



中国科学院研究生教学丛书



无机固体化学

洪广言 编著



科学出版社

www.sciencep.com

中国科学院研究生教学丛书

无机固体化学

洪广言 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书为《中国科学院研究生教学丛书》之一。

本书结合作者的工作实践与无机固体化学的进展,介绍无机固体化学的基本内容和相关实验。本书从介绍固体材料的合成,包括玻璃、纳米粒子、晶体生长、相图等出发,讨论了固相反应、固体中的扩散及固体中的缺陷,简述了固体中的化学键和固体表面化学,并在此基础上探讨了固体材料与材料设计。

本书可供大专院校化学、物理、材料科学等专业的师生阅读,也可作为这些领域研究人员和技术人员的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

无机固体化学/洪广言编著. —北京:科学出版社,2002

(中国科学院研究生教学丛书)

ISBN 978-7-03-009796-5

I. 无… II. 洪… III. 无机化学:固态化学—研究生—教材
IV. O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 073303 号

责任编辑:胡华强 王志欣

责任印制:张克忠 / 封面设计:槐寿明

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新蕾印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2002年7月第一版 开本:787×1092 1/16

2007年8月第四次印刷 印张:20 3/4

印数:6 001—7 000 字数:468 000

定价:36.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

《中国科学院研究生教学丛书》序

在 21 世纪曙光初露,中国科技、教育面临重大改革和蓬勃发展之际,《中国科学院研究生教学丛书》——这套凝聚了中国科学院新老科学家、研究生导师们多年心血的研究生教材面世了。相信这套丛书的出版,会在一定程度上缓解研究生教材不足的困难,对提高研究生教育质量起着积极的推动作用。

21 世纪将是科学技术日新月异,迅猛发展的新世纪,科学技术将成为经济发展的最重要的资源和不竭的动力,成为经济和社会发展的首要推动力量。世界各国之间综合国力的竞争,实质上是科技实力的竞争。而一个国家科技实力的决定因素是它所拥有的科技人才的数量和质量。我国要想在 21 世纪顺利地实施“科教兴国”和“可持续发展”战略,实现邓小平同志规划的第三步战略目标——把我国建设成中等发达国家,关键在于培养造就一支数量宏大、素质优良、结构合理、有能力参与国际竞争与合作的科技大军,这是摆在我国高等教育面前的一项十分繁重而光荣的战略任务。

中国科学院作为我国自然科学与高新技术的综合研究与发展中心,在建院之初就明确了出成果出人才并举的办院宗旨,长期坚持走科研与教育相结合的道路,发挥了高级科技专家多、科研条件好、科研水平高的优势,结合科研工作,积极培养研究生;在出成果的同时,为国家培养了数以万计的研究生。当前,中国科学院正在按照江泽民同志关于中国科学院要努力建设好“三个基地”的指示,在建设具有国际先进水平的科学研究基地和促进高新技术产业发展基地的同时,加强研究生教育,努力建设好高级人才培养基地,在肩负起发展我国科学技术及促进高新技术产业发展重任的同时,为国家源源不断地培养输送大批高级科技人才。

质量是研究生教育的生命,全面提高研究生培养质量是当前我国研究生教育的首要任务。研究生教材建设是提高研究生培养质量的一项重要基础性工作。由于各种原因,目前我国研究生教材的建设滞后于研究生教育的发展。为了改变这种情况,中国科学院组织了一批在科学前沿工作,同时又具有相当教学经验的科学家撰写研究生教材,并以专项资金资助优秀的研究生教材的出版。希望通过数年努力,出版一套面向 21 世纪科技发展、体现中国科学院特色的高水平的研究生教学丛书。本丛书内容力求具有科学性、系统性和基础性,同时也兼顾前沿性,使阅读者不仅能获得相关学科的比较系统的科学基础知识,也能被引导进入当代科学研究的前沿。这套研究生教学丛书,不仅适合于在校研究生学习使用,也可以作为高校教师和专业研究人员工作和学习的参考书。

“桃李不言，下自成蹊。”我相信，通过中国科学院一批科学家的辛勤耕耘，《中国科学院研究生教学丛书》将成为我国研究生教育园地的一丛鲜花，也将似润物春雨，滋养莘莘学子的心田，把他们引向科学的殿堂，不仅为科学院，也为全国研究生教育的发展作出重要贡献。

