

材料科学与工程著作系列  
HEP Series in Materials Science and Engineering

HEP  
MSE

赵新华 等 编著

# 固体无机化学基础 及新材料的设计合成

The Foundation of Solid-State Inorganic  
Chemistry and the Design Synthesis of  
Novel Materials

 高等教育出版社  
HIGHER EDUCATION PRESS

材料科学与工程著作系列  
HEP Series in Materials Science and Engineering

HEP  
MSE

赵新华 等 编著

# 固体无机化学基础 及新材料的设计合成

The Foundation of Solid-State  
Inorganic Chemistry and the Design  
Synthesis of Novel Materials

II HECHENG

GUTI WUJI HUAXUE JICHU JI XING/



高等教育出版社·北京  
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

## 图书在版编目(CIP)数据

固体无机化学基础及新材料的设计合成/赵新华等  
编著. --北京:高等教育出版社,2012.3  
ISBN 978-7-04-034128-7

I. ①固… II. ①赵… III. ①无机化学-新材料应用  
IV. ①O61②TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 008365 号

策划编辑 刘剑波  
责任校对 胡晓琪

责任编辑 焦建虹  
责任印制 朱学忠

封面设计 张志 版式设计 杜微言



出版发行 高等教育出版社  
社址 北京市西城区德外大街4号  
邮政编码 100120  
印刷 河北鹏盛贤印刷有限公司  
开本 787mm×1092mm 1/16  
印张 40  
字数 730千字  
购书热线 010-58581118

咨询电话 400-810-0598  
网址 <http://www.hep.edu.cn>  
<http://www.hep.com.cn>  
网上订购 <http://www.landracom.com>  
<http://www.landracom.com.cn>  
版次 2012年3月第1版  
印次 2012年3月第1次印刷  
定价 69.00元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换

版权所有 侵权必究

物料号 34128-00

## 主要编著者简介(按照姓氏拼音顺序)

- 陈玲** 中国科学院福建物质结构研究所研究员(邮箱为 chenl@fjirsm. ac. cn)。
- 曹永革** 中国科学院福建物质结构研究所研究员(邮箱为 caoyongge@fjirsm. ac. cn)。
- 毛江高** 中国科学院福建物质结构研究所研究员,2007年入选“新世纪百千万人才工程”国家级人选,2008年获得国家杰出青年基金资助(邮箱为 mjpg@fjirsm. ac. cn)。
- 吴立明** 中国科学院福建物质结构研究所研究员(邮箱为 liming\_wu@fjirsm. ac. cn)。
- 王元生** 中国科学院福建物质结构研究所研究员(邮箱为 yswang@fjirsm. ac. cn)。
- 岳文博** 北京师范大学化学学院副教授(邮箱为 wbyue@bnu. edu. cn)。
- 杨晓晶** 北京师范大学化学学院教授(邮箱为 yang. xiaojing@bnu. edu. cn)。
- 赵景泰** 中国科学院上海硅酸盐研究所研究员,2006年入选“新世纪百千万人才工程”国家级人选,2000年获得国家杰出青年基金资助(邮箱为 jtzhao@mail. sic. ac. cn)。
- 赵新华** 北京师范大学化学学院教授(邮箱为 xinhuaz@bnu. edu. cn)。

# 前 言

固体化学是一门崭新的交叉学科,是材料科学的基础之一。我是从1986年北京大学的苏勉曾教授编著的第一本国内著作《固体化学导论》中接触到这门学科的。作为固体化学的重要组成部分,固体无机化学以现代无机化学为基础,结合固体物理、现代物理分析方法以及晶体物理和化学的理论和成果,把无机固体材料的设计、合成和制备、改性和性能测定、结构与性质之间的关系联系起来。进入21世纪,各高新技术领域不断对无机材料科学提出新的要求和急需解决的问题,要解决这些问题、设计新的无机材料都离不开固体无机化学。

本书的第一篇——固体无机化学基础,是我在理解前辈们所阐述的原理的基础上,根据近20年的教学经验和体会编写而成的。在理论的阐述过程中,尽量避免艰深的数学公式,兼顾基础性和前沿性,并具有可读性和启发性,便于读者自学。作为基础课教材,本书只对原理进行了实用性的阐述。为了便于有兴趣的读者更深入地学习,在书中每章结尾列举了进一步阅读的参考书。

