

无机反应

与无机材料研究

雷炳新 王珊珊 杨刚宾 编著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

无机反应 与无机材料研究

雷炳新 王珊珊 杨刚宾 编著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

内 容 提 要

本书遵循无机化学的发展趋势,从无机化学的反应理论入手,对当前具有实用意义的无机材料进行了深入研究。全书共分10章,主要内容包括绪论、氧化还原反应、沉淀反应、酸碱反应、配位平衡、物质的结构、无机非金属材料、无机金属材料、无机功能材料、无机化学的进展等。

图书在版编目(CIP)数据

无机反应与无机材料研究 / 雷炳新, 王珊珊, 杨刚
宾编著. — 北京: 中国水利水电出版社, 2014. 9
ISBN 978-7-5170-2419-4

I. ①无… II. ①雷… ②王… ③杨… III. ①无机化
学—化学反应—研究②无机材料—研究 IV. ①0611.3
②TB321

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第199664号

策划编辑:杨庆川 责任编辑:杨元泓 封面设计:马静静

书 名	无机反应与无机材料研究
作 者	雷炳新 王珊珊 杨刚宾 编著
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路1号D座100038) 网址:www.waterpub.com.cn E-mail:mchannel@263.net(万水) sales@waterpub.com.cn
经 售	电话:(010)68367658(发行部)、82562819(万水) 北京科水图书销售中心(零售) 电话:(010)88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	北京鑫海胜蓝数码科技有限公司
印 刷	三河市天润建兴印务有限公司
规 格	184mm×260mm 16开本 15.75印张 383千字
版 次	2015年4月第1版 2015年4月第1次印刷
印 数	0001—3000册
定 价	55.00元

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社发行部负责调换

版权所有·侵权必究

前 言

无机化学是研究无机物质的组成、性质、结构和反应的科学,它是化学中最古老的分支学科。它涵盖了所有化学分支所需要的基础理论和化学元素的基础知识。在社会的进步和科学技术的发展过程中具有举足轻重的作用。面对生命科学、材料科学、信息科学等其他学科迅速发展的挑战和人类对认识和改造自然提出的新要求,当前无机化学的发展趋向主要是新材料合成和应用,以及新研究领域的开辟和建立。当前无机化学和其他化学的分支一样,正从描述性的科学向推理性的科学过渡,从定性向定量过渡,从理论向实用深入。

本书依照无机化学的发展趋势,从无机化学的反应理论入手,深入研究当前具有实用意义的无机材料。本书的特点主要表现在以下几个方面。

(1)注重科学原理,以无机反应中的基本原理和共性规律为主,兼顾无机反应的实际应用。

(2)各个章节的阐述中尽量结合材料化学领域的最新进展。在无机材料方面,展开了对光学材料,多孔晶体材料,纳米相功能材料,电、磁功能材料及其衍生物,金属氢化物等的研究。

本书内容共分为10章:第1章为绪论,简要介绍了无机化学的发展、无机化学及其分支、无机化学的分类与特点、无机材料的发展等;第2~5章主要从反应机理的角度讨论了氧化还原反应、沉淀反应、酸碱反应、配位平衡等几个重要的无机反应;第6章阐述了物质的结构;第7~9章分别对几种无机材料进行了研究,即无机非金属材料、无机金属材料、无机功能材料等;第10章探讨了无机化学的进展,分别对分子筛与微孔材料、无机纳米化学、稀土材料、新能源材料等进行研究。

本书由雷炳新、王珊珊、杨刚宾撰写,具体分工如下:

第6章第1节~第3节、第7章、第9章、第10章:雷炳新(海南师范大学);

第2章~第5章、第6章第4节:王珊珊[哈尔滨工业大学(威海)海洋科学与技术学院];

第1章、第8章:杨刚宾(洛阳理工学院)。

本书在编撰的过程中参考了大量书籍,在此对相关作者表示衷心的感谢。由于作者的水平有限,书中难免存在疏漏和不当之处,恳请读者批评指正。

作 者
2014年5月

目 录

前言	1
第 1 章 绪论	1
1.1 无机化学的发展	1
1.2 无机化学及其分支	4
1.3 无机材料的分类与特点	7
1.4 无机材料的发展	10
第 2 章 氧化还原反应	15
2.1 氧化还原基本概念	15
2.2 原电池电极电势	19
2.3 氧化还原反应的方向和限度	24
2.4 电势图	25
2.5 实用电化学	31
第 3 章 沉淀反应	37
3.1 难溶电解质的溶度积和溶解度	37
3.2 沉淀的生成	40
3.3 沉淀的溶解	44
3.4 沉淀的转化	49
3.5 沉淀反应的应用	50
第 4 章 酸碱反应	55
4.1 酸碱质子理论	55
4.2 溶液的酸碱性	56
4.3 弱酸、弱碱的解离平衡	57
4.4 缓冲溶液	61
4.5 盐类的水解反应	64
第 5 章 配位平衡	71
5.1 配位化合物	71
5.2 配合物的结构	75
5.3 配合平衡的移动	82