饶百祥

序

材料的发展往往是用以划分历史时代的标志,也是人类社会进化的里程碑。许多新材料的发现与应用,都给社会生产和人类生活带来了巨大的变革,而材料科学又是一门集材料、物理、化学及力学等于一体的综合学科。其中,化学家侧重于研究可以作为材料的新化合物的合成、性质及结构,为不断开拓新材料提供依据。因此,以探索新材料为背景的固体化学,长期以来一直是化学学科中最活跃的领域之一。国内外虽已出版了许多关于固体化学的专著,但各有侧重及特点。本书是洪广言研究员在长期从事固体化学科研及教学的基础上编写而成的,除了对激光晶体、发光材料及超导材料等领域做了系统的总结外,还增添了纳米材料和软化学合成等新的内容。我相信,该书的出版将对从事无机固体化学的科研及教学人员大有裨益。洪广言研究员嘱我写序,特此以寄读者。

倪嘉缙

中国科学院院士

中国科学院长春应用化学研究所研究员

2001年1月3日于深圳

自序

无机固体化学是无机化学、固体物理、材料科学等学科的交叉领域,已成为当前无机化学以至于化学领域中十分活跃的重要的新分支学科。无机固体化学学科的形成与发展,与高新技术的发展及对新材料的迫切需求密切相关。化学家积极参与各种具有特殊性能的新材料的研究与开发,高新技术又向化学家提供了各种现代实验分析技术,使之能够对固体物质的组成、结构、形态与性能,以及固体的体相和表面有更深层次的认识。同时,新材料的出现也需要固体化学去认识更多的新现象、新性能。如此循环,使人们对自然的认识不断深入。

材料是社会进步的物质基础。固体化学研究应用最为广泛的固体材料的合成、反应、化学组成、结构和固体中的缺陷等对材料化学与物理性质的影响,及其相关规律。它不仅为材料的应用提供了依据,而且为新材料的设计奠定了基础,因此具有重要的应用价值。回顾十余年来新材料的突破性发展,如纳米材料、高温超导、富勒烯和纳米碳管等均与无机固体化学密切相关。

近十余年来,国内外与固体化学有关的书籍日趋增多。它们往往是作者根据自己所从事的研究工作进行编写的,具有一定的局限性。而北京大学苏勉曾教授编著的《固体化学导论》是用现代物质结构的观点来讨论固体物质的化学键、结构与物性、固体中的点缺陷、固体中的扩散、化学反应及表面作用等,是一本具有很高水平的教科书,也是编写本书的主要参考。

本人长期从事固体化学前沿领域,如激光晶体生长、稀土发光材料、高温超导、纳米材料、软化学合成等方面的研究,自1984年以来又因需要给吉林大学、中国科学院长春应用化学研究所研究生等讲授“无机固体化学”课程。本书是在讲稿的基础上编写而成的,并结合了研究实践与科学发展最新成果和趋势。本人希望该书具有基础性、前沿性和实践性,然而由于水平有限不知能否达到预期的目的。

本书在编写的过程中得到倪嘉缙院士、汪尔康院士的支持和鼓励,得到吉林大学王德军教授的帮助和指导;在校对的过程中得到孙小琳博士、曾小青博士、洪元佳博士的帮助以及袁雅忱老师的支持。在此,谨向他们致以衷心的感谢!

此书能够与读者见面应感谢中国科学院长春应用化学研究所研究生部和中国科学院稀土化学与物理开放实验室有关人员的关心和资助。

由于无机固体化学涉及面广,发展迅猛,作者的水平有限,书中缺点、错误难免,恳请读者批评指正。

洪广言

2001年12月于长春

目 录

第一章 绪论	1
第一节 固体化学研究内容	1
第二节 固体化学发展的若干前沿领域	4
一、固体无机化合物和新材料的新合成方法	4
二、室温和低热固相化学反应	4
三、超微粒子与纳米相功能材料	4
四、层状化合物与高温超导	5
五、原子簇化合物与 C ₆₀	5
六、生物无机固体化学	5
参考文献	7
第二章 玻璃与粉末多晶	8
第一节 前言	8
第二节 玻璃	9
一、玻璃的共性	9
二、玻璃的结构	9
三、玻璃形成的热力学和动力学	12
四、氧化物玻璃	14
五、半导体玻璃	19
六、金属玻璃	21
第三节 超微粉末和纳米粒子	23
一、纳米粒子特性	23
二、固相法制备纳米粒子	29
三、液相法制备纳米粒子	31
四、气相法制备纳米粒子	47
五、无机-有机纳米复合材料	50
六、超微粉末的表征	50
参考文献	56
第三章 晶体生长	58
第一节 前言	58
第二节 晶体生长热力学	59
一、相变驱动力	59
二、成核	61
第三节 相图及其在晶体生长中的应用	63
一、相图	63

