



新世纪“材料科学与工程”系列教材

WUJIFEIJIN SHUCAILIAODALUN

# 无机非金属材料导论

卢安贤 编著

中南大学出版社

## 无机非金属材料导论

卢安贤 编 著

---

☐ 责任编辑 周兴武

☐ 出版发行 中南大学出版社

社址:长沙市麓山南路 邮编:410083

发行科电话:0731-8876770 传真:0731-8710482

电子邮件:csucbs @ public. cs. hn. cn

☐ 经 销 湖南省新华书店

☐ 印 装 中南大学印刷厂

---

☐ 开 本 787×960 1/16 ☐ 印张 13.75 ☐ 字数 263 千字

☐ 版 次 2004 年 3 月第 1 版 ☐ 2004 年 3 月第 1 次印刷

☐ 书 号 ISBN 7-81061-847-4/TB·028

☐ 定 价 24.00 元

---

图书出现印装问题,请与经销商调换

## 内容提要

无机非金属材料是材料科学与材料工程中的重要组成部分之一,被广泛应用于工业、农业、国防、现代高新技术及人们日常生活等各个领域。

本书简明扼要地介绍了无机非金属材料的结构基础、结构与材料理化性能的关系;比较系统地介绍了无机非金属材料专业各大类材料的制备工艺、组织结构特征、性能特点及其应用;介绍了功能型无机非金属材料(如光功能材料、电功能材料、磁功能材料、机械功能材料、生物功能材料、化学功能材料及热功能材料等)的研究现状及其发展方向。

本书可作为无机非金属材料类专业本科生及研究生的教科书,也可作为本专业同行的参考书。

## 前 言

无机非金属材料是人类最先应用的材料。史前,原始人用天然岩石制作工具和武器,是人类应用材料的开始,岩石就是自然界存在的天然无机非金属材料。五六千年前人类用陶土制作了粗陶制品,粗陶经过几千年的演化和技术的提高,大约到两千年前,出现了致密烧结的瓷器;在此后的几千年历史进程中,除陶器和瓷器外,砖瓦、玻璃、水泥、耐火材料、磨料及各种形式的复合制品如搪瓷等也一一地被发明、发展和广泛应用起来。这些材料绝大多数以二氧化硅为主要成分,所以我们常把无机非金属材料称作“硅酸盐材料”。这些传统材料虽已有相当长的历史,但因其对国民经济和人们生活中的重要影响和作用,至今继续发展着,新材料、新工艺、新装备和新技术仍在不断涌现。

科学技术和生产技术的向前发展,改变了原有硅酸盐材料的面貌。特别是 20 世纪 40 年代以来,由于各种新技术的出现,在原有硅酸盐材料的基础上研制出了许多新型材料。这些材料的成分中有的已不含有硅酸盐,应用范围和制备工艺也与原有硅酸盐材料有所不同。为了同传统的硅酸盐材料相区别,我们将这类材料称为新型无机非金属材料。

人类研究和制造材料的最终目的是使用材料。现代科学技术的发展对要使用的材料提出了越来越多、越来越苛刻的要求,如重量轻强度高、质坚硬不脆、耐高温强度好、摩擦系数小(耐磨),以及兼具其他特性和功能等。对此仅用单一材料是难以满足的,因此不得不将两种或两种以上的材料通过适当方法加以组合,取长补短,制备出具有优异综合性能和特殊功能的材料,我们称这种材料为复合材料。复合材料的种类很多,以无机非金属材料为基体的复合材料被称为无机非金属基复合材料。

传统无机非金属材料、新型无机非金属材料 and 无机非金属基复合材料组成了庞大的无机非金属材料体系,其中,以硅酸盐为基础的陶瓷、玻璃、水泥和耐火材料已经形成相当规模的产业,被广泛地使用在工业、农业、国防和人们的日常生活中,成为国民经济的支柱产业之一;新型无机非金属材料因具有耐高温、耐腐蚀、高强度、高硬度、多功能等多种优越性能,其中一些已在各工业部门及近几十年迅速发展起来的太空技术、电子技术、激光技术、光电子技术、红外技术、能源开发和环境科学等新技术领域中得到广泛应用,在促进科学技术发展方面发挥了重要作用;而另外一些具有潜在应用前景的新型无机非金属材料 and 集几种材料优点于一体的无机非金属基复合材料的研究和开发也在积极地进行。可以肯定,无机非金属材料

的发展必将大大地促进现代科学技术的进步和人类文明程度的提高。

中南大学材料专业于1994年开设了“无机非金属材料”选修课,内容包括无机非金属材料的结构基础、材料物理与化学性能、陶瓷、玻璃、水泥、耐火材料及无机非金属基复合材料。本书是在原讲义的基础上改编的,除对原讲义各章节内容作了必要的增补和调整外,还新增加了“功能无机非金属材料”一章。

本书在编写过程中得到多方面的支持和帮助,参考了大量文献资料,从中获益匪浅,并得到国家自然科学基金、国防军工配套项目基金及湖南省科技攻关项目基金等的资助。在此,本人谨向所有参考文献的作者、对本书出版有过帮助的同仁及资助单位一并表示衷心的感谢!