由于计算化学在固体无机化学中的作用越来越重要,我特邀了计算化学领域的专家编写了“固体材料电子结构的量子化学研究方法”一章。这种尝试在国内同类著作中尚属首次。如何用有限的篇幅,叙述如此艰深的内容,还需要在实践中积累经验,恳请读者提出宝贵意见和建议。结晶化学是同类著作的重要内容,我邀请了结晶化学领域的专家从另一个视角来阐述化学键与晶体结构的关系,希望能够扩展读者的视野,深入理解新材料中丰富的晶体结构的特点。

为了便于学生对基本原理的练习与自查,大部分章后附有习题或思考题。书中有重要的物理数据作为附录,还有基本概念的索引附在书末。因此,本书是一本无机化学、材料化学及相关学科大学高年级专业选修课和研究生专业基础课的教材。

无机固体化合物的设计合成是固体无机化学的中心任务,紧紧围绕着这个中心,在本书的第二篇——无机新材料的设计合成,就一些典型的新材料,我特邀国内相关领域的学科带头人参与撰写。在这一篇,综合运用固体无机化学的理论,突出材料设计的理念,强调理论对实践的指导作用和实践对理论的引导作

## 前言

用,同时反映了固体无机化学和材料化学在相关材料领域的最新研究成果和新材料、新工艺的发展动向。为便于读者进一步深入地理解科学事实,进行独立深入的思考,书中提供了420余篇重要数据来源和重要实例的参考文献,因此,本书也可以作为材料领域科技人员的参考书和材料科学工作者的科学读物。

本书第一篇由赵新华(第1、2、3、5、7、9章)、赵景泰和王晨阳(第4章)、吴立明(第6章)、杨晓晶(第8章)编著;第二篇由赵新华(第10章),陈玲(第11章),毛江高、胡婷、孔芳(第12章),曹永革、黄秋凤、郭旺(第13章的13.1、13.2.2、13.2.3),赵景泰、陈昊鸿(第13章的13.2.1),王元生、陈大钦(第13章的13.3),杨晓晶(第14章),岳文博(第15章)编著;附录由赵新华编写。全书由赵新华统稿。

非常感谢特邀作者们将自己科学研究的精华凝练成比较通俗的语言,呈现到这本科学读物中来,使广大具有大学专业知识的读者能够顺利地理解材料科学的创新思想基础和研究前沿动向。由于专业知识的局限性,我在统编其他作者的作品中可能会有瑕疵,敬请原作者和读者谅解。

感谢北京大学苏勉曾教授多年来给予的指导与支持。感谢我的导师北京师范大学王世华教授的教诲和鼓励,在她的启蒙下,我才开始了固体无机化学的科研和教学,因此也才开始了这部书的写作。本书的出版也受到了北京大学苏勉曾教授和北京师范大学方维海教授的推荐,在此一并表示感谢!本书作者们感谢中国科学院科学出版基金学科专家评审组对本书的具体建议。按照专家们的建议,作者们将无机新材料的设计合成扩充为由6章构成的第二篇内容。

本书引用了大量参考书和参考文献的研究成果,原创著作的作者众多,本书作者在此一并表示感谢!本书第一篇在近20届教学实践中与同事和学生充分交流、讨论,受益匪浅;研究生们对本书的编写也做了许多具体细致的工作,无法一一列举。在此向对本书作出贡献的老师和学生一并表示衷心的感谢!最后,我还要感谢我的家人何静、赵斐始终如一的理解、关心与支持。由于我的学识水平有限,书中不当之处在所难免,殷切希望读者给予批评指正。