二、相图在晶体生长中的应用	73
第四节 晶体生长动力学	78
一、晶体生长形态	78
二、晶体生长的输运过程	83
三、晶体生长界面	85
第五节 晶体生长方法	92
一、从固相中生长晶体	92
二、从溶液中生长晶体	95
三、从熔体中生长晶体	108
四、助熔剂法生长单晶	118
五、用气相法生长晶体	133
参考文献	136
第四章 固体中的缺陷	137
第一节 概论	137
一、缺陷的普遍性与重要性	137
二、缺陷的分类	138
三、非化学计量比化合物与点缺陷	138
第二节 点缺陷	142
一、点阵缺陷及其表示符号	142
二、缺陷缔合	153
三、缺陷平衡理论	161
第三节 非化学计量比化合物的合成	163
一、高温固相反应合成非化学计量比化合物	163
二、掺杂法加速非化学计量比化合物的生成	165
三、辐照法制备非化学计量比化合物	167
四、高压合成非化学计量比化合物	168
第四节 非化学计量比化合物的实验测定	169
一、化学分析	169
二、微重量法	170
三、密度测定法	172
四、示踪原子法和标记物法	173
五、电导率	173
六、X射线衍射和中子衍射	174
第五节 线缺陷	175
一、位错	175
二、位错形成的机制	177
三、位错的观察	179
第六节 面缺陷与体缺陷	180
一、面缺陷	180

二、体缺陷	183
参考文献	185
第五章 固相反应	186
第一节 绪言	186
第二节 一种固态物质的反应	188
一、单一物相中的反应	188
二、相变反应	189
三、离溶反应和透明消失反应	190
第三节 固体的热分解反应	190
第四节 固相-固相反应	194
一、固相与固相反应	194
二、固相的复分解反应	197
三、粉末反应	198
四、烧结反应	199
第五节 固相-气相反应	204
一、锈蚀反应	204
二、催化反应	206
第六节 固相-液相反应	206
第七节 层间化学反应	207
参考文献	210
第六章 固体中的扩散	212
第一节 绪言	212
第二节 固体中的扩散机理	213
第三节 扩散定律	216
第四节 互扩散与相关系数	219
第五节 离子晶体中的扩散	221
第六节 短程扩散	223
第七节 扩散系数的实验测定	224
参考文献	225
第七章 固体表面化学	226
第一节 固体表面的特征	226
一、固体的表面能	226
二、表面上的扩散	229
三、固体表面的蒸发	230
四、固体表面的不均匀性	231
五、表面态	232
第二节 外来物质与固体表面的相互作用	234
一、固体表面上的吸附	234
二、表面化学键与表面酸、碱	235

三、离子型固体上的表面水合	237
四、表面化学反应	238
五、双电层	239
第三节 固体表面分析	241
一、概述	241
二、以电学和光学技术为基础的表面测定法	243
三、表面光谱	249
四、化学方法	254
参考文献	255
第八章 固体中的化学键	256
第一节 离子键	256
一、离子晶体的一般特征	256
二、几种典型的离子晶体	256
三、离子晶体的晶格能	259
四、晶体中的离子半径	262
五、密堆积原理	269
六、离子极化及含有共价键成分的离子键	272
第二节 共价键	275
一、共价键的一般概念	275
二、杂化轨道	279
第三节 范德华力与氢键	284
一、范德华力	284
二、氢键	285
第四节 金属键与固体中的能带理论	286
一、金属键	286
二、固体中的能带理论	287
参考文献	293
第九章 材料与材料设计	294
第一节 材料设计	294
第二节 氧化物高温超导体与铜酸盐结构	296
一、引言	296
二、铜酸盐超导体的电子结构和晶体结构	296
三、铜酸盐超导体中的缺陷	298
四、电子、空穴型超导体	300
第三节 发光材料	301
一、光与固体的相互作用	301
二、 Ce^{3+} 的发光	303
三、一维结构发光	307
第四节 复合材料	311