5.4	特殊类型的配合物	86
5.5	配合物的应用	89
第6章	物质的结构	93
6.1	原子结构	93
6.2	元素周期性变化规律	105
6.3	分子结构	113
6.4	晶体结构	126
第7章	无机非金属材料	135
7.1	陶瓷	135
7.2	玻璃	142
7.3	水泥	145
7.4	耐火材料	147
第8章	无机金属材料	149
8.1	常见金属合金	149
8.2	储氢合金	157
8.3	超耐热合金	163
8.4	超塑性合金	165
8.5	减振合金	172
8.6	其他功能型合金	176
第9章	无机功能材料	188
9.1	催化功能材料	188
9.2	超细功能粉体材料	191
9.3	发光功能材料	197
9.4	导电粉末材料	203
9.5	功能矿物材料	209
第10章	无机化学的进展	217
10.1	分子筛与微孔材料	217
10.2	无机纳米化学	224
10.3	稀土材料	232
10.4	新能源材料	238
	参考文献	246

第 1 章 绪 论

1.1 无机化学的发展

无机化学是研究无机物质的组成、结构、反应、性质和应用的科学,它是化学科学中历史最悠久的分支学科。无机化学的研究对象繁多,涉及元素周期表中的所有元素。无机化学从分子、团簇、纳米、介观、体相等多层次、多尺度上研究物质的组成和结构以及物质的反应与组装,探索物质的性质和功能。它涉及物质存在的气、液、固、等离子体等各种相态,具有研究对象和反应复杂、涉及结构和相态多样以及构效关系敏感等特点。

无机化学学科在自身发展中不断与其他学科交叉与融合,形成了以传统基础学科为依托、面向材料和生命科学的发展态势,其学科内涵大为拓展。

1.1.1 无机化学学科的发展规律

无机化学是众多化学分支学科中最早形成的学科,也是最基础的学科。在无机化学形成一门独立的化学分支学科以前,可以说一部化学发展史也就是无机化学发展史。

1. 萌芽阶段

从远古到公元前 1500 年,人类逐步学会了在烈火中由黏土制出陶器、由矿石烧出金属、从谷物酿造出酒、给丝麻等织物染上颜色等,积累了不少零星的化学知识。

公元前 1500 年到公元 1650 年间,化学被炼丹术、炼金术所控制。炼丹术和炼金术是化学的原始形式,它的指导思想是深信物质在一定条件下能转化而得到新的物质。由于当时的科学技术水平和人类的认识能力有限,人们不知道当时的炼丹、炼金所追求的是一种虚幻,因而在实践中屡遭失败,使炼丹、炼金日益走向衰落,并使这段时期的化学走入了歧途,使得化学研究的方向只能专注到实用方面,来用化学方法提纯并制造物质。因此,那个时期的化学具有实用性的特点。

从 1650 年到 1775 年的这个阶段,是近代化学的孕育阶段。随着冶金工业和实验室经验的积累,人们总结感性知识,并进行化学变化的理论研究,使化学成为自然科学的一个分支。这一阶段开始的标志是英国化学家波意耳为化学元素指明了科学的概念。这一时期,不仅在科学实践上,还从思想上为近代化学的发展作了准备。因此,这一时期成为近代化学的孕育阶段。

2. 发展阶段

18 世纪,法国科学家拉瓦锡提出了元素的概念,结束了“燃素说”。在这一阶段,先后建立了道尔顿的原子说、罗蒙诺索夫的质量守恒定律、阿伏伽德罗的分子论、赫斯的赫斯定律,俄国化学家门捷列夫发现了元素周期律,即元素性质随着相对原子质量的递增呈现周期性变化,他按照周期律预言了 15 种未知元素。周期律的建立奠定了现代无机化学的基础,为系统地整理

元素和化合物性质、预言新元素的发现和性质提供了强有力的基础。1803 年道尔顿原子论的创立,标志着无机化学进入了发展阶段。

3. 复兴阶段

在相当长的一段时期内,相对于化学其他学科的发展,无机化学发展缓慢。直到 20 世纪初期,稀有气体的发现完善了元素周期表,一些元素的原子质量精确测定、工业合成氨方法的发明、原子结构和分子结构理论的建立、现代测试分析技术的应用,使无机化学的研究由宏观深入到微观,把无机物的性质、反应性与其分子、原子结构联系起来。维尔纳配位理论的提出,格氏试剂的发明,叶绿素、血红素的合成预示着无机化学沿着向其他领域渗透的方向发展,并产生了许多新的边缘学科,从而促进了无机化学的复兴。

4. 振兴阶段

20 世纪 40 年代末,随着原子能工业和电子工业的兴起,对具有特殊电、磁、光、声、热或力性能的新型无机材料的需求也日益增加,从而建立了大规模的无机新材料工业体系;另外,随着无机结构理论(化学键理论,包括价键理论、晶体场理论、分子轨道法、配位场理论、金属键理论等)的发展、现代物理技术的引入和无机化学与其他学科的互相渗透,产生了一系列新的边缘学科,无机化学进入了蓬勃发展阶段。

5. 现阶段

现代化学时期又被称为科学相互渗透的现代化学时期。从 21 世纪开始,在化学领域中,无机化学将构筑分子与固体之间的多层次桥梁通道,打通微观、介观、宏观的界限,打破化学家合成高纯化合物和电子学家制造芯片与器件的分工。无机化学各个新兴分支,如配位化学、生物无机化学、固体无机化学、无机合成化学、理论无机化学等取得了重要进展,推动着无机化学学科向前飞速发展。