由于无机非金属材料涉及内容很丰富而且发展也很快,限于编者的水平,书中错误及不妥之处在所难免,竭诚希望使用本书的师生及其他同志批评指正。

编 者

2003年11月于中南大学

## 目 录

|                             |      |
|-----------------------------|------|
| 第1章 无机非金属材料的结构基础 .....      | (1)  |
| § 1.1 结合键 .....             | (1)  |
| § 1.1.1 离子键 .....           | (1)  |
| § 1.1.2 共价键及其他键 .....       | (5)  |
| § 1.2 晶体结构 .....            | (7)  |
| § 1.2.1 典型无机化合物晶体的结构 .....  | (7)  |
| § 1.2.2 硅酸盐晶体结构 .....       | (11) |
| § 1.2.3 晶体结构缺陷 .....        | (14) |
| § 1.3 非晶态结构 .....           | (18) |
| § 1.3.1 非晶态的类型 .....        | (18) |
| § 1.3.2 非晶态的 X 射线散射特征 ..... | (19) |
| § 1.3.3 非晶态结构 .....         | (20) |
| § 1.4 硅酸盐熔体 .....           | (21) |
| § 1.4.1 硅酸盐熔体的结构 .....      | (21) |
| § 1.4.2 熔体粘度 .....          | (23) |
| 思考题和习题 .....                | (24) |
| 第2章 无机非金属材料性能 .....         | (26) |
| § 2.1 热学性能 .....            | (26) |
| § 2.1.1 热容 .....            | (26) |
| § 2.1.2 热膨胀 .....           | (27) |
| § 2.1.3 热传导 .....           | (27) |
| § 2.2 力学性能 .....            | (28) |
| § 2.2.1 弹性变形 .....          | (28) |
| § 2.2.2 硬度 .....            | (29) |
| § 2.2.3 强度 .....            | (29) |
| § 2.3 其他物理和化学性能 .....       | (31) |
| § 2.3.1 导电性能 .....          | (31) |
| § 2.3.2 介电性能 .....          | (33) |

|                          |             |
|--------------------------|-------------|
| § 2.3.3 磁性 .....         | (34)        |
| § 2.3.4 光学性能 .....       | (36)        |
| § 2.3.5 化学性能 .....       | (37)        |
| 思考题和习题 .....             | (38)        |
| <b>第3章 陶瓷</b> .....      | <b>(39)</b> |
| § 3.1 陶瓷材料的分类和制备工艺 ..... | (39)        |
| § 3.1.1 陶瓷的分类 .....      | (39)        |
| § 3.1.2 陶瓷的制备工艺 .....    | (41)        |
| § 3.2 陶瓷的组织结构与性能 .....   | (45)        |
| § 3.2.1 陶瓷的组织结构 .....    | (45)        |
| § 3.2.2 陶瓷的性能 .....      | (47)        |
| § 3.3 传统陶瓷材料 .....       | (50)        |
| § 3.3.1 不致密陶瓷材料 .....    | (50)        |
| § 3.3.2 致密陶瓷材料 .....     | (52)        |
| § 3.3.3 传统陶瓷的用途 .....    | (53)        |
| § 3.4 新型陶瓷 .....         | (53)        |
| § 3.4.1 氧化物陶瓷 .....      | (54)        |
| § 3.4.2 非氧化物陶瓷 .....     | (59)        |
| 思考题和习题 .....             | (62)        |
| <b>第4章 玻璃</b> .....      | <b>(64)</b> |
| § 4.1 玻璃的概念和通性 .....     | (64)        |
| § 4.1.1 玻璃的定义 .....      | (64)        |
| § 4.1.2 玻璃的通性 .....      | (64)        |
| § 4.2 玻璃的形成 .....        | (66)        |
| § 4.2.1 形成玻璃的物质 .....    | (66)        |
| § 4.2.2 形成玻璃的方法 .....    | (67)        |
| § 4.2.3 形成玻璃的条件 .....    | (73)        |
| § 4.3 玻璃的结构理论 .....      | (77)        |
| § 4.3.1 晶子学说 .....       | (78)        |
| § 4.3.2 无规则网络学说 .....    | (78)        |
| § 4.4 常见玻璃简介 .....       | (80)        |
| § 4.4.1 传统氧化物玻璃 .....    | (80)        |
| § 4.4.2 非传统氧化物玻璃 .....   | (83)        |

