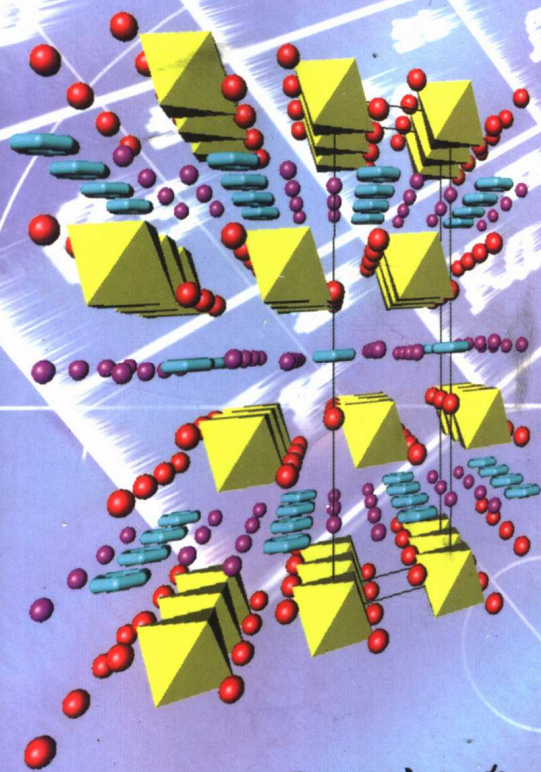


北京 大学 教材

无机材料化学

林建华 荆西平 等 编著



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

北京大学教材

无机材料化学

林建华 荆西平等 编著



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

无机材料化学/林建华,荆西平等编著. —北京:北京大学出版社,2006.2
ISBN 7-301-07867-6

I. 无… II. ①林…②荆… III. 无机材料-应用化学 IV. TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 133968 号

书 名: 无机材料化学

著作责任者: 林建华 荆西平等 编著

责任编辑: 赵学范

标准书号: ISBN 7-301-07867-6/O·0616

出版发行: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区成府路 205 号 100871

网 址: <http://www.pup.cn> 电子信箱: zpup@pup.pku.edu.cn

电 话: 邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62752021 出版部 62754962

印 刷 者: 北京大学印刷厂

经 销 者: 新华书店

787 毫米×1092 毫米 16 开本 23.5 印张 600 千字

2006 年 2 月第 1 版 2006 年 7 月第 2 次印刷

印 数: 3001~6000 册

定 价: 38.00 元

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,侵权必究

举报电话:(010)62752024 电子邮箱:fd@pup.pku.edu.cn

内 容 简 介

材料科学是当今最活跃的前沿和交叉学科,无机材料化学是材料科学的重要分支之一.本书主要从化学的角度讨论无机材料化学中一些重要的基础问题.全书近60万字,共分16章,内容包括无机材料的化学制备与性能表征的方法、材料的结构与性质的关系,并分类介绍了一些重要的材料类型及其相关性能.第2章和第16章,简要介绍无机材料的主要合成和制备方法、常用的结构和性质表征方法等;第3章~第7章重点介绍与材料结构和性质相关的基本概念和理论;其余章节则着重介绍各种不同类型的材料,其中一部分以材料的性质(如电学、磁学等)来划分,一部分则以材料的形态(如纳米材料、多孔材料等)来划分;书中以这些重要材料作为实例,比较系统地阐述这些领域的化学问题.全书尽量采用比较简洁易懂、为化学工作者容易接受的语言来阐述无机材料化学的基本原理.例如,材料的组成、结构与物理性质之间的关系是材料化学的核心和基础,电子结构则是认识这些关系的桥梁,在阐述材料的电子结构时,尽可能利用化学键的概念.本书注意结合无机材料化学领域的最新进展,使读者在学习材料化学基本知识的同时,了解相关领域的进展状况.

本书可以作为综合性大学化学和材料化学专业高年级学生和研究生专业基础课教材,也可以作为其他专业相关课程的参考书.

前 言

十几年来,本书的主要作者一直在北京大学化学与分子工程学院讲授材料化学课程,这是一门材料化学专业本科生的必修课程,也供无机化学专业研究生选修。本书以讲授中使用的讲义为基础,修改和扩充而成。材料科学是一门交叉学科,涉及物理、化学、工程等众多领域,显然不可能在一门课程的学习中完成,因此,在课程内容的选取上必须有所考虑。最近,国内外陆续出版了一些材料化学方面的教科书,有的比较注重材料的化学制备,有的比较注重材料的应用和工艺过程,都各有特色。无机材料化学这门课程的主要对象是材料化学专业的高年级学生或研究生,他们已经系统学习了主要的基础化学课程,这门课是作为他们步入材料科学的入门课程。我们希望经过学习这门课程,学生能够了解材料科学的基本思想和研究方法,并初步了解材料化学的进展状况和发展前景,为今后开展材料化学领域的教学和科学研究打下基础。