如今,无机化学的发展由宏观到微观、由定性到定量、由稳定态到亚稳定态、由经验上升到理论并用理论指导实践,进而开创新的研究。为适应需要,无机化学向着合成具有特殊性能的新材料、新物质,解决和其他自然科学相互渗透过程中所不断产生的新问题,并向探索生命科学和宇宙起源的方向发展。

1.1.2 无机化学发展趋势

随着科学发展和技术进步,无机化学不仅将继续深化与化学内部其他分支学科的融合,还将不断加强与化学以外学科的交叉,从而产生新的学科生命力,发展新的学科分支。目前,无机化学学科的发展趋势主要表现为以下几方面。

1. 与其他学科的交叉与融合加强

除了与化学内部分支学科的交叉与融合外,还与其他许多学科存在交叉融合现象。

(1) 无机化学与生命科学的交叉

无机化学与生命科学的交叉使人们不是仅局限于关注金属配合物与生物大分子相互作用及其模拟,而是从活性分子、活体细胞和组织等多个层次研究无机物质与生物体相互作用的分子机制、热力学及动力学平衡和代谢过程,同时还更加关注生物启发的无机智能材料在生物体自修复、生物信息响应和传导、生物成像与治疗,以及生物免疫体系构筑的研究。

(2)无机化学与能源化学、绿色化学和环境科学的交叉

无机化学与能源化学、绿色化学和环境科学的交叉则更加关注材料的表/界面及活性位点的控制,以及无机合成过程的高效、低耗和洁净过程研究,更加注重支撑社会可持续发展的合成化学及过程问题。

(3)无机化学与物质科学和信息科学的交叉

除了继续探索新材料、研究构效关系外,还将更加关注新现象、新原理的发现,并将借助量子力学和凝聚态理论深化对物质微观结构和性质的认识。

(4)无机化学与材料科学的交叉

无机化学与材料科学的交叉则更加注重面向功能材料及其器件需求的绿色、高效合成和可控制备研究。

(5)无机化学与物质科学和材料科学的交叉

这种交叉融合不仅催生了纳米科学与纳米技术等具有重大科学意义和应用背景的新兴学科,还将继续发挥其在纳米材料的合成、表/界面、微结构和组装控制等方面的优势,并将逐步建立适于纳米尺度及其反应变化过程的理论和模型,深化对材料结构/微结构与性质的关联规律的认识,为不断发现纳米材料的新性能和新效应以及纳米材料的真正应用奠定物质和理论基础。

2. 理论与实验研究更趋紧密结合

基于结构和表征技术的发展,无机化学将针对不同尺度和时间变化过程的体系,应用和发展量子化学和凝聚态理论,发展化学信息学和数据库技术,更加注重理论指导下面向功能的组成和结构设计,从而逐步建立综合无机化学合成、材料设计和构效关系的模拟计算系统,深化对无机化学反应过程的认识,建立适于无机化学合成和性质研究的实验—理论—模拟系统。

除此之外,无机化学的研究对象还具有多尺度特点,为全面考察物质在分子、团簇、聚集体、纳米结构和体相等多尺度下的理化效应及其组装和复合效应提供了条件,也为纳米科学、能源科学、信息科学等领域的科学研究和技术发展创造了更多机会。

3. 非常规合成方法发展加速

合成方法多样化、微型化已成趋势,组合化学、微流芯片合成、生物和自然启发的高效绿色合成等方法日益受到人们的关注;合成条件的极端化也将在新材料的探索中扮演更重要的角色,模拟太空条件下的高真空/无重力合成、模拟深海条件下高压/高离子浓度合成,以及模拟地质演变过程中的高温/高压合成等方法也将受到重视;模拟宇宙演化过程的强电场、磁场等条件的无机合成化学也将得到发展。

4. 由过程工程加速向应用的转化

无机反应的热力学、动力学平衡和物质转换平衡是过程工程的重要基础,随着无机化学对新物质和功能材料的理论设计及模拟方法的完善,面向功能和器件无机合成方法的发展,以及性质和功能研究及规律性认识的深化,基于无机合成化学的基础研究成果将加速向化工、医药、材料及器件等实际应用领域的转化,对相关知识产权的争夺也将成为国际上新的竞争焦点,无机合成及材料的知识产权将成为各国的重要经济支撑点,并将影响包括国家安全在内的关键领域。

1.2 无机化学及其分支

无机化学是化学最早的一个分支学科,相对有机化学而言,它是研究无机物质的科学,是研究除碳氢化合物及其衍生物之外的所有元素的单质和化合物的组成、结构、性质、变化规律及应用的化学分支。

通常无机化合物与有机化合物相对,指不含 C—H 键的化合物。1828 年维勒成功地由无机的氰酸铵 NH_4OCN 合成了有机的尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$,打破了区分有机化合物和无机化合物的标准,即是否为生物体来源,建立了新的区分标准,即根据性质上的不同来区分二者。

无机化学主要是研究不含碳化合物的化学,其重要分支有配位化学、生物无机化学、固体无机化学、无机合成化学、理论无机化学等。随着无机化学的发展,按照被研究对象的不同,无机化学有以下多种分支。

