环氧树脂、石英粉、聚酰胺树脂）、黄电缆胶（松香或松香甘油酯、机油）及黑电缆胶（石油沥青或石油沥青、机油）。

在无线电装置和电子元器件的浇铸、灌注、包封、密封中，除采用环氧树脂类绝缘胶外，还采用不饱和聚酯、聚氨酯、有机硅树脂或其它聚合物为主体的绝缘胶。

3.4.3. 绝缘熔敷粉末

熔敷粉末有热塑性和热固性的两类。用于电绝缘的多数是热固性粉末，包括环氧、聚酯、丙烯酸酯、三聚氰胺、聚氨酯、聚酰亚胺等树脂配制成的粉末。常用熔敷粉末的品种与用途见表18。

3.5. 热塑性塑料

热塑性塑料一般通过均聚、共聚（对热塑性塑料用的树脂而言）、共混和复合等方法制得；其特点是随温度升高而变软，随温度降低而变硬。通过加热注射、挤塑或压塑后冷却成型，树脂分子结构仍为线型，材料的物理、化学性质并无明显变化，仍具可熔可溶性，故可多次反复成型。

3.5.1. 聚乙烯

聚乙烯为非极性材料（只有很微小的极性），具有优异的电绝缘性能。其击穿强度和电阻率高，介电常数稳定，介质损耗小；在较宽的温度、湿度和频率范围内，其电绝缘性能变化很小。但它的耐电晕性（见2.8）和耐电蚀性不高，当长期通电（经受电场作用）或长期浸水通电后，容易产生树枝状的局部击穿。

聚乙烯在空气中会缓慢降解，在受热、紫外光线和高能辐射时易老化、变脆，电绝缘性能恶化。

电绝缘用低密度和高密度聚乙烯的能标准号是GB1403—78、HG2—1398—81及HG—888—76。

聚乙烯不需添加增塑剂，也无需干燥，即可注射或挤出成绝缘制品。

低密度聚乙烯用于电气产品和零部件的包装薄膜以及家用电器的结构件；高密度聚乙烯用于塑制电线电缆的结构件和海底高频电缆的护套。

泡沫聚乙烯只用作通讯电缆绝缘，而交联聚乙烯则用作电力电缆的绝缘和护层。此外，聚乙烯的耐水性好，可用于潜水电机的绕组绝缘，但必须在导体和聚乙烯绝缘层之间加隔离层（如漆包线漆膜），以消除铜离子向聚乙烯绝缘层扩散而导致电绝缘性能下降。

3.5.2. 聚丙烯

聚丙烯的分子中不含极性基团，且分子结构规整，具有优异的电绝缘性和耐化学腐蚀性；其耐热性、机械强度及耐环境应力开裂性比聚乙烯为优。它的熔点高达170℃，耐热性好，可在100～120℃下长期使用；但耐寒性（在0～－10℃要脆折）、耐氧老化性差。在制备聚丙烯时加入2～3%的乙烯，所得共聚物同时具有低压聚乙烯和等规聚丙烯的优点，可耐－30℃低温。

表19 不同制品、不同成型方法选择不同熔体指数[35]

制品形状	成型方法	熔体指数MI（230℃）
注塑零件	注　射	1～9
管、片、棒	挤　出	0.2～0.4
薄　膜	T形挤出	7～12

聚丙烯的性能标准号是Q/HG2351－79。

电缆工业所用的是以等规聚合物为主体（占85～95%）的聚丙烯。由它（加入防老剂和抑铜剂等添加物）配制的塑料，可连续挤包制造高频通讯电缆及其他电线电缆。

以聚丙烯制备其它电工制品时，无需干燥，就可通过注塑、挤出和吹塑加工成制品；不同制品、不同成型方法选择不同熔体指数，如表19所示。

聚丙烯的制品用作电容器极间介质，蓄电池的外壳和隔板，电风扇的前后盖和底板，电热器具的壳体，以及工作温度达120℃的无线电、电视装置的耐热绝缘材料。

3.5.3. 聚苯乙烯

聚苯乙烯分子中不含极性基团，在频率很高的情况下介质损耗因数比较稳定，是良好的高频绝缘材料。它的吸水性很小，为0.03～1.0%；其制品的形状和尺寸几乎不受温度的影响；但脆性大，冲击强度很小，仅能在低负荷下使用。

用作绝缘制品的聚苯乙烯，主要是B-2型，它的可塑性好，成型收缩率较小，因而适宜制作形状复杂的制品。但它的耐热性和耐油性不佳。其性能的标准号是HG—299—80。

由聚苯乙烯注塑或挤出加工的制品，可用作电工仪器仪表的外壳和装饰零件，电热器具的绝热材料，音响电器的外壳，电冰箱、吸尘器等的零部件。

3.5.4. 改性聚苯乙烯

电工用的改性聚苯乙烯有ABS、MBS和ACS等。

(1) ABS聚合物　ABS是丙烯腈、丁二烯和苯乙烯的三元共聚体。它具有耐热、耐气候、耐化学性能，在－40℃下仍有相当高的冲击强度；变形温度为＋93℃，故使用温度在－40～＋90℃之间。

以注塑法或挤出法加工的ABS制品，可用作小电机、仪器仪表的和通讯装置的外壳；小型电冰箱、电风扇、空调器、电视机的零部件；耐冲击、装饰、美观的电器绝缘结构件等。

(2) MBS聚合物　MBS是甲基丙烯酸甲酯、丁二烯和丙烯腈的共聚物，可在－40℃～＋80℃下使用。

由注塑或挤出法加工的MBS，可用作收音机、电视机的前屏板、罩壳及装饰性的外表零部件。

(3) ACS聚合物　ACS是丙烯腈、氯化聚乙烯和苯乙烯的共聚物。其性能与ABS相似。

ACS的加工主要采用注塑法。它供野外工作、要求耐冲击、抗阳光、耐生物侵蚀的仪器仪表、电讯设备，作外壳和绝缘结构件。

3.5.5. 聚氯乙烯

在电绝缘中使用的聚氯乙烯，主要是悬浮法生产的XS型和XJ型两类。XS型是用聚乙烯醇作分散剂，其表面粗糙、疏松、呈棉桃状，称为疏松型或棉花球型聚氯乙烯；XJ型用明胶作分散剂，其表面光滑，呈乒乓球状，称为紧密型或乒乓球型聚氯乙烯。

聚氯乙烯的性能首先表现在塑性能的好坏。XS型吸收增塑剂的能力强，容易塑化，加工性能好；XJ型吸收增塑剂能力差，不易塑化，加工性能较差。它们的性能标准是HG2—775—74。

聚氯乙烯主要用来配制电缆的塑料和其它绝缘制品；它所形成的绝缘体可燃烧，但当离开火源，即自行熄灭；其介电性能，取决于添加剂的组分、塑料中的杂质及使用的温度；在湿热条件下不发霉，但增塑剂添加超过35%时，容易生霉。

提高聚氯乙烯塑料的硬度，可防止啮齿类生物对聚氯乙烯绝缘体的破坏。

3.5.6. 聚四氟乙烯

聚四氟乙烯分子是完全对称的无支链的线型聚合物，电绝缘性能好，但耐电晕性较差；可耐高温、耐低温、耐磨、耐化学腐蚀，耐气候变化、耐潮湿；但冷流性差，不能采用一般热塑性塑料的成型加工工艺，而要采用类似于粉末冶金的预压与烧结相结合、模压烧结成型、糊状挤压成型（推压成型）等加工方法。

电工用聚四氟乙烯的型号是SFX-1，其性能标准编号是HG2—237—78。其中一级品用于高频电绝缘元件、薄膜及可挠性印制电路板；二级品主要用作电机、变压器、电容器、耐高温电线、F和H级电机引出线的绝缘材料；三级品用于耐腐蚀、密封及填料等材料。

3.5.7. 聚三氟氯乙烯

聚三氟氯乙烯与聚四氟乙烯相比，由于结构单元中一个氯原子取代了氟原子，因而使它的耐热性、耐化学腐蚀性、电绝缘性稍低于聚四氟乙烯，而熔融流动性（加工性能）则优于聚四氟乙烯，可用一般热塑性塑料的加工方法加工。

聚三氟氯乙烯的体积电阻率（大于$10^{16}\Omega \cdot cm$）随温度的变化不大，击穿强度（大于15kV/mm）较高。它与聚四氟乙烯的用途相似外，还可作耐高温电线的绝缘和护套材料。其性能标准号是HG2—532—67。

3.5.8. 聚甲基丙烯酸甲酯

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)是由甲基丙烯酸甲酯聚合而成，俗称有机玻璃。它的表面硬度低，耐划痕性差；在高频范围内，功率因数随频率的增加而降低，这是有别于其它塑料的一个特点。在高能电弧的作用下，它有产气灭弧能力；表面电阻率比大多数塑料为高。故在高压电流断路器和长期在室外使用的电器中作为产气灭弧、耐弧材料，电视机的屏幕，电器的透镜和视镜，电机通风设计的模型等。

3.5.9. 聚酰胺

聚酰胺是由癸二酸与癸二胺缩聚，或由氨基酸或内酰胺自缩聚而成。其分子主链结构中含有酰胺基 $\left(\begin{array}{c}-NH-C-\\ \quad\quad\ \|\\ \quad\quad\ O\end{array}\right)$。又名尼龙。它的弹性好、强度高，耐腐蚀、耐磨、耐油性好，并具有一定的介电性能。

聚酰胺的品种有几十个，电工中采用最多的是聚酰胺6和66，其次是聚酰胺610和1010。

由聚酰胺6或聚酰胺66经注塑法（或挤出法）加工的制品，用作电线电缆的绝缘层和护套，电动工具的双重绝缘或加强绝缘，仪表仪器的轴承和齿轮，家用电器的绝缘零部件，以及线圈架，换向开关、按钮、隔离套等。聚酰胺1010用作航空电线、电缆的护层。

聚酰胺610的用途和聚酰胺6及66相似，但用于要求尺寸稳定性更高的场所。

3.5.10. 聚甲醛

聚甲醛（PA）是甲醛的聚合体，刚性大，在接近熔点时有较高的弹性模量；具有耐疲劳和耐蠕变性，在较宽的温度范围内，能保持较高的冲击强度。

由注塑法或挤出法加工的制品，可用作仪器仪表的外壳、线圈骨架、轴承、齿轮和仪表盘；微波灶、电视机的零件等。

3.5.11. 聚砜

聚砜（PSF）是分子主链含有 $\left(\begin{array}{c}O\\ \|\\ -S-\\ \|\\ O\end{array}\right)$ 链节的缩聚物，不易燃烧，在离开火源后即自行熄灭；在－100℃时仍保持75%的机械强度；可在－100～＋150℃的温度范围内长期使用。

在电工中采用注塑法和挤出法加工聚砜。纯聚砜可用作电子装置和仪器仪表的零件，电缆的绝缘以及金属与塑料的高温粘结剂；ABS改性的聚砜用作家用电器的手柄、外壳以及宇航设备中蓄电池和仪器仪表的结构绝缘。MBS改性的聚砜用于电位器继电器、连接器和开关等的绝缘零件。玻璃丝增强的聚砜，在要求耐高温、高刚性、高强度的电器中作双重绝缘或加强绝缘。

3.6. 热固性塑料

3.6.1. 酚醛塑料

酚醛塑料是由酚醛树脂与木粉或石棉、玻璃纤维及其它添加剂配制而成。其制品在70%相对湿度下，尺寸稳定性很高；线性热膨胀系数为 $0.7\sim7\times10^{-5}$cm/(cm·℃)，是金属的1/10左右。导热系数很小，只有0.209～0.837W/(m·K)，马丁温度为120～260℃，燃烧速率极慢。

酚醛塑料的抗冲击强度受温度的影响较大，10℃时的抗冲击强度比25℃时要低20～30%，耐电弧性差。

酚醛塑料的品种有4010、4013、4511、35-1、4330、17-1、14-5等。它们用作电机、电器和仪器仪表的绝缘零部件。4013的酚醛树脂含量比4010高，吸湿性小，耐霉性好，其塑制品可在湿热地区使用；4511含有丁腈橡胶改性酚醛树脂，抗冲击、耐潮和耐霉性好，其塑制品可在湿热或抗震地区使用；35-1含有聚酰胺改性酚醛树脂，电气性能和尺寸稳定性较高，耐潮和耐霉性好，其塑制品适用于高压、高频和湿热带地区；4330含有苯胺、聚乙烯醇缩丁醛改性酚醛树脂，机械性能和热变形温度较高，其塑制品适用于湿热地区和耐温较高的场所；17-1适于塑制要求无氨产生的电器和仪表等的绝缘构件；14-5适用塑制高频电器、仪表和电讯设备的绝缘零部件。

3.6.2. 脲醛塑料

脲醛塑料（型号212）是由脲醛树脂、α-纤维、固化剂等配制而成；耐油、耐弱碱和有机溶剂，但不耐酸；可以任意着色，难燃，烧着后，燃烧速率缓慢，没滴落现象；不耐电弧，但在电弧作用下，具有产气熄弧作用。在湿热带气候条件下不生霉，可在70℃下长期使用或110～120℃下间歇使用。

脲醛塑料可作高压电器的产气熄弧零件，家日用电器的旋钮、手柄等。

3.6.3. 三聚氰胺甲醛塑料

三聚氰胺甲醛塑料是由三聚氰胺甲醛树脂与石棉（或玻璃纤维）等配制而成，其品种有4220、34；4220具有优良的耐电弧性，热变形温度高，但机械性能较低；适于塑制电器开关灭弧罩和其它耐弧部件。34具有较高的机械性能和热变形温度，表面光泽和耐电弧性好，适于塑制防爆电机、电器、电动工具绝缘结构件以及高压开关灭弧部件，可在湿热地区使用。

3.6.4. 聚酯塑料

聚酯塑料是由不饱和聚酯复合物、填料等加工而成，从透明到不透明，呈玉白色，容易着色，硬度为M90～115，表面耐磨性高；除难燃型外，一般容易燃烧。其制品型号有L-200、D200等；可用作塑壳开关的外壳，低压电器的线圈骨架以及其它绝缘结构件。L-200的电气和机械性能较高，D-2000的耐湿、耐霉和耐化学药品性好，可用于湿热地区。

3.6.5. 有机硅塑料

有机硅塑料是由有机硅树脂与石棉等配制而成，刚性很高；硬度为M80～90，在高温下的尺寸稳定性强，难燃或不燃；耐弧性很好，达250S以上。

有机硅塑料在低压耐高温电器中，作耐热、耐弧和难燃的绝缘结构件；在电子装置中作二极管和晶体管等的封装材料。

3.7. 橡胶

3.7.1. 天然橡胶

天然橡胶电性能优良，抗拉强度、伸长率、柔软性和弹性优于大多数合成橡胶，有较好的综合性能，在65℃及以下热稳定性良好。但天然橡胶耐油、耐溶剂性、耐大气老化性差，有可燃性。

天然橡胶用于工作温度为65℃及以下的各种电线电缆的绝缘材料，以及不接触油类、溶剂的室内用电线电缆的护套。

3.7.2. 异戊橡胶

异戊橡胶是以顺式-1,4-聚异戊二烯为主的高分子材料，又叫合成天然橡胶。其机械强度、耐磨性、粘结性比天然橡胶稍差，但耐老化性较好，用途与天然橡胶相似。

3.7.3. 聚丁二烯橡胶

聚丁二烯橡胶(BR)是丁二烯的聚合物。其物理、机械性能接近于天然橡胶；弹性优于其它合成橡胶。供作一般电线电缆的绝缘和护套材料。

3.7.4. 丁苯橡胶

丁苯橡胶(SBR)的性能与天然橡胶相近，但耐热较好而机械性能较差。故通常是以它与天然橡胶并用。丁苯橡胶可改善天然橡胶的热老化性，天然橡胶可加强丁苯橡胶的抗拉强度。它们两者合并使用后的用途，与纯天然橡胶相同。丁苯橡胶单独使用时，也可作为工作温度为75℃的绝缘材料。

3.7.5. 氯丁橡胶

氯丁橡胶(CR)的机械性能优良，与天然橡胶相近。由于其分子结构中有氯原子的存在，具有不延燃性，耐大气老化、耐臭氧和一定的耐油、耐溶剂性；但电性能较差。

氯丁橡胶主要用于船用、矿用及户外电线电缆作护套材料，也用于低压电器作绝缘材料。

3.7.6. 丁基橡胶

丁基橡胶(IIR)的电和耐热老化性能优异，耐臭氧、耐电晕、耐化学溶剂和气密性较好，但机械性能较低，弹性差，不耐矿物油。依靠掺合聚乙烯或通过卤化，可改善其性能。它主要用于工作温度80～85℃的电线电缆的绝缘，以及6kV以上船用电缆、电力电缆和高压电机引线的绝缘。

3.7.7. 乙丙橡胶

乙丙橡胶(EPR)的性能略优于丁基橡胶，且加工方便；广泛用于电力电缆、直流高压电缆、电机引接线的绝缘；船用电缆、千伏级矿用电缆等技术性能要求较高的绝缘和护套。

3.7.8. 丁腈橡胶

丁腈橡胶(NBR)的特点是耐油，仅次于价格较贵的聚硫橡胶、氯醚橡胶及氟橡胶；其耐热性介于乙丙橡胶与丁苯橡胶之间，电性能较差。它主要用于油井、天然气井、机车车辆用电线电缆的绝缘和护套，电机引接线的保护材料。掺有聚氯乙烯的丁腈橡胶可作为通用绝缘电线、软线和电机引接线的材料。

3.7.9. 氯醚橡胶

氯醚橡胶(CHR或CHC)具有优异的耐臭氧性、耐油性、耐寒性和耐热老化性；但低温柔软性和加工性较差，材料比重大。含氯量为37～38%的氯醚橡胶(CHR型)有不延燃性。它用于潜油电机用电缆和其它要求耐油并耐高温的电线电缆作护套材料。

3.7.10. 氯磺化聚乙烯橡胶

氯磺化聚乙烯橡胶(CSPE)是聚乙烯的衍生物。它的电性能、耐大气老化、耐臭氧、不延燃性、耐热老化和耐化学药品性均胜于氯丁橡胶，但机械性能略低于氯丁橡胶。

氯磺化聚乙烯橡胶可用作各种高压点火线和低压户外电线的绝缘；船用、矿用、机车车辆、电光源等电线电缆的护套材料。此外，氯磺化聚乙烯橡胶与各种橡胶并用，可改善这些橡胶的耐臭氧和耐气候性能。

3.7.11. 氯化聚乙烯橡胶

氯化聚乙烯橡胶(CPE)是聚乙烯的衍生物，具有良好的耐大气老化、耐臭氧、耐热老化、耐油、耐化学药品和不延燃等性能。其用途与氯磺化聚乙烯相当。此外，它作为聚氯乙烯的增塑剂，可提高聚氯乙烯塑料的抗冲击强度、阻燃性和耐环境应力开裂性。

表 20 常用橡胶的主要性能[35,36]

橡胶品种	天然橡胶 NR	顺丁橡胶 BR	丁苯橡胶 SBR	丁基橡胶 IIR	三元乙丙橡胶 EPT、EP-DM	丁腈橡胶 NBR	氯丁橡胶 CR	氯磺化聚乙烯橡胶 CSPE、CSM	氯化聚乙烯橡胶 CPE、CM	氯醚橡胶 CHR、COCHC、ECO	氟橡胶 26 FPM	硅橡胶 Si
特点	耐磨，电绝缘	耐寒，电绝缘	耐磨，电绝缘	耐透气，耐热老化，耐臭氧，电绝缘	耐热老化，耐臭氧，电绝缘	耐油	耐气候，耐磨	耐热老化，耐臭氧	耐热老化，耐臭氧，耐电晕	耐油，耐化学，耐臭氧	耐热，耐油，耐化学	耐热老化，耐高温，耐寒
纯胶密度，g/cm³	0.92～0.96	0.91～0.94	0.93～0.94	0.91～0.93	0.86～0.87	1.00～1.20	1.23～1.25	1.11～1.18	1.16～1.32	1.32～1.49	1.80～1.85	0.95～1.10
门尼粘度 ML-4，100℃	90～150	45～55	30～66	45～75	50～150	30～100	45～120	30～55	＞100	50～70（CHR）80～120（CHC）	65～180	液体
拉伸强度，MPa												
纯胶	17～29	1.4～7	1.4～2.8	10～13	1.4～3.5	3.5～6.3	＞15	8.5～24.5			＞14	＞0.3
硫化胶	25～35	14～21	17.5～24.5	10～20	10～24.5	15.4～31.5	21～24.5	21	＞15	14～21	＞14	4.2～12.6
室温时伸长率，%	550～850	400～1000	400～800	650～950	300～800	450～700	400～900	100～600	400～500	320～350	100～500	200～800
热导率，W/(m·K)	0.1675		0.2931	0.0837		0.1256	0.2093					0.2512
长期工作温度，℃	60～65	60～65	65～70	80～85	80～90	80～85	70～80	90～105	90～105	105～120	200	180～200
脆化温度 T_b，℃	−50～70	−73	−30～−60	−40～−55	−40～−60	−15～−40	−35～−55	−40～−60		−25～−70	−34～−45	−70～−115
介电常数 ε_r(10^3Hz)	2.35～2.56		2.9	2.1～2.4	3.0～3.5	13	7.5～9.0	7.0～10	7.0～10		6.9～7.4②	3.0～3.5

续表

橡胶品种	天然橡胶 NR	顺丁橡胶 BR	丁苯橡胶 SBR	丁基橡胶 IIR	三元乙丙橡胶 EPT、EP-DM	丁腈橡胶 NBR	氯丁橡胶 CR	氯磺化聚乙烯橡胶 CSPE、CSM	氯化聚乙烯橡胶 CPE、CM	氯醚橡胶 CHR、COCHC、ECO	氟橡胶 26 FPM	硅橡胶 Si
特点	耐磨，电绝缘	耐寒，电绝缘	耐磨，电绝缘	耐透气，耐热老化，耐臭氧，电绝缘	耐热老化，耐臭氧，电绝缘	耐油	耐气候，耐磨	耐热老化，耐臭氧	耐热老化，耐臭氧，耐电晕	耐油，耐化学，耐臭氧	耐热，耐油，耐化学	耐热老化，耐高温，耐寒
$tg\delta(10^3Hz)$	0.0023～0.0030		0.0032	0.003	0.004②	0.055	0.03	0.03～0.07	0.01～0.03		0.3～0.4	0.001～0.1
E_b，瞬时，kV/mm	20～30		>20	25～30	30～40	15～20	10～20	15～20	15～20		20～25	20～30
回弹性	优①	优	可	差	良	可	良～优	可	可	差～良	可	劣～良
抗撕裂性	良	可～差	可	良	可～良	良	良	可	优	良	可	可～良
抗压缩变形	良～优	良	良～优	可	良	良	可	可	可	优	优	良～优
耐磨性	优	优	良～优	良	良～优	优	优	优	优	可～良	良	差～良
耐酸碱性	可～良	良	可～良	优	优	良	良	良	良～优	良	优	差～良
耐溶剂性	差	差	差	差	差	优	良	良	良	优	优	优
耐日光性	差	差	差	优	优	差	优	优	优	优	优	优
耐臭氧性	劣	劣	劣	优	优	差	优	优	优	优	优	优
阻燃性	劣	劣	劣	优	良	差	良	良	良	良	良	可～优

① 优、良、可、差、劣表示性能优劣顺序。

② 50Hz 时。

③ 100Hz 时。

表21　电工常用塑料薄膜的性能[40]

性能	单位	聚酯薄膜(双轴拉伸法)	聚酰亚胺薄膜	聚氟乙烯薄膜(压延、挤出)	聚碳酸酯薄膜(挤出、流延法)	聚苯乙烯薄膜(拉伸法)	聚四氟乙烯薄膜(车削法)	全氟乙丙烯薄膜(挤出法)	聚丙烯薄膜		聚乙烯薄膜		
									双轴拉伸		挤出法		
									平膜	管膜	低密度	中密度	高密度
密度	g/cm³	1.38～1.40	1.4	1.2～1.8	1.2	1.05～1.06	2.1～2.2	2.14～2.17	0.89～0.91	0.89～0.91	0.91～0.925	0.926～0.940	0.941～0.965
拉伸强度	MPa	147～205.8	107.8～171.5	9.6～38.4	58.4～82.3	54.9～82.3	10.3～31	17～20.6	117～196	127～196	10.3～20.6	13.7～24	16.5～42
伸长率	%	50～130	30～70	150～500	85～105	1.5～5	100～350	275	25～150	50～150	100～700	50～650	10～650
收缩率	%	1～4	<3 (400℃ 2h)			15 (90℃)			2～5	3～7			
吸水性	%	<0.8	<4	0.1～0.5	0.35	0.04～0.10		<0.01	0.005		0.01	0.01	
熔点	℃	265	无		230～240	105～110	327	270	>165	>165	110～116		126～136
$\varepsilon_r 10^3$Hz		3.0～3.4	<4	3～5	2.99	2.4～2.7	2.0～2.1	1.9～2.1			2.2	2.2	2.3
10^6Hz			3.4		2.93	2.4～2.7	2.0～2.1	1.9～2.1	2.0～2.2	2.0～2.2	2.2	2.2	2.3
tgδ	$\times10^{-3}$												
10^3Hz		≤0.6	1～0.1	2～5	0.15	0.05	0.02	0.02～0.15	0.02～0.04	0.02～0.04	0.03	0.03	0.03
10^6Hz		1.6	1		1.0	0.05	0.02	0.07			0.03	0.03	0.05
介电强度	kV/mm	150～250	100～200	10～40	59～90	118～196	17	60～160	180～240		18.5	19.6	19.6
体积电阻率	Ω·cm	10^{16}～10^{17}	10^{12}～10^{18}	10^{11}～10^{15}	10^{16}	10^{16}～10^{17}	10^{18}	10^{17}～10^{18}	10^{15}～10^{17}	10^{16}～10^{17}	10^{16}	10^{16}	10^{16}

3.7.12. 硅橡胶

硅橡胶是有机硅氧烷弹性体的统称，具有很高的耐热性和优异的耐寒性，长期工作温度范围为－100～＋200℃。

在电线电缆中，硅橡胶用于制造船用电缆、飞机用电缆、航空导线、电机引线以及特殊电线电缆（如原子能、宇航用电线）、医疗用电线的绝缘；在电机制造中，硅橡胶用于H级绝缘电机的配套材料。

3.7.13. 氟橡胶

氟橡胶是含氟的高分子弹性体，具有优异的耐热性、耐老化性、耐油性和耐化学腐蚀性。它用作耐高温航空导线、深井油矿电缆、F级与H级电机引出线的绝缘或保护材料，以及特殊环境工作条件下电线电缆的绝缘和护套。

常用橡胶的主要性能见表20。

3.8. 电工用塑料薄膜

3.8.1. 聚对苯二甲酸乙二酯薄膜

聚对苯二甲酸乙二酯薄膜（PET）简称聚酯薄膜；在－70～＋150℃的温度范围内，具有高的介电强度、体积电阻率和表面电阻率以及机械性能；耐热和耐化学腐蚀性良好。其主要性能见表21。

聚酯薄膜制品的厚度为40，50，70，100μm，标准号

是JB1256—77（相当于国际电工委员会标准IEC—674—3 6）；可用作E、B和F级绝缘电机的槽绝缘；无线电、电视机固定电容器的介质；变压器、继电器、扼流圈、圆筒形线圈的层间绝缘；电缆绝缘层套间的隔热层、绑扎带等。

3.8.2. 聚丙烯薄膜

电工用双轴拉伸聚丙烯薄膜（BOPP）具有很高的机械和介电性能，见表21。

聚丙烯薄膜制品的厚度为4，6，8，10，12，15，18，20，25μm，国际电工委员会标准编号为IEC 674—3—1。它广泛用作电力电容器、电讯电容器、镇流电容器的介质。

3.8.3. 聚酰亚胺薄膜

聚酰亚胺薄膜(PI)在—269℃～+400℃的温度范围内的物理、机械和电气性能优良。其主要性能见表21。

聚酰亚胺薄膜的型号是6050，制品厚度为30，50μm；国际电工委员会的标准编号是IEC—674—3—1。它的主要用途是：在带状电缆和印刷电路中，作基材或覆盖层；在绕包电磁线中，作绕包粘带层间的绝缘；在H级绝缘的中小型电机、矿山和机车牵引电机中，作绕组的对地绝缘及其它辅助绝缘。

3.8.4. 聚氯乙烯薄膜

聚氯乙烯薄膜（简称PVC薄膜）是用软质聚氯乙烯制得的薄膜；其性能见表21。

电工用聚氯乙烯薄膜的厚度为0.15～0.18mm；主要用作绝缘粘带、电缆连接部位的绝缘等。

3.8.5. 聚乙烯薄膜

聚乙烯薄膜（简称PE薄膜）的性能见表21。

电工用聚乙烯膜是低密度型的和射线辐照过的聚乙烯薄膜，后者的使用温度和抗张强度较高。它们用作电线电缆接头用的绝缘压敏带底材及电容器介质等。

3.8.6. 聚四氟乙烯薄膜

聚四氟乙烯薄膜（简称PTFE薄膜）能在250℃下连续使用或在315℃下间歇使用，超过315℃就发生降解。其绝缘（耐热）等级属于C级。它在常态下的物理、机械和介电性能见表21。

聚四氟乙烯的车削制品厚度可达18～254μm。未经烧结的聚四氟乙烯带，可先绕包导线后，在高于327℃下熔融，形成整体的导线绝缘层。此外，它还用于电容器介质，电机绕组槽衬、端部支撑的绝缘，同全氟乙丙烯薄膜（面对面）制成热封带，供带状电缆和印制线路作基材。

3.8.7. 全氟乙丙烯薄膜

全氟乙丙烯薄膜(FEP)是由四氟乙烯与六氟丙烯共聚而成；其表观透明，手感似蜡状，非常柔软；长期使用温度为—254～+204℃；在温度和频率变化下，介电性能良好。其主要性能见表21。

全氟乙丙烯薄膜用于：高温下运行的带状或柔软电缆的热封性绝缘介质；印制电路的底材；耐高温导线、编织层和金属屏蔽层的绕包材料；要求介电常数稳定的电容器介质。此外，它还与聚酰亚胺薄膜复合（并用），作高温用导线的热封型绕包材料。

3.8.8. 聚碳酸酯薄膜

聚碳酸酯薄膜（PC）的尺寸稳定性好，在不同环境下的介电性能稳定，具有耐热、柔软及坚韧等性能，其主要性能见表21。

聚碳酸酯薄膜用于电容器、可变电容器和高压电力电缆的绝缘，电器线圈、槽部的绝缘，扬声器、电话装置的特殊隔膜和导线绝缘等。

3.8.9. 聚苯乙烯薄膜

聚苯乙烯薄膜（PS）的介电性能良好；在温度为+25～—45℃、频率为10^2～10^8Hz的范围内，其相对介电常数的变化很小。其主要性能见表21。

聚苯乙烯薄膜用作同芯高频电缆的绝缘，精密电容器和可变电容器的介质，雷达天线的绝缘材料等。

3.8.10. 其它薄膜材料

在电工中采用的新型耐热薄膜有聚乙内酰脲薄膜、聚乙二酰脲薄膜、聚噁二唑薄膜、聚萘二甲酸乙二醇酯

表22 新型耐热薄膜的主要用途[41][42]

薄膜名称	主要用途
聚乙内酰脲(聚海因)薄膜	F级电机槽绝缘，耐高温电线电缆的绝缘，变压器层间绝缘，挠性印制电路板基材等
聚乙二酰脲(PPA)薄膜	柔软印制电路板基材，控制线路用带状电缆的绝缘等
聚噁二唑(POD)薄膜	耐高温微小型电机、电线电缆、电容器、柔软印制电路等的绝缘
聚酰胺酰亚胺薄膜	供作F级电机、电器作绝缘材料
聚醚砜薄膜	供H级电机、电器作绝缘材料

表 23 有机基材层压板的性能特点和适用范围[27]

型 号①	中国标准号	树脂	增强材料	性 能 特 点	适用范围
PFCP1	GB5129.1—85	酚醛	纤维素,纤维纸	机械性能比其他 PFCP 型好,正常湿度下电性能差	机械用
PFCP2		酚醛	纤维素,纤维纸	油中电气强度高,正常湿度中电气强度差	工频高电压用
PFCP3		酚醛	纤维素,纤维纸	正常湿度下电性能好	电气和机械用
PFCP4		酚醛	纤维素,纤维纸	高湿下电性能稳定性好	电气和电子用
PFCP5		酚醛	纤维素,纤维纸	与 PFCP4 型相似,但限制燃烧性	电气和电子用
PFCP6		酚醛	纤维素,纤维纸	高湿下电性能好	电气和机械用
PFCP7		酚醛	纤维素,纤维纸	与 PFCP1 型相似,但在较低温度下高湿下电性能	机械用
EPCP1	GB5129.2—85	环氧	纤维素,纤维纸	稳定性好,限制燃烧性	电子用
PFCC1	GB5129.3—85	酚醛	棉 布	粗棉布②制,机械性能好	机械用
PFCC2		酚醛	棉 布	粗棉布②	机械和电气用
PFCC3		酚醛	棉 布	细棉布②制,机械加工性能较好	机械小零件用
PFCC4		酚醛	棉 布	细棉布②制,机械加工性能较好	机械和电气用,作小零部件

① 型号由表示树脂的二字母和表示增强材料的二字母组成,后接顺序号表示特性或用途。
树脂代号:PF——酚醛,EP——环氧,Si——有机硅。
增强材料代号:CF——纤维素纸,CC——棉布,GC——玻璃布。

② 粗细棉布没有统一的划分标准,ISO164Z 提供的参考数值如下:
粗棉布单位面积质量>130g/m²,织密≤30 根/cm;细棉布≤130g/m²,>30 根/cm。

薄膜、芳香族聚酰胺薄膜、聚酰胺酰亚胺薄膜和聚醚砜薄膜。它们的主要用途见表 22。

3.9. 层压塑料制品

3.9.1. 有机基材层压板

有机基材层压板是以酚醛或环氧树脂为胶粘剂、以纸、棉纤维、布或化纤布为增强材料,经压制而成。按其材料的组成、电气与机械性能及用途,分为 12 个品种。它们与 ISO1642—79 (E) 层压板规范中的型号相同,见表 23。

此外,尚有非标准的层压板如 6075 酚醛层压板,用于收音机、电视机和电子设备的电位器零件;3137 三聚氰胺层压板,供制作高压少油断路器隔弧片;酚醛尼龙布板,适用于电子和高频设备的绝缘件。

3.9.2. 无机基材层压板

无机基材层压板是以树脂为粘结剂,以玻璃布(或玻璃纤维毡、玻璃纤维纸)、石棉布(或石棉纸、石棉毡)为增强材料,经热压(或模压)而成。其中以酚醛树脂、环氧树脂等制成的层压板适用于 B 级和 F 级绝缘的电机电器;以有机硅、二苯醚等耐高温树脂制成的层压板适用于 H 级绝缘的电机电器。按其材料的组成、电气与机械性能及用途的不同,分为 8 个品种;其中除型号为 3240 的外,其余 7 个品种均与 ISO1642 1979 (E) 层压板标准中的型号相当,见表 24。

3.9.3. 覆铜箔层压板

覆铜箔层压板(简称覆箔板)系由铜箔和绝缘层压板组成,有单面、双面覆铜箔两类。覆箔板经照相制版、化学蚀刻和电镀制成印制电路板;它能简化错综复杂的布线,使电路紧凑地排列在绝缘基板上,因而广泛用于电子及机电产品中。

按所用基板的不同,覆箔板有各具特点和用途的不同品种。其中常用的有覆铜箔酚醛纸板、覆铜箔环氧纸板和覆铜箔环氧玻璃布板;特殊用途的覆箔板,是基板由玻璃纤维和饱和聚酯或三聚氰胺、有机硅、聚四氟乙烯树脂组成。导体几乎均为铜箔,极少数为银箔或铝箔。此外,还有挠性印制电路用的覆铜箔塑料薄膜。覆箔板的品种和特性见表 25。

表 24　无机基材层压板的性能特点和适用范围[27]

型号①	中国标准号	树脂	性能特点	适用范围
PFGC1	GB5129.4—85	酚醛	正常湿度下机械强度高，电性能好	机械和电气用
EPGC1	GB5129.5—85	环氧	机械强度特高，高湿下电性能稳定	机械、电气和电子用
3240	GB1303—77	环氧酚醛	与 EPGC1 相似	机械和电气用
EPGC2	GB5129.5—85	环氧	与 EPGC1 相似，具耐燃性	机械、电气和电子用
EPGC3	GB5129.5—85	环氧	与 EPGC1 相似，高温下机械强度高	机械、电气和电子用
EPGC4	GB5129.5—85	环氧	与 EPGC3 相似，具耐燃性	机械、电气和电子用
SiGC1	GB4206—84	有机硅	干态下介电性特好，湿态下性能仍佳	电子和其它电气用
SiGC2	GB4206—84	有机硅	耐热性好	高温下机械和电气用

注：型号组成和意义见表 23 注。

表 25　覆铜箔层压板品种和特性[27]

类　型	型　号	特　性
覆铜箔酚醛纸层压板（中国标准号 GB4723—84）	CPFCP—01	高电性能，热冲
	CPFCP—02	高电性能，冷冲
	CPFCP—03	经济型，一般电性能，热冲
	CPFCP—04	经济型，一般电性能，冷冲
	CPFCP—05F	高电性能，自熄，热冲
	CPFCP—06F	高电性能，自熄，冷冲
	CPFCP—07F	一般电性，自熄，热冲
	CPFCP—08F	一般电性，自熄，冷冲
覆铜箔环氧纸层压板（中国标准号 GB4724—84）	CEPCP—21	通用型
	CEPCP—22F	自熄性
覆铜箔环氧玻璃布层压板（中国标准号 GB4725—84）	CEPGC—31	通用型
	CEPGC—32F	自熄性

注：覆箔板的基材内芯以纸为增强材料；而两表面贴附无碱玻璃布者，在 CPFCP 或 CEPCP 之后加(G)表示，其性能与不加(G)的相同。

覆箔板的标准型号（包括性能指标），相当于国际电工委员会及其它国家的标准型号，见表 26。

表 26　覆铜箔层压板国标型号与 IEC 及国外型号对应表

覆铜箔层压板基材和特性	国际标准组织名称及其标准号与型号						
	中国国家标准	国际电工委员会标准	美国电气制造商协会标准	美国军用规格和标准	日本工业标准委员会标准	德国国家工业标准	英国国家标准
	GB4723—84 GB4724—84 GB4725—84	IEC249—2 (1982)	NEMALI1 (1980) Part10.11	MIL—P—13949F (1981)	JISC6482～C6486 (1980)	DIN40802 (1976)	BS4584 (1978)
酚醛纸板，高电性，热冲	CPFCP01	No. 1	XXXP		PP2	PFCP01	PFCPCu7
酚醛纸板，高电性，冷冲	CPFCP02		XXXPC		PP3	—	
酚醛纸板，中电性，热冲	—	—	—	—	PP4	—	PFCPCu5
酚醛纸板，中电性，冷冲	—				PP5		—

续表

覆铜箔层压板基材和特性	国际标准组织名称及其标准号与型号						
	中国国家标准	国际电工委员会标准	美国电气制造商协会标准	美国军用规格和标准	日本工业标准委员会标准	德国国家工业标准	英国国家标准
	GB4723—84 GB4724—84 GB4725—84	IEC249 —2 (1982)	NEMALI1 (1980) Part10.11	MIL-P- 13949F (1981)	JISC6482 ~C6486 (1980)	DIN40802 (1976)	BS4584 (1978)
酚醛纸板，经济型，热冲	CPFCP03	No. 2	—	—	PP6	—	PFCPCu4
酚醛纸板，经济型，冷冲	CPFCP04				PP7	—	
酚醛纸板，高电性，自熄，热冲	CPFCP05F	No. 6	FR2①	—	PP2F	PFCP02	PFCPCu8
酚醛纸板，高电性，自熄，冷冲	CPFCP06F				PP3F	—	—
酚醛纸板，中电性，自熄，热冲	CPFCP07F①	No. 7—	—	—	PP4F	—	PFCPCu6
酚醛纸板，中电性，自熄，冷冲	CPFCP08F①	FV①	—		PP5F	PFCP03	PFCPCu14 PFCPCu14
酚醛纸板，一般电性，自熄，热冲	—	—	—	—	PP6F	—	
酚醛纸板，一般电性，自熄，冷冲	—		—		PP7F	—	—
环氧纸板，通用型	CEPCP—21	—	—	—	—	—	—
环氧纸板，自熄	CEPCP—22F	No. 3	FR3① CEM①②—1	PX①	PEIF	EPCP01	—
环氧合成纤维布板	—	—	—	—	SEI	—	—
环氧玻璃布板，通用型	CEPGC—31	No. 4	G10	GE	GE4	EPGC01	EPGCCu12
环氧玻璃布板，通用型，自熄	CEPGC—32F	No. 5	FR4①	GF①	GE4F	EPGC02	EPGCCu13
环氧玻璃布板，热态高强度	—	—	G11	GB	GE2	—	—
环氧玻璃布板，热态高强度，自熄	—	—	FR5①	GH①	GE2F	—	—
薄型环氧玻璃布板③，通用型	—	No. 11	G10VT	—	GE4	—	—
薄型环氧玻璃布板③通用型，自熄	—	No. 12①	FR4VT	—	GE4F①	—	EPGCCu12①
环氧非织玻璃板，自熄	—	—	CEM—3①②	—	—	—	EPGCA—Cu16②
聚酯乱向玻纤板，自熄	—	—	FR6①	—	—	—	—
有机硅玻璃布板	—	—	—	—	—	—	SIGCCu13
聚四氟乙烯非织玻纤板，自熄	—	—	—	GP①	—	—	—
聚四氟乙烯非织玻纤板，自熄，微波用④	—	—	—	GR①	—	—	—
聚四氟乙烯玻璃布板，自熄	—	—	GT①	GT①	—	—	—
聚四氟乙烯玻璃布板，自熄微波用④	—	—	GX①	GX①	—	—	—
聚酰亚胺玻璃布板，耐高温	—	—	—	GI	—	—	—
聚四氟乙烯玻璃布板，自熄微波用④	—	—	—	GY①	—	—	—

① 垂直燃烧法。

② 贴玻璃布。

③ 多层印制电路用。

④ 主要用于X波段（8～12.4GHz）。

3.10. 浸渍纤维制品及柔软复合材料

3.10.1. 浸渍纤维制品

浸渍纤维制品是以棉布或纺绸、合成纤维布、玻璃布为底材，经浸渍或涂合成树脂漆，再经烘干而成的柔软绝缘材料。其品种、耐热等级和主要用途见表27。

表27 绝缘漆布品种和用途[27]

产品名称（型号、标准号）	绝缘耐热等级	用途
油性漆布（2010、2012，JB2085—77）	A	2010适用于一般电机、电器的线圈包扎和衬垫绝缘；2012用于耐变压器油的线圈绝缘和衬垫绝缘
油性漆绸（2210、2212，GB1306—77）	A	2210适用于一般电机、电器薄层绝缘2212适用于耐变压器油的线圈薄层绝缘
油性玻璃漆布（2412，JB880—75）	E	适用于电机、电器及耐油的线圈绝缘，可代替2010和2012
沥青醇酸玻璃漆布（2430，GB1307—77）	B	适用于电机线圈包扎和衬垫绝缘
醇酸玻璃漆布（2432，GB1308—77）	B	适用于电机、电器及耐变压器油的包线包扎和衬垫绝缘
聚酯玻璃漆布（2440）	F	适用于F级电机、电器线圈包扎和衬垫绝缘
有机硅玻璃漆布（2450、2451，JB881—75）	H	适用于H级电机、电器线圈包扎和衬垫绝缘，2450为软型，2451为纹型
硅橡胶玻璃漆布（2550，Q/D-143）	H	适用于线圈端部绝缘和导线、引出线的绝缘
聚酰亚胺玻璃漆布（2560）	H.C	适用于耐高温电机、电器衬垫和包扎绝缘

3.10.2. 绝缘漆套管

绝缘漆套管是以棉的或合成纤维、玻璃纤维编织的空心管（亦称坏管、底材），经浸渍油性漆或硅橡胶液、合成树脂漆后，加热烘干或塑化而成的柔软绝缘套管。其品种和用途见表28。

表28 绝缘漆套管的品种和用途[27]

产品名称（型号、标准号）	绝缘耐热等级	用途
油性漆管（2710，JB883—75）	A	用于电机、电器和仪表等引出线和连接线绝缘
油性玻璃纤维漆管（2714，JB1550—75）	A，E	用于电机、电器和仪表等引出线和连接线绝缘
聚氯乙烯玻璃纤维管	A，E	用于电机、电器、仪表等布线绝缘和机械保护，可耐潮、耐磨和耐化学药品
聚氨酯涤纶纤维漆管	E	适用于电器、仪表的导线绝缘和护套，柔软和弹性好，耐磨和耐化学药品
醇酸玻璃纤维漆管（2730，JB1551—75）	B	用于B级电机、电器的引出线和连接线的绝缘保护
聚丙烯酸酯玻璃纤维漆管	B	用于B级电机、电器的引出线或连接线绝缘；家用电器的布线绝缘或机械保护
有机硅玻璃纤维漆管（2750，JB1553—75）	H	用于H级电机、电器的引出线或连接性绝缘，能耐酸碱、耐磨、防霉和难燃、自熄性；但柔软性和弹性较差
硅橡胶玻璃纤维管（2751，JB1554—75）	H	适用于温度在－60～＋180℃工作的电机、电器、仪表引出线或连接线绝缘保护，耐酸碱、耐电晕、防霉，柔软性和弹性好
硅烷玻璃纤维定纹管	H、C	适用温度在－60～＋500℃工作电机、电器引出线或连接线的绝缘护套
阻燃型双层玻璃纤维管	C	适用于电炉、电饭锅、电风筒、电发梳等家用电器作为导线或引出线的高温绝缘保护

3.10.3. 柔软复合材料

柔软复合材料是在薄膜的一面或两面粘合电工绝缘纸板或玻璃漆布、合成纤维纸（如聚酯纤维纸、聚芳酰胺纤维纸）而成，或者是两面为薄膜（如聚酯薄膜、聚酰亚胺薄膜）、中间夹入石棉纸或玻璃布而成。

表 29 电工用陶瓷绝缘材料的类别、特性和用途[45]

按用途分类	按特性分类（标准编号）	按主要原料成分的分类及其代号	按瓷质分类	主要特性	用途
电绝缘装置瓷	高、低压电瓷（普通瓷）（JB2362—79）	碱铝硅酸盐基材料(瓷)，C-100	高碱质瓷	介电强度高，达25～35kV/mm；机械强度高，ε_r<10	用于高、低压输电线路和变电、配电装置的绝缘子和绝缘部件
			高硅质瓷		
			高铝质瓷		
	高频瓷（ST900—74）	硅酸镁基材料，C-200类	滑石瓷	$tg\delta_{小}$，机械强度高，ε_r<10	用于天线电和电子设备中高频下的电绝缘结构或电绝缘零件
			镁橄榄石瓷		
		碱土-铝硅酸盐基材料C-400	锂长石瓷		
			钙长石瓷		
		铝硅酸盐基材料，C-600	莫来石瓷		
		高铝瓷C-700	刚玉瓷		
电容器介质瓷	高介瓷（SJ900—74）	二氧化钛或钛酸盐、锡酸盐或盐基材料，C-300	金红石瓷	ε_r高，ε_r温度系数小或为负值	用于电容器介质及换能器等特种功能的元件材料
			钛酸钙瓷		
			钛酸锶瓷		
			四钛酸钡瓷		
	铁电陶瓷		钛酸钡瓷	ε_r高，有电滞特性	用作铁电电容器材料
电热高温绝缘瓷	多孔氧化物高温绝缘瓷	铝硅酸盐和硅酸镁基多孔材料C-500	多孔镁橄榄石瓷	热稳定好，高温下$tg\delta_{小}$	用于低压交直流接触器、空气断路器等的灭弧罩
			多孔堇青石瓷		
			多孔滑石瓷		
			锆英石瓷		
	特种氧化物高温绝缘瓷	特种氧化陶瓷C-800	氧化镁瓷	热稳定好，高温下$tg\delta_{极小}$	用作晶体管的管壳、管座、散热片，微波集成电路基片、波导窗等
			氧化铝（刚玉）瓷		
			氧化铍瓷		
			氧化锆瓷		

根据电机、电器和电子装置的绝缘耐热等级或技术条件的要求不同，所采用的柔软复合材料有聚酯薄膜绝缘纸复合材料（6520，E级），聚酯薄膜玻璃布复合材料（6530，B级），聚酯薄膜聚酯纤维纸复合材料（6630、DMD，B级；DMD-F，F级；DM，E、B级），聚酯薄膜聚芳酰胺纤维纸复合材料（6640，NMN，F级），聚酰亚胺薄膜聚芳酰胺纤维纸复合材料（6650，NHN，NH，F级）等。

3.11. 陶瓷绝缘材料

电工陶瓷用得最多的是长石质瓷和滑石质瓷。此外，还以铝酸盐、钛酸盐、锆酸盐、锡酸盐、铌酸盐或铝、锡、锆的氧化物，以及碳化物、硼化物、硅化物、氮化物制成具有某种特性的特种陶瓷，以供高温、高频等电力设备的应用。

电工用陶瓷绝缘材料的类别、特性和用途，见表29。

3.12. 云母及云母制品

3.12.1. 天然云母、合成云母和粉云母纸

天然云母（简称云母）是属于铝代硅酸盐类的天然无机矿物。它的种类很多，电绝缘用的是白云母和金云母。

白云母的介电强度很高，达150～280kV/mm；耐电弧、耐电晕性强；最高工作温度可达600℃。金云母的电

性能次于白云母，但耐热性和弹性较高，最高工作温度可达850℃。它们在电子、电讯、电机和电器中广泛地被作绝缘材料。

粉云母纸是以碎云母经机械或热化学处理、造纸成型的薄页状材料，它的厚度均匀，介电强度可达185～240kV/mm，但机械强度较差，可部分地取代天然云母。

合成云母（如氟金云母）是通过内阻电熔法或铂坩埚晶种法获得的晶片或晶块状材料，用于电子管、电容器以及技术性能要求特殊的电子器件。

3.12.2. 云母制品

云母制品是以云母片（或粉云母纸）、胶粘剂与补强材料（或不用补强材料）组合而成。按其绝缘耐热等级或使用技术要求的不同，胶粘剂可以是沥青或虫胶、环氧树脂、聚酯树脂、有机硅树脂或其它特制的胶粘剂；补强材料可以是纤维纸或聚酯薄膜、玻璃布。因此，随着云母片（或粉云母纸）的厚度、所用胶粘剂与补强材料的不同，可以制成约60个不同型号的云母制品，包括云母带，其标准号是JB896—74、JB1479—74、JB1480—74、JB1259—74；柔软云母板，其标准号是JB897—74、JB1481—74、JB1482—74、JB1483—74；衬垫云母板，其标准号是JB900—74、JB1486—74；塑型云母板，其标准号是JB897—74、HB531—79；换向器云母板，其标准号是JB899—74、HB551—79；云母箔，其标准号是JB901—74、JB1487～1491—74。

3.13. 石棉制品

石棉是具有极细纤维的硅酸盐矿物，具有柔韧性、耐热性、不燃性、绝热性和一定的电绝缘性。其制品和用途如下：

石棉纸、石棉带和石棉套管经浸渍醇酸或酚醛等树脂漆后，供作机车控制器、同步电机磁极线圈、热电偶等的绝缘材料。

石棉水泥板和压制件，经浸桐油或石蜡松香、有机硅漆作绝缘处理后，用作高、低压开关灭弧罩、座底、配电柜、配电屏以及变压器、电热器的结构材料。

酚醛石棉纸板和布板，在电压不超过250V的电气设备中作耐热、抗冲击的绝缘构件。

由于石棉制品的吸湿性较大，电绝缘性能不高，并对人体健康有危害，故电绝缘用石棉制品，大部分可用玻璃纤维制品所取代。

3.14. 电工玻璃

电工玻璃是由二氧化硅、氧化钙、三氧化二硼等经熔融或烧结而成的无结晶相的玻璃体，具有透明、坚硬、耐蚀、耐热和电学的性质。在电工中采用的主要是高碱玻璃、电真空玻璃、云母玻璃等。

3.14.1. 高碱玻璃

高碱玻璃的钢化能力系数大，与水泥和金属附件的膨胀系数相近；所制成的钢化玻璃绝缘子，如高压和超高压、交流或直流架空输变电线路上的各种钢化玻璃绝缘子，耐冷热急变性好；较之陶瓷绝缘子具有强度高、性能好、尺寸小、重量轻、寿命长的优点。

表30　超导电工设备可选用的绝缘材料[2,24]

种类	品　　名	用　　途
低温气体	氦气，真空	电缆和变压器绝缘
低温液体	液氦，液氢，液氮	电缆绝缘及冷却剂
漆包线漆	聚乙烯醇缩醛，聚酯	超导和低温导线绝缘
浸渍漆与粘合剂	环氧漆、胶，聚氨酯漆、胶，聚乙烯醇缩醛，石蜡	超导磁体浸渍漆，各种结构粘合剂
薄片材料	聚乙烯薄膜，聚碳酸酯薄膜，聚砜薄膜，聚四氟乙烯薄膜，聚丙烯薄膜，聚酯薄膜，聚酰亚胺薄膜，聚酰胺薄膜，聚乙烯纸，聚芳酰胺纸，聚酯粘带	超导磁体和超导电机的匝间、相间绝缘及电缆、引出线绝缘
纤维纸和浸渍纤维	电工用纤维纸，环氧玻璃漆布，环氧玻璃粗纱无纬带，环氧玻璃聚酯混纺漆布，尼龙丝，聚酯丝	匝间、相间绝缘，定子线棒绝缘，超导线丝邑绝缘，超导电缆绝缘等
层压制品	环氧玻璃布板，酚醛层压玻璃布板，酚醛布筒	超导发电机和磁体的支撑绝缘
无机绝缘	云母玻璃，陶瓷，玻璃，石英	低温电工仪表元件，真空绝缘支撑件等
增强塑料	环氧玻璃纤维缠绕成型材料	超导发电机定子的内外壳层，非金属杜瓦瓶、管体

3.14.2. 电真空玻璃

电真空玻璃是用来制造电真空器件、灯泡的玻璃的总称。它可用于制造高频器件，米波、厘米波器件，大

功率白炽灯，气体放电灯和其它电真空器件；整流器、电视显像管及高空率白炽灯；电子管高温部分（1000℃左右）的绝缘体，振荡管、高频退火炉以及特殊光源的器件。

表 31 可供耐辐射用的绝缘材料[46,48]

种类	品名	耐辐射性特征
无溶剂环氧浸渍漆与浇注胶	高纯度的苯胺环氧，二氨基二苯甲烷环氧，脂环族环氧，酚醛环氧和双酚A环氧树脂	在10^9～10^{10}rad辐射下芳香胺固化体系的环氧绝缘体，在6×10^{10}rad辐射下酸酐固化体系的环氧绝缘体，一般能保持其可使用状态
薄膜与带状材料	聚酰亚胺薄膜，聚碳酸酯薄膜 玻璃云母带	聚酰亚胺薄膜的耐辐射性比其它薄膜高 脂环族环氧粉云母带，在规定的辐射条件下能保持尺寸的稳定和电气绝缘性能
漆包线漆	聚酰亚胺漆，聚酯亚胺漆等	在1.2×10^9rad电子射线辐射下，没有劣化；在γ射线下，被辐射的漆包线漆的耐辐射性强弱的顺序是：聚酰亚胺漆＞聚酯亚胺漆[2]＞聚酯漆＞聚酰胺亚胺漆＞聚乙内酰脲（聚海因）漆
层压板	以石棉（或玻璃）为基材，以环氧或环氧-酚醛、耐热聚酯、酚醛树脂为粘合剂的层压板	在10^9rad剂量辐射下一般可保持不变；以石棉为基材的层压板耐辐性最好
塑料	聚乙烯，交联聚乙烯，聚苯乙烯	聚乙烯可承受10^6～10^8rad的辐射，交联聚乙烯在辐射剂量不超过5×10^7rad下，可保持电气和机械性能的稳定
橡胶	乙丙橡胶，硅橡胶，氯磺化聚乙烯	乙丙橡胶的耐辐射性比其他橡胶为优

3.14.3. 云母玻璃

云母玻璃是由天然云母制成的陶瓷，具有优良的电绝缘性，耐高温，抗化学腐蚀。用于制造船用电器、电力机车快速开关的灭弧材料；高压开关并联电阻、导航微波电线的绝缘板；耐高温仪表的支架、线圈架；特殊用途的电子管高温绝缘管座等。

3.15. 耐低温绝缘材料

耐低温绝缘材料是指超导电工用绝缘材料。在低温下，材料中原子或分子的无规则热运动减慢，结构趋于有序排列，偶极子冻结，载流子明显减少，即绝缘材料的性能发生一系列的变化。一般而言，有机绝缘材料的性能变化比无机材料的大。

超导磁体和超导电机对材料的机械性能要求较高。超导电缆，特别是超导交流电缆，要求所用材料的介质损耗因数和相对介电常数分别不大于10^{-5}和3.0。可供超导电工设备选用的绝缘材料见表30。

3.16. 耐辐射绝缘材料

耐辐射绝缘材料是指核技术和原子能发电设备所用的材料。在电子射线、β射线、α射线、γ射线、中子和质子射线等的辐射作用下，材料的原子或分子发生电离或被激发，分解出自由基，导致交联或裂解的化学反应，因而会降低或丧失其原有的电气和机械性能。可选作耐辐射用的绝缘材料，见表31。

参考文献

[1] 陈季丹，刘子玉，《电介质物理学》，机械工业出版社，北京，1982年。

[2] 《电工绝缘材料手册》编审委员会编，《电工绝缘材料手册》，机械工业出版社，北京，1990年。

[3] Brandrup, J. Immergut, E. H., "Polymer HandBook", 2nd ed., Wiley Interscience, 1974.

[4] Solomon, D. H., "Step-Growth Polymerization", Marcel Dekker, Inc., New York, 1972.

[5] Harper, C. A., "Fundamentals of Electrical Insulating Materials," vol. 20, No. 12, Industrial Research/Development.

[6] "IEC Pub. 250 1969 Bureau Central de La Commision Electrotechnique International Genève".

[7] "IEC Pub. 243 1967 Bureau Central de La Commision Electrotechnique International Genève".

[8] "IEC Pub. 156 1963 Bureau Central de La Commision Electrotechnique International Genève".

[9] "IEC Pub. 664/664A 1981 Bureau Central de La Commission Electrotechnique International Genève".

[10] McMahon, E. J., *IEEE Trans., Elect. Insul.*, EI-13(4)

(1978).
[11] Eichorn, R. M. *IEEE Trans.*, *Elect. Insul* EI-12(2)(1977).
[12] US 343408(Mar. 18,1969), Hoffmann C. F. (Westinghouse Electric Co.)
[13] 化学工业部合成材料老化研究所,《高分子材料老化与防老化》,化学工业出版社,北京,1979年。
[14] Dakin, T. W. "Electrical Insulation Deterioration treated as a chemical Rate Phenomenon," AIEE. Trans., vol 67, part1, pp. 113~122, 1948.
[15] Dicerbo, P. M. *Insul. Circuits*, **21**(Feb., 1975).
[16] Kelen, A., "Ageing of Insuluting Materials And Equipment insulation in service And in tests", IEE. Transaction on Electrical Insulation vol. EL-12 No. 1Fab 1977.
[17] Whitman, L. C., Dorgan, P., *Trans. Am. Inst. Elecf Eng.* 5-61, **45**(June 1954).
[18] Birks, J. B. et al. (eds); "Progress in Dielectrics", vols 17, Heywood. London 1967.
[19] IEC—85(1957),电机电器用绝缘材料按其使用中的热稳定性的分级标准。
[20] IEC- 216.1(1974),确定耐热性、温度指数和耐热概貌的总规程。
[21] IEEE Std, 99—1980, "Guide for the Preparation of test Procedure for Thermal Evaluation of Insulation systems for Electric Equipment".
[22] Fink, D. G., "Standard Handbook for Electrical Engineering," McGraw-Hill Book Co. New York, 1984.
[23] Корицкий, Ю. В. Тареев, Б. М., "Справочник по Электротехническим Материалам Госэнергоиздат", 1973.
[24] 机械部桂林电器科学研究所编译《低温电绝缘材料》,北京,机械工业出版社,1982年。
[25] Clark, F. M., "Insulating Materials for Disign and Engineering Practice," p. 130, John Wiley &Sons, Inc., New York, 1962.
[26] Mason, J. H., *IEEE Trans. On Electr. Insul.*, EI-**13**(4), 211~238 1978.
[27] 《绝缘材料标准汇编》,北京,技术标准出版社,1983年。
[28] Wiesbaden, H. D., *Kunstoffe*, **69**(1), 1~9(1979).
[29] Richard W. Lanver. R. W., *J. Polym. Sci.*, *Polym. Chem.*, 2Ed, 17, (1979).
[30] Richon, G. L., "11th Electrical/Electronics Insulation Conference", 1973.
[31] Harvey, W. E., *Insulation/circuit*, (1)1977.
[32] 娄尔康,《现代电缆工程》辽宁科技出版社,沈阳,1989年。
[33] 上海合成树脂研究所,《塑料工业》,化学工业出版社,北京,1978年。
[34] J. 欧班斯基等著,陈本明、张德和译《合成聚合物与塑料手册》,化学工业出版社,北京,1982年。
[35] 《电线电缆手册》编辑委员会编,《电线电缆手册》北京,机械工业出版社,1980年。
[36] 北京橡胶工业研究设计院编,《橡胶制品工业》化学工业出版社,北京,1980。
[37] Krol, L. H., "Recent Development in Thermoplastics Elastomers in Europe", 15th, Annual Meeting Proceeding, 1974.
[38] *Rubber World*, 177(6), 25(1978)
[39] Harper, C. A., "Handbook of Plastics and Elastomers", McGraw -Hill Book Co., New York, 1975.
[40] Modern Plastics Encyclopedia, McGraw-Hill, N. Y. 1971~1972.
[41] *Insulation/Circuit* (*Desk Manual*), 27, (1981).
[42] Rienau, J. H., "Slitting and Winding Equipment", in "Modern Plastics Encyclopedia," 1976~1977.
[43] "IEC Pub. 249-2, Metal—Clad base materials for printed circuits," 1982.
[44] "IEC Pub. 626、626-1(1979)电工绝缘用的复合软材料规范、定义和通用要求"。
[45] "IEC Pub. 672-1, Specification for ceramic and glass insulating materials Part1; Definitions and classification", 1980.
[46] Дубровскии, В. Б., "Радиауионная Стойкость Материалов СправочникАтомиздат," Москва, 1973.
[47] Hanks, C. L., "Radiation Effects Design Handbook", Section-3, NASA, Washington, D. C., 1971.
[48] Костюков, К. С., "Радиачионное Электрометериаловедение," Атомиздат, Москва, 1979.

dian lianjieqi

电连接器　Electrical Connectors

白经天　中国科学院计算技术研究所
邓　雷　机械电子工业部微电子与基础产品司

1. **接触原理**…… 394
1.1. 机械接触特性…… 394
1.2. 电气接触特性…… 394
1.3. 接触点的热效应…… 394
1.4. 膜击穿电压…… 395
1.5. 实际应用要求…… 395
2. **连接器型式**…… 395
2.1. 电子连接器…… 395
2.2. 接头连接器…… 397
2.3. 电力与工业用连接器…… 397
3. **连接方式**…… 397
3.1. 焊接…… 397
3.2. 压接…… 397
3.3. 绕接…… 398
3.4. 刺破压接…… 398
3.5. 插接…… 398
4. **构成和材料**…… 398
4.1. 接触对基体…… 398
4.2. 接触对的镀层…… 398
4.2.1. 贵金属电镀镀层…… 399
4.2.2. 镶嵌…… 399
4.2.3. 焊接贵金属触点…… 399
4.2.4. 贱金属镀层…… 399
4.2.5. 影响镀层质量的因素——尘土…… 399
4.3. 导电橡胶…… 400
4.4. 接触对润滑…… 400
4.5. 连接助剂…… 400
4.6. 绝缘体（座）…… 400
4.6.1. 绝缘材料性能要求…… 401
4.6.2. 常用的几种工程塑料…… 401
4.6.3. 连接器密封绝缘体…… 401
5. **可靠性**…… 401
5.1. 故障机理…… 402
5.1.1. 热原因…… 402
5.1.2. 化学原因…… 402
5.1.3. 机械原因…… 402
5.2. 可靠性试验…… 402
6. **电连接器的试验**…… 402
6.1. 环境试验…… 403
6.2. 机械试验…… 403
6.3. 电气试验…… 403
7. **电连接器发展的新动向**…… 403
7.1. 表面安装连接器的基本类型…… 403
7.1.1. 分离型表面安装连接器…… 403
7.1.2. 焊接型表面安装连接器…… 403
7.2. 表面安装连接器的设计…… 403
8. **中国的电连接器**…… 403
8.1. 产品技术水平…… 404
8.2. 生产工艺水平…… 404
参考文献…… 404
基本参考文献…… 405

电连接器是广泛用在机电设备、通讯广播、仪器仪表等领域的机电元件。通过它可将分离的一对或数对导电端子用机械连接方法连接在一起，以实现电气连接。因此，它是沟通电子设备间和电气设施的桥梁。电连接器的结构、性能和技术指标都直接和间接地影响着各电子设备和电气设施的技术性能；它的质量和可靠性直接影响整个电子系统的性能和运转，其中最突出的是接触问题，接触不良不仅影响信号或电能的正常传递，而且还会产生噪声污染环境[1]。电连接器具有生产批量大、品种规格多、使用范围广等特点。

第二次世界大战前，电子设备还没有广泛使用，电气连接方式主要采用接线或插头、插座。第二次世界大战期间，由于雷达和电子技术的发展，从而推动了电连接器的发展。30年代初期第一次出现了多接点连接器，到30年代末期，为了适应快速连接的需要出现了卡口式锁紧的A型连接器，1940年英国发展了M型系列产品。以后又出现了BNC（卡口式）、HN、LT（均为螺纹式）等各种形式的同轴连接器。

60年代以来，由于电子学的高速发展，半导体的应用，大规模集成电路的研制成功以及计算技术的发展，电子设备发生了一次革命，对电子元件提出了小型化、高密度、高可靠性、高速度等要求，促使电连接器技术有了新的发展。例如接点中心距为50mil（1.27mm）以及中心距为25mil（0.635mm）的超小型连接器，接点数达5000线的矩形多芯连接器，1.75mm的超小型精密同轴连接器，各种无插拔力连接器等[2]。随着激光通讯的发展，又出现了光纤连接器。

1. 接触原理

自从人们开始研究电的性质以来，接触对的设计及其材料的选择就是以物理、冶金和化学原理相关连的整体为基础的。1920年德国人Ragnar Holm创造性地研究了电流流经相互接触的金属体表面的电阻规律，从而在物理和材料技术领域内创立了电接触理论。

1.1. 机械接触特性

在显微镜下，固体表面都是不规则的。甚至在一个名义上的平面上，光滑的表面也有大范围的波纹，在其上还叠加一个峰谷距为几μm的粗糙度。当两个金属体在轻压力下接触时，它们只有几个小点或几处峰接触。当压力增加时，更多的峰接触，两个表面更加接近。除极大压力以外，在大部分情况下，真实接触面积只是名义接触面积的一部分。例如精抛钢平面，处于10N压力下，在1cm²名义接触面积中，真实接触面积与名义接触面积之比大约为10^{-4}。

1.2. 电气接触特性

如果金属表面覆盖了一层非导电层，如氧化物或硫化物的锈膜，又假如这些膜没有破裂，则金属接触的面积将为零。除非这些膜的厚度小于2～3nm，不然这些表面间就没有明显的电流通过。等于或小于上述厚度，存在着与电压无关的电子隧道效应（隧道导电）[3]，类似于光线通过相当于波长厚度的金属箔的波动力学效应。假如在表面上非导电体层是不连续的或被穿透了的，机械压力同时由膜和金属承担，则电流通过一些金属点而流通，这些金属点称为一些"a"点[4]，如图1所示。电流流线集中到这些点上流过。由于不是一个连续的固体，电流集中在界面的接触点上通过而增大的电阻称收缩电阻，这是由于电流通过接触点的收缩现象产生的[5]。

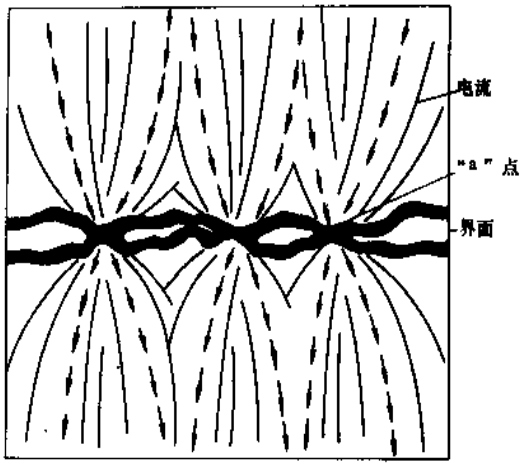


图1 接触界面微观示意

在最简单的情况下，两种同样的金属都有一层均匀的膜，一个圆触点的接触电阻R为：

$$R=R_c+R_f$$

$$R=\frac{\rho}{2a}+\frac{\sigma}{\pi a^2}$$

式中 R_c——压缩电阻，Ω；

R_f——膜层电阻，Ω；

a——"a"接触点半径，mm；

ρ——接触点金属体积电阻率，Ω·mm；

σ——单位面积的膜层电阻率，Ω·mm²。

接触点的半径a可由金属硬度与所加压力计算。

当将连接器作为一个电路元件考虑时，与接触界面连接的金属导体的电阻（体积电阻）也必须加到接触电阻中。因此这个总电阻也常常错误地称之为接触电阻。

1.3. 接触点的热效应

接触材料、接触面积及其散热能力，以及相连接

表1 一些金属的软化和熔化电压值

金属	软化		熔化	
	温度 ℃	电压 V	温度 ℃	电压 V
锡	100	0.07	232	0.13
金	100	0.08	1063	0.43
银	150～200	0.09	968	0.37
铝	150	0.1	660	0.3
铜	190	0.12	1083	0.43
镍	520	0.22	1453	0.53
钨	1000	0.6	3380	1.1

结构的散热能力限制了接触点通过电流的大小。过量的电流将使金属结构接触点发热和软化，这种软化现象又使接触面积增大，并相应减少接触电阻。

在更高电流时，连接处会熔化。软化和熔化现象都决定于电压，典型值如表1所示。

1.4. 膜击穿电压

假如有足够大的电压可通过覆盖膜层的接触对，则这个膜是可以被电击穿的，但这取决于膜的厚度和成份。这一现象称作粘附效应[6]或熔接，使膜层中形成一些很小的金属通道（又称金属线及金属桥），击穿电压为0.1V/nm膜厚。击穿膜后的跨膜层电压降就是熔化电压。

1.5. 实际应用要求

分离型连接器的金属接触对，一般均用不会形成膜的贵金属，或设计成这样的接触对：有膜，但在连接前或在连接时膜就破了。例如在具有高导电率的贱金属（如铜合金）上镀贵金属，可用来做小型多接点的连接器，接触点上的机械压力也可小一些。另外还可用软金属，如锡和锡合金镀层，这是由于在这些表面形成的膜很容易在连接时被破坏。在设计接插连接的连接器时，要考虑由于机械磨损将严重限制可能的插拔次数。在电力连接器中，常常用铝或铜以压接或夹紧方式产生大变形，从而使连接器和导线表面的氧化膜受到破坏。锡镀层广泛使用于铝连接器中。电缆（特别是铝制）、铜丝刷和连接助剂可增大金属接触面积并因此而降低接触电阻。实用连接器工程的大部分工作是致力于设计需很少维护的金属接触对，特别是打算使用在有化学腐蚀和高温的环境中。

根据线路功能的要求，任何一个电气连接器的接触电阻必须低且稳定。通常用于现代电子系统的低压线路，只有很少几伏的开路电压，还没达到足够能使在暴露环境中形成的膜被熔化的程度。由熔接建立起来的金属桥是脆弱的跨熔接面的电压降会产生热，它将使接触点变质。因此，在连接器中不希望依靠熔接来通过电流，而是用贵金属做触点，或者用贱金属做触点并用机械方法穿透出现的绝缘层以实现低接触电阻。

标准的分离型电子连接器的接触电阻在几毫欧到十分之几欧之间。电力和工业用连接器均用高压力实现连接。以螺钉连接为例，其接触电阻为微欧级，压接、无焊绕接和其它的用于导线和其它导体与电子连接器连接的接触电阻约为10～100μΩ。连接器组成部分如弹性体、套、针等导体部分的体电阻一般均几倍于分离型连接器界面和连接端点的接触电阻。电子连接器的总电阻一般为3～30mΩ。

2. 连接器型式

连接器型式可按应用场合分为应用于微电子设备中的微型连接器，*AC* (*alternating current*，交流)、*DC* (*direct current*，直流)、*RF* (*ratio frequency*，射频）和高低频混装连接器，工业用以及架空和地下输电电网用电力连接器；或按连接方式分为熔化连接（熔焊、锡焊）还是压接（低压或高压）；或按锁电方式（电力或信号）；电子连接器又可分为圆形连接器、矩形连接器、印刷板连接器、同轴连接器、光纤连接器等[7]。

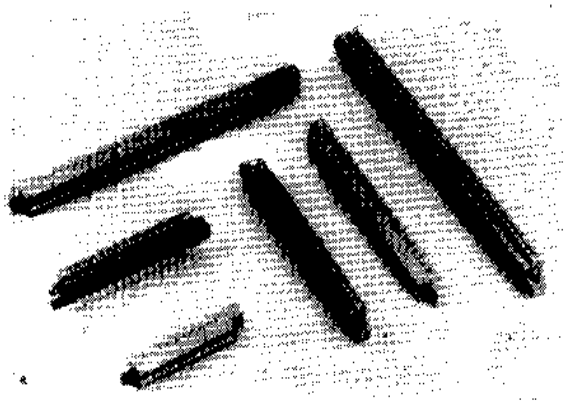
2.1. 电子连接器

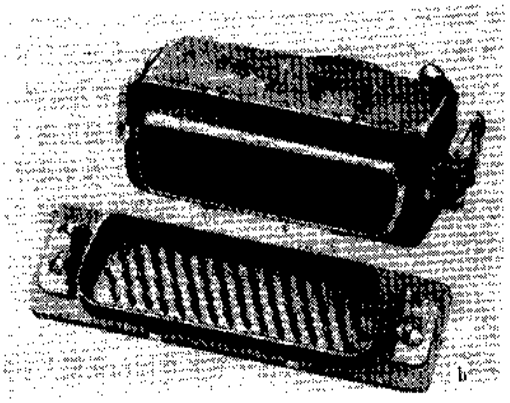
很多电子系统(设备)，由于其复杂性和规模大小的不同，需要将其分割为大大小小的积木块(或模块)，然后借助连接器将其组装成一个系统(设备)。电子连接器是一种可分离的电连接器，应用于通讯设备、计算机、电子仪器、音响设备和电子医疗设备中，实现信号传输和5A以下的电流传输。由于电子连接器使电子设备的生产更方便了，因此它适应用永久法或手工法接线；此外它还可使设备在检验、更换或新添元件时很容易拆开或连接。

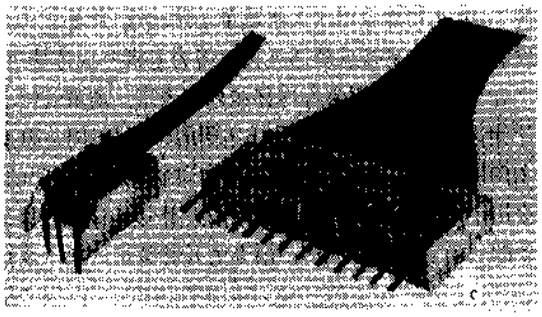
电子连接器可用来作内部或外部连接。内部连接有用于元件与印制电路板或导线之间的，有用于同一块底板上的印制电路板与导线或另一块印制电路板之间的，还有用于同一机柜的各底板之间的。外部连接则有用于设备的各独立部分之间的。图2为几种类型的电子连接器。

另一类电子连接器为连接同轴线的同轴电缆连接器。同轴电缆中央有一根中心导体，周围有介质包围，外面还罩有一层金属网或带，再外面为绝缘护套。同轴连缆连接器既连接中心导体，又连接金属外网罩，主要应用在射频电路中。

电子连接器的接触对的一方必须是弹性元件，按规定的力——0.25～5N，将接触对相互压紧；力的范围根据连接器设计及连接器接触对材料决定。图3所示为各种型式的弹性元件设计。连接器一般都是通过滑动使接触面连接在一起。







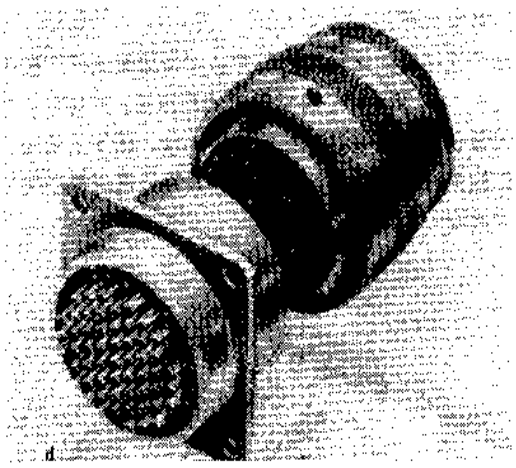


图2 几种电子连接器

a. 印制电路连接器；b. 矩形连接器；
c. 带状电缆连接器；d. 圆形连接器

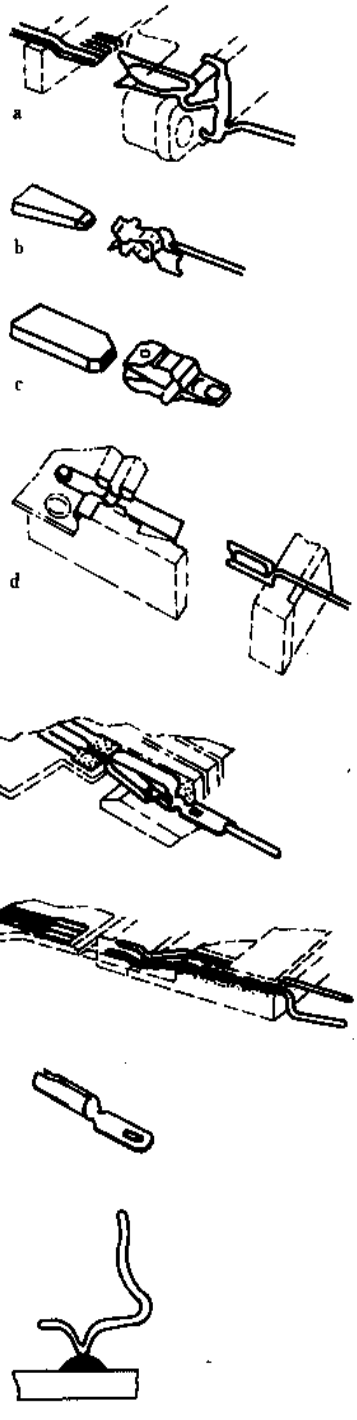


图3 各种型式的弹性元件

a，d. 音叉式；b，c，f. 簧片式；e. 折叠簧片式；
g. 针孔式；h. 悬臂簧片式

带状电缆连接器是近年来随着带状电缆的使用，在电子系统（如计算机、通讯机和电子仪器）中广泛采用。它被用来作印制线路板间以及带状电缆间的连接。由于电缆与连接器连接是气密性的刺破压接（见图4），因此连接很可靠。

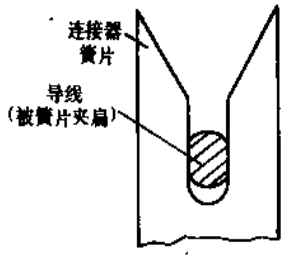


图4　刺破压接示意图

还有一些不常见的，如无插拔力连接器(ZIF)，它的接触对是搭接的。连接时，要求用凸轮或相同功能的杠杆机构将接触簧片撑开以实现搭接，对100线以上的连接器来说，采用搭接比插入式好，因实现连接所需的力要小一些。搭接不仅减少机械磨损，特别对用软金属镀层，如锡镀层作接触材料时表现更突出。对某些带引线的易碎元器件（如以陶瓷为衬底的集成电路组件）更适合。80年代，集成电路已发展到大规模和超大规模阶段，一个以陶瓷为衬底的组件引线多达1800根，已不能用插入式的连接器来实现连接，而必须用ZIF来替代。

水银曾在继电器中作为触点，由于它在低温下凝固为固体，目前已用来作低温（>0℃）下工作电子系统的连接器。

半导体、集成电路以及相应的电子技术的飞速发展，电子连接器也相应地跟着发展。特别要指出的是，随着光纤通讯技术的迅速普及，将会出现大量以光缆代替电缆的趋势。因此光纤连接器也将大量涌现。

2.2.　接头连接器

用来将一对电线进行永久性对接连接，一般常用在有线通讯中。用套管将两根电线头压接在一起，外面再套上绝缘套管。此外，还有焊锡套管，绝缘套管内有焊锡衬套，加热后可将电线焊牢，绝缘套管具有热缩性，加热后也就包紧了。

2.3.　电力与工业用连接器

在电力系统中，几乎都是永久连接型，同时还都是单根电缆。用套筒藉助压接法将两根电缆铰接在一起（见图5a），或用爆炸压接法将套筒紧压在对接的电缆上。如为带绝缘外皮的电缆，可在导线连接完毕后再裹上一层绝缘，夹紧式连接器用一个或数个螺栓夹紧，也可加一个弹簧垫圈来增加弹性(图5b)，常用于建筑工程中。大部分适用于铝和铜电缆的压接式电力连接器都用铝材制成。用铜合金作的连接器只适用于铜电缆。夹紧式连接器用铜和铝合金制成。



图5　电力与工业用连接器
a. 套筒压接；b. 夹紧式连接

3.　连接方式

连接器的连接（常称为端接或接线）是指如何与连接器插针插孔的接线端的连接。一般用焊接、熔接、压接、绕接和刺破压接，也有用插接的。除压接和熔接外，一般都可以拆开改线，但次数是有限度的。

3.1.　焊　接

将熔化的锡合金焊料填充在连接处，冷却后形成牢固的连接。焊料主要是锡铅合金，熔点比所连接的导线要低得多。

3.2.　压　接

藉专用工具将插针插孔接线端管状部分与插入的单股或多股导线压紧使发生严重变形。当工具撤离后藉严重变形产生的压力，形成气密性可靠连接（见图6）。即使连接的导线被拉断，也不一定能把它从连接处拉出。压接用端子以软一点金属（如黄铜和紫铜）为好，因其回弹现象比磷青铜为少。

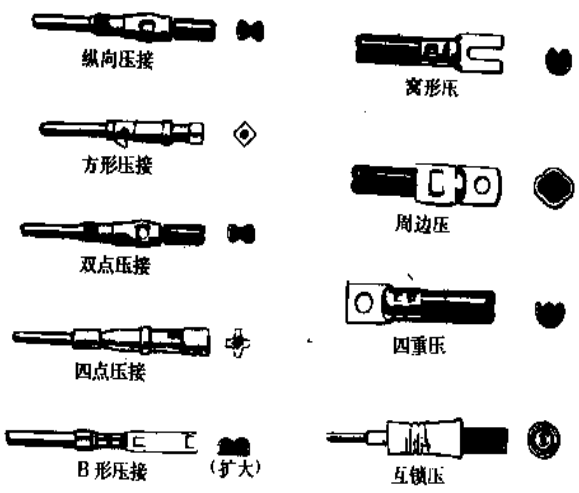


图6 压接连接

3.3. 绕 接

将单股铜线用绕接工具以螺线管式缠绕在方形或矩形截面的接线端子上，形成电气连接(见图7)。由于绕接的力较大，使铜导线与端子棱角接触处产生严重永久变形，以及在导线中的弹性应力，使其紧扣在方形端子的棱角上。因此接触处是气密性的金属与金属接触，所以非常可靠。

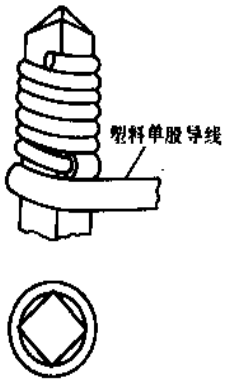


图7 绕接

3.4. 刺破压接

将电缆压入有楔形窄槽的叉形片（连接器插针及插孔的尾端）中，压入时绝缘外皮被刺破，待压入到位后，导线被紧紧夹住并使其变形，形成气密性可靠连接，目前已广泛使用于带状电缆连接器（见图4）。

3.5. 插 接

借助一种具有插孔作用的插接片，一端将电缆用压接法夹紧在插接片上，另一端靠插孔的弹性作用插入并夹紧连接器尾端形成电气连接（见图8）。



图8 插接

4. 构成和材料

电连接器的结构虽然有多种，但都由三部分构成，即接触体（接触对基体和镀层）、绝缘体和壳体，其所采用的材料主要是各种金属、工程塑料、导电橡胶等。

4.1. 接触对基体

前面提到的一些基体金属，其基体必须是易于缩接的，同时还必须是电的良导体。在电子连接器中，基体一般也并作弹性元件，广泛使用于连接器中的弹性材料多为铜合金，如铍青铜、磷青铜、硅青铜和白青铜。一些电导率很低的金属，如不锈钢做的弹性元件，可用来作黄铜套（或价格不贵的类似材料）中的插入弹性元件，这样端接起来就比较容易。

印制电路板的插头是铜材。密封连接器以玻璃为介质材料，以镍铁合金为接触对基体。接线端子（片）用黄铜磷青铜或铍青铜制成，高温环境用镍，连接铝导体时用铝，要求高强度时用钢。由于钢材防锈能力差，常常镀有保护金属，如锡。

4.2. 接触对的镀层

由于基体金属很易在潮湿和污染环境中产生氧化物

和锈膜，这些膜在连接器与连接器或连接器与导体表面连接时会阻碍充分的金属与金属的接触，因而常常用其他金属的镀层来获得防锈能力，以保证导电性，或使其与导体以锡焊、绕接或其他方法端接时容易些。这些镀层可用电镀、镶嵌和热浸镀（用低熔点金属如锡时）等方法形成。主要的贵金属触点镀层是金、钯和铑。非贵金属镀层为锡、银、镍和铟。这些金属的合金也广泛地被采用。

4.2.1. 贵金属电镀镀层

从化学的稳定性来看，金是被广泛采用于电子连接器的贵金属，它的年消耗量是成吨的。贵金属成本高，要求节约和有效地应用。镀层主要要求是要有足够的厚度。金镀层厚度一般采用 0.5～5μm，对重要应用领域或插拔次数多的连接器要求高耐磨性，因而厚度要大。铑的镀层为 0.5～1μm，厚度再大容易自行碎裂。钯的镀层与金相同。

镀层的多孔性也很重要，特别是在受污染和易于生锈的环境中。小孔表面是敞开的，一直通到基体或底层，这些孔可能是镀层固有的[8]也可能是机械磨损或在制造接触件成型过程时以及随后的镀覆时形成的。在某些环境中，可以环绕基体金属小孔锈蚀并产生局部的绝缘膜，从而导致接触电阻增大。在中、低湿度和无腐蚀性环境的室内工作时，多孔性并不十分重要[9]。

硬的镀层能增加连接器的耐磨性。铑、钯和含 0.1～0.5%钴或镍的金镀层要比纯金镀层更耐磨[10]。如与其连接的端子需锡焊，则镀层必须是可锡焊的。金镀层厚度超过 2.5μm 时，会在锡焊时产生脆性的金锡合金中间层[11]，这样连接点强度会降低。有污秽的表面也难以锡焊。

镀贵金属时一般都要先镀底层。黄铜中的锌很快扩散到金镀层中并在镀层表面产生绝缘膜[12]，其扩散速率可由铜或镍底层来降低。铜扩散到金中，特别在 100℃以上时会造成麻烦。以镍作底层可延缓其扩散速率。常用铜和镍作底层以降低贵金属镀层的多孔性。多层镀层的有效硬度可用镍作底层来提高[13]。纯电镀镍比大部分基体金属的韧性和硬度大。为了有效提高耐磨性，镍底层的厚度必须接近或超过金镀层厚度。由于铑的发脆性，可用镍底层来代替铑以消除裂缝。可用不锈蚀合金，如 65%锡、35%镍打底来降低多孔性贵金属镀层的锈蚀倾向[14]。

4.2.2. 镶 嵌

在贱金属基体的沟道中嵌入一条贵金属，在高压下辊压与基体实现冷焊，称为镶嵌[15]。这些金属要有延展性，某些铜合金如白青铜、磷青铜特别适合这一用途，它们用作连接器弹性元件。纯金、纯钯以及含银或镍的金合金如 75%金、25%银和 96%金、4%镍广泛用作电子连接器的镶嵌层。为了达到要求厚度，在几次辊压中间进行热处理，并用镍底层来作防扩散的屏障。对电镀层厚度和多孔性的要求同样适用于贵金属镶嵌层。

当局部电镀镀金层厚度大于 2.5～5μm 时，镶嵌法要便宜；但镀层要求薄时，此法又要贵些。采用薄板金属作基体时，可冲压成接触片，并采用局部电镀更为方便。镶嵌贵金属比电镀的延展性大（不硬），因此特别适合于成型加工。

4.2.3. 焊接贵金属触点

贵金属触点 25～75μm 厚，是将插材用电阻法焊在基体（一般均为弹性元件）上的，然后切断材料，形成所要求形状的触点。纯金和金银合金是常用的金属。

4.2.4. 贱金属镀层

由于贱金属镀层的成本低，可以避免采用局部电镀。在电子连接器接触对上、印制电路板边缘插头上和接线端子上，采用 0.5～5μm 锡和锡铅合金（一般为约 50%锡、50%铅）镀层。进入 80 年代以来，由于金价暴涨，国内外都纷纷研究用锡合金镀层代替贵金属镀层并已取得部分成功。电力与工业用的铝连接器镀层较厚，一般常用热浸锡。

锡须是丝状长出物，直径为几 μm，由于晶格畸变，锡和其它低熔点纯金属会自然形成锡须，长达数 mm，并可使相邻的触点短路。当电流为安培级，锡须的出现是无关紧要的，因形成的电桥瞬间就会被熔化掉。为防止产生锡须，可在锡镀层中加入少量合金元素如铅或铜。一旦形成锡须，可经过一次热熔来消除[16]。

4.2.5. 影响镀层质量的因素——尘土[17]

镀金层的质量是连接器是否可靠的保证。镀金层的质量问题主要是：孔隙率高、耐磨性差、附着力小等。

采用金相显微镜和扫描电子显微镜对镀金试样进行了调查，发现不同的镀液、不同的电镀方法，得到的金镀层都有相当可观的孔隙。镀层的孔隙将形成腐蚀膜，严重地危害触点运行的可靠性。用 X-射线能谱分析仪（EDS）分析孔内的成分，发现有元素硅（Si）和铝（Al）——表明了尘土的存在。

一系列的实验结果表明：由于尘土吸附在镀层表面，使电沉积过程中的金属离子在阳极上的覆盖能力降低，破坏了形成致密镀层的条件，产生了许多孔隙；也正是由于尘土的存在，使镀层难以形成一致连续的整体，并直接影响与底层金属的结合，导致镀层附着力降低。尘土的存在对镀层孔隙率乃至镀层质量至关重要，与光洁度、电镀液及电镀工艺方法等因素比较，它是提高镀层质量首先要解决的关键。

尘土介入的主要来源是：待镀件、镀液和周围环境。待镀件上前几道工序加工时吸附上去的空气中的尘土，通常带有负电，容易沉积到带静电的元件表面；镀液的尘土主要是使用前清洗不净及电镀机械上尘土的撒落等；而空气中的尘土因重力飘落在镀液中或待镀的工件上则是环境造成的，特别是挂镀时，电场的存在使尘土的吸附速度加快，这种后果就更为严重。为此必须针对各种来源，采取相应的措施力求减少尘土的侵入。

4.3. 导电橡胶

导电橡胶[18]是在橡胶模压中掺入金属粉或石墨粉而制成的，具有导电触点和弹性元件的双重特性。硅橡胶、氯丁橡胶、聚氨酯橡胶和其它橡胶均可采用。但最常用硅橡胶，这是由于它的压缩永久变形小，并可在很宽的温度范围（−65～200℃）内工作。金属粒填充量约为70%或更多一些，这是因为导电橡胶要导电，必须要求金属颗粒要互相接触，银的电导率较高，其它金属或物质用于允许有较大电阻的系统中。

导电橡胶的电导率约为金属固体电导率的千分之一以下，其接触电阻在受压缩时也随时间而变化。因此，在电流较大或需要低而稳定电阻的情况下是不用的。典型的应用领域是需要高密度触点和维修时易拆卸的场合，以及液晶显示板与印制线路板的连接。另一类导电橡胶是有一个不导电的硅橡胶芯，外面裹以金属化的导电层，彼此间有绝缘区隔开[19]。

4.4. 接触对润滑

如果金属镀层薄或接触对表面的正向压力大，则分离型连接器将产生质变性的磨损，但可用涂一层有机润滑剂的薄膜[10]来减缓。常使用的是粘性矿物油、聚苯醚、软微晶蜡、石蜡和虫蜡。虽然大部分润滑剂是绝缘物，但接触对表面的一些小尖峰可穿过薄膜接触，保持低接触电阻，与不润滑触点无明显差别。石墨可挤压在镀层表面当润滑剂，但在低接触压力下接触电阻是不稳定的。某些润滑剂对贱金属或多孔性贵金属镀层有防镀作用。

4.5. 连接助剂

铝连接器或铝导体，包括有严重变形的表面在内，如果有氧化铝存在，则很难有良好的接触。可以认为，由于基体金属在严重变形时的挤压，通过氧化物表面微小的裂缝，会实现金属接触[20]。因此在接触表面双方皆为铝时，某种程度裂缝的几何匹配是需要的。已经证实，很细的锌粉混和在油脂里涂在铝连接器内接触面上，可降低初始接触电阻，并保持电阻长期稳定性[21]。油脂阻止空气和水的侵入，从而防止铝连接器可靠性的严重降低，对野外电力网更为重要。其他软金属镀层也是很好的，如用铝通讯电缆与刺破压接连接器连接时，可用镀铟的铜连接器[22]，即可形成永久连接。

4.6. 绝缘体（座）

多芯连接器的绝缘体用模压塑料，密封连接器的绝缘体用玻璃且并作堵头式安装座，而某些高压电力连接器则用陶瓷作绝缘体。地下输电电缆用硬质橡胶外壳保护连接器，尼龙和聚氯乙烯套用于作接线端子绝缘套。

根据电子连接器绝缘体尺寸大小、强度要求、设计的复杂程度以及使用环境来选用多种塑料[23]。表2列出在电子连接器中采用的塑料特性，前六种为热塑性，其余为热固性。考虑到制造方便，常用热塑性材料。这些塑料在生产时大多都加有填料，以增强某些性能，如填加玻璃纤维可增加强度等。

表2 电子连接器绝缘体采用的塑料[24]

材 料	耐热温度 ℃	介电强度 MV/m	介质常数	吸水率 %	可燃性	拉伸强度 MPa	相对成本
尼龙	80～150	15～20	3.6～4	1.5～8.5	自熄	60～80	0.90
聚苯醚	130～150	40	2.6～2.9	0.06	缓燃到自熄，无滴火	100～120	1.35
聚砜	150～170	17	3.1	0.2	自熄	70	1.20
聚碳酸酯	100～130	18	3.3～3.8	0.1	自熄	55～65	0.95
ABS	70～100	14～18	2.9～3.2	0.2～0.4	缓燃	35～60	0.40
聚酯	120～140	13～19	3.1～3.3	0.1～0.3	缓燃	55～100	0.75
聚邻苯二甲酸二烯丙酯	170～230	15.5～18	3.2～6.0	0.2	缓燃到不燃	40～75	1.00
酚醛	170～290	8～16	5.4～13.2	0.27	自熄	35～55 35～125 （玻璃纤维增强）	0.25
三聚氰胺甲醛树脂	200	7～12	7.5～10.0	0.1～0.2	自熄	35～70	
醇酸树脂	230	10～21	4.5～6.5	0.1～0.2	自熄和不燃	20～60	0.35～0.70
环氧树脂	150～260	12～16	4.4～5.0	0.1～0.5	缓燃到自熄	70～210	0.60

50年代主要采用热固性的酚醛塑料，它吸湿性大，电气性能不高，耐温等级低，不适宜用于高性能连接器。

60年代开始采用玻璃纤维增强的酚醛塑料，它具有机械强度高，耐高温的特点。而聚乙烯和聚四氟乙烯有优良的高频性能，可以用作高频连接器的绝缘子，特别是聚四氟乙烯还具有耐高温的特点，至今仍然采用。

70年代连接器普遍采用工程塑料作绝缘体，大大提高了产品的技术性能和生产效率，使连接器进入了一个新的发展时期。

4.6.1. 绝缘材料性能要求

(1) 电气性能　良好的电绝缘性，特别是体积电阻和介电强度对绝缘体最为重要。这些性能在很宽的温度、湿度范围内和在长时间的曝露条件下应当尽可能保持不受影响。

(2) 耐高温性能　除了使用要求规定的长期高温工作性能外，一般焊接型连接器均要经受住240～350℃之间的焊接温度，有的产品则要耐受215℃，60s的波峰焊，绝缘材料的热变形温度反映了这一要求。

(3) 机械性能　优良的机械强度——抗拉强度，保证了绝缘体所必须的刚性，为经受住处理、装配和工作期多次反复插拔所要求的韧性，显然增强热塑性塑料比热固性塑料抗拉强度好得多。

(4) 尺寸稳定性　绝缘体受潮后会引起尺寸变化和随之产生的接触件的松动，插配不良，以致电性能的降低，故尺寸稳定性是很重要的。

(5) 耐化学溶剂性能　绝缘体在去油污等清洗处理过程中，要求能耐诸如丙酮、四氯化碳、甲乙酮和三氯乙烯等化学试剂的腐蚀和耐浸蚀性应力开裂性能。

(6) 加工性能　不论热固性或热塑性塑料均要求能注塑成型以提高生产效率，而塑料的流动性能对薄壁绝缘体和一模多位注塑成型时尤为重要。

(7) 阻燃性能　阻燃性是十分重要的安全指标，特别是对家电产品用连接器，一般均要求达到UL94V_0级，如电源连接器的绝缘体均须采用阻燃塑料。

根据使用要求选择各种适合的绝缘材料固然是重要的，但材料价格也是选择材料的关键因素之一，材料的回收，浇口、流道的最佳设计也是降低绝缘体成本的可能途径。

4.6.2. 常用的几种工程塑料

(1) 聚砜 (polysulfone，PSF)　其耐温较高，在高温负荷下抗蠕变性能好，且具有优良的电性能，但成形工艺时间长，生产效率不高。

(2) 聚碳酸脂 (polycarbonate，PC)　能在120℃左右的高温下连续使用，电性能较好，但不适用高温潮湿度大的条件。

(3) 聚酰胺 (polyamide，PA) 增强和不增强聚酰胺，还有阻燃聚酰胺，由于它有很好的韧性，适于制造有过盈配合要求的绝缘体。

(4) 玻璃纤维增强聚对苯二甲酸丁醇酯 (fiberglass reinforced polybutylene terephthalate，FR-PBT)　其机械性、耐磨性、阻燃性、电性能、热性能、耐化学性能、耐老化性和尺寸稳定性都很好，可代聚砜和聚碳酸酯作连接器的绝缘体。

(5) 聚醚亚胺　能耐高温，具有优良的机械性能，固有的阻燃性，突出的电性能，耐化学溶剂，是一种高可靠连接器用的一种高性能绝缘材料。

此外，还有：聚苯硫醚 (polyphenyl thioether)，聚丙烯 (polyprpylene，PP)，苯乙烯-丁二烯-丙烯腈共聚物 (acrylonitrile-butadiene-styrene，ABS) 和聚邻苯二甲酸二烯丙酯 (polydiallyl phthalate，DAP) 等。

4.6.3. 连接器密封绝缘体

使用无硫橡胶作为连接器密封绝缘体，其一般要求是：

(a) 良好的电绝缘性能，体积电阻率在$10^{12}\Omega \cdot cm$以上。

(b) 较高的机械强度和较好的耐高温和低温性能，工作范围－55～＋200℃，邵氏硬度55～70。

(c) 良好的密封性和耐老化性，压缩永久变形小，最好小于80%以下。

(d) 对镀银件无腐蚀性，对常用的油类和溶剂稳定。

常用的品种有：硅橡胶、硅氟橡胶、氯丁橡胶和丁腈橡胶。

(1) 丁腈橡胶　体积电阻率为$10^{11}\Omega \cdot cm$，使用温度－65～＋150℃，对银件无腐蚀，压缩永久变形小，有较好的耐油性，耐老化性尚好。

(2) 硅橡胶　具有优良的绝缘性能，耐高低温性能和良好的耐老化性能，多用于高温、高可靠产品。

(3) 硅氟橡胶　是目前连接器密封绝缘体的较理想的橡胶材料。

5. 可靠性

在电路中，连接器同其他元件一样必须可靠地工作。在复杂的仪器设备中，或在信号和电力通过很长距离或一连串的连接器接触对的情况下，对每一个接触对的可靠性要求特别严格。当接触电阻超过初始接触电阻一倍，使电路产生误动作称为故障。如发生故障不仅使电话交换机系统或通讯网络停止运行，还要花大力气找出故障位置，并对故障接点进行更换。估计更换电话电缆中一根导线接头的平均成本将为一个新连接器成本的一万

倍，因此必须将注意力集中在如何确定连接处的故障原因和消除其出现的可能。允许的故障率为：对飞行器中的电气系统和一些电讯设备允许在 10^9 工作小时内出现小于一次的故障[25]，对仪器在 10^5 工作小时内允许出现100～1000次故障，而对消费类产品则可有较大的故障率。虽然在大部分应用场合要求的寿命可较短，但连接器的寿命则要求不短于40年。

5.1. 故障机理

连接器接触对发生故障的原因有热、化学和机械的因素，多是由于应用不当和人为原因所造成。

5.1.1. 热原因

如连接器工作环境比设计的温度高，或由于通过大电流而要承受相当大的电阻加热，将会发生下述情况甚至导致故障。(a)接触对弹性元件的应力松弛，或已变形金属的蠕变，如赖以保持接触压力的压接套；(b)加速导致故障的化学反应，例如接触状态的接触对不是气密性的，基体金属上氧化物迅速增厚，即接触表面接触对不能承受大气侵蚀；(c)加速基体金属或增加硬度的底层和有害金属扩散到贵金属表面镀层上，形成绝缘膜；(d)连接器接触对润滑剂加速挥发。

温度交叉变化循环将比持续高温更讨厌些，这是因为支承接触对的构件膨胀与收缩量的差值将使金属的连接点断裂，也同贱金属一样，这些点间有一层绝缘膜。由于上述运动，金属接触是不可能维持的。温度循环是大多数连接器试验的基础。对架空电力输电连接器的铝导体，即采用通过电流加热到比环境温度高100℃，随即冷却到室温的温度循环。假如这样的应力没有改变电阻值，连接器就算合格。

测定电力连接器的接触电阻是不实际的，一般都测量连接两端规定长度导线间的连接电阻，称其为全电阻或连接电阻。美国爱迪生电气学会的规范[26]规定了测量长度以及连接电阻的稳定性平均值，在整个温度循环内必须在5%以内。

5.1.2. 化学原因

用贱金属做的触点和镀贵金属并有孔隙的触点，与空气中腐蚀剂发生化学反应，将导致产生绝缘膜。在临界湿度（一般为70%以上）下，如基体金属是不耐锈蚀的，在针孔位置会产生电化锈蚀。如铜或银与元素硫或硫化氢发生反应，将产生锈膜并会从针孔位置扩散到贵金属的其余表面上[27]。吸湿性灰尘、土壤和手印都将降低临界湿度、SO_2 和 HCl 为化学腐蚀剂，限量为几个ppb。

另外一种由于湿度引起的变质是银导体的迁移[28]。在一个直流电场的影响下，银会从一个导体上经过绝缘体内或在其表面上通过，到另一个导体上。带正电的导体藉氧化并以正离子型式失去银，然后通过潮湿通道向阴极运动，并在那里还原成金属银。银可生长成树枝状结构，并可能导致导体间的短路。相邻的导体间将会通过吸附的吸湿膜产生漏电流，在出现离子污染时更为突出。

化学性变质可用封闭结构来解决。即用不会被锈蚀金属的保护层，或采用全密封的结构。一般情况下，保护涂覆膜很有效果，在电讯电缆的一些接头连接器中用聚乙烯-聚丙烷酯。

5.1.3. 机械原因

在插拔过程中，接触对材料的过早磨损，将导致超出公差、弹性降低，以及形成疏松的磨损金属微屑，可能使接触对间短路，在贵金属镀层上形成孔隙。镀底层、触点润滑剂和硬材料可降低机械磨损。

贱金属触点（如电子连接器的锡镀层）的磨损剥蚀[29,30]可导致高接触电阻。由于外部振动或热膨胀差异，引起了接触对间的周期性位移。磨损形成的微屑存留在接触对接触区域，由于氧化物微屑积累导致接触电阻增大。解决这一问题的方法是：在结构上也就是在接触表面不允许有相对运动或用金作为接触对的镀层。

含铂族金属的触点，如钯和铑，也由于所谓摩擦聚合物在它们表面形成[31]，也会面临电阻增大问题。这些物质是绝缘污染物，源于触点附近的有机物，如在表面吸附着有机物蒸汽，触点表面微小机械位移的作用下，逐渐聚合成坚固的固体。

5.2. 可靠性试验[32]

检测产品可靠性的项目有：

(1) 硝酸试验　根据 ISO4524/2 硝酸蒸气试验的作法是：密闭容器中放置浓硝酸，30分钟以后将待测样品放入容器，在23±3℃下放置一段时间（Cu/Au 持续60±10min，Ni/Au 持续120±10min）后，取出样品并放入125±3℃的烘箱中维持30min而后在10倍放大镜下检查镀层表面。

(2) 工业气候试验　IEC68-2-42 做动态二氧化硫试验，SO_2 浓度为 $25\times10^{-6}\pm5\times10^{-6}$（体积比），25±2℃，相对湿度75%，气流速度20～60m/h，进行4、10、21天的连续暴露试验，并进行试验前后的接触电阻测量。

(3) 盐雾试验　按 MIL-STD-202C（电子及电气元件试验方法）中 101B 盐雾和 IEC-68-2-11Ka 盐雾试验。在5%NaCl 溶液，pH 6.5～7.2，35±2℃下，连续喷雾48或96h，试验完毕后洗净样品，检查样品表面的变化。

6. 电连接器的试验

电连接器试验一般分为三类，即环境、机械及电气

试验。

6.1. 环境试验

环境试验项目主要包括：

(1) 潮湿试验 评定在连接器中所用材料的特性，即这些材料经高湿热条件作用后受到的影响或损坏情况，它又包括稳态湿热试验和交变湿热试验。

(2) 温度循环试验 确定连接器暴露在模拟的贮藏、运输及使用过程中可能发生的最恶劣条件的极限高温、极限低温时，以及暴露在极限高低温交替的热冲击时的耐受能力。

(3) 盐雾试验 确定连接器在有控制的盐雾大气中暴露后对电连接器的元件、表面处理层、机械结构及容许的电气参数等产生的影响。

(4) 微孔率试验 确定使用中的接触体金表面层固有的微孔率及其他表面缺陷数的大小。

6.2. 机械试验

机械试验项目主要包括：

(1) 冲击试验 确定连接器及其附件在承受粗鲁作业、运输中发生冲击时的适用性。

(2) 振动试验 确定连接器在寿命期间可能遇到在主要频数或随机振动频段范围内受振动的影响情况。

(3) 恒加速度试验 确定连接器耐受规定的恒加速度对规定的性能不产生有害的影响的能力。

(4) 撞击试验 确定连接器耐受在分离并落到地板上时可能遇到的撞击的能力。

(5) 机械寿命 确定连接器或接触体受到插合和分离循环的影响。

6.3. 电气试验

电气试验项目[33]主要包括：

(1) 介质耐压试验 验证给定的连接器能在它的额定工作电压下安全工作，并验证由于转换、浪涌和其他类似现象引起的瞬时过电压的能力。

(2) 低电平接触电阻 评定电接触体在加上不能改变物理的接触表面或不改变可能存在的不导电氧化薄膜的电压和电流条件下的接触电阻特性。

(3) 绝缘电阻 测定连接器的绝缘材料及各种密封件，在能使这些元件表面或通过其内部产生泄漏电流的直流电压作用下，所呈现电阻。

(4) 接触电阻 采用测量通过规定电流的接触体两端毫伏压降来测定搭接了一定长度导线的插合好的连接器的接触体的电阻。

7. 电连接器发展的新动向

电连接器发展趋势是整机的高性能化、轻薄短小、高密度组装及缩小引出端的中心距。为了适应这些发展趋势，高密度组装连接器的新品种陆续出现，除了进一步缩小引出端的中心距以外，表面安装连接器是值得重视的新动向。

表面安装技术(SMT)是利用微小型的无引线或短引线的片式元件直接焊到印制电路板表面上的一种新技术。

由于片式元件尺寸的缩小，增加了组装的密度，更由于印制电路板双面都可供贴装元件，使得组装密度进一步提高，印制板得到更充分的利用。

由于无引线或短引线，缩短了元器件之间的距离，不仅减少了寄生电感和电容，改善了电路的高频性能和高速性能，而且使设备和系统的体积减小，重量减轻。

由于采用尺寸标准化的片式元件，能迅速实现自动化，从而降低了组装的成本，提高了电子设备的可靠性。

7.1. 表面安装连接器的基本类型

7.1.1. 分离型表面安装连接器

分离型表面安装连接器是依靠接触压力，几何尺寸和电镀层以建立和保持低的、稳定的界面电阻，实现和印制底板的电气连接。这种连接器可多次在印制底板上安装和取下，而不影响连接器的完整性。连接器的安装也不需要特殊的工具和工艺，由于高密度分离型表面安装连接器接点数可多达300个以上，导致较高的插入力，因此一般采用无插拔力(ZIF)的结构设计。

7.1.2. 焊接型表面安装连接器

这是一种不可拆卸、不可分离的表面安装连接器。它可以采用再流焊技术。依靠表面焊接点的完整性，确保长期的可靠性和稳定的接触电阻。目前，焊接型表面安装连接器已成为重要的发展方向。这些新的品种包括：表面安装直式插头、直式插座、表面安装直式边缘插座、表面安装直角插座、表面安装集成电路插座以及芯片载体用表面安装插座。

7.2. 表面安装连接器的设计

接触体采用翼形或钩形引线端子的结构设计，为了提高焊接连接的强度，端子与印制板应有较大的接触面。

为经受再流焊或波峰焊，应选用新型耐高温绝缘材料。

为保证接触对和印制底板焊接点的对准，必要时连接器应有导向定位销。

8. 中国的电连接器

中国的电连接器工业从八十年代以来，进入了一个

表 3 连接器主要技术水平对比[34]

产品名称	主要性能	国内水平		国际水平
		生产	科研	
圆形连接器	耐温,℃ 温度寿命,h 振动(10~2000Hz),g 冲击,g 机械寿命,次 端接方式	−55~+100 4~8 15 70~100 500~1000 焊接、压接	−65~+200 200 30 150 2000	−65~+250 4000 60 200 5000
矩形连接器	耐温,℃ 中心距,mm 端接方式	−55~+100 2.54 焊接、绕接	−55~+200 1.25 压接、绕接	−65~+260 0.635 压接、绕接、刺接
同轴连接器	外形,mm 驻波比≤ 频率,GHz	φ4 1.45 12	φ3.5 1.3 18	φ1.75 1.25 40

新的发展时期，1991年产量达到12亿只，主要产品包括：圆形连接器、矩形连接器、印制电路连接器、射频同轴连接器以及带状电缆连接器和各种集成电路插座等。大部分产品采用国际标准或工业发达国家的标准，因此可以与国际上的同类产品通用互换。

8.1. 产品技术水平

圆形连接器、矩形连接器、同轴连接器国内、国际水平对比见表3，其他型号连接器的水平列后。

(1) 印制电路连接器 工作温度−55~+85℃，接点中心距2.54、3.96mm，接点数6~100，端接方式为焊接和绕接。

(2) 带状电缆连接器 工作温度−25~+85℃，接点中心距1.27mm，接点数16~50，端接方式为刺破压接。

(3) 射频同轴连接器 外径大于4mm至120mm，驻波比≤1.05，频率可达40GHz。

(4) 集成电路插座 双列直插式插座接点数8~60线，芯片载体插座接点数68、86线。

(5) 其它 高可靠的线簧插孔，已制成最小直径0.6mm的线簧插孔，并采用了全自动的线簧插孔装配机。

新研制的自锁紧锥体接触对，插孔不需开槽，靠锥体自锁紧，接触电阻小于0.003Ω以下，寿命大于10000次，直径2~10mm，自锁力达20~100N，接触稳定可靠。

多芯光缆连接器已投入批量生产，插入损耗最大为0.5dB。

8.2. 生产工艺水平

(1) 冲压加工 开始采用精密高速冲床，冲裁速度每分钟约500次左右，自动控制，连续冲裁。最多的模具工位达108个，带料长2~3km，模具寿命在3000万次以上。模具材料使用高速工具钢或超硬质合金制造，零件经冲制成型后直接进入装配机装配或者卷成盘料进行局部电镀后使用。

(2) 绝缘体加工 采用自动注射成型机，自动控制，自动给料，每班可压制500~800次，小零件实现了一模多件，废品率为5%左右。

(3) 机械加工 对于壳体类零件加工一般使用多轴或多工位数控加工中心进行，零件一次装夹可自动完成车、铣、钻等多种工序。

(4) 电镀工艺 采用的新工艺有：带料连续电镀，局部电镀，振动镀金，多元合金配比电镀新工艺。镀层表面质量较好，污水处理比较先进。

(5) 模具制造 除了采用座标镗床等精密加工设备外，开始采用数控线切割机床，数控座标磨床，精密成型磨床，精密电火花机床等，加工精度可达微米级。冷冲模寿命1000万次以上，注塑模寿命100万次左右。

参考文献

[1] 刘洪扬，“接插元件”，载于《中国大百科全书·电子学与计算机》，I，465~467页，中国大百科全书出版社，北京，1986年。

[2] 四机部接插件专业科技情报网，接插件技术，(2)，28(1978)。

[3] Holm, R., “Electric Contacts”, 4th ed., pp. 118~134, Springer-Verlag, New York, 1967.

[4] 同[3], p. 8.

[5] 同[3], pp. 9~26, 124~125.

[6] 同[3], pp. 135~152.

[7] 同[2], pp. 30~39.

[8] Clarke, M, in Sard, R., Leidheiser, H., Ogburn, F.

(eds). "Properties of Electrodeposits. Their Measurement and Significance", pp. 122～141, The Electrochemical Society, Princeton, N. J.

[9] Antler, M., Dunbar, J. J., *IEEE Trans. on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, CHMT-1(1), 17(1978).

[10] Antler, M., *IEEE Trans. Parts, Hybrids, Packag.*, PHP-9, 4(1973).

[11] Thwaites, C. J., in Reid, F. H., Goldie, W. (eds), "Gold Plating Technology", pp. 225～245, Electrochemical Publications Ltd., Ayr, Scotland, 1974.

[12] 同[11], pp. 478～494.

[13] Antler, M., Drozdowicz, M. H., *Bell Syst. Tech. J.*, 58, 323(1979).

[14] Antler, M., Drozdowicz, M. H., Horing, C. F., *J. Electrochem. Soc.*, 124, 1069(1977).

[15] Russell, R. J., "Proceedings Seventh Annual Connector Symposium", pp. 79～94, Electronic Connector Study Group, Inc., Cherry Hill, N. J., 1974.

[16] Mendizza, A, Milner, P. C., "Materials Technology", in "Physical Design of Electronic Systems", vol. Ⅱ, p. 247, Prentice-Hill, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1970.

[17] 周卡达、章继高、罗琳、陈良民,"金镀层孔隙率与尘土的关系",电接触学术年会论文,1987年。

[18] Piccirillo, T. P., et al., "Proceedings Holm Seminar on Electrical Contacts", Ⅱ, pp. 71～78, Inst. Tech., Chicago, 1976.

[19] Curry, C., 同[15]. pp. 211～216.

[20] Osias, J. R., Tripp, J. H., *Wear*, 9, 388(1966).

[21] Mattbysse, I. F., "Basic Connection Principles", 2nd ed., Burndy Corp., Norwalk, Conn., 1965.

[22] Barnard, R. W., Pasternak, J. P., "Proceedings Holm Seminar on Eleetric Contact Phenomena," Ⅱ, pp. 27～41, Inst. Tech. Chicago, Ⅱ., 1968.

[23] Saunders, R., Harper, C. A., "Handbook of Electronic Packaging", chapts 6～7, McGraw Hill, New York, 1969.

[24] Spatz, N., *Machine Design*, 50(2), 112(1978).

[25] Atkinson, J. E., *IEEE Trans Rehab.*, 8(1964).

[26] "EEf-NEMA Standards for Connectors for Use Between Aluminum or Aluminum-Copper Overhead Conductors", EEI Pub. No. TDJ 162 on Electric Institute, New York, N. Y., 1973.

[27] 同[16]. p. 237.

[28] 同[16]. p. 249.

[29] Waterhouse, R. B., "Fretting Corrosion", pp. 60～62, Pergamon. New York, 1972.

[30] Bock, E. M., Whitley, J. H., "Proceedings Holm Seminar on Electrical Contacts", Ⅱ, pp. 128～138, Inst. Tech., Chicago, 1974.

[31] Hermance, H. W., and co-workers *Bell Syst. Tech. J.* 37, 739 (1958).

[32] 电子工业部工艺研究所编写,《接插件镀金属检测项目和检测方法评述》,北京,1986年。

[33] MIL-STD 1344A,《电连接器试验方法》,1983年。

[34] 机电部第40研究所,《我国接插件国产化现状和目标》(内部资料),1989年。

基本参考文献

1. 章继高,"电接触理论与设计技术",电子机械技术,江苏省电子学会电子机械工程学会,南京,1984年8月专辑。
2. Holm, R., "Electric Contacts Handbook", 4th ed., Springer-Verlag, New York, 1967.
3. Harper, C. A., ed., "Handbook of Electronic Packaging", McGraw-Hill, New York, 1969.
4. A. K. 波洛科夫, B. C. 卡夫契科著,电子工业部接插件专业科技情报网译,《无线电设备的可分离电接触》,陕西洛南,1984年。

dianlu
电　炉　Electric Furnaces

冯伟年　中国兵器总公司新技术推广研究所
汤景明　西安电炉研究所

1. **概述** …… 407
2. **电弧炉** …… 408
2.1. 三相炼钢电弧炉 …… 408
2.1.1. 供电设备 …… 408
2.1.2. 机械设备 …… 409
2.1.3. 控制设备 …… 409
2.1.4. 电磁搅拌装置 …… 409
2.1.5. 排烟除尘装置 …… 409
2.2. 真空自耗电弧炉 …… 409
2.3. 矿热炉（电阻电弧炉） …… 410
2.4. 等离子电弧炉 …… 410
2.5. 钢包精炼炉 …… 411
2.6. 直流电弧炉 …… 412
3. **电阻炉** …… 412
3.1. 结构 …… 413
3.1.1. 电热元件 …… 413
3.1.2. 炉衬 …… 415
3.1.3. 炉内气氛 …… 415
3.2. 型式 …… 415
3.2.1. 箱式电阻炉 …… 415
3.2.2. 密封式多用炉 …… 415
3.2.3. 井式电阻炉 …… 416
3.2.4. 钟罩式电阻炉 …… 416
3.2.5. 传送带式电阻炉 …… 416
3.2.6. 推杆式电阻炉 …… 416
3.2.7. 辊道式电阻炉 …… 417
3.2.8. 转底式电阻炉 …… 417
3.2.9. 震底式电阻炉 …… 417
3.2.10. 滚筒式电阻炉 …… 417
3.3. 几种专用电阻炉 …… 417
3.3.1. 玻璃熔化炉 …… 417
3.3.2. 浴炉 …… 417
3.3.3. 流动粒子炉 …… 418
3.3.4. 真空电阻炉 …… 418
4. **感应炉** …… 419
4.1. 有芯感应加热 …… 420
4.2. 无芯感应加热 …… 420
4.2.1. 无芯感应熔炼炉 …… 420
4.2.2. 锻造毛坯感应加热装置 …… 421
4.2.3. 穿透感应热处理 …… 422
4.2.4. 感应加热表面淬火 …… 422
4.2.5. 感应加热钎焊 …… 423
4.2.6. 横向磁场感应加热 …… 423
4.2.7. 感应加热反应釜 …… 424
4.2.8. 区域熔炼 …… 424
5. **特种电加热** …… 425
5.1. 高频加热和微波加热 …… 425
5.1.1. 原理 …… 425
5.1.2. 高频加热 …… 425
5.1.3. 微波加热 …… 426
5.2. 远红外加热 …… 427
5.3. 辉光离子加热 …… 427
5.4. 电子束加热 …… 427
参考文献 …… 427

1. 概　述

电炉是以电能为热源加热固体、液体或气体物质的装置，使加热对象由于吸热而发生物理或化学变化。电炉加热除与燃料炉（油炉，煤气炉，煤炉）一样通过辐射、对流和传导将热量传递给加热对象之外，还可以使加热对象本身成为热源而加热，如感应加热、直接电弧加热、接触加热、微波加热等，这一特点是燃料炉所无

法代替的。电能是二次能源，通常的转化效率低于50%，成本较高，但是由于电能转换成热能时的热效率高，可以精确地控制温度，所占空间小，能满足某些生产工艺的特殊要求，对环境不产生污染等优点，因此电炉加热在工业生产和人类日常生活中得到了极为广泛的应用。目前应用最广的有电弧炉加热、电阻炉加热、感应炉加热、远红外线辐射加热、等离子加热、辉光电子加热和微波加热等。

2. 电弧炉

电弧炉是利用电弧的能量对各种材料进行熔炼的一种电热设备[1]。工业用电弧炉分为四类：①直接加热式电弧炉。电弧发生在一根专用的电极棒和被熔化的炉料之间，炉料受电弧直接加热。主要有炼钢电弧炉和真空自耗电弧炉。②间接加热式电弧炉。电弧发生在两根专用的电极棒之间，炉料只是受到电弧的间接加热。③电阻电弧炉，亦称矿热炉。热源除来自电极和炉料之间的电弧外，还有部分是电流通过炉料时，炉料电阻产生的焦耳热。④等离子电弧炉。

各类电弧炉中应用最广泛的是三相炼钢电弧炉。近年来发展的大容量、超高功率三相炼钢电弧炉，使吨钢的电耗降低了100～150°。为了充分发挥超高功率电弧炉的优越性，还研制了与其配套使用的钢包精炼炉。钢包炉可以将电弧炉中熔化的钢水进行精炼。目前从节能、提高炉衬和电极寿命以及改善劳动环境等出发研制的直流电弧炉也已投入工业化生产。

2.1. 三相炼钢电弧炉

炼钢用电弧炉主要是用于熔炼合金钢，近年来已开始大量用于熔炼普碳钢，以及用来熔炼铁合金。电弧炉具有熔化速度快、合金烧损少、炉况和合金成分易于控制等优点；缺点是烟尘多、噪声大、对电网干扰严重等。炼钢电弧炉主要由四部分组成[2]：①电弧炉本体。主要由炉身、炉门、炉盖、炉衬等组成；②供电设备；③机械设备；④控制设备。另外，有些电弧炉，特别是大型炉，需要配备机械化装料设备、钢液搅拌装置和排烟除尘设备等。表1列出炼钢电弧炉的规格和主要参数[3]。图1为炼钢电弧炉设备组成（见钢）。

2.1.1. 供电设备

供电设备包括电弧炉变压器、稳弧电抗器、大电流线路（或称短网）、隔离开关和高压断路器等。

电弧炉变压器是一种低电压（100～500V）、大电流（2～40kA）的专用变压器。变压器额定容量的选择是以炉子容量及其熔化期的能量平衡为基础的。加大变压器容量，即可缩短熔炼时间，提高生产率，降低能耗。为了满足熔炼各阶段对功率的不同需要，二次电压为多级可调的，一般取最低值为最高值的1/2～1/3。炼钢电弧炉在起熔阶段经常发生工作短路，因此变压器应具有较大的内阻抗，以限制短路电流。

表1 炼钢电弧炉的规格和主要参数

额定容量/最大容量 t	炉壳内径 mm	变压器额定容量,MV·A			石墨电极直径① mm
		1类	2类	3类	
0.6/1	1600	0.63			(150),100
1.5/2.5	2100	1.25			(200),150
3/5	2500	2			(250),200
6/10	3000	3.15			(300),250
12/15	3500	5或6.3			300,350
15/20	3700	6.3	10	12.5	(400),350
20/25	4000	8	12.5	16	400,350
25/30	4300	10	12.5	16或20	(450),400
30/40	4600	12.5	16	20或25	450,400
40/50	5000	16	20	25或31.5	500,450
50/60	5200	20或16	25	31.5或40	500,450
60/75	5500	20	25	40	500,450
80/100	6100	25	31.5	40或50	550,500
100/125	6400		40	50或63	550,500
125/160	6800			63	(600),550
160/200	7400			80	600

① 根据石墨电极的允许电流负荷，石墨电极直径可在给出的两种规格中选择，但括号中的数值不推荐。

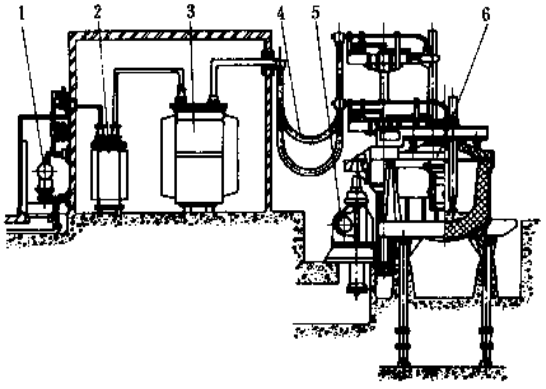


图1 炼钢电弧炉设备组成

1—高压断路器；2—电抗器；3—电炉变压器；4—水冷电缆；5—炉盖顶起机构；6—电弧炉本体

稳弧电抗器用于稳定电弧和提高主回路的限流能力。此种电抗器的特点是磁密值取得低，且在磁路中有非磁性绝缘垫块，因此在电流变化很大时，电抗值也能保持恒定。电抗器可以单独装入油箱，或与变压器共一

油箱。

从电炉变压器二次出线端到电极（包括电极）的载流体总称短网。短网的电阻和电抗应尽可能小，且力争三相平衡。为此，短网各部分的长度应尽可能短，截面选取要考虑交流电的表面效应和邻近效应。三相布置采用空间正三角形等方式，以达到三相平衡。

炼钢电弧炉的电极是用石墨制成的，多为圆柱形。对电极石墨的要求是：电阻率低，机械强度高以及抗氧化性能好。

2.1.2. 机械设备

（1）炉体倾动机构　为使电弧炉出钢和出渣，炉体必须倾动。倾动机构是将炉体安装在一个带弧形架的摇架上，在驱动机构作用下，弧形架带动炉体在底座上运动。驱动方式可用液压或电机传动。对倾动机构的要求是动作平稳，速度适当，停倾可靠。电弧炉通常为前倾出钢，后倾出渣，前倾角为 40～45°，后倾角 12～15°。倾动速度为 0.5～1.0°/s。

（2）电极夹紧和升降机构　电极夹紧机构的主要作用是夹持电极和输运电流。因此，夹紧的程度要适度，既保证电极不脱落，导电面接触良好，又不损伤电极，易于更换。目前常用的机动夹头采用弹簧夹紧，液压或气动松开。

电极升降机构有机电式和液压式两种。机电式传动装置由伺服电动机（直流电动机，转差离合器，交流力矩电动机）、减速器以及机械传动机构（钢丝绳-卷筒，齿轮-齿条等）等部件组成。液压式升降机构用电极升降液压缸带动电极，采用伺服阀系统控制。

2.1.3. 控制设备

控制设备中主要是电极升降自动调节器，这是一种能及时并快速调节电极升降、保持电弧稳定的装置。电弧炉工作过程中，尤其在熔化阶段，由于电极和炉料接触短路、炉料熔化和崩塌等原因，造成电弧长度、电弧电压、电流和功率不断变化。这些变化要靠调节电极高度来稳定，从而缩短熔化时间，减少电耗和电极折损以及对电网的干扰。

2.1.4. 电磁搅拌装置

此装置是用来对钢液进行搅拌，以强化钢液与炉渣的反应，使钢液温度和成分均匀。装置由搅拌器和低频电源两部分组成。搅拌器安装在炉子底部，通以低频率的交流电流，产生的电磁力作用于钢液，产生搅拌作用。这种炉的炉底需用非磁性钢制造。

搅拌器是一种带铁心的展开式线圈，相当于直线电机的锭子，钢液相当于转子，通过钢液运动达到搅拌的目的。低频电源多采用晶闸管静止变频器，频率为 0.5～1.3Hz。电弧炉容量与搅拌装置参数的关系如表 2[4]。

2.1.5. 排烟除尘装置

炼钢电弧炉熔炼每吨钢要产生 5～25kg 烟尘。环保要求值为每吨钢不大于 0.3kg，因此必须装设排烟除尘装置。电弧炉排烟除尘有以下三种方式。

（1）炉内抽烟式　这种方式是在炉盖上开孔，将炉气用管子导出，进行除尘净化处理。

（2）排烟罩式　在炉盖三个电极孔上方装设局部排烟罩，烟气经管道、风机及除尘净化设施后排入大气中。

（3）全封闭式　将电弧炉全部密封，设置特殊出入口、排气口。

2.2. 真空自耗电弧炉

真空自耗电弧炉是一种采用自耗电极的真空电弧炉，在熔炼过程中，电极逐渐熔化，流入结晶器冷凝成锭子。结晶器用铜材制造，通水冷却。电极用被熔材料制成。自耗电弧炉主要由炉体、真空系统、直流电源和控制设备等组成，主要设备简图示于图 2[5]。该炉的主要优点是：①熔炼速度快；②坩埚壁与被熔炼金属之间不发生化学反应；③被熔炼金属的除气效果好。缺点是合金元素容易烧损，因此成分调节比较困难。真空自耗电弧炉主要用于熔炼钛、锆、钼等难熔金属和活泼金属，也可用于熔炼耐热钢、不锈钢、轴承钢和工具钢等。

表 2　电弧炉容量与搅拌装置参数的关系

电弧炉容量，t	10	20	30	50	75	100	150
电源频率，Hz	1.3	1.05～0.9	0.87	0.74～0.65	0.6～0.55	0.5	0.44
钢液速度，cm/s	24	35	38	31	22	22	17
电源容量，kV·A	450	450	550	550	750	750～860	750～1200

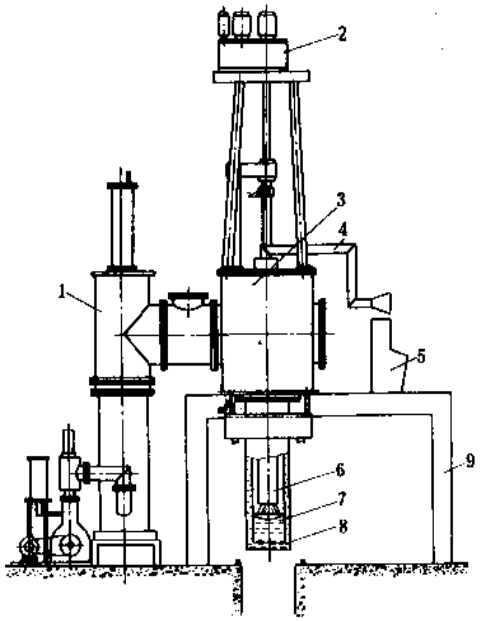


图 2　真空自耗电弧炉简图

1—真空系统；2—电极升降机构；3—炉体；4—光学观察装置；5—控制台；6　自耗电极；7—锭子；8—水冷结晶器；9—炉架

为保证熔炼过程中功率稳定，要求电源设备具有恒流特性，通常采用硅整流电源设备。自耗炉的工作真空一般为 5～0.1Pa，以油增压泵或机械增压泵作为主泵。电极自动调节器采用脉冲式，这种调节器是以熔炼过程中金属熔液通过电弧等离子区时所产生的电压波动次数（即脉冲次数）和大小作为信号来控制电极的。

真空自耗电弧炉分为 L 型和 P 型两种。L 型的结晶器和装卸小车在装卸料时上下移动，水平方向进出。这种炉型适用于中、小型炉；P 型炉的炉体设有两套位置固定的结晶器，炉体可以旋转，以便交替作业，可以充分利用电源设备，提高生产率，P 型炉结构庞大，多用于大容量炉。

2.3.　矿热炉（电阻电弧炉）

矿热炉以高电阻率的矿石为原料，生产各种铁合金、结晶硅、冰铜、电石、电熔刚玉和磷等。在工作过程中，电极下部埋在炉料中，故又称埋弧炉。矿热炉的热能除来自电极和炉料间的电弧外，还利用电流通过炉料时炉料产生的热量。所以，从发热机理看，是一种电阻电弧炉。矿热炉是一种耗电量巨大的电炉。

矿热炉主要由炉体、电极装置和电气设备三部分组成。炉体结构随制品出炉时的状态、炉子的作业方式和炉子容量而异。生产品为气态和液态的矿热炉多数都是连续作业式或半连续作业式；出固态产品的炉子一般为间歇作业式。矿热炉的种类和主要参数列于表 3。

矿热炉所用的电极有成型石墨电极和自焙电极两种。自焙电极是一种用无烟煤、焦炭和沥青、煤焦油拌和而成的电极料，在电炉工作过程中自身焙烧而成的电极。

表 3　矿热炉的种类和主要参数

类别		炉料	制成品	反应温度 ℃	电耗 kW·h/t
铁合金炉	硅铁炉	硅石，废铁，焦炭	硅铁	1550～1700	4600～8300
	锰铁炉	锰矿石，废铁，焦炭，石灰	锰铁	1300～1400	3000～8000
	铬铁炉	铬矿石，硅石，焦炭	铬铁	1600～1750	3600～6000
	钨铁炉	钨精矿石，焦炭	钨铁	2400～2900	3000～5000
	硅锰炉	锰矿石，硅石，废铁，焦炭	硅锰合金	1350～1400	3500～4100
炼铁电炉		铁矿石，焦炭	生铁	1500～1600	1800～2500
结晶硅电炉		硅石，石油，焦炭	结晶硅	1550～1700	12000～13000
冰铜炉		铜矿石，焦炭	冰铜	1500～1550	700～800
电石炉		生石灰，焦炭	电石	1900～2000	2900～3600
碳化硼炉		氧化硼，焦炭	碳化硼	1800～2500	～20000
电熔刚玉炉		铝土矿石，焦炭	电熔刚玉	1600～1950	1400～3000
黄磷炉		磷灰石，硅石，焦炭	磷	1450～1500	10000～17000
氰盐炉		氰氨化钙，氯化钠	氰盐混料	1400～1500	～900

2.4.　等离子电弧炉[6～8]

等离子电弧炉是一种用等离子弧（见等离子体技术）作热源进行材料熔化的电炉。等离子弧是由等离子枪产生的，有非转移型、转移型和联合型三种。非转移型等离子弧的后电极是阴极，喷嘴是阳极，阳极用水冷却。阳极和阴极之间加上电场后产生电弧，中性气体连续穿过电弧空间，从喷嘴喷出的是高温等离子焰流。转移型等离子弧的特点是将加热工件作为阳极，在后电极与工件之间产生电弧。联合型等离子弧是将喷嘴和工件并联为阳极，图 3 为等离子枪原理图。

等离子弧的工作气体有氢气、氮气、氩气、氦气等惰性气体，目前使用最普遍的是氮气。氮气价格便宜，加热时可减少氧化。后电极用含氧化钍、氧化钨或铈-钨合金制成，中间通水冷却。等离子弧的温度可达 10000℃，最高达到 50000℃。

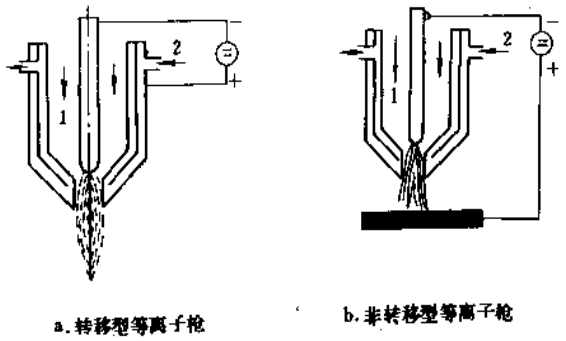


图3　等离子枪原理图
1—工作气体；2—冷却水

各种型式的等离子弧的热效率不同，转移型的热效率最高，可达60%；非转移型为25%；联合型为35～40%。等离子弧产生的高温可用于切割、焊接、喷涂、堆焊和熔炼等领域。

等离子弧切割是以高温、高速的等离子弧为热源，将被切割的金属局部熔化，同时用高速气流将熔化的金属吹走，形成狭窄的切口，等离子弧不仅能切割各种黑色金属或有色金属，还能切割非金属材料，但切割非金属材料时，只能用非转移型弧。使用等离子弧切割，速度快，生产效率高，切口光洁、整齐，保证切割质量。

等离子弧喷涂是利用非转移型弧将难熔的金属或非金属粉末材料快速熔化，以极高的速度喷散成较细的颗粒，撞击到工件表面，形成极薄的涂层，图4是等离子弧喷涂原理。用等离子弧喷涂 Al_2O_3、ZrO_2 涂层，可以提高耐热、耐磨和绝缘的性能，喷涂Cu层则可增加导电性。

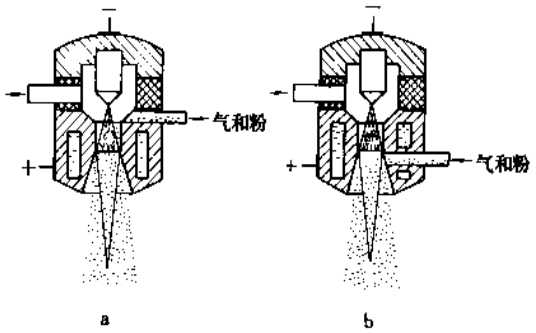


图4　喷涂粉末送入等离子弧柱(a)和送入等离子射流(b)示意图

等离子弧也可用于金属熔炼，如用于熔炼钨、钼、钽、钛、铌、锆等难熔金属和活泼金属，以及工具钢、耐热钢、耐蚀钢、高强钢等优质合金钢。近年来，人们也成功地用等离子弧熔炼高温非导电材料，如氮化物、硼化物、氧化物等。

图5是等离子弧与感应炉的复合熔炼炉，除了由炉料本身的涡流加热以外，还有顶部的高温等离子弧加热，它可以实现高功率熔炼和高温熔渣精炼，利用这种复合加热熔炼，以废金属为原料，可生产出质量相当于真空感应炉的超低碳钢、耐热钢等高级钢、镍基合金和钴基合金。与其它熔炼炉相比，等离子电弧炉具有以下优点。

① 温度高，功率密度大，加热速度快；

② 工作时电流、电压波动小，三相电网平衡，功率调节方便；

③ 适当选择工作气体并采取必要的措施，可使炉内保持所需的气氛和压力；

④ 由于高温和等离子流的喷射作用，被熔炼金属中的气体和非金属夹杂可以充分脱除；

⑤ 合金元素烧损少；

⑥ 工作电压低，使用安全。

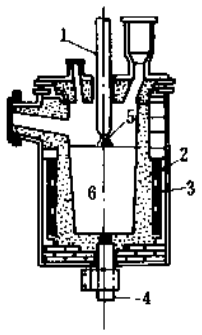


图5　等离子感应熔炼炉
1—等离子喷枪；2—坩埚；3—感应线圈；4—炉底电极；5—等离子弧；6—熔池

2.5.　钢包精炼炉

钢包精炼炉是一种把电磁搅拌(或吹氩搅拌等)、真空除气和电弧精炼三者结合在一起的钢液精炼设备。钢包炉与电弧炉配套使用，承接电弧炉熔化的钢水，继续完成精炼任务，包括除气、脱氧、脱碳、脱硫、排除杂质、合金化、调整成分和均匀度以及钢液升温等，以期得到最佳的钢水成分和浇铸条件。这就可以极大地缩短钢水占用电弧炉的时间，使钢产量提高约50%，并显著地改善钢材质量。

钢包精炼炉成套设备主要由四部分组成：①特殊结构的钢包，带有真空顶盖、电弧炉顶盖和钢包座等；②搅拌器；③三相电弧加热系统；④真空系统。一些国家先后开发了各种钢包炉，表4汇总了各种钢包炉的精炼效果。

表 4　各种钢包炉的精炼效果

精炼方法	精炼容器	精炼手段	精炼方式	精炼效果						开发国别
				脱氢	脱氧	脱硫	脱碳	氧化物还原	控温	
ASEA-SKF	钢包	①电弧加热 ②电磁搅拌 ③抽真空 ④加合金料	真空精炼	好	好	较好	好	较好	好	瑞典
VAD或VHD	钢包	①真空电弧加热 ②吹氩搅拌 ③抽真空(有罐) ④加合金料	真空精炼	好	好	好	较好	较好	好	美国德国
LF	钢包	①电弧加热 ②吹氩搅拌 ③抽真空 ④加合金料	以渣精炼为主，也可与真空处理并用	较好	好	好	不能	好	好	日本
HB-40	钢包	①电弧加热 ②吹氩搅拌 ③抽真空(无罐) ④吹氧 ⑤加合金料	真空精炼	好	好	较好	较好	较好	好	中国
VOD	钢包	①带真空罐的排气系统 ②顶吹氧 ③吹氩搅拌 ④加合金料	减压脱炭还原精炼	好	好	好	好	好	不能	德国

2.6. 直流电弧炉

直流电弧炉的特点是电弧不通过零点，没有周期性的点燃和熄灭现象，所以电弧稳定。直流电弧炉以石墨电极作阴极，底电极作阳极，极性固定不变，电弧产生的热大部集中在阳极，即炉料上。直流电弧炉一般为单极，没有相间干扰和功率转移。

直流电弧炉结构的最大特点是只有一根中心石墨电极和一个相应的炉底电极，所以极大地简化了电极机构及其控制系统。由于直流电弧炉无交变磁场，也带来了许多结构上的变化，如采用磁性钢材不必担心感应产生热，可以不考虑表面效应等交流电效应的各种影响。炉底电极是直流电弧炉的关键部件，布置在金属熔池之下。当前采用的炉底电极有以下几种形式：多柱式空气冷却炉底电极，薄片式空气冷却炉底电极和水冷炉底电极。水冷电极的使用寿命一般比空气冷却电极要高几倍，但要注意安全。

直流电弧炉的优越性是：①石墨电极消耗大幅度降低，可降低约 2/3；②耐火材料消耗降低。一般交流电弧炉由于三相功率不平衡，炉中存在冷区和热区，降低炉衬寿命。直流电弧炉在中心线下燃烧，炉壁热负荷均匀，炉衬寿命长；③噪声低。在输入功率相同的条件下，直流电弧炉的噪声比交流电弧炉约低 15dB；④电压闪烁小。直流电弧炉对电网的冲击仅为交流电弧炉的 1/3～1/2。⑤节省能源。直流电弧炉的效率比交流电弧炉高 5～10%。

3. 电阻炉

电阻炉有间接电阻加热炉和直接电阻加热炉两种。间接电阻加热炉是由电阻元件产生的热能通过辐射、对流等热交换方式传输给加热对象（元件）。直接电阻加热炉是将加热对象本身作为电阻元件，通入电流直接加热，也称接触加热[9]。电流通过电阻元件时所发生的热量可以用焦耳定律计算：

$$Q=I^2R,\ t=\frac{1}{R}U^2t$$

式中　Q——热量，J；

I——电流，A；

R——电阻元件的电阻，Ω；

U——加在电阻元件上的端电压，V；

t——电流通过的时间，s。

图 6 是间接电阻加热炉[10]，主要是由发热的电阻元件和炉衬组成。炉衬是由耐火材料和保温材料制成，用以屏蔽向周围空间发散的热量。

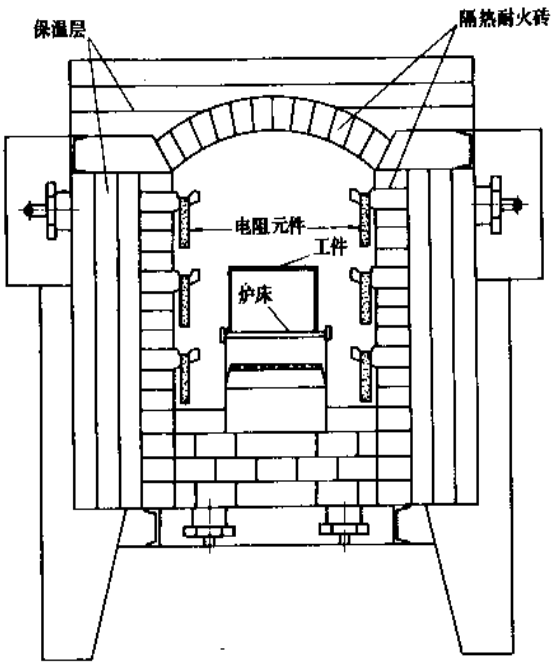


图 6　间接电阻加热炉

图 7 是直接电阻加热原理图[11]，主要用于金属、石墨等导电物质的加热，许多盐类如氯酸盐、硝酸盐、硅酸盐等，也可用直接电阻加热，用于直接电阻加热的工件应为等断面，否则将因电阻变化，导致加热温度不均匀[12,13]。通常工件的长度与直径之比，即 $L:D$ 应大于 6。被加热的工件置于两电极之间，电极应具有高导电性

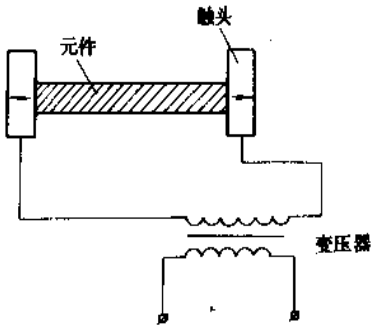


图7　直接电阻加热原理图

并耐高温。用于直接电阻加热的电极也称触头，主要用紫铜制作，表面必需光滑，以保持良好接触，减小接触电阻。触头通常用水冷却。其电参数为：

(1) 电功率　$P=MATc\,\eta$

式中　P——电功率，kW；

M——工件重量，kg；

ΔT——加热温度，℃；

c——比热容，J/(kg·K)；

η——效率，是 t（加热时间，s）、l（工件直径，cm）、D（工件直径，cm）的函数，可按 $\eta=\dfrac{1}{1+\frac{t}{D}\,(0.1+\frac{1}{l})^{10^{-1}}}$ 计算。

(2) 阻抗　交流电通过工件时产生的阻抗有纯电阻和感抗，当频率 $f=50$Hz、工件直径 $D<50$mm 时，可近似地以直流的感抗计算，则阻抗：

$$Z=\sqrt{R^2(\omega L)^2}$$

式中　R——纯电阻；

L——电感系数；

$\omega=2\pi f$。

对于铁磁材料，$\omega L=R$，所以，$Z=1.4R$。

(3) 功率因数　由于电路中存在感抗，除了有功功率之外，还有无功功率，其功率因数为 $\cos\phi=\dfrac{R}{Z}$，当 $Z=1.4R$ 时，$\cos\phi=0.7$。

(4) 电压　直接电阻加热的端电压是设计选用电源变压器和电路设计的重要参数，$U=\sqrt{P\cdot Z}$。由于触头与工件之间有较大的接触电阻，因此选用的端电压应略高于计算值。

(5) 变压器　直接电阻加热的端电压一般为几伏到几十伏，应当是可调的，以适应不同的工件。这种专用变压器，其原边线圈带有若干个抽头，改变抽头，即可得到不同的副边电压。原边还可接入电容器，提高功率因数。使用这种变压器，多数采用单相电路，在大功率单相电路中要设置电路平衡器，以改善电源质量。

由于直接电阻加热的时间很短，一般只有几分钟，甚至几秒钟，所以多数无炉衬。

电阻炉的种类很多，按工作温度分类有：高温炉（>1000℃），中温炉（650～1000℃）和低温炉（<650℃）；按炉膛介质分类有：空气介质炉，控制气体炉，流动粒子炉，真空炉和液体介质炉（碱浴，盐浴，金属熔液等）；按炉膛形状分类有：箱式炉，井式炉，回转炉，直通式炉等；按加热方式分类有：间接电阻加热炉（即通常所指的电阻炉）和直接接触加热炉两类。

电阻加热在工业生产和日常生活中应用十分广泛，从温度只有几十度的电热毯到高达2500℃以上的烧结炉。电阻炉的最高温度可达3000℃，常用于固态金属的加热，如钢的淬火、正火、回火以及各种化学热处理；铜、铝等有色金属的加热；熔化低熔点金属，如铝、锌、锡、铅等。此外，纺织工业、食品工业、化学工业、橡胶工业等也采用电阻炉加热、干燥或熔化。

3.1. 结　构[14~16]

电阻炉是由作为热源的电热体和由耐火材料制成的炉衬组成。现代化电阻炉还有温度控制装置、机械输送装置和炉内气氛装置等，但这些装置大都在炉外。

3.1.1. 电热元件[15~17]

炉子的性能和寿命与电热元件密切相关。对电热元件的要求为：①具有高的电阻率 ρ，ρ 愈大，电热元件的需要量愈小；②温度系数小。温度升高或降低时，电阻系数变化要小。③应具有足够的耐热性与高温强度，使用可靠，寿命长。④热膨胀系数小，加热过程中长度变化小。⑤应具有良好的加工性能，易于加工成形。

电热元件分为金属和非金属两类。

(1) 金属电热元件　有合金和纯金属两种。

a. 合金电热材料　常用的是铁-铬-铝合金和镍-铬合金。

铁-铬-铝合金的电阻率较大，温度系数较小，功率稳定，耐热性也较好，并具有较强的抗渗碳、耐硫及抗各种碳氢气体的侵蚀，成本较低。其主要缺点是：①经高温加热区，晶粒容易长大，材质变脆，容易折断，不易返修；②塑性差，拉丝、绕制及弯曲成型比较困难；③对氟、氯、氮及其它化合物的抗蚀能力较差；④热膨胀系数较大，加热时伸长接触引起短路。

镍-铬合金常用的有 Cr20Ni80 和 Cr15Ni60 两种。这种合金的塑性好，易于加工，高温加热后不脆化，易于返修和焊接，并有抗氮、氧侵蚀的能力。使用温度比铁-铬-铝合金低，抗渗碳能力较差，价格较贵。

b. 纯金属电热材料　主要是高熔点的金属，如钼、钨、钽、铂等。这些金属的电阻率较小，但温度系数却

很大，在升温过程中，电热元件的功率变化较大，一般都设置调压器或调功器来控制输出功率。

钼与钨极易氧化，高于600℃迅速氧化，超过800℃开始挥发。通常，钼、钨电热元件主要在保护性气氛或真空炉中应用。采用钼电热元件的炉膛中，应避免表面与油、电石及其化合物污染，否则容易使熔点降低而熔断。还要避免使用含有二氧化硅的耐火制品，在高温下，硅或二氧化硅与钼发生化学反应也可使熔点降低。表5列出金属电热元件的特性及适用范围[15,17]。

(2) 非金属电热元件　主要有硅碳、石墨和硅钼三类。此外，还有二氧化锆(ZrO_2)、铬酸镧($LaCrO_3$)等，但应用较少。

硅碳棒电热元件含碳化硅94.4～99%，最高温度可达1500℃，正常工作温度为1250～1350℃。硅碳棒工作时间不到100h就开始老化，电阻值增大15～20%，以后继续增大，使炉子功率降低。为此，一般都设置调压变压器，以调节输出功率。石墨的最高使用温度可达3000℃，但在高温下极易氧化。主要用于保护性气氛或真空炉中。硅钼棒电热元件可在空气、水蒸气、二氧化碳、二氧化氮气氛中应用，工作温度可达1700℃。此外，二氧化锆在空气中使用温度可高达1800℃，但在1300℃以下不导电，需用硅碳棒加热。非金属电热元件的性能及使用范围列于表6[17]。

电热元件单位面积辐射的功率称为表面负荷，表面负荷是影响电热元件工作温度和寿命的重要参数。表面负荷过高，则工作条件恶化，寿命降低；若过低则辐射的热量减少，此时如输出相同的功率，则需增加电热元件数量。常用电热元件的允许表面负荷列于表7[15]。

表5　金属电热元件的特性及适用范围

名　称	熔点℃	最高使用温度℃	电阻率(20℃) ×10⁻⁶Ω·cm	电阻温度系数 ×10⁻⁵℃⁻¹	密度 g/cm³	线膨胀系数 ×10⁻⁴℃⁻¹	下列气氛中的安全使用温度，℃				
							真空	氢气	空气	干氢	湿氢
Cr20Ni80	1400	1150	108	8.5	8.4	14	1000	1150	1150	1150	不适用
Cr15Ni60	1390	950	112	14	8.2	13	900	950	950	950	不适用
Cr27Al7Mo2	1520	1300	150	−0.65	7.1	16.6	1300	1100	1300	1300	不适用
Cr25Al5	1500	1200	140	3～4	7.1	16	1200	1000	1200	1200	不适用
Cr13Al4	1450	1100	126	15	7.2	15.4	1100	1000	1100	1100	不适用
Mo	2615	1600	5.0	471	10.2	5.2	1600	1600	不适用	1800	1550
W	3410	>2500	5.5	482	19.3	4.4	～2500	1800	不适用	2000	1600

表6　非金属电热元件的性能及使用范围

名　称	熔点，℃	最高使用温度，℃	电阻率(20℃) Ω·cm	密度 g/cm³	下列气氛中的使用温度，℃					
					空气	真空	氮气	干氢	湿氢	分解氨
硅碳棒	>2400	1500	0.1 (1000℃)	3.2	～1350	1200	1400	1400	1200	1300
石　墨	3500	3000	8×10^{-4}	2.2	<400	2000	3000	2500	2000	2500
硅钼棒	2030	1700	0.2×10^{-4}	5.5	1700	1350	1350	1350	1420	1400

表7　各种电热元件的允许表面负荷

名　称	下列温度(℃)下的表面负荷，W/cm²								
	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400
Cr25Al5丝		3.0～3.7	2.6～3.2	2.1～2.6	1.6～2.0	1.2～1.5	0.8～1.0	0.5～0.7	
Cr20Ni80丝	3.0	2.5	2.0	1.5	1.1	0.5			
Cr15Ni60丝	2.5	2.0	1.5	0.8					
硅碳棒					35	26	21	14	5

3.1.2. 炉　衬

炉衬通常由两部分组成。在炉膛高温区一侧是耐热层，由耐火材料制成；外侧为保温层，采用导热系数低的材料制成。炉衬外表面的温度应低于40～60℃。炉温低于300℃的电阻炉只需保温层即可，在钢板夹层中填充保温材料作为炉墙。

耐火材料有粘土质、高铝质、刚玉、碳化硅、镁质等耐火制品。耐火纤维也是良好的耐火材料，如硅酸铝纤维、锆纤维、石英纤维、氧化铝纤维、氧化锆纤维、碳纤维、碳化硅纤维等。

保温材料也称绝热材料，其特点是体积密度小，比热容小，导热系数一般小于0.84J/(m·℃·h)。保温材料有硅藻土及其制品、珍珠岩散料及其制品、石棉制品、矿渣棉制品及各种玻璃纤维。各种耐火纤维也都是良好的保温材料。

3.1.3. 炉内气氛[15,18]

电阻炉内的气氛除了空气以外，还有可控性气氛。根据要求，炉内可以通入还原性气氛、渗碳性气氛或中性气氛，上述各种气氛统称为可控性气氛。按其制作工艺，分为吸热式、放热式、氨分解、氨燃烧、滴注式等气氛，表8列出一些可控性气氛的组成、性质和使用范围。

3.2. 型　式[9,14～17,19,20]

电阻炉通常是以其应用特征来命名。

3.2.1. 箱式电阻炉[15～17]

箱式电阻炉的结构简单，通用性大，是应用十分广泛的周期性加热炉。主要应用于金属加热及热处理，精密铸造中的壳型烧结以及陶瓷烧结等。中国生产的箱式电阻炉为RJX系列，有中温炉和高温炉两种。中温炉的最高炉温达950℃，电热元件是金属电阻丝；高温炉的最高炉温达1300℃，电热元件为硅碳棒，炉底板用碳化硅板或重质高铝砖制成。特种高温炉的电热元件是$MoSi_2$，炉温可达1600℃。

图8是箱式电阻炉示意图[9]，电热元件安置在炉膛两侧。较大的箱式电阻炉在炉底也设有电热元件，以使炉温均匀。炉子的外壳由钢板焊接，炉体用粘土砖砌成，外层为硅藻土砖，在硅藻土砖与炉壳之间填充硅石粉或硅藻土粉。炉门用铸铁制成，并砌有轻质砖或填充耐火水泥。炉底板为Fe-Al-Mn系或Fe-Cr-Mn-N系耐热铸钢件。

箱式电阻炉的主要缺点是冷料升温时间长，电耗高，密封性差，金属工件氧化严重。

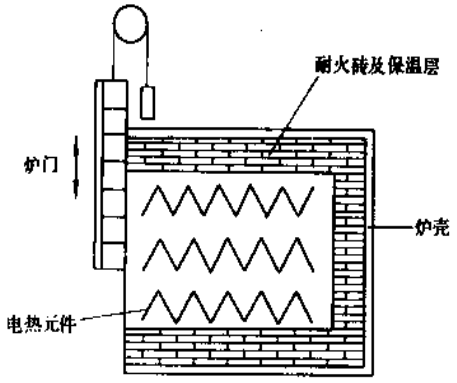


图8　箱式电阻炉示意图

3.2.2. 密封式多用炉

密封式多用炉在通入可控性气氛的条件下加热和冷却，用于中小工件的光亮淬火、气体渗碳、碳氮共渗、气体软氮化以及高温回火等。

密封式多用炉的结构特点是加热和淬火冷却都处于密封状态。整个炉子分为前室和炉膛两部分，前室和炉

表8　可控性气氛的组成、性质和使用范围

可控性气氛		气氛组成，%						高温反应性	应用范围
名　称	类　型	CO_2	CO	H_2	H_2O	CH_4	N_2		
吸热式气氛	一　般	0.2	24.0	34.0		0.4	其余	强还原性，渗碳性	渗碳，光亮加热（中高碳钢）
	再处理	0.05	0.05	50～99		0～0.4	其余	强还原性，弱脱碳性	光亮加热（不锈钢，硅钢）
放热式气氛	浓　型	5.0	10.5	12.5	0.8	0.5	70.7	还原性，弱脱碳性	光亮加热（中低碳钢）
	淡　型	10.5	1.5	1.2	0.8		86.0	微氧化性，脱碳性	光洁加热（低碳钢）
	净　化	0.05	1.5	1.2			97.25	还原性	光亮加热（中高碳钢）
	再处理	0.05	0.05	5.0			94.9	还原性，微脱碳性	光亮加热（不锈钢，硅钢）
氨分解气氛	净　化			75.0			25.0	强还原性，弱脱碳性	光亮加热（不锈钢，硅钢，铜）
氨燃烧气氛	完全燃烧			1.0			99.0	中性	光洁加热（碳钢，铜）
	不完全燃烧			24.0			76.0	还原性，弱脱碳性	光亮加热（不锈钢，硅钢）
滴注式气氛		0.3	32.5	65.7	0.9	0.6		强还原性，渗碳性	渗碳，光亮加热（中高碳钢）

膛之间有内炉门。淬火冷却系统置于前室底下或一侧。工件装入前室，关上外炉门，在密封状态下进入加热炉膛和取出淬火冷却，由于有两个炉门交替开启，减少了装料、出料过程和空气接触而产生的氧化和脱碳。

3.2.3. 井式电阻炉

井式电阻炉用于：①细长轴类工件加热；②中、小批量工件的化学热处理；③中、小工件成筐加热热处理。

图9是井式电阻炉[18]。该炉分段输入功率，分段控制炉温，使炉温上下均匀。中、小型井式炉的炉盖是升降式回转开启的，大型井式炉的炉盖是对开式的。炉盖由轮子支撑，机械传动开合。

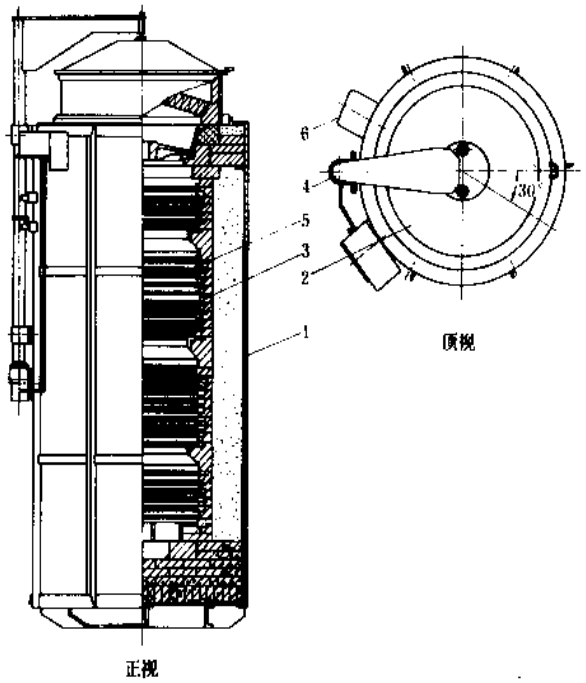


图 9 井式电阻炉

1—炉壳；2—炉盖；3—炉衬；4—炉盖升降支承架；5—电热元件；6—罩壳

用于化学热处理的井式炉要求密闭加热，通常在炉内设有炉罐，工件置于炉罐内加热，炉罐与炉盖之间用螺栓连接或用砂密封。炉盖上装有风扇，使炉内气氛流动，连续向金属表面供给活性原子，并将反应生成物排走，加速化学热处理过程。中国生产的井式电阻炉有 RJ、RJJ 和 RJT 等系列。

3.2.4. 钟罩式电阻炉

钟罩式电阻炉因炉体如同钟罩而得名。主要用于成卷金属带或金属丝的热处理。加热工件置于炉底，钟罩式的炉体扣住炉底。炉体由起重装置吊起，装卸工件。炉内通入保护性气氛。钟罩式电阻炉是周期性生产的，能耗较大，近年来已被牵引式连续作业的金属带和金属丝加热处理炉逐步取代了。

3.2.5. 传送带式电阻炉

传送带式电阻炉是连续式加热炉，适用于大量生产的单品种产品，它既能提高质量，节约能耗，又能提高效率，改善劳动条件，主要用于轴承、紧固件、汽车零件等的热处理。连续式加热炉设有加热区、均温区和保温区三个区段，每段分别输入功率，分别控制温度。

图 10 是传送带式电阻炉[18]，炉膛中部装有用耐热钢铸成的工字梁，梁上砌有耐火砖，将炉膛分为上下两层。耐热钢制成的传送带由电动机通过变速机构驱动。多数传送带式电阻炉都通有保护性气氛，进料口炉门处用气封。

3.2.6. 推杆式电阻炉

推杆式电阻炉主要用于中等重量工件的热处理和烧

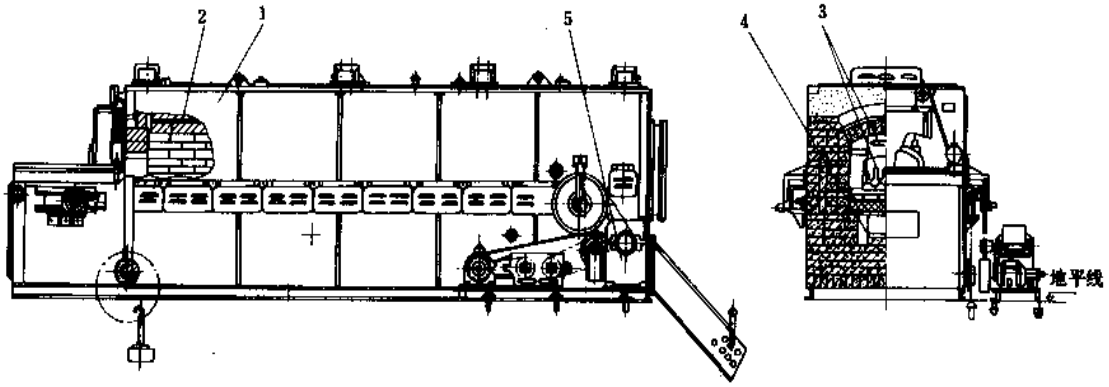


图 10 传送带式电阻炉

1—炉壳；2—炉衬；3—电热元件；4—传送带；5—传动装置

结。炉底铺设有导轨，导轨上放置料盘，工件装在料盘上依次由炉门口推入。推料机可以是机械传送，或液压、气动传送。为使炉温均匀，在炉墙和炉顶均装有电热元件。中国生产的推杆式电阻炉为T系列。

3.2.7. 辊道式电阻炉

辊道式电阻炉主要用于钢板加热。炉底有一排辊道，辊道的两端伸出炉外，支承在轴承上，炉子一端装有传动链轮，电机经减速器和链条驱动轨道。钢板由装料口依次加热到预定温度后，输送到出料口。

3.2.8. 转底式电阻炉

转底式电阻炉的炉底是固定在钢结构的支架上，炉底由传动部件带动回转。炉门设在固定的炉体上。工件通过装料口安置在炉底上，并随炉底同转一周至出料口。有时装料口和出料口使用同一个炉门。传动部分采用无级调速，根据加热时间确定回转速度。炉内通入保护性气氛，炉门以气幕保护。这种电阻炉通常和淬火压力机配合，工件逐个自炉内取出，在压力机上淬火冷却。如齿轮膜片、弹簧的压力淬火，均在淬火的同时压力成形。齿轮的压力淬火是为了防止变形。

3.2.9. 震底式电阻炉

震底式电阻炉主要用于大批量生产的小零件加热。炉内通入可控性气氛，进行光亮淬火、渗碳、碳氮共渗等。

震底式电阻炉的炉底板由装料口伸出炉外，与起震机构相连接。炉底板前后震动，由于惯性作用，工件逐渐向前移动，工件移动的速度主要靠震动频率来调节。

使炉底往复震动的起震机制，有机械震动、气动震动和电磁震动三种。机械震动通常是用凸轮机构带动炉底板往复运动；气动震动是用压缩空气推动气缸，以行程开关换向，使炉底板前后运动；电磁震动是由电磁铁和弹簧片组成的起震器带动炉底板震动。电磁震动的振幅较低，通常用于小零件加热。

3.2.10. 滚筒式电阻炉

滚筒式电阻炉的炉膛内有一个用耐热钢制成的滚筒。滚筒的两端伸出炉外，由炉外的辊子支承，滚筒的一端装有齿轮，电机通过减速器后由齿轮与滚筒上的齿轮啮合，驱动滚筒转动。滚筒内壁有螺旋隔板，工件由滚筒一端的装料口进入，随着滚筒旋转，工件沿螺旋隔板依次向前移动至出料口。炉膛四周装有电热元件，便于分段控温。

滚筒式电阻炉主要用于小型圆柱形或球形工件的加热，如轴承中的滚珠，也用于湿法冶金中物料的焙烧。中国生产的滚筒式电阻炉为RG系列。

3.3. 几种专用电阻炉

3.3.1. 玻璃熔化炉[9,21]

玻璃熔化炉又称池炉，是一种内热式熔化炉，热量发生在两个电极间的熔化玻璃中，熔液表面被熔渣所覆盖，热损失小，污染少。

冷态玻璃是良好的绝缘体，玻璃的电阻系数随着温度升高而下降，当温度升高至1100℃左右时，玻璃就成为导电物质，使直接电阻加热成为可能，图11是直接电阻加热玻璃熔化炉[9]。固体炉料先用火焰或间接电阻加热熔融，作为直接电阻加热的起动用介质。固体炉料从装料口进入，熔融净化后的玻璃经出料口流出。炉中的电极通常用钼板，表面电流密度不大于1.5A/cm²。对要求高纯度的光学玻璃，则用铂板作电极，价格更为昂贵。玻璃熔化炉用三相供电，电压较高，可达1000V以上。

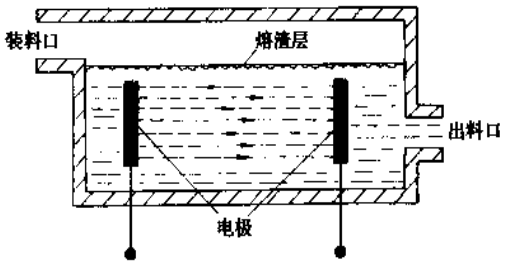


图11 直接电阻加热玻璃熔化炉

3.3.2. 浴 炉[15,16,18,19]

浴炉是以油、碱、盐或熔融的液体金属为介质，加热工件。油浴炉的最高工作温度应比油的闪点低30～50℃，以保证安全。油浴炉主要用于钢质工件的低温回火。碱浴炉的最低工作温度为150℃，最高温度为700℃，主要用于钢质工件的分级光亮淬火和铝合金工件的热处理。硝酸盐的工作温度为110～600℃；氯酸盐的工作温度为500～1300℃，用于钢质工件的预热、正火、淬火加热，还可以进行液体渗碳、碳氮共渗、渗硫等热处理。熔融的液体金属主要是铅，熔点为310℃，使用范围为500～900℃。

浴炉加热时，液体介质与加热工件之间是接触传热，给热系数很大。例如，1200℃的$BaCl_2$、830℃的NaCl、以及铅浴的给热系数分别为2.1～2.5、0.84～1.0、8.4～10.4kJ/(m²·℃·h)，而一般电阻炉中的给热系数仅为0.004～0.084kJ/(m²·℃·h)。此外，由于加热速度快，不与空气接触，浴炉中液体对流，温度均匀，可防止工件氧化脱碳。因此，浴炉不仅用于得到较高质量的整体加热，还可以用于表面加热和局部加热。

浴炉的主要缺点为：①消耗盐、碱等辅助材料，成本较高；②由于炉口敞开，大量的热辐射到周围环境，使盐蒸气和铅蒸气等有害气体散发在车间内，污染环境，劳动条件差；③热效率低，耗电量高。

浴炉按其加热方式分为外热式和内热式两种。外热式浴炉的液体介质置于耐热铸铁或耐热钢铸成的坩埚外面，用电热元件加热坩埚，电热元件的温度要比液体介质的熔点高100～150℃。外热式浴炉的介质工作温度最高为850℃。中国生产的外热式电热浴炉的标准型号为RYG。

内热式浴炉又分为电阻式和电极式两种型式。电阻式内热浴炉是将电阻丝制成的管状加热器置于介质内加热，根据用途还可以设置搅拌系统和冷却系统。

电极式内热浴炉的电热元件是电极之间的熔盐。电极设置在浴炉的一端。浴炉是非金属坩埚，通常用耐火砖砌筑而成，使用电压为5～17.5V之间，由可调的降压变压器的次级电压供电。图12是电极式盐浴炉示意图[28]。浴炉在加热时，融盐产生强烈的电磁搅拌，使介质的温度趋于均匀，有利于工件加热。为了供电电源的平衡，可以采用三相电极，或者采用由三相转变成两相的T形连接法。标准电极式盐浴炉为DM系列。

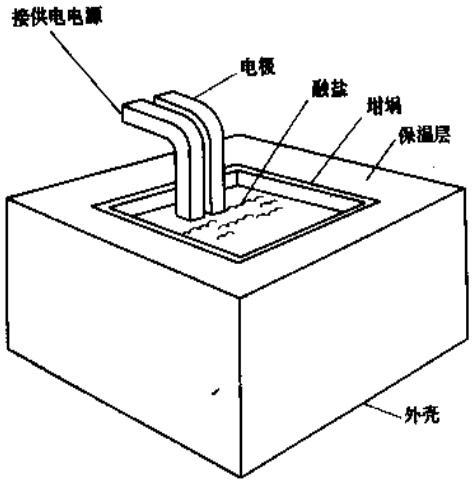


图12 电极式盐浴炉示意图

3.3.3. 流动粒子炉[15,16,18]

流动粒子炉是由电源加热的流态化床，即以一定速度的气体通入固体颗粒床身，使颗粒与气体同时浮起，呈悬浮状态，并上下翻腾，如同液体的沸腾状，形成流态化床，也称沸腾床。

流动粒子炉的粒子可用石英砂、刚玉砂、石墨粒子、焦炭粒子、空心氧化铝粒子等。图13是内热式流动石墨粒子炉的结构。介质是石墨粒子，它既是加热介质，也是发热体。石墨粒子在沸腾过程中产生微电弧放出热量，将工件迅速加热。布风板的作用是支承粒子并将风室的空气通入粒子层，因此它应有良好的透气性，并应具有耐高温及耐压等性能。一般采用耐火透气砖、耐火纤维板、带孔金属板等制成。为了使气流均匀地进入粒子层，在布风板下面设有气室，气室内的气体保持一定压力，然后均匀地通入粒子层。

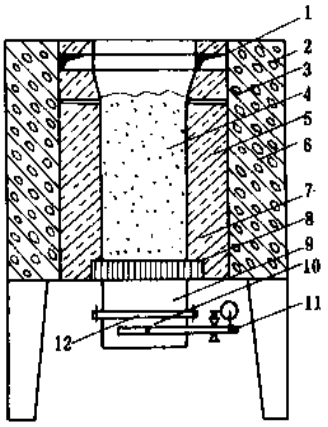


图13 内热式流动石墨粒子炉的结构

1—排气口；2—炉壳；3—电极；4—石墨粒子层；5—耐火砖；6—保温砖；7—耐热砂层；8—透气砖；9—上风室；10—下风室；11—进风总管；12—布风板

外热式流动粒子炉是由电热元件加热粒子介质，电热元件置于粒子层内或粒子层外，其它结构和内热式流动粒子炉相同。

流动粒子炉的主要特征为：①给热系数大，平均为1.4～2.6kJ/(m²·℃·h)，加热速度快；②温度均匀，炉内温差小于3～7℃；③炉内气氛随着粒子和流化介质的改变而变化，可以用于无氧化加热或化学热处理；④热惰性小，起动时间短，节约能源。

3.3.4. 真空电阻炉[15,16,18]

真空电阻炉可使金属工件在真空状态下加热进行热处理、烧结或钎焊，表面没有氧化、脱碳现象，也排除杂质进入焊接区的可能，得到光亮的表面和纯净的焊接接头，极大地提高了工件的质量。真空电阻炉分外热式和内热式两类。

外热式真空电阻炉只是将盛放工件的炉罐抽成真空。有时为了提高炉温，降低炉罐内外压力差，以减少变形，采取双重真空结构，即将炉罐外的空间用另一套真空装置抽成低真空。炉罐大都是圆筒形，并具有良好的抗氧化性、气密性和抗热震性。外热式真空电阻炉的优点是结构简单，抽气量小，易于达到所需真空。缺点是炉子的热容量和热惯性很大，工作温度不高（1000～

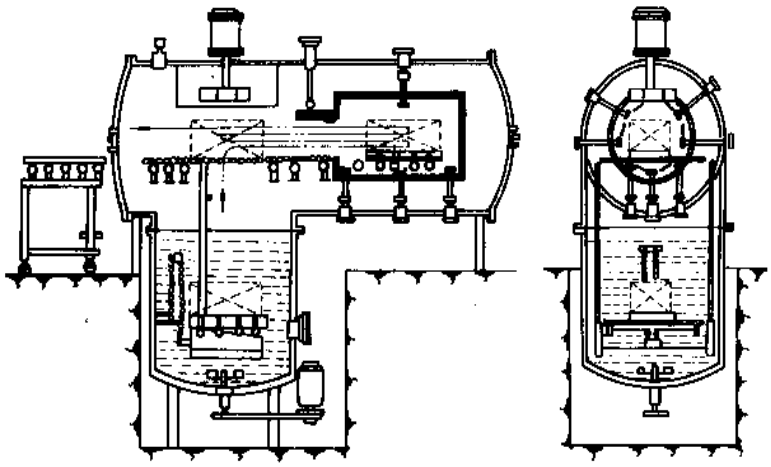


图 14　淬火及渗碳两用双室型卧式真空电阻炉结构图

1100℃），只能用于真空度不高的退火、钎焊、烧结等工序。

内热式真空电阻炉结构示于图 14，整个加热装置置于真空室内，真空室炉壳是用水冷的钢板制成，由不锈钢或钼反射板衬以石墨纤维（或耐火纤维）作为隔热屏。内热式真空电阻炉有单室、双室、三室及连续作业型等几种。

真空电阻炉主要用于退火、烧结及纤焊等，炉子主要靠辐射加热，在 600℃以下，辐射加热的效率极低，通常在真空室内导入少量惰性气体，以增加对流，加速加热和冷却过程。

典型的真空电阻炉的真空系统原理示于图15。机械泵的真空度为 1330～13.3mPa（10^{-2}～10^{-4}Torr），再经油扩散泵后，真空度可达 1.33×10^{-3}mPa（10^{-5}Torr）。要求真空度不高的炉子，可用一级机械泵。

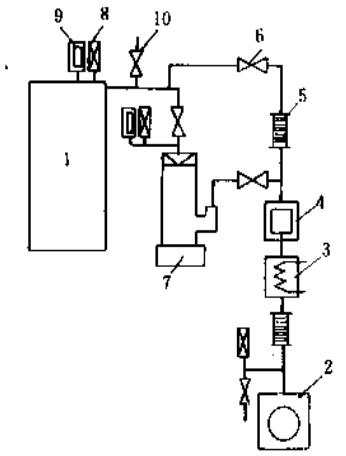


图 15　真空电阻炉的真空系统原理图

1—电炉；2—机械泵；3—冷凝器；4—过滤器；5—伸缩器；6—阀门；7—扩散泵；8—热电偶；9—电离规管；10—充空气或保护性氢气阀门

4. 感应炉

将交流电源接在感应线圈的两端，线圈内即产生交变磁通，此磁通与工件交链，在工件内产生感应电势，与此电势相应的电流称为涡流，涡流在工件中形成闭合回路，将工件加热。感应加热原理示于图 16。

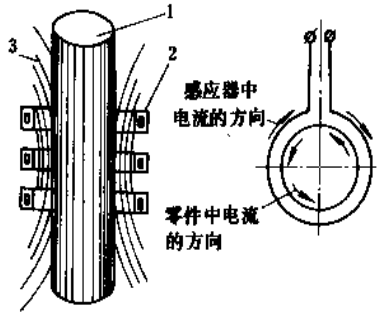


图 16　感应加热原理示意图

1—零件；2—感应器；3—磁力线

工件在感应加热过程中吸收的功率 P 为：

$$P=2\pi f\mu(IN)^2(l_wA_w)F$$

式中　f——电流频率，Hz；

μ——工件的相对磁导率；

I——线圈电流，A；

N——线圈匝数；

l_w——工件长度，cm；

A_w——工件的断面积，cm^2；

F——无因次系数，$F=f(\delta, d_w)$（δ——电流穿透层厚度；d_w——工件直径）。

工件吸收的功率，不仅与外部条件（f，I，N）有关，而且与工件本身的几何尺寸和磁导率有关，同一频率下的同一直径感应器，直径较大的工件，加热速度大于小直径的工件，这和电阻炉加热迥然不同。

穿透感应加热工件时，要求断面上的温度均匀，同时要有尽可能高的效率。电流频率对上述两者均有显著影响。对于表面淬火感应加热，则加热层的深度主要取决于电流的频率，因此，正确的选用频率是感应加热的主要环节。钢材穿透加热时的频率 f 为：

$$\frac{3.13\times10^8\rho}{\mu d_w}<f<\frac{6.25\times10^8\rho}{\mu d_w}$$

式中 d_w——工件直径，cm；

ρ——钢材的电阻系数。

4.1. 有芯感应加热

有芯感应加热装置主要是有芯感应熔炼炉，也称熔沟式感应炉[23,24]，由工频电源供电，用于熔化铁、铜、铝、锌、铅、锡等金属，还用于铸铁铁水的升温和保温。图17为熔沟式感应炉[25]。作为初级线圈的感应器，一般由循环水冷却的铜管绕制而成，小功率的感应器也可以用扁铜线绕制。感应器套在由硅钢片叠成闭合磁路的铁芯上。熔沟是短路的单匝次级线圈，金属在熔沟中加热熔化。熔沟与感应器之间用耐火材料捣实的保温层将液体金属和感应器隔开。炉膛与熔沟连通，炉壁用耐火砖砌筑。在电磁力作用下，熔沟中熔化的金属液体和盛放在炉膛中的液体金属不断对流，达到加热熔炼的目的。

有芯感应熔炼炉有立式和卧式两种。由于熔沟在热应力和电磁力作用下工作，极易损坏，近代有芯熔炼炉的熔沟都设在侧面，以便于修理、更换。小型有芯感应熔炼炉采用单相供电，大型则为三相供电，设有两个或三个熔沟，以便达到电源平衡。

有芯感应熔炼炉的特点为：①功率因数高（$\cos\phi\approx0.6\sim0.7$），只需少量的电容器补偿，电效率可高达85～90%；②价格低廉，比无芯感应炉可降低1/3以上；③熔炼过程中不能将熔沟中的金属倒尽，一般要剩下20%的金属；④适合连续工作，否则停炉时，熔沟中的液体金属凝固收缩，使保温套受到巨大的作用力而损坏；⑤熔沟是加热熔化区，熔沟区的温度比炉膛内的温度高100℃以上，熔沟区为液体金属所包围，散热条件差，因而熔沟的寿命较短。

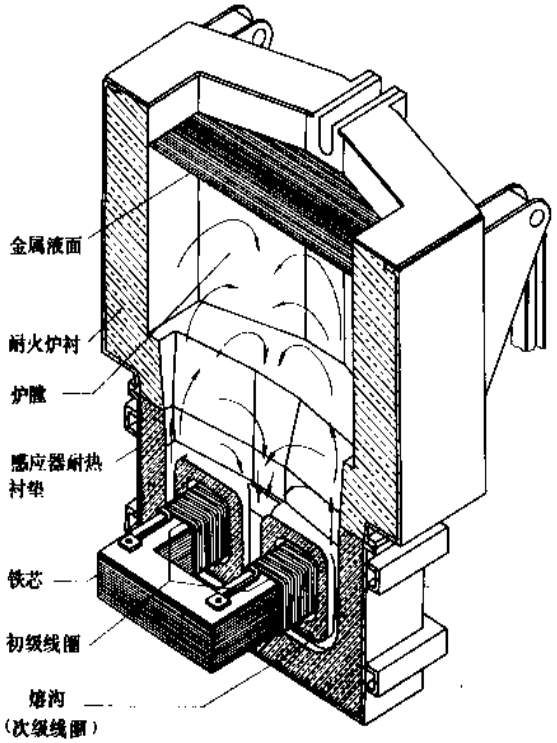


图17 熔沟式感应炉

4.2. 无芯感应加热[26～28]

4.2.1. 无芯感应熔炼炉

主要用于熔炼钢、生铁、以及铜、铅等有色金属，也可以熔化玻璃等盐类。使用的电源有工频、中频和高频等不同频率，需根据熔炉容量大小来选用。其频率范围为：高频，50～450kHz；中频，0.2～15kHz；三倍频，150Hz；工频，50或60Hz。图18为中频无芯感应熔炼炉[27]。熔化黑色金属的坩埚是用耐火材料烧结成的。炉衬分酸性、碱性和中性三种。酸性炉衬的主要材料是石英砂（SiO_2），以工业硼酸为粘结剂；碱性炉衬的主要材料是MgO（>85%），以水玻璃或卤水作粘结剂；中性炉衬的主要成分是刚玉（Al_2O_3），以焦油作粘结剂。

熔化有色金属的坩埚，除用耐火材料烧结外，也常用石墨坩埚。线圈与坩埚之间衬以耐火纤维保温材料。

光学玻璃感应熔化炉使用铂坩埚，壁厚2～3mm，铂坩埚首先被感应加热，再由坩埚加热玻璃，玻璃熔化后成为导电体，既有直接的感应加热，又有铂坩埚的间接加热。线圈是由铜管绕制成的，管内通水冷却。中频和高频线圈多采用矩形断面，工频线圈则采用加厚的D型断面。

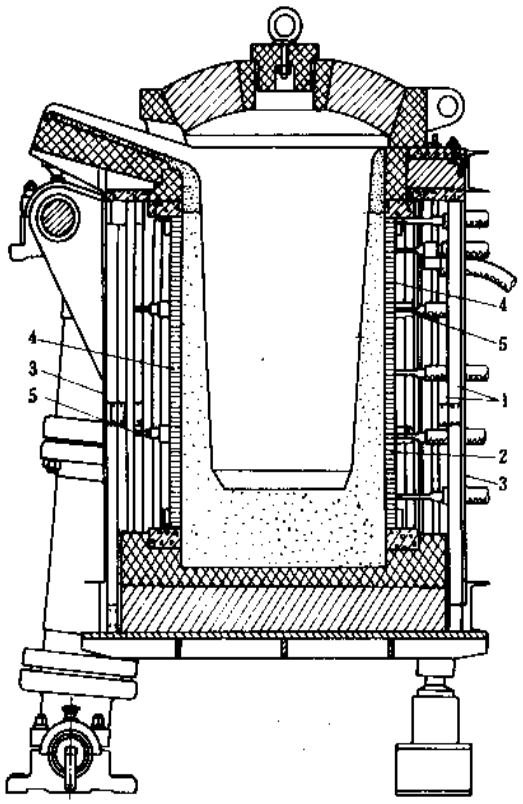


图 18　中频无芯感应熔炼炉
1—磁轭；2—坩埚；3—炉壳；4—感应器；
5—压紧螺栓

4.2.2.　锻造毛坯感应加热装置

感应加热锻造(冲压)毛坯的特点是加热速度快，表面氧化皮损失比火焰加热减少 80～90%，可以实现机械化、自动化加热，极大地改善了劳动条件，但通用性较差，只适用于大批量的模锻件或冲压件，并要求毛坯的形状简单（如圆柱形，正方形，六角形），每种规格的毛坯需配置相应的感应器。

锻造毛坯感应加热分为连续加热和单件加热两种，图 19 为锻造毛坯连续感应加热炉，炉内可同时加热若干个毛坯，毛坯由装料口送入感应炉。温度逐渐升高，当毛坯移动到出料口时达到锻造温度。毛坯在感应器内由水冷导轨支承，一般用机械的或液压的推料机送料，大型的毛坯采用步进式送料机械。

感应线圈内只加热一件毛坯的称为单件加热。线圈的长度应略大于毛坯，毛坯由水冷导轨支承，固定在线圈中加热，达到锻造温度后取出。大型锻件则用短线圈加热，线圈的长度小于工件长度的 1/2，工件由线圈外的托辊支承，连续通过线圈加热或连续往返加热。短线圈加热的毛坯直径可超过 500mm，重达数吨。图 20 为管件连续感应淬火装置[28]。

感应加热的效率与选用的电流频率有关。钢材在居里点温度前的穿透层厚度小，所需的频率低；居里点后的穿透层大，所需的频率高。为了得到效率高、加热温度均匀的毛坯，可以采用双频加热，即在居里点以下，使用较低的频率（如工频），超过居里点后，则使用较高的频率（中频）。

锻造毛坯感应加热的耗电量为 360～420kW·h/t，效率达到 60%以上。同时由于氧化皮的损失大量减少和劳动效率的提高，感应加热的生产费用一般低于油炉或煤气炉加热，但设备投资则高于火焰炉加热。

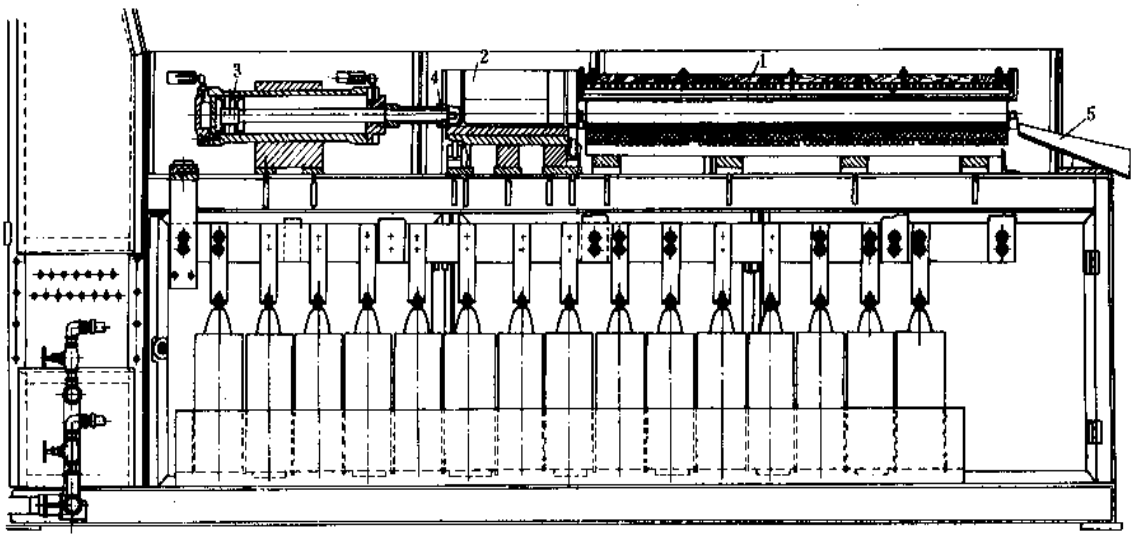


图 19　锻造毛坯连续感应加热炉
1—感应器；2—装料口；3—送料液压缸；4—推料头；5—出料口

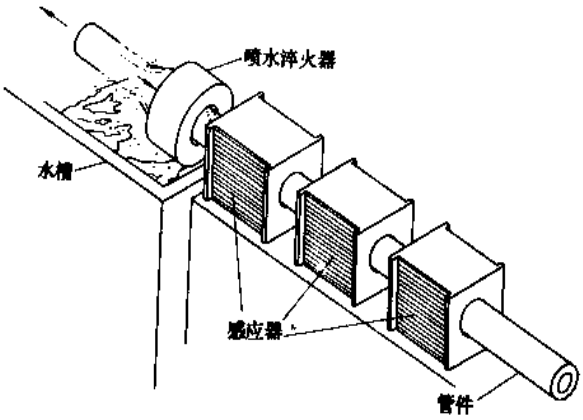


图 20　管件连续感应淬火装置

4.2.3.　穿透感应热处理

轴类、管状和环状机械零件常需进行穿透加热调质处理，以提高综合机械性能。如石油钻铤、汽车板簧、轴承环的感应热处理。35CrMoV 石油钻铤（直径180mm，壁厚40mm，长9000mm）的热处理是在卧式床上进行的。钻铤由送料机连续推入感应器，逐渐加热到奥氏体化温度，通过感应器后即进入喷水器，喷射冷却淬火。感应器的供电频率为 50Hz，在感应器中连续加热 5min。内外壁的温差小于 5℃。淬火后在同一装置中回火加热，根据回火温度，适当 降低供电电压。汽车弹簧板穿透感应淬火时，感应器中放置 4 层钢板，供电频率为 8000Hz，在感应器中的加热时间为 2.5min，加热温度 870±10℃。

由于感应加热是通过工件本身发热，提供的能流密度比普通炉内加热要大 1～2 数量级，加热时间短，晶粒细小。为了使奥氏体化相变充分进行，常常将加热温度比常规温度提高 20～50℃。

使用感应加热淬火，由于加热时间短，晶粒细化，表面氧化皮薄，改善了淬火冷却的传热条件，可以导致综合机械性能的提高。感应加热淬火的耗电指标为 250～300kW·h/t，效率高于电阻炉，无论在技术上还是经济上都具有明显的优越性。冷挤压件的中间再结晶化退火采用感应加热是十分理想的。冷挤压件的产量大，形状单一，有利于组织大批量生产。炮弹、药筒冷挤压件广泛采用感应加热再结晶退火。工件截面上壁厚变化很大，为了使温度均匀，采用适当的频率加热，工件各个断面上的温差小于 10℃。退火温度为 750～800℃，加热时间 6～8min。退火后为等轴状的珠光体分布在铁素体基体上。感应加热再结晶退火的耗电指标为 200～250kW·h/t。

4.2.4.　感应加热表面淬火[29～31]

感应加热表面淬火是提高机械零件表面硬度、增加耐磨性和疲劳强度的主要手段之一。齿轮、花键、曲轴、机床导轨等都要进行表面淬火，表面淬火所选用的频率见表 9[32]。齿轮表面淬火的频率选择见表 10。

表 9　表面淬火所选用的频率

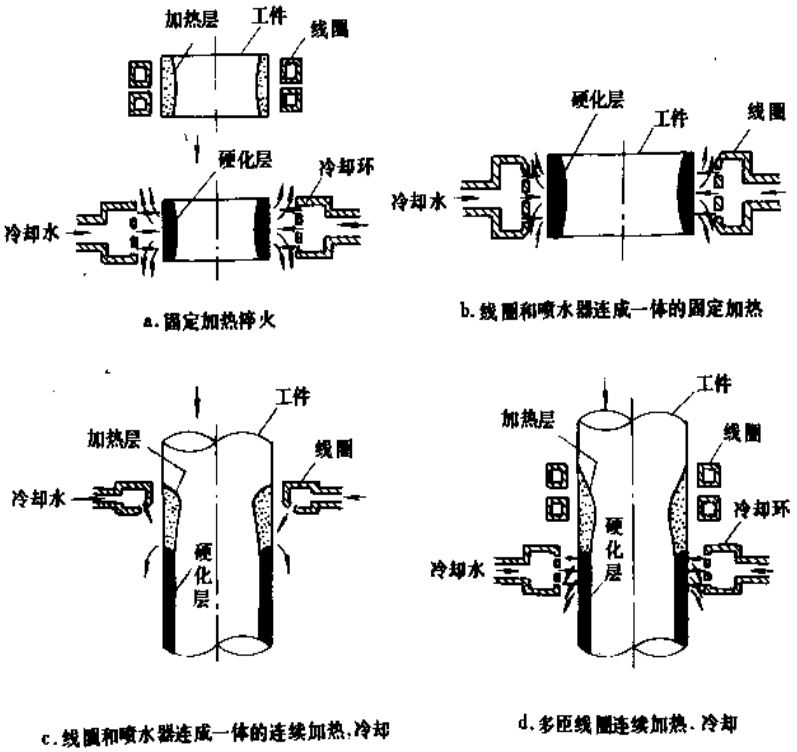
淬硬层深度，mm	零件直径 mm	变频机			电子管大于 200kHz
		1000Hz	3000Hz	10000Hz	
0.4～1.2	6～25			好	好
1.3～2.5	11～16			中	好
	16～25			好	好
	25～50		中	好	中
	＜50	中	好	好	差
2.6～5.1	10～50		好	好	差
	50～100	好	好	中	
	＜100	好	中	差	

表 10　齿轮表面淬火的频率选择

加热淬火方法	齿轮模数 mm	频率 kHz	加热效果
全齿加热淬火（同时或连续）	1～5	200～3000	齿轮模数为 2.3～3.5 时加热质量较好
	2～6	60～70	齿轮模数为 4～5 时加热轮廓明显较好
	5～10	8000	齿轮模数为 7～8 时齿顶与齿根温度均匀，质量较好
单齿加热淬火	5～10	200～300	沿齿沟连续淬火，可得到较理想的硬化层分布
	8～24 以上	8	

表面淬火有同时加热和连续加热两种，连续加热的感应器小于淬火工件，工件与感应器之间相对运动，工件连续通过感应器加热淬火。

感应器有单匝和多匝两种。单匝感应器可以和喷水器连成一体，或者感应器本身就是喷水器；多匝感应器和喷水器是分开的，其间有一段距离。图 21 是几种典型感应器的加热及冷却方式。表 11 列出轴件零件表面淬火所需加热比功率（单位面积吸收的功率）。



a. 固定加热淬火　b. 线圈和喷水器连成一体的固定加热

c. 线圈和喷水器连成一体的连续加热、冷却　d. 多匝线圈连续加热、冷却

图 21　几种典型感应器的加热及冷却

表 11　轴件零件表面淬火所需加热比功率

频　率 kHz	硬化层深度 mm	比功率，kW/cm²		
		低　值	最佳值	高　值
500	0.4～1.1	1.1	1.6	1.9
	1.1～2.3	0.5	0.8	1.2
10	1.5～2.3	1.2	1.6	2.5
	2.3～3.0	0.8	1.6	2.3
	3.0～4.0	0.8	1.6	2.1
3	2.3～3.0	1.6	2.3	2.6
	3.0～4.0	0.8	1.6	2.1
	4.0～5.0	0.8	1.6	2.1
1	5.0～7.0	0.8	1.6	1.9
	7.0～9.0	0.8	1.6	1.9

4.2.5.　感应加热钎焊[33]

钎焊的焊料熔化温度低于焊接母材金属熔化的温度，加热时，焊料熔化填满所要连接金属零件的间隙，而金属零件仍处于固态，冷却后，金属零件就能连接成一体。利用感应加热熔化焊料进行钎焊的称为感应钎焊。最常见的感应钎焊是硬质合金刀片焊接在刀杆上。图 22 是自行车中轴感应加热钎焊。以上两种都是局部加热钎焊。在需要焊接的两个零件之间安放焊料和焊药，当感应器通电加热时，焊料熔化并填满间隙。通常硬焊料的熔点超过 500℃，软焊料的熔点低于 500℃。焊药的作用是消除钎焊金属表面的氧化物等污物，防止加热时氧化，增加焊料的流动性。感应加热钎焊还可以在真空或还原性气氛中进行，通常用于铜件之间、不锈钢之间的连接。

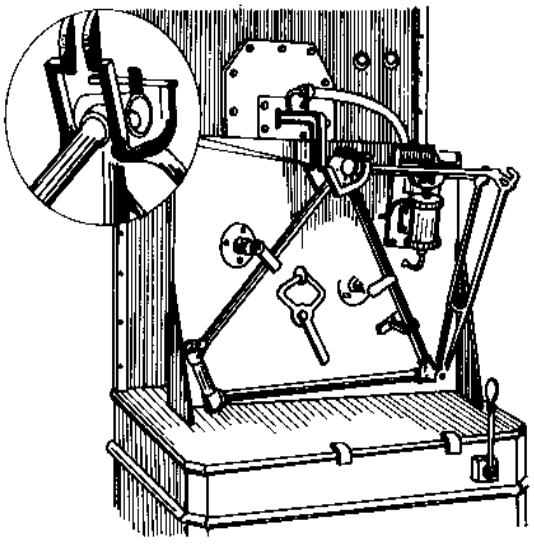


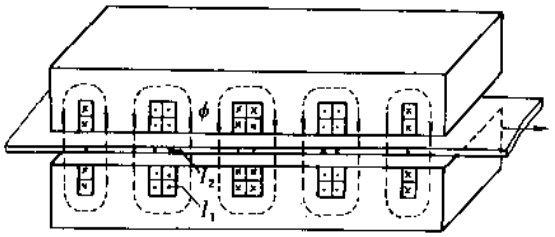
图 22　自行车中轴感应加热钎焊

4.2.6.　横向磁场感应加热[30,33,34]

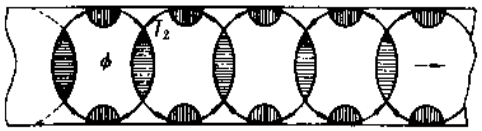
薄的金属带如采用纵向磁场加热，即使频率高达 250kHz 或更高，但由于电流穿透层大于金属带的厚度，

大量的电磁能成为无功功率，金属带吸收的功率很少，电效率很低，甚至无法加热到所需高温，因而必须采用横向磁场感应加热。

横向磁场是感应器感生的磁场与金属带表面垂直，感应电流沿磁轭周围流过，电磁能的传输方向与磁场和电场构成平面垂直，即沿金属带的表面，而不是沿厚度方向，因而提高了金属带吸收电磁能的效率。图23为横向磁场感应加热金属带的示意图。横向磁场感应加热金属带可以采用较低的频率，如加热厚1mm以下的铝带，频率为250Hz或更低。



ϕ—横向磁通；
I_1—线圈的电流；
I_2—金属中的涡流



影线区宽度表示金属带中的涡流密度

图23　横向磁场感应加热金属带

横向磁场加热时，磁极周围的温度高于磁极底下的温度，因此金属带必须移动，连续通过感应器，才能使纵向温度均匀。又由于金属带边缘的涡流密度高于中间，边缘的温度偏高，为了消除横向温度的不均匀，通常在磁极下面增加辅助磁极。80年代，横向磁场感应加热已用于铝带淬火，感应器安置在轧机后面，占地面积很少，效率高。现已扩大用于不锈钢带、低碳钢带、铜带等淬火和退火。

4.2.7.　感应加热反应釜[26]

树脂、油漆等易燃物质必须在300℃左右的温度下混合反应，为了安全，不得使用明火加热，电阻加热也并不安全，一般采用高压蒸汽加热，但蒸汽加热的传递比功率较小，感应加热是最为安全，且传递比功率较高。用于感应加热的反应釜示于图24。电流频率为50Hz的工频感应器安置在容器周围，也可以将线圈缠在导磁体的磁极上，每相一组导磁体，三相供电。由于容器的直径较大，加热温度又低于居里点，功率因数较高，补偿电容器的量很少，投资低，加热快，控制方便，是一种高效、安全的加热方法。

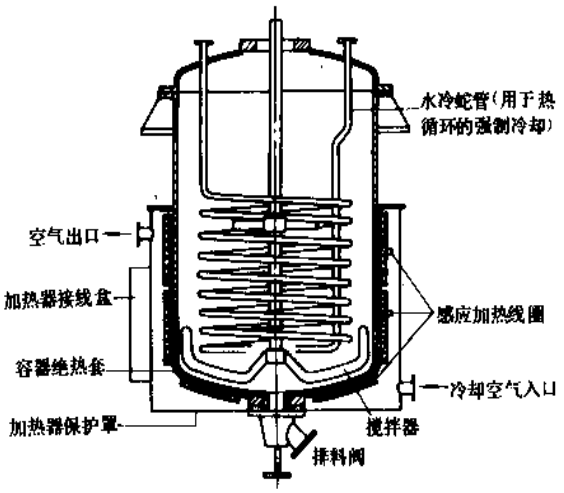


图24　感应加热的反应釜

4.2.8.　区域熔炼[17,26,29]

半导体材料硅和锗在交变电磁场作用下可以感应加热，进行区域熔炼，使用的频率为3～5MHz。

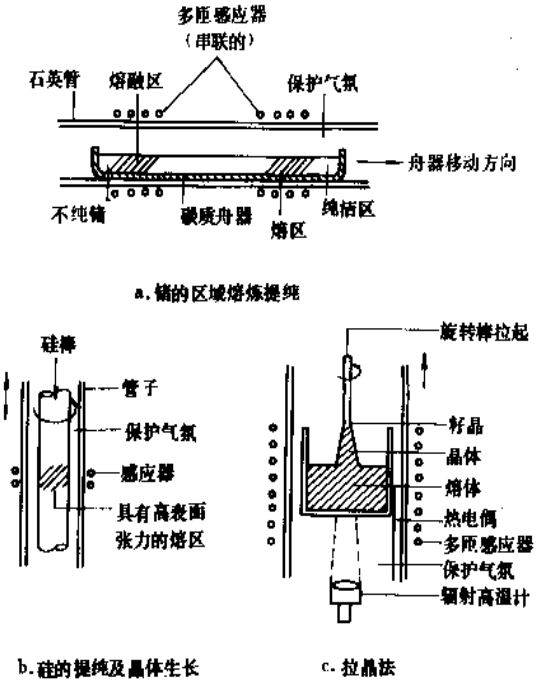


图25　锗和硅的区域熔炼提纯示意图

区域熔炼提纯是首先将硅加工成棒状，然后置于感应器内，采用无坩埚加热，由一端移向另一端。熔融材料在凝固过程中，低熔点的材料首先凝固，高熔点的材料随熔融区移向棒的末端，因而将杂质分离，使材料提

纯。图25为锗和硅的区域熔炼提纯示意图，硅棒一面旋转，一面上升或下降，至加热到1400℃，熔融硅依靠表面张力以悬浮状态保持在硅棒中间。硅的提纯要经过多次区域熔炼。为了减少杂质，通常在真空或保护性气氛中进行。

5. 特种电加热

5.1. 高频加热和微波加热[8,9,31,35]

5.1.1. 原　理

置于交变电场中的电介质，在电场作用下，被反复极化，频率越高，偶极子反复极化运动越剧烈，偶极子在反复极化的运动过程中相互作用，分子间摩擦产生热，介质从电磁场中吸收的能量转化为热量，使介质的温度升高。

介质的高频加热频率从几十MHz至300MHz，微波加热的频率则为300～300000MHz。高频加热是在电容器的电场中进行，而微波加热是在波导管或谐振腔的辐射场照射下进行的。它们的基本原理是一样的。高频或微波加热介质时，单位体积吸收的电功率 P 为：

$$P=0.55f\varepsilon E^2\mathrm{tg}\delta\times10^{-12}\mathrm{W/cm^2}$$

式中　f——频率，Hz；

ε——介质的介电常数；

E——电场强度，V/m；

$\mathrm{tg}\delta$——损耗角正切。

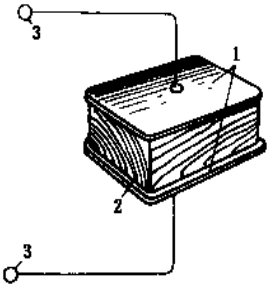
5.1.2. 高频加热

高频加热时，加热物体作为电容器的介质，根据加热物体的不同形状，工作电容器可以是平板电容器、同轴圆筒电容器、梳状电容器以及圆环电容器等，如图26所示。

高频加热主要用于粮食、木材、布匹、药材的烘干，以及橡胶硫化、玻璃钢固化和塑性的热胶合等。常见介质的高频物理参量见表12。

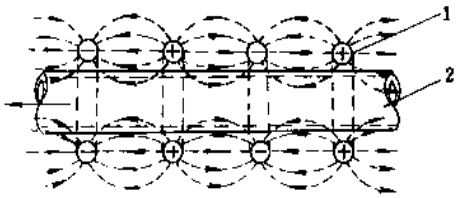
高频电场是将工频经整流和振荡后获得的，振荡器由电子管、电感线圈和电容器组成。电子管的阳极损耗、栅极损耗、灯丝电路损耗、振荡回路元件损耗、电磁辐射损耗等综合损耗约占35～50%。近年来由于大功率晶体管和场感应管的出现，高频发生装置的效率提高到90%以上。

高频介质加热的主要特点是加热快并且加热均匀，如牛皮的烘干只需14min，而用蒸汽烘干则需63h。高频电场在加热物质内有一定穿透层深度，热量在穿透层内产生，因而不同于普通加热时热量由表面向内部传导，导致表面温度高，内部温度低。



a. 平板电容器

1—金属极板；2—电介质物体；3—接线端子



b. 圆环电容器

1—电容器；2—电介质物体

图26　电介质物体在高频电场中加热

表12　常见介质的高频物理参量

材　料	频率 MHz	ε	$\mathrm{tg}\delta$	E_M① kV/mm
水		80		
生橡胶	50kHz	2.5～2.8	0.004～0.0076	19～23
硫化橡胶	1	3～5	0.01～0.03	30～50
硬聚氯乙烯	1	2.8～3.0	0.006～0.04	25～30
软聚氯乙烯	1	3.5～4.5	0.09～0.1	30～34
酚醛纸板	1	3.6～6.0	0.02～0.08	12～40
酚醛布板	1	5.5～5.7	0.05～0.1	6～24
酚醛树脂	1	4.5～5.0	0.015～0.03	10～14
脲醛树脂（含1%的氯化铵）	20	30	0.3	
皮　革（含15%的水）	100	4.5	0.1	
陶　瓷	100	5.8	0.0135	
脂　肪	300	2.5	0.15	
肉	300	50	0.78	
粘　土（含20%的水）	300	20	0.52	
砂　土（含17%的水）	300	20	0.03	
环氧树脂	10	5	0.06	
8%环烷酸钴的苯乙烯溶液	10	2.7	0.006	
泡沫塑料	1	1.8	0.16	

① E_M——介质的临界击穿场强；工作场强 $E<0.5E_M$。

5.1.3. 微波加热[9,35]

由于微波的频率高，输出的能流密度大，因而加热介质的速度比高频加热更快。

普通的真空三极管已不适用于频率更高的微波电源发生器，当前微波加热的电源发生器主要是磁控管。磁控管是由同轴的金属柱体组成，如图 27 所示。内轴是加热并发射电子的阴极，采用钍-钨或纯钨材料；外筒是阳极，由高导电的无氧铜加工成扇形腔或扇槽腔。在阳极与阴极之间通以电流电场，磁场则沿轴向通过。通常电场是经整流后供给的，而磁场则由永久磁铁提供。在这两个场的作用下，由阴极发射的电子，在电极间的空间作螺线运动。如果没有孔腔效应，电子在空间均匀分布，而扇形孔腔的作用相当于由电感和电抗组成的谐振回路，每个小孔腔就是一个谐振回路，多个小谐振回路互相耦合在一起，形成一个复杂的谐振回路，这个回路交替地向回转的电子云中输入和取出能量，加速或减缓电子云的回转，形成回转的叶片，如图28所示。回转速度取决于磁场强度和孔腔尺寸。频率是由电子云的回转速度和阳极上的孔腔数量所决定，在适合的负载条件下，其输出近似于正弦曲线。磁控管产生的微波由天线输出，传输微波电能不是用导线，而是用波导管，波导管由金属制成，通常为矩形。

微波加热器常用的有行波加热器和腔膜式加热器两种。从发生器馈入箱体的能量基本上被负载所吸收，少数剩余的能量被端接负载所吸收的微波加热器称为行波加热器。最简单的行波加热器是一根波导管，负载一般与微波能流的轴向反向通过，加热长板状物体可用蛇形式开槽波导加热器(图 29)。腔膜式加热器是将振荡源的能量耦合到一个密封的金属箱，家用微波炉以及多数工业装置都是这种加热器，如图 30 所示。用波导管将磁控与金属箱 连接，由于存在驻波模，加热不均匀，为此，加热物件置于回转台上回转，同时在微波能进入的通道方向上装置风扇，风扇缓慢转动，产生模扰动，使加热均匀。在工业生产中采用连续的隧道式微波炉，在开口端设有炉门，防止微波能泄漏。

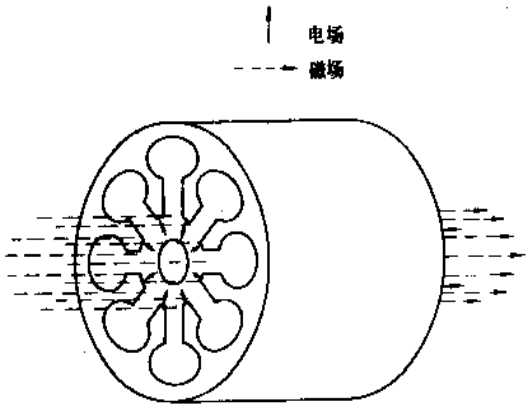


图 27 磁控管示意图

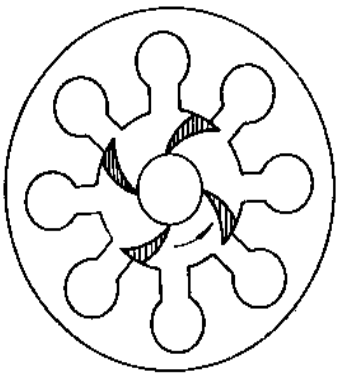


图 28 磁控管中电子运动分布

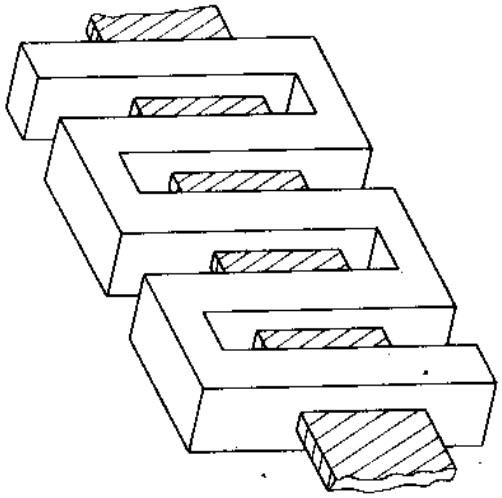


图 29 蛇形式开槽波导加热器

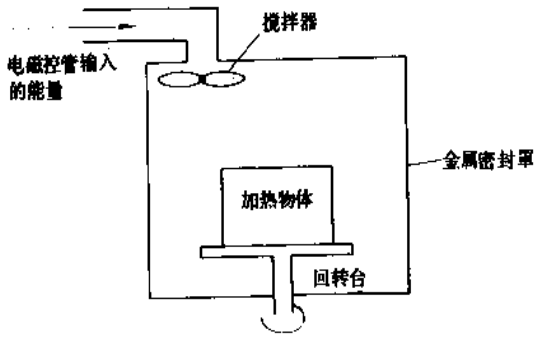


图 30 腔膜式微波加热器

微波加热在工业生产和日常生活中都已得到应用。在食品工业中用微波加热烹饪、解冻、干燥、消毒；橡胶工业中用于硫化；精密铸造中用于石蜡熔化和油脂熔化。近年来，微波炉也已作为烹饪用具进入餐馆和家庭。

5.2. 远红外加热[36]

辐射电磁波的波长在2.5～15μm范围内的称为远红外线。远红外加热主要是辐射加热。当辐射源的波长与被辐射加热物体的吸收波长相一致时，此物体就吸收了大量红外能，从而改变和加剧其分子运动，达到加热升温的作用。

电能或热能通过远红外辐射器转变为远红外辐射能。远红外辐射器有直热式和旁热式两种。直热式只能是电加热，既是发热体，又是热辐射体，如金属电阻元件和碳硅棒等；旁热式是由外部供给热源，电、煤气、蒸汽等都可以作为热源。

合金电阻带式远红外辐射器是以镍-铬合金等电阻带为发热基体，在其表面涂覆高辐射率的材料，有：①6μm以上长波辐射率高的长波涂料，如锆系和锆-钛系；②近全波涂料，在2.5～15μm全波段内辐射率高的材料，如碳化硅系和稀土系等；③短波涂料，在3.5μm以内有很高辐射率的辐射涂料，如沸石分子筛系、高硅氧和半导体氧化钛涂料；④中高温涂料，长波涂料纯碳化硅，可加热金属高于600℃，如要求加热到1000℃，则用镍-钴系和二硅化钼等涂料。

碳化硅和氧化镁也可以作为远红外电加热器，碳化硅通常压制成棒状或板状，工作温度为1100～1700℃。氧化镁远红外辐射器的发热元件是电热丝，电热丝置于金属内部，四周填充氧化镁粉末，工作温度取决于电热丝的性能。

旁热式远红外辐射器有搪瓷辐射器和陶瓷辐射器，搪瓷辐射器是在金属基材表面涂覆一层搪瓷，辐射器覆盖在电热元件表面辐射远红外光，工作温度为400～500℃。

此外，还有灯型远红外辐射器、高硅氧远红外辐射器等灯式远红外加热器。

远红外辐射加热不仅吸收率高，而且远红外辐射波有一定的穿透能力，因此加热升温快，温度均匀，应用十分广泛，如金属消除焊接应力的热处理，金属或玻璃焊接前的预热，纺织品、纸张、烟草、茶叶、谷物、木材等的脱水干燥，工业产品和家具的漆层干燥。

远红外加热具有明显的优点，如与热风干燥比较，烘烤时间可以缩短1/10左右，电能消耗可以降低1/2～1/5。

5.3. 辉光离子加热[15,16]

工件置于真空室中作为阴极，真空室的外壳为阳极，在阴极和阳极间加上直流电压，在真空室内通入少量气体，由于高压直流电场的作用，电子向阳极移动，正离子向阴极运动，提高电压，粒子的动能增加，正离子撞击在阴极上轰击二次电子，二次电子在阳极吸引下向阳极运动，同时使气体电离，极向电流增大，二次电子代替已经消失的电子，使电流持续通过，并在阴极上产生均匀的辉光层。由于正离子不断撞击作为阴极的工件，将动能传递给工件，工件因而被加热。

利用辉光离子加热可以进行渗氮、碳氮共渗、渗碳、渗硫以及金属化合物的沉积。在真空室中通入氮气，可进行离子渗氮。通入乙醇蒸气，可进行渗碳。通入氮气和乙醇或丙酮蒸气，可以获得碳氮共渗。进行金属化合物的沉积，则在真空室中通入氨气。

辉光离子氮化炉的电压为500～700V，工件表面的电流密度为0.5～3MA/mm²。

辉光离子渗氮可以显著地缩短时间，普通气体渗氮的时间为40～70h，而辉光离子渗氮时，撞击到工件表面的氮离子被工件所吸附，并向内部扩散，形成氮化层，由于氮离子在电场作用下以一定的动能轰击工件表面，使工件表面始终保持活性，易于吸附氮原子，因而加速了氮化进程。离子渗氮的周期比气体渗氮缩短1/2～1/3。离子渗碳、离子碳氮共渗等也都能缩短周期。

5.4. 电子束加热[17]

在高压真空电场中，灯丝加热的阴极发射电子以高速向靶——阳极撞击，发射的电子经过电磁聚焦，形成小断面的电子束射向阳极，电子束携带的大量动能撞击到阳极后转化为高能密度的热，在狭小的区域内，以极短的时间将阳极加热，在电子束炉中的阳极就是被加热的工件。为了减少电子束发射中和空气碰撞的能量损失，电子束炉必须置于真空室内，最佳状态的真空度为1.3kPa (10^{-5}Torr)，电子束流为0.01～10A。

电子束炉的效率较低，成本较高，但是可用于熔炼高纯金属和合金，而无污染。电子束加热还可用于高速、高质量的、变形最小的精密焊接，以及聚合物的交联和精密加工。

参考文献

[1] 西安电炉研究所主编，《电机工程手册·第34篇·工业用电炉》，34～59页，机械工业出版社，北京，1982年。

[2] 西安电炉研究所主编，《电气工程师手册·第20篇·工业电加热》，20～38页，机械工业出版社，北京，1987年。

[3] GB 10067.2—88。
[4] Окороков, Н. В., "Электромагнитное перемешивание металла в дуговых сталеплавильных печах", стр. 158, Металлургиздат Москва, 1961.
[5] 同 [1], 第3章。
[6] 颜竹芳, 电炉杂志, (4), 23 (1988)。
[7] Scarfe, F. L., "Glass Melting and Heating Practice, Conference on Electricity for Material Processing and Conservation", section V, pp. 61～66, IEE, 1977.
[8] 陈新谋、刘悟日,《高频介质加热技术》, 8～22页, 机械工业出版社, 北京, 1963年。
[9] Barber, H., "Electroheat", p. 54, 94, 138, 193, Granada, London, 1983.
[10] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 11, p. 559, 1980.
[11] Романов, Д. Н., "Электроконтактный нагрев металлов", стр. 41, Машиностроение, 1965.
[12] Perkins, A., "Electrical Heating of Billets for Extrusion, Rolling and Forming", *Metallurgia and Metal Forming*, **44**, 164～172 (1977).
[13] Landis, G. W., Trackman, J. C., "Direct Resistance Heating of Billets", in "IEEE Conference on Electrical Heating", 1963.
[14] Passkis, V., Persson, J., "Industrial Electric Furnaces and Applications", vol. 1, 1960.
[15] 臧尔寿主编,《热处理炉》, 161, 182页, 冶金工业出版社, 北京, 1986年。
[16] 热处理设备及设计编写组,《热处理设备及设计》, 第八章, 山东科技出版社, 济南, 1977年。
[17] 日本工业炉协会编, 戎宗义等译,《工业炉手册》, 463页, 冶金工业出版社, 北京, 1989年。
[18] 李恩琪等,《铸铁用感应电炉》, 118～123页, 中国农业机械出版社, 北京, 1981年。
[19] Anderson, G. W., *IEEE Trans. Ind. Appl.*, IA-10 (3), 1974.
[20] Bukke, P. E., Lares, J. D., "Resistance Heating of a Circular Billet", *IEEE Trans. Ind. Appl.*, IA-14 (5), pp. 433～437, 1978.
[21] American Society for Metals, "Induction Hardening and Tempering", A. S. M., Ohio, 1964.
[22] 同 [10], p. 560.
[23] 热处理手册编委会编,《热处理手册》, 第三分册, 403～411页, 机械工业出版社, 北京, 1982年。
[24] 刘志儒等,《金属感应热处理》, 274～277页, 机械工业出版社, 北京, 1981年。
[25] 同 [10], p. 544.
[26] Davies, J., Simpson, P., "Induction Heating Handbook", p. 119, 126, 129, McGraw-Hill Book Company Limited, London, 1979.
[27] Вайнберг, А. М., "Индукционные плавильные печи" стр. 179, Госэнергоиздат, 1960.
[28] Storey, R. M., *Met. Prog.*, **101**, 95 (Apr. 1972).
[29] Слухоцкий, А. Е., "Применение токов высокой частоты в электротермии", стр. 97～101, Машиностроение, 1973.
[30] Schluckebier, D., "Continuous Induction Heating of Strip", Report on VII International JUNKER Furnace Corference, p. 123, 1987.
[31] 钱鸿森,《微波加热技术及其应用》, 第三章, 黑龙江科技出版社, 哈尔滨, 1983年。
[32] Semiatin, S. L., Stutz, D. E., "Induction Heat Treatment", Section Ⅱ, American Society for Metals, Metals Park, 1986.
[33] Нейсахович, "Энергетические соотношение при нагреве металлической ленты в поперечном магнитном поле. Промышленное применение токов высокой частоты", стр. 41～57, Машиностроение, 1966.
[34] George, F. B., *Industrial Heating Journal*, 25～29 (1988).
[35] 张纪镫、钟若青编译,《微波加热技术基础》, 82～94页, 电子工业出版社, 北京, 1988年。
[36] 卢为开等,《远红外辐射加热技术》, 74～86页, 上海科技出版社, 1983年。

dianshenxi

电渗析 Electrodialysis

李家麟　华中师范大学化学系

1. 原　理…… 429
1.1. 离子交换膜…… 430
1.2. 离子迁移数及水的电渗透…… 431
1.3. 浓差极化现象与极限电流密度…… 432
1.4. 膜上“水分裂”现象…… 433
2. 电渗析槽及其工艺…… 433
2.1. 电渗析堆及其构成…… 433
2.2. 电渗析体系的预处理…… 434
2.3. 倒转极性电渗析工艺…… 434
2.4. 能耗与经济分析…… 434
2.4.1. n和ξ值…… 435
3. 应　用…… 435
3.1. 苦咸水淡化…… 435
3.2. 工业废水处理…… 435
3.3. 高纯水制备…… 435
3.4. 海水制盐…… 436
3.5. 食品工业、医药工业、生物工程中的应用…… 436
3.6. 阳离子交换树脂的无废液再生…… 436
3.7. 用复极膜进行水分裂…… 437
3.8. 远景性应用…… 437
参考文献…… 438
基本参考文献…… 438

1. 原　理

在电流作用下，使离子透过膜从一溶液转入另一溶液的过程称电渗析。如果使用阴阳离子交换膜，并将之适当排列，通电后，在一些室内就有电解质移出，另一些室内有电解质移入。当电流持续通过体系时，在一些室内电解质不断浓集，在另一些室内则不断淡化。这是一个将电解质和水等非电解质分离的过程。

阳离子交换膜可以选择渗透阳离子，对OH^-以外的阴离子有较强的阻挡能力；阴离子交换膜可以选择渗透阴离子，对H^+以外的阳离子有较强阻挡能力。当将阴、阳离子交换膜按图1的方式排列时，由于上述膜对离子的选择阻挡作用，可以看出，在D室内，阴离子和阳离子等量迁出，电解质被淡化；在C室内，阴离子和阳离子等量迁入，电解质被浓集。

电渗析过程和渗析过程不同，离子是逆着浓度梯度迁移的，淡化和浓集过程可以进行到相当的深度。当电渗析过程持续足够长时间后，可以从盐水得到淡水和浓盐水。因之，在水处理过程中，电渗析法和蒸馏的最后效果相似。在蒸馏过程中需把水加热到沸点，先蒸发再冷却，这些热被散发到环境中，这部分自由能的耗散是额外的。汽化热是与蒸馏分离过程不可分的，但能耗很大。电渗析法可省去这两部分能耗，所用电能与蒸馏相比是相当节约的。特别在一些不希望加热的过程中（如饮料等某些食品工业、医药工业、生物工程等），电渗析法的应用就更具竞争力。

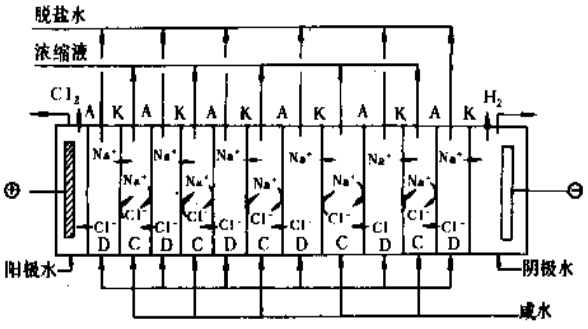


图1　离子交换膜电渗透浓缩与脱盐的原理

早在19、20世纪之交，电渗析法的设想在渗析法的基础上就已出现并进行了实验。但直到40年代、电渗析

槽的设计才较完善[1]。例如，电解槽由三室型发展成多室型，后者在能耗和效率方面显然合理得多。到50年代，新型离子交换膜出现，它们同时具有高选择性和低电阻，而且机械强度也可满足工业需要[2]。这些巨大进步使电渗析法制盐等实现了工业化。

至近代，电渗析在海水与苦咸水淡化，工业废水除去金属离子，从食品加工、医药工业、生物工程产品中除去盐与酸等各种应用领域中发展很快。新型离子交换膜，如一价阳离子与高价阳离子选择膜，复极膜等的出现，使电渗析的应用范围日益广泛。

1.1. 离子交换膜

离子交换膜是以离子交换剂作原料加工而成，因此得名。合成离子交换树脂与无机离子交换剂都可制离子交换膜。但实际上离子交换膜的功能已不是离子交换，而是离子选择性穿透，故有些地方亦称之为离子选择穿透膜。

离子交换膜是一种带有可交换离子基团的高分子薄膜，骨架和交换基团决定了它的基本性质。"骨架"(skeleton)是由高分子链和交联剂构成。例如，聚苯乙烯磺酸膜中，聚苯乙烯和交联剂二乙烯基苯构成了网状骨架(见图2)，网格中间形成的"孔隙"(pores)，可容纳水相及离子。当然，该网格结构是三维的。

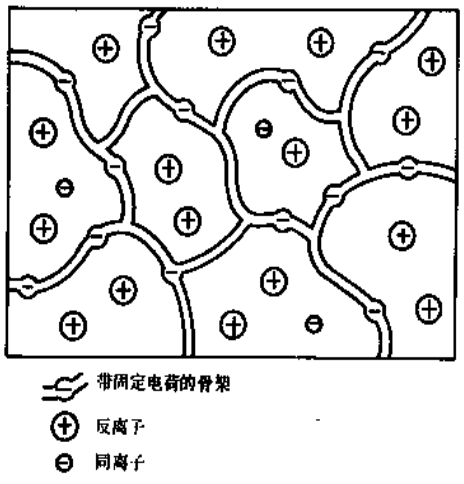


图2 离子交换树脂的结构

原则上不溶性聚合物都可作离子交换树脂的"基体"(matrix)。其特殊要求是稳定性好，密度大于水，引入交换基团后仍不溶于水，以及便于引入离子交换基团等。一般，聚合反应生成的高分子比由缩聚反应生成的好，因为它在水中的性质变化小，化学稳定性和热稳定性也较好。

常用作骨架的聚合物有聚苯乙烯、聚乙烯和聚砜等。

离子交换膜骨架上带有离子交换基团，或称"固定离子"(fixedions)。同固定离子以极性链联结的可交换离子称"反离子"(counterions)，"同离子"(co-ions)。例如，磺酸基团($-SO_3^-$)是一种应用得最广泛的强酸性阳离子交换基团，H^+，Na^+等阳离子是它的反离子，而Cl^-等阴离子是它的同离子。羧酸($-COO^-$)则是一种用得最广泛的弱酸型阳离子交换基团，它的离解度取决于pH值，具有特殊的选择性。其它类型的阳离子交换基团有酚基($-O^-$)、膦酸($-PO_3^{2-}$)、亚膦酸($-PO_2H^-$)、胂羧酸($-AsO_3^{2-}$)及硒羧酸($-SeO_3^-$)等。同时能形成离子键与配位键的交换基团则称为螯合型离子基团。

阴离子交换基团有伯胺、仲胺、叔胺、季铵，以及季鳞、锍化物等。其中季铵是强碱性阴离子交换基团，应用最广。

交换基团一般应处于高聚物的侧链或所带的苯环上，在主链上带有交换基团将影响其稳定性。

带有离子交换基团的物质不太容易进行挤膜等高分子加工，只有用特殊溶剂溶解后流延成膜。因此，在大部分情况下，如果希望单体中已含有交换基团，则它们可能是离子的前驱物(如磺酰氯、羧酸酯)，它们本身是非离子型的，经加工成膜后，再水解形成离子交换基团(磺酸、羧酸等)。这一类物质称离子聚合物(ionomer)，其离子交换基团分布均匀，选择性较高，价格也通常较贵。

将高分子树脂加工成膜片后再用磺化，氯甲基化-胺化等化学方法引入交联基团的方法所制得的产品称均相离子交换膜(离子聚合物也可归入均相膜)。由于化学处理过程中作用物质进入膜内是受扩散等过程影响的，用这种方法形成的离子交换基团就不如离子聚合物那么均匀。但相对下述非均相离子交换膜而言，它是均匀的。将离子交换树脂细粉与粘结剂混匀后，加工成膜，称非均相膜。通常粘结剂本身不带离子交换基团，它和离子交换粉的结合是机械的混合，其交换基团的分布应该最不均匀。这种制备方法可以避免均相膜制造时所遇到的困难：既要引入离子交换基团，又要避免因化学处理及水解对膜片的机械损害。因此，工艺简单，价格便宜，机械性能好。在大部分电渗析过程中，对选择性要求不高的过程，这类膜是可以满足要求的。

尽管碳氢骨架并不亲水，但固定离子及反离子具有自然的水化倾向，所以，离子交换剂都有强烈吸水性。烤干的磺酸树脂甚至可从硅胶中夺取水。将离子交换树脂与水溶液平衡后，膜内必然形成水相。无论是离子交换和离子选择穿透功能，膜内水相起着很大的作用。按传统的说法，膜内水相应存在于均相膜的"孔隙"内和非均相膜的缝隙内。70~80年代的研究表明，离子聚合物的结构可用群集(clustering)模型来描述。在群集过程中，

固定离子（包括反离子）之间通过与离子水化的水分子相互交聚（此时，高分子链需弯曲以适应这种交聚），形成一个一个基本上是球形的“群集”，水相即存在于这种群集中。群集模型已被各种波谱方法（如X射线衍射，中子衍射，红外，核磁）所证实，并对此进行了大量理论计算。如对于全氟离子膜（Nation型膜），为什么它的选择性高于用经典唐南（Donnan）排斥计算得到的结果，用群集理论得到了较好的解释[5]。

均相膜、非均相膜及群集结构中水相的分布模型于图3所示。

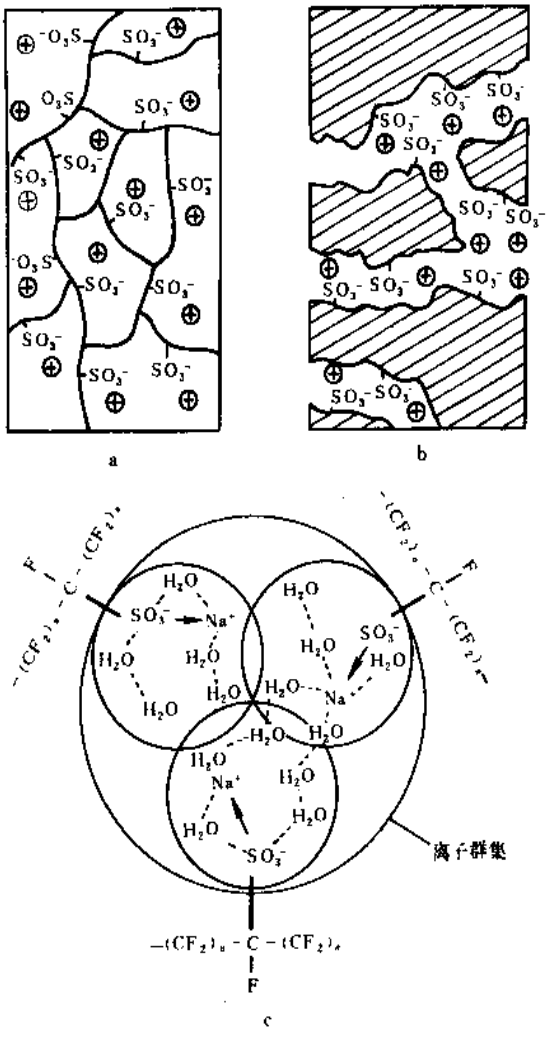


图3　不同离子交换膜的结构模型

a. 均相膜；b. 非均相膜；c. 在离子聚合物中的群集模型

离子交换膜要在电渗析中具有应用前景，应具有下列性质：(a) 高的正负离子选择性，这和电渗析的电流效率有关；(b) 低电阻，这和电渗析槽的槽电压有关；(c) 好的机械强度与形状稳定性；(d) 一定的化学稳定性。

(a) 和 (b) 统称为电化学性能，现阶段的离子交换膜一般可达到如下指标：在1～0.5mol/L的NaCl溶液中，膜电阻为1～10Ω·cm²；用于表征选择性的离子迁移数为0.8～0.95。为了提高机械性能，需在膜片中加入增强网，使膜不易破裂及变形。增强网应用很细的纤维构成，以免造成高电阻。在电渗析工程中，如用于咸水淡化，耐化学性不要求很高。但在废水处理中，有可能接触氧化剂，酸碱及有机溶剂。接触阳极室的膜要注意氯气、氧气的氧化作用。

离子交换膜的上述性质是相互制约的。例如，含水高的膜具有低电阻，但往往选择性稍差。提高交联度会降低含水量，有好的形状稳定性，但会提高电阻。提高交换容量会降低电阻，但也会降低机械性能，如果交换容量提高后，膜内水相中的固定离子浓度提高，则选择性也提高；如果导致膜内含水量增加更多，膜内固定离子浓度反而降低，则选择性也降低。为了提高机械强度而增加厚度，既增加电阻，又提高成本。通常商品膜厚度为0.2～0.5mm。

1.2.　离子迁移数及水的电渗透

如前所述，具有良好正负离子选择性的膜是实行电渗透工艺的先决条件。膜的选择性愈好，电渗析的电流效率愈高，已浓集的盐向淡化室的反渗量也小，最后得到较高的工艺效率。即在一定的时间及电流下，可得到较多产品。

膜的离子迁移数可定义为：

$$T_+=\frac{J_+}{J_++J_-} \tag{1}$$

$$T_-=\frac{J_-}{J_++J_-} \tag{2}$$

J_+，J_-指当有一定电流通过时，阳离子及阴离子的流。显然，$T_++T_-=1$。如果阳离子膜的T_+及阴离子膜的T_-愈大，愈接近于1，则表示膜的选择性愈好。一般离子迁移数>0.85的膜，才在电渗析中具有应用价值。

膜的离子选择穿透性来源于膜对同离子的排斥能力。膜内同离子浓度愈低，则透过膜的同离子流也低。这就是选择穿透的基础。离子交换膜对同离子的排斥作用称唐南（Donnan）排斥。由于膜内反离子浓度一般均高于外液，在浓差作用下，它具有向膜外溶液中扩散的倾向。如果同离子要吸附进入膜相，由于电中性原理必然有等当量反离子进入膜相，这和上述倾向正好相反，因而是受阻的。

对于1-1型电解质（如NaCl），膜内同离子浓度$\overline{C}_\infty$（等于膜内吸附的电解质浓度）可用下式表示：

$$\overline{C}_\infty=\frac{C^2}{C_g}\left(\frac{\gamma}{\overline{\gamma}}\right)^2 \tag{3}$$

其中 C 为膜表面溶液中电解质的浓度，$\overline{C}_R$是膜内固定离子浓度，γ 和$\overline{\gamma}$分别为溶液中和膜内的盐的活度系数。式（3）表示，外液浓度愈低，膜的选择性愈好，膜内固定离子浓度愈高，选择性也愈好。

图1所示的电渗析原理显示了一种理想情况，即膜的正负离子迁移数分别为1。如果阳离子交换膜不能完全排斥阴离子，阴离子交换膜不能完全排斥阳离子（同离子的进入称为 Donnan 吸附），则图1中的偶数室（浓集室）里应同时存在电解质的迁出，而奇数室（淡化室）中也同时存在电解质的迁入，电流效率应低于100%。

浓集室中电解质向淡化室中反扩散的流一般不会很大。例如，当浓集室中 NaCl 浓度为 1mol/L，淡化室中接近于零，反扩散流一般$<2\times10^{-5}$mol/（s·cm²）。但当浓集室中盐浓度超过了摩尔浓度时，如（3）式所示，导致膜选择性下降，反渗透加剧，此时应选择$\overline{C}_R$较高的离子交换膜。

离子外面有一层水化水。当离子带着较多的水化水分子离开淡化室进入浓集室时，水和电解质分离的效率无疑要打个折扣。对于用电渗析浓集海水制盐工艺，就有一定的严重性。此时，必须选择固定离子浓度高，膜内含水量低的膜。在这种膜中，每个离子所带的水化水分子数较低，因而水的电渗透量（定义为每 Faraday 电流所迁移的水的当量数）也较低。

一般情况下，每当量离子迁移同时伴随有 100～200cm³ 的水的电渗透（阴离子膜处于此值的低限，阳离子膜为此值的高限）。这个量对大部分电渗析工艺影响不大。

离子迁移数和水的电渗透量的实验测定，可用测定膜上浓差电位并结合希托夫（Hittorf）法来完成[4]。

1.3. 浓差极化现象与极限电流密度

当电流流经溶液与离子交换膜界面时，将发生浓差极化。这和电沉积过程中电极表面的浓差极化现象类似。图4以阴离子交换膜为例，示出其扩散层中浓差极化现象的成因。当有电流 I 通过后，阴离子向阳极迁移，即从溶液本体迁向扩散层，再迁入阴离子交换膜。从溶液本体中迁入扩散层的阴离子流为 $J_-=t_-I/\mathscr{F}$，其中 t_- 为阴离子在溶液中的迁移数。离开扩散层进入离子交换膜的阴离子流为$\overline{J}_-=\overline{t}_-I/\mathscr{F}$，其中$\overline{t}_-$为膜内阴离子迁移数。一般$\overline{t}_-$的值在 0.9 左右，而 t_-的值在 0.5 左右，而 I 值处处相等，所以$\overline{J}_->J_-$。这表明，膜表面的阴离子浓度以（$\overline{J}_--J_-$）的速率被贫化。因此，膜表面的阴离子浓度 C 低于溶液本体中的阴离子浓度 C_0，在扩散层中形成浓度梯度。该浓度梯度又导致阴离子由溶液本体向膜表面的扩散。稳态时，贫化的速度与扩散流的速度应该相等：

$$(\overline{t}_- - t_-)I = FD(C_0 - C)/\delta \tag{4}$$

等式右面为菲克（Fick）第一定律所决定的扩散流，其中 D 为扩散系数，δ 为扩散层厚度，F 为法拉第常数。因而电流

$$I = \frac{DF(C_0 - C)}{\delta(\overline{t}_- - t_-)} \tag{5}$$

当 C 接近于零时，电流密度 I 达最大值，称极限电流密度：

$$I_{max} = \frac{DFC_0}{\delta(\overline{t}_- - t_-)} \tag{6}$$

在电渗析实际应用中，希望提高电流密度值以提高

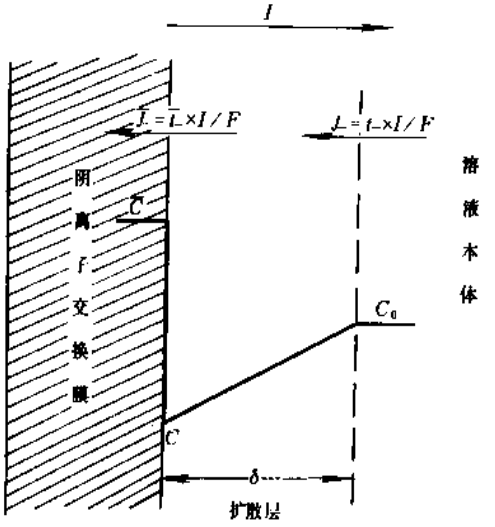


图4　扩散层中的浓差极化示意图（对1-1型电解质）

生产率。但极限电流密度限制了这一点。因为到达极限电流密度后，再提高槽电压也不能增加电流值。而且在此范围内，膜表面盐浓度很低，造成很高的欧姆电阻，同时还发生一些副反应导致 pH 变化而损害膜，这就是电渗析槽中的极化现象，这是由于浓差引起的，故称为浓差极化。为了提高极限电流密度，减低极化，可采取一些措施：在电渗析槽设计中，加强液体对流可以降低扩散层厚度 δ，在目前的工艺水平下，δ 值约为 5×10^{-3}cm；适当提高温度可以增大 D 值（约 1.8%每度）；在某些情况下，甚至将中性膜来取代阴离子交换膜，即将中性膜与阳离子交换膜交替排列组成电渗析堆，这样电流效率虽有下降，但极限电流密度却提高很多[5]，因为阴离子交换膜对极限电流密度的限制远甚于阳离子交换膜，阴离

子膜上的极化现象造成更大的电阻升高及pH变化。

极化情况及可选用的最佳电流密度并非一成不变的。随着膜的被污染程度增加及膜上“水垢”的积累，电流密度还会进一步降低。为了确定极化程度，有几种实验方法可供使用。最简单的是测定V-I曲线[6,7]，如随着电压V的提高，电流I几乎不增大，则表明已达极限电流密度，不过此法不太灵敏，且所得信息较少。测定流出电渗析装置的流份中，阴膜所导致pH值的变化则是一个较为灵敏的方法[8]。

1.4. 膜上“水分裂”现象

前述膜表面的浓差极化可导致另一个现象——膜上“水分裂”(water splitting)现象。当膜表面的盐浓度降至很低，例如10^{-7}mol时，相当大一部分膜电流将由水分子解离成的H^+及OH^-离子流来承担。在电渗析产品中将出现明显pH变化。在去盐等电渗析工艺中不希望水分裂现象发生，因为它降低电流效率，污染产物，损害膜。膜表面形成的局部碱区会导致碳酸钙及氢氧化镁在膜表面沉积，形成“水垢”。为了避免此现象，不得不降低电渗析的电流密度。

1983年，田中良修[9]发现某些二、三价氢氧化物沉积将使水分裂现象强烈发生，这可以说明为什么水垢污染的膜易发生水分裂现象，并只能在较低电流密度下运行。R. Simons指出[10]，膜上水分裂所产生的H^+、OH^-流，比用水解离常数计算的理论值高50倍。他用$Mg(OH)_2$及胺类对H_2O的催化解离作用来进行解释。这也可说明为什么浓差极化在阴离子膜上有严重的副作用。

为了限制水分裂现象，应该控制料液中的杂质含量，膜上水垢则应定期清洗或用电流倒转法清除，温度升高可以降低电阻，但也可促进水分裂过程的发生，因为水的解离系数随温度升高很快。所以，对污染的膜应在较低温度下运行。

水分裂现象除了有害的一面外，也有可利用的一面。复极膜的出现使利用水分裂现象制酸、制碱成为可能(见3.7.)。李家麟等[11]曾利用该现象在离子交换膜上沉积铀，建立了一个快速分离、浓集铀的新方法。

2. 电渗析槽及其工艺

2.1. 电渗析堆及其构成

实用的电渗析堆所用的膜往往高达100～600张，它们构成了50～300个脱盐室-浓集室对。在工业上，这种“堆”的组成方式可基于种种不同的设计思想，但板框压滤机式的结构是最普通的，图5示出一种最典型的设计。两张离子膜之间用隔室垫圈(spacer gasket)分隔。该垫圈中央的挖空部分即形成浓集室或脱盐室，显然，室的厚度即为垫圈的厚度。在膜的边缘和垫圈的周边部分挖有小孔，不同片之间的小孔是一一对准的，一旦压紧使连成四种管道：流入、流出去盐室，流入、流出浓集室的管道。当这种管道需要与该室相联时，上述孔与垫圈中间的挖空体积之间有细管相通。曾有大量的研究工作投入到这种细导管的设计上。它们必须满足以下条件：保证液流在各同类室之间分配均匀；防止浓集室和去盐室之间因漏流而发生“短路现象”；它的直径还要小于垫圈的厚度——0.5～2mm，很明显，能够制得较细的导管，就能制得较薄的垫圈，就能使槽电压降得更低或获得更纯的淡水。

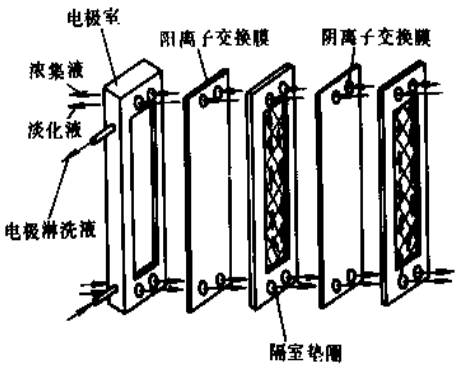


图5　电渗析堆示意图

如前所述，为了提高电流密度，应使扩散层厚度δ变小，需要加强对流。愈薄的室在同样的液流速度下有较高的线速度，有利造成湍流。此外，为了加强液流对膜面的搅拌作用，有两种对垫圈中央挖空部分（室）的特殊设计：曲道型与片流型[12]。它们的示意图与设计参数示于图6与表1。

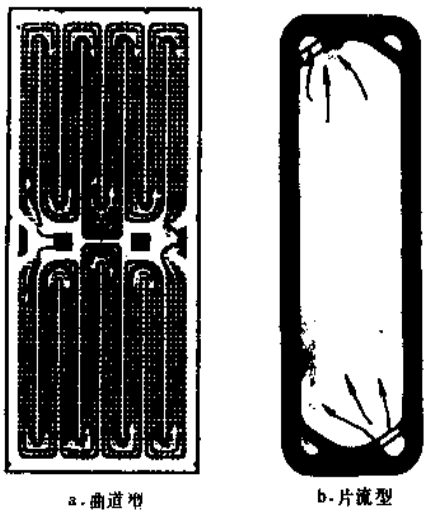


图6　隔室垫圈的两种形式

表 1 电渗析堆设计比较

	曲道型	片流型
液流线速度，cm/s	30～50	5～10
压力差，kPa	207～414	21～69
堆的放置	水平	垂直

在曲道型设计中，室被分隔成许多弯弯曲曲的狭道，因而液流有很大线速度。在180°的转弯处及流道上的障碍物增加了湍流的冲击作用。这种设计要求进出液流有较大的压力差，而且减少了膜的有效面积。

片流型设计中用塑料网格来增加湍流。这种设计往往要求较薄的垫圈以增加液流线速度，室形状狭而长，出口和进口处于对角线上。

在压滤装置两端施用压力，以使各室密封和防漏。在某些情况下，还需使用密封胶。固定的电渗析堆作为整个设备就称作电渗析槽。

电渗析槽两端的电极是用于导入电流的，阳极一般用耐腐蚀的钛网，表面有铂族金属涂层以降低超电压，阴极则为镍网或不锈钢网。两个电极在电解水的过程中产生了 H^+和 OH^-，所以应不断用新鲜水将电极室中的非中性水排出。由于不希望阳极室中产生腐蚀性强的氯气，所以，在阳极室内的溶液中氯离子含量应维持较低值。

2.2. 电渗析体系的预处理

供给电渗析槽的料液（咸水）需经不同程度的预处理，以保证工艺在最优条件下进行。

为了避免水中夹杂的大颗粒杂质堵塞电渗析槽中的流道，首先使用 10μm 的筒式过滤器过滤；为了避免在膜上形成水垢，当处理富含钙、镁、钡、锶等元素的海水时，可将此海水适当酸化，以避免这些元素以难溶性氢氧化物及碳酸盐形式沉积，加入六甲基偏磷酸钠这一类阻凝剂则可防止碳酸盐的沉积。水中含铁量必须＜0.3mg/L，含锰量＜0.1mg/L，否则，要经过清除步骤。例如，可将它们氧化至 Fe^{+3}和 Mn^{+4}，形成沉淀，再过滤或沉降除去[12,13]。

为了避免胶体物质对膜表面的污染，高胶体含量的水要经过凝聚、过滤等纯化步骤[13]。为了避免腐植酸等各种生物物质、有机物质对膜表面的污染，必须预先破坏它们。方法有活性炭吸附或氯气氧化。在使用氯气的情况下，残氯必须用 $NaHSO_3$ 还原或活性炭法除去。否则氯气将使高分子膜降解[13]。为了避免 H_2S 和水中的氧作用，在膜表面上析出硫，对 H_2S 含量大于 0.3mg/L 的井水，要用吹气法或氯氧化法除去。

2.3. 倒转极性电渗析工艺[12,13]

如前所述，当处理海水时，为防止“水垢”的形成，需在水中加酸或阻凝剂，这增加了成本及造成操作上的麻烦。使用倒转极性电渗析工艺（electrodialysis-reversal process，EDR）可使已生成的“水垢”在相反电流的作用下溶解。

所谓极性倒转，就是在运行一定时间后，将原来的阳极作阴极，原来的阴极作阳极电解一段时间。为了实行这种工艺，两个电极必须可兼作阳极和阴极，因此它们都使用镀铂-铌电极或镀铂-钛电极。由于浓集室和贫化室也要交替，必须装备有自动阀门、泵等系统。此外，当刚从浓集室转化成去盐室时，其开始的流出物必须废弃。整个系统要求相当高程度的自动控制。总之，EDR 的一次性投资较高，而且产物有损失，最高可达 13%（损失量取决于极性倒转的周期，该周期一般为几分钟至几小时不等）。但由于可简化预处理过程，降低了操作费用。当电渗析的规模较大时，EDR 具有强的竞争力。

离子膜上的“水垢”和有机物污染，也可用手工清除。这在劳动力廉价的地方是可行的，但必须注意不能损伤离子交换膜。

2.4. 能耗与经济分析

在水处理工程中，决定产品成本的两项主要因素是能耗与一次性投资。延长膜寿命可大大降低一次性投资，在此基础上，主要努力应放在降低能耗上。

一个电渗析去盐工厂的能耗包含两项：电解部分和动力部分，后者主要用于驱动泵等机械。电解部分的电能主要用于促使离子迁移，这部分电能应经过整流器转化成直流电。如果不计整流效率，则所需能量 E 为：

$$E = I^2nRt \tag{7}$$

式中 I——流过堆的电流；

R——每一室的电阻；

n——室数；

t——时间。

所需的电流与跨膜迁移的离子量成正比：

$$I = ZFQ\Delta C/\xi \tag{8}$$

式中 Z——电化学价；

F——法拉第常数；

Q——料液流速；

ΔC——料液与产物间的浓差；

ξ——电流利用率。

合并（7）、（8）两式，得到电渗析工程中常用等式

$$E = InRt(ZFQ\Delta C)/\xi \tag{9}$$

下面对（9）式各项分别讨论之。

2.4.1. n 和 ξ 值

如果考虑到整流效率不是100%，则 n 愈大，能量利用率也较高。ξ 主要决定于电渗析过程的电流效率。电流效率低于100%的原因为：膜的非理想性及水随离子的迁移（见1.2.），在电渗析装置中，由于导管漏流引起的电流，以及膜上水分裂现象等。

盐水水源中溶解固体总量（total dissolved solid，TDS）对能耗的影响，不仅表现于式（9）中的 E 正比于 ΔC，而且当TDS高时，还会使 ξ 降低［见式（3）］。

将 $I=S\cdot i$（S 为膜面积，i 为电流密度）代入式（8），可得：

$$S = ZFQ\Delta C/i\xi$$

可见，ΔC 愈大，要求的 S 也大，则投资成本愈高。

从以上讨论可见，用电渗析法处理TDS高的盐水会增加成本。用电渗析法从海水提取淡水，大部分工厂在能源便宜的中东、北非地区，或在海岛上制备少量生活用水。

用各种方法从盐水制备淡水的费用与盐水的TDS有关。它们的关系见图7。由图可见，电渗析法在处理1～5g/L的盐水时，能耗很低。

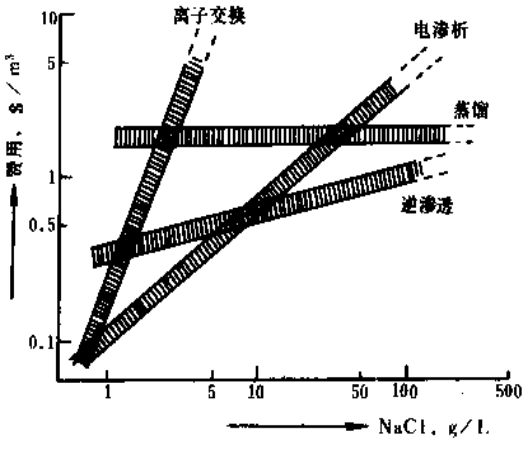


图7　各种工艺的去盐费用与水中含盐量关系

至于产品水淡化到什么程度，取决于式（7）或（9）中 R 项，含电解质低的水有较高的电阻，所以，一般得到含盐量为500mg/L的产品是最经济的。如果要得到更纯的水，就会提高能耗，在这种情况下很薄的垫圈设计显然很重要。一般也可将电渗析方法与离子交换，逆渗透法等联用以制取高纯水。

3. 应　用

3.1. 苦咸水淡化

从历史上到今天，电渗析法的最重要应用仍是从苦咸水源中去盐而制取饮用水。现在，电渗析法遇到了反渗透法强力竞争。但它仍具有以下优点：(a) 结垢与膜污染问题不象逆渗透那样严重，它的预处理步骤比蒸馏法或逆渗透法简单，特别是当使用EDR法时；(b) 电渗析法可适应较广的温度范围。从地下深井中抽出的水有时可达40～50℃，该水可直接用于电渗析法，并可降低电阻，减少能耗；(c) 电渗析法可将盐水浓集到相当浓度（如>20%）而不降低效率，这是该工艺的一个重大进展[14]，而逆渗透法则受渗透压的限制；(d) 如前所述，在较低盐水浓度下（<5000ppm），电渗析法很经济，例如，在1500～2000ppm范围内，生产每立方米饮水的能耗仅为1.6～2.6kW·h。

目前世界上用电渗析法制淡化水的单位已超过1000，其中一半以上是用EDR法。最大的生产单元可达几千t/d的产量。

3.2. 工业废水处理

电镀件的淋洗液中包含了许多金属离子与其它配料，它们的毒性限制了它们的可排放性，而且它们本身也是有回收价值的。

考虑到电镀件淋洗液的组成，基本上是被稀释的电镀液，而且，它们自身是一种电解质，因而可用电渗析法进行浓集。当淋洗液中的盐在电渗析堆的浓集室中被浓集后，它们被送回电镀槽中，因为其组成很类似于电镀液。而去盐室中的含盐量很低，可以再用它们来淋洗电镀件。这种水的内循环利用方式无疑是节约水和消除环境污染的合理方式，同时，电镀槽和电渗析槽都可连续运转。

本法在镉、镍、铜的电镀工作中已普遍工业化。在印刷线路工业的化学镀铜工作中，电镀液的再生已处于中试工厂阶段[15]。这种电镀液中含有硫酸铜、甲醛、EDTA等。在电镀过程中，铜被贫化，因此需要不断补充硫酸铜；甲醛被氧化成甲酸。由于硫酸根和甲酸的积累，电镀液性能劣化。用电渗析法可选择除去硫酸钠与甲酸盐，而EDTA-铜络合物得到保留，这样可大大延长电镀液的使用寿命。

热电厂的冷却塔中的冷却水会由于蒸发而不断浓集矿物质，造成金属腐蚀增加，在排放时，就会造成环境污染。用电渗析法浓集这部分废水，使其体积减少到适用于蒸发处理的地步，而淡化了的水则可再用。

其它一些废水处理方法[16]仍处于实验室试验阶段。

3.3. 高纯水制备

在电子工业、高压锅炉、医药工业中要求生产高纯水。最合理的方案是将几种不同的方法，包括电渗析，组合起来。先用电渗析法将水中电解质降至1mol/L，然后用离子交换法进一步去盐。这样的联结可大大降低离子交换法再生的工作量。此外，需用超滤膜除去悬浮物，用活性炭除去有机物[16]。

3.4. 海水制盐

在日本已有较大规模的电渗析制盐工厂，至今该法生产的结晶氯化钠已超过百万吨/年。日本由于缺少晒盐场所而大力开发此工艺。

电渗析制盐所用的离子膜面积大而薄，要求在高盐浓度下保持好的选择性，水的电渗量要低（见1.2.）。

电渗析槽的基本构型与工艺过程大致与盐水淡化类似。海水先经过滤，用废热加温，通入脱盐室。浓集室中不需供料，因为透过离子交换膜的盐和水足以形成20%的NaCl溶液而流出电渗析堆，然后经蒸发形成固体盐。

3.5. 食品工业、医药工业、生物工程中的应用

电渗析法仅将溶液中的电解质组分除去，而非电解质部分（如水和人们需要的有机物）仍然保留，这是不同于反渗透、超滤、蒸馏等的独特分离，因而在医药、食品工业、生物工程中应用广泛。在这一类应用中，电渗析槽的膜片数一般远小于咸水淡化工程中所用的。

食品工业中要求除去电解质的情况有：果汁和果酒去酸，这比加糖来掩盖酸味更受欢迎，因为口味清淡和低热量；奶与奶清中除去多余矿物质对人体健康有利，特别适合于婴儿；制糖工业中的蜜浆除去矿物质后，可以进一步蒸发以增加糖产量。其中乳清去盐在奶制品工业中已经广泛应用。乳清中富含蛋白质、乳糖及维生素（约占5%），但同时含有约0.5%的盐和0.4%的乳酸。用电渗析法可除去50~70%的盐和酸，同时可保留几乎所有营养物质，也不会导致蛋白质改性。工艺可连续化，且无环境污染问题[17]。

在医药工业中，也需要将酸、碱、盐同蛋白质、氨基酸及糖酶等有机物分离。其中特别令人感兴趣的是用电渗析法将不同的氨基酸分离。氨基酸具有两性性质，当pH值低于其等电点时，氨基酸被质子化，因而带正电；反之，pH高于等电点时，则带负电，在等电点则处于中性状态。很多氨基酸的等电点相差甚远，这就构成了用电渗析分离氨基酸的基础。

例如，L-丙氨酸的等电点为6.10，L-天冬氨酸为2.98，将此混合物置于三室电渗析槽的中间室中（如图8），并控制pH为4。L-丙氨酸带正电而透过阳离子交换膜向右室（阴极方向）迁移，L-天冬氨酸带负电透过阴离子交换膜迁移到左室中。十几分钟即可在左、右室中得到相当纯的两种氨基酸。

在用发酵法生产乳酸、醋酸等过程中，生成的酸使pH降低，不利于酵母菌的生长，阻碍了发酵过程，降低了生产率。电渗析法可以将生成的有机酸阴离子迁出，OH^-迁入，从而将pH值控制在最有利于发酵的范围内。可以将离子选择电极与计算机联用进行控制，保证有机酸的生成速度与迁出速度相等，从而可持续保证高生产率。在电渗析法除去有机酸时，葡萄糖、酵母提取液等仍被保留[18,19]。

如果在碱性溶液中，生成物是柠檬酸三钠盐，则可用电渗析法将柠檬酸根及钠离子从培养液中迁出，并将它转化成柠檬酸[20]。

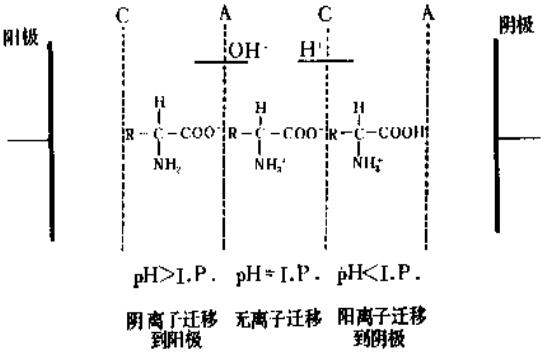


图8 用电渗析法分离氨基酸
C—阳离子交换膜；A—阴离子交换膜；
I.P.—等电点

3.6. 阳离子交换树脂的无废液再生[21]

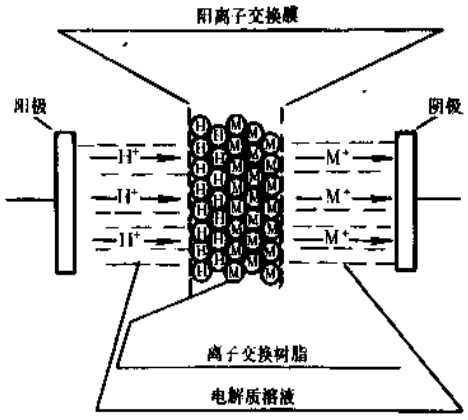


图9 用电渗析法再生树脂示意图

离子交换法被广泛用于电镀废液或铅酸蓄电池的废液的处理。当阳离子交换树脂吸附了大量重金属离子后，

需要再生。传统的方法是用酸洗树脂，造成了大量的流洗液，它们含有高毒性或有回收价值的金属离子。为了回收这些金属并防止污染环境。可用电渗析法再生树脂。其示意图见图9。待再生的，吸附了金属离子（以M^+代表）的阳离子交换树脂被放在两张阳离子交换膜之间。电解开始后，阳极上产生H^+离子透过膜，并顶替交换树脂中的金属M^+，使树脂再生。M^+则透过另一阳膜向阴极迁移。在阴极室中，金属离子根据它本身不同的性质，或者以金属形式，或者以水合氧化物的形式沉积在阴极上。因为得到的是固体，易于回收，且无废液污染环境的问题。

3.7. 用复极膜进行水分裂[22]

膜上水分裂（见1.4.）是在电渗析法制淡水时应该避免的现象。但另一方面，它产生H^+和OH^-离子，为制酸、制碱开辟了一条既经济又方便的新途径，十分引人注目。

用电极反应生产酸、碱，通常是电解水，生成氢气或氧气，同时生成OH^-或H^+离子。用于克服分解电压及气体超电压的电耗很高。而用膜上水分裂现象生产酸、碱则是既节能又清洁（不产生气体）。

但在阴、阳离子交换膜交替排列的电渗析堆上，发生水分裂时，阳离子流中有H^+和其它阳离子（如Na^+），阴离子流中有OH^-和其它阴离子（如Cl^-），不能得到纯酸和纯碱。除非淡化室中是纯水，但这样会导致高电阻。复合膜的一侧为阳离子交换膜，另一侧为阴离子交换膜，相当于将室两边的阴、阳离子膜紧贴而成。这样，淡化室的厚度无限少，即使不存在盐也不会导致高电阻，而可得到较纯的酸和碱。

复极膜的两个极性面结合很紧密，制备的方法有：将非均相的阴、阳离子膜热压复合，化学改性使具有不同基团，以及延流成膜等。

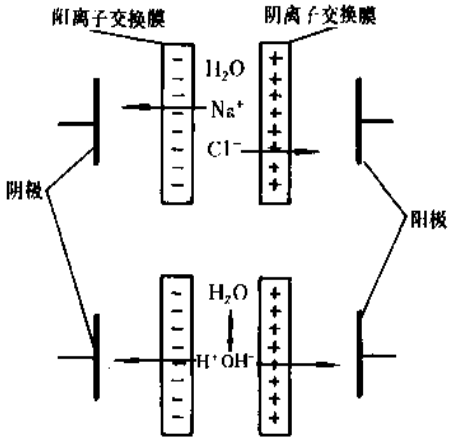


图10　复极膜上水分裂原理图

在复极膜中不存在盐，故可得纯的H^+和OH^-流，在某些复极膜中，阴、阳离子交换基团对水分子有极化作用，使之易于解离。复极膜使用时，以阴离子交换膜一面面向阳极，电流导出OH^-离子流；另一面则有H^+通过阳离子交换膜流向阴极，其原理示于图10。

使用复极膜制酸的限制在于：当酸浓度较高时，常用的阴离子膜将挡不住H^+而导致流失，因为H^+在膜内是以独特的机理迁移的。这样便限制了此法的适用范围。但是用此法制备弱酸低浓度酸或挥发性酸是可能的，并已工业化。例如：(a) 从有机酸盐制备有机酸。有机酸通常是弱酸，不会有高浓度的H^+，因而H^+的漏失情况不会很严重，如图11所示，输入有机酸盐NaR后，从复极膜电渗析堆中流出的是HR和稀NaOH。(b) 制备酸式盐水：在氯碱电解过程中，原料盐水要用HCl酸化，以降低氯气中的含氧量。而在离子交换膜法制碱工艺中，盐水的纯度要求极高，钙、镁含量不超过10^{-7}。大量高纯HCl的使用是很昂贵的（氯碱工业中盐水用量很大）。用复极膜水分裂所生成的H^+可使盐水酸化，以节约这部分盐水[23]。(c) 在石油脱硫过程中，会产生大量的NH_4HS，通过复极膜制酸，可将它们转化成H_2S而收集。

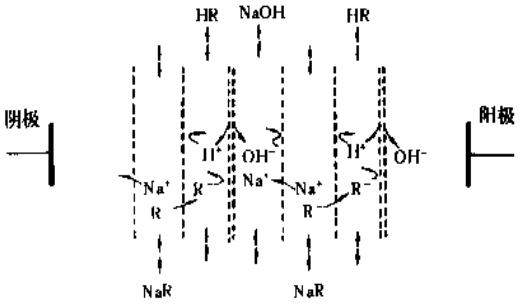


图11　利用复极膜从有机酸盐制备有机酸
HR—有机酸；NaR—有机酸盐

如果新型复极膜具有以下性能：耐酸、耐碱、复合接缝处不开裂，低电阻，好的渗水性（这样，水在渗透压作用下，源源不断补充进膜中，不致因高电流密度而导致膜内“干涸”），则本法在制酸、制碱工业中将导致重大的革新。

3.8. 远景性应用

地球上许多江河中大量淡水流入海中，它们与海水混合时降低的自由能化作热量白白地耗散了。这部分能量的理论值约为0.75kW·h/m^3淡水，这个能量相当于1m^3水通过275m落差所做的功。世界上这个混合能是巨大而清洁的能源。用类似于电渗析堆的装置，进行电渗析的逆过程，在理论上可把混合能转化为电能。最大的障碍在于这个“大电池”本身的内电阻，离子膜的电

阻和淡水的电阻。该法在某些内陆湖区域内最可能率先获得成功，因为盐湖中盐浓度比海水高，盐湖表面（作为太阳能收集器）不断的蒸发可使它保持高浓度。其混合过程释放的能量高，足以克服本身内电阻并有所输出。

参考文献

[1] Meyer, K. H., Strauss, W., *Helv. Chim. Acta*, **23**, 795(1940).

[2] Juda, W., McRae, W. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1044 (1950).

[3] Gierke, T. D., "Perfluorocarbon Ion Exchange Membranes", Soc. of Chem. Ind., Electrochemical Technology Group, London, 1978.

[4] Sandra, Rondinini et al., *Annali Di Chimica*, **73**, 193(1983).

[5] US 2872407(Feb. 3, 1959), Kollsman, P.

[6] Cowan, D. A., Brown, J. H., *Industr. Engng. Chem.*, **51**, 1445(1959).

[7] Peers, A. M., *Disc. Faraday Soc.*, **21**, 124(1956).

[8] Rosenberg, N. W., Tirrell, C. E., *Industr. Engng. Chem.*, **49**, 780(1957).

[9] 田中良修等，電気化学および工業化学，**51**(6)，465～470(1983).

[10] Simons, R., *Electrochimica Acta*, **30**(3), 275(1985).

[11] 李家麟，王慧中，宁远谋，"ACS 188th Meeting, Phy. 89"，1984.

[12] Solt, G., "Handbook of Water Purification", Chap. 6, McGraw Hill, London, 1981.

[13] Latour, S., et al., "Data Collection and Analysis of Commercial Membrane Desalination Plants", PB 81-170573, vol. 1, 1980.

[14] Itoi, S., *Desalination*, **28**, 193(1979).

[15] Korngold, E., Kock, K., Strathmann, H., *Desalination*, **24**, 129(1978).

[16] Zmolek, C. R., *Ind. Water Eng.*, (Dec. 1977).

[17] Leitz, F. B., Eisenmann, J. L., "AICHE Symposium Series", vol, 77, No. 204, p. 204, 1981.

[18] Czytko, M. et al., *Chem-Ing-Tech.*, **59**(12), 952 (1987).

[19] Hongo, Motoyoshi, *Appl. Environ. Microbiol.*, **54**(1), 137 (1988).

[20] Lemba, J. et al., *Chem. Abstra.*, **108**, 185151.

[21] Strathmann, H., Kock, K., "Polymer Separation Media", Plenum Press, New York, 1982.

[22] Gregor, H. P., Gregor, C. D., *Scientific America*, **239**(1), 88(1978); **9**, 55(1979).

[23] US 4391680(1983), Mani, K., Chlanda, F. P.

基本参考文献

1. Strathmann, H., *Separation and Purification Methods*, **14**(1), 41～46(1985).
2. Applegate, L. E., *Chemical Engineering*, 71～84(June 11, 1984).
3. 李基森等编译，《离子交换膜及其应用》，科学出版社，1977年。

dianshi

电　石　Calcium carbide

熊谟远　吉林化学工业公司电石厂

1. **物理性质**…… 439
2. **化学性质**…… 440
2.1. 与单质的反应…… 440
2.2. 与化合物的反应…… 440
3. **生产方法**…… 440
3.1. 基本原理…… 440
3.2. 原料…… 441
3.2.1. 对碳素原料的要求…… 441
3.2.2. 对生石灰的要求…… 441
3.3. 电炉…… 442
3.3.1. 开放炉…… 442
3.3.2. 半密闭炉…… 442
3.3.3. 密闭炉…… 443
3.4. 产品…… 444
3.5. 炉气…… 444
4. **质量标准与分析方法**…… 444
5. **经济概况**…… 445
6. **包装、贮存和运输**…… 445
7. **毒性与安全**…… 445
8. **用　途**…… 446
参考文献…… 446

电石的化学名称为碳化钙[75-20-7]，分子式 CaC_2，分子量64.10，是一种重要的基础原料。

德国BASF公司曾开发出炭热法生产电石，于1940～1960年期间使用，此法所需的能量是由煤与氧气燃烧得到。法国的Mossan及美国的Morehead和Willson在1892年同时开发了电热法制造电石，美国于1895年建成第一座工业化电石炉，1904年又建成一座功率为3000～7500kW的三相电石炉。自焙电极问世后，电炉功率进一步发展，联邦德国、美国、日本在50年代建成24000～40000kW的密闭电石炉，现已发展到60MW大型密闭电石炉，并采用空心电极，用电子计算机控制。

中国的电石工业是在50年代末开始发展的。现有大、中、小型电石炉（包括开放、半密闭、密闭炉）五百余座，其中最大的电炉功率为32000kW，为密闭炉，采用空心电极。

1.　物理性质

纯碳化钙无色无味。工业碳化钙由于含有微量磷化钙，在潮湿空气中形成磷化氢，因而具有特殊的气味。工业碳化钙由于含有杂质而呈灰色、黑褐色、紫色、红褐色。纯碳化钙的熔点是2160℃，在2500℃以上完全分解[1]。工业碳化钙由于含有杂质而使熔化温度降低。

纯碳化钙在20～440℃时的平均比热容为1047J/(kg·K)，熔化热为1470J/g。

在298K时，由元素生成 CaC_2 的标准生成焓是−59.4kJ/mol，标准熵是70.3J/mol·K[2]。

纯碳化钙的相对密度为2.16，工业碳化钙的相对密度为2.2～2.4。

纯碳化钙的莫氏硬度为3，布氏硬度为40。碳化钙的纯度越低，硬度越大。

表1　电石的比电阻与 CaC_2 的含量及温度的关系

CaC_2 的含量 %（重量）	不同温度下的比电阻，Ω/cm³				
	25℃	50℃	75℃	100℃	125℃
94	450				
92	815	605	516	450	400
88	500				
79	1150	1000	870		
77	2200	2000	1500	1300	1170
73	8700				

续表

CaC_2的含量 %（重量）	不同温度下的比电阻，Ω/cm³				
	25℃	50℃	75℃	100℃	125℃
71	120000				
63	470	385	310	260	242
60	14				
57	12				
44	3.6	3.5	3.25		3.1

电石的导电性与CaC_2的含量及温度有关。其比电阻和CaC_2的含量及温度的关系示于表1。还有人测得其电导率为100～1000S[3]。

CaC_2-CaO是一种简单的低共熔体系，其相图如图1[4]。

电石不溶于有机溶剂中。

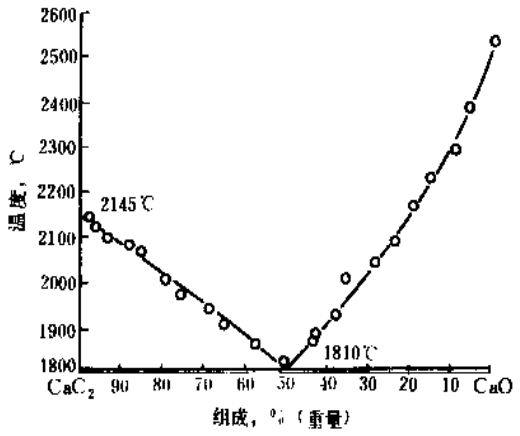


图1　CaC_2-CaO相图

2. 化学性质

2.1. 与单质的反应

将纯碳化钙在干燥的氢气流中加热至2200℃以上，有相当量的乙炔发生：

$$CaC_2 + H_2 = Ca + C_2H_2$$

所生成的钙在2275℃开始升华。在加压下电石和氢生成氢化钙、甲烷及其它碳氢化合物[5]。加热时电石与氮气反应生成氰氨化钙：

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$$

电石和磷反应生成磷化钙；和砷反应生成砷化钙。在这两种情况下均生成石墨状的碳。即使在白热时电石也不与硅和硼反应。干燥的氧气在高温下能使电石氧化成$CaCO_3$。在液态铁中电石与硫反应，生成CaS和碳。只有在加热时电石才和氯反应，在250℃时干燥的氯和电石反应，生成氯化钙和碳。在赤热时电石也不与钠、镁、钙反应。铁在赤热时与电石形成铁-钙合金。电石对一般金属或其它材料无腐蚀性。

2.2. 与化合物的反应

电石与水反应生成乙炔。它不仅能被液态或气态的水分解，也能被物理或化学的结合水所分解，故利用此性质可作脱水剂。电石浸于水中时，发生的反应是：

$$CaC_2 + 2H_2O = C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

电石与少量水还发生以下反应：

$$CaC_2 + H_2O = C_2H_2 + CaO$$

如在高温下，所生成的乙炔将部分分解为氢和二氧化碳[6,7]。

电石在高温下有很强的还原性，几乎可使所有的氧化物还原。如能还原铅、锡、锌、铁、锰、镍、钴、铬、钼、钒的氧化物，而得到的主要产物是铁-钙合金。

电石本身没有爆炸性。但一旦与水接触则生成乙炔气体，乙炔与空气的混合物是有爆炸性的。

将氨通入粉状电石，在500～600℃时使氨分解为氮和氢，在650℃以上开始发生以下反应：

$$CaC_2 + 4NH_3 = CaCN_2 + NH_4CN + 4H_2$$

电石与干燥的氯化氢在低温时不反应，而在赤热时生成碳、氢、乙炔。

3. 生产方法

生成电石的反应式为：

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO \qquad \Delta H^{298} = 465kJ/mol$$

这是一个吸热反应。为实现此反应，必须供给大量的热能，可采用以下两种方法：

（1）在电热炉中用电弧使氧化钙与碳素原料融化，即所谓电热法（也叫电炉法）；

（2）在高炉中使碳素原料与纯氧或富氧空气燃烧，即所谓炭热法（也叫高炉法）。

第二种方法副产合成气。50年代后，由于从石油能得到更廉价的合成气，此法已无发展，只有在大型有机合成联合企业中才用它。目前世界上极大多数电石厂是采用电热法。日本近年来在进行两种方法相结合的研究[8]。

我们在此介绍电热法。

3.1. 基本原理

在电热法中，反应所需的热量来自电弧热和电阻热。由于生成电石的反应是吸热的，升高温度有利于提高电

石的产率。但若温度太高，又将使生成的电石分解。而且从 CaC_2-CaO 的相图可以看出，此共熔体的最低共熔温度为 1750℃，故反应温度一般控制在 1800～2100℃。

适当提高原料配比（一般使石灰过量），即时抽出反应中生成的一氧化碳气体，都有利于进行反应。

生成电石是一个多相反应，其机理比较复杂，至今尚未完全搞清楚。一般认为主要反应在 CaC_2-CaO 共熔体内发生，反应分两步进行：

$$CaO + C = Ca + CO$$
$$Ca + 2C = CaC_2$$

有人认为 CaO 自熔体传递至焦炭颗粒的表面的速度对反应速度起决定作用[9]。

3.2. 原　料[10]

投入电炉的原料是碳素原料和生石灰。其中的杂质含量和粒度大小对电石的质量与电炉操作影响很大。

3.2.1. 对碳素原料的要求

常用的碳素原料有从烟煤或褐煤制得的焦炭、无烟煤、石油焦、木炭。多数国家用烟煤制得的焦炭，只有东欧几个国家采用褐煤制得的焦炭。

碳素原料中的杂质主要是灰分，全部由氧化物组成。在电炉内生成电石的同时，灰分中的氧化物也要被还原，既要消耗电能，又要消耗碳素，而且还原后的杂质混入电石中，降低电石的纯度。因此，要求碳素原料中的灰分愈少愈好。

碳素原料中的水分在电炉内也将与炭发生反应，多消耗碳素原料与电能。还会使炉料中的生石灰在输送和贮存过程中发生消化，容易引起料管堵塞，并使炉料透气性变坏。碳素原料中的挥发分大多是一些脂肪族的饱和物（如甲烷、焦油等）。这些挥发分在电炉内将发生分解，因而使电耗增加；另外，这些挥发分靠近反应区，形成半融粘结状，使反应区物料下落困难，容易引起喷料。

一般生产电石用的焦炭应符合以下要求：

固定炭	>84%
灰　分	<15%
挥发分	<1.5%
水　分	<3%（开放炉）
	<1%（密闭炉）

碳素原料在电炉中是以固体颗粒参加反应，其粒度大小对反应的影响较大。碳素原料的粒度愈小，比表面积愈大，对反应有利。而且粒度小，电阻大，电极易于深入炉内，使电极终端至炉底的距离减小，从而增加熔池电流密度，炉温随之增高，既对反应有利，也便于电炉操作。但粒度过小，增加气体排出阻力，甚至堵塞炉气通路，既对反应不利，也容易引起恶性喷料。碳素原料的粒度要求如表 2，粒度合格率要求>90%。

表 2　对碳素原料的粒度要求

电炉容量，kVA	粒度，mm
<5000	3～12
5000～10000	3～15
10000～20000	3～18
>20000	3～20

由于无烟煤和石油焦的活化性能较差，很少用它们作碳素原料，但由于它们的比电阻大，可与焦炭掺和使用。根据生产实践，在焦炭中掺入 30%无烟煤，20%～30%的石油焦，使用效果较好。

3.2.2. 对生石灰的要求

生石灰中所含的 MgO、SiO_2、Fe_2O_3、Al_2O_3 等杂质在电炉内参加反应，增加焦炭和电能的消耗。尤以氧化镁的危害大。氧化镁在熔融区迅速还原成金属镁，使熔融区成为一个很强的高温还原区。其中一部分镁蒸气立即与一氧化碳反应，放出大量热，产生高温而使局部硬壳破坏，致使液态电石外流，侵蚀耐火砖衬。另一部分镁蒸气上升到炉料表面与一氧化碳或空气中的氧气反应，使炉面结块，阻碍炉气排出，在半密闭和密闭炉上还会堵塞炉气抽出管道。残留在熔融区的氧化镁与氮反应成氮化镁，使电石发粘，不易流出。

生石灰中如含较多的生烧石灰及过烧石灰都对电石生产不利。生烧石灰即含碳酸钙较多的石灰。碳酸钙要在电石炉中分解成生石灰。要消耗较多的电能；生烧石灰中含有二氧化碳成分，实际上提高了炉料配比，虽利于提高电石的质量，但影响电石炉正常操作。过烧石灰是在石灰窑内停留时间过长或煅烧温度过高的石灰。这种石灰坚硬致密，活性差，将降低反应速度；且使炉料电阻下降，电极上抬，对电炉操作不利。

一般用于生产电石的生石灰应符合以下要求：

全 CaO	>92%
MgO	<1.6%
生　烧	<5%
过　烧	<5%

与焦炭一样，生石灰的粒度大小对电石质量也有影

响。其粒度要求如表3，粒度合格率要求>90%。

表3　对生石灰的粒度要求

电炉容量，kVA	粒度，mm
5000～10000	5～30
10000～20000	5～35
>20000	5～40

为了得到新鲜优质的生石灰，一般电石工厂都自己生产它。并要在贮存中严防雨水浸入，以免消化。

3.3. 电　炉

电炉按电力供应区分为单相炉、三相炉；按电极布置区分为一字形炉、对称三角形炉；按隔绝空气程度区分为开放炉、半密闭炉、密闭炉。

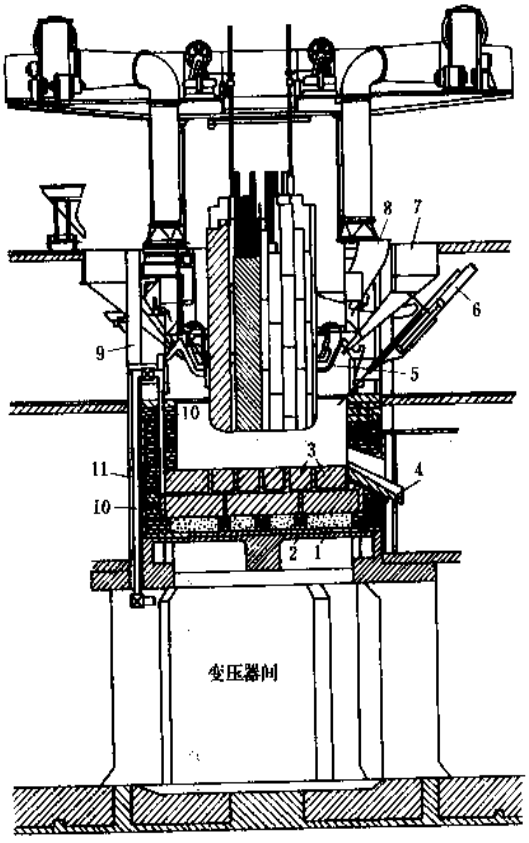


图2　单相开放炉

1—铅板；2—生铁板；3—电极碳砖；4—出炉口；5—保护锥；6—透炉器；7—装料料仓；8—烟室；9—空心柱；10—输电母线；11—炉槽的铁套

3.3.1. 开放炉

在电炉上没有捕集气体的设备，反应过程中产生的一氧化碳气体全部在炉面上烧掉。分单相炉和三相炉。

(1) 单相炉　1928年Miguet研制了容量为15000kW的电石炉[11]，如图2。此种电石炉在低电压电流下工作，由于电流回路分布最佳，运行时的自然功率因数较高，一般可达0.95。

(2) 三相炉　按电极布置分一字形炉和对称形炉。

(a) 一字形炉　三个电极中心在一条直线上，或者成等腰三角形(中相电极稍往后移)。在矩形或椭圆形电炉上装有特制的预先焙烧好了的组合式电极，现在大多已采用自焙电极。这种炉子在投料及炉料分布上都比圆形炉好，且有可能装配成半密闭炉。在电极之间有水冷屏，不仅能均匀地分布炉料，且能促使上部的固体物料冷却，从而增加它的电阻。

由于各相二次电流导体不对称分布而产生电感差异，致使三相电极中出现静相、暴相和中相。由于三相功率不同，三个电极的输出和消耗也不同[12]。这种炉子的缺点是炉面损失的热量较多。此外，由于在静相出炉困难，需要在炉料配比之外加入一些生石灰，这将影响电石的质量。

(b) 对称形炉　在这种炉子中，电极、变压器和强电流导体分布成中心对称，尽可能把电极放置在等边三角形的各顶点[13,14]。

通常在足够高的功率下运行时，每个电极下面都会形成熔区，三个电极的熔区在炉子的中心部位交叠。出炉口要尽量靠近电极，出炉口处的炉壁要用耐高温的材料砌筑，且必须用水冷却。

因开放炉中的一氧化碳气体都燃烧掉了，故炉子上面的设备、电缆、水管以及操作人员都受到热损伤，操作条件比较恶劣，对空气污染也较严重，因而现今大型开放炉大多已逐步改成密闭炉。

3.3.2. 半密闭炉

在这种炉子的电极之间放置集气罩，把炉内生成的一氧化碳气收集一部分，剩余的一部分仍在炉面上燃烧。

这种炉子1910年首先由德国Helfenstein研究成功，而在本世纪30年代末才研制出大容量的半密闭炉。图3是至今一直沿用的大型半密闭炉。

在一字形电炉上安装气体收集器比较方便。但在三相对称形电炉上安装气体收集器比较困难，也不便操作。由于这样的电炉只能安装一个出料口，对出炉的技术要求高。而且炉面上仍有燃烧火焰，电炉功率也受到限制，最大的容量也只有32000kW。所以这种炉子已逐步被密闭炉取代。

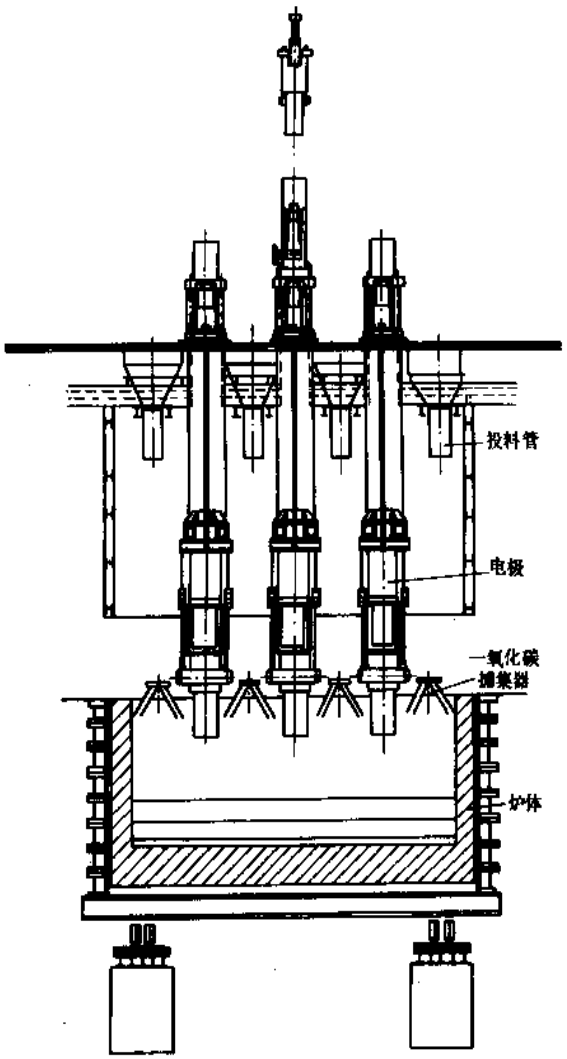


图3　半密闭电炉

3.3.3. 密闭炉

这种电炉是40年代中期研究成功的，它既可完全回收一氧化碳气体，又可大大改善操作条件，电炉容量也可加大，是现今较为完善的炉型。炉体有圆形、椭圆形、方形、长方形。从热力学观点看，以圆形为好。故现今的电石炉大多采用圆形。图4为三相圆形大功率电石炉简图。

电炉的主要部分是炉体与电极。

(1) 炉体　炉体外壳用钢板焊接而成，并在其外以筋板加强。炉底用稍厚一点的钢板制成，也要加强。炉子的各面要尽量使空气畅通，以防炉体因过热而变形。炉膛的底部铺一层软石棉板，其上砌筑耐火砖，高约0.4m，在耐火砖上再砌筑炭素砖及打结炭材，高约1.5m。炉壁也用耐火砖砌筑。因出料口温度较高，需用高强度的结构并通水冷却。

炉体内反应空间的大小与电极的大小、距离以及电弧作用范围有关。电极直径又由其所允许的电流密度决定，电极的电流又由变压器的容量决定。故炉体的大小最终由变压器容量决定。

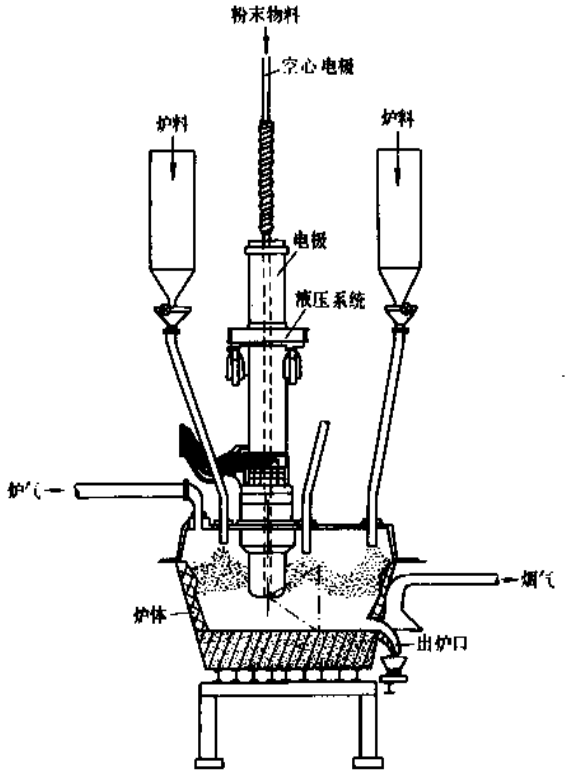


图4　三相圆形密闭电炉

当炉体大小和电极的距离合适时，电流大部分从电极端头流经反应层、熔融区而达炉底，这时电炉的操作十分顺利。根据长期操作的经验，电炉容量与炉体尺寸的关系如表4所示[15]。

表4　电炉容量与炉体尺寸的关系

电炉容量 kVA	炉体尺寸，mm			电极直径 mm
	内径	外径	炉深	
1800	2850	3700	1080	470
3000	3400	4200	1290	560
5000	4000	5000	1520	660
8000	4740	5800	1790	780
9000	4920	6000	1860	810
10000	5100	6100	1930	840
12000	5470	6500	2070	900
14000	5710	6800	2160	940
16500	6080	7100	2300	1000
18000	6260	7400	2370	1030
20000	6500	7700	2460	1070
25000	7100	8300	2690	1170

续表

电炉容量 kVA	炉体尺寸，mm			电极直径 mm
	内径	外径	炉深	
30000	7590	8800	2880	1250
35000	7900	9100	2990	1300
40000	8210	9400	3110	1350

（2）电极　一般用碳素材料做成电极。这是因为只有这种材料才能耐熔融区中2000℃的高温，而且有高的电导率、热导率和相当的机械强度。

现今在大型密闭电石炉中几乎都采用苏氏(Söderberg)自焙电极[16]。这种电极是用钢板焊成的圆筒，筒内焊以筋条，并在筒内充填电极糊。

在电炉运行时，电极随之消耗。其延续办法是在不停炉的情况下焊接新的壳体，并加入新的电极糊。电极的消耗量与炉子的容量有关。中、小型电炉每吨电石（按300L/kg计）消耗电极40～60kg，而大型电炉则为15～20kg。

自焙电极的烧结带是软化电极糊被烧结而完全炭化的区域，处于电极夹持器的导电顎板中部偏下一点的部位。松放电极的速度不能大于电极糊烧结带的烧结速度，否则将使电极断裂。此外，还要保证下移电极时，不使导电顎板破裂。

1961年以后，开始使用空心电极[17]。这是在圆形自焙电极中心安置一根钢管，借助一氧化碳气流将焦炭粉和石灰粉从管子中吹入电炉的反应区。由于生成电石的反应导致温度下降，使电极端头变冷，可使电极的消耗降低约50%。如生产正常的话，可在中心管中吹入15～20%的粉末原料，因而比较经济。由于电极消耗较少，电极的焙烧情况较好，可使电极安全运行。这种炉子的功率已达60MW，操作电压为100～300V，二次电流高达150000A，电极直径1.5m。采用三台单相电炉变压器，每台容量25000kVA，并具有广泛电压调节范围的电机驱动有载调压装置，以适应可能产生的瞬间强烈负载变化以及昼夜的不同负载。这种电炉还可采用电子计算机进行程序控制，并可在出炉口安装出炉机械手。

3.4. 产　品

电石从出炉口流入一个铁包或铸铁锅中，先凝固成大块，然后经冷却、破碎、筛分，即得产品。

熔融电石（约1900℃）从出炉口流入铸铁锅，由于高温电石与冷的铸铁锅相遇，使靠近铸铁锅壁的电石凝固成硬壳，而液化电石的热核心与铸铁相隔离，热量要通过硬壳从铸铁表面散失。为防止铸铁锅破裂，要使铸铁锅的温度<600℃，因此要使铸铁锅与电石的重量比>2∶1。

为了进一步冷却，把装满电石的锅子送到冷却室。对较小的电石铸块一般放置2h，再用吊车吊放在冷却架上，经24h自然冷却，即可用钢带输送机或吊车送去破碎。

由于电石易与空气中的水蒸气反应，破碎要在约400℃时进行。第一步先将铸块破碎至100mm以下，然后按需要的等级进行筛分。如有特殊要求，可再在球磨机中磨粉。在破碎的同时，需用磁铁分离器除去铁和硅铁等磁性杂质。

3.5. 炉　气

在电石生产过程中产生一氧化碳及其它气体。称为炉气。炉气的成分与所用的原料组成有关。如碳素材料用湿焦炭，则炉气中含有CO、H_2、CO_2等。

炉气可回收利用。但因炉气的温度较高，且含大量粉尘，需经冷却、除尘净化方可使用。

4. 质量标准与分析方法

各国根据对电石的质量要求，制订了相应的标准，如表5所示。在这些标准中对电石的粒度、粉末含量、发气量、磷含量等作了明确的规定。

表5　几个主要国家执行的电石质量标准

国　别	标　准　号
美　国	联邦标准 (Federal Specification) 0-6-101a (1949年7月)
澳大利亚	澳大利亚联合会标准 (Standards Association of Australia) No. K49 (1931)
法　国	法国标准 (Norme Francaise) NF T24-001 (10.54+09.55)
民主德国	TGL 11649/01　Gr. 14227 (08.82)
联邦德国	DIN 53922 (07.79)
英　国	英国标准 (British Standard) 642 (1965, 11.66)
日　本	日本工业标准 (Japanese Industrial Standard) JISK 1901　83
苏　联	ГОСТ 1460—81
中　国	GB 10665—89

中国GB 10665--89标准中对电石粒度的规定见表6，对电石质量的规定见表7。

表6 电石粒度

粒度，mm	限度内粒度，%	2mm 筛下物，%
81～150	85 以上	≤3
51～80	85 以上	≤3
2～50	75（16mm 以上）	
	100	≤3

表7 电石质量

指标名称			指标			
			优级品	一级品	二级品	三级品
发气量 L/kg ≥	粒度 mm	81～150	305	295	280	255
		51～80	305	295	280	255
		2～50	300	290	275	250
乙炔中磷化氢，%（体积）≤			0.06	0.08	0.08	0.08
乙炔中硫化氢，%（体积）≤			0.10	0.10	0.15	0.15

发气量是电石质量的主要标准。它是指 20℃、101.3kPa 时每公斤电石加水反应后所得到的干乙炔体积（以升计）。中国是用量筒测量反应发生的乙炔体积，然后换算成 20℃和 101.3kPa 下的干气体体积。

5. 经济概况

世界几个主要国家生产电石的产量如表 8[18]。

表8 世界几个主要国家生产电石的产量，kt

年份	美国	苏联	日本	联邦德国	民主德国	法国	中国
1978	236	791	554	476	1311	101	1238
1979	236	791	569	452	1286	97	1470
1980	235	766	550	457	1285	91	1520
1981	253	699	490	432	1272	87	1513
1982	175	678	483		1260		1674
1983	186	658	476		1261		1807
1984	211	646	478		1261		1846
1985		609	445		1216		1933
1986		632	399		1157		2147
1987		659	354				2391

从表 8 可见，在几个主要国家中只有中国的电石产量逐年增加，其余几个国家的电石产量都逐年减少，这主要是由于以电石为原料的工业逐步转移到以石油化工为原料。

在不用空心电极的大型电炉上，一般每生产 1t 电石（以发气量 300L/kg 计）约需消耗焦炭（干基，固定炭 88%）550kg，生石灰（94%CaO）950kg，电极糊 20kg，电 3100kW·h。

以下为发气量为 300L/kg 的电石的组成%（重量）：

CaC_2	80.6
游离 CaO	12.2
Si	1.9
Fe	0.3
S	0.5
C	1.5

6. 包装、贮存和运输

由于电石遇水产生易燃易爆的气体，故被列为危险品，在包装、贮存和运输中都要注意安全。

电石要用铁桶或铁罐包装。铁桶用 1.0～1.2mm 厚的铁板焊接而成，一般每桶装电石 100kg。包装前应仔细检查，不能装在已损坏的铁桶或潮湿铁桶内，也不许将潮湿的电石装入桶内。桶外应有防潮、防火等危险品标志。

要将电石贮存在干燥、防火、防水的仓库中。需短期露天贮存时要有适当的装载容器。

可运输桶装电石。运输大宗电石时也可用 1～20t 的大型容器。运输粉状电石要用罐装，并有气动卸货设备。运输工具必须有防雨、防水设施，在运输与装卸时要轻拿轻放。在运输过程中还必须遵守有关危险品运输的规定。

7. 毒性与安全

工业电石中由于含有杂质，遇水以后产生乙炔、磷化氢等，对人是有害的（见乙炔）。

电石生产属于危险品生产，务必注意安全。

当电石受水或潮湿空气作用时产生乙炔，它与空气混合形成爆炸性气体，此时若有火源，即能引起燃烧爆炸。生产过程中形成的一氧化碳和空气混合后达到一定的浓度也会引起燃烧和爆炸（见一氧化碳）。

生产过程中产生的某些气体和粉尘，也对人体有害。如一氧化碳、二氧化硫气体都不应超出允许浓度（见一氧化碳），在开放型和半密闭型炉上要安装排气罩，将烟尘收集，最好经过净化处理。炉气中还含有微量氰化物，在炉气净化过程中要设法除去。

从电石炉中排泄出来的粉尘，对人的呼吸器官、视觉器官、皮肤也是有害的，应有除尘设备。特别是在处理电极糊时，要注意保护呼吸系统。

电石炉在高温、高电压下操作，要防止触电和灼伤。

8. 用 途

电石在工业上有许多用途。中国生产的电石约有50%用于有机合成化学工业，40%用于焊接与切割金属，5%用于制造氰氨化钙和钢铁脱硫等，5%作其它用。

电石与水反应生成乙炔，其纯度较高，是石油化工所生产的产品所不及的。由乙炔可再合成氯乙烯、醋酸乙烯、乙醛、丙烯腈、丙烯酸及其酯、氯丁二烯、异戊二烯、丁二醇等。由这些原料可进一步生产各种有机化工产品，如合成橡胶、合成树脂、合成纤维、各种精细化工产品的原料和中间体（另见乙炔）。在原料和能源充足而缺乏石油的地区或国家，电石是炔属化学产品的重要基础原料。

用电石乙炔为原料生产的乙炔炭黑，主要用于制造干电池，也可用于制造无线电元件、导电橡胶和导电塑料等。

乙炔-氧焰的温度高达3000℃以上，广泛用于焊接和切割金属。

由于电石能与硫化合，在冶金工业中用它作脱硫剂以生产优质钢。在高炉出来的生铁中注入电石-石灰-炭的混合物，可使硫含量降到0.02～0.005%。为了适应各种不同的工艺研制了易熔、易反应等特殊类型的电石[19,20]。

由电石可生产氰氨化钙。氰氨化钙可作肥料，也用于采金及有色金属工业及医药、印染、塑料等工业。

此外，用电石制成的炉砖可作炼钢炉的炉衬，粉状电石可用作分析水的试剂和建筑工程的测湿剂。

参考文献

[1] Healy,G. W. ,*J. Met.* ,18,643(1966).

[2] Geiseler,G. ,Büchner,W. ,*Z Anorg. Aeeg. Chem.* ,343, 286(1966).

[3] Rettkowski,W. , Geihufe,Chr. ,Rüdiger,K. H. ,*Chem. Tech.* ,28,588(1976).

[4] Juza,R. ,Schuster,H. U. ,*Z. Anorg, Allg. Chem.* ,311,62～75 (1961).

[5] DE 944487(1954),(Bayer).

[6] Biesalski,E. ,Van Eck,H. ,*Angew. Chem.* ,41,278(1928).

[7] Ruff,O. ,Förster,E. ,*Z. Anorg. Allg. Chem.* ,131,321 (1923).

[8] Kiritani,S. ,Nishimaki,T. ,*CEER Chem. Econ. Eng. Rev.* , 16(5),(1984).

[9] Budde,K. ,Strauss,A. ,Schmide,B. ,*Chem. Tech.* ,28,585 (1976).

[10] 熊谟远编著，《电石生产及其深加工产品》，91～104页，化学工业出版社，北京，1989年。

[11] Л. А. 库兹涅佐夫著，吴锦、熊谟远等译，《碳化钙制造》，151～154页，化学工业出版社，北京，1958年。

[12] Kluss,E. ,*Z. Elektrotech.* ,72,115(1951).

[13] DE 545696(1925),(Stickstoffdünger AG).

[14] DE 571711(1928),(Stickstoffdünger AG).

[15] 同[10]，196页。

[16] DE 324741(1919).

[17] Hamby,D. E. ,*J. Met.* ,18,45(1967).

[18] 《世界化学工业年鉴》编辑部编，《世界化学工业年鉴(1989年)》，585,654页，化学工业部科学技术情报研究所，北京，1990。

[19] DE 165056(1964),Knapsack Griesheim.

[20] DE 3008950(1983),Krappstahl/Hoechst.

dianxian dianlan beifuceng

电线电缆被覆层　Electric Wire and Cable Coverings

徐应麟　机械电子工业部上海电缆研究所
范宗怀　机械电子工业部上海电缆研究所

1. **概述**…… 448
2. **绝缘层**…… 449
2.1. 热固性绝缘层…… 449
2.1.1. 橡胶…… 449
2.1.2. 交联聚乙烯…… 450
2.2. 热塑性绝缘层…… 452
2.2.1. 聚氯乙烯…… 452
2.2.2. 聚乙烯…… 454
2.2.3. 聚丙烯…… 454
2.2.4. 氟塑料…… 455
2.3. 包带绝缘层…… 455
2.3.1. 电缆纸…… 455
2.3.2. 复合带…… 456
2.4. 漆包绝缘层…… 456
2.5. 无机绝缘层…… 457
3. **屏蔽层**…… 458
4. **护层**…… 458
4.1. 金属护层…… 458
4.1.1. 金属套…… 458
4.1.2. 粘结套…… 460
4.2. 铠装层…… 460
4.2.1. 联锁铠装…… 460
4.2.2. 带铠装…… 460
4.2.3. 线铠装…… 461
4.3. 非金属护层…… 461
4.3.1. 热固性护套…… 461
4.3.2. 热塑性护套…… 461
4.3.3. 热塑性弹性体护套…… 462
4.3.4. 编织层、绕包层…… 462
5. **经济概况**…… 463
6. **质量标准和试验**…… 463
参考文献…… 463

1. 概　述[1~8]

1744年德国科学家J. H. Winkler用金属线把静电火花作远距离传输，宣告了电线的诞生。1752年美国科学家B. Franklin发明避雷针并用电线接地，从而使电线走向实用化。经过了两个多世纪的努力，如今已非昔比，电线电缆作为传输电能和信息的主要手段，业已深入到社会生产和人民生活的每一个角落，就如“血管”和“神经”一样，使现代文明充满生机和活力。

在电线电缆中，通常把结构比较简单、尺寸比较小的产品称为电线，反之称为电缆。由于它们的品种很多，很难也没必要用明确的定义来对其加以严格的区别，因此，在实用上，常把电线和电缆统称为“电线电缆”。

电线电缆一般由导体、绝缘和护层三部分构成，如图1。导体的功能是导电，常用导电性能好的材料如铜或铝来制造。绝缘层包覆在导体上，起电绝缘的作用，具有耐受电压的功能，常用材料是电缆纸、橡胶或塑料等。护层包覆在绝缘层的外面，以防止绝缘层受外界环境因素的作用而变质或机械损伤。为达此目的，通常由多种材料组合构成。如用铅套或铝套以防潮防水，用钢带或钢丝铠装以抗压、抗张，用橡皮或塑料护套以防水防蚀等。此外，有些电缆还设置了屏蔽层。导体屏蔽和绝缘屏蔽用半导体材料制作，它的作用是使绝缘层中的电场分布均匀，这在高压或超高压电力电缆中是必要的；金属屏蔽的作用是把电场、磁场限制在电缆内，并保护电缆免受外来电场、磁场的干扰，通常用铜带、铝带制作，这在各型电缆中特别是通讯电缆、信号电缆和控制电缆中可以见到。因为绝缘层（包括屏蔽层）和护层是依次

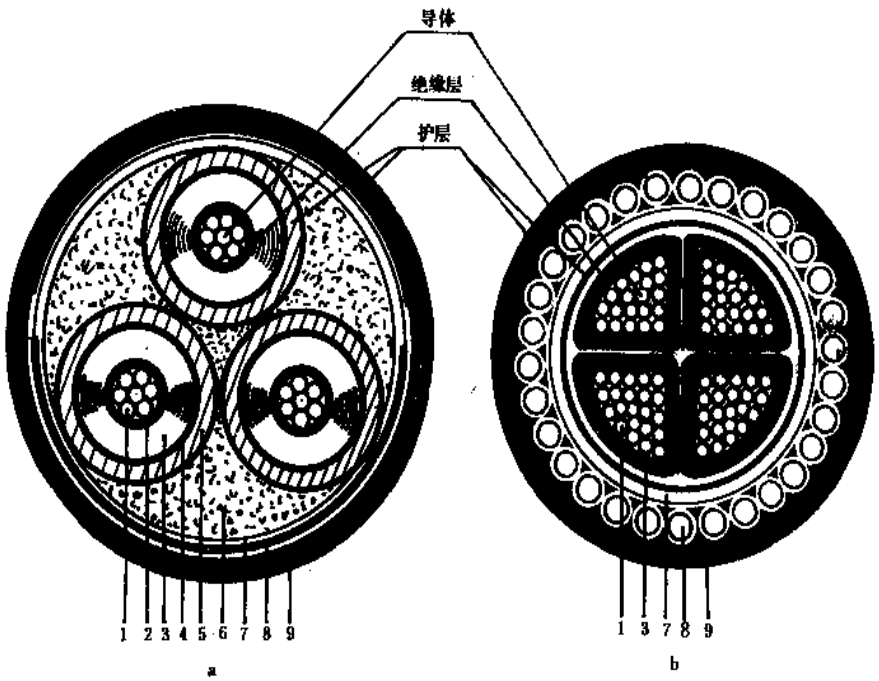


图1 电缆结构实例

a. 油浸纸绝缘分相铅套钢带铠装电力电缆；

b. 聚氯乙烯绝缘钢丝铠装电力电缆

1—铜或铝导体；2—导体屏蔽；3—油浸纸绝缘或聚氯乙烯绝缘；4—绝缘屏蔽；5—铅套；6—填充；7—内衬层；8—钢带铠装或钢丝铠装；9—外被层（聚氯乙烯外套）

包覆在导体之上，因此把它们统称为电线电缆被覆层。

最初的电线是没有被覆层的，称为裸电线。1839年，美国的Goodyear发明了橡胶的硫化方法，并于1860年由Forber发明的橡皮包覆机制成了用硫化橡皮作为绝缘层的绝缘电线。1889年，美国WE公司研试成功纸绝缘市内通讯电缆。1893年，美国Norwich Wire公司制造了油浸纸带绝缘电力电缆。经过不断的改进，形成了今天以橡皮和纸包为被覆层的两大系列电线电缆。塑料是近代发展起来的新材料，在本世纪30年代后期才开始应用在电线电缆上。由于塑料工业的发展很快，而且品种越来越多，性能越来越好，因此，塑料是当今电线电缆被覆层中用量最大、用途最广的主要材料。如聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯和氟塑料等。不过，无论是橡胶还是塑料，一般都不直接用来制作电线电缆的被覆层，而是必须按照一定的比例，与配合剂和助剂混合，制成所谓混合物。用于电线电缆的橡胶或塑料混合物称为电缆料，并依其用途之不同，有电缆绝缘料和电缆护套料之分。此外，用作电线电缆被覆层的材料还有金属材料、无机材料和各种有机和无机的纤维材料等。以满足不同使用环境的需要。

电线电缆被使用在各种各样的环境条件之中，除必需具备良好的电气特性和机械特性外，有的还要求具有耐候、耐油、耐化学药剂（酸、碱、盐和有机溶剂）、耐热、耐寒、耐水、耐环境应力开裂、阻燃、耐火、耐辐射、耐雷击和耐生物侵蚀等特种性能。因此，为确保电力系统和通讯系统的安全运行，减少电线电缆事故所造成的灾害，对电缆制造厂来说，正确的结构设计、合理的选用被覆层材料和完善的制造工艺及检测手段，是生产质优价廉的电线电缆产品的重要保证。而对电线电缆用户而言，欲使电线电缆在预期寿命范围内安全运行，正确地选用合适的品种规格和精心施工维护与电线电缆制造本身一样重要。在电线电缆的安装过程中，任何过度的弯曲、拉伸、压缩、剪切、扭转和冲击，以及意外的擦伤，特别是接头和终端的制作不良，都将给运行留下隐患。此外，运行中电线电缆残存寿命的预测或绝缘老化的诊断，对防止突发事故也具有重要意义[9~13]。

在中国，电缆制造厂家能够按照中华人民共和国国家标准（GB）生产各种裸电线、电磁线、电气装备用电线电缆、电力电缆、通讯电缆和光缆、特种电线电缆以及各种电线电缆附件。如图2。GB的有关规定，等效或等同于国际电工委员会（IEC）的有关标准或出版物。根据用户需要，还可以按照任何国家的标准或公司规范生产各种电线电缆，如美国标准（ANSI）、英国标准（BS）、日本标准（JIS）、德国标准（DIN或VDE）、原苏联标

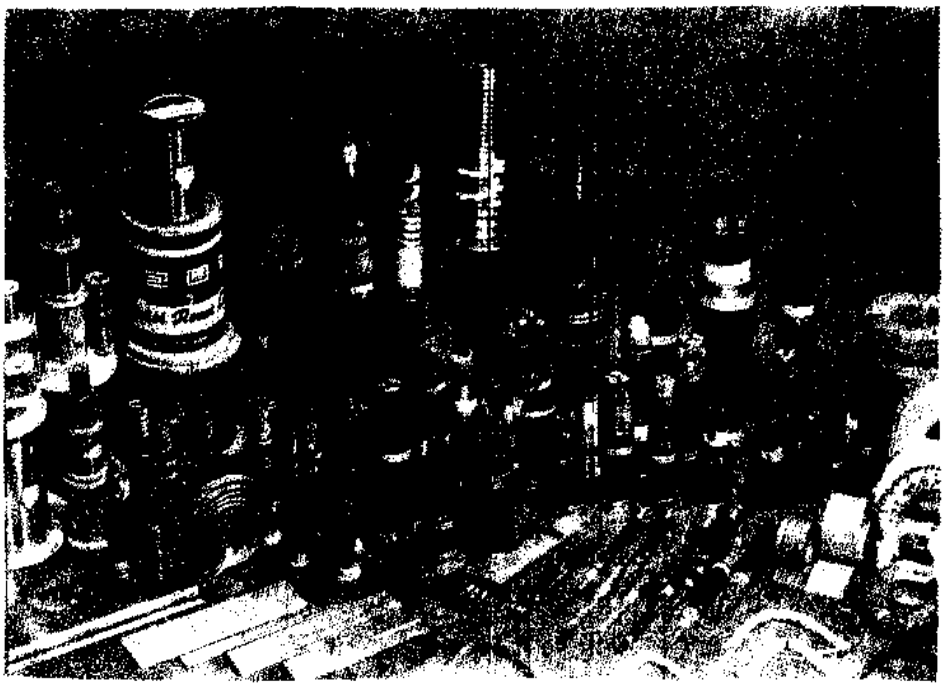


图2　中国生产的各种电线电缆产品

准（ГОСТ）等。

2. 绝缘层

被覆在导体上具有耐受电压或其它特定功能的绝缘材料称电线电缆绝缘层。按加工工艺可分为三类：挤包绝缘、绕包绝缘和漆包绝缘。按材料可分为热固性绝缘、热塑性绝缘、包带绝缘、纤维绕包绝缘、漆包绝缘和无机绝缘等。

2.1. 热固性绝缘层

用热固性塑料制作绝缘层，是通过化学或物理的方法使线型高分子材料形成立体网状结构，故具有不熔不溶的性质，且能显著提高产品的电气、机械性能。通常用挤包方法加工。目前，在电缆工业上使用的热固性绝缘材料主要有两种：一种是经过硫化的橡胶（俗称橡皮）；另一种是经过交联的塑料，如交联聚乙烯。

2.1.1. 橡　胶[1,14]

在第二次世界大战之前，可用于电线电缆的唯一绝缘弹性体是天然橡胶。随后，又相继开发了丁苯橡胶、丁基橡胶、二元乙丙或三元乙丙橡胶以及氯丁橡胶、硅橡胶、氯磺化聚乙烯等合成橡胶（另见橡胶 2. 合成橡胶），用于电线电缆的绝缘以代替天然橡胶。表1所示为电缆工业用橡胶的主要性能[1,14]。

(1) 天然橡胶　它的电性能优良，拉伸强度、伸长率、柔软性和弹性优于大多数合成橡胶，有较好的综合性能，加工性能良好。在65℃以下的热稳定性良好。但天然橡胶耐油、耐溶剂性能很差，耐大气老化性能也不好。因此，在欧美等工业发达国家，现在已不再使用。在中国，为改善其耐热老化性和耐候性，常用与丁苯橡胶共混的方法，制得所谓天然-丁苯橡胶，广泛用于通用型绝缘电线、软线和橡套电缆之中。由于天然橡胶是一种非石油基材料，是取之不尽的自然资源，因此，有朝一日由于它可观的经济效益，将会导致在世界范围的电缆工业中重新重视和使用它。

(2) 丁苯橡胶　它是工艺成熟、使用最早的合成橡胶。有乳液法和溶液法两种不同的合成方法。后者制得的丁苯橡胶的工艺性、耐磨性、耐寒性、弹性和抗撕裂性能等较好，故为电缆工业所采用。工作温度可达70℃。与天然橡胶比较，丁苯橡胶的耐热性能较好，机械性能较差，因此，在电缆工业中通常与天然橡胶共混使用。天然橡胶可增强丁苯橡胶的拉伸强度，改善纵包橡皮压接缝间的粘合，而丁苯橡胶则可改善天然橡胶的耐热老化性能，减少硫化前的压扁现象。

(3) 丁基橡胶　它的大分子中双键含量较少，因此具有优异的电性能和耐热老化性能。特别是耐臭氧、耐电晕、耐化学溶剂性和气密性较好，因此可用作较高电压和比较重要的电线电缆的绝缘，如船用电缆、高压电机引接线等。工作温度可达80～85℃。但是，丁基橡胶的机械性能较低，弹性差，硫化速度较慢，加工困难

表1 电缆工业用橡胶的性能

性能	天然橡胶(NR)		合成橡胶							
			丁基橡胶(IIR)	丁苯橡胶(SBR)		氯磺化聚乙烯(CSM)	硅橡胶(SiR)	氯丁橡胶(CR)	乙丙橡胶(EPR)	氯化聚乙烯(Cl-PE)
	绝缘	护套	绝缘	绝缘	护套	绝缘护套	绝缘	绝缘护套	绝缘	护套
相对密度(生胶)	1.0～1.3		0.91	0.93		1.10	1.7	1.15～1.23	0.86	1.2
体积电阻系数,Ω·m	10^{13}～10^{14}		10^{13}	10^{12}～10^{13}		10^{8}～10^{12}	10^{9}～10^{12}	10^{5}～10^{11}	10^{14}	10^{10}～10^{11}
击穿强度,MV/m	25～35		25～32	25～32		20～30	20～30	15～25	37～48	20～25
介电常数	3～4		3～4	3～4		4～5	3～4	7～10	3	6～8
介质损耗角正切	<0.03		<0.03	<0.03		<0.03	<0.03	<0.15	<0.05	0.03～0.06
拉伸强度,MPa	8～10	～20	4～8	4～8	～20	4～8	4～10	～20	9	10～14
断裂伸长率,%	300～600	300～400	300～600	300～600	300～400	200～400	100～300	300～1000	1000	650～750
耐磨性		优	良	优	优	优	可	优	良	优
耐燃性	差	差	差	差	差	良	可	优	差	优
耐热性	可	可	良	良	良	优	极优	良	优	优
耐寒性	优	优	良	良	良	良	优	可	优	可
耐候性	差	可	优	良	良	优	优	优	优	优
耐臭氧性	差	差	优	差	差	极优	极优	良	极优	优
耐油性	差	差	差	差	差	良	可	良	差	优
耐水性	可	可	良	良	良	良	可	可	良	可
连续使用最高温度,℃	60～65		80～85	65～70		90～105	140～180	80～85	80～90	

(如不易混炼)，与其它橡胶的相容性较差等。虽有若干改性丁基橡胶相继问世，但已逐渐为性能更好的乙丙橡胶所代替。

(4) 乙丙橡胶 它是乙烯与丙烯的共聚物，因不含双键，故耐老化性、介电性、抗臭氧性比丁基橡胶更好，对许多腐蚀介质均稳定，且相对密度比其他橡胶都小，因此是理想的橡胶绝缘材料。在电缆工业中，为改善乙丙橡胶的硫化性能，更多采用的是三元乙丙橡胶，即在乙烯和丙烯中再共聚进数量不超过10%的第三单体——双环戊二烯。由于加工性能较好，而又不降低其它优异的性能，因此广泛用于高压电缆(138kV)[16]、直流电缆、电机引接线、船用电缆、kV级及kV以上矿用电缆等技术性能要求高的产品。主要作为绝缘材料，也可用作护层材料。

(5) 硅橡胶 它是在无机的硅氧键上结合甲基或苯基等有机基团而构成，具有无机和有机的中间结构，所以硅橡胶可以使用的温度范围极广，从－60℃到＋180℃。在这个范围内，其物性变化很小，耐电压几乎不变，且具有较好的化学稳定性，耐浓碱、耐油、耐候、耐臭氧等。主要用于船用控制电缆、航空电线、180℃电机引接线等的绝缘。此外也用作耐火电线电缆的绝缘，因为硅橡胶被燃烧时生成的硅灰具非导电性，因此此种电线电缆在火灾中仍可继续运行。

(6) 氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯、氯化聚乙烯 它们均含氯而具阻燃性，耐大气老化、耐臭氧、耐热性较好，机械强度高，但电气性能较差，主要用作护套材料，也用作低压电线的绝缘。

2.1.2. 交联聚乙烯

聚乙烯具有优良的电气特性以及其它一系列的优点，但耐热性和机械性能较差，蠕变性大，且容易产生环境应力开裂。虽然可以通过加入各种添加剂来加以改

进，但最有效的途径还是交联。使用交联聚乙烯作绝缘层可使电缆连续工作温度从75℃提高到90℃，短路温度从140℃提高到230℃，因此在电缆工业中得到了重用。目前，在中、高压输配电系统中，有以交联聚乙烯绝缘电力电缆取代油浸纸绝缘或聚氯乙烯绝缘的趋势。如西德，10kV、20kV、30kV级交联聚乙烯绝缘电力电缆已实用化[16]。在日本，自从1965年实用化并全面推广使用66kV级电缆以来，已敷设了许多187kV和275kV级的超高压交联聚乙烯绝缘电缆[17,18]。最近，500kV级也投入使用，此为世界首例[19]。在中国，交联聚乙烯绝缘电缆的生产和使用也取得了很大的发展，10kV、35kV级已大量投产，110kV级也已制造成功并投入使用。

在电缆工业中，交联聚乙烯绝缘层有两种制造方法：一种是物理交联，另一种是化学交联的方法。

物理交联是利用高能射线照射聚乙烯，使聚乙烯大分子间产生交联，常称辐照交联聚乙烯。在电缆工业中，都是采用电子加速器产生的电子射线来进行交联。因为在交联过程中还释出氢气和低分子烷烃气体(如甲烷、乙烷、丙烷等)，并在主链上产生少量的双键，因此射线剂量不能太高。为提高交联效率，可在聚乙烯中加入亚乙基二甲基丙烯酸酯（EDMA）或三聚氰酸三烯丙酯(TAC)等活性助剂。辐照交联方法的优点是不仅可以用于低密度聚乙烯，而且也可用于高密度聚乙烯以及其它多种高聚物。但从生产效率和经济观点出发，用于尺寸较小、绝缘层厚度较薄的低压电线电缆比较适当。

化学交联是在聚乙烯树脂中配合交联剂及其它助剂，经混合后挤包在导电线芯上，在一定的温度和压力下使聚乙烯进行交联的。在交联反应过程中，交联剂分解生成活性很高的自由基，这些自由基夺取聚乙烯分子中的氢原子，使聚乙烯主链的某些碳原子转变为活性自由基。当两个大分子链上的自由基相互结合时，即产生C-C交联。在电缆工业中，通常采用过氧化二异丙苯(DCP)作为交联剂，每100份聚乙烯的用量为2～3份。

交联聚乙烯绝缘有许多优良的特性，但是早期投入使用的电缆却给人们带来了一个难题，这就是“树枝化”。如水树（water tree）、硫化树（sulfide tree）、电树(electric tree)等，使绝缘层失效和击穿，它使人们对交联聚乙烯绝缘电缆的使用寿命和可靠性产生了怀疑。

所谓树枝化，就是在电缆绝缘层中所产生的具有树枝状形态的质的变化。它是一种老化现象。现在已经基本弄清，产生水树的必要条件是水和交流电压，产生硫化树的必要条件是铜和硫化物共存，而产生电树的必要条件则是高电压[20~30]。树枝化的发生和发展取决于电缆本身的内在质量和外部使用条件的作用。表2所示为电缆树枝化的成因和特征。这些树枝化现象不仅可以在发生故障的交联聚乙烯绝缘电缆中找到，而且在实验室内也可以创造条件使它们再现。

表2　电缆树枝化的成因和特征

成因和特征	水　树	硫化树	电　树
产生的必要条件	水，交流电压①	铜，硫化物	高电压
内　因	绝缘层含水	铜导体	绝缘层有孔隙
外　因	导体进水或外来水分的扩散	外来硫化物的扩散	高电场强度
机　理	水在交流电场作用下对绝缘层产生机械的和电气的破坏(继发电树)	硫化物扩散到达铜导体表面，生成导电性的腐蚀产物，并贯穿绝缘层而导致绝缘失效	强电场局部集中产生放电，导致绝缘的机械和电气的破坏
树枝中的析出物	水	Cu_2S和Cu_2O	碳化物
可能发生的绝缘材料	交联聚乙烯、聚乙烯、聚四氟乙烯等	交联聚乙烯、聚乙烯、乙丙橡胶等	交联聚乙烯、聚乙烯、聚丙烯、环氧树脂等

① 实验表明，在直流电压下也能引发水树，且与极性有关，但速度比交流电压下要慢得多[28]。

图3所示为用硝酸银溶液在实验室中培养得到的交联聚乙烯中的水树。

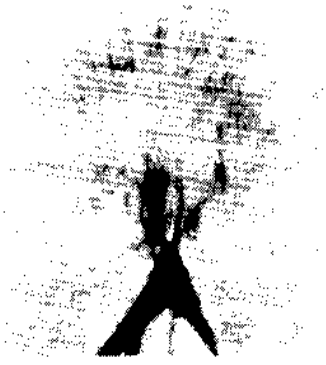


图3　用硝酸银溶液培养的水树

有关电缆绝缘层内硫化树的产生和成长机理已经探明[20,31]。如果电缆的使用环境存在着硫化物的水溶液，如硫化氢、硫化铵或厌氧性还原细菌（可产生硫化氢），

那么，硫化物水溶液将以电缆内外的浓度差为动力而向电缆内部渗透，当到达铜导线表面时，铜将受到腐蚀而生成硫化亚铜腐蚀产物。水溶液中溶解氧的渗透则可生成氧化亚铜。由于这些腐蚀产物在结晶时体积膨胀而产生很大的机械张力，促使它沿绝缘层内部的薄弱点向外扩张。随着硫化物的不断补给和腐蚀产物的不断产生，直至贯穿绝缘层。图4所示为电缆绝缘中的硫化树。图中B为接触铜导体处绝缘中的灌木状析出物，A为从灌木状析出物前端向绝缘内部发展的树枝状析出物。用电子探针和X射线衍射分析了析出物的成分，证明了上述机理的正确性。

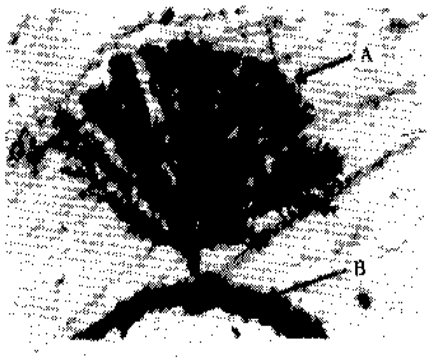


图4 聚乙烯绝缘层中的硫化树
A—树枝状析出物；B—灌木状析出物

电缆中产生硫化树现象确诊于1968年。随后，这种故障型式便屡见不鲜。在日本，有敷设环境的硫离子浓度仅为0.02ppm，而运行6年的控制电缆就发生硫化树破坏的报告。在美国西海岸，运行7年的12kV电缆也发现了硫化树。在中国，首例故障发生于1981年，电缆敷设时间为6年[32]。不过，因为硫化树是在特定的环境条件下发生的，因此不难加以防止。例如，选择没有硫化物的环境来敷设电缆，或者以铝导体代替铜导体，或者用金属护套或金属-塑料粘结护套代替塑料护套。相比之下，水树的防止就要困难得多。

要对水树进行有效的防止，就必须透彻地了解产生水树的机理。不幸的是，经过近20年的努力，人们对于水树的本质和微观结构还不甚清楚。许多作者至今只能从不同角度，依据某些实验现象提出各种水树引发和生长的机理。因此，每种机理都有一定的局限性，以致现在还不能对交联聚乙烯绝缘层中的水树进行有效地抑制或消除，而只能采用综合治理的方法，采取多种措施来预防。

研究发现，采用湿法（高压水蒸气）交联的交联聚乙烯，在绝缘层中存在晕环，它是由大量的小微孔所构成。在这些小微孔中常常充满水和过氧化物交联剂的分解物，容易引发蝴蝶结形水树，因此，这种交联工艺除低压电缆仍有使用外已基本被淘汰，而代之以许多新的交联工艺，如热辐射交联工艺（RCP法），用电热高压氮气代替高压水蒸汽，即所谓干式交联。金属润滑管交联工艺（MDCV法）用内表面涂有脱模剂的金属管，直接与挤出机头相连接，并用电加热，又称长承线模交联工艺；硅油交联工艺（FZCV法），用加压的硅油作为加热和冷却的载体；熔盐交联工艺，用40%亚硝酸钠、7%硝酸钠和50%硝酸钾所组成的混合金属盐作为加热载体而进行交联的方法。这些新的交联工艺都已工业化，虽各有各的特点，但其共同点是可以使交联聚乙烯绝缘层中的微孔在尺寸和数量上大大减少，从而使树枝化的倾向减小。

此外、绝缘层内的杂质，也可引发树枝，在较高电压的场合，必须严格控制聚乙烯的质量，或采用所谓超净聚乙烯，加强贮运和生产过程中的卫生管理，以使杂质尽量减少。在高压或超高压电缆的场合，为使内外半导电层与绝缘层的界面圆整和密合，以均匀电场，必须采用双层或三层共挤出的方法。而为防止外界潮气或水分的渗透，则必须采用金属护套或铝-塑粘结护套充填水膨胀粉末（或包带）等措施。无疑，这将使交联聚乙烯绝缘电缆的经济性有所逊色。

以上所述化学交联工艺，都是在高温或高温高压下进行的，都需要专用的加工设备或生产线，现有另一种交联方法，可以采用普通的加工设备和加工条件进行交联，这就是温水交联聚乙烯。其主要机理是，将通式为$RSi(OR)_3$的有机硅氧烷和聚乙烯在特定条件下生成具有烷氧甲硅基交联活性点的聚乙烯接枝共聚物，与含有催化剂（常用二月桂酸二丁基锡）的聚乙烯母料以95∶5的比例混合，然后挤包在导线上，当与水分（包括空气中的潮汽）接触时即产生缩聚交联。交联反应的速度随温度升高而加快，常用温水故而得名。适用于绝缘层厚度较薄的低压电线电缆产品。由于设备和工艺简单，温水交联方法受到了中、小型电缆制造厂家的欢迎。

2.2. 热塑性绝缘层

热塑性绝缘层使用的是热塑性塑料。电缆工业大量使用的是聚氯乙烯和聚乙烯。此外，还有聚丙烯、氟塑料等。表3列出了电缆工业使用的塑料的主要性能[1]，其中除热塑性塑料外，还包括了交联聚氯乙烯和交联聚乙烯的性能。

2.2.1. 聚氯乙烯

聚氯乙烯是电缆工业中最早用来制作电线电缆绝缘层的热塑性塑料，也是目前电缆工业用途最广、用量最大的塑料。聚氯乙烯绝缘料由聚氯乙烯树脂与增塑剂、稳定剂、填充剂等混合而成，呈粒料供应。

表3　电缆工业用塑料的性能

性　能	聚氯乙烯(PVC)	交联聚氯乙烯	聚乙烯			交联聚乙烯(XLPE)	聚丙烯(PP)	聚四氟乙烯(TFE)	氟46(FEP)	聚酰胺(PA)
			低密度(LDPE)	中密度(MDPE)	高密度(HDPE)					
相对密度	1.25～1.40	1.25～1.40	0.91～0.925	0.926～0.940	0.941～0.965	0.92～0.95	0.89～0.90	2.2～2.3	2.1～2.2	1.1～1.15
体积电阻系数，Ω·m	10^{10}～10^{13}	10^{10}～10^{13}	10^{16}	10^{16}	10^{16}	10^{16}	10^{16}	10^{16}	10^{16}	
击穿强度，MV/m	20～35	25～40	35～50	35～50	35～50	35～50	35～50	15～30	15～30	
介电常数（20℃，60Hz）	6～8	3.5～5	2.28	2.28	2.30	2.30	2.27	2.0	2.1	
介质损耗角正切（20℃，60Hz）	0.04～0.12	0.03～0.10	0.0002～0.0005	0.0002～0.0005	0.0002～0.0005	0.0002～0.0003	0.0002～0.0005	0.0002	0.0002	
拉伸强度，MPa	15～25	15～30	7～22	8～25	25～34	14～23	25～35	15～32	20～25	40～70
断裂伸长率，%	100～400	100～300	500～700	500～700	500～700	450～600	500～700	300～450	350～400	100～300
允许温度，℃										
连续	60～105	105	75	75	80	90～125	80～100	250	200	90
短路	120	230	140	140	150	230～250	150	310	250	120
脆化温度，℃	−20～−40	−5～−10	<−60	<−60	<−60	<−50	−20	<−80	<−80	−40～−50
软化温度，℃	120		105	105～110	110～120		160	328	285	230
耐候性	优	优	差，优	差，优	差，优	差，优	优	优	优	良
耐臭氧性	优	优	优	优	优	优	优	优	优	极良
耐热老化性	可	良	优	优	优	优	优	优	优	极良
耐热变形性	可	优	可	可～良	良	优	极良	优	优	极良
耐寒性	可	可	极良	极良	极良	极良	可	优	优	可
耐燃性	极良	极良	差	差	差	差	差	优	优	良
耐油性	优	优	极良	极良	极良	极良	极良	优	优	优
耐酸性	优	优	优	优	优	优	优	优	优	可
耐碱性	优	优	优	优	优	优	优	优	优	优

改变混合物的组成，选用适当的配合剂，可以制得硬或软、耐热、耐寒和阻燃性很高的绝缘料，以满足不同的使用要求。

聚氯乙烯的耐电压和绝缘电阻较高，且耐油、耐臭氧、耐化学药品、阻燃性优良，耐水性也好，但因存在C—Cl极性键，介电常数和介质损耗角正切较大，因此广泛用于1kV以下的低压电线电缆和局用通讯电缆的绝缘层，而不适用于高压电缆和高频通讯电缆。允许连续工作温度为70℃。经特殊配制的聚氯乙烯绝缘层，也可用于6kV下105℃的工作温度。

因为聚氯乙烯是热塑性材料，可以用挤出方法得到完整的被覆层，加工十分方便，且价格低廉，性能比较全面，又便于改性处理。因此，可以预料，它将在电线电缆绝缘材料中继续占有重要地位。

聚氯乙烯绝缘的不足是允许短路温度仅为120℃，因此在大电流故障情况下将被熔化而损坏；电阻温度系数相当大，因此绝缘电阻随温度升高而急剧降低；透潮系数较大，在潮湿环境使用且连续施加直流电压时，导电线芯可能因电解腐蚀而损坏。

要提高聚氯乙烯绝缘的耐热性，如提高使用温度、过

电流特性和耐焊接性等，最有效的方法是进行交联。与交联聚乙烯的交联方法相同，也有用电子射线照射的辐照交联和用有机过氧化物进行化学交联的两种方法。不过，聚氯乙烯在发生交联反应的同时常伴有分子的降解，因此在应用上尚不及交联聚乙烯那么广泛。

2.2.2. 聚乙烯

聚乙烯是由乙烯聚合而成的高聚物，为非极性材料，因此具有优良的介电性能（高的体积电阻系数和击穿强度，小的介电常数和介质损耗角正切）、优良的耐化学腐蚀性和耐低温性能，质轻，有良好的热塑性，不需增塑剂即可加工成电线电缆的被覆层，且来源丰富，价格便宜，因此在电缆工业中的应用越来越广泛。

聚乙烯有许多种类。过去曾按生产方法来分类，如高压聚乙烯、中压聚乙烯和低压聚乙烯。用作电缆绝缘材料的主要是高压聚乙烯。但是目前多采用密度和分子量来分类，如低密度聚乙烯（LDPE）、中密度聚乙烯（MDPE）、高密度聚乙烯（HDPE）、超低密度聚乙烯（ULDPE）、线性低密度聚乙烯（LLDPE）、高分子量高密度聚乙烯（HMW-HDPE）和超高分子量聚乙烯（UHMW-PE）等。在电缆工业中，用作绝缘材料的主要是低密度聚乙烯。而线性低密度聚乙烯除具有低密度聚乙烯的许多特性外，在耐热性、机械强度（拉伸、切通、韧性、撕裂、冲击）、耐环境应力开裂和热粘接强度等方面均优于低密度聚乙烯，特别是它具有优良的熔融拉伸特性，适用于高速挤出。因此，已在市话电缆绝缘层的高速挤出生产线上获得广泛应用。

聚乙烯绝缘材料适用于低压电线电缆，无论是电力、通讯、信号和控制系统都可以找到它。但是在高压甚至超高压电力电缆中，人们却偏爱于交联聚乙烯。然而在法国，则偏向于发展低密度聚乙烯或高密度聚乙烯绝缘材料。他们认为，交联聚乙烯在交联过程中所产生的副产物，可能是导致绝缘层含有微孔和水分以致产生水树而缩短使用寿命的根本原因[33]。因此，早在1969年，法国人就用低密度聚乙烯作为绝缘材料，来制造225kV的超高压电缆，至1984年使用长度已达560km以上。这种电缆运行15年后，没有发生过一起电击穿事故[34]。

聚乙烯绝缘材料有如下的缺点，必须注意采取相应措施预以解决：

① 聚乙烯为非极性材料，分子间的引力小，因此熔点低、耐热性较差、机械强度不高、蠕变性大。因此电线电缆在低压的场合，连续工作温度不能超过75℃，在高压的场合，应取70℃。如欲提高工作温度和有关性能，可采用交联的方法。

② 耐电晕、耐光老化、耐热老化、耐氧老化性能差。特别是在紫外线照射下极易产生开裂。这些问题可以通过添加适当的助剂来解决。如添加能吸收放电能量、抑制局部放电发展的含有羟基和羰基并能生成螯环的有机化合物可以提高耐电晕、添加2～3份炭黑可起光屏蔽作用而使具耐光老化性，以及添加抗氧剂、防老剂和无机填料（如煅烧陶土）等。

③ 容易产生环境应力开裂。聚乙烯绝缘层在某些环境（如洗涤剂或某些有机溶剂）中，即使所受张力比其拉伸强度小得多，也会产生裂纹，此称环境应力开裂。可以通过在聚乙烯中混入一定量的弹性体（如聚异丁烯、丁基橡胶）起“增塑”作用来改善，也可选用熔体指数较小的高密度聚乙烯。

此外，聚乙烯是结晶相和无定形相两相共存的高聚物，结晶相的密度高于无定形相的密度，且随温度而变化。因此，无论是在加工过程或运行过程中，温度的变化都会使两相互相转化而在相界上产生内应力，最终导致生成微观的甚至宏观的孔隙。所以，在挤出加工过程中，急剧冷却是有害的。另外，聚乙烯的体积膨胀系数比金属材料要大一个数量级，尤以在75～125℃范围为最大，因此，温度变化可能导致聚乙烯绝缘层与金属导体之间产生空隙或对护套产生破坏性张力。不过，聚乙烯绝缘的工作温度不会超过75℃，这方面的问题要比交联聚乙烯为小。在树枝化方面，则和交联聚乙烯一样，是很敏感的材料。在高压电缆中使用时必须净化。

聚乙烯是易燃材料，不像聚氯乙烯那样具有阻燃的特性。但它燃烧时也不像聚氯乙烯那样会释放出有毒和腐蚀性的卤化氢气体，发烟量也比较小。添加含卤阻燃剂和氧化锑（Sb_2O_3）可制得阻燃聚乙烯，添加无机阻燃剂如$Al(OH)_3$也可使聚乙烯具阻燃性。

2.2.3. 聚丙烯

聚丙烯是丙烯的均聚物，为非极性材料。有很好的电气性能，且基本上不受湿度的影响。物理性能与高密度聚乙烯基本相同，但在高聚物材料中相对密度最小，质量体积价格（每kg的价格和相对密度的乘积）比高密度聚乙烯低。所以，有些制造厂家更喜欢用它来代替高密度聚乙烯作为电话电缆的绝缘。

聚丙烯比聚乙烯有更高的熔点（为165～170℃），热变形温度较高，且具有很高的机械强度，连续工作温度可达100℃[10]，因此，除可用作高频通讯电缆的绝缘外，常用作大长度油矿测井电缆和油泵电缆的绝缘。

在耐紫外线老化方面，聚丙烯比非炭黑填充的聚乙烯要好些，但也必须通过添加抗氧剂和紫外线吸收剂来提高它的耐老化性。聚丙烯的低温脆化温度较高，故耐寒性较差。此外，聚丙烯与铜直接接触，将被加速老化。因此，用作铜导体上的绝缘，必须添加抗铜剂，如双水杨酰肼、硫代二丙酰基双乙酰基双肼、苯并三唑等。抗铜剂实际上是铜的钝化剂，一般用量在0.1～0.5重量分之间。

2.2.4. 氟塑料

含有氟原子的塑料，统称氟塑料。具有许多优异的性能，如电绝缘、耐热、耐油、耐溶剂、耐磨、耐湿和耐低温性能等。

聚四氟乙烯（TFE或PTFE）是氟塑料的一种，可在-90～250℃的温度范围内连续使用。各项性能居于其他塑料之上。但价格昂贵，加工方法独特。虽为热塑性塑料，但熔融粘度极大，故不能采用一般熔融挤出的方法成型加工，而必须采用推压挤出再烧结成型的方法。因此，聚四氟乙烯绝缘材料仅适用于有独特性能要求的场所，如军事电子器件、航天飞机、导弹和卫星等要严格控制电线电缆重量和空间的地方。

全氟（乙烯-丙烯）共聚物（FEP）简称氟-46或F-46，由四氟乙烯和六氟丙烯共聚而成，是聚四氟乙烯的改性材料。它具有与聚四氟乙烯相似的特性，又有热塑性塑料所具有的良好加工性能。因此，在电缆工业中广泛用于制作高温高频下使用的电子设备传输电线、电子计算机内部的连接线、航空航天用电线、耐氟里昂电线、油泵电缆、潜油电机绕组线和其他特种用途安装线的绝缘层。

2.3. 包带绝缘层

用带形材料绕包在导体上而构成的绝缘层称为包带绝缘层。按材料可分为电缆纸、油浸纸、漆布带、胶粘带和复合带等多种。

2.3.1. 电缆纸[14]

电缆纸的主要成分是纤维素，$(C_6H_{10}O_5)_n$。纤维素具有很高的稳定性，不溶于水和酒精、醚、萘等有机溶剂，也不与弱碱和氧化剂等起作用。因此，纯纤维素制成的纸经久耐用。此外，纤维素纸具有毛细管结构，很容易被液体所浸透。

现代电缆纸都用木质纤维所制成。木材中除纤维素外，还含有大量的稳定性较差的其它成分。如马尾松除含有50～53%的纤维素外，还含有14～16%的半纤维素（戊醣和辛醣）、29～30%的木质素、0.7%蛋白质和3.3%树脂。根据去除非纤维素成分的不同方法，纤维素可分为硫酸盐纤维素和亚硫酸盐纤维素等。电缆纸由硫酸盐纤维素组成，因为它具有较高的物理性能和较好的热稳定性。

按照用途分类，电缆纸有普通电缆纸、高压电缆纸和电话纸三类。普通电缆纸（简称电缆纸）适用于35kV以下的电力电缆绝缘，高压电缆纸适用于66kV以上的充油电缆绝缘，电话纸主要用作市内电话电缆的绝缘。其主要技术要求示于表4。对于高压电缆纸，另有对各种杂质的严格限定，以确保其电气特性。

表4　电缆纸的主要技术要求

指标	电缆纸			高压电缆纸					电话纸		
	DL 08	DL-12	DL-17	GDL-030	GDL-045	GDL-075	GDL-125	GDL-175	DH 40	DH-50	DH-75
硫酸盐纤维，%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
厚度，mm	0.08	0.12	0.17	0.030	0.045	0.075	0.125	0.175	0.04	0.05	0.075
紧度，g/cm³	≥0.7	≥0.7	≥0.7	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	≤0.80	≤0.82	≤0.82
拉伸力（纵向），N≮	90	160	220	34	53	90	140	180	47	55	72
（横向），N≮	45	70	110	15	23	42	65	80	15	24	30
伸长率（纵向），%≮	2.0	2.0	2.0	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.0	2.0	2.0
（横向），%≮	6.0	6.0	6.0	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	4.0	4.0	4.0
耐折度，次≮	1000	2000	2000	900	1300	1500	2500	3000	500	500	500
透气度，ml/min≯	25	25	25	15	25	25	20	20	—	—	--
水抽出液pH值	7.0～9.5	7.0～9.5	7.0～9.5	6.5～8.0	6.5～8.0	6.5～8.0	6.5～8.0	6.5～8.0	7～8	7～8	7～8
灰分，%≯	1.0	1.0	1.0	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	1.0	1.0	1.0
水分，%	8	8	8	8	8	8	8	8	7	7	7

电缆纸的物理性能和电气性能，主要由紧度、厚度和杂质含量所确定。紧度是电缆纸中纤维素构成的紧密程度，用单位体积的重量表示。紧度大，说明纤维素的含量高，空气间隙少，因此拉伸力和弹性模数高，击穿强度也高。但纤维素是极性材料，因此紧度增大，介电常数和介质损耗角正切也增大。对于普通电缆纸，希望紧度要大些，以提高其击穿强度和机械强度，而对于电话纸，则希望紧度要小些，使空气含量增高，以提高其传输特性。对于高压电缆纸，既要击穿强度高又要介质损耗小，因此对紧度有严格的限定，其允许偏差为±0.05g/cm³。在紧度一定的情况下，电缆纸的厚度越大，拉伸力越大。更重要的是，厚度对击穿强度有重大影响。在电力电缆的场合，电缆纸必需经过绝缘油浸渍方能作为绝缘层使用。因此，电缆纸越薄，纸带间隙中的油膜也越薄，电缆的击穿强度也越高。在高压电缆的绝缘设计中，把较薄的高压电缆纸放在靠近导电线芯电场强度较高的位置就是这个缘故。至于杂质，无论是无机物（用灰分衡量）还是金属离子，对于电缆纸都是有害的。

透气度（或称气密度）是纸结构中空隙多少和大小的一种间接量度。其大小与纸的击穿强度和浸渍性能密切相关。对于电力电缆用纸，既希望要有良好的吸收浸渍剂的能力，又希望空气不易透过，以提高耐电强度。而通讯电缆用的电话纸，透气度的大小关系不大。

电缆纸在空气中容易吸收水分，其含水量与周围空气的相对湿度有关。在相对湿度为65%的条件下，电缆纸中的含水量约为8～10%。必须指出，保持电缆纸中一定的含水量对于绕包工艺是十分必要的。如果十分干燥，电缆纸就会变脆或弹性不足而断裂。但是，任何水分对于电缆的电性能又都是有害的。因此，在电缆纸绕包到导体之后，都必须进行干燥处理，以去除水分。

把电缆纸带绕包在电缆导体上制成纸绝缘缆芯，然后盘绕置于浸油缸中，经加热真空干燥后去除所含水分，再注入脱水脱气的浸渍剂，在一定温度和压力下使纸绝缘浸透，即为浸渍纸绝缘。浸渍纸绝缘都必须在其外面施加金属护层，以使其与外界空气相隔绝和避免受潮。

浸渍纸绝缘适用于电力电缆，它的性能除取决于电缆纸之外，与所用浸渍剂的性能密切相关。在中、低压电缆中，最早使用的是粘性浸渍剂，主要成分为石油质低压电缆油和松香或聚异丁烯。主要要求是在浸渍温度（140～150℃左右）下粘度较小，易于浸渍，而在电缆的运行状态下，粘度较大，不易流淌。不过，粘性浸渍纸绝缘的敷设落差还是有所限制的。如果落差超过规定，浸渍剂将因重力作用而流向低端，其结果是电缆高端因浸渍剂贫乏而形成空隙，有可能导致绝缘的击穿，而低端则压力大增，有可能胀裂金属护套。改进的办法是在粘性浸渍剂中添加地蜡或高密度聚乙烯等高聚物，制成所谓不滴流浸渍剂。这种浸渍剂在浸渍温度下仍呈液态，能够充分浸渍，但在电缆工作温度下呈塑性态，不会流动。因此，用不滴流浸渍剂的纸绝缘电缆称为不滴流电缆，它比粘性纸绝缘电缆有更广泛的用途。

无论是粘性浸渍纸绝缘还是不滴流浸渍纸绝缘，其适用的电压等级都在35kV以下。欲提高电缆的电压等级，就必须进一步提高纸绝缘的耐电强度和降低其介质损耗。除必须采用高压电缆纸外，还必须用低粘度高压电缆油代替上述的浸渍剂，并使电缆在较高的油压（最高可达1.5MPa）下运行。这种电缆称为充油（OF）电缆。高压电缆油有石油质和人工合成（如十二烷基苯、聚丁烯等）两类。在中国，110kV级和220kV级的超高压充油电缆已大量生产和使用，500kV级的超高压充油电缆及附件也于1983年试制成功并投入实际运行。

浸渍纸绝缘电缆的制造和使用，已有100年的历史，其可靠性已为人们所公认。在电缆工业中，长期占有主导的地位。但是，由于结构简单、制造和使用都很方便的橡皮和塑料绝缘电缆的问世，这种地位已经受到了动摇。在1kV级以下的电缆领域，浸渍纸绝缘电缆在实际上已被淘汰，在6kV至35kV领域，也将被交联聚乙烯绝缘电缆和乙丙橡胶绝缘电缆所淘汰。但是，在110kV级以上的超高压领域，要把充油电缆逐出市场则为时尚早。

2.3.2. 复合带

当用单一材料的绝缘带不能满足电线电缆的性能或工艺要求时，采用复合带。

聚丙烯木纤维复合纸（PPLP）比高压电缆纸的耐电性能高、介质损耗低，且热性能和物理性能稳定，已用于500kV级充油电缆，使用寿命可达40年以上[35～37]。

在聚酯或聚酰亚胺薄膜上分别涂敷熔点较低的聚乙烯或氟化乙烯丙烯共聚物而制成的复合带，绕包在导体上，通过电热炉使低熔点材料熔融而把熔点较高或热固性带材粘结在一起，可制得高性能极薄的被覆层，常用于制作特殊用途电线的绝缘层。

2.4. 漆包绝缘层[14,38]

漆包绝缘层用于漆包线。漆包线是电磁线中用途最广，品种最多的一类。因此漆包绝缘层所用的漆称为电磁线漆，也称漆包线漆，简称绝缘漆。

漆包绝缘层是这样制造的：把导体（铜的或铝的、圆的或扁的）通过盛有电磁线漆的漆槽，用浸涂或电泳方法使电磁线漆粘附在导体上，由烘炉烘干固化，并重复这一过程使漆膜厚度达到所要求的数值。

电磁线漆一般由成膜物质、稀释剂、溶剂及其它辅助材料配制而成。成膜物质主要有干性植物油和树脂两大类。树脂可分为天然树脂（如松香）和合成树脂（如聚酯）两大类。用干性植物油（如桐油、亚麻仁油）为

主加入一些天然的或合成的树脂作为主要成膜物质的漆称为油性漆；用合成树脂为主要成膜物质的漆称为合成树脂漆。后者品种多，性能好，因此现在几乎都使用它作为漆包绝缘层。

表5　电磁线漆的种类和特性

种类	名　称	最高使用温度，℃	特　点
一般电磁线漆	油性漆	105	耐潮、柔软，但机械强度、耐磨、耐热性差
	缩醛漆	120	机械强度、耐磨、耐热冲击、耐湿热性好，但耐极性溶剂、耐热性差
	聚氨酯漆	120	高频高温时电性能好，耐潮，有自焊性，着色性好，但机械性能和耐热冲击性差
	聚酯漆	155	耐电强度高，机械强度、耐溶剂性、热稳定性好，但耐热冲击性和耐湿热性较差
	环氧漆	130	耐湿性、耐化学药品性和耐油性较好，但柔软性较差
耐高温电磁线漆	聚酯亚胺漆	155	耐热和耐热冲击性比聚酯漆好，但价格较高
	聚酰胺酰亚胺漆	180	机械强度及耐热性好，但价格较高
	聚酰亚胺漆	220	耐热性好，耐溶剂性好，但价格高
特种电磁线漆	自粘性漆（环氧、缩醛或聚酯基）	105～130	不需浸漆处理，在一定的温度下可自行粘合成型，耐溶剂性差
	直焊性漆（聚氨酯基）	120	不用剥去漆膜就可以直接焊接，且有自粘性，不宜过负载使用
	无磁性漆（聚氨酯基）	120	无铁磁性杂质或含量极低，有优良的高频性能，且具自粘直焊性
	耐冷冻剂漆（聚酯亚氨基）	120	耐氟里昂等冷冻剂。浸入冷冻剂前须先热处理以消除卷绕产生的内应力，防止开裂

电磁线漆按其用途可分为一般、耐高温和特种电磁线漆三大类。它们在物理性能、粘结力和耐老化性能方面各有所长。在大多数应用场合，电磁线漆充当线圈结构中线间的绝缘层。因此，除电性能外，在绕制线圈时，还要求漆膜必须具有韧性、高的耐磨性和低的摩擦系数、柔软性以及承受机械应力的能力。迄今为止，没有一种电磁线漆能够使用于任何环境、任何温度、各种电压和频率之下。这是其品种多的原因。

表5所示为电磁线漆的主要种类及其特性。

绝大多数电磁线漆采用有机溶剂，在漆包烘干过程中，有机溶剂的挥发将导致环境污染，且容易发生火灾。因此现在使用的漆包炉几乎都安装有催化燃烧装置。即采用白金之类作为催化剂使挥发物燃烧，通过热风循环加以利用。这样，既节约了热能，又减少对大气的污染。此外，也有用水溶性漆来制作漆包绝缘层的。因为用水作溶剂，既经济又安全，但必须采用电泳涂漆法，且产品的质量控制要困难些，适用于漆包扁线，以使棱角处的漆膜具有与平面相同的厚度。

漆包绝缘与挤包、绕包绝缘比较，其最大的优点是能够得到极薄的绝缘层，因此具有最优的空间因数（导体体积与总体积的比值）。不过，并非只有漆包才能达到这一目的，利用粉末（如环氧树脂等）涂装——硫化床法或静电喷涂法也可获得薄绝缘层。这种方法不用溶剂，是一种很有发展前途的“漆包”工艺。

2.5.　无机绝缘层

无机绝缘材料主要用于电磁线，如玻璃丝包线、陶瓷绝缘线、玻璃膜微细线和氧化膜铝线等。

玻璃丝包绝缘线采用的是无碱玻璃丝，它可在200～300℃下长期使用，但因为还要用胶粘剂使它与导线粘结在一起，因此其使用温度取决于所用的胶粘剂。当用醇酸树脂作为胶粘剂时，最高连续工作温度为130℃。如果采用硅有机漆作为胶粘剂，则可用于180℃。玻璃丝包绝缘线通常用双层包绕，机械强度高，有较好的承受过载能力，但绝缘层厚度比一般漆包绝缘层厚。

陶瓷绝缘线的制造方法与漆包线相似，铜导线通过瓷浆槽，使其均匀挂上瓷浆，然后在大约900℃的烘炉中进行烧结，使陶瓷在导线上结成致密的固体绝缘层。陶瓷绝缘线可在500℃的高温下使用。为防止铜导体氧化，应予镀镍。

玻璃膜微细线的制造方法很独特，它是采用熔拔工艺把导体和绝缘一起拉制成绝缘线的：把作为导体的金属，如金、银、铜等放在玻璃管内，通过高频电炉加热使金属熔化，玻璃管也同时被软化，然后把金属和玻璃一起拔出，即可得到玻璃膜微细线。这种绝缘线的线径以μm计，是电线电缆中最细的电线。主要用于制作阻值精确而体积极小的电阻元件或仪表线圈。

氧化膜铝线系采用阳极氧化工艺使铝线表面生成氧化铝膜绝缘的。耐温较高，工艺简单，成本低廉，适用于制作铝线电机的绕组。

无机绝缘材料也可用于耐火电线电缆。目前实用的有两种：氧化镁和云母玻璃丝带绝缘材料。这种绝缘材料在火灾条件下仍能确保电线电缆的正常运行。

把金属导体（铜或镍，一芯或多芯）放在金属管（铜管或镍管）中间，填充氧化镁在金属导体之间，使与金属管分开，然后通过模子多次冷拔拉制成所需的尺寸。这种电线电缆称为氧化镁绝缘或矿物绝缘（MI）电线电缆。因为氧化镁易于吸潮而使绝缘性能下降，因此对于接头和终端都要求密封良好。

云母玻璃丝带绝缘采用绕包形式，常用于塑料、橡皮绝缘电缆而使其具耐火性，故称耐火层。云母玻璃丝带的胶粘剂选择非常重要，既要使带材在绕包时具有柔软性，又要在燃烧时具有电绝缘性，因此目前只有有机硅树脂才能胜任。

此外，石棉绳或带也曾用作耐火电线电缆或耐热电线电缆的绝缘层，但石棉纤维可能诱发癌症，应停止使用。

3. 屏蔽层

根据定义，把电场磁场限制在电缆内或电缆元件内，并保护电缆免受外电场外磁场影响的被覆层，称为屏蔽层[39]。此外，在绝缘层内、外以均匀电场为目的的被覆层也称屏蔽层。

按材料分，屏蔽层可分为非金属屏蔽层和金属屏蔽层两类。

非金属屏蔽层是用半导电橡胶或半导电塑料（在橡胶或塑料中混入炭黑等导电物质使体积电阻系数在10Ω·m左右）挤包而成的。也有用半导电纸（炭黑纸）、半导电布绕包而成的。它是以均匀电场为目的，故用于10kV及10kV以上的中、高压电缆。这种非金属屏蔽层也称半导电屏蔽层，且位于导体之上的称为导体屏蔽或内屏蔽；位于绝缘层之上的称为绝缘屏蔽或外屏蔽。

金属屏蔽层常用材料为铜、铝、钢或金属化纸。有用带材或线材绕包的，也有用带材纵包或再加以焊接的。金属屏蔽层主要用作绝缘的外屏蔽或电缆的统包屏蔽，并且通常是要求接地的。在电力电缆中，金属屏蔽层常作为短路电流的回路，有时就是同心中性线。通常情况下，金属屏蔽层实际上就是护层的一部分，如金属套、铠装层和粘结套等。

4. 护层

为适应各种使用环境条件的要求而包覆在电缆缆芯上的保护覆盖层称为电缆护层，其主要作用是防潮、防腐蚀和防止机械损伤[38]。

按使用材料分，电缆护层有金属护层和非金属护层两类。

4.1. 金属护层

用金属材料制作的电缆被覆层称金属护层。它包括以防潮为主要目的的金属套和粘结套，以及以机械保护为主要目的的金属铠装层。

4.1.1. 金属套

金属套是用金属材料制成的包覆在电缆缆芯上的密封套。使用材料有铅、铝、铜、钢多种。制造方法主要有三种：把金属材料加热到熔融或软化状态，加压挤包在缆芯上所得到的无缝套，称为热压金属套；把金属

表6 电缆用铅合金的种类及化学成分

种类	化学成分，%						
	Sb	Sn	Cu	Te	As	Bi	Pb
Pb-Sb-Cu	04～0.8		0.02～0.06				余
Pb Sn-Sb-Cu	0.4～0.6	0.2～0.4	0.02～0.06				余
Pb Te-As		0.10～0.18		0.04～0.10	0.12～0.20	0.06～0.14	余
A合金铅（Pb Sn）		1.8～2.2					余
B合金铅（Pb Sb）	0.80～0.95		≤0.06				余
E合金铅（Pb-Sn-Sb）	0.15～0.25	0.35～0.45	≤0.06	≤0.05		≤0.05	余
F-3合金铅（Pb-As）					0.10～0.20	0.05～0.15	余
Pb-Cu			0.04～0.08				99.9
Te合金铅			0.03～0.05	>0.035		≤0.05	余

管材套在缆芯上，通过模具拉制成所需尺寸而制得的无缝套，称为冷拔金属套；用金属带材纵包在缆芯上，把对接处连续焊接在一起，如此制得的具有焊缝的金属套称为焊接金属套。不管采用什么方法制造的金属套，都要求必须具有完全的密封性，无论是液体或气体都不允许透过。

(1) 铅套　铅用作纸绝缘或橡皮、塑料绝缘电缆的护套，已有160多年的历史。因其熔点（327℃）低，可以在熔融状态下采用挤出的方式制得无缝套，并且具有柔软、可用钎焊连接和较耐腐蚀等特点，故时至今日仍然使用它。

早期的电缆铅套都用纯铅制造。但纯铅的机械强度、耐疲劳和耐蠕变性能太差，因此，实际上现在几乎都用铅合金。在中国，规定电缆必须使用铅锑铜或铅锡锑铜合金，也可以使用与其性能相当或更好的铅合金如铅碲砷合金等。在美、英、日等国，用作铅套的是A、B、E、F-3、Pb-Cu和Te合金铅。其化学成分见表6[1,14,40~42]。

铅套架设在大气中或大多数地下混凝土管道中有很高的耐蚀性，无须任何保护。但若处在腐蚀环境中或存在杂散电流的场合，则易于产生腐蚀而破坏。最好的办法是在铅套外面涂上热熔胶，再挤包聚氯乙烯护套或聚乙烯护套，制成所谓铅塑复合粘结密封护套[43]。此外，在地下直埋和在海底敷设的场合，为承受较大的压力和张力，在铅套外面必须采用钢带或钢丝铠装来增强。其具体结构、性能要求和适用范围在中国国家标准GB2952《电缆外护层》中有详细规定。

(2) 铝套　铝的资源丰富，机械强度高，导电性能好，是用以代铅制作电缆金属套的较为理想的材料。其制作方法有两种：热压挤出和纵包焊接，都已实用化[3,44]。

铝的熔点（658℃）较高，故不能像铅那样在熔融状态下直接挤包在电缆缆芯上，而是把铝坯预热到450～500℃，用大约500MPa的压力挤出成型的。热压挤出可以得到完全密封的无缝铝套。但压铝机价格高，庞大而复杂，且要求铝坯的纯度至少应在99.5%以上，因此，除非在重要干线上，一般不使用。

采用纵包焊接的方法可以得到与热压铝套一样密封的焊接铝套。制造设备比较简单，且材质不受限制，用铝带或铝合金带都行。通常使用的厚度是0.5～1.0mm。

人们曾经担心，铝比铅硬，因此铝套会给施工带来困难。但在实际上，当电缆直径较小时并不存在问题。而当电缆直径较大时，可以通过轧纹来提高它的柔软性。一般轧纹的深度为2.5～8mm。在中国，需要轧纹的铝套

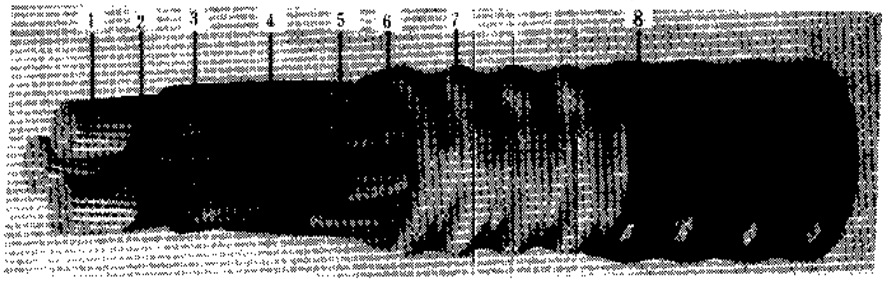


图5　交联聚乙烯绝缘皱纹铝套电力电缆

1—铜或铝导体；2—导体屏蔽；3—交联聚乙烯绝缘；4—绝缘屏蔽；5—铜带屏蔽；6—填充和包带；7—皱纹铝套；8—聚氯乙烯外套

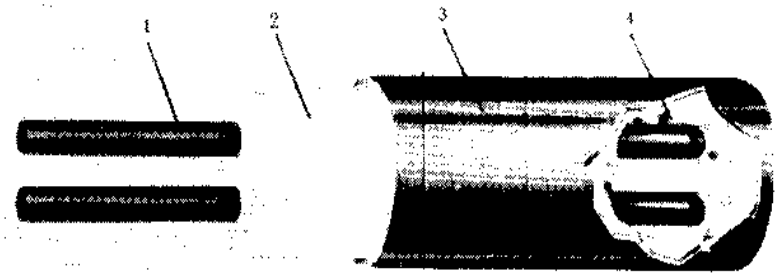


图6　矿物绝缘电缆

1—铜导体；2—矿物绝缘（MgO）；3—铜套；4—剖开部分

外径一般为 40mm[46]，这与国际电报电话咨询委员会(CCITT)的建议基本一致[46]。这种护套称为皱纹铝套或焊接皱纹铝套，如图 5。

铝是具有两性的较为活泼的金属：在空气中会迅速被氧化而在表面生成均匀致密的氧化铝膜，它具有良好的防蚀保护作用，因此，裸铝套可以架设在大气中。但是在地下或水下，特别是在化工腐蚀环境中，氧化铝膜会被损坏而使铝套产生局部腐蚀穿孔。因此，用于这种场合的铝套，必须采用聚氯乙烯或聚乙烯外套来保护它[45]。

(3) 铜套 铜或铜合金有时也用来制作电缆密封护套。铜套通常采用冷拔的方法制造，如矿物绝缘电缆(MI)，见图 6。铜合金(青铜或黄铜)套则用带材纵包焊接的方法，通常加以轧纹，可防止白蚁、蠹虫、木蜂等昆虫和啮齿类动物的破坏[47]。

(4) 钢套 钢用作电缆护套有两种：钢管和焊接皱纹钢套[48]。

用钢管（无缝的或焊接的）作为高压电缆的护层已有将近 60 年的历史。为防止生锈和减小牵引电缆的张力，钢管内壁在清理干净后应涂上环氧漆。钢管的外壁也应经喷砂、涂胶粘剂和包覆大约 1.5mm 厚的高密度聚乙烯套或由沥青、砂、玻璃纤维等构成的沥青玛蹄脂(somastic)涂层以防腐蚀。防蚀层必须经过火花检验合格。把每根长度为 12m 的经防蚀处理的钢管直接埋入地下，并焊接成所需长度，在焊接处用 X 射线或萤光检查合格后，用热收缩聚烯烃套管或沥青玛蹄脂作防蚀保护。把无铅套的油浸纸绝缘缆芯拉入钢管，然后充入绝缘油或干燥氮气，在电缆运行期间，其压力可高达 1.40MPa。因此，钢管充油电缆的额定电压可达 500kV。

把钢带纵包在电缆缆芯上并经焊接和轧纹而制得的焊接皱纹钢套具有与钢管一样的密封性，并且可以弯曲，可用于地下直埋不须金属铠装增强。但其耐蚀性极差，无论在什么使用环境中，都必须在钢套外面施加防蚀覆盖层。该覆盖层一般由沥青涂料或热熔胶、聚氯乙烯外套或聚乙烯外套所构成。主要用于高聚物绝缘并须充气维护的通讯电缆。

4.1.2. 粘结套

粘结套是用金属复合带或金属带与塑料套粘结而成一体的防潮套。复合带由金属带与塑料层压制成。用作粘结套的有复合铝带和复合铅带两种[49,50]。

(1) 复合铝带 在 0.15mm 或 0.20mm 厚的铝带的一面或两面层压 0.05mm 厚的乙烯-丙烯酸共聚物而制成的复合带。

(2) 复合铅带 在 0.05mm 厚的铅带两面层压乙烯-丙烯酸共聚物而制成的复合带，总厚度约 0.4mm。

把复合带纵包在电缆缆芯上，带边搭接，然后挤包聚乙烯套，依靠挤包聚乙烯套的热量或在搭接处附加热源使搭接缝间、复合带与聚乙烯套间的共聚物熔融，从而使它们相互粘结成一体。如此制得的粘结套，若用复合铝带，则称铝-聚乙烯粘结套；假若采用的是复合铅带，则称铅-聚乙烯粘结套。

粘结套具有与金属套相接近的密封性，防潮性能仅次于金属套，而柔软性则几乎与塑料套相同。由于制造工艺简单，因此其用途也越来越广泛。起初仅应用于塑料绝缘的通讯电缆，以后又发展到光缆。如今，在要求耐化学药品性的化工环境中，电力电缆和控制电缆也要用到它。对于水分十分敏感的交联聚乙烯或聚乙烯绝缘电缆，也有采用粘结套防潮的趋向，并且已有在 110kV 级超高压交联聚乙烯绝缘电力电缆中应用的实例[51]。

不过，粘结套决不可能完全取代金属套，因为它毕竟存在着一个并非完全密封的搭接缝，或多或少具有一定的透过性。因此，在纸绝缘电缆中的应用将受到限制。

不用复合带而直接用金属带纵包或绕包在电缆缆芯上，然后涂上热熔胶再挤包聚氯乙烯套或聚乙烯套也可制得粘结套。其特点是金属带的材质和厚度不受限制，而且成本更低。

4.2. 铠装层

包覆在电缆上起机械增强或保护作用的金属覆盖层称为电缆铠装层。按形态可分为联锁铠装、带铠装和线铠装三类。

4.2.1. 联锁铠装

在美国、加拿大等地，建筑物的电线电缆，大量采用联锁铠装。它是采用镀锌钢带先经轧纹后再绕包在电缆缆芯上而制成的，因其带边相搭扣(联锁)而得名。其特点是具有极好的耐冲击性和柔软性，安装敷设比较方便。

联锁铠装也用于油井或盐井用电缆。在严重腐蚀的场合，可用蒙乃尔(Monel)高强度耐蚀镍铜合金代替镀锌钢[52]。

根据不同的用途，联锁铠装还可用铝、锡青铜等材料制成。

4.2.2. 带铠装

带铠装大量使用的是低碳钢带，厚度有 0.2、0.3、0.5、0.8mm 四种。普通钢带因在贮运过程中容易生锈，在中国已不使用。按 GB2952—89 要求，铠装钢带必须涂漆或镀锌。铠装层由 2 层钢带呈螺旋状间隙绕包在电缆上构成，上、下层钢带的间隙不准重叠。适用于地下直埋敷设。为防止钢带的腐蚀，过去曾使用油麻沥青外被层包覆在铠装层上，因防蚀效果欠佳，在中国，从 1990

年起已为聚氯乙烯套或聚乙烯套所代替。

采用青铜（Cu90%-Sn10%）带或铜带绕包作为铠装层，可以防止白蚁和啮齿动物的破坏，并且有比镀锌钢带更好的耐蚀性。在自容式铅套充油电缆中，则用黄铜带（Cu-Zn）或不锈钢带绕包作为铠装层，特称加强层。在直埋式通讯电缆中，有时也用覆铜不锈钢带（在0.05mm厚的不锈钢带的两面，用冶金方法分别覆上0.05mm厚的铜）来代替青铜带（0.25mm厚）[52]。其优点是：不锈钢层提供了防啮齿动物的保护，而铜层则可作为雷击时对地泄流的低阻通路。此外，也有采用铝带、合金铝带绕包作为电缆铠装的情况。

4.2.3. 线铠装

线铠装主要使用的是镀锌低碳钢丝，其拉伸强度为343～490MPa。用许多根以一定节距紧密地绕包在电缆上，可以承受较大的张力。适用于海底、钻井、竖井、电梯和挖掘机等电缆。为防止盐水的腐蚀以提高铠装钢丝的使用寿命，在每一钢丝上可以挤包上1.0mm厚度的聚乙烯套或粉末涂覆上0.4mm厚度的聚乙烯防蚀层[53]。在日本，也有采用聚氯乙烯溶胶添加SiC粉末来涂覆铠装钢丝的，称为耐磨防蚀钢丝。该钢丝用于海底电缆，可以提高防蚀层的耐磨性[54]。此外，日本也有用纤维增强塑料（FRP）丝作铠装的，即就不存在腐蚀的问题了[55]。

在探测电缆中，由于长度较长，为减小电缆的尺寸和自重，通常使用高强度镀锌钢丝作铠装。其拉伸强度的要求为1176～1862MPa。

4.3. 非金属护层

用非金属材料制作的电缆护层称非金属护层。它包括挤出护套、编织层、绕包层、以及油膏填充等。挤出护套有热固性护套和热塑性护套两类。

4.3.1. 热固性护套

热固性护套是用橡胶或塑料采用挤出方式并经硫化或交联而制成的无缝套。使用的材料主要是氯丁橡胶、丁腈橡胶、氯磺化聚乙烯、氯化聚乙烯和交联聚乙烯。其作用是保护电缆绝缘不被环境老化和机械损伤。

（1）氯丁橡胶护套　氯丁橡胶简称PCP或CR，商品名Neoprene。主要用作橡皮绝缘电缆的护套。氯丁橡胶具有杰出的耐日光、耐水、耐化学、耐油和阻燃性能，并且有优良的坚韧性，因此在矿用移动式电缆和阻燃电缆中被大量使用。但其电性能较差，不宜作为电缆绝缘。

（2）丁腈橡胶护套　丁腈橡胶简称NBR。丁腈橡胶具有优越的耐油和耐热性能，主要用作油矿电缆、飞机汽车拖拉机用电线和电机引接线的护套。但其电性能不佳，不宜作为电线电缆的绝缘。

（3）氯磺化聚乙烯护套　氯磺化聚乙烯简称CSPE，商品名Hypalon。在固定敷设的场合，可用以代替氯丁橡胶，因为氯磺化聚乙烯更加耐热和耐潮。此外，氯磺化聚乙烯还有足够好的电气特性，还可作为电线电缆的绝缘。但主要作为电厂、核电站、矿山、船舶、机车车辆用电线电缆的护套，见图7。

（4）氯化聚乙烯护套　氯化聚乙烯简称CPE。其耐热性、耐候性、耐油性、耐化学药品性、耐臭氧、耐电晕和阻燃性均佳，具有良好的抗撕裂、耐屈挠、耐磨等机械性能、但电绝缘性能不佳，故主要用作电线电缆的护套材料。如混入高电导性炭黑，则电阻比较稳定，适宜作高压电力电缆的半导电屏蔽层。

（5）交联聚乙烯护套　用交联聚乙烯制作电缆护套，可以提高耐热性、耐候性、耐环境应力开裂性和机械强度。在制作阻燃聚乙烯护套时，交联可使氧指数提高。

4.3.2. 热塑性护套

热塑性护套是用热塑性塑料采用挤出方式制成的无缝套。使用材料主要有聚氯乙烯、聚乙烯和聚酰胺。其主要作用是保护电缆绝缘免遭环境老化并提供机械保护或防蚀保护。

（1）聚氯乙烯护套　聚氯乙烯简称PVC。因价廉和加工容易，且各项性能比较全面，是最普遍使用的电缆

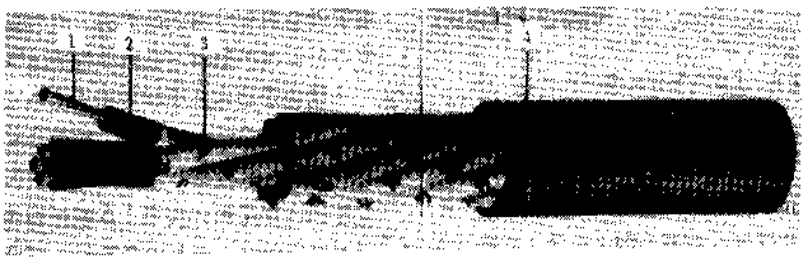


图7　船用控制电缆

1—镀锡铜导体（14芯）；2—乙丙橡胶绝缘；3—印字标志；4—氯磺化聚乙烯护套

护套料。适用于各种通用电线电缆。添加阻燃剂可以很容易地制得高阻燃聚氯乙烯护套料，适于制作成束敷设场合用的电缆护套，对于聚氯乙烯绝缘电缆，可以达到国际电工委员会(IEC)332-3A类的阻燃性能要求。但燃烧时释出具有毒性和腐蚀性的氯化氢气体，发烟量也较大，不宜用于地铁、地下商场、医院、核电站、石油平台、计算中心等人员集中不易疏散和贮存贵重物品的场所。

(2) 聚乙烯护套 耐湿性比聚氯乙烯好，透潮性比聚氯乙烯小，广泛用作塑料绝缘通讯电缆的护套和铅套、铝套等金属护层的防蚀外套。其优点是磨擦系数较小，便于穿管敷设，在阴极保护的场合，具有耐受直流电压的电渗作用，且因其绝缘电阻高可使阴极保护设备所需的整流器容量减到最小。但要注意在涂覆润滑剂进行牵引时，必须采用高分子量的聚乙烯树脂，以防应力开裂；在大气中架设时，必须添加2～3%的炭黑，以防紫外线辐照开裂；在与洗涤剂或化学试剂等直接接触的场合，必须选用熔体指数在0.3以下且分子量分布范围较窄的聚乙烯，以防产生环境应力开裂。此外，聚乙烯是易燃材料，在要求阻燃的场合，必须添加阻燃剂，或与含卤高聚物共混，若采用无机阻燃剂，则可以制得无卤低烟阻燃聚乙烯。

在一根具有同心中性线的主电缆或两至更多辅助电缆上沿纵向挤包高密度聚乙烯导管，并使电缆截面在导管截面中所占面积约为50%或更小。如此制成的导管电缆，即使直径大至76mm，也具有足够的柔软性而可以盘卷在标准电缆盘上并装运到敷设场所[52]。其特点是，如有需要，电缆可以从导管中撤出和更新，因而可以显著的节约劳力费用，如图8。图中在高电压主导体缆芯外依次包覆半导电乙丙橡胶导体屏蔽、乙丙橡胶绝缘层、半导电乙丙橡胶绝缘屏蔽、同心中性导体及最外层高密度聚乙烯导管。



图8 主配电导管电缆

(3) 聚酰胺护套 聚酰胺简称PA，商品名Nylon、尼龙。因具有极好的机械坚韧性而用作电线电缆的护套，并允许减薄主绝缘的厚度。但要在较大电缆上挤包薄的尼龙护套相当困难，因此仅适用于小尺寸的电线电缆。此外，用尼龙11或尼龙12制作薄护套，可以有效地抗御白蚁的破坏。

4.3.3. 热塑性弹性体护套

热塑性弹性体(TPE)是既有热塑性又富有弹性的新型高聚物材料。这种材料可以采用热压加工制作电缆的被覆层，但不需硫化或交联，而具有橡皮的特性，从加工性能来看，它属于热塑性塑料的范畴。在电缆工业中已经实用的有聚氨酯热塑性弹性体和乙烯-醋酸乙烯共聚物等，

电缆在火灾中的危害性和严重性已越来越引起人们的关注，具有优良阻燃特性的电线电缆便应运而生。但是，这些阻燃电线电缆绝大多数都是采用含卤的橡皮和塑料或添加含有卤素的阻燃剂来制作被覆层的。火灾时它们将被燃烧而发出较大的烟，并释出具有毒性和对设备具有强烈腐蚀性的卤化氢气体，即造成所谓二次灾害。因此，在地铁、地下商场、医院、购物中心、情报中心、石油平台、客轮和核电站（核岛部分）等场合，使用这种阻燃电线电缆是不安全的。因此，人们要求电线电缆既要阻燃，又要无卤低烟，即提供所谓无卤、低烟阻燃电线电缆是必然的[56～62]。

试验表明，要使被覆层材料具有无卤低烟阻燃的性能，必须在聚烯烃材料中添加大量的无机阻燃剂。在这方面，热塑性弹性体是最可胜任的材料之一，因为它与无机材料有很好的相容性，例如在100份醋酸乙烯含量为45%左右的乙烯-醋酸乙烯共聚物中，添加150～200份经表面活性处理的氢氧化铝等而制得的电缆护套料，就能满足无卤低烟阻燃的要求。其机械性能虽有所降低，但并不影响实际应用。

目前，除无卤低烟阻燃外，化学工业已可提供具有耐低温、耐磨耗、耐溶剂和色牢度优良的各种规格的热塑性弹性体。当然，并非任何品级热塑性弹性体都具有这些特性。它在电缆工业中的推广应用，主要取决于加工工艺和价格[52]。

4.3.4. 编织层、绕包层

编织层由天然或无机纤维构成。用于电线电缆的机械保护，也可用作色标。具有柔软和不自行松散的特点。家用电器的电源线，特别是电热器具用的花线，其外被覆层就是用棉纱编织而成的。玻璃丝或石棉编织层则用来弥补某些护套材料在耐热性能方面的不足。

绕包层是由纤维材料纺成的纱或线及其编织而成的带、非织造布带、橡皮带、塑料带绕包而成。最常用的材料是麻和聚丙烯。主要用作成缆缆芯的包扎带、铠装电缆的内衬层和外被层、双钢丝铠装的隔离层等。麻是天然纤维材料，容易受潮腐烂，因此使用时必须先用防腐剂（在半沥青中加入环烷酸铜）进行预浸渍处理。把预浸渍麻纱绕包到电缆上后，还要热涂沥青及防止线间粘合的涂料（白垩粉）。这种加工工艺比较落后，而且污

染工作环境，现在在中国已经基本淘汰了。在内衬层，代之以在抄造过程中就加入防腐剂的非织造麻布带；在外被层，代之以塑料套，使防腐蚀性能大大提高。唯有在钢丝铠装的海底电缆中还用到它。因为在这种场合，浸渍麻线绕包外被层可以防止电缆受扭转时钢丝铠装可能出现的“鸟笼”现象，并且提供一个电缆在安放牵引和制动时的耐磨面。不过，从耐腐性和机械强度角度出发，它也将被聚丙烯纺线或混纺线所代替。

5. 经济概况

在中国，电缆工业是机械工业中一个极其重要的组成部分。据国家统计局统计，1988年的总产值达到85.05亿元，占全国国民经济总产值的0.86%，高于美国（0.2%强）、日本（0.4%强）等工业发达国家的比重。也是中国投资效益最佳的行业之一。

电线电缆的生产和质量，在物质条件方面，一靠优质的原材料，二靠先进的生产设备。1988年，中国化工行业为电缆行业提供的被覆层材料有：塑料116.2kt（其中聚氯乙烯95.2kt、聚乙烯20kt、聚丙烯1kt）、橡胶27kt（其中天然胶13.6kt、丁苯胶8.3kt、氯丁胶4.6kt）和绝缘漆15.7kt，基本上满足了生产的需要。

除通用电线电缆产品可以大量生产外，中国的大型电缆厂家已有能力生产500kV的超高压充油电缆、110kV级交联聚乙烯电缆、1.3μm波长的光纤光缆、符合IEC标准的船用电缆、耐高温绕组线以及各种各样特殊要求的电线电缆等。1988年电缆用铜324.1kt用铝151.4kt，因此，就生产能力而言，中国电缆工业除可满足国内的需要外，还可提供出口。

6. 质量标准和试验

电线电缆的质量是依据相应标准的要求和试验来提供保证的。除了对原材料的质量有标准规定外，对产品的结构和性能也都有严格的规定。

在中国，电线电缆被覆层用材料的技术要求和制成电线电缆产品后的技术要求，以及相应试验方法，可查阅中国国家标准。

在试验方法方面，通常分型式试验（type test）、抽样试验（sample test）和常规试验（routine test）三类。

型式试验是在产品设计定型投产之前所必须进行的试验。一般只做一次，只有在所用材料、结构和主要工艺有变更而可能影响产品性能时才须重复进行。这种试验通常是破坏性的。例如要确定绝缘层是否能达到设计所要求的使用寿命，就必须在选定的温度下进行热老化试验，并按照Arrhenius公式推定其允许连续工作的温度。对于核电站核岛用的电线电缆，设计寿命为40年，则必须进行一系列的热老化、γ射线辐照（在美国规定总剂量为2MGy）以及在高温蒸汽和喷洒化学药剂的同时施加额定电压电流的模拟现场事故试验。在要求低烟、阻燃的场合，除对所用材料必须作氧指数的测定外，还必须对成品进行燃烧试验，这在GB12666－90标准中有详细的规定。

抽样试验是制造厂按制造批量抽取完整的电线电缆并从其上切取试样或元件进行的试验，通常是定期进行的。这种试验在实质上也是破坏性的。如结构尺寸的检查、机械性能以及各种特种性能的试验。

常规试验也称出厂试验，是由制造厂对提供用户的全部成品电线电缆所进行的试验。它是非破坏性的。为确保产品的质量，即使在生产过程中，制造厂家也必须按照标准要求进行这种试验，以作为中间控制，保证产品在最终验收时能够合格。常规试验通常有火花试验、耐电压和局部放电试验、最小绝缘电阻和最大导体电阻试验、传输特性试验等。

参考文献

[1] 大和和夫编，“電線・ケーブル ハンドブック”，改訂新版，丸海堂，東京，1976年。

[2] 上海市电缆研究所编，《电线电缆》，机械工业出版社，北京，1975年。

[3] Schwab, A. M. et al., *Rev. Gen. Electr.*, (10), 2～4 (1989).

[4] Simon, C. et al., *Rev. Gen. Electr.*, (10), 5～10 (1989).

[5] Philbrick, S., *Rev. Gen. Electr.*, (10), 11～14 (1989).

[6] Monteys, J., *Rev. Gen. Electr.*, (10), 15～16 (1989).

[7] Cabaux, J., *Rev. Gen. Electr.*, (10), 17～19 (1989).

[8] Schaedlich, H., *Rev. Gen. Electr.*, (10), 20～23 (1989).

[9] 森川裕治等，フジクラ技報，(77)，17～27 (1989).

[10] 鈴木貞二等，フジクラ技報，(77)，1～11 (1989).

[11] 千葉毅，電設工業，**36** (3)，51～56 (1990).

[12] 益尾和彦等，電設工業，**36** (3)，6～12 (1990).

[13] 井上一等，電気学会交通，電気鉄道研究会資料，TER-90 (1～5)，11～20 (1990).

[14] 《电线电缆手册》编写组编，《电线电缆手册》，第二册，机械工业出版社，北京，1980年。

[15] Taralli, C. et al., “Proc. Int. Conf. Large High Voltage Electr. Syst., **32nd**”, (1), pp. 21.09.1～21.09.4, 1988.

[16] Schuppe, W. D., *Energiewirtsch Tagesfragen*, **39** (12), 834～837 (1989).

[17] Nagasaki, S. et al., “Proc. Int. Conf. Large High Voltage Electr. Syst., **32nd**”, (1), pp. 21.01.1～21.01.8 (1988).

[18] 八木沢喜一，田辺輝義等，古河電工時報，(84)，11～18 (1989).