从内容安排上,全书可以分为材料的制备与研究方法、结构与性质和各类功能材料三部分:第2章和第16章简要介绍无机材料的主要合成和制备方法、常用的结构和性质表征方法等;第3~7章重点介绍材料结构和性质的基本概念和理论;在后面的章节中,着重介绍各种不同类型的材料,其中一部分是以材料的性质(如电学、磁学等)划分的,一部分是以材料的形态划分的(如纳米材料、多孔材料等);这样做并非基于材料分类,而是希望以一些重要材料为实例,比较系统地阐述这些领域的化学问题。另外,我们还试图用比较简洁易懂的语言来阐述材料化学的基本原理,例如,材料的组成、结构与物理性质之间的关系是材料化学的核心和基础,电子结构则是认识这些关系的桥梁,在阐述材料的电子结构时,我们尽量使用化学工作者容易接受的化学语言,强调化学键的作用;在各个章节论述中,我们还尽可能地结合材料化学领域的最新进展,使学生在在学习基本知识的同时,了解相关领域的进展状况。应当指出的是本书只限于功能性材料,并以无机固体材料为主,适当地介绍了个别分子基功能材料,并没有涉及结构材料和高分子材料等内容,因为有专门课程讲授这些内容。

书中列出了一些文献供参考,同时安排了少量的习题供学生预习和复习用。在课程的讲授和本书的编写过程中,作者得到了很多前辈、同事和学生的帮助,在此一并表示谢意。本书的第1、3~11章由林建华编写,第2、12、13、16章由荆西平编写,第14和15章分别由王颖霞和李彦编写。北京大学出版社赵学范编审为本书的出版付出了辛勤的劳动,没有她的督促和鼓励,读者可能无法看到这本书。由于水平所限,书中的错误和缺点在所难免,望读者予以批评指正。

林建华 荆西平 李彦 王颖霞

2005年7月于北京大学

目 录

第1章 绪论	(1)
第2章 无机材料的合成与制备	(4)
2.1 高温固相反应法	(4)
2.2 溶胶-凝胶法	(8)
2.3 电化学法	(9)
2.4 高压法	(10)
2.5 小颗粒粉体制备法	(12)
2.6 多孔材料的制备	(14)
2.7 烧结过程	(15)
2.8 薄膜的制备	(16)
2.9 单晶的制备	(18)
2.10 关于无机材料的“软化学”合成	(22)
参考书目和文献	(23)
习题	(23)
第3章 无机材料的晶体结构	(25)
3.1 晶体结构的对称性	(25)
3.2 确定晶体结构的方法	(27)
3.3 空间群	(30)
3.4 单质和金属间化合物	(37)
3.5 无机非金属材料的结构	(47)
参考书目和文献	(61)
习题	(62)
第4章 无机固体材料的电子结构	(63)
4.1 离子键与晶格能	(64)
4.2 轨道之间的相互作用	(66)
4.3 固体中的能带	(71)
4.4 Fermi 能级	(79)
4.5 Peierls 效应	(80)
4.6 离子键近似	(81)
4.7 Hubbard 模型	(87)
4.8 化学键方法	(88)
参考书目和文献	(89)
习题	(90)

第 5 章 材料中的缺陷	(91)
5.1 点缺陷	(92)
5.2 本征点缺陷的能量状态	(97)
5.3 掺杂缺陷与电荷补偿	(99)
5.4 掺杂缺陷的局域能级	(103)
5.5 线缺陷	(106)
5.6 晶体的表面	(107)
5.7 晶体的界面	(109)
5.8 孪晶	(111)
参考书目和文献	(112)
习题	(112)
第 6 章 相平衡与相变	(113)
6.1 相平衡和相律	(113)
6.2 单组分体系	(115)
6.3 两组分体系	(116)
6.4 三组分凝聚态体系	(119)
6.5 固体相变	(120)
6.6 Landau 理论	(127)
6.7 相变与晶体结构关系的总结	(132)
参考书目和文献	(132)
习题	(132)
第 7 章 晶体对称性与物理性质	(133)
7.1 材料的物理性质	(133)
7.2 张量	(135)
7.3 Neumann 和 Curie 规则	(139)
7.4 晶体对称性与物理性质对称性之间的关系	(140)
7.5 非线性光学性质	(145)
参考书目和文献	(146)
习题	(147)
第 8 章 电介质材料	(148)
8.1 晶体的介电性质	(148)
8.2 晶体的热释电效应	(154)
8.3 材料的铁电性质	(156)
8.4 晶体的压电性质	(161)
参考书目和文献	(164)
习题	(164)
第 9 章 材料的导电性质	(165)
9.1 金属	(165)
9.2 半导体	(168)

9.3 导电材料的热电效应	(171)
9.4 超导材料	(174)
9.5 有机导电材料	(185)
参考书目和文献	(189)
习题	(190)
第 10 章 离子导电材料	(191)
10.1 固体电解质	(192)
10.2 萤石结构的氧离子导体	(202)
10.3 燃料电池	(205)
参考书目和文献	(208)
习题	(209)
第 11 章 磁性材料	(210)
11.1 抗磁性与顺磁性	(211)
11.2 反铁磁性与亚铁磁性	(215)
11.3 铁磁性	(218)
11.4 磁性材料的能带结构	(222)
11.5 铁氧体	(223)
11.6 稀土-过渡金属间化合物	(226)
11.7 稀土永磁材料和磁体的制备	(228)
11.8 磁阻效应	(229)
11.9 磁性材料的应用和其他性质	(233)
参考书目和文献	(235)
习题	(235)
第 12 章 光学材料	(236)
12.1 发光材料的制备方法	(237)
12.2 主要发光性能的测试	(238)
12.3 材料的发光原理	(239)
12.4 各类发光中心的发光特性	(246)
12.5 发光材料的应用	(255)
12.6 激光材料	(262)
12.7 非线性光学材料	(264)
参考书目和文献	(265)
习题	(266)
第 13 章 玻璃材料	(267)
13.1 玻璃的形成	(268)
13.2 玻璃生成的热力学	(270)
13.3 玻璃生成的动力学	(271)
13.4 玻璃的结构	(273)
13.5 常见玻璃材料	(277)