赵新华

2011年9月4日于京师园

# 目 录

## 第一篇 固体无机化学基础

第 1 章 绪论	3
1.1 固体化学与固体无机化学	3
1.1.1 固体化学	3
1.1.2 固体无机化学的研究内容	4
1.2 固体无机化学与相关学科	8
进一步阅读的参考书	9
第 2 章 凝聚体系相图及其应用	11
2.1 相平衡与相律	11
2.1.1 相与相平衡	12
2.1.2 相律	13
2.2 单组分体系相图	14
2.2.1 压力-温度相图	14
2.2.2 两相平衡线的变化趋势	16
2.3 二组分凝聚体系相图	16
2.3.1 几种典型的无固溶体体系相图	16
2.3.2 几种典型的固溶体体系相图	21
2.4 二组分凝聚体系相图在材料化学中的应用	26
2.4.1 单晶的制备	27
2.4.2 多晶材料的制备	29
2.4.3 二元组成-温度相图的测定和新化合物的探索	30
2.5 三组分凝聚体系相图简介	38
2.5.1 概述	38
2.5.2 三组分凝聚体系相图	40
2.5.3 简单三组分凝聚体系相图类型	45
2.5.4 三组分体系相图的应用	56
进一步阅读的参考书	59

思考题 .....	60
习题 .....	60
<b>第3章 晶体结构的对称性 .....</b>	<b>63</b>
3.1 晶体的特征 .....	63
3.1.1 晶体的宏观特征 .....	63
3.1.2 晶体的微观特征 .....	65
3.1.3 晶面指标与晶面间距 .....	67
3.2 对称操作、对称元素和晶体学点群 .....	70
3.2.1 对称操作和对称元素 .....	70
3.2.2 晶体学点群 .....	71
3.3 晶系与晶体的空间点阵形式 .....	81
3.4 晶体的微观对称元素和空间群 .....	84
3.4.1 晶体的微观对称元素 .....	84
3.4.2 螺旋旋转与滑移反映对称操作的矩阵表示 .....	88
3.4.3 晶体的空间群 .....	90
3.5 空间群的应用 .....	99
3.5.1 在晶体结构测定中的应用 .....	99
3.5.2 晶体结构的表征 .....	101
进一步阅读的参考书 .....	108
思考题 .....	109
习题 .....	110
<b>第4章 结晶化学 .....</b>	<b>115</b>
4.1 晶体结构类型 .....	115
4.1.1 定义 .....	115
4.1.2 结构类型命名 .....	116
4.1.3 结构类型分类 <sup>[48]</sup> .....	116
4.2 晶体的结构化学式 <sup>[48]</sup> .....	118
4.2.1 整体结构联结形式的表示 .....	118
4.2.2 部分结构联结形式的表示 .....	119
4.2.3 单个原子的配位环境 .....	120
4.3 元素的晶体结构 .....	123
4.3.1 金属元素结构 .....	123
4.3.2 遵循8-N规则的元素结构 .....	124
4.4 离子键与离子化合物 .....	124
4.4.1 离子键 .....	124



4.4.2	离子键化合物	125
4.4.3	离子的极化和键型变异	128
4.4.4	离子半径	129
4.4.5	Pauling 规则	130
4.5	共价键与固体共价化合物	131
4.5.1	共价键	131
4.5.2	正常价键化合物 <sup>[51]</sup>	132
4.5.3	广义价键化合物 <sup>[51]</sup> 与 Zintl 化合物 <sup>[52]</sup>	133
4.5.4	四面体结构化合物 <sup>[54]</sup>	138
4.6	混合键型化合物	141
4.6.1	范德华键与分子晶体	141
4.6.2	氢键	142
4.7	金属键与金属间化合物	145
4.7.1	金属键	145
4.7.2	金属间化合物 <sup>[56]</sup>	146
4.7.3	复杂金属间化合物 <sup>[58]</sup>	148
4.7.4	结构的交叠生长 <sup>[60]</sup>	150
	进一步阅读的参考书	151
	思考题	152
	习题	153
<b>第 5 章</b>	<b>固体相变</b>	<b>155</b>
5.1	相变的热力学分类与序参量	156
5.1.1	相变的热力学分类	156
5.1.2	序参量	160
5.1.3	有序-无序相变的条件	163
5.2	相变热力学	163
5.2.1	相平衡及吉布斯自由能-组成曲线	163
5.2.2	吉布斯自由能-组成曲线的应用	167
5.2.3	其他相变理论介绍	172
5.2.4	材料性质与有序-无序相变	176
5.3	相变动力学	178
5.3.1	不连续相变和连续相变	178
5.3.2	新相核的形成和长大	178
5.3.3	固态相变动力学的特征	187
5.3.4	等温相变动力学方程	187