[19] Ogawa, K. et al., *IEEE Trans. Power Deliv.*, **5** (1),

26～32 (1990)。
[20] 福田畔夫等，古河電工時報，(51)，1～10 (1972).
[21] Tabata，T. et al.，*IEEE Trans. Paper*，(71)，551 (1971).
[22] 久恒豊一等，古河電工時報，(53)，15～24 (1972).
[23] 徐应麟，電世界，24 (8)，20～21 (1983)。
[24] Eichhorn，R. M.，*IEEE Trans. Electr. Insul.*，12 (1)，(1977).
[25] Perret J. 等著，雷清泉译，《交联聚乙烯绝缘电力电缆译文集》，(1)，17～30 页，哈尔滨电工学院，哈尔滨，1979 年。
[26] Sletbak，J. et al.，*IEEE Trans. Electr. Insul.*，El-12 (6)，(1977).
[27] Matsuba，H. 等著，杨加祥译，《交联聚乙烯绝缘电力电缆译文集》，(1)，55～66 页，哈尔滨电工学院，哈尔滨，1979 年。
[28] Franke，E. A. 等著，麻森译，《交联聚乙烯绝缘电力电缆译文集》，(1)，49～54 页，哈尔滨电工学院，哈尔滨，1979 年。
[29] 范宗怀，"电解质和结晶形态对聚乙烯中水树枝生长的影响的研究"，博士论文，西安交通大学，西安，1989 年。
[30] Fan Zong Huai，"The Effect of Silver Ions on the Formation of Water Trees"，Dissertation Third International Conference on Polymer Insulated Power Cables (France)，1991. 3.
[31] 徐应麟、刘柏贤，《1989 年会论文摘要汇编》，上海市腐蚀科学技术学会，1989 年。
[32] 同仁，电线电缆，(3)，42～44 (1983)。
[33] 刘子玉，电线电缆，(6)，1～4 (1986)。
[34] Fugène F. 著，徐应麟译，电线电缆，(3)，53～55 (1986)。
[35] Watanabe，Y. et al.，*IEEE Trans. Power Deliv.*，3 (1)，(1988).
[36] Allam，E. M. et al.，*CIGRE*，(Sep.)，21～26 (1988).
[37] 邓长胜，电线电缆，(5)，37～42 (1990)。
[38] 《电线电缆手册》编写组编，《电线电缆手册》，第一册，106～178 页，机械工业出版社，北京，1978 年。
[39] GB 2900.10—84，电工名词术语。
[40] 沈阳电缆厂，电线电缆，(3)，29～35 (1976)。
[41] 沈阳有色金属学校，电线电缆，(3)，36～41 (1976)。
[42] CN-ZL 85107231 (3，14，1990)，李正堂。
[43] CN-ZL 89200003.1 (6，6，1990)，李正堂、徐应麟。
[44] 徐应麟，电线电缆，(4)，20～25 (1974)。
[45] 徐应麟编著，《铅包通信电缆的腐蚀和防护》，61～166 页，人民邮电出版社，北京，1980 年。
[46] CCITT，*AP-V-No.* 56. Geneva，1972.
[47] Komerovsky，I.，*Rev. Gen. Electr.*，(10)，34～36 (1989).
[48] 刘子玉编，《电气绝缘结构设计原理·上册·电力电缆》，50～59 页，机械工业出版社，北京，1981 年。
[49] 汪景璞、邹元传编，《电缆材料》，96～102 页，机械工业出版社，北京，1983 年。
[50] Bow，K. E.，*IEEE Trans. Power Deliv.*，5 (1)，47～53 (1990).
[51] 徐应麟，电线电缆，(6)，2～6 (1990)。
[52] "Kirk-Othmer"，3rd ed.，vol. 13，pp. 564～590，1980.
[53] 徐阿红，材料保护，(2)，18～22 (1981)。
[54] 関口明良等，施設，32 (6)，102～107 (1980)。
[55] 安里哲文等，古河電工時報，(75)，151～158 (1985).
[56] 矢地竹男等，電設工業，36 (2)，24～31 (1990).
[57] 大本勝美，電気と工事，(Jan 別冊)，113～131 (1990)。
[58] 藤村俊一等，古河電工時報，(75)，181～190 (1985).
[59] Colla，L. et al.，*Wire Ind.*，57 (674)，97～101 (1990).
[60] Tronchet，M.，*Rev. Gen. Electr.*，(10)，46～48 (1989).
[61] 徐应麟、王元宏、夏国樑编，《高聚物材料的实用阻燃技术》，323～340 页，化学工业出版社，北京，1987 年。
[62] 娄尔康编著，《现代电缆工程》，193～229 页，辽宁科学技术出版社，1989 年。

dianyong chenji

电泳沉积 Electrophoretic Deposition

见涂装过程。

dianzi huagong cailiao

电子化工材料　Electronic Chemicals

刘锡洹　无锡化工研究设计院（统稿，1，2，4，7，11，12，15）
徐京生　化学工业部科学技术情报研究所（5，6，9，10，13，16，17，18，19）
周国芳　化学工业部科技司（3，8，14）

1. **概述**…… 467
1.1. 电子化工材料定义…… 467
1.2. 电子化工材料的近期发展和分类…… 467
1.3. 半导体及印刷电路板…… 467
1.3.1. 半导体…… 467
1.3.2. 印刷线路板…… 467
2. **基材**…… 467
2.1. 半导体基材…… 468
2.1.1. 硅晶片…… 468
2.1.2. 砷化镓…… 469
2.1.3. 蓝宝石上外延硅片…… 469
2.1.4. 钆镓铝榴石…… 469
2.1.5. 陶瓷基片…… 470
2.2. 印刷线路覆铜箔层压板…… 470
3. **硅单晶片的磨抛材料**…… 470
3.1. 研磨材料…… 471
3.1.1. 磨料…… 471
3.1.2. 磨液选择…… 471
3.1.3. 研磨材料的配制…… 472
3.2. 抛光材料…… 472
3.2.1. 抛光液的进展…… 472
3.2.2. 抛光液的制法…… 473
4. **光致抗蚀剂**…… 474
4.1. 印刷线路板用光致抗蚀剂…… 474
4.1.1. 干膜抗蚀剂…… 474
4.1.2. 丝网印料用光致抗蚀剂…… 474
4.1.3. 液体抗蚀剂…… 475
4.2. 集成电路生产用光致抗蚀剂…… 475
4.2.1. 紫外光致抗蚀剂…… 475
4.2.2. 深紫外抗蚀剂…… 476
4.2.3. 电子束抗蚀剂…… 476
4.2.4. X射线抗蚀剂…… 477
4.2.5. 离子束抗蚀剂…… 477
4.2.6. 集成电路用各种抗蚀剂的比较与展望…… 477
5. **酸和腐蚀剂**…… 479
5.1. 半导体用酸和蚀刻剂…… 479
5.2. 印刷线路板用腐蚀剂和酸…… 480
5.2.1. 腐蚀剂…… 480
5.2.2. 酸…… 481
6. **清洗剂和溶剂**…… 481
7. **光致抗蚀剂配套试剂**…… 481
7.1. 去胶剂…… 481
7.2. 干膜显影剂…… 482
7.3. 正型光致抗蚀剂显影剂…… 482
7.4. 负型光致抗蚀剂显影剂…… 483
7.5. 光致抗蚀剂增粘剂…… 483
8. **超大规模集成电路用试剂**…… 483
8.1. 综述…… 483
8.2. 制备工艺和提纯技术…… 485
8.2.1. 无机试剂…… 485
8.2.2. 有机试剂…… 485
8.3. 保证质量的几个环节…… 485
8.3.1. 净化环境…… 485
8.3.2. 合理选择材质…… 485
8.3.3. 严格控制原材料质量…… 485
8.3.4. 保证过滤质量…… 485
8.3.5. 抓好后工序…… 485
8.4. 发展趋向…… 486
9. **高纯超净特种气体及金属有机化合物**…… 486
9.1. 高纯超净特种气体…… 486
9.1.1. 品种及质量要求…… 486
9.1.2. 生产工艺的特点…… 487
9.1.3. 分析、包装…… 487
9.1.4. 生产厂及市场…… 487
9.2. 金属有机化合物（MO源）…… 487
9.2.1. 品种及质量要求…… 487

9.2.2. 制备工艺的特点 …… 488
9.2.3. 分析、包装和安全 …… 488
9.2.4. 生产厂家及市场 …… 488
10. 掺杂剂 …… 488
10.1. 液态掺杂剂 …… 489
10.2. 气态掺杂剂 …… 489
10.3. 固态掺杂剂 …… 489
10.4. 生产厂家 …… 489
11. 掩模 …… 489
11.1. 焊剂掩模 …… 489
11.1.1. 丝网掩模 …… 489
11.1.2. 干膜掩模 …… 489
11.2. 集成电路光刻用掩模 …… 490
11.2.1. 紫外光刻用掩模 …… 490
11.2.2. X射线光刻用掩模 …… 490
11.2.3. 离子束光刻用掩模 …… 490
12. 封装材料 …… 491
12.1. 陶瓷封装材料 …… 491
12.2. 塑料封装材料 …… 491
12.3. 封装料的发展趋向 …… 493
13. 镀覆化学品 …… 493
13.1. 化学镀铜预备工序用化学品 …… 493
13.1.1. 除污工序 …… 493
13.1.2. 软腐蚀工序 …… 493
13.1.3. 敏化剂预浸渍工序 …… 493
13.1.4. 敏化剂浸渍敏化工序 …… 493
13.2. 化学镀铜用化学品 …… 493
13.3. 电镀铜用化学品 …… 494
13.4. 电镀锡/铅（焊料）用化学品 …… 495
13.5. 电镀金用化学品 …… 495
13.6. 电镀镍用化学品 …… 496
13.7. 其它镀覆工艺用化学品 …… 496
13.7.1. 电镀锡用化学品 …… 496
13.7.2. 电镀铑用化学品 …… 496
14. 液晶 …… 496
14.1. 液晶器件（LCD）开发情况 …… 496
14.2. 液晶材料类型及市场情况 …… 497
15. 浆料 …… 497
15.1. 导体浆料 …… 498
15.1.1. 厚膜用导体浆料 …… 498
15.1.2. 电容器用导体浆料 …… 499
15.1.3. 液晶用导体浆料 …… 499
15.1.4. 导体浆料的发展方向 …… 499
15.2. 电阻浆料 …… 499
15.2.1. 混合集成电路和电阻网络用电阻浆料 … 499
15.2.2. 可变电阻器即电位器浆料 …… 500
15.2.3. 高压电阻浆料 …… 500
15.3. 介质浆料 …… 500
15.3.1. 包封介质浆料 …… 500
15.3.2. 交叉和多层介质浆料 …… 501
15.3.3. 印刷和烧结电容介质 …… 501
15.3.4. 电阻、介质浆料的发展方向 …… 503
15.4. 市场情况及生产厂商 …… 503
16. 高纯金属 …… 504
16.1. 铝及其合金 …… 504
16.1.1. 电解电容器用电极箔 …… 504
16.1.2. 半导体布线用铝材 …… 504
16.1.3. 半导体器件的接线材料 …… 505
16.2. 高纯金 …… 505
16.3. 高纯铜 …… 505
16.4. 高纯铅 …… 505
16.5. 高纯锌 …… 505
16.6. 高纯难熔稀有金属 …… 505
16.7. 高纯稀散金属 …… 506
16.8. 高纯稀土金属 …… 506
16.9. 电容器级钽 …… 506
16.10. 高纯贵金属 …… 506
16.11. 纯度测定方法 …… 506
16.12. 市场情况 …… 506
17. 胶粘剂 …… 507
17.1. 装片用导电胶粘剂 …… 507
17.1.1. 装片用胶粘剂的组成 …… 507
17.1.2. 装片胶粘剂应具备的性能 …… 508
17.2. 固定位置用的胶粘剂 …… 509
17.3. 印刷线路板用耐镀覆胶膜 …… 509
17.4. 电子零部件装配用胶粘剂 …… 509
17.5. 市场情况 …… 509
18. 超纯水制备用化工材料 …… 510
18.1. 超纯水的水质要求 …… 510
18.2. 超纯水制备装置中的化工材料 …… 510
18.2.1. 溶解氧清除装置 …… 510
18.2.2. 反渗透（RO）装置的改进 …… 511
18.2.3. 连续离子交换装置 …… 511
18.2.4. 超滤膜组件 …… 511
18.2.5. 管路系统 …… 511
19. 层间绝缘膜和表面保护膜材料 …… 511
19.1. 非感光性层间绝缘和表面保护膜 …… 512
19.1.1. 强度、伸长等性能 …… 512
19.1.2. 吸湿性和介电常数 …… 512
19.1.3. 耐热性和热膨胀系数 …… 512
19.1.4. 平坦性 …… 512
19.1.5. 蚀刻性 …… 512
19.1.6. 粘附性与耐溶剂性 …… 512
19.2. 感光性层间绝缘膜 …… 512

19.3.　层间绝缘膜和表面保护膜的生产厂家 … 513
参考文献 …… 513

1. 概　述

1.1. 电子化工材料定义

电子化工材料一般泛指电子工业所用的化工材料，即电子元器件、印刷线路板、工业及消费类整机生产和包装用各类化学品及材料。而电子化学品往往仅指半导体行业中电子元器件、集成电路及印刷线路板行业生产使用的专用化工材料，相对于前者为狭义的电子化工材料，本条仅论及后者。

1.2. 电子化工材料的近期发展和分类

电子材料是电子信息产业发展的支柱，电子化工材料在品种上约占电子材料的50～60%，美国杜邦公司的电子化工部已为电子信息产业生产9000种化工产品[1.1]。

随着电子工业的发展，八十年代，国际电子化工市场以平均年增长12～13%的速度发展，至1990年世界电子化工销售额已达100亿美元（1990年世界电子信息产业的产值已突破7000亿美元）[1.1][1.3]。

据统计集成电路需用电子材料488种、其中化工材料有306种、印刷线路板及元器件用化工材料有数百种，为便于叙述，将上述产品按用途分成以下18大类：即

基材
抛磨材料
光致抗蚀剂
光致抗蚀剂配套试剂
酸及蚀刻剂
清洗剂及溶剂
高纯金属
超大规模集成电路生产用超净高纯试剂
高纯特种气体及MO源
掩模板
掺杂剂
封装材料
镀覆化学品
液晶显示器件用材料
浆料
胶粘剂
超纯水制备用化工材料
层间绝缘膜和表面保护膜材料

1.3. 半导体及印刷电路板

1.3.1. 半导体

半导体是指导电能力介于金属和绝缘体之间的材料，用半导体制备的二种主要元件是晶体管及集成电路（IC）（另见半导体）。前者在1947年发明，仅包含一个活性单元，是半导体发展史上的第一个里程碑[1.2]。早期的晶体管是用锗制造，以后发明硅晶体管，性能绝大部分超过锗。砷化镓等半导体材料的出现仅推动了光电子学。1958年包含多个活性单元的集成电路出现是半导体发展史上的第二个里程碑。集成电路的发展非常迅速，每块芯片上所能集成的元件数几乎每年翻一番。1987年研制成功的16兆位动态随机存贮器，每个芯片上已有3.5×10^7个元件。1990年美国、日本都已有商品1兆位动态随机存贮器供应市场。世界上最大的半导体制造者是美国的IBM公司（International Business Machines）其它著名的半导体生产单位有，德国的西门子（Siemens）、荷兰的菲利浦（Philips）、日本的日立（Hitachi）、东芝（Toshiba）和NEC等公司。

1.3.2. 印刷线路板

印刷线路板（printed circuit board）是由经树脂浸渍后的纸或玻璃纤维布板上覆以铜箔层压板制成，在板上可形成由导电通路构成的图形。这种图形可以是单面（单面板），也可以是双面或多面的。线路板（双面或多面板）上连以半导体元件如电阻、电容、电感等即形成特定的器件或机件。印刷线路板是电子工业中的基础零部件，八十年代，增长速度也较快，1990年全世界印刷线路板市场销售额达到139亿美元，其中美国为60亿美元，占世界销售额44%，年增长率达7.8%[1.3]。日本1989年销售额达9000亿日元[1.1]，年增长率竟高达13%。主要生产厂商有美国的IBM公司及西部电子公司（Western Electric）、西德的Telefunken、日本的NEC和日立化成等公司。

2. 基　材

基材（substrates）是制造半导体元件及印刷线路板的基础材料。如半导体工业用的材料硅、砷化镓、硅外延蓝宝石（SOS）、钆镓柘榴石（GGG）等，这些制造半导体元件用的基材均需单晶结构。

工业上用于制造印刷电路板的主要材料覆铜板，是用酚醛树脂、环氧树脂、聚酯树脂及聚酰亚胺树脂与纸

或玻璃纤维布与铜箔层压制而成。

2.1. 半导体基材 (semiconductor substrates)

2.1.1. 硅晶片

(1)类别 市场上见到的硅[7440-21-3]晶片(silicon wafers)有抛光晶片及外延晶片(即晶片有与自身相同晶向的一层硅层覆盖在晶片上)。所有晶片均用硅渗杂制成，掺入Ⅲ族元素 B、Al、Ga 或 In 可提供带正电荷的载流子——空穴，形成 P 型导电；掺入Ⅴ族元素 P、As 或 Sb 可提供带负电荷的载流子——电子，形成 n 型导电。市上所有硅晶片均属二种晶格：晶向(100)及(111)。

(2) 生产方法 硅晶片生产方法主要有坩埚直拉法(又称 CZ 法)及无坩埚区熔法(又称 FZ 法)两类。CZ 法生长电阻率低于 100Ω·cm 以下的硅单晶；FZ 法生长电阻率可高达 10000Ω·cm 的硅单晶[2.1]。这两种方法用量比例约为 8∶2。CZ 晶体主要用于集成电路及晶体管；FZ 法晶体主要用于整流器及可控硅整理器。晶体的最大直径目前已能分别达到 250mm 及 125mm。

直拉法是制备硅单晶的主要方法，见图 2.1。熔体盛在坩埚内，加热器用石墨制成，通以低压大电流加热。使用一根籽晶轴与熔体接触，待接触良好后往上提拉，籽晶和坩埚同时向相反方向旋转，生长的单晶可保持籽晶原来晶向 (100) 或 (111)。直拉法制备硅单晶的基本特点是投料量大、适宜生长大直径硅单晶，目前最大投料量为 60～100kg，生长直径可达 150～250mm。由于熔硅侵蚀石英坩埚，因此直拉硅单晶的含氧量较区熔法高，一般约为 $5\sim15\times10^{17}cm^{-3}$。

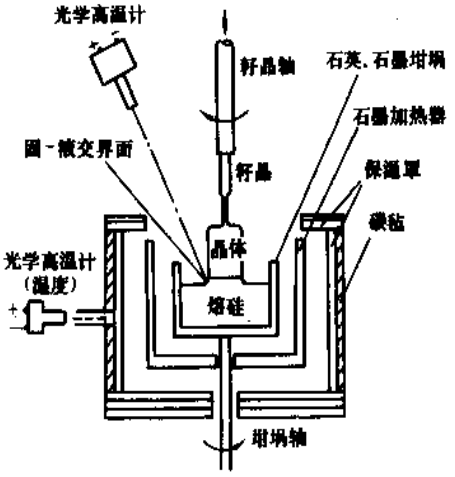


图 2.1 直拉法生长硅单晶示意图

区熔法见图 2.2，高频电磁场感应加热存在着托浮力，因此可以采用悬浮区熔方法熔炼和生长硅单晶。图中多晶硅棒用高频感应线圈加热，目前使用单匝线圈，其线圈内径小于硅棒直径。保持熔区稳定的力是高频电磁场对熔硅施加的托浮力和表面张力；熔硅的重力和上，下轴旋转产生的离心力则是造成熔区不稳定的力。线圈与硅棒耦合很紧，使熔区变短，托浮力增加可使区熔硅单晶的直径增加，再配合压粗工艺目前已能制成直径为 125mm 无位错区熔硅单晶。区域提纯是利用"分凝效应"和蒸发效应来提纯硅棒，并控制晶体中的杂质浓度。由于悬浮熔区不与任何容器接触，几乎不受污染，又能连续多次进行区域提纯，因而可以得到很高纯度的晶体。

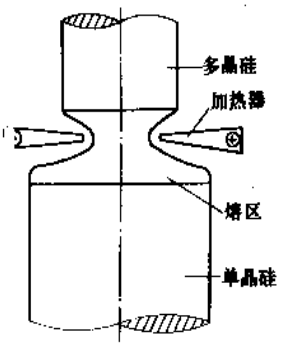


图 2.2 区熔大直径硅单晶的熔区图

(3) 性质 硅在常温下稳定，仅与氟发生作用，在高温下硅能与氯、氧、水蒸气等作用，生成四氯化硅、二氧化硅。硅在熔融状态下还能与氮、磷等反应生成氮化硅及碳化硅。抛光硅片的尺寸、厚度规格参见 SEMI[2.2]。

(4) 应用及市场 硅片是一种性能优越、资源丰富，工艺成熟和应用广泛的元素半导体材料。主要用于制造集成电路、晶体管、二极管、整流元件、光电池、粒子探测器，用量最大的领域是集成电路。

目前硅单晶，销售量最大的是美国、日本及西德，1986～1990 年平均年增长率为 28.6%，增长情况如表 2.1 所示。

表 2.1 1986～1990 年世界单晶硅市场情况[2.3]

指标＼年份	1986	1987	1988	1989	1990
单晶硅市场量，t	3781	4957	5647	7830	9936
比上年增长，%	32.7	31.3	13.9	39.2	26.4
1986～1990 年均增长率，%	28.6				

美国预计 1991～1995 年硅片的年均增长率将在

12%左右[2,3]。

2.1.2. 砷化镓

砷化镓（gallium arsenide）[1303-00-0] 为化合物半导体单晶。由熔融镓与砷蒸气或砷化合物在高温下反应生成砷化镓熔体而后用水平直拉法制备单晶，制备 GaAs 单晶方法还有液封直拉法（LEC）及高压原位合成的液封直拉法（HP-LEC 法）。通常市售晶片直径为 5.08 及 7.62cm。大量砷化镓用作发光二极管的基材，还用于其他分立元件如场致效应晶体管、甘氏二极管及肖特基势垒二极管，此外砷化镓还是一种快速电子基材，可用于制作极高速集成电路。

主要的砷化镓供应商有日本的住友电气工业公司及三菱—孟山都公司。美国的 Morgan Semiconductor 及德国的 Wacker 公司。

2.1.3. 蓝宝石上外延硅片（SOS，silicon-on-sapphire）

SOS 外延是在蓝宝石（α-Al_2O_3）或尖晶石（$MgO \cdot Al_2O_3$）等绝缘材料衬底上气相外延生长硅薄膜单晶[2,4]。

蓝宝石及尖晶石是优良的绝缘材料，具有熔点高、硬度大、结晶微密杂质难以侵入和化学稳定性好等优点。因此，在 SOS 外延生长的硅外延层上制作器件，具有器件功耗低、开关速度快、抗辐射、抗干扰性能好、器件工作温度范围宽、集成度高等特点。但制备方法较复杂而且费用昂贵，尽管如此，SOS 商品仍然是军事上某些特殊元件的主要原材料。

美国 SOS 基材主要用于军事上。联合碳化物公司及 Sappikon 是美国 SOS 基材的主要供应者。日本主要是东芝出于内部需要也应用少量 SOS 基材。

2.1.4. 钆镓柘榴石（GGG）

钆镓柘榴石（gadolinium gallium garnet）[12024-36-1] $Gd_3Ga_5O_{12}$由氧化钆及氧化镓用 CZ 法制成，用作晶片的单晶 GGG 典型的直径是 7.62cm 及 5～6μm 厚。GGG 主要用作磁泡存贮器的基材，比较新的元件可贮存大于

表 2.2　国际覆箔板型号对照

特性 \ 标准		GB4721—84	JIS C6482-6485	ASTM D1867	NEMA	MIL-P-13949F
酚醛树脂纸基高电性能	热冲孔性	CPFCP-01	PP-2	XXXP	XXXP	
	冷冲孔性	CPFCP-02	PP-3	XXXPC	XXXPC	
酚醛树脂纸基稍高电性能	热冲孔性		PP-4		XXPC	
	冷冲孔性		PP-5		XXPC	
酚醛树脂纸基一般电性能	热冲孔性	CPFCP-03	PP-6		XP	
	冷冲孔性	CPFCP-04	PP-7		XPC	
酚醛树脂纸基高电性能自熄型	热冲孔性	CPFCP-05F	PP-2F	FR_2	FR_2	
	冷冲孔性	CPFCP-06F	PP-3F	FR_2	FR_2	
酚醛树脂纸基稍高电性能自熄型	热冲孔性		PP-4F			
	冷冲孔性		PP-5F			
酚醛树脂纸基一般电性能自熄型	热冲孔性	CPFCP-07F	PP-6F			
	冷冲孔性	CPFCP-08F	PP-7F			
环氧树脂纸基	通用型	CEPCP-21				
	自熄型	CEPCP-22F	PE-1F	FR_3	FR_3	PX
环氧树脂玻璃布基通用型		CEPGC-31	GE-4	G-10	G-10	GE
环氧树脂玻璃布基	自熄型	CEPGC-32F	GE-4F	FR-4	FR_4	GF
环氧树脂玻璃布基	耐热型		GE-2	G-11	G-11	GB
	耐热自熄型		GE-2F	FR-5	FR-5	GH
聚酯树脂布基或无纺玻璃布基自熄型				FR-6	FR-6	
聚四氟乙烯树脂玻璃布基控制介电常数型					GT	GT
聚四氟乙烯树脂玻璃布基更严格控制介电常数型					GX	GX

10^5 位(bit)信息量。钆镓柘榴石具有不易失电性，即相对慢速的电半导体，正好这是磁泡存贮器所需要的特性。

2.1.5. 陶瓷基片

由高纯度氧化铝(矾土)为主要原料经高压成型、高温烧成、再经切割、抛光制成的陶瓷基片是制造厚膜、薄膜电路的基础材料。陶瓷基片具有高纯度、高平整度、微波介电性能优良和好的耐化学腐蚀性等特点，又可制成图案精细、均匀、性能稳定的系列微波器件如微波窗、微波整流罩、微波电路中的片状电阻、超细线条的微波电路等。用于厚膜电路中基片的 Al_2O_3 含量在94～96%，而薄膜电路及微波器件用陶瓷基片中的 Al_2O_3 含量应大于99～99.5%。

2.2. 印刷线路覆铜箔层压板

覆铜箔层压板（简称覆箔板）是制作印刷电路板的基板材料，它除了用作支撑各种元器件外，并能实现它们之间的电气连接或电绝缘。覆箔板的制造过程是将玻璃纤维布、玻璃纤维毡或纸等增强材料浸渍环氧树脂或酚醛树脂等粘合剂，在适当温度下烘干，得到予浸渍材料，然后按工艺要求与铜箔叠层，在层压机上经加热、加压得到所需要的覆铜箔层压板。

(1) 分类及电气特性　覆箔板由铜箔、增强材料、粘合剂三部份组成，一般可按增强材料类别、粘合剂类别及板材特性分类。按照中国国家标准 GB4721－84 规定，覆箔板一般由五个英文字母组合表示：第一个字母 C 表示覆的铜箔。第二、三两个字母表示选用的粘合树脂，如 PF 表示酚醛；EP 表示环氧；UP 表示不饱和树脂；TF 表示聚四氟乙烯；PI 表示聚酰亚胺。第四、五两个字母表示基材选用的增强材料，如 CP 表示纸质、GC 表示无碱玻璃纤维布、GM 表示无碱玻璃纤维毡。英文字母后的数字为产品编号。美国覆箔板按 ASTM D-1867 分类，日本则有 JISC6482-6485，国际通用的还有 NEMA 及 MIL-P-13949F 标准。覆箔板型号对照表如表 2.2 所示。

部分覆箔板的电气特性如表 2.3 所示。

表 2.3　部分覆箔板的电气特性

GB 型号	NEMA 型号	介电强度 kV/mm	介质击穿 kV
CPFCP-01	XXXP	29	15
CPFCP-02	XXXPC	—	15
CPFCP-05F	FR-2	29	15
CEPCP-22F	FR-3	21	30
—	FR-4	19	45
CEPGC-31	G-10	20	45

(2) 应用及市场　纸基酚醛覆箔板广泛用作单面及较简单的双面印刷电路基材。这些电路板在民用电子产品如电子游戏机、电视机、收录机、计算器及汽车电路中使用。玻璃布基环氧及聚酰亚胺覆铜板用于复杂双面板及多层印刷电路板中，它们主要用于计算机、通讯设备及其他需要高可靠性的电子装备中。

国外覆箔板的著名生产厂家有美国的通用电器公司、3M、联合化学公司。意大利的 Mas. Electric Srl。日本的松下电工、日立化成公司等。世界覆箔板的消费情况如表 2.4 所示。

表 2.4　世界覆箔板消费情况[2.5]，Mm^2

国别＼年份	1984	1989	1984～1989 年平均增长率 %
日　本	37.5	68.6	13
美　国	31.5	48.9	9
西　欧	18.4	26.6	8
其它地区	30.0	48.0	10
总　计	117.4	192.1	10

3. 硅单晶片的磨抛材料

硅单晶片是半导体的主要基片材料之一。硅单晶在生产过程中由于晶体生长可能出现晶体内缺陷，也可由于制备过程中留下的机械损伤以及污染导致半导体成品率的降低，为获得表面光洁、平整的硅片，提高半导体成品率，对硅片必需进行研磨和抛光。研磨可使晶片表面达到微米级加工精度，但硅片经研磨后还会有一定的损伤层、需在抛光机中进行抛光。

世界上生产研磨材料和抛光材料的国家主要有日本、美国、中国等。日本不二见研磨公司生产的磨抛材料有 FO-1300、FO-1200 磨料和相应的磨液；抛光材料 Glanzox-3050、3250、3300 等十余个品种；另外还有 Glanzox SP-15、QP-15、AP-15 牌号，这些都是 SiO_2 溶胶或凝胶型产品。美国 Nalco 公司产品牌号 Nalco-2350、2360，PQ 公司生产的 G-30、G-32 是 SiO_2 抛光材料。孟山都公司的 Systrol-40，杜邦公司的 Lydex 系列均为溶胶型抛光材料。Speedfine 公司在生产研磨机和抛光机的同时也出售研磨材料和抛光材料。中国天津化学试剂一厂生产硅溶胶型抛光液 TSE-2040、研磨材料 STA-1020。

研磨和抛光材料销售量与硅片生产量有关。1988 年世界硅单晶生产量为 5700t，1990 年为 10000t，预计 2000 年产量可达 100000t[2.3]。世界范围 90%硅单晶用于集成电路，按 1kg 硅片需用 2kg 抛光材料(15%浓度)，

一般使用时浓度为3～5%、即硅片：抛光材料＝1：10计算；1988年世界抛光材料生产量为：美国Nalco-2950（浓度15%）3000～5000t，日本SP-15（浓度15%）10000～12000t，1990年为上述数量的一倍。研磨材料方面，1kg硅片需用2.5kg磨料、5～6kg磨液。目前世界磨料销售量为12500t，磨液销售量为25000～30000t[2,3]。

3.1. 研磨材料

本节叙述的研磨材料包括磨料和磨液。

3.1.1. 磨　料

一般硬度大于被加工材料的物质都适用，如碳化硅、柘榴石、白刚玉、金刚砂、锆石、石英等，但大多数磨料选择白刚玉[3,1]。

白刚玉的特点是：

(1) 硬度高：白刚玉莫氏硬度为9、仅次于金刚石，具有较高的切削性能、研磨速度快、有利于生产率的提高。

(2) 磨料组成稳定、纯度高。白刚玉是人造刚玉，用铝氧粉在电炉中熔炼而成，其中α-Al_2O_3占95%以上，而金刚砂则是天然矿物、杂质较多、磨料组成不稳定。

(3) 有较适宜的几何形状。白刚玉主要是多边晶体、经分选、整形处理易得到粒径均匀的颗粒、使研磨后硅片不易产生划痕。

不同磨料的性能及常用白刚玉微粉的化学成分分别示于表3.1及表3.2中。

表3.1　不同磨料的性能

磨料 \ 性能	主要成分	晶系	相对密度	莫氏硬度	韧性(ZC)
白刚玉 α-Al_2O_3	Al_2O_3	正方	4.0	9	58.5
高铝酸钠 β-Al_2O_3	$Na_2O \cdot 11Al_2O_3$	六方	3.4	/	
柘榴石	$Fe_3Al_2(SiO_4)_3$	/	3.95	8.3	47.9

表3.2　白刚玉微粉化学成分

牌号 \ 化学成份	A Al_2O_3,%	B Na_2O,%	A+B %	其它,%
美国 $SM_{A\,12}$	97.82	1.6	99.42	0.58
中国 STA-1020	96	<0.6	96.6	3.4

除此而外，对磨料的要求还有磨料平均尺寸必需满足硅片研磨损伤深度在后道工序加工时能以解决。一般粒径为14～20μm的磨料在加工硅片表面留下损伤为2.27～3.5μm深度，而磨片一般腐蚀为20～30μm，抛光工序去厚为30～40μm，因此，通常选择颗粒尺寸在18μm左右即可满足上述要求。

3.1.2. 磨液选择

磨液性能的优劣直接影响硅片研磨质量，选择磨液必需考虑：

(1) 具有适宜的粘度：为保证磨粒均匀分布在硅片表面，磨液必须有合宜的粘度，磨液粘度过大会使磨粒运动受阻，粘度太小虽可使切削作用增大、提高磨效、但易造成表面光洁度不良、甚至导致划痕。

(2) 具有较强的内聚力和良好的润滑性能、以减少齿轮和磨盘磨损，提高磨粒耐用性。

(3) 浸润好、悬浮能力强：使磨粒在磨液中始终保持均一分布状态、保证正常输送和磨速稳定。

(4) 具有一定化学活性、研磨时既有机械磨削作用又有化学磨光作用，活性物质的存在有助于保护膜的去除和电化学作用的进行。

(5) 防锈性好：研磨机多为铸铁构件、磨液需无腐蚀性、又具备防锈性能。

(6) 清洗性好。

(7) 要求磨液无公害、不易变质，对操作人员健康及皮肤均无害。

国际上磨液种类、配方繁多，但大体上分为油剂及水剂两类。油剂磨液有航空汽油、煤油、变压器油及各种植物、动物油及烃类，配以若干种添加剂组成。水剂则由水及各种皂剂配制而成。油剂主要是粘度、润滑及防锈性能好、但清洗工艺必须配以有机溶剂，缺点是工艺繁琐、有环境污染及费用较高。水剂则防锈能力差。不同国家磨液性能对比见表3.3。

表3.3　磨液性能对比

性能 \ 牌号		美　国 Kaxy-3110	中国天津 R-100	中国天津 R 200
物理性能	颜色	粘稠乳白胶状液	红色透明液	蓝色透明液
	相对密度 d_4^{20}	1.114	1.04～1.08	1.06～1.10
	pH值	9.5～10	9.5～10	9.5～10
	动力粘度 Pa·s(P)	1.515 (15.15)	1.064 (10.64)	1.109 (11.09)
悬浮液	用中国白刚玉粉与各种磨液以4∶1液固比配制在相同容积中测其沉降速度	1.2 mm/min	3 mm/min	2.3 mm/min

续表

性能 \ 牌号		美 国 Kaxy 3110	中国天津 R-100	中国天津 R-200
清洗效果	将不同研磨液磨片置载片盒中在相同条件下冲洗后检测清洗表面	硅片表面光亮无水盘印	同左	同左
腐蚀性	使用各种磨液在相同工艺条件下操作16h及放置一周后检测磨盘腐蚀情况	表面无腐蚀斑点	同左	同左
异味及泡沫	观察研磨中挥发气味及泡沫情况	研磨时无异味、无泡沫	研磨时无异味，激烈搅动有泡沫	同左

3.1.3. 研磨材料的配制

将磨料分级筛选和精制，然后与磨液（水剂或油剂）按比例配备，一般磨料与磨液比为1∶3或1∶4（重量比），混合均匀、再经过滤即可制得研磨用浆料。

3.2. 抛光材料

抛光材料有抛光液、抛光布及抛光布用粘结剂等，本节仅叙述抛光液。

3.2.1. 抛光液的进展

晶片抛光有纯机械抛光法及化学机械抛光法二种。1967年后用碱和二氧化硅、二氧化锆等配合的快速化学机械抛光方法取代了纯机械抛光法。自1974年美国半导体仪器及器材研究所（SEMI）制定了硅抛光片的工业标准，试验标准和一个结构缺陷分类标准后、硅片表面加工技术开始趋于完善和成熟。由于硅单晶和二氧化硅硬度接近、可使硅片的磨损降低到很小程度，且其吸附性、安全性好及成本低等优点使它已成为抛光液中的主要基材。

二氧化硅化学机械抛光是依赖于在圆盘式抛光机中硅单晶片粘在自转式抛光垫表面并紧压在底盘的抛光布上作圆周自转和公转运动，其间滴入抛光液达到抛光目的（见图3.1）。此处硅单晶片同时受到机械研磨和化学作用，机械研磨速率虽仅为化学反应速率的1/20，但二氧化硅颗粒的吸附作用能诱导化学反应进行；亦即二氧化硅抛光液对二氧化硅颗粒粒度有严格的要求，一般希望由50～100nm的二氧化硅颗粒溶胶或凝胶组成。为了改善硅片表面性能及稳定抛光液的颗粒分散性和悬浮性，还可以掺加某些添加剂，国际上在这方面的研究工作亦很活跃[3.2]。

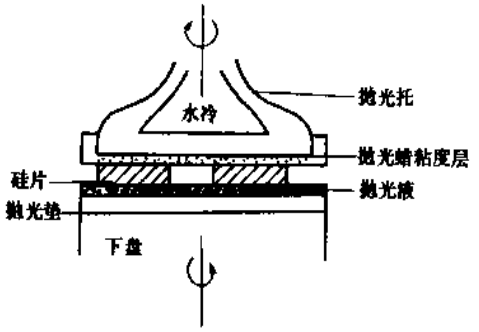


图3.1 抛光工艺示意图

典型的抛光工艺一般分二步。粗抛可抛去12.7～50.8×10⁻⁶m厚度的硅；精抛损失的材料量可略而不计。粗抛液中颗粒尺寸可稍大些、pH值在9.0～9.5；精抛液中颗粒尺寸稍小些、pH值为10.5～11.0[3.3]。

日本、美国的抛光液性能如表3.4～3.6所示[3.4]。超大规模集成电路上用抛光液如表3.7所示[3.5]。

表3.4 日本粗抛光料

型 号	成 分	粒度，μm	浓 度	pH值	pH值调节剂
GLANZOX2650	ZrO_2	0.1～0.2	35～38%	12.5～13.0	NaClO—NaOH
GLANZOX3050	SiO_2	0.24	20%	10.8～11.0	NaOH
GLANZOX QP-15	SiO_2	0.01			
GLANZOX AP 15	SiO_2	0.02			
GLANZOX SP-15	SiO_2	0.04	15%	11.0～11.2	有机胺

表 3.5　日本精抛光料

型　　号	成　分	浓　度	粒　度，μm	pH 值	pH 调节剂
GLANZOX3300	SiO_2		0.02		
GLANZOX3250	SiO_2	10%	0.01	10.0～10.5	NH_4OH
GLANZOX3550	SiO_2	20%	0.05	10.8～11	NaOH

表 3.6　美国抛光料型号

公 司 名 称	抛　光　料　型　号
PQ	QUSO、G30、G32、G50
Dupont	LUDOX、HS-40%、HS-30%、TM、WP
Nalco	Nalcoag1016、1350、2350

表 3.7　日本 COMPOL 系列抛光料性质

性质 \ 型号	COMPOL20	COMPOL50	COMPOL80	COMPOL120
SiO_2，%（重量）	40～41	40～41	40～41	40～41
Na_2O，%（重量）	0.45～0.55	0.20～0.30	0.15～0.25	0.15～0.25
pH（25℃）	9.5～10.5	9.0～10.0	9.0～10.0	9.0～10.0
粒径，mm	15～25	40～50	70～80	100～120
粘度（25℃），mPa·s ≤	15	5	5	10
密度（25℃），g/cm^3	1.29～1.31	1.29～1.30	1.29～1.30	1.29～1.30

3.2.2.　抛光液的制法

（1）硅溶胶制备

a. 浓缩法　将平均直径在 15～25nm 的 SiO_2 盐酸溶液投入恒温蒸发锅中作基液，在恒温下蒸发并不断滴加硅酸钠。二氧化硅颗粒逐渐长大到所需粒径，用这种方法制得的硅溶胶含钠量高、稳定性差。

b. 常压法　以 4%硅酸钠作基液，加入通过阳离子交换树脂处理 pH3.0～3.5，含量为 3～4%的工业硅酸钠溶液，滴加硅酸钠溶液至 pH9～10、12h 后即得 15～25nm 的硅溶胶。

c. 加压法　以二氧化硅含量 30%、颗粒直径 8～10nm 的硅溶胶投入高压釜、充氮气压力至 1.96MPa（20kg/cm²）、升温至压力达 2.94～3.43MPa（30～35kg/cm²）、2h、冷却、放料，亦可得 15～25nm 的硅溶胶。

（2）添加剂制备[3.5]　用环氧乙烷和乙二胺在醇液中制成N（β-羟基）乙二胺，特点是羟基的亲水性和胺基的碱性均有利于抛光的速度和质量。其沸点高、难挥发、稳定性及水溶性俱佳。

（3）抛光液的配制　由于抛光液在存放过程中 pH 值会发生变化，故在硅溶胶与添加剂配制成抛光液中还需加入 pH 稳定剂，常用的稳定剂有 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$-NaOH 缓冲剂，可使 pH 值稳定在 10.5～11，具体生产工艺示意见图 3.2。

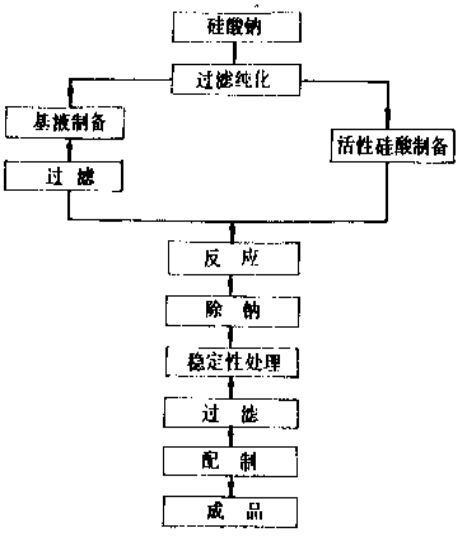


图 3.2　抛光液生产工艺示意

4. 光致抗蚀剂

光致抗蚀剂（又称光刻胶）(Photoresists) 是进行微细图形加工、制造微电子器件和印刷线路板的一种关键化学品。按其反应机理及显影原理可分成正型和负型二大类、按曝光光源又可分成可见光或紫外光致抗蚀剂及辐射线抗蚀剂。

4.1. 印刷线路板用光致抗蚀剂

印刷线路板加工用光致抗蚀剂，若制作线路板用丝网印刷方法时须用光固化抗蚀油墨、光固化耐电镀油墨、阻焊油墨等丝网印料。不用丝网印刷法时，则须用干膜抗蚀剂在覆铜板上通过阴阳图软片（掩模）进行曝光或激光扫描曝光得到电路图像，再经显影与蚀刻，得到印刷线路板。

4.1.1. 干膜抗蚀剂

干膜抗蚀剂一般为三层结构，即在聚烯烃保护膜和聚酯支撑膜之间夹有抗蚀剂层。抗蚀层由十多种组分组成，其中最关键的组分是粘结剂，感光单体及引发剂。迄今用得最多的一种抗蚀层体系是偶氮化合物/水溶性高分子体系，所用偶氮化合物为双偶氮基偶氮盐及偶氮树脂无机酸盐。成膜粘结高分子除用 PVA，明胶等水溶性高分子外，还渗入一定量乳胶高分子，以提高胶液粘度、固含量、改善刮涂性及成膜厚度，还能提高固化树脂与丝网的粘结力。近几年来，干膜抗蚀剂的发展方向是改善粘附性，提高分辨率、感光度和稳定性。

商业上应用的干膜抗蚀剂有溶剂型、半流体及流体型三种类型。溶剂型干膜用 1,1,1-三氯乙烷显影，半流体抗蚀剂用适当水性溶液显影而流体型干膜则用碳酸钠或三磷酸钠溶液显影。

光致抗蚀干膜自六十年代末期问世以来，发展十分迅速，已广泛应用于各种高精度，高密度、高可靠性的双面孔金属化印刷线路板及多层印刷线路板制造。美、日在计算机、无线电通讯中使用印刷线路板每年耗费约 50 亿美元[4.1]，其中占 2/3 的印刷板采用干膜成像工艺。当前电路线宽水平为 100μm 的印刷板已普遍使用，最近已出现 50μm 线宽产品。将来随着工艺技术的改进，线宽可为 25μm 甚至更细。所以光致抗蚀干膜分辨率的提高是未来发展的主要方向之一。1990 年，日本三菱人造丝公司投资 10 亿日元扩建头桥工厂使该厂高性能干膜光致抗蚀剂生产能力从 3Mm²/a 增加至 8Mm²/a[4.2]，美国主要生产厂商为杜邦公司及 Dynachem 公司。

4.1.2. 丝网印料用光致抗蚀剂

所谓丝网印料用光致抗蚀剂，即通常所说的丝印固化油墨。利用丝印方法，在印刷线路板上印刷出线路板所需图像，然后在红外线或紫外光下将其固化而具有抗蚀性，达到使用目的。70 年代丝网印料均为热固化或红外线固化油墨；80 年代开始实现紫外线固化，一些典型紫外丝印固化油墨如表 4.1 所示[4.3]。

类型及市场情况：丝印油墨有热固化及紫外光固化

表 4.1 电子工业用紫外固化油墨

序号	紫外油墨的种类	主要性能要求	基本构成	注
1	抗蚀油墨 etch resist	耐酸性蚀刻液：$FeCl_3$,$CuCl_2$,$(NH_4)_2S_2O_8$ 耐碱性蚀刻液：$CuCl_2$-NH_4Cl-NaOH 等	含 COOH 基感光性树脂，酸值≥50 的丙烯酰基齐聚物，稀释单体，颜料，流平剂、消泡剂、引发剂、热稳定剂等，还有填料	碱膨润剥离型，溶解型
2	堵孔抗蚀油墨 porous filling etch resist	高感度，易研磨性，高附着力，抗蚀性，易除膜性——温热浓碱可溶型	高酸值感光性树脂 HEA、HEMA 的邻苯二甲酸酐单酯或二酐类的双酯	
3	耐电镀油墨 plating resist	镀镍、镀铅锡、镀金用抗蚀性，高硬度，耐化学药品性	含较多的丙烯酸齐聚物和多官能单体	除膜困难，需 5%NaOH，50℃
4	阻焊剂 solder resist	耐高温（>260℃），附着力强，耐电压性强，硬度高，绝缘电阻高	环氧丙烯酸系、三聚氰胺丙烯酸系、聚氨酯丙烯酸系、丁二烯硫醇系，其他同 1	
5	标记（字符）油墨 marking ink	白色、黑色、红色等颜色最常用，钛白粉不透紫外，需薄涂。分光感度向长波长移动为佳	加足够醒目的颜料，其它组分同 4	
6	保护性表涂膜 overcoat-ink	可曲性薄层电路板、室外设置电子器件防环境污染并保证绝缘性、除电性能要求之外，耐热、耐候性要好	同 4。不脱膜，不用带 COOH，附着力好，满足左述要求，光硬化组成物涂布成膜性能优良	

两大类型，二者能溶于溶剂或液碱中。丝印油墨用于印刷线路板上可起抗蚀及耐电镀抗蚀剂作用。碱溶油墨主要用于印刷及刻蚀线路板并能耐酸性电镀浴，但却不能耐碱洗，在线路板上去除这类油墨可用如氢氧化钠一类的碱性溶液。由于溶剂型油墨能耐电镀浴、耐碱洗，它的适用性就更广泛。它就能更多地应用于线路板的印刷蚀刻及电镀线路板上，去除溶剂型油墨可用含氯溶剂如1,1,1-三氯乙烷及二氯甲烷。

生产丝印油墨的主要厂商有英国的 London Chemical、美国的 Hysol 和 Dynachem 公司及日本太阳油墨公司等。

4.1.3. 液体抗蚀剂

印刷线路板线宽从1965年的300μm发展到1990年的50μm。50μm线宽不仅用丝印法无法达到，干膜抗蚀剂也不易做到，只有直接涂感光剂才能制出这样细的线宽，如用固体抗蚀剂固然可以，但每次涂布均要经历烘干溶剂，加掩膜曝光等工序，生产效率太低，所以近来开发了液体抗蚀剂制板法。

在关键技术、涂布方法方面除历来使用的滚涂和淋涂外，已应用丝印涂布法获得成功，这就使这种新技术，新工艺与以往丝印油墨法的工艺取得一致，生产效率不降低，却实现了线宽高精度，即取得形同质优的效果。

液体抗蚀剂(LPR)与光固化抗蚀油墨的组成一样，目前均为丙烯酸系感光性组成物，近来有人正研究重氮系液体抗蚀剂组成物。

日本从1985年商品化以来，目前有十几个公司销售液体抗蚀剂，如日本东京电子的 Accntrace(水显影型)，日本 Ciba Geigy 公司的 Probimer(混合溶剂显影型)，太阳油墨公司的 Photo Finer(碱显影)，此外德国、美国一些公司也已有商品销售。

4.2. 集成电路生产用光致抗蚀剂

在集成电路光刻工艺中，光致抗蚀剂被涂覆到硅片上烘干，通过掩模对其曝光，然后将硅片浸泡到显影液中显影，使抗蚀剂显出图形。近年来半导体集成电路发展很快，以存储器为例，容量约每3年增大4倍而尺寸却日益缩小。近15年中已缩小到原来的1/10，1兆位(M)动态存储器最小加工线宽约1.3μm；4M动态存储器则为0.8μm；预计16M加工尺寸将为0.5μm。微细加工技术的发展状况见表4.2。

随着微细加工技术的进展，要求光致抗蚀剂的分辨率愈来愈细，图4.1显示了目前光刻技术与光刻工具在科研及生产领域的进展[4.5]。

光致抗蚀剂曝光所用光源，波长愈短、分辨率愈高，除常用的紫外光刻外就出现了深紫外光刻、电子束光刻、X射线光刻、离子束光刻及相应的抗蚀剂。

表4.2　微细加工技术的发展概况[4.4]

年　份	1970	1975	1980		1985		1990	1995
存储器规模	1k	4k	16k	64k	256k	1M	4M	16M	64M
线条尺寸,μm	12	8	5	3	2	1.3	0.8	0.5	0.3
工　艺	PMOS		NMOS			CMOS			复合CMOS
图片尺寸,in①	2	2.5	3	4	5	6	6～8	8	8～10
曝光方式	接触式			反射投影	分步重复			电子束	X线

① 1in=2.54cm

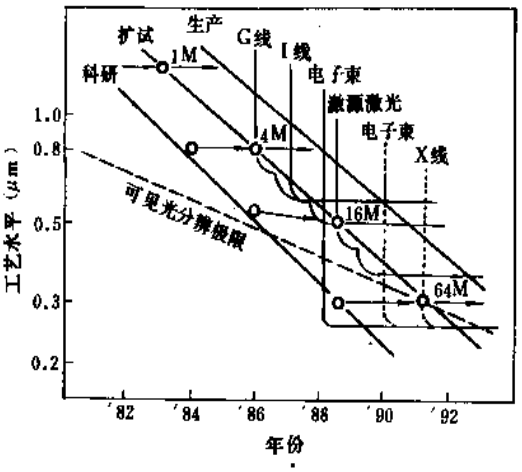


图4.1　用于超大规模电路上的光刻工具及工艺进展

4.2.1. 紫外光致抗蚀剂

目前在集成电路生产中用量最大，使用范围最广的紫外光致抗蚀剂是聚乙烯醇肉桂酸酯负性光致抗蚀剂(KPR)和环化橡胶负性光致抗蚀剂。有代表性的品种是美国柯达公司的 KMNR、KTFR747、752，日本东京应化公司的 OMR-83，OMR-85 等。它具有抗蚀性强，粘附性好、针孔少，成本低等优点，但由于在显影时薄膜会溶胀，从而限制了负性光致抗蚀剂的分辨率。典型正性光致抗蚀剂为线性酚醛树脂和萘醌双叠氮化合物组成，此类正性光致抗蚀剂就不存在薄膜溶胀问题，分辨率可较高和抗干法蚀刻性较强，能满足大规模集成电路(LSI)、超大规模集成电路(VLSI)光刻工艺的要求，因此其用量比例逐年提高。1980年已占40%。国际市场较有影响的品种是美国 shipley 公司的 AZ-1350、1450、Microposite23，柯达

公司的 KMPR820，Hunt 公司的 Waycoat HPR。东京应化公司的 OFPR-800、OFPR-5000 等[4.6]。由于紫外光刻工艺成熟，成本较其他光刻系统低廉，日本及美国还在开发 G 线(436nm)，I 线(365nm)光致抗蚀剂。

4.2.2. 深紫外抗蚀剂

标准的紫外光刻一般在 310～450nm 波长范围内进行。深紫外线的波长为 200～300nm，由于波长短，可减少衍射效应，深紫外光刻的分辨率可达 0.5μm，深紫外光用的光源有氘灯、低压汞灯、高压汞灯、Xe 短波长弧光灯、Xe-Hg 短波长弧光灯等。近期又开发了激基体激光，可获得高强度的深紫外辐射源，如 XeCl(308nm)、KrF(249nm)、KrCl(222nm)、ArF(193nm)等。深紫外曝光用的掩模与紫外光掩模制造工艺相同、但材质须用深紫外线透过率高的石英。能在深紫外波长下吸收感光而起化学反应的聚合物可作为深紫外抗蚀剂。按其化合物类别可分为聚甲基丙烯酸酯类、烯酮类、重氮类、聚苯乙烯类等。目前已商品化的深紫外胶如表 4.3 所示。

4.2.3. 电子束抗蚀剂

由于 G 线、I 线紫外光刻工艺的出现，紫外光刻虽已突破传统光刻工艺 2μm 分辨率的极限，在目前 1M、4M 存储器生产上还在采用，但在 0.5μm 分辨率以下的图形还须用电子束抗蚀剂，目前实用上已用电子束制掩膜板。电子束抗蚀剂主要由具有线型链的聚合物组成，对电子束辐照导致二种类型的作用。第一种是化学键断裂和辐射诱发的大分子链交联。在化学键断裂或链被切断时，辐照区域的聚合物分子量便减小。若平均分子量被减小到

表 4.3 已商品化的深紫外胶

类型	主体聚合物	灵敏度,s	分辨率,μm	生产厂与商品名	特点
正型	聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)	200～300	≥1.0	东京应化 ODUR-1000	灵敏度低
	聚甲基异丙烯基甲酮(PMIPA)＋增感剂	10～20	≥1.0	东京应化 ODUR1013,1014	
	重氮萘醌化合物＋酚醛树脂	1～3	>1.5	Shipley AZ2400	显影不稳定性
负型	环化橡胶＋4,4'-双叠氮二苯基砜	2～3	>1.5	东京应化 ODUR-120	适合投影曝光用
	聚 4-乙烯苯酚＋3,3'-双叠氮二苯基砜	2～3	>1.0	日立化成 RD-2000N	同上
	氯甲基化聚苯乙烯(CMS)	<10	>1.0	东洋曹达 CMS-DU	耐干刻蚀
	氯化聚甲基苯乙烯系(CPMS)	0.8	0.8	日本合成橡胶 JSR-MES-U	耐干刻蚀

表 4.4 已商品化的一些电子束正性抗蚀剂

抗蚀剂	简称或牌号	灵敏度 μC/cm²	分辨率 μm	反差 γ	开发单位及产销公司
聚甲基丙烯酸甲酯	PMMA	50～100	0.1	2.5	美国 IBM 公司，东京应化
甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸共聚物	P(MMA-MAA)	0.8	0.1		日本武藏野通讯研究所
聚甲基丙烯酸四氟丙酯	FPM	1.5	0.3	3	日本茨城通讯研究所
聚甲基丙烯酸六氟丁酯	FBM	0.4	0.3	4.5	日本大金工业公司
聚甲基丙烯酸 2,2,2-三氯乙酯	EBR-1	1.3	0.5		东丽、日本
聚 α-氯丙烯酸 2,2,2-三氟乙酯	EBR-9	0.8	0.2		亨特化学
聚(丁烯-1-砜)	PBS	0.7	1		贝尔实验室、富士药品
酚醛-聚烯烃砜类	NPR	1	0.5		
聚(对叔丁氧羰氧基-2-甲基苯乙烯)	TBMS	10	0.25		贝尔实验室、日立、化成 IBM 公司
酚醛树脂-重氮萘醌类	AZ-2400	20	1	2	希伯莱、赫司特

表 4.5 已商品化的一些电子束负性抗蚀剂

抗 蚀 剂	简称或牌号	灵敏度 μC/cm²	分辨率 μm	反差 γ	开发单位及产销公司
甲基丙烯酸缩水甘油酯与丙烯酸乙酯共聚物	COP	0.4	0.5	1.2	贝尔实验室、享特化学公司
氯甲基聚苯乙烯	CMS-EX	0.3	0.2	1.5～1.9	武藏野通讯研究所、东洋曹达
氯甲基聚-α-甲基苯乙烯	αM-CMS	0.3	<0.1	3.0～2.5	茨城通讯研究所、东洋曹达
环氧化聚丁二烯	EPB	0.05	很低	0.7	日立
聚甲基丙烯酸缩水甘油酯与马来酸甲酯共聚	SEL-N	0.4	0.3	1.8	日本电气、索马尔工业
聚(氯甲基苯乙烯-萘乙烯)	P(CMS-2-VN)	1.0	0.5		日电
聚(四硫代富瓦烯基苯乙烯)	PSTTF	10	较高		IBM 公司
甲基丙烯酸三氟乙烯酯-甲基丙烯酸共聚物	P(TFEMA-MMA)	<3			美国军事电子工艺及设计实验室
聚(α-氰丙烯腈)	P(α-CAN)	6	<2		菲利浦研究实验室(英)

足够小，被辐照的区域就能在溶剂中被溶解，而对高分子量区域并不发生作用。能发生断链的聚合物称为正性电子束抗蚀剂。其代表性的品种是聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和聚(丁烯-1-砜)(PBS)。典型的显影剂是甲基异丁基甲酮(MIBK)和异丙醇 1∶1 的混合物。聚合物与电子束之间的第二种相互作用是辐射诱发的大分子链交联。交联作用使邻近链间产生分子间新键，从而产生随机的三维结构，其分子量高出于未被辐照的区域。交联现象处于支配地位的聚合物称为负性电子束抗蚀剂。显影时同样地也是将低分子量区域溶解。甲基丙烯酸缩水甘油酯和丙烯酸乙酯的共聚物(COP)是一种常见的负性电子束抗蚀剂。由于显影时产生溶胀，负性电子束抗蚀剂的分辨率一般是 1μm，而正性电子束抗蚀剂的分辨率则小于 0.1μm。已商品化的一些电子束正性抗蚀剂见表 4.4。

商品化的一些电子束负性抗蚀剂见表 4.5。

4.2.4. X 射线抗蚀剂

用波长介于 0.1～5nm 的 X 射线穿透抗蚀剂时，可忽略散射效应。抗蚀剂经 X 射线照射，吸收 X 射线后逐出二次电子，与电子束一样由于二次电子的作用而发生辐射化学反应，使抗蚀剂链断裂（正性）或交联（负性）。由于作用原理基本相同，因此电子束抗蚀剂与 X 射线抗蚀剂可以通用，所有的电子束抗蚀剂如 PMMA、PBS、COP 等也都是 X 射线抗蚀剂。

但是由于 X 射线曝光装置一般的点光源入射在抗蚀剂上的通量仅在 1～10mJ/cm² 之间，因此必须尽可能提高 X 射线抗蚀剂的灵敏度。其方法之一是在其组成中引进吸收极限与曝光波长相近的元素。如氯的 K 层吸收极限是 0.440nm，它能大量吸收波长 0.431nm 的 PdLa X 射线，于是将氯原子引进抗蚀剂聚合物中，就可制得灵敏度在 10mJ/cm² 以下的 X 射线抗蚀剂[4.7]。如用含硅有机单体与氯代聚合物结合成负性 X 射线抗蚀剂，曝光时间为 1min，并能在氧气等离子体中显影，分辨率小于 0.5μm。X 射线光刻不存在光衍射及电子束散射所引起的图象失真。显影不受尘埃的影响，因而可用于微米级的超微细加工。一些代表性的 X 射线抗蚀剂如表 4.6 所示。

4.2.5. 离子束抗蚀剂

由于聚焦的离子束可以进行扫描诱发辐射化学反应，在固体内的散射范围因质量大而较电子束小二个数量级以上而无邻近效应，所以离子束抗蚀剂可达到高于电子束抗蚀剂的分辨率，即作为进行 0.1μm 以下图像加工的重要技术。由于离子束的能量较大，普通的辐射线抗蚀剂如 PMMA，PBS 等均可被用作离子束抗蚀剂。此外还可设计高效正性抗蚀剂，使被辐照区全部气化掉；以及开发出成本低廉的负性离子束抗蚀剂。但由于掩模制作及离子束源成本较高，目前仅在科研上使用。

4.2.6. 集成电路用各种抗蚀剂的比较与展望

集成电路用各种微细加工技术的现状，性能与存在问题归纳如表 4.7[4.8]。

表 4.6 一些代表性的 X 射线抗蚀剂

抗 蚀 剂	类型	简称或牌号	灵敏度，mJ/cm²	分辨率 μm	反差 γ	开发单位及产销公司
聚甲基丙烯酸甲酯	正	PMMA	600～1000 铝 Kα 线	0.1	2.5	IBM、东京应化
聚 α-氯丙烯酸 2,2,2-三氟乙酯	正	EBR-9	150 钯 Lα 线	0.2		VLSI 共同研究所、大金工业
甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸共聚物	正	P（MMA-MAA）	150 铝 Kα 线	0.1		武藏野通讯研究所
聚丙烯酸 2.3-二氯丙酯＋*N*-乙烯基咔唑	负	DCPA＋NVC	4.5 钯 Lα 线	1.0		贝尔实验室
聚氯甲基苯乙烯	负	PCMS	15-50 钯 Lα 线	<0.75	1.3	贝尔实验室
甲基丙烯酸缩水甘油酯与丙烯酸乙酯共聚物	负	COP	160 钯 Lα 线	0.5	1.2	贝尔实验室、亨特化学品
甲基丙烯酸丙烯酯与甲基丙烯酸羟乙酯共聚物	负	EK-88	9/钨 170/钯	<1.0		柯达公司
2-氯乙基乙烯基醚与丙烯酸乙烯氧乙酯共聚物	负	CEVE-VOEA	18 铝 Lα 线	<1.0		英 NTJ 实验室

表 4.7 各种微细加工技术的现状性能与存在问题

	分辨率，μm	对准精度，μm	处理能力，101.6mm 片子/h	存 在 问 题
紫外线	≈1	0.3～0.5	30～50	分辨率、对准精度
深紫外线	≈1	0.5～1	40～70	光学系统、光源、对准精度
X 射线	0.1～0.5	0.15～0.5	5～20	对准精度、掩模精度、处理能力、线源、抗蚀剂
电子束	0.2～0.5	0.15～0.2	5～10	邻近效果、处理能力、装置的可靠性、抗蚀剂
离子束	≈0.1			线源、装置可靠性、处理能力等

IBM 公司的 M・Hatzakis 博士认为[4.9]今后十年内在微细加工技术方面的发展方向大致是：

(1) 紫外光光刻仍将成为主要手段，深紫外须用 250nm 波长容易实用化。

(2) 电子束是制掩模母版最好的方法。用 X 射线制大直径掩模困难较大。

(3) X 射线曝光机国外尚未定型，正趋向定型化而被实用。

因此在辐射线抗蚀剂方面的研究方向是：

灵敏度要求：深紫外抗蚀剂吸收波长 220～440nm 达 10～30mJ/cm²。

X 射线：Al 靶达 1～10mJ/cm²。

电子束：20～25keV 达 10^{-6}C/cm²。

耐热性能要求图像在 180～220℃不流动。

耐干法刻蚀性能好。

(4) 离子束微细加工技术将是今后进行 0.1μm 以下图形加工的重要技术，90 年代会在掩模制作，离子束源技术上进行改进，预计在高速计算机系统中会首先应用

表 4.8 美国、日本、西欧光刻胶销售额[4.10]（百万美元）

国别	年份 / 型号	1981	1984	1989	1984～1989 年年均增长率，%
美国	正 型	17	45	109	19
	负 型	33	40	70	12
	总 计	50	85	179	16
日本	正 型	10	22	59	22
	负 型	14	14	29	16
	总 计	24	36	88	20
西欧	正 型	6	10	25	20
	负 型	12	12	19	10
	总 计	18	22	44	15

此种抗蚀剂。

1989年美国、日本及西欧光致抗蚀剂销售额达3亿多美元，80年代增长情况如表4.8所示。

从表4.8可看出正型胶用量，比例逐渐增大，年平均增长率正型上升速度较快。

5. 酸和腐蚀剂

在半导体和印刷线路板的生产中，酸和腐蚀剂（蚀刻剂）(etchants)主要用于硅片或覆铜层压板的清洗与腐蚀。其中主要产品的用途见表5.1。

5.1. 半导体用酸和蚀刻剂

在整个半导体生产过程中，硅片必须自始至终保持清洁，尤其是在高温工序之前（如扩散、外延生长和化学气相淀积）。这是因为化学杂质和尘埃颗粒会大大降低器件的成品率。钠、钾等碱金属和碱土金属离子可在二氧化硅层中移动并迅速转至负电荷区域，从而改变器件性能。硼、磷、砷等可作为扩散剂的杂质，这些杂质离子增加会影响扩散剂的比例，从而影响扩散效果。金等重金属杂质当温度下降时会溶于硅中，而在器件工作时就会干扰电子和空穴的正常移动。尘埃颗粒会导致线路故障。这类产品的纯度及洁净度的要求随半导体器件集成度的提高而提高，配套性很强。60年代出现的“电子纯”产品，控制的主要有害杂质近20项，单项杂质含量控制在0.01～10ppm，70年代初出现的“无尘电子纯”产品，开始注意控制尘埃和悬浮性不溶颗粒的个数。以后

表5.1　主要的腐蚀剂和酸的用途[5.1]

产　品	分子式	用途	
		半导体	印刷线路板
酸类			
醋酸	CH_3COOH	铝、多晶硅层的蚀刻	
盐酸	HCl	硅片清洗与蚀刻	金属清洗及氯化铜腐蚀剂再生
氢氟酸	HF	二氧化硅、多晶硅层的蚀刻	
硝酸	HNO_3	铝、多晶硅层的蚀刻	层压板的清洗
磷酸	H_3PO_4	铝、氮化硅层的蚀刻	金属清洗
硫酸	H_2SO_4	硅片清洗和抗蚀剂剥离	层压板的清洗与腐蚀
硼酸	H_3BO_3		酸性镀液的稳定剂
氟硼酸	HBF_4		锡/铅清洗剂
混酸类			
氢氟酸/氟化铵水溶液	HF/NH_4F	硅片的蚀刻	
磷酸/醋酸/硝酸	$H_3PO_4/CH_3COOH/HNO_3$	硅片的蚀刻	
高氯酸/硝酸铈铵水溶液	$HClO_4/(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$	硅片的蚀刻	
其他			
氢氧化铵	NH_4OH	硅片清洗蚀刻（与双氧水、水、氟酸配套）	铜的腐蚀
氟化铵	NH_4F	二氧化硅层的蚀刻	
含缓冲剂的氧化物蚀刻剂		金属-氧化物-半导体(MOS)器件二氧化硅层的蚀刻	
氯化铜	$CuCl_2$		多层板内层铜腐蚀
氯化铁	$FeCl_3$		铜的腐蚀
过氧化氢	H_2O_2	硅片蚀刻及抗蚀剂剥离	铜的腐蚀
过硫酸铵	$(NH_4)_2S_2O_8$		铜的腐蚀并可提高基材与化学镀铜层附着性
过硫酸钠	$Na_2S_2O_8$		同上

由于 MOS（金属-氧化物-半导体）器件的发展出现了 MOS 级产品，控制杂质 30 余项，单项杂质含量控制在 0.001～0.1ppm，大部分要求达到 0.001ppm，即 ppb 级。而且对尘埃颗粒的个数和粒度均有要求。如要求符合 ASTM 的“O”级或日本关东化学公司的“ELSS”级等；要求 2～5μm 的颗粒个数 300 个/100ml 以下。更高的要求符合 NAS（美国国家航空标准）的“OO”级或关东化学公司的“ELSSS”级，即 2～5μm 颗粒个数 100 个/100ml 以下。80 年代以来关东化学公司又推出用于兆位存储器用超大规模集成电路芯片生产用“NewEI”、“EL-UM”级产品，一般控制近 40 项杂质，其中金属杂质 20 多项，单项杂质量已接近现有分析仪器的最小检出极限（超大规模集成电路生产用超净高纯试剂）。一般来说，这类产品的质量控制指标各生产厂家均严于 ASTM 和 SEMI（半导体设备和材料国际机构）的标准，但半导体生产厂家仍需在使用时进行纯化处理。

这类产品的生产、装瓶、包装都需要在超净厂房内进行。多数产品是用纯度较低的产品进行精制而得，有的则是用纯的原料进行合成。例如常采用与水一起共沸蒸馏的方法来精制硫酸、硝酸和盐酸；用超纯水吸收氟化氢和氨气的方法来制取氢氟酸和氢氧化铵。去除颗粒的方法是先用 10μm 孔径的微孔滤膜，再用 2μm 孔径的滤膜，最后用 0.5μm 孔径的滤膜过滤。在处理反应性强的硝酸、硫酸等产品时，过滤器材质选择不当会造成二次污染。因此，无论是膜还是过滤器的壳体都要用氟树脂制造。产品中金属离子杂质的测定可采用 ICP（感耦等离子体）和原子吸收光谱。颗粒杂质的测定有通过显微镜来数残存于过滤膜上的个数的方法和用激光（光）照射样品再根据其散射或遮光进行自动测定的方法。产品的包装原来多用 1L 的玻璃容器。但玻璃容器不安全，且随存放期的延长会对产品造成钠污染。随着产品用量的扩大，目前已改用高密度聚乙烯和 PFA（可溶性聚四氟乙烯）和 PTFE（聚四氟乙烯）等氟塑料作为包装材质。氟塑料加工大型容器有困难且价格太贵，多用于制备小型容器或作为聚乙烯容器的内衬。聚乙烯可制备大型容器，但在其生产成型过程中环境要净化，而且不能添加对高纯产品有污染的助剂。

世界生产这类化学品的厂家也生产半导体用的溶剂。世界 1989 年半导体用酸、蚀刻剂和溶剂的消费额见表 5.2。生产厂家美国有 AlliedCorp、J. T. Baker、Ashland chemical、Mallinckrodt、Van Waters & Rogers。日本有关东化学、住友化学、东京应化、和光制药工业、旭硝子、三菱化成工业、三菱气体化学、日产化学工业、德山曹达等公司。意大利有 Farmitalia Carlo Erba SPA。英国有 KTI Chemicals 和 Micro-Image Technology。法国有 Rhone-Poulenc SA 和 Soprelec SA。德国有 E. Merck 和 Riedel-de Haen AG。苏联有 HPEA（化学试剂及超纯物质科研生产联合体）。中国有北京化工厂、上海化学试剂总厂、天津化学试剂三厂、广州化学试剂厂等。

表 5.2 1989 年世界半导体用酸、蚀刻剂和溶剂的消费额[5.2]（百万美元）

国家及地区	美国	日本	西欧	其它地区	合 计
消费额	200	155	75	35	465

5.2. 印刷线路板用腐蚀剂和酸

5.2.1. 腐蚀剂

印刷线路板生产中的腐蚀工艺是指从覆铜层压板上用腐蚀剂除去不需要的铜而留下导电的铜线路（指减法工艺）的工艺。常用的腐蚀剂有碱性铵体系、氯化铜体系、氯化铁体系、过氧化氢/硫酸体系和过硫酸铵体系。选择腐蚀剂主要应考虑：是连续还是间歇操作；是否与抗蚀剂配套；腐蚀速度是否快；侧蚀程度是否小；铜的溶解量和再生的可能性是否大；以及用过的腐蚀剂的处理和铜的回收是否容易。

碱性铵体系适于连续化生产，与大多数金属和有机抗蚀剂的相容性好，侧蚀程度最小，对铜的溶解量大，腐蚀速度快且均匀。但这种方法成本高，腐蚀后中和困难，在装置的循环中存在着污染问题。

在氯化铜体系中 $CuCl_2$ 溶解铜后生成 Cu_2Cl_2，用 HCl 和 H_2O_2 氧化（再生）可生成 $CuCl_2$ 和 H_2O。该体系因可密闭循环再生且具有稳定可控的腐蚀速度，所以很适合连续操作。另外，该体系溶解铜的能力较强，用过的腐蚀剂含铜量高，故可出售。但该体系会破坏锡/铅和镍金属类抗蚀剂，所以不能用于镀锡/铅和镀镍后的覆铜层压板的腐蚀。

氯化铁体系中 $FeCl_3$ 溶铜后生成 $CuCl_2$ 和 $FeCl_2$。该体系成本低，溶铜能力强，腐蚀后因含有铜和铁两种不同的金属离子所以一般不进行再生处理，因而曾是最受欢迎的腐蚀剂。尽管存在着侧蚀问题，但目前仍是间歇法腐蚀工艺中使用最多的一种腐蚀剂。该体系的腐蚀速度可依浓度、操作温度、添加剂和搅拌方式不同而异。该体系也不能用于镀锡/铅后的覆铜层压板的腐蚀，而且用过的腐蚀剂的处理是个严重问题。

过氧化氢/硫酸体系成本低，再生系统密闭，溶铜能力强，铜回收率高，而且腐蚀剂废液的处理已得到改善，因而是较理想的腐蚀剂。但该体系操作时不太安全，所以用量不如预期的高。

大多数腐蚀剂都需加添加剂以改善其吸湿度和对铜的溶解度并减少泡沫。虽然添加剂可改善腐蚀剂的性能，但却增加了处理废腐蚀剂的困难。腐蚀剂生产厂一般都

回收废腐蚀剂，有的是用户自己处理以回收铜。

1989年美国、日本腐蚀剂的消费额如表5.3所示。由此可见美国碱性铵腐蚀剂的消费量占第一位，而日本

表5.3　1989年美、日腐蚀剂消费情况[5.3]（百万美元）

	美　国	日　本	总　计
碱性铵	23	4	27
氯化铁和铜	10	33	43
过氧化氢/硫酸	1	1	2
合　计	34	38	72

氯化铁的消费量占第一位。由于碱性铵适于腐蚀要求高精度的计算机等工业类产品用的印刷线路板，所以日本碱性铵的增长速度高于氯化铁。美国、日本的生产厂家有 Macdermid、Philip A. Hunt Chemical、Southern California Chemical、鹤见曹达、东亚合成化学、大金工业、日本金属加工等公司。

5.2.2.　酸

印刷线路板生产中用的酸要求不太高，可用工业级和化学纯级。

6.　清洗剂和溶剂

半导体和印刷线路板生产中所用的各种清洗剂和溶剂如表6.1所示。这类产品大致可分为醇类、苯类、酮类、酯类、氯系和氯氟烃（CFC）类等，主要用于清洗、脱水干燥和抗蚀剂显影等方面。

表6.1　半导体和印刷线路板生产用各种清洗剂和溶剂

类　别	品　种	用　途
醇类	甲醇	可起脱水作用，用于硅片清洗
	乙醇	同上
	异丙醇	可用于清洗硅片和印刷线路板，作干法蚀刻显影的漂洗剂并用以消除抗蚀剂的膨润现象
苯类	甲苯 二甲苯	用于光致抗蚀剂的显影
酮类	丙酮	用于清洗硅片和印刷线路板的掩模板，丁酮亦可作为环氧类层压板用环氧树脂的溶剂
	丁酮	
	甲基异丁基酮	负型光致抗蚀剂显影时的漂洗剂

续表

类　别	品　种	用　途
酯类	醋酸乙酯 醋酸丁酯 醋酸异戊酯	用作光致抗蚀剂显影用的溶剂
氯系	三氯乙烯	用于硅片的清洗；在晶体生长过程中用于降低晶体缺陷；在印刷线路板生产中用于清洗金属并去油脱脂
	1,1,1-三氯乙烷	同上；还可与三氯乙烯配合用于剥离丝网印料
	二氯甲烷	与1,1,1-三氯乙烷配合用于去除未固化的干膜抗蚀剂
	四氯化碳	用于硅片清洗
CFC类	F_{113}	用于清洗硅片；在印刷线路板生产中用于脱脂和元器体焊接后去除助焊剂
	F_{114}	用于清洗半导体生产用的掩模板并用于硅片水洗后脱水干燥

在以上产品中有几类因环境保护的要求，其用量受到限制或禁用，所以积极开发代用品已势在必行。

对于氟里昂（CFCs）的限制，清洗剂生产厂正在进行两方面工作。短期对策是用F_{113}与醇、烃类形成削减型混合清洗剂和回收再利用以降低F_{113}的用量。中长期对策是开发对臭氧层完全没有影响的长期代用品，在这方面虽然推出一些品种，但还没有达到真正工业化、实用化的程度。

半导体工业用清洗剂和溶剂的纯度要求很高。其精制方法多采用不会带入杂质的薄膜蒸发法。容器大部分要用SUS牌号（特种用途不锈钢）容器，目前内壁多采用酸抛光，今后可能用电解研磨抛光法处理，以保证容器不污染产品。

日本用的CFCs清洗剂占氟里昂总量的41.4%，而且几乎都是F_{113}（占98.7%）。其中清洗电子元器件的量占清洗剂总量的30%。1989年日本的消费量为25000t，美国的用量略低于日本[6.1]。估计全世界1989年清洗电子元器件用F_{113}的量为70000t左右[6.2]。美国1989年这类化学品的消费额为2.45亿美元；1994年将达到3.45亿美元[6.3]。

7.　光致抗蚀剂配套试剂

7.1.　去胶剂（剥离剂）

去胶或剥离就是将经过蚀刻或电镀加工的抗蚀剂去

除干净。与显影剂不同，它是除去硬化的不溶性抗蚀剂而不损坏底层材料。

(1) 类型及应用 去胶有湿法及干法二种。湿法去胶就是用强氧化剂、有机溶剂或专用的配套去胶剂等，使光刻胶膜碳化脱落，浸泡溶胀脱落或溶解。常用的氧化去胶剂有硫酸，3∶1 的硫酸和过氧化氢混合物，硫酸-重铬酸钾溶液。对集成电路基片常用的溶剂为二甲苯及丙酮；对印制线路板常用的溶剂型去胶剂为二氯甲烷；水溶液、半水溶液去胶剂中含强碱盐和单乙醇胺等有机物。这些试剂一般均用电子纯级别。

干法去胶有等离子体去胶、紫外光照射去胶、通氧气去胶法等，常用的等离子体去胶示意图如图 7.1 所示。将蚀刻好的基片放置在石英管中的感应线圈中部，抽真空后通入少量氧气，由高频发生器产生的 11～14MHz 高频信号，使平板电容器和感应线圈产生集中电场和高频电磁场，使低压氧气电离成氧离子、活泼的氧原子和电子等混合的等离子体。其中占 10～20%的原子态氧具有很高的能量，在与光刻胶碰撞时 C—H 键和 C—C 键断裂并发生氧化反应生成二氧化碳和水等挥发性氧化物，以气体形式被抽出系统，从而达到去胶目的。

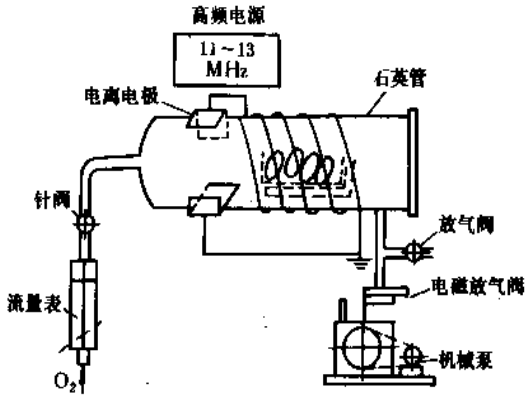


图 7.1 等离子体去胶示意图

印刷线路板抗蚀剂的剥离常用浸泡法，溶剂去胶剂常在室温下操作，1～2min 即可全部去除光致抗蚀剂。碱性去胶剂则须在 49～60℃下操作，经 30s～3min 可全部除去抗蚀剂。

(2) 市场情况 美国在 1980 年电子工业耗用去胶剂 12.8×10^6L[7.1]，其中 10.9×10^6L 用于印刷线路板。1984 年美国印刷电路板用二氯甲烷达 16000t，日本为 7000t[7.2]。美国和西欧去胶剂的生产厂一般即为显影剂的生产厂。日本的主要生产厂有德山曹达、旭硝子、三井东压化学和信越化学公司。

7.2. 干膜显影剂

干膜抗蚀剂成像、曝光后将抗蚀剂可溶部份去除的工序称显影。干膜抗蚀剂的显影剂分溶剂，水溶液和半水溶液型三类：

水溶液显影剂是 0.75～1.0%碳酸钾或碳酸钠的水溶液，也常加少量乙二醇醚等其他化学品。半水溶液显影剂为碳酸盐加 6～10%乙烯基乙二醇和烷醇胺等。溶剂显影主要选用有机溶剂，常用的有 1,1,1-三氯乙烷，再加少量防腐剂及其它添加剂。溶剂显影为杜邦公司首创，该法分辨率高，操作简便，但成本高，易污染。水溶液显影法价廉但分辨率较低，加工可靠性也比半水溶液型差。目前大多数美国公司已不用溶剂型而多用半水溶液型。日本和西欧溶剂型仍占主导地位。

干膜抗蚀剂的显影是将印刷线路板浸入液体显影剂中，其合宜显影时间与抗蚀剂厚度及浴温有关，但一般需 30～60s。在 1980 年美国印刷线路板工业需用干膜显影剂 14.8×10^6L 其中 1,1,1-三氯乙烷占 11.4×10^6L[7.3]；1989 年美国用于干膜抗蚀剂显影的 1,1,1-三氯乙烷年消费量为 9000 吨[7.4]。由于溶剂显影剂逐渐为水溶液和半水溶液显影剂所取代，今后用量可能会下降。美国的生产厂家有道化学、联合化学，杜邦等公司。日本生产厂家有东亚合成化学，关东电化，中央化学和东洋曹达等公司。

7.3. 正型光致抗蚀剂显影剂

正型光致抗蚀剂一般采用无机碱或有机碱的弱碱性水溶液作显影剂，将曝光部份的胶膜溶解去除。显影方法有浸入法和喷淋法两种。喷淋法使低压高分散的显影液流经胶膜表面，不仅使获得的图像更为清晰，还能减少溶胀，利于进行高分辨图像的蚀刻，目前已被愈来愈多的生产部门采用。

(1) 类型及级别 正型光致抗蚀剂显影剂有二种类型。一种是常见的化学品如氢氧化钠及氢氧化钾；另一种是专用碱性显影剂，两种类型显影剂均须用电子纯级。

(2) 应用及市场 半导体基片显影可用浸入法及喷淋法，但对正型光致抗蚀剂从设备简单、经济角度常优先选用浸入法。使用浸入法无溶胀现象，不致影响分辨率。浸入法显影时间需 1min 而喷淋法显影速度快于浸入法，一般仅需 15s。

1980 年美国正型抗蚀剂显影剂的总消耗量为 704×10^3L，其中专用显影剂为 643×10^3L[7.3]。1989 年耗用量上升至 4.5×10^6L，基本上均为专用配套显影剂[4.7]。这些配套专用显影剂均为各生产光致抗蚀剂厂商如 Shipley、Hoechst、Olin-Hunt 及 Kodak 公司，与其生产的光致抗蚀剂配套供应。

7.4. 负型光致抗蚀剂显影剂

负型光致抗蚀剂显影时需将未曝光部份的抗蚀剂溶解而除去；曝光部份的抗蚀剂由分子间发生交联而形成不溶图象保留下来。因此负型抗蚀剂的显影剂必须对非曝光区的抗蚀剂易溶而对曝光区的抗蚀剂具有不溶解性和不膨润性。负型光致抗蚀剂的显影剂一般为溶剂或溶剂类产品。显影亦可用浸入及喷淋法，在显影后必须漂洗除去残余显影剂以减少留膜的溶胀。然而，通常负型抗蚀剂在溶剂中都存在膨润现象，影响了负型抗蚀剂分辨率的精度。

(1) 类型及级别　负型光致抗蚀剂显影剂有两种类型，一是商品溶剂二甲苯，1,1,1-三氯乙烷、三氯乙烯；另一种是 Stoddard 专用溶剂。用于电子工业的二甲苯可以是试剂级亦可以是电子纯级，但专用试剂则必须是电子纯级。专用试剂是在二甲苯基础上加稳定剂配成。印刷线路板工业常用商品溶剂，其中二甲苯仅需符合国际半导体设备及材料国际组织标准 [SEMI]。

(2) 应用及市场　通常半导体基片上的抗蚀剂显影常用电子纯级二甲苯或专用试剂。显影时半导体基片可浸在显影液中亦可应用喷淋系统。喷淋系统的优点是速度快并能使用连续的漂洗过程；而浸入法则能有好的细线条。显影时间喷淋系统为 15～30s，浸入法为 60～90s。印刷线路板用 Kodak 或 Hunt 公司负型抗蚀剂，显影可应用三氯乙烯，在气体除油室内进行，或浸入专用显影剂中；用 Dynachem 公司抗蚀剂时，则不能用三氯乙烯，而需用 1,1,1-三氯乙烷或专用溶液。显影时间气相法为 3～4min，浸入法一般为 20～30s，但气相法可同时显影多块板而浸入法仅能一块一块地显影。1980 年美国负型抗蚀剂显影剂的消耗量为 1.89×10^6L，其中 90% 为二甲苯[7.5]。1989 年消耗量上升至 4.0×10^6L[4.7]。绝大部分已是对应于各种类型抗蚀剂的配套专用显影剂。

7.5. 光致抗蚀剂增粘剂

1,1,1,3,3,3-六甲基二硅氮烷[999-97-3](HMDS)，$(CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3$ 是一种有机硅化合物，可用作加工半导体器件时抗蚀剂与硅或硅氧化物表面间结合的增粘剂。HMDS 的增粘作用是由于它能与表面上对抗蚀剂起排斥作用的羟基团结合形成六甲基硅氧烷而对抗蚀剂无排斥作用。

有三种方法可将 HMDS 涂在半导体基板上，它们是蒸发法、旋转涂胶法及浸渍法。蒸发法是升温使 HMDS 气化并与基板表面接触，此法虽亦可用稍低浓度的溶液，但最好是用 100% 活性 HMDS，基片可用此法连续处理，在工业上它是三种方法中最受欢迎的方法。旋转涂胶法是在使用抗蚀剂前直接将液体 HMDS 置于基片上，此法需应用 HMDS 的溶剂混合物，溶剂需与光致抗蚀剂稠度相适应，一般负型抗蚀剂用二甲苯及 Stoddarol 溶剂；对正型抗蚀剂则用乙二醇，F-113 或醋酸纤维素。四氯化碳则可对二种抗蚀剂通用。旋转涂胶法虽可保证基片上 HMDS 涂层的均匀性，但仅能一片一片地处理基片。浸渍法是将涂抗蚀剂前的基片浸入 HMDS 及溶剂混合物中，此法由于各基片上 HMDS 涂层的一致性差，很少在工业上使用。

(1) 类型及级别　1,1,1,3,3,3-六甲基二硅氮烷有效的活性浓度范围是 5～100%。HMDS 通常与二甲苯、Stoddard 溶剂、乙二醇及四氯化碳配成溶剂使用。所用 HMDS 均需电子纯级，各种金属杂质含量小于 1ppm。

(2) 应用及市场　半导体工业广泛应用 HMDS 作增粘剂。应用 HMDS 来处理氧化物表面的专利首先由 IBM 公司获得[7.1]。美国半导体工业 1980 年 100% 活性 HMDS 用量为 303×10^3L[7.5]，主要生产单位是 PcR、KTI、Malinckrodt 及 Ashland chemical。

8. 超大规模集成电路用试剂

8.1. 综　述

试剂可按洁净度要求划分为一般试剂和超净高纯 (VLSI) 试剂，前者没有洁净度指标，只有纯度（或特定指标）要求，后者既有纯度、杂质指标又有洁净度的要求。洁净度按颗粒粒径的大小及其在一定体积试剂中含有个数多少划分为若干等级。VLSI 试剂是大规模或超大规模集成电路及高档半导体器件制造过程中重要的基础材料之一。主要用于硅单晶片的清洗、腐蚀和氧化工艺。它的纯度和洁净度对集成电路的成品率、电性能、可靠性都有着重要的影响。

目前，VLSI 试剂已发展到三、四十种。各半导体器件和集成电路生产厂家所需要的 VLSI 试剂和规格都不相同。因此，生产 VLSI 试剂的各厂家的产品质量规格也各不相同。在 70 年代中期德国 E. Merck 公司、美国 J. T. Baker 公司、日本关东化学株式会社就向世界市场推售大规模集成电路用的化学试剂。E. Merck 公司推出的试剂规格是金属杂质为 ppm 级；颗粒直径为 5～10μm 时，每 100ml 试剂中粒子含有个数在 2700 个以下。80 年代初日本关东化学株式会社的 ELSS 和 ELSSS 规格试剂问世，其杂质控制有 30 多个项目，单项杂质（金属离子）为 ppb 级，颗粒直径 2μm 以上，每 100ml 含有粒子个数在 300 和 100 个之内，这两类试剂已在日本 64K 集成电路制造中使用。80 年代末 90 年代初，该公司又推出 New-EL，EL-UM 规格，杂质含量要求与 ELSSS 相差不多，主要是颗粒直径减小为 0.5μm 以下，每 ml 含 0.5μm 以上粒子个数小于 1 至 50，根据用户要求而异，见表 8.1。随集成电路集成度增加，试剂质量也相应要提高。

表 8.1 日本关东化学株式会社超净高纯异丙醇试剂新旧规格对比

检 测 项 目	ELSS	ELSSS	New EL	EL-UM	实际值	检出下限
外观(色)(APHA)			10以下	10以下	<10	10
含量(气相色谱法),%	99.5	>99.5	>99.9	>99.9	>99.9	
相对密度(20/20℃)	0.785~0.789	0.785~0.789	0.786~0.787	0.786~0.787	0.786	
折射率 n_D^{20}	1.3772		1.376~1.379	1.376~1.379	1.377	
电阻率,MΩ-cm	>20	>20	>60	>60	>500	
水溶状	限度内	限度内	限度内	限度内	限度内合格	限度内合格
水分,%	<0.05	<0.05	<0.01	<0.01	0.001	0.001
不挥发物,ppm	<1	<1	<1	<1	<1	1
酸(以 C_2H_5COOH 计),ppm	<20	<20	<10	<10	2	2
碱(以 NaOH 计),ppm			<10	<10	<1	1
丙酮,ppm			<10	<10	<10	10
1-丙醇,ppm			<10	<10	<10	10
硫酸着色物质	限度内	限度内	限度内	限度内	限度内合格	限度内合格
氯化物(Cl),ppm			<0.05	<0.05	<0.01	0.01
硝酸盐(NO_3),ppm			<1	<1	<0.1	0.1
硫酸盐(SO_4),ppm			<0.5	<0.5	<0.3	0.3
磷酸盐(PO_4),ppm			<0.05	<0.05	<0.005	0.005
硼,ppm			<0.005	<0.005	<0.005	0.005
银,ppb	<2	<2	<1	<1	<0.2	0.2
铝,ppb	<5	<5	<5	<5	<2	2
砷,ppb			<1	<1	<1	1
金,ppb				<1	<0.5	0.5
钡,ppb		<100	<1	<1	<0.1	0.1
钙,ppb	<3	<3	<1	<1	<0.1	0.1
镉,ppb	<1	<1	<1	<1	<0.2	0.2
钴,ppb	<1	<1	<1	<1	<0.2	0.2
铬,ppb	<5	<5	<1	<1	<0.5	0.5
铜,ppb	<1	<1	<1	<1	<0.5	0.5
铁,ppb	<1	<1	<1	<1	<0.1	0.1
镓,ppb				<10	<7	7
锗,ppb				<10	<4	4
钾,ppb	<3	<3	<1	<1	<0.5	0.5
锂,ppb	<1	<1	<1	<1	<0.2	0.2
镁,ppb	<1	<1	<1	<1	<0.1	0.1
锰,ppb	<1	<1	<1	<1	<0.1	0.1
钠,ppb	<50	<50	<50	<5	<2	1
镍,ppb	<1	<1	<1	<1	<0.3	0.3
铅,ppb	<3	<3	<1	<1	<1	1
硅,ppb				<10	<3	3
锡,ppb				<10	<5	5
锶,ppb	<1	<1	<1	<1	<0.1	0.1
锌,ppb	<1	<1	<1	<1	<0.3	0.3
颗粒(0.5μm 以上),个/ml		—	<50	<20	3	0.1
(2.0μm 以上),个/ml	3	<1				

8.2. 制备工艺和提纯技术

8.2.1. 无机试剂

氢氟酸、硝酸、盐酸、硫酸、氨水、氟化铵溶液(40%)、双氧水等，它们提纯工艺有如下几种方法：

（1）常减压蒸馏法；
（2）共沸蒸馏；
（3）等温蒸馏；
（4）离子交换树脂提纯；
（5）化学洗涤法；
（6）化学反应法；
（7）电解法；
（8）萃取法；
（9）电渗析法；
（10）分步冷却法。

VLSI 无机试剂需去除砷(As)、磷(P)、硼(B)、硫(S)、氯(Cl^-)、钾(K)、钠(Na)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)等这些对电子工业产品有害的杂质。上述提纯方法比较，以常减压蒸馏提纯方法用得最为广泛，这种方法优点是对杂质分离效果好，能够分离绝大部分杂质(包括非金属杂质)，可具有相当大的生产规模，还可与其它方法相结合。

8.2.2. 有机试剂

如二氯甲烷、甲醇、无水乙醇、异丙醇、乙二醇、丙酮、丁酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲苯、二甲苯、三氯乙烯、三氯乙烷、环已烷等。

上述试剂提纯方法有如下几种：

(1) 精馏提纯；
(2) 离子交换树脂提纯；
(3) 分子筛脱水等。

VLSI 有机试剂需去除的杂质主要是钾、钠、近沸点的其他有机物和水分。

8.3. 保证质量的几个环节

8.3.1. 净化环境

尘埃颗粒对器件成品率影响很大。例如制造线宽为1μm的集成电路，在不同级别的洁净环境中生产的制品成品率就不同，在洁净度为100级条件下成品率为16%；在10级条件下成品率为53%；在1级条件下成品率为85%(洁净度1、10、100级是指粒径为0.5μm以上的颗粒允许个数为1个/英尺^3、10个/英尺^3、100个/英尺^3)。

8.3.2. 合理选择材质

试剂品种不同，其化学性质亦不同，因此对生产装置的材质就必须进行合理的选择。如生产硝酸的设备必须选用聚四氟乙烯材质；生产硫酸选用石英和硬质玻璃材质；生产盐酸选用陶瓷、钽、石墨及玻璃材质。

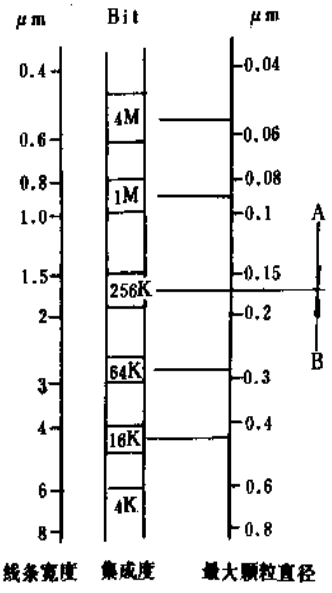
8.3.3. 严格控制原材料质量

为生产 VLSI 试剂除了保证原料的质量外，对各工序所用的原材料质量都必须严格控制如水质、惰性气体(如N_2)的质量都必须严格把关，以保证最终产品的质量。

8.3.4. 保证过滤质量

由于微电子器件的线宽越来越细，因此对尘埃颗粒的直径要求也越来越小。例如线宽为1μm的器件会被0.1μm的颗粒破坏。过滤的目的就是减少颗粒含量。超滤和微孔膜过滤是两种主要的颗粒滤除方式。各集成度与颗粒直径的关系见表8.2。美国 Millipore 和 Pall 公司生产各种过滤装置。

表 8.2　各集成度所允许的颗粒大小



A—超大规模集成度；B—大规模集成度

8.3.5. 抓好后工序

为了减少环境的污染，目前世界先进国家一般采用两种方法，(1)在试剂生产线上安装最终净化器和尘埃颗粒测试仪，出来的试剂直接灌装到容器。(2)使用单位在试剂进口处装设净化器，这样可以减少运输过程中所造成的污染。目前包装容器的体积正逐步扩大，材质大都采用塑料代替玻璃，或内层涂敷不污染涂料的容器。

表 8.3 集成电路技术的发展和展望

代表产品	1975年 16K	1982年 64K	1984年 256K	1986年 1M	1989年 4M	1992年 16M	1995年 64M	1999年 256M	2003年 1G
最细线宽，μm	5	2.5	1.6	1.2	0.8	0.55	0.35	0.23	0.16
边长，mm	4.5	5	6.3	7.1	9.4	11.4	14.1	17.3	26.5
管芯面积，cm^2	0.2	0.25	0.4	0.5	0.9	1.3	2	3	7
原件个数	3×10^4	1.2×10^5	5×10^5	2×10^6	8×10^6	3.3×10^7	1.35×10^8	5.4×10^8	2.1×10^9
掩膜工序次数	6	9	10	15	17	18	24	28	32
湿法工序次数	6	60	62	64	66	68	70～35	72～25	75～15
尘埃粒径，μm	0.5	0.25	0.16	0.12	0.08	0.055	0.035	0.023	0.016
尘埃个数/L	<0.35	<0.35	<0.35	<0.35	<0.35	<0.35	<0.35	<0.35	<0.35

集成电路生产线需用新鲜的试剂，VLSI试剂贮存期不宜过长，每个试期应有规定的贮存日期，例如H_2O_2试剂较适宜的贮存期为10～20天。

8.4. 发展趋向

世界上电子工业先进国家，自1982年到1989年集成电路线宽由2.5μm进步到0.8μm，而工业产品已由64K位、1M位DRAM发展到4M位DRAM。目前已使用直径为15.24～20.32cm（6～8in）的硅片，光刻线条已发展到0.8～0.5μm。预测国际水平如表8.3所示[8.1]。

随着集成电路的发展，电路线宽越来越细，对尘埃颗粒的要求越来越严格，因此对化学试剂质量要求也越来越高。国外电子工业用试剂正朝着以配套生产为主，以提高质量为主，以集中力量解决问题为主的方向发展。

9. 高纯超净特种气体及金属有机化合物（MO）

高纯超净特种气体及MO源材料主要用于制备半导体器件、化合物半导体、激光器、光导纤维、太阳能电池等。

这类气体包括纯气和二元、多元混合气。纯气已发展至100余种；混合气已有17类、330多个品种，大约1000多种不同规格。这类气体配套性很强，根据不同用途分别有电子级、载气级、发光二极管级、光导纤维级、VLSI级（超大规模集成电路级）等。最近为适应兆位集成电路的生产，又推出ULSI（特大规模集成电路）级或Megabit（兆位）级气体。

9.1. 高纯超净特种气体

9.1.1. 品种及质量要求

在半导体器件生产中的晶体生长、热氧化、外延、扩散、CVD（化学气相淀积）、溅射、离子注入、蚀刻等13道主要工序都要用到各种气体。按具体用途又可分为外延气、CVD气（成膜气）、掺杂气（包括离子注入、扩散、掺杂）、蚀刻气、载气和保护气等（详见表9.1）。

表 9.1 半导体制备工艺中所用的各种气体

工艺	使用的气体
晶体生长	Ar, He, H_2
热氧化	HCl, Cl_2, O_2, H_2, Ar, HBr
外延	SiH_4, SiH_2Cl_2, $SiCl_4$, HCl, PH_3, AsH_3, Si_2H_6, B_2H_6, H_2, N_2, Ar, SeH_2, GeH_4, $GeCl_4$
扩散	PH_3, AsH_3, B_2H_6, BCl_3, O_2, H_2, N_2, Ar, SeH_2
化学气相淀积	
氧化	SiH_4, SiH_2Cl_2, PH_3, AsH_3, B_2H_6, O_2, N_2, N_2O, CO_2
多晶硅	SiH_4, SiH_2Cl_2, N_2, H_2
氮化	SiH_4, SiH_2Cl_2, NH_3, N_2, Ar
钨化	WF_6, H_2
溅射	Ar
离子注入	PH_3, AsH_3, BF_3, H_2, N_2, BCl_3
等离子蚀刻	CF_4, CHF_3, C_2F_6, NF_3, C_3F_8, SF_6, $CClF_3$, Cl_2, H_2S
载气/吹洗气	BCl_3, O_2, N_2, Ar, He, H_2, CO_2
光刻	N_2, Ar
退火	N_2, Ar
焊接	N_2, Ar, He
烧结	N_2, Ar, H_2

光导纤维生产常用的气体有 $SiCl_4$、$GeCl_4$、SiF_4、BF_3、BBr_3 等和载气。太阳电池生产常用的气体有 SiH_4、PH_3、B_2H_6、GeH_4、CH_4 等和稀释气。激光器用的气体都是混合气，如氦氖激光器用 Ne、He 混合气；二氧化碳激光器用 CO_2、N_2、He 混合气。

除以上提到的品种外，为适应 4 兆位 DRAM 芯片的生产，又开发并已实用化了三种 SiH_4 的代用品，即 TEOS（四乙氧基硅烷）、TMCTS（四甲基环四硅氧烷）和 DES（二乙基硅烷）。另外，PH_3 和 AsH_3 剧毒，目前已开发出一些代用品并逐步实用化。如叔丁基胂、三乙基胂和叔丁基膦等。

这些气体的纯度要求很高，不仅要控制颗粒杂质，有些气体还控制金属杂质的含量。以 ULSI 级或兆位级气体为例，N_2、H_2、O_2、Ar、He 的纯度已达 6N（99.9999%）至 7N；其它气体达 5N 左右。通常杂质控制项目近 10 个；单项杂质含量要求低于 1ppm。颗粒的控制一般按照图形线宽的 1/10 来要求所控制的粒径。见表 9.2。

表 9.2　半导体器件集成度、线宽、粒径、颗粒个数的关系

代表产品	1M DRAM	4M DRAM	16M DRAM	64M DRAM
图形线宽，μm	1.2	0.8	0.55	0.35
粒径，μm	0.12	0.08	0.05	0.03
颗粒个数，个/L(个/英尺³)	<0.35 (<10)	<0.35 (<10)	<0.35 (<10)	<0.35 (<10)

9.1.2.　生产工艺的特点

高纯超净特种气体的生产有以下特点：

(1) 根据气源和生产规模，选择适当的深度纯化技术和方法。例如量大、纯度要求较低的氢气采用低温吸附法；量小、纯度要求高的可采用金属氢化物分离法。气体纯化技术的发展趋势是，研制并应用更高性能的吸附剂；选择性能好寿命长的催化剂；应用组合吸附剂；改进吸附工艺；开发并采用激光纯化等新的纯化方法。

(2) 不断推出各种高效终端纯化装置以供使用点应用。

(3) 生产车间设有封闭式质量监控室，采用计算机集中监控，并配有多点自动报警仪。发生故障时计算机可指出故障部位，性质及应急措施。

(4) 采用综合供气系统。一般由气体生产厂家与半导体生产厂家合作，在半导体厂建厂时由气体生产厂负责建立该系统。其中包括：现场气体生产装置、纯化器、有毒气体洗涤器，自动吹洗装置、钢瓶柜和大批量气体用的经电化学抛光的贮存设备、超净气体的管理系统和计算机监测系统等。目前全世界有 13 套。

(5) 为了确保达到洁净度的要求，纯化设备、管路、阀门、减压器等均由 316L 不锈钢制成。管线内表面需经电化学抛光处理。生产、纯化、装瓶区应保持洁净以防空气中的尘埃颗粒进入产品中。例如洁净室为 10 级或 100 级。供气系统还应安置颗粒过滤器。为适应兆位级芯片生产用气，需用孔径为 0.01μm 的过滤器。

9.1.3.　分析、包装

为了使杂质的检测灵敏度达到 ppb 级甚至 ppt 级，必须采用高灵敏度的分析仪。美国最新开发的大气压离子质谱仪（API-MS）可检测气体中 ppt 级杂质。采用感应耦合等离子体/原子放射光谱（ICP/AES）可同时检测 25～30 种金属粒子的含量。另外，其他常用的分析仪器有傅立叶变换红外分光光度计、四极质谱仪、高波段离子发光分光计、激光粒子计数器及各种自动气相色谱仪。

气瓶内壁处理方法视气体性质和浓度而异。各公司各具特色并视为技术秘密。采用的处理方法有抛光、电镀、加热抽空、钝化（包括用待充装气体钝化）、涂树脂（尤其是氟树脂）、电化学抛光等。

安全管理系统包括有害气体监测器、报警仪、钢瓶柜和排气解毒装置等。

9.1.4.　生产厂及市场

1990 年世界半导体生产用气体和淀积材料市场约为 8.6 亿美元[9.1]。世界上生产厂家约几十家，但美国的空气产品及化学品公司、美国联合碳化物公司、日本氧气公司、英国氧气公司、法国 L'Air Liquide 这五家大公司垄断着世界市场。中国的生产单位主要有化工部光明化工研究所、南京特种气体公司、北京氧气厂等几家。

9.2.　金属有机化合物（MO 源）

自 1968 年美国 Rockwell 公司的 H. M. Manasevit 采用金属有机化学气相淀积（MOCVD）工艺，首次在绝缘衬底上成功地制备出 GaAs 单晶薄膜以来，MOCVD 技术的发展极为迅速，目前已成为生产超薄多层异质结构和大规模均匀材料、制备 GaAs 等化合物半导体器件、微波器件、光器件和光电器件等的重要方法。MOCVD 工艺要使用金属有机化合物作为原材料（称 MO 源）。例如在制备Ⅲ-Ⅴ族化合物半导体时，用Ⅲ族的烷基化合物（三甲基镓、三甲基铝、三乙基铟等）和Ⅴ族的氢化物（如磷烷、砷烷等）作为原材料。

9.2.1.　品种及质量要求

目前 MO 源已发展成包括 Al、Sb、Cd、Ga、In、Te、Zn、Be、Bi、B、Fe、Mg、P、Hg、Se、Si、Sn、Ta、Ti、W 等 25 种元素的 60 余个品种。其中 Al、Ga、In 和 Zn 的

甲基或乙基化合物用量最大。

MO源尚未确定统一的质量标准，出售的产品多注明“电子级”或“5N”、“6N”等，都是相对于一些主要有害杂质而言的，是参考指标。产品的实际质量要根据使用效果判断其纯度，根据贮运过程的产品状况判断稳定性。一般MO源产品要检测几十种金属杂质含量。

9.2.2. 制备工艺的特点

由于MO源的特殊性，在制备、纯化和分析方法，以及设备方面都有特殊要求。例如：

(1) 系统应无氧无水以防燃烧或爆炸，所以在合成、纯化前必须对系统进行除氧除水处理，并以惰性液体传热介质代替冷凝水；

(2) 为了防止金属杂质沾污产品，合成纯化过程应在石英玻璃装置中进行，其它附属设备均采用不易引入金属杂质的材质。今后还可能在超净室中进行合成与纯化。MO源的常用合成与纯化方法见表9.3和9.4。

表9.3 MO源合成常用方法

合成方法	举例
金属卤化物与格氏试剂反应	$6CH_3MgI+2AsCl_3 \xrightarrow{醚} 2As(CH_3)_3+3MgCl_2+3MgI_2$
金属卤化物与金属烷基化合物反应	$InCl_3+3Al(C_2H_5)_3 \xrightarrow{烃} In(C_2H_5)_3+3Al(C_2H_5)_2Cl$ $GaCl_3+3LiR \xrightarrow{苯} GaR_3+3LiCl$
烷基卤化物与金属合金或其混合物反应	$8CH_3I+Ga_2Mg_5 \xrightarrow{醚}$ (或二者混合物) $2Ga(CH_3)_3+3MgI_2+2CH_3MgI$
金属与格氏试剂进行电化学反应	$6CH_3MgX+2In(阴极) \xrightarrow{醚} 2In(CH_3)_3+3MgX_2+3Mg$

9.2.3. 分析、包装和安全

在MO源的分析检测中多采用ICP进行几十种金属杂质的测定；用核磁共振仪(NMR)和质谱仪(MS)分析有机物；用气相色谱分析有机杂质和主成份。此外还用红外光谱(IR)、发射光谱、原子吸收光谱等。

MO源易燃易爆，厌氧、厌水、高纯，具有刺激性、腐蚀性、窒息性，且对人体内脏器官有毒害。这对MO源的包装、贮运和安全管理提出很高的要求。目前最先进、最受用户欢迎的是美国Alfa公司的Y式包装瓶，T式瓶也在使用。这两种瓶都是不锈钢焊接结构，内壁有聚四氟乙烯涂层，带中间加料口、膜片阀和特殊真空管接件(Vacuum Coupling ring 简称 VCR 接头)。通常充填容积为75%，规格有50、200、400和750ml。产品发运前应严格检验瓶的密封情况，瓶外用充N_2气的软包装保护，并放入塑料袋中，然后装入内衬有无机防火材料的铁盒中，最后固定在外有标志的木箱中。产品出口时的运输应参照美国DOT规则GFR部分的有关规定。

表9.4 MO源纯化常用方法

纯化方法	举例
惰性溶剂排挤法	$InCl_3+3AlR_3 \longrightarrow InR_3+3AlR_2Cl$ 在正癸烷中精馏
添加络合组分法	$InCl_3+3Al(C_2H_5)_3 \longrightarrow In(C_2H_5)_3+3Al(C_2H_5)_2Cl$ 加NaF和KCl，使与副产物络合后再精馏
加合物纯化法	$8CH_3I+Ga_2Mg_5 \longrightarrow 2Ga(CH_3)_3+3MgI_2+2CH_3MgI$ 加联苯醚与产品形成加合物后，除去杂质，再加热分解
多次区熔纯化法	对$In(CH_3)_3$，$P(C_2H_5)_3$进行多次区熔纯化

9.2.4. 生产厂家及市场

主要生产厂家有美国的Alfa、Solkatronic公司；德国的Ventron公司；英国的Epichem公司；香港氧气有限公司；日本的住友化学、东洋斯特法化学、高千穗化学工业、岩谷产业、日本氧气和制铁化学工业公司；中国化工部光明化工研究所和南京大学化学系；原苏联科学院高纯物质化学研究所等。

由于MO源的产品和纯度级别，因经营公司不同，价格差别很大，但总体上看是属于价格相当昂贵的产品，一般每100g约40～140万日元。日本1986年的消费量为45kg；1987年为50kg。

10. 掺杂剂

掺杂剂(dopants)用在衬底上有选择地形成正负电荷区以提高半导体的导电能力。当掺杂剂与衬底接触时，磷、硼等掺杂剂原子便取代半导体（硅等）晶体结构中的半导体原子。原子的变化改变了衬底的价电子数，从而形成正负电荷区。例如，有三个价电子的硼取代具有四个价电子的硅原子，由于减少了一个价电子故可形成正电荷区。相反，用有五个价电子的磷原子取代硅原子，由于增加了一个价电子故可形成负电荷区。

10.1. 液态掺杂剂

液态掺杂剂包括在室温下呈液态的化合物和可溶于溶剂的固态化合物。这两类液态掺杂剂的不同之处在于使用方式不同。前者用于化学气相淀积（CVD）工艺；后者用于自旋法扩散工艺。最初采用 CVD 工艺，该工艺用氮气作为载气，鼓泡通过液态掺杂剂。混合气体进入扩散炉后，掺杂剂便向硅圆片扩散。后来又开发出自旋法扩散工艺。这种工艺用几滴掺杂剂溶液直接滴在硅圆片上，经旋转、干燥后形成厚度均匀的膜。然后将硅圆片置于 1100～1300℃的扩散炉中进行扩散。

按化学结构不同，液态掺杂剂还可分为无机金属掺杂剂和有机金属掺杂剂。无机金属掺杂剂中主要有磷、硼、锑、砷的化合物。其中 CVD 工艺用的主要有 $POCl_3$、PBr_3、BBr_3、$SbCl_3$，纯度范围为 4N～6N；自旋扩散工艺用的有 P_2O_5、Sb_2O_3、As_2O_3，纯度为 4N。有机金属掺杂剂主要有二乙基锌、二甲基镉、二乙基碲和三甲基镓等。

磷、锑、砷的化合物是可形成负电荷的掺杂剂，也可称为 n 型掺杂剂；硼、铝、铟、镓等的化合物是可形成正电荷的掺杂剂，也可称为 p 型掺杂剂。

10.2. 气态掺杂剂

气态掺杂剂主要有 AsH_3、PH_3 和 B_2H_6 等。

10.3. 固态掺杂剂

固态掺杂剂既有结晶、粉末状的也有制成圆片状的。常用的有砷、锑、硼和磷的化合物，纯度为 3N～5N。

结晶、粉末状的掺杂剂经升华后吸入扩散炉向半导体基材扩散。氮化硼掺杂剂常制成圆片状的，放在扩散炉中，与硅圆片片片相间。硼升华后经很短的距离便可扩散到硅圆片上。

10.4. 生产厂家

气态掺杂剂和有机金属化合物掺杂剂的生产厂家详见本条 9. 高纯特种超净气体及 MO 源。液态掺杂剂的 $POCl_3$、PBr_3、BBr_3、$SbCl_3$ 等主要生产厂家有美国的 Air Products and Chemicals 和 Olin Hunt 公司等；P_2O_5、Sb_2O_3、As_2O_3 等的主要生产厂有 Emulstone、Diffusion Technology 和 General Chemical 公司等。氮化硼圆片的主要生产厂为 Carborundum 公司。其它固态掺杂剂的主要生产厂为 Mallinckrodt 公司。

11. 掩 模

掩模（masks）一般为显影加工或刻蚀加工时屏蔽感光材料选择部分或阻止选择部分刻蚀的模板。一般从作用对象分成印刷线路板用焊剂掩模及集成电路光刻用掩模两大类。

11.1. 焊剂掩模

焊剂掩模或称阻焊剂，专用的干膜抗蚀剂及丝网印料均可用作阻焊剂，但用作焊剂掩模的丝网印料和干膜掩模比用于抗蚀和电镀的抗蚀剂粘度要大且耐热性高。这主要由于焊接时要经受高温烘烤，且加工后还保留在印刷线路板上作为保护涂层，这些永久性掩模常用环氧等永久性固化型树脂。

11.1.1. 丝网掩模

丝印掩模是丝印在印刷线路板上的光敏高分子树脂。印刷后树脂用热或紫外光固化，经固化的掩模就可作为阻焊剂，在焊接过程中选择性保护线路板。

（1）类型及级别　有效的丝印掩模有两类，一类是热固化型；另一类是紫外线固化。不论长期或临时性阻焊剂均用 100%活性材料。

（2）应用及市场　丝印掩模广泛作为阻焊剂用于印刷线路板行业中，掩模是用不锈钢或聚酯网印在线路板上，掩模固定在线路板上后即形成丝印图型。然后用热或紫外线固化，经固化后临时性掩模可用氢氧化钠及水的热碱溶液清除，而永久性掩模则在固化后就不能清除掉。1984～1989 年丝印掩模世界各地的消费情况如表 11.1 所示。

表 11.1　世界各地区丝印掩模消费情况[11.1]，百万美元

地　区	1984 年	1989 年	1984～1989 年年均增长率，%
美　国	10	15	8
日　本	59	119	15
西　欧	6	9	9
其它地区	4	6	8
合　计	79	149	12.5

在美国生产丝网印料的厂商也生产丝印掩模，主要厂商有 Macdermid，Mysol，London Chemical 及 Dynachem。

11.1.2. 干膜掩模

干膜焊剂掩模由一层聚酯膜，一层聚烯烃薄膜，中间夹一层光敏高分子层组成。在贴上印刷板后聚烯烃薄膜可除去，紫外光经掩模使感光高分子选择性成象，在显影溶液中这部分成为不溶物。聚脂膜在浸入显影液前剥离。经显影后干膜就成为阻焊剂，在焊接过程中保护线路。

（1）类型及级别　通常有两种类型的干膜掩模，一

类含有耐热涂料，另一类含有阻燃涂料，两种类型均为负型加工，加工时溶剂常用1,1,1-三氯乙烷。

(2) 应用与市场 干膜掩模常用于电路间距较小的印刷线路板(≤0.3mm)，显影后的干膜在接触焊料时可保护电路。1984～1989年世界各地区耗用干膜焊剂掩模情况如表11.2所示。

表11.2 世界各地区干膜掩模消费情况[11-1]，百万美元

地区	1984年	1989年	1984～1989年年均增长率,%
美国	10	20	15
日本	14.2	21	8
西欧	7	13	13
其它地区	4	8	15
合计	35.2	62	12

主要生产厂商有Du Pont, Dynachem, Hercules等公司。

11.2. 集成电路光刻用掩模

集成电路光刻用掩模是光刻过程中形成图形或转移图形不可缺少的材料。掩模种类亦因曝光方式及所用光致抗蚀剂的种类而异。

11.2.1. 紫外光刻用掩模

紫外光刻用掩模一般均用铬板，厚度一般在100～200nm，板上均匀涂以感光胶层，经曝光、显影、腐蚀、去胶制成有特定图形的掩模板。深紫外曝光用的掩模与普通紫外掩模的制造工艺相同，但所用基板材料不同。此因一般紫外光掩模吸收深紫外线而不能利用。能透过深紫外线的材料有各种氟化物、氧化铝和石英等。从加工性，化学稳定性，机械强度和价格等各方面考虑以石英为最佳。基板上的遮光膜有铝膜，铬膜，氧化铝膜和多晶硅膜，铝的遮光性好，但其硬度低，使用寿命短，一般与紫外光掩模一样也应用铬膜。

11.2.2. X射线光刻用掩模

对X射线掩模的要求是：(1)对X射线的透射率高，(2) 具有优良的基片平整性和尺寸的稳定性；(3) 由机械强度大的膜构成，不能因自重而下垂；(4) 图形制作工艺中能耐化学腐蚀和制作容易。掩模基片可分成有机高分子系，无机系和复合系三类。有机高分子系基片的材料虽然比较容易得到，但是其尺寸稳定性及耐化学性较差，聚酰亚胺是代表性的有机高分子系基材。无机系基材有良好的尺寸稳定性及耐化学性，但机械强度较差，受振动易破碎，制作困难，其中有扩散B的Si、SiC、Si_3N_4、Ti、BN等，使用最多的是BN及Si_3N_4。制成SiO_2-Si_3N_4-SiO_2三层掩模或Si_3N_4单层掩模可提高机械强度而被实用，复合基片以聚酰亚胺/BN为代表，它具有无机，有机各自的特性。复合掩模结构如图11.1所示。对X射线掩模来说，除基片材料重要以外，吸收图形的形成也是重要的。重金属元素对X射线的吸收较大，因此可以作为吸收体，通常是用金作吸收体图形。图形形成的方法常用溅射 (lift off)，离子蚀刻法和电镀法等。

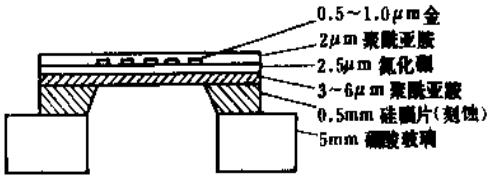


图11.1 聚酰亚胺/氮化硼复合基片结构

11.2.3. 离子束光刻用掩模[11-2]

离子束掩模会直接影响离子束复印方式曝光的图形精度。离子束掩模的形式很多，如图11.2所示。有透过式掩模，薄膜掩模，沟道掩模 (channeling mask) 和保形掩模 (conformal mask) 等。

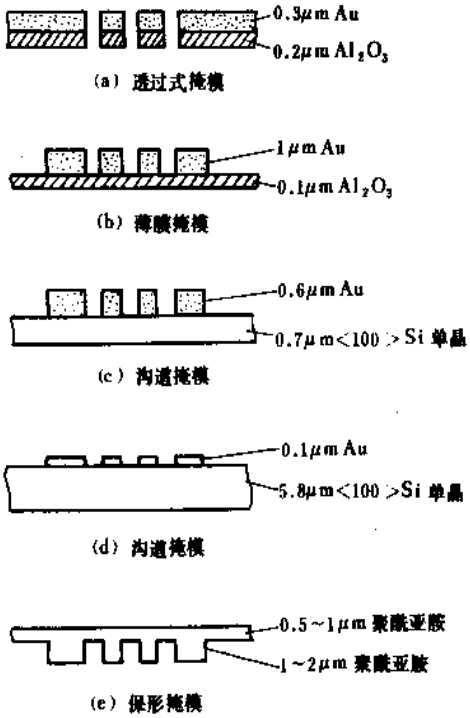


图11.2 离子束用的各种掩模

(a) 为透过式掩模，不用支撑膜，不会产生离子束散射，可以得到分辨率优良的高精度复印效果。但因此

种掩模图形的形状受到限制而不合实用。

(b) 薄膜掩模是在极薄的 (0.1μ) Al_2O_3 支撑膜上吸收 (Au) 复印图形。这种掩模有离子束多重散射问题，为减少散射，使支撑膜尽可能薄，氧化铝或氮化硅的膜可薄至 100nm 的极限。

(c) 沟道掩模，是以解决多重散射为目的，采用 Si 单晶作为支撑膜，其上复加金吸收体制成的一种掩模。单晶硅是一种很好的支撑材料，即使在使用更高能量的情况下，由于散射的截面积减小可提高复印精度，且离子束流增大，曝光时间可以缩短。但输入功率的增大会导致掩模温度升高而致图形产生倾斜。

(d) 是改进了的一种沟道掩膜，离子束透过极薄 (0.1μm) 的 Au 膜，将发生大角度的散射，但可以被单晶硅中产生的“沟道”所吸收。这里的单晶硅起了支撑膜和吸收体双重作用。

(e) 保形掩模全部由聚酰亚胺制成，上层聚酰亚胺的厚度是下层聚酰亚胺的 1/2。厚膜部份为吸收离子束用。这种掩模可得到最高反差的图形。

12. 封装材料

为防止水份，尘埃和有害气体的侵入，并减缓震动及防止外力损伤，稳定元件参数，一般电子器件及集成电路均需进行封装保护。按封装材料 (Packaging materials) 的不同可分为金属封装、玻璃封装、陶瓷封装及塑料封装，这四种封装形式的半导体器件截面结构图如 12.1 所示。目前常用的为塑料封装及陶瓷封装。

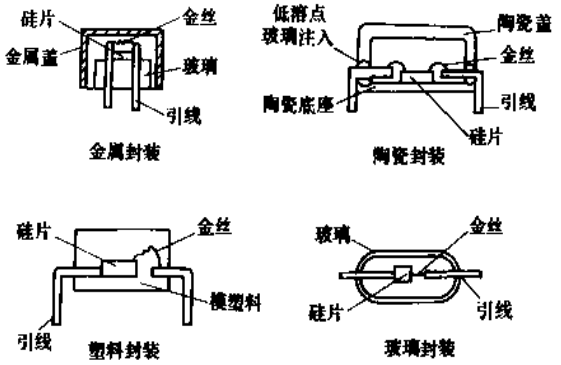


图 12.1　半导体器件封装型式

12.1. 陶瓷封装材料

用陶瓷材料封装半导体器件可保护器件不受空气中湿度、盐份及高温侵袭。由于陶瓷封装提供了高度气密性及可靠性，使之能用于特殊的军事器件计算机及通讯器件封装。

大多数用于封装的陶瓷是由氧化铝 [1344-28-1] Al_2O_3 组成，有时亦用氧化铍 [1304-56-9] BeO。氧化铝强度高且耐火及低介电常数，适用于大多数封装元件。氧化铍则有不常见的耐高温及电导率，但此种物质的价昂限止了应用上的通用性。

应用组份虽然较多，但大多数陶瓷封装料含 94%重量的 Al_2O_3。一般陶瓷封装料有三种类型即 (1) 金属化双列直插式 (DIP)，(2) 陶瓷双列直插式 (CERDIP) 及 (3) 片载式。其他类型还有陶瓷浸渍式及氧化铍封装。

陶瓷封装在半导体器件上的应用型式取决于

(1) 熔接密封水平要求；

(2) 要求的可靠性；

(3) 线路板上装连所允许的空隙；

(4) 封装价格。由铝粉与钨粉共熔的金属化陶瓷封装是所有封装型式中密封性最佳者虽然其价昂贵，可由于其可靠性高，在军事装置，计算机及通讯元件中应用。

无金属化陶瓷双列直插式主要是在价格及密封性二者上的折衷，它可以在计算机及通讯设备上应用。

片载式是应生产者在 (1) 增加封装密度；(2) 提高电性能；(3) 封装更经济的要求下发展的。相似于 DIP 它有一金属化氧化铝的陶瓷基板，形状是正方形而 DIP 及 CERDIP 则为长方形。片载式与 DIP 及 CERDIP 相比可减小在印刷线路板上所占位置的 3～5 倍。正方形还可改进电性能及缩短铝导线长度，可以加快开关时间及改善系统性能。总之，片载式熔接密封性能接近 DIP，但价格仅为其 50%。

八十年代初美国陶瓷封装材料产量居世界首位，1980 年美国陶瓷封装元件数为 2.2×10^{9}[12.1]。八十年代末主要两家生产厂是日本的 Kyocera 及 NTK。

12.2. 塑料封装材料

塑料封装材料主要有以下四大类。

(1) 环氧模塑树脂　环氧树脂是由环氧氯丙烷与各种多元酚、多元醇等单体缩聚而成的含环氧基的高分子化合物。环氧树脂与填料，固化剂，促进剂等混炼后即成环氧模塑料。由于其独特的结构，具有优良的加工性能，高的粘合性、收缩小、热膨胀系数小，耐酸碱及溶剂，绝缘性能及机械性能好，价格低廉，已广泛用于电子元器件及集成电路的封装中。

(2) 硅树脂模塑料　硅树脂是以带有不同有机取代基(甲基、乙基、乙烯基等)的氯硅烷按预定的比例经水解，浓缩和缩聚后而得的具有体型结构的无溶剂硅树脂，在树脂中混入填料，催化剂等组份，经混炼均匀后的产物即为硅酮树脂模塑料，它具有良好的耐高低温性能，可在 −60～+250℃之间长期使用，还具有优良的耐电弧，电晕性能及耐气候老化性，是高温下使用最佳的高分子材料，常用于封装功率管等操作时会发热的元器件。

表 12.1　有关公司生产的环氧树脂模塑料性能

项　目		单　位	日本电工 HC-10	MORTON 415-SG	住友电木 EME-1100 T	日立化成 757PH	松下电工 CV3300
螺旋流动性		in	25～35	25～35	25～35	25～35	25～35
凝胶时间		S	20～30	20～30	20～30	20～30	20～30
相对密度			1.83	1.8	1.8	1.78～1.88	2.20
线膨胀系数	(T_g以下)	1/℃	2.1×10^{-5}	2.3×10^{-5}	2.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}	2.4×10^{-5}
	(T_g以上)	1/℃	7×10^{-5}	7.5×10^{-5}		7.0×10^{-5}	
玻璃化温度 T_g		℃	162	160	155	150	160
热导率		W/(m·K) [cal/(℃·S·cm)]	0.6280 [15×10^{-4}]	0.6699 [16×10^{-4}]	0.6699 [16×10^{-4}]	0.7118 [17×10^{-4}]	2.7771 [52×10^{-4}]
体积电阻率		Ω·cm	5×10^{16}	3.0×10^{15}	1×10^{15}	1×10^{16}	$>1.0\times10^{15}$
介电常数			4.3 (1KHz)	3.6		3.8～4.1 (1MHz)	4.8 (1MHz)
介质损耗角正切			0.003 (1KHz)	0.003		0.007～0.009 (1MHz)	0.01

1in=2.54cm

(3) 聚硅氧烷环氧树脂　是一混合物，试图结合二种树脂的优点，同时保持较低的价格。该树脂用于封装电讯器件，与环氧树脂相比有较好的耐湿性并具有接近环氧的价格。

(4) 液体密封材料　通常用于封装分立器件如晶体管，二极管。液体密封材料价格较低对环境污染亦少。

半导体器件塑料封装按其成型工艺通常可分为递模成型，浇注成型，浸渍和滴落四种，如图 12.2 所示。

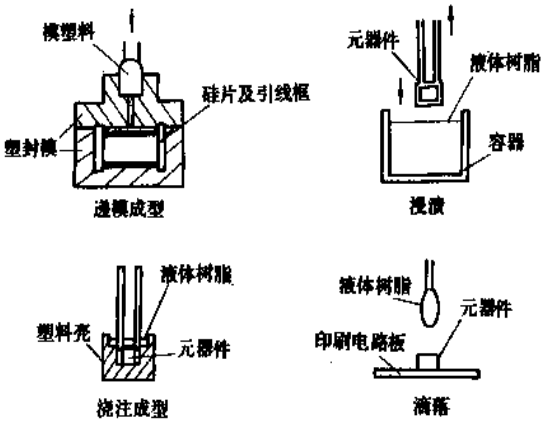


图 12.2　半导体器件塑料封装的成型工艺

各种类型所用的材料亦相应称作模塑料，灌封料，浸渍料，包封料。

塑封材料均需用电子纯级产品，其中模塑树脂是粉状料，而浸渍、灌封及滴落成型均须用液体树脂，大批量生产常用模塑法，有关公司生产的环氧树脂模塑性能如表 12.1 所示。

四种塑封料成型方法中，低压成型方法适合生产量大的产品，生产效率高，但需要购置封装机械和塑封模具等设备，投资较大。产品数量少，品种多时以采用液体浇注，浸渍和滴落成型法为宜。世界范围耗用塑封料如表 12.2 所示。

表 12.2　1980 年世界范围耗用塑封料量[12.2]

类　别	耗用量，10^3t		
	美　国	西　欧	总　计
环氧	10.0	1.4	11.4
聚硅氧烷	1.1	0.2	1.3
液体封装料	0.6		0.6
聚硅氧烷环氧	0.2		0.2
总计	11.9	1.6	13.5

1986 年世界环氧模塑料的年产量已大于 50kt，其中

日本占70%美国占30%。美国主要公司为Hysol及Morton，日本的主要生产厂家为日本电工公司，住友电木公司和日立化成公司[12.3]。

12.3. 封装料的发展趋向

十年前半导体器件的封装以金属封装和陶瓷封装为主，近十年来塑料封装以其价廉，易行，发展很快。目前世界范围，80～90%的半导体器件已采用塑料封装，其中又以环氧类发展最快。但随着半导体器件向着高集成化、高速、高可靠方向发展，对封装材料要求亦会愈来愈高，军事，航天上少数特殊要求高的元器件还将应用金属及陶瓷封装。塑料封装的发展方向将是：

(1) 提高耐湿性。一般水分侵入封装半导体器件的途径有从封装料分子间隙侵入或从封装料与引线框架的界面处侵入。提高耐湿性的手段可采用提高原料纯度，使用Cl^-小于1ppm的封装树脂及提高封装料与引线框架的粘附性（选择恰当偶联剂）。

(2) 低应力化及提高耐热冲击性。塑封时的应力有来自材料收缩产生的应力及管芯与材料热收缩差产生的应力二种，热应力会造成钝化膜开裂，芯片开裂，布线滑动，键合线断丝等后果。近年来国际上对低应力化及提高耐热冲击性的研究非常重视。一般降低内应力可从减小材料弹性模数及热膨胀系数着手，将非相容性的橡胶类聚合物混入基体环氧树脂中，使它分散呈岛状结构，对提高耐热冲击性和降低树脂开裂，效果十分显著。

(3) 减少软误差。软误差是元件封装外壳所放出的X射线入射存贮器引起的信息破坏。而塑封料中的X射线源主要来自填料SiO_2中所含微量铀、钍。256K位存贮器要求铀含量小于1.0ppb。主要是使用铀含量低的高纯SiO_2及开发合成石英。

13. 镀覆化学品

为了装配电子元器件或在表面安装工艺中使内外电路导通，都需要在印制电路板基材上钻孔。钻孔加工后的基板经研磨、高压水洗后进入镀覆加工工序。在基板上镀覆金属薄膜主要有以下作用：(1) 在通孔上进行化学镀以使双面板正反面相连或使多层板各层相连；(2)电镀上述孔或在板上电镀电路图型；(3) 在电路上镀保护层以防其氧化并作为下道腐蚀工序的抗蚀剂层；(4) 在板上镀覆接触指（插头座）。

13.1. 化学镀铜预备工序用化学品

13.1.1. 除污工序

当在多层板上打孔时，环氧树脂会渗污内层。环氧树脂覆盖在内部导电铜层上，并妨碍化学镀铜的淀积，如不采取措施就会引起断路和插接件接触不良。一般采用在高温下用硫酸/氢氟酸、硫酸/铬酸、氟磺酸或浓硫酸等混合酸去除污物。80年代中期国外亦采用等离子腐蚀技术。

13.1.2. 软腐蚀工序

为了去除基板内外铜箔（以及内层铜的露出面）的氧化物，提高铜-铜之间的附着性，通常用过硫酸铵、过硫酸钠、硫酸/过氧化氢进行处理。

13.1.3. 敏化剂预浸渍工序

为了防止敏化剂浓度下降和污染，需用盐酸水溶液浸渍基板。最近为满足多层板的需要采用了氯化钠体系的处理剂。

13.1.4. 敏化剂浸渍敏化工序

为了使通孔内表面形成化学镀铜反应核的触媒层，需吸附敏化剂。敏化剂常使用含氯化钯、氯化亚锡和氯化钠等的专有配方的酸性混合液。其中钯是使铜在非导电表面进行还原反应所必需的。氯化亚锡可经一系列反应使钯从离子态还原而镀敷在非导电通孔内表面，所用处理液为酸性水溶液（氟硼酸、硫酸、氯化硫等）及碱性水溶液（氢氧化钠等）。

13.2. 化学镀铜用化学品

化学镀是指在无电流的情况下在非金属表面淀积薄薄的金属层的工艺。其中大多数用于淀积铜，以使印刷线路板上的非导电表面金属化。镀液的主要成分有作为金属供给源的二价铜盐（常用硫酸铜）、还原剂甲醛、pH调节剂氢氧化钠、络合剂罗谢尔盐或乙二胺四乙酸(EDTA)，同时添加微量的稳定剂、湿润剂和促进剂等，也属于专有配方产品。在化学镀铜过程中二价铜离子按下式还原成亚铜态，然后形成金属铜镀层和二价铜离子：

$$2Cu^{2+}+HCHO+3OH^-\longrightarrow 2Cu^{+}+HCOO^-+2H_2O$$

$$2Cu^{+}\longrightarrow Cu^{0}+Cu^{2+}$$

镀液的组成及操作条件见表13.1。镀液一般以浓缩品出售，可按不同的用途在使用前用水按不同的稀释倍数稀释。

化学镀铜工艺可分为薄铜膜(镀层厚0.35～0.5μm)和厚铜膜（镀层厚1.5～2.5μm）工艺。薄铜膜工艺适用于在非导电通孔内壁镀导电层。但该工艺需与电解镀铜工艺相结合。它对镀液的要求是：

(1) 对孔壁有良好铜析出性；

(2) 可镀出耐下一步清洗工序的镀层厚度；

(3) 对内外层铜箔有良好的附着性。厚铜膜工艺适于省去板电解镀铜（即镀一次铜）而只使电路图型和通孔镀层变厚的地方。它对镀液的要求除具有薄铜膜的要求外，还要求一些物理性能和通孔连接的可靠性等满足

需要。

化学镀铜是印刷线路板生产中成本较高的一道工序，平均3～6美元/m^2。美国化学镀铜镀液的生产厂家有Macdermid、Enthone、Philip A. Hunt Chemical、Shipley、Lea Ronal、Dynachem和M&T Chemicals公司。日本主要生产厂家有日立化成、奥野制药工业和Shipley Far East公司，后者在日本市场上占主要地位。表13.2为1989年世界各主要地区化学镀铜化学品消费情况。

表13.1 化学镀铜镀液的组成及操作条件[13.1]

	薄铜膜镀液		厚铜膜镀液	
	1	2	1	2
硫酸铜，g/l	10～15		8～12	
氯化亚铜，g/l		7～10		5～8
EDTA，g/l	40～60		25～35	
罗谢尔盐，g/l		30～40		
卡必醇，g/l				25～30
甲醛（37%）ml/l	15～20	15～20	5～10	5～10
氢氧化钠，g/l	8～12	8～12	5～8	5～8
稳定剂	若干	若干	若干	若干
表面活性剂	若干	若干	若干	若干
pH	12～13	12～13	12～13	12～13
温度，℃	20～30	20～30	40～60	40～60
铜析出速度	0.35～0.5 μm/20～30min	0.35～0.5 μm/20～30min	1.5～2.0 μm/30min	2.0～2.5 μm/30min

表13.2 1989年世界各主要地区化学镀铜用化学品消费情况，百万美元[13.2]

	美国	日本	西欧	其它地区	总计
薄铜镀层	11	25	5	12	63
厚铜镀层	71	27	40	13	151
合　计	82	52	45	25	214

化学镀铜工艺成本较高、镀液易分解，在操作过程中会形成副产物（如甲酸钠、硫酸钠、氯化钠、碳酸钠等），废液要处理。为了克服上述问题，美国PCK公司开发了“EE-1”工艺，近年来越来越普及。“EE-1”工艺用添加特殊添加剂的电解硫酸铜镀液取代化学镀铜镀液，可在经敏化剂处理后的非导电通孔内壁上直接电镀铜。

除上述化学镀铜工艺外，印刷线路板生产中还偶尔用到化学镀镍、化学镀锡铅和化学镀金工艺。

13.3 电镀铜用化学品

这类化学品用于在印刷线路板上淀积铜以镀覆通孔和线路，以及板等，镀层厚2.54～5.08μm。常用的镀液有焦磷酸铜体系和硫酸铜体系，也有用氟硼酸铜体系的。焦磷酸铜体系包括焦磷酸铜、焦磷酸钾、氨、铜阳极和各种添加剂。硫酸铜体系包括硫酸铜、硫酸、微量氯、铜阳极和各种添加剂。各种添加剂均为专用物质。镀液的组成及操作条件详见表13.3，13.4。

表13.3 焦磷酸铜电镀液的组成及操作条件[13.1]

	低　速	标　准	高　速
焦磷酸铜，g/l	85 (80～95)	90 (80～100)	95 (90～100)
焦磷酸钾，g/l	375 (300～400)	375 (300～400)	375 (350～400)
PM比($P_2O_7^{4-}/Cu^{2+}$重量比)	7.8 (7.5～8.2)	7.5 (7.0～8.0)	7.2 (7.0～7.5)
硝酸钾，g/l			15(10～20)
氨(28%)，ml/l	3.0 (2.0～5.0)	3.0 (2.0～5.0)	3.0 (2.0～5.0)
添加剂	若干	若干	若干
pH(25℃)	8.6 (8.4～8.8)	8.8 (8.4～9.0)	8.8 (8.4～9.0)
正磷酸，g/l	0～90	0～90	0～90
阴极电流密度，A/dm^2	1.5 (1.0～2.0)	2.5 (1.5～3.5)	5.0～10.0
温度，℃	55(50～55)	55(50～55)	55(50～65)
搅拌	阴极移动与空气搅拌	阴极移动与空气搅拌	喷流式（根据装置）

表13.4 硫酸铜电镀液的组成及操作条件[13.1]

	低　速	标　准	高　速
硫酸铜，g/l	50 (50～60)	75 (60～90)	125 (100～150)
硫酸，g/l	180 (170～200)	190 (170～210)	210 (190～220)
氯离子，mg/l	60 (40～100)	60 (40～100)	60 (40～100)
添加剂	若干	若干	若干
阳极	含磷铜 (P：0.03～0.06)	含磷铜 (P：0.03～0.06)	含磷铜 (P：0.03～0.06)
阳极袋	聚丙烯制起毛类型	聚丙烯制起毛类型	聚丙烯制起毛类型
阴极电流密度，A/dm^2	1.5 (1.0～2.0)	2.5 (1.5～3.0)	5.0～15.0
温度，℃	25(20～30)	25(20～30)	30(25～35)
搅拌	阴极移动与空气搅拌	阴极移动与空气搅拌	喷流式（根据装置）

硫酸铜在镀液中作为铜离子源。硫酸的作用是提高镀液的导电性并腐蚀铜阳极。这种镀液用的铜阳极是含磷的。

焦磷酸铜和焦磷酸钾可形成焦磷酸铜钾，在镀液中作为铜离子源。所用铜阳极为无氧高导电性的或轧制含磷的。

两种镀液中都要添加用以控制均匀平整、硬度、细晶化和光亮度的各种添加剂。其用量硫酸铜体系比焦磷酸铜体系要多。

焦磷酸铜电镀工艺具有均匀的电解淀积性，可获得无针孔的致密的镀层，已广泛用于通孔电镀工序。镀液的控制中最重要的是PM比、正磷酸的浓度、pH值和光亮剂的浓度等。这种镀液对有机杂质极为敏感，常造成性能下降和镀层外观欠佳，所以要定期用活性炭过滤。

硫酸铜电镀的电解淀积均匀性不如焦磷酸铜工艺，但电镀液的控制和排水处理较容易。通过调节硫酸铜/硫酸的配比并选择合适的添加剂，近年来硫酸铜电镀工艺已能镀出均匀的镀层，所以通孔电镀正逐步改为使用这种工艺。

硫酸铜、焦磷酸铜多用化学纯的，以液态或固态形式出售。铜阳极以片或棒状材料出售。各种添加剂以液态浓缩物的形式出售。市场上也出售配好的即用镀液。美国生产厂家有Lea Ronal、M & T Chemicals、Macdermid、Harshaw/Filtrol Partnership、Shipley、Mc Gean Chemical和Set-Rex等公司。日本有日本金属加工、日本先灵、上村工业等公司。1989年美国这类化学品的消费额为1200万美元；日本为3200万美元；西欧为700万美元；其他地区为1500万美元[13.2]。

13.4. 电镀锡/铅（焊料）用化学品

一般在镀铜后的电路上还需电镀一层其他材料，最常用的是锡/铅（焊料）。电镀锡/铅有两个作用，一是作为铜电路的金属抗蚀剂层，使电路的加工贮运时免遭破坏；二是形成下道焊接工序用的可焊性基底。一般镀层厚度为7.62～12.7μm。锡/铅镀液体系包括四氟硼酸铅、四氟硼酸锡、氟硼酸、硼酸、各种添加剂和阳极。

四氟硼酸铅和四氟硼酸锡是镀层锡/铅的金属源。镀液中金属含量的不同可影响淀积合金的比例。一般要求镀层中锡含量为60±10%。

氟硼酸可提高镀液的导电性并腐蚀锡铅阳极。硼酸可抑制氟硼酸的分解以维持镀液的稳定性。阳极在腐蚀时提供锡、铅，形成氟硼酸锡和氟硼酸铅。

添加剂都是专用性的，有的使镀液易于控制；有的可形成光亮的镀层；有的可提高淀积速度、平整度、硬度和均匀度。

典型的锡/铅镀液组成和操作条件见表13.5。

表13.5　锡/铅镀液组成和操作条件

	1	2
Sn^{2+}，g/l	15(12～20)	16(14～18)
Pb^{2+}，g/l	10(8～14)	11(9～13)
氟硼酸，g/l	400(350～500)	140(120～180)
硼酸，g/l	25(15～饱和)	15(10～20)
添加剂，g/l	胨5(2～7)	若干
抗氧化剂①	若干	若干
阳极	Sn：Pb=60：40	Sn：Pb=60：40
阴极电流密度，A/dm²	2.0(1.0～2.0)	2.0(1.0～2.0)
温度，℃	24(16～38)	20(15～25)

① 抗氧剂：邻苯二酚、对苯二酚。

氟硼酸锡、氟硼酸铅以液态浓缩物的形式出售，常用化学纯的。阳极常以棒或金属块形式出售，纯度最低99.9%。添加剂以即用液态浓缩物形式出售。美、日主要生产厂家同电镀铜化学品。1989年美国这类化学品消费额为200万美元；日本400万美元；西欧200万美元；其他地区200万美元[13.2]。

这类化学品的发展趋势是采用低浓度氟硼酸镀液，或非氟化镀液（镀液中不含氟化物）。另外，目前日趋普及化的还有用烷基咪唑类有机物涂层代替锡/铅镀层作为抗蚀剂的[13.3]。

13.5. 电镀金用化学品

印刷线路板经多道加工工序后，要在板的一面或双面电镀金属小片。这些小片称接触指，可使该板与插入的电子设备接通。常用的金属为金等贵金属。另外，金能耐常用的腐蚀剂，所以也可作为保护镀层。通讯设备上用的印刷线路板镀层一般为0.762～2.03μm；军事设备一般为2.54～3.81μm。电镀金用化学品包括专有的金盐、导电盐、pH调节盐、各种添加剂。

金电镀液分含氰镀液（用氰化金钾等）和无氰镀液（用碱性的无氰金盐）。在镀接触指时用硬金镀液的酸性氰镀液。当芯片直接在板上装连时，要求连接性好，需用软金镀液的中性氰镀液。

导电盐可使镀金作业在较低的电压下进行，从而提高效率。pH调节盐用于调节镀液的pH值。

常加的添加剂有光亮剂和为提高硬度、耐磨性的钴、镍、碘的混合物等。

另外，在采用无氰镀金或化学镀金工艺前，为了改善镀层与印刷线路板的连接状况，需用含金化合物在其他金属镀层上镀一层薄金属。

典型的镀金液组成及操作条件见表13.6。

表 13.6 电镀金液组成及操作条件

	硬金镀液		软金镀液	
	一般	高速	一般	高速
金,g/l	2～8	8～16	6～8	12～20
枸橼酸钾,g/l	60～80	80～100		
枸橼酸,g/l	10～15	20～30		
磷酸钾,g/l			40～50	55～65
钴,mg/l	100～500	300～700		
添加剂		若干		硒、铊、铅等的混合物
pH	4.0～4.5	4.0～4.8	5.8～6.2	5.8～6.2
阳极	钛材镀铂	钛材镀铂	钛材镀铂	钛材镀铂
阴极电流密度,A/dm²	0.1～1.0	10.0～30.0	0.1～0.5	0.5～5.0
温度,℃	30～50	50～60	65～75	65～75
搅拌	阴极移动	喷流式(根据装置)	阴极移动	喷流式(根据装置)

镀金化学品的生产厂家国外主要有美国的 Oxy Metal Industries、Engelhard 和 Lea Ronal。

13.6. 电镀镍用化学品

在印刷线路板的铜电路上镀镍,主要是为了在金、铑等镀层下形成衬底层。该衬底层的作用一是防止铜-金、铜-铑扩散;二是可极大地提高耐磨性。镀层厚一般为2～5μm。镀镍层要求富有延展性,均匀无凹痕。电镀镍镀液的组成和操作条件见表 13.7。

表 13.7 电镀镍的组成及操作条件

	改良瓦特镀液	硫酸镀液	氨基磺酸镀液
硫酸镍,g/l	300 (250～350)	550 (500～600)	
氯化镍或溴化镍,g/l	45 (40～50)		
氨基磺酸镍,g/l			550 (450～600)
硼酸,g/l	40 (30～45)	40 (30～45)	40 (30～45)
添加剂	若干	若干	若干
pH	4.2 (4.0～4.6)	2.5 (2.0～2.8)	2.5 (2.0～3.0)
阳极	镍	钛材镀铂	钛材镀铂
阴极电流密度,A/dm²	5.0 (1.0～15.0)	1.0～40.0	10.0～40.0
温度,℃	60 (45～70)	55 (50～60)	55 (50～60)
搅拌	阴极移动和空气搅拌	喷流式(根据装置)	喷流式(根据装置)

氨基磺酸镍、硫酸镍在镀液中作为镍离子源。硼酸的作用是作缓冲剂,并在较高的电流密度下降温。溴化镍或氯化镍用于降低内应力并促成镍阳极的腐蚀。添加剂的作用是降低应力并赋予镀层半光亮的外观,这些成分的配方亦属专有性的。

电镀镍用化学品以液态形式出售,有化学纯也有工业级的。美国最大的阳极镍生产厂家是 International Nickel。镀镍化学品提供者是 Sel-Rex、Lea Ronal 公司。

近年来为满足高密度印刷线路板的要求,国外正尝试将镀镍、镀金工艺用其他工艺取代的技术。例如日本奥野制药公司开发出采用化学镀钯技术在铜线路上直接镀钯的工艺。由于钯与铜和焊料性质近似,所以无需镀镍和镀金,成本比镀镍和镀金两步工艺降低 2/3 以上。其技术关键是选择了一种特殊添加剂,使镀液呈弱酸性,故可形成与铜附着性好的钯镀层。

13.7. 其它镀覆工艺用化学品

13.7.1. 电镀锡用化学品

在印刷线路板上镀锡的情况不太多,主要是用于提高可焊性的场合。电镀锡需要用硫酸锡、硫酸、锡电极和专有的光亮剂等。硫酸锡的作用是提供锡离子。硫酸可提高镀液的导电性和锡盐的溶解度并腐蚀锡阳极。

13.7.2. 电镀铑用化学品

在印刷线路板上镀铑仅限于要求耐蚀、耐磨损和无氧接触部分的镀层,如插头座等。在这类应用中铑可替代金作为镀层的金属。镀铑要用专有的铑盐溶液、硫酸和镀铂的钛阳极。铑盐溶液可提供铑离子。硫酸可提高镀液的导电性。添加剂可降低镀层的拉伸应力。

以上论述的情况以减法工艺为基础。将来若广泛采用加法工艺,镀覆化学品的用量将大幅度增长。所谓加法工艺即在无覆铜板上涂上抗蚀剂,然后将需要的电路镀在板上的工艺。80年代后期,美国加法工艺占 5%;日本占 10%左右。

14. 液 晶

液晶(Liquid Crystals)是介于固体和液体之间的一种不同于三态的物质状态。由于大规模集成电路的发展,使液晶显示技术取得了很大进展,特别是液晶显示器件具有微功耗、低工作电压、显示尺寸任意、光线柔和、可彩色化、能直接用于西摩氏(CMOS)电路驱动、构造简单、成本低和易于大生产等一系列优点,液晶材料已愈来愈引起人们关注(见液晶)。

14.1. 液晶器件(LCD)开发情况

目前国际显示器件发展最快的是液晶器件。液晶器

件生产线发展较快的有日本、美国、德国和瑞士等国家，其中日本产量占世界总产量的 75%。中低档液晶数字显示屏和小型矩阵屏已批量生产，彩色液晶电视以及大屏幕显示的高档产品不断出现，日本 1984 年出现商品液晶电视。1988 年日立、夏普公司已展出高分辨率的 D-STN 型（双超扭曲）LCD、像素为 1024×768～1120×768。LCD 除液晶电视以外，数字显示的 LCD 发展亦快。估计 1990 年 LCD 产量已达 10 亿只[14.1]，由 LCD 显示市场统计（单位百万只）可以看到液晶器件的发展情况，见表 14.1[14.1]。

表 14.1　1984～1990 年世界 LCD 显示市场统计[14.1]

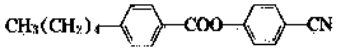
单位：百万只

LCD 件	1984 年	1985 年	1986 年	1987 年	1990 年	1986 年/1985 年 %	1990 年/1989 年 %
手表计算器	390	440	500	510	550	13.6	2.4
计算器	190	200	130	135	150	～35	3.6
仪表	20	25	32	35	48	28	10.7
游戏机	10	6	8	5	10	33.3	5.7
家电	12	15	20	23	30	33.3	10.7
电话	4	6	10	12	26	66.7	27
温度计	8	20	22	24	36	10	8.1
照相机	1	5	5	8	12	40	14.4
钟收音机	8	10.8	12	14.6	25	11.1	20.1
导航				0.1	0.5		
仪表盘	1	1.2	1.2	1.3	2.5	0	～0.1
办公	12	4	0.7	25			
PC 微机		0.4	0	12	3	75	43.9
电视(信息)屏	0	1	1.5	2 (0.03)	10 (0.1)	50	60.7 (49.7)
其他	24	19.6	45.6	51	469	133	8.7
总计	700	790	840	885	1020	7	0.8

14.2.　液晶材料类型及市场情况

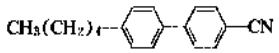
液晶品种上万种但能用于 LCD 生产线上的液晶单体不超过 100 种，这 100 种主要可分成五类即[14.2]：

① 芳香酯类如



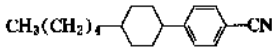
对正戊基苯甲酸对氰基苯酯

② 联苯类如



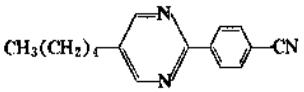
4′-正戊基-4-氰基联苯

③ 苯基环己烷类如



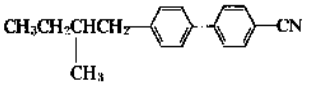
对正戊基环己基苯甲腈

④ 嘧啶类如



5-正戊基-2-（4 氰基苯基）嘧啶

⑤ 手征性液晶如



4-异戊基-4′-氰基联苯

生产液晶的国家主要是英国 BDH 公司和瑞士 Roche 公司，他们不仅生产用于显示的混合液晶，而且还生产非显示用的其他液晶材料单体。此两家液晶生产量占世界总产量的 60%。用于显示器的混合液晶配方 BDH 有 200 多个牌号，Roche 公司生产约 230 余种型号、其中大部分用于电子手表与电子计算器，一小部份用于图像显示。目前中国生产的品种还不到 10 种。

液晶作 LCD 显示用材料，用作各类数字显示已渗透到国防、民用及其他工业的各个领域，用液晶制造的电子手表、电子计算器的数量已超过其他材料生产的显示器件。LCD 用于图像显示正在开发，如 CRT（有源矩阵）彩色电视正逐渐被 LCD 彩电取代。日本的彩电产量正日益增大、并已推出 LCD 彩电进入世界市场、1986 年为 150 万台、1987 年为 300 万台，1990 年为 1000 万台、预计 2000 年 LCD 彩电生产量会超过 CRT 彩电[14.2]。

迄今，液晶的应用尚未完全开发出来，如利用液晶热色效应的液晶印刷技术，印刷画面可以随温度变化而改变颜色，以提醒工作人员环境温度是否合适等；此外液晶聚合物 (LCP) 的应用范围也日益扩大。估计到 2000 年，仅用于表面安装的电子接插件、集成电路底版、印刷线路板等电子产品市场对液晶的需求量就将超过 1.5 万吨[14.2]。

15.　浆　料

电子工业用浆料（pastes）由功能性粉末，树脂粘结剂、溶剂及添加剂组成，是一种有广泛用途的电子材料，主要用于厚膜电路，电容器，液晶器件，片状电阻，玻璃釉微调电位器等电子元器件。它包括导体浆料，电阻浆料及介质浆料。

15.1 导体浆料

导体浆料或称导电油墨，是由金属粉和碳粉等导电性粉末与粘结性树脂，溶剂等混合制成。主要用于分立器件，液晶显示元件以及厚膜电路中，用作电阻和其他外贴元器件，集成电路的互连导体以及引出线的互连导体。表15.1列出可作为导体浆料使用的导电性粉末规格。

表 15.1 导电性粉末的种类

导电性粉末	单体的电阻率 Ω·cm	平均粒径 μm	形 状
银 粉	1.63×10^{-6}	1～3	球状、薄片状
铜 粉	1.73×10^{-6}	1～5	树枝状、薄片状
镍 粉	1.18×10^{-6}	1～5	粒状

粉末粒径太大时会使导电性，加工性及工作性能恶化。此外不仅粒径，粉末的形状也与性能有关，如银浆料，将球状粉末与薄片状粉末并用，可使导电性得到提高。粘合剂的作用是使单独的粒子相互间粘合，保持导通性，保持和基板的粘附性，一般常采用环氧、苯酚、三聚氰胺、氨基甲酸酯、丙烯酸、饱和聚酯等。溶剂是用来溶解粘结剂的，并按照使用条件用于调整浆料的粘度。此外还要用各种添加剂，如提高粘结剂的导电性粉末与基料粘附力的偶联剂；调整浆料的流动特性，提高供丝网印刷等场合使用加工性的触变剂和流平剂，粉末分散剂等。

15.1.1. 厚膜用导体浆料

厚膜用导体浆料有金基导体浆料，银基导体浆料，铜基导体浆料等。

(1) 金基导体浆料 金基导体浆料可与半导体器件，集成电路芯片共熔焊接，并可采用各种丝焊工艺，用于多层布线及制造较复杂的混合集成电路，无银迁移现象，电导率高，但价格高，约为银基导体浆料的5～10倍，金基浆料的烧结温度为950℃，比银基浆料高，表15.2为杜邦公司典型金基导体浆料性能。

表 15.2 杜邦公司典型金基导体浆料性能[15.1]

产品型号	粘合剂	厚度 μm	线条分辨率 μm	片电阻率 mΩ/cm²	相对有效距离	芯片共熔焊
9791	混合	13	125	3.0	1	初始：极好；修补：好
4019	氧化物	9	175	4.5	1.4	初始：好；修补：差
9910	混合	13	125	6.5	1	初始：极好，修补：极好

(2) 银基导体浆料 导体浆料的要求是电气性能优良，有好的焊接性能，极端环境（高温、多湿、腐蚀性气氛）条件下稳定及能在氧化性气氛中灼烧。Pt-Au浆料虽能满足这些条件，但价高限制了其应用。一般典型的银导体浆料含有60～70%（重量）银微粒，5～10%玻璃料，20～35%由不同软化剂和树脂构成的混合物。但这种银导体浆料最大的问题是银的迁移，这种迁移导致膜层导电率下降并影响对基片表面的粘附。加入钯能改善此情况，但仅用银钯作浆料，其费用仍然较高。日本曾用少量的贱金属取代部份贵金属，开发了70～88%银，10～30%钯及0～5%钴镍-铁合金的浆料。此外还有Ag/Pd/Pt浆料来替代金基浆料的。表15.3列出了一些常用导体浆料的性质和烧结条件。

表 15.3 常用导体浆料的性质和烧结条件[15.1]

贵金属系	Ag	Ag/Pt	Ag/Pd	Ag/Pd/Pt	Au	Au/Pd	Au/Pt	Au/Pd/Pt
商品牌号	L1110 L1111	L1109	L1074 L1080 L1086 L1087	L1088	L3022 L3023	L3086	L3080	L3081
含量，%	73～83	80	63～67	69	75	68	70	70
消耗，g/100cm²10μm	1～1.2	～1.2	1.2～1.5		～1/6μm	～1.5/15μm	～1.5/15μm	～1.5/15μm
烧成膜分辨率，μm	150	250	100～250	250	150	250	250	250
膜厚，μm	10～15	12～14	8～12	10～12	6	14	14	14
方阻（Rs），μΩ/cm²	1.5～2	4	20～45	60	6～10	40	70	150
基板	96%Al_2O_3							
烧成条件	周期30～40min；850℃，8～10min				30～40min；850～980℃，9～10min			

表 15.4　国外代表性铜导体浆料的主要特性[15.1]

浆料型号	载体材料	方阻 mΩ/cm²	附着强度，N			内部扩散	气孔发生
			初烧	烧6次后	100℃ 2000h	烧6次后	
杜邦 9923	氧化铝基片	1.12	45	42	24	没有	没有
ESL 2311		2.25	36	30	25		
Cermalloy 7029		1.61	43	47	19		
Plessey 9923		2.31	16	37	13		
杜邦 9923	介质膜，杜邦 9949	1.20	29	36	25	大	大
ESL 2311		1.83	25	32	22	小	几乎没有
Cermalloy 7029		1.61	43	21	12	中	几乎没有
Plessey 4474		1.91	27	36	4.9	大	大

(3) 铜基浆料　为降低导体浆料价格，70年代已有铜基导体浆料进入市场，34.7%Cu-Al粉末，21.7%的5μm铝粉，22.6%铅硼硅玻璃，15%有机载体（乙基纤维素和萜品醇）及6%萜品醇溶剂组成的浆料有良好的抗湿性，粘着性好，电阻率低，且可在空气中烧结。含28～100%铜，28～0%的贵金属，再混以10～1%的无机粘合剂和5～0.2%钨、铜、铼的浆料使用效果亦佳，部份有代表性铜导体浆料的特点如表15.4所示[15.2]。

15.1.2.　电容器用导体浆料

目前多层陶瓷电容器常用可烧结的银或银钯浆料，它能提供合适的电容、介质损耗及导体对陶瓷体的抗张强度，但由于银，钯粉价高，较大地提高了电子元件的价格，现已有以廉价锌粉代银及银/钯的浆料出现，由100份锌粉，0.01至15份有机钛化合物及一种混合锌粉和有机钛的分散剂组成，还可添加少量金属元素铅、铋、氧化锗、铜及镉的氧化物配成的浆料在电容值、拉伸强度、介质损耗等指标上已与银浆料相仿，能满足陶瓷电容性能上的要求。

15.1.3.　液晶用导体浆料

液晶显示器用导体浆料，一般是使用银浆料，不过要求在密封料熔化键合的同时熔融键合。由于高的熔化键合温度会恶化液晶显示元件透明导电薄膜及方向控制薄膜的性能。因此要求导体浆料的熔化键合温度尽量低些。

一般在使用有机膜作为方向控制膜密封玻璃基板时，温度在430℃左右，此导体浆料亦应用430℃或更低温度熔融键合并有足够的化学稳定性及导电性。

英国采用的液晶导体浆料由低熔点玻璃作基料，成份为70～90%重量的PbO、5～15%的B_2O_3、ZnO10%、CuO0.1～3%、$Bi_2O_3$0.1～3%、$SiO_2$0.5～3%及0.5～3%的Al_2O_3，导电物料中应含有Au、Ag及Pd中之一组成。常用粘结剂有硝基纤维素、乙基纤维素、甲基纤维素等。常用的溶剂有α-萜品醇、醋酸异戊酯、醋酸二甘醇酯、醋酸丁酯等，另外还需用些表面活性剂来分散它们。

15.1.4.　导体浆料的发展方向

近年来为适应大生产技术的工艺要求，力求节约贵金属，降低成本及日益密集封装的需求，导体浆料有了新的发展。开发的重点是应用化学合成技术和微细加工技术使贵金属得到最佳应用；采用新的有机材料作载体；改进原有浆料触变性，使之具有快干性；并继续研制系统的贱金属浆料。如80年代已实用化的一种新型浆料是金属有机浆料（metallo-organics）简称M-O由金属树脂盐配成，与现行厚膜浆料不同，不是以分离质点形成的固体悬浮液，而是均匀的单相真溶液，使印刷膜层厚度可从1～1.5μm降至0.1～0.2μm。另一种新型浆料是薄层金属体浆料，常用的导体浆料，印刷覆盖率为50～60cm²/g，烧成厚度为12～18μm，新的薄层金导体浆料经改进粒子大小、形状、分布及表观密度烧成厚度可降至1μm，印刷覆盖率达430～800cm²/g，扩大覆盖面积，节约大量贵金属。

15.2.　电阻浆料

电阻浆料是由精细的贵金属粉末和玻璃料混合，悬浮在有机载体中构成。贵金属粉末基本上是钯、钌和银。玻璃料通常是硼硅酸盐玻璃，它作为金属微粒和基片间的粘结剂。有机载体可以是不同的化合物如乙基纤维素的萜品醇。为适应混合集成电路，电阻网络等产品发展的需要，电阻浆料的性能规格也有了相应的发展，目前电阻浆料大致可以分成三类。

15.2.1.　混合集成电路和电阻网络用电阻浆料

60年代杜邦公司开发了钌系电阻，改进了电阻温度系数及电阻的稳定性。70年代由于激光调阻的广泛使

表 15.5 杜邦公司 1700 电阻浆料性能[15.1]

	片电阻率 Ω/cm²	电阻温度系数 ppm/℃	最大额定功率 mW/mm²	最高额定电压 V/mm	激光调阻后环境稳定性			
						25℃	150℃	40℃/96%RH
1711	10±10%	0±175	150	—	1000 小时	≤0.3%	≤0.6%	≤0.5%
1713	30±10%	0±50	150	—	1000 小时	≤0.1%	≤0.2%	≤0.2%
1721	100±10%	0±50	150	—	5000 小时	≤0.1%	≤0.2%	≤0.2%
1731	1K±10%	0±50	150		5000 小时	≤0.1%	≤0.2%	≤0.2%
1741	10K±10%	0±50	60	30	5000 小时	≤0.1%	≤0.2%	≤0.2%
1739	10K±10%	0±100	150	100	1000 小时	≤0.1%	≤0.4%	≤0.2%
1749	100K±10%	0±100	120	110	1000 小时	≤0.1%	≤0.4%	≤0.2%
1759	1M±10%	0±100	22	150	1000 小时	≤0.2%	≤0.5%	≤0.1%

用，为改善激光调阻后电阻的稳定性，发展了 1300～1400 系列浆料。德国 Degussa 公司发展了 W5200 系列浆料[15.3]。80 年代杜邦公司又开发了 1700、1800、4800 系列浆料。目前，在高性能应用的场合采用 1800 系列，4800 系列为低价格的电阻浆料，性能类似 1700 系列。1700 系列电阻浆料性能列于表 15.5。

15.2.2. 可变电阻器即电位器浆料

由于厚膜电路（如电视机中的视频放大电路）和分立玻璃釉电位器制造中都需采用电位器浆料，因此近年来电位器浆料的需求量正在增长。如半固定电位器用的电阻浆料，日本 1988 年 1 季度平均月耗量就达 150kg[15.4]。

杜邦公司在 1980 年研制了两种系列的典型产品，其中 1800 系列是高性能的；4700 系列是低价格的，两种系列性能对比如下：

1800 系列	4700 系列
电阻率范围 1.5～1MΩ/cm²	电阻率范围 1.5～1MΩ/cm²
电阻温度系数（TCR）≤50ppm/℃	TCR≤200ppm/℃
接触电阻变化（CRV）及接触电阻噪声低，通常<1%	CRV 及接触电阻噪声低，通常小于 1%
极好的旋转寿命和环境稳定性	极好的旋转寿命和环境稳定性

15.2.3. 高压电阻浆料

该浆料用以制造能承受非常高压的电阻器，如电视机中的聚焦控制电位器，电压分压器及旁路网络等。杜邦公司 1978 年研制成的 9500 系列电阻浆料性能见表 15.6。

表 15.6 9500 系列电阻浆料性能[15.1]

	9517	9518	9519
电阻率，Ω/cm²	100K±30%	1M±30%	5M±30%
电阻温度系数 TCR ppm/℃	5～－250	0～－350	0～－400
电阻电压系数（VCR）ppm/(V·mm)	－80	－110	—
稳定性，%ΔR			
400V/mm 100h	<0.1%	<0.1%	<0.1%
2.5kV/mm 50 个脉冲	<1.0%	<0.5%	<0.5%
接触电阻变化 CRV	<2%	<2%	<2%

15.3. 介质浆料

介质浆料由功能相，粘结相和有机载体组成。功能相一般是陶瓷结晶体，玻璃和玻璃陶瓷；粘结相通常是玻璃，氧化物晶体或者两者的混合物；有机载体是一种或几种有机溶剂。介质浆料按其用途可分为三类。

15.3.1. 包封介质浆料

包封介质浆料主要覆盖在导体和电阻上以防止外部环境的有害影响，起到使阻值稳定、阻焊、防止机械损伤等方面的作用。

包封介质浆料有玻璃和有机材料两类。玻璃包封介质浆料对电阻的保护效果较好，这种玻璃是以 500℃烧结的低软化点硼硅酸铅玻璃为基础的，低烧结温度可保证在再烧结时阻值变化小。包封介质层的厚度不应超过

10～15μm。如杜邦公司的9137玻璃浆料，该介质包封膜形成后，仍可进行激光和喷砂调阻，表15.7为Degussa公司的包封浆料。

表15.7　Degussa公司的包封浆料

	17095	17097	17099
色	无色透明	绿　色	蓝　色
烧结条件	15min 500～520℃ 1～3min	15min 500～520℃ 1～3min	850℃
应　用	厚膜电路包封	厚膜，可激光调	厚膜电路的导线包封

有机包封有Engelhard公司的热固化浆料，如A3524（蓝色），A3562（黄色）等，其耐高温程度及保护效果比玻璃材料差。

15.3.2.　交叉和多层介质浆料

交叉和多层介质浆料要求低介电常数，损耗因素小，高绝缘电阻和击穿电压，环境稳定性好以及与上电极有良好的烧结性。多层介质还要求热膨胀系数与基片相配，良好的线条分辨率，光滑的表面及高热导率，并具有导体和电阻浆料在其上烧结的适应性。

交叉和多层介质浆料主要用于导体交叉隔离和多层互连的介质绝缘。应用较多的一种介质浆料组成是将50～90%的玻璃粉末分散在脂肪族一元羧酸锆溶液中的生成物。该浆料可使上下导线的电气特性显著提高。这样在玻璃膜上完全不发生空隙、针孔、裂缝，在下部导线的表面形成ZrO_2的致密膜，起到提高电气特性等效果。

多层介质浆料还必须具备与导体，电阻浆料的兼容性，以便于烧结联结。不同的上导体浆料和介质浆料共烧或分别烧结情况如表15.8所示。

此外还发展了铜系多层介质浆料及镍系统浆料，如杜邦公司的K4175和K4375浆料。

15.3.3.　印刷和烧结电容介质

厚膜电容器是由三个顺序排列的印刷层构成，其中两层为电极，中间由介质材料隔开如图15.1所示，通常用底电极的组份来印刷整个电路的导电带，电极用金属材料的选择取决于性能和成本。电容器介质材料由玻璃，玻璃-陶瓷铁电晶体氧化物或这些材料的混合物组成。目前市场上已有介电常数10至1500的介质，能制出175pF/cm²至26nF/cm²电容密度的产品。表15.9列出了杜邦等公司一些介质浆料的品种，性能。

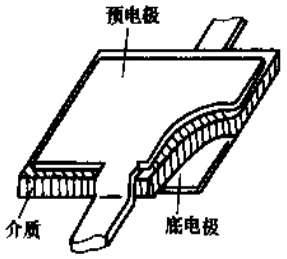


图15.1　厚膜电容器结构

表15.8　交叉和多层介质与导体的兼容性[15.1]

介质浆料	导体浆料	上导体和介质在850℃下共烧		上导体和介质在850℃下分开烧	
		介质常数 K	D、F%	介质常数 K	D、F%
9950	4019 (Au)	8.3	0.36	8.0	0.23
	9770 (Pt/Ag)	7.8	0.23	7.9	0.25
	6130 (Pd/Ag)	9.4	0.23	9.2	0.17
	6120 (Pd/Ag)	9.3	0.25	9.4	0.21
	9791 (Au)	8.9	0.22	8.6	0.21
9429	4019 (Au)	8.2	0.49	8.7	0.33
	6770 (Pt/Ag)	9.7	0.32	10.6	0.27
	6130 (Pd/Ag)	9.9	0.17	10.0	0.13
	6120 (Pd/Ag)	10.9	0.13	11.4	0.12
	9791 (Au)	8.2	0.33	8.9	0.10

表 15.9 厚膜电容器介质浆料[15.1]

	介电常数 (1kHz,25℃)	损耗因数 (1MHz,25℃)	电容密度 pF/mm²	绝缘电阻 Ω	击穿电压 (直流电)V	电容温度系数 ppm/℃	烧后膜厚度 μm	烧结温度 ℃	注
Du Pont 杜邦公司									
9427	10～18	0.005	2～4	$>10^{12}$	>400	±30	37.5～50	850	
9428	12～24	0.005	2.2～4.4	$>10^{12}$	>400	−150	37.5～50	850	
9841	9～15	0.05	1.86～2.95	$>10^{12}$	>400	+45	40	850	
5215	1000	0.03	220	$>10^{12}$	>420	±17	40	950	
5217	1400～2000	0.03	270～375	$>10^{10}$	>400	±30	37.5～50	900	
8315	60	0.005	9.33	$>10^{10}$	>500	−500	37.5	950	
EO 电氧化公司									
6220	20	0.002		$>4\times10^{10}$	>12/μm	−50～+150℃(±50%)	38	875	85℃，20V，1000h，$\Delta C<0.2\%$，150℃，$\Delta C<0.3\%$
6275	130	0.008		$>4\times10^{11}$	>12/μm	−50～+150℃(+10%)	38	875	85℃，20V，1000h，$\Delta C<0.2\%$，150℃，$\Delta C<2\%$
6285	800	0.03		$>4\times10^{9}$	>12/μm	−25～+150℃，(+10～15%)	25	875	85℃，20V，1000h，$\Delta C<3\%$，150℃，$\Delta C<3\%$
ESL 电科学实验室									
4110	50	0.015	15.6	$>10^{9}$	>300/mil①			910～950	
4210	100	0.015	31.3	$>10^{9}$	>300/mil			910～950	
4310	250	0.015	78.3	$>10^{9}$	>300/mil			910～950	
4410	600	0.015	187.5	$>10^{9}$	>300/mil			916～950	
4510	1000	0.025	273.4	$>10^{9}$	>300/mil			925～1000	
EMC 电材料公司									
CDP-10	10	0.0001	3.13	$>10^{12}$	800/mil	±50		1000	
CDP-30	30	0.0009	9.4	$>10^{12}$	500/mil	±30		1000	
CDP-400	400	0.015	85.9	$>5\times10^{11}$	500/mil	−10		1000	
CDP-1000	1100	0.015	273.4	$>5\times10^{11}$	500/mil	−15		1000	
CDP-2000	2000	0.016	375	$>5\times10^{11}$	500/mil	−18		1000	
Matthey 玛日									
LS-5015	～70	0.01		$>10^{9}$	350		37.5	760	
LS-5106	～450	0.015		$>10^{9}$	450		50	760	
LS-5014	10	0.01		$>10^{9}$	500		50	760	

① $1mil=25.4\times10^{-6}m$

15.3.4. 电阻、介质浆料的发展方向[15.2][15.3]

近年来为了适应大生产技术工艺要求，力求节约贵金属，降低成本，电阻，介质浆料又有了新的发展，相继开发了一系列贱金属电阻浆料，以贱金属、复合树脂、盐溶液为主体的介质浆料。特别是随着铜厚膜技术的发展，导体浆料向铜导体浆料方向努力，与之匹配的电阻浆料、介质浆料也开发了不少新品种，今后还将朝改善浆料性能方面努力。杜邦公司现已商品化的用于铜材料系统品种如表 15.10 所示。

表 15.10　用于厚膜混合电路的铜材料系统[15.1]

类别	型　号	用途及其它
介质	4475D	交叉线隔离和三层以内导体的隔离
	4575D	三层以上的多层隔离
	5681D	三层以上的多层隔离
电阻浆料	6401D（10Ω/cm²）	LaB_6 基配方
	6402D（100Ω/cm²）	
	6403D（1KΩ/cm²）	
	6404D（10KΩ/cm²）	
	6414D（10KΩ/cm²）	掺入 SnO_2 的配方
	6434D（30KΩ/cm²）	
	6415D（100KΩ/cm²）	
	6416D（1MΩ/cm²）	
包封料	4938D，5045D	前者为 480℃ 氮气中烧成的绿色玻璃 后者为有机包封料

表 15.11　世界厚膜及其它浆料的消费情况，百万美元[15.5]

	厚膜浆料	其它浆料	总　计
1984 年			
美　国	175	85	260
日　本	150	77	227
西　欧	66	30	96
其它地区	70	34	104
合　计	461	226	687
1989 年			
美　国	350	170	520
日　本	342	170	512
西　欧	138	63	201
其它地区	147	71	218
合　计	977	474	1451
年均增长率%（1984～1989）	16	16	16

15.4. 市场情况及生产厂商

由于近年来厚膜电路、混合电路、片状元器件、表面安装技术（SMT）的发展，浆料的年平均增长率高于 15%。1989 年世界浆料的销售额达 14 亿美元，1984～1989 年年均增长率达 16%，其中日本的年均增长达 18%。世界厚膜及其他浆料的消费情况见表 15.11。

日本的厚膜及其它电子浆料消费情况示于表 15.12 中。

表 15.12　日本各类浆料的消费情况，百万美元[15.5]

	1984 年	1989 年	年均增长率%（1984～1989）
银玻璃浆料	28	36	5
银树脂	15	31	15
钯	55	138	20
银-钯	46	139	25
金	27	35	5
金-铂	8	25	25
电阻	7	18	20
玻璃	25	50	15
碳	16	40	20
合　计	227	512	18

导体，电阻，介质浆料的主要生产厂商有美国的杜邦，电子材料联合公司，德国的 Degussa 公司，日本的，昭荣化学，住友等。美国及日本的厚膜浆料生产厂列于表 15.13、15.14 中。

表 15.13　美国厚膜墨和浆料的主要生产厂[15.5]（1984 年）

公　司	占市场比例 %
E、I、du Pont de Nemours & Co.	50
Electro-Materials Corporation of America.	18
Electro-Science Laboratories，Inc.	14
Heraeus Cermalloy，Inc.	10
Engelhard Corporation Engelhard Industries Division	1
Ferro Corporation Thick Film Systems	1
Johnson Matthey，Inc. Materials Division	1
Methode Development Corp.	1
其　它	4
总　计	100

注：不包括自产自用的浆料。

表 15.14 日本厚膜墨和浆料的主要生产厂[15.5] (1984年)

公 司	占市场比例,%
昭荣化学 (东京)	34
住友金属矿山 (东京)	21
村田制造 (京都府长冈京)	14
田中马瑟 (东京)	10
日本杜邦 (东京)	7
藤仓化成 (东京)	5
其 它	9
总 计	100

16. 高纯金属

电子元器件、印刷线路板的生产大约需用20余种高纯金属及其合金材料。主要用作半导体布线材料、半导体器件接线材料、集成电路门电极制备材料、化合物半导体材料、导电浆料和导电胶粘剂的导电材料、掩模板制备材料、铝电解电容器的电极箔，并用于制备钽电容器、金属膜电阻、显示器件、电真空器件、太阳电池和软钎料等。

16.1. 铝及其合金

纯度>99.9%的铝称为高纯铝。目前铝的纯度可达99.999～99.9999%。

高纯铝 [7429-90-5] 与一般纯铝 (纯度 99.5～99.9%) 的性质不同。高纯铝的延展性好；在极低的温度下 (−269～−258℃) 热传导率变大；电阻率显著变小，且随微量杂质元素的含量和种类不同变化程度不同；反射率和耐蚀性提高，但强度和硬度随纯度提高而下降，机械性质劣化。高纯铝的主要特性示于表 16.1。

表 16.1 高纯铝的主要特性

特 性	纯度	数值
熔点,℃	99.996	660.24
热膨胀系数	99.996	23.86×10^{6}
热导率,W/(m·K)[cal/(cm·s·℃)]		
25℃	99.996	234.46 [0.56]
−258℃	99.996	6799.36 [16.24]
比热容(100℃),kJ/(kg·K)[cal/(g·℃)]	99.996	0.9320 [0.2226]
相对铜的导电度(25℃),%	99.996	64.94
电阻率,μΩ·cm		
20℃	99.996	2.6548
−269℃	99.992	3.3×10^{-3}
	99.9975	1.3×10^{-3}
	99.9999	1.0×10^{-4}
拉伸强度(冷加工材,冷加工率90%)		
N/mm^2	99.999	117.68～137.29
(kgf/mm^2)		(12～14)
延伸率(冷加工材,冷加工率90%),%	99.999	8～12
反射率,%		
λ=2500Å	99.996	85
λ=1000Å	99.996	95

在电子元器件生产中，铝电解电容器用高纯铝占高纯铝需求量的80%以上，其余用作半导体器件的布线材料、接线材料、GaAs-GaAlAs的外延材料等。高纯铝的最大潜在应用是作为超导体的稳定化材料。

16.1.1. 电解电容器用电极箔

铝电解电容器的使用电压范围为1.5～500V，分低压用 (低于200V) 和高压用 (高于200V) 两类。液晶电视、小型带式录音机等便携式电器产品需用1.5～2V超低压小型、薄型铝电容器。

铝电解电容器阳极箔使用99.9%以上的高纯铝；阴极箔使用99.7～99.9%的纯铝。纯铝和高纯铝中的微量杂质可以调整，铁含量多则减少静电容量；增加硅则增加静电容量；而铜的含量增到30ppm时静电容量达到最大值。高压用铝箔要求铁含量少，但希望含微量硅和铜。

16.1.2. 半导体布线用铝材

半导体器件布线用材料要求成膜时的电阻值小；与半导体的电接触性能好；与SiO_2的附着性好；和外部引线的结合性好；成膜时易控制；有良好的图型制作特性；耐腐蚀性强；可靠性高。

布线材料成膜时大都采用溅射方法。所用材料中目前用量最大的是高纯铝 (99.999%以上) 及其合金。作为溅射靶原料的铝的规格示于表16.2。从表中可见，除要求一般杂质少外，对放射性元素 (U、Th)、碱金属和碱土金属的要求特别严格。放射性元素会造成集成电路的软误差，其含量须控制在ppb级。随着集成度的提高，

要采用合金和叠层结构的布线，在256K的器件中采用Al-Si合金布线；1M器件中采用Al-Si-Cu布线材料；在4M器件中，为了提高抗电子和应力迁移的性能，开发出Al-Si-Pb、Al-Ti-Si、Al-Cu-Ti等新的布线材料，以及高熔点金属的叠层结构的布线材料，如Al-Si/W或$TiSi_2$、Al-Si-Cu/TiN等。

表16.2 溅射靶用铝材纯度

元 素	256K	1M	4M
放射性元素(U.Th)	<5ppb	<1ppb	<0.5ppb
碱金属、碱土金属(Na、K、Li、Sr)		<100ppb	
重金属(Fe、Ni、Cr)		<1ppm	
Al		>99.999%	

16.1.3. 半导体器件的接线材料

半导体器件用铝接线材料的种类和用途见表16.3。直径30μm的Al-1%Si合金细线用于要求高可靠性的陶瓷封装器件中。直径100～500μm的高纯铝线用于功率晶体管和混合集成电路等大电流器件中。在树脂封装器件中，为了改善耐湿性和机械性能对大直径的高纯铝线要添加约30ppm的镍。

表16.3 半导体铝接线材料的种类和用途

连 接 线	封装材料	用 途
Al-1%Si 20～50μm	陶瓷	高可靠性集成电路(IC)、大规模集成电路(LSI)
4N、5NAl 100～500μm	金属、玻璃	功率晶体管、混合IC
5NAl(Ni) 100～500μm	树脂	IC、LSI

16.2. 高纯金

直径20～50μm的99.99%的高纯金[7440-57-5]线可用作树脂封装的集成电路接线材料。金与硅片上的铝层结合时在界面上会形成金属间化合物，产生脆化现象，使高温下长期使用的可靠性降低。

16.3. 高纯铜

电子工业上使用的高纯铜[7440-31-5]的纯度为99.99%以上。高纯铜可代替金作为连接芯片与引线框架的地线材料，目前正在实用化。它还可用于音频电缆和激光用镜等方面。

制备高纯铜的方法主要有电解精炼法和脱硫区熔法。电解精炼法制得的铜的纯度为99.999%。把它再进行一次电解精炼，可使除Ag、S外的其它杂质含量降低到0.1ppm以下。为了进一步降低硫的含量可采用加铟脱硫区熔法，可制得残留电阻比(RRR)达到900～1160的铜。

16.4. 高纯铅

集成电路芯片焊接时一般使用Au-Si或Au-Sn系软钎料。为了降低成本最近开始采用Pb-Sn系[7439-92-1]软钎料，要求铅中U、Th含量小于100ppb。日本三菱金属公司的Pb-Sn(In)系和Pb-Sn(In)-Ag系软钎料，放射性元素的含量可小于50ppb；α粒子数可小于0.5个/cm^2·h。

16.5. 高纯锌[16.1]

高纯锌[7440-66-6]是重要的化合物半导体原材料。可制成ZnSe、ZnS、HgZnTe、ZnTe等化合物半导体。ZnSe、ZnS可制备红外光学器件；ZnSe还可作为发光材料，能在整个可见光范围内发射红、黄、蓝三色光。HgZnTe可作为红外传感材料。ZnTe也是重要的发光材料，它与其他Ⅱ-Ⅵ族化合物半导体可形成异质结，用于制备光生伏打器件。

目前锌的纯度一般为4～5N，正努力使锌的纯度提高到6～7N。提纯主要用真空蒸馏和区熔相结合的方法。如用5N纯度的锌采用真空蒸馏法使其纯度提高，再用区熔法精制，行程20次，可制得6N的高纯锌。日本矿业公司用常压分别蒸馏法与区熔法相结合的工艺，可将4N提纯到6N以上。这种6N超高纯锌的杂质含量(ppm)为：Fe<0.05、Ni<0.02、Cu<0.04、Ti<0.1、Pb<0.02、Cr<0.04、Sn<0.05。

16.6. 高纯难熔稀有金属

铌[7440-03-1]、钨[7440-33-7]、钼[7439-98-7]、钽[7440-25-7]、钛[7440-32-6]可用于制超导材料和电子材料。如钽、钨、钼可作为高密度集成电路门电极的硅化物材料，其需求量日益增加。99.95%的钨可作为钨门电极的靶材料，其杂质含量示于表16.4。钨门电极的制备工艺为：高纯钨粉→成形烧结→电子束熔炼→锭压锻→机械加工→腐蚀→门电极。

表16.4 钨门电极靶材杂质分析值

杂 质	H	Mg	Ca	Fe	Zr	V	Cr	Mo	Mn
含量,ppm	10	<1	<1	30	<30	<30	10	65	10
杂 质	Co	Ni	Cu	Zn	Al	C	Si	Sn	Pb
含量,ppm	<3	5	<1	<30	10	35	15	<10	<10

16.7. 高纯稀散金属

铟在红外光区具有穿透性并具有良好的折射、导热和可加工性能，因此是重要的红外光学材料。用铟可制夜视仪和热成像摄像机的透镜和窗口材料。铟还可制探测器，其纯度要求更高。

高纯镓 [7440-56-4] 是制备砷化镓、磷化镓等化合物半导体的主要原料。由于超大规模集成电路、激光器、发光二极管消耗大量的镓，2000年时日本镓的需求量将比1982年增加100倍。高纯镓的提纯制备主要用减压精制、拉晶等方法。目前的纯度一般为6～7N，最高为8N。

铟、硒、碲也是重要的化合物半导体原料，可制备InSb、InP、CdTe、PbSe、碲镉汞等化合物半导体。InSb可制备高效光导探测器和光生伏打探测器。InP主要用作波长介于1.1～1.6μm的集成光电子器件的衬底材料。InP衬底与生长在其上的晶格常数相近的三元、四元化合物，用于制造激光管、发光管和探测器。InP还用于毫米波高频器件、高速集成光电子器件和供卫星、宇航飞行器用的太阳能电池。碲镉汞是继硅和砷化镓之后开发的第三代最重要的半导体材料。冷却到77K的碲镉汞探测器可探测到数公里外热物体不到1℃的温度变化（或分辨率为0.01℃）。碲化镉适于作碲镉汞的外延衬底并可做γ射线的灵敏探测器等。PbSe是重要的红外光学材料，可制备波长为3～5μm的红外探测器。

16.8. 高纯稀土金属

高纯稀土金属在光磁记忆、磁致冷、磁致伸缩等方面的应用开发，使其需求量不断上升。如采用钕系光磁材料作为计算机的存储元件，可使计算机的存储能力提高10～15倍。目前世界钕的消费量约20吨左右，钕系光磁材料已达到批量生产的规模。非晶光磁膜材料主要有TbDyFe、TbFeCo、GdTbFe。最近又开发了$(Nd_{23}Dy_{77})_{25}$ $(Fe_{55}CoTi_5)_{75}$等新的光磁材料。已开发的超磁致伸缩材料主要有钬钕系合金。美国、瑞上、日本等国已能批量生产$Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$合金。

稀土金属主要采用蒸馏、区熔和固相电解等方法精制。目前可制得99.9%的钇、铽、钆、镝、铕等高纯稀土金属。

16.9. 电容器级钽[16.2]

由于钽的电解氧化膜具有稳定性和惰性，所以钽[7440-25-7]是一种高级电容器材料。钽电容器突出的优点是体积小、容量大、漏电少、寿命长、可靠性高、使用温度范围宽（－80～＋150℃），因而用途很广。钽电容器有三种基本类型：箔、水电解液、干式。

箔电容器由两条钽箔卷成，两层钽箔用浸透乙二醇类电解液的纸隔开。这类电容器工作电压高(6～500V)，但比容量（单位体积的电容量）低，所以用量最少。

水电解液电容器由多孔阳极、硫酸电解液、银或钽外壳组成。阳极是用钽粉在钽丝周围压成块，然后使颗粒熔融烧结而成的。有时在烧结的阳极中也熔入铅丝。该工艺可使单位体积的表面积增大因而产生较高的比容量。其工作电压为6～250V。

干式电解电容器的比容量最高，使电容器小型化的潜力最大，所以在世界钽电容器市场上占99%（以体积计）。这类电容器的工作温度范围很宽，具有优异的绝缘性和较好的搁置与工作寿命。工作电压一般为50V(最大100V)。

片状电容器是一种新型干式电容器，制造方法与干式电解电容器类似。这类电容器在使用时装与不装外壳均可，可直接安装在厚膜混成电路的Al_2O_3衬底上并可自动焊接。

由上可见，钽粉可用于生产后三种电容器，其用量远远大于钽箔。钽粉的生产及处理工艺比较成熟，采用电子秤计量分批加入液钠，并采用微机控制工艺过程，批次装炉量大，因而可使钽粉的化学质量及物理性能均较稳定。钽粉中的杂质主要需控制钾钠等金属杂质含量。目前所生产的钽粉，比容量最高达20,000～25,000μF·V/g，以20,000μF·V/g的产量最大，已试制生产30,000μF·V/g的产品。钽电容器的可靠性水平已达九级。

16.10. 高纯贵金属[15.5]

制备浆料要用到Au、Ag、Pt、Pd等贵金属。在浆料的成本中贵金属占80%，其它材料和花费占10～20%。为降低成本，目前正开发用部分贱金属来代替。如采用$Ag_{10}Sn$合金粉代替纯银作导电相，既改变了锡在－55℃时的灰化恶性，又增强了银浆涂层的附着力和抗氧化性能。这类金属的纯度为6～7N。

16.11. 纯度测定方法

随着高纯金属纯度的提高，正确判定其纯度十分必要。能分析高纯金属的全部杂质元素的含量固然很理想，但作为经常性的分析有困难，有时也不必要。目前通常的作法是只分析对于应用有危害的杂质。近年来又出现采用电阻测定法判定纯度的简便方法。电阻测定法即测定室温和4.2K下的电阻值之比，称作残留电阻比(residual resistivity ratio)，简称RRR。其纯度表示是RRR值越大纯度越高。由于杂质种类和量的不同，电阻值也不同，严格地讲RRR值与化学纯度值之间并不是一一对应的。

16.12. 市场情况

日本铝电解电容器用铝箔的消费额1989年为1.06亿美元[16.3]。生产厂家主要有日本铝工业公司、昭和铝公

司、东海金属公司和东洋铝公司等。

用作半导体布线、电极、掩模、介质等材料的溅射靶金属源1989年世界消费额约110亿日元[16,4]。主要生产厂家有日本的东索、日本矿业、真空冶金、MRC、三井金属公司；英国的Johnson & Matthey等公司。

世界钽产品市场上美国占主要地位。其他地区钽需求量的50%也由美国提供。美国电子工业用钽占国内钽需求量的60%以上（约400多吨）。主要生产厂家有American Nickel Alloy Manufacturing、Cabot、Atomergic Chemicals、Kennametal、Mallinckrodt、MRC和Metallurgical Industries等公司。日本的钽粉生产能力大约为300吨/年。主要生产厂家有Showa-Cabot Supermetal、Showa KBI和真空冶金（MRC公司的进口代理商）等公司。西欧市场上的主要生产厂家有比利时的Metallurgie Hobaken-Dverpelt Sa；奥地利的Metallwerk Plansee；法国的Cezus；德国的GFE、W. C. Heraeus、Hermann C. Starck Berlin；以及英国的Murex等公司。

17. 胶粘剂

电子元器件的生产、装配过程要用到各种胶粘剂。这些胶粘剂的主要品种有：有机硅、环氧、丙烯酸酯、聚氨酯、聚酰亚胺类和玻璃类等。主要应用场合包括：(1) 半导体芯片与底座相连或在表面安装工艺中直接与印刷线路板相连；(2) 元器件在印刷线路板上焊接前的位置固定；(3) 在印刷线路板上遮住无需镀覆的部份；(4) 装配电子零部件。除此之外还有其他用途，如半导体生产厂房消除静电的橡胶铺地材料也要用专门的胶粘剂粘接。虽然用途不同要求各异，但总的要求是高性能、固化快、高纯度、耐高温、污染小。为了使产品符合上述要求，胶粘剂生产厂家采取了许多措施。例如，为了降低使用胶粘剂对环境的污染，主要采取以下措施：(1) 使挥发性组份的含量降低或完全取消；(2) 尽量选择单组份的含潜在固化剂的配方；(3) 推广使用特殊设计的注射装置以减少工人接触胶粘剂的机会。

17.1. 装片用导电胶粘剂

半导体芯片制成后要经过测试、切割、装片、引线接合，最后进行封装成型。半导体芯片与引线框架的连结方法有三种，即Au压片法（共晶结合法）、焊接法和采用导电胶粘剂的粘接法。以往以共晶结合法为主，后来为降低成本转向焊接法和导电胶粘剂贴接法。

装片用导电胶粘剂最初是由美国Epoxy Technology公司于1967年开发的，选用的材料为环氧树脂。由于当时的环氧树脂类胶粘剂耐热性差，使用范围受到限制，后来随着耐热性环氧类胶粘剂及聚酰亚胺胶粘剂的开发成功，使用范围不断扩大。1980年以后为进一步降低成本装片方式迅速向胶粘剂贴接法转变。特别是最近，半导体芯片向高密度、大尺寸化发展，由于胶粘剂可缓解接合部位的应力，所以这种方法已成为装片方式的主流。图17.1为粘接法装片工艺的简图。

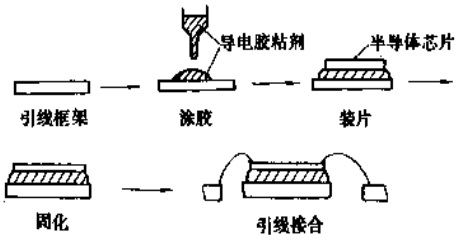


图17.1　采用导电胶粘剂的粘接装片工艺

除了成本低、可缓和应力外，胶粘剂粘接法与焊接法相比还有以下优点：(1)加工时基底受热温度低，胶粘剂固化温度为70～200℃；焊接为250～350℃；(2)粘接后具有可塑性不易产生裂缝；(3)不必用CFC类清洗剂清洗，而焊接用助焊剂使用后会留残渣，必须用CFC类清洗剂清洗。此外，焊料中的铅对人体也有害。当然，在可靠性方面，粘接法还存在着因冷热交变易造成树脂老化；氯、钠离子易造成布线和电极的腐蚀，以及热阻增大等问题。目前，为克服以上缺点开发出的改进产品很多，使实际应用时的可靠性已达到不亚于焊接的水平。

17.1.1. 装片用胶粘剂的组成

这类胶粘剂由粘接材料（树脂、反应性稀释剂、固化剂、固化促进剂、溶剂）、导电填料和其他添加剂组成，其种类及用量决定着产品的性质。由于一种胶粘剂很难同时满足各方面的要求，一般需根据需要选择各种组份进行调配。

在这方面应用中基本上用的是环氧类胶粘剂；导电填料大多数选用银。目前国际上常用产品的牌号及性能见表17.1。此外，美国Dexter公司于1990年底推出Hysol K0110环氧胶粘剂，可用于芯片的自动粘接。新产品可在1min内固化且无需烘焙。由于该产品恰在装配线上固化，故可在占地面积较小的情况下提高生产率，从而大大降低了成本。该公司还推出一种新型单组份环氧胶粘剂Hysol FP4510，可用于芯片"倒装"连接在底座上，而不必用金丝连接芯片和引线框架。

装片用胶粘剂的导电性是导电填料之间相互接触所赋予的，而填料之间的接触则是由涂膜固化干燥所造成的。在固化干燥之前，导电填料分散在粘接材料和溶剂中彼此互不接触，处于绝缘状态。固化干燥后，由于溶剂挥发，粘接材料固化收缩，使导电填料相互连接成链状而具导电性。如果填料过少，使导电填料形不成链状结构，致使胶粘剂的导电性很差或不稳定。反之，如果填料过多，胶粘剂涂膜的物理、化学性质将变得很差。因此，导电填料与粘接材料的混合比例要适当。

表 17.1 常用的装片胶粘剂牌号及性能[17-2]

生产厂家	牌号	组分包装(混合比)	组成(填料/树脂)	搁置寿命	适用期	固化条件(温度、时间)	电阻率 Ω·cm	热导率 W/mK(cal/cm·s·℃)	丝网印刷	热压法引线键合(350℃)
Ablestik	Ablebond 826 1	单组分	Ag/环氧	冷藏6月	—	150℃,1h 或350℃,20s	2×10^{-4} 1×10^{-4}	2.0934 (5×10^{-3})	可	可
	Ablebond 826·6D	单组分	Ag/环氧	冷藏6月	—	350℃,20s	1×10^{-4}	1.6747 (4×10^{-3})	可	可
Du Pont	Du Pont 5504A	单组分	Ag/环氧	冷藏3~6月	—	200℃,42min	5×10^{-4}	0.4187 (1×10^{-3})	可	不可
	Du Pont 6863	单组分	Ag/环氧	冷藏3~6月	—	200℃,2h	0.3×10^{-4}	4.1868 (10×10^{-3})	可	可
Dynaloy	Dyloy312	单组分	Ag/环氧	室温9月	—	120℃,30min 160℃,5min	$<100\times10^{-4}$	1.0467 (2.5×10^{-3})	可	—
Epoxy Technology	Epo-Tek H20E	双组分(1:1)	Ag/环氧	室温一年	4日	120℃,15min 175℃,45s	3×10^{-4}	1.6747 (4×10^{-3})	可	不可
東芝ケミカル	Kemitite CT212F3	单组分	Ag/环氧	冷冻数月	7日	170℃,1h	3×10^{-5}	2.5121 (6×10^{-3})	不可	可
	Kemitite CT212HD	单组分	Ag/环氧	冷冻数月	7日	200℃,1h	6×10^{-5}	2.5121 (6×10^{-3})	不可	可
	Kemitite	单组分	Ag/环氧	冷冻数月	15日	150℃,1.5h	3×10^{-4}	1.6747 (4×10^{-3})	可	可
	Kemitite CT220HS	单组分	Ag/环氧	冷冻3月	5日	150℃,1h	6×10^{-5}	0.7955 (1.9×10^{-3})	可	可
住友ベークライト	CRM1033	单组分	Ag/环氧	冷冻6月	1日	150℃,2h	5×10^{-5}	1.2560 (3×10^{-3})	可	可
日立化成	EN-4000	单组分	Ag/环氧	冷冻3~6月	—	175℃,1h	2×10^{-4}	2.0934 (5×10^{-3})	不可	可

17.1.2. 装片胶粘剂应具备的性能

对装片胶粘剂最基本的要求是要具备一定的导电性、导热性和粘接强度，更重要的是上述性质在老化试验时不劣化。此外，根据不同的用途及使用方法（如涂布方式）还需具有其它性质。

(1) 粘接强度 铁系或铜系结构框架与芯片必须在常温及高温下牢固地粘接在一起。对大尺寸芯片而言，装片胶粘剂的润湿性最重要。对于小型发光二极管等器件最重要的是固化后保持一定的形状和强度。一般固化时间较长的粘接强度较大，但为了提高生产效率必须在保证粘接强度的条件下缩短固化时间。

(2) 耐热性 装片胶粘剂必须能耐引线键合时的350~370℃高温。

(3) 导电性 装片胶粘剂的导电性由导电填料的含量、种类、形状及粒径所决定。一般希望电阻率越小越好（$\rho=1\times10^{-3}\Omega\cdot$cm 以下）。

(4) 导热性 与导电性相同，导热性也是由导电填料的含量、种类、形状及粒径所决定的。导热系数希望越大越好，一般为 0.8374~2.0934) W/mk (2~5×10^{-3} cal/cm·s·℃)。使用胶粘剂粘接的接缝一般比焊接的焊缝热阻大（导热系数小）。另外胶粘剂中溶剂多时固化后产生空隙，热阻也将增大。因此必须通过测定热阻，检验产品是否合格。

(5) 施工性 装片胶粘剂必须具有良好的扩展性、针复印性（冲压性）和丝网漏印性（不拉丝、不起皱、出料均匀、不出现半干等）。此外还需具有较长(2~24h)的敞开时间（从涂布胶粘剂到电子器件安装的时间）。无溶

剂型装片胶粘剂的敞开时间长。

这些性能很重要，因为芯片的特性要受到芯片以什么形式粘接的影响。最理想的是芯片被四方形粘接剂所包围，芯片下面的胶粘剂保持一定的厚度（10～20μm），芯片周围要形成上堤状，其高度不超过芯片厚度的50%。

(6) 搁置寿命　密封保存期希望在3～6个月以上（冷藏或冷冻）；适用期希望在4天以上（25℃）。此外，如需使用注射器涂胶时，填料的沉降性，也是一个很重要的指标。

(7) 批量生产性　希望固化时间越短越好，开放式希望固化时间在1小时以内；使用加热器时希望在40秒内。

(8) 纯度　氯离子、钠离子、钾离子容易造成铝布线和铝电极的腐蚀，所以要尽量降低其含量（应小于15ppm）。此外，单组份型装片胶粘剂常用BF_3的胺配位化物作为潜在固化剂，加热时BF_3气化容易腐蚀铝布线和铝电极造成漏电。测定杂质离子含量常用抽出水杂质分析法，即将固化的胶粘剂粉碎成100目的碎片，用去离子水在一定温度（100～180℃）和时间抽提出其中的杂质，然后测定抽出水的pH值和电导率。

(9) 浸蚀现象　引线框架接合面被胶粘剂中的挥发成分浸蚀会造成引线接合的劣化，这种现象应尽可能少。一般使用反应性稀释剂的环氧树脂类胶粘剂易发生这种现象；溶剂型胶粘剂不易发生。另外，引线框架粗、清洗液也会造成这种现象。经高温、高真空处理引线框架会减少这种现象。

(10) 除气性　固化时挥发的气体再凝聚将会造成粘接面及引线接合部位劣化，使用反应性稀释剂的无溶剂型环氧类胶粘剂和低分子量树脂时易出现此现象。

(11) 孔隙　固化后的孔隙越少越好。为调节粘度，大部分装片胶粘剂都含有5～15%的稀释剂，固化时因溶剂挥发而产生孔隙。芯片的尺寸越大越易发生，对器件特性的影响也就越大。特别是固化方式改为加热（250～350℃）高速（10～30s）固化时产生这种现象更多。孔隙的大小及形状对产品的热性能有很大影响。

(12) 降低应力性　近年来发展的趋势是从使用铁系42合金向廉价、导热性良好的铜系引线框架转变。随着芯片大尺寸化及使用热膨胀系数大的铜系引线框架，对装片胶粘剂提出了低应力化的要求。一般芯片的热膨胀系数与铜系引线框架的热膨胀系数之差比与42合金的热膨胀系数之差大一个数量级，所以很容易产生剪切应力，造成芯片翘曲，而使胶粘剂层发生裂纹或剥离，粘接强度下降。为防止出现上述问题，要求粘接剂具备优良的附着性及缓和应力性。

17.2. 固定位置用的胶粘剂

在印刷线路板上焊接电子元器件之前有时需要用胶粘剂固定电子元器件。所用的胶粘剂主要有环氧类、丙烯酸类、有机硅类和聚氨酯类。对胶粘剂的主要要求是能够快速固化。

以往能够快速固化的环氧类和丙烯酸类胶粘剂在这方面占主导地位。随着印刷线路板的精密度越来越高，有机硅类胶粘剂的用量不断增加。美国通用电器和道康宁(Dow Corning)公司都曾开发出一些有机硅类产品。1990年道康宁公司推出固化速度更快的有机硅类产品，牌号为DC 838和DC 839，为黑白两色透明液体，无需加热固化，几分钟内变干且不粘手。

17.3. 印刷线路板用耐镀覆胶膜

在印刷线路板上进行图型镀覆时需要用胶膜遮住无需镀覆的部分。对这类胶膜的要求是附着性好、能耐镀液腐蚀。例如通用电器公司提供的有机硅压敏胶粘带，是将有机硅类胶粘剂涂在聚酯或聚酰亚胺膜上以镀覆带形式出售的。

17.4. 电子零部件装配用胶粘剂

采用胶粘剂进行电子零部件的装配有以下优点：(1) 由于胶粘剂可缓和应力，因此可用不同膨胀系数的材料生产电子零部件；(2) 采用导电胶粘接法代替焊接，可避免焊接带来的不利情况；(3) 由于出现了“急速固化”胶粘剂，可实现高速装配。在这方面用量最多的是有机硅类胶粘剂。因有机硅类胶粘剂的工作温度范围宽（−65～250℃），能经受冷热交变，且能在工作温度范围内保持低模量和弹性性能。另外，有机硅对环境的污染小，由于使用了铂催化剂，固化时无任何副产物生成。但有机硅的固化速度还不够快，拉伸强度尚不如环氧类和聚氨酯类，而且含银有机硅在热应力存在下不能保持导电特性。所以在某些场合仍需使用环氧、聚氨酯类胶粘剂。例如，美国Emerson & Cuming公司与汽车生产厂家合作，在1990年进行了汽车用电子零部件特殊组件的开发。组件中电子元器件的装配均采用导电性环氧类胶粘剂代替焊接。

17.5. 市场情况

1990年美国胶粘剂和密封剂的销售额为50～60亿美元，1991年的增长率为2～3%[17.1]。电子工业用胶粘剂虽然所占份额不大，但却是增长率最快的一类。国际上主要生产厂家有：美国的道康宁、通用电器、杜邦、Emerson & Cuming、Ablestik、National starch、Pexter、Springborn Labs、Dynaloy、Epoxy Technology公司。日本的東芝ケミカル、住友ベークライト和日立化成公司。

18. 超纯水制备用化工材料

半导体器件的生产过程要多次用超纯水进行清洗，而且高纯超净试剂的制备也需用超纯水。

18.1. 超纯水的水质要求

通常的地下水、自来水中含有多种离子、电解质、有机物（TOC）、微粒、氧、细菌等，它们对半导体器件危害很大。随着半导体器件集成度的不断提高，对超纯水水质的要求也就更高。表18.1为超LSI的集成度与超纯水的水质要求。

超纯水中的离子和电解质的含量是用电阻率来表示的。理论纯水完全不含离子和电解质，在25℃时其电阻率应为18.24MΩ·cm（电导率为0.0548μs/cm）。超纯水的电阻率应接近理论纯水的电阻率。18.0MΩ·cm以上的超纯水中溶解的金属离子浓度在1μg/l以下。Cl^-、Na^+和其它重金属离子单项分析值在0.1μg/l以下。因此对于离子来说，已达到目前分析技术的测定下限。

粒径为芯片图型线宽1/10的微粒子便会造成残品，所以对于图型线宽为1μm的1M位芯片，其生产用的超纯水必须除去0.1μm的微粒子；图型线宽为0.8μm的4M位芯片要除去0.08μm的微粒子；图型线宽为0.3μm的64M芯片应除去0.03μm的微粒子。

硅圆片上的自然氧化膜对低温生长的Si薄膜和栅极氧化膜的质量有不良影响，所以在超大规模集成电路（VLSI）生产中要彻底控制自然氧化膜的形成。自然氧化膜是在空气、超纯水和高纯试剂的使用过程中形成的，尤其是在最后用超纯水清洗工序中形成的。在超纯水中形成自然氧化膜，与水中溶解的氧浓度和接触时间有关，所以要降低水中的氧含量。4M位芯片生产要求水中溶解氧的浓度低于50μg/L。目前的技术可达到5μg/L以下。

有机物（TOC）也与栅极氧化膜的缺陷有很大关系，目前1M位芯片生产要求TOC在30～100μg/L以下；4M位芯片为30μg/L以下。采用最新的TOC测定仪测定TOC，下限能达到0.1μg/L。目前已确立了能大量供应适于4M位芯片生产的超纯水制备技术，但仍需开发进一步降低TOC的技术。

18.2. 超纯水制备装置中的化工材料

适用于兆位芯片生产用的超纯水制备工艺中包括凝集过滤、RO（反渗透）、真空脱气、离子交换、紫外灭菌、UF（超滤）、管路系统和贮罐等单元组成。根据水质要求，装置特点，不同的装置分别采用了一些化工材料，主要是树脂膜等。

18.2.1. 溶解氧清除装置

（1）真空脱气法　传统的真空脱气法可使溶解氧的浓度降到50～100μg/L左右，虽可有效地防止离子交换树脂的氧化并抑制细菌的生成，但还不能完全防止硅片的自然氧化。采用催化树脂还原法和氮脱气法可有效地清除溶解氧。

（2）膜脱气法　采用只透过气体的排水性多孔膜（聚四氟乙烯、聚丙烯等）和透氧性优异的均质透过膜（二甲基硅氧烷等）作为透过膜，将其制成中空形和螺旋形的膜组件。使用时膜的透过侧呈减压态，使水中的氧透过并清除。除去氧的能力是与膜的特性、透过侧的真空度和与膜的接触时间有密切关系。这种方法可将氧含量为8mg/L的原水中的氧降到500～1000μg/L左右，可作为催化树脂还原法及氮气脱气法之前的预除氧法。目前已有小批量装置提供市场。

（3）催化树脂还原法　本法是通过载于阴离子交换树脂上钯的催化作用，使肼（N_2H_4）或氢同氧反应。采用该法可使氧含量为8mg/L的原水中的氧降至5μg/L以下。

表18.1　超LSI的集成度与超纯水的水质要求[18.1]

水质要求 / 集成度	电阻率 MΩ·cm	微粒子 个/ml	细菌，个/ml	有机物（TOC） ppm	SiO_2 ppb	O_2 ppm
64k位	>15～16	（粒径>0.2μm）<50～150	<0.5～1	<0.5～1	<20～30	<0.1～0.5
256k位	>17～18	（粒径>0.1μm）<30～50	<0.02～0.1	<0.05～0.2	<10	<0.1
1M位	>17.5～18	（粒径>0.1μm）<10～20	<0.01～0.05	<0.03～0.1	<5	<0.05～0.1
4M位	>17.5～18	（粒径>0.05μm）<10～20	<0.01	<0.01～0.05	<5	<0.05～0.1

氮气脱气法是使氮气与水接触，降低氧的分压而除去氧的方法，采用此法可使氧含量为8mg/L的原水中的氧降至10μg/L。

18.2.2. 反渗透（RO）装置的改进

再生式离子交换树脂装置的再生频率频繁，1～3日一次。再生前后水质不稳，易产生电阻率下降、微粒子和TOC的增加。

两段RO即将RO膜装置串联成两段。通常一段RO只能将原水中的离子浓度降到原来的1/10～1/20；第二段RO可将离子浓度进一步降低。这样就能大幅度减少因频繁再生而带来的水质不稳的问题。目前所采用的装置是每小时水量约为50m³的小型装置。今后需要开发具有高除去率和高透水量的RO膜，以制备大型装置。

将两段RO式装置制备的纯水送入低压紫外灭菌装置和非再生性离子交换树脂装置进行处理，可将电阻率提高到18.0MΩ·cm，再用外压式UF装置去掉微粒子即成超纯水。

18.2.3. 连续离子交换装置

为了稳定供应超纯水，必须实现装置的连续化。为解决此问题，可使用带有离子交换膜的连续化离子交换装置。其原理见图18.1。

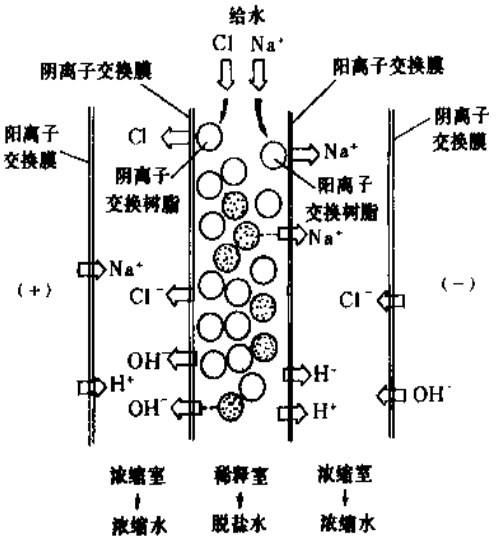


图18.1　连续化离子交换装置原理图

18.2.4. 超滤（UF）膜组件

在超纯水制备系统的最后部分，为了除去管路中带来的微粒子，致热物、细菌等杂质，设置了毛细管型UF膜组件。在最新的制备工艺中，以在毛细管（中空纤维）膜外侧供水，内侧取出透过水的外压型组件为主。

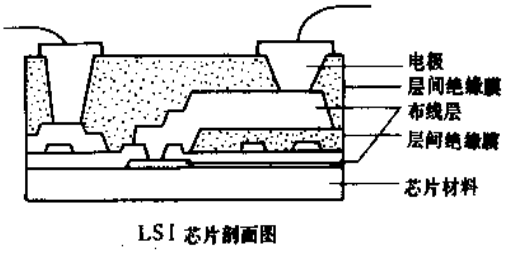
外压型毛细管式UF膜组件在受到大的冲击时，透过水也不会出现微粒子增加的现象，并可完全阻止细菌透过。其最高使用温度为98℃，可用热水灭菌，而且还可以在高温下连续使用。UF膜目前以聚砜类为主。

18.2.5. 管路系统

超纯水制备系统的管路以往用氯化聚氯乙烯（CPVC），后来用聚偏氟乙烯（PVDF）作为制备材料。为了适应16M位芯片生产的需要，1991年开始推广聚醚醚酮（PEEK）。PEEK的特点是耐高温、强度好，制成的管道内壁平滑，不易析出离子和微粒子、尺寸稳定性好，尤其是当水的温度在80℃左右时各项性能更好。

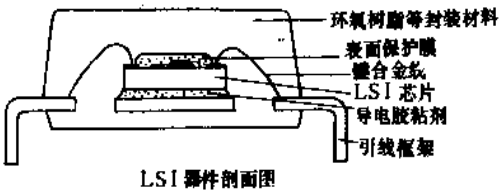
19. 层间绝缘膜和表面保护膜材料[19.1～19.3]

新一代超LSI需要使布线多层化和图形更加微细化。这种用于具有多层布线结构的超LSI层间绝缘材料称为层间绝缘膜。其在半导体芯片中的作用见图19.1。另外，在封装时为保护半导体芯片还要在芯片表面涂布保护膜材料，其作用见图19.2。



LSI芯片剖面图

图19.1　层间绝缘膜材料的作用



LSI器件剖面图

图19.2　表面保护膜的作用

以往半导体的绝缘、保护膜主要采用玻璃、SiO_2等无机材料，随着耐热性高达300℃以上的具有优异绝缘性能的聚酰亚胺的出现，于1973年便开始使用缩合型聚酰亚胺作为具有二层布线的晶体管的绝缘膜。高分子与无机材料相比具有流动性好、平坦性好、不必使用真空、利用旋转涂布机涂布生产效率高、形成的膜不脆等特点，所以越来越受到人们的重视。

在高分子材料中，聚酰亚胺的热性能、电性能、机械性能、涂布施工性能、加工性能优异；单体可以进行

高纯精制；膜层厚薄及膜面的平坦化易控制，所以在应用中占有主要地位，涌现出不少性能优异的产品。目前各生产厂家的开发方向是通过调整分子结构，使聚酰亚胺的性能更符合上述要求。

19.1. 非感光性层间绝缘和表面保护膜

从分子结构上可分为两类，一类为线型聚酰亚胺；另一类为附加型的聚酰亚胺。附加型的最大优点是，不发生脱水所以固化后涂膜厚度不减。

19.1.1. 强度、伸长等性能

线型聚酰亚胺一般比附加型的伸长较大、韧性好，但耐蠕变性差。拉伸强度取决于单体的种类、分子量、分子排列顺序、热处理条件及延伸比例。

19.1.2. 吸湿性和介电常数

有机膜材料的最大缺点是会出现吸湿、透湿现象，这将导致 Al 布线的腐蚀。解决的方法一是在 Al 中添加少量的 Si、Cu、Pd 等以提高耐蚀性；二是改进聚酰亚胺的结构。在线性单体中减少氧等极性成份；增加芳香环等疏水成份，吸水率便可下降，介电常数也可下降。如聚苯并环丁烯是由脂肪族疏水性成份构成的，耐热性虽差，但介电常数和吸水率在几种绝缘膜材料中是最低的。另外，与硅氧烷、含氟单体共聚也可降低介电常数。

19.1.3. 耐热性和热膨胀系数

采用三官能团二胺共聚，在高分子中导入梯形结构可提高耐热性。采用直链的单体，平面部分多，可抑制分子运动，提高热分解温度和玻璃化温度，降低热膨胀系数。

近年来为了发挥有机和无机两种膜的长处，开发了用低膨胀系数的聚酰亚胺与用 CVD 法形成的无机膜组合成多层膜的方法。下层的有机膜可确保平坦化，减少等离子体、溅射造成的损伤；上层的无机膜可防湿气侵蚀并在有机膜上形成通孔时作为蚀刻掩膜。双层膜的难点在于热膨胀系数要一致才不会产生热应力，所以一定要用低热膨胀系数的聚酰亚胺。低热膨胀系数的聚酰亚胺含有芳环并以对位结合形成直链棒状结构，其预聚体聚酰胺酸溶液在基板上进行酰亚胺化时易取向。以间位形式结合或含有醚基、酮基等结构的聚酰亚胺热膨胀系数大，而且不易取向，因此不宜采用。

19.1.4. 平坦性

聚酰亚胺膜平坦化的关键，一是脱水干燥进行酰亚胺化时膜的收缩越小越好，即浓度越高越好；二是涂布膜加热时流动性越好越有利，即熔融粘度越低越好。由此可见，平坦性也与分子结构有关。附加型低聚物的分子量低，在浓度很高的情况下仍具有适合旋转涂布的粘度，而且加热固化时流动性好，所以比线性的平坦性好。线型聚酰亚胺通过降低分子量、提高浓度也可提高平坦性。

19.1.5. 蚀刻性

非感光性聚酰亚胺绝缘膜形成图形时要进行蚀刻。氧等离子体蚀刻、氧溅射蚀刻等干法蚀刻和使用强碱溶液的湿式蚀刻对聚酰亚胺都适用。但为了防止金属离子的污染，湿法蚀刻的碱性药剂最好用肼、水合肼、乙二胺、四甲基氢氧化铵等有机物。

19.1.6. 粘附性与耐溶剂性

为了改善聚酰亚胺膜与基底、铜和铝布线、封装材料等的粘附性，一般采用以下方法：(1) 增加粘接表面的粗糙度；(2) 用硅烷交联剂、铝螯合剂进行底层处理；(3) 用 N_2、CF_4 等离子体处理，导入极性基团，可改善聚酰亚胺与蒸镀金属的粘接性，但这种在界面上形成的官能团耐热性比酰亚胺基团差；(4) 加入使分子链曲折的成份以改变聚酰亚胺分子的直线性，对提高与基材的亲和性有利，与硅氧烷共聚也有效；(5) 将聚酰亚胺加热至与基材附着的温度再进行蒸镀处理，可使聚酰亚胺与蒸镀金属相互扩散。

聚酰亚胺膜的耐溶剂性特点为：(1) 若其本身是溶剂型，有少量的溶剂便会膨胀、溶解；(2) 由聚酰胺酸生成的或由低聚物三维固化生成的聚酰亚胺，除强酸、强碱外在一般的有机溶剂中不溶解也不膨胀。

19.2. 感光性层间绝缘膜

自从 Siemens 公司的 R. Rubner 等人研制出光固化聚酰亚胺以来，已合成了多种具有不同结构的感光性聚酰亚胺和其它感光性层间绝缘膜。非感光性聚酰亚胺层间绝缘膜使用时先要在下层布线上涂布聚酰亚胺树脂，然后使用光致抗蚀剂进行线路蚀刻，最后在上面布线。要制作多层布线结构必须多次重复上述工艺，相当费事。而且为了蚀刻聚酰亚胺膜还要用肼等有害溶剂。感光性聚酰亚胺树脂的出现解决了上述问题，可使制备层间绝缘膜的工艺过程缩短一半以上。两种工艺的比较见图 19.3。

感光性层间绝缘膜除应具备层间绝缘膜的性能外还应有光致抗蚀剂的性能，其中包括感光机理、负型还是正型、灵敏度与感光波长、显影时的膨胀、图纹精度和分辨率等。这些特性不仅与分子结构有关，还与酰亚胺化（感光部分挥发的难易等）的条件有关。

将某些具有感光性双键的丙烯酸酯与酰胺酸中的羧基进行形成共价键或离子键的反应，再加入具有感光性的 N－羟甲基化合物溶解在一起，便可得到负型感光性

聚酰胺酸。聚酸胺酸通过图 19.2 所示的涂布、干燥、曝光、显影、热处理工序得到聚酰亚胺图形。

另外，利用分子设计使用与感光基团结合的单体可制成可溶性感光性聚酰亚胺，通过曝光、显影形成图形。如用二苯甲酮四羧酸二酐（BTDA）与邻位有烷基的芳香二胺合成的聚酰亚胺可溶于溶剂并进行光固化。

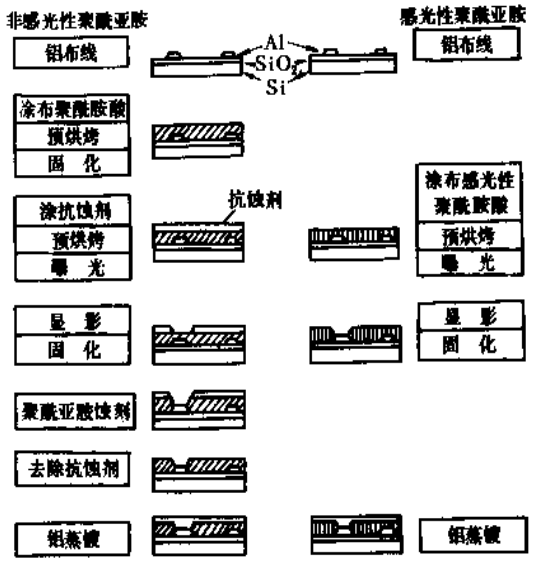
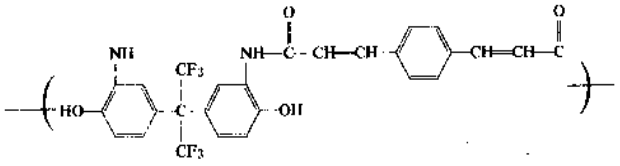


图 19.3　两种制备层间绝缘膜的工艺

以上提到的都是负型聚酰亚胺，最大缺点是热处理后膜厚收缩 50%，不能形成微细图型。目前最小线宽仅能达到 5μm 左右。为了克服这一弱点已开发出正型感光性聚酰亚胺。正型感光性聚酰亚胺开始就形成了聚酰亚胺，热处理仅仅是为了使溶剂挥发，因此处理温度比较低，膜厚的收缩也可控制在 20%以下，图形的最小线宽能达到 2μm。

除了聚酰亚胺外，还开发出含多环结构的聚苯并咪唑、聚苯并噁唑、聚苯并噻唑等。这些也是负型的。下式为聚苯并噁唑前驱体的结构。在其分子主链中包括赋予耐热性的苯并噁唑结构、赋予感光性的对苯二丙烯酸结构，以及赋予耐热性和溶解性的六氟亚异丙基结构。



该预聚体经旋转涂布、曝光、显影后形成图形。这种感光性耐热聚苯并噁唑的特点是：(1) 易溶于环己酮等常用溶剂；(2) 对 g 线有良好的感光性；(3) 热处理后膜收缩率只有 5～10%，尺寸稳定性好；(4) 能耐 400℃以下高温；(5) 机械与电气性能优异；(6) 吸水率仅为 1.1%（聚酰亚胺为 3%），接近 1%的理想吸水率；(7) K、Na、Cl 离子含量均在 1ppm 以下，理想值为 3ppm 以下。

19.3.　层间绝缘膜和表面保护膜的生产厂家

生产线型聚酰亚胺的厂家主要有杜邦、宇部兴产、日东电工、日立制作所、三井东压；生产附加型聚酰亚胺有日本ポリイミド、三菱瓦斯化学、NSC；生产负型感光性聚酰亚胺有东レ、Siemens；生产正型感光性聚酰亚胺有日产化学工业；生产感光性聚苯并噁唑等有中央硝子等公司。

参考文献

[1．1]　华良甫，上海化工，**16**(3)7(1991).

[1．2]　Bardeen，J.，*Phys*，*Rev.* **21**，717(1947).

[1．3]　Anon，*Electro*，*Chem*，*News*，**6**(1)，3～4(1991).

[1．4]　机能材料(日)**10**(4)，55～59(1990).

[2．1]　《化工百科全书》，第 1 卷，206 页，化学工业出版社，北京，1990 年。

[2．2]　Semi-Standards Committee Chemical Section Book of Semi-Standards，Vol，1. CI STD1～22. Semiconductor Equipment and Materials International；CA 94043 USA，(1982).

[2．3]　施为德，《硅片研磨、抛光材料》，天津化学试剂一厂，1989 年。

[2．4]　武尔桢等，电子工业生产技术手册，**6**，《半导体与集成电路卷》，208～210 页，国防工业出版社，北京，1989 年。

[2．5]　徐京生整理，化工新型材料，**17**(4)，16(1989).

[3．1]　若淵貞三郎等，電子材料，**15**(6)，30(1976).

[3．2]　US 4169337(1980)，纳尔科公司。

[3．3]　孙酣经等，《化工新材料及其应用》，213 页，化学工业出版社，北京，1991 年。

[3．4]　《国外电子工业概览》，第五分册，176～177 页，电子工业部情报所出版，北京，1984 年。

[3．5]　US 3947376(1979)，Crilliam. L. Alberecht.

[4．1]　钱知勉，电子化工材料信息，(2)，6(1990)。

[4．2]　Anon，*Electro Chem News*，**5**(3)，4(1990).

[4．3]　"光、放射线硬化技術"，p. 71，大成社编集部，1985。

[4．4]　《化工产品集锦》，58 页，江苏省石化厅出版，南京，1991 年。

[4．5]　Shing Okacaki，*Microelectronic Engineering*，**9**，297(1989).

[4．6]　山岡亜夫等，"超微細加工とレジスト材料"，p. 187，CNC 社，東京，1985.

[4．7]　Taylor，G. N.，*Solid State Technology*，**23**(5)，73(1980).

[4．8]　顾振军等，《抗蚀剂及其微细加工技术》，155 页，上海交通大学出版社，上海，1989 年。

[4．9]　US 3549368(1970)，Hatzakis，M.

[4.10]　徐京生整理，化工新型材料，**16**(12)，4(1988)。

[5.1] 平井修,岡田圭祐,電子材料,25(4),49～53,(1986).
[5.2] 徐京生整理,化工新型材料,17(2),31(1989)。
[5.3] 徐京生整理,化工新型材料 17(4),21(1989)。
[6.1] 清末明弘,電子材料,28(9),41～45(1989).
[6.2] 胡承曦,化工新型材料,18(3),2(1990).
[6.3] *Electro*,*chem*,*News*,5(21),5～6(1990).
[7.1] "Ullmann",vol. A9,p. 284,1987.
[7.2] 徐京生整理,化工新型材料,17(4),20(1989)。
[7.3] 同[7.1],p. 285.
[7.4] 徐京生整理,化工新型材料 17(4),19(1989)。
[7.5] 同[7.1],p. 286.
[8.1] 闻瑞梅,化学试剂,14(1),20(1992)。
[9.1] *Electro*,*chem*. *News*,6(12),7(1991).
[10.1] 同[7.1],p. 292.
[11.1] 徐京生整理,化工新型材料,17(4),18(1989)。
[11.2] Sacher,W. R. ,*J*,*Vac*. *Sci*. *Technol*. ,18,1164(1981).
[12.1] 同[7.1],p. 269.
[12.2] 同[7.1],p. 270.
[12.3] 刘锡沅,现代化工,7(2),9～12(1987).
[13.1] 山本泰之,化学技術誌 MOL,27(9),56～65(1989).
[13.2] 徐京生整理,化工新型材料,17(4),23(1989)。
[13.3] 橘大吉,電子材料,24(10),105～110(1985).
[14.1] Bucher,I. "Liquid Crystal display Markef"No. 8,pp. 30～33,Ioche,Switzerland,1986.
[14.2] 樊邦迪,电子化工材料信息,(4),2(1990)。
[15.1] 《国外电子工业概览》,第五分册,191～197 页,电子工业部情报所出版,北京,1984 年。
[15.2] 刘锡沅等,电子材料,(6),26～33(1990)。
[15.3] 徐慧芳,电子材料快报,(3),18～19(1989)。
[15.4] 张仁任等,电子元件与材料,(2),2(1989)。
[15.5] 徐京生整理,化工新型材料,17(5)17～19(1989)。
[16.1] 钟俊辉,电子材料,(3)24～29(1991)。
[16.2] 周祀、李宇祥,电子材料,(4)1～6(1990)。
[16.3] 徐京生整理,化工新型材料,17(7),7(1989)。
[16.4] 橋本喜代志,工業レアメタル,(98),13～16(1989).
[17.1] Marc,S. R. ,*Chem*,*Eng*. *News*,69(3),23～43(1991).
[17.2] 奥野山輝,化学工業,41(5),27～37(1990).
[18.1] 古市光春,電子材料,29(8),69～73(1990).
[19.1] 藤本改男,日本接着学会誌,27(1),23～24(1991).
[19.2] 金城德幸,高分子,40(3),190～193(1991).
[19.3] 丸山裕,化学工業,41(3),49～53(1990).

dianzi tanzhen

电子探针 Electron Microprobe

见分析方法。

dianzi taoci cailiao

电子陶瓷材料　Electronic Ceramics

李龙土　清华大学材料系

1. **特性**…… 516
1.1. 铁电性…… 516
1.2. 压电性…… 516
1.3. 热释电性…… 516
1.4. 电致伸缩效应…… 517
1.5. 介电性…… 517
1.6. 光电效应…… 517
1.7. 电光效应…… 517
1.8. 电导率…… 517
1.9. 半导体性…… 517
1.10. 超导性…… 518
2. **材料**…… 518
2.1. 装置瓷…… 518
2.1.1. 滑石瓷…… 518
2.1.2. 氧化铝瓷…… 518
2.1.3. 氮化铝瓷…… 519
2.2. 电容器介质陶瓷…… 519
2.2.1. 高频电容器陶瓷…… 519
2.2.2. 铁电电容器陶瓷…… 520
2.3. 压电陶瓷…… 521
2.4. 半导体陶瓷…… 522
2.5. 导电陶瓷…… 524
2.6. 电光陶瓷…… 524
2.7. 磁性陶瓷…… 524
2.8. 超导陶瓷…… 524
参考文献…… 525

电子陶瓷是在电子信息技术中用作元件或器件的陶瓷材料的统称。这类材料以具有电、光、声、热、磁和力等功能效应及其相互耦合转换为特征，因此，又称功能陶瓷。显微结构的可控性与物理性能的多样性是电子陶瓷的重要特点，而应用的广泛性使其成为近代许多科技领域不可缺少的重要基础材料。它已成为近代新型无机非金属材料的一个重要分支，对它的材料组成，显微结构，物理性能，制备技术以及应用开发等研究日益广泛和深入，成为材料科学的一个十分活跃而且发展迅速的学科。高临界温度超导陶瓷的出现与发展，更为电子陶瓷的发展增添了巨大的活力，因为高温超导陶瓷在材料组成、晶体结构和制备工艺等方面与电子陶瓷十分相似，实际上是同一体系。因此超导陶瓷也是功能陶瓷的一个重要组成部分。利用电子陶瓷材料组成和结构的可调和易控性，采用相应适当的制备工艺，可以制备超高绝缘，绝缘，半导，导电以及超导等性能各异的陶瓷材料。因此，电子陶瓷是一个含义和范畴相当广泛的统称。它并没有严格的定义，也没有统一的分类方法。表1列出部分常用电子陶瓷材料的特性及应用范围。

表1　电子陶瓷材料分类

种　类	典型材料	特　性	主要应用范围
装置瓷	滑石瓷，氧化铝瓷，刚玉-莫来石瓷，堇青石瓷，镁橄榄石瓷	绝缘，散热	安装、固定、绝缘用零件，电真空器件
电容器陶瓷	金红石瓷，钛酸钡瓷	介电性	各种电容器
铁电陶瓷	钛酸钡，铌镁酸铅，铌锌酸铅，锆钛酸铅	介电性	电容器，换能器
压电陶瓷	钛酸铅，锆钛酸铅，铌镁-锆-钛酸铅	压电性	换能器，滤波器，变压器，点火器，声马达
电光陶瓷	锆钛镧酸铅（透明）	电光性	电光器件，光开关
热释电陶瓷	钛酸铅，锆钛酸铅，锗酸铅	热释电性	热释电探测器

续表

种 类	典型材料	特 性	主要应用范围
电致伸缩陶瓷	铌镁酸铅，锆钛镧酸铅	电致伸缩效应	微位移器件
半导体陶瓷	钛酸钡，氧化锌，铬酸镁-二氧化钛	半导性	压敏、热敏、气敏、湿敏等电阻敏感元件
导电陶瓷	氧化锆，氧化锆-氧化铈，β-氧化铝，铬酸镧	导电性	燃料电池、高温固体导电元件 钠硫电池
磁性陶瓷	锰锌铁氧体 镍锌铁氧体	铁磁性	电感元件、天线磁棒，变压器磁芯
超导陶瓷	钇钡铜氧，铋锶钙铜氧	超导性	超导器件（天线，磁强计等）

1. 特 性

1.1. 铁电性

1672年，法国 La Rochelle 地方的药剂师 Pierre de la Seignette 最早制造出了酒石酸钾钠晶体，这种晶体后来被称为罗谢尔盐（Rochelle Salt），简称 RS[1]。1920年 Valasek 发现 RS 晶体在外电场 $\vec{E}$ 作用下，其电极化强度 $\vec{P}$ 滞后于 $\vec{E}$ 而呈现回线关系。表现出特殊的非线性介电行为，RS 的这种特性被称为赛格涅特电性（Seignette electricity）。由于人们已熟知铁磁体的磁滞回线，故电场强度和极化强度的这种回线关系称为电滞回线。于是，由磁性现象的类比，把赛格涅特电性称为铁电性，而具有铁电性的物体被称为铁电体，显然，铁电体并不一定含有铁。

铁电体有几个特征判据：

（1）自发极化 某些材料，在一定温度范围内，晶胞内正负电荷中心不重合，形成偶极矩，呈现极性，这种在无外电场作用下存在的极化现象称为自发极化。

（2）铁电畴 铁电体中存在许多微小区域，每个区域中所有晶胞的电偶极矩取向相同，而相邻区域电偶极矩的取向不同，这样的区域称为电畴[2]。

（3）电滞回线 是铁电体极化强度 $\vec{P}$ 滞后于外电场 $\vec{E}$ 而变化的轨迹[3]。它显示了 $\vec{P}$ 与 $\vec{E}$ 之间的非线性关系，如图1所示。在强场作用下呈饱和，$\vec{P}$ 与 $\vec{E}$ 成线性关系，该直线的延长线与 P 轴所交 P_{SA} 点，称为饱和极化强度。电滞回线对于坐标原点通常是对称的，回线与 P 轴相交于 $\pm Pr$ 点，Pr 为剩余极化强度，回线与 E 轴所交 $\pm Ec$ 点，Ec 为矫顽场。

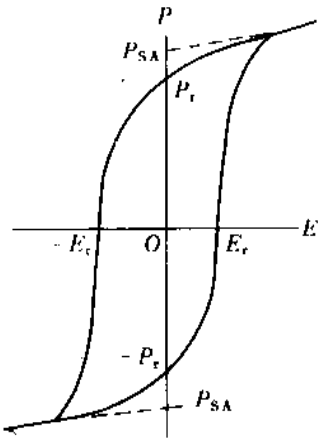


图1 电滞回线

（4）居里点 又称居里温度。当铁电体的温度逐渐升高时将经历结构相变，铁电性完全消失的转变温度 Tc 称为铁电居里点。

存在自发极化、电畴、电滞回线和居里点等是铁电性的一般判据。

1.2. 压电性

1880年，居里兄弟（J. Curie 和 P. Curie）在研究热电现象和晶体对称性时，在 α 石英晶体上最先发现了压电效应，当沿晶体电轴方向施加机械应力时，可以观察到垂直于电轴的两个表面上出现大小相等，符号相反的电荷。这种现象称为正压电效应。1891年 G. Lippman 根据热力学原理、能量守恒和电荷量守恒定律预言了在外加电场作用下会出现应变或应力，此称为逆压电效应。通常把正压电效应和逆压电效应都简称为压电效应。具有压电效应的物体称为压电体，压电体可以是单晶体、多晶体（陶瓷）或非晶体（聚合物）。无对称中心是压电体的必要条件。铁电陶瓷极化处理后都是压电体。表征压电性的主要性能常数有压电常数，机电耦合系数，机械品质因数，频率常数，谐振特性，谐振频率和反谐振频率等[3~6]。

1.3. 热释电性

某些材料由于温度变化引起电极化状态的性质称为热释电性[3]。具有这种性质的物体称为热释电体。将近三百年来，电气石一直作为典型热释电体的实例。热释电体实际上是一种极性固体，即使在无外加电场及其它作用情况下，其宏观极化强度也不等于零。但一般来说，它的宏观极化状态并不直接表现出来。不过极化强度 P_s 值与温度 T 有关，当温度变化时，P_s 的改变使屏蔽电荷失

去平衡，多余的屏蔽电荷便释放出来，因此，从形式上把这种效应称为热释电效应[7]。

热释电效应的强弱可用热释电系数描述。若晶体温度均匀地改变 ΔT，而且 ΔT 较小时，晶体的自发极化强度变化 ΔP_s，则热释电系数 $P=\frac{\Delta P_s}{\Delta T}$，其量纲为 $c \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$[8]。

1.4. 电致伸缩效应

电致伸缩效应又称电气应变效应，是电介质在电场作用下，发生与电场强度平方成正比的应变现象。可用下式表示：[9]

$$S_{ij}=\sum_{i,j=1}^{6} Q_{ijmn} E_K E_L \qquad K,\ L=1\sim3$$

式中 S_{ij} 为应变，E_K，E_L 为电场强度，Q_{ijmn} 为电致伸缩系数。不仅压电体，而且所有电介质材料都有电致伸缩效应。电致伸缩系数量纲为 m^2/c^2。

1.5. 介电性

电介质是指主要以电场感应而不是以电子或离子传导的方式来传递电的作用和影响的物质。主要性能参数有介电常数，绝缘电阻和电阻率、击穿电场强度、介质损耗角正切等[10,11]。

1.6. 光电效应

光电效应一般分光电导效应，光生伏特效应和光电子发射效应等几种[3]。某些电子陶瓷材料如硫化镉、硒化镉、硫化铅等在光照下导电能力增强，即光电导效应。利用这种效应可作光敏电阻元件。这种材料一般都具半导性[12,13]。

1.7. 电光效应

在外加电场作用下，晶体的折射率随外加电场的改变而变化，这种由于外电场引起晶体折射率的变化，称为电光效应[9]。

透明铁电陶瓷是一种电光陶瓷。当入射光通过透明铁电陶瓷时，由于陶瓷的多晶性，产生光散射，折射光以一定角度分布向前射出。其角度分布与陶瓷内的极化方向有关。这种通过施加一定电场改变陶瓷极化方向的方法，可以改变和控制散射光的角度分布，此种现象称为电控光散射效应。透明铁电陶瓷还具有双折射随外电场的改变而变化的效应，称电控双折射效应。入射光通过陶瓷产生双折射，它与剩余极化强度有关，当外加电场改变时，剩余极化也随之改变。因而可用控制电场的方法来改变陶瓷极化状态，从而改变陶瓷片的双折射。利用上述电光效应可以制作光开关，光存贮和光显示器件[14]。

1.8. 电导率

材料的电导一般分电子电导和离子电导两种。金属导体的电传导主要是电子电导，某些陶瓷介质有时也存在部分半束缚电子，在热激发下部分成为自由电子，因而也有可能有少量电子电导现象。介质中一些束缚不牢固的离子在电场作用下产生电导，一类是由构成晶体点阵的基本离子的热缺陷运动造成的，称本征电导。另一类是杂质离子所造成的缺陷运动所引起的，称为杂质离子电导[3,15]。

1.9. 半导体性

电导率介于导体与绝缘体之间（$10^{-10}\sim10^{3}$S），而且电导率受外界条件如温度，光照，电场、气氛、湿度等影响而可能产生显著变化。半导体陶瓷的这些特性，可以用作各种敏感元件。

（1）热敏效应　材料的电阻率随温度升高而明显变化的现象。当电阻随温度升高而增加的称正温度系数（简称 PTC）热敏效应。当电阻随温度升高而减小的称负温度系数（简称 NTC）热敏效应，$BaTiO_3$ 半导体陶瓷具有 PTC 效应可用于 PTC 热敏电阻。Fe、Cr、Co、Mn、Mg 等的氧化物具有 NTC 效应可用于 NTC 热敏电阻。

表征热敏电阻特性的主要参数，除了标称阻值和额定功率外，主要有：[10][16]材料常数 B，电阻温度系数 TCR，耗散常数 H，时间常数等。

半导体陶瓷的 B 值一般在 2000～5000K，根据热敏电阻的用途选择材料的 B 值。用作温度测定的热敏电阻，B 值越大灵敏度越高；而温度补偿用的热敏电阻要根据需要补偿的程度恰当选择 B 值。

（2）压敏效应　材料的伏安特性为非线性，当施加电压到某一特定值时，其电阻值急剧减小的效应。ZnO 等半导体陶瓷具有压敏效应，可用作压敏电阻器，表征压敏特性的主要参数有非线性系数[10,16]，C 值，电压温度系数，耐浪涌能力。

（3）气敏效应　指半导体陶瓷表面吸收某种气体分子后发生氧化或还原反应而使电阻率改变的特性。氧化锌，氧化铁，氧化锡等多孔陶瓷具有气敏效应，可用作气敏元件。表征气敏元件特性的指标有灵敏度，选择性和可靠性。

（4）湿敏效应　指半导体陶瓷的电阻随周围环境相对湿度而变化的效应。铬酸镁-二氧化钛，铬酸锌-二氧化锡等半导体陶瓷具有这种效应，可用作湿敏电阻。湿敏电阻的主要特性指标有：灵敏度，响应时间，湿敏电阻的温度系数等。

1.10. 超导性

见超导材料。

2. 材料

电子陶瓷或称功能陶瓷材料品种很多，层出不穷，这里仅选择一些主要常用的材料，对其组成、性能、工艺和应用等作简要介绍。

2.1. 装置瓷

装置瓷是在电子设备中用作安装、固定、保护电子元件，用作载流导体的绝缘支撑以及各种电路基片的陶瓷材料的总称。对这类材料的要求是绝缘电阻高、介电常数小，介质损耗低，机械强度高，导热性好、热膨胀系数匹配性好、化学稳定性和热稳定性好等。它是电子陶瓷材料中用量较大的一种。主要品种有滑石瓷、氧化铝瓷、刚玉-莫来石瓷、镁橄榄石瓷、堇青石瓷、氮化铝瓷等。

2.1.1. 滑石瓷

滑石瓷是装置瓷的一个典型品种。它以天然滑石（$3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$）为主要原料，因而称滑石瓷。除主料滑石外，加入少量粘土、膨润土和碳酸钡等经烧结而成。它有较好的介电性能，较高的静态抗弯强度和较强的耐酸、耐碱、耐腐蚀性。图2表示滑石瓷的介电常数 ε 和介质损耗 $tg\delta$ 与温度的关系。ε 和 $tg\delta$ 随温度的上升而增加，当频率很低时，ε 值随温度升高而急剧增大，而当频率很高时，ε 值随温度变化很小，这是由于滑石瓷具有松弛极化性质。同样可看出，当达到一定温度时，$tg\delta$ 随温度升高而急剧增大。表明高温时离子电导和松弛极化特征。

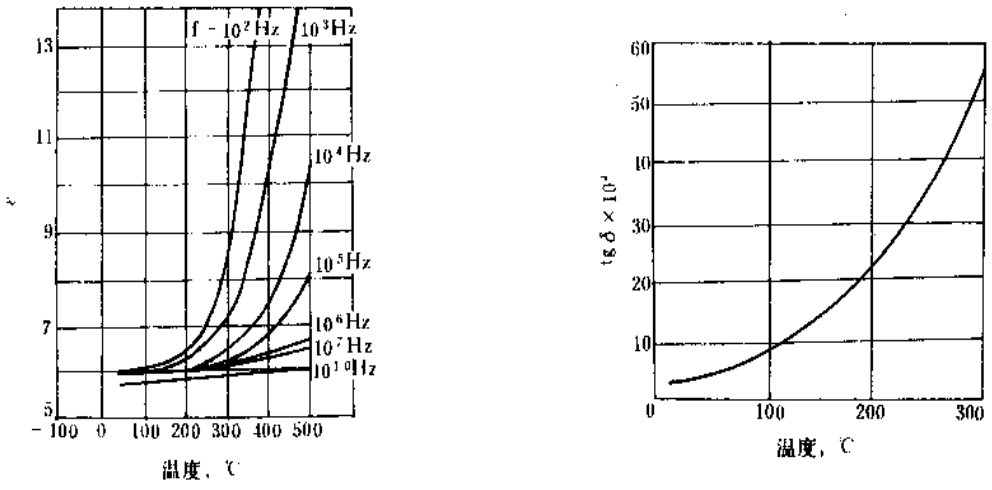
滑石瓷生产工艺过程值得注意的问题是烧成产品在贮存或使用过程中，容易产生“粉化”或称“老化”，这是由于滑石瓷中存在原顽辉石 $MgO \cdot SiO_2$ 和斜顽辉石两种同质（$MgO \cdot SiO_2$）异构体。两者相对密度不同，当原顽辉石向斜顽辉石转化时，由于相对密度增大，体积缩小、导致内应力而引起开裂粉化。为防止这种现象，通常加入含有氧化铝的玻璃相，这些粘度大而又有足够数量的玻璃相，包裹晶粒，抑制原顽辉石的晶型转变。此外，控制晶粒长大，消除游离石英也是防止“粉化”的必要条件。滑石层片状结构所造成的各向异性，使其膨胀系数和强度呈现各向异性，会给烧成致密瓷体带来不利影响，通常采用高温（1300～1350℃）预烧以破坏其层状结构，改进其烧结性能。

滑石瓷可用作高频装置瓷元件，波段开关片、电感线圈骨架、管座等。此外，由于其绝缘强度高、介质损耗低，还可用作电阻基体及高压高功率陶瓷电容器。

2.1.2. 氧化铝瓷

以 Al_2O_3 为主要成分的陶瓷。是产量最大、用途最广的一类装置瓷。按 Al_2O_3 含量不同，分为75瓷，95瓷，99瓷等，（即 Al_2O_3 含量分别为75%，95%，99%左右等）。主晶相是刚玉 α-Al_2O_3，属六方晶系。具有机械强度高、硬度大、耐磨耐高温，抗氧化，耐腐蚀，高电阻率、低介质损耗等特点。Al_2O_3 瓷的性能指标，因原料，配方组成和工艺条件不同，可以在相当范围内调整变化。表2列出了 Al_2O_3 瓷的主要性能指标[10,18]。

氧化铝瓷配方组成中，Al_2O_3 构成刚玉主晶相，掺加少量粘土和膨润土作为增塑剂。同时加入少量稀土金属氧化物如 La_2O_3，Y_2O_3 等作为助熔剂以降低烧结温度，便于制成高致密度氧化铝瓷。



a. ε-T b. $tg\delta$-T

图2 滑石瓷的介电常数 ε 和介质损耗 $tg\delta$ 与温度的关系

表 2　Al_2O_3 瓷性能指标

Al_2O_3 含量,%(重量)	80	90	95	99
密度,g/cm³	3.30	3.60	3.65	3.89
电阻率(20℃),Ω·cm	$>10^{14}$	$>10^{14}$	$>10^{14}$	$>10^{11}$
介电常数 (1MHz)	8.0	8.0	9.0	10
$tg\delta\times10^4$(1MHz)	13	3	2	1
抗弯强度,kg/cm²	2200	2800	3500	4900
绝缘强度,kV/mm	10	10	10	10

氧化铝陶瓷由于其优良的机械和电学性能，用途日益广泛。可用于制造超高频、大功率电真空器件的绝缘结构件，电子管及整流器的外壳，绝缘子、电位器、电阻基体，厚薄膜电路及微波集成电路的基片。透明氧化铝瓷可用作高压钠灯及要求耐热性高的宇宙飞船观察窗等。利用其抗热冲击性能好，可作成保护管、特种坩埚等。利用其耐磨和高硬度，可用于轴、套管、拉丝模、球磨机磨球、阀门零件和耐磨环等。

2.1.3.　氮化铝瓷

氮化铝[10,17]化学式 AlN，属六方晶系，是共价键很强的材料。用常规烧结的方法难以得到致密材料。采用热压工艺可以制备具有优良性能的制品。所用 AlN 粉，可在 N_2 气中于超纯 Al 电极间产生直流电弧来合成，也可用纯净铝粉在适当温度下通 N_2 直接氮化合成。AlN 陶瓷具有导热系数高、抗热震性好和低介电常数、高电阻率等特点，而且有与硅等半导体芯片相匹配的热膨胀系数，因此适用于集成电路基片，也可用作高温耐蚀材料，熔炼铝和制备砷化镓半导体的器皿以及电绝缘材料。

2.2.　电容器介质陶瓷

指用于电容器介质的陶瓷材料。与有机介质材料相比，介质陶瓷的特点是机械强度高，不易老化，耐高压和高温，介电常数和温度系数可在较宽范围调节，高频损耗低。和玻璃、云母这类无机介质材料相比，则具有化学稳定性和热稳定性好，机电性能强等优点，是电子工业中应用最为广泛的一类介质材料。

2.2.1.　高频电容器陶瓷

用于制造高频下应用的瓷介电容器，这类陶瓷的介电常数比装置瓷高得多，高频下的介质损耗低。就材料组成而言，主要是一些碱土金属和稀土金属的钛酸盐和钛酸盐为基的固溶体陶瓷。

(1) 金红石瓷　又称二氧化钛瓷，主晶相为金红石(TiO_2)。这种瓷料的介电常数约为 80～90，介电常数温度系数为较大的负值（约为 -750×10^{-6}/℃～-850×10^{-6}/℃）。其性能受瓷料中 TiO_2 含量影响较大（如图 3 所示）。

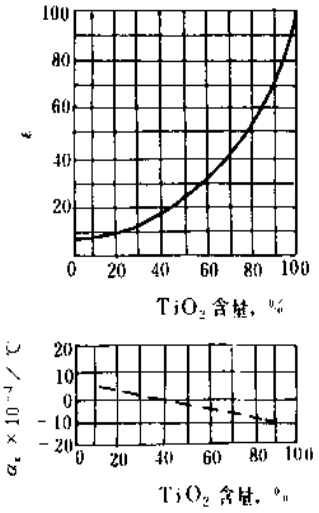


图 3　金红石瓷的介电常数和介电常数温度系数与瓷料中 TiO_2 含量的关系

纯 TiO_2 瓷需在 1450℃左右才能烧结，如此高温即使在氧化气氛下 TiO_2 也有热分解失氧的趋势，使部份高价钛离子还原成低价钛离子，致使电性能恶化。为此，金红石瓷配方中常引入一些添加物以满足工艺需要。常用添加物有苏州土和膨润土，萤石 (CaF_2)，氧化锌和碳酸钡，氧化锆和钨酸 (WO_3) 等。

金红石瓷常用于生产罐形，管形，板形等高压大功率电容器以及小型圆片微调等低压小功率电容器。

(2) 钛酸钙陶瓷　主晶相为钛酸钙 ($CaTiO_3$)。属于正交晶系。介电常数约为 140～150，介电常数温度系数为 $-(1300\pm200)\times10^{-6}$/℃。高频下介质损耗小。通过调整瓷料组成，可以获得具有一系列介电常数温度系数值、可作温度补偿用电容器陶瓷材料。

$CaTiO_3$ 是按 TiO_2 和 $CaCO_3$ 以等摩尔比例配制，合成温度约 1260℃。合成工艺中必须注意控制游离 CaO 的含量，一般应控制在 1%以下。配方中常加入少量 ZrO_2，一方面改善烧结性能抑制晶粒长大，另一方面防止 $CaTiO_3$ 中钛离子还原成低价钛，从而改善介电性能。与金红石瓷一样，要求在氧化气氛中烧结。

(3) 钛酸镁陶瓷　钛酸镁是以正钛酸镁 ($2MgO\cdot TiO_2$) 为主晶相的陶瓷材料。原料为工业纯 TiO_2，MgO 通常用天然产较纯的菱镁矿。菱镁矿须预先煅烧，加热 540℃左右则分解得 MgO。但 MgO 化学活性大、易吸水生成 $Mg(OH)_2$，体积增加一倍，给成型造成困难，易开裂。因此，生产中常将 $MgCO_3$ 与 TiO_2 预先合成为正钛酸镁。瓷料组成中除了主要成分 $2MgO\cdot TiO_2$ 外，还需加入

少量苏州土，膨润土和萤石。为防止钛酸镁瓷高温烧成失氧，TiO_2 被还原，需加入微量 $MnCO_3$。钛酸镁瓷的缺点是烧成温度范围比较窄。

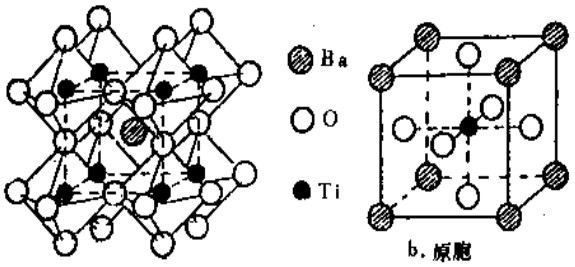
钛酸镁瓷常用作为高频温度补偿电容器陶瓷材料。

(4) 锡酸盐陶瓷[19] 钙、锶、钡的锡酸盐其晶体结构均属钙钛矿型。由于 Sn^{4+} (7.1nm) 和 Ti^{4+} (6.8nm) 的离子半径很相近，所以锡酸盐和钛酸盐很容易形成固溶体。锡酸钙瓷适合于用作高频电容器瓷料。它的介电常数比钛酸钙低得多。在直流电场和还原气氛条件下具有较稳定性能。锡酸钙在高温下的电性能比含钛陶瓷要好得多，因此其使用温度可高达 150℃。原料组成除主要成分 SnO_2 和 $CaCO_3$ 外，还加入少量 $BaCO_3$ 和 SiO_2 起助熔作用。在烧成过程中，由于 $CaSnO_3$ 具有很强的再结晶现象，容易长大成粗晶，从而降低锡酸钙的机电性能，因此，需严格控制其烧成温度，高温下保温时间宜短，冷却速度宜快。锡酸钙瓷应在氧化气氛中烧成。

2.2.2. 铁电电容器陶瓷

以钛酸钡 ($BaTiO_3$) 或钛酸钡基固溶体为主晶相的铁电陶瓷，是铁电电容器陶瓷最重要的类型。

(1) 钛酸钡陶瓷 钛酸钡陶瓷是以钛酸钡或其固溶体为主晶相的陶瓷。分子式为 $BaTiO_3$，其中氧形成氧八面体结构，钛位于氧八面体中心，钡处于 8 个氧八面体的间隙，如图 4 所示。



a. 氧八面体的排列　　b. 原胞

图 4 钛酸钡的晶体结构

$BaTiO_3$ 陶瓷的介电常数室温时约 1400～2000，在居里点附近，可达 6000～10000，通过添加 $SrTiO_3$，$CaSnO_3$，$BaSnO_3$，$BaZrO_3$ 等形成固溶体，可以调整其居里点和提高介电常数，而通过添加 $CaTiO_3$ 或 $MgTiO_3$ 可以减小介电常数随温度的变化率。

$BaTiO_3$ 陶瓷经人工极化后，电畴沿外电场方向取向排列而具有压电性，在第二次世界大战后，由于军事上需要，$BaTiO_3$ 压电陶瓷得到很大发展。至今，作为压电换能器材料仍被应用。但更大量的是利用其优良的介电性作为电容器介质材料。

钛酸钡陶瓷用碳酸钡和二氧化钛为主要原料。按摩尔比例 1∶1 混合，经球磨，在 1200℃左右进行预烧合成，再磨细，成型后在 1300～1350℃烧结，固相反应式为

$$BaCO_3 + TiO_2 \longrightarrow BaTiO_3 + CO_2\uparrow$$

实际生产中往往加入少量助熔剂如 SiO_2 等，以降低烧成温度。

(2) 弛豫型铁电陶瓷 弛豫铁电体是一类较特殊的铁电体，具有几个特点：复合钙钛矿结构，在 ABO_3 中，A 位或 B 位至少有两种离子所占据，比如通常是 B 位有两种离子占据，化学式为 $A(B'B'')O_3$。

其中 B' —Mg^{2+}，Zn^{2+}，Fe^{3+}，Ni^{2+}

B''—Nb^{5+}，W^{6+}，Ta^{5+}

所以称为弛豫型铁电陶瓷是因为它具有弥散相变及频率色散性，即居里点附近有一个较普通铁电体宽的区域；有较高的介电常数和电致伸缩系数，相对低的烧成温度。1950 年苏联学者 Smolensky 最先合成和研究的弛豫铁电陶瓷为 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 含铅系复合钙钛矿结构铁电陶瓷种类很多，如 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$，$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$，$Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 等（分别简写为 PMN、PZN、PNN）等。自 70 年代以来，随着电子设备小型化，集成化的技术需求，多层陶瓷电容器 MLC）以其高比容，小体积，高可靠等优点而得到迅速发展。以 PMN 为代表的弛豫铁电陶瓷是低温烧结 MLC 的理想材料。

PMN 陶瓷，居里点－12℃，最大介电常数 $\varepsilon_{max}=12600$，介质损耗 $tg\delta<100\times10^{-4}$。不加外加剂的 PMN 不宜直接用作电容器介质材料，通过掺杂改性，比如掺加 $PbTiO_3$，可使居里温度移动到室温以上或室温附近，通过加入少量 $Pb(Cd_{1/2}W_{1/2})O_3$(PCW)可以降低烧成温度。

制备 PMN，PZN 等陶瓷，工艺上最困难的是如何抑制焦绿石相的出现而制成纯钙钛矿结构的陶瓷。为此，采用两次合成法[20]，即

$$\begin{cases} MgO + Nb_2O_5 \xrightarrow{1000℃} MgNb_2O_6 \\ MgNb_2O_6 + 3PbO \xrightarrow{750℃} 3Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 \end{cases}$$

一次合成法，由于 Nb_2O_5 和 PbO 的反应速率高于 MgO 和 PbO，所以容易生成 P_2N，($Pb_2Nb_2O_7$、$Pb_3Nb_2O_8$、$Pb_3Nb_4O_{13}$分别简写为 P_2N_2、P_3N_2、P_3N_4) 焦绿石相。而焦绿石相的介质损耗大，介电常数低、对材料介电性能产生不利影响。因此，通过采用二次合成法和加入适当的过量 MgO 有利于消除焦绿石相。PMN 系陶瓷的烧成温度一般在 1200℃左右。

近些年来，世界各国围绕低温烧结多层陶瓷电容器这一目标，对 PMN 系为代表的弛豫型铁电陶瓷材料的

低温烧结技术开展了日益广泛的深入研究[21,22]，低烧PMN用于多层陶瓷电容器可以节省大量贵金属（铂，钯等）而用银或其他贱金属做MLC的内电极，有重要技术经济价值。但低烧铁电陶瓷在性能上容易出现介质损耗大，力学强度和击穿场强低等问题。因此，如何解决低烧与高性能兼顾的技术难题是普遍关注的课题。采用PMN-PZN-PT（式中PT是$PbTiO_3$简写）系，可在900℃烧成具有优异性能的材料，介电常数$\varepsilon_{20℃}=14500$，介质损耗$tg\delta=0.41\times10^{-2}$，电阻率$\rho=7.8\times10^{12}\Omega\cdot cm$。尤其是对PMN系等$A(B'B'')O_3$型钙钛矿结构中B'与B''有序—无序转变机制的理论研究，导出了有序度参数与温度的关系式[23]，并指导了材料制备工艺，即在适当温度下热处理退火[24,25]，改变有序度，提高材料显微结构的均匀性和减少焦绿石相含量，从而大大提高了弛豫铁电陶瓷的力学性能和电击穿场强。使900℃烧成的PMN-PZN-PT陶瓷的静态抗弯强度达104.9MPa（1070kgf/cm²），而击穿场强达5.96kV/mm[24]。比一般弛豫铁电陶瓷的性能提高了30%～50%。实现了低烧与高性能兼优的双重目的。这一独具特色的研究成果是弛豫铁电陶瓷材料研究中的新进展。

2.3. 压电陶瓷

1943年前后，$BaTiO_3$陶瓷的出现，开始了压电陶瓷研究与应用的时代。1954年，B·Jaffe发表了锆钛酸铅$Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$（PZT）二元系压电陶瓷基本数据，使压电陶瓷的应用进入了新阶段，60年代以后，日本研制成二元系，四元系压电陶瓷，使压电陶瓷在材料，制造和应用等方面得到更大发展。目前，压电陶瓷已发展为电子陶瓷中很重要的新兴产业，得到越来越广泛应用[25]。

（1）钛酸铅压电陶瓷　钛酸铅分子式$PbTiO_3$，属钙钛矿结构，具有高居里点（约490℃），低介电常数，（约150～200），低泊松比（约0.20）。以Pb_3O_4（或PbO）和TiO_2为原料，加入少量添加物预烧合成后，再经高温烧结而成纯$PbTiO_3$难烧结成瓷，通常加入少量Nb_2O_5，La_2O_3、MnO_2等，可以烧成致密陶瓷。钛酸铅需在150～200℃（置于硅油中），60～80kV/cm电场强度下极化后才具有压电性。该材料适用于高频陶瓷滤波器和高温换能元件和热释电探测器。

（2）锆钛酸铅压电陶瓷　化学式为$Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$，简称PZT。它的铁电性是1950年发现的，1952年发表了它的晶体结构报告。1954年公布了PZT固溶体陶瓷压电性能的研究结果[1]。与$BaTiO_3$陶瓷相比，具有机电耦合系数大、压电性能好，居里点高和可以通过改变组成，在很大范围内调整性能以满足不同应用要求等优点。因而作为压电应用，取代了$BaTiO_3$而居主流地位。

图5示出了PZT二元系固溶体的相图。由图可以看出，不同的Zr/Ti，有不同的结构及性能，在相变温度以上，对任何Zr/Ti，均属立方相。无压电性。在相变温度以下，Zr/Ti在53/47附近，有一个准同型相界，相界右边（高钛一边）为四方晶相，左边（高锆一边）为三方晶相，在四方和三方晶相时，都具有压电性。Zr/Ti在100%到94%的范围内，固溶体属反铁电相，无压电效应。在准同型相界附近，由于晶相结构的突变，反映到物理性能上出现较高的机电耦合系数，介电常数，压电常数，而机械品质因数出现最小值[9]。

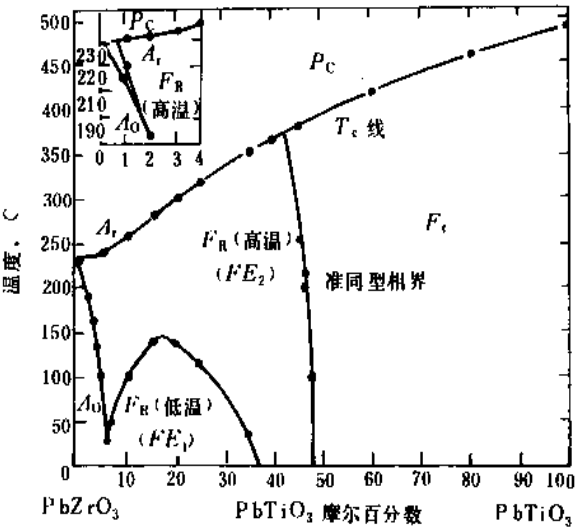


图5　$PbTiO_3$-$PbZrO_3$假二元系固溶体相图

原材料为Pb_3O_4、ZrO_2、TiO_2等，配料、混料后先预烧（700～800℃）合成，再磨细和成型后烧成，烧成温度1100～1300℃。烧成瓷片后，被银电极，最后经高压极化处理，极化电压4kV/mm左右，极化温度100～120℃，极化时间10～30min。

为了调整和改善性能，可通过添加物改性，加一些与铅的离子半径相近，而价态相等的元素，如Mg^{2+}，Sr^{2+}，Ca^{2+}，Ba^{2+}等，在A位置换部分Pb，称等价置换。也可以加入一些不等价离子，如用La^{3+}，Bi^{3+}取代Pb^{2+}，或用Nb^{5+}，Ta^{5+}等取代Ti^{4+}。PZT二元系陶瓷的机电耦合系数K_p约为0.40～0.60，介电常数ε约为800～1200，压电常数d_{33}约为（200～400）$\times10^{-12}$C/N，机械品质因数Q_m为几十到几百。这些性能参数不是绝对的，通过改变组成，可以在很大范围内变动。

（3）二元系压电陶瓷　是指在PZT二元系基础上，添加第三种ABO_3化合物，形成三元系固溶体陶瓷而仍保持钙钛矿结构，第三种成分大都也是含铅的复合钙钛矿结构。代表性组成有$Pb^{+2}(B'^{+4}_{1/3}B''^{+5}_{2/3})O_3^{-2}$，$Pb^{+2}(B'^{+3}_{1/4}B''^{+5}_{3/4})O_3^{-2}$，$Pb^{+2}(B'^{+3}_{1/2}B''^{+5}_{1/2})O_3^{-2}$，$Pb^{+2}(B'^{+3}_{1/2}B''^{+6}_{1/2})O_3^{-2}$，$Pb^{+2}(B'^{+2}_{2/3}B''^{+6}_{1/3})O_3^{-2}$等等，例如铌镁锆钛酸铅$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_xZr_yTi_zO_3$，铌

锌铌钛酸铅 $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_xZr_yTi_zO_3$ 等陶瓷。

与 PZT 二元系陶瓷相比，三元系有更高的 K_p，ε，d_{33} 和 Q_m 值，而且调整组成的范围更大。其制备工艺与 PZT 陶瓷大致相同。

(4) 压电陶瓷应用 早在压电陶瓷问世前，压电材料（单晶）的应用就已开始。第一次世界大战中，法国 Langevin 利用石英晶体的压电效应制作了水下超声探测器，揭开了压电应用史的第一页。第二次世界大战期间。美、日、苏相继研制出 $BaTiO_3$ 陶瓷后，日本开展了 $BaTiO_3$ 压电陶瓷制作超声换能器，压力传感器、计测器和滤波器等应用研究。1955 年，美国 B. Jaffe 发表 PZT 压电陶瓷性能数据后，大大加快了压电陶瓷应用的速度。近 30 多年来，压电陶瓷在超声换能、电子通讯，水声换能、高压发生、引燃引爆、计测传感等各技术领域获得越来越广泛应用。是一类量大面广，在近代科技和日常生活中应用十分广泛的电子陶瓷材料。

(5) 低温烧结压电陶瓷 上述压电陶瓷材料大都要在 1200～1300℃烧成。如此高温下 PbO 剧烈挥发，容易造成环境污染和材料组成成分的偏离，如果制成多层压电器件还需耗费大量耐高温抗氧化的贵金属做内电极。因此，人们开展了压电陶瓷低温烧结技术的研究。通过加入五氧化二钒等低熔添加物可以降低 PZT 陶瓷的烧成温度[26]，但许多研究结果表明，由于低熔玻璃相在晶界的偏析，往往造成压电性能的下降，低烧与高性能难以兼顾。近几年来，中国在低温烧结压电陶瓷研究中，采取了成功的技术路线，把低烧助熔与添加改性结合起来考虑，通过精选基料组成与低熔添加物的相互匹配，在烧成初、中期，由于低共熔产生适量过渡液相，起助烧作用，而烧成后期，低共熔的过渡液相回溶于主晶相起改性作用，低烧助熔与回溶改性双重效应，达到了低烧与高性能兼优的双重目的。例如 PZT 陶瓷掺加适量 B_2O_3-Bi_2O_3-CdO 低熔玻璃，可在 960℃左右烧成，其性能与 1200℃烧成的 PZT 陶瓷相当[27]，此材料成功地用于制备高升压比多层压电陶瓷变压器。又如 PZT—PNN，PZT—PMN—PNN 等三元、四元系压电陶瓷，通过适当的 ⅡB 族元素 Cd，Zn 的置换取代以及相应的精细工艺控制，可在 860～980℃范围内烧成具有优异性能的压电陶瓷[28][29][30]。即烧成温度比通常的压电陶瓷降低了 300～400℃，而压电性能不仅不降低，还有了提高，这是压电陶瓷材料与工艺研究中的重要进展。

2.4. 半导体陶瓷

是指用陶瓷工艺制成的具有半导体特性的材料。半导体陶瓷电阻率对温度、电压、气氛和湿度等具有敏感性。用它制成的热敏、压敏、气敏和湿敏传感元件，称为敏感元件。半导体陶瓷敏感元件具有灵敏度高、结构简单、价格便宜和使用方便等优点。由于晶界效应，使它在某些方面还具有单晶材料所不可能有的独特性能。许多半导体陶瓷的物理效应都是晶界效应起主要作用。

(1) 热敏陶瓷 热敏半导体陶瓷做成的元件即陶瓷热敏电阻有三大类：NTCR（负温度系数热敏电阻），PTCR（正温度系数热敏电阻）及 CTR（临界温度系数热敏电阻），而 CTR 实际可归属于 NTCR。所以实际上是两大类。据不完全统计[31]，1987 年，热敏电阻总产量约 8 亿只，总产值约 50 亿美元，热敏电阻传感器正以年平均增长率 20%的速度发展。热敏电阻在半导体敏感陶瓷中占绝对优势。

a. PTC 热敏陶瓷 1951 年荷兰的 Heywang 首先发现了 $BaTiO_3$ 半导体陶瓷的 PTC 效应[32,33]。至今为止，PTC 材料仍以 $BaTiO_3$ 系为主体材料。

$BaTiO_3$ 陶瓷添加施主元素，通过适当工艺制成半导体陶瓷，用于制备具有正温度系数效应的电阻器。图 6 示出了 $BaTiO_3$ 半导体瓷的电阻与温度关系曲线。通常在室温附近的电阻比较低。根据使用要求而定。当施加电场后，由于低电阻率而产生大的电流，因而发热升温，电阻率随温度升高而减小，当温度达到某一数值 T_{min} 时，电阻率出现最小值 ρ_{min} 对应于最小电阻值 R_{min}。随后，电阻率急剧上升，在很窄的温区内，可以增高 6 到 7 个数量级，表现很强的正温度系数效应。电阻率开始急剧上升的温度 T_c 称为开关温度，一般 T_c 略低于居里温度。例如 $BaTiO_3$ 陶瓷的居里温度 T_r 为 120℃，而开关温度 T_c 为 110℃。(ρ_{max}/ρ_{min}) 升阻比值反映 PTC 热敏电阻的开关特性，通过掺杂和烧成工艺可以调整升阻比。

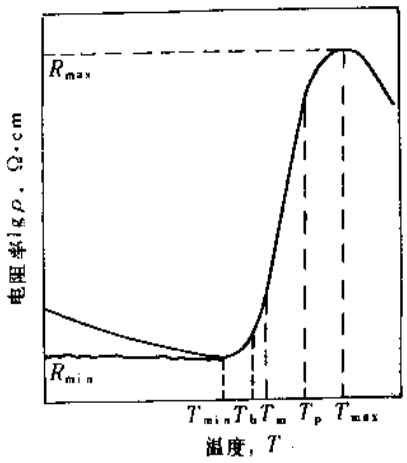


图 6 PTC 热敏电阻器的电阻率与温度的关系

根据不同使用要求选取相应的 T_c 和 T_b，为此，用 Pb 取代部分 Ba 可以使 T_c 和 T_b 向高温方向移动，用 Sr 取代部分 Ba，则可以使 T_c 和 T_b 向负温方向移动。

PTC 半导体陶瓷的制备工艺，一般是用 $BaTiO_3$ 陶瓷

通过施主掺杂，即用离子半径与Ba^{2+}离子相近的三价离子如La^{3+}，Y^{3+}，Bi^{3+}，Dy^{3+}，Sm^{3+}来置换Ba^{2+}；或用离子半径与Ti^{4+}相近的五价离子如Nb^{5+}，Ta^{5+}，Sb^{5+}等置换Ti^{4+}，通过适宜的烧成工艺，制得所需的低电阻率n型$BaTiO_3$半导体陶瓷。为了促进半导化，提高PTC效应，通常还加入少量适当组成的$Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot TiO_2$(AST)，这类添加物有利于把受主杂质吸附到晶界上而保证主晶相的半导化。关于施主掺杂使$BaTiO_3$陶瓷半导化的机理可用下式表述：

$$Ba^{2+}Ti^{4+}O_3^{2-} + xNb^{5+} \longrightarrow Ba^{2+}[Ti_{1-2x}^{4+}(Ti^{4+} \cdot e)_x Nb_x^{5+}]O_3^{2-} + xTi^{4+}$$

可以看出，由于高价离子Nb^{5+}取代低价离子Ti^{4+}，为保持电中性，容易变价的钛离子有部份由Ti^{4+}变为$Ti^{4+} \cdot e$即Ti^{3+}。由于电子e与Ti^{4+}是弱束缚联系，所以在电场作用下成为导电载流子。因此实现半导化。

PTC热敏电阻应用于彩电消磁元件、恒温加热器、马达过热保护、晶体管过热保护、温度报警器、自动恒温电烙铁、电子卷发器以及各种温度补偿元件等，应用十分广泛。

b. NTC热敏陶瓷　早在1837年人们就发现硫化银(Ag_2S)等一些半导体材料有负电阻温度系数现象。但直到1932年才在德国首先用氧化铀制成NTC热敏电阻[16]。70年代以来，由于彩电、汽车、计算机，尤其是冰箱、空调、微波炉、电子温度计等家用电器的迅速发展与普及，NTC热敏电阻在日、美、欧洲等得到急剧发展，中国NTC的研究开始于50年代中期，但进入实用化则是70年代以后。

NTC热敏陶瓷大多数是MnO、CoO、NiO、Cr_2O_3等过渡金属氧化物组成，具有尖晶石结构。NTC热敏电阻向着高精度、高响应性，高稳定性和高可靠性方向发展。

除氧化物系材料外，还开发了SiC，ZrN等非氧化物热敏电阻，除了体材料外，还发展了薄膜、厚膜型元件。

NTC热敏电阻应用相当广泛。应用最多的是温度传感器，如电子灶，电饭锅，恒温器，汽车水箱测温等。

(2) 压敏陶瓷　由于高压电器的发展和雷电过压保护问题的提出。早在20年代末人们就研究了高压避雷器阀片，到30年代初出现了碳化硅压敏电阻器。主要用作避雷器。但由于碳化硅压敏电阻的非线性差，不能准确控制起始电压等缺点，所以50年代人们开始研究ZnO压敏电阻，直到1968年，日本松下电器公司首先研制成用于过压保护的ZnO压敏电阻，与SiC压敏电阻相比，它具有非线性好、漏流小、通流容量大，温度系数小，响应快等优点。ZnO压敏电阻已成为当前压敏电阻的主流。

早期用的碳化硅压敏电阻，称VDR (Voltage Dependent Resistor)。氧化锌压敏电阻器，在电器电力行业中，称阀片或非线性电阻片，在电子信息行业中称压敏电阻器。它具有非线性伏安特性并具有抑制过电压作用。当其端电压低于某一阈值时，电流几乎为零，超过此阈值后，电流随电压的微增而猛升，其伏安特性如图7所示，$I=\left(\frac{V}{C}\right)^{\alpha}$。

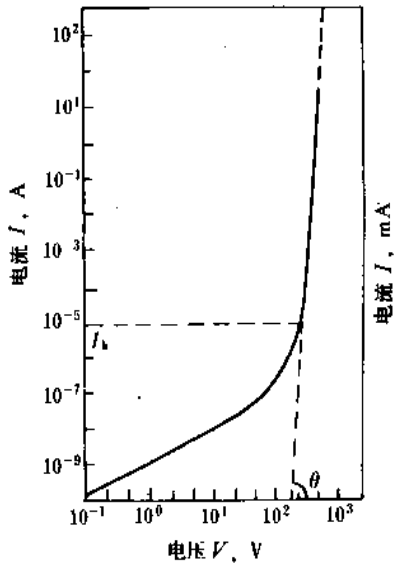


图7　ZnO压敏电阻的$I-V$特性

α值越大，非线性越强，α称非线性系数，c称材料常数，它反映材料特性和材料压敏电压的高低，当$\alpha=1$，常数c正好等于欧姆电阻值。c值大的压敏电阻器，在一定电流下所对应的电压值也高，所以又称c值为非线性电阻值。

氧化锌是一种具有纤锌矿晶体结构的半导体。它的n型电导是由填隙锌原子造成的。一般加入金属氧化物杂质(如Bi_2O_3、CuO、CoO、SrO等)，用通常的陶瓷工艺制成。

ZnO压敏电阻以其优良非线性和高浪涌承受能力而广泛应用。尤以过压保护和稳压应用更为突出。具体用途还有避雷器、高压马达保护、彩电接收机、卫星地面站彩色监视器及计算机末端数字显示装置中稳压器等。

压敏电阻的国际与国内市场相当广阔。日本松下电器公司是目前世界上最大的压敏电阻器的研究与制造厂家。1987年世界压敏电阻年产量约20亿只，年增长率约10%。中国从60年代中期就开始压敏电阻的研究与生产。而1990年，中国年产压敏电阻约4000万只。产品型号主要有灭弧型、低压消噪型、防雷型、过压保护型、高压防雷灭弧型等。

(3) 湿敏陶瓷 湿敏半导体陶瓷可用作湿敏电阻，又称湿度传感器，能将湿度变化转换成电信号，实现湿度自动指示、记录、控制与调节。湿敏电阻灵敏度以相对湿度（RH）变化1%时，阻值变化百分率表示。响应时间以秒表示。湿敏电阻的温度特性，以湿度温度系数表示。即温度每变化1℃，阻值变化相当于多少%RH。

陶瓷湿敏元件与其他电解质材料、高分子材料的湿敏元件相比，具有耐热性好、测湿范围宽（1～100% RH），工作温度高（1～150℃），寿命长、响应速度快（一般小于30s）等优点。陶瓷湿敏元件的研究始于1966年日本首先发表了Fe_3O_4系胶态膜。其后，开发了各种陶瓷湿敏元件。

陶瓷湿敏元件大多利用一般陶瓷工艺制成体型或厚、薄膜型元件。湿敏陶瓷通常制成气孔率25～40%的多孔瓷，以增加自由表面，强化感湿作用。主要材料系列有$MgCr_2O_4+TiO_2$，$V_2O_5+TiO_2$，$NiO+SnO_2$，ZrO_2+MgO，SnO_2+TiO_2等。

陶瓷湿敏元件应用十分广泛。主要应用领域有家用的空调机、干燥机、电子锅；汽车用的车窗去雾；医疗方面的理疗装置；工业用的食品干燥，粉体水分测定，纤维厂和卷烟厂的湿度调节；农业用的土壤水分测定与控制；各种计测用的湿度计，恒温恒湿槽等。

湿敏元件的市场规模不及热敏和压敏元件。美、日、英、法、德等国的生产厂家约近百家[34]。美国1985年湿敏元件的销售额约1400万美元。日本东芝公司每年生产60万只陶瓷湿敏传感器，据日本经济中心推测，湿敏元件年增长率为15%左右，中国的陶瓷湿敏元件的研制与生产单位有数十家，1990年产量约15万只。

(4) 气敏陶瓷 半导体表面的气敏效应早在30年代就发现了，1931年P. Brauer发现Cu_2O的电导率随水蒸汽吸附而变化，以后，又发现ZnO，Fe_2O_3，Cr_2O_3，MgO，NiO等有气敏效应。1962年后，日、美等国进行半导体气敏元件应用研究，1964年美国研制SnO_2气敏元件，1967年美国谢弗（P. J. Shaver）等人利用Pt、Pd等贵金属作催化剂制造活化金属氧化物气敏元件。1972年日本清山哲朗以SnO_2粉末为基本成分加入少量$PdCl_2$作成对CO，SO_2，H_2等多种气体有敏感的元件。

SnO_2系是最常见的气敏半导体陶瓷。对H_2，CO，甲烷、丙烷、乙醇，丙酮等有相当高的灵敏度。ZnO系对异丁烷、丙烷、乙烷等气体有高灵敏度，$LaNiO_3$对乙醇有很高灵敏度。此外，ZrO_2，NiO，Fe_2O_3，CoO等都可以制成气敏半导体陶瓷。

气敏半导瓷一般都制备成多孔瓷，而且成厚膜状。气敏元件主要用于气体探漏、环境监测、自动控制、防灾报警等方面。

日、美、西欧等国的气敏元件及其传感技术发展迅速。从应用看，日本处于领先地位。1984年日本气敏元件的产量约1千多万只。中国生产气敏元件。1987年的产量为66万只，产值5千多万元。预计1990年可达1000万只左右[35]。

2.5. 导电陶瓷

导电陶瓷是在一定条件下（温度，压力）具有电子（或空穴）或离子电导的陶瓷材料。一类是电子电导（包括空穴电导）的氧化物，如碳化物（SiC）半导体；另一类是离子电导陶瓷，即固体电解质陶瓷如ZrO_2、铬酸镧、β-Al_2O_3，这些都是离子晶体的氧化物或复合氧化物。正负离子通过晶体点阵中的缺陷，按一定方向运动，如ZrO_2陶瓷就是在高温下呈现离子电导的。

导电陶瓷根据具体材料与特性的不同，用于燃料电池，陶瓷高温发热体等。

2.6. 电光陶瓷

电光陶瓷又称透明铁电陶瓷，具有电控光散射效应和电控光双折射效应[36]。即利用铁电陶瓷中电畴取向与光透过率的相关性，通过调节外加电场来改变电畴取向，从而达到控制光透过率的目的。利用这个原理实现电光效应。原材料为Pb_3O_4，TiO_2，ZrO_2，La_2O_3，Bi_2O_3等，按组成化学式$Pb_{1-x}La_x(Zr_yTi_z)_{1-\frac{x}{4}}O_3$(PLZT)，或$Pb_{1-x}Bi_x(Zr_yTi_z)_{1-\frac{x}{4}}O_3$ (PBZT) 配料。为获得高致密、无气孔、晶粒生长均匀的透明陶瓷，一般用通氧热压烧结，而且应尽可能采用高纯超细粉体的原材料。最近也有报道$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$(PMN)透明铁电陶瓷的研究结果[37]。

利用PLZT等透明铁电陶瓷的电光效应，可用于光开关、光显示、光存储等电光器件。

2.7. 磁性陶瓷

又称铁氧体。是以氧化铁和其它铁族或稀土族氧化物为主要成分的复合氧化物。一般具有亚铁磁性，是一种非金属磁性材料。它与金属磁性材料之间最主要区别在于导电性。一般铁氧体的电阻率是$1\sim10^{12}\Omega\cdot cm$，属于半导体甚至绝缘体。按铁氧体的晶格类型主要分为尖晶石型、磁铅石型、石榴石型等三大类，按铁氧体的物性和用途。主要分为永磁、软磁、矩磁、旋磁和压磁等五类。铁氧体绝大部分是用金属元素的氧化物或碳酸盐粉料均匀混合后，在1100～1400℃烧结，由于铁氧体的电阻率较高，在高频应用上可以减少涡流损失，在微波领域有许多独特性质，所以铁氧体在通讯、记录、自控、航天、电视广播，仪器仪表和计算技术等方面得到广泛应用。

2.8. 超导陶瓷

化学式为$YBa_2Cu_3O_7$等一系列含稀土的氧化物是典型的超导陶瓷[38,39]，钇钡铜氧化物高临界温度超导材

料又称为123相。

典型的晶体结构如图8所示。四方结构相是半导体，正交结构相是超导相，两种结构都是由ABO_3型钙钛矿结构衍变而来。C轴是ABO_3结构的三倍，A位由Ba或Y占据，B位被Cu占据，C方向金属原子的顺序是……Y—Ba—Ba—Y—Ba—Ba—Y……，Y原子面无氧。垂直于C方向有三种基本的原子面：Y面（无氧），Ba—O面和Cu　O面。Y原子面上，下方的Cu—O平面是皱折的。Ba—O平面之间的Cu—O平面中有氧空位。对于正交结构，氧空位分布在a方向的两个Cu原子之间，b方向两个Cu原子间的氧原子位的占有率为1，对四方结构，氧原子在这两个位置作无序分布，四方到正交的转变温度在600～700℃之间，是有序—无序转变。显然，结构中氧含量与超导性密切相关，一般认为$0<x<0.5$时，为正交结构，有超导性，当$x>0.5$时，为四方结构，属半导体。

超导陶瓷的原材料为Y、Cu、Ba等氧化物，按一般陶瓷制备工艺，烧成过程中氧气氛十分重要。

1988年以后又相继发现Bi系超导体，如$BiSrCaCu_2O_x$陶瓷，Tl系超导体，如$TlBaCaCu_2O_x$陶瓷，比Y-Ba-CuO系超导体有更高的临界温度。

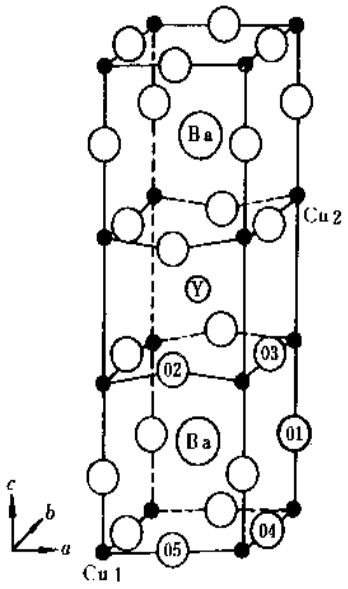


图8　$YBa_2Cu_3O_{7-x}$晶体结构示意图

超导材料特别是高临界温度超导陶瓷的出现，为超导技术的应用揭开了崭新的一页。它有两个显著特点，一是超导电性，可以在较大空间产生很强磁场，不消耗或只消耗极少的电力，而在强电技术有很好应用前景。二是基于约瑟夫逊效应所制成的器件对磁场或电磁辐射有极高灵敏度，因而在弱电领域有极广阔的应用背景。

参考文献

[1] Toshio Mitsui, Itaru Tatsuzaki, Eiji Nakamura, "An Introduction to The Physics of Ferroelectrics", Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1976.

[2] 方俊鑫，殷之文主编，《电介质物理学》，154～157页，科学出版社，北京，1989年。

[3] 中国硅酸盐学会编，《硅酸盐辞典》，737页，753页，790～802页，中国建工出版社，北京，1983年。

[4] 孙慷，张福学主编，《压电学》（上册），116～169页，国防工业出版社，北京，1984年。

[5] B. 贾菲等著，《压电陶瓷》，48～61页，科学出版社，北京，1979年。

[6] 田中哲郎，岡崎清一，瀬鼻共编，"圧電セラミック材料"，pp. 50～52，昭和48年.

[7] 李远，秦自楷，周志刚编著，《压电与铁电材料的测量》，329～341页，科学出版社，北京，1984年。

[8] 温树林编著，《现代功能材料导论》，192页，科学出版社，北京，1981年。

[9] 许煜寰等编，《铁电与压电材料》，41～43页，52页，207～210页，科学出版社，北京，1978年。

[10] 沈继耀，胡宗民等编，《电子陶瓷》，1～2页，126页，162页，183页，354～355页，363页，国防工业出版社，北京，1979年。

[11] 孟中岩，姚熹等编，《电介质物理基础》，216页，410～419页，国防工业出版社，北京，1979年。

[12] Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhemann, D. R., "Introduction to Ceramics", 2nd ed., pp. 931～932, John wiley & sons, New York, 1976。

[13] Roman Pampuch, "Ceramic Materials, An Introduction to Their Properties", Elsevier Scintific Publishing Company, Netherland, 1976.

[14] 山东大学压电铁电物理教研室编，《压电陶瓷及其应用》，93～96页，山东人民出版社，济南，1973年。

[15] 櫻井良文，小泉光恵等编，陈俊彦，王余君译，《新型陶瓷——材料及其应用》，154～158页，中国建筑工业出版社，北京，1983年。

[16] 莫以豪，李标荣，周国良编著，《半导体陶瓷及其敏感元件》，133～135页，177～179页，261页，上海科技出版社，上海，1982年。

[17] H. 萨尔满，H. 舒尔兹著，黄照柏译，《陶瓷学》，26～29页，轻工业出版社，北京，1983年。

[18] Cockayne, B., Jones, D. W., "Modern Oxide Materials", p. 149, Academic Press, London, 1972.

[19] 李标荣，莫以豪，王筱珍编，《无机介电材料》，国防工业出版社，北京，1980年。

[20] Swartz, S. L., Shrout, T. R., *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(5), 331, (1984).

[21] Cross, L. E., *Ferroelectrics*, **76**, 241～267(1987).

[22] Shrout, T. R., *Ferroelectrics*, **93**, 361(1989).

[23] 王强，张孝文，顾秉林，朱嘉麟，硅酸盐学报，17(5)，(1989)。

[24] Zhilun Gui, Pingsheng Cui, Longtu Li, "C—MRS International'90", C37, Beijing, 1990.

[25] Zhilun Gui, Longtu Li, *Ceramics Trans.*, vol. 8, Ceramic Dielectrics: Composition, Processing and Properties, pp. 82～87(1990).

[26] Wittmer, D. E., Buchanan, R. C., *J. Amer. Ceram. Soc.*, 64, 485(1981).

[27] Longtu Li, Xiaowen Zhang, Jinghe Chai, 《Ferroelectrics》, 101, pp. 101～108, (1990).

[28] Zhilun Gui, Longtu Li, Hong Qing Lin, Xiao Wen Zhang, 《Ferroelectrics》, 101, pp. 93～99, (1990).

[29] Zhilun Gui, Longtu Li, Suhua Gao, Xiaowen Zhang, "Proceedings of the International Institute for the Science of Sintering Symposium, Sintering 87'", Tokyo, Japan, Nov. 4～6, 1987; vol. 2, pp. 920～925.

[30] Zhilun Gui, Longtu Li, Suhua Gao Xiaowen Zhang, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72(3), 486, (1989).

[31] 《敏感元件专辑》，机电部电子陶瓷情报网，1989年(内部资料)。

[32] 西井基，エレクトロニク・セラシクス，88(5)，(1988).

[33] 藤川永生，セラミックス，20(6)(1985).

[34] 《国内外气湿敏元件和传感器》，国家机械委长春气象仪表研究所，1988年(内部资料)。

[35] 《陶瓷气敏元件的现状与发展》，华中理工大学，1990年(内部资料)。

[36] 张福学等编著，《压电铁电应用285例》，国防工业出版社，北京，1987年。

[37] Namchul Kim Dean A. Mchenry, D. A., Sei-Joo, Jang, Shrout, T. R., *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(4), 923～28(1990)。

[38] Bednorz, J. G., Muller. K. A., *Z. Phys.*, B64, 189(1986).

[39] 赵忠贤，陈立泉等，科学通报，32(6)，(1987)。

dianzi zixuan gongzhenpu

电子自旋共振谱 Electron Spin Resonance

见分析方法。

dianfen he dianfenzhipin

淀粉和淀粉制品　Starch and Starch Products

张力田　华南理工大学轻化工研究所

1. **淀粉** …… 527
1.1. 物理性质 …… 528
1.2. 结构和化学性质 …… 529
1.2.1. 结构 …… 529
1.2.2. 化学性质 …… 530
1.3. 生产 …… 531
2. **淀粉制品** …… 532
2.1. 变性淀粉 …… 532
2.1.1. 预糊化淀粉 …… 533
2.1.2. 酸变性淀粉 …… 533
2.1.3. 酶变性淀粉 …… 533
2.1.4. 糊精 …… 533
2.1.5. 次氯酸钠氧化淀粉 …… 533
2.1.6. 双醛淀粉 …… 534
2.1.7. 淀粉磷酸酯 …… 534
2.1.8. 淀粉醋酸酯 …… 534
2.1.9. 淀粉黄原酸酯 …… 534
2.1.10. 羟烷基淀粉 …… 535
2.1.11. 阳离子淀粉 …… 535
2.1.12. 交联淀粉 …… 536
2.1.13. 接枝共聚物 …… 536
2.2. 淀粉糖品 …… 536
2.2.1. 葡萄糖 …… 536
2.2.2. 淀粉糖浆 …… 537
2.2.3. 果葡糖浆 …… 537
2.3. 有机化工产品 …… 538
3. **用途** …… 539
3.1. 食品烹饪和工业食品加工 …… 539
3.2. 制糖 …… 539
3.3. 造纸和纸制品 …… 539
3.4. 纺织工业 …… 539
3.5. 有机化工生产 …… 539
3.6. 其它 …… 540
参考文献 …… 540
基本参考文献 …… 540

1. 淀　粉

淀粉是植物通过光合作用天然合成的一种多糖高分子化合物，广泛存在于农作物和许多其它植物的种籽、根部和块茎中，为人类主食的主要组成部分，供给身体热能。

工业上采用富含淀粉的农作物为原料提取淀粉，主要有玉米、小麦、高粱、米等谷物，马铃薯、甘薯和木薯等薯类作物，以及绿豆、豌豆等豆类作物，其中尤以玉米为最主要。全世界淀粉年产量在20Mt以上，其中约70%来自玉米。中国现在淀粉年产量约1.2Mt，主要也是玉米淀粉，还有木薯、马铃薯、甘薯、小麦、绿豆、米淀粉等。

由农作物制得的淀粉称为原淀粉，直接食用和供给多种工业应用。原淀粉还可以进一步用化学、物理或酶催化的方法加工，改进其性质，使更适合应用的需要。近年来这种二次加工的变性产品发展很快，种类也多，统称为变性淀粉。化学方法是最重要的变性方法，将化学取代基引入淀粉分子中，改变其化学结构和性质。这类化学方法变性淀粉在化学结构上发生了变化，又称为淀粉衍生物。

淀粉能水解成葡萄糖，除直接应用外，还是重要的有机化工原料，通过酶法或化学方法能转变成多种有机化合物，在许多工业中用途广泛。例如，葡萄糖通过异构酶作用能转变成果糖，或通过发酵转变成酒精，或通过化学还原转变成山梨醇。由于发酵技术发展快，葡萄糖成为最重要底物，产品种类和产量都不断增加。人们把这类由淀粉转化而来的产品，还称为转化产品。

原淀粉产量的绝大部分是再加工转化成其它产品，各国情况存在差别，表1为1982年美国各种产品统计。

表1 1982年美国淀粉转化产品统计

产 品	产 量，Mt	占总量，%
变性淀粉	1.8	22
葡萄糖	0.45	5
淀粉糖浆	2.0	24
果葡糖浆	2.9	35
麦芽糊精	0.045	0.5
糊 精	0.045	0.5
酒 精	1.1	15
总 计	8.3	100

原淀粉、变性淀粉和应用淀粉为原料生产的糖品和有机化工产品种类多、产量大，在食品、造纸、纺织、化工、医药、铸造、冶金、石油和其它工业中用途广泛。

1.1. 物理性质

淀粉是白色的微小颗粒，用显微镜观察颗粒是透明的，具有一定的大小和形貌，不同种类间存在差别，根据这些差别能用光学和电子显微镜鉴别淀粉的种类[1,2]。

淀粉颗粒大小以颗粒的长轴长度表示，在2～150μm之间，最小的为米淀粉，最大的为马铃薯淀粉。同一品种淀粉的颗粒大小也不一致，玉米淀粉颗粒最小的5μm，最大26μm。米淀粉的颗粒小而较一致，在3～8μm之间。麦淀粉颗粒有小的2～10μm，大的20～35μm，中间大小的较少。马铃薯淀粉颗粒大小差别很大，为15～100μm。甘薯淀粉颗粒为10～25μm。木薯淀粉颗粒5～35μm。

不同淀粉的颗粒形貌不同。马铃薯、木薯等薯类淀粉多为椭圆形或圆形，米淀粉为多边形，玉米淀粉有圆形和多边形。有的淀粉颗粒呈现轮纹，马铃薯淀粉的最明显似蚌壳状。玉米、小麦和高粱等淀粉颗粒没有轮纹。在偏光显微镜下观察，背景为黑色，淀粉颗粒为白色，中间有一个黑色的十字，将颗粒面分成四部分，称为偏光十字，十字的明显程度和交叉的位置在不同品种淀粉间存在差别。马铃薯淀粉颗粒的偏光十字最明显，玉米、高粱和木薯淀粉相当明显，小麦淀粉不明显。

淀粉颗粒含有水分，一般在10～20%之间，不同种类间存在差别，如玉米淀粉含水分约12%，马铃薯淀粉含水分约20%。在较高湿度空气中会吸收水分，在较低湿度中会散失水分。淀粉虽然含有水分，但为干燥粉末状，这是因为水分是经由氢键被结合在颗粒的结晶结构中的缘故。

淀粉颗粒不溶于冷水和一般有机溶剂，能溶于二甲基亚砜和二甲基甲酰胺。能吸收水分膨胀，这种变化是可逆的，干燥又恢复原来大小。混淀粉于水中，搅拌得到乳状悬浮液，称为淀粉乳，停止搅拌，淀粉颗粒下沉，这是因为淀粉颗粒相对密度约1.5，又不溶于水的缘故。将淀粉乳加热，水分渗透到颗粒内部，引起颗粒溶胀，上升到一定温度时，颗粒溶胀可达到几百倍，通过氢键形成的结晶结构被破坏，偏光十字消失，溶胀的颗粒互相接触，吸收了全部游离水分，变成粘稠的糊状，称为淀粉糊。这种现象称为“糊化”，此温度称为糊化温度。不同种类淀粉的糊化温度不同，薯类淀粉糊化温度较低。同一种淀粉中不同大小颗粒的糊化温度也有差别，较大颗粒易糊化，糊化温度低。糊化温度是一个范围，用糊化开始和完成的温度表示，例如，玉米淀粉为62～72℃，小麦62～75℃，马铃薯56～69℃，木薯58～68℃，米68～78℃。测定糊化温度的较好方法是用配有电热台的偏光显微镜[3]。淀粉颗粒在糊化过程中，吸收水分而体积膨胀得很大，有些分子较小的链淀粉被溶出，结晶结构被破坏，组织变得脆弱，易于碎裂。淀粉糊是溶胀淀粉颗粒、破裂碎块和溶解的链淀粉的混合体，并不是溶液。只有加压在120～150℃加热才能得溶液。

淀粉在各种工业中应用时几乎都是先将淀粉乳加热使糊化，应用所得的淀粉糊，所以糊的性质至关重要，特别是糊的粘度性质。不同种类淀粉的糊的性质存在差别，影响其应用。研究淀粉糊性质，通常用Brabender粘度仪测定加热和冷却过程中糊粘度变化的曲线[4,5]。

图1为马铃薯、玉米、小麦和木薯淀粉的粘度曲线。马铃薯淀粉最易糊化，溶胀率大，产生的热粘度最高，但溶胀颗粒脆弱，在95℃继续搅拌易于碎裂，粘度急剧降低，也就是热粘度的稳定性很差。木薯淀粉糊化溶胀较小，产生热粘度较低，稳定性差，但比马铃薯好。玉米和小麦淀粉糊化较难，溶胀较小，产生热粘度较低，但稳定性好。在95℃继续搅拌下粘度降低少。淀粉糊冷却时，链淀粉分子之间趋向结合，发生凝沉(retrogradation)现象，粘度增高，但增高程度在不同淀粉间有差异。玉米和小麦淀粉的凝沉性强，粘度增高大，马铃薯淀粉次之，木薯淀粉凝沉性弱。

热淀粉糊冷却到室温，流动性降低，形成半固体的凝胶，具有一定强度，玉米和小麦淀粉凝胶强度高，马铃薯和木薯淀粉的凝胶强度低。冷冻淀粉凝胶，促使凝沉程度加深，胶体结构被破坏，并有水分析出，当再加温融化时，也不能再恢复原来的凝胶。这种现象称为淀粉糊的冻融稳定性差，对于淀粉在冷冻食品等中的应用是不利的。

不同种类淀粉糊的透明度也不同。马铃薯淀粉糊很透明，玉米淀粉透明度低。淀粉糊具有粘韧性，马铃薯和木薯淀粉糊的粘韧性较强，置木片于糊中，取出能拉长丝而不断，玉米和小麦淀粉糊粘韧性较低，易断落，只能拉成短丝，前者又称为“长糊”，后者称为“短糊”。稀

淀粉糊干燥后形成薄膜，不同种类淀粉成膜性和膜的强度有差别，马铃薯和木薯淀粉的成膜性好，玉米和小麦淀粉的成膜性差。

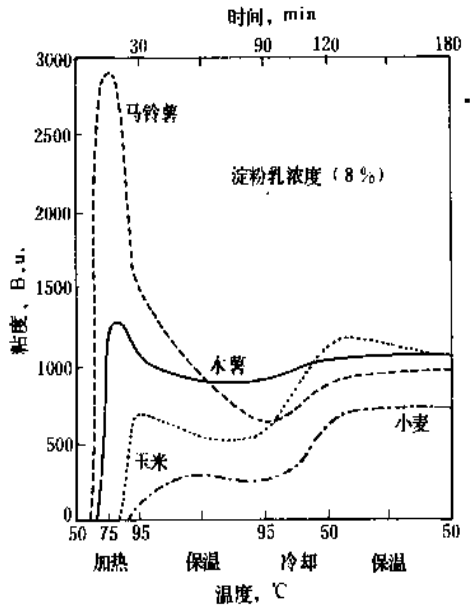


图 1　不同淀粉的粘度曲线

工业上使用淀粉糊时常用机械高速搅拌和用泵输送，产生剪力作用，使糊的粘度降低，玉米和小麦等谷类淀粉抗剪力作用的稳定性较高，糊粘度降低较小，马铃薯和木薯等薯类淀粉的抗剪力作用的稳定性较低，糊粘度降低较大。这是因为薯类淀粉颗粒的溶胀性大，结构较弱，易被剪力破裂的缘故。

不同种类淀粉糊在性质方面的差别简要列于表 2，工业上的不同用途对淀粉糊性质的要求不相同，应选择具有所要求性质的淀粉品种应用。

表 2　不同种类淀粉糊的性质

淀粉种类	热粘度	热粘度稳定性	粘韧性	透明度	凝沉性	抗剪力稳定性	冻融稳定性
玉米	中	高	低	低	强	高	低
粘玉米	中高	低	高	高	很弱	低	较高
小麦	中低	高	低	低	强	高	低
米	中低	高	低	低	强	中	低
马铃薯	很高	很低	高	高	中	低	低
木薯	高	低	高	高	弱	低	低

机械破碎淀粉颗粒能影响其性质。将干淀粉磨碎，变得易于溶胀和糊化。也易于接受化学试剂或酶的作用，反应活性提高，在淀粉的应用中常加入其它物料，对于淀粉的糊化和糊的性质有影响。硫酸钠、氯化钠、蔗糖和葡萄糖等对于淀粉的糊化有抑制作用，提高糊化温度。硝酸钠、氯化锌、碱、尿素等对于糊化有促进作用，降低糊化温度。

1.2.　结构和化学性质

1.2.1.　结　构

淀粉是由葡萄糖组成的多糖化合物 $(C_6H_{10}O_5)_n$，有直链和支叉两种结构的分子，前者称为链淀粉（amylose），后者称为支淀粉（amylopectin）[6,7]。这种情况与纤维素不相同，纤维素也是由葡萄糖组成的多糖，但只有一种直链分子。淀粉颗粒一般是由这两种淀粉组成，两者的比例因种类不同存在差别，如表 3 所列，表中数据为链淀粉含量百分率，其余为支淀粉。少数淀粉种类，如粘玉米、粘高粱和糯米淀粉不含链淀粉，全部为支淀粉。新培育的高链玉米淀粉品种含链淀粉高达 70%。

表 3　若干种淀粉的链淀粉含量

淀粉品种	链淀粉含量，%
玉　米	27
粘玉米	0
高链玉米	70
高　粱	27
粘高粱	0
米	19
糯　米	0
小　麦	25
大　麦	22
马铃薯	20
甘　薯	18
木　薯	17
皱皮豆	66

链淀粉为 α-D-六环葡萄糖通过 α-1，4 糖苷键连接而成的长链高分子，如图 2 结构式所表示。葡萄糖分子间是脱掉一个水分子经糖苷键连接，所以又称为脱水葡萄糖单位。链淀粉分子的一个尾端的葡萄糖单位具有一个伯醇羟基，两个仲醇羟基，还有一个具有还原性的半缩醛基，称为还原尾端。分子的另一尾端的葡萄糖单位具有一个伯醇羟基和三个仲醇羟基，称为非还原尾端。链淀粉的分子的聚合度约 200～2000 之间，一般为几百，因不同淀粉品种和生长的成熟程度差别很大。聚合度是指组成链淀粉分子的脱水葡萄糖单位数目，聚合度乘以脱水葡萄糖单位 $(C_6H_{10}O_5)$ 分子量 162 为链淀粉分子量。链淀粉具有 V-型 X-光衍射图样，与纤维素相似。由链淀

粉醋酸酯能制成强度很高的纤维和薄膜，性质与纤维素醋酸酯相似。

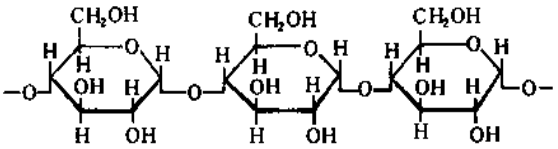


图 2 链淀粉分子结构

支淀粉为具有支叉结构的高分子，支叉位置为 α-1，6 糖苷键，约占糖苷键总数的 5%，其余为 α-1，4 糖苷键，如图 3 所表示，聚合度在 1000～3 000 000 之间，一般在 6000 以上较链淀粉大得多，为天然高分子化合物中分子量最大的一种。支叉侧链长度约 25 脱水葡萄糖单位，不同种类淀粉的支淀粉在分子大小和支叉程度差别很大。马铃薯支淀粉分子大，最高聚合度达 3 000 000，相当于分子量 500 000 000。马铃薯淀粉中链淀粉和支淀粉分子都远大于玉米、麦等谷物淀粉中的链淀粉和支淀粉分子。

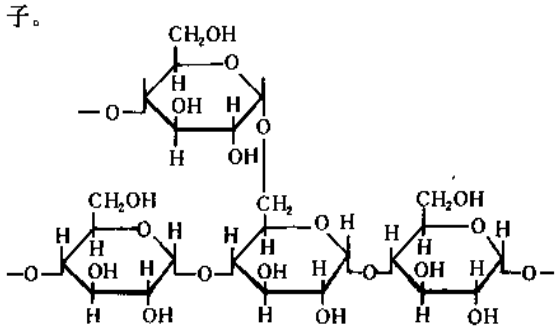


图 3 支淀粉分子结构

有几种方法能将淀粉颗粒中的链淀粉和支淀粉分离开来[8]。一种适于试验室中小量制备的方法是醇沉淀法，利用链淀粉能与丁醇、戊醇等极性有机化合物生成络合结构的性质[9]另一种适于工业生产的工艺是由硫酸镁溶液分步沉淀法[10,11]。

链淀粉和支淀粉在性质方面存在很大差别，见表 4。链淀粉遇碘溶液呈现深蓝色，为络合结构，支淀粉遇碘呈现红紫色。这种碘着色反应被应用于淀粉的定性和定量分析。链淀粉溶液不稳定，分子间趋向平行排列，不同分子间的羟基生成氢键，互相凝结成较大颗粒，体积增大，由稀溶液沉淀出来，即前述的凝沉现象。在较高溶液浓度（如玉米淀粉 7%）则变成半固体的凝胶。凝沉是一个结晶过程，凝沉的链淀粉具有结晶结构，不溶于水，具有 B-型 X-光衍射图样。需要加热到 100～160℃才能重新溶解。链淀粉的凝沉性与分子链大小有关，聚合度在约 100～200 之间的凝沉速度最快。凝沉性还受其它因素的影响，如浓度、pH、温度、时间等。淀粉中支淀粉有减弱链淀粉凝沉性的影响。支淀粉易溶于水，溶液稳定，粘度高，凝沉性很弱。2%浓度链淀粉溶液几分钟内变成凝胶，同浓度支淀粉溶液则很稳定。

表 4 链淀粉和支淀粉比较

	链淀粉	支淀粉
分子形状	直链状	支叉状
聚合度	200～2000	1000～3000000
尾端基	分子的一端为非还原尾端，另一端为还原尾端	分子具有一个还原尾端基和许多个非还原尾端基
碘着色反应	深蓝色	红紫色
吸收碘量，%	19～20	<1
凝沉性	溶液不稳定，凝沉性强，凝胶强度高	易溶于水，溶液稳定，凝沉性很弱
络合结构	能与极性有机物和碘生成络合结构	不能
X 射线衍射分析	高度结晶结构	无定形结构
乙酰衍生物	能制成强度很高的纤维和薄膜	无定形粉末，制成薄膜的强度很脆弱

淀粉颗粒中淀粉分子间通过羟基的氢键结合，有的区域分子间的排列具有一定的规律性，结合成“束”状的结晶结构；在结晶“束”之间区域，分子间排列杂乱，为“无定形”结构。淀粉颗粒中存在这两种不同的结构，结晶性结构约为颗粒体积的 25～50%，结晶和无定形区域间并没有明确分界线，是渐进的。每个淀粉分子间可能串过几个不同区域的结晶性和无定形结构。支淀粉分子庞大，在淀粉颗粒结构中起到骨架作用。曾用 X-光衍射研究淀粉结晶结构。谷类淀粉呈现 A-型衍射图样，薯类淀粉呈现 B-型衍射图样，还有少数淀粉的衍射图样在两者之间，称为 C-型。粘玉米不含链淀粉，但其 X-光衍射图样与普通玉米淀粉很相似。

1.2.2. 化学性质

淀粉分子中的 α-1，4 和 α-1，6 糖苷键（C—O—C）能受酸和酶的催化发生水解反应，生成较小分子的糊精、低聚糖、麦芽糖、葡萄糖等，工业上应用这种水解反应生产各种淀粉糖品。酸水解法是沿用已久的老工艺，通常应用盐酸，催化效能高。但水解生成的葡萄糖又受酸的催化作用发生复合反应和分解反应。复合反应使葡萄糖分子间经 1，6 糖苷键结合成异麦芽糖、龙胆二糖、潘糖

和其它低聚糖，分解反应使葡萄糖分解成5-羟基糠醛、乙酰丙酸、其它有机酸和有色物质等。在淀粉的酸水解过程中，这三种反应都发生，水解反应是主要的，复合反应和分解反应是次要的，但后两个反应对于葡萄糖生产都是不利的，会降低葡萄糖的产率和水解液的质量，增加精制困难。

酶是生物催化剂，工业上应用的淀粉水解酶主要为α-淀粉酶、β-淀粉酶、葡萄糖淀粉酶和脱支酶等。酶催化水解淀粉具有高度的专一性，即按照一定的方式水解一定种类和一定位置的糖苷键。α-淀粉酶为内酶，在淀粉分子内部水解α-1,4糖苷键，不能水解α-1，6糖苷键，但能越过而继续水解。β-淀粉酶为外酶，从分子的非还原尾端开始水解相隔的α-1,4糖苷键产生麦芽糖，不能水解α-1,6糖苷键，也不能越过此而继续水解。β-淀粉酶水解支淀粉时，各侧链被水解完后反应就停止，剩余部分称为β-淀粉酶糊精，仍为较大分子。葡萄糖淀粉酶为外酶，由分子非还原尾端开始水解一个葡萄糖单位，产生葡萄糖，α-1,4和α1,6两种糖苷键都能被水解但水解后者的速度慢。异淀粉酶和茁霉多糖酶都能水解α-1，6糖苷键，能除去支淀粉的支叉结构，所以又称为脱支酶；与葡萄糖淀粉酶合并应用能促进淀粉水解成葡萄糖速度，与β淀粉酶合并应用能提高麦芽糖产率。

淀粉分子具有很多羟基，通过这些羟基的酯化、醚化、氧化、交联等反应能改变淀粉的性质，工业上便是采用这些化学反应生产变性淀粉[12]。淀粉羟基具有醇的化学反应性质，但由于高分子结构的关系，与普通醇化合物又有不同。不同位置碳原子的羟基的相对反应活性存在差别，C_6的伯醇羟基的反应活性一般高过仲醇羟基，但有的反应中并非如此，例如，在乙酰化、黄原酸酯化和甲基醚化反应中，C_2仲醇羟基的反应活性较高。不同淀粉品种间也存在差别，马铃薯和木薯等薯类淀粉的化学反应活性一般较玉米和小麦等谷物淀粉高。淀粉分子中葡萄糖单位具有3个羟基，完全起反应，取代度为3.0，工业上生产的变性淀粉绝大多数为低取代度产品，取代度在0.2以下。

淀粉的羟基能被氧化成酮基、醛基或羧基，淀粉的性质随之大为改变。氧化淀粉为工业上生产的一类重要变性淀粉。最常用的氧化剂为次氯酸钠。用高碘酸氧化，C_2和C_3羟基被氧化成醛基，得双醛淀粉。但用其它氧化剂如高锰酸钾和过氧化氢漂白淀粉，使颜色更洁白，试剂用量少，引起的氧化反应很少，性质的改变也少，不属于氧化变性淀粉，常称为漂白淀粉。

淀粉能与丙烯腈、丙烯酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酸甲酯、丁二烯、苯乙烯等人工合成高分子单体起接枝共聚反应，淀粉分子链上接有人工合成高分子链，共聚物具有天然高分子和人工合成高分子两者的性质，为制备新型化工材料开辟了途径。制备共聚物可采用物理或化学引发方法，使淀粉分子上产生活性高的自由基。常用的物理方法为用放射元素钴60的γ-射线照射，也能用紫外线照射。常用的化学引发剂为铈离子，如硝酸铈铵，也能用铁和锰离子。

干淀粉受热发生热解反应，分子分解，再聚合，得糊精产品能溶于冷水，具有高胶粘力，能将相同或不同的物料面粘合在一起，用作胶粘剂。淀粉热解反应是很复杂的，分子降解后又再聚合，包括复合和糖基转移反应，糊精是这些反应产物的混合物。

1.3. 生　产

工业上生产淀粉是采用物理方法将原料中的非淀粉物质油脂、蛋白质、纤维和水溶物等分离开来，得淀粉产品，利用淀粉颗粒不溶于冷水的性质，分离操作，在水悬浮液中进行，因原料不同，工艺有差别。马铃薯、木薯、甘薯等含水分多，油脂和蛋白质少。直接破碎，筛分除去纤维，离心机分离蛋白质，旋流分离器清洗，干燥。新鲜薯类作物不易储存，收获后尽早加工，生产是季节性的。中国习惯将鲜薯切片晒干保存，利用这种薯干片为原料，工厂能保持全年开工，生产工艺需要增加浸泡工序，而后破碎。玉米、小麦等谷物收获后干燥，保存待用。玉米颗粒有胚芽，含油脂、蛋白质的量又高，需要先浸泡，工艺较复杂。

玉米是高产快熟的农作物，种植地区广，含淀粉量高，易于储存和运输，生产不受地区和季节限制，副产品种类多，经济效益高，适于大规模生产，这些都是优点。玉米淀粉工业在许多国家都已发展成大工业。生产工艺和设备发展快，先进的大型玉米淀粉工厂，每日加工玉米量达约4000 t。密闭的生产过程将原料玉米的各组成部分制成产品和副产品，无废渣、废水或废气排出，没有环境污染问题，电脑控制各工序操作，用人少、效率高、生产稳定、产品质量高。

玉米品种多，有马牙、粉质、硬质和火爆等。其中以马牙玉米最适于生产淀粉，其颗粒顶上部凹下。形状有如马牙。玉米颗粒构造分外壳、根帽、胚芽和胚体几部分、分别为颗粒重量的约5%、1%、11%和82%。玉米于收获后干燥到水分12～14%储存。玉米粒的化学组成主要为淀粉，其次为蛋白质、油脂、纤维素、糖和矿物质等，以占总干物质的百分率表示，各组成的含量为淀粉约70%，蛋白质约10%，油脂约5%，纤维素约10%。淀粉以颗粒状存在，几乎全部存在于胚体细胞中，被蛋白质网组织包裹着，生产淀粉便是分散蛋白质网组织，使淀粉颗粒游离出来，再将油脂、蛋白质、纤维素和其它物质分离开。约85%油脂存在于胚芽中。其余存在于胚体中。约75%的蛋白质也存在于胚体中。其余存在于胚芽中。

玉米淀粉的生产工艺，简单地表示于图4。

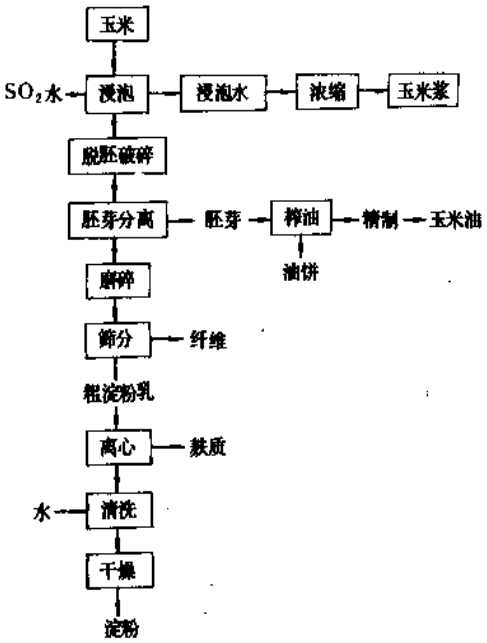


图 4　玉米淀粉生产工艺流程

原料玉米先经清净处理除去泥砂杂质，引入浸泡桶中。用约 50℃的二氧化硫水（0.2%SO_2）浸泡约 40h。在浸泡过程中玉米粒吸水膨胀，体积增大约 55～65%，水分含量达约 45%，使胚芽易于分离。胚体中蛋白质网组织被分散，淀粉颗粒游离而出。二氧化硫的作用是抑制杂菌发酵，在浸泡过程中其浓度逐渐降低，乳酸杆菌就逐步繁殖，利用存在的糖分发酵，而产生乳酸，这对于软化玉米粒和分散蛋白质网组织都有良好作用。浸泡操作采用逆流制，7～15 只浸泡桶串联使用，新的二氧化硫水引入已浸泡最久的玉米桶中，再顺序泵入次一个桶中，最后由一个新玉米桶中泵出，称为浸泡水。浸泡水中含有从玉米中浸出的水溶物，浓度经浓缩到约 50%，称为玉米浆，其干物质中含蛋白质约 50%，乳酸约 25%，植酸约 8%，还有糖分和无机灰分等。浸泡过的玉米用脱胚芽磨粗碎，使胚芽分离开来，用旋流分离器分离，胚芽较轻，由溢流分出，底流为破碎的胚体。胚芽经清洗、干燥，含油约 50%，用于榨油。精制玉米油为高级食用油。底流的破碎胚体再经磨碎，用旋转筛或曲筛分离纤维，得粗淀粉乳，含蛋白质约 5～8%（干基计）。利用蛋白质（相对密度 1.1）较淀粉（相对密度 1.5）轻的差别，用高速喷嘴式离心机分离，降低蛋白质含量到约 1～2%，再用 8～14 级旋流分离器清洗，降低蛋白质含量到约 0.3～0.4%。用真空吸滤机或离心机脱水、干燥，得淀粉产品。喷嘴式离心机的溢流为麸质水，蛋白质含量约达干物质的 60%以上，用浓缩离心机提高浓度，真空吸滤机脱水，干燥，得麸质粉。麸质粉为家禽优质高蛋白饲料，也与玉米浆、纤维渣、油饼等混合为麸质饲料，蛋白质含量约 21%。

淀粉和副产品的产率，因原料玉米和工厂生产效率不同存在差别。现代化工厂的生产情况，均以干基计，每 100 kg 玉米含淀粉 72.0 kg，蛋白质 9.0 kg，油脂 4.8 kg，能得淀粉产品 68.5 kg，淀粉提出率 95.1%，玉米浆 6.5 kg，玉米油 4.4 kg，胚芽油饼 3.6 kg，麸质粉 7.0 kg。在整个加工过程中，原料中干物质损失量仅为 1%左右，生产效率是很高的。采用逆流用水工艺，用水每吨玉米仅消耗 2 t 左右水，只是在最后清洗淀粉工序用清水，在前面各工序中都是重复使用。

虽然玉米淀粉生产技术水平已很高，但所得的产品仍含有少量的杂质，达不到完全分离的程度。工业生产淀粉的分析列于表 5。

表 5　工业玉米淀粉分析

水　分，%	11～13
水溶物，%	0.07～0.10
蛋白质总量，%	0.3～0.4
水溶性蛋白质，%	0.01～0.02
灰　分，%	0.08～0.10
油　脂，%	0.5～0.9
二氧化硫，%	0.001～0.003
pH	4.5～5.5

工业淀粉含有的杂质，有的是与淀粉分子结合存在，对于淀粉的性质具有一定影响。玉米、小麦谷物淀粉中的油脂是与链淀粉结合存在，只能用极性溶剂（如甲醇）才能抽提出来，若用醚溶剂只能很少量（约 0.1%）被抽提出来。油脂与链淀粉的结合结构对于淀粉颗粒的吸水溶胀糊化和溶解有抑制作用。若用溶剂抽提除去玉米中的油脂，所得脱脂淀粉易于吸水溶胀，易于糊化，热粘度高，凝沉性减弱，如马铃薯淀粉。马铃薯淀粉基本不含油脂，而含有 0.06～0.1%（干基计）磷，为磷酸基与支淀粉酯化结合，相当约 300 个葡萄糖单位有一个磷酸酯基，使淀粉颗粒具有负电荷，分子间互相排斥，易于吸水溶胀，易于糊化，产生高热粘度，凝沉性弱。

工业淀粉中所含少量杂质对某些应用有不利影响。例如，用作生产淀粉糖品原料时，油脂和蛋白质增加糖化液精制困难，其含量越低越好。马铃薯和木薯淀粉含油脂和蛋白质量低，一般在 0.05%以下。

2.　淀粉制品

2.1.　变性淀粉

变性处理的主要目的是改变淀粉糊的性质，如糊化

温度的高低，热粘度的高低和继续受热的稳定性，凝沉性的强弱，冷粘度的高低，形成凝胶的难易和强度，冷冻稳定性，胶粘力，成膜性和膜强度，透明度，对酸作用，搅拌剪切力作用的稳定性等等。淀粉的变性技术发展快，已达到很高的水平，对于任何一种应用，几乎都能生产出适用的变性淀粉产品。

变性淀粉生产和应用的发展使一些传统的应用效果更好，更适于新式生产技术操作的要求，还开辟了些新的用途[18,19,20]。例如，造纸工业用淀粉，如施胶剂和胶粘剂，纺织工业用淀粉为上浆剂，都已有很久的历史，但用变性淀粉的效果更好。食品工业技术发展，许多情况下原淀粉的性质已不能适应这些变化的要求。例如，食品的低温冷冻需要淀粉糊具有冻融稳定性，原淀粉糊的冻融稳定性低，冷冻后再解冻，食品的胶体结构被破坏，甚至析出水分，不适用。但通过变性处理能提高冻融稳定性，避免这种缺点。因为变性淀粉具有新性质，从而开辟了一些新的用途。例如，羟乙基淀粉用作代血浆，高度交联淀粉可用作橡胶制品润滑剂，交联淀粉黄原酸酯用于处理工业废水脱除重金属离子。

2.1.1. 预糊化淀粉

为免去使用淀粉时加热糊化淀粉乳的麻烦，工业上有预糊化淀粉生产，是将原淀粉乳薄层分散到热转鼓面上，干燥成薄片，刀刮下，磨细而得。用冷水混合即得淀粉糊，省掉了加热糊化的操作，使用方便。这种预糊化淀粉的糊性质与原淀粉糊基本相同，应用的效果也相同。普通使用转鼓生产预糊化淀粉，鼓内通蒸汽加热，有的采用单鼓，用泵喷淀粉乳到鼓面上，也有使用双鼓，两只鼓相反方向旋转，淀粉乳流入鼓间的槽，随鼓的旋转在鼓面上形成薄层。也能用喷雾干燥塔或挤压机生产。不仅原淀粉，变性淀粉也有预糊化产品生产。预糊化淀粉的应用很广，如食品、纺织、造纸、铸造砂芯，煤粉成型，石油钻泥等。

2.1.2. 酸变性淀粉

用酸处理淀粉改变其性质是使用已久的方法。早在19世纪已开始用这种方法制备可溶性淀粉。混淀粉于7.5%盐酸溶液中，室温放置约7d，这种方法到现在还在应用。用这种可溶性淀粉配2%的澄清溶液，作碘滴定法的指示剂。工业上生产酸变性淀粉使用1～3%盐酸，混入40%淀粉乳中，于低于糊化温度（25～55℃）保持搅拌10 h以上，测淀粉糊粘度降低达到要求的程度，用碱中和、过滤、清洗、干燥。在处理过程中，淀粉颗粒中的无定形区域支淀粉先被酸水解，引起热粘度降低，冷粘度与热粘度的比值增高，凝胶性增强，凝胶强度增高。工业上习惯用“流度”表示产品种类，流度是用一定浓度碱性淀粉糊在一定时间内流经一个标准漏斗孔的体积(ml)表示。流度与粘度相反，糊粘度降低，流度增高。变更反应条件，能得到不同流度产品，适合不同应用的要求。纺织工业应用酸变性淀粉为上浆料和织物整理，适于棉纤维、混纺纤维和合成纤维应用。造纸工业应用于压光和施胶，改进纸张的抗磨性和印刷性。酸变性玉米淀粉的凝胶性强，形成凝胶的强度高，特别适于软糖果应用。

2.1.3. 酶变性淀粉

利用α-淀粉酶处理淀粉乳，使糊化、水解，粘度大为降低，适于造纸用作施胶剂，纸厂进行这种酶变性处理，可就地生产，就地应用，很为方便。生产工艺有间歇法和连续法，以后者较好。连续法用喷射器，混酶于淀粉乳，连续泵经喷射器，形成薄层，与直接蒸汽接触，受热糊化，进入保温桶中保持一定时间，加热灭酶，冷却即可应用。

2.1.4. 糊 精

工业上通过淀粉热解反应生产的糊精产品有三种，分别称为白糊精，黄糊精和英国胶，具有冷水溶解性，粘度低，胶粘力强等特性，为重要胶粘剂。喷稀盐酸液于淀粉，干燥到含水量1～5%。在95～120℃加热，得白色的白糊精，溶于水中得浅色胶体溶液，因反应程度的不同，冷水溶解度5～90%以上。上述酸化淀粉如在较高温度150～180℃加热，产品为黄色的黄糊精，具有高度冷水溶解性，能配制浓度高，胶粘力强的胶液，形成的薄膜干燥快，适于纸盒、纸板和纸制品用的胶粘剂。淀粉不加酸，在更高的温度170～195℃加热更长的时间，得棕色的英国胶，能配制浓度很高的胶液，适合邮票、标签，胶带纸用的胶粘剂，造纸工业用的涂布施胶剂，纺织工业用的印花浆增稠剂，玻璃纤维工业用的上浆剂。

2.1.5. 次氯酸钠氧化淀粉

用氧化反应所得的变性淀粉称为氧化淀粉。最重要的氧化剂为次氯酸钠，通氯气于氢氧化钠溶液中制得，含有效氯6～8%[21,22]。淀粉乳浓度约40%，pH8～10，在保持搅拌的情况下陆续加入次氯酸钠溶液。在氧化反应过程中有酸性物生成，pH值趋向降低，需要补加稀碱液保持pH恒定。反应放热，需要冷却保持温度在20～38℃之间。取样测定，达到要求的氧化程度时，稀酸中和到pH6.0～6.5，加亚硫酸氢钠除去剩余的游离氯，过滤、清洗、干燥。氧化程度通常用流度表示。变更次氯酸钠用量、温度、pH和反应时间能制得不同流度产品，适合不同的应用要求。淀粉分子中羟基有的被氧化成羧基和羰基，同时发生糖苷键水解，分子变小，一部分变为水溶物，在过滤、清洗工序中流失。水溶物生成量随反应程度而增高，一般约为原淀粉重15%。在电子显微镜下观

察，氧化淀粉颗粒表面呈现破裂，这是由于水溶物生成所致。氧化淀粉的颜色洁白，糊化温度降低，糊化容易，在较低温度达到最高热粘度，糊粘度大为降低，糊透明，流动性高，稳定性高，凝沉性弱，凝胶性弱，成膜性好。氧化淀粉主要用作造纸施胶剂，涂布剂、和胶粘剂，纺织工业上浆剂，食品添加剂，建筑材料胶粘剂等。纺织工业用氧化淀粉上浆，也易于退浆，适于棉、人造棉、合成和混纺纤维应用。

2.1.6. 双醛淀粉

用高碘酸 (HIO_4) 氧化淀粉，葡萄糖单位 C_2 和 C_3 碳原子的羟基被氧化成醛基，环形结构开裂，得双醛淀粉。加高碘酸溶液于淀粉乳中，反应一定时间，达到要求的反应程度，离心，清洗，干燥。反应进行速度快，约1h，双醛含量达90%以上。醛基并不是呈游离状态存在，其中若干是与 C_6 伯醇羟基和水分子形成半缩醛结构存在，但此结构很弱，易于分解成游离醛基，所以双醛淀粉具有醛基的反应性质，能定量地被氢还原，定量地与亚硫酸钠起反应。双醛淀粉的颗粒形貌仍和原淀粉相同。但因为化学结构变化大，物理和化学性质差别大。双醛淀粉遇碘不呈现蓝色，在偏光显微镜下观察，颗粒为黑色，没有偏光十字，不溶于冷水，能溶于热水。反应时高碘酸被还原成碘酸 (HIO_3)，再经电解氧化成高碘酸，重复使用。双醛淀粉能与天然或人工合成高分子起交联反应，现在的应用主要是利用这种性质。用作造纸施胶剂，能增高纸张的湿强度，吸水力强，柔软，特别适于纸巾，卫生纸类产品。增高纸的湿强度也常用树脂，但双醛淀粉具有更多优点，如湿强度的持久性短，以后易于破碎，在废水中及垃圾中又易被微生物降解。双醛淀粉是皮革的好鞣料，鞣得的皮革颜色浅。

2.1.7. 淀粉磷酸酯

磷酸为三价酸，与淀粉的羟基发生酯化反应能得淀粉磷酸一酯、二酯和三酯[23,24]。磷酸一酯是淀粉的一个羟基与磷酸的一个酸基起反应而得。二酯和三酯是淀粉的二个和三个羟基与二个和三个酸基起反应而得，也称为磷酸多酯。因为起反应的羟基来自不同淀粉分子，分子间经酯键联结，属于交联淀粉。这两类衍生物的性质存在很大差别。淀粉磷酸一酯的糊化温度降低，糊粘度和透明度增高，凝沉性弱，冻融稳定性增高。玉米淀粉经磷酸酯化，只要很低的反应程度（取代度 0.01），糊性质就发生很大变化，而与马铃薯淀粉的糊相似。马铃薯原淀粉含有磷酸基，呈酯化结构存在，实际是淀粉磷酸酯。淀粉磷酸二酯和三酯的溶胀受到抑制，糊化困难，粘度稳定性增高。

制备淀粉磷酸酯应用的磷酸盐有正磷酸盐和缩水磷酸盐，三聚磷酸、偏磷酸盐，还有三氯氧磷等。随所用磷酸盐的不同，酯化反应存在差别。应用正磷酸盐和三聚磷酸盐得淀粉磷酸一酯。应用偏磷酸盐和三氯氧磷得淀粉磷酸二酯。三氯氧磷只适于制备交联淀粉，不能控制反应得一酯，也不能得交联的磷酸一酯。制备交联的磷酸酯需要分两步进行，先酯化得一酯，再进行交联。制备淀粉一磷酸酯工艺是混磷酸盐于干淀粉或湿淀粉滤饼中，干燥到约5～10%水分，在120～140℃加热。变更磷酸盐浓度、pH、反应温度和时间能得不同取代度产品。

淀粉磷酸一酯带有电荷，为良好乳化稳定剂，乳化食品中油质物料效果好；能代替阿拉伯树胶类植物胶用作食品增稠剂；冻融稳定性高，适于冷冻食品中应用。非食品工业用途也不少，如用为铸造工业的砂芯胶粘剂，造纸工业施胶剂和涂布胶粘剂，纺织工业上浆剂等。应用于纺织上浆又易于退浆，并能用2价离子由废浆料水中沉淀，避免环境污染。用作沉降剂，可用于浮游选矿和收回洗煤废水中细煤粉。添加于表面活性剂中能防止污物沉淀。交联的淀粉磷酸二酯，对热、酸和机械剪力的稳定性高，适于作多种食品的增稠剂和稳定剂，也应用于造纸，增强纸张湿强度。

2.1.8. 淀粉醋酸酯

用醋酸酐在室温下作用于碱性淀粉乳起酯化反应得低取代度（0.2以下）的淀粉醋酸酯。这种产品的糊化温度降低，糊的透明度高，凝沉性弱，稳定性高，在若干食品中用作增稠剂和稳定剂。成膜性好，膜柔软、光亮，伸长性好，适于造纸工业用，主要用于表面施胶，与其它用料的共容性好，再湿性好，适于作胶带纸用的胶粘剂。纺织工业用作上浆剂，胶粘力强，纱支强度和抗磨力高，又易于退浆。

曾经制备出高取代度在2以上的淀粉醋酸酯，并对其性质进行了研究，能制成薄膜、纤维和塑料，但性质脆弱，不及由纤维醋酸酯制得的产品好。高取代程度的链淀粉醋酸酯的性质与纤维醋酸酯接近，能溶于醋酸、氮杂苯、氯仿等有机溶剂，制成性质好的薄膜和纤维，但链淀粉来源要从玉米、马铃薯等普通淀粉中分离，成本较高，未能发展。

2.1.9. 淀粉黄原酸酯

淀粉与二硫化碳起反应生成黄原酸（HO—CS—SH）的酯化衍生物，称为淀粉黄原酸酯[25]。在碱性条件下，二硫化碳易与淀粉分子中羟基起酯化反应，工业上生产的是低反应程度的产品，取代度在0.3以下。加氢氧化钠于淀粉乳中，搅拌，加入二硫化碳，发生酯化反应，得淀粉黄原酸钠（淀粉—O—CS—SNa），性质欠稳定，易分解，又不易由溶液中分离出来，但能加酒精使之沉淀，分离。利用高度交联淀粉为原料制得不溶性淀粉黄原酸酯

产品，易于分离。为增高其稳定性，加硫酸镁将产品转变成稳定性高的黄原酸钠镁盐。

不溶性淀粉黄原酸钠镁能与铬、钴、锰、镍、锌和其它若干重金属离子生成络合结构，用于处理工业废水，除去重金属，避免环境污染。实际是离子交换反应，重金属离子生成络合物，钠和镁离子进入水中。有的应用还包括有氧化和还原反应。例如，除去电镀废水中的Cr^{+6}是加不溶性淀粉黄原酸镁钠盐以后，调pH至3以下，Cr^{+6}被还原成Cr^{+3}，又调回到pH8，生成絮状络合结构沉淀[26]。在此反应过程中，淀粉黄原酸钠镁在低的pH条件下还原，本身被氧化成淀粉黄原酸物，在高的pH条件下又转变成黄原酸钠镁，发生离子交换反应。水中的Cr^{+3}生成络合结构沉淀，钠和镁离子进入水中。络合物易于下沉，分离，上部为清水，达到环保要求的排放标准，排出厂外或重复使用。也可用离心机或过滤法分离含有重金属的络合物沉淀。淀粉黄原酸钠（取代度0.05～1.0）用作造纸添加剂，增高纸张的湿强度。淀粉黄原酸钠能用作天然橡胶和合成橡胶，如丁苯橡胶等的补强剂，生产粉末橡胶，能用塑料成型机热压成制品，与块状橡胶对比，操作简单，节省动力消耗。取代度约0.06的淀粉黄原酸钠溶液混于乳胶中，加入硫酸锌发生交联反应或加入亚硝酸钠通过氧化反应使黄原酸钠转变成不溶的黄原酸物沉淀，包埋乳胶于其中，过滤、分离沉淀、烘干得粉末橡胶。利用淀粉黄原酸钠（取代度0.1～0.35）的交联反应能包埋除草剂农药，降低其挥发性，使用安全、储存稳定，避免环境污染，放入水中或土壤中农药缓慢放出，有效期延长。

2.1.10. 羟烷基淀粉

环氧乙烷和环氧丙烷在碱性条件下与淀粉羟基起反应得羟乙基和羟丙基衍生物。工业上生产低取代度（0.1以下）产品的工艺是加碱液于40～45%淀粉乳，加入环氧乙烷或环氧丙烷，在50℃或以下温度起反应，达到要求的醚化程度，中和，过滤，清洗，干燥。可加用氯化钠或硫酸钠抑制淀粉颗粒溶胀，产品易于过滤清洗。

低取代度（0.05～0.1）的羟乙基淀粉，在糊性质方面发生很大变化，糊化温度降低，颗粒溶胀快，糊的透明度和胶粘性都增高，凝沉性和凝胶性减弱，成膜性好，这些性质都有利于造纸工业施胶用。生成的薄膜收缩较少，柔软，对于油脂、蜡，油漆，墨水等有高抗渗透性，适于作牛奶瓶纸，胶纸带和铜板纸的施胶用。糊的流动性高，为配制白土涂布胶料的好胶粘剂。应用于打浆机施胶，增强纸内部纤维的粘合，因为易于糊化，在干燥辊间受热糊化完全，施胶效果好。也是生产波纹纸板的好胶粘剂。纺织工业用作上浆剂，形成的膜光滑、柔软、抗磨性好、水溶性高、易于退浆。因为膜的透明度高，适于浆洗衣服的液体浆料中应用，特别是印花衣服，不致影响花样美观。食品工业用作增稠剂和稳定剂。

制备较高取代度（1.0以上）羟烷基淀粉不宜在水介质中进行，因为淀粉在水中颗粒溶胀，冷水溶解性增高，水洗分离困难，要在含水很少情况下或在酒精中进行醚化反应。一种较好的方法是使用气体状态的环氧乙烷或环氧丙烷与含有少量氯化钠淀粉起反应。氯化钠在少量水分存在的情况下与环氧乙烷或环氧丙烷起反应产生足够的氢氧化钠起到碱催化作用，促进醚化反应。随取代度的增高，所得醚衍生物的水和酒精溶解度增高。取代度接近3.0，产品能溶于冷水和酒精，具有热塑性。溶于冷水中得透明无色的胶液，无凝沉性，冻融稳定性高，不受电解质影响，也不被微生物降解，形成的薄膜具有高透明度、光滑性和柔软性，在较高湿度也不变粘，复水很快，具有高胶粘力，有利于用作增稠剂、成膜剂和胶粘剂。医药用羟乙基淀粉作代血浆，无毒性，注射后保持血压效果好。

2.1.11. 阳离子淀粉

胺类化合物易与淀粉的羟基起醚化反应，生成的衍生物具有阳电荷，称为阳离子淀粉[27,28]。常用的叔胺盐和季铵盐为醚化剂，在强碱性条件下都易与淀粉起反应。叔胺含有一个β-卤烷基，2，3-环氧丙基或一个3-氯-2-羟丙基。常用的β-卤烷基叔胺有2-二甲基氨基乙基氯〔$ClCH_2CH_2N(CH_3)_2$〕、2-二乙基氨基乙基氯〔$ClCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$〕和二(2,3-环氧丙基)氨基乙基氯〔$ClCH_2CH_2N(CH_2\underset{O}{\underset{|}{C}}HCH_2)_2$〕等。这些胺化合物在强碱性pH10以上易与淀粉羟基起反应得季胺醚衍生物，为游离胺碱，用酸处理转变成具有阳电荷的叔胺盐，阳电荷在氮原子上。用季铵盐$(XR'NR_3)^+X^-$作用于淀粉得季铵烷基淀粉，式中X为溴或氯，R为$—CH_3$或$—CH_2CH_3$，R'为C_8～C_5正烷基。

阳离子淀粉的糊化温度降低，糊粘度增高，在室温下储存能保持流动性，凝沉性弱，还相当透明，甚至在低pH条件下也是如此。糊的稳定性是由于电荷的互相排斥作用决定。在低pH条件下，叔胺基完全离子化。纤维素具有阴电荷，易于吸着阳离子淀粉，适于造纸工业施胶用，用量少，效果好，浆料废水中含淀粉量少，有利于改善对环境污染。纸页的形成性好，经过纸网时的排水性好，并能提高纸张的耐破强度，伸长性、耐折性和抗粘辊性。阳离子淀粉为纺织工业上浆剂，用于棉和合成纤维，效果都好。适于冷水浆衣服，将衣服浸入冷水调制的阳离子淀粉乳中，淀粉几乎能全部被带阴电荷的衣服纤维吸着，熨斗加热使淀粉糊化，效果好。也适于玻璃纤维上浆。阳离子淀粉为良好絮凝剂，使具有阴电荷的无机和有机物凝聚、沉淀，处理工业废水和选矿都有用。交联的阳离子淀粉在稀酸和稀碱液中不溶解，保

持颗粒状态，为弱阴离子交换剂，交换量大，也适于色谱分离核酸。

2.1.12. 交联淀粉

用能与两个或两个以上羟基起反应的多官能团试剂，如甲醛、环氧氯丙烷、三偏磷酸钠、三氯氧磷等与淀粉起反应，不同淀粉分子之间能通过醚化或酯化键联结起来，得到交联淀粉。加交联剂于碱性的淀粉乳中，20～50℃起反应，达到要求的程度，中和、过滤水洗，干燥。

通过交联反应，淀粉颗粒的结构强度增高，溶胀和糊化受到抑制，糊的粘度稳定。很低程度的交联，如每10000个葡萄糖单位有一个交联键，就能改变淀粉的性质。交联淀粉的糊粘度对于热、酸和机械搅拌或泵输送产生的剪力都有高稳定性，在多种食品加工中应用是有利的。糊化淀粉的新方法是采用喷射器，用蒸汽直接喷入淀粉乳，效果好，速度快，并能获得均匀的糊，设备费用低，成本也低，但影响粘度使其降低多，要求淀粉具有较高的粘度稳定性。罐头食品高温杀菌，有的高达约120℃，有的食品为酸性，都要求淀粉具有抗热和抗酸的稳定性。交联淀粉的冻融稳定性高，适于冷冻食品中应用。随交联程度的增高，颗粒溶胀受到更强抑制，糊化困难，达到一定的高交联程度，受热不糊化，用作外科手术橡胶手套润滑剂，交联程度相当于1.7～4.5%羟基的产品，若落入伤口，易被身体组织吸收。对身体无害，无刺激性，可代替过去用的滑石粉。这种高度交联淀粉也可用作农药粉剂的载体，有利于喷撒使用。干电池中用淀粉糊作电解液增稠剂，但受氯化锌和放电产生酸的影响，粘度降低变稀，发生漏浆，损坏锌皮外壳，应用交联淀粉能避免这种缺点[29]。交联淀粉在常压下受热，颗粒溶胀，但不破裂，用于造纸打浆机内施胶被湿纸页的吸着量多，效果好。生产波纹纸板和纸箱时机械快速施用胶粘剂，产生的剪力作用大，用交联淀粉的效果好。纺织上浆，铸造砂芯和石油钻泥也都用交联淀粉。

2.1.13. 接枝共聚物

淀粉能与丙烯腈、丙烯酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酸甲酯、丁二烯、苯乙烯等合成聚合物单体起接枝共聚反应得共聚物，淀粉分子链上接有合成高分子链。这种共聚物兼有天然聚合物淀粉和合成聚合物双重性质，是制备新型材料的新途径之一[30,31]。

许多种合成聚合物单体（$CH_2=CHX$）的淀粉共聚物曾被制备出来并研究了其性质。X＝—COOH，$—CONH_2$，$—CO(CH_2)_7N^+R_3Cl^-$所得共聚物能溶于水，作为增稠剂、吸收剂、上浆剂、胶粘剂和絮凝剂；X＝—CN，—COOR，—⟨⟩所得共聚物不溶于水，能用作树脂和塑料。

制备淀粉共聚物，可采用物理或化学引发方法，使淀粉分子上产生活性高的自由基。常用的物理方法为放射元素Co^{60}的γ射线照射。先照射淀粉，然后加入合成聚合物单体，在20～30℃起反应。在无氧的条件下，淀粉自由基的稳定性高。为防止空气中氧气的不利影响，淀粉的照射是在氮气中进行，聚合物单体的水溶液也先通氮气排除存在的空气。也可将淀粉与单体水溶液混合，再照射，但产生的均聚物较多。化学引发方法是利用氧化还原反应，最常用的引发剂为铈离子，如硝酸铈铵。铈离子氧化淀粉生成络合结构中间体，再分解产生自由基，与单体起接枝共聚反应。铁和锰离子也能起引发作用，但效果较差，铈离子效果较好，接枝率高[32,33]。制备共聚物能用颗粒原淀粉、糊化淀粉、变性淀粉为原料，一般使用颗粒淀粉，所得共聚物仍保留原来的颗粒结构，甚至很高接枝率也是如此。合成高分子单体溶于水，共聚物不溶于水，反应完成后易于过滤或离心分离，并能水洗除去剩余未起反应的单体和单体自行聚合未接枝到淀粉上的均聚物。

淀粉与丙烯腈的共聚物经碱皂化，氰基转变成酰胺和羧酸盐，产物具有强吸水性，吸水量达本身重量1000倍以上，在压力下也能保持大量吸收的水分。这种强吸水剂适用于作纸面巾、婴儿尿布、医院病床被单添加剂，以提高吸水和吸尿能力[34,35]。也能添加于砂质土壤中防止水分流失，涂于种子粒表面上，保持水分有利于发芽。

2.2. 淀粉糖品

淀粉制糖已有很久的历史，但是近年来由于酶技术的若干重大突破，发展特别快[36]。随着食品科学技术的发展，对于糖品性质的要求越来越高，除甜度外，其它性质也重要，如溶解度、粘度、增稠性、胶粘性、渗透压力、冰点降低、化学稳定性、焦化性、吸潮性、保潮性、结晶性及代谢性等。淀粉糖产品种类多，具有不同的优良性质，适合不同食品加工的要求，应用效果好，这是很大的优点[37]。另外，能用任何品种淀粉为原料，生产不受地区和季节限制，生产技术水平高，成本低。

淀粉糖可大致分为葡萄糖、糖浆和果葡糖浆三大类，每一类又有若干不同的产品，具有不同的糖分组成和性质。

2.2.1. 葡萄糖

葡萄糖是由淀粉高度水解所得糖化液结晶而得。现在普遍采用酶法水解淀粉工艺，淀粉乳浓度30%，加入α-淀粉液化酶，喷射液化，再加入糖化酶和脱枝酶继续水解，所得糖化液中葡萄糖含量高达干物质的97%，用活

性炭脱色，离子交换树脂精制，再经浓缩、结晶得葡萄糖。产品有含水 α-葡萄糖（$C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$），无水 α-葡萄糖和无水 β-葡萄糖，前一种产量大。淀粉糖化液中葡萄糖是 α-和 β-两种异构体呈平衡状态存在，比例为 36∶64，在不同的条件下结晶能得不同的产品。在 40～20℃冷却结晶得含水 α-葡萄糖，在约 70℃真空罐结晶得无水 α-葡萄糖，在约 90℃真空罐结晶得无水 β-葡萄糖。这三种产品溶于水中，α-和 β-异构体互相转变达到相同的平衡体系，除结晶葡萄糖以外，还可以不经结晶工序将糖化液喷雾干燥制成粉末产品，或将糖化液冷却凝固，再切削成粉末产品，称为“全糖”，为 α-和 β-葡萄糖的混合体。工艺简单，成本低，虽质量不及结晶葡萄糖，但适于广泛应用。

2.2.2. 淀粉糖浆

控制淀粉水解到一定程度，得到组成为葡萄糖、麦芽糖、低聚糖和糊精的糖浆，为无色、透明、粘稠的液体，放置稳定，不结晶。采用酸法、酸酶法、酶法通过不同的工艺条件能控制和变更糖浆的糖分组成比例，具有不同的甜度和其它性质，如粘度、增稠性、胶粘性、渗透压力、冰点降低、焦化性、发酵性、吸潮性、阻止蔗糖结晶，防止低温冰粒生成和稳定泡沫等效果，这些性质对于不同食品的应用都是重要的[38]。

葡萄糖和麦芽糖的甜度分别为蔗糖的 0.7 和 0.5 倍，较大分子低聚糖和糊精没有甜味。随着淀粉水解程度增高，葡萄糖和麦芽糖含量增高，糖浆的甜度相应增高。

淀粉的水解在工业上称为转化，转化程度用葡萄糖值——即水解生成的还原性糖都当作葡萄糖计算占干物质的百分率表示。水解程度高则葡萄糖值高。糖浆产品的品种多，常按转化程度分类。转化程度在葡萄糖值 20 或以下的产品，其组成主要为较大分子的糊精，微带甜味或根本无甜味，这类产品称为“麦芽糊精”。生产这种麦芽糊精用酶法或酸酶法，水解液一般经喷雾干燥成流散性高的白色粉末状产品，水溶性高，粘度大、吸潮性低，又易于消化，适于作为食品的基料、增稠剂、抗结块剂、吸附剂等。麦芽糊精产品有葡萄糖值约 20、15、10、5 几种。中等转化糖浆，葡萄糖值在 40～60 之间，产量大，特别是葡萄糖值 42 的产品的产量最大，用于硬糖果。高度转化糖浆葡萄糖值在 60～70 之间，具有较高的甜度和较高发酵糖分组成，其中葡萄糖和麦芽糖约各 40%。

应用麦芽糖化生产饴糖浆，其糖分组成主要为麦芽糖、低聚糖、糊精等，也称为麦芽糖浆。麦芽糖浆的甜度较低，吸潮性低，热稳定性较高，抑制蔗糖结晶的效果较好，如用于硬糖果中。麦芽中含有 β-淀粉酶，水解淀粉生成麦芽糖，除这种来自植物的酶外，也能用培养的微生物制取 β-淀粉酶。β-淀粉酶能完全水解链淀粉成麦芽糖，水解支淀粉由侧链尾端开始，遇到支叉位置的 α-1，6 糖苷键停止，不能水解此键，也不能越过此键继续水解。由于这种原因，麦芽糖浆中麦芽糖含量不能超过 60%。加用能水解 α-1，6 糖苷键的茁霉多糖酶或异淀粉酶联合糖化，所得糖浆中麦芽糖含量能达 90%以上，经浓缩、结晶，分蜜得结晶麦芽糖。麦芽糖经氢化得麦芽糖醇，甜度为蔗糖的 0.9 倍，在肠道中不被身体吸收，是一种低热量甜味料。

2.2.3. 果葡糖浆

果糖是普遍存在于各种果汁中的主要糖分，甜度高、风味好，为人们所喜爱。果糖是天然糖中最甜的，约为蔗糖甜度的 1.5 倍。60 年代末期研究成功由葡萄糖通过异构化反应转变成果糖的酶法工艺，淀粉制糖工业开始生产含有果糖的糖浆，甜度高，风味和其它性质好[39,40]。在美国、日本和许多其它国家发展迅速，已成为重要的糖品[41]。因为这种糖品的糖分组成主要是果糖和葡萄糖，所以称为果葡糖浆，以区别于其它种由淀粉制造的糖浆。蜂蜜的糖分组成也主要是果糖和葡萄糖，果葡糖浆又有人造蜂蜜之称，两者的甜度和风味都相似。

生产果葡糖浆的酶法工艺，淀粉经酶液化、酶糖化得糖化液，葡萄糖含量约 95%，精制后流经葡萄糖异构酶固定床，将一部分葡萄糖转变成果糖，再经精制，浓缩到 71%浓度，为无色，透明的糖浆，其糖分组成为果糖 42%，葡萄糖 53%，低聚糖 5%，甜度与蔗糖相等（干基比较）。在异构化反应中，葡萄糖的 42%转变成果糖，低聚糖不发生变化。70 年代研究成功用无机分子筛分离果糖和葡萄糖的色谱分离工艺，1978 年美国首先采用此技术分离果糖含量 42%的果葡糖浆得果糖含量高达 94%的糖液，再与适量果糖含量 42%产品混合，生产出果糖含量分别为 55%和 90%的产品，甜度分别为蔗糖的 1.1 和 1.4 倍。这两种产品的糖分组成分别为果糖 55%、葡萄糖 40%、低聚糖 5%，浓度 77%和果糖 90%、葡萄糖 7%、低聚糖 3%，浓度 80%。果糖含量 55%的果葡糖浆自从开始生产以来，因为深受饮料工业欢迎，产量增加很快，超过了果糖含量 42%的产品，需要量大。果糖含量 90%的产品，因为甜度高，能减少用量，降低发热量，但仍能保持原甜度，风味更好，特别适于低热量饮料中应用。果糖的代谢不受胰岛素控制，适于糖尿病患者食用。

果葡糖浆已被广泛应用于饮料、面包、糕点、罐头、乳制品和其它食品中代替蔗糖或与蔗糖混合使用。饮料工业中用量最大，配制成的饮料风味比用蔗糖的好，很多高级饮料都已用果葡糖浆配制，取代了蔗糖。果葡糖浆的发酵性、焦化性和保潮性都好。用于面包，发酵速度快、焦黄色的外观好，风味好，放置能保持松软、不

变干。

2.3. 有机化工产品

淀粉易于水解成葡萄糖和低聚糖，再经发酵或化学反应能转化成200多种有机物，如醇、酮、有机酸、氨基酸、维生素、酵母、微生物多糖以及抗生素、酶制剂等等，在有机化工、医药、食品和其它工业中用途广泛。

发酵和化学反应两种转化方法比较，前者设备和工艺简单，反应条件温和，具有专一性，如产品有D-和L-异构体，发酵只产生D-或L-异构体。但发酵液的浓度较低，还伴有二氧化碳损失，产率较低；化学反应却产生D-和L-两种异构体的混合物，有时分离困难。

随着发酵技术的大发展，产品种类不断增加，应用淀粉为原料的发酵产品列于表6，其中若干产品已发展成大工业生产，如乙醇、丙酮、柠檬酸、氨基酸、酵母、抗生素、维生素等[42,43,44]。

表6 淀粉发酵产品

类 别	产 品
醇	
一元醇	乙醇、2-丙醇、正丁醇、赤藓醇
多元醇	甘油、2，3-丁二醇、D-山梨醇、D-甘露醇
酮	丙酮
有机酸	醋酸、乳酸、柠檬、丙酸、丁酸、丙烯酸、葡萄糖酸、2-酮葡萄糖、丁二酸、2-甲基丁二酸、羟基丁二酸、D-酒石酸、反式丁烯二酸
氨基酸	谷氨酸、赖氨酸、半胱氨酸、蛋氨酸、天冬氨酸、甘氨酸、苯基丙氨酸、精氨酸、氨基丙酸、组氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、脯氨酸、酪氨酸、苏氨酸、鸟氨酸
微生物低聚糖和多糖	环糊精、黄原胶、茁霉多糖
酶制剂	α-淀粉酶、糖化酶、葡萄糖异构酶、纤维素酶、蛋白酶、脂肪酶
生物体	酵母、单细胞蛋白
抗生素	青霉素、土霉素、四环素、链霉素
维生素	维生素B_2、B_{12}、C（L-抗坏血酸）
激素	胰岛素、三磷酸腺苷

近年来发展最快的为发酵酒精，用作汽车燃料代替汽油。利用淀粉为原料发酵生产乙醇（俗称酒精）历史悠久，但是自40年代石油化学工业大发展以来，石油产品价格便宜，工业用酒精在工业发达国家都改用乙烯合成。1973年发生世界石油危机以来，汽油价格暴涨，用淀粉和糖为原料发酵制酒精又变得合算，巴西、美国利用丰富的木薯和玉米淀粉再生资源大力发展发酵酒精，并用作汽车燃料，取得重大成效（见酵燃料）。由酒精又能生产乙烯、丁二烯、乙醛、乙酸和其它若干种化工产品，为有机化工的重要原料。

通过发酵能转变淀粉得新型低聚糖环糊精，多糖黄原胶和茁霉多糖，各具优良特性，为用途广泛的新产品，称为微生物低聚糖和多糖。环糊精为6、7或8个葡萄糖单位组成，经α-1，4键连接成环形结构的低聚糖，也称为α-，β-和γ-环糊精，其中β-环糊精较重要，工业生产的主要是这一种[45,46]。环糊精为白色结晶粉末，能溶于水，性质稳定，不易被酸水解，对热和碱的作用也稳定，也不能被淀粉酶水解。组成环糊精各葡萄糖单位的伯醇羟基位于环的外边缘，环内为氢和糖苷键的氧，环外具有亲水性，环内具有疏水性，能与多种有机物和无机物形成络合结构被包埋起来。被包埋起来的香料、色素、药品、农药等性质稳定，不易挥发、又不易氧化、热解、水解或其它反应损失，但易溶于水，溶解后包埋物又被释放出来，可作为这些物料的好载体。因为具有亲水和疏水双重性质，是油和水的乳化剂。

黄原胶是由葡萄糖、甘露糖和葡萄糖醛酸组成的杂多糖，具有独特的胶体流变性质，易溶于水，浓度很低的溶液的粘度很高，并且稳定。对于温度、酸、碱、盐、微生物降解等影响降低少。食品、纺织、医药、石油和其它工业有用的稳定剂、乳化剂、增稠剂、悬浮剂和成型剂[47,48]。黄原胶与盐类化合物的共容性好，特别适于石油井钻泥和二次采油灌注液中应用。溶液粘度受机械搅拌剪力影响降低大，搅拌速度越快降低越大，但停止搅拌，粘度又恢复，这种特性称为假塑性，在若干种应用中是有利的。

茁霉多糖为麦芽三糖经由α-1，6糖苷键组成的多糖，为无味、无臭的白色粉末，易溶于水，不溶于有机溶剂，水溶液为粘稠的透明液体[49]。通过部分酯化或醚化能降低水溶性，完全酯化或醚化的茁霉多糖不溶于水。茁霉多糖的水溶液经干燥或热压能制成薄膜，具有高韧性、高抗油性、高抗氧气渗透性，适于食品包装应用，保存较长时间，不致败坏。由茁霉多糖水溶液能制成纤维，光泽与人造纤维相似，强度与尼龙相象。通过酯化得酯衍生物，不溶于水，能制成板材或用于层压板、涂料，表面性质与三聚氰胺涂料相似，也能热压成塑料制品，光泽、透明度、强度、韧性与聚苯乙烯塑料相似。这种塑料制品常被称为生物塑料，以区别于用碳氢化合物原料制得的塑料。

聚氨酯塑料是二异氰酸酯与含有多羟基聚醚起反应而成的塑料，产品种类多，有软的和硬的泡沫塑料，热塑性与热固性塑料，软和硬弹性塑料、涂料、薄膜等，用

途广，发展快。聚醚是多元醇与环氧丙烷起反应产物，工业上常用的多元醇有来自石油的季戊四醇和碳水化合物蔗糖、山梨醇、甲基葡萄糖苷等。一种新发展的羟乙基葡萄糖苷为具有环形结构的多元醇，由淀粉在酸催化下，直接与乙二醇起糖基转移反应而得，工艺简单，成本低，性质好，适于生产聚氨酯塑料、醇酸树脂和非离子型表面活性剂应用[50,51]。一种制造聚氨酯热固塑料的工艺，先用羟乙基葡萄糖苷制成聚醚，再与甲苯二异氰酸酯起反应生成预聚体，与淀粉混合，热压。这种热固塑料具有高强度和其它优良性质，能代替钢材制作机器部件，代替木材用作建筑材料。因为加入大量淀粉，多元醇也是来自淀粉，成本低。淀粉在塑料中起填充作用，也起交联作用，增高产品的强度、硬度和抗磨损性。应用含有溴或氯元素的聚醚制造聚氨酯塑料具有良好防火性，遇火焰不燃烧也不熔化。

3. 用 途

淀粉在食品、制糖、造纸、纺织、化工、医药和其它工业中用途广泛[13]。

3.1. 食品烹饪和工业食品加工

食品烹饪和工业食品加工中常用原淀粉和变性淀粉为增稠剂、稳定剂、凝胶剂、胶粘剂和成型剂等[14]。主食米饭、馒头和面包等的主要成分为淀粉，食用以后，经消化、代谢供给身体热能，每克产生热能 17.22kJ (4.2kcal)。中国有些传统淀粉食品，如粉丝、粉条、粉皮等。随着食品科学技术的发展，产品种类不断增加，生产技术不断改进，在应用中，有些原淀粉的性质已不适应，用变性淀粉越来越多，如方便食品中用预糊化淀粉，罐头食品中用交联淀粉，冷冻食品中用冻融稳定性高的交联醚化淀粉，软糖中用酸变性淀粉等等。

3.2. 制 糖

利用淀粉为原料制糖，在中国开始最早，根据古书的记载，早在公元前约 1000 年，中国劳动人民已利用麦芽中的酶水解米中淀粉生产饴糖浆，现在各地区还有很多工厂和作坊在生产。利用酸水解淀粉制糖于 19 世纪末期开始于欧洲，在许多国家发展成大工业，生产的结晶葡萄糖和糖浆产量大，用途广。60 年代发明酶法水解淀粉和酶法转变葡萄糖成果糖工艺，于 60 年代末期开始生产甜度与蔗糖相当的含有果糖的果葡糖浆，已发展成为重要糖品。在美国、日本等国发展特别快。现在美国的果葡糖浆年产量已超过 6000 kt(干基计)，另外还年产结晶葡萄糖约 500 kt，糖浆约 2000 kt (干基计)，各种淀粉糖品总产量已超过 8000 kt，成为该国的最重要糖品。果糖是天然糖中最甜的，现在已能用淀粉为原料大量生产，被认为是制糖工业的最重大技术突破。淀粉产品的生产和应用具有许多优点，并且生产技术仍在向更高水平发展中，不仅缺糖国家在大力开发，即蔗糖工业发达的国家也在发展，淀粉糖品具有光辉的发展前景。

3.3. 造纸和纸制品

造纸、纸板、纸盒和其它纸制品工业使用淀粉作为施胶剂、涂布剂和胶粘剂。纸张生产需要加施胶剂，使纤维粘合而形成的纸张，具有光滑的表面、强度高，书写和印刷性好。施胶方法有打浆机施胶，胶辊施胶和压光机施胶，前者是在纸张形成以前加入胶料，后两种是在纸张形成后加胶料或涂于纸面上。变性淀粉的应用日渐增多[15]。次氯酸钠氧化淀粉颜色洁白、糊化容易，粘度低而稳定，胶粘力强，成膜性好，膜强度和透明度都高，广泛应用于造纸。阳离子淀粉具有阳电荷，易被带阴电荷的纤维吸着，用量少效果好，并能降低废水中含淀粉量，有利于改进环境污染。双醛淀粉能增加纸张的湿强度，适于制纸巾、卫生纸类产品。醋酸淀粉、羟乙基和羟丙基淀粉易糊化，粘度稳定，成膜性好，膜透明度高而柔软，适于施胶应用。糊精用作胶带纸、纸板和纸盒等制品胶粘剂。纸厂还常用酶法变性处理原淀粉，就地生产应用。

3.4. 纺织工业

纺织工业应用淀粉，主要用于浆纱，提高经纱强度和耐磨性，提高织布效率，织物整理和印染也应用，变性淀粉具有较好的成膜性和渗透性，浆纱效果好，退浆也较容易，使用越来越多，使用的变性淀粉有次氯酸钠氧化淀粉、酸变性淀粉、交联淀粉、阳离子淀粉、羟乙基淀粉、羧甲基淀粉、醋酸淀粉、磷酸淀粉等[16]。人工合成纤维与天然棉纤维不同，前者具有疏水性，常用聚乙烯醇、羧甲基纤维素化学浆料，变性淀粉能与这种浆料混合使用。

3.5. 有机化工生产

有机化学工业生产薄膜和塑料，主要是用来自石油和天然气的碳氢化合物单体为原料，这些都属于有限资源，来源逐渐减少。许多国家重视开发利用淀粉为有机化工原料[17]，通过发酵或化学反应能转化成许多种有机化合物，如醇、酮、有机酸等，能用于薄膜，塑料和树脂生产。淀粉能与聚乙烯、聚氯乙烯和其它人工合成原料混用生产薄膜和塑料，使具有微生物降解性，用过后能被微生物降解，避免环境污染，特别适用作农用地膜，垃圾袋，包装材料。来自淀粉的山梨醇，甲基葡萄糖苷，羟乙基葡萄糖苷为制造聚氨酯塑料的多元醇原料。淀粉与丙烯腈和其它人工合成单体起接枝共聚反应，制备具有优良性能的新型材料，如强吸水剂。

3.6. 其 它

淀粉在其它工业中的用途也很多。医药工业用淀粉为原料生产抗生素、维生素和其它药品。口服和注射葡萄糖来自淀粉。铸造工业用淀粉为砂心胶粘剂。冶金工业浮选矿石用淀粉作沉降剂。石油工业油井钻泥中加用淀粉使具有蓄水性，油井壁的修补水泥中也加用淀粉。干电池中用淀粉作电解质载体。

参考文献

[1] Hall, D. M., Sayre, J. G., *Stärke*, **25**, 119(1973).

[2] Schoch, T. J., Maywald, E. C., *Anal. Chem.*, **28**, 386(1956).

[3] 周俊侠，淀粉与淀粉糖，1，20(1988)。

[4] Mazurs, E. D., Schoch, T. J., Kite, F. E., *Cereal Chem.*, **34**, 141(1957).

[5] Shuey, W. C., Tipples, K. H., "The Amylograph Handbook", Amer, Assoc. Chem., 1980.

[6] 张力田，淀粉与淀粉糖，2，25(1975)。

[7] Zobel, H. F, *Stärke*, **40**, 44(1988).

[8] 张力田，淀粉与淀粉糖，1，1(1980)。

[9] Schoch, T. J., *Cereal Chem.*, **18**, 121(1941)。

[10] US 2829987(1958); US 2829988(1958); US 2829989(1958); US 2829990(1958) Bus, W. C., Muetgeert, J., Hienstra, P.

[11] August, S., *Stärke*, **12**, 145(1960).

[12] 张力田，淀粉与淀粉糖，4，1(1981)。

[13] 张力田，"淀粉的工业应用发展"，载于《中国化学会第二届农副产品综合利用化学讨论会论文集》，中国化学应用化学委员会，1页，1987年。

[14] 张力田，食品工业科技，1，1(1983)。

[15] 张力田，国外造纸，1，37(1986)。

[16] 上海棉纺织工业协会，"变性淀粉应用技术资料汇编"，1989年。

[17] 张力田，淀粉与淀粉糖，4，1(1984)。

[18] 张力田，广州轻工，1，35；2，30(1987)。

[19] 张力田，食品科技动态，14，7(1988)。

[20] 田汝川，张镜吾，段梦林，于九皋，"淀粉的变性与转化"，载于《中国化学会第三届农副产品综合利用化学讨论会论文集》，中国化学会应用化学委员会，12页，1989年。

[21] 张力田，王平朗，淀粉与淀粉糖，，2～3，合刊本，23(1987)。

[22] 张力田，淀粉与淀粉糖，1，1(1988)。

[24] 陈家楠，颜少琼、刘淑芳，黄义芳，阮金月，淀粉与淀粉糖，4，22(1989)。

[25] 张力田，淀粉与淀粉糖，4，1(1986)。

[26] 张力田，郑学筠，周俊侠，淀粉与淀粉糖，3，19(1984)。

[27] 张力田，淀粉与淀粉糖，3，1(1989)。

[28] 米瑞，淀粉与淀粉糖，2，8(1980)。

[29] 张力田，郑学筠，周俊侠，，"干电池用交联淀粉的研究"，载于《中国化学会第二届农副产品综合利用化学讨论会论文集》，中国化学会应用化学委员会第86页，1987年。

[30] 张力田，淀粉与淀粉糖，4，1(1982)。

[31] 张力田，何小维，中国粮油学报，3(3)，44(1988)。

[32] 田汝川，韦丽春，"M^{3+}离子引发淀粉与丙烯腈接枝聚合反应的动力学研究"，载于《中国化学会第二届农副产品综合利用化学讨论会论文集》，中国化学会应用化学委员会，第28页，1987年。

[33] 张力田，何小维，"淀粉与丙烯腈接枝共聚物结构的研究"，载于《中国化学会第三届农副产品综合利用化学讨论会论文集》，中国化学会应用化学委员会。第46页，1989年。

[34] 田汝川，林崇，于九皋，殷梦林，"淀粉接枝物吸水材料的研制及其吸水、保水性研究"，载于《中国化学会第三届农副产品综合利用化学讨论会论文集》，中国化学会应用化学委员会，第43页，1989年。

[35] 任敬福，成钢，张林香，陈俊义，淀粉与淀粉糖，4，17(1990)。

[36] 张力田，食品科技动态，3，5；5，4；6，8(1988)。

[37] 张力田，食品与发酵工业，1，46；2，51(1982)。

[38] 张力田，淀粉与淀粉糖，3，21(1977)。

[39] 张力田，淀粉与淀粉糖，3，1(1982)。

[40] 张力田，淀粉与淀粉糖，3～4合刊本，33(1976)；1，15(1977)。

[41] 张力田，甘蔗糖业，6，9(1978)。

[42] Koch, H., Roper, H., *Stärke*, **40**, 121(1988)。

[43] 张力田，淀粉在塑料工业中的应用，华南理工大学(1985)。

[44] Fong, G. E., *Chem. Eng. Prog.*, **74**, 70(1978)。

[45] 张力田，淀粉与淀粉糖，3，1；4，1(1990)。

[46] 张力田，淀粉与淀粉糖，1，26(1988)。

[47] 赵大键，王锐，食品与发酵工业，3，26(1988)。

[48] McNeely, W. H., Kang, K. C., in Whistler, R. L., Bemiller, J. E., (eds), "Industrial Gums", 2nd ed., p. 486, Academic Press, New York, 1973.

[49] Yuen, S., *Process Biochemistry*, Nov., 7(1974).

[50] Leitheiser, R. H., Impola, C. N., Reid, J., Otey, F. H., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **5**, 276(1966).

[51] 张力田，温其标，陈玲，"用淀粉制羟乙基葡萄糖苷"载于《中国化学会第二届农副产品综合利用化学讨论会论文集》，中国化学会应用化学委员会，81页，1987年。

基本参考文献

1. 张力田，《淀粉生产基本知识》，轻工业出版社，北京，1965年。
2. 吴叙田，于占云译，《淀粉与糖浆生产手册》，中国农村技术发展公司，1986年。
3. 王缵文，闵大铨，杨家顺，高天舜，张陆译，《淀粉的化学与工艺学》，中国食品出版社，北京，1987年。
4. 王启尧译，《淀粉生产》，中国食品出版社，北京，1986年。
5. 张力田，《淀粉糖浆的制造》，轻工业出版社，北京，1959年。

6. 张力田,《淀粉糖》,轻工业出版社,北京,1981年。
7. 张力田,《碳水化合物化学》,轻工业出版社,北京,1988年。
8. 中村道德,铃木繁男,"澱粉科学手册",朝倉書店,東京,1977.
9. Radley, J. A., ed., "Starch Production Technology", Applied Science Publishers, London, 1976.
10. Radley, J. A. (ed.), "Industrial Uses of Starch and Its Derevatives", Applied Science Publishers, London, 1976.
11. Whistler, R. L., Bemiller, J. N., Paschall, E. F. (eds), "Starch: Chemistry and Technology", 2nd ed., Academic Press, New York, 1984.
12. Van Beynum, C. M. A., Roels, J. A. (eds), "Starch Conversion Technology", Marcel Dekker, New York, 1985.
13. Tegge, G., "Stärke und Stärkederivate", Behr's GmbH & Co., Hamburg, 1984.
14. Wurzburg, O. B. (ed.), "Modified Starchs: Properties and Uses", CRC Press, Boc Raton, Fla., 1986.
15. Dziedzie, S. Z., Kearley, M. W., (eds), "Glucose Syrups: Science and Technology", Elsevier Applied Science Publishers, London, 1984.

dianfenmei

淀粉酶 Emylases

见酶 1. 工业酶。

dianfenmeizhiji

淀粉酶制剂 Diastases

见酶 1. 工业酶。

dingbenxiangjiao

丁苯橡胶 Styrene-Butadiene Rubbers

见橡胶 2. 合成橡胶。

dingchun

丁　醇　Butanols；Butyl Alcohols

周启昭　化学工业部北京化工研究院

1. **概述**…… 543
2. **物理性质**…… 543
3. **化学性质**…… 545
3.1. 脱水反应…… 546
3.2. 氧化脱氢反应…… 546
3.3. 催化脱氢反应…… 546
3.4. 与金属钠、铝、镁的取代反应…… 546
3.5. 酯化反应…… 547
3.6. 卤代反应…… 547
3.7. Koch-Haff 羧基化反应 …… 547
3.8. 弗里德尔-克拉夫茨烷基化反应 …… 547
4. **生产方法**…… 547
4.1. 乙醛缩合加氢法(Aldol 法) …… 547
4.2. 丙烯氢甲酰化、加氢两步法(Oxo 法) …… 548
4.3. 丙烯氢甲酰化一步法(Shell 法) …… 549
4.4. 丙烯氢甲酰化一步法(Reppe 法) …… 549
4.5. 发酵法…… 549
4.6. 丁烯水合法…… 550
4.7. 合成气($CO+H_2$)合成法 …… 550
4.8. 齐聚法高级醇(Alfol 法)副产 …… 550
4.9. 其它产品生产过程副产…… 550
5. **产品规格及分析方法**…… 551
6. **毒性、安全和贮运**…… 552
7. **经济概况**…… 552
8. **用途**…… 553

参考文献…… 554

1. 概　述

丁醇是脂肪族饱和四碳醇（C_4H_9OH）。有四种异构体，两种伯醇，一种仲醇，一种叔醇，仲醇又有左旋及右旋两种立体结构。

丁醇的四种异构体命名如下：

化学命名［CAS 登录号］	结构式	别　名
1-丁醇 [71-36-3]	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	正丁醇
2-甲基-1-丙醇 [78-83-1]	$CH_3-CH(CH_3)-CH_2OH$	异丁醇
2-丁醇 [78-92-2]	$CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3$	仲丁醇
2-甲基-2-丙醇 [75-65-0]	$(CH_3)_3C-OH$	叔丁醇

1-丁醇（正丁醇）在自然界化合物中即存在，特别是在粮食发酵中有很高的浓度。首次工业化生产丁醇是在1912年，从碳水化合物发酵得到产品丙酮与丁醇。由于丁醇市场的需求增加，随后开发了许多生产丁醇新工艺。如巴豆醛（乙醛的缩合物）加氢、Reppe（丙烯羰基化），特别是由丙烯氢甲酰化制得的正丁醛，进一步加氢成为1-丁醇是当前主要的工业生产方法。

2-甲基-1-丙醇（异丁醇）亦存在于自然界，在发酵所得的杂醇油中也可分出纯品。过去异丁醇大量的商品来源是 CO 与 H_2 合成甲醇时的副产品。现代是由丙烯氢甲酰化生产正丁醛时的副产品异丁醛，再加氢生产2-甲基-1-丙醇，此法成为主要的生产路线。

仲丁醇、叔丁醇是从丁烯水合而得，仲丁醇是不对称碳原子最简单的醇，可由1-丁烯、2-丁烯在酸催化下水合而得。由2-甲基-2-丙烯（异丁烯）水合可得2-甲基-2-丙醇（叔丁醇）。由于低铅汽油添加剂2-甲基-2-丙基甲基醚的迅速发展，扩大了2-甲基-2-丙醇的市场需求量。

2. 物理性质

丁醇除了2-甲基-2-丙醇（熔点25.6℃）外，都是无

色液体，熔点很低，有特珠的臭味。所有的醇均可与有机溶剂互溶，仅有2-甲基-2-丙醇可完全与水互溶，丁醇的物性数据见表1～7[2,4]。

在醇分子中，由于氧的电负性大于碳和氢，所以

表1　丁醇物理性质

项　目	1-丁醇	2-甲基-1-丙醇	2-丁醇	2-甲基-2-丙醇
沸点，℃				
101.3kPa	117.73	107.89	99.5	82.57
40kPa	94	84	77	61
1.3kPa	31	23	17	5.5
熔点，℃	−89.3	−108	−114.7	25.6
相对密度 d_4^{20}	0.8098	0.8027	0.8065	0.7867
折射率 n_D^{20}	1.3991	1.3959	1.3972	1.3841
粘度（20℃），mPa·s	3	4	4.2（15℃）	3.3（30℃）
比热容，J/(g·K)	2.437（30～80℃）	2.526（30～80℃）	2.810（20℃）	3.035
气化热，J/g	591.64	578.83	562.75	535.78
熔融热，J/g	125.2			91.61
燃烧热，kJ/g	36.111	35.981		35.588
燃点，℃	367	440		
临界压力，kPa	48.4	48		46
临界温度，℃	287	265	265	235
表面张力(室温)，mN/m	22.3	23	23.5	20.7
电离常数(室温)	17.8	18.8	15.5	11.4
蒸发数(乙醚=1)	33	24		
水中溶解度，%(重量)				
20℃	7.7	8.5	12.5	互溶
30℃	7.08	7.5	18	互溶
醇中溶解水，%(重量)				
20℃	20	15		互溶
30℃	20.62	17.3	36.5	互溶
与水共沸				
共沸温度，℃	92.7	89.8	87.7	79.9
组成，%	57.5	67	72.7	88.3
旋光度 $[\alpha]_D^{20}$			(+)(S)-2-丁醇　+13.73° (−)(R)-2-丁醇　−13.79°	

表2　共沸混合物

组成A	组成B	组成B沸点，℃	共沸点℃	丁醇，%(重量)	组成A	组成B	组成B沸点，℃	共沸点℃	丁醇，%(重量)
正丁醇	水	100	92.7	57.5	2-甲基-1-丙醇	环己烷	81.4	78.1	14
正丁醇	醋酸-1-丁酯	126.2	117.6	57.2	2-甲基-1-丙醇	甲苯	110.6	101.2	44.5
正丁醇	环己烷	81.4	79.8	10	2-丁醇	水	100	87	73.2
正丁醇	甲苯	110.6	105.6	27	2-丁醇	环己烷	81.4	76	18
正丁醇	丁醚		117.6	88	2-丁醇	甲苯	110.6	95.3	55
正丁醇	甲酸丁酯		105.8	23.6	2-甲基-2-丙醇	水	100	79.9	88.24
正丁醇	二丁醚		117.6	82.5	2-甲基-2-丙醇	环己烷	81.4	71.3	37
2-甲基-1-丙醇	水	110	89.8	67					

表3　1-丁醇蒸气压(1mmHg=0.1333kPa)

温度,℃	蒸气压,mmHg	温度,℃	蒸气压,mmHg
20	4.39	60	59.2
25	6.44	65	77.7
30	9.52	70	112.3
35	13.1	75	131.3
40	18.6	84.3	200
45	24.6	100.8	400
50	33.7	117.75	700
55	44.9		

表4　2-甲基-1-丙醇蒸气压(1mmHg=0.1333kPa)

温度,℃	蒸气压,mmHg	温度,℃	蒸气压,mmHg
−9	1	70	158
11	5	75.9	200
21.7	10	80	248.9
32.4	20	90	384.6
44.1	40	91.4	400
51.9	60	100	583.5
60	99	108	760
61.5	100		

表5　2-丁醇蒸气压(1mmHg=0.1333kPa)

温度,℃	蒸气压,mmHg	温度,℃	蒸气压,mmHg
−12.2	1	30	23.9
0	2.5	38.1	49
7.2	5	45.2	60
10	5.7	54.1	100
16.7	10	67.9	200
20	12.1	83.9	400
27.3	20	99.5	760

表6　2-甲基-2-丙醇蒸气压(1mmHg=0.1333kPa)

温度,℃	蒸气压,mmHg	温度,℃	蒸气压,mmHg
−20.4	1	30	57.3
−3	5	31	60
5.5	10	39.8	100
14.3	20	40	103
20.0	30	52.7	200
24.5	40	68	400
25	42	82.77	760

表7　1-丁醇与水的相互溶解性

温度℃	水中丁醇%(重量)	丁醇中水%(重量)	温度℃	水中丁醇%(重量)	丁醇中水%(重量)
0	10.5		70	6.7	25.2
10	8.9	19.7	80	6.9	26.4
20	7.8	20	90	7.7	30.1
30	7.1	20.6	100	9.2	33.8
40	6.6	21.4	110	10.5	37.6
50	6.5	22.4	120	16.1	46.0
60	6.5	23.6			

C=O及O—H键都是极性键，醇分子间存在偶极-偶极相互作用，醇分子中氢夹在两个氧原子间，O—H…O相互作用形成氢键，其键能约为共价键的1/10，远大于一般分子间力，因此在液体中醇分子通过氢键缔合起来，使得液态转化成气态时需要高能量。醇和水在结构上有相似性，它们都含有羟基，彼此也能形成氢键，通过氢键相互吸引足以抵消醇分子间的吸收力因而醇溶于水中，同样氢键也受烃长度及支链的影响，物性稍有差异。

醇在紫外光谱中几乎是透明的，在红外光谱中可观察到高频率的吸收，这是O—H的伸缩振动引起的。未与氢键结合的自由—O—H大致在3600cm^{-1}，羟基形成氢键时，吸收频率移动，最低可到达2500cm^{-1}，仍比C—H吸收频率高。醇还具有特征的C—O伸缩吸收频率，出现在1100±50cm^{-1}处。

氧原子的电负性使靠近它的质子向NMR谱的低场移动，核磁O—H共振与亚甲基、甲基共振表明当氧与质子间距离增加（即OH、OCH_3、OCH_2CH_3）时低场位移减少。

有关1-丁醇、2-甲基-1-丙醇、2-丁醇及2-甲基-2-丙醇的热力学性质可分别参考文献［5～7］及［9］。

与丁醇精制有关工业设计数据，如气液平衡数据，有关水溶液相对密度数据，有关三元相平衡数据及三元共沸物数据，二元共沸物数据分别参考文献［10～12］及［4］。

有关技术安全的物性见本条目6.。

3.　化学性质

丁醇具有羟基官能团，主要化学反应有三类。一种是O—H键断裂，羟基中的氢原子被取代；另一种是C—OH键断裂，而被其它基团取代，第三种是由于羟基和烃基相互影响促使烃基α-碳原子上的氢活化，因而反应性增强，产生其它的化学反应。

3.1. 脱水反应

丁醇脱水有两种形式，分子内脱水生成丁烯，分子间脱水生成丁醚。

$$CH_3CH_2CH_2CH_2OH \longrightarrow CH_3CH_2CH{=}CH_2 + H_2O$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_2OH + HOCH_2CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$$

脱水反应属于C—O键断裂，三种不同结构的醇，以叔醇最易脱水，伯醇最难。以硫酸为脱水催化剂，从硫酸浓度及脱水温度可比较出反应的难易程度。

$$CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{96\%H_2SO_4,\ 170℃} CH_3CH_2CH{=}CH_2 + H_2O$$

$$CH_3{-}CH_2{-}\underset{OH}{CH}{-}CH_3 \xrightarrow{62\%H_2SO_4,\ 87℃} CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + H_2O$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3{-}C{-}OH \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \xrightarrow{46\%H_2SO_4,\ 81℃} \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3{-}C{=}CH_2 \end{matrix} + H_2O$$

分子间脱水的条件要比分子内脱水条件缓和些，参考乙醇脱水条件。

$$CH_3CH_2OH \begin{cases} \xrightarrow[或\ Al_2O_3,\ 360℃]{浓\ H_2SO_4,\ 170℃} CH_2{=}CH_2 \\ \xrightarrow[或\ Al_2O_3,\ 260℃]{浓\ H_2SO_4,\ 140℃} C_2H_5{-}O{-}C_2H_5 \end{cases}$$

丁醇脱水，亦有同样规律。工业上制纯异丁烯，即是利用异丁醇可脱水反应的化学性质[14]。2-甲基-1-丙醇在γ-Al_2O_3催化下，脱水转化成2-甲基丙烯选择性达90%。正、异丁醇混合物进行选择性脱水反应，可用具有空间效应的钙分子筛作为催化剂[15]。

3.2. 氧化脱氢反应

由于羟基的影响，烃基α碳原子上的氢较活泼而易被氧化。

伯醇氧化后再脱水成醛，醛可继续氧化成酸。

$$CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{[O]} \begin{matrix} OH \\ | \\ CH_3CH_2CH_2{-}C{-}OH \\ | \\ H \end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix} O \\ \| \\ CH_3CH_2CH_2{-}C{-}H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} O \\ \| \\ CH_3CH_2CH_2{-}C{-}OH \end{matrix}$$

仲醇氧化后再脱水则成酮。

$$CH_3CH_2CH(CH_3)OH \xrightarrow{[O]} \begin{matrix} OH \\ | \\ CH_3CH_2{-}C{-}OH \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix} O \\ \| \\ CH_3CH_2{-}C{-}CH_3 \end{matrix}$$

叔醇分子中α碳原子上没有氢原子，所以在上述同样条件下不能被氧化，但在强烈的氧化条件下，如在重铬酸钠和硫酸的溶液中进行氧化则发生C—C键断裂，生成碳原子较少的氧化物。

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3{-}C{-}OH \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \xrightarrow{[O]} \begin{matrix} O \\ \| \\ CH_3{-}C{-}CH_3 \end{matrix} + \begin{matrix} O \\ \| \\ H{-}C{-}H \end{matrix}$$

氧化生成物可继续深度氧化成CO_2等。

$$\begin{matrix} O \\ \| \\ CH_3{-}C{-}CH_3 \end{matrix} \xrightarrow{[O]} CH_3COOH + CO_2$$

$$\begin{matrix} O \\ \| \\ H{-}C{-}H \end{matrix} \xrightarrow{[O]} CO_2 + H_2O$$

氧化催化剂如氧化锰(Ⅳ)、硫酸、硝酸、氧化铬、氧化锶[16]低温下即可使之发生氧化；非氧化型如铜催化剂也可在较高温度下，使醇氧化成醛或酮[17,18]，2-丁醇脱氢成甲乙酮，反应温度在350℃左右[19]。

伯醇可在碱金属氢氧化物作用下，275℃时反应生成羧酸盐。

3.3. 催化脱氢反应

伯醇及仲醇可以用催化脱氢法反应成醛及酮、气相醇于300~325℃在Cu、Cu-Cr、Cu-Ni催化剂作用下，脱去一分子氢，反应如下式：

$$\begin{matrix} H \\ | \\ CH_3CH_2CH_2{-}C{-}OH \\ | \\ H \end{matrix} \xrightarrow{Cu,\ 325℃} \begin{matrix} O \\ \| \\ CH_3CH_2CH_2{-}C{-}H \end{matrix} + H_2$$

$$\begin{matrix} H \\ | \\ CH_3CH_2{-}C{-}OH \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \xrightarrow{Cu,\ 325℃} \begin{matrix} O \\ \| \\ CH_3CH_2{-}C{-}CH_3 \end{matrix} + H_2$$

3.4. 与金属钠、铝、镁的取代反应

醇与水相似含有与氧相连的氢，其酸性足以使之与

碱金属或强碱反应形成醇盐。

$$2ROH + 2Na \longrightarrow 2RONa + H_2\uparrow$$

此类反应活泼性顺序为伯醇>仲醇>叔醇。

3.5. 酯化反应

醇与有机酸反应生成酯类。

$$ROH + R'COOH \xrightarrow{\text{酸性催化剂}} R'COOR + H_2O$$

此类反应活泼性顺序为伯醇>仲醇>叔醇。常用的催化剂为硫酸，近代应用固体酸或超强酸用以改善酯的产品质量。

3.6. 卤代反应

醇与 HCl、PCl_5、$SOCl_2$ 反应生成卤代烃。



此类反应活泼性次序为叔醇>仲醇>伯醇。

3.7. Koch-Haff 羧基化反应

在硫酸催化剂下，醇与一氧化碳进行反应得羧酸，如2-甲基-1-丙醇及2-甲基-2-丙醇羧基化反应制备三甲基乙酸，收率可达89%。

3.8. 弗里德尔-克拉夫茨烷基化反应

在弗里德尔-克拉夫茨（Friedel-Crafts）催化剂作用下，丁醇与氨或有机胺反应生成 *N*-丁基胺、*N*，*N*-二丁基胺或 *N*，*N*，*N*-三丁基胺。

4. 生产方法

丁醇四种异构体生产方法不一，工业上采用的方法如表8所示。

表8　丁醇的工业生产方法

名　称	正丁醇	异丁醇	仲丁醇	叔丁醇
乙醛缩合加氢（Aldol 法）	✓			
丙烯氢甲酰化加氢（Oxo 法）	✓	✓		
丙烯氢甲酰化一步法（Shell 法）	✓	✓		
丙烯氢甲酰化一步法（Reppe 法）	✓	✓		
发酵法	✓			
正异丁烯水合法			✓	✓
合成气（CO+H_2）合成				
甲醇副产		✓		
低碳醇副产		✓		
同系化反应	✓	✓		
齐聚法（Alfol 法）	✓			
其它副产				
生产环氧乙烷副产				✓
生产甲基异丁基醚副产				✓
丙烷丁烷直接氧化副产	✓	✓		

4.1. 乙醛缩合加氢法（Aldol 法）

50年代中期工业生产1-丁醇多用乙醛为原料缩合制丁烯醛（巴豆醛），再加氢制丁醇。

（1）第一步醇醛缩合（Aldol condensation）

$$2CH_3CHO \longrightarrow CH_3CH(OH)CH_2CHO$$

（2）第二步脱水成丁烯醛

$$CH_3CH(OH)CH_2CHO \longrightarrow CH_3CH{=}CHCHO + H_2O$$

（3）第三步丁烯醛加氢

$$CH_3CH{=}CHCHO + 2H_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2OH$$

工艺流程简图见图1。

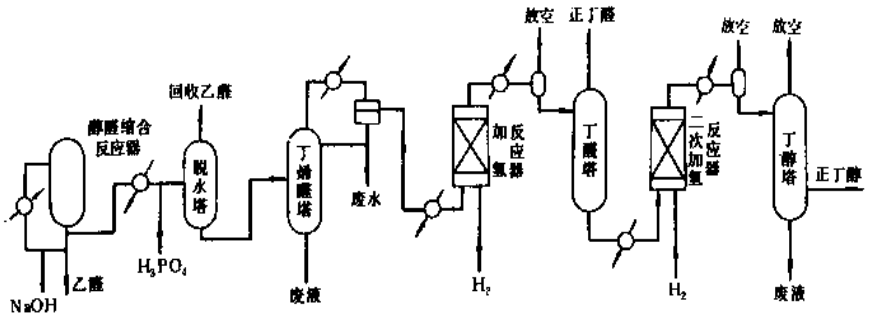


图1　Aldol 法制丁醇流程简图

乙醛在少量稀碱液（10% NaOH）催化下，于5～25℃进行常压醇醛缩合反应，而后用磷酸或醋酸中和、脱水，所得中间品巴豆醛，进行加氢，催化剂使用镍系或铜系催化剂，工艺流程有常压气相加氢，或低压液相加氢。

由乙醛制丁醇总收率约为90%，即1t丁醇消耗乙醛约为1350kg[21]。

4.2. 丙烯氢甲酰化、加氢两步法（Oxo法）[22]

此法（也称羰基合成）是当前正丁醇和异丁醇主要的生产方法。原料丙烯、一氧化碳和氢在羰基金属钴或铑催化条件下合成正、异丁醛混合物（另见丁醛：氢甲酰化），丁醛再进一步加氢制得正、异丁醇。

（1）丙烯氢甲酰化制丁醛

$$CH_3CH{=}CH_2+H_2+CO \xrightarrow[\triangle,\text{压力}]{HCo(CO)_4} CH_3CH_2CH_2CHO+\underset{CH_3}{\overset{|}{}}CH_3CHCHO$$

（2）正、异丁醛加氢制丁醇

$$CH_3CH_2CH_2CHO+H_2 \xrightarrow[\triangle,\text{压力}]{\text{催化剂}} CH_3CH_2CH_2CH_2OH$$

$$\underset{CH_3}{\overset{|}{}}CH_3CHCHO+H_2 \xrightarrow[\triangle,\text{压力}]{\text{催化剂}} \underset{CH_3}{\overset{|}{}}CH_3CHCH_2OH$$

40年代起工业上使用的经典催化剂是金属钴、氧化钴、碳酸钴、醋酸钴、环烷酸钴、脂肪酸钴等，在合成的条件下，先与一氧化碳、氢反应形成具有催化活性的羰基氢钴，使丙烯与合成气（$CO+H_2$）进行氢甲酰化反应，生成正、异丁醛。钴催化高压氢甲酰化（HPO）工艺流程简图见图2。

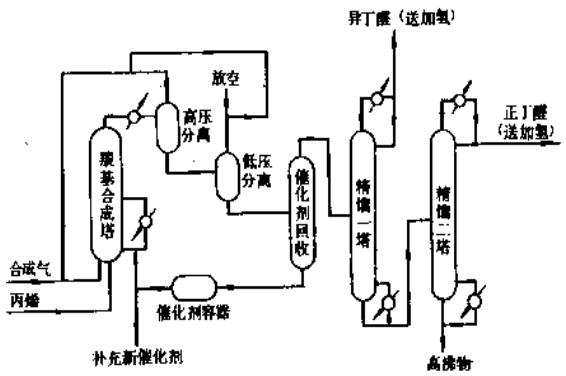


图2　钴催化高压氢甲酰化（羰基合成）工艺流程简图

氢甲酰化反应在高压容器中进行，操作条件范围20～30MPa，温度140～160℃，反应时间约1h，粗产品中丁醛正、异构体比例为3～4∶1。

丁醛加氢制丁醇流程图见图3。

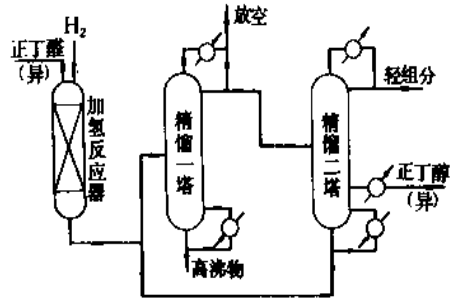


图3　Oxo法丁醛加氢制丁醇流程图

70年代后期美国联碳公司和约翰逊马休（Johnson Matthey & Co. Limited）等公司联合开发了新型铑膦催化剂低压氢甲酰化工艺，技术经济指标比钴催化高压氢甲酰化工艺优越，所以国际上如联邦德国、日本和美国诸公司纷纷改造旧有的钴催化高压合成工艺为新型铑膦催化低压合成工艺，中国在大庆、齐鲁石化总厂亦各建一套新工艺装置生产丁醇、辛醇。

铑膦催化剂低压氢甲酰化（LPO）工艺简图见图4。氢甲酰化反应在低压釜式反应器中进行，产品丁醛由循环气带出，催化剂留于釜中，从而避免釜外回收贵金属催化剂的损失。操作条件反应压力在1～5MPa，温度在90～110℃，粗产品中丁醛正异构比例高达10∶1[23]。

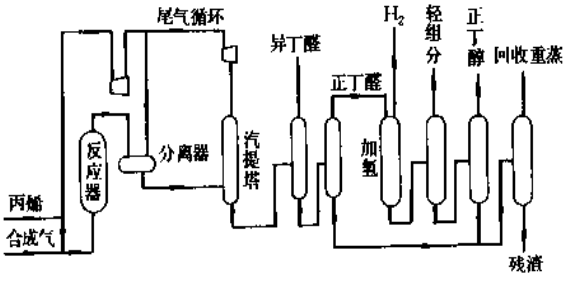


图4　铑膦催化剂制丁醇生产流程简图

丁醛加氢制丁醇，工业上采用液相悬浮床、气液相涓流床、或气相固定床催化反应器。催化剂有采用铜系催化剂，也有采用镍系催化剂的，典型催化剂用Cu-Zn-Al，加氢操作条件为压力0.6MPa，温度120℃，空速1000l./[L(催化剂)·h][24]。

加氢所得粗产品正、异丁醇用精馏法分离得到纯度

99%以上的正丁醇及异丁醇。

4.3. 丙烯氢甲酰化一步法（Shell 法）

英国 Shell 公司 1963 年开发的工艺[26]多用于十二碳以上的高级醇的生产，使用催化剂是钴膦络合物，因为在较高温度下反应，催化剂亦具有加氢性能，因此以丙烯、一氧化碳和氢气为原料可一步合成得到丁醇。

$$CH_3CH=CH_2+CO+2H_2\longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2OH$$

工艺过程示意图见图 5。

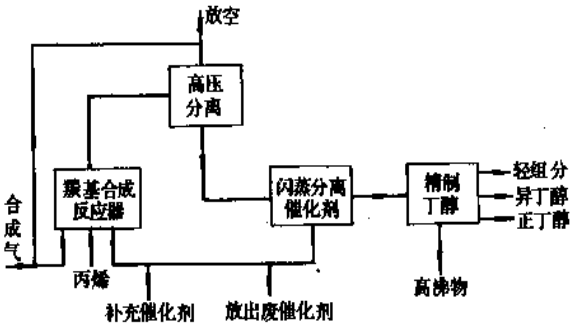


图 5　Shell 一步法氢甲酰化（羰基合成）制丁醇

原料 CO 与 H_2 之比为 1∶2，合成温度 160℃，压力为 3～6MPa，反应速度较低，反应时间约 6～10h。催化剂羰基钴另加配体三丁基膦成为热稳定性较佳的催化剂，适于工艺条件下循环使用。

4.4. 丙烯氢甲酰化一步法（Reppe 法）

西德 BASF 公司 Reppe 博士于 1942 年开发了类似 Oxo 法工艺生产丁醇的方法[26]。原料使用丙烯、一氧化碳及水，氢甲酰化反应可一步制得丁醇。与传统的 Oxo 法相比，省去加氢一步，但 Oxo 生产丁醛是 2-乙基-己醇的中间体，用途更大，需求量更多。所以一步制丁醇在工业上发展受到影响，仅有联邦德国及日本用一步法制丁醇。特别是铑膦催化剂的低压氢甲酰化（LPO）新工艺开发后，日本已将 1965 年建成的 Reppe 工艺装置改为铑膦催化 LPO 工艺装置，此路线基本上已被淘汰了。

$$CH_3CH=CH_2+3CO+2H_2O\xrightarrow{\text{催化剂}}CH_3CH_2CH_2CH_2OH+CO_2$$

催化剂起始物为五羰基铁，*N*-烷基-吡咯烷酮及水，它们生成具有催化活性的络合物[3,27]。

$$3Fe(CO)_5+NR_3+2H_2O\longrightarrow[R_3H]^+[HFe(CO)_4]^-$$

工艺流程示意图见图 6。

使用中压塔式反应器，操作压力 0.5～2MPa 温度 100℃，收率约 90%，粗产品丁醇正异构比可达 8～10∶1，高沸物很少，副反应有约 4%丙烯加氢成丙烷，约有 6%CO 与水转化成 CO_2 及 H_2。催化剂的热稳定性差，遇空气易氧化分解生成碳酸铁，成为稳定生产的薄弱环节。

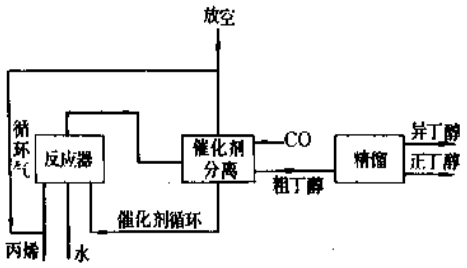


图 6　Reppe 法制丁醇流程示意图

4.5. 发酵法

英国于 1913 年首先用粮食发酵法制成丙酮、丁醇，1936 年美国用生产砂糖的废料糖蜜为原料发酵生产丁醇、丙酮，苏联亦于 1929～1935 年期间开发发酵工艺[28]。

$$(C_6H_{10}O_5)_n\xrightarrow{\text{水解}}C_6H_{12}O_6\xrightarrow{\text{发酵}}CH_3COCH_3+CH_3CH_2CH_2CH_2OH+CH_3CH_2OH+CO_2+H_2$$

目前世界上发酵厂使用的原料种类很多，较好的原料有玉米、大麦、小麦、马铃薯、甜菜等。废料利用有糖蜜、木材水解物、稻草、玉米芯等。发酵工艺的关键在于培养丙酮丁醇菌（酪酸菌类、梭状醋酪酸芽胞杆菌）。

发酵工艺流程示意图见图 7[3]。

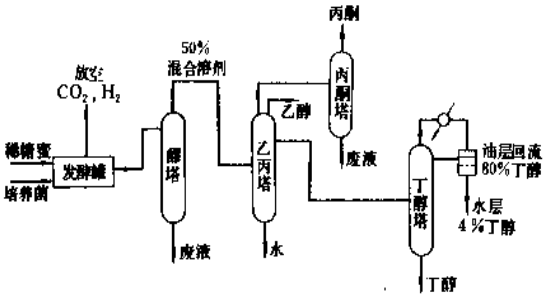


图 7　发酵法制丁醇流程图

发酵系统先用蒸汽吹扫，将罐内空气吹净，而后升温至 100℃（使用 3.45～4.14kPa、约 110℃蒸汽）将发酵罐进行杀菌处理 3～4h。再用无菌空气保持正压下进行冷却待用。发酵过程是将丙酮丁醇菌和醪液一起装入

发酵罐中，在35～36℃下发酵生成气体及泡沫进入泡沫收集器分离，气体排入大气，当气体停止产生时发酵也即结束。典型例一个周期杀菌5h，冷却1h，装料及发酵44h，出料4h，总计约54h。1加仑(3.78L)糖蜜含糖6lb(2.7kg)，可生产1.45lb(0.65kg)丁醇，0.4lb(0.18kg)，丙酮、其它还有乙醇、二氧化碳、氢气等(另见丙酮)。

4.6. 丁烯水合法

烯烃水合按照马尔柯夫尼柯夫(Марковников)法则，不同烯烃所得不同异构醇。1-丁烯水合得2-丁醇(仲丁醇)，2-丁烯水合得2-甲基-2-丙醇(叔丁醇)。

$$CH_3CH_2CH=CH_2+H_2O \rightleftharpoons CH_3CH_2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCH_3$$

$$CH_3CH=CHCH_3+H_2O \rightleftharpoons CH_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}CH_3$$

(1)液相催化水合　催化剂用无机酸或酸性离子交换树脂。2-丁烯易水合，可用65%硫酸为催化剂，而1-丁烯则需用75～80%浓度硫酸催化[29]。为了防止烯烃聚合，操作温度不宜过高。

正丁烯催化水合制仲丁醇工艺流程简图见图8[3]。首先以80%硫酸在吸收塔中吸收正丁烯，操作条件为38℃、0.2～0.3MPa，生成二丁基硫酸酯，吸收率近100%。为防止生成的聚合物堵塔，正丁烯必需净化，除去异丁烯及丁二烯。生成的硫酸酯下一步进入水解反应，稀释硫酸至45%并加热使反应完全。粗产品在汽提塔中蒸出，塔底回收废酸，再浓缩循环使用。粗产品经脱轻脱重两塔精制即可得产品[30]。按正丁烯原料计仲丁醇理论收率为84%，消耗定额为1kg仲丁醇需0.9kg正丁烯[3]。

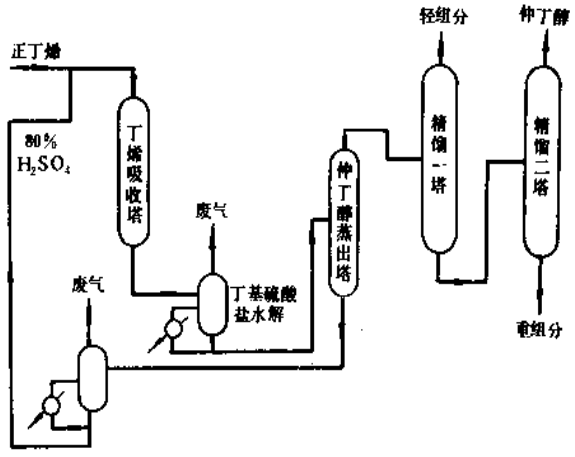


图8　丁烯酸化水合制仲丁醇流程图

(2)气相催化水合　为防止酸腐蚀和节约稀酸浓缩能耗，故将液相酯化水合工艺改进为气相催化直接水合。操作条件压力10～35MPa，温度1-丁烯水合为220～300℃，2-甲基-丙烯水合为190～245℃[31,32]。催化剂多用氧化钨，悬浮氢氧化铝胶，或阳离子交换树脂，工艺流程可参考文献[33]。

4.7. 合成气($CO+H_2$)合成法

以合成气为原料合成甲醇在本世纪20年代即已开发，在合成甲醇粗产品中含副产品异丁醇约百分之几，在中国大中型甲醇工厂都有异丁醇副产品出售。

联邦德国BASF公司于1952年开发异丁醇油生产工艺，以合成气为原料，操作条件温度为430℃，压力为30MPa，所用催化剂是甲醇催化剂，以KOH改性制得。粗产品中50%为甲醇，另含有11～14%2-甲基-1-丙醇[34]。由于羰基合成法(Oxo法)生产丁辛醇发展较快，副产品异丁醇成为主要商品来源，异丁醇油工艺即被淘汰，工厂已关闭。

同系化反应是近代发展起来的新工艺，以合成气及低碳醇反应得到增加一个碳数的醇，如由甲醇可制乙醇，从反应方法上讲，可由丙醇制丁醇，但丙醇并不富裕，所以没有工业化。

4.8. 齐聚法高级醇(Alfol法)副产

美国Continenal Oil公司以乙烯为原料，生产长链醇，主要产品为C_6～C_{18}醇，用作增塑剂、洗涤剂的原料。

该厂主产品产量为68kt/a，副产品丁醇的产量约为2.3kt/a[35]。

Alfol法制醇工艺流程示意图见图9[3]。

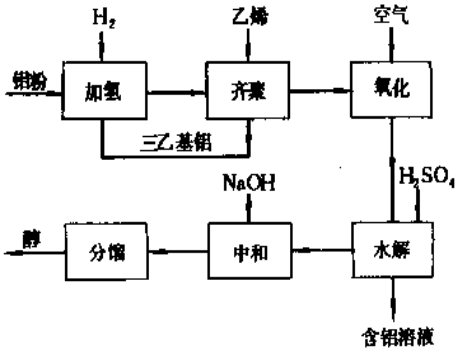


图9　Alfol法制醇流程示意图

4.9. 其它产品生产过程副产

a. 近代国外大量叔丁醇是Oxirane法生产环氧丙烷

的副产。以异丁烷或丙烯液相氧化的 Oxirane 法化学反应式如下[36]：

$$(CH_3)_3CH + O_2 \longrightarrow (CH_3)_3C-O-O-H$$

$$CH_2=CHCH_3 + (CH_3)_3C-O-O-H \longrightarrow \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH}(CH_3) + (CH_3)_3COH$$

主产品为环氧丙烷，副产品为叔丁醇的工艺简图见图 10。

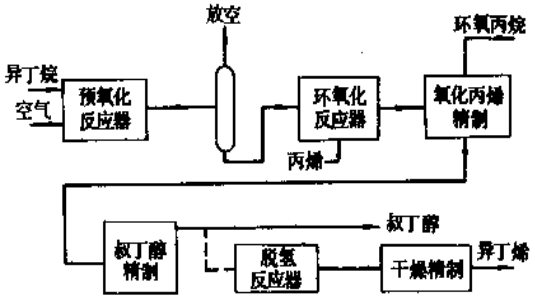


图 10　Oxirane 生产环氧丙烷副产叔丁醇

钼是 Oxirane 环氧化这一步反应所用催化剂的活性金属组成。催化剂有硅钼酸钠、钼杂多酸酯、六羰基钼及氧乙酰丙酮钼。反应温度为 100～120℃。

大约每生产 1kg 环氧丙烷，可副产 1.9kg 叔丁醇。

b. 在生产甲基叔丁醚过程中，原料甲醇或丁烯中有微量水存在时，即有 2-甲基-2-丙醇生成。

c. 丙烷丁烷直接氧化生产醋酸、乙醛、甲醛、甲乙酮，副产丁醇。美国曾有一公司利用此法建立工厂，但由于技术经济竞争不过甲烷乙烯的原料路线不久工厂即关闭。

5. 产品规格及分析方法

丁醇的四种异构体在工业上各有各的用途。因此需要分离得到高纯品产品，四种不同异构体丁醇的产品规格标准可参考国外标准如美国 ASTM[37]、联邦德国 DIN[38]、英国 BS[39]及日本 JIS。中国亦已有部分厂标、部标及国标，下面表 9，表 10，表 11 分别列举部分国内外规格标准。

分析丁醇异构体含量最佳方法是气相色谱法，操作简便，速度快。分析常量时使用热导鉴定器色谱为好，分析微量杂质时，需用氢火焰离子鉴定器色谱可得较准确结果。

表 9　丁醇 ASTM 标准

ASTM 标准号	1-丁醇 D304—80	2-甲基-1-丙醇 D1719—81	2-丁醇 D1007—80	ASTM 标准号
取样				D268—80
相对密度	0.810～0.813	0.802～0.804	0.807～0.809	D268—80
色度(Pt-Co 比色)	＜10	＜10	＜10	D1209
蒸馏范围，℃	117.5±1.5	107.9±2	98～101	D1078
水分，%(重量)	＜0.1	＜0.2	＜0.5	D1364
与庚烷互溶，%(体积)(20℃)	19	19	19	D1476
酸度				
以游离醋酸计，%(重量)	＜0.005	＜0.003	＜0.002	D1613
以 KOH 计，mg KOH	0.047	0.028	0.02	

表 10　日本工业标准号

项　目	标　准　号
正丁醇	JIS K 8810　丁醇(试剂)
异丁醇	JIS K 8811—1961 异丁醇(试剂)
仲丁醇	JIS K 1523—1963 仲丁醇(工业)
叔丁醇	JIS K 8813—1966 叔丁醇(试剂)

表 11　化工部部颁标准(正丁醇)[40]

部颁标准号	HG 2-321—66		HG 3-1012—76(试剂)	
指　标	一级	二级	分析纯	化学纯
相对密度 d_{20}^{20}	0.810～0.814		0.809～0.81	0.809～0.81
沸程(101.3kPa)，℃	＜117.2	＜115.5		
馏出，℃	117.2～118.2	115.5～118.5		
不挥发物含量，%	≯0.0025	≯0.0025	0.001	0.005
色度(Pt-Co 比色)	透　明	＜10		
硫酸试验色度(Pt-Co 比色)	≯40		合　格	合　格
酸度(以醋酸计)，%(重量)	≯0.003	≯0.005	0.002	0.01
铁，%(重量)			0.00005	0.0001
酯(以醋酸丁酯计)，%(重量)			0.01	0.3
醛(以乙醛计)，%(重量)			0.01	0.05
酮(以丙酮计)，%(重量)			0.005	0.01

续表

部颁标准号	HG 2-321—66		HG 3-1012—76（试剂）	
指　标	一级	二级	分析纯	化学纯
不饱和化合物（以溴量计），%（重量）			0.005	0.05

工业产品1-丁醇，2-甲基-1-丙醇及2-丁醇纯度，在99%（重量）以上。2-甲基-2-丙醇为99.8%（重量），另还有含水11～12%（重量）的共沸物商品。

6. 毒性、安全和贮运

一般丁醇贮存容器为低碳钢，铁皮厚度在1.2mm以上或衬搪瓷铁桶、包装容器上应有"易燃物品"标志。丁醇贮存桶应存放在阴凉通风仓库内，远离火种、热源，防止阳光直晒，应与氧化剂分开堆放，还须备必要防火检查施救的通道，如贮放处超过30℃时，要采取淋水降温。贮罐要划出禁火区，机械电气设备要有防火防爆技术措施。罐装要控制流量，要有导除静电的接地装置。适宜灭火剂可用砂土、水、泡沫灭火器及二氧化碳灭火器。有关毒性和安全的物性数据见表12[1,41,42]。

丁醇毒性较小，其毒性大体与乙醇相同，但刺激性强，有使人难忍的臭味。要防止皮肤渗透，特别是眼睛等粘膜处毒害，多吸会抑制神经中枢产生嗜睡或昏迷。

表12　丁醇的毒性和安全物性数据

项　目	1-丁醇	2-甲基-1-丙　醇	2-丁醇	2-甲基-2-丙　醇
闪点，℃	34	28	24	11
燃烧极限（空气中），%	1.4～11.3	1.7～10.7		2.3～8
燃点，℃	380	430	390	470
危险分级 IMDG	3.3	3.3	3.3	3.2
毒性 LD_{50} mg/kg 兔	790	2460	6480	3500

7. 经济概况

丁醇是重要的有机化工原料，国外生产的主要品种为正、异丁醇及仲丁醇。表13为主要生产国家的产量[2]。美国丁醇生产公司见表14[2]。

表13　主要生产丁醇国家的产量

生产国家	正、异丁醇，kt	仲丁醇，kt
美国	700	
联邦德国	300	60
其它西欧国家		422
日本	206	146

表14　美国丁醇生产公司

公　司　名	地　址	生产能力 kt/a	生产方法
正、异丁醇			
Celaneve	Bishop, Texas	68	Oxo
	Baycity, Texas	68	Aldol
Commercial Solvent	Terre Hante, Indiana		发酵法
Conoco	Westlake, Louisiana	2.25	Ziegler
Dow Badische	Freeport, Texas	46.35	Oxo
Eastman	Longview, Texas	31.5	Oxo
Exxon	Baton Ronge, Louisiana	4.5	Oxo
W. R. Grace	Fords, New Jersey		Oxo
Oxochem Enterprice	Pennelas, Pnerto Rico	40	Oxo
Publicker	Philadelphia, Pennsylvania	35	发酵法
Shell	Deer Park, Texas	125	Oxo
Union Carbide	Seadrift, Texas	220	Oxo
	Pennelas, Puerto Rico	300	Oxo
仲丁醇			
Atlantic Richfield	Channelview, Texas	57	$C_4^=$
Exxon	Bayway, New Jersey	273	$C_4^=$
Shell	Deer Park, Texas	130	$C_4^=$
	Norco, Louisiana	65	$C_4^=$
叔丁醇			
Oxirane	Bayport, Texas	200	i-$C_4^=$ Oxirane 法
Shell	Martinez, California	10	i-$C_4^=$ 水合法

中国大庆、齐鲁石油化工总厂引进低压羰基合成丁醇、辛醇装置，吉林化学工业公司化肥厂从BASF公司引进高压羰基合成装置为大型生产厂，其余厂家均为采用乙醛缩合法、发酵法、烯烃水合法的中小型生产企业。各种方法原材料消耗定额统计资料如下[40]。

羰基合成法		
丙烯	以100%纯度计	675kg/t 丁醛
合成气（$CO+H_2$）		700m³/t 丁醛
粮食发酵法		
玉米		4250kg/t 丁醇
乙醛缩合法		
乙醛	98.5%	1332kg/t 丁醇
氢气	99%	674m³/t 丁醇
硫酸水合法（叔丁醇）		
C_4 馏分	i-$C_4^=$ 30%	4400kg/t 丁醇
硫酸	92.5%	215kg/t 丁醇
氢氧化钠	96%	18kg/t 丁醇
离子交换树脂水合法		
C_4 馏分	i-$C_4^=$ 30%	4300kg/t 丁醇
软水	硬度<10mmol/L	

8. 用　途

丁醇可直接用于塑料、涂料、助剂的原料及溶剂，大部分是作为化工原料合成酯类使用。美国及日本用途分配情况（表15和16）可作参考[43]。

表15　丁醇用途分配比例，%

用　途	美　国（1980年）	日　本（1982年）
塑料工业	8	13
溶剂	17	18
乙酸丁酯	9	20
丙烯酸丁酯	29	24
乙二醇醚及酯	23	13
其它	14	12

表16　美国正丁醇的用途分布（1980年）[43]

项　目	用途分布，%
丙烯酸丁酯	27
涂料溶剂	22
乙二醇丁醚	22
乙酸丁酯	13
增塑剂	8
丁基胺	2
甲基丙烯酸丁酯	2
润滑油添加剂	1
其它	3

丁醇四种异构体有共同的用途也有各自特殊用途。

（1）正丁醇　主要用于油漆涂料的原料、溶剂、或转换成丁醇衍生物用作特种溶剂及单体化合物。正丁醇虽不能直接用于硝基清漆的溶剂，但可与甲苯、乙醇或其它酯混合成为优良的稀料。

其次用于制造邻苯二甲酸酯、脂肪族二元酸酯、磷酸酯等酯类增塑剂。

其它也用作抗乳化剂及油脂香料、抗生素、激素、维生素等的萃取剂及有机化工原料。

（2）异丁醇　用作硝基纤维素的助溶剂、乙基纤维素、聚乙烯醇缩丁醛、多种天然树脂、橡胶的溶剂，还用作石油添加剂、抗氧剂、增塑剂、合成麝香、果子精油酯类等合成原料以及钽钡锂盐提纯用试剂等。

由于正丁醇用途的扩大，副产异丁醇随之日益增多，所以开发异丁醇的新用途颇为科技界重视。表17为美国异丁醇用途分布情况。

表17　美国异丁醇用途的分布（1979年）[43]

项　目	用途分布，%
异丁基胺	32
涂料溶剂	21
乙酸异丁酯	16
润滑油添加剂	13
增塑剂	8
其它	10

（3）仲丁醇　用作抗乳化剂、染料分散剂、脱水剂、脱漆剂、工业洗涤剂等，还用作增塑剂、油脂萃取剂。由于仲丁醇能增加涂料的加工性能和延展性，故可用作硝基喷漆，硝基漆稀释剂的助溶剂，参见表18。

表18　美国仲丁醇的用途[3]

项　目	用　途
甲乙酮原料	仲丁醇主要衍生物、溶剂
溶剂	用于乙基纤维素油漆
乙酸仲丁酯	浮选剂
其它	刹车油，去漆剂，清洗剂组成

（4）叔丁醇　用作工业用洗涤的溶剂、药品萃取剂、杀虫剂、蜡用溶剂、纤维素酯、塑料和油漆的溶剂，还用于制造变性酒精、香料果子精，也用于制造高纯度异丁烯等，见表19。

表 18　美国叔丁醇市场用途[3]

项　目	用　途
制异丁烯	主要的衍生物，用于合成丁基橡胶、甲基丙烯酸、叔丁基酚
合成汽油添加剂	提高辛烷值
叔丁基酚	酚醛树脂
三硝基叔丁基间二甲苯	人造麝香
甲基异丁基酮	抗污染、抗震汽油添加剂

参考文献

[1] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 4, p. 338, 1978.

[2] "Ullmanns Encyklopädie der technichen Chemie", 4., Aufl. Bd 9, S. 25, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1975.

[3] McKetta, J. J., "Encyclopedia of Chemical Processing and Design", vol. 5, 1977.

[4] Mellan, I., "Industrial Solvents Handbook", 1977.

[5] Gundry, H. A. et al., *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1309～1312 (1962).

[6] Counsell, J. F. et al., *J. Chem. Soc.* A, (8), 1819～1823 (1968).

[7] Ambrose, D., *J. Chem. Soc.*, (9), 1261～1262 (1971).

[8] Landon, R. J. et al., *J. Chem. Soc.*, **4**, 661～664 (1971).

[9] Beynon, E. T. et al., *J. phys. Chem.*, **67**, 2761 (1963).

[10] Hirata, M., *Kagaku To Seibutsu*, **2**, 311～316 (1964).

[11] Davis, D., *Ind. Chem.*, **39** (2), 75 (1963).

[12] Moračevskij, A. G., *Zh. Prikl. Khim. Leningrad.*, **38**, 1212～1267, 2129～2131 (1965).

[13] Horsley, L. H., "Azeotropic Data Ⅱ", Adv. Chem. Ser. 116, 1973.

[14] Gates, B. C., *J. Catal.*, **24** (2), 320～327 (1972).

[15] Weisz, P. B., *Erdöl Kohle Erdgas Petrochem.*, **18** (7), 525～527 (1965).

[16] Bexten, L., *Methodicum Chimicum*, **5**, 277 (1975).

[17] Rao, U. R. et al., *Ind. Eng. Chem. process Des. Dev.*, (8), 9 (1969).

