

# 无机材料合成

刘海涛 杨邴 张树军 林蔚 编著



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

# 无机材料合成

刘海涛 杨 郦 张树军 林 蔚 编著

化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

无机材料合成/刘海涛等编著. —北京:化学工业出版社, 2003.7  
ISBN 7-5025-4521-2

I. 无… II. 刘… III. 无机材料-合成 IV. TB321

中国版本图书馆CIP数据核字(2003)第062614号

---

无机材料合成

刘海涛 杨 邴 张树军 林 蔚 编著  
责任编辑: 裴桂芬  
文字编辑: 刘志茹 王清颖 徐雪华 李 瑾  
责任校对: 蒋 宇  
封面设计: 蒋艳君

\*

化学工业出版社 出版发行  
材料科学与工程出版中心  
(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)  
发行电话: (010) 64982510  
<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销  
北京市彩桥印刷厂印刷  
北京市彩桥印刷厂装订  
开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 16¼ 字数 436 千字  
2003 年 8 月第 1 版 2003 年 8 月北京第 1 次印刷  
ISBN 7-5025-4521-2/TQ·1743  
定 价: 35.00 元

---

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

## 前 言

无机材料合成是指通过一定的途径，从气态、液态或固态的各种不同原材料中得到化学上及性能上不同于原材料的无机新材料。无机材料合成包括两方面的内容，一是研究新型无机材料的合成，二是研究已知无机材料的新合成方法及新合成技术，随着当前相关学科研究的迅猛发展，越来越要求无机材料合成能够更多地提出新的行之有效的合成方法、合成技术，制定节能、洁净、经济的合成路线以及开发新型结构和新型功能的无机材料。

本书从无机材料合成的科学基础出发，详细介绍了无机材料合成的主要技术、方法及应用。在编写过程中，考虑到本书面对的不同读者群，在合成科学基础理论上作了较为详尽的论述，在将金属材料 and 无机非金属材料两大学科的基础理论合理综合编排方面做了一次尝试，此外，在合成技术、方法及应用方面，在兼顾传统的同时，力求能反映当代的最新研究成果。

本书分 4 篇，共包含 24 章。第 1 篇是无机材料合成科学基础，介绍了与无机材料合成相关的一些基础理论如无机材料结构、无机材料表界面、扩散、固相反应及烧结等方面的理论。第 2 篇是无机材料合成实验技术，介绍了无机材料合成实验中经常应用的如高温、低温、高压、真空、气体净化、气氛控制、分离纯化等技术。第 3 篇是无机材料现代合成方法及应用，介绍了化学气相沉积、溶胶-凝胶、水热与溶剂热合成、自蔓延高温合成、微波与等离子体、微重力、超重力、仿生合成等技术。第 4 篇是无机材料合成前沿领域，介绍了配位化合物的合成、新型合金材料、高技术陶瓷、富勒烯及碳纳米管等领域的研究及发展状况。

本书在编写过程中，参考并引用了一批国内外相关文献的有关内容，书中内容除另有注明外，均来源于参考文献，在书中不再另

注明。

限于编者水平，书中还会存在很多不足，恭请各位同行及读者批评指正，以便本书再版时能进行完善。

编者

2003年4月

## 内 容 提 要

本书从无机材料合成的科学基础出发,对无机材料合成的主要技术、方法、应用及前沿领域进行了较为详尽的论述,反映了当今无机材料合成的主要研究动态。本书涉及软化学和极端条件下的合成等诸多领域,着重讲述了无机材料的结构特征、合成过程中的热力学、固相反应、烧结等基础理论,介绍了无机材料合成实验中经常应用的如高温、低温、高压、真空、气体净化、气氛控制、分离纯化等实验技术。对化学气相沉积、溶胶-凝胶、水热与溶剂热合成、自蔓延高温合成、微波与等离子体、微重力、超重力、仿生等合成方法以及配位化合物、新型合金材料、高技术陶瓷、富勒烯及碳纳米管等前沿领域进行了较为详尽的论述,反映了当代无机材料合成的技术水平。