5.3.5	变温相变动力学介绍 .....	194
5.4	相变晶体学 .....	195
5.4.1	相变按原子迁动特征分类 .....	195
5.4.2	有序-无序相转变的晶体结构 .....	199
5.4.3	固体相变中的母群与子群的关系 .....	203
5.4.4	马氏体相变 .....	207
5.5	晶格振动与相变 .....	208
5.5.1	晶格振动的基础知识 .....	208
5.5.2	晶格振动与相变 .....	212
	进一步阅读的参考书 .....	216
	思考题 .....	216
	习题 .....	217
<b>第6章</b>	<b>固体材料电子结构的量子化学研究方法 .....</b>	<b>219</b>
6.1	量子化与原子轨道 .....	219
6.1.1	波粒二象性的产生 .....	219
6.1.2	量子化的产生 .....	222
6.1.3	氢原子的电子轨道 .....	226
6.1.4	电子的自旋及填充规律 .....	229
6.2	从原子到分子 .....	231
6.2.1	氢分子体系 .....	231
6.2.2	成键三原则 .....	234
6.2.3	电荷与成键 .....	235
6.3	晶态固体材料的量子化学模型 .....	236
6.3.1	四个氢原子组成的分子链 .....	236
6.3.2	有限长链体系的处理 .....	239
6.4	晶体材料的布里渊区和能带 .....	240
6.4.1	理想晶体的结构特点 .....	240
6.4.2	能带的产生 .....	241
6.4.3	二维和三维晶体的能带与布里渊区 .....	245
6.4.4	态密度和费米能级 .....	247
6.5	原子轨道态密度及轨道相互作用 .....	248
6.5.1	原子体系从有限到无穷 .....	248
6.5.2	原子轨道在哪里——晶态材料中的轨道组成分析 .....	249
6.5.3	单胞的选取与能带的关系 .....	251
6.5.4	轨道间的相互作用 .....	253

6.5.5 原子堆积方式与能量的稳定性 .....	254
6.6 固体与表面 .....	254
6.6.1 固体中的理论研究与分析 <sup>[74]</sup> .....	254
6.6.2 固体的表面 .....	258
6.7 导电性和磁性 .....	262
6.7.1 导电性 .....	262
6.7.2 固体中的磁性 .....	267
6.8 计算程序和实例 .....	270
6.8.1 固体量子化学计算程序的一般处理过程 .....	270
6.8.2 一些常用程序的介绍 .....	273
进一步阅读的参考书 .....	285
<b>第7章 固体中的缺陷与非化学计量化合物</b> .....	<b>287</b>
7.1 实际晶体的点缺陷 .....	288
7.1.1 点缺陷的分类与表示 .....	289
7.1.2 点缺陷反应方程式的书写原则 .....	295
7.1.3 点缺陷的局域能级 .....	296
7.1.4 本征点缺陷的化学平衡 .....	302
7.1.5 气氛对本征点缺陷浓度的影响 .....	304
7.1.6 杂质对缺陷平衡的影响 .....	313
7.2 固溶体化学 .....	321
7.2.1 固溶体的特点 .....	321
7.2.2 固溶体的分类 .....	322
7.2.3 取代型固溶体的生成机理 .....	323
7.2.4 固溶反应方程式的书写原则 .....	323
7.2.5 影响取代型固溶体固溶度的因素 .....	325
7.3 晶体中的线缺陷 .....	331
7.3.1 刃位错 .....	332
7.3.2 伯格斯矢量和螺型位错 .....	333
7.3.3 晶体中的线缺陷 .....	334
7.4 晶体中的面缺陷 .....	335
7.4.1 晶体的表面 .....	335
7.4.2 晶体的界面 .....	337
7.5 非化学计量化合物及其缺陷结构 .....	339
7.5.1 扩展缺陷 .....	339
7.5.2 非化学计量化合物 .....	341