[18] Miller, K, *J. J. Catal.*, **27** (1), 60～63 (1972).

[19] *Hydrocarbon Process.*, **44** (11), 234 (1965).

[20] DE-OS 1793369 (1968), (Ruhrchemie AG).

[21] *Hydrocarbon Process.*, **48** (11), 160 (1969).

[22] 王锦惠、王蕴林等编著，《羰基合成》，化学工业出版社，北京，1987年。

[23] J. 法贝尔著，王杰等译，《一氧化碳化学》，化学工业出版社，北京，1985年。

[24] 黄孝进，石油化工，**12** (3), 137 (1983)。

[25] *C. & E. N.*, **41** (23), 23 (1963).

[26] Kutepow, N. V., *Angew. Chem.*, **72**, 802 (1960).

[27] *Hydrocarbon Process.*, **50** (11), 138 (1971).

[28] 彭荣基等译，《丙酮-丁醇生产工艺学》，中国工业出版社，1963年。

[29] Kropf, H., *Chem. Ing. Tech.*, **38**, 837 (1966).

[30] *Hydrocarbon process.*, **42** (11), 194 (1963).

[31] US 3006970 (1958), (Gulf R. & D. Co).

[32] DE-OS 1944392 (1968), (Jap. Oil. Co).

[33] *Hydrocarbon process.*, **52** (11), 141 (1973).

[34] Friz, H., *Chem. Ing. Tech.*, **40**, 999 (1968).

[35] *Hydrocarbon process.*, **50** (11), 126 (1971).

[36] Stobaugh, R. D. et al., *Hydrocarbon Process.*, **52** (1), 99～108 (1973).

[37] "Annual Book of ASTM Standards", Section 6 (Paint —— Fatty Oils and Acids, Solvents, Miscellaneous).

[38] "DIN-Taschenbuch 30", Beuth-Vertrieb GmbH, Berlin, Köln, Frankfurt, 1971.

[39] "British Standard Yearbook", British Standards Institution, Inc., Royal Charter, London, 1971.

[40] 《化工产品手册·有机化工原料》，上册，化学工业出版社，北京，1985。

[41] Hoechst AG, Ruhrchemie AG, "Oxo Synthesis Products", 2nd ed., (1971).

[42] Hoechst AG, "Hoechst Solvents, Manual for Laboratory and Industry" 5th ed., Frankfurt, 1975.

[43] Wickson, E. J., "Monohydric Alcohols", ACS Symposium Series 159, 1981.

dingerchunlei

丁二醇类　Butanediols，Butenediol and Butynediol

黄凤兴　化学工业部北京化工研究院

1.　**1,4-丁二醇类** …… 555
1.1.　概述 …… 555
1.2.　物理性质 …… 556
1.3.　化学性质 …… 556
1.3.1.　2-丁炔-1,4-二醇 …… 556
1.3.2.　2-丁烯-1,4-二醇 …… 557
1.3.3.　1,4-丁二醇 …… 558
1.4.　生产方法 …… 559
1.4.1.　2-丁炔-1,4-二醇 …… 559
1.4.2.　2-丁烯-1,4-二醇 …… 560
1.4.3.　1,4-丁二醇 …… 561
1.5.　产品规格和分析方法 …… 565
1.6.　贮存和运输 …… 565
1.7.　毒性与安全 …… 565
1.8.　用途 …… 566
2.　**其它丁二醇类** …… 566
2.1.　2,3-丁二醇 …… 566
2.1.1.　物理性质和化学性质 …… 566
2.1.2.　生产方法 …… 566
2.1.3.　分析方法 …… 567
2.1.4.　贮存和运输 …… 567
2.1.5.　毒性 …… 567
2.1.6.　用途 …… 567
2.2.　1,3-丁二醇 …… 567
2.2.1.　物理性质和化学性质 …… 567
2.2.2.　生产方法 …… 568
2.2.3.　分析方法 …… 568
2.2.4.　贮存和运输 …… 568
2.2.5.　毒性 …… 568
2.2.6.　用途 …… 569
2.3.　1,2-丁二醇 …… 569
2.3.1.　物理性质和化学性质 …… 569
2.3.2.　生产方法 …… 569
2.3.3.　分析方法 …… 569
2.3.4.　贮存和运输 …… 569
2.3.5.　毒性 …… 569
2.3.6.　用途 …… 570
参考文献 …… 570

1. 1,4-丁二醇类

1.1. 概　述

1,4-丁二醇类包括2-丁炔-1,4-二醇[110-65-6](俗称丁炔二醇)、2-丁烯-1,4-二醇[110-64-5](俗称丁烯二醇)、1,4-丁二醇[110-63-4]三种化合物。

2-丁炔-1,4-二醇结构式 $HOCH_2C{\equiv}CCH_2OH$，分子式 $C_4H_6O_2$，分子量86.09。1906年用乙炔基二溴化镁与多聚甲醛反应首次合成[1]。当今世界上主要由以乙炔和甲醛为原料的Reppe法进行生产。

2-丁烯-1,4-二醇结构式 $HOCH_2CH{=}CHCH_2OH$，分子式 $C_4H_8O_2$，分子量88.01。在1929年由反1,4-丁烯二醇二乙酸酯水解得到[2]。

1,4-丁二醇结构式 $HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$，分子式 $C_4H_{10}O_2$，分子量90.12。1890年Dekkers通过 *N*，*N'*-二硝基-1,4-丁二胺在稀硫酸中水解得到[3]。后来通过丁二醛或琥珀酸酐加氢还原也得到了1,4-丁二醇。1910年，Lespieau首次通过2-丁炔-1,4-二醇加氢制得1,4-丁二醇。目前，此工艺在1,4-丁二醇的工业生产中仍占主要地位。

以上三种1,4-丁二醇化合物都是重要的有机化工原料，在医药、农药、塑料、电镀、有机原料等诸多方面有着广泛的应用。

中国从60年代开始进行丁二醇开发工作，至今为止，已建成几套具有一定生产规模的2-丁炔-1,4-二醇生

产装置。

1.2. 物理性质

2-丁炔-1,4-二醇是一种无色晶体，工业品一般带有淡黄色或琥珀色，属于斜方晶系结构，具有较强的吸水性，有轻微的、类似焦糖的气味。易溶于水、乙醇、丙酮等强极性溶剂中，只微溶于醚和苯中，几乎不溶于烃类化合物。

2-丁烯-1,4-二醇是一种浅黄色的液体，大部分合成产品大都是顺式结构的异构体，易溶于水、丙酮和低级醇，几乎不溶于脂肪烃和芳香烃。

1,4-丁二醇是一种粘性的无色无臭的液体，具有吸水性，易溶于水、醇、酮、乙二醇醚、乙二醇醚乙酸酯，微溶于乙醚、乙酸乙酯、石油醚、四氯化碳和苯。不溶于脂肪烃、芳香烃和氯代烃。容易与酪蛋白、动物胶和明胶共存[4~6]。三种1,4-丁二醇化合物的物理性质见表1。

表1 三种1,4-丁二醇化合物的物理性质

项 目	2-丁炔-1,4-二醇	2-丁烯-1,4-二醇	1,4-丁二醇
熔点，℃	58	11.8	20.2
沸点，℃			
0.133kPa	101	84	86
1.33kPa	141	122	123
13.3kPa	194	176	171
101.3kPa	248	234	228
相对密度			
d_4^{20}			1.017
d_4^{25}			1.015
d_{15}^{25}		1.070	
d_4^{60}	1.114		
蒸气压，kPa			
60℃			0.031
100℃			0.43
140℃			4.08
180℃			21.08
200℃			41.5
粘度，mPa·s			
20℃		22	91.56
25℃			71.5
38℃		10.8	
99℃		2.5	
折射率 n_D			
20℃			1.4460
25℃	α=1.450±0.002 β=1.528±0.002	1.4770	1.4446
表面张力(20℃)，mN/m			44.6
介电常数 ε			31.4
闪点(开杯)，℃	152	127	121
燃点，℃	335	335	
比热容，kJ/(kg·K)			
20℃			2.2
50℃			2.46
100℃			2.9
150℃			3.33
熔融热，kJ/mol			16.3
蒸发热，kJ/mol	50.28		
131.4℃			68.2
193.2℃			59.4
215.6℃			57.8
230.5℃			56.5
燃烧热，kJ/mol	2204		2585
导热系数，kJ/(m·h·℃)[W/(m·K)]			
30℃			0.756[0.2100]
50℃			0.753[0.2091]
70℃			0.750[0.2083]
100℃			0.745[0.2069]
临界温度 T_c，K			719
临界压力 P_c，kPa			4112.8
溶解度(25℃)，g/100g溶剂			
水(0℃)	121		不限
水(25℃)	374		不限
甲醇			不限
乙醇	83		不限
丙酮	70		不限
乙酸乙酯			14.1
乙醚	2.6		3.1
石油醚(35~60℃)			0.9
四氯化碳			0.4
氯代苯			0.4
苯	0.04		0.3
己烷			<0.1

1.3. 化学性质

1.3.1. 2-丁炔-1,4-二醇

(1) 分解反应 2-丁炔-1,4-二醇在高温下不稳定，

在160～200℃可以缓慢分解，当温度高于200℃时，发生猛烈分解。碱金属氧化物、强酸、某些重金属盐，尤其是汞盐都能加速分解。

(2) 酯化反应　2-丁炔-1,4-二醇与一般的醇一样可以进行羟基反应。两个羟基都可以发生酯化反应。与酸或酸酐可以得到单酯、二酯或混合物。这些酯类易发生歧化反应[7]。

(3) 烷基化反应　2-丁炔-1,4-二醇可以进行烷基化反应，与芳醚进行的烷基化过程是可逆的。

(4) 醇醛缩合反应　在酸性催化剂存在下，2-丁炔-1,4-二醇与醛或缩醛反应生成醇醛缩合物，它们是用于高能固体发动机燃料的聚氨基乙炔酯的中间体。

$$HOCH_2C{\equiv}CCH_2OH+CH_2O\longrightarrow HO(CH_2C{\equiv}CCH_2OCH_2O)_nH$$

(5) 环化反应　在羰基镍-膦络合物存在下，2-丁炔-1,4-二醇可以环化生成六羟甲基苯。与氨或胺和酸性氧化物催化剂一起加热生成吡咯或它的衍生物。

$$HOCH_2C{\equiv}CCH_2OH+RNH_2\longrightarrow \underset{R}{\overset{N}{\diagup\!\!\diagdown}}$$

(6) 异构化反应　在汞盐存在下，2-丁炔-1,4-二醇容易异构化生成1-羟基-3-丁烯-2-酮。1-羟基-3-丁烯-2-酮与水、醇、羧酸等带有活泼氢的化合物加成生成1,4-二羟基-2-丁酮或相应的衍生物。

$$HOCH_2C{\equiv}CCH_2OH\longrightarrow CH_2{=}CHCOCH_2OH$$
$$CH_2{=}CHCOCH_2OH+H_2O\longrightarrow HOCH_2CH_2COCH_2OH$$

(7) 氧化反应　2-丁炔-1,4-二醇易发生氧化反应。电解氧化能得到高收率的2-丁炔二酸[8]。用过氧乙酸氧化生成丙二酸。

(8) 加成反应　2-丁炔-1,4-二醇的叁键能进行与乙炔相同的普通加成反应。部分加氢生成2-丁烯-1,4-二醇，完全加氢生成1,4-丁二醇。每摩尔2-丁炔-1,4-二醇可以与两摩尔氯进行加成反应，但只能与一摩尔溴或碘起加成反应。在盐酸存在下进行氯代生成2,3-二氯-3-甲酰基丙烯酸（二氯代丁烯醛酸、粘氯酸）$\underset{H}{\overset{O}{\diagup\!\!\diagdown}}CClC{=}CCl—COOH$ [87-56-9]。碘容易加成生成2,3-二碘-2-丁烯-1,4-二醇。在不同条件下，溴加成分别得到2,3-二溴-2-丁烯-1,4-二醇、2,2,3,3-四溴-1,4-丁二醇、二溴代丁烯醛酸（粘溴酸）等[9]。用磷或亚硫酰卤处理，容易制得二溴化物和二氯化物，用碘的盐类处理得到的二溴化物或二氯化物可以制备二碘化物。卤素的加成是分步进行的，有时伴随发生氧化反应。氯的加成易发生氧化反应，必要时要通过羟基的酯化处理以减少氧化反应的影响[6]。

用盐酸进行非催化加成，同时有一个羟基被取代，生成2,4-二氯-2-丁烯-1-醇[10]。用汞盐或铜盐催化，不发生取代反应。

$$HOCH_2C{\equiv}CCH_2OH+2HCl\longrightarrow ClCH_2CH{=}CClCH_2OH+H_2O$$
$$HOCH_2C{\equiv}CCH_2OH+HCl\xrightarrow{HgCl_2}HOCH_2CCl{=}CHCH_2OH$$
$$HOCH_2C{\equiv}CCH_2OH+2HCl\xrightarrow{CuCl_2}HOCH_2CCl_2CH_2CH_2OH$$

若有汞盐存在，水的加成生成很不稳定的2-氧代丁二醇[6]。

(9) 聚合反应　2-丁炔-1,4-二醇不易发生聚合反应，由于本身结构特性，一般只能得到线状聚合物。

1.3.2.　2-丁烯-1,4-二醇

(1) 一般醇的反应　2-丁烯-1,4-二醇能进行醇的典型反应。与酸酐或酰氯反应生成酯。与二羧酸反应生成聚酯。羟基被卤素取代生成卤代烃。若与亚硫酰氯或三溴化磷作用，生成主要组成为4-卤代丁烯醇的混合物。用亚铜盐作为催化剂，羟基能被氰化物取代。羟基也可以进行普通的烷基化反应。

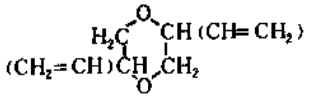
(2) 缩合反应　顺-2-丁烯-1,4-二醇与醛、乙烯基醚或二烷氧基烷烃反应，生成七元杂环化合物。

$$RCHO+HOCH_2CH{=}CHCH_2OH\longrightarrow \overset{\diagup\!\!\diagdown}{RCHOCH_2CH=CHCH_2O}$$
$$ROCH{=}CH_2+HOCH_2CH{=}CHCH_2OH\longrightarrow$$
$$\overset{\diagup\!\!\diagdown}{CH_3CHOCH_2CH=CHCH_2O}+ROH$$
$$RR'C(OR'')_2+HOCH_2CH{=}CHCH_2OH\longrightarrow$$
$$\overset{\diagup\!\!\diagdown}{RR'CHOCH_2CH=CHCH_2O}+2R''OH$$

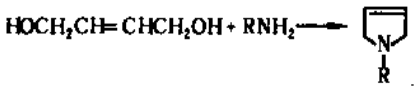
(3) 脱水反应　与酸性催化剂一起加热，顺-2-丁烯-1,4-二醇脱水生成2,5-二氢呋喃，有铜盐或汞盐存在，则生成2,5-二乙烯基-1,4-二氧杂环己烷。

$$HOCH_2CH{=}CHCH_2OH\longrightarrow \overset{\diagup\!\!\diagdown}{CH_2CH=CHCH_2O}$$

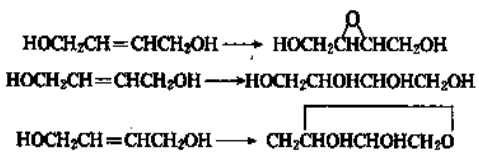
$$2HOCH_2CH{=}CHCH_2OH\longrightarrow$$



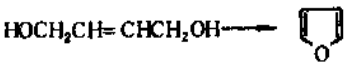
(4) 与胺反应　如果有酸性催化剂存在，氨或胺与2-丁烯-1,4-二醇一起加热，环化生成二氢吡咯或它的衍生物。



(5) 氧化反应　用过氧化物处理2-丁烯-1,4-二醇，生成环氧化物。2-丁烯-1,4-二醇也可以氧化生成赤丁四醇。在强酸性条件下，主要得到四氢-3,4-呋喃二醇。



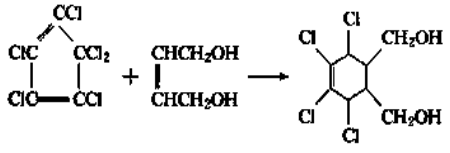
在酸性溶液中，用重铬酸盐处理2-丁烯-1,4-二醇，通过氧化和脱水生成呋喃。



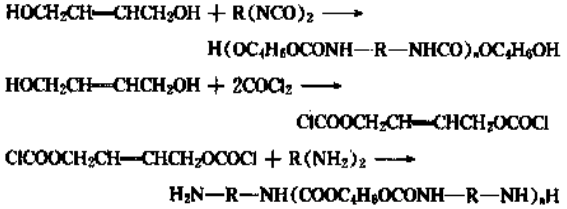
(6) 重排反应　2-丁烯-1,4-二醇重排生成4-羟基丁醛[11]，许多催化剂都可以对这个反应起作用，尤其是酸性条件更具有较明显的催化作用。

(7) 氢甲酰化反应　用羰基钴作为催化剂，2-丁烯-1,4-二醇可以进行氢甲酰化反应生成四氢-2-呋喃甲醇。在由1,4-二乙酰氧基-2-丁烯加氢甲酰化制备3-甲酰基-3-丁烯-1-醇过程中，用铑络合物作为催化剂，2-丁烯-1,4-二醇加氢甲基化生成2-甲基-1,4-丁二醇。

(8) 加成反应　2-丁烯-1,4-二醇可以进行普通烯烃的加成反应，如加氢生成1,4-丁二醇。卤素加成生成2,3-二卤代-1,4-丁二醇。与双烯物可以进行双烯合成反应。



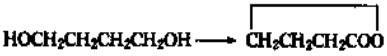
(9) 聚合反应　由2-丁烯-1,4-二醇可以制得聚酯及聚氨酯，通过二异氰酸酯和二氯甲酸酯得到聚氨酯。

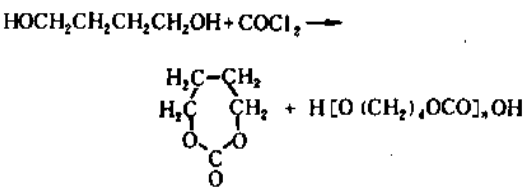


2-丁烯-1,4-二醇不能进行自由基聚合反应，但在一定条件下，可以得到与乙烯基酯共聚的聚合物[12]。

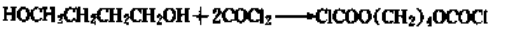
1.3.3.　1,4-丁二醇

(1) 酯化反应　1,4-丁二醇的化学性质主要是由两个伯羟基所决定的，可以进行普通的酯化反应。一般使用非酸性催化剂，因为强酸性催化剂有助于脱水环化等副反应发生。在较低的浓度下制备羧酸酯时，会生成一些环内酯。例如与氧化铜、亚铬酸铜或Cu-Zn-Al等催化剂一起加热，环化生成丁内酯。若在较高浓度时，在某些条件下可以生成聚合产物。

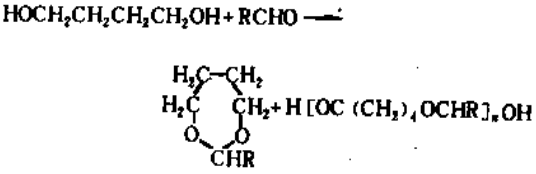




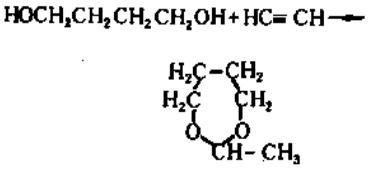
若光气过量，得到二氯甲酸酯。



(2) 醇醛缩合反应　1,4-丁二醇与醛或醛的衍生物作用生成七元环缩醛（1,3-二氧杂环庚烷）或线性缩醛，这两种缩醛可以相互转化。



若用汞盐作催化剂，1,4-丁二醇与乙炔一起加热只生成一种缩醛。



(3) 与胺、硫化物的环化反应　在酸性催化剂存在下，1,4-丁二醇与氨或胺一起加热，生成吡咯烷。在类似的条件下，与硫化氢反应生成四氢噻吩。

$$HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH+RNH_2 \longrightarrow \boxed{CH_2CH_2CH_2CH_2NR}$$

$$HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH+H_2S \longrightarrow \boxed{CH_2CH_2CH_2CH_2S}$$

(4) 取代反应　1,4-丁二醇用亚硫酰氯进行取代反应，转化成1,4-二氯丁烷。若用溴化氢则生成1,4-二溴丁烷。

(5) 羰基加成反应　在羰基镍存在下，与一氧化碳反应，可以得到较高收率的己二酸。

(6) 氧化反应　用V_2O_5作为催化剂，1,4-丁二醇气相氧化得到90%收率的顺丁烯二酸酐。使用适当的催化剂进行液相氧化，可以得到丁二酸。

$$HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{O_2} \text{顺丁烯二酸酐} \text{ 或 } HOOCCH_2CH_2COOH$$

(7) 脱水反应　在酸性催化剂存在下，1,4-丁二醇脱水生成四氢呋喃。

$$HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{-H_2O} \boxed{CH_2CH_2CH_2CHO}$$

(8) 聚合反应　在工业生产中，1,4-丁二醇与对苯二甲酸或它的酯类进行聚合反应，是制造聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT树脂)的主要方法，PBT是一种重要的工程塑料。另一个在工业上有重要意义的反应是制造聚氨酯。

$$HO(CH_2)_4OH+R(NCO)_2 \longrightarrow H[O(CH_2)_4OCONH—R—NHCO]_nOH$$

1.4. 生产方法

1.4.1. 2-丁炔-1,4-二醇

2-丁炔-1,4-二醇的主要生产方法是以乙炔和甲醛为原料的Reppe法，也称为炔醛法。此法于20世纪40年代开始工业化。

合成反应过程为：

$$HC\equiv CH+HCHO \longrightarrow HC\equiv C—CH_2OH$$

$$HC\equiv C—CH_2OH+HCHO \longrightarrow HOCH_2—C\equiv C—CH_2OH$$

总反应式为：

$$HC\equiv CH+2HCHO \longrightarrow HOCH_2—C\equiv C—CH_2OH$$

$$\Delta H=-100.5kJ/mol$$

对于催化剂已经进行了较多的研究，主要可以分为三类：氧化铜和Cu-载体[13~14]、Cu-Bi-载体[15~21]、孔雀石及含铋孔雀石[22~25]。常用的载体有硅胶、氧化铝、沸石、尖晶石、硅酸镁等。工业应用较多的是Cu-Bi-载体类催化剂。催化剂组成一般为3~6%Bi_2O_3、10~20%CuO，通入甲醛和乙炔后，氧化铜在60~90℃转化成乙炔铜，与乙炔进一步络合生成乙炔铜络合物，对合成反应起催化作用。某些金属可以改进氧化铜催化剂的性能，如Bi、Ni、Cd、Cr、Fe、Mn这些金属及其氧化物都可以作为助催化剂使用。加入氧化镍可以提高催化剂活性和选择性，加入三氧化二铋能提高催化剂的比表面，并使选择性提高，据认为氧化铋可以抑制某些溶于水的聚合物生成，如乙炔齐聚物等，而引入Cr_2O_3则使催化剂活性降低，只有在必要时用于调节催化剂活性。在合成反应过程中，铜的流失和生成的聚合物覆盖催化剂表面，都会引起催化剂失活。失活的催化剂可以通过400~500℃灼烧，然后用$Cu(NO_3)_2$处理进行再生，并加入镍和铋并调节反应介质pH值为6~7，则仍可保持催化剂具有较高的活性和选择性。

使用乙炔铜催化剂，由乙炔和甲醛合成2-丁炔-1,4-二醇，一般在pH值为5~8的条件下进行，可以用碱金属氢氧化物-碱金属碳酸盐的混合物来调节[24~25]。

有些人进行了合成动力学的研究，由于所用催化剂及研究条件不同，得到的动力学方程和参数值有差异[26~31]。

工业生产中所用的反应器主要有固定床、悬浮床和淤浆床三种类型。

Reppe法生产丁炔二醇的固定床工艺流程见图1。

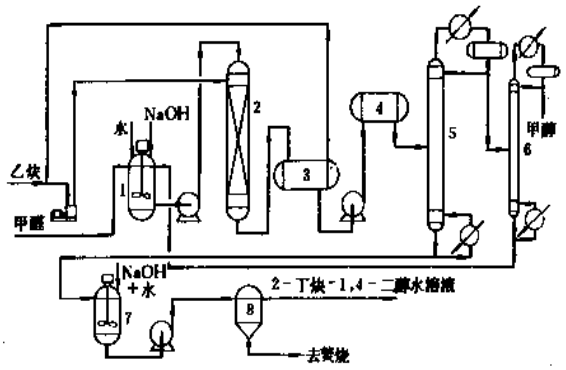


图1　Reppe法生产2-丁炔-1,4-二醇（固定床）工艺流程图
1—混合罐；2—反应器；3—气液分离器；4—缓冲器；5—脱轻组分塔；6—脱甲醇塔；7—中和罐；8—分离器

在固定床反应器中，使用的催化剂直径为3~5mm，长度约10mm。经中和处理至pH为5~6的一定浓度的甲醛溶液用泵由反应器顶部加入，与乙炔气一起从上向下流动经过催化剂床层，发生炔化反应。反应器使用不锈钢制造，可以使用一台或多台串联。反应温度为90~

110℃，乙炔分压 500～600kPa。2-丁炔-1,4-二醇收率可以达到 90%以上。炔化产物中含有 4～5%的丙炔醇及少量甲醛和 1～2%的其它副产物，据报道这 1～2%的副产物主要是甲酸钠和高沸物[4]。反应后的物料经气液分离，在脱轻塔中由塔顶脱除甲醇、丙炔醇等轻组分。塔底物料经中和、分离后得到 2-丁炔-1,4-二醇水溶液。脱轻塔分离出的甲醇和丙炔醇进一步脱除甲醇，剩余的丙炔醇可以返回使用。对 2-丁炔-1,4-二醇水溶液提浓结晶或进行减压蒸馏得到晶体的 2-丁炔-1,4-二醇。

在生产中必须高度重视乙炔的易爆性。如果乙炔压力超过 140kPa (1.4bar)，就可能发生爆炸。在工厂中如果反应器顶部空间偶然有乙炔铜沉积，就可以引发这种突爆。如果乙炔铜变干，即使有轻微的振动，也会发生爆炸。这些引起爆炸的因素不能完全避免，当处理高于 140kPa 压力的乙炔时，一定要采取相应的预防措施。在设计反应器时，设计安全系数要求达到 12～20[5,32]。另外，乙炔可以发生爆炸性分解使压力增加近 200 倍，在设计中考虑这种爆炸性分解是难以实现的。

悬浮床工艺使用的催化剂直径为 0.1～2mm，从反应器底部引入乙炔和甲醛，也有采用甲醛溶液溶解乙炔进料。在反应过程中，催化剂床层呈接近于流化状态的悬浮状，其优点是避免了催化剂结块和变干，有利于提高催化剂的活性和使用寿命，也利于安全生产。其流程与固定床工艺相比，只是在反应器的形式上有差别，其余基本相同。

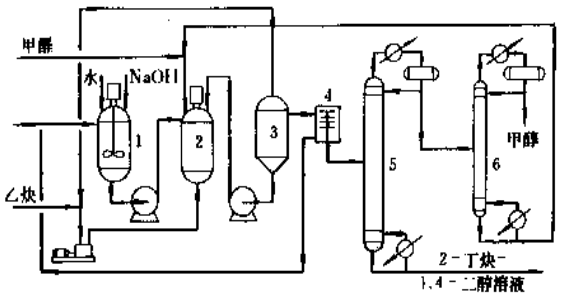


图 2　Reppe 法生产 2-丁炔-1,4-二醇（淤浆床）工艺流程图
1—催化剂处理釜；2—反应器（1 台至 4 台）；
3—沉降分离器；4—过滤器；5—脱轻组分塔；6—脱甲醇塔

淤浆床炔化工艺流程见图 2。在淤浆床工艺中，使用一台或多台串联搅拌釜式反应器，催化剂和甲醛水溶液混合形成淤浆加入反应器，从反应器下部连续引入乙炔。为了提高气体分散程度，可以采用设置筛板或增加气体入口等措施。利用搅拌、气体鼓泡等方式使物料充分混合，可以较安全、稳定地进行生产。据报道，在年产 100kt 的生产装置中，用四个搅拌釜串联，第一个反应器体积可以达到 75m³[32～33]，具有较好的应用性能。也有专利报道了在一组串联反应器中连续化生产 2-丁炔-1,4-二醇的研究和工艺改进技术[34]。此外，Nagel 介绍了一种脉冲式淤浆床反应器[35]，能提高传热、传质性能，可以在较高的甲醛浓度下操作，提高了催化剂的时空收率。中国江苏化工学院开发的在淤浆床中使用的 Cu-Bi-Al-O 催化剂已可以满足工业要求，具有较好的应用价值[36]。

在淤浆床中反应后的物料，要进行产品和催化剂的分离，有一些悬浮的细颗粒催化剂不易除去，可以使用一种具有 0.005～0.2μm(例如 0.01μm)孔径的聚酰胺过滤膜，将含有细颗粒催化剂的 2-丁炔-1,4-二醇溶液以大于 1m/s 的流速通过这个过滤膜将其分离[37]。

乙炔铜催化剂的残渣或废催化剂当干燥时会分解爆炸，必须对其进行安全处理。把废乙炔铜催化剂的悬浮水溶液在含氨介质中与氧气在室温下反应，当氧气被吸收后，通过蒸馏把氨分离出来，被氧化的铜再用无机酸溶解，如使用硝酸可以回收得到收率为 97.5%的铜[38]。

最早生产 2-丁炔-1,4-二醇的是德国的 IG 公司，在 19 世纪 40 年代就建有万吨级生产装置。二次大战后，联邦德国的 BASF 公司在 Ludwigshafen 继续生产。1959 年，美国的 GAF 公司开始生产。1969 年，美国的杜邦公司也投入生产。目前，这三家公司是世界上最大的生产 2-丁炔-1,4-二醇的厂家。

中国在 60 年代开始研究 2-丁炔-1,4-二醇合成工艺，并已在上海、沈阳、常州、湖北荆门等地建立了生产装置，到目前为止，全国的 2-丁炔-1,4-二醇生产能力为 3～5kt/a。

含有乙炔和其它炔类的尾气应烧掉。再生催化剂时，用于清洗的废水要先沉淀除掉微量的催化剂，再用生物法处理。废弃的催化剂要保持湿润，不能使其变干。

1.4.2.　2-丁烯-1,4-二醇

2-丁烯-1,4-二醇的主要生产方法是通过 2-丁炔-1,4-二醇的水溶液在催化剂存在下进行部分加氢而制得。选择适当的加氢条件，可以分别得到顺式或反式异构体[39]。工业产品主要是顺式结构。这一加氢反应的放热量是 154.8kJ/mol。

在加氢过程中，为了提高反应速度和 2-丁烯-1,4-二醇的选择性，要采用适当的压力和催化剂。最早在固定床中使用的催化剂是羰基铁或电解铁[40]，在 50～100℃、氢气压力约 20MPa (200atm) 条件下进行，加氢得到的产品除 2-丁烯-1,4-二醇外，还含有 1,4-丁二醇。用锌或其它金属毒化处理的钯催化剂，可以得到主要是顺式结构的产物[41]。也有在高压条件下使用的附载铜、多孔锌[42]、铁等催化剂。另外，还开发了可以在较低压力条件下使用的活性更高的催化剂，如 Raney 镍、附载型钯等，用铅[43]或铜[44～45]可以改进镍或钯催化剂。采用 Pd-Al_2O_3、

Pd-C 和 $Pd(CoAc)_2$ 作为催化剂，制得的 2-丁烯-1,4-二醇中只含有少量的丁烷和醇醛缩合物等杂质[46]。通过对 $Pd-BaSO_4$、$Pd-Al_2O_3$、Pd-C 三种不同载体的钯催化剂研究，认为 $Pd-BaSO_4$ 具有较好的催化活性和选择性，需要的反应时间最短，生成的 1,4-丁二醇最少[47]。加入助催化剂铜，可以得到高收率和高纯度的 2-丁烯-1,4-二醇[48]。Pd-Ru 合金薄膜[49~60]、用 Pd 和 Ti 改进的钯黑等催化剂都具有较好的催化性能。

由甲醛和乙炔通过 Reppe 法制得的 2-丁炔-1,4-二醇水溶液，一般都含有一些金属离子和甲酸盐等杂质，在加氢前可以用离子交换树脂对其进行净化处理，然后再加氢能提高 2-丁烯-1,4-二醇的选择性[51]。

以 1,4-二乙酰氧基丁烷为原料，用固体催化剂进行水解、脱氢等反应，控制反应温度、液空速等条件，可以制得 2-丁烯-1,4-二醇[52]。同样，使用 1,4-二乙酰氧基-2-丁烯在固体酸催化剂上进行水解也可以制得 2-丁烯-1,4-二醇[53]，常用的催化剂是强酸型阳离子交换树脂[54]。在阳离子交换树脂 DIAION SK18 作用下，1,4-二乙酰氧基-2-丁烯水解成二醇，然后再用阴离子交换树脂 DIAION WA-20 处理，经过蒸馏得到 98.43%的 2-丁烯-1,4-二醇[55]。用低沸点的醇与上述的酯进行酯交换反应也能得到 2-丁烯-1,4-二醇，例如在 $NaOCH_3$ 或 H_2SO_4 存在下，用甲醇即可以进行这一酯交换过程[56]。

最近开发的以 1,3-丁二烯为原料，与水和氧一起反应为制备 α-丁烯-1,4-二醇开辟了一条新的路线。反应过程是丁二烯与 $CuBr_2$ 发生溴化作用，生成的二溴代烯烃在碱金属的甲酸盐存在下水解生成 2-丁烯-1,4-二醇[57]。可选用的催化剂有 Cu、Ni、Co、Cr、Mn、Fe 和 Mo 等金属的化合物[58]，以及碘和第Ⅷ族过渡金属化合物等[59]。使用较多的是 $CuBr_2$。

由 1,4-二氯-2-丁烯水解也可以直接制得 2-丁烯-1,4-二醇。

1,2-环氧-3-丁烯在 KI 和 H_2SO_4 存在下与水一起加热也可以生成 2-丁烯-1,4-二醇[60]。

1.4.3. 1,4-丁二醇

生产 1,4-丁二醇有多种不同路线，根据所用原料的差别，主要分为 Reppe 法、顺酐法、丁二烯法、烯丙醇法等，其中以乙炔和甲醛为原料的 Reppe 法是生产 1,4-丁二醇的主要方法，占总产量的 85%以上。

(1) Reppe 法　Reppe 法也称为炔醛法、甲醛炔化法等。由乙炔和甲醛首先合成 2-丁炔-1,4-二醇，然后加氢得到 1,4-丁二醇。在第二次世界大战期间，德国曾用由此法制得的 1,4-丁二醇脱水生产丁二烯，用于制造合成橡胶。战后，BASF 公司在联邦德国继续生产 1,4-丁二醇。美国的 GAF 和杜邦两家公司分别于 1956 年和 1969 年先后投入大规模生产。

2-丁炔-1,4-二醇加氢过程的化学反应方程式为：

$$HOCH_2C{\equiv}CCH_2OH + H_2 \longrightarrow HOCH_2CH{=}CHCH_2OH$$
$$\Delta H = -154.8kJ/mol$$
$$HOCH_2CH{=}CHCH_2OH + H_2 \longrightarrow HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$$
$$\Delta H = -96.3kJ/mol$$

加氢过程的主要副反应有：2-丁炔-1,4-二醇和 2-丁烯-1,4-二醇生成半加氢缩聚物，2-丁烯-1,4-二醇异构化为 4-羟基丁醛、加氢脱水生成丁醇，环化生成 γ-丁内酯、四氢呋喃等。在工业生产中，按加氢工艺过程可分为一步法和两步法。

在一步法中，根据所用的反应器形式和催化剂的不同，又可以分为固定床工艺和悬浮床工艺。

(a) 固定床一步法加氢生产 1,4-丁二醇　使用固定床对 2-丁炔-1,4-二醇进行一步加氢是使用较早的大规模生产 1,4-丁二醇的方法。固定床一步加氢的工艺流程如图 3 所示。

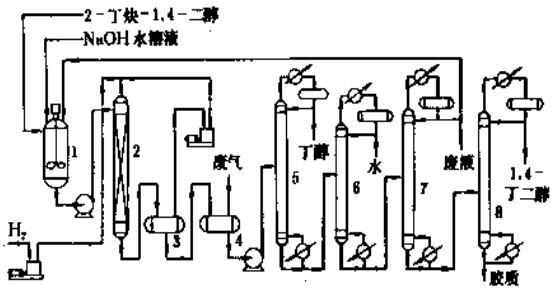


图 3　固定床（一步法）加氢生产 1,4-丁二醇工艺流程图

1—原料中和处理槽；2—反应器；3—气液分离器；4—闪蒸器；5—脱轻组分塔；6—脱水塔；7—脱轻组分塔；8—丁二醇塔

德国最早使用的反应器是不锈钢塔。常用的催化剂是 $Ni-Cu-Mn-SiO_2$(或 Al_2O_3)。30~40%的 2-丁炔-1,4-二醇水溶液用 NaOH 溶液中和处理至 pH 为 7~8 后，与氢气一起由顶部进入反应器，在 20~30MPa 下进行反应。物料入口温度 40℃，出口温度 130~170℃。为了控制反应热，用 80 倍于理论需要量的氢气作为冷却介质。反应后经气液分离，大部分氢气循环使用。催化剂寿命一般为 6~8 个月，当催化剂使用时间较长时，需要提高反应温度。也可以采用液体反应物料循环作为冷却介质，同时也有部分氢气循环以提高液体分布。加氢后的粗产物中含有水、甲醇、丙醇、丁醇、2-甲基-1,4-丁二醇、4-羟基丁醛、醇醛缩合物和三醇等杂质。首先在第一个脱轻组分塔中脱除丁醇、甲醇、四氢呋喃等，可以再使用其它塔进一步分离分别回收这些轻组分。经第一次脱轻

后的物料，在脱水塔中脱除大部分水，然后在第二个脱轻塔塔顶脱除4-羟基丁醛、γ-丁内酯及残余的水，同时夹带有部分1,4-丁二醇，此塔顶脱除物可以返回加氢反应器使4-羟基丁醛转化为1,4-丁二醇，以提高产品收率。经第二次脱轻组分后的物料进入丁二醇塔，由塔顶得到高纯度的1,4-丁二醇产品。

国外此工艺基本都采用高压（约30MPa）操作，投资较大。化学工业部北京化工研究院报道了在模试装置上，在不高于10MPa的压力条件下成功地进行了加氢反应，加氢后2-丁炔-1,4-二醇转化率为100%，1,4-丁二醇收率达到95%以上。通过精馏，产品质量完全符合聚合级要求。

目前，工业使用的催化剂多采用Al_2O_3或SiO_2为载体的Ni-Cu-Mn系列，用Al_2O_3代替SiO_2作为载体，可以提高抗粉碎性能。另外，加入钼作为助剂能提高加氢选择性[62]。

(b) 悬浮床一步法加氢生产1,4-丁二醇　悬浮床加氢一般使用雷尼镍或改进的雷尼镍作为催化剂，常用的反应器有搅拌釜和淤浆鼓泡反应器两种形式。使用搅拌釜的加氢工艺流程如图4所示。精馏部分与固定床一步法基本相同。

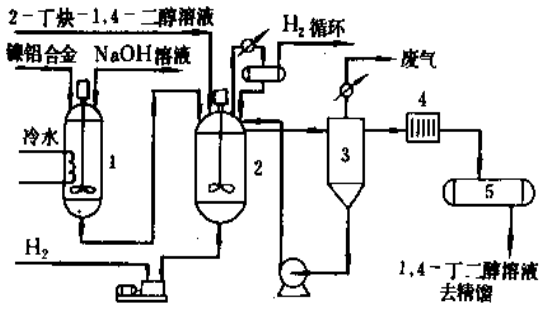


图4　悬浮床（搅拌釜）一步法加氢生产1,4-丁二醇工艺流程简图
1—雷尼镍处理槽；2—反应器；3—沉降分离器；4—过滤器；5—贮罐

在工业生产中可以使用单台或多台反应器。在小规模生产中，一般使用单台反应器，间歇操作，在60～120℃、0.5～3.0MPa氢气压力下对2-丁炔-1,4-二醇水溶液进行加氢，丁二醇收率可以达到90%以上[63~65]。在大规模工业生产装置中，采用多台搅拌釜串联生产，一般为3～4台反应器，其生产能力可以达到千吨级以上。

华东化工学院顾其威等人对在淤浆鼓泡反应器中的2-丁炔-1,4-二醇加氢进行了研究[66]。认为表观气速在1.35cm/s时，基本可以排除传质阻力，在0.5cm/s时，雷尼镍催化剂就可以完全悬浮起来。加氢后丁炔二醇转化率为100%，1,4-丁二醇收率达到90%以上。淤浆鼓泡反应器的工艺流程与搅拌釜的基本相同。此工艺已在百吨级生产装置中进行了试生产。

(c) 固定床两步法加氢生产1,4-丁二醇　若两步都使用固定床，在第一步加氢中采用高压或中压条件，首先使2-丁炔-1,4-二醇加氢生成2-丁烯-1,4-二醇，然后在第二步中在高压条件下完全加氢得到1,4-丁二醇[5]。与固定床一步法相比，此法的优点在于可以同时生产2-丁烯-1,4-二醇，并且可以根据工艺需要对二段反应器的操作条件进行调整，以达到较佳的加氢条件。

(d) 混合床两步法加氢生产1,4-丁二醇　最近研究较多的两步加氢工艺是在第一步使用悬浮床（或鼓泡淤浆床），第二步使用固定床。其工艺流程见图5[67]。此工艺已经投入工业化生产。

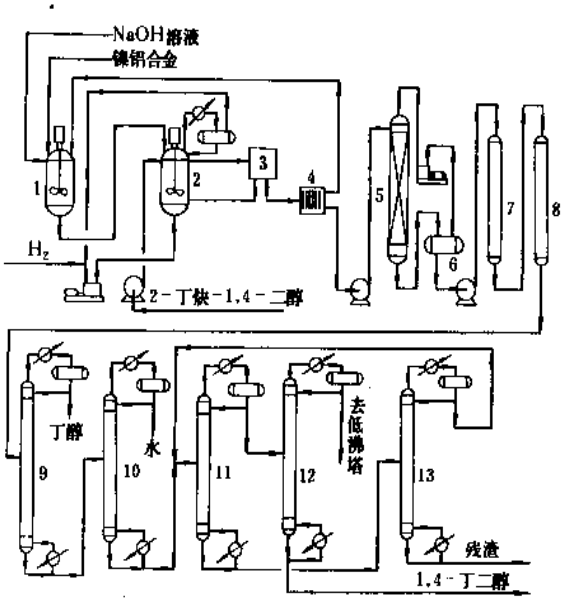


图5　一段悬浮床、二段固定床二步加氢制1,4-丁二醇工艺流程图
1—催化剂处理槽；2—悬浮床反应器；3—催化剂分离器；4—精密过滤器；5—固定床反应器；6—气液分离器；7—阳离子交换塔；8—阴离子交换塔；9—脱低沸物塔；10—脱水塔；11—脱高沸物塔；12—丁二醇塔；13—回收塔

在第一步，使用雷尼镍类催化剂，在50～80℃，1～3MPa氢气压力下进行低压加氢，若采用带有搅拌的釜式反应器，催化剂悬浮在反应器中呈淤浆状态，反应物料和催化剂从反应器上部连续加入，氢气从反应器底部引入，剩余的氢气从反应器上部排出后大部分循环使用。液体反应产物和催化剂一起从底部流出，经过滤分离出的催化剂返回反应器。滤液进入第二反应器进行高压加

氢。第二加氢反应器采用固定床，反应温度 120～140℃，氢气压力 14～21MPa(140～210bar)，使用附载在硅胶或氧化铝上的 Ni-Cu-Mn 催化剂。氢气与粗 1,4-丁二醇溶液从反应器顶部向下顺流通过催化剂床层。加氢后经气液分离，分离出的部分气体和补充的新鲜氢气一起循环到反应器。液体经离子交换和精馏脱除水、丁醇、γ-丁内酯等杂质，得到 1,4-丁二醇产品[68～73]。

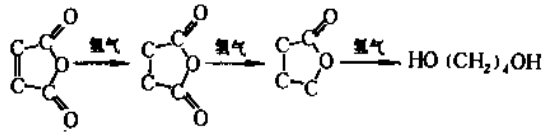
固体催化剂表面酸性和介质的酸性都可以促进 2-丁烯-1,4-二醇发生歧化反应生成 4-羟基丁醛，这是一种不易分离、对产品质量影响较大的有害杂质，只有在更高的压力和温度下才能使其转化为 1,4-丁二醇。因此应保证催化剂具有较高的加氢活性，尽量降低催化剂表面酸性，反应溶液应控制在弱碱性条件下操作，一般用 NaOH 溶液进行调节。

由甲醛和乙炔制得的 2-丁炔-1,4-二醇含有钠、镁、铁等金属离子及硅酸根、甲酸根等阴离子，在加氢前或加氢后用离子交换树脂处理除去，可以提高产品收率和质量，也可以提高催化剂寿命[51,74～75]。

使用钯、钌或均相的乙酸镍催化剂，也具有较好的活性和选择性。通过动力学研究认为，加氢选择性不仅与催化剂种类有关，也取决于传质特性，由于氢气通过液膜向催化剂表面扩散较慢，当固体催化剂表面上氢气浓度太低时，容易生成副产物[76]。

使用雷尼镍催化剂，在搅拌釜中对加氢动力学进行了研究，认为加氢选择性随温度上升而迅速下降[77]。

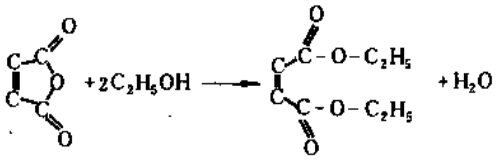
(2) 顺酐法　由碳四馏分（丁烷、丁二烯、异丁烷）出发制得顺酐，进一步加氢得到 1,4-丁二醇。加氢过程为：

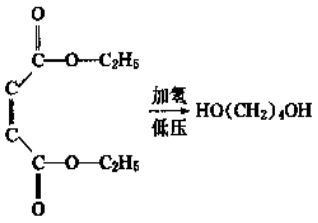


日本北海道有机化工厂根据此工艺已建立了年产 24kt1,4-丁二醇的生产装置。在第一步加氢中，使用镍催化剂，在 210～280℃、6～12MPa 下，加氢生成丁二酸酐。这一过程是一级动力学反应，反应速度较快。在后两步中，使用 Ni-Co-ThO_2-硅藻土催化剂，在 250℃、10MPa 下连续加氢，反应 6h 后，转化率为 100%，选择性为 98%，主要副产物是四氢呋喃。三菱化成公司也即将投入工业化，其工艺路线与此基本相同[78]。朱庆文、吴指南等人使用附载型 Ni-Mo 催化剂，对顺酐加氢制 1,4-丁二醇进行了研究[79]。报道了铝对催化剂的影响，认为加入铝可以提高催化剂活性和选择性。

顺酐加氢制 1,4-丁二醇也可以用附载在活性炭上的钯-铼催化剂[80]。美国专利报道了用于顺酐、顺丁烯二酸、丁二酸酐、丁二酸和 γ-丁内酯加氢制 1,4-丁二醇和四氢呋喃的多种催化剂[81]。用附载在 SiO_2 上的 Cu-Cr 催化剂，在 180～300℃、25～35MPa (250～350bar) 条件下，由顺酐一步加氢得到 91～93.6%收率的 1,4-丁二醇[82]。而用 Ni-Mo-Nb (或 Zr) 为催化剂，1,4-丁二醇选择性较低，产物中含有较多的四氢呋喃[83]。

英国 Davy Mckee 公司提出了一套由几种技术结合而形成的新工艺[80]，整个过程为：(a) 丁烷氧化制顺酐，(b) 顺酐与乙醇发生酯化作用制顺丁烯二酸二乙酯，(c) 在低压下对酯加氢制 1,4-丁二醇，(d) 1,4-丁二醇与对苯二甲酸制 PBT (聚对苯二甲酸丁二醇酯)。其中由顺酐酯化加氢制丁二醇的化学反应为：





由丁烯二酸二乙酯或二丁酯加氢制 1,4-丁二醇有许多文献进行了报道[84～85]，一般用 Cu-Cr 体系的催化剂，具有较好的选择性。

丁二酸二乙酯或二丁酯催化加氢，也可以使用 Cu-Cr 催化剂[86]，另外，Cu-Al-B 氧化物也具有较好的催化性能[87]。BASF 公司采用的工艺路线是在 150～300℃，高于 10MPa (100bar) 的条件下加氢，从生成的混合物中蒸出丁醇，然后冷却通过两相分离，含有丁二酸二丁酯的上层相被循环加氢，下层相经减压精馏得到 1,4-丁二醇。

(3) 丁二烯法　以 1,3-丁二烯为原料制 1,4-丁二醇，已经工业化的有乙酰氧基化法和二氯丁烯法。

日本三菱化成公司开发的以 1,3-丁二烯乙酰氧基化为基础生产 1,4-丁二醇的方法，于 1982 年首次在年产 15kt 的工业装置中投入使用[88]。整个过程主要由三步组成：

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + CH_3COOH + O_2 \longrightarrow CH_3COOCH_2CH{=}CHCH_2OOCCH_3$$

$$CH_3COOCH_2CH{=}CHCH_2OOCCH_3 + H_2 \longrightarrow CH_3COO(CH_2)_4OOCCH_3$$

$$CH_3COO(CH_2)_4OOCCH_3 \xrightarrow{水解} HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$$

关键是第一步乙酰氧基化反应，催化剂是主要影响因素。三菱化成开发了多种催化剂[89]，主要是含 Bi、Se、Sb、Te 的钯-碳类，其中载于活性炭上的钯-碲催化剂较好，已投入工业应用。在 70℃、7MPa 条件下，丁二烯与空气、乙酸反应生成 1,4-二乙酰氧基-2-丁烯，收率 90% 以上。三菱化成提出改进后的 Pd-Te-TiO 催化剂，选择性可达 97%，而且催化剂寿命可以延长。

BASF 公司也开发了钯-铁-活性炭[90]，Pd_4Te[91]以及非贵金属的乙酰氧基化催化剂，如 MoO_2-KBr-$CuBr_2$[92]，生成 1,4-二乙酰氧基-2-丁烯的选择性可达到 94%。

第二步加氢与通常的加氢过程相似，可以用镍或钯作为催化剂[93~94]，如载于活性炭上的钯、镍-锌-硅藻土等，反应温度 60～80℃，氢气压力 5～6MPa，加氢选择性为 98%。

第三步水解反应用离子交换树脂作为催化剂，加入过量水进行水解[53,85]。也可以用碱性催化剂，如三乙胺，在 150℃下反应 5h，得到的产品含 92.2%丁二醇[86]。

二氯丁烯法是利用生产氯丁橡胶过程中丁二烯氯化得到的副产品 1,4-二氯-2-丁烯为原料，直接水解、加氢制取 1,4-丁二醇[87]。日本东洋曹达公司 1971 年已研究成功并实现了工业化。

1,3-丁二烯与氧或 $(CH_3)_3COOH$ (TBHP) 反应，生成过氧化物，经加氢生成 1,4-丁二醇[88]。此方法不成熟，至今尚未投入应用。

(4) 烯丙醇法　烯丙醇液相加氢羰基化得到 4-羟基丁醛，继续加氢得到 1,4-丁二醇。

$$CH_2{=}CH{-}CH_2OH + H_2 + CO \longrightarrow HOCH_2CH_2CH_2CHO$$
$$HOCH_2CH_2CH_2CHO + H_2 \longrightarrow HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$$

加氢羰基化是整个过程的关键步骤，一般使用铑基络合物进行液相催化反应。在甲苯溶剂中，加入烯丙醇、$HRh(CO)(PPh_3)_3$ 和 PPh_3，在 CO—H_2 压力为 0.3MPa、温度为 65℃条件下反应 2h，生成 $HO(CH_2)_3CHO$，其中含有少量的丙醛、丙醇等[89]。这些产物在 90℃、氢气压力为 5MPa 条件下，用 Ni(La)-SiO_2 作为催化剂反应 2h，然后过滤出催化剂，在滤液中分离上层含有微量铑催化剂的烃相循环使用，下层含 1,4-丁二醇。加氢选择性可达到 99.6%。若用钯-碳催化剂，选择性只有 56.4%。加氢羰基化的产物也可以先分离后加氢，首先用水连续萃取，含有催化剂的烃层循环使用，含有 4-羟基丁醛的水层在雷尼镍上加氢得到 1,4-丁二醇[100]。

据报道，在加氢羰基化中，使用 $Rh_6(CO)_{16}$-$(Me_2NCH_2)_2CH_2$ 或用氨基吡啶代替胺，都可以得到较高收率的 4-羟基丁醛[101]。

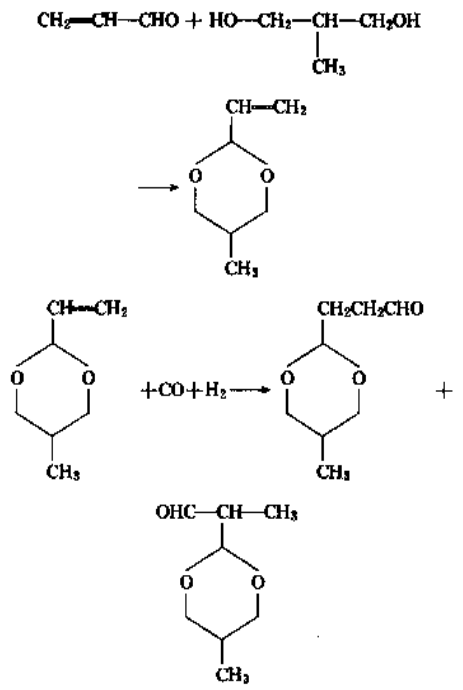
4-羟基丁醛加氢一般在 80～120℃、5～10MPa 氢气压力下进行，可使用的催化剂有 Ni(La)-SiO_2[99,102]、雷尼镍[103]、用铝改进的雷尼镍[100,104]和 Ni-硅藻土[160]等。

以上过程也可以在提高 CO—H_2 压力的条件下，增加反应时间，从烯丙醇一次反应直接得到 1,4-丁二醇[105]。

日本可乐丽公司较早地开发了烯丙醇法制 1,4-丁二醇工艺，1982 年日本的大赛璐化工公司进行了年产 5kt 装置的运行。美国的 ARCO 化学公司宣布 1988 年 8 月在德克萨斯州的 Channelview 建设一套年产为 34kt 1,4-丁二醇装置，所用技术为烯丙醇法，ARCO 公司是世界上最大的环氧丙烷生产厂家，由环氧丙烷制取烯丙醇。此装置预计 1990 年建成投产[105,106]。

以丙烯醛为原料，在装有 Ag-Cd 或 Ag-Cd-Zn 催化剂的固定床或流化床中选择加氢生成烯丙醇，然后经加氢羰基化和加氢生成 1,4-丁二醇[107]。

(5) 其它方法　美国杜邦公司研究了丙烯醛为中间体的缩醛反应制 1,4-丁二醇的方法。以弱酸为催化剂，丙烯醛与 2-甲基-1,3-丙二醇反应生成缩醛。然后在 1MPa 的氢气压力下，在 110℃，使用 Rh-P 络合物催化剂进行加氢氢甲酰化，然后在 Pd-C 催化剂上加氢生成 1,4-丁二醇[108]。



以丙烯、醋酸为原料的醋酸丙烯酯法，美国通用电器公司进行了开发。以钯为催化剂在 100～125℃、0.1～1MPa 条件下，丙烯进行乙酰氧基化反应，生成的醋酸丙烯酯与 CO-H_2 一起，在 120～150℃、20～25MPa 条件下用 $Co_2(CO)_8$ 作为催化剂进行氢甲酰化生成

$HOCH_2CH_2CH_2OOCCH_3$、$HOCHCH_2OOCCH_3$（CH_3）和$HOCHCH_2CH_3$（$OOCCH_3$），将此混合物用$Co\text{-}SiO_2$催化剂进行加氢，然后经水解得到$HO(CH_2)_4OH$和$HOCH_2CHCH_2OH$（CH_3）、$HOCH_2CHCH_2CH_3$（OH）[109]。

丙烯乙酰化反应如下：

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + CH_3COOH + O_2 \longrightarrow CH_2{=}CHCH_2OCCH_3 \quad (O)$$

用乙烯、甲醇和氧为原料，在125℃、8MPa下，以$PdCl_2\text{-}CuCl_2\text{-}C$为催化剂进行反应生成丁二酸二甲酯，在Cu-Cr催化剂上进一步加氢生成1,4-丁二醇和γ-丁内酯。

制备1,4-丁二醇的其它方法还有呋喃加氢、丁烷氧化脱氢等。葡萄糖在芽胞杆菌作用下也可以制得1,4-丁二醇[110]。

以Reppe法生产的主要有美国的杜邦公司（97kt/a），GAF公司（52kt/a），BASF-Allied Chemical公司（75kt/a），联邦德国的BASF公司（70kt），GAF-Hüls公司（3kt/a）。以二氯丁烯法生产的有日本东洋曹达公司（6kt/a）。以丁二烯乙酰氧基化法生产的有日本三菱化成公司（15kt/a）。以顺酐法生产的有日本北海道有机化工厂（25kt/a）。

目前，中国具有一定规模的2-丁炔-1,4-二醇生产装置，1,4-丁二醇处于研究开发阶段。

1.5. 产品规格和分析方法

商品2-丁炔-1,4-二醇水溶液浓度≥34%，丙炔醇≤0.2%，甲醛≤0.7%，2-丁炔-1,4-二醇浓度采用溴化法或折射率法确定。溶液中的甲醛用化学滴定法测定[30]。粉末状的2-丁炔-1,4-二醇纯度≥96.0%，含水量≤2.0%，凝固点≥52℃。美国GAF公司的产品纯度达97～98%。BASF公司经蒸馏得到的产品纯度达到99%。可由凝固点测定其纯度。

商品2-丁烯-1,4-二醇纯度为98.5%，熔点10℃，含水量<0.5%。分别用气相色谱和Karl-Fischer法测定纯度和含水量。

1985年联邦德国BASF公司规定1,4-丁二醇产品纯度≥99%，色度5～10APHA，凝固点19.5～19.8℃。联邦德国的Hüels公司1984年规定，纯度为99.3%，含水量≤0.05%，凝固点≥19.5℃，色度≤10APHA。日本三菱化成公司1985年规定，纯度≥99.5%，含水量≤0.05%，比重d_4^{25}为1.012～1.016，色度≤10APHA[111～112]。工业产品的羰基值一般控制小于1[4]。

用气相色谱法测定1,4-丁二醇的纯度，可以用酸性聚甲基硅氧烷作固定液，硅烷化担体为固定相[64]，也可以用15%PEG 20000（聚乙二醇），浸在Polysorb-1担体上的填充柱进行分析。用Karl-Fischer法测定含水量。

1.6. 贮存和运输

2-丁炔-1,4-二醇不是易燃物品，冰点约为－5℃。可以贮存于不锈钢、镍、铝、玻璃、塑料、环氧树脂或酚醛树脂衬里的容器内，上述材料的桶、罐车可用于运输。橡胶材料制成的管路，容器也可以用于贮存和输送。贮存温度不能超过40℃，贮存时间不能超过几个月。

固体2-丁炔-1,4-二醇具有强吸水性，必须注意防潮，一般贮存于包有聚乙烯袋的铁桶中，也可以用塑料桶包装。应贮存于阴凉、干燥通风处，防热防晒，按有毒物品贮运。

2-丁烯-1,4-二醇为可燃性液体，吸湿性强，要密封贮存在无锈的容器内。可用无衬的钢罐、槽车和圆桶来运输。由于冰点较高，槽车内应装有加热盘管。贮存过程中应避光、防热。

1,4-丁二醇是可燃性液体，有吸湿性，对金属没有腐蚀作用，可以用软钢、铝或铜制容器密封避光贮存。若长期贮存，需用干燥的氮气进行保护。用铝、不锈钢、衬有环氧树脂或酚醛树脂的圆桶、装有加热盘管的罐车运输。也可以用不锈钢管输送。

1.7. 毒性与安全

在一般情况下，2-丁炔-1,4-二醇是稳定的，但如果存在某些杂质或在高温情况下会发生猛烈反应，某些重金属盐（如氯化汞）存在时，干的2-丁炔-1,4-二醇会剧烈分解，应避免与强碱性物质一起加热。

2-丁炔-1,4-二醇属于有毒物质，对上呼吸道、眼粘膜、皮肤有强烈刺激作用，尤其是接触几小时后，这种刺激作用更加明显。在浓度为0.008～0.01ml/L的环境中长期呼吸，将引起中枢神经、肝功能内部组织的病变。但实验发现，在20℃，大鼠吸入8h并没有导致任何有害的影响[6]。具有很强的口服毒性，大白鼠、豚鼠的LD_{50}是0.125ml/kg。生产设备要求密闭、车间应强制通风，操作人员应穿戴防护用具。

2-丁烯-1,4-二醇毒性比2-丁炔-1,4-二醇小，主要对皮肤有刺激作用。但没有过敏作用，应避免与皮肤或眼睛接触[4]，也有报道认为即使长时间接触也没发现对眼睛和皮肤的刺激作用[5]。由于2-丁烯-1,4-二醇蒸气压低，吸入毒性较小，大鼠在20℃饱和2-丁烯-1,4-二醇的空气中吸入8h，没有发现任何症状[5]。对大鼠反复投料（喂料的5%）7～11天后死去。而增至喂料的30%，4天后可以

导致死亡[5]。大鼠的 LD_{50}是1.25ml/kg，豚鼠是1.25～1.5ml/kg。

1,4-丁二醇属低毒类物质，毒性比其它不饱和的1,4-二醇低，对皮肤没有刺激作用和过敏作用，但是与受伤或患病皮肤接触或饮用时，开始出现麻醉，后会因中枢神经麻痹而突然死亡，还会引起肾、肝的特殊病变，应避免不必要的直接接触。1,4-丁二醇的蒸气压很低，吸入毒性很小。大白鼠、豚鼠的 LD_{50}是2ml/kg。生产设备应密闭，防止泄露。操作人员应穿戴防护用具，皮肤有创伤的人严禁与本品接触。

1.8. 用　途

工业生产的大部分2-丁炔-1,4-二醇经加氢制备2-丁烯-1,4-二醇和1,4-丁二醇。2-丁炔-1,4-二醇也是重要的中间体，用于生产醇酸树脂、聚氨酯、增塑剂、纺织用助剂等，也用于生产燕麦除草剂 *N*-（3-氯苯）氨基甲酸-4-氯-2-丁炔酯。与环氧乙烷反应并通过溴在三键加成制备阻燃剂。在电镀工业中用作光亮剂，还可生产杀虫剂、杀菌剂、特殊溶剂、高能燃料、石油加工用化学品等。

2-丁烯-1,4-二醇是生产杀虫剂硫丹（Endosulfan）和医药吡哆醇（维生素 B_6）的重要原料，与其它化合物混合制备杀菌剂。少量的用于聚合物工业。

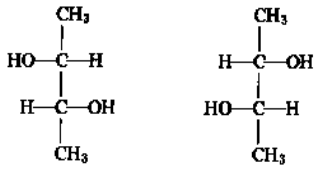
工业生产的1,4-丁二醇主要用于制备四氢呋喃、γ-丁内酯和聚氨酯，1,4-丁二醇和己二酸等多元酸反应得到的聚酯能够制得低温特性、断裂强度、拉伸强度优良的聚氨酯弹性体，可用作合成皮革、成型用聚氨酯弹性体的原料。1,4-丁二醇另一重要用途是制备热塑性工程塑料 PBT 树脂（聚对苯二甲酸丁二醇酯），作为建筑和工程塑料具有优良的力学性能和电气性能，其生产正迅速发展，市场需求量剧增。少量的用于不饱和聚酯及在齐聚物中作为聚合物的增塑剂使用。由1,4-丁二醇可制备 *N*-甲基吡咯烷酮、*N*-乙烯基吡咯烷酮及其它吡咯烷酮衍生物，也用于制备维生素 B_1、农药、除草剂以及用作多种工艺过程的溶剂、润滑剂、增湿剂、柔软剂、胶粘剂和电镀工业的光亮剂。

2. 其它丁二醇类

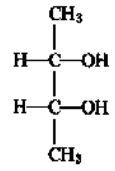
2.1. 2,3-丁二醇

2.1.1. 物理性质和化学性质

2,3-丁二醇［513-85-9］，结构式 $CH_3CHOHCHOHCH_3$，分子式 $C_4H_{10}O_2$，分子量90.12。2,3-丁二醇具有不对称碳原子，具有三种旋光异构体：



2*R*, 3*R*-2,3-丁二醇　2*S*, 3*S*-2,3-丁二醇
[24347-58-8]
左旋体　　右旋体



(*R*,*S*)-2,3-丁二醇
[5341-95-7]
内消旋体

由于2,3-丁二醇异构体的形式不同，在常温下，可以是无色无嗅的带甜味的粘稠液体或结晶。具有强吸湿性。能完全溶解在水、低级醇、丙酮、甲乙酮中。部分溶于乙醚、乙酸乙酯、蓖麻油和邻苯二甲酸二丁酯。不溶于脂肪烃、苯、甲苯、苯酚、四氯化碳、矿物油、亚麻油和乙醇胺。2,3-丁二醇的其它物理性质见表2。

表 2　2,3-丁二醇的物理性质[5]

项　目	2*R*,3*R*-2,3-丁二醇	2*S*,3*S*-2,3-丁二醇	(*R*,*S*)-2,3-丁二醇	外消旋2,3-丁二醇
熔点，℃	19		35.5～36.5	7.6
沸点，℃				
97.6kPa	179～180①	179～182①	181.7	176.7
1.316kPa	77.3～77.4		83.5	75.3～75.6
相对密度 d_4^{25}	0.9873	0.9872	0.9939	
折射率 n_D^{25}	1.43095	1.4306	1.43719	1.43109
旋光度$[\alpha]_D^{25}$	−13.16°①	+11.8°①		
粘度(35℃) mPa·s	21.8		65.6	

① 从理论上讲，对映体的沸点和旋光度的绝对值应是相同的。

2,3-丁二醇脱氢生成3-羟基丁酮［513-86-0］和丁二酮［431-03-8］，脱水主要生成2-丁酮。也能发生氧化反应，如与高碘酸盐反应生成乙醛，此反应可用于分析测定。2,3-丁二醇能生成环酯、缩醛和缩酮。与二异氰酸酯反应得到聚氨酯。

2.1.2. 生产方法

2,3-丁二醇早期是由己糖和戊糖类发酵而制得的，如用糖、糖浆、小麦麦芽浆、淀粉等通过不同细菌发酵可以制得含三种异构体的产品[6]。由于石油化学工业的发展，目前已经开发了应用裂解气中的丁烯为原料生产

2,3-丁二醇的方法。裂解气中的碳四馏分脱除丁二烯和异丁烯后含有约77%的丁烯和23%的丁烷、异丁烷，此混合物在水中与氯进行氯醇化反应，然后用氢氧化钠处理进行环化，生成的混合物组成为55%的反式2,3-环氧丁烷、30%的顺式2,3-环氧丁烷、15%的1,2-环氧丁烷。这一混合物在5MPa、160～220℃下水解生成几种丁二醇的混合物。在水解过程中，为避免生成聚醚，要用过量水。水解后，减压蒸馏进行分离。经过这一过程，反2-丁烯通过反式2,3-环氧丁烷得到内消旋的2,3-丁二醇；顺式2-丁烯通过顺式2,3-环氧丁烷得到含2R,3R-2,3-丁二醇和2*S*, 3*S*-2,3-丁二醇的外消旋混合物。工业产品为含有80%以上的内消旋异构体和<20%的外消旋的混合物。

2.1.3. 分析方法

2,3-丁二醇采用气相色谱分析，用聚乙二醇作为固定相。

2.1.4. 贮存和运输

2,3-丁二醇具有可燃性和吸水性，在贮存和运输中应加以注意。对金属没有腐蚀作用，可以用铁、软钢、铜或铝制容器贮存和运输。

2.1.5. 毒　性

2,3-丁二醇的毒性比1,4-丁二醇的强，LD_{50}为8.9 g/kg（小鼠）[5]。

2.1.6. 用　途

2,3-丁二醇作为交联剂用于生产特殊的硬质橡胶制品工业中，是制药工业的重要中间体。可作为增湿剂、增塑剂使用，与其它化合物混合后，可以制得性能良好的防冻剂。2,3-丁二醇也能用于制备丁二酮。在某些情况下，由2,3-丁二醇的二乙酸酯热分解，能制得高纯度的丁二烯。

2.2. 1,3-丁二醇

2.2.1. 物理性质和化学性质

1,3-丁二醇［107-88-0］，结构式$CH_3CHOHCH_2CH_2OH$，分子式$C_4H_{10}O_2$，分子量为90.12。1,3-丁二醇有一个左右不对称中心，(*R*)-(-)-1,3-丁二醇［6290-03-5］的旋光度$[\alpha]_D^{25}=-18.8°$。

1,3-丁二醇是一种无色、略有苦味和甜味的液体，具有强吸水性。易溶于水、乙醇、丙酮、甲乙酮、乙酸乙酯，部分溶解于乙醚、蓖麻油和邻苯二甲酸二丁酯，不溶于脂肪烃、苯、甲苯、苯酚、四氯化碳、矿物油、亚麻油、2-羟基乙胺。尼龙易溶解在1,3-丁二醇中，紫胶和松香能部分溶解。在自然界中存在有1,3-丁二醇酯类化合物。1,3-丁二醇的其它物理性质见表3。

表3　1,3-丁二醇的物理性质[113～114]

项　　目	数　　值
沸点，℃	207.5
熔点，℃	−77
相对密度	
d_4^{20}	1.0043
d_4^{40}	0.9909
d_4^{60}	0.9769
粘度，kPa·s	
25℃	103.9
99℃	3.77
158.8℃	1.02
折射率n_D^{20}	1.4410
闪点(开杯)，℃	121
燃点，℃	392.8
沸点时蒸发热，kJ/kg	585
恒容燃烧热，kJ/mol	−2488
恒压燃烧热，kJ/mol	−2491
生成热（从气态到液态），kJ/mol	515
液态比热容(20℃)，J/(kg·K)	2343
导热系数(20℃)，W/(m·K)	0.1842
蒸气压，kPa（mmHg）	
92.6℃	0.6 (4.5)
104.8℃	1.3 (10)
117.8℃	2.7 (20)
132.0℃	5.3 (40)
152.5℃	13.3 (100)
170.0℃	26.7 (200)
188.2℃	53.3 (400)
207.0℃	101.3 (760)
229.2℃	202.6 (1520)

在酸性或碱性催化剂存在下，1,3-丁二醇与羧酸发生酯化反应，与二元羧酸生成线性聚酯，即使没有催化剂，与草酸、丁二酸、戊二酸也能生成聚酯。在某些条件下，二元羧酸或酸酐能促进1,3-丁二醇脱水生成3-丁烯-1-醇和丁二烯，这两种化合物是聚酯中的主要杂质。在反应物中加入少量的链终止剂控制聚酯的平均分子量，如一元羧酸或一元醇。1,3-丁二醇与无机酸或酐也能生成酯。

在酸性条件下，1,3-丁二醇脱水生成的混合物含有丁烯、丁酮、丁醛、3-丁烯-1-醇、丁二烯，有时生成聚1,3-丁二醇。1,3-丁二醇与醛作用，生成环状缩醛，可以用酸性催化剂或离子交换树脂作为催化剂。1,3-丁二醇与甲醛在硫酸存在下生成4-甲基-1,3-二氧杂环己烷，若用钯盐或铜盐作为催化剂，则得到较高收率的产物。

2.2.2. 生产方法[67,113]

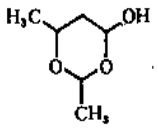
工业上生产1,3-丁二醇的主要方法是以乙醛为原料的3-羟基丁醛加氢路线。其主要反应式如下：

$$2CH_3CHO \xrightarrow{碱} CH_3CHOHCH_2CHO \text{ (3-羟基丁醛)}$$

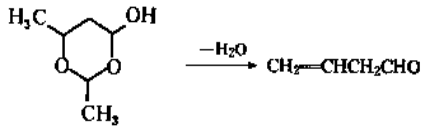
$$CH_3CHOHCH_2CHO + H_2 \longrightarrow CH_3CHOHCH_2CH_2OH$$

副反应为：

$$CH_3CHOHCH_2CHO + CH_3CHO \longrightarrow$$



(2,6-二甲基-1,3-二氧杂环己烷-4-醇)



在碱性水溶液中，乙醛自身缩合生成3-羟基丁醛。乙醛的转化率不会超过66.6%，因为生成的3-羟基丁醛容易与乙醛结合生成2,6-二甲基-1,3-二氧杂环己烷-4-醇，其反应基本上是定量的，反应中也会生成更高的缩合物。把2,6-二甲基-1,3-二氧杂环己烷-4-醇分解成3-羟基丁醛是困难的，因为在分解过程中同时脱水生成丁烯醛(巴豆醛)。图6给出了生产3-羟基丁醛的流程简图。

使用雷尼镍或其它的催化剂对3-羟基丁醛加氢生成1,3-丁二醇，同时带入的乙醛或2,6-二甲基-1,3-二氧杂环己烷-4-醇被还原成乙醇或2,4-二甲基-1,3-二氧杂环己烷。这些副产物增加了原料单耗。粗1,3-丁二醇经除去低沸物后，经减压蒸馏得到纯1,3-丁二醇。蒸馏塔釜中的残余物主要是在加氢过程中生成的1,3-丁二醇的醚、二聚物和三聚物。3-羟基丁醛加氢流程见图7。

以甲醛与丙烯为原料经 Prins 反应也是合成1,3-丁二醇的一种方法。1,3-丁二醇也可以作为生产乙酸乙酯过程中的副产物被得到。

1,3-丁二醇粗产品中一般含有乙醛、丁醛、丁烯醛、醛的齐聚物以及一些缩醛，它们中的一些组分具有较强的气味，且能保持较长的时间。有些物质的浓度即使只有0.1ppm，也能被感觉到。清除这些气味是比较困难的。在不锈钢塔中，精心控制操作条件，经汽提和蒸馏可以从这些物质中把1,3-丁二醇分离出来。采用减压薄膜蒸发技术，可以把1,3-丁二醇纯度提高到99.97%，基本上能排除上述气味[115]。

2.2.3. 分析方法

1,3-丁二醇可以用液相色谱分析。

2.2.4. 贮存和运输

1,3-丁二醇可以使用普通贮运方法贮运。尚无资料报道在贮存和运输中有什么特殊要求。

2.2.5. 毒　性

1,3-丁二醇毒性比1,4-丁二醇低，对于大鼠的半致死量 LD_{50} 是22.8～29.5g/kg，小鼠是23.4g/kg，连续2年在大鼠食物中加入10%的1,3-丁二醇，没有引起病

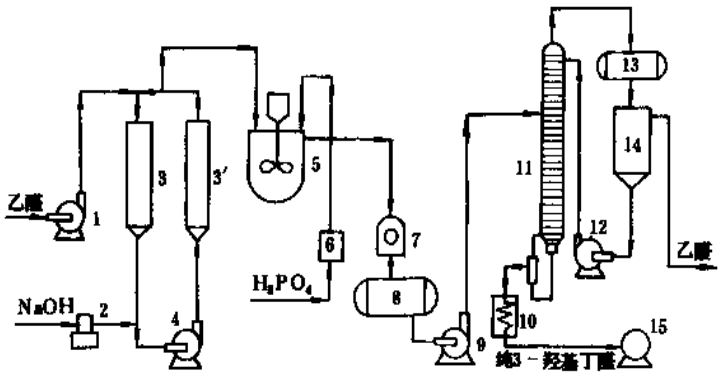


图6　3-羟基丁醛生产流程简图

1—泵；2—NaOH 计量泵；3,3′—醛醇缩合反应器；4—泵；5—中和器；6—H_3PO_4 计量泵；7—离心机；8—粗产品罐；9—泵；10—冷却器；11—蒸馏塔；12—泵；13—冷却器；14—分离器；15—产品贮罐

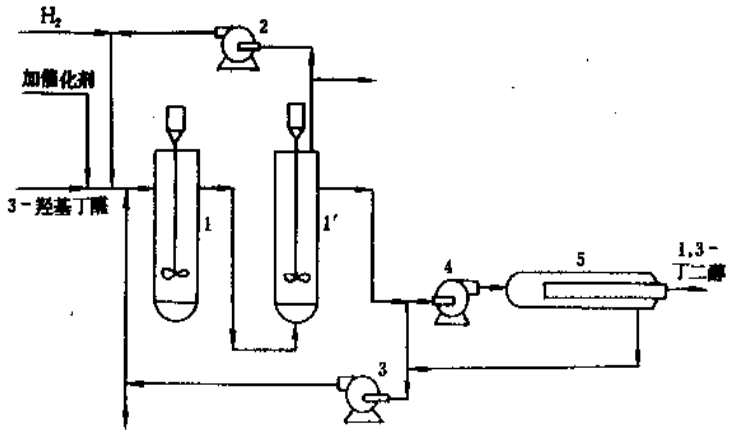


图 7　3-羟基丁醛加氢制1,3-丁二醇流程简图
1,1'—加氢反应器；2—压缩机；3，4—泵；5—分离器

变，但增加到20%，体重增长变慢。在高剂量情况下，具有麻醉作用，对中枢神经系统具有某种抑制作用。对皮肤和粘膜没有明显的刺激性。

通过代谢作用的研究，1,3-丁二醇可以代替部分碳水化合物食物进行代谢作用，可用于减少体内脂肪的沉积[112]。美国已批准1,3-丁二醇作为食品添加剂使用[5]。

2.2.6.　用　途

1,3-丁二醇的一元羧酸酯用作纤维素和聚氯乙烯的增塑剂。由二元羧酸酯制备的聚酯型增塑剂，具有良好的相容性和耐迁移性，具有广泛的应用范围，有助于提高被增塑物的稳定性。1,3-丁二醇也用于生产无油醇酸树脂的终止剂、用作飞机防冻剂、增湿剂、偶联剂等。

2.3.　1,2-丁二醇

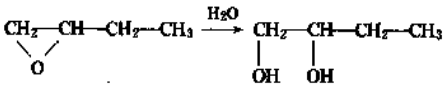
2.3.1.　物理性质和化学性质

1,2-丁二醇[584-03-02]，结构式$CH_3CH_2CHOHCH_2OH$，分子式$C_4H_{10}O_2$，分子量90.12。1,2-丁二醇是一种无色的略有甜味的液体。在101.3kPa下的沸点195～196.9℃，熔点－50℃，相对密度d_4^{20}为1.0023，折射率n_D^{20}为1.4382，在20℃动力粘度是73mPa·s，闪点107℃。可与水完全互溶，易溶于醇、微溶于醚和酯中，不溶于烃类化合物。

1,2-丁二醇具有典型的二元醇性质，容易与醛或酮生成缩醛或缩酮。与二元羧酸或酸酐反应生成聚酯，与二异氰酸酯反应生成聚氨酯。用硝酸氧化生成羟基乙酸、二羟基乙酸。

2.3.2.　生产方法

由1,2-环氧丁烷[106-85-7]与水加成制取1,2-丁二醇。反应式如下：



$\Delta H = -93kJ/mol$

不使用催化剂，在160～220℃、1～3MPa下，此反应就可以顺利进行。若使用催化剂，则可以在低于160℃略高于常压的压力下进行，常用的催化剂为硫酸和酸性离子交换树脂。选择性与加入的水量有关，加入10～20倍过量水能抑制聚醚的生成。在典型的生产过程中，用酸性离子交换树脂作为催化剂，以1∶20比例的1,2-环氧丁烷和水蒸气在75～90℃下进行反应，经蒸馏得到90%以上的1,2-丁二醇。副产物主要是1,2-丁二醇的醚类[116]。

由1,3-丁二烯的过氧化物加氢制1,4-丁二醇过程中也生成一定量的1,2-丁二醇，也是一条可行的生产路线。

2.3.3.　分析方法

1,2-丁二醇可以采用与1,4-丁二醇、1,3-丁二醇相同的分析方法。

2.3.4.　贮存和运输

1,2-丁二醇可按普通化学品贮存和运输。至今为止，尚未见到在贮运过程中有什么特殊要求的报道。

2.3.5.　毒　性

1,2-丁二醇的LD_{50}是16g/kg（大鼠），对皮肤没有刺

激作用及过敏作用，但对眼睛有强烈的刺激性。

2.3.6. 用 途

1,2-丁二醇应用面较小，主要用作溶剂和中间体。

参考文献

[1] Yositsch, G. Y., *Zh. Russ. Fiz. Khim. Ova.*, **38**, 252 (1906).

[2] Prevost, C., *C. R. Acad. Sci.*, **183**, 1292 (1926).

[3] Dekkers, P., *J. Rect. Trav. Chim. Pay. Bas.*, **9**, 92 (1890).

[4] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 1, pp. 244～259, 1979.

[5] "Ullmann", vol. A4, pp. 455～462, 1985.

[6] Mellan, Ibert, "Polyhydric Alcohols", pp. 76～123, McGregor and Werner, Inc., Washington, D. C., 1962.

[7] Dupont, G., Dulou, R., Lefebvre, G., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 816 (1954).

[8] Sauer, J. C., *Org. Syn. Collective*, **IV**, 813 (1963).

[9] US 3746726 (July 17, 1973).

[10] Smith, L. H., "Synthetic Fiber Developments in Germany", pp. 534～541, Textile Research Institute, New York, 1946.

[11] Abidova, M. F., Sultanov, A. S., Savel' eva, N. A., *Katal Pererab. Uglevodorodnogo Syr'ya*, (5), 175 (1971).

[12] US 2740771 (Apr. 3, 1958).

[13] DE-OS 2735599 (Apr. 19, 1979).

[14] DE-OS 3621959 (Jan. 14, 1988).

[15] US 4002694 (Jan. 11, 1977).

[16] US 4127734 (Nov. 28, 1978).

[17] US 4119790 (Oct. 10, 1978).

[18] PL 117553 (Sep. 30, 1983).

[19] Kotowski, Wlodzimierz, Nosek, Jerzey, *Chem. Ing. Tech.*, **56** (10), 798～799 (1984).

[20] US 4584418 (Apr. 22, 1986).

[21] 叶明华、顾其威、F. R. 西迪基、贾元兵，华东化工学院学报，**12** (6)，677～686 (1986)。

[22] US 4536491 (Aug. 20, 1985).

[23] Kale, S. S., Chaudhari, R. V. et al., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **20** (2), 309～315 (1981).

[24] US 4294997 (Oct. 13, 1981).

[25] US 4149004 (Apr. 10, 1979).

[26] Гельперина, Э. Г. идр., Кинет. катализ, **8** (2), 362 (1967).

[27] Gupta, S. P., Jadkar, P. B., Chaudhari, R. V., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **24** (1～2), 173～177 (1984).

[28] Kale, S. S., Chaudhari, R. V., "Proc. Natl. Symp. Catal., 4th", pp. 141～147, 1978, *Indian Inst. Technol.*, Bombay, India, 1980.

[29] 栗洪道、林西平，石油化工，**16**(6)，403～409(1987)。

[30] 赵玉龙、顾其威、朱炳辰，华东化工学院学报，**10** (2)，153～160 (1984)。

[31] 朱余民、顾其威、朱炳辰，华东化工学院学报，**10** (4)，435～439 (1984)。

[32] 林西平、栗洪道、石油化工，**15** (2)，111～117 (1986)。

[33] DE-OS 2206693 (Aug. 16, 1973).

[34] DE-OS 3228783 (Mar. 3, 1983).

[35] US 3723545 (Mar. 27, 1973).

[36] 林西平，栗洪道，石油化工，**16**(4)，265～268(1987)。

[37] DE-OS 2804225 (Aug. 2, 1979).

[38] DD 246902 (Jun. 24, 1987).

[39] McQuillin, F. J., Ord, W. O., *J. Chem. Soc.*, 2906 (1959).

[40] Copenhaver, J. W., Bigelow, M. H., "Acetylene and Carbon Monoxide Chemistry", pp. 131～133, Reinhold, New York, 1949.

[41] DE-AS 1139832 (Nov. 22, 1962).

[42] DE 897558 (Nov. 23, 1953).

[43] Feit, P. W., *Chem. Ber.*, **93**, 116 (1960).

[44] US 2953604 (Sept. 20, 1960).

[45] US 2961471 (Nov. 22, 1960).

[46] DE-OS 2818260 (Nov. 30, 1978).

[47] DE-OS 2605241 (Nov. 18, 1976).

[48] DD 246986 (Jun. 24, 1987).

[49] SU 992507 (Jan. 30, 1983).

[50] GB 2096595 (Oct. 20, 1982).

[51] JP-Kokai 5461108 (May 17, 1979).

[52] DE-OS 2834038 (Feb. 22, 1979).

[53] DE-OS 2645030 (Apr. 14, 1977).

[54] JP-Kokai 5207909 (Jan. 21, 1977).

[55] DE-OS 2635174 (Feb. 24, 1977).

[56] DE-OS 2820521 (Nov. 15, 1979).

[57] US 4306100 (Dec. 15, 1981).

[58] EP-A 1325 (Apr. 4, 1979).

[59] JP-Kokai 59848311 (May 16, 1984).

[60] JP-Kokai 5702227 (Jan. 7, 1982).

[61] 黄凤兴，"气液分布对丁炔二醇中压加氢的影响"，载于《石油化工青年科技论文报告会会议文集》，上册，南京，1990年。

[62] DE-OS 3524330 (Jan. 8, 1987).

[63] US 3691093 (Sep. 12, 1972).

[64] 于甦生，吴指南等，石油化工，**18** (3)，148～153 (1989)。

[65] US 4213000 (Jul. 15, 1980).

[66] 许志美、朱余民、顾其威，化学反应工程与工艺，**4** (3)，49 (1988)。

[67] 魏文德主编，《有机化工原料大全》第二卷，119～133页，化学工业出版社，1989年。

[68] GB 2104794 (Mar. 16, 1983).
[69] US 3950441 (Apr. 13, 1976).
[70] US 3759845 (Sep. 18, 1973).
[71] DE-OS 2917018 (Nov. 13, 1980).
[72] DD 219184 (Feb. 27, 1985).
[73] DD 248113 (Jul. 29, 1987).
[74] DE-OS 2743846 (Apr. 5, 1979).
[75] US 4371723 (Feb. 1, 1983).
[76] Chaudhari, R. V. et al., *Appl. Catal.*, **29** (1), 141～159 (1987).
[77] 陈荣富、顾其威，华东化工学院学报，**14** (3)，269～273 (1988)。
[78] Brownstein, A. M., List, H. L., *Hydrocarbon Process.*, **56** (9), 159～162 (1977).
[79] 朱庆文，吴指南，石油化工，**17** (11)，702～706 (1988)。
[80] EP-A 147219 (Jul. 3, 1985).
[81] US 4301077 (Nov. 17, 1981).
[82] DE-OS 2845905 (Apr. 24, 1980).
[83] DE-OS 2752136 (May 24, 1978).
[84] US 4032458 (Jun. 28, 1977).
[85] EP-A 143634 (Jun. 5, 1985).
[86] US 4172961 (Oct. 30, 1979).
[87] US 4613707 (Sep. 23, 1986).
[88] Mitsubishi Kasei Co., *CHEMTECH*, **18** (12), 759～763 (1988).
[89] JP-Kokai 7449910 (May 15, 1974).
[90] DE-OS 2414341 (Oct. 23, 1975).
[91] DE-OS 2444004 (Mar. 25, 1976).
[92] DE-OS 2354218 (May 15, 1975).
[93] JP-Kokai 8754778 (Nov. 17, 1987).
[94] 田辺康雄，登利屋润，有机合成化学協会誌，**40** (1)，70～72 (1982).
[95] JP-Kokai 7887305 (Aug. 1, 1978).
[96] JP-Kokai 79117411 (Sep. 12, 1979).
[97] US 3720704 (Mar. 13, 1973).
[98] JP-Kokai 8420238 (Feb. 1, 1984).
[99] Jamura, M., Kumano, S., *Chem. Eco. Eng. Rev.*, **12** (9), 32～35 (1980).
[100] Kiyotomi, Kaneda et al., *Chem. Lett.*, (9), 1465～1466 (1983).
[101] JP-Kokai 83186439 (Oct. 31, 1983).
[102] JP-Kokai 84164739 (Sep. 17, 1984).
[103] JP-Kokai 82206629 (Dec. 18, 1982).
[104] EP-A 151822 (Aug. 21, 1985).
[105] Stautberg, Peggy S., *Hydrocarbon Process.*, **67** (8), 23 (1988).
[106] US 4083882 (Aug. 26, 1976).
[107] US 4024197 (May 17, 1977).
[108] US 4039592 (Aug. 2, 1977).
[109] JP-Kokai 87285779 (Dec. 11, 1987).
[110] 化工部标准化研究所，《国外化工产品质量规格汇编》，1986年，88～89页。
[111] 化学工业部科学技术情报研究所，《有机化工产品手册·有机化工原料》上册，106～109页，化学工业出版社，北京，1985年。
[112] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 11, pp. 956～962, 1979.
[113] 程能林、胡声闻，《溶剂手册》，化学工业出版社，北京，1986年，354页。
[114] JP-Kokai 8665834 (Sep. 7, 1984).
[115] PL 79662 (Aug. 31, 1978).

dingersuan

丁二酸 Succinic Acid

见二元羧酸。

dingerxi

丁二烯 Butadiene

白庚辛　化学工业部北京化工研究院

1. 概述…… 573
2. 物理性质…… 574
3. 化学性质…… 574
3.1. 加成反应…… 574
3.2. 二烯合成——Diels-Alder 反应…… 575
3.3. 催化齐聚反应…… 576
3.4. 催化加氢…… 576
3.5. 取代反应…… 576
3.6. 氧化反应…… 576
3.7. 聚合反应…… 576
4. 生产方法…… 577
4.1. 早期工业生产丁二烯的方法…… 577
4.2. 丁烯催化脱氢法…… 578
4.3. 丁烷催化脱氢法…… 579
4.4. 丁烯氧化脱氢法…… 580
4.5. 乙烯装置副产及丁二烯的分离和精制…… 581
5. 产品规格及分析检测方法…… 583
6. 毒性、安全、贮存和运输…… 583
7. 经济概况…… 584
8. 用途…… 585
8.1. 合成橡胶…… 585
8.2. 合成树脂…… 585
8.3. 合成有机化工产品…… 585
参考文献…… 585

1. 概 述

丁二烯通常指1，3-丁二烯 [106-99-0]，结构式 $CH_2=CH-CH=CH_2$。又名二乙烯 (Diethylene)、乙烯基乙烯 (Vinylethylene)。常温常压下为无色略带芳香气味的气体。丁二烯是石油化工的重要产品，多种合成橡胶的单体。目前世界丁二烯的年生产能力为7000kt，由丁二烯生产的合成橡胶有丁苯（丁二烯-苯乙烯）、顺丁（聚顺式1，4-丁二烯），丁腈（丁二烯-丙烯腈）和氯丁（聚氯丁二烯）[1]。其同分异构体1，2-丁二烯不稳定，工业上没有应用价值。

1863年 E. Caventon 通过戊醇裂解首先得到丁二烯，1886年，P. Magnaghi 和 H. E. Armstrong 及 A. K. Millev 在石油馏分裂解产品中发现有丁二烯存在[2]。1910年俄国 C. Лебедев 第一次合成丁二烯成功[3]，从而开辟了丁二烯的工业生产和应用。

工业生产丁二烯已有50多年历史，1928年苏联第一套以乙醇为原料的丁二烯装置投产，接着美国 UCC 公司也建成类似装置，成为工业上大规模生产丁二烯的开端[4]。1943年美国建成第一套以石油炼厂石油气中丁烯为原料，经催化脱氢生产丁二烯装置，使丁二烯生产开始转向以石油为原料。1956年美国 Houdry 公司开发成功丁烷一步催化脱氢生产丁二烯的技术，并得到了较快发展，该技术几乎垄断了当时丁二烯生产。进入60年代由于乙烯工业发展，以石脑油等较重馏分为原料裂解制乙烯，每生产1t 乙烯可由副产的 C_4 馏分中得到0.15～0.2t 丁二烯。溶剂萃取蒸馏法由裂解 C_4 馏分中分离丁二烯的方法应运而生，与此同时，丁烯氧化脱氢生产丁二烯技术开发成功，成为丁二烯工业生产的第四种主要方法。70年代初，日本、西欧各国已完全放弃了脱氢法，从发展趋势看，从乙烯装置副产的丁二烯所占的比例将愈来愈大。美国在50年代末，丁二烯年产量约为1000kt，由乙烯装置副产的丁二烯只占5%，70年代中期美国丁二烯生产各种方法所占的比例为乙烯装置副产35%。丁烯脱氢15%，丁烷脱氢20%，丁烯氧化脱氢15%。80年代初美国丁二烯年生产能力达1800kt，仅有4套脱氢装置在运转，其余已全部停产或改建为乙烯装置副产及丁烯氧化脱氢法。80年代末由乙烯装置副产的丁二烯要占总产量的90%以上。但丁烯及丁烷脱氢法生产丁二烯在苏联及东欧各国仍占有较大比例[1,8~13,16]。

中国丁二烯年生产能力约20多万吨，70年代初开发成功丁烯氧化脱氢法生产丁二烯。目前主要采用丁烯氧化脱氢法及乙烯装置副产 C_4 馏分溶剂萃取法生产丁二烯，预计后一种方法今后将要有较大发展，将成为中国丁二烯生产的主要方法[1,14]。

目前世界丁二烯的生产能力大于需要，生产丁二烯的4种方法中乙烯装置副产仍将继续占优势，发展中国家丁二烯的产量将有所增加，丁二烯在合成有机化工产品及精细化工产品方面的应用将受到重视和发展[15,18]。

2. 物理性质

丁二烯微溶于水，稍溶于甲醇及乙醇，易溶于乙腈、糠醛、二甲基甲酰胺等有机溶剂。其主要物理性质见表1，2[4,18]。有关丁二烯的不同温度下的饱和蒸气压、汽化热、粘度、表面张力、比热容、密度、导热系数、在水中溶解度等有关数据参见文献[4，19]。

表1 丁二烯的物理性质

性　　质	数　值
分子量	54.09
沸点，℃	−4.41
熔点，℃	−108.9
临界温度，℃	152
临界压力，MPa (kgf/cm²)	4.32 (44.1)
临界体积，ml/mol	221
临界密度，g/ml	0.245
密度，g/ml	
20℃	0.6211
25℃	0.6149
50℃	0.5818
溶解热，J/g (cal/g)	147.6 (35.28)
蒸发热，J/g (cal/g)	
25℃	389 (93)
沸点下	418 (100)
生成热 (25℃)，kJ/mol (kcal/mol)	
气体	110.2 (26.33)
液体	88.7 (21.21)
生成自由能 (25℃，气体)，kJ/mol (kcal/mol)	150.7 (36.01)
空气中爆炸限，% (体积) 丁二烯	
上限	11.5
下限	2.0

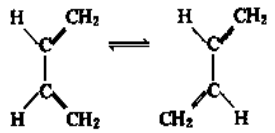
丁二烯分子中有一对共轭双键，经电子衍射分析表明其中间 C—C 键的键长为0.148nm，介于双键键长0.133nm和单键键长0.154nm 之间。因此该键具有某些双键的特征。由于丁二烯分子具有较低的内能，因此其热力学数据表明丁二烯要比具有孤立或非共轭双键的二烯烃更稳定。丁二烯紫外吸收光谱在210～220nm，这也要比带有孤立双键烃有较长的波长。按照价键理论，丁二烯分子为共振杂化轨道，共振能约为15kJ/mol (3.5kcal/mol)。

表 2 丁二烯的共沸组成

第二组分	共沸点，℃	共沸组成中丁二烯含量，% (重量)
氨	−37	45
甲胺	−9.2	58.7
乙醛	−5.0	94.8
2-丁烯	−5.53	77

$$\overset{+}{C}H_2—CH═CH—\overset{-}{C}H_2 \rightleftharpoons CH_2═CH—CH═CH_2 \rightleftharpoons \overset{-}{C}H_2—CH═CH—\overset{+}{C}H_2$$

丁二烯具有互呈平衡的顺式和反式两种结构。室温下丁



顺式　　反式

二烯以反式结构为主，在−75℃温度以下则以顺式结构为主。上述这些丁二烯分子结构特点已由价键及分子轨道等理论作出解释和证明[20～29]。在一些化学反应中利用丁二烯分子的立体化学结构合成了不同需要和结构的化合物。

3. 化学性质

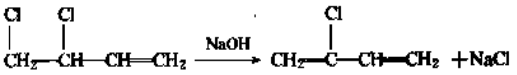
丁二烯化学性质非常活泼，可以进行多种化学反应，特别是进行1，4位加成而在2，3位形成双键的反应，因此丁二烯可广泛用作化工原料。

3.1. 加成反应

丁二烯容易与亲电子及自由基化合物进行加成反应，根据反应物性能，反应介质，反应条件及所用催化剂的不同加成反应可在丁二烯的1，2及1，4位碳原子上进行。

丁二烯无论在气相和溶液中都能和卤素进行加成反应，这是制造一系列衍生物的重要途径。在65～75℃，气相丁二烯和氯进行加成反应，可得到80%产率的1，4-二氯-2-丁烯及少量的1，2-二氯-3-丁烯[30,31]，在800℃高温下进行气相氯化生成1，2-二氯-3-丁烯和1，4-二氯-2-丁烯的混合物[32,33]。后者在液相可催化重排成1，2-二氯

-3-丁烯，再在隔氧下与氢氧化钠溶液一起加热脱氯化氢，然后再经蒸馏即得到氯丁二烯。此外，对丁二烯直接氯化生成氯丁二烯的反应也进行了研究[34,35]。

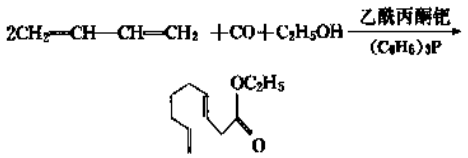


1，2-二氯-3-丁烯　　氯丁二烯

1，4-二氯-3-丁烯以氯化亚铜、氯化氢为催化剂进一步用氯化氢处理可得到1，4-二氯-2-丁烯，再经加氢可得到己二腈，由己二腈进一步生成己二胺，水解得到用于制造尼龙66的己二酸。1，4-二氯-3-丁烯经水解生成3-丁烯-1，4-二醇，加氢即得到1，4-丁二醇。在0℃以下丁二烯在氯仿或二硫化碳中和氯加成得到1，2及1，4位加成产物的混和物，其比例为2∶1[36,37]。同时还生成了四氯化物。在－30℃于氯仿溶液中丁二烯与溴加成得到97.2%产率的1，4-二溴-2-丁烯[38]。在乙醇和乙醚溶液中碘和丁二烯加成，主要得到1，4-二碘-2-丁烯[39]。

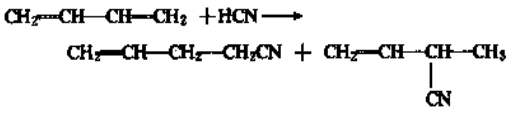
在室温下于乙酸溶液中丁二烯和氯化氢加成反应首先生成1，2加成产物，其产率由反应动力学控制。由于1，4位加成产物在热力学上较稳定，因此1，2加成的产物即异构成1，4加成产物。二者间呈动力学平衡，低温则以1，2位产物为主[40,41]。在－78℃温度且没有氧及过氧化物存在时，溴化氢和丁二烯主要在1，2位进行加成，生成3-溴-1-丁烯。在较高的温度下并有溴化氢存在时，加成反应产物可重排得到含1-溴-2-丁烯80%的平衡混合物。当有氧及过氧化物存在则以1，4加成产物为主。在20℃丁二烯和碘化氢加成反应得到52%的1-碘-2-丁烯[42,43]。在卤素或卤化氢存在下丁二烯和次卤酸进行加成反应，生成以1，2-位加成产物为主的卤代醇混合物。在氯水中丁二烯和次氯酸反应生成氯代醇的混合物，进一步和氯反应则生成二氯代醇[42~44]。

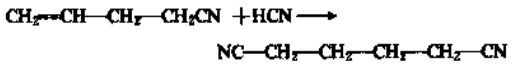
在氯化钯或溴化钯催化剂存在下，在醇溶液中丁二烯和一氧化碳进行羰基化反应，得到3-戊烯酸酯[45,46]。当采用不含卤素的钯-膦催化剂时，75～80℃温度于醇溶液中两个分子丁二烯和一个分子的一氧化碳反应得到3，8-壬二烯酸酯[47,48]。如果以甲醇为溶液则生成己二



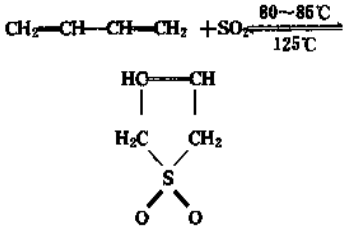
酸二甲酯，进一步反应可生成己二酸，这是BASF公司由丁二烯生产己二酸的方法，并建有60kt/a工业装置。在无水醇溶液中以羰基钴为催化剂丁二烯和一氧化碳加成生成酯类的混合物[50]。在比较剧烈的反应条件下，丁二烯的两个双键全部参加反应，例如，以三氯化铑等为催化剂丁二烯和水及一氧化碳反应，生成己二酸[51]。

丁二烯可和硫[52]、氮[53]、氧[54]、腈[55]、胺[56,57]、脂肪族重氮化合物反应[58]。在羰基钴或零价镍存在下丁二烯和氰化氢进行加成烯烃的氰化物，进一步加成生成己二腈[59,61]。





丁二烯和二氧化硫反应生成3-烯环丁砜。在较高温度下还可得到噻吩。该反应为可逆反应，将得到的固体



砜通过重结晶提纯，然后再加热即分解成丁二烯及二氧化硫，采用该反应可提纯丁二烯[60~62]。也可以再加氢得到环丁砜。

在酸及Friedel-Crafts催化剂存在下丁二烯可以和苯[63,64]、二甲苯[65]、乙苯[66]、苯酚[67]等芳烃进行烷基化反应，生成带有2-丁烯基的烷基苯。在金属钠存在下，90℃，丁二烯和甲苯进行烷基化反应生成含有1，2，3及4个丁二烯分子的单链烯基取代苯[68]。丁二烯与自由基结合可以生成新的自由基，新自由基也可进行二聚或进一步反应。以自由基形式和丁二烯进行加成反应的化合物有四氯化碳[69]，卤化重氮化物[70]、苯硫酚及硫代乙酸[71]、硫化氰[72]、四氧化氮[73]等。同样也能得到乙烯基自由基。后者可进行二聚或和上述能形成自由基的化合物起反应[74]。

3.2. 二烯合成——Diels-Alder反应

丁二烯可以和许多亲双烯化合物进行Diels-Alder反应，生成六员环状化合物。Diels-Alder反应为二级、放热、可逆反应，可以在气相也可以在极性及非极性溶液中进行。一般反应是在100～200℃，常压下进行，不需催化剂。Diels-Alder的反应速度还和亲二烯化物的分子结构有关，三氯化铝和其它Fredel-Crafts催化剂可以促进丁二烯与强亲双烯化物的Diels-Alder反应速度。但也促进了

丁二烯及与其进行反应的亲双烯化物的自身聚合反应，因此一般限制这类催化剂的应用[4,75,76]。

丁二烯和马来酸酐进行 Diels-Alder 反应生成1,2,3,4-四氢苯二甲酸酐，该反应可作为定量测定丁二烯的基础[77]。丁二烯和丙烯醛约在200℃高温下反应半小时，可得90%产率的1,2,3,6-四氢苯甲醛[78]，当有铝-钛催化剂存在时，反应可在室温下进行[79,80]，在较高的温度与压力下，丁二烯和乙烯、丙烯等烯烃反应，生成环己烯及其取代物[81~84]，炔烃要比烯烃反应活性低[86,87]。丁二烯和苯乙烯在170～180℃下进行 Diels-Alder 反应生成四苯基环己烯[85]，和丙烯腈反应生成1,2,3,6-四氢苯腈，可通过进一步和氢氧化钠反应再酸化即得到庚二酸[88,89]。

丁二烯热二聚以及和其它二烯烃的共二聚反应也是 Diels-Alder 反应。丁二烯在加热下，或在室温下长期贮存，都会生成二聚体4-乙烯基环己烯及少量的1,2-二乙烯基环丁烷，1,5-环辛二烯[90]。如果有自由基、路易斯酸、无机酸及金属烷基化物催化剂存在对丁二烯二聚体进行加热，可进行均聚及共聚反应，进一步缩聚成1,2,3,6,1′,2′,3′,6′-八氢联苯[85]。在比较高的温度下丁二烯可和其它二烯烃（例如异戊二烯、间戊二烯）进行共二聚反应，除生成各自的二聚体外，还生成共二聚体[91,92]。在进行丁二烯分离时，因加热或放置而生成了二聚体，降低了过程效率，影响过程正常运行，需加阻聚剂加以防止，通过蒸馏很容易将这些二聚体从丁二烯中除去。

3.2. 催化齐聚反应

根据反应条件及所用催化剂的不同，丁二烯进行齐聚反应生成各种环状及链状的二聚、三聚及四聚体。在此基础上可生产一系列有机化工产品。例如杜邦公司通过丁二烯三聚生产1,5,9-环十二碳三烯，并进一步生产十二碳二酸，二聚环辛二烯可制造辛二酸，用以进一步制造尼龙12及尼龙8等[90,93~96]。二聚乙烯基环己烯经脱氢可制苯乙烯[90]。丁二烯的环二聚及环三聚反应广泛采用镍催化剂，在某些磷酸盐或膦的各种给电子配位体存在时采用零价镍铬合催化剂时丁二烯的环二聚反应很有效，乙烯基环己烯和1,5-环辛二烯是主要产品。在适当配位体存在及适宜的反应条件下丁二烯可高选择地生成1,2-二乙烯基环丁烷[99]。1-乙烯基-2-亚甲基环戊烷[100,101]及少量1-乙烯基-3-亚甲基环戊烷。除镍以外由铁[102~104]、铜（Ⅰ）和锌[94]及其它组分也可构成促进丁二烯进行环二聚的络合催化剂[105,106]。

采用零价镍络合物催化剂可使丁二烯环三聚成1,5,9环十二碳三烯，因反应条件及催化剂配位体不同生成的异构体分布不同，除镍外还有含铬、钒、钛或锰构成的催化剂[90,107~111]。由钯组成的络合催化剂可促进丁二烯进行开链二聚，两个分子丁二烯进行1，4及1，2位加成生成1，3，7-辛三烯[93,96,97,112~114]。此外由铁[105~109]和钴[110~116]及镍[110,116~118]等构成的络合催化剂也可促进丁二烯开链二聚反应。开链二聚体辛三烯还可进一步二聚成十六碳五烯。也可同时得到带支链的二聚体及直链三聚体及更高的齐聚物。

3.4. 催化加氢

由铂、钯、铱、钌、镍、钴、钒、钛、铜及其它组分构成的催化剂可促进丁二烯催化加氢生成丁烯或丁烷，加氢反应的转化率及选择性和催化剂类型及反应条件有关，由于丁二烯是重要的化工原料，丁二烯催化加氢过程只用在除去少量丁二烯杂质时才有用，而无其它工业意义[119]。

3.5. 取代反应

丁二烯分子中的氢原子可部分或全部被氯取代，生成含不同数量氯的氯丁二烯[96,120]。在－30℃丁二烯和硝酸反应得到硝基丁二烯[121]。在异辛烷溶液中氯化钯、磷酸氢二钠存在下丁二烯和冰醋酸反应生成丁二烯-乙酸酯[122]。在碱存在下丁二烯和二甲基亚砜反应，甲基取代了丁二烯一个氢原子生成1,3-戊二烯（含顺式20%，反式80%）[123]。

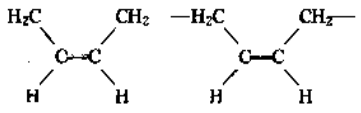
3.6. 氧化反应

以钒和钼的氧化物为催化剂，250～400℃下，丁二烯气相被空气氧化成顺丁烯二酸及其酸酐[124]。当没有催化剂存在时则被氧化成醛及酸。丁二烯可被过氧酸氧化生成丁二烯的一氧化物 $CH_2=CHCHCH_2O$[125,126]。在石油醚中丁二烯可被臭氧分解生成难溶的白色1,3加成物，为丁二烯的一臭氧化物，在氯仿中可得到不稳定的1,2和3,4二臭氧化物[127]。

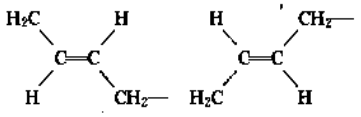
常温下丁二烯和氧接触可缓慢地氧化成过氧化物，或是含有过氧基团的聚合物，即“端基聚合物”或“玉米花状聚合物”，该化合物不溶于液体丁二烯，是一种危险的易于爆炸的化合物，特别是浓度较高时对冲击很敏感，是丁二烯生产装置发生爆炸事故的主要原因[128~130]。

3.7. 聚合反应

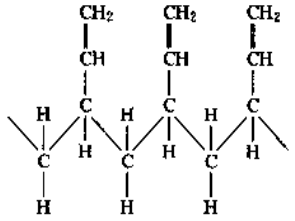
由于催化剂及反应条件的不同，丁二烯可在1，2位或1，4位进行聚合反应生成不同结构的聚合物，在1，4位进行聚合时，由于在2，3位形成双键，因而有顺式和反式两种结构。在1，2位进行聚合时由于叔碳原子的存在，形成了等规和间规两种立体异构体，此外还有无规异构体。因结构不同，聚合物的物性、机械性能及用途也各不相同。不同的聚合物结构如下：



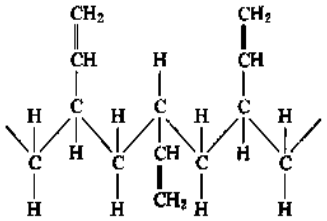
顺式1，4-加成产物



反式1，4-加成产物



等规1，2-加成产物



间规1，2-加成产物

金属锂一类碱金属及其烷基化合物作催化剂，丁二烯在溶液中聚合生成无规聚合物，聚合反应分为两步，聚合反应引发过程发生在金属催化剂表面，生成的金属离子可留在金属表面，也可进入溶液，由于金属表面的限制，聚合反应受扩散控制，引发速度较慢，当活性中心形成后链迅速增长，故得到的聚合物分子量较大，分子量分布较窄。当采用金属烷基化合物时过程易于控制[131,132]。

由过渡金属如钛、钴、镍等组成的配位催化剂工业应用最广，可以生产4种类型的有规立构聚丁二烯（顺1，4-；反1，4-；1，2-等规及1，2-间规结构）[133]。对生产顺1，4-聚丁二烯具有高选择性的催化剂体系有钛基催化剂，即 AlR_3—$TiCl_4$。也可以采用其它的卤化钛，但聚丁二烯中顺1，4-结构的含量按 $TiCl_4$<$TiBr_4$<TiI_4顺序递减。钴基催化剂即 AlR_2Cl-Co[4,96,134,135]，由环烷酸镍-三氟化硼-乙醚等构成的络合催化剂也是性能良好的催化剂[96,134~140]。采用上述催化剂体系在烃类溶液中采用溶液聚合过程可得到具有94～98%的顺1，4-聚丁二烯含量的工业级聚合物。此外，其它金属如钒、铁、铬、钼、铑、钌、钯、铂等也可组成丁二烯聚合用的络合催化剂体系[4,96,134,135]，值得指出的是元素周期表中的镧系元素，又名稀土金属，其卤化物与烷基铝也可组成络合催化剂，对丁二烯聚合反应有较高的活性，中国学者对此作了多方面的研究[141]。除钷外原子序数由57～64的轻稀土金属构成的络合催化剂的聚合活性顺序为：

Nd>Pr>Ce>Gd>La>Sm>Eu（无活性）

原子序数由65～71重稀土金属构成的络合催化剂的聚合活性顺序为：

Td>Dy>Ho>Er>Tm=Ym>Ln（无活性）

采用稀土金属构成的催化剂都可得到含96%以上顺式1，4-聚丁二烯结构的聚合物。采用三乙基铝—$TiCl_4$或 VCl_3催化剂体系可得到反式1，4-聚丁二烯[142,143]。采用烷基锂或烷基钠为催化剂以及四烷氧基钛溶液聚合可得到1，2-聚丁二烯，通常都具有独特的间规结构[144,145]。

丁二烯和许多化合物可进行共聚合反应，其中最重要的是和苯乙烯，丙烯腈的共聚反应。丁二烯和苯乙烯共聚合反应最初采用过硫酸钾作引发剂，乳液聚合，反应温度为50℃，转化率为75%，得到了叫作高温丁苯橡胶的产品。后改用氧化-还原型引发剂在5℃低温下进行反应，得到了叫作低温丁苯橡胶的产品。产品中苯乙烯和丁二烯之比为23:77，聚合物中单体的分布是无规的，其中丁二烯是由约65%的反1，4-、18%的顺1，4-及17%的乙烯基或1，2-结构组成[146,147]。丁二烯和丙烯腈的无规共聚物叫作丁腈橡胶。由于分子中存在极性较强的氰基，因而橡胶具有较好的耐油性及较高的拉伸强度。丙烯腈在共聚物中含量可在18～50%间变动。所用引发剂类似丁苯橡胶，也为乳液聚合[147]。当以锂等碱金属或其烷基化物为引发剂时，溶液聚合，可得到嵌段共聚物及无规共聚物两种结构产品，丁二烯微观结构类似顺1，4的较多，因此其性能兼有乳液聚合丁苯橡胶及顺丁橡胶两者的性能[148,149]。

4. 生产方法

4.1. 早期工业生产丁二烯的方法

早期工业上以乙醇或乙炔为原料生产丁二烯，1928年苏联首先实现以乙醇为原料生产丁二烯，称作 Лебедев 法。其反应为：

$$CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3CHO + H_2$$

$$2CH_3CHO \longrightarrow CH_3CHOHCH_2CHO \longrightarrow CH_3CH{=}CH{-}CHO + H_2O$$

$$CH_3CH{=}CHCHO + H_2 \longrightarrow CH_3CH{=}CHCH_2OH \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + H_2O$$

反应过程以氧化镁和氧化硅为催化剂，整个过程在加热炉内一次完成。除生成乙醛外还生成乙醇，高级醇等副产品，每生产1t 丁二烯需3t 乙醇。二次世界大战期间美国也曾采用改进的 Лебедев 法生产丁二烯，现在该法除

在少数国家继续采用外，都已停产或改为其它方法[4,18,150]。

1940年德国开发出乙炔为原料的 Reppe 法，该法反应为：

$$HC{\equiv}CH + 2CH_2O \xrightarrow{CuCl_2} HOCH_2C{\equiv}CCH_2OH$$

$$HOCH_2C{\equiv}CCH_2OH + H_2 \longrightarrow HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$$

$$HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow[280℃]{NaH_2PO_4} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + H_2O$$

由该法生产的丁二烯产率及纯度都较高，但由于能耗太高，现已不用。现在是工业生产1，4-丁二醇的主要方法[151,152]。另一种乙炔生产丁二烯的方法是乙炔首先水合生成乙醛，再缩合成 α-羟基丁醛，后者加氢成1，3-丁二醇，脱水得到丁二烯。

4.2. 丁烯催化脱氢法

丁烯催化脱氢生产丁二烯技术由美国新泽西州美孚油公司开发，叫作 Jersey 法，后由 Shell 及 Dow 公司开发出新催化剂，从而改由这两家公司命名该法。1943年第一套装置投产，使丁二烯生产由酒精转向以石油炼厂丁烯为原料。

原料丁烯纯度应不低于70%，最好在80～95%。通常丁烯来自炼厂的催化裂化装置以及乙烯装置副产 C_4 馏分。典型的催化裂化装置的 C_4 馏分组成如下：丁烷44%，1-丁烯13%，顺2-丁烯11%，反2-丁烯13%；异丁烯18%，以及少量的 C_3 及 C_5 馏分（约0.5%）[153]。乙烯装置副产的 C_4 馏分含有较多的丁二烯，必须先分出丁二烯，再经催化加氢等方法脱除剩余的少量丁二烯后才能作为分离丁烯的原料。通常，根据 C_4 烯烃水合程度的不同，通过有选择的萃取-反应过程将异丁烯分出，剩余的 C_4 馏分再经乙腈或糠醛、丙酮等溶剂萃取蒸馏得到纯度较高的丁烯馏分[4,159]。

丁烯脱氢生成丁二烯是吸热的可逆反应，反应的平衡常数和温度及压力有关，表3列出了不同温度及压力下1-丁烯脱氢生成丁二烯的平衡转化率。由表中数据可以看出，为了得到有工业意义的丁烯转化率，脱氢反应必须在620℃以上高温以及尽可能低的丁烯分压下进行。为此加入大量过热水蒸气，一方面降低丁烯的分压，另一方面提供脱氢反应需热。为了抑制过程结炭及减少副反应，丁烯脱氢过程是在催化剂存在下进行。工业上常用的催化剂由铁、镁、铬等金属的氧化物组成。不同催化剂的组成，反应条件，过程转化率及选择性如表4[150,155～158]。

表3　1丁烯脱氢反应平衡转化率[154]

温度，℃	平衡转化率，%	
	101 kPa（1atm）	10 kPa（0.1atm）
500	12	36
600	31	70
700	60	93

表4　不同丁烯脱氢催化剂的性能

催化剂牌号	催化剂组成	反应器型式	反应温度，℃	反应压力 kPa	时空速率 h^{-1}	水蒸气/原料 mol	再生周期 h	单程转化率，%	选择性 %
美孚1070	MgO 72.4%，Fe_2O_3 18.4% CuO 4.6%，K_2O 4.6%	固定床	620～675	101.3	200～800	10:1	1	18～36	74～76
Shell 205	Fe_2O_3 70%；K_2O 27% Cr_2O_3 3%	固定床	620～675	50.5	500	8:1	24	26～28	75～78
Phillips 1490	Fe_2O_3，Cr_2O_3，K_2O	固定床	650	40.4	250～350	18:1	长期使用无需再生	24	69～76
Dow B	$CaNi(PO_4)_8$-Cr_2O_3	固定床	593～657	70.7～106	125～175	20:1	0.5	35～45	90～94
NM-2204	Cr，Ca，Ni 磷酸盐	固定床	620～650		140～200	2:1	0.5	40	85

一般，工业丁烯脱氢过程是循环操作，即丁烯和过热水蒸气在620～675℃下通过催化剂床层进行脱氢反应，接着再氧化催化剂再生。除去脱氢主反应外，还发生生成氢、二氧化碳、一氧化碳、甲烷、乙烷、乙烯和丙烷、丙烯的副反应。反应产物经蒸馏、乙腈等溶剂萃取蒸馏得到聚合级丁二烯。美国 Dow 化学公司的丁烯脱氢过程流程如图1所示。

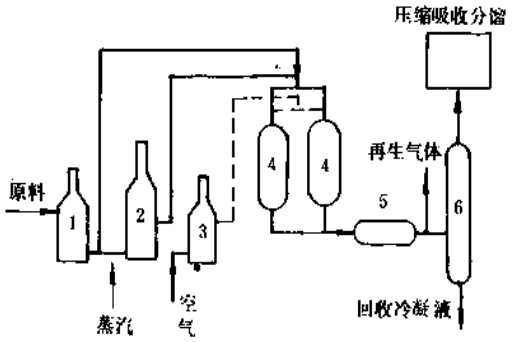


图1　美国 Dow 化学公司丁烯催化脱氢生产丁二烯工艺流程
1—加热炉；2—蒸汽过热炉；3—空气加热炉；
4—反应器；5—废热锅炉；6—急冷塔

4.3.　丁烷催化脱氢法

丁烷比丁烯来源丰富，价格便宜，除来自催化裂化及乙烯副产的 C_4 馏分外，还可来自天然气及油田气。但用作脱氢制丁二烯的原料丁烷纯度必须在95%以上。丁烷脱氢过程得到丁烯和丁二烯两种产品，反应也是强吸热反应，为了得到工业上可行的转化率及选择性，反应必须在500℃以上高温，较低的丁烷分压及有催化剂存在下进行。有关反应温度及压力对丁二烯及三个丁烯异构体间的平衡关系的数据已由 Kearby 发表[184]。在表5及表6列出了典型的平衡转化率的数据。丁烷脱氢工业装置最好的反应温度在600℃左右，为了减少结炭及副反应发生，通过缩短接触时间来保持较低的单程转化率。由于采用工艺及催化剂不同，在第二次世界大战期间美国发展了两种丁烷脱氢过程。即 Houdry 及 Phillips 技术。

表5　丁烷脱氢为1-丁烯

温度，℃	平衡转化率，%	
	101kPa（1atm）	10 kPa（0.1atm）
500	17	50
600	50	84
700	70	95

Houdry 过程由美国 Houdry 公司开发，丁烷脱氢成丁烯，丁烯脱氢生成丁二烯两步反应在一个反应器中同时进行。过程所用催化剂由18～20%的氧化铬浸渍在氧化铝上制成，反应温度为550～650℃，压力0.0946～0.379kPa（绝压），空速为1～3体积进料/体积催化剂时。由于催化剂具有较高的活性，过程无需用水蒸气稀释原料，反应沉积在催化剂上的结炭，在催化剂再生时用常压过热空气烧去，因此一组反应器进行反应及再生交替操作。反应时间一般为5～15分钟，催化剂寿命一般为18～24个月，也有超过4年的。丁烷脱氢生成丁烯和丁二烯的混合物，由反应器出来在急冷塔中直接与循环冷却油接触冷却，再经压缩。冷却后到吸收及稳定系统，再经乙腈或糠醛萃取蒸馏分离出聚合级丁二烯。过程丁烷单程转化率只有28～30%，选择性为55～65%，总收率为62～63%，其物料平衡见表7，过程流程图见图2[48,160～162]。

表6　丁烷脱氢热力学转化率

产品	转化率，%（摩尔）					
	在101kPa（1atm）			在10 kPa（0.1atm）		
	600℃	700℃	750℃	600℃	700℃	750℃
1,3-丁二烯	6	27.5	45	27.5	69	82
1-丁烯	22.5	26	22.5	23	13	7.5
顺2-丁烯	16	16	13	16.5	7.5	4
反2-丁烯	24	23	18	25	11	6

表7　Houdry 过程的物料平衡

组成	产品占原料的重量，%			
	原料	燃料气	产品丁二烯	其它
干气		16.3		
异丁烯		0.5		
异丁烷	1.0			
正丁烯		2.5	0.3	
正丁烷	99.0	1.8		
丁二烯		0.6	64.4	
C_5^+、焦炭、H_2、CO、H_2O 等				12
总计	100.0	23.3	64.7	12

Houdry 过程因原料丁烷来源广泛，廉价，过程有较大的灵活性，因而一度发展很快，在美国及其他国家建成十多套装置，总生产能力曾达到700kt/a 以上。但由于受热力学平衡影响，转化率较低，反应条件苛刻，再生、反应、切换频繁，原料的有效利用率较低，因此和后来发展起来的丁烯氧化脱氢，裂解副产 C_4 馏分等来源的丁二烯无法竞争，所以逐渐被淘汰或改建。但在苏联等国

仍继续被采用。

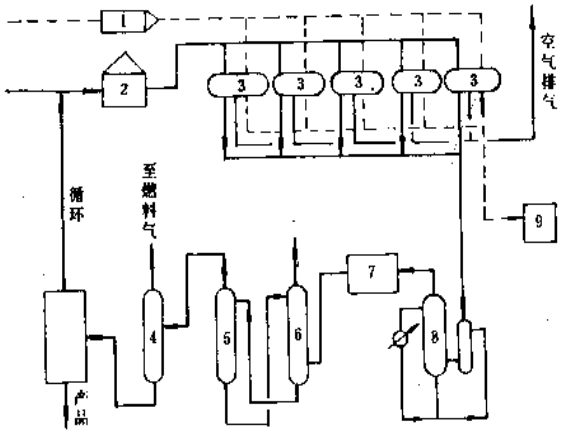


图 2 Houdry 丁烷一步脱氢过程流程
1—空气加热器；2—进料加热器；3—反应器；4—稳定塔；5—汽提塔；6—吸收塔；7—压缩机；8—骤冷塔；9—废热锅炉

Phillips 丁烷两步脱氢过程由美国 Phillips 公司开发，1953年第一套102kt/a 工业装置投产。该过程由丁烷脱氢成丁烯，糠醛萃取精馏分离丁烯，丁烯脱氢成丁二烯，糠醛萃取精馏分离丁二烯产品共四步组成，第一步丁烷脱氢采用纯度98%的丁烷为原料，反应温度为550～650℃，反应压力为141.82kPa，催化剂由氧化铬和氧化铝组成，反应器采用固定床，丁烷转化率为30%，选择性80%。第二步丁烯脱氢采用 Phillips-1490催化剂。丁烯转化率为24%，选择性为76%。反应产物经急冷、压缩吸收、糠醛萃取蒸馏得到聚合级丁二烯，过程丁二烯总收率为50～60%。1970年 Phillips 过程进行了改造，即将第二步丁烯脱氢过程改造为丁烯氧化脱氢，从而使过程得到了进一步的发展[4,8,157,163～167]。

在苏联丁烷两步脱氢技术应用较广，其丁二烯产量的一半是由该法生产，其采用的技术类似 Phillips 过程，所不同的是丁烷脱氢采用含20～40%的氧化铬催化剂，反应器为带“U”型管联接的流化床，反应温度为540～550℃，压力121.56kPa。丁烷转化率为46%，不饱和烃总收率为30%，选择性为74%。第二步丁烯脱氢采用 HM-2204催化剂，丁烯及丁二烯分离采用丙酮或乙腈为溶剂进行萃取精馏分离[8,150,158,168]。

4.4. 丁烯氧化脱氢法

丁烯氧化脱氢过程中氧和氢结合成水，因此反应是不可逆的，转化率不受热力学平衡的限制。反应为放热反应，以空气作为氧化剂，氮代替蒸汽作为稀释剂，因此大大提高了丁烯的转化率及丁二烯的选择性。该法于1965年在美国 Petro-Tex 公司工业化后，许多采用催化脱氢的过程先后改造为氧化脱氢。到了70年代末几乎70%的催化脱氢装置改为氧化脱氢。中国在60年代也对丁烯氧化脱氢过程进行了开发研究，1971年实现工业化，目前该法已成为中国生产丁二烯的主要方法之一[14]。

丁烯氧化脱氢过程的主要副反应是丁烯及其产品丁二烯的深度氧化反应，主要生成一氧化碳、二氧化碳以及醛、酮和酸等含氧化物。这些副产物的生成不仅降低了原料的有效利用率，而且会腐蚀、堵塞设备，污染环境。提高氧化脱氢过程中丁烯转化率及选择性的首要方法是提高催化剂的活性及选择性。有关丁烯氧化脱氢催化剂研究的专利较多，曾对14种金属元素的氧化物的催化性能进行了研究，其活性及选择性顺序[8,157,170,176～180]：

活性 Co>Mn>Cr>Cu>Ni>Fe>Mo>Bi>Pd>Zn>Mg>Cd>Sn>W

选择性 Ni>Mo>Mg>Co>W>Fe>Zn≥Cu>Mn>Cd>Sn>Pd≥Cr≥Bi

工业上丁烯氧化脱氢过程所用的催化剂有钼酸铋，多组分的钼酸盐，锡和锑、锡和磷等氧化物，以及铁酸盐、铁铬酸盐等组成。以磷、钼、铋为主的催化剂产品中含氧化物生成量较高，铋在高温水蒸气作用下易于流失。多组分钼酸盐催化剂的活性和选择性均较磷、钼、铋催化剂为高，铁酸及铁、铬酸盐催化剂含氧化物的生成量较少。

此外，原料组成及工艺条件对丁烯脱氢反应的影响也较明显，当原料中有丙烯时，会氧化生成丙烯醛，并进一步深度氧化为一氧化碳和二氧化碳。异丁烯存在氧化成甲基丙烯醛，戊烯转化成戊二烯，不但污染产品，而且会导致催化剂因结炭多而很快失活，因此应加以控制。丁烯氧化脱氢过程可采用纯氧、富氧空气或空气作氧化剂，因此氧和丁烯的比例是重要的影响因素。氧的存在使丁烯脱氢反应有较高的转化率，保证催化剂为高价氧化物。防止结炭生成。但如果氧含量过高，会进行深度氧化反应，甚至引起爆炸。过程应控制适宜的氧/烯比，并控制尾气中的氧含量，要求反应物中残余氧应在0.3～0.5%（体积）之间。水蒸气的加入可以提高选择性，但由于烃分压及氧分压降低使反应速度下降，设备生产能力下降[167,171～175]。

卤素特别是碘的加入，其次是硫化氢的加入可以提高过程丁烯转化率及选择性，但带来工业上难以克服的回收及腐蚀问题，因而未得到工业上应用[167,170]。

中国丁烯氧化脱氢装置工艺流程如图3。催化脱氢

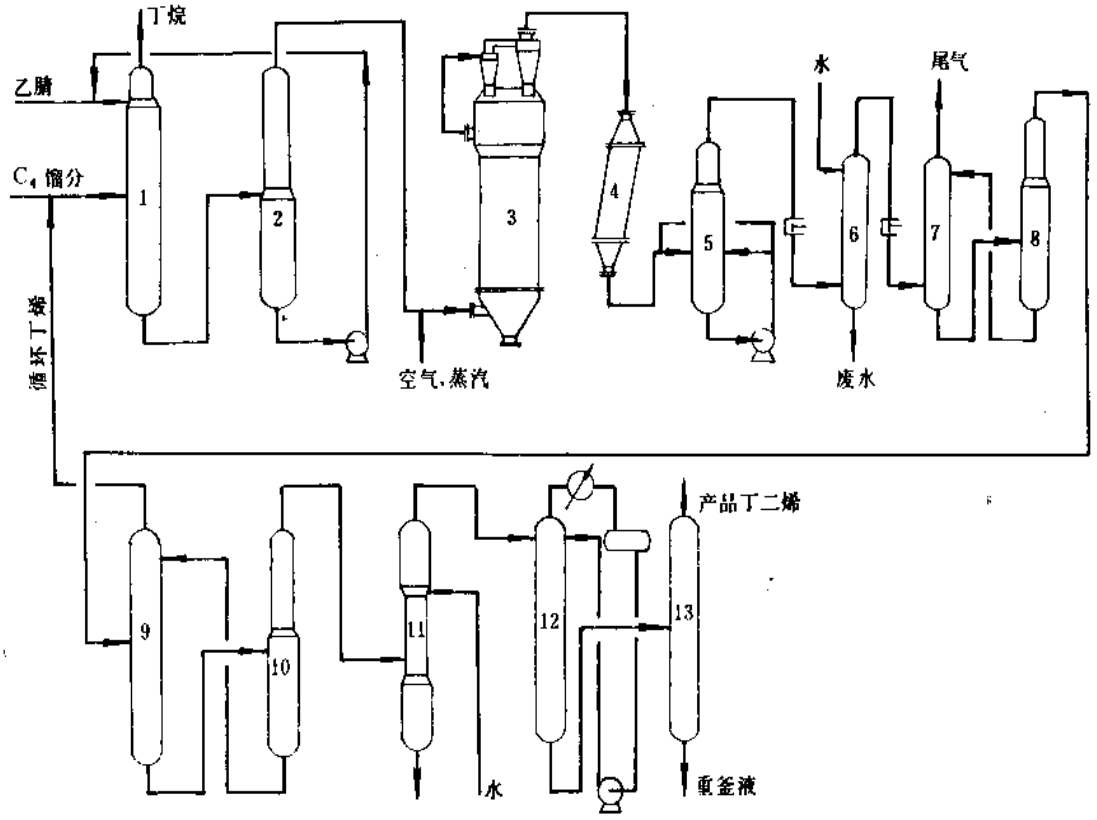


图3　中国丁烯氧化脱氢生产丁二烯工艺流程[14]

1—丁烯萃取蒸馏塔；2—丁烯汽提塔；3—反应器；4—废热锅炉；5—气体冷却塔；6—水洗塔；7—吸收塔；8—解吸塔；9—丁二烯萃取蒸馏塔；10—丁二烯蒸出塔；11—水洗塔；12—丁二烯脱水塔；13—丁二烯蒸馏塔

和氧化脱氢过程比较见表8，不同丁烯氧化脱氢催化剂性能比较见表9。

表8　两种丁烯脱氢过程丁烯转化率比较[170]

反应条件	催化脱氢（Dow公司B型催化剂）	氧化脱氢［原料含12%（摩尔）丁烯，60%（摩尔）空气，27%（摩尔）蒸汽］
温度，℃	625～675	400～450
原料组成		
蒸汽稀释剂，%（体积）	18～20	2～4（此外有空气带入的 N_2）
丁烯/氧比		～1
单程转化率，%	35～45	55～70
选择性，%	90	>80

表9　丁烯氧化脱氢催化剂性能比较[14]

催化剂类型	反应器型式	单程转化率%	选择性%	单程产率%
中国多组元铁催化剂	沸腾床	80～89.8	87.5～85.8	70～76.5
中国新型催化剂（Ⅰ）	沸腾床	67.8～68.1	90～91	61～62
中国新型催化剂（Ⅱ）	固定床	77.8	92.4	71.6
美国 Petro-Tex	固定床	65	93	60

4.5.　乙烯装置副产及丁二烯的分离和精制

石油馏分裂解过程是制造乙烯、丙烯的主要方法。裂解气在分离乙烯和丙烯的同时，得到 C_4 馏分，其中含有大量的丁二烯，是现在丁二烯的主要来源。因裂解原料及裂解条件不同，C_4 馏分的组成及产率不同，丁二烯的

收率也不同，不同裂解原料丁二烯的产率及C_4馏分组成见表10、11[181]。

表10 不同裂解原料丁二烯的产率

裂解原料	乙烯单程收率 %（重量）	丁二烯为乙烯产率的 %（重量）
乙烷	48.8	2.5
丙烷	34.5	7.2
正丁烷	35.8	8.7
石脑油	30.0	13.6
常压柴油	23.0	17.6
减压柴油	18.0	26.6

表11 裂解C_4馏分典型组成

组成	%(体积)	组成	%(体积)
C_3烃	0.92	顺2-丁烯	4.48
丁烷	4.08	甲基乙炔	0.13
异丁烯	27.7	丁炔	0.08
1-丁烯	17.23	1,2-丁二烯	0.06
1,3-丁二烯	39.08	乙烯基乙炔	0.14
反2-丁烯	6.04	C_5^+烃	0.06

C_4馏分组成复杂，各组分间沸点彼此接近，且形成共沸组成，采用普通蒸馏难以得到高纯度的丁二烯，必须采用溶剂萃取蒸馏等方法。用丁烷、丁烯催化脱氢及丁烯氧化脱氢得到的产物也是一含有各种C_4烃的混合馏分，也需借助选择吸收，萃取蒸馏的方法得到聚合级丁二烯。常用的选择吸收及萃取蒸馏溶剂有糠醛、乙腈、二甲基甲酰胺、*N*-甲基吡咯烷酮等。溶剂的加入增大了C_4烃之间的相对挥发度，使丁二烯的分离成为可能。不同溶剂存在下相对挥发度在表12给出[182~184]。

表12 50℃下不同溶剂对C_4烃各组分的$\alpha_i^{溶}/\alpha$的影响

C_4烃	沸点，℃	乙腈	二甲基甲酰胺	*N*-甲基吡咯烷酮	二甲基乙酰胺	糠醛
正丁烷	−0.5	3.13	3.43	3.66	3.13	2.89
1-丁烯	-6.26	1.92	2.17	2.38	2.07	1.78
反2-丁烯	0.88	1.59	1.16	1.90	1.71	1.20
顺2-丁烯	3.72	1.45	1.56	1.63	1.52	1.26
丙炔	−42.07	1.00	0.70	0.806	0.733	1.04
1,3-丁二烯	−4.41	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
1,2-丁二烯	10.85	0.731	0.72	0.737	0.714	0.649
1-丁炔	8.70	0.481	0.424	0.418	0.439	0.518
乙烯基乙炔	5.10	0.389	0.229	0.208	0.228	0.407

乙酸酮氨溶液吸收法又名CAA法，由美国ESSO公司开发，第二次世界大战期间实现工业化，曾用于丁烯脱氢及酒精脱水制丁二烯过程丁二烯的提纯，现已被溶剂萃取蒸馏法所代替。其原理是利用含水的乙酸铜氨溶液与丁二烯等不饱和烃可形成络合物，而络合物的稳定性则随烃的不饱和程度增加而增大，可分出纯度较高的丁二烯产品，但该法流程庞杂，缺乏竞争性[183~186]。

溶剂萃取蒸馏法通常采用一段或两段萃取蒸馏技术。在一段萃取蒸馏过程中首先采用普通蒸馏的方法分出炔烃，再经萃取蒸馏分出烷烃和烯烃，再经精密精馏得到聚合级丁二烯。也可以预先将含丁二烯的C_4馏分经选择加氢脱除炔烃后再进行萃取蒸馏。选择加氢过程可在气相，也可在液相进行，所用催化剂有载于氧化铝及氧化硅上的钯、氧化铜、氧化铬等[187,188]。两段萃取蒸馏过程中，首先经一段萃取蒸馏脱除丁烷及丁烯馏分。然后再经二段萃取蒸馏除去炔烃，再经精馏得到聚合级丁二烯。由于所用溶剂不同有以下不同方法，即糠醛法[183,189,190]，乙腈法[185,188,190~192]，二甲基甲酰胺法[183,193,195~199]，二甲基乙酰胺法[183,193,194,200,201]，*N*-甲基吡咯烷酮法等[183,193,202~205]。其中在工业上得到广泛应用的是乙腈、二甲基甲酰胺、*N*-甲基吡咯烷酮法。乙腈法由美国Shell公司开发，1956年实现工业化，后由日本合成ゴム公司进行了改进，改进后的流程可由乙烯装置副产C_4馏分中分离丁二烯，其特点为采用一段萃取蒸馏及两次精馏。萃取蒸馏采用含水7%的乙腈为溶剂，萃取蒸馏分离C_4烷烃及烯烃，萃取塔有120块塔板。精馏除去甲基乙炔及乙烯基乙炔，得到纯度为99.5%，含*α*-炔烃<100ppm，乙烯基乙炔<50ppm的聚合级丁二烯，过程的丁二烯收率在96~97%。

二甲基甲酰胺法又名DMF法，由日本ゼオン公司开发，1965年实现工业化，目前该法被14个国家采用，建有近30套装置，丁二烯的总生产能力已达每年1000kt以上，该法以无水二甲基甲酰胺为溶剂，采用两段萃取蒸馏，两次精馏得到聚合级丁二烯。其工业流程图见图4。原料C_4馏分经一段萃取蒸馏分离丁烷-丁烯馏分，再经二段萃取蒸馏分离出炔烃，再经精馏除去1,2-丁二烯、乙烯基乙炔等杂质。过程丁二烯收率98%，纯度99.5%，炔烃含量<25ppm。

N-甲基吡咯烷酮法由联邦德国BASF公司开发，又名NMP法，1968年实现工业化，目前世界上采用此法生产丁二烯的有十多套装置，总年生产能力也达1000kt。*N*-甲基吡咯烷酮对丁二烯溶解度较大，选择性较好，本身热稳定性好，操作条件下基本不分解。其特点是采用含少量水的*N*-甲基吡咯烷酮为溶剂，两次吸收，两次精馏得到聚合级丁二烯，产品丁二烯收率可达98.5%，丁二烯纯度99.8~99.9%，炔烃<50ppm。该法工艺流程如图5。

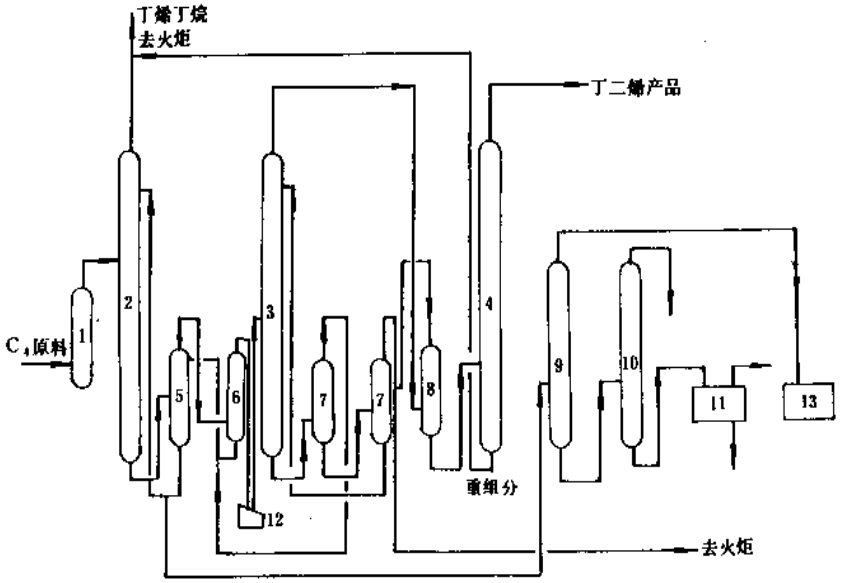


图4　二甲基甲酰胺法分离丁二烯工艺流程

1　蒸发器；2—第一萃取精馏塔；3—第二萃取精馏塔；4—丁二烯蒸馏塔；5—汽提塔；6—分离器；7—丁二烯回收塔；8　脱轻组分塔；9—溶剂脱二聚体塔；10—回收塔；11　焦油罐；12—压缩机；13—二聚物贮罐

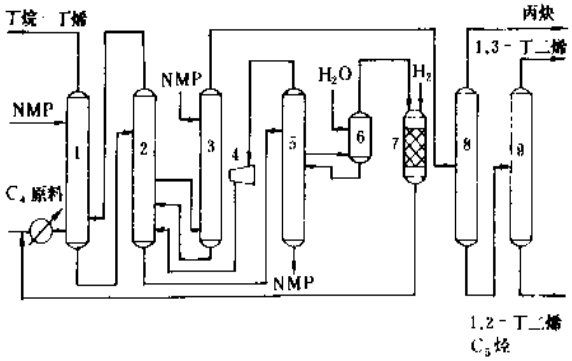


图5　*N*-甲基吡咯烷酮法分离丁二烯工艺流程

1—主洗涤塔；2—精馏塔；3—再洗涤塔；4—离心压缩机；5—脱气塔；6—水洗塔；7—加氢反应器；8—第一精馏塔；9　第二精馏塔

5.　产品规格及分析检测方法

不同用途的丁二烯具有不同的规格，工业上用于生产顺丁橡胶级的单体丁二烯要求纯度最高，其规格在表13给出，此外还有研究级，丁二烯纯度在99.86%（摩尔）[4]，以及98%纯度的工业级，表13同时列出丁二烯各种杂质的分析方法。

表13　聚合级丁二烯的规格及有关分析方法

组　成	规格	分析方法
1,3-丁二烯　≥	99.6%	ASTM-D 2593—78
丙炔　<	5ppm	ASTM-D 2593—78
丙二烯　<	2ppm	ASTM-D 2593—78
乙烯基乙炔　<	5ppm	ASTM-D 2593—78
乙基乙炔　<	30ppm	ASTM-D 2593—78
总炔(以乙烯基乙炔计)<	30ppm	ASTM-D 1020—76
二聚体　<	250ppm	ISO/DIS 7381
1，2-丁二烯　<	30ppm	ASTM-D 2593—78
羰基值（以丙酮计）　<	25ppm	ASTM-D 1089—78
硫　<	1ppm	ASTM-D 3246—76
过氧化物（以H_2O_2计）<	1ppm	ASTM-D 1022—76
甲醇　<	10ppm	ISO/DIS 8174
H_2O　<	40ppm	ISO/DIS 6191
残渣　<	10ppm	ASTM D 1025—76
阻聚剂（叔丁基邻苯二酚）	75～125ppm	ASTM-D 1157—78
气相中氧　<	0.3%（体积）	ASTM-D 2504—77

6.　毒性、安全、贮存和运输

丁二烯是一种非常活泼的化合物，与空气易形成爆炸混合物，空气中的爆炸限为2～11.5%（体积），自燃

温度为450℃。易挥发，易燃。和氧接触易生成爆炸化合物。在丁二烯的生产中曾因此而发生多起严重事故，因此在丁二烯使用、生产、贮存和运输时必须采用严格安全措施。

丁二烯和氧接触后生成过氧化物及苞米花状的聚合物（popcorn polymer），均是易爆炸化合物。Handry[206,207]等在688.84～3444.2kPa（6.8～34atm）下，85～110℃将丁二烯的苯溶液与空气接触8h，生成以下结构的含氧聚合物。

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow{\triangle} \left[CH{=}CH_2\right]_x \quad (CH{-}O{-}O)$$

$$+ \left[CH_2CH{=}CHCH_2{-}O{-}O\right]_y$$

丁二烯参加反应率为20～50%，聚合物的分子量为700～850，是一种浅黄色液体，y型与x型之比为1.3:1。这样的含氧化物极不稳定，受冲击及热即引起爆炸，爆炸威力相当TNT炸药的1/4～1/2。过氧化物生成的速度和温度有关，当温度升高时其速度加快。稳定的贮存期如表14。

表14 丁二烯不同温度下的稳定贮存时间

温度，℃	85	65.6	60	46.1
时间，h	1	7	10～12	70～100

在过氧化物的引发下丁二烯可生成一种高度交链的玉米花状聚合物或端基聚合物。其结构为含56%的1,4-1,4-结构，21.4%的1,4-1,2-1,4结构，6.1%的1,4[1,2]$_2$1,4结构。含碳88.77%、氢11.27%。其引发速度与过氧化物浓度的平方根成正比。由于自身含有过氧键，经引发后即会进行自由基转移及链增长反应，高速度反应的结果，可能导致容器胀破及管道的破裂，从而引发恶性事故。聚合速度随温度升高而增加，室温下速度较慢，低温下因氧溶解度增加而加快，所以甚至在－100℃的低温下也能生成这种聚合物，这种活性中心一旦形成就很难杀死，直到产生恶性事故。由于丁二烯具有上述性质，在运输、贮存和使用丁二烯时必须采取严格的安全措施，绝氧、氮封。装贮丁二烯的压力容器必须符合压力容器设计、制造、使用等一切规范，必须经过专门机构的检验。装有丁二烯的钢瓶、压力罐、槽车等必须要有明显的标志，即红色危险物品标志。定期进行气密性试验，试压之前要进行水蒸气清洗、氮气置换。充装过程一定要隔绝空气，或在氮气保护下进行。此外在蒸馏、加热、室温下长期贮存丁二烯时需加入一定量的阻聚剂，例如叔丁基邻苯二酚、氢醌等，其加入量可为100～2000ppm。要求丁二烯贮罐气相中的氧含量应<0.3%，长期贮存丁二烯要定期检查气相中的氧含量及液相中阻聚剂及过氧化物的浓度，当阻聚剂低于低限后应及时补加。贮罐、槽车、管道的结构应尽量避免存在死角，免得过氧化物及端基聚合物的沉积。对于已含有端基聚合物的设备要停止使用，进行及时的清理。可以采用含亚硝酸钠5～10%的溶液在60℃下进行浸泡，也可以用含1%二乙羟胺的C_4馏分在设备内循环清洗[130]。

丁二烯不是剧毒化学品，在空气中丁二烯的嗅出浓度为4mg/m^3，使人眼对光线过敏性增加的限度为3.6～4.2mg/m^3。处于3mg/m^{3}丁二烯含量的空气中，人的脑电波就有反应[4]。雌性白鼠在含30.8mg/m^{3}的丁二烯的空气中生活了81天表现不正常，老鼠和兔子在含100mg/m^{3}丁二烯空气中每天生活4h，四个月后有机组织及条件反射机能产生变化。老鼠在1000ppm丁二烯浓度的空气中生活60周后，在多种器官上引起癌变[208,209]。因此Batkina建议工作区域内丁二烯的最大限度应不超过10mg/m^3[4]。

7. 经济概况

中国和世界主要生产国80年代丁二烯的产量统计如表15和表16所示。

表15 中国80年代的丁二烯产量，10kt[212a]

年份	产量	年份	产量
1980	10.59	1985	14.24
1981	10.40	1986	14.53
1982	11.06	1987	18.09
1983	13.71	1988	21.18
1984	14.13	1989	22.99

表16 世界主要生产国的丁二烯产量，10kt[212b]

年份	世界总计	美国	日本	联邦德国	英国	法国	意大利	加拿大
1980	582.2	127.2	57.4	45.8	19.2	26.0	18.3	
1981	602.9	135.6	51.8		20.8	26.6	16.6	12.5
1982	596.8	86.9	52.2	57.9	23.4	25.9	15.8	11.8
1983	659.7	104.4	55.6	71.7	23.7	28.1	19.5	13.3
1984	727.0	114.8	62.7	75.4	25.9	30.3	18.1	13.8
1985	732.4	122.6	64.4	84.0	29.7	28.7	13.9	13.2
1986	661.9	120.1	65.6	68.3	19.1	29.1		14.6
1987		136.3	70.7	70.0	23.1	30.7		16.7
1988		144.8	78.0	76.1	23.9	33.5		18.3
1989		140.3	82.7	71.7	22.6	32.9		17.2

8. 用　途

丁二烯的主要用途是作为合成橡胶的原料，此外在合成其它有机化工产品方面的应用也引起了人们的重视[210,211]。美国丁二烯各种用途分配见表17[212c]。

表17　美国丁二烯用途逐年分配，10kt/a

用　途	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1980	1985
丁苯橡胶	90.7	95.0	74.4	95.0	96.5	98.0	100.0	108.0
顺丁橡胶	34.2	31.0	29.0	32.6	34.0	35.8	39.7	53.5
丁腈橡胶	5.9	6.3	3.6	5.5	5.9	6.4	7.3	8.9
氯丁橡胶	14.0	12.7	11.7	12.7	13.1	13.6	15.0	17.7
其它化工产品	19.5	17.7	12.4	15.9	16.8	17.7	20.0	26.3
总　计	183.5	181.0	143.0	177.0	183.0	189.0	201.0	240.0

8.1. 合成橡胶

(1) 丁苯橡胶　丁二烯和苯乙烯共聚物，世界上产量最大的通用合成橡胶，80年代美国等西方国家的年产量约有4000kt/a，约占合成橡胶总产量的一半。乳液聚合的丁苯橡胶性能接近天然胶，广泛用于生产轮胎和其它橡胶制品。溶液聚合的丁苯橡胶兼有丁苯及顺丁橡胶的特性，适用作电缆被覆层，胶鞋及其它制品。

(2) 顺丁橡胶　是仅次于丁苯橡胶的第二种产量大，用途广的合成橡胶。1990年美国和西欧国家的年产量为1000kt。其耐寒性、耐磨性、回弹性、耐老化及耐水性较好，混炼及挤出加工性能不如天然橡胶及丁苯橡胶。可与丁苯橡胶并用、制造轮胎等。

(3) 中乙烯基橡胶　这是一种正在开发的新型橡胶，是由丁二烯聚合成的以1，2-链节为主的聚合物，其性能类似顺丁和丁苯橡胶混炼的橡胶，因此具有较大的吸引力[2,3]。

(4) 丁腈橡胶　丁二烯和丙烯腈经乳液聚合产物，具有独特的耐油性及耐热、耐磨性，但不能耐芳烃及氯化溶剂。可用于生产耐油橡胶制品，其乳液可制造耐油纸张、皮革、纺织品涂料。美国及西方国家总产量约有200kt/a。

(5) 氯丁橡胶　先由丁二烯氯化制得2-氯-1,3-丁二烯，其聚合物即氯丁橡胶，具有较好的耐油，耐溶剂，耐臭氧，耐龟裂，耐燃性，因此可用以制造电缆被覆层，易燃物的传送带等。

8.2. 合成树脂

(1) ABS树脂　丁二烯、苯乙烯和丙烯腈的共聚物，其含量依次为6～35%，45～70%，20～30%。是一种具有良好力学性能与电气性能，良好的耐化学物质，用途广泛的工程塑料。

(2) BC树脂　苯乙烯和丁二烯的共聚物，其中苯乙烯含量<50%时为弹性体，>50%为塑性，广泛用作水基涂料，纸张及布的涂层以及金属表面防腐。

(3) SBS共聚物　苯乙烯和丁二烯的嵌段共聚物，因聚合物中两种单体比例及嵌段的长短不同，其性能可由弹性体到硬质材料，主要用作胶粘剂、密封胶、涂料及热塑性弹性体等。

(4) MBS树脂　甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、丁二烯的共聚物，其透明性及耐紫外线性均较ABS树脂好，主要用作电器设备，无线电、电视机外壳，汽车零件，仪表设备等。

(5) 环氧化聚丁二烯树脂　丁二烯低聚物经过氧酸化制得，可用作增强塑料，胶粘剂，浇注料及塑料。

(6) 液体丁二烯齐聚物　丁二烯低分子齐聚物。由于丁二烯分子内具有不饱和双键，可引入不同官能团而得到广泛应用，如油漆、墨水、胶粘剂、绝缘漆、表面活性剂等[213]。

8.3. 合成有机化工产品

(1) 合成环丁砜　环丁砜是优良工业溶剂，由丁二烯和二氧化硫加成，然后再加氢制得。

(2) 合成1，4-丁二醇　1，4-丁二醇主要用于生产增塑剂及树脂，世界年产量约为300～400kt，大部分由乙炔生产。由丁二烯生产1，4-丁二醇有多种方法。氯化法是将丁二烯氯化生成1，4-二氯-2-丁烯，然后再水解成2-丁烯1，4-二醇，加氢得到1，4-丁二醇。还可以使1，4-二氯-2-丁烯和乙酸反应生产1，4-二乙酰氧基-2-丁烯，或者丁二烯在适当催化剂存在下与氧及乙酸反应生产1，4-二乙酰氧基-2-丁烯，用镍催化剂还原成1，4-二乙酰氧基丁烷，水解得到1，4-丁二醇[215～218]。

(3) 合成己二腈　己二腈是生产尼龙66的原料，丁二烯经氯化，氰化后得到[219,220]。

(4) 合成环辛二烯　由丁二烯催化二聚得到，可用作乙丙橡胶第三单体，也可氧化，加氢成辛二酸，用于制造己内酰胺，合成润滑剂等[221,222]。

(5) 合成1，5，9-环十二碳三烯　丁二烯的三聚体，可作为尼龙12的原料，也可以生产树脂[223]。

参考文献

[1] 魏文德主编，《有机化工原料大全》，第一卷，375页，化学工业出版社，北京，1990年。

[2] Armstrong, H. E., Miller, A. K., *J. Chem. Soc.*, 49, 80 (1986)。

[3] Lebegev, S. W., *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, **42**, 949(1910).

[4] Bailey, W. J., "Vinyl and Diene Monomers", part 2, John

Wieley & Sons,Inc. ,New York(1971)。
[5] Ericsson,R. L. ,*Rubber World*,**183**[1],84(1980).
[6] 合成橡胶编辑部,合成橡胶工业,**3**[1],1(1980)。
[7] *In formation Chimie*,**225**,165(Mai,1982).
[8] Степанов,Г. А. ,Ж. В. Х. О. и м. Д. И. Менделсева Там, **IIV**,[3],250(1981).
[9] 杉村健一,大沢敏彦,石油学会志,12[11],34(1969)。
[10] *Chem. Eng. News*,**59**(29),15(1981);**5**(29),5(1978).
[11] *Chem. Eng News*,**3**(25),25(1985).
[12] *Chem. Mark. Reporter*,*July*,19(1982);4/22,54(1985);4/8, 29(1985).
[13] *E. N. C.* ,**12**(10),16(1976);**4**(29),13(1985);**71**(15),22 (1985).
[14] Zhang Knodong et al. ,"Proc-Jt. Meet. Chem. Eng". ,Chem. Ing. Eng. Soc. China,Am. Inst. Chem. Eng. ,Part Ⅱ. Chemical Industry Press,723(1982).
[15] Хим. Промы рубежом,**12**,3(1978). *CA*,**90**,140906 (1979).
[16] *Chem. Mark. Rep. July*,1(1985).
[17] *J. Commer*,*July*,**10**,216(1985).
[18] "Kirk-Othmer",3rd ed. ,vol 4,p. 313 1979.
[19] Gallant,R. W. ,*Hydrocarbon process.* ,**44**[10],151(1965); 45[12],113(1966).
[20] Schomaker,V. ,Pauling,L. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**61**,1769 (1939).
[21] Jones,L. C. ,Taylor,L. W. ,*Anal. Chem.* ,**27**,228(1955).
[22] Rasmussen,R. S et al. ,*J. Chem. Phys.* ,**11**,932(1943).
[23] Pauling,L. C. ,"The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals",3rd ed. ,Cornell University press,Ithoca,N. Y. ,(1960).
[24] Marais,D. J. et al. ,*Tetrahedron*,**17**,163(1962).
[25] Almenningan,A. et al. ,*Acta Chem. Scand.* ,**12**,1221(1956).
[26] Wheland,G. W. ,"Resonance in Organic Chemistry",John wiley & Sons,Inc. ,N. Y. ,1955.
[27] Mulliken,R. S. ,*J. Chem. phys.* ,**7**,1121(1939).
[28] Dewar,M. J. S. ,Sohmeising,N. N. ,*Tetrahedron*,**5**,166 (1959);**11**,97(1960).
[29] Mulliken,R. S. ,*Tetrahedron*,**6**,68(1959).
[30] Hillyer,J. C. ,Stattiugs,P. S. ,*Petrol. Refiner*,**35**[12],157 (1956).
[31] Moncrieff,R. W. ,"Man-Made Fibes",6th ed. ,p341,John Wiley & Sons,Inc. ,New. York,1975.
[32] Prescott,J. H,*Chem. Eng.* ,**47**,8(Feb,1971).
[33] Besozzi,A. J. ,Taylor,W. H. ,"Commercial Production of Chloroprene Via Butadiene Paper Presented Befor Division of Petroleum Chemstry",Aes Meeting,Falt(1972).
[34] DE 1115236(1961).
[35] US 3406215(1968).
[36] Mislow,K. ,Hellinan H. M. ,*J. Am. Chem.* Soc. ,52. ,4043 (1930).
[37] Farmar,E. H. et al. ,*J. Chem. Soc.* ,729(1928).
[38] Викнова,Н,Д. Изу. Акад. Наук СССР. сер. Хим,3. 467 (1964).
[39] GB 1099398(1968).
[40] Kharasch,M. S. et al. ,*J. Org. Chem.* ,**2**,489(1937).
[41] US. 2123504(1938).
[42] Takahashi,S. et al. ,Chem. Commun. ,161(1969).
[43] Петров А. А. ,Обизий Хим. ,**8**,131(1938).
[44] US 3093690(1963).
[45] Falbe J. ,"Synthesen mit Kohlenmonoxyd",Springer Verlag,Berlin 1967.
[46] Hosaka,S. ,Tsuji J. ,*Tetrahedron*,**27**,3821(1971).
[47] Billups,W. E. et al. ,*Chem. Commun.* ,1067(1971).
[48] Tsuji,J. et al. ,*Tetrahedron*,**28**,3721(1972).
[49] Эминитов,Н. С. и др. ,Ж Прак. Хим. ,**39**,2335(1966).
[50] Tsuji,J. et al. ,*Tetrahedron Lett*,**605**(1964).
[51] US 387695(1975).
[52] Sidhu,K. S. ,et al. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**88**,254(1966).
[53] US 3030288(1962).
[54] Janz,G. J. et al. ,*Can. J. Res.* ,**25B**,272(1947).
[55] Hickenbotton,W. J. ,*J. Chem. Soc.* ,1981(1934).
[56] Мартиросян,Д. П. и др. ,Изу. Акад. Наук Арм СССР. Хим. Науки,17,517(1964).
[57] Zuech,E. A. et al. ,*J. Org. Chem.* ,**31**,3713(1966).
[58] Muller,E. ,Roser O,J. Prakl. ,133,291(1932).
[59] Arthur,P. et al. ,*J. Am. Chem Soc.* ,**76**,5364(1954).
[60] Craig,D,*J. Am. Chem. Soc.* ,**65**,1066(1943).
[61] US 3564040(1975);
US 3676481(1977);
US 3766273(1980).
[62] Gruminitt,O. et al. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**72**,5167(1950).
[63] Гагарин,С. Н. ,и др. ,Завод,Лаб. ,34[1],65(1968).
[64] Мишиев,Д. И. и др. ,Докл. Акад,Наук Азерб. ССС Р,**21**[2],15(1965).
[65] Мамедалиен,Ю. Д. и др. ,Азебр. Хим. жур. ,[1],19 (1964).
[66] 同[65][4],73(1963).
[67] Исадили,В. И. и др. ,Тру. Моск Инст. Нефтихимии и газ Пром. ,[51],105(1964).
[68] GB 315312(1928).
[69] Asscher,A. ,Vofsi D. ,*J. Chem. Soc.* ,1887(1963).
[70] Домбробекий,А. В. и др. ,Жур. Вщий хим. **26**,2776 (1956);**27**,2000(1956);**31**,1284(1961).
[71] Oxawald,A. A. et al. ,*Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Prep.* , 7[3],139(1962).
[72] Miller,E. ,Freytag. A. ,*J. Prakt. Chem.* ,146,58(1936).
[73] Porter,C. R. ,Wood B. ,*J. Inst. Petrol.* ,**38**,877(1952).
[74] Lindsey Jr. R. V. ,Peterson,M. L. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**81**, 2073(1959).
[75] Онищенко,А. С. "Диеновый Синтез",Издательство

Академий Наук СССР Москова,1963.
[76] Hamer,J.,"1,4-Cycloaddition Reaction;The Diels-Alder Reaction in Heterocyalic Synthesis",Academia,New York,1967.
[77] Tropsch,H.,Mattox W.,*Ind Eng. Chem. Anal Ed.* 6,104 (1934).
[78] Miyajima,S.,Inukal J.,*Bull. Soc. Jpn.*,**45**,1553(1972).
[79] GB 835840(1960).
[80] Fray,G. I.,Robertson R.,*J. Am. Chem. Soc.*,83, 249(1961).
[81] US 2473472(1949).
[82] US 2662102(1953).
[83] Skinner,J. L.,Sllepevich C,M.,*Ind. Eng. Chem,Fundam.*, **2**,169(1963).
[84] Rowley,D,Steiner H.,*Discuss,Faraday Soc.*,[10],198 (1951).
[85] Alder,K.,Rickert H. F.,*Chem. Ber.*,**102**,2478(1969).
[86] Scharf H. D.,Zoche G.,*Chem. Ber*,**102**,2478(1970).
[87] Rermjinger,H. et al.,*Chem. Ber.*,**103**,2317(1970).
[88] Pastoh H. J.,Plieninger H.,Ann.,**562**,239(1949).
[89] US 2217632(1940).
[90] Berson,J. A. et al.,*J. Am. Chem. Soc.*,**98**[19],5937 (1976).
[91] Петров,А. А. и Шлахтер Р. А.,Докл. Акад. Наук. СССР.,**75**,703(1950).
[92] Петров,А. А. Успех Хим.,**22**[8],904(1953).
[93] Wilke G. et al.,*Angew. Chem. Inst. Ed. Engl.*,**5**,151(1966).
[94] Lassau,C. et al.,*Hydrocarbon Process.*,**50**[10],97(1971).
[95] Grieshaum,V. K. et al.,*Erdöl und Kohle*,**25**,87(1972).
[96] 刘汉民等,《均相络合催化》,上海科学技术文献出版社,1981年。
[97] Musco, A., Silcani A., J. *Organomet. Chem*, **88**, C41 (1975).
[98] US 3406215(1968).
[99] Brenner,W. et al.,*Ann. Chem.*,**727**,161(1969).
[100] Kiji,J.,et al.,*Bull. Chem. Soc. Jpn.*,**44**,1956(1971).
[101] Kiji,J. et al.,*Bull,Chem. Soc,Jpn.*,**46**,1791(1973).
[102] Yamamoto,A. et al.,*J. Am. Chem. Soc.*,**87**,4652(1965); **90**,1878(1968).
[103] Wu,C. Y.,Swift H. E.,*J. Catal.*,**24**,510(1972).
[104] Candlin,J. P.,Janes W. H.,*J. Chem. Soc.*,1856(1968).
[105] Heimbach,P.,*Angew. Chem.*,*Int. Ed. Engl.*,**12**,975(1973).
[106] Baker,R.,*Chem Rev.*,**73**,487(1973).
[107] Wilke,G.,*Angew. Chem.*,*Int,Ed. Engl.*,**2**,105(1963).
[108] Bogdanovic,B. et al.,*Ann. Chem.*,**727**,143(1969).
[109] Carbonaro,A.,*Chim. Ind Milan*,**55**,244(1973).
[110] Breil,H. et al.,*Makromol. Chem.*,**69**,18(1963).
[111] Akhemedov,V. M. et al.,*Chem. Commun.*,777(1974).
[112] Takahashi,S. et al.,*Tetrahedron lett*,2451(1967);*Bull Chem Soc. Jpn.*,**41**,454(1968).
[113] Kohnle,J. F. et al.,*J. Am. Chem. Soc.*,**91**,5904(1969).
[114] Arakawa,T.,Miyake H.,*Kagyo Kagaku Zasshi.*,774,1143 (1971).
[115] Carbonaro,A. et al.,*Tetrahedron lett*,2037(1967).
[116] Takahasi,S. Tai.,Yamaguchi,M.,*J. Organomet. Chem.*, **30**,1661(1965).
[117] Hidai,H. et al.,*Bull. Chem. Soc. Jpn.*,**38**,1243(1965).
[118] Carbonaro,A.,Greco A.,*J. Organomet. Chem.*,**25**,477 (1970).
[119] Alderson,T. et al.,*J. Am. Chem. Soc.*,**85**,3709(1963).
[120] Mueller,H. et al.,*Angew. Chem. Int.* Ed. Engl.,**4**,327 (1965).
[121] Otsuka,S. et al.,*J. Am. Chem. Soc.*,**85**,3709(1963).
[122] Beger,J.,Dnschek,C.,*Z. Chem.*,**12**[1],18(1972).
[123] Saito,T. et al.,*Bull. Chem. Soc. Jpn.*,**37**,103(1964).
[124] US 3393245(1968).
[125] Matschiner,H. et al.,*Z. Anorg. Chem.*,380(1977).
[126] Young,D.,Green L. H.,*J. Appl. Chem. Biotechnol.*,**25**,641 (1975).
[127] Yamazako,N.,Murai S.,*Chem. Commun.*,147(1968).
[128] Heimbach,P.,*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*,**7**,882(1968).
[129] Furukawa,Y. et al.,*Bull. Jpn. Petrol. Inst.*,**15**(1),56 (1973).
[130] Магедалиев,Ю. А. и др.,Азеб. Хим. Жур.,(**3**),51 (1964).
[131] US 2478243(1949).
[132] US 3479392(1969).
[133] Argabright,P. A. et al.,*J. Org. Chem.* **30**,3233(1965).
[134] Akimoto,M.,*J. Cat.*,**29**,191(1973);**26**,202(1972); *Chem. Lett.*,305(1972). *Bull. Chem Soc.*,*Jpn.*,**43**,3490 (1970).
[135] US 2976223(1961).
[136] US 2785185(1957).
[137] Spence,C. C. et al.,*J. Org. Chem.*,**5**,610(1940).
[138] Alexander,D. S.,*Ind. Eng. Chem.*,**51**[6],733(1959).
[139] Hedry,D G. et al.,*Ind. Eng. Chem.* P. D. D.,**7**,(2),131, 145(1968).
[140] 温贤昭,石油化工,**9**[10],590(1980)。
[141] Ziegler,K. et al.,*Ann. Chem.*,542,90(1940).
[142] Marval,C. S. et al.,*J. Polymer Sci.*,1,275(1946).
[143] Natta,G. et al.,"Polymer Chemistry of Synthetic Ela stromers",Wiley Intor Science,New York,Chapt. 6,1969.
[144] Scaltman,W. M. et al.,The Stereo. Rubbers,Wiley,New York(1977). 徐玲等,合成橡胶工业,**9**(4),258(1986)。
[145] J. Organomet. Chem.,**39**,201(1972). 杨玉伟等,合成橡胶工业,**9**(1),34(1985).
[146] Dawans,F.,Teyssie,P.,*Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*,**10** (3),261(1971).
[147] 大西章,高分子(日),**26**,844(1977).
[148] 唐学明,合成橡胶工业,**2**(2),118(1979)。

[149] 那玉贤,合成橡胶工业,2(1),34(1974)。陈滇宝等,合成橡胶工业,9(4),243(1986).
[150] 小松荣作等,工業化学雜誌,74,2377(1971).
[151] 中国科学院长春应用化学研究所第四研究室,《稀土催化剂合成橡胶论文集》,科学出版社,1980年。
[152] IT 536631 (1955).
[153] Natta,G. et al. ,*Chim. Ind.* ,40,362(1953).
[154] Europ,Rubber J. 25,(Nov. 1973).
[155] Susa,E. ,J. *Polym. Sci.* ,C4,399(1963).
[156] 古谷,工业材料(日),15(4),2(1967)。
[157] 佐伯康治,ポリマ制造プロヤス,工業调查会(1971)。
[158] 前田,工業材料,15(4),43(1967)。
[159] Kraus G. ,*Polymer Preprints*,19(1),68(1978).
[160] Кирпичников,П. А. и др. ,Алобш Технологичесних Схеша Основых Производство Промышлености Синтечическоя Коутука,утеб Пособие ДлЯ Стулентов Вузов Технология см След карг(1976).
[161] Craig,R. G. ,Duffalo,J. M. ,*Chem. Eng . Prog.* ,75(2),62 (1979). Craig R. G. ,White E. A. ,*Hydrocarbon Process.* ,59 (12),111(1980).
[162] *Hydrocarbon Process.* ,55(9),229(1976);52(9),119 (1973).
[163] Philpot,J. A. ,ECN. ,*Large Pants Suppl.* 27,707(1975); 15Oct,177,(1975).
[164] Kearby,K. et al. ,"The Chemistry of Petroleum HydroCarboons",vol 2,chapt 30,Beinhold,New York,P224 (1955).
[165] 杉村建一,大沢敏彦,石油学会誌,12(11),866(1969).
[166] 伊保内贤,化学装置,14(3),58(1972).
[167] Thomas,C. L. ,"Catalystic process and proven Catalysts", Acadlemic Press,New York(1970).
[168] Swift,H. F. et al. ,*Ind. Eng. Chem Prod.* Res. Dev. ,15(2). 131(1976).
[169] Dersak,B. A. et al. ,C. E. E. R. ,10(7),25(1978).
[170] Carta,S. ,Forni,L. ,*Catal. Rev.* ,5(1),159(1971).
[171] Happel,J. et al. ,*Ind. Eng. Chem. Fundam.* ,5(3),289 (1966).
[172] *Hydrocarbon Process.* ,50(11),136(1971). 57[11],131 (1978);55[6],133(1974);*E. C. N.* ,71/15,22(1985).
[173] Reidel,J. C. ,*Oil and Gas J.* ,51[2],82(1953);55[4],114 (1957). Husen T. et al. ,*Oil and Gas J.* ,69[2],60 (1971).
[174] Hanson,G. H. et al. ,*Chem. Eng. Progr.* ,431(1948).
[175] Kearby,K. ,*Ind. Eng. Chem.* ,42,295(1950).
[176] U. S. 3501547(1970).
[177] Husen,P. C. et al. ,*Oil and Gas J.* ,69,60(Aug. 2)(1971).
[178] Кирнос,Я. Я. ,и др. ,Хим. Промы. ,(3),169(1971)
[179] Михайлов,Р. К. и др. ,Хим. Промы. ,(5),323(1971).
[180] Newman,F. C. ,*Ind Eng Chem.* ,62(5),42(1970).
[181] Vaderker,M. et al. ,*Can. J. Chem. Eng.* ,48. 664(1970).
[182] King,R. W. ,*Hydrocarbon Process.* ,45(11),189(1966).
[183] US 2890253(1956).
[184] GP 973564(1960).
[185] US 3359343(1967).
US 3374283(1968).
[186] Жур. Прикл. Хим. 55(1),80(1982).
[187] 胜利化工厂,合成橡胶工业,8(6),398(1985)。张国栋等,合成橡胶工业,8(4),238(1985)。
[188] US 4440956(1984).
US 4493900(1985).
US 4587396(1986).
US 4704492(1987).
GB 2199588(1988).
GB 2199589(1988).
[189] 杨振宇,合成橡胶工业,8(4),238(1985)。
[190] 兰州化学物理研究所五室,石油化工,8(11),731 (1979)。
[191] Schleppinghoff,B. ,*Erdöl und Kohle*,27(5),240(1974).
[192] Вашин,А. Н. ,Хим,Промы. ,(1),18(1971).
[193] Reis,T. ,*Chem. Pro. Eng.* ,51(3),65(1970).
[194] Coogler,W. W. ,*Hydrocarbon Process.* ,46(5),166(1967).
[195] US 3192282(1965).
US 2985697(1961).
US 3436436(1969).
US 3436438(1969).
GB 1177040(1970).
[196] Starv,C. E. et al. ,*Ind. Eng. Chem.* ,38(10),1020(1946).
[197] US 3274286(1966).
US 3293316(1966).
[198] GB 993515(1965).
[199] Peters,W. D. ,Rogers R. S. ,*Hydrocarbon Process.* ,47(11), 137(1968);
Takac,S. ,*Hydrocarbon Process.* ,45(11),151(1966);王明华,石油化工,16(4),296(1987).
[200] Hobbs,J. H. et al. ,*Oil & Gas J.* ,73,76(Jan,20,1975); Griffith S. et al. ,*Hydrocarbon Process.* 49(9),323(1970). Lindner,A. ,*Chem. Ing. Techn.* ,55(1),68(1983).
[201] Evans,H. D. ,Surno,D. H. ,"Proc. 7th. World petrol. Congr. 5",p. 259,1967.
[202] Павлов,С. Ю. и др. ,Хим. Промы. ,(11),9(1970).
[203] Горшков,В. А. ,и др. ,Хим. Промы. ,(11),207(1971).
[204] Takao,S. ,*Hydrocarbon Process.* ,49(10),810(1970).
[205] Buehger,J. H. et al. ,*Chem. Eng.* ,71(19),77(1970).
[206] Yoshimura T. ,*Chem. Eng.* ,73(10),134(1966).
[207] *C. E. E. R.* ,7(1～2),2(1975).
[208] Вашин,А. М. ,Хим Промы. ,(1),18(1971).
[209] *C. E. E. R.* ,15(5),52(1983).
[210] Coogler W. W. ,*Oil & Gas J.* ,65(21),99(1967); *Hydrocarbon Process.* ,46(5),166(1967).
[211] Bamister,R. R. et al. ,*Chem. Eng,Progr.* ,65(9),66(1969).

[212a] 《世界化学工业年鉴》,446页,化学工业部科学技术情报研究所,北京,1991年。
[212b] 同[212a],517页。
[212c] Wagner, V., Weitz H., *Ind. Eng. Chem.*, **62**(4),43 (1970).
[213] Ellwood,P., *Chem. Eng.*, **75**(20),172(1968).
[214] Wolkmer,K. et al., *Erdöl und Kohle*, **34**[8],343(1981).
[215] Промы Син. Каучука,[6],10(1976).
[216] Handy,T. C., *J. Amer. Chem Soc.*, 80,5306(1958).
[217] Alexander,D. S., *Ind. Eng. Chem.*, **51**(6),733(1959).
[218] *Chem. Week*, **136**(8),30(1985).
[219] *Chem. Eng. News*, **63**(4),7(1985).
[220] Chem. Mkt. R. 7/1 **228**(1),4,12(1985).
[221] Хим. Промн,(12),3(1978).
[222] Rub. World., **176**(5),23(1977).
[223] 吴越,章哲彦,现代化工,(4),13(1981)。
[224] *Japan Chem. Week*, **26**(1326),4(1985).
[225] Tsntsumi,Y., *C. E. E. R.*, **8**(5),45(1976).
[226] US 3922300(1975).
US 3755423(1973).
[227] DE 2414341(1975).
DE 2345160(1973).
[228] Yasuo,Tanaba, *Hydrocarbons Process.*, **60**(9),189(1981).
[229] *Chem. Eng. Feb.*, **18**,49(1980).
[230] *Chem Week, May*, **12**,32(1971).
[231] *Chem. Eng. News*, **46**(25),76(1976).
[232] Isao Ona,et al., *Hydrocarbon Process.*, **46**(8),147(1961).
[233] 柚口貞夫 若松茂,石油学会誌,**112**(11),856(1969).

dingjixiangjiao

丁基橡胶 Butyl Rubbers

见橡胶 2.合成橡胶。

dingjingxiangjiao

丁腈橡胶 Nitrile Rubbers

见橡胶 2.合成橡胶。

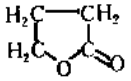
γ-dingneizhi

γ-丁内酯　γ-Butyrolactone

黄凤兴　化学工业部北京化工研究院

1. **概述**…… 591
2. **物理性质**…… 591
3. **化学性质**…… 591
3.1. 水解…… 592
3.2. 酯化…… 592
3.3. 与卤化物反应…… 592
3.4. 与硫化物反应…… 593
3.5. 与胺类化合物反应…… 593
3.6. 氧化…… 593
3.7. 还原…… 593
3.8. 缩合…… 593
3.9. 羧基化…… 594
4. **生产方法**…… 594
4.1. 1,4-丁二醇法…… 594
4.2. 顺酐法…… 594
4.2.1. 顺酐直接加氢法…… 594
4.2.2. 顺酐酯化加氢法…… 595
4.3. 糠醛法…… 595
4.4. 其它方法…… 595
5. **产品标准及分析方法**…… 595
6. **贮存和运输**…… 595
7. **毒性**…… 596
8. **用途**…… 596
参考文献…… 596

1. 概　述

γ-丁内酯 [96-48-0] (γ-butyrolactone)，别名 4-羟基丁酸内酯 (4-hydroxy butyric acid lactone)。结构式  ，分子式 $C_4H_6O_2$，分子量 86.09。

γ-丁内酯是性能优良的溶剂，也是一种重要的化学中间体，主要用于生产 *N*-甲基吡咯烷酮、α-吡咯烷酮、聚乙烯基吡咯烷酮等。1884 年从 4-羟基丁酸的内酯化反应被首次合成[1]。1940 年，W. Reppe 报道了由 1，4-丁二醇脱氢制 γ-丁内酯的研究结果，为 γ-丁内酯的工业化生产开辟了道路。至今为止，1，4-丁二醇脱氢仍是生产 γ-丁内酯的主要方法。此外，顺丁烯二酸酐加氢、糠醛加氢制 γ-丁内酯也具一定规模的生产。

2. 物理性质[1~3]

γ-丁内酯是无色透明的油状液体，具有一定的吸湿性和类似丙酮的气味。在水、醇、酯、醚、酮和芳烃中可以按任意比例互溶，在直链烷烃和环烷烃中微溶。γ-丁内酯是许多聚合物的优良溶剂，也是许多气体的良好溶剂。γ-丁内酯的主要物理性质列于表 1。

3. 化学性质

γ-丁内酯具有其它 γ-内酯所具有的一般化学性质。主要的化学反应是开环反应、其它杂原子对氧原子的取代反应和 α-位氢原子反应。

表 1　γ-丁内酯的物理性质

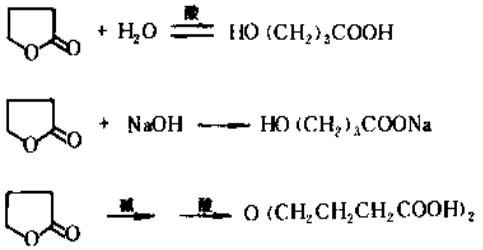
项　目	数　值
熔　点，℃	−43.53
沸　点，℃	
0.133kPa	35
1.33kPa	77
13.3kPa	134
101.3kPa	204
相对密度	
0℃	1.15
20℃	1.129
25℃	1.125
40℃	1.11
折射率	
n_D^{20}	1.4362

续表

项　目	数　值
n_D^{25}	1.4348
粘度，mPa·s	
20℃	1.9
25℃	1.75
比热容（液体），J/（kg·K）	
20℃	1600
25℃	1680
100℃	1850
200℃	2200
比热容（气体），J/（kg·K）	
100℃	1275
200℃	1575
300℃	1820
蒸发热（206℃），kJ/kg	535
燃烧热，kJ/g	234
在水中溶解热，J/mol	2500
闪点（开杯），℃	98
燃点，℃	455
介电常数（25℃）	39.1
热导率（25～65℃），W/（m·K）	0.276
表面张力，N/cm	44.6×10^{-5}
临界温度，℃	436
临界压力，MPa	3.43
蒸气压，kPa	
20℃	0.15
60℃	1.07
100℃	5.25
140℃	19.05
180℃	55.3
206℃	101.3

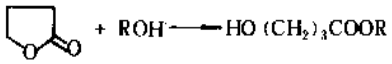
3.1. 水　解

在室温、中性条件下，γ-丁内酯缓慢水解，在酸性条件下和提高反应温度，可以加快水解，生成γ-羟基丁酸。此反应是可逆的，在0℃时，γ-丁内酯的含量是100%，而在100℃时则为80%。在碱性条件下快速水解并且是不可逆的，碱性水解的产物在200～250℃酸化处理生成4,4′-氧代二丁酸[4]。在pH为7时，γ-丁内酯是稳定的。

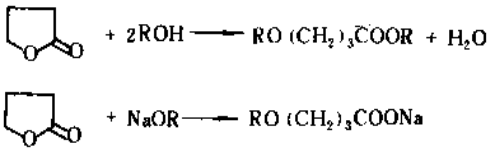


3.2. 酯　化

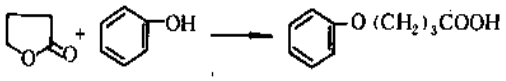
在酸性催化剂存在下，γ-丁内酯与醇在室温下即可以快速反应生成4-羟基丁酸酯，这是一可逆反应。当系统中存在水时，有助于生成内酯。只有在高真空条件下快速闪蒸分离才能得到4-羟基丁酸酯[5]。



在高温和酸性催化剂存在下，γ-丁内酯与醇一起长时间加热，生成4-烷氧基丁酸酯。与醇钠或酚钠得到4-烷氧基丁酸盐。

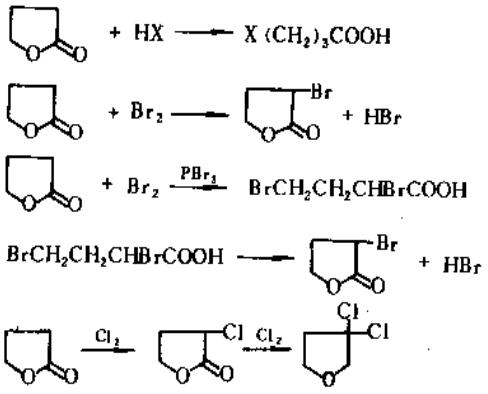


与苯酚反应生成苯氧基丁酸［6303-58-8］。



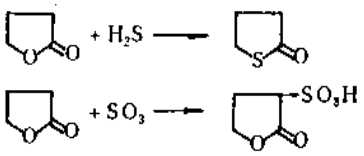
3.3. 与卤化物反应

γ-丁内酯与无水卤化氢反应生成4-卤代丁酸[6]。在酸性催化剂存在下，与光气或亚硫酰氯反应生成4-氯代丁酰氯[7~8]。γ-丁内酯与溴在160～170℃下一起加热生成α-溴代丁内酯。若使用三溴化磷作为催化剂，可以加快反应速度生成2,4-二溴丁酸，当蒸馏脱溴化氢时则生成α-溴代丁内酯[9]。γ-丁内酯与氯在110～130℃发生氯化反应生成α-氯代丁内酯，在190～200℃则生成α,α-二氯代丁内酯[10]。

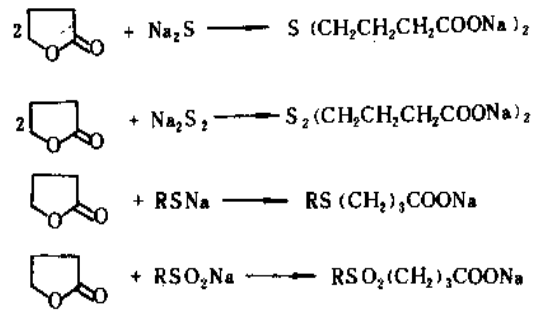


3.4. 与硫化物反应

以氧化铝为催化剂，γ-丁内酯与硫化氢反应生成2-噻吩烷酮。与三氧化硫反应生成丁内酯-α-磺酸[11]。



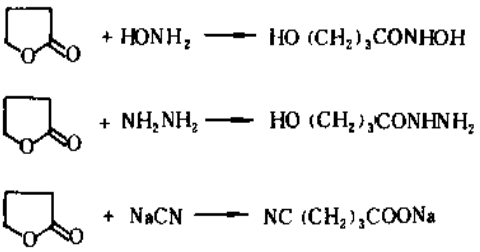
γ-丁内酯与硫化钠或硫氢化钠反应生成4，4′-硫撑二丁酸盐[12~13]。与二硫化钠反应得到4，4′-二硫代二丁酸盐[14]。与硫醇盐或亚磺酸盐也发生类似反应[15~16]。



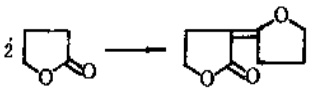
3.5. 与胺类化合物反应

γ-丁内酯与氨或胺发生可逆反应生成4-羟基丁酰胺，4-羟基丁酰胺受热分解成γ-丁内酯和胺。在高温高压下，4-羟基丁酰胺脱水生成吡咯烷酮类化合物[1]。例如，γ-丁内酯与甲胺反应生成N-甲基吡咯烷酮，与氨生成α-吡咯烷酮，α-吡咯烷酮与乙炔反应生成N-乙烯基吡咯烷酮，后者聚合得到聚乙烯基吡咯烷酮[11]。

γ-丁内酯与羟胺反应生成异羟肟酸[17]，与肼反应生成酰肼[18]。



γ-丁内酯与氰化钠或氰化钾反应生成4-氰基丁酸盐[19]。



3.6. 氧　化

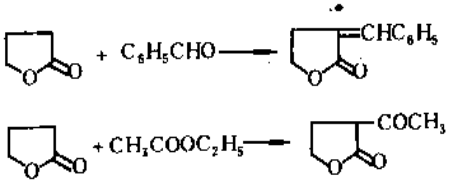
γ-丁内酯氧化生成丁二酸。

3.7. 还　原

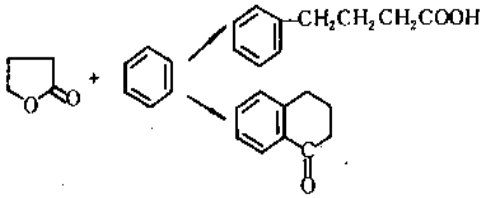
γ-丁内酯还原生成4-羟基丁醛和1，4-丁二醇。

3.8. 缩　合

γ-丁内酯的α-亚甲基易与不同类型的羰基缩合。以醇钠为催化剂，γ-丁内酯自缩合生成α-二丁内酯[20]。

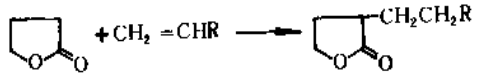


γ-丁内酯与苯甲醛缩合生成α-苯亚甲基丁内酯[21]，与乙酸乙酯缩合生成α-乙酰基丁内酯[22]。



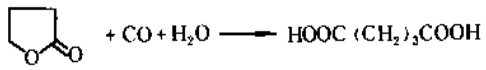
在$AlCl_3$或其它Friedel-Crafts催化剂作用下，γ-丁内酯与芳烃发生缩合。例如，与苯在不同条件下缩合可以分别生成4-苯基丁酸或四氢-1-萘酮[23]。

γ-丁内酯的α-亚甲基可以发生双键加成反应生成α-烷基丁内酯。



3.9. 羰基化

在镍或钴催化剂作用下，γ-丁内酯与一氧化碳发生羰基化反应得到较高收率的戊二酸[24]。



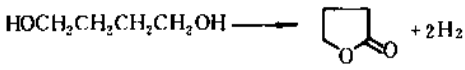
4. 生产方法

γ-丁内酯的工业生产目前主要采用1,4-丁二醇脱氢路线，本世纪50年代即已实现工业化。随着石油化学工业的发展，丁烷氧化制顺丁烯二酸酐（简称顺酐）成功地进行了大规模工业化生产，由顺酐加氢制造γ-丁内酯的方法为它的工业化生产提供了一条新的路线。此外，由农副产品得到的糠醛进行加氢制γ-丁内酯也有一定的生产能力。

4.1. 1,4-丁二醇法

由1,4-丁二醇脱氢环化生产γ-丁内酯工艺历史悠久，技术成熟，是目前世界上生产γ-丁内酯的主要方法。1,4-丁二醇的生产方法主要有以乙炔和甲醛为原料的Reppe法；以丁二烯为原料的丁二烯乙酰氧基化法和二氯丁烯法；以烯丙醇为原料的烯丙醇法等（见丁二醇），以上这些路线得到的1,4-丁二醇都可以用于生产γ-丁内酯。

1,4-丁二醇脱氢环化生成γ-丁内酯是一吸热反应。化学反应方程式为



$$\Delta H = +61.6\text{kJ/mol}$$

工业生产中使用固定床反应器，装入负载在硅胶或浮石上的铜类催化剂，在230～250℃、常压条件下进行1,4-丁二醇脱氢反应。其工艺流程见图1。

生产中主要采用气相脱氢。经过预热的1,4-丁二醇蒸气与部分循环的热氢气混合后进入脱氢反应器，反应后的物料经冷却和气液分离，分离出的氢气经过简单净化后，部分经预热后循环使用，用以稀释1,4-丁二醇，其余的可以用于1,4-丁二醇生产工序的2-丁炔-1,4-二醇加氢（见丁二醇）。分离后液相中的γ-丁内酯粗产物含有少量的1,4-丁二醇、丁醇、丁酸等杂质，由脱轻组分塔顶脱除丁醇、四氢呋喃、水等杂质，然后进入丁内酯塔进行真空精馏，由塔顶得到γ-丁内酯，其余的高沸点杂质由塔底排出。整个生产过程的γ-丁内酯收率约90%[1]。联邦德国的BASF公司[2]、美国的GAF公司[25]等厂家都采用1，4-丁二醇法生产γ-丁内酯。

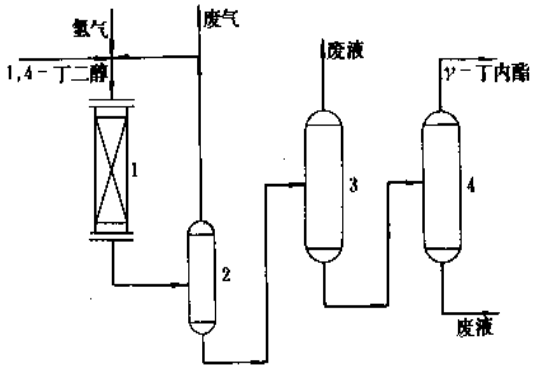


图1　1,4-丁二醇脱氢生产γ-丁内酯工艺流程简图
1—脱氢反应器；2—气液分离器；
3—脱轻组分塔；4—γ-丁内酯塔

1,4-丁二醇脱氢用铜类催化剂，最早是W. Reppe在1940年公开报道的[26]。此类催化剂仍是目前工业上主要使用的催化剂。在铜催化剂中加入锌、铬、锰等组分有助于提高反应活性和选择性，Cu-Zn-Al、Cu-Cr-Mn是应用较多的脱氢催化剂[27～29]。

1,4-丁二醇液相脱氢，使用氧化铜催化剂，在190～200℃下反应7h，可以得到89%的γ-丁内酯[30～31]。但此法尚未在工业上得到应用。

$NaBrO_2$类化合物作为催化剂，可以使1,4-丁二醇在室温下进行液相氧化脱氢生成γ-丁内酯，收率达到90%以上[32～34]。

另外报道的用于1,4-丁二醇脱氢环化的催化剂还有Pd、Pd-Pb、Pd-Pt、Ag等[35～39]，这些研究成果还未实现工业化。

使用$RuH_2(Pph_3)_3$这类络合物催化剂，在50～200℃条件下，可以使2-丁炔-1,4-二醇直接反应生成γ-丁内酯[40]。使用Cu-Cr-Ba催化剂，在230～260℃可以使2-丁烯-1,4-二醇直接环化生成γ-丁内酯[41]。

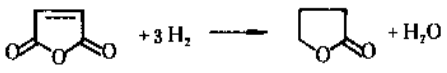
在工业生产中，直接与丁酸接触的设备须用不锈钢制造，其它设备可以使用碳钢材质。

4.2. 顺酐法

4.2.1. 顺酐直接加氢法

顺酐加氢生产γ-丁内酯分为直接加氢和酯化加氢两条路线。原料顺酐来源于丁烷氧化，降低了γ-丁内酯的生产成本，具有较好的发展前途。顺酐直接加氢的化

学反应方程式为：



$\Delta H = -211\,kJ/mol$

加氢过程分为液相加氢和气相加氢两种路线。液相加氢工艺已经在工业生产中采用。

实际生产中，以γ-丁内酯为溶剂溶解顺酐，经过预热与循环氢混合，在6～12MPa、160～280℃下，通过装有催化剂的反应器进行加氢。加氢反应过程为首先把顺酐还原成丁二酸酐，然后加氢成γ-丁内酯，再进一步反应可以转化为1,4-丁二醇和四氢呋喃。调整反应温度和压力，可以使产物中γ-丁内酯和四氢呋喃的比例从10∶1变化至1∶3[42]。反应后的物料经冷却和气液分离，大部分氢气经氢气循环压缩机返回加氢反应器，少量气体排出以保证气相中氢气的含量稳定。液相粗产物中含有γ-丁内酯、四氢呋喃、1,4-丁二醇及少量其它杂质。经三塔或四塔精馏分别得到γ-丁内酯和四氢呋喃[43～44]。

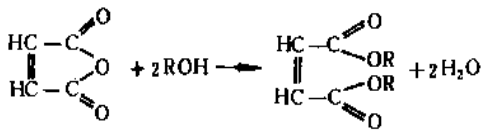
加氢用催化剂主要是铜系和镍系。铜系催化剂如Cu-Cr(Zn)[45～46]、Cu-Pd(Pt)[47～48]等。镍系主要是以硅藻土、硅胶、三氧化二铝为载体的负载镍催化剂。Mo、Cr、Zr等金属可以作为助催化剂使用[49～53]。钯类催化剂用于顺酐加氢也具有较好的活性和选择性[54～56]。

1970年日本北海道有机化工厂首先建成年产3kt γ-丁内酯、1.5kt四氢呋喃和2kt 1,4-丁二醇的顺酐加氢装置。此后，日本的氢呋喃公司、英国ICI公司等厂家也建成几套千吨级生产装置。

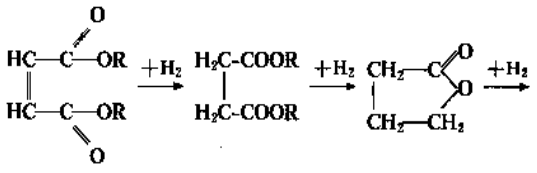
4.2.2. 顺酐酯化加氢法

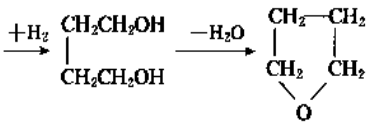
顺酐酯化加氢是近年来开发成功的一条新的工艺路线。其化学反应方程式为

酯化：



加氢：





酯化用醇可以是乙醇或丁醇。英国Davy Mckee公司采用乙醇。顺酐与过量乙醇在适当的温度下快速反应首先生成顺丁烯二酸单乙酯，然后用酸性离子交换树脂或硫酸作为催化剂，催化酯化生成顺丁烯二酸二乙酯[57]。此过程可以间歇操作。酯化产物经蒸馏除去水和乙醇；乙醇经精馏后循环使用。顺丁烯二酸二乙酯经气化后，与氢气一起进入加氢反应器。加氢用催化剂一般为铜系催化剂[58～60]。在加氢过程中，顺丁烯二酸二乙酯迅速转化为丁二酸二乙酯，然后逐步转化为γ-丁内酯、丁二醇和四氢呋喃。通过控制不同的加氢条件，可以按不同比例得到γ-丁内酯、1,4-丁二醇和四氢呋喃。加氢产物经冷凝冷却后，氢气返回加氢反应器循环使用。液相经精馏分离得到γ-丁内酯及四氢呋喃、1,4-丁二醇产品[61]。

比利时的UCB公司、联邦德国的BASF和Hüels公司采用丁醇酯化路线，研究了酯化、加氢及精制工艺，也取得了较好的结果。

4.3. 糠醛法

由农副产品的废料生产的糠醛经脱羰基、加氢得到四氢呋喃，再经氧化得到γ-丁内酯[62]。美国Du Pont公司曾采用此法生产γ-丁内酯，但现在已改用丁二醇法。目前除美国的Quaker Oatc公司仍采用此法生产四氢呋喃外，其它厂家基本上都已停止使用此工艺。

4.4. 其它方法

其它生产方法还有烯烃法[63]、丁二烯法[64]、羰基化法等。

5. 产品标准及分析方法

γ-丁内酯的工业产品要求纯度≥98%，水含量≤0.3%，1,4-丁二醇<0.1%，色度≤40AHPA。最近报道的产品质量要求纯度达到99.7%以上。

一般用气相色谱法分析产品纯度和杂质含量，也可以用氢氧化钠水解后返滴确定纯度。用Karl Fischer法测定水含量。

6. 贮存和运输

γ-丁内酯可以用无衬的普通钢质槽车或圆桶运输，碳钢材质容器可以用于贮存和运输γ-丁内酯，镍制容器和不锈钢容器更适于贮运。但不能用橡胶、酚醛树脂、环氧树脂、锌、混凝土的设备贮运。

γ-丁内酯具有吸湿性，应避免与潮湿空气接触。γ-丁内酯是可燃性液体，要注意防火，应在干燥、阴凉、避

光、密封条件下贮存。

7. 毒　性

γ-丁内酯属低毒类物质，大鼠口服 LD_{50}大约是1580mg/kg，文献报道 LD_{50}（口服）为800～1600mg/kg（大鼠，田鼠）和500～700mg/kg（豚鼠）。LD_{50}（皮肤）为5600mg/kg（豚鼠）[1]。

亚急性口服试验用白鼠和狗进行了研究，用含有0.2～0.8%γ-丁内酯的食物喂养90天，没有发现病毒学和病理学的影响。狗口服0.5～1g/kg时呈现与水合氯醛同样效果的麻醉作用。用大鼠长时间定量喂养，没有发现致癌作用和对寿命有影响[2~3]。

γ-丁内酯沸点较高，蒸气危害较小。对皮肤、眼粘膜有刺激性，易被皮肤吸收，当吸收较多时，对中枢神经有抑制、麻醉作用。

8. 用　途[2]

γ-丁内酯是合成α-吡咯烷酮、*N*-甲基吡咯烷酮、乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯基吡咯烷酮等吡咯烷酮系列产品的主要原料。*N*-甲基吡咯烷酮、聚乙烯基吡咯烷酮在医药工业中有着重要应用，如制造脑复康、维生素、药效增强剂、人造血浆等。γ-丁内酯也用于生产γ-丁内酰胺、γ-氨基丁酸、蛋氨酸等产品。在农药、除草剂、植物生长调节剂、橡胶配合剂等方面也有一定的应用，如生产γ-2-甲基-4-氯苯氧基丁酸、α-（4-甲基苯亚甲基）-γ-丁内酯[5418-24-6]、硫代二丁酸等。少量的γ-丁内酯用于一些有机合成工业。

γ-丁内酯是一种高沸点溶剂，溶解性强、具有较好的稳定性和电性能。用作聚合物溶剂、染料增溶剂及印刷溶剂。在石油化工中，用作萃取剂、氯代烃的稳定剂等。

参考文献

[1] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 1, pp. 259～264, 1979.

[2] "Ullmann", vol. A4, pp. 495～498, 1985.

[3] 魏文德主编，《有机化工原料大全》，第3卷，311～318页，化学工业出版社，北京，1990年。

[4] Saotome, K., Sato, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **39**(3), 485(1966).

[5] Brown, H. C., Kebivs, K. A., *J. Org. Chem.*, **31**(2), 485(1966).

[6] Cram, D. J., Steinberg, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3630(1954).

[7] US 2778852(Jan. 22, 1957).

[8] DE 804567(Apr. 26, 1951).

[9] Livak, J. E. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 2218(1945).

[10] DE 810025(Aug. 6, 1951).

[11] 化学工业部科学技术情报研究所，《世界精细化工手册》，续编，1101～1105页，化学工业部科学技术情报研究所，1986年。

[12] US 2795607(Jun. 16, 1957).

[13] US 2819304(Jan. 7, 1958).

[14] DE 917665(Oct. 14, 1954).

[15] Plieninger, H., *Chem. Ber.*, **83**, 265(1950).

[16] US 2603658(Jul. 15, 1952).

[17] Bruice, T. C., Bruno, J. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3494(1961).

[18] Dounce, A. L., Wardlow, R. H., Connor, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2556(1935).

[19] Reppe, W., et. al., *Ann.*, **596**, 198(1955).

[20] Hart, H., Curtis, O. E., Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 112(1956).

[21] US 3031446(Apr. 24, 1962).

[22] JP 8271(Sept. 24, 1956).

[23] Truce, W. E., Olson, C. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4721(1952).

[24] DE 1026297(Mar. 20, 1958).

[25] Labine, R. A., *Chemcal Engineering*, **67**(4), 112～115(1960).

[26] DE 699945(Nov. 14, 1940).

[27] GB 1066979(Apr. 26, 1967).

[28] SU 193487(Mar. 13, 1967).

[29] JP 61246 173(Nov. 01, 1986).

[30] 庞世毅、夏文惠等，医药工业，**18**(7), 319～321(1987)。

[31] Berthon, B., Forestiere, A. et al., *Tetrahedron Lett.*, **22**(41), 4073(1981).

[32] Kageyama, Toshifumi et al., *Chem. Lett.*, (7), 1097(1983).

[33] JP 5925382(Feb. 09, 1984).

[34] JP 60123482(Jul. 02, 1985).

[35] Tamaru, Yoshinao, Yamada, Yoshimi et al., *J. Org. Chem.*, **48**(8), 1286～1292(1983).

[36] JP 5813574(Jan. 26, 1983).

[37] JP 5813573(Jan. 26, 1983).

[38] JP 5813575(Jan. 26, 1983).

[39] JP 61212577(Sep. 20, 1986).

[40] US 4465847(Aug. 14, 1984).

[41] SU 745903(Jul. 07, 1980).

[42] Brownstein, A. M., List, H. L., *Hydrocarbon Process.*, **56**(9), 159～162(1977).

[43] Minoda, S., Miyajima, M., *Hydrocarbon Process.*, **49**(11), 176～178(1970).

[44] JP 63126871(May 30, 1988).

[45] JP 7223294(Jun. 29, 1972).

[46] DE 2404493(Aug. 14, 1974).

[47] DE 2602894(Oct. 28, 1976).

[48] US 4083809(Apr. 11, 1978).

[49] US 4620016(Oct. 28, 1986).

[50] JP 7416423(Apr. 22, 1974).

[51] 王宗仁，化学工学，**36**(12), 1275(1972).

[52] US 4620017(Oct. 28,1986).
[53] SU 747517(Jul,15,1980).
[54] JP 62111974(May 22,1987).
[55] JP 62111975(May 22,1987).
[56] US 3113128(Dec. 03,1963).
[57] EP 255399(Feb. 03,1988).
[58] JP 7245337(Nov. 15,1972).
[59] SU 1022969(Jun. 15,1983).
[60] DE 3539151(Jun. 05,1986).
[61] Harris,N. ,Tuck,M. W. ,*Hydrocarbon Process.* ,**69**(5), 79～82(1990).
[62] US 3074964(Jan. 22,1963).
[63] JP 75154237(Dec. 12,1975).
[64] DE 1901870(Sep. 11,1969).

dingquan

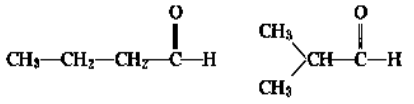
丁　醛　Butyraldehydes；Butanals

王蕴林　化学工业部北京化工研究院
郭浩然　化学工业部北京化工研究院

1. **概述**…… 599
2. **物理性质**…… 600
3. **化学性质**…… 601
3.1. 分解反应…… 601
3.2. 氧化反应…… 601
3.3. 加氢反应…… 601
3.4. 歧化反应和 Tishchenko 反应…… 601
3.5. 聚合反应…… 602
3.6. 缩合反应…… 602
3.7. 缩醛化反应…… 603
3.8. 与氨及其衍生物的反应…… 603
3.9. 与烃反应…… 604
3.10. 其它反应…… 604
4. **生产方法**…… 605
4.1. 羰基合成法…… 605
4.1.1. 高压羰基合成法…… 605
4.1.2. 低压羰基合成法…… 608
4.2. 乙醛缩合法…… 612
4.3. 正丁醇脱氢法…… 613
4.4. 生产方法的比较和发展趋势…… 613
5. **产品规格及分析测试方法**…… 614
6. **安全、卫生、贮存和运输**…… 614
7. **经济情况**…… 615
8. **用途**…… 615
参考文献…… 617

1. 概　述

丁醛有两种异构体，正丁醛（*n*-butyraldehyde）[123-72-8]和异丁醛（*i*-butyraldehyde），后者又称为2-甲基丙醛（2-methylpropanal）[78-84-2]，分子式为C_4H_8O，分子量为72.11，结构式分别为：



正丁醛　　异丁醛

正、异丁醛在常温下均为无色液体，可燃，易挥发。具有强烈的刺激性气味。正丁醛是重要的基本有机化工原料，主要用作增塑剂、合成树脂、橡胶促进剂、涂料、香料、杀虫剂等的中间体，被广泛用于高分子材料、建筑、造纸、纺织、医药、农药等方面。异丁醛的重要性不及正丁醛，其衍生物可用作溶剂，合成香料，医药及某些合成树脂的单体。由于丁醛能进行许多缩合和加成反应，作为合成多种化合物的起始原料，它们在有机合成中占有特殊的重要地位。

丁醛在自然界有少量存在。从某些植物的精油（例如熏衣草油，加利福尼亚桉树油）以及蔗草和某些茶叶中能够分离或检测出正丁醛。在耶非松树油中检测出痕量的异丁醛[1]。

早在19世纪中期便发现了正丁醛，随后提出了由巴豆醛加氢制备正丁醛的实验室方法。同一时期用1,2-二溴代-3-甲基丙烷在150～160℃下水解制备了异丁醛[2]。

丁醛的工业生产是在第二次世界大战前后首先由德国开发的。最初工业化的生产方法是乙醛缩合法，以乙炔为原料，经乙醛缩合制成巴豆醛，再加氢成正丁醛。德国于1943年开始用此法生产、装置规模为40kt。这一方法在战后推广到美国、日本、苏联等国。随着聚氯乙烯工业对增塑剂用醇需求量的迅速增长，加上乙烯氧化制乙醛的Wacker法开发成功，大大促进了乙醛缩合法的发展。至60年代中期，该法一直是生产正丁醛的主要方

法[3~6]。

另一种生产丁醛的方法是羰基合成法，以丙烯和合成气（CO/H_2）为原料经氢甲酰化反应生成丁醛。该反应是德国 Ruhr 化学公司的 O. Rölen 于 1938 年首先发现的，最初用于生产高碳醛[7~9]。1952 年由 Eastman 公司在美国田纳西州的金斯波特首先建成了以丙烯为原料的羰基合成装置，同时生产正丁醛和异丁醛[10]。传统的羰基合成工艺采用钴络合物为催化剂，均相反应，操作压力为 20～35MPa，又称为高压羰基合成法。与乙醛缩合法相比，羰基合成法流程较短，生产成本约低 30%，因此在 50 至 60 年代得到了迅速发展。至 70 年代初期，羰基合成法已超过并逐渐取代了乙醛缩合法[11~14]。

为克服高压羰基合成法压力高，步骤多，异构物多的缺点，对低压羰基合成进行了大量研究。60 年代末，英国皇家学院的 G. Wilkinson 首先提出 $HRh(CO)_2(Pph_3)_{4-n}$ 一类的铑膦络合物对氢甲酰化反应有极高的催化活性，且反应条件温和，产物中正丁醛与异丁醛的比例（简称正异比）也很高[15~17]。在实现工业化的过程中，美国的联合碳化物公司（UCC）首先取得了铑膦催化剂低压羰基合成的专利[18]。随后又与英国的 Davg 公司和 Johnson Matthey 公司（JMC）合作于 1976 年在波多黎各建成一套以铑膦络合物为催化剂，低压羰基合成生产丁醛的工业装置，年生产能力为 136kt[19~22]。低压羰基合成法技术经济指标大大优越于高压法，因此得到了迅速的发展。80 年代后，新建装置全部采用低压法。许多原高压法的生产装置也纷纷改建[23~27]。1983 年，联邦德国的 Ruhr 公司与法国的 Rhone-Poulenc 公司合作开发出以水溶性铑络合物为催化剂的低压羰基合成新工艺。并宣布将原 Ruhr 公司高压法装置能力的一半改为用低压法[28]。至 80 年代末期，低压羰基合成制丁醛的生产能力已超过高压法能力而成为丁醛生产技术的主流[29~31]。

还有一种生产丁醛的方法是丁醇脱氢法。由发酵或 Reppe 法生产的正丁醇在铜、锌或铬催化下气相脱氢可制得正丁醛[32~34]。但由于原料来源问题始终未有大规模的工业生产。

中国于 60 年代从法国引进一套乙醛缩合法生产丁醛的装置。1964 年开始进行高压羰基合成工艺的研究与开发，于 1973 年在山东省淄博石油化工厂建成了年产 2000t 丁醛的生产装置。70 年代末期分别引进一套 BASF 高压法装置和两套 UCC/DAVY/JMC 法装置，均已投产。正丁醇脱氢法也有少量生产[27,34]。

2. 物理性质

丁醛的主要物理性质见表 1[1,35,35]。

丁醛能与许多有机溶剂互溶，例如乙醇、乙醚、丙酮、乙酸乙酯、甲苯等。与水的溶解度数据见表 2。某些共沸数据见表 3[35,36]。

表 1 丁醛的物理性质

项 目	正丁醛	异丁醛
熔点，℃	−97	−66
沸点，℃	75.7	64.5
密度（20℃），kg/m³	801.7	793.8
折射率 n_D^{20}	1.3843	1.3730
粘度（20℃），$mPa \cdot S$（=cp）	0.45	0.45
比热容（25～30℃），J/（g·K）	2.123	2.544
蒸发潜热，J/g	436	409
燃烧热，kJ/mol	−2478.7	−2510
临界压力，MPa	4.06	Ca. 4.3
临界密度，kg/m³	259	
临界温度，℃	248	Ca. 267
表面张力（20℃），mN/m	24.6	24
介电常数（20℃）	14.9	13.5
电偶极矩（蒸气），C·m（D）	9.07×10^{-30} (2.72)	
膨胀系数（20～30℃），$℃^{-1}$	0.0013	0.0014
蒸气压（20℃），kPa	12	17
Antoine 蒸气压方程系数①		
A	16.1668	15.9888
B	2389.09	2676.98
C	−50.15	−51.15
适用范围，K	255～380	247～370

① Antoine 蒸气压方程：

$$\ln P_{mmHg} = A - \frac{B}{C+T\ (K)}$$

表 2 丁醛在水中和水在丁醛中的溶解度，%（重量）

温度，℃	丁醛在水中		水在丁醛中	
	正丁醛	异丁醛	正丁醛	异丁醛
0	9.8	9.3	3.2	2.1
10	8.6	7.8	2.8	2.0
20	7.6	6.7	2.6	1.9
30	6.8	5.8	2.4	1.9
40	6.1	5.0	2.4	2.0
50			2.4	2.1

表 3 丁醛共沸混合物

共沸组分			共沸点	共沸组成，%（重量）	
A	B	C	℃	B	C
正丁醛	甲醇		62.6	51	
正丁醛	乙醇		70.7	60.6	
正丁醛	水		68	8.8	
正丁醛	己烷		60	74	
异丁醛	甲醇		62.7	40	

续表

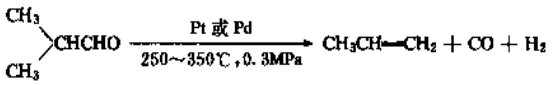
共沸组分			共沸点 ℃	共沸组成,%(重量)	
A	B	C		B	C
异丁醛	水		60.5	6.0	
异丁醛	二硫化碳		44.7	86	
正丁醛	乙醇	水	67.2	11	9
正丁醛	己烷	水	55	75	4

3. 化学性质

丁醛具有一般脂肪醛的化学性质，易发生羰基的加成作用和 α 活泼氢的反应。

3.1. 分解反应

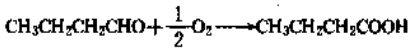
丁醛发生热分解或光化学分解生成一氧化碳、氢气、乙烯、丙烯、甲烷、丙烷等[37]。异丁醛在铂或钯的催化作用下，可主要生成丙烯，一氧化碳和氢气[38]：

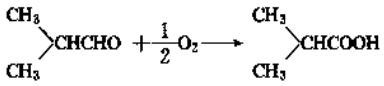


此反应可用于羰基合成副产异丁醛的综合利用[39]。

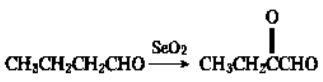
3.2. 氧化反应

丁醛极易被氧化为丁酸，在空气中放置就可以被氧化。工业上采用锰或钴的化合物作催化剂，气相或液相反应。此反应属于游离基机理。反应式如下[40,41]：

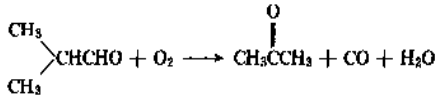




二氧化硒氧化正丁醛，反应发生在 α 氢上，生成 α-氧代丁醛[42]：

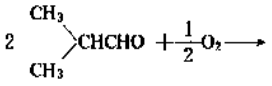


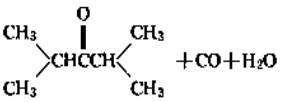
以 Ca、Cr、Mn、Cu、Co、Ni 等金属氧化物为催化剂，在 150～350℃，常压或加压条件下，异丁醛氧化生成丙酮：



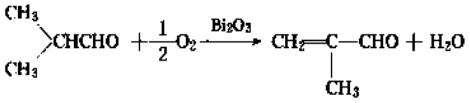
此反应收率很高[43]。

若以 ZrO（载在 SiO_2、Al_2O_3、沸石或活性炭上）为催化剂，反应温度 300～500℃，异丁醛氧化生成二异丙基酮[44]：





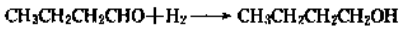
在 Bi_2O_3 的催化作用下，异丁醛可氧化生成甲基丙烯醛：

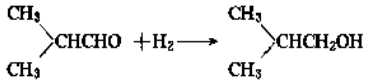


此反应中产物甲基丙烯醛可进一步氧化生成甲基丙烯酸[45]。

3.3. 加氢反应

丁醛可以进行加氢反应生成丁醇：



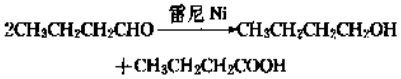


工业生产常用的有固定床常压气相加氢和固定床加压液相加氢（3.0～4.0MPa）。用铜系或镍系催化剂，丁醛转化率和丁醇收率都相当高[46,47]。

丁醛还可以被化学还原剂还原，丁醛被硼氢化钠或乙硼烷（B_2H_6）还原，生成丁醇[48,49]。

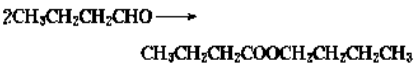
3.4. 歧化反应和 Tishchenko 反应

（1）歧化反应　二分子醛之间发生氧化还原反应，结果生成一分子醇和一分子酸，这也叫作 Cannizzaro 反应。通常是不含 α 氢的醛发生此反应，而丁醛在一定条件下也能发生这个反应[50]：



某些细菌在比较温和的条件下也能引起丁醛进行这个反应[51]。

（2）Tishchenko 反应　歧化反应生成的醇和酸直接形成酯，这个反应叫作 Tishchenko 反应。正丁醛在乙醇铝或丁醇铝的催化作用下生成正丁酸正丁酯：



异丁醛进行此反应的产物是异丁酸异丁酯[52]。

（3）交叉 Tishchenko 反应　丁醛也可以和其它醛进

行 Tishchenko 反应。例如等分子的正丁醛和乙醛反应生成四种酯：

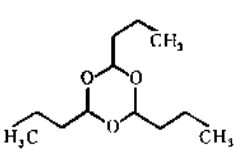
$CH_3COOCH_2CH_3$	乙酸乙酯
$CH_3COOCH_2CH_2CH_2CH_3$	乙酸丁酯
$CH_3CH_2CH_2COOCH_2CH_3$	丁酸乙酯
$CH_3CH_2CH_2COOCH_2CH_2CH_2CH_3$	丁酸丁酯

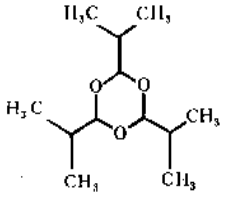
反应中若乙醛过量则主要生成乙酸乙酯[53]。

等分子的正丁醛和苯甲醛在 Tishchenko 反应的条件下，只生成苯甲酸苄酯。当苯甲醛过量时，才进行交叉反应生成四种酯[54]。

3.5. 聚合反应

丁醛可以进行聚合反应生成环状化合物。在常温和氯化氢或微量浓硫酸的催化作用下，正丁醛发生聚合反应，形成环状三聚物 2,4,6-三正丙基-1,3,5-三噁烷。异丁醛亦能进行聚合反应，生成 2,4,6-三异丙基-1,3,5-三噁烷。

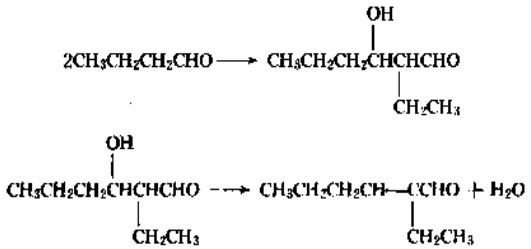




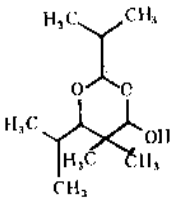
当加热时，这两种聚合物均能相应复原为正丁醛和异丁醛[55,56]。

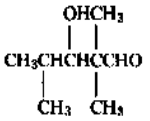
3.6. 缩合反应

(1) 自身缩合反应　在碱或酸的催化作用下两分子正丁醛进行醇醛缩合反应，生成 2-乙基-3-羟基己醛，这个化合物不稳定，在碱的作用下或稍加热即脱掉一分子水生成 2-乙基己烯醛。反应式如下：

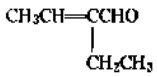


异丁醛在碱的作用下先生成 2,6-二异丙基-5,5-二甲基-4-羟基-1,3-二噁烷，经酸处理后才得到 2,2,4-三甲基-3-羟基戊醛[55,56]。

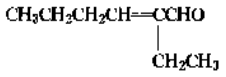


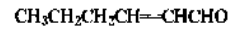


(2) 交叉缩合反应　丁醛可以和其它具有 α 氢的醛进行缩合反应，例如正丁醛和乙醛在碱作用下可以生成四种醛。

 　2-乙基丁烯醛

 　2-丁烯醛

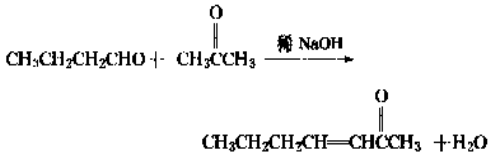
 　2-乙基己烯醛

 　2-己烯醛

若控制一定的反应条件可主要得到 2-乙基丁烯醛[57]。

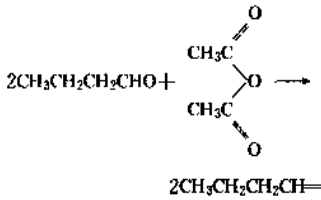
丁醛也和不含 α 氢的醛进行缩合反应，例如丁醛和甲醛反应，由于甲醛不能发生自身的缩合作用，只要把丁醛缓慢地加入甲醛和稀碱溶液中，始终保证甲醛过量，就可以得到一种缩合产物。正丁醛与甲醛的反应产物是 2,2-二羟甲基丁醛，再与甲醛进行歧化反应生成 1,1,1-三羟甲基丙烷。相应甲醛与异丁醛反应可得到 2,2-二甲基-1,3-丙二醇[3,58]。

(3) 与酮的缩合反应　在稀碱的催化作用下，丁醛与有 α 氢的酮进行缩合反应，生成不饱和酮。例如正丁醛和丙酮反应生成 3-庚烯-2-酮[59]。反应式如下：



异丁醛和甲基异丙基酮反应，在 NaOH 或 KOH 的乙醇溶液中，生成 2,6-二甲基-4-庚烯-3-酮[60]。

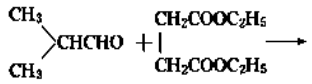
(4) Perkin 反应　丁醛和酸酐反应生成 α,β 不饱和酸。例如正丁醛与乙酸酐反应生成 2-己烯酸。

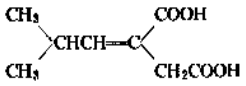


$$2CH_3CH_2CH_2CHO + (CH_3CO)_2O \longrightarrow 2CH_3CH_2CH_2CH{=}CHCOOH + H_2O$$

异丁醛与丙酸酐反应生成 2,4-二甲基-2-戊烯酸[61~63]。

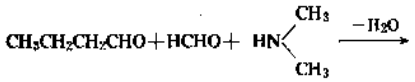
(5) Stobbe反应　丁醛在碱的存在下与丁二酸酯进行缩合反应，水解后得到不饱和二元酸。例如异丁醛和丁二酸二乙酯反应，以乙醇钠为催化剂，生成异亚丁基丁二酸[61,62]。反应式如下：

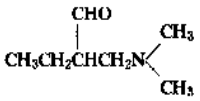




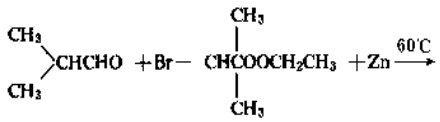
(6) Knoevenagel反应　丁醛与某些有活泼亚甲基的化合物进行缩合反应，生成不饱和酯，水解后得到不饱和酸。例如正丁醛或异丁醛在吡啶存在下与丙二酸反应，相应得到己烯酸和4-甲基戊烯酸[61,64]。

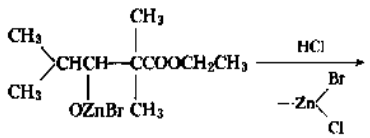
(7) Mannich反应　丁醛和甲醛及胺（伯胺或仲胺或氨）进行缩合反应，反应结果是丁醛的α氢原子被胺甲基所取代，得到β-氨基醛。例如正丁醛与甲醛和二甲胺反应[41,61]，反应式如下：

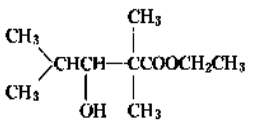




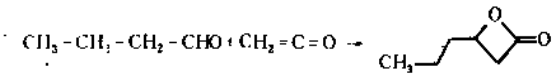
(8) Reformatsky反应　丁醛与α-卤代酸酯在惰性有机溶剂中有锌存在下所引起的缩合作用。例如异丁醛与α-溴代异丁酸乙酯反应，最终得到3-羟基-2，2，3-三甲基-戊酸乙酯[61,65]，反应式如下：

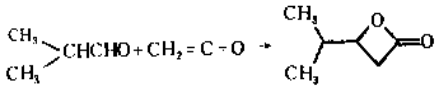






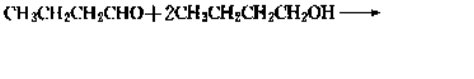
(9) 与乙烯酮反应　丁醛与乙烯酮反应生成内酯[1,62]。

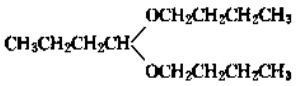




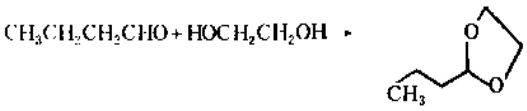
3.7. 缩醛化反应

在酸性条件下醛很容易和两分子一元醇反应，失水生成稳定的缩醛。例如正丁醛和正丁醇反应[32]。





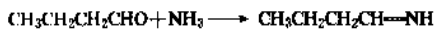
正丁醛与乙二醇反应生成2-丙基-1,3-二氧环戊烷[1]。

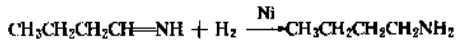


正丁醛与聚乙烯醇反应可生成聚乙烯醇缩丁醛。有$ZnCl_2$存在时丁醛可与硫醇反应生成缩硫醛[32]。

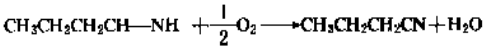
3.8. 与氨及其衍生物的反应

(1) 与氨反应　丁醛和氨可进行加成反应，脱除一分子水生成Schiff碱，这种Schiff碱不稳定可进一步反应，若在镍催化剂作用下加氢生成丁胺[41]。

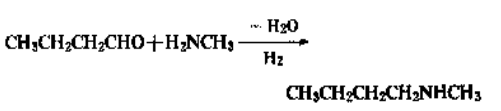


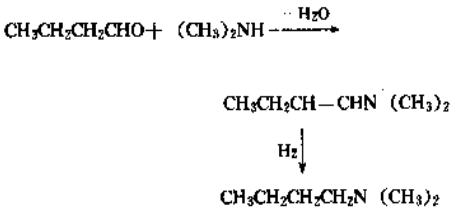


Schiff碱进行氧化可生成腈[70,71]



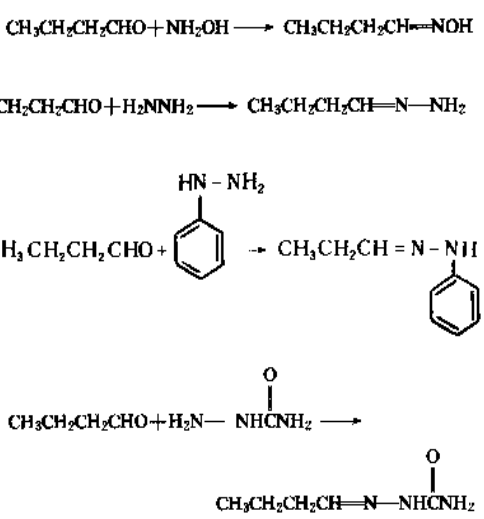
(2) 与胺反应　丁醛可与伯胺或仲胺进行反应。与伯胺反应，失去一分子水变为亚胺，亚胺不稳定，加氢生成仲胺。丁醛与仲胺反应，产物是烯胺，再加氢可得到叔胺。





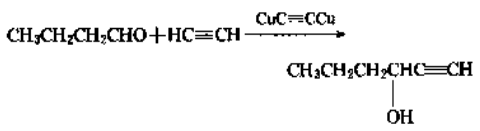
正丁醛与苯胺反应可以得到较稳定的芳香族亚胺，是一种二聚体的结晶[66~69]。

(3) 与其它氮衍生物反应　丁醛还可以和许多氮衍生物反应。例如与羟氨（胺）反应生成肟，与肼反应生成腙，与苯肼反应生成苯腙，与氨基脲反应生成缩氨脲[41]。反应式如下：

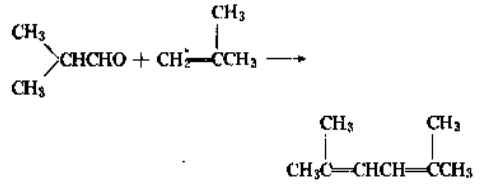


3.9. 与烃反应

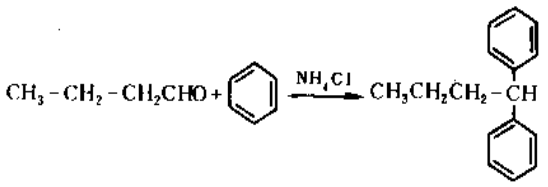
(1) 与炔反应　炔化物是一个很强的亲核试剂，和羰基发生加成作用，例如在炔铜的作用下正丁醛与乙炔反应，生成 1-己烯-3-醇[72]。



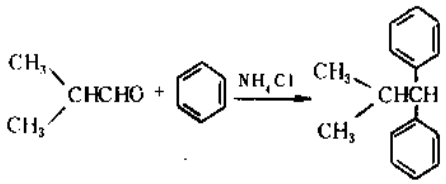
(2) 与烯反应　异丁醛与异丁烯在硫酸水溶液中反应生成 2,5-二甲基-2,4-己二烯[73]。



(3) 与苯反应　有氯化铵存在时，正丁醛与苯反应生成 1，1-二苯基丁烷：

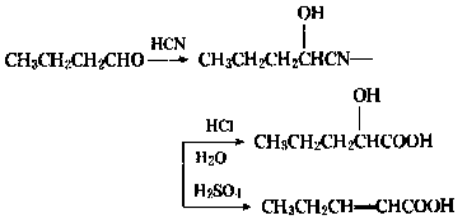


异丁醛与苯反应生成 2-甲基-1,1-二苯基异丙烷[71]：

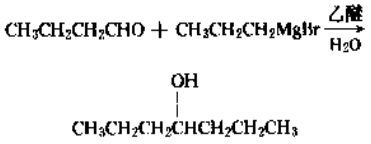


3.10. 其它反应

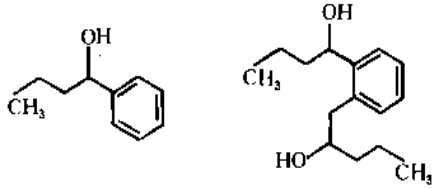
(1) 与氢氰酸反应　丁醛与氢氰酸进行加成反应生成氰醇。氰醇是重要的有机中间产物，它水解可以生成 α-羟基酸或 α,β-不饱和酸。正丁醛与氰化氢反应生成 1-氰基-1-正丁醇，在 HCl 水溶液中水解生成 α-羟基戊酸，在浓硫酸中生成 2-烯戊酸[41]：



(2) 与Grignard 试剂反应　丁醛与 Grignard 试剂反应可以形成碳原子更多，具有新碳架的仲醇。例如正丁醛与正丙基溴代镁反应生成 4-庚醇[41,75]：



正丁醛与苯甲基氯代镁反应除生成 1-苯基-2-戊醇外，还得到一种特殊产物 1-α-羟丁基-2-β 羟戊基苯[32]。



(3) 与五氯化磷反应　正丁醛与五氯化磷反应生成

1，1-二氯代丁烷，异丁醛反应则生成1，2-二氯代-3-甲基丙烷[32]。

(4) 与硝基丙烷反应　在碱性溶液中正丁醛与1-硝基丙烷反应生成3-硝基-4-庚醇。异丁醛反应生成2-甲基-4-硝基-3-己醇[76]。

(5) 卤化反应　丁醛与卤素在碱性催化下，α碳上的氢可以逐步被卤素取代，控制卤素量可得一元或二元α卤代丁醛[41,77,78]。

(6) 磺化反应　异丁醛与三氧化硫在二噁烷中直接磺化，生成2-甲酰-2-丙基磺酸 $(CH_3)_2C(CHO)SO_3H$[79]。

4. 生产方法

丁醛的生产方法主要有三种：乙醛缩合法，羰基合成法和正丁醇脱氢法。目前，工业生产丁醛的绝大部分采用羰基合成法。乙醛缩合法已很少采用，正丁醇脱氢法只有小规模生产[11~14,80]。

4.1. 羰基合成法

烯烃在羰基金属络合物的催化作用下与CO和H_2进行加成反应生成醛，习惯上称为"羰基合成"反应，也叫"氢甲酰化"反应。以丙烯为原料生产丁醛的羰基合成法根据所用催化剂和反应条件的不同，又分为以羰基钴为催化剂的高压羰基合成法和以羰基铑膦络合物为催化剂的低压羰基合成法。

4.1.1. 高压羰基合成法

4.1.1.1. 生产原理　以金属钴或钴的化合物为催化剂，丙烯、一氧化碳和氢，在温度140～180℃，压力20～30MPa的条件下反应生成正丁醛和异丁醛。反应式如下：

$$CH_3CH{=}CH_2 + CO + H_2 \longrightarrow$$

$$CH_3CH_2CH_2CHO + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CHCHO$$

这是一个放热反应，生成正丁醛的$\Delta h = -136.0$kJ/mol (−32.48kcal/mol)，生成异丁醛的$\Delta h = -141.7$kJ/mol (−33.84kcal/mol)。反应的平衡常数很大，正丁醛Kp，(298K) $=2.96\times10^9$，异丁醛Kp，(298K) $=2.52\times10^8$[8,9]。

工业条件下伴随发生的副反应主要有：

$$CH_3CH{=}CH_2 + H_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_3$$

$$CH_3CH_2CH_2CHO + H_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2OH$$

$$CH_3CH_2CH_2CHO + CO + H_2 \longrightarrow HCOOCH_2CH_2CH_2CH_3$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CHCHO + H_2 \longrightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CHCH_2OH$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CHCHO + CO + H_2 \longrightarrow HCOOCH_2CH\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

表4　高压羰基合成丁醛粗产品中重组分含量

重　组　分	含　量，%
2-乙基己醛	0.1
2-乙基己烯醛	0.2
2-乙基己醇 (2-EH)	0.2
2-乙基己烯醇	<0.1
3-甲基-1-丁醇	0.1
4-庚醇	0.1
三聚异/异/异丁醛	0.1
三聚异/异/正丁醛	0.2
三聚异/正/正丁醛	0.7
三聚正/正/正丁醛	1.1
异/正/正缩醛	0.1
正/异/正缩醛	0.1
异/异/正缩醛	0.1
正/正/正缩醛	0.4
其它 (沸点比2-EH高)①	3.5

① 包括高级多缩醛，Tishchenko酯，丁酸丁酯。

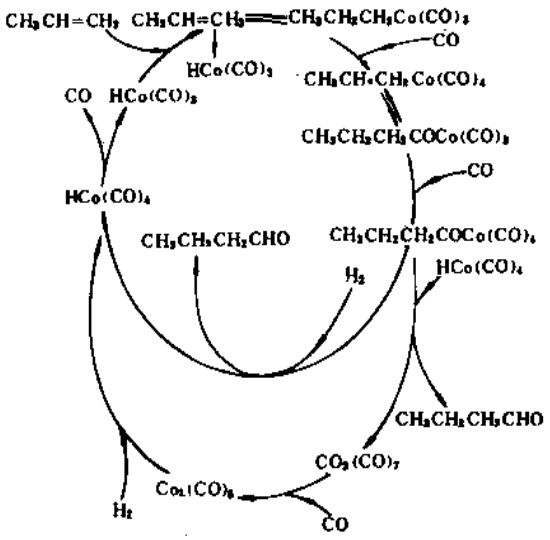


图1　Heck和Breslow提出的羰基合成机理

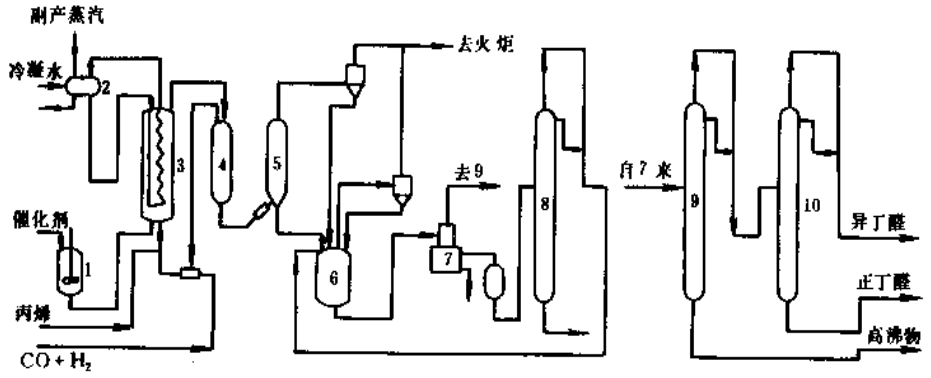


图 2 Ruhr 法高压羰基合成制丁醛流程示意图

1—钴催化剂悬浮液贮罐；2—汽包；3—羰基合成反应器；4—高压分离器；5—脱钴水解器；6—低压分离器；7—离心机；8—有机物回收塔；9—醇醛分离塔；10—醛醛分离塔

在工业条件下，丁醛也发生缩合、三聚等反应，生成一系列重组分。表 4[81]列出高压羰基合成法丁醛粗产品中重组分组成。反应式可参阅丁醛的化学性质。

G. Natta[82]等测得的动力学公式如下：

$$\frac{d\,[醛]}{dt}=k\,[烯]\,[Co]\,[P_{H_2}]\,[P_{CO}]^{-1}$$

此式可适用于一般工业条件，反应速度与 H_2 分压成正比，与 CO 分压成反比，当所用的合成气 CO/H_2 为等摩尔比时，反应速度几乎与压力无关。作为催化剂母体的金属钴或钴化合物在反应条件下形成羰基化合物，起催化作用的结构是$HCo(CO)_4$。通常情况下，$HCo(CO)_4$很不稳定，高温时要求有相应的 CO 分压以抑制分解。根据动力学公式，提高 CO 分压后，相应 H_2 分压也要提高，才能维持适当的反应速度，因此反应总压就很高。通常选择的工业条件为 CO 分压 14～15MPa，总压 28～30MPa。此外，反应产物的正异比也与反应条件有关，低温和高 CO 分压有利于正构醛的生成[3,9,81,83]。

被普遍接受的反应机理是 Heek 和 Breslow[84]提出的，如图 1 所示。机理中大部分步骤已由反应条件下的红外光谱数据所证实[85]。但在一些细节问题上仍存在争议。也有一些新的解释[81,86～88]。

4.1.1.2. Ruhr 法[89～92] 羰基合成反应最早由 Ruhr 公司发现和开发。第二次世界大战后 Ruhr 公司的研究结果在“战后调查报告”中公开[8,9]，促使许多国家从事研究，虽然都基于 Ruhr 技术，但又各有特点，工业化的方法一度达十余种之多。但 Ruhr 法仍是其中较典型和应用较广泛 的方法之一[27,81]。

Ruhr 法的主要特点是用金属钴浆作催化剂，即以金属钴和氢氧化钴的细微颗粒悬浮在本工艺过程产生的重组分中。因钴浆的钴浓度高，反应可在较低温度下进行，从而使产品醛的正异比高，设备的生产能力较高。Ruhr 法的工艺流程图见图 2。

表 5 Ruhr 法原料规格

项　　目	指　标
丙烯	
纯度，%（重量）	>92
甲基乙炔，ppm	<20
丙二烯，ppm	<100
丙烷及其它，%	<8
合成气，%（体积）	
CO	49.5～50.5
H_2	49.5～50.5
CH_4	0.14～0.16
N_2	0.2
总硫，ppm	<15 (H_2S≤1)
碳酸钴，%（重量）	
Co	52～55
Ni	～0.2
Cu	～0.1
CaO	～0.1
MgO	～0.05
$Fe_2O_3+Al_2O_3$	～0.05
S	～0.02

钴浆催化剂悬浮溶液，丙烯和合成气汇合后送入羰基合成反应器，反应热由汽包来的冷凝水带出，可副产部分高压蒸汽。从反应器出来的物料在高压分离器中气液分离，气体回反应器循环使用（循环气约占新鲜原料合成气的 1/3）。分出的液体进脱钴水解器。从水解器底部直接通入压力为 2.5MPa 的蒸汽。由于羰基钴络合物在高温，低一氧化碳分压下不稳定，进入脱钴器和通入蒸汽后，羰基钴迅速分解为金属钴沉淀。部分 $HCo(CO)_4$ 水解生成甲酸钴溶于水中。从水解器顶部流出的

气体主要是合成气和有机轻组分，经冷凝、分离，不凝气送火炬，凝结物回低压分离器。水解器底部出来的液体送低压分离器，在低压下分出部分轻组分后再送入离心机。离心分离后将物料分成三部分。顶部是油相（羰基合成液），中层是水相（含有甲酸钴），底部是钴浆。钴浆送钴回收系统。水相进有机物回收塔。塔顶蒸出少量羰基合成粗产品，送回低压分离器，塔釜得到浓缩钴液（甲酸钴），也送钴回收系统。离心后的油相送醇醛分离塔，塔釜出醇、酯和高沸物（醛<1%），塔顶出正丁醛和异丁醛，进入醛醛分离塔，塔顶得异丁醛，塔釜得正丁醛。

表 6　Ruhr 法主要工艺条件和结果

项　目	指　标	
反应温度，℃	150～160	
反应压力，MPa	27～28	
原料配比		
合成气/丙烯，m^3/m^3（标准状态）	650～700	
钴/丙烯，kg/t	11～12	
丙烯转化率，%	95～97	
丁醛选择性，%	80～85	
丁醛正异比	3.5～4/1	
脱钴水解		
温度，℃	180	
压力，MPa	2	
精馏塔操作条件	醇醛分离塔	醛醛分离塔
顶温，℃	65～70	55～60
釜温，℃	110～120	80～90
回流量/进料量	2.5	1.8～2.0
精馏结果		
塔釜丁醛含量，%	<1	
塔顶异丁醛含量，%	>99	
塔釜正丁醛含量，%	>99	

Ruhr 法所用的原料规格见表 5，工艺条件和结果见表 6。

Ruhr 法的主要缺点是工艺流程长，设备多，能耗高，又因催化剂是含钴颗粒的悬浮液，对设备磨损较大，致使设备的清洗和维修的工作量加大。

4.1.1.3.　BASF 法[13,27,30,93～95]　BASF 法是联邦德国 BASF 公司开发的，也是应用广泛的高压羰基合成方法之一。该法的特点是用甲酸钴和乙酸钴的水溶液作羰基合成反应的催化剂（循环的钴催化剂为甲酸钴水溶液，补充的钴催化剂为乙酸钴水溶液）。在反应的高温高压下水相在油相中有较高的溶解度，甲酸钴和乙酸钴水溶液可以溶解在油相中。钴回收用空气氧化法，在一定的温度，压力下通入空气将羰基合成粗产品中的羰基钴氧化，生成的 Co^{2+} 与过程中副产甲酸生成甲酸钴。反应式如下：

$$4HCo(CO)_4+3O_2+8HCOOH \longrightarrow 4(HCOO)_2Co+6H_2O+16CO$$

$$Co_2(CO)_8+O_2+4HCOOH \longrightarrow 2(HCOO)_2Co+2H_2O+8CO$$

利用羰基合成过程副产的甲酸足够生成钴盐所用酸，所以不需要再补加酸。

BASF 法的工艺流程见图 3，所用原料规格见表 7，反应的工艺条件和结果见表 8。

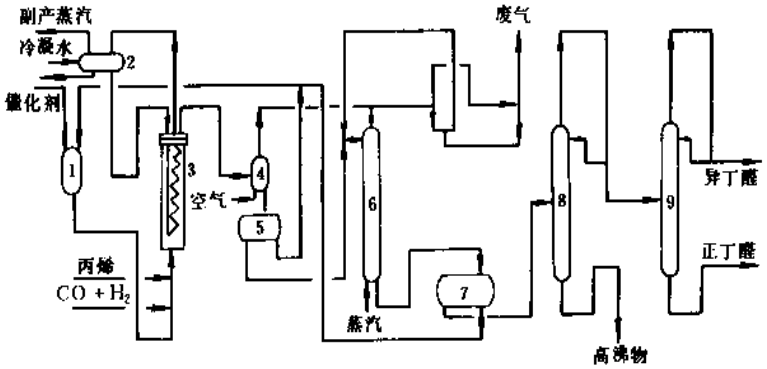


图 3　BASF 法高压羰基合成制丁醛流程示意图

1—钴催化剂溶液贮罐；2—汽包；3—羰基合成反应器；4—脱钴器；5—分层器；6—脱气塔；7—分层器；8—醇醛分离塔；9—醛醛分离塔

表 7　BASF 法原料规格

项　　目	指　　标
丙烯	
纯度，%（重量）	>95
丙烷，%（重量）	~4
乙烯，%（重量）	≤0.005
C_2 烃，%（重量）	≤0.005
丙炔，丙二烯，%（重量）	≤0.005
C_4 以上烃，%（重量）	≤0.2
O_2，%（重量）	≤0.0005
S，%（重量）	≤0.0005
合成气	
CO，%（体积）	43.5~46.5
O_2，%（体积）	≤0.05
CO_2，%（体积）	≤0.6
N_2，CH_4，%（体积）	≤1
S，mg/m^3	≤5
H_2	平衡

BASF 法较 Ruhr 法工艺流程短，但因所用催化剂水溶液是一个有强烈腐蚀性的体系，所以设备材质要求高，凡与羰基液接触的设备都要用含钼不锈钢。因系统有水，为提高反应活性，相应反应温度要提高，从而导致产物醛的正异比较低。

表 8　BASF 法工艺条件和结果

项　　目	指　　标
反应温度，℃	155~165
反应压力，MPa	27.5
	(280kgf/cm²)
原料配比	
合成气/丙烯，m^3/m^3	650~700
钴/丙烯，kg/t	1
丙烯转化率，%	95
丁醛选择性，%	80
丁醛正异比	3/1

4.1.1.4.　其它方法　各种高压羰基合成法主要不同点在于采用什么形式的钴作为催化剂母体，以及所用溶剂和催化剂的回收循环工艺的区别。流程的其它部分基本相同。较有代表性的方法还有三菱化成法，ICI 法等。

三菱化成法[96~98]由日本三菱化成公司开发，采用马来酸钴作催化剂，用稀酸分解法回收钴。反应中催化剂钴浓度较高，反应温度较低，丁醛的选择性较好，正异比约为 4/1。

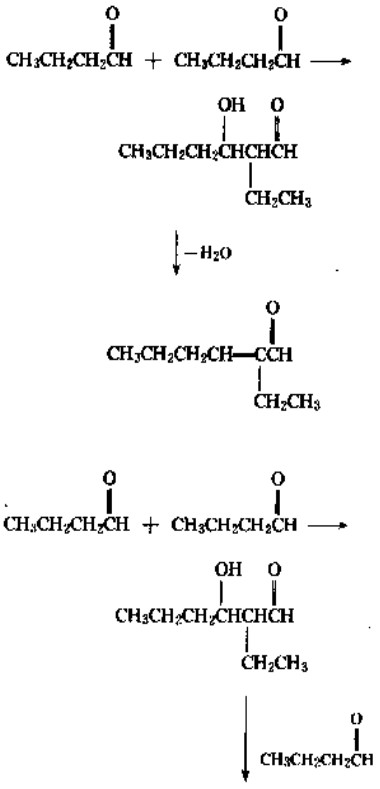
英国 ICI 法[99]工艺采用油溶性的环烷酸钴作催化剂。工艺流程中有两个汽提塔，丁醛粗产品与大量合成气逆向流动，经两次汽提达到从产品中脱除催化剂的目的。

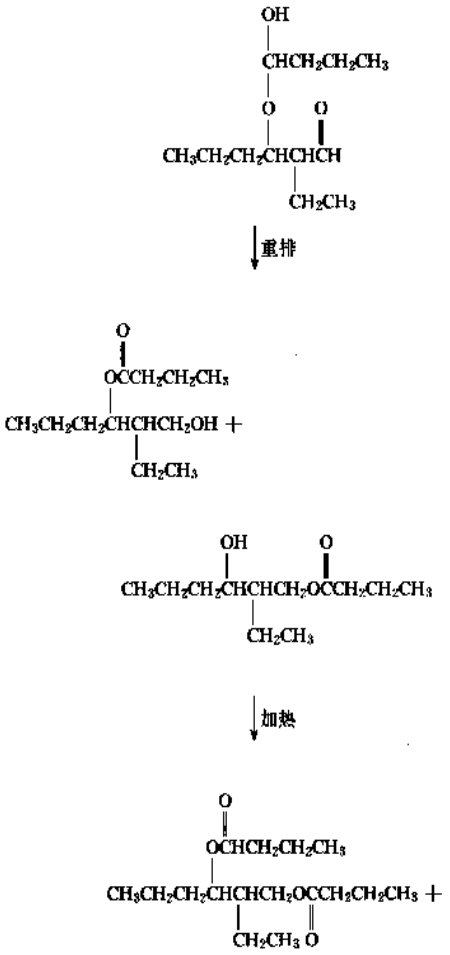
中国山东省淄博石油化工厂的生产装置是北京化工研究院开发的。该工艺以油溶性 C_5~C_9 脂肪酸钴作催化剂，正丁醇作溶剂，采用酸法脱钴。

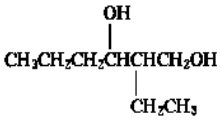
4.1.2.　低压羰基合成法

4.1.2.1.　生产原理　低压羰基合成法以铑膦络合物为催化剂。铑的原子序数为 45，比钴原子多一个 18 电子层，原子体积较大，因此价电子易于极化，容易形成高配位数的络合物，也就是易于发生氧化加成反应。铑作催化剂时的氢甲酰化反应速度比钴高 10^3~10^4 倍。将有机膦配体引入羰基铑，增加了催化剂的稳定性，使反应在常压下即能进行。又由于有机膦配体的空间位阻效应，在催化剂与丙烯配位时较易与端位的碳原子结合，所以反应产物中正构醛的比例也大大增加。典型的低压羰基合成法的反应压力为 1~3MPa，反应温度为 90~120℃，产物的正异比可达 10 以上[81,88,100~102]。

工业上采用低压羰基合成法所发生的反应与高压法基本相同。但不形成甲酸酯一类的副产物，重组分主要是丁醛进行缩合反应和 Tishchenko 反应，形成几种不同结构的丁醛三聚物和四聚物[103]，以正丁醛为例，反应式如下：







反应机理主要是 G. Wilkinson 提出的缔合机理和解离机理[15~17]。

各种形式的铑催化剂母体引入氢甲酰化反应，在有适量的有机膦配体（以三苯基膦为例，Pph_3）存在下，形成下列平衡体系：

$$HRh(CO)_3(Pph_3) \overset{Ppb_3}{\underset{CO}{\rightleftharpoons}}$$

$$HRh(CO)_2(Pph_3)_2 \overset{Pph_3}{\underset{CO}{\rightleftharpoons}} HRh(CO)(Pph_3)_3$$

平衡随 Pph_3 浓度和 CO 分压而移动。缔合机理如图 4，解离机理如图 5。

以上机理的主要步骤也为反应条件下的原位红外所证实。对此也有其它的解释[104~106]。

由于工业条件下铑催化剂的浓度很低，极易被毒物所破坏，因此铑催化剂的中毒机理也常有研究报道[107~109]。

4.1.2.2. UCC/Davy/JMC 法　该法由美国联合碳化物公司 UCC，英国的 Davy 公司和 Johnson Matthey 公司联合开发，1976 年工业化，是目前应用范围最广的

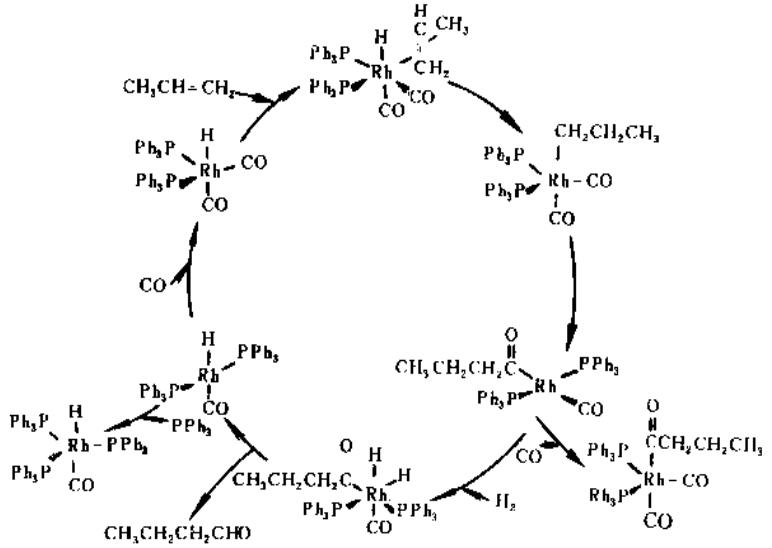


图 4　缔合机理催化循环图

铑膦络合催化剂

丁醛生产方法。三家公司曾因这一成功的合作而获得1977年美国Kirkpatrick化工优异成就奖[22]。至80年代末，全世界已有10个国家和地区的16套装置采用UCC/Davy/JMC法生产丁醛，总生产能力约为2300 kt/a。

UCC/Davy/JMC法所用的铑催化剂由Johnson Matthey公司独立生产和回收，催化剂商品名称为ROPAC[110]，未披露过确切的结构，但从三家公司的专利中可以看出，使用最多的催化剂是三（三苯基膦）羰基氢铑[HRh(CO)(Pph$_3$)$_3$]，乙酰丙酮二羰基铑[Rh(CO)$_2$(Acac)]和乙酰丙酮三苯基膦羰基铑[Rh(CO)(Pph$_3$)Acac)]。此外，在反应中还需加入大量的三苯基膦配体[111~113]。

UCC/Davy/JMC法有两种工艺技术，最初工业化的技术采用气相加料的方式。催化剂保留在反应器中，称为气体循环工艺。工艺流程见图6。

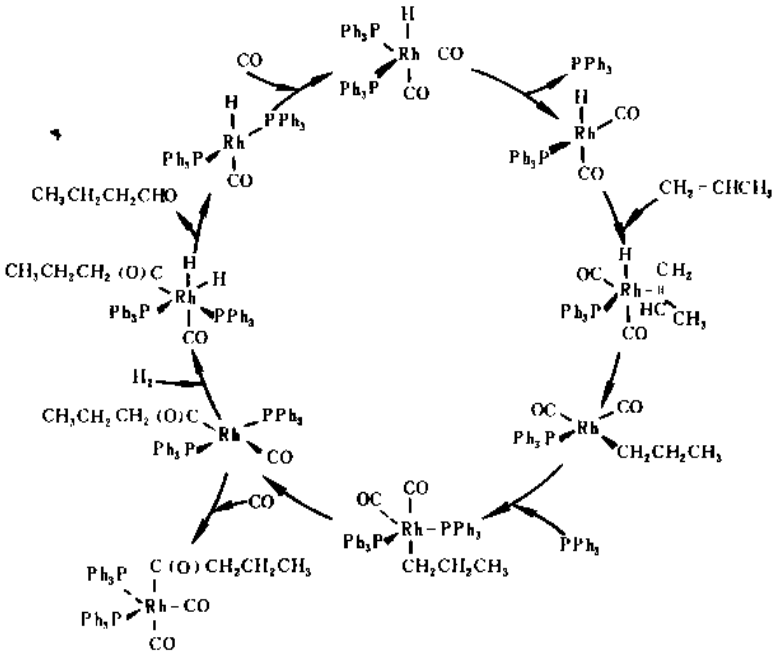


图5 Pph$_3$解离机理催化循环图
铑膦络合催化剂

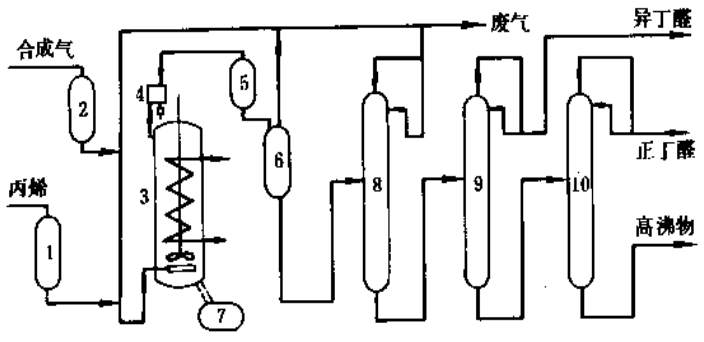


图6 UCC/Davy/JMC法
低压羰基合成制丁醛流程示意图
1—丙烯净化器；2—合成气净化器；3—羰基合成反应器；4—雾沫分离器；5—冷凝器；6—分离器；
7—催化剂处理装置；8—汽提塔；9—异丁醛蒸馏塔；10—正丁醛蒸馏塔

表 9　UCC/Davy/JMC 法气体循环工艺原料规格

项　　目	指　标
丙烯	
纯度，%（重量）	≥93
硫，ppm	<0.1
氯，ppm	<0.2
氧，ppm	<1
其它为惰性组分	
合成气	
H_2：CO	1：1
H_2S，COS，ppm	<0.1
HCl，ppm	<0.1
HCN，ppm	<0.1
O_2，ppm	<1.0
NH_3，ppm	<5
羰基铁、羰基镍，ppm	<0.05
三苯基膦	
纯度，%（重量）	>99.0
三苯氧膦，%	<1.0
铁，ppm	<10
镁，ppm	<5
氯化物（总氯），ppm	<25
干燥损失，%	<0.5
熔点，℃	79～82

表 10　UCC/Davy/JMC 法气体循环工艺主要工艺条件和结果

项　　目	指　标
反应温度，℃	110±10
反应压力，MPa	1.6～1.8
催化剂铑浓度，ppm	250～400
三苯基膦浓度，%	0.5～30
丙烯利用率，%	91～93
丁醛选择性，%	>95
丙烷选择性，%	2
丁醇选择性，%	少量
高沸物选择性，%	<3
丁醛正异比	10～12

将铑催化剂和三苯基膦的溶液全部加入羰基合成反应器中，溶剂的商品名称为 Texanol ® 是一种丁醛的三聚物，也可以直接采用正丁醛作溶剂，经一段时间后被副反应所产生的丁醛三聚物所置换。原料丙烯和合成气分别经过净化以除去微量毒物，包括硫化物、氯化物、氧化物、氧气、羰基铁等。净化后的气体与循环气混合，由底部进反应器，再经气体分布器以小气泡的形式进入催化剂溶液。反应产物随大量的循环气体带出，经一特殊的雾沫分离器将夹带的铑催化剂溶液分离后进入冷凝器和分离器，分离的气体经循环压缩机循环使用（少量气体排空），液体进入汽提塔回收丙烯，汽提塔气相并入循环气，液相进异丁醛塔，由塔顶得到异丁醛产品。塔釜料再进入正丁醛塔分出产品正丁醛和高沸物。在生产过程中根据催化剂的活性变化情况，补加部分新催化剂。最终将全部催化剂溶液排出回收。

UCC/Davy/JMC 法气体循环工艺的原料规格见表 9，反应条件和结果见表 10。

以上气体循环工艺的特点是，催化剂不随产物流出，避免了通常均相催化工艺中较为复杂的催化剂分离循环过程，使流程得到简化。但由于引进了丁醛汽化这一参数，使反应的其他参数不能独立地进行调节，给操作带来不便。反应器中气相空间较大，使单台设备的生产能力受到限制。

80 年代中后期，UCC 和 Davy 公司又推出一种液体循环工艺[144]，即反应产物和催化剂溶液一起自反应器中排出，经两次蒸发，分离出催化剂溶液循环使用。液体循环的工艺流程见图 7。

据称这种新的液体循环工艺，使相同反应器体积的生产能力提高了 80%，丙烯的总利用率由 92%提高至 97%，操作费用也相应降低，目前已有数套原采用气体循环工艺的装置被改建成液体循环工艺。新建装置也准备采用这种工艺[148,149]。

另外在 UCC/Davy/JMC 法工业化初期，失活的铑催化剂（活性下降到新催化剂活性的 20%以下）是经过浓缩，焚烧回收金属铑，然后再加工成新的催化剂而循环使用。后来，联合碳化物公司和 Davy 公司推出一种失活催化剂的现场再生技术，将失活催化剂用一种特殊结构的刮板薄膜蒸发器在高真空下浓缩，然后进行氧化和碱洗等处理步骤。能使催化剂活性恢复到初始活性的 70%，可继续使用，从而延长催化剂的总寿命。目前这种催化剂再生技术已被广泛采用[115]。

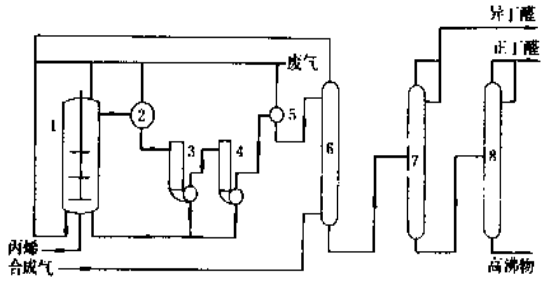


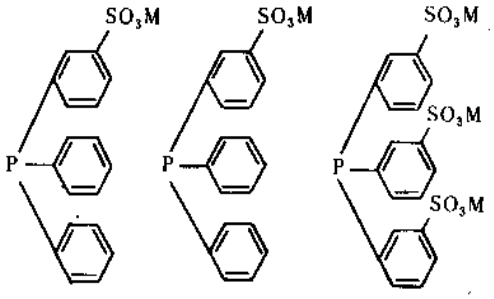
图 7　UCC/Davy/JMC 法液体循环工艺流程示意图

1—反应器；2—分离器；3，4—闪蒸器；5—分离器；6—汽提塔；7—异丁醛塔；8—正丁醛塔

4.1.2.2.　Ruhr/RP 法　UCC/Davy/JMC 法的工业实践表明，采用铑催化剂的低压羰基合成法大大优越于

传统的钴高压法，这促使采用高压技术的一些公司也积极寻找新的铑催化技术。联邦德国的 Ruhr 化学公司和法国的 Rhône-Poulenc 公司合作于 1983 年宣布开发成功一种以水溶性铑络合物为催化剂的低压羰基合成新工艺。至 1989 年，Ruhr 公司已将原高压法生产能力的 80%改为这种新工艺[28,116]。

采用水溶性铑催化剂首先是基于催化剂容易与反应产物进行分离的考虑。在 Ruhr/RP 法中由 Rhône-Poulenc 公司开发的铑催化剂带有如下结构的膦配体[118]：



这种有磺酸基膦配体的铑络合物只溶于水而不溶于有机相，当反应完成后使反应液静置，催化剂水溶液与有机相中的反应产物自动分离，有机相作为产物移出，而作为催化剂的水循环使用。

Ruhr/RP 法的工艺流程见图 8[30,117,118]。

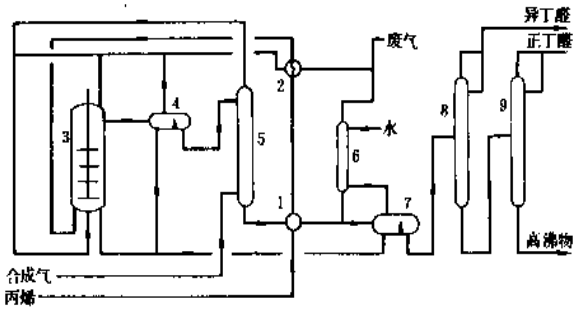


图 8 Rahr/RP 法低压羰基合成制丁醛流程示意图
1、2—热交换器；3—反应器；4—分离器；
5—汽提塔；6—洗涤器；7—分离器；
8—异丁醛塔；9—正丁醛塔

反应器中装有铑催化剂的水溶液，原料丙烯经两次预热后进入反应器，合成气经汽提塔预热并带出溶解于粗产品中的烯烃后也进入反应器。反应器中强烈的搅拌作用使得油、水两相以及气体充分混合进行反应，反应后产物与催化剂溶液一起进入分离器。在分离器中反应产物与催化剂溶液分成油水两层，水相循环回反应器，油相进入汽提塔。反应器和分离器中有部分气体排出，其中大部分作为循环气，少量排空。经汽提后的粗产品降至常压，然后进入第二分离器进一步分离，分出的催化剂水溶液循环使用，气体经水洗后排空，油相依次进入异丁醛塔和正丁醛塔，最后得到正丁醛、异丁醛和少量的高沸物。

Ruhr/RP 法的特点是反应产品与催化剂的分离不使用能源，而通过简单的相分离实现。由于铑催化剂的水溶性极好，所以铑的损失是极小的。该法氢甲酰化反应的温度范围是 50～130℃，反应压力 1～5MPa，催化剂溶液中铑的浓度为 10～1000ppm，在此条件下丙烯利用率可达 98%，丁醛正异比为 95∶5，高于其它各种方法[29]。

4.1.2.3. 三菱化成法 日本三菱化成公司几乎与联合碳化物等公司同时开发铑膦催化剂的低压羰基合成技术，于 1978 年投产一套年产 50kt 丁醛的生产装置，近年来又将该法用于 C_9 醛的生产[120,121,140]。三菱法的工艺流程见图 9。

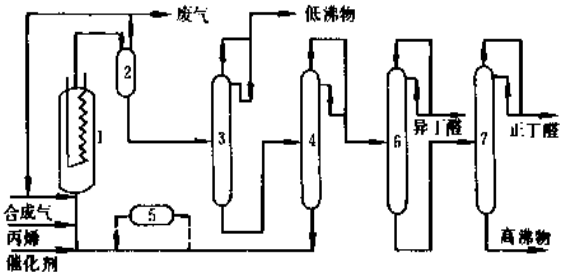


图 9 三菱法低压羰基合成制丁醛流程示意图
1—羰基合成反应器；2—气体分离器；
3—低沸物蒸馏塔；4—催化剂分离蒸馏塔；
5—催化剂处理装置；6—异丁醛蒸馏塔；
7—正丁醛蒸馏塔

合成气、丙烯和催化剂溶液一起进入反应器，在反应温度为 90～130℃，反应压力为 4～8MPa，进行氢甲酰化反应。反应后的产物与催化剂溶液一起流出，经冷凝和气液分离，气相循环使用，液相经两次蒸馏分出轻组分和粗产品后催化剂溶液循环回反应器。粗产品再经两次蒸馏得到异丁醛和正丁醛。

与 UCC/Davy/JMC 法相比，三菱法的反应压力较高，催化剂经两次蒸馏后活性有所下降需经常补加新催化剂[120]。

4.2. 乙醛缩合法[3~6,11~14,122]

乙醛缩合法只生产正丁醛，共有三步反应

$$2CH_3CHO \longrightarrow CH_3CHCH_2CHO$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad OH$$

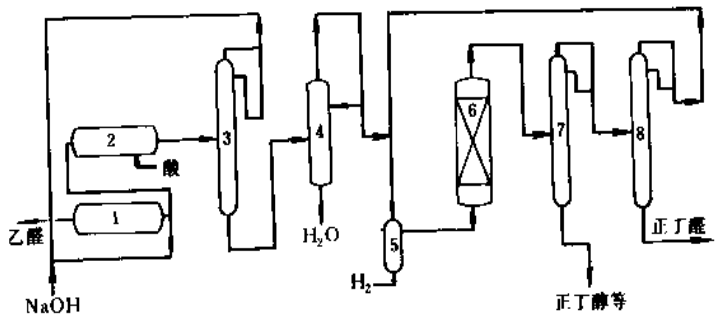


图10　乙醛缩合制丁醛流程示意图

1—乙醛缩合反应器；2—中和反应器；3—乙醛回收塔；4—脱水塔；5—蒸发器；6—加氢反应器；7、8—丁醛分离塔

$$CH_3CHCH_2CHO \longrightarrow CH_3CH{=}CHCHO + H_2O$$
$$\quad\quad\quad

目前世界上仍有相当数量的高压羰基合成装置在运转着。除历史原因外，市场对异丁醛的需求也是个原因。因为异丁醛作为中间体的应用在不断增加，而低压法只产生少量的异丁醛[29,127]。

低压羰基合成法之间的比较，目前还缺少足够的数据。仅从已有的数据看，UCC/Davy/JMC 法和 Ruhr/RP 法效果相差不多，从建厂情况看 UCC/Davy/JMC 法则占绝对优势。Ruhr/RP 法还仅限于公司内的装置改建。

羰基合成法的发现和发展已有半个多世纪的历史，由于其在工业上的重要性，一直吸引着许多科技工作者从事研究。羰基合成方法的发展趋势大致包括：非铑催化剂的研究应用，羰基合成反应的非均相催化以及现有工艺的改进，例如寻求新型的配体等[29~31,128~133]。

5. 产品规格及分析测试方法

丁醛并不作为大宗商品出售，通常被直接加工为后继产品，如丁醇和 2-乙基己醇。到目前为止，国际标准化组织(ISO)、美国材料和试验学会(ASTM)等均未公布丁醛工业品的规格标准。中国也未公布丁醛工业品的国家标准。

采用羰基合成法生产的正丁醛纯度在 99.5%以上。主要杂质是异丁醛。异丁醛的存在会影响正丁醛加工为增塑剂的质量。一般控制在 0.2%以下，其它控制指标还有酸度、水分等。一些公司制订的丁醛产品规格见表 12，13[33,134]。

表 12 正丁醛产品规格

	公司名称			
	BASF	Hüls	UCC	Celanese
正丁醛含量 %(重量)	99	≥99	99.5	99
异丁醛含量 %(重量)			0.1	
水含量 %(重量)		≤0.2	<3	0.3
铁含量 ppm(重量)			<1	无
色度 Pt-Co 色标		≤10		5
酸度		≤2mg KOH/g	0.03 ppm①	≤0.5%①
密度(20℃) kg/m³		801~803		802.4
沸点，℃	74.9~75.6	74~76		74.8
熔点，℃	−90			−99

① 以丁酸计重量百分数。

表 13 异丁醛产品规格

	公司名称		
	Hüls	Ruhr	日本東ユ物产
异丁醛含量，%(重量)	≥99	>99.1	>95
正丁醛含量，%(重量)	≤0.2	<0.4	
水含量，%(重量)	≤0.1	<3.2	0.2
色度 Pt-Co 色标	≤15		外观微黄透明
酸度	2.0mg KOH/g		0.5% 以丁酸计重量百分数
密度(20℃)，kg/m³	786~790		
折射率 n_D^{20}	1.372~1.374		
沸点，℃	63~67		

丁醛纯度的分析方法一般采用气相色谱分析方法。有热导池检测器的气相色谱仪就能满足要求。酸度分析用标准 NaOH 或 KOH 溶液滴定。水分分析采用 Karl Fischer 法。密度，折射率及色度等也均有标准方法可以采用。某些标准测定方法列于表 14[135]。

表 14 标准测试方法

项 目	ISO	ASTM	DIN	中国标准
相对密度	758	D1298	51757	GB 4472−84
色度	2211	D1209	53409	GB 3143−82
折射率		D1747	51423	GB 6488−86
沸程	4626	D1078	53171	GB 615−77
酸度	2887	D1613	53402	GB 264
水含量	760	E-203	51777	GB 6283−86

6. 安全、卫生、贮存和运输

丁醛是可燃性液体。丁醛的蒸气与空气混合在一定范围内形成爆炸性气体，见表 15。

丁醛有些有害于生理的作用。丁醛的液体和蒸气对人的皮肤、眼睛和呼吸系统有较强烈的刺激作用，能引起咳嗽、流泪、头痛、皮肤表面及鼻、咽部有灼烧感等症状。吸入丁醛蒸气还能引起恶心、呕吐，并有轻度麻醉作用。中国的国家卫生标准规定，丁醛在工作环境中的最大允许浓度为 10mg/m³，苏联的规定是 5mg/m³[136,137]。某些动物毒性试验结果见表 15。

贮存丁醛的地方要求温度低，通风好，远离火种和氧化剂。丁醛在空气中极易氧化生成丁酸，丁酸能腐蚀钢铁产生三价铁离子 (Fe^{3+})，溶解的三价铁离子有催化丁醛聚合的作用。如果加入少量水，使溶解的三价铁离子生成不溶性的Fe(OH)₃沉淀，对丁醛就无催化聚合作

用了。因此往贮存丁醛的容器中加水可防止丁醛聚合。存贮丁醛的容器若用高纯氮封，防止氧进入可避免生成丁酸，从而可避免生成三价铁离子，也可防止丁醛聚合。所以贮存丁醛要用不锈钢贮罐，加入2%的水，再用高纯氮封[1,33]。

表15　安全与毒性[1,33]

	正丁醛	异丁醛
闪点（闭杯），℃	−13	<−18
自燃温度，℃	230	225
爆炸极限		
下限，%（体积）	1.9	1.6
上限，%（体积）	12.5	10.6
LD_{50}口服（老鼠），g/kg	2.5～5.9	2.8～3.7
LD_{50}皮肤（兔），g/kg	3.56	3.7～7.1
LC_{Lo}吸入（老鼠），ppm/4h	8000	8000
LD_{Lo}皮下（老鼠），g/kg	10	

7. 经济情况

丁醛属于大吨位的基本有机原料，但由于绝大部分丁醛被直接加工成丁醇和辛醇（2-乙基己醇），在公开的资料中各国的生产能力通常也只有丁醇和辛醇的产量。

根据羰基合成丁、辛醇的生产能力，可估算出丁醛的世界总生产能力约为4800kt/a。其中正丁醛约4100kt/a，异丁醛约700kt/a。各国羰基合成丁醛的生产能力估算数据及所采用的生产方法见表16[81,138～149]。用其它方法生产的丁醛产量很少，也没有公开的资料。

表16　世界丁醛生产能力

国家和地区	公司名称	生产能力，10kt/a		工艺方法
		正丁醛	异丁醛	
澳大利亚	CSR	2.4		A,1①
奥地利	Petrochemie-Danubia	5.3	2.0	A,2
巴西	Ciquine	3.4		A,3
	ENIQ	8.0	0.8	B②,6③
保加利亚	国有	1.7		A,4
加拿大	BASF-Canada	8.0	2.5	A,2
智利	Petroquimica Chilena	5.0	1.6	A,1
中国	吉林化学工业公司	4.1	1.6	A,2
	大庆石油化工总厂	7.5	0.7	B,5
	齐鲁石油化工公司	7.5	0.7	B,5
中国台湾	南亚塑料	17.0	1.7	B,6③
捷克	石油化学	2.5		A,3
联邦德国	BASF	33.0	8.0	A,2,B,9
	Hüls	34.5	3.0	B,5
	Ruhr	25.0	1.3	B,7
		5.0	1.2	A,1
法国	Qxo-Chimie	17.1	1.7	B,6
匈牙利	国有	12.4	4.1	A,4
印度	印度-日本石油化学	1.0		A,3
伊朗	伊朗-日本石油化学	4.7		A,3
日本	窒素	5.9	0.7	B,5
	協和油化	17.5	1.8	B,5
	三菱化成	18.7	2.5	B,8
	東燃石油化学	4.3	0.3	B,5
南朝鲜	通用化学	13.5	1.3	B,6
波兰	Polimex-Cekop	13.3	1.3	B,5
罗马尼亚	Rîmnicu Vîlcea	6.1	2.1	A,1,A,2
瑞典	Neste-Oxo	16.5	1.7	B,6
西班牙	BASF-Espanol	4.4	1.0	B,9
美国	BASF-Badische	7.7	2.3	A,2
	Celanese	18.1	1.8	B,9
	Eastman	21.6	10.2	A,4
	Tenn-USS	10	1.1	B,5
	UCC	38.6	3.8	B,6
英国	Shell	3.0	0.5	A,4
苏联	Салаватский	5.7	1.9	A,4
南斯拉夫	INA	6.3	2.1	A,4
合　计		416.3	67.3	
		483.6		

① A－高压羰基合成法
1－Ruhr高压法；2－BASF高压法；3－三菱化成高压法；4－其它高压法。
② B－低压羰基合成法
5－UCC/Davy/JMC低压法（气体循环工艺）；6－UCC/Davy/JMC低压法（液体循环工艺）；7－Ruhr/RP低压法；8－三菱化成低压法；9－其它低压法。
③ 计划或建设中。

8. 用　途

丁醛的用途十分广泛，分别叙述如下：

1. 正丁醛的用途[1,9,32,33,122]　由正丁醛衍生的主要化工产品如下：

（1）2-乙基己醇　正丁醛缩合脱水生成2-乙基己烯醛，再加氢生成2-乙基己醇。它是用量最大的一种增塑剂醇，此外还有许多其它用途。2-乙基己醇的用途见图11。

（2）正丁醇　正丁醛加氢得到正丁醇，它也是一种重要的化工产品。正丁醇的用途见图12。

（3）正丁酸　正丁醛氧化生成正丁酸。正丁酸的最大用途是生产丁酸纤维素和乙酰丁酸纤维素。前者可作

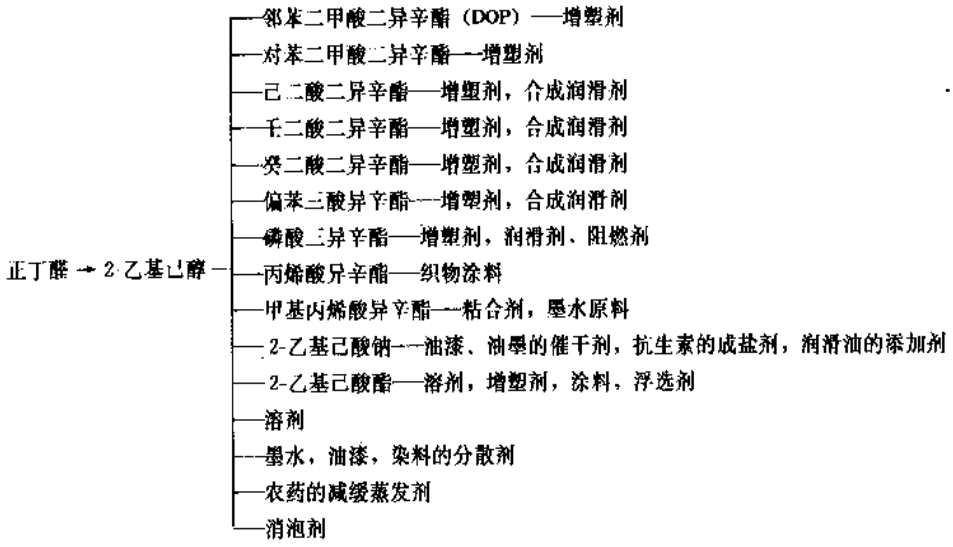


图 11 正丁醛→2-乙基己醇的用途

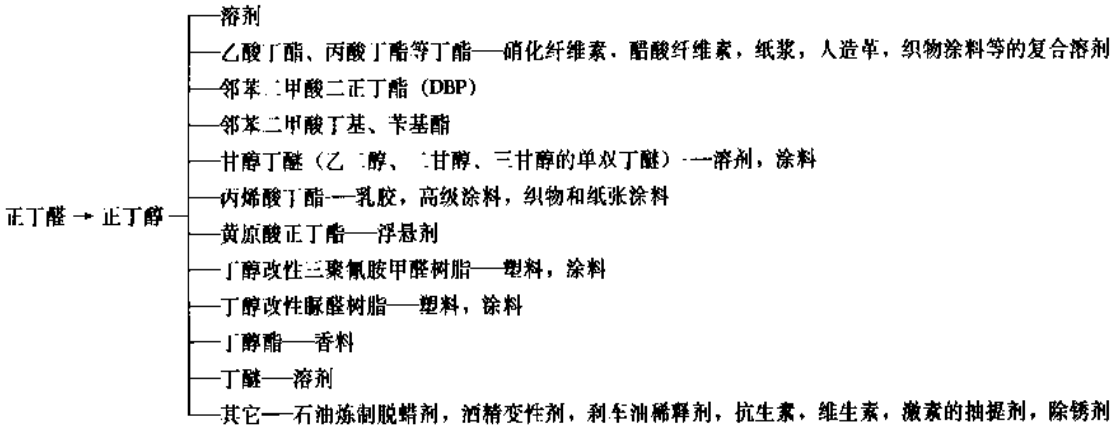


图 12 正丁醛→正丁醇的用途

薄膜和模塑制品，乙酰丁酸纤维素由于其高度耐水、耐光、耐热，特别适合于做电缆被覆层和渔具。正丁酸的酯类可作溶剂和香料。正丁酸酰氯是制药工业的重要原料。正丁酸还可用作皮革鞣剂。

(4) 聚乙烯醇缩丁醛 正丁醛与聚乙烯醇反应可生成聚乙烯醇缩丁醛。大量用于安全玻璃夹层涂料和纤维被覆剂。

(5) 橡胶配合剂 丁醛可以与丁胺、苯胺、硫脲、二苯胍、硫代氨基甲酸酯等含氮化合物进行缩合反应，其产物可作橡胶硫化促进剂和防老剂。

(6) 三羟甲基丙烷 正丁醛与两分子甲醛进行缩合反应，再加氢生成三羟甲基丙烷。该产物用于聚酯和聚氨酯泡沫塑料的生产，也用于醇酸涂料，合成润滑剂，松香脂和炸药的制造。三羟甲基丙烷的酯类可用作干性油，增塑剂和表面活性剂的原料。三羟甲基丙烷还可作甘油的代用品。

(7) 2-乙基-1，3-己二醇 正丁醛缩合得到 2-乙基-3-羟基己醛再加氢生成 2-乙基-1，3-己二醇，可用于驱虫剂，增塑剂的原料，也可用作溶剂。

(8) 2-乙基丁基产物 正丁醛和乙醛缩合再经加氢、氧化或胺化等处理，可得到 2-乙基丁醇、2-乙基丁酸、2-乙基丁胺等。可用作增塑剂、涂料、香料、医药、橡胶硫化促进剂等的原料，也可用作溶剂。

(9) 正丁胺 正丁醛与氨反应可得正丁胺。正丁胺是生产抗糖尿病药物的中间体，也是生产涂料，浮选剂，乳化剂和橡胶硫化促进剂的原料。

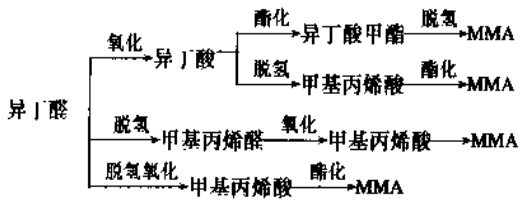
(10) 其它 正丁醛和各种一元醇进行缩醛化反应，得到各种缩醛。可用作赛璐珞，树脂，橡胶的溶剂以及药物的原料。正丁醛卤化得到 α 取代的卤化丁醛，用作香料，医药的中间体，正丁醛和苯酚的缩合产物用作油溶性涂料。正丁醛与脲的缩合产物用作水溶性涂料。

2. 异丁醛的用途[1,9,32,33,150~152] 异丁醛不具有正丁醛如 2-乙基己醇和正丁醇那样的大吨位后继产品。通常被视作生产正丁醛时的副产物。但异丁醛的综合利

用一直受到重视，已经开发出许多有重要意义的品种。由于低压羰基合成法的发展，异丁醛已出现市场短缺，使某些后继产品的价格有上涨的趋势[127]。由异丁醛生产的主要化工产品如下：

(1) 异丁醇及其酯类　异丁醛加氢生成异丁醇，在很多场合下可作为正丁醇的代用品用作溶剂。异丁醇的酯类如乙酸异丁酯也是很好的溶剂，2，4-二氯苯氧基乙酸异丁酯和2，4，5-三氯苯氧基乙酸异丁酯是有效的除莠剂。邻苯二甲酸二异丁酯和磷酸三异丁酯也可用作增塑剂，但性能较差。氨基苯甲酸异丁酯是一种药用麻醉剂。异丁醇还可用作有色金属（钴、钼等）的浮选剂。

(2) 甲基丙烯酸甲酯　异丁醛可以制甲基丙烯酸甲酯（MMA），用作有机玻璃的原料。可有以下几种路线：



(3) 新戊二醇　异丁醛与甲醛在碱性条件下缩合成羰基新戊醛，然后再进行加氢或直接发生 Cannizarro 反应生成新戊二醇。新戊二醇是一种性能优异的二元醇，在高档涂料，玻璃钢，增塑剂，聚氨酯泡沫、印刷油墨，合成润滑油等方面有广泛的应用。

(4) 1，1-亚异丁基二脲　异丁醛与尿素缩合制成1，1-亚异丁叉二脲（即异丁叉二脲）可用作缓效化肥，日本已有20kt/a 规模的装置。

(5) TMPD　由异丁醛的自身缩合可制成2，2，4-三甲基-1，3-戊二醇（TMPD）。可直接用于印刷油墨粘合剂，合成润滑油等的原料。TMPD 的各种酯类如单异丁酸酯、双异丁酸酯，以及与己二酸、癸二酸、邻苯二甲酸、马来酸等二元酸制成的多酯，可作为高档涂料的主要成分和特殊性能的增塑剂。TMPD 还可用来合成某些香料。

(6) 氯化异丁醛　异丁醛的 α 氢被氯取代生成 α-氯代异丁醛，是合成农药涕灭威的原料。

(7) 异丁腈　异丁醛氨化得异丁腈是合成高效低残毒有机膦农药“地亚农”的主要原料。

(8) 甲基丙烯腈　异丁醛氨氧化可得甲基丙烯腈，作为聚丙烯腈的第二单体可改变其加工性能，并提高抗溶性和抗阳光性。

(9) 异丁酸异丁酯　异丁醛在烷基铝的催化作用下发生 Tischenko 反应形成异丁酸异丁酯。在涂料工业中用作溶剂。

(10) TPTO　异丁醛催化环化可制成 2，4，6-三异丙基-1，3，5-三噁烷（TPTO），其主要用途是作消毒剂，羊毛衣物的防虫剂，与其它农药合用能延长杀虫效果期，还可作固体芳香剂能清洁空气有洗净、除臭效力。

(11) 3-羟基-2，2，4-三甲基戊基异丁酸酯　在弱碱催化作用下异丁醛发生 Tischenko 反应生成。该酯用于聚醋酸乙烯乳胶漆的成膜助剂。该酯也可再与二元酸酯化，所得双酯能作增塑剂。

(12) 酮类　异丁醛催化氧化能生成丙酮，异丁醛二聚后再经催化分解能得到二异丙酮，这些都是有用的工业原料。

(13) 氨基酸　以异丁醛为原料可生产缬氨酸、亮氨酸、泛酸等氨基酸，用作医药和饲料添加剂。

(14) 其它　异丁醛氧化生成异丁酸进一步可加工成各种酯类，用于溶剂和合成香料。异丁醛缩合为缩醛，如二异丁基缩异丁醛，用作增塑剂和涂料。异丁醛氨化可生成异丁胺，可用作橡胶促进剂和汽油抗震剂等。异丁醛还可裂解为丙烯和合成气，重新作羰基合成原料。

参考文献

[1] “Kirk-Othmer”, 3rd ed., vol. 4, pp. 376～385, John Wiley & Sons. Inc., New York, 1979.

[2] “Beilstein's Handbuch der organischen Chemie”, 4, Autl., H., S. 662～673, Springer-Verlag, Berlin, 1918.

[3] Клименко, В. Л. идр., *Хим. пром.*, (1), 8(1962).

[4] Weber, H., *Ind. Eng. Chem.*, 62(4), 33(1970).

[5] *Oil & Gas J.*, 68(3), 56(1970).

[6] Miller, S. A., “Ethylene and Its Industrial Derivatives”, Ernest Benn Limited, London, 1969.

[7] DE 849548(1938), Rölen, O. (Ruhrchemie AG.).

[8] Falber, J., “Carbon Monoxide in Organic Synthesis”, Springer-verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1970.

[9] Hancock, E. G., “Propylene and Its Industrial Derivatives”, Ernest Benn Limited, London & Tonbridge, 1973.

[10] Bernard, B., *Chim, Ind.*, 72, 919(1954).

[11] Weber, H., *Oil & Gas J.*, 69(17), 82(1971).

[12] Wickson, E., *Hydrocarbon Process.*, 51(11), 69(1972).

[13] 吉川進，高圧ガス，9(9)，575(1972).

[14] Weber, H., *Hydrocarbon Process.*, 55(4), 127(1976).

[15] Wilkinson, G. et al., *J. Chem, Soc.* (*A*), (11), 2660(1968).

[16] Wilkinson, G. et al., *J. Chem. Soc*, (*A*), (12), 3133(1968).

[17] Wilkinson, G. et al., *J. Chem. Soc.* (*A*), (11), 2753(1970).

[18] US 3527809 (1970) Pruett, R. L. et al. (Union Carbide Co.).

[19] Fowler, R. et al., *Chem. Tech.*, 6(12), 772(1976).

[20] Fowler, R. et al., *Hydrocarbon Process.*, 55(9), 246(1976).

[21] *Oil & Gas J.*, 74(37), 92(1976).

[22] *Chem. Eng.*, 84(26), 110(1977).

[23] Naoji, K., *Hydrocarbon Process.*, 57(1), 145(1978).

[24] *Chem. Age.*, 119(3142), 13(1979).

[25] *ECN* 32(882), 36(1979).

[26] 丹波太郎,化学経済,27(11),24(1980).
[27] 姜汝泰,石油化工,9(19),538(1980).
[28] *HCN* 41(1104),17(1983).
[29] Schmidt,K. H. ,*Chem. Ind.* , 37(11),762(1985).
[30] Bach,H. ,et al. ,"Proc. —Int. Conger. Catal. 9th(1988)", p254,Chem,Inst. Can. ,Ottawa,1988.
[31] Pruett,R. L. ,*J. Chem. Educ.* ,63(3),196(1986).
[32] Kirk-Othmer,"Encyclopedia of Chemical Technology"2nd ed. ,vol. 3,pp,865～877,John Wiley & Sons Inc. ,New York,1964.
[33] "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry",vol. A4, pp. 447～463,Weinheim,1985.
[34] 化工部科技情报所,《化工产品手册——有机化工原料》,上册,177页,化学工业出版社,1985年。
[35] 卢焕章,《石油化工基础数据手册》,化学工业出版社,1982年。
[36] Horsley,L. H. ,"Azeotropic Data Ⅲ",American Chemical Society,Washington,D. C. ,1973.
[37] Kerr,J. A. ,*Trans. Farada. Soc.* ,55,921(1959).
[38] DE 1767281(1968),Falbe,J. , Hohn,H. D. (Ruhrchemie A G.).
[39] *Hydrocarbon Process.* , 50(11),166(1971).
[40] GB 824116(1959),Crisp,E. T. ,whitfield,G. H. (Imperial Chem. Ind. Ltd.).
[41] 邢其毅等,《基础有机化学》,人民教育出版社,1980年。
[42] Vene,J. ,*Bull. Soc. Chim*,(*Fr*),12(5),506(1945).
[43] 特許公報 昭49-06292(1974).
[44] 特許公報 昭51 29123(1976).
[45] 秋元等,日本化学会誌,(3),320(1977).
[46] DE 1115232(1958),Rottig,W. (Ruhrchemie AG.).
[47] Jadot,J. ,*Bull. Soc,Roy. Sci. Liege*,25,62(1956).
[48] Chaikin,S. W. ,Brown,W. G. ,*J. Amer. Chem. Soc.* ,71,122 (1949).
[49] Brown,H. C. ,Subba Rao,B. C. ,*J. Amer. Chem. Soc.* 82,681 (1960).
[50] Delepine,M. et al. ,*Bull. Soc. Chim.* (*Fr*),4(5),1524,2087, (1937).
[51] Neuberg,C. et al. ,*Biochem. Z.* ,166,454(1925).
[52] Kulpinski,H. S. et al. ,*J. Org. Chem.* 8,256(1943).
[53] US 1700103(1929),Van Schark,Jr. R. H. (Van Schaak Bros. Chem. Works,Inc.).
[54] Lin,I. et al. ,*J. Amer. Chem. Soc.* ,74,5133(1952).
[55] Nielson,A. T. et al. ,"Organic Reaction",vol. 16,John wiley & Sons,Inc. ,New York,1968.
[56] US 2829169(1958),Hagemeyer,H. J. ,Jr. (Eastman Kodak Co).
[57] JP 7424891(1974),Matsukuma,A. et al. (Mitsubishi Chem. Ind. Co).
[58] DE 1031298(1958),Bauer,A. et al. (Farbenfabriken Bayer AG).
[59] Powell,S. G. et al. ,*J. Amer. Chem. Soc.* ,60,1916(1938).
[60] 特許公報 昭50 20049(1975).
[61] 俞凌翀,《有机化学中的人名反应》,科学出版社,1984年。
[62] 顾可权,《重要有机化学反应》,第二版,上海科学技术出版社,1983年。
[63] Carwford,M. et al. ,*J. Chem. Soc.* ,722(1959).
[64] Boxer,S. E. et al. ,*J. Chem. Soc.* ,740(1931).
[65] Miller,R. E. et al. ,*J. Org. Chem.* ,16,728(1951).
[66] Haskelberg L. ,*J. Soc. Chem. Ind.* ,54,261,534(1935).
[67] Strain,H. H. ,*J. Amer. Chem. Soc.* ,54,1221(1932).
[68] US 2411802(1946),Olin,J. F. ,(sharples Chem. Inc.).
[69] Kharasch,M. S. et al. ,*J. Amer. Chem. Soc.* ,62,494(1940).
[70] 特許公報 昭49-28481(1974).
[71] 特許公報 昭49-39966(1974).
[72] GB 508062(1939),Baner,A. et al. (Farbenfabriken Bayer AG).
[73] 特許公報 昭49-18804(1974).
[74] Bodendorf K. ,*J. Prakt. Chem.* ,129,337(1931).
[75] Siegel,S. et al. ,*J. Amer. Chem. Soc.* ,73,3237(1951).
[76] Bourland J. F. et al. ,*J. Org. Chem.* ,12,704(1947).
[77] Brown,H. C. et al. ,*J. Amer. Chem. Soc.* ,77,4019(1958).
[78] Lanovskaya,L. A. et al. ,*J. Gen. Chem.* ,22,1598(1957).
[79] Truce,W. E. ,*J. Amer. Chem. Soc.* ,72,2740(1950).
[80] Cornils,B. ,Mullen,A. ,*Hydrocarbon Process.* ,59(11),93 (1980).
[81] Falbe,J. ,"New Syntheses with Carbon Monoxide",Springer-Verlag,Berlin-Heidelbery-New york,1980.
[82] Natta,G. ,*Chim,Ind.* ,34,503(1952);37,6(1955).
[83] 姜汝泰,石油化工, 8(9),647; 8(10),720; 8(11),792 (1979)。
[84] Heck,R. F. ,Breslow,D. S. ,*J. Amer. Chem. Soc.* ,83,4023 (1961);85,657(1963).
[85] Von Boven,M. ,*I. E. C. Prod. Res. Rev.* ,14(4),259(1975).
[86] Orchin,M. ,*Catalysis Reviews*,6((1),85(1972).
[87] Gankin,V. J. ,"Catalysis-Proceeding of the Fifth International Congress on Catalysis",p. 421,North-Holland Pub. Co. ,London,1973.
[88] Whyman,R. J. ,*J. Organomet. Chem.* ,81,97(1974).
[89] 湯村正一郎,石油と石油化学,10(1),57(1966).
[90] Weber,H. ,*Ind. Eng. Chem.* ,62,33(1970).
[91] 大山栄二,高圧ガス,9(9),584(1972).
[92] *Hydrocarbon Process.* ,42(11),208(1963);44(11),250 (1965);50(11),183(1971)
[93] DE 1036839(1961);DE 1938102(1969);DE 2103454 (1972);DE 2206252(1973);Nianburg,H. J. et al. (BASF AG).
[94] *Hydrocarbon Process.* ,56(11),135,172(1977).
[95] 阪東宪一郎,石油学会誌 18,933(1975).
[96] 木田秀夫,化学工場(4),43(1960).

[97] 村田水夫,有機合成化学協会誌,27,870(1970).
[98] *Hydrocarbon Process.*, 46(11),179(1967); 50(11),159(1971).
[99] GB 1045679(1966);GB 1201083(1970);GB 1458375(1976)Hibbs,F. M. (ICI Ltd.).
[100] Pruett,R. L. ,*J. Org. Chem.* ,34,327(1969).
[101] Pruett,R. L. ,*Adv. Organomet Chem.* ,17,1(1979).
[102] Wender,I. ,Pino,P. ,"Organic Syntheses via Metal Carbonyls",vol. 2,Wiley-Interscience Publ. Co. ,New York-London,1976.
[103] US 4148830(1979),Bryant,D. R. (Union Carbide Co.).
[104] Schurig,V. ,*J. Mol. Cat.* ,6(1),75(1979).
[105] Oswald,A. ,*Preprints*,27(2),292(1982).
[106] Unruh,J. ,"Catalysis of Organic Reactions",p. 309,Marcel Dekker Inc. ,New York,1981.
[107] 刘金尧等,分子催化,1(2),101(1987)。
[108] Bryant,D. R. et al. ,*Organometallics*,3(6),923(1984).
[109] Moser W. R. ,et al. ,*J. Mol. Catal.* ,41(3),271(1987). 41(3),293(1987).
[110] *Chemische Rundschau*,41(50),5(1988).
[111] US 4221743(1980);US 4247486(1981);US 4260828(1981);US 4283304(1981)Pruett,R. L. et al(Union Carbide Co.).
[112] US 4242284(1980);US 4287369(1981);US 4482749(1984);US 4496769(1985)Norman,H. et al. (Davy Mckee Limited).
[113] GB 1258045(1971);GB 1298331(1972);GB 1338225(1973);GB 1357735(1974)Wilkinson,G. et al. (Johnson Matthey Co.).
[114] US 4593127(1986);US 4731486(1988)Donald L. et al. (Union Carbide Co.).
[115] US 4297239(1981);Bryant D. R. (Union Carbide Co.).
[116] *BCN* 46(1230),22(1986).
[117] Bach,H. et al. ,*Chem-Ing.-Tech.* 59(11),882(1987).
[118] EP 103810(1983);EP 111257(1983);DE 3234701(1984);DE3235209(1984)Cornils,B. et al. (Ruhrchemie AG).
[119] DE 2627354(1976);DE 3135127(1983);FR 2478078(1980);US 4483801(1984)Kuntz,E. et al. ,(Rhône-Poulenc Co.)
[120] 三菱化成工業株式会社,化学工場,24(1)90(1980).
[121] 公開特許公報 昭50-41805(1975);昭50-49215(1975);昭51-8207(1976);昭51-13712(1976)(三菱化成株式会社).
[122] Loeffler,C. E. et al. ,"Encyclopedia of Chemical Process and Design", No. 5, pp358～405, Marcel Dekker Inc. , New York and Basel,1977.
[123] 宇佐美盛尔,石油学会誌,13,254(1970).
[124] *Chem. Age.* ,108(2884),13(1974).
[125] *Oil & Gas J.* ,76(14),60(1978).
[126] Каннельсон. М. Г. ,Хим. пром. ,(7),400(1982).
[127] 化学工業日報,(16049),2(1987).
[128] Lin,J. J. et al. ,*Chem. Ind.* (*Dekker*),33,29(1988).
[129] Marko,L. ,*J. Organomet. Chem.* ,380(1～3),429(1990);*J. Organomet. Chem.* ,357(1～3),481(1988).
[130] Russell,M. J. ,*Spec. Chem.* ,8(5),398(1988).
[131] Bhura,P. I. ,*Chem, Age.* (India),38(3),101(1987).
[132] Rode,E. J. ,et al. ,*J. Catal.* ,96(2),563(1985).
[133] Рыжаков,В. А. ,Хим. пром. ,(10),723(1989).
[134] 化工部标准所,《化工产品质量标准》,438～439页,1985年(内部资料)。
[135] 毛华灏,《主要有机产品各国标准对照手册》,化学工业出版社,1986年。
[136] 《工业企业设计卫生标准,TJ36-79》,中国建筑工业出版社,1980年。
[137] 吉林省图书馆,《国外环境标准选编》,中国标准出版社,1984年。
[138] "Directory of Chemical Producers",SRI International,Menlo Park,1986.
[139] 化学工業日報,[16727],1(1990).
[140] 化学,45(6),1(1990).
[141] *BCN*,54(1412),13(1990).
[142] *Process. Eng.* ,69(6),5(1988).
[143] *BCN*,53(1401),9(1989).
[144] *Chem. Week*,145(20),64(1989).
[145] *BCN*,48(1274). 25(1987).
[146] *Hydrocarbon Process.* ,67(5),33(1988).
[147] *Chem. Week*,144(6)32(1989).
[148] *Chem. Week*,146(10)67(1990).
[149] *Process Technology*,71(4),21(1990).
[150] 许际清,石油化工,15(3),184(1986)。
[151] 贾桂芝,吉林石油化工,(1),45(1990)。
[152] 于兴芬,齐鲁石油化工,17(1),57(1989)。

dingsuan

丁 酸 Butyric Acid

见羧酸。

dingwan

丁 烷 Butanes

见烃。

dingxi

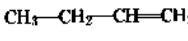
丁　烯　Butylenes

金士夷　天津大学化学工程系

1. **概述** …… 621
2. **物理性质** …… 622
3. **化学性质** …… 623
3.1. 加成反应 …… 623
3.1.1. 烷基化反应 …… 623
3.1.2. 卤素加成 …… 623
3.1.3. 与卤化氢加成 …… 624
3.1.4. 加氢反应 …… 624
3.2. 氧化反应 …… 624
3.3. 脱氢反应 …… 625
3.3.1. 氧化脱氢 …… 625
3.3.2. 催化脱氢 …… 625
3.4. 异构化反应 …… 625
3.5. 金属化反应 …… 626
3.6. 聚合反应 …… 626
4. **生产方法** …… 627
4.1. 石油炼制 …… 627
4.2. 蒸汽裂解 …… 629
4.3. 正丁烷和异丁烷脱氢 …… 629
4.4. 哈尔康(Halcon)法生产高纯度异丁烯 …… 631
4.5. 乙烯双聚 …… 632
4.6. 烯烃歧化 …… 633
4.7. 分离与精制 C_4 馏分 …… 633
4.7.1. 异丁烯分离 …… 633
4.7.2. 正丁烯异构体分离 …… 637
5. **产品规格** …… 639
6. **分析方法** …… 639
7. **贮运** …… 640
8. **毒性与安全** …… 640
9. **用途** …… 640
9.1. 正丁烯 …… 640
9.1.1. 丁烯脱氢制丁二烯 …… 640
9.1.2. 制仲丁醇和甲乙酮 …… 640
9.1.3. 合成顺丁烯二酸酐 …… 640
9.1.4. 合成聚1-丁烯 …… 641
9.1.5. 其它用途 …… 641
9.2. 异丁烯 …… 641
9.2.1. 异丁烯二聚物、三聚物 …… 641
9.2.2. 丁基橡胶 …… 641
9.2.3. 聚丁烯 …… 641
9.2.4. 聚异丁烯和其它异丁烯共聚物 …… 641
9.2.5. 合成甲基丙烯酸酯 …… 642
9.2.6. 合成 β-甲基环氧氯丙烷 …… 642
9.2.7. 合成异戊二烯 …… 642
9.2.8. 合成甲基丙烯腈 …… 642
9.2.9. 合成烷基酚 …… 642
9.2.10. 合成对二甲苯 …… 642
9.2.11. 合成庚烯 …… 642
9.2.12. 合成新戊酸 …… 642
参考文献 …… 642

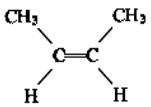
1. 概　述

丁烯(butylenes; butenes)有四种异构体，即1-丁烯、顺-2-丁烯、反-2-丁烯及异丁烯。其化学结构式如下：



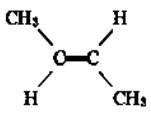
1-丁烯

[106-98-9]

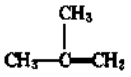


顺-2-丁烯

[590-18-1]



反-2-丁烯 [624-64-6]



异丁烯 [115-11-7]

丁烯含有碳—碳双键，因此比丁烷具有更多的同分异构体。它不仅含有碳架异构和双键位次异构等异构体，同时还存在顺、反异构体。

丁烯的主要来源有四个方面：

(1) 石油炼厂的 C_4 烃　包括催化裂化气、热裂化气、焦化气、重整气等中的 C_4 烃。

(2) 石油裂解制乙烯的联产 C_4 馏分　一般为乙烯量的30～50%。

(3) 油田气（天然气）或油田开采伴生气中的 C_4 烃其组成为饱和烃。

(4) 其它联产物　如 α-烯烃联产。

由于各国资源情况不同，丁烯来源也有所不同。美国石油和天然气资源均较丰富，故以炼厂气和丁烷脱氢生成物为其主要原料资源。西欧和日本由于石油资源贫乏，则以炼厂气和石油裂解联产 C_4 馏分中得到丁烯。中国目前的丁烯来源亦为炼厂气和石油裂解联产的 C_4 馏分。

2. 物理性质

丁烯无色，难溶于水，能溶于有机溶剂。四种异构体的物理性质如表1所示[1]。

表1 丁烯物理性质[2~4]

性质		1-丁烯	顺-2-丁烯	反-2-丁烯	异丁烯
分子量		56.104	56.104	56.104	56.104
液体密度 ρ (20℃)，g/L		588.8	615.4	598.4	587.9
蒸气密度（常压，15.6℃），kg/m^3		2.368	2.368	2.368	2.368
粘度（20℃，气体），Pa·s		7.0×10^{-6}		6.9×10^{-6}	7.3×10^{-6}
熔点，℃		−185.35	−138.922	−105.533	−140.337
沸点，℃		−6.25	3.718	0.88	−6.896
折射率 n_D^{20}（−25℃）		1.3803	1.3932	1.3842	1.3814
蒸气压 p，kPa	公式	$\lg P=A-B/t+C$			
	温度范围 t，℃	−82～13	−73.4～23	−76～20	−82～12
	安托尼常数 A	7.7180	7.74436	7.74462	7.71644
	安托尼常数 B	926.1	960.10	960.80	932.20
	安托尼常数 C	240.0	237.0	240.0	240.0
临界温度，℃		146.4	162.43	155.48	144.75
临界压力，kPa		4022.6	4205.0	4103.6	4000.3
临界体积，L/mol		0.240	0.234	0.238	0.239
汽化热，J/g					
25℃		359.21	359.08	380.87	367.46
沸点		391.18	416.74	406.18	394.78
燃烧热（101.325kPa，25℃），J/mol		2.524×10^6	2.515×10^6	2.512×10^6	2.507×10^6
定压比热容，J/kg·K					
25℃下理想气体		1528.9	1408.7	1567.5	1590.5
101.3kPa液体		2300.3	2251.7	2277.3	2338.0
表面张力 $\sigma_{20℃}$，$10^{-3}N/m$		0.0125	0.01507	0.01343	0.01242
RT/PV 偏差系数（15.6℃，101.3kPa）		1.0320	1.0359	1.0358	1.0320
爆炸极限，%（体积）					
上限		9.3	9.7	9.7	9.7
下限		1.6	1.75	1.75	1.75

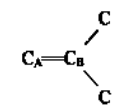
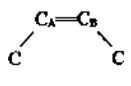
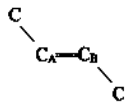
3. 化学性质

丁烯具有典型的烯烃化学性质，其主要反应是加成反应、异构化反应和聚合反应。

3.1. 加成反应[5]

丁烯的加成反应是各种原子或原子团分别加到双键两个碳原子上的反应，有亲电子加成和自由基加成两类。通过双键加成，可以合成众多的有机化合物。对同一加成反应，各丁烯异构体的反应速率彼此并不相同。因为双键周围的取代基团排列不同，产生的电子密度、极性和空间效应也不同，表 2 综合地给出了两种效应度量的^{13}C 的核磁共振化学位移的数值[6]。碳原子的高位移表示它的电子密度高，而碳原子之间的位移差别大，则表明它具有较高的极性。水合中的这些数据和计算出的活化能都是与实验结果一致的。这里假设水合中的正碳离子形成（质子加成）是速率控制步骤。因此，HX（H_2O，ROH，HCl）对丁烯的简单亲电子加成生成 Markovnikov 加成产物。其反应的相对速率为异丁烯≫1-丁烯＞2-丁烯。同样，在丁烯异构体的聚合反应中，反应的相对速率为异丁烯≫1-丁烯＞顺-2-丁烯＞反-2-丁烯。反应中的这个差别使得有可能用亲电子化学反应来选择异丁烯反应，并成为用硫酸从混合物中萃取异丁烯的分离基础。例如在 30℃条件下萃取，异丁烯与 45～60%浓度 H_2SO_4 反应的速率大约是 1-丁烯和 2-丁烯的 1000 倍[7]。从表 2 所示的活化能数据可知，虽然 HX 对 1-丁烯和 2-丁烯的加成速率不同，但是其产物是相同的，即 2-取代丁烷。因此，去除异丁烯后用其余的 2-丁烯和 1-丁烯混合物进行水合反应产生仲丁醇。

表 2　丁烯的^{13}C 核磁共振位移和水合速率[2]

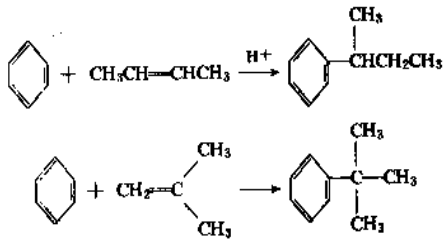
丁　烯	^{13}C NMR①位移 ppm		水合活化能 E_a kJ/mol	
	A	B	A	B
$C_A=C_B-C-C$	80.4	53.5	188	145
	82.0②	50.4②	711	108
	69.1	69.1	203	203
	67.7	67.7	203	203

① 以 CS_2 为外标参比物。

② 由内插得到。

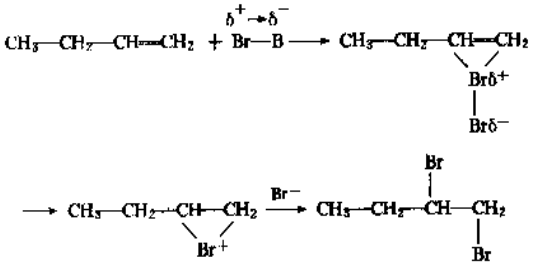
3.1.1. 烷基化反应

芳烃化合物与丁烯的烷基化反应多在酸性催化剂作用下进行。它的相对速率和产物结构，同样遵循一般加成反应的原则，即 1-丁烯和 2-丁烯生成仲丁基衍生物，异丁烯生成叔丁基衍生物。



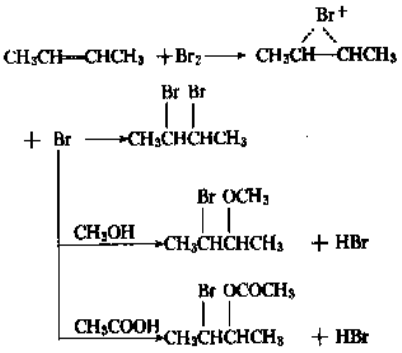
3.1.2. 卤素加成

卤素与丁烯反应可生成二卤代丁烷，反应是分步进行的，以溴化反应为例：



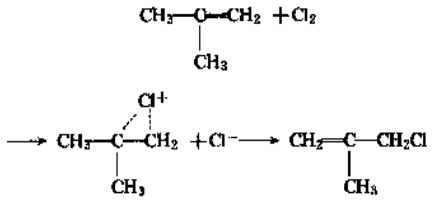
加成反应是主体有择转移，三价溴离子起着固定作用，环状的结构，顺、反-2-丁烯生成各种旋光异构体[8,9]。第一步，当溴分子与丁烯分子接近时，受到烯烃 π 电子供电的影响，溴分子中 σ 键发生极化，σ 键上的电子云向远离烯烃 π 键的方向偏移，使离 π 键较远的溴原子带有部分负电荷，而靠近 π 键的溴原子带有部分正电荷，形成不稳定的络合物。一般把这种不稳定的络合物称为 π 络合物。π 络合物继续极化使溴溴键断裂而形成一个环状中间体（也称为 σ 络合物）和一个溴负离子。

如以甲醇[10]或乙酸[11]溴化处理，逐步生成溴代甲氧基和溴代乙酸基衍生物及二溴化物，即溴负离子或 OCH_3、$OCOCH_3$ 基团进攻溴鎓离子中碳原子。



但是氯的加成比较困难，因为反应中间物失去一个

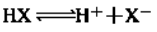
质子而很稳定，再不像与亲核性或一个阴离子反应那样容易。

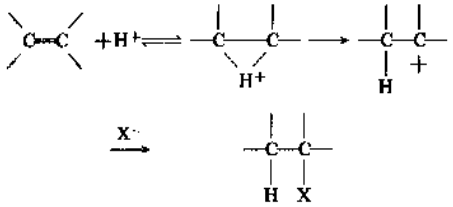


这种反应方式被认为是由于高度空间排列的障碍而违背与阴离子反应途径[12]。

3.1.3. 与卤化氢加成

丁烯的卤化氢加成反应历程与卤素加成相似，也是离子型的亲电子加成反应，分两步进行，首先进攻的是质子。

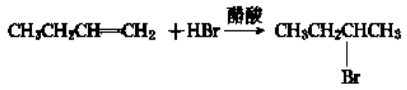




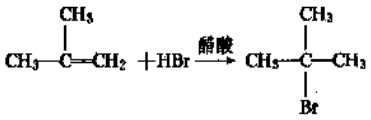
卤化氢在双键上加成的活泼性次序，一般为：

$$HI>HBr>HCl$$

实验证明，丁烯与卤化氢加成是属于不对称加成，符合Markovnikov规则[12]。



80%



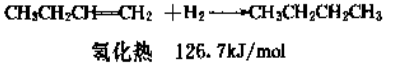
100%

自由基加到1-丁烯上，像HBr，RSH和H_2S加到其它烯烃上的情况一样[13~15]，最终可期望生成取代衍生物。

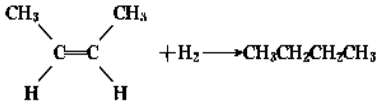
水合反应也可视为HX型加成反应（HOH），丁烯在催化剂作用下，可直接水合为相应的丁醇。

3.1.4. 加氢反应

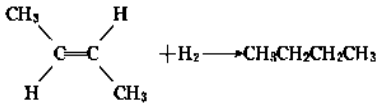
加氢反应是一个放热反应。对不同异构体来说，反应条件相同，试剂相同（都加一分子氢）而产物亦相同。但是，根据精确测定，不同丁烯异构体化合物的氢化热并不完全相同。



氢化热 126.7kJ/mol



氢化热 119.5kJ/mol



氢化热 115.4kJ/mol

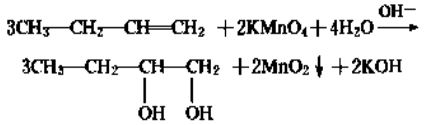
2-丁烯之所以氢化热小，能量较低，相对比较稳定，主要是2-丁烯有六个碳氢σ键与双键共轭，而1-丁烯只有两个碳氢σ键与双键共轭。因此，2-丁烯离域较充分，离域大，体系较稳定。2-丁烯中反式比顺式更稳定，这主要归因于顺式的两个甲基处于双键同侧时，比较拥挤而产生了张力，因此能量较高，相对稳定性差。

丁烯加氢生成相应的烷烃有重要的实用价值。如炼油过程中所得粗汽油，常含有少量活泼的烯烃，容易发生氧化，聚合反应而生成杂质，影响油品质量。加氢处理可将丁烯转变为丁烷而提高油品质量。

3.2. 氧化反应

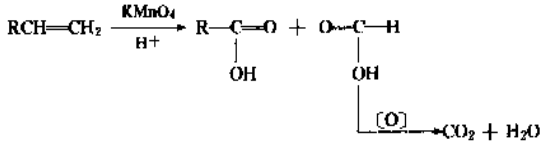
丁烯的氧化反应分为两类，一类是氧对双键的加成反应，另一类是丁烯分子中较活泼的α氢原子的氧化。

以稀、冷高锰酸钾碱性水溶液氧化丁烯，丁烯双键中的π键被打开，氧化成α-二元醇。



MnO_2为褐色沉淀，生成的二元醇容易进一步氧化而使反应难于控制，因此可利用此反应通过颜色变化来检验烯烃和其他含碳-碳不饱和键化合物的存在。

如果用酸性高锰酸钾溶液作氧化剂，则不仅π键打开，而且σ键也断裂，不仅双键被氧化，与双键直接相连的碳氢键也被氧化。



除CH_2二基得到CO_2和水外，RCH二基氧化可得到羧酸；R′—C(—)— 基氧化得到酮。据此可推测丁烯异构体的分子结构。

3.3. 脱氢反应

在制造丁二烯的生产过程中，丁烯氧化脱氢和丁烯催化脱氢是常用的生产方法，这也是工业上丁烯最广泛用途之一。

3.3.1. 氧化脱氢

正丁烯在400～500℃，通过催化氧化脱氢，可生成丁二烯。

$$C_4H_8+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow C_4H_6+H_2O$$

$$\Delta H^0_{720K}=-125.4kJ/mol$$

不同结构的异构体，反应速度不同，其相对速度为：

1-丁烯＞顺-2-丁烯＞反-2-丁烯

但在反应条件下，后两种异构体迅速地异构化为1-丁烯而参与氧化脱氢反应。因此，异构体的组成对反应速度无关。

丁烯氧化脱氢时，还会生成有害的醛酮类含氧化合物，氧化脱氢催化剂的研究，其主要目的是为了抑制有害副产物的生成，以提高反应的选择性和收率，目前已达到选择性＞90%，转化率＞80%的水平。

3.3.2. 催化脱氢

丁烯催化脱氢生产丁二烯的反应是：

$$C_4H_8\longrightarrow C_4H_6+H_2$$

表3为不同温度及压力下1-丁烯脱氢生成丁二烯的平衡转化率。

表3　不同温度和压力下1-丁烯脱氢生成丁二烯的平衡转化率

反应温度，℃	平衡转化率，%	
	101kPa (1atm)	10kPa (0.1atm)
500	12	38
600	31	70
700	60	93

丁烯催化脱氢的经济合理原料应含丁烯80～95%，因此需要将不同来源的C_4馏分进行分离以得到高浓度的丁烯。

丁烯催化脱氢过程中，原料丁烯中要混合大量水蒸气以降低烃分压，以增加丁烯的转化率和生成丁二烯的选择性。最初采用的催化剂含氧化镁72.4%、三氧化二铁18.1%、氧化铜4.6%、氧化钾4.6%，后来逐渐为选择性更高的Shell 205及Dow B型催化剂所代替。

由于催化脱氢成本较高，目前此法已趋于淘汰。

3.4. 异构化反应

将丁烯中某一异构体异构化以增加另一异构体的产量，这在工业上的实际意义不大。但因它们的生成反应和异构化在石油炼制过程中总是伴随发生，使异构化过程得到广泛研究。如异丁烷与丁烯蒸气用HF作催化剂进行烷基化，2-丁烯含量最大时，辛烷值也最高。还有，在异丁烯混合物中，将高浓度的1-丁烯异构化为2-丁烯，可以使它们的分离顺序简化[16]。目前已有若干文献讨论了这个课题[17～19]，表4给出的是温度在300～1000K范围内在热力学平衡下各丁烯异构体的分配[20]。

表4　各丁烯异构体平衡分配比

(理想气体，101.3kPa)

温度 K	%（摩尔）				
	正丁烯				异丁烯
	1-丁烯	顺-2-丁烯	反-2-丁烯	总正丁烯	
300	0.4	3.8	11.8	16.0	84.0
400	1.9	8.3	18.0	28.2	71.8
500	4.5	11.9	21.6	38.0	62.0
600	7.5	14.4	23.4	45.3	54.7
700	10.8	15.8	24.2	50.8	49.2
800	14.0	16.6	24.5	55.1	44.9
900	16.9	17.0	24.6	58.5	41.5
1000	19.6	17.2	24.4	61.2	38.8

对于顺-2-丁烯⇌反-2-丁烯（顺-反异构化）、1-丁烯⇌2-丁烯双键位移和正丁烯⇌异丁烯（骨架异构化）这三种异构化，需要某些特定的反应条件。当双键的位置被移动，顺-反异构化也就发生了。而当碳的结构被重排时，其产物为丁烯混合物。因此，在1-丁烯异构化为2-丁烯时使用固体催化剂，首先形成顺式异构体。

以路易斯酸（Lewis acid）、Bronsted酸、金属氢化物、分子筛、分散的钠和钾以及光作催化剂，在广泛范围内有效。表5概括了丁烯异构化的典型例子及其作用。通常骨架异构化作用要求用酸作催化剂，并伴随有聚合反应、裂化和加氢转化，典型的是碳正离子中间体。用碱和金属作催化剂时伴随着高选择性的双键位移。

表5　丁烯异构化的典型及其作用

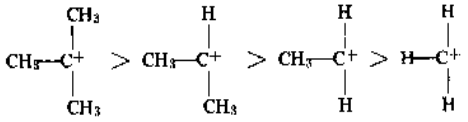
异构化类型		温度，℃	参考文献
顺-2-丁烯⇌反-2-丁烯			
催化剂	Co，γ射线	常温	[21]
	汞弧	常温	[22]
	SO_2吸附于NaX和KL沸石上	24.5	[23]
	Na丝光沸石和多孔耐热耐蚀玻璃	61.5	[24]
	乙酰丙酮Pd-SiO_2		

续表

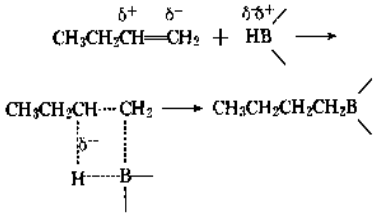
	异构化类型	温度，℃	参考文献
	1-丁烯⇌2-丁烯		
催化剂	$Na·Al_2O_3$	-60	[25]
	$Pt-SiO_2-Al_2O_3$	-10	[26]
	$SnCl_2$〔$(C_6H_5)_3P$〕$_2NiX_2$	0	[27]
	$RhCl_3-SnCl_2-CH_3OH$	常温	[28]
	$Cl_2(Bu_3P)_2Ni$ ($C_2H_5)_2AlCl-SiO_2$	常温	[29]
	$BF_3-Al_2O_3$	常温	[30]
	NaX 和 HY 沸石，Al_2O_3 和 SiO_2	24.5	[23]
	BF_3-H_2O	25	[31]
	60%H_2SO_4	73	[32]
	85%H_3PO_4	73	[32]
	$F-Al_2O_3$	200	[33]
	Ga_2O_3	190～330	[34]
	碘	200～250	[35]
	$KOH-Al_2O_3$	350	[36]
	$ZnCrFeO_4$	465	[37]
	$ZrO_2-\eta-Al_2O_3$	540	[38]
	丁烯⇌异丁烯		
催化剂	$HCl-\gamma-Al_2O_3$	350～450	[36]
	$\alpha-Al_2O_3$	450	[36]
	$Pt-Al_2O_3-SiO_2$	475	[39]
	SiO_2	520	[40]

3.5. 金属化反应

不对称加成规则，可以认为是由于第一步反应产生的正碳离子活性中间体的稳定性引起的。也就是正碳离子中间体越稳定，则反应越容易进行。正碳离子的稳定性是与其结构有关的。一般正碳离子稳定性按次序排列如下：



通过简单的四中心过渡态进行金属取代反应。由于金属粒子是缺电子型，所以金属主要是固定在1-丁烯和异丁烯两者中末端的碳原子上。



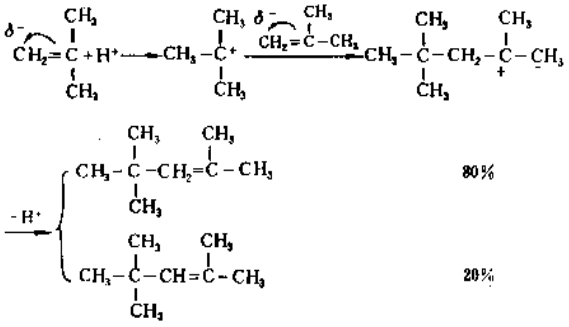
可以预想，丁烯异构体在金属取代反应中的反应速率有很大的不同，尤如硼氢化和羰基化 HCO $(CO)_4$的加成反应一样。如二仲异戊基甲硼烷对顺-2-丁烯的加成速率，大约是反-2-丁烯加成速率六倍。

由金属取代形成的中间体反应过程由动力学控制或热力学控制。因此，二甲硼烷对2-丁烯的加成，其初始生成的产物是三仲丁基甲硼烷。如果加热或者允许进一步反应，则大约93%的这个产物会异构化为三丁基甲硼烷，而此产品本来是从1-丁烯得到的[41]。在羰基反应中可观测到类似的结果，但其机理更为复杂，因为异构化的相对速率和反应中间产物的羰基化速率均取决于温度及氢和一氧化碳的压力[42]，这些反应对空间因素也相当敏感。如1-丁烯与二仲异戊基甲硼烷，开始生成的产物有99%取代在1-位置[43]，类似情况还有异丁烯羰基化得到的产物，约为93%异戊醇和3%新戊醇[44]。此外，异丁烯和铝氢化物反应只能生成三异丁基铝。

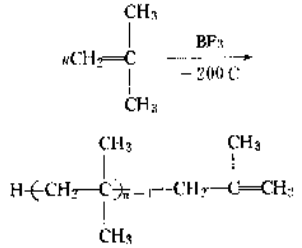
3.6. 聚合反应

根据单体的结构、催化剂和反应条件的不同，由丁烯聚合反应的主要产品有：丁基橡胶、聚1-丁烯和聚异丁烯（见橡胶 2. 合成橡胶；聚烯烃）和丁烯的二聚、三聚物。

如异丁烯在100℃，以50%硫酸作催化剂时可聚合生成二聚体，其反应历程是：



如果在低温下，用三氟化硼作催化剂，则可以使异丁烯聚合为高聚丁烯。



随反应条件不同，分子量从500到200，000不等，高聚异丁烯可作橡胶材料。

聚合反应通常是由酸性物质、齐格勒-纳塔（Ziegler-Natta）型催化剂和其它各种引发剂引发的。

酸引发剂也称为阳离子引发剂，因为它们常生成碳阳离子中间体诱导聚合反应的[45～46]。Brönsted 酸，如硫

酸、磷酸、二羟基氟硼酸和钼酸等，可作为丁烯的低聚物引发剂，但不能得到高分子量的聚合物。更为常用的是路易斯酸，如 BF_3，$AlCl_3$，$AlBr_3$，$TiCl_4$，$SnCl_4$ 等；以及有关的电子接受体，如三烷基铝和烷基铝卤化物。大多数路易斯酸需要一个共引发剂，如水、甲醇、醋酸、盐酸、氢溴酸、某些烷基化卤化物或卤素。许多具有酸性表面的固体也可以引发丁烯的聚合反应，如天然粘土、合成沸石、硅铝、活性炭以及磷酸与硅藻土的反应产物[48]。但是它们中的大多数只能生产低聚物，只有很少几个固体酸催化剂才可以生产平均分子量达到几千的聚异丁烯[48]。路易斯酸最为重要，因为用它可以生产高分子量的聚异丁烯。为了提高聚合反应速率或者在给定温度条件下增加聚合物的分子量，可以将引发剂和共引发剂联合使用，也可以对引发剂系统进行改性[49]。

第二类型引发剂包括齐格勒-纳塔催化剂，虽然它能引发所有的丁烯异构聚合，但只有对 1-丁烯的聚合反应具有实际意义，即能得到高分子量的，有规立构的聚 1-丁烯，作为优质塑料使用[50]。

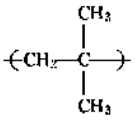
丁烯还有许多其它类型的引发方式，其中包括热引发（只能生产低聚物）[51]，高能辐射[52,53]以及紫外线照射等[54]。

丁烯单体聚合是放热反应，所放出的热量在 50～57kJ/mol 范围。阳离子聚合的热力学方面问题在文献[55～57]中作了评论。关于阳离子聚合的速率所知较少[58]；提高温度，可使反应速率增加，同时聚合物的分子量减小；在一定温度范围，对分子量的对数值与聚合温度的倒数之间，建立了阿伦尼乌斯（Arrhenius）关联式。

异丁烯是丁烯异构体中最易反应的，所有上述引发剂通常在很低温度下都可以诱发其单体聚合。用较活泼引发剂可以极迅速引发异丁烯的聚合反应。适当选择引发剂和聚合温度可使异丁烯聚合体的分子量在 100 到几百万的范围内变化。用齐格勒-纳塔催化剂使 1-丁烯聚合可得到高分子量的塑性产品，但是用阳离子引发剂则只能得到低聚物或粘性液体产物。1-丁烯的阳离子聚合反应比异丁烯的聚合反应要慢得多。顺-2-丁烯异构体更不易反应，用路易斯酸也只能得到低聚物。用齐格勒-纳塔催化剂不可能直接使之聚合，而是在慢速下将它异构化为 1-丁烯，并成为聚 1-丁烯。用阳离子引发剂引发反-2-丁烯不能聚合，但与顺-2-丁烯一样，在齐格勒-纳塔催化剂存在下能得聚 1-丁烯[59]。

异丁烯能与许多单烯烃和二烯烃（例如丙烯、丁烯、苯乙烯、α-甲基苯乙烯、β-蒎烯、异戊二烯等）形成共聚物[60,61]。共聚物分子量比异丁烯均聚物的分子量低得多，使用自由基引发剂时，异丁烯和氯乙烯、醋酸乙烯、丙烯腈、丙烯酸酯，顺丁烯二酸酐等很容易发生共聚[60]。

就丁烯均聚物的化学结构已进行过广泛的研究。聚异丁烯具有如下规则骨架：



但实际上可能还略有差别[61,62]。

阳离子聚合反应形成的 1-丁烯和顺 2-丁烯聚合物结构很不规则。它们是异构化聚合产物，在链增长过程中包含有分子内的氢化物转移[63]。1-丁烯聚合物在聚合反应过程中具有损失不饱和键现象的倾向，这可能是由于分子内部靠近聚合物双键的叔碳原子发生了分子内烷基化的结果[63]。

4. 生产方法

工业生产的丁烯几乎都是从以下两个加工过程的副产品中得到的，如图 1 所示。

（1）炼油生产中为提高油品产量和质量而进行的催化裂化或热裂化过程的副产品；

（2）用天然气或石油加工油品等饱和烃进行蒸汽裂解生产化工原料烯烃的副产品。

从以上两类生产过程中得到的丁烯，其产率将随原料品种和加工方法的不同而变化，如表 5 所示。一般情况是，由汽油或沸程范围为 343～565℃的原油馏分进行催化裂化得到的丁烯产率最高。采用渣油（沸点 565℃以上不能再蒸馏的原油馏分）进行催化裂化或热转化，可能是今后获取大量丁烯的主要来源。

其它的工业方法，常是用来生产某一种丁烯异构物、丁烯混合物或二者兼而有之。其中有如：丙烯氧化生产环氧丙烷联产异丁烯；丁烷和异丁烷脱氢；烯烃歧化；乙烯齐聚等。这些生产方法也都可以成为获得丁烯的来源。

4.1. 石油炼制

石油炼制中的催化裂化和热裂化过程，均有丁烯、丁烷、异丁烷以及少量丁二烯等 C_4 馏分产生（如图 2 所示）。由于丁烯可进一步反应生成其它化合物，所以催化剂类型的选择和对操作条件控制的程度都决定着产品的分配比例与 C_4 馏分总收率[64]。因此，表 6 中所给出的产率和组成仅是近似的。通常的方法是粗柴油的流化床催化裂化。在此过程中，粗柴油在反应温度为 450～565℃时与流化的催化剂接触，接触时间为 5～120s，反应操作压力约为 253～405kPa（2.5～4atm）。常用的裂化催化剂主要是硅铝酸盐分子筛（或精制的天然抑人工合成的白土）。

用常压蒸馏可把丁烷-丁烯（B-B）馏分从 C_3 和 C_5 烃中分离出来。由于精馏分离的程度不一，B-B 馏分中还会含有一定浓度的 C_3 和 C_5 烃组分。

原油经常减压蒸馏处理后，粗柴油和渣油的比重较大，因此，采用渣油催化裂化和热裂化[65]，既提高了经济效益又使原油中的重组分得到更好的利用。

延迟焦化和灵活焦化这两个热裂过程[66,67]，对生产丁烯和丁烷具有不同的选择性。灵活焦化可生产更多的丁烯，因为它采取较高的反应温度（大约550℃，而延迟焦化为450℃）。两个生产过程的操作压力都比较低（300～600kPa）。由于是自由基反应，从热裂化的机理看，对产生支链烯烃和饱和烃没有高选择性，而从碳阳离子催化过程的作用机理看，则具有对上述产物的高选择性。因此，热裂过程所得的1-丁烯是丁烯的主要异构体（见石油炼制）。

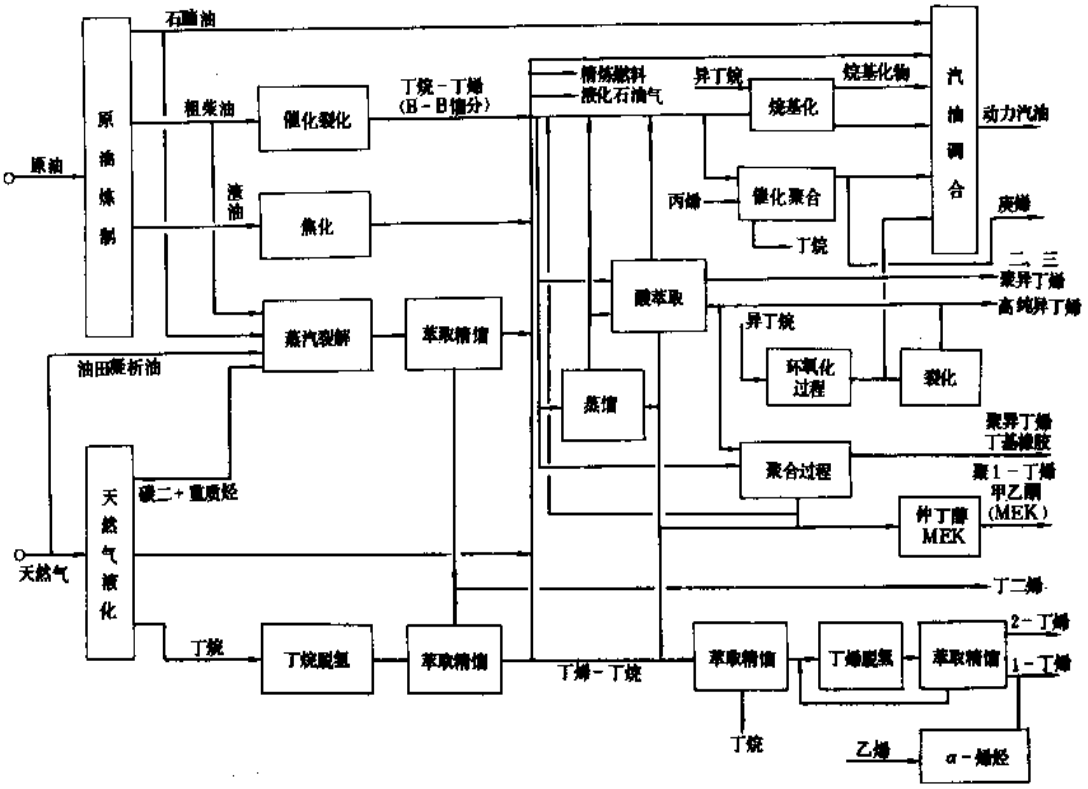


图1 石油炼制—石油化工联合系统典型的生产流程

表6 不同原料与加工方法得到C_4馏分的典型组成和产率[3]

丁烯产率	催化裂化			渣油热裂化				蒸汽裂解	
	粗柴油		渣油	延迟焦化		灵活焦化		石脑油、轻油	
原油量的%（重量）	0.5～5		1.5～3	0.1～0.6		0.15～0.8			
进料量的%（重量）	3～10		3～5	1～1.5		1.5～2		0.4～5	
C_4组分	C_4馏分，%	烯烃，%	C_4馏分，%	C_4馏分，%	烯烃，%	C_4馏分，%	烯烃，%	C_4馏分，%	烯烃，%
丁烷	7～13		7	47		14～23		2～5	
异丁烷	28～52		14～18	12		5		0.6～1.5	
异丁烯	8～26	23～40	79	16	40	13	18～20	22～27.4	48
1-丁烯	7～8	12～20	79	13	31	17	24～26	14～16	30
顺-2-丁烯	20～31	48～57	75～79	5	12	35～42	54～58	4.8～5.5	10
反-2-丁烯	20～31		79	7	17			5.8～6.5	12
1,3-丁二烯	0.1～0.5			0.5		7～9		37～47.5	

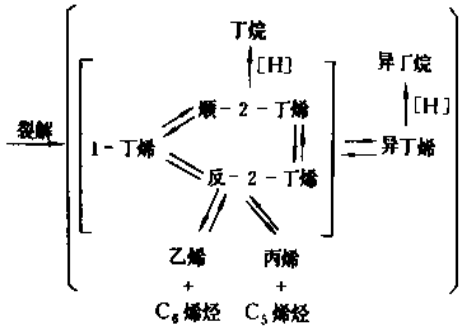


图2　催化裂化各丁烯异构体反应关系

4.2. 蒸汽裂解

烃类裂解过程的特点是强吸热反应，需在高温下进行，反应温度一般高于750℃，并且要求停留时间短、烃的分压低。为满足工艺上短时间内将原料迅速加热至所需温度，并供给裂解反应所需的大量热能的要求，必须采用合适的裂解方法和设备。目前，世界各国工业上多采用水蒸气作稀释剂的管式炉裂解法（简称蒸汽裂解），见图3。

在蒸汽裂解中，由于所用原料类型不同，选择的反应条件不同，所得丁烯的产量也不相同。典型的数据见表7。

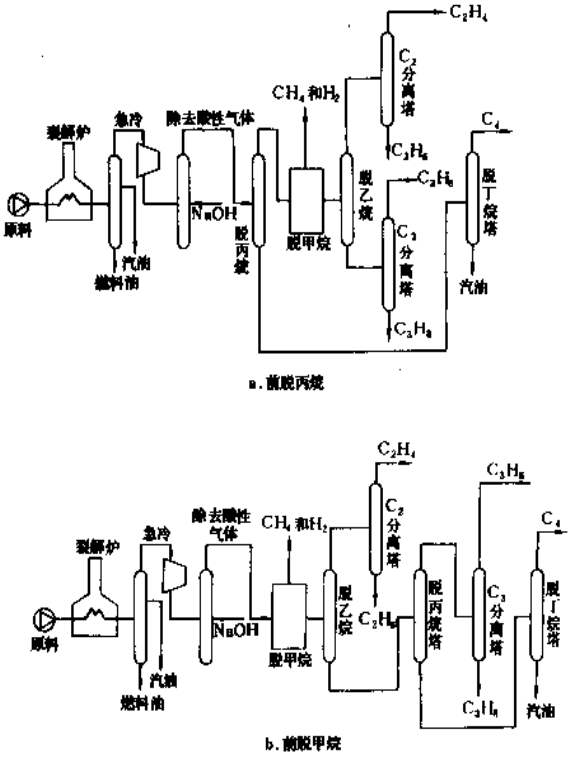


图3　蒸汽裂解流程图

表7　不同原料蒸汽裂解的丁烯收率

原料	乙烷	丙烷	丁烷	轻石脑油	轻粗柴油
丁烯收率%（重量）	0.4	1.4	1.6	4.1	5.0

由表7可见，以轻烷烃为原料而进行的蒸汽裂解，其丁烯的产率低，无多大的回收价值。要增加丁烯产量就必须采用重质原料。从表6可见，对于所有同类裂解原料，丁烯组成差别不大。另外，由蒸汽裂解产生的丁烯中异丁烯和1-丁烯的量，比由催化裂化产生的丁烯中的相应的量要多得多。

选择合适的裂解条件可使烯烃产率提高，典型的裂解条件为：蒸汽对原料的重量比为0.3∶10；裂解炉管出口温度为760～870℃；裂解操作压力应略高于100kPa。对乙烷和丙烷裂解规定的停留时间为1.0s；用较重原料时，停留时间要缩短到0.1～0.4s。裂解气从反应器排出后要快速急冷，以防止发生二次反应降低了所得的烯烃产率。冷却后的气体经压缩、分离，得到各种烯烃产品。根据原料性质及经济原则，通常选择图3所示的两个流程之一（前脱甲烷或前脱丙烷）。

含有丁烯的C_4混合气，在脱丁烷塔中作为塔顶产物分离出来，这里对于C_4和C_5烃是清晰分离。乙烯和丙烯作为主要产品回收，并得到含有一定量丁二烯的丁烯混合物[68～71]。

4.3. 正丁烷和异丁烷脱氢

正丁烷脱氢制正丁烯是为满足工业需要丁二烯而发展起来的。因此，脱氢的目的就不仅是为了得到正丁烯；即便对正丁烯进行了分离精制，也常需将其一部分制成丁二烯再转作其它用途。

脱氢反应生成丁烯和丁二烯的平衡转化率为图4所示[72]。

由图4可知，温度在600℃以，反应向丁二烯方向发展。通过脱氢反应生成的丁烯类的热平衡成分比，会因操作条件不同而有所差异，但不会有像脱氢收率那样显著的影响，即有通常的脱氢条件下，1-丁烯与2-丁烯之比为1∶2，2-丁烯中顺-2-丁烯与反-2-丁烯之比为1∶1.3。此时异丁烯的生成较少。

工业上生产丁烯主要是采用Phillips两步法：丁烷脱氢生产丁二烯得到的中间产物[73]，为含有三种丁烯异构体，即含1-丁烯、顺-2-丁烯和反-2-丁烯的混合物。但也可能有进一步的脱氢产物丁二烯存在。此外，不可避免地也有分解副产物存在。

丁烷脱氢反应是吸热反应。

$$n\text{-}C_4H_{10} \rightleftharpoons n\text{-}C_4H_8 + H_2 - \Delta H$$

$$\Delta H^\circ_{298} = 125.52\text{kJ/mol}$$

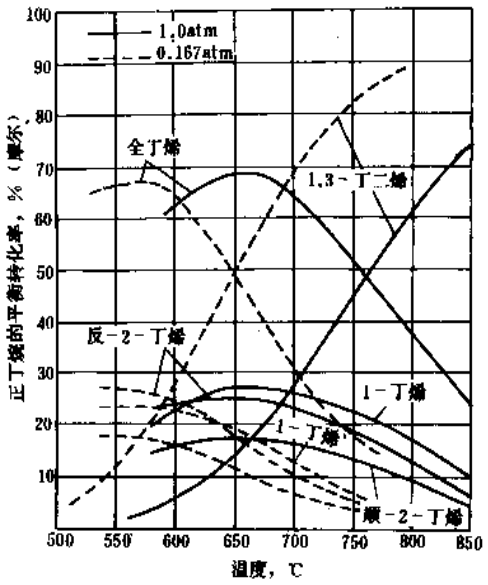


图 4　正丁烷脱氢的平衡转化率

1atm=101.325kPa

全丁烯指顺、反式 1-丁烯，2-丁烯之和

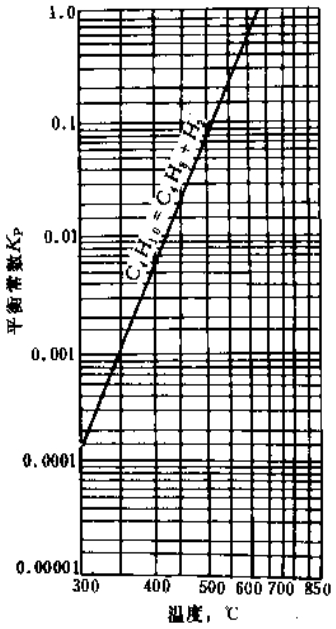


图 5　丁烷脱氢反应的平衡常数与温度的关系

根据热力学关系 $\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)=\Delta H^\circ/RT^2$ 由于 $\Delta H^\circ>0$ 平衡常数是随温度的升高而增大的，因此可以提高反应温度来改善平衡条件，以提高脱氢反应的平衡转化率。丁烷脱氢生成丁烯的化学平衡常数与温度的关系，如表 8 和图 5 所示。但是高温会给脱氢催化剂的选择、供热和设备材料的选择等带来许多困难。因此，必须同时改变其它因素，以便在不太高的温度条件下也能达到较高的平衡转化率。

表 8　丁烷脱氢生成丁烯的温度与平衡常数关系

温度，℃	平衡常数，K_p
273	1.958×10^{-4}
373	8.35×10^{-3}
473	0.14
573	1.27
673	7.451

丁烷脱氢制丁烯的过程在工业上能否实现，关键在于是否能找到一种催化剂对脱氢反应有很好的选择性，较高的活性，易于再生并且热稳定性好。化学元素周期表中第ⅥB族、第ⅤB族和第ⅣB族某些金属元素的氧化物，例如氧化铬、氧化钼、氧化钒、氧化钛对烷烃脱氢皆有催化作用。

异丁烷用三氯化铝催化剂容易脱氢生成异丁烯。

到 80 年代，UOP 公司开发了烷烃催化脱氢的Oleflex法[74]。经改进后的催化剂不仅允许原料中杂质硫的含量较高，而且适用于更大范围内的烷烃脱氢（可以包含乙烷、丙烷、异丁烷、正丁烷、异戊烷、戊烷或者它们的混合物）。其流程如图 6 所示。

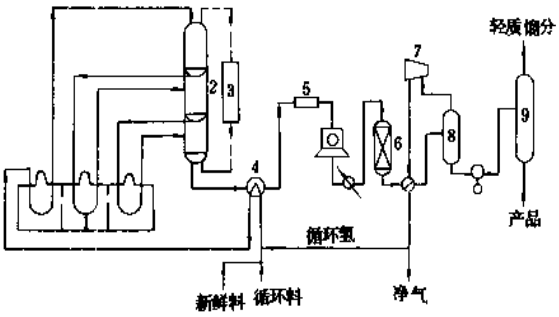


图 6　C_2~C_5 烷烃脱氢的 Oleflex 法工艺流程

1—加热器；2—叠合反应器；3—催化剂再生器；

4—换热器；5—压缩机；6—干燥器；

7—透平膨胀机；8—分离器；9—精馏塔

此法包括反应部分和产品回收部分。反应部分是该法的核心，由反应器、进料加热器、中间加热器、反应器、进料热交换器和催化剂连续再生装置组成。新鲜原料与循环的未转化烃和富氢循环气相混合，加热至预期的反应器进口温度，并且在系列串联的三或四个反应器中转变成相应的单烯烃。物料从最后的反应器出来，与混合料进行热交换，然后去回收部分。作为单独的脱氢

装置，图中只绘出一个典型的产品回收流程。产物经分离从塔底得到产品烯烃和未转化的原料烷烃，然后在下游分离或反应装置中，如丙烷-丙烯分离或甲基叔丁基醚装置中加工。这样，未转化的原料烷烃分离并且循环进入反应器完全转化成目的产品。催化剂连续再生（CCR）系统与铂重整（platforming）方法类同。

图7是典型的异丁烷脱氢中试装置的运转数据。催化剂不经再生连续操作三天以上的转化率和选择性都很稳定。

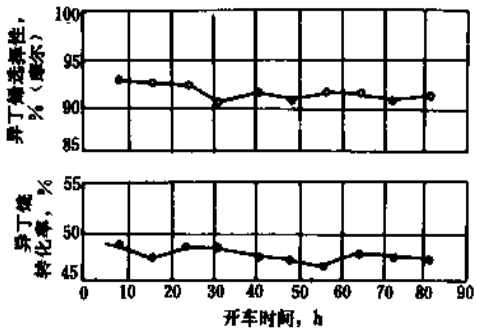


图7　异丁烷脱氢中试装置的转化率和选择性

此法的另一用途是异丁烷选择催化脱氢生产异丁烯；异丁烯再与甲醇反应生成甲基叔丁基醚。这种化合物广泛用于高级无铅汽油，作为提高辛烷值的掺和组分。

富异丁烷原料很少得到。混合丁烷中异丁烷的浓度为20～40%，其余主要是正丁烷，以及少量的丙烷和C_6馏分。不论原料组成如何，将丁烷异构化装置和脱异丁烷塔结合，可以得到富异丁烷原料（其联合流程见图8）。根据脱异丁烷塔回收的异丁烷纯度，或是将由甲基叔丁基醚装置循环的异丁烷直接返回脱氢塔中，或是经过脱异丁烷塔回收正丁烷馏分。

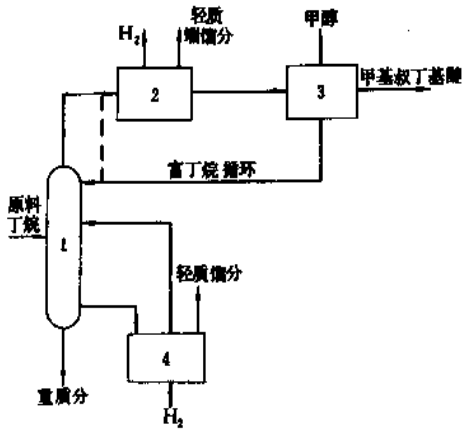
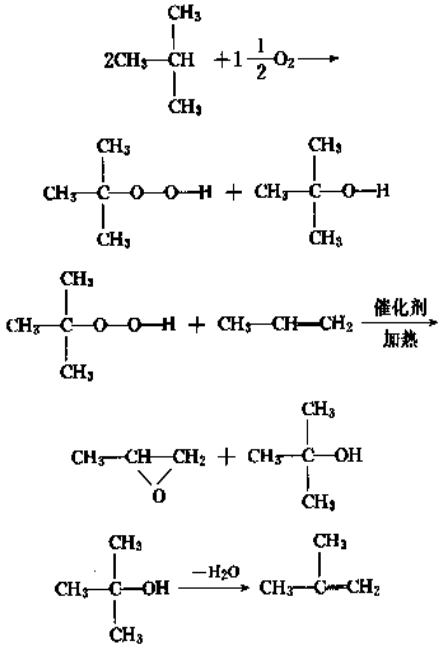


图8　混合丁烷生产甲基叔丁基醚的联合流程示意
1—脱异丁烷塔；2—oleflex装置；
3—甲基叔丁基醚装置；4—丁烷异构化装置

4.4.　哈尔康(Halcon)法生产高纯度异丁烯[75]

1967年在墨西哥城世界石油学会第七届年会上，美国化学家R. Landau首次提出用异丁烷或过氧化氢乙苯，在催化剂存在下制取环氧丙烷并联产高纯度异丁烯或苯乙烯的方法。由于此法的专利权归属“哈尔康”国际公司，故简称“哈尔康法”。此后二十多年，在全世界建立了几十套工业生产装置。其工艺路线是：



两分子的异丁烷用氧气或空气氧化。反应开始时需要有引发剂存在。随着叔丁基过氧化氢的生成，由于有游离基存在，反应可以很快地进行。生成一分子的叔丁基过氧化氢和一分子的叔丁醇；将此混合物与丙烯混合，在催化剂存在下加热，过氧化氢上的氧原子将丙烯氧化成环氧丙烷；自己又生成一个叔丁醇；叔丁醇脱水即成异丁烯。哈尔康法的第一个关键是要将异丁烷制成叔丁基过氧化氢。为了能在无催化剂条件下实现此反应，采取进料液相接触，或异丁烷与至少含20%（体积）的分子氧在较高温度下接触，压力低于6.89×10^6Pa（100psi）。氧化的主要产物叔丁基过氧化氢和叔丁醇的生成量为异丁烷和氧化产物总重量的10～80%。异丁烷纯度最少不能低于50%（重量），工业异丁烷实际含有正丁烷。分子氧是氧与惰性气体的混合，比较理想的是含50%的氧（体积），至少也要含有20%氧，但要避开$O_2/i\text{-}C_4H_{10}$在气相的燃烧或爆炸范围。氧化反应的温度为110～150℃，比较理想的是125～135℃。压力是1.724～2.620MPa（250～380psi），比较理想的是2.413～2.620MPa（350～380psi）。在氧化反应器中，液相可以含有20～90%（重量）的异丁烷和80～10%的异丁烷氧化

物。稳定叔丁基过氧化氢的措施是用碱的水溶液处理。专利认为，正常工业级异丁烷不能用作液相氧化。要想得到高氧化速度，则异丁烷中正丁烷和正丙烷总量要低于3%，即异丁烷纯度要高于97%，最好高于98%。

利用液相氧化反应产生的有机过氧化氢作氧化剂，以钼为催化剂，与丙烯进行环氧化反应，得到环氧丙烷和叔丁醇。R. Landau 提出不饱和烃的环氧化速度比，若 $CH_2{=}CH_2$ 为1，则 $RCH{=}CH_2$ 为24，$RCH{=}CHR$ 为500，$R_2C{=}CH_2$ 为500，$R_2C{=}CHR$ 为6500，$R_2C{=}CR_2$ 非常大。各种钼化合物的催化转化率如表9所示。其进料为过氧化氢叔丁烷＋叔丁醇＋丙烯；催化剂 $\frac{0.006\text{mol 钼}}{1\text{mol ROOH}}$；反应条件为1h，130℃。其它的碱金属化合物，各种钒化合物以及非酸性钼催化剂，均可作为环氧化催化剂用。此法的氧化和环氧化过程中反应均存在着爆炸性危险，必须有保护措施。

此法的原料来源比较丰富，价格低廉，而成品却是极有用的高纯度异丁烯或异丁醇，并同时联产环氧丙烷。在整个过程中，充分有效地利用了中间体（叔丁基过氧化氢）的势能（化学能）、热能及物耗，降低了产品的成本，具有很强的竞争能力。

表9　催化剂类型对转化率的影响

催化剂	ROOH 转化率 %	催化剂	ROOH 转化率 %
无	~2	磷钼酸	67
环烷酸钼	97	磷钼酸锂	45
过钼酸	88	磷钼酸钠	32

4.5.　乙烯双聚[76]

单烯烃双聚的各种催化剂，大多同典型的聚合催化剂一样，包括三步反应历程：引发，增长及转移。以下是采用镍催化剂进行乙烯双聚，生成1-丁烯及2-丁烯混合物的反应机理：

$$NiH + CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[\text{引发}]{} NiCH_2CH_3 \xrightarrow[+C_2H_4]{} NiCH_2CH_2CH_2CH_3$$

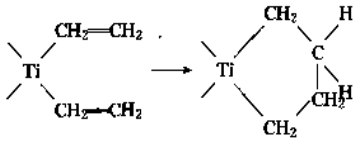
$$NiH + CH_2{=}CHCH_2CH_3$$

$$NiCH_2CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{\text{转移}} CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$$

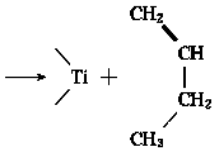
$$NiCH_2CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[\text{增长}]{+C_2H_4} Ni(CH_2)_5CH_3 \longrightarrow \text{齐聚物}$$

这类催化剂的特点是转移反应速度比增压反应速度快，即双聚反应占优势。催化过程中，游离的 H^+ 或 H^- 的存在，使得某些催化剂有异构的能力，从而生成异构混合物。

法国石油学会开发的一种新工艺称为Alphabutol法，可以使乙烯有选择地合成1-丁烯。用的是均相催化剂，即反应物、产品及催化剂都溶解于同一液相之中。Alphabutol法用钛基催化剂或其同系催化剂，可以避免1-丁烯异构化为2-丁烯。因此，与上述的反应历程有所不同，其主要一步是两分子乙烯在钛原子上相接，产生一个钛（Ⅳ）环戊烷物。然后分子内部的 β 氢转移，使之分解成1-丁烯。中间体成环的特性，使之能高选择性地生成二聚体；不过仅在不含H的物质时，才能确保高选择地转变为1-丁烯，而不会异构化成2-丁烯。



Ti（Ⅲ）⟶聚合物



Ti（Ⅳ）⟶二聚物

单独的1-丁烯是不活泼的。只有通过一个金属环状中间体（如上述反应式所示的那样），它才能与乙烯反应，产生三聚物。有人研究过该过程的副反应动力学，指出它的反应速度常数比三聚反应的 k 值高得多。因此可以通过调整乙烯的转化率来限制三聚反应（如图9所示）。

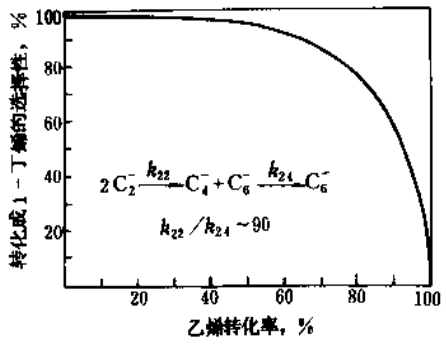


图9　1-丁烯的选择性与乙烯转化率的关系

钛基齐格勒-纳塔型催化剂主要用于乙烯聚合以制

高分子材料。Alphabutol 催化体系是借助于向催化剂配方中加入某一改进剂而制得的。它可以稳定住钛（Ⅳ）络合物，防止钛（Ⅲ）络合物的产生，钛（Ⅲ）络合物能引起高分子量聚合物的生成。

该法工艺过程如图 10 所示。

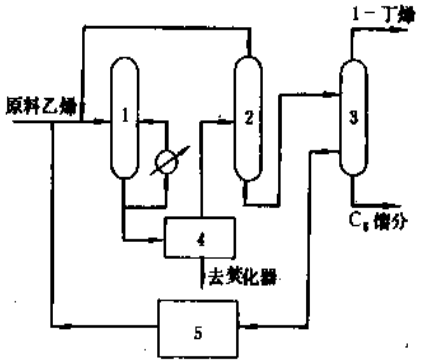


图 10　Alphabutol 法流程示意

1—反应器；2—分离塔；3—1-丁烯塔；4—脱除催化剂装置；5—催化剂制备装置

此法的特点是：

(1) 操作温度低于 50～60℃，反应段不需要加热。

(2) 操作压力低，只需维持反应物处于液相即可。

(3) 不需溶剂。

(4) 设备不需用特殊材质。

将这种特殊催化剂连续计量加入反应液中。在它作用下，于液相中进行双聚反应。用泵循环，在反应器外移去反应热。系统中备有空冷器或水冷器。从塔底排出含有废催化剂的液相产品，经分离将残存的催化剂送到焚化器进行焚烧处理，而烃类产品送到精馏工段。精馏工段的第一个塔是将未转化的乙烯分离出来，并送到反应器循环使用。由第二个塔塔顶引出纯 1-丁烯，塔底即为齐聚物（主要是 C_6 烯烃）。

4.6.　烯烃歧化[77]

丁烯（特别是 2-丁烯）可以很容易地由丙烯歧化（复分解）制备而得。

$$2CH_3—CH═CH_2 \longrightarrow CH_2═CH_2 + CH_3—CH═CH—CH_3$$

从 1964 年起对这个生成反应做了大量研究工作。70 年代中期 Shawinigan 化学公司建设了一套约29500t/a 的工业装置。

4.7.　分离与精制 C_4 馏分

从催化裂化和蒸汽裂解得到的含有丁烯的 C_4 馏分，采用分离和精制法可得到丁二烯、异丁烯、1-丁烯和 2-丁烯等目的产物。但由于 C_4 馏分的组分比较复杂，且各组分的沸点和相对挥发度非常接近，很难用常规蒸馏法分离。由于烷烃和烯烃对极性溶剂的亲和力不同，相对挥发度也有较大差异（见表 10），因此，在利用溶剂进行萃取精馏时，可藉此特性进行分离。表 9 中的相对挥发度表示：

$$\alpha_{1,2}=\frac{y_1x_2}{x_1y_2}=\frac{\gamma_1P_1^0}{\gamma_2P_2^0}$$

式中，x_1，x_2 表示组分在液相的摩尔分数；y_1，y_2 为组分在气相的摩尔分数；γ_1，γ_2 为组分的活度系数；P_1^0，P_2^0 为纯组分 1，2 的饱和蒸气压。

表 10　C_4 馏分中主要组分的沸点与在不同溶剂下的相对挥发度

组分名称	沸点 ℃	不同溶剂的相对挥发度 α				
		无溶剂[78]	糠醛[78]	丙酮[79]	乙腈[80]	二甲基甲酰胺[80]
异丁烷	−11.73	1.269	2.600	1.52		—
异丁烯	−6.90	1.070	1.606	1.10	2.20	3.39
1-丁烯	−6.26	1.046	1.718	1.00	2.16	3.39
1,3-丁二烯	−4.41	1.000	1.000	--	1.00	1.00
正丁烷	−0.50	0.871	2.020	1.21	3.41	5.03
反-2-丁烯	0.88	0.843	1.190	0.835	1.70	2.35
顺-2 丁烯	3.72	0.776	1.065		1.50	1.63

C_4 馏分通过萃取蒸馏以分离精制丁烯异构体，是随着丁二烯需要量的增加而发展起来的。这不仅是因为丁二烯用途大，而且是因为要进行正丁烯分离就必须先分出丁二烯和异丁烯。已经工业化的萃取蒸馏法有：丙酮法、糠醛法、乙腈法、*N*-甲基吡咯烷酮法、二甲基甲酰胺法等（见丁二烯）。

4.7.1.　异丁烯分离

C_4 馏分中异丁烯与 1-丁烯的物理性质非常相近，两者的正常沸点仅相差 0.64℃。如何分离这两个组分，是 C_4 馏分分离中的关键。采用一般的精馏或萃取精馏法实难分离。因此，研究并提出了各种分离异丁烯的物理方法和化学方法。

(1) 硫酸萃取法　硫酸对各种丁烯的吸收性，因硫酸浓度和丁烯的种类不同而有所不同，其关系如图 11 所示[81]。

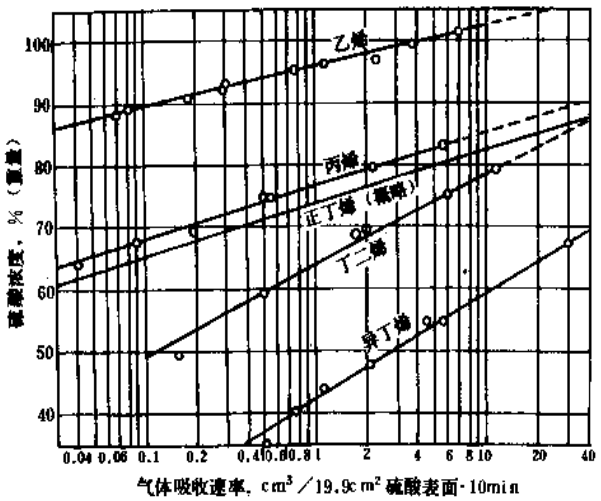


图 11　硫酸对各种丁烯的吸收性

由图 11 可知，当硫酸浓度为 65%时，其吸收异丁烯的速率比正丁烯大 200～400 倍。1-丁烯、2-丁烯及异丁烯的吸收速度常数见表 11。吸收 2-丁烯的速度约比吸收 1-丁烯的速度大一倍[82]。

表 11　硫酸吸收各种丁烯的速度常数

	硫酸浓度，%	温度，℃	吸收速度常数 $k^{①}$
纯异丁烯	58.6	21～22	47×10^{-3}
纯异丁烯	58.6	28～29	105×10^{-3}
57.5%异丁烯	58.6	21～22	46×10^{-3}
51.8%异丁烯	58.6	28～29	75×10^{-3}
纯 2-丁烯	58.6	28～29	0.54×10^{-3}
纯 2-丁烯	76	29～30	10.0×10^{-3}
纯 1-丁烯	76	29～30	5.0×10^{-3}

① 按常压下的纯气体计算。

因此，当用硫酸萃取时，通常是先以 40～65%左右的低浓度硫酸吸收，除去异丁烯；然后再以 80～85%高浓度硫酸吸收正丁烯；最后进行加热蒸馏分离丁烯。65%浓度硫酸对丁二烯的吸收性虽仅相当于异丁烯的 1/20，但仍较正丁烯大。所以常用醋酸铜氨溶液等效率高的溶液先行处理除去丁二烯。

以硫酸萃取异丁烯和由萃取物中再分离异丁烯，是在 1942 年由 Standard Oil Development 石油开发公司工业化的。而自 1930 年开始，曾以低温酸聚合法制成异丁烯的二聚体，再经氢化制取高辛烷值汽油。第二次世界大战开始后，由于制造丁基橡胶的需要，异丁烯的需求量急剧增加。

以硫酸吸收异丁烯的反应机理是：

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow (CH_3)_3COSO_2OH$$

$$(CH_3)_3COSO_2OH + H_2O \rightleftharpoons (CH_3)_3COH + H_2SO_4$$

$$(CH_3)_3COH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}{=}CH_2 + H_2O$$

异丁烯和叔丁醇之比，随操作条件不同而异。该过程的典型流程[83]是由萃取、分离与再生、清洗精馏及硫酸浓缩等部分组成。液化气与 65%硫酸分两段于加压下进行逆流反应，然后将酸萃取物稀释为 45%的酸浓度，并加热使异丁烯成为气态再行分离，45%的硫酸浓缩到 65%供循环使用，异丁烯依次经苛性钾和水洗涤，除去酸、醇、聚合物后，再经压缩液化、精馏，得到纯度为 96%的异丁烯。

采用 65%硫酸的典型传统流程，虽然反应速度较快，对设备的腐蚀较轻，但反应过程中有：聚体或三聚体生成，异丁烯的纯度较低，酸的损失也较大，同时副产硫酸浓度仅 45%，还需浓缩后方可循环使用。目前工业上多已改用低浓度酸的工艺路线。

联邦德国的 BASF 法采用 45%的硫酸吸收异丁烯，生成物中杂质较少，精制处理较简单，所得异丁烯纯度可达 99.98%。但由于硫酸浓度较低，故仅有 90%的异丁烯被吸收。

法国 CFR 法采用 50%硫酸吸收，可直接进行闭路循环，能量消耗较低，产品纯度为 99.0～99.9%，异丁烯回收率，硫酸可直接循环使用，其技术经济指标较优越，吸收反应的条件是 50℃和 1.216MPa 压力。

中国 1966 年在锦州石油六厂实现了 50%硫酸吸收法的工业化生产[84]，硫酸与正丁烯的反应速度仅为与异丁烯反应速度的 1/60，产品为 99%以上的异丁烯和 85%以上的叔丁醇。

硫酸吸收法的缺点是腐蚀严重，难以长期运转，设备需要特殊的耐腐蚀材料。

(2) 催化水解法[85,86]　日本石油化学公司开发成功从丁烷-丁烯馏分中分离高纯度异丁烯的催化水解法。该法包括：A. 丁烷-丁烯混合物同金属氯化物的催化剂接触，生成叔丁醇；B. 对含高叔丁醇的溶液进行加盐水解；C. 异丁烯再生；D. 净化得纯度为 99.9%以上的异丁烯。

此法产品纯度高，处理费用较低。同时可以用于从含不饱和化合物范围较大的 C_4 馏分中提取异丁烯。其缺点是它与硫酸一样腐蚀严重，需要钛材、钛与钯的合金、不渗透性石墨和塑料等作设备材料。

(3) 异丁烯水合法[87,88]　这是从 20 世纪 70 年代发展起来的一种以离子交换树脂代替上述无机酸催化剂的

水合法分离异丁烯的工艺，反应产物为叔丁醇。它可以进一步脱水制出高纯度异丁烯，或直接用于制取各种工业衍生物，联邦德国 BASF 早期发表的专利，是以粉状或大孔粒状阳离子交换树脂（环状磺酸型交联苯乙烯与二乙烯基苯的共聚物）与阴离子交换树脂的混合物作催化剂。英国专利报道的则是使用颗粒度为 5×5mm² 的模塑成型的磺酸型离子交换树脂作催化剂（由 70 份磺化苯乙烯与二乙烯苯共聚物和 30 份磺化聚乙烯组成），其代表性工艺包括：无离子水制备、水合、脱水、精馏四部分。当反应温度为 80℃，压力为 18～20MPa 下，在 C_4 烃与水之比为 1：(1～2) 的条件下，单位体积树脂每小时通过一体积 C_4 和水的混合物，C_4 中的异丁烯和水，在树脂存在下反应生成叔丁醇和其他组分。水合单程转化率为 45～55%，水合的叔丁醇经二元共沸蒸馏至 70%的含水共沸物。然后用同一树脂做催化剂，在温度为 95～105℃，压力 3～4MPa 条件下，使其脱水为异丁烯，此反应的单程转化率为 84～92%，再经精馏提纯，可得 99.9%以上的异丁烯。此法避免了硫酸法的严重腐蚀，但萃取液中异丁烯含量较高（达 2～3%），影响其收率。

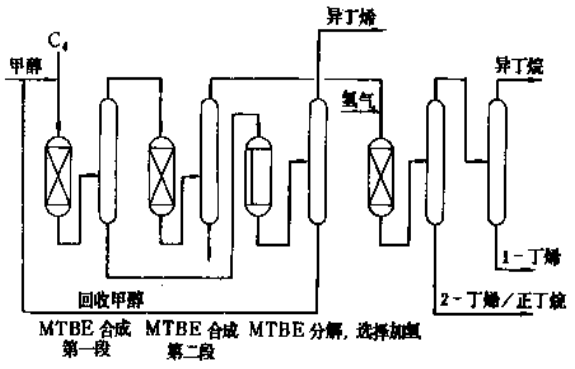


图 12　MTBE 法分离 C_4 馏分工艺流程

(4) 异丁烯醚化分离[89]　异丁烯在酸性催化剂存在下与甲醇反应合成 MTBE（甲基叔丁基醚）。由于 MTBE 是性能优异的汽油抗爆添加剂，各国需要量都在逐年增加。同时又可以利用甲醇从 C_4 烃混合物中以甲基叔丁基醚的形式回收异丁烯。这个方法早期工艺包括以下步骤：A 在酸性催化剂存在下于 80～100℃使 C_4 混合物与过量的甲醇在均匀液相中反应；B 混合液经冷却后分离出催化剂再循环使用；C 将含有少量酸催化剂的反应物经水洗和蒸馏分离得到甲醇和甲基叔丁基醚；D 在活性炭催化剂存在下气相裂解为异丁烯和甲醇。日本住友化学公司基于 MTBE 的合成与分解原理开发的 C_4 分离工艺从 1984 年起已实现工业化。工艺流程如图 12 所示。

此工艺可分为三个过程。A. MTBE 合成过程。采用两步法强酸性离子交换树脂催化剂，如磺酸型二乙烯苯交联的聚苯乙烯树脂。异丁烯的反应收率达 99.8%以上。由于反应过程十分复杂且物料组成对反应有很大影响，因此，依据反应速度方程编制的模拟程序，可以选定适于 C_4 组成和目的产品的最佳工艺。反应液被分离为 MTBE 和残液Ⅱ（C_4 馏分抽提丁二烯和异丁烯后的抽余液），分别送进下一工序。B. MTBE 分解和异丁烯回收。MTBE的分解反应是吸热反应，利用多管式反应器在气相中进行。采用固体酸催化剂；这种催化剂能导致异丁烯齐聚和二甲基醚的生成。因此，该工艺的关键是如何开发选择性更高的催化剂。如果采用硅铝催化剂，则将大量生成异丁烯齐聚物；如果采用氧化铝催化剂，则由于生成二甲基醚副产品，将会显著减少甲醇的回收率。住友化学公司曾利用金属硫酸盐作为原料，成功地开发出高选择性催化剂。这种催化剂的另一特点是，由于积炭而失活现象少，催化剂寿命长。因此它除了异丁烯和甲醇（含未反应的 MTBE）的分离以外，不需要其他精制设备。回收的甲醇可以循环用于 MTBE 的合成。C. 选择加氢及 1-丁烯的分离。在残液Ⅰ（C_4 馏分抽提丁二烯后的残液）中含有微量的二烯烃、炔烃类；它们将残留于残液Ⅱ中。采用齐格勒催化剂将 1-丁烯合成聚烯烃，则对这些微量组分要进行选择性加氢，使之变成单烯烃。目前一般手段采用钯催化剂。问题是如何降低 1-丁烯向 2-丁烯的异构化以及加氢而产生的收率损失。

(5) 1-丁烯异构化分离　早于 20 世纪 40 年代中期就提出了将 1-丁烯异构化为 2-丁烯，然后用一般方法分离正、异丁烯的设想[90]。直到 70 年代开始随着副产丁烯量的增加，此法逐步代替了硫酸法分离正、异丁烯的重要方法。各国研究者在催化剂选择和反应机制等的研究方面都作了大量工作。首先是 Phillips 公司采用气相异构化工艺，在得克萨斯州的 Borger 炼厂建立工业装置[91]；美国四大硫酸法分离异丁烯生产者之一的 Tex. 石油公司采用法国石油研究所（IFP）低温液相异构化工艺建立了丁烯分离装置[92]。其简单流程如图 13 所示。工艺过程比较简单，若采用热泵分馏系统，能量消耗也较少。

异构化反应的主要技术问题是在烯烃双键异构化的同时发生聚合、裂化、加氢或碳键重排等副反应，影响主产物的选择性和催化剂的稳定性。反应物中存在少量硫化物或氮化物，常有利于抑制副反应，提高选择性。由于 1-丁烯与 2-丁烯的异构化反应存在着热力学的平衡关系，所以大多数研究采用低温反应有利于向 2-丁烯的方向转化。反应一般在 H_2 存在下进行，H_2 用于饱和原料中带入的炔烃和二烯烃，抑制异丁烯的齐聚，并在异构化反应中起助催化剂和活化剂作用。原料中的 H_2 浓度不宜过高，因为过量氢气的存在将引起丁烯的加氢副反应，增加分离的困难。通常使用高纯度氢气以避免惰性气体在分馏塔塔顶的累积。异构化的方法有：

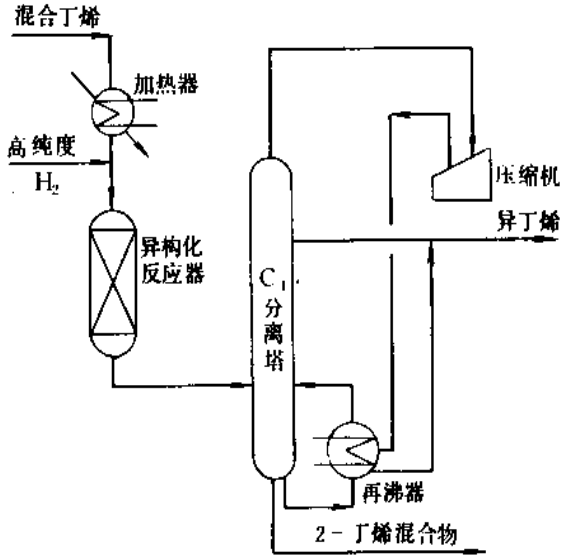


图 13 1-丁烯异构化与分馏流程图

a. 气相法

(a) Phillips 法 Phillips 法使用Ⅷ族元素载体催化剂，例如含有 0.01～0.1%Pd 的 Pd/Al_2O_3。反应温度在 120～190℃，压力为 5～42MPa 和 1000～2000h^{-1}的条件下进行。原料中的氢含量为 1.0～10%。1-丁烯的转化率为 75%左右[93]。原料中含有少量硫化物可抑制烯烃的加氢副反应，并保持催化剂的双键异构化活性，所以原料只需预处理脱除炔烃和二烯烃但不必脱硫。Pd/Al_2O_3 催化剂的主要问题是催化剂上易发生异丁烯聚合，使催化活性下降，需用空气频繁再生。

Phillips 公司后又开发了用含氢化钴的络合物支载于无机氧化物上作催化剂，异构化效果显著改善，1-丁烯几乎定量转化，无裂解或聚合等副反应发生[94]。含钴络合物的通式为 $(R_3Z)_3CoHY$ ($Z=P$, As, Sb, $Y=H_2$, N_2 或 NH_3, $R=(CH_2)_n$, $n=1\sim20$)。反应在 0～138MPa 的 H_2 存在下进行。

(b) UOP 法[95～99] 又因催化剂不同分为两类，即硫化钴或硫化镍催化剂和含Ⅷ族金属的多组分催化剂。前者对于烯烃的双键异构化有较佳的稳定性和选择性，如硫镍比为 0.89 的镍硫/Al_2O_3 催化剂，在 140℃下反应时 1-丁烯能大量地转化为 2-丁烯，催化剂的活性稳定，反应 600h 后的温升仅 2℃。这类催化剂的操作条件缓和，副反应少，因而能节约能耗，可减少投资。后者如 Pt, Sn, X/Al_2O_3, Pt, Ir, Ge, X/Al_2O_3, Pt, Co, Sn, X/Al_2O_3 等，这类催化剂大多也能用于链烷烃和芳烃的异构化，反应在 140～400℃，常压到 100MPa，LHSV 为 0.1～10h^{-1}的条件下进行[100～102]。为适应不同的 C_4 组成和产品的各种纯度要求，对于异构化的工艺流程，UOP 曾提出了数种分离方案，即：

先用蒸馏法分离出 2-丁烯，再将 1-丁烯与异丁烯的混合物作为异构化原料以减少处理量；

二烯烃与炔烃的加氢处理与 1-丁烯的异构化反应同时进行，产品为纯度 80～90%的异丁烯和 1-丁烯的浓缩物；

对不含丁烷的原料，用二步异构化的方法使产品异丁烯的纯度达到 95%，2-丁烯纯度为 90%左右，第二异构化反应器可设置于第一反应器后分馏塔的塔顶馏出线上。

b. 液相法[103,104]

(a) IFP 法 法国石油研究所 (IFP) 的液相低温异构化工艺，由于具有传热好、催化剂用量少和设备简单等特点，在美国 Tex. 石油公司实现了工业化。IFP 法反应是在液相低温和氢气存在下进行。根据原料特性可使用一个或二个反应器。在一段操作时的收率为 85%左右，二段操作时的收率可达 97%。原料中的微量炔烃和二烯烃可在异构化的同时除去。催化剂为Ⅷ族金属与Ⅳ，Ⅴ和（或）Ⅵ族过渡元素（如：Ti, Zr, Hf 或 Th）的络合物，如：$PdCl_2+TiCl_3$, $(C_6H_5CN)_2PdCl_2+TiCl_3$, $C_9H_{12}PdCl_2+TiCl_4$ 等。反应温度为 20～80℃。溶剂可用饱和烃、芳烃等。

(b) Texaco 法[105] 使用 Co, Ni 或 Fe 的有机磷络合物作催化剂如：$HCoN_2[(C_6H_5)_3P]_3 \cdot H_3CoZ(C_6H_5)_3P]_3$ 等。反应在无水无氧和无 CO 的条件下进行。

(c) 苏联雅罗斯拉夫尔综合技术学院（Ярославский политехнический институт）使用有机胺的碱金属化合物作催化剂，在 20～60℃下反应，1-丁烯的转化率可达 95%左右[106]。

(6) 异丁烯烷基化[107,108] 用苯酚与 C_4 馏分反应将异丁烯从混合馏分中分离的方法，亦称 ADIB 法，为吸收-解吸过程。吸收表示异丁烯与苯酚气相烷基化，采用酸性催化剂，得到叔丁基酚类。它包括：2-叔丁基苯酚，4-叔丁基苯酚，2，4-二叔丁基苯酚，2，6-二叔丁基苯酚，2,4,6-三叔丁基苯酚。这些反应对于异丁烯是有选择的，因此丁烷和其它丁烯不反应。没有反应的 C_4 馏分呈气相，很容易从液相叔丁基烷基化的酚类中分离出去。若有残留的溶解的烃类，也很容易从烷基化物中除去。解吸过程就是叔丁基苯酚类的脱烷基。在酸性催化剂存在的情况下，加热即生成异丁烯产品。气体异丁烯很容易从苯酚中分离出来。分解出来的苯酚，含有酸性催化剂可循环到吸收过程去。

此法也可采用其它酚类化合物，如甲酚、二甲酚或其它羟基芳烃化合物，本工艺还可以扩展到其它叔烯烃。例如从 C_5 馏分中抽提、净化异戊烯。其流程如图 14 所示。

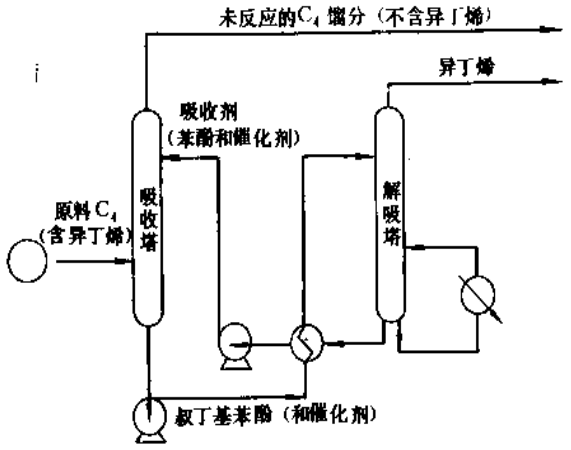


图 14　异丁烯烷基化分离流程图

(7) 异丁烯齐聚[109~111]　联邦德国专利曾使用 5～1000μm 酸性离子交换树脂为异丁烯齐聚法的催化剂。在 100℃，15～20MPa，接触时间 0.5～1h 条件下，99%异丁烯转化为齐聚物。齐聚物中二异丁烯含量为 36.2%，三异丁烯为 38.5%，另外 21.5%为正丁烯与异丁烯的共聚物。还有其他文献提出的催化剂，异丁烯的齐聚率一般小于 95%，所得的齐聚物是二异丁烯与三异丁烯的混合物。这种齐聚物本身也可以做为目的产物。还可以将二异丁烯在催化剂（例如漂白土）上进行分解，得到异丁烯。但正、异丁烯的共聚物在同样的条件下有可能分离为异丁烯与正丁烯，影响所得异丁烯纯度。

(8) 吸附分离法　分子筛吸附分离异丁烯是 20 世纪 70 年代提出的一种分离方法。此方法利用一种晶体硅铝酸沸石作为吸附剂，选择性地吸附某一组分，而达到与其它组分分离的目的。其关键是要有高选择性的分子筛吸附剂。吸附法分离本身消耗能量较少，而且投资和分离费用也较低。

a. Olefin-Siv 法　是在分离煤油馏分正构和异构烷烃的 Iso-Siv 基础上发展而成[112]，其特点是所用的分子筛吸附剂能吸附正丁烯，但不吸附异丁烯，从而能使正丁烯与异丁烯分离。吸附剂是钙交换的 0.5nm 沸石，操作条件是 100℃和常压。这种分子筛对二烯烃与炔烃有不可逆的吸附作用，所以必须进行加氢预处理予以去除，使二者的含量达到<500ppm，链烷烃含量<10%。流程中一般采用二台固定床吸附器，使吸附与脱附操作切换进行。脱附剂是正己烷或正庚烷等脂肪烃。

b. Sorbutene 法[113]　环球石油公司（UOP）在“Sorbex”连续吸附分离二甲苯的基础上提出吸附分离丁烯法。利用分子筛吸附剂对 1-丁烯的特殊选择性，而 2-丁烯与异丁烯则不被吸附。操作条件是液相低温 50℃，操作压力为常压或加压。1-丁烯回收率可达 92%，纯度可达 99%以上聚合级纯度。分离 1-丁烯后的抽余物主要含有异丁烯和 2-丁烯，可直接用于生产高辛烷值烷基化汽油或进一步分离。

分离流程和装置与 Sorbex 法分离二甲苯相似，如图 15 所示，主设备是一模拟移动床吸附塔，使用旋转阀周期性地改变吸附塔和分馏塔的进料位置，实现吸附和脱附连续操作。由于操作是在液相中进行，高沸物不易沉积于吸附剂表面，而使吸附剂比较稳定，可以不需要再生，连续运转。原料由旋转阀经管线 9 送入吸附室，脱附剂由阀经管线 2 自较高处送入吸附剂床层，向下循环流动。在床层某一位置（如图 15 中线 5）放出抽出液经旋转阀送入分馏塔分离回收 1-丁烯。抽余液则从另一位置（如图 15 中线 12）放出，经旋转阀送入抽余液分馏塔分离脱附剂。吸附塔的多条进料和出料线将吸附塔分成数个操作区，分别进行吸附、脱附和闪蒸等操作。旋转阀是包括有一个旋转元件的流体定向装置。连续调节旋转阀即可连续改变四种流体的进料和出料方位，实现操作连续化。

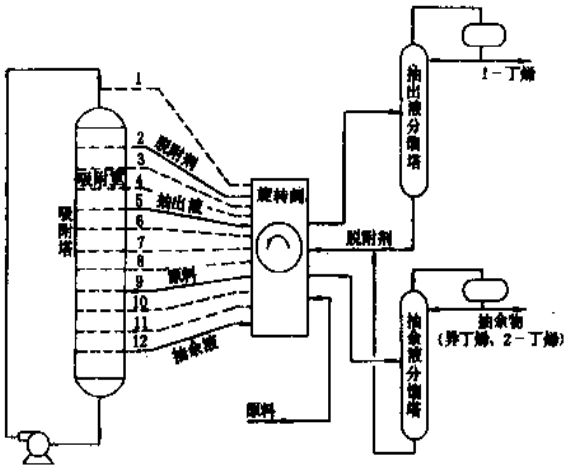


图 15　Sorbutene 吸附分离流程图

此法用 Ba 和(或)K 改性的 X 型或 Y 型结晶硅铝酸沸石为吸附剂。吸附剂的组成大致是 $SiO_2$44.7%，$Al_2O_3$33.6%，Na_2O 3.8%，K_2O 17.8%，颗粒约 0.4～0.8mm。吸附 1-丁烯时，不发生异构化和聚合等反应。因而吸附剂有较好稳定性，能长期运转，不需要经常再生。Sorbutene 法的脱附剂是庚烷和己烷等链烷烃。后来 UOP 又将此法的分离技术进一步发展，用于从裂解 C_4 馏分中分离丁二烯。吸附法分离 C_4 馏分是多年来积极开发的方法，有许多专利报道。此法的关键是要具有高度选择性的分子筛吸附剂。

4.7.2.　正丁烯异构体分离[114]

经抽提丁二烯和异丁烯后的 C_4 馏分抽余液，可用精馏法和萃取精馏法继续分离为：异丁烷、1-丁烯、正丁烷

和2-丁烯，此项分离技术比较成熟[115]。其分离的基本流程如图16a与b所示。

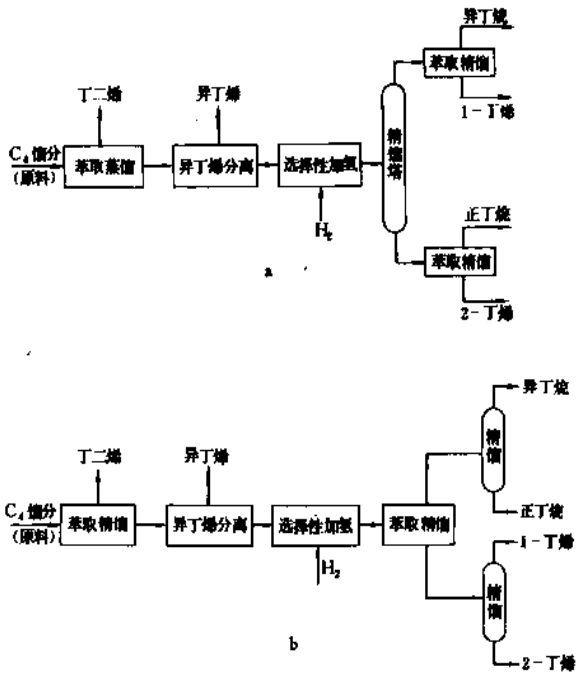


图16　正丁烯分离示意图

用普通精馏法分离丁烯与丁烷其设备投资和能量消耗都很大。一般采用萃取精馏将丁烯与丁烷分离，即丁烯萃取精馏工艺（butenex process），使用一种溶剂如乙腈[116]、吗啉类的混合物，改变了丁烷和丁烯的蒸气压，从而提高系统的分离效果。溶剂对抽余液的浓度愈大，相互的蒸气汽压差也就愈大。但是循环的溶剂量增大，投资与操作费用也随之增大。因此，设计要求确定最佳经济方案。

图17为Butenex萃取精馏装置的流程示意。所需的辅助设备是用于回收丁烷中的微量溶剂以及用精馏法进行溶剂再生。

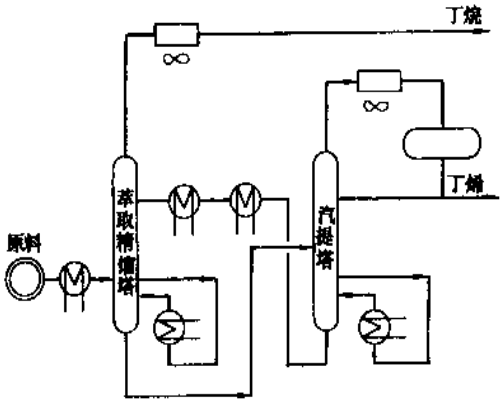


图17　Butenex萃取精馏

C_4馏分抽余液先进入萃取精馏塔，溶剂进入该塔上部；丁烷混合物由塔顶部出来经冷凝后送至界区内，在萃取精馏塔中形成的丁烯与溶剂混合物经塔底进入汽提塔，在该塔中丁烯与溶剂分离。丁烯从塔顶部出来，经冷凝后部分作为回流液回到塔中，其余进入丁烯分离装置。汽提塔底部丁烯含量低的溶剂经热交换后回到萃取精馏塔的上部。产品纯度视其用途而定。对产品纯度的要求以及所采用的C_4提余液的组成，是确定分离组分最佳方案的决定因素。但是原料抽余液中微量不饱和烃的存在会影响1-丁烯的后加工。为确保产品质量规格，必须经选择性加氢进行预处理（如图18所示），这已成为当然的要求。为此所需的设备也较简单，投资不大。萃取蒸馏分离装置的技术参数列于表12。

表12　从C_4馏分回收1-丁烯和2-丁烯的主要参数

		进料组成	产品组成，%（重量）		
		%（重量）	丁烷	1-丁烯	2-丁烯
组分	异丁烷	25.6	43.5 } 98.9①	—	—
	正丁烷	32.7	54.5 }	0.2	3.6
	1-丁烯	26.6	1.8	99.6 (95.6)①	0.5
	2-丁烯	15.1	0.2	0.2	95.9 (99.1)①
公用工程（以每吨进料计）	热量，Gcal（10^9cal）②		0.76		
	电，kW·h		27		
	冷却水（温升10℃），m^3		15		
	溶剂，g		<20		

① 为该馏分的产率，每种产品中溶剂均<1ppm。

② 1cal=4.1868J。

如果C_4馏分中仅仅分离出丁二烯，而未提取出异丁烯，为此需使用一种选择性相当高的溶剂来降低异丁烯的蒸气压，使得异丁烷作为低沸点组分与正丁烷一起分离出来。其示意分离流程如图18所示。

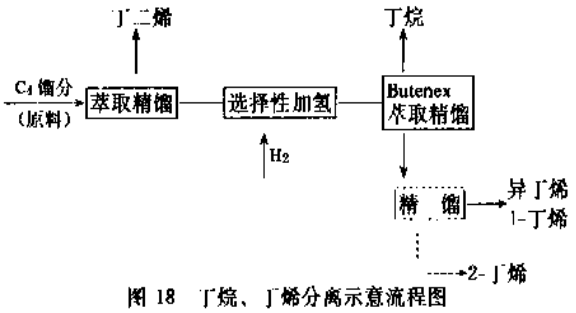


图18　丁烷、丁烯分离示意流程图

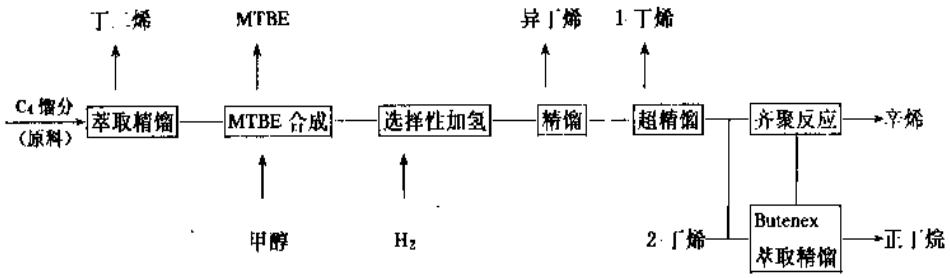


图 19　含有 2-丁烯齐聚的分离示意流程

其中丁烯类各组分通过精馏也只能使异丁烯和 1-丁烯一起分离出来做为混合烯烃进行下步加工。

还有如图 19 所示的生产工艺。将 C_4 提余液中异丁烷和 1-丁烯用精馏法分出后，再将正丁烷和 2-丁烯混合料送进齐聚装置。目的是由 2-丁烯制辛烯，然而该反应只能在 2-丁烯浓度达到 30%时才能继续进行。齐聚中未反应的 2-丁烯可以在 Butenex 萃取精馏装置中进行分离，并返回齐聚过程以便提高 2-丁烯产率。

5.　产品规格

商品丁烯纯度因分离精制方法和用途的不同，要求也不同。一般异丁烯纯度为 95%或 99%以上；1-丁烯，2-丁烯均为 95%以上。2-丁烯中所含顺式及反式异构体大致各为 50%。表 13 及表 14 分别为聚合级异丁烯和 1-丁烯的规格。

表 13　聚合级异丁烯规格[117]

项　目	含量	项　目	含量
异丁烯，%（重量）	99.3	炔烃，ppm	5
正丁烯，%（重量）	0.4	羟基化物，ppm	5
正丁烷，%（重量）	0.2	过氧化物，ppm	5
异丁烷，%（重量）	0.1	叔丁醇，ppm	5
C_3 烃，%（重量）	无	硫，ppm	1
二异丁烯，ppm	15	水，ppm	120
二烯烃，ppm	10		

表 14　聚合级 1-丁烯规格[118]

项　目	含量	项　目	含量
1-丁烯，%(重量)	99.38	反 2-丁烯，%	0.01
异丁烷，%(重量)	0.14	顺 2-丁烯，%	0.00
异丁烯，%(重量)	0.35	水，ppm	20
1,3-丁二烯，%(重量)	0	硫，ppm	<3
正丁烷，%(重量)	0.12		

6.　分析方法

丁烯异构物及其烃类杂质混合物组成的通用分析方法有气-液色谱分析法和质谱分析法[2]。

气相色谱用于分析轻质烃，大多数色谱柱固定相需要在室温或低于室温条件下操作，以延长使用寿命[119]。其中有：

(1) 应用一种新的石墨炭黑 GCB，carbopack（美国商品牌号），加入 0.19%的苦味酸改性后可以在 50℃下 15min 内使 C_4 烃以及丙烷、丙烯、正戊烷和异戊烷得到分离。如果苦味酸的含量降低到 0.1%，虽仍可分离 C_4 和 C_5，但这种色谱柱制备的重复性差。因为强 π 酸加至 GCB 表面上会大大改进烯烃的滞留时间。但对于柱内固定相中酸的量作很小改变也会使烃混合物解析引起很大的变化。

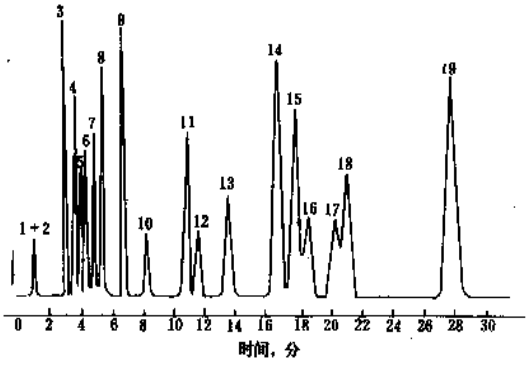


图 20　C_4 和 C_5 烃混合物的色谱图

柱填料　carbopack C（100～120 目）+0.18%TNB

柱　长　2.5m×2mm（内径）不锈钢管

压　降　451.106kPa（4.6kgf/cm²），载气 H_2

1—正丙烷；2—丙烯；3—异丁烷；4—1-丁烯；5—正丁烷；6—异丁烯；7—顺-2-丁烯；8—反-2-丁烯；9—1，3-丁二烯；10—环戊烷；11—3-甲基-1-丁烯；12—环戊烯；13—异戊烷；14—1-戊烯；15—2-甲基-1-丁烯；16—顺-2-戊烯；17—反-2-戊烯；18—正戊烷；19—2-甲基-2-丁烯

(2) 用 1，3，5-三硝基苯（TNB）沉积（吸附）在石墨炭黑表面作为改进剂，其量约为苦味酸的二倍。所

制得的色谱柱固定相重复性好，具有所需要的滞留特性。在50℃下操作，具有较长寿命。图20为C_4和C_5烃混合物分离的色谱图。在柱温50℃，最佳载气流速下，色谱柱的计算柱效率为每米大于3300块理论板数。

7. 贮 运

丁烯约在1～4MPa压力下，0～40℃温度范围内为液体。它比液化石油气所需压力（5～15MPa）低，所以很容易贮存的钢瓶、加压罐以及地下洞穴里，作为液体也可用高压管道、油槽车和油槽船等多种方式运输。

8. 毒性与安全

丁烯不被认为是有毒物品。由于对它的生理性质尚不完全掌握，所以应该谨慎对待。丁烯的某些异构体有麻醉作用和窒息作用。

丁烯非常易燃，其闪点为－80～－73℃，自燃温度为324～465℃，应采取适当的防护措施避免发生火灾。当发生火警时，可以使用水喷射或CO_2灭火器。丁烯与空气或氧气混合也会形成爆炸性气体，在空气中的爆炸极限为1.7～9.7%丁烯。

9. 用 途

丁烯在C_4混合物中不但是理想的燃料，同时也是非常好的化工原料。随着国内外C_4馏分分离的进展，在丁烯的化工利用上也有相应的发展，其中尤以日本最为典型，其次是德国和美国。中国石油化工副产C_4馏分的化工利用虽起步较晚，除了抽提其中的丁二烯作为合成橡胶原料外，也积极进行丁烯化工开发利用并取得较大进展。

但是，目前世界各国的丁烯大部分仍然作为燃料使用，炼厂的丁烯则是经过烷基化或叠合加工生产高辛烷值汽油或直接作为汽油的掺合剂以提高原油的利用率以增产汽油。此外，近年来严格控制环境污染，丁烯作为C_4馏分的混合物是一种高热值、易燃烧、洁净的燃料。加之对丁烯的分离和其化工利用的工艺开发还不够完善，使得丁烯的化工利用占有很小比重。只有当丁烯作为化工原料的最终经济价值超过作为燃料的经济价值，或以丁烯作为化工原料可以取代传统的有污染或有严重影响职工健康问题的生产工艺时，C_4馏分才有可能从燃料范畴转向化工原料。如甲基丙烯酸甲酯，其传统的丙酮氰醇法工艺，必须使用剧毒的氢氰酸或氰化钠作原料，环境污染和劳动保护都是严重问题。后来开发的异丁烯（或经叔丁醇）两步氧化法则具有很大的优势。在目前化工原料短缺日趋严重的情况下，为了提高资源的综合利用，增加石油化工联合企业的经济效益，重视丁烯化工利用的开发是非常必要的。从80年代以后，世界各国都把它作为发展化学工业的战略方向。

9.1. 正丁烯

正丁烯包括1-丁烯和顺、反-2-丁烯。正丁烯在工业上的主要用途见图21。主要是制造丁二烯，其次是制造仲丁醇、甲乙酮、戊醇、环氧丁烷、顺丁烯二酸酐以及聚1-丁烯树脂等。

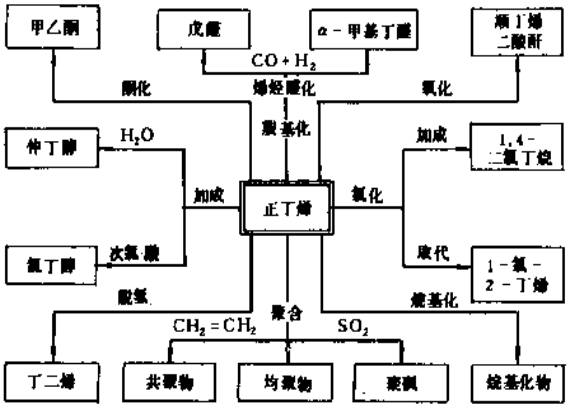


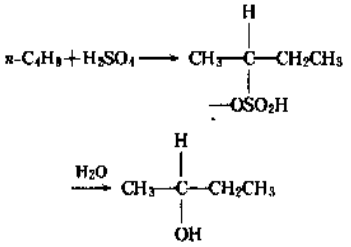
图21 正丁烯的主要用途

9.1.1. 丁烯脱氢制丁二烯[120]

丁烯经催化脱氢或氧化脱氢可制得丁二烯，丁二烯是生产合成橡胶、ABS树脂、环丁砜等产品的重要有机原料（见丁二烯）。

9.1.2. 制仲丁醇和甲乙酮

正丁烯在15℃，7MPa下用75%硫酸水合而得仲丁醇［78-92-2］，精制后纯度可达99.9%以上。



仲丁醇主要用于制甲乙酮［78-93-3］，它是喷漆、胶粘剂、涂料及润滑油脱蜡的溶剂[121,122]也是合成许多化合物的中间体。

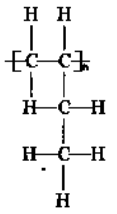
9.1.3. 合成顺丁烯二酸酐

用丁烯代替苯生产顺丁烯二酸酐（MAN），理论收率可达1.75kg/kg丁烯，较以苯为原料的理论收率1.26kg MAN/kg苯高得多，而且氧化所需的空气量也少。

从C_4馏分合成顺丁烯二酸酐开始于40年代[121]，而大规模生产则开始于60年代初期。目前，从C_4原料生产MAN的工业方法已有三种，即西德的BASF和Bayer法与日本三菱合成法。前两者是固定床，后者是流化床。催

化剂是丁烯制 MAN 的关键。上述 Bayer 法和 BASF 法都用钒/磷（V/P）系催化剂。前者 V/P 原子比是 1∶20～1∶10，后者则为 1∶30～1∶20，反应温度 350～400℃，接触时间分别为 1.4s 和 2.8s，反应气中 C_4 浓度分别为 1.6%和 1.2%（体积）[124]。三菱合成法也是 V/P 系催化剂，但还含有 Cr 和（或）K 等助催化剂。流化床反应器的优点是能在 C_4 的爆炸限内操作，进料中 C_4 馏分浓度可以提高到 3～5%，它可提高设备生产能力，并减少氢化的空气消耗量。文献[125]对 C_4 制顺丁烯二酸酐有详细叙述。

9.1.4. 合成聚 1-丁烯[126]



聚 1-丁烯是有规则线型分子结构的等规聚合物，结晶度通常为 50～55%。在熔融加工过程中，随温度变化呈两种结晶形式。高纯度聚合级 1-丁烯在齐格勒-纳塔型催化剂存在时，采用低压淤浆聚合工艺制备，聚合温度 20～100℃，压力为常压或接近常压。催化剂的 Al/Ti 为 2～5/1，反应介质为惰性溶剂，如庚烷、辛烷、环己烷、石蜡油或苯等。脱活剂为醇（如乙醇）、醚（如乙醚）或水（另见聚烯烃）。

9.1.5. 其它用途[127]

正丁烯经次氯酸化和皂化，由氯丁醇而生成环氧丁烷 [26249-20-7]，是有机合成的中间体，后者水合生成丁二醇 [110-63-4]，收率约 90%，是聚酯、聚氨酯、湿润剂和乳化剂的原料。

此外，还可用正丁烯制异白氨酸（即 α-氨基-β-甲基戊酸）、三甲基醋酸（即新戊酸）和仲丁基锂。异白氨酸用作药物和营养，仲丁基锂用作合成橡胶聚合催化剂。

9.2. 异丁烯

异丁烯是 C_4 馏分中的重要的烯烃，其主要用途是生产高分子量聚合物，其中包括丁基橡胶，卤化（氯化或溴化）丁基橡胶和异丁烯直接聚合而得到的一系列不同分子量的聚合物以及其它的聚合物。同时异丁烯也是许多化合物的原料，其它不少化合物的合成可直接用抽提丁二烯后的混合 C_4 馏分为原料，在经济上更为有利，异丁烯的主要用途见图 22。

9.2.1. 异丁烯二聚物、三聚物

由硫酸萃取异丁烯的副产，或由异丁烯齐聚的方法

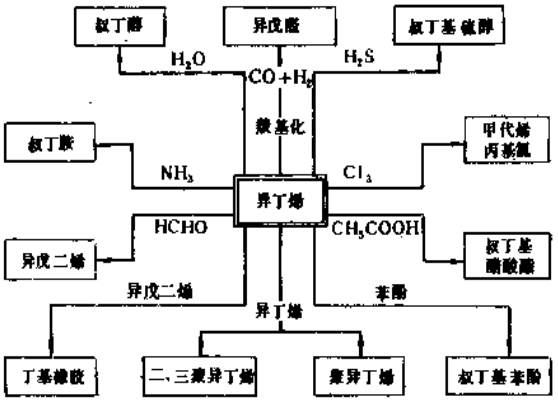


图 22　异丁烯的主要用途

得到二聚物和三聚物，都是高辛烷值汽油的添加组分，也是重要的化工原料。

9.2.2. 丁基橡胶

异丁烯最大的用途是生产丁基橡胶（见橡胶 2. 合成橡胶），这是在聚异丁烯的基础上发展起来的，它是异丁烯与异戊二烯的共聚物。异戊二烯的加入量约 1～3%，为聚合物提供了双键以供硫化之用。聚合以无水 $AlCl_3$ 为催化剂，以氯甲烷为溶剂，在－95～－98℃下进行[128]。

9.2.3. 聚丁烯

这是一类无色到微黄色，从流动液体到粘稠液体的异丁烯低分子量聚合物。根据聚合条件，分子量通常在 10000 以下，但各厂家的产品情况有很大区别。严格说，聚丁烯是大部分异丁烯与少量正丁烯的共聚物。聚丁烯可用作发动机油的添加剂（增粘剂）和润滑油（高压聚乙烯的压缩机）、绝缘油、各种嵌缝和密封材料。此外，还可配制各种润滑脂、胶粘剂和软化剂等。由于聚丁烯是无毒聚合物，可用作口香糖的基质。

9.2.4. 聚异丁烯和其它异丁烯共聚物

聚异丁烯是高纯度异丁烯聚合而得的聚合物。产品根据分子量不同有油状、半固体和固体之分。其聚合方法与丁基橡胶基本相似。聚合物的分子量主要取决于聚合温度，一般说，聚合温度越低，聚合物的平均分子量越大，例如在－10～－20℃聚合时得到的聚合物，其分子量约为 60,000～120,000。要得到分子量更高的聚异丁烯，聚合温度要低达－100℃或更低。不同分子量的聚合物有不同的用途[129]。

异丁烯的其它共聚物如异丁烯与顺丁烯二酸酐的共聚物 Isopun，也是一种胶粘剂，可用于层压板的胶合。

9.2.5. 合成甲基丙烯酸酯[130]

60年代开发了异丁烯液相、气相氧化制甲基丙烯酸酯。它有两种工艺：异丁烯氨氧化合成甲基丙烯腈，然后水解、酯化合成甲基丙烯酸酯；或两步氧化，首化异丁烯气相氧化为异丁烯醛，再氧化成异丁烯酸，最后酯化为甲基丙烯酸酯；也可把抽余 C_4 烃中得到的叔丁醇作为原料直接氧化成甲基丙烯酸酯。

9.2.6. 合成 β-甲基环氧氯丙烷[131]

以异丁烯为原料可生产 β-甲基环氧氯丙烷。异丁烯可在常温下氯化，且加成副反应很少，氯化得到的甲基氯丙烯再经次氯酸化生成二氯叔丁醇，后者经皂化脱除 HCl 而得 β-甲基环氧氯丙烷。

9.2.7. 合成异戊二烯

异丁烯与甲醛经 Prins 反应合成异戊二烯（另见异戊二烯）。早期是苏联发展的两步法，异丁烯与二个分子甲醛在 1～1.5%硫酸溶液中，90～95℃和 17～20MPa 下反应生成二甲基间二氧六环 (DMD)，副产物有叔丁醇等，经蒸馏分离出未反应的异丁烯，粗 DMD 则蒸馏分离出高沸物后，与过热蒸汽汇合气化，在 350～400℃和磷酸钙催化剂的固定床中裂解为异戊二烯与甲醛。后者可以循环使用[132]。

联邦德国 Bayer 的方法是以离子交换树脂作为异丁烯与甲醛缩合的催化剂，可以防止腐蚀和污染问题。

其它还有美国 Marathon 公司[133]、法国 IFP 和日本的一步法等生产。

9.2.8. 合成甲基丙烯腈[134,135]

异丁烯氨氧化时生成甲基丙烯腈

$$CH_2{=}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{-}CH_3 + \frac{3}{2}O_2 + NH_3 \longrightarrow CH_2{=}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{-}CN + 3H_2O$$

生产方法与丙烯氨氧化相似。异丁烯转化率可达 100%，最高选择性约 85%。

9.2.9. 合成烷基酚

烷基酚是四类重要抗氧剂（胺、酚、硫酸酯和亚磷酸酯）中消耗量最大的一类。在合成各种酚类抗氧剂的过程中，大都要直接或间接地消耗异丁烯，其中产量较大，用途较广的有 2，6-二叔丁基对甲酚，2，3-二叔丁基-4-羟基茴香醚，对叔丁基苯酚，2，6-二叔丁基苯酚，对叔丁基儿茶酚五种产品。反应在酸性催化剂（硫酸、磷酸、三氯化铝等）作用下进行（另见烷基酚）。

9.2.10. 合成对二甲苯[136]

以异丁烯的低聚物为原料经环化和脱氢合成对二甲苯。其优点是对二甲苯的选择性高，间/邻二甲苯含量少，分离和提纯比较容易。异丁烯合成的对二甲苯含量高达 95%，邻二甲苯 1～2%，间二甲苯 3～4%。

德国 Hoechst 公司以 Cr_2O_3-K_2O-Al_2O_3 催化剂，固定床反应器，反应温度 520～560℃进行了中试，由于反应产生焦炭和炭质聚合物，导致催化剂活性下降，故高频繁再生。二异丁烯的芳构化反应为吸热反应，100kg 二异丁烯在 520℃约高 50.369MJ（12.05Mcal）热量，生成 20kg 对二甲苯。

9.2.11. 合成庚烯

通常利用炼厂的丙烯和丁烯馏分，在固体磷酸催化剂作用下共聚而得庚烯，即叠合（polymerization）过程。

异丁烯与丙烯在 $AlCl_3$ 或 H_3PO_4 催化剂存在下反应可生成具有高度支链的 C_7 烯烃混合物；它是合成 C_8 羰基醇的原料。这类羰基醇通常称为“异辛醇”。此法缺点是副产壬烯和十二碳烯。

法国 IFP 的 Dimersol 法用镍配位络合物-烷基铝体系，反应在液相中进行。反应终止后的残余催化剂用 NH_3-H_2O 很容易将其破坏。该法采用的原料为混合 C_4 烃，其所得产品比用磷酸作催化剂叠合的产品更适宜于作羰基合成的原料。但由于反应对温度及丙烯/丁烯的比率要求严格，故对设备和控制的要求较高。

9.2.12. 合成新戊酸[137]

异丁烯与 CO 和水在 BF_3 催化剂作用下，在 0～50℃和 20～100MPa 下反应可经新戊酸，即三甲基醋酸，收率 72%，副产物有异丁烯二聚物、三聚物等。新戊酸用作烯烃聚合的引发剂，新戊酸锂是汽油抗震剂。

异丁烯还可制造 2，4，4，6-四甲基间二氧六环、叔丁胺和叔丁基硫醇等，叔丁胺是制备润滑油的添加剂，叔丁基硫醇是输送天然气管线的气味剂。

参考文献

[1] “Technical Data Book, Petroleum Refining”, American Petroleum Institute, New York, 1970; Conjor, L. N., Manning, F. S., “Thermodynamic Properties and Reduced Correlations for Gases”, Gulf, 1967; Scott, R. B., Ferguson, W. J., Brickwedde, F. G., *J. Res. Nat. Bur. stand*, **33**, 1(1944); Marton, C. H. et al., *J. Chem. Eng. Data*, 1, 394(1962); Dreisbach, R. R., “Physical Properties of Chemical Compounds”, Ⅱ, American Chemical Society, Washington, D. C., 1959.