本书可作为高等院校材料科学与工程学科各专业学生的教科书,也可供从事相关学科领域的技术人员参考。

# 目 录

绪论 .....	1
----------	---

## 第 1 篇 无机材料合成的科学基础

第 1 章 无机材料结构 .....	8
1.1 晶体化学基础 .....	8
1.1.1 原子结构 .....	8
1.1.2 原子半径和离子半径 .....	11
1.1.3 球体紧密堆积原理 .....	12
1.1.4 配位数和配位多面体 .....	15
1.1.5 离子极化 .....	16
1.1.6 电负性 .....	16
1.1.7 鲍林规则 .....	18
1.2 晶体的类型 .....	22
1.2.1 离子晶体 .....	22
1.2.2 分子晶体 .....	23
1.2.3 共价晶体 .....	23
1.2.4 金属晶体 .....	23
1.2.5 氢键晶体 .....	24
1.3 典型结构类型 .....	24
1.3.1 典型无机化合物晶体的结构 .....	24
1.3.2 典型金属结构 .....	35
1.3.3 晶体结构模型 .....	37
1.3.4 晶体结构变异 .....	38
1.4 准晶态 .....	50
1.4.1 准晶态的概念 .....	50
1.4.2 准晶态的空间格子 .....	54
1.4.3 准晶生长 .....	55

1.4.4	无公度调制结构 .....	55
1.4.5	准晶和 Penrose 拼砌 .....	56
1.5	非晶质体 .....	57
1.5.1	玻璃化转变 .....	58
1.5.2	位置无序的统计描述 .....	61
1.5.3	无机玻璃 .....	62
<b>第2章</b>	<b>晶体结构缺陷</b> .....	<b>67</b>
2.1	缺陷化学基础 .....	67
2.1.1	点缺陷 .....	67
2.1.2	线缺陷 .....	71
2.1.3	面缺陷 .....	73
2.1.4	缺陷反应表示方法 .....	74
2.1.5	点缺陷的平衡和浓度 .....	80
2.2	晶体缺陷对材料性能的影响及应用 .....	83
2.2.1	晶体缺陷与活性烧结 .....	83
2.2.2	晶界对烧结的促进作用 .....	85
2.2.3	气氛的控制与材料致密度提高 .....	85
2.2.4	工艺控制形成介稳材料 .....	86
<b>第3章</b>	<b>热力学的实际应用</b> .....	<b>87</b>
3.1	热效应 .....	87
3.1.1	热容 .....	87
3.1.2	热效应与生成热 .....	88
3.1.3	溶解热与水化热 .....	89
3.1.4	相变热 .....	90
3.2	化学反应过程的方向性 .....	91
3.3	过程产物的稳定性和生成序 .....	92
3.4	热力学应用实例 .....	93
<b>第4章</b>	<b>扩散、固相反应与烧结</b> .....	<b>96</b>
4.1	扩散基本理论 .....	96
4.1.1	固体中质点扩散的特点 .....	96
4.1.2	扩散动力学方程 .....	97
4.1.3	扩散推动力 .....	101
4.1.4	扩散微观结构及其扩散系数 .....	102