一、叠层型磁记录复合材料	312
二、无机-有机纳米复合材料	314
参考文献	316

第一章 绪 论^[1~11]

第一节 固体化学研究内容

无机固体化学是最近几十年发展并形成的化学科学的重要分支。它是无机化学、固体物理、晶体结构和材料科学等多学科的交叉领域,已成为当前无机化学学科中一个十分活跃的新兴分支学科。固体化学主要是研究固体物质(包括材料)的合成、反应、组成和性能及其相关现象、规律和原因的科学。

固体化学与固体物理相互交叉、相互补充而成为现代固体科学技术的基础,而两者之间又有所区别和分工。其中固体物理侧重研究构成固体物质的原子、离子及电子的运动和相互作用,提出各种模型和理论,以阐明固体结构和物性。固体化学则侧重研究实际固体物质的合成方法、化学反应、单晶生长、化学组成和晶体结构,研究固体中缺陷形成及其对固体的物理及化学性质的影响等。一般说来,固体物理强调各类物质的共同规律性,而固体化学则注意固体物质随组成变化的特性;固体物理研究固体中性质的连续变化,固体化学则关心由化学反应所产生的突变;固体物理研究实在物质的结构与物性,而固体化学将研究这些实在物质的制备、组成、结构、形态及由此引起的性能变化。

固体化学的形成和发展是最近几十年的事情,是和现代科学技术的发展和需要密切相关的。对固体物质的合成及性质探索在公元前就有过记载,如我国的火药、制陶和炼丹术。在 20 世纪 20 年代已经有一些关于固态物质参与化学反应的研究,但是限于当时工业技术发展的程度、人们对固体物质认识的水平,以及缺少探测固体内部和表面微观结构和微量组分所必要的实验手段(当时只有热分析、显微镜和 X 射线衍射方法),固体化学的发展一度十分缓慢。直到 60 年代,一些新兴技术领域的兴起,要求提供更多更新的结构材料和功能材料,同时新技术又向人们提供了许多新的实验方法和各种新的测试设备(如各种能谱、波谱、电镜和原子力显微镜等),使人们开拓了眼界,有可能从宏观、微观等多层次对固体物质的合成、反应和性能进行深层次的研究。也由于化学家的积极参与,才使固体化学得以蓬勃发展,并进入了一个新阶段。目前国内外许多大学、研究所甚至工业研究机构均纷纷建立固体化学实验室,如德国斯图加特固体研究所、法国科学中心固体化学实验室、美国亚里桑那州立大学固体科学研究中心等。国际上也有专门的固体化学系列性学术会议,并出版了多种专业期刊,如 *The Journal of Solid State Chemistry*、*The Journal of Alloys and Compounds* 等。我国无机固体化学的研究与教学也十分活跃,苏勉曾教授的《固体化学导论》一书用现代物质结构的观点来深入讨论固体中的化学键、结构、物性、缺陷和化学反应等一系列问题,推动了我国固体化学的教学和科研。我国自 1986 年在长春召开第一次全国固体无机化学和合成化学学术讨论会以来,又相继历经了 6 次会议(1988 年于合肥、1990 年于哈尔滨、1992 年于北戴河、1995 年于成都、1997 年于福州、2000 年于武汉)。这些年来努力,不仅取得了一批举世瞩目的研究成果,也向各种高新技术领域提供了许多新材料。

固体化学的研究内容十分广泛,它与固体物理以及其他许多学科互相交叉渗透,因此,很难给出明确的、全面的研究范围。它着重于研究固态物质(包括单晶、多晶、玻璃、陶瓷、薄膜、超微粒子等)的合成、反应、组成、结构和各种宏观和微观性质。与气体和液体相比,固体物质更具多样性和复杂性。因此,各位作者在编写固体化学的专著时,内容有所不同,往往偏重于作者所研究的领域,但其基本内容应包括:固体物质的合成,固体的组成和结构,固相中的化学反应,固体中的缺陷,固体表面化学,固体的性质与新材料等。

当今国际社会公认,材料、能源和信息是现代文明的三大支柱。历史证明,材料是人类生存和发展的物质基础,每一种重要新材料的发现和运用,都把人类支配自然的能力提高到一个新的水平,材料科学的每一次重大突破,都会引起生产技术的革命。例如半导体材料的发现和发展,极大地推动了电子工业的发展。由于锗、硅等半导体材料和器件研制成功,使计算机技术获得了极其迅速的发展,计算机产品每隔1~2年就更新一代产品。当前,几个原子层厚的半导体材料以及其他新型光电子材料的研究,将加速整个信息技术发展的进程。又如纳米材料的研究与发展,开拓了人们认识物质世界的新层次,即介于宏观物质和微观原子、分子中间的新领域。纳米材料具有许多不同于宏观物质的性质,并已经获得重要的应用,预计将在21世纪高科技中发挥重要的作用。而固体化学正是材料科学的基础。