|                                   |       |
|-----------------------------------|-------|
| § 4.4.3 非氧化物玻璃 .....              | (86)  |
| § 4.4.4 微晶玻璃 .....                | (88)  |
| § 4.4.5 金属玻璃 .....                | (88)  |
| 思考题和习题 .....                      | (89)  |
| <b>第5章 水 泥</b> .....              | (91)  |
| § 5.1 硅酸盐水泥概述 .....               | (91)  |
| § 5.1.1 水泥的原料 .....               | (91)  |
| § 5.1.2 水泥的制备工艺 .....             | (94)  |
| § 5.1.3 硅酸盐水泥的技术性能 .....          | (96)  |
| § 5.2 硅酸盐水泥熟料矿物的结构特征 .....        | (100) |
| § 5.2.1 硅酸三钙 .....                | (101) |
| § 5.2.2 硅酸二钙 .....                | (102) |
| § 5.2.3 铝酸三钙和铁铝酸四钙 .....          | (102) |
| § 5.2.4 玻璃相 .....                 | (103) |
| § 5.3 硅酸盐水泥的水化与硬化 .....           | (103) |
| § 5.3.1 水泥熟料与矿物水化反应能力的热力学判断 ..... | (103) |
| § 5.3.2 硅酸盐水泥的水化反应过程 .....        | (106) |
| § 5.3.3 水泥的凝结与硬化过程 .....          | (109) |
| § 5.4 其他品种水泥 .....                | (110) |
| § 5.4.1 铝酸盐水泥 .....               | (110) |
| § 5.4.2 硫铝酸盐快硬水泥 .....            | (112) |
| § 5.4.3 氟铝酸盐快硬水泥 .....            | (113) |
| 思考题和习题 .....                      | (114) |
| <b>第6章 耐火材料</b> .....             | (115) |
| § 6.1 耐火材料的分类 .....               | (115) |
| § 6.2 耐火材料的组成 .....               | (116) |
| § 6.2.1 化学组成 .....                | (117) |
| § 6.2.2 矿物组成 .....                | (118) |
| § 6.3 耐火材料的宏观组织结构和性能 .....        | (119) |
| § 6.3.1 宏观组织结构 .....              | (119) |
| § 6.3.2 耐火材料的性能 .....             | (120) |
| § 6.4 定形耐火材料 .....                | (125) |
| § 6.4.1 硅质耐火材料 .....              | (125) |
| § 6.4.2 硅酸铝质及刚玉质耐火材料 .....        | (127) |

|                             |              |
|-----------------------------|--------------|
| § 6.4.3 碱性耐火制品 .....        | (127)        |
| § 6.4.4 特种制品 .....          | (127)        |
| § 6.4.5 熔铸制品 .....          | (128)        |
| § 6.5 不定形耐火材料 .....         | (128)        |
| § 6.5.1 定义与分类 .....         | (128)        |
| § 6.5.2 浇注耐火材料 .....        | (130)        |
| § 6.5.3 可塑耐火材料 .....        | (136)        |
| § 6.5.4 其他不定形耐火材料 .....     | (138)        |
| § 6.6 耐火纤维 .....            | (142)        |
| 思考题和习题 .....                | (142)        |
| <b>第7章 无机非金属基复合材料 .....</b> | <b>(144)</b> |
| § 7.1 概论 .....              | (144)        |
| § 7.2 复合理论 .....            | (145)        |
| § 7.2.1 增强原理 .....          | (145)        |
| § 7.2.2 弹性模量复合法则 .....      | (147)        |
| § 7.3 纤维增强无机非金属基复合材料 .....  | (148)        |
| § 7.3.1 金属纤维增强材料 .....      | (148)        |
| § 7.3.2 无机非金属纤维增强材料 .....   | (150)        |
| § 7.4 颗粒增强无机非金属基复合材料 .....  | (155)        |
| § 7.4.1 金属-陶瓷复合材料 .....     | (155)        |
| § 7.4.2 碳-陶瓷复合材料 .....      | (158)        |
| 思考题和习题 .....                | (158)        |
| <b>第8章 功能无机非金属材料 .....</b>  | <b>(159)</b> |
| § 8.1 物理效应与功能无机非金属材料 .....  | (159)        |
| § 8.1.1 电光效应与材料 .....       | (159)        |
| § 8.1.2 电致流变效应与材料 .....     | (159)        |
| § 8.1.3 铁电性与材料 .....        | (160)        |
| § 8.1.4 铁磁性与材料 .....        | (160)        |
| § 8.1.5 压电效应与材料 .....       | (160)        |
| § 8.1.6 压敏效应与材料 .....       | (161)        |
| § 8.1.7 电磁屏蔽效应与材料 .....     | (161)        |
| § 8.1.8 磁致伸缩效应与材料 .....     | (161)        |
| § 8.1.9 热振动与超低声衰减材料 .....   | (162)        |