4.1.5	扩散系数的测定 .....	104
4.1.6	影响扩散的因素 .....	105
4.2	固相反应概论 .....	113
4.2.1	固相反应的特点 .....	114
4.2.2	固相反应机理 .....	114
4.2.3	固相反应动力学方程 .....	119
4.2.4	影响固相反应的因素 .....	127
4.3	烧结 .....	133
4.3.1	烧结的特点与烧结过程 .....	133
4.3.2	烧结推动力与烧结模型 .....	134
4.3.3	固相烧结动力学 .....	137
4.3.4	晶粒生长与二次再结晶 .....	138
4.3.5	液相烧结和热压烧结 .....	142
4.3.6	影响烧结的因素 .....	143
<b>第5章</b>	<b>无机材料的表(界)面 .....</b>	<b>151</b>
5.1	表(界)面的基本理论 .....	151
5.1.1	表(界)面的定义 .....	151
5.1.2	表面力和表面能 .....	152
5.1.3	界面相(表相)与体相 .....	156
5.1.4	润湿、弯曲表面效应 .....	157
5.1.5	对固体的黏附作用 .....	162
5.1.6	表(界)面的分类 .....	163
5.2	固体的表面特性 .....	165
5.2.1	固体表面分子(原子)的运动受缚性 .....	165
5.2.2	固体表面的不均匀性 .....	166
5.3	固体表面结构 .....	168
5.3.1	晶体表面结构 .....	168
5.3.2	粉体的表面结构 .....	171
5.3.3	金属的真实表面 .....	173
5.3.4	玻璃表面结构 .....	174
5.3.5	陶瓷表(界)面 .....	175

## 第2篇 无机材料合成实验技术

<b>第6章</b>	<b>高温合成技术 .....</b>	<b>184</b>
------------	---------------------	------------

6.1	获得高温的方法 .....	184
6.2	电热体 .....	186
6.3	高温测量 .....	191
6.3.1	温标 .....	191
6.3.2	温度测量方法 .....	193
6.3.3	常用高温测量仪表 .....	194
<b>第7章</b>	<b>低温合成技术 .....</b>	<b>196</b>
7.1	获得低温的方法 .....	196
7.2	低温源 .....	197
7.3	低温测量 .....	197
7.4	温度传感器的发展趋势 .....	200
7.5	低温的控制 .....	202
<b>第8章</b>	<b>高压合成 .....</b>	<b>204</b>
8.1	高压合成定义 .....	204
8.2	高压合成技术 .....	205
8.2.1	静高压合成技术 .....	205
8.2.2	动高压合成技术 .....	206
<b>第9章</b>	<b>真空合成 .....</b>	<b>209</b>
9.1	真空的获得和真空泵简介 .....	209
9.1.1	真空的获得 .....	209
9.1.2	真空泵简介 .....	210
9.2	真空度测量用量具 .....	215
9.2.1	麦氏真空规 .....	215
9.2.2	热偶真空规 .....	217
9.2.3	热阴极电离真空规 .....	218
9.2.4	冷阴极磁控规 .....	218
9.3	真空管道的连接 .....	219
9.4	真空清洁 .....	219
9.5	超高真空系统 .....	220
9.6	真空检漏 .....	221
<b>第10章</b>	<b>气体净化及气氛控制 .....</b>	<b>224</b>
10.1	气体净化方法 .....	224
10.2	气体净化剂 .....	226

10.3	气体流量的测定 .....	228
10.4	定组成混合气体的配制 .....	229
10.5	使用气体时应注意的技术问题 .....	231
<b>第 11 章</b>	<b>物质的分离与纯化技术 .....</b>	<b>232</b>
11.1	分离与纯化方法的分类及特征 .....	233
11.1.1	平衡分离过程 .....	233
11.1.2	速率分离过程 .....	236
11.2	吸附分离技术 .....	237
11.2.1	概述 .....	238
11.2.2	吸附机理 .....	243
11.2.3	吸附分离工艺简介 .....	243
11.3	吸收分离技术 .....	249
11.3.1	分离 .....	249
11.3.2	吸收剂的选择原则 .....	250
11.3.3	物理吸收和化学吸收 .....	250
11.3.4	气体吸收工业应用 .....	251
11.3.5	吸收塔与解吸塔 .....	252
11.3.6	其他吸收 .....	253
11.4	膜分离技术 .....	255
11.4.1	膜的定义 .....	256
11.4.2	膜的分类 .....	257
11.4.3	传统膜分离技术 .....	257
11.4.4	几种新型的膜分离技术 .....	259
11.4.5	无机膜制备 .....	261