[2] “Kirk-Othmer”, 3rd ed., vol. 4, pp. 346～347, 1980.

[3] 《有机化工原料及中间体便览》，上，辽宁石化技术情报

站，1980年。
[4] 《石油化工设计参考资料(二)》，燃化部石油化工设计院，北京，1971年。
[5] 恽魁宏主编，《有机化学》，第1版，34页，高等教育出版社，北京，1982年。
[6] Dorman, D. E., Jantel, M., Roberts, T. D., *J. Org. Chem.*, **36**, 2157(1971).
[7] Kroper, H. et al. *Hydrocarbon Process.*, **48**(9), 195(1969).
[8] Hendrickson, J. B., Cran, O. J., Hammond, G. S., "Organic Chemistry", McGraw-Hill Book Co., New York, p. 614, 1970.
[9] Hoff, M. C., Greenlee, K. W., Boord, C. E., *J. Am. Soc.*, **73**, 3329(1951).
[10] Chetron, J. et al., *Bull. Chim. Soc. Fr.*, 1966(1969).
[11] Polstar, J. H., Yates, K., *Am. Chem. Soc.*, **91**, 1469(1969).
[12] Burgin, J., *Ind. Eng. Chem.*, **31**, 1413(1939).
[13] Fieser, L. F., Fieser, M., "Advanced Organic Chemistry", p. 162, 1961.
[14] US 2392294(1946), Vanghn, W. E., Rust, F. W(Shell Dev. Co.).
[15] US 2925443(1960), Walsh, W. L. (Gulf Research and Development Co.).
[16] Guerico, V. J., *Oil Gas J.*, **68**(Feb), 21(1977); *Chem. Eng.*, **82**(Feb), 13(1978); *Chem. Week*, **49**(Nov), 16(1977).
[17] Germain, J. E., "Catalytic Conversion of Hydrocarbons", Academic Press, Inc., New York, 1969.
[18] Brooks, T. et al., "The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons", Reinhold Publishing Corp., 1955.
[19] Egloff, G., Hulla, G., Komarewski, V. I., "Isomerization of pure Hydrocarbons", Reinhold Publishing Corp., New York, 1942.
[20] Stuhl, D. R., Westrum, E. F., Simke, G. C., "The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1969.
[21] Burns, W. G. et al., *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 129(1968).
[22] Cundall, R. D., Palmer, T. F., *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 1211(1960).
[23] Otsuka, K., Morikawa, A., *Chem. Commun*, (6), 218(1975).
[24] Misono, Y., Saito, Y., Yoneda, Y., *J. Catal.*, **10**(2), 200(1968).
[25] O'Grady, T. M., Alm, R. M., Hoff, M. C., *Am. Chem. Soc. Div. Pet. Prepr.*, **4**(4), (1959).
[26] Nicolova, R. et al., *C. R. Acad. Ser.*, *C* **265**(8), 468(1967).
[27] Kanai, H., *Chem. Commun*, 203(1972).
[28] Tanaka, K., *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Jpn.*, **69**(2), 50(1975).
[29] US 3641184(1972), Smith, C. E., White, B. J. (Phillips Petroleum Co.).
[30] Matsuura, K., Suzuki, A., Itoh, M., *J. Catal*, **23**, 396 (1971).
[31] Eastham, A. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 6040(1956).
[32] Smith, W. B., Watson, W. Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3174(1962).
[33] Epshtein, D. I., Farberov, M. I., Stozhkova, G. A., Osnoun., *Org. Sint. Neftekhim*, (2), 45(1975); *CA*, **83**, 178175n(1976).
[34] Gilmore, T. A., Rooney, J. J., *Chem. Commun*, 219(1975).
[35] Egger, K. W., Benson, S. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 236(1966).
[36] Panchenkov, G. M., Maksimova, G. S., Zhorov, Y. M., *Tr. Mosk. Neftekhim. Gauz. Prom.*, (86), 191(1969); *CA*, **71**, 83225s(1969).
[37] US 3527834(1970), Kehl, W. L., Renmard, R. J., Jr., Swift, H. E. (Gulf Reseach and Development Co.).
[38] US 3642933(1971), Heckelsberg, L. F. (Phillips Petroleum Co.).
[39] Dubien, J., Demourgues, L., Trambouze, Y., *Bull. Soc. Chem. Fr.*, (1), 108(1967).
[40] US 3479415(1969), Shull, E. (Air Products and Chemicals, Inc.).
[41] Brown, H. C., "Hydroboration", p. 114, p. 192, p. 200, W. A. Benjamin., New York, 1962.
[42] Wender, I. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 540(1956).
[43] 同[42], **77**, 5760(1955)。
[44] Pepper, D. C., *Quart. Rev.*, **8**, 88(1954).
[45] Idem, "Proceedings of the Intl. Symp. on Macromolecular Chemistry", Prague, Czech., Sept. 1957; Tetrahedron Supplement, No. 2, 373(1957).
[46] Henblein, G., Adelt, B., *Zeitschr. Chem.*, **11**, 321(1971).
[47] Weinert, P. C., Egloff, G., *Pet. Process*, **3**, 585(1948).
[48] Rhein, R. A., "Peper Presented at the 97th American Chemical society Meeting", Division of Rubber Chemistry, Washington, D. C., p. 156, May 5～8, 1970 paper No. 10.
[49] Kennedy, J. P., "Cationic Polymerization of Olefins; A Critical Inventory", p. 148, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1975.
[50] Rubin, I. D., "Poly-1-Butene, Its Preparation and Properties", in H. Morawetz (ed.), "Polymer Monographs Series", p. 315, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1968.
[51] Seger, F. M., Doherty, H. G., Suchanen, A. N., *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 2446(1950).
[52] Pinnerin, S. H., Plesch, P. H. (ed.), "The Chemistry of Cationic Polymerization", p. 611, The Macmillan Company, New York, 1963.
[53] Williams, F., Shinkawa, A., Kennedy, J. P., *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **56**, 421(1976); *J. Polym. Sci.* A-1, **9**, 1551(1971).
[54] US 3897322(1975), Marek, M., Toman, L., Pecka, J.

(the Czechoslovakion Academy of Sciences).
[55] Sawada, H., *J. Macromol. Sci. Revs. Macromol. Chem.*, **7**, 161(1972).
[56] Sawada, H., "Thermodynamics of Polymerization", Marcel Dekker, Inc., p. 106. New York, 1976.
[57] Joshi, R. M., Zwolinski, B. J., "Vinyl Polymerization, Part I", in Kineties, "Mechanisms of Polymerization", vol. I, p. 44, Marcel Dekker, Inc., New York, 1967.
[58] Plesch, P. H., *Adv. Polym. Sci.*, **8**, 137(1971).
[59] Kennedy, J. P., Otsu, T., *Adv. Polym. Sci.*, **7**, 369(1970).
[60] Gueterbock, H., "Polyisobutylene und Isobutylen-Mishopolymerizate", p. 108, Springer Verlag, Berlin, Ger, 1959.
[61] Eidus, Y. T., Nefedov, B. K., *Usp. Khim.*, **29**, 833(1960).
[62] Puskas, I., Banas, E. M., Nethein, A. G., *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **56**, 191(1976).
[63] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 4, p. 352, 1964.
[64] Wollaston, E. G., et al., *Hydrocarbon Process.*, **54**(9), 93(1975).
[65] Finneran, J. A., Murphy, J. R., Whittington, E. L., *Oil Gas J.*, **72**, 52(1974).
[66] "Flexicoking", in Mcketta, J. J. (ed.), "Encyclopedia of Chemical Process and Design", Marcel Dekker, Inc., New York, in press.
[67] *Oil Gas J.*, **73**, 53(1975).
[68] Evans, H. D., Sorno, D. H., "Seventh World Petroleum Congress", p. 5, p. 259, 1967.
[69] Tukao, S., *Hydrocarbon Process.*, **45**(11), 151(1966).
[70] Klein, H., Weitz, H. M., *Hydrocarbon Process.*, **47**(11), 135(1968).
[71] Coogler, W. W., *Hydrocarbon*, **45**(5), 166(1967).
[72] Keerby, K. K., "The Chemistry of Petroleum Hydrocarbon", vol. Ⅱ, p3225, Reinhold, 1955.
[73] 天津大学等合编,《基本有机合成工艺学》,第1版,127页,中国工业出版社,1961年。
[74] *Energy Progress*, **6**(3), 171～175(1986).
[75] 现代化工,1(5),27(1985)。
[76] Commereu, D. et al., *Hydrocarbon Process.*, **63**(11), 118～120(1984).
[77] Anderson, K. L., Brown, T. D., "New Routes to Petrochemicals by Olefin Disproportionation", 81st AlchE National Meeting, Apr. 11～14, 1976, Kansas City, Mo., p. 270.
[78] Buell, C. K., Boatright, R. G., *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 695 (1947).
[79] Atkins, G. T., Boyer, C. M., *Chem. Eng. Prog.*, **45**, 553 (1949).
[80] 吴指南主编,《基本有机化工工艺学》,第1版,107页,化学工业出版社,北京,1981年。
[81] Matuszak, M. P., *Ind. Eng. Chem. Anal. Edit.*, **10**, 354(1938).
[82] Davis, H. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 2780(1928).
[83] Anon., *Petr. Refiner*, **34**(12), 201(1955).
[84] 辽宁化工,(3),32(1973)。
[85] JP 45-22932(1970); 45-22933(1970).
[86] *Hydrocarbon. Process.*, (10), 17(1968); (2), 12(1970).
[87] 石油化工,(4),224(1980)。
[88] 上海化工,(5),18(1976)。
[89] GB 1532477(1978).
[90] *Oil Gas J.*, **75**(8), 68(1977).
[91] *CW.*, **11**(16), 49(1977).
[92] *Oil Gas J.*, **76**(2), 28(1978).
[93] US 3531545.
[94] US 3903190(1975), Filippo Pennalla, Bratlesville, Okla. (Phillips Petroleum Co.).
[95] US 3898179(1975), Dalia Germanas, Des Plaines, Ernest L. Pollitzer, Skokie(Universal Oil Products Co.).
[96] US 3962367(1976), Dalia Germanas, Des Plaines, Ernest L. Pollitzer, Skokie(Universal Oil Products Co.).
[97] US 3821123(1974), Dalia Germanas, Des Plaines, Ernest L. Pollitzer, Skokie (Universal Oil Products Co.).
[98] US 3919341(1975), Dalia Germanas, Des plaines, Ernest L. Pollitzer, Skokie(Universal Oil products Co.).
[99] GB 1455493.
[100] US 3623525.
[101] US 3919340(1975), John, C. Hayes, Palation, Ill. (Universal Oil Products Co.).
[102] US 4013738(1977), Ernest L. Pollitzer, Skokie, John C. Hayes, Palatine(UOP Inc.).
[103] *Oil Gas J.*, **3**(21), 110(1977).
[104] FR 1488975.
[105] US 3865893(1975), Judith G. Thatcher, Rudolph C. White.
[106] *Нефтехимия*, **16**(1), 51～54(1976).
[107] JP 52-10841(1977).
[108] Miranda, M., *Hydrocarbon Process*, **66**(8), 51～52(1987).
[109] *Erdöl und Kohle*, **19**(1), 497(1966).
[110] *Erdöl und Kohle*, **21**(3), 146(1968).
[111] US 2552692.
[112] *Hydrocarbon Process*, **50**(1), 139(1971).
[113] *Chem. Eng. Prog.*, **75**(1), 77～79(1979).
[114] Emmrich, G. et al., *Hydrocarbon Process.*, (1), 71～73 (1989).
[115] "Monoolefins", p. 271(1968).
[116] *Хим. Пром.*, 11, 7(1971).
[117] Kröper, Von. H. et al., *Erdöl und Kohle*, **22**(10), 605 (1969).
[118] Havey, R. E., "Vinyl and Diene Monomers", vol. 2, 1971.
[119] 上海石油化学研究所,石油化学通讯,(5),55(1976)。
[120] 上海石油化学研究所,石油化学通讯,(5),108(1981)。
[121] 上海石油化学研究所,石油化学通讯,(5),105(1981)。
[122] *Hydrocarbon Process.*, **59**(12), 109(1979).

[123] *Chem. & Eng. News*, **26**(56), 3684(1948).
[124] *European Chem. News*, (9), 30(1971).
[125] *I. & E. C. Product R/D*, **18**(1), 7～12(1979).
[126] 化学工业部科学技术情报研究所编,《合成树脂及塑料手册》,69页,化学工业部科学技术情报研究所,北京,1974年。
[127] "Kirk-Othmer", 2nd ed., vol. 8, p. 288, 1966.
[128] 同[125], vol. 2, p. 23.
[129] 上海石油化学研究所,石油化学通讯,(3),21(1981)。
[130] 化学工学,**47**(6),358(1983)。
[131] *Chem. Econ. & Eng. Rev.*, **4**(4), 47(1972).
[132] *Hydrocarbon Processing*, **50**(1), 168(1971).
[133] *Chem. Pro. Eng.*, **53**(2), 70(1972).
[134] "Encyclopedia of Polymer Science & Technology", vol. 15, p. 319, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1973.
[135] *Chemistry and Industry*, (20), 958(1973).
[136] *Erdöl und Kohle*, **27**(2), 79(1974).
[137] 石油と石油化学,**12**(6),42(1968).

dingxiquan

丁烯醛　Crotonaldehyde

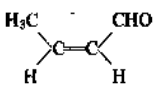
陈　重　吉林化学工业公司研究院

1. **概述**…… 647
2. **物理性质**…… 648
3. **化学性质**…… 648
3.1. 氧化反应…… 648
3.2. 还原反应…… 648
3.2.1. 羰基还原…… 648
3.2.2. 碳碳双键还原…… 648
3.2.3. 羰基和碳碳双键双重还原…… 648
3.3. 卤化…… 649
3.4. 碳碳双键的加成…… 649
3.4.1. 醇类…… 649
3.4.2. 硫化物…… 649
3.4.3. 酰胺…… 649
3.4.4. 硝基化合物…… 649
3.5. Diels-Alder 反应…… 650
3.6. 缩醛的生成…… 650
3.7. 羰基加成…… 650
3.7.1. 胺类化合物…… 650
3.7.2. 金属有机化合物…… 650
3.7.3. Grignard 试剂…… 650
3.7.4. 硝基烷类…… 651
3.7.5. 亚硫酸氢钠…… 651
3.7.6. 甲醛和其它醛类…… 651
3.7.7. 乙烯酮…… 651
3.7.8. 苯酚…… 651
3.8. 自缩合…… 651
3.9. 聚合物和聚合作用…… 651
4. **生产**…… 651
4.1. 乙醛醇醛缩合法…… 651
4.2. 其它合成方法…… 652
5. **包装、贮存和运输**…… 652
6. **产品规格和分析方法**…… 653
6.1. 分析方法…… 653
6.2. 产品规格…… 653
7. **毒性和职业卫生**…… 653
7.1. 毒性…… 653
7.2. 职业卫生…… 653
8. **用途**…… 653
8.1. 加氢产品…… 653
8.2. 氧化产品…… 654
8.3. 制备山梨酸…… 654
8.4. 制备 3-甲氧基丁醇…… 654
8.5. 聚合产品及在聚合过程中的应用…… 654
8.6. 其它应用…… 654
参考文献…… 654

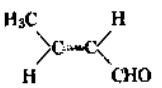
1. 概　述

丁烯醛 [4170-30-3] (crotonaldehyde; 2-butenal)，又名巴豆醛，分子式为 C_4H_6O，分子量为 70.09，是一种带有强烈催泪性质的无色液体。丁烯醛存在两种立体异构体，即顺式丁烯醛 [15798-64-8] 和反式丁烯醛 [123-73-9]，工业上丁烯醛是由两种异构体组成，其中反式异构体占 95%以上[1]。

由于丁烯醛的结构中碳碳双键和羰基邻近，因此，它象丙烯醛一样是非常活泼的。纯丁烯醛很容易氧化和自聚，其产物很快由黄变为暗褐色，因此保存丁烯醛使其不改变颜色是很困难的。



顺丁烯醛



反丁烯醛

过去，丁烯醛主要是由乙醛缩合生产丁、辛醇的中间产品，由于羰基合成技术的发展，这些产品的生产已被丙

烯羰基合成法所取代。目前，丁烯醛主要被用于生产山梨酸 [22500-92-1]、丁烯酸 [3274-65-0]、3-甲氧基丁醇 [2517-43-3]，以及用为一些聚合产品等的原料，一些国家也用它作为燃料警戒剂。世界上只有少数几个厂家还采用由乙醛经由丁烯醛生产丁、辛醇的方法。

丁烯醛是19世纪中叶由 A. Liebig 发现的，其结构是由 A. Kekulé 确定。

2. 物理性质

丁烯醛的一些物理性质如表1所示：

表1 丁烯醛的物理性质

密度 d_4^{20}，g/mL	0.853
熔点，℃	−69
沸点，℃	102.2
折射率 n_D^{20}	1.4384
燃烧热，kJ/mol	2268
溶解度，g 醛/100g 水	
20℃	18.1
5℃	19.2
溶解度，g 水/100g 醛	
20℃	9.5
5℃	8.0
闪点（开杯），℃	13
蒸发热，J/g	515
比热容（液态），J/（g·K）	3
蒸气相对密度（空气为1）	2.41
空气中的爆炸极限，%（体积）	2.91～15.5

丁烯醛与某些有机化合物和水能形成二元共沸物，与水的二元共沸物的组成是含丁烯醛 75.2%，含水 24.8%，共沸点温度为 84℃。丁烯醛与水及酒精能形成三元共沸物[2]。

3. 化学性质

丁烯醛由于它的结构不仅含有极性羰基和碳碳双键，而且形成共轭，因而其化学性质无论是与单独烯烃或者是饱和醛类相比都更加活泼。

3.1. 氧化反应

丁烯醛的空气或氧气氧化已经进行了广泛的研究，当使用一种有机溶剂和在 Mn、Co 以及 Cu（15%Co+85%Cu 盐更好）的醋酸盐和丁烯酸盐催化剂存在下，形成丁烯酸酐 [623-68-7] 和丁烯酸 [3724-65-0]，产率约为 70%。或者在 Mn 盐催化剂存在下，在 5～10℃，醋酸溶液中，游离氧使丁烯醛以 40～80%的产率转化为丁烯酸，水不能妨碍这个反应。

在催化剂存在下，丁烯醛氧化能生成顺丁烯二酸 [110-17-8] 及其酸酐：

$$CH_3CH{=}CHCHO + 2O_2 \longrightarrow \underset{\displaystyle CH{-}COOH}{\overset{\displaystyle CH{-}COOH}{\|}} + H_2O$$

例如以 MoO_3—P_2O_5—TiO_2 为活性组分，以微球为载体的附载型催化剂，在 320～360℃，常压下，丁烯醛与空气比值为 20～30g 丁烯醛/m^3 空气，空速为 6000～7000h^{-1}条件下，丁烯醛转化率为 90%左右，顺丁烯二酸得率为 50%（摩尔），催化剂选择性为 55～65%[3]。

其它氧化剂也可以氧化丁烯醛。丁烯醛在 200～600℃时，用溴氧化，反应几乎只在羰基基团上进行，—CHO转化为—COBr。该反应是放热的并且适用于一般 RCH═CHCHO 结构化合物。

过氧化氢氧化丁烯醛则产生 γ-甲基甘油醛[2]。

3.2. 还原反应

在不同的还原剂、催化剂和反应条件下，丁烯醛的羰基、碳碳双键可以被选择还原，或者两个基团同时被还原。

3.2.1. 羰基还原

丁烯醛在催化剂存在下选择加氢进行羰基还原生成丁邻烯醇 [6117-91-5]（巴豆醇）。例如采用 Cd 催化剂，反应温度 275℃，压力 20MPa 条件下进行加氢得到丁邻烯醇[4]：

$$CH_3CH{=}CHCHO + H_2 \xrightarrow{\text{Cd 催化剂}} CH_3CH{=}CHCH_2OH$$

当使用 $LiBH_4$、$NaBH_4$、KBH_4 和 $LiAlH_4$ 作还原剂时，也能生成丁邻烯醇。其中采用 $NaBH_4$ 时，产率可达 85%[5]。

此外，丁烯醛在胶状 Pt 或 Pd/活性炭催化剂存在下进行加氢、可还原得到 2-丁烯。

3.2.2. 碳碳双键还原

丁烯醛的碳碳双键选择还原，产物是正丁醛。例如，采用 Ni 系催化剂，温度为 112℃时，丁醛产率可达 84%[6]、或者用 Cu 系催化剂，温度为 165℃条件进行加氢，产率可达 91%[7]。采用钯系催化剂也可以进行选择加氢[8]。

也可以用丁醇为还原剂，如采用 Cu 为催化剂，反应温度 300℃，压力 0.1MPa 条件下，正丁醛产率可达 70%。

3.2.3. 羰基和碳碳双键双重还原

丁烯醛在 Cu 系或 Ni 系催化剂存在下，在较高温度下进行加氢，产物为丁醇 [71-36-3]：

$$CH_3CH{=}CHCHO + 2H_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2OH$$

例如，采用 CuO/惰性载体催化剂，反应温度为150℃时，产率可达 100%[9]；采用 Cu 或 Cu-Ni/硅藻土催化剂，反应温度 180～200℃时，产率为 95%[10]。

此外，丁烯醛进行电解还原，可以生成四氢呋喃和二丙烯基甘醇[2]。

3.3. 卤　化

丁烯醛在室温下直接氯化结果是加上两个氯原子。升温至 50℃，在水存在下，形成一水合物（熔点78℃）：

$$CH_3CH{=}CHCHO + Cl_2 + H_2O \longrightarrow CH_3CHClCHClCHO \cdot H_2O$$

冷丁烯醛在无水乙醇中进行溴化，继之用>1%的HCl 鼓泡 46h，得到 2-溴-1，1，3-三乙氧基丁烷，产率42%。这个化合物用乙醇钠回流 96 小时而脱掉溴化氢。

$$CH_3CH{=}CHCHO + Br_2 + C_2H_5OH \xrightarrow{HCl} CH_3CH(OC_2H_5)CHBrCH(OC_2H_5)_2 \longrightarrow CH_3C(OC_2H_5){=}CHCH(OC_2H_5)_2 + HBr$$

丁烯醛与五氯化磷反应如下式进行：

$$CH_3CH{=}CHCHO + PCl_5 \longrightarrow CH_3CHClCH{=}CHCl + CH_3CH{=}CHCHCl_2$$

其中 $CH_3CHClCH{=}CHCl$ 为主要产物。

3.4. 碳碳双键的加成

3.4.1. 醇　类

乙醇与丁烯醛反应，除了能生成缩醛外，还可以加成到碳碳双键上：

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 + CH_3CH{=}CHCHO \xrightarrow[CO_2\text{气氛}]{50℃,16h} CH_3CH(OC_2H_5)CH_2CHO \xrightarrow{中和} CH_3CH(OC_2H_5)CH_2CH(OC_2H_5)_2$$

甲醇与丁烯醛反应生成 3-甲氧基丁醛，该化合物不稳定，需立即加氢而生成 3-甲氧基丁醇，[2517-43-3][11]：

$$CH_3OH + CH_3CH{=}CHCHO \longrightarrow CH_3\underset{OCH_3}{CH}CH_2CHO \xrightarrow{H_2} CH_3\underset{OCH_3}{CH}CH_2CH_2OH$$

在 NaOH 溶液存在下，丙烯醇与丁烯醛反应生成 3-烯丙氧基丁醛，该化合物在钯催化剂存在下加氢能生成 3-丙氧基丁醇[12]。

3.4.2. 硫 化 物

一般情况下，硫醇加成是加到丁烯醛的 2、3 位置上：

$$CH_3CH{=}CHCHO + C_6H_5CH_2SH \longrightarrow CH_3\underset{S{-}CH_2C_6H_5}{CH}CH_2CHO \quad (70\%)[13]$$

$$CH_3CH{=}CHCHO + CH_3SH \longrightarrow CH_3\underset{S{-}CH_2C_6H_5}{CH}CHCHO \quad (67\%)$$

$$+\ CH_3CHC{=}{=}CH \quad (SCH_3,\ SCH_3)$$

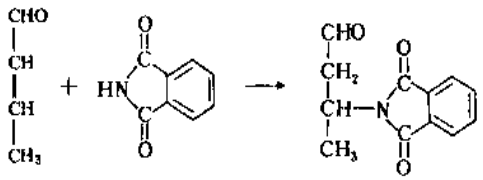
同样，乙硫醇与丁烯醛反应可生成 3-乙硫基丁醛。H_2S 与丁烯醛反应主要得到硫醚：

$$CH_3CH{=}CHCHO + H_2S \longrightarrow HCCH_2CHSCHCH_2CHO \quad (O,\ CH_3,\ CH_3)$$

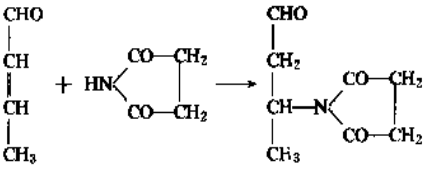
此产物用无机酸处理不能回复到原来的丁烯醛。

3.4.3. 酰　胺[14]

在乙醇钠影响下，邻苯二酰亚胺与丁烯醛反应生成 *N*-取代亚胺：

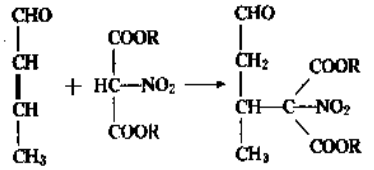


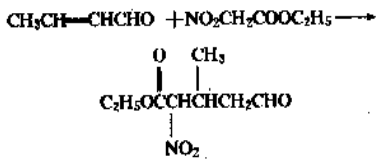
同样：



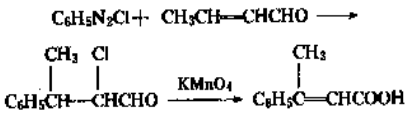
3.4.4. 硝基化合物

硝基丙二酸酯和硝基乙酸酯在碱催化剂存在下，加成到丁烯醛碳碳双键上：



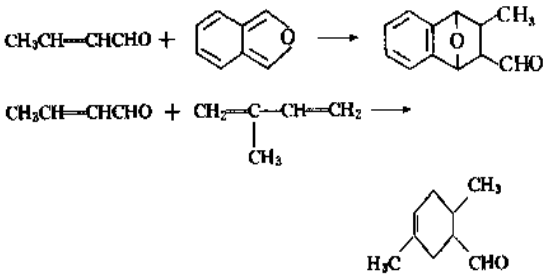


丁烯醛与适当的重氮盐作用，芳香基可以加到丁烯醛的分子上[14]：

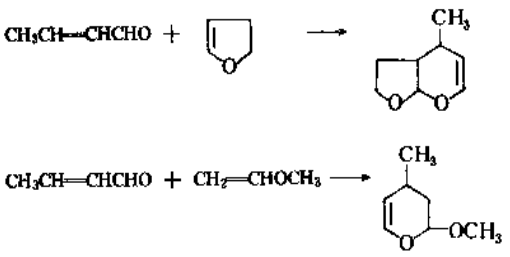


3.5. Diels-Alder 反应[14]

丁烯醛广泛参与各种各样的 Diels-Alder 反应。在这类反应中，它可以起亲二烯体的作用也可以起二烯体作用。前者反应如：

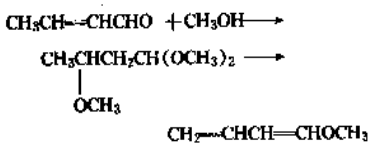


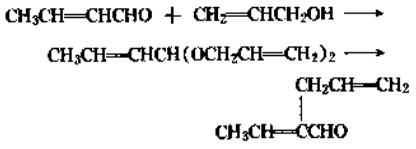
丁烯醛与各种不饱和化合物反应起二烯体作用：



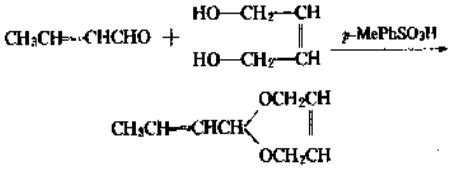
3.6. 缩醛的生成

丁烯醛通常在相当温和的条件下和用酸作催化剂时与醇反应可以生成许多缩醛，例如[15]：



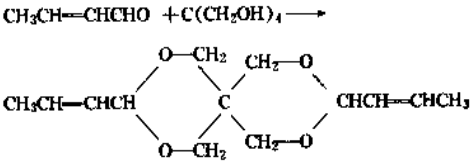


与不饱和二元醇进行同样反应，得到二氧戊烯：



其它不饱和醇类也可以进行类似反应。

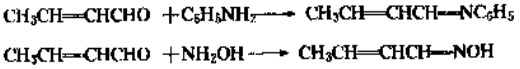
丁烯醛与季戊四醇的反应是：



3.7. 羰基加成

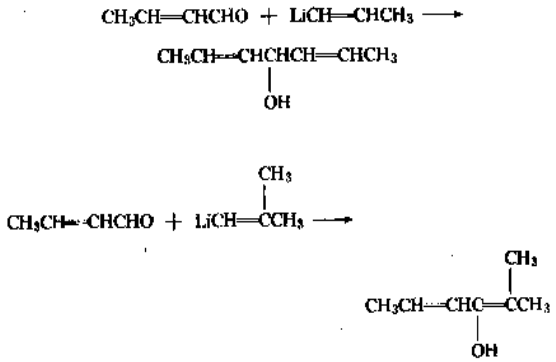
3.7.1. 胺类化合物

丁烯醛与胺进行醛类的特性反应：



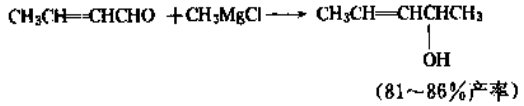
3.7.2. 金属有机化合物

金属有机化合物与丁烯醛发生羰基反应，然后经水解产生仲醇(见金属有机化合物)：



3.7.3. Grignard 试剂

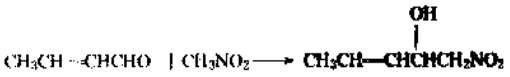
丁烯醛与格试剂反应可以得到预期产物，例如：



(81~86%产率)

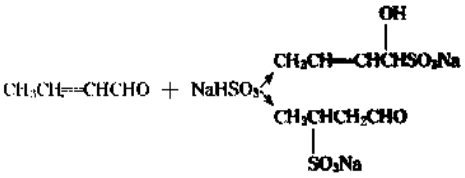
3.7.4. 硝基烷类

丁烯醛与硝基烷反应通常产生仲醇，这类反应一般用碱作催化剂，例如：

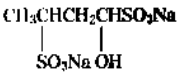


3.7.5. 亚硫酸氢钠

丁烯醛与亚硫酸氢钠反应能导致羰基上加成，双键上加成或两个基团都加成：

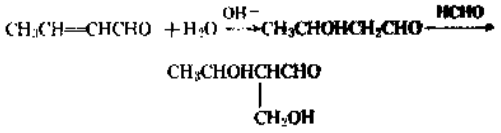


此两种化合物都可以进一步加成生成



3.7.6. 甲醛和其它醛类

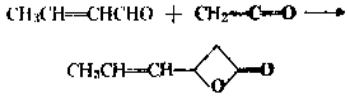
甲醛同丁烯醛或者3-羟基丁醛反应形成甲醇衍生物：



乙醛同丁烯醛反应，然后加氢可形成1-己醇、1-辛醇、1-癸醇。

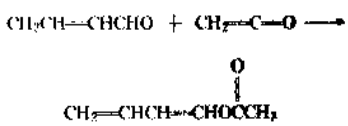
3.7.7. 乙烯酮

丁烯醛与乙烯酮反应至少有两种途径，这取决于采用的催化剂。在硼酸或锌盐存在下，形成β-内酯：



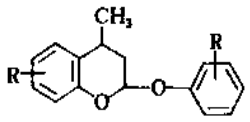
这个内酯能够热解成戊二烯或山梨酸。

在强酸存在下，生成乙酸基化合物：



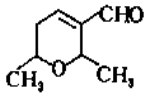
3.7.8. 苯　酚

在醋酸溶液中，两分子的取代苯酚与丁烯醛反应得到2-(取代苯氧基)-4-甲基苯并二氢吡喃的一种衍生物。



3.8. 自缩合

丁烯醛的自缩合，通过改变催化剂和反应条件能够生成各种各样产物。用盐酸回流产生一种二聚体：



3.9. 聚合物和聚合作用

丁烯醛的聚合作用已经进行了广泛研究，它不但可以缩聚和加聚而且还可与许多聚合物进行反应。

丁烯醛能与乙胺、哌嗪和硫氢酸铵形成缩聚物，而且也能与某些羟基化合物如间苯二酚、苯酚、磺酸多羟基苯酚、烷基苯酚、多元醇和聚乙烯醇等反应。

丁烯醛通过三乙胺聚合形成一种具膜性能的树脂，其它胺也能催化这种聚合反应，当丁烯醛在压力达到约1G Pa(10^4atm)聚合时，则形成脆性的高熔点的聚合物。

4. 生　产

4.1. 乙醛醇醛缩合法

乙醛醇醛缩合法是丁烯醛生产使用最广泛的方法。该法以乙醛为原料，经醇醛缩合，伴随或继之以脱水生成丁烯醛，然后进行精馏而制得。反应方程式如下：



由于乙醛分子中有活泼氢原子，在特定条件下可进行醇醛缩合反应，生成3-羟基丁醛，该反应是放热反应，$\Delta H=-113$kJ/mol[18]。为防止形成树脂或发生其它副反应和二次反应，转化率一般控制在50～60%之间。在加入醋酸(或磷酸)时，反应中止。3-羟基丁醛选择性约为85%，实际上只有丁烯醛一种副产物。

3-羟基丁醛在少量醋酸存在下，容易发生脱水反应，生成丁烯醛。在40～50℃时，反应的平衡常数为：

$$K=[\text{丁烯醛}]/[\text{3-羟基丁醛}]\geqslant 0.61^{[3]}$$

典型的生产流程示意图如下：

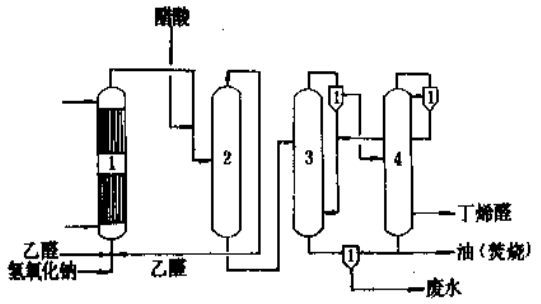


图1 丁烯醛生产流程示意图
1—醇醛缩合反应器;2—乙醛汽提塔;
3—共沸塔;4—精馏塔

在醇醛缩合反应器中,乙醛在NaOH水溶液作用下进行缩合反应,生成3-羟基丁醛。反应用水冷却、转化率约为50%,产物用醋酸中和并且进入汽提塔。在汽提塔中,乙醛被蒸出并返回到醇醛反应器。

在共沸塔中,3-羟基丁醛脱水生成丁烯醛,并且与水共沸蒸馏,冷凝后,馏分分成水相和一含有约10%水的丁烯醛水溶液相。然后将丁烯醛水溶液相输送到精馏塔,分出的水再循环到共沸塔,它同少量油状副产物一起留在塔底,再分离后,该油状物被焚烧,而水在废水装置中进行生化处理。

在精馏塔中,丁烯醛作为侧馏分蒸出,丁烯醛-水共沸物从塔顶蒸出,接着分离开水和含水丁烯醛,前者再循环到共沸塔,而后者返回到精馏塔。

乙醛缩合法中其它工艺也进行了大量研究。例如[17],将醇醛缩合和3-羟基丁醛脱水合在同一反应器中进行的称为一步法,该法是将乙醛在5碳以上醇的碱金属或碱土金属盐组成的催化剂存在下,进行醇醛缩合-脱水反应,从反应区蒸发出丁烯醛和水。

反应最好在气-液态之间进行,乙醛进料为气态,液态为醇化物催化剂,所用的溶剂为5~26碳高级醇或在反应中形成的高沸物,醇化物浓度为4~14%(mol),反应温度为80~200℃,压力13~101kPa(100~760mmHg),气体时空速度为100~1000h^{-1}。

由于醇醛缩合和脱水反应一步进行,3-羟基丁醛的精制过程可以省去,在反应过程中,不需要致冷设备脱出反应热,该反应热可以用作蒸馏的热源。同时可以省去通常工艺中所用的酸和碱,催化剂可半永久性使用。由于反应温度高,反应速度加快,时空收率提高。

气相法也作了许多研究,如在200~300℃温度下,将乙醛与水蒸汽混合,通过氧化钛或氧化铝等催化剂而进行[2]。但是,这些方法尚未获得任何大的工业意义。

4.2. 其它合成方法

烃类的直接氧化可以生成丁烯醛。1,3-丁二烯在催化剂存在下进行直接氧化能够生产丁烯醛:

$$CH_2{=}CHCH{=}CH_2 + O_2 \longrightarrow CH_3CH{=}CHCHO$$

联合工艺(Consortium Process)采用钯作催化剂,在温度为80℃,反应时间30min情况下,转化率可高达34%[18]。虽然联合工艺象Wacker-Hoechst工艺一样常常用在乙烯直接氧化生产乙醛上,但是和其类似的1,3-丁二烯直接氧化为丁烯醛的方法却没有发现在工业上被采用的报道。

烃类直接氧化合成丁烯醛的其它方法是:

$$CH_2{=}CH_2 + N_2O \xrightarrow[(500\ atm)]{300℃,\ 51\ MPa} CH_3CHO + CH_3CH{=}CHCHO$$

$$CH_3CH{=}CHCH_3 + O_2 \longrightarrow CH_3CH{=}CHO + 混合醛$$

乙炔水合也能产生丁烯醛

$$CH{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow[330\sim350℃]{ZnW/Al_2O_3} CH_3CH{=}CHCHO + CH_3CHO + CH_3COOH$$

此外,在磷钼酸/活性铝土催化剂存在下,丙烷、乙烯、乙醛、丙酮等,进行空气氧化可以生成少量丁烯醛。

一些羟基化合物和环氧化合物热解能够产生丁烯醛,例如:

$$CH_3CHOHCH_2CH_2OH \xrightarrow[400℃,\ 30min]{MgO\ 或\ ZnO} CH_3CH{=}CHCHO + H_2O \quad (30\%)$$

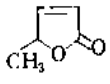
$$CH_2{=}CHCHOHCH_2OH \xrightarrow[回流]{盐酸} CH_3CH{=}CHCHO + H_2O \quad (70\%)$$

$$CH_2OHCH{=}CHCH_2OH \xrightarrow[200℃]{Al_2O_3} CH_3CH{=}CHCHO + H_2O$$

$$CH_2{-}CH_2 \xrightarrow[400℃]{MgO/Al_2O_3} CH_3CH{=}CHCHO + CH_3CHO + 混合醛$$



$$\xrightarrow[磨砂玻璃催化剂]{375℃} CH_3CH{=}CHCHO$$



$$\xrightarrow[300\sim320℃]{N_2} CH_3CH{=}CHCHO + 树脂$$

9%产率

5. 包装、贮存和运输

纯净的丁烯醛极不稳定,因此贮存和运输丁烯醛,只

有完全隔绝空气，才能使其不变质和变色。对苯二酚和水能抑制丁烯醛的氧化和树脂化作用。包装容器可采用不锈钢或铝特制的容器，也可用酚醛树脂喷漆桶。由于丁烯醛在强酸和碱污染时易发生放热缩合反应而引起危险[19]，因此，在装料前必须对容器进行仔细检查。

鉴于丁烯醛的催泪性和毒性，必须防止溢出和泄漏。

6. 产品规格和分析方法

6.1. 分析方法

以测定丁烯醛衍生物熔点的方法，可以鉴别丁烯醛。常见的丁烯醛衍生物的熔点如表2所示。

表2 丁烯醛衍生物的熔点[3]

衍生物	熔点，℃
肟	119～120
半卡巴腙	198～199
4-苯基半卡巴腙	179
硫代半卡巴腙	167
苯腙	56
2,4 二硝基苯腙	190
2,4-二硝基苯基半卡巴腙	230（分解）

丁烯醛定量分析的若干方法已经得到发展，例如：①在饱和醛存在下，丁烯醛在甲醇溶液中用溴进行电位滴定，甲醇反应形成的醛缩醇类可以防止对溴的干扰[20,21]。②碘量滴定法。

气相色谱法是丁烯醛的定性和定量最常使用的方法（ASTM E260－69，DIN 51405）。其它标准化方法是：水含量（ASTM D1364－64 DIN 51777），酸含量（ASTM D 1980－67），醛含量（通过肟化作用）（ASTM D 2192－70），色度（Hazen；ASTM D 1209－69，DIN 53 409）。

6.2. 产品规格

美国 Eastman 公司丁烯醛的产品规格如下[22]：

冰/熔点，℃	--78
沸点，℃	94
测定含量，%（重量）	92
相对密度	0.87
闪点，℃	12
燃点，℃	12

7. 毒性和职业卫生

7.1. 毒　性

丁烯醛是一种刺激性、催泪性极强的液体。它最显著的特点是对眼、鼻子、咽部和喉部粘膜有强烈刺激作用。当空气中丁烯醛的浓度为0.2ppm（0.6mg/m³）时，人们就能够感觉到[23]。在暴露30s后，浓度达到15ppm时，没有出现刺激眼睛的症状，但是当浓度达到45ppm时，则对眼睛引起明显刺激[24]。在浓度为11～19mg/m³时，足以使睡眠的人醒来[25]。

由于丁烯醛极强的刺激性对人们具有警告作用，因此，尚没有发现人们急性中毒的有关报告。

动物急性中毒的症状是呼吸困难、兴奋、出血性鼻炎和带有出血性血肿的肺充血。

一些急性中毒数据如下[26]：

小鼠	经口	240mg/kg	LD_{50}
小鼠	腹腔	160mg/kg	LD_{50}
小鼠	皮下	160mg/kg	LD_{50}
大鼠	吸入	3920mg/m³×30min	LC_{50}
大鼠	吸入	浓蒸气×1min	0/6 死亡
大鼠	经口	0.3g/kg	LD_{50}
大鼠	腹腔	0.07g/kg	LD_{50}
大鼠	皮下	0.14g/kg	LD_{50}
豚鼠	经皮	0.5～1.0g/kg	LD_{50}
豚鼠	皮下	1700mg/kg	M.L.D.
兔	经皮	0.38g/kg	LD_{50}
人	吸入	40～100mg/m³×10s	轻度刺激
人	吸入	12mg/m³×10min	刺激

7.2. 职业卫生

丁烯醛的嗅觉阈浓度为0.6mg/m³，居民区大气中允许浓度是2ppm（6mg/m³）。美国、苏联、日本的车间卫生标准是：

美　国[26]	6mg/m³
苏　联[25]	0.5mg/m³
日　本[27]	6mg/m³

丁烯醛溅到人的皮肤或眼睛上时，应立即用充足的水清洗至少15min，同时对眼睛要给予治疗，并且要换掉和洗净衣服。

8. 用　途

8.1. 加氢产品

丁烯醛加氢可生产丁醛［123-72-8］、丁醇，以及进而生产2-乙基己醇等产品。这些产品都是重要的有机原料。由于羰基合成工业的发展，上述产品的市场已被丙

烯羰基合成工艺产品所取代，目前，世界上只有少数几家生产厂还采用乙醛出发经由丁烯醛的方法。

丁烯醛选择加氢还可以生成丁邻烯醇（巴豆醇），这是一个正在开发的化学品。

8.2. 氧化产品

由丁烯醛氧化生产具有广泛用途的丁烯酸是目前丁烯醛的主要用途之一（见丁烯酸）。

丁烯醛氧化还可以生产另一重要有机化工原料顺酐。如在钒、钼、磷、钛氧化物催化剂存在下，丁烯醛氧化为顺酐，用水吸收则为顺酸[3]。该法技术经济不如苯氧化法，因此一般只适合于乙醛等生产中副产丁烯醛的利用。

8.3. 制备山梨酸

用丁烯醛生产山梨酸是目前丁烯醛最大的应用。丁烯醛在惰性溶剂中、在可溶的高级羧酸锌或镉盐等催化剂存在下，与乙酰酮反应，生成聚酯，再经加热解聚或离子催化水解，形成山梨酸（见山梨酸）。也可以采用丁烯醛与丙二酸反应生成山梨酸[28]。山梨酸及其钾盐、钙盐是重要的食品防腐剂。

8.4. 制备3-甲氧基丁醇

丁烯醛与甲醇反应生成3-甲氧基丁醛，再加氢而成3-甲氧基丁醇。

由于生成的3-甲氧基丁醛易于分解成丁烯醛和甲醇，所以要将生成的3-甲氧基丁醛立即加氢制成3-甲氧基丁醇。在生产过程中，使用过量甲醇于氢氧化钠存在下，在低于5℃的条件下，使甲醇与丁烯醛加成。3-甲氧基丁醛不经分解，在镍或更好的铜催化剂下进行液相加氢[11]。

3-甲氧基丁醇可作高沸点溶剂，刹车油粘度调节剂、增塑剂、固体清洗剂[29]、聚乙烯醇成膜添加剂，农药、医药中间体等。

由其制得的醋酸酯是良好的高沸点溶剂，不易皂化，能提高工件的光泽性，并有较大的稀释能力，因此，广泛用于硝酸纤维、丙烯酸树脂、醇酸树脂、环氧树脂涂料的溶剂[1,35]。

8.5. 聚合产品及在聚合过程中的应用

由于丁烯醛不仅可以缩聚和加聚，而且还可与许多聚合物反应，因此对这方面的应用进行了广泛的研究。

丁烯醛同羊毛反应能得到一种难溶于碱的产物，与棉纤维反应得到不溶性的改性纤维[31]。

丁烯醛与酮类生成的聚合物加热到高温形成树脂，这种树脂可加到普通橡胶中可增加橡胶的强度。丁烯醛的对十二烷基苯酚衍生物是一种橡胶增粘剂，它的苯乙烯共聚物是一种热塑性塑料，它的间甲苯酚共聚物处理尼龙纤维可以改进纤维染色的耐湿性。丁烯醛与间苯二酚及其它烷基苯酚生成一种胶粘树脂、与苯磺酸盐生成一种鞣革材料，与萜烯树脂形成增塑剂。在医药方面，丁烯醛同1-乙烯基-2-吡咯烷酮的共聚物可作为心血管外科的抗凝血剂。

丁烯醛在氯乙烯聚合中起速止剂作用，在蓖麻油-烯烃聚合中可提高聚合物的产率，在醋酸乙烯聚合中，加入丁烯醛可以减小平均聚合度，但限制聚合度分布。

8.6. 其它应用

丁烯醛可作为四乙基铅的稳定剂、燃料的警戒剂、凝胶的硬化剂以及废纸造纸中的除臭剂。丁烯醛可用来杀死某些微生物。在彩色照像上也有应用。

丁烯醛和L-胱氨酸可以生产调味剂，与糠醛产物（在NaOH下）可作为镀锡抛光剂，与脲或氨缩合可作为缓效肥料。丁烯醛可以生产烟草调香剂2,4-二苯基丁烯醛，以及用来制备表面活性剂、植物生长剂[32]和杀虫化合物等。

参考文献

[1] Clayton, D. W. etal., *J. Chem. Soc.*, 581(1953).

[2] S. A. 米勒主编，吴祉龙等译，《乙烯及其工业衍生物》，下册，43～45页，化学工业出版社，北京，1980年。

[3] 福州大学化工系，石油化工，7(6)，595(1978)。

[4] DD 858247(1952), Brendlein, H. (Deutsche Gold-U. Silber-Scheideanstalt Vorm. Roessler).

[5] Chaikin, S. W., Brown, W. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 122 (1949).

[6] JP 1271(1954), Fukumoto, T. et al. (Ness Nippon Nitrogenous Fertilizers Co.).

[7] *Chem. Abstr.*, 46, 7584(1952).

[8] 张树林、徐钧、廖世键，催化学报，7(4)，364(1986)。

[9] FR 973322(1951), Guinot, H. M. (Vsines de Melle).

[10] Morce, T., Kito, J., *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, 56, 111(1953).

[11] 石油化工情报中心站，《基本有机原料系列产品参考资料》(内部发行)，17页，北京，1985年。

[12] Hall, R. H., Stern, E. S., *J. Chem. Soc.*, 4083(1952).

[13] Brown, R., Jones, W. E., Pinder, A. R., *J. Chem. Soc.*, 3315 (1951).

[14] Fernandez, J. E., Solomons, T. W. G., *Chem. Rev.*, 62, 485 (1962).

[15] BP 724012(1955), (Consortium für Elektrochemische Industrie GmbH).

[16] K. 韦瑟麦尔，H. J. 阿普著，白凤娥等译，《工业有机化学——重要原料和中间体》，117～119页，化学工业出版社，北京，1982年。

[17] JP 62-195 341(A) (Mitsubishi Chem. Ind.), (1987).

[18] Schmidt, J. et al., *Angew. Chem.*, 71(5), 176(1959).

[19] Hommel, G., "Handbuch der gefährlichen Güter I"S. 65, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg -New York, 1980.

[20] Kubias, J., Pilny, S., *Chem. Listy*, 47, 672(1953).

[21] Sjöstrom, E., *Acta. Chem. Scand.*, 7, 1392(1953).

[22] "A Guide to Eastman Chemicals, Chemicals. Fibers · Plastics," 2(Dec, 1982).

[23] Verschuren, K., "Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals", Van Nostrand-Reinhold Co., New York, 1977.

[24] Rinehart, W. E., *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 28, 561(1967).

[25] H. B. 拉扎列夫, Э. Н. 列文娜主编, 韦庆崑等译, 《工业生产中的有害物质手册》, 第7版, 第1卷, 864～866页, 化学工业出版社, 北京, 1987年。

[26] 董华模主编, 《化学物质的毒性及其环境保护参数手册》, 486～487页, 人民卫生出版社, 北京, 1988年。

[27] 堀口博著, 刘文宗等译, 《公害与毒物、危险物·有机篇》, 202页, 石油化学工业出版社, 北京, 1978年。

[28] *Chem. Abstr.*, 71, 2983(1969).

[29] JP 58-76470(1983), (Sakura Color Products Corp.).

[30] DD 3109580(1982), Kremer, W., Traenckner, H. J. (Bayer AG).

[31] Frick, J. W., Reeves, W. A., Guthrie, J. D., *Textile Research J.*, 27, 92(1957).

[32] *Chem. Abstr.*, 107, 7754(1988).

dingxisuan

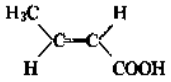
丁烯酸　Crotonic Acid；2-Butenoic Acid

陈　重　吉林化学工业公司研究院

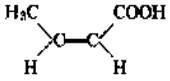
1. **概述** …… 657
2. **物理性质** …… 657
3. **化学性质** …… 658
3.1. 异构化作用和聚合作用 …… 658
3.2. 氧化反应 …… 658
3.3. 加成反应 …… 658
3.4. 环化反应 …… 659
3.5. 其它反应 …… 659
4. **生产方法** …… 659
4.1. 丁烯醛氧化法 …… 659
4.1.1. 丁烯醛的氧化 …… 659
4.1.2. 丁烯酸的提纯 …… 659
4.2. 其它制备方法 …… 660
5. **产品规格和分析方法** …… 660
5.1. 产品规格 …… 660
5.2. 分析方法 …… 660
6. **毒性和包装运输** …… 660
6.1. 毒　性 …… 660
6.2. 包装和运输 …… 661
7. **经济概况** …… 661
8. **用　途** …… 661
8.1. 聚合产品的用途 …… 661
8.2. 其它应用 …… 661
9. **衍生物** …… 661
9.1. 丁烯酰胺 …… 661
9.2. 丁烯酰基苯胺 …… 662
9.3. 丁烯酸酐 …… 662
9.4. 丁烯酰氯 …… 662
9.5. 丁烯酸酯类 …… 662
9.5.1. 丁烯酸甲酯 …… 662
9.5.2. 丁烯酸乙酯 …… 662
9.5.3. 丁烯酸正丁酯 …… 662
9.5.4. 丁烯酸乙烯酯 …… 662
9.5.5. 丁烯酸烯丙酯 …… 662
参考文献 …… 662

1. 概　述

丁烯酸 [3724-65-0]，又名巴豆酸，分子式 $C_4H_6O_2$，分子量 86.09。该化合物以两种立体异构体形式存在：



丁烯酸
（反丁烯酸）
[107-93-7]



异丁烯酸
（顺丁烯酸）
[503-64-0]

在丁烯酸的两种异构体中，只有反式丁烯酸在工业上具有重要性，因此习惯上称反式异构体为丁烯酸，顺式异构体为异丁烯酸。

丁烯酸是一白色结晶固体，主要用于制备合成树脂、杀菌剂、表面涂料、增塑剂以及药品等。

异丁烯酸在常温下是液体，目前还不是工业化产品。

丁烯酸首先是在1862年制备的。但是直到1936年才在北美实现工业化。

2. 物理性质

丁烯酸的晶体是单斜针状结晶或棱晶体[1]。表1列出了丁烯酸和异丁烯酸的物理性质。

丁烯酸在水中的溶解度如下：

温度，℃	0	10	20	25	30	40	42
溶解度，g/100g 水	4.15	5.16	7.61	9.4	12.2	65.6	126

表1　丁烯酸和异丁烯酸的物理性质

	丁　烯　酸	异丁烯酸
熔点,℃	71.4～71.7	15.5
沸点,℃		
101.3kPa	184.7	169
1.7kPa	81	
2.0kPa		74
密度,g/ml		
固态	1.018	
液态	0.9648	
相对密度 d_4^{20}		1.0265
蒸气压,Pa(mmHg)		
20℃	24(0.18)	
70℃	880(6.6)	
折射率 n_D^t	1.4228(80℃)	1.4456(20℃)
燃烧热,MJ/mol	2.00	2.03
比热容,J/(g·K)		
20～63℃	3.03	
80～95℃	2.07	
熔化潜热,J/g	150.7	

丁烯酸在25℃时，在其它溶剂中的溶解度如下表所示：

溶剂	乙醇	甲苯	丙酮	醋酸乙酯
溶解度,%（重量）	52.5	37.5	53.0	72.0

丁烯酸 pK_a 值如下[2]：

温度,℃	15	20	25	30	35	40	45
pK_a	4.829	4.819	4.817	4.808	4.805	4.798	4.792

丁烯酸与水的共沸混合物，沸腾温度为99.7℃，含水96.86%。丁烯酸与异丁烯酸的共熔混合物，熔化温度为－3℃，含丁烯酸30%。

异丁烯酸在常温时是液体，在25℃时，可以与水互溶。异丁烯酸不是很稳定，在一定的外界条件下，可以转化为稳定的丁烯酸（见3.1.）。

3.　化学性质

丁烯酸由于其结构中含有碳碳双键和羧基，并且形成 —C═C—C═O 共轭体系，这对它的许多反应的反应速度和位置都有影响。丁烯酸的酯化速度比丁酸酯化慢得多，而丁烯酸酯类经受水解和醇解的能力比相应的丁酸酯类要强。

3.1.　异构化作用和聚合作用

丁烯酸或者异丁烯酸在100～190℃下加热，除产生二聚物和聚合产物以外，还产生丁烯酸、异丁烯酸和3-丁烯酸[625-38-7]的混合产物[3]。加热到140～180℃以后，在平衡混合物中异丁烯酸对丁烯酸的比例是0.16～0.18∶1。丁烯酸异构化作用也能通过酸或碱的催化作用而进行。丁烯酸在甲苯溶液中，经紫外线照射，大约4%转化为异丁烯酸。

异丁烯酸不很稳定，很容易通过异构化作用转变为较稳定的丁烯酸，例如，通过用60%硫酸加热，或者在盐酸或溴化氢存在下转化为丁烯酸。

丁烯酸可与许多普通单体，例如醋酸乙烯、乙烯、丁二烯等，通过自由基聚合形成共聚物，其中最重要的是用醋酸乙烯形成的共聚物[4]。

3.2.　氧化反应

丁烯酸用浓硝酸氧化得到醋酸和草酸；铬酸氧化得到醋酸和乙醛；用氢氧化钾熔融得到两个分子醋酸盐。用臭氧氧化丁烯酸产生95%醋酸和5%甲酸。电解氧化使丁烯酸分解，仅1.3%形成丙二烯。丁烯酸通过生物氧化生成乙酰基醋酸，丁烯酸蒸汽与过量空气在400～500℃温度下通过载于铝或浮石上五氧化二钒催化剂形成马来酸酐。

3.3.　加成反应

在铂、钯或镍催化剂存在下，丁烯酸加氢生成丁酸。也可以采用半导体光催化剂进行丁烯酸的加氢[5]。

卤素的加成分别产生2,3-二卤丁酸。氟加成形成2,3-二氟丁酸的两种异构体[62939-45-9]、[62939-46-9]，熔点81℃和沸点110～112℃ [1.7kPa (13mmHg)]。氯加成形成2,3-二氯丁酸（二氯化丁烯酸）[25620-56-8]，熔点63℃，该化合物与浓盐酸一起放在一密封管中，在温度为100℃条件下，进行部分异构化形成熔点较高的异构体，二氯化异丁酸[26708-33-8]，熔点为78℃。在微量水和溴化氢存在下，丁烯酸进行溴化形成2,3-二溴丁酸 [600-30-6]。碘对丁烯酸的加成反应不是定量的。

卤化氢的加成形成3-卤丁酸，例如，溴化氢与丁烯酸的加成反应得到3-溴丁酸 [80-58-0]。

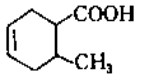
在一定条件下，水和丁烯酸也能进行加成反应，例如，在20%硫酸或1～2mol/L高氯酸存在下，在90～110℃温度下加热至沸腾，大约80%丁烯酸被水合，形成一含有3-羟基丁酸[565-70-8]的平衡混合物。当丁烯酸同20%盐酸一起加热进行水合反应时，除生成3-羟基丁

酸外，还有少量3-氯丁酸［4170-24-5］形成。

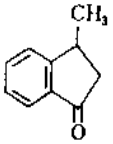
氨在适合的条件下与丁烯酸进行加成反应生成3-氨基丁酸［541-48-0］；苯胺和其它胺类也能与丁烯酸进行相似的加成反应。

3.4. 环化反应

丁烯酸及其酯类在Diels-Alder反应中是典型的亲二烯体，例如，丁二烯与丁烯酸反应形成6-甲基-3-环己烯-1-羧酸［10479-42-2］：



生成环状化合物的其它方法是Friedel-Crafts反应：苯、丁烯酸和3摩尔的氯化铝反应产生3-甲基-2,3-二氢-1-茚酮［6072-57-7］：



当仅使用1摩尔的氯化铝时，产物是3-苯基丁酸［4593-90-2］。较高级3-甲基-2,3-二氢-1-茚酮的取代物可以用相似的方法合成[6]。

3.5. 其它反应

丁烯酸与硼氢化物反应，仅羰基还原而碳碳双键不反应，产物为反-2-丁烯醇（巴豆醇）［504-61-0］。用酰氯处理丁烯酸，例如，亚硫酰氯，或者苯甲酰氯，则产生反-2-丁烯酰氯（巴豆酰氯）［625-35-4］。丁烯酸与醇类通过常规方法反应，则生成相应的丁烯酸酯。丁烯酸或其氯化物与氨反应则产生丁烯酰胺［625-37-6］。丁烯酰氯和丁烯酸钠［17342-77-7］或者丁烯酸和醋酐反应形成丁烯酸酐［78957-07-0］。

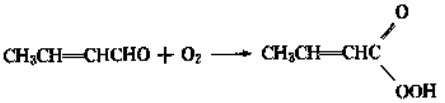
4. 生产方法

4.1. 丁烯醛氧化法

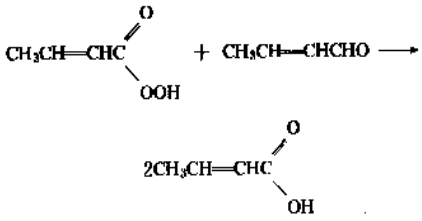
丁烯醛氧化法是目前工业上生产丁烯酸的最主要方法。该法是在催化剂存在下，用氧气或空气氧化丁烯醛而生成丁烯酸，然后进行精制而制得。

4.1.1. 丁烯醛的氧化

丁烯醛氧化首先形成过丁烯酸，过丁烯酸再与未反应的丁烯醛反应而生成丁烯酸，其反应式如下：



(1)



(2)

该反应的第二步是决定总反应速度的步骤，总反应热为268kJ/mol，反应在50℃以下进行，以防止氧化分解生成二氧化碳，醋酸、甲酸以及异构化为异丁烯酸。在实验室中用碱性氧化银于15～20℃下进行控制氧化，只产生反式异构体。

Shawinigan化学公司（现海湾石油公司加拿大分公司）开发了连续法生产丁烯酸的工艺，该法使用苯、醋酸甲酯、丙酮、甲乙酮等为稀释剂，与等体积的含水丁烯醛（含水约10%）混合，以醋酸铜-醋酸钴混合物为催化剂，其用量为物料重量的0.5～1%，反应温度维持在35～50℃。将丁烯醛、稀释剂、催化剂溶液按比例用泵送至氧化釜中，空气鼓泡通入，反应产物连续排出。稀释剂和未反应的丁烯醛由顶部蒸出，返回系统循环利用。粗丁烯酸然后进行减压蒸馏和用水及其它溶剂进一步进行精制。

在不用催化剂时，含水丁烯醛也可以用空气进行氧化。在烃类溶剂中，在反应温度为15～25℃，压力大约在500kPa条件下，进行丁烯醛空气氧化为丁烯酸[7]。

联邦德国Hoechst公司的连续法工艺是：采用干燥丁烯醛，在少量锰盐存在下，用氧气氧化，反应温度为20℃。反应不使用其它溶剂，反应混合物中含有大约30%丁烯酸、3%甲酸、1～2%醋酸，以及微量异丁烯酸和水。该混合物在减压下蒸馏，而未反应的丁烯醛返回到氧化反应器。

日本大赛尔公司研究了用含有锰盐的过氧羧酸氧化丁烯醛，催化剂用量为丁烯醛的0.1～1%（按Mn计）。例如，将444g28.9%的过醋酸（于醋酸乙酯中）加至91.5g丁烯醛和1gMn $(AcO)_2 \cdot 4H_2O$ 中，在温度为10℃条件下反应3h，丁烯醛转化率为98%（摩尔）选择性为82%（摩尔）[8]。

采用Mn、Co、Cu催化剂同时还有催化分解过丁烯酸的作用，以防止过氧化物累积的危险。此外，添加吡啶或铵盐也可以改善氧化反应[9]。

4.1.2. 丁烯酸的提纯

丁烯醛经氧化后得到的混合物在分离出未反应的丁烯醛后，含有约90%的丁烯酸，以及部分异丁烯酸，和少量的丁烯醛、甲酸、醋酸和丙酸等。为了得到纯的达到聚合用单体或合成用原料技术要求的丁烯酸，必须进一步进行精制提纯。

一般的精制方法是产品首先进行分馏，然后再由水中结晶出来[10]。该法能耗较大，并且产生一定量的污水。

粗丁烯酸精制的另一方法是熔融结晶法，该法是将丁烯醛的氧化产物进行精馏，产物装入恒温结晶管中，该混合物含丁烯酸 94.5～95.5%、异丁烯酸 3～4%、丁烯醛 0.6%，此外甲酸、醋酸、丙酸共约 0.7%。熔融物冷却至 56～57℃，保持 4h 使产物结晶，然后再将温度降至 10℃，保持 8 小时，随后将温度逐渐升高，设备中液体慢慢移出，直到接近熔点 70.8℃为止。结晶产物中，丁烯酸含量为 99.9%，异丁烯酸为 0.1%[11]。

采用有机溶剂萃取也是丁烯酸提纯的一种方法，例如，采用醋酸酯作为萃取溶剂，将丁烯酸从氧化产物中萃取出来，萃取产物中除含有丁烯酸外，还有少量丁烯醛和树脂状杂质，然后将其与异丙醇混合，搅拌两分钟，然后在温度为 10℃下得到纯的丁烯酸[12]。

4.2. 其它制备方法

木材干馏时产生的许多化合物中含有丁烯酸，因此由原木干馏可以制得少量丁烯酸。

丙烯氧化羰基化法也可以制得丁烯酸[13]，将丙烯、一氧化碳和氧气加压通入含有氯化钯、醋酸铝等催化剂的醋酸-醋酸酐溶液中，加热至 110～120℃，可以得到丁烯酸。采用 Re-$CuCl_2$ 催化剂也可以制备丁烯酸，例如，由乙烯、丙烯和一氧化碳、氧气，在 160～170℃进行羰基化，可以得到丙烯酸、丁烯酸以及甲基丙烯酸的混合物[14]。

在实验室中，采用在吡啶存在下，在干燥的醚溶液中，从乙醛和丙二酸制备丁烯酸。

异丁烯酸可用下述方法制得：丁烯醛氧化生产丁烯酸的氧化产物中含有一定量的异丁烯酸，该产物可以通过融熔结晶法分离得到纯丁烯酸[11]，也可以通过凝胶过滤分离得到[15]。

异丁烯酸也可以由 2-丁酮进行合成，2-丁酮首先被溴化为 1,3-二溴-2-丁酮[815-51-0]，然后脱溴化氢并进行立体定向重排反应而制得异丁烯酸[16]，其反应式如下：

$$CH_3CH_2COCH_3 + 2Br_2 \longrightarrow CH_3CHBrCOCH_2Br$$

$$CH_3CHBrCOCH_2Br \xrightarrow[2.\ HCl]{1.\ KHCO_3} \underset{H}{\overset{CH_3}{}}C{=}C\underset{H}{\overset{COOH}{}}$$

5. 产品规格和分析方法

5.1. 产品规格

联邦德国赫司特公司和美国伊斯曼公司丁烯酸产品规格如下。

赫司特公司产品规格[20]：

纯度，%(重量)	>99
沸点，℃	185～195
表观密度，kg/m³	543
色度(APHA)	<20
水含量，%(重量)	<0.5
凝固/熔化温度，℃	>69.5
在水中溶解度(20℃)，%(重量)	9

伊斯曼公司产品规格[21]：

形态	固体
熔点，℃	72
沸点，℃	200
含量，%(重量)	99
相对密度	0.96
闪点，℃	94
燃点，℃	97

5.2. 分析方法

丁烯酸可以被离析和以其 *S*-苄硫脲盐 (*S*-benzylthiuronium salt) [62939-47-0]，熔点 162℃，或者以其 4-溴苯甲酸甲酯，熔点 95～96℃，用熔点法来鉴别。在没有其它不饱和化合物存在时，丁烯酸可以通过用过量 0.05mol/L 浓度的溴酸盐-溴化物溶液定量溴化进行测定。

异丁烯酸的含量可以用质子核磁共振光谱和气相色谱法来确定[22]。

6. 毒性和包装运输

6.1. 毒 性

丁烯酸属低毒类物质。在 20℃时，丁烯酸的蒸气压为 24Pa (0.18mmHg)，70℃时，蒸气压为 880Pa (6.6mmHg)，其蒸气相对密度为 2.97。在高浓度时，丁烯酸具有腐蚀性和强烈刺激性。

在动物实验中，丁烯酸的急性中毒数据如下[23]：

大鼠	经口	1000mg/kg	LD_{50}
大鼠	腹腔	100mg/kg	LD_{50}
豚鼠	腹腔	60mg/kg	LD_{50}
豚鼠	经皮	6000mg/kg	LD_{50}

由于丁烯酸可以通过肝脏和其它组织中的一种酶的作用，能迅速转化为 *β*-羟基丁酰辅酶 A。同时，丁烯酸也是一种正常的脂肪代谢物质，因此，在无刺激浓度下，

不产生累计作用是可能的[24]。

6.2. 包装和运输

丁烯酸一般用聚乙烯编织袋或桶装，也可以用衬聚乙烯的纸袋包装，以及用玻璃瓶等。丁烯酸可以用卡车、火车运输以及船运等。

7. 经济概况

目前，丁烯酸的主要生产厂家是美国的田纳西伊斯曼公司(Tennessee Eastman Co.)，和联邦德国赫司特公司(Hoechst)，据估计，1985年的生产总能力不超过2500t。日本窒素、大赛珞、日本合成等公司过去也曾生产过丁烯酸，后来相继停产[17]。

近年来，丁烯酸的市场价格呈上升趋势。1977年，美国市场丁烯酸单价是1900美元/t，1984年约为2860美元/t，1989年为3850美元/t。

8. 用　途

8.1. 聚合产品的用途

丁烯酸可以同许多普通单体通过自由基聚合机制形成共聚物。在这些共聚物中，最重要的是同醋酸乙烯的共聚物[4]。

该共聚物中，丁烯酸的含量可以从2.5%到50%，目前已有多种产品，其中含丁烯酸5%和10%的产品的商品名，美国为Mowilith CT5和CT10，联邦德国为Appretan H。该产品主要用于制帽工业，它比一般紫胶用的较多。醋酸乙烯-丁烯酸共聚物用作热熔性胶粘剂，主要用于书籍装钉，清漆和壁纸等方面[17]。

丁烯酸共聚物在造纸生产和纸制品处理中有广泛的用途，例如，纸浆絮凝剂、胶粘剂、上浆树脂和纸的色料涂层等都可以使用丁烯酸共聚物。

丁烯酸-醋酸乙烯共聚物能形成水溶性树脂，这种树脂具有广泛用途，主要用于化妆品方面。其次由于这种树脂的水溶性，使它可以做为医药工业中的胶囊、药品的粘合剂，在心血管外科手术中，可使用其为抗凝血剂。

丁烯酸和异丁胺形成的中间聚合产物适合做为施胶剂和用于木材的密封方面。丁烯酸同甲基乙烯基酮形成的产物适于做模制物。使用丁烯酸作为干性油的改性剂时，能改善涂层表面的光泽。丁烯酸-烯烃共聚物可进一步制备一种矿物润滑油的无灰洗涤剂[25]。

用丁烯酸合成的环氧树脂在印刷油墨中作为颜色的强化剂和粘结剂，也可作为胶片显影液和静电复印液的助剂。

用丁烯酸共聚物处理电磁铁可以减少冲压和增加耐蚀性能以及改善对聚烯烃的附着力[26]。

在纺织工业中，用丁烯酸衍生物可以制成棉织物用耐压树脂，以及用于水喷织机编织品涤棉纱的上浆，并在以后的加工中增加粘合力。以丁烯酸为基础的聚羧酸和相应的聚酯、含羟基化合物制备的物质，具有防尘和抗静电等性能。

丁烯酸纤维素和醋酸-丁烯酸纤维素可形成明亮、牢固的粘性膜，适用于涂料。

丁烯酸与甘油、季戊四醇等多元醇形成的酯类可作为纤维素酯类和合成树脂的增塑剂。丁烯酰基过氧化物(crotonyl peroxide)可作为卤代乙烯和偏卤代乙烯的聚合催化剂、丁烯酸锌盐或丙烯酸锌盐加至聚氯乙烯中，可改善树脂的耐候性和耐热性[27]。

8.2. 其它应用

丁烯酸及其酰氯、酸酐是制备杀菌剂和药品的起始原料，例如，由丁烯酸制备2-(1-甲基庚基)-4,6-二硝基苯基丁烯酸酯(dinocap)[6119-92-2]（商品名为Karathane，Crotothane)，和某些酰基苯胺如：*N*-(2,6-二甲基苯基)-*N*-(四氢-2-氧代-3-呋喃基)丁烯酰胺[75648-01-0]具有杀霉的性质[28]。*N*-乙基-*N*-(二甲苯基)丁烯酰胺(crotamiton)[483-63-6]是一种用于治疗皮肤病的药物，商品名为Eurax，Euraxil和Crotamitix。*N*-[1-(二甲氨基羰基)丙基]-*N*-乙基丁烯酰胺(cropropamide)[6168-76-9]和*N*-[1-[(二甲氨基)羰基]丙基]-*N*-丙基丁烯酰胺(cropropamide)[633-47-6]的混合物，商品名Micoren或Respirot，是一种兴奋剂和呼吸的刺激剂(prethcamide)[8075-51-8][29]。

丁烯酸的一些酯类，例如其戊酯[25415-76-3]和3,7-二甲基-2,6-辛二烯基(geranyl香叶基)酯[56172-46-4]是香料和除臭剂的成分[30]，丁烯酸的苄基酯、氯甲基酯等可作为杀虫剂。

此外，丁烯酸和丙酸等的混合物可作为饲料防霉剂[31]。

9. 衍 生 物

9.1. 丁烯酰胺

丁烯酰胺[625-37-6]，又名巴豆酰胺crotonamide，*trans*-2-butenamide，结构式 $CH_3CH{=}CHCONH_2$，是一种白色针状晶体，熔点为159～160℃(迅速升华)。在室温下，丁烯酰胺在一些溶剂中的溶解度如下：

溶　剂	水	乙醚	苯	乙醇
溶解度，%	2.8	0.085	0.084	较易溶

丁烯酰胺在稀氢氧化钠或稀硫酸作用下水解得到丁烯酸。在丙酮溶液中，经紫外线照射大约有41%的丁烯

酰胺转化为它的立体异构体异丁烯酰胺 [31110-30-2]，isocrotonamide，*cis*-2-butenamide，熔点 102℃。丁烯酰胺是由丁烯酸或丁烯酰氯同氨反应而制备的。

9.2. 丁烯酰基苯胺

丁烯酰基苯胺[17645-30-6]crotonanilide，*trans*-2-butenanilide，结构式 $CH_3CH{=}CHCONHC_6H_5$，从水中以针状晶体结晶，从稀醇溶液中以棱柱体结晶。熔点为 115～118℃，迅速溶解在苯、氯仿、乙醇、乙醚以及热水中，几乎不溶解在室温的水中。丁烯酰基苯胺是由丁烯酰氯或丁烯酸酐和苯胺反应制备的。

N-甲基丁烯酰基苯胺 [7363-92-0]、*N*-乙基丁烯酰基苯胺 [56604-80-9]、*N*-正丁基丁烯酰基苯胺 [56604-84-3]，以及 *N*-2-氯烯丙基丁烯酰基苯胺[69331-33-5]衍生物都是杀虫剂。

9.3. 丁烯酸酐

丁烯酸酐 [623-68-7]，又名巴豆酸酐，crotonic anhydride，*trans*-2-butenoic anhydride，$(CH_3CH{=}CHCO)_2O$，是一无色的具有特殊气味的液体，沸点 247℃，1.6kPa (12mmHg) 时为 114℃，d_4^{20}1.0397；n_D^{20}1.4745；在乙醚中无限地溶解，与水或乙醇则反应。它可以由丁烯酰氯与丁烯酸钠加热而制备，产率 80%，也可以从丁烯酸与醋酸酐或乙烯酮作用而制备。丁烯酸酐用于制备丁烯酸纤维素和其它衍生物。

9.4. 丁烯酰氯

丁烯酰氯 [625-35-4]，又名巴豆酰氯，crotonyl chloride，结构式 $CH_3CH{=}CHCOCl$，是一无色的带有窒息性气味的液体，沸点 (2.4kPa) 为 34～36℃，沸点 124～125℃，d_4^{20}1.0905；n_D^{18}1.460。它是由丁烯酸和含氯化合物，例如，三氯化磷、五氯化磷、苯甲酰氯、或亚硫酰氯等制备的。丁烯酰氯是一活泼的化合物，常用于制备丁烯酸酯类和其它衍生物。

9.5. 丁烯酸酯类

表 2 列出了丁烯酸的一些酯类的性质，这些酯类都是无色的带有愉快气味的液体。

表 2 丁烯酸酯类的性质

丁烯酸酯	CAS 登录号	沸点，℃	d_4^{20}	n_D^{20}
甲 酯	[18707-60-3]	119～120	0.9444	1.4242
乙 酯	[10544-63-5]	136～138	0.91775	1.4245
正丙酯	[10352-87-1]	156～157	0.9059	1.4285
正丁酯	[7299 91-4]	178	0.8989	1.4325
乙烯酯	[3234-54-6]	132.7 (101kPa)	0.9410	1.450
烯丙酯	[50921-71-6]	190～192 (100kPa)	0.9440	1.4465
2-乙基己酯	[16931-00-3]	240	0.88	1.4438

9.5.1. 丁烯酸甲酯

丁烯酸甲酯(methyl crotonate)与乙醇和乙醚是可以互溶的，但却不溶于水。20%丁烯酸甲酯-80%醋酸乙烯共聚物是一个高软化点透明的固体树脂，溶解在有机溶剂中，例如苯和氯甲烷。丁烯酸甲酯用于帽子的上浆。

9.5.2. 丁烯酸乙酯

丁烯酸乙酯 ethyl crotonate，在 2.3kPa(17mmHg)真空下，沸点为 45℃。丁烯酸乙酯主要用作有机中间体，也可以用为纤维素酯类的一种溶剂，以及用于丙烯酸树脂的增塑剂。

9.5.3. 丁烯酸正丁酯

丁烯酸正丁酯 *n*-butyl crotonate，沸点：179.5℃，在 3kPa(22mmHg)真空下，沸点为 79℃。丁烯酸正丁酯溶于乙醇和乙醚，但仅仅微溶于水。

9.5.4. 丁烯酸乙烯酯

丁烯酸乙烯酯 vinyl crotonate，在 1.3kPa(9.5mmHg)真空下，沸点为 25℃。在 20℃时在水中的溶解度为 4.3%(重量)，水在丁烯酸乙烯酯中的溶解度为 0.66%(重量)，与水形成共沸物，沸点 91℃，含丁烯酸乙烯酯 75.8%(重量)，丁烯酸乙烯酯是由丁烯酸和乙炔或醋酸乙烯制备的。它被用作聚苯乙烯和其它聚合物的调节剂和交联剂时，可以改进它们的性质。

9.5.5. 丁烯酸烯丙酯

丁烯酸烯丙酯 allyl crotonate，在 9.3kPa(70mmHg)，沸点 88～89℃。丁烯酸烯丙酯可以改进不饱和醇酸树脂的性质，使其涂层和模压制品得到改善。丁烯酸烯丙酯也可以自聚。

参考文献

[1] Shimizu, S., et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 47, 1627(1974).

[2] Dash, U. N., Nayak, U. K., *Can. J. Chem.*, 58, 323(1980).

[3] Hocking, M. B., *Can. J. Chem.*, 50, 1224(1972).

[4] Luskin, L. S., Yokum, R. H., in Nyquist, E. B., "Functional Monomers", vol. 2, pp. 501～554, Marcel Dekker, New York, 1974.
[5] 永久輝明, 原田賢二, 田中啓一, 化学技術研究所報告, 82(3), 133(1987).
[6] Merchant, J. R., Upasani, R. B., *Chem. Ind.*, 929(London)(1983).
[7] US 2945058(1960), Watson, R. W., Finch, G. K. (Eastman-Kodak Co.).
[8] 公開特許公報 昭57-62238(1982)(ダイセル化学工業株式会社).
[9] US 4092523(1978), Kao, J., Leonard, J. (Atlanic Richfield Co.).
[10] "Ullmanns Encyklopädieder technischen Chemie", 4., Auflage, Bd. 9, S. 145, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1945.
[11] DD 3245111(1984), Rittner, S., Goertz, H., Riedel. K. (Hoechst AG).
[12] 特許公報 昭45-26726(1970), 中畠靖衛, 阿部邦夫, 若山敏久(倉敷レイヨン株式会社).
[13] DD 2238837(1974), Gaenzler, W., Kobs, K., Schroeder, G. (Roehm GmbH).
[14] DD 2232088(1974), Gaenzler, W., Kobs, K., Schroeder, G. (Roehm GmbH).
[15] Kundu, N., Maenza, F., *Naturwissenschaften*, 54, 544(1970).
[16] Kluge, A. F., Meinwald, J., *Org. Synth.*, 53, 123(1973).
[17] ファインケシカル, 14, (20), 36～37(1985).
[18] 石得中, 黄洪周主编, 《世界精细化工产品技术经济手册》, 175～176页, 化工部科技情报研究所, 北京, 1988。
[19] *Chemical Marketing Report*, 20, 40(1989).
[20] Organic Chemicals Hoechst, "Aliphatic Carboxylic Acid", 8(Dec., 1981).
[21] "A Guide to Eastman Chemicals", Chemicals. Fibers. Pdastics", p1, 1982.
[22] Rummens, F. H. A., Haan, J. W., *Org. Magn. Reson.*, 2, 351(1970).
[23] 董华模主编, 《化学物的毒性及其环境保护参数手册》, 539页, 人民卫生出版社, 北京, 1988。
[24] Fruton, J., Simmonds, S., "General Biochemistry", 2nd ed, Wiley, New York, 1958.
[25] US 3483125(1969), Clough, T. (Sinclair Research, Inc.).
[26] US 3466207(1969), Vincent, G., Saunders, F. (Dow Chem. Co.).
[27] *Chem. Abstra.*, 8329113.
[28] EP 100165(1983), Noguchi, H., Kato, T. et al. (Sumitomo Chemical Co.).
[29] DD 2364104(1974), Trichot, M. (Société des Produits Chimiques de la Montagne Noire).
[30] Langues, O. et al, *Ann. Pharm. Fr.*, 33, 235(1975).
[31] DD 2641676(1977), Bitgrami, H. A. (BP Chemicals Ltd).

diu

铥 Thulium

见稀土元素。

dong

氡 Radon

见氡系气体。

dou he douzhipin

豆和豆制品　Soybean and Soybean Products

尹宗伦　轻工业部食品发酵工业科学研究所

1. **概述**…… 666
2. **大豆构造，化学成分及相关理化性质**…… 667
2.1. 大豆构造…… 667
2.1.1. 种皮…… 667
2.1.2. 子叶…… 667
2.1.3. 胚…… 668
2.2. 大豆的化学成分及相关理化性质…… 668
2.2.1. 水分…… 668
2.2.2. 脂质类…… 668
2.2.3. 蛋白质…… 669
2.2.4. 碳水化合物…… 671
2.2.5. 其它微量成分…… 671
3. **大豆的营养价值**…… 673
3.1. 大豆蛋白…… 673
3.1.1. 大豆蛋白营养价值的评价…… 673
3.1.2. 大豆蛋白的消化率…… 673
3.1.3. 胰蛋白酶抑制素对大豆蛋白消化率的影响…… 674
3.1.4. 大豆蛋白的氨基酸组分…… 674
3.2. 大豆油…… 674
3.2.1. 大豆油的发热量…… 674
3.2.2. 大豆油的脂肪酸组成…… 674
3.3. 大豆的维生素…… 675
3.4. 大豆的矿物质…… 675
3.5. 大豆的碳水化合物…… 675
3.6. 大豆的其它微量组分…… 675
4. **大豆的加工制品**…… 676
4.1. 原料大豆准备处理…… 676
4.2. 全脂大豆粉、糁的制备…… 676
4.3. 大豆油的制备…… 676
4.3.1. 压片…… 676
4.3.2. 压榨法取油…… 676
4.3.3. 浸出法取油…… 677
4.3.4. 精炼…… 677
4.3.5. 大豆油品…… 678
4.4. 大豆蛋白的制备…… 679
4.4.1. 原料豆粕…… 679
4.4.2. 脱脂大豆粉、糁…… 679
4.4.3. 大豆浓缩蛋白…… 679
4.4.4. 大豆分离蛋白…… 680
4.4.5. 大豆蛋白的组织化…… 680
5. **传统大豆食品**…… 682
5.1. 非发酵的传统大豆食品…… 682
5.1.1. 整豆食品…… 682
5.1.2. 黄豆芽…… 682
5.1.3. 豆浆和豆奶…… 683
5.1.4. 豆腐…… 684
5.1.5. 豆腐衣…… 686
5.1.6. 豆制品工厂…… 686
5.2. 发酵的传统大豆食品…… 687
5.2.1. 发酵整豆类…… 687
5.2.2. 发酵豆酱类…… 689
5.2.3. 发酵豆奶——酸豆奶…… 689
5.2.4. 发酵豆腐——腐乳…… 689
6. **新型配方大豆食品**…… 691
6.1. 营养性利用为主的配方大豆食品…… 691
6.1.1. 配制代乳品…… 691
6.1.2. 配制离乳食品…… 691
6.1.3. 代替乳的应用…… 691
6.2. 功能性利用为主的配方大豆食品…… 692
6.2.1. 作焙烤食品的配分…… 692
6.2.2. 作肉制品的配分…… 693
6.2.3. 作水产制品的配分…… 693
6.2.4. 代替面粉的应用…… 693
6.2.5. 代替乳品、蛋品的应用…… 693
7. **大豆的综合利用**…… 693
7.1. 在饲料中的应用…… 693
7.2. 副产下脚料的利用…… 693
7.2.1. 皮、渣中的纤维…… 693
7.2.2. 油脚中的磷脂…… 694

7.2.3. 豆清中的低聚糖…… 695
参考文献…… 695
基本参考文献…… 697

1. 概 述

豆和豆制品一般多指大豆和大豆制品，本条只对此予以介绍。大豆也称黄豆，是世界上最重要的豆科作物和油籽作物，既是植物油，又是植物蛋白的主要资源。大豆原产于中国。传说公元前2838年神农氏教民耕艺的年代就有大豆。公元前1027年至公元前481年，即西周初年至东周春秋时代中叶约500年间的民间诗歌选集——《诗经》中，有最早的文字“菽”的记载。“菽”即大豆[1]。今外语中Soya、Soy、Soja等之称，当是“菽”的转音。大豆在公元1世纪传入西域；公元7世纪传入朝鲜、日本，并逐渐传入东南亚；18世纪中叶传入欧洲；19世纪末传入美洲。但在20世纪初以前的相当长时期中，中国是生产和出口大豆最多的国家。1908年，英国从中国进口大豆，榨取大豆油，用于制皂，豆饼则用作饲料。1911年，美国利用从中国进口的大豆，建立首家大豆油厂。油供工业用，饼也用作饲料。其后，为了发展饲料，美国、巴西大力推广大豆种植，相继成为生产和出口大豆的主要国家。如表1，1949年美国产量已超过中国，跃居世界首位。1974年巴西产量又超过中国，跃居世界第二位。中国仍为第三位。当年，美国产量占世界产量的66%，巴西占14%，中国占13%[4]。20世纪80年代以后，南美阿根廷、西欧意大利的大豆产量有较大增长。就出口量来说，中国曾一度从国外进口，70年代后恢复出口，次于阿根廷，居第四位（1988年），如表2。

表1 世界大豆产量 (kt)[2,3]

年 份	中 国	巴 西	美 国	世 界	单产 kg/ha
1939	9495	—	2453	13167	—
1949	5090	25	6374	14169	1050
1959	8760	147	14511	25845	1212
1964	7870	305	19103	28188	1177
1969	7630	1057	30839	40516	1425
1974	7470	7876	33062	54365	1387
1979	7460	15200	61715	94375	1857
1980	7940	15150	48770	83010	1539
1981	9330	15290	56531	91430	1701

20世纪30年代，由于工业用途减少，大豆油经加工转向食用。随着大豆油相关科学技术研究的进展，70年代以后，美国以至世界市场，都以大豆油为主要植物油。如表3所示。

表2 80年代世界大豆产量及出口量，kt[5]

		1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988
年产量	世界	92277	79442	90233	101137	94355	100163	92333
	美国	59961	44519	50644	57113	52802	52230	41876
	巴西	12836	14582	15541	18279	13330	16979	18055
	中国	9630	9750	9705	10512	11629	12470	11650
	阿根廷	4150	3500	7000	6500	7100	7000	9830
出口量	世界	28929	26585	25775	25500	27637	29245	26132
	美国	25520	27728	19535	16947	21380	21328	17501
	巴西	501	1295	1561	3491	1200	3024	2567
	中国	149	350	836	1136	1368	1710	1481
	阿根廷	1889	1435	3120	2963	2586	1314	2087

表3 世界植物油产量，kt[6]

年 份	1995①	1990	1985	1980	1975	1970	1965	1960
大豆油	18200	15800	13939	13358	8025	6381	3999	3355
棉籽油	4100	3700	3807	3030	2929	2511	2733	2324
花生油	4100	3000	3144	2801	2672	2730	2806	2282
向日葵油	9260	7950	6549	5044	3900	3491	3077	1788
菜籽油	8550	7500	5988	3484	2392	1778	1500	1164
玉米油	1470	1230	1036	765	580	475	436	370
椰子油	3800	3350	2630	2722	2593	2019	2032	1949
棕榈油	2270	1520	935	633	474	393	412	432
	17800	11210	6898	4621	2858	1796	1446	1306

① 估测数。

在以中国为代表的东方饮食传统中，大豆食品是人们餐食中重要的蛋白质来源，有东方“植物肉”之称。但在欧美，没有食用大豆食品的习惯，经过提取油的大豆蛋白，主要用作饲料，以换取肉食。20世纪40年代，有人从东方饮食传统得到启示，开始研究大豆蛋白的食用价值，将用于饲料的脱脂豆粕改制，或直接用大豆制成可作食品配料的新型大豆蛋白制品。同时，结合新兴科学技术，发展传统大豆食品的现代工业化生产。20世纪80年代，在一些国家和地区出现开发豆奶、豆腐等大豆蛋白食品的热潮，每年有不少以大豆蛋白为配料的食品新产品投入“健康食品”市场。显示大豆食品有很好的发展前景[7]。

以食用为主的大豆利用系统见图1。

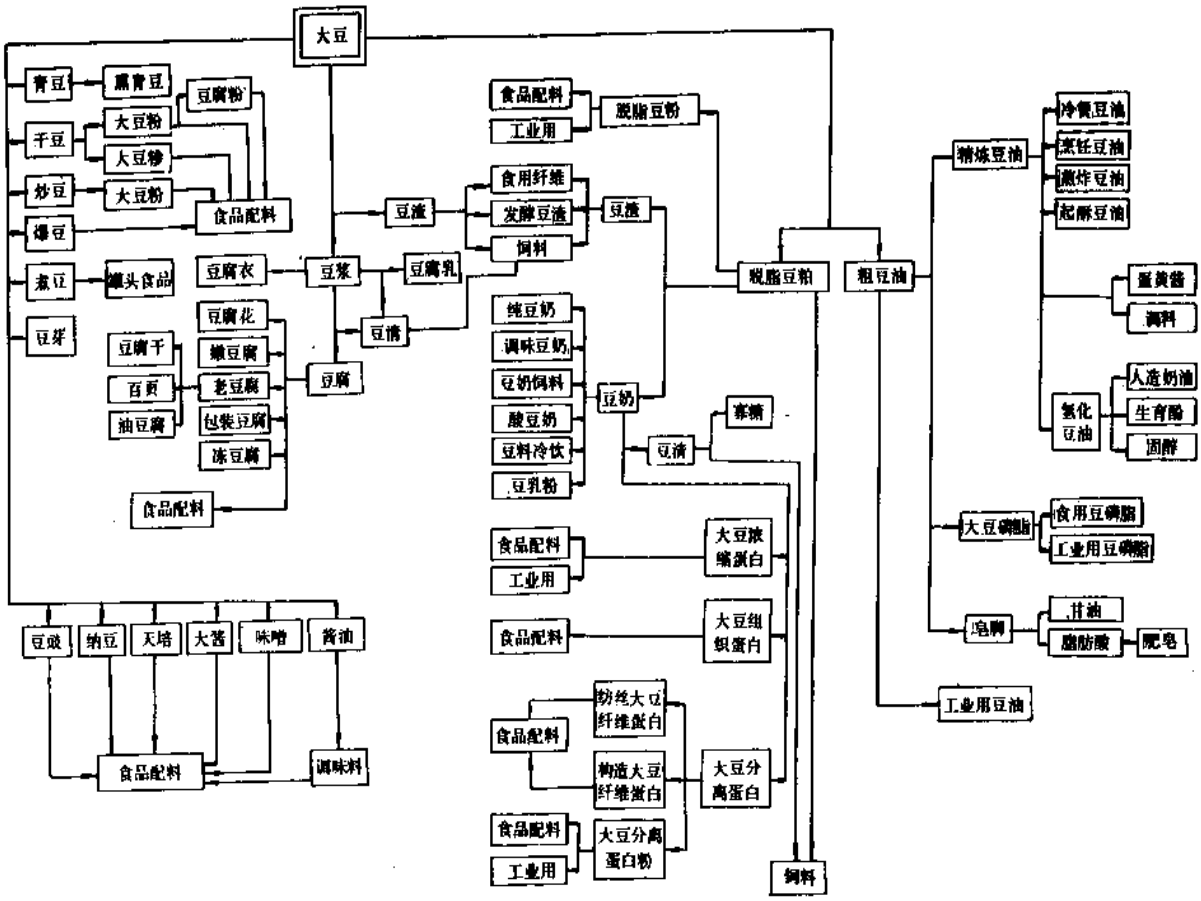


图1 大豆利用系统

2. 大豆构造,化学成分及相关理化性质

2.1. 大豆构造

大豆是一年生植物，簇生豆荚，每荚中含豆粒，完全成熟后脱粒，豆粒表皮呈黄色，故又称黄豆。

成熟大豆由种皮、子叶、胚三部分构成。

2.1.1. 种 皮

种皮约占大豆的9%（以干重计），主要由纤维素类构成，其吸水性能直接影响大豆加工效率，其色泽，特别是种脐的深色可能影响大豆制品的色泽。因此，无论是从大豆制取大豆油或大豆蛋白质，都要求先去皮。

种皮紧贴子叶，较难分离，在干热气候下成熟的硬豆，更是如此。一般用干法或湿法去皮，可去大部分，但可能残留碎皮片屑。此种碎皮片屑，有时可作为检测食品具有大豆配分的证据。

2.1.2. 子 叶

子叶是大豆的主体，约占大豆的88%以上（以干重计）是大豆可食部分，也是大豆营养成分所在。构成子叶细胞的是蛋白质体，类脂质，淀粉颗粒和细胞壁。

蛋白质体呈球形，含蛋白质60～90%。蛋白质体所含蛋白质的总量可占大豆蛋白质总量的60～70%。一旦细胞膜破碎，蛋白质体即崩解。加热可将蛋白质体固定，避免崩解。

类脂质体呈圆球形，较小，在蛋白质体间，蓄存大豆油脂。

淀粉颗粒在大豆生长阶段，曾是大豆子叶细胞的主要构分，但随着大豆的成熟，渐渐消失，只占0.5%（以干重计）。但在大豆加工时的某些情况下，仍起显著作用。如豆奶的粘度之所以比同样固形物含量的牛奶大，即由于淀粉的糊化作用。

细胞壁由纤维素，半纤维素和木质素构成。其细胞间物质为果胶。和其它豆类煮软的情况不同，大豆软化

并非由于淀粉，而由于果胶的崩解。果胶崩解，大豆细胞结构松散，可加速大豆软化。不溶于水的细胞壁，在制备豆浆、豆腐之类大豆食品时，常被滤除。

2.1.3. 胚

胚或胚轴占大豆的2.5%左右（以干重计）。大豆经破碎加工时，或随种皮分出，或附于子叶分出。

2.2. 大豆的化学成分及相关理化性质

大豆的化学成分因品种和栽培条件而异，如表4所示。

表4 大豆及其各部分的化学成分[8,9]

	化学成分，%（干重计）			
	蛋白质	油 脂	糖 类	灰 分
全大豆	42	20	35	5.5
子 叶	43	23	29	5.0
种 皮	8.8	1	86	4.3
胚	41	11	43	4.4

2.2.1. 水 分

大豆储存保持适度的低湿和低温是防止虫害、霉变的重要条件。为了保证储存的稳定性，一般商品大豆，控制水分为12%。

2.2.2. 脂质类

大豆的脂质主要以油形式存在。

尽管大豆含蛋白质几乎高于油脂一倍，但直至20世纪80年代，世界大豆产量约80%用于取油。

（1）大豆油的化学组成 浸出大豆粗油的主要组分为甘油三酸酯，占96%。经过精炼的大豆油，甘油三酸酯含量可达99%以上。粗大豆油和精炼大豆油的化学组成如表5。

表5 粗大豆油和精炼大豆油的化学组成[10]

化学成分	粗大豆油	精炼大豆油
甘油三酸酯，%	96	>99
磷脂，%	2	0.03
游离脂肪酸，%	0.5	<0.05
不皂化物，%	1.6	0.3
铁，ppm	2	0.2
铜，ppm	0.04	0.04

作为食用油，大豆油的特点是不饱和脂肪酸高，可达脂肪酸含量的80%，而且其双键在脂肪酸线性碳链上呈顺式，熔点较低，在室温下成液态。一般植物油含磷脂质不到1%。而粗大豆油含磷脂质特高，可达3%。大部分磷脂质可在精炼中除去。游离脂肪酸会影响油的发烟点，须在精炼中除去。大豆油的不皂化物连同铁、铜等组分，虽然量甚微，但可能影响大豆油的色泽和风味。

（2）大豆油的物理性质 大豆油的物理性质见表6，反映作为食用油的质量，并可用以判定大豆油的化学性质。表中的折光指数反映油中脂肪酸的组成，脂肪酸的链长，指数增加，脂肪酸的不饱和度增加，指数也增加，其它化学组分如磷脂质，游离脂肪酸，不皂化物也影响折光指数。粘度涉及油在制备、精炼中的流程，是相关工程设计的重要参数。固化点反映油的化学组成和油的冷却历程、结晶状态，所示不同温度下的固体脂肪的出现影响有关配油制品的质地、口感。发烟点、闪点、燃点在很大程度上反映游离脂肪酸的含量。闪点并反映粗大豆油脱溶的程度。这些物理性质，连同色香味等感官质量等都会影响配用大豆油的油炸、焙烤食品的质量。

表6 食用大豆油的物理性质[11]

性 质	数 值
相对密度（25°）	0.9175
折射率 n^{25}	1.4728
粘度（25℃），mPa·s	50.09
固化点，℃	−10～−16
比热容（19.7℃），kJ/（kg·K）	1.918
燃烧热，kJ/kg	39682
发烟点，℃	234
闪点，℃	328
燃点，℃	363

（3）大豆油的化学性质 大豆油呈高不饱和性，容易自氧化。大豆油中的不饱和脂肪酸主要有油酸、亚油酸和亚麻酸，其相应的自氧化速率为100，1200，2500。大豆油中还含有叶绿素一类感光剂，在有光线存在下，使氧活化成单体态，又使脂质氧化速率为一般游离基的1500倍[12]。大豆油的特点还在于过氧化值尚不高的情况下就出现异味。这种异味带有青草味和生豆味，曾被称为回味（reversion），实际上这并非是粗大豆油的原味，而是自氧化过程次生的过氧化物的分解产物，包括醛类、酮类及其它化合物引起的异味。

大豆油本身含有生育酚类天然抗氧剂，能与游离基化合，以阻断氧化的连锁反应。可添加的抗氧剂则有丁基羟基茴香醚（BHA），二丁基羟基甲苯（BHT），棓酸丙酯（PG），叔丁基氢醌（TBHQ）等[13]。这些抗氧剂各有适应的特点，往往有协同作用。但作为食品添加剂，各个国家和地区都有添加范围和添加量的规定。维生素C

之类还原剂对大豆油不起抗氧化作用。

2.2.3. 蛋白质

大豆含蛋白质约38～44%，比一般谷物含蛋白质(8～15%)高得多，比其它豆类含蛋白质(20～30%)也高。应是最有利用价值的组分。

(1) 大豆蛋白的结构　大豆蛋白是多种不同分子量的蛋白质的混和物。各由约20种氨基酸，互以数百(少者约300，多者约6000以上)结合而成的高分子氮化合物，结构复杂，对物理的、化学的处理比较敏感，易于变形，以至引起有关理化性质的变化，这对于大豆蛋白的加工、制造和利用有重要意义。

一般将蛋白质的结构按聚合层次分为一、二、三、四级结构。

组成蛋白质的氨基酸以肽链—CO—NH—连结。连接一个氨基酸的氨基—NH_2与另一个氨基酸的羧基—COOH形成二肽，以至多肽。以肽链作主链，连接氨基酸，二肽，三肽……，列成链状，称为蛋白质的一级结构。

肽链上，C=O 与 H—N 以氢键结合，如图2。可使肽链折叠(folding)成螺旋状。每隔3～6个氨基酸残基为一周，盘曲为一个右螺旋(α-helix)，相距5.4×10^{-10}m(5.4Å)。此种比较稳定的结构称为蛋白质的二级结构。

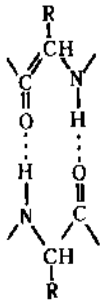


图2　蛋白质二级结构的氢键结合

二级结构螺旋状的肽链通过二硫键—CH_2—S S—CH_2的结合，盐键 —C(=O)O⁻ ··· $^{+}NH_2$— 的结合，氢键的结合以及疏水键或非极性键的结合，形成球状的盘旋弯曲的结构称为蛋白质的三级结构。

两个或两个以上的三级结构多肽链缔合成齐聚的(oligomeric)更大分子量(超过1000万)的蛋白质，称为蛋白质的四级结构。

在物理的或化学的因素作用下，这些结构遭到破坏，使肽链充分舒展，可以形成新的构型，这是大豆蛋白变性的基本机制。

(2) 大豆蛋白的类型　按植物蛋白质的简单的分类，大豆蛋白中的主要蛋白质类型属球蛋白，约占蛋白质总量的84%。在pH为6.4～6.6的水中，可溶出85%的大豆蛋白[14]。此可溶性大豆蛋白中含有一系列不同分子量的蛋白质类型。为了研究大豆蛋白的性质和作用，通常将可溶性蛋白以超速离心分离，按S值，即离心力的单位场的沉降速率分成不同类型。S值$=(dx/dt)/\omega^2x$，式中x为与离心的中心的距离，t是时间，ω是角速度。可溶性大豆蛋白中离心沉降组分如表7，这些组分的物理化学性质不同，生物活性不同，影响大豆蛋白功能的多相性和不一致性。

表7　可溶性大豆蛋白中的离心沉降组分[15]

沉降速率(S_{w20})，%		组　分	分子量
2S	22	胰蛋白酶抑制素	8000～21500
		细胞色素C	12000
7S	37	红血球凝集素	110000
		脂肪氧化酶	102000
		β-淀粉酶	617000
		7S球蛋白	180000～210000
11S	31	11S球蛋白	350000
15S	11	(球蛋白聚合物)	600000

除离心沉降分类外，还有用离子交换、凝胶过滤、亲合层析等进行分类，得出不同的组分。但是从生产食用大豆蛋白的观点来看，上述表中球蛋白7S和11S为最重要的组分[16]。

大豆球蛋白　由大豆植物属名引伸命名的大豆球蛋白是大豆蛋白中最主要的一类球蛋白，约占总蛋白质总量的35%(31.4～38.3%)[17]。11S即为大豆球蛋白，它是由两类三聚物形成的四级结构的蛋白质。一类三聚物含有分子量约为37000的三个酸性多肽链；一类三聚物则为含有分子量为18000的三个碱性多肽链。这些多肽链的三聚物交错构成大豆球蛋白的分子，大豆球蛋白的双硫键聚合是脱脂大豆粉储存中可溶性蛋白降低的主要因素[18]。

β-组合大豆蛋白，即7S球蛋白，几乎占7S组分的一半，也具有蛋白质的四级结构。它的键合主要是靠疏水键。

红血球凝集素　或称外源凝集素，因能导致红血球凝集而得名。它是一种糖蛋白，每分子含有5个葡萄糖胺和37个甘露糖残基[19]，可以分离成4个相同的亚单位[20]。它有两个可与一定的碳水化合物反应的特殊结合位，而与血球细胞暴露的碳水化合物结合，导致红血球的凝集。

酶类　大豆蛋白含有多种酶，包括α和β淀粉酶、脂肪酶、脂肪过氧化酶、脂肪氧化酶、脲酶、蛋白酶等[21]，

其中有关脂肪的酶类比较重要，特别是脂肪氧化酶。它促进脂质的氧化反应，使多数不饱和脂肪与分子氧结合而生成氢过氧化物，导致异味。已经发现大豆脂肪氧化酶有四种同功酶：L_1，L_2，L_{3a}，L_{3b}[22]。L_1 是最早发现的，它的最适 pH 为 9，对游离脂肪酸的活性最大。L_2 的最适 pH 值为 7，它对脂肪酸酯，三酸甘油酯的活性比对游离脂肪酸强。

7S 组分中还有 β-淀粉酶。成熟的大豆，淀粉减少，但淀粉水解酶则增加。

大豆含有的尿酶，能分解尿素，生成使 pH 升高的氨。可借此法判定尿酶的活性，用作灭活胰蛋白酶抑制素的间接指示剂。

胰蛋白酶抑制素 2S 组分中的胰蛋白酶抑制素，影响大豆蛋白的消化吸收，也是重要的一类蛋白质。由 Kunitz 首先分离的一类胰蛋白酶抑制素，名为 Kunitz 胰蛋白酶抑制素[23]，其分子量均约为 21，000。其中三种基本结构已经明了。另一类由 Bowman 发现，Birk 提纯的胰蛋白酶抑制素名为 Bowman-Birk 胰蛋白酶抑制素。这类胰蛋白酶抑制素也有多种，其分子量均在 8000 左右，具有 7 个交联的二硫键，故更为稳定。

(3) 大豆蛋白的变性 天然蛋白质在外界物理的或化学的因素作用下，原有的二、三、四级高次结构遭到破坏，肽链充分舒展成基本的松散线状结构，称为变性。所成新型蛋白称为变性蛋白，原来的乃称为未变性蛋白。变性只是表现在结构上，而化学组成以及肽链的氨基酸联结顺序均未变化。但结构上的变化可导致物理化学和生物化学性质的变化。变性会影响大豆蛋白的溶解度、粘度、化学反应条件、酶活性、受酶作用程度等，并直接的或间接的影响大豆蛋白的功能性质。在大豆加工和制造大豆食品中，经常涉及变性过程，或是利用、控制大豆蛋白的变性，或是避免、防止大豆蛋白的变性。

最常见的是大豆蛋白的热变性。在制造大豆蛋白食品时，未经加热或加热未达到变性的豆浆，大豆蛋白以弯曲、折叠、螺旋的卷成分子状态溶于水中，此豆浆经等电点沉淀或脱水成粉状，仍然能复溶成豆浆。但如加热至变性，则大豆蛋白以舒展分子状态溶于水中，此豆浆经等电点沉淀，脱水成粉状，就不能复溶成豆浆。这是因为未变性的卷成分子状态的大豆蛋白，暴露在分子表面是亲水键，绝大多数的二硫键或游离硫氢键及疏水键均包封在分子内部[25]。变性后的舒展分子状态的大豆蛋白，暴露出二硫键或游离硫氢键及疏水键，在一定条件下，就会聚合成不溶解的层状、网状、束状的聚合物。其它因素作用的变性机制也是如此。

天然大豆蛋白（即未变性的），由于某些氨基酸残基封包在卷成状态分子内，难以受酶作用。而变性大豆蛋白，由于酶作用的氨基酸残基暴露在舒展状态分子外，就能迅速进行酶水解[26]。

(4) 大豆蛋白的理化性质和功能性质 大豆蛋白的理化性质，在大豆蛋白作为食品配料时，表现为大豆蛋白的功能性质，即大豆蛋白与其它配料的相互作用。

两性反应等电点和盐析作用 大豆蛋白具有蛋白质两性反应的共同性质。在酸性溶液中电离呈阳离子，可与阴离子反应或结合，在碱性溶液中则与之相反。在称为等电点的 pH 值下，酸性基团羧基，碱性基团氨基的电离度相等，蛋白质分子乃呈电中性。在等电点范围内，蛋白质即发生沉淀。大豆蛋白的等电点在 pH4.5 左右，偏酸性，故利用等电点沉淀的大豆蛋白称为酸沉淀的大豆蛋白。

大豆蛋白也具有蛋白质能被某些盐类盐析沉降出的共同性质。盐类在蛋白质水溶液中电离成阳离子和阴离子，分别与蛋白质分子表面的正负电荷相抵消。蛋白质分子表面的电层和水合膜遭到破坏，乃沉降析出。

溶解度 通常计量大豆蛋白溶解度的有两种指数，即氮溶解指数 NSI (Nitrogen Solubility Index) 和蛋白分散指数 PDI (Protein Dispensibility Index)。它们在意义上并无区别，只是测定时搅拌速度不同，PDI 的相应值常比 NSI 值高。

大豆蛋白在水中的溶解度因 pH 值不同而异。在 pH3.75～5.25 的等电点范围内，溶解度最小，在等电点的酸端即 pH1.5～2.5，碱端即 pH6.3～9 溶解度最大[26]。将大豆蛋白水溶液加酸调节 pH 至等电点时，溶解度降至最低限度，乃导致沉淀。此时就呈现球蛋白盐溶的特性[27]。各种盐类都有使大豆蛋白溶解度达最低点的盐溶液的浓度。

大豆蛋白的热变性导致大豆蛋白溶解度的降低，在很大程度上决定于蛋白的纯度、pH 值、离子强度和所用的溶剂系统等[14]。

持水性 大豆蛋白能吸收一定量的水分，不呈游离，称为持水性。作为食品配料，大豆蛋白的持水性不但可增加成品重量，更重要的，还能改进食品的质地。大豆蛋白制品如大豆浓缩蛋白可吸水而增重 200～500%；大豆分离蛋白，则可吸水而增重至 200～1400%[28]。

粘度 流体食品的粘度，不但影响口感和质地，还是设计生产作业线的重要工艺数据。大豆蛋白溶液的粘度和大豆蛋白的溶解度相关，一般来说，溶解度大，粘度也大。大豆蛋白具有触变性。测定大豆蛋白溶液的粘度时，剪切速率对表观粘度有影响。而表观粘度还随存放时间而增加。

胶凝作用 一定浓度的大豆蛋白溶液，经加热（70～100℃）会形成凝胶。胶凝过程分为两步：第一步为蛋白质因热变性而失去二级和三级结构，此步为不可逆的。第二步为此蛋白质悬浮液冷却中蛋白质分子聚合，使溶液包在三维网状结构中，形成凝胶，此步为可逆的。蛋白质分子的聚合须有控制，聚合过速，只能形成木光的

弱质凝胶，或只沉淀而不成凝胶。如将溶液或第一步形成的凝胶前体（progel）过度加热，超过125℃，则冷却中不能形成凝胶，而呈超溶状态（metasol state）[29,30]。

除加热外，还有很多因素影响胶凝作用。对溶液的蛋白质浓度有最低限度的要求。浓度越高，形成凝胶的强度越高。溶液的离子强度也影响凝胶的形成。在pH2～10范围外，或是全带负电荷，或是全带正电荷，胶凝力就微弱。此外，蛋白质分子间的二硫键交联也是重要的因素。

热豆浆，借添加钙盐或钙镁盐制得凝胶，是另一种形式的胶凝作用。在此种胶凝作用下，豆浆的浓度低至3%也能形成凝胶，但受盐的种类、用量、温度及添加速度等诸多因素的制约。

吸油性　大豆蛋白添加入含油食品如肉糜香肠中，有吸油作用，使在加热中避免油脂离析。此吸油能力以增重的百分数表示，一般可增重80～150%。与持水性不同，大豆蛋白的吸油性似很少受pH、温度等因素的影响[31]。

乳化作用　以大豆蛋白作配料的食品中的乳化态主要是水中油的类型。大豆蛋白能提高乳浊液中的油量，并能使乳浊液保持稳定。这是因为它的氨基酸组成具亲水和疏水的区位，分别连接水相和油相。大豆蛋白的乳化能力为乳化2～20ml/g[32]。大豆蛋白的溶解度对其自身的乳化能力、乳化稳定性有重要关系。增加离子强度会提高乳化稳定性。控制pH在7～9的范围内，能增进乳化能力及乳化稳定性。

发泡作用　以大豆蛋白作配料的食品中，形成泡沫时，大豆蛋白集中在气体和液体的表面舒展，降低表面张力，增加粘度，因此能保持气泡，使液体泌失减至最少，称为发泡作用。大豆蛋白质的极性面和非极性面分向气体和液体的表面；分子间相互作用，形成一表面膜，以抗泡沫破裂。但作用不能太强，以至蛋白质趋于凝结，反会使泡沫破裂[33]。为了达到此两方面的平衡，pH值宜在等电点以上，以保持溶解度，但又接近等电点，以使分子能相互作用。蛋白质的浓度也会影响泡沫的形成和稳定。在食品中的发泡作用还受其它组分，如类脂质、蔗糖、食盐等的影响。

组织化　通常用热塑性挤压技术来进行大豆蛋白的组织化。通过挤压，大豆蛋白质分子趋于定向排列，同时，热变性而凝固，形成层状叠合，呈有咬感的质地，称为组织化。用于挤压组织化的大豆蛋白，要求有较好的溶解度、水分、含油量。如NSI低于14的脱脂豆粉不能达到挤压组织化[34]。

2.2.4. 碳水化合物

大豆含有约30%的碳水化合物（干重计），但从利用价值看，不如所含蛋白质、类脂质重要。相对来说，对它的研究较少，了解也少。

大豆碳水化合物，大致分为可溶和不溶的两类。可溶的主要是非还原性寡糖，它由单糖组成，如图3。大豆中含有约5%的蔗糖、4%的水苏糖，1%的棉子糖，因品种、栽培条件，成熟度不同而有差异。不溶物主要是大豆的构形组分，如纤维素、半纤维素、果胶等，存在于细胞壁、细胞间物质中，其含量比例为半纤维素约50%，果胶约30%，纤维素约20%[35]。细胞间物质中含有微量淀粉，但大豆中的淀粉总含量（干重计）不到1%，这与多数含有大量淀粉的豆类不同。大豆较难煮至软熟，就是由于缺乏其它豆类所含淀粉的胶凝作用。

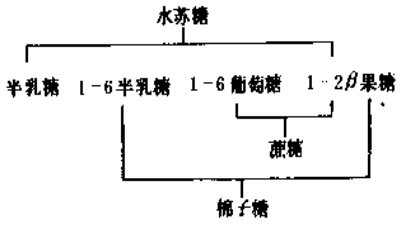


图3　大豆中的可溶性寡糖

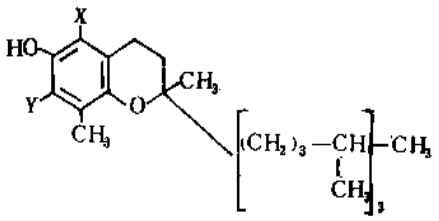
2.2.5. 其它微量成分

大豆还含有一些微量成分，有的含量甚微，但对大豆及大豆制品的质量和营养价值等方面具有一定的意义和作用。

矿物质[36,37]　矿物质含于大豆的灰分中，约占5%（干重计），计有K、Na、Ca、Mg、S、P等。其含量因土壤，栽培条件不同而有差异。Ca含量影响大豆蒸煮时的硬度及软熟所需的蒸煮时间。因Ca和聚半乳糖醛酸交联使果胶较难溶解。

植酸　大豆的多种矿物质以植酸化合物的形成存在于大豆中，植酸包埋在大豆的蛋白质体内[38]。常随蛋白质从大豆中分离出来，植酸盐的存在影响大豆蛋白的溶解性和等电点。

纤维素[39]　水溶性维生素，主要是B族。油溶性维生素主要是A、E族。维生素A系以前体β-胡萝卜素存在，包含于类胡萝卜素中。类胡萝卜素，特别是β-胡萝卜素是大豆油的主要呈色组分。粗大豆油含有28～30ppm的总类胡萝卜素，其中约97%为芦丁，即叶黄素（3,3'-二羟基α-胡萝卜素），但无维生素A前体活性。在大豆油精炼过程中，大部分色素被除去，而呈色的β-胡萝卜素仍存留在油中。维生素E以4种生育酚的异构体存在，如图4。生育酚具有抗氧化能力，是天然抗氧化剂。粗大豆油含有大量生育酚，在精炼过程中损失达50%。因此，精炼大豆油的氧化稳定性不如粗大豆油。



α－生育酚　X=Y=CH_3

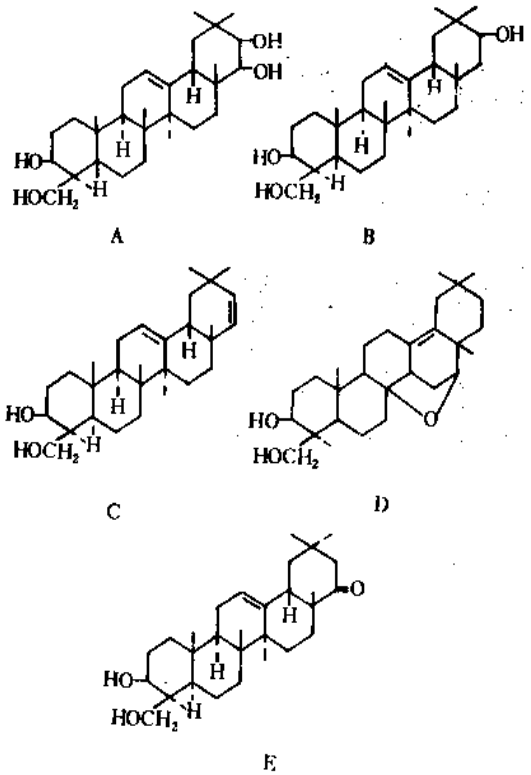
β－生育酚　X=CH_3, Y=H

γ－生育酚　X=H, Y=CH_3

δ－生育酚　X=Y=H

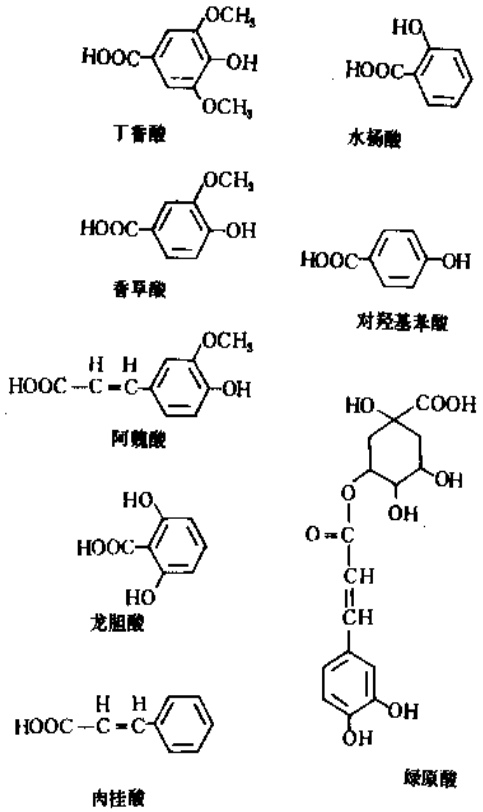
图4　生育酚的4种异构体

皂角苷类　是一类由皂角苷配基（三萜系醇）和配糖体组成的多相化合物，水解后生成三萜系醇和配糖体部分的糖类，包括木糖、阿拉伯糖，半乳糖、葡萄糖、鼠李糖以及半乳糖醛酸。在大豆中，每一皂草配质平均与三个单糖缔合[40]。已经从大豆分离得5种皂草配质。其结构式如图5所示。6种单糖以不同的低聚糖组成和5种不同的皂草配质缔合形成大豆皂角苷类的多相性。大豆粉含有约0.5%的皂角苷类（干重计）。皂角苷类是强力的表面活性剂。豆浆煮沸时，促进泡沫的生成。



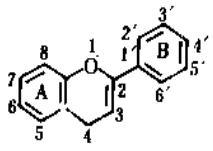
A　B　C　D　E

图5　大豆皂草精醇A、B、C、D、E的结构式



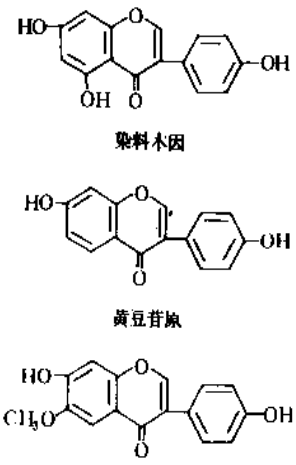
丁香酸　水杨酸　香草酸　对羟基苯酸　阿魏酸　龙胆酸　肉桂酸　绿原酸

图6　酚酸类化合物



黄酮类

图7　黄酮类的基本结构式

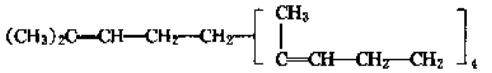


染料木因　黄豆苷原　6－甲氧基7,4′－二羟基异黄酮

图8　异黄酮化合物

酚类化合物　此类化合物包括酚酸类，黄酮类。已从大豆分离得多种酚酸类化合物[41]。图6所示为其中的8种。这些化合物常伴有苦涩味。黄酮类具有两个苯环以三个碳桥与吡喃连结，如图7所示。当一个苯环的连接位不在3位而在2位时为异黄酮化合物。图8列出了三种异黄酮化合物，包括染料木因、黄豆苷原、6-甲氧基7,4-二羟基异黄酮等，一些异黄酮衍生物为使大豆呈黄色的色素物质。一些酚类化合物在食品体系中具有抗氧化活性。

不皂化组分　主要是甾醇类、三萜系醇类以及作为它们的前体的角鲨烯。存在于大豆油中的甾醇主要有谷甾醇、菜油甾醇、豆甾醇，其结构式如图9所示。大豆油脱臭、氢化工序中，甾醇会有减失。三萜烯醇类的结构和甾醇相似，但大豆中含量只为甾醇类的20%。从大豆油中色层分离得7种不同的三萜烯醇，但未经全部鉴定[42]。角鲨烯是主要的不皂化烃类，约占不皂化物的15%，而角鲨烯约占此15%的一半。其分子式为



气味组分　多种短链烃类化合物，挥发性醇、醛、酮、胺、酸等，伴随大豆中类脂质的氧化作用，总合成了刺激人的嗅觉的特殊大豆气味。

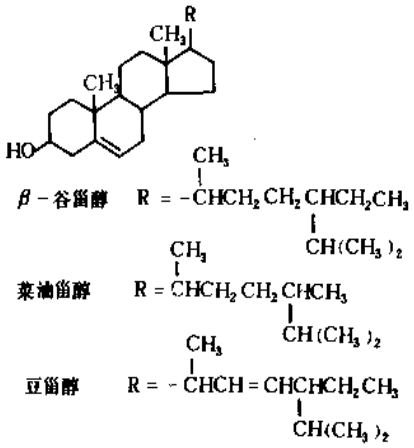


图9　大豆油中主要甾醇的结构式

3. 大豆的营养价值

对大豆的营养价值的研究，阐明了中国历史悠久的传统大豆食品在中国饮食以及东方饮食中的重要营养作用，也指明了直接食用大豆食品对解决世界食品问题的现实意义。

3.1. 大豆蛋白

3.1.1. 大豆蛋白营养价值的评价

有多种评价蛋白质营养价值的方法[43,44]，有以生物试验为依据的生物学测定法和以氨基酸组成来衡量的化学评分法。前者包括常用的PER（蛋白质效率），BV（生物学价值），NPU（蛋白质净利用率）等。这些方法，都能从不同角度比较出蛋白质营养价值的高低，见表8。

3.1.2. 大豆蛋白的消化率

大豆质地比较坚硬难以加热至软熟，故整大豆的消化率一般较差。但经其它加工处理，制成各类大豆食品，可以增进消化率，如表9。有些新型大豆蛋白制品的消化率近似，甚至超过某些动物性蛋白食品的消化率。见表10。

表8　大豆蛋白质的营养价值评价和其它食品蛋白质的比较

蛋白质	PER	BV	NPU	限制氨基酸	化学评分	必需氨基酸
						总氨基酸g/g（总N）
大　豆	0.7～1.8	58～69	48～61	含硫氨基酸	69	2.58
全　蛋	3.8	87～97	91～94		100	3.22
牛　乳	2.5	85～90	86	含硫氨基酸	60	3.20
瘦牛肉	3.2	76	71～76	含硫氨基酸	80	2.79
花　生	1.7	56	43～54	含硫氨基酸	70	2.08
大　米	1.9	75	70	赖氨酸	57	
玉　米	1.2	60	49～55	赖氨酸	55	
小　麦	1.0	52	52	赖氨酸	57	2.02

表9 一些大豆食品中蛋白质的消化率[45]

大豆食品	煮豆	炒豆	豆浆	豆腐	豆腐衣
消化率,%	65.3	65.3	78.7	92.7	92.6

表10 一些大豆蛋白制品和其它蛋白食品的消化率的比较[46]

蛋白源	表观消化率,%	真实消化率,%
全脂大豆粉	70	75～92
脱脂挤压大豆粉	69～79	84～90
大豆分离蛋白	81～82	93～97
大豆纺丝蛋白	83～88	101～107
全蛋	73～86	93～100
牛奶	69～77	90～98
牛肉	73～82	91～99
干酪素	71～78	94～97

大豆粉消化率较低，是由于粉中保留有部分细胞结构，消化酶难以进入细胞内，与蛋白质体反应。另一方面，也可能由于粉中含有较高浓度的胰蛋白酶抑制素。

3.1.3. 胰蛋白酶抑制素对大豆蛋白消化率的影响

1917年以来就发现单喂大豆粉的幼畜生长不良。直到1946年分离出胰蛋白酶抑制素，方阐明并非简单地因为不能提供生长所需的氨基酸，而是由于对小肠内胰蛋白酶反馈控制的干扰。

经湿热方法处理可以减除大豆胰蛋白酶抑制素的作用。传统大豆食品的制备过程，多包含类似的热处理。新型大豆蛋白制品，如大豆浓缩蛋白，大豆分离蛋白可能不进行热处理，但在制备过程中，部分胰蛋白酶抑制素，可能随豆清除去。另一方面，在用作配料制成食品时，食品制备过程可能经热处理，以相应减除胰蛋白酶抑制素的作用。

3.1.4. 大豆蛋白的氨基酸组分

蛋白质须经过消化，水解成氨基酸而被人体吸收、利用。氨基酸组成是决定蛋白质质量及相应的营养价值的主要依据。大豆蛋白的氨基酸组分如表11。

表11 大豆蛋白的氨基酸组分，mg/g（蛋白质）

缬氨酸	44.47	蛋氨酸	6.69	天冬氨酸	93.51
亮氨酸	67.15	赖氨酸	35.05	脯氨酸	30.37
异亮氨酸	40.55	精氨酸	68.31	丝氨酸	37.66
苏氨酸	28.28	组氨酸	19.91	谷氨酸	153.12
苯丙氨酸	55.50	酪氨酸	25.50	甘氨酸	36.18
色氨酸	148.34	胱氨酸	11.92	丙氨酸	38.68

表12则为大豆蛋白的氨基酸组分和人体需要必需氨基酸模式的对照。

表12 人体需要必需氨基酸模式和大豆蛋白氨基酸组分对照[48]

必需氨基酸 mg/g蛋白质	人体需要量			大豆蛋白组分	
	儿童		成人	脱脂豆粉	分离蛋白
	2～5岁	10～12岁			
组氨酸	19	19	16	26	27
异亮氨酸	28	28	13	46	49
亮氨酸	66	44	19	78	81
赖氨酸	58	46	16	64	64
蛋氨酸＋胱氨酸	25	22	17	26	26
苯丙氨酸＋酪氨酸	63	22	19	88	93
苏氨酸	34	28	9	39	37
色氨酸	11	9	5	14	15
缬氨酸	35	25	13	46	47

从表11、12说明，大豆蛋白比较接近动物蛋白，且优于其它一些植物蛋白，其氨基酸组分，也接近人体需要。所以，从营养学观点来看，将来可以逐步替代动物蛋白，作工业性食品配料的植物蛋白似乎只有大豆蛋白[48]。

另一方面，有研究发现，用大豆蛋白替代膳食中的动物蛋白，可以降低高胆固醇病人的血清胆固醇含量。但又有人认为这只是对一定类型的高血脂病人有效。这方面的研究尚在进行。

3.2. 大豆油

3.2.1. 大豆油的发热量

大豆油的营养价值主要在于作为人们膳食中高发热量的显性油脂。油脂的发热量比蛋白质，碳水化合物高一倍。

3.2.2. 大豆油的脂肪酸组成

大豆油脂肪酸组成如表13。亚油酸和亚麻酸是人体需要的必需脂肪酸，大豆油正是这两种不饱和脂肪酸的很好来源。而且饱和脂肪酸的含量较低，不含胆固醇。因此，就防止动脉粥样硬化等相关的心血管病来说，大豆油具有兼备有益的特点。

表13 大豆油的脂肪酸组成[47]

（脂肪总量的百分数）

脂肪酸	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	22:0	22:1
%	0.1	10.2	3.5	21.0	48.8	10.6	0.7	0.7	4.4

表14　大豆的维生素含量(100g中，干重计)[47]

视黄醇当量	V.A.	胡萝卜素	V.E总量	V.Eα	V.Eβ+γ	V.Eδ	$V.B_1$	$V.B_2$	尼克酸	V.C.
	μg				mg					
30.87	0	0.19	30.41	1.46	21.53	7.42	0.92	0.12	2.43	0

20世纪80年代，发现鱼油中的Omega-3脂肪酸对防止心血管病以至癌症等慢性病的危险可能有一定作用，希望膳食中能保有适当量的Omega-3脂肪酸。大豆油含有丰富的n-3多不饱和脂肪酸，只是其双键的位置和鱼油中的Omega-3脂肪酸不同，有可能是此类多不饱和脂肪酸的潜在的资源[49]。

3.3. 大豆的维生素

大豆的维生素含量见表14。

B族维生素，包括B_1、B_2、尼克酸的含量和肉、乳、蛋相当。因此，以大豆制品作肉制品的增量剂，不会影响此肉制品中的B族维生素的含量。大豆的油溶性维生素E主要存在于大豆油中，在大豆油消费水平较高的国家，每人每日由大豆油提供维生素E(α-生育酚)5mg，即达推荐摄入量的一半以上。在精炼大豆油过程中，充分利用副产品，可制成维生素E制剂。

3.4. 大豆的矿物质

大豆含有的矿物质见表15。

表15　大豆的矿物质含量[47]
(100g中，干重计)

K	Na	Mg	Ca	P	Fe
		mg			
1786	0.55	257	186	441	9.15
Zn	Cu	Mn	Se	Co	
		μg			
3.35	1.23	2.65	2.64	18.74	

这些矿物质在人体内的有效利用，受大豆中有关组分的相互作用的影响。植酸作为螯合剂，影响Zn、Ca的有效利用[50]。在大豆蛋白中，大量Ca同时存在的情况下，会加重这种影响。乃被假说为Ca、Zn和植酸盐相互作用，生成不溶性的络合物。不少研究者认为大豆蛋白也是影响大豆中矿物质有效利用的因素，但还缺乏大豆蛋白本身直接影响的依据[51]。倒是也有研究认为动物蛋白能破坏Ca吸收的平衡，使Ca排失增加，以至引起骨质疏松等缺Ca病症；如以大豆蛋白替代动物蛋白，则Ca的平衡改善[52]。

3.5. 大豆的碳水化合物

大豆的碳水化合物主要是多糖和一些寡糖。

多糖，由于难以消化，不能为人体利用，而且其粗纤维还会一定程度上影响其它营养素的吸收。但是，膳食纤维（包括纤维素、半纤维素，果胶，木质素，树胶等）的功效越来越受到重视，至于被认为是一类营养素。其功效在于改善便秘，减少下端消化道发生肠憩室形成，痔疮等类疾病。从这个意义上说，大豆皮是很好的膳食纤维素的来源。大豆皮的纤维含量如表16。87～88%的膳食纤维中，包括粗纤维素，粗半纤维素和粗木质素。大豆皮可以粉碎成均匀的粉末，比起其它谷物的纤维制品，具有较低密度和较高持水性。

表16　大豆皮的纤维含量[53]

纤　维	含量,%	纤　维	含量,%
总粗纤维	36～47	离体纤维	70
总膳食纤维	87～88	粗纤维素	41～53
酸性洗涤纤维	35～50	粗半纤维素	14～33
缓冲酸性洗涤纤维	54	粗木质素	0.7～1.3
中性洗涤纤维	70		

大豆中的棉子糖、水苏糖在大肠中被肠道微生物发酵生成CO_2和H_2，导致胀气，曾被认为是不利的因素。但已发现这类寡糖仍有可利用的生理功能性质[54]。

3.6. 大豆的其它微量组分

大豆还含有一些其它微量组分，包括一些有生物活性的化合物[21]。但对它们的特性和作用，多未完全清楚，甚至存在不同的见解。

营养价值比较明确的有大豆磷脂。磷脂质是构成人体细胞的细胞膜中的组分。大豆磷脂有防治动脉硬化，高血压、心血管病、改善肝脏功能、降低血清胆固醇、抗衰老等作用。可直接服用的大豆磷脂制剂以及以大豆磷脂配成的食品是一类重要的健康食品[54]。

皂素，作为强力的表面活性剂，它能溶解红血球，乃有研究大豆皂素的毒性，认为大豆中含量少，无不利的生物活性[40]。还有报道，这类低分子配糖体有免疫功能[55]。

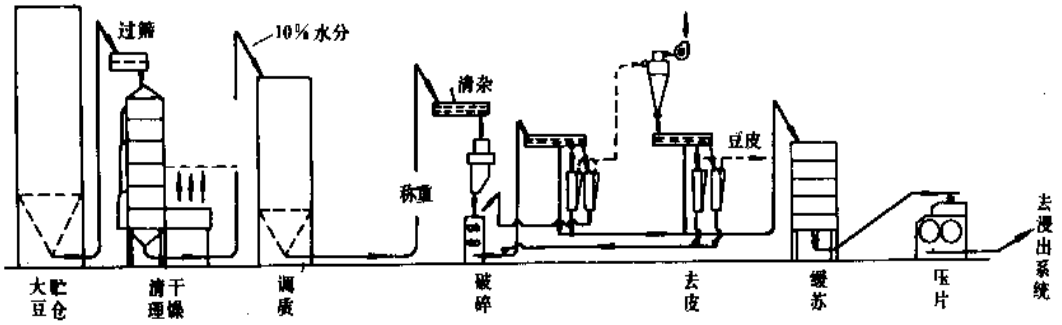


图 10 原料大豆准备系统

大豆不皂化物中的甾醇类，具有消除胆固醇的作用。日本开发了用于治疗心血管病的制剂[56]。

大豆淀粉酶是一种重要的淀粉糖化酶，但因不耐热、酸，难以从大豆中提取。乃有研究通过微生物来制取，并用于开发寡糖一类机能性配料。寡糖是肠道双叉杆菌的增殖因子[55]。

4. 大豆的加工制品

4.1. 原料大豆准备处理

一些主要的大豆生产国家如美国[56]、巴西、中国[57]和进口大豆的国家如日本，对商品大豆，都有一定的品级标准。但作为原料大豆，无论是用于加工大豆油、大豆蛋白或制成各种大豆食品，都须通过一定的准备处理，预先除去可能影响生产效率、成品质量的不利因素。

图 10 是加工大豆油的原料大豆准备处理系统[58]，其中去皮以前的准备处理，基本上通用于其它大豆加工制品。

商品大豆进入准备处理系统，首先经具有多层吸风器和旋风分离器的清理装置进行清理杂质。大豆通过两层平筛，比大豆大的杂质在第一层平筛上分出，其轻质部分随吸风吸出；比大豆小的杂质落入第二层筛下分出。大豆则继续通过多层吸风器，进一步吸出沾附在豆粒上的尘埃，最终得到清净的大豆。

为了提高大豆油的萃取效率，提高大豆蛋白的蛋白质含量，大豆宜先去皮。豆皮中含有多聚糖、导致异味、起泡，食后胀气等问题，可能沾有土壤细菌，还会影响大豆热处理效率，有碍于实现连续作业。因此，在制造大豆食品，特别是豆奶之类时，必须先将大豆去皮。

大豆经过调质，达到利于去皮的平衡水分，进入破碎机。破碎成片，借吸风器将脱落豆皮吸除。20 世纪 80 年代，开始采用热法去皮，在流化床干燥机中干燥后的大豆，随即进入破碎机，将豆粒破成两片，同时去除豆皮；或在真空下，以微波加热，随即破裂去皮。1988 年，又出现称为“爆热法”(popping) 的热法去皮。豆皮在爆热下松开，在冲击式脱皮机中分成两片，并通过流化床分离机将豆皮分出。

4.2. 全脂大豆粉、糁的制备

去皮后的大豆可用锤式粉碎机进行粉碎，按标准要求达到一定的细度，成不同品级的全脂大豆粉糁，由于不易筛分，得采用气流分选。

直接粉碎的全脂大豆粉糁具有脂肪氧化酶活性，可利用来加入面粉，以通过胡萝卜素氧化增进面粉白度，改善面团的机械加工性能。灭酶全脂大豆粉糁，系先将大豆经蒸汽灭酶处理，干燥，再进行粉碎；或采用挤压蒸煮设备作灭酶处理。

4.3. 大豆油的制备

另见植物油。

4.3.1. 压 片

制取大豆油有传统的压榨法，现代化的浸出法以及先压榨，后浸出的混合法。但无论何种方法，一般都先将大豆进行压片。压片对于浸出法，特别重要，因为豆片利于溶剂和混溶物（溶剂和油）接触，加速完成浸出过程，提高出油率。为了增进浸出效率以及以后的豆粕脱溶效率，还可将豆片通过挤压机[59]，先经膨化。

4.3.2. 压榨法取油

一些规模较小的植物油厂，为了适应多种油籽原料，仍采用传统的压榨法。豆片经热处理后，在螺旋压榨机中，借螺旋推进，同时施压，榨出粗油，通过篦套流出，豆饼则从轴向末端排出。为了提高出油，有采用两道压榨法[60]，连接第一道立式压榨，第二道卧式压榨，连续榨油，如图 11。压榨法取油后的豆饼的残油量为 3～4%。有用先以压榨取油，再行浸出取油的方法，使残油量减至最低限度。

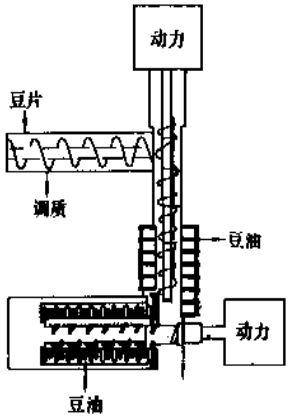


图 11　两道压榨榨油机

4.3.3.　浸出法取油

现代化的大规模大豆油厂都采用浸出法取油。用于浸出法的溶剂要求能很好溶解油脂，而不至溶解如残留农药、黄曲霉毒素等有害物质，与油籽组分及设备器材接触不起作用，安全、无毒、价廉、易得。最通用的为己烷。经己烷浸出油的豆粕中残油量可少至 1%。浸出可以用一般的浸出罐分批进行，也可以用各种型式的连续浸出器连续进行。日处理大豆数百吨至 4kt 的现代化大豆油厂多采用连续浸出器。有以一列回转的孔底料斗构成的封闭篮式连续浸出器[59]，比较紧凑的旋转式浸出器等。

浸出器排出的全混溶物含有 25～30%的大豆油和 70～75%的己烷。己烷必须脱出回用，在油中的残留量应减至最低限度。混溶物在真空条件下的脱溶装置经二段蒸发脱溶，最后经汽提塔得粗大豆油[61]。

浸出器排出的豆粕含有约 30%的己烷。己烷也须脱出回用，通常用脱溶蒸烘器[62]。经过较高温度蒸烘，蛋白质受热变性的豆粕，只适用于作饲料。如用于制备食用大豆蛋白配料要求保持良好的溶解度和分散性，则须采用闪蒸脱溶脱臭装置脱溶[8]，减少蛋白质变性，使豆粕保持 70～90%的蛋白质分散指数，利于食品方面应用。

4.3.4.　精　炼

为了适应食用和食品工业各种用途的不同要求，所得粗大豆油，须进一步进行各种必要的精炼，包括脱胶、脱色、碱炼、脱臭、冬化、氢化等。除脱胶外，往往由专门的精炼油工厂或车间来完成。

脱胶　粗大豆油含有磷脂质，在大豆油储运过程中会形成难以清除的沉淀。为此，须去除这类带胶性的磷脂质，即脱胶。由于磷脂质在碱炼时会增加油的损耗；在脱臭时导致加深褪色，也必须先行脱胶。

脱胶的工艺流程[63]如图 12。其中加水要按磷脂质的含量来定。一般为其量的 75%。加水过多，会影响离心分离，或则除磷脂质少了，或则随胶损失的油多了。脱胶后的大豆油的磷脂质含量为原含量的 10%。商业上要求脱胶大豆油的磷含量不超过 0.02%。

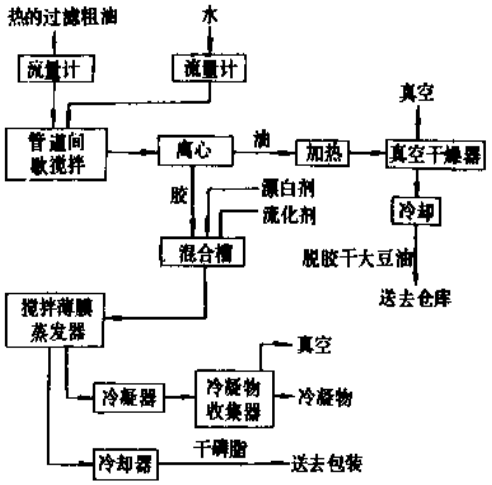


图 12　大豆油脱胶工艺流程

为了防止大豆油在储存中水解而产生游离脂肪酸，须经真空干燥。如随即送去碱炼，则可省去此工序。

碱炼脱酸　粗大豆油中的游离脂肪酸会使大豆油易起泡沫，并降低发烟点，必须经过碱炼，使之皂化，用离心分离法除去。

碱炼有分批法和连续法。大规模精炼油厂多采用连续法。

大豆油一般含游离脂肪酸 0.3～0.7%，碱炼后应少于 0.05%。碱炼中，大豆油的损耗约 3 倍于游离脂肪酸，多的可达 5～10 倍。

除碱炼外，还有物理脱酸法，即通过蒸馏除去游离脂肪酸。

漂白脱色　为了得到清澄淡色的食用油，粗大豆油经脱胶、脱酸以后，还须进行漂白脱色处理，以除去油中的胡萝卜素、叶黄素、叶绿素及其它呈褐色的化合物。一般来说，叶绿素量甚微。但如原料大豆不够成熟，会带进多量叶绿素，很难除去。

常用的方法为吸附法。以天然白土、活性白土、活性碳等作固体吸附剂。吸附可以是分批的，或连续的；可以在常压下进行，或真空下进行。吸附剂则经蒸汽处理或水洗以尽可能多回收油。

通常以 Lovibond 比色计红色色度标准来表示脱色程度。一般的脱色大豆油不超过 3.5。如用作起酥油，应为 1，且无叶绿素。如用作氢化油，则达到 4 即可。如作其它食品配分，常控制在 2～2.5。

脱臭 大豆油作食用或食品工业配料用，须进行脱臭以除去醛类、酮类和氢过氧化物分解产生的碳氢化合物形成的气味。其方法主要是在真空、高温下进行汽提。视生产规模大小，可采用分批脱臭，半连续脱臭和连续脱臭。

冬化 置大豆油于5℃以下，分离出硬脂精结晶，称为冬化。得出的冬化油可在低温下保持澄清，不至再因储于低温而析出结晶，造成应用上的不便和困难。为便于分离晶体，要求晶体大，需控制其缓慢致冷。晶体可用板框压滤机、离心机进行分离。也可以采用如压力叶片过滤机、连续真空过滤机、自净过滤机等新型设备进行分离。分离出的硬脂精可回收，用于配制起酥油。

氢化 将氢气加在油脂脂肪酸的双键上，使之饱和，称为油脂的氢化、氢化可以按批进行，也可以连续进行[64]。通过氢化，液态植物油可变成塑性油脂，起酥油或人造奶油。并增加其氧化稳定性，使能较长期地保持原有的风味。

大豆油氢化时，会产生与大豆油中天然存在的脂肪酸不同的脂肪酸，如大豆油中主要的不饱和脂肪酸之一的亚麻酸，通过氢化，其9位上的双键为氢饱和，则产生具有12位上一个双键的18碳烯酸即异油酸，与天然存在的具有9位上的一个双键的油酸，互为异构体。此外，氢化时，还往往发生新的双键的移位，成为反式结构，其熔点比顺式的高。所以通过氢化，可以提高植物油的熔点，既由于脂肪酸的饱和，也由于产生新的反式结构。

4.3.5. 大豆油品

大豆油在国际上是很多国家的主要食用油。一般以用作烹饪油及冷餐油、起酥油、氢化油（人造奶油）居多。这些大豆油品广为家庭、公共膳食业所用，也为食品工业用作各种食品配料。以碱炼大豆油为原料，制取一些大豆油品的工艺流程如图13。

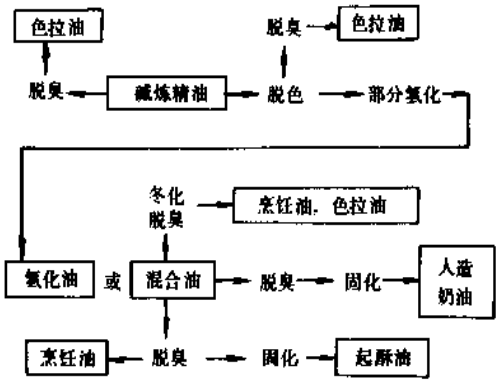


图13 制取各种大豆油品的工艺流程

烹饪油和冷餐油（色拉油） 就世界范围来说，用作烹饪油和冷餐油，以大豆油最为普遍。大多数用纯大豆油，也有用加有棉籽油或向日葵油的混合大豆油，旨在降低亚麻酸的含量，以增进风味和氧化稳定性。

可兼作烹饪油和冷餐油的大豆油是最普遍的两用油。它以碱炼大豆油经部分氢化、冬化、脱色、脱臭而成。

冷餐油要求在低温下保持澄清，不因饱和脂肪固化而导致混浊。为此，宜由碘价较高的大豆油制备。只是它在高温下的稳定性差，不能用作烹饪油，是专用的冷餐油。

烹饪、冷餐兼用油和专用冷餐油的脂肪酸组成比较如表17。

表17 一些大豆油品的脂肪酸组成[3]

	冷餐油	烹饪、冷餐兼用油
碘价	131	109
致冷试验	通过	通过
棕榈酸（P），%	10	10
硬脂酸（S），%	5	4
P/S	4	2.3
油酸，%	26	47
亚油酸，%	52	36
亚麻酸，%	8	3

有些冷餐油含有羟基硬脂精或聚甘油酯作结晶防止剂。有些烹饪、冷餐兼用油含有硅酮化合物作抗泡沫剂。

色拉调料 以冷餐油（色拉油）加以各种配料，可配成色拉调料。在有的国家，色拉调料几乎都用大豆油精制的色拉油。色拉调料可按不同含油量，不同乳化剂，增稠剂、酸味剂、香料等配料分成多种类型。

起酥油 大豆油和其它油脂混合，可以配成具有似奶油，猪油塑性的起酥油，用于焙烤食品，油炸食品，使之酥脆，或用作油酥饰料，酥性馅料。

棕榈酸是形成β晶体，影响塑性的主要成分。大豆油含棕榈酸约11%，须与含棕榈酸较多的棉籽油（含棕榈酸20～23%），猪油（含棕榈酸20～28%）及牛羊油（含棕榈酸24～37%）等混合配成塑性范围较宽的起酥油。

为了适应不同的用途，起酥油可配成不同物理性状的塑性起酥油，可倾注（液态）起酥油和干态起酥油。

塑性起酥油用一种或多种部分氢化的植物油或与动物油脂的混合油，配以乳化剂、抗氧剂、螯合剂、抗泡沫剂、色素、香料等而成。

面包制造连续化，要求用能泵送，准确计量，便于贮运的液态起酥油。系将混合油基料和硬脂在刮板式热

交换器中迅速冷却，保持一定时间，使形成稳定的 β 晶体而成。或将硬脂研磨成细粒，使之分散在油中，经均质机均质而成。

干态起酥油则是将温热的熔态起酥油在冷气流中喷雾成液滴、冷却、形成固化的粉末态而成。或将熔态的起酥油在辊筒冷却机压成薄片，将薄片进一步冷冻，经研磨成呈流散性的粉末即可[64]。干态起酥油主要用于预制糕饼粉料制造工业。

人造奶油(margarine)　这是一类呈油包水乳化性的油水混合物。最初，是作为奶油代用品而发明的。但以后发展成为一类有其独特性能和用途的油品。根据用途不同，有各种各样的人造奶油[65]。

常规的人造奶油，以一种或多种植物油混合作为油相基料，其中至少有一种是充分氢化使之呈半固态的油脂。大豆油是作人造奶油的主要植物油。水相则以牛奶，或食用蛋白（非脂乳固体，大豆蛋白）调水，配加乳化剂，香精、色素、调味料、维生素强化剂、抗氧剂、防腐剂等配料而成。将油相水相混合乳化、冷却、控制乳化至要求的塑性，包装或经必要储存一定时期的调质，即成人造奶油。软态人造奶油含较大比例的液体油（74～85%）。它可以在常规人造奶油混合基料中加50%液体油配制而成。

液态人造奶油系以液态油混合少于5%的硬脂，经冷却使之形成 β-结晶，然后与水相混合，乳化即成。它在冷藏温度下，保持澄清。

焙烤用人造奶油专用于焙烤食品工业。它和起酥油不同处在于水相。其风味、色泽、熔化性能均优于起酥油。

各类典型的人造奶油产品的脂肪酸组成如表18。

表18　典型的人造奶油产品的脂肪酸组成[66]

	液态人造奶油	软态人造奶油	常规人造奶油	代奶油①	植物油涂抹料②
碘价	109	101	83	94	26
棕榈酸 (P),%	11	12	11	11	13
硬酯酸 (S),%	6	7	7	7	6
油酸,%	35	38	59	48	64
亚油酸,%	41	34	17	28	12
亚麻酸,%	3	4	1	2	痕量
P/S	2.7	1.9	10	1.6	0.6

① 约40%油。

② 约60%油。

4.4.　大豆蛋白的制备

大豆经提取大豆油，即脱脂后的大豆，为豆饼或豆粕，其蛋白质含量得到相应的提高，是大豆蛋白制品的基本原料。

以其富含蛋白质，中国传统上将榨油后的豆饼用作肥料、饲料，20世纪50年代曾以冷榨豆饼代替大豆制备豆腐系列制品，但未普遍推广。各国以浸出法取大豆油所得豆粕，向来用作饲料。20世纪40年代，美国开始用豆粕制备作为食用大豆蛋白的脱脂大豆粉；继之在60年代进一步制备第二代食用大豆蛋白，即大豆浓缩蛋白；在70年代，又进一步制备第三代食用大豆蛋白，即大豆分离蛋白。为了区别于传统的大豆食品，一般称这些大豆蛋白制品为新型大豆蛋白制品。1974年，美国FDA提出命名原则，如表19。在商业上，则要求脱脂大豆粉或脱脂大豆糁含蛋白质50%。大豆浓缩蛋白含蛋白质不少于70%，大豆分离蛋白的蛋白质含量不少于90%。这些制品的典型成分如表20。

表19　大豆蛋白初级制品命名[67]

蛋白质含量,%（干重计）	命　名
<65	大豆粉
65～90	大豆浓缩蛋白
>90	大豆分离蛋白

表20　新型大豆蛋白初级制品的典型成分[68]

成　分	脱脂大豆粉、糁,%	浓缩蛋白%	分离蛋白%
蛋白质	56.0	72.0	96.0
脂质	1.0	1.0	0.1
纤维	3.5	4.5	0.1
灰分	6.0	5.0	3.5
可溶性碳水化合物	14.0	2.5	0
不溶性碳水化合物	19.5	15.0	0.3

4.4.1.　原料豆粕（白豆片）

作饲料用的豆粕为一般的脱溶豆粕，而且可将先前分离的豆皮加回。这样，在水分不大于12%的情况下，含蛋白质约44%。作食用的豆粕，除必须保证清洁卫生外，应低温脱溶，以达到所要求的溶解度，不应掺有豆皮，其蛋白质含量乃可提高到47.5～49%。

4.4.2.　脱脂大豆粉、糁

作食用的脱脂豆粕和制备全脂大豆粉、糁一样可粉碎、筛分，即得粒度不同的脱脂大豆粉、糁。

4.4.3.　大豆浓缩蛋白

脱脂豆粕去除可溶性碳水化合物、盐类和一些低分

子化合物，使含有蛋白质（按干重计）70%以上的大豆蛋白制品称为大豆浓缩蛋白。

如图14，除去可溶性碳水化合物等的方法有酒精浸提、稀酸浸提，热水浸提等三类[8]，其基本原理都是使蛋白质成为不溶物而随其它不溶物（多糖类）析出，相应提高了制品中的蛋白质含量，起到浓缩的效果。

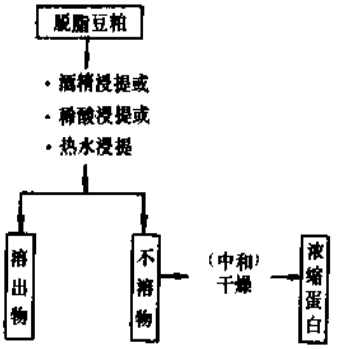


图14　大豆浓缩蛋白制备方法

用60～80%的酒精浸提脱脂豆粕，可得白色、无味的大豆浓缩蛋白。酒精可以回收，回收所得的寡糖类碳水化合物可用作饲料配分，但仍不足以补偿所耗酒精的费用。

用任何一种食用酸，调节pH至大豆蛋白的等电点，大部分蛋白质随不溶物沉淀、析出。经水洗、干燥，或先经中和，然后干燥，得到基本无味，色浅的大豆浓缩蛋白。

用pH为5.5～7.5，温度为66～93℃的热水浸提脱脂豆粕，溶去水溶性成分，亦可得味淡、色浅的大豆浓缩蛋白。

这些大豆浓缩蛋白的制备方法都可以连续进行。蛋白质得率则因工艺条件的不同而有差异，约为65～70%，其它组分也有差异，见表21。大豆浓缩蛋白中的不溶性碳水化合物，主要来自细胞壁和细胞间物质。

表21　不同制备方法的大豆浓缩蛋白成分[8]

成　分	酒精法	稀酸法	热水法
蛋白质，N×6.25%	66	67	70
水分，%	6.7	5.2	3.1
脂肪（石油醚抽提），%	0.3	0.3	1.2
灰分，%	5.6	4.8	3.7
粗纤维，%	3.5	3.4	4.4
NSI（氮溶解指数）	5	69	3
pH（1∶10水分散液）	6.9	6.6	6.9

大豆浓缩蛋白，不但提高了大豆蛋白的食用价值，由于无味，色白或味淡，色浅，作为配料，适用性更广。

4.4.4.　大豆分离蛋白

脱脂豆粕经去除可溶性和不溶性碳水化合物等，分离出可溶性蛋白质，使含有90%（干重计）以上的蛋白质的制品称为大豆分离蛋白。既是可溶性蛋白质，乃要求所用原料脱脂豆粕应最大程度地保持蛋白质的可溶性，其蛋白质分散指数（PDI）应不低于90%。

大豆分离蛋白的制备方法[8]如图15。先浸提，分离出溶出物，主要是有可溶性蛋白质，可溶性碳水化合物等。其次，以食用酸调节溶出物的pH，使蛋白质酸凝聚合沉淀，去除另部分碳水化合物。作为凝乳的不溶物，可直接干燥成大豆分离蛋白，为等电沉淀蛋白，或另经老化、中和、干燥成溶解性良好的中性分离蛋白。也有利用酶制剂，使部分水解后进行中和、喷雾干燥成溶解性更好的分离蛋白。

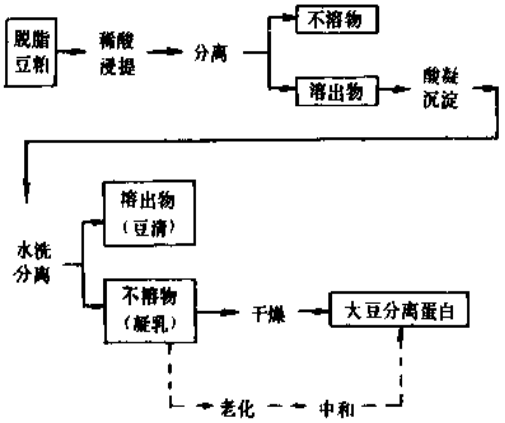


图15　大豆分离蛋白制备方法

不同的浸提、沉淀、分离、干燥方法，对蛋白质的提取率、大豆分离蛋白的得率和纯度都有影响。一般从脱脂豆粕可制取约1/3的大豆分离蛋白。

大豆分离蛋白，蛋白质含量高，溶解性好，无色、无味，无论是作为营养添加剂，或作为功能性配料，在食品工业中有广泛的用途。但大豆分离蛋白伴有皂角苷、磷脂、植酸钙镁等微量成分，可能影响其某些特定的用途。在不希望有植酸盐存在时，可用透析或超滤除去。用作发泡剂时，用酒精洗涤大豆分离蛋白，除去抑制泡沫的脂质。

4.4.5.　大豆蛋白的组织化

大豆蛋白的组织化是将大豆蛋白经过处理而得到稳定的组织结构，形成能满足一定口感要求的工艺方法。实际上，中国传统的豆腐制品，就是经过组织化处理的制品，用豆腐衣之类配制成全素的素鸡，素火腿等仿制食品也正是巧妙的组织化技法。但新型的大豆蛋白制品的

组织化，则主要是指使大豆蛋白具有网状结构，形成具有韧性、弹性的积层或纤维束质地的工艺方法。大豆粕、粉、糁、浓缩蛋白、分离蛋白通过组织化，可以将粉感质地变成所希望的，更近似肉类组织的质地，用替代肉的肉制品增量剂和仿肉制品。

已成功地用于工业上的组织化方法有挤压法、纺丝法等。

(1) 大豆挤压蛋白　应用挤压技术制备的大豆组织蛋白称为大豆挤压蛋白。通常以大豆组织蛋白的泛称专指此类大豆挤压蛋白，而与大豆浓缩蛋白、大豆分离蛋白并称为三类用于食品工业配料的大豆蛋白制品。

挤压技术　是应用挤压机的螺杆运动及定向推进物料形成的剪切力来进行混合、加热加压、蒸煮、分解聚合反应、膨化、组织化、模制成型等食品加工、制造工程的技术。由于集多种单元操作于挤压机一身，功能多，适应性广，利于连续化作业，易于自动控制。20世纪70年代以来，迅速发展成为大有潜力的食品工业新兴技术之一。

挤压机的基本构造[60]如图16。现在多采用此种单螺杆挤压机，因其投资少，操作简单。已开发双螺杆挤压机，具有更多功能，如制夹心制品等，但投资也高，操作控制也较复杂。

中国研究开发了造价较低，操作简易，功能相对专一的挤压机。鉴于多数挤压机系以脱脂豆粕为原料进行设计的，一般要求原料的脂肪含量不超过2%。也有脂肪含量为8%的部分脱脂豆粕原料制大豆组织蛋白的挤压机。主要是结合应用蒸汽组织化方法的原理，改进了挤压机结构，辅以相应的工艺条件。

图17所示，为大豆组织蛋白制备方法[68]。蛋白质含量在50%以上的大豆蛋白原料都可用来制备大豆组织蛋白。但从经济效益考虑，多用从脱脂豆粕制成的脱脂大豆粉为原料。通过挤压机的出料模头，可以控制大豆组织蛋白颗粒大小。生产大豆组织蛋白的工厂为适应食品工厂用户的不同要求，可按粒度生产多种不同规格的制品。

(2) 大豆纺丝蛋白　大豆蛋白经组织化制成丝状纤维，称为大豆纺丝蛋白。

已开发多种制备纺丝蛋白的组织化方法，其一的流程[68]如图18。流程的前半部，实际上是制备分离蛋白的流程，即从脱脂豆粕制成具有良好溶解性的分离蛋白为原料。后半部制备纺丝蛋白的流程是由合成纺织工业移植来的。多种来源的蛋白质都可能纺成纤维，但只有大豆纺丝蛋白投入工业生产，用于食品工业。

大豆纺丝蛋白，作为类似肌肉纤维的基料，可用于配制高级仿肉制品。如将大豆纺丝蛋白，用大豆分离蛋白作粘合剂集成片块，再加配料，即可制成各种形态、风味及质地酷似的仿肉制品，而其蛋白质成分全来自大豆蛋白。

(3) 蒸汽喷化大豆组织蛋白　这是美国一专利的大豆蛋白组织化的方法[70]。从经济上衡算，亦以大豆粉为原料，大豆粉经一圆筒，在相应高温度下，使蛋白受热变性，并重新聚合，形成相对稳定的伸长排列的组织结构，由筒末端排出即成大豆组织蛋白，主要用作肉类增量剂。此专利转让给另一家美国公司，实际上，已不再应用。

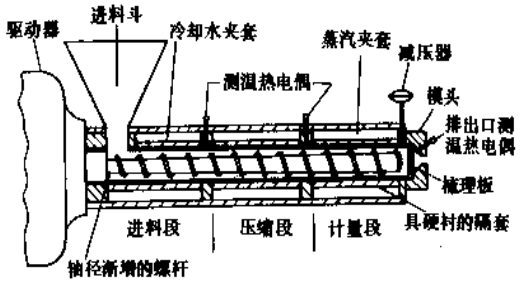


图16　挤压机基本构造示意

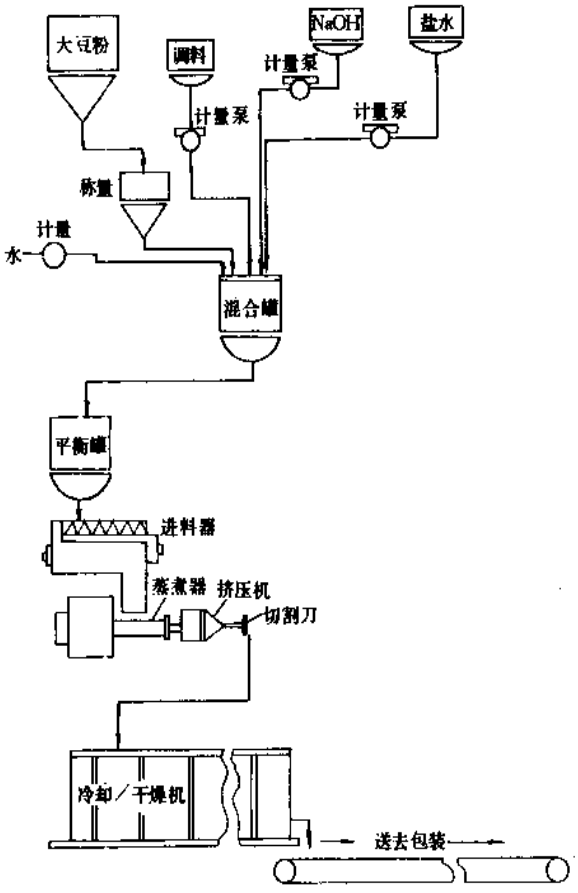


图17　大豆组织蛋白制备方法

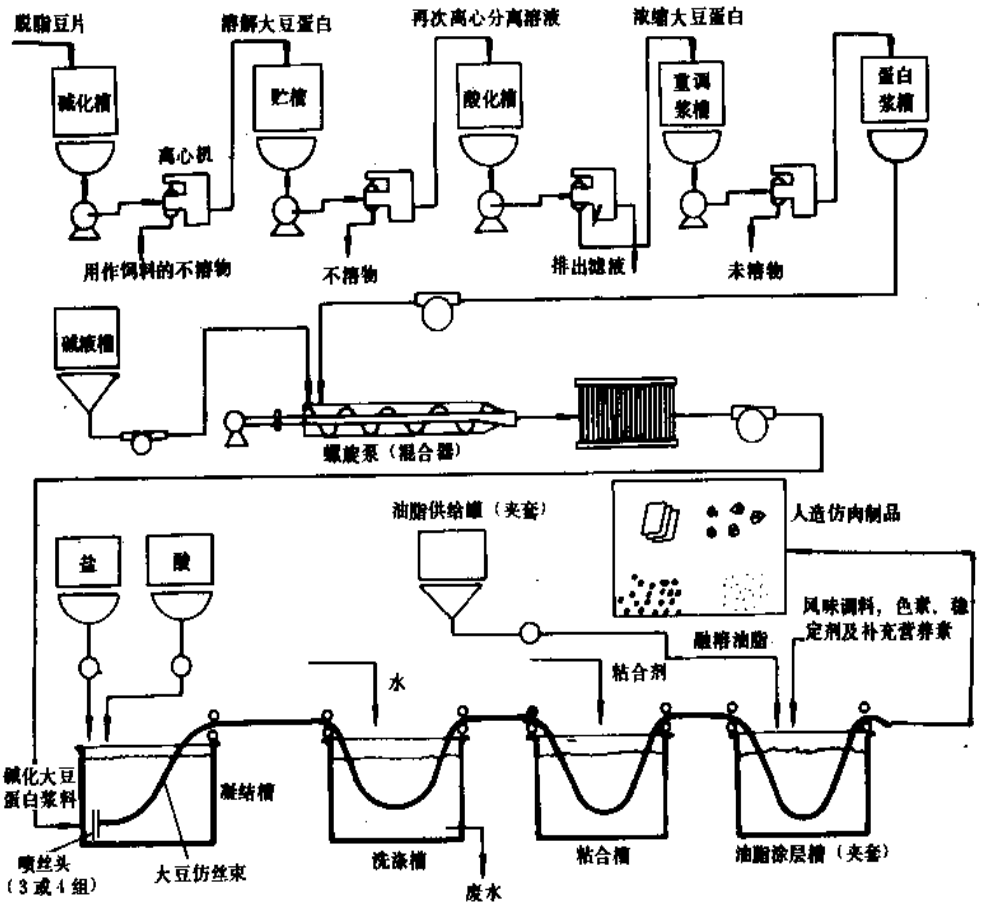


图18 大豆纺丝蛋白制备

5. 传统大豆食品

一般分为发酵与非发酵两类。

5.1. 非发酵的传统大豆食品

5.1.1. 整豆食品

(1) 青豆 大豆在农田里长到八成熟时，豆荚渐成黄绿色，荚内豆粒仍呈鲜绿色，形态丰满，质嫩，味清甜，可带荚加盐煮熟后，去荚食用，中国称之为毛豆。在众多大豆食品中，煮毛豆的净蛋白质利用率（NPU）最高[71]。由于其特殊的风味和营养价值，引起国际食品营养界的注意。

在中国民间流传的熏青豆，系以毛豆去荚后的豆粒，在淡盐水中煮透并用温火熏干而成。控制熏青豆的水分活度，能保持青绿色，并具有良好的保存性，已有工业生产。

(2) 干豆 干大豆可以炒豆，油汆豆等方式作整豆食品食用。加热适当，能在产生特殊风味的同时，消除有害因子，利于消化。如加热过度，则会引起不良变化。

干大豆可在清水中浸泡，复水成易于煮软的饱满豆粒，或直接烹调食用，或用作菜肴配料。中国有用以生产茄汁黄豆、茄汁黄豆猪肉等类罐头，并供出口，并有严格的质量标准和操作规程[72]。

(3) 黄豆粉 将大豆烘焙或焙炒熟化至呈微焦黄色，并发生特性的熟豆香味，然后冷却、磨粉、过筛可得一定细度的黄豆粉。在中国，供直接食用，或与其它谷物粉混合，作食品工业基本配料。在日本，有相似用途。在印尼，则有用作佐餐调料。

大豆烘焙或焙炒过度会破坏营养组分，而降低营养价值。有用黄豆粉，可代咖啡，则要深度烘焙或焙炒，使其呈咖啡色，并发生近似咖啡的焦香味，主要为仿真咖啡，而不再考虑营养价值。

5.1.2. 黄豆芽

作为种籽，大豆在一定的湿度、温度和避光的条件下进行发芽，即成豆芽。在中国，一般称黄豆芽。早在公元1世纪的中国古籍中，有大豆黄卷的记载，大豆黄卷即黄豆芽，是重要的素食配料，也是通常膳食中的主要蔬菜品种之一。因为它可以全年生产供应，用以调剂季节性蔬菜的淡季。

大豆在发芽过程中，发生一些有益的生物化学变化。大豆不含维生素C，但黄豆芽含有大量的维生素C，其子叶部分一般可含10mg/100g，有高达20mg/100g。同样，胡萝卜素，B族维生素也有不同程度的增加。曾有人发现，也会增加一般植物食品中含量很少的维生素B_{12}。而由于酶的作用，使所含植酸盐类降解，提高了所含钙、磷、铁等矿物质营养素的利用率。水苏糖、棉子糖一类寡糖含在发芽过程中被代谢掉[24]，胰蛋白酶抑制素的活性也随发芽而减弱[25]。另一方面，黄豆芽也是膳食中膳食纤维素的很好来源，其营养成分与干豆的比较如表22[75]。

表22　豆芽营养成分与干豆的比较

项　目	干　豆	芽　部	余　部
水分，%	7.5	90.6	72.7
蛋白质，%	39.6	44.0	43.8
脂肪，%	22.8	3.8	23.0
糖类，%	32.6	46.6	27.5
纤维，%	13.3	18.2	12.8
灰分，%	5.0	7.6	5.7
V.C.，mg%	—	232.7	112.9
V.B_1，mg%	0.56	0.69	0.61
V.B_2，mg%	0.39	1.42	0.56
尼克酸，mg%	3.34	7.62	3.82
V.B_6，mg%	0.49	1.21	0.59
叶酸，mg%	0.38	1.21	0.56
泛酸，mg%	2.12	10.99	1.47
P，mg%	444.4	821.0	523.1
K，mg%	1615	2043	1694
Ca，mg%	243.3	94.3	261.9
Mg，mg%	229.7	167.6	235.1
Zn，mg%	3.91	7.34	4.41
Mn，mg%	2.49	1.31	3.30
Cu，mg%	1.46	1.73	1.36
Fe，mg%	10.41	7.56	7.92

工业生产或公共膳食业采用“豆芽菜培育机”制备黄豆芽。此机可自动控制温度、定时喷淋温水，使豆芽快速长成，一生长周期只需62～70h。

一般生产的黄豆芽都带有根须，使用植物刺激素α-萘乙酸制剂可以抑制根须的生长，生产无根豆芽，便于烹饪菜肴。但有些国家和地区，从保证食品安全性考虑，禁止使用此类化学品。

5.1.3.　豆浆和豆奶

大豆加水研磨，使细胞组织崩解，蛋白质等组分溶出成乳状浆体，称为豆浆。它是很多传统豆制食品的基料，很多传统豆制食品都须经过制备豆浆的工序。豆奶（豆乳）一词，则是从豆浆延伸而来。由于豆浆如乳，传至西方，译成Soymilk，乃转义为豆乳。但20世纪40年代以来，随着生产技术的发展，至今仍称豆奶（豆乳）则是指经过灭酶、脱臭、均质等现代工艺，特别是指经去豆腥味的新型豆浆，以区别于传统方法制备的豆浆。

中国有些地区，民间传统以豆浆作为早餐的滋补热饮品。20世纪初，一些研究者指明了豆浆的营养价值，开始引起食品工业界的注意。

（1）豆浆的生产方法　在中国流传2000多年的传统豆浆生产方法，是将大豆浸泡，用石磨加水研磨成浆泥，用方角白细布吊成滤袋，滤除豆渣，得生豆浆，或煮后作熟豆浆饮用，或进一步制成豆花、豆腐等系列制品。随着科技进步，应用新兴工艺设备，已逐步实现机械化、连续化。如控制大豆浸泡温度，缩短浸泡时间；用钢磨代替石磨，后又发展用砂轮磨；以离心机代替袋滤，后又发展用挤浆机，辊式分浆机；采用加压煮浆，溢流煮浆等（见5.1.4.（1）豆腐基本制造工艺流程）。在日本，多在大豆加水研磨成浆泥后，随即先进行蒸煮，然后分离浆（熟豆浆）和渣，其基本流程如图19。

（2）豆奶的生产方法　传统方法制得的豆浆，有被泛称为豆腥味的豆味，(bean flavor)不易为无大豆饮食习惯的消费者所接受。因此，研究、开发了去除这类豆味的，口感更好，称之为豆奶的生产方法。还能提高蛋白质的回收率，使大豆蛋白质得到更高效的利用。

a. 湿法　以传统方法为基础，经改进的方法。据研究，豆味的产生与大豆所含脂肪氧化酶有关。从灭酶着手，美国Cornell University开发了“热磨法”[77]。即以沸水一起进行大豆研磨，维持温度，抑制脂肪氧化酶的作用，制得豆奶，但未能完全除去豆味。尚有口感较粗的缺陷。美国University of Illinois乃又为豆奶饮料开发了“预沸法”[77]，采用加碳酸氢钠的水浸泡大豆，并在同样加有碳酸氢钠的沸水中煮后，伴足够的水研磨，即得含总固体12%的浆，加热并经均质，制成豆奶，质量有所改进。

b. 半湿法　指大豆不经浸泡的方法。大豆不经浸泡，先行脱皮，同时去除种胚，成为半片豆粒的两片子叶。半片豆粒进入灭酶器，在湿热条件下进行灭酶。灭酶后的豆片进入粗磨机，伴以相当量热水进行粗磨，再经超微磨进一步细磨，然后物料进入滗析离心机，连续分离豆奶和豆渣。豆奶继续进入调制罐，经调制后，通过高温瞬间杀菌、真空脱臭、冷却、经二段均质，又冷却装瓶，再经二次杀菌后，为瓶装豆奶，其基本流程如图20。

c. 干法　是将大豆干磨成粉，再调制成豆奶的方法。20世纪60年代初，日本开发由豆浆干制而成的“粉末豆腐”，可用于家庭自制豆腐。随之，中国曾开发用锤式粉碎机粉碎，过筛得大豆粉，以“豆腐粉”销售，供家庭或公共膳食业即时调制成豆浆，或进一步制成豆花、豆腐制品。但所得豆浆易分层沉淀，口感较粗，有豆味。

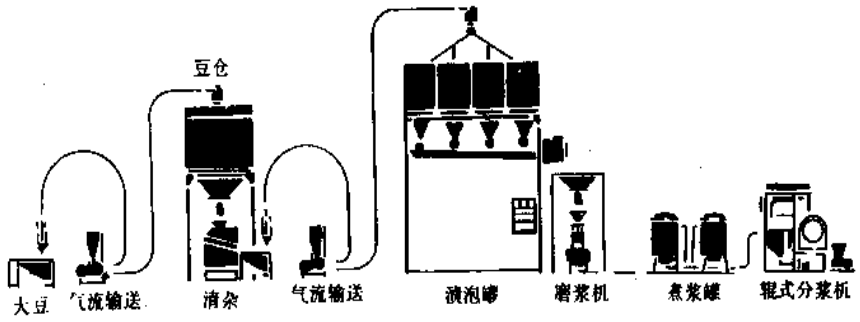


图19 豆浆生产基本流程

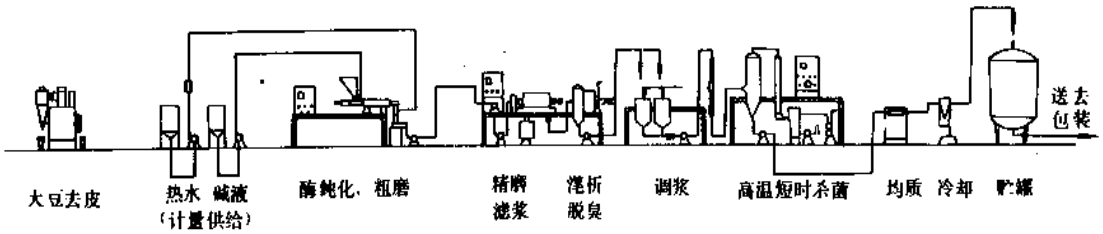


图20 半湿法豆奶生产流程

表23 各类型豆奶和牛奶化学成分比较

品种	化学成分									
	热量 kcal	水分 g	蛋白质 g	脂质 g	糖质 g	钙 mg	磷 mg	钠 mg	固形物 >%	蛋白质 >%
豆奶	47	90.0	4.6	2.5	2.4	14.7	43.0	8.7	8	3.8
调制豆奶	61	87.9	3.2	3.6	4.8	31.0	44.0	51.0	6	3
风味豆奶饮料	61	86.5	2.3	2.1	8.8	16.0	33.0	35.0	4	1.8
果汁豆奶饮料	59	86.1	1.1	1.0	11.6	11.0	15.0	15.0	2	0.9
牛奶	56	88.7	2.9	3.2	4.5	100	90	50		

20世纪80年代中，瑞士一公司以其超精磨设备成果开发出制豆奶的干法。称为“超精磨法”。细度可达到99%的粉末在100μm以下，82%的粉末为30μm以下，而且使蛋白质回收率提高到90%以上。由于已经热处理灭酶，调制成豆奶，可无豆味。但尚未见工业生产。

(3) 豆奶饮品 除纯豆奶外，可以纯豆奶配加豆油、糖、盐和适量乳化剂调制成调制豆奶，或加果汁，各种风味配料调制成豆奶饮料。日本各类型豆奶和牛奶化学成分比较见表23。

5.1.4. 豆 腐

在豆浆中加入凝固剂，使蛋白质凝结，连同油脂等成分入模固化，或经离析，模压，沥除黄浆水（即豆清）、成型，所得块状豆制品为豆腐，转译成各种语言，均作相似语音“tofu”。

豆腐源于中国，流传至朝鲜、日本以及很多东南亚国家，朝鲜、日本尤为普遍。日本率先应用新兴技术，使此一传统大豆食品转化成现代化工业生产。作为一种典型的东方食品，由于其特殊的营养价值，以及质匀和味平淡色白净等性质，既是健康食品，又是可广泛应用的食品配料。20世纪70年代末，80年代初，在无消费大豆食品习惯的美国掀起“豆腐热”，使豆腐工业迅速发展，至1990年，已成为一亿美元以上的产业，每年推出130种以上的新产品。除传统形式的豆腐外，开发了从人造豆腐肉品到豆腐冷饮品等多种二代豆腐制品[29]。

在中国，豆腐和豆腐制品一直是日常食用的餐食品。许多菜肴，尤其是素食，离不开豆腐及豆腐制品，在以增进人民饮食构成的蛋白质的主要来源。

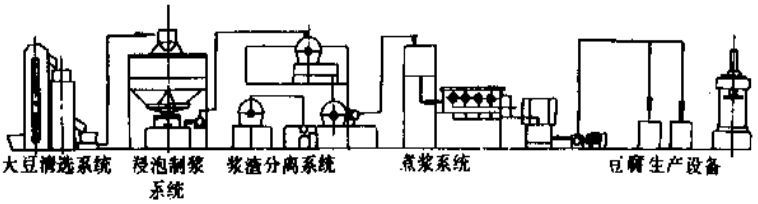


图21　豆腐基本制造工艺流程

(1) 豆腐制造工艺　豆腐和其它大豆蛋白制品不同，其特点在于将以水从大豆中抽提的蛋白质等抽出物加以凝固而成，此一凝固过程是不可逆的。豆浆加热到一定程度后，即发生热变性，加入凝固剂即凝固成块。

凝固工序是区别豆腐类型的关键工序，而且对于豆腐得率，持水率，固形物回收率，蛋白质回收率有决定性的影响。有关凝固诸因子的影响[79]，按主次顺序为：凝固剂种类、煮浆时间、凝固温度、凝固剂用量。但就凝固后凝块的凝胶强度来说，如用硫酸钙作凝固剂为例，则凝固剂用量比凝固温度更为重要。在中国传统上善于制造特色豆腐的技工，其丰富的经验主要集中在“点浆”，即凝固工序上。

制造豆腐的工艺基本上可分为生浆工艺和熟浆工艺两种类型，见图21。生浆工艺为豆浆先过滤，后煮是中国沿用的传统工艺。熟浆工艺为豆浆先煮后过滤，日本多采用此工艺。其它工序都相同。

(2) 传统豆腐类型　中国有不少以产地传统特点而闻名的不同类型的豆腐，如八公山豆腐，就是相传公元2100年前豆腐发源地八公山而闻名的。但习惯上，一般粗分为北豆腐、南豆腐两大类型。

北豆腐的工艺特点是豆浆浓度较低、固形物在5～6%，使用盐卤，主要是氧化镁溶液作凝固剂，由于这类凝固剂溶解性较好，和蛋白质分子易于接触，作用急剧，蛋白质分子很快凝聚成凝胶颗粒，交联成网状结构，而泌出未能包含在网状结构内的豆清，即黄浆水。再经模压成豆腐，质地比较粗糙而硬实。相对来说，得率也较低。此类型的豆腐适于作煎炒的豆腐菜肴。

南豆腐的工艺特点是豆浆浓度较高，固形物在10%以上。使用石膏，即硫酸钙作凝固剂，这类凝固剂，溶解性较差，需要很好掌握冲和，方能在豆浆中均匀分布，作用较缓慢，蛋白质分子在原位聚合交联成网状结构，将所有水分均包含在网状结构内，全部浆体模凝成豆腐。含水量在90%以上。此类豆腐质地腻滑而软嫩，得率较高，适于作拌煮的豆腐菜肴。

日本传统豆腐有木棉豆腐、绢漉豆腐之分，多用硫酸钙作凝固剂。木棉豆腐相当于中国的北豆腐，绢漉豆腐相当于中国的南豆腐。绢漉豆腐并非如木棉豆腐以棉布过滤那样，意味着用绢布过滤，而是喻质地如绢之细腻。实际上现代豆腐制造多已采用离心机过滤。

(3) 新型包装豆腐[80]　一般的豆腐不易保存，须当天食用。即冷藏，亦难久存，很易酸败变质。传统上，都在前晚制造，第二天销售。又因易破碎，不便运输，只能就近销售。为克服这些缺陷，日本开发了包装豆腐，即将豆腐包装在半刚性塑料盒中，密封，在热水浴进行巴氏杀菌所成包装豆腐可保存6个月，利于远销。

采用葡萄糖酸内酯作内凝固剂，则发展了另一类俗称内酯豆腐的包装豆腐，将冷却的豆浆灌装入塑料容器，同时加入一定量的葡萄糖酸内酯，密封后，经在热水中巴氏杀菌，豆浆在容器内，在葡萄糖酸内酯受热分解释出的葡萄糖酸的作用下，凝固成豆腐，同时完成巴氏杀菌。不但成品便于储运销售，也使制造过程实现了连续化。通常所称包装豆腐多指此类产品。

接着，又发展了无菌包装豆腐。将豆浆经高温瞬间加热杀菌数秒钟，加入经无菌过滤处理的葡萄糖酸内酯溶液，在无菌条件下灌装入无菌容器，密封，在热水浴中，使凝固成豆腐。产品的保存性能更好。日本生产此类包装豆腐，供远销出口。

用葡萄糖酸内酯作内凝固剂的包装豆腐，由于全浆体凝固，从化学组分，质地上看，与上述南豆腐，绢漉豆腐较接近，不及之处则是包装豆腐易碎。也有人认为，在口感上，包装豆腐总不似传统的豆腐。在美国，一大豆腐工厂仍采用日本传统的凝固工艺。

(4) 豆花（豆腐脑）　一种比各种豆腐都更水嫩的，似脑浆的凝胶豆浆，称豆花或豆腐脑。但有些名为豆花的工业产品，实际上是以大豆蛋白，食用胶等调配成的凝冻，与传统的豆花风味迥异。

(5) 干豆腐制品　在同一系列的传统豆制品中，还有豆干、豆片等干豆腐制品。比起豆腐来，这些制品较能保存，运输。其工艺流程，在凝固工序以前，和豆腐的制造完全相同，只是随后的成型方法则各有不同。

制豆干时，在豆浆凝固以后，先将泌出的黄浆水吸出，然后将胶凝物边搓匀，倒入衬有模布的模框内包好，上榨承压，先轻后重，至一定厚度，持压，最后揭色，切块，得比较坚实，而带有弹性的白豆干。有的再经烘干，表面呈黄褐色，通称豆干。如经熏干，并具有特殊的熏香味，则称熏干。烘干、熏干的豆干，均可直接食用。

制豆片时，在豆浆凝固以后，也先将泌出的黄浆水吸出，然后将胶凝物搅匀，倒入衬有模布的模框。与豆干不同，系用多层模布，进行更大程度的压榨。最后揭色，得有布纹面可卷摺的韧性豆片。豆片含水分比豆干低。增强压榨，得更薄的豆片，经晾干至微呈透明，称为百页。

这些豆干、豆片可以进一步炸制、卤制、炒制、熏制，制成各种花色食品或菜肴配料。按中等水分食品原理控制水分活度，制成卤制豆干之类，加以合适的真空包装，则自成一类有一定货架期的小吃食品。

(6) 油豆腐 同属豆腐系列的传统豆制品。尚有油炸成的油豆腐，分为一次炸成和二次炸成的两类。一次炸成的油豆腐只是将豆腐表面炸至呈金黄色，其内部仍似原型豆腐。二次炸成的油豆腐是先将豆腐坯入较低温的油中，使豆腐坯膨大，形成多孔，然后转入较高温的油中炸至定型。因其内瓤多孔，松软而具弹性，故又称豆泡。

(7) 冻豆腐 中国民间在冬季将豆腐置于户外，使冻结，称冻豆腐。由于豆腐中的大部分水冻结成冰晶，冰晶周围剩余水分中蛋白质浓度提高，蛋白质分子间距缩短，更易聚合，交联成不可逆的网状结构。化冻后，豆腐就成为具有多孔，松软的弹性形态，烹调成菜肴，十分入味，而有咬劲。

日本高野生产的干冻豆腐（见图22[80]）就是将豆腐冻结后，又行脱水，成为能较长时期保存的干冻豆腐。这种干冻豆腐既能保存，也便于运输，适合集中大量生产，在日本有专业生产工厂。几个日处理10000kg大豆的工厂占有70%的干冻豆腐的市场。以往干冻豆腐经氨气处理，使蒸煮时易于膨化、软化，但带有氨臭。现多改用碳酸盐、磷酸盐混合溶液浸渍处理。

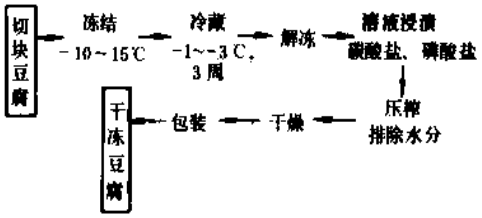


图22 干冻豆腐生产工艺流程

5.1.5. 豆腐衣

豆浆在开口锅中加热，与空气接触的表面，形成一变性的蛋白质分子和脂肪分子结合的薄膜，经揭起晾挂干燥，成为淡黄色，呈半透明的皮膜，称为豆腐皮。是中国流传很久、很广、较能保存的传统豆制食品。各地名称不同，对揭起晾挂，锅面圆形薄膜对摺成叠合半圆形的皮张，又名豆腐皮，或名油皮。如在揭起晾挂时，揉摺成节状，干燥后形似竹枝，则名腐竹，或枝竹。又因似棒，则称豆棒。似棍的称豆棍。有时制成长方形薄片，则名边竹，或片竹。和许多传统豆制食品一样，流传至日本，在日本也相当普遍，称为汤叶（音读Yuba），亦称汤波、油波或汤婆。

从大豆制造豆腐衣，须先按常规工艺制备豆浆。但应调整最适豆浆浓度。自豆浆开始，制豆腐衣的工艺流程如图23。

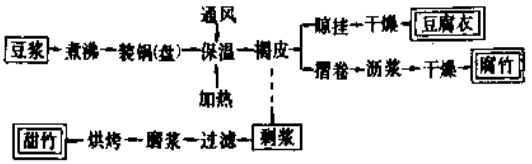


图23 豆腐衣制造工艺流程

制造过程中，由于原料和产品成分的渐次变化，增加了控制的复杂性，成为较难实现机械化、连续化的传统豆制食品之一。高质量的豆腐衣，仍赖手工业生产，而且优质成品率低。

曾有两种日本专利连续化生产豆腐衣的方法[81]。一是模拟传统工艺程序，吹送热风形成薄膜，经红外线干燥，连续卷取的方法。一是将浆料以薄层涂布在回转运输带上成型、剥离、干燥、连续卷取的方法。但均未见投入工业生产。

中国开发了以半脱脂豆粕为原料，通过特殊设计的挤压机进行组织化，制出近似豆腐衣的豆皮的方法。还有以分离蛋白调整浓度为6%以上的豆浆为原料，经过一系列包括均质在内的处理，用滚筒干燥机制成豆皮，用于代替皮卷豆制食品用的豆腐皮。但这些机械化方法制出的产品，就质地、口感来说，与传统产品尚有差距。

5.1.6. 豆制品工厂

以生产豆腐为主要产品的豆制品工厂，由于受制品货架寿命短的限制，一般规模都比较小，只供一定地区范围内销售。即使在较早实现现代工业化生产的日本，其生产规模，仍有小至日处理大豆量60kg的，具有冷链销售渠道的工厂，规模可至日处理大豆量2000~3000kg，连续化生产包装豆腐的工厂有达日处理6000kg大豆，干冻豆腐专工厂日处理10000kg大豆。

在中国，大中城市有分区集中生产的豆制品工厂。北京，上海的较大规模的豆制品工厂有班处理大豆量6000kg，可日处理10t大豆。但呈季节性波动，冬季增产，夏季减产。

典型的豆制品工厂[82]，拥有共同的湿法制豆浆生产线，分接并连的豆腐、豆干、豆片三条生产线，可按市场需要，生产供应系列的多种产品。至于如炸素丸子、炒素什锦、卤汁油豆腐、熏豆干之类，或是以半成品复制，

或是利用切块、切丝、整形下来的边角碎料，加以配料而成，作为即可食用的方便佐餐食品销售。图24为典型的豆制品工厂的生产工艺流程。

5.2. 发酵的传统大豆食品

公元前13世纪左右，距今3200多年前就已掌握制曲酿造技艺的中国[1]，在大豆食品的发展中，也很早应用发酵技术，创造了现今几乎遍及世界各地的如酱油等类发酵的传统大豆食品。现代营养学研究证明，经过发酵的传统大豆食品，能大大提高食用价值。在发酵过程中，一些大分子的组分被水解成小分子，利于消化，与此同时，能蓄贮或合成一些维生素，能产生特殊的鲜味和香味，能呈现特殊的色泽和形态，能赋予特殊的质地。通过发酵作用，也往往能消除一些有害因子。再则，由于发酵大豆食品常伴加一定的盐分，乃具有更好的保存性。

总体上来说，发酵的传统大豆食品的生产规模要比非发酵的传统大豆食品大。周期虽长，却比较现代化。特别如酱油，日本酱油生产厂商在欧美都建有生产酱油的现代化工厂。从有文献记载计起，酱油是在公元前702年左右，由中国传入日本的。同样，中国的豆酱传至日本，现有味噌（音miso）；中国的豆豉传至日本，现有纳豆（音natto）；一些东南亚国家和地区，都有相类似的发酵的传统大豆食品。印尼、马来西亚的天培（temphe）正引起现代食品营养学家的注意[83]。

发酵的传统大豆食品主要有如下四类：

发酵整豆类——豆豉、纳豆、天培。

发酵豆酱类——豆酱、味噌、酱油（见食盐和酱油）。

发酵豆奶类——酸豆奶。

发酵豆腐类——腐乳。

一些发酵大豆食品（发酵豆酱类）的化学组分[47,84]如表24。

5.2.1. 发酵整豆类

（1）豆豉　豆豉是豆类经制曲、发酵、后熟或加配料后熟而成具有特殊风味的整粒发酵豆制食品。相对来说，除较小量的黑豆豆豉外，通常是指黄豆（大豆）豆豉。将发酵好的豆豉加水，溶出可溶性成分的液汁称为豉油，类似酱油。豆豉、豆酱、酱油均有相承的渊源。

原始豆豉系利用自然环境的天然微生物制曲，最主要的是曲霉，视不同地区的传统而异，还有毛霉，根霉以及细菌。已经从豆豉曲的天然微生物中分离，选育出优良的纯种进行人工制曲，可不受自然环境的制约。制曲过程中所生成的各种酶类，使大豆所含蛋白质，碳水化合物等分解。随之引起一系列的生物化学变化，最终形成豆豉特殊的质地、色、香、味。蛋白质经蛋白酶的作用，不同程度地分解成一定量的氨基酸，是豆豉具有鲜香风味的主要特征。氨基酸态氮乃成为豆豉品质的主要指标。一般要求豆豉的氨基酸态氮为0.7～1.0%。

中国豆豉因产地传统而异，有各具特点的各种类型。除因制曲所用微生物不同就有曲霉型（未曲霉、黄曲霉），毛霉型（总状毛霉）、细菌型等外，还有以干湿状态而分的保持原湿状态的水豆豉，和经干燥，含水分为

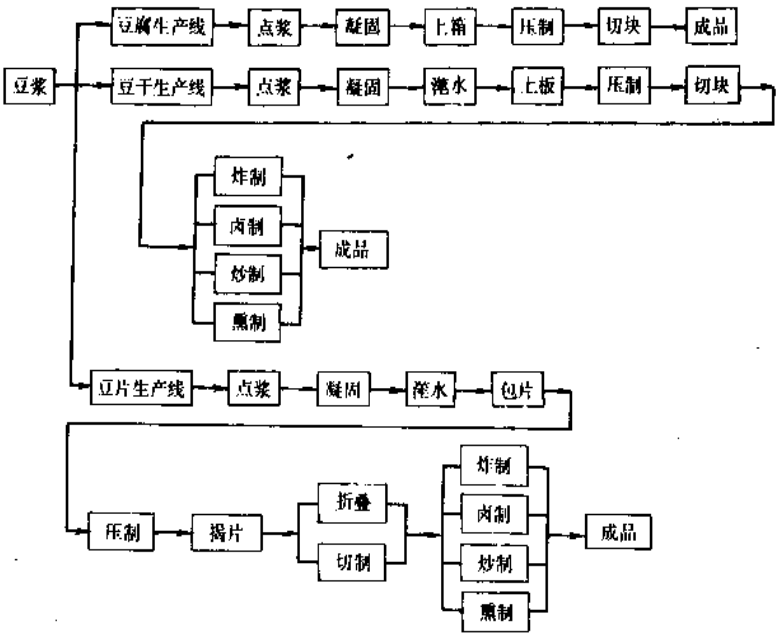


图24　典型的豆制品工厂生产工艺流程

表 24　一些发酵大豆食品的化学组分

每 100g	豆豉	纳豆	天培	酸豆奶	臭腐乳	红腐乳	白腐乳
水分，g	35～50	59.5	60.49	84.5	48.5	63.4	68.3
热量，kcal		190	190	67	214	155	133
蛋白质，g	20	16.5	14.9	2.2	14.1	9.7	10.9
脂质，g	7.1	10.0	10.15	1.2	9.7	11.4	8.2
醣质，g	21.4	12.1	13.11	11.8	17.5	3.3	3.9
粗纤维，g		2.3		0	—	—	—
膳食纤维，g				0	1.3	0.9	0.9
灰分，g		1.9	1.40	0.3	8.9	11.3	7.8
Ca，mg	184	90	93	32	103	60	61
Fe，mg	5.5	3.3	2.26	0.4	7.8	6.0	3.8
P，mg	198	190	206	22	62	38	74
K，mg			367	70	70	66	84
Na，mg		2	2	18.6	3530	3530	2460
Zn，mg			1.8	0.21	1.0	1.04	0.69
Cu，mg			0.7	—	—	—	—
Mn，mg			1.4	—	—	—	—
Mg，mg			70	6	109	70	75
V.A.，J.U			686	0	0	0	0
胡萝卜素，mg				0	0.13	0.12	0.13
V.B_1，mg	0.13	0.07	0.131	0.06	0.02	0.03	0.03
V.B_2，mg	0.23	0.56	0.111		0.04	0.05	0.04
尼克酸，mg	3.2	1.1	4.63	0.7	0.9	0.6	1.0
V.B_6，mg			0.299	—	—	—	—
V.B_{12}，μg			0.838	—	—	—	—
泛酸，mg			0.335	—	—	—	—
叶酸，mg			52	—	—	—	—
V.E，mg				1.11	0	0	8.40

25～30%的干豆豉。以所加盐分又分为不加盐腌制的淡豆豉和加盐水腌制的咸豆豉，还有以添加配料或特殊呈味而称的各种别味豆豉，如姜豉，茄豉和辣豆豉等。

虽然不同地区，不同类型的豆豉都各有成规的制造方法，但基本工艺相似。图 25 是典型的曲霉型豆豉制造工艺流程。

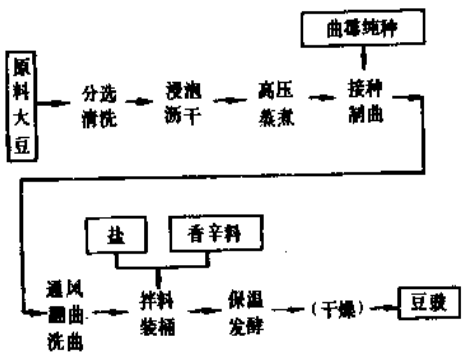


图 25　曲霉型豆豉制造工艺流程

在中国，传统上以豆豉为佐餐的佐料，或菜肴的配料、调料。有些著名的菜肴必须以一定地区的特色豆豉配成。一些特色豆豉还出口至东南亚国家和地区。

(2) 纳豆　纳豆是日本流传千余年的十分普遍的发酵大豆食品。从中国传入的源自不加食盐的淡豆乳的纳豆，称浜纳豆，(hama-natto)，属曲霉发酵，为味噌和酱油的原型。但现代日本所称纳豆，则是指日本主要的，大量食用的拉丝纳豆 (itohiki-natto)。这是源自日本东北水稻产区，以杆菌属的纳豆菌 *Bacillus natto* 发酵的纳豆。经分离出菌种，现代生产中也已采用培养的纯菌种。

纳豆制造的工艺流程和豆豉相似，如图 26。

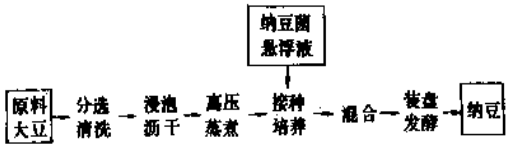


图 26　纳豆制造工艺流程

纳豆经发酵，含有活化的蛋白酶、淀粉酶。在酶的作用下，使纳豆质地变成酥软腻滑，部分蛋白质分解成氨基酸。食用后这类酶还可以在小肠内帮助食品的消化。所生成的粘稠物为谷氨酸的聚合物，使纳豆具有特殊的鲜味和口感。纳豆富含维生素 B_2。在日本，被视作十分经济而又具有较高营养价值的蛋白质食品。

(3) 天培 (tempeh 印尼语译音)　天培是在印尼流传很久，很普遍的一类传统发酵食品。最主要的一类是大豆天培即大豆经霉菌发酵，豆粒粘结成绿白色的坚实饼块。由于其营养价值和特殊风味，20 世纪 70 年代开始，引起国际上的重视，作为东方食品进入欧美市场，日益为西方消费者接受。

传统的印尼家庭制备方法因地区不同而异。但基本过程，不外乎将经预处理的大豆接入已有天培菌丝作发酵剂，用往往寄生有霉菌菌株的芭蕉叶包裹，在适宜的条件下，进行一定时间的发酵而成。20 世纪 60 年代初中试生产。随着纯种菌种的分离，采用机械，进而使生产实现现代化，基本工艺流程如图 27。

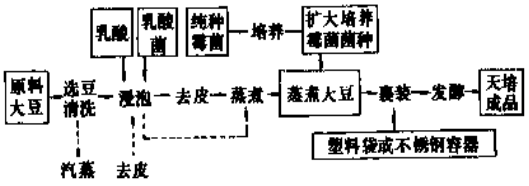
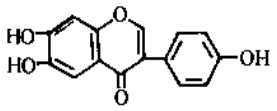


图 27　天培制造工艺流程

天培发酵过程中，大豆子叶组织松软，易于受霉菌

酶的作用，发生成分变化。如可溶性固形物可自13%增加到25%。在总氮基本恒定的情况下，可溶性氮增加。游离氨基酸大量增加，其中丙氨酸，脯氨酸，蛋氨酸，亮氨酸等增加50倍以上。B族维生素，也大量增加，核黄素可增加2倍，烟酸增加7倍，特别是B_{12}增加33倍，成为B_{12}的最好来源。在酶的作用下，可使植酸减少22%。

在天培中，还发现了除大豆原有的抗氧化成分黄豆甙原，染料木因等以外的抗氧化成分。已知的有称为因子-2的异黄酮化合物。



6,7,4′-三羟基异黄酮

其抗氧化能力与DL-生育酚相当，而比染料木因强3倍。因之，过氧化值可自原料大豆的18.3～201.9降至天培的0～1.1。

5.2.2. 发酵豆酱类

（见调味料）

5.2.3. 发酵豆奶——酸豆奶

豆奶进行酸乳发酵，可成似酸牛奶的酸豆奶，其酸味不如酸牛奶，但不呈现豆味的风味，可为无消费大豆食品习惯的西方人接受。酸豆奶检不出胆固醇。20世纪60年代末，开始引起食品营养界的重视。80年代，作为特殊的无胆固醇的健康食品进入市场。

酸豆奶制造工艺流程如图28。

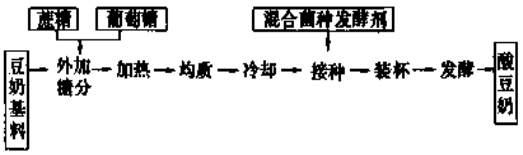


图28　酸豆奶制造工艺流程

为使发酵中产酸达到一定的要求，须外加糖分。豆奶发酵至pH为4.6，酸度（以乳酸计）为2.5%，形成凝胶态，即为酸豆奶，可冷藏保存。按标准方法制备的发酵剂可赋与酸豆奶以牛奶香味。酸豆奶的风味和所用乳酸发酵菌种和培养条件密切相关。从中国传统的发酵豆汁中分离得的菌株用于酸豆奶的发酵，可使酸豆奶具有特殊的豆香味。

和酸牛奶一样，酸豆奶可调配制成各种风味的酸豆奶，如各种水果香味等，也可调配制成多种非凝胶态酸豆奶饮料。

5.2.4. 发酵豆腐——腐乳

腐乳又称乳腐（国际上较通用的音译名为Sufu）是以豆腐作坯，经前后两期发酵，成熟而成质地腐软腻滑，具有特殊鲜美风味的中国传统大豆食品。在中国，还有很多别名，如豆腐乳、霉豆腐、酱豆腐，还有专指一种类型腐乳的臭豆腐等。按其工艺特点，也可以说是发酵豆腐，故有意译英文名称的fermented soybeancurd。因其和西方的干酪相似，也有译作Soy cheese，转义为大豆干酪。经过长期流传、发展，中国腐乳在一些传统产区形成了各具特色的传统产品，或以原产地命名，或以祖传老字店号命名，达数十种。20世纪40年代，开始从腐乳发酵的天然微生物，分离、选育出纯种。应用纯种接种发酵，利于扩大工业生产规模，提高质量控制水平。

日本冲绳有“豆腐糕”（读音tofuyu），相传是从中国传去豆腐乳制法以后，随当地风习改造而成的一种豆腐乳。这种腐乳在一定地域一定阶层内作为秘传继承。80年代才引起注意[88]。

(1) 发酵过程的变化　从豆腐到腐乳的发酵过程，是利用各种微生物生长，繁育中产生的酶类的作用，使豆腐的各组分分解、置换、聚合、异构等，发生一系列的生物化学的变化，酿成腐乳的质地和风味，也提高了营养价值。

a. 营养成分的变化　最主要的是蛋白质的变化。在蛋白酶的作用下，蛋白质分解，水溶性蛋白质大量增加，氨基酸态氮增加，如表25为一种腐乳发酵过程中蛋白质的变化[87]。

表25　腐乳发酵过程中的蛋白质变化

毛霉型腐乳	蛋白质分解程度（干基计）	
	水溶性蛋白质 %	氨基酸态氮 %
豆腐	1.67	0
腌制前腐乳坯	19.75	0.45
腌制后腐乳坯	15.42	0.48
发　1	23.21	0.77
酵　2	24.55	1.04
后　3	27.38	1.22
熟　4	30.49	1.60
腐　5	32.56	2.02
乳　6	33.95	2.19
期　7	35.26	2.38
间　8	35.26	2.37
（周）		

另一重要的变化是B族维生素的含量。腐乳是食物中B族维生素，特别是B_{12}的最好的来源，如表26。

表 26 腐乳中的B族维生素含量[87]

腐乳类型	含量					
	水分 %	钙 mg/100g	V. B_1 mg/100g	V. B_2 mg/100g	尼克酸 mg/100g	V. B_{12} μg/100g
红（方）腐乳	56	380	0.09	0.36	1.10	1.77
青（方）腐乳	57	400	0.05	0.32	0.70	4.4～22.3

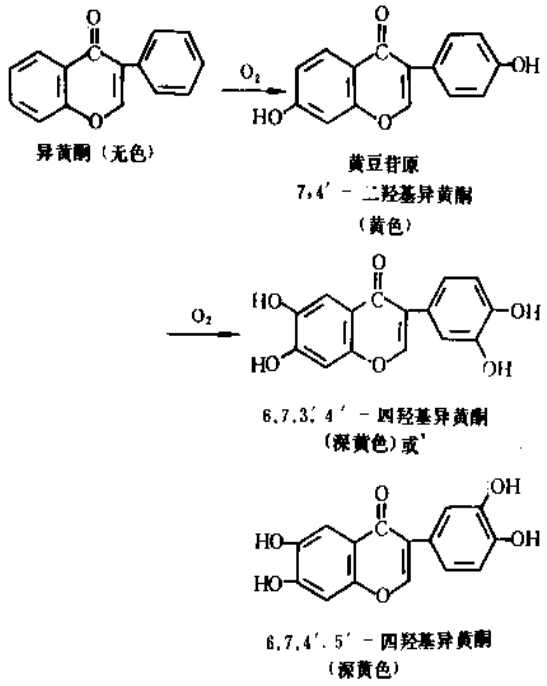


图 29 羟基异黄酮的呈色变化

b. 质地的变化 随着蛋白质等成分的分解，豆腐的组织发生崩解而形成酥软腻滑的质地，但仍能保持形态的完整。

c. 风味的变化 腐乳呈独特的风味。这是由于发酵过程中形成多种呈味呈香的化合物，包括部分蛋白质分解成的氨基酸与食盐化合成谷氨酸钠，由微生物核酸分解成的核苷酸，糖类（葡萄糖、麦芽糖）、酸类（乳酸、琥珀酸）、酯、醇、醛类等。

d. 色泽的变化 腐乳的本色呈黄白色或金黄色，这是由于豆腐中的黄酮类化合物经发酵过程中酶的作用，被氧化成羟基取代的化合物，呈黄色，羟基取代越多，黄色越深[87]。如图 29。

腐乳在贮存过程中，如与空气接触，则在酶的作用下，空气中的氧与腐乳中的某些成分化合或呈黑色的化合物。使腐乳变成暗灰色[89]，如图 30。为了防止腐乳变成暗灰色，须将其保存在汁液中，以食用油封面，隔绝空气，可延缓变色。

（2）制造工艺 从大豆原料制成腐乳，有三项主要工艺过程：一是从大豆制豆腐，作为腐乳原坯的过程；二是腐乳原坯长霉发酵的前发酵，制成腌渍前腐乳坯的过程；三是腌渍后发酵，腐乳成熟的过程。制腐乳原坯的过程和一般豆腐制法相同，但要求水分低于一般豆腐。制成腐乳原坯以后的基本制造工艺流程如图 31。三类制造工艺流程是按应用微生物类型划分的。图中上部为原始

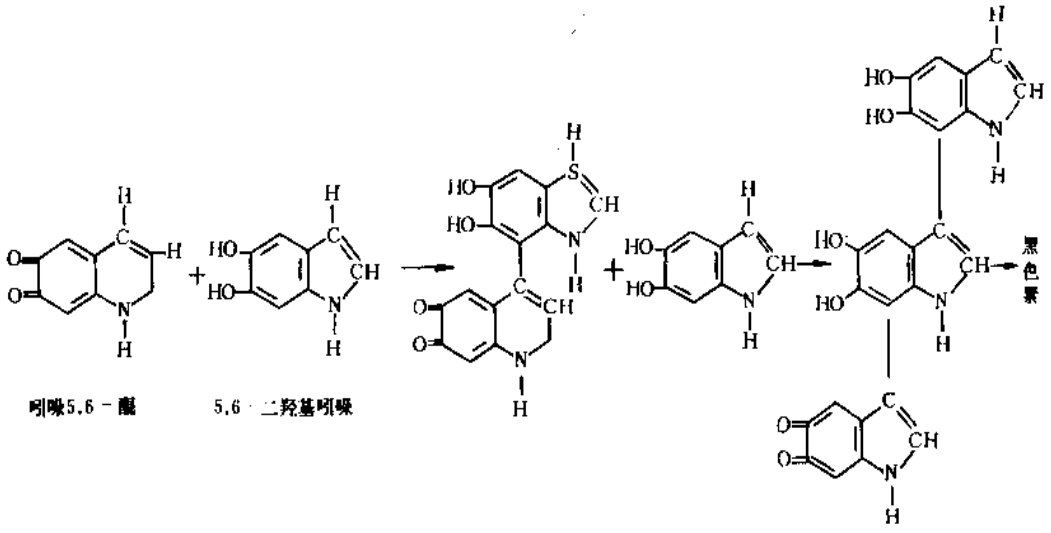


图 30 腐乳黑色素的形成

传统自然发酵，即利用自然环境中的天然微生物，下部为现今工业生产采用的利用纯种微生物接种发酵，由于微生物种属不同，又可分为霉菌型，细菌型两类，其工艺亦有不同。

(3) 产品类型和质量标准　中国生产管理部门将腐乳产品按传统的红方、青方、白方等类型分别制定了红腐乳、青腐乳和白腐乳的质量暂定标准，包括感官指标和理化指标[88]。

同样，因配料不同，也有以配料特色而分类，如糟方、醉方、油方。这些配料，不仅使产品具有特殊的风味，也利于增加产品的保存性。至于被统称为别味腐乳的一类则往往以特殊的配料冠名，如火腿腐乳，桂花腐乳等。此外，有以形态冠名的，如棋方；还有以包装冠名的，如白菜腐乳。大多数腐乳为浸渍在汁液中的湿腐乳。也有少数干腐乳，保存性较好，实际上是属于具有中等水分的，控制了水分活性的产品。

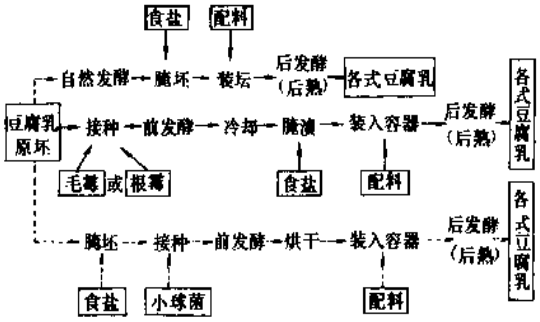


图31　腐乳的基本制造工艺流程

6. 新型配方大豆食品

以大豆制品作食品配料，有别于传统大豆食品，统称新型配方大豆食品。所谓新型，是因为指近数十年来发展起来并在不断发展的食品。根据其在配方中的作用的不同，分为两类，一类以营养性为主，另一类以功能性为主。

6.1. 营养性利用为主的配方大豆食品

20世纪40年代末，50年代初，FAO，WHO等国际组织注意到一些国家因蛋白质摄入不足导致的营养不良问题，号召推动有关国家，有关组织为克服膳食中蛋白质缺乏而努力研究开发经济、可口的蛋白质食物。人们发现，油籽蛋白是很有开发价值的植物蛋白资源，特别是大豆蛋白，以其为主要的蛋白质来源，可配成多种食品。

6.1.1. 配制代乳品

非母乳喂养的婴儿，如无足够的牛乳，或虽有牛乳，但因患不耐乳糖症而不适用牛乳的，则要寻求能保证生长发育需要的代乳品。

中国在20世纪50年代初利用大豆，开发以豆浆加配料喷雾干燥制成代乳粉，又开发以大豆直接磨粉，与大米粉、蛋黄粉大豆油、骨粉、核黄小米、食盐等混合，按传统乳儿糕型式制成代乳品，用于人工喂养婴儿，证明其对婴儿生长发育的效果，并不亚于母乳或牛乳，且能适于患不耐乳糖症的婴儿。基于这些配方，相继出现了不少豆、谷类混合型的配方代乳品，一般含蛋白质16～18%。

一些发展中国家，如印度开发了以全脂大豆粉和花生粉等量配合，并加氨基酸、维生素及矿物质强化而成的一类代乳品。

6.1.2. 配制离乳食品

婴儿逐步断乳期间，以及断乳以后，至于3岁的幼儿需要补充适量高营养的食品，通称离乳食品。20世纪60年代中期，美国用于援助计划的多种离乳食品，曾为一些发展中国家应用。一种由玉米、大豆、牛奶配成的"CSM"(corn-soy-milk)[90]，不但能使健康儿童正常生长发育，也能使已患营养不良的儿童赶上健康的儿童。CSM的PER为2.5，和参比的标准蛋白质干酪素相当。另一种由面粉和大豆粉配成的"WSB"(Wheat-Soy blend)[88]，其化学成分和CSM相似，但粉粒较细，PER亦较低，为2.1。其后一些发展中国家利用自己的资源配成各具特色的离乳食品，多用大豆作为优质蛋白质的来源。中国名为营养粉一类离乳食品，都含有大豆粉。

这些配方离乳食品有多种制造方法，包括干磨法，滚筒干燥法，喷雾干燥法，挤压蒸煮法等。干磨法的制品未经蒸煮或速溶化，须蒸煮后食用。滚筒干燥法的制品成薄片状，易于溶调。喷雾干燥法的制品为具有较好溶解性的粉粒。挤压蒸煮法的制品，系挤压蒸煮，成型、冷却、干燥后再经粉碎，配料混和而成，加饮用水冲调，即可食用。

6.1.3. 代替乳的应用

用豆腐代替牛奶制成类似冰淇淋的豆腐冷冻甜食品，是20世纪80年代美国"豆腐热"中出现的新产品。豆腐和牛奶，一为固体，一为液体，物理状态不同，但其营养成分却比较近似[92]，见表27。豆腐蛋白质含量比较高，PER却比较低。豆腐的脂肪含量也比较高，其与牛奶不同的特点还在于基本不含胆固醇，而含有较多的不饱和脂肪酸。豆腐的碳水化合物不同于牛奶的特点是不含乳糖，对于患有不耐乳糖症的人，较为理想。

豆腐冷冻甜食品和牛奶冰淇淋的配方比较如表28。从营养的观点要求在豆腐冷冻甜食品的配方中，宜采用多不饱和的植物油，但需精选稳定剂和乳化剂。含有微

晶纤维素的稳定剂可以代替非脂乳固体赋予良好质地的作用，并有助于补偿多不饱和植物油，降低发泡性对膨胀率的不良影响。基于“天然”食品的要求，趋于用磷脂作乳化剂。

表27 豆腐和牛奶的营养成分[97]

营养成分	牛奶	嫩豆腐
热量，cal/100g	65.00	72.00
固形物，%	12.60	15.20
蛋白质，%	3.50	7.80
PER	2.5	2.00
脂肪，%	3.50	4.20
碳水化合物，%	4.90	2.40
钙，mg/100g	118.00	128.00
磷，mg/100g	93.00	126.00
铁，mg/100g	0.04	1.90
钠，mg/100g	50.00	7.00
钾，mg/100g	144.00	42.00
V.A.，IU/100g	143.00	0.00
V.B_1，mg/100g	0.03	0.06
V.PP，mg/100g	0.08	0.11
V.B_2，mg/100g	0.17	0.03

表28 豆腐冷冻甜食品和牛奶冰淇淋配方比较[90]

豆腐冷冻甜食品	牛奶冰淇淋
10%植物油	10%奶油
27%甜味料固形物	7.5%非脂乳固体
1%干制豆腐	2.5%乳清固体
	12%蔗糖
	6.0%玉米淀粉糖浆（36DE）
38.0%总固形物	38.0%总固形物

6.2. 功能性利用为主的配方大豆食品

在一些食品工业发达的国家，以大豆蛋白制品作食品配料，常利用它的功能性质，见表29。一般来说，功能性配料的用量较少，而且都有本身性能所决定的自限量范围，一旦超过，就会影响功能性，达不到预期的要求，甚至起不良的作用。由于用量少，既不会影响风味，也不会影响成本。在配方食品中代替动物蛋白，达到动物蛋白原有的功能性，还可以有显著的经济效益。但和动物蛋白如乳、蛋等比较起来，大豆蛋白的功能性质的应用面不如动物蛋白广泛，往往只适应单一方面，不同的应用需要不同的大豆蛋白。为此，须根据某一方面应用所要求的功能性质，对天然大豆蛋白进行特殊的改性[93]，包括通过加热或用酸或碱处理，酶解，分分，机械作用（如挤压）等方法以提供专用于此方面的大豆蛋白。

表29 大豆蛋白功能性质及其在食品工业中的应用

功能性质	作用模式	应用
乳化性	乳化态的形成	香肠、焙烤食品、发泡食品，汤品、冷饮品
	乳化态的稳定	香肠、汤品、冷饮品
吸水性	改良面团、延长焙烤食品保存期，持水，致嫩、防止失水收缩	面包、糕点、食糖、香肠、肉饼、肉丸、人造肉
吸油性	防止油脂析出	香肠、午餐肉、肉饼、肉丸、肉馅、人造肉、煎饼、炸面圈
	防止吸收油炸油	
改色性	漂白	面粉、面包
	深色、着棕褐色	煎饼、面包
发泡性	发泡	糕点发泡馅料，色拉调料
赋形性	增稠，增量	汤品、肉汁汤料
	胶凝，增加弹性	香肠、午餐肉、结札火腿、肉馅、人造肉
	增量	
	粘结、粘合	香肠、仿真肉品、肉馅、焙烤食品
	成膜	特种香肠、包埋皮膜
	构形	片状、块状、纤维状、颗粒状
其它	口感质地	替代油脂
	风味载面	仿真肉品，人造肉

6.2.1. 作焙烤食品的配分

应用大豆蛋白作功能性配料的首位食品是谷类。而谷类食品中应用大豆蛋白最广、最多的则是焙烤食品。此中，大豆蛋白的功能性表现在提高面团的机械加工性；漂白（用具酶活性的生大豆粉可漂白面粉中胡萝卜素的呈色）；促进面皮发色；保持水分，改善面包瓤质地及蛋糕质地；延长产品的货架期；同时还可减少配方中非脂乳固体、起酥油等的用量。

与一般的大豆蛋白增进吸油性的功能迥异，全脂大豆粉，或加磷脂大豆粉（加5～15%磷脂）用于油炸面圈，可以阻滞吸收油炸油。这是由于大豆蛋白受热变性，在油炸面圈的表面形成一抗油层。所以，大豆粉的氮溶出指数就高，效果就明显，用于煎饼的效果亦然。

6.2.2. 作肉制品的配分

应用大豆蛋白作功能性配料方面居第二位的为肉制品。通常作增量剂，不但可替代传统上应用的面包屑，并有助于均匀乳化的形成和稳定，防止油、水的析离，减少烹饪中的收缩、滴汁、增强粘结力，改善坚度、柔性和质地，增进口感，同时提高营养价值。用大豆蛋白配成腌制，注入肉制品，能相应改进其食品质量，使之鲜嫩、多汁。至于以大豆蛋白配制成高级仿真肉制品，则由于成本高，尚难普及。

6.2.3. 作水产制品的配分

在日本，大豆蛋白用于配制水产制品非常成功。一种作为制造鱼糕、鱼丸、鱼球等的配料大豆蛋白制品——大豆凝胶，系由低温脱溶的脱脂大豆粉制成，其工艺流程如图32。将凝胶和鱼肉在斩拌机中斩拌拌合，然后造型，加热而成各种制品。大豆蛋白能增进制品的粘弹性，吸持水分，防止在加热中失水收缩，使形态完整、质地滑腻。也有以大豆组织蛋白或大豆浓缩蛋白，和鲜鱼片段或去骨鱼肉以一定比例配合，模制成标准的鱼块，冷冻后贮存，或即用来进一步加工成各种鱼制品。在鱼糜制品如鱼香肠中配入能起乳化、稳定作用[91]。

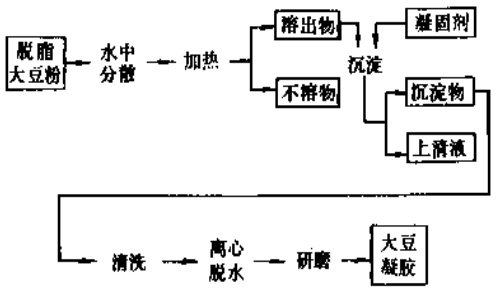


图32　大豆凝胶制备工艺流程

用日本称为SURIMI的鱼泥制成仿蟹腿肉，色、香、味、质地口感几可乱真，而价格比真蟹肉便宜数倍，在欧美均十分畅销。配方中也可将大豆浓缩蛋白粉，大豆分离蛋白粉混合加水，或再加油脂配成乳化物，即可配入鱼泥。在制造海鲜味小吃食品中，有将水化后的大豆组织蛋白和鱼糜以及成型基料（如谷物粉料、胶料、香料等），通过挤压成虾、蟹、鱼等造型，供油炸食用。

6.2.4. 代替面粉的应用

除焙烤食品配方中应用大豆蛋白的功能性质外，还可以在一些面制品中代替面粉，如在制通心粉、面条的面粉中加入大豆粉或相应的其它大豆蛋白制品，也可以增进成品的坚度、耐煮性，同时提高了营养价值。

6.2.5. 代替乳品、蛋品的应用

利用大豆蛋白的乳化、发泡等功能性质，可以全部或部分替代一些食品中乳品、蛋品的配分，特别是常用的乳化剂酪蛋白酸钠，常用的发泡剂卵蛋白。但大豆蛋白功能性质的作用范围较窄，对于不同的食品体系，往往要按不同的要求，先进行必要的改性[92]。

食品的发泡饰料，在传统上是用稀奶油经机械搅打发泡的。用非脂乳固体，改性大豆蛋白等作蛋白质组分，植物油作油脂组分配成稀奶油的替代品，不但可以避免稀奶油质量波动的影响，做到成品质量的一致，还能达到更好的膨胀率。

人们在咖啡中加入牛奶或稀奶油，为冲淡色泽，减轻酸苦味。不用牛奶或稀奶油，而用由玉米糖浆、植物油、改性大豆蛋白等配成的咖啡白化剂，也可以达到此目的，而且价格便宜，使用方便。

对于冰淇淋和低脂冷冻甜食品，改性大豆蛋白同样可以替代酪蛋白酸钠、非脂乳固体的配分。在酸奶制品中，大豆蛋白也可替代非脂乳固体和稳定剂，所得成品在质量上无明显差异。

在制造牛轧糖、太妃糖等类充气糖果中，传统上以卵蛋白作发泡剂。其功能在于使此高固形物体系迅速形成气泡，相应稳定，能在随后的制造过程中抗热、抗油的改性大豆蛋白中，可以满足这些功能要求，以替代卵蛋白。

7. 大豆的综合利用

7.1. 在饲料中的应用

虽然一些国际组织和一些国家相关大豆的组织多在提倡直接食用大豆及其制品。但西方国家，包括大豆主产国家如美国、巴西等，大豆、豆粕等仍然主要用作饲料。和其它油籽粕相比，豆粕等仍然是饲料的最优质的植物性配料。见表30。

用大豆、豆粕配制饲料的工艺流程如图33。除了广泛用于畜禽的饲料外，也在试验用作水产养殖，如虾的饲料[95]。

7.2. 副产下脚料的利用

在加工、制造大豆油、大豆蛋白和各种大豆制品、大豆食品中，会伴有相应的副产品、下脚料、废料、诸如豆皮、豆油脚、豆渣、豆清等。通过不断研究开发，加以有效的综合利用，可以大大提高大豆的附加价值。

7.2.1. 皮、渣中的纤维

通过研究，美国营养标志法规已认可一些不溶性食

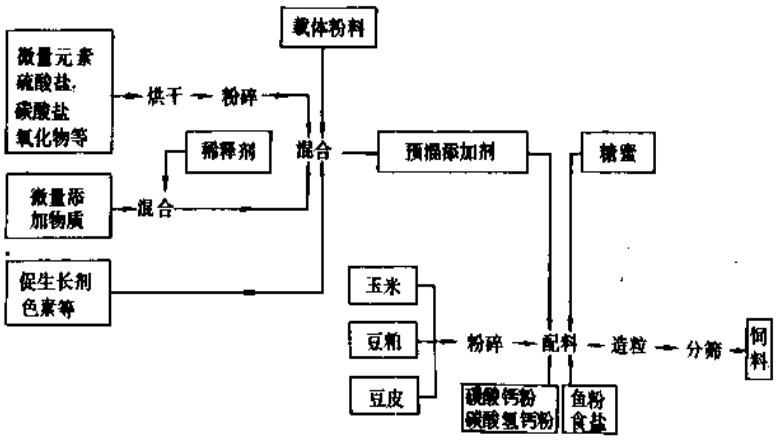


图33　用大豆豆粕配制饲料的工艺流程

表30　三种用于饲料的大豆制品的关键营养素[93]

项　　目	全　脂 大　豆	豆　粕	大豆蛋白 浓缩物
粗蛋白质,%	37.0	48.5	62.7
可利用热量 kcal/kg	4056	3485	3350
粗纤维,%	5.5	3.9	3.9
乙醚抽出物,%	18.0	1.0	1.0
钙,%	0.25	0.27	0.36
磷,%	0.58	0.62	0.45
异亮氨酸,%	2.00	2.60	3.40
赖氨酸,%	2.40	3.18	4.30
蛋氨酸+胱氨酸,%	1.10	1.40	1.80
苏氨酸,%	1.50	1.91	2.60
色氨酸,%	0.55	0.67	0.90
缬氨酸,%	1.80	2.70	3.60

物纤维可减少致癌的危险性，一些可溶性食物纤维可减少患心血管病的危险性，有关国际组织推荐膳食纤维的日摄入量为25～30g[96]。20世纪80年代以来，出现不少用作膳食纤维配料的天然食物纤维制品。大豆纤维是其中重要的一类。

大豆纤维可从大豆皮、渣制取，不仅含有丰富的食物纤维，极少脂质和钠，更突出的特点是检不出胆固醇。大豆纤维淡色、无味，利于配入各种食品而不影响食品的固有质量。还有相应的吸水膨胀性能，以作降低热量的增量剂，而不影响某些矿物质，微量元素的吸收。

7.2.2.　油脚中的磷脂

由于磷脂的生理活性，营养价值以及乳化、湿润、分散粘着、速溶等功能性质，用途广泛，是很有发展潜力的综合利用产品。

在大豆油脱胶过程中，经离心分离的粗磷脂，必须经过脱油精制，方能得到较纯的磷脂。一般均采用丙酮法精制。工艺流程见图34。

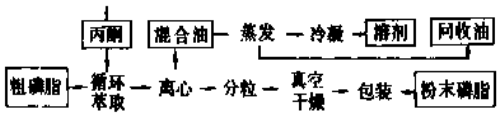


图34　磷脂精制的工艺流程

磷脂可在乳酸或醋酸等弱酸存在下，以过氧化氢进行漂白，成为羟基磷脂，具有更好的水溶性和分散性，但带有皂味[97]。美国准许羟基磷脂用于食品，有些国家则不准许或对残留过氧化氢有严格限制。商业精制大豆磷脂有多种规格[65]，以适应不同的要求。

磷脂分子具有亲水基和疏水基，这种双极性使磷脂成为优良的表面活性剂。可用作乳化剂、防溅剂、湿润剂、离散剂等，并用于改进粘度，控制结晶[98]。

磷脂用于制备人造奶油、起酥油，可防止在煎炉时油的溅出。磷脂还能抗氧化而减少维生素A的氧化损失，增进面团中的成层起酥作用。

磷脂用于巧克力工业，能降低其粘稠性，控制油脂成分结晶的晶型，有利于配料的均匀混合，保持巧克力包衣的表面光泽，防止起霜、氧化。

磷脂用于焙烤食品工业，能改善面团粘性，提高延展性，增大面包体积，匀化组织纹理，保持松软，抑制面包老化，并能增进饼干酥性。

磷脂用于乳粉、可可粉一类粉状食品，复水时，可使快速湿润、分散、乳化、溶解。

磷脂用于花生酱，可使之滑腻，易于均匀涂抹，防止油分析出。

还有很多食品，如冰淇淋、面条等都可添加磷脂，提

高食用质量。

磷脂还可广泛地应用于化妆品，涂料、墨汁、感光材料、农药等工业。它还能与皮革中的蛋白质形成复合物，增加皮革的柔软性和渗透性，提高皮革的质量。

7.2.3. 豆清中的低聚糖

随着人们对异构化糖的研究，发现低聚糖有可利用的一些特性[99]，如低热量、防龋，以及更主要的在人体肠道中促进双叉杆菌繁殖的作用。

将豆清经过分离、精制、浓缩，可得大豆低聚糖糖浆，配作有生理机能的低热量甜味料。除蔗糖外，大豆低聚糖的热稳定性较好。豆清中又含有较丰富的钙、钾、镁等矿物质，经充 CO_2 处理，可得一种特殊的清凉饮料。

参考文献

[1] 杨文骐编著，《中国饮食文化和食品工业发展简史》，12页，中国展望出版社，北京，1983年。

[2] 中国农业年鉴编辑委员会编，《中国农业年鉴》，1982～1989年，农业出版社，北京。

[3] Thompson, W. N., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **58**, 140(1981).

[4] Cater, C. M. et al., "Oilseed Proteins", in Milner, M. et al. (eds.), "Protein Resources and Technology: Status and Research Needs", pp. 279～280, AVI Publ. Co. Inc., Westport, CT, 1978.

[5] FAO, "Trade Yearbook".

[6] *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **64**, 296(1987).

[7] Starr, S. M., "Soyfoods: Are They a Hit at Last?" *Food Business*, **22**, 37(1990).

[8] Wolf, W. J., Cowan, J. C., "Soybeans as a Food Source", rev. ed., CRC Press, Cleveland, OH, 1975.

[9] Waggle, D. H. et al., in Wilke, H. L., et al (eds.), "Soy Protein and Human Nutrition", p. 19, Academic Press, New York, 1979.

[10] Pryde, E. H., "Composition of Soybean oil", in Erickson, S. R., et al. (eds.), "Handbook of Soy Oil Processing And Utilization", ASA, St. Louis, MO. and Am. Oil Chem. Soc., Champaign, IL, 1980.

[11] Pryde, E. H., "Physical Properties of Soybean Oil" in 同[10].

[12] Frankel, E. N., "Soybean Oil Flavor Stability", in 同[10].

[13] Nawar, W. W., "Lipids", in Fennema, O. R. (ed.), "Food Chemistry", 2nd ed., pp. 198～200, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1985.

[14] Wolf, W. J., "Purification And Properties of The Protein" in Smith, A. K., Circle, S. J. (eds.), "Soybeans: Chemistry and Technology", 2nd ed., vol. 1, Proteins, AVI Publ. Co. Inc., Westport, CT, 1978.

[15] Wolf, W. J., "Soy Proteins: Their Functional, Chemical And Physical Properties", *J. Agr. Food Chem.*, **18**, 969(1970).

[16] Pearson, A. M., "Soy Proteins", in Hudson, B. J. F. (ed.), "Developments in Food Protein-2", p. 77, Applied Sciences, London and New York, 1983.

[17] Hughes, S. A., Murphy, P. A., "Varietal Influence on The Quality of Glycinin in Soybean", *J. Agr. Food Chem.*, **31**, 376 (1983).

[18] Saio, K. et al., "Protein Denaturation During Model Storage Studies of Soybeans And Meals", *Cereal Chem.* **59**, 408 (1982).

[19] Anderson, R. L., et al., in Wilke, H. L., et al. (eds.), "Soy Protein And Human Nutrition", p. 209, Academic Press, New York, 1979.

[20] Lotan, R. et al., "Subunit Structure of Soybean Agglutin", *J. Biol. Chem.*, **249**, 1219(1974).

[21] Rackis, J. J. in Smith, A. K., Circle, S. J. (eds.), "Soybeans: Chemistry and Technology", 2nd ed., vol. 1, p. 158, AVI Publ. Co. Inc., Westport, CT, 1978.

[22] Axelrod, B. et al., "Lipoxygenase From Soybeans", in Lowenstein, J. M. (ed.), "Methods of Enzymology", vol. 17, pp. 441～451, Academic Press, New York, 1981.

[23] Kunitz, M., "Crystalline Soybean Trypsin Inhibitor", *J. Gen. Physiol.*, **29**, 149(1946).

[24] Kim, S. H. et al., "Comparative Study on Amino Acid Sequences of Kunitz-type Soybean Trypsin Inhibitors Ti^a, Ti^b, Ti^c, ", *J. Biochem.*, **98**, 435(1985).

[25] Fukushima, D., in Whitaker, J. R., Fujimaki, M. (eds.), "Chemical Deterioration of Proteins", ACS Symposium Series 123, p. 211, Am. Chem. Soc., Washington, D. C., 1980.

[26] Pearson, A. M., "Soy Protein", in 同[16], p. 75.

[27] Wolf, W. J., "Legumes: Seed Composition and Structure, Processing into Protein Products and Protein Properties", in Whitaker, J. R., Tannenbaum, S. R. (eds.), "Food Proteins", pp. 303～309, AVI Publ. Co. Inc., Westport, CT., 1977.

[28] Hutton, C. W., Campbell, A. M., "Functional Properties of a Soy Concentrate And a Soy Isolate in Simple Systems", *J. Food Sci.*, **42**, 454(1977).

[29] Ferry, J. D., "Protein Gels", *Adv. Protein Chem.*, **4**, 1(1948).

[30] Catsimpoolas, N., Meyer, E. W., "Gelation Phenomena of Soybean Globulin. I. Ptotein-protein Interactions", *Cereal Chem.*, **47**, 559(1970).

[31] Kinsella, J. E., "Functional Properties of Soy Proteins", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **56**, 242(1979).

[32] Hutton, C. W., C. W., Campbell, A. M., "Functional Properties of a Soy Concentrates And a Soy Isolate in Simple System And in a Food System: Emulsion Properties, Thickening Function And Fat Absorption", *J. Food Sci.*, **42**, 457(1977).

[33] Cherry, J. P., McWatters, K. H., "Whippability And Areation", in Cherry, J. P. (ed.), "Protein Functionality in Foods", pp. 149～153, Am. Chem. Soc., Washington, D. C., 1981.

[34] Rhee, K. C. et al., "Texturization", in 同[33], pp. 51～52.

[35] Kikuchi, T. S., "Food Chemical Studies on Soybean Polysaccharides. Part I. Chemical And Physical Properties of Soybean Cell Wall Polysaccharides And Their Changes During Cooking", *J. Agr. Chem., Soc.*, **45**, 228(1971).

[36] O'Dell, B. L., "Effect of Soy Protein in Trace Mineral Availability", in 同[19].

[37] Smith, A. K., Circle, S. J., "Chemical Composition of The Seed", in 同[21].

[38] Lott, J. N. A., Buttrose, M. S., "Globoids in Protein Bodies of Legume Seed Cotyledons", *Aus. J. Plant Physiol.*, **5**, 89 (1978).

[39] Liener, I. E., "Nutritive Value of Food Protein Products" in 同[21].

[40] Wagan, G. N., Marletta, M. A., "Undesirable or Potentially Undesirable Constituents of Foods", in Fennema, O. R. (ed.), "Food Chemistry", 2nd ed. pp. 692～694, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1985.

[41] Aral, S. H. et al., "Studies on Flavor Compounds in Soybean. Part II. Phenolic Acids in Defatted Soybean Flour", *Agr. Biol. Chem.*, **30**, 364(1966).

[42] Sonntag, N. O. V., "Composition And Characteristica of Individual Fats And Oils", in Swern, D. (ed.), "Bailey's Industrial Oil And Fat Products", 4th ed., vol. 1, Wiley, New York, 1982.

[43] Hegsted, D. M., "Protein Quality and Its Determination", in 同[27], pp. 347～362.

[44] 阜合和夫訳, "蛋白質の品質評価——蛋白質食品の営養評価のために", pp. 119～151, 光琳株式会社, 東京, 1980.

[45] 渡辺篤二等, "大豆食品", 光琳株式会社, 東京, 1971.

[46] Bressani, R., "The Role of Soybeans in Food System", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **58**, 392(1981).

[47] 中国预防医学科学院营养与食品卫生研究所, 《食物营养成分表(北京地区)》轻工业出版社, 北京, 1990年。

[48] Wolf, W. J., "The Relative Merits of Various Protein Food Ingredients", in Schwarz, F. H. (ed.), "Soy Protein and National Food Policy", p. 246, Westview Press, Boulder & London, 1988.

[49] Kinsella, J. E., "Sources of Omega-3 Fatty Acids in Human Diets", in Lees, R. S., Karel, M. (eds.), "Omaga-3 Fatty Acids in Health And Disease", pp. 184～185, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1990.

[50] Reinhold, J. G. et al., "Effect of Purified and Phytate Rich Bread upon Metabolism of Zinc, Calcium, Phosphorous And Nitrogen in Man", *Lancet*, **1**, 283(1979).

[51] Erdman, J. W. Jr., Forbes, R. M., "Effects of Soy Protein on Mineral Availability", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **58**, 489(1987).

[52] Messina, M., Messina, G., "Soy Protein And Calcium Balance", *Soya International*, **4**(1), 4～5(1990).

[53] Erdman, J. W., Weingartner, K. E., "Nutrition Aspects of Fiber Fiber in Soya Products", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **58**, 511(1981).

[54] "健康食品市場の全容", p. 88, CMC 株式会社, 東京, 1885.

[55] 伊奈 一朗, "食品トレイド90", p. 159, 日本食豊最新聞社, 東京, 1990.

[56] The Office of the Federal Register, "Code of Federal Regulations, 26, 601 26, 608", US Goverment Printing Office, Washington, D. C., 1988.

[57] 国家技术监督局标准化司编, 《中华人民共和国国家标准目录 1991》, 533 页, 中国标准出版社, 北京, 1991 年。

[58] Moore, N. H., "Oilseed Handling and Preparation Prior to Solvent Extraction", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **60**, 141(1983).

[59] Bredeson, D. K., "Mechanical Oil Extraction", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **60**, 163A(1983).

[60] Norris, F. A., "Extraction of Fats and Oils", in 同[42].

[61] Boling, F., "Energy and Efficiency in the Solvent Plant", *Oil Mill Gaz.*, **86**(9), 42(1982).

[62] Becker, K. W., "Current Trends in Meal Desolventizing", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **60**, 216(1983).

[63] Brekke, O. L., "Oil Degumming and Soybean Lecithin", in Erickson, D. R. et al. (eds.), "Handbook of Soy Oil Processing And Utilization", ASA, St. Louis, MO., Am. Oil Chem. Soc., Champaign, IL., 1980.

[64] Mounts, T. L., "Hydrogenation Practices", in 同[64].

[65] Weiss, T. J., "Food Oils and Their Uses", 2nd ed., p. 197, AVI Publ. Co. Inc, Westport, CT, 1983.

[66] Brekke, O. L., "Soybean Oil Food Products-Their Preparation and Uses", in 同[64].

[67] Roberts, H., "Regulatory Outlook in Vegetable Protein", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **56**, 706(1979).

[68] Horan, F. E., "Soy Protein Products And Their Production", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **51**, 67A～73A(1974).

[69] Harper, J. M., Jansen, G. R., "Production of Nutrious Precooked Food in Developing Countries by Low-cost Extraction Technology", *Food Reviews International*, **1**(1), 27～29 (1985).

[70] US 3754926(1973), Strommer, P. K., Beck, C. I.

[71] Standal, B. R., "Nutritionat Value of Protein of Oriental Soybean Foods", *J. Nutr.*, **81**, 279(1963).

[72] 罐头工业手册编写组编, 《罐头工业手册》, 第 2 分册, 300～302 页, 轻工业出版社, 北京, 1980 年。

[73] Lee, K. Y. et al., "Chemical Changes During Germination of Soybean, II. Carbohydrate Metabolism", *Seoul Univ. J.*, **8**, 35

(1959).

[74] Suberbie, F. D. et al, "Germination of Soybeans and Its Modifying Effects on the Quality of Full-fat Soy Flour", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 58, 192(1981).

[75] Augustin, J., Klein, B. P., "Nutrient Composition of Raw, Cooked, Canned and Sprouted Legumes", in Matthews, R. H. (ed.), "Legumes-Chemistry, Technology, and Human Nutrition", p. 211, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1989.

[76] Wilkens, W. F. et al., "Effect of Processing Method on Oxidative Off-flavors of Soybean Milk", *Food Technology*, **21**, 1630(1967).

[77] Nelson, A. I. et al., "Illinois Process for Preparation of Soy Milk", *J. Food Sci.*, **41**, 57(1976).

[78] Daniel Best, "Wherefore Art Thou Tofu?", *Prepared Foods*, **159**(1), pp. 81～82(1990).

[79] 陈宇锋,《豆腐传统生产工艺及其机理研究》,27页,轻工业部食品发酵工业科学研究所研究生毕业论文,北京,1989年。

[80] Watanabe, T., "Food Processing in Rural Areas of Japan", pp. 51～87, Japan FAO Association, 1988.

[81] 岡本奨,渡辺研著,"湯葉——蛋白質皮膜食品の化学", pp. 105～110,東京農工大学食品化学研究室,東京,1976.

[82] 白全德,张振山等编,《大豆制品的加工》,114页,轻工业出版社,北京,1985年。

[83] Karta, S. K., "Tempeh-The Gem of The Vegetarian Diet", Notes From ASA, vol. 3HNI, pp. 1～3, 1987.

[84] 日本科学技術庁資源調査会編,四訂"日本標準食品成分表", pp. 94～103,大蔵省印刷局発行,東京,1982.

[85] Fukushima, D, "Fermented Vegetable Protein and Related Foods of Japan and China", *Food Review International*, I(1), 149 209(1985).

[86] 安田正明,"とうふよう製造に関す為研究",日本食品工業会誌 **37**(5), 403～409(1990).

[87] 杨淑媛,田元兰,丁纯孝编著,《新编大豆食品》,218～228页,中国商业出版社,北京,1989年。

[88] 河北省食品研究所等编,《中国食品标准资料汇编》,1250～1262页,中国食品出版社,北京,1989年。

[89] Senti, F. R., "Formulated Cereal Foods in The US Food for Peace Program", in Milner, M. (ed.), "Protein Enriched Cereal Foods for World Needs", Am. Associ. of Cereal Chemi Chemists, St. Paul, MN., 1969.

[90] Thorp, B., "Frozen Desserts Containing Tofu", *Dairy Field*, Semptember, 38～60(1986).

[91] Shen, J. L., Jacksen, R. H., "Functional Soy Protein Designed as Casein and Egg White Replacers", *Cereal Foods World*, **36**(5), 431～433(1991).

[92] Sipos, E. F., et al., "Use of Vegetable Protein in Processed Seafood Products", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **56**, 320(1979).

[93] Robert, A. E., "Utilization of Soybeans in Swine Diets", Paper Presented at Illinois Form on Full Fat Soybean Utilization and Swine Production, March, 1988.

[94] 刘清昌,"三江食品公司引进大豆综合加工项目工艺介绍",中国油脂,**4**, 21(1989)。

[95] "Soy Protein Suggested for Shrimp Feed Ration", *INFORM* (International News on Fats, Oils and Related Materials), **2**(8), 708(1991).

[96] Mark, L. D. "Handbook of Dietary Fiber-An Applied Approch", p. 2, Marcel Dekker Inc., New York and Basel, 1987.

[97] Szuhaj, B. F., "Lecithin Production and Utilization", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **60**, 258A(1983).

[98] Szuhaj, B. F., "Food and Industrial Uses of Soybean Lecithins", in Corbin, F. T. (ed.), "World Soybean Research Conference II: Proceedings", Westview Press, Boulder, CO., 1980.

[99] 正井輝久,"大豆オリゴ糖の機能性とその利用分野", ジャパンフードサイエンス, **29**(8), 3～4(1990).

基本参考文献

1. Snyder, H. E., Kwon, Y. W., "Soybean Utilization", An, AVI Book Publisher by Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1987.

dulixue

毒理学 Toxicology

刘毓谷　同济医科大学环境毒理研究室

1. 基础概念 …… 700
1.1. 毒物和毒素 …… 700
1.2. 毒性、危险度、危害性 …… 700
1.3. 剂量 …… 700
1.3.1. 致死剂量 …… 701
1.3.2. 最大无作用剂量 …… 701
1.3.3. 人体每日容许摄入量 …… 702
1.3.4. 最高容许浓度 …… 702
1.3.5. 食品中最高容许含量 …… 702
1.4. 剂量与效应、反应 …… 702
1.4.1. 效应和反应 …… 702
1.4.2. 剂量与效应、反应的关系 …… 703
2. 外来化合物的生物转运和生物转化 …… 703
2.1. 生物转运过程 …… 704
2.1.1. 化学物质透过生物膜的机理 …… 704
2.1.2. 吸收 …… 704
2.1.3. 分布 …… 706
2.1.4. 排泄 …… 706
2.2. 生物转化过程 …… 708
2.2.1. 氧化反应 …… 708
2.2.2. 还原反应 …… 708
2.2.3. 水解反应 …… 708
2.2.4. 结合反应 …… 709
2.3. 毒物代谢动力学 …… 709
2.3.1. 代谢动力学模型的建立 …… 710
2.3.2. 研究方法 …… 711
2.3.3. 常用代谢动力学参数 …… 712
3. 毒性作用 …… 713
3.1. 感官刺激 …… 713
3.2. 炎症、变性和坏死 …… 713
3.3. 超敏反应和免疫抑制 …… 713
3.4. 行为改变 …… 713
3.5. 其它 …… 713
4. 毒性作用机理 …… 713
4.1. 酶的抑制和诱导 …… 713
4.1.1. 酶的抑制 …… 713
4.1.2. 酶的诱导 …… 714
4.2. 氧化磷酸化解偶联作用 …… 714
4.3. 致死合成 …… 714
4.4. 生物膜损伤 …… 714
4.5. 外来化合物与受体结合 …… 714
5. 毒性作用影响因素 …… 714
5.1. 化学结构与理化性质 …… 714
5.2. 种属、品系和个体差异 …… 715
5.3. 年龄和性别 …… 715
5.4. 营养状况 …… 715
5.5. 环境因素 …… 715
5.6. 外来化合物的联合作用 …… 715
5.6.1. 类型 …… 715
5.6.2. 机理 …… 715
6. 化学物质毒理学安全性评定 …… 716
6.1. 动物毒性试验 …… 716
6.1.1. 试验动物 …… 716
6.1.2. 接触受试化学物的途径和方式 …… 716
6.2. 急性毒性试验 …… 717
6.2.1. 基本方法 …… 717
6.2.2. 化学物急性毒性分级 …… 717
6.3. 蓄积毒性试验 …… 718
6.4. 亚慢性和慢性毒性试验 …… 718
6.5. 致突变试验 …… 718
6.6. 致癌试验 …… 719
6.6.1. 癌的形成过程 …… 719
6.6.2. 化学致癌物 …… 720
6.7. 致畸试验 …… 720
6.8. 繁殖试验 …… 720
6.9. 代谢试验 …… 721
6.10. 迟发神经毒性试验 …… 721
6.11. 皮肤和眼睛刺激试验 …… 721
6.11.1. 皮肤刺激试验 …… 721
6.11.2. 眼睛刺激试验 …… 721

6.12. 皮肤变态反应试验（皮肤致敏试验）…… 721
6.13. 皮肤光变态反应试验和光毒反应试验…… 722
6.14. 人体激发斑贴试验和试用试验…… 722
6.15. 安全性毒理学评价中的人群调查…… 722
6.16. 新药（西药）临床试验…… 722
6.17. 化学物质安全性毒理学评价程序…… 723
6.17.1. 农药毒性试验方法…… 723
6.17.2. 食品安全性毒理学评价程序…… 723
6.17.3. 化妆品安全性评价程序…… 723
6.17.4. 药物毒理学试验和临床试验…… 723
6.17.5. 工业化学物安全性毒理学评定…… 724
参考文献…… 724
基本参考文献…… 726

毒理学主要是研究化学物质对生物体（机体）损害作用及其机理的科学。损害作用通常称为毒性作用或毒作用。在人类生活和生产活动中，通过一定的途径和环节可能与人体接触的一些外来化学物质；它们既非机体组成成分，也不是人体所需的营养物质，对机体维持生命和正常生理功能并无必要，但它们具有一定的生物学活性，与机体接触后在体内可以引起一定的生物学变化，某些变化对机体具有损害作用。各种化工原料、染料、色素、颜料、高分子物质、药物、农药、化学肥料、洗涤剂、化妆品以及其它日用化学品、各种食品添加剂（例如糖精、食用色素、香精、食品防腐剂等）、混入食品的各种食品污染物（例如霉菌毒素等）和各种环境污染物等都属于外来化学物质又称外来化合物。

随着毒理学的发展和实际工作的需要，毒理学已逐渐发展出许多分支科学。这些分支科学的形成，主要是由于研究的对象或研究方法的不同，但其基本概念和原理并无区别。与化学工业有密切关系的有：a. 工业毒理学，主要是研究工业生产，特别是化学工业生产中的各种原料和产品对机体的损害作用或对人体健康的影响及其机理；b. 环境毒理学，主要是研究环境污染物对机体的损害作用及其机理的科学。研究对象是各种环境污染物，环境污染物中可能包括各种农药、有害重金属、有害气体以及其它各种化工原料及产品。与化学工业以及工业毒理学也有密切的关系，工业生产中排出的废水、废渣和废气，农业生产中所用的农药都可能构成环境污染；c. 食品毒理学，主要是研究各种食品添加剂和可能混入食品并随同食品进入人体的一些食品污染物，例如霉菌毒素以及农药和有害金属等；d. 药物毒理学，主要是研究医学临床治疗使用的各种药物对人体可能产生的副作用和对人体的损害及其机理科学。

1. 基础概念

1.1. 毒物和毒素

凡在一定条件下以较小剂量与机体接触，可能对机体造成损害作用的物质都称为毒物。毒物进入机体后，可与机体相互作用，使机体的正常生理功能受到干扰，并出现病理变化，在严重情况下可造成死亡。

毒素是生物体，包括动物、植物、细菌和霉菌等所具有或产生的毒物。来源于植物者为植物毒素，例如各种毒草毒素；来源于动物者为动物毒素，例如蛇毒、蜂毒等；霉菌产生的毒素，称为霉菌毒素，例如黄曲霉毒素；细菌产生的为细菌毒素。

1.2. 毒性、危险度、危害性

毒性是化学物质对机体造成损害的能力。一种化学物质如以较小的数量即可对机体造成一定的损害，则其毒性较高；而毒性较低的化学物质必需较多的数量才呈现毒性。可以认为，只要到达一定的数量，所有化学物质都可对机体具有毒性，反之，如不具有一定的数量，则任何化学物质都不会造成损害。因此，考虑化学物质对机体的毒性作用时，必须明确它们与机体接触的数量，即剂量。此外还应考虑与机体接触的途径和时间分布。接触途径可分为经胃肠道、经呼吸道、经皮肤等。同一化学物质可因接触途径不同而表现不同的毒性。接触时间方面应考虑一次接触、多次接触、接触时间的久暂和每次接触的时间间隔等因素。

危险度和危害性是毒理学文献中常出现的二个名词。危险度或称危险性，表示机体接触一种化学物质后出现损害作用的预期频率，具有明确的统计学概念。近年来毒理学中很重视外来化合物危险度的估计，主要是根据：a. 由动物毒性试验结果，确定的毒性作用；b. 接触化学物质的有关人群健康调查情况；c. 人类实际接触的可能性及可能接触的剂量等因素，对人类接触后可能受到损害的程度作出估计或预测。

危害性是指一种化学物质与机体接触后对机体造成损害的可能性，但未考虑接触的剂量和损害作用的严重程度，因此不具有危险度中所表示的明确统计学概念，即频率。危害性与危险度有其类似的含义，但危害性相对较为含糊，危险度则较明确。

1.3. 剂 量

剂量是决定外来化合物毒性作用的主要因素。剂量的概念较为广泛，一般系指给予机体或与机体接触的数

量。确切地说，决定毒性作用的剂量，应该是化学物质被吸收入机体的数量或者是化学物质在直接作用部位中的数量。化学物质直接作用的部位可称为靶器官或靶组织，也是化学物质在机体内直接发挥损害作用的器官或组织。但由于化学物质被吸收入机体的数量或在靶器官（靶组织）中的浓度不易测定，因此通常以给予机体或与机体直接接触的量作为外来化合物的剂量，并以每公斤体重若干毫克（mg/kg体重）表示，同时还应注明接触的途径，例如经胃肠道、经呼吸道、经皮肤或注射等。

不同剂量化学物质可在机体内引起不同性质或不同程度的损害作用，因此还有下列各种剂量的概念。

1.3.1. 致死剂量

致死剂量系泛指引起机体死亡的剂量。但一种化学物质在一群机体中，能引起个体死亡的数目，可因剂量不同，而有较大的差别，例如引起100个动物，死亡90个与死亡10个所需的剂量相差极大，所以应进一步明确下列概念：

（1）绝对致死剂量（lethal dose-100，LD_{100}）也称全数致死剂量，系指能引起一群试验动物全部死亡的最低剂量。所谓一群是指10、50、100或更多的个体。

（2）半数致死剂量（lethal dose-50，LD_{50}）也称致死中量。是将不同剂量化学物质与一群动物接触，预期能引起动物死亡50%所需的剂量。可将不同剂量受试化学物分别给予几组动物，在一定时间内记录各组动物死亡数，经用统计学方法处理，求出LD_{50}，并以mg/kg体重为单位表示。化学物质的毒性越强，LD_{50}数值越小；反之，LD_{50}数值越大，毒性越弱。

由于不同种属动物（例如大鼠、小鼠、狗）对某种化学物质的敏感程度不同和受试化学物与机体接触的方式途径不同（例如经胃肠道、经呼吸道或经皮肤）都可影响化学物质的LD_{50}，所以表示LD_{50}时，应注明试验动物种属和接触途径。例如对硫磷（一六〇五）LD_{50}为13mg/kg体重（大鼠、经口）。由于LD_{50}是一种统计学估计数值，存在一定的误差范围，所以可具有一定的可信限，一般多用95%可信限，通俗的概念可以理解为这个数值范围有95%的可靠性，另外还有5%错误的可能性。一般以$LD_{50}\pm1.96$标准差作为LD_{50}的波动范围。例如某种化学物质的LD_{50}为1300mg/kg体重，其95%可信限为1200～1492mg/kg体重。这一范围的可靠程度为95%。关于LD_{50}及其可信限计算方法可查阅生物统计学或医学统计学专著[1]。

在毒理学中，通常以LD_{50}表示外来化合物的毒性高低，而不用绝对致死量（LD_{100}）；因为在一群动物中，大多数动物对一种化学物质的敏感程度较为接近而适中，但也有少数或个别动物极为敏感或极不敏感，存在较大的个体差异，致使LD_{100}受到少数敏感程度特殊动物的影响，出现较大的误差范围。半数致死量则可较少受个体差异的影响，较为稳定。

半数有效剂量（median effective dose，ED_{50}）是与LD_{50}类似的概念，在药理学或药物学中经常采用，系指某种药物或化学物对一群试验动物的50%产生有效作用所需的剂量。例如治愈某种疾病或消除某种症状所需的剂量。半数抑制浓度（median inhibition concentration，IC_{50}）也与此类似，多用来表示一种药物或化学物能将某种酶活力抑制50%所需的浓度或剂量。

（3）半数致死浓度（median lethal concentration，LC_{50}）半数致死浓度与LD_{50}概念相似，是预期能使一群试验动物死亡50%所需的浓度。涉及经呼吸道与机体接触的气态化学物时，多用LC_{50}代替LD_{50}。在此种情况下，以mg/kg体重来表示剂量不能反映实际进入机体的数量，而应考虑经呼吸道与机体接触化学物的浓度和接触时间。一般情况下，无论在动物试验或实际工作与生活环境中，时间可为一固定常数（例如4h），而所接触化学物浓度是变量，因此LC_{50}可理解为预期能使一群动物经呼吸道接触某种化学物一定时间（一般4h）后，在一定期间（一般14天）内死亡50%所需的浓度。浓度以mg/m^3或mg/L表示，并注明所用动物种属和接触的时间。

（4）半数耐受限度（median tolerance limit，TL_m）半数耐受限度多用来表示一种化学物质在水中的浓度，即能使某种水生生物（例如鱼类）中有50%可以耐受存活一定时间（例如48h或96h）的某种化学物浓度。由于不同种属水生生物耐受情况不同，应该注明水生生物的种属，例如某种化学物的TL_{m48}，鲤鱼为45，即在45mg/L浓度下，经48小时，有50%鲤鱼可以耐受存活，其余50%死亡。TL_m也是一种统计学估计值。

1.3.2. 最大无作用剂量

在一定期限内按一定方式或途径将一种化学物与机体接触，根据当前的认识水平，采用最灵敏的观察指标和试验方法，未能观察到任何损害作用的最高剂量，通常用动物试验来测定。一般情况下，外来化合物在机体内引起的损害作用，随着剂量的增加而逐渐增强，反之，随着剂量的减少，损害作用也逐渐减弱。当化合物的剂量，降低到一定数量，但尚未到达零时，往往已不能观察到化合物所引起的损害作用。这一剂量即为最大无作用剂量。如果涉及化合物在空气中的浓度则称为最大无作用浓度，即空气中一种化学物质不致造成机体损害作用的最高浓度。

最小有作用剂量是一种化学物质能使机体呈现任何可观察到的损害作用的最低剂量，也称中毒阈剂量或阈值。在理论上一种化学物质的剂量，略高于最大无作用剂量即为最小有作用剂量，两者相差极微，但由于受到观察指标灵敏度的限制，两者仍有一定的差距。最小有作用

浓度也有类似的概念。是空气中一种化学物质能使机体开始呈现损害作用的最低浓度。

最大无作用剂量以及最小有作用剂量决定于很多影响因素，例如动物种属、化学物质与机体接触的时间、方式或途径以及观察指标和试验方法等。当这些因素发生变化时，最大无作用剂量和最小有作用剂量也将发生改变。特别是随着科学的进展、毒理学的观察指标和试验方法也不断更新、深入和日趋灵敏。可能过去认为是无损害作用的剂量，采用新的试验方法和观察指标后，会发现新的损害作用。因此，表示最大无作用剂量或最小有作用剂量时，应该明确指出其具体条件，如试验动物种属和品系、接触途径、观察指标和机体接触这一剂量的持续时间。例如大鼠经口摄入某种有机磷杀虫剂6个月，未观察到胆碱酯酶活力降低的最大无作用剂量或可使胆碱酯酶活力降低的最小有作用剂量，分别以若干mg/kg体重表示。

一定剂量化学物质所引起的损害作用都具有一定的相对性。"无作用"的确切概念应该是"未观察到作用"或"未观察到损害作用"。最大无作用剂量应该确切称为"未观察到作用剂量"或"无明显损害作用剂量"。它是表示外来化合物毒性作用强弱的主要依据，以此为基础，可以制订人体每日容许摄入量和最高容许浓度。

1.3.3. 人体每日容许摄入量

人体每日容许摄入量(acceptable daily intake，ADI)系指人体终生每日随同食品、水和空气摄入或接触一种化学物质对健康不致引起任何损害作用的剂量。一般以相当人体每公斤体重每日摄入毫克数mg/（kg体重·d）表示，也有将人体体重60kg计，以每日摄入总量(mg/d)表示。ADI主要应用于各种与食品有关的化合物，例如食用色素、糖精等各种食品添加剂和重金属等各种食品污染物。

ADI的基础是最大无作用剂量。但由于最大无作用剂量系动物试验结果，动物与人对同一化学物质的敏感程度不同。一般情况下，人类较动物更为敏感，所以必须将由动物试验求出的最大无作用剂量缩小一定的倍数，才更较安全。缩小的倍数称为安全系数。安全系数是经验数字，一般认为凡根据动物慢性毒性试验求出的最大无作用剂量，应用于人时，应采用100为安全系数。即最大无作用剂量$\times\frac{1}{100}$=人体每日容许摄入量（mg/kg体重·d)[2]。

1.3.4. 最高容许浓度

最高容许浓度（maximium allowable concentration，MAC）主要系指在大气或地面水中，某种外来化合物不致对人体造成任何损害作用的浓度。损害作用除指各种急性和慢性损害外，还包括各种感官不良刺激。空气中有害化学物质最高容许浓度又可分为车间空气中有害物质最高容许浓度和大气中有害物质最高容许浓度，主要根据动物毒性试验结果。车间空气中有害化学物质最高容许浓度，还要根据车间工人的流行病学调查资料。地面水中有害化学物质最高容许浓度的制订，除根据动物毒性试验外，如有有关的人群流行病学调查资料，则应作为主要根据，此外还考虑水的感官性状、水体自净能力和居民每日饮水量（一般每日按3L计算）等。确定上述各种最高容许浓度时，也必须考虑一定的安全系数。

1.3.5. 食品中最高容许含量

一般系指一种食品污染物在居民摄取的各种食品中存在，但不致对人体造成损害作用的剂量。确定时应掌握含有此种化学物质的食品种类及其含量和居民每日摄取此种食品的数量。据此，可估计出人体每日可能通过各种食品摄入此种化学物质的总量。然后再根据已确定的ADI对各种主要食品中容许的含量加以调整确定。如果此种化学物质的来源除食品外，还有饮水和空气，则确定其在各种食品最高容许含量时，还必须将空气和饮水中的来源统一考虑，必须确定人体每日容许摄入量中来自食品、饮水和空气的摄入量应该占的比例。一般认为成人每日饮水量为3L，吸入空气量为10～12m³。这一数据可供来源比例划分的参考。

1.4. 剂量与效应、反应

剂量与效应、反应的关系是毒理学的基本问题。外来化合物毒性作用的评定和最大无作用剂量的确定都应以剂量与效应和剂量与反应关系为基础。

1.4.1. 效应和反应

效应和反应都表示外来化合物在机体内引起生物学变化的程度。但效应是以计量学单位表示外来化合物在机体引起生物学变化的程度。例如若干毫克或酶活力单位等。如某种有机磷化合物可抑制血液中胆碱酯酶，使其活力降低若干单位；接触苯可使每mm³血液中白细胞减少若干个；接触四氯化碳后可使血清谷丙转氨酶（glutamic pyruvic transaminase，GPT）活力增高若干单位。

反应是接触一定剂量外来化合物后，呈现某种效应并达到一定程度的个体，在某一群体中所占的比例，通常以%表示。例如一定剂量化学物接触一群动物后，有50%死亡，即表示这种化学物所引起的反应。LD_{50}即表示一种反应。

效应是化学物质在一个动物或某一个人体所呈现的生物学作用，仅涉及个体，用计量单位表示，而反应则涉及群体，即一组动物或一群人，用%或比率表示反应的程度。效应与反应都表示一种外来化合物在机体引起

的生物学作用，在某些情况下，也将其统称为“作用”。

1.4.2. 剂量与效应、反应的关系

剂量与效应关系或剂量与反应关系，两者的基本概念在毒理学上具有重要意义，一般情况下，如一种外来化合物在机体内造成一定的损害作用，则其剂量与损害作用程度之间，必存在明确的相关关系，即剂量与效应或剂量与反应关系，如这种关系不存在或不明确，则不能确定此种损害作用是由于此种外来化合物引起。

剂量与效应或剂量与反应关系可用剂量与效应曲线或剂量与反应曲线表示，常见的有三种不同类型的图形：

(1) 直线型　随着剂量的增高，效应或反应强度也增加，并成正比关系。在生物机体内，直线型关系较为少见，在体外试验中，在一定剂量范围内可能出现（见图1）。

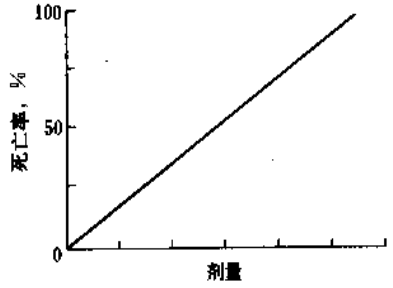


图 1　剂量反应曲线

(2) 抛物线型　随着剂量增加，效应或反应强度增强。但开始时强度急速增加，然后缓慢增加，故曲线先陡锐、后平缓，呈抛物线状。若将剂量以对数值表示，则成一直线，故又称对数曲线（见图2）。

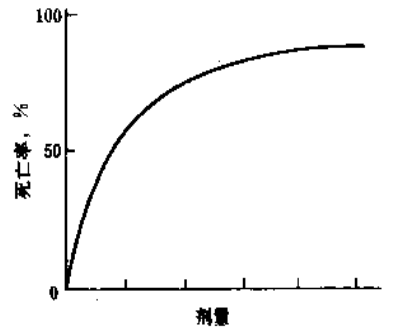


图 2　剂量反应曲线

(3) S-状曲线型　在低剂量范围时，反应或效应强度增长较为缓慢，然后随着剂量增加，反应或效应强度急速增长，但随着剂量继续增加，强度增加又变得缓慢。整个曲线先平钝，然后陡锐，最后又趋平钝，略呈S-状。此种类型曲线在剂量与反应关系中较为多见，在剂量与效应关系中也有存在。如将以百分率表示的反应强度(例如死亡率、反应率等）转换成为概率单位，剂量以对数值表示，则S-状曲线可转换成为直线，以直线表示剂量与效应或剂量与反应关系，便于在低剂量与高剂量和低反应强度与高反应强度之间进行互相推算（见图3和图4）。

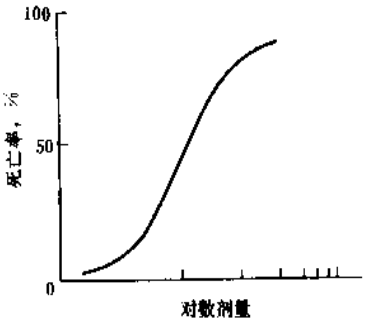


图 3　剂量反应曲线

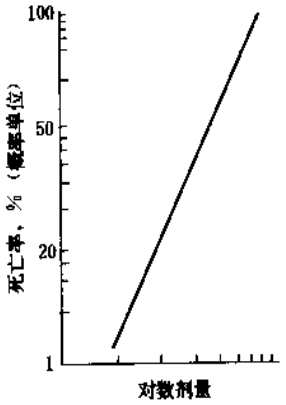


图 4　剂量反应曲线

2. 外来化合物的生物转运和生物转化

各种外来化合物与机体接触后，一般都经过吸收、分布、代谢和排泄过程。吸收是化学物与机体接触部位进入血液的过程。由血液再转运并分散到全身各组织细胞的过程称为分布。在组织细胞内，外来化合物化学结构与性质将发生一定的变化，形成衍生物，即为代谢。外来化合物本身及其代谢产物，经过一定途径，被排出机体，称为排泄。外来化合物在吸收、分布和排泄过程中，未发生化学变化，只通过一定的物理过程，在体内移动，则称

为生物转运过程。在代谢过程中，外来化合物经过化学变化，化学结构与性质发生改变，则称为生物转化过程。

2.1. 生物转运过程

生物转运过程是外来化合物多次透过生物膜的过程。生物膜是包围细胞或细胞器，将其与周围环境分隔的半透薄膜，又称细胞膜或质膜。细胞器是细胞内有一定形状的一些结构。生物膜的基本结构是由二层脂质分子和蛋白质组成。

2.1.1. 化学物质透过生物膜的机理

化学物质透过生物膜的过程，一般分为：①简单扩散；②膜孔滤过；③主动转运；④载体扩散；⑤吞噬与胞饮。

(1) 简单扩散 扩散是溶液中化学物的分子由浓度较高部位向浓度较低部位移动，直到全部分子均匀地分散在整个溶液中的过程。外来化合物与机体接触后，接触部位浓度较高，邻近的组织细胞内浓度较低，即发生扩散。外来化合物透过生物膜，进入细胞或细胞器，主要通过简单扩散过程。在简单扩散过程中，细胞不具有主动性和选择性，不发生化学反应，也不消耗代谢能量，只是一种由浓度差而决定的物理过程。外来化合物的吸收过程，主要通过简单扩散。

外来化合物在机体内进行简单扩散的速度，受许多因素的影响。它们主要是：①生物膜两侧的浓度差别，此种差别，称为浓度梯度，化学物质的扩散速度与浓度梯度成正比。②由于生物膜具有脂相和水相二种结构。所以易溶于脂肪，但还具有一定水溶性的化合物，易于透过生物膜，进行简单扩散。③外来化合物的离子状态部分，在脂相中溶解度低，不易透过生物膜，故不易进行简单扩散，而非离子状态部分易溶于脂肪，也较易扩散。

(2) 膜孔滤过 生物膜上有许多亲水性孔道或间隙，外来化合物经由生物膜上的亲水性孔道而透过生物膜的过程，称为膜孔滤过。亲水性孔道系由生物膜结构中亲水性氨基酸构成，其孔径较小者，约为0.4nm (4Å)，位于肠道上皮细胞，较大者为3～4nm (30～40Å)，出现于肾小球和毛细血管。凡分子直径小于亲水性孔道直径的化合物，都可随同水通过亲水性孔道，而透过生物膜。相对分子质量为100～200的化学物可通过0.4nm 的孔道，相对分子质量小于白蛋白的化合物可通过4nm 的亲水孔道。

在简单扩散和膜孔滤过过程中，生物膜不起主动作用，故皆属被动转运过程。

(3) 主动转运 是指外来化合物由低浓度部位向高浓度部位移动，并消耗代谢能量的过程。在主动转运过程中，生物膜有一定主动性，并具有下列特点：①需要有载体或转运系统参加。载体一般是由生物膜上蛋白质组成。在生物膜一侧与被转运的化学物发生可逆性结合，形成复合物，借此将化学物携带透过生物膜，到达生物膜另一侧。然后载体与化学物解离，化学物被释放后，载体又可恢复原状，重新回到生物膜一侧，继续进行第二次转运。②化学物的转运可逆浓度梯度而进行，即由浓度较低的部位向浓度较高部位转运，并因此而需要消耗一定的代谢能量。③主动转运过程中，生物膜有一定的选择性，即化学物必须具有一定的化学结构才能被转运；结构略有不同，即影响转运过程的进行。选择性的存在，是由于载体具有一定的构型，只有具有一定构型的化学物才能与载体形成复合物，透过生物膜而被转运。④载体是生物膜的组成成分，有一定的容量，化学物达到一定浓度时，载体可以饱和，主动转运即达极限。

(4) 载体扩散 是外来化合物借助载体由高浓度部位向低浓度部位转运的过程。由于只能由高浓度处向低浓度处进行，不能逆浓度梯度，因此具有扩散的性质，但因通过载体而进行，表现一定的选择性，也具有主动转运的特点，故称为载体扩散、易化扩散或促进扩散。

凡因不具有脂溶性，无法进行简单扩散或因相对分子质量过大，不能通过膜孔滤过的化学物，一般都可进行主动转运。主动转运在外来化合物由机体排泄的过程中较为重要。肝脏至少有三种主动转运系统，分别负责酸性、碱性和中性有机化合物经肝脏随同胆汁由体内排泄。肾脏至少有二种主动转运系统，参与外来化合物的排泄过程。载体扩散与葡萄糖由胃肠道被吸收进入血液，由血浆进入红细胞和由血浆进入中枢神经系统的过程有关。

(5) 吞噬和胞饮 吞噬是细胞由表面向外界环境伸出侧臂（伪足）将大分子化合物、大颗粒物质、细胞碎片或微生物吞入细胞的过程。白细胞即可进行吞噬。胞饮也称饮液，是细胞吸饮液状物质的过程，与吞噬作用相似，细胞膜先向外伸出一部分，将含有大分子或大颗粒物质的液状小滴包围，然后形成细胞内褶，最后内褶部分与细胞膜脱离，漂浮于细胞质中，大分子或大颗粒物质即被转运进入细胞，肺泡的吞噬细胞和肝脏、脾脏的网状内皮系统都可通过吞噬，对大分子的外来化合物进行清除[3]。

2.1.2. 吸 收

吸收是外来化合物由与机体接触部位，透过生物膜进入血液循环的过程。吸收主要在胃肠道、呼吸道和皮肤进行。

(1) 经胃肠道吸收 是外来化合物的主要吸收途径。胃肠道相当于贯穿身体的一根管道。虽然位于身体内，但进入胃肠道物质只是胃肠道的内容物，并未真正进入机体。胃肠道中的有害化学物，如未经吸收进入血液，除局部刺激或腐蚀外，不致对机体造成损害；只有经胃肠道吸收进入血液，才可能在机体内形成损害作用。

外来化合物在胃肠道中的吸收过程，主要通过简单扩散。但有少数化合物的吸收过程是通过主动转运，例如锰、钴和铊的化合物可能是利用铁的主动转运系统，铅是通过钙的主动转运系统。小肠粘膜细胞膜上有直径0.4nm亲水性孔道，相对分子质量100～200以下的化合物可以通过并被吸收。此外，胃肠道上皮细胞还可以通过胞饮摄取一些颗粒物质，例如偶氮染料颗粒平均可达数十纳米，但可被十二指肠粘膜摄取，并进入粘膜毛细淋巴管。

胃肠道中吸收部位，主要是小肠，但口腔、食管和胃也可吸收少量化学物，例如治疗剂量的药物。一般外来化合物在口腔中吸收极少。

有很多因素可影响胃肠道的吸收过程：①胃肠蠕动加强，肠内容物的通过和排空速度增快，化学物质吸收减少；反之，如胃肠蠕动减弱，吸收则增强。②胃肠道中与外来化合物同时存在的食物，可与外来化合物形成不易被吸收的化合物，同时食物也可使胃肠道内容物的酸碱度发生改变，都可因此对吸收产生影响。③外来化合物本身的溶解度和分散度都可影响其吸收。溶解度低者可限制其与肠粘膜接触，吸收减少。颗粒较大的物质与肠粘膜接触面较小，溶解度也较低，因此不易被吸收。例如高度分散的As_2O_3颗粒极小，与大颗粒者相较，相对易被吸收，毒性也较强，而颗粒状As_2O_3有大部分以不溶解形式由肠道随粪便排出，毒性较低。

(2) 经呼吸道吸收　呼吸道吸收，主要在肺部进行。肺具有数量极多的肺泡，人体表面积可达100m²，而且肺泡壁的上皮细胞和毛细血管壁的内皮细胞都极薄，通透性较强，所以气态化合物、挥发性液体和小颗粒的气溶胶都极易被吸收。经肺吸收的外来化合物直接进入血液循环，并分布全身。而在胃肠道吸收的外来化合物则先随同门静脉血流入肝脏，经代射转化或解毒后，再分布全身，化学物经代谢转化后，往往毒性降低。经肺吸收的物质未经肝脏内代谢转化过程，一般情况下，损害作用可能较强。

a. 气态化学物、易挥发性液体和气溶胶中的液体部分　在呼吸道中的吸收，主要通过简单扩散。吸收速度主要决定于：①气态化学物在肺泡气中的浓度。此种浓度可以其在肺泡气中的分压表示，即相当于其在肺泡气总压力中所占的百分数，气态化学物在肺泡气中浓度愈高，则在肺泡气和血浆中的浓度差愈大。根据简单扩散的规律，则愈易扩散，吸收速度也愈快。②气态化学物在血液中的溶解度，也有一定的影响。一般情况下，吸收速度与溶解度成正比，易溶于血液中的气体吸收较快。③肺部的通气量也与气态化学物吸收有关。气温较高和从事重体力劳动时，肺泡通气量增加，气体易被吸收。

b. 气溶胶中的固体微粒和粉尘　进入呼吸道时可在气管、支气管和肺泡表面沉积。在支气管和肺泡表面沉积的微粒可因溶于水的程度不同，出现不同情况：①水溶性较高者易溶于肺泡表面液体，并迅速被吸收入血液循环。②难溶于水者，往往通过吞噬作用而进入机体。③被咳出呼吸道或吞咽入胃肠道。气管、支气管以及终末细支气管的粘膜上皮细胞都有大量不断摆动（速度为1300次/分）的纤毛，所以附着在表面的固体微粒可被驱送到咽部，咳出呼吸道或吞咽入胃肠。吞咽入胃肠的外来化合物在体内的动态和对机体的作用与胃肠道吸收化学物，基本相同。所以对经呼吸道与机体接触的化学物应该考虑此种情况。④肺泡表面的微粒还可长期停留在肺泡内或肺间质内，也可进入淋巴系统，并随淋巴液进入血液[4]。

(3) 经皮肤吸收　皮肤经常与许多外来化合物接触，但皮肤并不具有高度通透性，而且是较好的屏障，在一定程度上可阻止外来化合物进入机体。但仍有一部分外来化合物可通过皮肤被吸收。吸收的数量足以引起全身性毒作用，例如CCl_4经皮肤吸收可造成肝脏损害。皮肤还可吸收某些有机磷农药，引起中毒。有些气态化学物也可经皮肤被吸收进入血液。

皮肤对外来化合物的吸收主要通过表皮细胞，而汗腺细胞、皮脂腺细胞以及毛囊，虽分布于全身皮肤，而且不存在表皮屏障，化学物容易透过，但其全部横截面仅占皮肤表面的0.1～1%左右，故不起主要作用。

化学物被皮肤吸收的过程，必须先后通过表皮的角质层和真皮层，才能进入血液循环。全部吸收过程可分为穿透阶段（或渗透阶段）和吸收阶段。在穿透阶段中，化学物透过皮肤的表皮即角质层，而且是通过简单扩散。扩散的速度主要决定于化学物的脂溶性。脂溶性高者吸收较快，与其脂/水分配系数成正比。水溶性的极性化合物则通过膜孔滤过而被吸收。但由于皮肤表面全部盖覆有皮脂腺分泌物，使水溶性化合物不易透过，相对分子质量大于300者，更为困难。

吸收阶段中，化学物将通过真皮进入全身血液循环。真皮结构较为疏松，不如表皮致密，较易透过。但透过后，外来化合物将与组织液、淋巴液以及血浆接触，这些液体成分中，主要是水，所以化学物必须具有一定的水溶性，才易被吸收，因此脂/水分配系数较大的化学物，虽然容易透过表皮，但不易吸收。一般认为脂/水分配系数接近于1者，最易被吸收进入血液。

由于角质层对皮肤通透性以及化学物的吸收有决定性作用，并形成一定的屏障，所以如角质层完整性受到破损，则皮肤对化学物的通透性大为增高，不论其为脂溶性或水溶性或相对分子质量大小。许多能造成皮肤损伤的化学物都能降低皮肤的屏障作用，例如酸、碱、芥气等。还有二甲基亚砜也可使皮肤通透性增加，其机理可能是将角质层脂质部分去除，使细胞膜上出现孔洞，使化学物易于透过[5]。

2.1.3. 分 布

(1) 基本概念 分布是外来化合物被吸收进入血液分散到全身各组织细胞的过程。通过分布过程，外来化合物可到达其主要毒作用部位，当到达一定浓度时，即呈现毒性作用。理论上分布应该服从物理化学的一般规律，呈均匀分布。但事实上外来化合物在体内分布并不均匀。吸收后的化学物的主要去向有下列可能：①到达毒作用部位。②在一定组织或器官中贮存或蓄积。③转运到解毒或排泄器官，由体内消除。不同化学物的分布情况并不相同，有些化学物不易透过生物膜，因此分布过程受到限制。

外来化合物在机体内进行分布的主要机理是溶于血液或与血液中的蛋白质结合。许多化学物可溶于血液的水分中，形成溶液，并随同血液转运到各种组织细胞。另有一些化学物是通过与血浆蛋白结合而进行分布，特别有些药物常与血浆白蛋白结合。脂溶性外来化合物也可与血浆脂蛋白结合，但相对较少。其它生物大分子或组织成分也可与外来化合物结合。例如粘多糖、核蛋白、磷脂等。

(2) 影响分布的因素 外来化合物在体内的分布过程受下列因素的影响：

a. 与血浆蛋白或其它组织成分结合情况 被吸收进入机体的外来化合物有一部分可与血浆蛋白结合，有一部分则呈未结合的游离状态。结合的化合物与未结合的化合物呈平衡状态。外来化合物与血浆蛋白结合后，虽然可随同血液循环而流动，但并未真正分布进入组织细胞，也不呈现毒性作用。未经结合的化合物则可分布到全身组织细胞，到达一定浓度时即可对机体造成损害。在一定条件下，已结合的外来化合物可发生离解，外来化合物可被置换，并呈游离状态。当一种外来化合物与血浆蛋白的亲合力大于原来已与血浆蛋白结合的化学物时，此种已结合的化学物即可发生离解，并有可能呈现毒性作用。除亲合力外，浓度、pH 值、离子强度等因素的变化，都可影响外来化合物的结合与离解。

除血浆蛋白外，外来化合物还可与其它组织成分结合。当某些化合物与其它组织成分亲合力大于与血浆蛋白的亲合力，甚至有时具有专一性，则此种化合物可浓集于某一组织器官，并呈现毒性作用。例如一氧化碳与血红蛋白具有较高的亲合力，可以影响体内氧的正常运输，引起缺氧中毒。除草剂百草枯与肺组织亲合力较高，可在肺部引起典型病变。

b. 在脂肪或骨骼中贮存或沉积 许多脂溶性外来化合物可在体脂内贮存。脂肪是一种相对惰性组织，外来化合物在脂肪内贮存或蓄积期间，不具有生物活性。例如有机氯杀虫剂滴滴涕、六六六可大量贮存于脂肪组织中，不进行分布，也未发现对脂肪组织代谢的影响。但当机体处于饥饿状态，储备脂肪被动用时，贮存的有机氯杀虫剂也将游离释放，进入全身血液循环并再分布。

骨骼也是一种相对惰性组织。许多外来化合物可在骨骼中沉积贮存，对机体损害作用较小。但在一定情况下，这些化合物可再被释放进入全身血液循环进行再分布，并可造成损害。例如摄入体内的铅绝大部分可在骨骼内沉积。一般情况下，骨骼中的铅为惰性化合物，对机体暂时不构成损害。但在一定条件下(例如当体液趋向酸性反应时)，可重新解离释放，通过全身血液循环重新分布，作用于其它组织细胞并构成损害。

c. 体内各种屏障 外来化合物在体内的不均匀分布与体内的一些屏障有关。屏障虽具有一定的形态学结构基础，但更应理解为机体阻止或减缓外来化合物由血液向一定组织器分布的一种机理。屏障可以保护机体免受外来化合物的损害。机体中主要屏障有血脑屏障和胎盘屏障。

血脑屏障对外来化合物由血液向脑组织或脑脊髓液的分布有一定的阻止作用。血脑屏障的形态学结构基础是几层膜结构，由毛细血管内皮组织、包围在毛细血管的星状胶质细胞以及软脑膜组成。血脑屏障并不能绝对阻止任何外来化合物的分布，只能使其在其它组织器官透过较少。在一定条件下已离解和与蛋白质结合的化合物、蛋白质、水溶性大分子都不易透过血脑屏障，而未经离解和未与蛋白质或肽类结合的分子、脂溶性化合物则容易透过。例如烷基汞化合物在胃肠道中被吸收后，进入脑组织的量可较无机汞化合物高出几个数量级。还有其它因素可以促使外来化合物易于透过血脑屏障。例如年龄为一值得注意的因素。初生机体，血脑屏障尚未完全建立，因此许多外来化合物对新生幼小动物或人的毒性，较成年机体为高。例如铅对初生大鼠较成年大鼠更易造成脑组织损害，吗啡对婴幼儿毒性较成人为高，都是由于血脑屏障发育的差别。

胎盘屏障也能阻止一些外来化合物由母体透过胎盘进入胎儿体内。胎盘屏障形态学结构基础，是由母体血液循环与胎盘之间的几层细胞组成。外来化合物能透过胎盘屏障，主要是通过简单扩散过程，而且按照简单的扩散规律。脂/水分配系数有决定性的作用[6]。

2.1.4. 排 泄

排泄是经过吸收和分布的外来化合物及其代谢产物，向机体外转运的过程。吸收后分布到各组织细胞的化合物，还将经过代谢转化，失去原有化学结构和性质。排泄和代谢的综合结果是外来化合物由体内消除。一般情况下，排泄和代谢转化可使外来化合物对机体的损害减弱或消失，具有解毒作用。

外来化合物的排泄包括化合物本身和代谢产物以及结合物。排泄的主要途径是经肾脏随同尿液排出、经肝脏

随同胆汁混入粪便排出。此外，还有经呼吸道随同呼出气体、通过皮肤随同汗液以及随同唾液、乳汁和胃肠道分泌物等排泄途径。

(1) 经肾脏排泄 肾脏是最主要排泄器官、功效极高，经肾脏随同尿液排出化学物的数量，超过经其它各排泄途径的总和。极性外来化合物和亲脂性化合物的亲水性代谢产物都可经肾脏排泄。其主要机理有：肾小球滤过、肾小管主动转运和肾小管简单扩散。简单扩散相对不甚重要，主要由于肾小球滤过液中，外来化合物浓度约与血浆中浓度相等，又经肾小管的水分重吸收，肾小官腔内外来化合物浓度高于血浆中浓度，所以不能进行顺浓度梯度的简单扩散。

a. 肾小球滤过 肾小球毛细血管有较大亲水性孔洞，直径4nm (40Å)，相对分子质量60000～70000以下的外来化合物皆可通过。与血浆白蛋白结合的化合物因相对分子质量过大，不能滤过。

经肾小球滤过的外来化合物有两条去路，即经肾小管腔随同尿液排出体外和被肾小管上皮细胞重吸而再次进入血液。重吸收是肾小管的一种主要生理功能，肾小球滤液中含有一些维持机体正常生理功能必需的物质，例如水、葡萄糖、氨基酸和盐类，这些物质必须被重吸收，满足生理需要。但可能对机体具有损害作用的外来化合物及其代谢物也可被重吸收。重吸收过程主要在肾小管的近曲小管，因此被重吸收的有毒化合物可对近曲小管造成损害。重吸收的机理主要是简单扩散，亲脂性外来化合物易被重吸收，因此经肾脏随同尿液排泄的亲脂性化合物较少。

b. 肾小管主动转运 肾小管主动转运可通过两种运载系统进行。两种运载系统皆位于近曲小管，分别负责有机阴离子化合物和有机阳离子化合物转运。与蛋白结合的外来化合物能通过主动转运进入尿液，有利于外来化合物由体内消除。

婴幼儿肾脏排泄系统尚未发育成熟，所以有些外来化合物经肾脏排泄较慢，对机体的损害作用较成人为高。

(2) 经肝脏排泄 外来化合物经肝脏随同胆汁排出体外，也是较重要的排泄途径。来自胃肠道的血液携带着被吸收的外来化合物，进入全身循环之前，先经门静脉流向肝脏。肝脏可将其中一部分外来化合物，在进入全身循环前，直接排出体外，减少了它们向全身其它组织细胞分布。还有许多外来化合物，可在肝脏内发生代谢转化，形成代谢产物，此种代谢产物也可由肝脏排出体外，不再进入全身循环。以上两种过程，可在一定程度上减轻外来化合物对机体的损害，即解毒作用。经肝脏排泄的化合物，将先排入胆汁，最后随同胆汁混入粪便，排出体外。

外来化合物被排入胆汁后，将首先进入小肠，然后有二种去路：

a. 易被吸收化合物进入肝脏后再次随同胆汁排入小肠，可在小肠重新被吸收，这一过程称为肠肝循环。肠肝循环在生理学和毒理学上都有重要意义。生理学意义是可使某些内源性分泌产物重新被吸收利用，例如各种胆汁酸有95%可被重吸收返回肝脏，重新被利用。但有毒外来化合物如进入肠肝循环，则将再次分布，使其在体内停留时间延长，对机体毒性作用增强。

b. 不易被吸收的外来化合物不能被重吸收进入肠肝循环，则直接随同胆汁混入粪便，排出体外。

外来化合物由肝细胞排泄进入胆汁，主要是通过主动转运。肝脏至少有有机酸类、有机碱类和中性有机化合物三种运载系统，可将各种外来化合物排入胆汁，其中有机酸类运载系统，除对有机酸类化合物进行主动转运外，还可将胆红素转运入胆汁。此外还可能有金属运载系统。

婴幼儿肝脏排泄功能尚未发育成熟，所以有些外来化合物，对婴幼儿毒性高于成人。

(3) 经呼吸道排泄 许多气态和挥发液态外来化合物可经呼吸道吸收进入机体，并可经同一途径排出体外，主要是经肺排泄，排泄机理主要是简单扩散。一氧化碳、乙醚和某些醇类都可经肺排泄。在血液中溶解度较低的气体，例如一氧化二氮排泄迅速，而在血液中溶解度较高的化合物，例如乙醇经肺排泄相对缓慢。

(4) 其它排泄途径 除上述主要排泄途径外，外来化合物还可经胃肠道随同胃肠液排泄、随同乳汁、汗液和唾液排泄。

a. 经胃肠道随同胃肠液排泄 许多外来化合物可在粪便中出现，其来源除经摄入胃肠未被吸收者和吸收后经肝脏排泄随同胆汁混入粪便者外，还包括直接经胃肠道细胞排泄，并随胃肠液混入粪便者。但在外来化合物全部排泄过程中所占比重不大，其排泄机理是通过简单扩散。

b. 经乳腺随同乳汁排泄 并非重要排泄途径，但具有毒理学特殊意义，有些外来化合物可通过乳腺，随同乳汁排泄，由母体进入婴儿机体，并造成损害。例如乙醚、咖啡碱、某些激素和某些有机氯杀虫剂等都可随同乳汁排泄。乳母服用的某些药物也可排入乳汁。再者，有些外来化合物来自牛的饲料，经牛摄入后，化合物本身或其代谢产物可随同牛的乳汁排出，人饮用牛奶即可摄入此种外来化合物。例如黄曲霉毒素 B_1 的代谢物黄曲霉毒素 M_1，可在牛的奶中出现，黄曲霉毒素 M_1 的毒性虽较黄曲霉毒素 B_1 为弱，但仍具有致癌作用。乳母摄入含黄曲霉毒素 B_1 的食物后，也可出现同样情况。外来化合物进入乳汁的机理是简单扩散。

c. 随同汗液和唾液排泄的外来化合物数量极少，主要是未离解的亲脂性外来化合物通过简单扩散来进行。

有些外来化合物经汗腺随同汗液排泄时，可引起皮炎。由于唾液可被吞咽，所以排入唾液的外来化合物又可被重吸收[7]。

2.2. 生物转化过程

生物转化是外来化合物在体内转变成为其衍生物的过程，也可称为代谢转化，其衍生物也可称为代谢物。生物转化的结果，往往可使化学物的极性增强，更易溶于水，有利于随同尿液排出体外，可减少机体对有害化学物的负荷。同时，有些化学物经代谢转化后，往往形成毒性较低的代谢物，减少外来化合物对机体的毒作用。但也有些化学物经代谢转化后，其代谢物的毒性反较母体化合物为高。例如有机磷杀虫剂对硫磷代谢产生为对氧磷，水溶性虽然较高，但毒性反而较强。有许多致癌物必须经代谢转化后，其代谢物才具有致癌作用，例如多环芳烃类致癌物，必须先经羟化和环氧化等转化过程后，才呈现致癌作用，故致癌物的代谢转化也称为代谢活化。一般情况下，外来化合物经生物转化后，水溶性增高，但也有些磺胺类药物在体内经代谢转化与乙酰基结合后，水溶性反而降低，可在肾小管中结晶。所以外来化合物在体内经化学变化并形成衍生物的过程，只能称为生物转化或代谢转化，不能称为代谢解毒过程。

外来化合物的生物转化过程，主要在肝脏进行。此外，在脾脏、胃肠道、肾脏、胎盘和皮肤中也有一些酶类可催化外来化合物的代谢转化，但活力较弱。

外来化合物的生物转化过程主要包括四种反应，即氧化、还原、水解和结合。在氧化、还原和水解反应中，化合物分子上往往出现一个极性基团，一方面可使化合物易溶于水，同时也可使其有可能进行结合反应，为下一阶段的结合反应创造条件。大多数外来化合物往往先经过氧化、还原或水解，然后再与某些内源性化合物发生结合反应，形成结合物，再排出体外。因此，氧化、还原和水解是生物转化第一阶段反应（第一相反应），结合反应为第二阶段反应（第二相反应）。

2.2.1. 氧化反应

大多数外来化合物在生物转化过程中都经过氧化反应。氧化反应可分为微粒体氧化反应和微粒体外氧化反应。

（1）微粒体氧化反应　由微粒体中的混合功能氧化酶催化。微粒体是内质网在细胞匀浆过程中形成的碎片，并非独立细胞器。在内质网碎片上有混合功能氧化酶。它是由多种酶构成的酶系，其中主要是细胞色素 P-450、NADPH-细胞色素 P-450、还原酶和 NADPH-细胞色素 C 还原酶等。混合功能氧化酶的特点是在反应过程中，除需要还原辅酶Ⅱ（NADPH）外，还需要二个氧原子，其中一个被还原为 H_2O，另一个则参入底物，即在被氧化的化合物分子上加一个氧原子，故严格应称为单加氧酶。由于混合功能氧化酶可催化不同类型的氧化反应，使氧可具有多种反应可能性，故也称为混合功能氧化酶。

外来化合物在微粒体氧化反应中可出现许多反应类型，主要有：①*N*-羟化二伯胺和仲胺等胺类化合物和芳香胺类都可发生，例如苯胺和萘胺都可发生 *N*-羟化。②脂肪族羟化：例如有机磷杀虫剂八甲磷，脂肪酸侧链末端的第一个碳原子，可被氧化并生成 *N*-羟甲基八甲磷，并使毒性增强。③芳香族羟化：例如苯、苯胺、致癌物苯并（*a*）芘的苯环上的 H 被氧化。④环氧化反应：例如苯并芘类化合物可形成苯并芘环氧化物。⑤氧化脱氨反应：例如各种胺类可脱去一个氨基。⑥*N*-脱烷基反应：胺类化合物分子上与氨基 *N* 相连的烷基，被氧化脱去一个烷基，同时产生相应的醛基；致癌物二甲基亚硝胺等，可被氧化脱去一个甲基并进一步形成游离甲基（$CH_3^{\cdot}$），使 DNA 发生烷基化，引起突变。⑦*O*-脱烷基和 *S*-脱烷基反应，与 *N*-脱烷基反应相似，但脱去与 *O* 或 *S* 相连的烷基。⑧金属烷类脱烷基反应：例如四乙基铅〔$Pb(C_2H_5)_4$〕可脱去一个烷基，形成三乙基铅〔$PbH(C_2H_5)_3$〕，毒性增强。⑨*S*-氧化反应和脱硫反应：例如二甲亚砜（DMSO）在 S 原子上发生 S 氧化形成二甲砜，有机磷杀虫剂对硫磷经脱硫反应形成对氧磷，二甲砜和对氧磷的毒性均较强于其母体化合物。

（2）微粒体外氧化反应　亦称非微粒体氧化反应。在细胞胞液和线粒体中也有一些酶系，可催化外来化合物的氧化与还原，例如醇脱氢酶、醛脱氢酶、过氧化氢酶、黄嘌呤氧化酶和单胺氧化酶等。可催化醇类、醛类、羧酸类和胺类脱氢或氧化。

2.2.2. 还原反应

含有硝基、偶氮基、羧基的化合物以及二硫化物，亚砜化合物和链烯烃（C_nH_{2n}）都易被还原，还原反应有由微粒体酶催化和非酶促反应二种可能途径，但往往不易严格区分。哺乳动物组织还原能力较弱，但肠道细菌具有较强的还原能力，有些偶氮色素可在肠道通过此种途径而被还原。四氯化碳可在体内经 NADPH 细胞色素 P-450还原酶催化而还原形成 CH_3游离基，能破坏肝细胞膜上脂质膜结构，引起肝脏脂肪变性以及坏死。五价砷离子也可被还原为三价砷离子，后者易溶于水，毒性较前者为高。

2.2.3. 水解反应

酯类和酰胺类都极易水解，血浆、肝、肾、肠粘膜、肌肉和神经组织中有许多水解酶，微粒体中也含有水解酶，酯酶和酰胺酶最为常见，前者可将酯类水解为酸类和醇类、后者则将酰胺类水解为酸类和胺类。

许多有机磷化合物在动物体内的水解过程即由酯酶

或酰胺酶催化。水解反应是有机磷杀虫剂在哺乳动物体内的主要代谢方式。有机磷杀虫剂，例如敌敌畏、乐果、马拉硫磷以及对硫磷的代谢产物对氧磷等经水解后，往往毒性降低或消失。有些昆虫对马拉硫磷有抗药性，即由于其体内的羧酸酯酶活力较高，极易将马拉硫磷水解，使其失去杀虫活性。此外，除草剂苯氧乙酸类和增塑剂邻苯二甲酸酯类也可通过水解而失去毒性作用。

2.2.4. 结合反应

外来化合物及其代谢产物在生物转化过程中与某些内源性化合物或基团发生的生物合成反应，称为结合反应，其反应产物称为结合物。含有羟基、氨基和羧基等极性基团的外来化合物或其代谢物最易发生，内源性化合物或基团多为体内正常代谢过程中的产物或中间代谢产物。

外来化合物在代谢转化过程中，可直接发生结合反应，也可先经氧化、还原或水解等第一阶段反应，然后再进行结合反应。一般情况下，通过结合反应可使其分子上某些功能基团丧失活性并失去毒性，同时也使其极性增强，易溶于水，促进从体内排泄。大多数外来化合物的结合物均较外来化合物本身毒性为低，极性较强，易于排泄。

结合反应可根据其反应机理分为下列类型：

(1) 葡萄糖醛酸结合　外来化合物或其代谢物与内源性化合物与葡萄糖醛酸结合的反应，在结合反应中最为常见与重要。葡萄糖醛酸来源是糖类代谢过程中生成的苷二磷酸葡萄糖 (uridine diphosphate glucose, UDPG)，UDPG 再被氧化生成尿苷二磷酸葡萄糖醛酸 (uridine diphosphate glucuronic acid, UDPGA)。UDPGA 是葡萄糖醛酸的供体，可在葡萄糖醛酸基转移酶催化下，与外来化合物及其代谢物的羟基、氨基或羧基等基团结合，此种结合反应必须通过 UDPGA 提供内源性葡萄糖醛酸，直接由体外输入不能进行。

葡萄糖醛酸结合主要在肝微粒体中进行。在肾、肠粘膜和皮肤中也可发生。外来化合物经结合反应后可随同胆汁排出，但有一部分将在肠道下部在肠道菌群中 β-葡萄苷酸酶催化下发生水解，并被吸收，进行肠肝循环。

(2) 硫酸结合　外来化合物与内源性硫酸根结合，形成相应硫酸酯的反应。外来化合物及其代谢物中的醇类、芳香胺类和酚类化合物可与硫酸结合形成硫酸酯，此种结合物水溶性较高，易于排出体外。内源性硫酸根是含硫氨基酸代谢物，但硫酸根必须先经活化，成为3′-硫酸腺苷-5′-磷酰硫酸，再经磺基转移酶催化，与外来化合物结合，形成相应的硫酸酯类。

硫酸结合反应主要在肝、肾、胃肠粘膜等器官组织中进行，但由于体内硫酸来源有限，不如葡萄糖醛酸可充分提供，故较葡萄糖醛酸结合为少。一般情况下，通过硫酸结合反应，可使外来化合物毒性降低，但有些化合物经硫酸结合后，毒性反而增强。例如致癌物2-乙酰氨基芴 (2-acetylaminofluorene, AAF) 经硫酸结合后，形成的硫酸酯具有强致癌性，超过 AAF 本身。

(3) 谷胱甘肽结合　外来化合物与谷胱甘肽 (glutathione, GSH) 结合的反应，由谷胱甘肽-*S*-转移酶进行催化。有些外来化合物在代谢转化过程中被氧化形成环氧化物，环氧化物可与细胞内核酸或蛋白质等大分子结合，并对机体造成损害。环氧化物经 GSH 结合后，毒性即消失或降低。例如溴苯，在体内经代谢转化形成环氧化物，溴苯环氧化物具有强肝脏毒性，但与 GSH 结合后，即可被解毒，排出体外。机体内谷胱甘肽含量及生成量也有一定限度，当接触大量有毒物质时，随着剂量增加，体内 GSH 含量也不断减少，甚至可以耗竭，因此毒性作用又不断增强。

(4) 乙酰结合　外来化合物与乙酰基结合的反应，或称外来化合物乙酰化反应。芳香胺类，例如苯胺可通过氨基与乙酰辅酶 A 反应，再由乙酰基转移酶催化，形成结合物。乙酰基转移酶主要存在于动物肝脏和胃肠道粘膜细胞中。

乙酰辅酶 A 来源于糖类、脂质和蛋白的正常代谢过程，肼、酰肼、磺胺类化合物、羧酸和脂族烃的伯胺类皆可与乙酰基结合。有些磺胺类药物，经乙酰结合后，毒性降低，但在酸性环境中水溶性也降低，可在肾小管以及肾盂、输尿管和膀胱中形成结晶，造成泌尿系统损害。

(5) 氨基酸结合　具有羧基的外来化合物，与某些氨基酸的结合反应。最常见的是与甘氨酸结合，例如食品防腐剂苯甲酸钠可与甘氨酸结合，形成马尿酸而排出体外。氰氢酸可与半胱氨酸结合而被解毒。此外，苯乙酸、取代苯甲酸和杂环羧酸都可与甘氨酸结合。

(6) 甲基结合　外来化合物与甲基的结合反应，也称为甲基化反应。生物胺类与甲基结合后毒性降低，但水溶性也有所降低。甲基由蛋氨酸供给。甲基结合可发生在外来化合物分子的不同部位，因此有 *N*-甲基结合、*O*-甲基结合和 *S*-甲基结合等反应类型。催化甲基结合的主要酶类为甲基转移酶。在外来化合物结合反应中，甲基结合并不占重要地位。

汞、铅、锡、铊等金属和砷、硒、硫、磷等元素，也可发生生物甲基化，生物甲基化主要由微生物进行，对某些金属和其它元素在环境中的转化具有重要意义。例如无机汞化合物可经生物甲基化形成二甲基汞，或称甲基汞。甲基汞较无机汞化合物更易透过肠细胞膜、血脑屏障和胎盘等，对机体损害作用较强[9~10]。

2.3. 毒物代谢动力学

代谢动力学是采用数学方法，定量地研究外来化合

物在机体内吸收、分布、排泄等生物转运过程和生物转化过程以及在全部代谢过程中，随着时间推移而发生的量的变化规律。最初，在药理学领域内根据上述概念发展出一门分支科学，即药物代谢动力学，也称药动学。研究药物代谢动力学的目的是掌握药物在机体内整个代谢过程的规律，找出保持体内药物有效水平的最佳条件，充分发挥药物的治疗作用，有助于合理用药。

随着毒理学的发展，在毒理学范畴内，利用药物代谢动力学的概念和方法，研究外来化合物或毒物与机体接触后，在整个代谢过程中外来化合物量的变化规律，从而形成了毒物代谢动力学。它的目的是阐明外来化合物在机体内全部来踪去路以及量变的动态规律，有助于预测外来化合物可能对机体造成的损害。在毒性和安全性评价中可提供很多有价值的资料，使动物实验资料外推到人时，更为合理与安全。近年来国外在对农药、食品添加剂以及环境污染物等进行毒理学安全性评价时，毒物代谢动力学试验已成为不可缺少的内容。

2.3.1. 代谢动力学模型的建立

哺乳动物机体构造复杂，外来化合物在体内量的变化受很多因素的影响。为了便于进行研究，可利用数学方程来表示外来化合物在体内量的变化规律，即通过数学方程式对体内外来化合物量的动态变化进行模拟，建立数学模型。根据不同研究角度可将此种量的动态变化分成不同类型。

(1) 速率动力学类型　引用化学反应中质量作用定律和反应动力学的概念，将生物转运过程分成一级反应类型和零级反应类型。

a. 一级反应类型　特点是反应速度决定于浓度，即反应速度与浓度成正比。外来化合物在机体消除的速率与其在体内的浓度成正比，浓度愈高，消除速率愈快。用数学式表示即为：

$$\frac{dC}{dt}=-kC \qquad (1)$$

上式中 k 为反应速率常数，dC/dt 表示反应速率，负号是表示反应向反应物浓度减少的方向进行。在外来化合物生物转运过程中，凡通过简单扩散进行的反应皆属于一级反应类型。简单扩散是外来化合物生物转运的主要方式。

b. 零级反应类型　特点是反应速度与反应物浓度无关，反应过程按照与浓度无关的速率进行。用数学式表示为：

$$\frac{dC}{dt}=-k \qquad (2)$$

这类反应在整个生物转运中并不多见，但在主动转运过程中，如外来化合物已达到较高浓度，其运载系统已完全饱和，超过了机体的转运能力，此时主动转运速率仅决定于运载系统的数量或浓度，与被转运的化学物浓度无关，而以一恒定的速率进行。在属于一级反应类型的酶促反应中，如有大量过剩底物存在，即是如此。

迄今为止，外来化合物在体内的动态变化多界于0～1级之间，极少发现有高于一级的速率者。

(2) 一室模型、二室模型和多室模型。为了便于对外来化合物生物转运过程的动态进行预测或估计，将机体中所有生物转运情况，主要是消除速度近似的器官或系统分别合并成为一个空间单位，称为隔室或房室。隔室虽然具有一定解剖学或生理学的物质基础，但并不具体代表解剖生理学的某一器官，只代表外来化合物在体内分布情况或浓度变化情况类似的一定部位。

隔室是一个设想的均匀体系。外来化合物一旦进入某一隔室，即在隔室内迅速均匀分布，在短时间内达到平衡。在不同隔室之间或同一隔室内外之间都存在某种设想中的屏障，外来化合物进出某一隔室均按一定规律进行。隔室可分为开放型和闭合型，对于前者，化学物能进能出，而后者仅有来路而无去路。

a. 一室模型　也称单室模型。系将整个机体作为一个均匀的空间单位。外来化合物进入后，立即在全室各部分均匀分布，即在机体各个组织器官迅速达到平衡。应该指出，所谓均匀只是代谢动力学的相对概念，并非物理学或化学的绝对均匀。在一室模型中，外来化合物由室内消除的速率与其在室内浓度成正比符合一级反应类型。

外来化合物被吸收进入机体后，立即迅速分布于血浆水和其它体液以及组织中，其在血浆水中浓度的变化，可以定量地反映机体中外来化合物含量的变化动态。血浆水可理解为血液除血细胞和血浆蛋白以外的水分部分。

一室模型虽然易于理解，也较易进行数学处理，但机体内大多数实际情况，远较此为复杂，故实际应用范围有限。

b. 二室模型　将机体视为由二个隔室所组成，其中一为中央室，一为外周室。中央室的特点是供血丰富，有大量血液灌注，代谢旺盛，外来化合物的浓度在极短时间即达到平衡。例如血浆、细胞外液、肝、肾、脑和心脏等属于中央室。外周室与此相反，血流缓慢，代谢过程不活跃，外来化合物不易进入，室内浓度需要较长时间才能达到平衡，脂肪组织、皮肤、骨骼和静止状态的肌肉组织皆作为外周室。

在二室模型中，外来化合物进入机体后，并非按一室模型迅速和均匀地分布全身，而是在血浆、体液与组织器官之间逐渐分布，并逐渐达到平衡，应用二室模型可较真实地反映外来化合物在体内的代谢过程。在实际工作中二室模型应用较多。

c. 多室模型　将机体设想为多个隔室，即一个中央室和二个以上外周室。多室模型较二室模型更能真实反

映体内实际情况，但数学处理复杂，应用不如二室模型普遍。随着计算机的普及和应用，数学处理过程可较为简单，多室模型也将在外来化合物的研究中得到一定的应用。

2.3.2. 研究方法

如何确定一种外来化合物代谢过程的性质和类型，是代谢动力学研究中的关键问题。方法是将外来化合物静脉注射或经口入机体，然后在不同时间间隔测定血浆中浓度。根据实验测定结果，先在半对数纸上绘出血浓度-时间曲线，然后判定该曲线的房室类型，并得出相应的动力学函数方程，通过求解即可获得有意义的参数值，借以预示各种途径或多次接触外来化合物时，其在体内的动力学过程。

表1为大鼠一次由静脉注入有机磷农药甲基毒死蜱后，在不同时间测定血液中浓度的结果。然后根据其测定结果绘制血浓度-时间曲线（见图5），借此即可确定甲基毒死蜱在大鼠体内的代谢过程符合二室开放模型，并求得其血浓度 C 随时间 t 变化规律

$$C=105.1e^{-23.2t}+77.9e^{-0.4t} \tag{3}$$

以及其代谢动力学参数。

表1　静脉注射甲基毒死蜱后血中浓度变化

时　间 h	实　测　值 μg/ml	计　算　值① μg/ml
0.02	128.5±39.9	123.2
0.08	93.1±22.8	91.8
0.17	74.7±39.5	74.9
0.25	68.2±35.4	71.0
0.50	64.3±31.5	64.1
1.00	58.2±32.8	52.6
2.00	32.3± 4.8	35.5
4.00	16.2± 6.6	16.2

① 计算值与实测值间 $r=0.9963$。

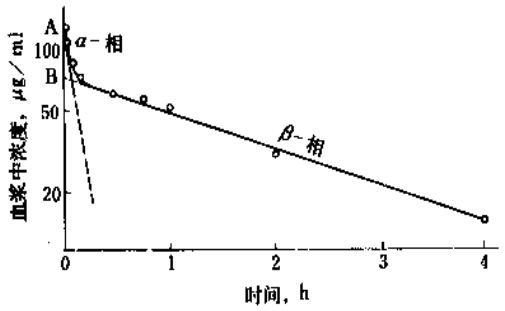


图5　静脉注射甲基毒死蜱后血中浓度变化
A、B为血中浓度变化曲线两条外延线在Y轴上的截距

外来化合物在体内的动态变化有二个阶段，即分布阶段和消除阶段。分布阶段又称分布相或分布时相，也可简称 α-相。消除阶段也称消除相或消除时间，亦可简称 β-相。

一室模型如图6所示。

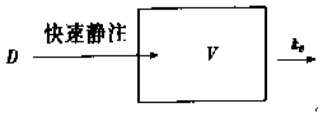


图6　一室模型示意图
D—外来化合物剂量；k_e—消除速率常数；
V—表观分布容积

外来化合物由体内的消除过程为一级反应类型，由室内消除的速率与其在室内浓度（C）成正比，设消除速率常数为 k_e，则在 t 时间，体内外来化合物减少的速率与该时间外来化合物在体内的浓度 C 成正比，则

$$\frac{dC}{dt}=-k_eC \tag{4}$$

将方程（4）积分，则得，

$$C=C_0e^{-k_et} \tag{5}$$

即外来化合物在血浆中的浓度（代表体内的浓度或量）的对数值与时间的关系为直线关系（图7）。dC/dt 表示体内外来化合物的消除速率。消除速率常数 k_e 为单位时间内外来化合物由体内消除的量（即消除速率）与在体内的量（浓度）的比例常数。

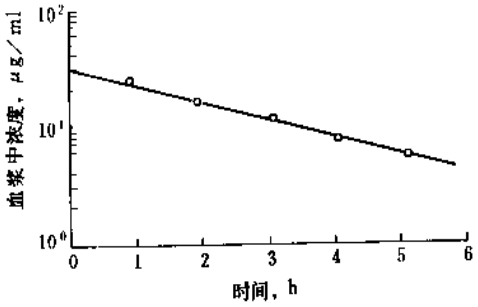


图7　快速静脉注射一室模型浓度与时间的关系

在二室模型中，外来化合物进入机体后，并非迅速均均地分布到全身，而且在血浆（代表中央室）与组织器官（代表外周室）之间逐渐分布，同时由组织向血浆进行反分布，如图8所示。

二室模型中代表中央室的血浆内外来化合物浓度随时间的推移以二次负指数形式递减，外来化合物在分布、反分布和消除过程中皆按一级反应类型进行，即反应速率与浓度成正比。中央室内外来化合物总量的变化等于

上述各种过程的总和。中央室内外来化合物的浓度随时间的变化规律，可以下列方程表示：

$$C=Ae^{-\alpha t}+Be^{-\beta t} \tag{6}$$

方程中系数 A、B 为方程（6）曲线的两条外延线在 Y 轴上的截距，α 和 β 为时间常数，实际是分布相和消除相的速率常数。可由浓度-时间曲线求得（见图5）。

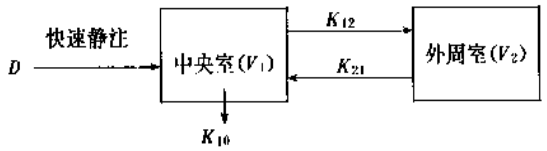


图 8 二室模型示意图

D—外来化合物剂量；K_{12}—外来化合物由中央室向外周室分布速率常数；K_{21}—外来化合物由外周室向中央室分布速率常数（再分布速率常数）；K_{10}—中央室消除速率常数

一般情况下，在毒物代谢动力学中，血液或尿液中浓度的数据，多为一室模型或二室模型。至于三室或多室模型仅具有理论意义。

2.3.3. 常用代谢动力学参数

按照上述方法绘出浓度-时间曲线并确定为一室模型或二室模型后，即可根据所建立的方程，推算出一系列参数。代谢动力学参数可以反映外来化合物在体内进行生物转运的特点。通过这些参数可以阐明外来化合物在体内的量变规律，并可预测此种变化的趋势，有助于深入了解外来化合物对机体的毒性作用。现就常见的几个代谢动力学参数分述如下：

（1）消除速率常数 消除速率常数表示单位时间内外来化合物由体内消除的分数，即消除速率与体内的量的比例常数，单位为时间的倒数。

$$k_e=\frac{\mathrm{d}C/\mathrm{d}t}{C} \tag{7}$$

例如求得 $k_e=0.1\mathrm{h}^{-1}$，表示体内外来化合物每小时约有10%由体内消除。在消除过程中，以血浆中浓度对数值为纵坐标，时间为横坐标，可绘出血浓度-时间曲线，其斜率即为消除速率常数。

（2）生物半减期 生物半减期（$T_{1/2}$）也称代谢半减期，系指机体内某种外来化合物由体内减少一半所需的时间，即外来化合物的浓度（C）减少到相当于初浓度（C_0）的1/2时所需要的时间（t），即为生物半减期（$T_{1/2}$）。

在一室模型中，$T_{1/2}=0.693/k_e$。在二室模型中，则有 $T_{1/2}\alpha$ 和 $T_{1/2}\beta$，分别为：

$$T_{1/2}\alpha=\frac{0.693}{\alpha} \tag{8}$$

$$T_{1/2}\beta=\frac{0.693}{\beta} \tag{9}$$

（3）血液浓度-时间曲线下面积（Area under the curve，AUC）。是外来化合物吸收程度的指标，系指以外来化合物在血浆中浓度与时间作散点图，所绘出曲线下的面积。AUC 表示外来化合物被吸收入血液中的量。在代谢动力学研究中，AUC 是最基本的参数，借此可以计算出其它参数，例如生物利用度等。

计算 AUC 有几种方法，最简单是采用梯形面积法，即先在坐标纸上绘出血浆浓度-时间曲线，然后将曲线下面积分割成若干梯形区间，各区间梯形面积的总和可作为 AUC 近似值。表示 AUC 的单位为 μg·h/ml。

（4）生物利用度 是指外来化合物被吸收进入体循环后的相对量或吸收程度。其广义概念包括吸收程度和吸收速率，狭义概念就表示吸收程度，可用外来化合物经血管外途径输入机体时求得的 AUC 与经静脉注射输入时求得 AUC 的比值来表示。

$$\text{生物利用度}=\frac{\text{经血管外途径输入时的 AUC}}{\text{经静脉注射时的 AUC}}\times 100\% \tag{10}$$

通过对外来化合物的生物利用度进行比较，可有助于了解组织器官与外来化合物的接触程度，因此生物利用度是评价外来化合物毒性作用的重要指标。

（5）表观分布容积 表观分布容积（apparent volume of distribution，Vd）是外来化合物在体内可能分布的范围或程度的估计容积，用来表示外来化合物向血液以外部位分布的能力。Vd 可以理解为外来化合物在体内的量与血液中的量的比例数，并非体内某一解剖生理学概念的空间或分布场所，故称为“表观”。外来化合物在机体内的数量可以输入机体的量来代表。表示 Vd 的单位为 L/kg。

$$Vd=\frac{D(\mathrm{mg/kg})}{C_0(\mathrm{mg/L})} \tag{11}$$

式中 D 为输入或给予机体的外来化合物量（mg/kg），C_0 为血液中外来化合物的初浓度（mg/L）。

表观分布容积可反映外来化合物分布范围的宽窄及其与组织大分子的结合程度。如外来化合物与血浆蛋白大量结合，则进入细胞内的量就相对减少，Vd 值也较小，所以 Vd 值较小，常预示外来化合物的毒性较低。

（6）体内总清除率 体内总清除率（total body clearance，TBCL）。是机体对外来化合物消除速率的一种表示方法。代表单位时间内机体可将外来化合物由体内清除的能力，或单位时间内可由体内清除的量与当时浓度的比。若将机体或某一器官组织做为一个具有一定容积（表观分布容积）的液体房室，并有外来化合物溶于该房室的液体中。根据这一概念，则清除率为单位时间内被清除的含有外来化合物液体的体积，以 ml/min 或 L/h 表示。

在一室模型中，TBLC=$k_e\times Vd$；二室模型中，TBCL=$k_e\times Vd=k_{10}\times Vd_1$，$Vd_1$为外来化合物在中央室的表观分布容积[11~13]。

3. 毒性作用

在一定条件下，对机体造成明显损害作用的外来化合物，通常称为毒物。毒物所造成的损害作用即为毒性作用或称毒作用。毒性作用可由于毒物本身性质、与机体接触的途径和剂量、靶器官及其结构与功能等各种因素的差异而有各种不同的表现。按其性质可分成组织细胞损伤、感官刺激、致敏作用、免疫抑制、行为改变、生育繁殖障碍、引起突变、诱发肿瘤和胎仔畸形等。其中生育繁殖障碍、突变和诱发畸形的影响，不仅涉及接触外来化合物机体本身，还可涉及下一代机体，出现更为深远的影响。

3.1. 感官刺激

主要是外来化合物与机体接触后，对感觉器官造成的损害。此种损害可来自外来化合物对接触部位组织造成的直接刺激或腐蚀；也可由于外来化合物被吸收后，进入全身血液循环，然后对上述感觉器官造成的损害，是外来化合物对机体全身性损伤的一部分。

3.2. 炎症、变性和坏死

有些外来化合物作用于机体，可引起炎症，是机体在细胞和组织水平上的一种反应。炎症反应的具体表现有许多种，主要有充血、增生。

充血是血液循环障碍引起，同时还可以出现渗出。局部血管中的液体和细胞由血管逸出，就引起充血和渗出。

增生是局部组织特别是结缔组织的增生，是一种细胞数量异常增多。

变性是局部细胞组织中物质代谢障碍，造成局部细胞出现的形态改变。变性有很多种，例如浊肿和脂肪变性。蛋白质代谢障碍引起浊肿，也称为混浊肿胀。脂肪变性是脂肪在细胞中沉积，例如四氯化碳可引起肝细胞脂肪变性。

有些外来化合物还可引起坏死。坏死的一般概念是由于外来化合物的不可逆的损害作用引起的一个或多个细胞以及组织器官一部分的死亡。根据坏死的范围及程度不同，可分为局部性的坏死和弥漫性坏死。外来化合物引起的坏死多为局部性坏死。

3.3. 超敏反应和免疫抑制

免疫是机体对外来病原体的一种防御性功能。病原体进入机体后可作为抗原激发机体内特异性免疫机能反应，其中也包括抗体的形成。抗体是机体由于抗原刺激而产生的物质，能与抗原发生特异结合；抗体的本质是免疫球蛋白。

外来化合物对机体免疫功能的影响包括两个方面。一方面是过度的兴奋和诱导，使免疫功能超出正常生理范围。另一方面是对机体免疫功能的抑制，使其降低或消失。有些外来化合物可以做为抗原，在机体内引起免疫反应，如果这种反应过于强烈，超过正常生理范围，即为超敏反应或变态反应。外来化合物引起的超敏反应，在皮肤上最为常见，也称为变态性接触皮炎。

有些外来化合物可以降低机体的免疫功能，称为免疫抑制剂。此种免疫抑制作用可能与肿瘤形成有一定的关系。正常情况下，机体可通过免疫反应，即抗原抗体反应将机体中出现的肿瘤细胞作为抗原加以清除。如免疫功能受到抑制，则肿瘤细胞有可能在体内不断增殖，发展成为肿瘤。

3.4. 行为改变

机体在长期与外来化合物接触中，可出现行为的改变。此种行为改变的出现，往往较一般毒性作用的其它症状为早。行为改变是外来化合物对机体神经生理功能和神经活动的综合表现。

3.5. 其 它

生育繁殖障碍、引起突变、诱发肿瘤和胎仔畸形等都是外来化合物对机体毒性作用的特殊表现。除诱发肿瘤外，其余几种作用不仅影响直接接触外来化合物的机体本身，而且还涉及其后代。

4. 毒性作用机理

外来化合物对机体损害作用机理的探讨是当代毒理学中的核心问题，机理的阐明可有助于对外来化合物的毒性作用采取针对性有效预防措施和治疗方法，具有理论和实践意义。关于外来化合物毒性作用机理的系统研究尚在开始阶段，许多问题尚待深入探讨，但随着毒理学以及整个生命科学的不断发展，毒性作用机理的研究也不断深入，已由整体动物水平的观察，经过组织器官水平和细胞与亚细胞水平，深入到分子水平。根据现在的认识，可将外来化合物毒性作用机理概括为以下几个方面。

4.1. 酶的抑制和诱导

4.1.1. 酶的抑制

有些外来化合物对某些酶的活力具有抑制作用，引起体内正常生理生化过程障碍，出现中毒症状。例如有机磷杀虫剂抑制胆碱酯酶，以致神经肌肉接头处的乙酰胆碱不能进行正常的水解过程，造成聚积，以致出现一系列中毒症状。再有一氧化碳由于与细胞色素氧化酶中Fe^{2+}结合，抑制了该酶的活性，影响组织细胞中氧的供给。

4.1.2. 酶的诱导

机体内某些酶可因某些外来化合物的作用而出现活力增强。此种现象称为酶的诱导。酶诱导作用的机理可能是由于酶活力的增高，也可能是酶的合成数量增加。例如苯巴比妥和滴滴涕等化合物对细胞色素 P-450等微粒体混合功能氧化酶具有诱导作用。具有酶诱导作用的化合物称为酶的诱导物。混合功能氧化酶的诱导对机体可能产生两方面的影响。一方面外来化合物在代谢转化过程中，需要微粒体混合功能氧化酶催化，微粒体酶活力增高，可以加速这些外来化合物的代谢、解毒和排泄，因此对机体有利。另一方面，有一些外来化合物，本身对机体不具有毒性或毒性较低，但经代谢转化形成的代谢物，对机体毒性作用高于外来化合物本身。大部分具有致癌作用的化合物，往往本身不直接致癌，但经微粒体酶催化发生代谢转化后，其代谢物致癌。微粒体酶活力的增强，可使后一类外来化合物对机体毒性作用增高，例如动物经巴比妥诱导，微粒体酶活力增高后，有机磷杀虫剂八甲磷的毒性作用即增强[14]。

4.2. 氧化磷酸化解偶联作用

细胞内能量代谢主要是通过线粒体氧化磷酸化过程。机体摄入营养素的能量，以高能磷酸键形式，在线粒体的腺苷三磷酸（adenosine triphosphate，ATP）中储存。能量储存过程是腺苷二磷酸（adenosine diphosphate，ADP）通过磷酸化接收高能磷酸键形成 ATP 的过程。ADP 合成 ATP 的过程与线粒体内电子传递过程偶联进行，故称为氧化磷酸化过程。通过 ADP 与 ATP 相互转变及其能量交换，细胞可以获得能量。有些外来化合物，例如二硝基酚可干扰高能磷酸键的形成过程，使氧化磷酸化过程中氧化与磷酸化过程分离，不能偶联进行，即解偶联作用，严重干扰细胞的能量代谢。

4.3. 致死合成

有些外来化合物的化学结构与机体内正常酶促反应中的某些底物近似，因此可以参入正常代谢过程，并形成异常的代谢产物。此种代谢产物对另外一种酶可能具有抑制作用，因此细胞内的代谢过程受到破坏，特别是能量代谢过程的破坏，造成细胞死亡，故称为致死合成。例如氟乙酸可在三羧酸循环中取代乙酸，所形成的氟柠檬酸对顺乌头酸酶有抑制作用，而顺乌头酸酶是三羧酸循环中的一个重要催化酶，因此阻断了体内重要能量代谢过程三羧酸循环。

4.4. 生物膜损伤

生物膜可在外来化合物作用下发生损伤。机体内各种化学物，包括外来化合物在体内的生物学作用，都与生物膜有密切关系。生物膜结构或功能的破坏，可使许多重要生理功能受到干扰，严重时可危及生命。

外来化合物可直接干扰生物膜的通透性与流动性和破坏生物膜的结构。关于外来化合物对生物膜结构与功能的破坏与干扰，有不同的解释。目前较为公认的观点是有些外来化合物在体内可产生自由基，自由基可引起生物膜主要组成成分不饱和脂肪酸发生脂质过氧化，以致生物膜结构破坏。例如四氯化碳即可形成三氯甲烷自由基（$\cdot CCl_3$）。

4.5. 外来化合物与受体结合

受体是生物膜上一些生物大分子物质，能通过分子水平的相互作用，选择性地与生物活性物质结合。此种生物活性物质包括激素、神经递质和一些外来化合物等。激素和神经递质的正常生理功能必须通过与受体结合来完成。如有外来化合物与神经递质或激素的受体结合，就会干扰正常生理功能，例如有机磷杀虫剂可与乙酰胆碱受体结合，因而产生毒性作用。

5. 毒性作用影响因素

毒性作用是外来化合物与机体相互作用的综合表现。外来化合物的毒性作用受化合物本身和机体两方面许多因素的影响。

5.1. 化学结构与理化性质

化学结构对化学物的理化性质有决定性的影响。外来化合物的毒性作用与其理化性质又有密切关系。例如脂/水分配系数接近于1的化合物，最容易透过生物膜，所以脂/水分配系数是影响外来化合物在体内的吸收、分布和排泄等生物转运过程的一个重要因素。离解度对毒性作用的影响主要表现在弱有机酸类和弱有机碱类的吸收。在酸性反应的胃液中，弱有机碱类高度离解，因而脂溶性低，不易被吸收；而小肠中的反应趋向碱性，弱有机碱类主要以离解度低的脂溶性形式而存在，所以易被吸收。弱有机酸类与此相反。易被吸收的外来化合物在机体内的毒性作用往往较强。外来化合物的分散度也与毒性作用的强弱有关，分散度大的化合物，易被吸收，其毒性作用较不易吸收的粗颗粒状为高。

基本化学结构相同的一类化合物，如取代基不同，毒性作用的强弱有一定的差异。在烃类化合物中芳香烃毒性作用往往高于脂肪烃类。外来化合物的结构中，如加入卤族元素，可使其分子的极性增强，更易于与酶结合，毒性作用也较强。例如卤代烃类化合物的麻醉作用，随着卤素原子数目的增加而增强。有些外来化合物结构中如引入羟基，毒性往往增强。例如苯引入羟基成为苯酚，苯酚呈弱酸性，易与蛋白质分子的碱性基团结合，使酶的亲合力加强，毒性也增高。

近年来关于化学结构与活性关系的研究，已提出了更为系统和精确的方法，即定量构效关系法[15~17]。主要是先取得化合物的生物活性资料，然后再选定一些有关化学结构和理化性质的参数，建立数学模型，利用有关的方程式可对化合物的生物活性进行预测。此法目前已在药物及药理学中应用，在毒理学范围内尚在初始阶段。再有，在毒理学中有些观察终点仅为“具有某种毒性作用”或“不具有某些毒性作用”，例如“致癌或不致癌”，“致畸或不致畸”等。在“致癌”或“致畸”与“不致癌”或“不致畸”之间，不存在连续性线性关系，所以不采用定量的概念，而仅探讨其结构活性关系。

5.2. 种属、品系和个体差异

各种不同种属（例如大鼠和小鼠）的动物和同一种属动物的各种品系（例如大耳兔和新西兰白兔），在机体结构和功能等多方面并不完全相同。同一外来化合物在不同种属和品系动物的生物转运和生物转化过程也有一定的差异。生物转运和生物转化过程的不同，对毒性作用产生一定的影响。例如苯胺的代谢半减期在小鼠为35min，而在狗为167min，对狗毒性作用相对较强。再有2-乙酰氨基芴在大鼠、小鼠和狗体内生物转化过程中，发生*N*-羟化，并再与内源性硫酸结合形成2-乙酰氨基芴硫酸酯，呈强致癌作用。而在豚鼠不发生*N*-羟化，亦不具致癌作用。

人体通过吸烟摄入多环芳烃类化合物，体内多环芳烃羟化酶可催化其羟化反应，形成具有致癌作用的代谢物。多环芳烃羟化酶活力存在个体差异。人群调查结果表明，在同样大量吸烟情况下，凡多环芳烃羟化酶活力高者，肺癌发病率较高；反之，肺癌发病率较低。

5.3. 年龄和性别

初生和未成年机体的外来化合物代谢酶尚未发育完全。进入老年后代谢酶功能减退。所以一般情况下，外来化合物对幼年或老年个体毒性作用相对较强。但凡在体内经代谢活化才具有毒性的化合物，在幼年和老年个体毒性作用反而较弱。例如有机磷杀虫剂八甲磷在体内经羟化后才具有毒性。如以35mg/kg体重的剂量对不同年龄大鼠灌胃，成年大鼠100%死亡；老年大鼠由于羟化酶活力减弱，形成具有毒性作用的羟化产物较少，仅有20%死亡，初生大鼠不能发生羟化反应，故不出现死亡[18]。

毒性作用还存在雌雄性别差异。一般情况下，雌性动物较雄性动物更为敏感，如苯硫磷的经口急性毒性作用在雌性大鼠较雄性为高，但各种外来化合物并不一致。甲基对硫磷对雌性大鼠和小鼠皆较低[19]。

5.4. 营养状况

合理营养对保证机体健康非常重要，也有利于外来化合物在体内的代谢转化，减少外来化合物的毒性作用。如膳食中含有充足的优良蛋白质、足够的不饱和脂肪酸和磷脂、丰富的维生素A、维生素C、维生素B_2以及钙和铁，可提高机体对外来化合物毒性作用的耐受性。例如饲料中蛋白质含量较低时，西维因、滴滴涕、林丹、二嗪农和灭草隆等化合物对大鼠经口毒性均较蛋白质含量充足时为高[20]。

5.5. 环境因素

生产和生活环境中的温度和湿度对外来化合物的毒性作用也有一定的影响。在高温环境中，血液循环和呼吸加速，体表面毛细血管扩张，所以经皮肤和呼吸道吸收的外来化合物增多，毒性相对增高。高湿环境中，汗液蒸发速度较慢，接触皮肤的外来化合物与皮肤接触的时间延长，毒性作用相对增强。

5.6. 外来化合物的联合作用

人类生活和生产环境中，往往同时有多种外来化合物存在，并与机体接触。多种外来化合物同时或在数分钟内先后与机体接触，所产生的生物学作用与其中任何一种单独分别与机体接触时的生物学作用可完全不同。此种作用称为联合作用。

5.6.1. 类 型

多种外来化合物同时与机体接触所产生的联合作用有时与单独分别作用于机体时并无差异，但往往不太相同，可能较为强烈，也可能相对较弱，主要可分为下列类型。

（1）独立作用 与机体同时接触的各种外来化合物的作用方式、途径、部位和机理各不相同，彼此之间也无影响，与单独分别与机体接触时相同。

（2）相加作用 两种或两种以上外来化合物对机体作用的性质较为近似，或由于化学结构类似，或作用于同一部位或组织。所以它们同时与机体接触时，所产生的生物学作用强度相当于分别作用于机体强度的总和。

（3）协同作用 两种或两种以上外来化合物同时或在数分钟内先后与机体接触，产生生物学作用的强度超过分别单独与机体接触时作用强度的总和。

（4）增效作用 某一种外来化合物（A），单独与机体接触时，对机体不具有毒性。另一种外来化合物（B），对机体具有一定的毒性。如两种化合物同时与机体接触，可使B化合物的毒性大大增强，超过B原有的毒性。例如异丙醇本身对肝脏基本无损害作用，但如与四氯化碳同时被摄入机体，则对肝脏的损害作用超过四氯化碳单独摄入时的损害。有时也可将协同作用与增效作用作为同一类型，不加区分，统称为协同作用或增效作用。

（5）拮抗作用 两种外来化合物同时与机体接触，

其中一种可以干扰另一种化合物的生物学作用，或两种化合物互相干扰，使两种化合物的混合物所表现的生物学作用强度，低于任何一种单独与机体接触时的作用强度。凡能使另一种化学物的生物学作用减弱或消失的化学物，可称为拮抗剂或拮抗物，在毒理学上亦称为解毒剂。

5.6.2. 机 理

由于研究方法的限制，联合作用的机理目前尚未能充分阐明。概括地可以认为是由于一种化合物可使另外一种化合物原有的络合作用、离解作用、与蛋白质结合，对酶的诱导或抑制以及吸收、排泄与代谢转化过程发生了改变。

在协同作用中，可能由于一种化合物能促进另一化学物的吸收或阻止其代谢转化和排泄过程，使毒性增强。

在拮抗作用中，可能由于两种外来化合物在同一生理功能中，具有相反的作用，也可能两种化合物发生化学反应，形成毒性相对较低的产物。两种同时接触机体的化合物可能与同一种受体结合，因此发生竞争作用，致使一种化合物阻断另一种化合物与受体的结合。此外，与机体同时接触的两种化合物中的一种，也可能干扰另一种化合物的生物学作用，使其减弱或消失。

6. 化学物质毒理学安全性评定

为了深入阐明人体可能接触的外来化合物对人体的毒性作用，必须对其进行系统的毒性试验，根据毒性试验的结果，确定此种化学物是否对人体安全无害，才能决定是否正式生产使用，并制定出卫生标准和管理办法。此外，对于中国出口的某些化工产品，也应该提出毒性试验报告；对于进口的某些化工产品，必要时也应进行毒理学安全性评价。各种化工原料、化工助剂、染料、颜料、溶剂、粘合剂、高分子材料及其制品、农药、化妆品、药品、食品添加剂等各种化学品都应该进行试验。再有，可能对食品或环境造成污染的食品污染物或环境污染物，例如有毒金属、有毒气体、霉菌毒素等虽然不存在直接生产使用的问题，但也应进行毒性试验以及毒理学安全性评定，以便彻底阐明其对人体的毒性作用及机理，制定有关卫生标准，提出有效防治措施，保护环境和人民健康。

6.1. 动物毒性试验

动物毒性试验是化学品毒理学安全性评定的主要依据。经过系统动物毒性试验后，还要根据实际生产或使用情况，在有关的接触人群进行健康调查，直接了解化学品对人体的影响，对动物试验结果加以验证。

动物毒性试验主要包括急性毒性试验、蓄积毒性试验、亚慢性和慢性毒性试验、致突变试验、致癌试验、致畸试验、迟发神经毒性试验、皮肤和眼刺激试验、皮肤致敏试验、皮肤光毒反应试验和光变态反应试验及人体激发斑贴试验等，某些环境污染物还应进行鱼类毒性试验。

6.1.1. 试验动物

大鼠（大白鼠）、小鼠（小白鼠）、家兔、豚鼠、狗和猴使用最多。一般要求包括啮齿动物（大鼠或小鼠）和非啮齿动物（狗或猴）。特殊的化学物可能有特殊的要求，例如鸭雏对黄曲霉毒素最为敏感，涉及水污染物时需要用鱼类进行试验。试验动物不仅存在种属差异（例如大鼠和小鼠），在同一种属还有品系之分，常用大鼠就有 wistar 大鼠、spraguc-dawley (S. D.) 大鼠等不同品系。同一次毒性试验或对同一化学物试验结果进行前后对比，应该是种属、品系以及来源相同的动物，年龄也应相近，同一批试验动物的体重个体差异应在20%以内。报告毒性试验结果时必须注明动物种属、品系和来源。不同资料进行比较时，对此也应考虑[21]。

6.1.2. 接触受试化学物的途径和方式

主要有经胃肠道、经呼吸道和经皮肤。在药物毒理学试验中或其它特殊情况下，也可采用注射方式。其基本原则是尽量接近人类实际接触途径和方式[22]。

(1) 经胃肠道接触 也称为经口接触。系将受试化学物混入动物饲料或饮水中，由动物自由摄入。如受试物有特殊气味或味道，动物不欲摄入，也可将受试化学物溶于水或食油中，采用灌胃方式，直接灌入胃中。经胃肠道是最常用的接触途径。凡在实际情况中，可能随食物和饮水经口摄入机体的化学物，都经常采用此种方式，而且尽可能由动物自由摄入，摄入剂量以 mg/kg 体重表示。

(2) 经呼吸道接触 各种大气污染物，包括气体、蒸气、气溶胶、粉尘状化学物或其它可能经呼吸道与人体接触的工业化学品，在毒性试验中都应经呼吸道接触。可分为吸入法和气管注入法。

a. 吸入法 系在一定容器装置内，将受试物按一定浓度与空气混合，由动物在容器内吸入，一般2～4h。吸入法可分为静式或动式；静式吸入是在一定容积染毒柜内加入一定量受试化合物，形成含一定浓度受试物的空气，供动物吸入，达到接触受试物的目的。设备简单，适用于短时间接触。动式吸入是利用机械通风，将混有一定浓度的受试化合物的新鲜空气不断送入染毒柜，可用于较长时间接触，但设备较复杂。吸入法接触的受试物剂量多以 mg/m^3 表示。挥发性液态受试物可按比重折算[23]。

b. 气管注入法 是用注入器械将受试化合物经咽喉直接注入动物气管。适用于挥发性液态受试化合物或粉尘混悬液，多用于肺中毒模型的建立，一般毒性试验中

采用较少。

(3) 经皮肤接触 某些工业化学品和环境污染物，化妆品以及药物可能首先与皮肤接触，并透过皮肤被吸收入机体，甚至有些化学物可透过衣服，再经皮肤而被吸收。可将受试化合物涂擦或滴于动物皮肤上，动物皮肤事先去除被毛。一般要求接触受试化合物的体表面积应不少于总体表面积的10%。动物体表面积计算方法可见有关专著[24]。经皮肤接触受试化合物的剂量按 mg/kg 体重计算，以每平方厘米体表面积接触受试化合物的毫克数表示。

(4) 注射法给予受试化合物 采用静脉、肌肉、皮下和腹腔内注射法，将受试化合物给予动物，在药物毒理学试验中经常采用。

(5) 经水接触受试物 是对水体污染物进行毒性试验中的一种特殊接触方式，多用于鱼类毒性试验。是将一定数量的鱼类在含有一定浓度受试化合物水中放养，使鱼类接触受试化合物。在鱼类急性毒性试验中，观察记录接触受试化合物48h 或96h 内，鱼的死亡数或存活数。同时应进行5～7个不同剂量组。然后按照 LD_{50} 计算方法，求出 TL_{m48} 或 TL_{m96}，还应注明所用鱼类，例如鲤鱼、白鲢等。

6.2. 急性毒性试验

急性毒性系指较高剂量或浓度的化学物一次或在24h 内多次与机体接触造成的损害作用。它是阐明外来化合物毒性作用的最基本试验，根据急性毒性试验结果，可初步了解化学物毒性作用的性质和作用方式。对化学物的毒性作出初步判定，并为进一步深入进行亚慢性、慢性或其它毒性试验提供参考依据。

急性毒性多用 LD_{50} 表示。由于 LD_{50} 可因试验动物种属、品系、性别、年龄和个体差异以及其它实验条件的不同，而存在一定的差异；同一化学物的 LD_{50} 在不同资料来源中，并非完全一致。所以在表示 LD_{50} 时，应尽量注明具体试验条件。

6.2.1. 基本方法

将一系列剂量的受试化合物与几组试验动物接触，然后记录不同剂量组动物死亡数，再按一定统计学方法，计算出预期能使50%动物死亡的剂量。

试验动物多用初成年大鼠或小鼠，即出生后4个月左右，大鼠体重约200g，小鼠体重约20g。雌雄两性同时分别进行。一般设5～7个剂量组，每组大鼠雌雄各6～10只，小鼠各20只。有些 LD_{50} 计算方法按对各组动物数的要求执行。

根据接触受试物途径可分为经口、经呼吸道和经皮肤急性毒性试验。在药物毒理学试验中，如有需要，可测定静脉注射的 LD_{50}。对水体污染物还可测定鱼类 TLm，原则上接触途径应与人体实际接触途径相同，药物应与临床给药途径相同。但为了便于在化学物间进行比较，无论实际使用中为任何接触途径的化合物，都应测定经口 LD_{50}。再有某些化妆品成分毒性较低，经皮接触不易测出 LD_{50}，为便于与其它化学物进行比较，也应测定经口 LD_{50}。

观察指标主要为动物死亡数。同时还应观察动物开始出现中毒症状的时间、主要症状和出现死亡的时间。一般观察记录24h 或48h 内动物死亡数即可，但原则上应观察到已出现典型中毒症状，而未死亡的动物绝大多数已经恢复为止，不作硬性规定。如动物中毒症状出现迟缓，则观察时间应延长。任何情况下，所有存活动物应留养2周，继续观察。

LD_{50} 以及 LC_{50} 的计算方法有很多种，常用的有：①概率单位法中的加权直线回归法，甚为精确，但计算方法复杂。②机率单位图解法，计算方法简便，但精确度较差。③寇氏法，为 G. Kärber 首创，也称面积法。较为精确，计算也较简便，使用最为普遍。要求各剂量组动物数相等，各组剂量呈等比级数或等差级数。④移动平均法，也称霍恩氏因 (H. J. Horn) 法。特点是要求动物数较少，每组大鼠或小鼠5只，共5个组即可进行，较为简便但不够精确，适于对化学物急性毒性作初步了解或预备试验用[25]。

6.2.2. 化学物急性毒性分级

对化学物急性毒性的强弱，常按 LD_{50} 值大小进行粗略分级。常见分级方法见表2～5。

表 2 世界卫生组织 (WHO) 化学物急性毒性分级[26]

	大鼠一次经口 LD_{50} mg/kg 体重	6只大鼠吸入4h，死亡2～4只的 LC_{50}，ppm	家兔经皮肤 LD_{50} mg/kg 体重
极 毒	<1	<10	<5
剧 毒	1～	10～	5～
中等毒	50～	100～	44～
低 毒	500～	1000～	350～
微 毒	5000～	10000～	2180～

表 3 中国农药急性毒性分级暂行标准[27]

	Ⅰ (高毒)	Ⅱ (中毒)	Ⅲ (低毒)
LD_{50}(大鼠，经口)，mg/kg 体重	<50	50～500	>500
LD_{50}(大鼠，经皮)(24h)，mg/kg 体重	<200	200～1000	>1000
LC_{50}(大鼠，吸入)(1h)，g/M³	<2	2～10	>10
鲤鱼 TLm_{48}	<1	1～10	>10

表4 中国工业化学物急性毒性分级[26]

	小鼠一次经口 LD_{50} mg/kg 体重	小鼠吸入 2h LC_{50}, ppm	家兔经皮 LD_{50} mg/kg 体重
剧 毒	<10	<50	<10
高 毒	11～100	51～500	11～50
中等毒	101～1000	501～5000	51～500
低 毒	1001～10000	5001～50000	501～5000
微 毒	>10000	>50000	>5000

表5 外来化合物急性毒性分级[28]

	大鼠经口 LD_{50}, mg/kg 体重
极 毒	<1
剧 毒	1～50
中等毒	51～500
低 毒	501～5000
实际无毒	5001～15000
无 毒	>15000

6.3. 蓄积毒性试验

这是为了解外来化合物在体内贮留积累情况及其对机体损害作用的试验。蓄积毒性的形成是因为外来化合物被吸收进入机体的速度或数量大于由机体消除的速度或数量，以致外来化合物不断在体内累积贮存，达到中毒阈剂量时，即呈现毒性作用。蓄积毒性是亚慢性和慢性毒作用的基础，其基本原则是将低于一次中毒剂量的化学物，多次反复与机体接触，在一定时间后，观察机体呈现的损害作用。常用的方法有蓄积系数法和 20 天蓄积试验法[29,30]。

6.4. 亚慢性和慢性毒性试验

亚慢性毒性作用是在相当动物 1/10 生命期间，反复接触较低剂量外来化合物所引起的损害作用。在动物生命期的 1/10 时间内，使动物反复接触较低剂量外来化合物并对动物可能出现的损害作用进行观察的试验，称为亚慢性毒性试验，在动物绝大部分生命期间或终生，使动物反复接触一种外来化合物，并观察动物可能出现的损害作用，则为慢性毒性试验。

过去文献中，将亚慢性毒性试验称为亚急性毒性试验。目前文献中，偶而有将 7 天、14 天或 21 天毒性试验称为亚急性毒性试验。

亚慢性毒性试验的目的是在急性毒性试验基础上，进一步确定受试化学物对机体损害作用的性质和程度以及靶器官；还将对受试化学物的最大无作用剂量作为初步估计，有利于继续进行慢性毒性试验作出正确实验设计，特别是剂量和观察指标的确定。慢性毒性试验的目的是观察长期接触低剂量外来化合物可能造成损害作用的性质和程度，确定最大无作用剂量，对其安全性作出评定。可为制订外来化合物在空气、土壤、水和食物中的最大容许限量或最大容许浓度以及人体每日容许摄入量提供依据。亚慢性毒性试验和慢性毒性试验的试验方法与观察指标基本相似，但慢性毒性试验进行的时间较长，接触受试物的剂量也较小[31～33]。

6.5. 致突变试验

致突变试验是检验外来化合物是否具有引起机体遗传物质发生突变的试验。突变是生物体的遗传物质出现了突然的结构组成变化，此种可以观察的变化，还具有可以遗传的特点。生物体遗传物质的基础是脱氧核糖核酸 (desoxyribonucleic acid, DNA)，DNA 构成染色体，在染色体上有很多的基因，它们携带有各种遗传信息，决定生物体的遗传性状。

外来化合物引起生物体内发生突变的作用，称为化学致突变作用，凡能引起遗传物质发生突变的化学物质，称为化学致突变物或称致突变原。从毒理学角度，外来化合物引起的突变作用是对机体损害作用的一种表现。

突变本是自然界的正常现象。从生物进化角度，就整个生物群体而言，突变是有利的。如新物种的形成和生物进化都与突变有密切关系。但对大多数生物个体，突变则是有害的。它对体细胞和生殖细胞都可能产生不利影响。突变可发生在生殖细胞，也可发生在体细胞。突变如果发生在生殖细胞，可使其不能与异性生殖细胞结合或引起胚胎早期死亡，出现不育。胚胎如未死亡，出生后可出现先天性遗传疾病。体细胞突变可造成形态或生理功能的缺陷，肿瘤的形成也是体细胞突变的结果。由于目前尚不能在人体控制突变向有利方向进行，因此从毒理学的观点，突变作用被认为是外来化合物对机体损害作用的一种表现。

在毒理学范畴内，突变可分为基因突变和染色体畸变两大类型。基因突变也称点突变，仅为染色体上一个或几个基因发生突变，是基因的化学组成变化，必须用化学或生物学方法来确定。染色体畸变是染色体结构或数目发生异常变化，涉及整个染色体，可用显微镜直接观察。

致突变试验是将受试化合物与一定的生物体接触，然后观察生物体是否发生突变。凡能使生物体发生突变的外来化合物即认为是致突变物。致突变试验中常用的生物体有很多种，例如细菌和酵母等微生物、哺乳动物

细胞株、昆虫（如果蝇）、植物和哺乳动物等。致突变试验可在哺乳动物体内进行，称为体内试验法；也可在体外进行，称为体外试验法。如致突变试验的观察指标是基因突变，称为基因突变试验，观察指标为染色体畸变，则称为染色体畸变试验。凡在生殖细胞进行的致突变试验，称为生殖细胞突变试验，在体细胞进行者，则称为体细胞突变试验。

（1）基因突变　DNA是基因以及染色体的组成部分。它由含氮有机碱类（嘌呤碱类和嘧啶碱类）、脱氧核糖和磷酸组成。参加DNA组成的嘌呤碱类，主要是腺嘌呤和鸟嘌呤，嘧啶碱类主要是胞嘧啶和胸腺嘧啶。这些含氮有机碱在DNA中成对存在，故也称为碱基对[34]。

基因突变的机理有二：①碱基置换，即参与DNA组成的一种嘌呤碱被另一种嘌呤碱所替代，或嘌呤碱类被嘧啶碱类所代替。②移码突变，是DNA分子中插入或丢失一个或几个碱基对引起的突变，造成整个遗传密码顺序发生改变。

（2）染色体畸变　在致突变物作用下，染色体发生结构的破损或数目的异常，DNA分子结构完整性受到严重破坏。程度较基因突变严重，可用显微镜直接观察。

染色体结构异常往往是由于染色体受损后先发生断裂，断下的断片可以重新接到染色体上，也可能不再重接。由于断裂和重接的情况和方式不同，可形成各种染色体畸变。它们是：①缺失，染色体断裂后断片未与断端连接；②重复，断片与另一染色体相接，使染色体增加了片段；③倒位，断片颠倒180°后重新与断端相接；④易位，两条非同源染色体同时断裂，断片相互交换位置后，再与断端连接[35]。

染色体数目异常是染色体数目发生了改变。常用于毒性试验的哺乳动物染色体数目都是二倍体，即每个细胞都具有两套完整的染色体，染色体数目为$2n$，例如大鼠的$2n=42$，小鼠的$2n=40$，人类染色体也是二倍体，即$2n=46$。染色体数目发生畸变时，其数目可出现整倍增加，形成三倍体，人类染色体的数目$3n=69$。三倍以上的称为多倍体。如染色体只增加或减少几条，不再为整倍体，而变成$2n-1$、$2n+2$等等。

致突变试验方法有很多种，最常用的是鼠伤寒沙门氏菌回复突变试验，也称Ames法[36]，类似的有大肠杆菌回复突变试验[37,38]，哺乳动物细胞株正向突变试验[39~41]，此外还有染色体畸变分析[42~45]，哺乳动物骨髓细胞微核试验[46,47]，显性致死突变试验[48]，小鼠精子畸形试验[49~51]，姐妹染色单体互换试验[52~54]，程序外DNA合成试验[55~57]，枯草杆菌DNA修复试验[58,59]，黑腹果蝇性连锁隐性致死试验等[60~62]。到目前为止，尚未能建立一种突变试验方法，可以检出各种突变类型和致突变物。有些方法只能检出基因突变，另外方法只适用于染色体畸变试验。某种方法对某些致突变物敏感，但对另外致突变物不能检出。因此在一种外来化合物的致突变试验中，应该将几种试验方法配套进行，以期望这一套方法能尽量检出多种类型的突变。总的原则应该兼顾体细胞突变和生殖细胞突变；包括基因突变试验和染色体畸变分析；应该进行体内试验，也进行体外试验；要求配套方法中有较为敏感的微生物基因突变试验，也有更能反映人体实际情况的哺乳动物或哺乳动物细胞株试验。一般建议可同时或先后进行下列一套基本方法：①鼠伤寒沙门氏菌回复突变试验（Ames试验），②哺乳动物骨髓细胞微核试验或骨髓细胞染色体畸变分析中的一项，以检出体细胞突变，③大鼠或小鼠显性致死突变试验、精子畸形试验或睾丸生殖细胞染色体畸变分析中的一项，以检出生殖细胞突变。如有需要还可在姐妹染色单体互换试验、程序外DNA合成试验或黑腹果蝇性连锁隐性试验中再选择进行。

6.6. 致癌试验

致癌试验是检验外来化合物及其代谢物是否具有引起机体形成癌以及肿瘤的试验。在慢性毒性试验中，癌或肿瘤的形成也是重要的观察指标，但为了更好地检验外来化合物是否具有诱发肿瘤的作用，还应另外单独进行致癌试验。

机体的细胞不受整个机体的约束和限制，任意增殖，形成危害机体的肿块，即称为肿瘤。根据肿瘤对机体危害的性质，可分为良性肿瘤和恶性肿瘤。组成良性肿瘤的细胞与正常细胞较为近似，生长相对缓慢，肿块外面有包膜，不侵入其它组织，对机体危害相对较小。恶性肿瘤由许多形态和功能异常的细胞组成，生长异常迅速，侵入其它组织。通常将恶性肿瘤称为癌。病理学的概念，癌是细胞恶性增殖形成肿瘤的总称，其中包括：上皮细胞的恶性增殖形成的肿块称为癌；间质细胞的恶性增殖形成的肿块称为肉瘤。在毒理学范畴内，癌具有更广义的概念，包括上皮细胞恶变形成的癌和间质细胞恶变形成的肉瘤。此外，还包括良性肿瘤。因为良性肿瘤可以发生恶性转化成为癌；而且凡能诱发机体形成肿瘤的化学物，既能诱发良性肿瘤，也能诱发恶性肿瘤。目前尚未发现一种化学物，只诱发良性肿瘤，而不诱发恶性肿瘤。所以凡能诱发肿瘤的化学物一律称为致癌物，不论为良性肿瘤或恶性肿瘤。致癌作用的意义可理解为“致肿瘤作用”或称致癌肿作用。在毒理学中，无论诱发良性肿瘤或恶性肿瘤一律作为外来化合物对机体损害作用的一种表现。

6.6.1. 癌的形成过程

癌的形成过程至少包括下列阶段：

（1）引发阶段　即一个或少数正常细胞在引发剂作用下转变成为癌细胞的过程。引发过程的基础是体细胞

发生突变。引发过程是非可逆过程，细胞已经成为癌细胞后不能再回复成为正常细胞。全部引发过程很短，数小时内即可完成。

(2) 促长阶段 在引发阶段形成的癌细胞在促长剂作用下不断生长增殖，最后形成临床上可以检出的瘤块，全部时间很长，约相当于动物生命的1/8～1/4，在人类可长达十数年。

6.6.2. 化学致癌物

具有致癌作用的化学物称为化学致癌物或简称致癌物。X-射线等物理因素也可诱发癌肿，某些生物因素，例如病毒也与致癌作用有关，但化学致癌物是最主要的致癌因素，一般认为80～85%的人类肿瘤系由化学物引起。从不同的角度可将化学致癌物分成下列几类：

(1) 直接致癌物与间接致癌物 不需要经过代谢活化，本身直接具有致癌作用的化学物称为直接致癌物，例如氮芥、环氧乙烷等。本身不直接致癌，必需在机体内经代谢活化，所形成的代谢物才具有致癌作用者称为间接致癌物。大多数化学致癌物为间接致癌物。

(2) 引发剂、促长剂和助致癌物 具有引发作用，能使正常细胞转化成为癌细胞的化学物称为引发剂。促长剂是具有促长作用，能使癌细胞不断增殖的化学物。一种化学物也可能同时具有引发作用和促长作用，则称为完全致癌物；仅具有引发作用或促长作用的化学物称为不完全致癌物。还有些化学物，既不具有引发作用，也不具有促长作用，但对引发作用和促长作用可以增强或促进，此类物质称为助致癌物。如机体只接触引发剂，或只接触促长剂，则不会形成肿瘤。

(3) 前致癌物、终致癌物和近致癌物 凡本身不直接致癌，必需经代谢活化后才具有致癌作用的化学物，称为前致癌物。经代谢活化后具有致癌作用的前致癌物和本身直接具有致癌作用的化学物可统称为终致癌物。在某些情况下，前致癌物在代谢转化过程中形成的中间产物，已具有致癌作用，但代谢转化过程仍在进行，直到最后形成终致癌物，此种具有致癌作用的中间代谢物称为近致癌物。

巴豆油中的巴豆毒醇二酯（或称佛波酯）、苯酚、胆汁酸、糖精都具有促长作用。常见的助致癌物有二氧化硫、乙醇、芘类和十二烷等。

(4) 确实致癌物、可疑致癌物、潜在致癌物 确实致癌物是经动物致癌试验和人群流行病学调查都已证实具有致癌作用的化学物。根据目前掌握的资料约有15～25种左右。凡经动物试验证实有致癌作用，但在人类仅有个别临床报告，大规模人群流行病学调查不能证实的化学物，则称为可疑致癌物，目前认为约有90种左右。潜在致癌物是仅在动物试验中呈现致癌作用，但尚缺乏有关人类的致癌资料[63]。

致癌试验可分为哺乳动物长期致癌试验和短期快速筛检试验[64～66]。

6.7. 致畸试验

致畸试验是利用试验动物检查外来化合物能否通过妊娠母体引起胎儿形态或功能异常的试验[67～70]。

有些外来化合物在动物胚胎发育过程中，通过母体干扰胚胎的细胞分化和器官形成，引起胚胎出现形态结构以及功能异常。此种作用称致畸作用，具有致畸作用的化学物称为致畸物。机体器官形态结构的异常或缺陷称为畸形。具有畸形的胚胎或胎儿称为畸胎。广义的概念则除形态结构异常外，还包括致畸物引起的生理、代谢、免疫以及行为等各种生理功能的缺陷。近年来此种功能缺陷开始受到注意。

外来化合物对哺乳动物生育繁殖功能的不利影响可表现在下列几方面：

(1) 亲代动物生育功能的损害，使受精、妊娠、分娩和授乳过程受到损害，出现异常。

(2) 胚胎毒性作用。有些外来化合物在一定剂量范围内对妊娠雌性动物本身不具有明显毒性作用，但可对胚胎造成损害。主要表现是造成胚胎在发育初期的早期胚胎死亡或胚胎发育过程后期的晚期胚胎死亡。对此种作用通常称为胚胎毒性作用，具体表现为胚胎死亡率增高。

胚胎毒性作用的广义概念，除胚胎死亡外，还有胎儿畸形、生理功能不全和生长发育迟缓等。

(3) 致畸作用。致畸作用是外来化合物对胚胎发育过程损害作用在存活胎儿的表现。哺乳动物由受精卵开始，直到发育成为由母体出生幼仔的全过程，可分几个阶段。其中最后一个阶段是器官发生期，亦称器官形成期，在此阶段胚胎由一个三胚层组成的简单胚胎发育成为具有各个器官系统的胎儿。胚胎在器官发生期与致畸物接触，最易形成畸形。

胚胎与致畸物的接触可因致畸物的种类和胚胎发育阶段的不同而出现各种畸形，在大鼠、小鼠和家兔等啮齿类动物常见的畸形有露脑、脑突出、脑膜突出、单孔鼻、大眼、小眼、唇裂、腭裂、短肢、多趾、少趾、无趾、脊柱裂、脐疝、短尾、螺旋状尾、无尾和肛门闭锁等。

6.8. 繁殖试验

繁殖试验是检验外来化合物对哺乳动物生殖功能损害作用的试验[71]，也称生殖毒性试验。通过繁殖试验可了解外来化合物对动物性腺功能、动情周期、交配行为、受精、妊娠过程、分娩和授乳以及幼仔断奶前后生长发育的影响。繁殖试验中观察指标的重点为：①雌雄动物生育能力及雌性动物受孕情况（受孕率），②雌性动物妊

娠过程（正常妊娠率），③雌性动物分娩过程及幼仔出生情况（出生存活率），如动物分娩功能受到损害，则幼仔常在出生4天内死亡，④授乳哺乳情况（哺育成活率）。以上指标可作为雌性动物生殖功能的综合反映。

6.9. 代谢试验

代谢试验是了解外来化合物在体内吸收、分布、排泄等生物转运过程和转变为代谢物的生物转化过程的试验[72,73]。

试验多选用出生后4个月左右初成年大鼠，每一试验组至少8只，雌雄各半。由于外来化合物在较高剂量和较低剂量与机体接触时，其代谢情况有一定的差别，故低剂量组应略低于最大无作用剂量，高剂量组可以产生轻微中毒，但在完成全部试验过程前，应基本无动物死亡。可按 $1/2LD_{50}$～$3/4LD_{50}$剂量，接触受试化合物的途径可考虑人体实际接触情况，一般采用经口或灌胃，如受试化合物可供静脉注射还可采用静脉注射，以确切了解外来化合物吸收后在体内的动态。

6.10. 迟发神经毒性试验

是检查有机磷化合物或其它外来化合物是否具有迟发神经毒性作用的动物试验[74,75]。某些有机磷化合物与机体接触后，首先引起胆碱酯酶活力抑制造成的动物急性中毒症状，症状消失后8～14天，再次出现一种持久性神经毒性作用，即迟发神经毒性作用。在动物主要表现为弛缓性麻痹或轻瘫，在人类主要表现为坐骨神经麻痹。症状一般由小腿开始，逐渐向大腿和上肢扩展，最后出现脊髓损伤引起运动性共济失调和强直。此外还有食欲丧失等症状。

迟发性神经毒作用具有下列特点：①在胆碱酯酶抑制症状为主的有机磷化合物急性中毒症状消失，动物恢复后8～14天才出现。②毒性作用与胆碱酯酶抑制无关，胆碱酯酶抑制解毒剂阿托品不能起治疗解毒作用。③神经细胞损伤的特点为轴索（或称轴突）退化，并引起继发性脱髓鞘，一般由直径较大的外周神经，例如坐骨神经开始，并再波及腓骨神经以及脊髓，极少波及脑组织。④具有种属差异，人类和成年鸡较为敏感，幼年鸡不甚敏感。

目前已知具有迟发神经毒作用的化合物有对溴磷、三硫磷、苯硫磷、草特磷、壤虫磷等。

在世界卫生组织（WHO）和联合国粮农组织（FAO）已建议将迟发神经毒作用作为毒理学观察指标，许多国家规定有机磷酸酯类和氨基甲酸酯类农药毒性试验中应包括迟发神经毒性试验。

6.11. 皮肤和眼睛刺激试验

许多外来化合物可与人类皮肤密切接触，例如工业毒物、日用化学品和化妆品等。眼睛亦有类似情况。外来化合物经皮肤吸收进入血液循环后可表现全身性毒作用。再有、外来化合物经口、经呼吸道等皮肤以外途径进入机体后，所表现的毒性作用中，也可能包括皮肤和眼睛的症状，例如眼白内障形成、视力障碍等。更重要的是有些外来化合物对皮肤和眼睛有直接刺激作用，还可能引起皮肤过敏反应或称变态反应。所以在外来化合物毒理学安全性评价中，也包括有对皮肤和眼睛的刺激试验和皮肤过敏反应试验。在化妆品和工业毒物的毒性试验中多进行此项试验。

6.11.1. 皮肤刺激试验

皮肤刺激是外来化合物接触皮肤后所引起的皮肤可逆性局部炎症反应。外来化合物在皮肤所造成的不可逆性皮肤组织损伤则称为腐蚀。刺激与腐蚀仅为程度不同的反应。

皮肤刺激试验是检验外来化合物对皮肤是否具有刺激或腐蚀作用的试验。根据试验程序不同可分为急性皮肤刺激试验和多次皮肤刺激试验。

6.11.2. 眼睛刺激试验

眼睛刺激性系指眼球表面接触外来化合物后可能出现的可逆性炎性反应。所呈现的反应如为不可逆性，则为眼睛腐蚀，两者仅有程度之分。

6.12. 皮肤变态反应试验（皮肤致敏试验）

皮肤变态反应是皮肤反复接触某种外来化合物后，产生的特异性免疫反应，亦称为皮肤致敏反应，一般多应用于化妆品和某些工业化学物。皮肤变态反应试验是检验外来化合物是否具有引起皮肤特异性免疫反应的试验，或称皮肤致敏试验[76,77]。凡能引起致敏反应的化学物称为致敏原。机体初次接触致敏原后即可产生特异性免疫反应，当再次与同一化学物接触时，免疫反应可出现异常的增高，即变态反应或称超敏反应。

具有致敏作用的化学物初次与机体接触使其形成特异性免疫反应的过程称为诱发过程或致敏过程。同一化学物再次与机体接触，引起免疫反应异常增高的过程称为激发过程。致敏过程与激发过程之间的时间间隔即为潜伏期。皮肤变态反应的发生与上述整个机体情况相同。

变态反应可分为速发型和迟发型。速发型变态反应在机体再次接触致敏原后数分钟至数小时内即可出现，此后数小时达到高峰。皮肤变态反应不属于此种类型。迟发型亦称延迟型，在过敏反应的免疫病理学分型中属于Ⅳ型。在机体再次接触致敏原后1～4天才出现反应，此后24～48h可达高峰。皮肤变态反应多属迟发型，在人类表现为瘙痒、红斑、丘疹、水疱或大疱。常用试验动

物豚鼠一般仅出现皮肤红斑和水肿。

6.13. 皮肤光变态反应试验和光毒反应试验

皮肤光变态反应是外来化合物在光能参与下引起的皮肤变态反应。光毒反应是通过光能直接使某些外来化合物引起的原发性皮肤反应加强的现象。光毒反应与抗原抗体的免疫机理无关，不同于变态反应和光变态反应。如一种受试化合物与皮肤接触后，无红斑和水肿形成，但经激发处理和紫外线照射后，局部出现红斑和水肿；而且仅接触受试化合物，但未经紫外线照射的对照部位，不出现此种反应，则此种化合物具有引起光变态反应的作用[78~81]。

6.14. 人体激发斑贴试验和试用试验

主要用于化妆品，是在经过各种毒性试验之后，进一步在人体模拟致敏过程，直接观察受试化合物对人体是否具有致敏作用的试验。

激发斑贴是至少选取 25 人，先进行诱发处理，即在受试人员背部或前臂屈侧皮肤上敷贴 5%十二烷基硫酸钠 24h，以加强致敏作用。然后在同一部位敷贴受试化合物，48h 后去除，休息一天。如此重复进行 4 次。最后一次诱发后 14 天，在受试人员上背或前臂屈侧未进行过诱发敷贴处理的部位敷贴受试化合物 48h 进行激发处理。去除受试化合物后立即观察皮肤反应，24、48 和 72h 后继续观察。

人体斑贴试验结果属于轻度致敏原的化妆品，应停止生产和销售。

人体试用试验选定试用者 200 人，按日常使用的部位或在前臂屈侧进行试用。每天 1～2 次，连续进行 30 天以上。每周观察一次，记录试用者的痒、热、刺痛等主观感觉或局部皮肤反应，如脱屑、皲裂、红斑、水肿、丘疹、水疱、痤疮和色素沉着等。如 200 受试者中有 1 人出现上述情况，即可认为受试化合物有皮肤刺激作用或致敏作用，可结合试物试验结果，作出是否安全的结论。

6.15. 安全性毒理学评价中的人群调查

对外来化合物安全性毒理学评价中，除进行各种动物试验外，还应在动物试验基础上对接触此种受试化合物的人群进行健康调查。人群健康调查的目的是直接观察外来化合物对人体可能产生的损害作用，对动物试验结果进行验证。

接触人群的健康状况的调查多在下列情况下进行：①一种外来化合物经过系统动物毒性试验，未观察到损害作用，即可在一定人群范围内试行使用或食用。经过一定试用时间后，应对实际接触过此种受试化合物的人群进行健康调查。②有些环境污染物、食品污染物或工业化学品，有可能在进行动物毒性试验前已实际与某些人群有一定程度的接触。对这些人可以进行健康调查。③在某些外来化合物意外中毒事件中，有一定的人群或个体与外来化合物接触，在抢救或治疗的同时，可对中毒者进行健康调查。④有些外来化合物已经长期使用或食用，已经过系统动物毒性试验并制订卫生标准。但随着毒理学知识的开展和深入，又有了新的认识和考虑，有必要对其毒理学安全性重新评定，除进行动物毒性试验外，也可进行有关人群的健康调查[82]。

6.16. 新药（西药）临床试验

新药的毒理学研究，一直受到各国政府的重视，中国《新药审批办法》等[83,84]规定，新研制的药物在经过药理学和毒理学试验后，还必须进行临床试验（见药品管理）。

临床试验分三期进行，Ⅰ期是对新药在人体进行试验的开始，Ⅱ期则进行对照治疗和扩大对照治疗试验，Ⅲ期是新药试生产后的安全性考察期。

Ⅰ期临床试验应选择经过临床体检无严重心、肺、肾疾患和造血功能障碍的健康人和少数适宜的病人 10～30 人，男女各半，不能在孕妇及儿童进行。但儿科用药有些需要者例外。在此期间应观察人对新药的耐受程度，进行药物代谢试验，确定安全有效的给药方案。

Ⅱ期临床试验又分为第一阶段和第二阶段。第一阶段的目的是在有对照组条件下，详细观察新药的治疗效果、适应症和不良反应。急性疾病可进行数日到两周，慢性疾病持续进行数周至数月。第二阶段是在第一阶段基础上继续在较大范围内对新药进行评价。接受试验病例数应较第一阶段有所增加，一般不少于 300 例，避孕药物要求不少于 1000 例。可能长期服用的药物，在Ⅱ期临床试验中应有累积用药半年至一年的病例 50～100 例。

Ⅲ期临床试验的目的是重点对新药进行社会性观察与评价，了解长期使用新药后可能出现的不良反应，并继续观察新药的治疗效果。

临床试验的目的是就新药的疗效与毒副作用与原有药品进行对比验证。一般在住院病人进行，亦可在门诊病人进行。病例数不少于 100，另设对照组。

根据中国规定，西药的新药可分为五类：①第一类为本国创制的原料药品及其制剂，包括天然药物中提取或合成的新有效单体及其制剂。②第二类为国外已批准生产但尚未列入某一国药典的原料制品及其制剂。③第三类是西药复方制剂、中西药复方制剂。④第四类为天然药物中已知有效单体用合成或半合成方法制取者；国外已批准生产并列入某一国药典的原料药及其制剂；改变剂型或改变给药途径的药品。⑤第五类为增加适应症的药品。第一、二、三类新药应进行临床试验和临床验证。第四、五类可仅进行临床验证。

6.17.* 化学物质安全性毒理学评价程序

人类在生活和生产活动中可能接触多种外来化合物，它们在一定条件下可能对人体具有毒性作用。为此，必须通过各种动物毒性试验对外来化合物进行安全性毒理学评价。为了使外来化合物安全性毒理学评价的结论更为可靠，而且可能在不同外来化合物间进行比较，必须对外来化合物安全性毒理学评价的具体要求有较统一的规定。人类可能接触的外来化合物主要有农药、工业化学物、食品添加剂、食品污染物、环境污染物、药物、化妆品以及日用化学品等。它们虽然都属于外来化合物，具有共同的性质，但与人体接触的具体情况并不相同。所以在毒理学安全性评价中虽然都按统一规定的原则，但也应该结合各自特点，分别提出特殊的要求。很多国家或机构，对不同类型的外来化合物安全性毒理学评价的内容、方法和技术要求分别有明确规定。现介绍其中主要的几种。

6.17.1. 农药毒性试验方法

各国对农药的安全性毒理学评价均比较重视。根据中国的有关规定[85~88]，对农药毒性试验方法的要求是：

(1) 中国首创的新农药一般要求进行4个阶段毒性试验。

第一阶段为急性毒性试验，要求用两种动物，雌雄两种性别，动物接触农药方式为经口、经皮肤和经呼吸道，求出 LD_{50}及 LC_{50}。

第二阶段进行蓄积毒性试验、致突变试验和代谢试验。蓄积毒性试验用雌雄两种性别大鼠，可按蓄积系数法或20天试验法进行。致突变试验应采用 Ames 试验、微核试验或骨髓细胞染色体畸变分析任择一种、显性致死试验或睾丸生殖细胞染色体畸变分析任择一种。代谢试验中应测定受试农药在不同时间的吸收、分布和经尿、粪与胆汁的排泄情况，计算生物半减期等代谢动力学指标；如有条件可进一步进行代谢产物的分离和鉴定。

第三阶段为亚慢性毒性试验阶段，其中包括①在两种性别大鼠进行90天喂养试验，②繁殖试验，③致畸试验。

第四阶段为慢性毒性试验和致癌试验阶段。可用两种性别大鼠或小鼠进行慢性毒性试验并结合进行致癌试验。

(2) 凡仿制的新农药，如在国外已登记使用并有系统可靠的毒理学数据和安全性证据，同时国内生产单位又能证明其仿制的产品在理化性质、纯度和杂质成分及含量均与国外产品一致者，可先进行第一和第二阶段，代谢试验可不进行。如第一和第二阶段试验结果与国外资料一致，可不必再进行第三和第四阶段。

6.17.2. 食品安全性毒理学评价程序

食品中可能出现的外来化合物主要有：①糖精、色素、食品防腐剂、香料等食品添加剂。②可以通过各种环节混入食品的各种污染物，例如农药、有害金属、来自聚合物等食品包装材料和容器的一些污染物。在一定条件下，这些物质可能对人体造成损害作用。所以对食品中可能出现的各种外来化合物必须进行安全性毒理学评价（见食品污染）。

6.17.3. 化妆品安全性评价程序

关于化妆品安全性评价程序和方法中华人民共和国卫生部已于1989年发布，并已列入中华人民共和国国家标准(GB7919—87)。这一程序适用于一切化妆品原料和化妆品产品，共分五个阶段：

第一阶段为急性毒性试验和动物皮肤粘膜试验阶段。包括急性皮肤毒性试验（两种性别成年大鼠、豚鼠或家兔均可）、急性经口毒性试验（两种性别成年小鼠和/或大鼠）、皮肤刺激试验（家兔或豚鼠）、眼睛刺激试验（家兔）、皮肤变态反应试验（白色豚鼠）、皮肤光毒和光变态反应试验（白色豚鼠或白色家兔）。

第二阶段为亚慢性毒性试验和致畸试验阶段。包括亚慢性皮肤毒性试验（成年大鼠、家兔或豚鼠，观察90天）、亚慢性经口毒性试验（雌雄两种性别大鼠，观察90天）和致畸试验（大鼠、小鼠或家兔）。

第三阶段为致突变试验和短期生物筛检致癌试验阶段，主要进行 Ames 试验、哺乳动物细胞染色体畸变分析和姐妹染色单体互换体外试验(中国地鼠卵巢 CHO 细胞株)、哺乳动物骨髓细胞染色体畸变分析(成年小鼠或大鼠)、动物骨髓细胞微核试验（小鼠）和小鼠精子畸形试验。

第四阶段为慢性毒性试验和致癌试验阶段。包括经口或经皮肤慢性毒性试验（雌雄两性大鼠，观察6～12个月）和致癌试验。致癌试验中可采用经口或经皮肤接触受试化合物，可用雌雄两性初断奶的大鼠和小鼠两种啮齿动物。至少进行6个月，甚至1年。如用皮肤涂抹诱发肿瘤，小鼠和家兔的皮肤更为敏感。小鼠观察18个月，大鼠24个月。每组至少雌雄各25～50只，试验结束时存活动物不能少于50%。

第五阶段进行人体激发斑贴试验和试用试验。

6.17.4. 药物毒理学试验和临床试验

为了加强对药品的监督管理，保证药品质量和增进疗效，中国已制定《中华人民共和国药品管理法》《新药审批办法》等，对新药的毒理学试验和临床试验提出了规定和要求。

在毒理研究部分中，对全身性用药要求进行动物毒

性试验和动物长期毒性试验。长期毒性试验至少包括两种动物（啮齿动物和非啮齿动物），观察时间必须为临床试验给药期的3～4倍，临床试验为1～2天者，毒性试验进行2周，7天者进行4周，30天者12周，30天以上者长期毒性试验至少应进行半年。对局部用药应先进行局部吸收试验，其中皮肤用药应进行完整皮肤和破损皮肤试验以及皮肤致敏试验。滴鼻剂和吸入剂应进行呼吸道（包括肺部）的局部刺激性和毒性试验。滴眼剂应进行眼睛刺激试验。局部作用于直肠或阴道的制剂应进行作用部位的刺激试验和局部毒性试验。

除上述试验外，全身用药和局部用药都应进行Ames试验、哺乳动物培养细胞（即细胞株）染色体畸变试验、啮齿动物微核试验、啮齿动物显性致死试验、生殖毒性试验（繁殖试验）、致畸试验、致癌试验、围产期毒性试验和药物依赖性试验。

围产期试验系在受孕大鼠、小鼠或家兔进行。在妊娠后期及整个授乳期给予受试药物，然后在雌性动物分娩后，观察记录下一代动物直到成年。主要观察分娩后仔代动物存活和生长发育情况，包括行为、生殖功能及其它异常症状。

药物依赖性试验要求在一种啮齿动物（小鼠或大鼠）和一种非啮齿类动物（猴）进行，可采用直接法或间接法。①直接法，每日至少给药二次，剂量递增至最大耐受量，且不出现中毒症状。连续给药至少3个月，然后停止给药，观察断药后是否出现戒断症状。戒断症状是某些已成瘾的药物突然禁戒后出现的症状。②替代法，每日给予能产生依赖性的经典药物，即镇静药以吗啡为代表，镇静催眠药以巴比妥或苯巴比妥为代表。在停止给药并根据戒断症状确定已形成依赖性后，再给予受试药物，观察受试药物能否替代经典药物，使动物不出现戒断症状。借此可间接确定受试药物是否存在依赖性。

新药经过药理学试验、毒理学试验后可进行临床试验。

6.17.5. 工业化学物安全性毒理学评定

工业化学物种类很多，而且与人体接触的剂量或浓度相对较高，具有一定的毒理学特点，所以也应该参照有关外来化合物安全性毒理学评价的原则，结合工业化学物的特点，作出规定。此项工作中国有关部门正在进行。不久将来将正式颁布执行。华东区域劳动卫生职业病防治中曾于1987年提出《工业化学物质毒理学评价程序（草案）》的建议，可供参考[32]。

参考文献

[1] 杨树勤主编，《中国医学百科全书·医学统计学》，82页，196～205页，上海科学技术出版社，上海，1985年。

[2] 于守洋，“食品中外来化合物的食品卫生标准制订”，载于《中国医学百科全书·营养与食品卫生学》（刘毓谷主编），161～162页，上海科学技术出版社，上海，1988年。

[3] Guthrie F. E. et al, “Absorption and Distribution of Toxicants”, in Hodgson E., Levi, P. E. (eds), “A Textbook of Modern Toxicology”, pp. 23～50, Elsevier, New York, 1987.

[4] Lee D. H. K., “Handbook of Physiology, Section 9, Reactions to Environmental Agents”, pp. 213～232, pp. 243～284, American Physiological Society, Bethesda, 1977.

[5] 同[4], pp. 299～322.

[6] 同[3], pp. 30～46.

[7] Guthrie, F. E. et al, “Elimination of Toxicants”, in Hodgson E., Levi, P. E. (eds), “A Textbook of Modern Toxicology”, pp. 123～131, Ekerier, New York, 1987.

[8] 刘毓谷主编，《卫生毒理学基础》，13～39页，人民卫生出版社，北京，1987年。

[9] Hodgson, E., “Metabolism of Toxicants”, in Hodgson, E., Levi, P. E. (eds)., “A Textbook of Modern Toxicology”, pp. 51～84, Elsevier, New York, 1987.

[10] Bonse, G. et al, “Biotransformationen Organischer Fremdsubstanzen”, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1978.

[11] 刘昌孝、刘定远编著，《药物动力学概论》，中国学术出版社，北京，1984年。

[12] Bourne, D. W. A. et al, “Pharmacokinetics for the Nonmathematical”, MTB press, Lancaster, 1986.

[13] Knorre, W. A., “Pharmakokinetik, Theoretische Grundlagen und Praktische Anwendungen”, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig/Weisbaden, 1979.

[14] 韦兰·J. 小海斯著，陈炎盘、夏世钧等译，《农药毒理学各论》，423页，化学工业出版社，北京，1990年。

[15] （日）结构-活性关系座谈会编，徐景达等译，《药物结构与活性的关系》，32～164页，人民卫生出版社，北京，1987年。

[16] Golberg, L. (ed.), “Structure-Activity Correlation as a Predictive Tool in Toxicology: Fundamentals, Methods and Applications”, Hemisphere, Washington D. C., 1983.