---

|                            |       |
|----------------------------|-------|
| § 8.1.10 微波介电加热效应与材料 ..... | (162) |
| § 8.1.11 弹性与金属橡胶材料 .....   | (162) |
| § 8.2 功能无机非金属材料的分类 .....   | (163) |
| § 8.2.1 光功能材料 .....        | (163) |
| § 8.2.2 电功能材料 .....        | (163) |
| § 8.2.3 磁功能材料 .....        | (163) |
| § 8.2.4 机械功能材料 .....       | (164) |
| § 8.2.5 生物功能材料 .....       | (164) |
| § 8.2.6 化学功能材料 .....       | (164) |
| § 8.2.7 热功能材料 .....        | (164) |
| § 8.3 功能无机非金属材料举例 .....    | (164) |
| § 8.3.1 光功能材料 .....        | (164) |
| § 8.3.2 电功能材料 .....        | (184) |
| § 8.3.3 其他功能材料 .....       | (198) |
| 思考题和习题 .....               | (204) |
| 参考文献 .....                 | (206) |

# 第1章 无机非金属材料的结构基础

固体材料可分为晶态和非晶态两种类型。不同的材料具有不同的性质,而材料所具有的性能又是由其内部结构决定的,结构发生了变化,性质也随之发生变化。但材料的内部结构又紧密地与材料的化学组成相联系,因为结构中质点化学组成的改变,意味着质点在本质上存在着差异,从而在结构中的排列结合方式也就发生了变化。在组成、结构、性能三者的关系上,结构是核心问题。本章主要介绍无机非金属材料中的结合键、晶体结构、非晶态及熔体等方面的基础知识。

## § 1.1 结合键

物质结构的基本组成单元为原子,各种原子可以通过不同类型的结合键而形成各种材料。结合键的类型有化学键和物理键两种。依靠电子相互作用的结合键称为化学键。结合键中相互作用力强的是物质键合的主价键,类型有离子键、共价键和金属键。物质的键合还有一种较弱的物理键,如氢键、范德华键,因其结合力较弱在材料结构中多属于次价键。在无机非金属材料结构中,主要含有离子键、共价键和既含离子键又含共价键的混合价键。与价键相应,无机非金属材料也就包括了离子晶体、共价晶体、离子共价混合晶体以及非晶体几种类型。物质的性能在一定程度上取决于构成物质质点(原子、离子或分子)的结合方式和结合程度。

### § 1.1.1 离子键

当电离能较小的金属原子(例如碱金属和碱土金属元素)与电子亲合能较大的非金属元素(例如卤素和氧族)原子相互接近时,前者放出最外层的价电子形成正离子,后者吸收前者放出的电子变成满壳层的负离子。正负离子由于库仑引力的作用相互接近,当它们靠近到一定程度时,两闭合壳层的电子云因重叠而产生斥力,当吸引力与排斥力达到平衡时,就形成稳定的离子键,靠这种键形成的物质叫离子晶体。离子晶体中的离子可以看成是蒙有一层电子云的圆球。任何一个离子的电子云都有其独立性,电荷是对称分布的,离子在哪个方向上都可以同具有相反电荷的离子相结合,因此离子晶体中的离子具有较高的配位数。

典型金属元素同非金属元素的化合物(如  $\text{LiF}$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{CaF}_2$  等)、很多二元金属氧化物(如  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{MgO}$  等)以及三元或多元化合物[如镁铝尖晶石  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、锆钛酸铅  $\text{Pb}_2(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  等]都属于离子晶体。当然,完全以离子

键键合而成的晶体是极少的,只能说这些离子晶体以离子键为主要键型。通常,电负性相差较大的元素的原子结合时,即成离子键。根据两元素电负性的差值  $X_A - X_B$ ,可从图 1.1 查出该结合键的含离子键百分数。例如, Li 的电负性  $X_{Li}$  为 1.0, F 的电负性  $X_F$  为 4.0,  $X_F - X_{Li}$  的值为 3.0, 查得 LiF 晶体含离子键百分数约为 88%, 由于其结合键主要是离子键性, 所以称之为离子晶体。用同样方法, 查得  $Al_2O_3$  晶体中 Al—O 键的离子键百分数为 63%。 $SiO_2$  中的 Si—O 键的离子键百分数为 50%。因此,  $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$  属于离子共价混合键物质。