与此同时,科学技术的发展又向固体化学家提出新材料和新要求。例如在新能源领域,为充分利用每秒射到地面上的 $8.1 \times 10^5 \text{ kJ}$ 的太阳光能量,需要制备出更高效和稳定的光电能量转换材料;在信息领域更需要一系列强度高、信息容量大、灵敏度高、性能好的信息产生、传输、收集、处理、存贮和显示的新型功能材料;对于航天技术则需要轻质、高强度、耐高温、抗辐射和抗氧化的新材料等。这一切将促进固体化学的发展。

固体材料的分类不尽相同。从材料的化学组成来分,主要分金属材料、无机非金属材料、有机高分子材料及复合材料,无机固体化学则研究金属材料(含合金)、无机非金属材料(含单质和化合物)和无机复合材料;若按照材料的使用性能可分为结构材料和功能材料两大类,结构材料主要使用材料的力学性能,功能材料则主要使用光、电、磁、热、声等功能特性;从材料的应用对象区分又可分为信息材料、能源材料、建筑材料、生物材料、航天航空材料等;若按物理效应也可进一步细分为激光材料、发光材料、非线性光学材料、磁性材料、巨磁阻材料、磁光材料、导电材料、发电材料、介电材料、铁电材料、热释电材料、超导材料、声光材料、磁致伸缩材料等。

固体物质可以按照其原子排列的有序程度分类为晶态和非晶态。晶态固体具有长程有序的点阵结构,如氯化钠、硫化锌、砷化镓等,其中的组成原子或基元是处于按一定格式空间排列的状态。非晶态固体的结构类似液体,只在几个原子间距的量子范围内或者说原子在短程处于有序状态,而长程范围原子的排列没有一定的格式,如玻璃和许多聚合物。

也可以按照固体中原子之间结合力的本质(即化学键)来给固体物质分类,即把固体物质分为离子晶体、共价晶体、金属晶体、分子晶体和氢键晶体等。

各类晶体的结构特点和一般性质归纳于表1-1。几种晶体的键型结构示于图1-1。

表 1-1 各种类型晶体的特征

晶体类型	离子晶体	共价晶体	金属晶体	分子晶体
结构特征	正、负离子相间的最密堆积,靠静电力结合,键能较高,约 800kJ/mol	组成原子之间靠共价键结合,键有方向性和饱和性,键能由中到高,约为 80kJ/mol	正离子最密堆积,以自由电子气为结合力,键无方向性,配位数高,键能约为 80kJ/mol	组成分子之间靠范德华力结合,键能低,约为 8~40kJ/mol
举例	NaCl CaF ₂ Al ₂ O ₃	Si InSb PbTe	Na Cu W	Ar H ₂ CO ₂
热学性质	熔点高	熔点高	熔点由低到高,热传导性良好	熔点低,热膨胀率高
电学性质	低温下绝缘,某些晶体有离子导电现象,熔体导电	绝缘体或半导体,熔体也不导电	固体和熔体均为良导体	固体和熔体均为绝缘体
光学性质	多为无色透明,折射率较高	透明晶体具有高折射率	不透明,高反射率	呈现组成分子的性质
力学性质	强度高、硬度高、质地脆	强度和硬度由中到高,质地脆	具有各种强度和硬度,压延性好	强度低,可以压缩,硬度低