[17] 解天民，环境化学，5(2)，1(1986)。

[18] 张铣，“外来化合物毒作用的决定因素和影响因素”，载于《卫生毒理学基础》（刘毓谷主编），62页，人民卫生出版社，北京，1987年。

[19] 同[14]，427页，341页。

[20] 同[18]，64页。

[21] 李寿祺主编，《卫生毒理学基本原理和方法》，69～71页，四川科学技术出版社，成都，1987年。

[22] 湖南医学院卫生学教研组编，《卫生毒理学实验方法》，44～94页，人民卫生出版社，北京，1979年。

[23] 张铣，“急性毒作用及试验方法”，载于《卫生毒理学基础》（刘毓谷主编），77页，人民卫生出版社，北京，1987年。

[24] GB 7919－87，《化妆品安全性评价程序和方法》，24页，

附录A,中国标准出版社,北京,1988年。
[25] 杨树勤主编,《中国医学百科全书·医学统计学》,196～206页,上海科学技术出版社,上海,1985年。
[26] 同[23],89页。
[27] 《农药登记规定实施细则》,(农牧渔业部(82)农(农)字第72号文件,1982年9月)。
[28] 《食品安全性毒理学评价程序(试行)》(中华人民共和国卫生部(85)卫防字第78号文件,1985年12月1号)。
[29] 同[22],134～137页。
[30] 《食品安全性毒理学评价程序(试行)》(中华人民共和国卫生部(85)卫防字第78号文件,1985年12月1日),附件3,1984年修订。
[31] 胡渝华,"染毒方法",载于《卫生毒理学基本原理和方法》(李寿祺主编),359～370页,四川科学技术出版社,成都,1987年。
[32] 华东区域劳动卫生职业病防治中心,"工业化学物质毒理学评价程序(草案)",劳动医学,(2),61～65(1987)。
[33] 《新药(西药)审批办法》(中华人民共和国卫生部(85)卫药字第43号文件,1985年7月1日),附件5,"新药药理、毒理研究的技术要求"。
[34] 梁之彦主编,《生理化学》上册,113页,上海科学技术出版社,上海,1985年。
[35] 李璞主编《医用生物学》,第2版,166～169页,人民卫生出版社,北京,1982年。
[36] Ames,B. N.,"Revised Methods for the Salmonella Mutagenicity Test",in Kilbey,B. J. et al(eds),"Handbook of Mutagenicity Test Procedures",2nd ed.,pp. 93～140,Elsevier,Amsterdam,1984.
[37] 宋晓鹏,"大肠杆菌回复试验",载于《卫生毒理学基本原理和方法》(李寿祺主编),423～427页,四川科学技术出版社,成都,1987年。
[38] Green,M. H. L.,"Mutagen Testing Using Trp^{++} Reversion in Escherichia coli",in Kilbey,B. J. et al. (eds),"Handbook of Mutagenicity Test Procedures",2nd ed.,pp. 161～187,Elsevier,Amsterdam,1984.
[39] Jenssen,D.,"A Quantitative Test for Mutagenicity in V79 Chinese Hamster Cells",in Kilbey,B. J. et al. (eds),in "Handbook of Mutagenicity Test Procedures",2nd ed.,pp. 269～290,Elsevier,Amsterdam,1984.
[40] Brusick D. J.,"Principles of Genetic Toxicology",pp. 204～211,Plenum Press,New York,1980.
[41] Turner,N. T.,"Procedures for the L5178Y/TK$^{+/-}$→TK$^{-/-}$Mouse Lymphoma Cell Mutagenicity Assay",in Kilbey et al. (eds),"Handbook of Mutagenicity Test Procedures",2nd ed. pp. 239～268,Elsevier,Amsterdam,1984.
[42] 同[27],附件4－2。
[43] 同[27],附件4－5。
[44] 同[27],附件4－7。
[45] 胡渝华,"体外培养的人淋巴细胞染色体分析",载于《卫生毒理学基本原理和方法》(李寿祺主编),446～449页,四川科学技术出版社,成都,1987年。
[46] 同[37],pp. 245～248。
[47] 唐璞,"体内微核试验",载于《卫生毒理学基本原理和方法》(李寿祺主编),459～460页,四川科学技术出版社,成都,1987年。
[48] Bateman,A. J.,"The Dominant Lethal Assay in the Male Mouse",in Kilbey,B. J. et al. (eds),"Handbook of Mutagenicity Test Procedures",2nd ed.,pp. 471～483,Elsevier,Amsterdam,1984.
[49] Wyrobek,A. J.,"Sperm Morphology Testing in Mice",in Kilbey,B. J. et al. (eds),"Handbook of Mutagenicity Test Procedures",2nd ed.,pp. 740～741,Elsevier,Amsterdam,1984.
[50] 戴维·布鲁西克著,吕群等译,《遗传毒理学原理》,246页,复旦大学出版社,上海,1987年。
[51] 同[27],附件4－4。
[52] 同[27],附件4－7。
[53] 同[37],pp. 215～219。
[54] Speit,G.,*Zeitschrift der Gesellschaft f. Umwelt-Mutationsforschung e. V.*,4(3～4),14～16(Dez. 1990).
[55] 同[37],pp. 224～228。
[56] 同[27],附件4－9。
[57] 同[27],附件4－10。
[58] 同[21],137页,462～467页。
[59] Kada,T.,"Bacillus Subtilis Repair Test",in Kilbey,B. T. et al. (eds),"Handbook of Mutagenicity Test Procedures",2nd ed.,pp. 13～32,Elsevier,Amsterdan,1984.
[60] 同[37],pp. 262～266.
[61] 董奇男,"果蝇伴性隐性致死试验",载于《卫生毒理学基本原理和方法》(李寿祺主编),436～440页,四川科学技术出版社,成都,1987年。
[62] 同[37],pp. 254～262。
[63] James R. C. et al,"Carcinogenesis",in"Industrial Toxicology,Safety and Health Application in the Workplace",Williams P. L. et al. (eds),pp. 301～342,Van Nostrand Reinhold,New York,1985,转引自"卫生毒理学基本原理和方法》(李寿祺主编)160～161页,四川科学技术出版社,成都,1987年。
[64] Robens J. F. et al,"Methods in Testing for Carcinogenicity",in Hayes A. W. (ed.),Principles and Methods of Toxicology,2nd Ed. pp. 79～105,Raven Press,New York,1982.
[65] Ames B. N.,McCann J.,*Cancer Res.*,41,4192～4196,1981.
[66] Purchase I. F. H. (1978),转引自"卫生毒理学基本原理和方法》(李寿祺主编),160～161页,四川科学技术出版社,成都,1987年。
[67] 同[8],189页。
[68] 同[27],附件5－2。

[69] Manson, J. M. et al, "Teratology Test Methods for Laboratory Animals", in Hayes, A. W. (ed), "Principles and Methods of Toxicology", 2nd ed. pp. 141～184, Raven Press, New York, 1982.
[70] Harbison R. D., "Teratogens", in Doull, J. et al. (eds), "Casarett and Doull's Toxicology", 2nd ed., pp. 158～178, MacMillan, New York, 1980.
[71] 同[8], 146～159页。
[72] 同[27], 附件5－4。
[73] 刘毓谷, 宋瑞昆主编,《环境毒理学》, 第二版, 122～123页, 同济医科大学, 武汉, 1987年。
[74] 同[70], 119～122页。
[75] Abou-Donia, M. B., "Organophosphorus Ester-Induced Delayed Neurotoxicity", *Ann. Rev. Pharmacol, Toxicol.*, **21**, 511～548, (1981).
[76] 广西医学院微生物学教研组主编,《英汉免疫学辞典》, 11页, 广西人民出版社, 南宁, 1979年。
[77] GB 7919－87,《化妆品安全性评价程序和方法》, 7页, 1987年5月28日发布。
[78] 同[77]。
[79] 同[74], 141～148页。
[80] 同[61], pp. 209～222.
[81] Hodgsen, E., Levi, P. E., "A Textbook of Modern Toxicology", pp. 243～244, Elsevier, New York, 1987.
[82] 顾学箕主编,《中国医学百科全书·毒理学》, 52页, 上海科学技术出版社, 上海, 1988年。
[83]《新药审批办法》(卫生部(85)卫药字第43号文件), 北京, 1985年。
[84] 中华人民共和国卫生部,《新药审批管理的若干补充规定》, 北京, 1988年。
[85] 中华人民共和国农业部、林业部、化学工业部、卫生部、商业部、国务院环境保护领导小组,《农药登记规定》((82)农业保字第10号文件), 北京, 1982年。
[86] 中华人民共和国农牧渔业部,《农药登记规定实施细则》(中国农牧渔业部(82)农(农)字第72号文件), 北京, 1982年。
[87] 中华人民共和国农牧渔业部,《农药登记评审委员会第二次全体会议纪要》, 附件9"国内外新农药毒性试验的要求"(农牧渔业部(84)农(农)字第24号文件), 北京, 1984年。
[88] 农业部农药检定所,《化学农药对环境安全评价试验准则》, 北京, 1990年。

基本参考文献

1. Hodgson, E., Levi, P. E., "A Textbook of Modern Toxicology", Elsevier, New York, 1987.
2. Doull, J. et al. (eds), "Casarett and Doull's Toxicology", Macmillan, New York, 1980.
3. Hayes, A. W., "Principles and Methods of Toxicology", Raven Press, New York, 1982.
4. Bruin, A. D., "Biochemical Toxicology of Environmental Agents", Elsevier, New York, 1976.
5. Kilbey, B. J., et al. (eds), "Handbook of Mutagenicity Test Procedures", 2nd ed., Elsevier, New York, 1984.
6. Chambers, P. L. et al. (eds), "Biological Monitoring of Exposure and the Subcellulat Level to Toxic Substances", Springer-Verlag, Berlin, 1989.
7. Bonse, G. et al., "Biotransformationen Organischer Fremd substanzen", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1978.
8. Snell, K., Mullock, B., "Biochemical Toxicology, A Practical Approach", IRL Press, Oxford, 1987.
9. Knorre, W. A., "Pharmakokinetik, Theoretische Grundlagen und Praktische Anwendungen", Friedr. Vieweg und Sohn, Braunschweig/Weisbaden, 1979.
10. Bourne, D. W. A. et al., "Pharmacokinetics for the Non mathematical", MTP Press Lancaster, 1986.
11. Mottet, N. K., "Environmental Pathology", Oxford University Press, New York, 1985.
12. 李寿祺主编,《卫生毒理学:基本原理和方法》, 四川科学技术出版社, 成都, 1987年。
13. 刘毓谷主编,《卫生毒理学基础》, 人民卫生出版社, 北京, 1987年。
14. 刘毓谷、宋瑞昆主编,《环境毒理学》, 同济医科大学, 武汉, 1987年。
15. 阎雷生主编,《化学品测试准则》, 化学工业出版社, 北京, 1990年。

dushafen

毒杀芬 Toxaphene

见杀虫剂。

duzhongshi

毒重石 Witherite

见钡和钡化合物。

dujushi
独居石 Monazite 见铈和铈化合物;钍和钍化合物。

duanganjunlaotai
短杆菌酪酞 Tyrocidine 见抗生素。

duianjibenhuangsuan
对氨基苯磺酸 Sulfanilic acid 见磺化;苯胺及其衍生物。

duiben'erjiasuan
对苯二甲酸 Terephthalic acid 见苯二甲酸及其它苯多羧酸。

duojiajiben

多甲基苯　Polymethyl Benzenes

凌雅君　化学工业部北京化工研究院

1. **概述** …… 729
2. **性质** …… 730
2.1. 物理性质 …… 730
2.2. 化学性质 …… 730
2.2.1. 取代反应 …… 730
2.2.2. 氧化反应 …… 732
2.2.3. 对 $HF-BF_3$ 酸络合物的相对碱性 …… 732
3. **生产方法** …… 732
3.1. 从重芳烃中分离 …… 732
3.2. C_9 和 C_{10} 异构体互相转换 …… 735
3.2.1. 均三甲苯的生产 …… 735
3.2.2. 均四甲苯的生产 …… 735
3.2.3. 从偏三甲苯生产均三甲苯和均四甲苯 … 737
3.3. 烃化反应 …… 737
3.4. 其它合成方法 …… 737
4. **产品规格与分析方法** …… 737
4.1. 产品规格 …… 737
4.2. 分析方法 …… 737
5. **毒性** …… 737
6. **用途** …… 738
6.1. 偏三甲苯 …… 738
6.2. 均三甲苯 …… 738
6.3. 连三甲苯 …… 738
6.4. 均四甲苯 …… 738
7. **衍生物** …… 738
7.1. 偏苯三酸酐 …… 739
7.2. 均苯四酐 …… 739
7.3. 均苯三酸 …… 739
7.4. 其它酸和酸酐 …… 739
参考文献 …… 739

1. 概　述

多甲基苯（或简称多甲苯），是在苯环上有3～6个取代甲基的芳香化合物，包括三甲基苯（简称三甲苯）的三个异构体，四甲基苯（简称四甲苯）的三个异构体，五甲基苯（简称五甲苯）和六甲基苯（简称六甲苯）。它们的名称、结构式和分子量等见表1[1,2]。

多甲基苯的开发和利用，较三苯（苯、甲苯和二甲苯）晚很多年。在60年代以前，大部分 C_9 芳烃用于甲苯歧化和烷基转移生产二甲苯。1960年，美国从重整产物中分离出偏三甲苯，才开始多甲基苯的工业生产[4]。目前，在八种多甲苯中，仅三种三甲苯异构体和均四甲苯有工业用途[1,2]，是生产高温树脂，特种涂料，增塑剂和固化剂等的中间产物。由于多甲苯的甲基很活泼，有高选择性和高反应速度，在工业上受到重视[2]。

三甲苯和四甲苯主要是从 C_9 和 C_{10} 石油芳烃即重芳烃，经过精馏，结晶等处理分离出来的。重芳烃是催化重整，石油馏分裂解生产乙烯和催化裂化的副产或联产物，也可能是 C_8 芳烃歧化的副产[1,4~7]。重芳烃产率约占催化重整进料的3～4%，年产300kt的催化重整装置，可生产重芳烃10kt[3]。

三甲苯和四甲苯可以通过歧化和异构化互相转化；例如，偏三甲苯异构成均三甲苯和连三甲苯；三甲苯混合异构物歧化成均四甲苯[1,4,5,6]。

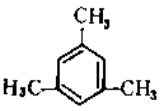
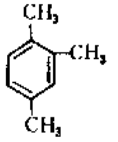
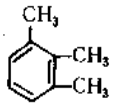
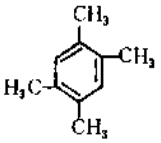
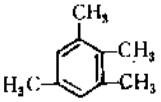
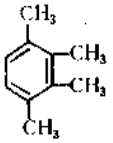
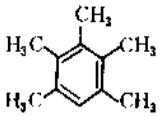
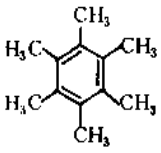
多甲苯还可以通过烃化制备；例如偏三甲苯能烃化成均四甲苯、偏四甲苯、连四甲苯和五甲苯[1]。

高纯度的三甲苯可通过合成方法制备[8]。

中国近二十年来在多甲苯的科研、生产和利用方面取得了相当大的进展。在70年代就建成了从重芳烃中分离偏三甲苯的装置，年生产能力为1200t。从重整芳烃中分离均三甲苯和均四甲苯也进行了大量技术开发工作并建有生产装置。

在多甲苯的利用方面开展了偏三甲苯液相氧化制偏苯三酸酐的研究工作，在哈尔滨化工五厂和无锡锡北树

表1 多甲基苯的名称和结构式

序号	通用名	IUPAC 名	别　名	结构式	分子式	分子量	CAS登录号
1	均三甲苯 Mesitylene	1,3,5-三甲苯 1,3,5-trimethylbenzene	莱		C_9H_{12}	120.19	[108-67-8]
2	偏三甲苯 pseudocumene	1,2,4-三甲苯 1,2,4-trimethylbenzene	假异丙基苯 假枯烯		C_9H_{12}	120.19	[95-63-6]
3	连三甲苯 hemimellitene	1,2,3-三甲苯 1,2,3-trimethylbenzene	半　莱		C_9H_{12}	120.19	[526-73-8]
4	均四甲苯 durene	1,2,4,5-四甲苯 1,2,4,5-tetramethylbenzene	杜　烯		$C_{10}H_{14}$	134.21	[95-93-2]
5	偏四甲苯 isodurene	1,2,3,5-四甲苯 1,2,3,5-tetramethylbenzene	异杜烯		$C_{10}H_{14}$	134.21	[527-53-7]
6	连四甲苯 prehnitene	1,2,3,4-四甲苯 1,2,3,4-tetramethylbenzene			$C_{10}H_{14}$	134.21	[488-23-3]
7	五甲苯 pentamethylbenzene	1,2,3,4,5-五甲苯 1,2,3,4,5-pentamethylbenzene			$C_{11}H_{16}$	148.24	[700-12-9]
8	六甲苯 hexamethylbenzene mellitene	1,2,3,4,5,6-六甲苯 1,2,3,4,5,6-hexamethylbenzene			$C_{12}H_{18}$	162.26	[87-85-4]

脂厂建成生产装置。均三甲苯用于制造均三甲苯胺的技术也已开发成功。均三甲苯制造活性染料、抗氧剂和均苯三酸；均四甲苯制造均苯四甲酸二酐等技术也在开发和研究中。

2. 性　质

2.1. 物理性质[1]

多甲苯的物理性质见表2。

2.2. 化学性质[1]

2.2.1. 取代反应

由于多甲苯的苯环被取代的甲基活化，所以反应速度较低分子同系物（苯、甲苯、二甲苯）都显著提高（除个别例外）（见表3）。从表4可见，多甲苯反应速度（亲电子取代作用）为苯的7.6倍至约607000倍[1]。

多甲苯的取代反应包括烃化、硝化、氯化、磺化等，反应基团进入苯环上取代基的邻位及对位。

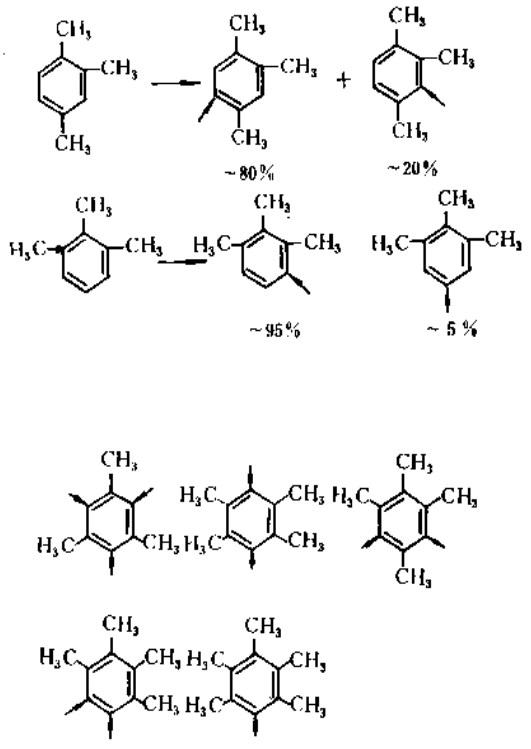
均三甲苯，三个四甲苯，不论是单取代反应还是二取代反应，都只能得到一种异构体。

表2　多甲苯纯品的物理性质[1,2,6]

性　质	均三甲苯	偏三甲苯	连三甲苯	均四甲苯	偏四甲苯	连四甲苯	五甲基苯	六甲基苯
沸点，℃	164.72	169.35	176.08	196.80	198.00	205.04	231.8	263.8
闪点，℃	43.0	46.0	51.0	67.0	68.0	73.0	93.3	
相对密度，d_4^{20}	0.8652	0.8758	0.8944	0.889	0.8899	0.9053	0.921 ($d_{15.6}^{15.6}$)	
凝固点，℃	−44.72	−43.80	−25.375	+79.24	23.685	−6.25	+54.3	+165.5
折射率，n_D^{20}	1.4991	1.5048	1.5139	1.5120	1.5125	1.5201	1.525 (d_D^{25})	
沸点时的蒸发热，kJ/mol	39.0	39.2	40.0	45.5	43.8	45.0	45.1	48.2
生成热（25℃，液体），kJ/mol	−63.52	−61.86	−58.63	−98.66	−98.49	−96.40	−135.1	−171.5
自由能（25℃，液体），kJ/mol	103.89	102.35	107.44					
介电常数（20℃）		2.383	2.636				2.332	
摩尔热容（C_p，液体，25℃）kJ/（mol·K）	200.5	214.9	216.4		240.7	238.3		
表面张力（20℃），mN/m	28.83	29.71	31.27		33.51	35.81		

表3　多甲苯的反应速度

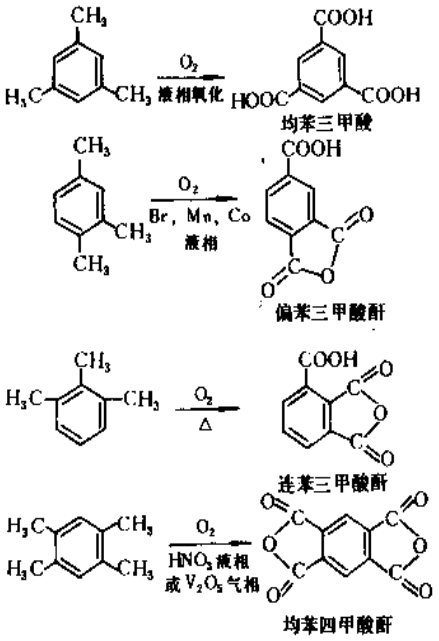
反应条件	反　应			
	磺酰化	酰　化	氯甲基化	苯环氯化
试　剂	苯磺酰氯	苯甲酰氯	氯甲基甲醚	氯
溶　剂	硝基苯	硝基苯	乙酸	乙酸
催化剂	$AlCl_3$	$AlCl_3$	无	无
温度，℃	25	25	65	25
多甲苯相对反应速度				
苯	1.0	1.0	1.0	1.0
甲苯	9	150		95
邻二甲苯	18	1360		1140
间二甲苯	22	3910	24	48700
对二甲苯	19	140		570
偏三甲苯	31	7600	46	
均三甲苯	30	125000	600	
连三甲苯	27	13300		
均四甲苯	8	11000		607200
偏四甲苯		212000		
连四甲苯		35500	850	
五甲基苯	25	139000		



注：箭头表示反应基团进入苯环相关位置

2.2.2. 氧化反应[1]

三甲苯和四甲苯能氧化成相应的酸或酸酐，是重要的化工原料。



2.2.3. 对 HF-BF_3 酸络合物的相对碱性[1]

多甲苯对 HF-BF_3 的相对碱性见表 4[1]。

表 4　多甲苯对 HF-BF_3 酸络合物的相对碱性

多甲苯	苯环上甲基的位置	1,3 位置上甲基的成对数	相对碱性(以对二甲苯为 1)
邻二甲苯	1,2	0	3
对二甲苯	1,4	0	1
间二甲苯	1,3	1	9
连三甲苯	1,2,3	1	~18
偏三甲苯	1,2,4	1	18
均三甲苯	1,3,5	3	1400
连四甲苯	1,2,3,4	2	85
均四甲苯	1,2,4,5	2	60
偏四甲苯	1,2,3,5	3	2800
五甲苯	1,2,3,4,5	4	4350
六甲苯	1,2,3,4,5,6	6	44500

从表 4 可见，苯环上甲基数增加，碱性增加；1,3 位置上的甲基数也影响碱性。

日本和美国利用二甲苯异构体对 HF-BF_3 酸络合物相对碱性的差异，分离出高纯度间二甲苯，并已建厂。基于相同的原理，也能从重芳烃中分离出高纯度的均三甲苯和偏四甲苯。

3. 生产方法

3.1. 从重芳烃中分离[4]

(1) 原料组成　重芳烃的主要来源是催化重整产物，乙烯装置裂解汽油，催化裂化汽油和 C_8 芳烃歧化产物。而上述各种方法中由于采用不同原料，不同操作条件，重芳烃的组成也不相同。表 5 为不同来源的重芳烃的典型组成[4]。表中重整原料是馏程为 65～165℃的石脑油；裂解汽油是经加氢后切取的 44～170℃馏分；催化裂化汽油是经加氢后切取的 C_6～199℃馏分。上述原料经精馏除去非芳烃及三苯馏分后切取的 C_9 和 C_{10} 芳烃组成见表 6 及表 7[4]。

表 5　不同来源的重芳烃组成，%（重量）

组　分	催化重整产物	C_8 芳烃歧化产物	乙烯装置裂解汽油	催化裂化汽油
非芳烃	12.9	4.08	46.53	66.52
苯	7.2	—	24.10	
甲苯	22.4	0.91	16.40	15.12
C_8 芳烃	32.4	94.50	9.50	
C_9 芳烃	21.0	0.38	3.47	
C_{10} 芳烃	4.1	0.13	包括在非芳烃中	18.36
合　计	100.0	100.0	100.0	100.0

从表 6 和表 7 可见[4,6]：

① 催化重整产物和 C_8 歧化产物的 C_9 芳烃中，偏三甲苯含量最高，约占 40%和 40%以上，而且产物中不含沸点与之相近的叔丁苯，异丁苯和仲丁苯等组分，可以通过超精馏直接获得高纯度的偏三甲苯[1,4,5,6]。

② 裂解汽油和催化裂化汽油杂质含量高，难以经济地分离所需芳烃，因此工业上不用作制取 C_8 及 C_{10} 芳烃的原料[4]。

③ C_9 及 C_{10} 芳烃的异构体很多，C_9 芳烃共 9 种，C_{10} 芳烃共 28 种，而且这 37 种异构体沸点很接近，从 152.4℃(异丙苯)至 217.9℃(萘)相差仅 65.5℃[3,5]。除偏三甲苯外不可能采用精馏法分离出单一的组分，只能通过精馏将重组分切割成窄馏分后，通过深冷结晶分离制取纯芳烃[4]。

(2) 精馏分离　精馏分离 C_9～C_{10} 芳烃是在 5 个连续塔系统中进行。第一塔塔顶为正及异丙苯，第二塔塔

表 6　不同来源的 C_8 芳烃组成

组分	组成,%(重量)								沸点 ℃	凝固点 ℃
	重整产物			C_8 芳烃歧化产物		裂解汽油		催化裂化汽油		
	1	2	3	铂催化剂	硅铝催化剂	1	2			
异丙苯	0.46	0.60	1.0			4.63	3.6	0.53	152.4	−96.0
正丙苯	4.54	5.20	3.9	2.90		12.16	10.10	4.05	159.2	−99.5
间甲乙苯	16.80	17.4	17.2	13.22	3.0	24.14	25.0	19.44	161.3	−95.5
对甲乙苯	6.13	8.6	11.4	8.31	1.0	11.58	12.50	9.32	162.0	−62.4
均三甲苯	6.81	7.6	10.0	16.5	25.0	5.6	5.0	12.31	164.7	−44.7
邻甲乙苯	7.61	9.1	7.6	4.16	1.0	11.78	14.2	6.32	165.2	−80.8
偏三甲苯	45.50	41.3	39.1	48.23	65.0	13.13	15.5	36.42	169.4	−43.8
连三甲苯	12.15	8.2	9.8	6.68	5.0	3.28	4.9	7.04	176.1	−25.4
茚满		2.0				13.7	9.5	4.57	178	
合计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0		

表 7　不同来源的 C_{10} 芳烃组成

组分	组成,%(重量)					沸点 ℃	凝固点 ℃
	重整产物		C_8 芳烃歧化产物	裂解汽油	催化裂化汽油		
叔丁苯		0.1				169.1	−57.9
异丁苯		0.5		9.69	1.30	172.8	−51.5
仲丁苯		0.1				173.3	−75.5
1-甲基-3-异丙苯	3.8	0.2	1.16	3.67	0.71	175.1	−63.7
1-甲基-4-异丙苯		0.7		1.25	0.38	177.1	−67.9
1-甲基-2-异丙苯	26.58	痕量	0.58	2.43	痕量	178.2	−71.5
1,3-二乙苯	2.53	1.6	14.45	3.67	3.77	181.1	−83.9
1-甲基-3-正丙苯	6.33	3.0		12.21	7.80	181.8	
正丁苯		3.6		8.52	2.36	183.3	−87.97
1-甲基-4-正丙苯	3.8	2.8	9.25			183.3	−63.6
1，2-二乙苯		2.5		6.10	6.03	183.4	−31.2
1，4-二乙苯		0.8				138.8	−42.9
1，3-二甲基-5-乙苯	8.86	4.0	22.53	10.95	12.9	138.8	−84.3
1-甲基-2-正丙苯	2.53	1.8				184.8	−60.2
1，4-二甲基-2-乙苯	5.06	4.7	15.61	3.67	6.38	186.9	−53.7
2-甲基茚满		3.5		3.67	2.36	186	
1-甲基茚满		1.3				187	
1,3-二甲基-4-乙苯	5.06	6.0	11.56	11.02	10.30	188.4	−63.0
1,2-二甲基-4-乙苯	15.19	9.6	19.08	4.85	10.54	189.8	−67.0
1，3-二甲基-2-乙苯		1.0				190.0	−16.3
1，2-二甲基-3-乙苯	1.27	4.1	2.89		1.13	193.9	−49.5
均四甲苯	5.06	8.0	0.58	痕量	5.94	196.8	79.2
偏四甲苯	7.60	12.7	0.58	痕量	8.88	198.0	−23.7
4-甲基茚满		13.4		3.67	6.03	202	
5-甲基茚满		2.9		3.67	4.62	202	

续表

组　分	组　成，%（重量）					沸点 ℃	凝固点 ℃
	重整产物		C_9芳烃歧化产物	裂解汽油	催化裂化汽油		
连四甲苯		5.3		痕量	3.58	205	−6.25
萘满				10.96	1.41	207.6	
萘	6.33	5.8	1.73		3.58	217.9	80.3
合　计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0		

表 8　精馏分离 C_9 芳烃产物的组成和收率，%（重量）

组　分	原料	精　馏　产　物					
		丙苯	间及对甲乙苯	均三甲苯邻甲乙苯	偏三甲苯	连二甲苯	C_{10}芳烃
异丙苯	1.2	28.4	0.4				
正丙苯	2.8	66.3	0.7				
间甲乙苯	17.0	3.7	59.4	1.4			
对甲乙苯	10.2	1.6	35.6	0.9			
均三甲苯	10.9		2.4	58.5	0.4		
邻甲乙苯	6.8		1.5	36.3	0.2		
偏三甲苯	32.4			2.9	99.0	3.3	
连三甲苯	8.7				0.4	94.5	1.1
C_{10}芳烃	10.0					2.2	98.9
合　计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
产率，%（重量）		3.9	28.0	17.2	31.9	9.0	10.0
收率，%（重量）		95	98	92	97	98	98.9

顶为间位及对位甲乙苯，第三塔塔顶为均三甲苯和邻甲乙苯，第四塔塔顶为偏三甲苯，第五塔塔顶为连三甲苯，塔釜为C_{10}芳烃。所用原料和按逐板计算的塔顶和塔底组分和收率见表 8。各组分的相对挥发度为：异丙苯和正丙苯 1.770；间甲乙苯和对甲乙苯 1.550；均三甲苯和邻甲乙苯 1.465；偏三甲苯 1.310；连三甲苯 1.102；C_{10}芳烃 1.000。

第五塔塔釜的C_{10}芳烃继续精馏，取 190～206℃馏分，组成为[%（重量）]：均四甲苯 17.5，偏四甲苯 30.7，连四甲苯 4.5，二甲基乙苯 22.3，二乙基甲苯 12.2，甲基丙苯 2.8，二乙苯 1.2，甲基茚满 5.7，其它 3.1。

工业上采用双塔流程，从C_9芳烃分离回收高纯度偏三甲苯。即将重整产物的C_9芳烃，经两个串联的高效能塔进行精馏。第一塔塔顶出甲乙苯和均三甲苯，第二塔塔顶出偏三甲苯产品，塔底为连三甲苯。第一塔塔板数为 130 块，回流比 13；第二塔塔板数为 100 块，回流比 9。偏三甲苯回收率，第一塔 85%，第二塔 94%，总回收率约 80%。偏三甲苯产品纯度为 98%（重量），杂质中均三甲苯 0.5%（重量），连三甲苯 1.5%（重量）[4]。

中国南京石油化工厂采用两座共 200 块的浮阀塔从重整重芳烃中分离回收偏三甲苯，纯度可达 95～97%，收率 78～85%。其原料组成及工艺操作条件见表 9、表 10[6]。

表 9　原料组成

组　分	组成，%（重量）
正丙苯	0.5
间及对甲乙苯	28.3
邻甲乙苯	6.3
偏三甲苯	41.5
均三甲苯	11.8
连三甲苯	8.7
其它	2.9
合　计	100.0

表 10　工艺操作条件

操作条件	第一塔	第二塔
进料，t/h	1.5～2.0	1.0～1.5
回流量，t/h	12.0	8.5
回流温度，℃	40	40
进料温度	常温	常温
塔顶温度，℃	165	168
塔底温度，℃	199	205
压力	常压	常压

（3）深冷结晶分离

a. 从第五塔塔顶收集的粗连二甲苯馏分（纯度约 95%），在−30℃结晶分离，产品纯度可达 99%以上[4]。

b. 从第三塔塔顶收集的均三甲苯与邻甲乙苯混合物，由于产生低温共熔体，使分离过程复杂。混合物冷至

−75℃便均三甲苯结晶，但温度达−100℃即析出共熔体，因此，分离后的均三甲苯纯度仅87%，收率只能达到70%，需再次结晶，纯度才能达98.5%。因为结晶温度低，投资大，能耗高，经济指标较差，工业上一般不采用[4]。

c. 精馏切取的重整油190～206℃的C_{10}馏分，先在−32℃结晶分离均四甲苯，纯度可达80%，收率为85%。粗结晶按1∶1（摩尔）溶于甲苯，于20℃重结晶，结晶熔化后精馏脱除甲苯，塔底可得纯度为99%的均四甲苯[4]。

3.2. C_9和C_{10}异构体互相转换[4,6]

根据市场对不同C_9及C_{10}异构体的需要，可通过异构化，烃化和歧化等反应，调节所需要的异构体。

3.2.1. 均三甲苯的生产

由于重整产物中有相当量的邻甲乙苯，影响均三甲苯的分离，许多工厂采用偏三甲苯生产均三甲苯。

(1) 用HF-BF_3异构化和抽提[4,7]　HF-BF_3对三甲基苯具有很高的异构活性，同时只有碱性最大的均三甲苯能与HF-BF_3生成稳定的等分子络合物。日本瓦斯化学公司利用这一特性，开发了从三甲基苯中异构分离均三甲苯的工艺，并成功的从二甲苯异构化副产的重芳烃中分离精制出均三甲苯。

将三甲基苯异构混合物与HF-BF_3在系统中混合，形成两个互相分离的液层，上层为溶有HF-BF_3的烃相，进行偏三甲苯与连三甲苯的异构化；异构产物均三甲苯进入下层，与HF-BF_3生成等分子络合物。当采用含偏三甲苯90%的三甲基苯混合物为原料时，温度82℃，HF∶烃=7∶1（摩尔），BF_3∶烃≥1∶1（摩尔），异构化后基本无偏三甲苯和连三甲苯；但由于有歧化和烷基转移等副反应产生，因而有甲苯，二甲苯，二甲基乙苯，偏四甲苯，C_{11}以上芳烃等杂质，需精馏分离。均三甲苯收率为57%。

(2) 异构化[4,5,6]　三甲苯异构化反应的平衡组成见表11。

表11　三甲苯歧化反应的平衡组成，%（摩尔）

	327℃	427℃	527℃
均三甲苯	24.0	22.5	21.0
偏三甲苯	62.3	62.5	62.5
连三甲苯	13.7	15.0	16.5

从偏三甲苯异构化制取均三甲苯，可采用Pt-Al_2O_3[Pt 0.05～1.0%（重量）]，Mo-Ni丝光沸石（Mo 2%，Ni 0.5%）BF_3-Al_2O_3（$BF_3$9%）等催化剂。异构化产品经精馏后可得纯度>95%的均三甲苯[4,5,6]。反应条件及结果见表12。

表12　偏三甲苯歧化制取均三甲苯

	BF_3-Al_2O_3		Pt-Al_2O_3		Mo-Ni丝光沸石	
操作条件						
温度，℃	200		470		260	
压力，MPa	1.47		1.27		2.35	
液体空速，h^{-1}	1.0		1.5		1.0	
	BF_3为原料0.2%（重量）				H_2∶油10∶1（摩尔）	
异构化结果，%（重量）	原料	产物	原料	产物	原料	产物
非芳烃			0.6	4.6		差数
C_8芳烃		1.2	1.1	10.8		9.6
均三甲苯		14.5	0.5	19.8	1.7	20.75
偏三甲苯	60.6	42.4	96.7	51.3	96.0	50.0
连三甲苯		3.7	1.1	8.1	1.6	5.57
甲乙苯					0.7	0.72
苯	39.4	37.4		0.4		0.14
甲苯				1.4		0.70
均四甲苯		} 0.8		} 3.6		4.22
偏四及连四甲苯						6.98
合　计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
单程转化率，%	30.1				46.0	
选择性，%	77.4				47.0	

3.2.2. 均四甲苯的生产

(1) 混合三甲苯歧化[4]　三甲苯歧化反应平衡组成见表13。

表13　三甲苯歧化的平衡组成，%（摩尔）

	300℃	350℃	400℃
三甲苯	41.2	43.6	45.2
二甲苯	29.2	28.2	27.4
四甲苯	29.4	28.2	27.4

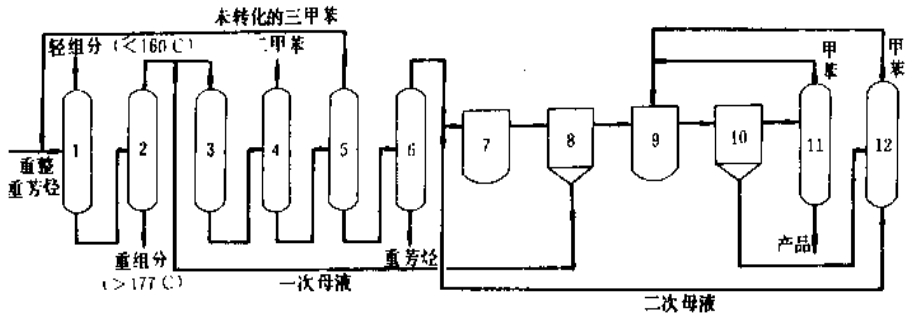


图1 混合三甲苯歧化生产均四甲苯流程图

1—脱轻组分塔；2—脱重组分塔；3—歧化反应器；4—脱二甲苯塔；5—脱三甲苯塔；6—脱重芳烃塔；7—结晶槽；8,10—离心机；9—二次结晶槽；11—脱甲苯塔；12—甲苯回收塔

歧化催化剂为Mo-硅酸铝，MoO_3含量1%。生产流程见图1。

重整芳烃经精馏脱除轻组分及重组分，收集160～177℃馏分，组成为%（重量）：甲乙苯16，偏三甲苯48，均三甲苯24，连三甲苯12，进入装填催化剂的反应器。在温度425℃，压力7.8 MPa，空速1.0 h^{-1}，循环氢每立方米原料1000 m^3的条件下进行歧化反应；所得产物%（重量），C_6～C_7芳烃5.8，C_8芳烃24.5，C_9芳烃40.3，C_{10}芳烃18.4，C_{11}芳烃3.0，烷烃与环烷烃8.0。C_{10}芳烃组成为，%（重量）：均四甲苯32，偏四甲苯64，连四甲苯4。

产物精馏脱除二甲苯，三甲苯和C_{11}芳烃，然后在－20～－30℃结晶。粗结晶溶于甲苯于20℃重结晶，精馏脱甲苯后得纯度为97%的产品。一次结晶母液返回歧化反应器，二次结晶母液脱除甲苯后返回结晶釜。

(2) 混合四甲苯异构化[4] 重整C_{10}芳烃中均四甲苯含量很低，一般将结晶回收均四甲苯后的母液异构化，可使均四甲苯的产量增加一倍。

四甲苯异构化反应平衡组成见表14。

表14 四甲苯异构化的平衡组成，%（摩尔）

	300℃	350℃	400℃
均四甲苯	34.5	33.3	32.3
偏四甲苯	50.8	50.9	51.0
连四甲苯	14.7	15.8	16.7

C_{10}芳烃异构化和均四甲苯结晶分离流程见图2。

重整芳烃与异构化产物混合后通过系列精馏切除C_7、C_8、C_9及C_{11}以上芳烃后，所得C_{10}芳烃组成为%（重量）：均四甲苯28.1，偏四甲苯47.7，连四甲苯9.7，二甲基乙苯和二乙苯14.5，与二段结晶母液混合后进入结晶槽，在－32℃结晶分离粗均四甲苯结晶，粗结晶纯度80%（重量），收率约90%。然后按1∶1（摩尔）溶于甲苯，冷却至20℃析出均四甲苯，收率55%。二次母液除去甲苯后均四甲苯含量约60%，返回结晶系统。

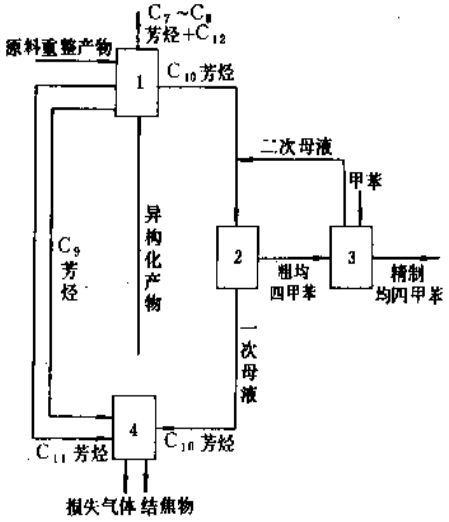


图2 C_{10}芳烃异构化和均四甲苯结晶分离流程图

1—精馏塔；2—一次结晶槽；3—二次结晶槽；4—异构化反应器

一次母液中均四甲苯含量约4%，进入异构化反应器。异构化采用硅铝胶催化剂。反应极易结焦，为了避免结焦，采用移动床反应器使催化剂连续再生。异构化反应温度350～400℃，空速1.0 h^{-1}，产物中均四甲苯含量接近平衡值。为了抑制歧化反应，可加入三甲苯和五甲苯。如使进入异构化反应器的原料中含40%（重量）的三甲苯和10%（重量）的五甲苯，则四甲苯的损失可降到1～2%。三甲苯在反应过程中几乎不发生变化；五甲苯转化率为30%，2/3转化为脱烷基产物，主要为四甲苯，1/3产生歧化。

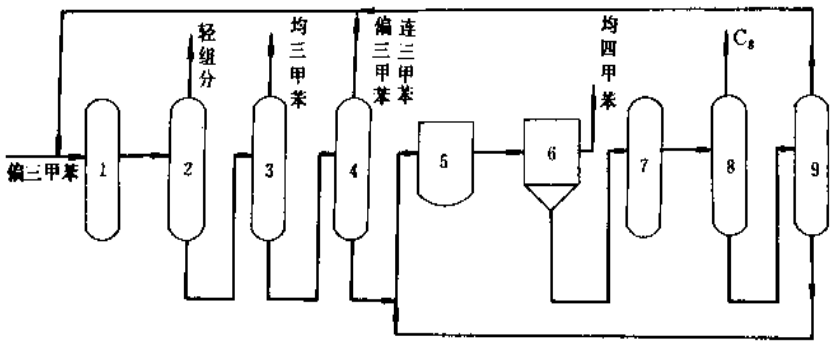


图3　从偏三甲苯生产均三甲苯和均四甲苯流程图

1—偏三甲苯异构化反应器；2—脱轻组分塔；3—均三甲苯回收塔；4—脱偏三甲苯和连四甲苯塔；5—结晶槽；6—离心机；7—四甲苯异构化反应器；8—脱 C_8 组分塔；9—脱 C_9 组分塔

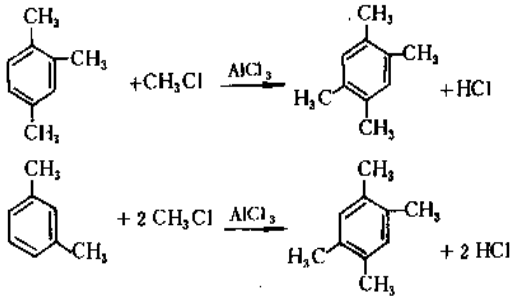
3.2.3.　从偏三甲苯生产均三甲苯和均四甲苯

中国南京石油化工厂以偏三甲苯为原料经过两次异构化同时生产均三甲苯和均四甲苯[6]。流程示意图见图3。

偏三甲苯在 Mo-Ni 丝光沸石催化剂存在下进行第一次异构化，异构化产物精馏分离，均三甲苯作为产品，混合偏三甲苯和连三甲苯返回第一次异构化反应器；蒸馏残液冷却至－32℃结晶分离得粗均四甲苯结晶；母液进行第二次异构化，异构化产物结晶分离粗均四甲苯。

3.3.　烃化反应[1,5,6,8]

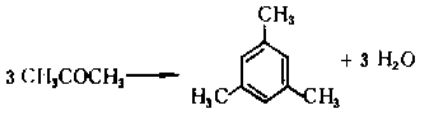
弗里德尔－克拉夫茨（Friedel—Crafts）反应用于从偏三甲苯或间二甲苯生产偏四甲苯，反应式如下：



将无水三氯化铝溶于原料中，通入氯代甲烷反应。以间二甲苯为原料烃化温度为100℃，以偏三甲苯为原料烃化温度为127℃。经静置、冷却，上层油状物即为产品，组成为%（重量）：二甲苯 2，C_9 芳烃 17，C_{10}芳烃 55，五甲苯 25.5，六甲苯 0.5。在 55%的 C_{10}芳烃中，均四甲苯 37，偏四甲苯 52，连四甲苯 11；精馏得均四甲苯与偏四甲苯二元混合物，然后部分结晶得纯度为 95%的均四甲苯。分离的轻组分，重组分和含大量偏四甲苯的结晶母液可与新鲜偏三甲苯混合后作为烃化原料，也可精馏回收连四甲苯，偏四甲苯和五甲苯。

3.4.　其它合成方法

高纯度均三甲苯可从丙酮缩合制取。缩合脱水可用硫酸作催化剂，收率 13～15%[9]，在氧化铝存在下，350～530℃加压脱水也可制得，或用载于硅藻土、氧化铝等载体上的 Ta_2O_5 催化剂，常压气相于 300～500℃脱水[8]，反应式如下：



4.　产品规格与分析方法[1,3,4,10]

4.1.　产品规格

工业多甲苯的典型规格见表 15[1,3,8]。

4.2.　分析方法[10]

三甲苯各异构体含量用气相色谱法测定。用四（氰乙氧基甲基）甲烷强极性固定液；热导池鉴定器。

三甲苯及四甲苯的单一组分采用常规分析，测定沸程、熔点、折射率、密度等。

5.　毒　性[1]

多甲苯的毒性与二甲苯相同；它们刺激粘膜和中枢神经。操作时应注意通风，避免吸入蒸气和与皮肤接触。容器应密闭。

多甲苯为易燃物，包装应有“易燃”标志。它们的口服毒性和对鼠和兔子的皮肤刺激性见表 16[1]。

表 15 工业多甲基苯的典型规格

	偏三甲苯	均三甲苯	连三甲苯	均四甲苯	偏四甲苯	连四甲苯	五甲苯
外观	无色透明液体	无色透明液体	无色透明液体	白色结晶	无色透明液体	无色透明液体	白色粉末
相对密度	886	865	895	839	896	905	
凝固点，C	−44.1	−44.8	−25.6	77.7			51
馏程，C							
初馏点	168.8	164.5	176.2	194.0	197.5	203.7	
干点	169.6	168.0	176.8	196.8	198.7	205.2	
组成，%（重量）							
偏三甲苯	99.0	1.0					
均三甲苯	0.4	98.5					
连三甲苯			99.0				
均四甲苯				97.0	12.0	0.5	
偏四甲苯				3.0	85.5	1.5	
连四甲苯					1.5	95.5	
五甲苯							95.5
其它芳烃	（甲乙苯）0.6	0.5	1.0		1.0	2.5	4.5

表 16 多甲苯的毒性

	纯度，%	LD_{50}，g/kg	皮肤刺激
均三甲苯	98	4.3	无刺激
偏三甲苯	98	6.0	无刺激
均四甲苯	95	>10.1	无刺激
偏四甲苯	85	7.2	无刺激
五甲苯	95	3.1	严重刺激

6. 用 途[2,7,9]

具有工业用途的多甲苯有偏三甲苯，均三甲苯，连三甲苯和均四甲苯；其中需要量最大的是偏三甲苯。

6.1. 偏三甲苯

(1) 偏三甲苯可氧化成偏苯三酸及酸酐（见苯二甲酸及其它苯多羧酸）。

a. 偏苯三酸及其酸酐可进行酯化反应生成三异辛酯，三异癸酯等用作增塑剂。其耐热性能好，挥发性低，稳定性高，可用作电缆线增塑剂或电力容器浸渍剂。

b. 偏苯三酸及其酸酐可生产特种工程塑料如聚酰胺、聚酰亚胺树脂。其耐高温，耐低温，耐辐射，电绝缘性能优良，适宜作电机漆包线绝缘漆，玻璃钢浸渍材料。

c. 偏苯三酸及其酸酐可用作水溶性涂料，醇酸树脂，不饱和树脂，环氧树脂固化剂，马来酸树脂，苯二甲酸树脂改性；有机染料，纤维柔软剂，表面活性剂，医药中间体等。

(2) 偏三甲苯经硝化和还原制成 1,3,4-三甲基苯胺，是制备维生素 E 的原料，用于医药和化妆品。

(3) 偏三甲苯是生产均三甲苯和均四甲苯的原料。

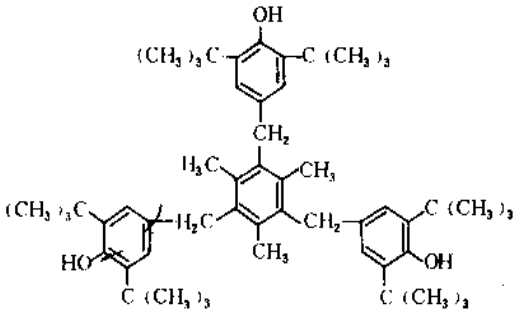
6.2. 均三甲苯

(1) 均三甲苯经硝化和还原制成 2,4,6 三甲基苯胺，是染料中间体。

(2) 均三甲苯氧化成均苯三酸，是醇酸树脂，高温增塑剂的原料。

(3) 均三甲苯与苯酚反应成酚酚（2,4,6-三甲基苯酚），是橡胶和塑料的抗紫外线氧化稳定剂。

(4) 均三甲苯可制备抗氧稳定剂 Ethanox330 [1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯]的原料。Ethanox330 结构式



6.3. 连三甲苯

是人造麝香的中间体。

6.4. 均四甲苯

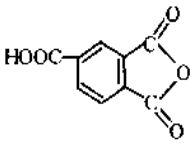
均四甲苯可氧化成均苯四酐，是耐高温树脂聚酰胺，聚酰亚胺的原料。树脂用于电线和电缆包裹材料，变压器绝缘材料，模型制品等。均苯四酸四异辛酯是聚氯乙烯的增塑剂。

7. 衍 生 物[1,2,9,11,12]

多甲苯的主要衍生物是氧化产物酸和酸酐，其中仅偏苯三酸酐有生产装置，其余均为半工业化装置或小型装置（见苯二甲酸及其它苯多羧酸）。

7.1. 偏苯三酸酐 Trimellitic Anhydride, TMA

偏苯三酸酐结构式为



分子式 $C_9H_4O_5$，分子量 192.12。偏苯三酸酐是由偏三甲苯氧化制成的。有两种生产方法：

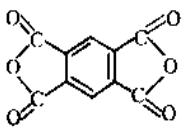
(1) 空气氧化法　以醋酸为溶剂，醋酸锰或醋酸钴为催化剂液相空气氧化，反应温度为 200℃，压力为 2.4MPa，氧化产物为偏苯三酸，经结晶和脱水后成为酸酐。主要生产厂有美国阿莫科化学品公司，日本大赛珞公司和触媒化学公司有小型生产装置[9]。

(2) 硝酸法　用浓度 7～9%的热稀硝酸氧化，反应温度 170～190℃，压力 1.9MPa，然后结晶分离、脱水、精制。由联邦德国萨尔矿山公司生产，为半工业化装置[11]。

美国生产偏苯三酸酯增塑剂的厂家有虎克 (Hooker) 化学公司，赖克霍德 (Reichhold) 化学公司，格雷斯 (Grace) 化学公司等，估计产量为 (t/a) 偏苯三酸三异辛酯 1430；偏苯三酸正辛-正癸酯 1130，偏苯三酸三辛酯 1050，其它偏苯三酸酯 750。美国生产聚酰亚胺树脂为 400t/a；改性聚酰亚胺树脂 950t/a[2]。

7.2. 均苯四酐 Pyromellitic Dianhydride, PMDA

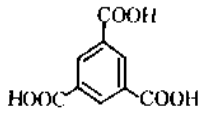
均苯四酐是由均四甲苯氧化制成的其结构为



分子式为 $C_{10}H_2O_6$，分子量 218.12。美国杜邦公司用液相法硝酸氧化生成四酸，再脱水成酸酐[12]；普林斯顿公司用气相氧化法，以 V_2O_5 为催化剂，直接生成均苯四酐[2]。还可以从 5-异丙基-1,2,4-三甲苯气相空气氧化制备。

7.3. 均苯三酸 Trimesic Acid

均苯三酸是由均三甲苯氧化制成其结构为



分子式为 $C_9H_6O_6$ 分子量 210.14，用高锰酸钾作氧化剂。产品纯度为 96.5%，有 5-甲基苯间二甲酸 2%，苯二甲酸 0.5%[12]。

7.4. 其它酸和酸酐[12]

(1) 连苯三酸　Hemimellitic Acid.

由连三甲苯氧化而成连苯三酸，热脱水后成为酸酐。

(2) 连苯四酸　Prehnitic Acid 和偏苯四酸 Mellophanic Acid。由连四甲苯和偏四甲苯氧化制成。偏苯四酸用作聚酯和聚甲基丙烯酸酯的珠光光泽剂和丙烯纤维光泽剂。

(3) 苯五酸　Benzene Pentacarboxylic Acid 和苯六酸 Mellitic Acid。由五甲苯和六甲苯氧化制成，用作含磷和含氮洗涤剂的助洗剂。

参考文献

[1] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 18, pp. 874～886, 1982.

[2] Ockerbloom, N. E., *Hydrocarbon Process.*, 51(4), 114 (1972).

[3] 杨智生，辽宁化工，(3)，42(1987)。

[4] 孙宗海、瞿国华、张滦芳编，《石油芳烃生产工艺与技术》，311～327 页，化学工业出版社，北京，1986 年。

[5] 辽宁石油化工技术情报站，《有机化工原料及中间体便览》，下册，7～9 页，1980 年。

[6] 李煜，石油炼制，(10)，15(1978)。

[7] 于成烈，石油化工，13(8)，550～558(1984)。

[8] "Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie", 4., Aufl., Bd. 14, S. 672～673, Verlag chemie, Weinheim/Bergstr., 1972.

[9] 禹茂章、姚凌岷等，《世界精细化工手册》，581 页，657 页，化学工业部科学技术情报研究所，北京，1985 年。

[10] 石油化工科学研究院、抚顺石油三厂编，《重整工艺分析方法汇编》，13 页，烃加工出版社，北京，1986 年。

[11] Bergwerksverband, *Hydrocarbon Process*, 50(11), 214 (1971).

[12] "Kirk Othmer", 3rd ed., vol. 17, pp. 763～772, 1982.

duonianjunsu

多粘菌素 Polymixin

见抗生素。

duotai
多　肽　Polypeptides

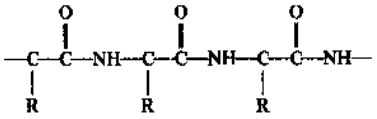
朱尚权　中国科学院上海生物化学研究所
徐明华　中国科学院上海生物化学研究所

1. **概述**…… 741
1.1. 肽的化学结构特性…… 741
1.2. 肽的分类…… 742
1.3. 肽和蛋白质的空间结构特性…… 742
2. **各类多肽的合成**…… 742
2.1. 多聚氨基酸的合成及反应机理…… 742
2.2. 顺序肽及多聚顺序多肽…… 744
2.3. 生物活性肽…… 746
2.4. 固相多肽合成…… 746
3. **肽的构象**…… 749
4. **多肽的构象分析**…… 750
4.1. X射线衍射…… 750
4.2. 旋光性…… 751
4.3. 红外光谱…… 751
4.4. 圆二色性…… 752
4.5. 核磁共振…… 754
5. **多肽研究趋势**…… 756
参考文献…… 757
基本参考文献…… 757

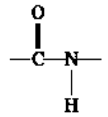
1. 概　述

1.1. 肽的化学结构特性

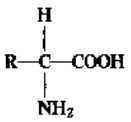
肽或称多肽是氨基酸通过肽键（—CO—NH—）彼此连接起来的生物分子。含二个氨基酸的肽称二肽，含三个氨基酸的肽称三肽，依此类推。化学结构通式为：



多肽和蛋白质之间在化学结构上的差异只是含氨基酸的数目不同，但两者之间又没有明确的界限，通常把含五、六十个以上氨基酸的多肽称为蛋白质。不足五、六十个氨基酸的称多肽。肽键的键长（0.132nm，即1.32Å）介于C-C（0.149nm，即1.49Å）和C=C（0.127nm，即1.27Å）键长之间，接近于C=C键长，有部分C=C的性质，不能自由转动。因此，组成肽键的四个原子（—CO—NH—）和它们相邻的两个α-碳原子都处于同一个平面上，而且与C—N相连的氢原子和氧原子都是反式排布：



正是由于肽键有这些特性，可以认为，一个肽键单位（—CO-NH—）是一个坚固的平面，而多肽的主链可以看作是一系列平面构成，平面之间为碳原子隔开。组成天然蛋白质的氨基酸种类主要有20种（见表1）。这些氨基酸的结构特征是一个碳原子连着一个氨基（$-NH_2$），一个羧基（—COOH），一个氢原子（H）和一个侧链基团（—R）。其通式是：



20种氨基酸之间的不同是由于侧链基团（R）不同。在20种氨基酸中，除甘氨酸（R=H）外，其余均有光学异构体，分别称为D-型和L-型氨基酸。构成天然蛋白质和绝大多数天然多肽的氨基酸均为L-型α-氨基酸。根据氨基酸分子中R基团不同，大致可把20种氨基酸分成酸性、碱性和中性三类。由于氨基酸本身含有酸、碱性

基团，因此称为两性电解质。在水溶液中存在的形式为 $^{+}NH_3-CHR-COO^{-}$，它的等电点（pI）一般可用通式 pI = (pK_1+pK_2) /2 来表示。当然当 R 基团带酸、碱性时，pI 的计算就比较复杂了。

表 1　组成多肽和蛋白质的 20 种常见氨基酸

通用名	缩　写		通用名	缩　写	
丙氨酸	Ala	A	亮氨酸	Leu	L
精氨酸	Arg	R	赖氨酸	Lys	K
天冬酰胺	Asn	N	甲硫氨酸	Met	M
天冬氨酸	Asp	D	苯丙氨酸	Phe	F
半胱氨酸	Cys	C	脯氨酸	Pro	P
谷氨酰胺	Gln	Q	丝氨酸	Ser	S
谷氨酸	Glu	E	苏氨酸	Thr	T
甘氨酸	Gly	G	色氨酸	Trp	W
组氨酸	His	H	酪氨酸	Tyr	Y
异亮氨酸	Ile	I	缬氨酸	Val	V

1.2.　肽的分类

天然多肽种类繁多，按化学结构来分可分为线（链）状肽及环状多肽。后者多为抗菌素，如短杆菌素。此外还有含糖多肽、含色素多肽，分别称为糖肽和色素肽。若从生物功能来对多肽进行分类，则可分为多肽类激素、神经多肽、脑肽、激肽、蛙皮肽、昆虫肽以及多肽抗菌素等。人工合成的模拟多肽则有多聚氨基酸，多聚顺序多肽和结构肽等。

1.3.　肽和蛋白质的空间结构特性

自从 60 年代初英国科学家肯德鲁(Kendrew)等[1]阐明肌红蛋白的空间结构以来，人们对蛋白质的空间结构的认识有了新的飞跃。随着 X 射线衍射法、圆二色性(CD)、红外光谱（IR)、激光拉曼光谱及核磁共振(NMR)等物理化学方法在多肽中的应用，证明多肽在溶液中也象蛋白质一样具有特殊构象。而且这一特殊构象对活性多肽发挥其功能作用非常重要。例如，由三个氨基酸组成的促甲状腺释放激素的特殊构象，保证了它能与它的受体结合，从而引起垂体释放出促甲状腺激素。现在人们把多肽和蛋白质的结构分成以下四级。

一级结构　也称为化学结构，包括多肽分子中氨基酸残基的排列顺序，二硫键的位置以及与多肽共价连结的其它成分的结构。

二级结构　主要反映肽链的走向，包括 α-螺旋（α-helix)、平行式和反平行式 β-折叠层（β-sheet）和 β 转折（β-turn)。二级结构的内容和测定方法本文将较详细叙述（见 3. 肽的构象和 4. 多肽的构象分析)。

三级结构　反映多肽和蛋白质分子中各原子在二级结构的基础上，包括侧链基团在内在三维空间的位置及相互关系。所有具有生物功能的多肽和蛋白质都有它们各自的特定的三级结构。

四级结构　主要反映寡聚蛋白质分子中亚基的空间排布及作用方式。

应该指出，除共价键（包括硫硫键）外，氢键、疏水键、离子键和范德华引力等在维持多肽和蛋白质特定的空间结构方面起着重要的作用。

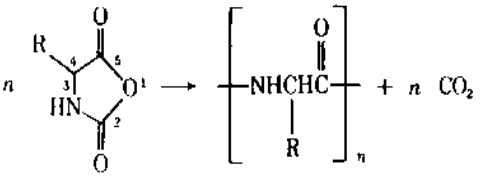
2.　各类多肽的合成

除多肽抗菌素外，所有生物体内的活性多肽都是按蛋白质合成的模式进行合成，即多肽的样板 DNA 转录得到信使核糖核酸（mRNA)，mRNA 在核糖体上、在转移核糖核酸(tRNA)、氨酰转移核糖核酸合成酶和可溶性蛋白因子等多种生物大分子协同作用下，在有关氨基酸和腺苷三磷酸(ATP)存在下翻译成多肽链。整个过程是相当复杂的，除包括肽链合成的起始、延伸和终止外，还有新生肽链的加工、卷曲成各自固有的构象[2]。现在已经知道，多肽类激素生物合成过程中都先合成其前体，再经过后加工（特异蛋白水解酶作用）才产生多肽激素[3]。这一生物合成过程受到许多因素的调节和控制。

这里叙述的是多肽的化学合成。多肽合成始于 20 世纪初，通过近一个世纪的努力，而今已可用合成仪器合成多肽。

2.1.　多聚氨基酸的合成及反应机理

1906 年，洛伊克斯（Leuchs）首先用氨基酸的 N-羧基内酸酐（N-Carboxyanhydride，NCA）合成了多聚氨基酸，反应式如下：



NCA

氨基酸 NCA 的聚合反应可用碱（如胺)、烷氧化物、羟基阴离子、盐或热等引发。反应过程中有二氧化碳放出，在一定条件下可得到高分子量的多聚氨基酸。α-氨基酸 NCA 聚合反应机理已广泛被研究，许多综述性文献也对此作了详细的描述[4]。采用 ^{14}C-标记的甘氨酸 NCA，实验表明二氧化碳来自 NCA 环中第二位碳原子[5]。

尽管氨基酸 NCA 聚合反应比较简单，但所有氨基酸 NCA 的聚合反应是否采用同一机理，现在还不能肯定，特别是在不同的引发剂引发的条件下。氨基酸 NCA 的聚合还与一些物理和化学因素有着密切关系，包括聚合物

的溶解度以及构象。另外，由于多肽分子间易于聚集，使聚合反应过程更趋复杂，因此，要阐明其聚合机理也更加困难。所以目前在单一溶剂、单一引发剂条件下得出的聚合机理，不能简单地应用于其它氨基酸NCA系统。尽管如此，人们还是得到了一些聚合反应的基本规律。

(1) 伯胺引发的多聚反应　在伯胺存在下，氨基酸NCA是按照所谓的“正常”机理聚合。反应由多步末端氨基对氨基酸NCA环中第五位碳原子的亲核加成、五元环的打开、最后放出二氧化碳。实验证明，由正常的伯胺引发的聚合反应中，每一个引发剂生成一条多肽链，因此，平均聚合度取决于氨基酸NCA单体（A）与引发剂(I)的摩尔比(A/I)。当带有同位素标记的伯胺引发聚合反应时，它们都参入到了聚合物中（见表2）。除了少数例外，在聚合过程中氨基的浓度维持恒定，而且与起始的伯胺的浓度相同[4]。

(2)强碱或叔胺引发的多聚反应　从氨基酸NCA制备很高分子量的多肽，一个重要方法是采用强碱或非质子型引发剂。如在碱负离子、醇盐、过氧化物碱和非质子型碱（叔胺）存在下，氨基酸NCA的聚合与伯胺引发的多聚反应完全不同。反应速率大得多，聚合度远高于单体与引发剂的摩尔比（A/I）。在适当条件下，强碱和叔胺引起的多聚反应是通过夺取氨基酸NCA中氮原子上的氢，而产生活化单体。活化单体聚合反应机理如图1所示。

表2　在二甲基甲酰胺（DMF）及二噁烷溶剂中^{14}C-标记胺引发γ-苄酯-L-谷氨酸NCA聚合时放射性同位素的参入情况

引发剂	DMF		二噁烷	
	A/I	聚合物中放射性,%	A/I	聚合物中放射性,%
异丙基胺	20	100	16	100
二异丙基胺	17	4.3	24	10.9
三异丙基胺	20	2.8	15	11.4
甲基二异丙基胺	26	0.3	12	0
甲基二异丙基胺			100	0.5

用^{14}C-标记的胺或甲基氧负离子的实验为多聚反应的机制提供了相当肯定的结论。如果用同位素标记的叔胺作γ-苄酯-L-谷氨酸NCA(γ-benzyl-L-GluNCA，下同)

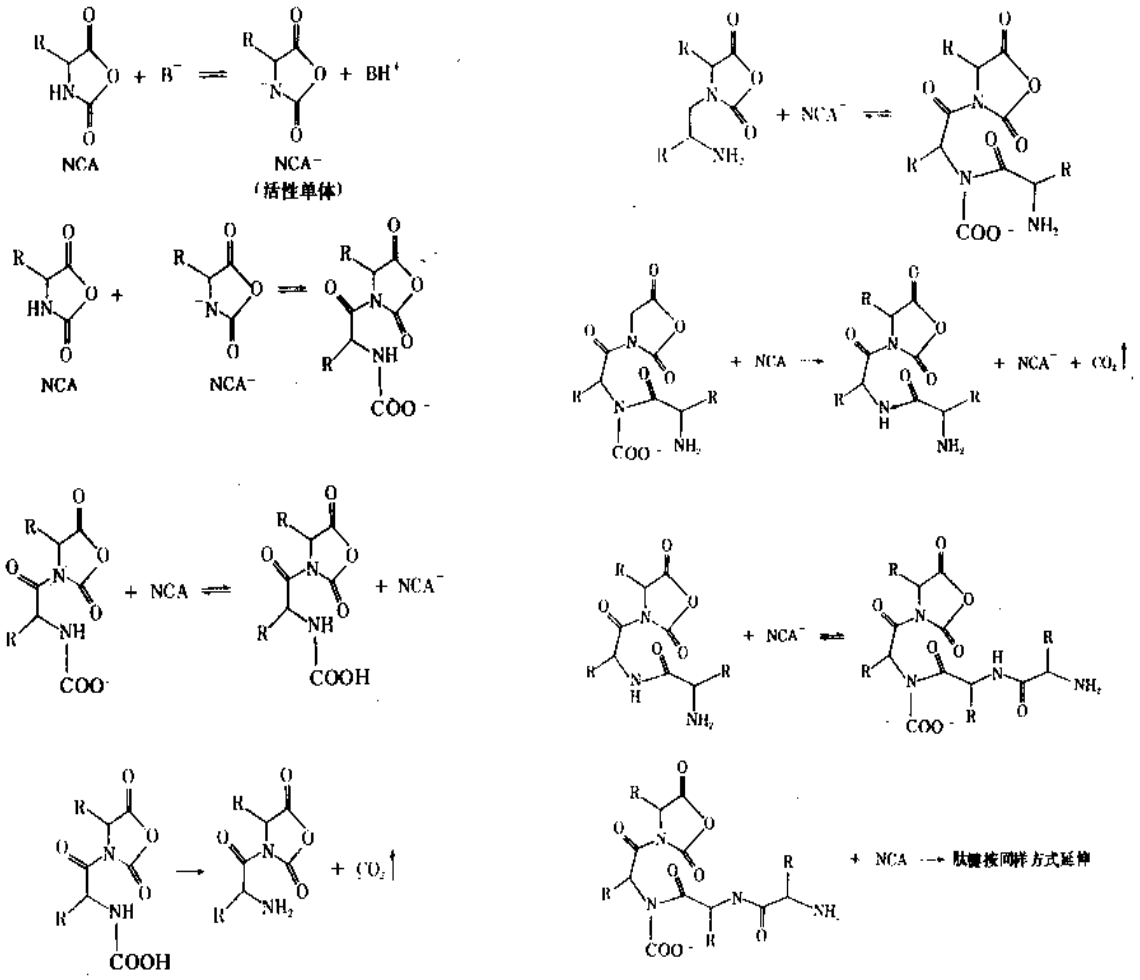


图1　活化单体聚合反应机理

在二噁烷溶剂中的引发剂，放射性没有参入到多聚物链中（见表2）。这结果支持通过活性单体机制达到引发的结论。如果用^{14}C-标记的仲胺作引发剂，同位素参入到多聚物的多少依赖于仲胺的碱性强弱及亲核能力。具有高位阻效应的仲胺如碱一样使聚合反应启动并且有叔胺的效果（见表2）。用9-芴基钾盐作引发剂，所得到的结果也与形成活性单体机理一致，芴基并未参入到多聚物链中。活性单体机理的另一有力证据是叔胺不能引发 *N*-取代氨基酸NCA的聚合。

（3）共聚反应　很多天然的和合成的氨基酸的共聚物都是通过氨基酸NCA共聚来实现。通过氨基酸NCA共聚而合成的多肽大多数是随机顺序分布[6]。但是，从各种单体的反应活性来看，共聚过程目前仍没有完全被了解。我们还不能测定全部氨基酸NCA单体的反应活性程度。这个问题非常复杂，由于延伸过程中的多肽链的末端部位以及整个多肽链的构象的关系，使得其对某些氨基酸NCA更容易反应。另外，由于溶剂的不同或引发剂的不同，氨基酸NCA可以通过不同的机理聚合。所以聚合的条件也是影响氨基酸NCA的反应活性及氨基酸在多肽链序列中的分布。

有人研究过几种氨基酸NCA在非极性溶剂中的共聚反应[7]。但仍不能说明氨基酸NCA的活性随溶剂变化。因此，在非极性溶剂系统中，应考虑到发生自动催化作用。有人认为自动催化是由于（至少部分由于）延伸中的多肽链的构象对肽链延伸速率的影响。这就预示了一个非常复杂的机理。所以在非极性溶剂系统中得到的氨基酸NCA的反应率的确切意义还不很清楚。为了补充动力学研究，氨基酸残基在多肽链中的序列分布可以通过酶解[8]或NMR[9]分析来测定。例如，有人用酶解方法测定赖氨酸和酪氨酸共聚产物（Lys/Tyr摩尔比为5∶2）中氨基酸残基的序列分布。酶解后生成一系列寡聚物，其通式为$(Lys)_n$-Tyr。裂解的肽键数目等于酪氨酸残基的数目。这些寡聚物再与羧肽酶A一起保温，可以得到各种不同链长的寡聚赖氨酸。所有这些数据证明在上述条件下聚合而成的共聚多肽链中氨基酸分布是随机的。但是，用酶解方法确定氨基酸残基的分布最大的困难是共聚多肽在水中溶解度较小。

^{13}C和^{15}N的核磁共振（NMR）谱曾被用来测定共聚多肽中氨基酸残基的分布及多对氨基酸NCA的反应率[9]。只有少数含有丙氨酸的共聚多肽，^{13}C-核磁共振谱才有可能提供有关氨基酸的序列分布的信息。通过质子谱和^{15}N的NMR谱的定量分析，已有可能测定甘氨酸与γ-甲酯-L-谷氨酸、L-丙氨酸、L-颉氨酸、L-亮氨酸和S-苄基-L-半胱氨酸等组成的共聚多肽中氨基酸残基的序列分布。从这些结果可以得出各氨基酸NCA的反应率。就从这意义上来说，^{15}N及其它NMR技术看来为阐明共聚机理带来希望。

2.2. 顺序肽及多聚顺序多肽

要合成具有特定顺序的多肽，需要克服很多困难。由于组成蛋白质的二十种氨基酸的性质有较大的差别，特别是侧链含活性基团时，必须解决各个氨基和羧基的保护和去保护问题。目前要合成一个由5～15个氨基酸残基组成的多肽，并以较高的产率得到均一的纯化产品仍然不是一件轻而易举的事。首先必须了解每一个氨基酸及其适当保护的衍生物的性质。一般来讲，多肽合成包括选择合适的末端基团及侧链基团的保护基，缩合形成肽后去除保护基以便下一步反应。要求每步反应产率高，无副反应。此外，在去保护基和缩合过程中氨基酸残基的α不对称碳原子不发生消旋反应。

作为合成肽的开始是先将氨基酸的氨基（N）或羧基（C）保护起来。在C-保护的氨基酸存在下，将氨基保护的氨基酸的羧基活化而形成二肽。在肽合成中，最常用的氨基保护基是苯甲氧羰酰基（Z）和叔丁氧羰酰基（Boc）。

Boc-氨基酸虽然比Z-氨基酸的衍生物难结晶，但终能得到稳定的结晶。Boc只需在有机溶剂中经温和的酸处理或在二氯甲烷中经三氟醋酸（TFA）处理即可除去。苯甲氧羰酰基在弱酸条件下较稳定，需要较强的酸或催化氢解才能除去。9-芴甲氧羰酰（Fmoc）是一个碱不稳定的氨基保护基，在二氯甲烷中经吡啶处理就可以除去。

在顺序多肽合成中除了羧基组分的羧基需要活化进行接肽一外，其它不参加反应的羧基也都存在一个需要保护的问题。如天冬氨酸和谷氨酸的β和γ-羧基。在早期曾经采用甲酯或乙酯等来保护天冬氨酸和谷氨酸的β、γ-羧基。但甲酯和乙酯的脱去需使用氢氧化钠皂化反应的方法，这不仅会引起肽链断裂，并且还会发生许多副反应，使产物难以纯化。因此目前侧链羧基一般采用一些位阻较大的保护基，如β-OtBu或β-环戊酯、β-苄酯以减少去保护时的副反应。这些保护基可以通过较温和的酸处理予以除去。对于α-羧基的保护兼活化，一般采用硝基苯酯形式。旋光纯的氨基酸酯可以通过费希尔（Fischer）酯化反应以高产率制得。这些保护基的除去可以通过催化氢解或酸处理即可。

肽合成中有两条不同的途径。一条是通过多肽链的游离氨基逐个与氨基保护（如Z、Boc或Fmoc）的氨基酸反应以延长肽链。另一条是通过连接两段小肽段而得到一个较大的肽。在第一条途径中使用碳二亚胺、混合酸酐及活化酯等方法来形成肽键。图2表示了几种常用的顺序肽合成方法。

此外，叠氮方法由于不引起消旋而被广泛采用。但可惜的是，在形成肽键的条件下，缩合反应往往伴随着几种副反应。尽管如此，这个方法的主要优点是可以得

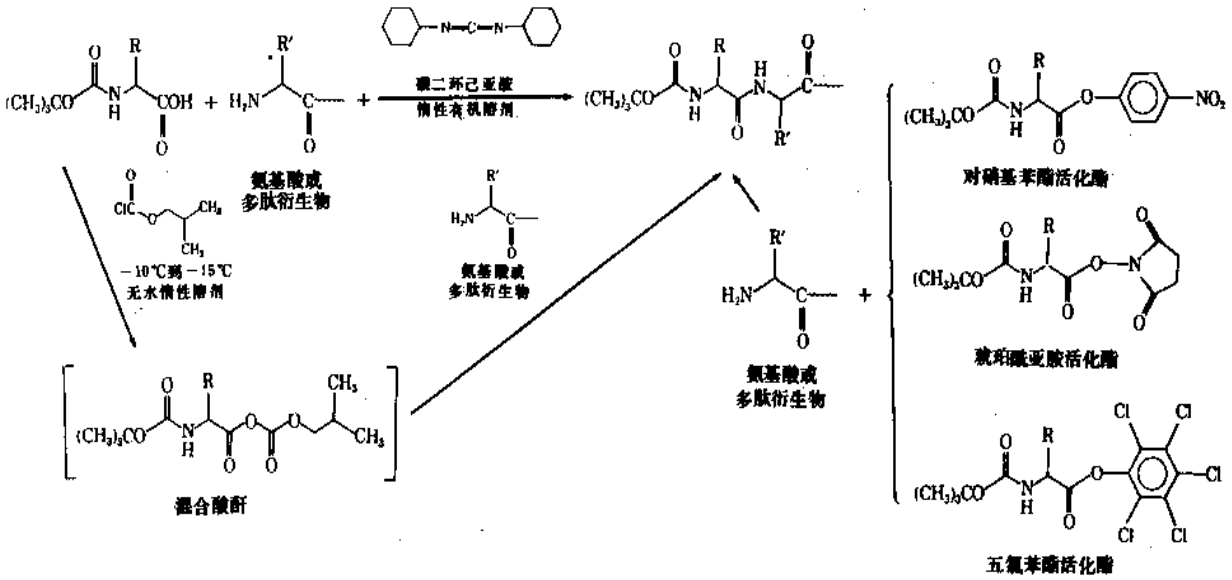


图2 几种常用的顺序肽合成方法

到较高的产率，并且可以避免消旋。它的主要缺点是反应时间较长，这样要合成一个较复杂的顺序多肽就要花费很长时间。

合成一个具有特定氨基酸顺序的多聚肽，需要先合成它的小肽，这一小肽的合成可以采取逐个连接法或片段缩合法。采用片段缩合法时，即从小肽缩合成更大的肽时，一个小肽的羧基可以用多肽合成中的各种方法活化[10]，另一个小肽的N端的是游离的，缩合反应可以在二甲亚砜（DMSO）或二甲基甲酰胺（DMF）等溶剂中进行。利用这些方法可以合成各种带保护基的多肽衍生物。下面用模拟多肽的制备过程来说明多聚顺序肽的合成。

Boc-Ala-Gly-Ala-Gly-Ser-Gly-OBzl（丝模拟肽）

Boc-Gly-Ala-Hyp-OBzl（胶原模拟肽，Hyp—羟脯氨酸）

Boc-Ala-Pro-Gly-Val-OBzl（弹性蛋白模拟肽）

肽段经催化氢解去除苄酯（OBzl），并将自由羧基变成对硝基苯酯（ONP）或五氯苯酯。经进一步纯化，这些具有特定顺序的多肽活化酯用HCl/二噁烷或TFA处理去除Boc保护基得到相应的盐：

$\overset{+}{\bar{X}}H_3N$-Ala-Gly-Ala-Gly-Ser-Gly-ONP

$\overset{+}{\bar{X}}H_3N$-Gly-Ala-Hyp-ONP

$\overset{+}{\bar{X}}H_3N$-Ala-Pro-Gly-Val-ONP

用碱仔细中和这些盐（例如用*N*-甲基吗啉、吡啶或三乙胺等），可以得到具有游离氨基的小肽活化酯，小肽活化酯在溶液中可以相互缩合形成所需的多聚肽。这是一条合成具有重复特定顺序多聚肽的普遍适用的途径。

(Ala-Gly-Ala-Gly-Ser-Gly)。（模拟丝多聚肽）

(Gly-Ala-Hyp)。（模拟胶原多聚肽）

(Ala-Pro-Gly-Val)。（模拟弹性蛋白多聚肽）

如果要考虑到C末端残基消旋（当C末端既不是Gly也不是Pro时），也可通过在C末端合成适当的酯。基本方法是Boc保护的小肽酯（如甲酯），先将它转变成酰肼，然后再转变成叠氮。经酸处理去除Boc保护基并用碱中和形成游离氨基后，这时多聚化作用时不会发生消

表3 一些具有代表性的多聚肽

胶原蛋白模型多聚肽	(Ala-Pro-Gly)。 (D-Ala-Gly-Pro)。 (Ala-Ala-Gly)。 (Ala-Gly-Gly)。 (Gly-Ala-Hyp)。 (Gly-Pro-Leu)。 (Gly-Pro-Hyp)。 (Gly-Pro-Gly)。 (Gly-Pro-Pro)。 (Gly-Pro-Ser)。
丝-纤蛋白模型多聚肽	(Gln-Ala)。 (γ-Glu (OMe) -Ala)。 (Gly-Ser-Gly)。 (Ala-Ala-Ala-Gly)。 (Ala-Gly-Ala-Gly-Ser-Gly)。
弹性蛋白模型多聚肽	(Val-Pro-Gly-Gly)。 (Val-Pro-Gly-Val-Gly)。 (Ala-Pro-Gly-Val-Gly-Val)。

旋作用。利用叠氮进行缩合时往往不能形成很大的聚合多肽分子。但如果我们所需的多聚顺序肽不要求很大分子量而光学活性又非常重要时，这是一个最好的方法。

多聚顺序肽还可以通过一个叫基质聚合（matrix polymerization）的方法来合成[11]。在这个方法中，小肽活化酯有机盐沉积在硅藻土上，在高真空下加热，使小肽活化酯的有机酸和醇（五氯苯酚）升华，引起聚合作用。硅藻土是一种多孔性物质，允许盐和五氯苯酚升华，不再与正在缩合中的多肽链保持接触。这种方法可以合成分子量高于100000的多聚顺序肽。用这一反应可以合成各种具有蛋白特定化学结构的模拟多聚顺序肽。这些多聚顺序肽的优点是它们比天然存在的蛋白质要简单得多，但其性质又与蛋白质相似[10]，便于进行研究。另外，一些合成的多聚顺序肽与天然蛋白质相似，具有成膜和成纤维性质，所以可以作为蛋白质的模型。表3列出了一些具有代表性多聚顺序肽。

2.3. 生物活性肽

以上讨论的多肽并不是天然存在的，它们只能作为天然多肽或蛋白质的模型。生物活性肽是存在于生物组织及体液中并对细胞的生长、发育和代谢起着重要作用的多肽[12a,12b]。它们的分子量从300到3000以上。生物活性肽在体内的特征是种类多、含量少（个别例外如胰岛素），但每种生物活性肽又有其很重要的生理功能。因此生物活性肽的合成对于研究它们的生理作用、结构与功能关系、作用原理以及临床应用等方面都具有重要意义。自从1954年杜维尼奥（Du Vigneaud）首次合成由九个氨基酸组成的催产素（九肽）以来，生物活性肽的合成得到飞速发展。1965年中国首次完成了具有全部生物活力的结晶牛胰岛素，为生物活性肽的合成树立了新的里程碑[13]。目前，在生物活性肽的合成过程中，无论是在缩合方面、保护基、反应条件还是产物分离纯化等方面都有新的改进和发展。特别应该指出的是高效液相层析（HPLC）的发展和应用，为合成多肽产物的分离纯化提供了非常有用的手段，保证合成产物与天然产物的同一性。

早期的生物活性肽合成主要通过图2所示的所谓经典液相合成方法进行。近十多年来，由于固相多肽合成（见2.4.）技术的发展，结合HPLC分离技术，经典液相合成方法已逐渐为固相方法所代替。活性多肽的合成主要为解决以下几方面的问题开展工作。

（1）验证生物活性肽的化学结构　活性多肽的化学结构一般是通过直接测定它的氨基酸排列顺序来确定。常常纯化的样品少，使某些氨基酸的辨认出现一些问题，为了验证所测的活性多肽结构是否正确和解决化学结构测定中出现的疑点，常用化学合成方法得到目的产物，再将合成的目的产物与天然产物进行物理、化学和生物学等性质比较，从而保证了所测得的生物活性多肽结构的准确性。

（2）为开展生物活性肽研究提供必要的样品　除少数生物活性肽可从天然提取得到外，许多生物活性肽由于体内含量少，不可能直接从天然材料中提取到足够的样品供研究需要。合成产物是研究样品的唯一来源。而今已有许多合成的生物活性肽和它们的类似物都能方便地从有关公司买到，这为生物活性肽的研究创造了非常有利的条件。

（3）生物活性肽的结构与功能关系的研究　生物活性肽结构与功能关系研究的目的一方面是要了解生物活性肽分子中各个氨基酸对肽在发挥其生物功能时所起的作用，如激素与受体相互作用时，激素分子本身哪些氨基酸参与与受体相互作用的“结合部位”、哪些是诱导激素作用的“活性部位”及两个部位之间的关系等。另一方面是寻找比天然产物更具有应用价值的类似物，如经过结构改造的促黄体生成激素释放激素（LRH）由于在体内比天然激素稳定而已被广泛应用于中国家鱼繁殖[14]。

（4）临床实际应用　活性多肽是具有很大潜力，尚待开发的药物。由于活性多肽在体内一般含量都很低，要从天然材料中提取活性多肽并用于临床是不可能的，为此，除用重组DNA方法外，目前用得最多的还是通过多肽合成方法来实现。中国临床上应用的多肽药物除胰岛素是天然提取以外，其它如催产素、加压素、促黄体生成激素释放激素，五肽胃泌素等都是用化学合成方法而制得的。

（5）活性多肽的激动剂（agonist）和颉颃剂（antaganist）的研究　像许多药物一样，生物活性肽，特别是多肽激素发挥其生物效应时，第一步是与它在细胞和组织的专一受体相互作用，然后再诱导受体结合后的一系列生化过程而最终产生活性肽的生理效应。在研究生物活性肽与其受体相互作用以及生物活性肽的生理效应时，人们都很有兴趣寻找生物活性肽的激动剂和颉颃剂，对某一种活性肽来说，所谓激动剂是既能与活性肽受体结合又能引发活性肽的生理功能的肽类似物。而颉颃剂是只能与受体作用但不能引发生理功能的肽类似物。通过激动剂和颉颃剂的研究可为了解活性多肽与它的受体如何相互作用和活性多肽作用原理提供大量信息。

2.4. 固相多肽合成

上面介绍的多肽合成方法是在溶液中均相下进行的缩合反应。这一方法要求每步缩合产物必须进行分离纯化，得到均一产物后才能进行下步的反应，这就需要花费许多时间。尤其麻烦的问题是当肽链到达一定长度以后，特别是含有较多的侧链保护基团时，肽在各种有机溶剂中的溶解度都很差，给分离、纯化以及缩合带来困

难。1963年，梅里菲尔德（Merrifield）创立了肽的固相合成方法，不仅解决了大肽的溶解度问题，而且也不用每步反应产物都进行分离纯化。图3是固相肽合成的基本原理。将所需合成肽的C-末端氨基酸用共价键联接到不溶性的固相载体（如聚苯乙烯-二乙烯苯交联树脂）上，脱去氨基保护基后，再与氨基保护而羧基活化的C-端第二个氨基酸缩合，依次重复，使肽链从C-端逐个向N-端延伸，最终合成所需要的目的肽。在固相合成过程中，要求每一步反应都应百分之百，但事实并不可能。为了使每一步反应尽量完全，在每步缩合反应时，活化羧基组分一般过量2倍甚至更高，每一步反应后都进行必要的鉴定，即茚三酮反应检测自由氨基，及时了解反应情况，必要时可重复一次缩合实验，以保证反应尽量完全。另外，利用片段固相缩合法[15]，可以减少中间反应步骤，增加目的肽的合成产率。尽管如此，合成物中包含的杂质仍然很多，而且这些副产物在性质上又与目的肽很相似，例如脱酰胺或由于某一步反应不完全而造成的某一氨基酸的缺失等，都为分离纯化目的肽带来许多困难。另外传统的固相法采用Boc-氨基酸，最后采用氟化氢（HF）方法在低温下把多肽从树脂上切下来，同时一次性除去各种保护基。如此激烈的反应条件，不可避免发生副反应。正是这些原因，使固相肽合成的应用受到限制。近10年来，由于保护基和缩合方法上的改进，采用更温和的裂解条件，特别是自动化的多肽合成仪以及高效液相层析分离技术的发展和应用，使固相肽合成方法在活性肽的合成中得到广泛应用。值得注意的是最近发展起来的柱

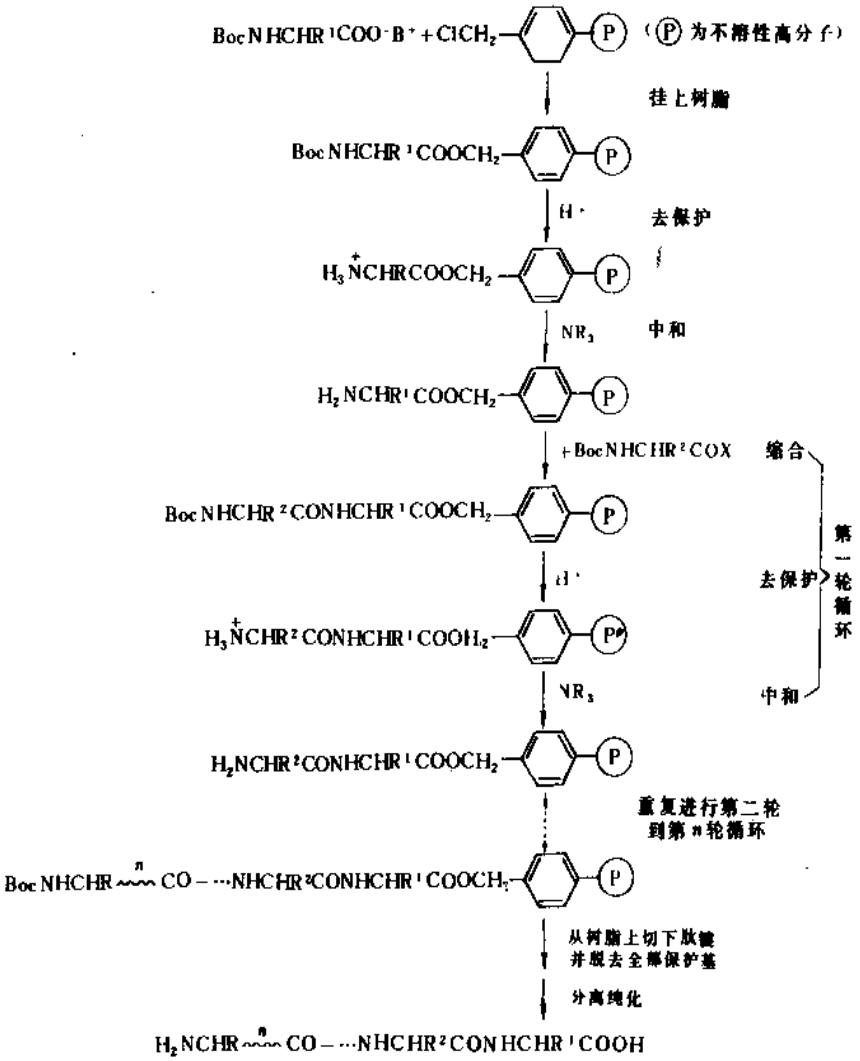


图3　固相合成流程示意

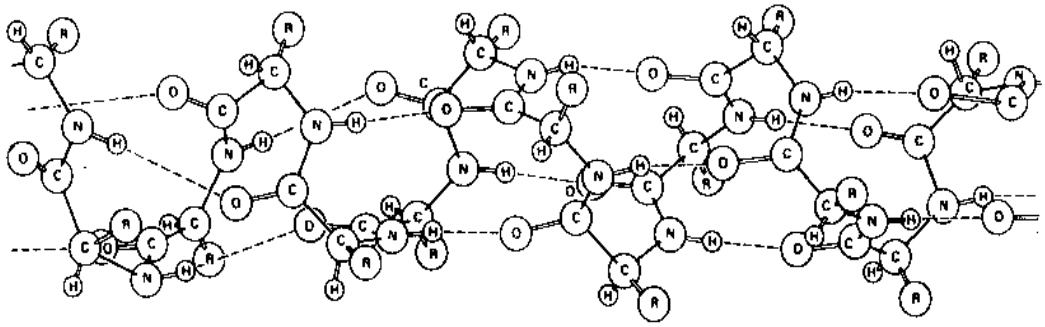
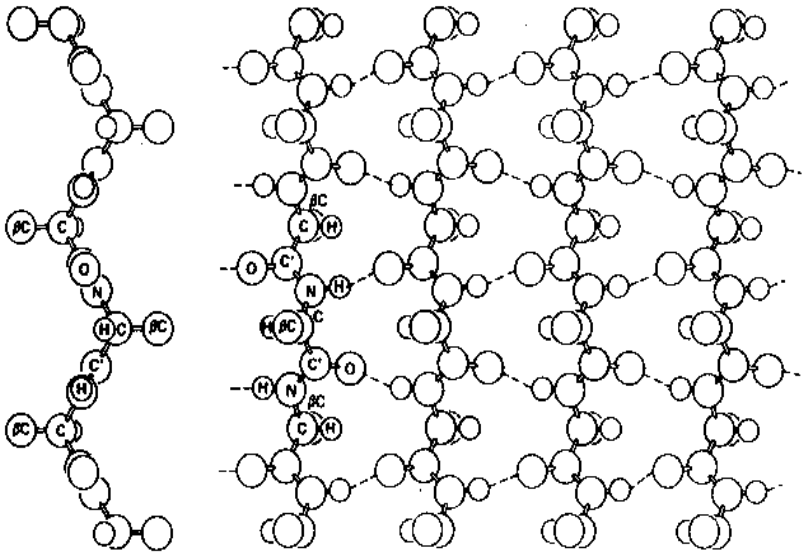
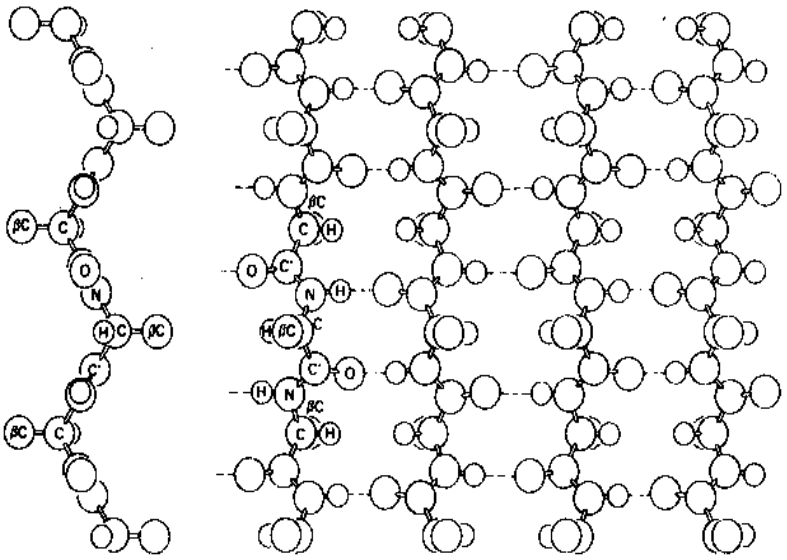


图4 α-螺旋结构示意图



a



b

图5 β-折叠层结构示意图

a. 平行折叠层；b. 反平行折叠层

式连续合成，它是固相合成与层析原则相结合的新改进。将多孔硅支持物封装在一个玻璃柱内与连续流过的单体反应，一则可以避免由于支持物在震播过程中遭破坏而降低产率；三则可以增加反应物浓度提高反应机率；三则可以通过检测循环液中反应物的浓度而了解缩合的效果。

3. 肽的构象

正如前述，多肽链可以卷曲成不同级别的构象。在二级结构中，最熟悉的结构是右手 α-螺旋（α-helix）（见图 4）。这一独特的螺旋结构最初是由波林（Pauling）和科里（Corey）提出的，每个螺圈包含有 3.6 个氨基酸残基，沿螺轴方向螺距为 15nm。在这一结构中，分子内 C=O···H-N 氢键基本上与螺轴方向平行。所有氨基酸残基的侧链都由链内指向链外，远离螺旋方向，因此，除了脯氨酸外，其余氨基酸均可以参与形成 α-螺旋而无空间阻碍。但是由于能量关系，侧链不同的氨基酸残基对 α-螺旋的形成表现出不同的偏爱。

另一种在多肽链中经常出现的结构是 β-折叠层（β-pleated sheet）（见图 5）。在这种结构中，伸展的多肽链通过链间氢键连在一起。多肽链的平行和反平行排列构成了平行和反平行的 β 结构。在反平行 β 结构中各自的侧链在折叠层的两侧，而且氢键与多肽链轴垂直形成二重轴对称。在平行 β 结构中，分子间的氢键与链轴之间没有精确的规则。

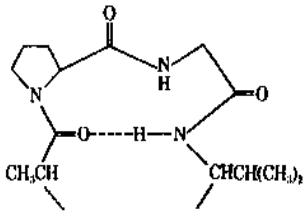


图 6　β 转折结构示意图

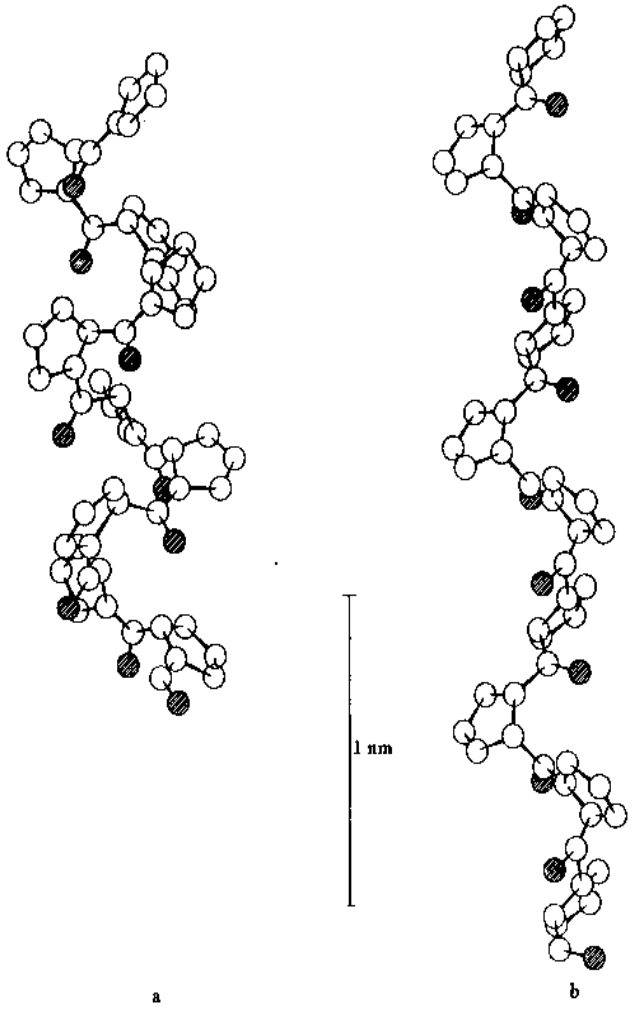


图 7　固态多聚 L-脯氨酸的构象

a. 右手螺旋（顺式-反式）；b. 左手螺旋（反式-反式）

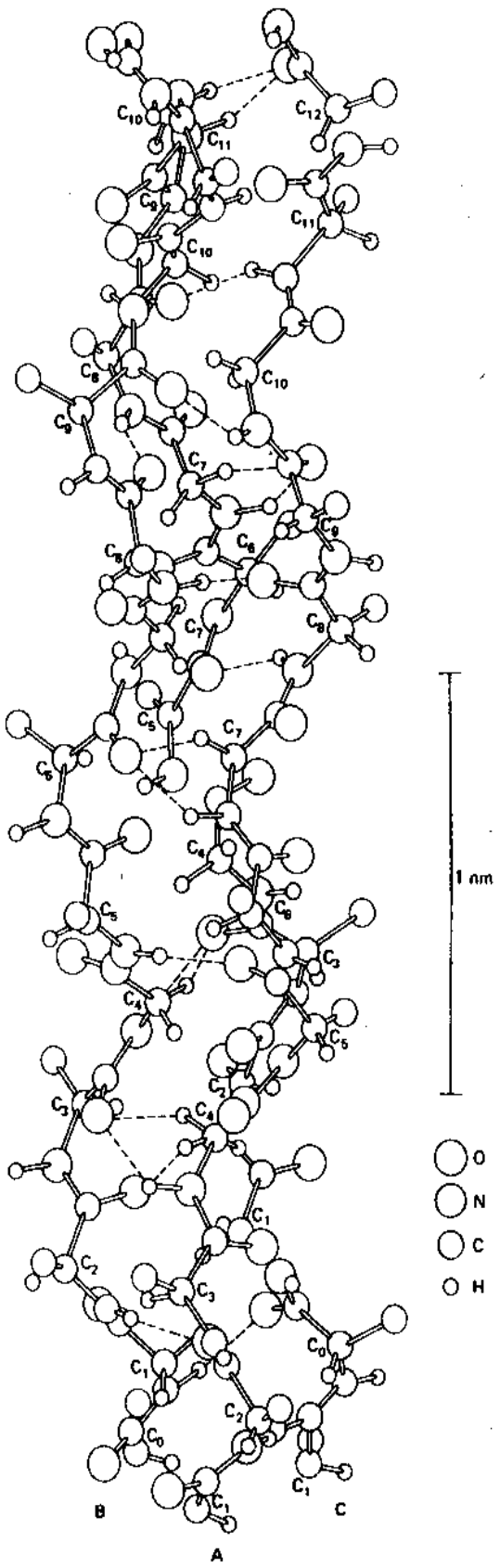


图8　胶原三股螺旋空间结构示意图
A、B、C代表三条多聚脯氨酸类型Ⅱ螺旋

还有一种经常出现的重要结构是β转折（β-turn）（见图6）。这一结构的特点是通过氢键形成由10个原子组成的环。在类型Ⅰβ转折中，第二个氨基酸残基的羰基指向纸平面的背面。在类型Ⅱβ转折中，此羰基指向远离纸平面。这些结构在球状蛋白的天然折叠结构环中经常出现，在天然的或合成的直链肽或环肽中也常出现。

肽链还可能存在其它构象，例如，多聚脯氨酸由于它本身空间结构因素不适合形成α-螺旋结构。它采取二种不同的螺旋构象；多聚脯氨酸Ⅰ和多聚脯氨酸Ⅱ（见图7）。多聚脯氨酸Ⅰ是一个以3.3个残基为周期的右手螺旋。它的特点是肽键呈顺式，而通常情况下肽键一般都为反式。最有意思的结构之一是胶原三股螺旋（见图8），这种超结构是由A、B和C三条多聚脯氨酸类型Ⅱ螺旋通过链间氢键彼此绞合而成的。胶原家族的纤维蛋白的氨基酸组成主要是脯氨酸、羟脯氨酸及甘氨酸三种。在其顺序中，每隔两个氨基酸就出现一个甘氨酸。在胶原三股螺旋中所有甘氨酸都向里，所有的脯氨酸的环都向外。从能量上考虑，多肽链还可采取更多的其它可能的构象。如，3_{10}螺旋、π和ω-螺旋。但这些构象在生物分子结构中难得碰到[16a]。

4. 多肽的构象分析

任何对构象敏感的物理化学方法原则上都可以用来研究多肽的构象。早期研究（20世纪30年代和40年代）利用X射线衍射方法证明在多肽和蛋白质纤维中存在α-螺旋和β-折叠层结构。后来，纤维和膜红外分析确定了与α-螺旋和β-折叠层相对应的临界谱带。此后，这些谱带也在多肽溶液发现，说明生物活性肽分子溶解时仍保持其构象。近期建立的旋光测定（polarimetry）、红外光谱（IR）、圆二色性（CD）和核磁共振（NMR）等对测定多肽的各种二级结构都是非常灵敏的方法。尤其重要的是所有这些技术都可用于多肽溶液，因此，可以模仿蛋白质处于天然状态条件下对多肽进行详细的研究。虽然在许多情况下，旋光色散（ORD）、圆二色性、红外光谱和核磁共振的理论处理并不精确，但计算值和实验值却相当一致。因此，研究者能用这些方法对多肽在溶液中的估计构象进行快速验证。

4.1. X射线衍射

X射线衍射晶体学是利用X射线对晶体的衍射效应来测定组成晶体分子的原子位置，从而阐明其立体结构[16b]。多肽结晶时虽受到晶体场的影响，但它们的结晶总带有30～40%的溶剂，因此可以确信，晶体分子结构与溶液状态不会有多大差别。多肽结构分析要求两方面基础：一是生物化学，特别是大分子结构原理，另一个是晶体学和X射线衍射学。

晶体结构分析过程大致可分为以下几步进行：单晶

培养；制备重原子衍生物；采集衍射数据；处理数据强度；确定重原子位置及最佳相角；计算诠译电子密度图；建立模型和修正模型。

获得单晶样品是晶体结构分析的关键，在多肽晶体制备上，目前尚无成熟的理论指导，主要还是要靠尝试法寻找最佳条件。将来随航天事业的发展，在微重力状态下培养单晶可提高成功率。有了单晶以后就要考虑如何控制数据收集过程中的样品移动、X射线对晶体的损伤及射线吸收等造成的衰减，设法提高讯噪比和数据采集速度。另外结晶学中的相角问题无法从衍射数据中得到。为此现在仍采用同晶型置换法和反常衍射法。晶体一般含有30～40%溶剂，因此化学修饰法和重原子溶液中共晶或重原子试剂浸泡，在不改变多肽分子构象和它们的相对排布下，将重原子引入特定位置。这样晶体衍射光叠加参照光从它们的振幅变化测得其相角。但寻找合适的衍生物不怎么容易，而且数据量很大。目前晶体学工作者正致力于开发和发展解决相角的新方法，比如直接法、最大熵法、单对同晶型加反常散射法、多重波长法和分子置换法等。近年来计算机辅助三维图象显示仪和相应软件的出现给电子密度的解析和模型建立带来极大方便。一般在低分辨率电子密度图(0.5～0.6nm，即5～6Å)中首先确定分子交界或分子形状，在中等分辨率电子密度图(0.3～0.25nm，即3～2.5Å)中确定肽链走向、折叠特征和侧链，再在高分辨率电子密度图中分辨各种原子及确定结构细节。最后对初步建立的模型进行修正以提高分辨率。目前修正生物大分子结构主要有两种方法：一是调整氨基酸残基原子位置使之与电子密度拟合，从而使实验电子密度同计算的电子密度相匹配。另一个是利用立体化学结构资料对肽链和侧链加以限制，即以结构化学参数为依据对键长和键角加以限制，使这些值在与标准值偏离不致太大的情况下进行最小二乘法修正，然后进一步考虑肽链平面性、范氏距离、氨基酸绝对构型等因素和能量因素。

X射线衍射也有其本身的局限性，它要求样品必须是晶体，但并非所有的多肽样品都易于结晶。尽管它所测到温度因子可反映分子柔性，但仍不能反映生物分子动态变化的规律。

4.2. 旋光性

早期对蛋白质的研究发现，生物分子在钠光下的旋光性受其构象影响。在许多情况下，旋光性(optical rotation)的变化是由于分子变性引起的[17]。如果假定多肽的光学活性是由氨基酸残基的不对称中心和整个分子的构象特征共同作用的结果。那么，多肽分子的光学活性与其二级结构有部分的关系。

旋光性研究中测量的参数是α，(°)；一般是指在特定的波长和温度下测得的旋光率 $[\alpha]_\lambda^T$，而且：

$$[\alpha]_\lambda^T=100\alpha/l\cdot c$$

式中　l——长度，dm；

c——浓度，g/100ml。

在寡肽的研究中，有必要对分子量差异进行校正。因此，常用摩尔旋光度 $[\Phi]_\lambda^T$ 表示：

$$[\Phi]_\lambda^T=\frac{[\alpha]_\lambda^T\cdot M_r}{10000}$$

式中　M_r——寡肽分子量。

对于多肽和蛋白质，相对摩尔旋光度 $[\Psi]_\lambda^T$，用下式表示：

$$[\Psi]_\lambda^T=\frac{[\alpha]_\lambda^T\cdot \overline{M}_r}{10000}$$

式中　$\overline{M}_r$——组成多肽链残基的平均分子量。

对任何肽，摩尔旋光度都包含构型(configuration——confg)和构象(conformation——confm)两部分所给出的贡献，即

$$[\Phi]_M=[\Phi]_{confm}+[\Phi]_{confg}$$

对于许多寡肽，构型的贡献归于肽链两端和中间的氨基酸残基。许多研究者把寡肽摩尔旋光度用下式描述：

$$[\Phi]_M=[\Phi]_N+[\Phi]_C+n[\Phi]_I+[\Phi]_{confm}$$

式中　$[\Phi]_N$——氨基端残基的摩尔旋光度；

$[\Phi]_C$——羧基端残基的摩尔旋光度；

$[\Phi]_I$——内部残基的摩尔旋光度。

如果肽链氨基和羧基末端残基除去代之以保护基团，并保持环境恒定，那么所有内部残基的贡献等于构型旋光。在无二级结构存在时，$[\Phi]_M$ 对残基数(n)作图应是一条直线。所以一个肽的旋光度视作为该肽的光学纯度。随着二级结构的形成，$[\Phi]_M$ 与 n 的关系开始偏离线性。这个方法被广泛用来获得这两方面的信息。一是在有序的二级结构不能存在的条件下，$[\Phi]_\lambda^T$ 对 n 图中，内部残基的旋光等于无序状态下组成多肽的氨基酸残基的平均旋光。二是在肽处于螺旋结构的条件下测定其旋光，这时 $[\Phi]_\lambda^T$ 对 n 作图也可以得到一条直线，其斜率和处于螺旋状态下的高分子量多肽类似物的平均残基旋光相同。

4.3. 红外光谱

振动光谱常用于多肽和蛋白质的构象分析[18]。早期的测量是在纤维多肽或蛋白质的薄膜上进行。后来又在溶液状态下对这些肽和蛋白质进行测定。结果表明，红外光谱在不同区域的特征变化与多肽骨架的二级结构有关。

表4和表5列出了与酰胺相关的红外谱带及多肽α-

螺旋、β-折叠层和无序状态下红外谱带的特征频率。

应该指出，红外光谱和多肽构象的依赖关系的研究目前虽然仍处于半经验和半理论状态。但在许多情况下常常能得到很好的结果。最近许多研究表明：远红外(300～600cm^{-1}) 的检测可以给多肽构象提供很有价值的信息。

早期对多肽的振动光谱的理论处理都基于局部振动方法。酰胺 I 型和 II 型键的频率用方程 (1) 描述[16]，

$$\nu(\delta, \delta') = \nu_0 + \sum_i (D_i\cos i\delta + D_i'\cos\delta') \qquad (1)$$

式中 ν_0——基础振动频率；

δ——分子内相互作用的相角；

δ'——链间相互作用的相角；

D_i——与链内第 i 个残基相互作用的作用常数；

D_i'——与邻近多肽分子相互作用的作用常数。

表 4 多肽键的红外吸收峰

对称性	类型	频率 cm^{-1}	备注
平面内	A	3300	NH(s),2×酰胺 II Fermi 共振
	B	3100	
	I	1650	C=O(s)(80%),C-N(s)(10%), N-H(b)(10%)
	II	1560	C-N(s)(40%),N-H(b)(60%)
	III	1300	C=O(s)(10%),C-N(s)(10%), N-H(b)(30%) O=C-N(b)(10%),其它(20%)
	IV	625	O=C-N(b)(40%),其它(60%)
平面外	V	725	N-H(b)
	VI	600	C=O(b)
	VII	200	C-N(t)

注：百分数是指在一简单力场中的势能分配；

(s)——伸缩振动；

(b)——弯曲振动；

(t)——扭转振动。

表 5 螺旋、β-折叠和无规则卷曲状态下多肽的红外吸收特征频率，cm^{-1}

吸收峰	螺旋	β-折叠	无规则卷曲
酰胺 A	3293(∥)	3283(⊥)	
I	1650(∥)	1630(⊥)	1656
		1685(∥)	
II	1546(⊥)	1530(∥)	1535
V	615(⊥)	700(⊥)	650

注：∥表示平行，⊥表示垂直。

根据酰胺 I 型和 II 型谱带的位置和二向色性的差异，可将各种类的二级结构 (α-螺旋、反平行折叠层、平行折叠层) 加以区别。由表 4 和表 5 可以看出，只利用 IR 光谱的一个区域还不足以绝对确定多肽分子的构象。

(1) 酰胺 A 区　酰胺 A 区 (3100～3400cm^{-1}) 是区别分子内氢键结构极其重要区域。实验证明 N-H 的伸缩振动频率 (酰胺 A) 明显地受氢键的影响。自由的 N-H (F) 在不能形成氢键的溶剂中 (如三氯甲烷或四氯化碳)，其特征频率是 3400cm^{-1}左右。相反，形成分子内或分子间氢键时，N—H (B) 吸收频率在 3200cm^{-1}处。所以，这两个区域的谱带面积之比 A (B) /A (F) 与溶液中形成氢键的程度有关。这个比值与浓度的依赖关系可用来区别分子内和分子间的氢键结构。对分子内氢键，这个比值与浓度无关，而对于分子间的氢键，这一比值随浓度的下降而下降。

在固态下，酰胺 A 吸收带的位置也能反映多肽的构象情况。实验证明：三股螺旋结构的肽 (胶原结构) 的红外吸收频率比 α-螺旋或 β 结构高 30cm^{-1}。螺旋区和 β 结构中的酰胺 A 吸收带高峰位置也有 10cm^{-1}之差。

N-H 键的伸缩振动所产生的红外吸收带一般比较宽。所以利用酰胺 A 吸收带作为一个寡肽构象指标是比较合适的。

(2) 酰胺 I、II 及 V 区　酰胺 I (C=O 的伸缩) 和酰胺 II 吸收带广泛应用于确定多肽的二级结构。酰胺 V 吸收带在螺旋构象中 (650cm^{-1}) 和在无序构象中 (600cm^{-1}) 具有明显的差别。当结合使用时，酰胺 I、II 和 V 的测定可以对 α-螺旋、β-折叠层或无序构象得出比较肯定的结果。应该指出的是酰胺 V 区可与芳香基团和 C-S-C 的振动相重叠。

计算预示：处于平行和反平行折叠层的酰胺 I 区域有差异。最明显的是在平行折叠层中不存在 B_1 振动。另外，B_2 振动大约有 10cm^{-1}的差距。这些差别用来作为许多寡肽存在平行折叠层的根据。酰胺 V 区域的差异也可以用来区分平行和反平行折叠层。

(3) 远红外区　研究结果说明，在固态下远红外对肽的螺旋和 β 构象表现出特征谱带。这些谱带与主链和侧链原子的特异骨架运动有关。最有意义的是不同氨基酸残基的这些振动有所不同，所以有可能测定多肽链内特殊氨基酸残基的构象。迄今为止，远红外的研究还没有广泛被应用。

4.4. 圆二色性

偏振光与光学活性分子相互作用能引起偏振光的散射及吸收。线性偏振光可以看作由一束左手圆偏振光和一束等强度的右手圆偏振光组合而成。如果这两个组分以不同速度通过某一介质后，则合成光的平面对于入射光的平面旋转了一定角度。对左、右圆偏振光的不同吸

收结果形成椭圆偏振束。后种现象称为圆二色性(circular dichroism CD)，它对多肽和蛋白质的二级结构相当敏感[20,21]。圆二色性中所测得的参数反映了椭圆率(θ)，这个角度的正切是椭圆偏振束长轴(OA)和短轴(OB)的比值。

$$\mathrm{tg}\theta=\frac{OA}{OB}$$

有的仪器是直接测量圆二色性，即测量介质对左、右手圆偏振光吸收的差异 $\Delta\varepsilon=\varepsilon_L-\varepsilon_R$。这些参数通过几何方法发生关系，并且

$$\theta=3300\Delta\varepsilon$$

在通常的多肽研究中，摩尔椭圆率 $[\theta]_M$ 用下式表示：

$$[\theta]_M=\frac{\theta\times Mr}{10\ (d\times c'')}$$

式中　θ——所测得的椭圆率，(°)；

d——光程，cm；

c''——溶液浓度，g/ml。

圆二色性之所以可以应用于多肽的构象分析，是由于处于 α-螺旋、β-折叠层和无序状态的多肽分子的 CD 谱有明显的不同（见图 9）。

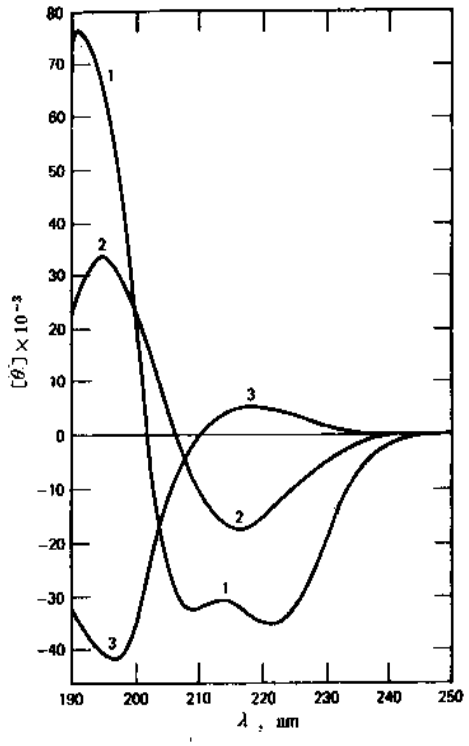


图 9　多聚 L-赖氨酸的 CD 谱

1—α-螺旋；2—β-结构；3—无规则卷曲

这些差别在旋光色散（optical rotatory dispersion，ORD）的测量中（即旋光值与波长的关系）中也存在。与 ORD 谱形相比，对任何光学活性跃迁的 CD 曲线总是限制在很窄的波长范围内。因此从光学活性分子观察到的 CD 通常较简单，也较易分析。但是，需要强调的是，光学活性分子的 CD 和 ORD 曲线在数学上是相联系的，从原则上讲用这两种测量手段可得到同样的信息。

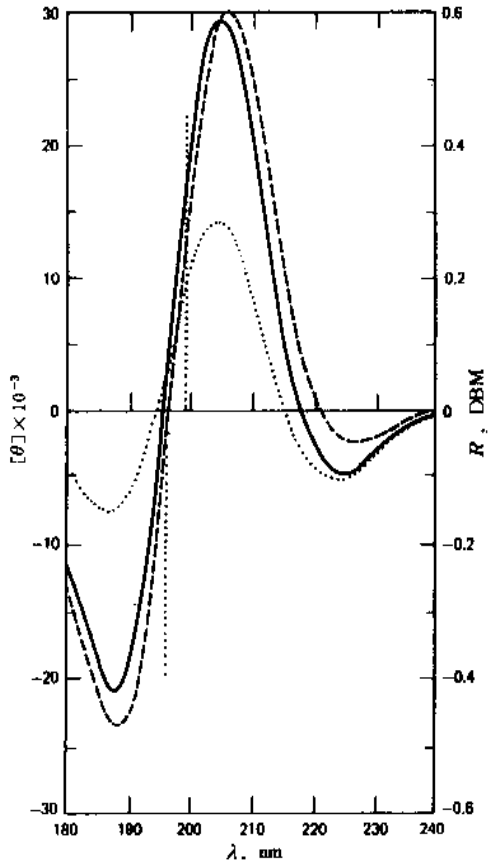


图 10　理论计算所得各种类型的 β-转折的 CD 谱

Ⅰ型（——）；Ⅱ型（－－－）；Ⅲ型（……）

注：R 是指 β-转折从基态到激发态跃迁的转动强度（rotational strength），单位为：德拜玻尔磁子（DBM），

$1\mathrm{D}=3.335\ 64\times10^{-30}\mathrm{C}\cdot\mathrm{m}$，

$1\mathrm{BM}=(9.274\ 078\pm0.000\ 036)\times10^{-24}\mathrm{A}\cdot\mathrm{m}^2$

对具有各类二级结构的多肽和蛋白质，其 CD 谱是由于分子中各种酰胺生色基团跃迁矩相互作用的结果。当这些跃迁矩有规则地排列（晶体、螺旋等）时，只有某些跃迁是允许的。例如在 α-螺旋中，这样的相互作用可导致所谓酰胺生色基团 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁激 子裂解成平行和垂直成分。这个现象已在理论上得到处理。这种平行和垂直成分首先在多聚谷氨酸、多聚 L-赖氨酸、多聚 γ-甲酯谷氨酸的正常紫外谱中被分辨出来。螺旋多肽的 CD 谱是由 190nm 处的最大值和 208nm 处的最小值（两

者都是由于 π→π* 跃迁激子的分裂）和 222nm 处一个由 n→π* 跃迁引起的低谷组成（见图 9），这种形状与处于无序状态多肽和变性蛋白质所观察到的结果绝然不同。后两者的谱形的特点是在约 200nm 处有一个较宽的低谷和在 210nm～220nm 处有微弱的正椭圆率，它们被认为是无规则卷曲所具有的特征。但有些作者认为在 218nm 处存在的正椭圆率不是无序状态多肽的特点，而是由于多肽所带电荷而形成的一种伸展结构。

处于 β 构象的合成多肽的 CD 谱的特点是在 217nm 处有一最小值，在 198nm 处有一个最大值（见图 9）。经理论处理和分析可知，它也是来源于 π→π* 和 n→π* 的跃迁。各种类型的 β-转折的 CD 谱也通过计算得到（见图 10）。虽然，峰的位置和强度会有差异，但大多数 β 结构的 CD 谱谱形却完全相似。重要的是应该看到处于相同构象的不同多肽的 CD 谱，其相应各峰的精确频率和强度不会完全相同。但无论如何，对于特定的二级结构，其 CD 谱的基本谱形不会有很大变化。所以从其基本的 CD 谱形就能确定是 α-螺旋、β 结构还是无序状态。

4.5. 核磁共振

（1）一维核磁共振　大多数用于测定多肽构象的方法都只给出有关酰胺生色基团的平均状态的信息。从理论上讲 NMR 波谱独到之处就是在于它可以给出肽链中每个单独原子的信息。关于 NMR 分析理论的发展以及在肽研究中的应用已有许多论述[22]。迄今，所进行的最详细的研究是用 ^{1}H-NMR 和 ^{13}C-NMR 技术阐明环多肽的结构。这些研究中所采用的方法可以适用于小肽和多肽的研究。

利用 NMR 研究多肽构象分析的目的在于测定多肽链的构象。为此，化学位移、偶合常数以及温度和溶剂的依赖关系都可以用来分析某一质子的行为，从而推测出分子结构信息。

合成多肽的 NH 和 α-CH 共振的化学位移依赖于其二级结构。虽然化学位移的确切变化依赖于溶剂和多肽本身。但从卷曲到螺旋的转变过程中总伴随着 α-CH 共振的高场移动和酰胺的 N—H 低场移动。右手 α-螺旋中的 L-氨基酸残基中的 N--H 的化学位移受氢键和前一个氨基酸残基的羰基的各向异性影响，后一种影响则使 N—H 的共振向高场移动，而前一种影响则引起去屏蔽。从卷曲态向螺旋态的转变中，N--H 共振向低场移动说明氢键是主要因素。在多数情况下，肽的 N—H 共振向低场移动和它参与氢键有关。因此，比较相当残基的 N—H 共振的化学位移是一个特别有用的诊断测定方法。应注意的例外是 β 转折中的分子内的氢键的低场移动。在极性溶剂中，如二甲亚砜或甲醇，所有能适合溶剂的 N—H 的质子形成氢键和低场移动。对于 β-转折结构的分子内氢键（见图 6），由于肽键羰基的屏蔽作用，通常在较高的场中出现。但在非极性溶剂，如 $CDCl_3$ 中，则无此影响，分子内氢键比肽分子中的其它 N—H 质子呈现于较低场。

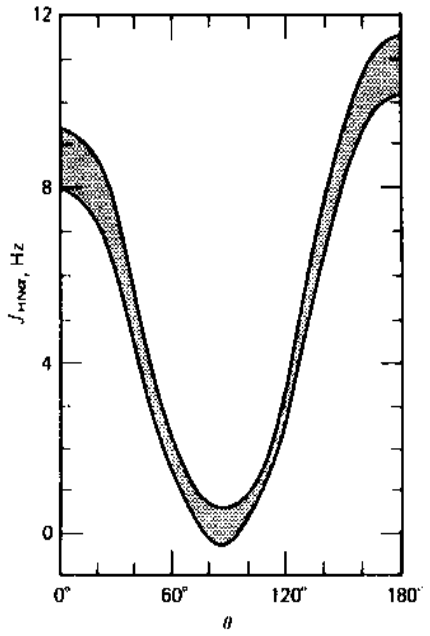


图 11　$J_{HN\text{-}\alpha}$与两面角 θ（H—N—C^α，N—C^α—H）的关系

测定连位偶合常数对了解有关相互作用的质子核之间的二面角情况是极为有用的工具。虽然，多种偶合常数与二面角的关系式已建立，但大多数是仿效一个总关系式。几乎所有的由理论或经验得到的关系式可由方程（2）来表示：

$$^3J_{NH\text{-}\alpha HC}=A\cos^2\theta-B\cos\theta\pm C \qquad (2)$$

式中　θ——为 N--H--C^α 和 N—C^α—H 的两面夹角（见图 11）；

J——偶合常数；

A、B、C——均为经验常数。

按照国际纯化学和应用化学联合会（IUPAC）所规定的多肽和蛋白质的命名规则，θ 与正常的二面角 φ 的关系为：$\theta=|\phi-60|$

由于可以测定环绕多肽骨架的扭角（torsion angle）φ，因此有可能精确地测量 $^3J_{NH—\alpha HC}$。在实际中，尽管差别在 1～2Hz 是常有的事，但大多数经验关系式都互相吻合。虽然有些关系式中存在简并性，但偶合常数可以用来把扭角从众多考虑因素中消去。这一方法目前还尚未广泛应用于肽的研究中，其原因是对这些化合物的 N—H 和 α-C—H 区的定位到最近才被完全确定。这样，偶合常数用来建立寡肽在溶液中的构象模型已为期不远。

$^3J_{\alpha CH\text{-}\beta CH}$的测量也可以用于肽的构象分析，并已提出了一些半经验的关系式。在这些关系式中，偶合常数与各氨基酸残基侧链的旋转异构体的总数目有关。这一方法也还尚未用于同系寡肽，但在氨基酸及多肽激素研究

中已被广泛应用。

采用^{2}H、^{15}N及^{13}C取代，结合异核偶合的测定，可以确定多种氨基酸及肽的三位交叉旋转异构体（three staggered rotamers）的绝对分布。尽管合成标记氨基酸比较困难，但从这些研究所提供的信息来看，还是值得我们一试的。

NMR谱在多肽构象研究中最有成效的应用是研究螺旋和卷曲之间的转变。从卷曲结构转变成螺旋结构过程中，^{1}H和^{13}C的共振谱线有明显的增宽。在许多条件下，螺旋和卷曲有各自的NMR吸收峰。这种行为首先在多聚β-甲酯-L-天冬氨酸和多聚-L-亮氨酸的研究中发现。随后，在研究多聚γ-苄酯-L-谷氨酸^{1}H和^{13}C的核磁共振时也发现有类似的现象。

对于螺旋和卷曲的吸收峰共存的问题有多种解释：形成螺旋过程中的慢速成核现象可导致双重峰。不同分子量的多肽螺旋在稍微不同的溶剂条件下转变为卷曲，引起螺旋和卷曲在过渡区域共振吸收峰的增宽和分离。最后，肽链末端的共振也可引起这种所谓的双重峰现象。

（2）二维核磁共振（2D-NMR）　二维核磁共振的思想最早是由比利时科学家杰纳（Jeener）于1971年提出的，后经瑞士物理学家恩斯特（Ernst）对二维核磁共振波谱从理论到实验进行了仔细研究[23]。自此二维核磁共振的技术得到了迅速发展。1979年沃特列希（Wuthrich）首先将其应用于多肽及蛋白质分子。之后他又发展了将二维核磁共振和距离几何相结合得到多肽分子在溶液中的空间结构的方法[24~26]。荷兰的凡·古斯特伦（Van Gunsteren）和卡普坦（Kaptein）则发展了将二维核磁共振和计算机分子动力学模拟结合测定生物大分子溶液中空间结构的方法。

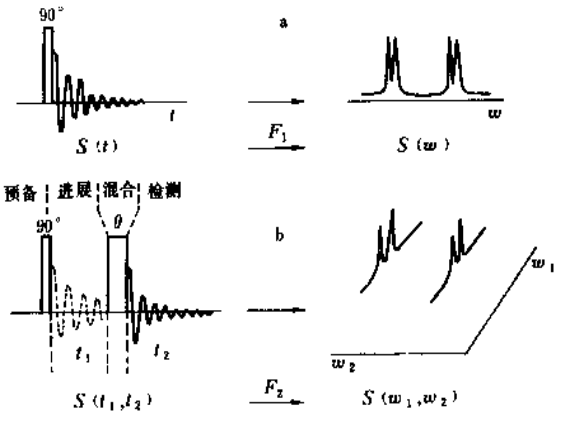


图12　二维核磁共振示意图

a. 第一次傅里叶变换；b. 第二次傅里叶变换

利用脉冲傅里叶变换核磁共振仪，将矩形脉冲信号去激发在外磁场下的核自旋系统，得到在时间域上的自由感应衰减信号$S(t)$，在经过傅里叶变换后得到频率域上的核磁共振谱$S(w)$，它包含了分子结构的信息，如图12所示。$S(t)$的相位及振幅同$t=0$时刻之前的核自旋系统的状态有关。若将上述t时间称为t_2，在此之前再加上适当脉冲及t时间间隔，使核自旋系统在t_1时间内进行适当演化，并在适当范围内改变t_1的数值，则时间域上的自由衰减信号$S(t_1, t_2)$是t_1，t_2的函数。二次傅里叶变换$S(t_1, t_2)$……$S(t_1, w_2)$……$S(w_1, w_2)$之后，即得二维核磁共振谱$S(w_1, w_2)$。

$S(w_1, w_2)$并不是$S(w_1)$，$S(w_2)$的简单叠加，而包含了比一维谱丰富得多的信息。如图13所示，在大多数情况下，对角线上的峰（$F_1=F_2$）主要是相应于正常的一维谱，而对角线外的交叉峰，如在［$F_1=WA$，$F_2=WX$］及［$F_1=WX$，$F_2=WA$］，反映了共振在WA及WX的相互作用。目前二维核磁共振有几种实验法，一是通过共振间的键的相互作用，另一类是通过空间相互作用。图13a是同核化学位移相关谱（COSY，correlated spectroscopy），是通过键的相互作用检测的，其交叉峰反映质子间的J耦合关系。图13b是Relayed COSY谱，交叉峰发生在两个不相互耦合但同第三各共振耦合的共振之间。图13c是核欧沃豪斯效应增强谱（NOESY），交叉峰反应原子间通过空间的核欧沃豪斯效应关系。是由磁偶极—偶极相互作用引起，它的信号强度正比于r^{-6}（r为原子间的空间距离）。

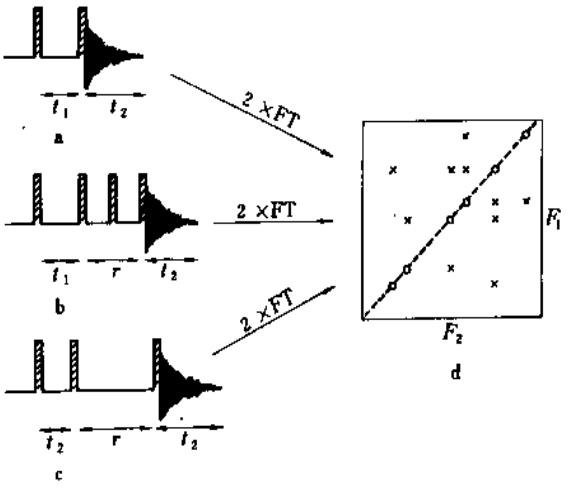


图13　几种重要2D-NMR谱示意图

用二维核磁共振结合计算机模拟测定生物大分子溶液中的三维结构包括以下步骤。

（1）作同核化学位移相关谱（COSY），接力相干转移谱（RELAY），双量子跃迁谱（DQSY），双量子滤波的同核化学位移相关谱（DQF-COSY）同核Hartman-Hahn磁度转移谱以及核欧沃豪斯效应增强谱（NOESY）等一系列二维核磁共振实验，实验分别在D_2O、H_2O中进行，并

选择最适当的温度和 pH 值。

(2) 根据各种氨基酸核自旋系统的不同进行核自旋系统识别。

(3) 根据多肽一级结构序列，根据 COSY 谱的 J-耦合关系及 NOESY 谱的欧沃豪斯效应关系进行顺序识别。

(4) 确定二级结构单元。

(5) 根据 NOESY 关系中得到的质子间距离约束的信息用距离几何法或用计算机图象系统建立结构模型。

(6) 用能量优化法或分子动力学方法进行结构修正。

二维核磁共振解决了 X 射线衍射所不能解决的问题，即它能确定溶液状态下分子的空间结构，这对难于结晶的小肽分子的结构测定有着很大的应用潜力。

5. 多肽研究趋势

多肽研究自 80 年代以来已进入“多肽工程”阶段，多肽工程主要是通过计算机辅助设计(CAD)在基因水平上进行点突变或用合成方法改变多肽结构，以获得比天然多肽更加优越、更符合人们需要的多肽分子。当然多肽工程的前提是对肽结构本身有充分了解。由于生物化学分析方法的发展和生物物理方法和数学分析方法的结合，目前人们已经积累了大量的多肽和蛋白质一级结构及立体结构的资料，并与计算机技术联合在一起，建立了结构数据库，这为多肽工程创造了不可缺少的前提条件。这些结构资料与它们的生理功能相结合，人们发现，多肽和蛋白质分子中决定生理功能的往往是局部的结构。而构成这种行使特定功能的氨基酸序列是有限的，这些序列也许是重要的结构区、受体结合区或信息部位。例如：β 转折常常是一个活性构象，蛋白质中 Pro-Asn 序列有 2/3 处于 β 转折中心等。

过去为了研究多肽的结构与功能的关系，完全是凭经验对多肽分子中某些氨基酸进行改造，有时甚至是盲目的，这样不可避免会造成徒劳无功。现在我们有了许多肽结构原则的重要信息，利用化学合成方法可以得到有活性的或保持活性所必需的多肽片段，也可进一步对这些片段进行适当的改造，从而了解这部分的结构对多肽生理功能的影响。

多肽工程是在分子设计的基础上对多肽分子进行定向改造。分子设计必须充分了解研究对象的立体结构，进行科学推敲，以便决定如何改造（通过取代、缺失或插入），这就要求有精确、可靠的化学结构和空间结构的定量数据以及立体化学结构知识。其具体过程如图 14 所示。

分子设计包括了两个方面：一方面是结构区域的设计，另一方面是活性部位的设计。结构区域的设计，即要使所设计的分子具有我们所需要的构象，如卷曲成 α-螺旋或 β-折叠等。为了达到这一目的，首先根据要求选择那些具有形成相应高级结构趋向的氨基酸，如果所需要的构象是 α-螺旋，则我们就要挑选倾向于形成 α-螺旋的氨基酸。Chou-Fasman 对已知立体结构的蛋白质进行了统计处理，构建了 20 种氨基酸在 α-螺旋、β-折叠或转折中的构象参数。对于蛋白质分子中的肽片段，利用构象参数的平均值可估算出片段的构象潜能，构象潜能越大则形成该构象的可能性也越大。因此，利用构象参数可以方便地选择所需的氨基酸。当然同时还要考虑电荷、疏水性及体积等因素。例如有人设计了发夹结构作为底板，两亲性螺旋（一面疏水，另一面亲水）提供肽链之间的疏水相互作用。通过 Roche 分子相关样板计算，设计出一个装有 8 条两亲性螺旋分枝及一发夹结构的多肽，这一多肽具有理论上的刚性和柔性结构的骨架以及疏水内核和亲水外表，而活性基团可在空间任意定向（见图 15）。

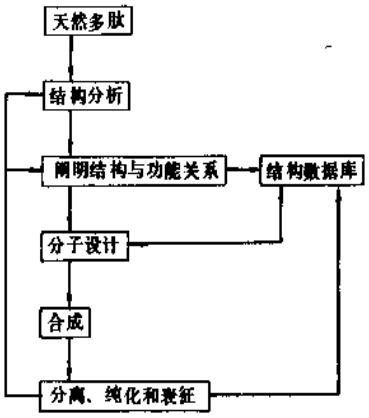


图 14 多肽工程研究示意图

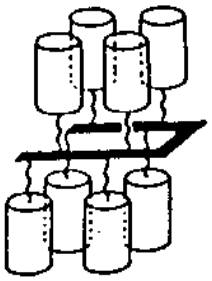


图 15 装有 8 条两亲性螺旋的发夹结构设计示意图

我们知道活性肽的功能侧链并非全部为表现其生物活性所必需。因此在模拟活性的多肽时，只要能维持原有构象，大部分氨基残基可被统一的简单的氨基酸所置换。这就是活性部位设计的简单化原则。这种设计将大大简化化学合成问题。查耿（Chaiken）在设计并合成 RNase-S 肽（15 肽）时，用 Ala 取代了其中 9 个残基，只保留了 3 个碱性氨基酸及 3 个已知与 S-蛋白结合有关的侧链。结果合成的肽不仅保持了天然 15 肽相似的螺

旋结构和结合位置特性，而且与S-蛋白重组后具有45%生物活力[27]。

为了使设计的肽链能实现空间卷曲和集合成球状，除了按侧链特点安排残基次序外，还必须克服能障，并提供合适的环境。关于多肽分子设计具体内容比较复杂，在此不能再作详细介绍，可参阅《蛋白质工程》一书[28]。总之，多肽分子设计是多肽研究发展的必然趋势，它的发展和完善必将对多肽研究和应用起巨大的促进的作用。

参考文献

[1] Kendrew, J. C., *Science*, **205**, 96(1961).

[2] McQuillen, K., in Harris, R. J. C. (ed.), "Protein Biosynthesis", pp. 263～290, Academic Press, Inc., New York, 1961.

[3] Wallis, M., Howell, S. L., Taylor, K. W. (eds), "The Biochemistry of the Polypeptide Hormones", p. 10, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1985.

[4] Shalitin, Y., in Frisch, K. C., Reegan, S. L. (eds), "Ring Opening Polymerization", p. 421, Marcel Dekker, New York, 1969.

[5] Heyns, K., Brockman, R., *Z. Naturforsch.*, **9b**, 21(1954).

[6] Shalitin, Y., Karchalski, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3537(1965).

[7] Sederesel, W., Deshmane, S., Hayashi, T., Anderson, J. M., *Biopolymers*, **17**, 235(1978).

[8] Rigby, M., Gross, A., *Bull. Res. Counc. Isr.*, **11A**, 216 (1962).

[9] Hull, W. E., Kricheldorf, H. R., *Makromol. Chem.*, **181**, 1949(1980).

[10] Johnson, B. J., *J. Pharm. Sci.*, **63**, 313(1974).

[11] Goodman, M., *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **62**, 173 (1978).

[12a] Brown, M. R., Fisher, L. A., *J. Am. Med. Soc.*, **251**, 1310(1984).

[12b] Brown, M. R., Ann. N. Y. *Acad. Sci.*, **589**, 8～16 (1990).

[13] 龚岳亭等，中国科学，14(11)，1710(1965)。

[14] 福建、江苏、浙江、上海淡水经济鱼类人工繁殖协作组，生物化学与生物物理学报，**9**，15(1977)。

[15] 杜雨苍等，生物化学与生物物理学报，**12**，93(1980)。

[16a] Blout, E. Bovey, M. Goodman, M. Lotan, N. (eds), "Peptides, Polypeptides and Proteins", pp. 230～247, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1974.

[16b] Walton, A. G., "Polypeptides and Protein Structure", pp. 71～104, Elsevier North Holland, Inc., New York, 1981.

[17] Imahori, K., Nicola, N. A., Leach, S. J. (eds), "Physical Principles and Techniques of Protein Chemistry", Part C, p. 357, Academic Press, New York, 1973.

[18] Miyazawa, T., in Fasman G. D. (ed.), "Poly-a-Amino Acids", p. 20, Marcel Dekker, Inc., New York, 1967.

[19] Drig, J. R., Natter, W. J., in Theophanides, T. M. (ed.), "Infrared and Raman Spectroscopy of Biological Molecules", p. 59, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 1979.

[20] Toniolo, C., Palumbo, M., *Biopolymers*, **16**, 219(1977).

[21] Woody, R. W., *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.*, **12**, 181 (1977).

[22] Eberle, A., Geiger, R., Wieland, T. (eds), "Perspectives in Peptide Chemistry", pp. 249～260, S. Karger AG, Basel (Switzerland), 1981.

[23] Aue, W. P. et al., *J. Chem. Phys.*, **64**, 2229(1976).

[24] Wuthrich, K. et al., *J. Mol. Biol.*, **155**, 311(1982).

[25] Billeter, M. et al., *J. Mol. Biol.*, **155**, 321(1982).

[26] Wagner, G. et al., *J. Mol. Biol.*, **155**, 347(1982).

[27] Chaiken, I. et al., in Marshall, G. R. (ed.), "Peptides: Chemistry and Biology-Proceedings of the 10th American Peptide Symposium", p. 354, Escom Press, Leiden, 1988.

[28] Oxender, D. L., Fred Fox, C. (eds), "Protein Engineering", pp. 125～218, Alan R. Liss, Inc., New York, 1987.

基本参考文献

1. Bodanszky, M., Klausner, Y. S., Ondetti, M. A. (eds), "Peptide Synthesis", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1976.
2. Weissbach, H., Pestka, S., (eds), "Molecular Machanisms of Protein Biosynthesis", Academic Press, Inc., New York, 1977.
3. Bloom, F. E. (ed.), "Peptides: Integrators of Cell and Tissue Function", Raven Press, New York, 1980.
4. Krieger, D. T., in Brownstein, M. J., Martin, J. B. (eds), "Brain Peptides", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1983.
5. 黄惟德 陈常庆著，《多肽合成》，科学出版社，北京，1985。
6. Udenfriend, S., Meienhofer, J. (eds), "The Peptide-Analysis, Synthesis, Biology", Academic Press, Inc., New York, 1987.
7. Abraham, A. K., Eikhom, T. S., Pryme, I. F. (eds), "Protein Synthesis", The Humana Press, Cliffon, New Jersey, 1983.
8. Ehrenstein, G., Lecar, H. (eds), "Methods of Experimental Physics, Vol. 20-Biophysics", Academic Press, Inc., New York, 1982.
9. Wuthrich, K., "NMR in Biological Research: Peptides and Proteins", North Holland/American Elsevier, New York, 1976.

duotang
多 糖 Polysaccharides 见碳水化合物。

duoyuanchun

多元醇　Polyols；Polyhydric Alcohols

郭绣薇　　上海石油化工研究所

1. **概述**…… 759
1.1. 物理性质…… 760
1.2. 化学性质…… 761
1.2.1. 酯化反应…… 761
1.2.2. 氧化反应…… 762
1.2.3. 醚化反应…… 762
1.2.4. 缩醛化反应…… 763
1.2.5. 酐化反应…… 763
1.2.6. 还原反应…… 764
1.2.7. 与多种金属形成络合物…… 764
1.2.8. 异构化反应…… 764
1.3. 生产方法…… 764
1.4. 分析测试方法…… 765
1.4.1. 化学分析法…… 765
1.4.2. 仪器分析…… 765
1.5. 用途…… 765
1.6. 毒性、安全和贮运…… 765
2. **三元醇**…… 765
2.1. 三羟甲基乙烷…… 765
2.2. 三羟甲基丙烷…… 766
2.3. 1,2,4-丁三醇…… 767
2.4. 1,2,6-己三醇…… 767
3. **四元醇**…… 767
3.1. 季戊四醇…… 767
3.1.1. 物理及化学性质…… 767
3.1.2. 制备方法…… 768
3.1.3. 分析测试方法…… 769
3.1.4. 用途…… 769
3.1.5. 主要衍生物…… 770
3.1.6. 安全、卫生、贮存及运输…… 770
3.2. 四元糖醇…… 770
4. **五元醇**…… 771
4.1. 木糖醇…… 771
4.2. 其它五元醇…… 772
5. **六元醇**…… 772
5.1. 山梨(糖)醇…… 772
5.1.1. 物理及化学性质…… 773
5.1.2. 制备方法…… 773
5.1.3. 分析测试方法…… 774
5.1.4. 生理性能…… 774
5.1.5. 用途…… 774
5.2. 甘露醇…… 775
5.2.1. 物理及化学性质…… 775
5.2.2. 制备方法…… 775
5.2.3. 分析测试方法…… 776
5.2.4. 生理性能…… 776
5.2.5. 用途…… 776
5.3. 蒜糖醇…… 776
5.4. 卫矛醇…… 776
6. **二糖醇**…… 776
6.1. 麦芽醇…… 777
6.2. 乳糖醇…… 777
参考文献…… 777
基本参考文献…… 778

1. 概　述

多元醇系指分子中含有三个或三个以上羟基的醇类。通式为 $C_nH_{2n+2-x}(OH)_x$，$x\geqslant 3$。式中 $n\geqslant 4$ 的直链多元醇又称作糖醇（sugar alcohols），通式为 $HOCH_2(CHOH)_nCH_2OH$，$n=2\sim 5$。

20世纪初期，多元醇中最简单的三元醇——甘油（丙三醇）在工业上开始占有较重要的地位。60年代前后，随着甘油市场的扩大，以及纺织品、醇酸树脂、清漆和聚酯树脂等工业的发展需要，才促进了各类具有特殊性能的多元醇的生产发展。除甘油外，季戊四醇和山梨醇世界生产能力亦达到每年数十万吨，其它如三羟甲

基丙烷、三羟甲基乙烷、木糖醇和甘露醇等也都是重要的工业原料。

1.1. 物理性质

在多元醇中，三元醇大多为沸点高、对极性物质溶解能力强、毒性和挥发性较低的粘性液体，而四元醇以上的多元醇则均为结晶状固体。多元醇的沸点、粘度、密度和熔点等一般随分子量增加而上升，其“弱酸性”也随羟基数的增加而增加。典型多元醇的物理性质如表1～3所示。

表1 多元醇（非糖醇）的物理性质

性 质	三羟甲基乙烷	三羟甲基丙烷	1,2,4-丁三醇	1,2,6-己三醇	季戊四醇	二季戊四醇	三季戊四醇
CAS登录号	[77-85-0]	[77-99-6]	[3068-00-6]	[106-69-4]	[115-77-5]	[126-58-9]	[78-24-0]
分子量	120.15	134.18	106.12	184.18	136.15	254.29	372.42
沸点，℃							
0.67kPa		160		178(0.66kPa)			
6.67kPa		210			276(4kPa)		
101.32kPa	283	295	312				
燃点，℃		193	197	190.5	390		
闪点(开杯)，℃		180		193	240		
熔点，℃	202	58.8	过冷	−32.8①	261～262	221～222.5	248～250
密度(20℃)，g/ml	1.210	1.0889②	1.184	1.1063	1.395	1.365	1.30
折射率 n_D^{20}			1.4688 1.473(n_D^{25})	1.58	1.548		
粘度，Pa·s			1.227(25℃)	2.584(20℃)			
燃烧热，kJ/mol		3615	1767		2765	7732	12844
生成热，kJ/mol			690.8(液) 656.9(气)		948		
熔融热，kJ/kg		183.4					
气化热，kJ/mol			58.6		约92		
溶解度							
在水中	溶	溶	溶	溶		见表7	微溶
在醇中	溶	溶	溶	溶		见表7	不溶
在酮中	微溶	溶	微溶			见表7	不溶
在酯中	微溶	微溶		不溶			不溶

① 低于−20℃玻璃化。

② 70℃密度。

表2 糖醇的物理性质

糖 醇	CAS登录号	熔 点 ℃	在水中的旋光活性 $[\alpha]_D^{20\sim25}$	溶解度 g/100g H_2O (25℃)	水中溶解热 kJ/mol	燃烧热 (恒体积) kJ/mol
四元醇						
赤藓醇	[149-32-6]	120	内消旋	61.5	23.3[1]	−2091.6
苏丁醇	[7493-90-5]					
D-苏丁醇	[2418-52-2]	88.5～90	+4.3	易溶		
L-苏丁醇	[2319-57-5]	88.5～90	−4.3			
D,L-苏丁醇	[6968-16-7]	69～70				
五元醇						
核糖醇	[488-81-3]	102	内消旋	易溶		
阿糖醇	[2152-56-9]					
D-阿糖醇	[488-82-4]	103	+131①	易溶		
L-阿糖醇	[7643-75-6]	102～103	−130①			−2559.4

续表

糖　醇	CAS登录号	熔　点 ℃	在水中的旋光活性 $[\alpha]_D^{20\sim25}$	溶解度 g/100g H_2O (25℃)	水中溶解热 kJ/mol	燃烧热(恒体积) kJ/mol
D,L-阿糖醇	[6018-27-5]	105				
木糖醇	[87-99-0]	61～61.5(介稳) 93～94.5(稳定)	内消旋	179		−2584.5
六元醇						
蒜糖醇	[488-44-8]	155	内消旋	易溶		
卫矛醇(半乳糖醇)	[608-66-2]	189	内消旋	3.2 (15℃)	29.7	−3013.7
山梨醇(D-葡萄醇)	[50-70-4]	93(介稳) 97.7(稳定) 110(无水)	−1.985	235	20.2	−3025.5
L-葡萄醇	[6706-59-8]	89～91	+1.7			
D,L-葡萄醇	[60660-56-2]	135～137				
D-甘露糖醇	[69-65-8]	166	−0.4	22	22.0	−3017.1
L-甘露糖醇	[643-01-6]	162～163				
D,L-甘露糖醇	[133-43-7]	168				
阿卓糖醇	[5552-13-6]					
D-阿卓糖醇	[17308-29-1]	88～89	+3.2	易溶		
L-阿卓糖醇	[60660-58-4]	87～88	−2.9			
D,L-阿卓糖醇	[60660-57-3]	95～96				
艾杜糖醇	[24557-79-7]					
D-艾杜糖醇	[23878-23-3]	73.5～75.0	+3.5			
L-艾杜糖醇	[488-45-9]	75.7～76.7	−3.5	449		
二糖醇						
麦芽醇	[585-88-6]		+90			
乳糖醇	[585-86-4]	146	+14			
单水合物		121～123℃				
二水合物		76～78℃				

① 在钼酸水溶液中。

表3　多元醇在水溶液中的离子化常数

名　称	pK_a (18℃)
甘　油	14.16
赤藓醇	13.90
木糖醇	13.73
山梨醇	13.57
甘露醇	13.50
卫矛醇	13.46

糖醇都具同质多晶现象，但五元和六元糖醇结晶之键长相同，C—C键的平均键长为0.152nm，C—O键为0.143nm，晶体构型遵循Jeffrey法则[1]。在糖醇水溶液中，羟基与水分子间的水合作用可影响糖醇溶液的压缩性、蒸气压、热焓和介电常数等。渗透系数与糖醇分子的亲水基团数目有关，因而山梨醇大于赤藓醇。

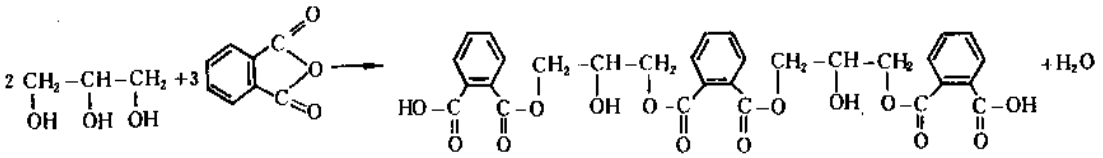
1.2.　化学性质

多元醇的化学性质主要与结构中的羟基有关。一般能参与酯化、氧化、醚化、缩醛化、酐化、还原、与金属络合、异构化等多种反应。

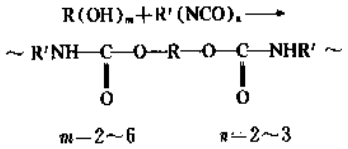
1.2.1.　酯化反应

多元醇可与各种无机或有机酸、酸酐、酯或酰氯等发生部分酯化或完全酯化反应生成各种酯类。酯化反应是多元醇多种工业应用的化学基础。

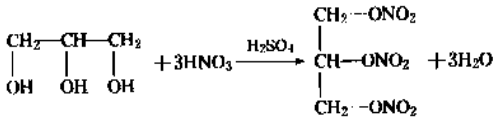
与苯酐反应合成醇酸树脂时首先发生酯化反应

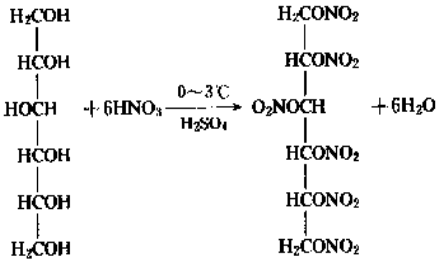


与异氰酸酯反应生成聚氨基甲酸酯



与硝酸反应生成硝酸酯炸药





若反应在低温下（−10～−75℃）进行则产品为五硝酸酯。

与有机酸（如己二酸、富马酸、戊二酸、脂肪酸等）反应生成单酯、二酯和聚酯。产品的平均分子量和交联程度视多元醇和羧酸性质而定。

糖醇在直接酯化的同时发生酐化反应，因而无酐化副产物的全酯主要由糖醇与酸酐或酰基卤化物反应或通过酯交换反应合成。一般伯羟基较仲羟基更易酯化，因而可制备仅伯羟基发生酯化的偏酯衍生物。

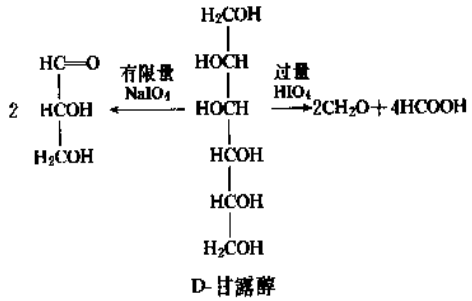
与有机碳酸酯经酯基转移反应为环状碳酸酯。

与 PCl_3 或 $POCl_3$ 反应可合成磷酸酯或亚磷酸酯。

1.2.2. 氧化反应

多元醇在不同氧化剂和反应条件下的氧化产物有醛、酮和多元酸或带有部分羟基的羟基醛、羟基酮或羟基酸等化合物。

山梨醇或甘露醇以溴水或臭氧氧化的产物为 D-葡萄糖、D-果糖、L-葡萄糖和 L-山梨糖等醛糖和酮糖的混合物，而以四乙酸铅或过碘酸盐氧化时则 C—C 键断裂，仲醇基转化为甲酸，而羟甲基转化为甲醛。此反应广泛用于测定糖、糖醇等化合物的结构。



D-甘露醇

在 Fe 盐存在下，六元糖醇与 H_2O_2 反应的产物为还原糖。

由醋酸汞氧化五元醇形成 2,3-戊糖混合物。

高锰酸盐、二氧化锰、铬酸和硝酸可完全氧化多元醇为 CO_2。

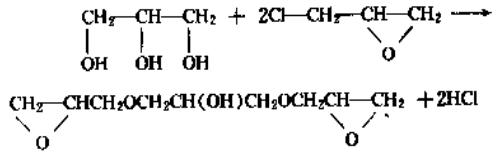
在弱氧化醋杆菌 (acetobacter suboxydans) 存在下，山梨醇发酵氧化为 L-山梨糖，可进一步合成抗坏血酸。以相近菌种氧化赤藓醇为 L-赤藓酮糖，D-甘露醇为 D-果糖。产物遵循 Hudson-Bertrand 法则[2]。

以 L-艾杜糖脱氢酶为催化剂，由二磷酸吡啶核苷酸立体有择氧化多元醇，生成酮糖，如：山梨醇氧化为果糖；L-艾杜糖醇为山梨糖；木糖醇为 D-木酮糖；核糖醇为 D-核酮糖。

1.2.3. 醚化反应

大多数多元醇能与环氧丙烷或环氧乙烷在碱性催化剂（如 KOH）存在下反应为聚（氧烯基）醚衍生物，是多元醇最重要的工业用途之一。每 mol 烷氧基化反应产品与原料多元醇具有同样的羟基数。

与环氧氯丙烷反应形成各种缩水甘油醚，是生产环氧树脂的主要原料。例如：



（1,3-二环氧丙基甘油醚）

与丙烯腈反应为氰乙基醚，进一步可水解为多取代基羧乙醚。

糖醇与烷基卤化物在碱性试剂的水溶液存在下发生部分醚化。产物以金属钠处理形成醇化物再进一步与烷基卤化物反应可得到完全醚化的衍生物。

完全取代的三甲基硅醚衍生物可由多元醇与三甲基氯硅烷在吡啶存在下反应的方法制备。

1.2.4. 缩醛化反应

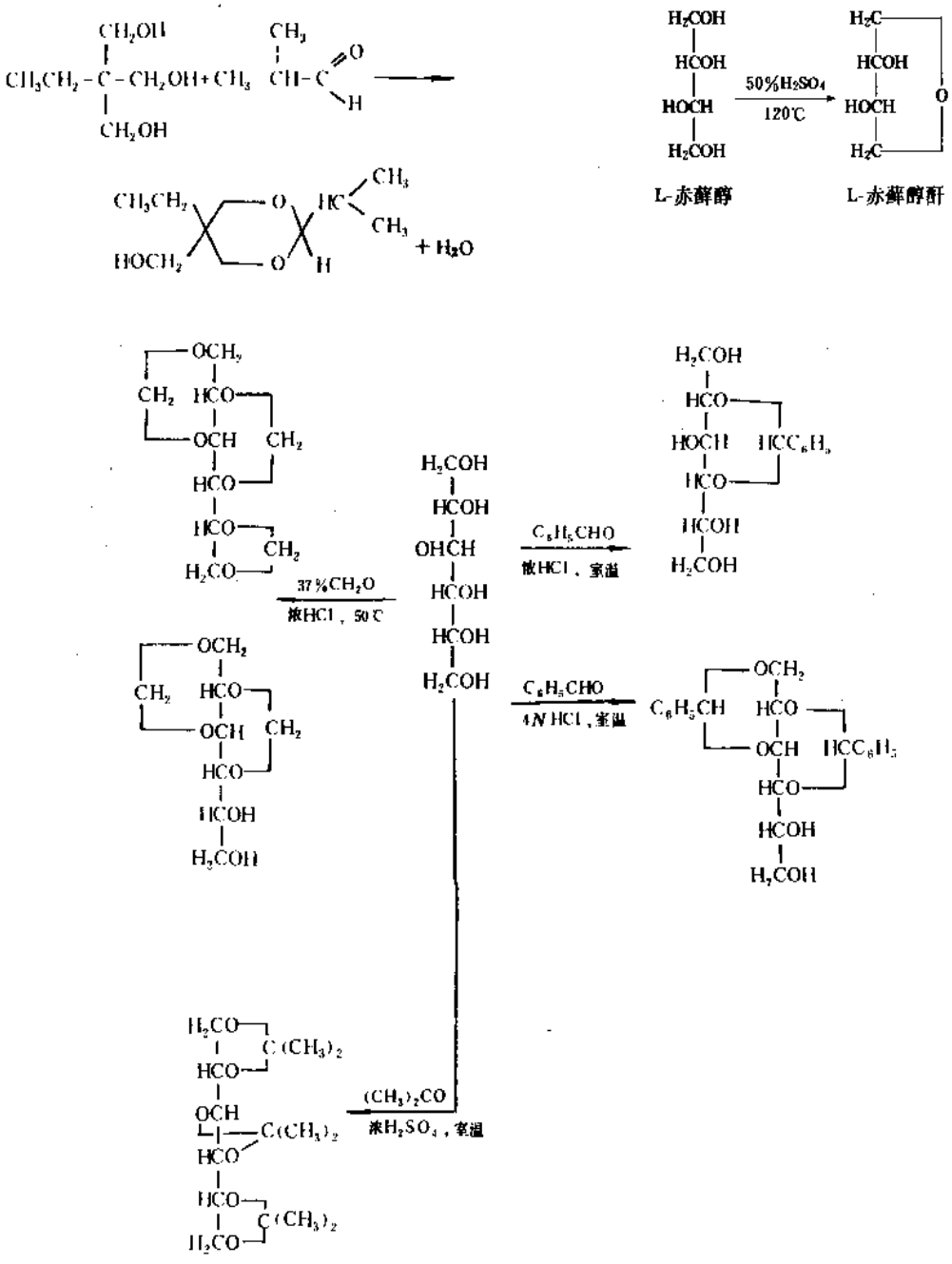
多元醇与醛或酮反应形成环状缩醛和缩酮，这些物质性能稳定，水解速度极慢，耐碱、耐氧化或还原性较佳。

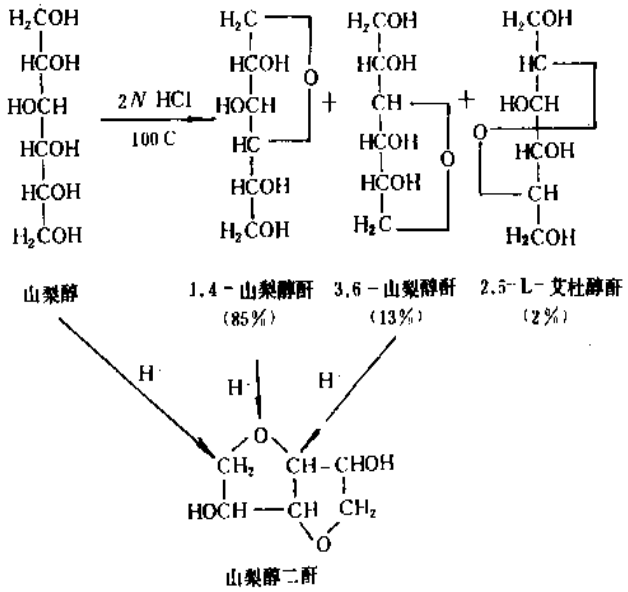
六元糖醇与醛、酮反应可形成单、贰或三缩醛或缩酮。五元环由相邻羟基形成，而六元环得自1,3-羟基。

在多元醇的转化反应中缩醛化反应常用于保护羟基，因为环状缩醛键形成和除去的条件比较缓和，并且在反应过程中在不对称中心上构型不发生变型。

1.2.5. 酐化反应

高碳直链多元醇（糖醇）在加热或矿物酸催化剂作用下能失去1分子或多分子水而形成环状内醚。举例如下：





脱水速率取决于构型，一般六元醇酐化快于五元或四元醇。

失水衍生物在命名法中属于糖醇衍生物。例如己糖醇单酐内醚称作己糖醇酐，二酐衍生物则命名为己糖二酐。

1.2.6. 还原反应

在多元醇催化氢解过程中C—C和C—O键断裂。例如山梨醇氢解得乙二醇、丙二醇、甘油、赤藓醇和木糖醇的混合物，而木糖醇氢解则形成甘油和乙二醇等。

在浓的氢碘酸作用下，山梨醇或甘露醇转化为仲碘化物(2-和3-碘己烷)。此反应早期用作葡萄糖和果糖的结构试验。

1.2.7. 与多种金属形成络合物

多元醇可与多种金属离子在溶液中形成络合物。与Ca、Sr、Ba的络合性能一般更强于Na、K和Mg。

多元醇的含镁固体络合物可由多元醇与乙氧基镁反应制备。山梨醇与醇酸钠和锂的络合物可自无水乙醇中沉淀析出。多元醇或碳水化合物与碱金属或碱土金属的络合物可见参考文献[3]的介绍。

某些多元醇络合物的稳定性已被用于抑制金属氢氧化物沉淀自溶液中析出。如在酒石酸钠铁水溶液中加入山梨醇或甘露醇可防止Fe_2O_3沉淀。D-甘露醇能抑止$Ti(OH)_4$沉淀。山梨醇在pH=12以上可部分抑制Ca、Sr、Cu的氢氧化物沉淀。甘露醇与卫矛醇的混合物可用铁盐选择性络合卫矛醇而实现分离等[4]。

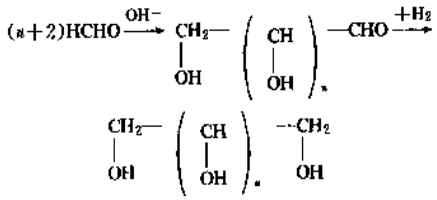
1.2.8. 异构化反应

多元醇(山梨醇、D-甘露醇和D-艾杜糖醇)的水溶液在H_2存在下于镍/硅藻土催化剂上于130～190℃可加压异构化为与原料组成无关的准平衡组成，含有41%山梨醇、31.5%D-甘露醇、26.5%L-艾杜糖醇和0.6%卫矛醇。己糖二酐也能以同样催化剂临氢异构化。

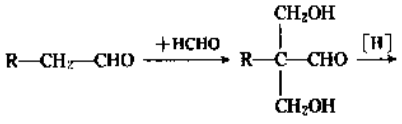
1.3. 生产方法

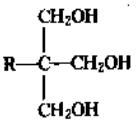
除甘油可由天然油脂或丙烯为原料生产外(见甘油)，其它多元醇的生产方法主要有如下几种。

(1) 甲醛经碱性缩合并氢化为甘油或糖醇。

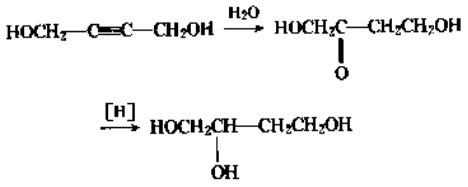


(2) 甲醛与其它含α-氢原子的醛类经碱性缩合，再由还原或交联的Cannizzaro反应为新戊基结构的三元或四元醇。





(3) 不饱和化合物水解、加氢或环氧化、水解的方法合成三元醇。



由丙烯醛二聚物水解和加氢的方法制备己三醇的反应也相类似。

(4) 具有通式为 $CH_2OH(CHOH)_nCH_2OH$ 的糖醇主要得自相应糖的还原。例如山梨醇可由葡萄糖高压加氢的方法生产。

$$C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O + H_2 \longrightarrow C_6H_{14}O_6 \cdot H_2O$$

(5) 生物技术。除上述几种主要方法外，近年来以酶作催化剂的生物技术也已用于各种糖醇的制备（如赤藓醇、木糖醇、D-阿糖醇、甘露醇等）。

1.4. 分析测试方法

1.4.1. 化学分析法[5~7]

醋酐酯化法测定羟基总量是多元醇定量分析中最常用的分析方法。过碘酸盐氧化法则常用于糖醇的化学分析。

对于多元醇混合物中某一特定组分的分析测试可分别选用氨化硝酸银、浓硫酸、高锰酸钾、四乙酸铅或铜碲酸钾等试剂检测。例如偏高碘酸钠和高锰酸钾的混合物可用于检测含量低达 5~8μg 的甘露醇或赤藓醇。

与对羟基苯甲醛或对二甲氨基苯甲醛、硫脲和浓硫酸反应后的比色分析法也可用于糖醇的分析。

1.4.2. 仪器分析[8~10]

色谱分析法已广泛用于各种多元醇的分离和分析。例如以锂式阳离子交换树脂和硫酸根或钼酸根型阴离子交换树脂可用于分离五元、六元、七元醇和二糖醇及有关的碳水化合物。在生物介质（如发酵培养液）中的游离糖醇也可用气相色谱法直接测定。此外，气相色谱法也已用于自甘油、赤藓醇、D-阿糖醇和木糖醇的混合物中分离和测定每种多元醇。

多元醇转化为醋酸酯、三氟醋酸酯、硼酸丁酯、三甲基硅烷衍生物或环状缩醛后，可采用气液色谱法(GLC)分离和识别。此外，高压液相色谱法和偏振分析法也已广泛用于多元醇的分析。

糖醇的三甲基硅醚的质谱分析技术也可用于识别四元、五元和七元醇并测定分子量。

1.5. 用　途

多元醇广泛用于醇酸树脂、松香酯、聚氨酯和炸药等的生产，也是合成干性油、胶粘剂、增塑剂和表面活性剂等的重要中间体。此外，大多数在室温下呈液态的三元醇可用作性能优异的溶剂、吸湿剂、润滑剂或载热体等，而糖醇则在食品、医药和化妆品等工业广泛应用。

1.6. 毒性、安全和贮运

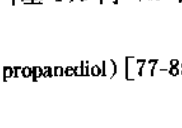
多元醇一般低毒，在常温下不易蒸发或升华。由于无腐蚀且渗透性小，因而与皮肤接触无碍，也无刺激作用。

大多数多元醇的化学性能稳定，因而微量铁离子污染对产品色泽的影响在可允许的场合下，可直接贮存于低碳钢制容器，否则宜贮于带有各种树脂衬里的碳钢贮槽中。若选用不锈钢或铝材则更佳。

多元醇若用作生产聚氨酯原料时，对它的水含量限制较严，因而贮槽宜以氮气清洗。室外容器宜配有加热盘管或夹套以防止多元醇在低温时粘度过高或出现凝固现象，但贮槽温度一般不宜高于 30℃。

2. 三元醇 (triols)

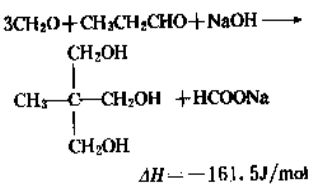
2.1. 三羟甲基乙烷

三羟甲基乙烷 (trimethylolethane) 又称 2-羟甲基-2-甲基-1,3-丙二醇 (2-hydroxymethyl-2-methyl-1,3-propanediol) [77-85-0]，结构式  ，分子式 $C_5H_{12}O_3$，分子量 120.15。

三羟甲基乙烷为白色、无臭、带有甜味的针状结晶。它易溶于水和低碳脂肪醇，微溶于酮、酯和醚类，但不溶于脂烃和芳烃。

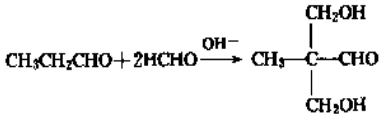
三羟甲基乙烷为三元新戊醇结构，其分子中三个伯羟基较易以酸酯化，或与醛或酮反应为缩醛和缩酮，也可与卤素进行交换反应。

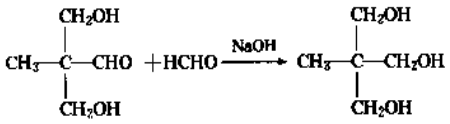
三羟甲基乙烷的制备方法早在 1893 年就有人论述。



$\Delta H = -161.5\text{J/mol}$

反应先由甲醛与丙醛的水溶液在碱性试剂（石灰或氢氧化钠）存在下缩合为2，2-二羟甲基丙醛，然后再与另一甲醛分子经由交联 Cannizzaro 反应为三羟甲基乙烷。



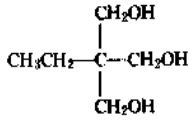


文献［12］介绍了生产过程的工艺条件。由于反应的水溶液中尚含有甲酸钠或甲酸钙，造成产品的分离困难，因而各种工艺的主要区别在于产品回收技术之不同。常用的手段是在蒸发水分后，以有机溶剂萃取，然后自萃取剂中回收三羟甲基乙烷的晶状物，或使产品与适当的溶剂（如丙酮、甲乙酮）形成无水共沸物，然后过滤除去悬浮于其中的甲酸盐。在以氢氧化钙为缩合剂的工艺中，一般先将水分蒸发后以过滤的方法除去甲酸钙，然后以离子交换技术分离残留物，并进一步以有机溶剂净化得到高纯度的产品。

三羟甲基乙烷是生产特种醇酸树脂的原料，这类树脂由于具有新戊基结构因而热稳定性极好。三羟甲基乙烷的酯类主要用于合成润滑剂、增塑剂和乳化剂的配方。此外，它也是制造硬质与半硬质聚氨酯泡沫塑料、聚氨酯涂料、环氧树脂、炸药和特种化学品的中间体。主要由美国 IMC 公司的工业溶剂分部、日本三菱瓦斯和日本合成化学公司等生产。

2.2. 三羟甲基丙烷

三羟甲基丙烷（trimethylolpropane；2-ethyl-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol）［77-99-6］，结构式



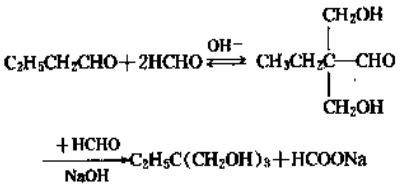
，分子式 $C_6H_{14}O_3$，分子量 134.18。

三羟甲基丙烷为白色片状结晶，易溶于水、低碳醇、甘油和二甲基甲酰胺，部分溶于丙酮和醋酸乙酯，微溶于四氯化碳、乙醚和氯仿，但不溶于脂烃、芳烃和氯化烃类，其吸湿性仅约甘油之50%，物理性质见表1。

三羟甲基丙烷主要由正丁醛与甲醛的水溶液在碱性缩合试剂［如 $Ca(OH)_2$、NaOH 或碱性离子交换树脂］存在下经醇醛缩合反应制备[13]。

$$C_2H_5CH_2CHO+3HCHO+NaOH\longrightarrow C_2H_5C(CH_2OH)_3+HCOONa$$

反应实际经由2,2-二羟甲基丁醛中间体分两步进行。



过程的反应温度不宜过高（一般≤60℃），物料配比一般宜使甲醛过量［例如：甲醛/丁醛（分子比）=8～10/1］以利于反应完全，并抑止能造成分离困难和产品带色的热敏物质的形成。但碱液配比不宜过大（一般取1.1～1.2mol 碱/mol 丁醛），否则将导致副反应增加。

反应产物经过回收过量甲醛和脱水后，一般采用真空蒸馏的办法分离甲酸盐和其它高沸副产物或用溶剂（如2-丙醇、戊醇、环己醇或醋酸酯等）萃取的方法分离回收产品[14]。过程的总产率在90%左右。

分离甲酸盐的技术除溶剂萃取和真空蒸馏外，也可采用蒸发结晶然后热过滤的办法分离甲酸钠，含少量盐类的三羟甲基丙烷液再用离子交换和蒸馏的方法净化[15]。

为排除大量甲酸副产的形成，造成分离的麻烦，近年来，由醇醛缩合的中间产物2,2-二羟甲基丁醛催化加氢制三羟甲基丙烷的新工艺已广泛研究，但迄今尚未工业应用[16]。

三羟甲基丙烷的分析方法除常规的化学分析法和色谱法外，核磁共振和薄层色谱[17]等已用于生产的过程分析。

三羟甲基丙烷及其与环氧乙烷或环氧丙烷反应形成的带有游离羟基的聚醚多元醇是生产聚氨酯树脂和聚氨酯泡沫塑料的重要原料（约占三羟甲基丙烷总产量的40%）。此外，它也能用于醇酸树脂涂料、合成润滑剂、松香酯和炸药等的制造。三羟甲基丙烷的酯类是合成干性油、增塑剂和表面活性剂的原料，也能直接用作纺织助剂和配制聚氯乙烯树脂的增塑溶胶。与其它多元醇（如季戊四醇、新戊二醇等）相比较，以三羟甲基丙烷为原料合成的产品的热稳定性以及与有机溶剂的相容性较好。三羟甲基丙烷的三丙烯酸酯和三（甲基丙烯酸）酯为多官能团丙烯酸酯类，含有这种结构的聚酯型聚氨酯、环氧树脂、聚醚树脂易于采用辐射熟化技术，因而三羟甲基丙烷在这方面的应用日益增加。以单和二羧酸酯化的生成物是具有低的粘度-温度系数的特种润滑剂。此外，由于三羟甲基丙烷可由两种廉价的原料合成，因而它也作为甘油代用品在许多领域中广泛应用。

三羟甲基丙烷基本无毒，对皮肤无刺激作用。

1982年三羟甲基丙烷的世界生产能力估计在95kt/a左右，其中西欧约65kt/a，美国20kt/a，日本10kt/a。主要生产厂商有西欧的Bayer，Perstorp和Polioli公司，美国的Celanese公司和日本广荣化学工业及三菱瓦斯化学公司等，中国北京和上海等地也有少量生产。

2.3. 1,2,4-丁三醇

1,2,4-丁三醇(1,2,4-butanetriol)[3068-00-6]，又名1,2,4-三羟基丁烷(1,2,4-trihydroxybutane)[106-69-4]，结构式 $CH_2(OH)-CH_2-CH(OH)-CH_2OH$，分子式 $C_4H_{10}O_3$，分子量 106.12。

1,2,4-丁三醇为无色、无臭的粘性液体，与水和乙醇完全互溶，其物理、化学和生理性质与甘油相似，物理性质见表1。

1,2,4-丁三醇可由1,4-丁炔二醇以汞盐催化水合为1,4-二羟基-2-丁酮(2-酮基1,4-丁二醇)，再在硫化钼催化剂存在下加氢的方法制备。但近年来，德国BASF公司开发的1,4-丁烯二醇以H_2O_2或过酸环氧化再加氢的新工艺已取代以1,4-丁炔二醇为原料的传统技术[187]。

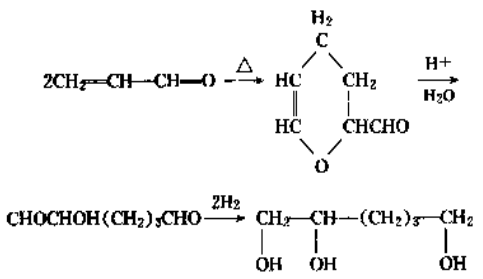
1,2,4-丁三醇的用途与甘油相似，可用作溶剂、湿润剂和生产医药、炸药的中间体。但由于其在价格上难以与甘油竞争，影响了这一产品的发展。

2.4. 1,2,6-己三醇

1,2,6-己三醇(1,2,6-hexanetriol)，又名1,2,6-三羟基己烷(1,2,6-trihydroxy hexane)，结构式 $CH_2(OH)CH_2CH_2CH_2CH(OH)-CH_2OH$，分子式 $C_6H_{14}O_3$，分子量 134.18。

1,2,6-己三醇为性能稳定的高沸液体，其化学性质相似于甘油，但吸湿性仅约甘油的40%。己三醇可完全溶于水，部分溶于丙酮、丁醇和无水乙醇等溶剂，但不溶于苯、醋酸丁酯、二氯乙醚和醋酸乙酯等，物理性质见表1。

己三醇为含有三个羟基的丙烯醛衍生物，可由丙烯醛二聚物水解和加氢的方法制备。



(2-羟基己二醛)

1,2,6-己三醇主要用作聚酰胺树脂增塑剂、烟草湿润剂、特种水力流体的溶剂和偶合剂。己三醇也是生产醇酸树脂、赛璐玢、聚氨酯泡沫塑料和合成橡胶的原料。

3. 四元醇 (tetritols)

四元醇主要包括直链四元糖醇和新戊基结构的季戊四醇，而以季戊四醇最为重要。

3.1. 季戊四醇

季戊四醇(pentaerythritol)又名2,2-二羟甲基-1,3-丙二醇[2,2-bis-(hydroxymethyl)-1,3-propanediol][115-77-5]，结构式 $HOCH_2-C(CH_2OH)_2-CH_2OH$，分子式 $C_5H_{12}O_4$，分子量 136.15。

3.1.1. 物理及化学性质

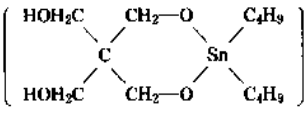
季戊四醇为白色、无臭、光学惰性的四方晶形化合物。它是既不挥发也不吸湿的固体，在空气中性能稳定。于真空中加热时，季戊四醇能慢慢升华而不分解，但当温度超过180℃，晶格结构将由四方晶形转化为立方晶形。季戊四醇的主要物理性质见表1。它在各种物质中的溶解度如表4所示。

表4　季戊四醇在各种溶剂中的溶解度

溶　剂	溶解度，g/100g溶剂	
水	7.23 (25℃)	77.2 (97℃)
甲醇 (100%)	0.75 (25℃)	2.1 (50℃)
甲醇 (65%)	3.0 (25℃)	8.1 (50℃)
乙醇 (100%)	0.33 (25℃)	1.0 (50℃)
乙醇 (65%)	3.1 (25℃)	8.0 (50℃)
正丁胺	16 (25℃)	16 (78℃)
二甲基亚砜	4.5 (25℃)	30 (90℃)
乙醇胺	16.5 (25℃)	44.5 (100℃)
乙二醇	1.0 (25℃)	12.9 (100℃)
甲酰胺	1.7 (25℃)	21.9 (100℃)
甘油	0.8 (25℃)	10.3 (100℃)
吡啶	1.1 (25℃)	5.7 (100℃)
四氢糠醇	1.2 (25℃)	3.7 (100℃)
丙酮	<1.0 (56℃)	
醋酸戊酯	<1.0 (100℃)	
苯	<1.0 (80℃)	
四氯化碳	<1.0 (78℃)	
乙醚	<1.0 (34℃)	
二噁烷	<1.0 (100℃)	
糠醇	<1.0 (100℃)	
硝基苯	<1.0 (100℃)	

季戊四醇为四元新戊醇，具有多元醇的典型化学性质，能参与硝化、氧化、卤化、酯化、醚化等反应，也能进行氧化、还原或热解，并与各种无机化合物形成有机金属络合物。

季戊四醇与硝酸镍及硼酸反应为镍/硼酸盐络合物、季戊四醇与二丁基锡氧化物反应为二丁基锡醚的络合物



等。

季戊四醇四硝酸酯可作为起爆药和炸药组分，也是治疗冠心病的药物。可由季戊四醇与硝酸反应的方法生产，而不用传统的硫酸与硝酸混合物。

季戊四醇水溶液在铂催化剂存在下以分子氧氧化形成三羟甲基醋酸，若以氯气在10℃氧化也能生成同样的目的物。

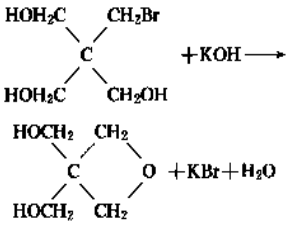
季戊四醇与无水HCl在冰醋酸中170℃下反应为一氯、二氯和三氯化物以及混合的氯化醋酸酯[19]。

季戊四醇与卤化磷或亚硫酰氯反应形成四（卤甲基）甲烷，进一步与伯胺反应则生成*N*-取代基衍生物。

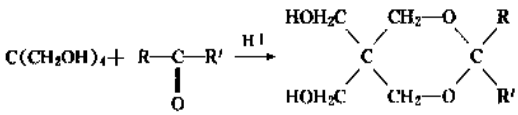
$$C(CH_2Br)_4+4RNH_2\longrightarrow C(CH_2NHR)_4+4HBr$$

季戊四醇醚一般可由卤化物与醇盐经Williamson反应制备，但若在对质子惰性的溶剂（如二甲亚砜）中由季戊四醇、氢氧化钠及烷基氯化物反应也可直接得到季戊四醇醚类。

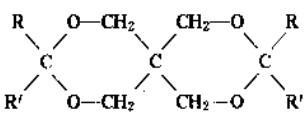
季戊四醇卤化物以强碱脱卤则得到环状醚类。



季戊四醇与醛或酮在酸性介质中反应能形成单环或双环的环状缩醛和缩酮，可用作生产聚酯树脂中间体、环氧树脂固化剂或交联剂等的中间体。



和



R和R′为H、烷基或芳基

这些物质性能稳定，水解速度极慢。

季戊四醇以酸、酸酐或酰氯酯化形成季戊四醇四酯。季戊四醇的C_6～C_{10}脂肪酸酯主要用作汽轮机、汽车引擎等的高级润滑剂。这些物质具有卓越的高温稳定性和低的倾点，也用作矿物油润滑剂的粘度指数改进剂和无灰分散剂。季戊四醇的C_8～C_{12}羧酸酯是聚氯乙烯树脂的增塑剂。这些物质的挥发性小，用以增塑的树脂在电器绝缘方面应用时的耐老化性能较佳。

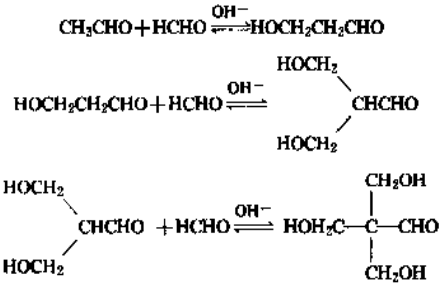
氨基丙醇季戊四醇醚[$(NH_2CH_2CH_2CH_2OCH_2)_4C$]可由季戊四醇与丙烯腈反应再加氢得到，可用作环氧树脂固化剂。

3.1.2. 制备方法

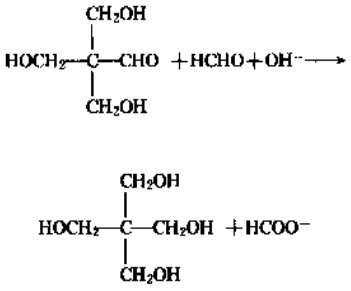
季戊四醇是Tollens在1882年以含有杂质（乙醛）的甲醛在氢氧化钡存在下反应时偶然发现的。1938年前后，美国开始正式由甲醛与乙醛在碱性介质中缩合的方法工业生产。这一方法迄今仍是生产季戊四醇的主要工艺路线。

$$4HCHO+CH_3CHO+NaOH\ [或\ Ca(OH)_2]\longrightarrow C(CH_2OH)_4+HCOONa\ [或\ (HCOO)_2Ca]$$

H. F. Ahern等研究了反应的动力学和机制，认为乙醛之α-氢原子与甲醛在碱催化下依次经历三个醇醛缩合反应形成季戊四糖。缩合反应为快速的可逆反应。

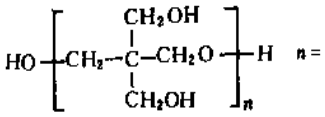


季戊四糖然后在交联Cannizzaro反应中以甲醛还原为季戊四醇。



这一反应为不可逆反应并消耗化学计量的碱，是影响季戊四醇产率的关键步骤。适当选择反应条件能抑止

各种副反应从而减少副产物［如多缩季戊四醇（通式：



）、季戊四醇甲醚和季戊四醇缩甲醛以及甲醛聚糖］的生成。

生产原料一般采用甲醛和乙醛的水溶液，也可由多聚甲醛、丙烯醛和巴豆醛等代替乙醛进行反应。

常用的碱性缩合试剂有 NaOH 或 $Ca(OH)_2$ 等。NaOH 的价格虽然较昂贵，但由于副产甲酸钠易溶于水，使后处理步骤减少，此外，产品中“钠灰”的存在不致促进季戊四醇的分解反应。钙法原材料成本虽然较低廉，但后处理必需增加沉淀和过滤步骤，以除去钙离子。此外，产品中残余“钙灰”在高温下对季戊四醇的分解有催化作用。有些研究更认为二价钙离子也能催化甲醛缩合为甲醛聚糖的副反应，对提高季戊四醇收率不利[21,22]。

原料配比中，甲醛过量对抑止乙醛自身缩合和减少二季戊四醇的生成有利。但碱用量过高将促进甲醛的自身缩合反应，因而一般在甲醛：乙醛＝5：1～15：1和碱略为过量（例如过量 0.1～0.5mol）的条件下操作[23]。

反应为放热反应，当温度达 80～85℃时，各种副反应显著增加，影响季戊四醇之产率和质量，因而一般不宜超过 70℃。反应时间与温度密切有关，一般在 40～70℃下反应的停留时间为 0.5～3h[24~26]。

季戊四醇的生产工艺可采用连续法或间歇法，举例说明如下。

甲醛、氢氧化钠和乙醛的水溶液按一定配比（例如 8：1.1：1）加入反应器。因反应放热而使温度迅速升达 60℃左右，保持 45～60min 后，以甲酸或醋酸中和过量碱，使 pH 降到 6～6.5，然后将过量甲醛以蒸馏法除去。不含甲醛的产品流在真空蒸发器中蒸发到季戊四醇含量为 35%～40%。冷却后过滤回收含微量钠盐的灰白色结晶状产品。粗制品重新溶于热水并酸化至 pH＝2 左右，在 95～105℃以臭氧（或活性炭）处理除色并使副产物季戊四醇缩甲醛水解[27]。冷却后过滤得白色结晶状产品，纯度为 97.5%～98%。滤液以溶剂（如：环己酮或叔丁醇）进一步萃取回收季戊四醇[28]。含甲酸钠的抽余液浓缩至甲酸钠浓度为 50%左右作商品出售。

由于易溶于水的副产物与产品之分离困难。使高纯季戊四醇的收率较低，一般仅约 91%左右（基于乙醛）。因而为提高季戊四醇回收率的各种分离和精制新工艺研究始终是工艺改进的重点。苏联、捷克斯洛伐克、意大利等国对于季戊四醇生产中的过程最佳化研究也进行了大量工作[29~34]。

3.1.3. 分析测试方法

（1）定性分析　它包括两种：测定样品熔点进行鉴别；儿茶酚在浓硫酸中加热可呈现特性色。

（2）定量分析　它包括化学分析法和气相色谱法。

（a）化学分析法　有羟基法和苯甲醛法等两种。羟基法以醋酐酯化测定所有羟基化合物之总量，是非季戊四醇的特定分析技术。在以羟基值为主要指标的醇酸树脂生产中常用此法作原料分析。其它场合一般使用苯甲醛法，但此法也非季戊四醇特定方法，尤其当二季戊四醇含量大于 10%时，干扰较大。

（b）气相色谱法　色谱法可定量测定季戊四醇及杂质含量[35]，常以三甲基甲硅醚或醋酸酯衍生物作为固定液。高压液相色谱也已在季戊四醇的分析中应用[36]。

3.1.4. 用　途

世界上季戊四醇生产量的 70%以上用于制造醇酸树脂涂料。以季戊四醇为原料制造的醇酸树脂涂料之快干性能、硬度和色泽较好。季戊四醇不仅可用于具有高度交联性的长油醇酸配方，也可由乙二醇、多聚甲醛等混配改性后用于短油醇酸的生产。以季戊四醇卤化物合成的醇酸树脂则是有效的耐燃涂料。季戊四醇丙烯酸酯广泛用于辐射熟化涂料和快干的印刷油墨，也用于制造水溶性醇酸树脂，其聚合物乳液则可用作胶粘剂。除醇酸树脂外，季戊四醇也是生产松香酯、合成干性油、增塑剂、润滑剂、表面活性剂、乳化剂、炸药或医药的原料[37]。季戊四醇的高碳脂肪酸酯在聚氯乙烯树脂增塑剂和润滑油添加剂领域广泛应用。季戊四醇的磷酸酯或亚磷酸酯则是聚合物生产的阻燃剂、抗氧剂或热稳定剂。

当今世界季戊四醇生产能力已达 2.6×10^5t/a 左右（表 5），需要量预期将以每年 1.5%的速率增长。除美国、西欧、日本外，产地尚有捷克斯洛伐克、保加利亚、

表 5　国外季戊四醇的主要厂商和生产能力

地　区	生产厂商	生产能力，$\times10^4$t/a
美　国	Celanese Hercules Perstorp	7.16
加拿大	Chemcel	2.5
西　欧	Degussa Perstorp Montedison	9
日　本	広栄 三菱化成 三井東圧	3.5

巴西、智利、印度和南非地区。中国北京、上海、苏州、贵州、吉林、云南、兰州、山东、无锡、浙江、郑州、广州和台湾等地也有少量生产。

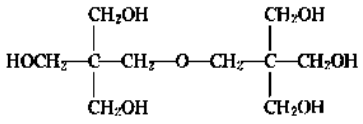
预期醇酸树脂今后仍将是季戊四醇最主要的工业用途，但需要量将有所下降。在合成润滑剂和多官能团单体等方面新用途估计将是扩大季戊四醇市场的主要方向(表6)。

表6　季戊四醇在美国的用途分配[38]

项　　目	分配比，%
醇酸树脂	60
合成润滑剂和添加剂	12
油墨改性剂	9
季戊四醇四硝酸酯	3
其它（包括：阻燃剂、季戊四醇三丙烯酸酯和保护性涂料等）	16

3.1.5.　主要衍生物

(1) 二季戊四醇　二季戊四醇[126-58-9](dipentaerythritol)又名2,2-氧双亚甲基-双(2-羟甲基-1,3-丙二醇){2,2-[oxybis(methylene)]-bis[2-(hydroxymethyl)-1,3-propanediol]}，结构式为



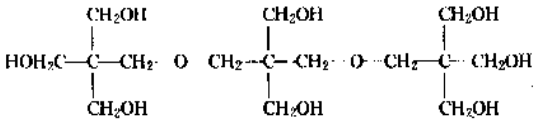
季戊四醇生产中的主要副产物多缩季戊四醇中以二季戊四醇最重要，可由分步结晶的方法在季戊四醇生产中分离和回收。二季戊四醇为白色、不吸湿、结晶状无毒化合物，主要用于醇酸树脂、干性油、松香酯和阻燃剂等的制造，其脂肪酸酯可用作飞机引擎的润滑剂和聚氯乙烯增塑剂等。二季戊四醇的世界需求量估计每年约数百吨。

表7　二季戊四醇的溶解度

溶　剂	温　度，℃	溶解度，g/100g溶剂
水	10	0.19
	30	0.30
	50	0.90
甲　醇	25	0.26
	65	0.60
乙　醇	25	0.07
	78	0.33
丙　酮	25	<0.1
苯	25	<0.1

二季戊四醇的主要物理性质和溶解度可分别见表1和表7的介绍。

(2) 三季戊四醇　三季戊四醇(tripentaerythritol)又名2,2-双{[3-羟基-2,2-双羟甲基)丙氧基]甲基}-1,3-丙二醇，2,2-bis{[3-hydroxy-2,2-bis(hydroxymethyl)propoxy]methyl}-1,3-propanediol，结构式为



三季戊四醇为白色、无毒、微溶于水及有机溶剂的固体。其主要物理性质见表1。

三季戊四醇也是季戊四醇生产的副产物，主要用于制备耐燃表面涂料、粘性和硬度好的松香酯和改性的酚醛树酯等。

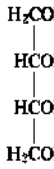
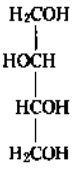
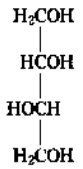
3.1.6.　安全、卫生、贮存及运输

实验室的生物试验表明，季戊四醇基本无毒，它在人体内不产生代谢变化，吸入量的80%以上可在24h内由尿排出，但服用高剂量时会出现高血糖或腹泻现象。皮肤与季戊四醇的饱和溶液接触也不发生刺激或炎症。在25℃空气中的饱和浓度仅约0.0001ppm，因而无损健康。季戊四醇粉尘对人体同样无害，一般作惰性粉尘处理。

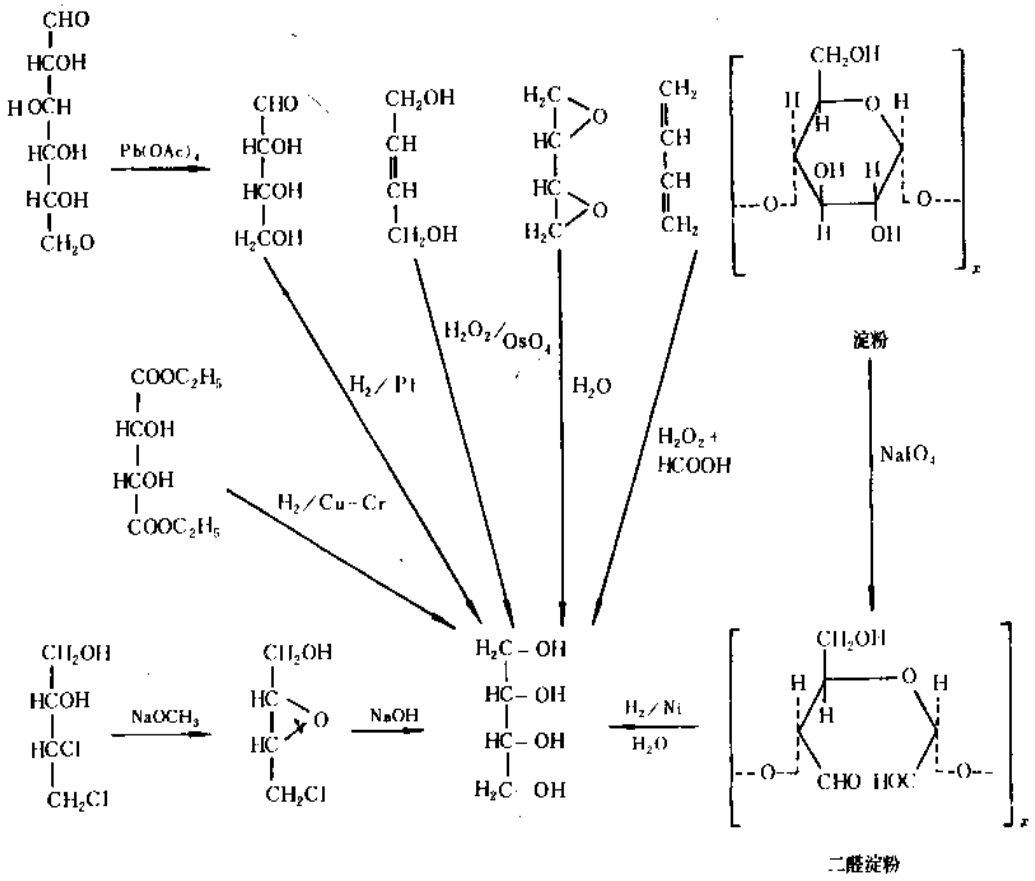
季戊四醇与二季戊四醇粉尘浓度达30g/m³空气以上时能形成爆炸混合物，分别在450℃或400℃以上发生爆炸。

季戊四醇的生产过程在酸性或碱性介质中进行，因而生产设备宜以耐腐蚀材质制造，但产品长期贮存不会变质，因而可采用一般钢制容器运输和贮存。

3.2.　四元糖醇

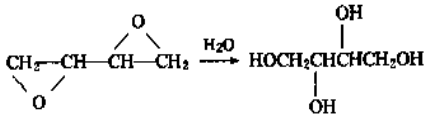
四元糖醇(tetrahydric sugar alcohols)主要有赤藓醇(erythritol)，  ；D-苏丁醇(D-threitol)，  和L-苏丁醇(L-threitol)，  等。四元糖醇之物理性质可见表2。

赤藓醇存在于地衣、海藻和酵母中，可由生物发酵法制备，其化学合成技术有多种，如下式所示：

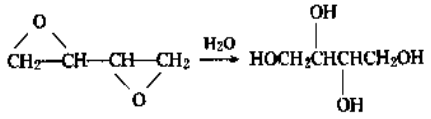


此外，赤藓醇也是甲醛聚合所得碳水化合物混合物还原产品之一。

D-和L-苏丁醇还未在自然界发现，一般可由葡萄糖经生物法制备。二种对映体可分别由D-和L-苏糖还原的方法合成。此外，1,2,3,4-二环氧丁烷理论上也能转化为D-和L-苏丁醇。



D-苏丁醇



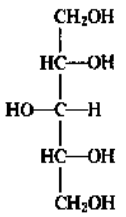
L-苏丁醇

与季戊四醇相比较，这些物质在工业上的用途有限。

4. 五元醇（pentitols）

4.1. 木糖醇

木糖醇（xylitol），[87-99-0]，结构式



，分子式$C_5H_{12}O_5$，分子量　120.15。

木糖醇有两种结晶形式，长期放置于冰箱中的木糖醇糖浆是熔点为61～61.5℃亚稳态、吸湿的单斜晶形结晶，在以乙醇或甲醇重结晶后得熔点为93～94.5℃的无色斜方晶形结晶。工业生产一般提供高熔点的斜方晶形产品，其主要物理性质见表2。木糖醇在水中的溶解度及水溶液的相对密度和粘度如表8和表9所示。

木糖醇可在樱草中发现并少量存在于蘑菇中。工业上主要由D-木糖催化加氢、电解或钠汞齐还原的方法制

表 8 木糖醇在水中的溶解度

温度，℃	溶解度，g/100g溶剂
4	122
20	168.8
40	291.3
60	571.1

表 9 木糖醇水溶液的相对密度和粘度

水溶液浓度，%	相对密度	粘度，mPa·s
10	1.03	1.23
20	1.07	1.67
40	1.15	4.18
50		8.04
60	1.23	20.63

备。D-木糖可由富含木聚糖的作物如：杏、沙梨、榛子、橄榄的壳、核、玉米棒子及桦树等、或纤维素工业含戊糖的副产物水解并分离而得到。木糖加氢可采用 Raney 镍等催化剂，反应条件相似于其它多元醇生产[39]，例如浓度为 50%左右的木糖水溶液，在 pH 为碱性的条件下，于 120～150℃和 3.5MPa 氢压下，以 Raney 镍催化剂（用量约 3%～5%）加氢 5h 左右，反应液在分离催化剂后以离子交换树脂脱除矿物质，并用活性炭脱色后，经真空蒸发浓缩得木糖醇结晶[40,41]。

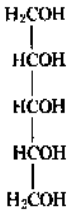
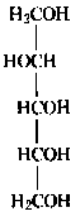
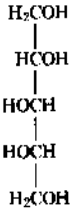
除以木糖为原料的工业方法外，木糖醇也可由 D-木质酸 γ-内酯以硼氢化钠还原的方法或由葡萄糖发酵（经 D-阿糖醇和 D-木酮糖）或由葡萄糖经过一系列转化（通过二丙酮葡萄糖）的方法合成。

近年来已广泛研究发酵法合成木糖醇的新工艺。由玉米渣经过碘酸盐氧化再加氢水解的新工艺也可用于选择性合成木糖醇、赤藓醇等多元醇[42]。

木糖醇基本无毒，对于鼠的急性口服量 LD_{50}值高达 25.7g/kg，健康者 21 天中剂量渐增至 75g/d 无不良影响。引起人体吐泻的限制剂量为 20～30g，但若持续给药则耐药量增加。由肠道吸收木糖醇的速度较葡萄糖缓慢，摄入量达 220g/d 后，尿中的排泄量<1%，表明代谢作用是充分有效的。木糖醇的代谢主要在肝中进行，而与胰岛素无关，代谢物为 D-木酮糖。

鉴于上述生化性质，木糖醇主要用作食品和药物工业的无蛀甜味剂和糖尿病患者的食糖代用品等，其甜味相似或略甜于蔗糖。

4.2. 其它五元醇

除木糖醇外，还有核糖醇（ribitol），  ；D-阿糖醇（D-arabitol），  ；L-阿糖醇（L-arabitol），  等五元醇，其物理性质可见表 2。

核糖醇 [488-81-3] 存在于某些植物的根或叶中，一般可由 D-核糖催化加氢或 L-核糖以钠汞齐还原的方法合成。在以五碳炔三醇合成 D,L-阿糖醇的过程中也能得到核糖醇。

D-阿糖醇在青苔、霉菌、灌木、智利法比耶那木等植物中存在，也可由葡萄糖发酵法或 D-阿戊糖催化加氢等方法合成。

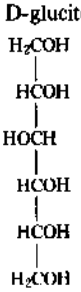
L-阿糖醇可由 L-阿戊糖还原的方法合成。D,L-阿糖醇可由 H_2O_2 在甲酸存在下与二乙烯基甲醇反应或由五碳炔三醇（$HOCH_2CHOHCHOHC{\equiv}CH$）合成。

5. 六元醇（hexitols）

工业上重要的六元醇主要是六元直链糖醇，分子式 $C_6H_{14}O_6$。

按内消旋和旋光活性形式计算，六元糖醇有十种立体异构体，但以山梨醇和甘露醇最重要。

5.1. 山梨(糖)醇

山梨醇（sorbitol；D-glucitol）[50-70-4] 为典型的六元醇属糖醇。结构式  ，分子式 $C_6H_{14}O_6$，分子量

182.17。

山梨醇存在于自然界的水果和浆果中。早在1872年就由法国化学家 Joseph Boussingault 首先自花楸浆果中发现。1890年 E. Fischer 在以钠汞齐还原葡萄糖时也得到同样的物质。1912年 V. Ipatieff 首次在实验室中以葡萄糖催化还原的方法合成并于1937年由美国 Atlas Powder Co. 以葡萄糖为原料在铜铬催化加氢中间试验的基础上开始大规模生产。此后，也曾由葡萄糖电解还原或由淀粉、纤维素、蔗糖水解，加氢的方法制造，但葡萄糖高压催化加氢技术始终是山梨醇生产的工业方法。

世界山梨醇生产能力约 3.7×10^5t/a 左右（以含量100%计），其中山梨醇粉末约占1/3，2/3为浓度在70%左右的山梨醇水溶液。世界山梨醇的主要生产者除美国的 ICI-Atlas，Ro-quette，Pfizer，Hoffmann-La Roche 和 Lonza 公司，日本的东和化成、日研化学、武田药品等公司外，巴西、德国、荷兰、印度尼西亚、瑞士、芬兰及中国大连、昆山、太原、宜昌、仙居、苏州等地也有生产。按近年来美国的预测，预期该国的需求量将以每年2.7%的速度增长[43]。

5.1.1. 物理及化学性质

山梨醇为白色、无嗅并带有甜味的结晶状粉末。由于结晶方法不同，产品具有稳定态（$C_6H_{14}O_6\cdot\frac{1}{2}H_2O$）亚稳态（$C_6H_{14}O_6\cdot H_2O$）或无水（$C_6H_{14}O_6$）等三种结晶形式。一般在干燥状态或无菌的水溶液中性能稳定，耐稀酸和稀碱的温度可达150℃。山梨醇的主要物理性质可见表2和文献[44]介绍。

山梨醇易溶于水（256g/100g$_{水}$，25℃）和热的甲醇，微溶于乙醇、醋酸和苯酚等，几乎不溶于高碳醇、酮类和烃类等有机溶剂。微量杂质的存在能影响其过饱和度，结晶度和熔点。山梨醇溶液的粘度（见表10）高于同样水含量的甘油溶液，其沸点曲线及相图等可参阅文献[45]。

表10　山梨醇溶液的相对密度和粘度数据

溶液浓度	5%	10%	25%	50%	60%	70%
相对密度 d_4^{20}	1.014	1.038	1.099	1.198	1.249	1.299
粘度，mPa·s	1.230	1.429	2.689	11.09	35.73	185

山梨醇水溶液略具旋光性，10%水溶液之 $[\alpha]_D^{25}=-1.995$。与盐类（如硼砂、钼酸铵等）形成络合物后可显著提高其旋光度。

山梨醇能参与酐化、酯化、醚化、氧化、还原和异构化等反应，并能与多种金属形成络合物。

山梨醇与脂肪酸在180～250℃反应为山梨醇的脂肪酸偏酯。

山梨醇与硬脂酸反应的生成物为失水山梨醇、山梨醇二酐与山梨醇的硬脂酸酯混合物。

山梨醇与烟酰氯在吡啶存在下反应形成山梨醇六烟酸酯，完全取代的甲酸酯则可由山梨醇与浓甲酸在五氧化二磷存在下反应生成。

山梨醇与碳酸二苯酯在二丁基锡氧化物存在下，140～150℃形成山梨醇三碳酸酯。

山梨醇以氧气在铂/活性炭催化剂上氧化形成L-古洛糖及少量葡糖酸和葡糖醛酸。

山梨醇水溶液在 γ 射线或阴极射线照射下氧化为相应的醛糖和链降解为D-阿糖。

山梨醇以弱氧化醋杆菌发酵形成L-山梨糖，可进一步合成抗坏血酸。

山梨醇的聚氧丙烯醚可由山梨醇与环氧丙烷在碱催化剂（KOH）存在下反应形成。

山梨醇的金属络合物、氢解或异构化等反应可见本条目1.2.。

5.1.2. 制备方法

山梨醇的工业生产方法有电解还原法和催化加氢法等，但目前主要采用间歇或连续的高压催化加氢技术。一般使用含镍催化剂，助催化剂包括镁盐、磷酸镍和铁等。

（1）间歇法　浓度为50%左右的葡萄糖水溶液，在带有搅拌器的压热釜中，于120～150℃、氢压约7MPa、pH为6左右和催化剂用量为3%～6%（以葡萄糖计）的条件下，持续加氢2～4h，然后沉降分离催化剂，并过滤除去淀粉，再经离子交换除去微量金属离子和以活性炭脱色后，真空蒸发为含量在70%左右的水溶液。山梨醇收率约96%～98%[45]。

（2）连续法　连续法可采用浆式反应器或固定床反应器。反应按如下方式进行。

将镍/硅藻土催化剂加于浓度为50%左右的葡萄糖水溶液中配制成浆状反应物，再加热至140℃左右用泵打入反应器，并同时通入与糖液并流压力为12.7MPa左右的氢气。在保持恒定的温度、压力（如150℃，18MPa）和接触时间小于1h下反应。反应液沉降分离催化剂后，先经离子交换树脂脱除葡糖酸盐及其它离子，再以活性炭脱除微量有机杂质，然后在连续蒸发器中浓缩到浓度为70%左右或进一步结晶为粒状或粉状物。

反应过程可分多步进行以提高山梨醇收率。浆式反应器连续法之数学模型和过程最佳化研究可见文献[46，47]介绍。

除浆式反应器外，也可使用固定床反应器。催化剂除负载镍或 Raney 镍外，尚可使用铜、铬、钴、铂、钯和钌等，其中以负载钌催化剂（如 Ru/Al_2O_3，Ru/C 或 Ru/

TiO_2 等）之研究近年来尤为引起重视[48~52]。采用贵金属催化剂的低压加氢新工艺（低于 3.03MPa 和 120℃）已在工业上应用。这种方法的投资较传统法减少 20%。由于反应温度、压力较低，焦化等副反应也有所抑止，使山梨醇产率提高。

关于加氢反应液的分离和精制也有多种技术，例如可使用沸石分子筛（NaX 或 BaX）选择性吸附等[53,54]。

此外，均相催化加氢技术也已用于山梨醇的合成。催化剂为二氯三苯基膦与钌的络合物等，反应在强酸如 HCl 存在下于 pH=4～8 的条件下进行[55]。溶剂可采用水、乙二醇或二甘醇的单甲醚等[56]。若碱性介质，则葡萄糖易异构化为果糖和甘露糖而使加氢同时生成山梨醇和甘露醇，且碱性条件也可能发生 Cannizzaro 反应而形成葡糖酸副产物。

近年来，山梨醇的其它合成方法如以淀粉、纤维素或蔗糖为原料的连续水解、加氢技术、葡萄糖电解还原法等之研究也有新进展。美国 Pfizer 公司[57]、HRI 公司[58]和加州大学[59,60]等都进行了大量工作。此外，葡萄糖生物发酵法也是当前研究的主要方向，固载酶催化剂、中孔纤维膜反应器连续生产山梨醇技术正由德国、日本等开发[61,62]。

5.1.3. 分析测试方法

山梨醇的分析方法繁多，可按具体要求选用。

纯山梨醇溶液的浓度可用折光仪测定。

铜离子络合滴定法和过碘酸盐氧化法可用于分析山梨醇含量，即使生物物流中少量山梨醇也可由氧化法测定。在食品中山梨醇可由以过碘酸盐氧化所放出的热量测温法检测。

酒和醋中的山梨醇可由与邻氯苯甲醛形成三（邻氯苄亚甲基）衍生物沉淀的方法测定。

焙烤食品中的山梨醇可转化为六醋酸酯，然后由带有火焰离子检测器的气液色谱测定。

旋光分析法可用于山梨醇与甘露醇和其它糖类同时存在下测定山梨醇含量。若在测定过程中加入钼酸盐使形成络合物，则旋光度增加，从而进一步提高分析的精确性。

色谱法如纸色谱、薄层色谱、气相色谱和高压液相色谱等已广泛用于自甘油、赤藓醇和其它多元醇中分离和分析山梨醇。

酶法也已用于山梨醇的分析。

5.1.4. 生理性能

山梨醇对于雄鼠和雌鼠的急性口服毒性 LD_{50} 值分别为 23.2g/kg 和 25.7g/kg。因而基本无毒，可在食品中应用。一般人在一个月中的摄入量达 10g/d 无不良影响。但当日摄入量≥50g 时，具有缓和的轻泻效应。

山梨醇自肠道吸收的速度较葡萄糖缓缓。正常人或慢性糖尿病人在口服 35g 山梨醇后，约 1.5%～2.7%排泄于尿中，并且约 80%～87%氧化为 CO_2。山梨醇主要在肝中进行代谢，代谢的最初产物为果糖。当口服或静脉注射山梨醇并在肝内转化为葡萄糖前体时，血糖浓度仅略为增加，因而对于糖尿病人的口服剂量为 50～80g/d 时一般不会出现高血糖现象。

5.1.5. 用 途

山梨醇是生产维生素 C、表面活性剂、粘合剂和炸药等的原料，也是合成醇酸树脂、聚氨酯树脂和环氧树脂等的重要中间体。由于其生理和生化性能较乙二醇、甘油或碳水化合物等更为优异，因而在食品、药物、化妆品、烟草、纺织品、造纸和聚合物等工业中广泛用作湿润调节剂、甜味剂、柔软剂和稳定剂等，举例说明如下。

（1）食品工业 山梨醇具有清凉的甜味，其甜度约相当于 60%蔗糖，在口腔中不易经微生物发酵为酸，因而不引起牙齿的蛀蚀，常用作无糖口香糖、酒类调味剂和糖尿病患者的食品甜味剂等。在精美食品和烘焙食品的生产中，山梨醇具保湿和保鲜作用，从而延长食品的保存期。此外，山梨醇也可用作 α-淀粉稳定剂和果品的湿润调节剂、保香剂、抗氧剂和保鲜剂等。

山梨醇酐脂肪酸酯及其聚（氧乙烯基）衍生物在糕点、糖果和冰激凌等的制作中常用作乳化剂。

（2）医药工业 山梨醇是合成维生素 C 的重要原料，也常用于糖浆和酏剂的生产，在复合氨基酸制剂、复合维生素制剂、利尿药、利胆药和缓泻药等配制中广泛应用。在维生素 B_{12}、普鲁卡因青霉素和阿斯匹林等药剂的水溶液中山梨醇常作为稳定剂以提高制剂成品的稳定性。

聚氧乙烯山梨醇酐脂肪酸酯在油溶性维生素 A 和 D 的制备中具增溶作用。

（3）化妆品工业 山梨醇在化妆品工业中主要用作柔软剂、湿度调节剂和润滑剂等，广泛用于牙膏、乳剂、嗽口液、香水、防臭膏等的配方。由于山梨醇之抗菌作用优于甘油，因而油膏或润肤膏中加入浓山梨醇溶液可使性能改进。

山梨醇酐脂肪酸酯及其聚氧乙烯基衍生物常作为乳化剂用于脂肪或石油类乳液的配方，对皮肤极少有刺激作用。

（4）纺织工业 山梨醇与铁和铜离子的螯合作用常在强碱性的织物漂洗溶液中应用，在改进棉纤维耐洗耐穿性的溶液配方中，山梨醇可作为未反应甲醛的清除剂和去污后的增韧剂。

山梨醇脂肪酸酯及其聚氧乙烯基衍生物可用作织物加工过程的乳化剂和抗静电剂。

山梨醇酐单棕榈酸酯、单油酸酯和单硬脂酸酯等是纤维软化剂和织物增韧剂。山梨醇酐单油酸酯常与阴离子表面活性剂结合用作干洗剂。

山梨醇与环氧氯丙烷的缩合产物与硬脂酸三乙烯三胺肼反应后可用作织物软化剂。

(5) 聚合物工业　山梨醇可用作醇酸树脂和松香酯的多元醇组成。山梨醇的聚氧丙烯基衍生物广泛用于聚氨酯硬泡沫的制造，当聚氧丙烯基单元达14以上则聚合产品可用作半硬性和弹性泡沫、涂料和弹性体。

山梨醇与各种金属盐类的络合物是聚氯乙烯树脂的耐热和耐光稳定剂。与酚类抗氧剂相结合在未硫化丁苯橡胶组成和聚烯烃生产中用作稳定剂。

在胶原薄膜中加入山梨醇可大大增加其耐 CO_2 的渗透性。

山梨醇脂肪酸酯可用作乙烯基树脂及其它聚合物的增塑剂、润滑剂和防雾剂等。山梨醇酐的单月桂酸酯等在氯乙烯的悬浮聚合中用作成型剂、控制塑料颗粒的大小、比表面和孔隙率。

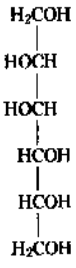
(6) 其它用途　山梨醇在皮革、造纸、烟草和冶金等工业中可用作柔软剂、金属表面处理剂、湿度调节剂和胶粘剂等，也可作为冷冻液或显影液的配方组分，山梨醇与甘油结合在软性粘胶或软木粘结剂中应用可改进产品的机械强度和耐温、耐湿性能。作为碱性蚀刻液组成，山梨醇有助于防止在铝和铝合金表面硬壳的形成。

山梨醇及山梨醇酐脂肪酸酯的聚氧乙烯基衍生物通常与阴离子表面活性剂掺合，用作除草剂、杀虫剂等农药的乳化剂，油漆中掺合山梨醇酐也可改进水基油漆的分散性。

山梨醇酐单油酸酯可用作腐蚀抑制剂。聚氧乙烯山梨醇酐单棕榈酸酯和单硬脂酸酯喷涂于玻璃器皿表面可减小破裂可能性。

5.2. 甘露醇

甘露醇(mannitol)[69-65-8]结构式(D式)，



，分子式 $C_6H_{14}O_6$，分子量 182.17。

甘露醇是由 Proust 于 1806 年首先在甘蜜　液汁中以结晶形式分离得到的。一般工业产品有三种结构形式，即：D式，L式和L，D式。D-甘露醇在自然界广泛存在，例如灌木（如筱悬木、橄榄树、栲树等）的渗出液、各类植物的枝叶和果实中以及南瓜、香菜、洋葱、芹菜、草莓、海藻及蘑菇等均含有这种糖醇。L-甘露醇在自然界无游离状态存在，但可由 L-甘露糖或 L-甘露糖酸内酯还原的方法合成，或以 L-阿戊糖或肌醇（环已六醇）为原料多步合成。D，L-甘露醇可由 D，L-甘露糖经钠汞齐还原或由甲醛聚合物阿柯糖经脉和肭转化为 D，L-果糖再还原的方法制备。

5.2.1. 物理及化学性质

甘露醇为白色、带清凉甜味的结晶状粉末，其甜味与山梨醇相似。甘露醇可溶于水，微溶于甲醇、乙醇，难溶于高碳醇和吡啶，不溶于醚、酮和烃类。其主要物理性质见表2。

纯甘露醇水溶液之旋光活性 $[\alpha]_D^{25}=0.48$，但加入硼砂 ($Na_2B_4O_7$) 或钼酸铵后，旋光度显著提高。例如：20%的硼砂水溶液之 $[\alpha]_D^{25}=+28.6$（甘露醇浓度＝10g/100ml)；5%钼酸铵水溶液之 $[\alpha]_D^{20}=+16.9$（甘露醇浓度＝0.41g/100ml)。

甘露醇无吸湿性，并且在室温下耐稀酸和稀碱。在无酸、碱存在的情况下，加热至250℃不分解。

甘露醇的化学性质与山梨醇相似，能参与多种反应，甘露醇可与多种金属形成络合物，它与铁的络合物之性能特别稳定。

甘露醇可在与山梨醇相似的条件下脱水酐化为1,4-甘露醇酐和甘露醇二酐。

甘露醇以混酸硝化的产物为六硝酸甘露醇酯。

甘露醇异构化的产物为 D-山梨醇与 L-艾杜糖醇的混合物。

甘露醇与月桂酰氯在100℃反应形成甘露醇单和双月桂酸酯，而与苯磺酰氯在吡啶中于0℃下反应得 D-甘露醇 1,6-二苯磺酸酯。

甘露醇与溴丙烯在碱性试剂(如20%NaOH水溶液)存在下75℃反应为四丙烯基醚，若先以金属钠处理甘露醇为醇盐再与烯丙基溴反应可形成六丙烯基 D-甘露醇醚。

甘露醇与硫酸二甲酯及 NaOH 反应则形成完全甲基化的甘露醇衍生物。

甘露醇与丁基氯甲醚反应形成四或五丁氧基醚。

5.2.2. 制备方法

D-甘露醇可由 D-甘露糖催化加氢或以硼氢化钠还原或电解的方法合成，但因 D-甘露糖的价格昂贵，因而工业上一般由转化糖（如蔗糖）水解、加氢的工艺合成[63]。

50%蔗糖水溶液加酸水解为葡萄糖和果糖。中和后以 Raney 镍催化剂在氢压为 4.9～17.7MPa (50～180kgf/cm²) 和 t＝50～150℃的条件下反应。反应液经过滤、脱色，然后以离子交换树脂处理，再浓缩并冷却后，

在水中溶解度较小的甘露醇结晶即自山梨醇水溶液中析出。一般若在 pH 为中性的条件下反应时，理论上约生成75%山梨醇和25%甘露醇。

可采用多种方法提高甘露醇收率。例如用转化糖两步加氢工艺，先在碱性介质和较低温度下反应，然后再在中性介质和较高温度下加氢则甘露醇收率可达30%以上。

当以葡萄糖为原料，先在钼酸催化剂存在下异构化为葡萄糖与甘露糖的混合物，然后在以0.2%～1.5% Na_2CO_3 中和后再两步加氢（第一步60℃，第二步110～160℃）则甘露醇收率可达42%。若在以钼酸异构化后进一步以葡萄糖异构酶将剩余葡萄糖转化为果糖，则甘露醇收率可进一步提高。

除水解加氢技术外，甘露醇也可由淀粉水解物催化加氢法或葡萄糖发酵法制备。若以浓度为20%的葡萄糖溶液为原料在曲霉素存在下发酵的甘露醇收率约45%～47%，若以酵母发酵则收率约30%。此外，由液氨自海藻中提取或提碘海带碱处理再离子交换的方法等也可用于甘露醇的生产[64,65]。

5.2.3. 分析测试方法

甘露醇的分析方法相似于山梨醇。此外，生化领域甘露醇的分析可采用酶法，方法的原理是在甘露醇脱氢酶存在下，甘露醇通过NAD氧化为果糖，产生的NADH比例于甘露醇的量。

以旋光分析法同时测定山梨醇与甘露醇含量之误差范围在2%以内。若在低酸度条件下使甘露醇形成钼酸盐的络合物则可提高旋光度，从而增加本方法的精确度。

5.2.4. 生理性能

甘露醇对于雄鼠和雌鼠的急性口服毒性分别为 LD_{50}=22.2g/kg 和 22.0g/kg，基本无毒。正常人在一个月内的摄取量达10g/d无不良反应。但甘露醇可引起腹泻，因而摄取量宜限制在20g/d以内。

甘露醇经肠道吸收的速度较葡萄糖缓慢。对于人类，当口服剂量在40～100g的范围内时约65%的甘露醇可被吸收，吸收后约1/3由尿中排出，其余氧化为 CO_2。甘露醇在人体内的最初代谢产物为果糖。

5.2.5. 用 途

甘露醇主要用于医药工业。

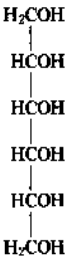
甘露醇可用于脑水肿的治疗，是脑压、眼内压的降压剂，也可作为急性和慢性肾功能不全、少尿或无尿者的利尿剂。近年来，甘露醇在氨基酸复合制剂用于输液方面的需要量正逐渐增加。

甘露醇的化学稳定性良好，且具甜味又不吸湿，因而广泛用作抗癌药、抗菌药、抗组氨药及维生素类药片的赋形剂，也用于醒酒药和口中清凉剂等配方。

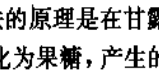
甘露醇六硝酸酯是抗心绞痛药物也可用作起爆剂。除医药工业外，由于甘露醇具较低水溶性和较强的致泻作用，使它在食品工业中的应用之性能逊于山梨醇，因而仅少量用作口香糖等的非吸湿表面扑粉或防粘剂，一般不作为糖尿病的营养成分。

甘露醇的世界生产能力约6～7kt/a。主要生产者有日本协和发酵和东和化成、美国 ICI、德国 E. Merck、芬兰 Fin Sugar、瑞士 Hefti 和巴西 Getec 等多家公司。

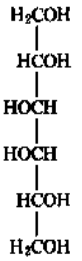
5.3. 蒜糖醇



蒜糖醇（allitol）[488-44-8]，结构式为 。

蒜糖醇可由灌木的枝叶中分离，也可由D-蒜糖催化加氢合成。此外，以内消旋-1,5-己二烯-3,4-二醇（  ）或顺-3-己烯-1,2,5,6-四醇为原料经催化氧化也可得到蒜糖醇和卫矛醇。

5.4. 卫矛醇



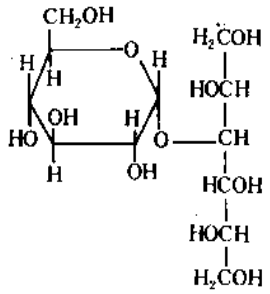
卫矛醇（dulcitol）[608-66-2]，结构式为 ，在植物如灌木、红色海藻等植物中广泛存在。工业上可由D-半乳糖催化还原、电解或化学还原的方法合成。乳糖水解物还原则得到卫矛醇和山梨醇的混合物。水溶性较小的卫矛醇可由还原混合物的水溶液中结晶析出。落叶松的水解物含大量半乳糖和葡萄糖、阿戊糖及木糖能同时水解加氢得含80%卫矛醇的产品，可采取多次结晶的方法获得纯产品。卫矛醇和D-半乳糖酸也可由D-半乳糖以碱在 Raney 镍存在下反应形成。D-半乳糖酸γ-内酯以硼氢化钠还原等方法也可形成卫矛醇。

6. 二糖醇（disaccharide alcohols）

麦芽醇和乳糖醇是最重要的二糖醇。其主要物理性质可见表2。

6.1. 麦芽醇

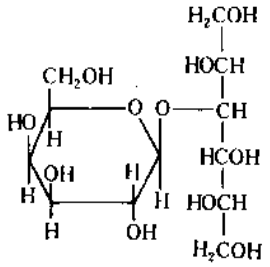
麦芽醇（maltitol）[585-88-6]，结构式



，分子式$C_{12}H_{24}O_{11}$，分子量344.32，可由麦芽糖催化加氢法制取，产品为非结晶粉末或粘稠液体。

6.2. 乳糖醇

乳糖醇（lactitol）[585-86-4]，结构式



，分子式$C_{12}H_{24}O_{11}\cdot xH_2O$，分子量344.32。

乳糖醇在自然界尚未发现，它是1929年由J. B. Senderens发现并于1936年由Karrer和Büchihaben首先合成，主要用于食品和医药工业。

乳糖醇工业上可由乳糖经硼氢化钠还原或催化加氢法制取。

参考文献

[1] Jeffrey, G. A., Kim, H. S., *Carbohydr. Res.*, **14**, 207(1970).

[2] Bertrand, G., *Ann. Chim.* (Paris), **3**(8), 181(1964).

[3] Rendleman, J. A., Jr., *Adv. Carbohydr. Chem.*, **21**, 209(1966).

[4] US 3944625(1976), Neal, J. A. (Georgia Pacific Corp.).

[5] Wright, L. W., Brandner, J. D., *J. Org. Chem.*, **29**, 2979(1964).

[6] Belcher, R., Dryhurst, G., MacDonald, A. M. G., *J. Chem. Soc.*, 3964(1965).

[7] Lemieux, R. V., Bauer, H. F., *Anal. Chem.*, **26**, 920(1954).

[8] Havlicek, J., Samuelson, O., *Chromatographia*, **7**, 361(1974).

[9] Dooms, L., Decleck, D., Verachtert, H., *J. Chromatogr.*, **42**, 349(1969).

[10] Shapire, J., *Nature*, **222**, 792(London)(1969).

[11] Peterson, G., *Tetrahedron*, **25**, 4437(1969).

[12] Lammle, G. J. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 33(1960).

[13] US 3259662(1966).

[14] GB 816208(1956).

[15] DE 3340791(1985), (BASF A. G.).

[16] DD 142184(1980), Helmut, D., (VEB Leuna-Werke).

[17] *Rev. Inst. Mex. Pet.*, 17(2), 134～138(1985).

[18] Suciano, C., *J. Chromatogr.*, **218**, 402(1981).

[19] US 3932541(1976), Davis, R. A. et al..

[20] Ahern, H. F. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 1106(1958).

[21] 公開特許公報 昭52-100415, 公開特許公報 昭52-105119(1977), (三井東圧).

[22] Weiss, A. H., Shapira, *Hydrocarbon Process.*, 119(1970).

[23] US 2612525(1952); US 2790836(1957), (Celanese Co.).

[24] Salkind, M. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 1106(1958).

[25] US 2951095(1960), (Celanese Co.).

[26] JP 6818888(1965), (Koei Chem. Co.).

[27] US 3066171(1962), (Canadian Chem. Co.).

[28] US 3766277(1971), (Celanese Co.).

[29] Stanislaw, T. et al., *Przem. Chem.*, **61**(9), 309～11(1982).

[30] US 4277620(1980), (Virginia Chemicals Co.).

[31] EP 65774(1982), (Montedison S. P. A.).

[32] US 4277620(1980), (Virginia Chem. Inc.).

[33] US 4612389(1986), (Virginia Chem. Inc.).

[34] DE 2930345(1981), (Degussa Co.).

[35] Yatsenko, O. S. et al., *Plast Massy*, (7), 42～44(1986).

[36] Callmer, K., *J. Chromatogr.*, **115**, 397(1985).

[37] EP 270773(1988), (Union Carbide Co.).

[38] *Chem. Markt. Rep.*, 66(July 4, 1986).

[39] Wisniak, J., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **13**, 75(1974).

[40] US 4088285(1977), Melaja, A. J., et al..

[41] US 4066711; US 4075406(1978), Suomen et al.

[42] "Biotech. Bioeng. Symp.", (Symp. Biotechnol Fuels Chem., 6th), 14, pp. 563～571, 1984.

[43] 同[38]。

[44] Жур. Прикла. Химии, **59**(4), 865～8(Ленинград)(1986).

[45] Haideggfr, E., *Starke*, **29**, 430(1977).

[46] Prabhaker, B. et al., *Ind. Eng. Chem. Proc.*, De. Dev., **23**(4), 857～859(1984).

[47] Узбек. Хим. Жур., (2), 45～7(1986).

[48] DT 3110493(1981), (Hydrocarbon Res. Co.).

[49] US 4382150(1984); US 4503274(1985), Blaise J. A. (UOP).

[50] US 4413150(1983), Blaise, J. A. (UOP).

[51] DE 3144320(1983), Herkert, L. et al. (Henkel Co.).

[52] FR 2526782(1982), Pannetiec et al. (Compagnie des Metaux Precieux).

[53] US 4456774; US 4482761(1984), (UCC).

[54] US 4487980(1983),(UOP).
[55] US 3538019(1970),(Atlas Chem. Industries).
[56] US 2983734(1961),(General Electric Co.).
[57] US 4694113(1987),(Pfizer Inc.).
[58] DE 3214432(1982),Derk,H. et al. (HRI).
[59] Nobe,K. et al.,*Energy Res. Abstr.*,8(6),(1983).
[60] California University,*J. Appl. Electrochem*,6(6),941～946 (1986).
[61] 公開特許公報 昭 58-170485;昭 58-170486;昭 59-82088;昭 59-82089;昭 60-75291;昭 60-83588;昭 60-83591,(日本工技局).
[62] DE 3326546(1985),Dieter,K. K..
[63] Albert,R.,Stratz,A.,Volkheim,G.,*Chem. Ing. Tech.*,52,582(1980).
[64] WO 8400778(1984),(Celus Co.).

基本参考文献

1. Mellan,I.,"Polyhydric Alcohols",1962.
2. Berlow,E. et al.,"The Pentaerythritols",Reinhold Publishing Co.,N. Y.,1958.

duoyuanfen

多元酚　Polyphenols;Polyhydric Phenols

陈大义　吉林化学工业公司研究院

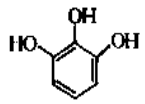
1. **苯三酚** …… 779
1.1. 1,2,3-苯三酚 …… 779
1.1.1. 性质 …… 779
1.1.2. 制法 …… 780
1.1.3. 毒性 …… 781
1.1.4. 包装贮运 …… 781
1.1.5. 用途 …… 782
1.1.6. 衍生物 …… 782
1.2. 1,2,4-苯三酚 …… 782
1.2.1. 性质 …… 782
1.2.2. 制法 …… 783
1.2.3. 毒性 …… 783
1.2.4. 用途 …… 783
1.2.5. 衍生物 …… 783
1.3. 1,3,5-苯三酚 …… 784
1.3.1. 性质 …… 784
1.3.2. 制法 …… 784
1.3.3. 规格 …… 785
1.3.4. 毒性 …… 785
1.3.5. 用途 …… 785
2. **苯四酚** …… 786
2.1. 1,2,3,4-苯四酚 …… 786
2.1.1. 制法 …… 786
2.1.2. 衍生物 …… 786
2.2. 1,2,3,5-苯四酚 …… 786
2.3. 1,2,4,5-苯四酚 …… 786
3. **苯五酚** …… 787
4. **苯六酚** …… 787
参考文献 …… 787

多元酚指苯环上具有3个或3个以上羟基的化合物，它包括苯三酚（有3个异构体）、苯四酚（有3个异构体）、苯五酚和苯六酚。该类化合物的衍生物或其相应的醚类在自然界广泛地存在于植物和果实中，例如，它们以下列形式存在：葡糖苷、色酮、香豆素衍生物、类黄酮化合物、香精油、木质素、丹宁、生物碱等。它们也存在于微生物和动物中。这类化合物中许多都具有独特的性质和用途，例如，可用于抗菌素、植物生长调节剂、杀虫剂、收敛剂、抗氧剂、毒素、增香剂、染料、颜料和药物等。此外，在医药和农用化学品领域中，新应用的开拓有着重要的意义。表1为几种主要多元酚的英文名称及CAS登录号。

1. 苯三酚

1.1. 1,2,3-苯三酚

1,2,3-苯三酚，或名连苯三酚、邻苯三酚，英文俗名为pyrogallol。结构式如(1)。1786年Scheele首先从棓酸的干馏产物中发现。



(1)

1.1.1. 性　质

1,2,3-苯三酚为无色针状或小片状晶体，具有苦味，与空气或光接触时，逐渐变成灰色。熔点为132.5℃；大气压下沸点为309℃（部分分解），在1.3kPa(10mmHg)下沸点为168℃；慢慢加热时，升华而不分解。4℃时，相对密度为1.453。燃烧热为2.673MJ/mol。能溶于水及一般有机溶剂中，例如，每100份溶剂中溶解的份数如下：13℃水中溶解40份，25℃乙醇中溶解100份，25℃乙醚中溶解83.3份。稍溶于苯、氯仿和二硫

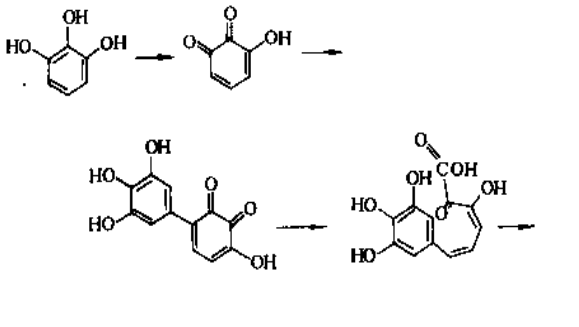
表1 几种主要多元酚的英文名称及CAS登录号

名 称 (俗名)	英文名称	CAS登录号
1,2,3-苯三酚(焦棓酚,焦性没食子酸)	1,2,3-benzenetriol	[87-66-1]
1,2,4-苯三酚(羟基氢醌,偏苯三酚)	1,2,4-benzenetriol	[533-73-3]
1,3,5-苯三酚(藤黄酚)	1,3,5-benzenetriol	[108-73-6]
1,2,3,4-苯四酚(芹菜脑酚)	1,2,3,4-benzenetetrol	[642-96-6]
1,2,3,5-苯四酚	1,2,3,5-benzenetetrol	[634-94-6]
1,2,4,5-苯四酚	1,2,4,5-benzenetetrol	[636-32-8]
苯五酚	benzenepentol	[4270-96-6]
苯六酚	benzenehexol	[608-80-0]

化碳。

它是一种比较强的还原剂，其碱性水溶液可吸收空气中的氧，从而迅速变暗，亚硫酸钠可以阻抑这种氧化。它可使银盐及金盐快速还原。将它与氢氧化钡溶液混合，并通入空气，则可得六羟基联苯。

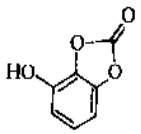
1,2,3-苯三酚与空气和氨作用生成的氧化物是一种棕黑色到黑色的光泽粉末，几乎不溶于水，早先曾用它染毛皮。将连苯三酚进行电解氧化或其它温和氧化，可形成红棕色媒介染料红棓酚(purpurogallin)，其结构式如(2)，该反应被认为是经过互变异构的三酮形式，通过羟基邻二酮经氧化脱氢、酸解、脱羧、环合而完成，见式(1)。



(2)　　(1)

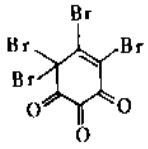
将它用碘甲烷或硫酸二甲酯在碱存在下进行甲基化，可得部分醚化产物或1,2,3-三甲氧基苯。它与碳酸氢钾水溶液共热时，可生成2,3,4-三羟基苯甲酸和少量棓酸。

将它与光气在吡啶存在下进行反应，得到碳酸酯。其结构式如(3)，该酯进行溴化，生成4-溴连苯三酚和4,6二溴连苯三酚。连苯三酚在四氯化碳中直接溴化，生成4,5,6-三溴苯三酚，用过量的溴则生成1,2,6,6-四溴环



(3)

己烯-3,4,5-三酮，结构式如(4)，这证明连苯三酚具有酮式反应能力。



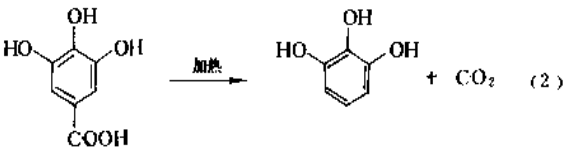
(4)

1,2,3-连苯三酚在乙醇中于100℃和16MPa压力下用湿的雷尼镍催化剂进行加氢，主要生成顺，顺-1,2,3-环己三醇，收率60%。但是，如在水介质中，在1mol碱的存在下，在60℃和7MPa压力下，用雷尼镍加氢，则主要生成二氢苯三酚。

连苯三酚可与许多金属形成盐或螯合物，其中一些化合物可用于分析鉴定、墨水颜料或医药方面。

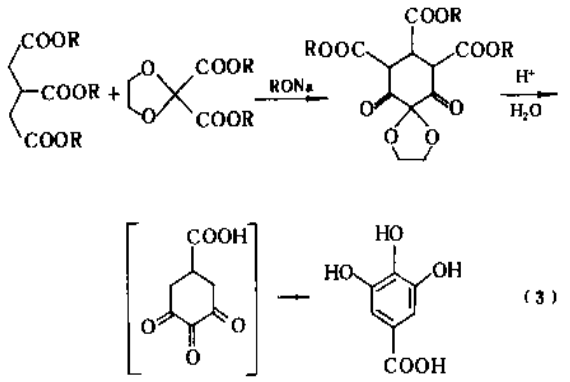
1.1.2. 制 法

1,2,3-苯三酚在工业上通常是用粗棓酸(5)作原料，经过脱羧蒸馏而制得的。其反应见式(2)。将棓酸与约一半重量的水置于衬铜压热釜中加热，直到压力升至1.2MPa，温度达175℃，放出水气和二氧化碳，但要保留足够的水分以维持产品为液体。反应后的溶液经冷却、脱色，再将挥发性的连苯三酚蒸入接受器中。固化的粗制品在二烷基邻苯二甲酸酯的存在下用再蒸馏、升华、或在200℃减压蒸馏的方法进行精制。美国、欧洲和中国都采用此法生产，美国的生产厂为Mallinckrodt Inc.，中国生产厂为遵义第二化工厂。



(5)

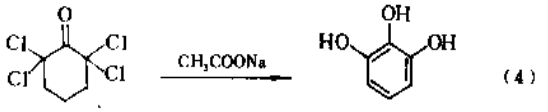
由于所用的原料棓酸系由植物获取，原料供应不稳定，且数量有限，而连苯三酚在杀虫剂制造上的用量大增，因此近来对于合成法的开发很感兴趣。例如，将丙三酸酯和亚乙基二氧代丙二酸二烷基酯在烷氧基钠催化剂存在下进行缩合，可得棓酸，且产率可能很高。其反应如式（3）：



80年代初，日本三菱化成工业公司(Misubishi Chemical Industries Limited)的专利[1~5]报道了由1,2,3-环己三醇催化脱氢制取连苯三酚的方法，例如，采用以活性炭为载体的含5%钯、1%碲和2.5%硫酸钾的催化剂，在300℃和5.3kPa氢气压力下进行1,2,3-环己三醇气相脱氢，可以得到高收率的产物，选择性为51.2%，转化率为59.7%。改变反应条件，选择性可以提高，但转化率下降。

Degussa公司的专利[6,7]介绍了一种合成方法，将间苯二酚和22%（重量比）过丙酸在苯中于110℃进行反应，可以同时得到氢醌和连苯三酚。或者，采用将间苯二酚用过氧化氢在60～150℃下进行羟基化的方法制备连苯三酚。例如，在110℃将间苯二酚用70%（重量比）的过氧化氢进行处理，可得1,2,4-苯三酚和1,2,3-苯三酚的混合物。也有报道将间苯二酚在六氟丙酮存在下用50%（重量比）过氧化氢于60℃进行羟基化，同样可得上述苯三酚的混合物。将2,6-二氨基-4-叔丁酚于压力反应器中在250℃下用盐酸水溶液水解8h，可得48%产率的连苯三酚和9%产率的5-叔丁基连苯三酚。将2,6-二溴苯酚或4-烷基-2,6-二溴苯酚用甲醇钠处理，可以制得连苯三酚或5-烷基连苯三酚。

2,2,6,6-四氯环己酮用醋酸钠水解，可得高产率高纯度的连苯三酚，见式（4）。



还有报道，将戊二酸二烷基酯与二烷氧基丙二酸二烷基酯在氢化钠催化剂存在下进行缩合，可得4,6-二羧基连苯三酚，后者再在甲醇中在200℃和压力下脱羧即得到连苯三酚。见式（5）。

1.1.3. 毒　性[8]

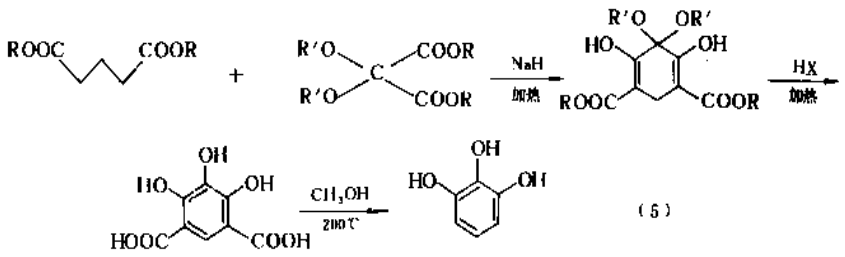
连苯三酚是剧毒物质，毒性类似苯酚，对皮肤、粘膜的刺激性极强；皮肤与之接触可引起变色、湿疹，反复接触则导致过敏，也有经皮肤吸收中毒死亡的例子。中毒症状是由于该物质对红血球的效应，破坏或失去其血红蛋白。当吞服时，能引起严重的消化器官、肝、肾的损伤，导致溶血、昏睡、虚脱，甚至死亡。

毒性数据：对鼠LD_{50}（口服）=789mg/kg，LD_{50}（腹膜内）=400mg/kg；对兔LD_{50}（口服）=1600mg/kg。

在操作中应注意经皮肤吸收而出现的中毒现象。沾于皮肤上时，应立即脱掉被沾染的衣服、鞋、袜等，用大量水冲洗，吞咽后应立即对症排毒。重者送医院抢救治疗。

1.1.4. 包装贮运

分析纯试剂用棕色玻璃瓶包装，每瓶重100g，化学纯试剂及工业品用木箱内衬塑料及醋酸纤维袋包装，每箱重25kg。贮存于阴凉通风的库房中，远离火种及热源，并避光、防潮，加“有毒品”标志。



(6)

1.1.5. 用 途

连苯三酚是一种重要的有机合成原料，可用于染料、医药、农药、感光材料、还原剂、抗氧剂、润滑油、分析试剂等。例如，它是杀虫剂恶虫威的中间体，也是偶氮染料、氨基甲酸酯类的中间体及许多合成药物的起始原料；它还可用作通用的照相显影剂和稳定剂，以及红外线照相热敏剂。近来有许多有关的专利报道。此外它本身可作外用的软膏或溶液医治各种皮肤病。在重量分析中，可用作测定铋、锑、金、银、汞盐、磷钼酸等的化学试剂；在气体分析中则用来吸收氧气。

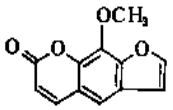
据80年代后期专利报道[9~12]，连苯三酚和苯乙烯的加成物可用于树脂、耐光材料、环氧树脂固化剂等；连苯三酚可作聚氨酯涂料的稳定剂及半导体密封添加剂。在水的管道系统中加入25～500ppm连苯三酚，可除金属表面锈蚀和沉积物。在锅炉或给水系统中加入1～100ppm，可作为除氧剂，抑制锅炉的腐蚀作用。

1.1.6. 衍 生 物

(1) 棓酸　棓酸又称没食子酸，是连苯三酚的最重要的衍生物。系白色结晶粉末，从水中结晶的为一水合物，在约100℃开始脱水，无水物在253℃熔融，伴有分解。相对密度（4℃）1.694。溶于乙醇、丙酮，难溶于冷水，不溶于氯仿和苯。接触光时变暗。具有低毒性。

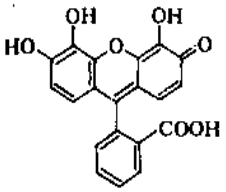
酸通常由丹宁通过化学方法或酶法水解制取。它可用作染料、医药的原料，在焰火中作燃烧稳定剂，其丙酯可做食品工业的防腐剂。此外，它曾是制造蓝黑墨水的原料。

(2) methoxsalen　它存在于某些植物中，也可用合成法制取[13]。其结构式如（6）。可用于治疗白斑病、白癜风，还可用作皮肤防晒剂。



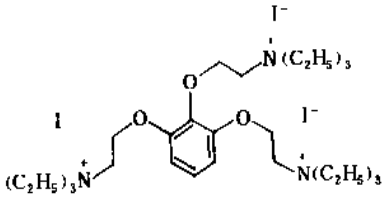
(6)

(3) 棓因 (gallein)　其结构式如（7），用作酸、碱和氨的灵敏的指示剂，它在50%醇中的稀溶液用作测量尿中磷酸盐的比色试剂。



(7)

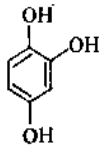
(4) 三碘季铵酚　其结构式如（8），用作外科中重要的肌肉弛缓药。



(8)

1.2. 1,2,4-苯三酚

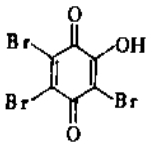
1,2,4-苯三酚，又名羟基氢醌（hydroxyhydroquinone），其结构式如(9)。它以醚、醌型颜料、香豆素衍生物和络合物的形式存在于许多植物和树木中。



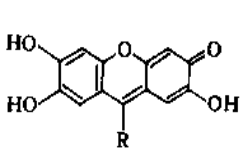
(9)

1.2.1. 性　质

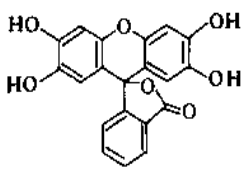
1,2,4-苯三酚为无色片状体或棱柱体，熔点为140.5℃。易溶于水、乙醇、乙醚和乙酸乙酯，微溶于氯仿、二硫化碳、苯及石油醚。它具有典型可氧化性多羟基酚的反应性，但也进行某些酮型反应。在碱性水溶液中能吸收氧气。这些溶液在氧或过氧化氢存在下迅速变深，并产生暗色沉淀。与过量溴混合，生成2-羟基-3,5,6-三溴-1,4-苯醌（10）。在硫酸存在下与醛类缩合，生成9位取代的2,6,7-三羟基萤光酮(11)，与苯酐缩合则可得多羟基酞化合物（12）。



(10)



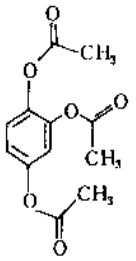
(11)



(12)

1.2.2. 制　法

1,2,4-苯三酚尚未大规模生产。它最初由氢醌通过苛性碱碱熔而合成。通常的制法是将对苯醌在硫酸或磷酸存在下与醋酐反应，得到三乙酸酯(13)，再进行水解，即可制得1,2,4-苯三酚。



(13)

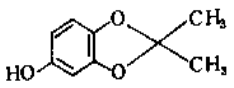
将间苯二酚用过氧化氢进行羟基化，可以得到1,2,4-苯三酚[7]。此外，将2,4-二羟基苯甲醛或3,4-二羟基苯甲醛（或二羟基苯乙酮）的碱性水溶液用过氧化氢氧化，也可得到1,2,4-苯三酚。将4-叔烷基邻苯二酚在氢氧化钾的甲醇溶液中用氧氧化，可得5-叔烷基-2-羟基-1,4-苯醌，将后者还原即得5-叔烷基-1,2,4-苯三酚。

1.2.3. 毒　性

对老鼠进行皮下注射，$LD_{50}=371\mu g/g$[14]。接触该物质可使皮肤和指甲变黑。

1.2.4. 用　途

1,2,4-苯三酚可用于毛发和媒介染料，也用于腐蚀阻抑剂和胶粘剂。其衍生物可用于医药、农药杀虫剂、聚合物抗氧剂和光稳定剂、食品和化妆品的抗氧剂、润滑剂、液压流体等。例如，由1,2,4-苯三酚和烯丙基醚进行环状缩合，所得产物(14)可用于保护羟基和农药的合成[15]。

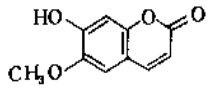


(14)

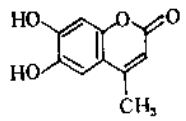
1.2.5. 衍 生 物

(1) 6-甲氧基-7-羟基香豆素(15)　存在于茄科植物中，是植物生长素。

(2) 6,7-二羟基-4-甲基香豆素(16)　可用作聚合物和酚醛树脂的抗氧剂。

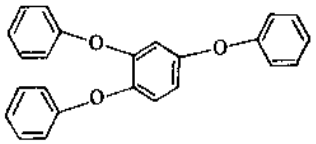


(15)



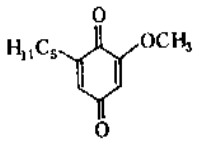
(16)

(3) 1,2,4-三苯氧基苯(17)　是一种优良的高温传热剂、润滑剂、液压流体、扩散泵油等。



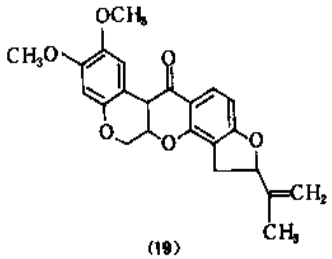
(17)

(4) 2-甲氧基-6-戊基-1,4-苯醌(18)　可从樱草属分离而得，是一种皮肤刺激剂。



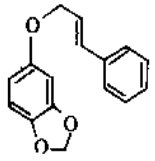
(18)

(5) 鱼藤酮(19)　存在于许多豆科植物中，可用作杀虫剂，但对人体有毒。



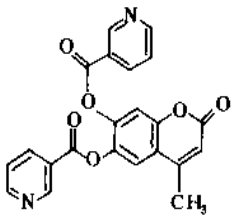
(19)

(6) 肉桂基芝麻酚醚(20)　是昆虫的化学不育剂。



(20)

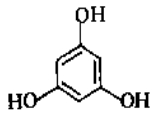
(7) 6,7-二羟基-4-甲基香豆素的吡啶羧酸酯 (21) 可用作低毒的抗炎剂和血管舒张药。



(21)

1.3. 1,3,5-苯三酚

1,3,5-苯三酚或名均 (间) 苯三酚，英文俗名为 phloroglucinol，其结构式如 (22)。于 1855 年在葡糖苷根皮素的水解产物中被发现。它以衍生物的形式如黄酮、儿茶酸、香豆素衍生物等存在于许多天然产物中。



(22)

1.3.1. 性 质

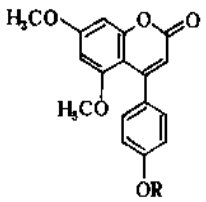
1,3,5-苯三酚是一种无色无气味而有甜味的棱型晶体，与空气或光接触时逐渐变色。它的二水合物在约 110℃下失去其结晶水，快速加热时其熔点为 113～116℃，而无水物的熔点为 217～219℃。在较高温度下能升华，同时伴有部分分解。燃烧热为 2.59MJ/mol。每 100 份溶剂中溶解的份数为：25℃水中为 1，25℃乙醇中为 10，吡啶中为 296。均苯三酚是一种温和的还原剂，能使费林溶液还原。在碱的水溶液中，能被空气缓慢氧化。和糠醛易形成一种不溶性沉淀，故可用它鉴定戊糖。

均苯三酚既有羟基性质，又有羰基性质。例如，它与乙酰氯或乙酐能生成三乙酸酯，而与羟胺能生成三肟。这是由于它的环型三酮式和三羟基式结构在溶液中或熔融状态中能互相转变，同时存在的缘故。见式 (6)



(6)

均苯三酚和苯甲酰乙酸酯衍生物进行反应，然后甲基化，可以得到新黄酮类化合物[16]，其结构式如 (23)。



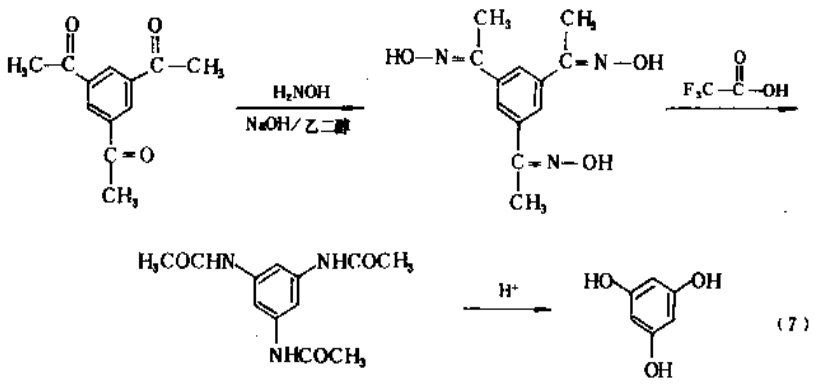
(23)

1.3.2. 制 法

70 年代，用于美国的唯一工业生产方法是：将三硝基甲苯在硫酸中用重铬酸盐氧化成 2,4,6-三硝基苯甲酸，然后将硝基用铁粉还原为氨基，同时脱羧而得 1,3,5-三氨基苯，再在约 108℃下进行酸式水解，即可得到均苯三酚，产率约 75%。该法由于有一定的爆炸危险性和废物处理问题，目前美国已不再采用此法生产。

有报道[17]以三乙酰苯与羟胺反应，形成三肟，再在压力下用三氟乙酸作用，通过贝克曼 (Beckmann) 重排形成三乙酰氨基苯，后者在盐酸水溶液中水解成间苯三酚，产率约 88%。见式 (7)。

一个改进的方法是将 1,3,5-三硝基苯或 2,4,6-三硝基苯甲酸在丙酮溶剂中进行催化加氢，然后进行酸式水解。



(7)

将1,3,5-苯三磺酸与苛性钠进行碱熔，再将酚钠盐进行酸化；或者将间苯二酚在镍或钴催化剂存在下于300～400℃下用碱金属氢氧化物进行反应，然后酸化，也可制得均苯三酚[18]。

日本三井石油化学工业公司（Mitsui Petrochemical Industries Ltd.）发表了一系列制取均苯三酚的专利[19~25]，该法系将1,3,5-三异丙苯用含氧气体氧化，在酸催化剂存在下用过氧化氢处理反应混合物，然后再在一种酸催化剂存在下分解氧化产物，即得粗产品。如进一步通过羧化及脱羧、或磺化及水解等方法精制，则可得到纯品。例如，在100℃和0.55MPa压力下用空气处理溶于苛性钠水溶液中的间位三异丙苯，得到氧化的混合物再用过氧化氢和硫酸于50℃下处理25min，皂化后所得油层再用1%氯化丙酮溶液在68℃下进行分解，即得含21.7%的均苯三酚，最后通过蒸馏、重结晶，可得到98.5%的纯品。

将1-硝基-3,5-二氨基苯在80℃下用铁粉和盐酸进行还原，然后用稀盐酸进行水解，也可得1,3,5-苯三酚[26]。

1.3.3. 规　格

间苯三酚产品接触光时慢慢变色，美国市售的产品为二水合物，其规格如表2[27]。

表2　间苯三酚二水合物规格

项　目	指　标	
	二级品	一级品
熔点，℃	215～219	217～221
外　观	灰白至浅黄色粉末	灰白至奶油色粉末
在105℃下失重，%	20～24	20～24
灼烧残渣（硫酸盐），%≤	0.20	0.1

1.3.4. 毒　性

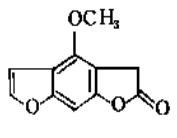
间苯三酚通过吸收可产生低毒性，长期而过度接触会破坏甲状腺功能。高粉尘浓度可对呼吸系统起刺激作用，对眼睛和皮肤也有刺激作用。对老鼠毒性：口服时LD_{50}=5800mg/kg，皮下注射LD_{50}≈2600mg/kg[27]。

1.3.5. 用　途

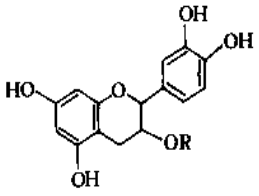
1,3,5-苯三酚主要用于重氮型复印过程和织物印染过程，这是因为1mol间苯三酚能迅速偶合3mol重氮化合物。此外，它也用于合成树脂和胶粘剂以及作为塑料的组分或添加剂；还可作液压流体中间体、橡胶添加剂、照像化学品、底漆原料等。

在染料索引中，间苯三酚列为显色剂（CI Developer 19）。它特别适用于醋酸纤维的染色，也可染其它纤维如粘胶丝、腈纶、尼龙、棉或其它混纺物，染色时作为偶氮染料的偶合剂。根据重氮组分的不同，可得深蓝色到乌黑色色调，都具有优良的耐光，耐漂洗和耐磨坚牢度。由它得到的金属配位偶氮染料可用于皮革和丝绸的染色，坚牢度良好。

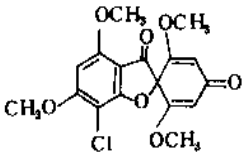
间苯三酚的衍生物可用于许多医药中，例如，其六氢化物环己烷-1α,3α,5α-三醇是合成前列腺素$F_{2\alpha}$和$F_{3\alpha}$的起始原料。间苯三酚的$C_{1\sim3}$烷基醚用作尿道和肠胃的抗痉挛剂。它的衍生物（24）和（25）分别为治牛皮癣和抗肝炎的药物。间苯三酚-3,5-二甲基-1-(2-氨基-3-羟基丁酰基)醚具有抗心律不齐活性。由间苯三酚衍生的双色酮基化合物都是治疗气喘的有效药物。含有间苯三酚核的灰黄霉素（26）是一种重要的口服杀真菌剂。



(24)



(25)

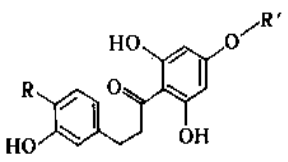


(26)

2,4-二甲基均苯三酚是制慢性气管炎药物紫花杜鹃甲素及杜鹃素的中间体。它系以2,4,6-三硝基-1,3-二甲基苯为原料，在80～90℃下用锌粉和盐酸进行还原，再在压热釜中于120℃下进行水解，经后处理而得。

间苯三酚或其简单衍生物结合有机亚磷酸酯一起应用，可以提高聚氯乙烯及其共聚物的热稳定性。1,3,5-三苯甲酰氧基苯是聚烯烃的紫外光稳定剂。

间苯三酚的烷酸酯为耐高温的润滑剂和高性能的流体。2,4,6-三羟基-1,3,5-苯三羧酸或三磺酸的碱金属盐或铵盐为多价螯合剂，可用于合成洗涤剂的配方中。2,4,6-三羟基苯基乙基甲酮用于皮肤防晒化妆品。二氢查耳酮和其葡糖苷、木糖苷等可作食品的人造增香剂，其结构式如（27），式中R为H，OH或烷氧基，R′为糖基。



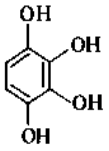
(27)

间苯三酚还可用于果园业，以增加葡萄和浆果等的含糖量[28]。

2. 苯四酚

2.1. 1,2,3,4-苯四酚

1,2,3,4-苯四酚或名连苯四酚，英文俗名 apionol，其结构式如（28）。从苯中形成针状体，熔点为 161℃。易溶于水、乙醚、乙醇和冰醋酸，难溶于苯。



(28)

2.1.1. 制 法

1,2,3,4-苯四酚的最佳制备方法是由 4-氨基连苯三酚的盐酸盐进行水解。

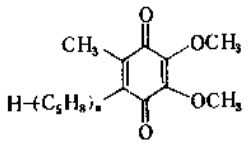
将 2-羟基-3,4-二甲氧基苯乙酮用过氧化氢或过硫酸钾氧化，可得连苯四酚的 1,2-二甲醚；将连苯三酚-1,2-二甲醚用过硫酸钾氧化，可得连苯四酚的 2,3-二甲醚，熔点为 84～85℃。类似地，将 2,3,4-三甲氧基苯甲醛用过醋酸氧化，可得 2,3,4-三甲氧基苯酚。

还有以棓酸为基础的制造方法[29]，即将棓酸在水溶液中在过氧化氢和氧气的存在下进行 γ 辐照，可得 2,3,4,5-四羟基苯甲酸，产率良好。将 5-硝基连苯三酚进行上述处理，可得到 2,3,4,5-四羟基硝基苯。

以上产物进一步处理，可得连苯四酚。

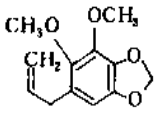
2.1.2. 衍 生 物

连苯四酚的最重要的衍生物是泛醌类，例如辅酶 Q，它是具有聚异戊二烯侧链的二甲氧基甲基苯醌，其结构式如（29）。它们存在于动植物中。服用辅酶 Q，可以改善体质并大大延长寿命，也可治疗聋症。泛醌衍生物是食品和维生素的抗氧剂。



(29)

5-烯丙基-1,6-二甲氧基-2,3-亚甲基二氧基苯（30）是除虫菊的增效剂。

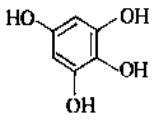


(30)

将连苯四酚加入到水泥混凝土中作为复合添加剂组分，可更便于混凝土的运输[30]。

2.2. 1,2,3,5-苯四酚

从水中析出的 1,2,3,5-苯四酚为针状体，熔点为 165℃。它易溶于水、乙醇和乙酸乙酯，不溶于氯仿和苯。其结构式如（31）。

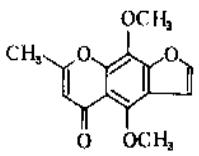


(31)

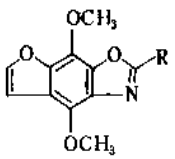
将浓度小于 0.2mol/L 的 2,4,6-三氨基苯酚水溶液在 130℃以上用稀盐酸水解，即可制得 1,2,3,5-苯四酚。将对苯二酚二乙酸酯在低温下进行硝化，生成 2,6-二硝基氢醌乙酸酯，然后，用锡和盐酸还原成相应的二胺盐酸盐，再在 155～160℃用 1%的盐酸进行水解，也可得到 1,2,3,5-苯四酚，总收率达 46%[31]。

将连苯三酚三甲醚用硝酸氧化，再在醋酐中还原，然后用三氯化铝处理，可得 3,6-二羟基-2,4-二甲氧基乙酰苯。将 3,4,5-三甲氧基乙酰苯用过醋酸处理，则得 3,4,5-三甲氧基苯酚。

许多 1,2,3,5-苯四酚的衍生物都可用作药物，例如，开林（khellin）（32）可用作冠状血管和支气管扩散剂[32]；其衍生物为有效的局部麻醉剂和抗心律不齐药。由开林酮肟制得的衍生物（33）具有催眠、镇静、抗抽搐、消炎、强心利尿等活性[33]。



(32)

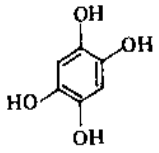


(33)

2.3. 1,2,4,5-苯四酚

从冰醋酸中析出的 1,2,4,5-苯四酚为片状晶体，熔点 215～220℃，结构式如（34）。它易溶于水、乙醚、乙醇，但不溶于浓盐酸和冰醋酸。氯化铁使之产生一种沉淀物 2,5-二羟基-1,4-苯醌。

1,2,4,5-苯四酚可由2,5-二羟基-1,4-苯醌通过氯化亚锡和盐酸或催化加氢进行还原而制得，后者则很容易由氢醌的强氢氧化钠水溶液用过氧化氢进行氧化而制得[34]。

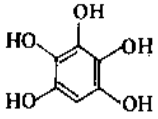


(34)

在碱的存在下，用甲基碘使之醚化，可得到1,2,4,5-苯四酚的四甲醚，熔点为103℃。从该苯四酚衍生的双（环状缩醛）可用于香味成分。

3. 苯五酚

苯五酚的结构式如(35)。不同来源的苯五酚常有不同的性质。由2,4,6-三氨基间苯二酚二乙醚与水煮沸，然后用碘化氢裂开醚键而制得的苯五酚易溶于水，但难溶于有机溶剂。由4,6-二氨基连苯三酚盐酸盐水解而制得的苯五酚，难溶于水，易溶于乙醚、乙醇和乙酸乙酯，但不溶于苯。



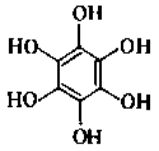
(35)

将适宜取代的苯乙酮在碱存在下用过氧化氢进行氧化，可得苯五酚的醚。例如，由2-羟基-3,4,5-三甲氧基苯乙酮和2-羟基-3,4,6-三甲氧基苯乙酮和过氧化氢作用，分别得到相应的1,2-二羟基-3,4,5-三甲氧基苯和1,2-二羟基-3,4,6-三甲氧基苯，如进一步甲基化可得五甲氧基苯，熔点58～59℃[35]。在二甲基亚砜中，在吡啶的存在下，用羧酸酐处理肌醇，可使之一步芳构化而得到苯五酚的酯类[36]。

4. 苯六酚

在惰性气氛中新制得的苯六酚为雪白的针状体，纯的苯六酚至少在310℃才开始熔融，其结构式如(36)。它微溶于水、乙醇、乙醚和苯。苯六酚可使硝酸银溶液迅速还原；在碳酸钠溶液中可被空气氧化成四羟基对苯醌；用浓硝酸氧化可得苯三醌。通过催化加氢可得立体异构的环己六醇和环己五醇。

苯六酚只有试剂品。苯六酚最古老的制法是用一氧化碳和熔融金属钾作用，得到苯甲酚钾，再用稀酸酸化即得苯六酚。实验室最简单的制备方法是将乙二醛-亚硫酸氢钠的加成物在40～80℃下在碳酸钠溶液中用空气氧化，分离出四羟基对苯醌钠盐，再酸化该盐得到四羟基对苯醌，收率为8%。后者在沸腾的稀盐酸溶液中用氯化亚锡还原，即得苯六酚，收率为77%[37]。

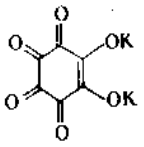


(36)

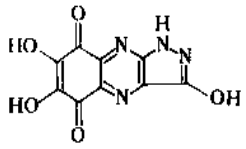
四羟基对苯醌，还可以通过四氯苯醌的甲氧基化-水解来合成[38]。与之类似，由四氯苯醌与酚类的碱金属盐反应，可得四芳氧基苯醌。后者是制备二噁嗪染料的中间体。

苯六酚可作还原剂使用。加氢成心肌糖，有9个立体异构体，其中一种对酵母和微生物生长都是必不可少的物质。

含苯六酚结构的许多化合物都具有治疗活性。例如，玫棕酸二钾盐（37）可作治糖尿病的药物；从玫棕酸制得的化合物如（38），也可作药物。玫棕酸如用苯基皮考啉酰胺还原，可得苯六酚[39]。



(37)



(38)

苯六酚与低级脂肪酸酐作用而得的肌醇酯类，都可用作肝药和非离子表面活性剂。

环己六醇类都是糖类，近年愈来愈受到重视，可用于治疗一系列的人体失调，包括血管疾病、癌、肝硬化、冻伤等。

将苯六酚作为添加剂加到混凝土中，可以提高其强度和防腐蚀性[40]。

参考文献

[1] JP-Kokai 57-48928(1982),(Misubishi Chemical Industries Limited).

[2] JP-Kokai 57-93921(1982),(Misubishi Chemical Industries Limited).

[3] JP-Kokai 57-88136(1982),(Misubishi Chemical Industries Limited).

[4] JP-Kokai 57-02228(1982),(Misubishi Chemical Industries Limited).

[5] JP-Kokai 58-67636(1983),(Misubishi Chemical Industries Limited).

[6] DE-OS 3632075(1988), Ritter, G. et al. (Degussa).
[7] DE-OS 3607924(1987), Ritter, G. et al. (Degussa).
[8] 化学工业部科学技术情报研究所编,《化工产品手册·有机化工原料》,下册,66页,化学工业出版社,北京,1985年。
[9] JP-Kokai 63-227535(1988), Sumiko Sonobe, Yoshihiro Naruse.
[10] EP 276667(1988), Schoener, T. E., Blakely, B. A., Carlson, G. M. (Ashland Oil Inc.).
[11] JP-Kokai 63-225616(1988), Kiyomi Kobori, Yasuo Tate.
[12] US 4789406(1988), Holder, E. P. et al. (Betz Lab. Inc.).
[13] US 4129576(1978), Glunz, L. J., Dickson, D. E. (Thomas C. Elder, Inc.).
[14] Marquardt, P., Koch, R., Aubert, J. P., *Z. Ges. Inn. Med. ihre Grenzgebiete*, **2**, 333(1947).
[15] US 4761491(1988), Heistand, R. H. (Dow Chemical Co.).
[16] Parmer, S. V. et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**(6), 2277~2279(1988).
[17] "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", 4., Aufl., Bd. 18, S. 222~225, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1979.
[18] US 4533765(1985), Milligan, B. et al. (Air Products and Chemicals, Inc.).
[19] JP-Kokai 58-150529(1983), (Mitsui Petrochemical Industries Ltd.).
[20] JP-Kokai 58-157737(1983), (Mitsui Petrochemical Industries Ltd.).
[21] JP-Kokai 59-212440(1984), (Mitsui Petrochemical Industries Ltd.).
[22] JP-Kokai 60-36433(1985), (Mitsui Petrochemical Industries Ltd.).
[23] JP-Kokai 60-61546(1985), (Mitsui Petrochemical Industries Ltd.).
[24] JP-Kokai 58-157736(1983), (Mitsui Petrochemical Industries Ltd.).
[25] JP-Kokai 58-157736(1983), (Mitsui Petrochemical Industries Ltd.).
[26] SU 1030354(1984), Salov, B. V., Bochenkova, K. A., Gudzenko, V. I. et al..
[27] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 18, p. 687, 1982.
[28] SU 1391560(1988), Strakhov, V. G., Khrenovskov, E. I., Sin' kov, Y. F. et al..
[29] DE 1228258(1966), Merget, F., Graesslin, D. (Gesellschaft für Kernforschung GmbH).
[30] SU 1065371(1984), Akhverdov, I. N., Drozd, A. A., Polejko, N. L. et al..
[31] Zemplén, G., Schwartz, J., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **3**, 487(1953).
[32] Windholz, M. (ed.), "Merck Index", 9th ed., p. 5156, Merck & Co. Inc., N. J., 1976.
[33] US 3878207(1975), Fauran, C. P. et al. (Delalande S. A.).
[34] US 3780114(1973), (S. A. Texaco Belgium N. V.).
[35] Baker, W., *J. Chem. Soc.*, 662(1941).
[36] Fatiadi, A. J., *J. Chem. Eng. Data*, **14**, 118(1969).
[37] Fatiadi, A. J., Sager, W. F., *Org. Syn.*, **42**, 66, 91(1962).
[38] Junek, H., Unterweger, B., Peltzmann, R., *Z. Naturforsch. B. Anorg. Chem. Org. Chem.*, **33B**, 1201(1978).
[39] Endo, T. et al., *Tetrahedron Lett.*, **27**(5), 615~618(1986).
[40] SU 1098922(1984), Martynovich, S. I., Shirokii, G. T. et al..

duozufen xianwei

多组分纤维　Multicomponent Fibers

金惠芬　　中国纺织大学化纤系

1. **概述**…… 789
2. **性能**…… 791
2.1. 自卷曲性…… 791
2.2. 自粘合性…… 792
2.3. 导电性…… 792
2.4. 光导性…… 793
3. **聚合物材料选择的原则**…… 793
3.1. 聚合物的相容性…… 794
3.2. 聚合物的粘度…… 795
3.3. 纤维的使用要求…… 795
4. **制造**…… 795
4.1. 并列型纤维的制造…… 796
4.1.1. 直接喂入法…… 796
4.1.2. 多层液流喂入法…… 797
4.1.3. 多层随机喂入法…… 797
4.2. 皮芯型纤维的制造…… 798
4.2.1. 同心皮芯型纤维…… 798
4.2.2. 偏心皮芯型纤维…… 799
4.2.3. 异形皮芯型纤维…… 799
4.3. 其它类型多组分纤维的制造…… 799
4.3.1. 基质-原纤型纤维 …… 799
4.3.2. 裂纤型纤维…… 800
4.3.3. 表面涂膜纤维…… 800
4.4. 纺丝拉伸的工艺控制…… 800
4.5. 影响并列型纤维界面几何结构的因素…… 801
4.5.1. 熔体粘度比的影响…… 801
4.5.2. 喷丝孔长径比的影响…… 801
4.5.3. 剪切速率的影响…… 801
4.5.4. 温度的影响…… 801
5. **经济情况**…… 801
6. **应用**…… 802
参考文献…… 802

1. 概　述

由两种聚合物组成的纤维叫双组分纤维，又有复合纤维、共轭纤维、组合纤维、异质纤维之称，也有少数用三种或多种聚合物组成的纤维，以上这些纤维统称为多组分纤维。由于双组分纤维居多，因此通常称之为双组分纤维。在两种聚合物中掺入其它添加剂所得的纤维也包括在双组分纤维中。应注意把复合纤维与复合纱加以区别，后者是将不同的纤维混合组成的，它可以将不同的单组分纤维混合，也可以将单组分纤维与多组分纤维混合。

早在19世纪后期就已制得双组分玻璃纤维，人们受羊毛双侧结构产生自卷曲的启发，首先从粘胶纤维开始制造双组分人造纤维，于1937年获得制造双侧粘胶纤维的专利。1959年美国杜邦（du Pont）公司制成了腈纶的双组分纤维，以Orlon T-21的商品名投入市场。1960年出现了用熔体纺丝法生产尼龙的双组分纤维，这种自卷曲纤维在袜类和无纺布织物中得到了应用。

多组分纤维在70年代以来比较活跃，这是传统的合成纤维与新型的聚合物之间的剧烈竞争所致。工业的发展、科技的进步、人们生活水准的提高，对纺织品提出了更高的要求，有的还要求纤维有某些特殊的性质。传统的合成纤维由于采用单一的聚合物原料，不能满足各种性能的要求，而合成新型的聚合物费用昂贵，而且工业化过程时间相当长。这为多组分纤维的发展提供了有利条件，因为它可以将不同的聚合物包含于同一纤维中，从而赋予纤维新的特性，也可以掺入一些添加剂，使纤维满足某些特殊的需要。它的制造过程费用不大，只要在工艺和设备方面稍作改进，就能得到各种改性纤维。制造多组分纤维是对合成纤维进行物理改性的重要手段，近20年来出现了发展的趋势。例如1981年全世界双组分纤维的总产量约为25kt，并且在聚合物种类、组分以及各种添加剂的掺合等方面出现了千姿百态的变化，其品种不下数百种。

双组分纤维可根据横截面和纵向排布情况分类[1]。两种组分仅有一个界面，并各有一个外部边界的纤维，称并列型纤维 (side-side)。两种组分的含量可以相同，也可以不同，如图 1a～c 所示。界面可以是平直的，也有弯曲的。两种组分仅有一个界面，其中一个组分有外部边界的纤维，称皮芯型纤维 (sheath-core)。两种组分的质心重合的为同心皮芯纤维，质心不重合的为偏心皮芯纤维，如图 1d 和 e 所示。这些双组分纤维的横截面形状，沿纤维长度方向不变。并列型和偏心皮芯型纤维，经过一定处理后，显现自卷曲特性。

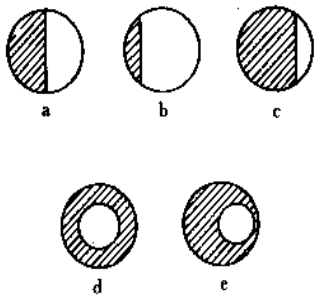


图 1 并列型、皮芯型纤维横截面

随着成纤聚合物熔体流变性能研究的进展和喷丝头制造技术的改进，导致了新型多组分纤维的出现。这类纤维有多个界面，它是由一种聚合物原纤包埋在另一种基质聚合物之中形成的，这种纤维称为基质原纤型纤维 (matrix-fibril)。又因为分散相原纤在纤维横截面中呈岛屿状态，而连续相基质像海的状态，因此该纤维又称为海岛纤维。海岛纤维有短纤维和长丝之分。短纤维是由组分 A 以原纤状分散在组分 B 中，原纤的主轴与纤维轴一致，如图 2 所示。长丝是组分 A 有规则地连续分布在组分 B 中。海岛纤维成形以后，将作为海的组分溶解，就可得到直径在 0.1dtex 以下的超细纤维[2,3]。图 3 是海岛纤维横截面图。

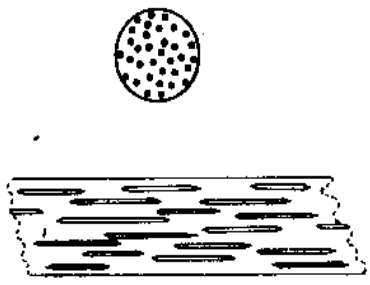


图 2 基质微纤短纤维截面

另一种新型的多组分纤维称为裂纤型纤维 (split-fiber)，它是由两种不相容的聚合物，通过一个特殊的喷丝组件，制成截面复杂的多组分纤维。该纤维的横截面和外形如图 4 和 5 所示[3~5]。纤维的中央是星状的尼龙纤维组分，周围是瓣状的涤纶或改性涤纶组分。分裂的纤维形状根据喷丝组件设计的不同，有桔瓣形、齿轮形、十字形等各种形状。此外，根据纤维横截面形状，还有多层[6]、异形复合[7]、中空复合[8]等各种多组分纤维。



图 3 海岛纤维横截面

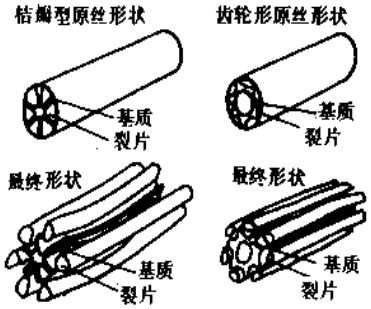


图 4 桔瓣、齿轮形裂纤型纤维

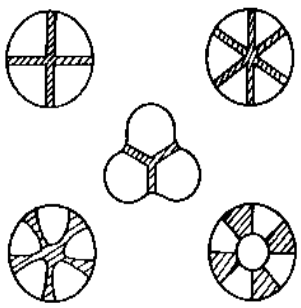


图 5 各种形状的裂纤型纤维横截面

2. 性　能

2.1. 自卷曲性

并列型双组分纤维与羊毛纤维相像，具有螺旋状的卷曲，这种卷曲不是用机械方法产生，而是纤维自身具有的特性。当两种组分偏心配置时也可获得卷曲性能，但是同心皮芯型纤维不产生卷曲。这种自卷曲纤维的初生纤维并不显现卷曲，只有在拉伸和热松弛处理后，使两组分收缩率产生差异，卷曲才能显现和发展，收缩率较高的组分在螺旋的内侧。由此可见两组分的不对称分布是产生卷曲的内在基础，而在一定的外界条件下造成两组分的收缩差是卷曲的直接动因。

关于卷曲的理论，从双金属原理到羊毛卷曲模型[9]，从橡胶模型到弹性基条的模拟方法[10,11]，基本上可根据力矩平衡及平衡时弹性能最小原理进行数学推导，得到各种卷曲公式[9~15]。

从羊毛结构研究可知，羊毛是正副皮质层组成的并列型纤维，在干、湿态下两种组分由于长度变化不一造成卷曲。根据力矩平衡和两组分界面应变平衡关系，得到卷曲公式见文献 [9]。研究表明，湿态纤维曲率变化与如下因素有关。

① 与纤维在干态和湿态时长度变化的差值成正比。

② 与纤维的厚度成反比。

③ 与两组分的相对厚度有关，当正副皮质厚度相等时曲率最大。

关于计算曲率半径 (R) 的半经验公式可以作如下描述[11]：

$$\frac{1}{R}=\frac{K}{h}\cdot C_v\cdot\frac{\Delta L}{L}$$

式中　K——常数，与组分的模量比及纤维形状有关；

h——纤维厚度；

C_v——卷曲势函数，它与两组分的比例和分布有关；

$\frac{\Delta L}{L}$——两组分的收缩差。

由此提出了几点适合各种截面形状的一般性结论如下：

① 仅有一个界面的纤维具有最大的卷曲势，见图 6a。

② 界面通过纤维横截面的中心时，具有最大的卷曲势，见图 6b。

③ 具有对称中心分布的纤维，卷曲势等于零，见图 6c。

④ 两组分不对称性愈大，卷曲势愈大，见图 6d。

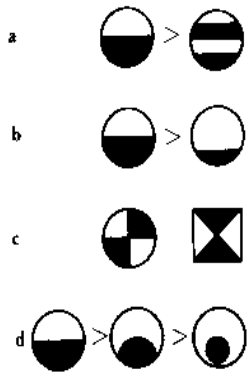


图 6　并列型纤维的截面形状与卷曲性能关系

对于矩形截面，若两组分模量相同、厚度相等时，卷曲曲率的计算公式可以简化为[9]：

$$\frac{R^*}{t}=\frac{1}{3\epsilon_0}+\frac{2}{3}$$

式中　R^*——曲率半径；

t——纤维厚度；

ϵ_0——应变量。

对于椭圆形截面可简化为：

$$\frac{R^*}{b}\Big|_{K=1}=\frac{33}{56}\cdot\frac{2+\epsilon_0}{\epsilon_0}$$

式中　b——椭圆短轴长度；

K——两组分模量比。

采用弹性虎克定律，研究力和应变关系，也可推导出卷曲曲率的一般式，并可具体化为矩形、并列型、偏心型截面的卷曲曲率方程[16~19]。研究表明纤维的偏心度、直径、两组分的收缩差、模量比、面积比等诸参数对曲率半径都有一定影响。

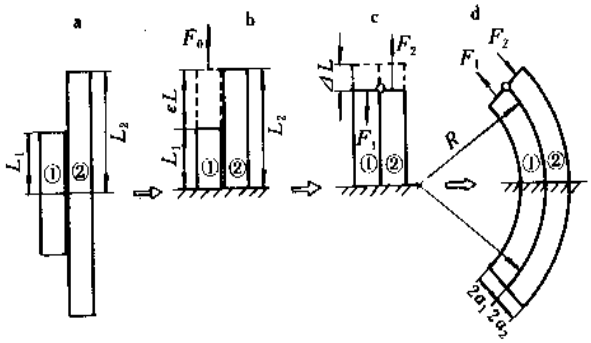


图 7　卷曲产生的橡胶条模型

关于卷曲产生的机理[15]，可用图7进行描述。将双组分纤维模拟为两平行的基条，将条1拉长到条2同样的长度、侧向粘合起来见图7a、b。当条1回缩时，受到一回缩力 F_1 的作用，此力随着回缩逐渐减小。条2受到压缩，产生回弹力 F_2，此力随着压缩的进行，逐渐增大见图7c。达到平衡时，F_1 和 F_2 两力大小相等，方向相反，成为垂直于基面的一对力偶，导致了基条的弯曲见图7d。

纤维的实际卷曲与上述基条模型不同之点，是基条模型中两基条的长度差是人为设定的，而实际上纤维两组分的原来长度是一样的，通过拉伸后，两组分仍保持同样的长度。但是当拉伸的外力去消，纤维松弛时，两组分发生收缩。由于它们超分子结构不同，具有不同的收缩率，因此当低收缩的A组分达到平衡收缩值时，高收缩组分B还在继续收缩，这样就迫使A组分继续收缩而产生压缩形变，从而产生回弹力。于是作用于A组分的回弹力和作用于B组分的收缩力成为一对力偶使双组分纤维产生卷曲[17]。

纤维的卷曲力学性能可用螺旋形弹簧来模拟[10]。将两端固定的螺旋弹簧进行拉伸，可得到图8的拉伸曲线。实验证明，卷曲纤维的负荷-伸长曲线是卷曲力-卷曲伸长和拉直纤维的负荷-伸长曲线两者的综合。它们的拉伸特性与两组分的刚度比和卷曲频率有关。

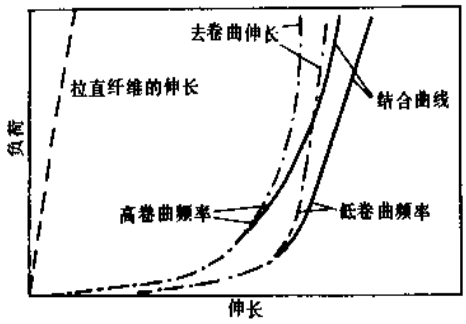


图8 卷曲纤维的负荷伸长曲线

纤维卷曲时，由于长度方向受束缚，使纤维末端的旋转受阻，造成螺旋状旋转发生反向，出现螺旋形卷曲正反交替旋转，如图9所示[1]。

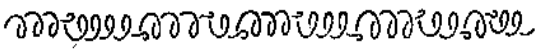


图9 复合纤维螺旋状卷曲的正反交替旋转

为了制得卷曲性能优良的纤维，在工艺上就要通过纺丝、拉伸、热定型试验以及组分配比的研究，得到最佳条件，使纤维产生较大的收缩差和收缩应力，从而赋予纤维优越的卷曲性能[19~21]。

2.2. 自粘合性

两种熔点不同的聚合物组成皮芯型纤维时，其中低熔点组分作为皮层。通常采用的低熔点组分为聚乙烯、聚丙烯，它们与聚酯组成热粘合复合纤维，用在无纺布上[22]。也有用取向和结晶度不同的两种聚对苯二甲酸丁二酯（PBT）制成皮芯复合纤维，作热粘合纤维[23]。这种纤维做成织物后，经过热处理，使皮层组分软化而互相粘合起来。

2.3. 导电性

用导电材料对纤维表面进行涂层，所得的导电纤维，在使用过程中不断摩擦和洗涤，表面的导电材料逐渐失落，使导电性能下降。采用复合纤维，由于导电材料包埋在纤维中，因此在使用过程中不会脱落，导电性能良好。

常用的导电材料有炭黑[24~26]和金属氧化物[27,28]。炭黑有乙炔炭黑、热裂炭黑、软质炭黑等。炭黑的粒子直径要求为0.05～0.5μm。导电组分中炭黑的含量为5～25%，含量小于3%时导电性差，大于40%时纺丝困难[24]。作为导电材料的金属氧化物有 SnO_2 以及CuI等[29]，粒子的大小为0.1～0.5μm。

复合导电纤维有聚酯、聚酰胺、聚丙烯腈、聚烯烃等各种品种，它们的复合类型很多[24]，如图10所示。

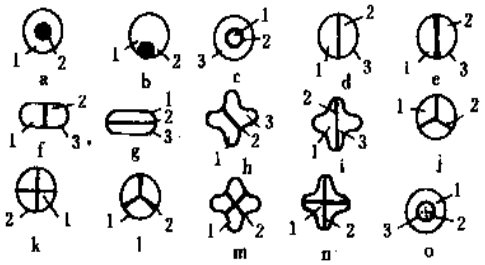


图10 导电复合纤维的各种截面

图10a是皮芯型导电纤维，含炭黑的聚合物在芯层，因此纤维白度好。当摩擦、洗涤时，导电粒子不会脱落，但导电效果较差。

图10b使芯层在纤维表面露出一部分，可改善导电性能。但是这种纤维，芯层露出的程度不易控制，而且纤维颜色变黑。

进一步改进的导电纤维如图10c、o所示。由于三层同心圆导电纤维的导电组分接近纤维表面，导电效果较好。三层并列型纤维的导电层贯串整个纤维截面，且在

纤维表面露出两处，有利于电荷的移动和尖端放电，导电性能明显提高。由于镶嵌型导电纤维[24]的导电组分呈放射状，在纤维表面露出三处以上，见图10 j~n，放电迅速，导电性能优良。各种类型导电纤维制成织物后的导电性能测试结果见表1。

表1　四种织物摩擦后所带电压的比较

纤维形态	截面形状	织物所带的电压，V	
		10 s后	60 s后
镶嵌型复合	⊕	1270	390
皮-芯型复合	◉	1860	1310
皮-芯型复合	◐	1770	880
非导电型	○	>10000	>10000

海岛型导电纤维[24,30]的导电组分虽然不露在纤维表面，但是由于导电组分岛的直径很小，仅在0.5μm以下，能降低开始放电时的电压，由微弱的电晕放电进行除电，使残留的电量小，导电效果好。

2.4. 光导性

光导纤维是一种新型材料，它已广泛地渗透到电视、电话、传真、医疗、照明等各个领域。由于有机光导纤维的重量轻、可挠性好、制造方便、价格便宜，日益为人们所注目。它是由折射率不同的两种透明聚合物组成的同心皮芯复合纤维，折射率较高的组分作为芯层，使光线在皮芯界面发生多次全反射，从光纤的一个端面传输到另一端面。常用的有机光纤材料有聚甲基丙烯酸烷基酯和聚苯乙烯。用聚甲基丙烯酸烷基酯作芯料时，皮层可用含氟的聚合物[31]；用聚苯乙烯作芯料时，皮层可用聚甲基丙烯酸烷基酯或含氟聚合物，含氟量至少为30%，皮层的折射率至少比芯层小3%[32]。

为了满足各种性能的需要，可以制成吸水[33,34]、抗静电[35,36]、易染色[37,38]、阻燃[39]、耐化学性及防污[40,41]等各种性能的多组分纤维。超细纤维可以改善纤维的手感、光泽等性能。

3. 聚合物材料选择的原则

可以用来制造多组分纤维的聚合物是很多的，将它们组合的一条重要原则是两种组分必须有同样的纺丝方法。例如聚酯纤维是用熔纺成形的，而聚丙烯腈（PAN）是用湿纺或干纺成形的，这两种聚合物就不能组合成多组分纤维。

表2列出了各种多组分纤维及其派生的各种产品。在这些产品中，只有聚丙烯腈纤维是用湿纺成形的。双组分粘胶纤维虽然已在实验室制造成功，但还没有商品生产。此外，湿纺的喷丝板要求喷丝孔排列密度很高，这对多组分纤维的制造技术提出了更高的要求。在熔纺这一大类中，有很多聚合物可能组成多组分纤维，因此用熔纺制造双组分纤维比湿纺有更多的有利之点。

表2　多组分纤维生产厂及商品名

生产厂	国家	商品名	品种	组分
ANIC	意大利	Euroacril	短丝	并列型PAN
旭化成工業（株）	日本	Cashmilon GW	短丝	并列型PAN
		Cashmilon H		
		Lammus	人造麂皮	
AKZO. N. V.	荷兰	Diolen Ultra	长丝	基质-长丝尼龙-聚酯
		Diolen Biko	短丝	基质-长丝尼龙-聚酯
		Diolen	短丝	皮芯型聚乙烯-聚酯
		Diolen	短丝	皮芯型尼龙6-尼龙66
		Enkatron	长丝	基质-原纤尼龙66-聚酯
American Cyanamid Company	美国	Creslan 68	短丝	并列型PAN
Bayer AG	联邦德国	Dralon K-120，140，820	短丝、长丝	并列型PAN
Courtaulds Ltd.	英国	Courtelle LC	短丝	并列型PAN
チッソ（株）	日本	ES纤维	短丝	并列型聚乙烯-聚丙烯
		EA纤维	短丝	并列型EVA①-聚丙烯
Colbond B. V.	荷兰	Colbond，Colback	纺粘丝	皮芯型尼龙-聚酯

续表

生产厂	国家	商品名	品种	组分
Cyanenka	西班牙	Crilenka Bico	短丝	并列型 PAN
E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc.	美国	Cantrece	长丝	并列型尼龙 66-改性尼龙 66
		Orlon 21，24	短丝	并列型 PAN
		Sayelle		
Hercules	美国	Herculon 404	短丝、长丝	并列型聚烯烃
ICI Fibers	英国	Cambrelle PBS 3	短丝无纺布	皮芯型尼龙 6-尼龙 66
		Cambrelle PBS 5	短丝无纺布	皮芯型改性聚酯-聚酯
		Epitropic 纤维	短丝共混物	皮芯型改性聚酯-聚酯
		Banafill	短丝	皮芯型 聚丙烯-聚酯
		Terram	纺粘丝无纺布	皮芯型 聚乙烯-聚丙烯
日本エクスラン工業（株）	日本	Exlan	短丝	并列型 PAN
鐘紡（株）	日本	Sideria	长丝	皮芯型尼龙-聚酯
		Savina	人造麂皮	基质-长丝尼龙-聚酯
		Belleseime	人造麂皮	基质-长丝尼龙-聚酯
		Belina	短丝	皮芯型尼龙-聚酯
		Kanebo 尼龙 22	短丝	并列型尼龙 6-改性尼龙 6
クラレケミカル（株）	日本	Sofrina	皮革服饰	基质-长丝
		Amara	人造麂皮	基质-长丝
三菱（株）	日本	Vonnel v-57	短丝	并列型 PAN
Monsanto Textile Company	美国	Monvelle	长丝	并列型尼龙-聚氨酯
		Pa-Quel	短丝	并列型 PAN
		Autistatic 纤维	长丝	基质长丝 聚酯-聚乙烯
Mongefibre	意大利	Leacril BC	短丝	并列型 PAN
Rhone-Poulenc textile	法国	Tergal X-403	短丝	并列型 聚酯-改性聚酯
Snia	意大利	Velicren	短丝	并列型 PAN
帝人（株）	日本	Hilake	麂皮	基质-长丝 尼龙-聚酯
		Tetoron 88	短丝	并列型 聚酯
東邦ベスロン（株）	日本	Beslon	短丝	并列型 PAN
東レ（株）	日本	Ecsaine	人造麂皮	基质-长丝
		Toraylina	人造麂皮	基质-长丝
		Crestfil	起绒织物	
		SB Ⅱ	人造皮革	
		Tapilon	长丝	皮芯型 尼龙 6-尼龙 66
		Metalian	抗静电长丝	皮芯型 聚酯
ユニチカ（株）	日本	Lauvest	人造麂皮	

① 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物。

3.1. 聚合物的相容性

要使两种聚合物材料组成并列型纤维，还必须考虑两者的相容性问题。如果两种聚合物不相容，则在纤维成形时两组分发生剥离，变成两根单组分纤维，就不能得到自卷曲性。因此并列型纤维一般采用两种同类型的聚合物。

为了使聚丙烯腈复合纤维的两种组分性质有差异[42~46]，可以采用三种方法。①两种组分的浆液成分不同。例如：A 组分为丙烯腈（AN）-乙酸乙烯酯-甲基丙烯磺酸钠（MAS），B 组分为 AN-丙烯酸甲酯（MA）-MAS[44]。②两种组分的浆液成分相同，但配比不同。例如：AN-醋酸乙烯酯-乙烯吡啶组成的共聚物，A 组分中三者的配比为 90∶5∶5，B 组分的配比为 85∶7.5∶7.5[45]；AN-MA-MAS 共聚物，A 组分的配比为 93.7∶5∶1.3，B 组分的配比为 90.2∶9∶0.8[46]。提高组分中 MAS 的含量，亲水基团增加，纤维溶胀度较大，脱溶胀收缩率提高，干燥时两组分收缩差较大，具有优良的自

卷曲性。③两组分聚液成分和配比都相同，但浆液浓度不同。由于低浓度组分成纤以后结构较松，收缩率较高，干燥时两组分产生收缩差，使纤维卷曲。

对于聚酰胺（PA）复合纤维[47~50]，两种组分可以采用两种不同的聚酰胺。也可一种组分用聚酰胺，另一种组分为聚酰胺的共聚物。例如尼龙66和尼龙6的共聚物组成的并列型纤维，经过一定的加工处理，不仅手感柔软、颜色鲜艳，而且有高卷曲性，所得的织物富有弹性和漂亮的外观。具有不同特性粘数的同一种聚酰胺也可制得有卷曲性的并列复合纤维，但要求特性粘数的差异为0.2~0.6。

同样，对于聚酯复合纤维[51~56]，可以采用两种不同的聚酯，如聚对苯二甲酸丁二酯（PBT）-聚对苯二甲酸乙二酯(PET)[52]，该纤维具有高卷曲弹性和柔软的手感，染色性能比PET优越。

用PET及改性PET（含间苯二甲酸酯-5-磺酸钠）组成的复合纤维具有优越的染色性和真丝的手感和光泽[53]。用特性粘数不同的两种PET组成并列复合纤维也是用得较多的方法[54~56]，一般要求特性粘数的差异在0.2~0.3，否则卷曲效果较差。两种熔点不同的聚酯或聚醚酯还可以组成特殊的多层结构的复合纤维[6]。

聚酯和聚酰胺两种聚合物都有许多优越的特性，为了取两者的长处，将它们组成并列型纤维，但必须解决剥离问题。为此，可以分别将两者改性，制成共聚物。例如，在聚酰胺中引入过量的碱性基团，在聚酯中引入过量的酸性基团，这两种基团在界面上相互作用，就能提高粘结强度。典型的碱性基团为氨基，如*N*-氨基烷基吗啉，典型的酸性基团为羧基或磺酸基团。有的聚酯采用乙二醇与双(对羧基苯氧基)链烷制得，其重复单元为$\{OCH_2CH_2—OOC—C_6H_5—O(CH_2)_n—O—C_6H_5--CO\}$，其中$n$为2~6[57]。

要使聚酰胺与聚烯烃制成并列复合纤维，要求聚酰胺中的亚甲基有足够的长度，亚甲基的数目不能低于9，否则两者将发生剥离。

制造裂纤型纤维的两种聚合物组分要求是不相容的，这样纤维成形以后发生剥离时，一根纤维分离成数根纤维，使纤维单丝变细成为超细纤维。

3.2. 聚合物的粘度

对于双组分纤维的两种聚合物，要求它们的粘度应满足在纺丝条件下熔体粘度比较接近[48,52,58]。若两种聚合物熔体粘度相差较大，在喷丝孔中流动就不稳定，这会导致两种弊病，一是使熔体细流挤出喷丝孔时产生出口弯角[59~62]，二是使纤维横截面形状不稳定。为了使两种聚合物熔体粘度接近，应选择分子量合适的聚合物[48,62]，此外可以调节纺丝工艺或掺入适量的添加剂来控制。

3.3. 纤维的使用要求

对聚合物材料的选择，很大程度上取决于纤维使用的要求。例如，要求纤维有较高的模量，又有良好的染色性和耐磨性，可以选择PET为芯，PA为皮层的皮芯复合纤维[63]。若要求纤维有较高的卷曲弹性，可以选择收缩差较大的尼龙66和尼龙6的共聚物，或PBT和PET组成并列复合纤维，这种纤维不必经过变形加工，就可获得高卷曲性[52]。若要求纤维有自粘合性，可选择PET为芯，低熔点聚乙烯为皮层的复合纤维。若要求纤维有导电性，可在一种组分中掺入炭黑等等。

总之，应综合考虑上述各种因素来选择聚合物组分。

4. 制　造

双组分纤维的制造，是将两种聚合物分别熔融（或制成两种聚合物浆液），通过各自的流道，分别计量，随后进入同一喷丝组件。由于喷丝组件的特殊构造，使两种液流互相隔离，经过各自的通道，均匀地进入喷丝导孔。在导孔的入口处，两种聚合物细流汇合，不发生混合一并挤出，形成复合纤维。以熔纺复合纤维为例，它的制造工艺流程如图11所示：

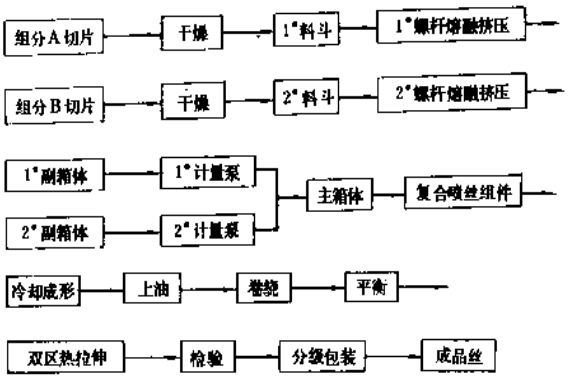


图11　熔纺复合纤维工艺过程

从图11可见，复合纤维的制造过程与单组分纤维基本相似。所不同的是需要二套螺杆挤压机，分别熔融挤压两种聚合物。在进入喷丝组件之前，有二个副箱体，两组熔体分配管道和计量泵，分别控制箱体温度。随后两种熔体经分配管道进入同一主箱体，进入同一复合纺丝组件。至此，两种熔体仍分别在各自的通道中流动，但由于已进入同一箱体，两者温度逐渐接近，到喷丝孔入口处两种熔体相遇，共同挤出。之后的过程与单组分纤维纺丝、拉伸相同。中国的复合纺丝机有KV461复合纺丝机，该机有二台55mm卧式螺杆挤压机，纺丝位为四部位，每部位有四个喷丝头，为单面纺；另一种为FVC-

208复合纺丝机，该机采用二台36mm立式螺杆挤压机，纺丝位为二部位，每部位有四个喷丝头，为单面纺。卷绕机构都与VC406纺丝机相仿。

复合喷丝组件是复合纺丝机的关键部件，其型式很多，结构不尽相同，大体上由上盖板、滤网、支承板、分配板、复合板、喷丝板以及喷丝头套组成，其过滤网由每平方厘米2500孔和10000孔两层不锈钢组成，也有采用过滤砂作为过滤介质的。

各种类型复合纤维的制造，主要在喂入方法和喷丝组件结构上有区别。

4.1. 并列型纤维的制造

并列型纤维的制造设备和技术有许多专利发表，一般可分成三种类型[1]。

第一类：两种组分的溶液或熔体直接喂入喷丝孔，在接近孔的地方，两种组分汇合，共同挤出。

第二类：两种组分形成多层液流，以层流形式进入喷丝孔，喷丝孔的排列线路刚好与聚合物液层的界面相交。

第三类：两种组分也形成多层结构，以层流形式喂入喷丝头，但不要求喷丝孔的排列线路与组分的界面重合，因此挤出纤维的复合比例范围很宽，从一种组分为100%到另一种组分为100%之间的所有比例都有，如图12所示。

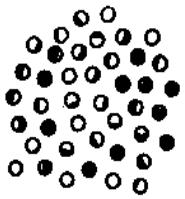


图12 随机复合比的并列型纤维

4.1.1. 直接喂入法

由隔板分开的两种聚合物液流A、B直接供给喷丝孔，隔板的位置刚好在喷丝孔的上方，与孔对齐，如图13a。当隔板扩大成图13b，就成为一种狭缝型式。A、B两种液流从分配板与喷丝板之间的狭缝向喷丝孔流动，A、B两组分的复合比通过两种浆液的喂入速度来控制。

上述方法对于少孔的纤维比较合适，其分配槽比较简单，但要生产多孔的纤维，隔板的制造非常困难。为了增加孔数，有些专利提出了一些喷丝组件的设计方案[64,65]。如图14的分配系统，设计了三圈喷丝孔线路。聚合物A和B分别由环形槽1和2供给。接着进入第二组槽3和4，随后到环形腔5和6，它们对称地分布在三圈喷丝孔7的每一个孔的两侧。在环形腔5、6和喷丝孔7之间有过滤网紧固。中国设计的并列中空复合喷丝板组件的喷丝孔线路为6圈264孔。这种短丝喷丝板的熔体分配和复合均匀性良好[66]。

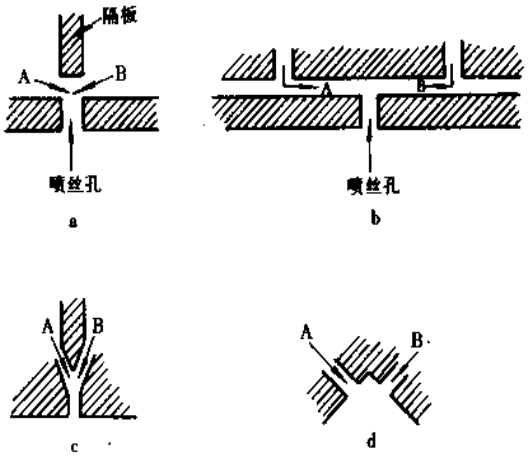


图13 隔板型分配并列喂入图

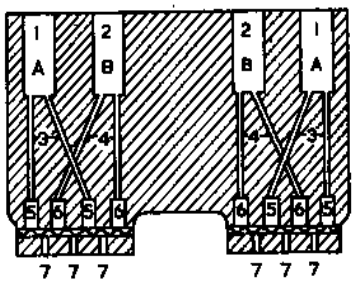


图14 三圈喷丝孔分配系统

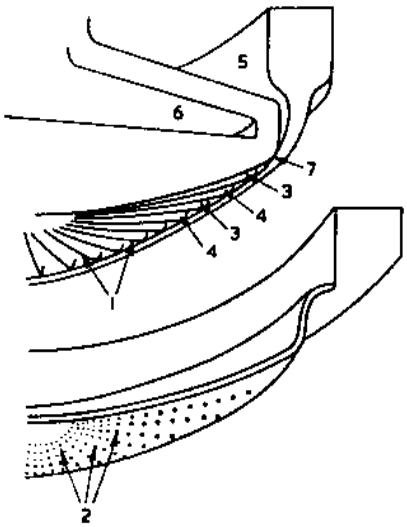


图15 多孔复合喷丝组件

图15是一种1000孔以上的复合喷丝组件，一般用于湿纺短丝的生产。喷丝孔的线路为放射状，隔板1与喷丝孔2的线路对应。两种聚合物组分A和B在隔板两侧交替供浆，随后并列地从喷丝孔挤出。隔板两侧的浆液由圆形空腔5和6喂入。空腔5与槽3相通，空腔6与槽4相通，它们是在接近喷丝板的边缘7处开口连通[67]。

采用机械节流方法来减少泵压波动对A、B两组分复合均匀性的影响，是喷丝组件设计的常用方法。图16是节流的几种形式[68]。

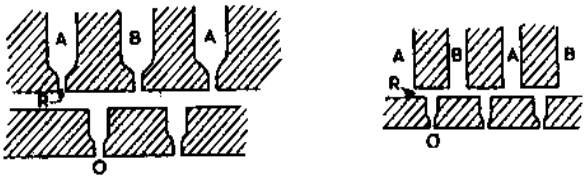


图16　节流形式图

两种以上组分（A、B、C、D）的纤维，其喷丝板中隔板和孔的排列情况如图17所示[1]。

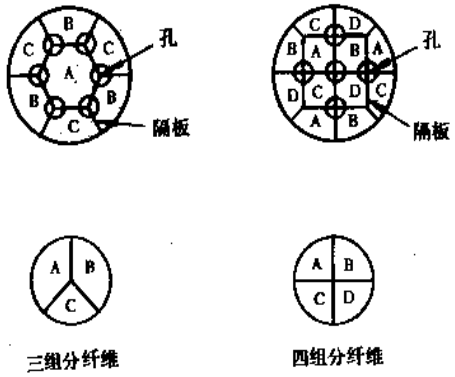


图17　多组分纤维喷丝板及纤维截面

4.1.2.　多层液流喂入法

并列型纤维纺制的第二种方法，是使两种聚合物构成交替平行的环状液层，如图18所示，喷丝孔的线路与液层的界面相重合。两组分液流从喷丝孔中挤出就得到并列型纤维[1]。此法所用的喷丝组件比第一类方法简单。这种多层液流不会混和，因为它的流动是层流，各液层在膨化或变细时，始终保持平行状态[1]，制得的纤维，每根单丝复合比相同。

多层液流的产生可以用图19和20的结构说明[69,70]。图19是一种套管系统。图20是一种平板堆叠系统，聚合物A在平板1处形成同心层，在平板2处变细。组分B在平板3处加入同心层。这些同心环状细流在下一组平板2处变细。有多少组板，就产生多少组同心层液流。

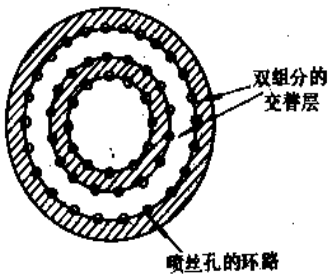


图18　交替环状液层喂入法

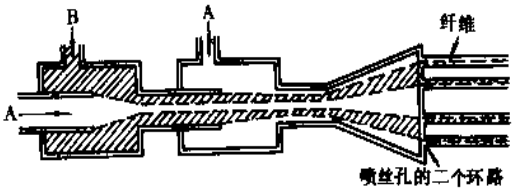


图19　多层液流的套管系统

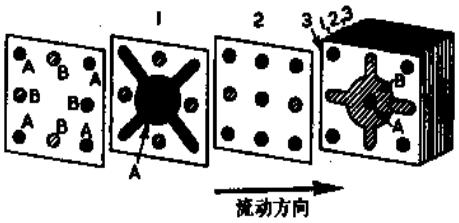


图20　多层液流的平板堆叠系统

4.1.3.　多层随机喂入法

与前一类方法相同，两种组分先形成交替层状液流，这种“组合液流”有许多界面，它们以层流形式喂入喷丝孔。但它不要求喷丝孔线路与界面重合，因此所得的纤维，每根单丝的复合比不完全相同。若层状液流不发生湍流，则对于同一根单丝，在长度方向的复合比保持不变。

一些专利介绍了产生这种“组合液流”的方法。图21的装置是由一组圆形薄板堆叠而成[71]，圆板中央开口，口子的大小逐渐增加，这些板用环形垫圈固定。两种聚合物在圆板之间的狭缝交替供浆，于是形成一组环

套状圆柱形液层，这种多层的液层逐渐变细后喂入喷丝孔。

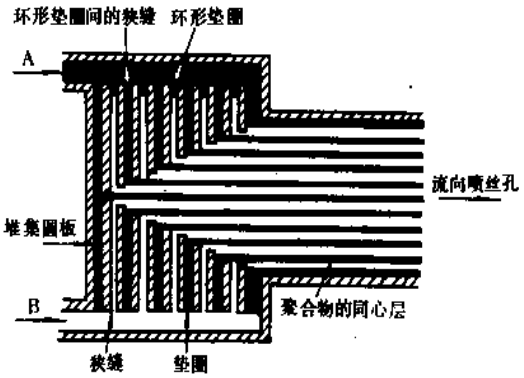


图 21 多层随机喂入薄板堆叠系统

图 22 的装置较复杂。圆板 X 和 Y 有许多对齐的孔。组分 A 的浆液喂入 X 板的背面，通过两个对齐的孔，进入空腔 Z。组分 B 的浆液由圆板边缘的槽喂入两圆板的狭缝中，由于 Y 板的平顶节流作用，它包围了由 X 板的孔流入的组分 A 的浆液。结果在空腔 Z 中，组分 A 的细流包埋在组分 B 的基质中，随后从喷丝孔中挤出[72]。

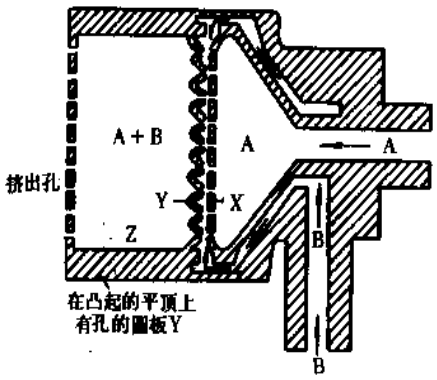


图 22 随机复合喂入系统

4.2. 皮芯型纤维的制造

皮芯型纤维中，一种组分完全被另一组分包围。根据两种组分配置的不同，分为同心皮芯和偏心皮芯两种纤维。

4.2.1. 同心皮芯型纤维

最简单的制造方法是将两种聚合物液流，以套管形式或狭缝形式，分别喂入喷丝孔的上方，随后以皮芯型挤出，如图 23 所示[1]。

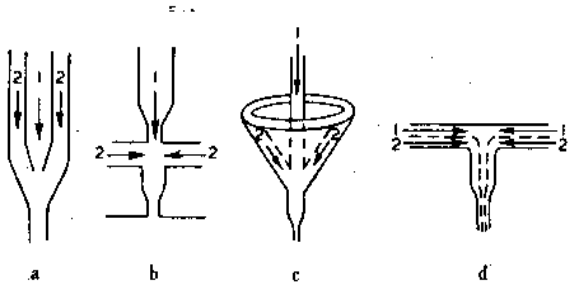


图 23 皮芯型纤维各种喂入形式

喷丝组件的构造有各种设计方案，图 24 是狭缝形式的组件。芯层组分的液流由环形贮槽 1 提供，经过环形管道 2，进入孔 3。皮层组分由中央贮槽 4 提供，经过管道 5 进入扁平的空腔 6，在导孔 7 的上部，从狭缝的四周流入导孔，它包围了由孔 3 流入的芯层组分，从喷丝孔 8 共同挤出[73]。

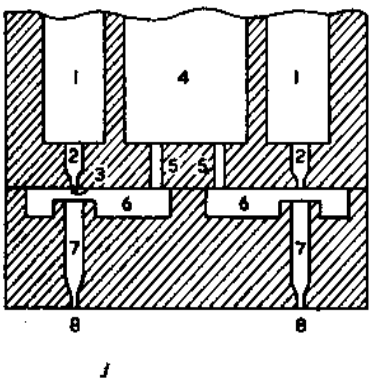


图 24 狭缝式分配系统

图 25 是另一种分配形式。芯层组分由三圈环形管道 1，经过槽 2，流入环形空腔 3。皮层组分由外圈的管道 4，进入空腔 3。皮芯两组分流入扁平的空腔 5，从喷丝孔 6 和 7 共同挤出[74]。

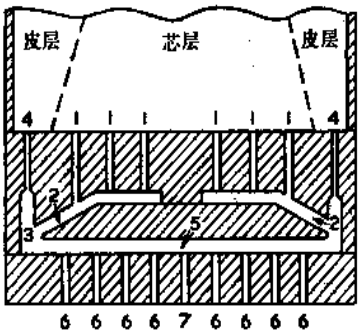


图 25 皮芯型纤维喷丝组件

为了改善泵压波动对复合均匀性的影响，在设计中常采用图26的节流措施[41]。这种结构，在喷丝板上有一圆形凸台，使板的加工不便，而且喷丝板的互换性受限制。中国设计的结构，圆形凸台安置在分配板的下端面，这样对于喷丝板来说，上端面成为一个平面，加工方便而且喷丝板可以互换，这种结构更为合理。

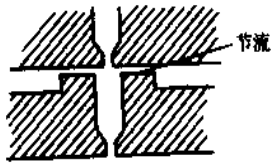


图26　皮芯型纤维喂入节流结构

4.2.2.　偏心皮芯型纤维

图27是一种最简单的分配形式[1,75]，内套管偏心地安置在外套管中。



图27　偏心皮芯型纤维喂入形式

图28是一种狭缝分配形式[1,76]。为了使纤维产生偏心度，使两种组分供浆线路不对称分布的具体方法有：使圆形凸台端面倾斜3°；在分配板的一侧割一凹槽；使圆形凸台两侧不对称等。

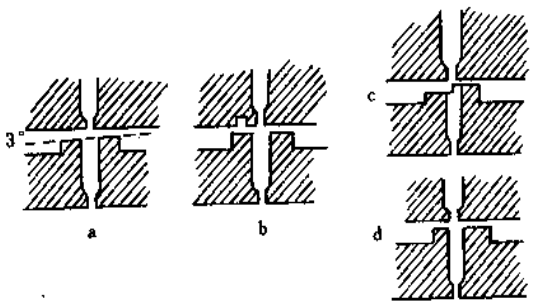


图28　各种偏心喂入法的喷丝板结构

图29的分配形式是使两种组分先在直管中形成同心皮芯层液流，从旁边的支管中进入皮层组分，两个管道的液流在喷丝孔上方汇合，即成为偏心皮芯型纤维[77]。

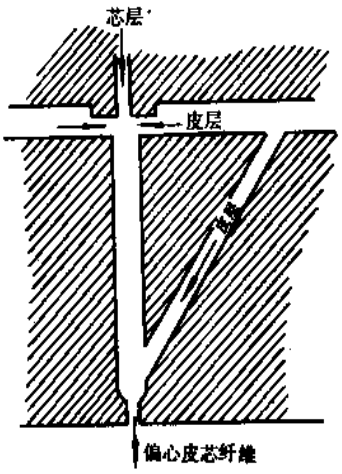


图29　偏心型纤维的喂入形式

另外将同心皮芯型纤维通过一个加热的刀口，使纤维发生不对称形变，或在喷丝孔中经受不对称加热，也可以造成偏心型结构。

4.2.3.　异形皮芯型纤维

皮芯型纤维的皮层和芯层组分可以制成非圆形的截面形状，如图30所示。这种截面形状，可以通过改变喷丝孔的形状来获得。但是在纺制过程中必须严格控制两种液流的表面张力、粘度和冷却速度[1]。



图30　异形皮芯型纤维的各种截面

4.3.　其它类型多组分纤维的制造

4.3.1.　基质-原纤型纤维

基质-原纤型纤维又称海岛纤维它的制造方法比较简单，是将两种不相容的聚合物，以粒子或粉末形式混和，利用普通的纺丝组件，在稳定的条件下纺丝。所制得的纤维中，一种组分以分散的不连续的原纤包埋在另一连续的基质组分之中，原纤的尺寸和性质与两种聚合物的性质及混合程度有关。为了得到原纤结构，两种聚

合物必须是不相容的。例如聚酯、聚丙烯在聚碳酸酯中可以形成原纤。聚丙烯或聚乙烯在聚己内酰胺中也可形成原纤[78]。

海岛型长丝的制造可通过图31的复杂装置实现[79,80]。A和B两种组分，通过很细的注射管，形成皮芯复合液流，在喷丝孔中变细。随后将这些皮芯细流分组导入锥形导孔。每一个锥形导孔中的皮芯细流汇合，皮层组分就合并起来，而芯层组分呈分散状态，这样就成为多个芯纤的海岛纤维，锥形孔道数就是纤维根数，每个锥形孔道所包含的芯层组分个数就是岛数。

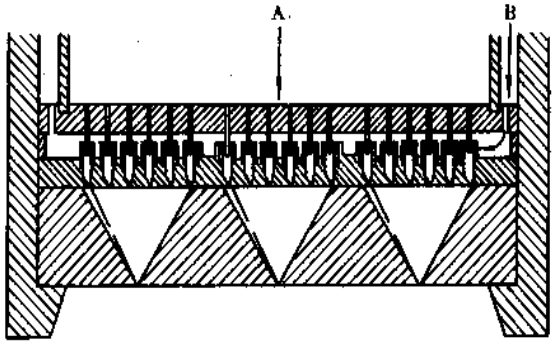


图31 海岛型纤维的喷丝组件结构

上述注射管的强度不高，易损坏，清理也不方便，可以采用中心有细孔的圆形凸台来代替，做成狭缝形的分配形式。

海岛纤维的两种聚合物互不相容，在制成纤维以后，可将海的组分溶解，得到超细纤维。例如，PET作岛组分，聚苯乙烯（PS）为海组分，可用三氯乙烷除去PS，得到PET的超细纤维[2,81]。岛的形状可以是圆的，也可以是椭圆的，也有把岛分成几个区域的。

4.3.2. 裂纤型纤维

两种不相容的聚合物，通过一种特殊的喷丝组件，可形成多个界面的多组分纤维。在后加工过程中，利用两种聚合物组分的不相容性质，因粘结力很小而发生剥离，使一根纤维分裂成几根，这也是制造超细纤维的一种方法[3~5,82,83]。常用的两种组分为PET（或改性PET）和PA[3~5]。这种超细纤维截面的形状与喷丝组件的结构有关，可以有桔瓣状、齿轮状或十字形等等[3~5]。

4.3.3. 表面涂膜纤维

该纤维是先将一种组分纺成单丝，随后通过第二组分的溶液，待溶剂蒸发后第二组分就沉积在单丝表面，构成皮芯型纤维[1]。

4.4. 纺丝拉伸的工艺控制

在并列复合纤维纺丝过程中，由于两组分熔体粘度不同，在孔道中流动速度发生差异，如图32所示。为了保持相同的挤出量，流速慢的熔体就必然在孔道中占有的体积增加，从而使两相界面偏离毛细管中心线，在挤出时造成弯头角[59]。这种弯角严重时，熔体沾污喷丝板面，使纺丝遭到破坏。为了避免出口弯角，尽可能使两种熔体粘度接近。为此，除了选择聚合物应有一定的特性粘数匹配之外，在纺丝工艺上也可进行适当调整。一般高粘度组分在螺杆区段采用较高温度熔融，在挤出区段适当降低温度；低粘度组分在螺杆区段温度较低，而在挤出区段适当提高温度。使两种熔体在喷丝孔中的熔体粘度比较接近，可解决出口弯头角问题[52]，同时，所得纤维的两组分界面也比较平直，纤维卷曲性能也比较好。

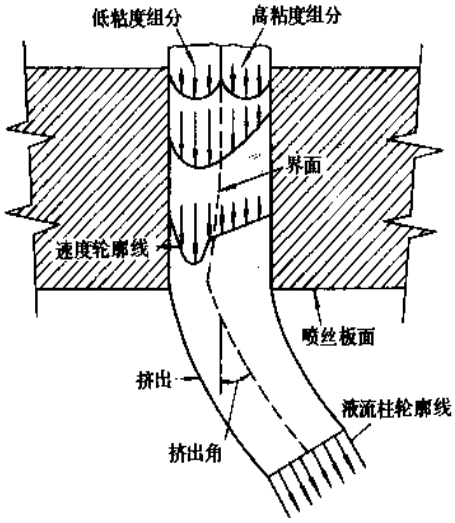


图32 双组分并列型流动的挤出弯角

复合纤维的拉伸工艺对其结构性能的影响，符合单组分纤维拉伸过程的一般规律。其拉伸曲线介于两单组分拉伸曲线之间。其拉伸温度范围较宽，可选择对两种组分都比较合适的温度范围[52]。

由于复合纤维的纺丝和拉伸工艺要兼顾两种组分，因此所选的工艺参数对于每一单组分来说，不能达到最佳水平。这样，纤维的力学性能一般说来比相应的单组分纤维稍低，这是它的不足之处。

对于并列复合纤维，纺丝拉伸工艺的选择还应考察对纤维卷曲性能的影响。从纤维超分子结构分析，卷曲与无定形区大分子的解取向及无定形区含量有关。因此纺丝拉伸工艺一般应控制使纤维具有低结晶、高取向的结构，以便在后续的热处理过程中纤维的无定形区大分子有较高的解取向程度，造成纤维高收缩，提高纤维的

卷曲性能。

4.5. 影响并列型纤维界面几何结构的因素

并列型纤维界面结构的形成与两相流动中界面运动有关[59,60]。而界面运动又受两相熔体的粘弹性[84,85]和流体动力学因素的影响[61]。

4.5.1. 熔体粘度比的影响

A、B两种聚合物熔体并列挤出时，根据能量消耗最小原理，低粘度组分向毛细管壁高剪切速率区迁移，于是优先润湿管壁，在纤维圆周上占有率较大。两相界面低粘度组分成为弯月形，高粘度组分为凸面[60,86]。如图33a，b的B组分粘度小；d，e的A组分粘度小。界面曲率与粘度比有关，粘度相等时，界面为平直线见图33c。粘度比增加，界面曲率增加。当两种粘度相差悬殊时，低粘度组分全部占有毛细管壁，造成了皮芯结构的有趣现象。

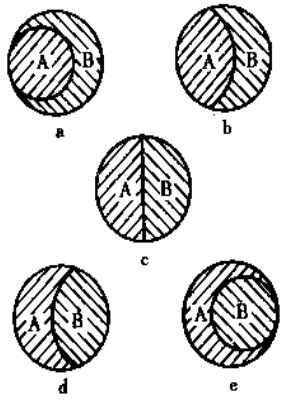


图33　粘度比不同的并列型挤出的纤维横截面

4.5.2. 喷丝孔长径比的影响

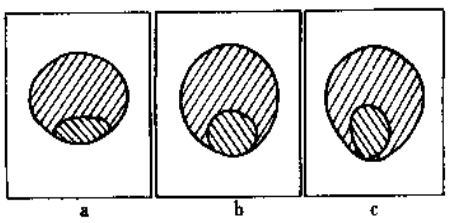


图34　喷丝孔长径比不同的并列型挤出纤维的横截面
a—长/径=4；b—长/径=11；c—长/径=18

两相的界面运动导致了界面的弯曲，而这种界面运动是需要时间的。随着喷丝孔长度增加，熔体在管道中流经的时间增加，界面运动能充分发展，因此界面曲率随喷丝孔长径比的增加而提高。如喷丝孔足够长，只要两组分熔体粘度有差异，低粘度组分可以由弯月形发展到全部包围高粘度组分，成为皮芯型结构。如果喷丝孔长径比再继续增加，高粘度组分进一步向管道中心移动，形成倾向圆心的椭圆形界面，如图34所示[85]。图中高粘度组分为聚苯乙烯，低粘度组分为低密度聚乙烯。

4.5.3. 剪切速率的影响

通常，高聚物熔体在一定剪切速率范围内，具有切力变稀行为。但不同的聚合物，熔体粘度η随剪切速率$\dot{\gamma}$变化的幅度不同。双组分熔体并列挤出时，流动曲线呈现如图35的情况[87]。在流动曲线相交处，两组分的粘度相同，因此界面为平直线。在交点前的低剪切速率范围，B组分的粘度大于A组分，界面向B组分弯曲。在交点后的高剪切速率范围，两组分的粘度关系逆转，界面向A组分弯曲。

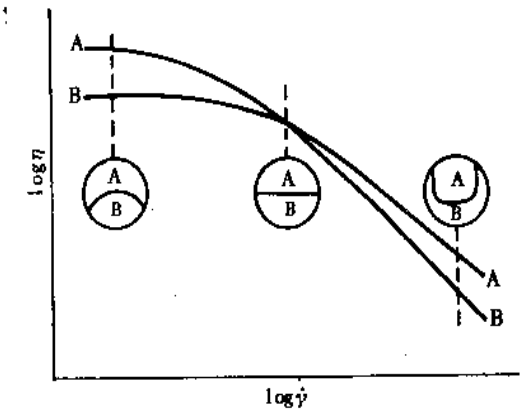


图35　不同剪切速率纺制的并列型纤维的横截面

4.5.4. 温度的影响

熔体温度不同，双组分界面迁移的程度也不一样。温度提高，有利于大分子的运动，也有利于界面运动的发展，从而使界面曲率提高。当然，还要观察温度变化对两种熔体粘度的影响，根据实际情况进行综合的考察。

5. 经济情况

多组分纤维的世界总产量没有确切的统计。因为大多数纤维厂直接应用纤维制造最终产品，有的没有把多组分纤维与单组分纤维的产量区分开来。例如1981年多组分纤维的世界总产量为25kt，主要生产国是西欧，其次是日本。

多组分纤维的制造过程并不复杂，但是由于喷丝组件比单组分纺丝复杂，加工多孔板比较困难，这就限制

了纤维的产量和生产效率。尽管如此，但是由于它具有独特的性能，因此在纤维改性领域仍有一定发展前景。特别在追求特殊性能方面采用多组分技术不失为良策。总之，多组分纤维已渗透到服装、工业、科技各个领域，其直接和间接的经济效益十分可贵。

6. 应 用

多组分纤维主要应用于满足特殊的纺织和美感需要，最初是为了获得类似羊毛的卷曲纤维，如三维卷曲的聚丙烯腈、聚酰胺和聚酯等。这些纤维可以用来做人造毛绒、弹力袜、紧身衣等各种弹性织物和仿毛织物。

超细纤维的出现为多组分纤维的应用开辟了广阔的前景。由于纤维单丝线密度只有0.1～0.5tex，表面光泽柔和，手感柔软，可以做各种仿真丝的织物[88～90]。单丝线密度为0.1tex的海岛纤维可做簇绒和植绒织物[91,92]、人造麂皮[93～95]。麂皮由底布、粘合剂和超细纤维组成，底布大多用聚酯或聚酯和聚酰胺的复合纤维。将底布与超细纤维以1与4之比，用针刺法将超细纤维“种植”在底布上，结合成复合体，再浸渍在聚氨酯的溶液中，凝固后进行研磨加工成起绒织物，就制得人造麂皮。

另一种应用是作为粘结材料。在皮芯复合纤维中，低熔点的皮层可作为粘合剂使用，广泛用于非织造织物。在三维填充物、泡沫材料、香烟过滤嘴和纤维笔头[96]等方面得到大量应用。如果把这种粘合作用应用于粘结炭黑，就可以应用于导电纤维。如果粘结二氧化硅，可使织物具有排水性[97]。

多组分纤维也可用来改善织物的物理性能，如抗静电性[35,36]。有些纤维改进了尼龙帘线的“平点”效应[98]及耐磨性[99]。使用聚酰胺改性皮芯复合纤维，可改善纤维张力特性，满足鱼网丝的各种要求[100,101]。

在化学纤维改性方面，多组分纤维有其明显的优点，因一个组分提供力学性能，而另一个组分可提供化学性能。例如用含萘的聚酯涂层可使织物提高化学稳定性。两种芳香族聚酰胺组成的皮芯型纤维有卓越的耐热、易染、阻燃等特性[1]。PET纤维可用十溴代联苯和氧化锡为阻燃剂，而PA纤维可用氯化石蜡和金属氧化物为阻燃剂[102]。用聚酯作芯，改性聚酯作皮层，可组成三层结构的易染聚酯[103]。具有高浓度金属离子的皮芯型PA纤维，有良好的耐热性[104]。

一种扁平截面的纤维，如第二组分安置在扁平截面的两端，可产生双色闪光效应[105]。经过处理的基质原纤纤维使包埋的微纤部分暴露在纤维表面，可产生波纹效应。从基质原纤中完全除去基质形成的超细纤维，也会产生独特的色彩[106]。当皮芯结构中皮层有许多微孔或不对称横截面时，会产生真丝状光泽[107]。采用有色材料作芯层的皮芯型纤维，可产生不透明的色彩[108]。

目前多组分纤维又被用来做容器或扩散屏障。例如，具有微孔的皮层和活性吸附的芯层纤维可用于有机物蒸气和烟雾的吸收。与此相反，带有微孔的芯和微孔的皮的纤维可用来贮藏和输送洗涤剂、润湿剂、杀菌剂等。在更为精密的体系中，带有孕酮和聚己酸内酯的芯和聚乙烯或聚丙烯为皮的纤维可用作妇女的长效（五年）避孕工具。

多组分纤维的另一应用领域，是在熔纺过程中改善熔体的流变性能。熔体细流中含有少量微纤，有利于拉伸过程，因此对纤维的美观、加工以及经济效益有一定好处。

参考文献

[1] Jeffries, R., “Bicomponent Fibres”, pp. 1～40, Merrow Publishing Co. Ltd., UK, 1971.

[2] GB 1458472 (1973), (Toray Industries, Inc.).

[3] 特許公報 昭56-107080 (1981), 増田豊, 高井敏明等 (東レ株式会社).

[4] Wuppertal, E. K., *Chemiefasern/Textilindustrie*, 514 (June, 1980).

[5] Obernburg, D. S., Chemiefasern/Textilindustrie, 718 (Oktober, 1981).

[6] 特許公報 昭58-023917 (1983), 松井雅男, 久保田義昭, 岡本種男 (鐘紡株式会社).

[7] 特許公報 昭58-136831 (1983), 市橋瑛司, 横沢道明, 辻本啓二 (日本エステル株式会社).

[8] 特許公報 昭56-031017 (1981), 鈴木東義, 網脇清利 (帝人株式会社).

[9] Brown, T. D., Orions, W. J., *J. text. Ins.*, **52** (3), 101 (1961).

[10] Brand, R. H., Backer, S., *Textile Res. J.*, **32**, 39～49 (1962).

[11] Fitzgerald, N. E., *Textile Res. J.*, **37**, 447 (1967).

[12] Shiekh, A. E., Bogdan, J. F., Gupta, R. K., *Textile Res. J.*, **41** (4), 281～297 (1971).

[13] Shiekh, A. E., Bogdan, J. F., Gupta, R. K., *Textile Res. J.*, **41** (4), 916～922 (1971).

[14] Abhiraman, A. S., *Textile Res. J.*, **44**, 319～323 (1974).

[15] Gupta, B. S., George, W., *Textile Res. J.*, **45**, 338～349 (1975).

[16] 安田浩, 松尾達樹, 繊維学会誌, **27** (4), 16～22 (1971).

[17] 胡学超、金惠芬, 华东纺织工学院学报, **10** (4), 99～106 (1984).

[18] 富岡享, 小島盛男, 繊維学会誌, **36** (5), 51～57 (1980).

[19] 郭曼丽、金惠芬、黄素萍, 中国纺织大学学报, **13** (1), 79～86 (1987).

[20] 黄素萍、吴承训、金惠芬, 合成纤维, (1), 15～20 (1990).

[21] 杨明远、毛萍君、刘兆峰，合成纤维，(2)，52～54 (1985)。

[22] *Nonwovens Report International*，(213)，3 (1988).

[23] 特許公報 昭 57-167418 (1982)，浅野正司，岡田弘正，野口栄重 (株式会社クラレ).

[24] 鞠德方、孙云芳，合成纤维，(6)，38～43 (1983)。

[25] 特許公報 昭 56-037322 (1981)，福本熊一，石田譲右 (帝人株式会社).

[26] 特許公報 昭 56-003447 (1981)，高井勇 (松下電気産業株式会社).

[27] 特許公報 昭 57-161126 (1982)，岡本種男，松田雅男，内藤寛 (鐘紡株式会社)

[28] 特許公報 昭 58-060015 (1983)，押田正博，田中広昭，網脇清和 (帝人株式会社)

[29] 特許公報 昭 57 016920 (1982)，押田正博，田中広昭，網脇清和 (帝人株式会社)

[30] 特許公報 昭 56 058008 (1981)，中川潤洋，浅野正司，松尾義輝 (株式会社クラレ)

[31] 特許公報 昭 58 065402 (1983)，上羽良信，三宅伸一 (住友電気工業株式会社)

[32] GB 1037498 (1965)，Breen，A. L.，Green，J. R. (E. I. du Pont de Nemours and Co. Inc).

[33] 特許公報 昭 56-154512 (1981)，松田雅男，伊沢信雄，岡本種男 (鐘紡株式会社).

[34] 特許公報 昭 57-199816 (1982)，松井雅男，岡本種男，伊沢信雄 (鐘紡株式会社).

[35] GB 1502719 (1976)，(Monsanto Co.).

[36] GB 2036638 (1979)，Van Der Meer，S. J.，Peschke，W.，Schilo，D. (Akzo，N. V.).

[37] 特許公報 昭 57-128218 (1982)，佐藤明，潼沢昭美，大幸男 (東レ株式会社).

[38] 特許公報 昭 59-030912 (1984)，金田洋三 (ユニチカ株式会社).

[39] 特許公報 昭 57-039216 (1982)，五井茂，杉原泰三 (チッソ株式会社).

[40] 特許公報 昭 59-204920 (1984)，中川潤洋 (株式会社クラレ).

[41] 特許公報 昭 57-171720 (1982)，東雲修身，松岡文夫 (ユニチカ株式会社).

[42] US 3434276(1969)，Fujta，Y.，Nakagawa，K.，Shimoda，K.，Miyashita，K. (Japan Exlan Company Ltd.).

[43] 特許公報 昭 57-089615 (1982)，本田豊，神崎英俊 (旭化成工業株式会社).

[44] Placek，C.，"Multicomponent Fibers"，pp. 104～107，Noyes Data Corporation，1971.

[45] US 3182106(1962)，Yoshimasa Fujita，Keitaro Shimoda，Keiichi Zoda et al. (America Cyanamid Company).

[46] US 4309475(1980)，Hoffman，H. A.，Lugoff，S. C.，Jr. (E. I. du Pont de Nemours and Co. Inc.).

[47] US 4302507 (1980)，Claude Cerutti，St. Symphorien Pozon，Jean Goletto，Ecully，Robert Habault Lyons，Yves Vaginay，St. Priest (Rhone Poulenc Textile).

[48] 金惠芬、黄素萍、李荣康、范琦曾，纺织学报，7 (1)，11～16 (1986)。

[49] EP 123667 (1984)，Back，H. C. (Monsanto Co.).

[50] GB 1478101 (1975)，William，B. S.，Kenneth，L. M. (E. I. du Pont de Nemours and Co. Inc.).

[51] GB 1546021(1979)，Gerard，B.，Robert，H. (Rhone-Poulenc-textile).

[52] 孙桐、金惠芬、殷长虹、黄素萍，合成纤维，(2)，8 (1988)。

[53] 特許公報 昭 57－021519(1982)，岡本三宜，杏田修介，小寺保一 (東レ株式会社).

[54] 特許公報 昭 59－144618(1984)，谷口勝敏，藤田正和，堀紀久雄 (帝人株式会社).

[55] 特許公報 昭 57－199818(1982)，森田精次，村田充男，佐藤晃一 (東レ株式会社).

[56] 特許公報 昭 58－018416(1983)，村田太郎，市橋邦夫 (鐘紡株式会社).

[57] 上海合成纤维研究所译，"双组分纤维"，38 页，上海科学技术情报研究所，上海，1974 年。

[58] 金惠芬、汪东江、黄素萍、章潭莉，合成纤维，(3)，7 (1984)。

[59] Southern，J. H.，*J. Appl. Polym. Sci.*，**24**，693～701 (1979).

[60] 金惠芬、汪东江、章潭莉、黄素萍，纺织学报，5 (1)，5～10 (1984)。

[61] 唐志廉、金惠芬、田建军，中国纺织大学学报，12(6)，85～92(1986)。

[62] 金惠芬、陶杰，合成纤维，(1)，14～19 (1989)。

[63] 李良训、黄素萍、章潭莉，华东纺织工学院学报，(1)，57～62 (1981)。

[64] GB 944424(1959)，(E. I. du Pont de Nemours and Co. Inc.).

[65] GB 950429(1961)，(E. I. du Pont de Nemours and Co. Inc.).

[66] 林家治，合成纤维工业，(2)，1～4 (1984).

[67] GB 1110117 (1964)，Strong，A. (Cortoulds Ltd. Co.).

[68] GB 1083240 (1965)，(E. I. du Pont de Nemours and Co. Inc.).

[69] GB 1030523 (1963)，(Monsanto Co.).

[70] GB 1088592 (1963)，Leonard，P. H. (Lansil Ltd Co.).

[71] GB 1019052 (1963)，(Textil and Chemical Research Co. Ltd.).

[72] GB 1045047 (1963)，(Mitsubishi Rayon Co. Ltd. and Mitsubishi Vonnel Co. Ltd.).

[73] GB 830441 (1955)，(E. I. du Pont de Nemours and Co. Inc.).

[74] GB 1100430(1965)，Parr，W. G.，Hudgell，A. W. D.

(Imperial Chemical Industries Ltd.).
[75] GB 805033(1954),(E. I. de Pont de Nemours and Co. Inc.).
[76] US 2936482(1955),Killian,J. J. et al. (E. I. du Pont de Nemours and Co. Inc.).
[77] GB 1017639(1962),(E. I. du Pont de Nemours and Co. Inc.).
[78] Яковлев,К. В. ,Хим. Волокна, (6), 28～29 (1988).
[79] GB 1300268(1970),T. Hikota,M. Okamoto,M. Toki (Toray Industries, Inc.).
[80] US 3531368(1967),M. Okamto,Ohtsu-shi,K. Watanabe (Toyo Rayon Kabushiki Kaisha.)
[81] 特許公報 昭 56-128314(1981),森岡敦美,北川英明 (東レ株式会社).
[82] 特許公報 昭 53-022593(1978),西田武司,太田哲明,森岡正雄,雑賀久夫 (鐘紡株式会社).
[83] 特許公報 昭 63-165520(1988),久保田浩一,山本雅晴 (東レ株式会社).
[84] Han,C. D. ,"Rheology in Polymer Processing",pp. 236～282, Academic Press, 1976.
[85] Han, C. D., *J. Appl. Polym. Sci.*, 17, 1289～1303 (1973).
[86] Ziabicki,A. ,"Fundamentals of Fibre Formation",p. 370, The Science of Fibre Spining and Drawing,John Wiley & Sons, Inc., 1976.
[87] Falkai,B. V. ,"Synthesefasern",p. 125,Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, 1981.
[88] GB 1584313 (1976), (Toray Industries, Inc.).
[89] GB 2043731(1979),Bruecher,H. W. ,Hense,K. H. , Modtler, R. (Akzo N. V.).
[90] US 4122658(1977),Morioka,A. ,Nakashima,T. (Toray Industries, Inc.).
[91] EP 0045611(1980),Miyoshi,O. ,Syusuka,Y. (Toray Industries, Inc.).
[92] 特許公報 昭 56-107080 (1981), 増田豊, 高井敏明, 佐藤慶明 (Taray Industries, Inc.).
[93] *Jpn. Text. News*, (315), 18 (Feb. 1981).
[94] GB 1541774 (1976), (Mitsubishi Rayon Co. Ltd.).
[95] GB 2004496(1977),Ozaki,K. ,Matsui M. ,Minemura, N. (Teijin Ltd.).
[96] GB 2036115 (1978), Sugihara, T., Sonoda, H. (Chisso Corporation).
[97] GB 1488682 (1974), Walker, B., Chambers, D. B. (Imperial Chemical Industries Ltd.).
[98] US 3641232(1967),Fontijn,W. J. ,van Drunen,K. J. (American Enka Corp.).
[99] 特許公報 昭 55-158331 (1980), 山本雅晴, 柳田茂, 中川清 (Toray Industries, Inc.).
[100] 特許公報 昭 56-144218(1981),佐佐木徹,遠藤弘之, 大平洋(Kureha Chemical Industries Kabushiki Kaisha).
[101] GB 1574220 (1976), Yoshikawa, S. Sasaki, T. Endo, H. (Kureha Kagaku Kabushiki Kaisha).
[102] GB 2077310 (1980), Fisher, I. S., Munks, S. R. (Imperial Chemical Industries Ltd.).
[103] 特許公報 昭 55-132716 (1980), 山本雅晴, 中川清 (Toray Industries, Inc.).
[104] 特許公報 昭 57-047915 (1982), 栗本登美男, 真鍋征一, 上出健二 (Asahi Chemical Industries Kabushiki Kaisha).
[105] 特許公報 昭 56-144219 (1981), 中川潤洋, 浅野正司, 平川清司, 野口栄重 (Kuraray Kabushiki Kaisha).
[106] 特許公報 昭 56-085474 (1981), 中村暉夫, 久本久男, 永田秀夫 (Toray Industries, Inc.).
[107] 特許公報 昭 56-031015 (1981), 渡辺幸二 (Toray Industries, Inc.).
[108] 特許公報 昭 55-062210 (1980), 田幸二郎, 岡本悠治郎 (帝人株式会社).

锇 Osmium

见铂族金属。

ezuolei huahewu

噁唑类化合物　Oxazoles

仉文升　北京医科大学药学院

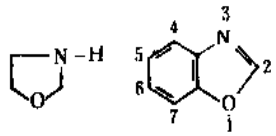
1. **噁唑类**…… 806
1.1. 噁唑…… 806
1.1.1. 物理性质…… 806
1.1.2. 化学性质…… 806
1.1.3. 合成方法…… 808
1.2. 噁唑啉和噁唑酮…… 809
1.3. 噁唑烷、噁唑烷酮和噁唑烷二酮…… 810
1.4. 苯并噁唑…… 812
1.5. 应用…… 812
2. **异噁唑类**…… 813
2.1. 异噁唑…… 813
2.1.1. 物理性质…… 813
2.1.2. 化学性质…… 813
2.1.3. 合成方法…… 815
2.2. 异噁唑啉…… 817
2.3. 异噁唑烷…… 818
2.4. 苯并异噁唑…… 818
2.5. 应用…… 820
2.5.1. 在药学方面…… 820
2.5.2. 在农业方面…… 820
2.5.3. 其它…… 820
3. **对人体健康的影响**…… 820
参考文献…… 820
基本参考文献…… 824

噁唑(1)[228-42-6]为含氧和氮两个杂原子的不饱和五元杂环化合物。杂原子氧和氮在环的1和3位的称噁唑，在环的1和2位的称异噁唑(6)[228-14-2]。

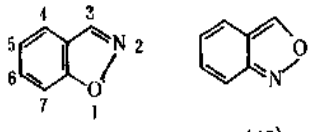
噁唑的名字是在1887年由Hantzsch提出。但是，大量的有关噁唑的化学工作开始于本世纪40年代，由于最初认为青霉素化学结构中含有噁唑核，因此在研究青霉素的合成工作中为噁唑化学奠定了基础。其后，噁唑在Diels-Alder反应中具有双烯作用及5(4*H*)-噁唑酮的1,3-偶极环合加成反应的发现，进一步促进了噁唑类化学的发展。噁唑[1~3]、2-噁唑啉[4,5](2)[504-77-8]，5(4*H*)-噁唑酮[6,7](3)[6542-34-3]，噁唑烷[8](4)[504-76-7]和苯并噁唑[1](5)[273-53-0]的化学已有综述。

异噁唑的化学结构于1888年由L. Claisen提出，他在异噁唑化学方面作了大量工作。异噁唑的化学结构中，由于含有弱化的N—O键，可以通过还原等方法使环开裂。这一性质使异噁唑类广泛用做杂环化合物及天然产物的合成试剂。3位未被取代的异噁唑鎓盐已被用于肽类的偶联剂。异噁唑[10~12]，2-异噁唑啉[12](7)[504-73-4]，异噁唑烷[12,13](8)[504-72-3]，1，2-苯并异噁唑(9)[271-95-4]和2,1-苯并异噁唑[14,15](10)[271-58-


(1)　(2)　(3)


(4)　(5)


(6)　(7)　(8)


(9)　(10)

9]的化学已有综述。

天然存在的噁唑类化合物很少，近年来仅发现一些生物碱和抗生素为噁唑衍生物[3]。一些具有重要生物活性的异噁唑和氢化的异噁唑衍生物存在于自然界[10]。

1. 噁唑类

1.1. 噁唑

1.1.1. 物理性质

噁唑为无色油状液体，具有类似吡啶的臭味。对热稳定。沸点69～70℃，$n_D^{17.5}$1.4285，pK_a 0.8。碱性极弱，它的盐酸盐、苦味酸盐等在空气中极易水解。

关于噁唑环的结构，通过X-衍射法对2,2′-*p*-苯撑-双-(5-苯基噁唑)的噁唑环的键长值Å(10^{-1}nm)和键角值(度)进行了测定[18]，结果见图1。C(2)—N与C(4)—N键长的差别说明噁唑环虽是平面的，但不是正五边形，芳香性较低。

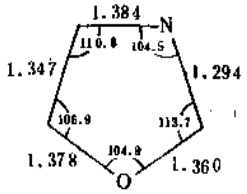


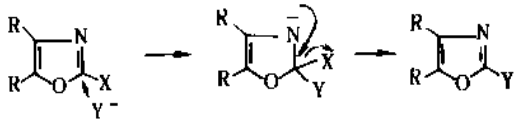
图1　噁唑环结构图

噁唑的^{1}H NMR谱[17]，^{13}C NMR谱[18]，^{14}N NMR谱[19]，红外光谱[3,20]，紫外光谱[21]及质谱[22,23]见有关文献。

1.1.2. 化学性质

(1) 亲电性反应　噁唑环上不易发生亲电性取代反应。但是，当环上有活化的给电子基团(氨基或羟基)取代时，亲电性取代易发生在环的4位或5位。例如：2-二甲氨基-4-苯基噁唑进行硝化反应生成5-硝基取代衍生物[24]。2-氨基-4-苯基噁唑进行氯化或溴化反应，生成5-卤代衍生物。噁唑与卤代烃反应时，例如2-氨基噁唑与碘甲烷反应时，环氮原子烃基化生成季铵盐。

(2) 亲核性反应　噁唑环上氢原子的取代反应很少发生。但是，当噁唑环2位带有一个离去基团(X)时，易与亲核试剂(Y⁻)反应，可用于制备2-氨基[25,26]、2-烷氧基[25]和2-肼基[27]取代的噁唑。

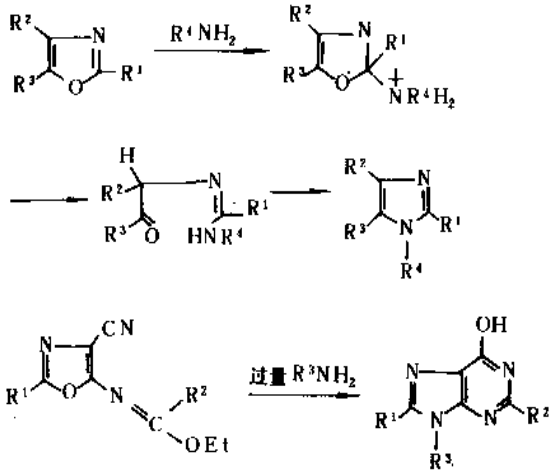


X= Cl, Br

Y= RO, NH_2, RS⁻

由于噁唑环2位对亲电试剂的低反应性，2-氯代噁唑衍生物，不宜用直接氯化反应制备，可由4-噁唑啉-2-酮与三氯氧磷在三乙胺存在下制备[25]。

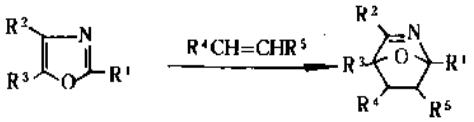
噁唑环与亲核试剂反应时裂环较亲核性取代反应更为常见，裂环后生成的中间体可进行分离或进一步环合生成新的环系。例如，烷基或芳烃基取代的噁唑与氨或胺在200℃以上加热时，生成咪唑类化合物[28,29]。噁唑-咪唑重排已被用于9-取代次黄嘌呤[30](11)的合成。



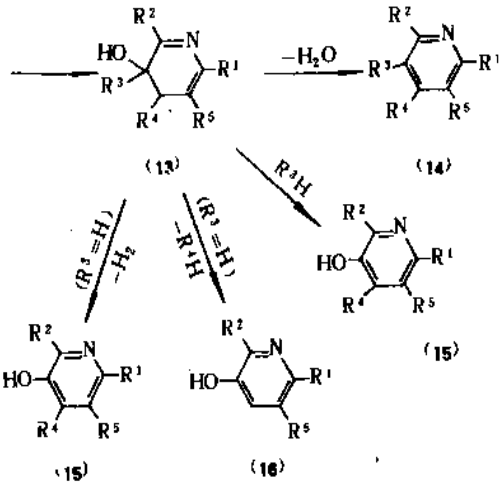
(11)

(3) Diels-Alder反应[31]　噁唑环系芳香性较弱，分子中有一个类似环戊二烯的不饱和键，当环上有释电子基团取代时，可作为双烯物与烯类或炔类亲双烯分子进行Diels-Alder反应，这是噁唑化学中最重要的反应之一。释电子基团的反应性为烷氧基>烃基～4-苯基>乙酰基>乙氧羰基。

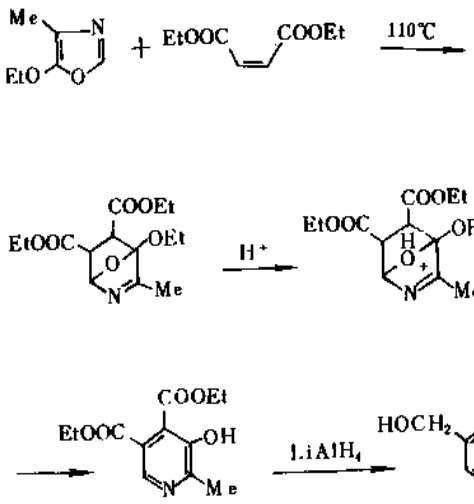
取代的噁唑与烯类亲双烯物反应为合成吡啶化合物的好方法。最初的加成物(12)通常极不稳定，不能被分离。(12)氧化开环生成不稳定的二氢吡啶醇类(13)。(13)进一步芳构化时，可以通过4种途径，当$R^3\neq H$时，可经脱水生成(14)或通过消除R^3H生成(15)。当$R^3=H$时，通过消除R^4H生成(16)或脱氢生成(15)。通常反应产物为混合物，但是，当R^3为烃基时，由于产物不能被消除而生成(14)，若R^3为好的离去基团，例如：烃氧基或氰基时，3-羟基吡啶类化合物(15)为主要产物。



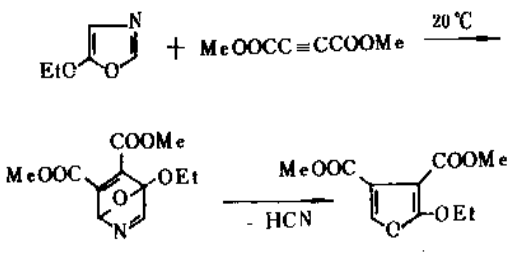
(12)



应用此反应提供了一条维生素 B_6 及其类似物的合成路线[32]。

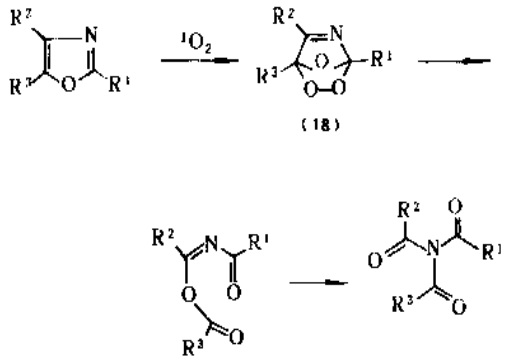


噁唑类与炔类亲双烯物的加成反应过程与上述不同，加成物(17)通过一个反-Diels-Alder 过程，消除一分子腈，生成呋喃类化合物[34,35]。



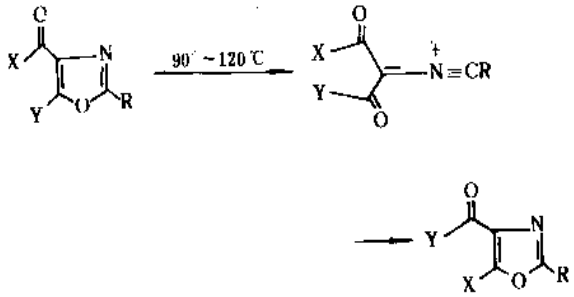
(17)

(4) 光氧化反应　噁唑类化合物的光氧化反应是一个与 Diels-Alder 反应类似的过程。单态氧加成在环的 2-位与 5-位之间，生成不稳定的内过氧化物(18)，在不同的溶剂中反应时，裂环生成的产物不同。三取代的噁唑于甲醇中与单态氧反应生成高收率的三取代酰胺[36]。这一反应已被用于大环内酯类化合物的合成[37]。



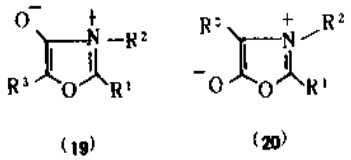
(18)

(5) 热和光化学反应　简单的烃基、芳烃基取代的噁唑对热稳定，甚至温度可高达 400℃。但是 4-羰基取代的噁唑加热时易发生重排反应，称为 Cornforth 重排。反应机理[38,39]及应用[40,41]见有关文献。



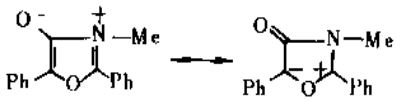
噁唑类可发生光诱导的重排反应。例如，照射 2-苯基-4-甲基噁唑生成 3-苯基-4-甲基异噁唑和 2-甲基-4-苯基噁唑的混合物[42]。

(6) 介离子衍生物(mesoionic derivatives)的 1,3-偶极环合加成反应　噁唑的介离子衍生物系指氢氧化脱水 4-羟基噁唑鎓 (anhydro-4-hydroxyoxalium hydroxide) (19) 和其异构体 5-羟基化合物 (20)。

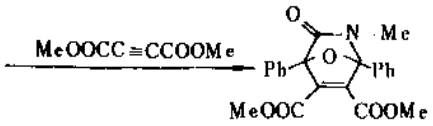


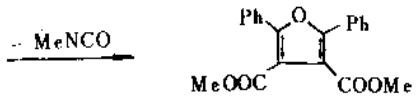
(19)　　(20)

(19) 与炔类化合物发生环合加成反应，经反-Diels-Alder 反应生成呋喃类化合物[43]。

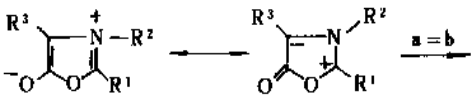


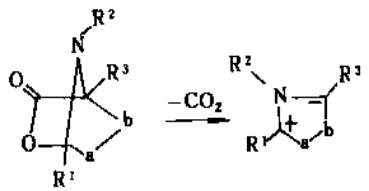
(19)





(20) 的环合加成反应研究较多[44]。亲偶极物加到 (20) 的2位和4位生成加成物 (21)，继而消除一分子二氧化碳，生成新的五元环状化合物 (22)，(22) 进一步转化，其产物决定于亲偶极物 a=b 的结构[45~50]。亲偶极物如为烯类与 (20) (R=Me, Ph) 反应时，生成 2-吡咯啉类，如果 (20) (R^2=H) 时，生成 1-吡咯啉类化合物。亲偶极物如为炔类，与 (20) (R=Me, Ph) 反应，生成吡咯类化合物。

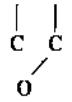




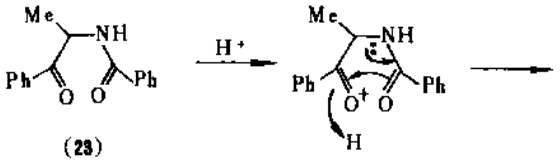
(21)　　(22)

1.1.3. 合成方法

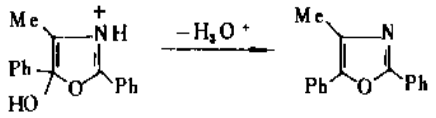
(1) (5+0) 型环化方法　5+0 系指具有 C—N 链



段结构化合物的环合反应。例如 α-酰基胺基酮类化合物 (23) 环合脱水法是噁唑类化合物的重要合成法，称为 Robinson-Gabriel 合成。环化脱水剂为 H_2SO_4、PCl_5 或 $SOCl_2$。如果采用多聚磷酸[51]，或无水氟化氢[52]为脱水剂时可提高收率。用 ^{18}O 标记的 (23) 进行实验，证明噁唑环的氧来自酰基[53]。

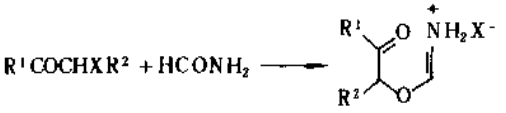


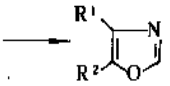
(23)



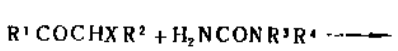
(2) (3+2) 型环化方法

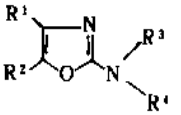
a. (NCO+CC) 环合反应　α-卤代酮类与甲酰胺类化合物的脱水环合法是合成2位未取代噁唑的常用方法。称为 Blümlein-Lewy 合成。





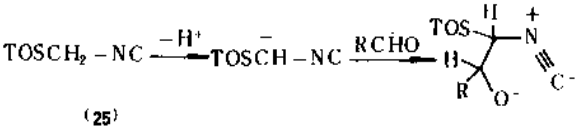
2-氨基取代的噁唑 (24)，可由 α-卤代酮与脲[54,55]或氰胺[56]进行合成。



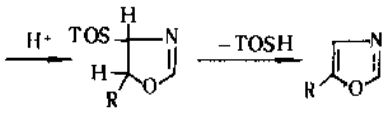


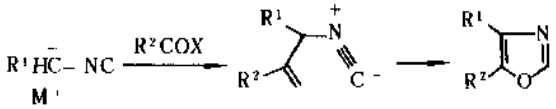
(24)

b. (CNC+CO) 环合反应　对甲苯磺酰甲基异腈化物 (25)，在碳酸钾存在下与醛反应或 α-金属取代的异腈化物 (26) 与酰氯、酯或酰胺反应[57]，合成2-位未取代的噁唑，收率可达80%（下式中 TOS—系对甲苯磺酰基的缩写）。



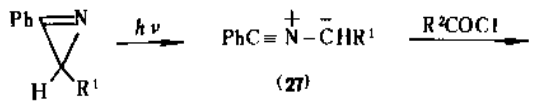
(25)



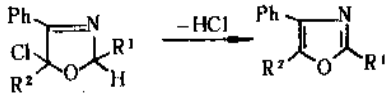


(26)

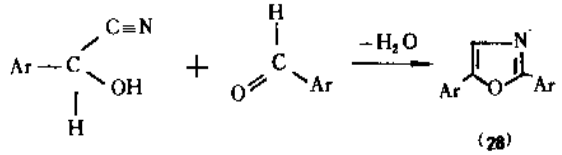
属于此种环合反应的另一种噁唑合成法是羰基化合物与腈内鎓盐（nitrile ylides）(27) 的 1,3-偶极环合加成法[58,59]。



(27)

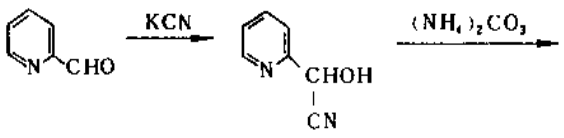


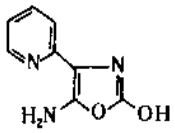
(3)（4+1）型环化方法　(OCCN+C) 环合反应。偕醇腈与醛在 HCl 存在下生成二芳基取代的噁唑 (28)，称为 Fischer 合成。



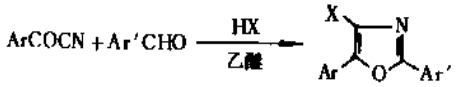
(28)

当二个芳基不同时，生成四种异构体为其缺点。对此方法的改进已用于 2-羟基-4-吡啶基-5-氨基噁唑的合成[60]。



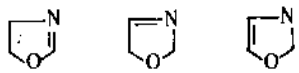


芳醛与苯甲酰腈反应可用于有机闪烁溶质 2,5-二芳基噁唑类化合物的合成[61]。



1.2.　噁唑啉和噁唑酮

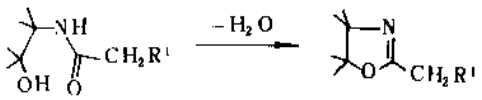
噁唑啉有三种异构体 (2)，(29)，(30)。仅对 2-噁唑啉 (2) 的研究较多[4,5]。



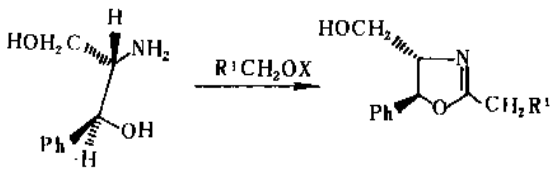
(2)　(29)　(30)

2 噁唑啉 [504-77-8]，亦称 4,5-二氢噁唑。室温下为液体。沸点 98℃。弱碱性，它的盐易被水解开环。

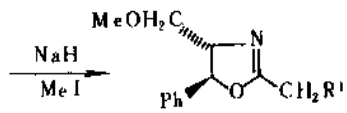
噁唑啉不能由噁唑加氢制取，而由 β-羟基胺的 N-酰化衍生物与 $SOCl_2$，H_2SO_4 或 P_2O_5 等共热脱水制备[62]。



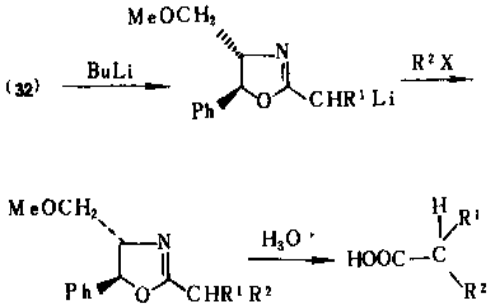
具有光学活性的 2-烃基取代的 2-噁唑啉 (32) 可以从易得的光学活性的 β-氨基醇 (31) 为原料制得，(32) 与丁基锂反应，生成的锂化物为有用的中间体，可用于合成具有光学活性的烷基取代的乙酸[5,63,64]。(32) 也可用于 α 和 β 羟基酸的合成[55,66]。



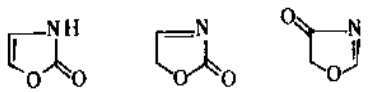
(31)



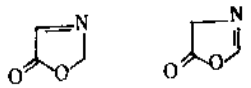
(32)



噁唑酮类 (oxazolones)[5]有 2 (3*H*) -噁唑酮 (33) [27584-70-9], 2 (5 *H*) -噁唑酮 (34) [64121-01-3], 4 (5 *H*) -噁唑酮 (35) [6542-34-3], 5 (4 *H*) -噁唑酮 (3) [497-24-5]。其中 5 (4 *H*) -噁唑酮类最重要。

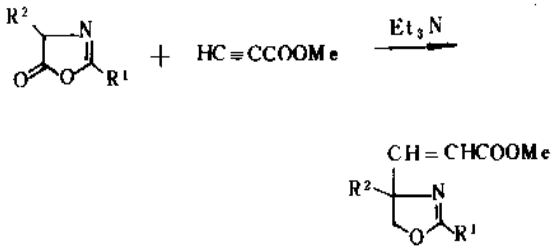


(33) (34) (35)



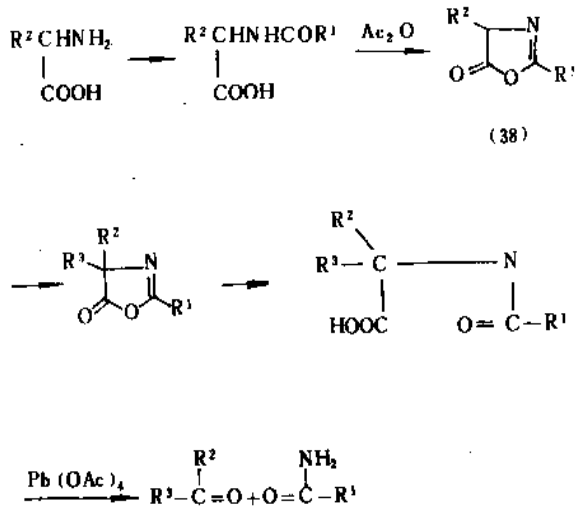
(36) (3)

5 (4 *H*) -噁唑酮与卤代烃，卤代丙烯，丙炔酸甲酯等反应，可在 4 位引入烃基。此烃基化产物 (37) 是由

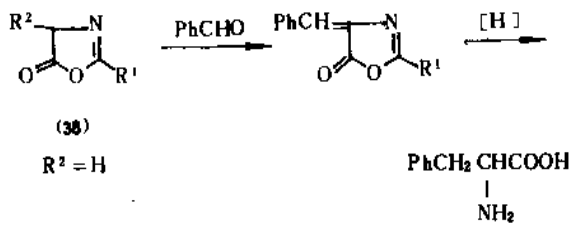


(37)

α-氨基酸为原料合成酮类化合物的关键中间体[67]。



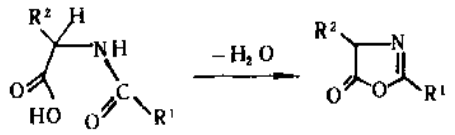
中间体 (38) (当 R^2=H 时) 为合成氨基酸的重要中间体。



(38)

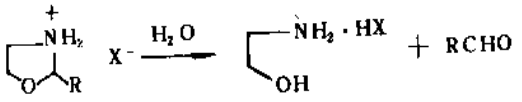
R^2=H

5 (4 *H*) -噁唑酮通常由 α-氨基酸用醋酐脱水制得。此法称为 Erlenmeyer 法。

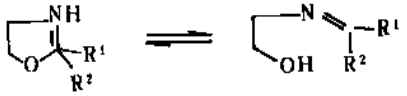


1.3. 噁唑烷、噁唑烷酮和噁唑烷二酮

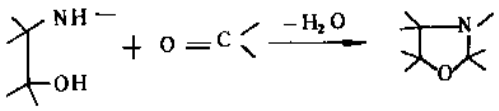
噁唑烷[6] (oxazolidine) (4) 即四氢噁唑，它的盐不稳定，易被水解开环。



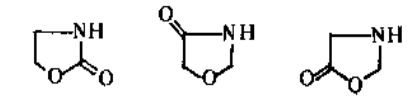
取代的噁唑烷有环链互变异构[68]。



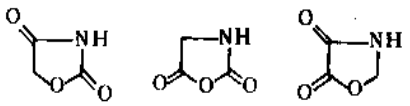
噁唑烷类化合物不能从噁唑或噁唑啉加氢制得。通常由 β-氨基醇与羰基化合物在苯中脱水缩合进行合成。



噁唑烷酮(oxazolidinone)和噁唑烷二酮(oxazolidinedione)为噁唑烷的氧代衍生物，包括 2-噁唑烷酮 (39) [497-25-6]，4-噁唑烷酮 (40) [5840—83—5]，5-噁唑烷酮 (41)，2，4-噁唑烷二酮 ((42) [2346-26-1]，2,5-噁唑烷二酮 (43) [2185-00-4] 和 4,5-噁唑烷二酮 (44)。

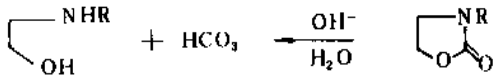


(39)　(40)　(41)

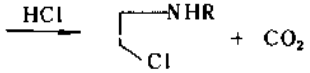


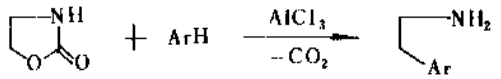
(42)　(43)　(44)

噁唑烷酮类化学已有综述[69]。在噁唑烷酮三个异构体中，以 2-噁唑烷酮 (39) 最为重要。它实际上为中性化合物，与酸不能生成稳定的盐，在碱性条件下，可在氮原子上烷基化生成 (45)。(45) 用强碱处理生成 β-氨基醇。(45) 与盐酸反应，生成 β-氯代烃基胺。(39) 与芳烃及三氯化铝反应生成 β-芳基乙基胺类[70]。



(45)

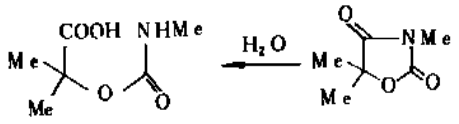




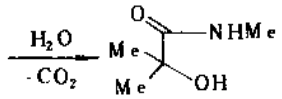
(39)

2-噁唑烷酮通常由 β-氨基醇与光气或氯甲酸乙酯、碳酸二烷基酯、尿素缩合而得。

2,4-噁唑烷二酮 (42) 氮原子上无取代基时显酸性，可溶于氢氧化钠溶液中生成钠盐，当酸化时 (42) 可再游离出来。(42) 的盐与烷化剂反应生成 N-烷基取代物 (46)，(46) 易被水解开环。

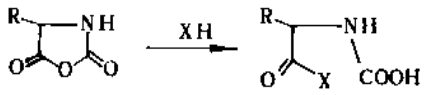


(46)

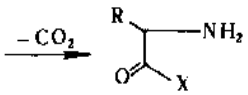


2,4-噁唑烷二酮是由 α-羟基酰胺与氯甲酸乙酯或碳酸二甲酯在碱性条件下缩合而得。

2,5-噁唑烷二酮 (43) 是 N-羧基-α-氨基酸的脱水物，它与亲核试剂例如：水、醇、胺等反应生成不稳定的 N-羧酸、酯或酰胺，继而失去二氧化碳生成 (47)，(47) 为亲核试剂与另一分子 (43) 反应，生成二肽 (48)，继续反应可生成多肽，在多肽化学中有重要性。

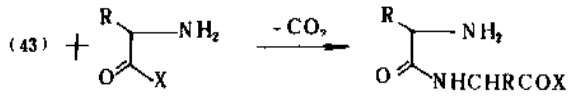


(43)



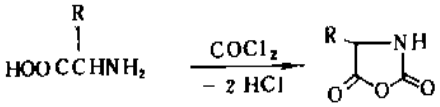
(47)

X = −OH, EtO− 或 >N−



(47)　(48)

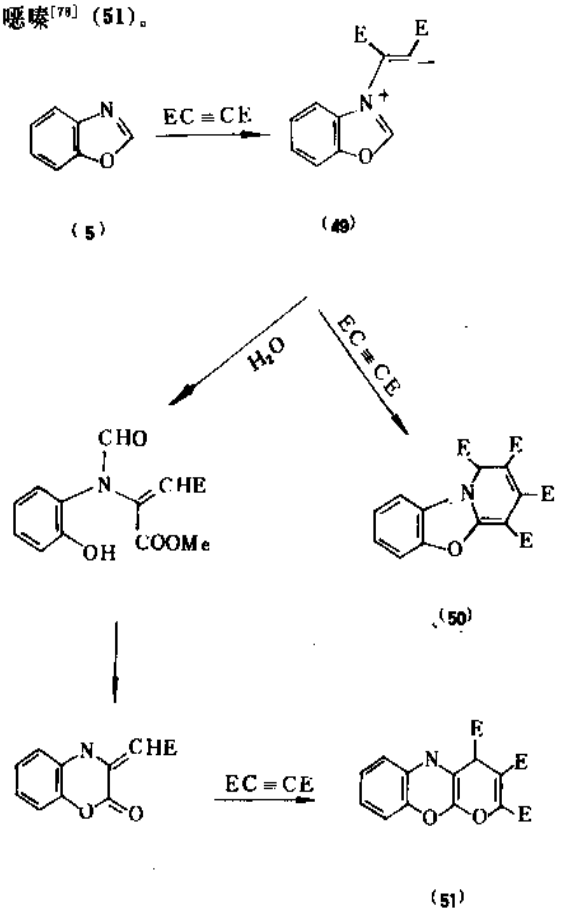
2,5-噁唑烷二酮通常由 α-氨基酸与光气反应制备。



1.4. 苯并噁唑（benzoxazole）

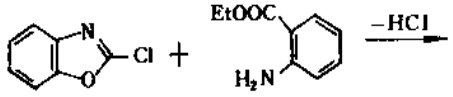
苯并噁唑（5），熔点31℃，沸点183℃。不溶于水，对热稳定。苯并噁唑的红外和Raman光谱已被测定[71]，紫外光谱 λ_{max}(nm)247[72]，^{1}HNMR谱[73]，^{13}C NMR谱[74]，和质谱[75,76]，均有文献报道。

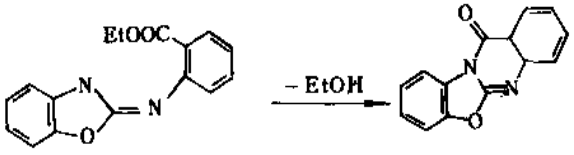
苯并噁唑与乙炔二羧酸二甲酯反应，生成内铵盐（betaine）（49），再与另一分子酯加成生成吡啶并苯并噁唑[77]（50）。当反应在溶剂中进行时，（49）经开环、环合再与另一分子酯进行环合加成反应，生成吡喃并苯并噁嗪[78]（51）。



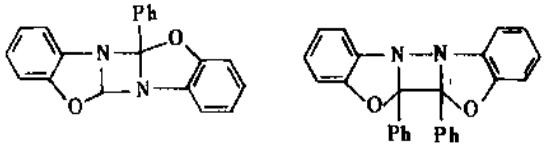
E=—COOMe

苯并噁唑环上2位带有离去基团（如Cl）时，与噁唑类似，易发生亲核性反应。





2-苯基苯并噁唑用光照射生成无定形的光二聚体（52）或（53），或二者的混合物。在溶液中二聚体转变为单体，此反应在酸催化下反应速度很快，释放出116kJ/mol热，因此2-苯基苯并噁唑对光能的贮存和转化是一个有效的系统[79]。

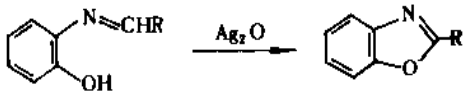


（52）　　（53）

苯并噁唑通常可由邻酰胺基酚加热脱水法制备。一般是将邻氨基酚与羧酸或其衍生物，酰氯、酸酐、酯或酰胺共热。



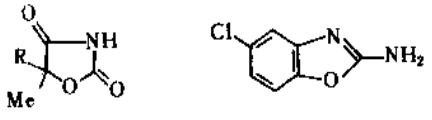
邻羟基苯胺的席夫碱(Schiff base)氧化环合法[80]，可用于合成苯并噁唑和其它稠合的噁唑。



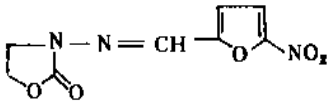
邻位或间位氯苯胺的*N*-芳酰衍生物与胺基钾在液氨中反应可用于2-芳基苯并噁唑的合成[81]。

1.5. 应　用

唑衍生物用作药物的有：三甲双酮（54，R=Me）[127-48-0]，(Trimethadione）和甲乙双酮（54，R=Et）[115-67-3]（Paramethadione）用作抗癫痫药。氯苯唑胺（55）[61-80-3]（Zoxazolamine）为肌肉松弛药。呋喃唑酮（56）[67-45-8]（Furazolidone），又称痢特灵为抗菌药。



（54）　　（55）



（56）

此外噁唑烷类化合物有抗高血压[80,81]，杀真菌作用[82,83]。2-噁唑烷酮类化合物有抗组织胺作用[84]，3-芳基取代的-2-噁唑烷酮类有杀菌作用[85]，2,4-噁唑烷二酮类有抗痫作用[86]。

在农业上，噁唑烷类化合物用作除草剂[87,88]，3,5-二取代的-2-噁唑烷酮类化合物作为动物生长促进剂[89]。

2,5-二芳基噁唑类化合物，具有闪烁体性质，用于检测 α，β 放射体[90~94]。

芳基取代的噁唑类化合物可作为钢材在热盐酸介质中的缓蚀剂[95]。

2,5-二芳基噁唑类[96~98]，2,4,5-三芳基取代噁唑类[99]，或芳基苯乙烯基噁唑类化合物[100~102]，作为棉花或聚酯纤维的增白剂。

2,5-二取代的-4-氯代噁唑类化合物作为光电导体，用于程序重调[103,104]。

苯并噁唑类化合物用作除草剂[105,106]，荧光增白剂[107]，塑料膜抗静电剂[108]。聚苯并噁唑可在集成电路中用作负性感光耐热层间绝缘膜（见电子化工材料）。

2. 异噁唑类

2.1. 异 噁唑

2.1.1. 物理性质

异噁唑为无色液体，具有强烈的吡啶样臭味，沸点95℃，熔点<−80℃。d_4^{20}1.0763。25℃时的偶极矩，在苯中为2.75±0.01D，在二噁烷中为3.01±0.03D(1D=3.335×10^{-30}C·m)。碱性极弱，25℃时 K_b 2×10^{-2}。常温下可溶于6体积水中，生成共沸混合物。键长值Å(10^{-1}nm)及键角值（度）见图2[109]。异噁唑的^{1}H NMR和^{13}C NMR[110~115]，红外光谱[11]，紫外光谱[11]及质谱[116~117]见有关文献。

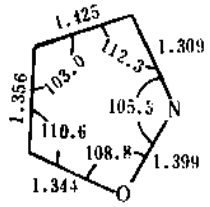
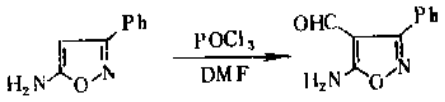


图2　异噁唑环结构图

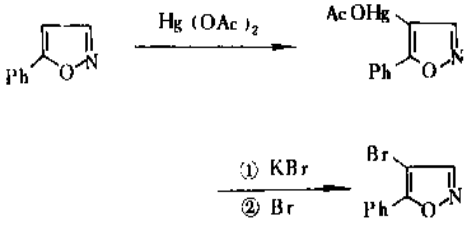
2.1.2. 化学性质

(1) 亲电性反应　由于杂氮原子的强电负性作用，使环碳原子上电子云密度低于呋喃环。因此苯基取代的异噁唑进行硝化或磺化反应时，取代基通常进到苯环上。当异噁唑环在3位或5位有给电子基团（例如：—NH_2，—NMe_2，—OMe等）取代时有活化作用。磺化、硝化、卤化反应发生在环的4位。5-氨基-3-苯基异噁唑进行Vilsmeir-Haak甲酰化反应生成醛(57)，是合成异噁唑并吡啶和异噁唑并嘧啶的中间体[118]。

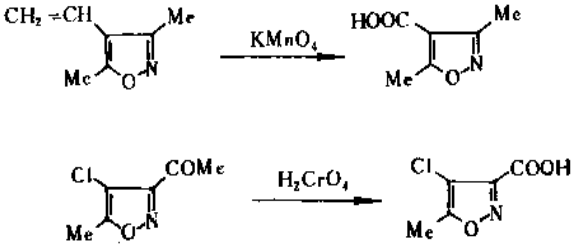


(57)

5-苯基异噁唑与醋酸汞，发生亲电性汞化反应，生成高收率的4-乙酰氧汞基衍生物，当用溴化钾和溴处理时，进一步转变为4-溴异噁唑衍生物。



异噁唑类化合物对过酸和其它酸性氧化剂是稳定的。3位取代的异噁唑类化合物对碱性氧化剂也相当稳定；3位未取代的则易被氧化重排成 α-氰基酮。含不饱和侧链或含氧功能基的异噁唑类化合物易被氧化成相应的羧酸衍生物[119]。



(2) 亲核性反应　异噁唑类化合物易受亲核试剂作用，由于环上N—O键在反应中易开裂，这种开环反应在合成化学上有重要地位。开环方法有以下几种。

a. 还原法开环

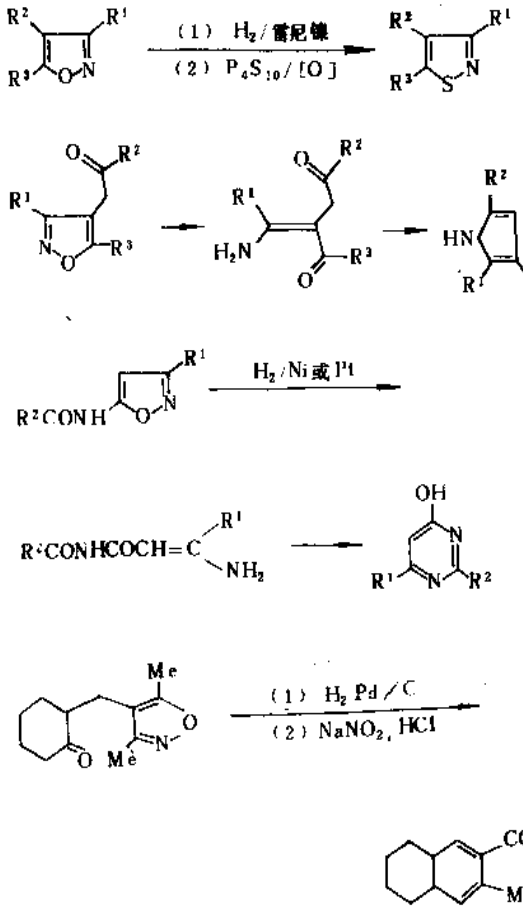
多种还原剂均被采用过，催化氢化是目前常被采用的方法[120~122]。



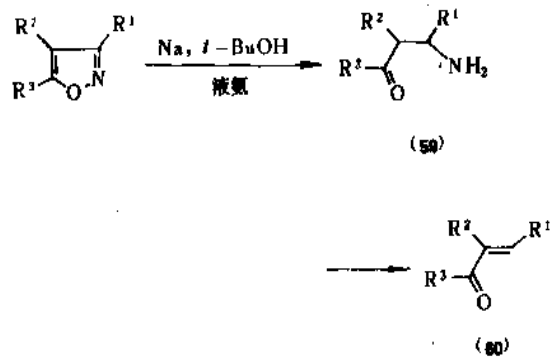
(58)

异噁唑环这种独特的性质，使其作为一个潜在的烯胺酮（cnaminoketone）(58)或1,3-二羰基化合物，成为

合成杂环化合物的重要中间体。(58)可以多种方式转变为异噻唑类[120]、吡咯类[123,124]、嘧啶类[125]及吡啶类[126]等多种杂环化合物。



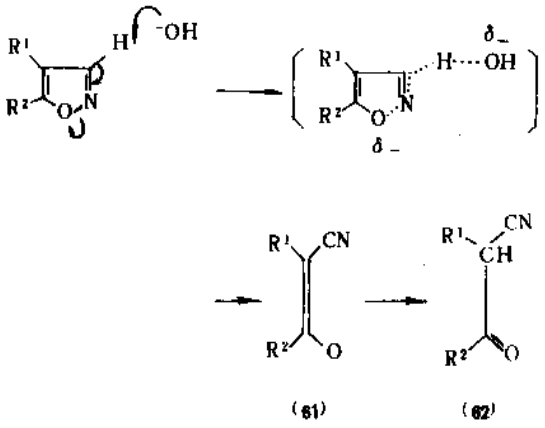
异噁唑环也可被金属钠，叔丁醇在液氨中进行还原开环生成氨基酮(59)，(59)失去氨生成烯酮类化合物[127](60)。



b. 3-异噁唑负离子开环

3-异噁唑负离子开环可经过不同途径。

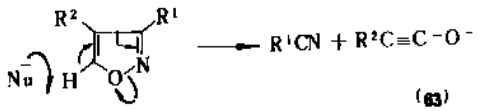
3位未取代的异噁唑类化合物易与碱作用去质子开环[128]。开环的主要产物为顺式氰基烯醇负离子(61)，进一步质子化经重排生成β-酮基腈(62)，可作为下一步反应的中间体。用做亲核试剂的碱为醇钠，氨基钠，n-丁基锂等强碱。若用弱碱，例如氨或苯肼需较高温度。



(61)　(62)

3-乙酰基异噁唑和异噁唑-3-羧酸衍生物，分别经脱酰基、脱羧后按上述机理开环。

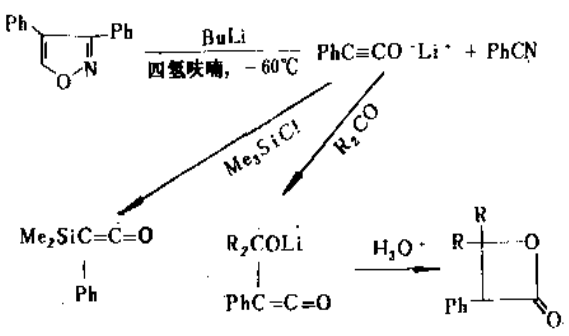
3-位取代5位未取代的异噁唑的开环产物与上述不同。5位氢去质子，环上C(3)—C(4)键与N—O键同时开环，生成腈及炔醇负离子(63)，(63)在后处理时，



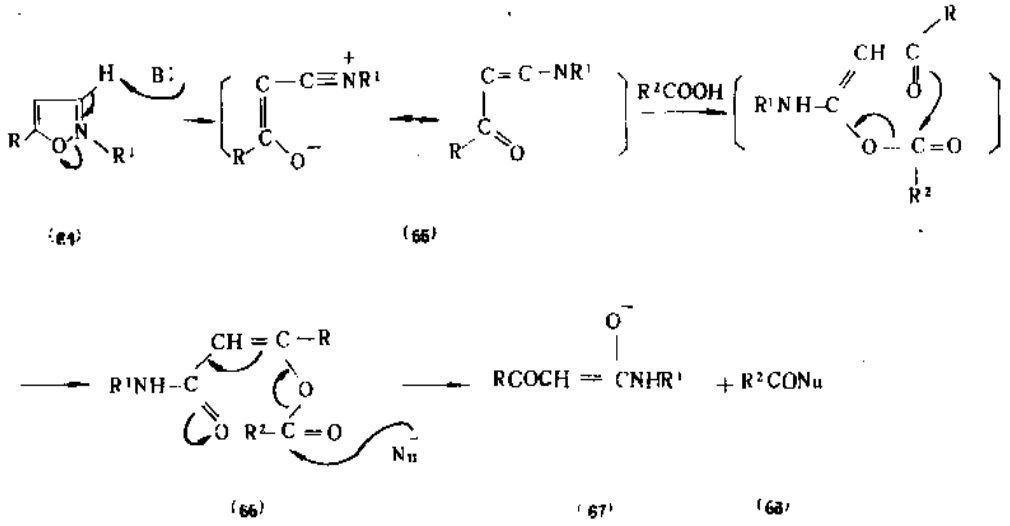
(63)

Nu^- = 亲核试剂

可被水解为相应的羧酸。但是，如果在低温下处理，为合成烯酮类和β-内酯类化合物的有用的方法[129]。



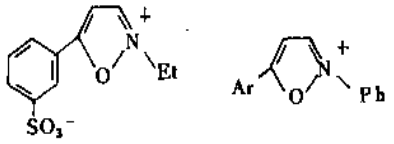
c. 异噁唑鎓盐开环



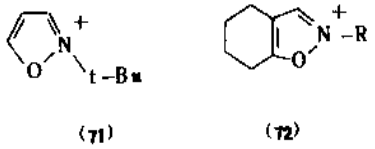
(64)　(65)　(66)　(67)　(68)

3位未被取代的异噁唑鎓盐与碱作用很易开环。这一反应在本世纪初即已发现，直至后来 Woodward 和 Olofson 将3-未取代的异噁唑鎓盐用于肽类合成的偶联剂[130,131]，才认识到它的重要性。

3位取代的异噁唑鎓盐（64）的3位快速去质子后，开环生成（65）。（65）与羧酸反应后，接着酰基转移生成烯醇酯（66），（66）与亲核试剂（Nu^-）反应。如果 Nu 为氨基酸，最后产物（68）为肽类和副产物（67）。化合物（69）～（72）已被试用于肽类偶联剂，其中化合物（69）（Woodward's 试剂）已被广泛采用[131~135]。

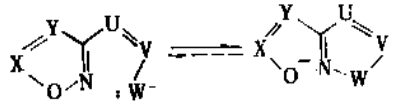


(69)　(70)

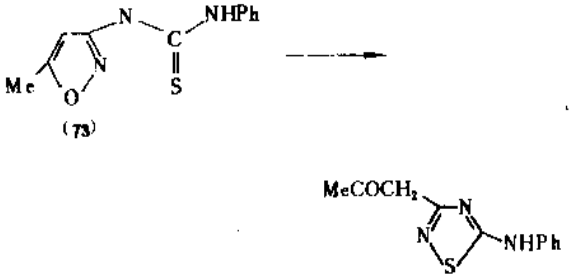


(71)　(72)

(3) 热或碱催化重排　异噁唑环含有 N—O 键，可发生热或碱催化重排[136]。



仅当原子 W 为氧时，反应是可逆的。此反应可用于以异噁唑或2,1-苯并异噁唑为原料合成其它五元杂环化合物。例如：异噁唑（73）在热或室温下，碱催化重排合成1,2,4-噻二唑衍生物[137]。



(73)

2.1.3.　合成方法

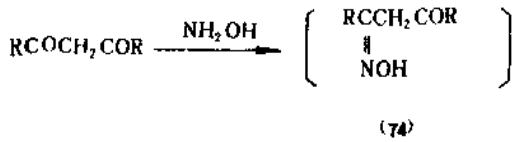
(1) [3+2] 型环化方法：包括两种异噁唑环的最重要的合成方法，90%的异噁唑是用此法合成。

a.（CCC+NO）环合反应

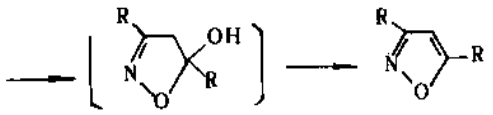
羟胺与含三个碳原子的组分，例如1,3-二酮或 α,β-不饱和酮进行的环合反应。

羟胺与1,3-二酮反应是制备3和5位有相同取代基的4位取代的异噁唑的好方法[11,138]。中间产物（74），（75），经酸或碱处理转变为3,5-二取代异噁唑。但是，对于不对称的1,3-二酮（$RCOCH_2COR'$），特别是当 R 与 R′ 为相似的取代基团时，与羟胺反应生成二个不易分离的3,5-二取代产物为其缺点。可以通过用二氧戊环保护其中一个末端碳原子或控制反应介质的 pH[139,140]等途径来影响反应的选择性。

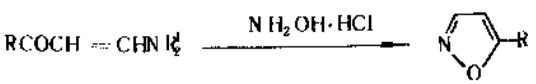
α，β-不饱和酮包括 β-取代的烯酮类及 α，β-炔酮类与羟胺反应。前者用于制备5-取代或4,5-二取代的异噁唑类[141~143]，后者用于3,5-二取代异噁唑的合成[144,145]。

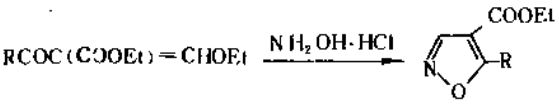


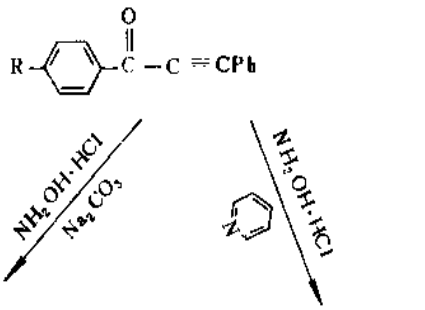
(74)



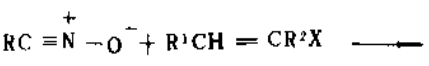
(75) (76)

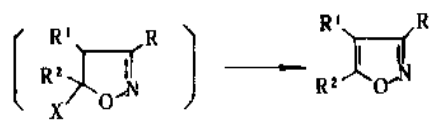


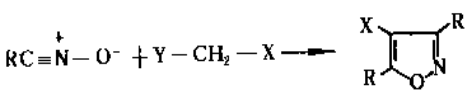




b. (CNO+CC) 环合反应 腈-*N*-氧化物与烯类或炔类进行环合加成反应均为制备异噁唑类化合物的重要方法。但炔类与烯类比较，炔类不易得到，与腈-*N*-氧化物反应较相应的烯类差，且烯类具有更好的区域选择性，故烯类应用更为广泛[9,146~151]。





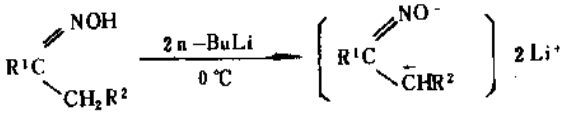


(77)

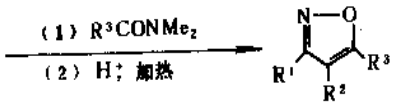
腈-*N*-氧化物与一个被双重活化的亚甲基化合物 (77) 反应，两个活化基团中至少有一个应为含羰基或氰基的取代基团，反应需在碱性条件下进行。由于取代基进入异噁唑环上一定的位置，因此提供了一个有用的合成方法[152~155]。

(2) [4+1] 型环化方法

(CCNO+C) 环合反应 1,4-二锂肟 (1,4-dilithio oximes) (78) 与酰胺如二甲基甲酰胺 (DMF)、或 $ArCONMe_2$ 缩合生成不对称取代的异噁唑类[156]。

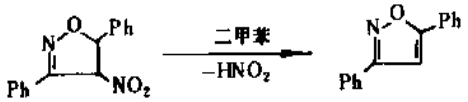


(78)



2-硝基苯乙酮肟与醛或酮在甲醇钠存在下生成 4-硝基异噁唑啉衍生物 (79)，(79) 在二甲苯中回流反应，生成异噁唑类化合物[157]。

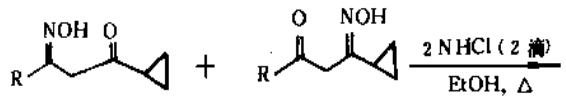




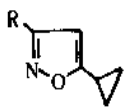
(79)

(3) [5+0] 型环化方法

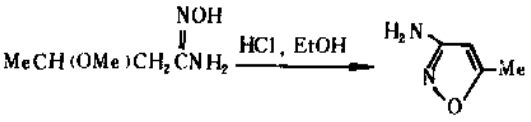
a. (CCCNO) 环合反应 当一种肟的混合物 (80) 和 (81)，在醇中与催化剂量的盐酸共热，只生成单一的异噁唑[158]。

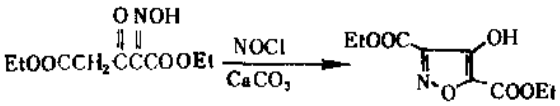


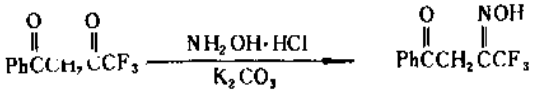
(80) (81)

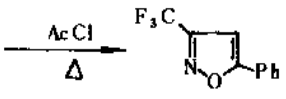


其它属于本类型的反应举例如下[59~162]

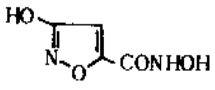




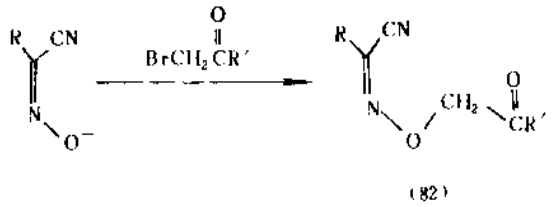




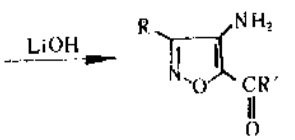




b. (CONCC) 环合反应　α-(酰基甲氧亚胺)腈(82)在氢氧化锂存在下进行环合反应，可用于其它方法不易得到的5-酰基-4-氨基异噁唑的合成[168]。



(82)



R = Ph、CN、$CONH_2$、CO_2Et

R′ = Ph、Me

此外，应用环转化反应合成异噁唑类化合物[161]，方法很多。但是，多数更具有理论上的意义。

2.2.　异噁唑啉

异噁唑啉即二氢异噁唑。理论上，异噁唑啉有三种异构体，即2-异噁唑啉(7)(4,5-二氢异噁唑)；3-异噁唑啉)(83)(2,5-二氢异噁唑)，[6569-19-3]；和4-异噁唑啉(84)(2,3-二氢异噁唑)。其中，2-异噁唑啉的化学研究较多。

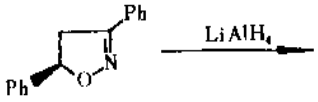
烷基取代的2-异噁唑啉通常为液体或低熔点的固体。环上引入苯基、羧基或亚胺基时，通常为固体。

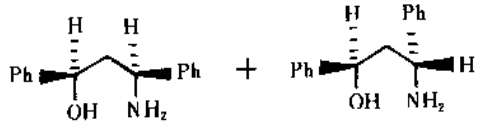


(83)　　(84)

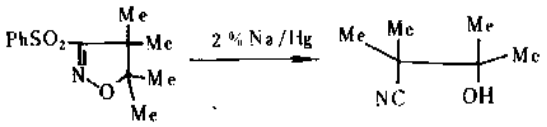
2-异噁唑啉环可以发生多种反应，例如还原、氧化、光解及对酸或碱的反应。

2-异噁唑啉被还原开环，应用不同的还原剂时，开环产物不同。用氢化铝锂还原[164~168]，根据反应条件不同，反应产物为氨基醇，氮丙啶或二者混合物。

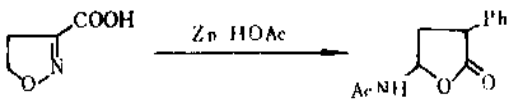




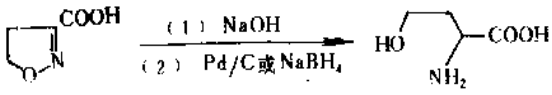
其它还原剂及其还原产物举例如下：



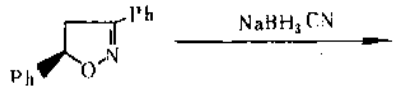
(见参考文献[169])

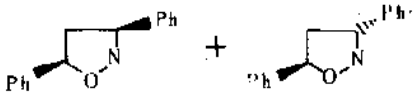


(见参考文献[170])



(见参考文献[171])



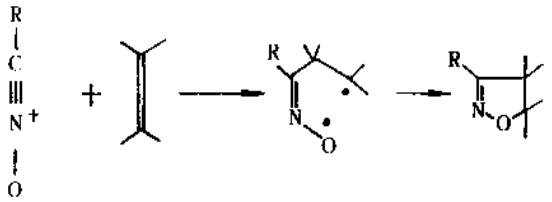


(见参考文献 [169])

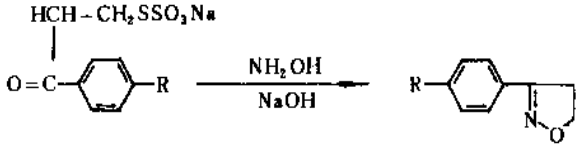
4 硝基-3,5-二苯基-2-异噁唑啉钾盐在缓和条件下被多种氧化剂例如 *N*-溴丁二酰亚胺 (NBS), SeO_2, $KMnO_4$, 2,3-二氯-5,6-二氰-1,4-苯醌(DDQ)等氧化生成异噁唑类[172]。如在较强的条件下氧化,产物为异噁唑及裂环产物氰醇[170]。

2-异噁唑啉光解反应,通常生成噁唑类和多种其它产物包括氨基醇、腈、及醛类等[173]。

2-异噁唑啉不能由异噁唑加氢制得。它的合成有二种主要方法。腈-*N*-氧化物与烯类的环合加成反应为常用方法。2-异噁唑啉类的合成多采用苯基腈和取代的苯基腈-*N*-氧化物[12,174~176],环合加成为自由基反应过程。



另一种合成方法为 α,β-不饱和酮与羟胺环合反应,这是一个复杂的反应。但是,很多报告表明,当反应在 α,β-不饱和酮羰基碳原子上进行反应[177~179]或羟胺与 α,β-不饱和酮前体[180,181](85)反应时,2-异噁唑啉是主要的或单一产物。(85)首先在碱性条件下转变成 α,β-不饱合酮,再与羟胺反应。



(85)

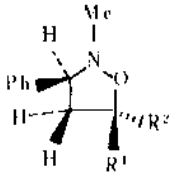
2.3. 异噁唑烷[13]

异噁唑烷即四氢异噁唑(8)为强碱性油状液体,沸点 70~80℃ (6.67kPa 即 50mmHg), pK_a 5.05,取代的异噁唑烷类化合物碱性则稍弱。

通常,烷氧基或硅氧基取代的异噁唑烷类化合物用酸处理时生成 2-异噁唑啉类化合物,其它的异噁唑烷类用酸处理时 N—O 键开裂,随后进一步降解。

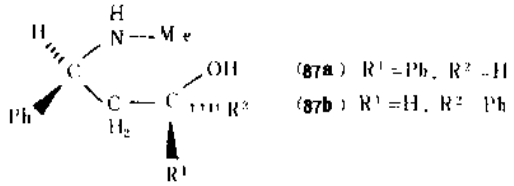
当用碱处理时,在非常缓和的条件下,异噁唑环不受影响。但是,在强碱性条件下,氮—氧键断裂并进一步降解。例如 3-苯甲酰-2-苯基异噁唑烷用强碱处理生成醛和酮亚胺[182]。

异噁唑烷类氢化还原时氮氧键断裂生成 3-氨基醇。由于反应过程中构型被保持,因此氢解反应常被用于研究异噁唑烷类的立体化学。例如非对映异构体的异噁唑烷类化合物(86a)和(86b)氢解时生成相应的赤型(erythro)(87a)和苏型(threo)(87b)氨基醇[183]。



(86a) R^1 = Ph, R^2 = H

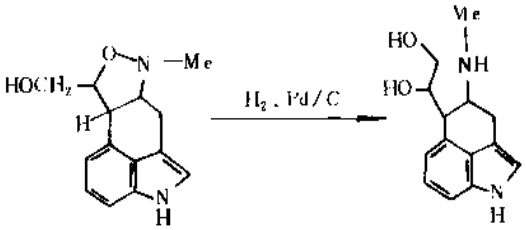
(86b) R^1 = H, R^2 = Ph



(87a) R^1 = Ph, R^2 = H

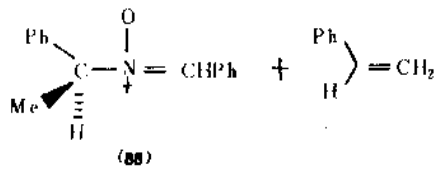
(87b) R^1 = H, R^2 = Ph

异噁唑烷的氢解反应为麦角生物碱合成中的一步重要反应[184]。

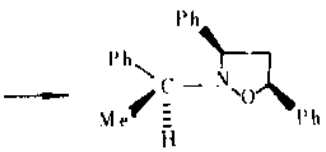


氧化、光解和热解反应均使异噁唑烷裂环。

异噁唑烷类最主要的合成方法是氮羰基类(88)(nitrones)与烯类化合物的环合加成,对这一反应的立体选择性等已进行了研究[13,185]。



(88)



2.4. 苯并异噁唑[14,15]

苯并异噁唑存在两种异构体,1,2-苯并异噁唑 (9)

(亦称 indoxazenes) 和 2,1-苯并异噁唑 (**10**) (亦称 anthranil)。

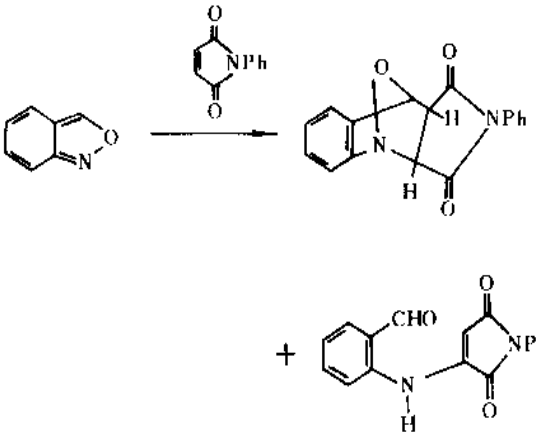
1,2-苯并异噁唑和 2,1-苯并异噁唑均为液体。沸点分别为84℃/11mmHg和94.4～94.5℃/11mmHg。它们的烷基取代物通常为液体,3-苯基取代物为固体。它们的紫外光谱[186～189],红外光谱,[189～191],^{1}H NMR[189,191,192],^{13}C NMR[111]以及质谱[112]均已有文献报道。

1,2-苯并异噁唑及 2,1-苯并异噁唑进行硝化反应,主要生成 5-硝基衍生物[193～195],而 6-氯或 6-甲氧-2,1-苯并异噁唑进行硝化反应时主要生成 7-硝基衍生物[196]。1,2-及 2,1-苯并异噁唑进行溴化反应时,主要生成 5-溴化物[197～199]。

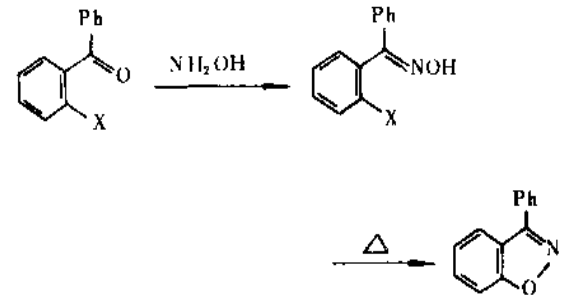
1,2-和 2,1-苯并异噁唑环在碱[196,200,201],还原剂[14,202,187],及光解条件下不稳定,易开环[203～206]。

1,2-苯并异噁唑在酸、碱、热、光解条件下可发生转环反应[14]。2,1-苯并异噁唑可通过转环反应生成吖啶酮类,2,1-苯并异噻唑类、喹啉类等[14]。

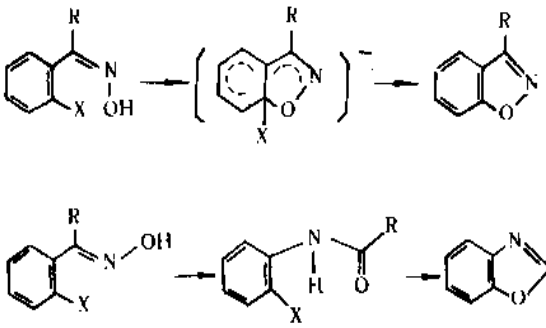
2,1-苯并异噁唑对亲双烯物具有双烯的性质,*N*-苯基顺丁烯二酰亚胺和 2,1-苯并异噁唑的 Diels-Alder 加成反应曾报告生成 endo-和 exo-混合物,后经证实为 exo-异构体和一种开环产物[207]。



1,2-苯并异噁唑类化合物的合成方法如 3-苯基-1,2-苯并异噁唑通常采用碱催化的邻卤二苯酮肟的闭环反应进行合成[4,208～210]。肟的构型很重要,Z式肟生成 1,2-苯并异噁唑为主要产物。而 E 式肟通常发生 Beckmann 重排[199]。然后环合或不发生环合反应。

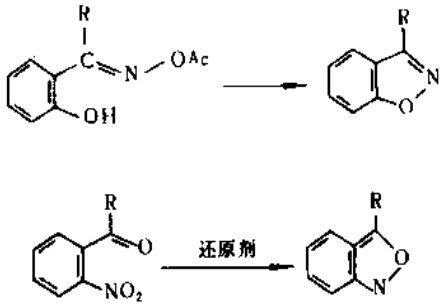


X = H, F, Cl

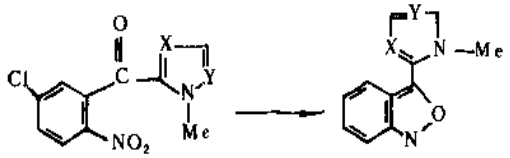


邻羟基苯酰肟的热分解也是合成 1,2-苯并异噁唑的有用的方法。按传统的方法,热分解是在沸乙酸酐或减压条件下进行。近年来改用碳酸钠在沸腾的三甘醇二甲醚中进行反应[211],或者在沸腾的无水吡啶中进行反应[212],邻羟基醛肟和酮肟醋酸酯的环合收率都近于定量。

2,1-苯并异噁唑通常可以由邻硝基酰基苯还原进行合成[213]。例如邻硝基苯甲酰咪唑 (**89a**) 和邻硝基苯甲



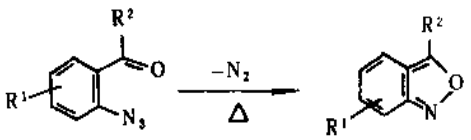
酰吡唑 (**89b**) 与亚磷酸三乙酯在乙醇中环合生成相应的 3 位杂环取代的 2,1-苯并异噁唑 (**90a**) 和 (**90b**)[214]。



(**89a**) X=N, Y=CH　(**90a**) X=N, Y=CH

(**89b**) X=CH, Y=N　(**90b**) X=CH, Y=N

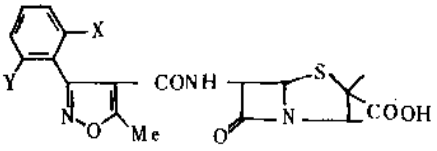
2,1-苯并异噁唑也可经 2-叠氮芳酮热解环合反应进行合成[14,215～218]。对 3 位有烷基或芳基取代的 2,1-苯并异噁唑可获好的收率。



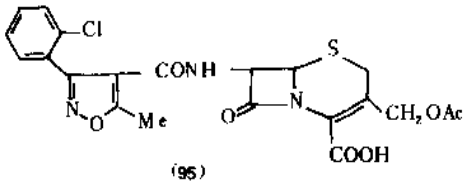
2.5. 应 用

2.5.1. 在药学方面

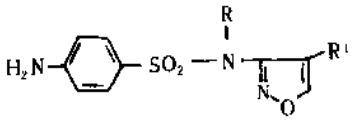
一些异噁唑类化合物用作临床使用的药物。例如属于半合成青霉素类的苯唑青霉素(91)[66-79-5](oxacillin),邻氯青霉素(92)[61-72-3](cloxacillin),双氯青霉素(93)[3116-76-5](dicloxacillin)和氟氯西林(94)[5250 39-5](floxacillin)。属于半合成头孢菌素类的有头孢噁唑(95)[36920-48-6](cefoxazole)(见抗生素)。属于磺胺类的抗菌药有磺胺甲噁唑(新诺明)(96)[723-46-6](sulfamethoxazole),磺胺异噁唑(97)[127-69-5](sulfisoxazole)和酪磺胺异噁唑(98)[80-74-0](acetylsulfisoxazole)(见磺胺类药)。属于消炎药的有伊索昔康(99)[34552-84-6](Isoxicam)。属于蛋白同化激素的达那唑(100)[17230-88-5](danazol)(见激素)。属于单胺氧化酶抑制剂类抗忧郁药的异卡波肼(101)[59-63-2](isocarboxazid)。



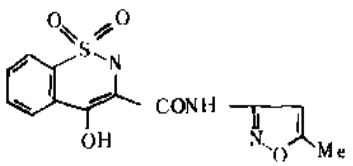
(91) X=Y=H
(92) X=H, Y=Cl
(93) X=Y=Cl
(94) X=F, Y=Cl



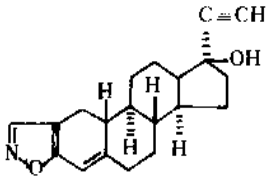
(95)



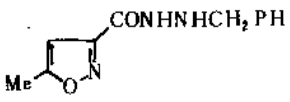
(96) R=R'=H
(97) R=H, R'=CH_3
(98) R=Ac, R'=CH_3



(99)

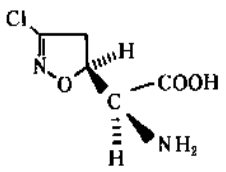


(100)



(101)

此外,异噁唑类化合物有多种生物活性,例如:肌肉松弛作用[220],消炎镇痛作用[221],降血脂作用[222,223],抗病毒作用[224],抗真菌作用[225~227],利尿作用[228],驱肠虫[229]等作用,Acivicin[219](102)及其4-羟基衍生物有抗癌作用,正在进行临床试验。1,2-苯并异噁唑类化合物有镇痛和抗高血压作用[230],抗癫痫作用[231]。



(102)

2.5.2. 在农业方面

异噁唑脲类[232],吡啶基异噁唑烷类[233],硝苯基异噁唑类[234,235],3-异噁唑烷酮类[236],异噁唑羧酸类[237]有除莠(草)作用。异噁唑烷酮类[238,239],3-羟基-5-甲基异噁唑类[240]有土壤杀真菌作用并对植物生长有调控作用。3-异噁唑啉酮类[234]和酰型异噁唑类[241]有刺激植物生长作用,1,2-苯并异噁唑类化合物用作农药或杀虫剂[242]。

2.5.3. 其 它

聚异噁唑类和聚异噁唑啉类已用为半导体[243]。某些2,1-苯并异噁唑类化合物用作热稳定的炸药[244]。

3. 对人体健康的影响

3-亚硝基噁唑[250],3-亚硝基噁唑烷[39884-52-1][245,246],2-甲基-3-亚硝基噁唑烷[504-76-7][245],5-甲基-3-亚硝基噁唑烷[35631-27-7][245],3-亚硝基-2-噁唑烷酮[38347-74-9][247],2-苯甲基酰肼-3-异噁唑羧酸[59-63-2][248](isocarboxazid)等有致癌作用。3-己基-2-噁唑烷酮[27372-18-5][249]有致突变作用。

参考文献

[1] Cornforth, J. W., in Elderfield, R. C. (ed.), "*Heterocyclic Compound*", vol. 5, p. 298, John Wiley & Sons, Inc.,

New York, 1957.
[2] Lakhan, R., Ternai, B., *Adv. Heterocycl. Chem.*, **17**, 99 (1974).
[3] Turchi, I. J., Dewar, M. J. S., *Chem. Rev.*, **75**, 389 (1975).
[4] Frump, J. A., *Chem. Rev.*, **71**, 483 (1971).
[5] Meyers, A. I., Mihelich, E. D., *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **15**, 270 (1976).
[6] Filler, R., *Adv. Heterocycl. Chem.*, **4**, 75 (1965).
[7] Filler, R., Rao, Y. S., *Adv. Heterocycl. Chem.*, **21**, 175 (1977).
[8] Bergmann, E. D., *Chem. Rev.*, **53**, 309 (1953).
[9] Grundmann, C., *Synthesis*, 344 (1970).
[10] Wakefield, B. J., Wright, D. I., *Adv. Heterocycle. Chem.*, **25**, 147 (1979).
[11] Kochetkov, N. K., Sokolof, S. D., *Adv. Heterocycle. Chem.*, **2**, 365 (1963).
[12] Quilico, A., *Chem. Heterocycle. Compd.*, **17**, 1 (1962).
[13] Takeuchi, Y., Furusaki, F., *Adv. Heterocycle. Chem.*, **21**, 207 (1977).
[14] Smalley, R. K., *Adv. Heterocycle. Chem.*, **29**, 1 (1981).
[15] Wunsch, K. H., Boulton, A. J., *Adv. Heterocycle. Chem.*, **8**, 277 (1967).
[16] Ambats, I., Marsh, R. E., *Acta. Crystallogr.*, **19**, 942 (1965).
[17] Brown, D. J., Grosh, P. B., *J. Chem. Soc.* (B), 270 (1969).
[18] Hiemstea, H. et al., *Can. J. Chem.*, **57**, 3168 (1979).
[19] Witanoski, M. et al., *Tetrahedron*, **28**, 637 (1972).
[20] Movshvich, D. Y. et al., *J. Org. Chem. USSR* (Engl. Transl.), **11**, 1737 (1975).
[21] Brdereck, H., et al., *Chem. Ber.*, **93**, 1389 (1960).
[22] Heublein, G., Agatha, G., *Tetrahedron*, **24**, 3379 (1968).
[23] Audier, H. E. et al., *Org. Mass. Spectrom.*, **11**, 1047 (1976).
[24] Gompper, R., Christmann, O., *Chem. Ber.*, **92**, 1944 (1959).
[25] Gompper, R., Effenberger, F., *Chem. Ber.*, **92**, 1928 (1959).
[26] Dziomko, V. M., Ivashchenko, A. V., *Zh. Org. Khim.*, **9**, 2191 (1973).
[27] Beyer, H. et al., *J. Prakt. Chem.*, **30**, 280 (1965).
[28] Theiling, G., *Chem. Ber.*, **86**, 96 (1953).
[29] Bredreck, H. et al., *Chem. ber.*, **93**, 723 (1960).
[30] JP 72-21434 (1972), Otsta, Y. (Sagami Chemical Research Center); CA, **77**, 101650 (1972).
[31] Boger, D. L., *Tetrahedron*, **39**, 2869 (1983).
[32] Harris, E. E. et al., *J. Org. Chem.*, **27**, 2705 (1962).
[33] FR 1500352 (1970), Colin, P. (UGILOR); *CA*, **72**, 31629 (1970).
[34] Grigg, R., Jackson, J. L., *J. Chem. Soc.*, C, 552 (1970).
[35] Jacobi, P. A. et al., *J. Org. Chem.*, **46**, 2065 (1981).
[36] Wasserman, H. H. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3073 (1967).
[37] Wasserman, H. H. et al., *Tetrahedron*, **37**, 4059 (1981).
[38] Dewar, M. J. S. et al., *Chem. Commun.*, 925 (1973).
[39] Dewar, M. J. S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6184 (1974).
[40] Hofle, G., Stegich, W., *Chem. Ber.*, **104**, 1408 (1971).
[41] US 3676453 (1972), Pines, S. H., Sletzinger, M. (Mark and Co., Inc.); *CA*, **77**, 101565 (1972).
[42] Maeda, M., Kojima, M., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1**, 239 (1977),.
[43] Potts, K. T., Marshall, J. L., *J. Org. Chem.*, **44**, 626 (1979).
[44] Ollis, W. D., Ramsden, C. A., *Adv. Heterocycl. Chem.*, **19**, 1 (1976).
[45] Padwa, A. et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 1945 (1973).
[46] Huisgen, R. et al., *Tetrahedron*, 649 (1966).
[47] Gotthardt, H., Huisgen, R., *Chem. Ber.*, **103**, 2625 (1970).
[48] Padwa, A. et al., *Ttetrahedron Lett.*, **21**, 3419 (1980).
[49] Huisgen, R. et al., *Chem. Ber.*, **103**, 2611 (1970).
[50] US 3285931 (1966), Huisgen, R. (Union Carbide Corp.); *CA*, **66**, 55380 (1967).
[51] Wiegand, E. E., Rathburn, D. W., *Synthesis*, 648 (1970).
[52] Daub, G. H. et al., *J. Org. Chem.*, **38**, 328 (1973).
[53] Wasserman, H. H., Vinick, F. J., *J. Org. Chem.*, **38**, 2047 (1973).
[54] Gompper, R., Christmann, O., *Chem. Ber.*, **92**, 1944 (1959).
[55] Najer, H. et al., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2052 (1960).
[56] Sharania, Yu. A., *Zh. Org. Khim.*, **16**, 2185 (1980).
[57] Schollkopf, U., *Pure Appl. Chem.*, **51**, 1347 (1979).
[58] Taylor, E. C., Turchi, I. J., *Chem. Rev.*, **79**, 181 (1979).
[59] Huisgen, R., *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **19**, 947 (1980).
[60] Viscontini, M., Raschig, H., *Helv. Chim. Acta.*, **42**, 570 (1959).
[61] Davis, M. et al., *J. Heterocycl. Chem*, **14**, 317 (1977).
[62] Ardashichi, N. et al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans*, **1**, 539 (1979).
[63] Meyers, A. I., *Acc. Chem. Rev.*, **111**, 375 (1978).
[64] Meyers, A. I., Knaus, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6508 (1974).
[65] Meyers, A. I., Slade, J., *J. Org. Chem.*, **45**, 2912 (1980).
[66] Meyers, A. I., Yamamoto, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4278 (1981).
[67] Lohmar, R., Steglich, W., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**, 450 (1978).
[68] Paukstelis, J. V., Hammaker, R. M., *Tetrahedron Lett.*, 3557 (1968).
[69] Dyen, M. E., Swern, D., *Chem. Rev.*, **67**, 197 (1967).
[70] Jouitteau, C. et al., *Tetrahedron Lett.*, **21**, 1719 (1980)
[71] Mile, G. et al., *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. Ser. B*, **274**, 532 (1972).
[72] Gordon, R. D., *Spectrosc. Lett.*, **11**, 607 (1978).
[73] Kamiya, M., *Chem. Pharm. Bull.*, **17**, 1815 (1969).
[74] Stefaniak, L., *Org. Magn. Reson.*, **11**, 385 (1978).
[75] De Jongh, D. C., Yhomson, M. L., *J. Org. Chem.*, **38**,

1356(1973).
[76] Maquestiau, A. et al., *Org. Mass. Spectrom.*, **9**, 149 (1974).
[77] Acheson, R. M., Elmore, N. F., *Adv. Heterocycl. Chem.*, **23**, 265(1978).
[78] Kawahara, N. et al., *Heterocycles*, **14**, 15(1980).
[79] Roussilhe, J. et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 380 (1982).
[80] EP-A 294307 (1988), Jarry, C. et al. (Societe Cortial); *CA*, **110**, 173254(1989).
[81] FR 2615190 (1988), Jarry, C. et al. (Societe Cortial); *CA*, **111**, 115211(1989).
[82] CS 240400 (1987), Steiner, B. et al.; *CA*, **110**, 135225 (1989).
[83] CS 247581 (1988), Steinar, B. et al. *CA*, **110**, 95211 (1989).
[84] EP-A 291244(1988), WAlsh, D. A. (Robins, A. H. Co., Inc.); *CA*, **110**, 154286 (1989).
[85] Gregory, W. A. et al., *J. Med. Chem.*, **32**(8), 1673 (1989).
[86] Brouillette, W. J. et al., *J. Med. Chem.*, **31**(11), 2218 (1988).
[87] EP-A 304109 (1989), Brinker, R. J. (Monsonto Co.); *CA*, **111**, 77993(1989).
[88] US 4824468(1989), Teach, E. G. (ICI Americas Inc.); *CA*, **111**, 19483(1989).
[89] EP-A 288867 (1988), Wollweber, H. et al. (Bayer A. G.); *CA*, **110**, 231264(1989).
[90] 张丽民、贺广彩、陈七, 核技术, **11**(12), 36(1988)。
[91] Yoshida, Y., Lipsky, S., *J. Phys. Chem.*, **92**(8), 2240 (1988).
[92] JP Kokai 88 227576 (1988), Muraki, K. et al. (Hamamatsu Photonics, K. K.); *CA*, **110**, 231616(1989).
[93] JP Kokai 87 156189 (1987), Eastman Kodak Co.; *CA*, **108**, 28433(1988).
[94] El-Sheikkh, M. I. et al., *J. Org. Chem.*, **46**, 3256(1981).
[95] US 4663121 (1987), Henson, E. R., Courtwright, J. G. (Dow Chemical Co.); *CA*, **107**, 119307(1987).
[96] BE 619755(1963), CIBA, Ltd.; *CA*, **58**, 12713(1963).
[97] DE-OS, 1109690(1958), Schlack, P., Koller, W. (Farbwerke Hoechst); *CA*, **56**, 8719(1962).
[98] DE-OS 926249(1955), Trosken, O. (Cassella Farbwerke Mainkur Akt.-Ges.); *CA*, **52**, 3867(1958).
[99] Rengneker, D. W., Shenoy, G. R., *Dyes. Pigm.*, **10**(1), 69(1988); *CA*, 110, 175135(1989).
[100] FR 2066252 (1971), Matsuo, M. et al. (Sumitomo Chemical Co., Ltd.); *CA*, **78**, 45070(1973).
[101] FR 1506629 (1967), CIBA Ltd.; *CA*, **70**, 38906(1969).
[102] BE 659424 (1965), Thompson, H. G., Bochner, M. B. (American Cyanamid Co.); *CA*, **64**, 2090(1966).
[103] DE OS 3706881(1988), Wingen, R. et al. (Hoechst, A. G.); *CA*, **110**, 125315(1989).
[104] DE-OS 3706880 (1988), Wingen, R. et al. (Hoechst, A. G.); *CA*, **110**, 95213(1989).
[105] DE OS 3638685 (1988), Winkler, P. P. et al. (Dow Chemical Co.); *CA*, **109**, 110657(1988).
[106] DE OS 3730414 (1989), Winkler, P. P. and Schmid, C. et al. (Consortium fur Elektrochemishe Industrie Gm bH); *CA*, **111**, 97502(1989).
[107] JP-Kokai 88-295573 (1988), Tamura, Y., Kamiyama, H. (Nippon Chemical Works Co., Ltd.); *CA*, **110**, 212808 (1989).
[108] JP-Kokai 86-181887 (1986), Shimamoto, K., Kimura, Y. (Nissha Printing Co., Ltd.); *CA*, **106**, 34233(1987).
[109] Stiefvater, O. L., *J. Chem. Phys.*, **63**, 2560(1975).
[110] Sokolov, S. D. et al., *Zh. Org. Khim.*, **6**, 2584(1970).
[111] Huisgen, R., Christl, M., *Angew. Chem.*, **79**, 471(1967).
[112] Kintzinger, J. P., Lehn, J. M., *Mol. Phys.*, **14**, 133(1968).
[113] Fung, B. M., Gerace, M. J., *J. Chem. Phys.*, **53**, 1171 (1970).
[114] Gainer, J. et al., *Org. Magn. Reson.*, **8**, 226(1976).
[115] Tori, K., Nakagawa, T., *J. Phys. Chem.*, **68**, 3163(1964).
[116] Spiteller, G., *Phys. Methods Heterocycl. Chem.*, **3**, 223(1971).
[117] Martinez, R., Cortes, E., *J. Heterocycl. Chem.*, **17**, 585 (1980).
[118] Yamanaka, H. et al., *Heterocycles*, **7**, 51(1977).
[119] Bertini, V. et al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1, 570 (1976).
[120] McGregor, D. N. et al., *Tetrahedron*, **25**, 389(1969).
[121] Akhrem, A. A. et al., *Tetrahedron Lett.*, 3983(1976).
[122] Auricchio, S. et al., *Tetrahedron Lett.*, 2793(1974).
[123] Stevens, R. V., *Tetrahedron*, **32**, 1599(1976).
[124] Stevens, R. V. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 6313(1976).
[125] Shaw, G., Sogowdz, G., *J. Chem. Soc.*, 665(1954).
[126] Stork, G. et al., *J. Org. Chem.*, **36**, 2784(1971).
[127] Buchi, G., Vederas, J. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 9128 (1972).
[128] Demonno, A. et al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2**, 1161 (1977).
[129] Scholikopf, U., Hoppe, I., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **14**, 765(1975).
[130] Woodward, R. B., Olofson, R. A., *Tetrahedron*, Suppl. 7, 415(1966).
[131] Woodward, R. B. et al., *Tetrahedron*, Suppl. **8**, 321(1966).
[132] Olofson, R. A., Marino, Y. L., *Tetrahedron*, **26**, 1779 (1970).
[133] Woodward, R. B., Woodman, D. J., *J. Org. Chem.*, **34**, 2742(1969).
[134] Woodward, R. B., Woodman, D. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1371(1968).