进一步阅读的参考书 .....	349
思考题 .....	349
习题 .....	350
<b>第 8 章 非晶态固体 .....</b>	<b>353</b>
8.1 非晶态固体的一般特点 .....	354
8.1.1 玻璃的形成特点 .....	354
8.1.2 玻璃转变温度和黏度 .....	355
8.1.3 玻璃的热历史和弛豫 .....	358
8.1.4 玻璃态与液态的区别 .....	360
8.2 非晶态固体的结构 .....	361
8.2.1 玻璃态的近程有序(玻璃对于熔体结构的继承性) .....	361
8.2.2 经典的玻璃结构理论 .....	363
8.2.3 其他非晶态固体的结构模型 .....	372
8.3 非晶态固体的形成条件(玻璃化条件) .....	374
8.3.1 形成的动力学条件 .....	374
8.3.2 形成的结晶化学条件 .....	377
8.4 非晶态固体的晶化 .....	380
8.4.1 成核理论 .....	380
8.4.2 晶体的生长模型 .....	384
8.5 玻璃态固体中的分相 .....	387
8.5.1 分相的热力学理论 .....	388
8.5.2 玻璃分相的动力学 .....	390
8.5.3 玻璃分相的本质原因——结构因素 .....	393
8.5.4 分相对于晶化的影响 .....	395
8.6 非晶态固体材料简介 .....	396
8.6.1 玻璃及有控制的晶化材料——微晶玻璃 .....	396
8.6.2 非晶态金属 .....	399
进一步阅读的参考书 .....	401
思考题 .....	402
<b>第 9 章 无机固体材料的合成与制备 .....</b>	<b>403</b>
9.1 概述 .....	403
9.1.1 固态反应的类型 .....	403
9.1.2 固态反应的机理 .....	406
9.2 高温固相反应 .....	413
9.2.1 成核和长大 .....	414

9.2.2 影响固态反应的措施 .....	416
9.3 软化学合成 .....	418
9.3.1 前驱体类型与其化学反应 .....	419
9.3.2 拓扑化学反应 .....	423
9.3.3 水热与溶剂热合成 .....	428
9.3.4 化学气相输运反应 .....	433
9.4 特殊合成方法 .....	434
9.4.1 微波辐射合成和烧结 .....	434
9.4.2 燃烧合成 .....	437
9.4.3 电化学合成 .....	439
9.5 单晶的制备 .....	440
9.5.1 制备单晶方法的分类 .....	440
9.5.2 用化学气相输运法制备单晶 .....	442
9.5.3 由溶液生长 .....	443
9.5.4 由熔体生长 .....	446
9.6 材料的制备 .....	448
9.6.1 烧结过程 .....	448
9.6.2 薄膜的制备 .....	453
9.6.3 纳米粉体制备 .....	454
进一步阅读的参考书 .....	455
思考题 .....	456

## 第二篇 无机新材料的设计合成

第10章 热收缩化合物与超低膨胀材料 .....	459
10.1 热膨胀性质的物理基础 .....	461
10.1.1 热膨胀系数 .....	461
10.1.2 热力学格林艾森函数 .....	462
10.1.3 非立方晶系的格林艾森函数 .....	463
10.1.4 晶格热振动的准-谐振近似 .....	464
10.2 固体的热收缩机理 .....	465
10.2.1 键长 .....	465
10.2.2 热收缩机理 .....	466
10.3 复杂结构的热振动模型 .....	473
10.3.1 刚性单元振动模型和准刚性单元振动模型 .....	473
10.3.2 最大体积模型 .....	475