13.6	彩色玻璃和光致变色玻璃	(279)
13.7	功能玻璃材料	(281)
13.8	非氧化物玻璃	(283)
	参考书目和文献	(286)
	习题	(286)
第 14 章	分子筛与微孔材料	(288)
14.1	二氧化硅与硅铝酸盐	(289)
14.2	沸石分子筛	(293)
14.3	沸石分子筛的合成	(295)
14.4	典型沸石的结构化学	(296)
14.5	非硅铝沸石分子筛	(302)
14.6	混合配位分子筛	(304)
14.7	八面体骨架分子筛	(305)
14.8	分子筛应用简述	(307)
	参考书目和文献	(309)
	习题	(310)
第 15 章	纳米材料简介	(311)
15.1	纳米材料的分类	(312)
15.2	纳米材料的特性	(313)
15.3	纳米材料的制备	(317)
15.4	纳米材料的表征方法	(327)
15.5	单壁碳纳米管的结构、性质和制备	(334)
	参考书目和文献	(339)
	习题	(340)
第 16 章	无机材料的研究方法	(341)
16.1	衍射技术	(342)
16.2	扫描电子显微镜和电子探针	(346)
16.3	透射电子显微镜	(349)
16.4	扫描隧道显微镜	(351)
16.5	电子顺磁共振谱	(353)
16.6	X 射线吸收边精细结构和扩展的 X 射线吸收精细结构	(354)
16.7	材料导电性能的直流测量和交流测量	(356)
16.8	Thomson 效应和 Hall 效应的测量	(360)
	参考书目和文献	(361)
	习题	(362)
附录 A	本书使用的物理量及其符号	(363)
附录 B	一些常用的物理化学常数	(364)
附录 C	外国人名姓氏英汉对照	(365)

第 1 章 绪 论

在几千年人类文明发展的历史中,材料一直是人类一切生活和生产活动的物质基础.在历史教科书中,人类社会的发展阶段常常以工具的进步来划分,如旧石器时代、新石器时代、青铜器时代、铁器时代、钢铁时代(工业革命时代)等.这种划分也可以说是以人类所使用材料的进步来划分的.人类早期关于材料的知识主要来自于经验的积累,因而在漫长的历史长河中这种知识的增加是很缓慢的.欧洲文艺复兴和工业革命以后,人类社会进入了科学时代,人们可以对客观事物进行深入、系统的研究,从而建立起物理学、化学等学科,这样,人类关于材料方面的知识和成果迅速增加,这促进了社会生产力的发展和社会财富的大幅度增加.

在当今的工业化和信息化社会中,材料,特别是功能材料变得越来越重要.这是一个科学技术突飞猛进的时代,各种新材料新工艺不断涌现,一种新材料的发现和实际应用往往会改变一个产业甚至人们的观念和行为.例如,高分子材料是 20 世纪 30 年代发现的,目前高分子材料已成为社会生活和生产活动中不可缺少的基础性材料,如果按体积计算已大大超过所有金属材料的总和.半导体材料的应用开始于 50 年代,半导体材料科学和技术的进步推动了信息科学技术的发展,不仅影响着人们生产和生活,还正在改变着人们的思维和社会行为.中国是一个发展中国家,要使我们国家社会和经济赶上和超过发达国家,除了需要学习发达国家的先进技术之外,还需要在一些关键科学技术领域有我们自己的知识产权,而新型材料的发现和利用是具有基础性和根本性的知识产权,对于国家的长远发展具有重要意义.

材料科学是当今最活跃的前沿和交叉学科,世界各国都投入了大量的人力和物力致力于材料科学研究,新材料的研究和开发能力已成为一个国家科学技术水平和生产力发展水平的重要标志.这有两方面的含义:(i) 新材料和材料新形态的发现和研究会大大促进相关科学领域的发展.一个典型的例子是纳米材料——它的发展改变了人们对纳米尺度物理、化学乃至生命现象的认识和观念,拓展了人类对自然界认识的深度.(ii) 新材料的应用往往产生和带动一系列高新技术产业,同时,知识产权的排他性也可以限制其他国家的相关产业发展.我们国家的稀土资源非常丰富,但由于很多重要的稀土材料的知识产权被一些发达国家控制着,很多稀土材料的生产和使用都受到限制.例如,我国是 Nd-Fe-B 稀土永磁材料和稀土节能灯用荧光材料的生产大国,也掌握了生产技术,但由于知识产权问题,生产和销售都受到了很大的限制.因此,增强材料科学的原始性创新能力是我们国家和民族面临的重大课题.