[135] Shepard, K. L. et al., *J. Heterocycl. Chem.*, **13**, 1219(1976).
[136] Ruccia, M., Vivona, N., Spinelli, D., *Adv. Heterocycl. Chem.*, **29**, 141(1981).
[137] Vivona, N., Cusmano, G., Macaluso, G., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1**, 1616(1977).
[138] Quilico, A., in Wiley, R. H. (ed.), "Five-and Six-Membered Compounds With Oxygen and Nitrogen", p. 1, Wiley Interscience, New York, 1962.
[139] Doorenbos, N. J., *J. Org. Chem.*, **31**, 3193(1966).
[140] Elnagdi, M. H. et al., *J. Org. Chem.*, **40**, 2604(1975).
[141] Lin, Y-i, Lang, Jr. S. A., *J. Heterocycl. Chem.*, **14**, 317 (1977).
[142] Jones, R. G., Whitehead, C. W., *J. Org. Chem.*, **20**, 1342 (1975).
[143] Pochat, F., *Tetrahedron Lett.*, **21**, 3755(1980).
[144] Johnston, K. M., Shotter, R. G., *J. Chem. Soc.*, (C), 1774(1968).
[145] Iwai, I., Nakamura, N., *Chem. Pharm. Bull.*, **14**, 1277 (1966).
[146] Shvekhgeimer, G. A. et al., *Synthesis*, 612(1976).
[147] L'abbe, G., Mathys, G., *J. Org. Chem.*, **39**, 1221(1974).
[148] Caramella, P., Cereda, E., *Synthesis*, 433(1971).
[149] Cosaro, A. et al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1**, 2154 (1977).
[150] Balthazor, T. M., Flores, R. A., *J. Org. Chem.*, **45**, 529 (1980).
[151] Croce, P. D., Pocar, D., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1**, 619 (1976).
[152] Piaz, V. D. et al., *Synthesis*, 164(1975).
[153] Bravo, P., Ponti, P. P., *J. Heterocycl. Chem.*, **10**, 669 (1973).
[154] Shevchuk, M. I., *Zh. Org. Khim.*, **14**, 2003(1978).
[155] Junek, H. et al., *Chem. Ber.*, **113**, 1195(1980).
[156] Berber, G. N., Olofson, R. A., *J. Org. Chem.*, **43**, 3015 (1978).
[157] Shvekhgeimer, G. A., Baranski, A., Grzegozek, M., *Synthesis*, 612(1976).
[158] Crawley, L. S., Fanshawe, W. J., *J. Heterocycl. Chem.*, **14**, 531(1977).
[159] US 4225721(1977), Sogo Pharm. KK.
[160] Silverman, R. B., *J. Heterocycl. Chem.*, **15**, 1519(1978).
[161] Carr, J. B. et al., *J. Med. Chem.*, **20**, 934(1977).
[162] Hines, J. W., Jr., Stammer, C. H., *J. Med. Chem.*, **20**, 965(1977).
[163] Gewald, K. et al., *Liebigs Ann. Chem.*, 1623(1980).
[164] Jaeger, V., Buss, V., *Liebigs Ann. Chem.*, 101(1980).
[165] Jaeger, V. et al., *Liebigs Ann. Chem.*, 122(1980).
[166] Jaeger, V. et al., *Tetrahedron Lett.*, 3133(1978).
[167] Kotera, K. et al., *Tetrahedron*, **26**, 539(1970).
[168] Kotera, K. et al., *Tetrahedron Lett.*, 5759(1968).
[169] Wade, P. A., Hinney, H. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1319(1979).
[170] King, G. S. et al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1**, 437 (1972).
[171] Drefahl, G., Hoerhold, H. H., *Chem. Ber.*, **97**, 159(1964).
[172] Khisamutdinov, G. Kh. et al., *Zh. Org. Khim.*, **15**, 2436 (1977); *CA*, **92**, 110903(1980).
[173] Ito, Y., Matsuura, T., *Tetrahedron*, **31**, 1373(1975).
[174] Bianchi, G. et al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1**, 2222 (1977).
[175] Demicheli, G. et al., *Tetrahedron*, **30**, 3765(1974).
[176] Zecchi, G., *J. Org Chem.*, **44**, 2796(1979).
[177] Roeder, E., Pigulla, J., *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)*, **311**, 817(1978).
[178] El-Maghrby, M. A., Abbady, M. A., *Indian J. Chem. Sect. B*, **16**, 57(1978).
[179] Kurihara, T. et al., *J. Heterocycl. Chem.*, **14**, 523(1977).
[180] Furukawa, M. et al., *Chem. Phar. Bull.*, **22**, 1990(1974).
[181] Joshi, K. C., Jaukar, A. K., *J. Indian Chem. Soc.*, **42**, 733(1965).
[182] Jouela, M. et al., *Tetrahedron*, **30**, 1121(1974).
[183] Huisgen, R. et al., *Chem. Ber.*, **101**, 2548(1968).
[184] Kozikowski, A. P., Ishida, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4265(1980).
[185] Belzecki, C., Panfil, I., *J. Org. Chem.*, **44**, 1212(1979).
[186] Kemp, D. S., Paul, K. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 7305 (1975).
[187] Boshagen, H., *Chem. Ber.*, **100**, 954(1967).
[188] Stonebraker, P. M., *Diss. Abstr. Int. B*, **34**, 1434(1973); *CA*, **79**, 145582(1973).
[189] Olofson, R. A. et al., *J. Org. Chem.*, **93**, 1543(1971).
[190] Miele, G. et al., *J. Raman. Spectrosc.*, **9**, 339(1980).
[191] Sheads, R. E., Ph. D. Thesis, Univ. of Maryland, 1973; *Diss. Abstr. INt. B*, **35**, 147(1974).
[192] Rondeau, R. E. et al., *J. Heterocycl. Chem.*, **9**, 427(1972).
[193] Boulton, A. J., Tsoungeas, T. G., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 421(1980).
[194] Thakar, K. A., Bhawal, B. M., *Indian J. Chem. Sect. B*, **15**, 1061(1977).
[195] Wunsch, K. H. et al., *Chem. Commun.*, 408(1965).
[196] Malasubrahmanyam, et al., *J. Org. Chem.*, **42**, 897(1977).
[197] Thakar, K. A. et al., *Indian J. Chem.* Sect. B, **18**, 371 (1979).
[198] Altaf ur-Rahman, M., Boulton, A. J., *Tetrahedron*, suppl. **7**, 49(1966).
[199] Wunsch, Boulton, A. J., *Adv. Heterocycl. Chem.*, **8**, 277 (1967).
[200] Casey, M. L., Kemp, D. S., Paul, K. G., Cox, D. D., *J. Org. Chem.*, **38**, 2294(1973).
[201] Kemp, D. S., Casey, M. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6670

(1973).
[202] Casini, G. et al., *J. Heterocycl. Chem.*, **6**, 279(1969).
[203] Heinzelmann, W., Marky, M., *Helv. Chim. Acta*, **57**, 376 (1974).
[204] Doppler, T. et al., *Helv. Chim. Acta*, **62**, 304(1979).
[205] Doppler, T. et al., *Helv. Chim. Acta*, **62**, 271(1979).
[206] Giovannini, E. et al., *Helv. Chim. Acta*, **54**, 2111(1971).
[207] Taylor, E. C. et al., *J. Org. Chem.*, **32**, 1899(1967).
[208] Jacquier, R. et al., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2672(1970).
[209] Tidwell, R. R. et al., *J. Med. Chem.*, **21**, 613(1978).
[210] Laforest, J., Thuillier, G., *J. Heterocycl. Chem.*, **14**, 793 (1977).
[211] Saunders, J. C., Willamson, W. R. N., *J. Med. Chem.*, **22**, 1554(1979).
[212] Thaker, K. A. et al., *Indian J. Chem.*, **15B**, 1058(1977).
[213] Cadogan, J. I. G. et al., *J. Chem. Soc.*, C, 2441(1970).
[214] Ning, R. Y. et al., *J. Org. Chem.*, **42**, 1791(1977).
[215] Dyall, L. K., *Aust. J. Chem.*, **30**, 2669(1977).
[216] Smalley, R. K. et al., *Tetrahedron Lett.*, 2309(1978).
[217] Ardakani, Smalley, R. K., *Tetrahedron Lett.*, 4679(1979).
[218] Hall, J. H. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4952(1972).
[219] Tso, J. Y. et al., *J. Biol. Chem.*, **25**, 6734(1980).
[220] Tatee, T. et al., *Chem. Pharm. Bull.*, **34**(4), 1643(1986).
[221] DE 2854438, DE 2854439(1980), Kaemmerer, F. J., Schleyerbach, R. (Hoechst, A. G.); *CA*, **93**, 239393; **93**, 239392(1980).
[222] US 4032644(1977), Nadelson, J. (Sandoz-Wander, Inc.); *CA*, **87**, 102314(1977).
[223] JP-Kokai 79-66685(1979), Aonna, K. et al. (Taiho Yakuhin Kogyo K. K.); *CA*, **91**, 193292(1979).
[224] EP-A 207454 (1987), Diana, G. D., Carabatea, P. M. (Sterling Drug Inc.); *CA*, **106**, 138429(1987).
[225] Mullen, G. B. et al., *J. Pharm. Sci.*, 77(12), 1050(1988).
[226] US 4723021, 4727156, 4777262, 4777263, 4777264, 4785117(1988), Georgiev, V. S., Mullen, G. B. (Pennwalt Cop.); *CA*, **108**, 204618; **108**, 167476; **110**, 75508; **110**, 75507; **110**, 75509; **110**, 95242(1988).
[227] Mullen, G. B. et al., *Chemotherapy* (Basel), **35**(1), 39 (1989).
[228] JP-Kokai 75 95272 (1975), Ito, N., Saijo, S. (Tanabe Seiyaku Co., Ltd.); *CA*, **84**, 105567(1976).
[229] Carr, J. B. et al., *J. Med. Chem.*, **20**, 934(1977).
[230] EP-A 299349(1989), Davis, L. (Hoechst-Roussel Pharmaceutical Inc.); *CA*, **111**, 23500(1989).
[231] EP-A 198921 (1989), Bowman, R. M. (Ciba-Geigy, A. G.); *CA*, **111**, 77992(1989).
[232] JP-Kokai 79-4677(1979), Sumimoto, S. et al. (Shionogi and Co., Ltd.); *CA*, **91**, 140834(1979).
[233] DE-OS 2639189(1977), Boyce C. B. C., Webb, S. B. (Shell Internationale Research Meatscheppij B. V.); *CA*, **87**, 23258(1977).
[234] JP-Kokai 79-52074(1979), Tomita, K., Mizugai, M. (Sankyo Co., Ltd.); *CA*, **92**, 41921(1980).
[235] GB 2201672 (1988), Munro, D., Bit, R. A. (Shell International Research Maatschappij B. V.); *CA*, **111**, 39355(1989).
[236] JP-Kokai 88 130566(1988), Seki, E. et al. (Daikin Industries, Ltd.); *CA*, **109**, 95217(1989).
[237] US 4187099(1980), Franz, J. E., Howe, R. K. (Monsanto Co.); *CA*, **92**, 175775(1980).
[238] Khalil, Z. H. et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**(4), 1345 (1988).
[239] US 4826527(1989), Chang, J. H., Baum, J. S. (FMC Corp.); *CA*, **111**, 169386(1989).
[240] DE OS 2900708(1979), Nakagawa, T. et al. (Nippon Kakyakku Co., Ltd.); *CA*, **91**, 152741(1979).
[241] JP-Kokai 79-01314(1979), Kano, H. et al. (Shionogi and Co., Ltd.); *CA*, **91**, 74591(1979).
[242] DE OS 204691(1972), Lorenz, W. et al. (Farbenfabriken Bayer A. G.); *CA*, **77**, 34483(1972).
[243] Hong, S. J., *Hwahak Hoeji*, 11404(1973); *CA*, **81**, 7293 (1974).
[244] Baranski, A. et al., *Pol. J. Chem.*, **54**, 23(1980); *CA*, **93**, 95165(1980).
[245] Lijinsky, W., Reuber, M. D., *Carcinogenesis*(*London*), **3**, 911 (1982); *CA*, **97**, 210106(1982).
[246] Lijinsky, W. et al., *Carcinogenesis*(*London*), **5**, 875(1984); *CA*, **101**, 145664(1984).
[247] Lijinsky, W., *J. Cancer REs. Clin. Oncol.*, **108**, 46(1984); *CA*, **102**, 91163(1985).
[248] Brambilla, G. et al., *J. Toxicol. Environ. Health*, **9**, 287 (1982); *CA*, **96**, 174266(1982).
[249] Sauers, L. J. et al., "Report 1981", "LAIR-98"; "Order No. AD-A103138", 28pp., Avail NTIS From Gor. Rep. Announce. Index(U. S.)1981, 81, 5307; *CA*, **96**, 81091 (1982).
[250] 戴乾圃, 环境化学, **6**(6), 1(1987)。

基本参考文献

1. Katritzky, A. R., Ress, C. W., "Comprehensive Heterocyclic Chemistry", vol. 6., pp. 1～130, pp. 177～233, Pergamon Press, London, 1984.

en

蒽 Anthracene 见稠环芳烃。

enkun jiqi yanshengwu

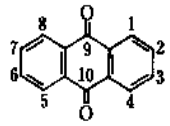
蒽醌及其衍生物　Anthraquinone and Its Derivatives

史英杰　化学工业部沈阳化工研究院

1. **蒽醌** …… 826
1.1. 物理性质 …… 826
1.2. 化学性质 …… 826
1.3. 制法 …… 827
1.3.1. 蒽氧化法 …… 827
1.3.2. 萘醌法 …… 827
1.3.3. 苯二甲酸酐法 …… 828
1.3.4. 苯乙烯法 …… 830
1.3.5. 其它方法 …… 831
1.4. 经济概况 …… 831
1.5. 规格与分析方法 …… 832
1.6. 防护与安全 …… 832
1.7. 用途 …… 832
2. **蒽醌衍生物** …… 832
2.1. 烷基蒽醌 …… 833
2.1.1. 物理性质 …… 833
2.1.2. 化学性质 …… 833
2.1.3. 制法 …… 833
2.1.4. 用途 …… 833
2.2. 蒽醌磺酸 …… 834
2.2.1. 物理性质 …… 834
2.2.2. 化学性质 …… 834
2.2.3. 制法 …… 834
2.2.4. 用途 …… 837
2.3. 卤代蒽醌 …… 837
2.3.1. 物理性质 …… 837
2.3.2. 化学性质 …… 838
2.3.3. 制法 …… 839
2.3.4. 用途 …… 842
2.4. 硝基蒽醌 …… 842
2.4.1. 物理性质 …… 842
2.4.2. 化学性质 …… 842
2.4.3. 制法 …… 843
2.4.4. 用途 …… 846
2.5. 氨基蒽醌 …… 846
2.5.1. 物理性质 …… 847
2.5.2. 化学性质 …… 847
2.5.3. 制法 …… 849
2.5.4. 用途 …… 854
2.6. 羟基蒽醌 …… 854
2.6.1. 物理性质 …… 854
2.6.2. 化学性质 …… 855
2.6.3. 制法 …… 857
2.6.4. 用途 …… 862
2.7. 二蒽醌基亚胺 …… 862
2.7.1. 物理性质 …… 862
2.7.2. 化学性质 …… 862
2.7.3. 制法 …… 862
2.7.4. 用途 …… 863
2.8. 蒽醌羧酸及其衍生物 …… 863
2.8.1. 物理性质 …… 863
2.8.2. 化学性质 …… 863
2.8.3. 制法 …… 863
2.8.4. 用途 …… 864
2.9. 苯绕蒽酮及其衍生物 …… 864
2.9.1. 物理性质 …… 864
2.9.2. 化学性质 …… 864
2.9.3. 制法 …… 865
2.9.4. 用途 …… 867
2.10. 其它蒽醌及蒽酮衍生物 …… 867
2.10.1. 杂环系蒽醌衍生物 …… 867
2.10.2. 杂环系蒽酮衍生物 …… 870
参考文献 …… 874

1. 蒽 醌

蒽醌 [84-65-1]，$C_{14}H_8O_2$，分子量 208.2，其结构式及定位如 (1)。



(1)

蒽醌[1~9]是构成蒽醌型染料的母体，是分散染料、活性染料、还原染料以及酸性染料的基础原料。

尽管自然界没有天然的蒽醌存在，但却有它的衍生物茜素。

早在 1835 年就发现了人工合成蒽醌，是由 Laurent 首先用硝酸氧化蒽的方法制得的。但当时并未引起足够的重视。只是在 1868 年，经 Graebe 和 Liebermann 由茜素制备了蒽，并且又由蒽醌制得了茜素以后才得到了承认，并确认了这一重要染料合成路线。自此以后，随着科技的不断发展，相继发现并发展了新的媒介染料、酸性染料、还原染料和分散染料等。1950 年后发展了蒽醌活性染料。

染料品种及类别的不断增加促进了蒽醌需求量的不断增加，导致蒽醌原料供应短缺。70 年代以来，蒽醌的工业化学经历了一场世界性变革，着眼于开辟新的路线，满足蒽醌需求，因而出现了用萘或苯乙烯等为起始原料的新合成方法。与此同时，蒽醌衍生物合成单元也相应发生了很大变化。传统的汞催化磺化、氨化制氨基蒽醌的方法部分为硝化法、还原法所取代。

1977 年后发现蒽醌在木材碱法制纸浆中有很好的催化漂白作用，从而使蒽醌的潜在需求量进一步扩大。据估计，全世界每年蒽醌需求量近 30kt 左右[6]。

1.1. 物理性质

蒽醌为片状亮黄至淡黄色结晶。在硫酸中重新沉淀后分成细的结晶。一般是无色颗粒状结构。熔点 287℃，沸点 377℃。在工业产品中常含有痕量杂质使其颜色发暗。

其紫外光谱有 4 条谱带：251nm (ε_{max}54000)，279nm (ε_{max}17600)，321nm (ε_{max}4800) 和 377nm (ε_{max}110)。和蒽的溶液不同，大多数的蒽醌溶液不显示荧光。因其具有较高的对称性，只有很少红外谱带(特性谱带为 $\nu_{C=O}$=1680cm^{-1})。

蒽醌易升华而不分解，故常用升华法精制蒽醌或其衍生物。

蒽醌不溶于水(在 50℃下，溶解度为 0.006g/L)，在室温下，几乎不溶或微溶于有机溶剂中。在有机溶剂中的溶解度随温度的升高而升高(在 18℃时，每 100g 乙醇中溶 0.05g，而在 78℃时为 2.25g；在 15℃时，每 100g 甲苯中溶 0.19g，而在 100℃时，为 2.56g)。蒽醌常用高沸点有机溶剂如吡啶、苯胺、硝基苯、甲酰胺或二甲基甲酰胺等极性溶剂重结晶，精制。

蒽醌在 90%的硫酸中为黄到橙色。在发烟硫酸 (含 20%SO_3) 中为红色。可采取用水稀释的办法由这些溶液中析出分散很细的蒽醌。在硫酸中的溶解度，随硫酸浓度的提高而增大。在氢氟酸中与之相似。而在 100%的磷酸中其溶解度较小。

蒽醌和空气易形成爆炸性粉尘，因此在车间要保持良好通风。

1.2. 化学性质

蒽醌的热稳定性极高，仅在强烈条件下同氧化剂作用才能引起化学反应。例如，与苛性碱和氯酸钠碱熔，可将蒽醌转化成茜素。在硼酸、过硫酸盐或偏砷酸存在下，通常在 200℃以上用浓硫酸处理蒽醌，可使其转化成茜素、靛茜、蒽绛酚以及红紫素等。

还可在低温下用发烟硫酸进行氧化。这主要取决于发烟硫酸中的三氧化硫含量。在一般情况下，浓硝酸不能使蒽醌氧化，而是发生硝化。蒽醌和纯硝酸混合到一定配比时，有爆炸危险。中国 70 年代已发生过这类爆炸事故。

蒽醌具有可还原性，用普通还原剂或在催化剂存在下，可用氢气还原。

蒽醌-蒽氢醌平衡标准电位(在乙醇-盐酸溶液中)为 0.155V。

在碱性溶液中，用连二亚硫酸钠还原蒽醌得血红色的蒽氢醌钠盐；它在酸性溶液中重排为它的互变体蒽酚酮 (9-酮基-10-羟基-9,10-二氢醌)。

选择反应条件，使还原限制在外部两个环上，得到 1,2,3,4-四氢蒽醌或八氢蒽醌。蒽醌和普通酮试剂反应很困难或根本不发生反应。

蒽醌与锌和氢氧化钠反应，发生二聚反应，得二蒽酚。

蒽醌和甘油、铁粉及硫酸一起加热时，在 1 位和 9 位发生缩合反应，得重要产品苯绕蒽酮。

在发烟硫酸中，蒽醌分步进行卤化。进行的情况与其摩尔比有关。但反应主要是在 α 位。将蒽醌和五氯化锑或者和相似的放氯试剂加热，得一氯或全氯蒽醌产品。

硫酸或发烟硫酸能使蒽醌磺化和/或羟基化。用浓硫酸时，在 200℃以上才发生磺化，而用 20~45%的发烟硫酸时，只须在 140~160℃便可。主要反应产物是 2-蒽醌磺酸，2,6-蒽醌二磺酸和 2,7-蒽醌二磺酸。然而在汞存在下，磺化只发生在 α 位。得 1-蒽醌磺酸，1,5-蒽醌二磺酸和 1,8-蒽醌二磺酸。

蒽醌硝化需要强烈的反应条件，主要得 α-硝基蒽醌并带有 10～20%的 β-硝基蒽醌和 α，β-二硝基蒽醌。既有一硝化，也有二硝化，得到的是混合硝化产品。进一步处理后可分出 1-硝基蒽醌，1,5-二硝基蒽醌和 1,8-二硝基蒽醌。蒽醌不发生三硝化反应。

1-硝基蒽醌可在混酸（H_2SO_4-HNO_3）中，用过量近于 30mol 的 94～98%的硝酸，或者在氯化脂肪烃中，用化学计算量的混酸，由蒽醌硝化而得。粗品 1-硝基蒽醌可用重结晶的方法精制，如需要，还可用蒸馏的方法精制。也可以加工成 1-氨基蒽醌粗品后，再用蒸馏方法精制。

1,5-二硝基蒽醌和 1,8-二硝基蒽醌是在过量的接近无水的混酸中，用彻底硝化蒽醌的方法实现。纯 1,5-二硝基蒽醌和 1,8-二硝基蒽醌是从硝基苯中将粗品二硝基蒽醌用重结晶的方法精制而得。

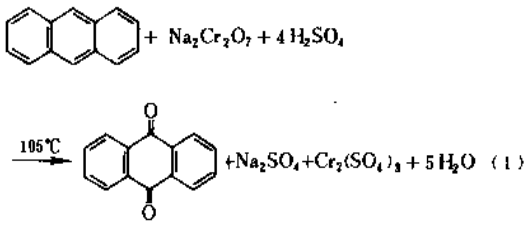
1.3. 制　法

蒽醌的制造方法，基本上可以分成两种类型，4 种方法。一类是以蒽作原料的液相氧化法和气相空气氧化法；另一类是通过核合成，即利用萘醌、苯醌和苯二甲酸酐合成蒽醌的方法，以萘、甲苯和二甲苯作原料。

估计近 85%的蒽醌来源于蒽氧化法。但 70 年代中期以来，蒽的产量连续下降，供应明显短缺。因此依靠萘或甲苯等加工工艺变得十分必要。

1.3.1. 蒽氧化法

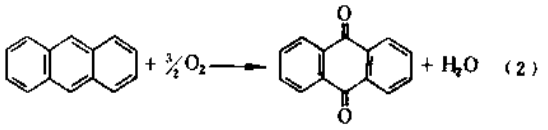
（1）铬酸法　由煤焦油提供的蒽制造蒽醌，可在 48%的硫酸中，用铬酸氧化的方法进行。该方法具有竞争性，所提供的硫酸铬可用作鞣革剂。反应要求的蒽的纯度为≥94%，由煤焦油来的粗蒽必须用重结晶法精制。这种结合生产鞣革剂的工艺，实际上是不消耗氧化剂的。生产工艺采用间歇式，其化学反应见式（1）。



其操作程序如下[107]：于一个容积为 30000L 的混合釜中加入 2600kg 粉碎成细粉的 94～95%精蒽，加 9000kg 水进行打浆，并加润湿剂。为便于氧化，分批交替地加浓度 48%的硫酸和 20%的重铬酸钠溶液在 50～60℃开始反应，温度升到 100～105℃时，绝不允许再提高温度。用规律性加料法来控制温度，否则会剧烈起泡。48%硫酸的总用量为 10200kg，20%的重铬酸钠溶液用量为 23500kg。反应结束时，氧化剂应少许过量，将其用亚硫酸氢盐还原。氧化时间为 30～36h。

在搅拌下将反应混合物立即通过吸滤器过滤，洗涤，再用水悬浮打浆后进箱式离心机过滤。得约 30000kg 粗品。收率为 95%。将粗品从硝基苯中重结晶，蒸发后，得 99%纯度的成品。

（2）气相法　用空气于气相下氧化蒽的工艺，最早是在 1916 年由 Wolf 介绍的[6]。所用催化剂类似于萘或邻二甲苯氧化制苯二甲酸酐所用的钒化合物。主要是钒酸铁或含有低于化学计算量碱金属或碱土金属离子的钒酸。对原料蒽的要求与铬酸氧化法相同。化学反应见式（2）。



在反应中，蒽近于定量地转化成蒽醌。主要副产品是少量的苯二甲酸酐，易于分离。这种工艺的优点是可以得到 99%纯度的蒽醌，无需精制便可进一步转化成其它化合物。

操作程序如下[111]：在 325℃下，将气化的蒽和过热的空气-水蒸气混合，并将此气流小心地和较多的空气混合（有爆炸危险），从催化炉的底部导入。该催化炉中分层堆放了 1400L 催化剂，温度是通过各层的加压循环水管来控制的。在催化炉较低的部分发生反应，要冷却到 390℃；而在炉的上部则加热到 339℃。以钒酸铁组成的催化剂由钒酸铵和氯化铁制备而得。空气流速为 2150m^3/h，而每立方米中含 20g 94%的蒽。气体离开催化炉后，先通过一个热交换器，再通过冷却塔、冷却箱和粉尘过滤器。生产的蒽醌平均纯度为 99.6%。

钒酸铁催化剂的制备程序如下：将 2.4kg 的氧化铁红与 120g 硫酸钾加在 9.1L 30%的盐酸和 9.6L 的水中，加热使其溶解。将此溶液和由 30.1kg 钒酸铵和 600L 水在 60℃配制的溶液混合。将所得的混合溶液用氨调整呈碱性，并将水分蒸发，一直到开始有沉淀为止。将富集的钒酸铁溶液浸在浮石上，在可加热的球磨机中于 110～130℃蒸发。于 330～350℃将此催化剂焙烧。催化剂应是黄棕色，而非深棕色。

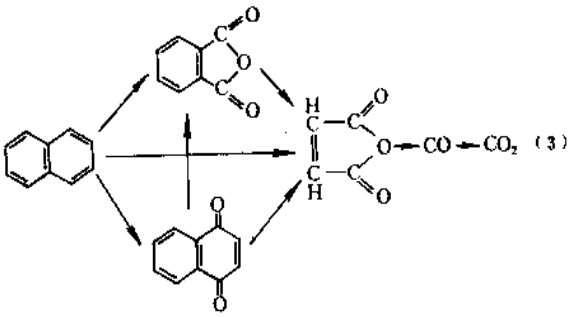
使用一段时间后，催化剂的活性可能会下降而导致蒽醌的收率降低，苯二甲酸酐的收率上升。为保持催化剂稳定的活性，或者重新使其活化，往氧化时通入的空气里加入少量的氨；或者将废催化剂用稀碱液洗涤处理均可。

1.3.2. 萘醌法

萘醌法[5]这种新工艺是最先由美国氰氨公司（American Cyanamid Co.）试探，后来在日本由川崎化成工业公司，在欧洲由拜耳公司（Bayer AG）进行了开发。合成蒽

醌分成3个步骤：先用空气于气相中将萘氧化，制成萘醌，再将丁二烯与制得的萘醌进行 Diels-Alder 反应，然后将生成的四氢蒽醌氧化脱氢，便得蒽醌。在这种萘氧化工艺中，产生大量的副产苯二甲酸酐，须综合利用。

经川崎化成发展的萘醌法即由3步组成。第一步是将萘在五氧化二钒催化剂上，在气相中用空气氧化，产生比较不稳定的萘醌，同时产生大量的苯二甲酸酐。这是由萘氧化反应动力学决定的。其间关系如式(3)[12]。

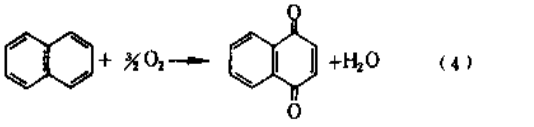


(3)

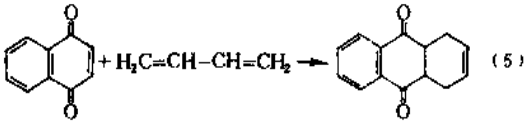
将上述热的反应混合物在一气体冷却器中预冷后再骤冷，并在洗涤塔中用水洗涤。将所得带有苯二甲酸酐(或邻苯二甲酸)的萘醌混合物悬浮在水中，用一种芳烃溶剂，如二甲苯或四氢蒽醌萃取萘醌，将其从苯二甲酸液中分出。少量的酸性残留物，小心地用稀碱除去。

第二步是将萘醌和丁二烯进行 Diels-Alder 反应，得1,4,4a,10a-四氢蒽醌。将该 Diels-Alder 反应产物用液碱，以萃取的方法由未反应的萘醌中分出，并将其转化为水溶性碱金属盐。有机相中未反应的萘醌循环到第一步中。

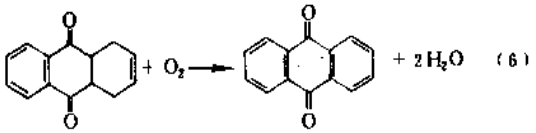
第三步是将四氢蒽醌的水溶液和空气反应，生成的蒽醌不溶于液碱，可经过滤分出，并将液碱循环到四氢蒽醌萃取步骤中。所得的蒽醌可用减压蒸馏法进一步精制。各步反应如式(4)(5)(6)。



(4)



(5)



(6)

反应中生成的邻苯二甲酸用结晶和过滤的方法分出，加热后使其转化成苯二甲酸酐。苯二甲酸酐可以用蒸馏法进一步精制。

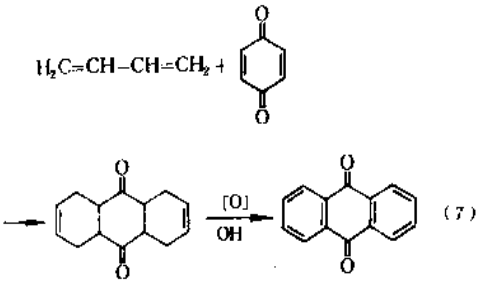
日本川崎化成于1972年建立一套1000t/a能力的萘醌装置。于1974年，该公司将一条因爆炸而报废的苯二甲酸酐生产线拆除后，改装成萘醌法生产蒽醌的装置。其大致流程如图1[13]。川崎、氰氨、及拜耳三公司的工艺条件对比见表1[9,14,15]。

川崎化成自1980年以来，每年以萘为基础的蒽醌生产能力为3000t/a。萘醌的生产能力为1200t/a，包括四氢蒽醌在内的蒽醌能力为7000t/a。

与川崎化成的工艺对比，拜耳公司的工艺特点是，萘与空气和循环反应气的混合物在五氧化二钒催化剂上氧化得萘醌、苯二甲酸酐和未反应的萘。将带有未反应萘的氧化产物骤冷后，冷凝成液体的反应混合物无需精制就和丁二烯反应。含有四氢蒽醌的 Diels-Alder 产品混合物和空气反应后，则四氢蒽醌氧化脱氢而得蒽醌。用蒸馏法除去萘。用分馏法将两个最终产品——蒽醌和苯二甲酸酐分开。

拜耳公司经过多年的研究和实践，于1979～1982年间逐渐将萘醌法完善放大，建立了一套12～15kt/a的生产装置，由其合股的 Schelde Chemei 公司经营管理[16,17]。因其工艺是闭合型的，要求技术条件较高，所需维持费用也大，仅1983年的亏损额就已达九千万联邦德国马克。因预计仍会继续亏损，故该公司于1984年正式宣告将此装置关闭[18]。

和萘醌法类似，经苯醌与丁二烯发生 Diels-Alder 反应，可以生成八氢蒽醌，经氧化脱氢后也可得蒽醌[19]见式(7)。但尚未见有扩大应用此法的报道。



(7)

1.3.3. 苯二甲酸酐法

本工艺适用于不便由煤焦油中得到充足量的蒽的地区。由于原料苯二甲酸酐既价廉，又易得，因此本方法一直占有重要地位。

在用苯二甲酸酐合成蒽醌的过程中，主要可以分为两步反应。第一步是由苯二甲酸酐和苯经 Friedel-Crafts 反应制得邻苯甲酰苯甲酸的氯化铝络合物；第二步是与浓硫酸共热后，邻苯甲酰苯甲酸闭环生成蒽醌，见式(8)。

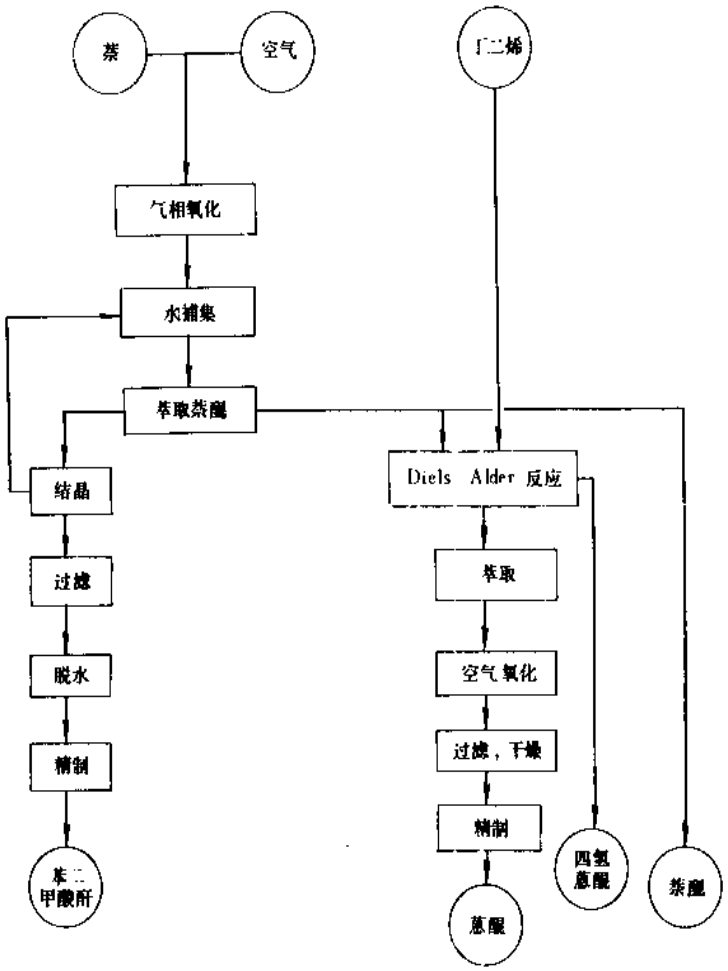
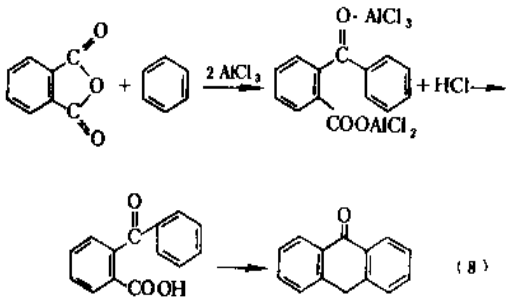


图1　川崎化成萘醌法制蒽醌流程示意图

表1　萘醌法制蒽醌三公司工艺条件对比

工艺过程和条件		川崎法	氧氨法	拜耳法
萘醌阶段	萘氧化反应			
	空速，h^{-1}	1500～2500	5600	2315
	萘浓度，%(体积)	0.7	1.2	2.5
	反应压力，$kgf/cm^{2①}$(表压)	0.8～1.2	0.4～2	6
	收率，%(对原料重量)			
	萘醌	55	35	9
	苯二甲酸酐	55	49	11
	未反应的萘	2	30	81
四氢蒽醌及蒽醌阶段	所用溶剂	芳香族有机溶剂	氯化萘	萘
	四氢蒽醌收率，%(mol)	～99	90	98.4
	四氢蒽醌氧化脱氢反应	在碱水中，高浓度	在碱溶液中，低浓度	在萘中，加有机碱
	粗蒽醌纯度	蒽　醌 98% 聚合物 2%	不明	蒽　醌 78% 聚合物 21%
	精制蒽醌纯度	99%以上	熔点 284～286℃	99%以上
	回收苯二甲酸酐的方法	结晶、脱水、蒸馏	结晶、脱水、蒸馏	由粗蒽醌蒸馏出
	联产萘醌和四氢蒽醌	可以	不可	不可
	循环萘	不要	必要	必要

① $1kgf/cm^2=98.0665kPa$。



(8)

在反应中为确保高收率，每摩尔的苯二甲酸酐至少要用 2mol 的无水三氯化铝，否则就会导致生成二苯基苯酞[20]。

从工艺过程来看，在过量苯存在下进行反应时，常称为溶剂法或液相法；不用溶剂的有球磨法及气相法。现分述如下。

(1) 溶剂法　在溶剂法中原则上是将 2mol 的三氯化铝加到装有过量干燥无水苯的耐酸釜中。然后在 60～70℃下加 1mol 苯二甲酸酐，继续在此温度下加热，直到氯化氢放完为止。所产生的氯化氢应用碱洗涤器捕集。然后将冷却的稀酸加到反应釜中，或将反应物料转移到装有冷稀硫酸的耐酸反应釜中，以便分解邻苯甲酰苯甲酸的氯化铝络合物。由于本反应是放热反应，故后一种操作方法较为安全并便于操作。用水蒸气蒸去过量的苯，将悬浮物过滤，干燥，得到定量收率的成品。

(2) 球磨法　在三氯化铝存在下，苯二甲酸酐和苯发生 Friedel-Crafts 反应，生成邻苯甲酰苯甲酸氯化铝络合物。这种络合物在反应中易凝聚成坚硬物。故反应宜在大量苯存在下进行，使邻苯甲酰苯甲酸的收率达 95% 以上。物料固结现象也可用补加乙二醇或丁二醇的办法加以克服。故而也可将本法视为半溶剂法。其操作步骤如下[21]：

于装有空心轴的铁制球磨机中，按 1∶1∶2 的摩尔比，加苯二甲酸酐、苯和三氯化铝，在 45℃以下进行反应。空心轴主要用于补加苯并除去反应中产生的氯化氢。也可将物料加在装有强力搅拌器的卧式反应釜中，尽可能由底部推进。反应物料先是不均匀的，然后成液态，再逐渐变成粘稠物。由于连续失去氯化氢，最终形成粉状物。在反应期间，会发生大量泡沫，使体积膨胀几倍。每摩尔苯二甲酸酐放出 1mol 氯化氢。反应完全后，将反应产物放到稀酸中，分离沉淀的邻苯甲酰苯甲酸，洗涤并干燥，收率在 95%以上。

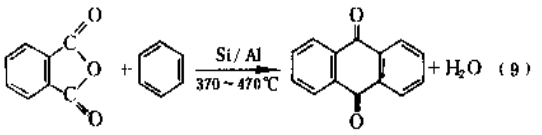
由水中结晶出来的邻苯甲酰苯甲酸，带 1mol 的水合水，为三斜晶状结晶，熔点 94℃。而由二甲苯中结晶时，为非水合物，熔点 127℃。

实践表明，用硫酸进行缩合闭环较好。其操作程序如下：将邻苯甲酰苯甲酸溶在 3～4 倍重量的 95～98% 的硫酸中，并加热到 115～140℃。加热持续时间取决于硫酸用量和浓度，并与温度有关。当反应完全后，用水将蒽醌析出，过滤并干燥。直接冷却硫酸溶液可得到部分产品，但其晶形比较粗糙。

缩合闭环的收率几乎是定量的。

该缩合物溶液可直接用来制造苯绕蒽酮或蒽醌磺酸。

(3) 气相法[22]　将苯二甲酸酐和苯以 1∶8 的重量比于 370～470℃通过硅/铝催化剂，除去反应生成的水后，将未反应的物料进行循环。物料与催化剂的比例是 2.5～5∶1，接触时间为 0.25～0.5s。收率为 80%。化学反应见式 (9)。催化剂失活后，可在 510℃于空气中再生。



(9)

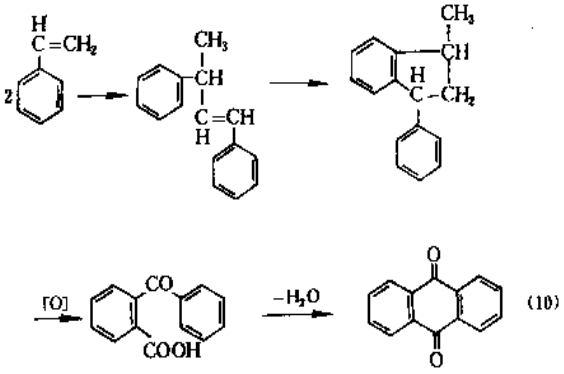
30 年代德国法本公司 (I. G. Farbenind. AG)，曾用过碳酸镁和碳酸锂的混合物为气相法合成蒽醌的催化剂[23]。日本瓦斯公司使用以 X 型分子筛为载体浸以氯化铵铂制成的催化剂，其寿命可长达 1000h[24]。在使用铝-硅 (Al_2O_3-SiO_2) 催化剂时，硫化物 (如 CS_2，以苯二甲酸酐为准，用量为 0.05%) 有利于提高蒽醌的收率，可达 84.6%[25]。

1.3.4. 苯乙烯法

苯乙烯法是由巴斯夫公司(BASF AG)研制并发的合成蒽醌的新路线[26,27]。其目的是利用当时廉价的苯乙烯来合成短缺的重要原料——蒽醌。该公司于 1973 年建成 1000t/a 的工业装置，于 1975 年打算和山道士公司 (Sandoz Inc.) 合建年产万吨级大厂。但因苯乙烯价格已上涨，加上技术方面的一些因素而取消了原建大厂的打算[28～31]。但从技术路线上看，苯乙烯法仍是利用石油资源合成稠环化合物——蒽醌的重要方法之一。

苯乙烯法合成蒽醌主要可分 4 步完成[32～34]。在酸性催化剂如硫酸、磷酸或硼酸存在下，苯乙烯先生成线型体 1,3-二苯基-2-丁烯，进一步在同样催化剂下环化成 1-甲基-3-苯基茚满，本步所得收率为 85～90%。然后在气相中，将 1-甲基-3-苯基茚满用空气氧化，可得蒽醌[35]，见式 (10)。实际上在气相条件下氧化与闭环是合并在一起进行的。

氧化中所用催化剂基本上和蒽在气相中氧化时所用者相同，主要是五氧化二钒和其它氧化物如氧化铋和氧化锑的混合物[36]。氧化阶段的收率近于 77%，副产物一直夹带到沉淀的反应物中，需进一步精制提纯。

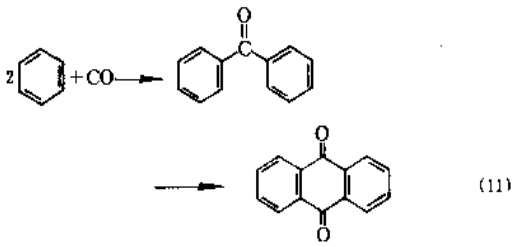


(10)

1.3.5. 其它方法

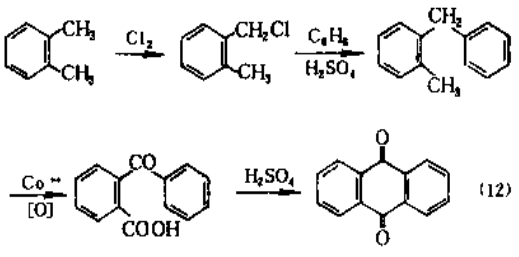
除以上几种重要的合成蒽醌方法外，尚试探过许多类型的方法，着眼点仍是企图利用苯或用苯系列衍生物来合成短缺的蒽醌。有代表性的方法如下。

二苯酮法　以苯或二苯酮为原料，在氯化钡和氯化钯存在下，于 4.83MPa (700lbf/in²) 压力下，与一氧化碳反应 4h，可得到 80%收率的蒽醌[37]，见式 (11)。



(11)

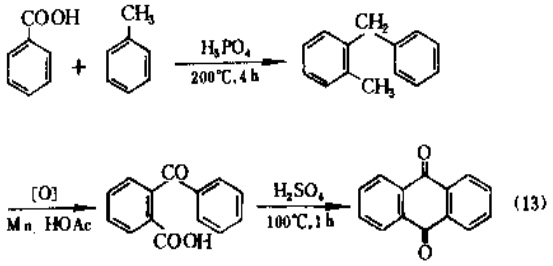
邻二甲苯法　以邻二甲苯为原料，经氯化，缩合，氧化，缩合，闭环得蒽醌，见式 (12)。



(12)

巴斯夫公司用五氧化二钒和二氧化钛作催化剂，蒽醌的收率为 53～70%[38]。日本富山化学工业公司用钴盐作催化剂，可定量地得到邻苯甲酰苯甲酸，将其脱水闭环便得蒽醌[39]。

苯甲酸和甲苯缩合法[40]　以苯甲酸和甲苯为原料，在稀酸存在下进行缩合，然后再进一步氧化，缩合闭环，可定量的得到蒽醌，见式 (13)。



(13)

1.4. 经济概况

70年代初期，由于预见到分散染料将大力发展，同时在造纸行业中也有应用前景，因此曾乐观地估计世界蒽醌市场需求量将达 100kt/a 左右[41]。而实际上，1985年世界蒽醌需求量仅 30kt/a 左右。

鉴于西欧 1972～1973 年蒽的供应短缺，故一些知名度高的公司，均纷纷探索增产蒽醌的路线和方法。除在还原染料生产中已使用的蒽氧化法及苯二甲酸酐法而外，主要探索萘醌法、苯乙烯法以及二苯酮方法等。新合成方法的出发点是，将原来依赖的蒽原料转移到萘、甲苯和苯的系统中来。主要想靠丰富的石油资源扩大稠环化合物——蒽醌及其衍生物的供应量。

表 2 为 1987 年世界蒽醌主要生产国及生产厂如拜耳公司、氰氨公司、帝国化学工业公司(ICI Ltd.)、赫立登公司 (L. B. Holliday & Co. Ltd.)、约克郡化学品公司 (Yorkshire Chemicals Ltd.)、吉纳-库尔曼化学产品公司 (Produits Chemigues Ugine Kuhlmann)、托木河化学(Toms River Chem.)、川崎化成、蒸馏工业等公司的生产能力。

表 2　1987 年世界蒽醌主要生产厂（国）的生产能力，t/a

国家和公司	生产方法	估计生产能力	实际产量
中国	氧化法 苯酐法	5000	5000～7000
日本　川崎化成工业公司	萘醌法	7000 (包括四氢蒽醌)	7000
蒸馏工业	氧化法	2000	1985 年 1500～2000
印度　印度染料工业	苯酐法	2000	1000～2000
阿玛尔染料		250	
联邦德国　拜耳公司	氧化法	11000	开工时为 7000
英国　帝国化学工业公司	氧化法	2500	
法国　帝国化学工业公司	氧化法	2000	
赫立登公司		200	
约克郡化学品公司		200	

续表

国家和公司	生产方法	估计生产能力	实际产量
法国 古纳·库尔曼化学产品公司		800	
苏联	氧化法	2600	
波兰	氧化法	1800	
捷克斯洛伐克	氧化法	1200	
美国 托木河化学氰氨公司	苯酐法	1500	
		400	
总计		30450	

1.5. 规格与分析方法

目前，主要用于生产硝基蒽醌和蒽醌磺酸等的蒽醌纯度要求至少为99%。有效含量为98～99%的蒽醌用作木材制纸浆的催化剂。用作制造食品包装纸用的催化剂时，要求蒽醌含量至少为98%。中国国内规格见表3[42]。

表3 中国蒽醌规格

指标名称	指标	
	一级品	二级品
蒽醌含量，%≥	98	96
水分，%≤	0.5	1
熔点，℃	285～286	285～286
不升华物，%≤	0.5	1
铁含量，%≤	0.15	0.15

国外规格见表4及表5[43]。

表4 英国帝国化学工业公司蒽醌规格（1983年）

指标名称	指标
蒽醌含量，%≥	99
灰分，%≤	0.1
在100℃时失重，%≤	0.1
熔点，℃≥	284.2

表5 苏联出口蒽醌规格（1983年）

指标名称	指标
外观	灰色粉末
蒽醌含量，%≥	99
水分，%≤	0.2
熔点，℃≥	284

目前，蒽醌纯度的主要分析方法是气相色谱法，可直接测出百分之几的其它组分和溶剂的含量。此外，高压液相色谱法也是一种合用的方法。

传统分析测定蒽醌含量的方法有两种：一为将蒽醌还原，使其成为可溶的蒽氢醌，经过滤，反向氧化，并称出蒽醌的重量；二为用柱层析法分离蒽醌，以紫外光谱法分析洗出液。

1.6. 防护与安全

在以上所介绍的几种工艺中，铬酸法实际上不产生废水。因为所产生的铬酸液被加工成了鞣革剂。但是该方法所生产的蒽醌产品，必须用水仔细地洗涤，以除去其中包含的铬盐。

在气相法氧化蒽或萘的过程中，废气必须净化、回收。

在苯二甲酸酐法生产蒽醌中，每生产1t蒽醌产生含有1.4t三氯化铝和4～6t硫酸的废水，可从中回收氧铝及稀硫酸。而苯可用冷凝法从废气中消除掉。

在毒品登录中，尚未发现有关蒽醌毒性的记载。和苯醌对比，蒽醌会引起局部皮肤发炎；在职业病登录中，有破坏角膜的记载。巴斯夫公司研究表明，加乳化剂的蒽醌细粉尘，比起滑石粉的悬浮物来说，未引起兔子眼睛发炎。

蒽醌的最高允许浓度为10mg/m³，可以认为其粉尘属惰性粉尘。

总之，蒽醌是比较安全的化学品。

1.7. 用途

蒽醌是用途广泛的中间体。主要用于制造还原染料、分散染料、活性染料和酸性染料。蒽醌先用于制造蒽醌磺酸和硝基蒽醌，在此基础上，用亲质子试剂或用还原法制造其它蒽醌衍生物，其中氨基化合物被大量用于制造各类蒽醌型分散染料、活性染料及酸性染料等。

少量蒽醌可用于制造变性剂，保护种子，增白标准油，部分用于制造双氧水。

近几年来，蒽醌在纸张制造工业方面的需要量迅速扩大。在纸浆生产中，蒽醌用作氧化还原催化剂，其还原型的中间体——蒽氢醌在碱性水解聚合型木质素中，有催化促进作用。在制浆时，加入0.03～0.05%蒽醌，可使纸浆的收率提高2.5～4%。蒸煮时间也能缩短30%。

2. 蒽醌衍生物

蒽醌衍生物是用于染料合成的重要中间体。它们既可通过蒽醌的硝化、还原、磺化、卤化、氰化以及碱熔等单元反应制备，也可利用环化将无取代基或有取代基的原料制成预期的衍生物。

交替地置换或取代，引进或脱除取代基，有助于调整反应条件，使官能团的功能发生变化，以便控制反应，而得到预期的效果，使产品收率高，纯度好。

据推算，近80%的蒽醌衍生物，建立在蒽醌磺酸的基础上。但由于磺化工艺带来大量的稀酸和汞催化剂的污染，因此硝化法日趋占据主导地位。然而实践结果表明，硝化法也存在不少问题，其主要缺点是硝化物的异构体多，精制程序繁琐，费时，废酸量也很大。因此，尽管磺化法与硝化法的地位在更迭交替，其间存在的问题也在不断地解决，但从蒽醌衍生物的单元反应来看，它们都是不可偏废的单元程序。

目前蒽醌磺酸和硝基蒽醌仍是很关键的中间体。由核合成的1，4-二羟基蒽醌、2-甲基蒽醌、2-氯蒽醌也是重要的中间体。此外由蒽醌经过蒽酮衍生的苯绕蒽酮以及由它和对应的蒽醌衍生物所衍生的稠环及杂环化合物也是构成稠环蒽醌衍生物的重要组成部分。

本文将以烷基蒽醌、蒽醌磺酸、卤代蒽醌、硝基蒽醌、氨基蒽醌、羟基蒽醌、二蒽醌基亚胺、苯绕蒽酮及其衍生物、蒽醌羧酸以及其它蒽醌与蒽酮衍生物为序，分别加以叙述。

2.1. 烷基蒽醌

在烷基蒽醌中，以C_1～C_5的烷基较为重要。而其中又以2-烷基蒽醌最为重要[44,45]。进一步加长碳链对改善染料性能方面无多大影响。

2.1.1. 物理性质

2-烷基蒽醌为淡黄色固体，其熔点低于蒽醌。各种烷基取代物的熔点如表6。

表6　2-烷基蒽醌的熔点

烷　基	熔点，℃	CAS登录号
$-CH_3$	175～176	[84-85-8]
$-CH_2CH_3$	108	[84-51-5]
$n-C_3H_7-$	98～99	[63690-55-1]
$-CH(CH_3)_2$	44～45	[2207-39-8]
$n-C_4H_9-$	89	[7504-51-0]
$-C(CH_3)_3$	104	[84-47-9]

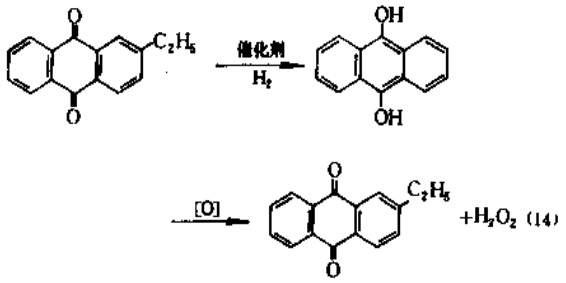
这些烷基蒽醌都能溶在有机溶剂中，可从乙醇或醋酸中用重结晶法进行精制。

2.1.2. 化学性质

在碘存在下，将2-甲基蒽醌氯化，可得1-氯-2-甲基蒽醌；在硝基苯中将2-甲基蒽醌用硫酰氯在100℃氯化，也能得到1-氯-2-甲基蒽醌；但提高温度，例如在175℃下氯化，则得到的是2-(二氯甲基)蒽醌。

2-甲基蒽醌硝化后，得到1-硝基-2-甲基蒽醌。此外，它也容易被铬酸或硝酸与铬酸混合物氧化，但是1-甲基蒽醌却不易被氧化。

在烷基蒽醌中，2-乙基蒽醌最实用，常用于制造双氧水。反应见式（14）。



2.1.3. 制　法

用苯二甲酸酐和对应的烷基苯进行Friedel-Crafts反应，可得2-烷基蒽醌。苯二甲酸酐与长链的烷基苯缩合时，反应难于控制。而且长链烷基的歧化与异构化会降低邻苯甲酰苯甲酸衍生物的收率。

2-甲基蒽醌的工业制造方法如下[45]：

于一带搅拌的反应釜中，加入2600kg无水甲苯，再加入900kg无水三氯化铝，将温度调到45～50℃，在外部冷却下，于数小时内，加入500kg苯二甲酸酐，将反应混合物保持在上述温度下，直到反应结束。然后将物料倾倒在10%的硫酸中。其间放出的氯化氢应用陶瓷制的喷淋塔吸收。由有机溶剂层分离出的水相中含有悬浮产物。将有机层用水洗涤并分离；然后将有机层再和5%的苛性碱溶液一起搅拌并分离；将碱性水层（含有产品）连续地通过一沉淀池，并向该沉淀池不断加10%的硫酸。过滤所得的全部悬浮物，用水洗涤，干燥，得2-（对甲苯基）苯甲酸（T酸）840kg，以所用苯二甲酸酐计，收率为95%。

将600kg的2-（对甲苯基）苯甲酸和4800kg的发烟硫酸在115℃加热1h，进行闭环。然后将反应物倾入冷水中，过滤，洗涤并干燥，得2-甲基蒽醌490kg，收率为89%。

利用1,4-萘醌和2位取代的丁二烯进行Diels-Alder反应也可以制得烷基蒽醌[47]。

2.1.4. 用　途

2-烷基蒽醌主要用于制造双氧水和染料中间体。还可以在光降解树脂中作光敏剂[48]。

2.2. 蒽醌磺酸

蒽醌磺酸[49,50]在染料工业中占有重要的地位。用许多亲核的取代基可与之进行置换反应，得到许多有经济价值的中间体。由蒽醌-2-磺酸可以制得1,2-二羟基茜(茜素)；由1,5-蒽醌二磺酸可以制得1,5-二羟基蒽醌(蒽绛酚)等。蒽醌磺酸是制备其它蒽醌衍生物的基础原料和重要中间体。

2.2.1. 物理性质

蒽醌磺酸为淡黄色结晶。一般情况下以水合物的形式存在，熔点不规则。表7列出了主要蒽醌磺酸的熔点。

表7 某些蒽醌磺酸的熔点

蒽醌磺酸	熔点，℃	CAS登录号
1-蒽醌磺酸	218	[82-49-5]
2-蒽醌磺酸		[84-48-0]
1,5-蒽醌二磺酸	310～311	[117-14-6]
1,6-蒽醌二磺酸	215～217	[14486 58 9]
1,7-蒽醌二磺酸	120	[14396-08-5]
1,8-蒽醌二磺酸	293～294 分解	[82-48-4]
2,6-蒽醌二磺酸		[84-50-4]
2,7-蒽醌二磺酸		[84-49-1]

蒽醌磺酸为强酸，易溶于水。可利用蒽醌磺酸的碱性金属盐的溶解度差异，将其分开。表8为各种蒽醌磺酸的溶解度。

表8 18℃时各种蒽醌磺酸盐的溶解度，g/100ml水

金属盐	蒽醌磺酸							
	1-	2-	1,5-	1,6-	1,7-	1,8-	2,6-	2,7-
钠	1.0	0.83		4.0	10.0		3.9	30.5
钾	1.0	0.9	0.7			18		
铵	1.66	5.0						
钡	0.04	0.03						

2.2.2. 化学性质

一般情况下，蒽醌磺酸容易水解，脱去磺酸基。α位的磺酸基比β位磺酸基容易脱去。例如，蒽酸-2-磺酸须在170～190℃，用80%硫酸方可水解；而蒽醌-1-磺酸只用50～80%的硫酸，在较低的温度下，便可使其磺酸基水解。有时加硼酸有助于脱除磺酸基；有时加少量还原剂，如苯酚、胺、蔗糖或金属，或在氯化亚锡存在下，也能大大地加速水解。

用五氯化二磷或磷酰氯处理蒽醌磺酸，可使之转化成磺酰氯，其化学性质与普通磺酰氯类似。

将1-蒽醌磺酸硝化，得5-硝基-1-蒽醌磺酸与8-硝基-1-蒽醌磺酸的混合物。在硝化混合物中，含有少量的6位和7位异构体。2-蒽醌磺酸硝化时，得其α位硝基衍生物，实为1-硝基-6-蒽醌磺酸和1-硝基-7-蒽醌磺酸。蒽醌磺酸的磺酸基易被氨基、烷氧基、氯基、羟基或芳氧基置换，生成相应的蒽醌衍生物。

2.2.3. 制 法

与苯系和萘系化合物的磺化不同，蒽醌磺化很困难，即使用浓硫酸磺化，也要在高温下才能完成。在低温下磺化反应进行得很慢，因而成为一个可利用的特点，即，可将浓硫酸作溶剂，用在蒽醌的其它单元反应中。

在低温下，引入两个磺酸基时，须用发烟硫酸方可完成。

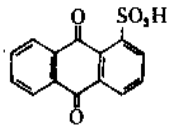
为了得到合用的蒽醌一磺酸纯品，须仔细地控制反应。即使如此，也只能将磺化反应进行50%左右。甚至在温和的条件下，也会有蒽醌二磺酸产生。

蒽醌用发烟硫酸磺化时，在无催化剂的情况下，主要得蒽醌-2-磺酸。并带有少量的二磺酸。

如果磺化是在少量硫酸汞存在下进行，主要得1-蒽醌磺酸。进一步磺化时，主要得1,5-蒽醌二磺酸和1,8-蒽醌二磺酸。并带有少量的蒽醌三磺酸。

蒽醌磺酸主要靠其溶解度差异来分离。

(1) 1-蒽醌磺酸 (2)，分子量288.3。



(2)

本品是由蒽醌和等重量的20%的发烟硫酸在硫酸汞存在下，将蒽醌磺化制得[51]。

在一2500L带搅拌和夹套的铸铁磺化釜中进行磺化。往釜中先加2100kg 20%的发烟硫酸和15kg硫酸汞。在搅拌下，于0.5h内，50～60℃下，使硫酸汞溶在发烟硫酸中。然后加入1100kg蒽醌，100kg回收蒽醌（纯度为98%），在1.5h内将温度升到120℃。继续加热保持此温度，直到40～41%的蒽醌磺化为止。将磺化混合物转移到一个耐酸砖衬的结晶槽中。在80℃下将蒽醌过滤，并洗到无酸性。将滤液收集在两个6000L砖衬滤液接受器中，和酸性洗水一起再转移到20000L胶衬沉淀池中。然后加入1800L浓氯化钾溶液，使1-蒽醌磺酸成钾盐沉淀。其间温度应保持在85℃。

将1-蒽醌磺酸钾盐在一涂胶的离心过滤器上过滤，

用5%氯化钾溶液洗涤，所得物料含固量约为45%。接受在一个卧式混合器中，再用泵将该物料打到一个13000L砖衬浆料贮罐内。用少量的苏打灰（纯碱）将浆料调节到中性，含固量调至近35%，以便将其转化为1-氨基蒽醌或1-氯蒽醌。

每批得35%的浆料2750kg，折合100%的1-蒽醌磺酸钾盐964kg。按实耗蒽醌计，收率为理论的72%。

1-蒽醌磺酸还可用磺代法由α-硝基蒽醌制得[52]：

于一2000L搪瓷反应釜中，加水1100L，开动搅拌后，加入精制的1-硝基蒽醌65～66kg（100%），亚硫酸钠（95%）126kg，使物料总体积为1200L，接通排风和回流系统，通过夹套升温加热到102℃，保持22h，然后冷却到30℃，物料体积应保持在1200L左右，再将物料吸入结晶器，结晶8h，在木制吸滤器中吸滤。用40L水洗涤结晶器及滤饼，将滤饼抽干后称重，测水分，每批得物料125～165kg，收率为60～65%。

质量控制：以制得的1-蒽醌磺酸初熔点≥154℃为准。所得产品中其含量为35～40%。

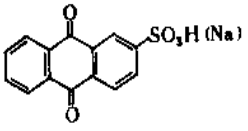
1-蒽醌磺酸钾盐也称为金刚石盐（diamant salt）。磺化反应中未反应的蒽醌，经过滤、回收，称为“再生醌”（reclaimed quinone）。

1-蒽醌磺酸工业品规格见表9[53]。

表9　1-蒽醌磺酸工业品规格

指标名称	指标
外观	浅黄色粉末
纯度，%≥	96
熔点，℃≥	154

（2）2-蒽醌磺酸（钠）（3），分子量288.3。



（3）

制法[54]：于带有夹套和搅拌器的钢反应釜中，加约2996.4kg（6600lb）22%的发烟硫酸和约2996.4kg（6600lb）蒽醌，升温到145℃，并保持4h，倾倒在12112L（3200USgal）水中，并煮沸，滤掉未反应的蒽醌，经洗涤，干燥后，在下批投料时使用。每次回收蒽醌量约为其用量的60%。

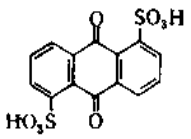
将滤液和洗涤液合并后，加1514L 30%食盐水，使2-蒽醌磺酸沉淀。过滤后用相对密度1.043（6°Be'）食盐水洗涤，得2-蒽醌磺酸钠1598kg（3520lb）。以40%的转化率计，理论收率为89%。

2-蒽醌磺酸钠工业品规格见表10[43]。

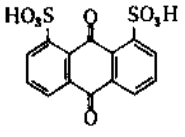
表10　2-蒽醌磺酸钠工业品规格

指标名称	指标
蒽醌二磺酸钠含量，%≤	1.8
蒽醌一磺酸钠含量，%≥	89.2
溶解性氯化物（以氯化钠计），%≤	2.0
酸度（以硫酸计），%≤	0.5

（3）1,5-蒽醌二磺酸（4）1,8-蒽醌二磺酸（5），分子量均为368.3。



（4）



（5）

蒽醌二磺酸由蒽醌用发烟硫酸，在汞盐存在下，于125℃磺化制得[55]。1,5-蒽醌二磺酸是以钠盐的形式析出，而1,8-蒽醌二磺酸是以钾盐的形式析出。工艺步骤如下：

于一2600L带有搅拌器和夹套的钢质磺化反应器中，加965kg 5%的发烟硫酸，再加8kg金属汞，将温度升到90℃，保持1h，使汞完全溶解。再加800kg蒽醌或回收蒽醌。于15min左右，加入900kg 65%发烟硫酸。将反应混合物在120～125℃加热4h，取样测终点（取几滴物料滴在水中，如溶液透明，反应达终点）。然后于反应物中加入480kg 96%硫酸，混合好后再加970kg 78%硫酸，在4h内，将物料温度慢慢降到45～50℃，将二磺酸物料沉淀，过滤，用78%硫酸洗涤，将滤饼溶在1500L热水中，用木炭脱色，用70～75%的饱和食盐水盐析，在一个耐酸、衬砖多孔的石过滤器上过滤，用10%食盐水洗到中性，所得1,5-蒽醌二磺酸折合100%产品610kg，相当于二钠盐的收率为38.5%。

1,8-蒽醌二磺酸存在于滤液和第一次过滤的酸性洗涤液中。将该4000L滤洗液，加到10000L容积的耐酸、衬砖的槽中，然后加6000L冷水，升温到80～85℃，加1100L 36%的氯化钾溶液，沉淀出1,8-蒽醌二磺酸钾盐。将生成的二钾盐沉淀于50℃在石过滤器上过滤，用1%氯化钾溶液洗涤，得100%产品430kg，相当于二钾盐的收率为25%。

1,5-蒽醌二磺酸，又称硫羟酸（thiol acid），而1,8-蒽醌二磺酸又称吖嗪酸（azine acid）。

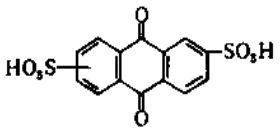
1,5-蒽醌二磺酸工业品规格见表11[56]。

表11 1,5-蒽醌二磺酸工业品规格

指标名称	指标
熔点,℃≥	240
干品中含量,%≥	95
湿料中含量,%≥	60

由于1,8-蒽醌二磺酸比1,5-蒽醌二磺酸实用性略小，因而有人研究了异构化的方法[57]。

(4) 2,6(7)-蒽醌二磺酸 (6)，分子量368.3。



(6)

制法：将208kg蒽醌和555kg 36%发烟硫酸加到磺化反应器中，待物料湿润后，搅拌5min，升温到150～165℃，保温6h后，测终点(滴样于热水中，清澈透明为终点)。若终点未到，再保温2h，或补加发烟硫酸后继续保温，直至达到终点。

在木桶中，放水3000L，压入磺化物料，直接用蒸汽加热到60℃，慢慢加入500kg碳酸钠，中和到pH为5，然后再加入碳酸钠120kg，并用水稀释到3500L。升温到85～90℃，保温1h，测pH值小于8时，须补加碳酸钠，调pH为8。趁热过滤，弃去滤饼，将滤液送到蒸发器蒸发，浓缩，直到含水量为50%时，再行干燥，收率约为70～75%。2,6(7)-蒽醌二磺酸(钠)工业品规格见表12[58]。

表12 2,6(7)-蒽醌二磺酸(钠)工业品规格

指标名称	指标
含量,%≥	80
水分,%≤	5
水不溶物,%≤	3

本品主要用作合成氨生产中水煤气和半水煤气的脱硫剂。还可用作染料中间体。

有关蒽醌的磺化情况，可以归纳为以下3种类型[59]：

(1) 在汞催化剂存在下，1-蒽醌磺酸的收率为70%左右；而在无催化剂的情况下，所得2-蒽醌磺酸的收率为89%。

(2) 用汞催化剂进行蒽醌二磺化，得到混合物。其中含有45～50%的1,5-蒽醌二磺酸；24～27%的1,8-蒽醌二磺酸；15～21%的1,7-蒽醌二磺酸和5%的1,6-蒽醌二磺酸。而不用催化剂时，则生成39.5%的2,6-蒽醌二磺酸和45.4%的2,7-蒽醌二磺酸。

用汞催化剂制造α-蒽醌磺酸时，必须要特别当心。因为它会引起严重的汞污染问题。简易去除汞的办法是将其转化成挥发性的氯化汞，反应见式(15)。

$$3NaCl+2H_2SO_4+SO_3+HgSO_4 \longrightarrow 3NaHSO_4+HgCl_2+ClSO_3OH \qquad (15)$$

为了减少废物中的汞含量，已开发了许多除汞技术。例如，可用葡萄糖或各种无机亚硫酸盐将汞化物转化成不溶的游离元素汞除掉。也有将汞转化成硫化物沉淀的报道。利用氧化剂，如碱金属重铬酸盐或高锰酸盐，也可从反应物料中回收汞。

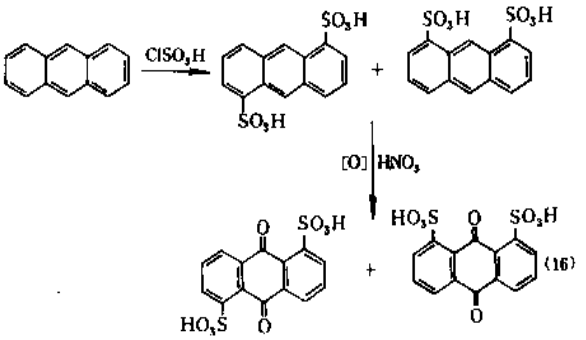
其它催化剂如钯和钌，也可用在蒽醌的磺化中。

(3) 在不用催化剂的情况下，将1-蒽醌磺酸进一步磺化，则产生68%的1,6-蒽醌二磺酸和32%的1,7-蒽醌二磺酸；与之类似，在不用催化剂的情况下，将2-蒽醌磺酸进一步磺化，得40%的1,6-蒽醌二磺酸和59%的1,7-蒽醌二磺酸。

此外，虽然蒽醌催化磺化是制备蒽醌磺酸的重要方法，但也可间接制得蒽醌磺酸。例如，将卤代蒽醌用硫酸进行置换[60]，硝基蒽醌用亚硫酸钠磺化，以及卤代蒽醌用脱氯、磺化、进行Friedel-Crafts反应，均可制得2-蒽醌磺酸[61]。

由3-磺酸基苯二甲酸酐或4-磺酸基苯二甲酸酐，可制得1-蒽醌磺酸或2-蒽醌磺酸，收率与纯度也较高，但这种方法费用较多。

1,5-蒽醌二磺酸与1,8-蒽醌二磺酸还可由蒽用氯磺酸和硝酸处理的方法生产[62]。反应见式(16)。



(16)

有关汞法和非汞法制蒽醌磺酸的生产路线可用图2概括。

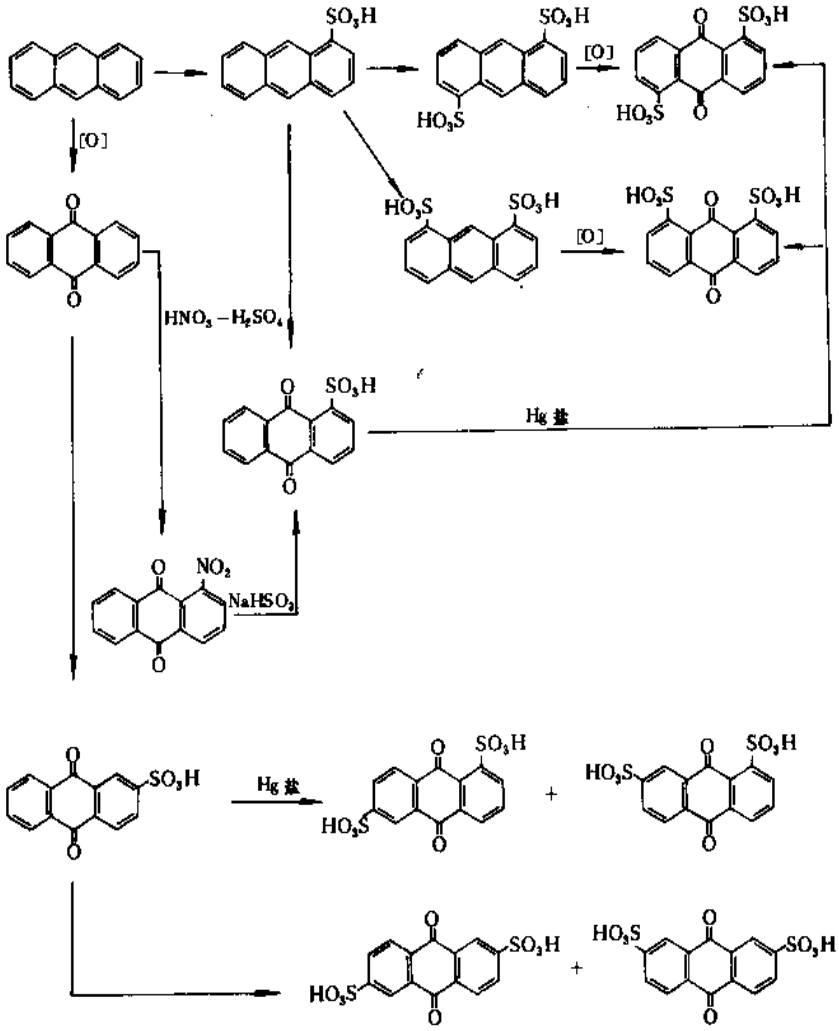


图 2　汞法与非汞法制蒽醌的路线

2.2.4.　用　途

蒽醌磺酸是重要的通用中间体。带有磺酸基的蒽醌和染料，具有增加水溶性和提高对纤维亲和力的作用。磺酸基还具有定位和置换的作用。

蒽醌磺酸除用于制造染料中间体而外，还可以用于制造染色助剂[63]。

2-蒽醌磺酸的丁酯用于制造双氧水[64]；2,6-蒽醌二磺酸的双(三丁基铵)盐可用作电容器中的电解质[65]；1,8-蒽醌二磺酸用作蓖麻油的脱水催化剂[66]；还可用作纸浆生产中的漂白催化剂[67]、芳香基硝化物加氢制胺用的催化剂[68]；卤化银乳剂中的防灰雾剂[69]以及用于光敏玻璃的合成[70]等。

2.3.　卤代蒽醌

卤代蒽醌是大宗性的重要染料中间体。主要用于生产还原染料与分散染料[71,72]。

实用的是1-氯蒽醌、2-氯蒽醌、1,5-二氯蒽醌、1,8-二氯蒽醌以及1,4,5,8-四氯蒽醌等品种。它们都已工业化生产。

卤代蒽醌还作为基础原料，用于衍生氨基蒽醌、羟基蒽醌等染料中间体。

2.3.1.　物理性质

卤代蒽醌多为黄色针状或片状结晶，有明显的熔点。表13为几种氯（溴）蒽醌的熔点和CAS登录号。

表13　几种氯（溴）蒽醌的熔点和CAS登录号

卤代位置	氯　蒽　醌		溴　蒽　醌	
	熔点，℃	CAS登录号	熔点，℃	CAS登录号
1-(α)	102	[82-44-0]	188	[632-83-7]
2-(β)	211	[131-09-9]	204.5	[572-83-8]
1,2-	196.5	[1594-46-3]	223	[14381-79-9]
1,3-	209～210	[602-73-3]	240	[602-72-2]

续表

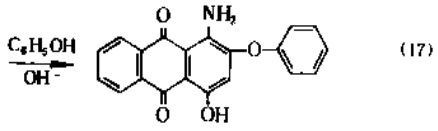
卤代位置	氯蒽醌		溴蒽醌	
	熔点,℃	CAS登录号	熔点,℃	CAS登录号
1,4-	187.5	[602-25-5]	196	
1,5-	251	[82 46-2]	292	[602-77-7]
1,6-	203～204	[727-51-5]	204	
1,7-	213～214	[1594-69-0]	220	
1,8-	202～203	[82-43 9]	232～233	
2,3-	271	[84-45-7]	283	
2,6-	291～291.5	[605-40 3]	289～290	
2,7-	210	[605-43-6]	248	[605-42-5]
1,2,3-	194～195	[1971～386]		
1,2,4-	185.5	[18018 06 9]		
1,2,5-	235～236			
1,2,6-	222～223			
1,2,7-	225～226			
1,3,5-	246～247			
1,3,6-	212～213			
1,3,7-	216～217			
1,3,8-	220			
1,4,5-	258	[1594 65 5]		
1,4,6-	238	[6470-83-2]		
2,3,5-	227～228			
2,3,6-	245		200～202	
1,2,3,4-	191	[2841 29 4]		
1,2,5,8-	282～283			
1,2,6,7	242			
1,4,5,8-	341～342	[81 58-3]		
1,4,6,7-	259～260			
2,3,6,7	348	[15062-66-5]		
1,3,5,7-			273～275	
1,3,6,8-			293～295	
1,2,3,4,5,6,7,8-	>360			

2.3.2. 化学性质

α位的卤代物比β位的卤代物易被羟基、烷氧基、苯氧基、氨基、酰氨基和磺酸基置换。例如，将α-氯蒽醌和甲醇-氢氧化钾在80℃反应，可得1-甲氧基蒽醌；而β-氯蒽醌生成2-甲氧基蒽醌则需在130℃下方可反应。

1-氨基-2,4-二溴蒽醌，只有用浓硫酸才能使其部分水解，生成1-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌。该β位卤代物在碱性介质中可与苯酚反应，见式（17）。



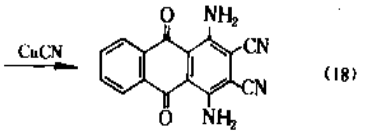


(17)

1-氨基-2,4-二氯蒽醌与此类似，易发生对应的水解和酚解。

1,2,3,4-四氯蒽醌中的α位氯原子，可被对甲苯基磺酰胺胺化而不触及β位氯原子。所以，将其在浓硫酸中处理时，可生成1,4-二氨基-2,3-二氯蒽醌，它再和氰化钠或氰化铜反应，生成1,4-二氨基-2,3-二氰基蒽醌，见式（18）。该产品是非常重要的分散染料中间体。

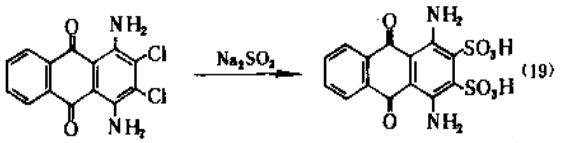


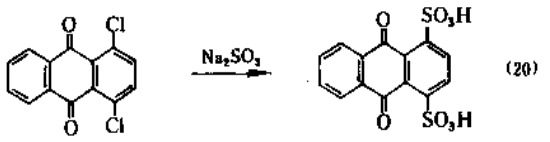


(18)

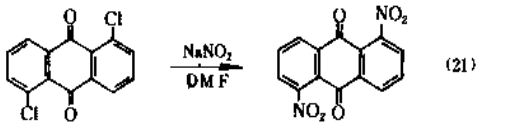
卤代蒽醌的另一化学性质是易衍生成相应的磺酸物，因此可用来衍生不宜直接用磺化法衍生的一些磺酸物。1,4-二氨基-2,3-二氯蒽醌和亚硫酸钠反应，生成1,4-二氨基-2,3-蒽醌二磺酸。与之类似，由1,4-二氯蒽醌也可衍生成1,4-蒽醌二磺酸，见式（19）（20）。

有些情况下，为了得到预期的反应产物，需将部分氯脱掉，但是一般来说，仅限于α位。β位脱除困难。在硝基苯中，1-甲基-4-氯蒽醌在铜催化剂和醋酸钾存在下反应，得1-甲基蒽醌；1,2,3,4-四氯蒽醌脱两个氯，得2,3-二氯蒽醌。


(19)

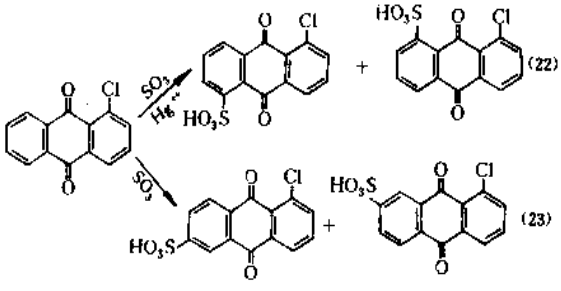

(20)

α-氯蒽醌还可以置换成硝基化合物。1,5-二氯蒽醌和亚硝酸钠在二甲基甲酰胺（DMF）中反应，得到1,5-二硝基蒽醌，见式（21）。


(21)

以上实例仅是α-氯蒽醌的置换和脱氯类型。实际上调整反应条件，如温度条件，也可以做到α位或β位的转换。例如将1-氯蒽醌或1,5-二氯蒽醌和浓硫酸加热到200～220℃时，可生成2-氯蒽醌或2,6-二氯蒽醌。将1-氨基-4-溴蒽醌和磷酸加热时，得1-氨基-2-溴蒽醌。

氯蒽醌的磺化和蒽醌的磺化类似，可以衍生成各种氯蒽醌的磺酸物，主要取决于反应条件。和蒽醌用汞催化剂磺化一样，1-氯蒽醌用汞催化剂磺化时，主要得1-氯-5-蒽醌磺酸和1-氯-8-蒽醌磺酸；而不用汞催化剂磺化时，则得1-氯-6-蒽醌磺酸和1-氯-7-蒽醌磺酸，见式（22）（23）。


(22)

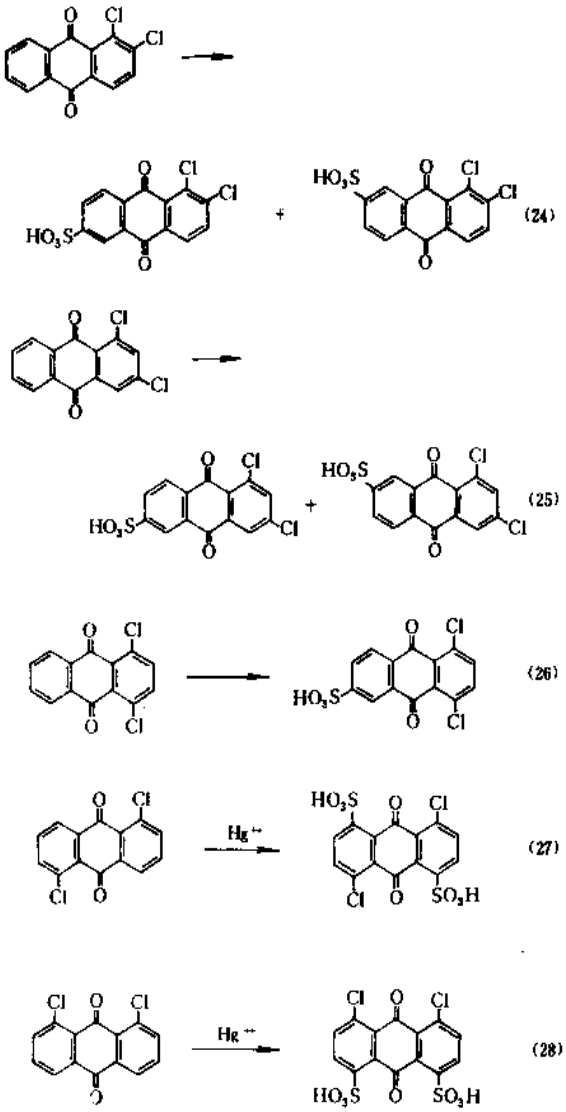
(23)

在汞催化剂的存在下，1,5-二氯蒽醌和1,8-二氯蒽醌磺化时，得α位磺酸，无汞催化剂时则得β位磺酸。

1,2-和1,3-二氯蒽醌磺化时，生成相应的6-磺酸和7-磺酸的混合物；而1,4-二氯蒽醌磺化时，只得1,4-二氯-6-蒽醌磺酸。1,5-二氯蒽醌和1,8-二氯蒽醌磺化时，得相应的4,8-蒽醌二磺酸或4,5-蒽醌二磺酸，见式（24）～（28）。

α-氯蒽醌硝化时，硝基主要进到对位；β-氯蒽醌硝化时，硝基主要进到邻位。

2-氯蒽醌，1,6-二氯蒽醌以及1,7-二氯蒽醌用锌粉和氢氧化铵还原时，得蒽的衍生物。


(24)

(25)

(26)

(27)

(28)

2.3.3. 制　法

卤代蒽醌的品种较多。其制造方法也多种多样，可归纳为直接法、间接法、置换法与核合成法4种。

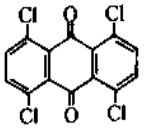
（1）直接法　蒽醌直接氯化时，主要得多氯蒽醌。实际上，蒽醌直接氯化很困难，需要藉助于改善介质条件并辅以碘的催化方可完成。

蒽醌在发烟硫酸中氯化时，得1,5-二氯蒽醌和1,8-二氯蒽醌的混合物[73]。

蒽醌在少量碘存在下氯化得1,4,5,8-四氯蒽醌[74]。蒽醌用五氯化锑氯化时，也可得到1,4,5,8-四氯蒽醌[75]。

1,4,5,8-四氯蒽醌（7）是蒽醌氯化的典型代表，其

分子量为346。



(7)

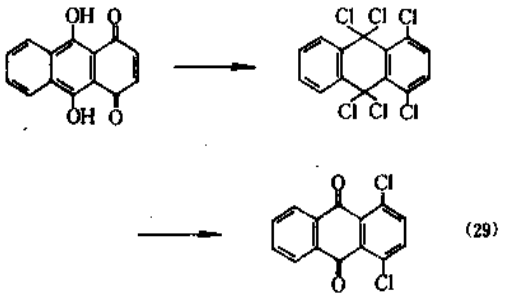
蒽醌虽然可以直接卤化，但只有1,4,5,8-四氯蒽醌有些工业价值。由于直接氯化会导致多氯化或β位氯化，因此应选用最佳控制条件进行氯化，以收率接近60%时为好。以邻苯甲酰苯甲酸为原料时，先在低度发烟硫酸中闭环，生成蒽醌后，再提高发烟硫酸的浓度，并在少量碘存在下，于20～40℃通氯气，直到取样测含量合格为止[76]。制取1,4,5,8-四氯蒽醌，若以1,5-二氯蒽醌和1,8-二氯蒽醌的混合物为原料，则比用蒽醌更好。

在少量碘存在下，将2-甲基蒽醌用氯氯化，可得1-氯-2-甲基蒽醌，收率较高[77]。将2-甲基蒽醌溴化，则得到纯1-溴-2-甲基蒽醌[78]。将邻(对)甲苯基苯甲酸溴化，再闭环，可方便地得到2-溴-3-甲基蒽醌[79]。

(2) 间接法　间接法是由蒽醌的其它衍生物制造氯蒽醌的方法。主要是指由氨基蒽醌衍生氯蒽醌而言。

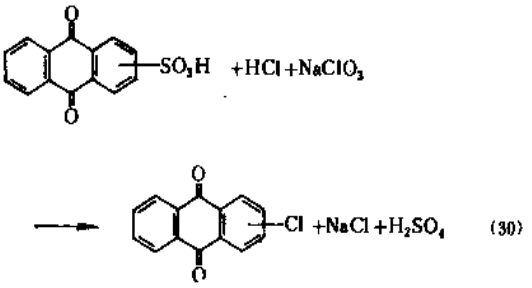
氨基按常法通过重氮盐和氯化亚铜处理可被卤素取代[80,81]。例如氨基蒽醌在重氮化后，即失去氨基而被卤化；由2,6-二氨基蒽醌可衍生出1,3,5,7-四氯蒽醌等。这就为不便用直接法生产的某些氯蒽醌提供了一条制取途径。但有时氯化亚铜的催化易生成联蒽醌衍生物。

羟基也可以用三氯化磷、五氯化磷、三氯氧化磷处理而由氯置换[71]。例如，1-氯-4-羟基蒽醌用此法可转化成1,4-二氯蒽醌，收率很高。与此类似，由1-羟基-2,4-二氯蒽醌，可以得到1,2,4-三氯蒽醌。而其隐色体与三氯氧化磷以及五氯化磷反应时，得到的是1,4,9,9,10,10-六氯二氢蒽。当将其用浓硫酸水解后，得定量收率的1,4-二氯蒽醌[82]，如式(29)。



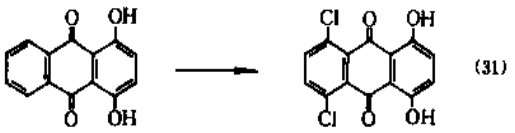
(29)

(3) 置换法　由于α位磺酸基或β位磺酸基易被氯或溴置换。故可由蒽醌磺酸方便地制取卤代蒽醌。常在沸腾的磺酸溶液中使用氯或新生态氯或溴进行置换反应。慢慢往沸腾的蒽醌磺酸-稀盐酸液中加次氯酸钠或氯酸钠，可以产生新生态氯。置换反应如式(30)。必须用足够量的水，使蒽醌磺酸钠盐充分溶解，若是多磺酸基则更为必要，因为随着一个磺酸基置换后，所得的氯蒽醌磺酸沉淀会导致反应不完全[83]。用游离酸时，遇到的问题较少[84]。加少量氯化铵会使反应加速[85]。可以在过氧化氢存在下，用氯氯化[86]。也可以用氯化钠和硫酸现场发生氯化氢[87]。



(30)

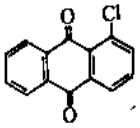
将醌茜和亚硫酰氯一起回流，得1,4-二氯蒽醌，收率为70～75%[88]。在发烟硫酸、氯磺酸、硼酸中，用氯气，或用硫酰氯在少量的碘存在下氯化，得1,4-二氯-5,8-二羟基蒽醌[89]，如式(31)。



(31)

其它制备卤代蒽醌的方法还包括用氯置换α位或β位的硝基[90]。此外，氯代苯甲基茚满可转化成二氯苯甲酰苯甲酸，将其闭环后，得1,5-二氯蒽醌[91]。以下举例说明用置换法制取几种氯蒽醌的步骤。

1-氯蒽醌(8)，分子量242.7。



(8)

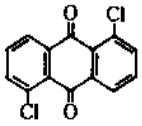
于10m³的氯化反应器中，加入蒽醌1-磺酸钾盐660kg(浆料1885kg)，水5t，30%盐酸850kg，在98～100℃滴加由250kg次氯酸钠和2.5t水配制的溶液，滴加16h，反应完全后，在80℃过滤，用热水洗涤，得产品473kg。收率94%，熔点159～160℃[92]。

1-氯蒽醌工业品规格见表14[93]。

表14　1-氯蒽醌工业品规格

指标名称	指　标
外观	浅黄色粉末
纯度,%≥	96
熔点,℃≥	154

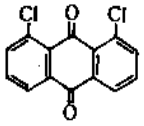
1,5-二氯蒽醌（9），分子量 277.1，熔点 251℃。



（9）

可由 1,5-蒽醌二磺酸加氯化苯通过 Fischer 反应制备[94]，或由 1,5-二硝基蒽醌用置换硝基的方法制备[95]。

1，8-二氯蒽醌（10），分子量 277.1，熔点 187℃。

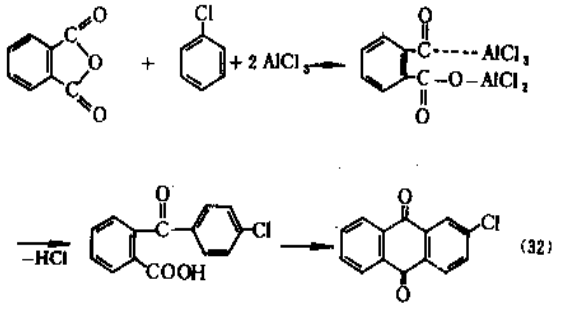


（10）

可由 1,8-蒽醌二磺酸或由 1,8-二硝基蒽醌制备[96]。

于 5000L 搪瓷釜中加水 3000L，将磺化物料（蒽醌二磺化物）180kg 缓缓加入。再加盐酸 415kg。升温到 100℃，在 5～6h 内滴加 20%的氯酸钠溶液 600L（干品 120kg），温度控制在 100～102℃，滴完后维持 6h，取样合格后（取样，过滤，加碱及保险粉不呈红色），放料，过滤，洗涤，烘干即得二氯蒽醌（含 1,5-二氯蒽醌和 1，8-二氯蒽醌）。再经磺化和氯化可得四氯蒽醌。

（4）核合成法　通过核合成法制氯蒽醌[97]，无论是从技术上还是从经济方面来看，都是非常重要的方法。例如，将苯二甲酸酐和氯化苯缩合，得邻（对）氯苯甲酰苯甲酸，水解后用浓硫酸闭环，得 2-氯蒽醌。如式（32），



（32）

这是典型的 Friedel-Crafts 反应在染料中间体制造中应用的范例。其具体操作步骤如下：

在良好搅拌下，于 6000L 的铸铁釜中加入 3000kg 无水氯化苯，1053kg 无水三氯化铝。搅拌均匀后，升温到 75～80℃。在外冷却下，于 4h 内，慢慢加入 540kg 苯二甲酸酐，然后保温，直至反应完全为止。将物料用泵打到一个陶瓷分解塔中，其中装有 10%的稀硫酸。分解时放出的氯化氢在喷淋塔中吸收。将含有产品的有机层分离，用水洗涤，并用 5%的苛性碱溶液处理，使产物溶解。分离有机层，用蒸馏法回收溶剂。将含有产物的碱性溶液层连续地通过一个酸沉淀池，并连续地加入 10%硫酸，使物料沉淀。然后在衬橡胶的离心过滤器上过滤，洗涤，干燥后得成品。通常每批 540kg 的苯二甲酸酐能制得 900kg 邻氯苯甲酰 苯甲酸，收率为 95%，熔点 148～150℃。通常溶剂损失率为 10%。

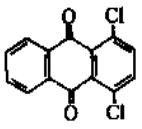
邻氯苯甲酰苯甲酸闭环步骤如下：在良好搅拌下，将 1540kg 的邻氯苯甲酰苯甲酸加到 3000kg16%的发烟硫酸中，混合后升温到 145℃，保温 2h，得缩合闭环物的酸性溶液。冷却到 90℃后，用泵打到装有 21000L 冷水的大型砖衬耐酸釜中。升温到 75℃、趁热过滤，洗至无酸性，干燥后得 2-氯蒽醌成品约 1400kg。收率为 96%，熔点 206～208℃。

2-氯蒽醌工业品规格见表 15[98]。

表 15　2-氯蒽醌工业品规格

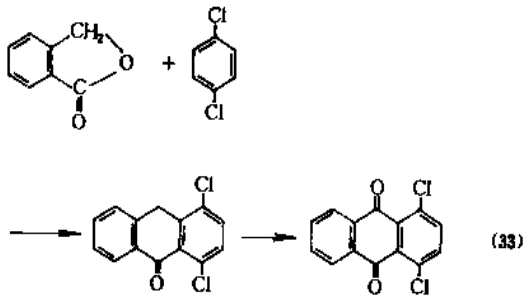
指标名称	指　标
外观	灰绿色膏状物
水分，%≤	45
熔点，℃≥	207
干品中含量，%≥	96

1,4-二氯蒽醌（11），分子量 277.1。



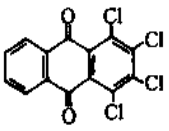
（11）

将苯二甲酸酐与二氯苯缩合可制得二氯蒽醌。回收率低而无实用价值[99]。而用苯酞和 1,4-二氯苯缩合生成 1,4-二氯蒽酮，再氧化，则得 1,4-二氯蒽醌，收率可达 85%[100]，其反应见式（33）。



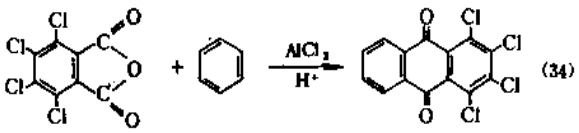
（33）

多氯蒽醌（12），分子量 346.0。



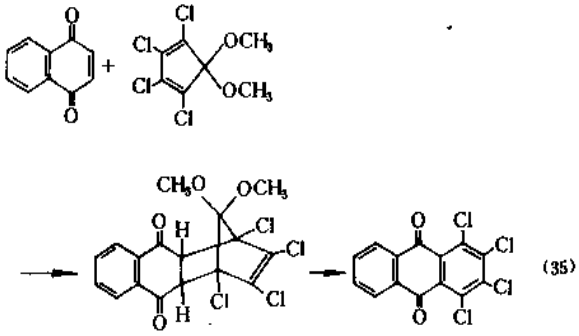
(12)

利用多氯苯二甲酸酐和苯，或苯二甲酸酐和多氯苯进行缩合，可制得多氯蒽醌[101]，如式 (34)。



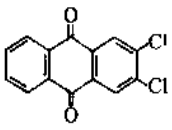
(34)

将 1,4-萘醌和多氯环戊二烯衍生物进行 Diels-Alder 反应，可制得多氯蒽醌衍生物。例如，将 1,4-萘醌和 5,5-二甲氧基-1,2,3,4-四氯环戊二烯反应后得 1,2,3,4-四氯蒽醌[102]，如式 (35)。



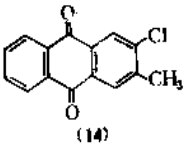
(35)

2,3-二氯蒽醌 (13)，分子量 277.1。可由苯二甲酸酐与 1,2-二氯苯经核合成方法制得[103]。



(13)

2-氯-3-甲基蒽醌 (14)，分子量 256.7。可由苯二甲酸酐与 2-氯甲苯用核合成方法制得。



(14)

2.3.4. 用　途

卤代蒽醌主要用作染料中间体。

1-氯蒽醌用于合成二蒽醌亚胺，1,4,5,8-四氯蒽醌是还原染料咔吩 2G 的染料中间体。

2-氯蒽醌用于氨解制造 2-氨基蒽醌，是还原蓝 RS 的专用中间体；也可用作干性菜籽油异构化用的催化剂[104]。

1-氯蒽醌的甲基与羟基衍生物是还原染料与溶剂染料中间体；

1,5-二氯蒽醌用于合成有机颜料和分散染料，也可以置换成氨基蒽醌、甲氧基蒽醌、苯氧基蒽醌等，它们都是制造分散染料的重要中间体。

2.4. 硝基蒽醌

硝基蒽醌是重要的染料中间体[105,106]。可由其制造氯蒽醌、甲氧基蒽醌、苯氧基蒽醌和羟基蒽醌，还用于制造氨基蒽醌，是合成还原染料、分散染料、活性染料和酸性染料等的中间体。

70 年代以来，由于汞盐的污染控制日趋严格，从蒽醌磺酸制 α-氨基蒽醌的生产路线受到限制，因而蒽醌硝化路线日趋重要，成为“非汞”法的重要组成部分，在科研与生产上是一个很活跃的领域。

2.4.1. 物理性质

硝基蒽醌大多数为浅黄至深黄色的固体，都有较高的熔点。表 16 为几种硝基蒽醌的熔点及 CAS 登录号。

表 16　几种硝基蒽醌的熔点及 CAS 登录号

硝基蒽醌	熔点,℃	CAS 登录号
1-硝基蒽醌	233	[82-34-8]
2-硝基蒽醌	184～185	[605-27-6]
1,3-二硝基蒽醌	240	
1,5-二硝基蒽醌	385	[82-35-9]
1,6-二硝基蒽醌	259	[1604-42-8]
1,7-二硝基蒽醌	295	[1604-43-9]
1,8-二硝基蒽醌	312	[129-39-5]
2,6-二硝基蒽醌	330	[1604-40-6]
2,7-二硝基蒽醌	280	[605-28-7]

硝基蒽醌微溶于大多数有机溶剂，如二氯苯、硝基苯或吡啶中。因而可用它们进行重结晶，精制。

2.4.2. 化学性质

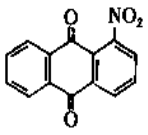
硝基蒽醌易和氯、甲醇、苯酚发生化学反应，生成对应的氯蒽醌、甲氧基蒽醌和苯氧基蒽醌，其 β 位硝基易和亚硫酸盐起反应进行磺化。

在碱性保险粉溶液中，易生成对应的隐色体，可利用此性质进行产品的分离和精制。

2.4.3. 制　法

在硝基蒽醌中，主要品种是一硝基蒽醌与二硝基蒽醌。其中以α位硝基蒽醌最重要。

(1) 一硝基蒽醌　一般指1-硝基蒽醌(15)，分子量253.2。



(15)

在工业上用直接硝化法制造[107]。具体操作步骤举例如下：

于4500L铸铁釜中加入3882kg100%硫酸，然后加726kg邻苯甲酰苯甲酸。将温度升到135℃，并在此温度下保持4h。将混合物冷却到30～35℃，同时小心地加入531kg水，在30～35℃下，慢慢地加入混酸(33%硝酸-67%硫酸)717kg，之后，升温到65～70℃，保温3h，将反应物料吹到6750L砖衬耐酸反应釜中。其中预先装有1850L水。将1-硝基蒽醌物料在一多孔石过滤器上过滤后，洗至无酸性，得粗品1-硝基蒽醌。将此粗品放在装有约9450L水和136kg亚硫酸钠的耐酸耐碱砖衬反应器中重新打浆，在100℃保温10h。粗品中的异构体转化成可溶性磺酸物后，加入苛性碱调整pH值为8～9。过滤后，洗到中性并干燥，得78%的产品636kg。熔点210～212℃。

此外由蒽醌硝化也可制得一硝基蒽醌，方法如下：

a. 纯硝酸硝化法　早在1873年，由Botteger和Peterson用浓硝酸(相对密度1.48～1.50)硝化法制备了1-硝基蒽醌。后来Beisler于1922年公布了他的实验室的硝化方法[108]。37年后，即1959年才出现了美国通用苯胺和胶片公司(GAF Corporation)的纯硝酸硝化蒽醌的专利[109]。之后，专利不断增加，主要论述物料配比及温度对收率和纯度的影响。

Evans与Frey较系统地研究了蒽醌用纯硝酸进行模拟硝化时产品的组成[110]。他们发现，当蒽醌加到浓硝酸中生成1-硝基蒽醌的同时，也会产生2-硝基蒽醌和各种二硝基蒽醌。1-硝基蒽醌的含量约为70～75%，杂质(包括二硝基蒽醌和未反应的蒽醌)约25%。

对纯硝酸硝化法进一步研究的着眼点是用高配比的硝酸以得到纯度高收率好的产品。通常蒽醌对硝酸的配比是1∶8～50。一般控制在蒽醌转化率为40～50%时便停止反应较好[111～116]。

高配比的硝酸旨在以硝酸作硝化剂的同时用过量的硝酸作溶剂以防止副产物生成。

拜耳公司利用蒸出浓硝酸，稀释反应物料以及低温(≤15℃)控制反应等方法，制得了纯度为89%的1-硝基蒽醌。理论收率达到73%[117～120]。

山道士公司(Sandoz Co.)在蒽醌对硝酸分子比为1∶40的情况下，添加亚硝酸盐，得到了纯度较高的1-硝基蒽醌[121,122]。

汽巴-嘉基公司(Ciba-Geigy Co.)控制反应时间，采取骤冷停止反应的办法，得到了78.2%的1-硝基蒽醌，4.2%的2-硝基蒽醌，6.9%的二硝基蒽醌，未反应的蒽醌为10.7%。1-硝基蒽醌收率为78.2%[123]。

主要大公司试用的物料配比条件见表17。

表17　纯硝酸硝化条件及结果对比

公司名称	反应条件			反应生成物组成，%				1-硝基蒽醌收率，%	备注及参考文献
	硝酸/蒽醌(重量)	温度℃	反应时间min	1-硝基蒽醌	2-硝基蒽醌	二硝基蒽醌	未反应蒽醌		
山道士公司	12	7～7.2	20	77	10	8	6		釜式串联，[110]
	12	36	10	91					[110]
拜耳公司	4.62	50	50	78	7.3	8.7	4	77	管式连续，[117～120]
	5.75	45	6	89				73	[117～120]
	4.54	25	55	94.1					[117～120]
汽巴-嘉基公司	5.15	35	45	78.2	4.2	6.9	10.7		绝热强搅拌，[121，122]
住友化学工业公司	5	0～5	60	82	5	12.5	0.5		[124]

表 18 混酸硝化条件及结果对比

国家或公司名称	反应条件				反应生成物组成,%				1-硝基蒽醌收率%	参考文献
	硝酸/蒽醌(重量)	硫酸/蒽醌(重量)	温度℃	反应时间	1-硝基蒽醌	2-硝基蒽醌	二硝基蒽醌	未反应蒽醌		
巴斯夫公司	1.546	5.47	60		73	痕量	27		71	[125,126]
住友化学工业公司	0.39	1.18	0	21h	74		9.1	4.3	75.5	[131]
捷克斯洛伐克	0.39	4.52	60	5h	76.9	4.3	15.4	3.4	79	[132]
日本化药公司	0.605	8.75	0~3	21h	77				76.5	[133]
拜耳公司	0.482	(氯化氢/蒽醌)2	回流	4min	80.1	5	4.6	2~3	80	[134]
	0.39	3.26							59.2	[127,128]
山道士公司	2.05	(磷酸/蒽醌)8.05	45	16min	90	1	8	1	70	[111~116]
三井东压化学公司	0.247	6.94	25~30	1min	93		7		68.2	[129,130]

b. 混酸硝化法 最早用混酸硝化制1-硝基蒽醌的是Roemer[108]。他于1882年，用混酸处理蒽醌，所得产品熔点达220℃（纯品熔点为232.5~233.5℃）。

随后有许多用混酸的专利公布。

巴斯夫公司利用釜式串联的方式，以研磨过的蒽醌为原料进行混酸硝化，控制硝化时间来掌握一硝化与二硝化的界限[125,126]。

拜耳公司及三井东压化学公司主要用调整硫酸浓度的方法提高1-硝基蒽醌的含量[127~130]。

山道士公司以磷酸为溶剂，进行混酸硝化，在低转化率下可以控制2-硝基蒽醌和二硝基蒽醌的生成量，有利于得到纯度高的1-硝基蒽醌[111~116]。

各公司的物料配比条件见表18。

c. 有机溶剂硝化法 有机溶剂硝化法与混酸硝化法相似，主要是想借助于有机溶剂的溶解作用，以减少硝化剂用量，避免副反应，改善主反应条件并便于产品的分离和提纯。

常用的溶剂有脂肪族烷烃、芳烃、脂肪酸、砜等，以氯代烷类使用较多。

巴斯夫、汽巴-嘉基、岩城、拜耳、三井东压、山道士等大公司相继有专利发表，其硝化条件汇总如表19。

表 19 有机溶剂法硝化条件及结果对比

公司名称	反应条件					反应生成物组成,%				1-硝基蒽醌收率,%	参考文献
	硝酸/蒽醌(重量)	硫酸/蒽醌(重量)	溶剂/蒽醌(重量)	反应温度℃	反应时间	1-硝基蒽醌	2-硝基蒽醌	二硝基蒽醌	未反应蒽醌		
汽巴-嘉基公司	4.55		DMSO①/蒽醌 11.15	70	7min	60.2	11	<0.1	28.7		[135]
拜耳公司	0.41	0.6	二氯甲烷/蒽醌 1.06	回流	2.5min	77				77	[136]
岩城制药公司	0.64	0.725	0.303	55	2h	78	11	8	3	78.5	[137]
住友化学工业公司	0.40	3	二氯甲烷/蒽醌 10.25	15		79		2	1.7	79	[138]
三井东压化学公司	0.404	0.625	二硝基氯化苯/蒽醌 1.06	43~46	4h	82~85	1~2	~15		70	[139]
巴斯夫公司	0.455	三氟甲磺酸/蒽醌 0.0344	二氯乙烷/蒽醌 8.17	20		86				85.5	[140]

① DMSO——二甲基亚砜。

表 20　1-硝基蒽醌的精制条件和效果

公司名称	试剂及溶剂	1-硝基蒽醌 %		1,5-二硝基蒽醌 % (处理后)	1,8-二硝基蒽醌 % (处理后)	2-硝基蒽醌 % (处理后)	1,6-二硝基蒽醌和1,7-二硝基蒽醌,% (处理后)	参考文献
		处理前	处理后					
拜耳公司	亚硫酸钠（回流）	68	84.8	4.9	2	0.3	6.1	[134]
	硫酸（无水）	68	85	0.3	4	0.25	3.6	[127, 128]
	环丁砜		96.3	1.1		0.7		[141]
山道士公司	亚硫酸钠（回流）	87	97	2	1	1.5		[142]
住友化学工业公司	亚硫酸钠及二噁烷	76	93					[143]
巴斯夫公司	DMF（室温）	62	98					[144]
三井东压化学公司	水合肼及DMF①	75	96					[145]
	硫酸/醋酸	93	99					[129, 130]

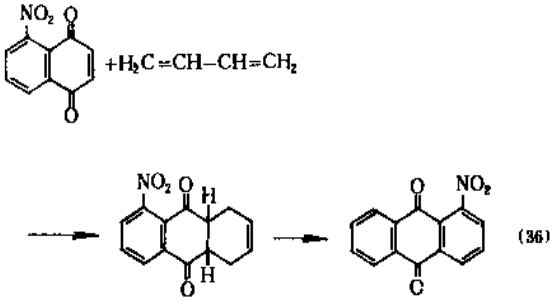
① DMF——二甲基甲酰胺。

在蒽醌一硝化中，为了避免发生深度硝化造成分离精制的困难，一般在反应未完成前即停止反应。即使这样，产品中仍有较多杂质需要分离。比较有效的方法是用亚硫酸盐结合有机溶剂法精制，可以得到纯度为97%以上的1-硝基蒽醌。

各主要公司的精制条件和效果见表20。

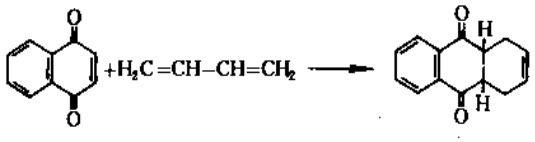
萘醌法合成1-硝基蒽醌[146~149]是一种新的合成1-硝基蒽醌的方法。其主要特点是可避免蒽醌硝化出现的大量三废污染，无需精制便可制得合乎合成染料质量要求的产品。

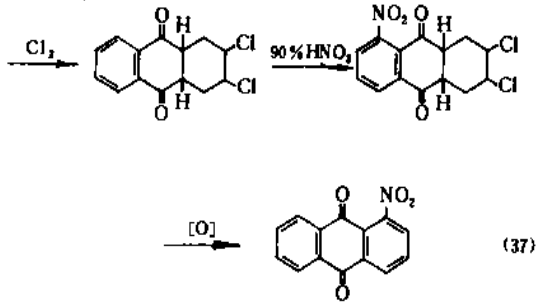
将萘醌在过量硝酸或混酸中硝化后，得到硝基萘醌粗品，用硫酸或溶剂精制后，除去6-硝基-1，4-萘醌，便可得到5-硝基-1，4-萘醌。将其与1，3-丁二烯进行Diels-Alder反应，得1-硝基四氢蒽醌，将其通空气氧化后，得到高纯度、高收率的1-硝基蒽醌，反应见式（36）。



(36)

在硝基萘醌不精制情况下，6-硝基萘醌的存在会导致1-硝基蒽醌中含有少量的2-硝基蒽醌。为避免这种现象，可将萘醌硝化的步骤改为四氢蒽醌先氯化，再硝化、氧化的办法解决，见式（37）。





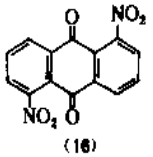
(37)

表21为1-硝基蒽醌工业品规格[150]。

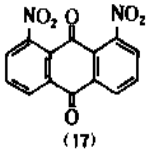
表 21　1-硝基蒽醌工业品规格

指标名称	指标
外观	浅黄色针状或片状结晶
熔点，℃	210～212
含量，%≥	75（未精制硝化法产物）
≥	95（萘醌法）

(2) 二硝基蒽醌　在二硝基蒽醌中，重要的品种是1，5-二硝基蒽醌（16）与1,8-二硝基蒽醌（17）。分子量均为298.2。



(16)



(17)

已工业化的生产方法是混酸硝化法[151]。操作步骤举例如下：于4542L铸铁反应器中加4540kg100%硫酸，然后加454kg蒽醌。在4～5h内，加入2088kg混酸（等量的100%硫酸和100%硝酸）。在加料期间，温度不得超过80℃，混酸加完后，温度控制在80℃，保温4～5h，之后将生成的1,5-二硝基蒽醌和1,8-二硝基蒽醌沉淀在

一多孔石过滤器上过滤，用100%的硫酸洗涤，直到洗液为清亮的黄色。再将此异构体混合物洗到无酸性并干燥。得522kg二硝基蒽醌粗品。

除去1,8-异构体的方法如下：将二硝基蒽醌粗品加到装有10442kg100%硫酸的铁容器中，打浆，将浆状物料在1h内加热到125℃，然后冷却；1,5-二硝基蒽醌以细粉状颗粒沉淀出来，而1,8-异构体溶解在溶液中。将物料在多孔石过滤器上过滤，用100%硫酸洗涤，然后，再用水洗到中性。干燥后得1,5-二硝基蒽醌263kg，为理论量的41%，熔点为372～375℃。将其在硝基苯中重结晶，其熔点可提高到384～385℃。

将已除去1,5-二硝基蒽醌的酸性滤液慢慢加到冰水中，将物料酸度调到70%时，1,8-二硝基蒽醌沉淀出来，过滤，用70%硫酸洗涤后，再用水洗滤饼到中性。物料干燥后，得1,8-二硝基蒽醌粗品241kg，为理论量的37～38%，熔点280～290℃。将其用浓硫酸重结晶，可使其熔点提高到311～312℃。

用混酸硝化法也可制得1,6-二硝基蒽醌和1,7-二硝基蒽醌。其操作步骤举例如下：将蒽醌溶在20%的发烟硫酸中，在90℃用硝酸硝化，可得到41.8%的1,6-二硝基蒽醌和38.6%的1,7-二硝基蒽醌，反应时间约需3h。中间控制以1-硝基蒽醌消失为准。

蒽醌一硝化与二硝化无明显界限，但二硝化比一硝化容易控制，只要控制一硝基蒽醌消失即可。而蒽醌一硝化则既要保留蒽醌一定的残留量，又要防止蒽醌深度硝化而生成较多副产物。

从蒽醌一硝化与二硝化关连性看，蒽醌及一硝基蒽醌均可做二硝化的原料。

蒽醌二硝化可以在有机溶剂CH_2Cl_2，$ClCH_2CH_2Cl$，$ClCH_2CHClCH_3$，Cl_3CCHCl_2以及CH_3NO_2中进行。甚至在较低温度下，便可完成二硝化反应[152~154]。

利用调整酸度的办法分离二硝基蒽醌不断有新文献发表。拜耳公司将硫酸浓度调整为98～100%，从硝基蒽醌混合物中先分离出1,5-二硝基蒽醌，再从二硝基蒽醌混合物滤液中，分出1,8-二硝基蒽醌。调整SO_3的含量至10～17%，也可分离出1,5-二硝基蒽醌[127,128,155]。相类似，蒽醌用纯硝酸硝化时，调整硝酸的浓度，也能有效地将异构体分开[152~154]。

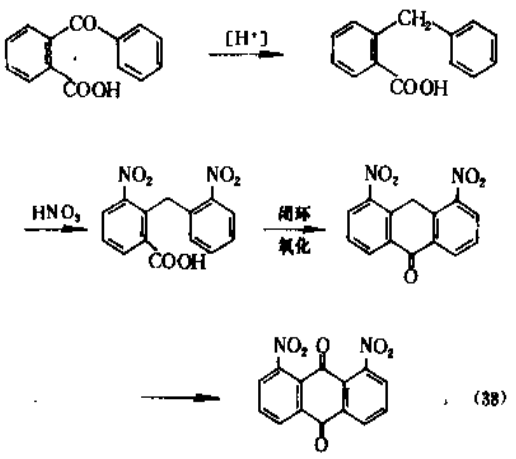
利用调整酸度控制溶解度以分离硝基蒽醌异构体的方法，其明显缺点是产生大量废酸，因此治理费用较高且费工费时。

为避免废酸引起的这些麻烦，三菱化成工业公司及巴斯夫等公司积极探索有机溶剂法分离与精制二硝基蒽醌方法[156~158]。

另外，为稳定硝化介质，避免出现不利的置换反应和副产物，在反应物中加一定量的盐类，如$NaNO_2$，NaCl，NaCNS，CH_3ONa，C_6H_5ONa等，对促进主产品的收率和纯度有一定的助益[159~161]。

和1-硝基蒽醌类似，核合成法也是制造高纯度二硝基蒽醌，避免三废的一种方法。

以邻苯甲酰苯甲酸为原料、进行硝化制硝基蒽醌时，其硝基衍生物在浓硫酸中闭环较困难，但在氧化铜存在下，用五氧化二磷就容易进行闭环、制成对应的1,8-二硝基蒽醌[162]，反应见式（38）。



(38)

表22为1,5-二硝基蒽醌工业品规格[163]。

表22 1,5-二硝基蒽醌工业品规格

指标名称	指标
外观	浅黄色针状或片状结晶
熔点，℃	384～385
含量，%≥	95

2.4.4. 用途

1-硝基蒽醌，主要用于制造1-氨基蒽醌、溴胺酸，以制造还原和活性染料。

1,5-二硝基蒽醌，主要用于制造1,5-二氯蒽醌或1,8-二氯蒽醌、相应的二甲氧基蒽醌、二苯氧基蒽醌和二羟基蒽醌等中间体，以制造分散染料。

2.5. 氨基蒽醌

氨基蒽醌是蒽醌型染料的关键中间体。以1-氨基蒽醌、1,5-二氨基蒽醌、1,4-二氨基蒽醌最有代表性，均已工业化[164,165]。

通过氨基的取代以及母体的取代，能衍生出多种被广泛用于染料合成的氨基蒽醌的中间体。

随着合成技术的发展，为氨基蒽醌提供了丰富的原料，也为氨基蒽醌的应用，开辟了前景。

2.5.1. 物理性质

氨基蒽醌是橙色的针状或片状结晶，有较高的熔点。在高沸点芳香族或杂环有机溶剂中的溶解度较小。表23为几种氨基蒽醌的熔点和CAS登录号。

表23　几种氨基蒽醌的熔点和CAS登录号

氨基的位置	熔点，℃	CAS登录号
1	253～256	[82-45-1]
2	303～306	[117-79-3]
1,2-	303	[1758-68-5]
1,3	290	
1,4-	268	[128-95-0]
1,5-	319	[129 44 2]
1,6-	297	[1758-44-1]
1,7-	290	[3927-72-8]
1,8-	265	[129 42 0]
2,3	353	[605-22-1]
2,6-	310～320	[131-14-6]
2,7-	330	[604 44 7]
1,2,3	325(分解)	
1,2,4-	300	[6407-68-7]
1,4,5-	256～257	[6407-69-8]
1,4,5,8-	332	[6475-45-8]

2.5.2. 化学性质

氨基蒽醌呈弱碱性[166]，烷基化后可将其碱性提高。氨基蒽醌遇强酸成盐也易水解，利用此特性，可由其异构体中分离出所需中间体，如1-氨基蒽醌等。

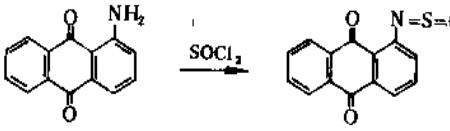
亚硝酸盐和α-氨基蒽醌和β-氨基蒽醌在浓硫酸或磷酸中反应，可以得到稳定的重氮化合物[167]。

氨基蒽醌可以用脂肪族或芳香族的酰氯或相应的酐进行酰化[168]。氨基蒽醌和游离酸在高沸点溶剂（如硝基苯或萘）中加热，也可以进行酰化。伯胺和仲胺以及二蒽醌亚胺，可以在浓硫酸或发烟硫酸（10～25%）中，用醋酸酐、冰醋酸或无水醋酸钠完成酰化。氨基蒽醌还可用苯甲酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、水杨酸以及肉桂酸酰化。另外，也可用二元酸，如草酸、丙二酸、丁二酸、己二酸、顺丁烯二酸、苹果酸、酒石酸以及樟脑酸酰化。

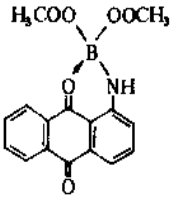
单酰化的1,4-,1,5-和1,8-二氨基蒽醌是重要的中间体。因此，在单酰化时要防止二酰化发生。在*N*，*N*-二烷基羧酸存在下，可以得到高收率的单酰氨基蒽醌。

亚硫酰氯和氨基蒽醌反应时，得相应的亚硫酰胺，反应见式（39）。将其水解后又恢复成氨基蒽醌。可用这种方法，精制1-氨基蒽醌[169,170]。

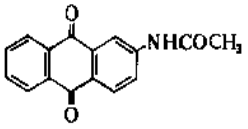
硼醋酸酐和1-氨基蒽醌反应时，形成硼的络合物（18），而同样的试剂和2-氨基蒽醌反应时，只得乙酰化的衍生物（19）。



(39)



(18)



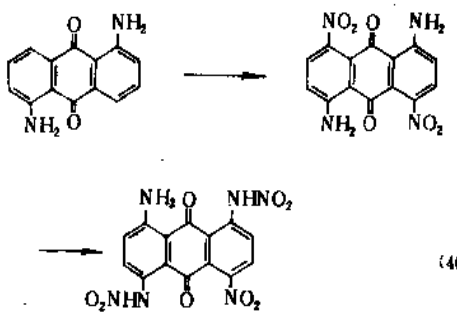
(19)

鉴于此，硼酸在许多场合下，常常用作α-氨基的保护剂。

伯氨基蒽醌和烷基卤化物反应时，会转化成相应的仲胺和叔胺[171]。试用硫酸二甲酯使1-氨基-4-芳氨基蒽醌甲基化，未取得预期结果，而是发生了甲基化和磺化，得到的是1-甲氨基-4-芳氨基蒽醌磺酸。而其它伯氨基蒽醌和甲醇或硫酸二甲酯在浓硫酸存在下，加热到180～200℃时，甲基化却很方便。

氨基蒽醌的芳基化，通常是在铜粉、醋酸铜或氯化亚铜作催化剂的情况下，同芳基卤化物用加热的方法来完成。氨基蒽醌也和芳胺、双乙烯酮反应生成乙酰基乙酰氨基蒽醌。

伯氨基蒽醌比其它伯芳胺更稳定[172,173]。常常在不保护氨基的情况下，就可以进行硝化。因此，在浓硫酸中，用化学计量的硝酸处理氨基蒽醌时，得2-氨基-3-硝基蒽醌。而氨基在α位时，邻位和对位都容易被硝化，在这些硝化反应中的一个复杂的因素是，当可资利用的环上位置是由硝基占据时，氨基蒽醌会形成硝胺类，如式（40）。



(40)

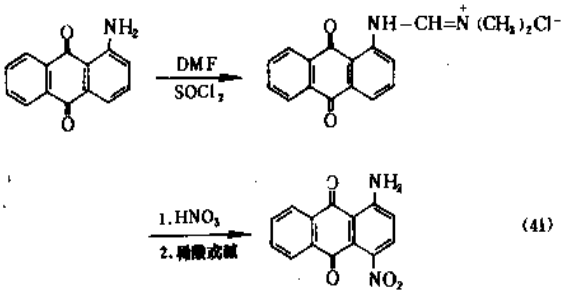
硝胺不很稳定，是有爆炸性的化合物。可在0℃用发烟硝酸进一步硝化。为了防止氨基蒽醌在硝化后生成硝胺的可能性，常常要先酰化[174]。进入硝基的位置不仅受氨基所在位置的影响，而且也受氨基保护基类型的影响。

如表24所示。

表24　1-和2-氨基蒽醌衍生物的硝化产物中各种硝化物含量，%

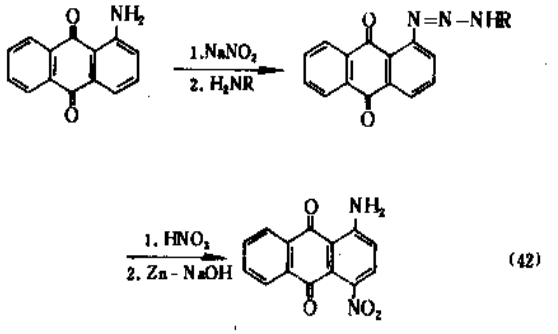
衍生物	1-氨基蒽醌		2-氨基蒽醌	
	2-硝基物	4-硝基物	1-硝基物	3-硝基物
N-双亚甲基	52.4	47.6	25.6	74.4
N-乙酯基	28.8	71.2	35.2	64.8
N-乙酰基	8.8	91.2	89.8	10.2
N-苯甲酰基	8.5	91.5	91.2	8.8
N-氯乙酰基	6.9	93.1	93.6	6.4
N-羧羰基	3.6	96.4	96.6	3.4
N-(对甲苯磺酰基)	1.4	98.4	97.2	2.8

在1-氨基蒽醌和二甲基甲酰胺（DMF）和亚硫酰氯典型反应中，得氯化*N*，*N*-二甲基-*N'*-(1-蒽醌基)甲咪鎓。将此化合物硝化并水解，得纯1-氨基-4-硝基蒽醌，见式（41）。这类反应也用来精制1-氨基蒽醌[175]。



(41)

1-氨基蒽醌可以用亚硝酸钠和胺转化成三氮烯。将三氮烯硝化得1-氨基-4-硝基蒽醌[165]，见式（42）。

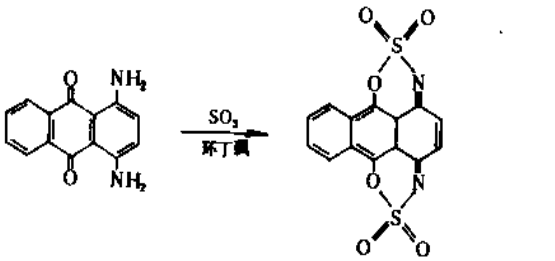


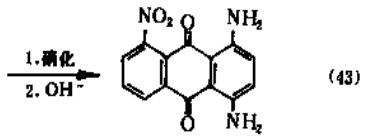
(42)

1-酰烷氨基蒽醌硝化时，生成异环硝基化合物；而*α*-单烷基氨基蒽醌或双烷基氨基蒽醌硝化时，生成同环硝基化合物，而且硝基是在对位[176]。

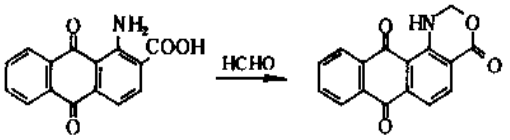
α-氨基蒽醌和三氧化硫反应时，得蒽醌磺酰亚胺。因此，1,4-二氨基蒽醌在环丁砜中用三氧化硫处理能转化成1，9，4，10-蒽醌二磺酰亚胺。当这种磺酰亚胺进行硝化和皂化后，得1，4-二氨基-5-硝基蒽醌[177]，见式（43）。

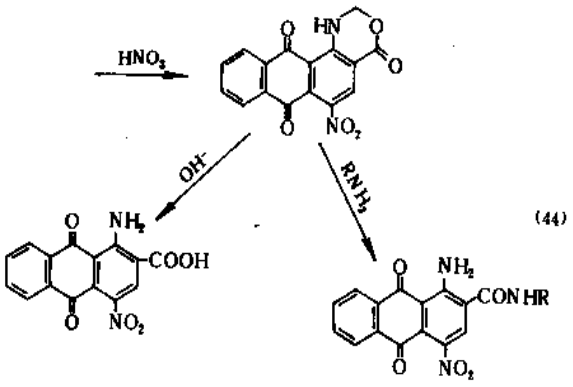
有取代基的氨基蒽醌硝化时，分子内环化具有保护基的作用。例如，1-氨基-2-蒽醌羧酸转化成内酯后，经硝化、水解、得高纯的1-氨基-4-硝基-2-蒽醌羧酸[178]，见式（44）。





(43)





(44)

如将形成的内酯用胺处理，则得羧酸的酰胺。

氨基蒽醌的卤化和它们的硝化一样复杂。*α*-氨基蒽醌在冰醋酸中卤化时，首先在邻位引进卤代基。进一步卤化，生成1-氨基-2,4-二卤代蒽醌。然而，*α*-烷氨基蒽醌与伯胺衍生物不同，首先在对位发生化学反应[179]。从*β*-氨基蒽醌难于得到单卤代化合物。在一般情况下，2-氨基蒽醌溴化时，生成2-氨基-1,3-二溴蒽醌，还有一些未反应的物料[180]。

和硝化反应一样，1-和2-酰氨基蒽醌中，酰基也影响溴化的定位[165]。异构体所占比例如表25。

1-氨基蒽醌在熔融的无水三氯化铝中溴化，可以得

到单溴衍生物1-氨基-2-溴蒽醌[181]。

表25　1-和2-氨基蒽醌衍生物的溴化产物中各种溴化物含量，%

衍生物	1-氨基蒽醌		2-氨基蒽醌	
	2-溴化物	4-溴化物	1-溴化物	3-溴化物
N-乙酯基	28.6	71.4	31.6	68.4
N-乙酰基	14.2	85.4	83.4	16.6
N-苯甲酰基	12.9	87.1	84.2	15.8
N-羧羰基	3.6	95.7	91.7	8.3
N-氯乙酰基	8.6	91.4	87.4	12.6
N-（对甲苯磺酰基）	1.6	98.4	96.5	3.5

1-氨基蒽醌在醋酸、硝基苯或者在二甲基甲酰胺中，在100℃氯化、得1-氨基-2,4-二氯蒽醌。同样，当1位氨基用亚硫酰氯保护后，用硫酰氯（SO_2Cl_2）进行*N*-亚硫酰基-1-氨基蒽醌的氯化，随后碱性水解，也能得到1-氨基-2,4-二氯蒽醌。当*N*-亚硫酰基-1-氨基蒽醌用氯气处理时，得到1-氨基-2,4-二氯蒽醌，收率较高[182]。1-氨基蒽醌用氯气，在四甲基脲或二甲基甲酰胺中直接氯化，生成1-氨基-2,3,4-三氯蒽醌，收率好，纯度高[183]。

还可能进一步在1-氨基蒽醌的其它环上氯化。这主要取决于反应介质和氯化剂。例如，将1-氨基蒽醌在碘、硫酰氯或氯磺酸和亚硫酰氯存在下，在氯磺酸，发烟硫酸中用氯气氯化，得到纯1-氨基-5,8-二氯蒽醌[184]。

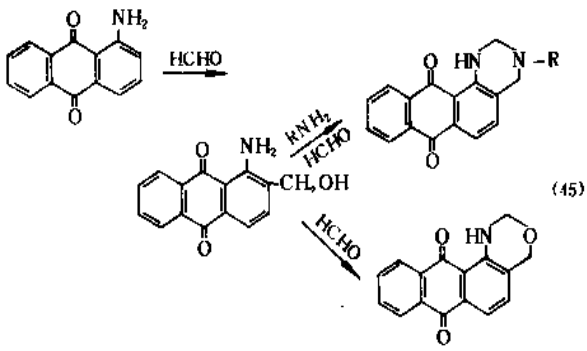
1,4-二氨基蒽醌用过量的亚硫酰氯处理时，得到2-氯-1,4-二氨基蒽醌[185]。1,4-二氨基蒽醌在硼酸-醋酸酐-碘的混合物中进行溴化或氯化时，得1,4-二氨基-5,6,7,8-四溴蒽醌或1,4-二氨基-5,6,7,8-四氯蒽醌[184]；而1,4-二氨基蒽醌，于110～120℃，在惰性溶剂硝基苯中用溴处理时，得1,4-二氨基-2,3-二溴蒽醌[186]。

1-氨基蒽醌用发烟硫酸处理，主要得其氧化产物和一些2,4-蒽醌二磺酸。

1-氨基蒽醌可在硫酸钠或硼酸存在下，用发烟硫酸磺化[187]；也可焙烘1-氨基蒽醌的酸式硫酸盐磺化[188]；还可将1-氨基蒽醌与硫酸氢钠加热磺化[189]；或在惰性溶剂中用氯磺酸处理1-氨基蒽醌磺化[190]。2-氨基蒽醌容易用发烟硫酸磺化，得2-氨基-3-蒽醌磺酸[191]；而1,4-,1,5-或1,8-二氨基蒽醌须在高沸点惰性溶剂中，用加热其单硫酸盐的办法磺化[192]。这类磺酸盐也已能用间接方法制备[193]。

2-氨基蒽醌的碱熔是一种重要反应。除在低收率下得到蓝色的还原染料阴丹士林蓝RS之外，还同时生成一种黄色染料茜素（1,2-二羟基蒽醌）。

α-氨基蒽醌容易用甲醛羟甲基化。例如，当1-氨基蒽醌或1-氨基-2-蒽醌磺酸用甲醛和一种脂肪胺处理时，得到的是1-氨基-2羟甲基蒽醌，进一步反应，得一环状衍生物，见式（45）。



(45)

2.5.3. 制　法

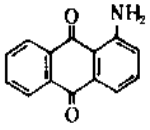
氨基蒽醌及其衍生物的品种较多，制造的方法也多种多样。

用还原或加氢法由硝基蒽醌（其中包括由硝基萘醌与丁二烯加成所得的硝基蒽醌）制造氨基蒽醌是主要的工业方法。烷氨基蒽醌或其衍生物主要靠置换或取代法制取。例如由磺酸基、卤代基、羟基、酰氨基转化成氨基、烷氨基或芳氨基蒽醌衍生物。

在氨基蒽醌中，以1-氨基蒽醌，2-氨基蒽醌，1,4-二氨基蒽醌以及1,5-二氨基蒽醌最为通用；其氯代磺酸衍生物工业价值较大，其烷氨基和芳氨基衍生物也有较广泛的用途。

现按品种分述如下：

（1）1-氨基蒽醌（**20**），分子量为223.2。



(20)

其制造方法有：

a. 1-硝基蒽醌还原法[194,195]　往硝化反应器中加入100%蒽醌260kg，用94.8～95.8%的硝酸805～820L于24～26℃，硝化8.5～12.5h，稀释后，用氨水中和，过滤，用浓度为25%的亚硫酸钠水溶液处理。体积用量为硝基蒽醌的15倍，处理时间为2h。将分离所得的硝基蒽醌，在48～50℃，用16%硫化钠溶液（硫化钠用量为硝基蒽醌量的3.8倍）还原，得1-氨基蒽醌。然后用保险粉液碱溶液（硝基蒽醌与液碱用量比为1∶1.3，保险粉用量为粗品1-氨基蒽醌的65～75%）精制，得1-氨基蒽醌产品。

除硫化钠外，还可用催化加氢[196,197]，金属粉末以及水合肼法[198]，进行还原。

b. 硝基萘醌法[199]　将1,4-萘醌在混酸中，于室温硝化，反应后，调节硝化反应物料的酸度析出产物，过

滤，水洗，干燥得5-硝基-1,4-萘醌；将其溶解在溶剂中与1,3-丁二烯进行加成反应，得到5-硝基-1,4,4a,9a-四氢蒽醌的白色透明片状结晶，将上述物料在硫化碱溶液中进行脱氢、还原后，过滤、水洗、干燥、得1-氨基蒽醌的砖红色针状结晶。经薄层色谱展开，几乎无杂质斑点，总氨基值为95～99%。熔点248℃以上，总收率在50%以上。该工艺过程简单，易于掌握，生产周期短，1-氨基蒽醌不经精制即能达到95%的纯度。

c. 蒽醌磺酸置换法[200] 于13000L铸钢高压釜中加入2500kg100%的1-蒽醌磺酸钾盐，配成35%的浆料，加650kg间硝基苯磺酸钠盐和7500L 30%的氨水。高压釜上装有铸钢搅拌器和高压蒸汽加热蛇管。在搅拌下将反应混合物加热到175℃，内压由2.5MPa上升到3.0MPa (25～30atm)。在此温度下搅拌50～60h后取样检验，过滤磺酸盐，并将滤液盐析。如不出现沉淀，表明反应已达到完全。立刻解除氨的压力，往高压釜中放水，并将产品过滤，得到纯度为97%的1-氨基蒽醌1440kg，熔点为245～246℃。还可以将产品在230～235℃，于400～530Pa (3～4mmHg)下，用升华法精制。

相类似，由相应的蒽醌双磺酸可以制造1,5-和1,8-二氨基蒽醌。

此外还有关于其它方法的报道[201]。

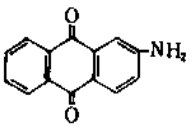
1-氨基蒽醌可以由有机溶剂[202]或硫酸中，用重结晶的方法精制，但用蒸馏法所得产品最纯[203]。

表26为1-氨基蒽醌工业品规格[204]。

表26 1-氨基蒽醌工业品规格

指标名称	指标	
	一级品	二级品
外观	红色至棕色结晶粉末	红色至棕色结晶粉末
含量,%≥	95	92
总氨基值,%≤	100	102
二氨基含量,%≤	1	1.5
灰分,%≤	1	1.5
水分,%≤	1	1

(2) 2-氨基蒽醌(21)，分子量223.2，可由2-氯蒽醌制取[205]。



(21)

制取2-氨基蒽醌的具体步骤举例如下：

于12000L装有搅拌器及加热器的钢质高压釜中加入1900kg 2-氯蒽醌，6400kg 25%的氨水，1600L水和86kg 80%的砷酸，将内温升到207℃，间断式加热，使温度慢慢升到216～217℃(一般超过12h左右)，并保温22h。反应完全后，慢慢通过吸收系统解除由氨产生的压力，25%的氨回收后可重新使用。往高压釜中加热水，并将所得产品过滤，用热水洗涤，直到滤液无氯化铵为止。得粗品2-氨基蒽醌1730kg，收率为87%，纯度为88%。为满足特殊需要，可用升华法进行精制，使纯度提高到98%。但是对合成染料还原蓝RS来说，粗品纯度以88～91%为宜。因为粗品氨基值高时，表明增加了1,2-二氨基蒽醌的含量，会导致染料的色光变暗。废水中含有毒的砷酸，应回收利用，减少污染。

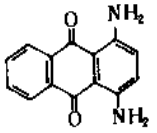
此外用氨基置换蒽醌-2-磺酸，也可制得2-氨基蒽醌。

2-氨基蒽醌工业品规格见表27[206]。

表27 2-氨基蒽醌工业品规格

指标名称	指标
外观	红褐色结晶
含量,%	82～96
水分,%≤	1
细度(通过60目筛),%	95

(3) 1,4-二氨基蒽醌(22)，分子量238.2。



(22)

1,4-二氨基蒽醌主要由1,4-二羟基蒽醌制取[207]。其具体操作步骤举例如下：

在室温下，于3000L带搅拌的低压钢质反应釜中加300kg升华精制(纯度为93%)的1,4-二羟基蒽醌，2600L 18%的氨水，300kg亚硫酸氢钠，40kg前批提供的1,4-二氨基蒽醌隐色体，然后慢慢在3h内，将温度升到90℃，使内压达到304～405kPa (3～4atm)，保持2h，直到反应完全为止（在显微镜下检验，不出现醌茜隐色体结晶，表明反应已完全)。立刻将物料冷却到20℃，用氮气吹到过滤器中，过滤，然后用冷水洗涤到滤饼无氨为止。将产品于120℃，在2.66kPa下干燥，得1,4-二氨基蒽醌隐色体300kg，收率为91%，纯度为91.6%。

在室温下，往3000L氧化釜中加入1800L硝基苯，500kg 1,4-二氨基蒽醌隐色体，在加入5L哌啶后，慢慢加热到100～103℃。然后再将温度升到150℃，并保持此温度，直到取出样品在吡啶中呈现清晰的红蓝色为止。真空蒸馏除去溶剂后，得506kg 1,4-二氨基蒽醌，收率为理论的96%，纯度为89.3%。产品中一般含有近2.2%

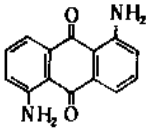
的1-氨基-4-羟基蒽醌。

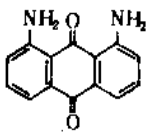
1,4-二氨基蒽醌工业品规格见表28[208]。

表28　1,4-二氨基蒽醌工业品规格

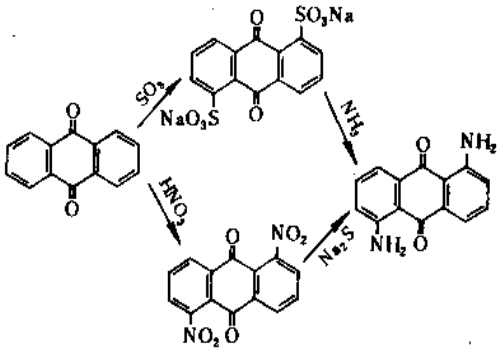
指标名称	指标
外观	紫红色粉末
含量,%≥	88
水分,%≤	1%

(4) 1,5-二氨基蒽醌 (23) 和1,8-二氨基蒽醌 (24)，分子量均为238.2。


(23)


(24)

二氨基蒽醌和一氨基蒽醌的制法类似，可由相应的蒽醌二磺酸或二硝基蒽醌制备，反应见式(46)。中国国内称前者为“汞法”，后者为“非汞法”。


(46)

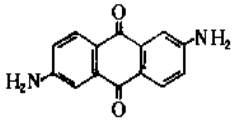
a. 蒽醌二磺酸氨化法[209]　于13m³的高压釜中加1,5-蒽醌二磺酸钠盐 (75%的浆料) 2935kg (100%的2200kg)，间磺基苯磺酸钠1100kg，氨水5300kg，于3.04MPa (30atm)，175℃下，反应48h，蒸出过量的氨，过滤，水洗，干燥，得工业品1,5-二氨基蒽醌817kg (96.5%)，折合100%的产品788kg。收率为62%。工业品于33～53kPa (250～400mmHg) 下升华，得精制品收率为97%。

1,8-二氨基蒽醌的制造步骤与之类似。

b. 二硝基蒽醌还原法[210]　在2000L干燥的搪瓷桶中，加入1250kg 97～98%硝酸，控制温度不超过40℃，以细流加入360kg 20%发烟硫酸，保持10～15℃，在4～5h内均匀地加入250kg蒽醌，加完后升温至20～25℃，保持反应3h。加在6400kg水中，过滤，水洗至中性，每次得滤饼700～1000kg，滤液6000～6500kg，酸度2%左右。

在5000L铁质反应釜中加水960kg，硝化物滤饼约700～1000kg，搅拌，测pH应为中性，否则加少量液碱中和到pH为7，然后加入160kg亚硫酸钠，升温至95℃，保持2h，然后降温到70℃，加入100%硫化钠392kg (配成14～16%溶液)，升温至90℃，保持2h，加水降温到60℃过滤，热水洗滤饼至中性后，用2%稀盐酸1440kg洗涤，再用热水洗至中性，滤饼烘干，每次得干品183～200kg，纯度80～90%，收率56.1%。

(5) 2,6-二氨基蒽醌 (25)，分子量238.2。


(25)

将蒽醌2,6-二磺酸铵盐220kg，间硝基苯磺酸钠(防染盐S) 133kg，23.5%氨水 (含100%氨158kg) 打浆，压入高压釜。加热至180～184℃，釜内压力3.7～3.9MPa (38～40kgf/cm²) 表压，保温保压24h。反应完毕后，边冷却，边放氨。冷至80℃，将物料压入脱氨锅，在80℃脱氨2h。升温至100℃，吸滤，并用100℃热水3t洗涤。滤饼烘干，得2,6-二氨基蒽醌干品。收率57.5%[211]。

2,6-二氨基蒽醌工业品规格见表29[211]。

表29　2,6-二氨基蒽醌工业品规格

指标名称	指标
外观	棕红色的结晶或粉末
含量,%≥	95

(6) 氨基蒽醌衍生物　在氨基蒽醌中，无论是在其氨基或在核上取代而得的衍生物，都是很重要的染料中间体。其中以磺酸基卤代衍生物尤为重要。

制造这些中间体时，一方面涉及到制备氨基、烷氨基衍生物时的取代、置换、还原或加氢等单元反应，同时也部分涉及烷基化、磺化和卤代技术等。代表性的品种有多氨基蒽醌、甲氨基蒽醌，酰氨基蒽醌及溴胺酸等。

1-氨基-2-甲基蒽醌　分子量237.3。由2-甲基蒽醌硝化、还原[212]或由1-氨基蒽醌用甲醛甲基化制取。

1,2-二氨基蒽醌　分子量238.2，由1-氨基蒽醌-2-磺酸用交换磺酸基为氨基方法制取[213]。

1,4,5,8-四氨基蒽醌　分子量268.3。由蒽醌-1,5-草氨酸，经硝化、水解及还原制取[214]。

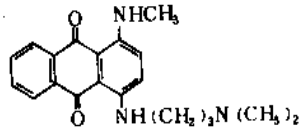
1-甲氨基蒽醌　分子量237.3，由蒽醌-1-磺酸、1-氯蒽醌或1-硝基蒽醌用甲胺取代制取[215,216]。

1-异丙氨基蒽醌　分子量265.3。由异丙胺取代1-

蒽醌磺酸的磺酸基或1-硝基蒽醌的硝基制取[217]。

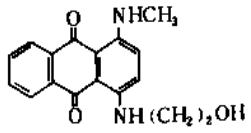
1,4-双甲氨基蒽醌 分子量266.3。由1,4-二羟基蒽醌，用甲胺取代羟基的方法制取[218]。

1-甲氨基-4-（3-二甲氨基丙氨基）蒽醌（26） 分子量337.4。由4-溴-甲氨基蒽醌与3-二甲氨基丙胺反应而得[219]。



(26)

1-甲氨基-4-（2-羟乙基氨基）蒽醌（27） 分子量296.3。由2,3-二氢-1,4-二氨基蒽醌和甲基胺与乙醇胺的混合物，用取代氨基的方法制备[220]。

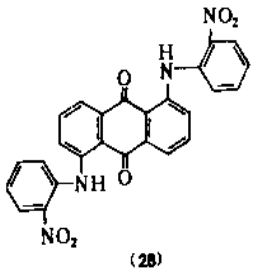


(27)

1-氨基-4-甲氨基蒽醌 分子量252.2。由1,4-二氨基蒽醌部分甲基化或由1-氨基-4-甲氨基蒽醌-2-磺酸、2,3-二氢-1,4-二羟基蒽醌、2,3-二氢-1,4-二氨基蒽醌用置换法制备[221]。

1-环己氨基蒽醌 分子量305.4。由环己胺取代1-蒽醌磺酸的磺酸基或1-氯蒽醌的氯或1-硝基蒽醌的硝基制取[216]。

1,5-双（2-硝基苯氨基）蒽醌（28） 分子量480.4。由1,5-二氨基蒽醌和2-氯硝基苯反应制取[222]。



(28)

1,4-双苯甲酰氨基蒽醌 分子量446.4。由1,4-二氨基蒽醌和苯甲酰氯制备[223]。

1,5-双苯甲酰氨基蒽醌 分子量446.4。由1,5-二氨基蒽醌和苯甲酰氯或由1,5-二氯蒽醌和苯甲酰胺反应制备[224]。

1-氨基-4-苯甲酰氨基蒽醌 分子量342.3。由1,4-二氨基蒽醌和苯甲酰氯制备[225]。

1-氨基-5-苯甲酰氨基蒽醌 分子量342.3。由1,5-二氨基蒽醌和苯甲酰氯[225]或由1-氯-5-苯甲酰氨基蒽醌和芳基磺酰胺反应后水解制备[226]。

1-氨基-4-氯蒽醌 分子量257.7。由硫酰氯氯化1-苯甲酰氨基蒽醌后水解或由蒽醌-1-甲酰胺盐氯化后水解制取[227]。

2-氨基-3-氯蒽醌 分子量257.7。由氨置换2,3-二氯蒽醌而制取[228]。

1-氨基-4-氯-2-甲基蒽醌 分子量271.7。用硫酰氯或氯氯化1-氨基-2-甲基蒽醌即可[229]。

1-苯甲酰氨基-4-氯蒽醌 分子量361.8。将1-氨基蒽醌在硝基苯中苯甲酰化，然后用硫酰氯氯化而制取[230]。

1-苯甲酰氨基-5-氯蒽醌 分子量361.8。由1-氨基-5-苯甲酰氨基蒽醌重氮化，在Cu_2Cl_2存在下，经山德迈依尔（Sandmeyer）反应或在邻二氯苯中，用苯甲酰氯进行1-氨基-5-氯蒽醌的苯甲酰化而制取[231]。

1-氨基-2,4-二氯蒽醌 分子量292.1。在硝基苯中氯化1-氨基蒽醌而制取[232]。

1-氨基-5,8-二氯蒽醌 在氯磺酸或三氧化硫含量低的发烟硫酸中，将1-氨基蒽醌氯化而制取[233]。

1,4-二氨基-2,3-二氯蒽醌 分子量307.1。由1,4-二氨基蒽醌或1,4-二氨基蒽醌隐色体用硫酰氯氯化而制取[234]。

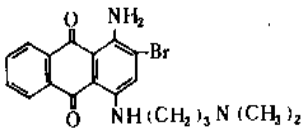
1-氨基-2,4-二溴蒽醌 分子量381.0。在稀矿物酸中，将1-氨基蒽醌溴化而制取[235]。

4-溴-1-甲氨基蒽醌 分子量316.1。由1-甲氨基蒽醌溴化而制取[236]。

4-溴-1-异丙氨基蒽醌 分子量344.2。由异丙氨基蒽醌溴化而制取[236]。

4-溴-1-环己氨基蒽醌 分子量384.4。由1-环己氨基蒽醌溴化而制取[236]。

1-氨基-2-溴-4-（二甲氨基丙氨基）蒽醌（29） 分子量402.3。由1-氨基-2,4-二溴蒽醌和二甲氨基丙胺反应的方法制备[237]。



(29)

1,4-二氨基-2-硝基蒽醌 分子量283.2。在溶剂中，进行1,4-双苯甲酰氨基蒽醌的硝化，然后水解而制取[238]。

1,4-二氨基-5-硝基蒽醌 分子量283.2。由1,4-二氨基蒽醌先生成环状双硫酰亚胺，后在硫酸中硝化再水解而制取[239]。

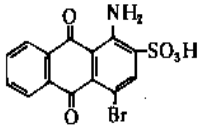
1,5-二氨基-4,8-二硝基蒽醌 分子量328.3。由蒽醌-1,5-双草氨酸硝化并水解，或蒽醌-1,5-双甲脒盐酸盐硝化并在稀硫酸中水解均可制得[240]。

1,4-二氨基-2-溴-5-硝基蒽醌 分子量362.1。由1-

氨基-2,4-二溴-5-硝基蒽醌和对甲苯磺酰胺反应，再水解而制取[241]。

1-氨基蒽醌-2-磺酸　分子量303.3。由1-氨基蒽醌在有机溶剂（如果用硝基苯，有爆炸危险）中用氯磺酸磺化或在硫酸钠存在下用发烟硫酸磺化法制备[242]。

溴胺酸（30），分子量382.2。



(30)

溴胺酸为活性染料中间体。可用1-氨基蒽醌-2-磺酸在水中溴化或在稀酸中溴化的方法制备。也可在磺化与溴化后不经分离，用一步法制备[243~246]。工业化制法如下[242]：

于3000L铁反应釜中加2100L硝基苯，410kg 1-氨基蒽醌，加热到120℃，蒸去水分后，再冷却到80～85℃，在半小时内，加入308kg氯磺酸，然后在33.3kPa（250mmHg）压力下，在3h内，小心地将反应物料加热到130℃，直到氯化氢完全放掉为止。然后加入60kg碳酸钠，在真空下蒸去溶剂，得干品1-氨基-2-蒽醌磺酸743kg，纯度为85%。

将180kg 1-氨基-2-蒽醌磺酸和4kg木炭加到1800L水中，加热到95℃，过滤，往滤液中加冰和300kg食盐，使之冷却到0℃，并保持温度为0～3℃，在3h内，加入含有50.5kg溴、300L盐酸和300L水的溶液。搅拌30min，于3h内加300L盐酸和300L水中溶有50.5kg溴的溶液。然后再搅拌30min，并在3h内，加110L次氯酸钠（含游离氯12.9%），过量的游离氯用亚硫酸氢钠消除。过滤后，用3070kg食盐和6000L水配制的盐水洗涤滤饼。然后将滤饼悬浮在4000L热水中，加热到90℃，用碳酸钠中和，滤去副产物1-氨基-2,4-二溴蒽醌，滤液用10%食盐水盐析，冷却到50℃，将析出的产品过滤，得溴胺酸（1-氨基-4-溴-2-蒽醌磺酸）干品194kg，为理论量的66%。

溴胺酸工业品规格见表30[247]。

表30　溴胺酸工业品规格

指标名称	指标
外观	红色团块状固体
加热失重（140℃），%≤	5
含量，%≥	83
可溶性卤代物，%≤	6
1-氨基蒽醌-2-磺酸含量，%≤	1.2
1-氨基蒽醌含量，%≤	0.5
溶于水的物质含量，%≤	0.25

1,4-二氨基蒽醌-6-磺酸　分子量318.3。由1,4-二氨基蒽醌于发烟硫酸中，在硼酸存在下磺化而制取[164,165]。

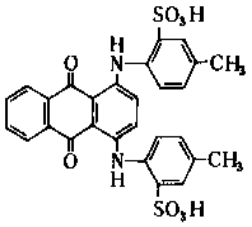
1-氨基蒽醌-2,5-（或-2,8-）双磺酸　分子量383.4。由1-氨基蒽醌-5-（或-8-）磺酸磺化或由1-环己氨基蒽醌-5-磺酸在发烟硫酸中磺化而制取[248,249]。

1-氨基蒽醌-2,6-（或-2,7-）双磺酸　分子量383.4。由1-硝基蒽醌-6-（或-7-）磺酸用硫化钠还原成1-氨基-2-巯基蒽醌-6-（或-7-）磺酸后，再氧化而制取[250]。

1-异丙氨基蒽醌-5-磺酸　分子量345.4。由对应的蒽醌-1,5-双磺酸，用置换一个磺酸基的方法制备[251]。

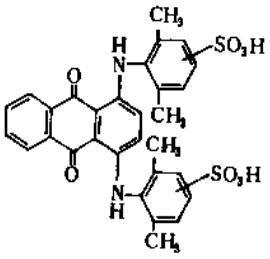
1-环己氨基蒽醌-5-磺酸　分子量385.4。由对应的蒽醌-1,5-双磺酸用置换一个磺酸基的方法制备。

1,4-双(对甲苯氨基)蒽醌-2,2′-双磺酸（31）　分子量578.6。由1,4-二羟基蒽醌和对甲苯胺置换羟基然后磺化的方法制备[252]。



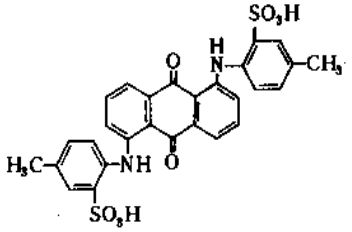
(31)

1,4-双(2,6-二甲苯氨基)蒽醌-X′,X″-双磺酸(32)　分子量606.7。由1,4-二羟基蒽醌和2,6-二甲基苯胺反应，置换羟基，然后再磺化的方法制备[253]。



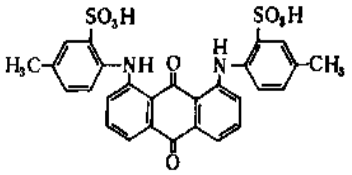
(32)

1,5-双(对甲苯氨基)蒽醌-2′,2″-双磺酸(33)　分子量578.6。通过置换硝基或氯取代基后再磺化而制取[254~256]。



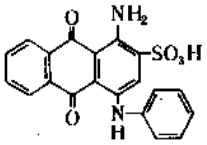
(33)

1,8-双(对甲苯氨基)蒽醌-2′,2″-双磺酸(34) 分子量 578.6。通过置换硝基或氯取代基后再磺化而制取[254~256]。



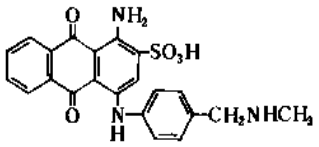
(34)

1-氨基-4-苯氨基蒽醌-2 磺酸(35) 分子量 394.4。由溴胺酸和苯胺进行缩合而制取[257]。



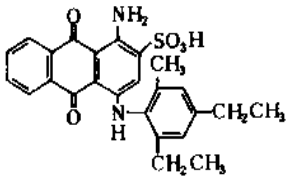
(35)

1-氨基-4-对甲氨基甲苯氨基蒽醌-2-磺酸(36) 分子量 437.5。由溴胺酸和 *N*-(4-氨基苄基)甲基胺缩合而制取[258]。



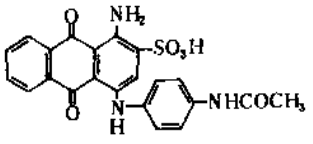
(36)

1-氨基-4-(2,4-二乙基-6-甲苯氨基)蒽醌-2-磺酸(37) 分子量 464.5。由溴胺酸和 2,4-二乙基-6-甲基苯胺制备[259]。



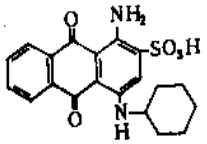
(37)

1-氨基-4-(4′-乙酰氨基苯氨基)蒽醌-2-磺酸(38) 分子量 451.1。由溴胺酸和乙酰氨基苯胺制备[260]。



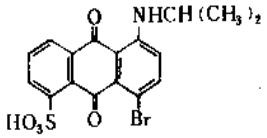
(38)

1-氨基-4-环己氨基蒽醌-2-磺酸(39) 分子量 400.5。由溴胺酸和环己胺在氢氧化钠存在下缩合而制备[261]。



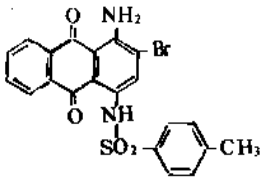
(39)

4-溴-1-异丙氨基蒽醌-5-磺酸(40) 分子量 424.3。用溴化对应的蒽醌磺酸而制备[262]。



(40)

1-氨基-2-溴-4-(4′-甲苯磺酰氨基)蒽醌(41) 分子量 471.3。由 1-氨基-2,4-二溴蒽醌和对甲苯磺酰胺制备[263]。



(41)

此外,三嗪基的 1-氨基蒽醌[200],既是杂环芳氨基蒽醌的代表,也是活性染料的母体。

2.5.4. 用 途

氨基蒽醌及其衍生物是用途广泛的染料中间体,主要用于制造分散染料、还原染料、活性染料和酸性染料。

此外,还可用于可光降解的聚苯乙烯树脂用的光敏剂。

2.6. 羟基蒽醌

羟基蒽醌是重要的染料中间体。不仅可以由之制取氨基蒽醌、氯蒽醌和羟基蒽醌的磺化、硝化和卤代衍生物,而且许多二羟基或多羟基蒽醌本身就是染料[264,265]。在自然界,早已发现了茜素,并被人们用来入药或作染料,它是典型的羟基蒽醌。

工业生产羟基蒽醌主要靠核合成,置换硝基或磺酸基,以及解离相应的烷氧基或苯氧基蒽醌衍生物来实现。

主要代表品种为 1,2-二羟基蒽醌,1,4-二羟基蒽醌,1,5-二羟基蒽醌,1,8-二羟基蒽醌以及 1,4,5,8-四羟基蒽醌等,均已工业化。

2.6.1. 物理性质

未取代的羟基蒽醌是高熔点固体,呈黄、橙、红各

种颜色。微溶于低沸点的芳烃，可溶于强碱和浓硫酸。α-羟基蒽醌由于氢键效应仅微溶于弱碱如冷的稀碳酸钠溶液中。β同系物易溶。往羟基蒽醌硫酸溶液中加硼酸，会出现明显的颜色变化。这种特性可用于定性测试中。羟基蒽醌可用吡啶、二氯苯或三氯苯、硝基苯或醋酸重结晶。许多品种有升华性。各种羟基蒽醌的熔点及CAS登录号列于表31。

表31　羟基蒽醌熔点及CAS登录号

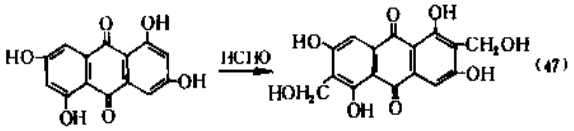
羟基位置	名　　称	熔点，℃	CAS登录号
1	α-羟基蒽醌，赤羟基蒽醌	193	[129-43-1]
2-	β-羟基蒽醌	306	[605-32-3]
1,2-	茜素	289～290	[72-48-0]
1,3-	红紫黄素	268～270	[518-83-2]
1,4-	醌茜	200～202	[81-64-1]
1,5-	蒽绛酚	280	[117-12-4]
1,6-		276	[569-10 8]
1,7		291～293	
1,8-	柯嗪	193	[117-10-2]
2,3-	后茜素	>260	[483-35-2]
2,6-	蒽磺酸	>330	[84-60-6]
2,7-	异蒽磺酸	350～355	[572-93-0]
1,2,3-	蒽棓酚，蒽棓酸	312	[602-64-2]
1,2,4-	红紫素	259	[81-54 9]
1,2,5-	羟基蒽绛酚	273～274	
1,2,6-	黄红紫素，6-羟基茜素	>330	[82-29-1]
1,2,7-	蒽红紫素，异红紫素	309	[602-65-3]
1,2,8-	羟基柯嗪	239～240	[51030-24-1]
1,3,5-		314～315	[52431-73-9]
1,3,7-		175	
1,3,8-		287～288	[5243-74-0]
1,4,6-		>300	
1,2,4,6-	羟基黄红紫素		
1,2,4,7-	羟基蒽红紫素		
1,2,5,6-	绛雅片素	340	[632-77-9]
1,2,5,8-	醌茜素，茜素枣红	>275	[81-61-8]
1,2,6,7-		>330	[60626-57-5]
1,2,7,8-		315	
1,3,5,7-	蒽柯嗪，蒽柯松	>360	[632-82-6]
1,4,5,8-		>300	[81-60-7]
2,3,6,7-		>360	[13979-50-5]
1,2,3,5,7-	5,7-二羟基蒽棓酚	>360	
1,2,4,5,8-	茜素菁R		[5413-65-0]
1,2,3,4,6,7-	绛棓酸，绛棓酚		[82-12-2]
1,2,4,5,6,8-	蒽蓝WR		[6373-24-6]
1,2,4,5,7,8-	茜素已青		[6373-25-7]

2.6.2.　化学性质

羟基蒽醌有类似酚类的反应性，强氢键效应使α-羟基蒽醌的烷基化很困难。而其酰化反应比β-羟基蒽醌更困难。故此，α-羟基蒽醌的烷基化和芳基醚化要靠置换硝基、氯基和磺酸基来完成。硝化反应时，须用烷基化的办法保护羟基。其芳醚物较稳定，可进行磺化。

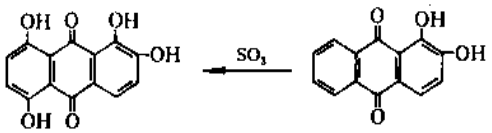
在一般情况下，羟基蒽醌易被氧化[266]。例如红紫素和醌茜在碱性溶液中，容易被空气氧化成邻苯二甲酸；在类似条件下，茜素也容易被破坏。

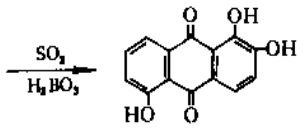
羟基蒽醌和甲醛反应生成羟基蒽醌甲醇物[267]。羟基化反应的程度差异，取决于使用的条件。例如蒽柯嗪和甲醛反应，容易得到双甲醇物，见式（47）。



（47）

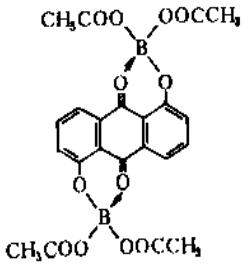
茜素用发烟硫酸羟基化，得醌茜素。而用硼酸控制反应时，则可以定量地得到羟基蒽绛酚[268]，见式（48）。

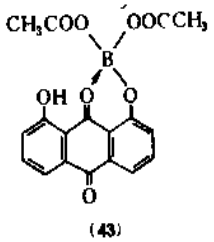




（48）

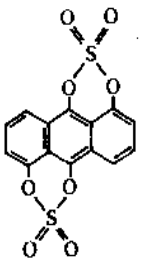
硼酸参与许多羟基蒽醌反应，可促进取代基的转化[269]。硼醋酸酐和α-羟基蒽醌反应时生成醋酸硼酯。而和β-羟基蒽醌反应时，得到的是稳定的乙酰基蒽醌。故硼醋酸酐可用于羟基蒽醌的定性测定。醋酸硼酯和1,5-二羟基蒽醌反应时，生成双醋酸硼酯（42），而和1,8-二羟基蒽醌反应时，则得单醋酸硼酯（43）。


（42）

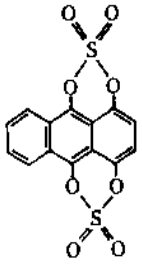

（43）

α-羟基蒽醌和发烟硫酸反应时，得蒽醌的磺酸酯[270]。例如，1,5-二羟基蒽醌和45%的发烟硫酸反应，

得 1,9：5,10-双（磺酰二氧）蒽（44），相类似，由 1,4-二羟基蒽醌得 1,9：4,10-双（磺酰二氧）蒽（45）。



(44)

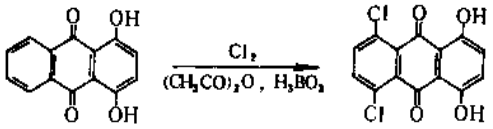


(45)

羟基蒽醌比酚类更稳定。可以在不保护羟基的情况下，进行硝化反应。保护羟基将减弱羟基功能，因而影响硝基的定位。α-羟基使硝基进到邻位和对位。而 β-羟基使硝基进到它的邻位。茜素在浓硫酸中进行硝化时，因硝化的同时还有羟基化反应，得到的是 3-硝基茜素、红紫素和 3-硝基红紫素的混合物[272]。加硼酸控制副反应时，得到几乎是纯 3-硝基茜素（茜素橙）[273]。苯甲酰基茜素硝化时，生成 4-硝基茜素[274]。硝基茜素可衍生重要的羟基蒽醌喹啉。

α-羟基蒽醌先是在对位而后在邻位起卤代反应。因此，1-羟基蒽醌和新生态卤（如 $NaBrO_3$ 和 HBr）反应时，先生成 1-溴-4-羟基蒽醌，而后生成 2，4-二溴-1-羟基蒽醌[275]。蒽绛酚与柯嗪的情况与之类似。α-羟基蒽醌完全能用次氯酸盐破坏，β-羟基蒽醌衍生物在碱性溶液中，可用次氯酸钠顺利地氯化，生成 1-氯-2-羟基蒽醌[276]。

醌茜氯化会生成各种各样的产品，这主要取决于所用的反应条件。在醋酸中氯化时，得 2-氯醌茜[277]，而在醋酸酐和硼酸、发烟硫酸、亚硫酰氯和硼酸、或在氯磺酸中，在碘存在下反应，则生成 1,4-二羟基-5,8-二氯蒽醌[278,279]，见式（49）。



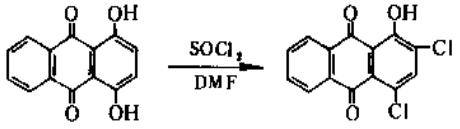
(49)

将醌茜和亚硫酰氯回流，得 1，4-二氯蒽醌，见式（50）。



(50)

与之类似，如该反应在二甲基甲酰胺（DMF）中进行，则得 1-羟基-2,4-二氯蒽醌[280]，见式（51）。



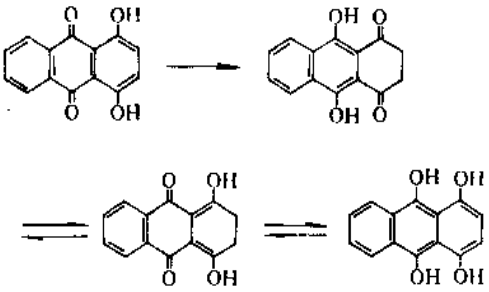
(51)

茜素在氯酸钠和盐酸的水溶液中氯化时，生成 3-氯茜素。

羟基蒽醌用硫酰氯在硝基苯中氯化，生成 1-羟基-4-氯蒽醌和 1,5-二羟基-4,8-二氯蒽醌[281]。痕量的碘会促进反应。与之类似，在硝基苯中，用亚硫酰氯可以将柯嗪顺利转化成 1,8-二羟基-4,5-二氯蒽醌。

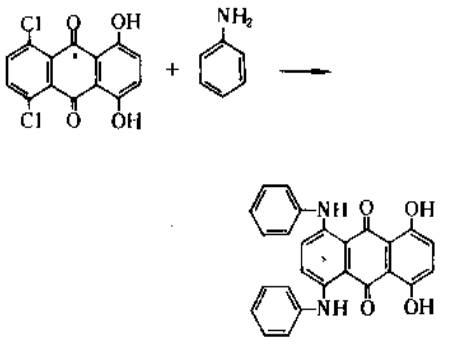
羟基蒽醌在无催化剂的情况下磺化时，磺酸基进到羟基的邻位。蒽绛酚磺化时生成蒽绛酚-2,6-二磺酸；而柯嗪磺化时，得柯嗪-2,7-二磺酸[282]。如同蒽醌用汞催化剂使磺酸基定在 α 位一样，茜素和茜素-3-磺酸在汞催化剂存在下磺化，均得到 3,5-和 3,8-茜素二磺酸的混合物。

用保险粉还原 1,4-二羟基蒽醌和 1,4,5,8-四羟基蒽醌，得稳定的隐色体，它在稀碱液中不溶，见式（52）。



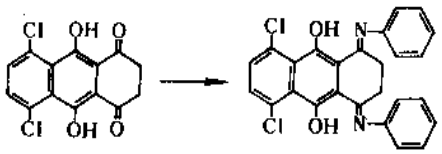
(52)

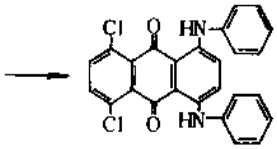
这些隐色体容易和胺反应[283]。例如，5,8-二氯醌茜和苯胺反应得 5,8-二苯氨基醌茜，见式（53）。



(53)

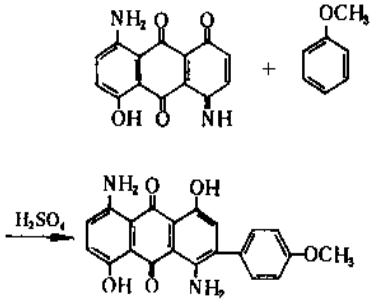
另外，5,8-二氯醌茜隐色体衍生物，在苯胺存在下氧化，得 1,4-二苯氨基-5,8-二氯蒽醌[284]，见式（54）。





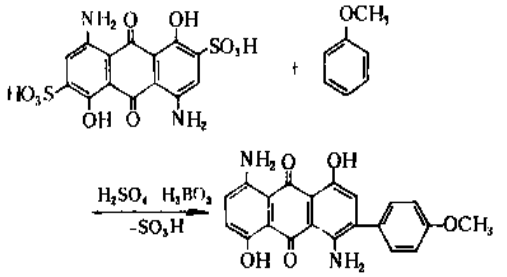
(54)

在蒽醌的β位氢原子相当活泼时，易和苯甲醚基起反应，进入位置取决于原料和反应条件。这一点很重要，可以用来控制生成物。一般来说，欲获得1,5-二羟基-4,8-二氨基-3-苯甲醚基蒽醌，必须在硫酸存在下，将二醌物与苯甲醚进行反应[285]，见式(55)。



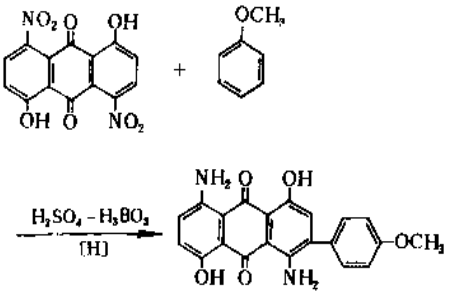
(55)

改变原料，用1,5-二羟基-4,8-二氨基-2,6-蒽醌二磺酸和苯甲醚在硫酸-硼酸中反应，经脱磺基，也可得上述3位芳基取代物，见式(56)。



(56)

在硫酸-硼酸存在下，将苯甲醚与1,5-二羟基-4,8-二硝基蒽醌反应，然后还原，得到的却是2位芳基取代物，见式(57)。



(57)

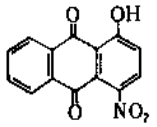
2.6.3. 制　法

置换是制取羟基蒽醌及其衍生物的主要方法。其中包括直接置换和间接置换两种类型。此外，利用单核芳基衍生物进行缩合，通过核合成可方便地制取羟基蒽醌衍生物。

羟基蒽醌中，二羟基和多羟基蒽醌有实用性，单羟基蒽醌使用较少，主要用其硝基、氨基、磺酸基、卤代基以及甲氧基或苯氧基等衍生物。

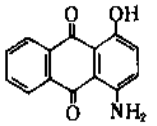
(1) --羟基蒽醌衍生物。

1-羟基-4-硝基蒽醌(46)　分子量269.2。由1-羟基蒽醌用混酸硝化而制取[286]。



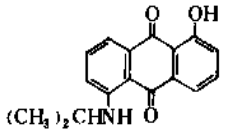
(46)

1-羟基-4-氨基蒽醌(47)　分子量239.2。可由1-氨基-4-羟基蒽醌-3-磺酸脱磺酸基；1-苯甲酰氨基-4-氯蒽醌用硼酸脱酰基；1-硝基蒽醌在硫酸中用氯化亚铁还原，并将其羟胺物重排；1,4-二氨基蒽醌在硫酸中用二氧化锰氧化；或将1-羟基蒽醌硝化，用硫化钠还原而制取[287,288]。



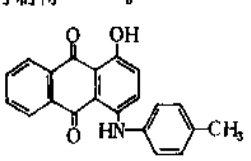
(47)

1-羟基-5-异丙氨基蒽醌(48)　分子量281.3。由1-异丙氨基-5-磺酸水解而制取[289,290]。



(48)

1-羟基-4-对甲苯氨基蒽醌(49)　分子量329.4。由醌茜的隐色体与对甲苯胺或由1-羟基-4-卤代蒽醌和对甲苯胺缩合即可制得[291,292]。

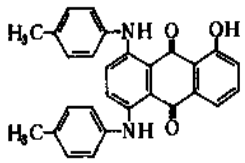


(49)

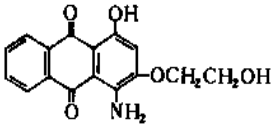
1-羟基-5,8-二对甲苯氨基蒽醌(50)　分子量434.5。由1,4,5-三羟基蒽醌与对甲苯胺缩合或由5,8-二氯-1-羟基蒽醌和对甲苯胺缩合而得[293,294]。

1-羟基-4-氨基-3-羟乙氧基蒽醌(51)　分子量

299.3。将1-氨基-4-羟基-2-苯氧基蒽醌的苯氧基用羟乙氧基置换或由相应的1,4-二羟基蒽醌衍生物氨化均可制得[296~297]。

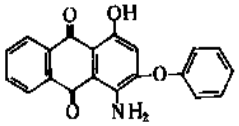


(50)



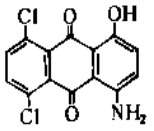
(51)

1-羟基-4-氨基-3-苯氧基蒽醌(52)　分子量331.3。可由1-羟基-4-氨基-3-氯（或-3-溴）蒽醌和苯酚钠盐缩合而得[298]。



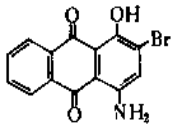
(52)

1-羟基-4-氨基-5,8-二氯蒽醌(53)　分子量308.1。将1-羟基-4-氨基蒽醌在发烟硫酸-硼酸中氯化，或由1,5,8-三氯-4-氨基蒽醌在硫酸-硼酸中水解而得[299,300]。

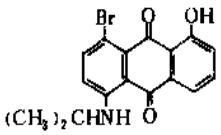


(53)

1-羟基-2-溴-4-氨基蒽醌(54)　分子量318.1。将1-氨基-2,4-二溴蒽醌在硫酸-硼酸中水解；或由1-氨基蒽醌溴化-水解制得[301]。



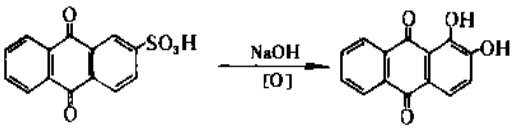
(54)



(55)

1-羟基-8-溴-5-异丙氨基蒽醌(55)　分子量360.2。由相应的羟基蒽醌溴化而得[289,290]。

(2) 1,2-二羟基蒽醌　分子量240.2。由β-蒽醌磺酸用碱熔法制得，见式(58)。β-蒽醌磺酸，在碱熔时可以转变成β-羟基蒽醌。但在氧化剂存在下，α位也可实现羟基化。由蒽醌-2-磺酸制造茜素，即为应用的实例。



(58)

其工业生产方法如下[302,303]：

于7000L钢制高压釜中加2400kg 100%的2-蒽醌磺酸（银盐），3200kg 50%的苛性碱和400kg硝酸钠，然后用蒸汽加热，在15～20h内使温度达180℃，保持180～200℃10～12h，压力约为1013kPa（10atm）。反应后用等体积的水进行稀释，然后在2000L衬胶带搅拌器的酸化罐中，用10%的硫酸进行酸化，保持pH在1.2～2.0，使1,2-二羟基蒽醌沉淀，然后过滤。洗涤滤饼，并干燥之。收率为80～85%。

更经济的方法是以便宜的2-氯蒽醌为原料，用氧化碱熔的方法制取[304]。

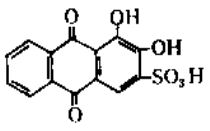
1,2-二羟基蒽醌工业品规格见表32[305]。

表32　1,2-二羟基蒽醌工业品规格

指标名称	指标
外观	淡黄色片状结晶
熔点，℃	280～290
1，2-二羟基蒽醌含量，%≥	95

蒽醌磺酸用碱的醇溶液在50～120℃处理时，易转化成烷氧基蒽醌；在高温下也可以直接生成羟基蒽醌。

主要衍生物为1,2-二羟基蒽醌-3-磺酸(56)，可由1,2-二羟基蒽醌用发烟硫酸磺化而得。

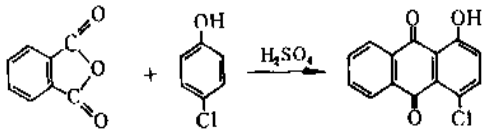


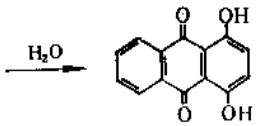
(56)

(3) 1,4-二羟基蒽醌(57)　分子量240.2。俗名为醌茜，是苯二甲酸酐与对氯苯酚缩合后再经水解的产物，见式(59)。其工业生产方法如下[285]：

将2760kg 96%的硫酸和410kg苯二甲酸酐加到2000L带搅拌器的搪瓷釜中，用30MPa高压蒸汽管加热油夹套，于5h内加热到194℃，然后加180kg对氯苯酚

和14.5kg水配成的溶液，将物料在194℃保持7h，然后将物料压到衬砖耐酸稀释罐中，罐中先装有2100L冷水。于该悬浮物中加8000L热水(80℃)，再将物料于3h内加热到130℃。将所得的醌茜在耐酸过滤器上过滤，用热水洗到滤饼无酸性，干燥，得产品633kg，为理论量的73%，纯度为76.7%（相当于100%产品485kg）。





(57)　　(59)

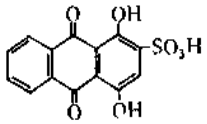
1,4-二羟基蒽醌工业品规格见表33[306]。

表33　1,4-二羟基蒽醌工业品规格

指标名称	指　　标
外观	橙红至深棕色膏状物
纯度,%≥	92
水分,%	55~60
三羟基物含量,%≤	1.5
干品初熔点,℃≥	190
氯苯不溶物,%≤	1.5

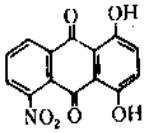
主要衍生物如下：

1,4-二羟基蒽醌-2-磺酸(58)　分子量320.3。可由1,4-二羟基蒽醌用亚硫酸氢钠和氧化剂，或在发烟硫酸中进行磺化而得[307,308]。



(58)

1,4-二羟基-5-硝基蒽醌(59)　分子量285.2。由1-羟基-4-氯蒽醌硝化制备[309]。

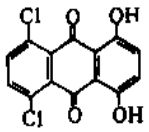


(59)

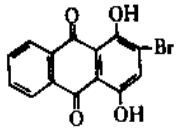
1,4-二羟基-5,8-二氯蒽醌(60)　分子量309.1。由3,6-二氯苯二甲酸进行核合成，或由醌茜氯化制取[310]。

1,4-二羟基-2-溴蒽醌(61)　分子量319.1。

在硝基苯中，将醌茜溴化即可制得[311]。

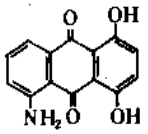


(60)



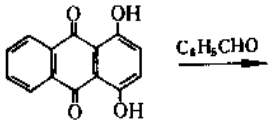
(61)

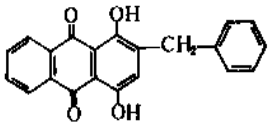
1,4-二羟基-5-氨基蒽醌(62)　分子量255.2。可由1,4-二羟基-5-硝基蒽醌，用二氧化硫还原而得[312]。



(62)

1,4-二羟基-2-苄基蒽醌(63)　分子量330.3。由醌茜和苯甲醛反应后，先生成隐色体，再生成本产品[313]，见式(60)。

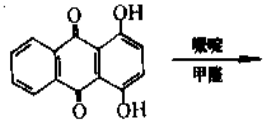


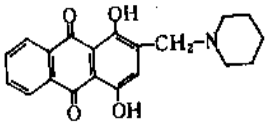


(60)

(63)

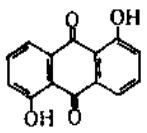
1,4-二羟基-2-甲基哌啶蒽醌　分子量322.3。由醌茜、甲醛、哌啶反应即可制得[314]，见式(61)。



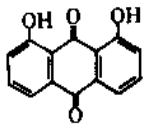


(61)

(4) 1,5-二羟基蒽醌(64)和1,8-二羟基蒽醌(65)　分子量均为240.2。



(64)

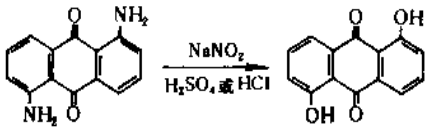


(65)

1,5-二羟基蒽醌又称蒽绛酚，可由1,5-二氨基蒽

醌，1,5-蒽醌二磺酸，1,5-二硝基蒽醌等用重氮水解法和置换法制取。也可通过间羟基苯甲酸的缩合制得。如用1,5-与1,8-混合二氨基蒽醌为原料，则制得1,5-与1,8-混合二羟基蒽醌。

a. 重氮水解法　将1,5-二氨基蒽醌，在硫酸或盐酸存在下和亚硝酸钠反应之后水解，得1,5-二羟基蒽醌，见式（62）。



(62)

具体步骤如下：将100%硫酸26.7kg加到50L干燥的搪瓷釜中，在搅拌下，夹套通冰水冷却，控制温度不超过30℃且不冒黄烟，经30～40min，分批加入亚硝酸钠3kg，然后升温到70～80℃，保温2h，使亚硝酸钠完全溶解，夹套通冰水，使亚硝酰硫酸降温至40℃，均匀地加入二氨基蒽醌3.84kg，控制温度不超过50℃，加完二氨基蒽醌，搅拌1h，使完全溶解，再慢慢加热到70～80℃，保温2h，使重氮化反应完全（当取样全溶于水时为重氮化反应终点）。将重氮化反应完的物料，升温到104～108℃，最高不超过110℃，保温7h，取样作检查，无重氮组分时为水解反应终点。若不到终点可延长保温时间使反应完全。

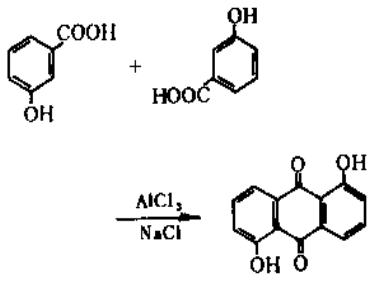
b. 磺化物碱熔法[315]　于带搅拌器的钢质高压釜中，加入1335kg的1,5-蒽醌二磺酸钠盐（纯度为75%，相当于100%者1000kg），550kg氧化钙，550kg氧化镁结晶和3500L水。将物料在230℃和962kPa（9.5atm）下，加热12h。必要时可直接用蒸汽加热。反应完毕将物料压到两个10000L的衬砖浆料槽中，往其中加入充足的盐酸，直到使浆料对刚果红试纸呈酸性。用直接蒸汽将浆料煮沸4h，然后用热水调整物料体积。将不溶的1,5-二羟基蒽醌在木质压滤机上过滤，用热水洗滤饼到无酸性，并于90℃风干，得640kg产品（纯度为80%，相当于100%产品512kg），为理论量的85%，灰分为8.5～9%。产品中有部分1,2,5-三羟基蒽醌。

1,5-二羟基蒽醌工业品规格见表34[[316]]。

表34　1,5-二羟基蒽醌工业品规格

指标名称	指　标
外观	暗黄色带固体块的粉末
含量，%≥	84.0
硫酸盐灰分，%≤	1.5
加热后失重（100℃），%≤	1.0
1-羟基蒽醌含量，%≤	3.0
1,8-二羟基蒽醌含量，%≤	2.5

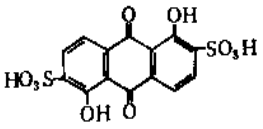
c. 间羟基苯甲酸缩合法[317]　在路易斯酸存在下，间羟基苯甲酸或其衍生物进行分子间缩合，得到1,5-二羟基蒽醌或其相应的衍生物，见式（63）。



(63)

（5）重要的羟基蒽醌磺酸衍生物。

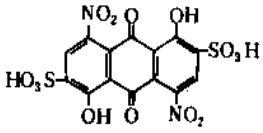
1,5-二羟基-2,6-蒽醌二磺酸（66）　分子量400.3。制取方法举例如下：



(66)

于50L搪瓷釜中加入35kg 20%的发烟硫酸，2.37kg无水硫酸钠，搅拌30min，加入7.5kg 1,5-二羟基蒽醌，搅拌30min，在40min内，升温到110～115℃，保温4h测终点（取样滴入水中，全溶为终点）。如终点不到，延长反应时间，直到合格为止。其间每隔1h取样一次。

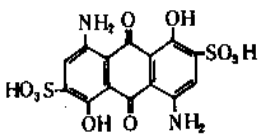
1,5-二羟基-4,8-二硝基-2,6-蒽醌二磺酸（67）　分子量490.3。制取方法举例如下：



(67)

将上述1,5-二羟基-2,6-蒽醌二磺酸，用21.25kg 96%的硫酸稀释后，滴加15kg混酸（硝酸26～28%，硫酸55～56%，水16～19%），温度严格控制在30～35℃，滴加完毕，于40～50min内升温到55～60℃，保温3h，测终点（取1mL物料，加入15mL水，用浓碱液中和至pH为8～9，用硫化钠还原，显微镜下观察无红色物为终点）。到达终点后，将物料放到90.6kg水中，加饱和食盐水168.7L，搅拌后测酸度应为17%左右，压滤，滤干即可。

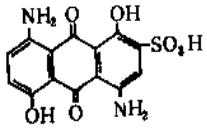
1,5-二羟基-4,8-二氨基-2,6-蒽醌二磺酸（68）　分子量430.3。



(68)

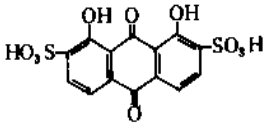
由1,5-二羟基蒽醌经磺化，硝化及还原制取。

1,5-二羟基-4,8-二氨基-2-蒽醌磺酸（69）　分子量350.3。由1,5-二羟基-4,8-二氨基-2,6-蒽醌二磺酸除去一个磺酸基而制取[318,319]。



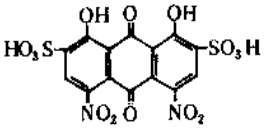
(69)

1,8-二羟基-2,7-蒽醌二磺酸（70）　分子量400.3。将1,8-二羟基蒽醌用发烟硫酸磺化而制取[320]。



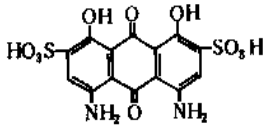
(70)

1,8-二羟基-4,5-二硝基-2,7-蒽醌二磺酸（71）　分子量490.3。将1,8-二羟基-2,7-蒽醌二磺酸用混酸硝化而制取[320]。



(71)

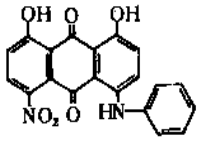
1,8-二羟基 4,5-二氨基-2,7-蒽醌二磺酸（72）　分子量430.3。将1,8-二羟基蒽醌磺化、硝化，还原而制取[320]。



(72)

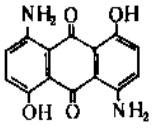
(6) 其它衍生物。

1,8-二羟基-5-硝基-4-苯氨基蒽醌（73）　分子量376.3。由1,8-二羟基-4,5-二硝基蒽醌和苯胺反应而制取[321]。



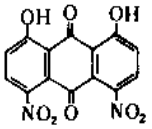
(73)

1,5-二羟基-4,8-二氨基蒽醌（74）　分子量270.2。可将1,5-二羟基-4,8-二硝基蒽醌用硫化钠还原，也可将1,5-二苯氧基蒽醌硝化、解离、还原，或将1,5二羟基-4,8-二氨基-2,6-蒽醌二磺酸，脱磺而制取[322,323]。



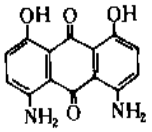
(74)

1,8-二羟基-4,5-二硝基蒽醌（75）　分子量330.2。由1,8-二甲氧基蒽醌或1,8-二苯氧基蒽醌硝化后进行水解而制取[324]。



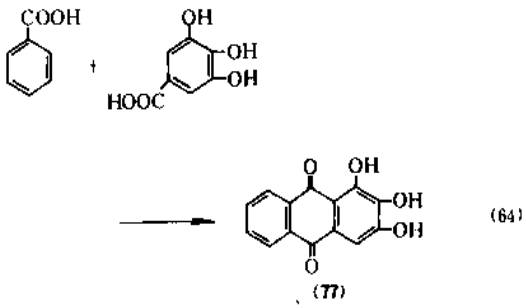
(75)

1,8-二羟基-4,5-二氨基蒽醌（76）　分子量270.2。将1,8-二羟基-4,5-二硝基蒽醌，用硫化钠还原或由其二磺酸脱磺而制取[322,323]。



(76)

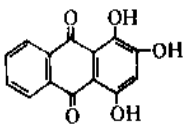
1,2,3-三羟基蒽醌（77）　分子量256.2。由三羟基苯甲酸与苯甲酸缩合而制取[325,326]，见式（64）。



(64)

(77)

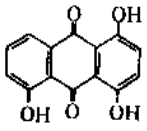
1,2,4-三羟基蒽醌（78）　分子量256.2。1,2,4-三羟基蒽醌又称红紫素，可由醌茜用氧化法制取[327,328]。

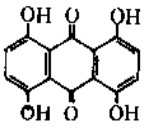


(78)

1,4,5-三羟基蒽醌（79）　分子量256.2。将1,8-二羟基蒽醌和高浓度的发烟硫酸和硼酸经氧化制得。

1,4,5,8-四羟基蒽醌（80）　分子量272.2。将1,5-二羟基-4,8-二氨基-2,6-蒽醌二磺酸在碱性保险粉溶液中，脱磺酸基而制取。


(79)


(80)

2.6.4. 用　途

羟基蒽醌，主要用作染料中间体。二羟基蒽醌和三羟基蒽醌本身便是染料，其卤代、氨基及磺酸等衍生物较为重要。

除作中间体外，羟基蒽醌也有较广泛的用途。如：醌茜可用作载重车润滑油的抗氧剂或防老剂并有控制腐蚀的作用；还可用作聚合物的抗紫外及防降解的稳定剂[329]。

2.7. 二蒽醌基亚胺

2.7.1. 物理性质

二蒽醌基亚胺是熔点很高的有色物质[330]。其熔点范围及CAS登录号见表35。

表35　二蒽醌基亚胺的熔点及CAS登录号

二蒽醌基亚胺	熔点，℃	外　观	CAS登录号
1,1′-		暗红色针状物	[82-22-4]
1,2′-	387～388	铜红色针状物	[6370-67-8]
2,2′-	500℃分解	浅铜红色针状物	[572-82-7]

二蒽醌基亚胺微溶于硝基苯、苯胺和喹啉等有机溶剂。可用这些有机溶剂将其重结晶、精制。

二蒽醌基亚胺在浓硫酸中呈绿到绿蓝色。

2.7.2. 化学性质

二蒽醌基亚胺的化学性质很像仲芳氨基蒽醌。1,1′-二蒽醌基亚胺硝化时，生成二硝化物，硝基进到亚胺基的对位[331]。继续硝化时，易出现四硝化物。有时出现五硝化物[332]。

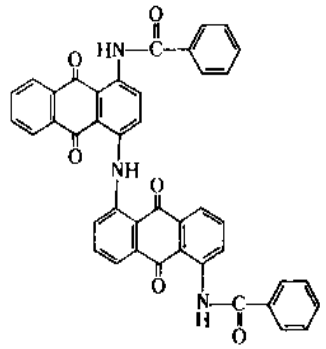
1,2′-型结构的二蒽醌基亚胺硝化时，先生成4,1′-二硝基物，再生成2,4,1′三硝基-1,2′-二蒽醌基亚胺[333]。

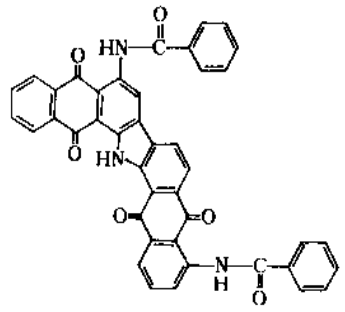
1,1′-二蒽醌基亚胺用溴在硝基苯和硫酰氯中溴化时，生成4,4′-二溴-1,1′-二蒽醌基亚胺[334]。

将1,1′-二蒽醌基亚胺和氢氧化钠与亚硫酸氢钠反应时，生成1-氨基蒽醌。相类似，1,2′-二蒽醌基亚胺可以生成2-氨基蒽醌[335]。

二蒽醌基亚胺重要性在于能生成咔唑衍生物。

4,5′-二苯酰氨基-1,1′-二蒽醌基亚胺(81)和浓硫酸反应时，生成咔唑型衍生物(82)，易将其转化成还原染料[336]。


(81)


(82)

二蒽醌基亚胺应当有两个以上的活泼基，如苯酰氨基，在每个蒽醌分子上各有1个，可能在4位或5位[337]。在硫酸和硼酸介质中，脱除苯酰基时，重要的是控制由于活泼基引起的过快的咔唑化反应[338]。

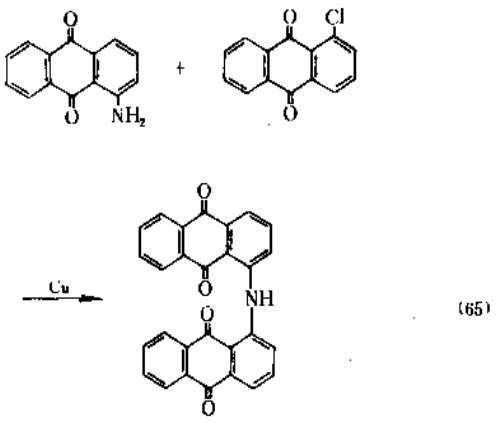
为使未取代的二蒽醌基亚胺生成咔唑，需较强的缩合剂如三氯化铝-吡啶熔体[339]，氯化锌或四氯化钛等[340]。有关由二蒽醌基亚胺转化成咔唑的各种方法，已有报道[341]。

2.7.3. 制　法

二蒽醌基亚胺通常用缩合法制取。

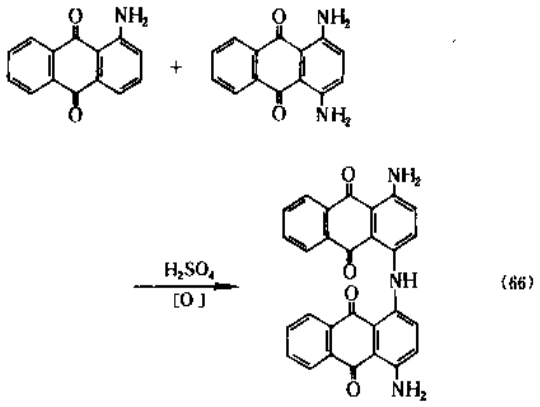
在铜催化剂存在下，于惰性高沸点溶剂如硝基苯、萘、二氯苯或三氯苯中，加入醋酸钠或碳酸钠，氨基蒽醌可与卤代蒽醌缩合，得到二蒽醌基亚胺。由于α位取代基的活泼性，1-氨基蒽醌易与1-氯蒽醌缩合而得到

1,1′-二蒽醌基亚胺[342~344]。反应见式（65）。



(65)

在硫酸水溶液中，α-氨基蒽醌氧化也可制得氨基二蒽醌基亚胺。例如1-氨基蒽醌和1,4-二氨基蒽醌氧化，可以得到二氨基二蒽醌基亚胺[345]，反应见式（66）。



(66)

制取1,2′-型的衍生物时，用α-氨基蒽醌与β-氯蒽醌缩合比用α-氯蒽醌与β-氨基蒽醌进行缩合更好[330]。

当卤素和氨基都在β位时，进行反应很困难。所以用2-碘代蒽醌和2-氨基蒽醌来制备2,2′-二蒽醌基亚胺及其衍生物。

1,1′-二蒽醌基亚胺的工业制法如下[346]：

于带搅拌器的铁制或铜制反应釜中加入1800L硝基苯，194kg 1-氨基蒽醌，216kg 1-氯蒽醌，96kg纯碱和22kg醋酸钠，然后升温到205~210℃，搅拌保温5h，冷却到190℃，加5.4kg铜粉。将砖红色的物料压到蒸馏釜中，蒸出硝基苯后，在耐酸锅中，加盐酸煮沸物料，以除去无机盐。过滤，洗滤饼至中性，得产品372kg，为理论量的95%。

2.7.4. 用　途

二蒽醌或多蒽醌基亚胺，主要用作还原染料中间体。另外还少量作为化学试剂，用以检测奶制品中硼酸的含量。

2.8. 蒽醌羧酸及其衍生物

蒽醌羧酸是制造酰氨基蒽醌、亚氨基蒽醌、氰基蒽醌以及吡类中间体的基础原料，有多种用途，占有较重要的地位[347]。

2.8.1. 物理性质

蒽醌羧酸为黄色针状结晶，具有较高的熔点[348]。其一羧酸与二羧酸异构体的熔点见表36。

表36　几种蒽醌羧酸的物理性质

羧基位置	外　观	熔点,℃
1-	淡黄色针状结晶	293~294
2	黄色针状结晶	290~292
1,2-	黄色针状结晶	270
1,3-	淡黄色针状结晶	320~326
1,4	黄色结晶	300以上
1,5	针状结晶	390以上
1,6-	淡黄色针状结晶	236~238
1,7-	淡黄色结晶	246~248
1,8-		
2,3-	黄色针状结晶	340~342
2,6		400以上
2,7	淡黄色柱状结晶	360以上

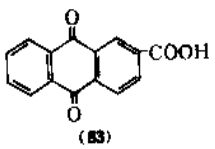
2.8.2. 化学性质

蒽醌羧酸的羧基，具有羧基通有的化学性质。遇氨生成相应的酰胺；遇亚硫酰氯，生成相应的酰氯，进一步可转化成酯或酰胺。蒽醌羧酸环上的氢较活泼。

在硫酸中将1-氨基蒽醌-2-羧酸硝化或卤化时，取代基均进到4位。而在同样条件下，将蒽醌-2-羧酸进行二硝化或二氯化时，取代基进到5,8位。

2.8.3. 制　法

蒽醌-2-羧酸（83）　分子量252.5。

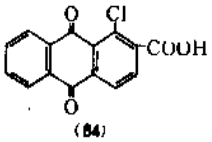


(83)

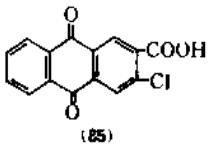
将4′-甲基二苯甲酮-2-羧酸，用高锰酸钾氧化后，再用5%的发烟硫酸缩合闭环而得[349]。

蒽醌-2-羧酸的主要衍生物如下：

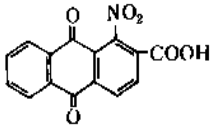
1-氯蒽醌-2-羧酸（84）　分子量286.7。由2-羧基蒽醌-1-磺酸经Fischer反应即可制得[350]。


(84)

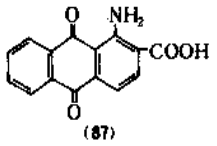
3-氯蒽醌-2-羧酸(85) 分子量286.7。将3′-氯-4′-甲基二苯甲酮-2-羧酸在碱性高锰酸钾溶液中进行氧化，然后在发烟硫酸中缩合闭环而得。


(85)

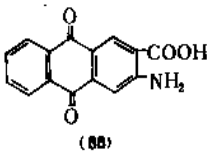
1-硝基蒽醌-2-羧酸 (86) 分子量297.2。由2-甲基-1-硝基蒽醌在硫酸中用重铬酸钠氧化；或在硝酸中用铬酸氧化均可制得。


(86)

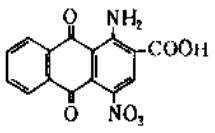
1-氨基蒽醌-2-羧酸 (87) 分子量267.2。将1-硝基蒽醌-2-羧酸用氨置换硝基；或由2-甲基-1-硝基蒽醌氧化后再还原均可制得[351,352]。


(87)

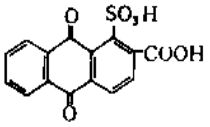
3-氨基蒽醌-2-羧酸 (88) 分子量267.2。将3-氯蒽醌-2-羧酸氨化即可制得[353]。


(88)

1-氨基-4-硝基蒽醌-2-羧酸(89) 分子量312.2。将1-氨基蒽醌-2-羧酸在硫酸中硝化而制得[351]。


(89)

2-羧基蒽醌-1-磺酸 (90) 分子量332.3。将1-硝基蒽醌-2-羧酸在水相中用亚硫酸钠置换硝基而制得[354]。


(90)

2.8.4. 用 途

在蒽醌羧酸中，以蒽醌-2-羧酸及其氯代、磺酸基、硝基以及氨基衍生物较为重要。主要用作分散染料中间体。

2.9. 苯绕蒽酮及其衍生物

苯绕蒽酮及其衍生物是典型的还原染料中间体，是建立在蒽醌及甘油原料基础上的系列产品。在某种意义上来说，是还原染料合成技术典型代表之一[355]。

2.9.1. 物理性质

苯绕蒽酮及其衍生物大都为浅黄色或绿黄色的针状结晶，具有较高的熔点[356]，见表37。

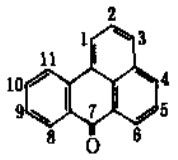
表37 苯绕蒽酮及其溴代物的熔点及CAS登录号

苯绕蒽酮及其衍生物	外观	熔点，℃	CAS登录号
苯绕蒽酮	浅黄色针状结晶	>170	[82-05-3]
3-溴苯绕蒽酮	黄色针状结晶	≥158	[81-96-9]
3,9-二溴苯绕蒽酮	绿黄色针状结晶	≥257	[81-98-1]

苯绕蒽酮能溶于乙醇及其它有机溶剂。

2.9.2. 化学性质

苯绕蒽酮的结构和定位如(91)。


(91)

苯绕蒽酮的3位对亲电子试剂最活泼。当苯绕蒽酮和卤素或新生态的卤素在水相或有机溶剂中反应时，最先生成的是3-卤代物。继续卤化时，主要得3,9-二卤代物，并带有一些3,11-二卤代物[357]。

在硫酸或磷酸中卤化时，只发生一卤化反应[358]；在磺酰氯（作为一种氧化剂）中溴化时，主要得3-溴苯绕蒽酮[359]。在硫磺或碘存在下，在氯磺酸中用分子溴或氯卤化苯绕蒽酮时，得3,9-二卤代苯绕蒽酮[360]。

在硫酸存在下，将苯绕蒽酮用碘-高碘酸碘化，得3-

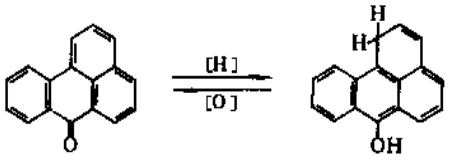
碘苯绕蒽酮和少量的3,9-二碘苯绕蒽酮[361]。

苯绕蒽酮在硝基苯中硝化时，得3-硝基苯绕蒽酮[362]；苯绕蒽酮在醋酸中硝化时，得3-硝基苯绕蒽酮与2-硝基苯绕蒽酮（比例为7∶3）[363]。

苯绕蒽酮磺化时，主要生成9-苯绕蒽酮磺酸和少量的3-苯绕蒽酮磺酸[364]。苯绕蒽酮在二氯苯中用氯磺酸磺化，主要得3-苯绕蒽酮磺酸[365]。

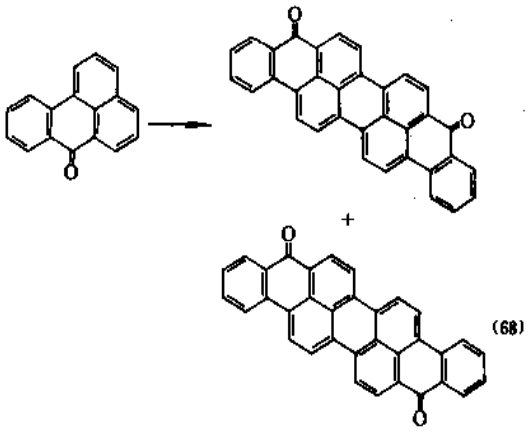
苯绕蒽酮在醋酸中易被铬酸氧化生成1-蒽醌羧酸[366]；而用二氧化锰氧化时，得其二聚物3,3-二苯绕蒽酮[367]。

苯绕蒽酮用亚硫酸氢钠还原，得1,7-二氢苯绕蒽酮，它对空气氧化很敏感，形成可逆反应[368]，见式(67)。


(67)

在硫酸中，将苯绕蒽酮用双氯甲醚进行氯甲基化，得3,9-双氯甲基苯绕蒽酮[369]。

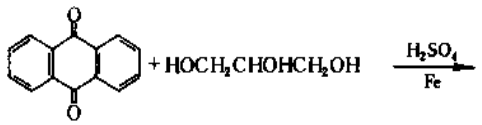
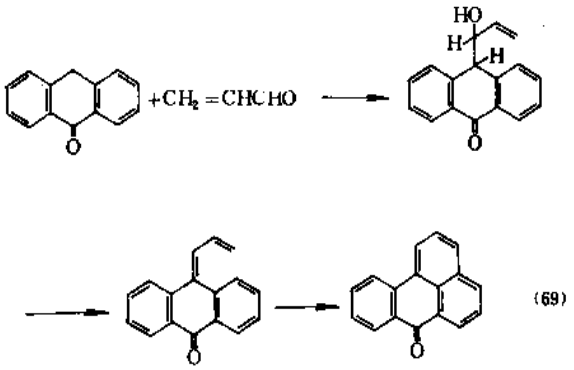
Bally[370]将苯绕蒽酮进行碱熔，得到的是二苯绕蒽酮（紫蒽酮）和异二苯绕蒽酮（异紫蒽酮）的混合物，见式(68)。


(68)

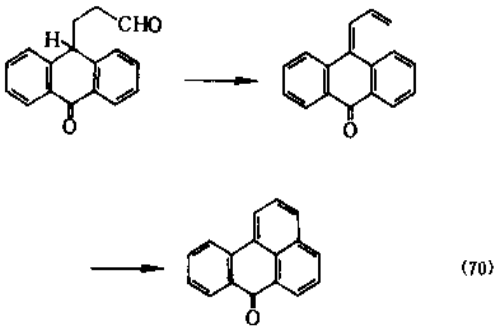
这是一项重要发现，它为苯绕蒽酮的应用奠定了重要的技术基础。

2.9.3. 制　法

在一般情况下，苯绕蒽酮是以蒽醌作原料，在金属催化剂存在下，与甘油进行脱水即可制得[371]。Bally和Scholl提出其反应过程是先进行醛醇缩合，然后脱水，所得蒽酮闭环后生成苯绕蒽酮，见式(69)。



(69)

由Meerwein提出的一个反应机理是，开始是蒽酮在丙烯醛的α,β不饱和羰基上进行加成反应，提供一种醛中间体；然后脱水并脱氢后，接着进行分子内闭环，便得苯绕蒽酮[372]，见式(70)。


(70)

经研究人员研究后，两种机理均已得到承认[373]。

较好的合成方法是，将蒽醌还原为蒽酮，用一氯乙醇或二氯乙醇、表氯醇（3-氯-1,2-环氧丙烷）、三醋精（甘油三醋酸酯）等代替甘油进行缩合反应。

苯绕蒽酮的工业制法如下[374]：

往16000L衬砖耐酸钢罐中加7000kg 96%的硫酸和133kg水，加热到70℃，加1000kg蒽醌。将物料加热到100℃，加534kg水，硫酸的浓度约为87%，随后再升温到125℃，在搅拌下，于1h内，将960kg铁粉和552kg甘油的悬浮物加入。反应为放热反应，温度保持在132～137℃。加少量的油酸防止发泡，加完铁粉-甘油悬浮物后，必须每隔5min检验一次缩合反应的完成情况（将取出的样品用水稀释，过滤，将滤饼洗至无酸性，后用煮沸的丙酮萃取，以除去未反应的铁粉。再将丙酮溶液用苛性碱和亚硫酸氢钠溶液处理。如存在未反应的蒽醌，溶液为红色，如无红色痕迹，则表明反应已完成）。检验反应完成一般是在加完铁粉-甘油混合物后15～20min，之后，迅速冷却到70℃，加水将物料稀释。将稀释的热悬浮物料在40℃左右搅拌1～2h，以使过量的铁粉完全溶解。此时，反应罐应用大型衬胶罩的风扇进行很好的通风，以防止空气与放出的氢气形成爆炸混合物。最后，将悬浮物料在箱式耐酸过滤器上过滤，用热水洗滤饼到无

酸性。得苯绕蒽酮粗品1150kg（96%），相当于100%干品990kg（为理论量的90%）。粗品可用于制取二苯绕蒽酮。

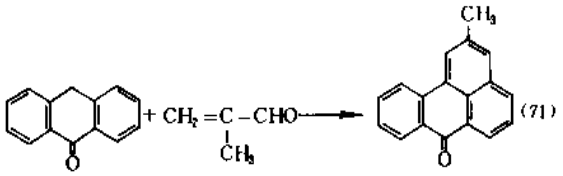
将干粗品放在电加热升华器中，温度控制在250～310℃，升华后得苯绕蒽酮纯品，收率接近100%。

苯绕蒽酮规格见表38[375]。

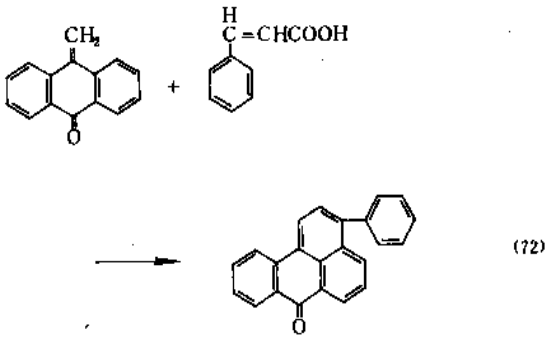
表38 苯绕蒽酮规格

指标名称	指标
外观	绿色至黄绿色膏状物
纯度，%≥	94
氯苯不溶物，%≤	10
熔点，℃	168.5
蒽醌含量，%≤	0.1

苯绕蒽酮衍生物常常用蒽酮和丙烯醛衍生物来合成。例如，2-甲基苯绕蒽酮和3-苯基苯绕蒽酮，分别由甲基丙烯醛和蒽酮，亚甲基蒽酮和肉桂酸（苯基丙烯-2-酸）用缩合方法制备[376]。见式（71）和式（72）。

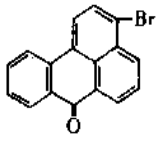


(71)



(72)

3-溴苯绕蒽酮（92） 分子量309.2。在氯苯和30%盐酸存在下，将苯绕蒽酮溴化，用次氯酸钠除去溴化氢，加亚硫酸钠除去多余的溴即可制得[377]。其工业品规格见表39[378]。

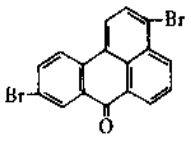


(92)

表39 3-溴苯绕蒽酮工业品规格

指标名称	指标
外观	黄色针状结晶
熔点，℃	158
水分，%≤	6
二溴化物含量，%≤	5.5
pH值	7

3,9-二溴苯绕蒽酮（93） 分子量388.1。在氯化苯和浓硫酸中将苯绕蒽酮溴化，用次氯酸钠除去产生的溴化氢，再用亚硫酸钠除去多余的溴而得[378,379]。其工业品规格见表40[380]。

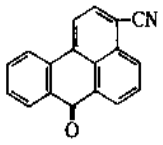


(93)

表40 3,9-二溴苯绕蒽酮工业品规格

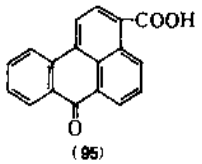
指标名称	指标
外观	黄色滤饼
熔点，℃>	236
总溴含量，%	40～42
水分，%≤	60
pH值	7

3-氰基苯绕蒽酮（94） 分子量255.3。将3-溴苯绕蒽酮在吡啶中和氰化铜反应而得[381]。



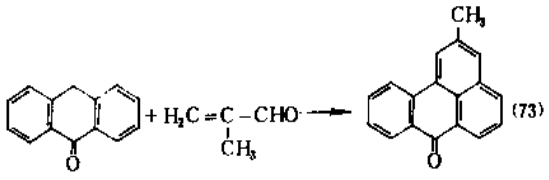
(94)

3-苯绕蒽酮羧酸（95） 分子量274.3。由3-氰基苯绕蒽酮水解而制取[382]。



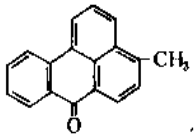
(95)

2-甲基苯绕蒽酮（96） 分子量244.3。将甲基丙烯醛和蒽酮进行缩合而得[376]，见式（73）。



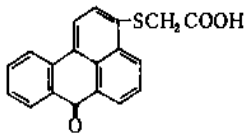
(96)

4-甲基苯绕蒽酮(97)　分子量244.3。将2-甲基蒽醌还原成2-甲基蒽酮，再于硫酸中和甘油缩合而得[383]。



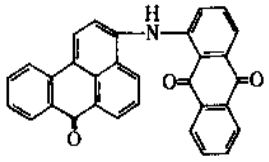
(97)

3-硫代醋酸苯绕蒽酮(98)　分子量451.5。将3-溴苯绕蒽酮与硫化钠反应，再与氯乙酸反应而制取[384]。



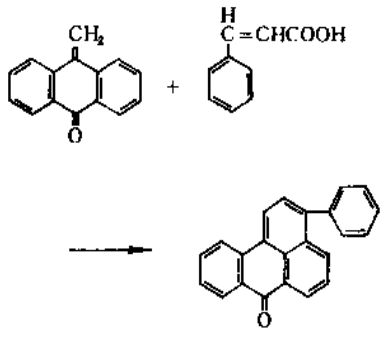
(98)

3-氨基蒽醌基苯绕蒽酮(99)　分子量451.5。将1-氨基蒽醌与3-溴苯绕蒽酮进行缩合而制得[385]。



(99)

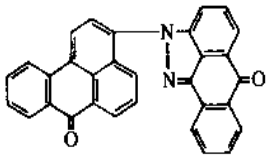
3-苯基苯绕蒽酮(100)　分子量306.3。将亚甲基蒽酮和肉桂酸(苯基丙烯-2-酸)进行缩合而制取[376]，见式(74)。



(74)

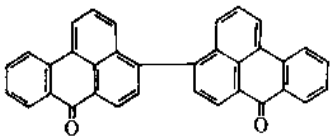
(100)

N-[苯绕蒽酮基(3)]吡唑蒽酮(101)　分子量448.5。在硝基苯中，将3-溴苯绕蒽酮与吡唑蒽酮缩合而得[386]。



(101)

4,4'-二苯绕蒽酮(102)　分子量458.5。将苯绕蒽酮经纯碱处理，使其发生二聚合而制取[355]。



(102)

2.9.4. 用　途

苯绕蒽酮及其衍生物主要用作还原染料中间体。其中以溴代苯绕蒽酮最重要，多用缩合法衍生新的中间体。苯绕蒽酮的二聚物也是重要的还原染料中间体。

3-甲氧基苯绕蒽酮作为荧光发色团，被广泛用来制取日光型荧光颜料[387]。

此外，苯绕蒽酮也可用作敏化剂，用在可降解的热塑性塑料制品中[388]。

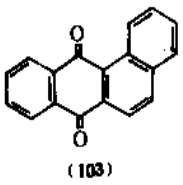
2.10. 其它蒽醌及蒽酮衍生物

2.10.1. 杂环系蒽醌衍生物

杂环系蒽醌衍生物是还原染料中间体。工业生产中以氮杂环与硫杂环或氮硫杂环蒽醌最为重要[389]。

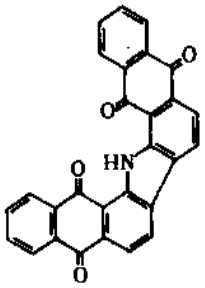
杂环系蒽醌衍生物，大体可归纳为5种结构类型，它们是：

积块式结构(103)：



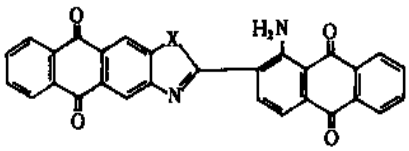
(103)

蒽醌亚胺咔唑式结构(104)：



(104)

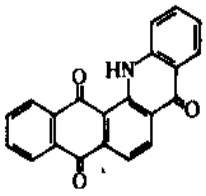
咪唑、噁唑与噻唑式结构（105）：



X=NH,O,S

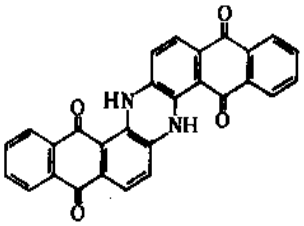
(105)

邻苯二甲酰吖啶式结构（106）：



(106)

吩噻式结构（107）：



(107)

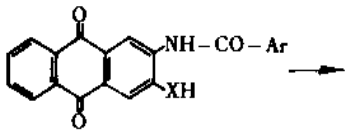
上述结构中，积块式结构无工业价值，重要的是氮和硫杂环蒽醌衍生物。

(1) 物理性质　杂环系蒽醌具有较高熔点和耐升华牢度，大多数易溶于浓硫酸中。

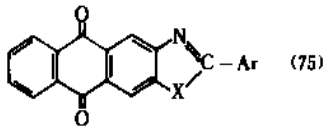
(2) 化学性质　杂环系蒽醌有蒽醌结构的化学性质，易和氯和溴发生卤化反应。由于它具有较大的化学稳定性，其它类取代基大部应在缩合闭环前完成。

(3) 制法

a. 咪唑、噁唑及噻唑蒽醌衍生物　这类化合物要选用芳酰氨基蒽醌(其1位或3位有氨基、羟基或巯基)进行闭环来制取，见式（75）。



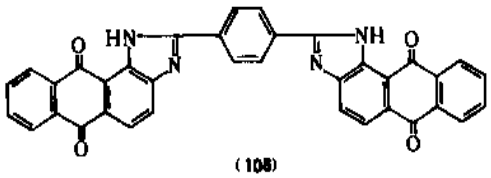
X=NH,O,S



(75)

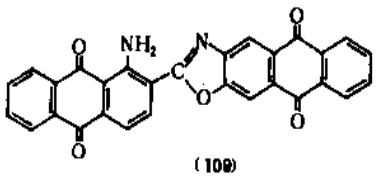
代表品种如下：

双咪唑衍生物(108)　将1,2-二氨基蒽醌和对苯二甲酰氯进行缩合即可制得[390,391]。



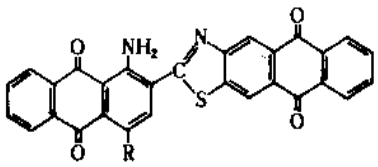
(108)

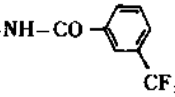
噁唑衍生物　大部分由2-羟基-3-氨基蒽醌酰化后用硫酸缩合闭环而得。例如：2-(1-氨基-2-蒽醌基)蒽并[2,3-*d*]-噁唑-5,10-醌(109)，可由1-硝基蒽醌-2-甲酰氯和2-氨基-3-羟基蒽醌，进行缩合、还原而制取[392,393]。



(109)

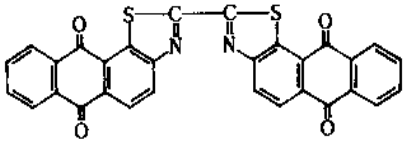
噻唑衍生物（110）　主要由1-氨基-4-硝基蒽醌-2-甲酰氯和2-氨基-3-氯蒽醌，在硫化钠-硫磺存在下进行缩合还原而得[394]。



R=H, -NH-CO-  , -NH-CO- 

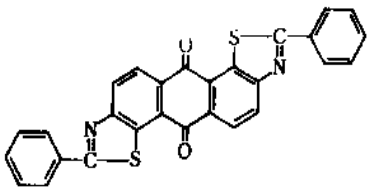
(110)

此外，如2,2′-二蒽并[2,1-*d*]噻唑-6,11-醌(111)，可由1-氯-2-氨基蒽醌用巯基取代其中的氯代基后，在浓硫酸中和乙二醛硫酸酯反应而得[395]。



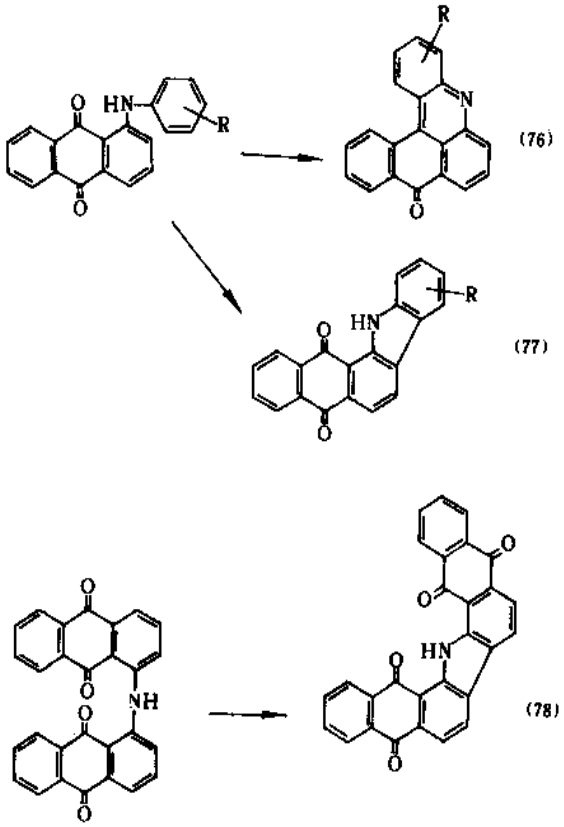
(111)

2,8-二苯基噻唑并[5′,4′:7,8]蒽并[2,1-*d*]-噻唑-6,12-醌(**112**),可由2,6-二氨基蒽醌和苯甲醛在熔融萘中和硫磺进行反应而得[398]。



(112)

b. 咔唑蒽醌衍生物　主要由1,1′-二芳基亚胺通过脱氢、闭环制取[397]。见式(76)～(78)。



(76)

(77)

(78)

进行咔唑化闭环时须使用浓硫酸;三氯化铝-吡啶(或甲基吡啶)混合物。其使用条件和配制方法如下[389]:

硫酸　适于1位的苯甲酰胺和吖啶酮结构物的咔唑化。一般先在20～40℃下,将亚胺物加到硫酸中,搅拌到反应完全。然后将熔融物料倾于水中,氧化脱氢即可。用重铬酸钠、亚硝酸钠、连二硫酸钠、氯酸钠或次氯酸钠有助于去除杂质,提高产品的纯度。

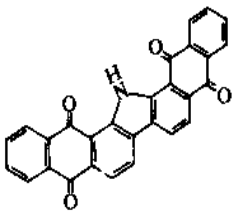
三氯化铝-氯化钠混合盐　按4∶1(重量)配成低熔点共熔体。适用于1,1′-二蒽醌胺的咔唑化。

三氯化铝-二氧化硫混合物　将按4∶1(重量)配成的三氯化铝-氯化钠熔融,然后通入二氧化硫,直到其粘度变低为止。

三氯化铝-吡啶(或甲基吡啶)混合物　按1∶5(重量)将三氯化铝加到吡啶中,然后加入蒽醌亚胺,控制反应温度为100～170℃,搅拌到反应完全为止。

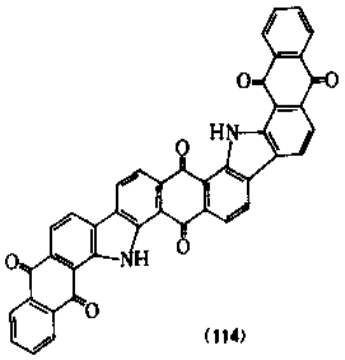
该类衍生物如:

1,1′-二蒽醌亚胺-2,2′-咔唑(**113**)　分子量427.4。可在三氯化铝-氯化钠或三氯化铝-吡啶熔融物中,将1,1′-二蒽醌亚胺咔唑化而得[398,399]。



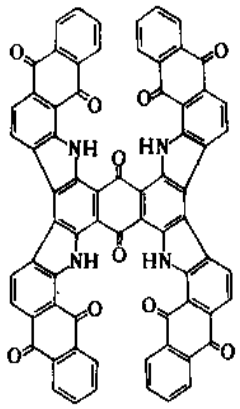
(113)

1,1′∶5,1″-三蒽醌亚胺-2,2′∶6,2″-二咔唑(**114**)　分子量646.6。在三氯化铝-氯化钠熔融物中,将1,1′∶5,1″-三蒽醌亚胺咔唑化而得[400]。



(114)

1,1′∶4,1″∶5,1‴∶8,1⁗-五蒽醌亚胺-2,2′∶3,2″∶6,2‴∶7,2⁗-四咔唑(**115**)　分子量1085.0。可在三氯化铝或三氯化铝-氯化钠熔融物中,将1,1′∶4,1″∶5,1‴∶8,1⁗-五蒽醌亚胺咔唑化而得[401,402]。

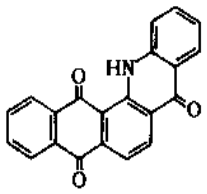


(115)

c. 吖啶酮蒽醌衍生物　将带邻羧酸基的芳亚胺缩合闭环即可制得。

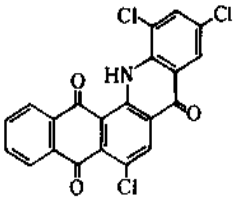
例如:

3,4-邻苯二甲酰基吖啶酮(116)　分子量325.3。可由1-苯氨基蒽醌-2-羧酸或1-(2′-羧酸苯氨基)蒽醌缩合闭环而得[403]。



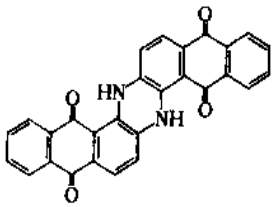
(116)

2,5,7-三氯-3,4-邻苯二甲酰基吖啶酮(117)　分子量428.6。可在硝基苯中,将3,4-邻苯二甲酰基吖啶酮用亚硫酰氯氯化而得[404]。



(117)

d. 吩嗪基蒽醌衍生物(118)　可在氧化剂存在下,将α位或β位的氨基或卤代蒽醌进行碱熔缩合而得[405,406]。



(118)

(4) 用途　主要用于制造还原染料和有机颜料。

2.10.2. 杂环系蒽酮衍生物

杂环系蒽酮衍生物是还原染料中间体。其中以氮杂环和积块式蒽酮衍生物在工业上有实用性[407]。

氮杂环系蒽酮的代表品种有吡唑嵌蒽酮、嘧啶嵌蒽酮等等。

积块式蒽酮代表品种有苯并芘酰、蒽酮嵌蒽酮、皮蒽酮、黄蒽酮、紫蒽酮及二蒽酮基乙炔等衍生物。

(1) 物理性质　杂环系蒽酮具有较高的熔点和耐升华牢度,大多数易溶于浓硫酸中。

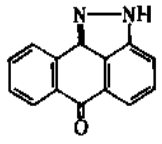
(2) 化学性质　杂环系蒽酮有较高的化学稳定性,故宜在高温下进行卤代和羟基化。

(3) 制法

a. 吡唑嵌蒽酮衍生物　可用肼基蒽醌经脱水闭环而制取[408]。

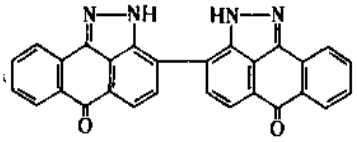
例如:

1,9-吡唑嵌蒽酮(119)　分子量220.2。将1-氨基蒽醌重氮化后,再与亚硫酸氢钠反应,闭环而得[409]。



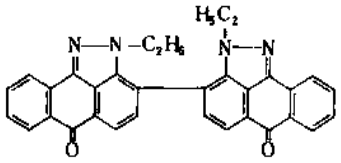
(119)

2,2′-二吡唑嵌蒽酮(120)　分子量438.5。可在碱熔体中由吡唑蒽酮自身缩合而得[410]。



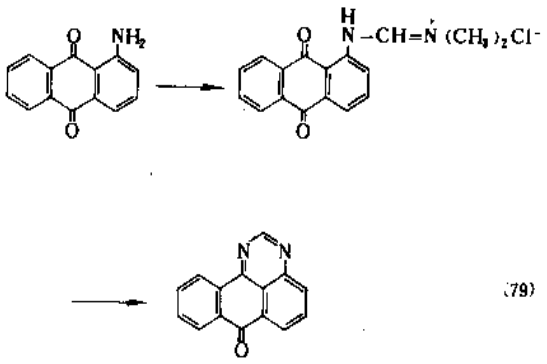
(120)

N, *N*′-二乙基2,2′-二吡唑嵌蒽酮(121)　分子量494.6。由2,2′-二吡唑嵌蒽酮用硫酸二乙酯乙基化后,再用氢氧化钾处理而得[411]。



(121)

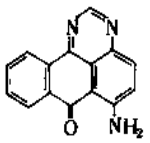
b. 嘧啶嵌蒽酮衍生物　在间硝基苯磺酸氧化剂存在下,将1-氨基蒽醌和甲酰胺或甲酰胺与氨的水溶液反应而得。也可先将1-氨基蒽醌转化成铵盐后再进行闭环[412],见式(79)。



(79)

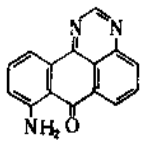
其6-或8-氨基衍生物是制造绿光黄还原染料用中间体。

6-氨基嘧啶嵌蒽酮(122)　分子量247.3。在间硝基苯磺酸存在下,将1,4-二氨基蒽醌与甲酰胺与氨的水溶液进行反应而得[413]。



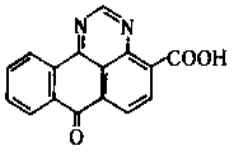
(122)

8-氨基嘧啶嵌蒽酮（123）　分子量247.3。在间硝基苯磺酸存在下，将1,5-二氨基蒽醌-2-磺酸与甲酰胺和氨的水溶液进行反应，再脱除磺酸基即可制得[414]。



(123)

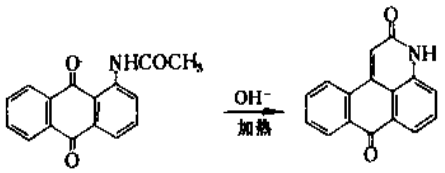
1,9-嘧啶嵌蒽酮-2-羧酸（124）　分子量276.2。在间硝基苯磺酸存在下，将1-氨基-2-甲基蒽醌和甲酰胺与氨的水溶液反应，再将其中甲基氧化即可[415]。



(124)

c. 吡啶酮嵌蒽酮衍生物

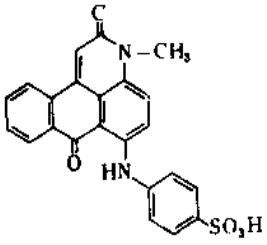
吡啶酮嵌蒽酮　分子量223。由1-乙酰氨基蒽醌和碱性试剂一起加热而制取[416]，见式（80）。



(80)

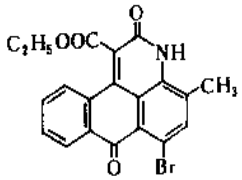
在碱金属醋酸盐存在下，如将氨基蒽醌和酯酐一起加热，可将酰化与缩合闭环同步进行[417]。

6-苯氨基-3-甲基吡啶酮嵌蒽酮-4′-磺酸（125）　分子量432.5。将6-溴-3-甲基吡啶酮嵌蒽酮和苯胺缩合，再磺化即可制得[418]。



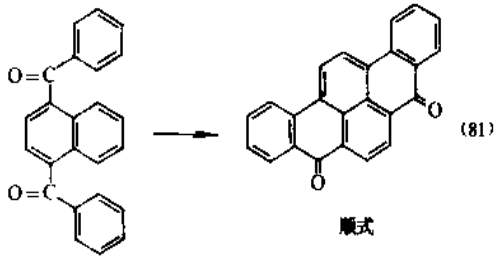
(125)

1-乙氧羰基-6-溴-4-甲基吡啶酮嵌蒽酮（126）　由1-氨基-4-溴-2-甲基蒽醌和丙二酸二乙酯反应而得[419]。



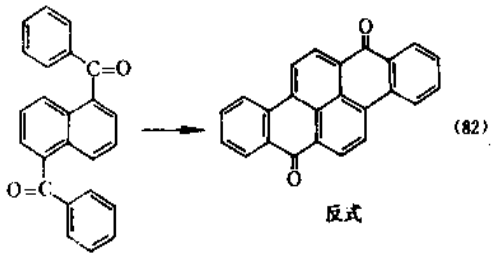
(126)

d. 二苯并芘醌　将二苯甲酰萘置于三氯化铝-氯化钠熔融物中，吹气、氧化、脱氢闭环而得[420,421]，见式（81）（82）。



(81)

顺式



(82)

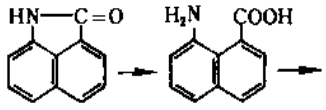
反式

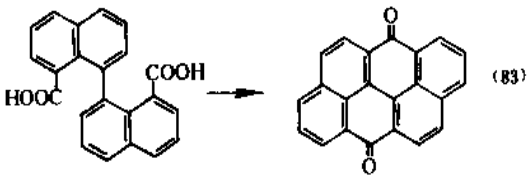
还可以由苯绕蒽酮和苯甲酰氯进行缩合、闭环而制得[422]。

二溴-7,14-二苯并芘醌　分子量490.2。由7,14-二苯并芘醌溴化而得[423]。

e. 蒽酮嵌蒽酮衍生物

蒽酮嵌蒽酮　由氨基萘甲酸制得[424]，见式（83）。





(83)

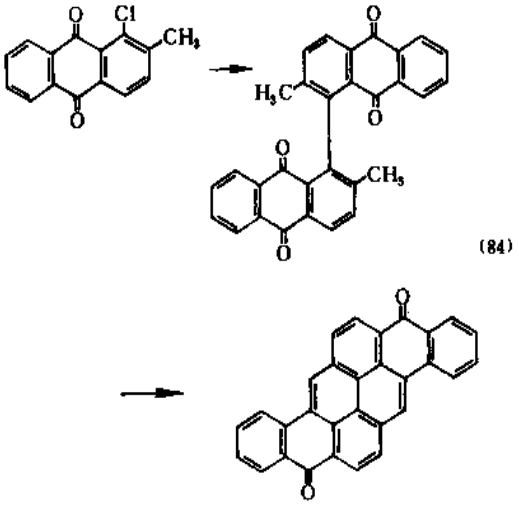
4,10-二氯蒽酮嵌蒽酮　分子量375.2。将1,1′-二萘基-8,8′-二羧酸，在硫酸中于50℃闭环，然后在硫酸亚铁存在下氯化；或在碘存在下，在硫酸或有机溶剂中氯化蒽醌也可[425]。

4,10-二溴蒽酮嵌蒽酮 分子量464.1。将1,1′-二萘基-8,8′-二羧酸用一水合硫酸闭环，然后在碘存在下进行溴化[426]。

4,10-二（4′-苯甲酰氨基蒽醌基-1′-氨基）蒽酮嵌蒽酮 分子量987.0。将4,10-二溴代蒽酮嵌蒽酮和1-氨基-4-苯甲酰氨基蒽醌在熔融萘中缩合而得[427]。

f. 皮蒽酮与黄蒽酮衍生物

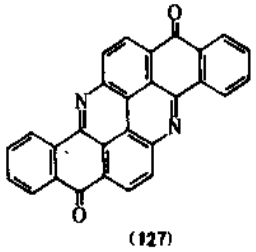
皮蒽酮 分子量406.4。在二氯苯-吡啶混合溶剂中，将1-氯-2-甲基蒽醌和铜粉一起加热，并在氢氧化钾-异丁醇中进行双闭环而制取[428]，见式(84)。有关该工艺的改进也有报道[429]。



(84)

溴代皮蒽酮 分子量564.3。在碘或硫存在下，将皮蒽酮在氯磺酸中溴化而得[430]。

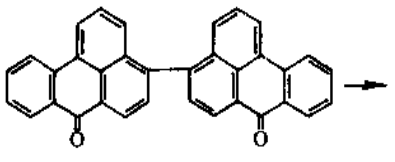
黄蒽酮(127) 分子量408.4。在三氯苯中将1-氯-2-邻苯二甲酰亚氨基蒽醌和铜粉一起加热煮沸，经闭环，解离而得[431]。

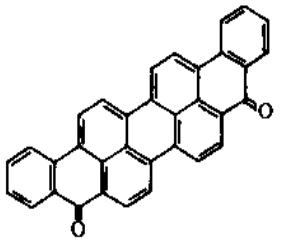


(127)

g. 紫蒽酮与异紫蒽酮衍生物

紫蒽酮 分子量456.5。将苯绕蒽酮进行碱熔便得紫蒽酮。在碱熔中加入溶剂萘或醋酸钠有助于减少杂质咔唑蒽的含量。在二氧化锰等氧化剂存在下由4,4′-二苯绕蒽酮可制得高纯度的紫蒽酮[432,433]，见式(85)。





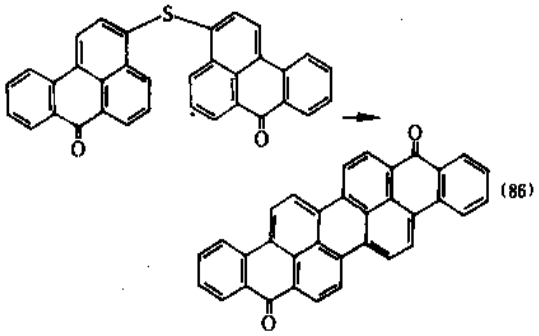
(85)

3,12,16,17-四氯紫蒽酮 分子量594.3。由紫蒽酮在三氯苯中氯化而制取[434]。

溴代紫蒽酮 分子量535.4。由紫蒽酮溴化而得[435]。

16,17-二甲氧基紫蒽酮 分子量516.6。由4,4′-二苯绕蒽酮经闭环、氧化、还原、醚化而得[436]。

异紫蒽酮 分子量456.5。由3,3′-二苯绕蒽酮硫化物加热缩合闭环，而得[437]，见式(86)。



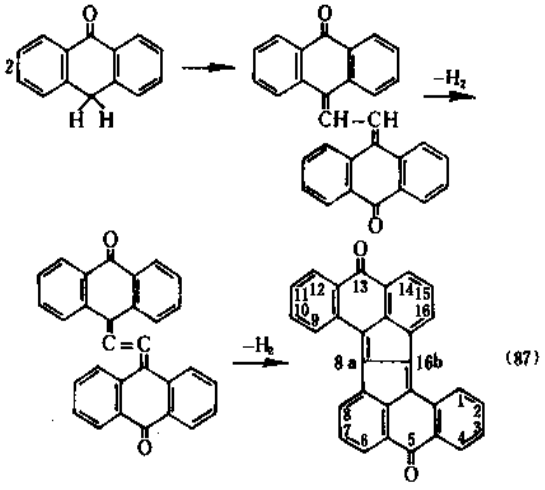
(86)

二氯异紫蒽酮 分子量524.4。由异紫蒽酮经硫酰氯氯化而得[438]。

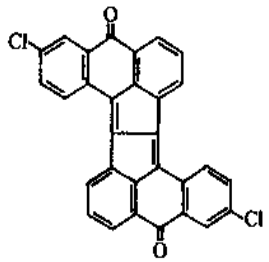
三溴异紫蒽酮 分子量693.2。在硫磺存在下，由异紫蒽酮在氯磺酸中溴化而得[438]。

h. 二蒽酮基乙炔衍生物

8a,16b-二蒽酮基乙炔 分子量404.3。蒽酮与乙二醛硫酸酯缩合后，经碱熔氧化和闭环而得[440]，见式(87)。



(87)



(128)

3,11-二氯-二蒽酮基乙炔(128)　分子量475.3。将2-氯蒽酮和乙二醛硫酸酯在氯化苯中缩合后再闭环即可制得[41]。

(4) 用途　主要用作还原染料和有机颜料。

综上所述，蒽醌及其衍生物是还原染料、分散染料、活性染料、酸性染料和媒介染料用的中间体。图3为蒽醌及其衍生物的演变示意图，图中用实线表示非汞法，虚线表示汞法。由图可以看出，某些衍生物可用多种方法合成。但从环保角度考虑，非汞法具有更大的竞争力。

此外，由于合成技术的发展，某些专用中间体已逐渐转为通用中间体，例如，以还原蓝为例，专用中间体原为2-氨基蒽醌，但由于采用了新技术，1-氨基蒽醌也可用作合成该染料的原料，从而使1-氨基蒽醌成为还

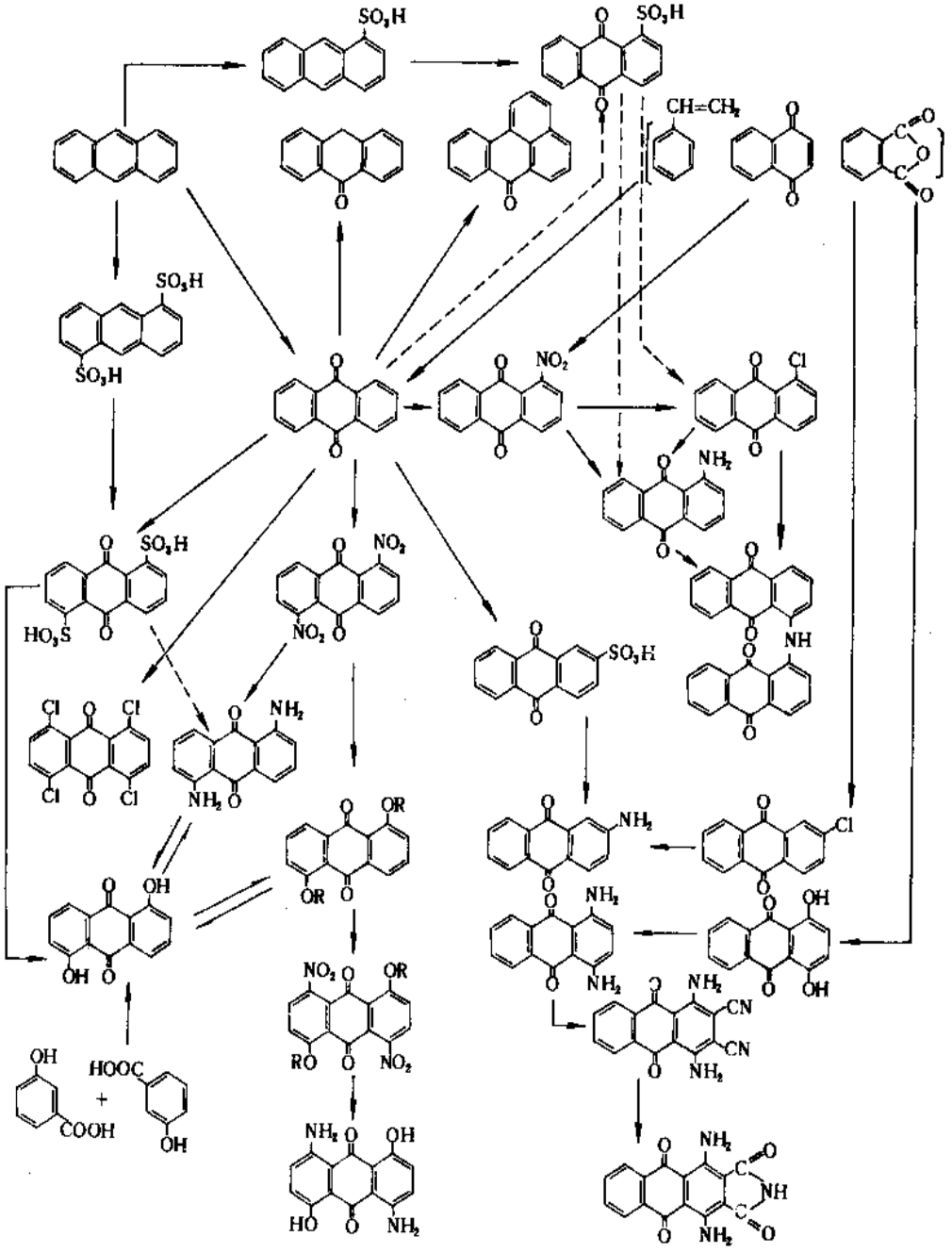


图3　蒽醌及其衍生物的演变示意图

原、分散与活性染料的通用中间体。

总之，虽然制取蒽醌衍生物的工序较长，能耗较高，三废量较大，但由于以之为原料合成的染料有优异的牢度和纯正的色光，非其它染料可取代，并且合成的有机颜料也独具特色，再加以它们在纸浆漂白、液晶显示材料等领域的应用，蒽醌及其衍生物具有广阔的发展前景。

参考文献

[1] "Colour Index", 3rd ed., vol. 4, pp. 4709～4732, Soc. of Dyer & Colourist, Bradford, England, 1971.

[2] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 2, pp. 700～706, 1978.

[3] De Barry Barnett, E., "Anthracene and Anthraquinone", pp. 73～76, Bailliere, Tindall & Co., London, 1921.

[4] Trevor, I. T., *Chemical Engineering*, **86**(26), 63～64(1979).

[5] 堺沼靖生，堺和昭，日化協月報，**40**(9)，11(1987).

[6] "Ullmann", 5th ed., vol. A2, pp. 347～417, 1985.

[7] 沈华清，染料工业，(2)，8～18(1975)。

[8] 杜永代作等，染色，**6**(4)，4～11(1988).

[9] 浅沼靖生等，日化協月報，**40**(9)，9～16(1987).

[10] "FIAT Final Report 1313", vol. 2, p. 19, 1948.

[11] DE 1020617(1957), Walter, W. (Ciba Co.); *CA*, **53**(21), 20631(1959).

[12] 細田豊，"新染料化学"，第2版，p. 367，技報堂，日本，1964.

[13] 松浦亮，日化協月報，**31**(12)，13(1978).

[14] US 2863884(1958), Tribit, S. W. et al. (Acy Co.).

[15] Marshall, S., "Organic Chemical Process Encyclopedia", 2nd ed., p. 461, 1969.

[16] *International Dyer*, **157**(5), 207(1977).

[17] ECN, **32**(830), 27(1978).

[18] ECN, **43**(1145), 6(1984).

[19] Renaud, R., Stephens, J. C., *Can. J. Chem.*, **52**, 1229 (1974).

[20] Von Perzer, H. R., *J. Prakt. Chem.*, **23**, 140(1881).

[21] US 1656575(1928), Ston, H., Jasobson, B. (Klipstein and Sons Co.).

[22] US 2401225(1946), Philip, D. C. et al. (Socony-Vacuum Oil Co.); *CA*, **40**(18), 5454(1946).

[23] DE 533465(1929), Otto, D., Adolf, J. (IG-Farbenind. AG); *CA*, **26**(2), 480(1932).

[24] JP-Kokai 74 30350(1974), Sadamoic, H. et al. (Osaka Gas Co.); *CA*, **81**(9), 49473(1974).

[25] JP-Kokai 76 95055(1976), Yokoyamu, Y.; *CA*, **86**(1), 5217(1977).

[26] *ECN*, **3**, 30(April, 1973).

[27] *Chem. Week*, **112**(14), 47(1973).

[28] Martin, S., *Chem. Tech.*, **4**(4), 229(1974).

[29] *International Dyer*, **148**(7), 359(1973).

[30] *Chemical Age*, 16(Dec. 13, 1974).

[31] *ECN*, **20/27**, 12(Dec. 1974).

[32] Risi, J., Gauvin, D., *Can. J. Res. Sect. B*, **14**, 255(1936).

[33] Spoerri, P. E., Rosen, M. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4918 (1950).

[34] DE 2064099(1970), Wunsch, G. et al. (BASF Co.); *CA*, 77(19), 126313(1972).

[35] DE 1934063(1969), Armbrust, H. et al. (BASF Co.); *CA*, **74**(17), 87699(1971).

[36] DE 2135421(1971), Wistuba, H. et al. (BASF Co.); *CA*, **78**(15), 97390(1973).

[37] US 3932474(1974), Arzoumanidis, G. G. et al. (Acy Co.); *CA*, **84**(17), 121559(1976).

[38] DE 2442911(1974), Engelbach, H. et al. (BASF Co.); *CA*, **85**(5), 32703(1976).

[39] JP Kokai 7475563(1974), Kodama, T. et al. (Toyama Chemical Co.); *CA*, **82**(7), 43096(1975).

[40] US 2967187(1961), Carl, S. et al. (Standard Oil Co.); *CA*, **55**(18), 17609(1961).

[41] *Chem. Week*, 22～32(July 5, 1978).

[42] 化学工业部科学技术情报研究所编，《化工产品手册·有机化工原料》，下册，115页，化学工业出版社，北京，1985年。

[43] 黄瑞鑫、沈梅编，《世界精细化工产品质量标准汇编》，492～494页，化学工业部标准化研究所，北京，1989年。

[44] 同[6], p. 358.

[45] 同[2], pp. 708～709.

[46] 同[10], p. 39.

[47] US 265408(1953), Lecher, H. Z., Whitehouse, K. C. (Acy Co.); *CA*, **79**(15), 91827(1973).

[48] DE 2307292 (1973), Wuehrmann, H. (Quadrimetal Offset).

[49] 同[6], pp. 357～358.

[50] 同[2], pp. 729～730.

[51] 同[10], p. 52.

[52] 上海染化十一厂，上海染料，**4**，38～44(1975)。

[53] 同[43]，495页。

[54] 同[10], p. 56.

[55] 同[10], p. 54.

[56] 同[42]，134页。

[57] CS 141204(1971), Haase, J.; *CA*, **77**(3), 19446(1972).

[58] 同[42]，511页。

[59] Lauer, K., *J. Prakt. Chem.*, **135**, 166(1932).

[60] US 1779221 (1930), Thomas, J., Dorescher, H. (Scottish Dyes Co.).

[61] US 1890866(1932), Schwenk, E. (General Aniline Co.).

[62] GB 1383652(1975), Morley, J. (ICI Co.).

[63] GB 787343 (1957), Speke, R. W., Marshall, W. J. (ICI Co.); *CA*, **52**(10), 8575i(1958).

[64] GB 803121(1958), Hopkins, H. B. (Laporte Chemicals Co.); *CA*, **53**(6), 5612g(1959).

[65] US 2866139(1958), Ross, S. D. (Spraque Electric Co.).

[66] Rajadhyakasha, A. S., Dole, K. K., *Indian J. Appl. Chem.*, **21**, 95(1958); *CA*, **53**(10), 9698a(1959).
[67] DE 98549(1973), Fiehn, G..
[68] SU 322047(1973), Arikova, G. M. et al.; *CA*, **79**(9), 53007v(1973).
[69] FR 1453062(1966), Spangler, F., Kretchman, C. (Eastman-Kodak Co.).
[70] DE 2301205(1973), Postma, L..
[71] 同[2], pp. 709～716.
[72] 同[6], pp. 358～359.
[73] CS 147711(1973), Zak, J. et al.; *CA*, **79**(16), 93441(1973).
[74] GB 364141(1930), Tatum, W. et al. (ICI Co.).
[75] Diehl, T., *Ber.*, **11**, 179(1877).
[76] US 2378745(1945), Beard, E. E. (du Pont Co.).
[77] US 1504164(1924), Thomas, J. (Scottish Co.).
[78] US 2396989(1946), Deinet, J. et al. (du Pont Co.).
[79] US 2535131(1950), Gubemann, I. (du Pont Co.).
[80] Kauffler, F., *Ber.*, **36**, 60(1903).
[81] Schooll, R., *Ber.*, **40**, 1691(1907).
[82] US 3703533 (1972), Grelat, M. (Ciba-Geigy Co.).
[83] Goldberg, A., *J. Chem. Soc.*, 225(1931).
[84] US 2127098 (1938), Welan, M. (Du Pont Co.).
[85] US 3378572(1968), Wilder, R. (Du Pont Co.).
[86] SU 355140(1972), Kolodyazhnyi, V. L. et al.; *CA*, **78**(9), 58148f(1973).
[87] US 1761620(1930), Feinet, J. (Newport Chemical Co.).
[88] DE 2240518(1973), Phillips, D. (ICI Co.).
[89] NL-A, 6409118(1965)(Bayer Co.); *CA*, **63**(3), 3088c(1965).
[90] US 1960044(1934), Shaw, C. et al. (ICI Co.).
[91] DE 2324016(1974), Engelbach, H. et al. (BASF Co.).
[92] 同[12], p. 389.
[93] 同[42], 117 页。
[94] US 2417027(1943), Weinmayr, V. (du Pont Co.).
[95] DE-OS 2455587(1974), Majer, N. (Bayer Co.).
[96] 上海有机化学工业公司,《染料生产工艺汇编》, 401～402 页, 1972 年。
[97] 同[10], p. 38, p. 40.
[98] 同[42], 118～119 页。
[99] Fierz, D. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 2334(1927).
[100] DE 677327(1939)(IG-Farbenind. AG).
[101] Konishi, K. et al., *Kogyo Kagaku Zasshi*, **74**(10), 2118～2122 (1971); *CA*, **76**(14), 73712n(1972).
[102] Kurdyumova, T. N. et al., *Zh. Organ. Khim.*, **1**(7), 1325～1328(1965); *CA*, **63**(10), 13172g(1965).
[103] 同[10], p. 10, p. 60.
[104] "BIOS Final Report 1484", p. 34, 1946.
[105] 同[6], pp. 359～361.
[106] 同[2], pp. 716～718.
[107] 同[2], pp. 718～719.
[108] Walter, H. B., Lauder, W. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 2203, 2299(1922).
[109] US 2874168(1959), David, E. G., Eugene, V. H. (GAF Co); *CA*, **53**(13), 12260(1959).
[110] Evans, F. W., Frey, W., "ACS Symp. Ser. 1976", pp. 243～252; *CA*, **84**(16), 107055(1976).
[111] DE 2237464(1974), Auge, W., Thiem, K. W., Neef, R. (Bayer Co.).
[112] DE 2343977(1975), Auge, W., Thiem, K. W., Neef, R. (Bayer Co.).
[113] DE 2343988(1975), Auge, W., Thiem, K. W., Neef, R. (Bayer Co.).
[114] DE 2241627(1974), Auge, W., Thiem, K. W., Neef, R. (Bayer Co.).
[115] DE 2162538(1972), Toth, I. (Sandoz Co.).
[116] DE 2039822(1972), Hartwig, E. et al. (BASF Co.).
[117] DE 2232464(1972), Auge, W. et al. (Bayer Co.); *CA*, **80**(17), 95617(1974).
[118] DE 2253016(1972), Thiem, K. W. et al. (Bayer Co.); *CA*, **81**(5), 25463(1974).
[119] DE 2256644(1972), Auge, W. et al. (Bayer Co.); *CA*, **81**(3), 77744(1974).
[120] DE 2301735(1973), Thiem, K. W., et al. (Bayer Co.); *CA*, **81**(21), 135817(1974).
[121] DE 2220377(1971), Frey, W., Yarborough, W. (Sandoz Co.); *CA*, **83**(11), 96867(1975).
[122] DE 2162538(1970), Toth, I. (Sandoz Co.); *CA*, **77**(17), 114132(1972).
[123] DE 2252013(1971), Szekely, I. (Ciba-Geigy Co.); *CA*, **79**(5), 31740(1973).
[124] JP 75 123652(1975), Fukazawa, A. et al. (Sumitomo Co.); *CA*, **84**(11), 73986(1976).
[125] DE 2039822(1970), Hartwig, E. et al. (BASF Co.); *CA*, **76**(23), 140338(1972).
[126] DE 2204516(1972), Stoeckelmann, G. et al. (BASF Co.); *CA*, **79**(19), 115367(1973).
[127] DE 2164306(1971), Hohmann, W., Schmitz, R. (Bayer Co.); *CA*, **79**(13), 78467(1973).
[128] DE 2461648(1974), Auge, W. et al. (Bayer Co.); *CA*, **85**(13), 94144(1976).
[129] JP 75 50352(1975), Sakai, T. et al. (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.); *CA*, **83**(11), 96871(1975).
[130] JP 75 71722(1975), Mori, H. et al. (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.); *CA*, **83**(14), 116984(1975).
[131] JP 77 19648(1977), Masaki, S. et al. (Sumitomo Chemical Co.); *CA*, **87**(17), 134830(1977).
[132] CS 168406 (1974), Cerny, O. et al.; *CA*, **88**(3), 22468(1978).
[133] JP 76 65743(1976), Fujimoto, M. (Nippon Kayaku Co.);

CA,**85**(13),94148(1976).

[134] DE 2219216(1972),Klauke,E. et al. (Bayer Co.);*CA*,**80**(5),27029(1974).

[135] DE 2349753(1972),Seha,Z. et al. (Ciba-Geigy Co.);*CA*,**81**(11),63396(1974).

[136] DE 2233185(1972),Vogel,A. (Bayer Co.);*CA*,**80**(19),108261(1974).

[137] JP 75 89358(1975),Okada,T. et al. (Iwaki Seiyaku Co.);*CA*,**83**(21),178651(1975).

[138] JP 77 39663,Masaki,S. et al. (Sumitomo Chemical Co.);*CA*,**87**(17),134836(1977).

[139] JP 76 98263(1976),Sakai,Tunehiro. et al. (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.);*CA*,**86**(1),5218(1977).

[140] DE 2249373(1972),Effenberger,F. et al. (BASF Co.);*CA*,**81**(3),13324(1974).

[141] DE 2344736(1973),Linhart,K. et al. (Bayer Co.);*CA*,**83**(11),96864(1975).

[142] DE 2206960(1971),Mueller,F. et al. (Sandoz Co.);*CA*,**77**(25),164318(1972).

[143] JP 75 75620(1975),Fukazawa,A. et al. (Sumitomo Chemical Co.);*CA*,**83**(16),133395(1975).

[144] DE 2219803(1972),Bruenemann,H. et al. (BASF Co.);*CA*,**80**(5),27027(1974).

[145] JP 76 48645(1976),Yoshiura,K. et al. (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.);*CA*,**85**(9),6286(1976).

[146] DE 2509819(1974),Iwamara,A. et al. (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.);*CA*,**84**(9),59039(1976).

[147] JP 76 29473 (1976), Torisu, Y. et al. (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.);*CA*,**85**(9),62860(1976).

[148] JP 74 127958(1974),Mutsuura,R. et al. (Kawasaki Kasei Chemicals Co.);*CA*,**82**(23),155978(1975).

[149] JP 75 62227(1975),Mutsuura,R. et al. (Kawasaki Chemicals Co.);*CA*,**83**(15),133392(1975).

[150] 史英杰,《染料工业信息情报会议资料》,13页,北京,1989年。

[151] 同[2],2nd ed. vol. 2,pp. 491～492(1963).

[152] 沈华清,染料工业,(4),7,29～37(1976)。

[153] DE 2346317(1973),Vogel,A. (Bayer Co.);*CA*,**83**(11),96868(1975).

[154] DE 2351590(1973),Hohmann,W. (Bayer Co.);*CA*,**83**(11),96869(1975).

[155] DE 2143253(1971),Hohmann, W. et al. (Bayer Co.);*CA*,**78**(22),135952(1973).

[156] JP 74 76851(1974),Takeda,Y. et al. (Mitsubishi Chemical Industries Co.);*CA*,**81**(25),169364(1974).

[157] JP 74 76852(1974),Takeda,Y. et al. (Mitsubishi Chemical Industries Co.);*CA*,**81**(25),169365(1974).

[158] DE 2334713(1973),Ackermann,O. (BASF Co.),*CA*,**83**(2),12217(1975).

[159] DE 2227340(1971),Toth,I. (Sandoz Co.);*CA*,**78**(9),58147(1973).

[160] DE 2253276(1972),Bentel,K. et al. (BASF Co.);*CA*,**81**(17),105108(1974).

[161] DE 2237904(1972),Bentel,K. et al. (BASF Co.);*CA*,**80**(25),145909(1974).

[162] Quayle,O. R.,Reid,E. E.,*J. Am. Chem. Soc.*,**47**,2357(1975).

[163] 同[42],120页。

[164] 同[6],pp. 361～371.

[165] 同[2],pp. 719～728.

[166] US 1833809(1931),Woodcook,W. et al. (Scottish Dyes Co.).

[167] Schooll,R.,Kacer,F.,*Ber*,**37**,4185(1904).

[168] 同[2],p. 736.

[169] US 2479943(1949),Lecher,H.,Ebehart,D. (Acy Co.).

[170] US 2640061(1953),Seymour,G.,Salvin,V. (Celanese Corporation of America).

[171] US 2779983(1957),Schenkel,H.,Abeli,M. (Durand and Huguenin).

[172] Schooll,R.,*Ber.*,**37**,4427(1904).

[173] Lauer,K.,*J. Prakt. Chem.*,**136**,1(1933).

[174] DE 1221240(1966),Eilingsfeld,H. (BASF Co.).

[175] DE 1132931(1962),Weidinger,H.,Eilingsfeld,H. (BASF Co.).

[176] DE 2436460(1975),Grelat,M. (Ciba-Geigy Co.).

[177] DE 2348557(1975),Schwantie,G.,Schuhmacher,A. (BASF Co.).

[178] DE 160169(1905),Ullmann,F.,Eiser,O. (Bayer Co.).

[179] US 2084970(1937),Dettwyer,W. (Du Pont Co.).

[180] US 2650928(1953),Genta,G. (BASF Co.).

[181] US 2128178(1938),Dettwyler,W. (Du Pont Co.).

[182] CH 564502(1975),Richenbacher,H. (Ciba-Geigy Co.).

[183] DE 1515517(1963),Vollmann,H. et al. (Bayer Co.).

[184] GB 1371810(1974),Dunkerley,K. et al. (ICI Co.).

[185] GB 1373356(1974),Phillips,D. (ICI Co.).

[186] JP 74 13277 (1974), Mori, T., Nomura, M. (Nippon Kayaku Co.).

[187] US 1841997(1932),Weinand,K. (General Aniline Work, Inc.).

[188] US 1873300(1932),Davidson,A. et al. (ICI Co.).

[189] US 1871466(1932),Peter,A. (Chemical Works).

[190] US 2135341(1938),Lee,H.,Klein,D. (Du Pont Co.).

[191] US 2842564(1958),Bloom,A.,Schenck,L. (BASF Co.).

[192] US 2795593(1957),Pattison,D. (Du Pont Co.).

[193] US 1933236(1933),Wuertz,A. (Du Pont Co.).

[194] 吉林染料厂,染料工业,(1),1～7,21(1974)。

[195] 吉林染料厂,染料工业,(3),44(1980)。

[196] DE 219040(1964),Manfred,H. (BASF Co.);*CA*,**65**(5),7119(1966).

[197] DE 2164458(1971),Bentel,K. H. et al. (BASF Co.);*CA*,

79(13),78468(1973).
[198] DE 2344195(1973),Elser,W. et al. (BASF Co.);*CA*,83(11),114082(1975).
[199] 贾延庚,染料工业,(4),31(1978)。
[200] 同[10],p. 22.
[201] DE 2211411(1971),Aerberli,M.,Toth,I. (Sandoz Co.).
[202] SU 585156(1976),Jakuchny,P. D. et al..
[203] DE 3029302 (1979), Takahashi, M. et al. (Sumitomo Chem.,Co.).
[204] 贾延庚,染料工业,(3),44(1980)。
[205] 同[10],p. 28.
[206] 同[42],124页。
[207] 同[10],p. 5.
[208] 同[42],126页。
[209] 同[12],p. 392.
[210] 孙经玉,染料工业,(1),42～43(1977)。
[211] 同[96],117页。
[212] "BIOS Final Report 987",p. 13,1946.
[213] 同[10],p. 51.
[214] 同[104],p. 53.
[215] 同[104],p. 18.
[216] DE 2541663(1974),Seha,Z. (Ciba-Geigy Co.).
[217] EP 63298(1981),Reubke,K. J. (Bayer Co.).
[218] FR 602882(1924),Dreyfus,H..
[219] DE 1150652(1955),Gehrke,G.,Nüssler,L. (Bayer Co.).
[220] DE 722593(1933)(IG-Farbenind. AG).
[221] US 2270045(1938),Wilder,R. S. (Nat. Aniline Co.).
[222] DE-OS 1644607(1966),Peter,K. H.,Neeft,R. (Bayer Co.).
[223] "BIOS Final Report 1493",p. 40,1946.
[224] US 2346726(1942),Buxbaum,E. C. (Du Pont Co.).
[225] 同[104],p. 4.
[226] DE 623069(1931),Köberle,K. (IG-Farbenind. AG).
[227] DE-AS 1228274(1965),Leister,H. (Bayer Co.).
[228] 同[10],p. 30.
[229] BE 670204(1964)(Ciba-Geigy Co.).
[230] 同[104],p. 13.
[231] 同[223],p. 16.
[232] DE-OS 2109058(1970),Mogëli,E. (Ciba-Geigy Co.).
[233] DE-AS 1151517(1962),Vollmann,H. et al. (Bayer Co.).
[234] 同[223],p. 18.
[235] 同[104],p. 6.
[236] DE-AS 1176668(1962),Sutter,P. (Ciba-Geigy Co.).
[237] US 2716655(1954),Boyd,S. N. (Du Pont Co.).
[238] DE 267445(1912)(Bayer Co.).
[239] 同[104],p. 20.
[240] DE-AS 1221240(1964),Eilingsfeld,H. (BASF Co.).
[241] DE-AS 1174 925(1961),Fuchs,H. (Hoechst AG).
[242] 同[10],p. 214.
[243] JP-Kokai 82 77664(1982)(Sumitomo Chem. Co.).
[244] JP-Kokai 82 77663(1982)(Sumitomo Chem. Co.).
[245] DE-OS 2740885(1977),Muders,R. et al. (Bayer Co.).
[246] GB 1291225(1968),Adam,J. H.,Marsh,D. M. (ICI Co.).
[247] 同[43],508页。
[248] DE-AS,1205550(1963),Braun,W.,Ruske,M. (BASF Co.).
[249] DE-AS 1174925(1961),Fuchs,O.,Rentel,H. (Hoechst AG).
[250] DE-AS 1226598(1964),Baumann,F. et al. (Bayer Co.).
[251] DE-OS 1768152(1968),Wunderlich,H. et al. (Bayer Co.).
[252] 同[10],p. 215.
[253] DE 631518(1934)(Sandoz Co.).
[254] US 2135346(1937),Lee,H. R.,Klein,D. C. (Du Pont Co.).
[255] DE 484997(1927),Weinand,K. (IG-Farbenind. AG).
[256] JP-Kokai 83 131964(1983)(Sumitomo Chem. Co.).
[257] 同[104],p. 41.
[258] GB 1014055(1961),Singer,J.,Schwechten,H. W. (Bayer Co.).
[259] FR 1509724(1966),Günthard,J. (Sandoz Co.).
[260] 同[212],p. 135.
[261] 同[104],p. 30.
[262] GB 729177(1968),Wunderlich,K.,Bien,H. S. (Bayer Co.).
[263] BE 661209(1960)(Eastman Kodak Co.).
[264] 同[6],pp. 371～379.
[265] 同[2],pp. 734～742.
[266] Bralle,C.,*Ber.*,**17**,376(1884).
[267] DE 192484(1907)(BASF Co.).
[268] DE 156960(1904)(Bayer Co.).
[269] Dimroth,O. et al.,*Ber.*,**54**,3020(1921).
[270] Winkler,J. et al.,*Helv. Chim. Acta*,**48**,119(1965).
[271] Liebermann,C.,*Ann.*,**212**,25,53(1882).
[272] Schunck,E. et al.,*Ber.*,**12**,583(1879).
[273] Schunck,E. et al.,*Ber.*,**12**,1008(1879).
[274] DE 66811(1892)(MLB).
[275] Schrohsdorff,H.,*Ber.*,**35**,29030(1902).
[276] Decker,H. et al.,*Ber.*,**39**,112(1906).
[277] DE 114199(1900)(Bayer Co.).
[278] GB 1357955(1974),Dunkerley,K. et al. (Bayer Co.).
[279] DE 2240518(1973),Phillips,D. (ICI Co.).
[280] GB 1370918(1974),Barben,K. et al. (ICI Co.).
[281] US 3791785(1974),Botros,R. (American Aniline Products Inc.).
[282] US 1924166(1933),Rodgers,D. (National Aniline and Chemical Co.).
[283] Flett,M.,*J. Chem. Soc.*,1441(1948).

[284] Geyer, B. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1649(1942).
[285] Venkataraman, K., *Indian J. Chem.*, **9**, 1060～1063(Oct., 1971).
[286] DE 163042(1904)(Bayer Co.).
[287] DE-OS 1593780(1967), Sturm, H. J., Steinhoff, G. (BASF Co.).
[288] 同[10], p. 200.
[289] DE-OS 1493739(1965), Hohmann, W., Vollmann, H., Bien, H. S. (Bayer Co.).
[290] DE-OS 1932646(1969), Hohmann, W. et al. (Bayer Co.).
[291] US 2419405(1943), Klein, D. X. (Du Pont Co.).
[292] 同[104], p. 48.
[293] 同[104], p. 33.
[294] FR 1445843(1964), Hohmann, W. et al. (Bayer Co.).
[295] DE-OS 1939085(1969), Wegner, P. et al. (Bayer Co.).
[296] GB 1085685(1965)(Ciba-Geigy Co.).
[297] JP-Kokai 74 17425(1974)(Nippon Kayaku).
[298] EP 71576(1981), Kniel, P. (Ciba-Geigy Co.).
[299] DE-OS 1593780(1967), Sturm, H. J., Steinhoff, G. (BASF Co.).
[300] GB 1029448(1964), Hohmann, W. (Bayer Co.).
[301] DE-AS 1184879(1962), Klemm, K., Gehrke, G. (Bayer Co.).
[302] 同[104], p. 39.
[303] 同[10], p. 44.
[304] US 1744815(1930), Thomas, J. et al. (Scottish Dyes Co.).
[305] 化学大辞典编集委员会编,"化学大辞典", pp. 330～331, 共立出版株式会社, 1963.
[306] 同[42], 132页。
[307] 同[104], p. 65.
[308] US 3389151(1966), Danella, D. A. (American Aniline Products Co.).
[309] DE-OS 1543619(1966), Schmitz, R. et al. (Bayer Co.).
[310] DE-AS 1199279(1963), Bien, H. S. et al. (Bayer Co.).
[311] 同[104], p. 66.
[312] DE-OS 1543605(1966), Pelster, H. et al. (Bayer Co.).
[313] DE-OS 1644439(1965), Braun, W., Maier, K. (BASF Co.).
[314] FR 1363216(1962)(Hoechst AG).
[315] 同[104], p. 16.
[316] 同[43], 500页。
[317] US 3773800(1973), Winkler, R. (Sandoz Co.).
[318] DE 589074(1931)(Ciba-Geigy Co.).
[319] DE 632119(1932)(IG-Farbenind. AG).
[320] DE 100136(1897)(Bayer Co.).
[321] DE-AS 1065959(1954), Grossmann, P. et al. (Ciba-Geigy Co.).
[322] JP-Kokai 80 33407(1980)(Mitsui Toatsu Chem. Inc.).
[323] DE 589074(1931)(Ciba Geigy Co.).
[324] DE-OS 2909481(1979), Steinbeck, W. et al. (Bayer Co.).
[325] Seuberlich, C., *Ber.*, **35**, 2305(1902).
[326] "Kirk-Othmer", 2nd ed., vol. 2, p. 473, 1963.
[327] 同[10], p. 57.
[328] DE-AS 1165180(1961), Scherf, K. (BASF Co.).
[329] Desai, M. N., Punjani, B., *Anti-Corros. Methods Mater.*, **18**, 7(1971).
[330] 同[2], pp. 746～749.
[331] 同[10], p. 137.
[332] DE 254186(1912), Eckert, A., Steiner, K. (BASF Co.).
[333] DE 178129(1906), Eckert, A., Steiner, K. (Bayer Co.).
[334] US 2332779(1943), Buxbaum, E. C. (Du Pont Co.).
[335] Bradly, W., Leste, E., *J. Chem. Soc.*, 2129, 2147(1951).
[336] DE 239544(1910), Mieg, W. (Bayer Co.).
[337] US 1801678(1931), Mieg, W. (General Aniline Works Inc.).
[338] US 2373817(1945), Dettwyler, W. (Du Pont Co.).
[339] US 1709985(1929), Kraenzlein, G., Ebert, R. (IG Co.).
[340] US 2416931(1947), Lecher, H. et al. (Acy Co.).
[341] Sunthanker, S. V., Gopalan, R., *J. Soc. Dyers Colour*, **85**, 372(1969).
[342] Ullmann, F., Billig, G., *Ann.*, **381**, 17(1911).
[343] US 971224(1910), Thomaschewski, P. et al. (Bayer Co.).
[344] US 1884498(1932), Adamson, W. A., Wuertz, A. J. (Du Pont Co.).
[345] EP 81169(1981), Stawitz, J. (Bayer Co.).
[346] 同[10], p. 31.
[347] 同[6], pp. 381～383.
[348] 同[305], pp. 502～503.
[349] 同[104], p. 8, p. 12.
[350] US 2499003(1946), Scalera, M. (Acy Co.).
[351] 同[212], p. 17.
[352] DE 464863(1926), Wilke, K. (IG-Farbenind. AG).
[353] 同[223], p. 19.
[354] US 2499033(1946), Scalera, M. (Acy Co.).
[355] 同[6], pp. 390～392.
[356] 同[2], pp. 742～746.
[357] DE 193959(1907), (BASF Co.).
[358] US 1851019(1932), Murch, W. M. (National Aniline and Chemical Co.).
[359] US 2180835(1934), Perkin, M. A. et al. (Du Pont Co.).
[360] US 1955135(1934), Kunz, M. A. et al. (General Aniline Works, Inc.).
[361] Gotoh, N., Li, H., *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi Shi*, **30**, 386(1972); *CA*, **77**(13), 88144y(1972).
[362] Luttringhaus, A. et al., *Ann.*, **473**, 285(1929).
[363] Shioda, H., Kato, S., *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi Shi*, **15**, 361(1957); *CA*, **51**, 16393(1957).

[364] Pritchard, R. R. et al., *J. Chem. Soc.*, 2047(1938).
[365] Ioff, I. S. et al., *J. Gen. Chem. USSR(English)*, **14**, 141 (1944).
[366] Perkin, A. G., *J. Chem. Soc.*, 706(1920).
[367] Nagai, Y. et al., *Kogyo Kagaku Zasshi*, **71**, 383(1968); *CA*, **69**(14), 52916(1968).
[368] Bally, O., Schootl, R., *Ber.*, **44**, 1656(1911).
[369] Naik, S. R. et al., *Indian J. Chem.*, **2**, 80(1964).
[370] Bally, O., *Ber.*, **38**, 194(1905).
[371] Cahn, R. S. et al., *J. Chem. Soc.*, 444(1933).
[372] Badder, F. G. et al., *J. Chem. Soc.*, 401(1938).
[373] Allen, C. F. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1322(1935).
[374] 同[10], p. 31.
[375] 同[42], 108页。
[376] DE 482839(1929), Leuttringhaus, A. et al. (IG Farbenind. AG).
[377] 同[213], p. 71.
[378] 同[42], 110页。
[379] 同[213], p. 76.
[380] 同[42], 112页。
[381] DE 467118(1924), Schmidt, M. P. et al. (Kalle Co.).
[382] DE 420412(1923), Wolfram, A. (Hoechst AG).
[383] DE 200335(1905)(BASF Co.).
[384] DE 483154(1927), Leuttriinghaus, A. (IG-Farbenind. Co.).
[385] DE 212471(1908)(BASF Co.).
[386] DE 490723(1926), Wilke, K. (IG-Farbenind. AG).
[387] US 1709985(1929), Kraenzlein, G., Ebert, R. (IG-Farbenind. AG).
[388] DE 2209144(1973), Aenger, D. et al. (BASF Co.).
[389] 同[6], pp. 383～390.
[390] DE 615756(1964), Krännzlein, G. et al. (IG-Farbenind. AG).
[391] DE-AS 1100209(1958), Geeren, H. et al. (BASF Co.).
[392] 同[213], p. 15.
[393] DE 604297(1932), Nawiasky, P. et al. (IG-Farbenind. AG).
[394] 同[213], pp. 15～18.
[395] 同[213], p. 19.
[396] 同[213], p. 59.
[397] Arient, J., Slavik, V., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **34**, 3576(1969).
[398] 同[223], p. 53.
[399] DE 451495(1925), Meig, W. (IG-Farbenind. AG).
[400] 同[212], p. 121.
[401] 同[10], p. 133.
[402] CH 191015(1936)(Ciba-Geigy Co.).
[403] US 2492802(1945), Lecher, H. Z. et al. (Acy Co.).
[404] DE 258561(1910)(BASF Co.).
[405] FR 1468502(1965), Hohmann, W. et al. (Bayer Co.).
[406] DE-AS 1215284(1962), Zerweck, W. et al. (Cassella).
[407] 同[6], pp. 390～397.
[408] DE 171293(1904)(Bayer Co.).
[409] 同[10], p. 160.
[410] DE 255641(1912)(Chem. Fabrik Griesheim-Elektro).
[411] 同[10], p. 159.
[412] DE 711775(1938), Berthold, E. et al. (IG-Farbenind. AG).
[413] 同[212], p. 88.
[414] 同[212], p. 94.
[415] JP-Kokai 76 95678(1976)(Kawasaki Kasei).
[416] DE 216597(1907)(BASF Co.).
[417] DE 201904(1907)(Bayer Co.).
[418] DE 233126(1909)(Bayer Co.).
[419] DE 578995(1930)(Sandoz Co.).
[420] DE 576253(1927), Sedlmayer, R. et al. (IG Farbenind. AG).
[421] 同[10], p. 123.
[422] DE 423720(1924), Kränzlein, G. et al. (Hoechst AG).
[423] 同[10], p. 121.
[424] DE 445390(1925), Herz, R., Zerweck, W. (Cassella).
[425] 同[10], p. 96.
[426] 同[10], p. 88.
[427] DE 485961(1927), Heidenreich, R. (IG-Farbenind. AG).
[428] DE-OS 2115093(1971), Graser, F. (BASF Co.).
[429] DE 1951708(1969), Bock, G. (BASF Co.).
[430] 同[212], pp. 61～62.
[431] 同[10], p. 174.
[432] US 2872459(1956), Daum, A. A. (Du Pont Co.).
[433] DE AS 1068687(1956), Martin, T. A. et al. (GAF Co.).
[434] 同[223], p. 27.
[435] DE 608442(1933), Wolff, H. et al. (IG-Farbenind. AG).
[436] 同[10], p. 81.
[437] DE 448262(1924), Braunsdorf, O. et al. (IG-Farbenind. AG).
[438] DE 217570(1909)(BASF Co.).
[439] 同[223], p. 9.
[440] DE 576466(1931), Scheyer, H. (IG-Farbenind. AG).
[441] 同[223], p. 47.

enkun ranliao

蒽醌染料　Anthraquinone Dyes

见蒽醌及其衍生物；还原染料；分散染料；酸性染料。

erchafen

儿茶酚 Catechol

见苯二酚。

erbenjiatong

二苯甲酮 Benzophenone

见酮。

erbenjiawan ji sanbenjiawan

二苯甲烷及三苯甲烷 Diphenyl Methane and Triphenyl Methane

见染料及染料中间体;阳离子染料及碱性染料。

erbenmi

二苯醚 Diphenyl Ether

见醚。

erfangji'an

二芳基胺 Diarylamines

见联苯胺和其它二苯基二胺。

erganchun

二甘醇 Diethylene Glycol

见乙二醇及缩乙二醇。

erjiaben he yiben

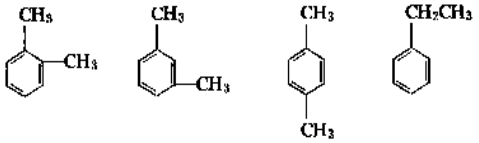
二甲苯和乙苯　Xylenes and Ethylbenzene

周立芝　中国石油化工总公司石油化工科学研究院
王　杰　化学工业部北京化工研究院

1. **概述** …… 881
2. **物理性质** …… 881
3. **化学性质** …… 883
3.1. 烷基异构化、烷基转移和脱烷基反应 … 883
3.2. 烷基的化学反应 …… 884
3.3. 芳香环上的反应 …… 884
3.4. 生成络合物 …… 884
4. **生产方法** …… 885
4.1. 二甲苯的分离方法 …… 885
4.1.1. 深冷结晶分离 …… 885
4.1.2. 吸附分离 …… 887
4.1.3. 络合分离 …… 889
4.2. 甲苯歧化和烷基转移 …… 889
4.2.1. 二甲苯增产法 …… 889
4.2.2. Tatoray 法 …… 891
4.2.3. Mobil 公司的甲苯歧化工艺 …… 891
4.3. 异构化工艺 …… 891
4.3.1. 无定形 SiO_2-Al_2O_3 催化剂 …… 892
4.3.2. 贵金属型双功能催化剂 …… 893
4.3.3. 沸石型催化剂 …… 893
4.4. 其它生产对二甲苯方法 …… 895
5. **产品规格及分析测试方法** …… 895
6. **毒性、安全、贮存和运输** …… 896
7. **经济概况** …… 896
8. **用途** …… 896
参考文献 …… 897

1. 概　述

二甲苯和乙苯同属 C_8 芳烃，分子式 C_8H_{10}，分子量 106.167，结构式分别为



邻二甲苯　间二甲苯　对二甲苯　乙　苯

[95-47-6]　[108-38-3]　[106-42-3]　[100-41-4]

根据两个甲基在苯环上位置的不同，三个二甲苯异构体分别称为邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯。工业上常用术语“混合二甲苯”实际上是乙苯和三个二甲苯异构体组成的混合物。

1840 年，Gerhardt 和 Cahours 在蒸馏天然香脂过程中发现了二甲苯并成功地分离出沸点为 144℃的化合物[1,2]。1869 年，Fittig 发现了间二甲苯和对二甲苯两种异构体[3]。1877 年，Jacobsen 又证明了邻二甲苯的存在[4]。直到 1891 年 Noelting 和 Palmer 才发现了乙苯[5]。

19 世纪末和 20 世纪初，混合二甲苯是煤焦化工业的副产品。而且在相当长时间里，煤焦油是混合二甲苯的主要来源。直到 1942 年，为满足第二次世界大战对甲苯的需要新开发了铂重整工艺，才首次由石油原料获得混合二甲苯。

混合二甲苯主要有四种来源，即催化重整、热裂解汽油、甲苯歧化和炼焦副产的轻汽油。由于各国炼油工业所采用原油性质不同，加工流程亦异，故混合二甲苯来源分布也不同。如美国轻质油多，催化重整加工能力大，因此，得到的混合二甲苯较多，而西欧和日本生产乙烯的原料比美国重，故由裂解汽油分离得到的混合二甲苯比例增多，甲苯歧化和炼焦副产的 C_8 馏分在各国所占比例均不大。

2. 物理性质[6,7]

乙苯和二甲苯的三种异构体由于结构相似，物理性

质亦相近（见表1）。C_8芳烃的蒸馏特性有相当大的实用重要性，表2～6中列举了各异构体的活度系数和与各种有机化合物生成共沸物的数据，由这些表可以看出，乙苯与二甲苯的分离较困难，需要300多塔板的精馏塔，在高回流比下可获得高纯度乙苯。工业上为两个或三个塔串联操作，用此法生产乙苯能耗大。相比之下，邻二甲苯与间二甲苯沸点差为5℃，分离较容易，对二甲苯与间二甲苯沸点非常接近，精馏分离几乎难以实现，所幸的是对二甲苯与其它异构体之间凝固点相差较大，这样就成为工业上冷冻结晶法分离生产对二甲苯的依据。

纯异构体在水中溶解度分别为，100ml水在25℃可溶解20.4mg邻二甲苯、17.3mg间二甲苯、20mg对二甲苯和14mg乙苯[8]。

表1 C_8芳烃的物理性质

性　质	对二甲苯	间二甲苯	邻二甲苯	乙　苯
密度(25℃),g/cm³	0.8610	0.8642	0.8802	0.8671
沸点,℃	138.37	139.12	144.41	136.19
凝固点,℃	13.263	−47.872	−25.182	−94.975
折射率(25℃)	1.4958	1.4971	1.5054	1.4959
表面张力,mN/m	28.27	31.23	32.5	31.50
介电常数(25℃)	2.27	2.367	2.568	2.412
液体偶极距,C·m	0	0.30	0.51	0.36
临界性质				
临界密度 mmol/cm³	2.64	2.66	2.71	2.67
临界体积 cm³/mol	379.0	376.0	369.0	374.0
临界压力,MPa	3.511	3.535	3.730	3.701
临界温度,℃	343.5	343.90	357.15	343.05
热力学性质				
C_p(25℃) J/(mol·K)	181.66	183.44	188.07	185.96
S_n(25℃) J/(mol·K)	247.36	253.25	246.61	255.19
ΔH(25℃) J/mol	44.641	40.616	42.382	40.219
$-(G_n-H_0/T)$ (25℃) J/(mol·K)	97.633	117.03	104.46	120.29
转化热 J/(mol·K)				
蒸发(25℃)	42.036	42.036	43.413	42.226
熔　化	17.112	11.569	13.598	9.164
生成(25℃)	−24.43	−25.418	−24.439	−12.456
生成热焓	247.4	252.2	246.5	255.2
蒸气压,kPa Antoine方程				
$\lg P=A-B/(C+t)$				
A	6.1155	6.1349	6.1239	6.0821
B	1453.430	1462.266	1474.679	1424.255
C	215.307	215.105	213.686	213.206

表2 C_8芳烃异构体的活度系数

异　构　体	无限稀释时的活度系数①	蒸气压之比
乙苯/对二甲苯	1.0072	1.060
乙苯/间二甲苯	1.0083	1.081
乙苯/邻二甲苯	1.0081	1.241
对二甲苯/间二甲苯	1.0007	1.020
对二甲苯/邻二甲苯	1.0034	1.173
间二甲苯/邻二甲苯	1.0049	1.151

① 在沸点时、大气压下。

表3 乙苯的共沸物(沸点136.2℃)

组　分	组分的沸点,℃	共　沸　物	
		沸点,℃	乙苯,%(重量)
水	100.0	33.5①	67
甲　酸	100.75	约94.0	32
乙　酸	118.5	114.65	34
丙　酸	140.9	131.1	72
丁　酸	164.0	135.8	96
异丁酸	154.6	134.3	
丁　醇	117.8	114.8	33
异丁醇	108.0	107.2	20
2-乙氧基乙醇	135.3	127.8	52
异戊醇	131.9	125.9	51
正辛醇	125.75	<125.6	<12

① 在8kPa(60mmHg)压力下。

表4 对二甲苯的共沸物(沸点138.4℃)

组　分	组分的沸点,℃	共　沸　物	
		沸点,℃	对二甲苯,% (重量)
甲　酸	100.75	~95	30
乙　酸	118.5	115.25	28
丙　酸	140.9	132.5	66
丁　酸	164.0	137.8	94.5
异丁酸	154.6	136.4	87
丁　醇	117.8	115.7	32
异丁醇	108.0	~107.5	~17
2-乙氧基乙醇	135.3	128.6	50
异戊醇	131.9	125~126	42
己　醇	157.8	~137.7	87

表5　间二甲苯的共沸物(沸点139℃)

组　分	组分的沸点,℃	共沸物	
		沸点,℃	间二甲苯,%(重量)
水	100.0	92.0	64.2
甲　酸	100.75	92.8	28.2
乙　酸	118.5	115.35	27.5
丙　酸	140.9	132.65	64.5
丁　酸	164.0	138.5	94
异丁酸	154.6	136.9	85
丁　醇	117.8	116.5	28.5
异丁醇	108.0	107.78	14.5
2-乙氧基乙醇	135.3	128.85	49
异戊醇	131.9	125～126	48
己　醇	157.8	138.3	85

表6　邻二甲苯的共沸物(沸点143.6℃)

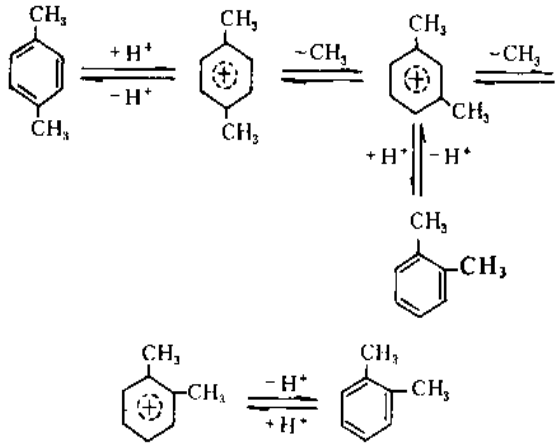
组　分	组分的沸点,℃	共沸物	
		沸点,℃	邻二甲苯,%(重量)
甲　酸	100.75	95.5	26
乙　酸	118.5	116.0	24
丙　酸	140.9	135.4	57
丁　酸	164.0	143.0	90
异丁酸	154.6	141.0	78
丁　醇	117.8	116.8	25
异丁醇	108.0	无共沸物	
2-乙氧基乙醇	135.3	130.8	45
异戊醇	131.9	127	<48
己　醇	157.8	142.3	约82

3.　化学性质

C_8芳烃的化学反应主要有异构化、烷基转移和脱烷基反应;烷基的化学反应;芳香环的化学反应及生成络合物的反应。

3.1.　烷基异构化、烷基转移和脱烷基反应

(1) 异构化　采用卤素或沸石等酸性催化剂,可使二甲苯的三个异构体相互转化而达到热力学平衡组成,乙苯不参加反应。其机理为:



即催化剂向芳环提供一个质子后,可使甲基迅速产生转移,并且是可逆的,其平衡组成与温度的关系见表7,低温有利于对二甲苯的生成。

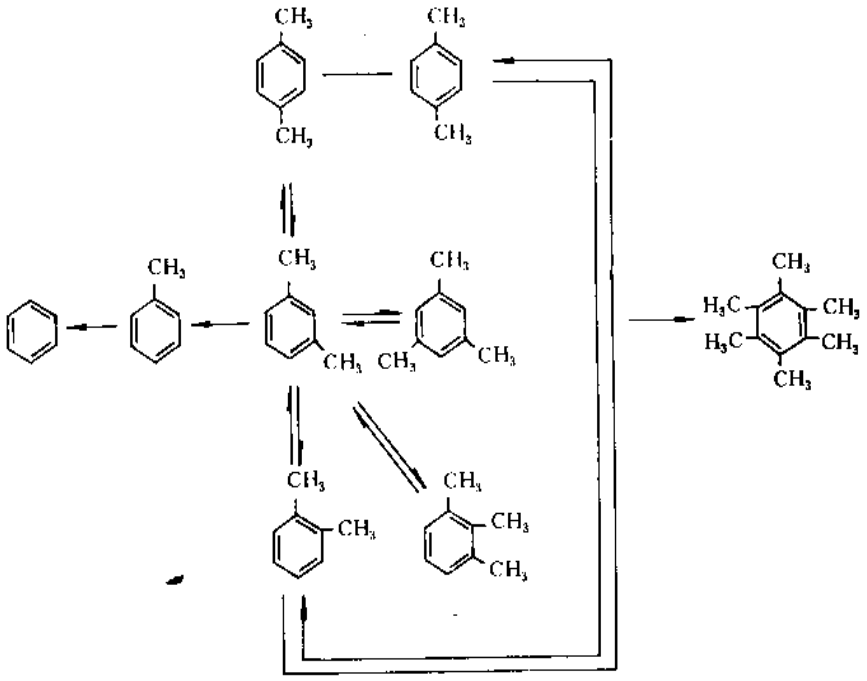
表7　计算的C_8芳烃的平衡组成[9]

异构体	温　度,K		
	300	600	900
乙　苯	0.5	5.9	13.8
对二甲苯	23.7	22.4	19.2
间二甲苯	59.6	50.1	43.9
邻二甲苯	16.2	21.6	23.1

在以硅-铝和沸石为催化剂时,异构化反应的同时,伴有歧化和脱烷基等副反应。

(2) 烷基转移　二甲苯的烷基转移反应在较苛刻条件下用酸性催化剂进行。分子间发生烷基移动,最后可生成苯和六甲苯。

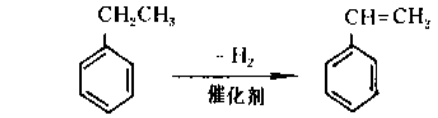
(3) 脱烷基　自甲苯歧化生产苯与二甲苯的新工艺问世后,已不再采用以C_8芳烃为原料脱烷基生产苯的方法了。此法能耗高,且C_8芳烃亦是重要化工原料。现在新开发的二甲苯异构化工艺,能将乙苯脱烷基生成苯。

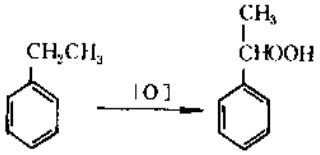


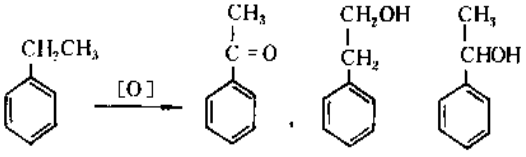
3.2. 烷基的化学反应

从工业实践意义看，C_8 芳烃最主要的反应是侧链甲基的氧化反应和乙基的脱氢反应。

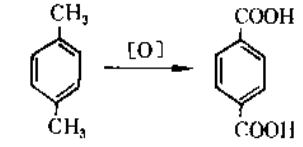
乙苯催化脱氢或氧化脱氢可生成苯乙烯。乙苯也可氧化生成苯乙酮、苯乙醇。

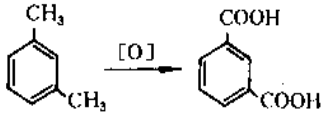


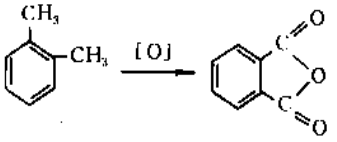




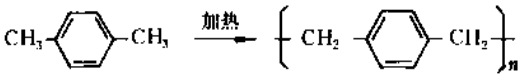
二甲苯的各种异构体氧化分别生成二元羧酸或二元羧酸酐。



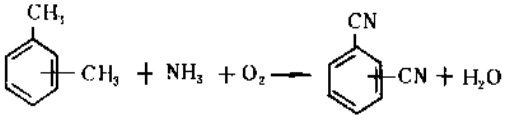




二甲苯加热缩合生成聚对二亚甲基苯



侧链烷基发生氨氧化反应生成腈



3.3. 芳香环上的反应

芳香环上可发生所有经典的亲电子取代反应，但这类反应工业实用意义不大，只有一些小吨位产品，大宗发展尚待开发。芳环上的氯代、磺化、加氢反应机理的研究有一定学术意义，实践中也有可能作为分离混合二甲苯异构体的手段。

3.4. 生成络合物

四种 C_8 芳烃异构体都有生成几类不同络合物的强烈倾向。与亲电子试剂生成络合物被用于分离二甲苯。间二甲苯与 HBr、乙苯与 HBr 可分别生成熔点为－77℃和

−103℃的等分子络合物[10,11]。HF-AlF_3-间二甲苯的生成是三菱瓦斯化学公司(MGCC)用于回收间二甲苯工艺过程的依据。

对二甲苯与乙苯可以与四-γ-皮考啉二硫代氰酸镍生成络合物[12]。α-环糊精的笼形作用，可从C_8芳烃中分离对二甲苯[13,14]。均苯四甲酸酐[15]和氧代苯甲酸铍[16]生成的络合物，用于C_9芳烃分离也有发展。四氯化碳[17]只与对二甲苯生成1∶1、熔点24.8℃的络合物。四溴化碳、三氯乙醛亦与对二甲苯生成加成物。

4. 生产方法

二甲苯主要从石油炼制和煤焦化所得的C_8馏分经芳烃抽提、分离而得，从混合二甲苯中分离对二甲苯和其它异构体又有结晶分离、吸附分离、络合分离等方法。此外，由于甲苯和三甲苯的需求量较小而二甲苯的需求量大，还采用甲苯歧化和甲苯、三甲基烷基转移的方法生产二甲苯。还由于二甲苯异构体内间二甲苯的用途不大和乙苯在C_8馏分中较难分离的特点，采用异构化的方法生产对二甲苯和邻二甲苯。

乙苯的合成方法参见苯乙烯及其衍生物。

图1系以石脑油为原料，经催化重整、切割和芳烃抽提C_8馏分，再通过分离、甲苯歧化和脱烷基、异构化等装置生产苯·邻二甲苯和对二甲苯的工业流程示意。

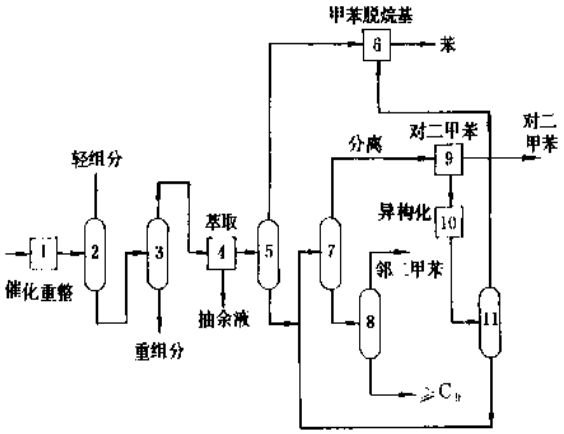


图1　生产苯·邻二甲苯和对二甲苯的流程示意

以65～170℃直馏石脑油或加氢裂化石脑油作为原料，经催化重整，生成物在装置2、3、4中进行切割和芳烃抽提。萃取物经分馏塔5所得的甲苯通过脱烷基或歧化装置6，得到苯和二甲苯，分馏塔5底部的C_8芳烃进入邻二甲苯塔7，塔顶逸出的对二甲苯、间二甲苯进入分离装置9回收对二甲苯，分出的母液经装置10异构化，再到塔11分出轻组分后，循环回到塔7，从塔7底部排出的邻二甲苯与C_9芳烃经塔8脱除C_9芳烃，塔顶获邻二甲苯。

绝大多数的加工流程，都不采用耗能太大的精馏法回收乙苯，而是在异构化装置中将其转化。若要回收乙苯，则可在甲苯分馏塔5后增设乙苯精馏塔，回收乙苯后的二甲苯再进入塔7。

分离、歧化与脱烷基和异构化是取得邻二甲苯和对二甲苯产品的关键，下面再分别予以叙述。

4.1. 二甲苯的分离方法

鉴于二甲苯各异构体之间沸点差别很小，难以用分馏的办法分离。在分子筛吸附分离法出现之前，利用C_8芳烃异构体的凝固点差异而采用的深冷结晶法，是唯一实用的分离对二甲苯的方法，以后又开发了吸附分离和络合分离的工艺。

4.1.1. 深冷结晶分离

对二甲苯结晶分离在工业生产中一般采用两段或多段结晶法，固液分离采用离心机[18,19]。第一段结晶着眼于提高回收率，对二甲苯纯度为80～90%，第二段结晶着眼于提高产品纯度，一段滤饼经过重新熔融、结晶(温度为−10～−20℃)，对二甲苯纯度可达99%以上。

深冷结晶分离工艺有三个问题值得注意，即二甲苯异构体形成共熔体，生成晶体的大小和离心分离效率。

首先，形成共熔体影响对二甲苯的收率。随着冷冻温度的下降，对二甲苯首先结晶出来，以后达到共熔体的熔点。理论上应是对二甲苯与邻二甲苯形成共熔体，实际上是对二甲苯与间二甲苯形成了共熔体。采用结晶分离法，对二甲苯回收率为60～70%。

深冷法生成晶粒的大小涉及分离的难易，晶粒越大，固液分离越好。晶粒的大小受冷冻时原料液的过饱和度、晶核生成等影响，而晶核的生成又与操作温度、搅拌状况和其生长的环境有关。由于采用的工艺不同，晶粒尺寸一般为200×1000μm到20×50μm之间[20]。

第三个问题是离心分离效率问题。离心分离效率与母液的粘度和密度有关。随着冷冻温度的下降，母液的粘度和密度均急剧增加，离心分离效率因之大为降低。而进入深冷结晶的原料，要求对二甲苯含量不小于20%，而其余的应是乙苯，邻二甲苯、间二甲苯，对于组成为对二甲苯20%、乙苯20%、间二甲苯40%和邻二甲苯为20%的C_8芳烃，在−73.3℃形成对、间二甲苯共熔体，在−73.3℃时理论上对二甲苯在母液中溶解度为6.24%，实际上溶解度达8%以上，主要是滤饼上携带了较多的母液和离心机轴承发热，使部分滤饼熔化所致。

当深冷结晶的原料对二甲苯含量为20%时，液固分离完全，又无离心机造成的温升，则对二甲苯收率可达75%。若母液中对二甲苯含量达8%时，收率约67%，一般深冷法的收率为60～70%。

当装置联产对二甲苯、邻二甲苯时，原料精馏切除邻二甲苯后，组成为，对二甲苯20%，间二甲苯50%，乙苯20%，邻二甲苯10%，深冷结晶对二甲苯、间二甲苯的低共熔点为－66.9℃，理论上对二甲苯在母液中含量为8.04%，而实际操作中达到9%，对二甲苯收率≤64%。

深冷结晶生产对二甲苯的工业方法中，有直接致冷和间接致冷，后者由于器壁结垢，传热效率下降，故须采用刮板除去，而刮板又将影响晶核的产生和晶粒的长大。直接致冷时，采用的致冷剂不能溶于原料中，其回收工艺亦较复杂。

工业生产上，各生产厂家都发展了自己的结晶分离工艺，各种专利技术之间主要差别是致冷方式和分离设备的选择有所不同。

(1) Chevron公司的对二甲苯结晶分离[21]　Chevron的工艺方法在世界上采用比较广泛，德国、墨西哥、日本、英国和美国都采用该工艺建有生产装置，流程示意于图2。该工艺过程的特点是一段结晶采用两个结晶器，第一个加压，第二个减压，并在器内进行稠液循环、CO_2作为直接致冷剂。原料二甲苯与一段结晶母液进行热交换，使温度降到接近凝固点。液态CO_2可以加到循环稠液中，也可加到入晶化器前的原料中，其位置以加压结晶器的下部为宜，这既有利于CO_2的分散，又可防止闪蒸。还可造成物料局部饱和，有助于晶核生成和晶粒生长，随着浆液在结晶器内循环，循环管内部分CO_2蒸发并致冷了系统，这种逐步冷却，使料液过饱和度低，有利于晶粒长大，蒸发了的CO_2在结晶器顶排除并返回冷冻装置。加压结晶器内的浆液进入真空结晶器时，溶解的CO_2闪蒸析出，使浆液进一步冷却结晶。结晶分离采用离心分离机，第一段采用筛筒式(Screen-bowl)，第二段采用推进式(Pusher)。

Chevron工艺的主要特点是采用惰性CO_2直接致冷，产物晶粒较大，有利于固液分离。

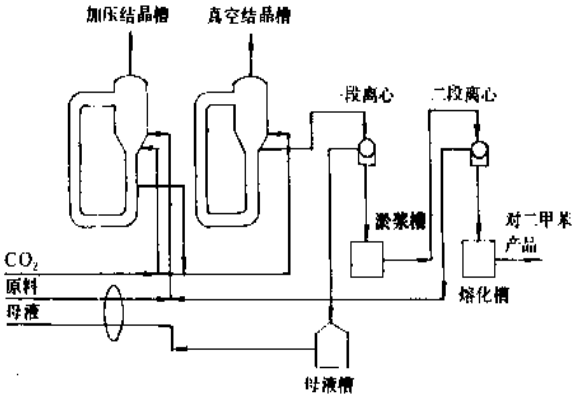


图2　Chevron对二甲苯结晶分离流程

(2) Krupp公司的结晶分离法　据报道有8个生产装置采用Krupp公司开发的结晶分离工艺[22]，对二甲苯总生产能力达14×10^4t/a。与母液进行换热后的原料C_8进入带刮刀的冷冻槽冷却，然后在另一贮槽中使晶体生长，最好是采用带有浆液循环的分粒沉降器。滤饼用转鼓过滤器分离，并用二段循环料洗涤，生成的浆料送至最后一段刮刀冷冻槽中结晶，离心分离即得成品，第一段结晶对二甲苯纯度为98%，第二段结晶对二甲苯纯度为99.8%。

(3) Amoco公司的结晶分离[23,24]　这种方法占美国对二甲苯总生产能力一半以上。工艺过程见图3。

第一段结晶可采用两台或多台结晶器，用乙烯间接

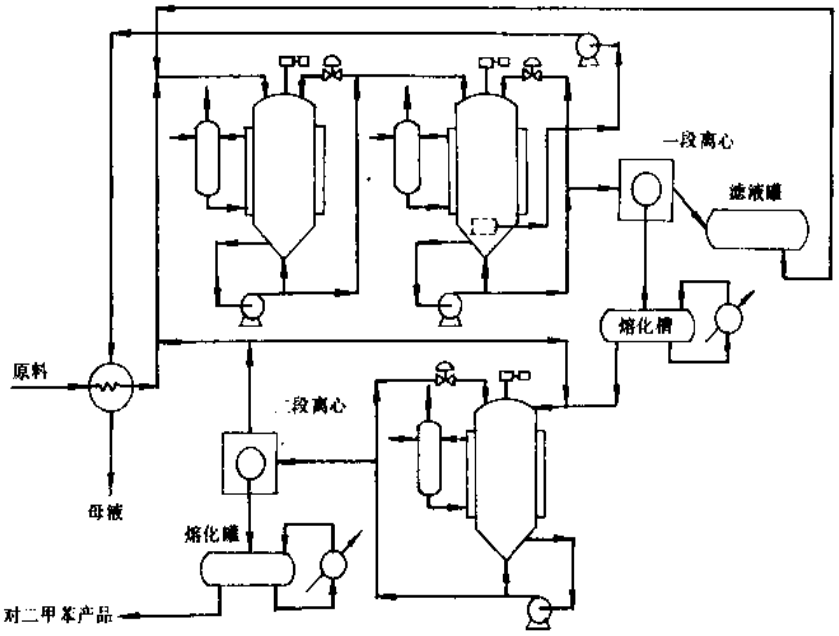


图3　Amoco对二甲苯结晶分离工艺流程

致冷，冷冻温度达到对二甲苯、间二甲苯的低共熔点。每台结晶器内部都装有与器壁相密合的旋转刮板，其作用是保证器壁的热交换和料液搅拌。在结晶器内进行浆液循环，其速度保证较大晶粒沉于底部。在每个结晶器中，停留时间约3h。在第一段最后一个结晶器中安装有微孔金属过滤器，由此排出的母液，经热交换后去异构化单元，浆液经一段离心机过滤后，滤液返回一段结晶的第一结晶器中，滤饼重新熔融送到第二段结晶器中。第二段用丙烷致冷。第二段结晶浆液经离心分离后，部分母液返回第二段结晶器，以调节液固比。其余进入一段结晶。该工艺对二甲苯的回收率为71%。

(4) 丸善公司的结晶分离法　已建成两个工业生产装置，总生产能力为1×10^5t/a[25,26]。采用乙烯直接致冷，配有从母液中回收致冷剂的设备，结晶分离机分离，对二甲苯纯度为98.6%。工艺流程见图4。

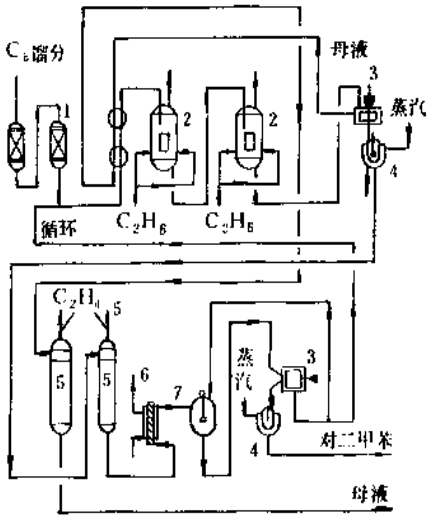


图4　丸善石油公司的对二甲苯结晶分离流程
1—干燥器；2—结晶槽；3—离心机；4—熔化槽；5—脱气塔；6—刮板冷冻槽；7—混合槽

(5) ARCO公司的结晶分离法[27,28]　工艺与Amoco法类似，在两个装有刮板的第一段结晶槽中用乙烯致冷，离心机分离浆料，母液送出装置去异构化单元。第一段滤饼重新熔融后，送至用丙烷间接致冷的第二段结晶器中，再用离心机分离，母液返回一段结晶，滤饼用甲苯洗涤，再经精馏除去甲苯，即得对二甲苯产品。1981年后美国等5个国家采用ARCO工艺建设了6套生产装置，对二甲苯总生产能力为3.75×10^5t/a。据报道，ARCO还开发了联合甲苯洗涤的单段结晶法，但未见工业应用。

此外，法国石油研究所和Phillips石油公司分别开发的结晶分离法尚未见工业化报道。前者使对二甲苯与不溶的致冷剂逆流接触致冷，用装有过滤器的锥形塔分离对二甲苯[29,30]。后者开发了脉冲塔式结晶设备，简化了多个结晶槽式的经典流程，提高了精制效率，对二甲苯产品纯度99.5%[20,31]。

还有专利提出用三氟氯甲烷作结晶法的直接致冷剂，但成本太高。

中国北京化工研究院60年代进行了深冷结晶法的研究，1971年在济南建成500t/a对二甲苯的半工业化装置，对二甲苯纯度98%以上，最高收率70%。

4.1.2.　吸附分离

吸附分离法是利用固体吸附剂对二甲苯异构体的不同吸附能力而进行各组分的分离。目前工业上已应用的是UOP公司的Parex法及日本东丽公司的Aromax法。

(1) Parex法[32~42]　60年代UOP公司推出的Parex法，到1981年已建成16套生产装置，总生产能力达1×10^6t/a，同时尚有15个工厂正在设计和建设中[6]。采用该工艺对二甲苯的回收率达到90~95%，而结晶分离法仅为60~70%。因此，生产同样数量的对二甲苯，混合二个苯进料量比结晶法减少约30%。异构化装置的进料减少了25%，相应亦减小了蒸馏塔的负荷，整个生产环路的操作费用都得以降低。

Parex法之所以得到迅速发展，主要解决了三个关键技术问题。第一，找到了一种对二甲苯异构体有较高选择性的固体吸附剂，即八面沸石型分子筛，它的微孔通道均在10Å左右，C_8的各异构体都能进入微孔而被吸附，而对于二甲苯异构体的吸附能力又有差别。对二甲苯的吸附能力最强。第二，成功地使用了模拟移动床技术，使吸附、脱附连续进行，实现了工业应用，解决了工程问题。第三，找到了一种与对二甲苯相比，吸附性既不强也不弱的脱附剂（对二乙苯或甲苯），该脱附剂既能在原料的所有烃中可以溶解，又与C_8芳烃的沸点有较大差别，这样在吸附分离后可以用简单蒸馏法而获得纯产品。

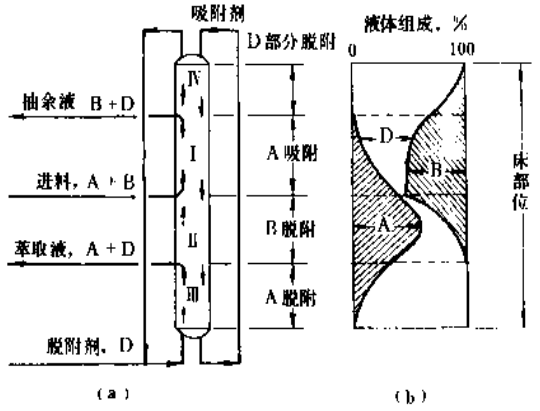


图5　Parex工艺的模拟移动床
a. 移动床原理；b. 液体组分分布

模拟移动床是 Parex 工艺的关键，基本原理见图 5 所示。

A 代表对二甲苯，B 代表混合二甲苯的其余组分，D 代表脱附剂。固体吸附剂（分子筛）和液体分别相对于塔体进行运动，并逆向接触。塔体分四个区。Ⅰ区——A 吸附区。由Ⅳ区来的吸附了 B+D 的吸附剂与富含 A+B 的液体接触，A 被全部吸附，B 和 D 被部分置换出来，不含 A 的抽余液 B+D 由出口排出。Ⅱ区——B 脱附区，即第一精制区。由Ⅰ区来的吸附了 A 和部分 B、D 的吸附剂与来自Ⅲ区的仅含 A+D 的液体接触，由于 B 的吸附力弱被 A 和 D 全部置换，并被液体带到Ⅰ区。Ⅲ区——A 脱附区。来自Ⅱ区仅吸附了 A+D 的吸附剂与脱附剂 D 接触，D 将 A 全部置换出来，抽提液 A+D 从出口排出。Ⅳ区——B 吸附区，即第二精制区，来自Ⅲ区的仅吸附了 D 的吸附剂与来自Ⅰ区的 B+D 液体接触，将 B 全部吸附，而将 D 部分脱附，仅含 D 的液体汇入新的脱附剂进入Ⅲ区。沿床层长度液体组分分布于图 5 的(b)图。

实际工业应用中分子筛是固定不动的，依次改变进出料口位置，使床层与之形成相对移动，塔上开 24 个进出料口，在某特定时间，只有 4 个口作进出料，其它料口关闭，4 个物料口相隔一定距离，每隔一定时间，4 个料口同次向前移动一个口。进出料口越多越接近于连续，料口的切换靠 24 通旋转阀实现。工业流程示意图见图 6。

操作条件为 250～300℃、中压、对二乙苯作为脱附剂，吸附剂为 K，Ba 离子交换的 Y 分子筛。

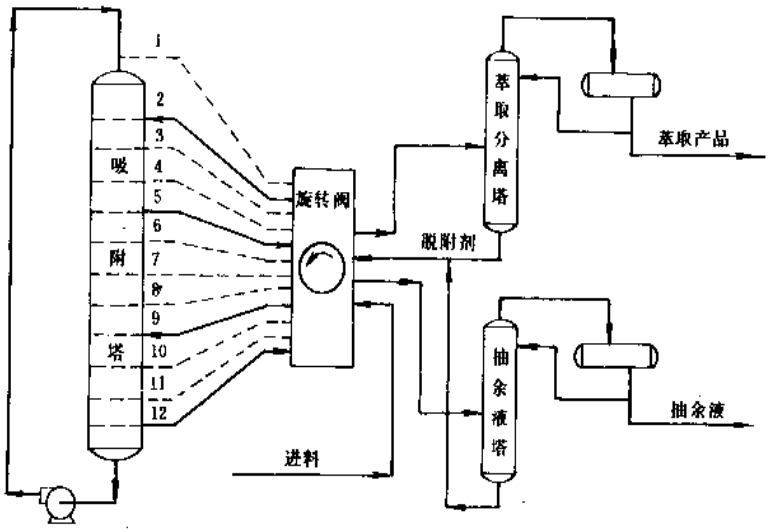


图 6 Parex 法的工艺流程图

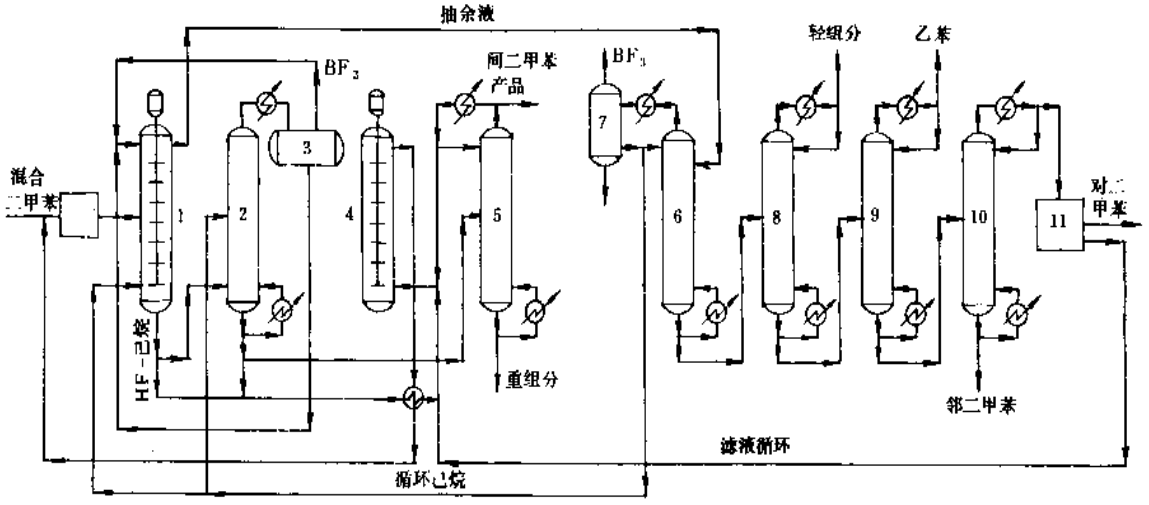


图 7 MGCC 络合分离法工艺流程

1—萃取塔；2—分解塔；3—分离塔；4—异构反应器；5—脱重塔；6—抽余液塔；7—分离塔；8—脱氢塔；9—乙苯精馏塔；10—邻二甲苯分离塔；11—对二甲苯结晶槽

典型的对二甲苯产品纯度为99.5%，其中含0.3%乙苯，0.1%间二甲苯和0.1%邻二甲苯。由于乙苯比间二甲苯、邻二甲苯更容易被吸附，故产品杂质中乙苯相对含量较大，其氧化产物苯甲酸在此后的聚合过程中对链式反应有阻断作用，故Parex吸附产品对二甲苯的纯度要求比结晶法高些。

Parex法装置的大小主要取决于其原料处理量，而较少受原料中对二甲苯浓度的影响，因此，原料中对二甲苯浓度太小时则经济效益较低。

(2) Aromax法[45~47]　Aromax法是日本Toray公司开发的吸附分离二甲苯的方法，与Parex法极为相似，已建生产能力在2×10^5t/a以上。吸附器为卧式，分割成许多小室，每室装有进出口阀。每次一组阀打开，如此依次切换，达到连续吸附分离目的。操作条件为140℃，750~980kPa，流速5~13L/h，以二乙苯为脱附剂。卧式吸附塔操作和维修方便，而床层中流体分布可能不如立式塔均匀。

Aromex法单程对二甲苯回收率90%以上，典型产品纯度达99.5%，对某一产品杂质超过0.5%的分析：乙苯0.37%，间二甲苯0.06%，邻二甲苯0.3%，甲苯0.1%以及非芳烃0.1%。

日本旭化成公司开发了Asahi法，已在大型中试中获得成功[48~51]，采用置换色谱的原理，用改进的沸石固体吸附剂和特殊脱附剂。它可以同时生产对二甲苯和乙苯，据报道吸附剂和能耗量约为Parex法的一半。由于流程简单，投资亦较低，设计结果表明生产70kt对二甲苯和15kt乙苯仅需1.7Mt吸附剂，燃料消耗量在同时生产两种产品时为9.2MJ/kg，单独生产对二甲苯时为7.1MJ/kg。

中国从70年代就开始了吸附分离对二甲苯的研究，石油化工科学研究院采用多柱串联流程气相吸附分离，已完成中试，产品纯度99%以上，收率90%。

4.1.3. 络合分离[52~60]

利用一些化合物与二甲苯异构体形成络合物的特性可以达到分离各异构体的目的。络合分离法中最成功的工业实例是三菱瓦斯化学公司发展的MGCC法。此法是有效地分离间二甲苯的唯一工业方法，同时也使其它C_8芳烃分离过程大为简化。操作费用降低。

当C_8芳烃用HF-BF_3处理时，形成两层。在无BF_3时，烃和酸相互溶解度<1.0%，在BF_3存在下，间二甲苯选择性地溶于HF相。搅拌后迅速分层。随着加入稀释剂（一般为C_8烷烃），间二甲苯分离的选择性增大。

间二甲苯所以能溶于HF-BF_3，是由于生成了二甲苯-HBF_4(1∶1)的络合物，其中间二甲苯碱性最强与HF-BF_3形成的络合物亦最稳定。乙苯、对二甲苯、间二甲苯和邻二甲苯的相对碱度分别为0.14、1、100和2[61]。

MGCC法分出的间二甲苯纯度>99%，<1%的间二甲苯留在抽余相中，络合物经热分解放出各组分。

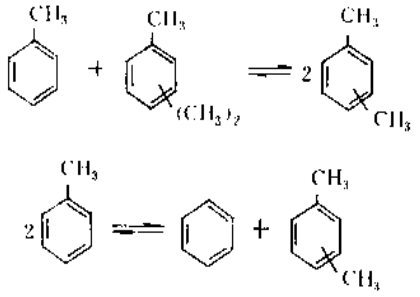
间二甲苯-HF-BF_3络合物当温度增加到100℃时会发生异构化，除去HF和BF_3，生成的二甲苯异构体达到该温度下的平衡值。与其它异构化过程相比温度较低，有利于生成对二甲苯。其工艺流程示于图7。

混合C_8芳烃进入萃取塔与HF-BF_3和已烷接触（装置1），生成的间二甲苯-HF-BF_3络合物送至异构化单元4或分解单元2。在分解装置中，蒸出BF_3由塔顶冷凝分离器3采出，并和器底溶于已烷的BF循环使用。回收的间二甲苯在4中异构化后返回萃取塔1或送至塔5进一步精制。抽余液的C_8芳烃和已烷在分离塔6中将残留的BF_3和溶于已烷的HF分离，循环使用。高沸物送至8塔脱除轻组分。乙苯和邻二甲苯分别在9和10塔中回收。10塔塔顶成为分离对二甲苯的原料（装置11）。然后再将抽余液或母液循环进行异构化。

在日本、美国和西班牙采用MGCC法建设了生产装置，总生产能力为1.64×10^5t/a，意大利也有关于HF-BF_3络合法分离及异构化的评述[62]。

4.2. 甲苯歧化和烷基转移

甲苯歧化可生成苯和二甲苯，甲苯和三甲苯进行烷基转移可生成二甲苯。这些工艺过程的特点是基本不生成乙苯。



利用上述反应已工业化的工业过程有ARCO公司的二甲苯增产法（xylene-plus），日本东丽公司的Tatoray法，Mobil公司的甲苯歧化法（TDP）、低温甲苯歧化法（LTDP）和甲苯选择歧化法（STDP），中国的ZA型和DF型甲苯歧化及烷基转移催化剂。总计已投产和正在兴建的生产装置约20余套[63,64]。

4.2.1. 二甲苯增产法[64]

1968年ARCO公司首先将二甲苯增产法推向工业生产，在世界各国采用此工艺已投产和设计在建中的共有五套装置，分别分布在美国、墨西哥、中国的台湾和辽阳等地，甲苯原料处理量达6.22×10^4t。该工艺过程采用移动床反应器，不临氢操作。图8为该工艺的流程。

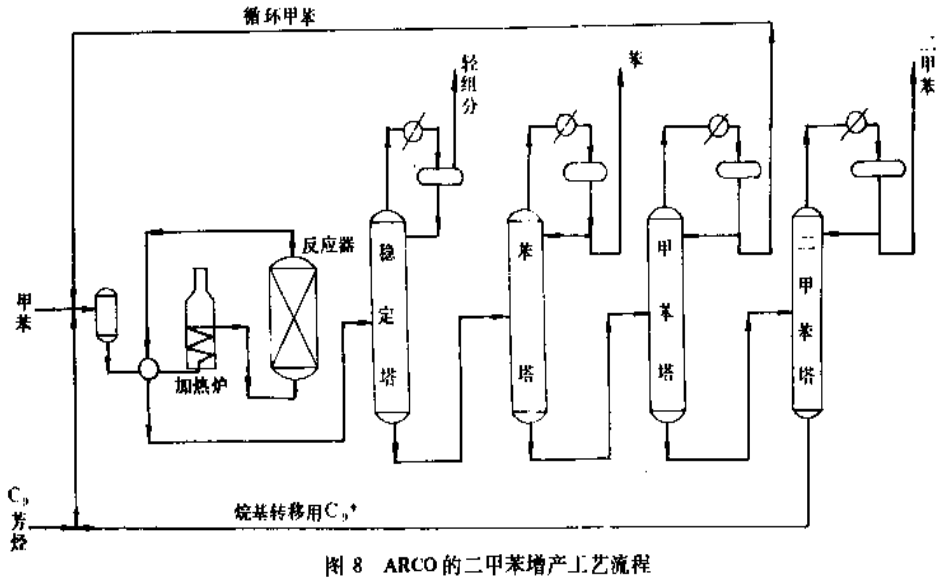


图 8 ARCO的二甲苯增产工艺流程

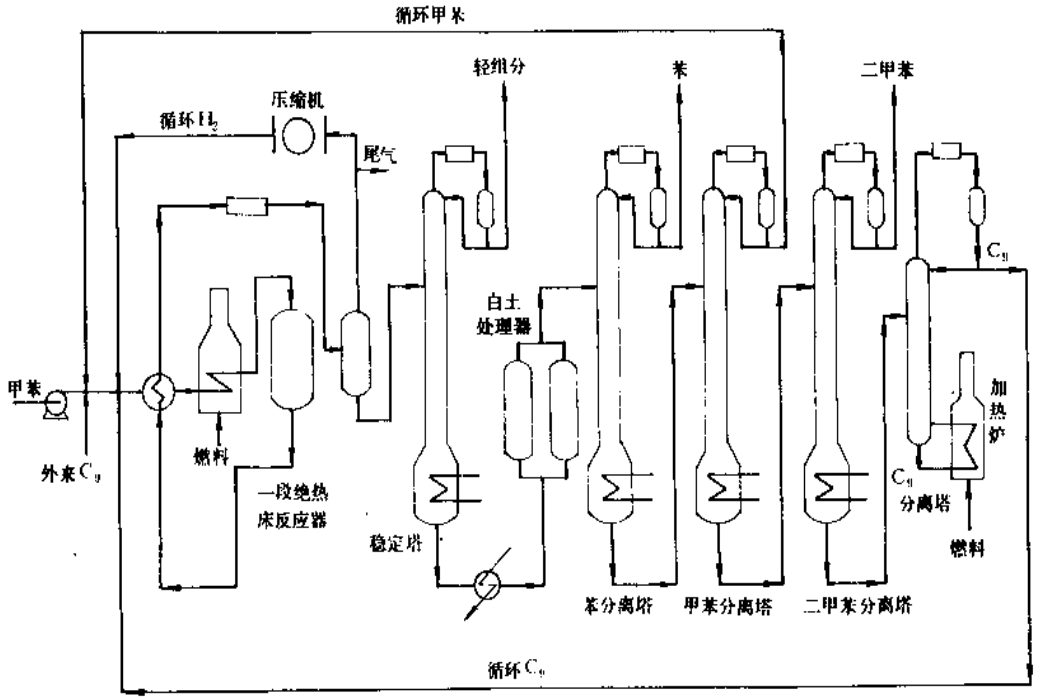


图 9 Tatoray 甲苯歧化和烷基转移工艺流程

采用 SiO_2-Al_2O_3 系小球催化剂，芳烃收率为 92%～96%，生成的混合二甲苯各异构体中邻位占 24%，间位占 50%，对位占 26%，基建投资、操作费和消耗定额如表 8 所示。

表 8 "二甲苯增产"工艺投资、操作费和消耗定额[65,66]

项 目	第一方案	第二方案	第三方案
原材料，桶/日			
甲苯	2000	2000	2000
C_9芳烃		1000	1000
产物，桶/日			
轻质烃	77	155	155
苯	740	375	345
二甲苯	1100	2505	3490
C_9芳烃	100		
投资费，万美元			
生产设备	198.5	230(270)	250(292)
首批催化剂	8.5	10.0	12.0
操作消耗			
燃料，10^6J/s(MBTV)	23.4(80)	26.4(90)	33.7(115)
冷却水，m^3/s(gal/min)	0.35 (5600)	0.46 (7350)	0.53 (8400)
电，kW·h	780	880	965
催化剂，美元/日	50	6.5	73

注：① 1桶=158.987dm^3。

② 括号内为文献[66]引用数据，与[65]略有差别。

4.2.2. Tatoray 法[67~78]

Tatoray 法为日本东丽公司研究开发的甲苯歧化和烷基转移工艺。1969 年 10 月第一套处理甲苯 7×10^4t/a 的装置开始投产。目前世界上采用 Tatoray 工艺的约有 15 套装置。工艺流程如图 9 所示。

反应在一个绝热固定床中进行，反应温度 350～530℃，反应压力为 1.01MPa～5.07MPa(10～50atm)，临氢〔氢气浓度大于 70%(摩尔)〕操作。该工艺采用的第一代催化剂为 T-81，后与 UOP 公司共同开发了 TA-2、TA-3 等新一代高空速、高活性、低氢耗催化剂。根据专利文献[72～82]报道，催化剂的活性组分为高硅-铝比的氢型丝光沸石。催化剂使用寿命为 1.5～2a。

Tatoray 工艺主要优点是催化剂选择性高，芳烃收率 97%以上，稳定性好，反应器结构比较简单，对设备材质无特殊要求，产品灵活性大，当用甲苯和 C_9 芳烃混合原料时，二甲苯和苯产品比例可在 0.7～10 之间调节。Tatoray 工艺的单耗见表 9。

表 9　Tatoray 工艺的单耗(每处理 1t 甲苯)

项　　目	单　位	数　值
原材料		
甲苯	kg	1000
氢	kg	4
产品		
苯	kg	414
二甲苯	kg	561
C_{10}^+	kg	10
尾气	kg	19
公用工程		
电能	kW·h	73
蒸汽	t	1.5
冷却水(10℃)	t	2.6
燃料	kcal	约 0.7×10^6
催化剂费	万日元/a	约 3000

4.2.3. Mobil 公司的甲苯歧化工艺

Mobil 公司开发了甲苯歧化法(TDP)、低温甲苯歧化法(LTDP)和甲苯选择歧化法(STDP)。

TDP 法于 1975 年在意大利那不勒斯炼厂工业化，现在世界上有三套装置在运转，该法采用固定床临氢反应，催化剂为 ZSM-5 沸石，其特点是甲苯单程转化率高，生产苯与二甲苯的选择性好。反应温度 460～500℃，压力 3.5～4.2MPa，氢烃分子比为 2，甲苯单程转化率为 45%，苯与二甲苯收率约 43%。

LTDT 法为液相法，以 ZSM-4 沸石为催化剂，由于反应在低温下进行，副反应少，催化剂亦不需经常再生。

STDP 法的小试产物中对二甲苯在二甲苯中含量可高达 95%，(而原有的歧化工艺，对二甲苯约 24%，即平衡浓度)，催化剂为改性 ZSM-5，每一周期开工前须进行预处理，以提高选择性。该工艺于 1988 年在意大利埃尼公司炼油厂实现了工业化，操作周期 6～12 个月，具体数据见表 10。

表 10　STDP 法工业运转结果[83]

项　　目	原料，%(重量)	产物，%(重量)
C_5 和轻质烃		1.8
苯		13.9
甲苯	100.0	70.0
乙苯		0.6
对二甲苯		11.4
间二甲苯		1.4
邻二甲苯		0.3
C_9^+ 芳烃		0.6
总计	100.0	100.0
甲苯转化率		30.0
对二甲苯在二甲苯中含量		87.0

TDP，LTDP 及 STDP 等法，仅适用于甲苯歧化。

上海石油化工研究所研制开发了临氢固定床反应的 ZA 型甲苯歧化与烷基转移催化剂[84]，该催化剂的活性组分为高硅丝光沸石，活性高，选择性好，操作条件缓和，在反应温度为 365℃，压力 3.0MPa 时，烷基转移产物中苯与二甲苯收率约 44%(重量)，已在天津石油化工公司烷基转移装置上投入工业应用，效果良好。

复旦大学研制开发了 DF 型甲苯歧化催化剂[85]，活性组分为丝光沸石。该催化剂活性高，选择性良好，在湖南长岭炼厂成功地进行了催化剂放大和甲苯歧化的工业试验，获得良好结果。

4.3. 异构化工艺

C_8 芳烃中的对二甲苯、邻二甲苯分别为聚酯和苯酐的基础原料，需要量几乎占工业上所需 C_8 芳烃总量的 95%，来自催化重整、热裂解汽油、甲苯歧化及焦化汽油的 C_8 芳烃是对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯和乙苯的混合物，组成见表 11，其中对二甲苯、邻二甲苯含量不超过 50%。目前用途不广的间二甲苯含量却接近 50%。对二甲苯、邻二甲苯可通过分离方法抽出，抽余的 C_8 芳烃非

平衡物料，借助异构化法，又能将其转化为平衡物。故异构化是获得所需产物的有效方法。

C_8 芳烃中的乙苯一般不采用精馏分离，因能耗太高，而是在异构化过程中将其转化。若异构化采用贵金属双功能型催化剂，可转化为二甲苯，若采用沸石型催化剂，可通过歧化，脱烷基生成苯和二乙苯。无定形硅-铝催化剂，则要求原料预先脱除乙苯。

工业上主要采用的异构化工艺和催化剂品种见表12[86]。

表11 四种芳烃油中 C_8 芳烃异构体的组成，%(重量)

成 分	催化重整油	裂解汽油	甲苯歧化	焦化副产轻油
乙 苯	15	30		10
对二甲苯	20	15	26	20
间二甲苯	45	40	50	50
邻二甲苯	20	15	24	20

根据乙苯的转化，异构化催化剂分为以下三类讨论。

4.3.1 无定形 SiO_2-Al_2O_3 催化剂

这是最早工业化的异构化方法，不能大量转化乙苯，故原料中的大部分乙苯须预先去除。常用的有 Chevron 法[87]、丸善法[88,89]、ICI 法[90~94]。其工艺简单，固定床，不临氢反应，液体空速(LHSV)一般为 0.5～1.0h^{-1}，故催化剂用量较多。副反应主要是歧化，当产物中对二甲苯接近平衡浓度时，二甲苯和乙苯的损失分别达到 5～10% 和 10～15%。新鲜和再生催化剂的操作温度为 370～420℃，温度逐步升高，以保持产物中对二甲苯浓度为平衡浓度的 95%。催化剂积炭快，3～30 天就需要再生，因此一般采用 2～3 个反应器切换再生和生产，烧焦周期与原料组成有关，原料中邻二甲苯浓度低运转周期长。硅酸铝的特点是在烧焦时比较稳定，因此催化剂使用寿命较长。而催化剂的永久失活主要是由于频繁烧焦使比表面积减小造成的。

Chevron 法在美国有两套工业装置，运转周期 6～30 天，主要取决于催化剂已经使用的年数和原料中邻二甲苯含量。操作温度 370～470℃，液体空速(LHSV) 0.5h^{-1}，反应伴入 5%(重量)水可减少歧化损失。

Toray 公司、丸善公司等也发表了采用无定形 SiO_2-Al_2O_3 催化剂进行异构化的专利[95~97]。其中丸善法于 60 年代初工业化，有工业装置 5 套，反应温度 450～500℃，液体空速 0.5h^{-1}。

ICI 法为英国帝国化学公司开发，在英国有 4 套工业装置，波兰、日本与苏联亦有此法的工业装置，与分离装置组合后，对二甲苯总计生产能力达 200kt/a。ICI 法进料不需稀释，新鲜进料的乙苯浓度为 20～25%时，亦不会产生乙苯积累。操作温度 430～450℃，再生周期 3～4 天，催化剂为片状，体积密度 800g/cm^3，液体空速 0.5h^{-1}。

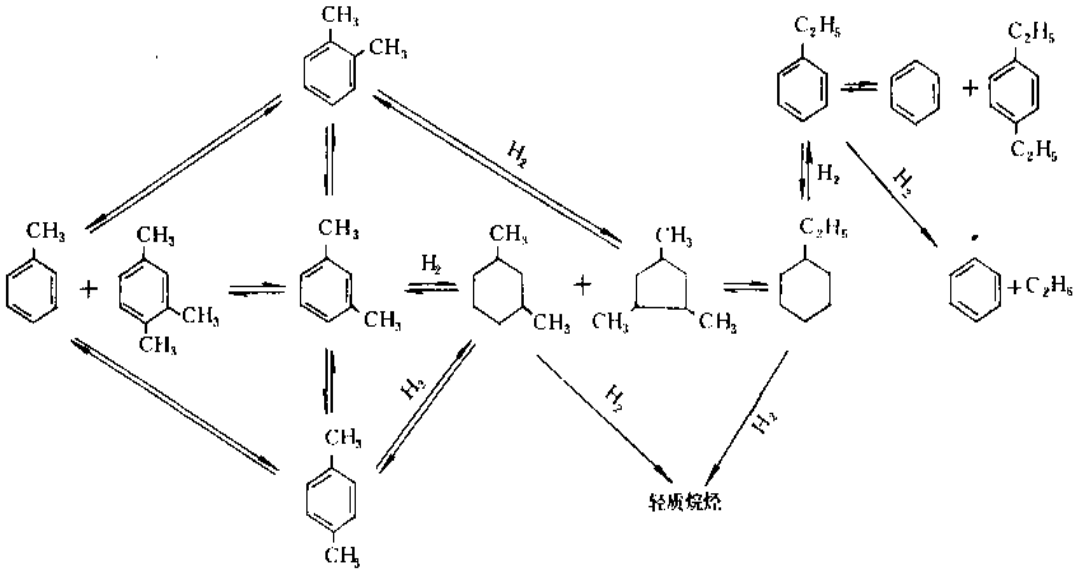
表12 二甲苯异构化的主要工艺和催化剂

类别	工艺过程	催化剂	反应温度 ℃	反应压力 ×10^5Pa	反应时共存物	乙苯转化
I	日本丸善公司、英国 ICI 公司	SiO_2-Al_2O_3	400～500	常 压	H_2O	
II	美国 Engelhald 公司，Octafining	第一代：Pt-SiO_2-Al_2O_3	350～550	9.8～34.3	H_2	有
	美国 UOP 公司，Isomar	第一代：Pt-Al_2O_3-卤素 第二代：Pt-Al_2O_3-丝光沸石	350～550	9.8～34.3	H_2	有
	日本 Toray 公司，Isolene II	第二代：Pt-Al_2O_3-丝光沸石	350～550	9.8～34.3	H_2	有
III	美国 ESSO 公司，Isoforming	MoO_3-菱钾沸石	300～500	9.8～34.3	H_2	
	日本 Toray 公司，Isolene I	Cu(Cr、Ag)丝光沸石	300～500	9.8～34.3	H_2	
	美国 Mobil 公司，MLTI、MLPI	HZSM-5	200～260	24.5		
	美国 Mobil 公司，MVPI、MHTI	HZSM-5	260～450	0.98～39.2	H_2	有
	日本三菱油化公司	Zr、Bt-丝光沸石	250	常压		
IV	日本三菱瓦斯化学公司	HF-BF_3	100			

中国石油化工科学研究院于60年代中期，采用硅酸铝催化剂，进行了高温高压异构化研究，反应温度490～520℃，不临氢、液体空速0.5h⁻¹。原料须先除去乙苯，产物中对二甲苯接近平衡浓度，C_8芳烃单程收率94%。并于1971年在济南向阳化工厂与深冷分离配套进行了半工业试验。

4.3.2. 贵金属型双功能催化剂

这类催化剂[98～100]既能提供酸性功能，又具有加氢脱氢功能，故此法除二甲苯异构体能相互转化外，尚能将乙苯转化为二甲苯，乙苯经加氢生成乙基环已烷，再异构化为二基环已烷，脱氢即得二甲苯。C_8环烷烃是乙苯转化为二甲苯的中间物，为保持一定的乙苯转化率，则需要一定浓度的C_8环烷，C_8环烷量与操作条件有关，高压有利于加氢生成C_8环烷，高温有利于C_8环烷脱氢生成二甲苯。反应过程中还发生歧化。脱烷基和开环裂解等副反应。Octafining方法提出的反应网络概括了这类方法的基本反应。此反应网络为



属于此类方法的有Octafining，Isomar，Isolene-Ⅱ和SKI等法。

Octafining法为Engelhard工业公司和ARCO公司开发的。自1960年工业化以来，在美国等17个国家建成30余套生产装置[101～108]。采用固定床，临氢反应，催化剂为等量硅酸铝裂化催化剂与载铂氧化铝的混合物，铂含量约0.5%(重量)。反应条件为：压力1.14～2.51MPa，最好采用1.31～1.65MPa；氢烃比$\phi<10:1$，最好4∶1～6∶1；反应温度为425～480℃，液体空速0.6～1.6h⁻¹。催化剂可以再生。

近年Octafining催化剂有相当大的改进，称Octafining-Ⅱ法，采用Pt/Al_2O_3和氢丝光沸石混合，铂含量<0.5%(重量)，新催化剂使反应空速至少提高一倍，即催化剂用量可减少一半。异构化活性、选择性和稳定性明显增加[6]。

Isomar法为UOP公司开发[109～111]的。第一代催化剂为铂/氧化铝加卤素，在运转过程中连续补氯，再生周期约6个月。为了解决连续补氯造成的设备腐蚀，环境污染，UOP公司推出了固定酸型的第二代催化剂，组成为铂/氧化铝加氢型丝光沸石。操作条件与Octafining-Ⅱ相当。总计有20余套装置，并与Parex方法配套生产对二甲苯。

Isolene-Ⅱ法为日本东丽公司开发的。催化剂为铂/氧化铝加氢型丝光沸石[43,44,46]，操作条件与Octafining相近，操作温度为380～470℃，略低于Octafining，催化剂再生周期6个月，寿命两年以上。有三套工业装置，并与Aromax法配套生产对二甲苯。

SKI系列C_8芳烃异构化催化剂[112～114]，为中国石油化工科学研究院研制开发的C_8芳烃异构化催化剂，组成为铂/氧化铝加氢型丝光沸石，已投入工业使用的有SKI-300型和SKI-400型等。SKI催化剂活性高，稳定性好，催化剂再生周期1年以上，使用寿命5年以上，C_8芳烃单程开环率低，已有6套工业装置采用。

4.3.3. 沸石型催化剂

70年代初研究开发了沸石型二甲苯异构化催化剂，尤其是Mobil公司研制成功的ZSM系列沸石，使二甲苯异构化技术发生了飞跃。投入工业使用的方法有日本东

丽公司以改性丝光沸石为催化剂的 Isolene-I，Esso 公司以 MoO_3-菱钾沸石为催化剂的 Isoforming，及 Mobil 公司的 MLTI(低温异构法)，MLPI(低压异构法)，MVPI(气相异构法)，MHTI(高温异构法)等。这类方法为固定床临氢或非临氢反应，由于结晶沸石活性高、选择性好，操作条件相对缓和，所以催化剂结焦速度慢，运转周期长，再生性能好。原料中的乙苯可通过脱烷基、歧化等反应转化为苯和二乙苯。目前正研究开发在异构化单元采用两种催化剂，一种用于乙苯脱烷基，一种为二甲苯异构化，两种催化剂可装入同一反应器或分别装入两个反应器，因此异构化联合分离装置，除能生产对二甲苯、邻二甲苯外，还同时可以生产苯。如 Mobil 公司的 MHAI(高活性异构法)和日本东丽公司的 DE(脱乙苯法)等。Mobil 公司用于异构化的 ZSM-5 沸石硅铝比为 10～60，并通过改性或负载金属制成所需催化剂[108,115～117]。

MLTI 法的反应条件。原料和产品分布数据见表 13[105～107,118]。

表 13 MLTI 工艺的原料和产品组成分布，%(重量)

组 分	原料组成	产品组成
苯	<0.1	0.2
甲 苯	15.0	15.0
乙 苯	3.0	3.0
对二甲苯	11.5	18.5
间二甲苯	66.3	43.9
邻二甲苯	4.2	19.1
C_9 芳烃	<0.1	0.3

注：反应条件为重量时空速度(WHSV)＝3.0；温度＝238℃；压力＝1.48MPa。

在表列的反应条件下，产品对二甲苯浓度达到平衡值的 95%，歧化损失可以忽略。以甲苯作稀释剂，工艺简单。反应在液相下进行。该法反应温度一般在 200～260℃、压力约 2.17MPa，当反应温度提高到 275℃时即进行催化剂再生，预期寿命超过两年。迄今，MLTI 并未用于工业生产。然而可以认为它在开发广泛应用的 MVPI 和 MLPI 工艺过程中起了奠基石的重要作用。

MLPI 法为非临氢反应，根据专利[126]分析采用催化剂可能是 HZSM-5，掺合 35%氧化铝制备而成，反应温度 290～380℃，压力约 0.274MPa，重量空速为 5～8.5h^{-1}，乙苯转化率约 25%，但随运转时间增长而降低，操作中逐步提高温度以提高乙苯转化率。催化剂再生周期在 6 个月以上，工业生产实践证明可超过一年。催化剂寿命至少 4 年。MLPI 工艺的典型原料组成和产品分布见表 14。

表 14 MLPI 工艺过程的原料组成和产品分布，%(重量)

组 分	原料组成	产品组成
≤C_5	0	0.1
苯	0	1.9
甲 苯	0	0.5
乙 苯	20.5	15.5
对二甲苯	8.7	19.0
间二甲苯	50.7	42.2
邻二甲苯	20.0	17.2
≥C_9 芳烃	0.0	3.6
总 计	100	100.0
乙苯转化率		24.4
二甲苯损失率		1.3

MVPI 法为临氢反应采用的催化剂是以 NiHZSM-5 为活性组分，氧化铝为粘合剂，挤条成型[105～108,118,119]的圆柱体，反应条件[119,120]为，温度 290～315℃，压力 1.48MPa，氢/烃比约为 6∶1，重量空速为 5～10h^{-1}。该工艺的特点是副反应损失的二甲苯少，产物中对二甲苯浓度稍高于平衡值，并有利于乙苯歧化，详见表 15[107]，操作性能稳定[119～125]。

表 15 乙苯和二甲苯的反应

反 应	相对速度常数
乙苯＋乙苯⟷苯＋二乙苯	125
乙苯＋二甲苯⟷苯＋二甲基乙苯	17
乙苯＋二甲苯⟷甲苯＋甲乙苯	4
二甲苯＋二甲苯⟷甲苯＋三甲苯	1

MHTI 法为临氢反应。采用的催化剂为 NiHZSM-5 或 HZSM-5 载贵金属[128]。反应条件为：温度 400～450℃，压力 1.0～3.0MPa，氢∶烃为 2～4。原料中的乙苯主要是脱乙基生成苯，产物中对二甲苯浓度略高于热力学平衡值。当 MVPI 和 MHTI 在相同的乙苯转化率下，MHTI 的二甲苯损失率低于 MVPI，详见表 16，此法已投入工业运转，并可取代 MVPI 法。

MLPI 法为非临氢反应，根据专利分析[127]采用的催化剂可能是 HZSM-5，掺合 35%氧化铝制备而成，反应温度 290～380℃，压力约 0.274MPa，WHSV 为 5～8.5/h。

由于 MLPI，MVPI 和 MHTH 的工艺特点，迄今已有 3 套非临氢装置改成 MLPI 工艺，14 套临氢异构化装置改成 MVPI 和 MHTI 工艺。即对原有异构化装置更换催化剂，根据所采用方法对速度和操作温度的要求，对设备作适当调整。原采用硅酸铝催化剂的装置更换为 MLPI 催化剂时，二者空速相差约 10～16 倍，催化剂用量减少，床层高度下降，但其高径比不能小于 0.2，以确保原料有

良好的分布。

表 16　MVPI 和 MHTI 法的物料平衡，%(重量)

组　成	原　料	MVPI 反应产物	MHTI 反应产物
C_5^-		0.5	1.6
苯		3.6	4.5
甲　苯	0.1	1.1	0.6
乙　苯	16.4	9.9	9.8
对二甲苯	9.0	19.1	19.6
间二甲苯	61.1	43.6	43.6
邻二甲苯	12.8	17.1	18.8
C_9^+ 芳烃		5.1	1.5
总　计	100.0	100.0	100
乙苯转化率		39.4	40
二甲苯损失率		4.5	1.6

采用 MLPI，MVPI 和 MHTI 工艺后，经济效益非常明显。将旧工艺改造后生产能力可增加 35%，操作费用降低 25%。据称美国所有二甲苯生产装置如都采用 Mobil 公司新工艺改造，增产部分相当于建设两个新装置。迄今，世界采用 MLPI，MVPI 和 MHTI 工艺的异构化生产能力约占总能力的一半以上[6]。

中国石油化工科学研究院早在 70 年代初就开展了以沸石为催化剂的二甲苯异构化研究，如低温液相法已完成中试试验，当反应温度为 290℃、压力 4.0MPa，液体空速 1.0h^{-1}时，产物中对二甲苯接近平衡值，乙苯转化率约 20%，二甲苯单程损失率<2%。临氢法反应温度 390℃～430℃，压力 0.8～1.4MPa，重量空速>10h^{-1}，产物中对二甲苯浓度约为平衡值的 102%，乙苯转化率>35%，主要是脱烷基生成苯。

经过上述讨论，对分离和异构工艺可以进行不同选择和组合。深冷结晶分离对二甲苯工艺成熟可靠，在生产中应用多年，专利权已过期，目前仍然有用此工艺进行大规模生产[120]。Parex 法因对二甲苯回收率较高而优于深冷结晶法。生产同样数量对二甲苯的 Parex 装置和结晶分离装置，若建设费和操作费用相同，则总加工流程的其余部分的投资和操作费会有差别，Parex 法低 15%以上。至于 Parex 与 Aromax 两种工艺，尚无足够技术经济数据说明孰优孰劣。对二甲苯分离装置肯定必须与异构化装置配套建设。如新鲜原料来源有限，价格较高，需要将其有效地转化成对二甲苯或对二甲苯、邻二甲苯时，应选择双功能异构化工艺。在其它情况下根据需要可选用 MLPI，MVPI 和 MHTI 工艺，及其它沸石型工艺。

4.4.　其它生产对二甲苯方法

有加成结晶法，笼合分离法，薄膜渗透法，色层法，磺化法，以卤素金属为催化剂用叔丁基反应分离对二甲苯、间二甲苯，用一种或多种叔丁基剂与间二甲苯、对二甲苯中的间二甲苯进行丁基化反应，将其分离[126]的方法。但工业上大规模生产中这些研究结果都难以与前述各种工艺相竞争。

值得注意的是，利用甲苯与甲醇反应，芳构化等，以寻求二甲苯来源的新渠道是热门的研究课题，但目前尚处于中间试验和试生产阶段，今后可能会有一定发展[128]。但最后仍要通过结晶法或吸附法以获得要求的纯度。

5.　产品规格及分析测试方法[130]

C_8 芳烃各异构体的产品规格列于表 17、表 18。

表 17　二甲苯产品的国际标准(ISO 5280—79)

项　目	标　准	测试方法
外　观	无色透明，无游离物	
色度，Pt-Co 单位	≤20	铂-钴法
密度(20℃)，g/cm³	0.855～0.870	ISO 5281—80
蒸馏试验		
初馏点，℃	≥137	
终馏点，℃	≤143	
硫酸着色试验	≤1.0g/L $K_2Cr_2O_7$ 水溶液色	ISO 5274—79
总硫，mg/kg	≤10	ISO 5282—82
不溶解水	无	
中性试验	中性	ISO 5276—79
蒸发残渣 mg/100mL	≤5	ISO 5277—81
硫化物试验	Nol 铜片稍有变色	

测定对二甲苯纯度，传统的冰点测定法优于色谱法，由于色谱法难以测定存在的微量水或二氧化碳。然而在研究和生产中常用色谱技术分离 C_8 芳烃，主要关键是获得清晰的对位和间位二甲苯的峰。在对二甲苯纯度大于 99%时，对二甲苯峰拖尾将覆盖间二甲苯峰，这也是用色谱法分析对二甲苯纯度不如冰点法的另一个原因。C_8 芳烃色谱分离条件见表 19，采用四氯邻苯二甲酸二正丙酯为色谱柱固定液时，在 140℃下，能将苯、甲苯、C_8 芳烃异构体分开，同时还能较好地分离 C_9、C_{10}芳烃。并且间二甲苯峰在对二甲苯前面，这就有利于分析大于 99%的对二甲苯。C_8～C_{11}芳烃色谱分析，可采用填充柱亦可用毛细管柱。

表 18 中国二甲苯产品国家标准(GB3407—82)

项目	质量指标		试验方法
	3℃混合二甲苯	5℃混合二甲苯	
外观	透明液体，无不溶水及机械杂质		目测①
颜色(Hazen 单位—铂钴色号)，	不深于 20		GB3143—82
密度(20℃)，g/cm³	0.860～0.870		GB2013—80
馏程			GB3146—82
初馏点，℃	不低于 137.5	不低于 137	
终馏点，℃	不高于 141.5	不高于 143	
总馏程范围，℃	≥3	≥5	
酸洗比色，号	不深于 10	不深于 10	GB2012—80
总硫含量，ppm	≥3	≥3	SY2505—77
铜片腐蚀	合格	合格	GB378—64
中性试验	中性	中性	GB1816—79

① 20±3℃下目测。对机械杂质如有争议时，用 GB511—77《石油产品和添加剂机械杂质测定法(重量法)》进行测定，应为无。

表 19 C_8 芳烃异构体的色谱分离[6]

项目	数值
色谱柱	30.5m×0.5mm 内径
取样量，μL	0.2
鉴定器	火焰离子化
温度，℃	70
压力，kPa (lbf/in²)	156 (8)
氮气流，mL/min	8

6. 毒性、安全、贮存和运输

二甲苯为可燃液体，应密闭贮存，远离明火和热源。空运限量是客机 1L 和运输机 40L。闪点和着火点列于表 20。遇火灾，水可降低温度，最好用泡沫、二氧化碳或干粉灭火器扑救。自燃的极限浓度，低限 1%，高限 7%。

表 20 C_8 芳烃的闪点和着火点[6]，℃

化合物	闪点	自燃着火温度
对二甲苯	27	530
间二甲苯	29	530
邻二甲苯	31	460
乙苯	15	432

生产现场限制量约为 10ppm，实验室限量为 0.003ppm。空气中有 0.1%二甲苯，眼睛即可受到刺激，嗅觉极限量的高、中、低值分别为 4.13，4.21 和 0.26ppm。

二甲苯毒性不大。鼠类口服 LD_{50}值为 4000ppm。人类 8h 接触时应限制在 200ppm 以下。也有文献报道了几例因二甲苯造成致命中毒的情况[131,132]。四种异构体毒性基本上无差别，但据认为乙苯比二甲苯的危险性更大些。

7. 经济概况

60 年代中期以后对 C_8 芳烃单体的需要量急增，表 21 及表 22 分别列出了 80 年代世界主要国家和地区二甲苯的产量及美国对二甲苯、邻二甲苯和乙苯的产量。

表 21 世界主要国家二甲苯产量[133]，kt

年代	美国	苏联	日本	联邦德国	法国	意大利	加拿大	世界总计
1980	3127	459	1195	355	78	284	403	7127
1981	2896	468	1201	487	111	256	409	6696
1982	2152	482	1129	459	51	268	431	5612
1983	2529	556	1270	512	93	337	432	7509
1984	2778	849	1403	455	85	395	417	8225
1985	2411	937	1523	494	126	417	415	8138
1986	2519	962	1570	540	114	405	356	8509
1987	2597	995	1767	500	129	490	345	
1988	2692	1057	1988	588	224	438	399	
1989	2633	1043	2498	611	159	465	432	

表 22 美国 80 年代对二甲苯、邻二甲苯和乙苯的产量，Mlb[134]

	对二甲苯	邻二甲苯	乙苯
1980 年	4238	995	7642
1981 年	4532	918	7813
1982 年	3391	802	6656
1983 年	4114	781	7876
1984 年	4264	688	7562
1985 年	4779	675	7386
1986 年	5035	788	9020
1987 年	5155	940	9346
1988 年	5601	971	9929
1989 年	5344	983	9235
1990 年	5200	943	8987

注：1Mlb=453.59237t。

8. 用途

邻二甲苯主要用途是生产邻苯二甲酸酐，进而生产增塑剂；间二甲苯主要用途是生产间苯二甲酸及少量的

间苯二腈，后者是生产杀菌剂的单体，间苯二甲酸则是生产不饱和聚酯树脂的基础原料，该树脂与用邻苯二甲酸酐生产的树脂相比，具有耐腐蚀性好；强度高及高模量等特征。也可用来制造醇酸树脂，还可用作塑料助剂，如环氧树脂的固化剂等；对二甲苯是最重要的异构体，几乎全部用于生产对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲酯，与乙二醇反应生成的聚酯用于生产纤维、胶片和树脂，是最重要的合成纤维和塑料之一；乙苯主要用于生产苯乙烯，是聚苯乙烯、丁苯橡胶等聚合物的单体，亦可少量生产苯乙酮、苯乙醇等化工原料。

除化工应用外，混合二甲苯还有两类主要用途：一是作车用汽油的高辛烷值调合组分，二是用作溶剂。表23列出了二甲苯的调合辛烷值[6]。用作溶剂的二甲苯部分物性数据见表24。

表23　二甲苯的调合辛烷值①

芳　烃	研究法辛烷值（RON）	发动机辛烷值（MON）
乙　苯	124	107
邻二甲苯	120	102
间二甲苯	145	124
对二甲苯	146	126

① 用掺合20%浓度之数值外推至假定100%浓度获得的数据。

表24　用作溶剂的二甲苯部分物性数据[6]

性　质	数　值
闪点（闭杯），℃	25.6～29.5
着火点，℃	490～550
体积膨胀系数（20℃）	0.001
与空气混合时的爆炸极限（20℃），%（体积）	1.0～5.3
蒸发速度（醚=1为基准）	13.5
Kauri丁醇值	85～90

此外，二甲苯还可用作表面活性剂、二甲苯-甲醛树脂（XF树脂）[135,136]、香料、医药、杀虫剂、油墨、粘合剂及染料等的原料[137～139]。

参考文献

[1] Gerhardt, C., Cahours, A., *Annales de Chimie et de la physique*, Ser. 3, T. 1, 60(1850).

[2] Cahours, A., *Annales de Chimie et de la physique*, Ser. 3, T. 76, 286(1850).

[3] Fittig, R., *Annalen*, **153**, 265(1877).

[4] Jacobsen, O., *Annalen*, **153**, 1009(1877).

[5] Noelting, E., Palmer, G. A., *Berl. Ber.*, 1955(1891).

[6] "Kirk-Othmer", 2nd ed., vol. 22, pp. 467～507, 1970; 3rd ed., vol. 24, pp. 709～744, 1984.

[7] Chao, J., *Hydrocarbon Process*, **58**(11), 295(1979).

[8] "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", 4., Auft., Bd. 24, S. 525～544, Velag Chemie, Weinheim, 1983.

[9] "Selected values of physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Relative Compounds", API Research Project 44, Carnegie Press, 1953.

[10] Maas, O. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1561(1918).

[11] Maas, O. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 1433(1923).

[12] Minton, M. J. et al., *J. Phys. Chem.*, **71**(11), 3618(1967).

[13] US 3456028(1969).

[14] US 3456055(1969).

[15] US 2900428(1959).

[16] SU 176277(1965).

[17] Egan, C. J. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 250(1955).

[18] Ambler, C. M., *Chem Eng.*, **76**(23), 96(1969).

[19] Baumman, D. K., Todd, D. B., *Chem. Eng. Prog.*, **69**(9), 62(1973).

[20] Mckay, D. L. et al., *Chem. Eng. Prog.*, **62**(11), 104(1966).

[21] US 3467724 (1969); US 2659763 (1953); US 2985694 (1961); US 3219722(1965).

[22] *Hydrocarbon Processing*, **58**(11), 253(1979).

[23] US 3177265(1965).

[24] BE 617795 (1962).

[25] Hatanaka, Y., Nakamura, T., *Oil Gas J.*, **70**(47), 60 (1972).

[26] *Hydrocarbon Processing*, **58**(11), 254(1959); **60**(11), 240 (1981).

[27] Desiderio, R. J. et al., *Hydrocarbon Processing*, **53**(8), 81 (1974).

[28] *Hydrocarbon Processing*, **60**(11), 239(1981).

[29] Wiegandt, H. F., Lafay, R., "7th World Pet, Conf.", vol. 4, p. 47, 1967.

[30] Lafay, R., *Chem. Ind.*, **89**(10), 1555(1968).

[31] Mckay, D. L., Goard, H. W., *Chem. Eng. Prog.*, **61**(11), 99(1965).

[32] Broughton, D. B. et al., "The Separation of p-Xylene from C_8-Hydrocarbon Mixtures by the Parex Process", pp. 17～20, AIChE, Puerto Rico., 1970.

[33] Broughton, D. B. et al., *Chem. Eng. Prog.*, **66**(9), 70(1970).

[34] Thornton, Jr., D. P., *Hydrocarbon Process.*, **49**(11), 151 (1970).

[35] Adams, F. H., *Envirn. Chem. News*, **62**(Oct. 13, 1972).

[36] Broughton, D. B., *Chem. Eng. Prog.*, **73**(10), 49(1977).

[37] *Hydrocarbon Process.*, **58**(11), 256(1979).

[38] US 3663638 (1972).

[39] US 3665046 (1972).

[40] US 3686342 (1972).

[41] US 3636180 (1972).
[42] US 3696107 (1972).
[43] Otani,S. et al. ,*Chem. Econ. Eng. Rev.* ,**3**(7),56(1971).
[44] Otani,S. et al. ,*Pacific Chem. Eng. Congr. Proc.* ,**20**(1),550(1973).
[45] Otani,S. et al. ,*Chem. Eng.* ,**80**(21),106(1973).
[46] Otani,S. et al. ,*Japan Pet. Inst. Bull.* ,**16**(1),60(1974).
[47] US 3761533 (1973).
[48] Seko,M. ,*Oil & Gas J.* ,**77**(27),81(1979).
[49] Seko,M. et al. ,*Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* ,**18**(4),263(1979).
[50] Seko,M. et al. ,*Hydrocarbon Process*,**59**(1),133(1980).
[51] Seko,M. et al. ,"New Process for p-Xylene and Ethylbenzene Separation from Mixed Xylene",in"ACS/CSJ Chem. Congr. ",Honolulu,Hawai,Apr. ,1979.
[52] *Hydrocarbon Process*,**48**(11),254(1969);**58**(11),255(1979).
[53] Igarashi,Y. ,*Japan Chem. Quar.* ,**4**(4),27(1969).
[54] Ueno,T. ,*Bull. Japan Pet. Inst.* ,**12**(May,1970).
[55] Herrin,G. R. ,Martel,E. H. ,*Chem. Engineer*,(253),319(1971).
[56] Davins,J. C. ,*Chem. Eng.* ,**78**(18),77(1971).
[57] Ueno,T. ,Nakano,T. ,"8th World Pet. Congr. Proc. ," vol. 4,p. 187,1971.
[58] Herrin,G. R. ,Martel,E. H. ,*Petr. Petrochem. Int.* ,**12**(7),74(1972).
[59] Ariki,S. ,Ohira,A. ,*Chem. Econ. Eng. Rev.* ,**5**(7),30(1973).
[60] Masseling,J. J. H. ,*Chem. Technol.* ,**6**(11),714(1976).
[61] "Selected Values of Properties of Hydrocarbon and Related Compounds",Carnegie Institute of Technology,Pittsburgh,Pa. ,1956.
[62] *Chimica Ind.* (Milan),**54**(6),548(1972).
[63] *Hydrocarbon Process*,**62**(11),83(1983).
[64] *Hydrocarbon Process*,**62**(11),159(1983).
[65] Verdol,J. A. ,*Oil Gas J.* ,**67**(23),63(1969).
[66] 香川一郎,アロマテイックス,**23**(9),12(1971).
[67] 大谷精弥等,石油学会誌,**13**(4),282(1970).
[68] *Hydrocarbon Process*,**48**(11),155(1969).
[69] 小川大助等,工業化学雑誌,**72**(10),2165(1969).
[70] 大谷精弥等,燃料協会誌,**49**(515),147(1970).
[71] 佐藤真佐樹,石油学会誌,**14**(8),567(1971).
[72] 公開特許公報 昭53—8386(1978).
[73] US 4264473(1981).
[74] DE 1919140(1970).
[75] DE 1926039(1970).
[76] DE 2005820(1970).
[77] DE 2006902(1970).
[78] DE 1813251(1969).
[79] DE 1813252(1969).
[80] FR 1577466(1969).
[81] FR 1600523(1969).
[82] FR 2007137(1969).
[83] 石油化工快报(有机原料),**12**(152),6(1990)。
[84] 上海市石油化工研究所,石油化工,**8**(9),593(1979)。
[85] 复旦大学,石油化工,**8**(9),601(1979);**9**(8),454(1980)。
[86] 秦关林等,石油化工,**7**(3),223(1978)。
[87] "Process Economics Program 25A",pp. 41～53,SRI Int. ,Menlo Park,Calif. ,1970.
[88] *Hydrocarbon Process.* ,**60**(11),240(1981).
[89] *Oil Gas Int.* ,**9**(10),55(1969).
[90] GB 1355346(1970).
[91] *Hydrocarbon Process.* ,**48**(8),149(1969).
[92] *Hydrocarbon Process.* ,**48**(11),253(1969).
[93] US 3793384(1974).
[94] US 3860668(1975).
[95] JP 51332(1972).
[96] JP 41890(1972).
[97] Aalund,L. R. ,*Oil & Gas J.* ,**65**(48),48(1967).
[98] US 3848009(1974).
[99] Aalund,L. R. ,*Oil & Gas J.* ,**66**(29),102(1968).
[100] Prescott,J. H. ,*Chem. Eng.* ,**75**(21),138(1968).
[101] Uhlig,H. F. ,Ffefferle,W. C. ,*Am. Chem. Soc.* ,*Div. Pet. Chem.* ,D,154(Sept. ,1969).
[102] Pitts,Jr. P. M. et al. ,*Ind. Eng. Chem.* ,**47**(4),770(1955).
[103] US 2976332(1961).
[104] US 4139571(1979).
[105] Grandio,P. et al. ,*Oil & Gas J.* ,**69**(48),62(1971).
[106] Grandio,P. et al. ,*Hydrocarbon Process.* ,**51**(8),85(1972).
[107] US 3856871(1974).
[108] US 3702886(1972).
[109] *Hydrocarbon Process.* ,**60**(11),242(1981).
[110] *Hydrocarbon Process.* ,**56**(11),239(1977).
[111] Berger,C. V. ,*Hydrocarbon Process.* ,**52**(9),173(1973).
[112] 国外石油化工资料,No. 93,49(1984)。
[113] 石油化工科学研究院,石油化工,**9**(3),177(1980)。
[114] 景振华、周玉芝,石油化工,**15**(5),301(1986)。
[115] Chen,N. Y. ,Garwood,W. E. ,*J. Catal.* ,**52**,453(1978).
[116] US 3790471(1974).
[117] Olsen,D. H. et al. ,*J. Phys. Chem.* ,**85**,2238(1981).
[118] Grandio,P. et al. ,*Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.* ,**16**(3),B70(1971).
[119] US 3856873(1974).
[120] US 3856872(1974).
[121] US 4159283(1979).
[122] US 4158676(1979).
[123] US 4218573(1980).
[124] US 4224141(1980).

[125] US 3699182(1969).
[126] US 4694114(1978).
[127] US 4101596(1978).
[128] *Hydrocarbon Process.*, **60**(11), 239(1981).
[129] 燃化科技资料(有机化工), **13**, 56(1973)。
[130] 毛华藻编著,《主要有机产品各国标准对照手册》,化学工业出版社,北京,1986年。
[131] "Handbook of Organic Industrial Solvents", Nat. Assoc. Mut. Cas. Compd., 1950.
[132] "Dangerous Properties of Industrial Materials", 2nd ed. 1963.
[133] 化学工业部科学技术情报研究所编,《世界化学工业年鉴·1991》,518页,北京,1991年。
[134] "Production by the U. S. Chemical Industry", *C & E N*, 33, Jane, 24, 1991.
[135] Anon., *Japan Chem. Quar.*, **5**(3), 17(1969).
[136] Cier, H. E., Earhart, H. W., *Adv. Pet. Chem. Refining*, **8**, 379(1964).
[137] "Chem. Origins and Markets", SRI Int., Menlo Park, Calif., 1967.
[138] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 24, p. 745, 1984.
[139] 触媒(日), **22**(5), 352(1980).

erjiaben juhewu

二甲苯聚合物　Xylene Polymers

焦扬声　华东化工学院材料科学与工程系

1. **结构与性能** …… 901
1.1. 结构 …… 901
1.2. 性能 …… 902
1.2.1. 溶解性 …… 902
1.2.2. 化学反应 …… 902
1.2.3. 物理性能和力学性能 …… 902
1.2.4. 电性能 …… 902
1.2.5. 热性能 …… 902
1.2.6. 光学性能 …… 904
1.2.7. 其它性能 …… 904
2. **制备方法** …… 904
2.1. 反应机理 …… 904
2.1.1. 热解反应 …… 905
2.1.2. 聚合反应 …… 905
2.2. 单体的制备 …… 906
2.3. 聚合物的制备 …… 906
3. **应用** …… 907
参考文献 …… 908

二甲苯聚合物最早是以对二甲苯为单体而制备的[1]。自本世纪60年代以来，随着合成工艺技术的改进，开始有商品问世，并得到广泛的应用[2~7]。现在的商品二甲苯聚合物实际上是以对二亚甲基苯的环状二聚体或其取代衍生物为单体在真空下热解并气相沉积聚合而制备的。

迄今已报道的二甲苯聚合物大约有三十几种，其中得到商业上应用的仅仅有聚对二甲苯 [257222-33-2] $+CH_2—C_6H_4—CH_2+_n$、聚氯代对二甲苯和聚二氯代对二甲苯。它们的商品名称分别为 Parylene N，Parylene C 和 Parylene D。

二甲苯聚合物通常以膜形式沉积在物件上，故其制备（涂膜）过程常称为 Parylene 沉积或 Parylene 涂膜。在 Parylene 涂膜过程中，单体的气相沉积与膜的形成几乎同时进行，不存在液相过渡态，且一般在室温进行，从而可使被涂件免受由表面张力而引起的变形危害。并且，聚合物可以极均匀、无针孔地涂覆在任何表面上。该聚合物膜具有透明性及良好的气密性、力学性能、电学性能和化学惰性等。聚合物独特的成膜过程与其杰出性能的综合，使二甲苯聚合物成功地应用到电子工业和生物医学等高技术领域。

1. 结构与性能

1.1. 结　构

早在1904年就报道了聚对二甲苯的制备[8]，然而早期所报道的聚合物皆有部分交联或支链[9,10]。现在所采用的 Gorham 方法[11]制备的聚对二甲苯是线型高分子量聚合物，该聚合物在高温下能完全溶解。顺磁研究结果表明其分子量超过 2×10^5[12]。由于在制备过程中不需要任何引发剂，故聚合物可以非常纯净。

聚对二甲苯是结晶性聚合物，其晶体存在着两种形态，α 与 β[4]。对于 α 与 β 结晶结构已作了许多研究工作[13~15]。现在一般认为 α 结晶是单斜晶胞，其 $a=0.592$nm，$b=1.064$nm，$c=0.655$nm（链轴），$\beta=134.7°$。所有的苯环平行排列，垂直于 AC 面。从此模型计算的堆积分数为 0.705，理论密度为 1.177g/cm³。而实验测定的密度为 1.13g/cm³[16]。β 结晶形态是六角形晶胞，其 $a=2.050$nm，$c=0.658$nm，$\beta=120$℃。理论计算密度为 1.153g/cm³。而实验测定的密度为 1.14g/cm³。β 形态的聚对二甲苯呈现强双折射，表明分子链皆平行于 C 轴排列[16]。研究结果表明，在两种结晶形态中聚对二甲苯分

子链皆以伸展链构型排列[17]。

聚对二甲苯中某种结晶形态的形成依赖于沉积条件。当沉积温度在－20～80℃时，所制得的聚合物皆为α结晶。如沉积温度在－100℃以下时，所制得的聚合物皆为β结晶。而当沉积温度在－20～－60℃时，制得的聚合物既含α又含β结晶[18]。在220～260℃之间热处理时，α结晶会向β结晶转变。此转变曾一度认为是不可逆的，最近研究表明，聚对二甲苯在352℃长时间热处理后，可使α到β的转变可逆[19]。当β结晶加热到270℃后，会发生可逆的近晶介态转变（$\beta_1 \rightarrow \beta_2$），$\beta_1$为三维有序晶体，而$\beta_2$则只是二维有序晶体。β晶体加热到420℃时，即开始熔化并伴随着分解。

聚氯代对二甲苯（Parylene C）单晶结构类似于聚对二甲苯的单晶。最近测定出的晶体结构为：a=0.596nm，b=1.269nm，c（链轴）=0.666nm，β=135.2°[15]。

聚对二甲苯的早期研究认为，聚合物膜中的分子排列呈各向异性。后来，仔细的研究发现，当x射线或电子射线正对着聚合物膜测试时，呈现同心环图形，表明聚合物分子是随机取向的；而当射线源斜对着膜平面测试时，连续的同心环变成弧状，说明聚合物分子存在着取向。已发现，聚合物膜中分子的取向度与制备时所使用的沉积物无关，而与气相单体对二亚甲基苯的分压有关。制备时，单体分压越高，所得聚合物膜取向度越小。

1.2. 性　能

1.2.1. 溶解性

二甲苯聚合物耐酸和碱，常温下不溶于任何溶剂。在200℃以上能溶于α-氯代萘和苯甲酸苄酯等高沸点溶剂。把二甲苯聚合物浸泡在乙醇、丙酮、脂肪烃或芳烃等溶剂中，仅发生微量溶胀（<3%）。表1列出了商品二甲苯聚合物在不同溶剂中的溶胀性能。

表1 商品二甲苯聚合物在溶剂中室温浸泡的溶胀性能

溶　剂	二甲苯聚合物体积变化，%		
	Parylene N	Parylene C	Parylene D
二氯苯	0.2	3.0	1.8
混合二甲苯	1.4	2.3	1.1
氯　苯	1.1	1.5	1.5
2，4-戊二醇	0.6	1.2	1.4
三氯乙烯	0.5	0.8	0.8
丙　酮	0.3	0.9	0.4
吡　啶	0.2	0.5	0.5
异丙醇	0.3	0.1	0.1
氟利昂	0.2	0.2	0.2
去离子水	0.0	0.0	0.0

二甲苯聚合物常温下在稀碱、稀酸或浓酸中无任何变化。但在75℃浸泡90min后，盐酸可引起聚对二甲苯0.7%的溶胀，铬酸可引起8.2%的溶胀，硝酸则引起聚合物降解[20]。硫酸对聚合物无明显作用，但如有痕量银离子存在时，则会发生苯环上磺化[10]。二甲苯聚合物苯环上如有烷基，则溶解性增加。例如，甲基取代二甲苯聚合物溶于热甲苯，乙基取代二甲苯聚合物常温下溶于四氯乙烷，而丁基取代二甲苯聚合物常温下溶于氯仿[21]。

1.2.2. 化学反应

聚对二甲苯在硫酰氯的吡啶溶液中，经紫外线照射后，聚合物中亚甲基上会发生氯化反应[22]。在浓硝酸中长期保持在50℃则会发生硝化反应[23]。在沸腾的铬酸-乙酸溶液中24h后则会产生大量的对苯二甲酸[20]。

聚合物在空气中高温下会缓慢氧化，在真空中加热到415℃，聚合物会发生断链产生苯、甲苯、二甲苯、对甲基苯乙烯和对甲基乙苯等小分子。加速的耐候试验表明，0.05mm厚的聚对二甲苯和聚氯代对二甲苯薄膜不到100h即变脆。这显然是由于受紫外光照射下氧化的结果。因此，二甲苯聚合物不太适合于阳光下长期曝晒的场合。在惰性气体氩或反应性气体氧等存在下，以等离子技术处理二甲苯聚合物后，可使聚合物与水的接触角降低。反射光谱实验表明，等离子技术处理的聚合物表面存在C=O基团。

1.2.3. 物理性能和力学性能

表2和表3列出了一些二甲苯聚合物的物理性能和力学性能[8]。这些性能皆是以25～50μm厚的薄膜来测定的。聚氯代对二甲苯膜是透明的，而聚对二甲苯膜则稍带灰雾。从表3可看出，两种二甲苯聚合物皆是柔韧、具有较高模量的聚合物。透气性研究结果表明，两种聚合物对湿气皆具有良好的气密性，对氧气、氯气、氮气和二氧化碳的阻隔性也较好[6]。一般，氯代二甲苯聚合物的气密性比其它二甲苯聚合物好[24]。

1.2.4. 电性能

聚对二甲苯具有优良的电性能，介电强度和体积电阻率较高，而介电常数与损耗因子却很低（见表4）。虽然聚对二甲苯的电性能不及聚四氟乙烯，但优于大多数环氧树脂、有机硅聚合物和聚氨酯。图1是二甲苯聚合物的体积电阻率、介电常数和损耗因子与温度的关系。由图看出，聚对二甲苯在升温情况下，电性能变化很小。

1.2.5. 热性能

二甲苯聚合物具有很高的熔点，但在空气中的耐热性能并不突出。聚对二甲苯、聚氯代对二甲苯和聚二氯代对二甲苯的短期（1000h）使用温度分别是95℃，115℃和

表2　二甲苯聚合物的力学性能与热性能

性　能	聚对二甲苯	聚氯代对二甲苯	聚溴代对二甲苯	聚二氯代对二甲苯	聚氰代对二甲苯	聚甲基对二甲苯	聚乙基对二甲苯
拉伸性能（室温）							
拉伸强度，MPa	46.9	69.0	55.2	41.3	60.0	65.5	145.0
拉伸模量，MPa	2414	3172	2759	2759	3000	2759	1207
断裂伸长，%	10～15	220	30	5～10	7～12	230	275
热性能							
熔点，℃	420	290	270	380	270	200～210	160～170
玻璃化温度，℃	80	80	80	110	90	50～60	25
拉伸模量(200℃)，kPa	172.4	172.4	137.9	172.4	137.9	<7.0	<0.7

表3　商品二甲苯聚合物的力学性能与物理性能

性　能	ASTM 方法或条件	Parylene C	Parylene N
割线系数，MPa	D882-56T　1%应变	2759	2414
拉伸强度，MPa	D882-56T　10%应变/min	69.0	41.4～75.9①
屈服强度，MPa	D882-56T　10%应变/min	55.2	42.1
断裂伸长，%	D882-56T　10%应变/min	200	20～250①
屈服伸长，%	D882-56T　10%应变/min	2.9	2.5
密度，g/cm³	D1505-57T	1.289	1.10～1.12①
折射率 n_D^{23}	阿贝折射仪	1.639	1.661
吸水率 24h，%	D570-57T	0.06	0.01
洛氏硬度	D785-65	R80	R88
摩擦系数	D1894-63		
静态		0.29	0.25
动态		0.29	0.25

① 取决于沉积条件。

表4　二甲苯聚合物的电性能

性　能	聚对二甲苯	聚氯代对二甲苯	聚二氯代对二甲苯
介电强度，V/10.0μm	2756	2205	2165
体积电阻率(23℃，50%rh①)，Ω·cm	1×10^{17}	6×10^{16}	2×10^{16}
表面电阻率(23℃，50%rh)，Ω	10^{13}	10^{14}	5×10^{16}
介电常数			
60Hz	2.65	3.15	2.84
10^3Hz	2.65	3.10	2.82
10^6Hz	2.65	2.95	2.80
损耗因子			
60Hz	0.0002	0.020	0.004
10^3Hz	0.0002	0.019	0.003
10^6Hz	0.0006	0.013	0.002

① rh——相对湿度。

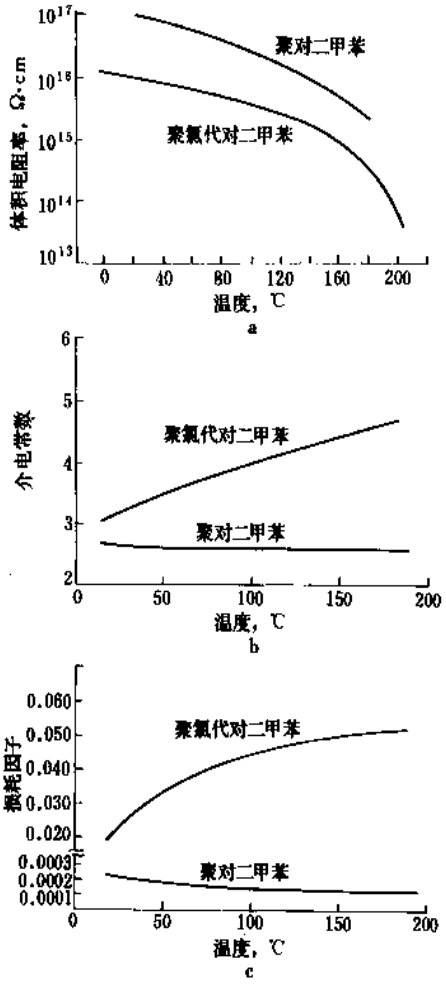


图1　二甲苯聚合物的体积电阻率，介电常数和损耗因子与温度的关系

a. 体积电阻率与温度的关系；

b. 介电常数与温度的关系；

c. 损耗因子与温度的关系

130℃，外推的长期(10a)使用温度分别是60℃，80℃和100℃[6]。究其原因，主要是由于二甲苯聚合物主链上两个亚甲基易于热解断裂。

有关聚对二甲苯的热解[26]，氧化稳定性[26]和热解动力学及机理研究[27]已作了不少工作。最近，报道了聚对二甲苯从220K到620K的热容[28]。卤代二甲苯聚合物的热重分析和差示扫描量热法(DSC)研究论文也有报道[29]。最近研究表明，二甲苯聚合物经过取代后，耐热性得到提高[30]。

1.2.6. 光学性能

聚对二甲苯和聚氯代对二甲苯在可见光区几乎不吸收，皆是无色透明的。聚对二甲苯的透光率大于90%，而聚氯代对二甲苯透光率大于95%。在280nm以下，两种聚合物都产生强吸收，它们的红外光谱和喇曼光谱已发表[4,31,32]。

在拉伸聚对二甲苯时，发现有双折射，并且双折射常数是正值(+0.2)，同时可观察到出现正的布鲁斯特(Brewster)常数[22]，这说明聚合物具有优异的光弹性。

有关聚对二甲苯的荧光性[33,34]和光导性有专门报道[35]。

1.2.7. 其它性能

聚对二甲苯和聚氯代对二甲苯皆具有较好的耐辐射性能。在真空下经100Mrad剂量(以每小时160krad速率)辐照后，其拉伸性能和电性能皆保持不变，但在空气中辐照，则聚合物会变脆。激光对聚合物的影响已有许多报道[36~39]。最近报道了以等离子体处理二甲苯聚合物的研究[40]。

聚氯代对二甲苯具有优异的尺寸稳定性和低温性能。在−165℃下0.05mm厚的薄膜可反复折挠(180°)6次而不损坏。在−271℃到室温范围，其电性能和物理性能都不受影响。

2. 制备方法

二甲苯聚合物的制备方法可分为4种，见图2。方法(1)是把对二甲苯在900~950℃下经真空热解得到活性中间体，对二亚甲基苯(*p*-xylylene)，该活性中间体可凝

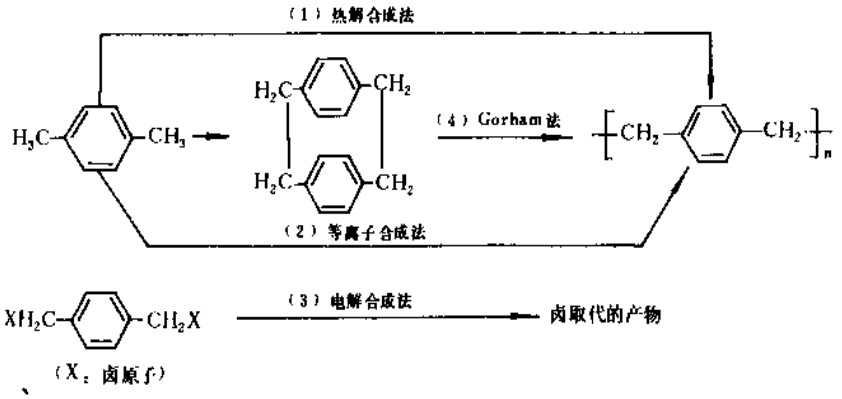
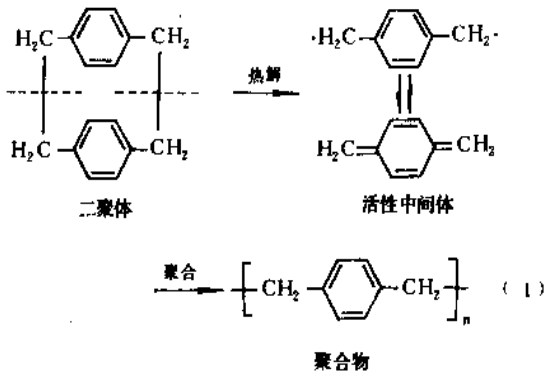


图2　二甲苯聚合物合成方法

结并同时反应形成聚对二甲苯[1]。该合成方法存在着转化率低(<25%)和产物含交联及小分子副产物等缺点[41,21]。方法(2)是把对二甲苯置于等离子室进行聚合[42];方法(3)通常得到的是亚甲基上卤取代的产物。上述3种方法都未得到工业应用。现在广泛报道并应用的二甲苯聚合物皆采用方法(4),Gorham合成法[2],即以由二甲苯所得的对二亚甲基苯环状二聚体或其取代衍生物为单体,通过真空热解聚合的合成方法而得。本文所述二甲苯聚合物是指Gorham法二甲苯聚合物。

2.1. 反应机理

制备二甲苯聚合物的反应可分成两步,即二聚体热解成活性中间体对二亚甲基苯(*p*-xylylene)和活性中间体的气相沉积聚合,见式(1)。



2.1.1. 热解反应

二聚体经气化、热解后,两个亚甲基—亚甲基键先后断裂,形成二分子对二亚甲基苯。这种机理已以多种方式得到证明[6]。

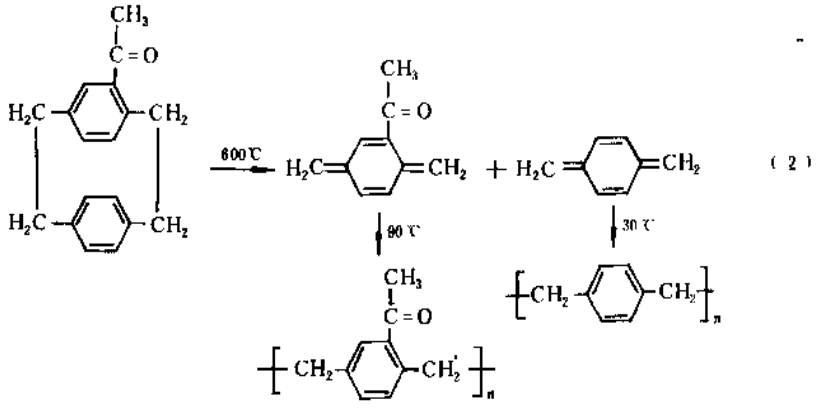
对二亚甲基苯是一高活性中间体,在高温气态时稳定,但一旦凝结则迅速聚合成高分子量对二甲苯聚合物。该中间体可以醌式和苯环式存在,见反应式(1)。早期人们皆把对二亚甲基苯的高活性归结于其双自由基的苯式结构。其实,苯式结构是一电子激发态,需要很高的能量(约为50kJ/mol),即使在热解温度下其平衡存在量也不大[43]。对二亚甲基苯可以在液氮温度下捕获,在-80℃下可溶于四氢呋喃[44,45]。最近研究表明,对二亚甲基苯的8个碳原子处于同一平面,分子具反磁性,故几乎是以醌式存在[46]。

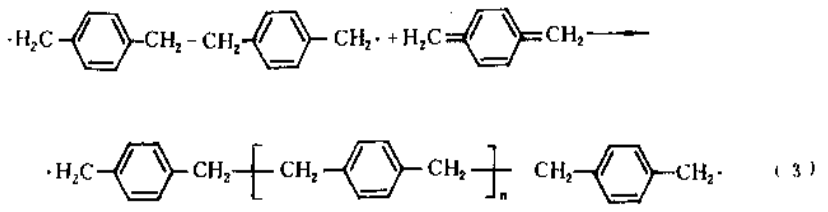
以单取代二聚体热解时,发现会形成两种具不同凝结温度的活性中间体,如反应式(2)。让含有该两种活性中间体的热解气体首先通过一个沉积区域,该区域的温度保持在能使2-乙酰基对二亚甲基苯迅速凝结并聚合而对二亚甲基苯不凝结;然后再通过一个约30℃的沉积区域,使对二亚甲基苯凝结并聚合。这样,在两个区域分别得到两种不同的聚合物。这一例子说明在热解时,二聚体中两个亚甲基—亚甲基键皆会断裂。

2.1.2. 聚合反应

热解产生的对二亚甲基苯进入沉积区后,发生气相沉积并同时迅速聚合成高分子量聚合物膜。聚合反应是按自由基机理进行的。

首先,两分子的对二亚甲基苯凝结在沉积物和沉积室表面并反应形成双自由基中间态,见式(3)。由于中间





态处于能峰上，其能量高于两分子的对二亚甲基苯，故大量的中间态将重新分解成对二亚甲基苯。只有痕量的中间态有机会进一步与对二亚甲基苯反应形成三聚体自由基甚至多聚体自由基，见式(3)。低聚反应进行到一定程度时，n聚体自由基的能量低于n分子对二亚甲基苯，这时形成的自由基多聚化趋势大于解聚化趋势。至此，引发反应结束并开始链增长反应。

引发反应不需要活性种，而只需要单体对二亚甲基苯，故引发反应级数为n。n值的大小对于气相沉积聚合过程影响甚大。凝结后的单体浓度大大超过气相态浓度，如果n较大时($n>3$)，则凝聚态中的引发速度大大超过气相态。这样，聚合物几乎是在沉积物表面上形成，而很少在气相中形成(下雪现象)。如果气相中也出现聚合反应，则往往降低聚合物膜的透光性。此外，根据等温条件下对二亚甲基苯气相沉积聚合的数学模型[47]，聚合物增长反应速率(R)与n存在关系$R\propto P^{(n+3)/4}$(P为单体压力)。数值n的估计值可能是3～5[24]。

在增长反应中，单体同时与活性链两端的自由基反应。链增长反应可由双基终止或由链转移剂(如氧或硫醇)终止，也可由活性自由基被高分子链包埋而终止。

由以上机理可推出，如沉积表面温度降低，则可增加凝结速率，从而增加凝聚相中对二亚甲基苯浓度，最终将增加聚合速率。有实验表明，在气相中保持相同单体浓度条件下，当沉积表面温度保持在30℃，0℃和－40℃时，相对的聚合速率分别为1，10和100。这些数据证明，对二亚甲基苯在增长链自由基附近的凝结决定聚合反应速率，这种凝结速率快，则聚合速率也快。而凝结的分子与活性链的加聚则是非常迅速，在时间上几乎可忽略。沉积表面温度降低，也有利于获得较高分子量聚合物。

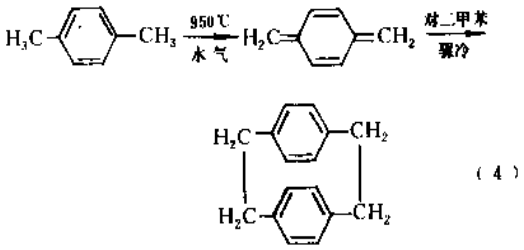
上述机理也表明聚合物会呈现顺磁性。实验的确发现，在对二甲苯聚合物中每摩尔对二亚甲基苯含有5～10×10^{-4}mol未共对电子。把聚合物于室温下置于无氧惰性气体中，这种"活性"聚合物能保持其自由基含量达几个月之久。

在聚合反应前首先进行的是对二亚甲基苯的凝结，这意味着不同挥发性单体将呈现不同的凝结(聚合)趋势。在研究不同取代的对二亚甲基苯的聚合时，发现不同单体存在着不同阈值凝结温度T_c，当沉积室温度大于T_c时，凝结速率和聚合速率非常低。表5列出了几种取代对二亚甲基苯的T_c。T_c既与单体的分子量有关，也与取代基的极性有关。

2.2. 单体的制备

工业上二甲苯聚合物的单体是对二亚甲基苯的环状二聚体或其取代衍生物。二聚体的合成方法有多种，最直接的方法是用对二甲苯作原料，使其与水蒸气于常压下热解(950℃)，然后把热解气体骤冷到二甲苯溶剂中，即得到二聚体，见反应式(4)。该法是目前联合碳化物公司(Union Carbide Corp.)所采用的生产方法[11]，具有原料简单，产率高等特点。

另一种合成方法虽包括多步反应，见(5)、(6)、(7)式，但每步皆可在实验室玻璃器皿内进行，适合于实验室制备。



(4)

表5　不同取代对二亚甲基苯的阈值凝结温度[48]

单　体	CAS登录号	T_c ℃	聚合物 CAS登录号
对二亚甲基苯	[502-86-3]	30	[25722-33-2]
2-甲基对二亚甲基苯	[10366-12-8]	60	[67076-70-4]
2-乙基对二亚甲基苯	[10366-13-9]	90	[9069-95-8]
2-氯代对二亚甲基苯	[623-25-6]	90	[9052-19-1]
2-乙酰基对二亚甲基苯	[10366-11-7]	130	[67076-72-6]
2-氰基对二亚甲基苯	[10366-10-6]	130	[85567-63-1]
2-溴代对二亚甲基苯	[91-13-4]	130	[65863-37-8]
二氯代对二亚甲基苯	[28347-13-9]	130	[52261-45-7]

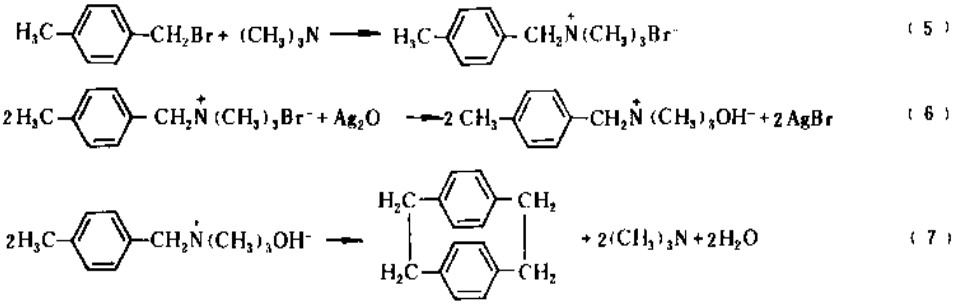
该法的产率低(17～19%)，但近年来不断有提高产率的报道[49-52]可使产率大于70%。

所得到的二聚体在二甲苯中重结晶后，为白色晶体，熔点284℃(并分解)，密度1.22g/cm³。对二亚甲基苯二聚体苯环上的氢经氯取代即可得氯代对二亚甲基苯二聚体。该取代二聚体通常是多种异构体的混合物，熔点为140～160℃，密度为1.3g/cm³。未取代的二聚体在芳烃中溶解度不大，在二甲苯中140℃时仅为10g/100cm³。氯取代二聚体更易溶于有机溶剂，在二氯甲烷中25℃时的溶解度为9～10%，而未取代二聚体在二氯甲烷中25℃时的溶解度为1.5%。

2.3. 聚合物的制备

二甲苯聚合物的制备包含两个过程，即二聚体的热解和热解中间体的气相沉积聚合。二聚体经气化后进入热解区，其亚甲基－亚甲基键受热断裂形成二分子活性中间体(对二亚甲基苯)。该活性中间体在气相时稳定，但一旦在沉积室凝结就迅速聚合成高分子量固态膜。

二甲苯聚合物的性能与热解和沉积操作条件有关。



已发现二聚体的气化速率和沉积基质温度对聚合物的形态、膜的透明度与强度都有较大影响[49~55]。图3是制备二甲苯聚合物的一般条件及设备。

使用不同取代二聚体为原料，应用上述方法已制得许多种二甲苯聚合物[2,3,56]。当以合适的混合单体为原料时，也可得到共聚物[23]。已发现，对二亚甲基苯与氯代对二亚甲基苯、异丙苯、2,5-二甲基吡嗪、马来酸酐和氯丁二烯可共聚[44,57~59]，而与苯乙烯和丁二烯则不能共聚[60,22,61]。

以二甲苯聚合物涂覆物件时，被涂物件置于沉积室，并不断旋转以使聚合物膜在物件表面均匀分布。物件涂覆过程类似于金属蒸镀，但不同的是金属蒸镀只能是视线式，而二甲苯聚合物则是弥散式，各个方位共形涂覆，这样就使得任何复杂表面都可均匀地涂覆上聚合物膜。聚合物膜厚度可通过调节二聚体蒸发量来控制。此外，因沉积室温度是常温，从而可使被涂覆物件免受热破坏危险。沉积室的尺寸可根据被涂物件大小而变更。

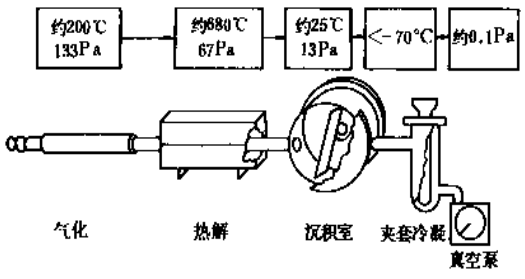


图3　二甲苯聚合物的制备条件及设备示意图

3. 应　用

二甲苯聚合物是通过活性单体气相沉积聚合过程而制备的，单体从气相沉积到形成高分子量聚合物的过程相当迅速，不存在粘性中间态，并且通常在常温下成膜。这样就使得聚合物膜能在任何固体表面(包括锐角、裂隙和内孔表面)均匀地共形成膜，而且极薄又无针孔。聚合物的这种制备特性及聚合物所具有的透明性、化学惰性和优良的电性能等，使其在许多方面得到了广泛应用。

二甲苯聚合物的应用与其它的聚合物不同，其应用几乎全部在气相沉积聚合涂膜方面。在进行涂膜前，为增加聚合物膜在物件上的附着力，往往要对物件进行适当的表面预处理。对于有机塑料类材料，如环氧树脂板，一般只需使物件表面洁净即可达到较好的附着效果。因为二甲苯单体对材料具有一定渗透性，聚合后在材料表面层形成一层互穿网络而起到增加表面附着力作用。金属、陶瓷和玻璃等无机材料物件，与二甲苯聚合物相容性较差，为达到理想的涂膜效果，常常使用硅烷偶联剂对物件表面进行处理，以增加聚合物膜对物件的附着力[62,63]。此外，使用等离子处理物件表面也可提高物件表面附着力。

在实际应用时，为增加聚合物耐氧化性，可在聚合物膜中加入抗氧剂[64]，或在聚合过程中加入抗氧剂[65,66]。

(1) 线路板保护　二甲苯聚合物最重要的用途是为印刷线路板和集成电路板作共形涂覆。经过二甲苯聚合物涂膜的线路板具有防潮、防霉和耐化学气体侵害的性能，且具有长期的可靠稳定性，适用于军事及苛刻要求场合。而使用传统涂料的喷涂、浸渍或刷涂时，则往往易产生表面张力，从而会填充到低凹区段和产生针孔。试验表明，0.025～0.050mm 厚的聚氯代对二甲苯涂层的保护效果优于厚 0.13mm 的其它涂层(如环氧、有机硅和聚氨酯)[67]。

(2) 电容器　二甲苯聚合物具有低介电损耗和大温度范围内保持其介电常数和介电损耗不变的特性。此外，二甲苯聚合物能容易地形成极薄的无针孔膜。利用这些性能，可制得高质量薄膜电容器[68,69]。2～3μm 厚的均匀、无孔的聚对二甲苯沉积在铝箔上，其介电强度超过 500V，并且在宽广的温度范围与频率范围内保持很小的损耗因子。这样的复合箔切成带后，即可制成电容器，其体积效率比玻璃、云母和陶瓷电容器大 20 倍，可应用在滤波器、集成电路和计时线路上。

(3) 半导体器件的表面钝化　厚度为 0.1～50μm 的聚氯代对二甲苯膜已应用在半导体器件的表面钝化[70]。半导体器件可以是元件或混合电路[71]。最近有报道可将聚对二甲苯沉积在镓-硅薄膜上，制成可逆的光记忆器件[72~74]和高效的光伏电池[75]。

(4) 颗粒包覆　聚对二甲苯沉积过程已应用到粒状

固体的包覆。通常把待包覆的颗粒固体或小物件放进瓶内，置于沉积室中，然后把从热解管出来的喷嘴套入瓶口，使单体能从热解区通过喷嘴进入瓶内并使聚合物沉积在滚动的颗粒表面上。为防止颗粒团聚和粘结，必须使颗粒不断滚动。采用这种方法能包覆小到50～100目的颗粒。该聚合包覆过程，不存在溶剂，也不出现液体粘性阶段，故在每个颗粒表面都能形成连贯而均匀的涂层。

已试验过的颗粒物件包括重铬酸钠、锂、氢化锂、锌、铁氧体磁芯以及电器和电子接插件。

(5) 半导体温度计　用于海水温度自动记录系统的半导体温度计通常用聚对二甲苯涂覆[76]，以满足绝缘和快速而精确的温敏性能。这种温度自动记录系统能测出深达460m的海水温度。

(6) 生物医学　聚氯代对二甲苯应用于生物医学领域的研究日益增多[77～81]。长期植入生物体内的装置，如心脏起搏器，要求不受生物组织流体的侵蚀，聚氯代对二甲苯能较好地起到防护作用[82]。

(7) 其它应用　二甲苯聚合物气相沉积的许多应用正在积极研究中。已有研究结果表明，蒸汽冷凝管内壁经过聚对二甲苯沉积处理后，可使蒸汽成珠状冷凝而不是薄膜冷凝，从而使其热交换效率提高20～50%[83]。

最近，有许多研究还报道了二甲苯聚合物在驻极体上的应用[84～86]。此外，把聚对二甲苯应用到档案和文物保护上的研究也正在进行[87,88]。随着研究工作的不断深入，二甲苯聚合物将会更加广泛地得到应用。

参考文献

[1] Swarc, M., *Discussion Faraday Soc.*, **2**, 46(1947).

