

研究生教学用书

固体无机化学

SOLID STATE INORGANIC CHEMISTRY

张克立 编著



全国优秀出版社
武汉大学出版社

研究生教学用书

固体无机化学

SOLID STATE INORGANIC CHEMISTRY

张克立 编著



武汉大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

固体无机化学/张克立编著. —武汉: 武汉大学出版社, 2005. 1
研究生教学用书
ISBN 7-307-04372-6

I. 固… II. 张… III. 固态化学: 无机化学 IV. O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 103849 号

责任编辑: 谢文涛 责任校对: 黄添生 版式设计: 支 笛

出版发行: **武汉大学出版社** (430072 武昌 珞珈山)
(电子邮件: wdp4@whu.edu.cn 网址: www.wdp.whu.edu.cn)

印刷: 武汉大学出版社印刷总厂

开本: 787×980 1/16 印张: 31.875 字数: 605 千字

版次: 2005 年 1 月第 1 版 2005 年 1 月第 1 次印刷

ISBN 7-307-04372-6/O·309 定价: 43.00 元

版权所有, 不得翻印; 凡购我社的图书, 如有缺页、倒页、脱页等质量问题, 请与当地图书销售部门联系调换。

前 言

固体无机化学是一门新兴的边缘学科，它是在近代科学技术迅速发展的形势下应运而生的。特别是在能源、信息、材料号称为三大支柱的当今社会中的高新技术领域，日益显示出其重要性。计算机、磁悬浮列车，光纤通信等高新技术得以发展，有赖于半导体、超导体、光导纤维等材料作为物质基础；而半导体、超导体、光导纤维等材料都是固体无机化学研究的对象和内容。固体无机化学通过对固体无机材料的综合研究，为具有特异性能和特殊结构的各种新型材料的研制、开发和应用提供理论根据和方法。固体无机化学与现代科学技术的发展紧密相关，它广泛吸收了固体物理学、物理化学、无机化学、量子化学、结构化学等学科的研究成果，并将各种现代物理技术作为研究手段，形成了一门独特的综合性学科。

固体无机化学在我国起步较晚。20世纪80年代初期，编者曾参加了中国科技大学主办的中日固体化学研讨班。1986年，苏勉曾先生的《固体化学导论》出版。随后，即1986年编者在武汉大学无机化学专业研究生中开设了《无机固体化学》课程，并于1987年合作翻译出版了《无机固体化学》一书（日本冈山大学学者古山昌三著）。1989年，苏勉曾等翻译出版了《固体化学及其应用》一书（英国阿伯丁大学学者West著）。20世纪90年代初，国家教委在北京师范大学主办了固体化学及其应用的高级研讨班。1990年刘新生翻译出版了《固态化学的新方向》一书（印度学者Rao著）。1991年崔秀山出版了《固体化学基础》一书。1994年编者编写了《固体无机化学》教材，由武汉大学教材科印刷（未出版），随后在本科生中开设了《固体无机化学》课程。1996年8月国家教委委托吉林大学主办了无机合成与制备高级研讨班。同年吕孟凯出版了《固态化学》一书。1998年高等教育出版社出版了韩万书主编的《中国固体无机化学十年进展》一书。2002年科学出版社出版了洪广言编著的《无机固体化学》一书。这些对我国固体化学的教学和科研工作都起到了积极的推动作用。此外，由苏勉曾教授倡导和组织的、两年一届的全国无机固体化学和合成化学学术讨论会（从1986年开始，至今已举办八届）也为我国高校的固体化学教学和科研工作做出了巨大的贡献。本教材是在编者多年来的教学、科研和多次使用《固体无机化学》教材的基础上，参考了大量的书籍和

文献编写而成的。编者的指导原则是：①尽量减少数学推导，偏重于基本概念和应用实例；②尽量反映当代无机固态学科中的最新成果；③注意与其他学科，尤其是新材料学科的联系；④突出固体无机化学在当代高新技术领域中的地位和作用。