1. 现代无机合成

现代无机合成化学首先要创造新型结构,寻求分子多样性;同时应注意发展新合成反应、新合成路线和方法、新制备技术及对与此相关的反应机理的研究。

①注意复杂和特殊结构无机物的高难度合成,如团簇、层状化合物及其特定的多型体、各层间的嵌插结构及多维结构的无机物。

②研究特殊聚集态的合成,如超微粒、纳米态、微乳与胶束、无机膜、非晶态、玻璃态、陶瓷、单晶、晶须、微孔晶体等。

③在极端条件下,如超高压、超高温、超高真空、超低温、强磁场、激光、等离子体等,得到各种各样的新化合物、新物相和新物态。

2. 配位化学

配位化学作为无机化学中最早衍生出来的一个重要分支和方向,其研究的主要对象是金属的原子或离子与无机、有机的离子或分子相互反应形成配位化合物的特点以及它们的成键、结构、反应、分类和制备。

有记载的最早的配合物是 18 世纪初用作颜料的普鲁士蓝。1798 年又发现了 $\text{COCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ 是 COCl_2 与 NH_3 形成的稳定性强的化合物,对其组分和性质的研究开创了配位化学领域。1893 年,瑞士化学家维尔纳最先提出这类化合物的正确化学式和配位理论,在配位化合物中引进副价概念,提出元素在主价以外还有副价,从而解释了配位化合物的存在以及它在溶液中的解离。在配位化合物中,中心原子与配位体之间以配位键相结合。解释配位键的理论有价键理论、晶体场理论和分子轨道理论。配位化学与有机化学、分析化学等领域以及生物化学、药物化学、化学工业有密切关系,应用非常广泛。

3. 理论无机化学

理论无机化学是以原子的玻尔行星模型为起始,现在的理论无机化学以理论化学和计算化学作为基础,通过定量、半定量的计算或定性分析,得出复杂分子应具有的性质。由于多电子体系的精确量子力学计算比较困难,包括分子轨道理论和配位场理论等的半定量和半实验的方法,以及密度泛函理论之类的近似方法都被应用于理论无机化学中。

4. 固体无机化学

固体无机化学是研究固体物质的制备、组成、结构和性质的科学。现代科学技术如空间技术、激光、能源、计算机、电子技术等都需要特殊性能的新固体材料,比如具有耐高温、耐辐射、耐腐蚀、耐老化、高韧性的结构材料,或具有特殊光、电、磁、声、气性能的功能材料,而这些材料通常多为无机材料。固体无机化学就是研究它们的制备和性质,如人工合成的硼氮聚合物比金刚石还硬,人工合成的一系列 Nb_3M 金属间化合物具有超导性。目前合成的固体无机化合物已在高温超导、激光、发光、高密度存储、永磁、结构陶瓷、太阳能、核能利用与传感等领域取得了重要的应用。

5. 金属有机化学

金属有机化学是无机化学与有机化学互相渗透产生的边缘学科,它打破了无机化学与有机化学的传统界限。金属有机化合物是指含有碳—金属键的化合物。第一个金属有机化合物——蔡斯盐发现于 1827 年,但其结构在 100 多年后才被测定。

由于金属有机化合物的本身结构和功能的特殊性,以及广泛的应用前景,特别是与有机催化联系在一起,成为 20 世纪最活跃的研究领域,并将在 21 世纪成为大有作为的一个学科,预期有更大的发展。

(1) 金属有机化合物的合成、结构和性能研究

至今还有不少元素周期表上的金属元素尚无合成的金属有机化合物,在 21 世纪将会有更多具有各种特殊功能的金属有机化合物被用作功能材料。

(2) 金属有机导向的有机反应

金属有机化合物在有机合成的均相催化反应中起着十分重要的作用。

当今无机化学发展的总趋势是:由宏观到微观、由定性到定量、由稳定态到亚稳定态、由经验上升到理论并用理论指导实践,进而开创新的研究。为适应需要,合成具有特殊性能的新材料、新物质,解决和其他自然科学相互渗透过程中所不断产生的新问题,并向探索生命科学和宇宙起源的方向发展。

6. 非金属化学

20 世纪非金属无机化学最突出的两个领域是稀有气体和硼烷化学。

在稀有气体的研究方面,1995 年共合成了上百种含氧化合物,1963 年又合成了 KrF_2 。1995 年芬兰赫尔辛基大学合成了一系列新型稀有气体化合物,为合成氦甚至氦的类似化合物带来了希望。

在硼烷化学研究方面,由于硼烷具有丰富多彩的多面体结构,至今仍吸引中外许多理论化学家、结构化学家去进行结构与价键相互关系的研究,预料在这方面还会有新的进展。硼烷化学最有希望的领域是硼烷和碳硼烷的金属配合物的研究。

7. 生物无机化学

生物无机化学是无机化学和生物化学相互渗透而形成的一门边缘学科,是应用无机化学理论和方法研究元素及其化合物与生物体系及其模拟体系的相互作用、结构和生物活性的关系。生物无机化学正在全面拓宽研究的覆盖面,除了早已为人们所熟悉的 Fe、Cu、Zn、Co 等金属蛋白以及宏量元素 Mg、Ca、K、Na 等生物分子外,近年来,人们相继发现和分离了一系列新