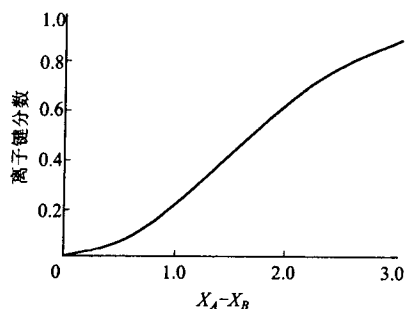


图 1.1 A—B 键的离子键分数与原子电负性差  $X_A - X_B$  的关系

离子晶体的结构同正负离子的电荷和几何因素有关。决定离子晶体的结构因素有离子半径、球体最紧密堆积程度、配位数、离子的极化等。

### 1. 离子半径

在典型的离子晶体中,正负离子接近时,彼此的影响不大,可以把离子看成是一个圆球体。当正负离子间的吸引力和排斥力达到平衡时,每个离子周围存在一个一定大小的球形的力作用圈,其他离子是不能进入这个作用圈的,这种作用圈的半径称为离子半径。在一般情况下,离子间的平衡距离(两个球形离子中心的距离  $r_0$ ),即为两个接触着的离子的半径之和。假如能定出某一元素的离子半径,则其他元素的离子半径可从有关晶体的面间距推算出来。在研究晶体结构时,离子半径经常作为衡量键性、键强、配位关系以及离子的极化力和极化率的重要数据,因此它不仅决定了离子的相互结合关系,而且对晶体的性质也有很大影响。

### 2. 球体最紧密堆积

球体的堆积密度愈大,系统的内能就愈小,此即球体最紧密堆积原理。因此,在没有其他因素(例如价键的方向性)的影响下,晶体中质点在空间的堆积服从最紧密堆积原理。

球体的紧密堆积分为等径球体的堆积和不等径球体的堆积。无机非金属类离子晶体的结构由不等径球体堆积而成。即便是最紧密堆积,球体间还是有空隙的。根据包围空隙的球体的配置情况,可将空隙分为两种类型:四面体空隙和八面体空隙。前者由四个球体环围而成,球体中心连线形成四面体形;后者由六个球体环围而成,球体中心连线形成八面体形。无机非金属类离子晶体中球体有大有小,这可以看成由较大的球体作等径球的最紧密堆积后,在其空隙位置中填入较小的球体。较小的球体填入四面体空隙,而较大的球体填入八面体空隙。 $O^{2-}$  的离子半径比

$\text{Si}^{4+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Na}^{+}$ 等离子的半径要大得多,因此, $\text{O}^{2-}$ 与这些正离子的结合,主要是 $\text{O}^{2-}$ 的堆积,即由 $\text{O}^{2-}$ 形成一个骨架,而正离子则填充在由 $\text{O}^{2-}$ 堆积后形成的空隙内。多大半径的正离子进入四面体空隙,多大半径的正离子又填入八面体空隙,这可由正负离子半径之比来确定。

### 3. 离子半径与配位数的关系

一个原子或离子邻近周围同种原子或异号离子的个数,称为原子配位数或离子配位数。在NaCl晶体结构中, $\text{Cl}^{-}$ 按面心立方最紧密堆积方式排列,而 $\text{Na}^{+}$ 就填充在 $\text{Cl}^{-}$ 所形成的八面体空隙中。这样,每个 $\text{Na}^{+}$ 离子周围有六个 $\text{Cl}^{-}$ ,因此 $\text{Na}^{+}$ 的配位数为6[图1.2(a)]。而在CsCl晶体结构中,每个 $\text{Cs}^{+}$ 离子填充在由八个 $\text{Cl}^{-}$ 离子包围而成的简立方体空隙中(图1.3),因此, $\text{Cs}^{+}$ 的配位数为8。造成这种差别的原因是 $\text{Cs}^{+}$ 的半径比 $\text{Na}^{+}$ 的半径大( $r_{\text{Cs}^{+}}$ 为 $1.82 \text{ \AA}$ , $r_{\text{Na}^{+}}$ 为 $1.10 \text{ \AA}$ ), $\text{Cs}^{+}$ 填入的空隙应比八面体更大一些,换句话说, $\text{Cs}^{+}$ 周围比 $\text{Na}^{+}$ 周围能排列更多的 $\text{Cl}^{-}$ ,所以 $\text{Cs}^{+}$ 的配位数大于 $\text{Na}^{+}$ 的配位数。