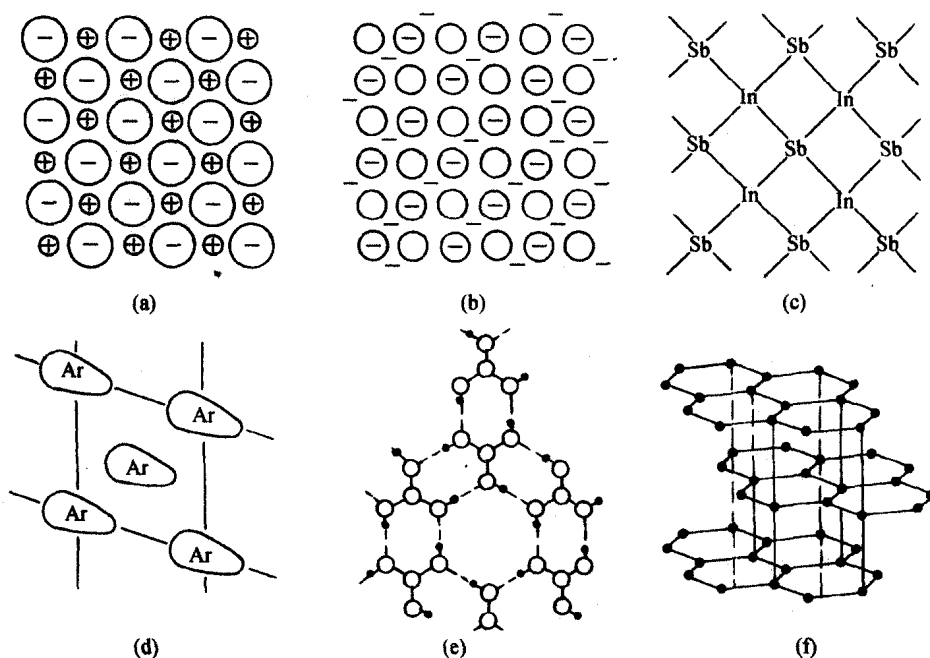


图 1-1 晶体的类型

(a)离子晶体(氯化钠);(b)金属;(c)共价键晶体(锑化铟);(d)分子晶体(固态氩);
(e)氢键晶体(硼酸);(f)混合键晶体(石墨)

应该指出,在实际的晶体(或固体)中,往往不是一种纯粹的化学键在起作用,而是包含有几种键型。例如,ZnS中的共价键里就含有约 30%的离子键成分。又如石墨的层状结构中,每一层内的每个碳原子以三个电子与邻近的三个碳原子以共价键结合,组成片状

六角形的平面蜂巢结构,另一个价电子则为该层内所有碳原子所共有,形成金属键;层与层之间则以范德华力相互作用。因此,石墨晶体中既包含有共价键,又包含有金属键和范德华力,从而使得石墨表现出固体物质的多重性质:质地柔软光滑、容易磨碎、密度小、熔点高、不透明、有光泽和导电率高等。

第二节 固体化学发展的若干前沿领域

固体化学在不断地向能源、信息、环保、航天等各领域提供性能优异的新材料的同时,也根据材料科学的发展和需要不断创新,使固体化学学科得到蓬勃的发展。近年来已取得一系列重大的革命性的成果,如高温超导材料、纳米材料、 C_{60} 等。现仅对固体化学发展中若干前沿领域简介如下。

一、固体无机化合物和新材料的新合成方法

固体无机化合物和新材料大多是采用高温固相反应,这些方法温度高、耗能大、反应难以控制。为此,发展了其他各种合成方法,如共沉淀法、水热法、微波法,气相输运法等。而近年来提出的软化学合成方法最为引人注目,它力求在中低温或溶液中使反应物在分子状态上均匀混合,进行可控的反应步骤,经过生成前驱体或中间体,最后生成具有指定组成、结构和形貌的材料。已用软化学的方法合成了多种发光材料、磁性材料、金属间化合物、玻璃陶瓷和高温结构材料等,软化学合成目前仍在发展,将适用于更广泛的领域。

20世纪80年代以来合成化学家发展了一种新的提供筛选底物的途径,称之为“组合合成”或“组合化学”(combinatorial chemistry)。这个方法可以一次性成批量获得很大数量的类似化合物——化合物库(chemical library)以供高通量筛选,寻找先导化合物。采用这种方法,可以大大增加寻找具有特殊功能新化合物的机会。文献中报道了采用组合化学的方法从25000个化合物中合成出一种具有一维链状结构的新型发光材料—— Sr_2CeO_4 ,并在显示技术中获得应用。尽管目前固体化学家对于组合化学研究新材料尚处启蒙时期,但已有人预言,组合化学将引起重大的技术革命。