[2] Gorham, W. F., *J. Polym. Sci.*, *A1*, **4**, 3027(1966).

[3] US 3342754(1967), Gorham, W. F. (Union Carbide Corp.).

[4] Gorham, W. F., in Bikales, N. M. (ed.), "Encycl. of Polym. Sci. & Technol.", vol. 15, pp. 98～113, Wiley-Interscience, New York, 1971.

[5] Szwarc, M., *Polym. Eng. Sci.*, **16**(7), 473(1976).

[6] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 24, pp. 744～771, John Wiley & Sons, New York, 1983.

[7] Beach, W. F., Lee, C., Bassett, D. R., Austin, T. M., Olson, R., in Mark, H. F. et al. (eds). "Encycl. of Polym. Sci. & Eng.", 2nd ed., vol. 17, pp. 990～1025, John Wiley & Sons, New York, 1989.

[8] Thiele, J., Balhorn, H., *Chem. Ber.*, **37**, 1463(1904).

[9] Errede, L. A., Szwarc, M., *Quart. Rev. (London)*, **12**, 301 (1958).

[10] Errede, L. A., Gregorian, R. S., *J. Polym. Sci.*, **60**, 21 (1962).

[11] US 3149175(1964), Pollart, D. F. (Union Carbide Corp.).

[12] Gorham, W. F., *Polym. Prep.*, **6**(1), 73(1965).

[13] Niegisch, W. D., *J. Appl. Phys.*, **38**, 4110(1967).

[14] Iwamoto, R. et al., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **11**, 2403(1973).

[15] Isoda, S., Tsuji, M. et al., *Polymer*, **24**, 1155(1983).

[16] Niegisch, W. D., *Polym. Letters*, **4**, 531(1966).

[17] Gorham, W. F., Niegisch, W. D., in Bikales, N. M. (ed.), "Encycl. of Polym. Sci. & Technol.", vol. 15, p. 117, Wiley-Interscience, New York, 1971.

[18] Kubo, S., Wunderlisch, B., *Makromol. Chem.*, **157**, 299 (1971).

[19] US 3509075(1970), Niegisch, W. D., Loeb, W. E. (Union Carbide Corp.).

[20] Kirkpatrick, D. E., Wunderlich, B., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **24**(4), 931(1986).

[21] Szwarc, M., *J. Polym. Sci.*, **13**, 3(1954).

[22] Corley, R. S., Haas, H. C., Kane, M. W., Livingston, D. I., *J. Polym. Sci.*, **13**, 137(1954).

[23] Auspos, L. A., Burham, C. W., Hall, L. A. R., Hubbard, J. K., Kirk, W., Jr., Schaefgen, J. R., Speck, S. B., *J. Polym. Sci.*, **15**, 19(1955).

[24] Beach, W. F., Lee, C. et al., in Mark, H. F. et al. (ed.), "Encycl. of Polym. Sci. & Eng.", 2nd ed., vol. 17, p. 1002, John Wiley & Sons, New York, 1989.

[25] Jellinek, H. H. G., Lipovac, S. N., *J. Polym. Sci. A1*, **8**, 2517 (1970).

[26] Nowlin, T. E., Smith, D. F., Cieloszyk, G. S., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. USSR*, **18**, 2103(1980).

[27] Lazareva, S. Y., Osyson, A. V., Malkov, Y. E., *Polym. Sci. USSR*, **21**, 1654(1979).

[28] Kirkpatrick, D. E., Judovits, L., Wunderlich, B., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **24**, 45(1986).

[29] Joesten, B. L., *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 439(1974).

[30] Hodica, G., Kenzo, F. D. et al., *J. Therm. Anal.*, **34**(2), 473～477(1988).

[31] Mathur, M. S., Weir, N. A., *J. Mol. Struct.*, **15**, 459(1973).

[32] Mathur, M. S., Tabisz, G. C., *J. Cryst. Mol. Struct.*, **4**(1), 23 (1973).

[33] Taki, Y., Caldewood, J. H., Allen, N. S., *Makromol. Rapid Commun. Chem.*, **1**(1), 17(1980).

[34] Taki, Y., Mizutani, T., Ieda, M., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **17**, 651 (1978).

[35] Taki, Y., Mizutani, T., Ieda, M., *Jpn. J. Appl. Phys.*, *part* 1, **26**(6), 812～817(1987).

[36] Maues, K. R., Ahlstrom, H. G., Haas, R. A., Holzrichter, J. F., *J. Opt. Soc. Am.*, **67**, 717(1977).

[37] Haas, R. A., Mead, W. C., Kruer, W. L. et al., *Phys. Fluids*, **20**(2), 322(1977).

[38] Haas, R. A., Boyle, M. L., Manes, K. R., Swain, J. E., *J. Appl. Phys.*, **47**, 1318(1976).

[39] Mead, W. C., Haas, R. A., Kruer, W. L. et al., *Phys. Rev.*,

Lett., **37**, 489(1976).
[40] Mori, T., Mizutari, T., Ieda, M., *J. Phys., D; Appl. Phys.*, **22**(10), 1518(1989).
[41] Szware, M., *J. Chem. Phys.*, **16**, 128(1948).
[42] Taki, Y., Hayase, Y., Mizutani, T., Ieda, M., *J. Phys. D; Appl. Phys.*, **17**, 399(1984).
[43] Beach, W. F., Lee, C. et al., in Mark, H. F. et al. (eds), "Encycl. of Polym. Sci. & Eng." 2nd ed., vol. 17, p. 996, John Wiley & Sons, New York, 1989.
[44] Errede, L. A., Landrum, B. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4952(1957).
[45] Williams, D. J., Pearson, J. M., Levy, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1436(1970).
[46] Montgomery, L. K. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **108**(19), 6004(1986).
[47] Alpaugh, W. A., Morrow, D. R., *Thermochim. Acta*, **8**, 171(1974).
[48] Lee, S. M., in "Kirk-Othmer" 3rd ed., vol. 24, p. 750, John Wiley & Sons, New York. 1983.
[49] Ito, Y. et al., *J. Org. Chem.*, **46**, 1043(1981).
[50] EP 220743(1987), Ungarelli, R., Baretta, M. A., Sogli, L. (Montedison S. p. A.).
[51] EP 226255(1987), Ungarelli, R., Baretta, M. A., Malacrida, A. (Montedison S. p. A.).
[52a] US 4532369(1985), Hartner, H..
[52b] US 4769505(1988), Lee, C., Bassett, D. R. (Union Carbide Corp.).
[53] Kramer, P., Sharma, A. K., Hennecke, E. E., Yasuda, H., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 475(1984).
[54] Surendran, G., Gazichi, M., Yasuda, H., James, W. J., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 1481(1987).
[55] Surendran, G., Gazichi, M., Yasuda, H., James, W. J., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 2089(1987).
[56] US 3288728(1966), Gorham, W. F. (Union Carbide Corp.).
[57] Errede, L. A., Hopwood, S. L., Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6507(1957).
[58] Errede, L. A., Hoyt, J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 436 (1960).
[59] Errede, L. A., Pearson, W. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 954(1961).
[60] Kaufman, M. H., Mark, H. F., Mesrobian, R. B., *J. Polym. Sci.*, **13**, 3(1954).
[61] Errede, L. A., Szwarc, M., *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **12**, 301(1958).
[62] US 3600216(1971), Stewart, D. D. (Union Carbide Corp.).
[63] DE 2737792(1978), Mahoney, D. M., Beach, W. F. (Union Carbide Corp.).
[64] US 4173664(1979), Cieloszyk, G. S. (Union Carbide Corp.).
[65] US 4176209(1979), Baker, T. E., Fix, G. L., Judge, J. S. (Raytheon Company).
[66] Baker, T. E., Bagadasarian, S. L. et al., *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 897(1977).
[67] Spivack, M. A., Ferrante, G., *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1592 (1969).
[68] US 3327184(1967), Valley, D. J. (Union Carbide Corp.).
[69] US 3319141(1967), Cariou, F. E., Loeb, W. E., Valley, D. J. (Union Carbide Corp.).
[70] Gorham, W. F., Niegisch, W. D., in Bikales, N. M. (ed.), "Encycl. of Polym. Sci. & Technol.", vol. 15, p. 112, Wiley-Interscience, New York. 1971.
[71] 肖意轩、钟溟、刘平生，化学通报，**5**, 48(1989)。
[72] Matsushita, T., Suzuki, A. et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, *Part* 1, **22**(1), 762(1983).
[73] 同[72], **22**(4), 760(1983).
[74] 同[72], *Part* 2, **24**(7), 504～506(1985).
[75] Loeb, W. E., Bak, M. et al., *IEEE Trans. Bio-Med. Eng.*, **BMF-24**(2), 121(1977).
[76] US 3389604(1968), Williams, G. B. (Buzzards Corp.).
[77] Tittman, F. R., Beach, W. F., *Synth. Biomed. Polym. Concepts Appl.*, 117(1980).
[78] Eskin, S. G., Armeniades, C. D. et al., *Biomed. Mat. Res.*, **10**(1), 113(1976).
[79] Miller, W. A., Spivack, M. A. et al., *Textile Res. J.*, **43**, 728(1973).
[80] Hahn, A. W., Yasuda, H. K. et al., *Biomed. Sci. Instrum.*, 17, 109(1981).
[81] Devanathen, D., Carr, R., *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, **BME-28**, 671(1980).
[82] Marto, P. J., Looney, D. J. et al., *Int. J. Heat Mass Transfer*, **29**(8), 1109(1986).
[83] Rashakee, C. R., Nowlin, T. E., *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1639(1981).
[84] Norris, W. R., *J. Org. Chem.*, **37**(1), 147(1972).
[85] 黄明焕，高松俊昭，雀部博之，高分子论文集，**45**(5), 417 (1988)。
[86] Humphrey, B. J., *Stud. Conserv.*, **29**(3), 117(1984).
[87] Humphrey, B. J., *J. Am. Inst. Conserv.*, **25**(6), 15(1986).
[88] Shakani, C. J., Wilson, W. K., *Am. Sci.*, **75**(3), 240 (1987).

erjiajijiaxian'an

二甲基甲酰胺 Dimethylformamide

见甲酸及其衍生物；脂肪族酰胺。

erjusuan

二聚酸　Dimer Acids

余鼎声　北京化工学院应用化学系

1. **概述**…… 911
2. **结构与性能**…… 911
2.1. 结构…… 911
2.2. 物理性质…… 912
2.3. 化学性质…… 913
2.3.1. 由羧基反应生成单元衍生物…… 913
2.3.2. 二聚酸的聚合反应…… 914
3. **制备方法**…… 914
3.1. 反应机理…… 914
3.2. 聚合工艺…… 915
3.2.1. 工艺概述…… 915
3.2.2. 间歇聚合法…… 915
3.2.3. 连续聚合法…… 915
3.2.4. 常压聚合…… 916
3.2.5. 能耗…… 916
4. **分析测试方法**…… 916
5. **毒性、贮运与安全**…… 916
5.1. 二聚酸及其有关产品的毒性…… 916
5.2. 在食品添加剂和食品包装上的规定…… 917
5.3. 可燃性…… 917
5.4. 贮存及运输的安全…… 917
6. **用途**…… 917
6.1. 合成非活性聚酰胺树脂…… 917
6.2. 合成活性聚酰胺树脂…… 918
6.3. 二聚酸及其衍生物的其它用途…… 918
参考文献…… 918
基本参考文献…… 919

1. 概　述

二聚酸[6178-89-4]，是指直链的不饱和脂肪酸或不饱和脂肪酸酯自身缩聚的二聚体。它是多种异构体的混合物，其中主要成分是二聚体、少量的三聚体或多聚体以及微量未反应的单体。

二聚酸的研究最早始于20年代[1]。随后美国在1948年以亚麻仁脂肪酸、大豆油脂肪酸为原料实现了二聚酸的工业化生产[2,3]。70年代二聚酸的生产盛极一时，目前仍保持着稳定上升的势头。如美国1974年产量为16kt以上，1977年产量为18kt，1979年上升至20kt。同期日本二聚酸的产量约为美国的三分之一。

世界二聚酸生产厂家主要集中在美国，有General Mills公司、Emery工业公司、Humko Sheffield化学公司、Arizona化学公司、Henkel公司、Union Camp公司等。日本的Daiichi General公司和西欧CVP、Unilever-Emery公司也有生产。

中国从1984年开始研制二聚酸，近几年来发展较快，目前已有近10家油化厂生产二聚酸，产品技术指标和产量逐年提高，应用领域不断扩大。但还存在产量低、品种少、质量不够稳定等问题，急待进一步提高。

工业上用于制备二聚酸的原料，几乎都是十八碳不饱和脂肪酸，如妥尔油脂肪酸、油酸、大豆油脂肪酸等。

由于原料来源广阔，化学反应性活泼，性能稳定性好，加上本身结构上的特性，使二聚酸成为一种极为有用的化工中间体。二聚酸及其衍生物可从制备聚酰胺树脂、涂料、润滑剂、燃料油添加剂、腐蚀抑制剂等多种重要的精细化工产品。

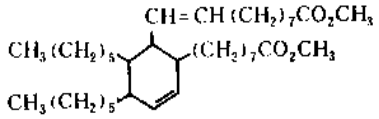
中国在70年代初即已生产精炼植物油脂副产品脂肪酸，产量较大，这为二聚酸的生产提供丰富的原料来源，随着二聚酸应用市场的扩大，二聚酸生产的发展前途是广阔的。

2. 结构与性能

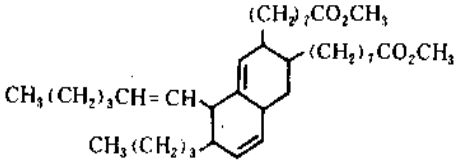
2.1. 结　构

由于不饱和脂肪酸的聚合是一个复杂的化学反应，

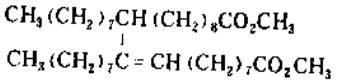
参加反应的不饱和脂肪酸分子，可以不同的方式互相结合，因此产生很多的异构体，如双键的顺、反几何异构体，分子“头头”或“头尾”相接造成的组分异构体，线型的或成环的结构异构体等等。图1为二聚酸甲酯三个主要的异构体，即单环异构体、双环异构体和无环异构体。



单环异构体
[26796-50-9,56636-20-5]



双环异构体
[32733-04-3]



无环异构体
[28923-98-0]

图1 二聚酸甲酯（C_{36}二元羧酸甲酯）的主要异构体

二聚酸的结构也因所用的原料不同，而造成很大的差异，表1列出了一些二聚酸原料和结构的关系。在生产中，可根据最终产品对二聚酸结构的要求，选择不同的原料。美国、日本等国主要以妥尔油脂肪酸作原料，在中国，则大多数用橡油、棉油和菜油脂肪酸作原料。用橡油脂肪酸合成的二聚酸，其不皂化物含量比较高，约3～5%；棉油脂肪酸略低些，约2～3%。以菜油脂肪酸为原料的二聚酸，由于异构体更多、分子量更大，故物理性质比较特殊[4]。中国油菜籽产量居世界首位，充分利用这一丰富的资源发展二聚酸的生产是具有很大经济意义的。

表1 不同原料制备的二聚酸结构

原料	二聚酸结构		
	无环异构体 %	单环异构体 %	多环异构体 %
油酸或反油酸	40	55	5
妥尔油脂肪酸	15	70	15
亚油酸	5	55	40

2.2. 物理性质

二聚酸的分子量较大（平均约560），在室温（25℃）下是液体，这主要由于存在的许多异构体使熔点下降造成的。它和各种溶剂的互溶性好，如可溶于丙酮、乙醇、乙醚以及脂肪族石脑油等溶剂中。二聚酸的热稳定性良好，它也能耐低温，在冬季也不固化。

二聚酸中二聚体和三聚体含量的高低可以衡量二聚

表2 二聚酸的性质①

性能规格	低二聚酸	中二聚酸	高二聚酸
二聚体，%	75	83	87
三聚体，%	23.5	15.5	13
单体，%	1.5	1.5	痕量
中和当量	285～297	285～295	284～295
酸值	189～197	190～197	190～198
皂化值	191～199	191～199	195～201
不皂化物，% ≯	1.0	1.0	0.5
Gardner 色泽 ≯	9	8	7
运动粘度（25℃），mm²/s	9000	8500	8000
相对密度			
d_{25}^{25}	0.96	0.95	0.95
d_{25}^{100}	0.91	0.91	0.91
折射率（25℃）	1.484	1.484	1.484
倾点，℃	−4	−4	−10

① Humko Sheffield 化学公司 Hystrene 系列产品。

表3 蒸馏二聚酸的性质①

性能规格	氢化二聚酸	未氢化二聚酸
二聚体，%	95	95
三聚体，%	4	4
单体，%	1	1
一元酸，% ≯	1.5	1.5
中和当量	289～298	283～289
酸值	188～194	194～198
皂化值	190～197	198～202
不皂化物，%	0.1	0.5
Gardner 色泽 ≯	1	5
碘值 ≯	20	
运动粘度(25℃)，mm²/s	7000～8000	7000～8000
相对密度		
d_{25}^{20}	0.98	0.95
d_{25}^{100}	0.90	0.91
折射率（25℃）	1.478	1.483
倾点，℃	−11	−8

① Humko Sheffield 化学公司 Hystrene 系列产品。

酸品质的优劣及作为品种分类的依据。如美国把二聚体含量为87%、83%、75%的二聚酸分别定为高、中、低三档二聚酸。这些产品一般称为初蒸或单蒸二聚酸，如将初蒸二聚酸再次蒸馏就得蒸馏二聚酸（或称双蒸二聚酸），其二聚体含量可达95%以上。如果将二聚酸再行氢化，又可得到颜色很淡、抗氧化性能极好的氢化二聚酸。蒸馏二聚酸和氢化二聚酸大多用于某些需要特殊性能的场合。市售产品以单蒸二聚酸为主。品种不同的二聚酸，其性能也不同，同一品种也因所用原料不同而有性质的差异。表2～4列出的是用妥尔油脂肪酸制备的各种不同品种二聚酸的性质。

表4　三聚酸性质①

性能规格	指标
二聚体，%	40
三聚体，%	60
一元酸，% ≯	1.0
中和当量	295～308
酸值	182～190
皂化值	190～198
不皂化物，%	1.0
Gardner 色泽 ≯	深
运动粘度（25℃），mm^2/s	40,000
相对密度 d_{25}^{25}	8.0

① Humko Sheffield 化学公司 Hystrene 546。

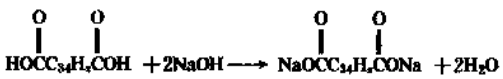
2.3. 化学性质[5]

二聚酸是一多官能团的化合物，因此能进行许多化学反应，这些化学反应基本上可以分为三类：一类是羧基反应，二聚酸是三十六碳的二羧酸，故能进行羧酸的典型反应，生成一元的或多元的衍生物特别是聚合物，这是二聚酸最重要的工业衍生物；第二类为支链或环上的不饱和键的反应，这些不饱和键可以和卤素加成，也可以磺化、酰氯化、臭氧裂解、环氧化和氢化还原。这里除了氢化反应外，其它反应则在工业上无多大意义；第三类反应为α碳原子的反应，包括溴化和磺化反应，此类反应的实用价值不大。

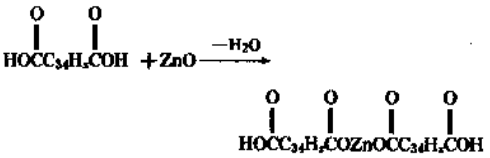
上述几类反应，当属羧基反应最为重要，下面着重介绍这方面的内容：

2.3.1. 由羧基反应生成单元衍生物

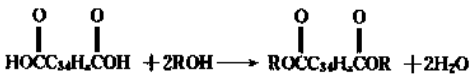
（1）皂化　二聚酸能与氢氧化钠、氢氧化钾等反应生成水溶性的皂：



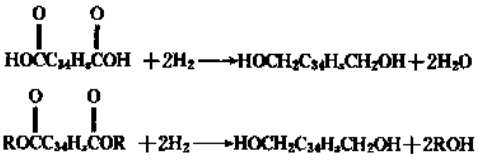
它也容易与碱土金属，如铅、钙、锌等的氧化物反应生成溶于水的金属盐。例如，与氧化锌反应脱水后成为四聚体的盐：



（2）酯化　二聚酸与许多醇类都容易反应生成酯，如甲醇、乙醇、异丙醇、长链脂肪醇和支链醇等。一般地说，二聚酸的酯不是粘稠的液体，可溶于各种溶剂和某些烃类润滑油中。二聚酸低分子量的酯常用于制取二聚酸的其它衍生物或用于成分分析：

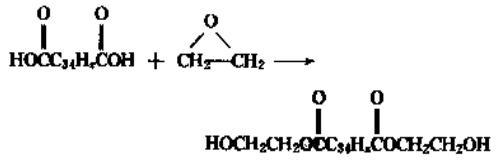


（3）还原　二聚酸或其甲酯在铬酸铜催化剂作用下，经高压氢化都能还原成相应的二聚醇：

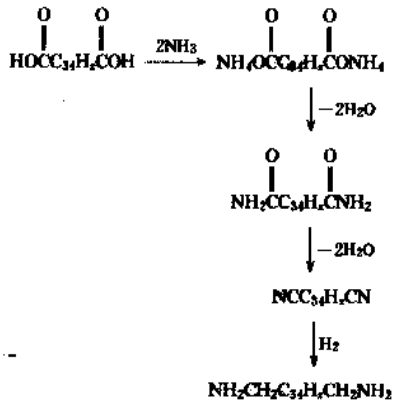


在还原的同时，分子内的双键也被加氢饱和而成为饱和脂肪醇。二聚醇是粘性液体，与有机溶剂互溶，与水形成乳液，还能进行脂肪醇的反应。

（4）环氧化　二聚酸与环氧乙烷或其它环氧化合物生成烷氧基衍生物：

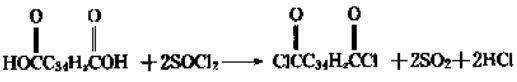


（5）生成含氮衍生物　二聚酸能与氨和单官能团的胺反应生成盐、酰胺、胺和腈：



其中的二聚腈是制备多种胺类的重要中间体。

(6) 酰氯化　二聚酸与亚硫酰氯作用后，生成二聚酸酰氯，它和其它高分子量酰氯一样，不溶于水，主要用作制备其它衍生物的中间体：

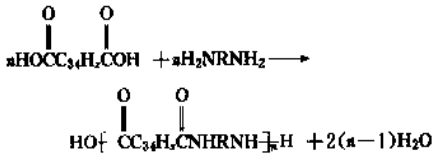


2.3.2. 二聚酸的聚合反应

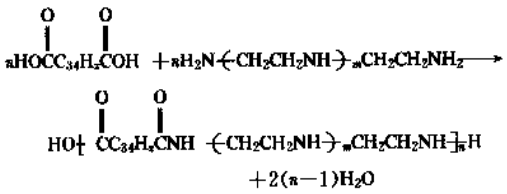
二聚酸是双官能团（羧基）化合物，因此与其它多官能团化合物很容易进行缩聚反应生成聚合物。由其制成的聚合物往往是低熔点的固体或液体，具有烃类的性质。这些聚合物是二聚酸最重要的工业衍生物，特别是聚酰胺树脂和聚酯树脂。

(1) 聚酰胺树脂　二聚酸或其甲酯与多元胺进行缩聚反应可以生成聚酰胺树脂。这类树脂可分为活性型和非活性型两种。非活性型聚酰胺是二聚酸和等摩尔量的二胺缩聚的产物，如果二胺用量较多或使用多胺类，如二亚甲基三胺等多元胺，则得到含有活性仲氨基的聚酰胺树脂。这两类聚酰胺树脂各有其重要的工业应用。

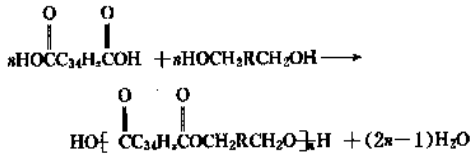
二聚酸与二元胺缩聚生成非活性聚酰胺：



二聚酸与多元胺缩聚反应生成活性聚酰胺：



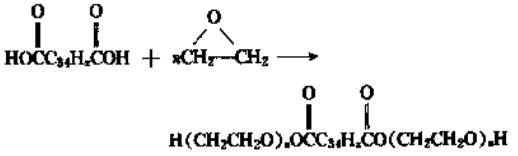
(2) 聚酯树脂　二聚酸与乙二醇及各种多元醇很容易进行反应，生成聚酯树脂：



这些聚酯多为粘稠性物质。二聚酸还可以和其它二元酸混合，再与多元醇生成聚酯。混合聚酯的性质介于单一二元酸或二聚酸生成的聚酯之间。这对于合成各种不同性质的聚酯提供了有利条件。

(3) 聚合的含氮衍生物　二聚酸可以合成许多非聚酰胺型的聚合的含氮衍生物。关键的中间物是二聚腈，由二聚酸的铵盐脱水而得。二聚腈可转换成其它衍生物，并能进一步聚合成其它的含氮衍生物，这些含氮衍生物，大大增加了二聚酸反应的种类。

(4) 其它聚合物　二聚酸可以和环氧乙烷聚合生成聚醚型的化合物，它是一种对油和水溶解性不同的表面活性物质：



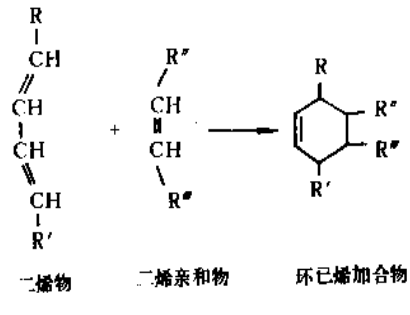
3. 制备方法

有关二聚酸的制备工艺，各国曾有大量的专利及研究工作发表，但是通常实验室方法介绍比较详细，中试规模的报道较少，生产性的工艺报道则更少见。

二聚酸的制取研究，最早始于20年代。1918年Craven[1]发表了用蒸汽加热不饱和脂肪酸皂来制取二聚酸的专利。不久，美国农业部北部地区研究所成立了二聚酸研究中心，使研究工作得以迅速开展。工业上比较成熟的方法仍是高温加压的催化聚合，常压聚合仍处在研究阶段。

3.1. 反应机理

二聚酸是将不饱和脂肪酸在催化剂的作用下加热二聚得到的。二聚的反应机理，目前比较一致的看法是在共轭和非共轭不饱和脂肪酸之间发生Diels-Alder加成反应的理论。如以妥尔油脂肪酸为原料，其中的亚油酸受热后，双键发生共轭化，而油酸在催化剂的作用下脱氢成为二烯酸，受热后双键也产生共轭化，这二种共轭化的二烯酸成为Diels-Alder反应中的二烯物，而非共轭的亚油酸与未脱氢的油酸则成为反应中的二烯亲和物，两者在1,4位上加成生成环己烯二羧酸的各种不同取代物：



当然，二个脱氢的油酸通过自由基反应也可合成链状的

二聚酸，但在以油酸和亚油酸为主的原料中，大多是经过 Diels-Alder 反应聚合而成的[6]。

3.2. 聚合工艺

3.2.1. 工艺概述

二聚酸制备的工业化报道始于 1948 年，美国 Emery 公司首先使用亚麻仁油脂肪酸以水蒸气热聚合方法制备了二聚酸[2]。以后又在 1957 年推出酸性白土(蒙脱土)的催化工艺[8,9]。由于聚合原料多含共轭双烯，在高温以及氧存在下易发生氧化聚合，产生网状结构。所以，初始聚合采用温度多为 250～300℃。后来发现，少量水能阻止不饱和脂肪酸的去水和脱羧，因而可以提高二聚酸的收率，于是采用在反应物中加入定量水的方法。研究工作中又发现，不饱和脂肪酸在酸性介质中比在碱性介质中易在 α 位上脱羧。所以，将酸性白土催化剂改用在白土中加碱（如 LiOH）的方法。表 5 汇总了在众多二聚酸生产工艺的专利中一些典型的制备方法，表中的实例按发表年份的先后排列，实际上也就反映了工业生产工艺的演变过程。

如前所述，不饱和脂肪酸聚合的最终产物是一个混合物，尤其用工业级原料，就更使其反应复杂化。这就造成不饱和脂肪酸聚合产生二聚体收率低的主要原因。

加压聚合生产二聚酸有间歇法和连续法两种，加压法的主要特点是催化剂用量少，产品中二聚体含量高，但对反应设备要求高。

3.2.2. 间歇聚合法

国际上二聚酸的间歇聚合法已形成标准的工艺条件：即以妥尔油脂肪酸或脱水蓖麻油为原料，酸性白土为催化剂，加入量为 4%，聚合温度 220～260℃，加压聚合反应时间为 6～8h，压力 0.588～0.784MPa（6～8kgf/cm²）。带电磁搅拌的高压聚合釜在加料前必须用氮气置换。聚合反应结束后停止加热，冷却并加酸进行脱色，过滤所得滤液用水流泵和真空泵进行真空初蒸，除去轻馏分，再用薄膜蒸发器蒸出二聚酸。

在间歇法生产中，还有二步聚合法[18,19]，即将第一次聚合后得到的二聚酸，加入到新的原料中重新聚合。实践证明，这样可以提高二聚酸与三聚酸的比例，收率 56%左右。此法的优点是重馏分重复利用，但设备利用率较低。

3.2.3. 连续聚合法

Heynen 等[5]曾发表了关于用连续聚合法制备二聚

表 5　典型的二聚酸制造工艺

聚合方法	原料	反应温度 ℃	反应时间 h	反应压力 MPa (kgf/cm²)	收率 %	参考文献
用水蒸气热聚合	亚麻仁油脂肪酸	350	7.5	2.94 (30)	60.7	[2]
酸性白土（蒙脱土）和水（反应例：酸性白土 3%，水 2%）	妥尔油脂肪酸	260	2		36	[7, 8]
酸性白土、水、碱土金属的氢氧化物(反应例：酸性白土 4%，水 1%，$Ca(OH)_2$ 0.02%)	妥尔油脂肪酸	240	4	0.88 (9)	60	[9]
酸性白土及有机过氧化物（反应例：加入过氧化苯甲酰）	蓖麻仁油脂肪酸	340	3	2.06 (21)	90	[10]
pH5.7，含水 10～17%的粘土催化剂，(反应例：加入含水 14%的粘土催化剂 10%)	妥尔油脂肪酸	230	5	0.59～0.79 (6～8)	60	[1]
锂盐和粘土催化剂（反应例：1mol 氯化锂/kg 粘土，加入量 25%）	妥尔油脂肪酸	200	4		62.6	[12]
合成的锂-镁硅酸盐（反应例：加入量 15%）	妥尔油脂肪酸	215	4	0.098～0.29 (1～3)	59	[13]
锂化物和粘土催化剂（反应例：碳酸锂，1mol/kg 粘土，加入量 10%）	妥尔油脂肪酸	250	5	0.88 (9)	66.4	[14]
无水醋酸稳定的粘土及锂化物催化剂（反应例：1mol 醋酸锂/kg 粘土，加入量 25%）	妥尔油脂肪酸	230	5	0.196～0.39 (2～4)	70.2	[15]
Alabama 中性粘土（组分特定）催化剂（反应例：粘土 4%，水 2%）	妥尔油脂肪酸	240～250	4		60.4	[16]
离子交换树脂（苯酚甲醛型）（反应例：树脂加入量 15%）	大豆油脂肪酸	165	5		51	[17]

酸的工艺，该法应用颗粒直径0.21～0.42mm的酸性白土为催化剂，装于固定床反应器中。用氮气吹扫系统，将带有一定量水（含水1.2%）的工业油酸，在超声波混合器中混合后，经预热器进入反应系统。反应温度为220℃，反应压力0.98MPa（10kgf/cm²），原料流速为60g/h，二聚酸的平均收率为46.8%。

连续聚合最大优点是反应产物不需降温过滤。与间歇聚合相比，二聚酸收率无明显降低，它们共同的缺点是催化剂不能再生。

3.2.4. 常压聚合

常压聚合便于操作，对设备要求不高，但是转化率比较低，常在10～20%左右。该工艺目前还处于研究阶段，文献报道的常压聚合有光照聚合[20]、1-巯基-2-萘酚催化聚合[21]、甲醇蒸气排氧聚合[4]、辉光放电聚合[22]、离子交换树脂催化聚合[17]等。

中国上海粮食科学研究所曾对二聚酸的常压聚合方法进行深入的研究，采用主辅两种催化剂并用的手段，同时运用其它具体措施强化聚合条件，成功地使成品二聚酸中二聚体含量提高到83%左右，达到中档产品的水平[6]。采用的具体工艺有二种[4]：①脂肪酸甲酯法。系以米糠油脂肪酸甲酯为原料，微晶高岭土为催化剂的甲醇排氧聚合工艺。催化剂用量15～20%，聚合温度200～210℃，反应时间2h左右，聚合反应液除去催化剂后，在残压为13.33～66.66Pa（0.1～0.5mmHg）下蒸馏，蒸馏残液即为二聚酸甲酯。这一工艺的优点是设备简单、操作方便、产品得率及质量理想，适宜于中小型油化厂生产。缺点是催化剂用量较大，甲醇纯度要求高。②脂肪酸直接聚合工艺。系以棉油酸和糠油酸为原料，采用主辅两种催化剂，在充氮的情况下进行聚合。催化剂用量约20%，聚合温度在230℃以下，聚合时间5h，反应完成后经脱色、过滤、蒸馏即得成品。这个工艺的优点是设备简单、收率高、质量稳定；缺点是脂肪酸在高温下易发生氧化脱羧反应，导致聚合物皂化值下降、色泽加深，另外催化剂的用量也较多。

3.2.5. 能　耗

二聚酸的生产能耗极大。在标准的操作工艺下，生产每kg粗二聚酸，平均需要耗能18.6MJ(17600Btu)，相当于0.67kg煤或0.33kg天然气或燃料油燃烧产生的能量。据估计，这些能量中10%是电能，消耗于泵、搅拌器等设备运转，其它90%是热能，用于聚合过程及生产中需要的各种不同压力的蒸汽。上述数值不包括原料、产品在贮运、处理过程中所需要的能量在内。

4. 分析测试方法

二聚酸的主要物理性质的测定，可以按ASTM以及美国油料化学师学会（AOCS）提供的标准方法进行，见表6。

表6　二聚酸性能的标准测试方法

性　能	标准测试方法
酸值	AOCS Te 1a－64
皂化值	AOCS Tl 1a－64
不皂化物，%	AOCS Tk 1a－64
相对密度	AOCS To 1a－64
闪点和着火点	ASTM D92－72
Gardner色泽	ASTM D1544－63T
运动粘度	ASTM D445－65
倾点	ASTM D97－66

关于二聚酸中单体酸、二聚酸和三聚酸的定量分析，目前尚未有一个标准的直接测定的方法。甲酯的尿素加成法最先被用来测定蒸馏二聚酸中的单体酸[23]。但此法比较费时，而且精度不高，曾提出用微升华过程来改进此法，以确定聚合物成分，但是蒸馏时，单体酯去除不完全或二聚酸的损失，都会造成误差[24]。

薄层色谱法和纸色谱法虽然可以确定二聚酸甲酯的量，但也是精度不高，难以做到再一次定量[25,26]。

微分子蒸馏技术[27]，各种柱色谱，如液相色谱[28]、气相色谱[29]、凝胶渗透色谱[30]等均可用于分析二聚酸的成分。其中高效液相色谱法比较快速灵敏。美国Union Camp公司在1986年研制出一种以高效液相色谱-火焰离子检测器测定二聚酸的新方法[4]。此法不需附加其它条件，每个试样的测定仅需25min，而且绝对精度可达到0.5%（面积）以下，完全适合于二聚酸的中间产品和成品的定量分析。

5. 毒性、贮运与安全

5.1. 二聚酸及其有关产品的毒性

二聚酸、蒸馏二聚酸、三聚酸和单体酸的口服毒性

表7　二聚酸及有关产品的毒性数据

试　样	经口半致死量 LD_{50} g/kg	初始刺激指数	对眼的刺激
三聚酸	>10	0	非常轻微红疹（在6个兔子中）
蒸馏二聚酸	>21.5	0.50	非常轻微红疹（在4个兔子中）
单体酸	>21.5	1.0	非常轻微红疹（在4个兔子中）
二聚酸	>21.5	0.75	非常轻微红疹（在3个兔子中）

以及对皮肤和眼睛的刺激性能的评价是按美国联邦法规汇编(CFR)所规定的方法测定的[31]。测定结果如表7所示。按照CFR的规定，二聚酸、三聚酸、蒸馏二聚酸、单体酸实际上是无毒物质，对皮肤、眼睛也基本上无刺激。

5.2. 在食品添加剂和食品包装上的规定

按照美国联邦法令，二聚酸不允许直接用于与食品接触的场合，但允许间接地与食品接触，也即可以用于与食品接触的包装材料中。例如，二聚酸可以作为涂敷玻璃纸的聚酰胺树脂的成分之一；可以作为聚酰胺、聚酯、环氧树脂的成分之一，用于涂敷塑料膜、纸和纸板；二聚酸或三聚酸可以作为脱泡剂或其它助剂用于与食品接触的树脂之中等等。

5.3. 可燃性

二聚酸及其有关产品的直接氧化试验表明（见表8），它们是不易燃的，是一种不易着火材料。

表8　二聚酸及其有关产品的闪点和着火点

产品	闪点，℃		着火点，℃
	开杯	闭杯	开杯
单体酸	193	154	216
二聚酸	279	246	318
三聚酸	329	299	352

5.4. 贮存及运输的安全

因为二聚酸、三聚酸和单体酸都是不饱和的物质，因而对氧和热的作用比较敏感，也能腐蚀金属。所以为了不使产品变色、设备受蚀，有必要指出其贮运中应注意的问题。

二聚酸贮槽的材料推荐用美国标准304型不锈钢(相当于0Cr19Ni9)。而加热盘管、搅拌器则最好用316型不锈钢(相当于0Cr17Ni12Mo2)。二聚酸的贮槽应充惰性气体保护。

运送二聚酸物料离心泵的材质要用316型不锈钢。如果液体物料的温度维持在107℃以下，则管道、阀门、装配件等可用304型不锈钢制成。

运送二聚酸及有关产品时，推荐的温度范围列于表9。表10则为在该温度范围内时，物料的相对密度及运动粘度。

二聚酸产品运送时的温度不应超过82℃。因为在高温下，即使有惰性气体保护，也会加速产品的脱色反应。贮槽的加热循环系统应与搅拌器联动起来，这样在加热时，就不致于使加热盘管附近的物料因停留时间长而变色。

表9　运送二聚酸物料时的温度范围

物料	温度范围，℃
单体酸	46～49
二聚酸	54～77（71最佳）
三聚酸	77～82

表10　二聚酸在运送温度下的相对密度和运动粘度

物料	温度 ℃	相对密度 d_{25}	运动粘度 mm^2/s
单体酸	49	0.890	23
二聚酸	71	0.923	305
三聚酸	80	0.926	669

二聚酸物料运输时可用不锈钢或衬环氧树脂的槽车，料槽在装料前应用二氧化碳清洗，装料后再充氮气保护。运输时也可用衬环氧树脂的带塞桶。二聚酸及其副产物在装运时应尽量减少铁、铜等金属及其盐类的污染，因为这些杂质能大大加速产品的脱色反应。

6. 用途

二聚酸是一种分子量较高的不饱和羧酸。因其分子结构上的特性，加之本身的物理、化学性质，使它成为极为有用的化工中间体和精细化工产品，其中最重要的是合成聚酰胺树脂和聚酯树脂。

6.1. 合成非活性聚酰胺树脂

通常将由二聚酸制成的聚酰胺称为非尼龙型聚酰胺树脂，其特点是低结晶性，软化点低，有粘着性和疏水性，转变温度的范围也比较低，而由C_6到C_{12}二元羧酸制备的尼龙树脂则有着高结晶性和高的熔融温度。因而非尼龙聚酰胺有其特有的应用市场。

二聚酸聚酰胺树脂中，又以非活性聚酰胺的应用量最大。这些树脂在常温下是固体，具有热塑性和极好的粘结性。改变原料二聚酸的类型、二胺的类型及反应比，可以得到性质范围很宽的各种聚酰胺树脂。

美国1976年非活性聚酰胺树脂的产量为9kt，约需二聚酸原料7.3kt，占整个二聚酸产量的42%。

非活性聚酰胺树脂约一半左右是用于制备热熔胶，虽然二聚酸型聚酰胺型热熔胶在整个热熔胶产量中所占比重较小，但由于它粘接力强、高温性能高，在制鞋等某些应用场合，还是不可缺少的。中国目前也有此类热熔胶商品，如HA-1型胶，软化点110±5℃，用于皮革

折边粘接，扬声器音圈线与纸盆粘接等；HA-3型胶，软化点180±10℃，专用于皮鞋棚楦。

非活性聚酰胺树脂的第二大应用是生产柔性印刷油墨。非活性聚酰胺树脂在涂料方面的最重要应用是赋于涂料的触变性。典型的涂料树脂，如醇酸树脂、改性醇酸树脂、天然或合成的酯油、天然植物油等，都可以在加入二聚酸聚酰胺树脂后成为触变性涂料。

6.2. 合成活性聚酰胺树脂

活性聚酰胺树脂，在性质上和固态的非活性聚酰胺树脂相似，但它在常温下是液体，和醇类的相容性极好。因为分子中含有反应性的仲胺基，能与多种官能团键合。在工业应用中，主要是将其与环氧树脂或酚醛树脂反应，即用作这些树脂的固化剂，制备表面涂料、胶粘剂、密封剂、灌装材料。

表11为美国在1976年的活性聚酰胺树脂的消耗情况。生产树脂所需的二聚酸原料约5.4kt，占美国1976年二聚酸总销量的32%。

表11　美国1976年活性聚酰胺树脂的消耗情况，t

用　途	树　脂	原料二聚酸
表面涂料	4500	3600
胶粘剂	1350	900
密封和灌装材料	450	＜450
其　它	900	＜900
总　计	7200	平均5400

6.3. 二聚酸及其衍生物的其它用途

二聚酸可以作为聚酯、聚氨酯等树脂的改性剂。用二聚酸替代一部分无水邻苯二甲酸制取的邻苯二甲酸系聚酯树脂，可以提高其柔软性、耐冲击性和耐水性；用二聚酸替代酯化环氧涂料中的一部分不饱和酸，则涂料的干燥性、化学稳定性、耐热水性和耐紫外线变色性能都大大增加。聚酯型聚氨酯中的聚酯用二聚酸代之，则可以得到柔软性、耐冲击性和耐水性优异的聚氨酯涂料。

二聚酸不溶于水，但在石油类产品中却很易溶解。作为汽油、润滑油、燃料油、油脂等的添加剂，可以提高油品的耐蚀性、耐磨耗性、粘度和粘度指数。特别是二聚酸丁酯，它和一般的二元酸酯系润滑油不同，在加热时粘度不会下降，因而可以作为添加剂加入润滑油中，制备粘度稳定的润滑油。

二聚酸及其酯类本身可以用作金属加工时的润滑剂。例如，二聚酸二硬脂醇酯，可以作轧钢切割时的润滑剂，在170℃时仍然保持稳定而不分解。用二聚酸制成水溶性的润滑剂用于金属冷轧时，可以防止表面热刮伤[5]。虽然这一类润滑剂价格较高，但由于它们的粘度高，抗氧化性、耐热性优良等一些其它润滑剂没有的优点，在一些专门的润滑领域内，仍是不可缺少的。

二聚酸除有极性基外还带有长链节的烃基，涂覆于金属表面可以形成一层疏水膜，有着耐蚀的效果，是一种优良的金属缓蚀剂。二聚酸还是石油钻井设备的井下缓蚀剂的主要成分，在美国，这方面消耗的二聚酸每年有2kt之多。

二聚酸及其衍生物的其它用途还很多，如可作焊接助熔剂、涂料防脱落剂、含有金属染料的匀染剂和分散剂、防静电剂、表面活性剂、防腐剂、乳化剂等。同时也是许多有机合成产品，如二腈类、二胺类、二异氰酸酯类等的重要中间体。

参考文献

[1] GB 121777(1918),Craven,J.

[2] US 2483761(1949),Goebel,C. G. (Emery Industries, Inc.).

[3] US 2664429(1953),Goebel,C. G. (Emery Industries, Inc.).

[4] 徐步青,中国油脂,(2),42(1990)。

[5] 橋本哲太郎,鈴木修,日化協月報,30 (3),15(1977).

[6] 费菲、张衡,油脂,(4),8(1987)。

[7] US 2793219(1957),Barrett,F. O.,Goebel, C. G.,Peters,R. M. (Emery Industries,Inc.).

[8] US 2793220(1957),Barrett,F. O.,Goebel, C. G.,Peters,R. M. (Emery Industries,Inc.).

[9] US 2955121(1960),Myers,L. D.,Goebel,C. G.,Barrett, F. O. (Emery Industries,Inc.).

[10] IN 70174(1961),Chander,S.,Bhathagar,R. K.,(Council of Scientific and Industrial Research).

[11] US 3157681(1964),Fischer,E. M. (General Mills,Inc.).

[12] 特許公報　昭40-8427(1965),Miller,S. E. (General Mills Inc.).

[13] 特許公報　昭41-980(1966),Wheeler,D. H.,Miler, S. E. (General Mills Inc.).

[14] 特許公報　昭42-7477(1967),Miller,S. E. (General Mils, Inc.).

[15] US 3412039(1968),Miller,S. E. (General Mils, Inc.).

[16] US 3732263(1973),Berman,L. U. (Kraftco Corp.).

[17] 公開特許公報　昭49-74205(1974),Gingel,H. (Henkel).

[18] US 3110784(1963),Goebel,C. G. (Emery Industries, Inc.).

[19] US 3632822(1972),Conroy,N. H. (Arizona Chemical Co.).

[20] 鈴木修,橋本哲太郎,油化学,20,143(1971).

[21] US 3925342(1975), Scharrer, R. P. F. (Arizona Chemical Co.).

[22] US 3533932(1970), Coffman, J. A., Browne, W. R. (General Electric Co.).

[23] Firestone, D., Nesheim, S., Horwitz, W., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **38**, 253(1961).

[24] Huang, A., Firestone, D., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **52**, 958(1969).

[25] Billek, G. Heisz, O., *Fette Seifen Anstrichm*, **71**, 189(1969).

[26] Firestone, D., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **40**, 247(1963).

[27] Paschke, R. F., Kerns, J. R., Wheeler, D. H., *J. Am. Oil Chem, Soc.*, **31**, 5(1954).

[28] Frankel, E. N. et al., *J. Org. Chem.*, **26**, 4663(1961).

[29] Paylor, R. A. L, Feinland, R., Conroy, N. H., *Anal. Chem.*, **40**, 1358(1968).

[30] Chang, T. L., *Anal. Chem.*, **40**, , 989(1968).

[31] "Regulations for the Enforcement of the Federal Hazardous Substances Act", Title16, Code of Federal Regulations, 1500.40, 1500.41, 1500.42.

基本参考文献

1. Leonard, E. C., "The Dimer Acids", Humko Sheffield Chemical, Memphis, Tenn., 1975.

erliuhuatan

二硫化碳　Carbon Disulfide

周之江　纺织工业部化纤司
王起超　成都化学纤维厂

1. **物理性质**…… 921
2. **化学性质**…… 922
2.1. 与单质反应…… 922
2.2. 与无机化合物反应…… 923
2.3. 与有机化合物反应…… 923
3. **生产方法**…… 925
3.1. 木炭法…… 925
3.2. 甲烷法…… 926
3.3. 其它方法…… 927
4. **规格和分析方法**…… 927
5. **经济概况**…… 927
6. **毒性和安全**…… 928
6.1. 毒性…… 928
6.2. 安全…… 928
7. **贮存和运输**…… 928
8. **用途**…… 929
8.1. 化工原料…… 929
8.1.1. 橡胶硫化促进剂…… 929
8.1.2. 浮选剂…… 929
8.1.3. 农药…… 930
8.1.4. 四氯化碳…… 930
8.1.5. 硫氰酸盐…… 930
8.2. 制造化学纤维和玻璃纸…… 930
8.3. 溶剂及萃取剂…… 930
8.4. 其它…… 930
参考文献…… 930

二硫化碳 [75-15-0]，CS_2，分子量 76.13，是一种重要的化工原料，在人造纤维、玻璃纸、化工、农药、橡胶、冶金、炼油等工业部门广泛应用。

1796 年，K. W. Lampadius 在加热硫铁矿与木炭时，发现了二硫化碳。1839 年 Schrötter 在反应瓶内加热木炭和硫获得二硫化碳，实现了工业生产[1]。在 20 世纪 50 年代前，世界上都采用木炭和硫为原料生产二硫化碳（简称木炭法）。而后逐渐被天然气或烃与硫为原料所代替（简称甲烷法）[2]。1984 年，全世界二硫化碳生产量为 1.10Mt，其中 75%用于再生纤维素制品，剩余量供制备四氯化碳、橡胶促进剂、冶金选矿浮选剂、农药、杀虫剂及有机溶剂等[3]。

中国在 1949 年就以木炭法生产二硫化碳。1958 年从民主德国引进粘胶人造丝装置时，同时引进了一套年产 6000t 的木炭法生产二硫化碳装置。20 世纪 60 年代又自行设计了规模为 6000t 的木炭法生产二硫化碳装置，并相继在南京等地建成投产。中国从 50 年代末 60 年代初开始进行以天然气、炼厂气或油田气与硫为原料的催化法生产二硫化碳的试验研究，都因床层结焦堵塞或高温硫化腐蚀严重等原因而停止。70 年代初在成都开始进行以天然气与硫为原料的非催化法生产二硫化碳的试验研究工作。经过多年的研究和攻关，实现了年产 1500t 的生产装置，并于 1985 年投入了生产[4]；近年已建成了年产 3000t 的生产装置。

1. 物理性质

纯二硫化碳是无色透明的液体，带有芳香味，微溶于水，是有机物的良好溶剂。

粗品二硫化碳含有微量硫及硫化氢等杂质，呈浅黄色，并带有恶臭味。

二硫化碳易挥发，挥发度是乙醚的 1.6 倍；易燃，自燃温度为 100℃，闪点为－30℃；有毒，对生物有害。表 1 列出了二硫化碳的物理性质[5]。

二硫化碳在 5.5GPa（5.4×10^4atm），175℃的温度下，为黑色固体[7]。

二硫化碳可与水互溶，其溶解度如表 2。二硫化碳

表1 二硫化碳的物理性质

性质	数据
冰点，℃	−111.6
沸点（101.3kPa），℃	46.23
密度，kg/m³	
液体（25℃）	1260
气体（46.25℃）	2.97
饱和气体（20℃）	8.07
临界状态	
温度，℃	273
压力，kPa	7600
表面张力，mN/m	
20℃	32.3
CS_2-H_2O体系	48.2
折射率	
15℃	1.6319
20℃	1.62546
电导率（18℃），S/cm	78×10^{-19}
介电常数（20℃）	2.63
摩尔燃烧热（25℃），kJ/mol	1032
摩尔生成热（气体，25℃，101.3kPa），kJ/mol	117.1
摩尔蒸发热（25℃），kJ/mol	27.41
摩尔熔化热，kJ/mol	4.390
摩尔热容，J/(mol·K)	
液体（25℃）	76.45
气体（25℃，101.3kPa）	46.2
摩尔熵，J/(mol·K)	
液体（25℃，101.3kPa）	210.00
气体（25℃，101.3kPa）	273.83
摩尔生成自由能（气体25℃，101.3kPa），kJ/mol	66.9
热导率，W/(m·K)	
液体（25℃，101.3kPa）	0.162
气体（25℃，101.3kPa）	0.0078
粘度，mPa·s	
液体（25℃，101.3kPa）	0.36
气体（25℃，101.3kPa）	0.0098
扩散系数，cm^2/s	
气体（0℃，101.3kPa）	
自身扩散	0.0472
空气中扩散	0.0892
CO_2中扩散	0.063
液体（自身扩散，25℃，101.3kPa）	1.1×10^{-5}
蒸气压力，kPa	
−10℃	10.48
0℃	16.95
10℃	26.41
20℃	39.76
30℃	58.03
46.23	101.3

表2 二硫化碳-水互溶性[6]

温度 ℃	二硫化碳在水中 g/100g	水在二硫化碳中 g/100g
0	0.242	
10	0.230	0.0086
20	0.210	0.012
30	0.185	0.017
40	0.111	0.022

可溶于常用的有机溶剂中，并能完全与许多液体碳氢化合物、氯化碳氢化合物及酒精溶和。硫可溶于二硫化碳中，其溶解量大小与温度有关，当温度在0～40℃时，其溶解量为17～47%（重量）。液态硫中溶解二硫化碳的饱和量与二硫化碳的分压及温度有关，当二硫化碳分压在101kPa（1atm）、94℃时，其饱和量为8%（重量），158℃时，为2.2%（重量）[8]。

二硫化碳的一些其它常用数据如：汽液相平衡及红外、紫外光谱透射率等，在有关书籍及资料中都有详细报道[9,10]。

2. 化学性质

2.1. 与单质反应

CS_2在酸性水溶液中进行氯化，得到全氯甲基硫醇CCl_3SH。将3.3kg CS_2放入反应器内的酸性水溶液中（酸性水溶液的组成是：HCl 15kg，H_2SO_4 1kg，H_2O 30kg），使外装冷却器的冷却温度保持在9～24℃，通入氯气为3.5kg/h，得到全氯甲基硫醇的收率为98%，转化率为100%[11]。

CS_2与氯在12%的盐酸溶液中反应得三氯甲次磺酰氯；在以铁作催化剂时，CS_2可与氯迅速反应生成四氯化碳[12]。其反应式是：

$$CS_2+5Cl_2+4H_2O\longrightarrow ClSCCl_3+H_2SO_4+6HCl$$
$$CS_2+3Cl_2\longrightarrow CCl_4+S_2Cl_2$$

在不同条件下氢化CS_2，可获得不同化合物[13]，CS_2在高温时氢化可产生下列反应：

$$CS_2+2H_2\longrightarrow 2H_2S+C$$
$$CS_2+4H_2\longrightarrow 2H_2S+CH_4$$

在180℃时，以镍作催化剂氢化CS_2，可获得甲基二硫醇：

$$CS_2+2H_2\longrightarrow CH_2(SH)_2$$

在250℃时，以钴为催化剂氢化CS_2，可获得甲硫醇：

$$CS_2+3H_2\longrightarrow CH_3SH+H_2S$$

CS_2 与溴作用生成四溴化碳；在碘存在时，CS_2 与氯反应可生成氯化硫酰三氯甲烷 CCl_3SCl，经氯化亚锡或锡与盐酸还原，可获得二氯硫化碳 $CSCl_2$[14]。

含有空气的 CS_2，通过紫外线（波长 185～225nm）放射处理后，则生成无害的 CO_2 和硫[15]。

2.2. 与无机化合物反应

CS_2 与氢氧化钾溶液作用，可生成三硫代碳酸盐[14]：

$$3CS_2+6KOH\longrightarrow 2K_2CS_3+K_2CO_3+3H_2O$$

CS_2 与氯化硫反应，生成四氯化碳[14]：

$$CS_2+2S_2Cl_2\longrightarrow CCl_4+6S$$

CS_2 与浓氨水煮沸时，可获得硫氰酸铵，以氧化铝作催化剂可加速反应，当温度高于 160℃时，可生成硫脲[13]；CS_2 与氨的酒精溶液作用，可生成二硫代氨基甲酸铵[14]。反应式为：

$$CS_2+2NH_3\longrightarrow NH_4SCN+H_2S$$
$$CS_2+2NH_3\longrightarrow H_2NCSNH_2+H_2S$$
$$CS_2+2NH_3\longrightarrow NH_2C(S)SNH_4$$

CS_2 与某些氧化物作用，生成硫氧化碳[13]。如：

$$CS_2+MgO\longrightarrow COS+MgS$$

用氯磺酸氧化 CS_2 时，也可获得硫氧化碳[13]。如：

$$CS_2+ClSO_3H\longrightarrow COS+HCl+SO_2+S$$

CS_2 与叠氮化钠在 40～50℃的碱溶液中作用，可生成叠氮二硫代甲酸钠[18]：

$$CS_2+NaN_3\longrightarrow NaSCSN_3$$

高温时，CS_2 与水蒸气几乎全部反应生成硫化氢。如以活性氧化铝为催化剂，当温度在 300～600℃时，其转化率可达 98%[16]。

$$CS_2+2H_2O\longrightarrow 2H_2S+CO_2$$

使用脉冲激光分解发生 OH，在温度为 249～318K 和一定的压力下，CS_2 与 OH 反应生成了 CS_2OH 加成物[17]：

$$CS_2+OH+M\rightleftharpoons CS_2OH+M$$

2.3. 与有机化合物反应

CS_2 与伯胺、仲胺作用，得到在 2 个氮原子上都有取代基的二硫代氨基甲酸铵盐 $RNHC(S)SNH_3R$ 和 $R_2NC(S)SNH_2R_2$[13]。

60℃时，CS_2 与乙二胺 $NH_2CH_2CH_2NH_2$ 在酒精溶液中作用，可生成 1,2-亚乙基硫脲（曾称乙撑硫脲）$NHCSNHCH_2CH_2$[13]；CS_2 与乙胺进行缩合反应生成 *N*，*N'*-二乙基硫脲，是橡胶的硫化促进剂。

$$2CH_3CH_2NH_2+CS_2\longrightarrow H_5C_2-NH-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-HN-C_2H_5+H_2S$$

CS_2 与二甲胺在氢氧化铵溶液中进行缩合反应可得二甲基二硫代氨基甲酸铵，是橡胶的硫化促进剂。

$$(CH_3)_2NH+CS_2+NH_4OH\longrightarrow (CH_3)_2N-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-SNH_4+H_2O$$

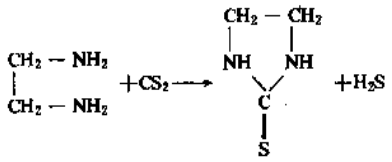
CS_2 与二甲胺在氢氧化钠溶液中反应可得二甲基二硫代氨基甲酸钠，是制造橡胶的硫化促进剂和农药的中间体[18]。

$$(CH_3)_2NH+CS_2+NaOH\longrightarrow (CH_3)_2N-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-SNa+H_2O$$

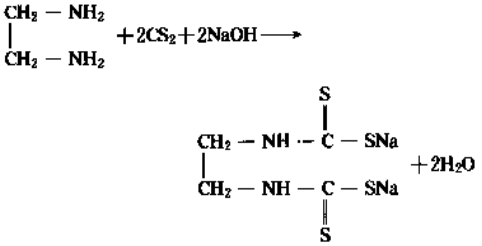
CS_2 与二乙胺在氢氧化钠溶液中反应制得二乙基二硫代氨基甲酸钠，是浮选剂和橡胶的硫化促进剂。

$$(C_2H_5)_2NH+CS_2+NaOH\longrightarrow (C_2H_5)_2N-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-SNa+H_2O$$

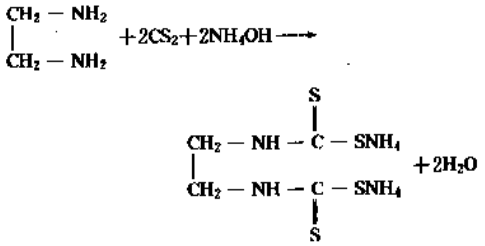
CS_2 与乙二胺水溶液在 35～40℃进行缩合反应，再加醋酸进行环化反应，也可制得 1,2-亚乙基硫脲，是橡胶的硫化促进剂。



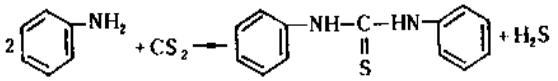
CS_2 与乙二胺在氢氧化钠水溶液中反应，生成 1,2-亚乙基双二硫代氨基甲酸钠，是制造农药的中间体[19]。



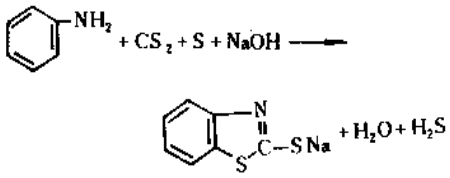
CS_2 与乙二胺在氢氧化铵水溶液中反应制得 1,2-亚乙基双二硫代氨基甲酸铵，即农药代森铵：



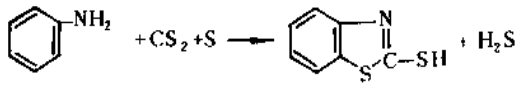
CS_2 与过量苯胺加热至沸腾，可生成对苯硫脲或称 *N*，*N'*-二苯基硫脲，为浮选剂及橡胶硫化促进剂。



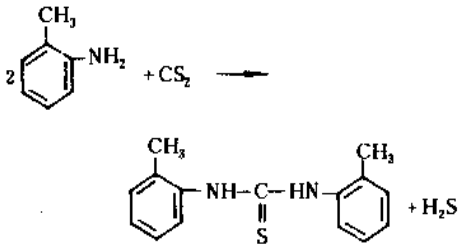
CS_2 与苯胺和硫与氢氧化钠水溶液反应制得 2-巯基苯并噻唑钠盐，为浮选剂和硫化促进剂。



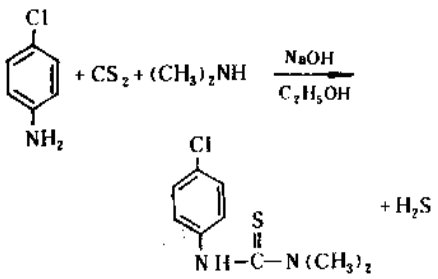
CS_2 与苯胺和硫在 8106kPa（80atm）压力和 250℃下，可生成 2-巯基苯并噻唑（橡胶硫化促进剂 M）及少量树脂生成物。



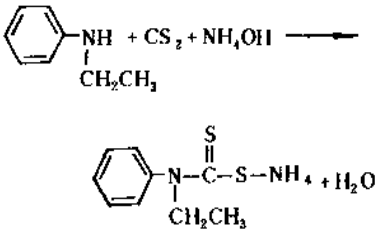
CS_2 与邻甲苯胺反应生成二邻甲苯硫脲，是橡胶硫化促进剂的中间体。



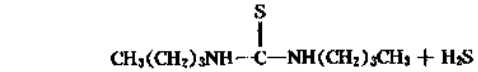
CS_2 与对氯苯胺和二甲胺反应制得 *N*-（对氯苯基）-*N'*，*N'*-二甲基硫脲，是农药除草剂。



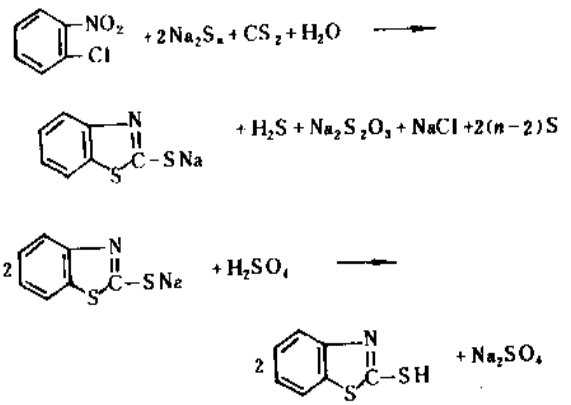
CS_2 与 *N*-乙基苯胺及氢氧化铵在一定条件下，进行缩合反应，制得 *N*-乙基苯基二硫代氨基甲酸铵，是制造橡胶硫化促进剂的中间体[20]。



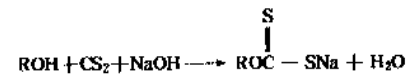
CS_2 与正丁胺进行缩合反应生成 *N*，*N'*-二正丁基硫脲，是橡胶硫化促进剂。



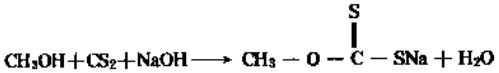
CS_2 与邻硝基氯苯在多硫化钠水溶液中反应，生成 2-巯基苯并噻唑钠盐，再用硫酸进行酸化，生成 2-巯基苯并噻唑（橡胶硫化促进剂 M）；再进行氧化或置换或缩合可制得噻唑类系列有机化合物。



CS_2 与甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、辛醇、异丙醇、苯甲醇等和氢氧化钠（或氢氧化钾）反应，生成一系列黄原酸盐，其通式为：



CS_2 与甲醇和氢氧化钠反应，生成甲基黄原酸钠，是浮选剂。



CS_2 与乙醇和氢氧化钠反应生成乙基黄原酸钠，是浮选剂和农药干燥剂。

$$C_2H_5OH+CS_2+NaOH\longrightarrow C_2H_5O-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-SNa+H_2O$$

CS_2 与异丙醇和氢氧化钠反应制得异丙基黄原酸钠，是促进剂和浮选剂。

$$(CH_3)_2CHOH+CS_2+NaOH\longrightarrow (CH_3)_2CH-O-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-SNa+H_2O$$

CS_2 与正丁醇和氢氧化钾反应制得正丁基黄原酸钾，是硫化促进剂。

$$CH_3(CH_2)_2CH_2OH+CS_2+KOH\longrightarrow CH_3(CH_2)_3O-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-SK+H_2O$$

CS_2 与丁醇和氢氧化钠反应生成丁基黄原酸钠，是浮选剂。

$$C_4H_9OH+CS_2+NaOH\longrightarrow H_9C_4-O-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-SNa+H_2O$$

在300℃时以 γ-Al_2O_3 为催化剂，CS_2 与甲醇反应可生成二甲基硫醚，二甲基硫醚被二氧化氮（或氧气）氧化制得二甲基亚砜：

$$4CH_3OH+CS_2\longrightarrow 2(CH_3)_2S+CO_2+2H_2O$$
$$(CH_3)_2S+NO_2\longrightarrow (CH_3)_2SO+NO$$

CS_2 与环氧乙烷和浓氨水在40℃、121.6kPa (1.2atm) 压力下，在水和醋酸乙酯 $CH_3COOC_2H_5$ 溶液中反应，制得二硫代氨基甲酸羟乙酯，是制造农药等的中间体[21]。

$$\begin{array}{l}CH_2-CH_2\\ \diagdown\ \diagup\\ \ \ O\end{array}+CS_2+NH_3\longrightarrow H_2N-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-SCH_2CH_2OH$$

CS_2 与碱纤维素黄化反应生成纤维素黄酸钠，副反应生成三硫代碳酸钠[22]。

$$Cell-OH+NaOH+CS_2\longrightarrow Cell-OCS_2\cdot Na+H_2O$$
$$6NaOH+3CS_2\longrightarrow 2Na_2CS_3+Na_2CO_3+3H_2O$$

CS_2 与尿素加热至110℃时，可生成硫氧化碳和硫氰酸铵[13]：

$$CS_2+(NH_2)_2CO\longrightarrow COS+NH_4SCN$$

CS_2 经氢氧化烷基汞部分脱硫后，可获得硫氧化碳[13]：

$$CS_2+RHgOH\longrightarrow RHgSH+COS$$

CS_2 与格利雅试剂 RMgBr 作用生成二硫代羧酸[13]：

$$RMgBr+CS_2\longrightarrow RC(S)SMgBr\longrightarrow RC(S)SH$$

在冷却情况下，将 $(MeO)_3Si(CH_2)_3HNCH_2NH_2$ 在溶剂中加入 CS_2 至1.1mol，经蒸馏出溶剂，在110℃加热1.5h，可得到含量为97.5%的环状甲基硅烷基硫脲，是橡胶硫化促进剂[23]。

采用活性氧化铝作催化剂时，CS_2 与链烷醇或二烷基醚在高温下反应，可生成二烷基硫醚。

CS_2 还存在温度与压力诱导化学反应[24]。

3. 生产方法

主要有木炭法与甲烷法。早期生产二硫化碳是用木炭法。1950年以来美国采用甲烷法生产二硫化碳，并逐步推广到其它国家。

3.1. 木炭法

木炭法是以木炭（或褐煤炼制的半焦）在高温下与硫蒸气反应生成二硫化碳[25]。其反应式为：

$$C(s)+2S(g)\longrightarrow CS_2(g)$$

反应器常用外烧炉反应甑或电炉。国外曾研究过以木炭粉末为原料的沸腾炉和流化床，其单位容积产量较外烧炉反应甑成倍提高。

将液态硫加入外烧炉反应甑，与甑内850～900℃高温的木炭反应生成二硫化碳。反应甑内保持微压。反应生成的气体含有 CS_2、H_2S、COS、S及惰性气体等。该气体经冷却或淋洗和油吸收，可获得粗品二硫化碳，经精馏处理获得精品二硫化碳。尾气由 H_2S、COS及惰性气体等组成，采用碱液淋洗，再经焚烧处理后排空；也可送克劳斯装置回收成硫和热能后，再进行焚烧排空。

每台反应甑产二硫化碳0.5～3t/d。铸铁或铸钢反应甑寿命0.5～1a，如果在甑的内壁涂上防硫化腐蚀涂料，可使甑的寿命延长到2a左右[26]。为了提高反应甑的产量和延长其使用寿命，应采用纯净的含灰分少的硫，以减少甑体内的积污及降低热能消耗，从而提高反应的热效率，增加二硫化碳产量；以及减少反应甑的清扫周期和延长其寿命。

木炭的活性对提高反应效率是很重要的。采用硬质木材烧制的密质多孔的木炭的质量好，在同样的温度下进行反应，它可以提高反应效率。木炭在加入反应甑之前，还应在500℃以上的温度下进行预处理，除去炭中的水分和有机挥发物，以提高反应效率和减少反应中的副产物，并降低能量及物料消耗[27～29]。

外烧炉如用煤火加热，实际耗热量大约为 9000 kJ/kgCS_2，用煤气加热实际耗热量为 2000kJ/kgCS_2。

电炉是用电加热至高温，使硫与木炭反应。电炉有单相炉和三相炉两种，中国目前都采用三相电炉。使用电炉具有温度高、反应容量大、产量高、炉龄长、并对木炭品种要求不太严格等特点。每台电炉产二硫化碳 3～10t/d。但电炉耗电力很大，每吨二硫化碳耗电力约 1200～1390kW·h[30]。因此，该类工厂都建在电源丰富的地区。

3.2. 甲烷法

用甲烷、乙烷、丙烷或天然气为原料生产二硫化碳称为烃硫法。故甲烷法属于烃硫法。

50 年代自美国首创甲烷法以来，在欧洲、美国、日本及苏联等地相继建成了一批以天然气为原料的甲烷法生产二硫化碳工厂。这些工厂的生产规模都比较大，一般年产量为 30～50kt。也建有年产量在 100kt 的大型工厂。

天然气分干气和湿气两种，含甲烷 80%（体积）以上者，称“干气”；除甲烷外，含有较多的乙烷、丙烷及丁烷以上组分，称“湿气”。干气以甲烷为主，含有少量的乙烷、丙烷等烃类及硫化物，常温下加压后仍为气体，适合于制备二硫化碳；湿气中除甲烷外，尚含有较多量的乙烷、丙烷及 C_3 以上的烃类，常温加压即可液化，生产二硫化碳时容易结焦。油田气及炼厂气含有较多 C_3 以上烃类，很少直接用来生产二硫化碳；但法国已拥有采用丙烯生产二硫化碳的专利。

甲烷法生产二硫化碳是以甲烷气体与硫蒸气反应，反应式为：

$$S_8 \rightleftharpoons \tfrac{4}{3}S_6 \rightleftharpoons 4S_2$$

$$CH_4(g)+2S_2(g) \longrightarrow CS_2+2H_2S$$

第二个反应为放热反应。热力学研究表明，即使在 300～400℃之间，也可获得理论转化率[31,32]，但从动力学看，需在较高温度下，反应速度才较快；且第一个反应是吸热反应，其平衡常数值随反应温度的升高而增大。因而欲获得最佳转化率，反应温度应为 500～700℃。为了加快反应速度，还必须使硫过量，并在反应前进行气化、过热处理。

甲烷法生产二硫化碳又分催化法和非催化法。早期采用硅胶为催化剂，但因催化剂床层易于中毒、结焦，影响正常生产，为了防止催化剂床层中毒、结焦，对原料天然气必须进行预处理，以除去高碳烃。自 20 世纪 60 年代开始，逐步改用低压非催化法；70 年代后，又采用了高压非催化法。高压非催化法具有产量大，工艺流程短，设备少等特点。表 3 为催化法、低压非催化法、高压非催化法的比较。

表 3 三种不同方法的技术情况比较

反应条件	催化法	低压非催化法	高压非催化法
催化剂	硅胶	无	无
温度，℃	625	625	650
压力，MPa	0.6	0.6	1.1
生产操作	易结焦	不结焦	不结焦
除硫工艺	采用冷凝及液态硫洗涤等工艺，设备及操作复杂	加压分离回收硫，设备少，除硫效率高	比低压除硫等效果更佳
硫化氢分离工艺	采用油吸收法，设备复杂	分馏塔加压分离，设备少，效率高	同低压法，但效果更佳

甲烷法生产二硫化碳的工艺流程如图 1。

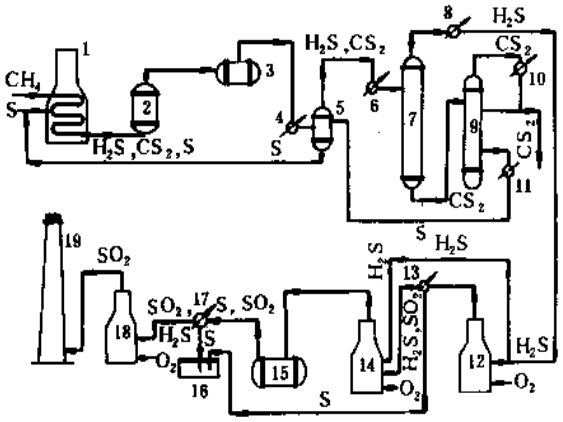


图 1 甲烷法生产二硫化碳的工艺流程

1—加热炉；2—反应器；3—硫黄加压分凝器；4,13,17—换热器；5—硫黄分离器；6,8,10—冷却器；7—硫化氢加压分凝器；9—精馏塔；11—加热器；12—燃烧炉；14,15—克劳斯燃烧炉；16—硫黄贮槽；18—焚烧炉；19—烟囱

净化的硫和天然气分别送入加热炉的气化过热管内，加热至 600℃左右，使硫气化过热，进入反应器，反应生成二硫化碳和硫化氢。在生成的气体中，还有较多的未曾反应的过量硫，采用常规方法很难把它分凝，该流程采用了新的加压、分凝工艺。硫蒸气自硫加压分凝器出来，经换热器冷却，凝结为液态硫，再经硫分离器进行分离。未凝的二硫化碳和硫化氢气体，经冷却器降温后，送至硫化氢加压分凝器分凝，使气体二硫化碳凝为液体，送入二硫化碳粗品库贮存。再经精馏塔精制成精品，送二硫化碳精品库贮存。在分凝器中分离出的硫化氢气体经冷却器冷却后送尾气回收系统处理。

尾气通过燃烧炉燃烧后，送入克劳斯炉催化转化成硫，流入硫贮槽，供反应用。尾气中剩下的微量二硫化碳及硫化氢气体，送焚烧炉焚烧后，由烟囱排出。

甲烷法耗热量为 2952kJ/kgCS_2 (705kcal/kgCS_2)[33]。

也可在甲烷法生产二硫化碳的过程中，在温度与压力对 H_2S 液化有利的条件下，将气体压缩和精馏而获得含 99.5%的液态 H_2S[34]。此 H_2S 可作为化工原料。

甲烷法与木炭法相比，具有很多优点。它以甲烷代替木炭，节约了森林资源。又是与硫蒸气的气相反应，提高了反应效率，使设备少，产量大，生产管理费用低。它消除了大量炭渣；选用加压分凝硫化氢代替木炭法中的直接水冷却，减少了大量污水；采用二级转化回收尾气中的硫化氢代替木炭法的一级回收，既提高了硫的回收利用，又减少了硫化氢的污染。

3.3. 其它方法

(1) 以含碳物质与硫为原料采用自热过程生产二硫化碳。自热过程是以含碳物质及含氧气体与硫在沸腾炉中进行反应的一步过程，氧和碳的放热反应提供了含碳物质与硫反应所需的温度。或在沸腾炉中使用 COS 与硫为原料，并增加硫以改变硫与氧的比例，在温度为 1072℃、硫氧比例为 2、空塔速度为 0.06m/s、停留时间为 8s 时，得到反应生成物组分如下：H_2=痕量，O_2=0，N_2=3.04，CO=32.06，CO_2=0.64，COS=26.83，H_2S=0.43，CS_2=37.0[35]。

(2) C-H-O-S 系统为原料生产二硫化碳。例如：用硫蒸气、甲烷、氧；二氧化硫、甲烷、氧；硫化氢、甲烷、氧为原料在适当催化剂作用下可进行放热反应生成二硫化碳，而不必外加热源。但工艺控制必须极其严格，否则极容易发生安全事故[36]。

(3) 以硫化氢和甲烷为原料采用等离子法加热生产二硫化碳。这种方法的产品除二硫化碳外还有很有用的氢。该反应在常压下，温度为 1500℃时，可以进行得十分完全，平衡常数达 1.1×10^{10}，压力越低，越有利于生成 CS_2[36]。

(4) 用煤粉或焦炭粉末等与硫为原料采用沸腾炉法生产二硫化碳。此法能连续生产，生产效率也很高。但对含碳原料的规格要求很严格，必须保持在 0.5～3mm 的颗粒直径范围内，否则不能维持正常工艺生产。加热方法，除各种外烧法外，可采用等离子法内热法，即利用含碳微粒为导体，在悬浮微粒之间进行放电而形成等离子体，放出低温等离子热，使碳和硫反应生成二硫化碳[36]。

4. 规格和分析方法

二硫化碳测试方法在资料中有详细报道[37,38]。用乙二胺在有铜盐的条件下可测出 1ppm 二硫化碳；用红外线分光光度计可测出 5ppm 二硫化碳；而用色谱仪则可测出 0.5ppm 的二硫化碳。

中国生产的精品二硫化碳质量要符合 GB 1615—79 的规定，如表 4 所示。

表 4　中国二硫化碳标准

指标名称	指标	
	特级	普通级
外观	无色透明液体	无色透明液体
沸程 (101kPa 即 760mm Hg)，℃	45.6～46.6	45.6～46.6
相对密度 d_4^{20}	1.262～1.267	1.262～1.267
蒸发残渣，%≤	0.005	0.01
硫化氢		符合本标准第 13 条规定
碘还原性物质	符合本标准第 14 条规定	
硫酸盐	符合本标准第 15 条规定	
游离酸	符合本标准第 16 条规定	
硫及其它硫化物	符合本标准第 17 条规定	

5. 经济概况

随着合成纤维及薄膜的发展，再生纤维素及其制品的生产受到影响，从而限制了二硫化碳工业的发展。因此，要改变二硫化碳工业的发展状况，必须推广二硫化碳在农业及其它特殊化工产品方面的应用。

目前世界上二硫化碳的年产量 2000kt 左右[39]。中国目前生产二硫化碳的工厂或车间有 100 多处，年总产量已达 100kt 以上。其生产工艺多采用木炭法。目前中国仅有少数工厂采用天然气法生产二硫化碳，成都化纤厂的生产能力为 4500t，辽河油田地区为 3000t。表 5 为 1984 年世界上几个国家 CS_2 的生产能力[40,41]。中国 80%的二硫化碳用于生产粘胶人造丝、人造纤维、玻璃纸；其余

表 5　1984 年世界主要国家二硫化碳的生产能力

国家	木炭法，kt	甲烷法，kt	甲烷法比例，%
美国		210	100
加拿大		125	100
苏联	40	120	75.0
日本		100	100
中国①	100	1.5	1.5

① 中国 1990 年甲烷法的生产能力已达 7.5kt。

用于化工、农药、冶金、橡胶及石油工业等。

美国1989年二硫化碳的生产能力为317.5kt，1988年需要量为181.4kt，1989年需要量为176.9kt。1989年槽车载运离岸价每吨为420美元。

美国近几年二硫化碳应用于四氯化碳占38%；人造丝占34%；橡胶配合剂占7%；玻璃纸和其它再生纤维素占6%；农业化学药品占5%；其它占10%[42]。

6. 毒性和安全

二硫化碳和硫化氢都是易燃、易爆、有毒的物质。因此，在二硫化碳生产中，都要十分重视防毒、防火、防爆，必须严格遵守有关安全条例。

6.1. 毒 性

二硫化碳与硫化氢有毒。其气体可通过呼吸道或皮肤侵入人体，损坏人体机能。误饮二硫化碳也可中毒致死。二硫化碳对人体的中毒症状，主要表现在中枢神经及脑神经系统。长期与浓度较低的二硫化碳直接接触，会出现耳鸣、头痛、头晕、呕吐、失眠、神经衰弱、记忆力衰退等症状；严重者可出现意志控制失调，急躁直至癫狂和沮丧。高浓度二硫化碳中毒者，其血液和尿中都可能出现二硫化碳。二硫化碳能迅速使人皮肤中溶出脂肪，导致皮肤干裂。二硫化碳中毒者的恢复期很长，很缓慢[43~53]。

二硫化碳对人体的危害如表6所示。

表6 二硫化碳对人体的危害

浓度，mg/m³	时间，min	症 状
12000	30	最低致死浓度
10000～12000	30	危及生命
6400～10000	30	麻醉状态
3600	30	严重急性中毒
1500～1600	30	产生中毒症状
1000～1200	120～180	头痛，眩晕
	480	昏迷
500～700		无特殊症状
0.66		有明显气味

工作现场二硫化碳最大允许浓度：苏联为10mg/m³，捷克斯洛伐克为30mg/m³，美国为60mg/m³[54]，中国为10mg/m³。

如发现中毒，应将中毒者尽快移至通风良好处，对呼吸衰弱者，需立即进行人工呼吸或遵照医务人员嘱付进行抢救。

为了防止中毒事故发生，设计工厂时，应采用密闭设备，露天厂房；如采用密闭厂房时，要加强通排风。生产中要加强安全管理，减少生产事故及设备跑冒滴漏，严禁有害物质渗漏。操作人员应严格遵守安全规程，随身配戴有效的防毒用具及劳保用品，防止人身接触二硫化碳。在二硫化碳浓度较高的地点操作时，应安置自动呼吸器[55]。新建厂时要作到同时进行治理三废。

6.2. 安 全

二硫化碳易挥发、易燃、易爆。其气体触到灼热物体或火花，即可燃烧、爆炸。在气压低，含氧量高的条件下，它的闪点还会降低，更增加了它的危险性。二硫化碳在空间的爆炸范围较宽，并随条件而变化。在φ75mm的玻璃管中，它的最大爆炸范围为1.06～50.0%（体积），最小爆炸范围为1.91～35.0%（体积）。二硫化碳含量在4～8%（体积）时，爆炸力最大，但与其它爆炸物质相比，它的爆炸威力要小得多。二硫化碳爆炸时的最大压力为730kPa(7.2atm)。二硫化碳被定为一级危险可燃液体[14,55]。

二硫化碳与空气混合物，在20℃及101.3kPa压力下的爆炸范围最低为0.8%（25g/m³），最高为53%（1670g/m³）。二硫化碳气与空气的混合物发生爆炸时的压强可达到147～5884kPa，冲击波气浪的速度可以达到200～13000m/s[56]。

二硫化碳构成燃烧和爆炸，必须有一定浓度的二硫化碳、足够的空气或含氧量、明火或高温物体。为此，生产过程中，要严禁二硫化碳向外渗漏；严禁将空气抽入含有二硫化碳的设备或管道内，严禁非生产性明火或产生静电火花，严禁在二硫化碳气体区域撞击铁器。设备和管道及建筑物应设有良好的避雷装置。空置二硫化碳容器时，必须经过放空、清洗、放入水用蒸汽蒸煮或用氮气置换，直至容器内低于爆炸极限后，才能置放于空间或焊接检修。

在木炭法及甲烷法生产过程中，降低设备爆炸危险性的能位数据已建立起来[57]。

在寒冷的地区建二硫化碳厂时，为了防冻建密闭厂房，冬天可送热风，严禁在易燃生产地点采用蒸汽换热取暖、电加热或明火取暖。

对二硫化碳厂要加强消防工作。在工厂的生产点、贮库和有关装置附近，要设有足够的消火栓及消防器材。

对二硫化碳生产厂要加强安全检查和管理，制定行之有效的规章制度。生产二硫化碳的操作人员，严禁穿戴合成纤维材料制成的劳保用品或采用塑料工具进行操作。

7. 贮存和运输

二硫化碳是一级可燃性液体，易挥发，有毒害，贮运中易发生火灾及爆炸和中毒事故。在试验室贮存二硫化碳，应与火种隔离，并配有排风装置。

精品二硫化碳在常温下对大部分金属无腐蚀作用；

粗品二硫化碳含有杂质，它对铜及铜合金有腐蚀；250℃时，二硫化碳对钢铁及其它金属有腐蚀。因此，在高温下贮存或加工二硫化碳时，必须采用不锈钢制作的设备[58]。

常温下，可采用铁制圆桶及罐槽贮存二硫化碳。贮有二硫化碳的容器应浸没在水池中或放置于地下库中。容器内的二硫化碳表面应保持一定高度的水层或惰性气体作覆盖层，以防止二硫化碳挥发后与空气接触形成爆炸性气体；二硫化碳输入或排出容器时，必须用水或惰性气体置换，以保证二硫化碳表面及容器始终被水或惰性气体覆盖。

短途运输二硫化碳，可采用水下泵或利用水或惰性气体经管道压送。采用电器设备经管道输送时，必须遵守防爆电器安全条例或参照美国运输部（The United States Department of Transportation）有关安全规程进行。远途运输二硫化碳，可采用汽车、火车、船舶，用罐式集装箱远途运输二硫化碳最安全可靠，但禁止航空运输。运输中应严格遵守防火、防爆安全条例，并参照美国运输部有关规定进行[59~63]。

8. 用　途

二硫化碳最大的用途是制造粘胶人造丝和粘胶短纤维，一般占总量的65%；用于生产玻璃纸占10%；用于生产四氯化碳占10%；剩余15%用于化工、橡胶、浮选剂、农药、医药、染料、石油工业。二硫化碳及其衍生物还应用于溶剂及萃取剂，预硫化催化剂，化学试剂等。

8.1. 化工原料

8.1.1. 橡胶硫化促进剂

用二硫化碳为原料制造的橡胶硫化促进剂，其品种繁多，主要分七大类（见橡胶配合剂）[64]。

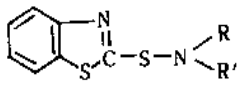
（1）二硫代氨基甲酸盐类促进剂　通常由二硫化碳、仲胺和有机碱或无机碱反应而制得。这是一类活性比较高的超促进剂。如：二甲基二硫代氨基甲酸锌、二乙基二硫代氨基甲酸锌、二丁基二硫代氨基甲酸锌、乙基苯基二硫代氨基甲酸锌、二丁基二硫代氨基甲酸钠、五亚甲基二硫代氨基甲酸 *N*-五亚甲基铵等。二硫代氨基甲酸镍是一种防老剂，而不是促进剂。

（2）黄原酸盐类促进剂　是由二硫化碳与醇在碱中反应而制得的产品。也是一类活性比较高的促进剂。如：异丙基黄原酸钠、正丁基黄原酸钾、乙基黄原酸锌、异丙基黄原酸锌、正丁基黄原酸锌、二硫化二异丙基黄原酸、二硫化二丁基黄原酸等。

（3）二硫化秋兰姆类促进剂　是由二硫化碳与胺盐在氢氧化钠溶液中反应制得二硫代氨基酸盐后，再经氧化而成。是一类相当重要的超促进剂。如：二硫化四甲基秋兰姆、二硫化四乙基秋兰姆、二硫化四丁基秋兰姆、二硫化双五亚甲基秋兰姆等。

（4）噻唑类促进剂　是由二硫化碳与苯胺和硫在高压下加热反应或由二硫化碳与邻硝基氯苯、硫化钠与硫等反应制得促进剂M，再与碱或盐进行反应制得相应的盐类。是应用面较广、消耗量较大的一类半超促进剂。如：2-巯基苯并噻唑、二硫化二苯并噻唑、2-巯基苯并噻唑的锌盐、2-(2,4-二硝基苯硫代)苯并噻唑等。

（5）次磺酰胺类促进剂　是由二硫化碳等制得2-巯基苯并噻唑相应的铵盐经氧化缩合而成，其通式为：



此类促进剂一般都属于后效性促进剂。如：*N*,*N*-二乙基-2-苯并噻唑次磺酰胺、*N*,*N*-二异丙基-2-苯并噻唑次磺酰胺、*N*-环已基-2-苯并噻唑次磺酰胺、*N*,*N*-二环已基-2-苯并噻唑次磺酰胺、*N*-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺等。

（6）胍类促进剂　是由二硫化碳与苯胺类缩合制得二苯硫脲类，再与铵盐和铵碱经氧化铅脱硫而成。一般用作噻唑类的第二促进剂和活性剂，在氯丁橡胶中有增塑及塑解的作用，属中速促进剂。如：二苯胍、二邻甲苯胍等。

（7）硫脲类促进剂　通常由二硫化碳和胺反应制得。是氯丁胶优良的促进剂。如：*N*,*N'*-二乙基硫脲、*N*,*N'*-二正丁基硫脲、1,2-亚乙基硫脲、*N*,*N'*-二苯硫脲等。

8.1.2. 浮选剂

浮选剂（也称选矿药剂），用以调节和控制矿物的分选。国内外的浮选剂虽有几百种，但是黄原酸盐类占整个浮选剂的70%以上，主要以丁基黄原酸盐为主，其次是乙基黄原酸盐。用二硫化碳作原料制造的浮选剂主要有四类：

（1）黄原酸盐类浮选剂　是由二硫化碳与醇在碱中反应制得，其通式为ROC(S)SNa。如丁基黄原酸钠和乙基黄原酸钠等。二硫代二异丙基黄原酸酯也可作浮选剂。

（2）二硫代氨基甲酸盐类浮选剂　通常由二硫化碳与仲胺和碱反应制得。如二乙基二硫代氨基甲酸钠等。

（3）硫脲类浮选剂　通常由二硫化碳和胺反应制得。如均二苯硫脲等。

（4）噻唑类浮选剂　由苯胺和溶有硫的二硫化碳在高压下加温反应制得，再与碱或盐反应制得相应的盐类。如2-巯基苯并噻唑钠盐。

8.1.3. 农 药

用二硫化碳与有机化合物及无机化合物反应制得的农药种类很多，有杀菌剂、杀虫剂、杀鼠剂、除草剂、脱叶剂等。如：代森锌、代森锰、代森钠、代森铵、代森环、福美钠、福美锌、福美铁、福美联、福美双、福美砷、福美甲砷、灭菌丹、威百亩、叶枯宁、棉安磷、杀螨醇、氯里昂-12、安妥、草灭散、莠不生、草克死、除草剂一号、燕麦敌一号等。二硫化碳与四氯化碳的混合剂可直接用作熏蒸剂杀虫。

8.1.4. 四氯化碳

用二硫化碳制造四氯化碳，应用于氟化合物冷冻剂、织物的干洗剂和去渍剂、溶剂、化学试剂、灭火剂、有机物氯化剂、香料的浸出剂、纤维的脱脂剂、农药熏蒸剂等。

8.1.5. 硫氰酸盐

用二硫化碳制造硫氰酸的铵盐、钠盐、钾盐，应用于化学试剂、电解、电镀液添加剂、阻蚀剂、感光浴稳定剂、金属络合剂、染料固色剂、杀虫剂、除草剂、杀菌剂、土壤消毒剂、药物中间体和钢铁的浸酸等。纤维在氨-硫氰酸铵溶剂体系的各向异性溶液中有凝固作用[65]。

8.2. 制造化学纤维和玻璃纸

二硫化碳与纤维素钠反应生成纤维素黄酸钠，溶于氢氧化钠水溶液中，制成粘胶，再通过酸浴成型，生产出人造丝制品（见人造丝）、人造短纤维制品和玻璃纸制品等。

8.3. 溶剂及萃取剂

二硫化碳可直接用作油脂、蜡、树脂、橡胶、硫、磷、碘等的溶剂。

用二硫化碳与甲醇制成的二甲基硫醚和二甲基亚砜，可用作制造聚丙烯腈纤维、醋酸纤维等的抽丝溶剂；用多聚甲醛-二甲基亚砜新溶剂测定纤维素聚合度[66]；以多聚甲醛-二甲基亚砜（PF-DMSO）为纤维素溶剂，另加适宜的阻燃剂，采用内部添加法纺制阻燃人造纤维[67]；以二甲基亚砜作为一种新型溶剂溶解活化了的纤维素，是一种新型制造粘胶纤维的工艺[68]；将纤维素溶于二甲基亚砜和多聚甲醛混合溶剂中，再加入一定量的酯化剂进行酯化反应，制得纤维素衍生物[69]。二甲基亚砜还是生产丙烯酸酯及聚砜树脂的聚合或缩合溶剂、涂料的剥离溶剂、有机合成及聚合反应和氯化反应的溶剂、液压油及医药溶剂，还可用作乙炔、二氧化碳、芳烃及其它气体的溶剂等。

二甲基亚砜是具有很高的抽提能力的萃取剂，可从原油中萃取出芳烃，然后用一般的蒸馏法将烷烃和芳烃分离[70]；用四氯化碳可作分离药物和香料的萃取剂。

8.4. 其 它

二硫化碳及其衍生物可制造药品，如用硫脲可制取磺胺噻唑及抑制甲状腺病患的药物；用二甲基亚砜可制取消炎、止痛、抑制肿瘤等药物；用二甲基硫醚可制取血液药品，还可作药物渗透剂等。

用二硫化碳制取的1,2-亚乙基硫脲和硫脲可作染料中间体；用均二苯硫脲可制取靛蓝、甲基靛蓝和硫化染料等。硫脲还可作染色助剂、漂白剂、防氧化剂。二甲基亚砜可用于合成纤维的染色剂。

二硫化碳可作检验和证实烷基伯胺的试剂[71]、色谱分析试剂。还可用于织物去渍、羊毛脱脂、航空煤油及抗烧蚀的添加剂及橡胶配合剂等。

参 考 文 献

[1] Gattow, G., Behrendts, W., "Carbon Sulfides and Their Inorganic and Complex Chemistry", vol. 2, pp. 8～58, Georg Thieme Publishers, Stuttgart, 1977.

[2] "Kirk-Othmer", 3rd ed, vol. 4, p. 746, 1978.

[3] "Ullmanns", vol. A5, p. 185., 1985.

[4] 成都纺织科技，(1)，53(1987)。

[5] 同[3]，pp. 185～186.

[6] 同[3]，p. 186.

[7] 同[2]，p. 743.

[8] Toure, F. J., Wiewiorski, T. W., *J. Phys. Chem.*, **70**, 3534 (1968).

[9] Zwolinski, B. J. et al., "Catalog of Selected Ultraviolet Spectral Data", Serial No. 100, Texas A & M University, College Station, Tex., 1965.

[10] Zwolinski, B. J. et al., "Catalog of Selected Infrared Spectral Data", Serial No. 321, Texas A & M University, College Station, Tex. 1967.

[11] JP—Kokai, 261360(1989), Kagawa, Takumi(Tosoh Corp.).

[12] 同[2]，pp. 744～745, 1978.

[13] 同[2]，p. 745.

[14] 同[2]，p. 744.

[15] PL 134594(1986).

[16] Bacon, R. F., Boe, E. S., *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 469(1945).

[17] Murrells, T. P., *J. Phys. Chem.*, **94**(6), 2381～2386 (1990).

[18] 关学文，《农药研究报告选集》，309页，科学技术文献出版社，北京，1980年。

[19] 石得中等编，《化工生产流程图解》，上册，426页，化学工业出版社，北京，1985年。

[20] 马颖忻等编，《化工产品手册·有机化工原料》，下册，361页，化学工业出版社，北京，1985年。

[21] 《农药品种手册》,上册,56页,北京农药 厂,1975年。
[22] 孙桐,人造纤维,(1),8(1980)。
[23] DE 3821464(1989),Deshler,Ulrich(Degussa A-G).
[24] Agnew,S. F. ,*J. Phys. Chem.* ,**92**(14),4201～4204(1988).
[25] Stull,D. R. ,*Ind. Eng. Chem.* ,**41** 1968,(1949).
[26] 王起超,人造纤维,(3),10～15(1982)。
[27] Bushell,W. J. ,*Chem. Ind.* ,1465(London)(Sept. 16,1961).
[28] *Sulphur*,No. 76,28(1967).
[29] Madon,H. N. ,Strickland-Constable,*Ind. Eng. Chem.* ,**50**,1189(1958).
[30] 刘振杰,人造纤维,(3),30～32(1988)。
[31] Chao, J. ,*Hydrocarbon Process.* **59**,217(1980).
[32] West, J. R. ,*Ind. Eng. Chem.* ,**42**,317(1950).
[33] 同[2],p. 747.
[34] PL 141301(1987),Seiluzycki,Jerzy(Instytut Chemii Przemyslowej).
[35] US 4695443(1987) Loon,A. M. (Stauffer Chemical Co.).
[36] 蒋乃庆,人造纤维,(2),27(1981)。
[37] Karchmer,J. H. (ed.),"The Analytical Chemistry of Sulfur Compounds",pp. 353～369,J. Wiley & Sons,New York,1970.
[38] Jacobs,M. B. ,"The Analytical Toxicology of Industrial Inorganic Poisons",pp. 552～560,Interscience,New York,1967.
[39] 周之江编,《二硫化碳生产》,2页,纺织工业出版社,北京,1982年。
[40] *Sulphur*,No,139,23(1977).
[41] *Sulphur*,No 179,24(1985).
[42] 司徒杰生,无机盐工业,(1),43(1990)。
[43] Seidell,A. ,"Solubilities of Organic Compounds",vol. 1,p. 238,584;vol. 2,pp. 10～11,D. Van Nostrand,New York,1941.
[44] Stauffer Chemical Company,"CS_2 Brochure",Westport,Conn. ,1975.
[45] Patty,F. A. ,"Industrial Hygiene and Toxicology",znd rev. ed. ,vol. 2,pp. 901～904,John Wiley & Sons,Inc. ,New York,1962.
[46] Brieger,H. ,Tessinger,J. ,"Toxicology of Carbon Disulfide",Excerpta Medica Foundation,New York,1967.
[47] Baskin,A. D. (ed),"Handling Guide for Potentially Hazardous Materials,Materials Management and Safety",Chicago,Ill. ,Data Forms No. 1778,1975.
[48] Vervel' Skaya. V. M. ,*Vestn. Oftal'mol*, **80**(2),59(1967).
[49] Djuric,D. ,Surducki,N. ,Berkes,I. ,*Ir. J. Ind. Med.* **22**,321(1965).
[50] Gosselin,R. E. et al. ,"Clinical Toxicology of Commercial Products",4th ed. ,pp. 83～86,Williams and Wilkins,Baltimore,Md. ,1976.
[51] U. S. Department of Health,Education,and Welfare,"Registry of Toxic Effects of Chemical Substances",p. 303,Rockville,Md,1976.
[52] American Conference of Governmental Industrial Hygienists,"Documentation of the Threshold Limit Values for Substances in the Workroom Air",pp. 39～40,Cincinnati,Ohio,1971;p. 11,1976.
[53] Hamilton,A. ,Hardy,H. L. ,"Industrial Toxicology",3rd ed. ,p. 326,Publishing Sciences Group,Acton,Mass. ,1974.
[54] 同[2],pp. 752～753.
[55] 同[3],p. 191.
[56] 周东,人造纤维,(4),42(1986)。
[57] Goleney,A. N. , *Khim. Volokna*,(3),43～46(1989).
[58] 同[2],p. 750.
[59] Stauffer Chemical Co. ,"CS_2 Brochure",Westport,Conn. ,1975.
[60] "Carbon Disulfide,Chemical Data Sheet",SD-12,Manufacturing Chemists Assoc. ,Washington,D. C. ,1967.
[61] "Unloading Flammable Liquids From Tank Cars",Manual TC-4,Manufacturing Chemists Assoc. ,Washington,D. C. ,1967.
[62] National Fire Protection Assoc. ,"National Fire Codes",vol. 7,Quincy,Mass. ,1985.
[63] "Hazardous Materials Regulations of the Department of Transportation",ICC No. BOE-600-B,Bureau of Explosives,Washington,D. C. ,1982.
[64] 《橡胶工业手册·配合剂》,27～88页,燃料化学工业出版社,北京,1974年。
[65] 徐德超,化纤文摘,(5),10(1990)。
[66] 杨之礼等,人造纤维,(1),1～5(1981)。
[67] 姚耀广等,人造纤维,(2),10～16(1988)。
[68] 方柏容等,人造纤维,(4),14～21(1986)。
[69] 管宝琼等,化纤文摘,(3),9(1990)。
[70] 刘冲等编,《化工生产流程图解》,下册,26～27页,化学工业出版社,北京,1985年。
[71] Gaind,V. S. ,*Analyst*,**115**(2),143～145(London)(1990).

erlüjiaben

二氯甲苯 Benzal Chloride

见氯代烃。

erquan

二　醛　Dialdehydes

周启昭　化学工业部北京化工研究院

1. **概述**…… 933
2. **乙二醛**…… 934
2.1. 物理性质…… 934
2.2. 化学性质…… 934
2.2.1. 聚合…… 934
2.2.2. 加成反应…… 934
2.2.3. 氧化反应…… 934
2.3. 生产方法…… 935
2.3.1. 乙二醇气相催化氧化法…… 935
2.3.2. 乙醛硝酸氧化法…… 935
2.3.3. 其它方法…… 935
2.4. 产品规格及检验方法…… 935
2.5. 用途…… 935
2.6. 毒性…… 936
3. **丙二醛**…… 937
3.1. 生产方法…… 937
3.2. 分析方法…… 937
3.3. 用途…… 937
4. **丁二醛**…… 937
4.1. 生产方法…… 937
4.2. 用途…… 938
5. **戊二醛**…… 938
5.1. 物理性质…… 938
5.2. 化学性质…… 938
5.3. 生产方法…… 939
5.4. 产品规格及检验方法…… 939
5.5. 毒性、安全、贮存及运输…… 939
5.6. 用途…… 940
参考文献…… 940

1. 概　述

饱和的直链脂肪族二醛，其通式为 $C_nH_{2n-2}O_2$，或 $OHC(CH_2)_nCHO$。两个羰基位于分子的两端。

脂肪族二醛的命名按 IUPAC 的命名法，按照母体烃加词尾—dial 给出名称，此外文献资料也有采用惯用名称的。

自然界动植物体内存在脂肪族二醛早已被人们发现，其中几个主要品种（见页末表）在本世纪初也已先后用合成方法制得，但工业化生产都是在 40 年代以后才实现的。较重要的乙二醛、戊二醛在美国、日本都是年产量数万吨的品种，其它品种产量较少。二醛广泛应用于轻纺、医药工业，属于精细化工原料。

中国江苏清江石油化工厂，辽宁盖县化工厂，湖南衡阳化工厂，四川成都天然气化工厂有小批量生产。北京化工厂，天津化学试剂一厂亦有试剂级产品。脂肪族二醛很不稳定，商品多以固态的聚合物或水溶液出售。

名称(惯用名)	结构式	英　文　名　称	CAS 登录号
乙二醛(草酸醛)	OHCCHO	ethenedial, glyoxal	[107-22-2]
丙二醛(缩苹果醛)	$OHCCH_2CHO$	Propanedial, malonaldehyde	[542-78-9]
丁二醛(琥珀醛)	$OHC(CH_2)_2CHO$	Butanedial, Succinaldehyde	[638-37-9]
戊二醛(胶醛)	$OHC(CH_2)_3CHO$	Pentanedial, glutaraldehyde	[111-30-8]

2. 乙二醛

乙二醛首先由 H. Debus 在实验室中将乙醇氧化制得[3]。美国于 1946 年实现工业化生产，世界上主要生产单位有美国联合碳化物公司，氰胺公司、联邦德国巴斯夫公司，法国诺贝尔赫司特公司、日本合成化学公司，大赛珞公司。规模万吨级左右。我国盖县化工厂，清江石油化工厂等有规模千吨级工厂可提供产品。乙二醛的用途是纤维处理剂（改进纤维耐久烫的整理剂），其它用作化学接枝剂，砂型固化剂、除臭剂等[4]。

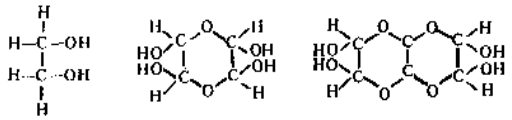
2.1. 物理性质

乙二醛为无色或淡黄色的棱状结晶，有潮解性也有呈液体，沸点 50.5℃，熔点 15℃，折射率 n_D^{20}1.3826，液体相对密度 d_4^{20}1.14，蒸气密度 2.1，蒸气为绿色，燃烧时带有紫色火焰，放置或遇水极易聚合成白色树脂状固体，加热时无水聚合物又能转为单体，溶于水、醇及醚类溶剂，水溶液稳定，减压浓缩至含 20%水分时，有无定形白色固体析出，是乙二醛的聚合物[2]。

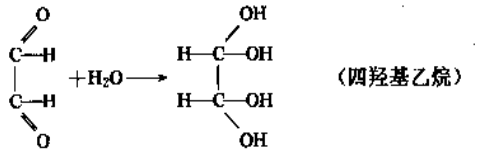
2.2. 化学性质

2.2.1. 聚　合[5]

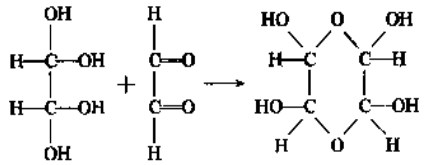
液态的乙二醛很不稳定，有少量湿气存在，它即可很快地转变为固态的聚合物。



其聚合历程为：

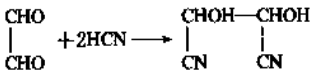


（四羟基乙烷）

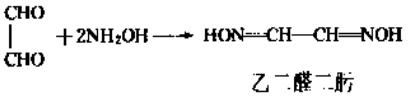


2.2.2. 加成反应

（1）与氢氰酸加成

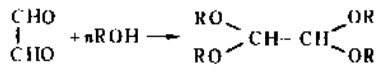


（2）与羟胺加成反应生成二肟

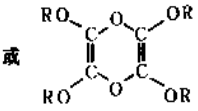


乙二醛二肟

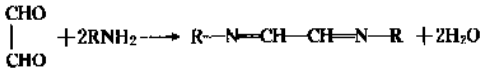
（3）与醇加成

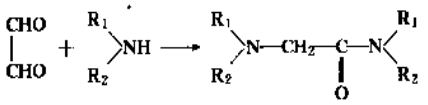


或

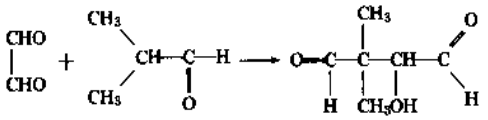


（4）与胺加成（与伯胺、仲胺加成）

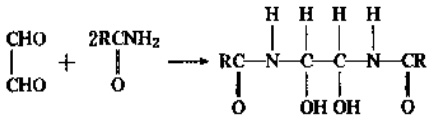




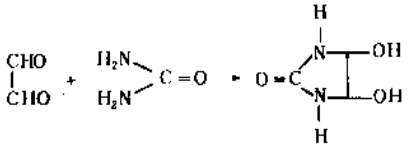
（5）与醛加成



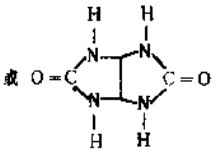
（6）与酰胺反应



（7）与脲反应

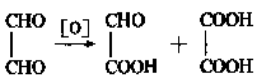


或



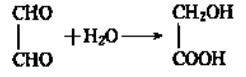
2.2.3. 氧化反应

乙二醛氧化得乙醛酸与草酸



在 KOH 溶液作用下，乙二醛变为羟基乙酸。

在此反应中一个羰基被氧化，而另一个羰基被还原。

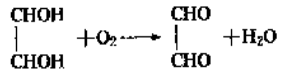


2.3. 生产方法

工业上采用的几种生产方法都是氧化反应工艺过程。

2.3.1. 乙二醇气相催化氧化法[6~8]

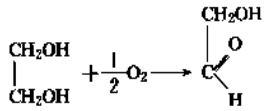
乙二醇和空气混合进行催化氧化反应，其主反应为



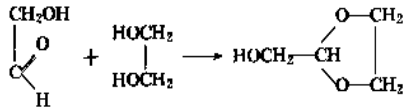
催化剂活性组分为银或氧化铜，以载体氧化铝或钢玉、铝砂浸渍硝酸铜后焙烧制得，使用寿命可达一年，还可用灼烧法进行再生，继续使用。

反应操作条件为 0.35MPa，275℃，进气以循环气（其中含 N_2、CO_2）与新鲜空气混合来调节含氧量，以防止深度氧化成 CO_2，工业中亦有加入某种抑制剂（如卤素化合物）以抑制产生 CO_2、甲醛及甲酸的过氧化作用。

当氧气过少时，则发生副反应生成 2-羟基甲基-1,3-二氧戊环。



乙醇醛



2-羟基甲基-1,3-二氧戊环

工艺流程见图 1。

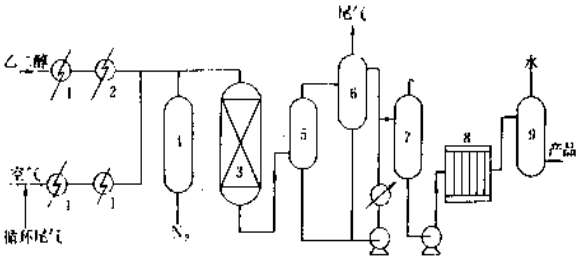


图 1　乙二醇气相催化氧化制乙二醛工艺流程图

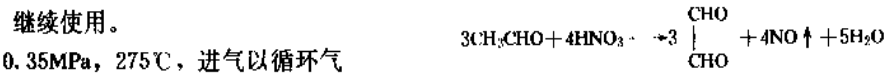
1—预热器；2—气化器；3—催化反应器；4—抑制剂槽；5—激冷器；6—水高位槽；7—水溶液贮槽；8—过滤器；9—产品配置槽

乙二醇经预热器（1）预热，与循环气混合，气化后进入催化反应器（3）控制空气进入量以调节反应物中含氧量，在进入反应器前加入少量抑制剂，以 N_2 气流通过抑制剂槽（4）带入系统，反应所得气相产物以水激冷，并吸收成乙二醛水溶液，乙二醇的单程转化率为 80～85%，以尾气循环量调节含氧量，粗产品乙二醛过滤除渣，配置成商品浓度的水溶液。

反应器形式为列管反应器，列管材质需要防腐，采用哈氏合金（Hastelloy Ni 基合金）为宜。

2.3.2. 乙醛硝酸氧化法[9,10]

以硝酸铜为催化剂，乙醛用硝酸进行液相氧化，反应式为：



例如，据 BASF 公司专利[9]介绍硝酸 25.2kg，乙醛 35.2kg（摩尔比 1∶2），硝酸铜 48g，亚硝酸钠 8g。在搅拌下先将硝酸（50%）与乙醛（50%）在 40～45℃下反应 3h，常压下加热回收乙醛，通过强酸性阳离子交换树脂、弱酸性阴离子交换树脂处理，再减压浓缩得乙二醛水溶液，含量约 40%，收率以乙醛计可达 50%。

2.3.3. 其它方法

乙炔臭氧氧化反应[11]；乙烯氧化反应[12,13]，在 Pd-Li 催化剂存在下气相反应，或硝酸氧化反应；饱和脂肪二元酸脱氢反应，脱氢反应使用 Cu-Zn 催化剂，反应温度 250～360℃，收率 80～97%。

2.4. 产品规格及检验方法

无水乙二醛产品乙二醛含量>99%[2]。

纯度以色谱法分析，酸值用化学滴定法分析，灰分以重量灼烧法分析。

乙二醛水溶液产品规格参考日本固特异，大赛珞公司标准[15]。

外观	无色透明液体
纯度，%	40～42
色度 APHA	≤15
相对密度 d_{20}^{20}	1.26～1.31
pH 值	1～3
游离酸，(醋酸计)%	≤0.7
灰分，%	≤0.02

中国地方企业制订的标准有辽旅 Q52－79 及辽 Q1686－84[16]。

2.5. 用　途

乙二醛的用途是多方面的[1]，主要应用在纺织工业，初期用于处理粘胶人造丝、铜氨人造丝，它可与人造丝

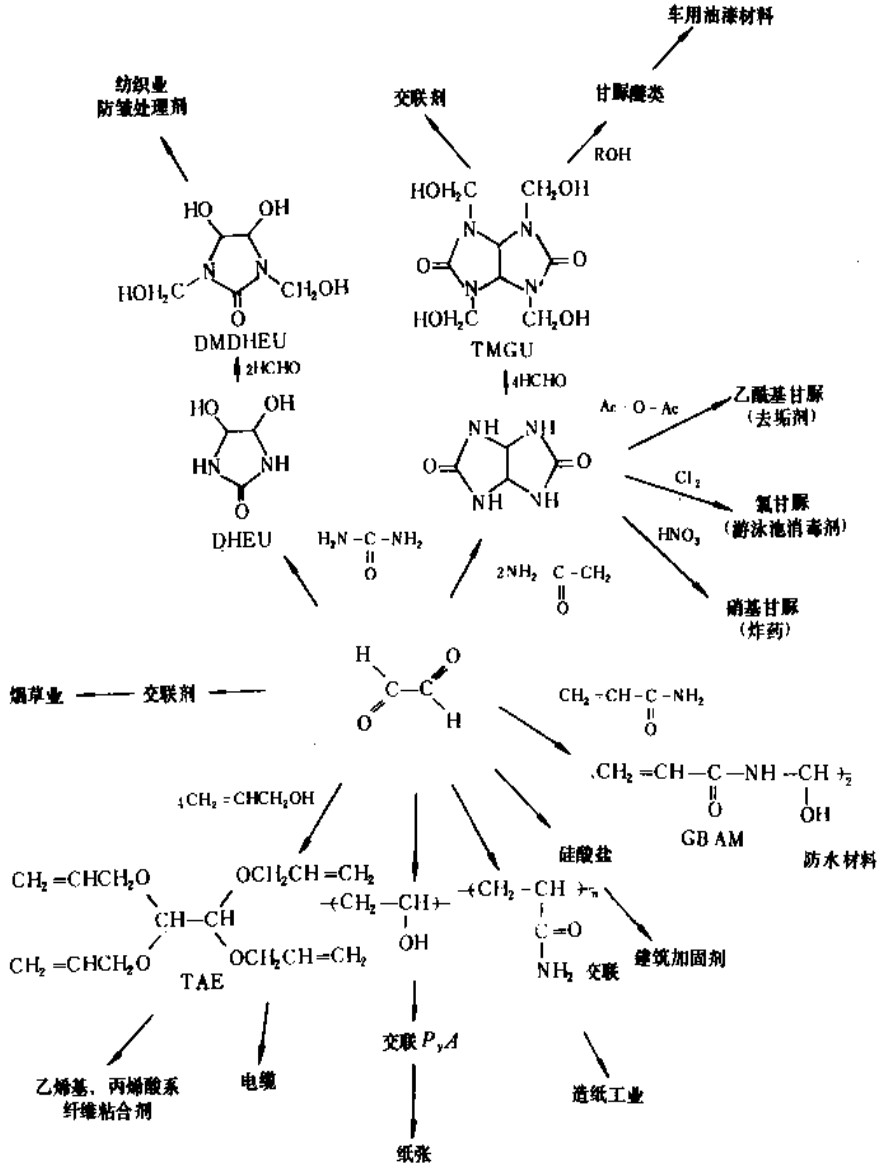


图 2　乙二醛工业应用实例

结合成防止水洗时发生收缩和皱褶的化合物，处理后的纤维并不变硬，仍保持其原有外形，目前日本用于作耐久压烫整理剂，年需量约占乙二醛总耗量的 80%。

利用乙二醛可使多羟基化合物具有不溶性的特性，如淀粉、聚乙烯醇等与乙二醛缩合成不溶性的缩醛或半缩醛，可以改进粘合剂用糊精的性质，避免用糊精浸渍过的纸干后卷缩及在潮湿环境下自相粘结，用聚乙烯醇制成的胶浆，也因掺入乙二醛而具有抗水性，糊墙壁纸用乙二醛处理过后是耐洗的，盥洗室用的织物常处于湿气环境，甚至泡水的情况下，以乙二醛进行处理可延长使用时间，纸张、印刷品处理后可改善防潮及耐磨性能[17]。普通火柴用乙二醛浸渍加工可制成防潮火柴。

蛋白质分子中的氨基和亚氨基与羰基发生交联反应，可几乎完全不溶于水，这个特性被利用于皮革工业，但以乙二醛处理后的皮革性能，不及使用戊二醛处理的皮革性能好。其它如用作砂型固化剂，毛氈除虫除臭剂，尸体防腐等具有许多的特殊用途。

文献[18~19]介绍了法国乙二醛工业应用的实例，参见图 2。

2.6. 毒　性

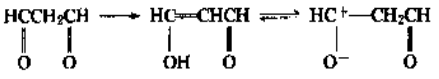
工业上使用乙二醛物料时，虽要求小心谨慎，但

40%乙二醛溶液对人身是没有什么特殊伤害的。在动植物体内甚至人体本身，也有微量乙二醛存在。从生物的口服试验观察，没有出现较强的毒性，小鼠口服 LD_{50} 0.6～1g/kg，腹腔注射 LD_{50} 0.3g/kg，皮下注射 LD_{50} 0.4g/kg。与所有脂肪醛通性一样，长时间的接触乙二醛，对皮肤是敏感的，但和甲醛相比毒性小得多，也无刺激臭味。

3. 丙二醛

丙二醛是1903年由 Claisen 发现的[20]丙二醛为无色针状晶体，熔点72～74℃，折射率 n_D^{25} 1.41575，在高真空下升华精制。一般含两个结晶水，60℃真空干燥可得无水物，易潮解不稳定。

在碱性水溶液中稳定，酸性情况下形成不稳定的烯醇化合物[20~21]。

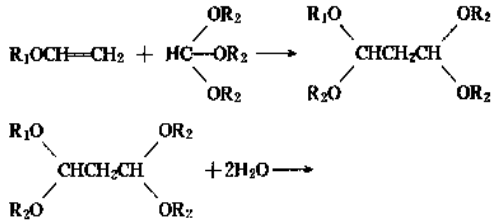


pH<3　　pH=3～6.5　　pH>6.5

3.1. 生产方法

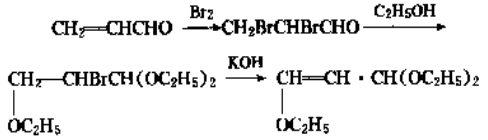
生产方法均属试剂规模合成方法[20]

(1) 四氧烷基丙烷（丙二醛二缩醇）水解法　由乙烯基醚与原甲酸酯合成四氧烷基丙烷，再水解得丙二醛。

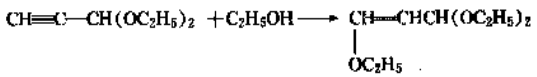


$$OHCCH_2CHO+R_1OH+3R_2OH$$

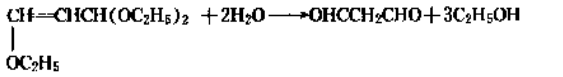
(2) β-乙氧基丙烯醛缩乙二醇水解法　由丙烯醛溴化得 α，β-二溴化丙醛，再与乙醇反应，并脱 HBr，得 β-乙氧基丙烯醛缩乙二醇。



另一法由丙炔醛缩乙二醇与乙醇反应。

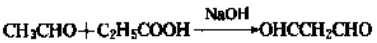


生成的 β-乙氧基丙烯醛缩乙二醇进行水解得到丙二醛及乙醇。



(3) β-二甲基胺丙烯醛法　β-二甲基胺丙烯醛与50%氢氧化钠水溶液共同加热得丙二醛。

(4) 乙醛与丙酸在碱性下，进行 Claisen 缩合反应。

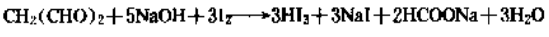


(5) 丙二醇氧化法[22]　首先合成丙二醇，再氧化得丙二醛。

丙二醛合成实例：1.6g 丙二酸二乙酯，溶于4ml 乙醚中，加入0.318g $LiAlH_4$（溶于13ml 乙醚中）混合后在−30℃下保持1h，得丙二醇3.9g，丙二醇用9g MnO_2（溶于30ml 己烷）进行氧化得丙二醛。

3.2. 分析方法

丙二醛化学分析法原理见反应式



反应后余下过量的碘，以硫代硫酸钠滴定。

也可使用气液色谱法，氢火焰离子检测器进行定量分析。

3.3. 用　途

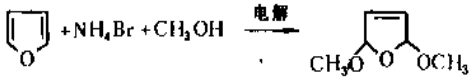
丙二醛用途不广，产量不大，多用作医药中间体及感光色素合成原料。

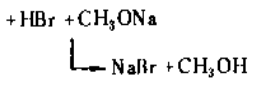
4. 丁二醛

丁二醛为无色，有强烈气味的液体，沸点169～170℃，减压（1.133kPa）下为56.6℃，相对密度1.069（18℃），折射率 n_D^{18} 1.4216。

4.1. 生产方法[5]

(1) 以呋喃为原料经电解制2,5-二甲氧基二氢呋喃。

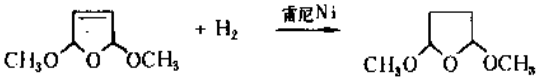




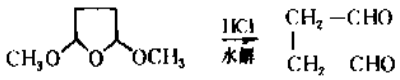
电解在不锈钢反应器内进行，加入溴化铵，甲醇，搅拌10min，降温至0℃后加呋喃，继续降温至−5℃，通电进行电解（温度控制在<5℃）电解后物料吸至回收罐，用甲酸钠进行中和至 pH 为10蒸出，回收甲醇后得2,5-二甲氧基二氢呋喃。

第二步为加氢，催化剂用雷尼镍，操作压力0.4MPa反应至不再消耗氢时为止。出料过滤得2,5-二甲基四氢

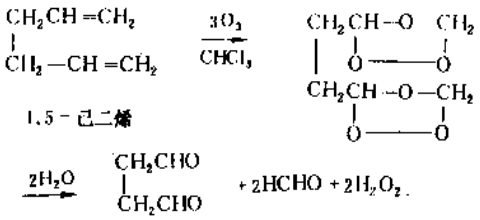
呋喃。



第三步，反应器使用搪瓷釜，加入盐酸，四氢呋喃，搅拌下升温至85～90℃保温半小时，然后用盐水降温至10℃后即可得到产品。



(2) 以臭氧氧化多烯烃　1,5-己二烯与臭氧作用，得到中间物为二臭氧化物[24,25]



再加氢裂解得丁二醛。

实例：1,5,9-环十二碳三烯在乙酸乙酯中，低温−20～−10℃下，以3%臭氧(O_3)氧化得三臭氧化合物，再以5%钯-活性炭催化剂，室温下加氢后得产品。2g1,5,9-环十二碳三烯原料，可得0.5g 丁二醛。

(3) 1,4-丁二醇氧化法[26]　以钌催化剂氧化丁二醇制丁二醛。

4.2. 用　途

丁二醛多用于医药工业。

5. 戊二醛

1908年德国化学家 Harries 等人研究环戊烯类氧化反应时，首先获得了戊二醛。40年后美国壳牌公司 Smith 等人开发此生产方法，经10年的努力实现了工业化，现在世界上有数十家公司提供此商品[27]。

5.1. 物理性质

戊二醛是具有刺激性特殊嗅味的无色透明油状液体，当空气中含有微量戊二醛气味时，像一种开始变质的苹果味，不易溶于冷水，但与热水可混溶，易溶于乙醇、乙醚等有机溶剂。

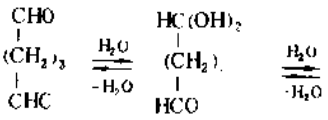
熔点−14℃，沸点188℃(分解)，折射率 n_D^{25}1.4338，蒸气压(20℃) 2.266kPa，不易燃烧，无闪点，可随水蒸气挥发，蒸气相对密度较大为3.4，在空气中挥发，戊二醛在空气下层浓度可为上层的10倍。

紫外光谱吸收峰在280nm 处，含有聚合物杂质的商品，在235nm 处还出现强的吸收峰。

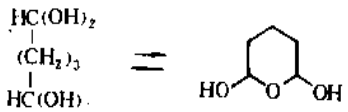
5.2. 化学性质

(1) 在水溶液中起水合反应　戊二醛在水溶液中游离态存在不多，常以不同形式的水合物，其中环状结构的占大多数。

(2) 聚合　戊二醛的聚合速度与纯度有关，>98%纯度（碘量法测定）的戊二醛在室温下，保存数日而不会变成不溶性玻璃体，纯度低容易聚合，少量水存在会加速聚合，高浓度戊二醛水溶液是不易贮存的，但大量水存在反而降低聚合速度，50%以下浓度戊二醛水溶液聚合并不显著，故市售商品多为25%的水溶液。



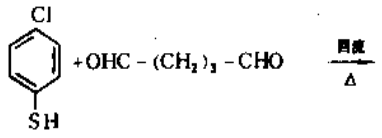
4%　　16%

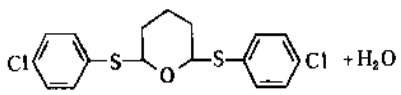


9%　　71%

(3) 氧化　长期贮存的戊二醛水溶液含有一些氧化产物如戊醛酸、戊二酸、α,β-不饱和酸等。用红外光谱测定有羧酸的特征峰。

(4) 与含活泼氢的化合物反应　戊二醛与对氯硫酚，在酸性催化剂存在下，可以定量地转化成四氢吡喃衍生物。





戊二醛与醇形成的缩醛的产物是很多的。

(5) 与含氮化合物的反应　戊二醛的两个羰基可以分别或同时与羟胺、氢氰酸、氨基脲反应生成肟、氰、醇、缩氨脲。

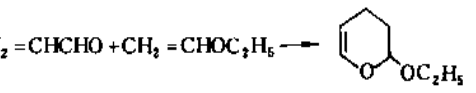
(6) 与蛋白质的反应　在已知醛中戊二醛是一种最好的蛋白质交联剂，戊二醛与蛋白质的反应主要是羰基与蛋白分子中的氨基反应。

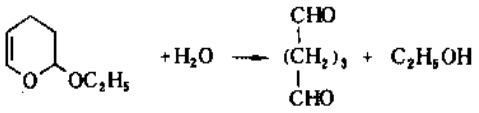
$$P{-}NH_2 + OHC{-}(CH_2)_3CHO \longrightarrow P{-}N{=}CH{-}(CH_2)_3CH{=}N{-}R + 2H_2O$$

5.3. 生产方法

(1) 吡喃法　1955年美国联合碳化物公司首次开发此法并投入生产。以丙烯醛与乙烯衍生物用于合成2-烷氧基3,4-二氢吡喃，再经水解而得[28]。

$$CH_2{=}CHCHO + CH_2{=}CHOC_2H_5 \longrightarrow$$





此法原料价格便宜，操作方便，反应条件为以锌铝盐为催化剂，环合温度在90℃以下，压力0.1MPa，转化率可达95%，是一种较适宜于工业化的方法。流程图见图3。

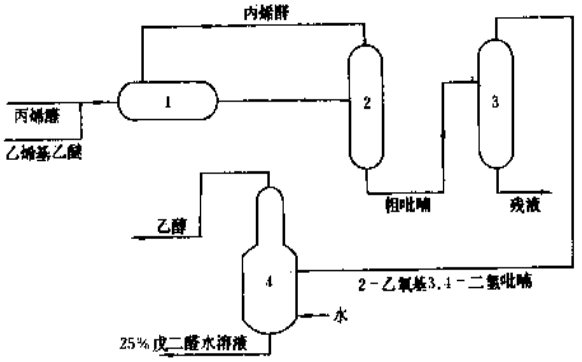
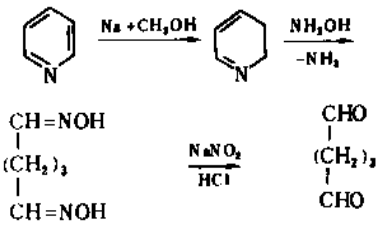


图3　吡喃法制戊二醛工艺流程图
1—加压反应器；2—第一分馏塔；
3—第二分馏塔；4—水解反应器

原料丙烯醛、乙烯基乙醚在加压反应器(1)中反应，出料经不锈钢第一分馏塔(2)减压操作、将未反应的丙烯醛蒸出，底部出粗吡喃再经碳钢第二精馏塔(3)精制吡喃，减压2.666kPa，40℃下操作，塔顶出精制吡喃，用泵输入不锈钢水解反应器(4)，水解反应器内有搅拌，上有泡罩塔板，蒸出产生的乙醇，由反应塔底部出料，得25%戊二醛水溶液。

中国济宁地区化工研究所，已开发了此项生产技术[29]。第一步以锌盐为催化剂低压合成，第二步常压水解，总收率在70%以上。

(2) 吡啶法　首先由原料吡啶还原为二氢吡啶，再用羟胺处理得到戊二肟，分解二肟时，采用亚硝酸盐和盐酸，分离产物得戊二醛，转化率可达90%[30]。



此法原料易得，设备简单，中国西北轻工学院采用此法制备戊二醛，作鞣革剂用[31]。

(3) 氧化法　利用烯烃或醇为原料通过氧化反应制备醛是一个原料来源丰富具有工业化前途的路线。

早在1908年德国化学家 Harries 在研究环戊二烯臭氧化时发现有戊二醛生成，但此法成本高，而且操作危险，没有被工业界重视。以环戊二醇用四乙酸铅氧化分解法制取戊二醛是一个产率高的方法，但环戊二醇，还得由环戊烯制得。环己三醇，用四乙酸铅氧化开环也是一个方便的方法，但环己三醇也不易得，所以只适用于小量试剂制备。

70年代以来，石油化工的发展，环戊烯双氧水氧化法[32~34]，有机过氧化物进行氧化的方法[35]，特别是联邦德国拜尔公司以空气催化氧化的方法[36]均值得注意。

5.4. 产品规格及检验方法

由于戊二醛纯品不易保存，故商品为含25%戊二醛的水溶液，保存期可一年以上。联邦德国已有50%水溶液的商品)。产品浓度用气液色谱法分析。

水溶液产品相对密度 d_{20}^{20} 1.066，pH 3.1，折射率 n_D^{20} 1.3722。

5.5. 毒性、安全、贮存及运输

戊二醛类似脂肪醛对呼吸粘膜、眼和皮肤有刺激作用，但要比甲醛及乙二醛小得多，常温下蒸气均可忍受，不会引起病症，浓度较大的戊二醛可使皮肤变黄和结硬块，但约一周即可消失。生物试验，大鼠口服 LD_{50} 0.82g/kg，皮下注射2.39g/kg，兔子皮肤接触吸收 LD_{50} 0.64g/kg。

10%戊二醛用于治疗多汗症，也没有发现病人中毒和对皮肤有不良影响，但也有鞣革的工人皮肤得病以及以戊二醛作消毒剂的牙科大夫的皮肤病例，所以经常性处理大量戊二醛溶液时最好戴上橡皮手套、防护眼镜，避免人体直接接触。

戊二醛性质活泼易聚合，故长期贮存水溶液中含量不大于50%，商品一般是25%，50%水溶液若不影响使用，最好精制后即配成2~10%的浓度，保存温度以低温为好，4℃以下聚合即很慢，−20℃下保存一年仍可保持原有纯度。保存时需要密封、避光，加入稳定剂有利于贮

存，有些工厂产品即加入少量甲醇或脂肪醇聚乙二醇醚型的非离子表面活性剂，稳定产品的效果很好。

5.6. 用 途

戊二醛具有优良的杀菌性能，在常温下低浓度的戊二醛水溶液即可能对许多微生物表现出活性，在碱性条件下或加入适当的助剂，戊二醛的杀菌活性是突出的，比甲醛还要优越，所以有人称本世纪初使用甲醛，30年代采用环氧乙烷等化学杀菌消毒剂，戊二醛是消毒剂第三个里程碑[37]。

戊二醛对细胞、芽胞、绿脓杆菌、结核杆菌有广泛的杀灭作用，2%的戊二醛溶液，在2min内可完全杀灭葡萄球菌，在15～30min内，可有效地杀灭甲乙型肝炎病毒、大肠杆菌和线脓杆菌，2h内可杀灭黑色变枯草杆芽胞。在医院、剧场、宾馆及家庭可用作高效消毒剂[38]。在石油工业二次采油时，戊二醛加于注水中，可防止因细菌作用而产生的堵管故障[28]。

已知脂肪族二元醛中戊二醛是一种最好的蛋白交联剂。甲醛、乙醛、乙二醛、丙烯醛、丙二醛、丁二醛与戊二醛相比，都有不少弱点，而丙醛、丁醛、十一醛等则谈不上什么鞣性，戊二醛与蛋白质交联的特点，活性高，反应快，结合量高，产物稳定，对沸水、酸、酶的抵抗能力强，所以戊二醛鞣制的皮革，具有优异的耐汗、耐热、耐皂洗的性能。在纺织与造纸工业中用作交联剂，固化剂使产品外型固定。

戊二醛加氢得戊二醇，氧化得戊二酸，戊二醇、戊二酸与戊二醛均是有机合成中间体，用于合成树脂、染料和医药。

参考文献

[1] Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 1st ed., vol. 7, p. 246, 1949～1956; 2nd ed. vol. 10, p. 646, 1966; 3rd ed. vol, 11, p. 946, 1980.

[2] "Ullmanns Encyklopädie der technichen Chemie", 4. Aufl., Bd12, S. 377, 1976.

[3] 中嶋和久，有機合成化學協会誌，44，(4)376(1986)。

[4] 《世界精细化工手册》，317页，化学工业部科学技术情报研究所，1983。

[5] Sir Barton, D., Ollis, W. D., Comprehensive Organic Chemistry, vol. 1, p. 1007, 1979.

[6] Bohmfalk, J. F., I. E. C., 43, 786～94(1951).

[7] DE OS 2,922,599 (1980)(BASF).

[8] 公開特許公報 昭60-199846(1985).

[9] DE1244759(1966), (BASF).

[10] 陈彰明、黄当睦等，石油化工，8，547(1987).

[11] Lenher, S., J. A. C. S., 53, 2692(1931).

[12] FR 1363089(1964), (BASF).

[13] 公開特許公報 昭47-13018(1972).

[14] Nomura Masato, *Kinki Daigakubu Kenkyu Hokoku* 15, 15-9 (1981).

[15] 《国外化工产品质量规格汇编》，441页，化学工业部标准化研究所，1986年。

[16] 《化工产品企业标准目录》，化学工业部标准化研究所，1986年。

[17] *Japan Chem. Week*, 23(1151)7(1982).

[18] Guette, J. P., *Actualite Chimique*, (5), 23～31(1982).

[19] Mattiods, G., *Actualite Chimique* (6)33～46(1982).

[20] 增尾富士雄，有機合成化學協会誌，19(9)，674(1961).

[21] 增尾木村，日化，81，434(1960).

[22] Ishikawa Seiichi, *Shinki Kagaku*, 15(34), 106(1968).

[23] CA, 104, 164563(1986).

[24] 顾可权，《重要有机化学反应》，第2版，620页，上海科学技术出版社，1984年。

[25] A. E. 齐齐巴宾著，邢其毅等译《有机化学基本原理》，第1卷，456页，高等教育出版社，北京，1957年。

[26] CA. 885959w *J. Chem. Res(s)*, (10), 247(1977).

[27] 李临生，《戊二醛》，西北轻工业学院报告。

[28] Sanders, H. J., I. E. C., 50(6), 857(1958).

[29] 上梅沼，山东化工，(3)，1(1983)。

[30] Cope, J. A. C. S., 73, 7416(1951).

[31] 田家乐 江苏省皮革工业科技情报所报告(1974)。

[32] 公開特許公報 昭57-95921(1982)(Nippon Oil Co.).

[33] 公開特許公報 昭62-19548(1987).

[34] 公開特許公報 昭62-29546(1987).

[35] *Acta physiol Lat. Amer.* 21(2), 161(1971). *CA*, 76, 56174.

[36] DE-OS 2261657(1974), (Bayer A-G).

[37] Boncher, *Can. J. Pharm. Sci.* 10(1)(1975).

[38] 精细石油化工，(4)60(1988).

ertang

二 糖 Disaccharides

见碳水化合物。

erxingmeisu

二性霉素 Amphotericin B

见抗生素。

eryanghuagui

二氧化硅　Silica

余远斌　北京工业大学化学与环境工程学系（1.）
李金龙　中国建筑工业出版社（2.）
田雨霖　南京化工学院硅酸盐系（3.）
刘洪章　化学工业部天津化工研究院（4.1.，4.2.，4.3.，4.5.）
李崇树　化学工业部规划院（4.4.）
王西城　武汉工业大学北京研究生部（5.）
仲维卓　中国科学院上海硅酸盐研究所（6.）
华素坤　中国科学院上海硅酸盐研究所（6.）

1. **综述**…… 942
1.1. 二氧化硅在自然界的分布…… 943
1.2. 发展简史及现状…… 943
1.2.1. 晶态二氧化硅的发展历史及现状…… 943
1.2.2. 非晶态二氧化硅的发展及现状…… 943
1.3. 分类…… 943
1.3.1. 天然晶态二氧化硅…… 944
1.3.2. 天然非晶态二氧化硅…… 944
1.3.3. 人工合成二氧化硅…… 944
1.4. 用途…… 944
1.4.1. 晶态二氧化硅的用途…… 944
1.4.2. 非晶态二氧化硅的用途…… 945
2. **通性**…… 945
2.1. 结构…… 945
2.2. 性质…… 946
2.3. 对人体健康与安全的影响…… 947
3. **天然二氧化硅**…… 947
3.1. 天然二氧化硅的性质…… 950
3.1.1. 二氧化硅的结构…… 950
3.1.2. 物理性质…… 951
3.1.3. 化学性质…… 953
3.2. 天然二氧化硅的类型…… 954
3.2.1. 晶态二氧化硅…… 954
3.2.2. 非晶态二氧化硅…… 955
3.3. 分析方法…… 956
3.3.1. 化学分析…… 956
3.3.2. 物相分析…… 956
3.4. 毒性与安全…… 957
3.4.1. 卫生标准…… 957
3.4.2. 防治生产性粉尘的综合措施…… 957
3.5. 用途…… 957
3.5.1. 水晶…… 957
3.5.2. 块状石英…… 958
3.5.3. 石英岩、石英砂岩及石英砂…… 958
3.5.4. 宝石材料…… 958
3.5.5. 其它用途…… 958
3.6. 经济概况…… 958
4. **合成二氧化硅**…… 959
4.1. 硅溶胶…… 960
4.1.1. 性质…… 960
4.1.2. 制备方法…… 961
4.1.3. 规格和分析方法…… 961
4.1.4. 包装和贮运…… 962
4.1.5. 用途…… 962
4.2. 硅胶…… 962
4.2.1. 硅胶孔特性及其控制…… 962
4.2.2. 制备方法…… 964
4.2.3. 规格和分析方法…… 966
4.2.4. 包装和贮运…… 967
4.2.5. 经济概况…… 967
4.2.6. 用途…… 967
4.3. 沉淀二氧化硅…… 968
4.3.1. 性质…… 968
4.3.2. 制备方法…… 970

4.3.3. 规格和分析方法…… 971
4.3.4. 包装贮运…… 972
4.3.5. 经济概况…… 972
4.3.6. 用途…… 972
4.4. 气相二氧化硅…… 972
4.4.1. 性质…… 972
4.4.2. 制备方法…… 973
4.4.3. 规格和分析方法…… 974
4.4.4. 包装及贮运…… 974
4.4.5. 经济概况…… 974
4.4.6. 用途…… 975
4.5. 毒性和安全…… 975
5. 石英玻璃…… 976
5.1. 结构…… 976
5.1.1. 结构特点…… 976
5.1.2. 结构分析方法…… 976
5.2. 通性…… 977
5.2.1. 粘度…… 977
5.2.2. 失透…… 978
5.2.3. 热学性质…… 979
5.2.4. 力学性质…… 980
5.2.5. 光学性质…… 982
5.2.6. 化学性质…… 984
5.2.7. 透气性与离子扩散…… 985
5.3. 制备方法…… 986
5.3.1. 原料…… 988
5.3.2. 熔制…… 988
5.4. 新工艺…… 989
5.5. 后加工…… 990
5.5.1. 冷加工…… 990
5.5.2. 热加工…… 990
5.6. 经济概况…… 990
5.6.1. 中国石英玻璃生产简况…… 990
5.6.2. 国外石英玻璃生产简况…… 991
5.7. 应用…… 991
5.7.1. 化学工业中的应用…… 991
5.7.2. 电子工业中的应用…… 991
5.7.3. 光学工业中的应用…… 992
5.7.4. 高新技术领域中的应用…… 992
6. 人工水晶…… 992
6.1. 结构…… 992
6.2. 水晶的结晶形貌…… 994
6.2.1. 水晶的左、右形…… 994
6.2.2. 水晶的坐标系…… 994
6.3. 水晶的物理性能…… 994
6.3.1. 光学性能…… 995
6.3.2. 电学性能…… 996
6.3.3. 水晶的弹性…… 996
6.4. 合成方法…… 996
6.4.1. 高压釜…… 997
6.4.2. 工艺条件…… 997
6.4.3. 籽晶…… 998
6.4.4. 影响水晶生长的因素…… 998
6.5. 水晶中的缺陷…… 999
6.5.1. 双晶…… 999
6.5.2. 包裹物…… 999
6.5.3. 幻影 …… 1000
6.5.4. 蓝针 …… 1000
6.5.5. 棉 …… 1000
6.5.6. 生长锥 …… 1000
6.5.7. 三方偏方面体缺陷和沿晶轴 z 的沟槽缺陷 …… 1001
6.6. 水晶质量检测 …… 1001
6.6.1. 显微镜检查 …… 1001
6.6.2. 激光阴影图 …… 1001
6.6.3. 激光干涉图 …… 1001
6.6.4. X 射线形貌术 …… 1001
6.6.5. 水晶质量测试 …… 1001
6.7. 水晶的应用 …… 1002
6.7.1. 电学方面的应用 …… 1002
6.7.2. 光学方面的应用 …… 1002
6.7.3. 用水晶制造各种敏感元件 …… 1002
6.7.4. 声学方面的应用 …… 1002
6.8. 人工彩色水晶 …… 1003
6.8.1. 色心型人工烟水晶 …… 1003
6.8.2. 人工紫水晶 …… 1003
6.8.3. 离子型彩色水晶 …… 1003
参考文献 …… 1004

1. 综 述

二氧化硅是由地壳中两种含量最丰富的元素氧和硅形成的化合物，约占地壳物质的59%，占已知岩石主要成份的95%以上[1.1]。二氧化硅常以单独的，或与硅酸盐中其它氧化物共存的形式存在。二氧化硅包括各种结晶质、隐晶质和非晶态的二氧化硅变体。化学式为 SiO_2，分子量 44.085。纯二氧化硅呈白色或无色，密度为 2.2～2.66 g/cm³。熔点为 1670℃（鳞石英），1710℃（方石英）。沸点 2230℃[1.2]。二氧化硅的化学性质不活泼，不

溶于水和酸（除氢氟酸外），与硫酸，硝酸和高氯酸都不起作用。二氧化硅能溶于热的浓强碱溶液，也能与熔融的碱类起作用，如溶于熔融的碳酸钠。在高温下不能用氢气还原二氧化硅，但高温下能用碳，镁或铝还原二氧化硅[1-3]。二氧化硅是制造水玻璃，耐火材料，普通玻璃，光学玻璃，光导纤维，石英玻璃，陶瓷，水泥的原料，也是制造金刚砂（SiC）及其它硅化合物的原料。二氧化硅还可用来制造单晶硅，硅铁，聚硅氧烷和宝石。由于二氧化硅化学惰性，对人体一般没有明显的毒副作用。非晶态二氧化硅还可用作食品添加剂，牙膏增稠剂及日用化工品的助剂等。但长期吸入结晶的二氧化硅粉尘，容易造成矽肺病。

1.1. 二氧化硅在自然界的分布

二氧化硅在自然界中分布极广，是一种典型的造岩矿物，其中仅石英族矿就占地壳总量的12%，但富集成纯的石英矿床却很有限。根据成矿的温度不同，可以形成各种二氧化硅的变体共十余种。其中晶态二氧化硅的变体主要有三种：石英（最富产的），鳞石英和方石英。其它变种有柯石英、热液石英和焦石英等。除结晶质变种外，还有无定形（或微晶体）的非晶态二氧化硅矿石，如蛋白石，火山玻璃和硅藻土等。它们都是含有不定量结晶水的二氧化硅（$SiO_2 \cdot H_2O$）。某些石英矿还有特殊的名称。如大而透明的石英晶体叫水晶；含微量杂质而呈紫色的水晶叫紫水晶；含铁量较高的淡黄，金黄和褐色水晶叫烟水晶，黑色的几乎不透明的水晶叫墨晶。还有微晶体与其它物质混合的矿石，如玛瑙和碧玉等。常见的砂子是含杂质的石英。中国的水晶原料储量丰富，质量好，是其它国家所无法比拟的。

1.2. 发展简史及现状

1.2.1. 晶态二氧化硅的发展历史及现状

在中国古代，就曾以“形六棱而锐，色莹白明切”来描述石英晶体。说明中国的祖先正是从晶体的形态，甚至从晶体的颜色和透明度，总结了石英和雪花晶体所具有的特征。

早在1669年，丹麦学者N. 斯丹诺就研究了自然界生成的石英晶体。他发现石英和赤铁矿都有各自规则的多面体外部形态，包括晶体的面——晶面光滑而且完整。斯丹诺对石英晶体及赤铁矿晶体晶面之间的夹角分别进行了测量，所测量的多个石英晶体尽管大小不等，形态各异，但它们的对应晶面之间所夹之角度却是相等的[1-4]。

俗称硅石的天然晶态二氧化硅，石英砂岩，砂矿最早用于制造玻璃。随着对晶态二氧化硅的性能的研究以及用途的不断开发，极大地促进了石英的生产，尤其是水晶的产量不断上升。但随着科学技术的不断发展，对水晶的需求量越来越大，光靠自然界的水晶已满足不了人们的需要，这就迫使人们开始人工合成水晶。最早是由意大利科学家斯佩齐亚(Spezia)于1945年首次用水热法合成了人工水晶。但由于当时的需求量不大，加上科学技术不够发展，自然界的水晶已能满足人们的要求，因此人工合成水晶技术没有得到足够的重视和发展，影响了人工水晶的产量和开发。直到第二次世界大战后，由于军事工业的迅猛发展和新技术的不断问世，对水晶的需求量猛增，这才促使了人工合成水晶的发展。50年代末期，国外人工水晶已进入工业化生产，产量逐年上升。到1990年，世界人工水晶的产量已达到每年2200t。中国的人工水晶合成起步较晚。60年代初进入中试阶段和小批量生产阶段。以后发展很快。到了90年代，产量达到每年6000t，居世界第三位。并且除了自给外，还能出口。中国不仅掌握了人工水晶的生产工艺，而且还在水晶的生长理论方面有自己独到的见解，其研究成果受到了世界同行们的瞩目和重视。

1.2.2. 非晶态二氧化硅的发展及现状

最早对非晶态二氧化硅的研究是纯学术性的。早在1640年，就报道了非晶态二氧化硅在过量碱存在下，变成一种液体，当用酸不断地中和这种液体时，引起二氧化硅的沉淀[1-5]。在1861年首先由Thomes Graham用硅酸钠和盐酸混合，经渗析生成水凝胶，在第一次世界大战期间，用作防毒面罩中的吸附剂。1928年开始工业化生产。主要用于武器的贮存和炸药防潮时的干燥剂[1-6]。1941年P. G. Bird报道了用氢型离子交换树脂从硅酸钠溶液中除去钠离子制备水凝胶的方法。1945年J. F. White用酸化硅酸钠溶液制成了水凝胶二氧化硅，并通过精加工制得了高纯的、颗粒大小均匀的二氧化硅胶粒。在美国，工业化生产胶态二氧化硅始于1950年。目前，世界上生产非晶态二氧化硅的30家公司主要集中在美国、德国、英国、法国、日本、芬兰和瑞典等西方国家[1-7]。1974年产量达440 kt/a，1989年产量已达到600 kt/a[1-8]。

中国的硅胶生产始于1956年，首先由青岛海洋化工厂开发成功，1989年生产能力已超过日本[1-9]。

中国的沉淀二氧化硅起步也较晚，1958年由广州人民化工厂首先生产出WC-5801，主要用作填充材料，以后一直发展较慢。1984年生产能力为3500t/a，产量为2600t/a。1985年以后，随着橡胶工业的发展，二氧化硅产量迅速增加，到1989年已达20 kt/a[1-10]。

1.3. 分　类

二氧化硅按来源分为天然二氧化硅和人工合成二氧化硅两类。其中天然二氧化硅又分晶态二氧化硅和非晶

态二氧化硅；而人工合成二氧化硅主要是指人工水晶和非晶态的硅胶、沉淀二氧化硅、硅溶胶和气相二氧化硅等。

1.3.1. 天然晶态二氧化硅

天然晶态二氧化硅主要是石英类，其中有石英、鳞石英、方石英、重石英、柯石英和斯石英、熔炼石英等，还包括微晶体与其它矿物混合的晶态二氧化硅，如玉髓、玛瑙、燧石和碧玉等。

晶态二氧化硅的主要变种有石英、鳞石英、方石英三种，这三种变体在高温下和低温下分别还有两种变体，它们是由于成矿温度不同而形成的不同变体，故又分别称高温石英（β-石英、鳞石英、方石英）和低温石英（α-石英、鳞石英，方石英。如乳水晶，彩色水晶，燧石、玉髓、碧玉、玛瑙、猫眼石、虎眼等）。在常压下，它们的关系如表1.1所示[1-11,1-12]。

在所有的变体中，每个硅原子都与周围4个氧原子结合成硅氧四面体，而每个氧原子都被两个四面体所共用。

表1.1 石英变体之间的关系

低温变体		高温变体
α-石英（四面六方晶体）	573℃ ⇌	β-石英（半面六方晶体）
⇓870℃		⇓870℃
α-鳞石英（双轴正交晶体）	120～160℃ ⇌	β-鳞石英（全对称六方晶体）
⇓1470℃		⇓1470℃
α-方石英（双轴晶体）	200～275℃ ⇌	β-方石英（立方晶体）

表1.1中横向之间的变化不涉及晶体结构中键的破裂和重建，转变过程迅速而且可逆。往往是键之间的角度稍作变动而已。这种转变称为位移型转变。而纵向之间的变化，如β-石英与β-鳞石英，β-方石英之间的转变都涉及键的破裂和重建，其过程相当缓慢。这种转变称为重建型转变。

在上述变体中，由于相应的四面体在空间的排布不同，使这些变体具有不同的无限三维结构，如石英具有一种螺旋状排布，所以有旋光异构体存在。在这些变体中最有实用价值的是低温（α）相石英（<573℃），俗称水晶。

1.3.2. 天然非晶态二氧化硅

天然非晶态二氧化硅主要包括火山玻璃，蛋白石，硅藻土等，其特点是X衍射证明为无定形物质。其中硅藻土常用作催化剂载体。

1.3.3. 人工合成二氧化硅

人工合成二氧化硅除了产量最大的人工水晶是晶态二氧化硅外，主要包括非晶态的硅溶胶、硅胶，沉淀二氧化硅和气相二氧化硅等。其特点是X射线衍射证明为无定形物质，为短程有序结构，其中气相二氧化硅是由$SiCl_4$在氢氧火焰中高温水解后凝聚而成的[1-13]。而硅溶胶、硅胶和沉淀二氧化硅则由水相生成。人工合成二氧化硅化学性质稳定，除与氟化氢和碱反应外，基本上不溶于水及各种有机溶剂。

1.4. 用 途

二氧化硅用途极广，但不同的二氧化硅有不同的用途。

1.4.1. 晶态二氧化硅的用途

石英的用途十分广泛。其中俗称为水晶的石英主要可分为四类，即压电水晶，光学水晶，熔炼水晶和工艺水晶。

压电水晶是一种理想的电子材料，广泛用作选频，控频元器件。因此被广泛用于无线电通信（例如电报、传真和电视）、电子显微镜，电子计算机，自动武器以及航空，航天、遥感和遥测等领域。

光学水晶主要用作光学仪器的棱镜，透镜和各种镜头材料，特别是用来制造紫外光谱仪的棱镜，透镜等。

熔炼水晶主要用于制造石英玻璃、石英管、石英器皿等。

工艺水晶主要用作工艺品（如首饰）以及许多名贵实用物品上的饰品（例如手表，服装帽子上的高级饰品）。

水晶还可用作各种敏感元件，如力敏、热敏、光敏、化学敏元件。利用这些敏感性可制造微量天平、压力计、重力计、加速计、温度计、气体分析计、日照计、微波电力计、真空计、红外传感器等。

因此水晶是实用价值最大，需求量最大，人工合成量最大的晶态二氧化硅。

除水晶外，天然块状石英（俗称硅石）、石英砂岩、砂矿还可用于制造光学玻璃，平板玻璃玻璃器皿等。在水泥工业中，石英可用作硅质校正材料；在耐火材料工业中石英用作高硅质，高密度的硅砖材料；在陶瓷工业中石英用作瘠化料。此外，耀石英，又称砂金石，可用作工艺美术材料。

1.4.2. 非晶态二氧化硅的用途

非晶态二氧化硅的用途与其形态密切相关，不同的形态有不同的用途，几类主要的非晶态二氧化硅有以下方面的应用。天然的非晶态二氧化硅主要有硅藻土，它常用作催化剂载体等。

在合成的非晶态二氧化硅中，硅胶主要用做干燥剂、吸附剂和催化剂载体。硅溶胶用作建筑涂料组分，毛纺助剂和催化剂载体等。

沉淀二氧化硅可用作橡胶补强剂和填料，药品和化妆品的增稠剂，牙膏增稠和摩擦剂，油漆的增稠剂，涂料的消光剂等。

气相二氧化硅广泛用于橡胶行业，以及其它有机硅化合物，涂料、聚酯、密封材料、电绝缘。热绝缘、油墨、制药、日用化工等。

2. 通　性

二氧化硅 (SiO_2) 属于由氧配位的硅化合物，就原子数目和重量而言，硅和氧是地壳中含量最多的两种元素[2.1]，二者合计构成了地壳大约 60%的重量。SiO_2 不仅构成了各种岩石，而且还存在于水，甚至存在于植物和动物体内。可见，对地球上的生命来说二氧化硅起着不可缺少的作用。

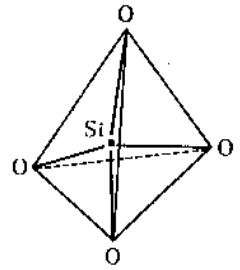
众所周知，二氧化硅可单独存在于自然界，它是重要的工业原料和产品，并得到了广泛的应用。之所以如此，是以二氧化硅及由它作为主要组分的硅酸盐结构和性能的多变性有关。因此，多年来，有关二氧化硅的性质一直是各有关学科重要的研究课题。

2.1. 结　构

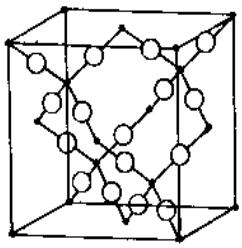
硅是第ⅣA族中的非金属元素。一般认为硅与氧之间的化学键既有共价键性质，也有部分离子键性质。但由于大部分硅酸盐结构都遵守离子晶体的鲍林(Pauling)规则[2.2]，所以常常可用鲍林规则分析处理 SiO_2 及硅酸盐材料的结构特性。

根据鲍林规则，硅的离子半径为 0.041nm (0.41 Å)，氧的离子半径为 0.14 nm (1.40 Å)，二者的离子半径比为 $r_{Si^{4+}}/r_{O^{2-}}=0.29$，这一数值表明其处于四面体配位范围，即在 $0.255<r_{cat}/r_{an}<0.414$ 范围之内。

具体说来，二氧化硅晶体的基本结构单元都是由 $[SiO_4]$ 四面体构成。其中，每个硅原子都位于 $[SiO_4]$ 四面体中心，氧原子则位于四面体的顶角，顶角的氧原子则与两个硅原子以 σ 键相连结，这显示出二氧化硅的结构特征是：每个硅氧四面体与其它四个硅氧四面体共用顶点，并向三度空间无限延伸，形成空间架状结构。图 2.1 a，b 示出了硅氧四面体 $[SiO_4]$ 及其公用顶点构成的空间架状结构的示意图。



a $[SiO_4]$ 四面体



•Si　○O

b 高温方英石的 $[SiO_4]$ 架状结构

图 2.1 硅氧四面体 $[SiO_4]$ 及其公用顶点的空间架状结构图

$[SiO_4]$ 四面体中的键长、键角是其重要的结构参数。根据 F. 利鲍采用的 1970～1980 年《结构报告》(Structure Reports) 杂志上公布的结果[2.2]，其分别为：

$$1.57\text{Å}<d\ (\text{Si—O})<1.72\text{Å};$$
$$98°<\angle\text{O—Si—O}<122°;$$
$$120°<\angle\ \text{Si—O—Si}<180°。$$

式中 d (Si—O) ——Si—O 键长 (1 Å = 0.1 nm)；

∠O—Si—O ——两个氧原子与硅原子间夹角；

∠Si—O—Si ——两个硅原子 (在两个 $[SiO_4]$ 体中) 与共用的氧原子间的夹角。

在多种因素的影响下，上述参数有可能发生变化，即使在纯 SiO_2 构成的石英晶体的情况下，也可能发生结构的变化而出现不同的石英晶体变种。图 2.2 示出了 α-方石英，α-鳞石英和 β-石英晶格中两个 $[SiO_4]$ 四面体连结方式和结构参数。

图 2.2 中，两种 α-石英的两个四面体连结后的高度相等，∠Si—O—Si = 180°，但对称性有区别 (如图 2.2a、b)，而 β-石英中∠Si—O—Si = 150° (如图 2.2 c)，可见若使α-石英发生晶型转变则需要较高温度、较长的时间。

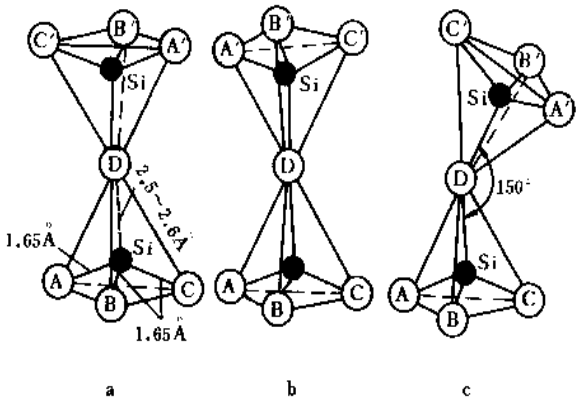


图 2.2　α-方石英、α-鳞石英和 β-石英晶格中两个 $[SiO_4]$ 四面体连结方式（1Å＝0.1 nm）

但同晶型的 SiO_2 的 β 型和 α 型结构相差很小，容易转变，只需作原子的平移，键的微小扭动即可实现。正是这些结构上的特点决定了二氧化硅一系列特有的物理化学性质。

有关 $[SiO_4]$ 四面体及其化合物的电子排列，化合键类型等的深入分析已有一系列专著进行过讨论[2.2,2.3,2.4]。

2.2. 性　质

二氧化硅是硅氧组成的最简单的化合物，常称作硅石，有晶体和非晶体两种型态。硅藻土、燧石和从熔态硅石急冷而生成的石英玻璃都属无定型态二氧化硅。而自然界的水晶（石英）、砂岩等是晶态二氧化硅的代表。石英表现出了熔点高、硬度大、不溶于水等特性，这是它原子晶体结构特点所决定的。

非晶态二氧化硅的化学性质较之块状晶态二氧化硅要活泼的多，因为它具有较大的表面积，特别是表面结合的 OH 根的存在更增大了非晶态二氧化硅的化学活性[2.4]。

例如像硅藻土（$SiO_2 \cdot nH_2O$）一类无定形二氧化硅，其化学活性很强，在常温下即可与苛性碱反应生成硅酸盐，如下式所示：

$$SiO_2+2NaOH \longrightarrow Na_2SiO_3+H_2O$$
$$SiO_2+Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2SiO_3+CO_2\uparrow$$

晶态二氧化硅的化学性质，在常温下都是不活泼的，与许多化学试剂不发生反应。对 Cl_2、H_2、酸以及大多数金属而言，甚至在较高的温度下都不起作用。

二氧化硅与一般酸类不起反应，表明了硅的氧化物所具有的酸性性质。但是，二氧化硅与氟，氢氟酸能发生反应。与氢氟酸能发生反应，是因为反应产物中生成了挥发性的四氟化硅或氟硅酸：

$$SiO_2+4HF \rightleftharpoons SiF_4\uparrow+2H_2O$$

二氧化硅与氢氟酸的反应速率与二氧化硅的存在型态有关。随着二氧化硅密度的增加，上述反应的反应速率降低，如表 2.1 所示。

表 2.1　不同密度的二氧化硅与氢氟酸反应的速率

名　称	密度，g/cm³	与氢氟酸反应速率增加方向
天然石英	2.2	↑
鳞石英	2.22	
天然石英	2.65	

在高温下（1300～1400℃），二氧化硅与氢、碳和某些金属元素发生反应而被还原。这一性质在技术上有特别重要的价值，可用于硅及其合金以及碳化硅材料的制备。

根据上述原理，工业上制取单质硅的方法是把硅石和焦炭放在一起，在高温炉中煅烧还原，即可制成粗硅，此时有如下反应：

$$SiO_2+2C \rightleftharpoons Si+2CO\uparrow$$

新的精制工艺已可保证所制硅材料的高纯度[2.7]。

在一定条件下，二氧化硅可与卤族元素发生反应，通常极容易与 F_2 反应生成 SiF_4 和 O_2，与 Cl_2 的反应只能在碳存在的情况下才能发生。特别有意义的是 $SiCl_4$ 的制取。由于高纯四氯化硅在玻璃工业及半导体等工业中有特别重要的地位，工业上已开发出制备高纯四氯化硅的成熟工艺及设备。

工业制取 $SiCl_4$ 的方法是用氯气与工业硅原料（如硅铁，含 SiO_2 在 95～99%以上）发生氯化反应而生成，其反应式为：

$$Si+2Cl_2 \xrightarrow{300\sim500℃} SiCl_4\uparrow$$

挥发性硅的卤化物常含有大量金属杂质的卤化物，利用其沸点不同进行分馏，可以制取高纯度卤化硅（例如：高纯 $SiCl_4$）。

热磷酸可与石英玻璃发生反应，生成晶体硅磷酸盐，而稀磷酸要比浓磷酸更易与二氧化硅发生反应。

在室温条件下，二氧化硅不与碱性很强的苛性碱起反应，因此在常温下，石英玻璃也可作为贮存碱溶液的容器。但在高温（1573K）加热情况下，与纯碱共熔能释放出 CO_2 气体，而且生成相应的硅酸盐，此时硅酸盐的产物实际上是分子量不同的各种硅酸盐的混合物。产物分子量的区别和碱量与 SiO_2 量比例有关。当碱量较多时，主要形成分子量较小的可溶性硅酸盐混合物，诸如：Na_4SiO_4，Na_2SiO_3，$Na_2Si_2O_5$ 和 $Na_6Si_2O_7$ 等。由此法制得的

可溶性硅酸钠（或硅酸钾）的熔体，具有玻璃状态称作可溶玻璃。实际上可溶玻璃的化学成分是多硅酸钠盐或钾盐的混合物，通用表达式为：$M_2O \cdot xSiO_2$，其中M即为钠或钾，$x>1$。可溶玻璃的粘性液体即所说的水玻璃。

根据这一原理，当把石英粉末与氢氧化钠或碳酸钠一起熔融、冷却、加水并长时间加热，即可得到粘糊状的水玻璃。这是用途广泛的工业材料，可用作涂料、粘合剂、洗涤用肥皂的添加剂，并可用于防火材料。

当 SiO_2 含量较多时，硅酸盐产物则为分子量很大的、聚合型的、不溶性硅酸盐。除了碱金属硅酸盐是可溶的以外，许多硅酸盐均为难溶的、稳定的、具有复杂结构的化合物。

硅酸盐的酸性很弱。硅酸钠和硅酸钾在溶液中被强烈水解，并使溶液显碱性。

二氧化硅作为酸性氧化物与之相对应的有硅酸。硅酸可有多种形式，通式为 $xSiO_2 \cdot yH_2O$，当 $x=1, y=2$ 时，为正硅酸 H_4SiO_4，另有偏硅酸 H_2SiO_3（$x=1$，$y=1$），二偏硅酸 $H_2Si_2O_5$（$x=2$，$y=1$），焦硅酸 $H_6Si_2O_7$（$x=2$，$y=3$）和多硅酸（$x>2$）。出现的具体形式与形成硅酸时的条件有关。

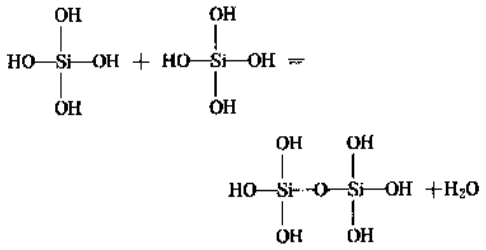
硅酸的制取是通过用可溶性硅酸盐与酸起反应而生成，如：

$$SiO_4^{4-} + 4H_3O^+ = H_4SiO_4 + 4H_2O$$

或

$$SiO_3^{2-} + 2H_3O^- = H_2SiO_3 + 2H_2O$$

所生成的这些硅酸，初始时为单分子状态，可溶于水，随时间增长，其本身有聚合作用，而生成多硅酸，其反应如下所示：



随聚合过程的进行，单分子硅酸的水溶液由于凝聚作用逐渐形成胶体溶液，即如上式表示的硅酸溶胶。如果在上述硅酸溶胶中加入电解质或通过在一定浓度的硅酸盐溶液中加入酸均可形成硅酸凝胶。

硅酸凝胶属多硅酸，加热时脱水，最终复得 SiO_2。在实际应用中，可据此制得有广泛用途的硅胶。

硅胶是透明固体，孔隙率很高，其微孔容积为 0.2～0.6 cm^3/g，细孔直径在 1.5～20nm（15～200Å）范围，其内表面积可达 800～900m^2/g，具有极强的吸附性，常用作吸附剂、干燥剂，并可反复使用。

关于 SiO_2-H_2O 体系，已成为二氧化硅化学的另一个重要领域。有关 SiO_2 与 H_2O 之间的反应机理、反应条件、反应产物的研究不断增加。这一研究的应用在地质学、脆性材料的断裂力学、动力工程学、新材料的开发等方面都有重要的意义[2.8,2.10]。

硅酸盐是 SiO_2 化学的重要组成部分，这类材料大多是多硅酸的衍生物，实际上可以看作是硅酸酐与某些金属氧化物相结合而成的化合物。这类硅酸盐构成了自然界的多种岩石，其基本结构单元仍是 $[SiO_4]$ 四面体，但有些场合 Al^{3+} 代替 Si^{4+} 的位置，组成 $[AlO_4]$ 四面体。为了保证总的电价饱和，其它金属离子也会在结构中出现。这样，此类硅酸盐的化学组成、化学式及结构变得非常复杂[2.5]。因此，很多学者对此类硅酸盐物质的结构规律进行了研究。人们发现根据硅酸盐的结构形式进行分类，能够更好地了解结构与化学组成及性质的规律性及相互关系。

表 2.2 示出了若干种典型硅酸盐的基本结构形式[2.6]。

2.3. 对人体健康与安全的影响

研究表明[2.4]，块状 SiO_2 对人体并无妨害，二氧化硅无明显毒性，甚至可作为食品或饲料的填加剂。

在生产条件下，二氧化硅粉尘对人体是非常有害的，长时间的吸入将导致“矽肺”病[2.11]。

SiO_2 粉尘对人体健康的影响程度与其粒度和存在的形态有关，晶态 SiO_2 危害最大。为此，需采取相应的除尘防护措施以减少其危害。

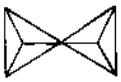
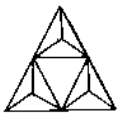
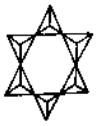
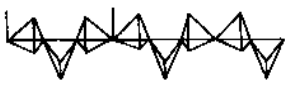
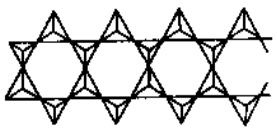
3. 天然二氧化硅

硅具有强烈的亲氧性，硅的氧化物及硅酸盐矿物约占地壳质量的 50%以上。自然界中硅与氧的结合，以形成晶态二氧化硅—石英最稳定。所以石英是天然二氧化硅在地壳中分布最广泛的矿物之一。石英的化学成分是二氧化硅（SiO_2）。从地壳表面往下约 16km 深处，几乎有 65%是硅和氧的主要化合物，其中仅石英族矿物就占地壳矿物总量的 12%，但富集成纯的石英矿床却很有限。

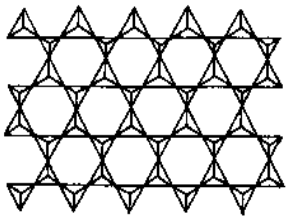
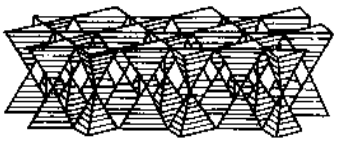
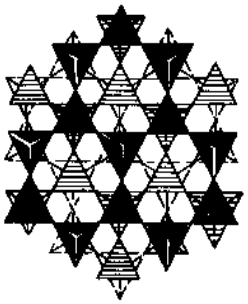
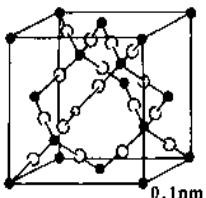
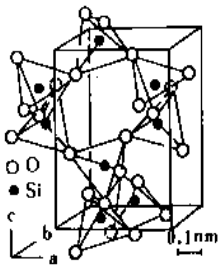
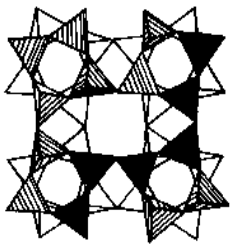
自然界中除以石英为代表的天然二氧化硅外，尚有非晶态的二氧化硅，如蛋白石，火山玻璃，硅藻土等等。

天然二氧化硅无论在国防工业或民用工业中均有广泛的用途和重要的经济价值。天然二氧化硅是提炼金属硅的主要原料，单晶硅，有机硅化合物，硅合金等都是电子工业中重要材料。无色透明的石英——水晶，是国防工业、电子工业及光学仪器的重要材料。石英砂，石英岩等硅质岩石则是陶瓷、玻璃、耐火材料、搪瓷、珐琅、水泥等工业的重要原料。

表 2.2 硅酸盐的基本结构形式

类型	$[SiO_4]$ 四面体连接方式	硅酸阴离子	举例
岛状硅酸盐		$[SiO_4]^{4-}$	硅铍石 $Be_2[SiO_4]$ 硅锌矿 $Zn_2[SiO_4]$ 镁橄榄石 $Mg_2[SiO_4]$
成对硅酸盐		$[Si_2O_7]^{6-}$	钪钇石 $(Sc, Y)_2[Si_2O_7]$
环状硅酸盐 三环		$[Si_3O_9]^{6-}$ 环	β - 硅灰石 $Ca_3[Si_3O_9]$
六环		$[Si_6O_{18}]^{12-}$ 环	绿柱石 $Al_2Be_2[Si_6O_{18}]$
链状硅酸盐 单链		$[SiO_3]_x^{2x-}$ 链	顽辉石 $Mg_2[Si_2O_6]$ 锂辉石 $LiAl[Si_2O_6]$
		$[SiO_3]_x^{2x-}$ 链	α - 硅灰石 $Ca_3(Si_3O_9)$
双链		$[Si_4O_5]_x^{2x-}$ 链	硅线石 $Al[AlSiO_5]$ $[Al(AlSiO_5)]$
复双链		$[Si_4O_{11}]_x^{6x-}$ 链	透闪石 $Ca_2Mg_5[(OH)_2Si_4O_{11}]$
复三链		$[Si_6O_{17}]_x^{10x-}$ 链	硬硅钙石 $Ca_6[(OH)_2/Si_6O_{17}]$

续表

类型	$[SiO_4]$四面体连接方式	硅酸阴离子	举例
层状硅酸盐 单层		$[Si_2O_5]^{2-}_{\infty}$层	滑石$Mg_3[(OH)_2/Si_4O_{10}]$ 高岭石 $Al_2[(OH)_2/Si_4O_{10}]$
双层			$CaAl_2Si_2O_8$(六角形)
网架状硅酸盐		$[SiO_2]_{\infty}$ ($2SiO_2-Si[SiO_4]$) 三维网架	高温方石英 低温方石英 高温鳞石英 低温鳞石英 高温天然石英 低温天然石英
	 (A) ●Si ○O 0.1nm α-方石英结构(高温方石英)		 ○O ●Si c b a 0.1nm (B) β-方石英结构(低温方石英)
			正长石-$KAlSi_3O_8$ 斜长石(钠长石$NaAlSi_3O_8$和钙长石$CaAl_2Si_2O_8$的混合晶体)

3.1. 天然二氧化硅的性质

3.1.1. 二氧化硅的结构

晶态二氧化硅的基本结构单元是硅氧四面体[SiO_4]。硅、氧离子半径比等于0.29，因此Si^{4+}位于O^{2-}构成的四面体空隙中如图3.1。硅、氧离子相距0.16nm（1.6Å），氧与氧离子相距0.26nm（2.6Å）。硅与氧离子间的电负性差等于1.7，这个数值表明硅氧四面体约含40%的离子键[3.1]。所以晶态二氧化硅属于以共价键为主的化合物。晶态二氧化硅中，[SiO_4]相互间以顶角相联，形成架状构造如图3.2[3.2]。

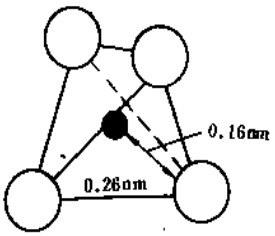


图3.1　硅氧四面体

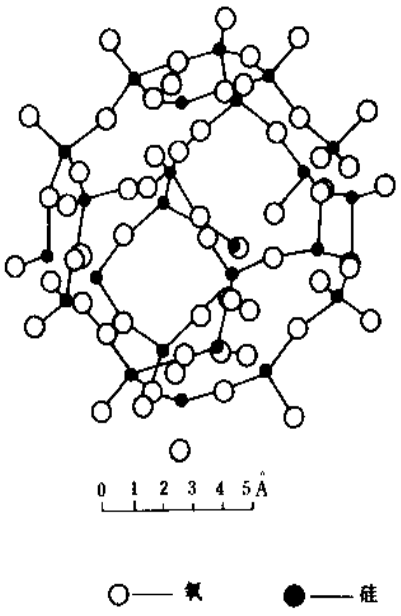


图3.2　石英晶体的架状结构
1Å=0.1 nm

晶态二氧化硅有一系列的同质多像变体，变体间在结构上仅以键角不同而区分如图3.3[3.2,3.4]。α-石英与β-石英在结构上的不同，仅是Si离子的位置有些扭动，导致硅氧四面体间的键角（Si—O—Si），发生变化。α-石英中硅氧四面体间的键角成137°（图3.3 c的虚线部分）。β-石英的键角成150°（图3.3 c实线部分）。β_2-鳞石英中硅氧四面体间的键角成180°，两个硅氧四面体之间形成面对称如图3.3 (b)。β-方石英的键角为180°，但是两个硅氧四面体之间成中心对称如图3.3 (a)。

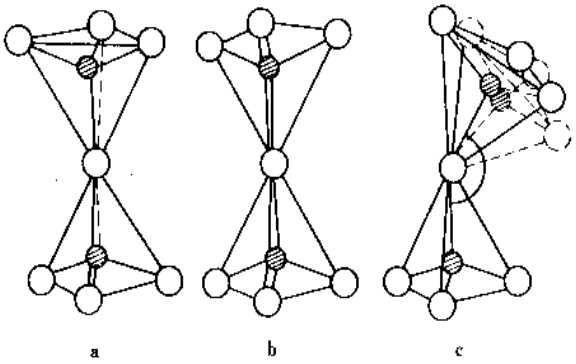


图3.3　石英中硅氧四面体[SiO_4]的结合形式
a. β-方石英；b. β_2-鳞石英；
c. α石英（虚线部分），β-石英（实线部分）

硅氧四面体不仅是晶态二氧化硅的结构单元。而且也是硅酸盐矿物最基本的构造单位。硅氧四面体在硅酸盐矿物中的空间排列形式[3.3,3.5,3.6]如下：

孤立四面体[SiO_4]：这种硅氧四面体无公共顶点，相互隔离，彼此间借助于其金属阳离子联接。离子团的总负电荷等于4[图3.4 a]。例如锆英石$Zr[SiO_4]$，橄榄石$Mg_2[SiO_4]$等。

双重四面体[Si_2O_7]：由两个硅氧四面体，以公共顶点相联，总负电荷等于6（图3.4 c）。例如硅酸钪钇矿$Sc_2[Si_2O_7]$。

环状四面体$[Si_3O_9]^{6-}$，$[Si_4O_{12}]^{8-}$，$[Si_6O_{18}]^{12-}$：分别由三、四、六个硅氧四面体，彼此以二个公共顶点相联，组成封闭的平面孤立环，其总的负电荷相应地为6，8，12。例如硅酸钡钛矿$BaTi[Si_3O_9]$、绿柱石$Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$等。

链状四面体$[Si_2O_6]^{4-}$：由硅氧四面体相互联结成一维延伸的链状（图3.4 c）。例如，透辉石$CaMg[Si_2O_6]$等。

带状四面体$[Si_4O_{11}]^{6-}$：类似于由两个链状硅氧四面体，以共有的氧离子相互联结而成（图3.4 a）。例如，透闪石$Ca_2Mg_5[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$等。

层状四面体$[Si_2O_5]^{2-}$：硅氧四面体间相互以三个公共顶角相联，组成二维伸延的平面层，形成六角形网状（图3.4 e）。例如，滑石$Mg_3[Si_2O_5]_2(OH)_2$等。

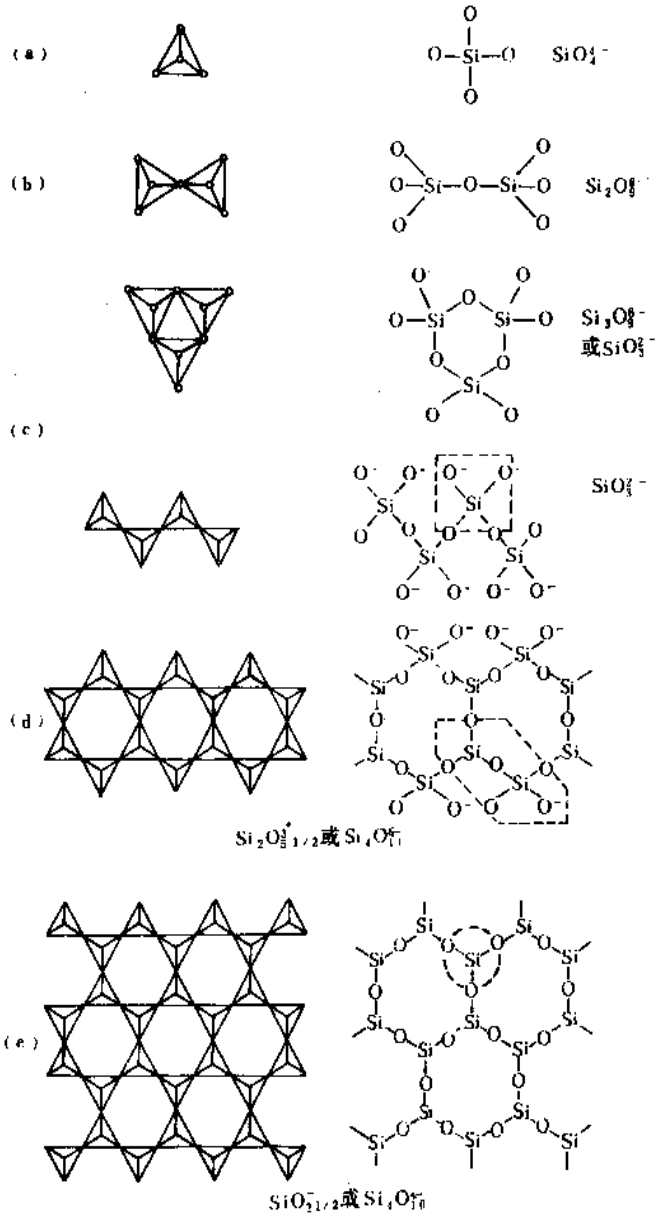


图 3.4　硅酸盐矿物中硅氧四面体的空间排列方式[3.8]

架状四面体 $[Si_{4-x}Al_xO_8]^{x-}$；硅氧四面体相互间以顶角相联，形成三维空间排列的四面体骨架。每个氧离子同时为两个四面体所共有。这种架状的构造与石英族矿物不同的地方，即在于一部分 Si^{4+} 常为配位数相同的 Al^{3+} 置换。例如，钠长石 $Na[Si_3Al_8]$，钙长石 $Ca[Si_2Al_2O_8]$等。

3.1.2.　物理性质

(1) 密度　各种二氧化硅变体中，以 β-石英的密度最大，比容最小。表 3.1 中列出二氧化硅 0℃ 101kPa (1atm) 压力下的密度和比容[3.7]。

(2) 力学性质　石英的机械强度较高，莫氏硬度 7，是天然矿物中较坚硬的一种矿物。石英无解理，性脆易碎，断口呈贝壳状或不规则的锯齿状。石英晶体有很高的弹性，其弹性的大小依变形的方向和温度而变化。

(3) 光学性质　石英中常含各种杂质，使石英呈现不同的颜色。石英受应力的影响因结构发生变化，而由白色变为棕色。无色透明的水晶，具有良好的光谱透过

性能（表 3.2）[3.7]。透过赫芝电射线和无线电射线可达 0.3km 以上。

表 3.1 二氧化硅的密度和比容

变 体	密度，g/cm³	比容，cm³/g
β-石英	2.65	0.377
鳞石英	2.26	0.442
方石英	2.32	0.431
非晶态 SiO_2	2.20	0.454

表 3.2 水晶透过波长的范围

射线或光线	波长，Å
放射性物质射线	0.07～1.33
X 射线	0.1～20
紫外线	136～4000
可见光线	4000～7600
红外线	7600～3000000

注：1Å＝0.1nm。

表 3.3 石英晶体的电阻率

温度 ℃	电阻率，Ω·cm	
	平行 C 轴	垂直 C 轴
20	0.1×10^{15}	20×10^{15}
100	0.8×10^{12}	—
200	70×10^{6}	—
300	60×10^{6}	—

α-石英是光性非均质体，一轴晶正光性。石英晶体具双折射和旋光性。主折射率 $n_e=1.553$；$n_o=1.544$，双折射率 $n_e-N_O=0.009$[3.6]。双折射率随温度升高而减小，573℃时突然剧烈的减小。鳞石英的折射率介于 1.469 至 1.473 之间，双折射率 0.001～0.004。二轴晶正光性。方石英的折射率约 1.485。一轴晶负光性。

（4）电气性质 石英晶体是电的不良导体，但是随着温度升高导电性增大。常温下石英晶体主轴方向的导电性比横向大几十倍，表 3.3 中列出不同温度下石英的电阻率[3.1]。常温下石英的介电常数（ε）等于 4.50。

石英晶体受到应力作用时，某些面上呈现电荷，应力与面电荷密度间存在线性关系，这种现象称正压电效应。石英晶体在电场作用下，某些方向呈现应变，电场强度与应变间亦存在线性关系，此种现象称逆压电效应。正、逆压电效应，在工业上均得到应用。

（5）热学性质 石英晶体加热时会产生晶体膨胀 573℃以下石英的膨胀很均匀，573℃时由于 α-石英转为 β-石英，体积发生突然变化，增加 1.5%。加热至 1000℃时，体积不仅不再增加，而且略有减小。

石英晶体在加热过程中体积的膨胀随方向和温度的变化示于图 3.5[3.9]。

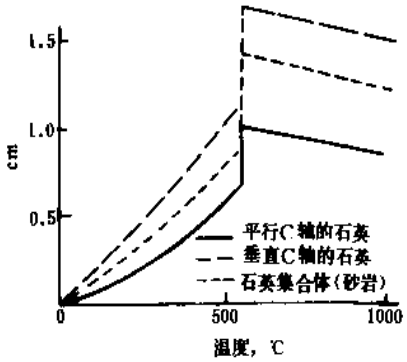


图 3.5 石英晶体热膨胀

石英、方石英和熔体 SiO_2 的热力学性质列于表 3.4[3.8]。各种 SiO_2 的转变热列于表 3.5[3.8]。

表 3.5 各种石英的转变热[3.8]

转变	温度，K	ΔH°，kJ/mol
低温石英→高温石英	847±1.5	0.73±0.2
高温石英→高温方石英	1079±250	2.01±0.6
低温方石英→高温方石英	5.3±3	1.34±0.3
高温石英→熔体	1696±50	7.7±0.8
高温方石英→熔体	1996±5	9.6±2

表 3.4 石英、方石英和熔体 SiO_2 的热力学性质

性 质	α-石英	α-方石英	β-方石英	熔体 SiO_2
形成热(64%,298.15K),kJ/mol	−910.9±2	−908.3±2	−905.5	−902.7
熵 S°(298.15K),J/(mol·K)	41.5±1	43.40±0.13	50.05	47.93±1
摩尔热容 C°_p(298.15K),J/(mol·K)	44.59	44.95	26.58	44.18

3.1.3. 化学性质

(1) 化学成分　纯石英晶体的化学成分是 SiO_2，分子量 60.06，含硅 46.72%（重量），含氧 53.28%（重量）。已知硅和氧各有三个同位素，它们的原子量如下：

Si：28，29，30；O：16，17，18

根据硅，氧同位素的原子量，则 SiO_2 中硅、氧的重量百分比，波动于以下的理论极限范围：

Si：48.39～48.75%；O：51.61～56.25%

石英晶体中常含少量的机械混入物和其它矿物的微量包裹物——气态、液态和固态物质。如 H_2O，H_2S，CO_2，NaCl，$CaCO_3$，Fe_2O_3，Al_2O_3，MgO、金红石等。

(2) 化学性质　石英晶体及其它无水二氧化硅，室温下均不溶于水和酸（如盐酸、硝酸、碳酸等）。但在氢氟酸和磷酸作用下，能逐渐溶解。氢氟酸作用于石英晶体时的化学反应：

$$SiO_2+4HF=\!=\!=SiF_4\uparrow+2H_2O$$

热的强碱溶液和熔融碳酸钠，可把二氧化硅转变成可溶性的硅酸盐，例如：

$$SiO_2+4OH^-\longrightarrow SiO_4^{4-}+2H_2O$$

$$SiO_2+Na_2CO_3\longrightarrow Na_2SiO_3+CO_2\uparrow$$

可溶性的硅酸盐与酸作用生成硅酸：

$$SiO_4^{4-}+4H_3O^+\longrightarrow H_4SiO_4+4H_2O$$

H_4SiO_4 是一种几乎不溶于水的二元弱酸，其电离常数 $K_1=10^{-10}$；$K_2=10^{-12}$。

SiO_2 可以构成多种硅酸，其组成随形成条件而变，常以通式 $xSiO_2\cdot yH_2O$ 表示。已确证具有一定的稳定性，并能独立存在的有偏硅酸 H_2SiO_3（$x=1$，$y=1$），焦硅酸 $H_6Si_2O_7$（$x=2$，$y=3$）。在水溶液中主要以 H_4SiO_4 存在，并由它聚合而形成其它不同的多硅酸。

在高温下用碳和镁都可将二氧化硅还原成单质硅。约 3000℃，碳可将氧化铁和二氧化硅同时还原，生成重要的硅铁合金。

高温下二氧化硅与碳的吸热反应生成 SiC，反应式如下：

$$SiO_2+3C\longrightarrow SiC+2CO\uparrow$$

碳化硅又称金刚砂，工业上可制成高温发热体，窑具和磨料、磨具等。

碳酸钙与二氧化硅在高温下反应生成硅酸钙，其反应式：

$$CaCO_3+SiO_2\xrightarrow{高温}CaSiO_3+CO_2\uparrow$$

在地质条件下，$CaCO_3$ 与 SiO_2 的反应是在水热条件下进行的[3.10]，并生成各种化合物。

单质硅在空气中燃烧生成二氧化硅，与碱作用生成硅酸盐和氢。在高温下与卤素作用生成四卤化硅：

$$Si+O_2\longrightarrow SiO_2$$

$$Si+2OH^-+H_2O\longrightarrow SiO_3^{2-}+2H_2\uparrow$$

$$Si+2X_2\longrightarrow SiX_4\ (X\text{ 为卤素})$$

卤素化合物与 SiO_2 的反应示于表 3.6。

表 3.6　卤素化合物与 SiO_2 的反应[3.8]

卤素化合物	反应产物	反应条件
HF	SiF_4	
FNO	SiF_4，N_2O_3	150℃减慢
$SeOF_2$	SiF_4，SeO_2	定量
BrF_3	SiF_4，O_2，Br_2	定量
BF_3	SiF_4，$(BOF)_3$	高温
	SiF_4，	微波发射
	循环的$(SiOF_2)_n$	
	$(BOF)_3$，B_2OF_4	
	F_2BOSiF_3	
CF_2CF_3	SiF_4，CO，CO_2	800℃
BCl_3、S_2Cl_2、PCl_3	$SiCl_4$	升高温度

重金属的氟硅酸盐是可溶的，但钠、钾、钡等氟硅酸盐则难溶于水。工业上用磷灰石生产磷肥时，会产生少量的 SiF_4，可用碳酸钠溶液吸收制取氟硅酸钠：

$$4Ca_3(PO_4)_3F+4H_2SO_4+SiO_2\longrightarrow 4Ca_3(PO_4)_3HSO_4+2H_2O+SiF_4\uparrow$$

$$3SiF_4+4Na^++2CO_3^{2-}+2H_2O\longrightarrow 2Na_2SiF_6\downarrow+H_4SiO_4+2CO_2\uparrow$$

氟硅酸钠是一种杀虫剂。

硅加热直接与氯反应或二氧化硅与氯、碳一起加热，生成四氯化硅：

$$Si+2Cl_2\longrightarrow SiCl_4\ (g)$$

$$SiO_2+2C+2Cl_2\longrightarrow SiCl_4\ (g)+2CO$$

四氯化硅与水发生强烈的水解作用，以致在空气中产生白色烟雾。

$$SiCl_4+4H_2O\longrightarrow H_4SiO_4+4HCl$$

三氯化硅与水亦发生水解作用，其水解产物先生成不稳定的中间产物三羟基硅烷 $[HSi(OH)_3]$，然后立即缩聚成白色固体硅胶，反应式：

$$xSiHCl_3+3H_2O\longrightarrow x[HSi(OH)_3]\longrightarrow (HSiO_{1.5})_x+1.5H_2O$$

上述这些硅化物的转变取决于其键能的大小，示于表 3.7。

表 3.7　硅化合物的键能，kcal/mol

	Si	H	C	Cl	O	F
Si	42	70	77	86	111	135

注：1cal=4.184 J。

通常的规律是键能小的键，有转变成键能较大的键的倾向。例如 Si 与 O_2 反应变成 SiO_2，是 Si—Si 键转变成 Si—O 键，SiH_4 在空气中燃烧生成 SiO_2，是 Si—H 键转变成 Si—O 键，$SiCl_4$ 水解则是 Si—Cl 键转变成 Si—O 键，而 Si 或 SiO_2 与 HF 作用生成 SiF_4，则是 Si—Si 或 Si—O 键转变成 Si—F 键。相反的转变则比较困难，需要高温下进行吸热反应，例如：

$$SiO_2+3C \xrightarrow{\text{高温}} SiC+2CO\uparrow$$

3.2.　天然二氧化硅的类型

3.2.1.　晶态二氧化硅

(1) 石英及其变体　石英晶体的结构随温度、压力和杂质[3.11]而变化，因此石英有一系列的同质多象转变。按转变温度分为低温型石英和高温型石英[3.4,3.5,3.6]。天然产出的晶态二氧化硅，以低温型变体 α-石英最常见，通常所称的石英即指 α-石英。"α"表示低温变体，"β"表示高温变体。SiO_2 变体在常压下与温度的关系作如下表示[3.4]，

$$\alpha\text{-石英} \xrightleftharpoons{573℃} \beta\text{-石英} \xrightarrow{870℃} \beta_2\text{-鳞石英} \xrightarrow{1470℃} \beta\text{-方石英}$$

$$\xrightleftharpoons{1725℃} \text{熔融石英}$$

$$\alpha\text{-鳞石英} \xrightleftharpoons{105℃} \beta_1\text{-鳞石英} \qquad \alpha\text{-方石英}$$

（160℃；200～275℃）

SiO_2 晶体的转变有两种类型，一种是双变性转变，例如 α-石英与 β-石英的转变；另一种单变性转变，例如 β-石英向 β_2-鳞石英、β_2-鳞石英向 β-方石英的转变都是单变性转变。杂质的存在影响相变[3.11]。

石英同质多象变体的稳定范围及其空间群、配位数、理论密度与温度，压力的关系，分别示于图 3.6 和图 3.7[3.4]。

(2) 石英各种变体的特征

a. 低温型石英　按结晶程度分为显晶质石英和隐晶质石英两类。

(a) 显晶质石英。显晶质石英分为如下几种。

α-石英属三方晶系，由柱面和正负两种菱面体构成聚形，呈长柱状。集合体呈他形粒状或致密块状。常见有道芬双晶、巴西双晶和日本双晶。α-石英是花岗岩、片麻岩和砂岩等许多岩石的主要矿物成分。在伟晶岩，石英岩及其岩洞中，石英可长成大晶体或晶簇。无色透明的 α-石英叫水晶。

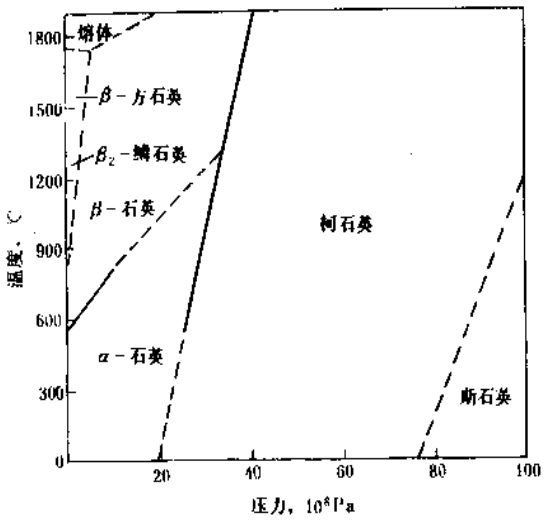


图 3.6　石英变体稳定的温度、压力范围

α-石英有如下变种[3.14,3.15]。

乳石英呈乳白色。其颜色成因于晶体内含有细小分散的气态或液态的包裹物，使入射光线散射所致。乳石英多呈块状，见于石英脉和石英岩中。

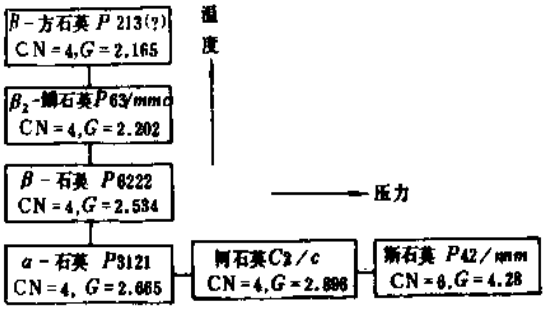


图 3.7　石英变体的空间群、配位数理论密度与温度压力的关系

蓝石英（又称翡翠石英）。它是染有蓝青色或柏林蓝色的低温石英变种。成分中常含有 0.07%左右的 TiO_2。颜色的产生是因极细的针状金红石包裹体对光线的折射和绕射所致。存在于花岗岩中，呈粒状产出。

耀石英（又称砂金石）。它含有细小密集的金云母、黄铁矿、镜铁矿小片或小颗粒包裹体，呈浅黄或褐红色，产于热液矿床或砂砾矿床中。

猫睛石（又名猫儿眼）。它是具有猫眼状条纹色彩的宝石。

虎睛石（又名虎眼石）。它是具有虎眼状条纹色彩的

宝石。

蔷薇石英（又名蔷薇水晶、芙蓉石）。它是粉红色或浅玫瑰色的石英。其颜色因含有 Mn 或 Ti 而引起。常呈块状产于某些花岗岩的核心部位。

星彩水晶。晶体内含有白色或有色的细小柱状矿物包裹体，相互成 60°方向，放射状排列光照时呈现六角状星彩。

发晶（又称卓石英）。晶体内含有丝状电气石，金红石、针铁矿、石棉，阳起石，角闪石等包裹体。产于花岗伟晶岩或石英脉中。

紫水晶（又称紫石英、水碧）。因含 Fe 或 Mn 而染成紫红、茄紫、紫萝兰等颜色的石英晶体。烧热后变成黄色。常产于伟晶岩脉及其晶洞中。

烟水晶（又称烟石英、茶晶）。晶体内因含液体或有机质包裹体而呈色。有人认为是因电子和离子在排列上的缺陷而引起颜色。产于花岗岩或花岗伟晶岩的有关矿床中。

黄水晶（又称假黄玉）。它是带柠檬黄色的石英，加热可褪色。因含 Fe^{3+} 而产生颜色，产于花岗岩或花岗伟晶岩的有关矿床中，较稀见。

墨晶（又称墨石英）。它是含有机质的黑色或深褐色的石英晶体。烧烤后可褪色。常与烟水晶共生。

(b) 隐晶质石英。隐晶质石英分为如下几种。

玉髓（又称石髓）。它是石英的隐晶质亚种。常呈肾状，钟乳状、葡萄状等。蜡状光泽，半透明，颜色不一。因含杂质不同而分为光玉髓、翡翠、血髓、带状玛瑙等。

玛瑙。它是玉髓的一种。

碧玉（又名碧石）。它常含较多的铁质、泥质、有机质，放射虫遗体和火山玻璃碎屑等。

燧石。它含 SiO_2 约 86～99%，常伴有 Al、Fe、Ca、Mg、Na、K 等金属氧化物及生物遗骸。

b. 高温型石英　高温型石英有如下几类。

β-石英[3.18]。它是指稳定于 573～870℃温度范围内的晶质石英的高温变体。六方晶系，晶体为六方柱和六方双锥组成的聚形。晶体细小，呈分散粒状。灰白色或乳白色。密度 2.51 g/cm。自然界中多已转变为低温石英，仅残留高温石英的外形。产于酸性侵入岩或酸性喷出岩中，成斑晶出现。

鳞石英[3.18]。它有三种变体，即高温 β_2-鳞石英、六方晶系。中温 β_1-鳞石英，六方晶系。低温 α-鳞石英斜方晶系。晶体常具高温变体的六方片状或板状的假象。无色、白或灰白色，无解理，硬度 6.5。

方石英[3.4,3.6]（又称白硅石）。它有等轴晶系的 β-方石英（高温变体）和四方晶系的 α-方石英（低温变体）。通常方石英均指低温方石英。白色或乳白色、玻璃光泽，硬度 6～7。常与鳞石英共生于火山岩的气孔和基质中。

柯石英[3.9]。天然产出的柯石英主要见于陨石坑中（如美国亚利桑那州的陨石坑），是陨石陨落时以超高压冲击 α-石英而成。柯石英的晶胞参数，$a_0=b_0=0.717$ nm，$c_0=1.238$ nm，$\gamma=120°$，单位晶胞有 16 个 SiO_2，空间群 C_2/c。密度 2.93～3.01 g/cm³。

斯石英[3.9,3.8]。见于陨石坑中与柯石英伴生。斯石英属四方晶系，晶胞参数：$a_0=0.745$nm；$c_0=0.860$ nm。单位晶胞中含 12 个 SiO_2。空间群 $P4_2$ 在 20～550℃温度范围内其膨胀系数为负值。加热至 1100℃其结构无变化，但加热至 1620℃保温 3 小时，斯石英则完全转变为方石英。

天然二氧化硅除以各种变体的石英单晶存在外，多以集合体状态，形成各种岩石。其中富含石英的有石英岩（quartzite）、含铁石英岩（ferruginous quartzite）、硅质岩（siliceous rock）次生石英岩（secondary quartzite）、石英片岩（quartz-schist），石英砂岩（quartz sandstone、silicarenite）、沉积石英岩（sedimentary quartzite）石英砂（quartz sand）[3.12]、粉砂岩（siltstone）、白岗岩（alashite）等。

3.2.2.　非晶态二氧化硅

(1) 蛋白石[3.15]　又名含水石英，是含水的非晶质或胶质的二氧化硅。化学成分 $SiO_2 \cdot nH_2O$，含水量约 2～13%，最高可达 34%。除水外，还含少量 $Fe(OH)_2$、Mn、Cu、Ni、粘土和有机质等混入物。无固定外形，常呈致密玻璃状块体，时有多孔状、土状、钟乳状和结核状等。白、浅蓝或灰色。玻璃光泽或树脂光泽。贝壳状断口。硬度 5～5.5，含水少者可达 6。相对密度 1.9～2.5。按其外观颜色可分如下亚种：

(a) 贵蛋白石，呈乳光色彩；

(b) 火蛋白石，含大量氧化铁，呈鲜红色有变彩现象；

(c) 肝蛋白石，肝褐色、结核状；

(d) 木蛋白石，形似木头；

(e) 水蛋白石，质轻多孔，水中透明，干燥呈浊色；

(f) 玻璃蛋白石，无色透明、呈球状或葡萄状；

(g) 碧玉蛋白石，形似碧玉；

(h) 玛瑙蛋白石，具玛瑙状条纹，色彩。

蛋白石是火山区温泉的沉积物，或者在外生条件下由硅酸盐矿物分解产生的硅酸溶液凝聚而成。

(2) 硅华[3.6]　又名间歇泉石，蛋白石的一种。是由富含 SiO_2 的地下水，矿泉或温泉，在适宜的条件下析出 SiO_2，聚集而成的一种泉华生成物。常呈泡孔状，粒状、钟乳状，葡萄状，轮形放射状等。淡黄或灰白色。

(3) 硅藻土[3.14]　一种白色或浅黄色粉状硅质岩石。由硅藻遗体组成。硅藻含量可达 70～90%（见硅藻土）。

3.3. 分析方法

3.3.1. 化学分析[3.19]

砂及石英只分析三个较重要的项目，即灼失、SiO_2、Fe_2O_3。样品先经灼烧，测定灼失量，再以 HF 处理，使 SiO_2 挥发，其反应如下：

$$SiO_2+HF\longrightarrow H_2SiF_5+2H_2O$$
$$H_2SiF_6\longrightarrow SiF_4\uparrow+2HF$$

加热及加入 H_2SO_4，使第 2 个反应向右进行。加 H_2SO_4 后，使含于石英中的铁、铝等变为硫酸盐，再经高温灼烧，又变为氧化物

$$Fe_2(SO_4)_3\longrightarrow Fe_2O_3+3SO_3\uparrow$$
$$Al_2(SO_4)_3\longrightarrow Al_2O_3+3SO_3\uparrow$$

灼烧后减少的重量即代表 SiO_2 的量。

(1) 样品制备　石英质硬、粉碎时易混入铁质，用磁铁吸出铁后，再磨细、置于称量瓶中于 105～110℃的烘箱中烘 1h 备用。

a. 试剂　HF40%（浓度）、H_2SO_4 1∶1（浓度）。

b. 方法

灼失量的测定　称 0.5g 样品、于铂坩埚中，1000℃灼烧 40min 冷却后称重，再烧 15min 至恒重。

$$灼失量\%=\frac{灼失后重\ (g)}{样品重\ (g)}\times 100$$

二氧化硅的测定　将上列试样用几滴水湿润后，加入 1∶1原 H_2SO_4 1ml，HF5ml，摇匀，在通风橱的低温电热板上蒸至冒白烟，取下，再加入2～3 mlHF，再蒸至停止冒烟止。放在马弗炉中，于950～1000℃灼烧0.5h，放入干燥容器中冷却，称重再烧至恒重。

$$SiO_2\ (\%)=\frac{(w_1-w_2)}{样品重}\times 100$$

w_1——灼失后的样品和坩埚重；

w_2——HF 处理后的残渣和坩埚重。

3.3.2. 物相分析

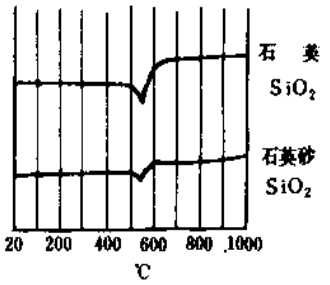
(1) 差热分析[3.20]　石英及其变体在加热过程中有明显的相变温度点，因此利用 DTA 法（差热分析法）能准确的加以鉴定，从石英的相变规律来看有两种类型，一类为不可逆的相变：α-石英→α 鳞石英→α-方石英，另一类是可逆的相变 α-石英⟺β-石英。前一类由于转变速度很缓慢，用差热分析法看不到转变现象，后一类反应速度较快，差热曲线上可以清晰地看到相变现象，如图 3.8 所示。

a. 试样制备　将欲测试样敲碎磨细通过 300 目筛，装入差热分析试样座中。

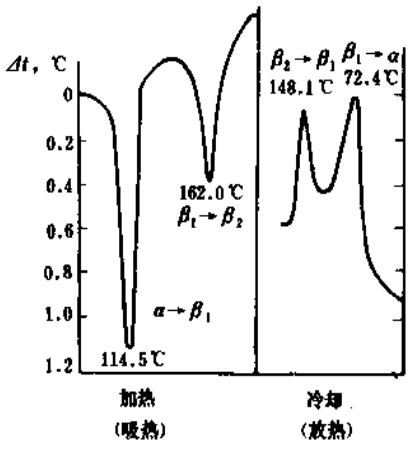
b. 操作　升温速度 10℃/min，走纸速度为 30cm/h。

c. 差热曲线结果分析　α-石英⟺β-石英的相变温度为 573℃，曲线上于该温度点有小而尖锐的吸热峰。

(2) X射线衍射分析[3.16,3.20]　石英的X射线衍射



a



b

图 3.8　石英及鳞石英的差热曲线

a. 石英及石英砂加热过程的差热曲线；b. 鳞石英加热及冷却过程中的差热曲线

分析数据示于表 3.8。

表 3.8　石英粉晶的 d 值及衍射强度

d, Å	I	(hkil)	d, Å	I	(hkil)
4.26	8	$(10\bar{1}0)$	1.68	4	$(20\bar{2}2)$
3.34	10	$(10\bar{1}1)$	1.66	2	$(10\bar{1}3)$
2.46	5	$(11\bar{2}0)$	1.61	1	$(21\bar{3}0)$
2.28	4	$(10\bar{1}2)$	1.54	7	$(21\bar{3}0)$
2.24	3	$(11\bar{2}1)$	1.45	3	$(11\bar{2}3)$
2.31	4	$(20\bar{2}0)$	1.42	2	$(30\bar{3}0)$
1.99	3	$(20\bar{2}1)$	1.38	6	$(21\bar{3}2)$
1.82	8	$(11\bar{2}2)$	1.37	7	$(20\bar{2}3)$

注：1Å＝0.1nm。

石英往往与其它粘土类矿物共生，鉴定时只要谱线中出现 Cl＝0.426 nm (4.26Å)，0.334 nm (3.34Å) 的衍射峰，即可认定石英的存在。

(3) 红外光谱[3.16]　石英的红外光谱标准吸收带的位置是 1172 cm^{-1}，1150 cm^{-1}，1084 cm^{-1}，798 cm^{-1}，780 cm^{-1}，697 cm^{-1}，512 cm^{-1}，462 cm^{-1}。在含石英的矿物原料中主要借助于红外光谱中的 798 cm^{-1}，780 cm^{-1}吸收峰来判断石英的存在。

(4) 偏光显微镜分析[3.16,3.20]：　石英在偏光显微镜下，利用其光学特征很易识别。单偏光下石英无色透明，他形晶中等正突起，正交偏光下干涉色 1 级灰白至 1 级浅黄。锥光下是一轴晶正光性。其主折射率 n_e＝1.553，n_o＝1.544。可用碎屑油浸法测定其折光率。

鳞石英单偏光下无色透明，无解理，他形晶、负突起。正交偏光下可见鳞石英特有的矛头状双晶，锥光下为二轴晶正光性。碎屑油浸法鉴定其折射率：n_g＝1.473～1.483；n_m＝1.471～1.480，n_p＝1.469～1.479。

方石英，单偏光下无色透明，犬齿状，粟粒状。一轴晶负光性。n_o＝1.487，n_e＝1.484。

3.4.　毒性与安全

天然二氧化硅无毒无嗅，但在开采、加工石英的矿山，或以二氧化硅为主要原料的工厂，由于产生有害于人体健康的粉尘，所以必须加以防治。SiO_2 粉尘对人体的健康危害很大，人吸入的粉尘除一部分在鼻腔、气管和支气管阻留外，粒径小于 5μm 的粉尘将进入肺泡。进入肺泡的粉尘除部分沉积下来外，其余将随淋巴液而循环到支气管淋巴结或进入血液系统，然后到其它器官[3.22]。粉尘在人体内停留可达数年之久。长期工作在 SiO_2 粉尘浓度大、分散度大的地方，会引起鼻炎、各种呼吸道疾病，沉积在肺部的 SiO_2 粉尘，在肺组织中生成小结节，逐步发展为肺纤维化，导致肺功能衰弱[3.21]。吸入 SiO_2 粉尘超过一定持续时间，就会引起呼吸器官失调，严重的导致矽肺[3.22]。所以必须注意对 SiO_2 粉尘的防治。

3.4.1.　卫生标准

卫生标准规定，空气中一般粉尘的最高允许浓度为 10mg/m^3，含 10%以上游离 SiO_2 的粉尘则为 2mg/m^3。粉尘卫生标准列于表 3.9[3.21]。

表 3.9　粉尘卫生标准[3.21]

粉　尘　名　称	车间空气中最高允许含尘浓度，mg/m^3
含 10%以上游离 SiO_2 的粉尘	2
含 80%以上游离 SiO_2 的粉尘	不宜超过 1
含 10%以下游离 SiO_2 的滑石粉	4
含 10%以下游离 SiO_2 的其它粉尘	10
含 10%以下 SiO_2 的水泥粉尘	9

3.4.2.　防治生产性粉尘的综合措施

防治粉尘，应先建立通风除尘系统。通常该系统由通风罩、除尘器、管路和通风机等四部分组成。

为防尘应尽可能的使生产过程自动化、机械化、密闭化，避免粉尘直接与人接触。此外应做好防尘和劳动保护，建立健全严格的检查管理制度和专门的组织机构[3.21,3.22]。

3.5.　用　途

天然二氧化硅的应用范围相当广泛，不同的工业部门其工艺技术要求不同。不仅与化学组成、结晶程度、外观形貌有关，而且涉及其物理特性。因此，SiO_2 的成因类型及其特定的工艺性能与其在工业上的适用范围密切相关。

3.5.1.　水　晶

(1) 分类和用途　根据晶体的物理性质和大小，水晶分为压电水晶、光学水晶、工艺水晶和熔炼水晶四类[3.14]。利用水晶的压电性可制造石英谐振器和滤波器，由于其频率稳定性、选择性、灵敏性和宽广的频率幅度，被广泛的用于无线电报、无线电传真、电视、电子显微镜、电子计算机、自动武器、超音速飞机、火箭、导弹、人造卫星、雷达以及高精密计时仪、超声波探测器和遥感、遥控等精密电子设备上。

光学水晶是利用水晶的旋光性和对红外线、紫外线的不吸收特性，制造各种光学仪器、如旋光仪、光谱仪的棱镜和透镜、石英楔子等。

工艺水晶是利用其外观和颜色雕制各种高级的装饰品和工艺品。

熔炼水晶用于制造石英玻璃、石英管、石英器皿、石

英灯，高级镜片及工艺品等。

(2) 各类水晶的技术要求 压电水晶和光学水晶均应无色透明、无裂隙、节瘤、包裹体、幻影、污染等缺陷的水晶单晶。对于压电水晶无缺陷部分应大于或等于8×8×8mm。按无缺陷部分的重量划分为Ⅰ～Ⅴ级，Ⅰ级晶要求晶体重量大于500g，Ⅴ级晶应大于1.36g。光学水晶按无缺陷尺寸的大小及允许某些缺陷的程度，分为6级。一级晶最小尺寸45×45×45mm，不允许有光双晶、绵、节瘤、液态固态包裹物，但允许有一定量的小气泡，小蓝针及次生小裂纹。工艺水晶又称琢磨石英，指符合制造眼镜及工艺品技术要求的水晶。原料必须完全透明。可带色或无色，亦可带电双晶、光双晶、节瘤、少量气态、固态包裹物、蓝针或小绵，但不允许有裂隙、大绵。按中国现行的技术指标分七个等级[3.14]，其中可用部分的最小尺寸为42×42×5 mm。熔炼水晶要求有较高的纯度和较少的杂质，不允许有矿物包裹体及表面粘附矿物杂质。允许有少量的节瘤，双晶及蓝针存在。晶体的最小厚度应在3mm以上。现行技术要求分为四级[3.13,3.14]，(按透明部分的总和占整个晶体的比例)，一级品≥90%，二级品≥70%，三级品≥40%，四级品≥10%。

3.5.2. 块状石英

(1) 分类和用途 根据石英的化学成分及杂质含量，分为电瓷、陶瓷石英、高级玻璃石英、高级耐火材料石英及硅合金石英等等。在陶瓷及电瓷工业中利用石英在高温煅烧能溶于长石玻璃中起到提高熔体粘度，减小产品变形的作用并能与粘土分解出的Al_2O_3反应生成莫来石，残余石英构成瓷环骨架，从而提高其机械强度。在玻璃、硅砖、硅合金等工业中，主要利用石英的熔融性、粘性、透明性、机械强度及降低金属熔点等。

(2) 技术要求 陶瓷、电瓷、高级玻璃等对石英中硅、铁、钛等的指标要求严格，SiO_2要求大于98.5%[3.17]，$Fe_2O_3+TiO_2$合量，电瓷应小于0.05%[3.17]，日用瓷及玻璃要求小于0.2%。高级硅砖、硅铝合金、硅铁合金等用的石英，SiO_2含量应大于97%，$Fe_2O_3+TiO_2$合量小于1%即有应用价值[3.13,3.17,3.18]。

(3) 块状石英的成因类型 因块状石英的工业用量比水晶大，而天然块状石英的资源并不太多。工业用块状石英主要来源于脉石英。纯块状石英的价格因地区和质量而相差较大。

3.5.3. 石英岩、石英砂岩及石英砂

沉积作用形成的砂粒状硅质岩，称为石英砂岩[3.9,3.12]。石英砂岩经变质作用固结硬化叫石英岩，硅质岩又经风化形成的粒状石英堆积物叫石英砂。除少数优质石英岩和石英砂可用于玻璃、陶瓷工业外，其它主要用于普通玻璃、粗陶瓷器、磨料、铸造、普通硅砖、建筑材料、冶炼熔剂等部门作原料。普通石英一般SiO_2大于95% Al_2O_3小于2%，$Fe_2O_3+TiO_2$合量小于2%就具有工业意义。

普通石英用量很大，自然界亦分布广泛，除石英岩、石英砂岩和石英砂以外，还有燧石岩，硅质角砾岩、湖海石英砂，以及水晶，块石英选矿废料尾矿等均可利用。

3.5.4. 宝石材料[3.13,3.14]

天然二氧化硅除具有工业价值的水晶及石英矿床外，还形成有经济价值的各种以SiO_2为主要成分的宝石。如紫黑色、蓝色或无色透明的水晶、黄、红、绿、闪闪反光的砂金石(SiO_2)。灰、绿、棕色有纤纹放射花纹的猫睛石(SiO_2)。红蓝、棕、灰、绿色有纤维放射花纹的虎睛石(SiO_2)。含自然金，呈乳白色的金水晶。有杂色条纹，玻璃光泽的玛瑙。具红色斑点及纹理、杂色条纹的鸡血石、碧玉(隐晶质石英)、玉髓(隐晶质石英)。欧泊石(蛋白石$SiO_2\cdot nH_2O$)。闪闪云(蛋白石)等都是天然岩石材料，价格昂贵。

3.5.5. 其它用途

天然SiO_2是制取金属硅的主要原料，其反应式如下：

$$SiO_2+C\longrightarrow Si+CO_2\uparrow$$
$$SiO_2+2Mg\longrightarrow Si+2MgO$$

硅是重要的电子工业材料，其产量已成为衡量一个国家工业发展水平的重要标志之一。

硅化合物不仅是岩石圈的组分，而且以溶解二氧化硅的形式存在于水圈。硅化合物在生命有机体的细胞中起重大作用。在马尾、水稻、针茅、芦苇和竹子中均发现多量SiO_2的存在，它使植物的叶和茎产生强度。在硅藻骸中存在纯度很高的SiO_2。硅化合物是许多细菌，特别是热泉中细菌新陈代谢过程中的关键成分[3.5]。硅也是高级动物和人体中存在的一种微量元素，在生命体中约含10mg/kg[3.5]。硅在结缔组织细胞中起主要作用，并参与形成毛发、指甲和爪即骨胶原的生命合成以及骨组织的形成。

天然二氧化硅是制造硅烷、四氯化硅和氟硅酸、四氯化硅、三氯化硅、硅酸、硅氧烷、硅烷以及其它有机硅的原料，因此是化学工业中不可缺少的重要原料。

3.6. 经济概况[3.24]

天然二氧化硅在社会经济发展中的重要作用已如前述，而就其经济概况，可从硅在世界上的产量和全世界金属硅和硅铁的生产能力(如表3.10和3.11所示)等

方面得到大致的认识。

表 3.10　世界金属硅产量(1983/1984 年平均产量，10kt；及占总产量的百分比，%)

发达国家(地区)		发展中国家		计划经济国家	
加拿大	2.5(4.6)	巴西	2.4(4.4)	中　国	2.2(4.0)
法　国	5.3(9.7)	印度	0.3(0.5)	捷克斯洛伐克	0.5(0.9)
意大利	1.4(2.6)			民主德国	0.4(0.7)
挪　威	6.8(12.4)			匈牙利	0.2(0.4)
葡萄牙	3.1(5.7)			波　兰	1.0(1.8)
南　非	2.4(4.4)			苏　联	6.4(11.7)
西班牙	1.6(2.9)			罗马尼亚	0.4(0.7)
瑞　典	1.6(2.9)			南斯拉夫	4.1(7.5)
瑞　士	0.2(0.4)				
美　国	11.9(21.6)				
合　计	36.8(67.3)	合计	2.7(4.9)	合计	15.2(27.8)

表 3.11　1983 年世界金属硅和硅铁生产能力

(单位含硅量，10kt)

发达国家(地区)			发展中国家(地区)			计划经济国家(地区)		
	金属	硅铁		金属	硅铁		金属	硅铁
澳大利亚		1.9	阿根廷		1.3	中　国	2.4	16.3
加拿大	4.3	93	巴　西	2.6	12.8	朝　鲜		3.0
法　国	7.3	13.4	埃　及		0.5	苏　联	7.3	51.2
联邦德国	1.2	3.7	印　度	0.7	5.9	东　欧	2.5	12.8
冰　岛		4.1	墨西哥		2.1	南斯拉夫	4.5	7.8
意大利	2.4	77	菲律宾		2.1			
日　本		25.5	南朝鲜		3.4			
挪　威	8.7	30.5	中国台湾		2.7			
葡萄牙	4.1	2.3	委内瑞拉		5.3			
南　非	3.6	8.1	其　它		0.5			
西班牙	3.3	8.5						
瑞　典	2.1							
美　国	16.6	37.5						
其　它	0.8	0.2						
合计	54.4	153	合计	3.3	36.6	合计	16.7	91.1

4. 合成二氧化硅

合成二氧化硅主要有硅溶液、硅胶、沉淀二氧化硅和气相二氧化硅。

合成二氧化硅均为 X 射线无定形物质，为短程有序结构。

气相二氧化硅是由 $SiCl_4$ 在氢氧火焰中高温水解后凝集而成的。由水相生成的有硅溶胶，硅胶和沉淀二氧

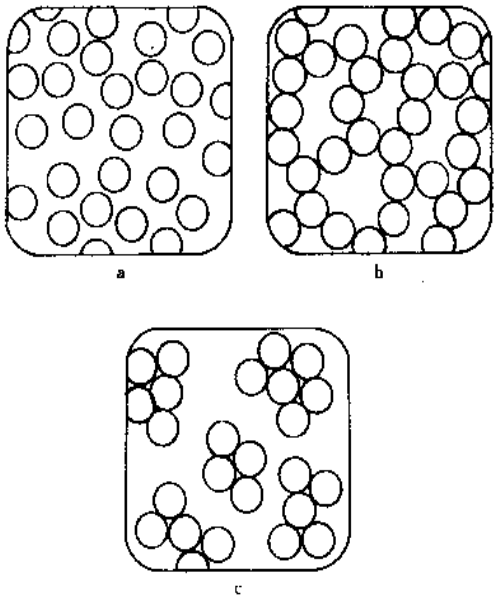


图 4.1　胶体二氧化硅初级粒子的存在形式

化硅。硅溶胶是一种二氧化硅的胶体溶液，由胶体二氧化硅初级粒子在水中形成的稳定分散系。硅胶即二氧化硅凝胶，是由初级粒子形成的三维空间网状连续结构。当它生成时，这种网状连续结构把全部溶液包在里面，变成一整块凝胶，称为水凝胶，再经洗涤，干燥脱水，就形成硅胶。沉淀二氧化硅是由原级粒子组成的不连续结

表 4.1　合成二氧化硅的性质[4.2]

性　质	二氧化硅溶胶	二氧化硅干凝胶	沉淀二氧化硅	气相二氧化硅
SiO_2，%	10～50	96.5～99.6	80～90	99.7～99.9
CaO，%	—	—	0.1～4	—
Na_2O，%	0.1～0.8	0～1.0	0～1.5	—
热损失，%(重量)				
105℃	50～80	—	5～7	0.5～2.5
1200℃	50～90	2～17.5	10～14	0.5～2.5
初级粒子，nm	5～100	1～100	10～25	1～100
聚集体粒子 μm			1～10	2～3
比表面积，m^2/g	50～700	200～700	45～700	15～400
水悬浮液 pH 值	3～5，8～11	2.3～7.4	4～9	3.5～8
表观密度 g/cm^3	1.2～1.4	0.1～0.8	0.03～0.3	0.03～0.12
折射率 n_D	1.35～1.45	1.35～1.45	1.45	1.45
密度，g/cm^3	2.2～2.3	2.22	2.0～2.1	2.16
吸油值，g/g		0.9～3.15	1～3	0.5～2.8

构。即二级粒子互相分离，从溶液中沉淀下来，再经洗涤、干燥脱水成为沉淀二氧化硅，其结构示意图见图4.1[4.1]。合成二氧化硅的性质见表4.1。

合成二氧化硅化学性质稳定，除与HF和碱反应外，基本上不溶于水及各种有机溶剂。

H. Ferch把合成二氧化硅称为“水合硅酸”[4.3]。

25℃时，合成二氧化硅在水中溶解度为80～130ppm，以单硅酸形式存在，当其浓度超过溶解度时，而且没有可在上面沉积的固相存在，将产生聚合作用，其过程如图4.2所示[4.4]。

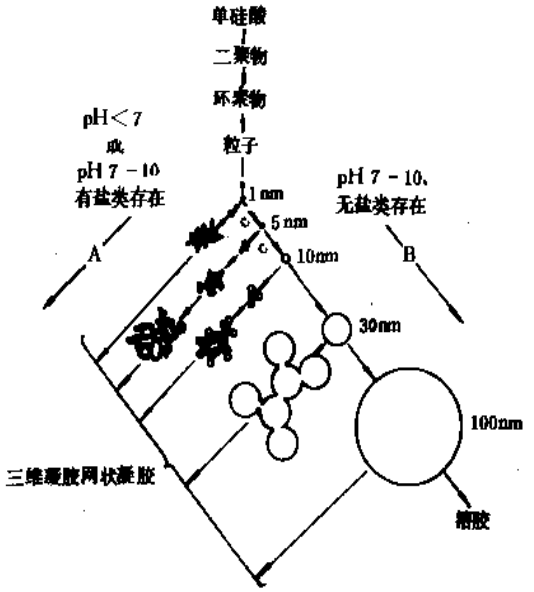


图4.2 二氧化硅的聚合（在碱性溶液B中粒子长大而数目减少；在酸性溶液或有絮凝盐类A存在时，粒子聚集成三维空间网状结构，形成硅胶）

在碱性溶液中，并无盐类存在时，粒子逐渐长大，这就是制备不同粒径硅溶胶的过程。在粒子长大的任何阶段，只要溶胶变成酸性或有可溶性盐存在时，粒子凝聚成三维空间网状结构的凝胶，粒径越小，凝胶的比表面积越大，粒径越大，凝胶比表面积越小。

4.1. 硅溶胶

硅溶胶也称胶体二氧化硅，是无定形胶体粒子在水溶液中的稳定分散系，稳定期可达数年。1941年P. G. Bird发表了用氢型离子交换树脂除掉硅酸钠中碱的专利[4.5]。1945年J. F. White用酸化硅酸钠溶液制成水凝胶，洗出钠盐，再加一定的碱液，加热直到大部分的凝胶胶溶，可制得含SiO_2 15～20%的硅溶胶[4.6]。1951年，M. F. Bechtold等首先开发出制备均匀、可控粒径硅溶胶的方法[4.7]。J. M. Rule进一步确定了使硅溶胶稳定的最佳碱量[4.8]。G. B. Alexander在控制粒径、提高纯度、稳定硅溶胶的最佳碱浓度等方面进一步改进，制成粒径8nm，SiO_2浓度30%的稳定硅溶胶[4.9]。杜邦公司制成粒径20～25nm，SiO_2含量达50%的稳定、半透明硅溶胶[4.10]。用热压处理二氧化硅凝胶，再用胶体磨打碎轻微聚集的粒子，可以制得粒径大于300nm的硅溶胶[4.11]，但粒径大于70nm的硅溶胶，粒子会缓慢沉出。为了开发特种用途和使用其它原料，目前仍有制备专利发表[4.12～4.14]。

4.1.1. 性 质

(1) 粒子大小和形状 根据物理化学原理，胶体溶液中粒子越小其溶解度越大。粒径对溶解度影响见图4.3[4.15]。硅溶胶制备过程中，将新生成的1～2 nm的溶胶粒子加入到较高温度下，粒子较大的溶胶中，小粒子溶解沉积在较大粒子上，使硅溶胶的粒径达到要求的范围。表4.2列出加热条件下SiO_2粒子增大的情况[4.16]。

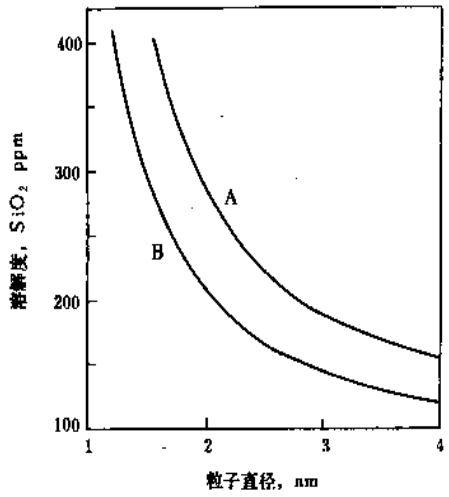


图4.3 25℃下无定形SiO_2粒径对其在水中溶解度的影响
A—粒子在80～100℃加热过；
B—粒子在25℃时生成，不加热

硅溶胶粒子一般为球形，粒度均匀，球形度好者为优，但也有制成针状粒子的硅溶胶[4.14,4.17]。

(2) 硅溶胶稳定及影响稳定因素 商品硅溶胶是稳定的。硅溶胶失去稳定性主要是粒子凝聚形成凝胶，这个过程是不可逆的。影响硅溶胶稳定的主要因素是溶液的pH值，图4.4表示溶液pH值对硅溶胶稳定性的影响[4.18]。溶液pH值在2～10之间，粒子的ζ电位为负，以pH8～10为最稳定区，pH超过10则粒子溶解为硅酸钠，pH值4以下为介稳区，pH值2时为“0”电位点，但

却是最高介稳态，这一点与DLVO理论是完全矛盾的。

表4.2　pH 8～11，SiO_2 4%的硅溶胶粒子增长

SiO_2：Na_2O（摩尔比）	时间	温度 ℃	比表面积 m^2/g	估算粒径 nm
100	1h	80	600	5
64	6h	85	510	6
100	5h	95	420	7
78	6h	98	406	7
80	30min	100	350	8
85	3h	160	200	15
85	3.25min	270	200	15
85	0.9min	250	225	15
90	3.1min	200	271	10
85	10min	200	228	12
85	10min	295	78	36
85	30min	295		64
钠离子痕量	3h	340		88
钠离子痕量	6h	340		105
钠离子痕量	3h	350	20	150

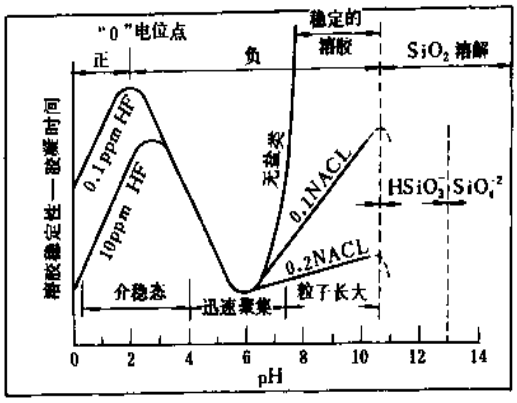


图4.4　胶体 SiO_2-H_2O 体系中pH值的作用

硅溶胶粒子越大，越均匀，越稳定，浓度低有利于稳定，但经济上不合理，粒径一般在10～20nm，浓度20～40%。

在pH值3.5以下，盐类对稳定影响小，pH3.5以上，盐类加入，加速胶凝，使稳定性减弱。

温度也是重要影响因素，温度升高，胶凝速度加快；低于0℃，硅溶胶也要失去稳定性。

4.1.2.　制备方法

硅溶胶制备原料以硅酸钠为主。离子交换法用的最广泛。

（1）离子交换法　其流程见图4.5。主要是两部分，其一是硅酸钠稀溶液通过阳离子交换树脂除去 Na^+ 离子，再通过阴离子交换树脂除去 SO_4^-，Cl^- 等阴离子；其二是上述粒径小于3～4nm低聚硅酸加入稳定剂进行粒子长大和浓缩，可采用等体积蒸发浓缩法或粒子长大后采用聚砜膜超微过滤进行浓缩[4.19]。

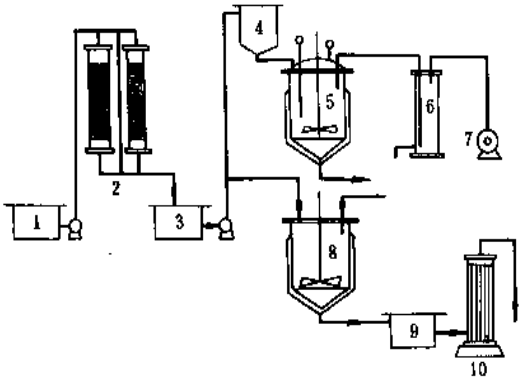


图4.5　离子交换法生产硅溶胶生产流程图
1—水玻璃浓度调整槽；2—离子交换器；
3—硅酸池；4—高位槽；5—反应釜；
6—稳压缓冲罐；7—真空泵；8—反应釜；
9—稀硅溶胶池；10—超滤器

将制备好的碱性硅溶胶再经过一次阳离子交换树脂即可制得酸性硅溶胶[4.20]。

（2）电渗析法　R.K.Iler认为，电渗析法终将代替离子交换法，其优点是含盐废水量少，副产物为NaOH，氧气和氢气。在阳极室，硫酸绕着铅阳极循环；在阴极室产生NaOH，两室之间，隔着留有空隙的阳离子交换膜，两膜之间循环着硅酸钠溶液，温度60～90℃，新产生的低聚硅酸沉积在原来的粒子上，直到粒径达到要求为止，可直接制得25%的硅溶胶[4.21]。但该法到目前为止仍未能工业化，主要原因是交换膜易于堵塞，不能连续运行。

（3）其它方法　包括凝胶胶溶法，有机硅化合物水解法，气相二氧化硅解聚法等。

4.1.3.　规格和分析方法

硅溶胶还没有国际标准，也未制定国标和部标。资料中只记载各生产厂家的产品规格。

（1）硅溶胶的规格　杜邦公司Ludox系列，Nalco公司Nalcag系列，Monsanto公司Syton系列及日产化学工业公司的Snow-tex系列很有名。表4.3列出Ludox和Snow-tex产品规格。

（2）分析方法　SiO_2 含量采用重量法，Na_2O 含量用酸滴定法，Na^+ 含量用火焰光度法或原子吸收法，pH值用pH计测定，平均粒径用电子显微镜测定。

表4.3 商品硅溶胶技术指标[4.22]

牌号	品种	SiO_2	稳定剂		SiO_2:Na_2O 比值	pH	粒径 nm	比表面积 m^2/g
			类型	%				
Ludox	HS-40	40	Na_2O	0.41	95	9.7	12	230
	HS-30	30	Na_2O	0.32	95	9.8	12	230
	TM	50	Na_2O	0.21	240	9.0	21	130
	SM	30	Na_2O	0.56	54	9.9	7	360
	AS	40	NH_3			9.0	21	130
	LS	30	Na_2O	0.10	300	8.2	12	230
	WP	35	Na_2O	0.62	130	11.0	21	130
	(AS)	30	NH_3	—	—	9.6	13～14	210～230
	AM	30	Na_2O	0.13	230	9.0	15	210
Snow tex	20	20	Na_2O	0.35	--	9.5～10	10～20	—
	30	30	Na_2O	0.6	--	9.5～10.5	10～20	—
	C	20	Na_2O	0.2	--	8.5～9.0	10～20	
	N	20	Na_2O	0.04	--	9.0～10.0	10～20	—
	O	20				3～4	10～20	

4.1.4. 包装和贮运

用清洁聚乙烯塑料罐或内衬聚乙烯塑料的铁桶密封包装，净重 25±0.5kg，50±0.5kg，125±0.5kg，250±0.5kg。产品运输应小心轻放，防止容器倒置、互相碰撞及破损。贮存在阴凉干燥库房内，贮运温度不得低于 0℃和高于 40℃，贮存期一年。

4.1.5. 用 途

(1) 催化剂载体 用硅溶胶作催化剂载体，纯度高，采用不同粒径硅溶胶就可控制催化剂的比表面积、孔径和机械强度，催化剂孔结构均匀，有利于提高催化剂活性和选择性，如丙烯氨氧化制丙烯腈使用的 e-41 催化剂就是用 NH_3 稳定的硅溶胶作载体，如 Ludox AS，Snow-tex N 等。

(2) 建筑涂料的组分 以硅溶胶为主要成膜物，合成树脂乳液为辅助成膜物，加入颜料、填料及各种助剂配制成无机-有机复合建筑涂料，室温可成膜，不用固化剂，耐水性好，涂层表面细密、硬度高、耐候性好，不产生静电，尘埃难于粘附，抗污能力强，阻燃性好，对于阻燃性能要求很高的高层建筑使用这种涂料最适宜[4.23]。

(3) 毛纺助剂 用含有少量硅溶胶的羊毛纺织油处理纤维，使其表面抗滑而增加可纺性，纺出毛线扭曲少，拉伸强度和耐磨强度提高。

用硅溶胶处理合成纤维，具有消光性和防滑性，与 TiO_2 并用时能使颜料粒子牢固粘在纤维表面。

(4) 其它用途 用作耐火材料和精密铸造模具粘合剂、打蜡地板防滑，铅配蓄电池凝固剂，玻璃纸抗粘剂、静电植绒的绒毛电着剂等。

4.2. 硅 胶

硅胶是具有三维空间网状结构的多孔物质，具有很大的内表面积，这种特性使它成为重要的干燥剂、吸附剂和催化剂载体等。

1861 年 Thomas Graham 以硅酸钠和盐酸混合经渗析生成水凝胶，只是处于实验室阶段。第一次世界大战中，人们将硅胶作为吸附剂用于防毒面罩。美国 Davison 化学公司(原 W. R. Grace 公司)于 1920 年建立半工业生产装置，1928 年建成工业化生产装置，主要用于武器的贮存和弹药的防潮干燥[4.24]。第二次世界大战后，随着现代工业的发展，一些工业化国家如德国、日本、英国、法国、意大利、荷兰、瑞士等继美国之后相继建立生产硅胶的工业化装置。60 年代以后，随着石油化工、医药、生物化学、涂料，农药塑料加工工业的发展和气相色谱、液相色谱等各种分析分离技术的发展和应用，硅胶已逐步向规格系列化和精细化方向发展。

中国的硅胶生产开始于 1956 年，由青岛海洋化工厂首先开发成功。1989 年生产能力已超过日本[4.25]。主要产品是一般的吸附剂和干燥剂，超微粉硅胶和气凝胶类的生产刚刚起步。

4.2.1. 硅胶孔特性及其控制

硅胶是多孔性物质，一般用比表面积、孔容、平均孔径和孔径分布来描述其特性。

(1) 比表面积和孔容 硅胶的内表面是主要的，外表面占很少部分。比表面积主要决定初级粒子大小。一般用 BET 法测定，以 m^2/g 表示。

根据 Kelvin 方程微孔半径与相对蒸汽压力的关系，可以求出一定孔半径以下的微孔体积，以 CCl_4 为例，当

$p/p_0=0.950$ 时，可以测定出 40nm(孔半径)以下的孔容，以 mL/g 表示。

(2) 平均孔径和孔分布　各种多孔物质，其内孔孔径变化范围都很大，孔结构相当复杂，计算困难。为进行计算通常将孔简化为均匀的圆柱形，这样可得到平均孔径的计算式：

$$\bar{r}=10^4\times\frac{2V}{S} \quad (1)$$

式中　$\bar{r}$——平均孔半径，0.1nm（Å）；

V——孔容，mL/g；

S——比表面积，m^2/g。

孔体积分布或称孔分布也是多孔物质的一个重要参数。孔分布是指不同孔径时孔体积对孔径的变化率。孔分布测定方法基本是两种，其一是液体对孔壁润湿，采用毛细管凝聚法，作出吸附－脱附等温线，再计算孔分布，一般适用于 1～20nm（10～200Å）的细孔物质。其二，对于较大的孔径，采用压汞法。汞对大多数固体表面是不润湿的，必须外加压力才能使汞进入小孔内，孔越细、施加压力越大，其关系式如下：

$$p=\frac{-2\sigma\cos\varphi}{r} \quad (2)$$

式中　p——外加压力，MPa；

r——给定孔半径，0.1nm（Å）；

σ——汞的表面张力，$10^{-3}N/m$；

φ——接触角。

(3) 硅胶孔特性控制　硅胶孔分布测定费工费时，只是在必要时才进行测定，孔特性控制主要是孔容和比表面积的控制。

R. K. Iler 认为，硅胶孔特性决定于制备过程中每一步的物理化学条件。具体影响因素如下：(a) 聚集成凝胶网状结构时的一次粒子大小；(b) 溶液中一次粒子的浓度，即凝胶网状结构的紧密度；(c) 凝胶老化过程中，介质 pH 值、浓度、温度和老化时间，或者在湿胶状态下进行其它处理（如用与水混溶的液体，象醇类去置换凝胶网状结构中的水分）；(d) 干燥前和干燥过程中凝胶所受到的机械压力和剪切力；(e) 从凝胶微孔中蒸发液体介质时，温度、压力、pH 值、盐类浓度及液体介质的表面张力等；(f) 干燥凝胶加热活化时的温度、时间和气氛。

几个主要影响因素讨论如下。

a. 初级粒子大小——pH 值的作用　当溶胶中初级粒子直径大于 5nm 时，如商品硅溶胶粒径 5～60nm 时，凝胶对应的比表面积为 550～46m^2/g，这时与介质 pH 值关系不大。然而由硅酸钠酸化或卤化硅、硅酯水解生成水凝胶进一步干燥成凝胶时，因为通常在酸性条件下，粒子大小仅 1～2nm，随着胶凝时介质 pH 值提高原级粒子增大，而凝胶比表面积减小，不同胶凝介质 pH 值与比表面积关系如下[4.26]：

pH 值	比表面积，m^2/g
2.7	656
5.3	413
8.7	404
11.0	354

更详细的研究证明，pH 值影响胶凝时初级粒子的大小，而 SiO_2 浓度仅是次要因素。胶凝时介质 pH 值对胶凝时间，比表面积和孔容的影响见图4.6[4.27]。

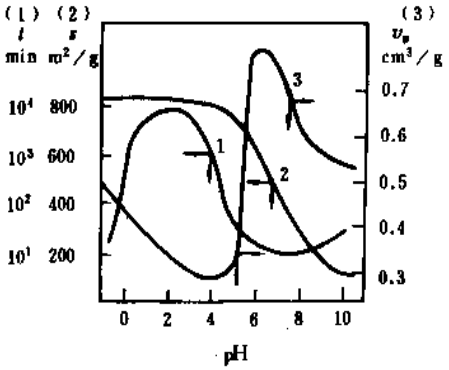


图4.6　硅酸钠与酸反应生成硅酸（5% SiO_2）时介质 pH 值的影响

(1) 胶凝时间，min；(2) 比表面积，m^2/g；(3) 孔容，cm^3/g

b. 水凝胶的老化　新生成的水凝胶，原级粒子间聚结度低（接触面小），在干燥过程中由于表面张力作用，粒子聚集在一起形成紧密堆积。老化就是将水凝胶在一定温度下放置一段时间，使初级粒子聚结度提高，增强湿胶结构，干燥时可形成孔容较大的干胶。老化程度取决于初始水凝胶特性，老化温度、时间和介质的 pH 值等，图 4.7 表示了老化过程的不同阶段[4.28]。

c. 水凝胶的洗涤　用硅酸钠（模数 3.0～3.4）和硫酸反应制备水凝胶，如果不进行洗涤，固相中含有多达 40%以上的硫酸钠。水凝胶比表面积大，表面羟基丰富，容易吸附 Na^+ 离子。洗涤水凝胶时，吸附 Na^+ 离子不容易扩散到洗涤水中去。一般采用含少量易挥发电解质〔如 $(NH_4)_2CO_3$〕的洗水，NH_4^+ 离子可与被吸附的 Na^+ 离子产生交换吸附作用，水凝胶含有少量铵盐可在干燥和活化过程中除掉。

洗涤过程也是水凝胶老化过程的一部分。

d. 干燥和活化　干燥过程中，液体蒸发时由于表面张力作用于孔壁，使凝胶体积收缩，孔径缩小。经过老

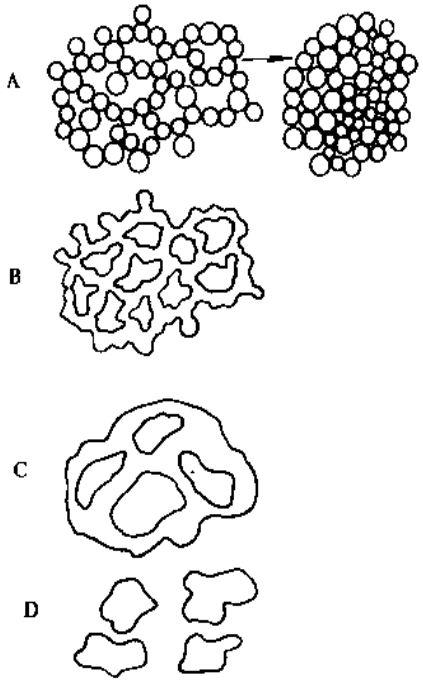


图 4.7　凝胶的老化阶段

A—凝胶形成并干燥，在干燥时缩聚，得到小孔容和小孔径硅胶；

B—湿热老化——增加聚结度，干燥时缩聚较少，孔径比干燥的 A 大；

C—进一步热老化，或热压处理，结构变粗：小比表面积，较大孔径，但孔容与 B 相同；

D—崩裂成不规则粒子

化和洗涤，水凝胶结构增强，收缩程度变小。但为了制备大孔容的硅胶，需用有机溶剂置换出水凝胶中水分，由于有机溶剂（如乙酸乙酯）的表面张力远远小于水，蒸发过程中对孔壁作用力减小，可以制得孔容 2.0～2.5ml/g 的硅胶[4.29]。用 Kistler 法可以制得基本上不缩孔硅胶，一般把这种硅胶称作气凝胶[4.3]。

活化一般用于油柱成型的硅胶，这种硅胶干燥后残留有少量油污，将其置于活化炉中在 500～550℃高温活化 20min（温度再高，时间可缩短）使硅胶的颜色从棕黑变成白色。

e. 硅胶的扩孔处理　市售硅胶比表面积大（700m²/g 和 400m²/g 左右两种），平均孔径小（2 和 4nm）。对于一些催化反应，要求载体硅胶有较小比表面积（100m²/g 以下）和较大孔径（大于 10nm）。通常采用水热处理和煅烧扩孔法来处理。水热处理法就是把市售硅胶放入高压釜中，加入少量水，加热至所需压力，维持一定时间，自然冷却至 100℃以下，放汽、开釜取出硅胶，根据不同要求，进行水热处理，温度越高，硅胶比表面积越小，孔径越大。

煅烧扩孔实际是加盐焙烧法：硅胶吸入含盐溶液，干燥、焙烧、洗涤出盐份，再干燥。

4.2.2.　制备方法

硅胶种类很多，目前大量生产的有粗、细孔块胶；粗、细孔球胶；粗孔微球硅胶、蓝胶指示剂和变色硅胶；工业先进国家大量生产品种繁多的超微粉硅胶和气凝胶，中国刚刚起步；制备层析硅胶中国也有生产，但品种和质量与国际先进水平尚有不小差距。

（1）粗、细孔块胶　粗、细孔块胶生产流程图见 4.8[4.30]。原料为硅酸钠和硫酸，其反应式如下：

$$Na_2SiO_3+H_2SO_4+H_2O=\!=\!=Na_2SO_4+H_4SiO_4$$

单硅酸在酸性介质中极不稳定，如前所述立即缩聚、胶凝成水凝胶：

$$mH_4SiO_4 \xrightarrow[\triangle]{pH=2} mSiO_2 \cdot nH_2O+(2m-n)H_2O$$

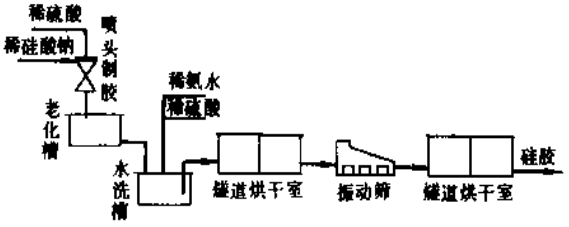


图 4.8　硫酸法生产粗、细孔状硅胶流程图

水凝胶在老化槽中老化 36h 以上，然后将水凝胶割成不大于 3cm 的碎块，水洗除去硫酸钠。制备粗、细孔硅胶的区别在于：制粗孔硅胶需将水凝胶置于稀氨水（浓度 0.13～0.18%）中，于 20～30℃温度浸泡 16h，直到凝胶含碱量达 0.03%为止，取出烘干。若制备细孔硅胶则将水凝胶置于 0.016～0.02%稀硫酸溶液中于 25～30℃下浸泡 12h，直到凝胶中含酸量达到 0.01～0.015%为止，取出烘干。

硅胶的烘干在筛分前后分两次进行。第二次干燥水分要达到≤2%，立即进行包装、焊封。干燥设备可采用隧道式干燥室，转窑和振动流化床干燥机。

（2）粗、细孔球形硅胶　模数 3.0～3.4，Na_2O 5.15～5.25%的稀硅酸钠与 20%稀硫酸在喷嘴中高速混合，形成 pH6.6～7.0 的不稳定硅溶胶，经分配伞进入透平油油柱中，由于界面张力作用，使硅溶胶形成球形颗粒，在 5～7s 内固化成水凝胶。生产流程见图 4.9[4.31]。

粗、细孔球形硅胶的差别在于老化介质和温度。制备粗孔球形硅胶，要把水凝胶用蒸汽老化 8h 以上，温度控制在108～118℃，在水洗槽中用0.1～0.2%稀硫酸

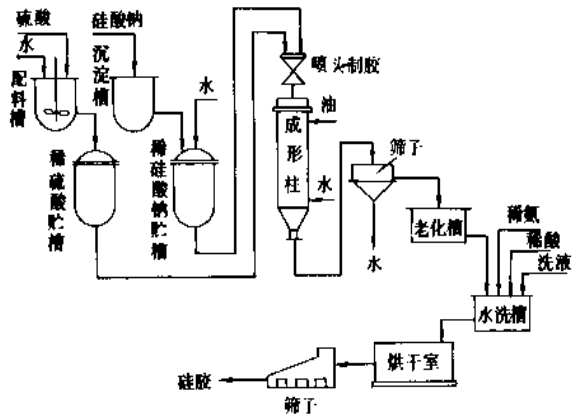


图 4.9　硫酸法生产粗、细孔球状硅胶流程图

浸泡 12h，再用低浓度合成洗涤液漂洗出油污，用水洗出 Na_2SO_4，经干燥，筛分即得成品。

如制细孔硅胶，则直接把水凝胶在水洗槽中进行 16h 稀硫酸（浓度 2.0～2.3%）浸泡，温度 25～30℃然后用 pH4 的表面活性剂溶液洗出油污，再用 40～60℃热水洗至中性，进行干燥、筛分。

油柱成柱技术始于 40 年代末[4.32]。70 年代出现无油成形技术，即控制介质 pH 和温度，使不稳定硅溶胶在空气中运动时形成球形水凝胶[4.33]，其它步骤与油柱成型基本相同。中国有些生产厂也采用了这一技术。无油成形法降低消耗，提高了收率，产品质量提高。

(3) 微球形粗孔硅胶　生产流程与粗、细孔球形硅胶相似。从压力式喷嘴喷出来的不稳定硅溶胶进入油柱后 2～3s 内形成水凝胶，用 0.15～0.20%的稀氨水扩孔、干燥后硅胶呈微黄或棕黑色，再经 500～550℃活化后，颜色变白。生产流程见图 4.10[4.34]。

粗孔微球胶采用无油造粒，质量好，能耗低，先进性更明显。

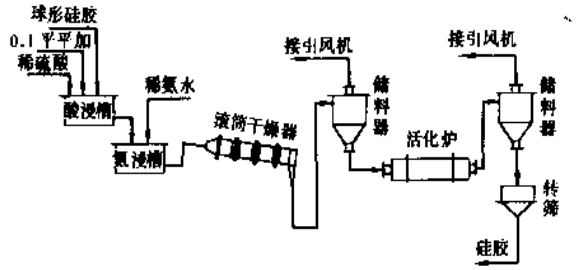


图 4.10　硫酸法生产微球形粗孔硅胶流程图

作为流化床催化剂载体的硅胶目前有向更小粒径发展的趋势，一般采用喷雾干燥法生产平均粒径 40～60μm 的球形硅胶。

(4) 蓝胶指示剂和变色硅胶　以细孔球形硅胶和细孔块状硅胶为原料，经浸染氯化钴而制得蓝胶指示剂和变色硅胶，其生产流程见图 4.11[4.35]。

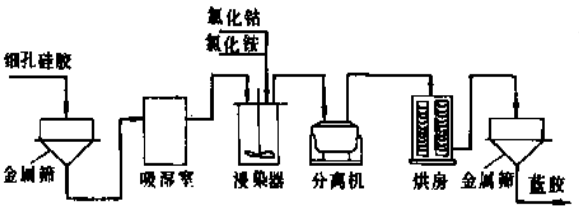


图 4.11　浸渍法生产蓝胶流程图

(5) 超微粉硅胶和气凝胶　超微粉硅胶和气凝胶是指粒径 5μm 以下，平均 2～3μm 的硅胶和气凝胶粉末。是硅胶产品中一大类，品种繁多。其制备工艺如图 4.12 所示。洗后水凝胶经喷雾干燥得到20～100μm的球形半成

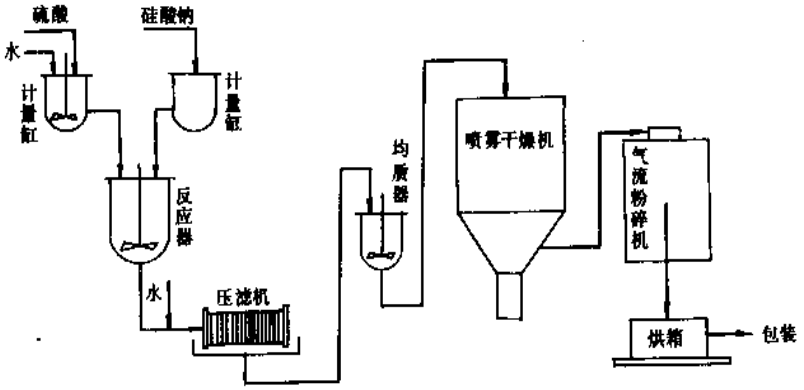


图 4.12　超微粉硅胶和气凝胶生产流程

表 4.5 细孔块状硅胶技术指标

指标项目	指标							
	优等品				一等品			
粒度，mm	5.6以上	2.8～8.0	1.4～4.0	0.25～2.0	5.6以上	2.8～8.0	1.4～4.0	0.25～2.0
小于下限颗粒量，%≤	10	5	5	3	—	5	5	3
大于上限颗粒量，%≤	—	3	3	3	—	—	—	—
粒度合格率，%≥	—	—	—	—	90	92	92	94
磨耗率，%≤	5	5	15	—	5	5	15	—
堆积密度，g/L≥	670	670	670	670	670	670	670	670
吸附量，%≥								
RH=20% 时	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0
RH=40% 时	22.0	22.0	22.0	22.0	20.0	20.0	20.0	20.0
RH=80% 时	33.0	33.0	33.0	33.0	32.0	32.0	32.0	32.0
150℃失重，%≤	6	6	6	6	6	6	6	6

品，再经气流粉碎制得符合粒度要求的产品[4.86]。

(6) 其它 遇水（液）不裂硅胶是将硅胶粉用硅溶胶粘接成球形再经干燥、筛分制得。

制备、分析用硅胶是指用于色谱和各种分析专用硅胶以及用于物质分离的柱层析硅胶。通常用工业粗孔硅胶经加工提纯，粒度分级制得不同品种产品。属精细化工产品，中国能生产部分品种。

4.2.3. 规格和分析方法

(1) 品种规格

a. 粗孔块状硅胶 GB 7819—87。外观：粗孔块状硅胶为乳白色玻璃状不规则颗粒。其技术指标见表 4.4。

表 4.4 粗孔块状硅胶技术指标

指标项目	指标			
	5.6mm以上	2.8～8.0mm	1.4～4.0mm	0.25～2.0mm
粒度合格率（%）≥	90	90	90	90
小于下限颗粒量，%≤	—	5	5	5
磨耗率，%	10	10	30	—
堆积密度，g/L	400～500	400～500	400～500	400～500
吸水量，%≥	76	76	76	76
150℃下失重，%≤	5	5	5	5

b. 细孔块状硅胶 GB 7818—87。外观：为白色或微黄色半透明玻璃状不规则颗粒。允许有个别异色颗粒，技术指标见表 4.5。

c. 粗孔球形硅胶 GB 900—88。外观：为乳白色毛玻璃状的球形颗粒，允许有少量异色和棕色颗粒。其技术指标见表 4.6。

表 4.6 粗孔球形硅胶技术指标

指标项目	指标			
	优等品		一等品	
粒度，mm	4.0～8.0	2.0～5.6	4.0～8.0	2.0～5.6
小于下限颗粒量，%≤	5	5	5	5
大于上限颗粒量，%≤	1	1	—	—
粒度合格率，%≥	—	—	94	94
磨耗率，%≤	4	6	6	8
堆积密度，g/L	400～500		400～500	
吸水量，%≥	85	85	75	75
球形颗粒合格率，%≥	78	78	75	75
150℃下失重，%≤	5	5	5	5

表 4.7 细孔球形硅胶技术指标

指标项目	指标			
	优等品		一等品	
粒度，mm	4.0～8.0	2.0～5.6	4.0～8.0	2.0～5.6
小于下限颗粒量，%≤	5	5	5	5
大于上限颗粒量，%≤	1	1	—	—
粒度合格率，%≥	—	—	94	94
磨耗率，%≤	2	4	2	4
堆积密度，g/L≥	750	750	720	720
吸附量，%≥				
RH=20%时	10.0	10.0	9.0	9.0
RH=40%时	20.0	20.0	19.0	19.0
RH=80%时	34.0	34.0	33.0	33.0
球形颗粒合格率，%≥	82	82	82	82
150℃下失重，%≤	6	6	6	6

d. 细孔球形硅胶 GB 7802—87。外观：为无色或微黄色透明或半透明球形颗粒。其中允许混有椭球形和个别棕色颗粒。技术指标见表 4.7。

e. 粗孔微球形硅胶 GB 7821—87。外观：白色玻璃状透明球形颗粒。技术指标见表 4.8。

表 4.8　粗孔微球形硅胶技术指标

指标项目	指标					
	优等品		一等品			
			I 型		II 型	
粒度，μm	300～850	125～425	300～850	125～425	300～850	125～425
小于下限颗粒量，%≤	3.5	3.5		—	—	—
大于上限颗粒量，%≤	2	2	—	—	—	—
粒度合格率，%≥	—		90	85	90	85
磨耗率，%≤	14	10	14	10	14	10
堆积密度，g/L	400～500	400～500	400～500	400～500	400～500	400～500
吸水量，%	>90	>90	>90	>90	80～90	80～90
150℃下失重，%≤	5	5	5	5	5	5

f. 蓝胶指示剂和变色硅胶 GB 7822—87。外观：蓝色或浅蓝色玻璃状颗粒。其规格技术指标见表 4.9，表 4.10。

表 4.9　蓝胶指示剂和变色硅胶规格

产品名称	粒度规格，mm					
	球形			块状		
蓝胶指示剂	4.0～8.0	2.0～5.6	1.0～3.35	2.8～8.0	1.4～4.0	0.5～2.0
变色硅胶	4.0～8.0	2.0～5.6	1.0～3.35	2.8～8.0	1.4～4.0	0.5～2.0

表 4.10　蓝胶指示剂和变色硅胶技术指标

指标项目	指标	
	蓝胶指示剂	变色硅胶
粒度合格率，%≥	96	90
磨耗率，%≤	10	10
对水蒸气的吸附量，%≥		
RH—20%	8	—
RH=35%	13	—
RH=50%	20	20
120℃下失重，%≤	5	5
显色变化		
RH=20%	蓝或浅蓝色	—
RH=35%	紫或紫红色	—
RH=50%	浅红色	浅红色

(2) 分析方法　粗、细孔块状硅胶、粗、细孔球状硅胶，粗孔微球硅胶及蓝胶指示剂和变色硅胶的分析方法见 GB 7823—87“硅胶试验方法”。

4.2.4. 包装和贮运

粗细孔块状硅胶，粗、细孔球状硅胶使用铁桶、纸箱或钙塑箱包装，内衬聚乙烯塑料袋，净重 20 或 25kg。

粗孔微球硅胶使用纸箱或钙塑箱包装，内衬聚乙烯塑料袋，净重 20kg。

蓝胶指示剂和变色硅胶的大包装使用铁桶，纸箱或钙塑箱，内衬聚乙烯塑料袋，净重 15，20，或 25kg。小包装用棕色玻璃瓶或塑料瓶，净重 0.5kg，装于纸箱或木箱中，每箱 20 瓶。

超微粉气凝胶采用衬有聚乙烯塑料袋的 3 层牛皮纸袋包装，每袋净重 5kg。

4.2.5. 经济概况

除中国以外，世界上主要有 14 个国家和地区三十几家公司生产硅胶，年产量在 50kt 左右。其中以美国、苏联、日本、德国和英国硅胶生产能力较大。

近年来中国硅胶产量有较大提高。1985 年为 5500t，到 1989 年增加至 7000～8000t 生产能力，共有近二十家工厂生产，其中青岛海洋化工厂产量约占一半[4.25]。

中国几种硅胶的主要原料消耗如下[4.37,4.38]：

消耗定额，t/t	块状硅胶		球形硅胶		粗孔微球硅胶
	粗孔	细孔	粗孔	细孔	
硅酸钠	3.7～	3.6～	4.2	4.0～	4.35～
(GB 4209—84)	3.8	3.7		4.2	4.50
硫　酸	0.61～	0.61～	0.65	0.65	0.62～
(GB 534-82)	0.62	0.62			0.75

蓝胶指示剂和变色硅胶的原料消耗如下[4.39]：

消耗定额	细孔硅胶	氯化钴	氯化铵
t/t	1.139	0.029	0.015

4.2.6. 用　途

(1) 吸附剂　从绝缘油如变压器油及透平油中用硅胶吸附产生的有机酸，可使绝缘油再生使用；从液态空气，液氧和液氮中用硅胶吸附乙炔，以避免运行过程中乙炔积累，防止发生爆炸事故；从啤酒中用硅胶吸附某些蛋白质，使啤酒贮存稳定性提高[4.40]。

(2) 干燥剂　硅胶是工业气体如空气、氧气、氢气、氯气和有机气体的重要除湿干燥剂之一。在干燥过程中，

首先使用粗孔硅胶，因其在高相对湿度下吸附容量大，然后使用细孔硅胶、氧化铝和分子筛，在相对湿度低时，它们的吸附能力强，出口气体的落点温度可达到预定要求。除用作工业气体干燥外，目前硅胶作为小包装干燥剂已广泛用于糖果、饼干、衣物、钢琴、家电、胶卷、香烟的干燥，以保证这些产品的质量。

(3) 催化剂载体　粗孔硅胶是重要的催化剂载体之一。以硅胶为载体的反应有：乙烯气相氧化制醋酸乙烯，萘气相氧化制苯酐，苯氧化制顺酐，丙烯氨氧化制丙烯腈，丙烯氧化制丙烯醛，丁烯氧化制醋酸；硝基苯加氢制苯胺，乙炔加氢制乙烯；乙苯脱氢制苯乙烯，丁烯氧化脱氢制丁二烯；乙烯水合制乙醇，丙烯水合制异丙醇，乙烯水合制乙醛；乙烯聚合制聚乙烯等[4.41]。

(4) 薄膜抗粘剂　一般认为聚烯烃薄膜的粘连主要是由于表面上低分子量物质的渗出，特别是当薄膜受热并叠在一起时，粘连就更严重，加入超微粉气凝胶后，使薄膜表面形成凹凸不平，膜与膜之间形成微小几何空间，防止低分子量物质的相互渗透。超微粉气凝胶可用于无毒聚氯乙烯薄膜、聚丙烯薄膜的抗粘剂，也可用于制造聚乙烯薄膜的抗粘团粒。此外，聚酯薄膜也使用超微粉气凝胶作为抗粘剂[4.42]。

(5) 其它用途　硅胶可作为色谱担体和薄层分析板(纸)的主要成分，柱层析硅胶用于化学品的提纯，生物制品和中草药有效成分的分离。

超微粉硅胶和气凝胶可用于厚浆涂料和不饱和树脂增稠剂，家具漆和工业用漆的消光剂，重氮晒图预涂剂等。

4.3. 沉淀二氧化硅

沉淀二氧化硅与硅胶使用基本上相同的原料生产。两者区别就在于硅胶是初级粒子聚集成三维空间网状结构，将液体介质全部包裹在里面；而沉淀二氧化硅是原级粒子聚集成较大的二级粒子，从液体介质中沉淀出来，只包裹部分液体介质。

超微粉硅胶和气凝胶虽然从外观上与沉淀二氧化硅相似，但两者的吸附曲线相差甚大，硅胶吸附曲线呈竖S型；而沉淀二氧化硅的吸附曲线呈横S型。硅胶的孔径分布有一明显峰值，称为最可几孔径；而沉淀二氧化硅孔径分布宽，没有明显峰值。硅胶孔径是在干燥收缩过程中或用扩孔法处理时才能形成；沉淀二氧化硅的孔径在沉淀过程中即可基本固定下来[4.3]。

一般把沉淀二氧化硅称为白炭黑。但白炭黑这个名称也包括气相二氧化硅、超微粉硅胶和气凝胶以及白色粉末状的硅酸盐类。

沉淀二氧化硅在合成二氧化硅中的重要性居首位。历史上，最初出现的富含钙盐的沉淀二氧化硅，粒度略粗，以"Silene"的商品名称于1939年出现于美国市场，用于橡胶工业，1942年又有Silene-EF(即极细)在市场上出售。1948年商品名为Hi-Sil的沉淀二氧化硅在美国市场出现，直到现在，Hi-Sil系列产品仍占有重要地位。欧洲在几年后才作到这一点。1953年定名为Ultrasil VN_3在德国市场出现，即使是现在，它也还是使用得最广泛的沉淀二氧化硅，用VN作类名是为了纪念对发展此类产品有特殊贡献的H. Verbeek和P. Nauroth两人[4.3]。

沉淀二氧化硅的研制和生产是由于橡胶工业的需求而发展的，目前乃至以后相当长时期内，沉淀二氧化硅在橡胶工业中的消费比重仍占主导地位。由于新品种的开发，使它迅速在一些新领域获得应用，促使它在近半个世纪以来一直得以大规模生产。

中国沉淀二氧化硅的研制和生产开始于1958年，广州人民化工厂的WC-5801首先工业化[4.43]，目前全国已发展到近三十个生产厂家。

4.3.1. 性　质

硅胶的主要特征是其孔结构，而沉淀二氧化硅主要是应用其表面性质。因此，对其表面性质应进行较深入的讨论。

(1) 结构　沉淀二氧化硅是由初级粒子凝聚而成，初级粒子之间以面相接触，形成链状结构。沉淀二氧化硅的结构模型见图4.13[4.44]。

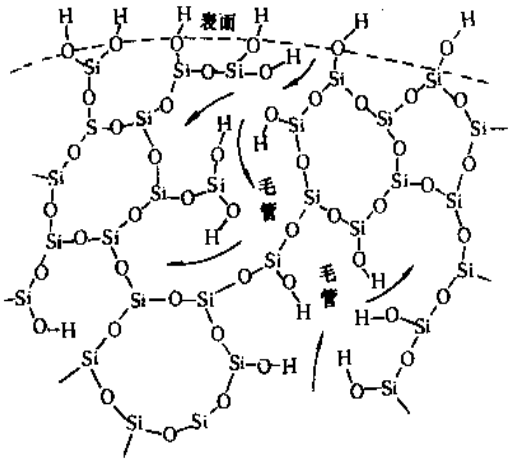


图4.13　沉淀二氧化硅构造模型图

从图4.13可见，沉淀二氧化硅内部充满毛细孔，图中的Si原子应为4价，垂直于图面方向的价键省略了。

(2) 表面特性　沉淀二氧化硅由于表面上的Si原子价键不饱和而形成表面羟基。研究表明，它们主要以3种形式存在，见图4.14[4.45]。

(a) 双羟基。在同一个硅原子上有两个羟基；(b) 相邻羟基。分别在相邻的硅原子上各有一个羟基；(c) 隔离羟基。被硅氧烷键隔离开的孤立羟基。这些羟基的红外

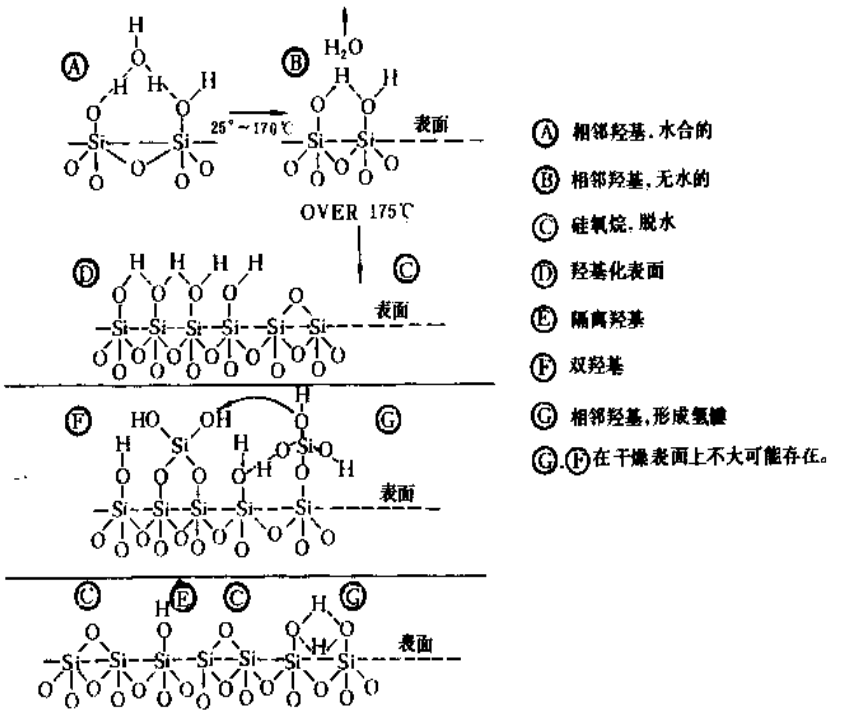
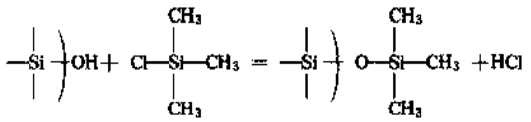


图 4.14　无定形二氧化硅表面羟基类型

吸收峰与吸附水的峰值是不同的[4.45]，列举如下。

—OH 基类型	红外吸收峰，cm^{-1}
隔离的单个羟基	3745～3750
相邻羟基对	3650～3660
相邻羟基对	3540～3550
相互形成氢键	3400～3500

沉淀二氧化硅表面化学反应能力直接与表面羟基的存在有关，表面羟基与有机化合物的羟基相似，可以发生各种化学反应，如与氯代硅烷反应：



其中  表示沉淀二氧化硅表面羟基。因此，表面羟基的存在是进行表面化学处理的基础。

(3) 热行为　沉淀二氧化硅除表面羟基外，还有吸附水，在加热过程中，吸附水首先脱出，从图 4.14 可以看出，100℃以下就开始，175℃时吸附水全部脱出。随着温度提高，表面羟基逐渐减少[4.46]：

温度，℃	—OH/nm^2
700	1.2
800	0.9
900	0.65
1000	0.4

研究表明，400℃以下脱出的表面羟基在吸附水分子后仍可再生成表面羟基，400℃以上，随着温度提高，再形成表面羟基的能力逐渐减弱。见图 4.15[4.47]。

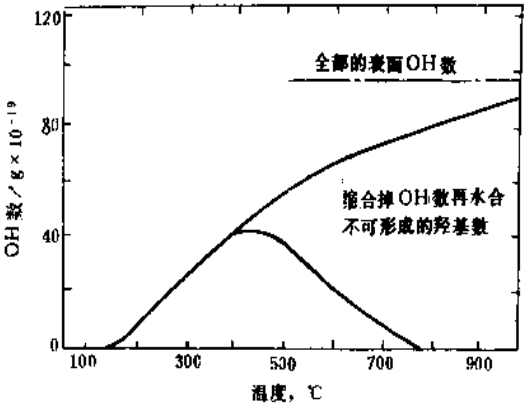


图 4.15　热处理过程中表面 OH 基的变化

X射线研究表明，700℃以下加热不改变其无定形结构，大于700℃就开始向结晶结构变化，800℃以上出现低温型方英石结构。

4.3.2. 制备方法

从硅酸钠溶液中制备沉淀二氧化硅，有两点基本要求：(a)初级粒子直径应大于15nm，一般是20～30nm；(b)粒子之间接触面足够大，以使在干燥过程中，聚集体结构不致由于介质表面张力的作用而破坏。

如果初级粒子过小，毛细孔径也小，在干燥过程中受到较大收缩力作用，聚集体排列紧密，使用时不易分散。例如，比表面积大于300m²/g，(初级粒子粒径小于10nm)即使在丙醇中洗涤和干燥，聚集体结构依然紧密，使用时不易分散。因此，制备沉淀二氧化硅首先要使初级粒子长大到20～30nm，然后是使粒子间接触面增大，使结构强化。

(1) 两段加酸法　自1956年R. K. Iler提两段加酸法制备沉淀二氧化硅，用作橡胶填料和润滑酯增稠剂以来[4.48]，发表大量专利[4.49-4.51]，D. Aldcrott等把这些工作作了总结[4.52]：主要步骤如下。

a. 首先制备原级粒子。在85℃至沸点范围内，将硅酸钠稀溶液用酸中和到一定程度，同时调正SiO_2浓度，控制范围在A区内，最好在B区内，见图4.16。A区的范围是56(中和度)，6.6(SiO_2浓度)；56，2.8；14，1.0；14，2.8。

b. 加入有效量的碱金属盐类，使SiO_2絮凝。

c. 在盐类存在下，加酸或加酸和硅酸钠进一步沉淀出SiO_2，并使pH达到7以下，最好是4或更低。

对于中和过程，德国和美国等使用浓硫酸。Y. C. Decines在专利中曾予以说明[4.53]，优点是用酸的体积减少，使反应釜利用系数提高。中国一般都使用稀硫酸，反应较易控制。

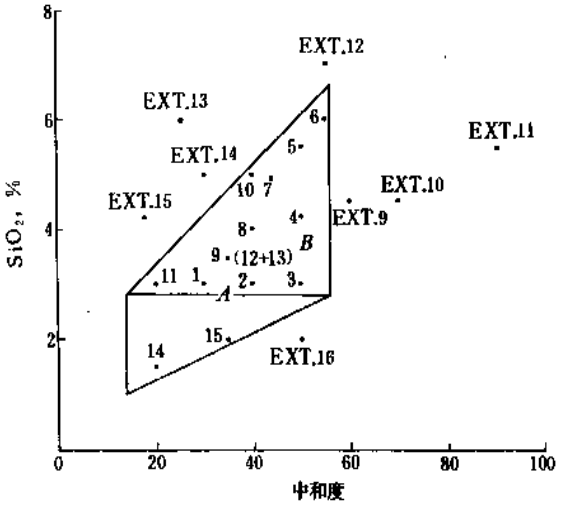


图4.16　制备沉淀二氧化硅时，中和度和SiO_2浓度的范围

d. 生成的沉淀二氧化硅进行老化。

e. 沉淀的二氧化硅的洗涤，干燥和粉碎包装。其生产工艺流程见图4.17[4.54]。

(2) 溶胶法　该法的特点是首先在室温下用一定浓度的盐酸为底液，在搅拌下加入一定量的硅酸钠稀溶液，得到SiO_2 6.5～8.5%，pH值4.5左右的溶胶[4.55,4.56]。

在不锈钢反应罐中加入计算量的模数2.4的稀硅酸钠，在加热搅拌条件下慢慢加入上述溶胶，同时加入NaCl溶液，当反应液中析出沉淀和pH7～8时，加入碱性调节液以保持反应在此pH值下进行，直到反应完毕，保温老化，然后洗涤和干燥。其工艺流程见图4.18。

(3) 其它方法　胶核法是先将稀水玻璃与硫酸制成酸性凝胶，将凝胶打碎后加入稀水玻璃中，加热至90℃以上，加酸产生沉淀，以后步骤与前述方法基本相同。

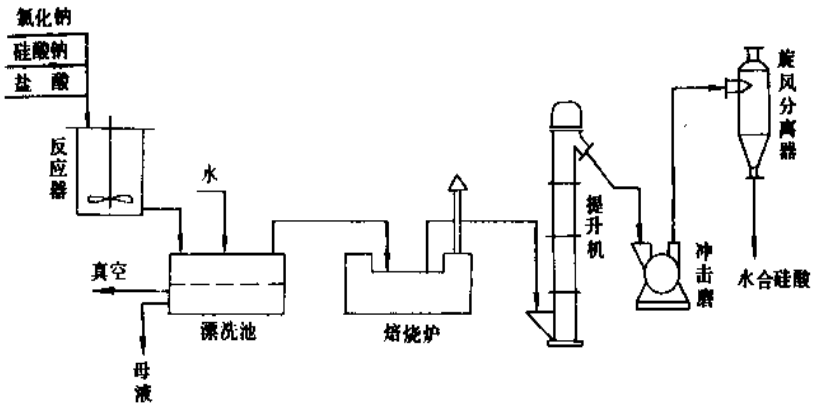


图4.17　盐酸沉淀法生产沉淀二氧化硅流程图

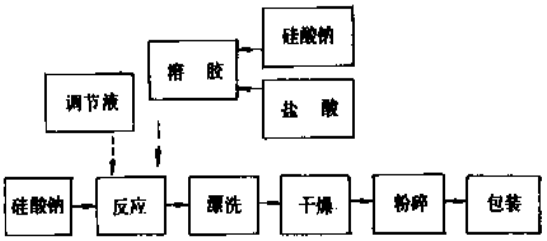


图 4.18　溶胶法生产沉淀二氧化硅流程示意图

CO_2 法是将 CO_2 通入稀水玻璃溶液中进行中和反应，然后加入硫酸，生成沉淀再经洗涤，干燥、粉碎得成品。

4.3.3.　规格和分析方法

(1) 中国沉淀二氧化硅的规格和分析方法

a. 沉淀二氧化硅规格　国标 GB 10517—89，分类：按比表面积分为六个类别，见表 4.11。技术要求为：

产品分子式　$SiO_2 \cdot xH_2O$。

产品外观　白色粉末或粒状。

产品的各项化学、物理性能均应符合表 4.12 所列的各项技术要求。

b. 分析方法　国标规定的分析方法如下：

二氧化硅含量的测定参照 GB 10518；

颜色比较参照 GB 10519；

筛余物测定参照 GB 10520；

加热减量测定参照 GB 10521；

灼烧减量测定参照 GB 10522；

pH 值测定参照 GB 10523；

总含铜量测定参照 GB 10524；

表 4.11　沉淀二氧化硅的分类

类别	比表面积，m^2/g	类别	比表面积，m^2/g
A	>190	D	106～135
B	161～190	E	71～105
C	136～160	F	<70

表 4.12　沉淀二氧化硅的技术条件

项　　目	技术要求
SiO_2 含量，%≥	90
颜色①	优于、等于标样
筛余物(45μm)，%≤	0.5
加热减量，%	4.0～8.0
灼烧减量，%≤	7.0
pH 值	5.0～8.0
总含铜量，mg/kg≤	30
总含锰量，mg/kg≤	50
总含铁量，mg/kg≤	1000
DBP 吸收值②，cm^3/g	2.00～3.50

① 颜色的比较，标样由供需双方商定。

② DBP 吸收值即邻苯二甲酸二丁酯吸收值。

总含锰量测定参照 GB 10525；

总含铁量测定参照 GB 10526；

DBP 吸收值测定参照 GB 10528。

(2) 其它国家沉淀二氧化硅的规格

a. 德国 Degussa 公司沉淀二氧化硅产品规格见表 4.13。

表 4.13　Dugussa 公司沉淀二氧化硅规格[4.49]

项　　目	VN_3 系列指标
灼烧失重，%	8～12
干燥失重，%	4～7
SiO_2，干基%	83～90
Al_2O_3，%	<0.3
Fe_2O_3，%	<0.04
SO_4^{2-}，%	0.5～2.5
Na_2O，%	0.6～2.5
Cl^-，%	—
比表面积(BET)，m^2/g	40～250
原级粒径，μm	15～100
吸油值(DBP)，%	175～285
pH 值，(5%水悬浮液)	6～9

b. 美国 PPG 工业公司沉淀二氧化硅产品规格见表 4.14。

表 4.14　美国 PPG 工业公司沉淀二氧化硅规格[4.49]

项　目	指　　标						
牌　号	Hi-Sil 210	Hi-Sil 213	Hi-Sil 233	Hi Sil 250	Hi-Sil 132	Hi-Sil 532EP	Hi-Sil 732D
外　观	无尘颗粒	无尘颗粒	粉　状	粉　状	粉　状	粉　状	粉　状
筛分，目	−6+30	−20+100	325	325	325	325	325
堆密度，g/L	15	16	10	10	10	10	10
比表面积，m^2/g	150	150	150	150	200	55	30

续表

项 目	指 标						
牌 号	Hi-Sil 210	Hi Sil 213	Hi-Sil 233	Hi-Sil 250	Hi-Sil 132	Hi-Sil 532EP	Hi-Sil 732D
吸油值,ml/100g	190	190	190	190	195	185	145
初级粒子,μm	19	19	19	19	16	46	72
游离水,%	6	6	6	6	6	6	7
NaCl,%	1.4	1.4	1.4	1.4	0.03	0.03	0.03
Na_2SO_4,%	—	—	—	—	1.6	1.6	1.6

4.3.4. 包装贮运

生产过程结束时,按每包净重为5.0kg的倍数或用户要求进行包装,称量允许误差为±0.2kg(GB10530--89)。用袋包装产品,包装形式为扁平长方体,袋口封好。包装材料必须有足够的强度,防止在贮运过程中破损,并具备防潮和防污染能力。当采用聚乙烯袋和塑料编织袋包装时,内袋为聚乙烯袋厚度不小于0.4mm,外袋为塑料编织袋。每个包装袋正面应有醒目的标志:产品名称,注册商标,类别,净重,生产厂名,生产日期。

产品应贮存在通风、干燥的仓库内,避免与可使产品变质或使包装袋损坏的物品混存,混运。贮存和运输应保证产品的包装清洁和不破损,凡漏出包外的产品不得返入包内。

4.3.5. 经济概况

沉淀二氧化硅生产主要集中于欧美国家,1974年达440kt/a,1989年已达600kt/a[4.57]。世界上著名的生产厂家有德国Degussa公司,其次是美国的PPG工业公司以及法国Rhône-Poulenc公司等。

中国沉淀二氧化硅起步晚,1958年广州人民化工厂生产WC-5801,基本上是一种填充料,以后一直发展缓慢,1984年底全国生产能力为3500t/a,产量为2600t/a。1985年以后,随着橡胶工业需求的增加,产量迅速提高,1989年生产能力已达20kt/a[4.43]。

中国沉淀二氧化硅主要品种是橡胶通用型,不透明产品较多。

4.3.6. 用 途

(1) 橡胶补强剂 橡胶补强效果主要取决于填料与橡胶实际结合力的强弱及填料有效表面积等。沉淀二氧化硅表面羟基使其与橡胶具有亲合力,橡胶分子与填料粒子表面形成某种键结合,补强性能好。

目前对橡胶制品透明度要求高,特别是胶鞋制造业。橡胶透明度决定于两个因素,其一是沉淀二氧化硅折射率(1.45~1.46)与橡胶折射率接近,其二是要求沉淀二氧化硅初级粒子要达到光波波长的¼,这时可产生光衍射,光通过粒子而显示透明,从而使橡胶制品透明。西欧市场1980年统计,沉淀二氧化硅在橡胶中使用量占71%,其中胶鞋制造为49%,轮胎占16%,工业制品为6%[4.58]。

a. 胶鞋中应用 胶底鞋类作为日常生活用品,其需要量不断增加,除对质量要求外,色调也要多样化,彩色雨鞋,透明底便鞋,运动鞋、旅游鞋大量上市,黑色胶鞋和鞋底已失去独占地位,沉淀二氧化硅这方面用量已超过炭黑。其补强性能好,透明性好,耐磨,防滑。

b. 橡胶轮胎中应用 沉淀二氧化硅作为橡胶补强剂除具有浅色和透明特点外,还有较高抗拉强度,抗撕裂强度和耐磨性能,使轮胎行驶里程提高。还能增强对路面抓着力,以利行车安全。此外,国际、国内自行车市场对轮胎胎侧彩色化要求也很迫切,这也只有使用沉淀二氧化硅才能达到。

c. 脱谷胶辊中应用 用炭黑补强的黑色橡胶胶辊易于使糙米着色污染,已改变沉淀二氧化硅。能使脱谷胶辊具有适当硬度、弹性和耐磨性。

(2) 农药载体 沉淀二氧化硅本身近中性,由于它的化学惰性及对化学制剂的稳定性,几乎对各种农药都不会发生化学反应和变质。一些高效低毒农药在空气中易于降解,由于沉淀二氧化硅有发展内表面,吸附农药达本身重量30~40%仍为流动性粉末,被吸附农药不易降解,可以逐步释放出来,保持了药效的持久性。

(3) 其它应用 药品和化妆品的增稠剂,牙膏增稠和摩擦剂,油漆和不饱和树脂增稠剂,涂料消光剂,此外还可作为新闻纸轻量化的主要助剂在日本等国已得到广泛应用[4.59]。

4.4. 气相二氧化硅

4.4.1. 性 质[4.60~4.63]

白色无定形絮状固体胶态极微粒子,有巨大的比表面积、高化学纯度及高分散性能。在空气中吸收水分后成聚集的细粒,能溶于苛性钠和氢氟酸,对其它化学药品稳

定，耐高温，不燃烧，具有很高的电绝缘性。因其在白色或浅色橡胶制品中，可代替炭黑作补强剂，故名白炭黑。在生胶中有较高的分散力，经表面处理的憎水二氧化硅易溶于油中。机械强度和抗撕裂指标都很高。可使液体增稠及触变、液、固相悬浮，防止沉积，增进粉状固体的流动性，防止结块，并可增加固体的强度和光学透明性，具有消光的特殊作用。产品不能磨细，也不能筛分。

气相二氧化硅产品性质[4.54]如表4.15所示。

表4.15　气相二氧化硅的性质

项　目	含　量
SiO_2，%	99.7～99.9
CaO，%	
Na_2O，%	
失重，%	
在105℃时	0.5～2.5
在1200℃时	0.5～2.5
原生粒径，nm	1～100
聚集粒径，μm	2～3
比表面积，m^2/g	15～400
pH值(在水中悬浮)	3.5～8
表观密度，g/cm^3	0.03～0.12
密度，g/cm^3	2.16
折射率 n_D	1.45
吸油值，g/g	0.5～2.8

4.4.2.　制备方法[4.60,4.66]

以有机硅化合物为原料，采用火焰水解法（即燃烧法）生产。通常以四氯化硅为原料，在氢、氧燃烧所形成的1000℃高温下水解而得。生产流程见图4.19[4.60]。

空气和氢气分别经过加压、分离、冷冻脱水、硅胶干燥、过滤后送合成炉。

四氯化硅送至精馏塔精馏后，在气化器中气化。并以干燥、过滤后的空气为载体，送至合成水解炉。

氢气和空气在合成水解炉上部喷嘴处燃烧，形成1000℃高温，生成水蒸汽，同时通入四氯化硅，四氯化硅在高温水蒸汽下水解，生成气相二氧化硅和氯化氢气体。其反应如下：

$$2H_2+O_2 \xrightarrow{\text{燃烧}} 2H_2O$$

$$SiCl_4+2H_2O \xrightarrow{1000℃} SiO_2+4HCl$$

高温水解所得的气相二氧化硅颗粒极细，与反应后的气体形成气溶胶，不易捕集，故先送至聚集器中聚集成较大颗粒，然后再经旋风分离器收集，再送脱酸炉，以含氨的空气吹洗气相二氧化硅，至pH值达4～6，即为成品。

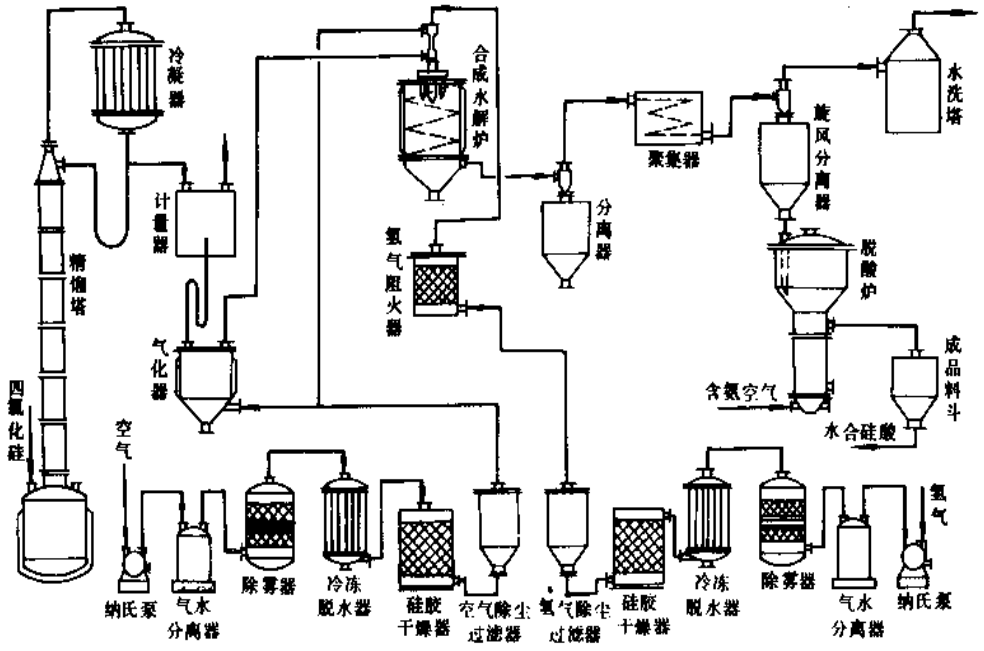


图4.19　气相二氧化硅生产流程图

4.4.3. 规格和分析方法

(1) 联邦德国 Degussa 公司的 Aerosil 牌号和中国气相二氧化硅产品规格如表 4.16 和表 4.17。

表 4.16 Degussa 公司规格[4.65]

项 目	Aerosil 含量
干燥损失,%	<1.5
灼烧损失,%	<2
SiO_2 (干基),%	>98.5
Al_2O_3,%	<0.05
CaO,%	
Na_2O,%	<0.0009
Fe_2O_3,%	<0.003
SO_3,%	
Cl,%	<0.025,%
比表面积, m^2/g	100~500
原生粒径, nm	7~16
pH 值	3.6~4.3 在 4%的水中

表 4.17 中国气相白炭黑企业标准 (QJ/SHG 02.101—89)[4.61]

外 观	白色固体胶态微粒				
指标名称	1号	2号	3号	4号	5号
比表面积, m^2/g		75~105		≥150	150~200
吸油值, ml/g	<2.90	2.60~2.90	≥2.90	≥3.46	2.60~2.80
假密度, g/ml	—	≤0.05	—	≤0.04	0.04~0.05
pH 值	4~6	4~6	3.5~6	3.5~5.5	4~6
干燥减量 (110℃ 2h),%	≤3	≤3	≤3	≤3	≤3
灼烧减量 (900℃ 2h),%	≤5	≤5	≤5	≤5	≤5
机械杂质, 个数/2g	≤30	≤20	≤30	≤15	≤20
氧化铝 (Al_2O_3),%				<0.03	
氧化铁 (Fe_2O_3),%				<0.01	
铵 (以 NH_3 计),%		0.03		微量	

(2) 检测方法 见表 4.18 所示。

表 4.18 检测方法一览表

检测项目	Degussa 公司[4.63,4.65]	中国企业[4.61]
干燥损失,%	采用重量分析法 在 105℃ 下干燥 2h,测物料的水分含量	采用重量分析法 在 105~110℃ 下干燥 2h,测物料的水分含量
灼烧损失,%	采用重量分析法 把 1g 未干燥物料在 1000℃ 下灼烧 2h,测物料水分损失	采用重量分析法 把 1g 未干燥物料在 900℃ 下灼烧 2h,测物料水分损失
原生粒径, nm	采用电子光学摄影照片进行	
比表面积 m^2/g	一般采用 BET 法	1~4号采用甲基红吸附法 5号采用气相色谱法
pH 值	大都采用量电法	以4%的水溶液用酸度计测定 pH 值
SiO_2含量,%	采用化学分析法	采用化学分析法

4.4.4. 包装及贮运

(1) 包装[4.61] 采用袋装,每袋净重3kg (或2kg),称量允许误差为±0.05kg。联邦德国采用压缩包装每袋净重10kg。

包装形式为扁平长方体,袋口密封。采用聚氯乙烯袋包装,外用三层牛皮纸封袋。内袋为厚度不小于0.04mm,聚氯乙烯袋。

每批出厂的气相二氧化硅,均需有质量证明书,内容包括:制造厂名称、产品名称,生产日期、批号、产品质量指标、净重、标准编号注册商标和类别等。

(2) 贮存和运输[4.61,4.70] 产品应贮存在通风、干燥的仓库内,避免与可使产品变质或使包装袋损坏的物品混存、混运;贮存和运输中防潮、防水、勿压,应保证产品的包装清洁和不破损。凡漏出包外的产品不得返入包内。

4.4.5. 经济概况[4.66~4.69]

80年代末期,欧美等国气相二氧化硅生产能力超过70kt/a,其中美国生产能力为23.6~25.4 kt/a,西欧生产

能力为 42kt/a，日本生产能力超过6 kt/a。总产量为58.2～64.1 kt/a。

1989年世界气相二氧化硅主要生产厂家见表 4.19。

表 4.19　1989年世界气相二氧化硅生产厂家情况[4.66]

公司名称	国家	地　点	生产能力 kt/a	备　注
Degussa 公司	美　国 比利时 联邦德国	Theodore, AL Antwerpen Rheinfelden	 15 13	以 $SiCl_4$ 为原料 采用火焰水解法 商品牌号 Aerosil
Cabot 公司	美　国 联邦德国	Tuscola, IL Rheinfelden		
通用电器公司	美　国	Woterford, NY		
Wacker 化学公司	联邦德国	Burghausen Kempten	10 4	火焰水解法 商品牌号 Wacker HDK
日本化学工业公司	日本	Yokkaichi, Mieprefecture		
德山曹达公司	日本	Toknyama, Yamaguch		

表 4.20　1988年、1993年美国气相二氧化硅消费情况

消　费　领　域	1988 年消费量 10kt	1993 年预计消费量 10kt	1988～1993 年平均递增速度 %
有机硅			
硅橡胶	0.82～0.91	1.09～1.27	6～7
其它有机硅	<0.09	0.09	5～6
非有机硅用途			
聚酯树脂	0.23～0.27	0.25～0.31	2～5
油漆、涂料	0.181	0.22	4
粘合剂、密封材料	0.14	0.17～0.18	5～6
工业油墨	0.045	0.054	3
其　它	0.18～0.27	0.2～0.3	1.5～2

最近，Degussa 公司计划在美国纽约州 Waterford 建设年产 6363 t 的气相二氧化硅装置，预计 1992 年完工。该装置靠近通用电气公司有机硅厂，以便满足该厂需要，此外，还有部分商品[4.67,4.68]。

Cabot Carbon 公司计划在英国 Barry South Wales 建设 10kt/a 气相二氧化硅装置[4.69]。

1988 年美国气相二氧化硅市场消费量为 17.1～18.1 kt。价值 8500 万美元。消费情况见表 4.20。

1988 年西欧气相二氧化硅消费量为 35～40kt。同期日本消费量近 6kt。预计 1988～1993 年美国气相二氧化硅市场需求量年均递增速度为 5%，日本为 3%。

4.4.6.　用　途[4.60～4.63]

气相二氧化硅广泛用于硅橡胶、有机硅化合物、涂料、聚酯、密封材料、电绝缘、热绝缘、油墨、制药、日用化工等工业。

产品色泽洁白、化学纯度高，其分子结构与硅橡胶相似，可作硅橡胶的浅色补强材料，用以提高硅橡胶制品的抗张强度，增强弹性模量和伸长率，适用于医用、食品和各种需高纯度、无毒、浅色的硅橡胶制品及特种用途。

气相二氧化硅在不饱和聚酯树脂中使用，能增稠，改变触变性能，在涂料中，它的主要作用是防沉积、增稠和触变。含金属颜料的涂料在存放过程中易产生沉淀，加入气相二氧化硅后，可使颜料粉末悬浮，降低其沉淀速率、减少沉淀，如以氧化铁为颜料的醇酸树脂漆，不加气相二氧化硅，三天底部沉积物可达 20mm 厚，若加 1% 气相二氧化硅，则可使醇酸树脂漆保存六个月不产生沉淀。可提高涂料粘度、防止施工过程中流挂、滴淌现象及喷枪阻塞现象。在粉末涂料中可防结块、增加流动性，同时可作涂料消光剂。

气相二氧化硅可改变塑料薄膜表面粘附性质[4.63]，作薄膜开口剂。此外，还可用于电线、电缆、电子元件包封料、油墨、日用化工、抛光等方面[4.61,4.62]。

4.5.　毒性和安全

合成二氧化硅都是 X 射线无定形物质，通常不会造成矽肺病，这种疾病是由于吸入结晶二氧化硅细粒子 (0.5～5.0μm) 造成的[4.71]。

合成二氧化硅是无毒的，其粉末制品可作为防结块剂加入到食品和药物中，含量可达 2%。溶解的二氧化硅在井水中存在，被提取后又排泄出来，并不在体内累积。由于大多数食物中都有二氧化硅，所以不需要向食物中填加这种物质，虽然微量的二氧化硅对于鸟类和哺乳动物都是需要的。

合成二氧化硅粉末可以吸附皮肤的油脂，并使之脱水，因此刺激皮肤和粘膜，也有报道可造成暂时性皮炎。

因此生产和接触合成二氧化硅粉末时需戴防尘口罩和手套[4.71,4.72]。

5. 石英玻璃

5.1. 结 构

5.1.1. 结构特点

理论上讲，石英玻璃是以 SiO_2 为基本组成的最简单的单元系玻璃之一，但由于二氧化硅中〔SiO_4〕四面体有多种形式，其变化又与原料、热历史、成形方法诸因素有关，因此就决定了石英玻璃结构的复杂性。

对石英玻璃结构的了解不仅有重要的理论意义，同时也是指导石英玻璃生产工艺实践、开发新品种及新应用的重要依据，因此，半个多世纪以来众多学者不断进行了有关石英玻璃结构的研究[5.1~5.5]。

兰德尔(Randell)[5.1]于 1930 年提出了玻璃结构的微晶学说。根据这一学说，由于石英玻璃的衍射花样与同成分的石英晶体相似，即认为玻璃由微晶与无定性物两部分组成。微晶具有正规的原子排列，并与无定性物质之间有明显的界限。微晶的粒径约在 1.0~1.5nm 范围，其含量约占 80%以上，即所谓的微晶无序。其长程有序之所以消失，是由于这些微晶的取向无序所致。此后，苏联学者的试验结果支持了这一学说。

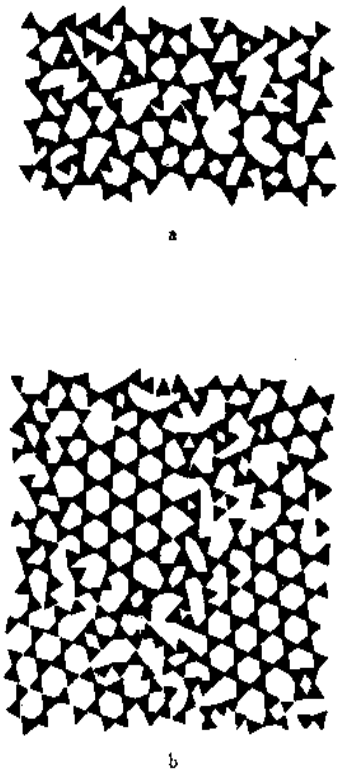


图 5.1 按照不同学说表示的熔石英玻璃结构模型
(黑色三角代表硅氧四面体)
a. 熔石英玻璃无规则网状结构；
b. 熔石英玻璃中晶子结构

1932 年查哈里阿生 (Zachariasen)[5.2]提出了玻璃的不规则网络学说，该学说借助于离子结晶化学的一些原则，描述了离子-共价键的化合物。由于共价键的因素，玻璃的近程有序与晶体相似，形成氧离子多面体。根据这一学说，石英玻璃的结构可以描述为：每个硅原子与周围四个氧原子组成硅氧四面体〔SiO_4〕，各四面体顶角相连形成向三度空间延伸的连续网络，但其排列是拓扑无序的。其与晶体石英的结构不同。瓦伦(Warren)等人[5.3]的 X 射线衍射结果支持了这一学说。

图 5.1 示出了按照不同结构学说描述的石英玻璃结构模型。

但是，无论微晶学说，还是无规则网络学说，它们在解释玻璃的结构时，都存在程度不等的困难。微晶学说不足之处是不能确定微晶的大小和晶界处的结构。另外，无规则网络学说也必需作出某些修正，以便解释在很多实验结果中出现的多面体间的连结并非完全是拓扑无序的这一事实。

5.1.2. 结构分析方法

近年来，玻璃结构分析的研究结果认为，近程区域结构上有序的含意为，在 1.0nm 的区域内原子具有一定的定向排列，而每个原子的格位 (Site) 不完全相同。因此，近程有序的结构研究目标是确定有序区域的大小和格位状态[6.4]。

和其它研究玻璃材料结构的方法一样，进入 20 世纪以来，衍射技术和光谱技术一直是作为研究石英玻璃近程结构的主要工具。

(1) 衍射技术 X 射线衍射技术是玻璃结构研究中最常使用的方法。由于 X 射线的波长短于玻璃中的原子间距，利用 X 射线的这一特性，使电子和中子与原子相遇后，发生相干散射，就能得到玻璃结构的信息。

图 5.2 示出了石英玻璃的 X 射线衍射方法的试验结果[5.57]。

自 30 年代以来，X 射线衍射技术的研究在有关石英玻璃的结构特点方面已取得了某些一致的结果：Si-O 之间的距离往往小于共价半径之和。在各种不同的变体中，Si—O 间距一般在 0.158~0.162nm (1.58~1.62Å) 的范围内。O—O 距离大约在 0.265nm (2.65Å)，而 Si—Si 距离为 0.305~0.322nm (3.05~3.22Å)。如果我们将 Si--Si 的计算曲线与实验曲线相叠合，即可导出 Si—O—Si 键角的分布。其值约在 120~180°的范围，多数为 144°。可以看出 Si—O—Si 键角有如此之宽的变化范围，表明了石英玻璃和晶体 SiO_2 之间最特征的区别[5.9]。

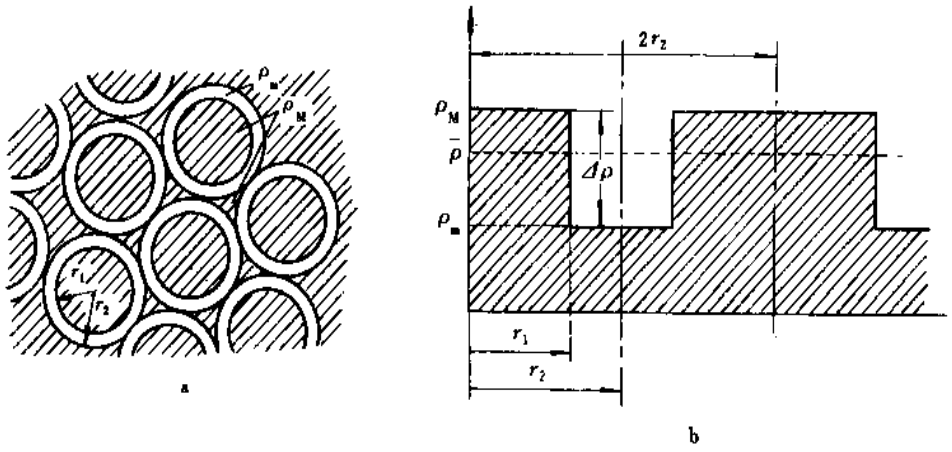


图 5.2　从二氧化硅玻璃的波动计算小角 X 射线散射的结构模型
a. 球径 r_1，密度 ρ_M 的球的填充模型；b. 其断面的密度和距离的关系

(2) 光谱技术　衍射方法对某一特定原子的格位变化不敏感，给出的信息只是原子空间分布统计平均的一维信息。而光谱方法可以提供某一原子格位变化的多种信息，它包括配位数、对称性及化学键特性等等。红外光谱，拉曼 (Raman) 光谱，顺磁 (ESR) 和核磁共振谱 (NMR) 等一系列方法是常用的光谱分析技术。这些方法在研究各种石英变体、石英玻璃结构及缺陷方面取得了可喜的结果[5.6]。

众所周知，随所经受的热历史不同，石英玻璃性质也随之变化。这一关系已通过拉曼光谱的变化得到证实。

(3) 其它方法　近年来，用分子动力学方法，高分辨率电子显微镜直接观察等方法，研究石英玻璃结构已取得一定结果。图 5.3 示出了用高分辨率电子显微镜直接观察石英玻璃时，所看到的不均匀现象[5.7]。

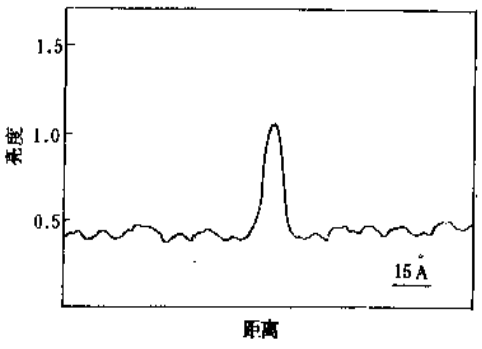


图 5.3　二氧化硅玻璃在高分辨率电子显微镜暗视场观察出现的不均匀体的亮度
1 Å = 0.1nm

80 年代以来，新品种石英玻璃材料在一系列高新技术领域得到了广泛应用。随着光纤通信、集成光学及集成电子学等新科技领域的出现，对诸如石英玻璃的掺杂、光吸收、介电性等一系列结构特点，提出了更为深入和广泛的要求。这更促进了有关玻璃结构分析的新技术、新方法的发展。其中一系列的表面分析技术 (如 XPS、UPS 和 SIMS 技术) 正在石英玻璃材料研究中得到应用[5.8,5.9]。

此外，随着量子力学、分子轨道理论和配位场理论的发展，配合新型测试分析技术，石英玻璃结构的研究将会对石英玻璃的性能设计、制备工艺和应用起到更有效的指导作用。

5.2. 通　性

作为一种单元系玻璃，石英玻璃是基本组成最简单的玻璃系统之一，但在性能上，却表现出了比较复杂的诸多反常变化。如在不同温度范围内，膨胀系数所表现出的正、负变化、在−196℃温度下弹性模量随施加的轴向应力的增加而呈现线性增加以及平衡密度在转变区域随加热处理而降低等等，都表现出了与其它种玻璃的不同特性。

为解释有关反常性质进行的研究工作已开展多年[5.10,5.11]。研究表明，所有这些反常特性与石英玻璃结构上的特殊性有关。例如，加热过程中 SiO_2 各种晶型结构发生转变、—SiOSi— 键角的双峰分布等结构特点都是造成上述反常性质的内在原因。

5.2.1. 粘　度

(1) 粘度特性　石英玻璃的一个重要特性是高温

表 5.1 石英玻璃的粘度随温度的变化

玻璃种类	不同温度（℃）下的 lgη，0.1Pa·s（P）									
	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
以 $SiCl_4$ 为原料的人造石英玻璃 OH 含量 0.118%（重量）	14.4	12.8	11.55	10.4	9.4	8.46①	7.65	6.9	6.2	5.4
用氢-氧焰熔制的石英玻璃 OH 含量 0.025%（重量）	12.6	11.4	10.4	9.43	8.54①	7.8①	7.1	6.43	5.88	5.4

① 内插法所得数据。

表 5.2 影响石英玻璃粘度的因素

	QSI②		GE②	Vitreosil②		TAFCI②		GCW②	Dynasil②
	透明	不透明	204	IR	OG①	Spectrosil②		7940	
类型	I	J	K	L	I	M	N	O	U
OH，ppm	不可见	不可见	低含量	3	400	高	1200	1000	600～1000
软化点，℃	1670	1650	1813	1582	1597	1580	1594	1585	1600±25
退火点，℃	1140	1100	1213	1190	1108	1070	1082	1075	1100±20
应变点℃	1070	1040	1107	1108	1015	1000	987	990	1000±20

① OG—光学级。

② 公司名称及商品名称。

粘度大，其在 1650℃温度下的粘度系数 $\eta=10^{8.6}$Pa·s（$10^{7.6}$P）。这样，一个直径为 1mm 的气泡即使在 2000℃高温下，上升速度也仅为 0.01mm/h。可以想见，已经进入石英玻璃中的气泡实际上无法通过澄清工艺予以消除。因此，石英玻璃的高粘度，不仅决定了它的特殊的制备方法，而且还是影响生产工艺过程的重要因素。

表 5.1 示出了二种石英玻璃在不同温度下的粘度值[5.13]。

在 2085～3210℃的极高温度下的粘度值业已通过 X 射线摄影方法测得[5.12]。

(2) 影响粘度的因素　有关影响石英玻璃粘度的因素，曾进行过大量的研究。人们首先发现，粘度值与石英玻璃所经受的热历史和所含杂质的种类以及多少都有密切关系。其中，氢氧根离子（OH）含量对石英玻璃的粘度更有显著的影响。表 5.2 列出了表明这些影响的数据。

独联体的一些学者还曾对其它一些影响石英玻璃粘度的因素进行了研究，他们认为，熔融氧化还原条件是影响石英玻璃粘度的主要因素之一。改变真空熔融氧化还原条件可使石英玻璃在 1200℃出现较大的粘度差。他们认为碱性金属氧化物杂质对石英玻璃的粘度影响最大，在一定条件下，得出了碱性氧化物浓度提高一个数量级而导至粘度降低 2 个数量级的结果。

有关粘度影响因素的研究工作仍在继续。V. K. Leko 等也研究了碱性氧化物及 Al_2O_3 对粘度的影响。

5.2.2. 失　透

(1) 失透特性　石英玻璃处于热力学亚稳态，因此，当把石英玻璃保持在一定温度下时，即有向热力学稳定态——α-方石英转变的趋势，在这一转化过程中，除结构上发生改变外，还伴有体积上的变化（约为 0.9%），这种结构与体积的变化导致石英玻璃晶化、剥落和破损，这一现象称为石英玻璃的失透，或称为析晶现象。

在常压下，石英玻璃失透的范围是从方石英形成温度 1000℃开始，直到方石英晶体熔化的 1723℃为止。其中，1600℃左右为晶体生长速率最高的温度区间。但在实际生产中，由于各种常常遇到的因素，使石英玻璃的失透温度大大地降低了，甚至在 1300℃温度下使用，石

英玻璃也常常因失透而导致破坏。

迄今的研究表明，不论是玻璃的表面或内部，只要出现非均相的核化，就将引起析晶现象发生。

(2) 影响失透性能的因素　有关石英玻璃失透性能的影响因素已有不少研究[5.14,5.15]。一般认为，如下的几种因素对石英玻璃的失透性能有影响：

杂质的存在对石英玻璃的失透影响很大，不论杂质存在于表面或内部。特别是碱金属离子的存在，更能加快失透。甚至用手指触摸过的洁净石英玻璃表面，一旦加热，指印便出现析晶。碱金属的存在不仅增加了失透速度，而且使开始出现析晶的温度限也大大降低。

石英玻璃中氢氧根离子的存在以及空气中的水蒸气和氧气，均可促进失透发展。相反，在玻璃结构内部，氧离子的缺少或是把玻璃置于中性或还原性气氛条件下，将对石英玻璃的失透倾向起到抑制作用。表 5.3 示出了不同气氛对石英玻璃失透性能的影响[5.14]。

表 5.3　气氛环境对石英玻璃失透性能的影响

试　样	Al_2O_3 炉膛 (1400℃, 6h)	析晶厚度, μm
气炼石英玻璃	空气	59.2
气炼石英玻璃	氮气	20.0

由表 5.3 可见，石英玻璃在空气中比在氮气保护下析晶速度大得多，一些研究者提出的解释是石英玻璃表面的缺位结构 (SiO_{2-x}) 在高温环境下与空气中的氧接触时〔O〕扩散并渗入所至。当溶解在石英玻璃表面层的氧原子填充了缺位氧时，在表面形成微晶团，进而形成方石英晶相，而在氮气环境中的 (SiO_{2-x}) 得不到填充缺位氧，故而抑制了析晶倾向。

不同因素影响石英玻璃失透的机理，也已在有关文献中[5.16,5.17]进行过探讨。

研究表明，压力对石英玻璃的失透也有明显的影响。在压力值大于 2500MPa (25×10^3atm) 条件下，失透现象可能在低至 500℃的条件下即可出现。其晶粒生长速度随压力和氢氧根离子浓度增加而加快[5.18]。

5.2.3.　热学性质

热学性能是石英玻璃的重要优势之一。可承受 1000℃以上高温，短时间可承受 1450℃的高温。

(1) 热膨胀特性　对材料的使用性能而言，热膨胀性质极为重要。当玻璃与金属、玻璃与玻璃焊接，或用它作某些基板材料时，都必须考虑玻璃膨胀性能。

石英玻璃具有极低的热膨胀系数，而且在非常宽的范围内变化最小。这使它明显地区别于其它玻璃材料。各种硅酸盐玻璃的线膨胀系数在 15～100℃区间内，其波动范围为 $5\sim120\times10^{-7}℃^{-1}$，石英玻璃在 100～1200℃区间的线膨胀系数变化情况如表 5.4 所示。

表 5.4　在 100～1200℃范围内石英玻璃膨胀系数的变化

温度, ℃	100	200	300	400	500
线膨胀系数 $\alpha\times10^{-7}$, K^{-1}	5.10	5.85	6.27	6.35	6.12
温度, ℃	600	700	800	1000	1200
线膨胀系数 $\alpha\times10^{-7}$, K^{-1}	6.00	5.71	5.62	5.56	5.42

根据下式即可算出石英玻璃在 200～700K 范围的膨胀系数 α/K 值[5.19]。

$$\alpha\times10^6=-0.8218+7.606\times10^{-3}T-1.266\times10^{-5}T^2+6.487\times10^{-9}T^3$$

式中　T——热力学温度, K。

对一系列低膨胀材料的尺寸稳定性进行非常精确的测量表明，对石英玻璃而言（例如康宁 7940 玻璃）在 25℃时其长度变化极小。

石英玻璃所经受的热历史被认为是影响热膨胀性质的重要原因[5.20]。其结果示于图 5.4。

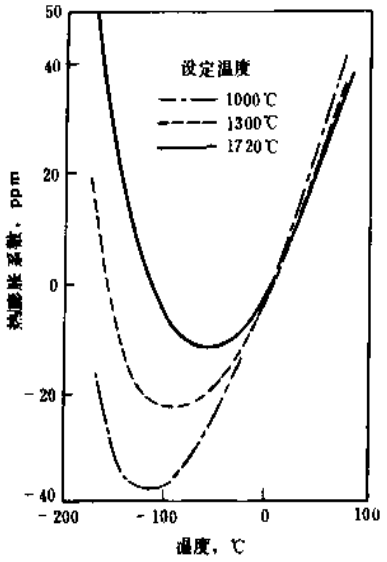


图 5.4　热历史对石英玻璃低温热膨胀性质的影响

(2) 热稳定性　石英玻璃的热稳定性是重要的性能特点，也是重要的质量指标。优良的热稳定性是石英玻璃远优于其它各种玻璃材料，而得以广泛应用的重要原因。

玻璃的热稳定性是指其在无破坏情况下承受温度急变的能力，常用热稳定系数表示。其与试样的形状及许多物理性质有关。

由于在热冲击下，玻璃体中出现的应力性质不同，遭受破坏的程度也不相同，在急热条件下，玻璃表面呈压应力状态，故玻璃对升温变化不敏感。在急冷时，表面呈拉应力状态，玻璃对降温变化敏感，易破坏。

普通玻璃的热稳定性约在90～250℃之间，而石英玻璃约在800～1000℃。

在影响石英玻璃热稳定性的因素中，首要因素是石英玻璃中碱或碱土金属离子的存在，这将大大降低石英玻璃的热稳定性。此外，一些物理缺陷，如非熔物、结晶化产物等等的存在也将降低石英玻璃热稳定性指标。

(3) 导热特性　导热性能对于石英玻璃在半导体工业、电光源和电加热领域是重要的。石英玻璃的热传导系数可见表5.5。

表5.5　石英玻璃的热传导系数

温度，℃	导热系数，cal/（cm·s·℃）	
	透明石英玻璃	不透明石英玻璃
20	0.00331	0.00297
100	0.00367	0.00345
200	0.00394	0.00386
300		
400	0.00447	0.00453
500		
600	0.00484	0.00503
700		
800	0.00514	0.00534
1000	0.00547	0.00550
1200	0.00581	0.00569

1cal/（cm·s·℃）=418.68W/（m·℃）。

5.2.4.　力学性质

石英玻璃不仅作为功能材料，近些年来，它的工程性能——强度、疲劳、弹性等也日益受到重视。

60年代不少人曾对石英玻璃强度进行了研究。到70年代以后对石英玻璃力学性能更广泛深入的研究得到突破性的发展。这一方面由于现代科学技术，诸如航天、光纤通信、新型复合材料等高技术产业的发展，使具有优异力学性能的石英玻璃材料倍受青睐；另一方面，与此相适应，脆性材料断裂力学在此时期的迅速发展，也使人们能在全新的角度认识、运用，并进一步改善了石英玻璃的力学特性。这一时期所出现的一系列论著[5.21,5.22]代表了如上所述的理论与实践方面的巨大进展。

(1) 强度　对玻璃强度问题进行过广泛研究的F. M. Ernsberger认为："最强的脆性材料的强度要比最强的韧性材料大"[5.23]。而石英玻璃是目前已知的具有最高强度的脆性材料之一。为理解这一结论和事实，有必要讨论玻璃的理论强度和实际强度。

a. 石英玻璃理论强度　玻璃的理论强度由组分原子间结合键的强度所决定。为此，首先设定玻璃体中的某一平面Si—O键的密度，进而用计算拉断所有这些键所需要的力代表玻璃的理论强度。由R. H. Doremus给出了如下的计算公式[5.25]：

$$\sigma^2=\frac{EU_0}{8a}$$

式中　σ——断裂强度；

E——弹性模量；

U_0——在平衡间距为a时每单位表面积的势能。

据此，不同的研究者计算出了石英玻璃的理论强度值列于表5.6。表中同时列出了至今人们所能实际观察到的极限强度值。

表5.6　石英玻璃的理论强度与实测强度

理论强度，GPa	测　定　者
45	H. A. Elliot [5.49]
24	Szabó & Ladik [5.50]
22	Gilman
18	Doremus
实测强度，GPa	
15.8	Morly，et al.
14.7	Proctor
13.5	Hillig
7.2	Griffith

b. 石英玻璃的实际强度　在大多情况下，石英玻璃并不表现出理论强度值，是因为在玻璃的实际生产、加工、使用过程中引入了各种缺陷的结果（称作Griffith缺陷）。这些缺陷常常以微裂纹的形式出现在玻璃表面。微裂纹的存在，在客观上等效于增大了施加在玻璃上的负荷，使在裂纹尖端附近应力达到甚至超过10^4MPa。因此，导致玻璃在外加负荷大大低于其理论强度许可值时就已发生断裂。

A. A. Griffith[5.24]通过对石英玻璃纤维的研究提出了有裂纹存在情况下，计算玻璃断裂强度的方法，并给出了有名的Griffith方程：

$$\sigma=\sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi a}}$$

式中　σ——断裂强度；

E——杨氏模量；

γ——表面能；

a——裂纹半长。

关于石英玻璃的表面断裂能 γ 已有不少研究者进行了测定[5.26]，并与其它组成的玻璃做了比较，结果示于表5.7。

表 5.7　石英玻璃的断裂能

	γ, J/m²	
	在氮气中，25℃	在液氮中，−196℃
石英玻璃	4.32	4.56
钠-钙-硅玻璃	3.82	4.53
高铅硅酸盐玻璃	3.50	4.11

在室温下测得的强度比在液氮中测得的结果要低。这与材料的疲劳有关。还注意到玻璃组成不同强度也有所区别。图 5.5[5.25]示出了具有原始表面的石英玻璃强度与温度的关系，以及与其它种玻璃强度与温度关系的比较。

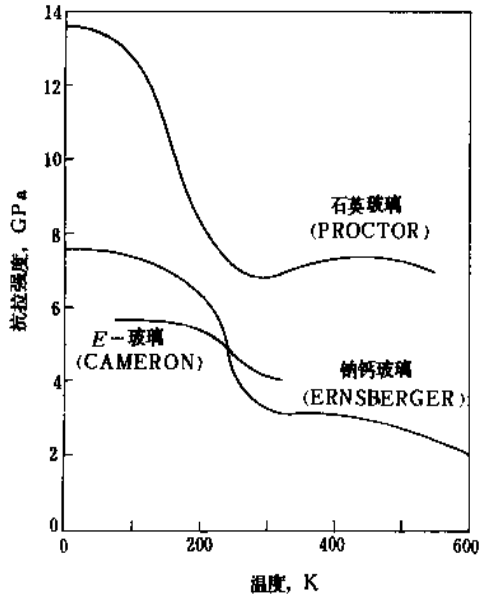


图 5.5　石英玻璃的强度与温度的关系

(2) 疲劳　石英玻璃的力学性能的一个重要特征是疲劳现象。石英玻璃表面的裂纹缺陷在惰性环境中是稳定的（如在液氮中），在活性环境中（如有水蒸汽存在的环境），存在着裂纹缓慢扩展的现象，使得石英玻璃在较低的应力水平下即发生断裂。就是说，这种缓慢的裂纹扩展（生长）将导致石英玻璃出现在时间上的延迟断裂。

在活性环境中，如果对玻璃施加低于惰性强度（液氮中测得的强度）的某一恒定应力，玻璃经一段时间才出现断裂。这一现象称为玻璃的“静态疲劳”。在活性环境中，如果施加的应力不断增加，出现断裂时，达到的应力水平（强度）将低于惰性强度。这种现象称之为“动态疲劳”。

Wiederhorn 和 Bolz[5.27]给出了在恒定的应力作用下，玻璃断裂破坏时间的计算方法：

$$t_{fs}=\frac{C_1}{\sigma_{fs}^2}\ (C_2\sigma_{fs}+1)\ /\exp\ (C_2\sigma_{fs})$$

式中　$C_1=\ (2\beta^2/\gamma^2)\ \exp\ (\alpha/\beta)$；

$C_2=K_{IC}/\ (\sigma_{IC}\beta)$；

t_{fs}——断裂破坏的时间；

σ_{fs}——恒定的施加应力；

K_{IC}——临界应力强度系数；

σ_{IC}——惰性强度；

α，β——与材料有关的参量。

由于疲劳现象在石英玻璃的应用中具有越来越重要的意义，因此自 70 年代以来，众多的研究者对其进行了广泛的研究[5.8,5.28]。

(3) 弹性　石英玻璃被认为几乎是一种理想的弹性材料。在载荷作用下它几乎不产生蠕变，在拉伸变形后能够立刻恢复原状。在弹性方面所具有的这一优异性能使石英玻璃得到了广泛的应用。

石英玻璃在弹性性能方面有很多反常现象。在通常情况下，这一反常现象被解释为由于材料结构中“自由体积”的存在[5.48]。从结构上说，自由体积是由于体积相对庞大的 $[SiO_4]$ 四面体，不能象金属或合金的球形原子那样作紧密堆积引起的。此外，石英玻璃的高粘度也阻碍了本身紧密堆积的实现。

石英玻璃的弹性性质在如下几个方面存在异常现象[5.10]。

a. 压缩性异常　早期的研究者发现，石英玻璃与其它材料相反，其压缩率随压力增加而增加。在某一临界压力下，可以看到其压缩率变得极大。同时部分压缩呈现不可逆性，造成永久密实化。在常温下引起石英玻璃密实化所需的压力约在 7000MPa (70kbar)[5.21]。

b. 非虎克特性　Hillig 发现石英玻璃的弹性模量随应变增加而增加。Mallinder 等人进而发现了应力应变之间明显的平方关系，并导出了弹性模量与应变之间的线性关系：

$$E=E_0\ (1+5.75\varepsilon)$$

此外，自由体积的存在也解释了石英玻璃弹性模量较石英晶体偏小的现象（是低温型石英晶体弹性模量的 1/2），因为后者有密实的结构。

c. 应变与泊松比关系的异常　Mallinder 等人的试验

表 5.8 石英玻璃的实测硬度值

样品	载荷② gf·m	硬度	参考文献
G.E. 熔融石英	100	473～593①	ASTM(1973)
巴西熔融石英	100	590	Westbrook(1960)
康宁 7943	100	900	Westbrook(1960)
未予说明	30～100	710	Ainsworth(1954)
未予说明	50	620	Prod'homme (1968)
未予说明	300	750	Prod'homme (1968)
未予说明	50～500	1333①	Grosskopf(1969)
康宁 7940	400～1000	635	Neely(1969)
巴西熔融石英	400～1000	635	Neely(1969)
G.E. 熔融石英 (101)	400～1000	635	Neely(1969)
一般技术熔融石英	400～1000	635	Neely(1969)

① 此数据用 Knoop 压头获得，其它数据均用维氏压头获得。

② 1gf·m=9.8mN·m。

还发现刚性模量与应变存在反常关系，并由此计算了泊松比随应变的变化。结果表明，泊松比随应变增加而明显增加。应变从零增加到 12%，泊松比从 0.14 增加到 0.40。

d. 弹性与温度关系的异常 根据原子间力的性质，可以推断出一般材料弹性模量随温度增加而降低。但石英玻璃则是例外。Sosman 的报告提到其扭转模量以 0.12%/℃的比率随温度升高而增大。

(4) 硬度 石英玻璃的硬度在学术上有着重要的研究价值。因为其组分单一，表面性质稳定，因此常被作为基准材料。表 5.8 示出了各研究者的实测值[5.10]。

ASTM C-14 委员会，1973 年组织 6 个试验室对石英玻璃的硬度进行了一次测试工作，所得数据的范围在 4.64～5.82GPa(473～593kgf/mm²)之间。

5.2.5. 光学性质

作为一种光学材料，石英玻璃在光学性能上独具两大特点。首先它可以透过从远紫外到近红外线整个波段上 (185～3500nm) 的光信号。其二，与所有玻璃材料相比，它具有最低的折射率 (1.4584)。石英玻璃不仅具有这些独特的光学性能，而且还有优良的“工程”性能：耐高温，热膨胀系数极小，化学稳定性好，气泡、条纹均匀性好等等。这使它不仅在一般工业技术领域早已得到广泛的应用，而且正在成为许多高技术领域的关键性材料。例如，风靡当今世界的光纤通信技术就是建立在高透过率石英玻璃材料基础之上的[5.29]。

石英玻璃在品种、性能、生产工艺等方面，近 10 年来取得长足进展的重要原动力就是来自通信、电子等高新技术对它的需求。

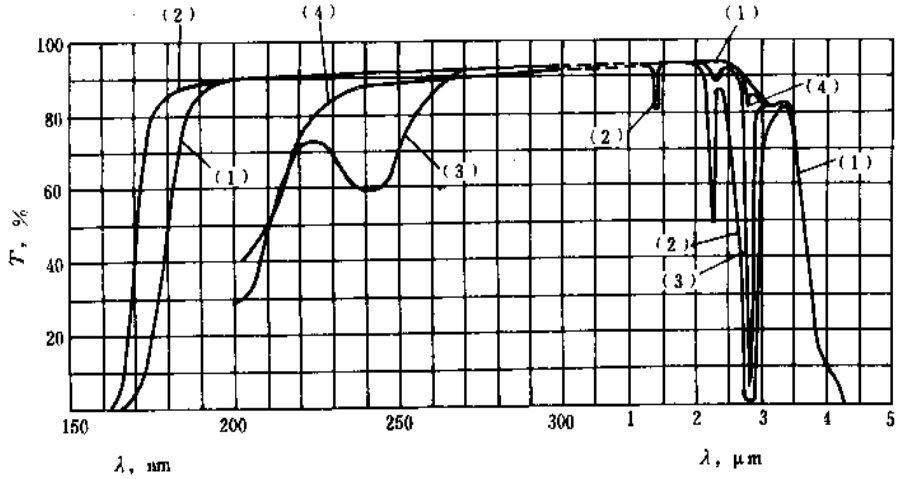


图 5.6 光学石英玻璃透过率曲线

1—Suprasil-VV；2—JGS_1；3—JGS_2；4—JGS_3

(1) 光谱透过曲线　石英玻璃的光谱透过曲线与生产该石英玻璃的原料、制备方法（热历史）有直接关系。根据这一原理，人们可以按不同需要、不同的原料（水晶粉、$SiCl_4$等）或不同的加热方式（电熔、气炼等），生产不同光学透过性能的石英玻璃。

图 5.6 示出了不同种类石英玻璃的光谱透过曲线。

一般说来，电熔石英玻璃有很好的红外透过性能，此时，由于杂质的存在其紫外透过率较低。以水晶粉作原料，由氢氧焰气炼熔制的石英玻璃产品，在 0.24μm 处有吸收峰，红外透过也较低。用 $SiCl_4$ 合成原料，氢氧焰气炼的高纯光学石英玻璃，是最好的透紫外线材料。但是，在 2.7μm 处有严重的吸收峰。因此，为了使产品能很好地透过从远紫外到近红外连续光谱，相应的石英玻璃应采用 $SiCl_4$ 合成原料，通过电熔或无氢火焰熔融而成。

图 5.7 给出了国外不同厂家生产的不同类型光学石英玻璃产品的透过谱线，同时也列出了相应的厂家、产品类型等资料。

(2) 光学常数　石英玻璃的光学常数包括：折射率、平均色散、阿贝数（色散系数）等。折射率和色散与波长有关。波长标准分别为：λ_D=589.3nm；λ_C=656.3nm；λ_F=486.0nm。相应的折射率为 n_D、n_C、n_F。据此平均色散 $\Delta=n_F-n_C$；色散系数 $\nu=(n_D-1)/(n_F-n_C)$。

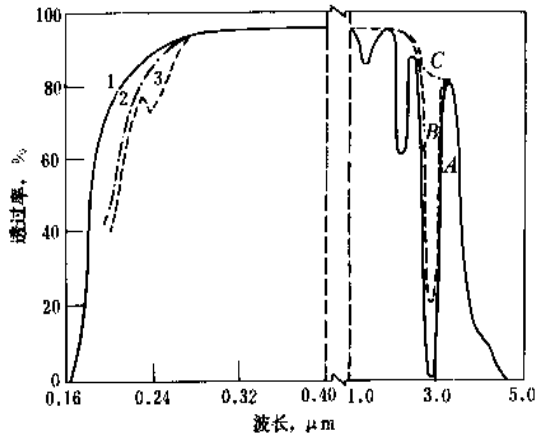
常用的石英玻璃光学常数由表 5.9 给出。

表 5.9　石英玻璃的光学常数

项　目	水晶熔制石英玻璃	合　成石英玻璃
n_d (He 587.56nm)	1.45857	1.4587
n_F (H 486.13nm)	1.46324	1.46314
n_C (H 656.27nm)	1.45646	1.45637
色散系数 $\nu=\frac{n_d-1}{n_F-n_C}$	67.6	67.7
中部色散 n_F-n_C	0.00678	0.00677

(3) 影响光学性质的因素　从以上的讨论可以看出："石英玻璃"这一名词，并不指一种具有统一性能的特定材料，其精确的性质取决于制备技术与受热过程。对石英玻璃的一系列光学性质而言，尤为明显。

作为说明此种影响的一个例子，图 5.8 示出了四种类型石英玻璃的光谱损耗特性。这四种类型的石英玻璃的制备工艺各不相同，因而 OH 浓度也不同。



厂家	型号	紫外曲线	红外曲线
Amersil, Inc. (Heraeaus)	Optosil, Homosil	3	B
	Suprasil-W	1	C
	Ultrasil	2	B
	Infrasil	2	C
	Suprasil	1	A
Corning Glass Works	Code 7940	1	A
	Code 7943	3	C
Dynasil Corporation of America	Dynasil	1	A
General Electric	Types 204, 214	3	C
	Type 124 boule	2	C
Quartz et Silice	Pursil 453	3	C
	Pursil Ultra	2	C
	Tetrasil	1	A
Thermal American Fused Quartz Company, Thermal Syndicate Ltd.	IR Vitreosil	3	C
	Vetreosil 055, 066, 077	3	B
	Spectrosil A&B	1	A
	Spectrosil WF	1	C
Westdeutsche Quarzschmelze GmbH	Synsil	1	A

温度，℃

图 5.7　石英玻璃光谱透过曲线（样品厚度 1cm）

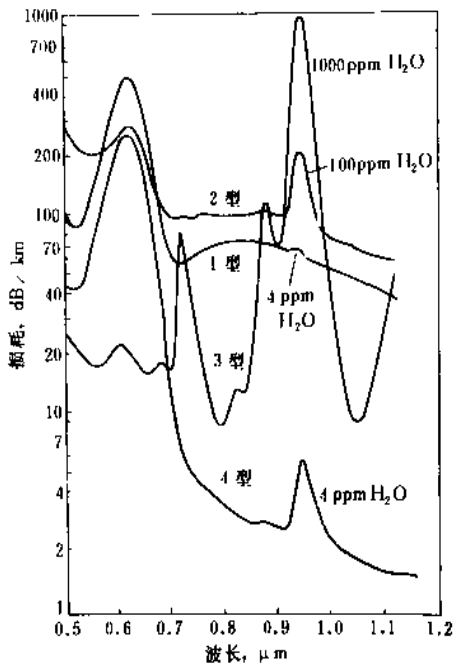


图 5.8　四种类型的透明二氧化硅代表性样品的光谱损耗
（1 型：Infrasil；2 型：Ultrasil；3 型：Suprasil1；
4 型：Spectrosil WF）

关于过渡金属元素对石英玻璃的光学性能的影响，可见 Schultz 的研究[5.30]。

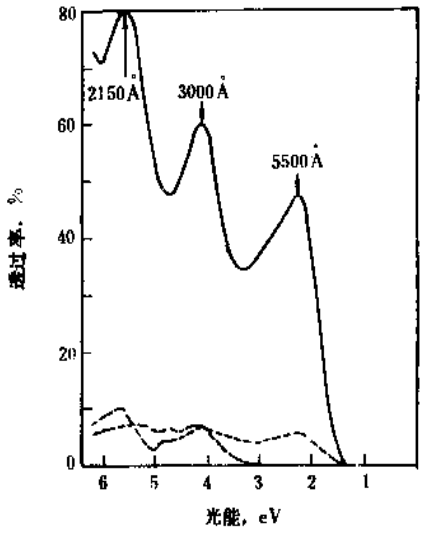


图 5.9 不含 OH 根的 I 型石英玻璃和含 OH 根的 II 型石英玻璃对 X 射线照射的吸收光谱 1Å＝0.1nm

如果在石英玻璃中引入 B_2O_3 则可降低其折射率，而引入其它种添加剂（GeO_2、P_2O_5 等），则可使之上升。

正是根据这一性质，用特殊的制备方法，制备出了在不同的径向位置上掺入不同的添加剂使折射率按设计曲线呈现出一定的分布，从而制备出了有良好透过（传输）性能的光导纤维。

1985 年以来，人们发现在石英玻璃中掺入稀土金属可制成对光纤通信技术将产生重大影响的新型光纤[5.31]。

（4）辐射着色 如果用 X 射线或 γ 射线照射 I、II 型石英玻璃，则出现使其着色的现象。I 型着色更强烈。图 5.9 示出了不同类型石英玻璃含有不同 OH 浓度时的辐射着色导致的吸收带。试验表明，含有较高浓度的 OH 或 Al、Na 等杂质相对含量较低时，则使石英玻璃不易着色。

III、IV 型石英玻璃着色程度较小，只在 215nm 处有吸收带。这由于此种类型的石英玻璃实际上几乎不含有 Al、Na 等杂质。

P. H. Gaskell 等人对这一专题有过全面的论述[5.32]。

由于作为光学材料，人们对射线辐照产生的后果极为关注，因此，近年来这一直是石英玻璃较为重要的课题。新近的研究工作可以参见 D. L. Grisom 和 E. J. Frieliele 等人的论述[5.33]。

5.2.6. 化学性质

理想情况下，石英玻璃中一个硅原子结合两个氧原子。但实际组成并非如此。不同程度的微量杂质，从不同的渠道进入石英玻璃结构。

表 5.10 石英玻璃的化学纯度

名称	单位 ×10⁻⁶															
	Al	Fe	Ca	Mg	Ti	Cu	Mn	Ni	Pb	Sn	Cr	B	K	Na	Li	OH
电熔石英玻璃	32	2.0	1.5	1.5	2.08	0.2	0.27	0.2	0.2	<0.3	<0.3	0.2	2.12	5.31	<0.3	5
气炼石英玻璃	16	0.92	1.5	0.4	1.0	0.01	0.05	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	0.2	1.49	1.67	<0.3	400
电弧石英玻璃	18.4	1.5	2.5	0.9	1.35	0.4	0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	0.15	1.41	2.0	1.0	27
合成高纯石英玻璃	0.37	0.31	0.27	0.04	0.03	0.03	0.01	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	0.02	0.5	0.5	<0.03	1200
红外光学石英玻璃	35	1.45	2.68	1.32	1.06	0.22	0.07	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	0.3	2.2	3	<0.3	5
紫外光学石英玻璃	3.9	0.4	3.5	1.2	0.45	0.1	0.02	0.06	0.04	0.02	0.03	0.1	0.5	1.5	0.05	1200
不透明石英玻璃	56	7.4	15.3	1.57	1.5	0.2	0.1									

从应用的观点看，石英玻璃的化学纯度是非常重要的。以石英玻璃在半导体工业中的应用而言，其对石英玻璃的纯度要求在ppm级，因为石英玻璃的纯度将直接影响纯度要求更高的半导体材料的性能。

表5.10列出了各种石英玻璃产品的化学纯度指标。

(1) 化学稳定性　石英玻璃的化学稳定性是指其耐介质浸蚀的能力。石英玻璃是酸性材料，因此在酸性介质中有良好的化学稳定性。除氢氟酸和热磷酸以外，任何浓度的有机酸或无机酸，即使在高温下也几乎不能浸蚀石英玻璃（在磷酸中不能超过300℃）。因此，石英玻璃胜过一切耐酸金属和合金材料。

石英玻璃对碱类或碱性盐类化学作用的耐蚀能力较差。此时，反应生成可溶性硅酸盐，从而使玻璃结构受到了损伤。因此，石英玻璃不适于在强碱介质中应用。但在常温下，碱或碱性盐类对石英玻璃的浸蚀作用并不大。表5.11示出了某些酸、碱、盐溶液对石英玻璃的浸蚀作用[5.34]。

表5.11　酸、碱、盐对石英玻璃的浸蚀作用

试　剂	处理时间 h	处理温度 ℃	重量损失，g/m²	
			透明石英玻璃	不透明石英玻璃
H_2SO_4(相对密度1.84)	24	205	0.06	0.13
H_2SO_4(相对密度1.84)	240	20	0.016	0.046
HNO_3(相对密度1.40)	24	115	0.11	0.15
HNO_3(相对密度1.40)	240	20	0.06	0.092
HCl(相对密度1.19)	24	66	0.14	0.33
HCl(相对密度1.19)	240	20	0.18	0.33
NaOH(1%)	2	101	1.66	15.20
KOH(1%)	2	98	0.68	4.63
NH_4OH(25%)	2	65	0.09	0.33
NaCl(10%)	2	102	0.14	0.34
$CaCl_2$(20%)	2	103	0.06	0.40
Na_2CO_3(10%)	2	102	1.20	4.99
$CuSO_4$(10%)	24	102	0.29	0.70

此外，石英玻璃与某些化学物质间的反应也必须给于重视。

高温下（或应力存在时）水蒸汽可与石英玻璃发生如下反应：

$$\equiv SiOSi\equiv + H_2O \longrightarrow 2\equiv SiOH$$

这一反应将导至Si—O键的断开，将使石英材料发生应力腐蚀。

根据石英玻璃生产方法不同，石英玻璃与碳之间能发生一定程度的还原反应：

$$SiO_2 + C \longrightarrow SiO + CO$$

如果是纯碳，这一反应在1200℃温度下即可发生。类似的还原反应还可以在真空条件下，1300～1900℃时发生在石英玻璃与W、Mo和Ta之间。这类反应之所以受到重视，是因为SiO_2本身直到1800℃高温时仍不是易挥发物质。但上述反应生成物SiO确有较高的蒸气压。

(2) 表面状态与表面处理　由于某些特殊的应用需要，石英玻璃的表面特性日益受到重视。半导体工艺要求石英管有耐高温、高强度和长寿命；光导纤维要求石英外皮管有完整无缺陷的表面结构等等，使得人们开始注意研究石英玻璃表面的化学组成、物理状态的特殊性与表面处理技术[5.8,5.35,5.36]，并由此发展了新的石英玻璃品种。

5.2.7.　透气性与离子扩散

如前所述，石英玻璃结构中“自由体积”的存在，导致石英玻璃具有非紧密堆积结构，这一结构特点决定了石英玻璃非常高的透气性及离子扩散能力。在高温下，石英玻璃的透气性是普通玻璃的100～300倍。氦(He)、氢(H_2)、氘(D)、氖(Ne)、氩(A)、氧(O_2)和氮(N_2)等气体都可透过石英玻璃[5.37]。

若某种气体在给定温度下，在某一固体中的渗透率为K，扩散率为D和溶解度为S，则分别有如下的关系：

$$K = K_0 \exp(-E_K/RT)$$
$$D = D_0 \exp(-E_d/RT)$$
$$S = S_0 \exp(-E_S/RT)$$

式中　K_0、D_0和S_0——分别为常数；

E_K、E_d和E_S——相应过程的活化能；

R——气体常数；

T——热力学温度。

当固体样品周围气体压力为101kPa时，并已知该气体三个参数中的二个，则在给定温度下即可求出第三个量。即有如下关系：

$$K = DS$$

表5.12示出了由不同的研究者实验确定的一些重要气体在石英玻璃中的扩散率。

表5.13列出了不同的金属离子在石英玻璃中的扩散系数。

石英玻璃的透气性、离子扩散性对使用者有重要的意义。半导体工业中的石英玻璃、高温容器、扩散管、光导纤维都对透气性及离子扩散有严格要求，故新的研究

表 5.12 几种气体在石英玻璃中的扩散率

气体	样品种类	K_0 mol/(cm·s)	E_k kJ/mol	D_0 cm²/s	E_D kJ/mol	S_0 mol/cm³	E_s kJ/mol	温度 ℃
氦	熔融石英			3.04×10^{-4}	23.3±0.25	1.99×10^{17}	−0.285±0.25	24～300
氢	熔融石英			7.40×10^{-4}	27.7±0.17	1.28×10^{17}	−4.90±0.50	300～1034
氦	G.E. 熔融石英		20.5					−80～600
氖 20	G.E. 204 熔融石英	$1.25\pm0.17\times10^{13}$	39.4±0.59	$2.21\pm0.12\times10^{-4}$	47.6±0.33	$5.59\pm0.84\times10^{16}$	−8.2±0.6	440～985
氖 22	未标明	$1.20\pm0.17\times10^{13}$	39.3±0.63	$2.08\pm0.17\times10^{-4}$	47.4±0.54	$5.75\pm0.92\times10^{16}$	−8.2±0.7	440～985
氢	G.E204 熔融石英及 Suprasil	5.30×10^{13}	37.7	5.65×10^{-4}	43.5	9.4×10^{16}	−5.8	300～1000
氢	O.G. Vitreosil			9.5×10^{-4}				800～1050
氘	G.E204 熔融石英及 Suprasil	5.12×10^{13}	39.2	5.10×10^{-4}	66.1	1.0×10^{17}	−4.6	300～1000
氖	康宁 7943	1.9×10^{10}		1.5×10^{-7}		1.2×10^{17}		985
氧	Amersil			2×10^{-9}	121			850～1250
氧	IR 熔凝石英			2.7×10^{-4}	113			800～1050
氧	未标明		92		113			950～1080
氧	未标明			1.51×10^{-2}	298±22			925～1225
氧	熔融石英				234			900～1200

表 5.13 几种金属离子在石英玻璃中的扩散率

离子	扩散系数，cm²/s	
	透明石英玻璃	合成石英玻璃
Na^{+1}	2×10^{-4}	5×10^{-5}
Ca^{+2}	2×10^{-8}	
Al^{+3}	2×10^{-12}	$<10^{-12}$
Ag^{+1}	10^{-5}	10^{-7}

注：温度=1100℃。

仍在继续[5.38]。

5.3. 制备方法

表 5.14 列出了与石英玻璃生产有关的原料、特性、工艺、用途、品种、国外生产厂家等的简要情况[5.35]。为了便于比较，表中同时列出了不透明石英玻璃的情况，但在本条目中，除特别说明，全部讨论仅限于透明石英玻璃。

表 5.14 石英玻璃的生产与特性

	不透明石英玻璃	透明石英玻璃			
		Ⅰ型	Ⅱ型	Ⅲ型	Ⅳ型
原料	石英岩 石英砂	水晶砂 水晶(天然，人工)	水晶砂 水晶(天然，人工)	四氯化硅 人工硅化物	四氯化硅 人工硅化物
熔融方法	电弧 电热(碳电阻)	电弧 电热(碳，金属电阻，高频) 高频氧等离子	火焰 氢氧 烃—氧	火焰 氢氧 烃—氧(加水分解)	火焰 高频氧等离子 (氧化分解)

续表

	不透明石英玻璃	透明石英玻璃			
		Ⅰ型	Ⅱ型	Ⅲ型	Ⅳ型
特　点	不透明 半透明	OH基少	微量金属杂质 OH基多	极微量金属杂质 OH基极多	极微量金属杂质 OH基极少
杂质,ppm					
金属离子	200～	50～100	～100	<1	<1
H_2O		～10	100～300	900～1300	<2
Cl				100～	200
光学特性					
紫外光		有吸收	有吸收	吸收小	吸收小
2.7μm		吸收小	吸收大	吸收大	吸收小
放射线		着色大	着　色	着色小	着色小
主要用途	坩埚(拉单晶) 耐火材料 填充剂 容　器 热电偶保护管 红外线加热管	坩埚(拉单晶) 灯　泡、 半导体用的炉芯管,夹具等 光纤用管、棒	灯　泡、 半导体用炉芯管,夹具等 光纤用管、棒	光学用棱镜、透镜、池、板等 IC光掩膜基板光纤用管、棒	光学用、光纤管、棒
商品名		Infrasil① IR-Vitreosil② GE105,201,204③ 2000番台コード⑦ HR⑧	Herasil① Homosil① Optosil① Vitreosil① OH-Vitreosil② GE 104③ Pursil⑥ 1000番台コード⑦ 1N,3N,OX,OY⑧	Suprasil① Spectrosil② Tetrasil④ Corning 7940⑤ Dynasil⑥ 4000番台コード⑧ ES⑦	Suprasil W① Spectrosil WF② Tetrasil SE④ Corning7943⑤

① W. C. Heraeus Quarzschmeltz Werke G. m. b. H. 德国
West Deutche Quartz Schmeltz G. m. b. H. (GE系?) 德国
Thermal Quartz Schmeltz G. m. b. H. (Thermal系) 德国
Philips Gloeilampenfabriken (ランプ管) 荷兰

② Thermal Synsicate Ltd. 英国

③ General Electric Co. 美国

④ Quartz et Silice 美国

⑤ Corning Glass Works Co. 美国

⑥ Dynasil Corporation of America 美国
Amersil Inc. (Heraeus系) 美国
Thermal American Fused Quartz Inc. (Thermal) 美国

⑦ 東芝セラミックス (株) 日本

⑧ 日本石英硝子 (株) 日本
金門制作所 (株) 日本
信越石英 (株) (住越化学/Heraeus合並) 日本
高純度石英 (株) (三菱金属/Thermal合並) 日本
松下電子工業 (株) (ランプ管) 日本

5.3.1. 原 料

(1) 原料的种类及处理方法 从表5.14可知，制备石英玻璃的原料，不外是天然石英或是高度净化的挥发性硅化物试剂，如$SiCl_4$。天然石英可来自不同的矿物，如天然水晶及硅石、硅砂、脉石英等。

天然水晶根据其纯度、晶体完整性、透明度、块度大小，分为压电水晶、光学水晶、工艺水晶和熔炼水晶。熔炼水晶（简称“水晶”）即为制备各种石英玻璃的原料在此讨论，根据其质量性状，又有如下的区分。

a. 水晶中SiO_2的含量决定其好坏，一般SiO_2含量必须在99.95%以上。

b. 中国水晶按每块料透明度所占百分比，分为四级。一级，每块透明度≥90%；二级，≥70%；三级，40%；四级，≥10%。

c. 水晶可带有颜色，但不能带紫色、黄色，一级水晶不能带墨晶。

d. 水晶可有双晶，节瘤，不拘外形。

e. 块度，一般为5～25mm，最小不得小于5mm。

优质石英玻璃对水晶原料的质量要求极高。中国石英蕴藏遍布全国，但真正透明的优质水晶矿还是极少的。目前，中国江苏产有一级水晶原生矿。世界上产水晶最多的国家和地区是巴西、马达加斯加和南非，西方各国主要从巴西进口。

用优质水晶原料生产石英玻璃时，水晶要经过一系列加工处理。其典型水晶原料生产流程如下所示：

水晶块→纯度分析→喷洗挑选→酸滚洗（水滚洗）→烘干→粗破碎→细磨→筛分→低磁场磁选→酸处理水洗→离心甩干→干燥→高磁场磁选→检验入库

但是，由于优质水晶矿不断减少，因此只要要求允许，各国都在大量利用低品位原料或工业副产品代替水晶料。如电光源石英玻璃大多采用低品位水晶或寻找各种代用料如硅石、硅砂、脉英石等。为此，要加强原料的精制。原料的精制方法有如下几类。

a. 利用晶型转变热粗碎、机械粉磨和水洗。

b. 利用硫或硅的卤化物蒸气精制原料。

c. 利用氯化氢精制原料等[5.39]。

(2) 原料对性能的影响 从上述各项的讨论可以看出，不同原料“只能”制备不同档次、种类的石英玻璃。这说明原料等级，特别是原料中杂质的种类及浓度，极大地影响石英玻璃的性能，为制备大规模集成电路材料所用的石英玻璃，要求总杂质含量为0.1～1ppm（此时SiO_2纯度达99.9999%以上）。此外，一些金属离子（如Fe、Ti等），以及OH根等杂质的存在将会造成在某一波长范围上的光吸收，这是某些用于光学场合的石英玻璃所绝对要避免的。Na、Ca、Mg金属离子的存在还使石英玻璃的结晶稳定性变坏。总之，原料的性质、纯度及处理方式，都会对石英玻璃产品产生不同的影响[5.40]。

5.3.2. 熔 制

石英玻璃的制造已有近200年的历史。石英玻璃的制造方法从开始就是以专利的办法保密生产的。最早的一批专利出现在1904年[5.41]，到目前石英玻璃的生产工艺不断改进、完善，特别是80年代以后，新工艺不断涌现，但到目前为止，电熔法和气炼法仍为石英玻璃生产的两大支柱工艺。

(1) 石英玻璃的生产 此处所讨论的是指那些均匀、透明、无气泡的玻璃态二氧化硅，是石英玻璃中最主要的产品。

石英玻璃以优质的天然水晶或者以合成硅化物（$SiCl_4$）为原料制成。由于实际水晶熔点高约1400℃，高温粘度大（1650℃时的粘度系数为$10^{6.6}$Pa·s（$10^{7.6}$P）的特点，熔融时气泡消除极为困难，这就决定了石英玻璃的生产方法不同于传统玻璃的熔制工艺。以石英玻璃管生产为例，典型的制备方法可有如下几种。

a. 电熔工艺 此种工艺可分真空常压法、电熔二步法（真空加压）、电熔一步法（真空加压）和连续熔融法四种方法。

(a) 真空常压法 以水晶块为原料，石墨电阻炉为加热设备，将水晶料加入石墨坩埚中并在真空条件下熔化，制成石英玻璃。主要用于生产电光源工业用石英管材。

特点是工艺简单，产量高，成本低。但产品气泡、气线多，纯度低，已逐渐被淘汰。

(b) 电熔二步法（真空加压） 第一步是熔制高质量石英玻璃坨；第二步是用此坨拉制石英玻璃管。所用原料经一系列纯化加工，制成水晶粉，并装入涂有钨粉的石墨坩埚中，由石墨电阻炉在真空条件下熔化。然后在2000℃高温下，向炉内充入1.57～1.96MPa（16～20kgf/cm²）的高压氮气。目的是把大气泡压缩，玻璃中的小气泡在高压下溶解在石英玻璃中而消失。用此法制成的均匀石英玻璃坨冷却后，经冷加工，第二次加热拉制成玻璃管。

特点是所制备的玻璃可达光学级，透明度高，气泡少，但成本较高。

(c) 电熔一步法（真空加压） 此工艺为电熔二步法的改良方法。将水晶粉装入石墨电阻炉加热熔化并抽真空，熔化后充入氮气加压，然后不经冷却直接拉制成石英玻璃管制品。

特点是高温下SiO_2与石墨材料产生化学反应，出现气泡，产品的透明度、气泡浓度在真空常压与电熔二步法之间，但成本大大降低，目前是中国生产电光源石英

管的主要工艺。

(d) 连续熔融法 将水晶粉连续加入钨棒电阻炉中，同时不断充入氦、氢气作为保护气体，以防止钨棒发热体和石墨坩锅氧化。当水晶粉被熔化后，因 He 和 H 的原子较小，可扩散入熔融石英玻璃中，消除气泡，从而得到透明度好的制品。

特点是由于连续操作，成本低，效益高，质量好。目前是国外生产电光源石英玻璃管的主要工艺，中国也在大量采用。

b. 气炼工艺 分为气炼一步法和气炼-电熔二步法。

(a) 气炼一步法 备一石英玻璃基管，在氢氧焰中将水晶粉一层层地喷熔在旋转的基管上，熔一层喷一层。由于每次料层很薄，在熔化的高温下，可依靠表面张力排除气泡，然后慢慢拉制成管。

特点是因熔化过程中不与耐火材料接触，氢-氧气体可制成高纯度，故石英玻璃制品的纯度高，气泡少，但管壁不均匀度增加。只用于生产小于 φ30mm 的管材。产品主要应用于半导体工业，在中国广为采用。

(b) 气炼-电熔二步法 将水晶粉在氢-氧焰中制成石英玻璃坨，然后经冷加工，再置于真空电阻炉内二次熔融拉制成石英玻璃管。

特点是可使产品兼有气炼法的高纯度和电熔法制品的几何尺寸高精度。

c. 气相合成法 以化学合成 $SiCl_4$ 为原料，采用气相沉积工艺制成石英玻璃坨，然后经二次加热熔融拉制成石英玻璃管。

特点是产品质量高，可无气泡和杂点，但 OH 根含量很高，可达 1200ppm，软化点低。用气量大，成本高。

(2) 不透明石英玻璃的生产 因不透明石英玻璃目前仍有广泛的用途，是工业上，特别是化学工业的主要材料，故予以介绍。

不透明石英玻璃制备工艺是最古老的方法，原料一般采用纯度较高的石英砂(SiO_2>99.5%，Al_2O_3<0.2%，Fe_2O_3<0.2%)，否则产品易析晶。制品可有管、棒、砖、仪器、器皿等。

普遍采用单棒法工艺，即将石英砂装入单棒电阻炉，电流通过单根石墨电阻棒加热到 1800～1900℃，使靠近电阻棒周围的石英砂熔融，然后将熔融的石英玻璃钳入特制的铁模子中，充入压缩空气，使之成型。制成品内面光滑，外面粗糙，可制成 φ1000×1500mm 的制品。也可以成型其它形状的制品。

5.4. 新工艺

100 多年来，石英玻璃的制备工艺在不断地改善与更新。对传统产品质量提高的要求，以及对新品种石英玻璃的需要，促进了石英玻璃新工艺的发展。石英玻璃管、石英玻璃坩锅和光学石英玻璃都是石英玻璃行业的传统产品。但是市场对这些产品的质量，诸如：均匀性、纯度、透光性的要求，都在不断地提高。因此，各国在不断采用新型工艺方法。

Heraeus 公司采用了无接触工艺生产高质量的石英玻璃及制品，即在整个工艺中玻璃不与石墨等各种耐火材料相接触，以减少其对石英产品的污染。

法国石英公司采用等离子体焰加热，无接触法拉制石英管。生产的光纤用石英管〔OH〕根含量很低（约 57ppm)。

半导体工业的发展对石英玻璃坩锅的质量及尺寸要求在提高，因此直拉法工艺、一次无接触熔炼成型工艺，电弧离心法制造单晶硅用坩锅工艺被广泛采用。

制备坯体、电光源灯泡等石英玻璃制品的新工艺也有报道[5.42]。

为改善石英玻璃制品的强度、纯度，降低其成本，在普通石英玻璃制品上涂一层高纯石英玻璃（或掺杂石英薄层）的工艺已日臻完善[5.43]。

近年来，对新型石英玻璃材料制造有重要影响的新型工艺，当推化学气相沉积法及溶胶-凝胶法[5.44,5.45]。

最早使用化学气相沉积法生产石英玻璃的工作是由 J. F. Hyde 在 1942 年进行的[5.46]，此后康宁公司[5.47]及贝尔实验室[5.48]先后用这一方法（或改进型）制备了光波导材料。这一工艺的应用使制备高纯、掺杂的（包括难以用常规方法熔融的）石英玻璃坯体或涂层等制品获得解决。

溶胶-凝胶法 (Sol-Gel Process) 工艺是近年来发展迅速的一种区别于熔化法制备石英玻璃的工艺[5.49]。如今用 Sol-Gel 方法，人们已可以制造具有各种优异性能，适应各种特殊要求的玻璃和其它材料，例如石英玻璃块体、纤维、薄膜、粉体、薄片、空心微珠等等。用 Sol-Gel 方法制得的石英纤维（非光导纤维），纯度极高，在高温下收缩量及强度降低量要比熔融法制石英玻璃纤维低得多。可作电子材料及高温绝热材料。图 5.10 示出了

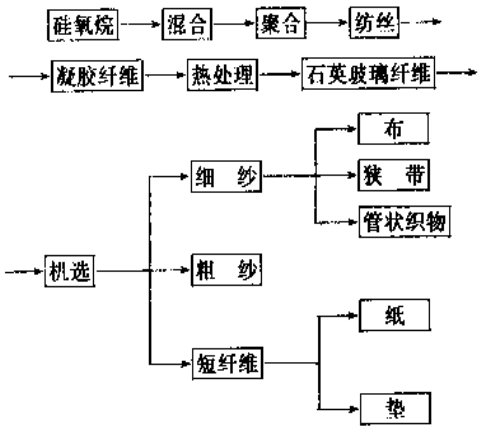


图 5.10 溶胶-凝胶法工艺框图

Sol-Gel 工艺框图。

5.5. 后加工

石英玻璃的后加工操作，即通常说的冷加工和热加工（灯工）。后加工操作在扩大石英玻璃的应用范围，满足各种特殊场合需要方面有重要作用。同时由于石英玻璃在高温下的高粘度及高挥发性的特点，造成了灯操作的困难，也有必要进行论述。

5.5.1. 冷加工

冷加工包括石英管及石英玻璃仪器、器皿的端头切割和磨平，磨口、钻孔和活塞加工等。光学石英玻璃的冷加工还包括开料（切割下料）、粗磨、细磨、精磨和抛光等步骤。

冷加工需要的设备和材料主要包括：切割机，粗磨、精磨、抛光机械，钻孔机械及设备，磨料，抛光粉，模具等。

切割工艺根据切割机上的锯片可分为：金刚石片切割和薄砂轮片切割两种。金刚石锯片切割方法，使用金刚石锯片切割石英坯件。金刚石锯片是在金属薄片圆周上镶嵌或烧结一圈青铜和金刚石的混合物而成。锯片外圆速度 20～40m/s。切割深度与工件大小有关，约为 0.007～0.06mm/r。此法适合切大型制品和光学石英玻璃毛坯。

薄砂轮片切割方法，目前中国普遍采用 ϕ150×32×0.7mm 的砂轮片，砂轮外圆速度为 10～15m/s。适于切割厚壁石英管及小规格光学石英玻璃毛坯。

石英玻璃钻孔工艺，可分为空心钻钻孔及超声波打孔。空心钻钻孔的钻头壁厚视孔直径而定，一般在 0.5～2mm 范围，孔径可达 1～100mm。钻孔时空心钻头安装在钻床上，并同时加冷却润滑剂。

超声波打孔，适用于孔较小的场合，其优点是效率高，劳动强度小，可钻异型孔。

可采用磨料的种类主要包括：刚玉、碳化物和金刚石。磨料的粒度可分 29 个型号，根据研磨的步骤采用不同粒度的磨料。

光学石英玻璃的研磨、抛光要求较严格，对生产环境的清洁、空气温度、湿度及尘埃都有严格要求。中国通用的抛光设备有单轴抛光机，双轴、四轴、六轴抛光机（HO15 型、8412 型、HO18 型）以及高速抛光机（Q835 型）等。

石英玻璃的冷加工工艺，长期来较粗放，主要靠操作工人的熟练技术与经验保证产品加工质量。但随着石英玻璃的应用不断扩大，对质量要求不断提高，在设备、工艺及理论研究方面都有不少新进展。M. R. Swain[5.50] 对研磨工艺的物理过程进行过研究。

5.5.2. 热加工

石英玻璃的热加工是指将玻璃原管、板、棒等加热至软化，经吹制焊接成仪器、器皿，即所谓的灯工。

由于石英玻璃的高温粘度大，需将玻璃加热到 1800～2000℃方可进行热加工操作，由于高温挥发极大，故使此项操作难度增加，对操作工人的技术及经验要求较高。但正是这一操作工艺才使石英玻璃在科研、化工等方面的应用得以推广。

热加工中的热源是十分重要的，氢-氧火焰可适用于大多数灯工烧制操作。氧-乙炔火焰也是可供使用的火焰，但导致更大的挥发。挥发不仅对操作人员有害，而且易在附近结块，为此，灯工操作温度应尽量低。

石英玻璃热加工工艺与普通硅酸盐玻璃不同，一般不必考虑它的退火问题。但当坯件尺寸较大或形状复杂时，退火问题就必须予以考虑。

近来，在热加工工艺方面也有若干新的发展。F. Foster 用 CO_2 激光器切割、打孔都已取得了高效、无应力引入的好效果。在某些异型制品的加工方法上也有新的改进[5.51]。

5.6. 经济概况

5.6.1. 中国石英玻璃生产简况

中国石英玻璃的研制工作始于 1957 年，60 年代后期开始工业化生产。此后，随半导体工业、电光源工业的发展，以及光纤通信产业在中国的迅速兴起，到 1990 年，石英玻璃产品的品种、数量及生产能力均达到相当规模，计有 50 多个品种，千余种规格[5.56]。

表 5.15 列出了中国主要石英玻璃产品的产量及主要厂家。

表 5.15 中国石英玻璃产品品种、厂家及产量简表

产品名称	产品用途	主要生产厂数量	1990 年产量 (t)
气炼透明石英玻璃制品	电子工业、电光源工业	14	35
电熔透明石英玻璃制品	电光源工业	34	450
乳白石英玻璃管	电加热器	—	150
不透明石英玻璃制品	石英砖、化工管道	2	150
石英玻璃块料		—	2000
光学石英玻璃	仪器、仪表	2	3
光纤用石英玻璃管	光纤通信	2	0.2

中国石英玻璃行业各厂家的设备能力 1990 年有了进一步扩大，连熔炉已投产 13 台。中国石英玻璃产品价格与多种因素有关，以电熔透明管为例，价格在 400～

600元/kg。

以后，中国相继引进了国外某些石英产品的先进技术及设备，或合资建厂，使中国的一些高技术石英玻璃产品，得到进一步发展。如光纤用石英外皮管生产线已于1990年在北京605厂建成并投产。

表5.16列出了中国一些石英玻璃生产厂家引进技术或合资办厂的情况。

表5.16　中国部分石英玻璃厂家的技术引进

厂家	引进或合资项目	计划年产量
锦州155厂	日本东芝陶瓷公司的电弧离心法生产石英坩锅	2万支
北京605厂	法国石英公司的等离子法光纤用石英管生产线 SGC公司的光纤	750kg 1.0×10⁴km
上海石英玻璃厂	英国SGC公司光纤	1.5×10⁴km
锦州华美玻璃有限公司	美国洲际公司的电熔二步法石英玻璃管	13.5t (1990年)
沈阳优耐特石英公司	美国加州石英公司石英仪器、器皿	
上海新沪玻璃厂、江苏东海玻璃制品厂	石英玻璃连熔工艺生产线	

5.6.2.　国外石英玻璃生产简况

石英玻璃管产品在国外市场上于1906年首次出售。到1980年仅美国国内营业额已达到1亿美元。

联邦德国Heraeus公司是世界上最著名的石英玻璃产品生产厂家，该公司每年总产值0.7亿马克以上。其生产的光纤用石英管年产可达100t以上，占世界市场的75%。出口价为300美元/kg。

表5.17列出了国际上主要石英玻璃生产厂家。

表5.17　世界主要石英玻璃生产厂

公　司	所在地
Corning Glass Works	Corning, N. Y.
Dynasil Corporation of America	Berlin, N. J.
General Electric Company	Willoughby, Ohio
GTE-Sylvania	Greenland, N. H.
Harbison-Walker Refractories	Pittsburgh, Pa.
Heraeus-Amersil, Inc.	Sayreville, N. J.
Leco Corporation	St. Joseph, Mich.
Pyromatics, Inc.	Cleveland, Ohio
Quartz Scientific, Inc.	Fairport Harbor, Ohio
Sherwood Refractories, Inc.	Cleveland, Ohio
Thermal American Fused Quartz	Montville N. J.
Westinghouse	Bloomfield, N. J.