固体无机化学与多学科相互渗透交叉，内容丰富，覆盖面广泛，并涉及许多艰深的理论和专门的领域。所以难免挂一漏百。本教材只是作为一本基础教科书，它的内容仅限于固体无机化学中的一些最基本的理论、概念、方法的论述和重要的应用实例。它可作为理工科大学化学、材料科学、应用化学等专业的本科生和研究生的教材，也可供从事固体化学、材料科学等学科的研究者参考。

编者首先感谢在本教材中引用参考的有关书籍和文献的作者！在本教材的成稿过程中，承蒙孙聚堂教授、季振平教授等的大力支持和帮助；博士生张勇、刘浩文、郭光辉、洪建和，硕士生雷太鸣、占丹、周新文、从长杰等分别阅读了部分章节的书稿并提出了宝贵的意见；本书得到武汉大学研究生院研究生教材基金资助，出版社给予了大力的支持；谢文涛、史新奎、徐方、金义理等同志都为本教材的出版付出了辛勤的劳动。编者在此一并致以衷心的感谢！

由于编者学识所限，不足和谬误之处在所难免，承蒙读者指正。

张克立

2003年12月

于武昌珞珈山

目 录

第一章 绪论	1
1.1 固体无机化学的内容和任务	1
1.2 固体物质的分类	2
1.3 固体无机化学的研究热点和前沿	2
1.3.1 新的反应和合成方法	3
1.3.2 非整比化合物	3
1.3.3 晶界、表面和低维化合物	4
1.3.4 新型稀土化合物	5
1.3.5 异常价态和价态起伏	6
1.3.6 功能材料	7
1.3.7 纳米材料	7
第二章 晶体结构	9
2.1 点阵	9
2.1.1 一般概念	9
2.1.2 直线点阵	10
2.1.3 平面点阵	11
2.1.4 空间点阵	12
2.1.5 点阵和群	13
2.2 晶体的对称性	13
2.2.1 晶体的宏观对称元素与对称操作	14
2.2.2 晶体的微观对称性	18
2.3 32 个点群	19
2.4 14 种空间点阵	22
2.4.1 布拉维法则	22
2.4.2 14 种空间点阵	22
2.5 230 个空间群	23
2.6 晶胞中的微粒、晶棱和晶面符号	25

2.6.1	微粒的分数坐标	25
2.6.2	晶棱指标	26
2.6.3	晶面符号	26
2.6.4	d 间距公式	27
2.7	点阵和晶体的关系	28
2.8	金属键和金属晶体	28
2.9	离子键和离子晶体	30
2.10	共价键和共价键晶体	33
2.11	分子间作用力和分子型晶体	34
2.12	氢键和氢键型晶体	35
2.13	混合键型晶体	37
	习题	38
第三章	晶体结构缺陷	40
3.1	晶体结构缺陷的类型	40
3.1.1	缺陷的类型	40
3.1.2	点缺陷的类型	40
3.2	缺陷的表示方法	42
3.2.1	克罗格-明克符号	42
3.2.2	书写缺陷反应式的基本原则	43
3.2.3	点缺陷的浓度	45
3.3	点缺陷	46
3.3.1	肖特基(Schottky)缺陷	46
3.3.2	弗仑克尔(Frenkel)缺陷	47
3.3.3	肖特基和弗仑克尔缺陷生成的热力学	48
3.3.4	色心	50
3.3.5	非整比晶体中的空位和填隙子	54
3.4	缺陷簇	54
3.5	换位原子	57
3.6	线缺陷	58
3.7	面缺陷	60
3.8	扩展缺陷	60
3.8.1	堆垛层错	60
3.8.2	亚晶粒界和反相畴界	61
3.8.3	晶体学切变结构	62