10.3.3	结构块的耦合旋转模型 .....	476
10.3.4	铁电-顺电相变模型 .....	477
10.4	重要热收缩化合物结构及热膨胀性质的调制 .....	479
10.4.1	ZrW <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 热收缩化合物及其相似结构 <sup>[154]</sup> .....	479
10.4.2	立方 AM <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (A = Th, Zr, Hf, Sn; M = P, V) <sup>[169]</sup> .....	483
10.4.3	Sc <sub>2</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 及其相似结构的晶体 .....	484
10.4.4	硅酸盐结构及其固溶体 .....	486
10.4.5	磷酸盐及其固溶体 .....	487
10.4.6	钙钛矿结构铁电材料 .....	487
10.5	其他热收缩效应 .....	488
	进一步阅读的参考书 .....	489
<b>第 11 章</b>	<b>热电材料的设计合成</b> .....	<b>491</b>
11.1	热电材料简介 .....	491
11.1.1	热电设备及热电材料 .....	491
11.1.2	导电材料的热电效应 .....	492
11.1.3	热电性能指数 .....	494
11.2	热电材料的现状与发展 .....	495
11.2.1	典型热电材料的研究与改性 .....	495
11.2.2	纳米及薄膜热电材料 .....	498
11.2.3	新颖热电材料的设计与改性 .....	504
11.3	理论研究对热电材料的指导作用 .....	505
11.3.1	热电性质计算的理论基础 .....	505
11.3.2	当前理论研究的缺点或应用的困难 .....	510
11.3.3	能从理论上的计算中得到什么 .....	512
<b>第 12 章</b>	<b>无机二阶非线性光学材料的研究进展</b> .....	<b>517</b>
12.1	非线性光学简介 .....	517
12.2	非中心对称结构与晶体材料的物理性质 .....	518
12.3	一些典型的无机二阶非线性光学材料 .....	519
12.4	新型无机非线性光学晶体的结构设计 .....	523
12.4.1	硼酸盐体系的拓展 .....	523
12.4.2	金属亚砷(碲)酸盐类非线性光学材料 .....	525
12.4.3	金属碘酸盐类非线性光学材料 .....	528
12.5	总结与展望 .....	533
	思考题 .....	534
<b>第 13 章</b>	<b>透明陶瓷与发光材料</b> .....	<b>535</b>

13.1	透明陶瓷	535
13.1.1	透光率的影响因素	536
13.1.2	透明陶瓷的制备方法	537
13.1.3	各种透明陶瓷的制备	538
13.2	发光陶瓷材料	540
13.2.1	闪烁光学材料的设计合成	540
13.2.2	透明闪烁陶瓷	551
13.2.3	透明激光陶瓷	555
13.3	频率转换发光玻璃陶瓷复合材料	560
13.3.1	影响玻璃陶瓷透光性的主要因素	561
13.3.2	透明玻璃陶瓷的制备技术	561
13.3.3	几种重要的光功能透明玻璃陶瓷	562
	进一步阅读的参考书	567
<b>第 14 章</b>	<b>锂离子电池正极材料的设计合成</b>	<b>569</b>
14.1	锂离子电池概述	570
14.1.1	锂离子电池的发展史	570
14.1.2	锂离子电池的构造	571
14.1.3	正极材料的种类	574
14.2	层状岩盐型氧化物的正极材料	576
14.2.1	$\text{LiCoO}_2$	576
14.2.2	$\text{LiNiO}_2$	577
14.2.3	$\text{Ni-Co-Mn}$ 三元系	579
14.3	锰酸锂正极材料——尖晶石型锰酸锂	580
14.4	橄榄石型正极材料	582
	进一步阅读的参考书	584
	思考题	584
<b>第 15 章</b>	<b>多孔材料催化剂的合成与制备</b>	<b>585</b>
15.1	引言	585
15.2	微孔分子筛的制备及催化性质	586
15.2.1	微孔分子筛的制备	587
15.2.2	微孔分子筛的催化性质	591
15.3	介孔分子筛的制备及催化性质	594
15.3.1	介孔分子筛的制备	595
15.3.2	介孔分子筛的催化性质	597
15.4	小结	598

## 目录

进一步阅读的参考书 .....	598
<b>附录</b> .....	<b>601</b>
附录 1 晶体中点对称元素的部分基本点对称操作的矩阵表示* .....	601
附录 2 32 个晶体学点群的极射赤平投影图 .....	603
附录 3 230 种晶体学空间群的符号 .....	605
附录 4 有效离子半径 .....	608
附录 5 物理化学常数 .....	613
<b>索引</b> .....	<b>615</b>



# 第一篇

---

## 固体无机化学基础