### 第 3 篇 无机材料现代合成方法及其应用

<b>第 12 章</b>	<b>化学气相沉积法 .....</b>	<b>268</b>
12.1	化学气相沉积法的化学反应 .....	269
12.1.1	热分解法 .....	269
12.1.2	化学合成法 .....	270
12.1.3	化学转移反应 .....	271
12.1.4	等离子体增强的反应沉积 .....	272
12.2	化学气相沉积法的技术装置 .....	273

12.2.1	气相反应室 .....	274
12.2.2	常用的加热方法 .....	275
12.2.3	气体控制系统 .....	275
12.2.4	排气处理系统 .....	276
12.2.5	半导体超纯多晶硅的沉积生产装置 .....	276
12.2.6	常压单晶外延和多晶薄膜沉积装置 .....	277
12.2.7	热壁 LPCVD 装置 .....	277
12.2.8	等离子体增强 CVD 装置 .....	279
12.2.9	履带式常压 CVD 装置 .....	280
12.2.10	模块式多室 CVD 装置 .....	281
12.2.11	桶罐式 CVD 反应装置 .....	281
12.2.12	砷化镓 (GaAs) 外延生长装置 .....	281
12.3	化学气相沉积法合成梯度功能材料 .....	282
<b>第 13 章</b>	<b>溶胶-凝胶合成法 .....</b>	<b>283</b>
13.1	无机盐的水解-聚合反应 .....	284
13.2	金属有机分子的水解-聚合反应 .....	285
13.3	溶胶-凝胶法在无机材料合成中的应用 .....	286
13.3.1	高纯精细陶瓷粉体的制备 .....	286
13.3.2	制备纳米粒子 .....	287
<b>第 14 章</b>	<b>水热与溶剂热合成法 .....</b>	<b>289</b>
14.1	水热与溶剂热反应化学类型 .....	290
14.1.1	合成反应 .....	290
14.1.2	热处理反应 .....	290
14.1.3	转晶反应 .....	290
14.1.4	离子交换反应 .....	290
14.1.5	单晶培育 .....	290
14.1.6	脱水反应 .....	291
14.1.7	分解反应 .....	291
14.1.8	提取反应 .....	291
14.1.9	氧化反应 .....	291
14.1.10	沉淀反应 .....	291
14.1.11	晶化反应 .....	291
14.1.12	水解反应 .....	292

14. 1. 13	烧结反应 .....	292
14. 1. 14	反应烧结 .....	292
14. 1. 15	水热热压反应 .....	292
14. 2	水热与溶剂热合成装置 .....	293
14. 2. 1	等静压外热内压力容器 .....	293
14. 2. 2	等静压冷封自紧式高压容器 .....	294
14. 2. 3	等静压锥封内压力容器 .....	294
14. 2. 4	等静压外热外压力容器 .....	294
14. 2. 5	等静压外热外压摇动反应器 .....	294
14. 2. 6	等静压内加热高压容器 .....	295
14. 3	水热与溶剂热合成程序 .....	295
14. 4	水热与溶剂热合成实例 .....	297
14. 4. 1	水热合成法制备磁性记忆材料 .....	297
14. 4. 2	介孔材料的合成 .....	297
14. 4. 3	特殊结构、凝聚态与聚集态的制备 .....	298
14. 4. 4	复合氧化物与复合氟化物的合成 .....	299
<b>第 15 章</b>	<b>自蔓延高温合成方法 .....</b>	<b>300</b>
15. 1	自蔓延高温合成法发展简史 .....	300
15. 2	自蔓延高温合成法的原理 .....	301
15. 2. 1	化学反应原理 .....	301
15. 2. 2	自蔓延传播原理 .....	302
15. 3	自蔓延高温合成法反应类型 .....	303
15. 3. 1	固态-固态反应 .....	303
15. 3. 2	气态-固态反应 .....	304
15. 3. 3	金属间化合物型的燃烧合成 .....	304
15. 3. 4	复合相型的合成 .....	304
15. 4	自蔓延高温合成法材料制备法的特点及相应技术 .....	305
15. 4. 1	自蔓延高温合成法材料制备法的特点 .....	305
15. 4. 2	自蔓延高温合成法材料制备法的相应技术 .....	306
15. 5	SHS 法的工艺与设备概况 .....	307
15. 6	自蔓延高温合成法技术应用 .....	309
15. 6. 1	耐高温材料的 SHS 合成 .....	309
15. 6. 2	自蔓延高温合成法涂层技术 .....	311