的金属蛋白,其中包括镍酶、锰酶、含钼酶、含钨酶以及硒酶等。与传统的生物化学发展了从氨基酸、肽、蛋白质到核酸的过程一样,生物无机化学已全面开展了核酸中金属离子的研究,涉及核酸的结构、稳定性、基因转录与表达、信息的传递与调制、细胞分化与发育等各个核酸研究领域。这必将为解决基因组工程、蛋白质组工程中的问题以及理解大脑的功能与记忆的本质等重大问题作出贡献。

当前,生物无机化学研究的重要领域包括:金属蛋白质和金属酶的结构及其生物功能的化学基础;金属离子及其配合物与生物大分子的互相作用(尤其是对核酸序列的识别和切割);生物体系中的能量转换与电子传递过程;金属离子与细胞的互相作用;离子载体;无机药物与生物分子的作用;利用生物材料(特别是生物矿物材料)、生物的成矿功能或仿生技术制备新型的功能材料等。2003年,美国科学家彼得·阿格雷和罗德里克·麦金农因在研究金属离子的细胞膜通道方面的开创性贡献获得了诺贝尔化学奖,该成果被认为在防治肾脏病、心脏病、肌肉病、神经系统病方面提供了有价值的依据。

8. 核化学和放射化学

从20世纪上半叶发现放射性元素、核裂变、人工放射性,到核反应堆的建立,核爆炸的破坏,核电站和核武器的发展等,核化学和放射化学一直是十分活跃和开创性的前沿领域。可以设想21世纪重粒子加速器的流强增大,使产生超重元素的原子数目大增,再加上分离、探测仪器的改进,超重元素的化学研究将实现。

今年来,核医学和放射性药物的研究与发展也相当迅猛。21世纪将在单电子断层扫描仪药物方面有新的突破;将会用放射性标记和专一性极强的“人抗人”单克隆抗体作为“生物导弹”定向杀死癌细胞;中枢神经系统显像将推动脑化学和脑科学的发展。

9. 原子簇化学和稀土化学

20世纪70年代后由于化学模拟生物固氮、金属原子簇化合物的催化功能、生物金属原子簇、超导及新型材料等方面的需要,促使其快速发展。

20世纪经过大量的研究工作,发现稀土元素在光、电、磁、催化等方面具有独特的功能。如含稀土元素的分子筛在石油催化裂化中可大大提高汽油产率;在高温超导材料中也缺少不了稀土元素;在农业生产中有增产粮食的作用;硫氧钇钨可使彩色电视机的亮度提高一倍。21世纪有待获得单一稀土元素的快速简易的好方法,作为材料研究,在激光、发光、信息、永磁、超导、能源、催化、传感、生物领域将会作为主攻方向。

10. 超分子化学

化学研究对象主要在“原子和分子及其各种凝聚态”层次。“化学键理论”主要指“共价键”、“离子键”和“金属键”理论。基于同一分子内部各原子之间结合的“共价键”理论所描述的化学,可以视为“单分子化学”。实际上,一种或多种分子可以通过分子间的互相作用而结合成有组织的聚集体,并具有明确的微观结构和宏观性质,这种“聚集体”不同于“离子晶体”和“金属晶体”,它们称为“超分子”。“超分子”内部各“分子”之间的互相作用力包括金属离子的配位键、氢键、堆积作用、静电作用和疏水作用等。在已有的对“单分子”结构和性质认识的基础上,可以设计和合成具有特定结构、性质和功能的“超分子化合物”,并实现“超分子自组装”,即一种或多种分子倚靠分子之间的互相作用力,自发地形成更大型的“超分子”体系。“超分子化

学”的诞生为化学科学开辟了新的思维观念和新的合成途径,人们可能使用具有特定结构和功能的基团与分子,按一定的规律,自组装为具有设想结构和光、电、磁、分离、催化等功能的“超分子”。“超分子化学”已成为当前配位化学、材料科学和生命科学等的研究热点之一,在生物、医药、光电子、分离、催化等方面显示出良好的应用前景。“超分子化学”在“无机”领域的研究方向主要包括“晶体工程”、“配位聚合物”和“金属纳米分子”等。

11. 无机合成化学

无机合成化学是研究合成无机化合物的方法与反应机理的学科。无机合成是以得到一种或多种无机产物为目的而进行的一系列化学反应。无机合成通常表现为通过物理或化学方法操纵的一步或多步反应。在现代的实验室应用中,无机合成的方法通常暗示整个过程可靠、可被重复且可在多个实验室中应用。

1.3 无机材料的分类与特点

传统的无机材料是工业和基本建设所必需的基础材料,新型无机材料则是现代高新技术、新兴产业和传统工业技术改造的物质基础,也是现代国防和生物医学所不可缺少的重要部分,它本身也被视为当代新技术的核心而普遍受到重视。