所谓材料,是指可以用来加工成有用物件的物质.材料的品种繁多,1980 年在一些发达国家注册的材料已经达到 36 万种,这个数字每年都在快速增长.(i) 按材料的功能性质可以将材料分为结构材料、功能材料等.结构材料主要利用材料的机械力学性能,功能材料主要利用材料的光、声、电、磁等物理性能和各种化学效应.(ii) 根据材料的物理性能可以将材料分为高强度材料、超硬材料、超塑性材料、高温材料、低温材料、导电材料、半导体材料、绝缘材料、超导材料、透光材料、绝热材料、散热材料等.(iii) 根据材料的化学属性可以把材料分为金属材料、无机非金属材料 and 有机高分子材料.金属材料又分为黑色金属材料和有色金属材料.黑色金属主要是指钢铁、锰、铬及其合金,主要用作结构材料;有色金属材料是指黑色金属以外的其他金属

和合金,很多功能性的金属材料都属于有色金属材料.无机非金属材料是由金属与非金属元素形成的化合物所构成的材料,无机非金属材料的种类繁多,化学和物理性质丰富.高分子材料是由碳-碳共价键为基础的有机大分子材料.近年来出现了由金属材料、无机非金属材料 and 有机高分子材料构成的复合材料,这类材料兼具无机和有机材料的特点.除此之外,分子型无机材料在最近几年迅速地发展,这类材料的尺度小,有可能成为新一代信息存储、传输和处理的关键性材料.目前人们感兴趣的分子型材料主要有分子导体和超导体、分子磁性材料、非线性光学材料和光电转换材料等.

当我们说到材料的性质,特别是材料的物理性质时,包含了两方面的意义:(i)指材料的内禀性质(intrinsic properties),(ii)指材料的外赋性质(extrinsic properties).材料的内禀性质只决定于材料的组成和晶体结构,而与材料的制备过程无关,也是我们常说的化合物的物理性质.磁性材料的 Curie(居里)温度、Néel(奈尔)温度、饱和磁化强度等属于材料的内禀磁性性质,超导材料的超导转变温度也属于材料的内禀性质.当我们试图在实际中使用材料时,仅仅了解材料的内禀性质是远远不够的,甚至是完全不够的,因为良好的内禀性质仅仅提供了实现优良应用特性的可能性.例如,当实际应用永磁材料时,我们最关心的物理性质是它们的矫顽力、剩磁和磁能积.永磁材料的这些性质不仅决定于材料的组成和晶体结构,而且与材料的晶粒尺寸、材料中的缺陷、杂质和共生相,以及材料的合成方法和加热过程等有关,这些性质属于材料的外赋性质.材料的外赋性质不属于固体物理和固体化学研究范围,但却是材料科学和材料化学的重要研究对象之一.我们可以这样理解材料化学与其他化学学科之间的联系与差别:当我们认识了一种化合物的组成和结构,并得到有关化合物的内禀物理性质之后,我们可以说化学和物理学对这一问题的认识已基本完成.但对于材料化学和材料科学来讲,才刚刚开始.材料科学是一门交叉学科,它是以物理学和化学为基础、以工程应用为目标的一门科学.材料科学的最终目的是研究和开发出具有实际应用价值的新型材料,因此材料科学既包括了新型化合物、新型材料、新的物理和化学性质的探索性研究,也包含了提高材料的应用性能、建立和改进生产工艺的研究.材料化学的任务是将材料的应用价值充分开发出来,使其能够在实际中得到应用.当然,材料科学的研究同样包含了对新材料、新性质的基础性研究,但这种研究具有更明确的应用目的性.

有关 BaFCl 材料的发展和认识过程可以很好地说明材料科学的特点.1824 年 Berzelius(贝采里乌斯)在研究 BaF₂ 的溶解性时发现在氟离子存在的情况下, BaF₂ 可以转化成 BaFCl; 1932 年人们利用 X 射线衍射方法确定了这个化合物的晶体结构. BaFCl 属于四方晶系,空间群 $P4/nmm$,是一种简单的层状化合物.化合物的基本物理和化学性质也很清楚,它是一个无色透明的片状晶体,电和热的不良导体,其化学性质非常稳定,不溶于水和稀酸.从化学和物理学意义上讲,对这个化合物认识已经比较完善了.在很多年以后,人们又重新对这个化合物产生了兴趣,这一次是从材料科学的角度.1965 年 Kiss(基斯)等人研究了 BaFCl:Sm 的荧光性质;1975 年 Philips(飞利浦)公司的研究人员发现 BaFCl:Eu 在 X 射线激发下具有非常好的发光效率;随后,这种材料被制成 X 射线荧光增感屏,广泛地应用到医用 X 射线诊断系统中.1983 年日本富士公司的研究人员发现这类材料具有存储 X 射线图像的功能,而且,经 X 射线照射过的晶体在可见光的激励下可以发出 Eu²⁺ 的特征发射.利用材料的这种特性,人们开发出了 X 射线数字图像仪.这种图像仪不使用胶片,直接利用图像屏存储和读取图像,目前这种图像仪已经产业化,并已经逐步替代现有医用 X 射线成像系统.