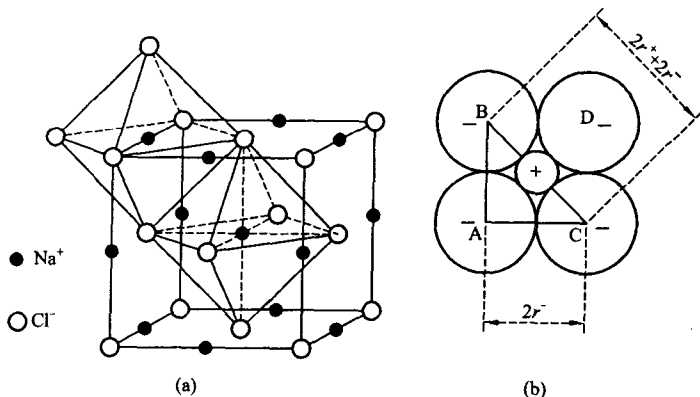


图1.2 NaCl晶体的正八面体结构与正八面体中正负离子在平面上的排列

由此可见,配位数的大小与正负离子半径的比值有关。如图1.2(b)所示,当负离子按正八面体堆积时,正负离子能彼此相互接触的必要条件是: $(2r^{-})^2 + (2r^{-})^2 = (2r^{+} + 2r^{-})^2$ ,即 $(r^{+}/r^{-})^2 + 2(r^{+}/r^{-}) - 1 = 0$ ,求得 $r^{+}/r^{-} = 0.414$ 。如果 $r^{+}/r^{-}$ 小于0.414,负离子虽然仍相互接触,但正离子与负离子相脱离,这时负离子间斥力很大,能量很高,结构不稳定。而当 $r^{+}/r^{-}$ 大于0.414时,正负离子能相互接触,而负离子之间

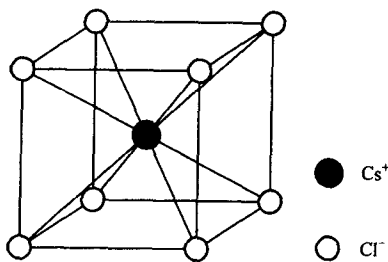


图1.3 CsCl晶体结构

却脱离接触,这时正负离子间的引力很大,而负离子间斥力较小,能量较低,结构稳定。但是,晶体结构的稳定性不但要求正、负离子密切接触,而且还要使正离子周围的负离子愈多愈好,即配位数愈高愈好,以满足球体最紧密堆积原则。类似地,从几何上也可以推得负离子按立方体形堆积时,正负离子能彼此相互接触的必要条件是: $r^+/r^- = 0.732$ 。当 $r^+/r^-$ 等于0.732时,正离子周围可排列八个负离子,而当 $r^+/r^-$ 大于0.732时,八配位结构中的负离子之间脱离接触。因此,可以看出离子晶体结构中正离子配位数的大小是由结构内正负离子半径的比值来决定的。表1-1列出了正负离子半径比值与配位数的关系。

表1-1 正负离子半径比值与配位数的关系

| $r^+/r^-$ 值   | 正离子配位数 | 负离子多面体的形状 | 举 例                        |
|---------------|--------|-----------|----------------------------|
| 0.000 ~ 0.155 | 2      | 哑铃形       | 干冰                         |
| 0.155 ~ 0.225 | 3      | 三角形       | $B_2O_3$                   |
| 0.225 ~ 0.414 | 4      | 四面体形      | $SiO_2$ 、 $GeO_2$          |
| 0.414 ~ 0.732 | 6      | 八面体形      | $NaCl$ 、 $MgO$ 、 $TiO_2$   |
| 0.732 ~ 1.000 | 8      | 立方体形      | $ZrO_2$ 、 $CaF_2$ 、 $CsCl$ |

#### 4. 离子的极化

在前面的讨论中,我们是将离子看成一个个刚体似的小球,但实际上,在离子紧密堆积时,带电荷的离子所产生的电场,必然要对另一离子的电子云发生作用(吸引和排斥),因而使离子的大小和形状发生改变,这种现象称为极化。每个离子都具有自身被极化和极化周围离子的双重作用。前者称极化率,后者称极化力。极化率反映离子被极化的难易程度,即变形性的能力,而极化力则反映极化其他离子的能力。正离子半径较小,电价较高,极化力的表现明显,不易被极化,负离子则相反,表现出被极化的现象。一般只考虑正离子对负离子的极化作用,但当正离子最外层为十八电子结构时(如 $Cu^+$ 、 $Ag^+$ 、 $Zn^+$ 、 $Cd^+$ 、 $Hg^+$ 等),极化率较大,这时正离子也容易变形。

离子极化对晶体结构有很大的影响,离子的极化作用,将引起正负电荷重心的不重合,产生偶极。如果正离子的极化力很强,就将使负离子电子云变形显著,产生很大的偶极,加强与附近正离子间的吸引力,导致正负离子更加接近,缩短了正负离子间的距离,从而使离子配位数降低,引起晶体结构类型的改变。同时,由于离子的电子云变形而失去球形对称特性,电子云相互重叠,从而导致离子键分数的下降。

离子晶体中正负离子的结构较牢固,因此,其硬度和熔点都较高。在离子晶体中较难产生自由运动的电子,故其导电性能差。固体离子晶体大多是良好的绝缘体,例如云母、刚玉等。但是,在熔融态或液态,正负离子在电场作用下可以运动,