1.3.1 无机材料的分类

无机材料是由硅酸盐、铝酸盐、磷酸盐、锆酸盐、硼酸盐等原料和(或)氧化物、氮化物、硫化物、硅化物、碳化物、硼化物、卤化物等原料经一定的工艺制备而成的材料,是除金属材料、高分子材料以外所有材料的总称。无机材料种类繁多,用途各异,目前还没有统一完善的分类方法。通常将无机材料分为传统的和新型的无机材料两大类。

1. 传统无机材料

传统意义上的无机材料是指以 SiO_2 及其硅酸盐化合物为主要成分制成的材料,主要有陶瓷、玻璃、水泥和耐火材料四种。其中,陶瓷材料历史最悠久,应用甚为广泛。此外,搪瓷、磨料、铸石(辉绿岩、玄武岩等)、碳素材料、非金属矿(石棉、云母、大理石等)也属于传统的无机材料。传统的无机材料是工业和基本建设所必需的基础材料。

(1) 陶瓷(ceramic)

传统陶瓷也就是我们经常见到的普通陶瓷,如日用陶瓷、卫生陶瓷、建筑陶瓷、化工陶瓷、电瓷以及其他工业用陶瓷,它以黏土为主要原料,与其他天然矿物原料经过粉碎混练、成形、煅烧等过程而制成的各种制品。

根据陶瓷坯体结构及其基本物理性能的差异,陶瓷制品可分为陶器和瓷器。陶器包括粗陶器、普陶器和细陶器。陶器的坯体结构较疏松,致密度较低,有一定吸水率,断口粗糙无光,没有半透明性,断面成面状或贝壳状。

(2) 玻璃(glass)

玻璃是由熔体过冷所制得的非晶态材料。根据其形成网络的组分不同,玻璃又可分为硅酸盐玻璃、硼酸盐玻璃、磷酸盐玻璃等,其网络形成体分为 SiO_2 、 B_2O_3 和 P_2O_5 。

(3) 水泥(cement)

水泥是指加入适量水后可成塑性浆体,既能在空气中硬化又能在水中硬化,并能够将砂、石等材料牢固地胶结在一起的细粉状水硬性材料。

水泥的种类很多,目前已达一百多种。按其用途和性能可分为通用水泥、专用水泥和特性水泥三大类。

①通用水泥为大量土木工程所使用的一般用途的水泥,如普通硅酸盐水泥、矿渣硅酸盐水泥、火山灰质硅酸盐水泥、粉煤灰硅酸盐水泥和复合硅酸盐水泥等。

②专用水泥指有专门用途的水泥,如油井水泥、砌筑水泥等。

③特性水泥则是某种性能比较突出的一类水泥,如快硬硅酸盐水泥、抗硫酸盐硅酸盐水泥、中热硅酸盐水泥、膨胀硫铝酸盐水泥、自应力铝酸盐水泥等。

(4) 耐火材料(refractory materials)

耐火材料是用作高温窑炉等热工设备的结构材料,以及用作工业高温容器和部件的材料,并能承受相应的物理化学变化及机械作用。大部分耐火材料是以天然矿石(如耐火黏土、硅石、菱镁矿、白云母等)为原料制造的。采用某些工业原料和人工合成原料制备耐火材料已成为一种发展趋势。

耐火材料种类很多,按矿物组成可分为氧化硅质、硅酸铝质、镁质、白云石质、橄榄石质、尖晶石质、含碳质、含锆质耐火材料及特殊耐火材料;按其制造方法可分为天然矿石和人造制品;按其形状可分为块状制品和不定形耐火材料;按其热处理方式可分为不烧制品、烧成制品和熔铸制品;按其耐火度可分为普通、高级及特级耐火制品;按化学性质可分为酸性、中性及碱性耐火材料;按其密度可分为轻质及重质耐火材料;按制品的形状和尺寸可分为标准砖、异型砖、特异型砖、管和耐火器皿等。还可按其应用分为高炉用、水泥窑用、玻璃窑用、陶瓷窑用耐火材料等。

2. 新型无机材料

新型无机材料(advanced inorganic materials)是20世纪40年代随着新技术的发展,而陆续涌现出一系列应用于高性能领域的先进无机材料。它是用氧化物、氮化物、碳化物、硼化物、硫化物、硅化物以及各种无机非金属化合物经特殊的先进工艺制成的材料,主要包括新型陶瓷、特种玻璃、人工晶体、半导体材料、薄膜材料、无机纤维、多孔材料等。

(1) 新型陶瓷(advanced ceramic)

新型陶瓷又称为特种陶瓷,是指以精制的高纯天然无机物或人工合成的无机化合物为原料,采用精密控制的制造加工工艺烧结,具有优异特性,主要用于各种现代工业及尖端科学技术领域的高性能陶瓷。

新型陶瓷包括结构陶瓷(structural ceramic)和功能陶瓷(functional ceramic)。

①结构陶瓷指已具有优良的力学性能(高强度、高硬度、耐磨损)、热学性能(抗热冲击、抗蠕变)和化学性能(抗氧化、抗腐蚀)的陶瓷材料,主要应用于高强度、高硬度、高刚性的切削刀具和要求耐高温、耐腐蚀、耐磨损、耐热冲击等的结构部件,包括氮化硅系统、碳化硅系统和氧化锆系统、氧化铝系统的高温结构陶瓷等。