另外,材料化学的出现和发展也是化学本身发展的必然结果.材料化学以新型功能和结构材料的研究和开发为目的,充分地利用化学家的合成技巧和对材料结构与性能关系的深刻理解,根据工程学对材料的要求,设计和合成出具有优良性能的新型材料,并利用化学方法设计出合理的工艺过程,使材料产业化.材料化学涉及了新材料的设计与合成、性能和结构的表征,以及材料的生产和应用的全部过程.

材料化学的内容十分广泛,鉴于教材篇幅、教学课时和编者知识结构的限制,本教材仅能涉及无机材料化学中的一些主要内容.第2章和第16章是无机材料的主要制备方法和研究方法;第3章至第7章介绍材料化学的基本知识,包括晶体结构、电子结构、相平衡、缺陷及晶体对称性与材料性质的关系;后面的章节介绍各种不同的材料,有些以材料的性能划分,主要涉及一些光、电、磁方面的功能材料,有些以材料的形态划分,如玻璃材料、纳米材料和多孔材料等.通过这些内容的学习,希望读者能很好地掌握材料化学的基本理论和基本知识.材料化学与其他化学分支一样仍然是一门实验性很强的学科.我们在介绍基本原理的时候常常选取一些典型的材料实例对原理进行说明.在学习过程中,希望读者对这些典型实例有足够的重视,很好地理解这些实例中包含的一般原理.这也是学好材料化学的一个重要学习方法.

材料化学涉及众多学科,一个熟练的材料科学家需要广博的知识、宽阔的科学视野和勇敢的探索精神;与此同时,出色的材料科学家还应当某个科学领域具有扎实的基础和熟练的实验技能.因此,我们希望学生在本科学习阶段打好化学和物理基础,在此基础上学习和涉猎材料科学领域的基本思想和研究方法,这也是北京大学十多年来材料化学专业本科教育的基本做法.我们真心希望有更多的青年同仁加入到材料化学的教育和科学研究队伍中来,为我国材料科学发展作出贡献.

第2章 无机材料的合成与制备

2.1 高温固相反应法

2.1.1 一般原理; 2.1.2 实验方法

2.2 溶胶-凝胶法

2.3 电化学法

2.4 高压法

2.4.1 水热合成和溶剂热合成; 2.4.2 高温高压合成

2.5 小颗粒粉体制备法

2.5.1 微乳液法; 2.5.2 气相水解法

2.6 多孔材料的制备

2.7 烧结过程

2.8 薄膜的制备

2.8.1 物理方法; 2.8.2 化学方法

2.9 单晶的制备

2.9.1 由纯物质生长单晶; 2.9.2 由溶液中生长单晶; 2.9.3 助熔剂法制备单晶;

2.9.4 在气相中生长单晶

2.10 关于无机材料的“软化学”合成

无机材料的合成与制备实际含有两层意思: 一方面是要合成某种物相的物质, 如立方 BaTiO_3 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 等; 另一方面是要将各种物质制备成特定形态的材料, 如微米粉末、纳米粉末、单晶、陶瓷、薄膜及玻璃等, 只有这些被制备成特定形态的物质才是工程上可以使用的材料. 从某种意义上讲合成具有化学的意义, 而制备才具有材料的意义. 在实际研究中合成和制备有时是在一个过程中完成的. 本章介绍一些无机材料常用的合成和制备方法的原理和特点. 在科学研究中读者可以以这些知识为基础, 再参考相关文献, 通过实验确定自己研究课题中材料合成和制备的具体条件.

2.1 高温固相反应法

高温固相反应法是将固体原料混合, 并在高温下通过扩散进行反应. 这一方法是无机固体材料合成和制备的传统方法, 也是最常用的方法. 该方法操作简便, 成本低, 被广泛地用于无机固态化合物的合成、粉体材料和陶瓷材料的制备. 这里通过固相反应法原理和实验方法的介绍使读者对无机材料研究的一般程序有所了解.

2.1.1 一般原理

化学专业背景的读者对溶液中的反应比较熟悉. 在溶液反应中反应物分子或离子之间可以直接接触, 反应的活化能主要涉及键的断裂和形成, 因而反应可以在较低的温度(室温或 $100\sim 200^\circ\text{C}$) 下进行. 而固相反应中, 反应物一般以粉末形式混合. 粉末的粒度大多在微米量

级,相当于上千个晶胞,说明反应物接触是很不充分的.实际上固体反应是反应物通过颗粒接触面在晶格中扩散进行的,因而要使固相反应发生必需将它们加热到很高的温度,通常是 $1000\sim 1500^{\circ}\text{C}$.而把固体原料混合物在室温下放置,一般情况下它们之间并不发生反应.我们可以通过讨论 MgO 和 Al_2O_3 反应生成尖晶石 MgAl_2O_4 为例来理解固相反应的机理及影响反应的因素.

当我们把 MgO 和 Al_2O_3 以摩尔比 $1:1$ 混合,在室温下观察不到它们之间的反应.但将反应物加热超过 1200°C 时,可以观察到有明显的反应,只有把反应物在 1500°C 下加热数天,反应才能完成.