15.6.3	SHS 功能梯度材料技术 .....	312
<b>第 16 章</b>	<b>微波与等离子体合成 .....</b>	<b>313</b>
16.1	微波与材料的相互作用 .....	314
16.1.1	良导体 .....	314
16.1.2	绝缘体 .....	314
16.1.3	微波介质 .....	314
16.1.4	磁性化合物 .....	314
16.2	微波等离子体的特点 .....	316
16.3	等离子反应过程 .....	317
16.4	产生微波等离子体的装置 .....	318
16.5	微波与等离子体合成及应用实例 .....	320
16.5.1	沸石分子筛的微波合成 .....	320
16.5.2	微波烧结 .....	321
16.5.3	微波辐射法制备无机物 .....	321
<b>第 17 章</b>	<b>微重力合成 .....</b>	<b>324</b>
17.1	微重力及其特点 .....	324
17.2	微重力条件下的材料实验系统 .....	326
17.2.1	地面模拟系统 .....	326
17.2.2	轨道实验系统 .....	329
17.3	微重力研究历史 .....	329
17.4	微重力技术应用 .....	331
17.4.1	微重力环境下玻璃的熔化技术 .....	331
17.4.2	高温氧化物晶体的生长 .....	333
17.4.3	砷化镓单晶的等效微重力生长 .....	334
<b>第 18 章</b>	<b>超重力合成方法 .....</b>	<b>336</b>
18.1	超重力合成技术及其原理 .....	336
18.2	超重力装置 .....	337
18.2.1	超重机 .....	337
18.2.2	旋转填料床 .....	338
18.2.3	错流型旋转填料床 .....	339
18.3	超重力反应沉淀法合成纳米材料及其应用 .....	340
18.3.1	纳米碳酸钙 .....	340
18.3.2	纳米氢氧化铝 .....	340

18.3.3	纳米碳酸钡 .....	341
18.3.4	纳米碳酸锂 .....	341
18.3.5	纳米碳酸铈 .....	342
<b>第 19 章</b>	<b>无机材料的仿生合成 .....</b>	<b>343</b>
19.1	仿生合成技术简介及理论基础 .....	343
19.1.1	仿生合成技术简介 .....	343
19.1.2	仿生合成过程中分子作用的机理 .....	344
19.2	典型的生物矿物材料 .....	346
19.2.1	骨材料 .....	347
19.2.2	珍珠层材料 .....	347
19.2.3	纳米磁铁矿晶体 .....	348
19.3	无机晶体形成的模板 .....	348
19.4	纳米材料仿生合成 .....	349
19.4.1	纳米微粒的仿生合成 .....	349
19.4.2	仿生陶瓷薄膜和陶瓷薄膜涂层 .....	350
19.4.3	复杂结构无机材料的仿生合成 .....	352

## 第 4 篇 无机材料合成的前沿领域

<b>第 20 章</b>	<b>配位化合物的合成 .....</b>	<b>354</b>
20.1	直接合成法 .....	354
20.1.1	溶液中的直接配位作用 .....	354
20.1.2	组分化合合法合成配合物 .....	355
20.1.3	金属蒸气法和基底分离法合成配合物 .....	356
20.2	组分交换法 .....	357
20.2.1	金属交换反应 .....	357
20.2.2	配体取代 .....	357
20.2.3	配体上的反应与新配合物的生成 .....	358
20.3	氧化还原反应法 .....	358
20.3.1	通过氧化还原反应制备不同氧化态的金属化合物 .....	359
20.3.2	电化学法 .....	359
20.4	固相反应法 .....	360
20.5	大环配件模板法 .....	361
20.6	包结化合物的合成 .....	362