3.9 非整比和缺陷	65
习题	67
第四章 固溶体	68
4.1 概述	68
4.1.1 固溶体的含义	68
4.1.2 固溶体的分类	68
4.1.3 固溶体的表示方法	70
4.1.4 固溶体的特点	70
4.2 取代固溶体	71
4.2.1 离子尺寸	71
4.2.2 晶体结构	72
4.2.3 离子电荷	73
4.3 填隙固溶体	73
4.4 异价取代固溶体	73
4.4.1 离子补偿机理	73
4.4.2 电子补偿机理:金属,半导体和超导体	76
4.5 对形成固溶体条件的进一步讨论	78
4.6 固溶体的性质	79
4.6.1 卫格定律(Vegare's law)与雷特格定律(Retger's law)	79
4.6.2 固溶体的电性能	80
4.6.3 固溶体的光学性质	82
4.7 研究固溶体的实验方法	85
4.7.1 X射线粉末衍射	85
4.7.2 差热分析(DTA)	88
4.7.3 密度测量	88
习题	89
第五章 固体物质的合成与制备	91
5.1 固体物质的典型合成与制备方法	91
5.1.1 制陶法(ceramic method)	91
5.1.2 水热法和高压法	91
5.1.3 热熔法	95
5.1.4 化学气相沉积法	96
5.2 软化学和绿色合成方法	106

5.2.1	概述	106
5.2.2	先驱物法	108
5.2.3	溶胶-凝胶法	111
5.2.4	拓扑化学反应	115
5.2.5	低热固相反应	121
5.2.6	助熔剂法	125
5.2.7	流变相反应	125
5.3	纳米粉体的制备	130
5.3.1	由固体制备纳米粉末	131
5.3.2	由溶液制备纳米粉末	131
5.3.3	由气体制备纳米粉末	131
5.4	非晶态固体的制备	133
5.4.1	熔体冷却法	134
5.4.2	液相析出法	134
5.4.3	气相凝聚法	135
5.4.4	晶体能量泵入法	135
5.5	单晶生长	135
5.6	薄膜的制备	140
5.6.1	化学及电化学方法	140
5.6.2	物理方法	141
5.7	精细陶瓷材料的制备	142
5.7.1	粉末的制备	143
5.7.2	粉末加工和成型	144
5.7.3	烧结	144
	习题	145
第六章 固体物质的表征		147
6.1	概述	147
6.2	结构表征	148
6.2.1	固体的形貌、光学特性和表面	149
6.2.2	固体颗粒的表征	150
6.2.3	显微结构分析	156
6.2.4	表面分析	158
6.2.5	晶态表征	161
6.2.6	波谱技术	170

6.3 组成和纯度表征	179
6.3.1 化学分析	180
6.3.2 原子光谱分析法	181
6.3.3 分光光度法	181
6.3.4 特征 X 射线分析法	182
6.3.5 X 射线激发光学荧光光谱	184
6.3.6 质谱	184
6.3.7 中子活化分析	185
习题	186
第七章 热分析	188
7.1 概述	188
7.2 热重法(TG)	189
7.2.1 热重曲线	190
7.2.2 热重曲线的影响因素	192
7.2.3 微商热重法(DTG)	195
7.3 差热分析(DTA)	197
7.3.1 差热分析的基本原理	198
7.3.2 差热曲线的特性	199
7.3.3 影响差热曲线的因素	200
7.3.4 微商差热分析(DDTA)	203
7.4 差示扫描量热法(DSC)	205
7.4.1 差示扫描量热法的基本原理	205
7.4.2 DSC 曲线及其表达	207
7.4.3 影响因素	208
7.5 热机械分析(TMA)	210
7.6 热分析的联用	210
7.6.1 概述	210
7.6.2 TG-DTA 联用	212
7.6.3 TG-DSC 联用	214
7.6.4 TG-FTIR 联用	215
7.6.5 DSC-FTIR 联用	216
7.6.6 DSC-X 射线衍射法联用	216
7.6.7 TG-MS 联用	218
7.6.8 热分析和其他仪器的联用	219