尖晶石 MgAl_2O_4 和反应物 MgO 和 Al_2O_3 的晶体结构有其相似性和相异性.在 MgO 和 MgAl_2O_4 中,氧离子均为立方密堆积排列,而在 Al_2O_3 中,氧离子为畸变的六方密堆积排列. Al^{3+} 在 Al_2O_3 和 MgAl_2O_4 中,均占据八面体格位,而 Mg^{2+} 在 MgO 中占据八面体格位,在 MgAl_2O_4 中却占据四面体格位.

以 MgO 和 Al_2O_3 单晶接触面来考查反应的过程和机理,见图 2.1. 反应的第一步是生成 MgAl_2O_4 晶核.晶核的生成是比较困难的,因为反应物和产物的结构是不同的,生成产物时涉及大量结构重排:化学键的断裂和重新组合,原子也需要作相当距离(原子尺度)的迁移.例如通常认为 MgO 中的 Mg^{2+} 和 Al_2O_3 中的 Al^{3+} 本来是束缚在它们固有的格点位置上,欲使它们跳入邻近的空位是困难的.只有在极高的温度时,这些离子具有足够的动能使之能从正常格位跳出并通过晶格扩散.总之, MgAl_2O_4 的成核可能包括这样一些过程:氧离子在将要生成晶核的位置上进行重排,与此同时, Al^{3+} 和 Mg^{2+} 通过 Al_2O_3 和 MgO 晶体的接触面互相交换.

虽然成核过程是困难的,但随后进行的反应(即产物层的生长)更为困难.为了使反应进一步进行,即产物 MgAl_2O_4 层的厚度增加, Mg^{2+} 和 Al^{3+} 离子必须通过已存在的 MgAl_2O_4 产物层,扩散到达新的反应界面.在此阶段有两个反应界面: $\text{MgO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 以及 $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$. 我们可以假定 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 的扩散速率是反应速率的决定步骤.因为扩散速率很慢,所以反应即使在高温下进行也很慢,而且反应速率随尖晶石产物层厚度增加而降低.

离子在晶格中的扩散速率符合下列形式的抛物线定律

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{x} \quad \text{或} \quad x = (2kt)^{1/2} \quad (2.1)$$

式中: x 为反应量(此处是尖晶石层的生长厚度), k 是速率常数, t 是反应时间.人们对 NiAl_2O_4 尖晶石的反应过程进行了仔细的考查,证明 NiAl_2O_4 的生成速率符合上述公式,见图 2.2.

上述 MgO 和 Al_2O_3 的反应机理,涉及 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 通过产物层的相对扩散,然后在两个反应物/产物界面上继续反应.这个机理称为 Wagner(华格纳)机理.为了使电荷平衡,每 3 个 Mg^{2+} 扩散到右边界面,就有 2 个 Al^{3+} 扩散到左边界面,在理想情况下,在两个界面上进行的

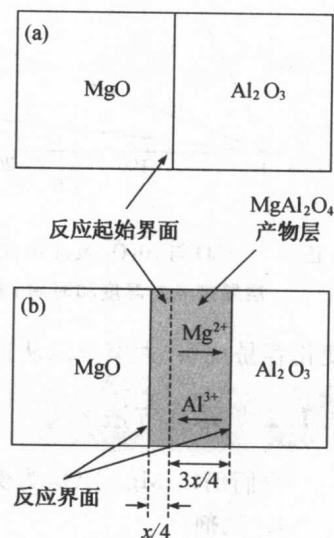


图 2.1 MgO 和 Al_2O_3 单晶反应时相互紧密接触状态(a)和 MgO 与 Al_2O_3 单晶中阳离子互扩散反应示意图(b)

反应可以写成如下形式:

界面 $\text{MgO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$



界面 $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$



总反应



从上面的反应方程可以看出反应(b)中尖晶石产物的量相当于反应(a)中的3倍。因而,右边的界面的增长速率应该是左边界面速率的3倍。在 MgO 和

Fe_2O_3 反应生成 MgFe_2O_4 尖晶石的反应中发现两个界面移动速率比为 $1:2.7$, 与理论值 $1:3$ 很接近。

通过以上的讨论,可以推知影响反应速率的3个重要因素:(i) 反应固体原料的表面积及各种原料颗粒之间的接触面积;(ii) 产物相的成核速率和(iii) 离子通过各种物相特别是产物物相的扩散速率。显然要使固体反应速率加快,必须把这些因素扩大到最大程度。

在研究尖晶石的反应机理时,我们可以考查单晶反应的情况。这是由于在单晶样品中反应过程比粉末样品要容易观察。单晶与粉末虽然不同,但从单晶样品中得到的结果可以用来理解粉末反应的情况。反应细节的数据来自于考查 NiAl_2O_4 和 MgFe_2O_4 的合成反应,可能的原因是原料之一和产物都有颜色,界面