二、室温和低热固相化学反应

长期以来人们对高温固相反应研究较多,也有许多成果。但在高温条件下,实验难度往往较大,而且有些介稳定的产物只能在较低温度下存在。忻新泉等近10年来对室温或低热下固相反应进行了系统的研究,探讨了低热温度固-固反应的机理,提出并用实验证实了固相反应的四个阶段(即扩散-反应-成核-生长,各步的反应速率均有可能成为反应的决定步骤),并总结了固相反应的特有的规律。利用低温固相反应将能合成新的化合物,也为材料制备提供了新的途径。低热固相化学反应具有节能、高效、无污染及工艺过程简单等优点,将可能成为绿色合成化学的重要合成手段之一。

三、超微粒子与纳米相功能材料

20世纪80年代初,在原子和分子范畴与凝聚态固体之间,提出一类由纳米尺寸的微粒构成的固体,称为超微粒子或纳米晶。这类材料具有特殊的结构和性质,特别是表现出

与常见凝聚态固体不同的性质,引起人们的极大的注意并得到一系列应用,因此,纳米材料被视为 21 世纪的新材料。由于纳米晶是介于宏观物质和微观原子、分子中间的研究领域,它的出现开拓了人们认识物质世界的新层次,是一个很有发展前途的新领域。更详细的内容我们将在第二章作全面地介绍。

四、层状化合物与高温超导

1986 年 Bednorz 和 Muller 发现高温超导体钡铜氧以后,证实此化合物的组成为 $(\text{La}_{1-x}\text{Ba})_2\text{CuO}_4$,属于层状的 K_2NiF_4 结构。从此掀起了全球性寻找高温超导体的热潮。1987 年继而发现了 123 型的钇系高温超导体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$,临界温度跃至液氮温区的 90K,轰动了全球,促使超导材料获得许多新的实际应用,如超导列车、超导核磁共振仪、超导线材等,也给工业技术带来了新的革命。研究发现 YBaCuO 是一个非化学计量比的、具有氧缺位的 ABO_3 型钙钛矿型层状结构的化合物,由于三价稀土离子和二价碱土金属离子在 A 位的不等价取代,导致 B 位的铜产生 Cu^{2+} 和 Cu^{3+} 的混合价态,离域的载流子沿层状的 CuO 面输运而产生超导现象,成为空穴型的高温超导体。对这些混合价态的层状化合物的深入研究,不仅又发现了铋系、铊系和汞系等层状高温超导体,而且也发现了一些其他新材料,如钙钛矿型层状结构的 $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$) 具有巨磁电阻特性并可以作为固体氧化物燃料电池和磁流体发电的电极材料。由此可知,继续深入研究层状化合物和非化学计量比的缺陷化合物将有助于开拓更多的新功能材料。

五、原子簇化合物与 C_{60}

原子簇化合物是当前国际上的研究热点,包括功能性簇化合物、生物模拟簇化合物以及近年来尤为引人注目的碳簇化合物。碳原子簇化合物的研究始于天体物理学家对宇宙尘埃形成的研究。1985 年 Kroto 等发现了稳定的碳原子团簇(巴基球),掀起了对其制备和性质的研究热潮。 C_{60} 是由 60 个碳原子构成的球形三十二面体,内含多个不饱和双键。高度共轭的 C_{60} 易于发生加成反应,并借此引入许多新的特性如导电性、超导性和催化性能等。

除了笼状结构的碳团簇 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{84} 等以外,还制备出管状、层状、片状、洋葱状等特殊形状的团簇。1991 年 Iijima 发现碳纳米管是具有纳米级管径的一维量子材料。由于它具有很大的表面、极高的强度、极高的导热率及导电性等特性,已成为功能材料的研究热点。我国科学家在纳米管的研究方面,取得了一些具有国际影响的重要成果。范守善等首次利用碳纳米管成功地制备出 GaN 一维纳米棒,并提出了碳纳米管限制反应的概念,该项成果成为 1997 年 *Science* 杂志评选出的十大科学突破之一;他们还在国际上首次实现硅衬底上的碳纳米管阵列的自组装生长,推进了碳纳米管在场发射和纳米器件方面的应用研究。解思深等利用化学气相法制备纯净碳纳米管技术,合成了大面积定向纳米管阵列,该项工作发表于 1996 年的 *Science* 杂志上;他们还利用改进后的基底,成功地控制了碳纳米管的生长模式,大批量地制备出长度为 2~3mm 的超长定向纳米碳管,该项工作发表于 1998 年的 *Science* 杂志上。

六、生物无机固体化学

生物无机固体化学是生命科学、材料科学和固体化学的新兴交叉学科,它研究在生物