7.7 热分析的应用	219
7.7.1 概述	219
7.7.2 玻璃特征温度的测定	221
7.7.3 多形体相变及性质控制	222
7.7.4 材料鉴定	222
7.7.5 相图的测定	223
7.7.6 分解机理	224
7.7.7 反应动力学研究	225
7.7.8 焓和热容的测量	225
7.7.9 高聚物	226
习题	227
第八章 固体的扩散和表面化学	228
8.1 引言	228
8.2 扩散的机理	228
8.3 柯肯德尔效应——互扩散	230
8.4 扩散的定律	231
8.5 金属原子的扩散	232
8.6 离子的扩散	233
8.7 表面的热力学性质	235
8.7.1 表面张力和表面自由能	235
8.7.2 表面能的理论估计	237
8.8 表面扩散	238
8.8.1 晶体表面的缺陷模型	239
8.8.2 随机行走理论	240
8.8.3 宏观扩散参数	241
8.8.4 扩散定律	242
8.9 表面蒸发	245
8.10 表面吸附	246
8.10.1 物理吸附和化学吸附	246
8.10.2 吸附等温线	247
8.10.3 吸附层的结构	249
8.11 表面催化	249
8.11.1 催化反应	249
8.11.2 表面催化反应的条件	250

8.12 电子表面态	251
8.12.1 电子表面态及其分布	251
8.12.2 电子表面态的研究方法	251
8.1.3 纳米粒子的表面	252
习题	253
第九章 相平衡和相转变	255
9.1 相律	255
9.2 杠杆定律	257
9.3 单元体系的相图	258
9.3.1 H ₂ O体系	259
9.3.2 SiO ₂ 体系	260
9.3.3 凝聚的单元体系	260
9.4 二元体系的相图	261
9.4.1 完全互溶的二元体系	261
9.4.2 有低共熔点的完全不互溶的二元体系	262
9.4.3 有低共熔点的部分互溶的二元体系	262
9.4.4 有转熔(包晶)反应的部分互溶的二元体系	263
9.4.5 生成同成分熔融化合物的二元体系	264
9.4.6 生成异成分熔融化合物的二元体系	264
9.5 三元体系相图	265
9.5.1 三元相图的表示法	265
9.5.2 三元相图的分类	266
9.6 相变的定义和热力学分类	267
9.6.1 相变的定义	267
9.6.2 相变的分类	267
9.7 固态相变动力学	270
9.7.1 相变的热力学驱动力	270
9.7.2 成核	271
9.7.3 长大和总转变速率	275
9.7.4 固体中扩散控制的转变	277
9.7.5 固体中的马氏体转变	279
9.8 相转变的机理	281
9.9 钢的相变	282
习题	283

第十章 固相反应	284
10.1 固相反应的属性	284
10.1.1 固相反应的分类	284
10.1.2 研究固相反应的目的是意义	284
10.1.3 固相反应的驱动力	285
10.1.4 固相反应的机理	285
10.2 单一固相的反应	286
10.3 固-固相反应	288
10.3.1 加成反应	288
10.3.2 交换反应	289
10.4 粉末和烧结反应	291
10.4.1 粉末反应	291
10.4.2 烧结反应	295
10.5 固-气相反应	297
10.6 固-液相反应	301
10.7 影响固相反应的因素	302
10.7.1 固体的表面积	302
10.7.2 温度	303
10.7.3 压力与气氛	304
10.7.4 化学组成和结构	304
10.7.5 矿化剂	304
10.8 固相反应的研究方法	305
10.8.1 综合热分析	306
10.8.2 高温 X 射线分析	307
10.8.3 试料成型研究法	308
习题	309
第十一章 固体的电性质	311
11.1 金属,半导体和绝缘体	311
11.2 能带理论	312
11.3 金属和绝缘体的能带结构	316
11.3.1 金属的能带结构	316
11.3.2 绝缘体的能带结构	317
11.4 半导体的能带结构	318