20.6.1	层状包合物 .....	362
20.6.2	多核过渡金属化合物和原子簇为主体的包合物合成 .....	363
20.7	分子氮化合物的合成 .....	364
<b>第 21 章</b>	<b>新型合金材料</b> .....	<b>365</b>
21.1	非晶态合金 .....	365
21.1.1	非晶态合金的结构特点 .....	365
21.1.2	非晶态材料的制备 .....	367
21.1.3	非晶态合金的制备方法 .....	368
21.1.4	非晶态合金的性能及其应用 .....	370
21.2	记忆合金 .....	372
21.2.1	记忆合金的马氏体相变原理 .....	373
21.2.2	形状记忆合金 .....	374
21.2.3	形状记忆材料的应用 .....	375
21.3	贮氢合金 .....	377
21.3.1	氢合金的贮氢原理 .....	378
21.3.2	贮氢合金的分类 .....	380
21.3.3	贮氢合金的应用 .....	382
<b>第 22 章</b>	<b>新型功能陶瓷</b> .....	<b>385</b>
22.1	生物陶瓷 .....	387
22.1.1	生物惰性陶瓷 .....	388
22.1.2	生物活性陶瓷 .....	391
22.2	敏感陶瓷 .....	394
22.2.1	热敏陶瓷 .....	397
22.2.2	压敏陶瓷 .....	406
22.2.3	气敏陶瓷 .....	410
22.2.4	湿敏陶瓷 .....	418
22.2.5	其他敏感陶瓷简介 .....	425
22.3	压电陶瓷 .....	426
22.3.1	压电陶瓷概述 .....	426
22.3.2	压电陶瓷的性能参数 .....	426
22.3.3	压电陶瓷材料 .....	432
22.3.4	压电陶瓷的应用 .....	434
22.4	导体陶瓷 .....	436



22.4.1	半导体陶瓷的导电特性 .....	436
22.4.2	半导体掺杂陶瓷及其应用 .....	438
22.4.3	陶瓷半导体元件 .....	439
22.5	磁性陶瓷 .....	441
22.5.1	磁性陶瓷的磁学基本性能 .....	442
22.5.2	磁性陶瓷的分类 .....	445
22.5.3	磁性陶瓷材料及其应用 .....	447
<b>第 23 章</b>	<b>晶体生长</b> .....	<b>459</b>
23.1	晶体生长理论 .....	459
23.1.1	晶体生长的基本过程 .....	460
23.1.2	晶体生长理论简介 .....	461
23.2	晶体生长技术 .....	465
23.2.1	溶液法生长晶体 .....	465
23.2.2	凝胶法生长晶体 .....	468
23.2.3	助熔剂法 .....	469
23.2.4	熔体中生长晶体 .....	471
23.2.5	水热法晶体生长 .....	474
23.2.6	从气相中生长单晶体 .....	478
<b>第 24 章</b>	<b>富勒烯及碳纳米管</b> .....	<b>480</b>
24.1	富勒烯 .....	480
24.1.1	$C_{60}$ 的发现 .....	480
24.1.2	富勒烯的结构 .....	482
24.1.3	富勒烯的制备、分离及提纯 .....	483
24.2	碳纳米管 .....	486
24.2.1	碳纳米管的结构及生长机理 .....	486
24.2.2	制备方法 .....	489
24.3	碳纳米管的性能及应用 .....	493
24.3.1	碳纳米管的性质 .....	493
24.3.2	碳纳米管的应用研究 .....	495
<b>参考文献</b>	.....	<b>499</b>