②功能陶瓷指利用其电、磁、声、光、热等直接效应和耦合效应所提供的一种或多种性质来实现某种使用功能的陶瓷材料,主要包括装置瓷(即电绝缘瓷)、电容器陶瓷、压电陶瓷、磁性陶

瓷(又称为铁氧体)、导电陶瓷、超导陶瓷、半导体陶瓷(又称为敏感陶瓷)、热学功能陶瓷(热释电陶瓷、导热陶瓷、低膨胀陶瓷、红外辐射陶瓷等)、化学功能陶瓷(多孔陶瓷载体等)、生物功能陶瓷等。

(2) 薄膜材料(film materials)

薄膜材料也称无机涂层,是相对于体材料而言,指采用特殊的方法,在体材料的表面沉积或制备的一层性质与体材料性质完全不同的物质层,从而具有特殊的材料性能或性能组合。

薄膜材料的分类方式很多,按其功能特性,薄膜材料可分为半导体薄膜,主要有半导体单晶薄膜、薄膜晶体管、太阳能电池、场致发光薄膜等;电学薄膜,包括集成电路(IC)中的布线、透明导电膜、绝缘膜、压电薄膜等;信息记录用薄膜,如磁记录材料、巨磁电阻材料、光记录元件材料等;各种热、气敏感薄膜;光学薄膜,包括防反射膜、薄膜激光器等。

(3) 特种玻璃(special glass)

特种玻璃又称为新型玻璃,是指采用精制、高纯或新型原料,通过新工艺在特殊条件下或严格控制形成过程制成的具有特殊功能或特殊用途的非晶态材料,包括经玻璃晶化获得的微晶玻璃。

特种玻璃包括 SiO_2 含量在 85% 以上或 55% 以下的硅酸盐玻璃、非硅酸盐氧化物玻璃(硼酸盐、磷酸盐、锆酸盐、碲酸盐、铝酸盐及氧氮玻璃、氧碳玻璃等)以及非氧化物玻璃(卤化物、氮化物、硫化物、硫卤化物、金属玻璃等)等。

根据用途不同,特种玻璃分为防辐射玻璃、激光玻璃、生物玻璃、多孔玻璃和非线性光学玻璃等。

(4) 无机纤维(inorganic fibre)

纤维是指长径比非常大、有足够高的强度和柔韧性的长形固体。

根据化学键特征,纤维可分为无机、有机、金属三大类。其中无机纤维,按材料来源,可分为天然矿物纤维和人造纤维;按化学组成,可分为单质纤维(如碳纤维、硼纤维等)、硬质纤维(如碳化硅纤维、氮化硅纤维等)、氧化物纤维(如石英纤维、氧化铝纤维、氧化锆纤维等)、硅酸盐纤维(如玻璃纤维、陶瓷纤维和矿物纤维等);按晶体结构,可分为晶须(根截面直径约 $1\sim 20\mu\text{m}$,长约几厘米的发形或针状单晶体)、单晶纤维和多晶纤维;按应用,可分为普通纤维、光导纤维、增强纤维等。

(5) 人工晶体(synthetic crystal)

人工晶体指采用精密控制的人工方法合成和生长的具有多种独特物理性能的无机功能单晶材料,主要用于实现电、光、声、热、磁、力等不同能量形式的交互作用的转换。

人工晶体分类方法很多,按化学分类,可分为无机晶体和有机晶体(包括有机-无机复合晶体)等;按生长方法分类,可分为水溶性晶体和高温晶体等;按形态(或维度)分类,可分为块体晶体、薄膜晶体、超薄层晶体和纤维晶体等;按其物理性质(功能)分类,可分为半导体晶体、激光晶体、非线性光学晶体、光折变晶体、电光晶体、磁光晶体、声光晶体、闪烁晶体等。

(6) 多孔材料(porous materials)

多孔材料是指具有很高孔隙率和很大比表面积的一类材料。孔材料包括各种无机气凝胶、有机气凝胶、多孔半导体材料、多孔金属材料等,其共同特点是密度小,孔隙率高,比表面积大,对气体有选择性透过作用。多孔材料由于具有较大的吸附容量和许多特殊的性能,而在吸

附、分离、催化等领域得到广泛的应用。

多孔材料可以按其孔径分为三类:小于 2nm 为微孔(micropore);2~50nm 为介孔(mesopore) 大于 50nm 为大孔(macropore),有时也将小于 0.7nm 的微孔称为超微孔材料。

(7) 半导体材料(semiconductor materials)

半导体材是指其电阻率介于导体和绝缘体之间,数值一般在 $10^4 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 范围内,并对外界因素,如电场、磁场、光温度、压力及周围环境气氛非常敏感的材料。

半导体材料的种类繁多,按其成分,可分为由同一种元素组成的元素半导体和由两种或两种以上元素组成的化合物半导体;按其结构,可分为单晶态、多晶态和非晶态;按物质类别,可分为无机材料和有机材料;按其形态,可分为块体材料和薄膜材料;按其性能,多数材料在通常状态下就呈半导体性质,但有些材料需在特定条件下才表现出半导体性能。