11.5 半导体的应用	321
11.6 无机固体的能带结构	324
11.7 无机固体的颜色	327
11.8 超导性与超导体	329
11.8.1 超导体的基本特征	330
11.8.2 超导体的分类及性质	330
11.8.3 超导隧道效应	332
11.8.4 超导理论基础	333
11.8.5 超导体研究进展和应用	335
11.9 介电体	336
11.10 铁电性	340
11.11 热释电性	347
11.12 压电性	347
11.13 铁电体、压电体及热电体的应用	349
习题	353
第十二章 固体的磁性质	354
12.1 基本理论	354
12.1.1 物质在磁场中的行为	354
12.1.2 居里(Curie)定律和居里-韦氏(Curie-Weiss)定律	357
12.1.3 磁矩的计算	358
12.1.4 磁有序及超交换	360
12.2 典型的磁性材料	362
12.2.1 金属和合金	362
12.2.2 过渡金属氧化物	365
12.2.3 多元氧化物	367
12.3 磁性材料的应用	379
12.3.1 变压器磁芯	379
12.3.2 信息储存	380
12.3.3 磁泡存储器	380
12.3.4 永磁体	381
12.4 巨磁电阻效应及应用	381
12.4.1 磁电阻和巨磁电阻	381
12.4.2 巨磁电阻材料	382
12.4.3 双交换机理	384

12.4.4 巨磁电阻的应用	385
习题	387
第十三章 固体的光学性质	388
13.1 光和固体的相互作用	388
13.2 折射和色散	389
13.3 全反射与光导纤维	390
13.4 发光现象和发光体	391
13.4.1 概述	391
13.4.2 位形坐标模型	393
13.4.3 发光体	395
13.4.4 反斯托克斯发光体	397
13.5 光的吸收与激光	397
13.5.1 光的吸收	397
13.5.2 固体激光器	399
习题	402
第十四章 固体的热学性质和机械性质	403
14.1 晶格的热振动和热容	403
14.1.1 晶格的热振动	403
14.1.2 热能和热容	404
14.2 热膨胀	407
14.3 热传导	410
14.4 热电效应	411
14.4.1 汤姆逊(Thomson)效应	412
14.4.2 佩尔蒂尔(Peltier)效应	413
14.4.3 西贝克(Seebeck)效应	414
14.4.4 热电偶	414
14.5 耐热无机材料	417
14.6 应力和变形	418
14.7 弹性系数	418
14.8 塑性变形	421
14.9 固体材料的强化	423
习题	424

第十五章 固体无机材料及其设计	425
15.1 材料的分类	425
15.2 固体无机材料的设计	427
15.2.1 引言	427
15.2.2 材料设计的涵义	428
15.2.3 材料设计中应该考虑的构造	430
15.2.4 组织—微细构造的设计	434
15.2.5 形状控制	437
15.3 非晶态物质	438
15.3.1 玻璃的通性	438
15.3.2 玻璃的结构	438
15.3.3 玻璃态形成的条件	440
15.3.4 光导纤维用玻璃	441
15.3.5 其他非晶态材料	443
15.4 纳米粒子	444
15.5 复合材料	445
15.6 储氢材料	446
15.7 固体电解质	450
15.7.1 固体电解质的结构及性质	450
15.7.2 氧浓度测定原理	452
15.7.3 固体电解质在电池中的应用	455
15.8 锂离子电池正极材料	457
15.8.1 锂离子电池简介	457
15.8.2 锂离子电池正极材料概述	460
15.8.3 几种重要的正极材料	462
15.9 非线性光学材料	479
15.10 阴极射线致色和光致色材料	482
习题	483
附录 1 基本物理和化学常数	485
附录 2 分子能量单位	485
附录 3 SI 基本单位的名称和符号	486
附录 4 某些 SI 导出单位的名称、符号和定义	486
附录 5 非 SI 单位换算为 SI 单位的换算系数	487

附录 6 温度的换算	487
参考文献	488