续表

公　司	所在地
Heraeus Quarzschmelze, GmbH	Hanau, FRG
Japan Electronic Metals Company Ltd	Tokyo, Japan
Nippon Seiki	Tokyo, Japan
Osram GmbH	Munich, FRG
N. V. Philips' Gloeilampenfabriken	Eindhoven, Netherlands
Quartz et Silice	Paris, France
Thermal Quarzschmelze GmbH	Wiesbaden-Biebrick, FRG
Thermal Syndicate	Wallsend, UK

5.7.　应　用

石英玻璃具有一系列优良的物理、化学性能，是一种重要的工业基础材料。在高科技迅速发展的今天，更显示了石英玻璃独特性能的应用潜力。

5.7.1.　化学工业中的应用

石英玻璃耐酸、耐高温、耐急冷急热，有较高的机械强度，极高的纯度，这为它在化学工业中得到广泛应用打下了基础，某些场合用石英玻璃作为化工设备的材料要优于金属材料。

石英玻璃制造的器皿可用于制取铂、铱、钯、铑、钌、锇等稀有金属。可以用于蒸馏酸、水，使水银等升华及使盐类重结晶等。

用石英玻璃制成的设备，可用于氯化、硝化等有机合成工艺过程。例如，合成$SiCl_4$、$SiHCl_3$工艺中的反应器、冷却器、贮罐等可用透明石英玻璃制成。

在高温下（1200℃）从锆英石中制取锆和铪时，石英玻璃是最理想的高温氯化反应器材料，石英玻璃成功地应用于制取氯化氢、盐酸和硫酸的生产中。采用石英玻璃制成浓缩塔、管道、冷却器等设备可制备高纯度的盐酸和硫酸。

至于化学分析中的石英玻璃器皿、色层分离基板等，也同样是其重要的应用领域。

5.7.2.　电子工业中的应用

石英玻璃是半导体材料及器件生产过程中不可缺少的材料。以半导体硅材料及器件为例，整个生产过程都要使用石英玻璃。特别指出的是半导体材料对纯度要求极高，其中杂质甚至要达到小于1ppb。并且还要求经受大约1420～1440℃高温，只有石英玻璃坩锅才能实现这样的纯度，又能经受如此高的温度。

5.7.3. 光学工业中的应用

石英玻璃优良的光谱透过特性，是制作精密光学仪器中关键部件（棱镜和透镜）的理想材料，也是制造大型天文望远镜反射镜的理想材料。

新型光源的发展是石英玻璃的重要市场，脉冲氙灯，合成纤维工业中的硅化铯汞灯，医疗工业中的紫外杀菌灯及各种高效、高亮度照明灯都采用石英玻璃材料做灯管，各种新型光源不仅发挥了石英玻璃的光谱透过性能的优势，而且还利用了石英玻璃耐高温及高热稳定性的特性，甚至石英玻璃管已被用于作各种加热器的热辐射管套。

5.7.4. 高新技术领域中的应用

各种新工艺制备出了具有各种独特性能的新型石英玻璃，并已成为各高新技术领域的基础材料。

(1) 光纤用石英玻璃在石英玻璃总产量中的比例在不断增大，以石英玻璃为基础材料的光纤通信技术已成为世界各国瞩目的高技术产业[5.52]。中国市场对此类材料的需求在不断增加[5.53]。光纤技术已扩展到多种高技术领域[5.54]。

(2) 光掩膜基板因石英玻璃与大规模集成电路的发展有关，石英玻璃的高紫外透过低膨胀系数，可大大提高IC线路图案的精度。使图形差别量由0.75μm降低到0.33μm。

(3) 用作航天技术中的隔热材料，用于高速电子线路基板材料，都是由新型石英玻璃纤维制品提供的。

(4) 掺杂的石英玻璃可制成一系列新型光、电、声等高技术材料。掺杂工艺和产品受到了广泛的重视[5.55]。

(5) 用石英玻璃纤维为基材制成的隔热瓦，耐热好，强度高，安装在航天飞机的机身外层。瓦厚125mm，达30000块，但增加的重量不大，因其密度仅为144kg/m³，与轻木类似。

(6) 由于能源及军事上的需要，远紫外波段激光技术的发展，石英玻璃已成为激光光学技术重要的基础材料。因为高纯石英玻璃具有良好的紫外光透过性能，并且还具有优异的工程使用性能。

(7) 传感技术在各个尖端技术领域广泛应用并显示出巨大优势。各种新型石英玻璃材料已成为传感技术中重要的组成部分。

6. 人工水晶

水晶俗称石英，是一种有实用价值的压电和光学材料，水晶具有较稳定的物理、化学性能，主要应用于制造无线电和有线电通讯方面，是选频、控频和时基元件的理想材料，在军事和民用方面也应用颇广，随着新技术的发展，水晶用量与日俱增，天然水晶远远满足不了新技术发展的需要，迫使人们进行人工合成水晶的研究，1905年意大利学者斯佩齐亚(Spezia)首次用水热法合成了水晶，直到第二次世界大战前后，由于电子技术的迅速发展，人工合成水晶的实验工作才突飞猛进，50年代水晶器件的设计和制造有了较大的进展，60年代初期，人工合成水晶进入了工业化生产阶段，人工水晶产量逐年猛增，经久不衰，是唯一的需要量大，应用面广的单晶材料，中国于1958年开始研究，于1960年已长出合乎制造谐振器和滤波器的单晶，迅速进入中试和工业化生产，1990年世界人工水晶产量为2200t左右，主要生产国为日本和美国，中国居第三位，年产600t左右，并有部分晶体出口，取得较好的经济效益和社会效益，中国人工水晶发展迅速，引起了国外同行们重视，日本晶体学家砂川一郎教授在介绍中国科学出版社出版的人工水晶一书（1983）中写到“日本和美国人工水晶起步较早，但对有些基础理论做的不深，《人工水晶》一书是对日本和美国研究者敲了一次警钟”(引自日本结晶成长学会志1983年12月)。

人工水晶合成工艺已成熟，进入工业化生产阶段，生产过程中不产生三废，仅有少量碱溶液(NaOH)排除，可用水稀释或用酸中和处理。

6.1. 结 构

水晶属于三方晶系，三方偏方面体类；空间群$C3_12$和$C3_22$、显左右对称。右形水晶（左旋结构）在z轴方向的一个晶胞层高度上的Si—O原子坐标位置[6.1]。

Si (a) $\bar{u}$, $\bar{u}$, $\frac{1}{3}$; u, 0, 0, 0, u, $\frac{2}{3}$; 0 (c) x, y, z; $y-x$, $\bar{x}$, $z+\frac{1}{3}$; $\bar{y}$, $x-y$, $z+\frac{2}{3}$; $x-y$, $\bar{y}$, $\bar{z}$; y, x, $\frac{2}{3}-z$; $\bar{x}$, $y-x$, $\frac{1}{3}-z$。

其中$u=0.465$; $x=0.415$; $y=0.272$; $z=0.120$（全部误差±0.003)。

水晶是配位型晶体，硅原子周围有四个氧原子配位。Si—O四面体$[SiO_4]$是由四个氧原子围绕一个硅原子形成的，氧原子分配在四面体的顶角，Si—O和O—O之间的距离是随着温度不同而有变化的。在常温下，Si—O间距为0.160nm、0.161nm、0.162nm（两个)；O—O间距为0.267nm，0.264nm，0.262nm和0.264nm，与其相对应的O—Si—O之键角也随温度变化而改变，在常温条件下分别为108°44′（两个)，109°09′，110°03′Si—O键的类型为半共价键和半离子键。Si—O原子在c(0001)面上的投影，见图6.1。

根据Si或Si—O四面体在晶体中沿z轴的排列方式不同，水晶的左、右旋可分为两种：一种是晶胞维度内

的三方螺旋，一种是由三个晶胞组成的共轭螺旋，这两种螺旋的旋向是相反的[6.21]，见图 6.2。从图中可见 1—2—3—4—5—6—7 和 *A*—*B*—*C*—*D*—*E*—*F*—*G* 是一对右旋 Si—O 四面体共轭螺旋链，*a*—*b*—*c*—*d*—*e*—*f*—*g* 是晶胞级左旋 Si—O 四面体链。水晶以 Si—O 四面体为结构单位，所组成的结构，见图 6.3a，b。

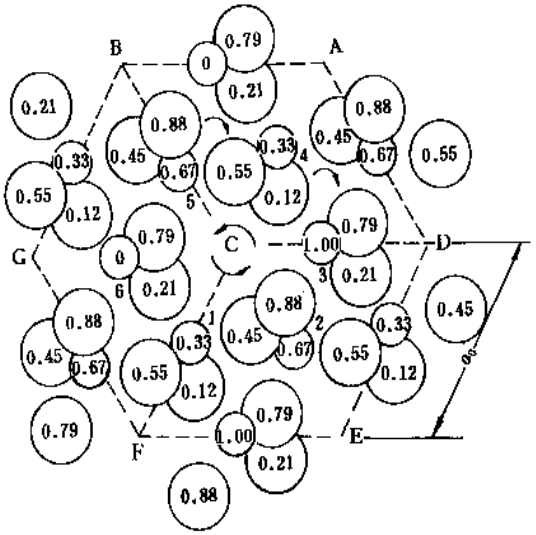


图 6.1　水晶的一个晶胞层高度 Si—O 原子水平投影

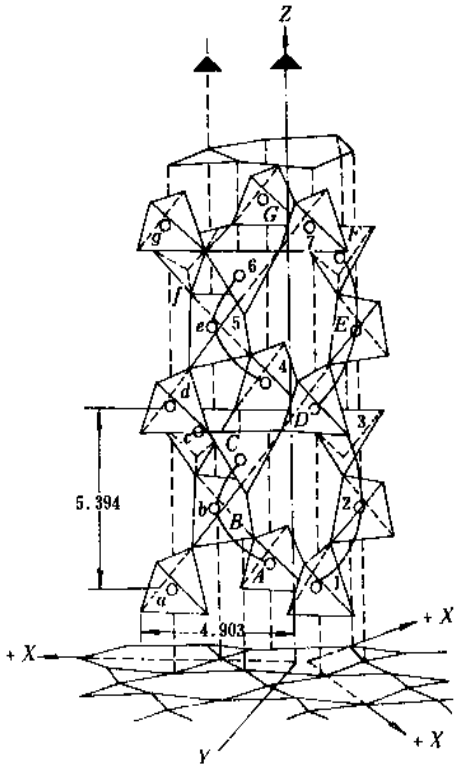
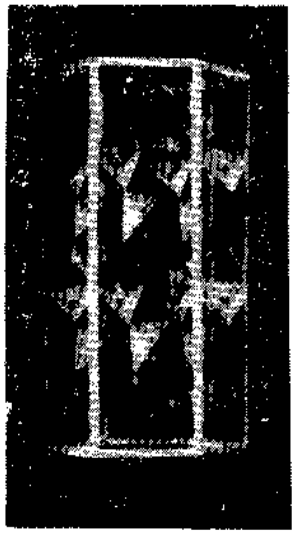


图 6.2　Si—O 四面体中三方螺旋链与共轭螺旋链
（晶胞单位 *hr*）



a. 水晶结构模型



b. Si—O 四面体在（0001）投影
h：共轭螺旋孔道

图 6.3　水晶的结构

天然水晶的晶胞参数 a_0：0.4913±0.00003nm；c_0：0.5405±0.00003nm。人工水晶晶胞参数比天然水晶稍有增加，但人工水晶晶胞参数随着结晶温度的升高有逐渐增大的趋势，其变化值小于 50fm（5×10^{-4}Å），见表 6.1。

表 6.1　人工水晶和天然水晶晶胞参数

a_0，Å①（25℃）	c_0，Å①（25℃）	a_0，Å①（18℃）	c_0，Å①（18℃）	c_0/a_0（18℃）	备注
4.912996	5.404567	4.902585	5.39333	1.100010	巴西无色水晶
4.913631	5.405053	4.903219	5.393818	1.100056	合成水晶 290℃
4.913250	5.404765	4.902839	5.393530	1.100083	合成水晶 380℃
4.913144	5.404736	4.902735	5.393500	1.100100	合成水晶 390℃

① 1Å＝1×10⁻¹nm。

6.2. 水晶的结晶形貌

6.2.1. 水晶的左、右形

水晶是具有左、右旋结构的晶体，一般采用1836年韦斯(weiss)[6.3]所提出的根据水晶结晶形态确定左、右旋的方法。三方偏方面体面（x）在大菱面R（10T1）左下方，在柱面m（10T0）左上角与三方双锥面s（11z1）相连，晶面x与s都是向左上方倾斜，排列成向左旋转的形式，称之为左旋水晶，向右转为右旋水晶，见图6.4a，b)左旋水晶与右旋水晶呈镜向对称、通过X射线对晶体内部结构的揭示，发现晶胞维度内Si—O四面体沿z轴方向三方螺旋的旋向与水晶形态上的旋向相反，为了区分晶体内部结构螺旋与形态上的旋，故对晶体形态上的旋称为“形”，这样可以避免晶体内部结构的旋与形态上旋的混淆，而且又能与三方偏方面体单形统一起来，左形水晶中三方偏方面体（x）为左形，在右形水晶中为右形。

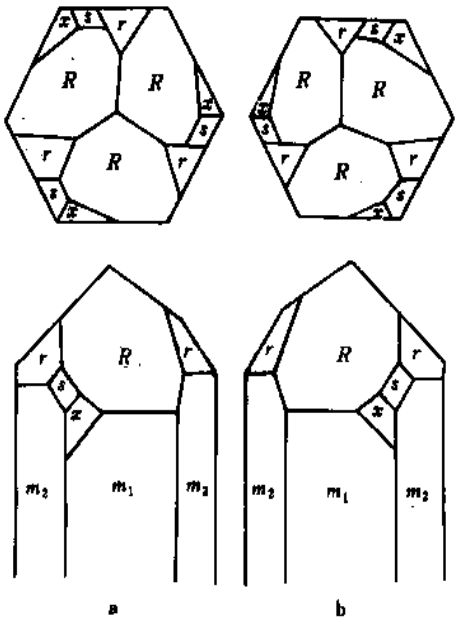


图6.4 水晶的左、右形
a. 左形水晶；b. 右形水晶

6.2.2. 水晶的坐标系

水晶为三方晶系，其坐标系有两种描述方法，一种是按三方晶系，另一种是按六方晶系。三方系的晶面符号与六方系晶面符号的关系见表6.2。通常选用六方坐标系描述，x_1、x_2、x_3轴为水平轴相交为120度与c轴垂直，见图6.5。晶轴x_1、x_2、x_3的排列有两种方法，一种是在左形水晶中以$x_1 \rightarrow x_2 \rightarrow x_3$按顺时针方向排列，在右形水晶中按逆时针方向排列，另一种是在左、右形水晶中均按$x_1 \rightarrow x_2 \rightarrow x_3$顺时针方向排列，前一种排列方式可以使同族晶面（如正、负棱面和柱面）在左、右形的晶体中晶面符号保持不变，后一种排列方式可以根据晶面符号来判断晶体的左、右形，前者排列规则一般采用的比较普遍。

表6.2 三方晶系和六方晶系的单形符号

单形名称	字母代号	布拉维符号 ($hkil$)	米勒符号 (hkl)
大菱面体	R	$\{10\bar{1}1\}$	$\{100\}$
小菱面体	r	$\{\bar{1}101\}$	$\{\bar{2}12\}$
六方柱体	m	$\{10\bar{1}0\}$	$\{2\bar{1}\bar{1}\}$
右三方偏方面体	x	$\{51\bar{6}1\}$	$\{41\bar{2}\}$
左三方偏方面体	x'	$\{\bar{6}151\}$	$\{\bar{4}21\}$
左双锥体	s	$\{11\bar{2}1\}$	$\{41\bar{2}\}$
右双锥体（极罕见）	s'	$\{\bar{2}111\}$	$\{\bar{4}21\}$
底面	c	$\{0001\}$	$\{111\}$
右三方柱体（罕见）	$-x$	$\{\bar{2}110\}$	$\{\bar{1}10\}$
左三方柱体（罕见）	$+x$	$\{\bar{2}\bar{1}10\}$	$\{1\bar{1}0\}$

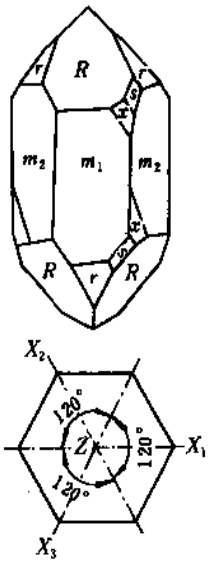


图6.5 六方坐标系中X_1，X_2，X_3和Z轴在晶体中位置

6.3. 水晶的物理性能

水晶无色透明，具有较高的物理、化学稳定性，硬度7，密度为2.65g/cm³，具有旋光性，晶体具有左、右形特征是一种理想的压电和光学材料。

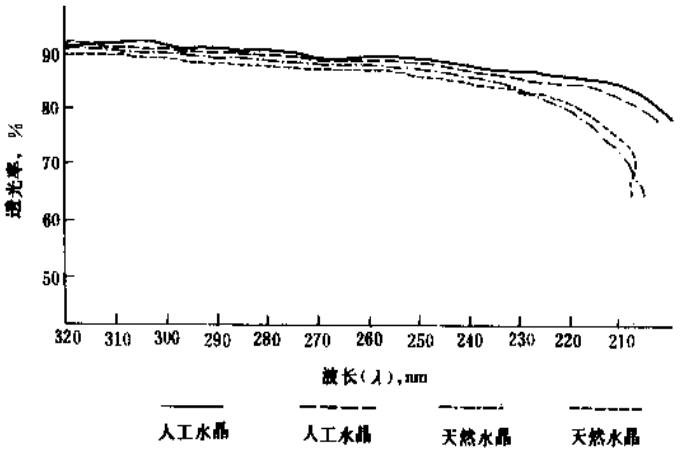


图 6.6　水晶透过率

6.3.1.　光学性能

(1) 水晶的透过率　水晶在近红外和紫外波段具有良好的透过率，特别是在紫外波段透过率可达 80%以上，人工水晶的紫外透过率比天然水晶高，见图 6.6。水晶是制造光谱仪棱镜和各种透镜的理想材料。

(2) 水晶的折射率　见表 6.3。

表 6.3　不同波段的常光 (O) 与非常光 (E) 在水晶中折射率的变化[6.2]

$\lambda_{[\mu]}$	N_o	N_e	$\lambda_{[\mu]}$	N_o	N_e
0.185	1.65751	1.68988	1.5414	1.52781	1.53630
0.198	1.65087	1.66394	1.6815	1.52583	1.53442
0.231	1.61395	1.62555	1.7614	1.52468	1.53301
0.140	1.56745	1.57737	1.9457	1.52184	1.53004
0.394	1.55846	1.56805	2.0531	1.52005	1.52823
0.434	1.55396	1.56339	2.30	1.51561	
0.508	1.54822	1.55746	2.60	1.50986	
0.5893	1.54424	1.55335	3.00	1.49953	
0.768	1.53903	1.54794	3.50	1.48451	
0.8325	1.53773	1.54661	4.00	1.46617	
0.9914	1.53514	1.54392	4.20	1.45690	
1.1592	1.53283	1.54152	5.00	1.417	
1.3070	1.53090	1.53951	6.45	1.274	
1.3598	1.52977	1.53832	7.00	1.167	
1.4792	1.52865	1.53716			

(3) 旋光性　当单色偏振光沿晶轴射入晶体时，偏振光产生一个偏角，右形水晶顺时针偏转而左形水晶则逆时针偏转，见图 6.7。石英的旋光率是指光通过 1mm 厚的晶片所偏转的角度而言的，不同波长的旋光率是不同的，晶体的旋光率与入射光波长的关系见表 6.4[6.2]。

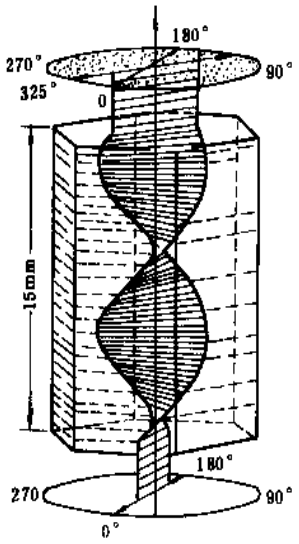


图 6.7　左形水晶中偏振面的旋转
(光平行光轴射入)

表 6.4　水晶 (SiO_2) 的旋光率 (15℃对称性 D_3)

λ, nm	旋光率 (a)	λ, nm	旋光率 (a)	λ, nm	旋光率 (a)
185.4①	370.9	226.503	201.9	376.848	51.115
185.7	368.5	231.288	190.5	404.656	48.945
186.2	356.6	242.796	166.9	410.174	47.495
193.0①	325.31	250.329	153.9	434.047	41.924
193.5①	322.76	274.867	121.10	435.834	41.548
199.0①	295.65	303.412	95.02	467.815	35.601
217.4①	226.91	340.365	72.45	486.133	32.761
219.4①	220.7	348.534	68.585	508.582	29.728

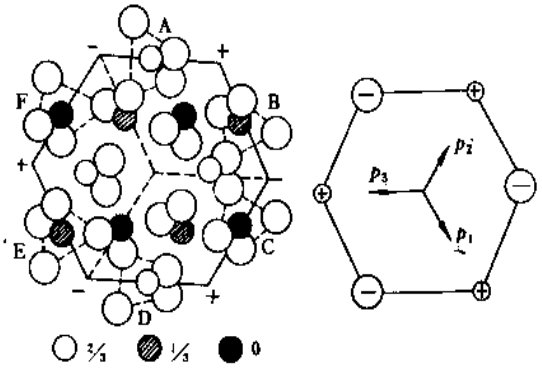
续表

λ, nm	旋光率 (a)	λ, nm	旋光率 (a)	λ, nm	旋光率 (a)
546.072	25.535	728.135	13.924	1529.61	2.930
589.29	21.724	794.763	11.589	2058.20	1.527
643.847	18.023	1014.06	6.976	2500.00	
670.786	16.535	1200.00	4.889		

① 表示20度以下旋光率

6.3.2. 电学性能

(1) 水晶的压电性　水晶结构属三方晶系，三方偏方面体结构型，不具对称中心，在单向压（非静水压）下沿晶轴 x 挤压，在 x 轴两端显正电荷和负电荷、显正电荷一端为 $+x$，另一端为 $-x$。反之，沿 x 轴拉伸时在 x 轴两端所显的电荷恰与之相反，通常 x 轴的正、负是以挤压时所显示的电荷来决定的，压电性是由晶体内部结构所决定的，Si—O 四面体的面对向 x 轴的正端，四面体的顶角指向 $-x$ 端，见图 6.8。



a Si—O四面体在(0001)面上的投影(三个晶胞，右形)。

b 晶体未受压时电偶极矩在X轴方向为P_1，P_2和P_3，(相交120度)。

图 6.8　水晶 Si—O 四面体结晶方位与压电性

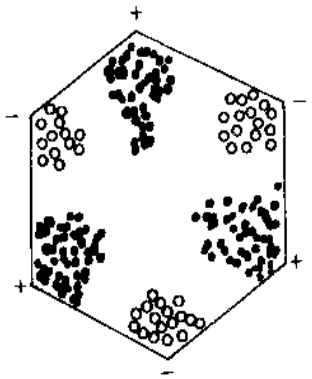


图 6.9　水晶焦电性

(2) 水晶的焦电性（似热电性）　取垂直于 z 轴的样片，当晶片受热后，在电轴 x 的正、负两端显电荷现象，这是由于晶片受热后膨胀的原故，这相当于沿电轴拉伸效应（Si 原子受热后沿 x 轴移动距离最大），检查焦电性的方法是用硫黄、铅丹粉通过筛孔洒在受热的晶片上，在正电荷的一端吸附硫黄粉，而负电荷端则吸附铅丹，见图 6.9。

(3) 水晶的导电性　水晶沿 z 轴导电性比垂直 z 轴的导电性大数百倍[6.2]，见表 6.5。这是因离子导电和电子导电两种形式共存，共轭螺旋孔道中的杂质也有影响。

表 6.5　水晶不同温度下的电阻率值，Ω·cm

温度	ρ平行 z 轴	ρ垂直 z 轴
20	0.1×10^{15}	20×10^{15}
100	0.8×10^{12}	
200	70×10^{8}	
300	60×10^{6}	

(4) 水晶的介电性[6.3]　水晶不等于零的介电常数分量共3个，其中有2个独立分量，即 $\varepsilon_{11}=\varepsilon_{22}$ 和 ε_{33}，而 $\varepsilon_{12}=\varepsilon_{13}=\varepsilon_{23}=0$ 水晶相对介电常数的数值为 $\varepsilon_{11}/\varepsilon_0=4.52$ $\varepsilon_{33}/\varepsilon_0=4.68$。

6.3.3. 水晶的弹性

水晶的独立弹性常数有六个分量 s_{11}、s_{12}、s_{14}、s_{24}、s_{33}、s_{44}。这些弹性柔顺常数的数值为：

$s_{11}=12.77\times10^{-12}m^2/N$

$s_{12}=-1.79\times10^{-12}m^2/N$

$s_{33}=9.60\times10^{-12}m^2/N$

$s_{13}=-1.22\times10^{-12}m^2/N$

$s_{55}=20.04\times10^{-12}m^2/N$

$s_{14}=4.50\times10^{-12}m^2/N$

$s_{66}=2(s_{11}-s_{12})=29.12\times10^{-12}m^2/N$

$s_{56}=2s_{14}=9.0\times10^{-12}m^2/N$

6.4. 合成方法

人工水晶是在立式高压釜中用水热温差法生长的，营养料置于高压釜底部，籽晶绑在高压釜上部的籽晶架上，籽晶架与营养料之间放一块金属的挡板，其上为生长区，下部为溶解区，见图 6.10。生长介质为碱性溶液（Na_2CO_3、NaOH、KOH），生长区温度为 330～340℃，溶解区为 380～390℃，借助于生长区和溶解区的温度梯度，使高压釜内的溶液产生上下对流，将底部溶解的 SiO_2 靠对流作用带至生长区在籽晶面上生长，再将生长区的冷溶液带至溶解区，晶体生长是靠高压釜内溶液对流作用而完成的，高压釜内的压力是靠溶液受热后膨胀所产生的，压力的大小取决于充填度的高低，常用的充填度

为83～85%，压力为142～162MPa（1400～1600atm）。

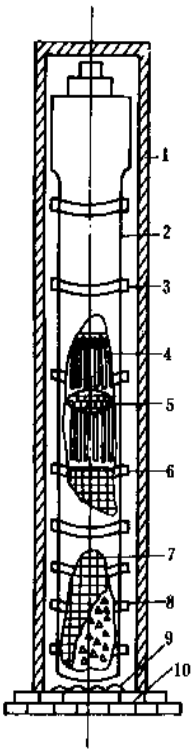


图6.10　高压釜生长区与溶解区加温形式
1—保温罩；2—釜体；3—加温带；4—籽晶；5—籽晶架；6—挡板；7—熔炼石英筐；8—熔炼石英；9—电炉丝；10—保温砖

6.4.1.　高压釜

生长水晶的容器为高压釜，它需要长期处于高温、高压条件下和碱性溶液中。因此，对高压釜的材料有严格的要求，制造高压釜的材料要有足够的强度和韧性，而且要有一定耐强碱腐蚀的能力，一般选用炮钢（33CrNiMo）。

6.4.2.　工艺条件

（1）溶液　一般用NaOH溶液，浓度为1.2～1.4M也有用NaOH和KOH或NaOH和Na_2CO_3混合溶液的，生长压电级水晶有时尚需掺0.1%左右的锂盐。

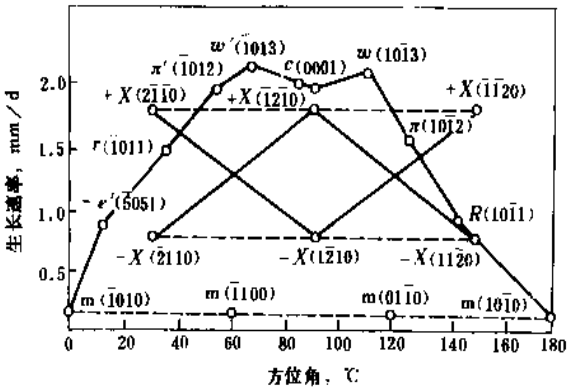


图6.11　籽晶取向与生长速率

（2）压力　生长水晶时的压力是由于温度升高，溶液自身体积膨胀所产生的，故高压釜内的压力与充填度有关，一般使用的充填度为82～84%，压力为132～162MPa（1300～1600atm）。

（3）加温、保温和控温精度　生长水晶的热源一般采用Ni-Cr或Ni-Fe丝为加热体，保温用Si-Al纤维棉或

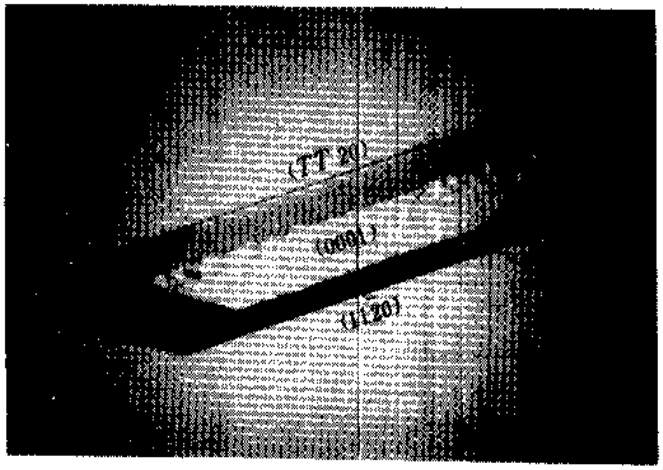


图6.12　Y棒水晶

玻璃棉、矿碴棉等，温度控制用 DWK-702 温度控制器，要求昼夜变化<5℃，对不同直径的高压釜要求也不同，ϕ<160mm 的高压釜温度控制精度要求高，大直径的高压釜允许温度波动范围可大些。

6.4.3. 籽 晶

籽晶从人工水晶或天然水晶上切取，是生长水晶的种籽，各种不同取向的籽晶生长速率是不同的，见图 6.11。生长光学级水晶一般采用 Z 切籽晶，而压电水晶多采用 Y 棒籽晶，有时也用 Y 片籽晶生长，晶体的形状如图 6.12。

6.4.4. 影响水晶生长的因素

(1) 溶液浓度 在一定溶液中晶体的生长速率与溶液浓度关系密切，溶液温度达 360℃左右，温差为 40℃，压力在 182MPa (1800atm) 的条件下，晶体的生长速率随溶液浓度升高而生长速率直线上升，见图 6.13。

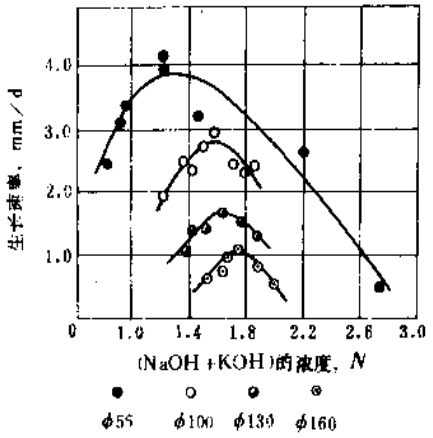


图 6.13 不同直径高压釜溶剂浓度与生长速率的关系

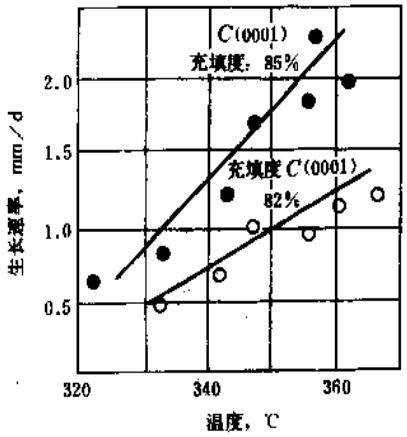


图 6.14 生长温度与生长速率的关系

(2) 温度 当生长溶液浓度一定时，随着温度的升高，生长速率加快，见图 6.14。从图中可以看出，晶体生长速率的对数与绝对温度倒数呈线性关系，而且与经验公式相符[6.4]。

$$\frac{\mathrm{d}\ln(R)}{\mathrm{d}T}=\frac{C}{\mathscr{R}T^2}$$

式中 R——生长速率；

$\mathscr{R}$——气体常数；

C——常数；

T——温度。

(3) 温度梯度 高压釜内温度梯度 (ΔT) 的大小，直接影响到生长区和溶解区的对流速度，溶解区中的 SiO_2 是靠溶液对流作用输运到生长区，故当溶液浓度、温度和压力一定时，温差大小直接影响到生长区溶液过饱和度的高低，A. A. 斯特恩伯格[6.5] (Shternberg) 认为高压釜内溶质的转移是由热饱和溶液和冷饱和溶液之间的密度差 ($\Delta\rho$) 所引起的，在一定的条件下，压力和平均温度保持恒定，其关系式：

$$\Delta\rho=\alpha\rho\cdot\Delta T-C\Delta T=(\alpha\rho-C)\Delta T$$

式中 ρ——溶液密度；

α——溶液膨胀系数；

ΔT——生长区与溶解区的温度差；

C——被输运溶质的溶解度变化所引起的溶液密度变化系数。

从式中可以看出，溶质的转移与温度梯度成正比，由此可见，温差与生长速率的关系是随着温度梯度加大，生长速率逐渐加快，两者呈线性，见图 6.15。

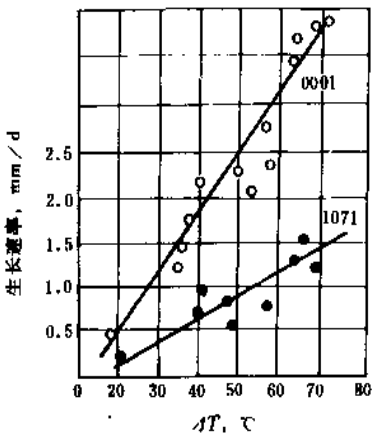


图 6.15 温差与生长速率

(4) 充填度 (压力) 在温度和溶液浓度一定的条件下，高压釜内压力取决于充填度的大小，充填度越大，压力越大，两者呈线性。当溶液浓度一定 (NaOH 0.6N，KOH 0.4N) 时，生长温度 360℃充填度对生长速率的影

响见图 6.16。当充填度为 78%时晶体生长速率较低，随着充填度的提高，晶体生长速率不断增快，充填度增加到 85%生长速率则迅速增加。

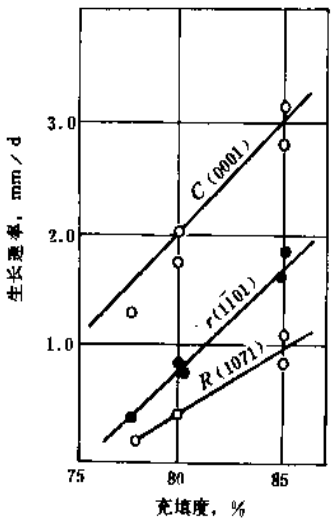


图 6.16　充填度与生长速率

6.5.　水晶中的缺陷

水晶中的缺陷对电学和光学性能有严重的影响，水晶中的缺陷主要有气液和固体包裹物以及晶体中的 OH^- 杂质，在人工水晶中有沿着生长锥面形成的面缺陷和沿着三方偏方面体单形锥面形成的面缺陷、生长层及双晶等。

6.5.1.　双　晶

水晶中的双晶有电学双晶（道芬双晶）、光学双晶（巴西双晶）和日本双晶等。

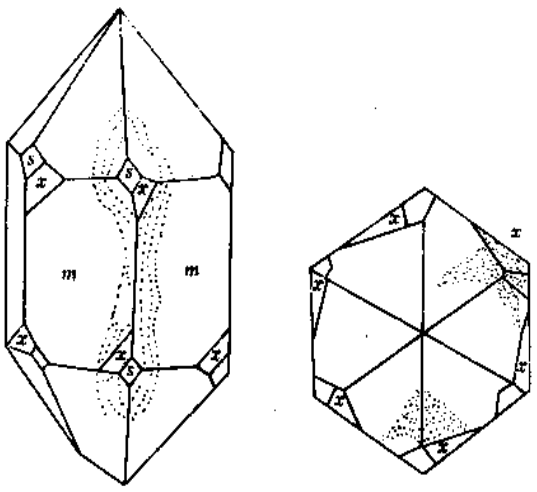


图 6.17　水晶电学双晶

（1）电学双晶　是由两个左形或两个右形水晶结合在一起形成的，两者相差 180°，电轴 z 正、负重合，见图 6.17。

（2）光学双晶　光学双晶是一个右形水晶和一块左形水晶两者结合形成的，见图 6.18，两者呈镜像对称，因为它是左、右形结合，故失去了旋光性。

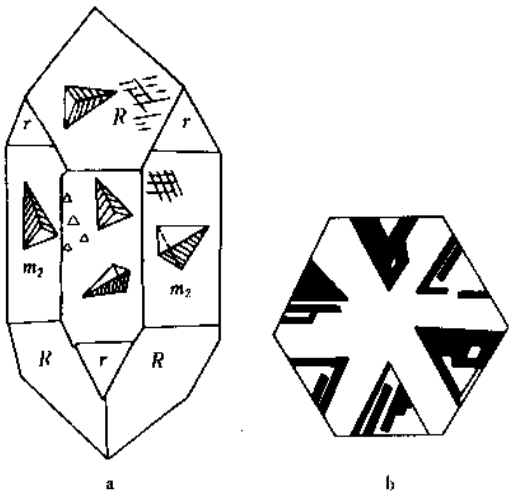


图 6.18　水晶光学双晶

（3）日本双晶　双晶面为 $(11\bar{2}2)$ 结合而成，双晶的两个晶轴夹角为 84°35′，见图 6.19。两块晶体可以同时是左形或右形。

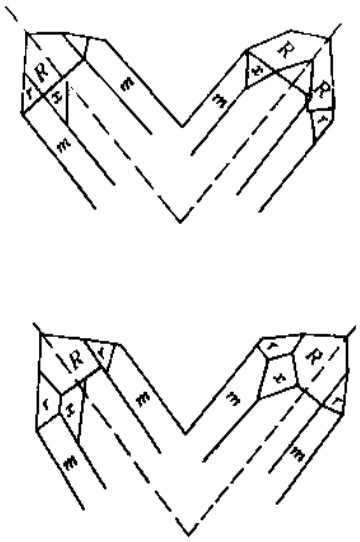


图 6.19　日本双晶

6.5.2.　包裹物

（1）固体包裹物　自然界水晶中常含金红石、角闪石、石棉、辉石等矿物，在人工水晶中主要是硅酸盐矿物、霓石、霞石等，包裹物主要来自原料中杂质和高压釜壁的保护层脱落而进入晶体中。

(2) 液体包裹物 自然界水晶中气液包裹体比较常见，气液包裹体的成分为 NaCl、CO_2、H_2S、SiO_2、Na、NH_3、H_2O、Ca 等，人工水晶气液包裹物主要是碱溶液，NaOH、K^+、Al^{3+}、Fe^{3+}等，人工水晶气液包裹物的比例与高压釜的充填度基本一致，见图 6.20。

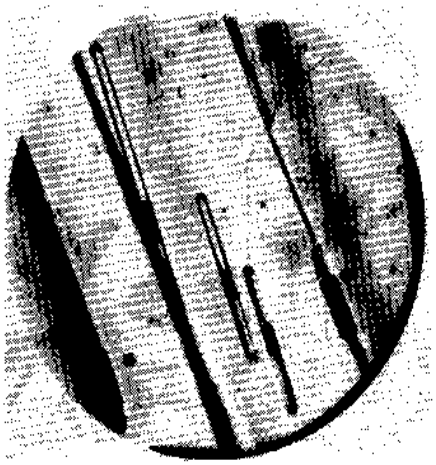


图 6.20 气液包裹体

6.5.3. 幻 影

水晶中的幻影在自然界的晶体中屡见不鲜，通常是沿晶体自然显露面分布，幻影的形式是杂质覆盖自然面形成的，这是由于水晶成矿时温度间歇波动、多次生长形成的，见图 6.21。

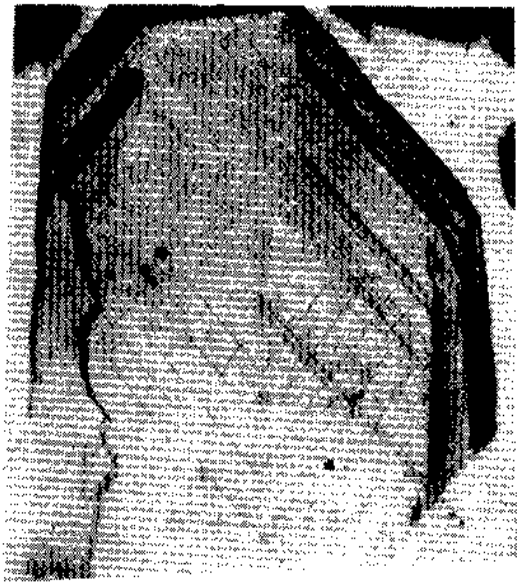


图 6.21 水晶的幻影

6.5.4. 蓝 针

蓝针是一种细小的针状缺陷，沿着电轴 z 方向分布，通常在阳光下对向 x 轴晃动才能见到。

6.5.5. 棉

棉是在晶体中呈棉花状的缺陷，晶体呈乳白色，这类缺陷是在水晶生长过饱和度过高时形成的，SiO_2 无序结晶，中间包有大量的气液包裹物。

6.5.6. 生长锥

这类缺陷在人工水晶中比较发育，特别是在 Y 棒水晶中屡见不鲜，缺陷沿着各生长区的分界处形成，见图 6.22。

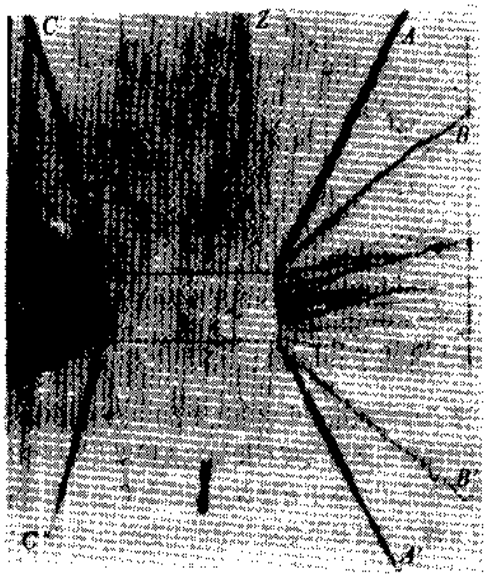


图 6.22 Y 棒水晶生长锥缺陷
生长锥 C、A、B

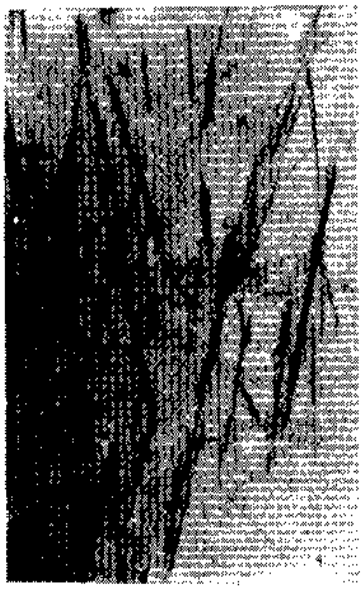


图 6.23 X 射线形貌
$(1\bar{1}00)$ 样片 $(11\bar{2}0)$ 衍射

6.5.7. 三方偏方面体缺陷和沿晶轴 z 的沟槽缺陷

人工水晶 z 生长区经常可以见到沿着三方偏方面体锥面形成的面缺陷[6.5]，见图 6.23，同时也常见到沿 z 轴沟槽与 z 轴平行的缺陷。

6.6. 水晶质量检测

6.6.1. 显微镜检查

切取样片抛光后，在显微镜下观察固体及气、液包裹物与 c 轴平行和斜交图，如图 6.24 所示。



图 6.24　显微镜下观察×240

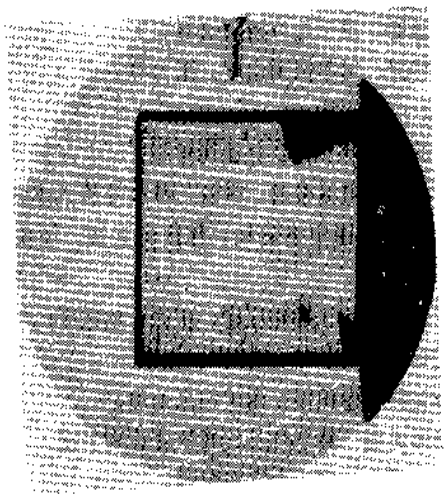


图 6.25　水晶生长层

6.6.2. 激光阴影图

在暗场下，用氦氖激光照射晶体可以见到晶体中的散射颗粒和生长层，见图 6.25，生长层是由于温度波动溶液过饱和度急剧增高时沿生长界面发育的，激光阴影法对检查晶体中较大的包裹物也是十分有效的。

6.6.3. 激光干涉图

使用棱镜、透镜干涉仪，用氦氖激光光源来检查晶体的均匀性，当晶体中出现包裹物和缺陷时即在缺陷周围出现应力，其干涉条纹发生弯曲，见图 6.26。



图 6.26　干涉图（Q 为包裹体）

6.6.4. X 射线形貌术

用于检查晶体中的微观缺陷和位错，样片厚 0.3～0.5mm，对生长缺陷和三方偏方面体缺陷十分有效。

6.6.5. 水晶质量测试

常采用两种方法，一种是电性能测试；另一种是通过红外辐照吸收法来测算水晶的品质因子 Q。

(1) 电学性能测试　切取样片，制成谐振器，频率 5MHz±5kHz (5 次泛音)，切型 AT35°22′±2′；晶体元件为平凸型；直径 14mm，曲率半径 50mm，电极直径 8.5mm；材料 Ag 或 Au；水晶的 α 值与晶体的内摩擦成反比，按如下公式计算 Q 值：

$$Q=\frac{2\pi f_1 L}{R}$$

式中　f_1——水晶频率；

R——等效电阻；

L——等效电感。

(2) 用红外吸收计算的 Q 值　红外吸收主要是测定水晶中带氢键的 OH 含量，OH 的含量与石英晶体的机械

能损耗有关，故红外吸收与 Q 值有一定的关系，见图 6.27。不同晶区红外吸收是不同的，同一晶区不同质量的晶体，其 Q 值亦不相同。

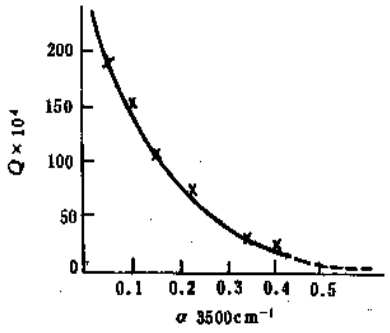


图 6.27 Q-α 工作曲线

红外吸收系数的计算常以 3900cm^{-1}的吸收作为基准，而以 3500 或 3590cm^{-1}相比较求出吸收系数 α，计算公式分别为：

$$\alpha=\frac{1}{d}\lg\frac{I_0}{I}$$

式中 α——吸收系数；

d——样品厚度，cm；

I_0——射入光强度；

I——透射光强度。

$$\alpha=\frac{1}{d}\lg\frac{T_1}{T_2}$$

式中 T_1——基准透过率（3900cm^{-1}）；

T_2——吸收带透过率（3500cm^{-1}）。

与 Q-α 工作曲线比较即可求得 Q 值。

6.7. 水晶的应用

6.7.1. 电学方面的应用

水晶是一种理想的电子材料，具较高的物理化学稳定性和高的 Q 值。水晶具有精密稳定的特性，用于选频、控频的元器件，由于频率稳定可作时基，在军事、民用通讯和导航等方面，用量与日俱增，应用范围不断扩大，在信息传递、频率和时间标准与控制方面的作用是其它元器件无法比拟的，近年来在家用电器方面起着主要支柱的作用，如彩电、录像机、摄像机、微处理机、各种计算机、无线电话、钟表、音响设备、自动化（包括图文传真机、印字机等）汽车电子设备、电子玩具、个人无线电通讯和电视遥控器等。

6.7.2. 光学方面的应用

水晶能在较宽的波段内（从近红外到紫外）应用，用于制造各种光学仪器的棱镜、透镜和其它各种镜头的窗口材料，特别是在紫外波段具有较高的透过率是制造紫外光谱仪的必要材料，在其它新技术领域中也得到了应用，如超息全息换能片和激光打靶时用的大面积检波片和水晶双折射滤光片以及连续激光器上的可调谐元件、相位差片和照相机镜头等。

彩色水晶的应用。烟水晶是一种良好的防护材料，茶色水晶做的眼镜对眼睛有独特的保养作用，其导热率大于玻璃的 10 倍以上，故带水晶眼镜有清凉感、为人们所珍爱，烟水晶又是很好的滤光材料，用它制造的光泽度标准板，其稳定度极高，年变化率小于 0.3 个光泽度单位远远超过国内外沿用的彩色玻璃，彩色水晶是一种珍贵的宝石材料，主要用于制造各种工艺品。

6.7.3. 用水晶制造各种敏感元件

所制敏感元件已日臻完善，如力敏、热敏、光敏、化学敏等已广泛应用，也可用来制造微量天秤、压力计、重力计、加速计、温度计、流体密度计、膜厚计（蒸发控制器）、液面计、露点计、角度计、气体分析计、日照计、微波电力计、真空计和红外传感器等。

6.7.4. 声学方面的应用

水晶在声学上主要应用于超声波方面，而且几乎都与压电效应有关，按其参与振动的部位来分，可分声体波（整个晶体振动）和声表面波（晶体表面振动）两种。

（1）声体波

谐振器 用于控制电振荡频率。

换能器 用于超声探测仪器探头。

传感器 用于探测温度、压力等。

（2）声表面波

谐振器 用于控制电振荡频率。

滤波器 包括带通、带阻、单边带通讯滤波器等。

延迟线 固定延迟线，色散延迟线，抽头延迟线等。

传感器 用于探测温度、压力、加速度、气体、生物电位等。

相关器和卷积器 用于信息处理。

编译码器 用于抗干扰通讯或识别系统。

换能器 拟用于水下实验等。

声表面波陀螺 用于导航等。

上述前 6 项器件均已定型生产，得到了广泛地应用，后 2 项正处于实验研究阶段。

（3）声传布介质 用于声体波延迟线的声传布介质已在雷达器件中得到了应用。

6.8. 人工彩色水晶

人工水晶中的颜色是由杂质介入水晶形成的，按其形成机理可分为离子型和色心型两种。离子型是杂质离子在水晶中显离子颜色，这类杂质主要是过渡族元素；另一类为色心型，掺入晶体中的杂质进入结晶格位，以不等量代替 Si^{4+} 由碱金属（Na^+、K^+、Li 等）元素来补偿电荷，经 γ 射线辐照晶体出现色心效应，使晶体呈现出颜色。

6.8.1. 色心型人工烟水晶

(1) 生长条件　在生长溶液中掺入一定量的 Al，溶液为 NaOH 和 KOH 混合液，上部 340～350℃，下部温度为 385～390℃，压力为 40.5～162.1MPa（400～1600atm）籽晶取向 z、r、R、yz 等。

(2)烟水晶的色心机理　掺 Al 的水晶经 γ 射线辐照形成三种色心[6.7]，分别为：$[AlO_4/H^+]^0$ 心，$[AlO_4/M^+]^0$ (M^+=Na、K、Li) 和 $[AlO_4]^0$ 心。与 H 原子有关的色心 E_2' 和 E_4' 心等，还有由氧空位形成的 E 心，烟水晶有六个红外吸收带：A_1 (620nm)、A_2+A_3 (450～477nm) c (207～218nm)、D (137nm) 和 E (1163nm)。

(3) 烟水晶的热稳定性[6.8]　烟水晶对温度的影响比较敏感，当受热后色心会消失，在烟水晶有两个热释光峰，一个是在 100～200℃，另一个是在 250～350℃，见图 6.28。

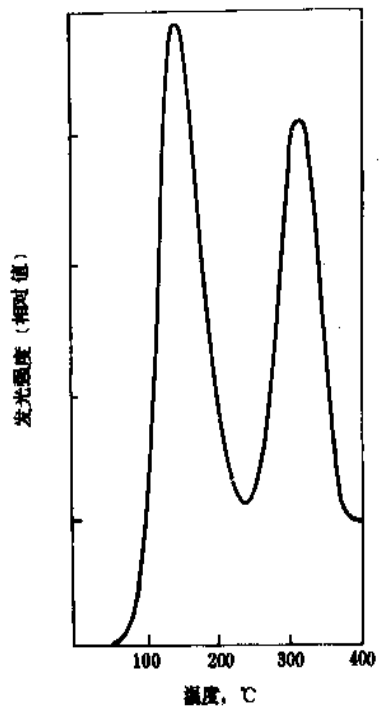


图 6.28　烟水晶热释光峰

6.8.2. 人工紫水晶

紫水晶是 Fe^{3+} 位于 Si-O 四面体 Si 的位置，由碱金属离子（Na、K、Li）补偿电荷，晶体经 γ 射线辐照后变紫色。

(1) 紫色水晶的生长条件　采用 NH_4F 溶剂[6.9]，用 NH_4F 溶解铁和亚铁盐，使其形成 Fe^{3+}，溶液浓度 5～15%，NH_4F 掺入 α-Fe_2O_3 或 $Fe(OH)_3$，掺入量 10～30g/L，加入 0.1～2.0g/L 的 Na 或 Li 的亚硝酸盐或硝酸盐，溶液充填度 80～85%上部温度 330～340℃，下部温度 380～390℃（高压釜内衬紫铜或用聚四氟乙烯套筒）。

(2) 用 NaCl 溶剂[6.10]　溶液浓度 10%（重量）或 KCl10%（重量），掺 α-Fe_2O_3 上部温度 350～360℃，下部温度 400～420℃，籽晶 r $\{\bar{1}011\}$ 或 R $\{10\bar{1}1\}$，晶体透明，经 γ 射线辐照呈美丽的紫色。

6.8.3. 离子型彩色水晶

离子型彩色水晶主要是要保持溶液中掺入离子价态的稳定，碱性溶液对金属离子有特殊的还原反应，因此生长离子型的彩色水晶通常采用 K_2CO_3 和 Na_2CO_3 做溶剂，掺入的金属离子大都是过渡元素，各种彩色水晶的生长溶剂条件见表 6.6。

表 6.6　水晶掺杂的颜色①

杂质		溶剂浓度，%(重量)	颜色
Cu	Cu_2O	0.05 0.1 0.2 1.0 3.0	淡黄色
	$Cu(OH)_2$	0.05　0.5 2.0	淡黄色
Ti	$Ti(OH)_4$	0.05 0.2 0.5 1.0	浓绿褐色
Ni	$Ni(OH)_2$	0.1 0.2 0.5 1.0	淡绿青色
	$Co(OH)_2$	0.2 0.5	砖茶色
Co	$2CoCO_3$ $\cdot 3Co(OH)_2$	0.1 0.2 0.5	砖茶色
V	V_2O_5	0.05 0.1 0.2 0.5 1.0	淡茶色
Fe	$Fe(OH)_3$	0.07 0.2 0.5 1.0	美丽绿色，黄褐色
Cr	K_2CrO_7	0.005 0.01 0.02 0.05	绿色
	$Cr(OH)_3$	0.01 0.1	
	CrO_3	0.01	
Mn	$MnCO_2$	0.05 0.1	
	MnO_2	0.1	
	$KMnO_4$	0.01 0.1	茶褐色

① 用 0.5N K_2CO_3 做溶剂[6.11]。

参考文献

[1.1] 中国大百科全书出版社《简明不列颠百科全书》编辑部,《简明不列颠百科全书》,第2卷,804页,中国大百科全书出版社,北京,1985年。

[1.2] 王箴,《化工辞典》,第2版,16页,化学工业出版社,北京,1979年。

[1.3] 中国大百科全书总编辑委员会《化学》编辑委员会,《中国大百科全书·化学Ⅰ》,195页,中国大百科全书出版社,北京,上海,1989年。

[1.4] 华南工学院等编,《硅酸盐岩相学》,1页,中国建筑工业出版社,北京,1979年。

[1.5] "Kirk-Othmer",3rd ed. ,vol. 20,p. 766,1982.

[1.6] "Kirk-Othmer",2nd ed. ,vol. 18,p. 62,1969.

[1.7] 同[1.5],p. 766.

[1.8] Cope. ,B. M.,*Industrial Minerals*,258(1989).

[1.9] 陈观元,无机盐工业,(1989)。

[1.10] 李崇树,无机硅化合物,(2),(1987)。

[1.11] 同[1.3],195页。

[1.12] 陆佩文,《硅酸盐物理化学》,53～54页,东南大学出版社,1991年。

[1.13] 天津化工研究院编,《无机盐工业手册》,下册,173页,化学工业出版社,北京,1981年。

[2.1] Ronov,A. B. "The Encyclopldia of Geochemistry and Environmental Scienel",pp. 234～254,Van Nostrand, New York,1972.

[2.2] F. Liebau 著,席耀忠译,《硅酸盐结构化学》,1～70页,中国建筑工业出版社,北京,1989年。

[2.3] Pauling,L. ,"The Nature of the Chemical Bond",3rd ed. ,Chapt. 13～16,Cornell University Press,1967.

[2.4] Iler,R. K. ,"The Chemistry of Silica",John Wiley & Sons,Inc. ,New York,1979.

[2.5] Mariotto,G. et al. ,*J. Phys. C.* ,21(22),797～801 (1988).

[2.6] Voget,W. ,"Chemistry of Glass",pp. 25～32,The Am. Ceram. Soc. ,Inc. ,1985.

[2.7] 特许公报 昭55—67519(1980).

[2.8] Sakaguchi, S. et al. , *J. Mat. Sci.* , **19**, 3416～3420 (1984).

[2.9] 宇田川重和等著,钱均等译,《新型无机硅化合物(基础与应用)》,268～367页,中国建筑工业出版社,北京,1989年。

[2.10] Cheng, M—C. et al. , *J. Am. Ceram. Soc.* , **62**,593 (1979).

[2.11] Sax,N. I. "Dangerous Propercies of Industrials",5th ed. , Van Noserand Reinhold Company,New York. 1979.

[3.1] R. C. 埃文思著,胡玉才译,《结晶化学导论》,第1版,154页,人民教育出版社,北京,1980年。

[3.2] 李中和等编,《结晶化学》,第1版,166页,浙江大学出版社,杭州,1989年。

[3.3] Г. Б. Бокий,Кристаллохимия сдано в Набор 12/1-59т, 308～310,Издательство Московского университета Москва,1960.

[3.4] 罗谷风编,《结晶学导论》,第1版,184～185页,地质出版社,北京,1985年。

[3.5] F. 利维著,席耀忠译,《硅酸盐结构化学》,第1版,6～7页,125～181页,中国建筑工业出版社,北京,1989年。

[3.6] 南京大学地质系编,《矿物学》,第1版,195～197页,南京大学出版社,南京,1961年。

[3.7] 白玉章编,《石英玻璃的生产》,第1版,4～5页,中国建筑工业出版社,北京,1985年。

[3.8] "Kirk-Othmer",vol. 20,p. 751,753,761.

[3.9] Н. П. 布德尼柯夫主编,王文杰译,《硅酸盐工艺学普通教程》第1卷,11～18页,高等教育出版社,北京,1959年。

[3.10] KURBUS,B. ,GABROVSEK,R. ,"Silicates Industriels", p. 55,pp. 99～102,1990.

[3.11] Laczka,M. ,"Silicates Industriels",p. 55[1-2], pp. 59～68,1990.

[3.12] Keere,J. B. "Sedimentology",vol. 30,pp. 81～85, 1983.

[3.13] 王成兴编著,《硅酸盐工业矿物原料基础知识》,第1版,129～200页,中国轻工出版社,北京,1984年。

[3.14] 中国建筑工业出版社,中国硅酸盐学会编,《硅酸盐辞典》,第1版,80～110页,中国建筑工业出版社,北京,1984年。

[3.15] 地质部地质辞典办公室编,《地质辞典(二)》,矿物岩石地球化学分册,第1版,53～230页,中国地质出版社,北京,1989年。

[3.16] 李中和等编,《陶瓷原料与瓷相分析》,第1版,90～94页,浙江大学出版社,杭州,1989年。

[3.17] П. П. 布德尼柯夫主编,《硅酸盐普通教程》,第2卷,149,177,337页,高等教育出版社,北京,1956年。

[3.18] 刘康时主编,《陶瓷工艺学》,第1版,23页,中国建筑工业出版社,北京,1981年。

[3.19] 中国地质大学化学分析室编著,《硅酸盐岩石和矿物分析》,第1版,181～184页,中国地质出版社,北京,1990年。

[3.20] 田雨霖主编《陶瓷材料研究方法》,第1版,278～279页,中国建筑工业出版社,北京,1985年。

[3.21] 常华编,《工业通风与除尘》,第1版,3～7页,航空工业出版社,北京,1989年。

[3.22] 张永照、牛长山合编,《环境保护与综合利用》,第1版,147～152页,机械工业出版社,北京,1981年。

[3.23] J. A. 奥里蒙、G. A. 久兹等编著,张良璧、刘敬严编译,《逸散性工业粉尘控制技术》,第1版,278～288页,中国环境科学出版社,北京,1989年。

[3.24] 地质矿产部资料局编,《世界四十六种非燃料矿产简况》,227～234页,1986年。

[4.1] Iler, R. K. , "The Chemistry of Silica", p. 365, John

Wiley & Sons, 1979.
[4.2] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 20, p. 767, 1978.
[4.3] Ferch, H., 无机盐工业, (3), (1979).
[4.4] 同[4.1], p. 174.
[4.5] US 2244325(1941), Bird, P. G. (National Aluminate Co.).
[4.6] US 2375738(1945), White, J. F. (Monsanto Chemical Co.).
[4.7] US 2577485(1951), Bechtold, M. E. (du Pont).
[4.8] US 2577484(1951), Rule, J. M. (du Pont).
[4.9] US 2750345(1956), Alexander, G. B. (du Pont).
[4.10] US 3440174(1959), Sippel, R. (du Pont Co.)
[4.11] GB 673196(1952), Allen, L. S. (Monsanto Chemical Co.).
[4.12] CN-GK 86100503(1986年), 张扬正。
[4.13] CN-GK 86104144(1986年), 张扬正。
[4.14] CN-GK 89101368.7(1989年), (日产化學株式会社)。
[4.15] 同[4.1], p. 241.
[4.16] 同[4.1], p. 241.
[4.17] Ogino, K. et al., *J. Colloid Interface Sci.*, **58**, (1976).
[4.18] 同[4.1], p. 367.
[4.19] 贺振和, 无机盐工业, (11), (1985)。
[4.20] 董耀雄, 无机盐工业, (6), (1988)。
[4.21] US 3668088(1972), Iler, R. K. (du Pont).
[4.22] 同[4.1], p. 416.
[4.23] 公開特許公報 昭53-72042(1978), 伊東均(関西ペイント株式会社).
[4.24] "Kirk-Othmer", 2nd ed., vol. 18, p. 62, 1969.
[4.25] 陈观元, 无机盐工业, (6), (1989)。
[4.26] 同[4.1], p. 517.
[4.27] 同[4.1], p. 519.
[4.28] 同[4.1], p. 530.
[4.29] 刘洪章, 无机盐工业, (4), (1984)。
[4.30] 化学工业部天津化工研究院等编, 《无机盐工业手册》, 下册, 195页, 化学工业出版社, 1981年。
[4.31] 同[4.30], 198页。
[4.32] US 2474911(1949), Pirce, J. A. (Stand. Oil Development Co.).
[4.33] US 3872217(1975), Frakenthal, G. M. (BASF).
[4.34] 同[4.30], 202页。
[4.35] 同[4.30], 200页。
[4.36] 刘洪章等, 无机盐工业, (4), (1989)。
[4.37] 同[4.30], 196, 199页。
[4.38] 同[4.30], 203页。
[4.39] 化学工业部天津化工研究院等编, 《化工产品手册(无机化工产品)》, 374～386页, 化学工业出版社, 1982年。
[4.40] CN-GK 86106739A(1986年), 岡村勝利(富士-戴维森化學株式会社).
[4.41] 朱洪法, 《催化剂载体》, 454～457页, 化学工业出版社, 1980年。
[4.42] US 4029631(1977), Bollen, P. S. (Allied Chemical Corp).
[4.43] 李崇树, 无机硅化合物, (2), (1987)。
[4.44] 後藤邦夫, "プラスチックおよびゴム用添加剤実用便覧", p. 554, 化學工業社, 1970.
[4.45] 同[4.1], p. 639.
[4.46] 同[4.1], p. 641.
[4.47] 同[4.44], p. 558.
[4.48] US 2731326(1956), Iler, R. K. (Dupont Co.).
[4.49] US 3208823(1965), Baker, C. L., et al. (philadelphia Quartz Co.).
[4.50] US 3652215(1972), Aboutboul, H. A. (National Distillers & Chem. Corp.).
[4.51] US 3787561(1973), Acker, E. G. et al. (W. R. Grace Co.).
[4.52] GB 1416139(1975), Aldcroft, D. (Unilever Ltd.).
[4.53] US 4590052(1986), Decines, Y. C. (Rhone-Poulenc Chimie de Base).
[4.54] 同[4.30], 176页。
[4.55] 李添松, 无机盐工业, (4), (1984)。
[4.56] 肖长城, 无机盐工业, (3), (1991)。
[4.57] Coope, B. M., *Industrial Minerals*, **250**, (1989).
[4.58] 洪杏生, 无机盐工业, (5), (1984)。
[4.59] 张淑云, 无机盐工业, (5), (1987)。
[4.60] 天津化工研究院编, 《无机盐工业手册》, 下册, 173页, 化学工业出版社, 北京, 1981年。
[4.61] 永新沈阳化工厂企业标准 QJ/SHG02-101-89, "气相法白炭黑", 2页。
[4.62] 徐宁, "气相白炭黑的生产、应用与其发展", 《1983年全国无机硅化合物会议论文(内部资料)》, 7～8页, 重庆, 1983年。
[4.63] Horst Ferch 著, 衷珊堂译, "粉状无定形合成硅酸产品的制备和鉴定", 无机盐工业, (3), 33～56(1979).
[4.64] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 20, p. 768, 1982.
[4.65] Degussa, "What are 'White Reinforcing Fillers'?" pp. 7～10, Degussa, 1984.
[4.66] Marilynne, S., et al., "Silicates and Silicas, No 766", in "the Chemical Economics Handbook", April 1990.
[4.67] *Chem Week*, **34**, (18 April, 1990).
[4.68] *S & C Spec.*, 62, (June, 1990).
[4.69] *European Chemical News*, **26**, (30July, 1990).
[4.70] GB10530—89.
[4.71] 同[4.1], p. 778.
[4.72] 拉扎列夫 H. B. 等, 金锋等译, 《工业生产中的有害物质手册》, 修订第七版, 第3卷(无机及元素有机化合物), 448～467页, 化学工业出版社, 1986年。
[5.1] Randell, J. T. et al., *J. Soc. Glass Tech.*, **14**, 219(1930).
[5.2] Zachariasen, W. H., *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 3841 (1932).

[5.3] Warren, B. E., *J. App. Phys.*, 8, 645(1837).
[5.4] 于福熹主编,《现代玻璃科学技术》,上册,第1章,上海科技出版社,1988年。
[5.5] 作花济夫著,蒋幼梅等译,《玻璃非晶态科学》,第1章,中国建筑工业出版社,1986年。
[5.6] *J. Non-Cryst Solids*, 95, 96, 647(1987).
[5.7] Bando, Y. et al., *J. Non-Cryst. Solids*, 33, 381(1979).
[5.8] 王西成等,"石英光纤的强度和力学可靠性",《第五届全国光纤通信学术会议论文集》,61页,中国电子学会,天津,1991年。
[5.9] 南京玻璃纤维研究设计院编,《玻璃测试技术》,21页,中国建筑工业出版社,1987年。
[5.10] Uhamann, D. R. 主编,王西成等译,《玻璃的弹性与强度》,第1章,轻工业出版社,北京,1988年。
[5.11] Babcock, C.-L., "Silicate Glass Technology Methods", pp. 56~62, Johnwiley & Sons, Inc., New York, 1977.
[5.12] Bowen, D. W. et al., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 57, (9), 818(1978).
[5.13] Mazurin, O. V. et al., "Hand book of Glass Data", Part A, pp. 1~185, Elsever Inc., 1983.
[5.14] 罗铁庄,中国建材研究院院刊,(1),(1987).
[5.15] Brown, S. D. et al., *J. Am. Ceram. Soc.* 42, (6), 263(1959).
[5.16] Wagstaff, F. E. et al., *Phys. Chem. Glasses*, 5(3), 76(1964).
[5.17] US 3370921.
[5.18] Uhlmann, D. R. et al., *Phys. Chem. Glasses*, 7(5), 4718(1980).
[5.19] Mahn, T. A. et al., "Thermal Expansion—1971", pp. 13~24, Am. Institute of Physics, New York, 1972.
[5.20] Brückner, R., *Glasteck Ber.*, 37(10), 459(1964).
[5.21] Harold, R., "Properties and Applications of Glass", pp. 98~134, Elsever Science Publishing Co. Inc., New York, 1980.
[5.22] R. C. Bradt 等主编,张福初、王西成等译,《无机非金属材料断裂力学》,中国建筑工业出版社,1983年。
[5.23] 同[5.10],167~180页。
[5.24] Griffith, A. A., *Phil. Trans. Roy. Soc. (London) A*, 221, 163(1920).
[5.25] Nadeau, J. S., *J. Canadian Ceram. Soc.*, 51, 47(1982).
[5.26] 同[5.21],p. 100。
[5.27] Wiederhoin, S. M. et al., *J. Am Ceram Soc.*, 53, 543 (1970).
[5.28] Kurk Jian, C. R. et al., *J. Lightwave Tech.*, 7(9), 1360(1989).
[5.29] Kao, C. K., "Optical Fiber Systems: Tech., Des., Appl.", pp. 21~69, McGraw-Hill Book Co., New York, 1982.
[5.30] Schultz, P. C., *J. Am. Ceram. Soc.*, 57, 309(1974).
[5.31] Poole, S. B. et al., *Elect. Lett.*, 17, 77(1985).
[5.32] Gaskell, P. H., *J. Non-Cryst. Solids*, 20(153), 171 (1976).
[5.33] Griscom, D. L. et al., Presented at Annual Meeting of Am. Ceram. Soc., "Radiation Induced Color Center in Bulk Silicas and Fibers" (Invited Paper), No. 66-SI-91, 1991.
[5.34] 白玉章编,《石英玻璃的生产》,171页,中国建筑工业出版社,1985年。
[5.35] 林琰,玻璃工业,(4),63(1986)。
[5.36] Uhlmann, D. R. et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 4, 978(1990).
[5.37] Krause, J. K. *J. Appl. Phys.*, 42(8), 3035(1971).
[5.38] *J. Am. Ceram. Soc.*, 10, 1850(1989).
[5.39] 公開特許公報 昭48-96614(1973);昭57-156342 (1982).
[5.40] Kurkjian, C. R. et al., "Proc. Cairo. Solid State. Conf., 2nd 1973". vol. 2, p61. 1974.
[5.41] GB 10670(1904).
[5.42] US 4910431(1990), Kremmling, M. et al.
[5.43] 于福熹主编,《现代玻璃科学技术》,下册,246~275页,上海科学技术出版社,1990年。
[5.44] US 4883521(1989).
[5.45] US 4344670.
[5.46] US 2272342.
[5.47] US 3373292.
[5.48] Machesney, J. B. et al., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 52, 704 (1973).
[5.49] Matsuzaki, K. et al., *J. Non-Cryst Solids*, 112, 437~441(1989).
[5.50] 同[5.27],162页。
[5.51] US 4853351(1989).
[5.52] Klein, R., "OPtical Fiber Waveguicles", Glass Science and Technology, vol. 2, Acad. Press, New York, 1984.
[5.53] 张煦,光通信技术,(1~2),1(1991)。
[5.54] US 4893896(1990).
[5.55] Prozorovskaya, I. V. et al., *Steklo Keram*, 6, 14~16 (1988).
[5.56] 潘国璋,石英玻璃,(1),1(1991)。
[5.57] Zarzycki, J., "Proc. Xth Intern. on Glass", p. 12, 35, 1974.
[6.1] Dana, J. I., Dana, E. S., "The System of Mineralogy", 7th ed., vol. 111, p. 8, 1962.
[6.2] 仲维卓、华素坤等,《人工水晶》,125,261,304,315页,科学出版社,1983年。
[6.3] 秦自楷,《压电石英晶体》,84~87页,1983年。
[6.4] Laudise. R. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 81(3~4), 562~566(1959).
[6.5] Lobacherv., A. N., *Hydrothermal Synthesis of Crystals*, 210

(1968).
[6.6] 仲维卓、华素坤等,人工晶体学报,19(4),47～53(1990)。
[6.7] Halliburton, L. E., *Crysta Lattice Defects and Amorphous Materials*, 12, 163(1985).
[6.8] 施尔畏、仲维卓等,新型无机材料学报,18(4),289～296(1990)。
[6.9] Balisky, V. S., *J. Crystal.*, 12, 163(1985).
[6.10] Masahiro Hosaka, Sadao taki, *Crysta Growth*, 64, (1983).
[6.11] 结晶工学,934(1971)。

eryanghualiu

二氧化硫 Sulfur dioxide

见硫化合物。

eryanghuatan

二氧化碳　Carbon Dioxide

黄建彬　化学工业部西南化工研究院

1. **概　述** …… 1009
2. **物理性质** …… 1009
3. **化学性质** …… 1011
3.1. 还原反应 …… 1012
3.2. 有机合成反应 …… 1012
3.3. 生化反应 …… 1012
4. **生产方法** …… 1012
4.1. 二氧化碳来源 …… 1012
4.1.1. 天然 CO_2 气 …… 1012
4.1.2. 副产气 …… 1012
4.2. 提取方法 …… 1013
4.2.1. 化学方法 …… 1013
4.2.2. 物理方法 …… 1014
4.3. 高纯二氧化碳 …… 1015
4.4. 液体二氧化碳和干冰 …… 1015
5. **贮存和运输** …… 1015
6. **经济概况** …… 1016
7. **产品标准和分析方法** …… 1016
8. **环境影响与工业卫生** …… 1016
8.1. 环境影响 …… 1016
8.2. 工业卫生 …… 1017
9. **用　途** …… 1017
参考文献 …… 1018

1. 概　述

二氧化碳 [124-38-9]，CO_2，分子量 44.010，俗名碳酸气 (carbonic acid gas)，又名碳(酸)酐 (carbonic anhydride)，是碳的高价氧化物。

17 世纪初，比利时化学家 J. B. Van Helmont(1577～1644)在检测木炭燃烧和发酵过程的副产气时，发现 CO_2 是一种与其它气体不同的气体。1757 年，J. Black 第一个应用定量的方法研究这种气体，由于它是固定在石灰石中的，所以定名它为"固定空气"。此后，H. Cavendish 和 J. Priestley 分别研究了"固定空气"的性质。1773 年，A. L. Lavoisier 把碳放在氧中加热，得到被他称为"碳酸"的 CO_2 气体，测出质量组成为含碳 23.5～28.9%，氧 71.1～76.5%。1823 年，M. Faraday 发现，加压可以使 CO_2 气体液化。1835 年，M. Thilorier 制得固态 CO_2(干冰)。1884 年，在德国建成第一家生产液态 CO_2 的工厂。

在自然界中，CO_2 是最丰富的化学物质之一，为大气的一部分，也包含在某些天然气或油田伴生气中和以碳酸盐形式的矿石中。大气里含 CO_2 为 0.03～0.04%（体积)，总量约 2.75×10^{12}t，主要由含碳物质燃烧和动物的新陈代谢过程产生。在国民经济各部门，CO_2 有着十分广泛的用途。工业 CO_2 主要是从合成氨、氢气生产过程中的原料气、发酵气、石灰窑气和烟道气中提取和回收。

2. 物理性质

CO_2 比空气重，约为空气重量的 1.53 倍，是无色而略带刺鼻气味和微酸味的气体。主要物理性质见表 1。图 1为在0.001～1200MPa和－100～200℃范围内的CO_2

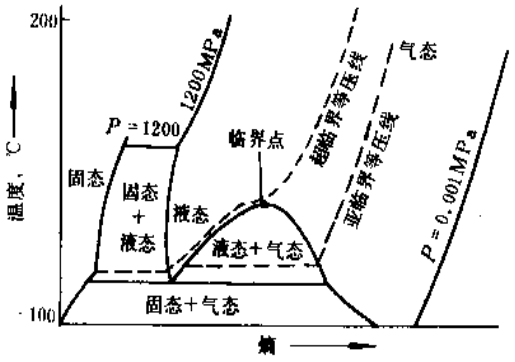


图 1　二氧化碳温-熵图

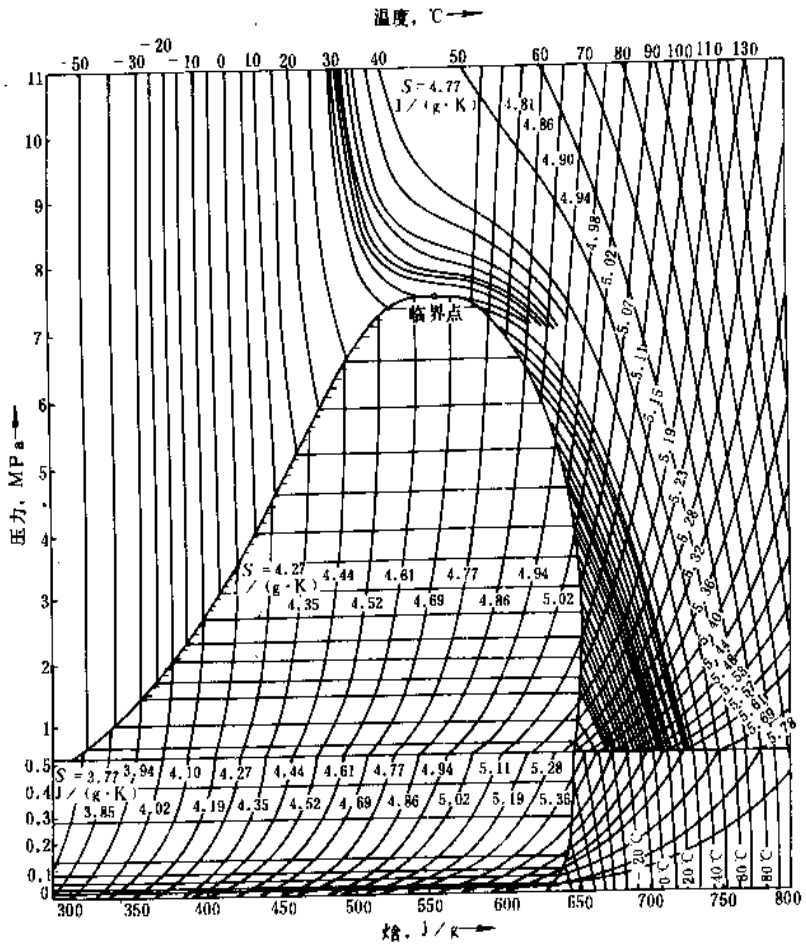


图2 二氧化碳压-焓图

的温-熵图[4]，图2为在0～11MPa和－50～130℃范围内的CO_2的压-焓图[4]。除表1和图2所示物理性质外，在不同温度和压力范围内，CO_2的密度、焓，熵、比热容、粘度、热导率。压缩因数、体积膨胀系数以及声波在CO_2中的传播速度等之值，可参阅有关文献[1～10]。

CO_2是非极性分子，但可以溶于极性较强的溶剂中，其溶解度的大小与温度、压力和溶剂的性质有关。CO_2在水中的溶解度见图3[11]。在18℃时，CO_2在水中的溶解热为19.92kJ/mol，在25℃时为20.30kJ/mol。CO_2溶于水可以生成碳酸，H_2CO_3。碳酸是二元弱酸，其第一电离常数为3.5×10^{-7}（18℃时），第二电离常数为4.4×10^{-11}（25℃时）。在0.101MPa和25℃时，CO_2饱和水溶液的pH值为3.7，在2.37MPa和0℃时为3.2[12]。在高压（约4.6MPa）下冷却CO_2水溶液至0℃，可以从水

表1 CO_2的主要物理性质[1～3]

性质	数值	性质	数值
分子直径，nm	0.35～0.51	表面张力（－25℃时），mN/m	9.13
摩尔体积(0℃，0.101MPa)，L	22.26	升华状态(0.101MPa)	

续表

性质	数值	性质	数值
临界状态		温度，℃	－78.5
温度，℃	31.06	升华热，kJ/kg	573.6
压力，MPa	7.382	固态密度，kg/m³	1562
密度，kg/m³	467	气态密度，kg/m³	2.814
三相点		比热容(20℃，0.101MPa)，kJ/(kg·K)	
温度，℃	－56.57	C_p	0.845
压力，MPa	0.518	C_v	0.651
汽化热，kJ/kg	347.86	热导率(0℃，0.101MPa)，W/(m·K)	52.75
熔化热，kJ/kg	195.82	气体粘度(0℃，0.101MPa)，mPa·s	0.0138
气体密度(0℃，0.101MPa)，kg/m³	1.977	折射率(0℃，0.101MPa，λ=546.1nm)	1.0004506
汽化热(0℃时)，kJ/kg	235	生成热(25℃)，kJ/mol	393.7

表 2　CO_2 在某些溶剂中的溶解度，ml/g (STP)

溶剂	温度，℃								
	−80	−60	−40	−20	0	10	20	30	40
甲醇	220	66	24.5	11.4	6.3	5.0	4.1	3.6	3.2
乙醇	100	40.4	28		5.3	4.3	3.6	3.2	
苯						2.9	2.71	2.59	
甲苯	21	8.7	4.4	3.0	3.5	3.4	3.0	2.8	
二甲苯		7.8	4.9	2.6	1.9		2.31		
乙醚	300	90	36	17.5	9.6	7.8	6.3		
醋酸甲酯	350	101	41	20.5	11.5	9.2	7.4	6.0	
丙酮	460	127	50	24	13	10.5	8.2	6.6	5.4

表 3　固态二氧化碳蒸气压

温度，℃	压力，Pa (mmHg)	温度，℃	压力，Pa (mmHg)
−189	4.00×10^{-5} (3.00×10^{-7})	−142	3.97×10 (2.98×10^{-1})
−184	4.00×10^{-4} (3.00×10^{-6})	−128	4.17×10^{2} (3.13)
−177	4.93×10^{-3} (3.70×10^{-5})	−111	4.10×10^{3} (3.08×10)
−170	4.93×10^{-2} (3.70×10^{-4})	−89	4.09×10^{4} (3.07×10^{2})
−162	4.78×10^{-1} (3.60×10^{-3})	−60	4.10×10^{5} (3.07×10^{3})
−153	4.19 (3.14×10^{-2})	−56.6	5.185×10^{5} (3.89×10^{3})

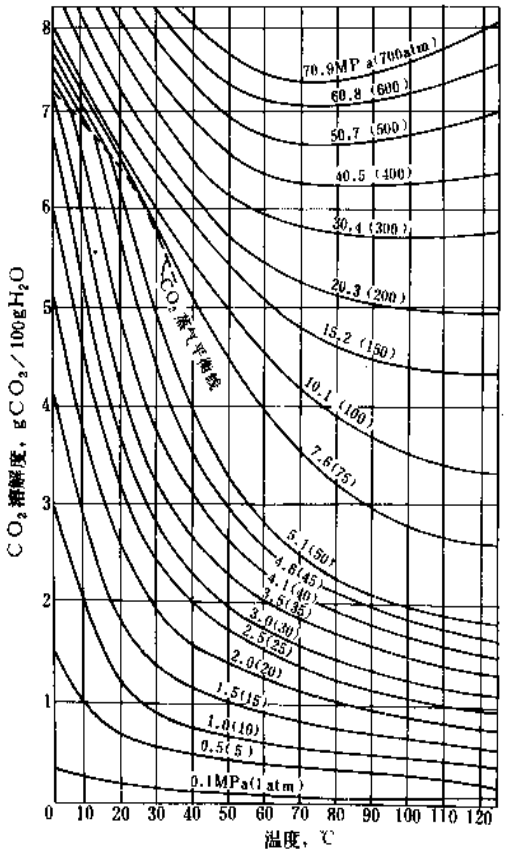


图 3　二氧化碳在水中的溶解度

溶液中析出固态水合物 [27592-78-5]，$CO_2\cdot8H_2O$。

CO_2 在海水中的溶解度，既受温度等外界条件的影响，又与海水中的盐分浓度有关[1]。

CO_2 在其它溶剂中的溶解度数据，可参阅有关文献 [5，6，13～17]。在不同温度和常压时，CO_2 在甲醇等溶剂中的溶解度数据见表 2。

在三相点和临界点之间，可以用下式准确地计算出 CO_2 的蒸气压[18]：

$$\lg P_R=4.2397-\frac{4.4229}{T_R}-5.3795\lg T_R+0.1832\frac{P_R}{T_R^2} \quad (1)$$

式中　P_R——对比压力，$P_R=P/P_C$；

P_C——临界压力，7.382MPa；

T_R——对比温度，$T_R=T/T_C$；

T_C——临界温度，304.2K。

固态 CO_2 的饱和蒸气压数据 (−189～−56.6℃) 见表 3[2]。

固态 CO_2 在 1.01×10^5Pa 时的升华温度为 −78.476℃ (194.674K)，为 1968 年国际实用温标 (IPTS−68) 定义的二级定点温度之一。

3.　化学性质

通常情况下，CO_2 性质稳定，不活泼，无毒性，不燃烧，不助燃。但在高温或有催化剂存在的情况下，CO_2 也可以参加一些化学反应。

3.1. 还原反应

高温下，CO_2 可分解为一氧化碳和氧。

$$CO_2 \rightleftharpoons CO + \frac{1}{2}O_2 - 283kJ \quad (2)$$

反应为吸热的可逆反应。1200℃时，CO_2 的平衡分解率仅为 3.2%。加热到 1700℃以上，平衡分解率明显增大，到 2227℃时，约有 15.8%的 CO_2 分解。紫外光和高压放电均有助于 CO_2 的分解反应，但分解率都不会很高。

在 CO_2 中，燃烧着的镁、铝和钾等活泼金属可以继续保持燃烧，反应生成金属氧化物，析出游离态碳。

$$CO_2 + 2Mg \longrightarrow 2MgO + C \quad (3)$$

CO_2 还可以用其它方法还原。常用的还原剂为氢气：

$$CO_2 + H_2 \longrightarrow CO + H_2O \quad (4)$$

反应（4）是一氧化碳变换反应的逆反应，是吸热反应，需在高温和有催化剂存在的条件下进行（见合成氨）。

在含碳物质燃烧过程中，常伴有二氧化碳被碳还原的反应。

$$CO_2 + C \longrightarrow 2CO \quad (5)$$

在加热和催化剂作用下，CO_2 还可以被烃类还原[19,20]，例如：

$$CO_2 + CH_4 \longrightarrow 2CO + 2H_2 \quad (6)$$

反应（4）～（6）可用于一氧化碳的生产（见合成气化学）。

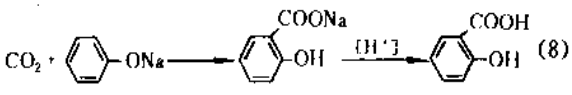
3.2. 有机合成反应

在高温（170～200℃）和高压（13.8～24.6MPa）下，CO_2 和氨反应，首先生成氨基甲酸铵：

$$CO_2 + 2NH_3 \rightleftharpoons NH_2COONH_4 \quad (7)$$

接着 NH_2COONH_4 失去一分子水生成尿素 $CO(NH_2)_2$（见尿素）。这个反应是 CO_2 化工应用中最重要的反应之一。它被广泛用于尿素及其衍生物的生产过程中。

CO_2 在有机合成中的另一个重要反应是 Kolbe-Schmitt 反应，即苯酚钠的羧化反应：



(8)

反应温度约 150℃，压力约 0.5MPa，反应生成水杨酸。反应（8）被广泛用于医药、染料和农药的生产过程中（见羟基羧酸及其衍生物）。

在升温加压和有铜-锌催化剂存在时，用 CO_2、CO 和 H_2 的气态混合物可以合成甲醇（见甲醇），CO_2 和氢发生如下反应：

$$CO_2 + 3H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O \quad (9)$$

在特定条件下，CO_2 与氢反应可以合成低级烃类（如 $CO_2 + 4H_2 \longrightarrow CH_4 + 2H_2O$），使环氧乙烷羧化可以制碳酸亚乙酯；通过另外一些特定反应还可以制羧酸、酯、内酯和吡喃酮等有机物[21～26]。上述反应所需催化剂一般为钯、铑、镍等过渡金属的络合物。

3.3. 生化反应

CO_2 在地球环境中起重要作用。在植物新陈代谢过程中，在光和叶绿素的作用下，利用空气中的 CO_2 与水反应合成糖等有机物，同时释放出氧气：

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow{\text{酶}} C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \quad (10)$$

在动物的呼吸循环中，发生上反应的逆反应，即从大气中吸入氧气，与体内的糖反应，产生动物活动所需的热能，同时排出 CO_2 气。

4. 生产方法

4.1. 二氧化碳来源

可供工业回收的富 CO_2 气源有两大类，即天然 CO_2 气源和工业副产气源。

4.1.1. 天然 CO_2 气

天然 CO_2 气产于某些天然气田。在世界石油和天然气开采过程中，发现过不少的 CO_2 或者富 CO_2 气田，其 CO_2 含量为 15～99%。近年来，在中国广东、山东和江苏等地，先后发现高浓度 CO_2 气田[27]（见天然气），并在广东建有一套天然 CO_2 气回收装置。由于该天然 CO_2 气本身纯度高（含 CO_2 99.2%），且井口压力在 6MPa 以上，故只需除尘干燥，脱除重烃和硫化物后就可以分装使用。

4.1.2. 副产气

从各种工业过程的副产气源中回收 CO_2，既可综合利用碳资源，又可治理因工业废气排放带来的环境污染。副产气源主要来自下列工业生产装置或生产过程。

（1）氨厂和制氢装置　在所有工业副产气源中，量最大也是最重要的一种气源是合成氨或氢气生产过程的副产气。

在用煤、石脑油、天然气或重油生产合成氨原料气或氢气的过程中，将产生富含 CO_2 的混合气，因所用原

料和制气方法的不同，混合气体中的 CO_2 含量也不同，一般为 15～30%。为了制取合成氨工业所需的氢氮气或制氢装置所需的纯氢产品气，必须将气体中的 CO_2 脱除并加以回收。

在中国，除石油化工的大型制氢装置外，共有不同规模的氮肥厂一千多个，1988 年，合成氨年产量为 1.979×10^7t，每生产 1t 氨，可以副产 1.2～1.3t CO_2。从合成氨原料气中提取 CO_2 一般采用溶液吸收法。中国小型氨厂用氨水吸收法将 CO_2 直接用于生产碳酸氢铵，大型氨厂和部分中小型氨厂将回收的 CO_2 用来生产尿素。

(2) 发酵过程　在啤酒、白酒和发酵法酒精的生产过程中，经常采用甘蔗、甜菜等糖类作物和谷物、小麦等粮食作物来发酵酿造。在发酵过程中，将伴生大量 CO_2 气 ($C_6H_{12}O_6\longrightarrow2C_2H_5OH+2CO_2$)。在中国，发酵酿造业发达，发酵气是商品 CO_2 气的最重要气源。发酵气 CO_2 浓度高，一般含 $CO_2$95～99%，只需除去少量醛类、醇类、有机酸和微量硫化氢等杂质就可以达到工业 CO_2 或食品添加剂 CO_2 的纯度标准（见啤酒；乙醇）。

(3) 石灰生产　在纯碱、炼钢和建筑材料等工业部门，均要用到质量要求各不相同的石灰。在石灰窑内煅烧石灰石，即可得到石灰和 CO_2 气体 ($CaCO_3\xrightarrow{\triangle}CaO+CO_2$)。石灰窑气含 $CO_2$30～40%，其余为氮气，约 60～70%，氧和一氧化碳含量约为 0.5～2%，此外，还含有微量 H_2S 和 COS。

从石灰窑气中回收 CO_2，必须对窑气进行预处理。先将窑气用鼓风机送入旋风分离器，在此除去气流挟带的大量粉尘。然后经过两个串连使用的水洗塔，通过水洗除去残留在气流中的细小尘埃，并使气流冷却至常温。经除尘冷却后的石灰窑气常用碳酸钠溶液吸收法回收 CO_2。也可以选用变压吸附法回收 CO_2[28]。

(4) 烟道气　是各种含碳矿物燃料燃烧时排放的废气。由于烟气中 CO_2 含量低（一般只有 10～20%），气质差（含烟尘），不论采用什么方法回收 CO_2，其回收费用都比从其它气源回收的费用高。但是，在以天然气为原料的合成氨厂配套生产尿素时，由于副产的 CO_2 比制造尿素所需要的要少，为补偿 CO_2 的不足，常常需要回收一段转化炉烟气中的 CO_2。和石灰窑气一样，烟气也必须进行除尘预处理。目前，已建有多套烟道气 CO_2 回收的工业装置[27,29,30]。

(5) 其它气源　用纯氧氧化法从乙烯和氧气生产环氧乙烷的副产气中，CO_2 含量高达 90%以上[31]（见环氧乙烷）。合成醋酸乙烯反应的副产气，也含有较高浓度的 CO_2[32]（见醋酸乙烯）。用碳酸钠和磷酸反应制取磷酸钠，能获得纯度很高的 CO_2。从高浓度 CO_2 气源回收 CO_2，具有较高经济效益。

4.2. 提取方法

提取和回收 CO_2 的方法，大致可以分为化学法和物理法两类。

4.2.1. 化学方法

利用 CO_2 为酸性气体，可以与碱性物质反应的原理进行吸收分离。常用的碱性吸收剂有：碱金属碳酸盐水溶液，乙醇胺的水溶液、氨水等。

(1) 碳酸钾溶液　CO_2 在碳酸钾水溶液中吸收和再生的过程，可用如下反应式表示：

$$K_2CO_3+H_2O+CO_2\rightleftharpoons2KHCO_3 \qquad (11)$$

CO_2 在溶液中的吸收容量与下列因素有关：溶液中 K_2CO_3 与 $KHCO_3$ 的比例总盐含量、吸收温度以及 CO_2 在气相中的分压等。

碳酸钾法又称热钾碱法，溶液一般含 $K_2CO_3$25～30%，工艺流程有三种类型：一段吸收一段再生，两段吸收一段再生，两段吸收两段再生[33]。大型合成氨厂大多采用两段吸收，两段再生流程[34]。

热钾碱法为加速碳酸钾溶液吸收 CO_2 的速度而加入不同活化剂出现了不同名称的热钾碱法。主要有：以二乙醇胺为活化剂的 Benfield 法；以 As_2O_3 为活化剂的 G-V 法；以氨基乙酸为活化剂的无毒 G-V 法；以二乙醇胺和硼酸盐为活化剂的 Catacarb 法；以空间位阻胺为活化剂的 Flexsorb HP 等。

美国 Union Carbide 公司推出的低热 Benfield 技术的热耗（2730kJ/m^3CO_2）仅为常规 Benfield 技术（5750kJ/m^3CO_2）的 47.5%[35]。南京化学工业集团公司研究院开发的低能耗复合活化剂热钾碱工艺也已在许多工业生产中使用[44]。华东化工学院研究成功的 BV 热钾碱法已在钢厂转炉气回收 CO_2 工业装置中应用[30,36]，回收的 CO_2 再用于转炉顶底复合吹炼新工艺。

(2) 碳酸钠溶液　吸收和再生原理与碳酸钾溶液相同。吸收反应在两个串连使用的填料塔内进行，操作温度 50～60℃。碳酸钠溶液的浓度约 10～20%。

碳酸钠溶液吸收法具有工艺技术成熟，操作方便，设备简单和投资少的优点，适用于小规模区域性生产。大多数以石灰窑气为气源的工厂均采用此法生产商品 CO_2，生产规模约 10t/d。本法的主要缺点是，由于 Na_2CO_3-$NaHCO_3$ 复盐在水中溶解度小，以致生产效率低，能耗高，不宜于在大装置中使用。

(3) 醇胺溶液　采用一乙醇胺的水溶液为吸收剂时，吸收和再生过程的总反应式如下：

$$2HOC_2H_4NH_2+H_2O+CO_2 \underset{\text{再生}}{\overset{\text{吸收}}{\rightleftharpoons}} (HOC_2H_4NH_3)_2CO_3 \quad (12)$$

除一乙醇胺外，二乙醇胺、三乙醇胺、甲基二乙醇胺、二甘醇胺、二异丙醇胺等均可用作 CO_2 吸收剂。二氧化碳在各种乙醇胺中的溶解度数据见文献[5]。

用醇胺法回收 CO_2 工艺的流程与碱金属碳酸盐法相似。本法的优点是吸收能力强，适宜于从常压和低 CO_2 含量的烟道气中回收 CO_2。其缺点是吸收（25～65℃）和再生（100～150℃）过程温差大，能耗较高，且具有氧化降解副反应。当高温高浓度时，对碳钢的腐蚀也严重。为减小腐蚀，设计时一般控制 CO_2 饱和吸收量在 0.35molCO_2/mol 胺以内为宜。

美国 Union Carbide 公司开发的胺保护系统（Amine Guard System）和道化学公司 GAS/SPECFT-1 工艺都有效地解决了醇胺法的腐蚀问题[37～41]。因而有可能提高胺液浓度，增加 CO_2 吸收容量，减少装置投资，使醇胺法的应用范围得以扩大到几乎所有气源的 CO_2 回收工艺。

（4）氨水 中国小型氨厂碳化工艺中常用此法直接生产碳酸氢铵（见铵化合物）。

4.2.2. 物理方法

包括物理溶剂吸收法，吸附分离法，薄膜渗透法和低温蒸馏法。

4.2.2.1. 物理溶剂吸收法 本法主要是利用CO_2和其它气体组分在液体吸收剂中溶解度不同而进行分离的方法。常用的溶剂有水、甲醇、*N*-甲基-2-吡咯烷酮、碳酸丙烯酯、聚醇醚和环丁砜等。

（1）水吸收法 二氧化碳在水中溶解度低，回收的 CO_2 纯度又不高，并造成污染，一般不采用。

（2）低温甲醇法 工业上称 Rectisol 法，由联邦德国 Lurgi 和 Linde 公司于 50 年代初共同开发。本法在低温下吸收，温度－18～－73℃，压力 1.96～13.7MPa。解吸可以用减压、加热、气提或者三种方法结合同时使用。

对物理吸收过程，溶剂循环量与被处理的气量成正比，与操作压力成反比。因此，提高操作压力对分离有利。为获得吸收操作所需低温，本法需设置制冷系统，设备材料需用低温钢材因此装置投资费用较高。

CO_2 在甲醇中的溶解度数据见表 2 或文献 [2]。

（3）*N*-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）法 工业上称 Purisol 法，60 年代由联邦德国 Lurgi 公司开发。本法适宜于常温加压（压力大于 4MPa）下吸收，减压闪蒸再生回收 CO_2。溶剂不腐蚀碳钢，不起泡，不降解。

（4）碳酸丙烯酯法 工业上称 Fluor 法，1960 年由美国 Fluor 公司开发。溶剂对 CO_2 溶解度很高，对碳钢不腐蚀。

在国内本法主要用于合成氨厂脱除 CO_2。吸收压力 0.98～2.7MPa。回收的 CO_2 多数用于纯碱与尿素生产。

（5）聚醇醚法 美国 Allied 公司于 60 年代开发的，又称 Selexol 法。采用聚乙二醇二甲醚的同系物为溶剂，吸收操作温度 0～15℃。CO_2 采用降压解吸回收，不消耗热能，对碳钢不腐蚀。CO_2 回收率最高为 97%[42,43,44]。

（6）环丁砜法 由环丁砜-二异丙醇胺-水组成的溶剂吸收法，又称 Sulfinol 法，60 年代美国 Shell 公司开发。混合溶剂对 CO_2 吸收容量高，无腐蚀问题，其吸收-解吸流程与醇胺法相似。用本法吸收 CO_2，既具有物理过程，也具有化学过程。

4.2.2.2. 变压吸附分离法 变压吸附法（Pressure Swing Adsorption）是利用吸附剂的平衡吸附量随组分分压升高而增加的特性，进行加压吸附、减压脱附的操作方法。吸附是放热过程，脱附是吸热过程，由于吸附-脱附循环周期短，系统热量基本保持平衡，一般不会造成整体温升或温降，因此，变压吸附又称等温吸附。

变压吸附法从富 CO_2 气源中提取 CO_2 的工艺包括如下基本过程：①吸附。在环境温度下，用固体吸附剂升压（0.5～1.0MPa）吸附气源中 CO_2，其余组分从吸附塔出口端排出。②顺向减压。当 CO_2 吸附前沿移到塔内一定位置后，停止吸附，接着进行多次顺向减压，释放出吸附剂吸留的非 CO_2 组分，以提高塔内 CO_2 纯度。③置换。用部分回收的 CO_2 产品对吸附塔进行顺向置换，进一步提高塔内 CO_2 纯度。④逆向减压和抽空。吸附剂脱附再生步骤，同时得到纯 CO_2 产品。⑤升压。塔内压力逐级升高，直到吸附压力，准备进行下一轮循环。

在顺向减压和置换步骤释放出的气体中含有较高浓度 CO_2，为提高 CO_2 回收率，大部分顺向减压气用作别的塔的升压气，少部分顺向减压气和置换气则被返回进料系统加以回收。由于采用不只一个吸附塔，分离过程是连续的。为保证短周期循环能够连续正常运行，所有阀门按事先编好的程序实行自动操作[45]。

从石灰窑气[28]和氨厂变换气中回收 CO_2 的变压吸附工艺，回收的 CO_2 纯度大于 99.5%。采用本技术还可以从油田伴生气分离 CO_2 并富集烃类气体[46]。此外，英国 ICI 公司采用升温（大于 50℃）变压吸附法也可以从富 CO_2 气源回收 CO_2，但纯度低于 97%[47]。

4.2.2.3. 膜分离法 薄膜分离是以各种气体在薄膜材料中的渗透率不同来实现分离的方法。用于 CO_2 分离的膜分离器有两种：中空纤维管束和螺旋卷板式薄膜分离器。目前，薄膜分离必须与其它分离工艺结合使用，而且主要用于 CO_2 含量高达 70～80%的情况[48]。

各种材料对 CO_2 的渗透率见文献 [1]。

4.2.2.4. 低温蒸馏法 天然 CO_2 气源的主要组分为甲烷和 CO_2 气，利用组分间沸点的差异，可以用蒸馏法将 CO_2 分离出来。本法主要用于从含 $CO_2$60～90%的气流中回收 CO_2，供二次采油用[49]。

4.3. 高纯二氧化碳

从各种气源采用不同方法回收的 CO_2，一般都含有微量硫化物、矿物油、水分及其它杂质。为适应金属保护焊、制冷或食品添加剂等用途的需要，必须进一步精制使之达到高纯度。

脱硫除臭常用的方法是高锰酸钾（或重铬酸钾）氧化和活性炭吸附[50]。

氧化脱硫反应如下：

$$3H_2S+2KMnO_4+2CO_2 = 3S+2MnO_2+2KHCO_3+2H_2O \quad (13)$$

或者

$$K_2Cr_2O_7+3H_2S+H_2O+2CO_2 = 3S+2Cr(OH)_3+2KHCO_3 \quad (14)$$

反应生成的二氧化锰（或氢氧化铬）和硫，用过滤法除去。溶液使用一段时间失效后，再更换新鲜溶液。反应在洗涤塔内进行，洗涤塔为填料塔，两个串连使用。溶液在塔内自上向下喷洒，气体从塔底逆流向上由塔顶流出。采用填料喷洒塔洗涤效果好，气流阻力低，但需增设溶液循环泵和混合罐。

采用活性炭吸附不仅能除去 H_2S，且能除去大多数具有臭味的蒸气。吸附操作在两台定时切换使用的吸附塔内进行。塔内可以安装用水冷却的蛇管，吸附剂再生时，可将蒸汽同时通入吸附剂床层和塔内蛇管，用加热方法除去被吸附的杂质，之后用干燥空气将床层吹干冷却待用。

水分一般用干燥法除去。

若要生产纯度高于 99.99%的特殊用途 CO_2，还必须除去气体中氢、氧、氮、一氧化碳等低沸点组分。除低沸点组分的方法较多[51]，一般采用低温冻结法或液相闪蒸法。

4.4. 液体二氧化碳和干冰

CO_2 可以在三相点和临界点之间的任何温度下，用加压冷却法液化。

将气体加压到约 7.6MPa，冷却到约 32℃，分离除去游离水和挟带的油雾，送入冷凝器，用水冷却，使气体温度降到临界点（31.06℃）以下即可液化，并装入高压液化 CO_2 钢瓶。若需要把液体 CO_2 贮存在低温（－12～－23℃）绝热贮槽内，则可先将 CO_2 气体加压到 1.6～2.4MPa，并预冷却到 4～27℃，分离除去游离水和挟带的油雾。然后在干燥器内用活性氧化铝或硅胶脱除饱和水蒸气。最后送入冷凝器，用适当制冷剂将气体最终冷却到与操作压力相对应的液化温度使 CO_2 液化，将液化 CO_2 送入贮槽。

对生产干冰用的 CO_2，水分含量不应高于 50ppm。

工业上干冰的生产是利用高压或中低压液体 CO_2 的节流膨胀降温，使一部分液体 CO_2 凝结成固体 CO_2 雪，然后在干冰成型机内经柱塞紧压成密实的块状或粒状产品。

由 CO_2 的压-焓图（图 2）知，将液态 CO_2 节流膨胀到大气压力，高压节流所能生成的干冰量比中低压节流要少得多。通常，可以将液态 CO_2 在中压（1.6～2.0MPa）或低压（0.7～0.9MPa）下通过自动加料阀引入干冰压制机的雪桶。桶内压力稍高于三相点压力（约 0.55MPa）。加料量由定时器控制或根据雪桶内液面高度进行调节。降压使部分液态 CO_2 气化。产生的冷蒸气通过热交换器使液态 CO_2 进一步冷却。当冷却到三相点温度（－56.6℃）以下，压力降到 0.518MPa 时，液态 CO_2 固化成雪。若压力降到大气压附近，将有 60%的液态 CO_2 固化。最后用水压机柱塞把生成的雪状 CO_2 压榨成干冰块或丸。

由于压力和压缩的时间不同，干冰的密度也不同，一般为 1.3～1.5kg/L。干冰的形状和尺寸规格与所用成型机有关。干冰丸直径一般有 5，10，15 和 20mm 等规格，块状干冰一般有 250×250×250mm，500×250×250mm，500×500×250mm 等多种规格。

5. 贮存和运输

商品 CO_2 的贮存和运输是以液态或固态形式进行的。有三种方法分装运输：①非绝热高压钢瓶装运；②低温绝热容器装运；③干冰散装或块装。

用高压钢瓶在环境温度下装运 CO_2 时，对钢瓶的漆色、充灌、贮存、运输和使用等，均应遵守气瓶安全监察的有关规定。一个容积为 40L，设计压力为 15MPa 的钢瓶，最多只能充灌 24kg 液态 CO_2。由于钢瓶受环境温度变化的影响，受热后，瓶内液态 CO_2 气化，有产生超压爆炸的危险。所以，装有液态 CO_2 的钢瓶应贮放在阴凉通风的库房，环境温度不得超过 31℃。应远离火种和热源，防止阳光直射。搬运时轻装轻卸，防止损坏钢瓶及其附件。

当装运的批量很大时，一般是将液态 CO_2 分装在低温绝热贮槽内，用拖车、卡车或火车运输。贮槽容量根据需要设计，可以为 2，5，10 和 15t，在国外，最大为 50t。贮槽温度－18℃，压力约 2.08MPa。为维持低温状态，还应配置制冷系统，通常，制冷功率为每 12t CO_2 1500W。

钢瓶或低温贮槽属封闭式容器，CO_2 一般不会漏损。干冰散装或块装是非封闭式的，由于固态 CO_2 升华，在贮存和运输过程中将有不同程度损失。为减少损失，最好用绝热料箱和绝热冷藏车运输。在装运期间，一般允许有 10%的升华损失。

6. 经济概况

商品 CO_2 主要由发酵气和石灰窑气副产，大部分被用作饮料添加剂。近年来，虽然 CO_2 保护焊和铸造业对 CO_2 的需求量有较大增长，但由于其它应用领域尚未铺开（见9），商品 CO_2 总产量并不高。据不完全统计，中国商品 CO_2 生产厂约30～35家，估计年产 CO_2 10～15万t。

美国和日本1980～1986年的商品 CO_2 产量见表4。

表4 美国和日本商品 CO_2 产量[52]，10^4t

年 代	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986
美 国	375	390	382	390	420	410	400
日 本	43.2	40.4	40.9	41.5	45.4	50.9	

7. 产品标准和分析方法

CO_2 国际标准（ISO 5923－84，灭火剂）规定，CO_2 浓度不低于99.5%（体积），水分含量小于0.01%（重量），矿物油小于5mg/kg。一些国家制订的工业液体 CO_2 产品标准，如日本标准（JIS K1106－78）、苏联标准（ГОСТ8050－76）、英国标准（BS4105－67）和罗马尼亚标准（STAS 2962－76）等，都相应规定了不同用途 CO_2 的最低 CO_2 含量标准。一般说来，焊接用 CO_2 的最低 CO_2 含量为99.5%（体积）。食品添加剂 CO_2 的浓度范围为98.8～99.8%（体积）。金属铸型用 CO_2 的纯度要求不高，一般为96～99%（体积）。

表5 液体 CO_2 产品标准

标准代号	GB 6025－85				GB1917－80	GB10621－89
分类和级别	Ⅰ类	Ⅱ类一级	Ⅱ类二级	Ⅱ类三级	食品级（发酵法）	食品级（石灰窑、氨厂副产）
CO_2，%(体积)	99.8	99.5	99.0	99.0	≥99.0	99.5
水分，%(重量)	0.005	0.05	0.10			0.2
酸 度					水溶液微酸味	水溶液微酸味
油 分					10g干冰平摊在滤纸上无油迹	10g干冰平摊在滤纸上无油迹
H_2SO_3，HNO_2						不得检出
CO，H_2S，PH_3及有机还原物						不得检出
气 味	无异臭				无异常臭味和杂味	无异味

中国有三种 CO_2 国家标准。一种是由发酵气副产用于食品添加剂的液体 CO_2 国家标准（GB 1917－80），另一种为石灰窑气和氨厂气副产用于食品添加剂的液体 CO_2 国家标准（GB10621－89），第三种是用于化工、焊接、铸型、致冷等用途的工业液体 CO_2 国家标准（GB 6025－85）。三种标准如表5所示。

按GB 6025－85、GB 1917－80和GB 10621－89的规定，CO_2 含量采用氢氧化钾溶液吸收法测定，水分含量采用露点法或称量法测定。GB 10621－89还规定了有害杂质的检测方法，H_2SO_3 和 HNO_2 用高锰酸钾比色法定性检验，CO、H_2S、pH_3 等用银氨溶液目视比浊法检验。具体检测规程和定性定值方法可参阅有关标准。

对工业生产过程中各种不同浓度 CO_2 的控制分析，可以选用下列方法：①把定体积气流通入变色固体试剂管，根据管内试剂的变色长度定出 CO_2 浓度，本法可测范围为0.01～60%（体积）；②红外吸收法；③分光光度测定法；④电导法；⑤气相色谱法。

8. 环境影响与工业卫生

8.1. 环境影响

由于地球上动物和植物的新陈代谢活动，大气中 CO_2 基本保持平衡。

随着工业的发展，人类大规模使用煤、石油、天然气等含碳化石燃料。这类燃料燃烧排入大气中的碳每年达 5×10^9t，与此同时，由于大面积森林火灾和对绿色植被的人为破坏，导致植物耗 CO_2 总量减少，促使大气中 CO_2 浓度逐年增高。文献[53]列出了1950～1984年世界人为来源 CO_2 的排放情况。其中，中国在1950年的碳排放量仅占世界总排放量的1.4%，1965年占4.5%，到1983年，上升至9.2%。19世纪后期，在地球大气层的 CO_2 平均含量约为275ppm，1958年增至315ppm，到1984年，增加到343ppm。随着能源和含碳化石燃料消耗的迅速增长，可能使 CO_2 浓度在2040年前后增高到600ppm[53]。

由于 CO_2 在大气层的集聚，使太阳的短波热辐射可以自由穿过，同时又吸收地面向外层空间发出的长波热辐射。因此，必然使地球表面和大气层下沿温度上升，引致所谓“温室效应”。虽然温室效应的影响是复杂的，然而，对过去100年全球平均气温上升约0.3～0.7℃的估计与观测到的同时期内 CO_2 浓度的增高是一致的，这至少可以证明 CO_2 浓度进一步增高会使气候进一步变暖。用最先进的气候全循环模型进行的试验表明，大气中 CO_2 浓度增加一倍（达到600ppm左右），地球表面温度将升高1.5～4.5℃[53]。这将使两极冰层部分融化，海平面上升20～140cm，必定对全球生态系统、农业、水资源和海洋等产生深远影响。

防止 CO_2 在大气层浓度进一步增高，保护人类赖以生存的自然环境，是一项需要长期规划的综合性工作。当前，主要应从三个方面开展工作：①尽量从富 CO_2 工业排放气中回收 CO_2，将其用在不发生二次排放的各种化工生产中；②制订低 CO_2 排放能源的利用方案，扩大太阳能、风能、地热能、水力资源、核能和氢能等多种能源综合利用的研究和开发工作；③保护和发展森林等地球绿色植被资源，增加空气中 CO_2 的消耗量（见环境管理；大气污染及防治）。

8.2. 工业卫生

CO_2 是无毒的，大气中低浓度 CO_2 并不对人体造成直接危害。但是，高浓度 CO_2 却是有害的。在 CO_2 的工业生产、贮藏、运输和使用中，都有可能释放出 CO_2 气体。由于 CO_2 比空气重，大量释放出的 CO_2 气有可能使局部空间产生高浓度，因而对操作人员带来危害。

工业卫生能够接受的 CO_2 安全浓度限为 0.5%（体积），或者 9000mg/m³[2,54]。在这样的浓度下，每天工作 8h 不会产生不利于健康的影响。当 CO_2 浓度为 3～5%（体积）时，呼吸将加快，有气闷和头痛感。长期处于 CO_2 浓度高于 5%的气氛中，将导致缺氧性窒息死亡。因此，在有可能发生 CO_2 聚集的工作场所，必须保持良好的通风，以免 CO_2 超过危险浓度。

9. 用　途

CO_2 的主要用途有：作化工原料；作致冷剂；作惰性介质；作溶剂；作压力源；$^{14}CO_2$ 的用途；其它用途。

表 6　氮肥和纯碱工业 CO_2 消耗量[52]，Mt

年	尿素耗 $CO_2$①	碳酸氢铵耗 $CO_2$②	纯碱耗 $CO_2$③	合计
1976	0.43	6.22	0.47	7.12
1977	1.59	8.28	0.45	13.02
1978	2.77	11.46	0.56	14.79
1979	3.85	13.51	0.62	17.98
1980	4.73	16.22	0.68	21.63
1981	5.03	16.04	0.69	21.76
1982	5.04	17.72	0.73	23.49
1983	5.30	20.33	0.75	26.38
1984	5.88	22.86	0.79	29.53
1985	6.42	19.78	0.84	27.04
1986	6.70	19.83	0.90	27.43

① 消耗定额按 1.3t CO_2/t NH_3 计。

② 消耗定额按 2.6t CO_2/t NH_3 计。

③ 消耗定额按 0.42t CO_2/t Na_2CO_3 计。

（1）作化工原料　利用 CO_2 可以合成多种无机和有机化工产品。CO_2 化工应用中，用量最大的是作为尿素、碳酸氢铵和纯碱的生产原料（见铵化合物；碳酸钠）。全世界年产尿素约 9×10^7t。1988 年，中国尿素产量为 9.5×10^6t，按每生产 1t 尿素消耗 740kgCO_2 计，全年用于尿素生产的 CO_2 约 7×10^6t，而同期生产碳酸氢铵和纯碱消耗的 CO_2 则在 2×10^7t 以上。中国氮肥和纯碱生产消耗的 CO_2 如表 6 所示。

用 CO_2 作原料，还可以生产其它碳酸盐（酯）、水杨酸及其衍生物、甲醇等化工产品。这里，值得一提的是甲醇的生产。在合成甲醇中，加入约 5%的 CO_2，不但可以调节合成气 CO/H_2 比，控制反应温度，同时，CO_2 的存在还能保持催化剂表面的活性状态，促进甲醇的合成速率[55]。对合成甲醇反应机理的研究表明，在不久的将来，有可能用 CO_2—H_2 直接合成甲醇。

（2）作致冷剂　由于 CO_2 致冷速度快，操作性能良好，不浸湿和污染食品，液体 CO_2 和干冰被广泛用作各种食品的冷冻冷藏剂。

将干冰渣直接和被冷冻物品混合在一起，可以用于某些工件的冷加工。例如，把模制橡胶与干冰混装在转筒内，经过冷却，橡胶表面的毛刺和飞边发生冷脆，因而很容易在转筒转动时被打磨抛光。铝铆钉用干冰冷却后变软，恢复常温又变硬，借此可以提高铆接质量。

用液体 CO_2 作为原子反应堆的冷却介质，比用氦更经济，且可以不受放射污染。此外，液体 CO_2 还可以用来控制某些化学反应的温度。在低温手术，低温环境实验，金属零件冷缩配合，钢铸件淬火等方面也经常使用液体 CO_2 或干冰作制（致）冷剂（见制冷）。

（3）作惰性介质　由于 CO_2 性质稳定，不活泼，无毒性，具有抗氧化、杀菌灭虫和防腐保鲜的作用，故 CO_2 气体已成为保存食品、蔬菜、果品和粮食的最佳气体。除此之外，在金属保护焊（见焊接）、转炉顶底复合吹炼法炼钢新工艺，灭火（见灭火剂）、动物麻醉屠宰以及易燃易爆气体容器的置换处理过程中，均要使用大量 CO_2 气体。

（4）作溶剂　超临界状态的 CO_2 具有液体所具有的某些性质，可以用作萃取剂，从果品、咖啡中提取出芳烃组分，或者从其它食品中除去有害的杂质组分[56]。

CO_2 与石油混溶，可以降低石油粘度。因此，将 CO_2 加压注入出油率明显下降的老井，可以提高石油开采率，增加石油产量（见石油）。实践证明，向油层注入 CO_2 的二次采油技术，其最终采油率要比注入淡水高 15～20%[30]。此项技术已在国外普遍采用。

（5）作压力源　利用瓶装液体 CO_2 可以为救生艇和救生衣充气。液体 CO_2 加热气化产生的高压可以用于爆破采矿。将 CO_2 带压注入橡胶或塑料乳液，卸压固化即可制造多孔泡沫制品。由于液体 CO_2 粘度低，可代替水

用来输送粉煤，也可以用来压送或转移其它液体物料。此外，高压 CO_2 还可以用于远距离喷漆或操纵远距离信号装置等。

(6) $^{14}CO_2$ 的用途 在大气层所含的二氧化碳中，除碳的稳定性同位素碳 12 外，还可以分离出微量放射性同位素碳 14。碳 14 的半衰期约为 5568 年，可能是大气层上层的氮在宇宙射线作用下和中子反应的产物：

$$^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{14}_{6}C + ^{1}_{1}P \qquad (15)$$

碳 14($^{14}_{6}C$)在生成后立即与氧反应生成 $^{14}CO_2$ [51-90-1]。

大气中，$^{14}CO_2$ 与 $^{12}CO_2$ 之比基本上是恒定的，只是在近数十年中，由于人为因素造成的 CO_2 排放量增多，使该比值略有下降。据估算，在过去 60 年中，该比值约下降了 3%。在植物和动物的生命活动期间，直接和间接地从大气中吸入 $^{12}CO_2$ 的同时，也按比例吸收了微量 $^{14}CO_2$，并在整个生命活动期内通过新陈代谢作用而始终保持平衡。当生命活动停止，新陈代谢过程终结，碳 14 之含量将随着放射性衰变而逐渐减少。因此，可以采用碳 14 放射性定时技术进行考古研究。本法适用于 4000～5000 年前化石标本的定时。

此外，还可以把含有一定量 $^{14}CO_2$ 的二氧化碳气体作为示踪物，用于医学、植物学和生物化学问题的研究。在有机化学中，用碳 14 同位素交换法，可以研究不同化学反应进行的过程和反应机理，也可以进行物质结构，反应速率等方面的研究[57]（见放射性示踪物）。

(7) 其它用途 CO_2 水溶液为弱酸，用 CO_2 中和工厂的碱性废水，是一种便宜、无毒、无腐蚀、简单易行的方法。生成物为碳酸盐，不会发生二次污染。

在铸造业中，可用 CO_2 处理砂模。CO_2 与硅酸钠反应生成碳酸钠、碳酸氢钠和硅酸，使砂模无需烧结就可以硬化成型。

在人工温室内注入一定浓度的 CO_2 气体，可加速光合作用，缩短植物生长期，提高产量 10～20%。1t CO_2 气体可供 40 亩地的暖室使用一个月左右。此外，用与氨相同的方法将 CO_2 添加到硬度较大的农田灌溉水中，可以改善灌溉质量。

随着饮料工业的迅速发展，CO_2 在饮料添加剂方面的用量将会与日俱增。

参考文献

[1] L'Air Liquide, Division Scientifique, "Gas Encyclopaedia", pp. 333～368, Elsevier scientific Publishing Company, Amsterdam, 1976.

[2] 化工部第四设计院主编，《深冷手册》，上册，燃料化学工业出版社，北京，1973 年。

[3] 印永嘉，《物理化学简明手册》，高等教育出版社，北京，1988 年。

[4] Cramer, F., *Chemie Ingenieur-Technik*, 27(8/9), 484～497 (1955).

[5] 北京石油设计院编，《石油化工工艺计算图表》，烃加工出版社，北京，1985 年。

[6] 谢端绥，臻定一，苏元复，《化工工艺算图》，第一册，化学工业出版社，北京，1982 年。

[7] Keenan, J. H., Chao, J., Kaye, J., "Gas Tables (Thermodynamic Properties of Air Products of Combustion and Component Gases)", 2nd ed., pp. 105～109, John Wiley & Sons Inc., NewYork, 1980.

[8] "Engineering Sciences Data (Physical Data, Chemical Engineering)", vol. 3, Item Nos 76021 and 76030, Engineering Sciences Data Unit Ltd., London, 1976.

[9] 郭宜祜，李松平，潭广福，沈吟秋，纯碱工业，(3)，44～48 (1983)。

[10] Canjar, L. N. et al., *Hydrocarbon Process.*, 45(1), 139 (1966).

[11] Kohl, A. L., Riesenfeld, F. C., "Gas Purification", 3rd ed., pp. 228～229, Gulf Publishing Company, Houston, 1979.

[12] Keim, W., in Aresta, M., Forti, G. (ed.), "Carbon Dioxide as a Source of Carbon," NATO ASI Series (C), vol. 206, pp. 23～31, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1987.

[13] Battino, R., Clever, H. L., *Chemical Reviews*, 66(4), 395～463 (1966).

[14] Stephen, H., Stephen, T., "Solubilities of Inorganic and Organic Compounds," Pergaman Press, Oxford, 1963.

[15] Linke, W. F., "Solubility of Inorganic, Metallorganic Compounds", 4th ed., American Chemical Society, Washington, 1958.

[16] Сичкин О. П., идр, Химическая Промышленность, (4), 15～17 (1984).

[17] 沈家城等，化工学报，39(6)，716～722 (1988)。

[18] Kennedy, J. T., Thodos, G., *J. Chem. Eng. Data*, 5(3), 293 (1960).

[19] Teuner, S. C., *Hydrocarbon Process.*, 64(5), 106～107 (1985).

[20] 石油化工译丛，8(5)，10～14 (1987)。

[21] 钱延龙，徐敏之，金如人，有机化学，(3)，181～186 (1984)。

[22] 杨鼎文，辽宁化工，(2)，27～34 (1984)。

[23] 周忠清，现代化工，4(1)，25～28 (1984)。

[24] O'Connell, C., Hommeltoft, S. I., Eisenberg, R., in Aresta, M. and Forti, G. (ed.), "Carbon Dioxide as a Source of Carbon", NATO ASI Series (C), vol. 206, pp. 33～54, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1987.

[25] Behr, A., in Aresta, M., Forti, G. (ed.), "Carbon Dioxide

as a Source of Carbon", NATO ASI Series(C), vol. 206, pp. 295～320, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1987.
[26] 陈敏元,浙江化工,(2),20～23(1988)。
[27] 邓松多,广东化工,(3),36～40(1987)。
[28] 郑国汉,黄建彬,天然气化工(C1化学与化工),13(3),59(1988)。
[29] 李文双,天然气化工(C1化学与化工),13(4),41～44(1988)。
[30] 郁正容,石仙罗,大氮肥,(5),359～361(1987)。
[31] 郭宝林,燕山油化,(2),142～146(1984)。
[32] 周邦荣,金山油化纤,(3),90～91(1988)。
[33] 大连工学院,《合成氨生产工艺》,122页,石油化学工业出版社,1978年。
[34] 化学工业出版社组织编写,《化工生产流程图解》,上册(增订二版),37页,化学工业出版社,北京,1984年。
[35] 化工厂设计,(4),68(1987)。
[36] CN-GK85 103423(1986.12.31),施亚钧,涂晋林(华东化工学院)。
[37] Butwell, K. F., Hawkes, E. N., Mago, B. F., *Chem. Eng. Prog.*, **69**(2), 57～61(1973).
[38] Kelly, W. J., *Hydrocarbon Process.*, **56**(7), 118～119(1977).
[39] 徐朔,钦淑均,郑志胜,张成芳,化肥工业,(1), 49～51(1988年)。
[40] *Nitrogen*, (102), 40(1976).
[41] *Oil & Gas J.*, **73**(11), 107(1975).
[42] Shah, V. A., WcFarland, J., *Hydrocarbon Process.*, **67**(3), 43～46(1988).
[43] CN-GK 85 1 03897(1987.10.14),朱世勇,陆昌美等(南京化学工业公司研究院)。
[44] 朱世勇,大氮肥,(4),221～226(1987)。
[45] CN GK 88 1 05938(申请号)(1988.6.16),黄建彬,郜豫川等(化工部西南化工研究院)。
[46] 滕燕程,石油化工,15(4),240～244(1986)。
[47] EP-AO 178833(1986.4.23), Haslett, A. M., Johnon, J. B. H. (Imperial Chemical Industries PLC).
[48] 王向农,石油与天然气化工,16(2),24～30(1987)。
[49] 吴其蒙,四川制冷,(1),85～88(1987)。
[50] CN GK85 108765(1987.6.10),张英华等(西北大学)。
[51] 低温与特气,(3),32～34(1986)。
[52] 化工部科技情报研究所编,《世界化学工业年鉴》,1984～1988年。
[53] 世界资源研究所,国际环境与发展研究所编,孟纪斯,张崇贤等译,《世界资源报告—1986》,222～227页,450～469页,中国环境科学出版社,北京,1988年。
[54] J. 海克伦著,莫天麟等译,《大气化学》,160～170页,科学出版社,北京,1983年。
[55] 宋维端,朱炳辰,房鼎业,华东化工学院学报,(3),269～274(1984)。
[56] Eisenbach, W. O., in Aresta, M. and Forti, G. (ed.), "Carbon Dioxide as a Source of Carbon," NATO ASI Series(C), vol. 206, pp. 371～388, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1987.
[57] Catch, J. R., "Carbon-14 Compounds," pp. 46～59, Butterworths, London, 1961.

eryichun'an

二乙醇胺 Diethanolamine

见链烷醇胺。

eryuanchun

二元醇　Glycols；Diols

郭绣薇　上海石油化工研究所

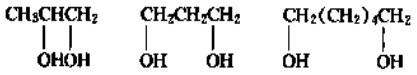
1. **综论** …… 1022
1.1. 物理性质 …… 1022
1.2. 化学性质 …… 1022
1.2.1. 酯化反应 …… 1022
1.2.2. 缩醛化反应 …… 1022
1.2.3. 醚化反应 …… 1022
1.2.4. 氧化反应 …… 1023
1.2.5. 与异氰酸酯反应 …… 1023
1.3. 生产方法 …… 1023
1.3.1. 环氧化合物催化水合法 …… 1023
1.3.2. 醛加成-催化加氢法 …… 1024
1.3.3. 羧酸或其酯催化加氢法 …… 1024
1.3.4. 乙炔与羰基化合物反应 …… 1024
1.3.5. 其它方法 …… 1024
1.4. 分析方法 …… 1024
1.4.1. 定性分析 …… 1024
1.4.2. 定量分析 …… 1024
1.5. 毒性 …… 1024
1.6. 用途 …… 1025
2. **饱和脂肪族二元醇** …… 1025
2.1. 乙二醇及缩乙二醇 …… 1025
2.2. 丙二醇 …… 1025
2.2.1. 物理性质 …… 1025
2.2.2. 化学性质 …… 1025
2.2.3. 生产方法 …… 1026
2.2.4. 产品规格及分析方法 …… 1027
2.2.5. 毒性、安全和贮运 …… 1027
2.2.6. 用途 …… 1027
2.2.7. 工业衍生物 …… 1027
2.3. 丁二醇 …… 1028
2.4. 1,5-戊二醇 …… 1028
2.4.1. 生产方法 …… 1028
2.4.2. 用途 …… 1028
2.5. 新戊二醇 …… 1028
2.5.1. 物理性质 …… 1028
2.5.2. 化学性质 …… 1029
2.5.3. 生产方法 …… 1029
2.5.4. 毒性、贮存及运输 …… 1030
2.5.5. 用途 …… 1030
2.6. 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇 …… 1030
2.6.1. 物理及化学性质 …… 1030
2.6.2. 生产方法 …… 1031
2.6.3. 毒性 …… 1031
2.6.4. 用途 …… 1031
2.7. 1,6-己二醇 …… 1032
2.7.1. 生产方法 …… 1032
2.7.2. 用途 …… 1032
2.7.3. 分析方法、贮存和运输 …… 1032
2.8. 其它邻位二元醇 …… 1032
2.8.1. 1,2-戊二醇 …… 1032
2.8.2. 2,3-二甲基-2,3-丁二醇 …… 1032
2.8.3. 其它1,2-二元醇 …… 1033
3. **不饱和脂肪族二元醇** …… 1033
3.1. 物理性质 …… 1033
3.2. 生产方法 …… 1033
3.3. 毒性和安全 …… 1033
3.4. 3-己炔-2,5-二醇 …… 1034
3.4.1. 物理性质 …… 1034
3.4.2. 生产方法 …… 1034
3.4.3. 用途 …… 1034
3.5. 2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇 …… 1034
3.5.1. 物理性质 …… 1034
3.5.2. 生产方法 …… 1034
3.5.3. 用途 …… 1034
3.6. 3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇 …… 1034
3.7. 2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇 …… 1034
4. **环烷族二元醇** …… 1034
4.1. 1,4-环己烷二甲醇 …… 1034
4.1.1. 物理性质 …… 1034
4.1.2. 生产方法 …… 1034

4.1.3. 用途 …… 1035
参考文献 …… 1035
基本参考文献 …… 1036

1. 综 论

二元醇系指分子中含有两个羟基的醇。这两个羟基必须连接在不同的两个碳原子上，如果连接在同一碳原子上，则迅速失水形成羰基。

二元醇的命名是用数字标明羟基的相对位置。对于简单的或泛指的二元醇，羟基的相对位置也可用希腊字母 α, β, γ……分别表示相邻、相隔一个碳或两个碳原子……；α, ω 表示两个羟基分别位于分子的两端。例如：



1,2-丙二醇　1,3-丙二醇　1,6-己二醇
α-丙二醇　β-丙二醇　α,ω-己二醇

二元醇在自然界中存在极少，只有在糖类及其类似物在发酵中得到少量低级脂肪族二元醇。二元醇的发现距今已有百余年历史，但直到 1925 年美国实现乙二醇大规模生产以后才逐渐在工业上引起重视。此后，聚酯树脂等工业的发展，更进一步促进了各类具有特殊性能二元醇生产的发展，其中尤以通式为 $C_nH_{2n}(OH)_2$ 的脂肪族饱和二元醇在工业上最为重要。

在阐述二元醇通性、制法和用途等的基础上并重点介绍除乙二醇（见乙二醇及缩乙二醇）和丁二醇（见丁二醇类）外的其它饱和脂肪族、不饱和脂肪族二元醇及环烷族二元醇的主要品种——1,4-环己烷二甲醇。

1.1. 物理性质

二元醇一般为无色、低毒、高沸点、吸湿的粘稠液体或白色结晶状或蜡状固体。其物理性质与分子量大小、羟基位置、侧链数等有关（见表 1）。

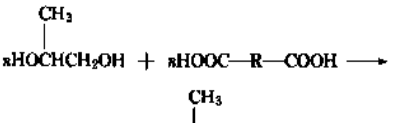
大多数二元醇对于极性物质有较高的溶解能力，在水中的溶解度一般随分子量的增加而逐渐减小。

1.2. 化学性质

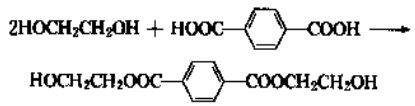
二元醇的化学性质主要与分子结构中的羟基有关，一般可参与酯化、醚化、缩醛化和氧化等多种反应，并可与异氰酸酯反应。

1.2.1. 酯化反应

二元醇可与无机或有机酸类、酸酐或酰基卤化物等反应形成各种酯类。酯化反应是二元醇最重要的化学性质，广泛用于各类工业衍生物的合成。例如：



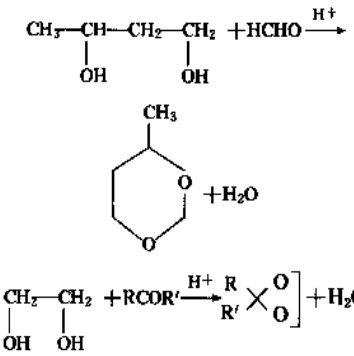
聚酯



对苯二甲酸乙二醇酯

1.2.2. 缩醛化反应

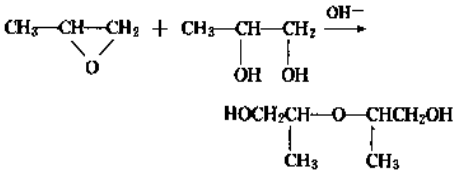
在酸性条件下，二元醇与醛或酮反应形成缩醛或缩酮。例如：



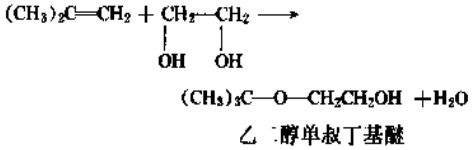
R 与 R′为氢或烷基

1.2.3. 醚化反应

在碱催化剂存在下，二元醇与环氧化合物的反应产物为聚醚二元醇，例如：



在酸催化剂存在下，与烯烃反应可形成相应的醚类，例如：



乙二醇单叔丁基醚

表1　二元醇的主要物理性质①

化合物	CAS登录号	分子量	分子式	密度，g/cm³（℃）	沸点，℃（kPa）	熔点，℃	动力粘度 mPa·s（℃）	闪点 ℃
1,5-戊二醇	[111-29-5]	104.15	$C_5H_{12}O_2$	0.992(20)	240～244 (101.3)	约－16	128(20) 48(40)	136④
2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇	[78-26-2]	132.20	$C_7H_{16}O_2$	0.913(60)	230(102.3) 111～113(0.5)	56～58		130
2-丁基-2-丙基-1,3-丙二醇	[115-84-4]	160.20	$C_9H_{20}O_2$	0.9266(50)	132～133(0.7)	40～43		144
2-仲丁基-2-甲基-1,3-丙二醇	[813-60-5]	146.22	$C_8H_{18}O_2$			52.5（分解）		
1,6-己二醇	[629-11-8]	118.18	$C_6H_{14}O_2$	0.965(50) 0.927(104)	252(101.3)	40～42	46.86(48.6) 6.901(104)	147②
1,10-癸二醇	[112-47-0]	174.29	$C_{10}H_{22}O_2$	0.89(80)	160(0.65)	71～73	15.8(80)	152②
2,2-双(4-羟基环己基)丙烷③	[80-04-6]	240.37	$C_{15}H_{28}O_2$	0.958(155)	235～245 (2.7)	125～163	114(152)	152⑤
1,4-环己烷二甲醇	[105-08-8]	144.24	$C_8H_{16}O_2$	1.041(20) 0.994(100)	286(100) 163.9(1.33)	31.5④	218(70) 40.2(100)	162
2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇	[44 19-4]	146.23	$C_8H_{18}O_2$	0.897	215～235 (101.3)	46～55	27(50)	110④
1,2-戊二醇	[5343 92 0]	104.15	$C_5H_{12}O_2$	0.980(20)	210(101.3)			105
2,3-二甲基-2,3-丁二醇	[76-09-5]	118.18	$C_6H_{14}O_2$	0.967(20)	174(101.3)	42		75

① 丙二醇及新戊二醇的物理性质分别见表3和表7。脂肪族不饱和二元醇的物理性质见表10。

② Pensky－marten（闭环）。

③ 异构体分配比例：顺式/顺式3～3.5%；顺式/反式30～35%；反式/反式60～65%。

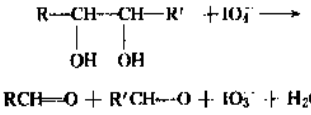
④ 软化点。

⑤ Cleveland（开环）。

1.2.4.　氧化反应

在不同氧化剂和反应条件下，二元醇的氧化产物各异，例如：

以高碘酸氧化，二元醇的碳链断裂形成甲醛和乙醛等化合物，此反应常用于二元醇的定量分析：



$$RCH(OH)-CH(OH)-R' + IO_4^- \longrightarrow RCH{=}O + R'CH{=}O + IO_3^- + H_2O$$

R，R′ 为H或烷基

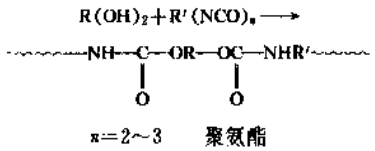
以溴水或高锰酸钾氧化乙二醇或丙二醇，产物则分别为乙醇醛和丙酮醇。

以Ag催化剂气相催化氧化乙二醇，产物为乙二醛，而以硝酸氧化则形成草酸。

此外，在强氧化剂存在下，二元醇深度氧化的最终产物为CO_2。

1.2.5.　与异氰酸酯反应

二元醇与异氰酸酯反应生成聚氨酯



$$R(OH)_2 + R'(NCO)_n \longrightarrow \sim\sim NH-C(=O)-OR-OC(=O)-NHR'\sim\sim$$

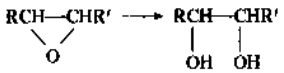
$x=2\sim3$　　聚氨酯

1.3.　生产方法

二元醇的生产方法主要有如下几种：

1.3.1.　环氧化合物催化水合法

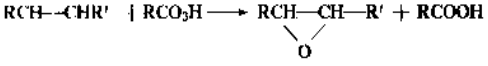
环氧化合物催化水合法可制备邻位二元醇。



$$RCH(O)CHR' \longrightarrow RCH(OH)-CH(OH)R'$$

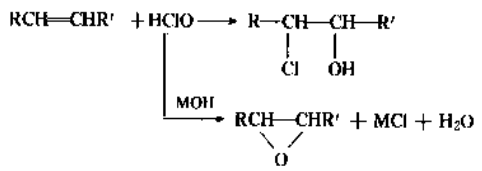
式中，R、R′＝H或烷基

此法广泛用于邻位二元醇（如：乙二醇、1,2-丙二醇、1,2-丁二醇和2,3-丁二醇等）的生产，原料环氧化合物可由烯烃经氯醇化、皂化或过酸直接环氧化等方法合成。



$$RCH{=}CHR' + RCO_3H \longrightarrow RCH(O)CH-R' + RCOOH$$

或：

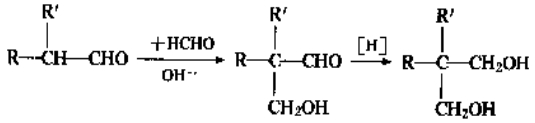


MOH 为 NaOH 或 $Ca(OH)_2$

近年来，Degussa 公司、U.C.C. 和 Henkel 公司等在环氧化合物水合的催化剂和工艺等方面都作了进一步研究，对提高二元醇收率和实现连续化生产有很大进展[1~3]。

1.3.2. 醛加成-催化加氢法

甲醛与其它含 α-氢原子的醛类经碱催化缩合再催化加氢

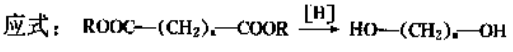


式中 R，R′为 H 或烷基

具有 2,2-二烷基-1,3-丙二醇结构的二元醇（如：新戊二醇、2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇等）主要由此法生产。过程的第二步，现时主要采用催化加氢法，以克服传统的坎尼扎罗（Cannizzaro）反应联产大量甲酸盐所造成的麻烦，并降低投资和成本。

1.3.3. 羧酸或其酯催化加氢法

羧酸或其酯的催化加氢法制备二元醇。

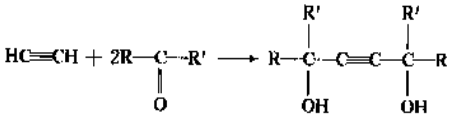
反应式： 

此法适用于 1,4-丁二醇、1,5-戊二醇和 1,6-己二醇等二元醇的生产。近年来，在新型高效加氢催化剂研究的基础上，酯催化加氢合成二元醇技术的工业重要性正日益增加。

1.3.4. 乙炔与羰基化合物反应

乙炔与羰基化合物如酮、醛反应合成炔属二元醇。

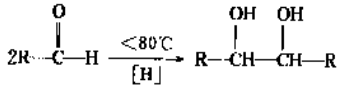
反应式：



R、R′=H 或烷基

1.3.5. 其它方法

除上述主要生产方法外，由各种醛类在矿物酸、雷尼镍催化剂和溶剂（水、正己烷和甲苯等）存在下，一步加氢，高选择性地合成二元醇的研究，也正由日本住友化学公司等研究[4]：



R=C_1~C_{14}烷基、环烷基、烯基、炔基、苯基等

此外，生物资源发酵技术也已广泛用于各种二元醇（如：1,3-丙二醇和 2,3-丁二醇等）的合成，产品为多种醇类的混合物，可经分馏方法提纯。

1.4. 分析方法[5]

1.4.1. 定性分析

与苯甲酸二酯、对硝基苯甲酸二酯或双（三苯甲基）醚等反应为相应的衍生物，然后测定熔点的方法，可用于二元醇的定性识别。

在愈创木酚等酚类试剂硫酸溶液中呈现特性色，可用于检测和区分乙二醇、丙二醇和甘油等。

红外光谱法和核磁共振技术等也常用于二元醇的鉴别。

1.4.2. 定量分析

二元醇的化学分析可采用高碘酸盐氧化法或苯酐酯化法。此外，溴水氧化法也可用于测定 1,2-二元醇和某些 1,3-二元醇的含量。

气相色谱法已广泛用于各种二元醇的定量分析。某些品种可先转化为较低沸点衍生物（如醋酸酯），然后以色谱法测定。

液相色谱和薄层色谱等技术也已用于二元醇混合物的分离和检测。

1.5. 毒　性[6~8]

大多数二元醇为低毒或近于无毒的化合物。在常温下具有较低的蒸气压，一般无吸入的危险性。主要品种对于鼠的口服半致死剂量如表 2 所示。

表 2　饱和脂肪族二元醇的毒性数据①

品　种	LD_{50}mg/kg
1,5-戊二醇	5890
1,6-己二醇	3730
2,5-己二醇	5000
1,2-己二醇	>5000
2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇	2000
1,4-环己烷二甲醇	3200

① 丙二醇毒性见 2.2.5. 节介绍。

1.6. 用 途

二元醇是生产聚酯、不饱和聚酯树脂、醇酸树脂、聚氨酯、合成润滑油、增塑剂和表面活性剂等的重要原料。某些品种在食品、化妆品和医药工业中，还广泛用作性能优异的溶剂、吸湿剂、防冻剂、调味剂、防腐剂、软化剂和药物载色剂等。世界产销量正逐年增长。

2. 饱和脂肪族二元醇

2.1. 乙二醇及缩乙二醇

乙二醇是最重要的二元醇；缩乙二醇主要有一缩二乙二醇（二甘醇）、二缩三乙二醇（三甘醇）、三缩四乙二醇（四甘醇）等（详见乙二醇及缩乙二醇）。

2.2. 丙二醇

丙二醇[57-55-6]有1，2-丙二醇（α-丙二醇 $CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-\underset{OH}{\underset{|}{CH_2}}$）和1,3-丙二醇（β-丙二醇 $\underset{OH}{\underset{|}{CH_2}}-CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{CH_2}}$）两种异构体。以1,2-丙二醇在工业上更为重要，一般简称“丙二醇”。

丙二醇是由 Wurtz 于1859年在水解丙二醇二醋酸酯时首先发现的，但直到1931年美国 Union Carbide 公司以环氧丙烷水解的方法实现工业生产后，才开始引起人们重视。1990年美国丙二醇产量约为364kt/a，成为环氧丙烷的最重要工业衍生物之一[9]。

2.2.1. 物理性质

丙二醇为无色、无嗅、强吸湿性、略有特殊味道的粘性液体。其主要物理性质如表3所示。

表3　丙二醇的主要物理性质

性　　质	数　　值
熔点①，℃	−60
沸点，℃	
101.3kPa	187.3
6.7kPa	116
1.33kPa	85
闪点（Tag 闭杯），℃	101
密度（20℃），g/ml	1.0362($\Delta d/\Delta t$ =0.00073/℃，0～40℃)
折射率 n_D^{20}	1.4326
蒸气压（20℃），kPa	<1.3
粘度，mPa·s（=cP）	
0℃	255.4
20℃	60.5
40℃	19.45
表面张力（20℃），mN/m	35.6
比热容（20℃），kJ/（kg·K）	2.49
气化热（101.3kPa），kJ/mol	52.296
燃烧热（25℃），kJ/mol	1824.0
电导率（20℃），μS/m	4.4
介电常数（20℃）	32.0
导热系数（20℃），W/（m·K）	0.20
临界压力，kPa	6100.27
临界温度，℃，	352
临界体积，L/mol	0.237
临界压缩系数 Z_c	0.278
空气中的爆炸极限（下限），%（体积）	2.6

① 变为玻璃态。

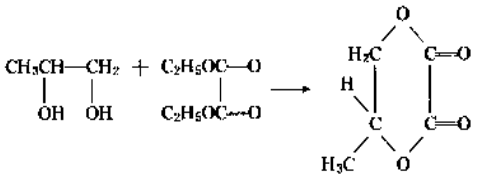
丙二醇可溶于水、低碳醇、醚、丙酮、氯仿及其它低分子量脂肪族含氮或含氧化合物，仅部分溶解于芳烃非极性物质。它也是某些药物、香料、水溶性染料、松香和煤焦油等的优良溶剂。

丙二醇可与甲苯、邻二甲苯、硝基苯、甲苯胺和二丁基醚等多种物质形成共沸物。丙二醇-水混合物的凝固点随丙二醇含量的增高而显著下降，可参阅有关文献介绍[10]。

2.2.2. 化学性质

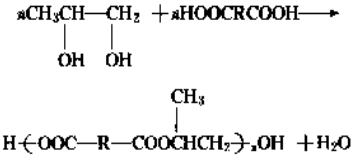
丙二醇在常温下化学稳定性良好，但加热至150℃以上时，易发生氧化而使稳定性变差。丙二醇具有典型的二元醇性质，能参与二元醇类共有的反应，形成酯、缩醛和醚等衍生物。例如：

与短链二元酸发生酯化反应，生成环状酯。



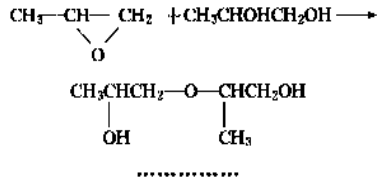
$+2C_2H_5OH$

与 HOOC-R-COOH 型二元酸（R 为芳环或亚甲基链）反应则形成长链线型聚酯：

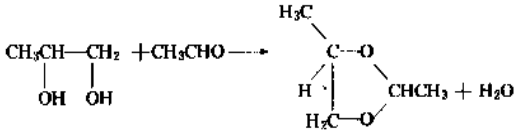


与不饱和二元酸缩聚，生成不饱和聚酯。如丙二醇与顺丁烯二酸缩聚。

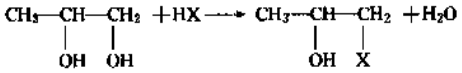
与环氧丙烷反应，形成一缩二丙二醇、二缩三丙二醇和聚丙二醇：



与脂肪族醛类（如：乙醛）反应，形成甲基二氧杂环戊烷：



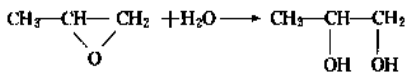
与卤化氢反应，主要形成卤代醇。这一反应是丙二醇化学分析方法的基础。



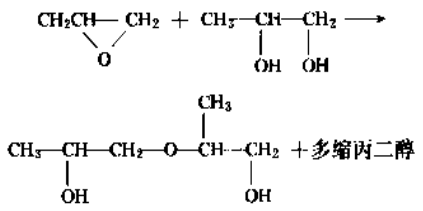
在碱催化剂存在下与烷基硫酸酯反应，可得到丙二醇单烷基醚。但这一类化合物一般由环氧丙烷与相应醇反应的办法直接制备。

2.2.3. 生产方法

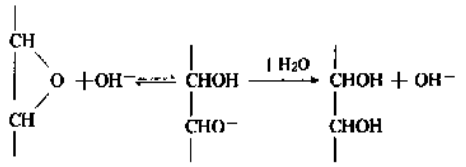
1,2-丙二醇主要由环氧丙烷水合法生产。



主要副反应



Patai 等的研究认为环氧丙烷的水合反应符合一般酸-碱催化动力学，按下述历程进行[11]：



此反应可使用酸或碱催化剂于 50～70℃进行。但现时生产中大多采用加压非催化水合法，以防止催化剂污染反应物和简化产品的精制过程。非催化法主要包括水合、脱水和精馏等几步，反应一般在<2.94MPa 和 150～200℃下进行（见图 1）。反应设备除美国 ARCO 公司采用管式反应器外，大多工艺均采用釜式或塔式反应器。

原料配比是影响反应产品组成的重要因素。一般可根据市场需要，通过改变反应混合物中环氧丙烷与水的配比或调节返回反应器的丙二醇量，来调节产物中丙二醇与一缩或二缩丙二醇的比例。如表 4 所示，当水比达到 1∶12～20 时，副产物可显著减少，但水量过大将增加分离和精制的困难。

表 4 原料配比对环氧丙烷水解产品组成的影响

水/环氧丙烷（摩尔比）	产品组成，%（重量）		
	丙二醇	一缩二丙二醇	二缩三丙二醇
5	63.5	24.0	12.5
9	76.0	19.0	5.0
12	81.0	16.5	2.5
20	88.5	10.5	1.0
25	91.0	8.0	1.0

此法具有工艺简单、技术成熟和三废少等特点。多年来，各国生产者在工艺条件、反应设备和精制流程等方面都作了改进，使丙二醇、一缩和二缩丙二醇之总收率达 98%以上。

为进一步降低非催化水合法的水比和提高丙二醇的选择性，近年来，许多研究者在 CO_2 或碳酸亚烷基酯存在下，以离子交换树脂、有机叔胺、季鏻盐或偏矾酸盐等为催化剂，在较低水比下反应，丙二醇选择性有所提高。此外，西德 Hüls 公司自甘油通过厌氧发酵制取 1,3-丙二醇的研究也取得初步成效[12]。

除以环氧丙烷为原料的主要生产路线外，早期丙二醇也曾自椰子油或糖类加氢制取多元醇的副产中回收。此外，丙烯以 H_2O_2 为氧化剂的选择性氧化法或由二氯丙烷或丙二醇二醋酸酯等为原料的新工艺都因流程冗长、工艺条件苛刻或收得率低等原因，均未在工业上大量应用[13]。近年来，2-氯丙醛在水或含羟基溶剂中，以 Ru/C 或 Pd/C 等催化剂催化加氢的新工艺正由日本三井东压公司研究，2-氯丙醛转化率～100%，丙二醇选择性高达 95%左右[14]。

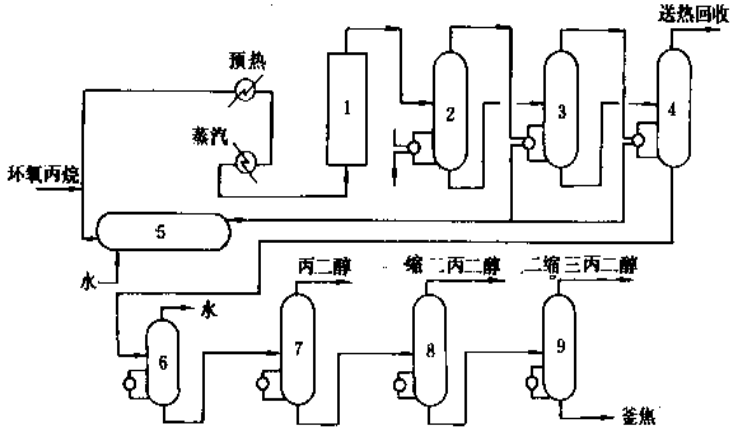


图1　Dow法环氧丙烷水合生产丙二醇流程图

1—反应器；2，3，4　蒸发器；5—水贮槽；6—脱水器；7，8，9—蒸馏塔

2.2.4.　产品规格及分析方法

丙二醇的产品规格如表5所示。

表5　丙二醇的工业规格①

项　目	美国 ASTM D2695—87	日本 JIS K1530 78(88)	中国 Q/SH 003.2—84
外　观		无色透明无悬浮物	无色透明粘稠液体
相对密度			
d_{20}^{20}	1.0375～1.0390	1.037～1.039	
d_{25}^{25}	1.0351～1.0366		
色度 Pt-Co 号≤	15		
馏程范围			180～190℃
初馏点，℃≤	185 无	>185	
干馏点，℃≤	190 无		
水分，%(重量)≤	0.2	0.2	0.5
酸度≤	0.005%(重量，以乙酸计)	0.04 mgKOH/g	0.03 mgKOH/g
一缩二丙二醇，%(重量)≤	1.0		
铁，ppm≤	0.5	0.5	
灰分，%≤		0.005	0.01
丙二醇含量，%(重量)≥			98
折射率 n_D^{20}		1.431～1.435	
无机氯化物(以 NaCl 计)，ppm≤		5	

① 各国主要生产者如：Dow公司、三井东压和 Deutsch Texaco公司等，均有各自的规格，不再分别列出。

产品的定量分析可采用高碘酸法或气相色谱法。定性分析有红外光谱法或以溴水、高锰酸钾或高碘酸氧化为丙醇醛和丙酮醇，并由 Fehling 溶液、氨化硝酸银或 Nessler 试剂还原后，在苯酚的硫酸液中产生特性色来检测。

2.2.5.　毒性、安全和贮运

丙二醇基本无毒，大鼠静脉或腹腔注射的半致死剂量 $LD_{50}=38.5g/kg$。对人体皮肤、呼吸道、眼睛或粘膜无刺激作用，但一次服用量过高将引起近于致命的假醉和肾的损害[15,16]。

丙二醇是可燃物但不自燃，也不会爆炸。由于在一般条件下化学稳定性好，贮存较长时间不会变质，但不宜在开口容器中存放，以免吸湿。贮存和运输容器一般选用镀锌铁桶、铝材或不锈钢制造。

2.2.6.　用　途[17～19]

丙二醇在食品、烟草、医药和化妆品工业中广泛用作润湿剂、防冻剂、防腐剂、润滑剂、软化剂、溶剂和食品机械润滑剂等。丙二醇与低碳醇的混合物是防冻液的主要组成，可用作飞机支承面上的除霜剂等（另见防冻液和除冰液）。丙二醇也是制动液和液压液的主要组成，或用作纺织和包装机械的无脂水溶性润滑剂、研磨水泥及石灰熔块的助剂、造纸工业的增塑剂或润滑剂和印刷油墨的溶剂等。

2.2.7.　工业衍生物

(1) 丙二醇酯或醚　丙二醇酯或醚为伯、仲两种异构体的混合物，其工业重要性逊于相似的乙二醇类衍生物。脂肪酸酯如：二油酸酯和单羟基硬脂酸酯用于软膏化妆品和表面活性剂等工业。丙二醇醚之毒性较乙二醇

醚低且挥发性小，主要用作溶剂，特别适于在表面保护层和表面清洗剂等领域中应用。

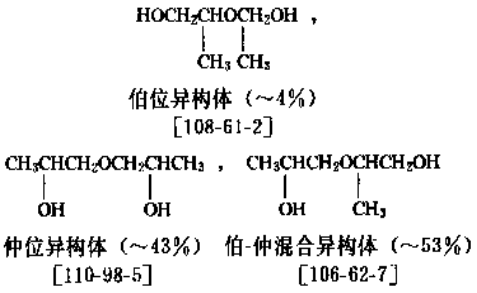
(2) 一缩二丙二醇　一缩二丙二醇为无色液体，比丙二醇更粘，完全溶于水。其主要物理性质如表6所示。

表6　一缩二丙二醇的主要物理性质

性　质	数　值
分子量	134.18
相对密度 d_4^{20}	1.0232
沸点(101.3kPa),℃	232
蒸汽压(20℃),kPa	<0.17
熔点,℃	−40
粘度,mPa·s(=cP)	107
折射率,n_D^{20}	1.4407
气化热(101.3kPa),kJ/mol	53.64
闪点(Tag闭杯),℃	118

一缩二丙二醇是环氧丙烷水解制丙二醇的联产物；也可由环氧丙烷和丙二醇反应制取。

工业产品为三种异构体的混合物：



一缩二丙二醇之化学性质相似于丙二醇，主要用作溶剂、分散剂、制动液和液压液，也是生产不饱和聚酯树脂和增塑剂的原料。

(3) 二缩三丙二醇　它是环氧丙烷水解制丙二醇的联产物；也可由环氧丙烷与丙二醇反应制取。有四种异构体。它具有沸点高、凝固点低、粘性和润滑性好等特点。工业上主要作丙二醇的代用品，用作制动液和液压液以及油漆工业的溶剂等。二缩三丙二醇也是制造塑料的原料，例如用于聚酯树脂生产等。

2.3. 丁二醇

见丁二醇类。

2.4. 1,5-戊二醇

1,5-戊二醇[111-29-5]，结构式 $CH_2(CH_2)_3CH_2$（OH　OH）为具有苦味的无色粘稠液体。易溶于水、醇和酮，较难溶于脂烃和芳烃。其主要物理性质如表1所示，毒性可见表2。

2.4.1. 生产方法

1,5-戊二醇由戊二酸或其酯经催化加氢法生产，反应可在气相或液相中进行，催化剂为亚铬酸铜等，粗产品可通过蒸馏精制。此外，它也可由丙烯醛与乙烯基乙醚反应经吡喃中间体水解为戊二醛再加氢的方法，或以四氢糠醇为原料在亚铬酸铜或雷尼镍催化剂存在下高压加氢或水合、加氢的方法合成。

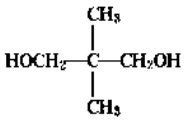
主要生产者有BASF公司和宇部兴产公司等。中国辽阳有机化工厂、北京化工厂、丹东市轻化工研究所等也有少量生产。

2.4.2. 用　途

1,5-戊二醇是生产香料、聚酯、聚氨酯和增塑剂的原料。由于具长链分子结构，使树脂具有较佳的耐水解性和可挠曲性。此外，1,5-戊二醇也是合成各种杂环化合物(如：甲基哌啶和大环麝香酮)的原料，产品是合成药物、农药和香料的原料。

2.5. 新戊二醇

新戊二醇(neopentyl glycol)[126-30-7]即2,2-二甲基-1,3-丙二醇(2,2-dimethyl-1,3-propanediol)，结构式



新戊二醇是由Apel和Tollens于1894年首先发现的，为典型的新戊基结构二元醇。在工业上广泛应用。主要生产者有Eastmann Kodak公司、Hüls公司、BASF公司、Hoechst公司、三菱瓦斯和广荣化学公司等，中国上海南大化工厂及吉林化学工业公司也有生产。

2.5.1. 物理性质

新戊二醇为白色无臭结晶状固体。当相对湿度大于50%时，有吸湿性。温度接近熔点时，能很快升华。易溶于水、醇、酮、醚，可溶于热的芳烃溶剂(如苯和甲苯)，较不溶于脂肪族和脂环族烃类。其主要物理性质如表7所示。

表7　新戊二醇的物理性质

性　质	数　值
分子量	104.16
熔点,℃	124～130

续表

性　质	数　值
升华温度,℃	128
沸点,℃	
0.45kPa	93～94
101.3kPa	210
密度,g/cm³	
21℃	1.06
燃烧热,kJ/mol	−3100
燃点(cleveland 开杯),℃	135
闪点(Cleveland 开杯),℃	129
自燃温度①,℃	399
熔融热,kJ/mol	21.77
蒸发热,kJ/mol	
32kPa,170℃	67.1
101.3kPa,204℃	56.5
吸湿性,%(重量)	
51%相对湿度	0.3
78%相对湿度	11.3

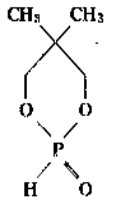
① ASTM D286。

2.5.2. 化学性质

新戊二醇分子结构中两个对称的伯羟基使其具有独特的反应性能，可参于酯化、醚化、缩合和氧化等多种化学反应。酯化速率（$k\times10^5$）的基础动力学研究表明，新戊二醇与正丁酸的绝对酯化速率约相当于乙二醇反应速率的20倍。

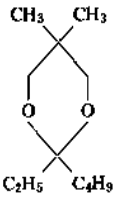
新戊二醇的不饱和聚酯可由新戊二醇与不饱和二元酸在常压下反应生成。高分子量线型聚酯则常由新戊二醇与二元酸酯（如甲酯）经酯交换反应制备，反应一般在减压和高温条件下于金属催化剂上进行。

除典型的伯羟基反应外，新戊二醇的两个羟基也可与羰基化合物、碳酸酯、亚磷酸酯、亚硫酸酯和硼酸盐等形成六元环状结构衍生物。例如，新戊二醇与吡啶及PCl_3在无水二噁烷中反应为环状氢代膦酸酯



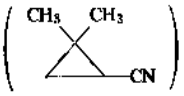
(5,5-二甲基-1,3-二氧杂-2-磷杂环己烷-2-氧化物)。

在酸催化剂存在下，与醛在含水介质中，加热回流得缩醛。在共沸除水的条件下与酮反应的产物为环状缩酮



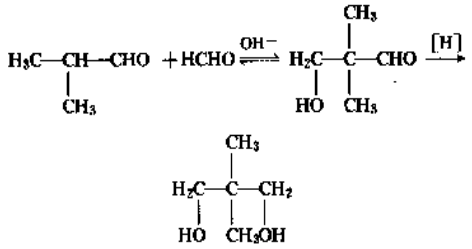
(2-丁基-2-乙基-5,5-二甲基-间二噁烷)。

新戊二醇的2-对甲苯磺酸酯用KCN处理可得到2,2-二甲基环丙烷腈



2.5.3. 生产方法

新戊二醇主要由甲醛与异丁醛碱催化缩合经羟基新戊醛中间体再由Cannizzaro反应或催化加氢的方法生产。



按Cannizzaro反应进行的工艺之产率约70%左右，但在生产每吨新戊二醇的同时将联产较多的甲酸盐（约0.8～0.9t甲酸盐/t新戊二醇），使生产成本增加，因而目前工业上大多采用催化加氢法。

催化加氢法一般分两步进行，醇醛缩合反应所用催化剂极大地影响加氢和净化步骤的技术要求。若以无机碱如K_2CO_3、NaOH或KOH作催化剂，当异丁醛略为过量时，新戊二醇产率可达80%左右，副产少量2，2，4-三甲基-1,3-戊二醇，新戊二醇异丁酸酯和羟基新戊酸新戊二醇酯等，主要由自身醇醛缩合、Cannizzaro或Tishchenko等副反应形成。此反应中也常有盐类生成，它对加氢催化剂有不利影响或造成产品在蒸馏时的分解损失。因此，一般常使用过量异丁醛和/或水溶性溶剂（如C_1～C_3脂肪醇）等以抑制由NaOH引起的Cannizzaro副反应。

当今国外各种生产工艺在抑制副产物和盐类的形成和加氢方法等方面都各有特色。例如：

Eastman法以甲醇作助溶剂在0～30℃反应以抑止Cannizzaro反应和羟基异丁醛的形成[20]，并以二丁基醚作萃取剂使羟基新戊醛与盐分离，然后以亚铬酸铜为催化剂在175～220℃和27.58MPa下加氢。近年来改用雷

尼镍为加氢催化剂，在低压（276～828kPa）于喷雾反应器中实现了新戊二醇的连续生产。新工艺生产率高达94%（基于异丁醛），副产2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇（TMPD）的生成量也大大减少，仅0.3%左右。此外，中间产物羟基新戊醛不需精制，可直接加入加氢反应器，从而简化了流程和节约能耗[21]。

Hills法之加氢与氢解分两步，在不同温度（120～160℃和175～190℃）下进行。在较高温度下，副产酯也被加氢为相应的醇类[22]。新戊二醇的净化则采用在pH为6.5～7.5的条件下沉淀、分离盐和酸后再分馏的方法进行[23]。

Ruhrchemie法采用异丁醇稀释羟基新戊醛的办法避免了醇醛缩合反应中形成的碱金属盐对加氢和净化步骤的干扰，反应混合物蒸发后在110～150℃于Co、Cu或Ni催化剂上气相加氢[24]。

BASF法的主要特点是以叔胺作为醇醛缩合催化剂。在2～10%（摩尔）三烷基胺（如三乙胺）存在下，浓度为30～50%甲醛水溶液与等摩尔量异丁醛高选择性地迅速形成羟基新戊醛，从而减少发生其它副反应（如：Cannizzaro反应、Tishchenko反应和自身醇醛缩合加成反应）之可能性。反应同时形成的少量三烷基铵盐可不必自反应混合物中分离，直接送入加氢反应器。并在Co、Cu或Ni催化剂存在下，在高于80℃的温度，液相加氢，新戊二醇选择性可达90%左右。反应产物经分馏后可得高纯度的新戊二醇[25]。

日本三菱瓦斯化学公司则以离子交换树脂催化剂代替碱金属氢氧化物催化剂，从而无碱金属盐生成的问题[26]。

2.5.4. 毒性、贮存及运输

新戊二醇具微毒，大鼠、豚鼠和小鼠的半数致死剂量LD_{50}分别为＞6400mg/kg、＞3200mg/kg和＝3200～6400mg/kg。与乙二醇相似，新戊二醇对皮肤无明显刺激作用，但大量摄入会刺激中枢神经，引起呕吐、倦怠、昏迷、呼吸困难、抽搐、肾脏出血和肝脏脂肪性病变等症状，严重者甚至导致死亡。

工业上，新戊二醇一般以纯度约99%左右的固体形式出售。必须防止在较高的温度和压力累积的情况下贮存，否则将导致较底层的堆积层发生粘结。此外，作为吸湿性物质宜在阴凉干燥处存放，并按一般化学品规定贮运。

2.5.5. 用 途

新戊二醇由于具有偕二甲基结构，因而由新戊二醇合成的衍生物普遍具有较佳的耐水解、耐热和抗紫外线性能。

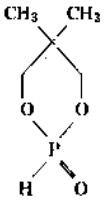
新戊二醇的主要用途是合成饱和树脂，用于盘管和罐头内部涂层、包装材料和车用清漆、电气绝缘、金属线涂层。用新戊二醇生产的醇酸树脂可用作家具清漆、自干的工业用和船用清漆。新戊二醇作为粉末涂料体系中二元醇组分正引人重视。

以新戊二醇合成的不饱和聚酯可用于胶质涂层、耐腐蚀容器和建筑构件的模压材料等。

在聚氨酯工业中，新戊二醇作为制造具有终端羟基的聚酯多元醇中间体，广泛用于合成软质或硬质泡沫以及弹性体等多种产品。

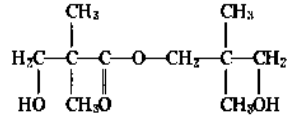
具优异热稳定性和粘度调节性能的高级航空用润滑剂，可由含新戊二醇合成的聚酯增稠剂配制。新戊二醇也可用于合成高分子增塑剂，特别适用于户外使用的场合。

除上述主要领域外，新戊二醇的环状氢代膦酸酯



可用作耐燃增塑剂、稳定剂、合成润滑剂、油品添加剂、农药或制备其它有机磷化合物的中间体。

新戊二醇的单羟基新戊酸酯——羟基新戊酸新戊二醇酯，结构式



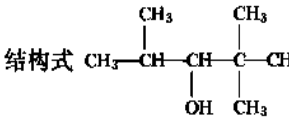
（3-Hydroxy-2,2-dimethylpropyl)-3-hydroxy-2,2-dimethyl-propionate简称HPN)[27]是制造聚酯、聚氨酯用的二元醇改性剂和增塑剂，也是生产聚酯清漆一种组成。由于具有优异的流动性、牢固的胶粘性、热稳定性、耐光性和低温下高冲击强度等特性，广泛用于粉末清漆、线圈或盘管涂料、电泳清漆和不饱和聚酯树脂等的生产。这一化合物一般由生产新戊二醇的中间体一羟基新戊醛经Tishchenko反应直接合成。由BASF和UCC等公司生产。

除新戊二醇外，其它2,2-二烷基-1,3-丙二醇如2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、2-仲丁基-2-甲基-1,3-丙二醇等也分别可由甲醛与2-甲基戊醛、2-乙基己醛或2,3-二甲基丁醛，经醇醛缩合和Cannizzaro反应或加氢反应合成。由于原料价格昂贵使生产成本大大高于新戊二醇，但这类二元醇生产的聚酯的耐水解性等更优于新戊二醇。此外，它们也是合成二氨基甲酸酯衍生物，用作安神药或肌肉松弛剂的主要原料。其它2,2-二烷基-1,3-丙二醇的物理性质见表1。

2.6. 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇

2.6.1. 物理及化学性质

2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇[144-19-4]，简称TMPD，



结构式 为白色结晶状固体。可溶于大多数醇类、二元醇、芳烃和酮，仅微溶于水和脂肪烃。其主要物理性质可见表1，在各种溶剂中的溶解度如表8所示。

表8　TMPD在各种溶剂中的溶解度

（指TMPD在溶液中的重量百分数）

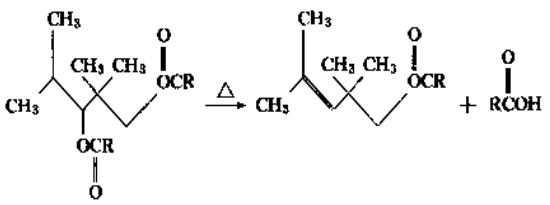
溶剂	溶解度,%（重量）
水	1.9
甲　醇	75.0
乙　醇	75.0
2-丙醇	80.0
乙二醇	35.4
丙二醇	49.8
丙　酮	25.4
乙　醚	29.0
苯	21.8
汽　油	4.7
煤　油	<1.0

三甲基戊二醇的不对称分子结构中分别含有一个伯羟基和一个仲羟基，可参与一般二元醇的典型反应形成多种化合物。

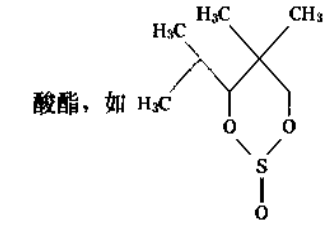
与各种羧酸和二元酸反应形成单酯、二酯或聚酯。酯化反应一般在有机金属催化剂（如氧化二丁基锡）的存在下进行，并选用弱碱（如三乙醇胺、醋酸钾、醋酸锂或硼砂）作反应过程的稳定剂。

与异丁醛经Tishchenko反应形成三甲基戊二醇单异丁酯。

与单羧酸在150～200℃反应为二酯(如2,2,4-三甲基戊烷-1,3-二壬酸酯)。三甲基戊二醇的低碳羧酸二酯热解则形成2,2,4-二甲基-3-戊醇-1单（羧酸）酯：

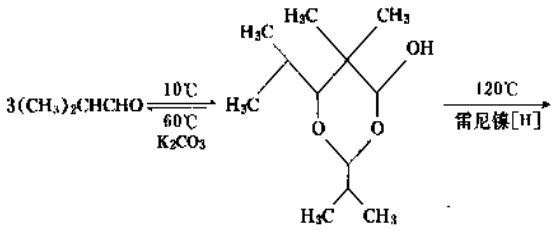


与$SOCl_2$在小心回流下发生加成反应形成环状亚硫酸酯，如



2.6.2. 生产方法

2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇主要由异丁醛经醇醛缩合为异丁醛三聚物再加氢的方法生产。



$(CH_3)_2CHCH(OH)C(CH_3)_2CH_2OH$ + $(CH_3)_2CHCH_2OH$

三甲基戊二醇　　异丁醇

美国Eastman Kodak公司是世界主要生产者。

2.6.3. 毒　性

三甲基戊二醇具微毒，对于人体皮肤无明显刺激作用，吸入TMPD易于自尿中排泄。

三甲基戊二醇对于动物的急性口服毒性LD_{50}值分别为2500mg/kg（大鼠）、1800mg/kg（豚鼠）和2200mg/kg（小鼠）。

2.6.4. 用　途

三甲基戊二醇在工业上主要用于表面涂料和不饱和聚酯树脂生产，它也是合成润滑油和生产聚氨酯用的聚酯多元醇的中间体。此外，它也可用作聚氨酯涂料的活性稀释剂、隔音叠层玻璃胶粘剂、杀菌剂、颜料均化剂、纸张上胶剂和聚氯乙烯胶粘剂的交联剂等。

由TMPD合成的不饱和聚酯具有低密度、低粘度、低温升和低收缩固化等特性和良好的相容性及电气性能。由于酯基受TMPD分子结构中下垂的甲基所保护，并且单位重量树脂中所含酯基数较少之故，使这类树脂之水解稳定性和耐化学性优于由低碳二元醇合成的同类产品，可用作贮存或运送浓酸、溶剂、弱碱、次氯酸盐溶液和氨水等化学试剂的贮槽或管道的聚酯增强衬里。

以TMPD为原料生产的饱和聚酯树脂具有低粘度特性可用来制备各种涂料。最引人注目的是高固含量涂料和水基漆。用这种树脂配制成的瓷漆，用于喷涂时，配方中允许含有85%非挥发性物质。以TMPD树脂制备的醇酸瓷漆可改进挠曲性、相容性，胶粘性和耐候性。与

异氰酸酯或密胺交联后的树脂，则可配制成盘管用的高级涂料。

由三甲基戊二醇合成的二酯或聚酯也可用作合成润滑油的粘度改进剂或涂料及塑料薄膜等的单体型或聚合型增塑剂。此类增塑剂与纤维素，乙烯系和苯乙烯系塑料有良好的相容性。

三甲基戊二醇单异丁酸酯在无光泽和半光泽乳胶漆配方中用作凝聚剂；二异丁酸酯则是廉价的浅色高级增塑剂，在表面涂料、聚氯乙烯地板、模塑件和其它乙烯系塑料制品中广泛应用。

三甲基戊二醇与二甘醇等摩尔量的混合物，常用作印刷油墨的溶剂，用于改进松香溶解度。

2.7. 1,6-己二醇

1,6-己二醇 [629-11-8]，结构式

$CH_2(OH)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2(OH)$，在常温下为白色结晶状固体，易溶于水及其它极性溶剂如：甲醇、正丁醇、醋酸丁酯等，难溶于乙醚。其主要物理性质如表1所示。毒性可见表2。

2.7.1. 生产方法

除传统 Wurtz 法由1,6-二溴己烷或六亚甲基二醋酸酯为原料的合成方法外，当今，1,6-己二醇生产主要采用己二酸或其酯（如己二酸二甲酯或二乙酯）的催化加氢技术。其它如环己烷氧化过程中生成的 C_6 二羧酸与羟基羧酸的混合物也可用作原料。

$$HOOC-(CH_2)_4-COOH \xrightarrow{[H]} HO-(CH_2)_6-OH$$

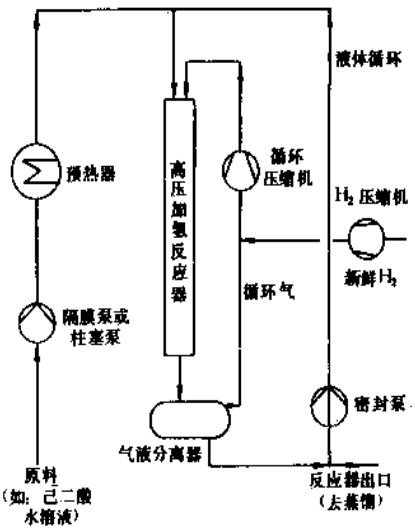


图2 己二酸或酯连续加氢制1,6-己二醇流程示意图

反应一般在170～240℃和15.0～30.0MPa的条件下于滴流床或鼓泡流固定床催化反应器中进行。反应温度可由反应器流出物的循环量来控制。加氢所需氢气与循环气一起经循环气压缩机送入反应器。反应的主要副产物有醇、醚、二元醇和酯类，可通过蒸馏方法分离和净化（见图2）。

己二酸加氢一般选用含 Co、Cu 或 Mn 的催化剂或负载的Co催化剂[28,29]，而酯类加氢则常以亚铬酸铜或添加 Zn 和 Ba 促进剂的负载 Cu 为催化剂，最近日本旭化成公司以 BaO 活化的亚铬酸铜催化剂在160～250℃和1013～7090kPa液相中反应，产率已高达90%以上[30]。

主要生产者有 BASF 公司、Bayer 公司和宇部兴产公司等。

2.7.2. 用 途

1,6-己二醇主要用于合成聚酯和聚氨酯树脂，可改善树脂的挠曲性、耐水性和耐热性等。此外，它也是生产清漆、胶粘剂、香料、药物、增塑剂和纺织助剂等的原料，还可用作明胶固化剂、缓效性肥料、漂白剂、棉织品用防皱剂等。

2.7.3. 分析方法、贮存和运输

工业产品的纯度约98%左右。按气相色谱分析的结果表明，杂质主要有各种二元醇、ε-己内酯及微量水。Pt/Co 比色分析的产品色值不宜高于15APHA，但温度高于70℃时色泽变黄。1,6-己二醇一般以片状或固化的熔融物形式用不锈钢容器贮存和运输。

2.8. 其它邻位二元醇

下面介绍的二元醇是由烯烃与过酸（如过甲酸或过乙酸）反应生成环氧化合物，再经酸催化开环，生成1,2-二元醇或2-羟烷基酯，或1,2-二元醇与2-羟烷基酯的混合物，然后2-羟烷基酯用碱处理水解成1,2-二元醇。

2.8.1. 1,2-戊二醇

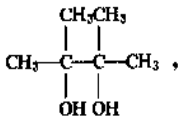
1,2-戊二醇 [5343-92-0]，结构式

$CH_3-CH_2-CH_2-CH(OH)-CH_2(OH)$，为无色、无嗅液体，可溶于水及极性有机溶剂，其主要物理性质如表1所示。

1,2-戊二醇是合成内吸杀菌剂的重要中间体，可由1-戊烯与甲酸以40% H_2O_2 在30℃下反应的方法合成[31]，是合成杀菌剂的主要原料[32]。

2.8.2. 2,3-二甲基-2,3-丁二醇

2,3-二甲基-2,3-丁二醇 [76-09-5]



，又名频哪醇为无色片状结晶、可溶于热水、醇和醚中，微溶于冷水及 CS_2。主要物性数据见表1。

频哪醇可由2,3-二甲基-2-丁烯以过甲酸经羟基化反应制备或由丙酮与金属镁为原料合成。主要用作生产频哪酮、杀虫剂、药物和香料的中间体。

2.8.3. 其它1,2-二元醇

除上述品种外，在化妆品、洗涤剂、塑料和纤维生产中广泛应用的偶碳数饱和脂肪族1,2-二元醇（见表9），大多可由烯烃以过酸（如过甲酸或过乙酸）环氧化和水合反应制备。当今 C_2H_4 齐聚、歧化制高偶碳数线型 α-烯烃技术的工业化为高碳邻位二元醇的生产提供了原料保证。

3. 不饱和脂肪族二元醇

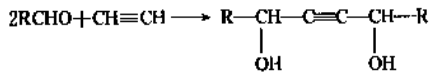
在工业上最重要的炔属和烯属二元醇是2-丁炔-1,4二醇和2-丁烯-1,4二醇，已有论述（见丁二醇），其它不饱和脂肪族二元醇在此介绍。

3.1. 物理性质

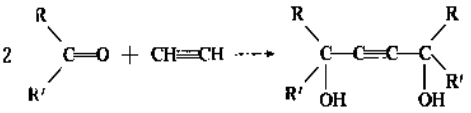
炔属二元醇溶于一般有机溶剂，微溶于脂肪烃。其它物理性质见表10。

3.2. 生产方法

自第二次世界大战末期雷佩（W. Reppe）研究的催化乙炔化反应生产工艺工业化以来，炔属二元醇有了很大的发展。催化乙炔化反应系指乙炔和羰基化合物如醛和酮类化合物，在催化剂的作用下反应制得炔属二醇。用醛为原料时，催化剂为乙炔铜，助催化剂为氧化铋。



用酮为原料时，用碱催化剂如KOH等。



烯属二元醇主要是从相应的炔属二元醇部分加氢制得。

炔属二元醇系列产品的主要生产者有美国 Air Products and Chemicals 公司、德国 BASF 公司和意大利 Enichim 公司等。

3.3. 毒性和安全

炔属二元醇在正常情况下一般都很稳定，没有分解

表9　高碳邻位二元醇的物理性质

1,2-二元醇	CAS登录号	熔点，℃	沸点，℃	外观	在水中溶解度
1,2-己二醇	[6920-22-5]		108(0.5kPa)	无色液体	可溶
1,2-辛二醇	[1117-86-8]	30	140(1.6kPa)	白色蜡状固体	微溶
1,2-癸二醇	[1119-86-4]	48	153(1.3kPa)	白色结晶	不溶
1,2-十二烷二醇	[1119-87-5]	61	169(1.3kPa)	白色结晶	不溶
1,2-十四烷二醇	[21129-09-9]	69	202(1.7kPa)	白色结晶	不溶
1,2-十六烷二醇	[6920-24-7]	73	211(1.2kPa)	白色结晶	不溶
1,2-十八烷二醇	[20294-76-2]	80	178(0.01kPa)	白色结晶	不溶

表10　一些不饱和脂肪族二元醇主要物理性质

	3-己炔-2,5-二醇	2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇	3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇①	2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇①
CAS登录号	[3031-66-1]	[142-30-3]	[78-66-0]	[126-86-3]
分子量	114.15	142.20	170.25	226.36
熔点，℃	40～70	96～97	49～51	37～38
沸点，℃	约100(0.1kPa)	206	222	260
在水中的溶解度(20℃)，%(重量)		27.0	10.5	31.6
动力粘度(90℃)，mPa·s	6			

① 工业产品均为非对映异构体的混合物。

的危险。四甲基癸炔二醇的半致死剂量 LD_{50}为 4.6mL/kg（小鼠），炔属二醇的毒性可通过皮肤吸收和蒸气吸入致毒。

3.4. 3-己炔-2,5-二醇

结构式

$CH_3CH(OH)—C{\equiv}C—CH(OH)CH_3$

3.4.1. 物理性质

黄色固状物或结晶，取决于内消旋体的相对含量。溶于水及极性溶剂。其它物理性质见表 10。

3.4.2. 生产方法

乙醛和乙炔通过雷佩法一催化乙炔化反应制得。

3.4.3. 用 途

用于制造食用香料，并用作镀镍液的增亮剂。

3.5. 2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇

结构式

$(CH_3)_2C(OH)—C{\equiv}C—C(OH)(CH_3)_2$

3.5.1. 物理性质

白色结晶。溶于水、丙酮和乙醇，微溶于苯和石油醚（沸点 60℃），不溶于煤油和大豆油。其它物理性质见表 10。

3.5.2. 生产方法

由丙酮和乙炔经雷佩法-催化乙炔化反应制得。

3.5.3. 用 途

用作有机过氧化物的中间体，聚氨酯、聚酯、香料和菊甲酸的原料，氧烷基化后可制造表面活性剂。

3.6. 3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇

结构式

$CH_3CH_2C(CH_3)(OH)—C{\equiv}C—C(CH_3)(OH)CH_2CH_3$

物理性质见表 10。系由甲基乙基酮和乙炔通过雷佩-催化乙炔化反应制得。可用作防沫湿润剂，染料分散剂、电镀液消泡剂等。

3.7. 2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇

结构式：

$CH_3CH(CH_3)CH_2C(OH)(CH_3)—C{\equiv}C—C(OH)(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_3$

物理性质见表 10。系由甲基异丁基酮与乙炔通过雷佩法-催化乙炔化反应制得。可用作防沫湿润剂，农药分散剂、乙氧基化后可用作电镀的添加剂。

4. 环烷族二元醇

4.1. 1,4-环己烷二甲醇

1,4-环己烷二甲醇（1,4-Cyclohexanedimethanol，CHDM）［105-08-18］即 1,4-二羟甲基环己烷（1,4-dimethylolcyclohexane 或 1,4-bis-（hydroxymethyl）cyclohexane），结构式 $HOCH_2$—⬡—CH_2OH 。

4.1.1. 物理性质

1,4-环己烷二甲醇为白色微臭的蜡状固体，工业产品为顺-、反-两种异构体的混合物（顺反比≈1.3），已有成熟的分离方法[35]。顺式和反式异构体之软化点分别为 43℃和 67℃。

1,4-环己烷二甲醇可溶于水及低碳醇，微溶于丙酮，难溶于烃和醚中。其主要物理性质和毒性分别如表 1 和表 2 所示。比热容和溶解度等数据见表 11。

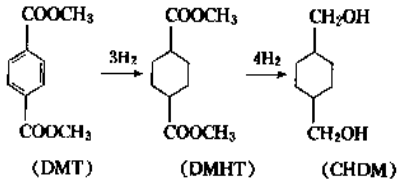
表 11 1,4-环己烷二甲醇的其它物理性质

性质	数值
蒸发热（沸点，101.3kPa），kJ/mol	66.6
比热容，J/g·K	
20℃	1.92
35℃	2.21
70℃	2.30
100℃	2.59
200℃	3.30
溶解度，g/100g 溶剂	
苯	1.1
三氯甲烷	5.7
水	92.0
甲醇	92.2

4.1.2. 生产方法

1,4-环己烷二甲醇主要由对苯二甲酸二甲酯两步加氢的方法生产。美国 Eastman Kodak 公司开发的技术[36]

已在美、德等国广泛应用。



加氢装置主要包括两台反应器。熔融的对苯二甲酸二甲酯（DMT）与循环的环己烷对二甲酸二甲酯（DMHT）一起泵入第一反应器，在负载的 Pd 催化剂存在下于 30～48MPa 和 160～180℃下加氢。由于反应为高度放热反应（$\Delta H=-197.6$kJ/mol）因而此法之技术关键在于解决过程的传热问题。为了控制温度，将加氢原料由产品 DMHT 稀释至浓度约 10%左右，并在足够高的截面负荷下操作，这样易于通过反应器壁径向散热，即使在高空时产率条件下反应，催化剂床层也不致出现过热现象。DMHT 的理论产率约 97～98%，主要副产物有 4-甲基环己烷甲酸甲酯和 1-羟甲基-4-甲基环己烷。水分或酸的存在将使与苯环相连接的羧基解离而导致副产物增加。

第一反应器的流出物（仅含微量未反应 DMT）经冷却后，80～90%循环回到第一反应器，其余 20～10%则连续送入第二反应器。二次加氢一般选用亚铬酸铜催化剂。尽管过程的热效应较小（$\Delta H=-42$kJ/mol），但仍然必须仔细控制停留时间和反应温度，使产品 CHDM 的顺-反比保持在 1∶3 至 1∶4 的范围内，以符合聚酯生产的要求。此外，应尽量减少高沸副产物的形成以简化分离流程。Eastman 法的粗产品二元醇一般只需减压蒸馏，分离出甲醇和低沸物后即达到纯度约 98%的纤维级规格。当今世界主要生产者有 Eastman Kodak 公司和 Hüls 公司等。

除上述主要方法外，CHDM 也可由废对苯二甲酸烷基酯类线性聚酯在低碳醇（如甲醇）存在下解聚和催化还原的方法合成。

4.1.3. 用　途

1,4-环己烷二甲醇主要用于聚酯纤维生产。用它生产的聚酯纤维与乙二醇合成的聚酯相比较，不仅更具低密度、高熔点等特性，且其水解稳定性和电气性能也更优异。

由 1,4-环己烷二甲醇合成的不饱和聚酯树脂具极低的水吸收性和较佳的耐沸水性能，常用作胶质涂层、层压和模塑树脂。产品具良好的电气性能、热稳定性和化学稳定性。

由 1,4-环己烷二甲醇生产的饱和聚酯树脂可用于配制各类粉末涂料的优质聚酯瓷漆。这类涂料具坚固、耐用、耐污染和耐洗等特性。其它聚酯树脂尚可用作增塑剂、热熔胶粘剂和合成弹性体等。

1,4-环己烷二甲醇也是合成聚氨酯泡沫塑料的中间体，尤其用于高回弹性泡沫的生产。它也可作防雾剂。

1,4-环己烷二甲醇及其衍生物也是生产聚甲醛和聚碳酸酯等的中间体。它与顺酐反应并用苯磷酸处理所形成的磷酸酯则是热塑性或热固性树脂的耐燃添加剂。

参考文献

[1] US 4801759(1989)(Degussa AG).
[2] EP 113,134(1984);EP 318,099(1989) (Union Carbide Co.).
[3] DE 2937831(1981) (Henkel Co.).
[4] 公開特許公報 平 1-034932;平 1-066132(1989),(住友化學株式会社).
[5] Foster D. S. et al., "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", vol. 13. p. 533, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1971.
[6] Rowe V. K. et al., "Patty's Industrial Hygiene and Toxicology", 3rd. ed., vol, 2C, p. 3874, Wiley-Interscience, New York, 1982.
[7] Soeser, A., *Pharmazie* **4**(4),263(1949).
[8] Divincenzo et al., *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **52**(1),10～15(1980).
[9] *Chem. Eng. News*, **69**(25),33(1991).
[10] Mellan, I., "Polyhydric Alcohols", p. 46, Sparten Books, Washington, 1962.
[11] Carra, S. et al., *Chem. Eng. Sci.*, **34**(9),1123(1979).
[12] DE 3734764(1988)(Hüls AG).
[13] *Chem. Eng. & Econ. Rev.*, **5**(3),21(1973).
[14] 公開特許公報 平 1-050834(1989),(三井東圧).
[15] Ruddick, J. A., *Toxicol. Appl. Pharmacol*, **21**(2),102(1972).
[16] *Food Cosmet. Toxicol.*, **9**(7),479(1971);**10**(3),151(1972).
[17] Hancock, E. G., "Propylene & Its Industrial Derivatives", pp. 286～293, Ernest Benn Ltd., London, 1973.
[18] Kuhn, W. D., *Chem. Eng. Prog.*, **80**(1),53～57(1980).
[19] *Chem. Market Rep.*, **238**(1),46(1990).
[20] DE-OS 1804984(1968)(Eastman Kodak Co.).
[21] WO 8903814(1989)(Eastman Kodak Co.).
[22] US 3334149(1964)(Hüls AG).
[23] US 4814509(1989)(Hüls AG).
[24] US 4094914(1970)(Ruhr Chemie GmbH).
[25] DE 1957591(1968)(BASF Co.).
[26] 公開特許公報 昭 48-3017(1973),(三菱瓦斯).
[27] Arpe, J., *Chem. Ztg.*, **97**(1),53～62(1973).
[28] US 3478112(1969)(BASF Co.).
[29] DE 2131696(1971)(Celanese Co.).
[30] 公開特許公報 平 1 085938(1989),(旭化成).
[31] DE 2937840(1981),(Degussa Co.).
[32] DE 2551560(1975),(Janssen Pharmaceutica N. V.).
[33] Kirk Othmer, 3rd ed., vol. 1. pp. 246～267, 1978.

[34] Ullmann, vol. A1, p. 311., 1985.

[35] Martin, E. V., Kiblerin, C. J., Mark, H. F. (ed.), "Man Made Fibers", pp. 83-134, Wiley-Interscience, New York, 1968.

[36] US 3334149(1964), (Eastman Kodak Co.).

基本参考文献

1. Johnston, F., "Glycols", ACS Monograph No. 114, Reinhold Publishing Co., New York, 1952.

eryuansuosuan

二元羧酸　Dicarboxylic Acids，Dibasic Acids

王常有　太原工业大学应用化学系
施金昌　上海市化工局化工原料联合公司

1. **概述** …… 1037
2. **饱和二元羧酸** …… 1038
2.1. 物理性质 …… 1038
2.2. 化学性质 …… 1038
2.2.1. 酸性 …… 1038
2.2.2. 热分解反应 …… 1040
2.2.3. 酯化反应 …… 1041
2.2.4. 缩聚反应 …… 1041
2.3. 生产方法 …… 1041
2.3.1. 降解法 …… 1041
2.3.2. 保持碳链法 …… 1042
2.3.3. 延长碳链法 …… 1042
2.3.4. 电解法 …… 1043
2.4. 重要的饱和二元羧酸 …… 1043
2.4.1. 乙二酸 …… 1043
2.4.2. 丙二酸 …… 1043
2.4.3. 丁二酸 …… 1043
2.4.4. 戊二酸 …… 1049
2.4.5. 二甲基戊二酸 …… 1051
2.4.6. 己二酸 …… 1051
2.4.7. 三甲基己二酸 …… 1051
2.4.8. 庚二酸 …… 1051
2.4.9. 辛二酸 …… 1052
2.4.10. 壬二酸 …… 1053
2.4.11. 癸二酸 …… 1054
2.4.12. 十二烷二酸 …… 1058
2.4.13. 十三烷二酸 …… 1059
2.4.14. 十六烷二酸 …… 1060
2.4.15. 十九烷二酸 …… 1060
2.4.16. 二十一烷二酸 …… 1060
3. **不饱和二元羧酸** …… 1060
3.1. 物理性质 …… 1062
3.2. 化学性质 …… 1062
3.3. 生产方法 …… 1062
3.3.1. 烃类氧化 …… 1062
3.3.2. Diels-Alder 反应 …… 1062
3.3.3. 发酵法 …… 1062
3.4. 重要不饱和二元羧酸 …… 1062
3.4.1. 马来酸、富马酸、柠康酸、中康酸 … 1062
3.4.2. 衣康酸 …… 1062
3.4.3. 二聚酸 …… 1062
4. **产品规格与分析方法** …… 1062
5. **毒性与安全** …… 1063
6. **包装与贮运** …… 1063
参考文献 …… 1063

1. 概　述

二元羧酸（dibasic acids，diacids）是指脂肪烃中的两个氢原子被两个羧基取代的化合物，包括饱和和不饱和脂肪族二羧基酸。饱和二元羧酸可用通式 $HOOC(CH_2)_nCOOH$ 来表示，n 值的范围通常为 $n=0\sim19$，烃基多为直链，也可以带支链的。如乙二酸（即草酸），HOOC—COOH，$n=0$；丙二酸 $HOOCCH_2COOH$，$n=1$；丁二酸 $HOOCCH_2CH_2COOH$，$n=2$；C_{14}以上的二元羧酸迄今尚无工业应用价值。不饱和烃中的两个氢原子被两个羧基所取代，称作不饱和二元羧酸，因其烃基结构差别很大，无法用通式表示。

二元羧酸的命名在各国现行教材、技术资料和文献中主要采用国际通用的 IUPAC 命名原则，在相应烃的词尾加一后缀“二酸”而得二元羧酸的全名，例如己二酸 $HOOC(CH_2)_4COOH$。

较早的资料和文献中常将 $(CH_2)_n$ 碳链节加一后缀"二羧酸"而得名，例如庚烷二羧酸 $HOOC(CH_2)_7COOH$，其中 $n=7$。

对于由 $n=0$（草酸）到 $n=8$（皮脂酸）的饱和脂肪族二元羧酸和简单不饱和脂肪族二元羧酸，俗名较为通用。这些名称多源于以酸式存在的天然物质或首先从某些天然物质中分离而得到。

在希腊及许多国家的文献、教材和技术资料中，常以希腊字母 α、α'、β、β'…等标出二元羧酸分子中羧基与其它碳原子的相对位置，借以命名二元羧酸衍生物的名称。

这里所介绍的二元羧酸除特别注明者外，均指 ω，ω' 二元羧酸，即两个羧基在碳链的两端。例如：

$$\underset{}{\overset{1}{HOOC}}\ \underset{\alpha}{\overset{2}{CH_2}}\ \underset{\beta}{\overset{3}{CH_2}}\ \underset{\gamma}{\overset{4}{CH_2}}\ \underset{\delta}{\overset{5}{CH_2}}$$

$$\underset{\delta'}{\overset{6}{CH_2}}\ \underset{\gamma'}{\overset{7}{CH_2}}\ \underset{\beta'}{\overset{8}{CH_2}}\ \underset{\alpha'}{\overset{9}{CH_2}}\ \overset{10}{COOH}$$

不少脂肪族二元羧酸以游离酸和盐的形式存在于自然界。例如在甜菜和麦类作物绿色部分含有少量丙二酸；许多植物中含有草酸；在一些矿物中则含有草酸的钙盐。但用天然资源制取二元羧酸并无实际应用价值。

环状化合物氧化开环是二元羧酸的主要工业生产方法。

己二酸是最重要的二元羧酸之一。乙二酸（草酸）、丙二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸以及顺丁烯二酸和反丁烯二酸，也都是工业规模生产并有重要实用价值的二元羧酸。

二元羧酸是生产聚酰胺、二酯或聚酯的重要原料。与一元醇反应可以得到相应的二元羧酸酯，这些酯可用作增塑剂和润滑剂。与二元醇反应则得聚酯。二元酸还可用来制造液压流体、农用药剂、医药、染料、重金属盐络合剂、润滑剂的添加剂（金属盐）等。二元羧酸还是有机合成的重要中间体。

2. 饱和二元羧酸

从含有2个到21个碳原子的饱和二元羧酸列于表1。

2.1. 物理性质

室温下，二元羧酸为无色、无气味的结晶状物质，有些则具有多种物态。常见饱和脂肪族二元羧酸的主要物理性质列于表1。

随碳链的增长，密度逐渐降低，相邻的二元羧酸的某些物理性质有波动现象，例如熔点、脱羧温度、溶解度和折射率等；熔点和溶解度呈现锯齿形交替现象。具有偶数碳原子的二元羧酸的熔点高于其相邻的两个奇数碳原子的二元羧酸。

与熔点的规律性恰好相反，在 $n=0\sim6$ 范围内，偶数碳原子二元羧酸的溶解度很小，而奇数碳原子二元羧酸的溶解度却较大[1,2]。其熔点和溶解度曲线见图1。

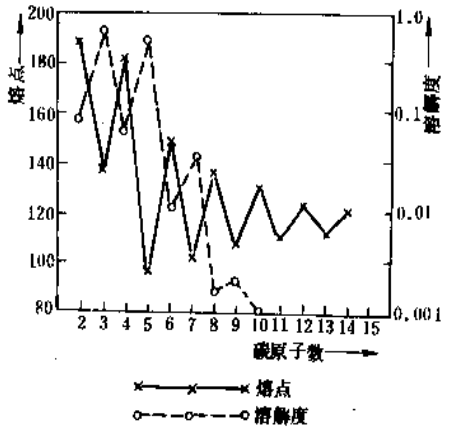


图1 脂肪族饱和二元羧酸的熔点和溶解度

溶解度这种交替现象能有效地对二元羧酸的混合物进行分离。

许多二元羧酸溶于低碳醇，在丙酮和乙酸乙酯中溶解度也有规律性变化[3,4]。室温下，低级二元羧酸不溶于苯和芳香族溶剂。

2.2. 化学性质

二元羧酸具有一元羧酸的一般性质（见羧酸）。由于增加了一个羧基，随两个羧基距离的不同，还具有一些新的化学特性，例如两个氢原子的两级离解使酸性增强；生成两个系列的盐、酯、酰胺；分子脱水成酐；与双官能团化合物作用得高聚物如聚酰胺、聚酯等。

2.2.1. 酸 性

二元羧酸在水中具有酸性反应。低级二元羧酸较相应的一元羧酸酸性强。草酸和丙二酸为强酸；较高级的二元羧酸分子中的两个羧基，其氢原子可以分步离解：

$$\begin{matrix}COOH\\|\\(CH_2)_n\\|\\COOH\end{matrix}\ \underset{H^+}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}}\ \begin{matrix}COO^-\\|\\(CH_2)_n\\|\\COOH\end{matrix}\ \overset{K_2}{\rightleftharpoons}\ \begin{matrix}COO^-\\|\\(CH_2)_n\\|\\COO^-\end{matrix}+H^+$$

和无机二元酸（H_2SO_4，H_2CO_3 等）一样，第一个羧基上的氢原子离解后，第二个羧基上的氢原子就变得难于离解，即一级离解常数大于二级离解常数，$K_1>K_2$。同系物随碳链的增长，离解常数（酸性）逐渐降低，见表1。

表 1　饱和二元羧酸物理性质

序号	IUPAC名称	俗名	CAS登录号	结构式	分子量	熔点 ℃	沸点 ℃	相对密度 (25℃)	在水中溶解度 (20℃) % (重量)	脱羧基温度 ℃	摩尔燃烧热 MJ/mol	电离常数 (介质水,25℃) K_1	电离常数 (介质水,25℃) K_2
1	乙二酸	草酸	[144-62-7]	HOOC—COOH	90.03	187 (分解)	升华 13.3kPa	1.653	80	166～180	0.246	5.36×10^{-2}	5.42×10^{-5}
2	丙二酸	缩苹果酸	[141-82-2]	HOOC—CH_2—COOH	104.06	135 (分解)		1.619 (16℃)	73.5	140～160	0.864	1.42×10^{-3}	2.01×10^{-6}
3	丁二酸	琥珀酸	[110-15-6]	HOOC—$(CH_2)_2$—COOH	118.08	188	235①	1.572	5.8	290～310	1.492	6.21×10^{-5}	2.31×10^{-6}
4	戊二酸	谷酸,胶酸	[110-94-1]	HOOC—$(CH_2)_3$—COOH	132.11	99	200(2.7kPa)	1.424	63.9	280～290	2.151	4.58×10^{-5}	3.89×10^{-6}
5	2,2-二甲基戊二酸	2,2-二甲基谷酸	[681-57-2]	HOOC—$C(CH_3)_2(CH_2)_2COOH$	160.17	85			②			5.25×10^{-5}	3.8×10^{-6}
6	己二酸	肥酸	[124-04-9]	HOOC—$(CH_2)_4$—COOH	146.14	153	265	1.360	1.6	300～320	2.800	3.85×10^{-5}	3.89×10^{-6}
7	2,4,4-三甲基己二酸	2,4,4-三甲基肥酸	[3937-59-5]	HOOC—$CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_2$—CH_2COOH	188.22	68			1.075③				
8	庚二酸		[111-16-0]	HOOC—$(CH_2)_5$—COOH	160.17	106	272	1.329 (15℃)	5.0	290～310	3.464	3.19×10^{-5}④	3.74×10^{-6}④
9	辛二酸	软木酸	[505-48-6]	HOOC—$(CH_2)_6$—COOH	174.19	144	279	1.266	0.16	340～360	4.115	3.05×10^{-5}④	3.85×10^{-6}④
10	壬二酸	杜鹃花酸	[123-99-9]	HOOC—$(CH_2)_7$—COOH	188.22	108	287	1.225	0.24	320～340	4.778	2.88×10^{-5}④	3.86×10^{-6}④
11	癸二酸	皮脂酸	[110-20-6]	HOOC—$(CH_2)_8$—COOH	202.25	134.5	295	1.207	0.10	350～370	5.429	3.1×10^{-5}	3.6×10^{-6}
12	十一烷二酸		[1852-04-6]	HOOC—$(CH_2)_9$—COOH	216.27	110			0.014				
13	十二烷二酸		[693-23-2]	HOOC—$(CH_2)_{10}$—COOH	230.30	131	254(2.0kPa)		0.004		6.740	2.00×10^{-6}⑤	2.5×10^{-7}⑤
14	十三烷二酸	巴西基酸	[505-52-2]	HOOC—$(CH_2)_{11}$—COOH	244.33	114		1.150 (18℃)	0.0025			1.60×10^{-6}⑤	2.9×10^{-7}⑤
15	十四烷二酸		[821-38-5]	HOOC—$(CH_2)_{12}$—COOH	258.35	129							
16	十五烷二酸		[1460-18-0]	HOOC—$(CH_2)_{13}$—COOH	272.37	114.7							
17	十六烷二酸	它普酸	[505-54-4]	HOOC—$(CH_2)_{14}$—COOH	286.40	125							
18	十七烷二酸		[2424-90-0]	HOOC—$(CH_2)_{15}$—COOH	300.44	117～118							
19	十八烷二酸		[871-70-5]	HOOC—$(CH_2)_{16}$—COOH	314.47	124.6～124.8							
20	十九烷二酸		[6250-70-0]	HOOC—$(CH_2)_{17}$—COOH	328.49	118～119.5							
21	二十烷二酸		[2424-92-2]	HOOC—$(CH_2)_{18}$—COOH	342.52	124～125							
22	二十一烷二酸	日本酸	[505-55-5]	HOOC—$(CH_2)_{19}$—COOH	356.55	118～120							

① 生成酐(101.3kPa)；② 易溶于水；③ 40% 2,2,4-三甲基己二酸和 60% 2,4,4-三甲基己二酸的混合物；④ 在 18℃下；⑤ 乙醇 40%，水 60%。

酸性的统计效应表明，在对称的二元羧酸里，一级离解常数为预期的两倍大，因为有两个一样可以离解的氢；共轭碱在相同的两处可以接受质子，所以二级离解常数只有预期值的一半。因此，K_1/K_2 应当是 4，对于分子中两个羧基相隔较远而又互不影响的二元羧酸来说，K_1 与 K_2 的比值基本上是 4[5]。

二元羧酸的酸性还可以用 pK_a 值来表示。质子酸弱酸 HA 在水中离解是：

$$HA+H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

其平衡常数表达式是：

$$K=\frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]}$$

在稀水溶液中，水的浓度 $[H_2O]$ 基本上是个常数，近似地等于纯水的浓度 1000/18＝55.55mol/L，因而可以把它并入平衡常数 K 中，可改写为：

$$K[H_2O]=\frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}=K_a$$

K_a 为质子酸弱酸 HA 在水中的离解常数，也叫做酸性常数。为了避免书写 10 的负指数，通常把 K_a 改写为 pK_a：

$pK_a=-\lg K_a$。酸性越强，K_a 值越大，pK_a 值越小。因为羧基为吸电子的诱导效应，所以在羧酸分子中再引入一个羧基就会使酸性增强，二元羧酸的 pK_a 值比一元羧酸的 pK_a 值小，即二元羧酸的酸性比一元羧酸的酸性强，见表 2 [6]。

2.2.2. 热分解反应

二元羧酸的热分解反应随碳链长度变化而有所不同，发生脱水反应或脱羧反应。偶数碳的酸较奇数碳同系物需要更高的热分解温度；低碳二元羧酸较高碳同系物更易分解，例如草酸受热超过熔点（187℃），脱羧生成甲酸：

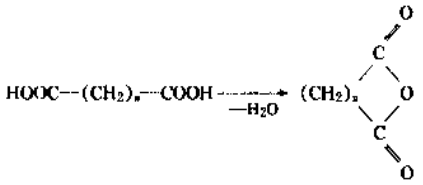
$$HOOC-COOH \xrightarrow{>187℃} CO_2+HCOOH$$
$$HCOOH \longrightarrow CO_2+H_2O$$

丙二酸加热到熔点以上时，失去二氧化碳生成乙酸：

$$HOOC-CH_2-COOH \xrightarrow{>135℃} CO_2+CH_3COOH$$

在五氧化二磷存在下，丙二酸受热到 150℃，可生成低氧化碳（C_3O_2）。丙二酸的水溶液受热时也可以脱羧。其它 1,3-二元羧酸的性质与丙二酸相同。

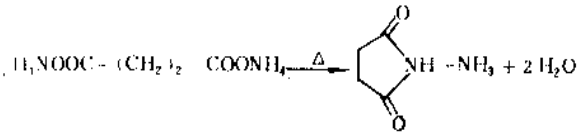
丁二酸加热到熔点以上时不脱羧而升华。丁二酸和戊二酸若和脱水剂如乙酐、乙酰氯或三氯氧磷共热，则脱水生成稳定的环酐：



$n=2$ 或 3

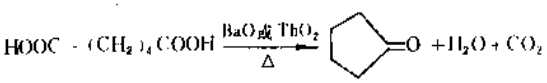
其它 1,4-或 1,5-二羧酸的化学性质与丁二酸或戊二酸相似。

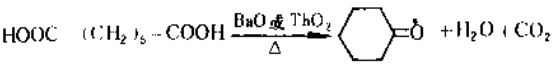
迅速蒸馏丁二酸铵盐，则得丁二酰亚胺（琥珀酰亚胺）并释放出氨和水：



丁二酰亚胺

己二酸、庚二酸与氧化钡或氧化钍（ThO_2）共热环化脱羧生成环酮，即所谓之狄克曼反应（Dieckmann reaction）：





如果二元羧酸分子中两个羧基相离更远（$n>4$），与乙酐共热，则失水并生成链状聚酐：

$$2xHOOC-(CH_2)_n-COOH \xrightarrow{-H_2O}$$

$n>4$

$$+OC(CH_2)_nCO-O-CO(CH_2)_nCO-O\rightarrow_x + xH_2O$$

表 2　一些一元羧酸及二元羧酸的 pK_a 值

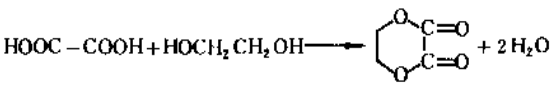
一元羧酸 pK_a		二元羧酸			
		pK_a^1		pK_a^2	
HCOOH	3.77	HOOC-COOH	1.23	$^-$OOC—COOH	4.19
CH_3COOH	4.74	HOOC—CH_2—COOH	2.83	$^-$OOC—CH_2—COOH	5.69
CH_3CH_2COOH	4.87	HOOC—$(CH_2)_2$—COOH	4.19	$^-$OOC—$(CH_2)_2$COOH	5.48
$CH_3CH_2CH_2COOH$	4.86				

工业上和化学分析上草酸用作还原剂和螯合剂。其它二元羧酸不易被氧化。较高级二元羧酸有广泛用途，与一元醇反应可得酯，与二元醇作用生成聚酯；与二胺作用生成聚酰胺。这些反应在工业上都是很重要的。可用来生产高聚物、增塑剂和润滑剂。二氯代二酸多用于缩聚物的低温合成，特别是聚酰胺[7~11]。二氯代二酸可由氯化亚砜（thionyl chloride）制得[8]。

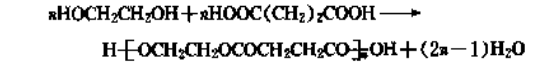
2.2.3. 酯化反应

(1) 与一元醇成酯　在酸催化下，二元羧酸与一元醇酯化（见酯化）可以制得一系列有重要工业价值的二酯[12,13]（见有机酸酯）。它们可用作增塑剂、润滑剂和液压流体。

二元羧酸与脂肪族二元醇酯化可以制得聚酯[14]。所用催化剂为适度的酸或碱，以加速酯化反应并最大限度地降低二元醇脱水成烯的反应[15]，乙二酸与乙二醇作用可得环状酯：

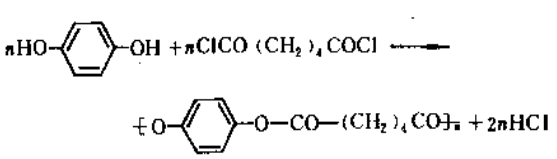


丁二酸与乙二醇反应可得链状聚酯：



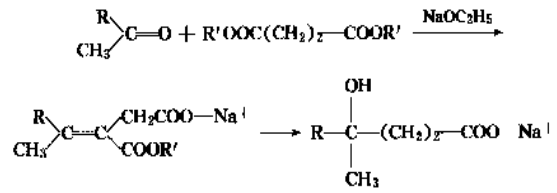
丙二酸和戊二酸所发生的一些反应在有机合成上是很有价值的，例如诺文盖尔（Knovenagel）缩合反应、密查义尔（Michael）加成及应用丙二酸酯的合成（见丙二酸及其衍生物）[16,17]。

二元羧酸与二元酚反应可以得到高熔点聚酯[19,20]，例如对苯二酚与己二酰氯反应得熔点高达190℃的链状聚酯[18]。



[31800-02-9]

乙醇钠或叔丁醇钾存在下，丁二酸酯与醛或酮反应生成亚烷基丁二酸单酯（斯托布缩合 Stobbe condensation），然后水解、脱羧和加氢可得相应的一元羧酸[21]：



式中　R为H，脂肪族烃基；R′为C_2H_5

C_6~C_8二元羧酸酯与甲醇钠作用得环酮（狄克曼反应）[22,23]。与金属钠进行酮醇缩合（acyloin condensation）可得酮醇。这个方法特别适用于大环化合物的合成[24,25]。

(2) 网状聚酯　脂肪族二元羧酸如己二酸、壬二酸及癸二酸可用于制备醇酸树脂，可进一步生产具有更大柔韧性的不饱和聚酯树脂（见聚酯）。也可用作玻璃纤维增强材料的嵌板和其它型材（见玻璃层压材料）。

2.2.4. 缩聚反应

脂肪族二元羧酸（及它们的衍生物）与脂肪族二胺进行缩聚反应生成脂肪族聚酰胺，与芳香族二胺进行缩聚则得芳香族聚酰胺（见聚酰胺；聚酰胺纤维；芳香族聚酰胺纤维）[26,27]。

2.3. 生产方法

自然界存在有许多直链脂肪族二元羧酸及其衍生物，但从天然产物中分离提取它们还没有达到工业规模。虽然已知不少脂肪族二元羧酸可由合成方法制得，由于受到原料的限制，真正应用到工业上的还为数不多。

饱和脂肪族二元羧酸的重要生产工艺过程有：

(1) 环状化合物氧化开环，例如环己烷制己二酸，1,5,9-环十二碳三烯制十二烷二酸。

(2) 不饱和一元羧酸氧化断链，例如由油酸制壬二酸。

(3) 取代一元羧酸的碱裂解，是由蓖麻油制癸二酸的典型实例。

(4) 不饱和二元羧酸加氢，例如由顺丁烯二酸制丁二酸。

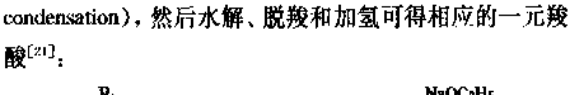
(5) ω，ω′-二元醇氧化，例如由1,7-庚二醇制庚二酸。

(6) 羧基化反应，例如由1,6-己二醇羧基化制辛二酸。

其它一些生产方法也是重要的，可概括成降解、保持碳链和碳链增长等三类方法。

2.3.1. 降解法

(1) 油酸臭氧化　油酸臭氧化属氧化断链过程，可以得到壬酸和壬二酸[28]：



由油酸生产壬二酸的工艺过程见图5。

油酸被臭氧裂解，20~40℃时在壬酸和水中进行。烯的滞留时间约为10分钟。O_3在空气中的含量为1.0%（体积），臭氧化物于70~110℃下用氧分解。然后进行蒸

馏，将壬酸和壬二酸从高沸物中分出。壬二酸须经萃取以除去一元羧酸；蒸馏萃取液最后得壬二酸纯品。

(2) 蓖麻油酸降解　高温加压下，蓖麻油酸经碱裂解可以得到癸二酸二钠和2-辛醇[29]：

$$CH_3-(CH_2)_5-CH(OH)-CH=CH-(CH_2)_7COOH \xrightarrow{NaOH} NaOOC-(CH_2)_8-COONa + CH_3-(CH_2)_5-CHOH-CH_3$$

(3) 用N_2O_4氧化　采用一元羧酸氧化降解通常产生二元羧酸的混合物；氧化产物的组成随一元羧酸碳链的增长趋向于生成分子量较高的二元羧酸。硬脂酸[57-11-4]经N_2O_4氧化得以癸二酸和辛酸[124-07-2]为主的混合物；用同样的方法，硝酸—N_2O_4可以将十六烷酸（软脂酸）氧化成辛二酸[30]。

环己醇、环己酮用上述方法氧化是己二酸的有工业价值的生产方法，同时还得两种主要副产物——丁二酸和戊二酸，较易分离（见己二酸）。

(4) 烃类氧化　烃类氧化降解是生产二元羧酸的一种通用方法。最典型的例子是在五氧化二钒的催化下，苯被氧化成顺丁烯二酸；石蜡深度氧化既可得一元羧酸，也可以得一定数量的C_2～C_{13}的二元羧酸，其中丁二酸的含量在10%以上。

2.3.2. 保持碳链法

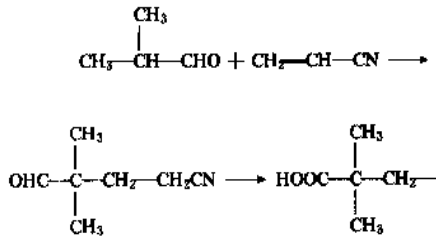
(1) 环状化合物裂解　许多环状化合物可经氧化裂解得二元羧酸，生产二元羧酸的方法其中最重要的方法之一是硝酸氧化环己烷-环己醇-环己酮生产己二酸（见己二酸）。类似的方法也用于环戊醇-环戊酮氧化生产戊二酸。环庚酮生产庚二酸和由环十二醇-环十二酮生产十二烷二酸[31]。

(2) 以环醚为原料　环醚也可用作生产二元羧酸的原料。庚二酸可由四氢呋喃基丙酸钾（potassium tetrahydrofurylpropionate）或羟基环己酸（hydroxycyclohexanoic acid）制得。二氢吡喃（dihydropyran）水解可得5-羟基戊醛（5-hydroxypentanal）继续用硝酸氧化可制得戊二酸[32]。

(3) 环烯臭氧化　环烯臭氧化，继而氧化断链可以制得相应的二元羧酸。例如由环十二烯生产十二烷二酸（见高级脂肪酸）[33]。

(4) 双官能团化合物氧化　钒酸铵存在下用硝酸氧化或以炭载钯为催化剂，以N_2O_4（或O_2）氧化双官能团化合物可以制得二元羧酸。二元醇是最理想的双官能团原料，典型实例是1,7-庚二醇氧化生产庚二酸和1,4-丁二醇氧化生产丁二酸[34]。

(5) 腈水解　二腈碱性水解也可以得到二元羧酸。例如戊二酸的生产方法之一是戊二腈水解。也可以采用腈碱性水解和羰基氧化并行的方法生产二元羧酸。例如由4-氰基-2,2-二甲基丁醛（丙烯腈与异丁醛加成而得）制备2,2-二甲基戊二酸[35]：



(6) 加氢　不饱和二元羧酸及其酐加氢可以得到相应的二元羧酸，且产率较高。例如丁二酸可以由顺丁烯二酸或顺丁烯二酸酐加氢制得[36]。

(7) 发酵法　以烷烃为原料经发酵制造二元羧酸的方法已有报道[37]，但迄今为止，尚未成为具有实用价值的生产方法。

2.3.3. 延长碳链法

(1) 雷佩（Reppe）合成　一些特定化合物的羰基化是以加成反应为主生产二元羧酸的方法，二烯烃、二元醇和不饱和一元羧酸常用作这类反应的起始原料[38]。1,6-己二醇羰基化（Reppe反应）可以生产辛二酸；由油酸则可制得C_{19}二元羧酸[39]。

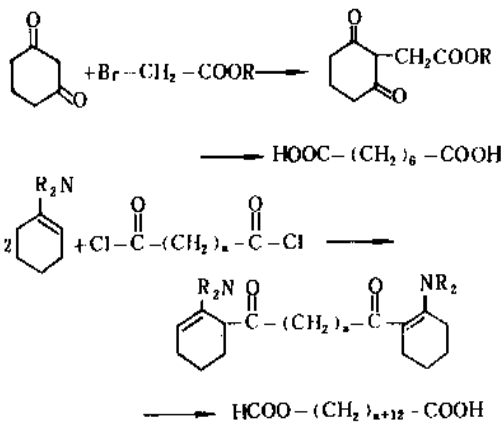
(2) 伍尔兹（Wurtz）合成　伍尔兹合成法也适用于二元羧酸的合成[40]。

氯乙酸酯与金属钠反应生成丁二酸：

$$2ClCH_2COOR + 2Na \longrightarrow ROOC-(CH_2)_2-COOR + 2NaCl \xrightarrow[H^+]{H_2O} HOOC-(CH_2)_2-COOH$$

丙二酸酯亚甲基上的氢的活性可用于合成某些二元羧酸（见丙二酸及其衍生物）。

(3) 斯泰特尔（Stetter）合成　斯泰特尔合成是二元羧酸重要制备方法[41]，并可制备高级脂肪酸[42]。



另外许多合成一元羧酸的方法，也适合于合成二元羧酸[43]（见羧酸）。

2.3.4. 电 解 法

酸性己二酸甲酯二聚合成癸二酸的电化学过程已具工业规模。

CO_2 直接还原可以得到乙二酸、甲酸及其衍生物等[44]，这种方法尚未形成工业生产能力。

在脂肪族二元羧酸中，己二酸的产量最大。主要用于制造尼龙纤维和塑料。应用广泛、售价低廉是促使其大量生产的主要原因。壬二酸、癸二酸和十二烷二酸是较长链二元羧酸中最主要的几种。表3列出了制备一些二元羧酸的中间体和合成路线。

表3 制备二元羧酸的中间体及合成路线

名称	环状中间体		链状中间体	
	原 料	合成路线	原 料	合成路线
乙二酸			乙烯，丙烯	HNO_3—H_2SO_4 氧化
			CO	甲酸钠法
			CO_2	电解还原
丁二酸	顺丁烯二酸酐	加 氢	顺丁烯二酸	加氢
	四氢呋喃	HNO_3 氧化	丁二醇，石蜡	氧化
			$ClCH_2COOR$	伍尔兹法
戊二酸	环戊醇 环戊酮	HNO_3 氧化	戊二腈	水解
己二酸	环己烷	氧化	癸二酸	HNO_3 氧化
庚二酸	2-氯环己酮	浓碱	庚二腈	水解
			1,7 庚二醇	N_2O_4 氧化
辛二酸	环辛烷	空气与 HNO_3 氧化	1,6 己二醇	羰基化
			蓖麻油酸	HNO_3 氧化
壬二酸			油酸	臭氧化-氧化
癸二酸			蓖麻油酸	碱熔
			酸性己二酸甲酯	电解
十二烷二酸	环十二烯	O_3/O_2 氧化		

2.4. 重要的饱和二元羧酸

2.4.1. 乙 二 酸

见草酸。

2.4.2. 丙 二 酸

见丙二酸及其衍生物。

2.4.3. 丁 二 酸

丁二酸（butanedioic acid；butane diacid），又名乙烷-1,2-二羧酸（ethane-1,2-dicarboxylic acid；ethane dicarboxylic acid）、琥珀酸（succinic acid）。结构式 HOOC—$(CH_2)_2$—COOH，分子式 $C_4H_6O_4$，分子量 118.09。

琥珀、众多的植物（例如水藻、苔藓、大黄、蕃茄）和褐煤中均含有丁二酸及其酯，故得俗名琥珀酸。

1550年，Agricola 蒸馏琥珀首先得到丁二酸，产率约为3～8%。1929年，美国苯胺公司对顺丁烯二酸酐进行电解还原，开始了丁二酸的工业生产。脂肪酸化学氧化和生物氧化以及糖蜜发酵均可生成丁二酸。烃类氧化降解、二腈水解、伍尔兹合成等方法均可以得到丁二酸。

2.4.3.1. 物理性质　丁二酸以无色三斜晶体（α-型）和单斜棱晶体（β-型）形式存在。β-型摩擦发光，在137℃以下稳定；而 α-型在137℃以上也还稳定，在空气中不易吸潮。两种丁二酸晶体均溶于水、乙醇、乙醚、无水甘油、丙酮以及后两种溶剂的各种比例的含水混合物。在熔点以下加热升华；当加热到熔点以上时，生成丁二酸酐。丁二酸和丁二酸酐的物理性质见表4。

表4 丁二酸和丁二酸酐的物理性质

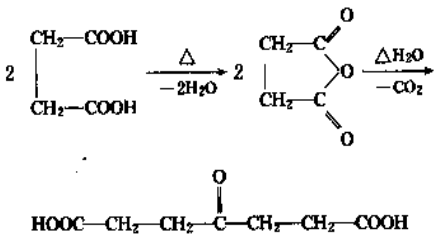
性 质	数 据	
	丁二酸	丁二酸酐
熔点，℃	188	119.6
沸点，℃	沸点以下脱水	261
升华点(2mmHg①)，℃	156～157	90
相对密度	1.552～1.577	1.572
溶解度，g/100g 溶剂	5	
水(0℃)	2.28	
水(100℃)	121	
96%乙醇(15℃)	9.99	
乙醚(15℃)	1.25	
二氯甲烷(沸点)	不溶	6.6
氯仿(沸点)	不溶	3.7
离解常数		
$K_1\times10^{-5}$	6.21	
$K_2\times10^{-6}$	2.31	
pK_a^1	4.19	
pK_a^2	5.48	
摩尔热容(298.15K)，J/(mol·K)	152.9	
燃烧热，J/mol	1491.18±0.19	1554.4±7.7
溶解热(在60份水中)，J/mol	27.313	
生成热(298.15K)，J/mol	940.35±0.54	
磁化率，静电单位	−57.47	
介电常数(3～97℃，5kHz)	2.29～2.90	

① 1mmHg=133.322Pa，下同。

2.4.3.2. 化学性质　丁二酸具有二元羧酸的典型

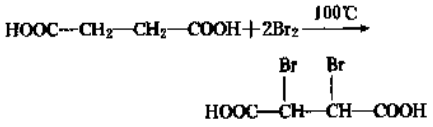
化学性质。由于丁二酸分子既含有两个活泼的羧基又含有两个 α-亚甲基，所以有许多重要反应性能。

丁二酸加热到沸点，失水生成结构稳定的丁二酸酐；进一步加热，则生成 γ-酮基庚二酸：



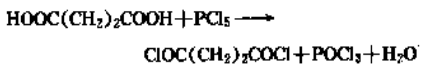
在碱金属离子存在下蒸馏丁二酸酐时，会发生剧烈反应，甚至爆炸。为了避免这一反应，事先必须彻底清洗设备，以除去微量碱金属离子。

(1) 卤化反应　丁二酸在密闭容器内与溴共热至100℃，几乎定量地生成内消旋的 2,3-二溴丁二酸。

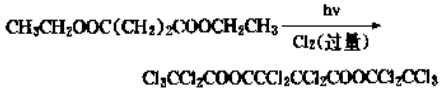


丁二酸酐与等摩尔溴加热主要生成一溴衍生物（沸点 130～133℃），与两摩尔溴反应生成内消旋的二溴丁二酸酐（沸点 118～119℃）。

丁二酸与等摩尔的五氯化磷或亚硫酰氯反应生成丁二酰氯，产率约可达 90%。

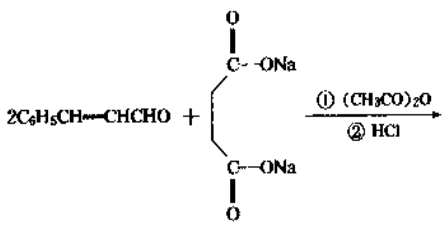


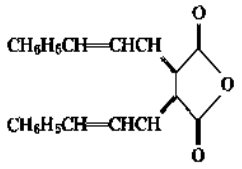
光照下，丁二酸二乙酯与过量氯气作用，产生针形四氯丁二酸双五氯乙酯：



(2) 与醛、酮的缩合反应　催化剂存在下（如硫酸钍），蒸气状丁二酸酯或丁二酸酐与过量甲醛反应生成衣康酸 (itaconic acid)[45]。

丁二酸钠盐与肉桂醛反应得 2,3-双亚肉桂基丁二酸酐：



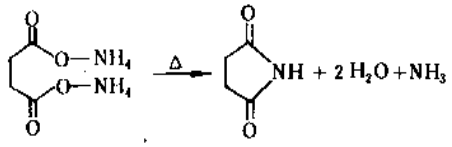


(3) 酯化反应　丁二酸和丁二酸酐极易酯化。酯化是从己二酸的副产物中分离和回收丁二酸及其酯的重要方法[47]。

在活性氧化铝催化下，丁二酸与甲醇或乙醇在流动反应器中，室温下发生酯化反应，生成丁二酸单酯和二酯的混合物。

丁二酸也可与淀粉[50～52]、纤维素[53]、多元醇[54～65]成酯，这些酯化产品具有重要用途。

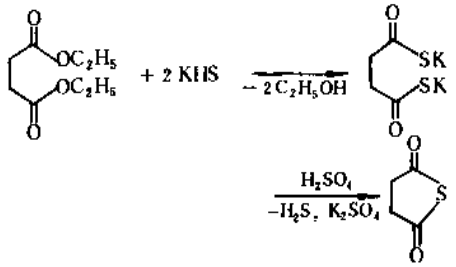
(4) 与氨基化合物反应　丁二酸和丁二酸酐与氨基化合物反应可以生成多种化合物，最主要的是丁二酰亚胺（熔点 126℃）。它是由丁二酸与氨反应制得的。工业生产中，首先生成铵盐，它的浓溶液加热直至不放出氨和水为止。蒸馏熔融产物，收集沸点为 285～290℃的馏分。



医学上丁二酰亚胺的衍生物常用作解毒剂。

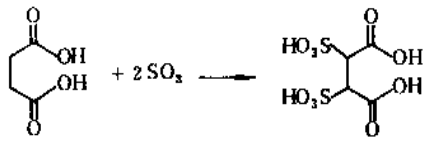
丁二酸与尿素反应生成2:1的化合物（熔点141℃），微溶于水。从己二酸生产中回收丁二酸即利用此反应。

(5) 与含硫化合物反应　丁二酸二乙酯或苯酯与硫氢化钾反应生成二硫代丁二酸钾，再用硫酸处理，最后得到 2,5-噻吩二酮：

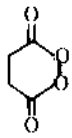


丁二酸与过硫化磷或丁二酰氯与硫化钠反应也可以得到这个产物。

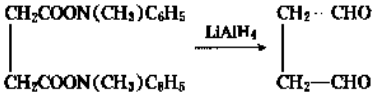
丁二酸与三氧化硫反应生成 2,3-二磺酸丁二酸：



(6) 过氧化反应　丁二酸与过氧化氢反应生成过氧丁二酸，2,2-二羟基丁二酸，丙二酸或乙醛、丙二酸和顺丁烯二酸的混合物。

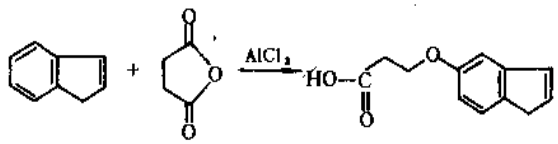
过氧化钠与丁二酰氯作用得到具有强烈爆炸性的环状过氧化丁二酰  。在 *N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF)或 *N*-甲基-2-吡咯烷酮存在下，丁二酸酐与过氧化氢反应生成过氧丁二酸（熔点 107℃）。

(7) 还原反应　丁二酸催化　氢化可以得到 1,4-丁二醇。在 0℃，双 (*N*-甲基苯胺) 丁二酸被氢化锂铝还原得丁二醛：

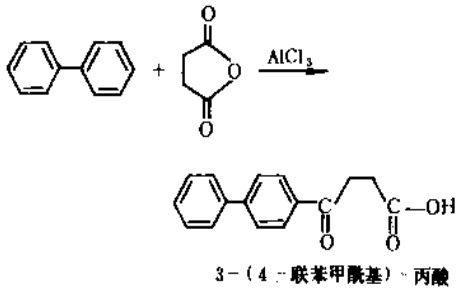


工业上这个化合物是以稳定的水溶性缩醛（5mmHg 下沸点为 196℃）的形式得到的。

(8) Friedel-Crafts 反应　在 Friedel-Crafts 反应条件下，丁二酸酐同芳烃作用生成芳烃甲酰基丙酸。例如丁二酸酐与萘作用：



应用这个反应合成了血小板凝聚抑制剂[57]：



3-(4-联苯甲酰基)-丙酸

2.4.3.3.　生产方法　丁二酸的生产方法很多。己二酸生产中的副产物含有大量丁二酸，可用尿素加成分离法（生成丁二酰亚胺，经抽提及选择结晶），或蒸馏丁二酸酐和酯化法等回收丁二酸。主要生产方法有：

(1) 加氢　顺丁烯二酸、顺丁烯二酸酐或反丁烯二酸催化加氢可以得到高产率的丁二酸。所用典型催化剂是雷尼镍[58]，Cu，NiO 或 CuZnCr[59]，Pd-Al_2O_3[60]，Pd-$CaCO_3$[61]，Ni-硅藻土[62]。

反应设备采用带夹套和搅拌的釜式反应器，将蒸馏过的熔融顺丁烯二酸酐装入加氢反应器中，反应系统用氢气清扫后充满氢气，催化剂以浆状形式加入，搅拌下升温至 130～140℃，维持中等压力的氢压直至反应结束(4～6h)。分离催化剂并蒸馏产品，得白色片状固体。

以顺丁烯二酸或顺丁烯二酸酐为原料催化加氢制丁二酸，也可以采用下述方法。把原料配制成 30～50%的水溶液，经阳离子交换树脂处理除去杂质，防止催化剂中毒。加氢温度 80～100℃，压力 0.8MPa，催化剂为 Pd/C[63]，用量为原料量的 0.1～1.0%。当催化剂活性降低时，用 1～3%的稀硫酸洗涤以除去杂质，恢复活性继续使用。

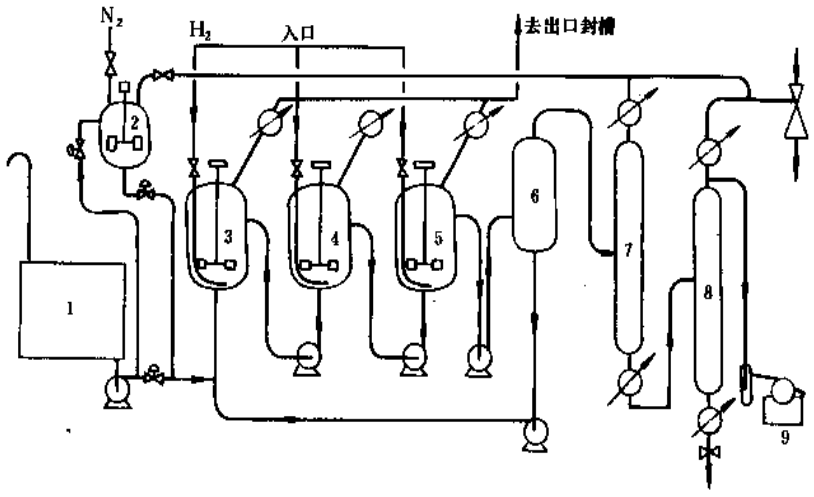


图 2　顺丁烯二酸酐连续加氢生产丁二酸工艺流程

1—顺酐贮槽；2—催化剂干燥器和原料槽；3—一段加氢反应器；4—二段加氢反应器；5—三段加氢反应器；6—催化剂连续分离器；7—轻组分塔；8—成品塔；9—刨片机

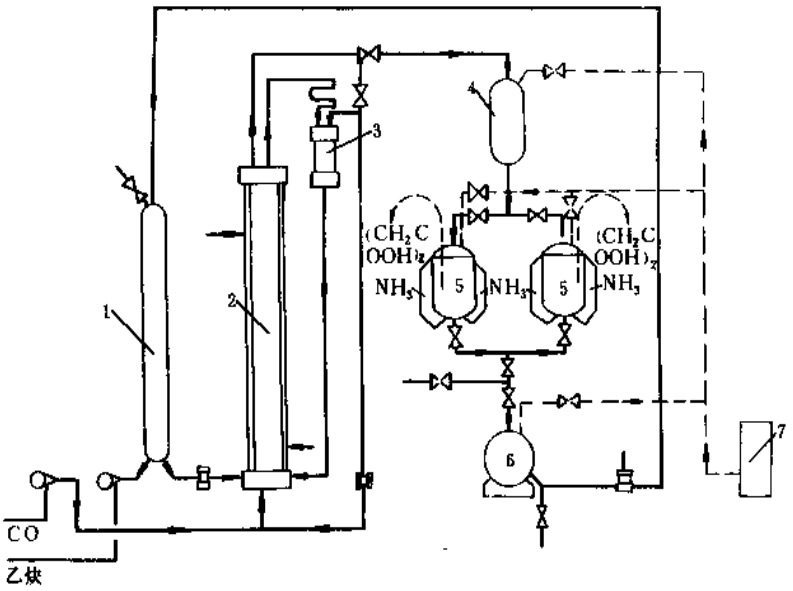


图3　乙炔羰基化生产丁二酸工艺流程[64]

1--乙炔贮罐；2—反应器；3—缓冲器；4—中间贮罐；5—过滤器；6—丁二酸贮罐；7—CO气柜

顺丁烯二酸酐的连续加氢生产丁二酸及其酐的工艺过程见图2。所用催化剂为Pd/C，Pd-$CaCO_3$，活性炭负载铑和钌。前述的催化剂也可用于此反应。

还可采用电解还原法使顺丁烯二酸转变为丁二酸[64]。电解在陶瓷电解罐中进行，电解电流50A，温度40～50℃，电解时间48h，顺丁烯二酸酐：硫酸：水=1：0.5：4。

(2) 羰基化　乙炔或其衍生物(例如乙基、苯基、二苯基乙炔)在酸性介质中，于80～250℃和3.04～50.66MPa条件下，与一氧化碳和水发生羰基化反应生成丁二酸或其衍生物：

$$R^1\text{—}C\equiv C\text{—}R^2 + 2CO + 2H_2O \longrightarrow \begin{matrix} R^1\text{—}CHCOOH \\ | \\ R^2\text{—}CHCOOH \end{matrix}$$

乙炔催化羰基化生产丁二酸的工艺流程见图3。

一氧化碳和乙炔（或其衍生物）分别通过压缩机送入反应器，在钴催化剂作用下，进行反应，主要产物丁二酸经沉积过滤分离。以乙炔计，丁二酸的产率为75～80%。

一氧化碳和乙烯、甲醇经羰基化反应则可得丁二酸二甲酯。在发烟硫酸存在下，丙烯酸与一氧化碳反应生成丁二酸，产率达85%[65]。

(3) 氧化法　C_{12}～C_{32}烷烃氧化得羧酸混合物，可分出丁二酸[66,67]。钒催化剂作用下，用硝酸氧化环烷酸得以丁二酸为主的混合物[68]。环烯烃臭氧化，丁二酸有较好的选择性。糠醛经过氧化氢氧化也可制得丁二酸[69]。

2-丁烯气相催化氧化，所得产物含反丁烯二酸45%，丁二酸55%[70]。1,4-丁二醇（或γ-羟基丁酸）在碱土金属氢氧化物水溶液中，经Pd/C催化氧化，得丁二酸。反应温度为90～110℃，氧化剂为氧气。也可在乙酸水溶液中用臭氧氧化，或低温下用N_2O_4氧化。

各种烃类在氧化生产脂肪酸的过程中，都在不同程度上有丁二酸生成。例如石蜡深度氧化产物中，含有约10%的丁二酸，经水萃取、蒸馏、结晶制得粗丁二酸，再经精制后，可得试剂级丁二酸和丁二酸酐。

(4) 其它方法　丙烯腈、氰化钠和水的混合物，在钯催化剂[71]存在下进行高压反应，几乎可定量地生成丁二酸。

葡萄糖发酵生产丁二酸，产率高达51%[72]。蔗糖[73]、丙酮[74]、异丙醇、正构石蜡烃[75]等发酵生产丁二酸，经铅盐沉淀法[76]或离子交换法[77]分离产品，虽尚未工业化，但不失为有发展前景的方法。

恒沸蒸馏丁二酸失水得丁二酸酐[78]。由丁二酸酐制造丁二酸的方法是将丁二酸酐溶于沸水、冷却、分离和干燥。

丁二酸也可由2-卤代乙酸酯经相转移催化[79]、溴代乙酸或溴代乙酸酯的电解二聚[80]及3-氰基丙醛水解氧化[81]等方法制得。

2.4.3.4.　产品规格与分析方法

(1) 产品规格[82]　中华人民共和国化学工业部部颁标准HG 3-1102—77，有关数据列于表5。

表5　丁二酸的技术规格

项　目	分析纯	化学纯
丁二酸含量,%	>99.5	>99.0
熔点,℃	184.0～187.0	183.0～187.0
澄清度试验	合　格	合　格
杂质最高含量,%		
水不溶物	0.002	0.005
灼烧残渣（以硫酸盐计）	0.01	0.02
氯化物（Cl^-）	0.0005	0.001
硫酸盐（SO_4^{2-}）	0.002	0.005
氮化物（以N计）	0.002	0.005
磷酸盐（PO_4^{3-}）	0.001	0.002
铁（Fe）	0.0005	0.004
重金属（以Pb计）	0.0005	0.002
高锰酸钾还原物质	合　格	合　格

美国Allied化学公司也对丁二酸和丁二酸酐制订了企业标准，详见参考文献[83，84]。

(2) 检验规则　按GB 619—77规定取样和检验。

(3) 试验方法　测定中所需标准溶液、杂质标准液，制剂和制品按GB 601—77，GB 602—77和GB 603—77规定制备。

(4) 分析方法　对于纯物质而言，采用简单化学滴定法即可满足要求。

气相色谱法用于累计分析。

酶化法分析酒中丁二酸[85]。

色-质仪分析人尿中的丁二酸[86]。

纸上层析法从其它酸中分离丁二酸[87]。

液相色谱法分析混合酸中的丁二酸[88]。

2.4.3.5.　安全与卫生　丁二酸没有明显毒性，是人体正常代谢的产物。游离的丁二酸可引起某些刺激。对丁二酸及其钾盐、镁盐的研究表明，未发现任何全身的毒害作用，在工业上未见职业病报道。

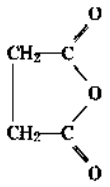
猫口服1g/kg剂量的丁二酸钠，未见异常。当剂量增高到5g/kg时，4～5min后出现呕吐现象，但过后未发现其它异常症状。静脉注射0.5g/kg时，数分钟后就出现呕吐，若增至1g/kg则出现呕吐、腹泻、进而导致运动障碍。最小致死量（MLD）为2g/kg[89]。

蒸气态的丁二酸和丁二酸酐会引起咳嗽[90]，操作中应戴活性炭防毒面具。操作熔融的丁二酸及其酐应戴防护手套，以免灼伤皮肤。

丁二酸的生产废水可用活性淤泥的生物降解法处理[91]，也可用高分子吸附剂和氧化铁处理。

2.4.3.6.　衍生物[92]　丁二酸的主要衍生物为丁二酸酐，丁二酸与脂肪醇可生成各种酯，如二苯酯、苄酯、二苄酯、酰胺、二酰胺、酰亚胺、二腈、乙酯腈、酰胺腈等，它们是有机合成的重要中间体。

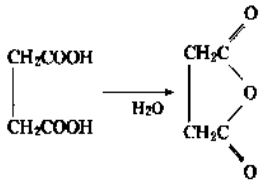
(1) 丁二酸酐（butanedioic anhydride），又名琥珀酸酐（succinic anhydride）。



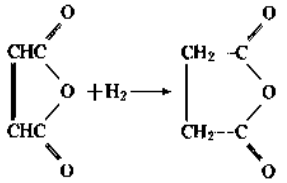
分子式　$C_4H_4O_3$，分子量100。

① 物理性质　白色片状晶体，熔点119.3～119.6℃，沸点261℃。溶于氯仿，微溶于乙醚，相对密度1.2340，纯度99%以上。

② 生产方法　丁二酸在脱水剂（乙酸酐、乙酰氯等）作用下生成丁二酸酐：



马来酸酐加氢也可制得丁二酸酐：



③ 用途　见表6。

表6　丁二酸和丁二酸酐的用途

类　别	主要用途和衍生物
科学实验	用作量热标准，标准缓冲液的成分之一，反应器辐射剂量速率测定
塑料与树脂	聚氯乙烯树脂和聚丙烯腈树脂颜色的稳定剂 丙烯酸膜的交联剂和酚-醛树脂交联的促进剂 丁二酸与多元醇的缩合物可用于生产不碎玻璃 丁二酸与多元醇生成的聚酯和与一元醇作用所得的酯是重要的增塑剂和润滑剂 丁二酸酐为基础的醇酸树脂具有突出的绝缘性，丁二酸酐还用作离子交换树脂的交联剂 水基涂料用聚合物的原料，防辐射树脂的原料

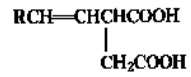
续表

类别	主要用途和衍生物
食品	丁二酸是食品的调味剂、保鲜剂、胶凝剂和柔软剂，调制料酒其钠盐用作改善火腿、腊肠、鱼肉制品的风味，与谷氨酸、肌苷酸等并用效果更佳 二钠盐用作料酒、酱油、鱼糕、火腿、椒盐饼干的调味品，面包软化剂和食盐的代用品。作为鸡饲料能提高鸡对沙门氏杆菌的抵抗能力
农业	丁二酸是一种用途广泛的植物生长激素，用它处理种子能促进发芽和生长，一般可增产10～20%；它还是大麦抗罗黑穗病成分、土壤螯合剂、处理大麦籽可防止片状炭黑病；能促进葡萄根部发育；用作撒播抗静电剂和割花防腐剂
药物	丁二酸对巴比妥酸盐中毒有解毒作用，也用为利尿剂和祛痰剂；丁二酸钠具有医治昏迷的疗效；其铵盐能抑制疲劳、子宫收缩和狂热的颤抖等病症；丁二酸及其酐可用于制造磺胺药、维生素A、B_6、止血药和可的松的衍生物；丁二酸明胶用作血液替代物
涂料	丁二酸或丁二酸酐合成的醇酸树脂具有良好的曲挠性、弹性和抗水性；丁二酸对于酚基清漆具有粘度稳定剂作用；丁二酸单烯丙酯与六亚甲基醇二聚氰胺的六亚甲基醚混合生成热固性涂料
润滑剂	顺丁烯二酸酐与烯烃反应制得的链烯丁二酸酐可制备润滑剂的添加剂；甘油单硬脂酸酯-丁二酸树脂与纤维素相混合可制得抗湿性的润滑剂
纺织	经丁二酸衍生物处理过的纺织品耐缩皱；线性聚酯、聚酰胺和丁二酸酐作用可制得增强纤维；改进聚酯纤维的染色性；改善己内酰胺的粘度稳定性和阻燃性，当掺入紫外吸收剂可改善Aramide fibers
表面活性剂	丁二酸衍生物用作去垢剂，肥皂破乳剂成分，非磷酸盐去垢剂的增效助剂；丁二酸与淀粉生成的酯为涂料的分散剂；丁二酸酯为表面活性剂；用于制造乙烯聚合的乳化剂
照相用化学品	丁二酸酯与2,6-二氨基吡啶的缩合产物广泛用作照相底片中的固酸颜料；丁二酸酐与明胶反应可以得到改进卤化银乳液性能的展色剂；丁二酸用作显影促进剂、防雾剂
催化剂	四氟乙烯聚合的抗结块剂，合成橡胶机械稳定性的促进剂，刹车油防胶化剂，二元羧酸制酐的脱水剂
硫化促进剂	*N*,*N'*-二异丙二硫代丁二酰胺和丁酰胺、丁二酸的衍生物用作橡胶硫化的促进剂

续表

类别	主要用途和衍生物
造纸	丁二酸衍生物用于制造阻燃纸张，阻燃纤维素制品及纸涂层
缓蚀剂	丁二酸盐溶液、丁二酸盐+丁二酰亚胺、链状醇胺与丁二酸反应的衍生物均可用作缓蚀剂
电镀	金属化学镀，电镀Ni,Ag,Cr,Fe,Au等的电镀精液，阳极化铝
粘合剂	丁二酸酐与甘油、芳香族二胺或与烷基亚胺衍生物、水反应合成粘合树脂及粘合用树脂添加剂

(2) 烯基丁二酸 (alkenyl succinic acid)[93]

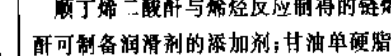


R=$C_{10}H_{21}$时，即十二烯基丁二酸 (dodecenyl succinic acid)，分子式为$C_{16}H_{28}O_4$，分子量284。

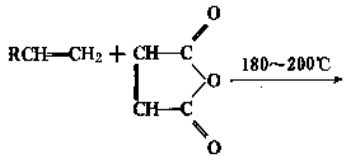
R=$C_{14}H_{29}$时，即十六烯基丁二酸 (hexadecenyl succinic acid)，分子式$C_{20}H_{36}O_4$，分子量340。

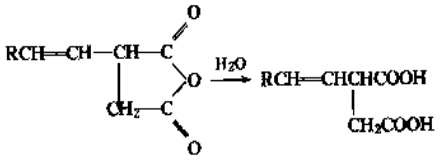
十二烯基丁二酸为淡黄色与红色透明粘稠液体（含有一定量稀释油），相对密度0.980，酸值2.35mg KOH/g。易溶于矿物油、脂。

① 生产方法　丙烯四聚体



或α-烯烃与马来酸酐反应，继而水解即得产品：





美国卢伯里佐尔公司已生产烯基丁二酸酯，商品牌号为LZ850和LZ859，奇弗龙公司的产品则为OLOA233A。

② 用途　在22#透平油中加0.02%的烯基丁二酸，能通过ASTM D665蒸馏水或海水锈蚀试验。烯基丁二酸一般用于透平油、导轨油、主轴油、液压油和工业润滑油中作防锈添加剂。与石油磺酸钡复合使用，对钢、铸铁、铜合金等都有良好的防锈效果。260℃以上高温易失去羧基而影响防锈作用。

2.4.3.7. 用途　丁二酸及其酐具有许多优良物理和化学性质，在工业、农业、医药、食品工业等方面有广泛的用途，见表6。

2.4.4. 戊二酸

戊二酸 (pentanedioic acid; pentane diacid)，又名丙烷(-1,3-)二羧酸 (propane-1, 3-dicarboxylic acid, propane dicarboxylic acid)，谷酸 (glutaric acid)，$HOOC(CH_2)_3COOH$，分子式 $C_5H_8O_4$，分子量 132.11。

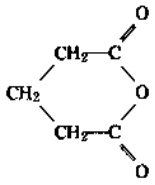
戊二酸存在于羊毛浸出物中，与丙二酸共存于未成熟的甜菜中。

环戊烷以钴（Ⅱ）为催化剂[94,95]用氧气或臭氧氧化可以制得戊二酸。

以乙酸钴 $Co(CH_3CO_2)_2$[96]为催化剂，氧气氧化环戊醇-环戊酮是生产戊二酸的另一重要方法，也可以过氧化钾（在苯溶液中）或 N_2O_4 或 HNO_3 为氧化剂[97~99]。如同丁二酸，戊二酸也是环己醇-环己酮氧化生产己二酸的副产物。

2.4.4.1. 物理性质和化学性质[100]　从苯中得到的戊二酸为针状结晶，含1摩尔结晶水的为单斜晶体，受热至100℃时失水成无水物。沸点 302～304℃(分解)，200℃(20mmHg)，折射率 $n_\alpha^{106.4}$1.42793，$n_\gamma^{106.4}$1.43545。戊二酸在水中的溶解度(g/100g 水)，42.9(0℃)，63.9(20℃)，95.7(50℃)，111.8(65℃)。

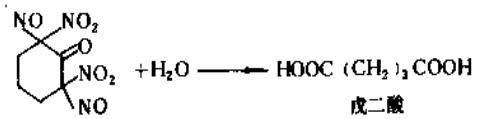
戊二酸具有二元羧酸的一般通性和具有 γ,δ-二元羧酸(即丁二酸、戊二酸)的成酐特性，失水生成环状酸酐：



2.4.4.2. 生产方法　戊二酸主要有两类生产方法，即回收法和合成法。

(1) 回收法　从生产己二酸的副产物中回收戊二酸[101]。

硝酸氧化环己醇-环己酮生产己二酸时，所副产的戊二酸和丁二酸分别为己二酸的6%和2%。在硝酸氧化环己醇-环己酮过程中生成硝基己酸、二硝基二亚硝基环己酮等中间体。这些中间体经水解得己二酸、戊二酸、丁二酸等。其中二硝基二亚硝基环己酮水解生成戊二酸：



二硝基二亚硝基环己酮

可用重结晶法，有机溶剂萃取法，尿素络合法，直接蒸馏法等方法回收戊二酸。萃取法的工艺流程见图4[102]。

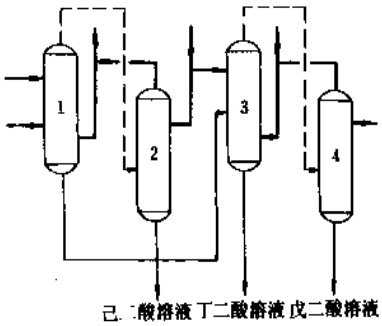


图4　萃取法回收戊二酸工艺流程

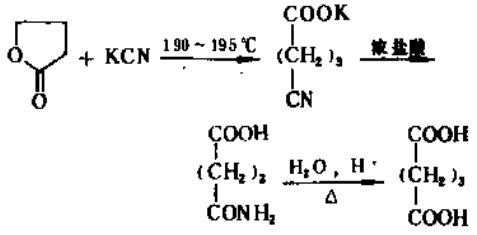
1,2,3,4—萃取塔；┈┈ 为萃取相管线；—为混酸管线

利用不同二元羧酸在某些溶剂中溶解度的不同，使混合二元羧酸得以分离。分离效果随溶剂的选择得当与否、萃取级数、萃取器的效率而异，也直接影响着分离戊二酸的纯度。对于戊二酸以不溶于水的未取代的支链或直链 C_6～C_{15}饱和醇及其酯作溶剂为宜，经过多次萃取，可得高纯度的戊二酸。

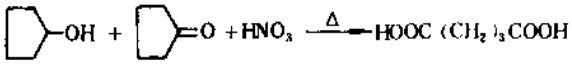
另一途径是，从石蜡氧化产品中回收戊二酸[103]。石蜡氧化合成脂肪酸和深度氧化合成二元羧酸的过程中，都产生一定数量戊二酸。由于氧化产物复杂，分离出戊二酸困难较大，一般采用水萃取，蒸馏，闪蒸，水蒸气蒸馏，结晶等方法分离出戊二酸。

(2) 合成法

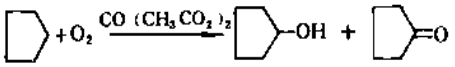
① 在实验室以 γ-丁内酯为原料制取戊二酸[104]　在附有机械搅拌和回流冷凝器的三口反应器中加入 γ-丁内酯和氰化钾，在油浴上加热搅拌，在 190～195℃下回流 2h，反应较为剧烈。冷却反应混合物，加入浓盐酸酸化以刚果红为指示剂。反应液中含有戊二酸单酰胺，将其进行加热，酸性水解可以得到戊二酸。戊二酸产率可达 71～75%。



② 环戊醇-环戊酮氧化法[105]　环戊醇-环戊酮经50%的热硝酸[99]或在 V_2O_5 催化下用空气氧化可以制备戊二酸：

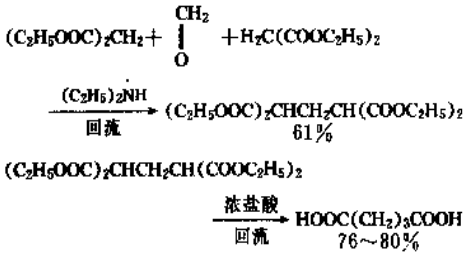


环戊醇和环戊酮可由环戊烷经空气氧化制得：

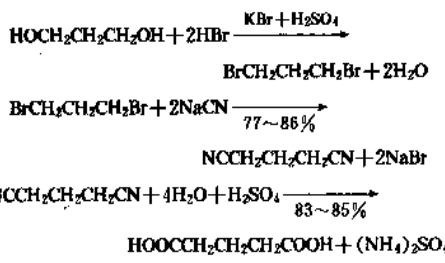


这是生产戊二酸的又一重要方法。所用氧化剂还有过氧化钾在苯溶液中，N_2O_4 或 HNO_3。

③ 由丙二酸酯制备　丙二酸酯在二乙胺存在下与甲醛缩合：



④ 由 1,3-丙二醇制备戊二酸[106]　1,3-丙二醇经溴化、氰化和水解可制得戊二酸：

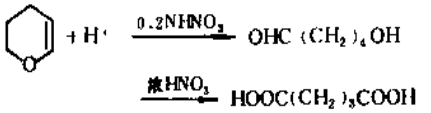


这个合成方法分三步进行，第 1、2 步可参照有机合成的常规方法。

第三步水解经重结晶后得纯品戊二酸。

先在圆底烧瓶中，戊二腈用 50%硫酸加热回流水解，反应结束后，冷却，反应液用硫酸铵饱和，用乙醚抽提，抽提液用无水硫酸钠或无水硫酸镁干燥，过滤、蒸去乙醚，得戊二酸结晶，熔点 97～97.5℃；用氯仿或苯重结晶，熔点 97.5～98℃。戊二酸收率 82%[107]。

⑤ 以二氢吡喃为原料制戊二酸[106]　在硝酸存在下，二氢吡喃氧化水解开环，链状中间体经浓硝酸氧化得戊二酸：



此外，戊二酸还可以下列方法制得：

丙二酸酯（malonicester）与丙烯酸酯（acrylic ester）反应[108,109]。

γ-丁内酯（γ-butyrolactone）羰基化[110]。

1,5-戊二醇（1,5-pentanediol）氧化和 γ-己内酯（γ-caprolactone）氧化断链[111]。

2.4.4.3.　产品规格与分析方法　戊二酸的产品规格及分析方法见沪-QIHG 12－061－61。

（1）产品规格　戊二酸为无色单斜柱状结晶，从苯中结晶的戊二酸为针状体。极易溶于水、无水乙醇及乙醚，溶于苯及氯仿，微溶于石油醚。戊二酸产品规格见表 7。

表 7　戊二酸产品质量标准

戊二酸含量，%	≥99
熔点，℃	96～99
碘值	1
杂质最高允许含量，%	
水中不溶物	0.01
灼烧残渣（硫酸盐）	0.1

（2）分析方法　戊二酸含量一般用碱量法测定，可按 HGB 3001－59 规定进行。水中不溶物和灼烧残渣可按常规方法测定。

2.4.4.4.　毒性与安全　将戊二酸钠注入家兔皮下，发现对肾有严重毒害。

2.4.4.5.　衍生物　戊二酸脱水可得酐，与某些醇作用可得相应的酯和二酯，经氨处理可得酰胺、二酰胺及酰亚胺等。

（1）戊二酸酐　戊二酸酐结构式为  ，分子式为 $C_5H_6O_3$，分子量 114.0。

戊二酸酐为针状晶体，相对密度 1.429，熔点 56℃（57℃），沸点 287℃。溶于乙醇、乙醚和四氢呋喃。吸水后生成戊二酸。戊二酸酐是生产塑料、橡胶、酰胺、医药等的原料。

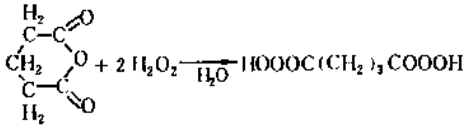
戊二酸酐有两条生产工艺路线：

① 在脱水剂（乙酸酐或亚硫酰氯）作用下，或加热超过 300℃，戊二酸脱水生成戊二酸酐。

② 混和二元羧酸（丁二酸、戊二酸、己二酸）[112]经加热直接脱水成酐，减压蒸馏下切割相应馏分得戊二酸酐。

（2）过氧化戊二酸　过氧化戊二酸的结构式是 HOOOC $(CH_2)_3$COOOH，分子式 $C_5H_8O_6$，分子量 164.064，

为不溶于水的白色疏松粉末，可溶于乙醇、丙酮、四氢呋喃等有机溶剂。熔点89～91℃，分解温度90℃。活性氧的含量为5.61～6.61%。戊二酸酐与过氧化氢作用得过氧化戊二酸：



过氧化戊二酸为合成树脂和合成橡胶的引发剂。

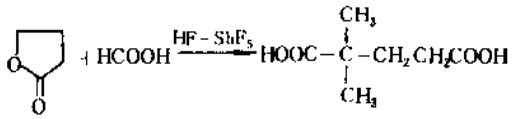
2.4.5. 二甲基戊二酸

二甲基戊二酸（dimethyl glutaric acid）系泛指2,2-二甲基戊二酸（2,2-dimethyl glutaric acid）和3,3-二甲基戊二酸（3,3-dimethylglutaric acid）的混合物。分子式$C_7H_{12}O_4$，分子量160.17。

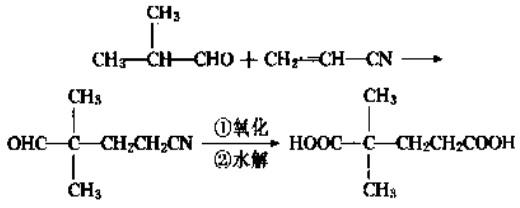
2.4.5.1. 2,2-二甲基戊二酸 [681-57-2]

$HOOCC(CH_3)_2CH_2CH_2COOH$

（1）生产方法　可由二甲基γ-丁内酯羰基化制得。以HF-SbF_5为催化剂，也可用更强的酸（例如H_2SO_4—SO_3）为催化剂，使甲酸与二甲基γ-丁内酯作用而制得[113,114]。



异丁醛与丙烯腈加成得4-氰基-2,2-二甲基丁醛，产物经氧化继而水解制得2,2-二甲基戊二酸[35,115]：

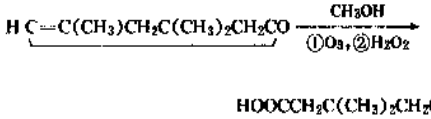


（2）用途　2,2-二甲基戊二酸是生产二缩水甘油酯类（diglycidylesters），用作涂料的原料[116]、拟除虫菊酯（用作杀虫药和杀螨剂）[117]和抗生素[118]的原料。

2.4.5.2. 3,3-二甲基戊二酸 [4839-46-7]

$HOOCCH_2C(CH_3)_2CH_2COOH$

（1）生产方法　在浓硫酸介质中，用H_2O_2氧化异佛尔酮（3,5,5-三甲基-2-环-己烯-1-酮，$H\underbrace{C{=}C(CH_3)CH_2C(CH_3)_2CH_2CO}$）可以制得3,3-二甲基戊二酸。也可在甲醇介质中臭氧化，然后再用H_2O_2氧化[119]：



（2）用途　3,3-二甲基戊二酸主要用于制造农药和润滑油的添加剂。

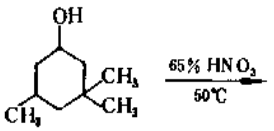
2.4.6. 己二酸

见己二酸。

2.4.7. 三甲基己二酸

分子式$C_9H_{16}O_4$，分子量188.22。工业上，三甲基己二酸是一种混合物，是由40% 2,2,4-三甲基己二酸和60% 2,4,4-三甲基己二酸组成的。

2.4.7.1. 生产方法　以3,3,5-三甲基环己醇（由酮制得）为原料，在50℃时，用65%硝酸氧化可以制得三甲基己二酸[120]：



$HOOCC(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)CH_2COOH$

$+HOOCCH(CH_3)CH_2C(CH_3)_2CH_2COOH$

将上述反应混合物加热到180～250℃，较低级的二元羧酸在此条件下生成环状酐，其沸点较低，可用蒸馏法除去[121]。

2.4.7.2. 用途　三甲基己二酸主要用于合成润滑油[122]、聚酯和聚酰胺。也用于对苯二甲酸酯的改性[123]。

2.4.8. 庚二酸

庚二酸又名戊烷-1,5-二羧酸（pimelic acid；heptane-dioic acid；heptane diacid；pentane-1,5-dicarboxylic acid；pentane dicarboxylic acid），$HOOC(CH_2)_5COOH$，分子式$C_7H_{12}O_4$，分子量160.11。

因最早系由脂肪氧化产物，希腊文“脂肪”为“pimelc”（fat），故也称pimelic acid。

2.4.8.1. 物理性质　从水中得棱柱结晶；溶于水、乙醇和热苯，不溶于冷苯，在水中溶解度为5g/100g H_2O（20℃）。沸点212℃（10mmHg）在蒸汽中不挥发。其它物理性质见表1。

2.4.8.2. 生产方法　除脂肪氧化可以得到庚二酸外，还有许多方法可以合成它。其中包括：由四氢呋喃基丙酸钾或羟基环己酸制得[124,125]；

用 N_2O_4 氧化环庚酮（suberone）（软木酮），$CH_2(CH_2)_5CO$，可以得到选择性较高的产物庚二酸[91]。

软脂酸氧化裂解得庚二酸与其它二元羧酸的混合物[126]；

1,7-庚二醇氧化[127]；1,7-庚二腈水解；

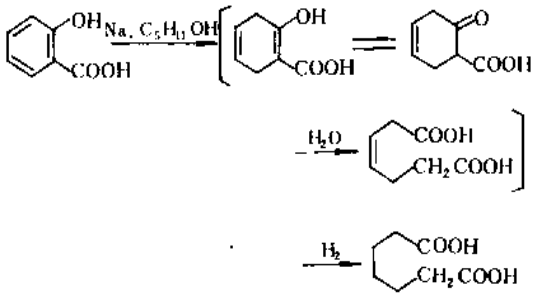
ε-己内酯羰基化[110]；

四氢水杨酸的裂解[125]；

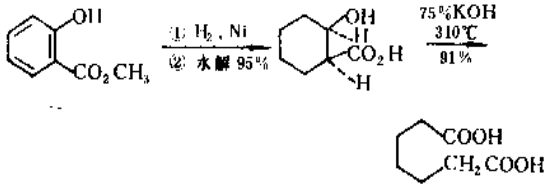
碱裂解 2-氰基环己酮，收率为 85%[128]。

糠醛经由呋喃丙烯酸和 4-酮庚二酸，收率为 86%[129]。

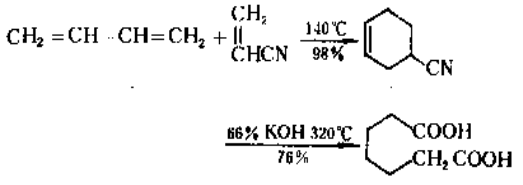
(1) 以水杨酸为原料经氢 1,4 加成，重排和开环制得庚二酸的过程可表示如下：



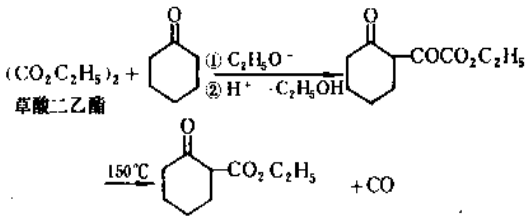
产物可以二乙酯的形式分离。收率 40%。1949 年，联邦德国以水杨酸甲酯为原料，先催化加氢，水解，继而碱熔开环，得到高收率的庚二酸[130]：



(2) 另一有效的合成方法是丁二烯与丙烯腈经 Diels-Alder 反应得到庚二酸[130]：

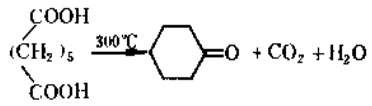


(3) 经 Claisen 缩合反应得到的 α-乙酯基环己酮（α-Carbethoxycyclohexanone）是工业生产庚二酸的另一重要原料[131]：



α-乙酯基环己酮经 Dieckmann 缩合的逆反应可以制得庚二酸。

2.4.8.3. 用途　庚二酸加热达 300℃则生成环己酮：



庚二酸主要用作合成聚酯和聚酰胺的原料。

2.4.9. 辛二酸

辛二酸(octanedioicacid)又名己烷-1,6-二羧酸(hexane-1,6-dicarboxylic acid；hexane dicarboxylic acid)，俗名软木酸(suberic acid)，$HOOC(CH_2)_6COOH$，分子式 $C_8H_{14}O_4$，分子量 174。从水中得到的辛二酸为斜状晶体，熔点 144℃，沸点 279℃（100mmHg），258.5℃（50mmHg），230℃（15mmHg），219.5℃（10mmHg）。微溶于水（0.16 克/100 克 H_2O）和乙醚，不溶于氯仿。燃烧热 C_p 为 4.112MJ/mol，C_v 为 4.136MJ/mol。其它物理性质见表 1。

2.4.9.1. 生产方法　软木氧化首先得到辛二酸，故名软木酸。

辛二酸的生产方法有：

环辛烯用 O_3-O_2[96,132]或 O_3-H_2O_2[133]氧化是辛二酸的主要生产方法；

软脂酸臭氧化[126]或蓖麻油酸硝酸氧化[134]均可得含辛二酸的混合二元羧酸；

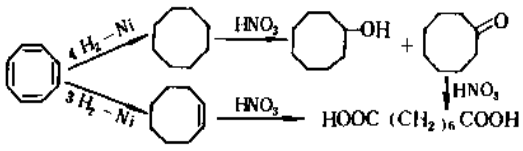
环辛醇-环辛酮用 N_2O_4 或 HNO_3 氧化[91,135]；

1,6-己二醇羰基化[136]的 Reppe 法；

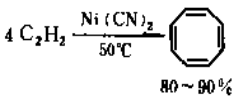
Stetter 二酸合成则是另外一类重要方法[41]；

2-(环己酮-2-基)乙酸乙酯〔2-(cyclohexanon-2-yl)acetic acid ethylester〕氧化裂解[41]。

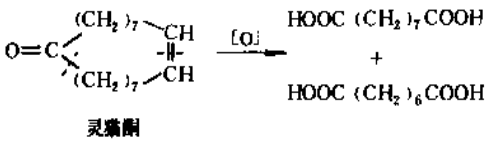
(1) 环辛四烯加氢得环辛烷和环辛烯，继续氧化得辛二酸：



环辛四烯可由乙炔聚合（Reppe法）得到：

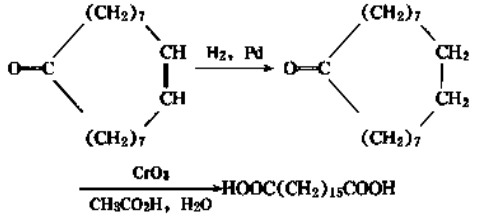


（2）灵猫酮（civetone）氧化制辛二酸[131]灵猫酮在较温和的条件下进行氧化可以得庚二酸、辛二酸和壬二酸的混合物：

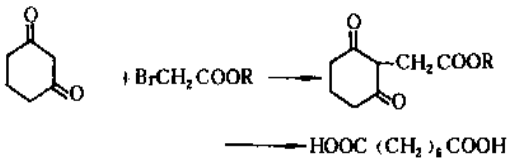


灵猫酮

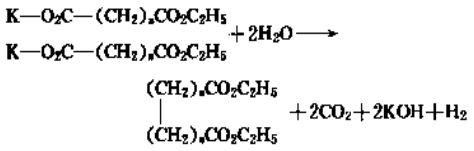
灵猫酮氢化后氧化还可得十七烷二酸：



（3）Stetter法[41]

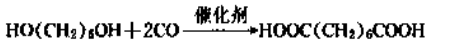


（4）Kolbe's法[22]　二元羧酸的钾烷基酯的水溶液经电解可得偶数碳的二元羧酸：



戊二酸钾乙酯为原料经Kolbe反应可得辛二酸。

（5）1,6-己二醇催化羰基化[138]



2.4.9.2.　用途　辛二酸主要用于生产单酯、二酯和聚酰胺。

与己二胺作用可得尼龙68；与辛二胺作用制得尼龙88。此外还可合成一系列性能优异的聚酰胺（见聚酰胺）。

2.4.10.　壬二酸

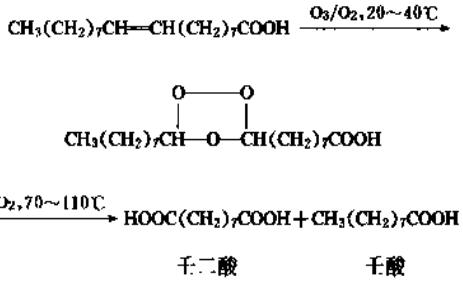
壬二酸（nonanedioic acid），又名庚烷-1,7-二羧酸（heptane-1,7-diarboxylic acid）、杜鹃花酸（azelaic acid），$HOOC(CH_2)_7COOH$，分子式　$C_9H_{16}O_4$，分子量188.22。其为扁平针状或叶状无色结晶。沸点265℃（50mmHg），237℃（15mmHg），226℃（10mmHg）。常压下蒸馏，超过360℃时有部分脱水，在蒸汽中不挥发。微溶于水和乙醚，2.2g/100g水（65℃），1.65g/100g水（55℃），0.2g/100g水（15℃），100g乙醚溶解2.7g，溶于乙醇。其它物理常数见表1。

壬二酸存在于许多含有长链脂肪酸的天然物质中，自然界的不饱和酸与空气相遇受到氧化后能生成壬二酸。

2.4.10.1.　生产方法[139]

（1）油酸氧化裂解是生产壬二酸的主要方法，所用氧化剂包括 RuO_4[139]，Cl_2-RuO_2 或 Cl_2-$RuCl_2$[140,141]，$KMnO_4$[142]，$NaOCl$-RuO_4-OsO_4[179]及HNO_3[180]。

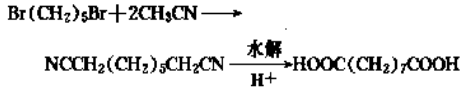
油酸臭氧化属氧化断链过程，可以得到壬酸［112-05-0］和壬二酸[143~145]。其工艺过程见图5。油酸裂解反应如下：



壬二酸　　壬酸

油酸臭氧氧化裂解，反应在壬酸和水介质中进行，温度为20~40℃，O_3在空气中的含量为1.0%（体积），烯的停留时间约为10min，臭氧化物于70~110℃下被O_2分解。反应产物进行蒸馏，从高沸物中蒸出壬酸和壬二酸，馏出物用溶剂萃取以除去一元酸，蒸馏萃取液，蒸出溶剂，最后得壬二酸纯品。

（2）1,5-二溴戊烷与乙腈缩合[146]



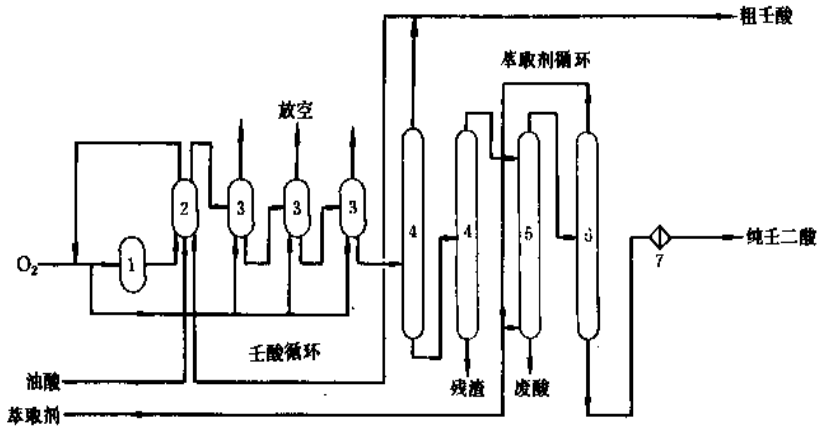


图5　油酸臭氧分解制壬二酸工艺流程

1—臭氧发生器；2—臭氧吸收器；3—反应器；4—蒸馏塔；5—萃取塔；6　萃取剂蒸馏塔；7—刮片

(3) 以戊二酸单甲酯单酰氯为原料[140]，经酮式壬二酸二甲酯还原：

$$2CH_3O_2C(CH_2)_3COCl \longrightarrow CH_3O_2C(CH_2)_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}(CH_2)_3CO_2CH_3 \longrightarrow HOOC(CH_2)_7COOH$$

其它合成方法有：

1,5-环辛二烯羰基化[147]；

1,9-壬二醛用氧氧化[148]；

2-氰乙基环己酮氧化裂解[149]；

壬酸发酵[150]；

软脂酸（棕榈酸）臭氧化或用硝酸-N_2O_4氧化得壬二酸和其它二元羧酸的混合物[129]。

2.4.10.2.　用途　壬二酸与2-乙基环己醇形成单酯用作增塑剂。与其它醇形成单酯和二酯是液压用流体和润滑油；其金属盐是有效的润滑油的添加剂。壬二酸的环己酯 [18803-77-5]、正己酯 [109-31-9]、异辛酯 [26544-17-2]、2-乙基己酯 [103-24-2]、是聚氯乙烯、聚苯乙烯等塑料和弹性体的增塑剂。不饱和聚酯用作树脂、层压塑料和胶粘剂。壬二酸可用于醇酸树酯的改性。

与己二胺缩聚可以得到聚酰胺尼龙69，其挤压薄膜可用作性能优良的食品包装，电缆绝缘材料，也大量用于电子工业和汽车工业。

美国埃默里工业公司 (Emery Industries Inc.) 每年生产数百吨壬二酸，除满足其国内需要外，还大量向日本出口。日本、美国等主要用壬二酸生产DOZ（壬二酸二辛酯）增塑剂，约占总壬二酸产量的三分之二。此外，还用于生产香料、润滑油、油剂、聚酰胺树脂等。

DOZ用作电缆、薄膜、人造革、合成橡胶等材料的耐寒性增塑剂，在耐寒性增塑剂中DOZ优于DOA（己二酸二辛酯），且挥发性小，耐老化性好[146]。

2.4.11.　癸二酸

癸二酸 (decanedionic acid)，又名辛烷二酸 (octane-1, 8-dicarboxylic acid, octane dicarboxylic acid)、皮脂酸 (Sebacic acid)，$HOOC(CH_2)_8COOH$，分子式　$C_{10}H_{18}O_4$，分子量　202.24。

叶片状结晶，沸点 294.5℃ (100mmHg)，273℃ (50mmHg)，243.5℃ (15mmHg)，232℃ (10mmHg)。在水中溶解度为 0.1g/100g，溶于乙醇和乙醚。其它物理常数见表1。

2.4.11.1.　生产方法　癸二酸的生产方法有：蓖麻油酸 [141-22-0] (12-羟基-9-十八烯酸) 高温碱裂解，除得到产物癸二酸外，副产2-辛醇[151~154]；

己二酸甲酯电解偶联[155~157]；

环癸烷和环癸醇硝酸氧化；

十一碳烯酸及其乙酯的臭氧化裂解；

硬脂酸 [57-11-4] N_2O_4氧化[30]；

软脂酸 [57-10-3] 臭氧化可得癸二酸与其它二元羧酸的混合物[126]；

各种发酵过程[37,158]；

乙烯、四氯化碳调聚。

癸二酸的精制过程见文献[159~161]。

日本、美国、瑞士等国已进行工业生产，其中包括日本的小仓合成公司、丰国公司，美国的罗姆-哈斯公司、哈克姆公司，瑞士的汽巴-嘉基公司等。

(1) 蓖麻油酸高温碱裂解[151~154]

① 酸性水解　蓖麻油在十二烷基苯磺酸存在下，以含有硫酸的水溶液进行酸性水解：

$$\begin{array}{l} CH_3(CH_2)_5CHOHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOCH_2 \\ CH_3(CH_2)_5CHOHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOCH + 3H_2O \xrightarrow[H^+]{100℃} \\ CH_3(CH_2)_5CHOHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOCH_2 \end{array}$$

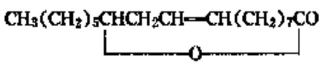
$$3CH_3(CH_2)_5CHOHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH + C_3H_5(OH)_3$$

蓖麻油酸　　　　甘油

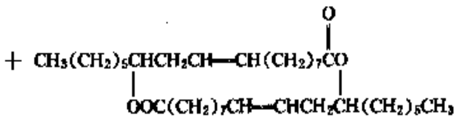
水解在100℃下反应8h，静置，上层为蓖麻油酸。下层为含甘油的酸性水溶液，用石灰中和，滤去沉淀，蒸去水分得工业甘油。

在水解过程中约有40%蓖麻油酸脱水生成交酯和内酯，以交酯为主。

$$CH_3(CH_2)_5CHOHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH \xrightarrow[H^+]{100℃}$$



蓖麻油酸内酯



蓖麻油酸交酯

② 皂化　蓖麻油与氢氧化钠在皂化釜中加热，生成蓖麻油酸钠，酸化后得蓖麻油酸，分出下层含硫酸钠和甘油的水溶液，加工后可回收甘油。

$$\begin{array}{l} CH_3(CH_2)_5CHOHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOCH_2 \\ CH_3(CH_2)_5CHOHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOCH + 3NaOH \xrightarrow[H_2O]{100℃} \\ CH_3(CH_2)_5CHOHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOCH_2 \end{array}$$

$$3CH_3(CH_2)_5CHOHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COONa + C_3H_5(OH)_3$$

③ 裂解　在一定浓度碱液中，在260～280℃下以甲酚为稀释剂对蓖麻油酸进行裂解：

$$CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH \xrightarrow[260\sim280℃，异构化]{NaOH，甲酚}$$

$$CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH{=}CH(CH_2)_8COONa \xrightarrow[260\sim280℃，裂解]{NaOH，甲酚，H_2O}$$

$$CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_3 + NaOOC(CH_2)_8COONa$$

2-辛醇　　　　癸二酸二钠

④ 中和　裂解产物癸二酸二钠加水稀释，加硫酸煮沸中和，当溶液pH=6.5时，生成癸二酸一钠盐：

$$2NaOOC(CH_2)_8COONa + H_2SO_4 \longrightarrow HOOC(CH_2)_8COONa + Na_2SO_4$$

⑤ 脱色　尚含有色素、甲酚、机械杂质、微量脂肪酸、重金属等杂质的癸二酸一钠盐的中和液，经活性炭煮沸脱色，过滤。

⑥ 酸化　上述滤液煮沸，加酸，当pH达1～2，母液经冷却，温度低于40℃时癸二酸几乎全部结晶析出。

$$2HOOC(CH_2)_8COONa + H_2SO_4 \xrightarrow[\sim35℃]{pH=2} 2HOOC(CH_2)_8COOH + Na_2SO_4$$

结晶经离心分离、水洗、气流干燥得癸二酸产品。产率约为蓖麻油重量的40%。

甲酚萃取回收。

蓖麻油制癸二酸的工艺流程见图6。

目前，全世界几乎全都以蓖麻油为原料进行生产。

中国采用蓖麻油碱熔的方法生产癸二酸，原料易得，生产厂家遍及全国，最大的工厂年生产能力超过千吨。

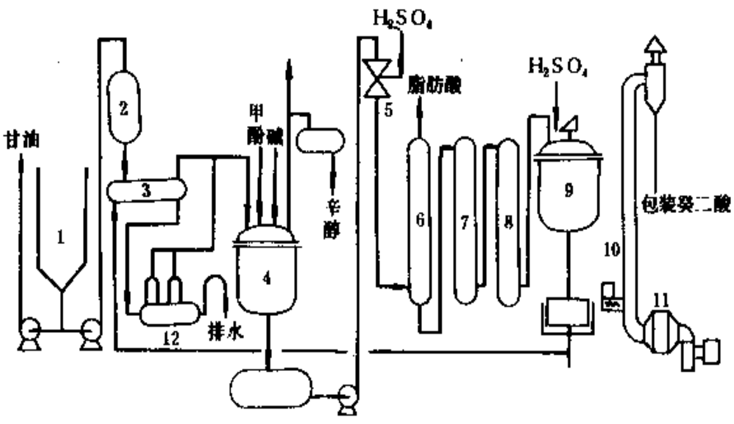


图6　蓖麻油制癸二酸工艺流程

1—水解釜；2—蓖麻醇酸高位槽；3—回收甲酚萃取器；4—裂解釜；5—中和器；6—分油器；7—树脂脱色柱；8—活性炭脱色柱；9—酸化釜；10—气流干燥塔；11—预热器；12—油水分离器

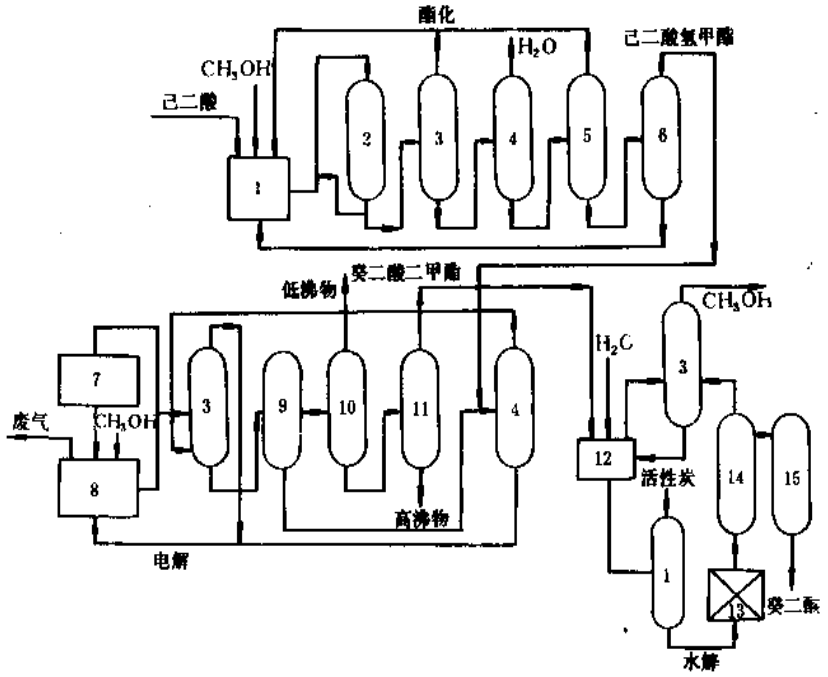


图7　己二酸电解偶联生产癸二酸的工艺流程

1—混合槽；2—反应塔；3—脱醇塔；4—脱水塔；5—脱二甲酯塔；6—除己二酸塔；7—电解槽；8—电解液槽；9—沉降塔；10—除低沸物塔；11—除高沸物塔；12—反应器；13—过滤器；14—干燥器；15—造粒塔

(2) 己二酸电解偶联　己二酸甲酯电解偶联为癸二酸二甲酯是一个电化学过程，是癸二酸工业生产的又一重要方法。该工艺包括酯化、偶联和水解三个主要工序。己二酸电解偶联生产癸二酸的工艺流程见图7。

① 酯化　等摩尔的己二酸和甲醇在催化剂磺酸型阳离子交换树脂存在下，80℃时酯化生成己二酸甲酯。催化剂不仅促进选择性酯化，并可避免环戊酮等副产物的生成。蒸馏，除去未反应的原料和副产物己二酸二甲酯，得到纯净的己二酸甲酯。

$$HOOC(CH_2)_4COOH+CH_3OH \xrightarrow{80℃} HOOC(CH_2)_4COOCH_3+H_2O$$

② 电解偶联　己二酸甲酯钾盐电解偶联既可以是连续的也可以是间歇的。电解槽配备有偶极电极，铂为阳极，钛为阴极，见图8。

$$2^-OOC(CH_2)_4COOCH_3 \xrightarrow[-2e^-]{电解} CH_3OOC(CH_2)_8COOCH_3+2CO_2$$

$$2H^+ \xrightarrow{2e^-} H_2$$

以己二酸甲酯计，75～85%偶联为癸二酸二甲酯。蒸馏癸二酸二甲酯，未反应的己二酸甲酯钾盐送回电解槽。癸二酸二甲酯再蒸馏进行精制。

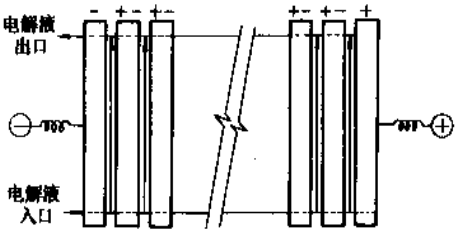


图8　制癸二酸二甲酯的偶极电解槽

电解温度：50～60℃

溶　　剂：CH_3OH-H_2O（水含量0.15～0.3%）

电流密度：10～30A/dm²

槽 电 压：5～12V/每对电极

③ 水解　在160～180℃和压力0.9MPa(9bar)的条件下，癸二酸二甲酯水解得癸二酸，用活性炭脱除杂质和色素，冷却、结晶、离心分离、干燥得精制癸二酸。

$$CH_3OOC(CH_2)_8COOCH_3+2H_2O\longrightarrow HOOC(CH_2)_8COOH+2CH_3OH$$

日本、美国等国由于受蓖麻油原料的限制，又开发了新的生产方法。旭化成公司等主要采用电解偶联法生产癸二酸。价格低廉，质量容易得到保证。

C_{10}二元羧酸混合物称为异癸二酸，它由大约75%2-乙基辛二酸，15%二乙基己二酸和10%癸二酸组成。可由丁二烯二聚，然后与CO_2反应制得。由于每批产物组成波动较大，所以异癸二酸未能获得稳定市场。

2.4.11.2.　产品质量标准　癸二酸产品质量标准列于表8。

表8　癸二酸产品质量标准

项　目	数　据
熔点范围，℃	129～132
酸　值	>545
水　分，%	<1
灰分，%	≤0.5
色　泽	合　格

2.4.11.3.　安全和贮运　癸二酸对人基本无毒。生产过程中使用了甲酚，它对中枢神经有毒害，有腐蚀性，操作人员应戴防护用具。若皮肤灼伤，用水冲洗并用肥皂洗净。粉状癸二酸对呼吸系统有刺激性，应采取防尘措施。其粉尘与空气混合会引起爆炸。贮运时应防火、防潮；注意通风阴凉，避免水浸和散包；不宜与酸、碱混放，以免变质损坏。

2.4.11.4.　性质和用途　癸二酸具有$n>4$的脂肪族二元羧酸的通性，最主要的是生成链状酸酐、酯和酰胺。它和它的这三大类衍生物大多具有优异性能和重要用途，例如用作聚氯乙烯、醇酸树脂、聚氨基甲酸酯、聚酰胺等制品的增塑剂。酐可用作环氧树脂的固化剂；二酯可用作润滑剂等。

己二胺和癸二胺分别与癸二酸缩聚成的尼龙610，尼龙1010。尼龙1010是用途广泛的工程塑料（见聚酰胺）。

2.4.11.5.　衍生物　癸二酸酯类主要包括：

二甲酯 [106-79-6]、二异丙酯 [7941-02-3]、二丁酯 [109-43-3]、二辛酯 [2432-87-3]、二异辛酯 [27214-90-0]、二（2-乙基已基）酯 [122-62-3]、二壬酯 [4121-16-8]、二苯甲酯 [140-24-9] 及其它羰基合成醇的酯是重要的增塑剂，它们的主要特点是高栖移性阻力和耐寒性。这些酯也用作润滑油的成分和稀释剂；由于其毒性低，是重要的薄膜包装材料，广泛用于食品工业。癸二酸基醇酸树脂具有优异的柔韧性。

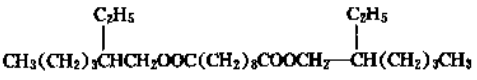
（1）癸二酸二丁酯（dibutyl sebacate），$C_4H_9OOC(CH_2)_8COOC_4H_9$，分子式　$C_{18}H_{34}O_4$，分子量　314。又名癸二酸二正丁酯（di-n-butyl sebacate），简称增塑剂DBS。无嗅、无色或淡黄色油状液体，相对密度d_{20}^{25}0.9377，沸点345℃。凝固点－9.7℃。闪点180℃。折射率n_D^{25}1.4423。

DBS可由癸二酸和正丁醇在硫酸催化下常压酯化而成。硫酸用量为0.3%，反应温度130～140℃，酯化时间4～6h。酯化时加入0.1～0.3%活性炭。粗酯经中和、脱醇、压滤，得成品癸二酸二正丁酯。日本已进行工业生产，计有三建化工公司、大八化学工业所、协和发酵公司等。

DBS为耐寒性增塑剂，与大多数树脂和合成橡胶合用作主增塑剂。可以供合成橡胶制品具有优异的低温性能和耐油性。无毒，可用于食品包装材料，制品手感好。加工性能好。

癸二酸二丁酯的主要缺点是易挥发、损失较大，易被水、肥皂水、洗涤剂等洗脱，故常与邻苯二甲酸酯类增塑剂并用。

（2）癸二酸二辛酯（dioctyl sebacate），又名癸二酸二（2-乙基已基）酯（di-2-ethylhexyl sebacate），简称增塑剂DOS。分子式　$C_{26}H_{50}O_4$　分子量　426.68。



有芳香气味，无色或浅黄绿色油状液体，相对密度d_{25}^{25}0.919，沸点377℃，248℃（4mmHg），闪点215℃，凝固点－62℃（－45℃）。折射率n_D^{25}1.4833。不溶于水，溶于乙醇、苯、乙醚等有机溶剂。

由癸二酸和2-乙基已醇以1∶1.6(重量)的配比，在硫酸存在下减压酯化而成。硫酸用量为0.3%。酯化时的真空度约为700 mmHg，130～140℃，3～5 h。所得粗酯用纯碱溶液中和，继而在70～80℃时水洗，在720～750 mmHg真空度下脱醇，粗酯的闪点达205℃时为终点。脱醇后的粗酯经压滤得成品。日本已工业生产，如三建化工公司、大八化学工业所、协和发酵公司、新日本理化公司等。

DOS为优良耐寒增塑剂，挥发性较低，所以可在低温下，也可在较高温度下使用。由于其耐候性较好，绝缘性也比较突出，是比较理想的耐寒电缆材料的增塑剂。除用于聚氯乙烯电缆外，还广泛用作耐寒薄膜，人造革等制品。它还是多种合成橡胶、硝基纤维素、乙基纤维素、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、氯乙烯、醋酸乙烯

共聚物等塑料的增塑剂。DOS还用作喷气发动机的润滑油、润滑脂。缺点是相容性和耐油性差，故在某些情况下用作辅助增塑剂。

2.4.12. 十二烷二酸

十二烷二酸(dodecanedioic acid)又名癸烷-1,10-二甲酸(decane-1,10-dicarboxylic acid decane dicarboxylic acid)，$HOOC(CH_2)_{10}COOH$，分子式 $C_{12}H_{22}O_4$，分子量230.30。

十二烷二酸为白色粉末或片状结晶。熔点128.6℃(131℃)，沸点310℃(254℃，12.0kPa)。其特点是在水中的溶解度小(23℃下为0.003g/100g；100℃下为0.37g/100g)、蒸气压小、不易环合，热稳定性好。其它物理性质见表1。

2.4.12.1. 生产方法　十二烷二酸在工业应用上日益显示出其重要性。其合成方法已有综合报道[162]。

(1) 环己烷法　日本冈村炼油公司开发了以环己烷为原料的合成工艺。

环己烷在甲醇中被过氧化氢氧化，生成烷氧基环己烷过氧化物，经催化剂催化，开环并二聚得十二烷二酸甲酯。蒸馏得高纯度十二烷二酸二甲酯，皂化、酸化后制得十二烷二酸。

这个工艺的设备负荷大，流程短、效率高、原料易得，产品纯度高，生产成本低，优于其它生产工艺。

(2) 1,5,9-环十二碳三烯(1,5,9-cyclododecatriene)法

1,5,9-环十二碳三烯(以下简称CDT)可由丁二烯经齐格勒催化剂催化，三聚而得到(除CDT外还生成环辛二烯，见环辛二烯和环十二碳三烯)。

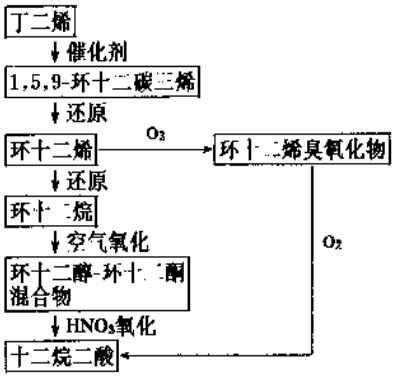
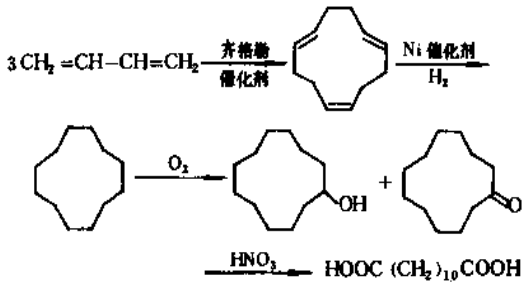


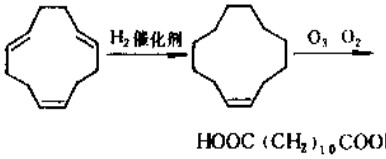
图9　丁二烯制取十二烷二酸的工艺过程

以CDT为原料生产十二烷二酸共有两条途径：

① 在三段连续反应器中，CDT在镍催化剂催化下，加氢生成环十二烷，环十二烷用氧气或空气氧化得环十二醇-环十二酮的混合物。该混合物最后用硝酸氧化生成十二烷二酸[163~167]。



② CDT部分催化加氢得环十二碳烯，然后用臭氧氧化裂解得十二烷二酸[168~170]，臭氧化环十二碳醇也可得该酸[33]：



(3) 环状化合物裂解　十二烷二酸可由环十二醇-环十二酮经硝酸氧化制得，详见图10。

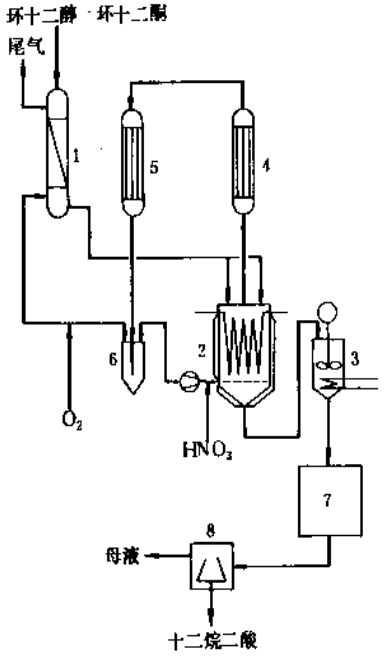


图10　环十二醇-环十二酮制取十二烷二酸工艺流程
1—洗涤器；2—反应器；3—顺流反应器；4—冷凝器；5—冷却器；6—分离器；7—结晶器；8—过滤器

在装有搅拌器的连续反应器中完成环十二醇-环十二酮与硝酸的氧化反应，钒酸铵为催化剂。反应生成的

氧化氮经冷凝器4和冷却器5进行循环。反应浆料进入后续顺流反应器继续反应，进入结晶器7，大部分十二烷二酸在此结晶析出。滤出结晶，母液送反应器进行循环。工业规模产率为90%。

(4) 其它方法　正十二烷发酵[169,171,172]及相应一元、二元酰基化合物的氧化也可得十二烷二酸，但尚无工业价值。

十二烷二酸的精制方法见文献[173]和[176]。

2.4.12.2.　用途[177]　十二烷二酸是工业应用日益广泛，重要性日益增加的二元羧酸之一。其衍生物聚酰胺、聚酯、聚氨酯和二酯等性能优异适用面广。

(1) 聚酰胺　十二烷二酸与己二胺缩聚可以制得聚酰胺尼龙612。尼龙612是有良好低吸湿性、刚性及尺寸稳定性的一种工程塑料。可采用精密注塑成型，挤压成型等加工工艺。

十二烷二酸与双（对氨基环己基）甲烷作用得尼龙塑料，较一般尼龙弹性好，并有良好的丝绸性手感和耐洗性，还可制成高温性能好的尼龙纤维。德国的Werks Hüls和FRG公司进行了工业规模生产。1969年以来，美国Du Pont公司生产的商品名为Qiana尼龙纤维和模塑树脂，就是这种产品。

(2) 聚酯、聚氨酯　十二烷二酸为饱和聚酯的改性剂，可改善饱和聚酯的柔软性，抗张强度，低温性能等。有希望在粘合剂、纤维、薄膜等方面发挥作用。由它合成的聚酯多元醇与异氰酸酯反应，可制成耐水性好的聚氨酯。

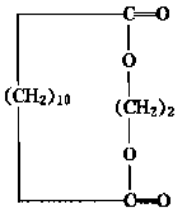
(3) 增塑剂　十二烷二酸与辛醇、丁醇等醇类生成的二酯，可用作聚氯乙烯、硝酸纤维素、醋酸纤维素的增塑剂。其低挥发性，耐热性，耐溶剂的溶脱性，耐水性等均优于DOP，DOA，DOS等增塑剂。以十二烷二酸合成的分子量为1000～10000的聚酯作为增塑剂，其耐寒性，耐迁移性，耐水性等均优于己二酸酯类增塑剂。

(4) 润滑油　十二烷二酸与辛醇合成的十二烷二酸二辛酯（DOD）具有很好的粘度指数，耐热性，耐水性，低挥发性及耐低温等优良性能，可用作喷气式发动机和燃气轮机用的高级润滑油，也可用作低温润滑脂的基础油料。它对橡胶和涂膜的溶胀性小，因此不仅可作为飞机等使用的特种润滑油，还可用作改善一般润滑油的耐寒性能的添加剂。

(5) 粉末涂料　丙烯酸、环氧、聚酯类粉末涂料，用十二烷二酸比用其它脂肪族和芳香族多元羧酸为好，涂膜表面光滑性好，挂流现象少。又因十二烷二酸的蒸气压低，不易环合，热稳定性好，非常有利于改善施工环境（如气味），最大限度降低污染程度。

(6) 重金属沉淀剂　十二烷二酸与重金属形成的金属皂聚合物在水中的溶解度小，可从重金属的稀薄水溶液中回收重金属，且选择性好。特别是当pH值近于中性时，重金属离子沉淀率高。由于对各种重金属有选择地沉淀，故可以从多组分体系中分离出某种成分。

(7) 其它用途　15碳的大环酮、酯类是有麝香味的大环麝香。十二烷二酸有可能成为合成这类麝香的起始原料。尼龙1212是吸水性低，尺寸稳定性好的聚酰胺类，还可用作各种高弹性纤维的原料。以此酸为原料可以制得十二碳二腈和十二烷二胺。



十二烷二酸亚乙基酯（ethylene dodecanedioate）是合成商品名为麝香C-4（Musk C-4）麝香型化合物的原料，日本曾田香料公司已进行工业生产。

2.4.13.　十三烷二酸

十三烷二酸（tridecanedioic acid），又称十一烷-1,11-二羧酸（undecane-1,11-dicarboxylic acid，undecane dicarboxylic acid）巴西基酸（Brassylic acid），$HOOC(CH_2)_{11}COOH$　分子式　$C_{13}H_{24}O_4$　分子量　244.32　从乙醇水溶液或醋酸乙酯中得针状结晶，在水中的溶解度为(24℃) 0.004g/100g水，易溶于乙醇、乙醚和氯仿。其它物理常数见表1。

2.4.13.1.　生产方法　生产巴西基酸的最主要原料是芥酸(erucic acid)[112-86-7]，即顺13-二十二碳烯酸(*cis*-13-docosenoic acid)，$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_{11}COOH$。芥酸大量存在于油菜、芥菜、罗兰花和水芹(也叫水莹Cress)的菜籽油中，约含55～60%。

在乙酸溶剂中，芥酸臭氧化，继而用氧氧化，可得十三烷二酸，产率为82～92%，纯度为99%[178]，还副产壬酸。用硝酸氧化芥酸也可得到巴西基酸[180,186~188]。

$$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_{11}COOH \xrightarrow[82\sim92\%]{[O]} CH_3(CH_2)_7COOH + HOOC(CH_2)_{11}COOH$$

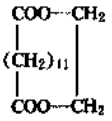
壬酸　　十三烷二酸

正十三烷发酵制十三烷二酸的方法日臻完善，日本在这方面处领先地位[181~185]。

2.4.13.2.　用途　十三烷二酸与己二胺、十三烷二胺反应分别得到尼龙613和尼龙1313两种性能优异的工程塑料。十三烷二胺可由十三烷二酸作用先脱水后加氢而制得。其酯是生产用于聚氯乙烯的低温增塑剂和润滑剂的成分。

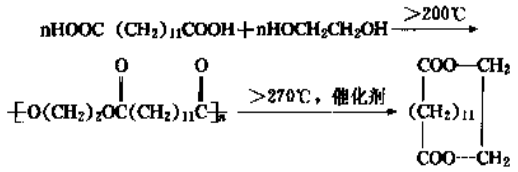
巴西基酸与乙二醇生成的酯叫做十三烷二酸环亚乙

基酯[189~192] (cycloethylene brassylate, ethylene undecane dicarboxylate) 分子式 $C_{15}H_{26}O_4$ 分子量 270.37。



其商品名称很多，例如麝香 T (Musk T)、麝香 BRB (Musk BRB)、麝香 C-5 (MuskC-5)、昆仑麝香 (Astrone, ethylene tridecanedioate)。

为白色或淡黄色粘稠液体，有甜而浓郁的麝香味。熔点 −8℃，凝固点 0～7℃。沸点 332℃，相对密度 1.05，n_D^{25} 1.469～1.4730。十三烷二酸与乙二醇加热至 200℃以上，得聚酯；继续在减压到 1mmHg 下加热至 270℃，催化解聚成大环状单体，蒸馏以精制。



是有效的香料保香剂，对肥皂稳定，易伸展，广泛用于各种调和香料、香水、香波、化妆水等。在香水中用量为 0.2～3.0%，香脂和洗涤液中为 0.01～0.1%，在去垢剂中为 0.001～0.15%，肥皂中为 0.01～0.3%。日本生产的公司有曾田香料公司和高砂香料公司，中国天津香料厂也有工业规模生产。

2.4.14. 十六烷二酸

十六烷二酸 (hexadecanedioic acid) 又名十四烷-1,14-二甲酸、它普酸 (tetradecane-1,14-dicarboxylic acid) (tetradecane dicarboxylic acid, thapsic acid)，$HOOC(CH_2)_{14}COOH$ 分子式 $C_{16}H_{30}O_4$ 分子量 286 以酯的形式存在于加尔山欧甫芹 (Thapsia garganica, Linn) 的根中和新疆园柏 (Juniperus Sabina) 的蜡中。

从乙醇或醋酸乙酯中得片状结晶，熔点 125℃ (126℃)。溶于乙醇，微溶于乙醚，不溶于水、二硫化碳和苯。蒸馏时不分解，与乙酐作用得十六烷二酸酐。

其甲酯、二甲酯、乙酯、二乙酯、二正丁酯、聚酰胺类等衍生物有广泛应用前景。

2.4.15. 十九烷二酸

十九烷二酸 (nonadecanedioic acid) 又名十七烷-1,7-二甲酸 (heptadecane-1,17-dicarboxylic acid, heptadecane dicarboxylic acid)，结构式 $HOOC(CH_2)_2COOH$，分子式 $C_{19}H_{36}O_4$，分子量 328.53。其同分异构体有：2-壬基癸二酸 (2-nonyldecanedioic acid) [4165-02-0] 和 2-辛基十一烷二酸 (2-octylundecanedioic acid) [4124-87-2]。

2.4.15.1. 生产方法 C_{19}二元羧酸是混合物，其组成主要取决于生产过程。工业上以油酸或油酸酯为原料的生产方法有三条途径：

(1) Reppe 羰基化反应 所用催化剂为 $Ni(CO)_4$ 或 $PdCl_2$-PPh_3 等金属络合物；

(2) Koch 反应 用浓硫酸，在 10～20℃下反应[38,192,193]或用 HF 催化，在 30℃下反应[194]。

(3) 氢甲酰化反应 氢甲酰化反应产物是异构化的甲酰硬脂酸盐 (酯) 的混合物，因为氢甲酰化过程伴随有双键位置的异构化。继而用空气或氧气氧化。氧化反应在水乳浊液中 20～25℃下进行，以乙酸钙或环烷酸锰为催化剂[195,196]。也可用高锰酸钾[197,198]或重铬酸钾[198,199]为氧化剂。氧化产物为 2-壬基癸二酸和 2-辛基十一烷二酸的混合物，已实现分离，并分别得到应用。

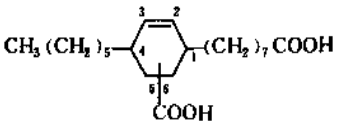
2.4.15.2. 用途 C_{19}二元羧酸酯用作聚氯乙烯的增塑剂，端羧基的酯化率远大于内羧基，故选择合成酯混合物时要考虑到这一点。C_{19}二元羧酸可用于生产聚酰胺、环氧树脂、不饱和聚酯、氨基甲酸乙酯、润滑剂和胶粘剂。

Union Camp Corp. 和 BASF 已进行了 C_{19}二元羧酸的生产。

2.4.16. 二十一烷二酸

二十一烷二酸 (heneicosanedioic acid) 又名日本酸 (Japanic acid)，结构式 $HOOC(CH_2)_{19}COOH$，分子式 $C_{21}H_{40}O_4$，分子量 356.59。

2.4.16.1. 生产方法 Westvaco Corp. 已生产二十一烷二酸，年产量超过 5000t。其以丙烯酸和具有两个不饱和键的 (亚油酸 9,12-十八碳二烯酸) 妥尔油脂肪酸为原料，通过 Diels-Alder 反应[191]进行合成。产物主要含有两个异构体，即 5-羧基-4-正己基-2-环己烯-1-辛酸 [42763-47-3] 和 6-羧基-4-正己基-2-环己烯-1-辛酸 (6-carboxy-4-*n*-hexyl-2-cyclohexene-1-octanoic acid) [42763-46-2]，

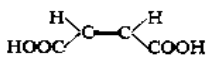
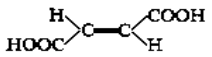
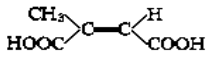
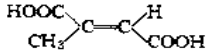
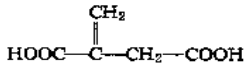
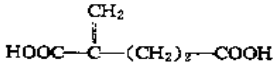
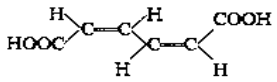


2.4.16.2. 用途 聚合物用作纺织润滑剂、电机润滑剂、增塑剂和普通乳化剂。

3. 不饱和二元羧酸

最重要的不饱和二元羧酸及其衍生物是马来酸、富马酸和马来酸酐 (见顺丁烯二酸、反丁烯二酸及其酸酐)。不饱和 C_{36}二元羧酸含有环状结构，为二聚物，有相当工业价值。

表 9　不饱和二元羧酸物理性质

IUPAC 名称	俗　称	CAS 登录号	结　构　式	分子量	熔　点 ℃	相对密度 (20℃)	在水中溶解度 %(重量)	电　离　常　数	
								K_1	K_2
顺丁烯二酸	马来酸	[110-16-7]		116.07	143.5	1.590	78.9(25℃)	1.14×10^{-2}	5.95×10^{-7}
反丁烯二酸	富马酸	[110-17-8]		116.07	296～298	1.635(25℃)	0.428(15.5℃)	9.57×10^{-4}	4.13×10^{-5}
2-甲基-顺丁烯二酸	柠康酸	[498-23-7]		130.10	93	1.617		1.30×10^{-3}	1.0×10^{-6}
2-甲基-反丁烯二酸	中康酸或甲基富马酸	[498-24-8]		130.10	204.5	1.466	2.7(18℃)	4.78×10^{-4}	1.86×10^{-5}
2-亚甲基丁二酸	衣康酸	[97-65-4]		130.10	175	1.632	8.3	1.5×10^{-4}	2.2×10^{-6}
2-亚甲基戊二酸		[3621-79-2]		144.12	132～133				
2,4-己二烯二酸	粘康酸 (顺-顺)	[3588-17-8]		142.11	194～195				

3.1. 物理性质

表9列出了重要不饱和二元羧酸的主要物理常数。

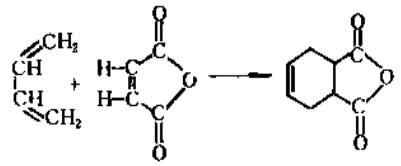
较低级同系物为无色，室温下为结晶状；二聚酸是有工业价值的异构体的混合物，25℃时为粘稠液体。较低级同系物的熔点，在水中的溶解度和离解常数主要受各自的构型的影响。例如富马酸、中康酸（又称甲基富马酸 mesaconic acid）均为反式，较顺式异构体马来酸和柠康酸（又称甲基顺丁烯二酸 citraconic acid）的熔点高许多；反式异构体在水中的溶解度和酸性都低许多。另一特征是热稳定性，反式有较高的热稳定性，马来酸的燃烧热高于富马酸就是明显例证。

3.2. 化学性质

不饱和脂肪族二元羧酸的化学性质主要取决于两个羧基，羧基的反应性能也受双键的影响。例如马来酸或柠康酸受热到100℃以上，失水生成马来酸酐或柠康酸酐；而富马酸则否，超过230℃后发生分解并生成马来酸酐、水和相当量的残渣。

双键与卤素加成得二卤二元羧酸；与 O_3 作用得甲酰羧酸；与水发生加成能生成羟基二羧酸；催化加氢可以合成饱和二元羧酸；顺式异构体较反式异构体有更高的反应活性。

马来酸酐与共轭二烯的 Diels-Alder 反应既有工业价值，又有有机化合物制备意义。例如四氢苯二甲酸酐可以由下法合成：



不饱和二元羧酸的反应综述见文献[200]。

3.3. 生产方法

仅有少数几个方法可用于不饱和二元羧酸的工业生产。

3.3.1. 烃类氧化

顺丁烯二酸酐可由苯氧化制得，也可由正丁烷或正丁烯氧化制得（见顺丁烯二酸、反丁烯二酸及其酸酐）。

3.3.2. Diels-Alder 反应

油酸或亚油酸的二聚酸（oleic linoleic acid 酮酸，9,12-十八碳二烯酸）。

3.3.3. 发酵法

用于生产衣康酸，即亚甲基丁二酸。

3.4. 重要不饱和二元羧酸

不饱和二元羧酸主要用于生产不饱和聚酯树脂、共聚物或聚酰胺，也用作生产除草剂、杀虫剂、杀菌剂、表面活性剂、润滑剂和增塑剂的中间体。

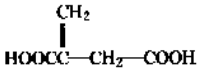
顺丁烯二酸酐是生产 DL-酒石酸，DL-苹果酸、二羟基乙酸（glyoxylic acid，glyoxalic acid hydrate $(HO)_2CHCOOH$）、四氢苯二甲酸酐的原料，也可用于生产γ-丁内酯，1,4-丁二醇和四氢呋喃。

3.4.1. 马来酸、富马酸、柠康酸、中康酸

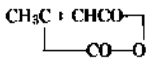
马来酸（maleic acid）、富马酸（fumaric acid）、柠康酸（2-methyl-maleic acid）、中康酸（2-methyl fumaric acid）详见顺丁烯二酸、反丁烯二酸及其酸酐。

3.4.2. 衣康酸

衣康酸（itaconic acid）又名亚甲基丁二酸，2-亚甲基丁二酸（methylene-succinic acid，2-methylenebutanedioic acid）



分子式 $C_5H_6O_4$，分子量130，衣康酸溶于水；中等程度地溶于氯仿、苯、石油醚；微溶于醚。常压下蒸馏，衣康酸或衣康酸酐生成柠康(酸)酐(citraconic anhydride)



3.4.2.1. 生产方法[201~207] 在200～500℃，碱金属或碱土金属氢氧化物存在下，丁二酸酐与甲醛反应，可得衣康酸、柠康酸和柠康酸酐的混合物[208]，也可用 SiO_2-Al_2O_3 或 SiO_2-MgO 为催化剂。

其它生产方法有：在羰基金属催化剂存在下，炔丙基氯（propargyl chloride，3-chloro-propyne）进行羰基化和柠檬酸热解。

3.4.2.2. 用途 衣康酸可用作共聚物单体，也可用于三有机磷混合物的分离[209]。

3.4.3. 二聚酸（Dimer acid）[210~214]

见二聚酸。

4. 产品规格与分析方法

二元羧酸的质量控制包括：含量、熔点、颜色、痕量重金属的测定，在水中或其它溶剂中的溶解度。通常二元羧酸质量要求较高。

二元羧酸的含量通常用酸滴定法测定。对于二聚酸的要求见参考文献[215]和[216]，尚无统一的质量规范，

各国有各企业的产品标准。例如日本第一通用公司的产品商品名"バーサダイム216"的规格为：酸值188～195；皂化值195～201；不皂化物≤2%；色值>9加得纳；外观为透明粘稠液体。对二元羧酸性质的要求包括状态、颜色（色泽）、含量和灰分。对熔点、密度、折射率、含水量、蒸气压、比热容、离解常数也有一定要求；也常测定其在水中和其它溶剂中的溶解度。

工业上，最重要的定性和定量的分析方法是气相色谱法。二元羧酸应首先转变成酯（尤其是甲酯）。游离酸在进行色谱分析时会发生副反应，因为各种填充柱和毛细管柱都装有极性固定液。煅烧硅藻土是常用的担体材料。HPLC、低色谱、薄层色谱和凝胶色谱也广泛应用。

碱滴定法是通用的生产阶段监测、鉴定二元羧酸或其混合物纯度的有效方法。在没有其它还原剂存在下，草酸采用高锰酸钾滴定。苯甲酰甲基酯和酰胺等结晶态衍生物是二元羧酸行之有效的化学分析方法。

用IR（红外光谱）法，二元羧酸的羰基拉伸频率强度为1650～1740cm^{-1}。^{1}H-NMR，羟基质子信号位于δ=10～13ppm；丙二酸和丁二酸中的亚甲基信号分别在3.4和2.6ppm左右，用^{13}C-NMR，羧基碳原子的吸收范围为δ=160～180ppm。

更为详细的分析方法见参考文献[215]和[217]。

5. 毒性与安全

脂肪族二元羧酸随分子量和二个羧基间距离的大小有明显差异，低级二元羧酸分子毒性大，高级二元羧酸毒性较低或无毒。

草酸是强酸，腐蚀性和毒性都较强，是危险化学品。易被皮肤吸收破坏人体钙平衡。与草酸烟雾、尘埃接触的草酸生产及搬运人员应戴口罩、眼镜、手套。人口服5g会发生胃肠道炎、虚脱、痉挛、休克以致死亡[61]。内服草酸及其盐类，对肾脏有明显损害并有草酸钙沉积。常用沸腾草酸溶液清洗汽车散热器而吸入草酸"蒸气"者患慢性中毒，极度软弱，鼻粘膜溃疡、全身疼痛、呕吐、并出现尿蛋白。美国食物和麻醉品机构规定，含10%以上的草酸产品应标明"有毒"。空气中草酸的允许浓度为1mg/m^3。对人最低致死量为71mg/m^3，对成人致死量为15～30g。

丙二酸也是强酸，毒性略小于草酸，生成不溶性钙盐，也属危险品。丁二酸、己二酸毒性较低，对肾脏有轻度刺激，可用作食品添加剂。戊二酸毒性强烈。辛二酸、壬二酸钠盐毒性低于戊二酸，中等肾中毒。癸二酸对人基本无毒。十二烷二酸低毒，操作、搬运、均应防尘，避免刺激呼吸系统。粉尘与空气混合会引起爆炸。

6. 包装与贮运

二元羧酸应装在衬有钢、不锈钢皮或铝皮的塑料桶内贮藏和运输。也可用聚乙烯线加固的纸袋或聚丙烯编织袋包装。二元羧酸易吸潮，贮存和运输时应干燥、阴凉，以防结块。航运规程和危害分类都将按具体二元羧酸化合物的种类和特性而定，例如闪点、分解温度、水溶解度、毒性、着火温度、爆炸极限等。

参考文献

[1] 公開特許公報　昭52-19 618(1977),(BP Chemicals ltd.).

[2] US 4254283(1981),MOCK,G. H. (Monsanto Co.).

[3] Breusch,F. L.,Ulusoy,E.,*Fette Seifen Austrichm*,**66**,739(1964).

[4] Gal,S.,Meisel,T.,Erdey,L.,*J. Therm. Anal*,**1**,159(1969).

[5] Eberson in Patai,"The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters",pp. 211～293,Interscience Publishers,New York,1969.

[6] Dean,J. A. (ed.),"Lange's Handbook of Chemistry",11th ed.,McGraw Hill,New York,1973.

[7] Sweeny,W.,Zimmerman,J.,"Polyamides",in Bikales,N. M. (ed.),*Encyclopedia of Polymer science and Technology*,vol. **10**,pp. 483～507,Interscience Publishers,a division of John Wiley & Sons,Inc.,New York,1969.

[8] Morgan,P. M.,"Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods",pp. 244～382,Wiley-Interscience,New York,1965.

[9] Morgan,P. W.,Kwolek,S. L.,*Macromolecules*,**8**,104(1975).

[10] Millich,F.,Carraher,C. E.,Jr. (eds),"Interfacial Syntheses",vol. 1 and **1**,Marcel Dekker,Inc.,New York,1977.

[11] Morgan,P. W.,*Macromolecules*,**10**,1381(1977).

[12] Schiller,A. M.,"Aliphatic Dicarboxylic Acids and Derivatives",in ref. 12,vol. 1,pp. 109～122,1964.

[13] "Molern Plastics Encyclopedia",1977～1978,pp. 690～697,McGraw Hill,New York,1978;Darby,J. R. and Sears,J. K.,"Plasticizers",in ref. 15,vol. 10,pp. 228～306,1969.

[14] Mark,H.,Whitby,G. (eds)"Collected Papers of Wallace Hume Carothers on High Polymeric Substances",Interscience Publishers,New York,1940.

[15] Lenz,R. W.,"Organic Chemistry of High Polymers",p. 91,Wiley Interscience,New York,1967.

[16] Jones,G.,*Org. React.*,**15**,204(1967).

[17] Kaenel,H. R.,Brussi,M.,*SLZ Schweiz Lab. Z.*,**41**,197～199(1984).

[18] Eareckson,W. M.,*J. Polym. Sci.*,**40**,399(1959).

[19] Morgan,P. W.,*J. Polym. Sci.*,**A2**,437(1964);*Macromolecules*,**3**,536(1970).

[20] Schnell,H.,"Chemistry and Physics of Polycarbonates",

Wiley-Interscience, New York, 1964.
[21] Hurd, R. N., Shah, D. H., *J. Org. Chem.*, **38**, 607(1967).
[22] Finar, I. L., "Organic Chemistry", vol. 1, p. 707, Longmans, 1960.
[23] Schimelpfenig, C. W., Lin, V. T., Waller, J. F., *J. Org. Chem.*, **28**, 805(1963).
[24] Bloomfield, J. J., Owsley, D. C., Nelke, J. M., "Org. React.", **23** Chap, p. 2, p. 259, New York, 1976.
[25] Johnson, R. W., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**(2), 241 (1984).
[26] Magat, E. E., Morrison, R. E., *Chem. Tech.*, **6**, 702(1976).
[27] Moncrieff, R. W., "Man-made Fibers", 6th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1975.
[28] Bogdanova, N. A., Kolesov, M. L., *Zh. Khim. Promsti*, **4** (49), (1978);
Heins, A. Mitthaus, *Henkel-Referate*, **20**(42), (1984).
[29] Nanavati, D. D., *J. Sci. Ind. Res.*, **35**, 163～168 (1976); Kudchadker, A. P. et al., *Encycl. Chem. Process. Des.*, **6**, 401～402(1978).
[30] US 2821534(1954), Alexander, W. N. (General Anilin and Film Corp.).
[31] EP 48476(1982), Heumann, H, Hilt, W., Liebing, H., Schweppe, M. (Chem. Werke Hüls); Schulz, J. G. D., Onopchenko, A., *J. Org. Chem.*, **45**, 3716～3719(1980).
[32] English, J., Dayan, J. E., "Org. Synth. Coll.", vol. Ⅳ, p. 499, 1963.
[33] 公開特許公報 昭 57-64637(1982); (Agency of Ind. Sciences and Technology) (Dainippon Ink and Chemicals Inc.).
[34] 公開特許公報 昭 52 151117(1977), (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.);
Kawamata, M., Fujikake, S., Tanabe, K., Miyazaki, S., Suhara, Y. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **55**, 536(1978).
[35] DE-OS 1618177(1975), Merger, F. (BASF); BE 742378 (1970), Nestler, H., Richtzenhain, H. (Dynamit Nobel).
[36] RO 79020(1982), Paucescu, S. D., Toth, L., Munteanu, G., Badea, M., Kurti, S. (Intreprinderea Chimia Dudesti); DD 146454(1981), Mueller, H., Resch, U..
[37] DE-OS 2853847(1979), Taoka, A., Uchida, S. (Bio Research Center Co. Ltd.);
公開特許公報 昭 57 129694(1982), (Dainippon Ink and Chemical Inc.); 公開特許公報 昭 57-206394 (1982), (Mitsui Petrochemical Industries Inc.).
[38] J. Falbe 著, 王杰等译, 《一氧化碳化学》, 化学工业出版社, 北京, 1985 年;
公開特許公報 昭 54-92913(1979), Sado, Y., Tajima, K. (Noguch, Research Foundation);
EP 42633(1981), Drent, E., Maats, B. V. (Shell Intern. Res).
[39] Lawson, N. E., Cheng, T. T., Slezak, F. B., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **54**, 215(1977); Frankel, E. N., Pryde, E. H., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **54**, 873A(1977).
[40] Conolly, J. W., Urry, G., *J. Org. Chem.*, **29**, 619(1964).
[41] Stetter, H., Dierichs, W., *Chem. Ber.*, **86**, 693(1953); Stetler, H., Engl, R., Rauhut, H., *Chem. Ber.*, **91**, 2882 (1958);
Stetler, H., Engl, R., Rauhut, H., *Chem. Ber.*, **92**, 1184 (1959).
[42] Hünig, S., Hoch, H., *Chem. Ber.*, **105**, 2197, 2216, (1972).
[43] Leonard, E. C., in Pryde, E. H. (ed.), "Fatty Acids", chap. 25, The American Oil Chemist's Society, Champaign, Ill., 1979.
[44] Gressin, J. C., Michelet, D., Nagjo, L., Saveant, J. M., *Nouv. J. Chim.*, **3**, 545(1979); Amatore, C., Saveant, J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5021(1981).
[45] DE-OS 2352486(1974).
[46] Fine, S. H. et al., "Organic Chemistry", p. 366, p. 724, McGraw-Hill, Book Company, New York, 1980.
[47] US 3726888(1973); US 4105856(1978); US 3991100 (1976).
[48] Pino, P., Miglierina, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5551 (1952).
[49] 公開特許公報 昭 53-40709(1978).
[50] DE-OS 2048350(1971).
[51] US 4061610(1977); US 4061611(1977).
[52] US 4231803(1980).
[53] CuCulo, J. A., *Text. Res. J.*, **41**(5), 375(1971).
[54] US 3329635(1967).
[55] Geckeler, K., Bayer, E., *Polym. Bull.*, **3**(6～7), 347(1980).
[56] Solomons, T. W. G., "Organic Chemistry", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1978.
[57] US 3966960(1976).
[58] DD 146454(1981), Mueller, H., Resch, U..
[59] CS 195860(1982), Polievka, M., Macho, V., Uhlar, L., Kordik, J..
[60] Ruiz, P. et al., "*ACS Symp. Ser.*", **237**, 15～36(1984).
[61] 上海市化工局职业病防治所等编, 《工业毒理学》, 650 页, 1977 年。
[62] Loktev, S. et al., "*Neftepererab, Neftekhim (Moscow)*", **2**, 34(1978).
[63] 公開特許公報 昭 55-69281(1980).
[64] US 2851456(1958).
[65] US 3341578(1967).
[66] US 3993676(1976).
[67] US 3388157(1968).
[68] 公開特許公報 昭53-37613(1978).
[69] US 288747(1976).
[70] US 3923881(1975).
[71] 公開特許公報 昭50-116414(1975).
[72] Hotta, K. et al., *Hakko Kogaku Zasshi*, **51**(1), 26(1973).

[73] 公開特許公報 昭50-63190(1975).
[74] 公開特許公報 昭50-142782(1975).
[75] 公開特許公報 昭48-26982(1973).
[76] 公開特許公報 昭45-38517(1970).
[77] 公開特許公報 昭48-58191(1973).
[78] US 3957830(1976).
[79] Gogte, Y. N. et al., *Tetrahedron Lett.*, **24**, 4131～4134 (1983).
[80] Ismail, M. T. et al., *Bull. Fac. Sci. Assiut. Univ.*, **11**, 121～126(1982).
[81] SU 701994(1979), Blanshtein, I. B., Bunin, V., Leenson, E. I..
[82] HG 3—1102—77.
[83] "Technical Data Bulletin AA5", Allied Chemical Corp. Plastics Division, Morrislow, N. J., 1965.
[84] "Technical Data Bulletin D55", Allied Chemical Corp., New York, 1966.
[85] Joyeaux, A. et al., *Ann. Falsif. Expert. Chim.*, **72**(776), 317(1979).
[86] Lewis, S. et al., *Anal. Chem.*, **51**(9), 1275(1979).
[87] Gabere-Porekar, V. and Socic, H., *J. Chromatogr.*, **176**(1), 307(1979).
[88] Gonnet, C. et al., *Analysis*, **7**(7～8), 370(1979).
[89] 化学工业部科学技术情报研究所,《世界精细化工手册》,670页,北京,1982年。
[90] Pyriadi, J. et al., *J. Chem. Educ.*, **51**(7), 474(1974).
[91] Malaney, G. W. et al., *Water Pollut. Control. Fed. Pt.*, **241** (2), R—18(1969).
[92] Leffler, Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1553(1936).
[93] 化学工业部科学技术情报研究所,《世界精细化工手册》(续编),872～873页,北京,1986年。
[94] SU 937444(1982), Nesterova, R. et al. (All-Union Scientific Res. and Dev. Inst.).
[95] US 4158739(1979), Schulz, J. G. D., Onopchenko, A. (Gulf Res. and Dev. Co.).
[96] Habib, R. M. et al., *J. Org. Chem.*, **49**, 2780～2784 (1984).
[97] Schulz, J. G. D., Onopchenko, A., *J. Org. Chem.*, **45**, 3716～3719(1980); EP 48476(1982), Heumann, H., Hilt, W., Liebing, H., Schweppe, M. (Chem. Werke Hüls.).
[98] Petrova, Z. G. et al., *Deposited Doc.*, 1336～1381(1981); *CA*, **96**, 217201(1982).
[99] Lissell, M., Dehmlov, E. V., *Tetrahedron lett.*, **38**, 3689 (1978).
[100] "The Merck Index", 9th ed., p. 4309, Merck & Co. Inc., 1976.
[101] 李存英等,合成纤维工业,**2**,35～37(1981)。
[102] FR 1316914.
[103] 齐齐哈尔市榆树屯化工厂,石油化工,**5**,433(1974).
[104] "Organic Synthesis Collective", vol. 4, pp. 496～497, New York, 1963.
[105] 高尾进化学装置(日),**18**(7),24(1976).
[106] 韩广甸等编译,《有机制备化学手册》,中册,326～327页,化学工业出版社,北京,1976年。
[107] *Annales de chimie et de physique*, **5**(14), 501.
[108] SU 891630(1981), Aleksanyan, L. V. et al. (All-Union Scientific-Research Inst.).
[109] SU 535263(1976), Akopyan, K. G. et al. (Erevan Plant of Chem. Reagents).
[110] Falbe, J., "New Syntheses With Carbon Monoxide", Springer Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1980.
[111] 公開特許公報 昭53-12807(1978), Maki, T., Ochiai, T., Yamaura, T. (Mitsubishi Chemical Ind. Co. Ltd.).
[112] 齐齐哈尔市化工研究所,《石蜡综合利用参考资料译文集》,第五集,1980年。
[113] Takahashi, Y. et al., *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.*, **28**, 392～396(1983).
[114] Yomeda, N. et al., *Chem. Lett.*, **6**, 767～768(1981).
[115] FR 2017352(1970), Richtzenhain, H., Aus der Fuenten, H. (Dynamit Nobel).
[116] BE 739526(1968), Ciba, S. A..
[117] DE 2923775(1979), Maurer, F., Priesnitz, U., Riebel, H. J. (Bayer).
[118] US 4262009(1979), Christensen, B. G., Shin, D. H. (Merch & Co. Inc.).
[119] EP 64633(1981), Lehky, P., Franzen, V. (Lonza); EP 64634(1981), Lehky, P., Hardt, P. (Lonza); EP 65706(1981), Lehky, P. (Lonza).
[120] DE 1418074(1976), Rindtorff, E., Schmitt, K., Heumann, H. (Veba-Chemie AG).
[121] DE-OS 3200065(1983), Huebel, W., Reiffer, J. (Chem. Werke Hüls).
[122] Debuan, F., Häussle, P., *Erdöl Kohle Erdgas Petrochem.*, **37**, 511(1984).
[123] DE 2651650(1975), Buxbaum, L., Habermeier, J. (Ciba-Geigy).
[124] Runge, F., Hueter, R., Wulf. H. D., *Chem. Ber.*, **87**, 1430(1954).
[125] Pistor, J. H., Plieninger, H., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **562**, 239(1939).
[126] 公開特許公報 昭53-46914(1978), Miyazuki, S. (Agency of Ind. Sciences and Technology).
[127] Langenbeck, W., Richter, M., *Chem. Ber.*, **89**, 202(1956).
[128] Meyer, R. E., *Helv. Chim. Acta*, **16**, 1291(1933).
[129] Gardner, P. D., Rand, L., Haynes, G. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3425(1956).
[130] Fieser, L. F., Fieser, M., *"Organic Chemistry"*, pp. 304～305, Massachusetts, 1950.
[131] Roberts, J. D., Caserio, M. C., "Basic principles of Organic

Chemistry ",p. 550,p. 555,New York,1965.
[132] Odinokov,V. et al. ,*Zh. Org. Khim.* ,**14**,54～59(1978).
[133] 公開特許公報 昭57-142940(1982),(Dainippon Ink and Chemicals Inc.).
[134] Verkade,P. E. ,*Rec. Trav. Chim. Pays Bas*,**46**,137(1927).
[135] Antonova,T. et al. ,*Ref. Zh. Khim.* ,1981,Abstr. No. 10N44;*CA*,**95**,61415(1981).
[136] Reppe,W. ,*Justus Liebigs Ann. Chem.* ,**582**,1～161(1953).
[137] Bell,A. ,Smith,J. G. ,Kibler,C. J. ,*J. Polym. Sci*,**A3**,19(1965).
[138] US 3936342(1976).
[139] Nakano,Y. ,Foglia,T. A. ,*J. Am. Oil Chem. Soc.* ,**59**,163-166(1982).
[140] 公開特許公報 昭56-196640 (1981),(Nippon Oils and Fats Co.).
[141] 公開特許公報 昭57-4940(1982),(Nippon Oils and Fats Co.).
[142] Garti,N. ,Auni,E. ,*J. Am. Oil Chem. Soc.* ,**58**, 840～841 (1981).
[143] US 2813113(1957),Goebel,C. G. (Emery Industry).
[144] US 2865937(1958),Maggiolo,A. (Welsbach Corp.).
[145] US 2897231(1959),Niegowski,S. J. ,Maggiolo,A. (Welsbach Corp.).
[146] 化学工业部科学技术情报研究所,《世界精细化工手册》(续编),1088～1089页,北京,1986年。
[147] US 1092150(1984),Zakharin,L. I. ,Guseva,V. V. (Inst. of Heferoorganic Compounds,Acad. of se).
[148] 公開特許公報 昭58-140038(1983),(Kuraray Co.).
[149] DE-OS 3027111(1981),Minisci,F. ,Maggioni,P. (Brichima),Citterio,A. .
[150] 公開特許公報 昭57-8279889(1982),(Mitsubishi Petrochemical Co.);8279889(1982).
[151] Kudehandker,A. P. et al. ,*Encycl. Chem. Process. Des*,**5**,401～420(1978).
[152] RO 60094(1976),Razvan,C. ,Lungu,D. ,Popescu,T. ,Petrescu,M. (Intreprinderea de Sapun).
[153] Nanavati,D. D. ,*J. Sci. Ind. Res*,**35**,63～68(1976).
[154] Diamond,M. J. et al. ,*J. Am. Oil Chem. Soc.* ,**44**,656 (1967).
[155] US 4237317(1980),Yamataka,K. ,Matsuoka,Y. ,Isoya,T. (Asahi Chemical Ind. Co.).
[156] DE-OS 3019537(1980),Yamataka,K. ,Isoya,T. ,Kawamura,C. (Asahi Chemical Ind. Co.).
[157] DE-OS 2830144(1979),Yamataka,K. ,Matsuoka,Y. ,Isoya,T. (Asahi Chemical Ind. Co.).
[158] 公開特許公報 昭53-25032(1978),Yamada,K. ,Nishihara,A. ,Shirakawa,Y. ,Nakazawa,T. (Daicel Ltd.).
[159] Poporick,S. I. et al. ,*Plast. Massy*,**9**,62(1983).
[160] 公開特許公報 昭54－46710(1979),Yamataka,K. ,Isoya,T. ,Matsuoka,Y. (Asahi Chemical Ind. Co. Ltd.).
[161] 公開特許公報 昭53-82717(1978),Nishikido,J. ,Tamura,N. (Asahi Chemical Ind. Co.).
[162] Pryde,E. H. ,Cowan,J. C. ,"Condensation Monomers",pp. 1～153,Wiley-Interscience,New York,1972.
[163] Chevilenko,I. S. et al. ,*Zh Prikl. Khim*(Leningrad),**55**,2742～2746(1982).
[164] Chevilenko,I. S. et al. ,*Khim,Promst*(*Moscow*),**2**,123 (1980).
[165] JP 78-15051(1978),Yamamoto,H. ,Hisano,I. ,Okamota,T. (Asahi Denka Kogyo K. K.).
[166] Chevilenko,J. S. et al. ,*Khim. Promst.* (*Moscow*),**1**,14～16 (1977).
[167] GB 1092603(1967),Riegelbauer,G. ,Wegerich,A. ,Kuerzinger,A. ,Haarer,E. (BASF);
DE 1643854(1968),Vangermain,E. (Chem. Werke Hüls.).
[168] 公開特許公報 昭57-32245(1982),(Dainippon Ink and Chemical Inc.).
[169] DE-OS 2942279(1981),Dohm,K. D. ,Hofmann,P. (Chem. Werke Hüls.).
[170] SU 322984(1981),Yurev,Y. N. et al. .
[171] 公開特許公報 昭56-154993(1981),(Bio Research Center Co.).
[172] DE-OS 2909420(1979),Watanabe,A. ,Taoka,A. ,Uchida,S. (Bio Research Center Co.).
[173] 公開特許公報 昭55-104226(1980),(Ube Industries).
[174] US 4149013(1979),Klein,D. A. (Du Pont).
[175] 公開特許公報 昭82718(1978),Nishikido,J. ,Tamura,N. (Asahi Chem. Ind. Co.).
[176] 公開特許公報 昭51-108015(1976),Yasuda,Y. ,Matsubara,T. (Toa Gosei Chemical Industry Co.).
[177] 化学工业部科学技术情报研究所,《世界精细化工手册》,373～375页,759页,北京,1982年。
[178] Carlson,K. D. et al. ,*Ind Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* ,**16**,95～101(1977).
[179] Foglia,T. A. et al. ,*J. Am. Oil Chem. Soc.* ,**54**,870A～872A (1977).
[180] Advani,V. W. et al. ,*J. Oil Technol. Assoc India*,**8**,27～30 (1976).
[181] 公開特許公報 昭58-121797(1983),(Mitsui Petrochemical Ind. Ltd.).
[182] 公開特許公報 昭58-60994(1983),(Mitsui Petrochemical Ind. Ltd.).
[183] 公開特許公報 昭57 102191(1982),(Mitsubishi Petrochemical Ind. Ltd.).
[184] 公開特許公報 昭56-11796(1981),(Mitsubishi Petrochemical Co. Ltd.).
[185] 公開特許公報 昭56-11796(1981),(Nippon Mining Co. Ltd.).
[186] 公開特許公報 昭56-15693(1981),(Mitsui Petroche-

mical Ind.).

[187] 公開特許公報 昭56-15694(1981),(Mitsui Petrochemical Ind.).

[188] 公開特許公報 昭56-15695(1981),(Mitsui petrochemical Ind.).

[189] 化学工业部科学技术情报研究所,《世界精细化工手册》,315～316页,759页,北京,1982年。

[190] 化学工业部科学技术情报研究所,《世界精细化工手册》续编,924～925页,北京,1982年。

[191] Ward,B. F. et al. ,*J. Am. Oil Chem. Soc.* ,**52**,219(1974).

[192] US 3270035(1966),Roe,E. T. ,Swern,D(United States of America,Secretary of Agriculture).

[193] Matsubara et al. ,*Kogyo Kagaku Zasshi*, **71**,1179(1968).

[194] US 3481977(1969),Miller,E. J. ,Mais,A. ,Say,D. (Armour and Company).

[195] Friedrich,J. P. ,*J. Am. Oil Chem. Soc.* ,**53**,125(1976).

[196] Pryde,E. H. ,*J. Am Oil Chem. Soc.* , **61**,419(1984).

[197] Frankel,E. N. ,*J. Am Oil Chem. Soc.* , **48**,248(1971).

[198] Schwab,A. W. et al. ,*J. Am Oil Chem. Soc.* , **49**,75 (1972).

[199] Dufek,E. J. et al. ,*J. Am Oil Chem. Soc.* ,**49**,302(1972).

[200] Cox,A. in"Comprehensive Organic Chemistry",vol. 2, chap. 9. 2,Pergamon Press,Oxford,1979; Matthews,V. in"Rodd's Chemistry of Carbon Compounds",vol. 1,chap. 17,Elsevier,Amsterdam,1973.

[201] 公開特許公報 昭59-63190(1984),(Iwata Kagaku Kogyo K. K.).

[202] 公開特許公報 昭56-137893(1981),(Shizuoka Prefecture,Banda Kagaku Kogyo K. K.).

[203] Nakagawa,N. et al. ,*J. Ferment. Technol.* ,**62**,201～203 (1984).

[204] 公開特許公報 昭55-34017(1980),(Mitsubishi Chemical Industries Co. Ltd.).

[205] Ikeda,S. ,*Hakko Kogaku Kaishi*,**60**,208～210(1982).

[206] Lockwood,L. B. ,"Microb. Technol.",2nd ed. ,vol. 1, pp. 355～387,Academic Press,New York,1979.

[207] Miall,L. M. ,*Econ Microbiol*,**2**,47～119(1978).

[208] 公開特許公報 昭53-15316(1978),Murata,A. ,Ishii, T. (Nissan Chemical Industries Ltd.).

[209] EP 19296(1980),Brgant,D. R. ,Galley,R. A. (Union Carbide Corp.).

[210] Leohard,E. C. ,in"Fatty Acids",chap. 25,p. 521,The American Oil Chemists Society,Champaign,Ill. ,1979.

[211] SU 1057515(1983),Solovev,V. V. ,Bychkov,B. N. , Koshel,G. N. ,Rodivilova,L. A. ,Zhilina,R. D. , Bondareva,E. A(Yaroslavl Polyt. Inst.).

[212] 公開特許公報 昭53-23306(1978),Fujihana,N. , Terauchi,M. (Toei Chemical K. K.).

[213] *CA*,1019343(1977),Sturwold,R. J. ,Sharkey,H. J. (Emery Industries Inc.).

[214] 公開特許公報 昭51-88910(1976),Suzuki,O. ,Tanabe, K. ,Hashimoto,T. (Agency of Industrial Sciences and Technology).

[215] Nelson,J. P. ,Milùn,A. J. ,*J. Am. Oil Chem. Soc.* ,**52**, 81～83(1975).

[216] Zeman,A. ,Sharmann,H. ,*Fette,Seifen,Anstrichm.* ,71, 957～960(1969).

[217] Korte,F. (ed),"Analytik",in"Methodicum Chimicum.", vol. 1,Thieme Verlag,Stuttgart,1973.

fadian

发　电　Power Generation

程念高　能源部综合计划司（1，7.1，7.2，7.3）

赵英岚　北京轻工业学院（2.1，2.2）

胡秀莲　国家计划委员会 中国科学院 能源研究所（2.3，2.4，2.5，2.6，2.7）

王长贵　国家计划委员会 中国科学院 能源研究所（4）

吴钟瑚　国家计划委员会 中国科学院 能源研究所（统稿，7.4，7.6，7.7）

朱成章　能源部政策法规司（8）

1. **水力发电** …… 1069
1.1. 水电站 …… 1070
1.2. 水轮机 …… 1071
1.3. 水力发电厂 …… 1072
2. **热力发电** …… 1072
2.1. 汽轮机 …… 1073
2.2. 凝汽式发电厂 …… 1073
2.3. 热电联产 …… 1076
2.4. 燃气轮机 …… 1077
2.5. 蒸汽-燃气联合循环装置 …… 1077
2.6. 压差发电 …… 1078
2.7. 余热发电 …… 1078
3. **核能发电** …… 1078
4. **风力发电** …… 1078
5. **太阳能发电** …… 1079
6. **地热发电** …… 1079
7. **其它发电形式** …… 1079
7.1. 抽水蓄能 …… 1080
7.2. 潮汐发电 …… 1080
7.3. 波浪发电 …… 1081
7.4. 磁流体发电 …… 1082
7.5. 燃料电池 …… 1082
7.6. 电气体发电 …… 1082
7.7. 超导电感电力储能 …… 1083
8. **电力工业现状与展望** …… 1083
参考文献 …… 1084
基本参考文献 …… 1084

发电在工业上是指将热能、水能、太阳能和风能等能源转换成电能。热能可以从煤、石油、天然气等燃料或核燃料的化学能取得，也可以从地热源取得。

燃煤、燃油和燃气发电统称为火力发电或热力发电。火力发电和水力发电是最通用的常规发电方式。其它发电方式如核能、地热、风力、太阳能发电和磁流体发电等，属于非常规能源发电，只在一定的规模和范围内开发利用。

1. 水力发电[1~6]

水力发电是利用水体从高海拔向低海拔流动时所具有的动能，推动水轮发电机组转动，从而把高速水流的动能转化成电能的一种发电方式。

水资源的开发利用，包括防洪、发电、灌溉、航运、给水、渔业和旅游业等，历来为世界各国所重视。特别是水能是一种洁净的可再生能源，水力发电不但不污染

环境，并且在水电站建成后还可以改善当地气候和自然环境，附近可以建成环境幽雅的旅游避暑胜地。水轮发电机组起动迅速，负荷跟踪快，运行操作灵便，是电力系统最好的调峰、调频和事故备用电源，对提高系统供电的可靠性和经济效益具有明显的作用。

其它可再生能源如太阳能、风能用来发电，在现有技术水平下，投资大成本高；水能作为发电能源来说，投资最省，成本最低。因此，许多国家都优先开发水能资源。法国、意大利和瑞士已开发90%以上，几个水电资源较多的国家如美国、加拿大已开发40%以上。中国水能资源居世界之首，但到1990年底仅开发6.6%，开发程度相当低，然而潜力很大。

据水利电力部1977～1980年第五次水能资源普查，中国水能资源理论蕴藏量为676GW，合年电能5920TW·h（不包括台湾）；并统计出可开发水能资源总装机容量为378GW，年发电量1920TW·h。到1990年底，已开发的水电设备容量为36.05GW，年发电量126.3TW·h。中国水电建设的特点是大型水电站比重大，分布集中。在可开发的水能资源中，250MW以上的大型水电站有203座，其装机容量和年发电量占总数的80%左右；2000MW以上的特大型水电站有33座，其装机容量和年发电量约占总数的50%左右。70%以上大型和80%以上的特大型水电站集中分布在西南四个省区之内。

1.1. 水电站

水能出力与水头及水流量二者的乘积成正比，为提高水电站出力，要尽可能集中水头和调节流量。根据河流地形、地质条件和集中水头方式的不同，水电站大致可分为堤坝式、引水道式、混合式和集水网道式四种基本型式。

1.1.1. 堤坝式水电站

在河道上修筑拦河坝，形成水库，调节径流，集中水头。一般在流量大、坡降较小的河道上广泛采用。堤坝式水电站又可分为坝后式水电站和河床式水电站两种。

坝后式水电站的特点是大坝与电站厂房分开建设，厂房布置在大坝下游，不承受上游水的压力（图1）。中国浙江新安江、甘肃刘家峡和湖北丹江口水电站均采用这种布置型式。当河谷狭窄布置不下厂房时，也有把厂房布置在大坝下游岸边（如湖北黄龙滩水电站）或布置在大坝下游山洞里（如吉林白山水电站）。

河床式水电站也是靠大坝挡水集中水头，不同的是这种水电站厂房和大坝一字排开，厂房和大坝一样起着挡水作用（图2）。中国浙江富春江、黄河上游八盘峡、青铜峡水电站都采用这种布置方式。河床式水电站水头低、流量大、机组流道大，因此主厂房尺寸大。目前中国最大的水电站、长江干流上葛洲坝水电站，每台机组占用厂房长35.3～40.2m，主机房宽33m，高73.65m。

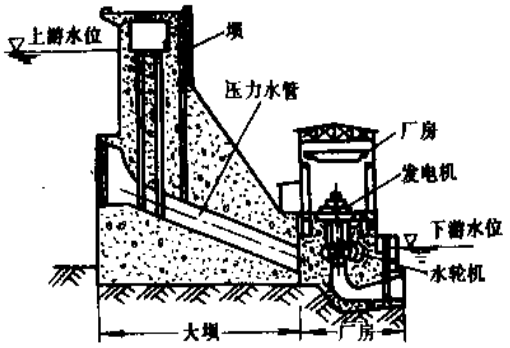


图1 坝后式水电站示意图

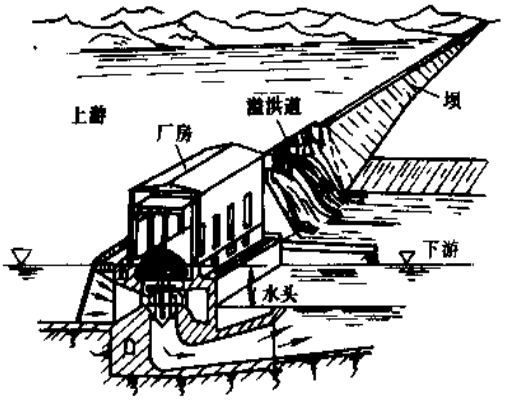


图2 河床式水电站示意图

1.1.2. 引水式水电站

山区河流坡陡水急，建造较短的引水道即可获得较大的水头；有的河段坡度虽然不大，但是绕了一个大河湾，如果截弯取直，也可获得可观的水头。在这种地形条件下，往往用引水渠道、隧洞或压力水管将水流引到河段下游适当地点，利用集中落差发电，许多水头很高的水电站大都是引水式水电站（图3）。这种电站不会形成水库，因此，通常都是径流式发电。中国云南以礼河三、四级水电站（最大水头分别为629m和628m）是从上一级电站的尾水取水，水头全部靠引水工程取得。

1.1.3. 混合式水电站

是堤坝式和引水式两者结合的形式，其水头一部分靠筑坝壅高水位取得，另一部分靠引水工程取得。中国浙江乌溪江上湖南镇水电站坝高128m，引水隧洞长1100m，形成最大水头117m，就是这种混合式水电站。目

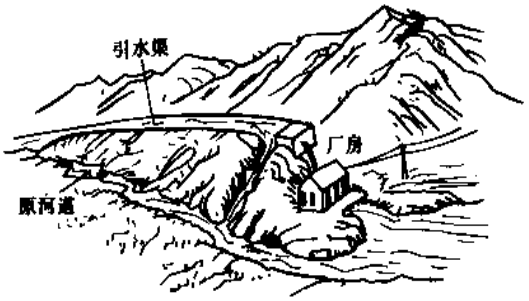


图3　引水式水电站示意图

前正在中国云南修建的鲁布革水电站，最大坝高101m，引水隧洞长9382m，最大水头372m，也是混合式水电站。引水式和混合式水电站最突出的问题是改变了原来的河流形态，水电站如果把水全部引走，原来河床断流，会引起航运、灌溉、城市供水、水产养殖和环保等一系列问题。因此，在规划、设计这类水电站时，必须慎重考虑对其它综合部门的要求，并采取必要的工程措施。

1.1.4.　集水网道式水电站

一般情况下，水电站都是在河流的干流或支流上分别修建。可是有些地方支流和支流相互靠近，如果用引水渠道和隧洞将它们沟通，把众多的支流集中在一个水库里，就可以修建一座大型水电站，来代替众多的小水电站。采取这种措施可以节省工程投资，还便于运行管理，这种水电站称为集水网道式水电站。中国有些小水电采取这种形式开发，取得了很好的经济效益。

1.2.　水轮机

水轮机是一种将水能转换为机械能的设备。它带动发电机而组成水轮发电机组。

水轮机类型很多，按水流能量转换特征，可分为反击式和冲击式两大类型。

1.2.1.　反击式水轮机

反击式水轮机主要是利用水流的压力能来作功。水流经过叶片流道后，流速大小和方向均发生了变化，也即水流的动量发生了改变。这个动量改变是转轮作用给水流产生的，因而水流对转轮有一个反作用力，这个反作用力使转轮旋转。反击式水轮机按水流在叶片间的流向不同，又可分为混流式、轴流式、斜流式和贯流式四种型式。

(1) 混流式水轮机　水流从水平方向流进转轮，经过叶片，转为垂直方向流出（图4）。这种型式的水轮机又称为法兰西斯式(Francis)。混流式水轮机应用最广泛，适用水头为25～500m，多用于中等水头和中等流量的水电站。甘肃刘家峡水电站采用的即为混流式水轮机，单机容量300MW，设计水头100m。

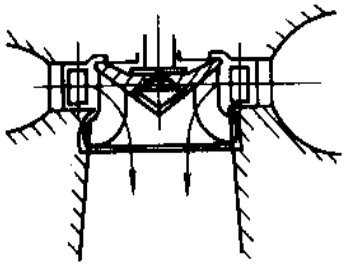


图4　混流式水轮机水流示意图

(2) 轴流式水轮机　水流从垂直方向进入转轮，经过叶片后，仍从垂直方向流出（图5）。这种水轮机又称为卡普兰式 (Kaplan)。适用水头为3～80m，效率较高，运行也较稳定，多应用于低水头、大流量的大中型水电站。葛洲坝水电站采用的为轴流式水轮机，单机容量170MW，设计水头18.6m。

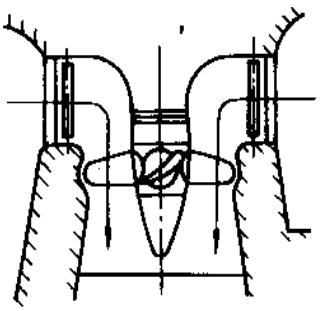


图5　轴流式水轮机水流示意图

(3) 斜流式水轮机　水流是与水平方向成一定角度流入叶片，流经叶片后再以垂直方向流出（图6）。适用水头为40～120m，效率较高，运行稳定性好。中国云南毛家村水电站采用的为斜流式水轮机，单机容量8MW，设计水头58m。这是一种新型机组，制造技术要求高，价格较贵，目前中国应用较少。

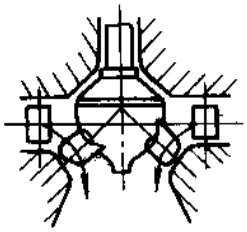


图6　斜流式水轮机水流示意图

(4) 贯流式水轮机　水流由水平方向流入叶片，经过叶片后仍从水平方向流出（图7）。这种水轮机过流量

大，效率较高，水力损失较小，但对密封、绝缘要求高，适用水头为1～30m，多用于河床式水电站或潮汐电站。中国湖南马迹塘水电站采用这种机型，单机容量18.5MW，设计水头6.55m。

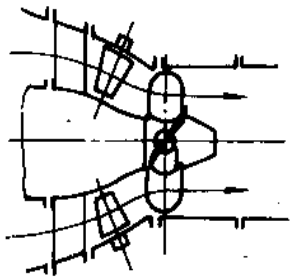


图7 贯流式水轮机水流示意图

1.2.2. 冲击式水轮机

冲击式水轮机是利用水流的动能来作功。水流从喷嘴喷出，形成一股高速的射流，冲击水轮机使其转动。这种机型构造比较简单，操作维护也较容易。根据水流喷射条件和转轮结构的不同，冲击式水轮机可分为水斗式、斜击式和双击式三种型式。

(1) 水斗式水轮机 高速水流垂直喷射在转轮的斗叶上，推动转轮旋转，此后水流落入尾水渠中(图8)。适用水头为300～1700m，最高可达1760m，多用于小流量、高水头的电站。中国云南以礼河三级水电站采用的是水斗式水轮机，单机容量36MW，设计水头589m。

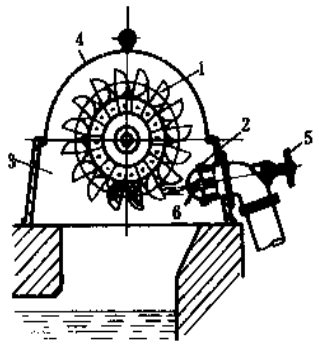


图8 水斗式水轮机示意图

1—轮叶；2—喷嘴；3 转轮室；4—机壳；5—手轮；6—针阀

(2) 斜击式水轮机 高速水流斜向喷射在转轮上。水流从斗叶一侧进入，由另一侧流出。斜击式和水斗式主要区别是射流的角度不同。水斗式的喷嘴与转轮是在同一平面上，而斜击式的喷嘴与转轮的回转平面形成一个角度(一般为22.5°)。斜击式水轮机适用水头为20～300m，其过流能力比水斗式大。

(3) 双击式水轮机 高速水流喷射在转轮的上部叶片，进行第一次射击，水流经过上部叶片流入转轮下部叶片，对下部叶片进行第二次冲击。这种机型效率较高，但制造加工较复杂。其适用水头为5～80m，一般只用于机组容量较小的水电站。

1.3. 水力发电厂

水流通过引水管道引入水轮机，推动水轮机转动，并带动同轴的发电机转动，从而发出电流。这一过程是通过水力发电厂来实现的。根据水能开发利用的方式不同和水电站枢纽布置的不同，发电厂房有各种型式，但可以归纳为地面式和地下式两种基本类型。

1.3.1. 地面厂房

按其具体位置、结构形式和受力条件，地面厂房又可分为坝后厂房、坝后厂顶溢流厂房、河床式厂房、引水式地面厂房、坝内厂房等。

(1) 坝后厂房 如图1所示，是一种常见的布置方式，运行管理较为方便。

(2) 坝后厂顶溢流厂房 厂房修在溢流坝的下游，溢洪道从厂房顶经过，对于溢洪量大、河谷狭窄的坝址较为合适。中国浙江新安江、福建池潭、贵州修文水电站均采用这种型式。贵州乌江渡水电站厂房也布置在溢流坝的下游，采用厂前挑流形式，泄洪时水舌从厂房上空飞越而过，这也是厂顶溢流的一种新形式。

(3) 河床式厂房 这种厂房形式见图2，适用于流量大、水头较低(20～40m)的水电站。

(4) 引水式地面厂房 这种厂房形式见图3，引水道有明渠引水和隧洞引水两种形式，如引水隧洞过长，在进入厂房前需设置调压井。

(5) 坝内厂房 对于狭窄河谷，为了充分利用河床段泄洪，有时把厂房放在坝内，这样还可减少坝体混凝土工程量。其缺点是设计、施工比较复杂。中国湖南凤滩水电站、广东枫树坝、海南牛路岭水电站都采用坝内厂房。

1.3.2. 地下厂房

地下厂房把厂房放在地下岩洞里，其优点是安全性好，厂房布置不受地形条件限制，厂房与大坝的施工互不干扰等，缺点是对地质条件要求较高，照明、通风、防潮等运行条件较差。到1986年为止，中国已建成10MW以上的地下厂房水电站29座，总容量达3270MW。中国吉林白山水电站是国内最大的地下厂房水电站。

2. 热力发电[7～9]

热力发电又称火力发电，是将燃料的化学能转化成热能，继而转换成机械能，最终转变成电能。使用的燃

料有煤、油页岩，重油、渣油，天然气和人工煤气等。中国热力发电主要以煤为燃料，石油和天然气使用得很少。

热力发电使用蒸汽为工作介质，而使用汽轮机为动力原动机。

热力发电厂要耗用大量燃料，例如中国1990年用于发电与供热的原煤为291Mt，原油15.45Mt，燃气96648.9Gm³。燃料的运输往往制约着电能生产，因此提倡建设矿口电厂。

热力发电厂要使用大量冷却水，循环冷却水的供水条件也是制约热力发电厂生产的条件，特别是采取直流供水方式的电厂。在选择厂址时，要对水源条件给予充分的注意。

燃煤的热力发电厂在生产过程中产生煤灰、二氧化硫、氮氧化物等要污染环境，应该采取必要的环保措施。

2.1. 汽轮机

汽轮机是一种将蒸汽的热能转换为机械功的旋转式动力机械。汽轮机的种类很多，按工作原理可分为冲动式和反动式；中国电厂中运转的汽轮机多是冲动式。按

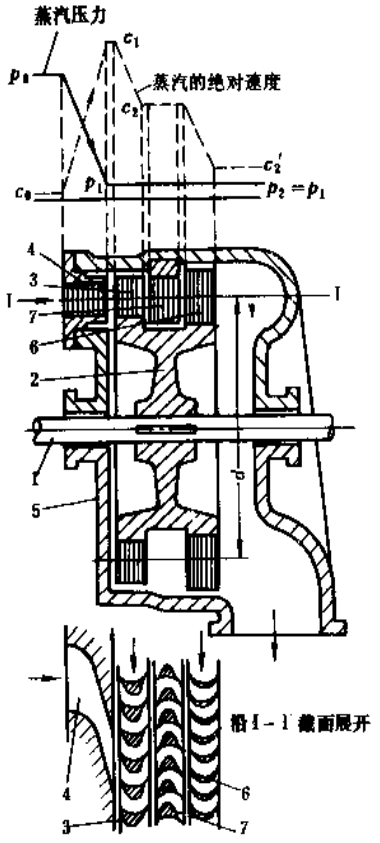


图9　具有速度级的冲动式汽轮机工作原理图
1—轴；2—叶轮；3—第一级动叶片；4—喷嘴
5—外壳；6—第二级动叶片；7—静叶片

热力特性可分为凝汽式、背压式和调节抽汽式。按蒸汽参数可分为中压1.96～3.92MPa（20～40at），高压5.88～9.81MPa（60～100at），超高压11.77～13.73MPa（120～140at），亚临界15.69～17.65MPa（160～180at）和超临界>22.16MPa（>226at）（均指绝对压力）。

图9是具有速度级的冲动式汽轮机的工作原理图。主要零件有喷嘴、轴、叶轮、第一级动叶片、第二级动叶片和静叶片。具有一定压力和温度的蒸汽流经喷嘴时开始膨胀，压力降低，流速增大，蒸汽所含的热能转换成动能。高速流动的蒸汽冲击两级动叶片，带动叶轮转动，将蒸汽的动能转换成由主轴输出的机械功。

现代大型汽轮机的结构较为复杂，都是由若干级组成，每一级包括一列静叶（或喷嘴）和一列动叶片。火电厂用的汽轮机多是大容量高温高压机组。

汽轮机有凝汽式和非凝汽式之分。在凝汽式汽轮机中，蒸汽经过最后一级叶轮膨胀之后，排入冷凝器中，冷凝压力约为3.4～6.8kPa。蒸汽冷凝放出的潜热用大量的循环冷却水排除。冷凝水回收再用作锅炉给水。非冷凝式汽轮机中，蒸汽最终排放到大气中或引入到其它设备中，排汽压力等于或大于101kPa（1atm）。

由于排汽压力高会招致热效率有较大损失，火电厂大多采用凝汽式汽轮机。

2.2. 凝汽式发电厂

凝汽式发电厂的热力系统是由蒸汽锅炉、凝汽式汽轮发电机组、凝汽设备和有关的给水回热加热器以及水泵等设备组成。凝汽式发电厂对外只输出电能。蒸汽动力装置都按一定的蒸汽动力循环进行工作。

2.2.1. 蒸汽动力循环

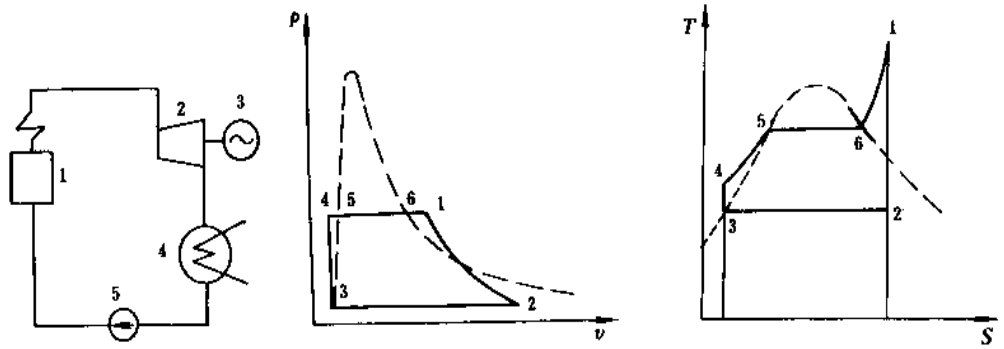
（1）朗肯循环　现代各种蒸汽动力装置的蒸汽动力循环，都是以朗肯循环为基础发展起来的。图10所示为朗肯循环装置示意图，同时示出理想朗肯循环的p-v图和T-S图。

由图可知，朗肯循环是由汽轮机中的绝热膨胀过程1—2，凝汽器中的定压凝结放热过程2—3，水泵中的绝热压缩过程3—4，以及锅炉中水的定压加热、汽化和蒸汽过热加热过程4—5—6—1所组成。朗肯循环的热效率η_t

$$\eta_t=\frac{W}{Q}=\frac{h_1-h_2}{h_1-h'_2}$$

式中　h_1——工质在初状态点1的焓值；
　　h_2——工质在膨胀终点2的焓值；
　　h'_2——锅炉给水状态点4的焓值。

从朗肯循环热效率的计算式可以看出，热效率与h_1、h_2和h'_2有关。h_1由蒸汽的初压力和初温度确定，h_2和h'_2不仅与蒸汽的初压力和初温度有关，而且尚与蒸汽膨胀



1—锅炉；2—汽轮机；3—发电机；4—凝汽器；5—水泵　　p-v 图　　T-S 图

图 10　朗肯循环装置示意图及理想朗肯循环的压—容（p-v）图和温—熵（T—S）图

作功后的终压力有关。理论分析证明，蒸汽的初压力和初温度越高，终压力越低，则循环热效率就越高。膨胀作功后的终压力受环境温度的限制。因此，提高蒸汽的初压力和初温度是提高循环热效率的重要途径。这便是热力装置逐渐趋向于采用高压高温参数操作的原由。

(2) 回热循环　在简单的朗肯循环中，有50%以上的热量在凝汽器中被冷却水带走而损失掉了。如果采用给水回热，则可以减少凝汽器损失。为此，从汽轮机的某中间级抽出一部分蒸汽，用来加热凝结水，这种办法称为回热循环，可提高循环的热效率。具有一次抽汽的回热循环装置如图11所示。

热力发电厂都是采用多级抽汽回热方式，至于回热循环的回热级数和最佳给水温度，要通过技术经济比较确定。表1给出常用的给水温度、回热级数和热效率的相对提高值。

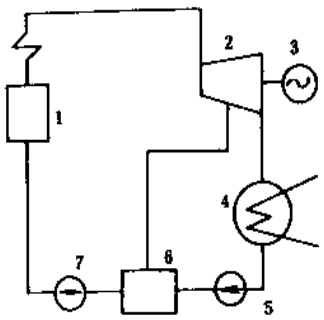
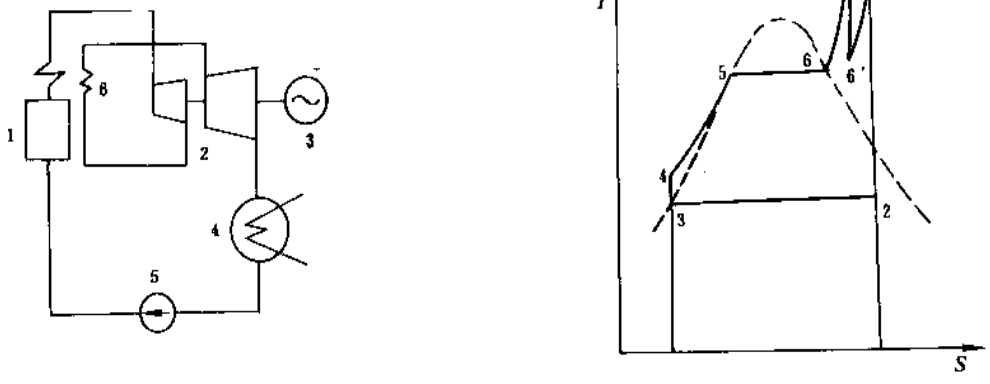


图 11　回热循环装置示意图

1—锅炉；2—汽轮机；3—发电机；4—凝汽器；5—凝结水泵；6—回热加热器；7—给水泵

表 1　常用的给水温度、回热级数和热效率的相对提高值

蒸汽参数		回热级数	给水温度，℃	热效率的相对提高值，%
压力，MPa	温度，℃			
0.35	435	3～5	150～170	8～9
0.90	535	6～7	210～230	11～13
1.30	535	7～8	220～250	14～15
1.65 (1.70)	535	7～8	245～275	15～16
2.40	565	8～9	270～300	17～18



1—锅炉；2—汽轮机；3—发电机；4—凝汽器；5—水泵；6—再热器　　T-S 图

图 12　再热循环装置示意图及相应的温—熵（T-S）图

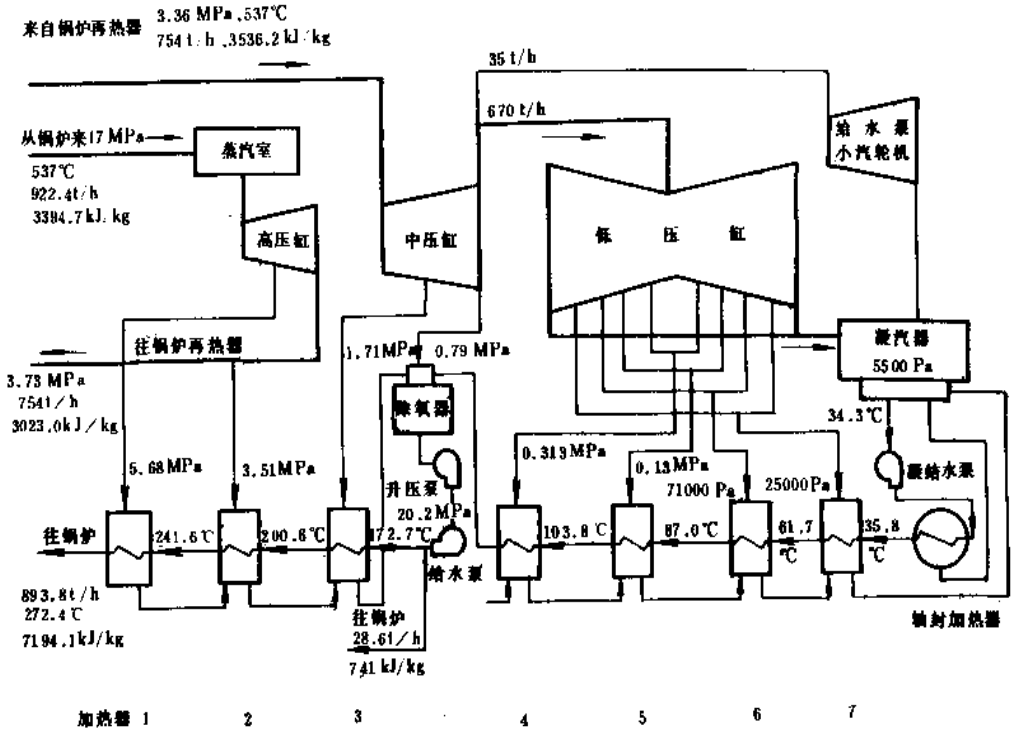


图 13　300MW 汽轮机装置热力系统示意图

(3) 再热循环　将进入汽轮机膨胀作功的过程分为两段进行，即在第一段膨胀终了时，将蒸汽从汽轮机的高压段抽出，送入再热器定压加热，然后进入汽轮机第二段即低压段继续膨胀到终压力，作过功的乏汽排入凝汽器。这种热力循环称为再热循环，如图 12 所示。蒸汽再热，由于提高了第二段进汽温度，循环的热效率有所提高，同时由于乏汽比较干，汽轮机最后一段的摩擦损失及水冲蚀减轻，使得效率进一步有所提高。

2.2.2.　回热-再热循环汽轮机装置

大型凝汽式汽轮发电机组的热力循环常是以朗肯循环为基础，附以给水回热加热和蒸汽的再热过程。图 13 是 300MW 回热-再热循环汽轮机装置的热力系统示意图。此热力系统的初参数为 $p_1=17MPa$、$t_1=537℃$；终参数 $p_2=5500Pa$；再热参数 $p_r=3.36MPa$、$t_r=537℃$，采用了 8 级给水回热加热器，锅炉给水温度是 272.4℃。

2.2.3.　凝汽式发电厂的热经济性

凝汽式发电厂的锅炉设备、管道和汽轮发电机组在运转过程中均产生热损失。电厂锅炉设备的热效率 η_{gl}约为 90～94%；管道的热效率 η_{gd}约为 99%。汽轮发电机组主要由于循环冷却水带走大量热能而形成冷源损失，燃料能量利用率低。不同规模的汽轮发电机组的效率和热耗率列于表 2。

表 2　汽轮发电机组的热力特性

额定功率 MW	效率				热耗率 q kJ/(kW·h) (kJ/kJ)
	η_{rl}	η_m	η_g	η_{el}	
50～100	0.85～0.87	0.99	0.98～0.985	0.37～0.39	9630～9211 (2.68～2.56)
≥125	>0.87	>0.99	>0.985	>0.41	<8792 (<2.44)

注：η_{rl}——汽轮机的相对内效率，考虑蒸汽在汽轮机内膨胀过程中的不可逆性；

η_m——机械效率，考虑轴承摩擦损失、带动主油泵和调速系统所消耗的功率等；

η_g——发电机效率，考虑发电机的电磁损失；

η_{el}——汽轮发电机组的绝对效率，综合考虑汽轮机相对内效率、机械效率、发电机效率和热力循环效率，即

$$\eta_{el}=\eta_t \cdot \eta_{rl} \cdot \eta_m \cdot \eta_g$$

η_t——对纯凝汽式机组是循环的热效率；

q——热耗率，指生产单位电能所消耗的热量。

凝汽式发电厂的全部生产过程的热效率为：

$$\eta_{ndc}=\eta_{gl} \cdot \eta_{gd} \cdot \eta_{el}$$

现代化的凝汽式发电厂的效率 η_{ndc}约为 26～43%。还可以用标准煤耗率即生产单位电能所需要的标准

煤量，表示凝汽式发电厂的热经济性。标准煤耗率 b' 与发电厂效率 η_{ndc} 之间有如下关系

$$b'=\frac{0.123}{\eta_{ndc}}\text{Kg 标准煤/(kW·h)}$$

2.3. 热电联产

热电联产是指一种既生产电能又供热的能源转换系统。它可以按照发电和供热的特点，实现对不同品位热能的综合利用，是提高能源利用效率的有效途径。

电厂锅炉产生的蒸汽驱动汽轮发电机组发电以后，排出的蒸汽仍含有大量的热能，通过凝汽器被冷却水带走而排放到大气中去，其数量约占总能量的50%以上。因此，火电厂的热效率只有30～40%。这部分热量虽然数量很大，但因温度不高（例如排汽压力为4kPa时，其饱和温度仅有29℃）难于利用。与此同时，厂矿企业常常需要压力为1.3MPa以下的生产用汽；房屋采暖及生活用热常要用0.35MPa以下的蒸汽或热水作为热源。为此又需要建立各自的锅炉房。这种单纯供应热能的中小型锅炉，其热效率比蒸汽动力厂的大型锅炉要低得多。如果利用电能生产过程中作了一定数量功的蒸汽的余热来供热，或者利用工质在供热之前先行发出电能，把发电与供热结合起来统筹安排，这样，不仅可以避免建立分散的中小型锅炉房，而且可以大大提高燃料的利用率，同时环境污染也会得到改善。

在热电联合能量生产过程中，蒸汽的热量可分为两部分：一部分用于供热；另一部分在汽轮机中膨胀作功。这部分作功的热量所发出的电量称为热化发电量。热化发电量与供热量之比称为热电比。热电比取决于新蒸汽的参数和供热蒸汽参数，供热参数主要取决于热负荷的要求。在新蒸汽参数一定的情况下，热电比高，表明热化发电量多，机组节能效果也好。因此，热电联产节能的程度与新蒸汽参数、供热参数和供热量有关。在一定的新蒸汽参数下，热负荷是决定热电厂经济效益的主要因素。

热电联产要增加热网建设的投资，只有在具有一定的热负荷密度和热负荷稳定的条件下，才能获得较理想的经济效益。热电厂建设的厂址选择、规模大小和机型选择，都要根据热负荷的大小、其分布、热负荷变化率、年供热小时数等条件来确定。

2.3.1. 热电联合能量生产的方式

按所装置的汽轮发电机组的型式，有两种基本热电联合能量生产方式。

(1) 背压式热电联合循环　排汽压力高于大气压力的汽轮机称为背压式汽轮机。图14所示为背压式热电联合循环系统图。这种系统没有凝汽器，蒸汽在汽轮机内作功后，仍具有一定的压力，通过管路向热用户供热，放热后可将全部或部分凝结水再送回到热力发电厂。

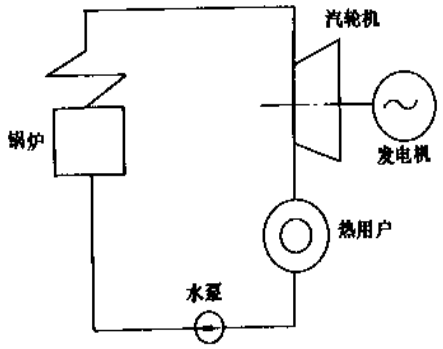


图14　背压式热电联合循环系统图

由于提高了汽轮机的排汽压力，蒸汽用于作功（发电）的热量相应减少，所以背压式热电循环的热效率比单纯供电的凝汽式发电机组的效率有所降低。尽管如此，由于热电循环中乏汽的热量得到了利用，所以从总的经济效果看，热电循环要比凝汽式发电机组优越得多。为了全面地评价热电厂的经济性，除了循环热效率外，常引用热能利用率这样一个经济指标，即系统所利用的能量与外热源提供给系统的总能量的比值。如果不考虑动力装置及管路等的热损失，背压式热电联合循环的热能利用率等于1。实际上由于热负荷和电负荷不能理想的配合以及存在各种损失，一般热能利用率约为0.65～0.70。

背压式热电联合循环的优点是热能利用率高，不需要凝汽器，设备简单。缺点是供热与供电负荷互相牵制，难以同时满足不同用户对热能和电能的需要。为了解决这个矛盾，热电厂常采用调节抽汽式汽轮机。

(2) 调节抽汽式热电联合循环　这种循环系统是利用汽轮机的中间抽汽来供热，其热电联合循环系统如图15所示。

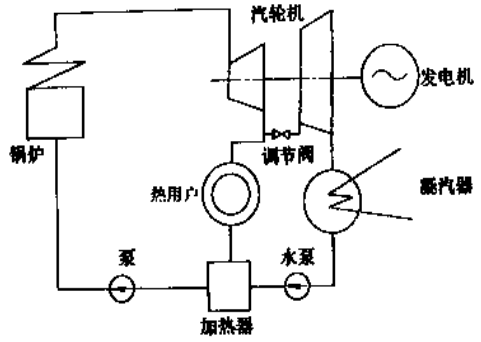


图15　调节抽汽式热电联合循环系统图

蒸汽在调节抽汽式汽轮机的高压部分膨胀至一定压力时，被抽出一部分送给热用户，其余蒸汽则经过调节

阀继续在汽轮机的低压部分膨胀作功，其乏汽进入凝汽器。凝结水由水泵送入加热器，然后与来自热用户的凝结水一起由水泵送入锅炉。

这种热电联合循环的主要优点是能够自动调节热、电出力，保证供电、供汽参数一定，从而可以较好地满足用户对热、电负荷的不同要求。

从图15可以看到，通过汽轮机高压部分及热用户的那部分蒸汽实质是一个背压式热电循环能量生产方式，热能利用率等于1；通过凝汽器的那部分蒸汽则是普通的凝汽式热力循环，所以就整个调节抽汽式热电联合循环而言，其热能利用率介于背压式热电循环和普通凝汽式热力循环之间。

应当说明的是机械能和热能二者是不等价的，即使两个循环的热能利用率相同，其热经济性也不一定相同。

2.4. 燃气轮机

燃气轮机是在蒸汽轮机和活塞式内燃机之后，出现的另一种热力原动机，其结构类似汽轮机，它是利用气体燃烧产物作为工质推动叶轮回转作功。

燃气轮机具有体积小、重量轻、启动快、安装周期短、少用或不用冷却水等优点。因此在电力系统中，燃气轮机装置可用于调峰和事故备用。

燃气轮机简单循环（开式）系统由压气机、燃烧室和燃气轮机组成。叶轮式压气机从外界吸入空气，压缩后送入燃烧室，同时油泵连续将燃料油喷入燃烧室与高温压缩空气混合在定压下进行燃烧，生成的高温气态燃烧产物进入燃气轮机膨胀作功，膨胀后的燃气则排向大气。全部循环是由绝热压缩、定压加热、绝热膨胀和定压冷却四个过程所组成。

循环的效率为燃气轮机输出功与加热过程消耗的热量之比。

2.5. 蒸汽-燃气联合循环装置

燃气轮机热力系统工作在高温区，有较高的平均吸热温度，蒸汽循环热力系统的优点则是放热平均温度较低。利用二种热力系统的特点，取长补短加以组合，构成一种能充分利用燃料燃烧（气化）产物提高整个装置热效率的热力系统，这就是蒸汽-燃气联合循环装置。用常规汽轮机与燃气轮机联合循环发电，只要容量匹配得当，正确选择热力系统的各项参数，整体热效率可提高到45%。如将燃气轮机初温提高到1100℃左右时，效率可达50%以上。

蒸汽-燃气联合循环装置具有热效率高，可以减轻环境污染的特点，世界各国都在致力发展蒸汽-燃气联合循环装置。

按照联合循环装置中锅炉的作用和结构型式的不同，蒸汽-燃气联合循环装置有几种不同的类型。

2.5.1. 余热锅炉型蒸汽-燃气联合循环装置

在这种联合循环装置中，常规电站的锅炉为余热锅炉所取代，即燃气轮机约为500℃的排气引入余热锅炉中，利用其余热将水加热成参数较低的蒸汽来驱动汽轮机。

这种组合方式的锅炉容量和参数取决于燃气轮机的排气量和温度，而且蒸汽循环部分不能单独运行。这种系统以燃气轮机为主，蒸汽轮机为辅，总的输出功率约为原燃气轮机的1.3～1.5倍。其特点是余热锅炉简单、造价低、适用于旧的小型蒸汽动力厂的改造。70年代末，这类装置的热效率已达42～46%。

2.5.2. 普通锅炉型蒸汽-燃气联合循环装置

燃气轮机的排气引入常规电站锅炉中做为助燃空气来用。这种组合方式又称排气助燃式蒸汽-燃气联合循环装置。

这种组合方式回收了燃气轮机的排气余热，利用了排气余氧，由于排气温度比常规锅炉的空气预热器出口的热风温度高，故汽轮机可采用较高的蒸汽参数。这种系统汽轮机容量可达整个装置总容量的80～90%。

这种系统采用常规电厂的普通锅炉，所以可用任何燃料。既可联合运行，又可单独运行。联合循环装置的效率可达45%。适用于大容量的蒸汽-燃气联合循环装置。

2.5.3. 正压锅炉型蒸汽-燃气联合循环装置

这种组合方式的特点是采用0.8～1MPa的正压燃烧锅炉，锅炉兼作燃气循环部分的燃烧室，并以压气机取代锅炉的送风机。不需要引风机。压气机出来的压缩空气先进入正压锅炉供燃料燃烧，正压锅炉排出高温高压的燃气进入燃气轮机作功，燃气轮机的排气可直接送入烟囱，也可经省煤器后排至烟囱。因锅炉燃烧是在压力下进行的，因而强化了燃烧和传热，可使锅炉体积缩至1/5～1/6，金属耗量和投资大为降低。但目前正压锅炉还不能燃用固体燃料，在强度、结构方面要求高，也难以调节控制。

独联体、德国、瑞士、中国均已有这种类型的试验机组或电站。

2.5.4. 煤气化燃气-蒸汽联合循环装置

这种装置（图16）的特点是增加了煤的气化-净化装置。煤粉在加压气化炉中进行流态化气化，制得低热值煤气，经过除尘、脱硫等净化工序后，先在燃气轮机作功，再供给蒸汽锅炉燃烧，并与汽轮机组成联合循环装置。

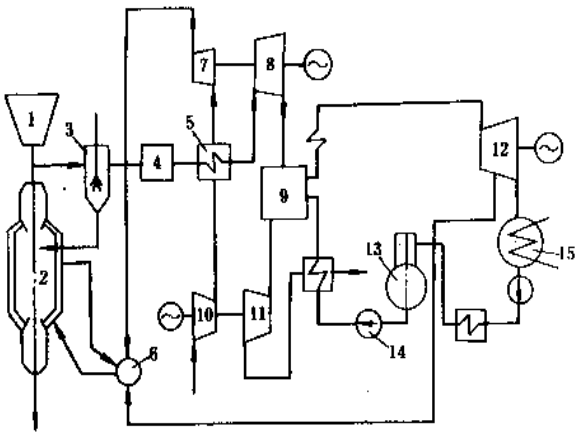


图 16 煤气化燃气-蒸汽联合循环系统图

1—煤斗；2—气化炉；3—煤气水冷器；4—脱硫装置；5—空气煤气换热器；6—气化剂混合室；7—压气机；8—燃气轮机；9—正压锅炉；10—压气机；11—燃气轮机；12—汽轮机；13—除氧器；14—水泵；15—凝汽器

这种型式的电站可燃用劣质煤，达到无公害、高效率发电，是很有发展前途的一种发电方式。德国、美国和日本都建有这种电站。

2.6. 压差发电

企业生产过程中往往需要大量的蒸汽作为加热工质或动力能源，这些蒸汽通常是由自备锅炉房供给的。锅炉额定的蒸汽压力一般为 0.8～1.3MPa，而生产工艺所要求的汽压仅为 0.3～0.5MPa。因此，锅炉所产生的蒸汽需经减温减压器将汽压降至 0.3～0.5MPa，再供给生产或采暖使用。减压过程导致了蒸汽压力能的损失，从蒸汽热能转变为动力的能力来看，这标志着作功机会的丧失。

如果利用背压汽轮发电机组来代替减温减压器就可以获得电能，回收损失的压力能，这就是通常所指的蒸汽压差发电。

利用压力差发电，在热力系统上无须作多大改装。锅炉产生的蒸汽经背压式汽轮发电机组发电后排出再供生产或采暖用。根据生产工艺的要求正确选取背压汽轮机的进出口参数，可使排汽温度满足生产要求。

已经应用的压差发电有蒸汽压差发电、高炉炉顶煤气压差发电、炼油厂催化裂化烟气轮机发电、冷却水压差发电等。例如，中国首钢公司设置了一台利用高炉煤气压力进行发电的装置。高炉容积为 1327m³，炉顶压力为 0.15～0.2MPa。选用湿式轴流反动式三级膨胀的汽轮机，容量为 6.8MW，额定输出功率为 5.7MW，发电能力为 4.7MW。实际运行时该装置输出压力为 9kPa，每小时发电 2.8～3.4MW，5 年半时间内已发电 116.2 GW·h，取得了明显的经济效益。

2.7. 余热发电

广义而言，将被考察体系排出的热载体可释放的高于环境温度的热量和可燃性废物的低发热量统称余热。主要来源于锅炉和工业炉窑排出的高温烟气、可燃性废气和废液、高温炉渣、高温固体、液体产品（包括中间产品）、冷凝水、冷却水以及化学反应释放的热量。按余热载体的温度水平可分为高温余热（650℃以上）、中温余热（250℃～650℃）和低温余热（250℃以下）。

根据国内外已掌握的技术，上述各类余热大多可用来发电。利用余热发电既是一种能量利用方式也是一项有效的节能措施。它具有增加发电能力，节约能源和改善环境等效益。

中国在 20 世纪 40～50 年代开始利用工业窑炉的高温余热发电。如本溪水泥厂和琉璃河水泥厂的干法熟料烧成窑余热发电，正常时每吨熟料可发电 100kWh。70 年代初其它行业亦逐步推行了余热发电，如葫芦岛锌厂利用锌矿烧结炉的烟气余热发电；南京化学工业公司利用硫酸生产中的物理热和化学反应热发电；上海第三钢铁厂和大连钢铁厂等利用轧钢加热炉的高温烟气余热发电。目前工业余热发电在中国已成为比较成熟的节能技术，设备大部分在国内制造，规模形式多样，应用也比较广泛。

利用余热发电可以采用凝汽式、背压式、抽汽式机组，也可采用燃气轮机、煤气发动机等各种动力装置。这些发电机组的循环工作原理与各项技术经济指标的计算与同类火力发电厂相同。

随着余热利用技术和设备的进步以及能源利用水平的提高，利用中、低温余热发电的技术也逐步受到重视。中国燕山石油化学工业公司炼油厂和上海高桥石油化学工业公司炼油厂正在试点运用低沸点有机工质朗肯循环发电装置。

3. 核能发电

见核能。

4. 风力发电[10,11]

一种将风能转换为电能的发电方式。风能是一种可再生的自然能源，利用风力发电不存在资源枯竭问题，也不会造成对空气的污染，因此风力发电的研究开发也得到了世界各国的重视。

丹麦是世界上最早利用风能发电的国家。19 世纪 90 年代至 20 世纪 20 年代期间，丹麦就建立了多处 10～20kW 容量的风力发电站。第二次世界大战后，一些国家开展了容量在 100kW 以上的风力发电装置的研究，风力发电的理论逐步系统化。20 世纪 70 年代，由于世界石

油危机，以及因大量使用矿物燃料发电所带来的环境污染问题日益严重，风力发电得到重视。美国、丹麦、瑞典、联邦德国、荷兰、英国等国家对风力发电的研究和应用，投入了相当多的人力和资金。截至1988年底，美国加利福尼亚州的三个风电场，已安装风力发电机1.7万多台，总装机容量达1800MW。中国于20世纪50年代后期开始进行风力发电的研究和试点，先后在吉林、辽宁、新疆等省区建立了一些容量10kW以下的小型风力发电站。到1988年底，全国累计已有8万多台风力发电机在使用，其中内蒙古自治区占7万余台，主要是容量为50W和100W的微型风力发电机。

4.1. 风力发电系统

典型的风力发电系统是由风能资源、风力发电机组、控制装置、蓄能装置、备用电源及电能负荷等组成，如图17所示。风力发电机组一般由风力机、发电机、变速箱等三大部分组成。风力发电机组的容量，由几十瓦到几兆瓦，国际上通常按照机组容量，把兆瓦以上的称为大型机，把100kW至1MW的称为中型机，把1kW至100kW的称为小型机。中国并将小于1kW的风力发电机划为微型机。

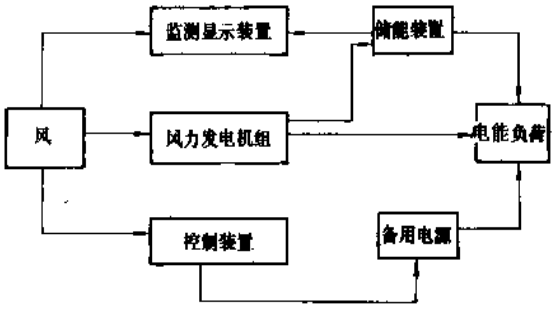


图17 风力发电系统组成示意图

4.2. 风力发电运行方式

风力发电的运行方式可分为独立运行、并网运行、风力发电机集群、风力-柴油发电系统以及风力-其它可再生能源联合发电系统等。

(1) 独立运行 风力发电机输出的电能经蓄电池储能，直接供给用户使用。如用户需要交流电，则需在蓄电池与用户负荷之间加装逆变器。3～5kW以下的风力发电机多采用这种运行方式，可供偏远农村、牧区、海岛、边防哨所、电视差转台、气象台站、导航灯塔等电网供电不及的处所使用。在容量较大的独立运行方式中，为减少蓄电池用量，降低设备投资，可采取由负载控制器按负荷的优先保证次序来直接控制负荷的接通与断开，以适应风力大小的变化。但是，在无风期间则不能供电。为克服这一缺点，可配备少量蓄电池，以保证不能断电的设备在无风期间由蓄电池供电。

(2) 并网运行 风力发电机与电网连接，向电网输送电能。这种运行方式可以克服由于风能随机性所带来的储能问题而实现稳定持续的供电。10千瓦以上直至兆瓦级的风力发电机，皆可采用这种运行方式。并网运行又可分为恒速恒频与变速恒频两种方式，目前普遍采用的多为恒速恒频运行方式。

(3) 风力发电机集群（风力田） 在风能资源丰富的地区，按一定的排列方式成群地安装风力发电机，以组成集群。这种集群，风力发电机组的数量少的3～5台，多的可达数十台、数百台、甚至数千台；风力发电机组的容量，多数为几十千瓦至几百千瓦，个别的也有在兆瓦级以上的。风力发电机集群属于大规模地利用风能，其所发出的电能全部经变电设备输送到大电网。

(4) 风力-柴油发电系统联合运行 采用风力-柴油发电系统，可以实现稳定持续的供电。风力发电机与柴油发电机可以交替运行，即二者在机械上和电气上没有任何联系，有风时由风力发电机供电，无风时由柴油发电机供电；也可以并联运行，风力发电机与柴油发电机在电路上并联后向负荷供电。

(5) 风力-太阳能电池联合运行 风力发电机和太阳能电池方阵组成的联合供电系统。风能和太阳能均具有能量密度低、稳定性差的缺点，并受地理分布、季节变化、昼夜变化等因素的影响。中国属于季风气候区，冬季和春季风力强，但太阳辐射弱，夏季和秋季风力弱，而太阳辐射强；两者的能量变化趋势相反，因而可组成能量互补系统，给出比较稳定的电能输出。利用自然能源的互补特性，增加了供电的可靠性，并使风力发电机组及太阳电池方阵的容量较单独使用时减少。有切换运行及同时供电运行两种运行方式。

风力发电的弱点是，由于风能具有间歇性，风力发电必须和一定的储能方式相结合；空气的密度仅为水的密度的1/773，因此风能的能量密度低，在同样单机容量下，风力发电设备的体积大，造价高，单机的最大容量受到限制；由风能转换成机械能的最大效率为59.3%，而实际上仅为40%左右，最大也不超过50%，而由风能转换成电能的总效率只有15～30%；风力发电虽然不会造成空气污染，但风力发电机组运转时发生的噪声对环境有影响。

5. 太阳能发电

见太阳能。

6. 地热发电

见地热能。

7. 其它发电形式

7.1. 抽水蓄能[12]

抽水蓄能，就是根据能量转换原理，利用电力系统负荷低谷时的剩余电量，用水泵把低水库的水抽到高水库去，把电能转变为位能储蓄起来；等到白天或夜间用电高峰时，把水从高水库放下来，推动水轮发电机组发电，使位能又转变为电能。其工况示于图 18。

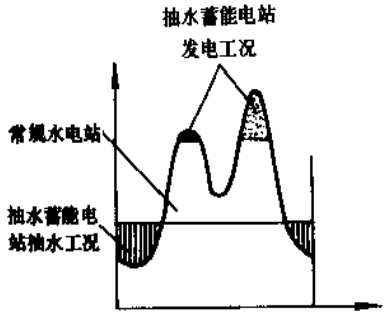


图 18 抽水蓄能电站工况示意图

抽水蓄能电站在电力系统中有以下作用：

(1) 调峰填谷 常规水电站只能起到调峰作用，而抽水蓄能电站既能调峰还能填谷。在电力系统中，由于高温高压的火电机组或原子能电站的出力不宜大幅度调整，在系统负荷出现低谷时，如不把多余的这部分电量用掉，则周波可能升高。相反，在系统用电高峰时，出力往往不能满足要求，电网周波就会下降，供电质量不好。抽水蓄能电站正好弥补了这两种情况的不足，低谷时用电抽水，高峰时放水发电，解决系统调峰的困难。

(2) 事故备用与负荷备用 抽水蓄能电站与常规水电站一样，启动迅速，从开启到带满负荷只需 1～2min，从抽水工况转换到发电工况，只需 3～4min。常用部分容量承担事故和负荷备用，防止因电网发生事故造成大面积停电。

(3) 调频 与水电站一样，抽水蓄能电站负荷跟踪能力强，爬坡速度快，当系统周波偏高时，它可作为电力用户抽水蓄能，使系统周波下降；当系统周波偏低时，它可立即发电，提高系统周波，使其维持在正常范围内。

(4) 调相 由于抽水蓄能电站一般距负荷中心较近，当它不发电、不抽水时，可以替代调相机同步调相运行，平滑调压，改善系统的供电质量。

抽水蓄能机组可以分为四机式、三机式、二机式三种型式。

(1) 四机式机组 即由电动机和水泵组成电力抽水机组，发电机和水轮机组成水轮发电机组，分别用于抽水和发电。其优点是机组制造容易、运行状态转换时间短，缺点是占地面积大，设备多，比其他两种型式造价高。

(2) 三机式机组 即由水泵、水轮机和发电电动机三机组成，把发电机和抽水用的电动机两者合一。其优点是改变运行工况所需时间短，但比二机式要增加设备投资和土建开挖深度。

(3) 二机式机组 又称可逆式，即由水轮水泵机和发电电动机组成，水轮机和发电机都是可逆的（图 19）。虽然改变工况的时间不如三机式快，但造价较低，因而得到广泛采用。

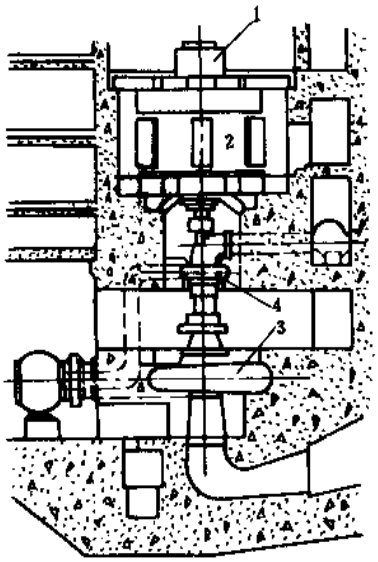


图 19 可逆式机组剖面图
1—起动电动机；2—可逆发电机；
3—可逆水轮机；4 起动用水轮机

中国已建成的抽水蓄能电站有河北岗南和北京密云混合式抽水蓄能电站，分别安装 1 台和 2 台 11MW 可逆式机组。目前，正在建设的有河北潘家口混合式抽水蓄能电站（3 台 70MW 可逆式机组）和广东广州抽水蓄能电站（4 台 300MW 可逆式机组，设计水头 501m）。

7.2. 潮汐发电[13]

潮汐现象是由于海水受到日、月的引力而产生的，并随着地球、月亮、太阳相对位置的不同发生周期性变化。涨潮时，大量海水汹涌而来，海水位逐渐升高，把大量动能转化为位能。在落潮时，大量海水又奔腾而去，海水位逐渐下降，大量位能又转化成为动能。

潮汐发电和水力发电的原理类似，是在海湾或有潮汐的河口上建筑拦水堤坝，形成水库，利用每日两次的潮汐涨落，控制水库水位形成落差，并使海水通过水轮机以转动水轮发电机组发电。

目前，世界上已建成的潮汐发电站，以法国郎斯河

口的电站为最大。该电站位于英吉利海峡的布里塔尼半岛上的郎斯河口，最大潮差 13.5m，共有 24 台 10MW 灯泡型水轮发电机组，年发电量超过 500MW·h。中国也先后在广东、上海、福建、山东、浙江、江苏等地建成了几十处潮汐发电站，但规模较小。

潮汐电站通常可分为单库单向发电站、单库双向发电站和双库单向发电站三种类型。

单库单向发电站是在河口处修建一座水坝，形成一个水库。涨潮时海水进入水库，落潮时库内存水通过水轮机排出，从而推动水轮机，带动水轮发电机组发电。浙江温岭县沙山潮汐电站便属于这种型式。

单库双向发电站也只需建一座大坝，但是水上建筑物和水轮发电机组需满足涨潮与落潮时双向发电的要求。发电时间和发电量提高一倍。但是在平潮时仍然不能发电。浙江温岭县江厦潮汐电站即采取这种型式，设计装机容量 3000kW，已建成 500kW 和 700kW 机组各一台投产，水轮机水头为 2.5m。

双库单向发电站需要建两个水库，其间用隔坝分开。一个水库只在涨潮时进水，另一个水库只在落涨时放水，前一水库的水位始终比后一个水库高，全日都可发电。

7.3. 波浪发电[14]

波浪具有很大的能量，据估计每平方公里的海面上，波浪能可达 100～200MW。研究表明，波浪能等于波浪高度的平方与波的周期的乘积。

因此，若波浪高度为 2m，波的周期为 6s，则每米宽的波浪能为 24kW。中国沿海的波浪能为 20～40kW/m。

波浪能发电大致有两种类型，一类是以日本为代表的空气活塞式波浪发电，另一类是以英国为代表的将波浪能直接变成机械能的波浪发电。

空气活塞式波浪发电装置的原理如图 20 所示。浮体中心有一根长管伸入海中，管子下端开口，上端在水面以上设一吸气阀。浮体连同中央长管随波浪上下动作，中央长管内的水位与管外的水位产生水位差。在波峰时，浮体受波浪的顶托作用迅猛上浮，但管内水柱位置不变，则气压为负值，通过吸气阀吸入空气。相反，当位于波谷时，浮体因自重而下落，而管内水柱位置仍然不变，则管内空气受到压缩，压力增大，被压缩的空气经过特定阀门成为单向气流排出，推动涡轮机转动而带动发电机发电。

日本是波浪发电实用化的先驱，1965 年利用这种原理研制出输出功率为 10W 级的浮标灯，现有 600 多台这种浮标灯在运行中。日本海洋研究中心用同样原理设计了“海明”号大型波浪能发电船，其底部设有 22 个空气活塞室，两个空气活塞室组成一个阀箱，每个阀箱推动 1 台 125kW 的发电机。1978 年下海试验，浪大时每台机组输出功率 100～150kW，达到设计要求。

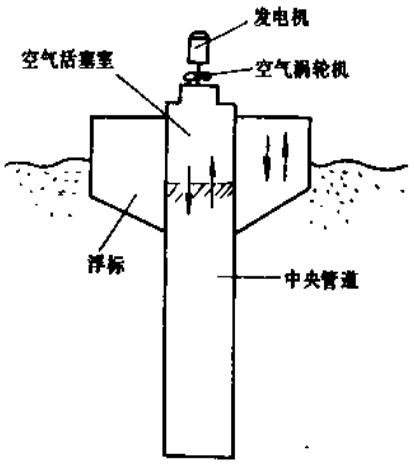
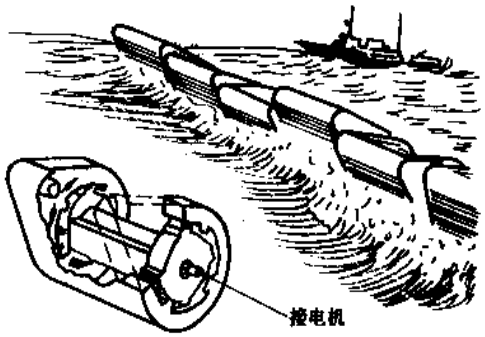
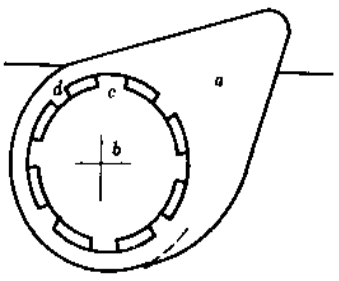


图 20　空气活塞式波浪发电原理示意图

摇荡波波浪发电是利用波浪横向运动的能直接转变成高压水动力来实现发电。采用的装置为点头鸭式波浪发电装置（图 21）。由一组凸轮摇摆体 a 串联于同一中空圆筒体 b 上而组成。凸轮摇摆体和中心圆筒各具有突出部分 d 和 c。当波浪横向冲击凸轮时，各凸轮即以圆筒体 b 为轴摇摆，犹如鸭子点头。在两个突出部分 c 和 d 之空间形成自然的水压泵效应。各凸轮摆动所形成的高压水集中起来冲动水压发动机带动发电机发电。英国设计了这种试验装置，发电功率 20kW，波能的吸收率较高，可达 80～90%。





凸轮装置

图 21　摇荡波波浪发电示意图

中国也已开始研究波浪能的利用。1979年研制成功有阀空气透平微型波浪力发电装置，用于浮标航标灯，在波高0.4m，周期3s情况下，平均出力40W，最大出力67.2W。这一装置已在南海一些浮标灯上使用。

7.4. 磁流体发电[15,16]

磁流体发电，又称MHD发电（magnetohydrodynamic power generation）这是一项直接发电的新技术。

约在1910年有了磁流体发电的专利，20世纪50年代开始实验性研究，1959年美国阿夫柯（AVCO）公司，创制了世界第一台11.5kW的磁流体发电装置。继而英国、苏联、日本、联邦德国、波兰和加拿大等国家和地区，也建立了不同形式的磁流体发电实验装置。中国于1966年在北京、上海和南京，先后开始了对磁流体发电的试验研究工作。

磁流体发电也是运用电磁感应原理。高温导电的燃气或液体流过强磁场的通道，切割磁力线，而产生感应电动势。燃气中添加有少量的碱金属，如铯、铷、钾、钠等作为种子（即添加剂），在2500～3000℃高温下，燃气被电离成导电的等离子体（电导率约在10～100Ω/m）。如在与流体流向和磁场各自垂直的方向，装有成对的电极，便有电能输出给负载。磁流体发电能够使热能不经机械能的转换，而直接转化成电能。

磁流体发电机主要由燃烧室、发电通道和磁体组成，如图22所示。

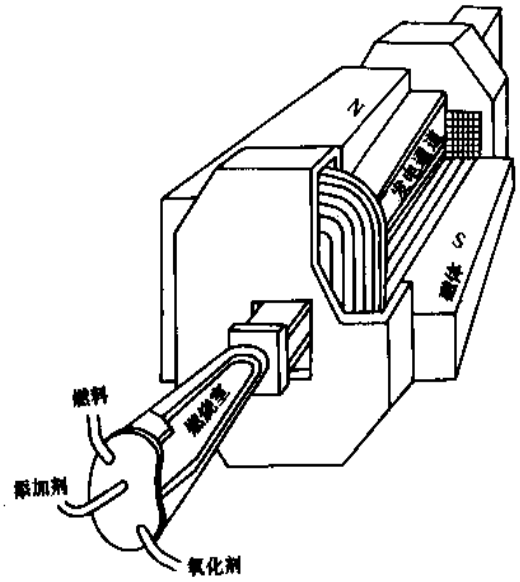
燃烧室是高温导电流体的发生器。燃料（石油制品、天然气、煤粉等）和氧化剂（纯氧或预热空气）在燃烧室中燃烧，产生接近3000℃的高温燃气，添加"种子"后，高温气体获得较高的电导率，然后以800～700m/s的速度，经燃烧室的尾部加速喷管，进入强磁场的发电通道。

发电通道是磁流体发电机的发电和电能输出部分，一般为矩形截面，由两块高温陶瓷材料制成的绝缘壁，和氧化锆或硼化锆，或水冷的金属块制成的两块电极壁所组成。

磁体是产生强磁场的部件。它由两块绕有线圈的铁芯构成，也可由空心线圈或超导线圈组成。

磁流体发电系统采用的工质在开式循环系统中为普通高温导电燃气，经过电通道后，通过烟囱排入大气；在闭式循环系统中，以核燃料为热源，工质为掺入了铯添加剂的惰性气体，或液态金属，或二者的混合物，发电后被冷却，送回到核反应堆系统获得高温重复使用。

磁流体发电可作为火力发电的前置装置，组成联合循环系统，能大幅度提高热效率，节省燃料，并减少污染。磁流体发电一般输出的是直流电，可远距离输送，并直接供给直流用电设备。磁流体发电机结构简单、起动快，适用作紧急备用电源和电网尖峰负荷电源，也能满足军事和科学研究上短时间供给极大功率的要求。



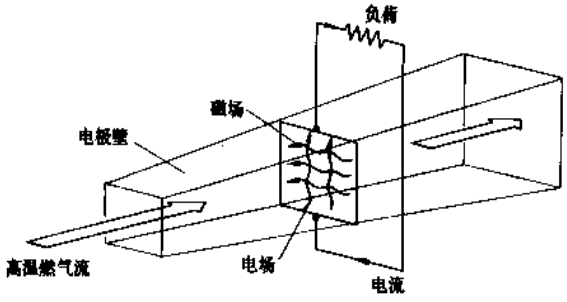


图22 磁流体发电机构造示意图

但是，磁流体发电进入工业实用阶段，尚有一些技术难点需要解决，主要是要研制出耐高温、耐腐蚀和抗热冲击能力高的高温材料；要开发商用的超导磁体；要设计和制造新型的高温空气预热器和高温磁流体排气余热锅炉；要有效地控制有害气体氧化氮等。

7.5. 燃料电池

见电池。

7.6. 电气体发电

电气体发电，是一种直接发电的新技术，是电气流体动力学的应用研究课题。目前，电气体发电，在世界一些国家仍处于实验室探索阶段。

电气体发电是从静电起电机发展来的。其原理如图23所示。绝缘气体（电介质），在一定压力、温度下，流经电极N和A，使气体中的微小尘粒带上电荷，并被收集电极C所接收，当电荷流经外负载时，就输出了电能。由于带电粒子流向集电极时，要消耗能量克服与流动方向相反的轴向电场力，气体降低了温度和压力，从而实

现了把热能（通过流体的动能）直接转变成电能的过程。

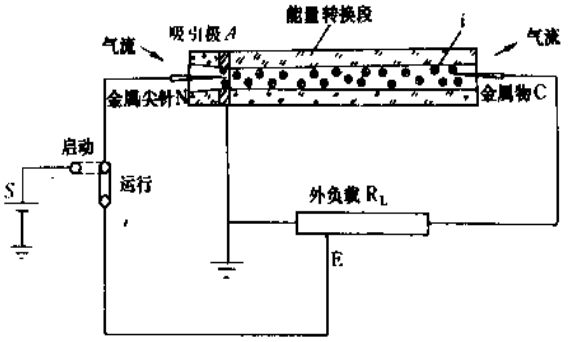


图23　电气体发电原理图

电气体发电对热源温度适应性好（低于2000℃），有较高的循环热效率，因此，作为热源不仅可用普通燃料，也可用太阳能、原子能、地热能等。由于它的输出功率较宽，其在工业、民用和科学技术领域的应用前景是可观的。

7.7.　超导电感电力储能

超导电感电力储能　是一种利用磁场能形态储能的方式。它可以把电能无损耗地储存在超导线圈中，当外负载需要能量时，可以很快释放。超导电感储能的特点是，储能密度比较高，转换效率高、反应速度快，建造不受地形限制，也不需大型旋转设备。极适合用于电网运行中的峰谷负荷的调节。但因投资大、技术不成熟，已研制的超导磁体离实际应用相距甚远，这项新技术仍处在实验室研究阶段。

8.　电力工业现状与展望

中国到1990年底，全国拥有发电设备容量137.89GW，列于美国、独联体、日本和加拿大之后，居世界第五位。电源构成以火力发电为主，其次为水电。火力发电设备容量为104.84GW，占73.56%；水力发电设备容量为36.05GW，占26.14%。1990年全国发电量为621.3TW·h，仅次于美国、独联体、日本，居世界第四位。火电发电量495TW·h，占79.66%；水电发电量126.3TW·h，占20.34%。

中国到1990年底拥有1000MW以上省区和跨省区电网13个，总共拥有发电设备容量122.83GW，占全国的89%，总的发电量为593.9TW·h，占全国的95.6%。其中华北、东北、华东和华中电网都已接近或超过20GW；西北电网发电设备容量也已达到8.55GW。

中国到1990年底已建成的1000MW以上水、火电厂共18座，其中水电3座，火电15座。最大的水电站是湖北省的葛洲坝水电站，装机容量2715MW，1990年发电量达15.91TW·h。最大的火电厂是江苏省的谏壁电厂，装机容量为1605 MW，1990年发电量10.04TW·h。

中国自改革开放以来，致力于修建大机组、大电厂已取得明显的效果。到1990年，全国有大型电站（250MW及以上电厂）129座，发电设备容量78.24GW，占60.7%；发电量401.36TW·h，占65.8%；已成为电力工业的主力军。中型电站（25～不足250MW电厂）346座，发电设备容量31.31GW，占24.3%；发电量145.74TW·h，占23.9%。小型电站（25～0.5MW电厂）6062座，发电设备容量19.28GW，占15%；发电量62.78TW·h，占10.3%。另外还有500kW以下小电站9.06GW。

中国的电力工业以火力发电为主，使电力工业成为一次能源消费的大户。1990年发电与供热共消耗化石燃料211.99Mtce，其中消耗原煤291Mt，原油15.45Mt，燃气96648.9Gm³。

中国核电已经起步，浙江省秦山核电站自制的300MW压水堆核电机组已安装完毕，已于1991年投产发电。广东省深圳市大亚湾核电站，正在安装从法国和英国引进的2×900MW压水堆机组，计划在近年内投产发电。

潮汐、地热、风力、太阳能、沼气等新能源用于发电、供热也有了一定发展。浙江省江厦潮汐试验电站，建设规模为3900kW，已建成投产3200kW，在世界上仅次于法国朗斯和挪威安娜波里斯潮汐电站，居世界第三位；西藏自治区羊八井地热电站装机容量已达10MW以上，是我国规模最大的地热电站。

据初步规划，中国到2000年发电设备容量将达到240GW，年发电量达到1200TW·h。在发电设备容量构成中，火电约占73%，水电占25%，核电占2%；在年发电量构成中，火电占77%，水电占20%，核电占3%。

火电建设，今后将以大型矿口电厂和港口电厂为建设重点。

水电建设，将进一步开发黄河上游、长江干支流、红水河流域及澜沧江等大型水电基地。此外，并积极兴建中型水电站；在缺少调峰容量的地方要建设抽水蓄能电站，除加快在建的广州、十三陵等大型抽水蓄能电站外，还要建设浙江天荒坪等抽水蓄能电站。

核电除加快秦山和大亚湾核电站的建设之外，要在东南沿海和辽宁等缺能地区，集中建设几座核电站。

为了加快农村电气化，支持农业跨上新台阶，促进乡镇工业的发展，要扩大国家电网供电的范围；在电网达不到的地方要发展中小水电站和小火电站，还要发展新能源发电。初步计划，"八五"期间新增风力发电设备容量25MW，新增太阳能光电系统5000kW，新增地热发

电设备容量6000kW。

参考文献

[1] 周之豪主编、沈曾源、施熙灿、李锡先,《水利水能规划》,4～21页,水利电力出版社,北京,1986年。

[2] 朱成章,《水力发电 过去 现在与将来》,36～46页,水利电力出版社,北京,1986年。

[3] 华东水利学院、华北水利水电学院,《水电站》,1～13页,水利出版社,北京,1980年。

[4] 陈叔康,《水电站机电设备》,1～18页,水利电力出版社,北京,1986年。

[5] 华东水利学院、华北水利水电学院,《水电站》,210～286页,水利出版社,北京,1980年。

[6] 李浩钧,《水电站建筑物》,81～85页,水利电力出版社,北京,1986年。

[7] 马建隆主编,《实用热工手册》,水利电力出版社,北京,1988年。

[8] 重庆大学编,《热力发电厂》,水利电力出版社,北京,1984年。

[9] 清华大学燃气轮机教研室编,《燃气轮机》,水利电力出版社,北京,1978年。

[10] 王长贵等编著,《中国新能源的开发与利用》,第一版,108～156页,能源出版社,北京,1986年。

[11] 贺德馨著,《中国风能利用现状和发展战略》,载《新能源》第10卷第10期,第1～6页(1989)。

[12] 单述春、张德旺,《抽水蓄能电站》,1～30页,水利电力出版社,北京,1989年。

[13] 陈听宽、章燕谋、温龙合编,《新能源发电》,225～228页,机械工业出版社,北京,1982年。

[14] 同[7.2],第229～232页。

[15] 《发电新技术》,上海科学技术出版社,上海,1978年。

[16] R.J.罗沙著,南京工学院磁流体发电科研组译,《磁流体发电》,科学出版社,北京,1975年。

基本参考文献

1. 黄眙,《电力技术发展史简编》,水利电力出版社,北京,1986年。

2. R.艾登等著,杨宽宽等译,《能源经济学》,河北统计增刊(1) 河北统计编辑室,石家庄,1986年。

3. Eden, R. et al., "Energy Economics, Growth, Resources and Policies", Cambridge University Press, New York, 1981.

4. 北京能源学会编译组,《能源全书》(The World Energy Book),北京,1982年。

凡　例

1. 条目分主词条和参见条。按条目标题汉语拼音字母顺序排列。同音时，按四声（阴平—、阳平／、上声∨、去声＼）顺序排列；音调相同时，按笔画顺序排列；笔画相同时，按起笔笔形一（横）、丨（竖）、丿（撇）、丶（点）、乛（折，包括亅、㇆、乚、㇂等）顺序排列。首字相同时，按第二字，余类推。

2. 主词条由条目标题（上标汉语拼音并附常用英文名称）、目录、释文和文献组成。有下列情况之一者，设立参见条：(1) 其内容已在主词条中作了较详细阐述，但读者需要经常寻检者。例如“碳酸氢铵”已在主词条“铵化合物”中作了全面、详细的阐述，但鉴于碳酸氢铵是中国一个常用的肥料品种，读者检索频率较高，故另设“碳酸氢铵”参见条。(2) 同一产品、名词术语或概念的其它称谓。如“乙醇”列为主词条，“酒精”列为参见条。

3. 当主词条所述内容涉及其它条目内容并需其它条目释文补充时，采用文内“参见”方式。所参见的条目标题用楷体字排印，用圆括号加“见”或“另见”标出。

例如：金属离子与生物大分子生成的螯合物起着重要作用（见配位化合物）。

4. 本书采用中华人民共和国法定计量单位。表达量值时，图、表、公式及正文叙述中一律采用单位的国际符号。括号内的数据系原引用的非法定计量单位的量值，某些原引的非法定计量单位的图未换算，仅在图注中给出了换算系数。

5. 文献分参考文献和基本参考文献。参考文献指明释文引述的论点、方法、数据、图、表等的出处和根据，并可指引读者进一步查阅详细资料，用加方括号的阿拉伯数字顺序编号，与正文内容相呼应；基本参考文献为涉及主题的综合性基本文献，不与正文内容呼应，用不加括号的阿拉伯数字表示。

6. 作为主词条名称的化合物以及在释文中出现的该化合物的重要衍生物均用方括号注出 CAS 登录号，以便于用 CA 检索。

染料条目涉及染料名称时注出染料索引号 CI，用圆括号标出。

例如：硫化橙 1 (CI 53050) [1326-49-4]

7. 化合物命名采用中国化学会 1980 年公布的《无机化学命名原则》和《有机化学命名原则》。其它专业名词术语按国家标准。没有国家标准的按行业标准称谓，力求全书统一。

用于构成十进倍数和分数单位的词头

词头符号	词头名称	所表示的因数	词头符号	词头名称	所表示的因数
E	艾［可萨］	10^{18}	d	分	10^{-1}
P	拍［它］	10^{15}	c	厘	10^{-2}
T	太［拉］	10^{12}	m	毫	10^{-3}
G	吉［咖］	10^{9}	μ	微	10^{-6}
M	兆	10^{6}	n	纳［诺］	10^{-9}
k	千	10^{3}	p	皮［可］	10^{-12}
h	百	10^{2}	f	飞［母托］	10^{-15}
da	十	10^{1}	a	阿［托］	10^{-18}

常见非法定计量单位和换算系数

单位名称	符号	换成法定计量单位的换算系数	备注
长度			
英寸	in	0.025 4m	
英尺	ft	0.304 8m	12in
英里	mile	1 609.344m	1.609km
密耳	(mil)	25.4×10^{-6}m	10^{-3}in
埃	Å	10^{-10}m	0.1nm
面积			
平方英寸	in^2	$6.451\ 6\times10^{-4}m^2$	$144in^2$
平方英尺	ft^2	$0.092\ 903m^2$	
平方英里	$mile^2$	$2.589\ 99\times10^{6}m^2$	$2.590km^2$
体积			
立方英寸	in^3	$1.638\ 71\times10^{-5}m^3$	
立方英尺	ft^3	$0.028\ 316\ 8m^3$	$1\ 728in^3$
英加仑	UK gal	$4.546\ 09dm^3$	
美加仑	US gal	$3.785\ 41\ dm^3$	
石油桶	bbl	$158.987dm^3$	42US gal
温度			
华氏度	°F	$x°F=\frac{5}{9}(x-32)℃$	
质量、重量			
磅	lb	0.453 592 37kg	
短吨		907.185kg	200 0 lb
长吨		1 016.05kg	224 0 lb
线密度			
旦尼尔，旦	(den)	1/9 tex	1 tex＝1g/km
力、重力			
达因	dyn	10^{-5}N	$1\ g\cdot cm/s^2$

续表

单位名称	符号	换成法定计量单位的换算系数	备注
千克力	kgf，kp	9.806 65N	
磅达	pdl	0.138 255N	1lb·ft/s²
磅力	lbf	4.448 22N	32.174 0pdl
压力、应力			
达因每平方厘米	dyn/cm²	0.1 Pa	
巴	bar	10^5Pa	10^6dyn/cm²
千克力每平方厘米	kgf/cm²，kp/cm²	98.066 5 kPa	又称工程大气压 at
磅力每平方英寸	lbf/in²（psi）	6 894.76 Pa	144lbf/ft²
工程大气压	at	98 066.5 Pa	1 kgf/cm²，1 kp/cm²
标准大气压	atm	101 325 Pa	760 mmHg
毫米汞柱	mmHg	133.322Pa	1 Torr（在0℃）
毫米水柱	mmH_2O	9.806 65 Pa	1 kgf/m²，1 kp/m²
托	Torr	133.322Pa	
表面张力			
达因每厘米	dyn/cm	10^{-3}N/m	10^{-3}J/m²
尔格每平方厘米	erg/cm²	10^{-3}N/m	10^{-3}J/m²
动力粘度			
泊	P	10^{-1}Pa·s	
厘泊	cP	10^{-3}Pa·s	mPa·s
运动粘度			
斯托克斯	St	10^{-4}m²/s	1 cm²/s
厘斯	cSt	10^{-6}m²/s	1 mm²/s
功、能、热			
尔格	erg	10^{-7}J	1 dyn·cm
千克力米	kgf·m，kp·m	9.806 65J	
国际蒸汽表卡	cal，cal_{IT}	4.186 8 J	
热化学卡	cal_{th}	4.184 0 J	
英热单位	Btu，Btu_{IT}	1 055.06 J	
热化学英热单位	Btu_{th}	1 054.35 J	
功率			
尔格每秒	erg/s	10^{-7}W	1 dyn·cm/s
千克力米每秒	kgf·m/s	9.806 65 W	
英马力	hp	745.700W	
千卡每小时	kcal/h	1.163W	
米制马力		735.499 W	75kgf·m/s
电工马力		746 W	
其它			
伦琴（röntgen）	R	2.58×10^{-4}C/kg	照射量
拉德（rad）	rad，rd	10mGy	吸收剂量
雷姆（rem）	rem	10mSv	剂量当量
居里（curie）	Ci	37 GBq	放射性活度
德拜（debye）	D	$3.335\ 64\times10^{-30}$C·m	电偶极矩
麦克斯韦（maxwell）	Mx	10^{-8}Wb	磁通量

续表

单位名称	符号	换成法定计量单位的换算系数	备注
高斯 (gauss)	G, Gs	10^{-4}T	磁通密度
奥斯特 (oersted)	Oe	79.577 5A/m	磁场强度
吉伯 (gilbert)	Gb	0.795 775 A	磁通势
尼特 (nit)	nt	1 cd/m^2	光亮度
辐透 (phot)	ph	10^4lx	光照度

常见缩略语

ABS	acrylonitrile-butadiene-styrene 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物
ACS	American Chemical Society 美国化学学会
Alk	alkyl 烷基
ANSI	American National Standard Institute 美国国家标准学会
APHA	American Public Health Association 美国公共卫生协会
aq	aqueous 水溶液
Ar	aryl 芳基
ASTM	American Society for Testing and Materials 美国材料和试验学会
Bé	Baume 波美度
BOD	biochemical (biological) oxygen demand 生化需氧量
BS	British Standard 英国标准
Bu	butyl 丁基
CA	Chemical Abstract 化学文摘
CI	Colour Index 染料索引
cis-	顺 (式)
COD	chemical oxygen demand 化学需氧量
d-	dextro-; dextrorotatory 右旋 (的)
DIN	Deutsche Industrie-Norm (Federal Republic of Germany) 德国工业标准 (联邦德国)
dl-; DL-	racemic 外消旋的
EDTA	ethylene diamine tetraacetic acid 乙二胺四乙酸
EPR	electron paramagnetic resonance 电子顺磁共振
ESR	electron-spin resonance 电子自旋共振
Et	ethyl 乙基
FAO	Food and Agriculture Organization (United Nations) 联合国粮农组织
FDA	Food and Drug Administration 食品和药物管理局 (美国)
GLC	gas-liquid chromatography 气-液色谱
GPC	gel-permeation chromatography 凝胶渗透色谱
i-	iso- 异
ICT	International Critical Table 国际标准数据表
IR	infrared spectroscopy 红外 (线) 光谱
ISO	International Organization for Standardization 国际标准化组织

IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry 国际纯化学和应用化学联合会
JIS	Japanese Industrial Standard 日本工业标准
Kirk-Othmer	Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc., New York-Chichester-Brisbane-Toronto Kirk-Othmer 化学工艺大全
l-	levo-, levorotatory 左旋（的）
LC_{50}	concentration lethal to 50% of the animals tested（试验动物）半数致死浓度
LD	lethal dose 致死剂量
LD_{50}	dose lethal to 50% of the animals tested（试验动物）半数致死量
m-	meta- 间（位）
max	maximum 最大
Me	methyl 甲基
MIC	minimum inhibiting concentration 最小抑制浓度
min	minimum 最小
MLD	minimum lethal dose 最小致死量
MS	mass sepctrum 质谱
N	normal concentration 当量浓度
N-	表示与氮原子连接
n-	normal 正
NMR	nuclear magnetic resonance 核磁共振
O-	表示与氧原子连接
o-	ortho- 邻位
OPEC	Organization of Petroleum Exporting Countries 欧佩克（石油输出国组织）
OSHA	Occupational Safety and Health Administration 劳工部职业安全卫生管理局（美国）
O/W	oil in water 水包油
p-	para- 对位
Ph	phenyl 苯基
PMR	proton mangnetic resonance 质子核磁共振
ppb	parts per billion (10^{-9}) 十亿分率
ppm	parts per million (10^{-6}) 百万分率
Pr	propyl 丙基
R	一价烃基
S-	表示与硫原子连接
sec-	secondary 仲
sym-	symmetric (al) 对称的，均
t-, *tert-*	tertiary 叔
TLG	thin layer chromatography 薄层色谱
TLV	threshold limit values 阈极限值，允许浓度
trans-	反式
Ullmann	Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed., VCH Verlagsgesellschaft Ullmann 工业化学大全
UV	ultroviolet 紫外
WHO	World Health Organization (United Nations) 联合国世界卫生组织
W/O	water in oil 油包水

专利文献中的国家、地区和组织缩写

AT	Austria	奥地利
AU	Australia	澳大利亚
BE	Belgium	比利时
BG	Bulgaria	保加利亚
BR	Brazil	巴西
CA	Canada	加拿大
CH	Switzerland	瑞士
CN	China①	中国
CS	Czechoslovakia	前捷克斯洛伐克
DD	German Democratic Republic	前德意志民主共和国
DE	Federal Republic of Germany (and Germany Before 1949)③	德意志联邦共和国 (以及 1949 年前的德国)
DK	Denmark	丹麦
EP	European Patent Office②	欧洲专利组织
ES	Spain	西班牙
FI	Finland	芬兰
FR	France	法国
GB	United Kingdom	英国
GR	Greece	希腊
HU	Hungary	匈牙利
ID	Indonesia	印度尼西亚
IL	Israel	以色列
IN	India	印度
IT	Italy	意大利
JP	Japan③	日本
LU	Luxembourg	卢森堡
NL	Netherlands②	荷兰
NO	Norway	挪威
NZ	New Zealand	新西兰
PL	Poland	波兰
PT	Portugal	葡萄牙
RO	Romania	罗马尼亚
SE	Sweden	瑞典
SU	Soviet Union	前苏联
US	United States of America	美国
WO	World Intellectual Property Organization	世界知识产权组织
YU	Yugoslavia	南斯拉夫
ZA	South Africa	南非

① 中国发明和专利分为发明专利、实用新型专利和外观设计专利三种，其表示方法分别为 CN-ZL（专利申请授权），CN-GK（专利申请公开），CN-SD（专利申请审定）和 CN-GG（专利申请公告）。

② 欧洲、联邦德国和荷兰专利的表示方法分别为：EP（专利），EP-A（公开）；DE（专利），DE-OS（公开），DE-AS（展出）；NL（专利），NL-A（公开）。

③ 西文中出现的日本专利的表示方法为：JP（特許公報）；JP-Kokai（公開特許公報）。