形成定向扩散流,因而具有良好的离子导电性。某些固态离子晶体,也有较好的离子导电性,被称为快离子导体。已经知道的快离子导电材料有几百种之多,按其导电离子的类型,可分为阳离子导体(如  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ )和阴离子导体( $\text{F}^-$ 、 $\text{O}^{2-}$ )两大类。离子晶体在受力时晶面发生滑移,很容易引起同号离子相斥而破碎,因此离子晶体材料都比较脆。

### § 1.1.2 共价键及其他键

如果原子本身不能单独形成稳定的电子结构,就会倾向于由两个原子的电子共同配合成电子对,使每个原子都达到稳定的饱和电子层,这种结构键即经典意义上的共价键。根据经典的共价键理论,同一非金属元素的两个原子或两个不同的非金属元素各一个原子各提供一个、两个或三个电子,通过共用一对、两对或三对电子而形成共价单键、双键和三键,形成的分子中各原子都应达到相应的稀有元素原子的电子构成。经典的共价键理论能够说明  $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{CH}_4$  等许多分子的形成,但也有例外。如  $\text{PCl}_5$  中 P 原子的电子结构与 Ar 的电子结构就不相符合。为了克服经典共价键理论的局限性,人们创立了现代的价键理论(又称为电子配对理论)。该理论认为:①两个原子形成共价键时,各提供一个、两个或三个未成对电子配成两原子共用的一对、两对或三对共用电子,相应形成共价单键、双键或三键,在每一共用电子对中,两个电子的自旋方向必须相反,两个自旋相反的电子配对以后不能再与第三个电子配合,这个性质叫共价键的饱和性。②原子中最外层原有的已成对电子,有时可以被激发变成两个单电子,分别与其他原子中的单个电子以自旋相反的方式配合而形成共价键。如 B 原子中 p 轨道上只有一个未成对电子( $1s^2 2s^2 2p^1$ ),2s 轨道上的一个电子可以激发到一个 2p 轨道上去,于是,处于激发状态的 B 原子外层电子结构中就有 3 个未成对电子,可与 3 个 Cl 或 3 个 F 原子提供的电子配合而形成  $\text{BCl}_3$ 、 $\text{BF}_3$  分子。P 原子与 Cl 原子形成  $\text{PCl}_5$  分子时,P 原子基态电子( $3s^2 3p^3$ )中 3s 轨道上的一个电子被激发到 3d 轨道上,形成 5 个未成对电子( $3s^1 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1 3d^1$ ),这 5 个未成对电子可与 5 个 Cl 原子提供的未成对电子配合。显然, $\text{BF}_3$ 、 $\text{BCl}_3$  中 B 原子的外层只有 6 个电子,而  $\text{PCl}_5$  分子中 P 原子外层有 10 个电子,都不符合相应稀有气体元素原子的电子构成。即现代的价键理论对形成分子的原子的外层电子必须为八电子构型没有要求。③形成共价键时,一对自旋相反的电子的电子云之间应尽可能达到最大程度的重叠,重叠程度愈大,形成的键愈牢固。但是,并不是电子云沿各个方向的重叠都能达到最大程度,因此,共价键是有方向性的。共价键的这一特性,导致了非紧密堆积结构的形成。这对性能,特别是密度和热膨胀系数有很大影响。紧密堆积的材料如金属和离子键陶瓷有较高的热膨胀系数,每个原子的热膨胀通过整个结构中相邻的每个堆积原子的积累而成为整个物质的很大的热膨胀。而共价键合的材料因单个原子

热振动而产生的能量有一部分被结构中的空隙所吸收,因而其热膨胀系数较低。

共价键合的物质一般强度高且熔点也高。但这些不是共价键的固有特性。例如,许多有机材料结合键中都有共价键成分,然而,这些材料并没有高硬度或高熔点特性。决定性的因素是键的强度和材料的结构特征。

金属键与离子键、共价键一样是一种重要的化学键。金属键合也叫电子键合,是由于价电子(由未充满电子层的电子)被结构中的所有原子自由共有,负电荷间相互的静电排斥,使得电子在整个结构中保持均匀的分布状态。在任何给定的时间内,每个原子的周围均有足够的电子群,以满足充满外层电子壳层的需要。

由于价电子在金属中均匀地分布,又由于纯金属中的所有原子均是相同尺寸的,往往形成紧密堆积。这种紧密堆积的结构均含有许多滑移面,在受机械负荷时能沿滑移面产生运动,因此金属一般具有很高的延展性。电子通过金属结构的自由运动,能使金属原子在电场的作用下具有很高的导电性并在热源下具有很高的导热性。