1.3.2 无机材料的特点

对于无机材料的特点,可以从以下几个方面来理解。

(1) 晶体结构方面

无机材料中质点间结合力主要为离子键、共价键或离子—共价混合键。这些化学键所具有高键能、高键强、大极性的特点,赋予这类材料以高熔点、高强度、耐磨损、高硬度、耐腐蚀和抗氧化的基本属性,同时具有宽广的导电性、导热性和透光性以及良好的铁电性、铁磁性和压电性,举世瞩目的高温超导性也是在这类材料上发现的。

(2) 化学组成方面

随着无机新材料的发展,无机材料已不局限于硅酸盐,还包括其他含氧酸盐、氧化物、氮化物、碳与碳化物、硼化物、氟化物、硫系化合物、硅、锗、Ⅲ-V 族及 II-VI 族化合物等。

(3) 形态上和显微结构方面

在形态上和显微结构上,也日益趋于多样化,薄膜(二维)、纤维(一维)、纳米(零维)材料,多孔材料,单晶和非晶材料占有越来越重要的地位。

(4) 合成与制备方面

在合成与制备上,为了取得优良的材料性能,新型无机材料在制备上普遍要求高纯度、高细度的原料,并在化学组成、添加物的数量和分布、晶体结构和材料微观结构上能精确加以控制。

(5) 应用领域

在应用领域上已成为传统工业技术改造和现代高新技术、新兴产业以及发展现代国防和生物医学所不可缺少的重要组成部分,广泛应用于化工、冶金、信息、通讯、能源、环境、生物、空间、军事、国防等各个方面。

1.4 无机材料的发展

1.4.1 材料的发展概述

泥土可能是人类制造物品中使用和加工的最早材料,若要把天然泥土做成某种实用的形状(如罐子)就必须将其加热。这一进展可能是在人类发现了火,并且控制、利用火的方法成熟

以后才出现的。考古学家认为人造黏土制品的使用或许可以追溯至公元前 8000 年,与柔软的天然材料相比,这种坚实的新材料的用途更加广泛。

最早的人工材料是模仿自然界中类似的材料而制成的。如,天然玻璃是沙子高温条件下,受热而形成的。早期的人类可能是目睹了这一场景后,决定自己复制这一过程。到公元前 4000 年,埃及的工匠就已经学会了制造玻璃珠链和其他玻璃制品,瓶子类的实用玻璃制品直到公元前 1500 年才出现。

冶金学方面的显著突破最早出现在公元前 4000 年的某个时期。其最初的显著突破就是发现了青铜(最早的合金)的冶炼方法。青铜是由铜和锡按照至少 9:1 的比例冶炼而成的,两种金属转化成合金所需的温度稍高于铜的沸点 1083°C ,当时条件的冶炼炉就可以达到这一温度。

虽然,早期的工匠对于青铜形成的化学过程一无所知,但是,青铜形成化学过程包括了如下的步骤:

首先,将铜和锡的氧化物转化为纯金属。火焰中的碳是这一过程的还原剂。融化后的铜锡经固化后成为青铜合金,生成的合金比金属铜或锡都结实且更容易铸造。青铜相对于铜和其他任何天然金属的优势很快便凸显出来,后来的工匠还改进了合金的冶炼技术。随着青铜加工技术在世界范围的传播,合金成了最受欢迎的金属物质,广泛用于制造武器、工具、厨房器具及其他实用物品。

公元前 1200 年,铁成为了可以用来制作物品的新兴金属,与青铜一样,铁可能也是在篝火中偶然形成的,直到很久以后才得以广泛传播。铁矿石在自然界中很普遍,与铜和锡的还原方式相似,铁矿石也可以在相对较低的温度下还原。

这样冶炼出来的铁由于过于柔软,并不是实用,其中还有矿石和灰末等杂质。这种铁若想制造工具,需要经过除杂和反复捶打。炼铁技术最早出现在大约公元前 1500 年的赫梯帝国,之后传入整个安纳托利亚,最后蔓延到世界上的其他地区。

在之后的 1000 年里,铁器在世界的大部分地区已经取代了铜器。由于铁的储藏量广,生产成本低,相对与青铜,更多人能够买得起。若制造方法适当,铁器可能比青铜更加结实、坚韧。但是当时的人们对于铁制造中含碳量的多少会影响铁的硬度还不得而知。在几百年后的工业革命时期,当人们知道了杂质对铁的性能有何影响时,铁才真正成为金属之王。

大约到公元前 500 年,对新材料的发现和发明基本告一段落。在这期间,只出现了一项重要的革新,即水工混凝土的发现。水工混凝土是在一种非常古老的建筑材料——石灰砂浆的基础上发展而来的。石灰砂浆是石灰石高温受热后,去除二氧化碳留下生石灰后生成的,再将生石灰变成熟石灰,干燥的熟石灰与空气中的二氧化碳接触,生成加工成品所需的原料石灰石。石灰浆是一种重要的建筑材料,也是造福人类的第一批材料。

从古至今,人类使用过形形色色的材料,按材料的发展阶段来分,大致可分天然材料、烧炼材料、合成材料、可设计材料和智能材料。金属材料、陶瓷材料、复合材料和聚合物材料是衡量其相对性的主要依据。20 世纪 50 年代起占绝对优势分布。预测在 21 世纪初将出现金属、陶瓷、聚合和复合材料四大工程材料各分秋色的格局。