变化容易观察。大家可以从这里体会一下科学研究的方法。

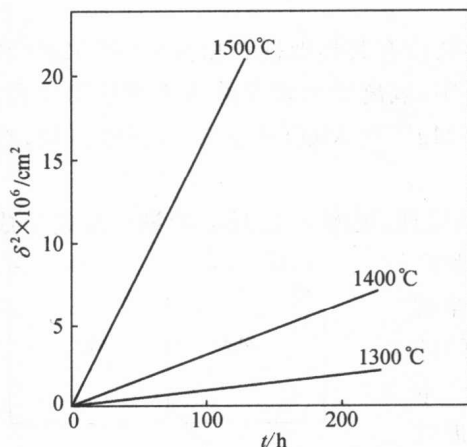


图 2.2 NiO 与 Al_2O_3 反应中,产物 NiAl_2O_4 层厚度 δ 与温度和时间 t 的关系

2.1.2 实验方法

我们仍以 MgAl_2O_4 为例,较详细地描述材料合成及产物初步鉴定的实验程序。

1. 试剂

合成原料用 MgO 和 Al_2O_3 。两种原料应按摩尔比 $1:1$ 准确称量。在称量前一定要把原料在 $200\sim 800^\circ\text{C}$ 下加热数小时以便彻底烘干。应选用细颗粒原料以增加反应面积,提高反应速率。一般方法制备的固体粉末颗粒在几个微米到十几个微米之间,高速球磨机可使粒径降到 $1\ \mu\text{m}$ 左右。小于 $1\ \mu\text{m}$ 的粉末要用一些特殊方法制备,这是目前热门的纳米材料领域研究的问题之一。用 MgCO_3 或镁的其他含氧酸盐作为原料更好,因为与 MgO 相比, MgCO_3 不易吸水,而且在高温 $600\sim 900^\circ\text{C}$ 下分解得到的 MgO 颗粒小,表面积大,反应活性高。 MgCO_3 不必专门预先分解,而可以和 Al_2O_3 直接混合进行反应。 Al_2O_3 可用 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 或各种晶型的 Al_2O_3 ,但不能用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

2. 混合

原料按比例准确称量后,要使其混合均匀,因为只有不同反应原料的颗粒相接触反应才能进行。对于少量样品 ($<20\ \text{g}$),可以在玛瑙研钵中用手工混合。玛瑙质地坚硬,表面平滑,不易污染原料,也易于清洗,故优于瓷研钵。研磨混合时可在样品中加入少量可挥发的有机液体(丙酮或乙醇较为适宜),使其成为糊状有助于混合均匀。研磨过程中有机液体逐渐挥发,经过约

5~10 min研磨,液体挥发完全,研磨完成。

对于比 20 g 量大得多的样品,用球磨机机械混合数小时,效果较好。

3. 容器材料

固体反应一般要在高温下进行数小时甚至数周,因而选择适当的反应容器材料是至关重要的。所选材料在加热时对反应物应该是化学惰性的。有时我们选择热稳定性好的金属,如铂、金或镍等,其中铂最为常用,虽然它价格昂贵。使用铂时要注意 Ba 元素对其有腐蚀作用。另外,铂可以用各种酸来洗涤,但绝不能用王水浸泡。各种惰性、耐熔的无机材料也可以用作反应容器,如 α - Al_2O_3 、 SiO_2 和稳定化的 ZrO_2 、 α - Al_2O_3 是最为常用的容器材料。使用中要注意,碱金属氧化物对这类无机材料有腐蚀作用,特别是 SiO_2 。容器可做成坩埚,也可以制成舟型。

4. 加热反应

加热温度一般为反应物熔点的 70%~80%。反应进行数小时甚至数周才能得到最终产物。 MgO 和 Al_2O_3 均为惰性、耐熔材料,低于 1300℃ 观察不到明显的反应,要在 1400~1600℃ 下反应方可进行。如果有一种或几种反应物是含氧酸盐(常常是碳酸盐、草酸盐或硝酸盐),如 MgCO_3 ,在进行高温反应以前,样品应在适当温度下预加热数小时,使含氧酸盐在有控制的情况下分解。否则,把反应物直接加热到高温,分解反应会很剧烈,以致样品会从容器中溢出。对反应缓慢需长时间加热的样品,常常定时将试样冷却下来并加以研磨。因为在加热期间,除了发生我们希望的反应外,反应物和产物还会发生烧结和颗粒长大而使反应混合物表面积降低。研磨可以保持一个大的表面积,并产生新的表面互相接触。为了使反应速率加快,高温加热前,反应物应尽量压紧,以增加颗粒之间接触面积。有时需将样品在高压下压成小片。

一般来说,提高温度有利于提高反应速率,但要注意有些产物温度过高会分解,有些组分(如碱金属氧化物和卤化物)在高温下易挥发。有些组分有各种氧化态,而我们希望产物相是某一种确定的氧化态,这时需要控制反应的气氛。如我们要保持 Fe 或 Eu 为二价,就要在高温反应时在反应体系中通入惰性(如 N_2 , Ar)或还原性气氛(如 CO , $\text{N}_2 + 5\% \text{H}_2$ 混合气)。助熔剂的加入对提高反应速率很有效。助熔剂一般是一些低熔点的物质,常用的有 LiF 、 NaF 、 B_2O_3 等。当百分之几的助熔剂加入样品中,在加热反应时,助熔剂熔化在反应物颗粒表面形成一层液膜,这层膜可以帮助反应物离子的转递,从而加快了反应速率。