离子键、共价键及金属键的键性、形成材料的结构与性能特征列于表1-2。

表1-2 键合形式及形成材料的特征、性质

|      | 离子键及材料                                         | 共价键及材料                                            | 金属键及材料                                                    |
|------|------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| 键 性  | 电子施主加上电子受主形成电中性;成键作用力为库仑力;键合无方向性;元素或原子间的电负性差值大 | 通过共有电子使原子外层的电子层达到电中性;键合具有高度的方向性;元素或原子之间的电负性差值小或为零 | 原子中未充满电子层的电子被结构中所有原子自由共有;负电荷间产生相互静电排斥;电子在整个结构中均匀分布;键合无方向性 |
| 结构特点 | 由原子(离子)尺寸和电荷决定的结构易于达到原子所允许的紧密堆积;配位数较大          | 非紧密堆积,配位数小,密度相对较小                                 | 一般为紧密堆积,配位数大,密度大                                          |
| 力学性能 | 强度高,硬度大,脆性                                     | 强度高,硬度大,脆性                                        | 强度因材料不同而异,有塑性                                             |
| 热学性能 | 熔点高,热膨胀系数小,熔体中有离子存在                            | 熔点高,热膨胀系数小,熔体中有的含有分子                              | 熔点因材料不同而异,导热性好                                            |
| 电学性能 | 绝缘体,熔融态为离子导体                                   | 绝缘体,熔融态为非导体                                       | 导电性优异(自由电子导电)                                             |
| 光学性能 | 与各构成离子的性质相同,对红外光的吸收强,多是无色或浅色透明的                | 折射率大,不透明,与气体的吸收光谱很不同                              | 不透明,有金属光泽                                                 |

## § 1.2 晶体结构

### § 1.2.1 典型无机化合物晶体的结构

典型无机化合物晶体包括 AX 型晶体、 $AX_2$  型晶体、 $A_2X_3$  型晶体、 $ABO_3$  型晶体及  $AB_2O_4$  型晶体,这些晶体具有不同的结构特征,它们也是构成无机非金属材料的主要组分,有的晶体本身已作为无机非金属材料在使用。硅酸盐晶体也属于无机化合物晶体的范畴,但由于硅酸盐晶体结构的复杂性和分类的特殊性,将它单独列出在后续章节中讨论。

#### 1. AX 型晶体

AX 型晶体是二元化合物中最简单的一类,它有四种主要的结构形式:氯化铯(CsCl)型、氯化钠(NaCl)型、闪锌矿(立方 ZnS)型和纤锌矿(六方 ZnS)型。

(1)氯化铯(CsCl)型:CsCl 属立方晶系晶体,具有简单立方格子结构。 $Cl^-$  紧密堆积形成简立方体,而  $Cs^+$  离子则填充在由  $Cl^-$  形成的简立方体空隙中。 $Cs^+$  和  $Cl^-$  的配位数均为 8,一个晶胞有一个 CsCl“分子”。

(2)氯化钠(NaCl)型:NaCl 属立方晶系晶体, $Cl^-$  离子呈面心立方最紧密堆积, $Na^+$  则填充于全部的八面体空隙中,两者的配位数均为 6。一个晶胞内含有四个 NaCl“分子”。MgO、CaO、SrO、MnO、FeO、CoO、NiO 等许多  $A^{2+}O$  型氧化物具有 NaCl 型结构, $O^{2-}$  相当于  $Cl^-$ ,位于立方体的顶点和各面的中心上,二价金属离子则位于立方体的中心和各棱的中央。

(3)闪锌矿(立方 ZnS)型:闪锌矿属于立方晶系晶体,其结构与金刚石结构相似。在立方 ZnS 结构中, $S^{2-}$  位于立方晶胞之顶角及面心上,形成面心立方最紧密堆积结构,而  $Zn^{2+}$  交错地处于八分之一立方体的中心,占据半数的四面体空隙, $Zn^{2+}$  和  $S^{2-}$  两者的配位数均为 4。 $Zn^{2+}$  具有十八电子构型,而  $S^{2-}$  又易于变形,因此 Zn-S 键具有相当程度的共价键性质。Be、Cd、Hg 的硫化物、硒化物和碲化物以及  $CuCl_2$  等物质均具有这种结构。

(4)纤锌矿(六方 ZnS)型:纤锌矿属于六方晶系晶体, $S^{2-}$  按六方最紧密堆积排列,而  $Zn^{2+}$  则填充入半数的四面体空隙中,正负离子的配位数均为 4,BeO、ZnO 等氧化物也具有这种结构形式。

#### 2. $AX_2$ 型晶体

$AX_2$  型晶体包括萤石( $CaF_2$ )型、金红石( $TiO_2$ )型和碘化镉( $CdI_2$ )型晶体结构等。

(1)萤石( $CaF_2$ )型:萤石属于立方晶系晶体, $Ca^{2+}$  离子位于立方晶胞的各个顶角及面心,形成面心立方结构,而  $F^-$  则填充在由  $Ca^{2+}$  离子堆积而形成的八个小立