5. 产物分析

用以上方法制备的样品一般为粉末或烧结体,因而分析产物的主要方法是 X 射线粉末衍射。这种方法可以告诉我们反应是否进行完全(是否观察到原料的衍射峰);是否有副产物或中间物生成;是否有新物相生成。各种物相的化学组成可以用电子探针微区分析来进行。样品的微观形貌(如粒度大小、晶粒完整性、分散状况或烧结体密度等)用扫描或透射电子显微镜观察。

一旦得到了所需要的材料样品,即可进行各种物理性能的测试和表征,如密度、熔点、导电性、磁性、发光性能等等,这些测试需要各种专门的方法和仪器设备。

6. 共沉淀法制备固体反应前驱体

直接的固相反应虽然有操作简便等优点,但也有明显的缺点。在该方法中,反应物颗粒较大,为了使扩散反应能够进行,就得使反应温度提高;并且用研磨等机械方法混合原料,也很难达到十分均匀的程度,因而得到纯物相样品较为困难。如果能使反应原料在高温反应前就已达到原子水平的混合,将会大大加速反应的进行。利用共沉淀方法获得反应前驱体是实现这一目的的重要途径之一。以合成 ZnFe_2O_4 为例,把锌和铁的可溶性盐按 1:2 摩尔比溶于水使其

混匀. 将草酸溶液加入到上述离子溶液中即可获得 Fe^{3+} 和 Zn^{2+} 离子的草酸盐共沉淀. 这种共沉淀的细粉是一个固溶体, 其中 Fe^{3+} 和 Zn^{2+} 是在离子水平上均匀的. 将得到的沉淀过滤, 除去清液, 并将沉淀在高温下烘干, 得到干燥的粉末. 将粉末在高温下加热反应, 使草酸盐分解, 即得到目标材料 ZnFe_2O_4 . 由于阳离子混合的均匀程度高, 反应温度可以降低很多, 如可使 ZnFe_2O_4 在 1000°C 左右生成, 反应式可写成



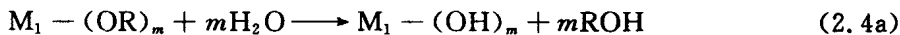
在制备稀土荧光材料时我们常用共沉淀法使基质离子与激活剂离子均匀地混合, 如在 Y^{3+} 和 Eu^{3+} 离子的硝酸盐溶液中加入草酸, 使 Y^{3+} 和 Eu^{3+} 形成草酸盐共沉淀, 进一步高温反应生成 $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 荧光材料.

2.2 溶胶-凝胶法

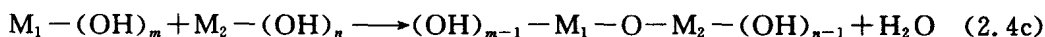
采取共沉淀方法制备反应前驱体, 可以对固相反应法有明显的改善. 但在制备很多材料时, 它们的组分之间不能形成固溶的共沉淀体系, 使共沉淀法的使用受到限制. 有些物相在高温下不稳定, 低温下固相反应的速率又很慢, 因而用固体反应方法不能制备出这些物相.

为了克服传统固相反应的不足, 溶胶-凝胶法得到了发展. 该方法可使反应物在原子水平上达到均匀的混合, 并且很多种材料的原料组分都可以制成溶胶-凝胶体系. 制备溶胶-凝胶体系的方法有很多, 常用的方法之一是采用金属醇盐的水解. 例如要制备金属 M_1 和 M_2 的混合凝胶, 我们选用它们的醇盐混合, 然后加水, 调整适当的 pH, 让醇盐缓慢水解, 并逐渐缩聚. 随着时间的延长, 聚合度增加, 粘度提高, 体系由溶液变为溶胶, 再变为凝胶, 最后成为透明固体. 反应过程可以表示为

水解过程



缩聚过程



随着缩聚过程的加剧, 反应物逐渐联成三维网状结构.

在控制的条件下进行干燥, 可以得到均匀透明、无裂纹的玻璃状固体, 其本身就可以作为光学器件. 当干燥到一定程度, 把产物在高温下加热脱去溶剂, 可以得到几十到数百纳米的粉体. 由于组分离子是在原子水平上均匀混合的, 用这种粉体制备所需物相可以大大降低反应温度, 缩短反应时间. 用这种粉体烧结陶瓷, 由于粒径小, 比表面积大, 反应活性大, 可以得到高密度陶瓷体. 一些用固体反应不能得到的低温物相可以用这种方法合成. 例如 Y_2SiO_5 具有高温物相(X2相)和低温相(X1相), 相变温度大约在 1100°C . 高温 X2相可以通过 Y_2O_3 和 SiO_2 的高温固相反应($1200\sim 1500^\circ\text{C}$)获得. 而低温 X1相却很难通过该方法获得纯相样品. 反应温度高于 1200°C , 虽然固相反应可以进行, 但产物的物相为高温 X2相; 若反应温度低于 1100°C , 固相反应的速率很慢, 难以得到 X1相的纯相样品. 以乙氧基硅和硝酸钇为原料, 经水解制成凝胶, 在低于 1000°C 下反应, 可以获得相纯度很高的 X1相材料.

采用溶胶-凝胶法可以制备纳米尺度的粉体材料, 但这些纳米颗粒之间很容易发生硬团聚现象. 我们将颗粒之间以 van der Waals(范德华)力连接形成的团聚现象称为软团聚, 这种团