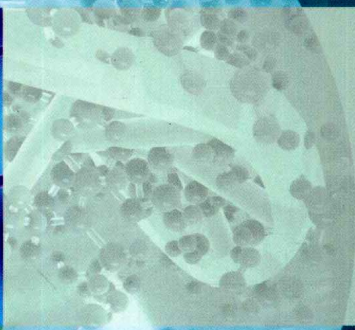




普通高等教育“十一五”国家级规划教材

M a t e r i a l
c h e m i s t r y



李 奇 陈光巨 主编

材料 化学

(第2版)



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

材料化学

Cailiao Huaxue

(第2版)

李 奇 陈光巨 主编
黄元河 刘正平 参编



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

内容简介

本书在晶体学理论基础,全面结合结晶化学内容,及时引入学科最新进展,介绍了种类众多、内容丰富的材料的结构及性能知识。全书包括晶体学基础、非整比化合物材料与亚稳态材料、金属材料、无机非金属材料、有机高分子材料、纳米材料、新型功能材料、固体能带理论和晶体轨道简介共八章。主要阐述材料结构的基本理论、材料的表征以及结构与性能的关系等内容。随书配有《材料化学课件》光盘。

本书第1版自2004年出版以来,被许多高等院校选作教材或教学参考书,2006年被评为“北京市高等教育精品教材”。作者根据教学过程中积累的经验和体会,以及兄弟院校的师生在教材使用中反馈的意见和建议,对本书进行了全面修订。

本书可作为材料化学课程的教材,主要以高等学校化学、应用化学、材料化学等专业的本科生为对象,也可作为其他专业的研究生和教师的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

材料化学/李奇,陈光巨主编.—2版.—北京:高等教育出版社,2010.9

ISBN 978-7-04-030172-4

I. ①材… II. ①李…②陈… III. ①材料科学—应用化学—高等学校—教材 IV. ①TB3

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第140629号

策划编辑 殷英 责任编辑 董淑静 封面设计 于涛
责任绘图 尹莉 版式设计 余杨 责任校对 金辉
责任印制 陈伟光

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

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 北京市白帆印务有限公司

开 本 787×960 1/16
印 张 27.75
字 数 520 000

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.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
畅想教育 <http://www.widedu.com>

版 次 2004年12月第1版
2010年9月第2版
印 次 2010年9月第1次印刷
定 价 45.20元(含光盘)

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 30172-00

第 2 版前言

本书第 1 版自 2004 年出版以来,被许多兄弟院校用作教材或教学参考书,2006 年被评为“北京市高等教育精品教材”。我们在感谢广大读者支持与鼓励的同时,感受到了巨大的压力,这也成为促使我们把书做得更好的强大动力。

材料化学是一门实践性很强的学科,有关材料的理论研究和应用每一年都在迅猛地发展,为使这些新的发展、认识和概念能在教材中及时反映出来,保持精品教材的质量,我们根据教学过程中积累的经验 and 体会,以及兄弟院校的师生在教材使用中反馈的意见和建议,对本书进行了全面修订。

本次修订的主要宗旨,一是要保持和加强原书优点,即以结晶化学基础构成一个完整的理论框架,结合理论、原理和概念,在描述典型结构的同时对各种材料进行系统的介绍;二是要与时俱进,内容更新,尽我们的能力把材料科学的最新进展补充到教材中;同时,为适应教改学时而保持适当篇幅,适当删减了与其他课程重叠的内容,简化了经典内容。

除对原书的文字进行进一步润色并修订了原书存在的印刷错误外,本次修订内容概括有:第 2 章调整了原有内容并新增纳米晶与准晶态材料等亚稳态材料。第 3 章增加了铜及其合金、新型合金材料与稀土材料。第 5 章由我院高分子化学专业刘正平教授执笔进行了大幅度修订,包括更详尽地叙述了高分子的结构及各种合成方法,增加了涂料与黏合剂及密封材料等。第 6 章进行了大幅度调整,新增纳米材料的结构与性质,简化了纳米结构检测技术;对纳米材料的应用进行了重组,侧重最新发展的在信息能源方面、化学化工方面、生物和医学方面、建筑环保方面的应用。第 7 章功能材料中简化、合并了部分内容,新增能源转换与储能材料、生态环境材料、信息功能材料等。特别增加了我院黄元河教授编写的第 8 章“固体能带理论和晶体轨道简介”,反映了近年量子化学在固体和材料研究中的重要性,丰富了本书的内容。

在本书第 1 版的使用过程中,得到我的导师刘若庄院士和周公度教授对教材及课程的指导意见,特别是在精品教材的评审及相应课程“材料化学”的国家精品课程建设中,还得到我院吴国庆教授、尹冬冬教授,北京大学王夔院士、段连运教授、韩德刚教授,清华大学张复实教授,北京化工大学张常群教授等多位前辈与专家的评价和指导。6 年来,多位使用本教材的老师与我们保持着联系,及时对教材的问题提出意见与建议,这对本次修订都有很大的帮助,在本书出版之际谨向他们致以衷心的感谢。高等教育出版社岳延陆编审和殷英编辑对本书的出版给予了积极的支持,周堃同学协助制作了学件,我们在此表示由衷的感谢。

由于作者本身水平和视野所限,本书一定还会存在不少纰漏,也难免出现一些错误。我们诚恳地希望读者一如既往地予以批评指正。

李奇 陈光巨

2010年4月

于北京师范大学

第 1 版序言

材料是用于制造各种有用物品的物质,是人类生产和生活必需的物质基础,是人类社会发展进步的里程碑。纵观人类利用材料的历史,可以清楚地看到每一种重要的新材料的发现和应用,都将人们根据自然规律发展生产的能力提高到一个新的水平。

材料化学是研究材料的制备、组成、结构和性能的科学,是推进材料科学发展的重要内容,在当今高科技的发展中起着基础和先导的作用,它的发展已成为影响一个国家经济和科学技术水平的重要因素之一。材料化学涉及各个二级学科,材料化学课是材料化学专业学生的重要基础课程,也是其他化学专业学生的重要选修课程。

本书作者根据材料科学的发展及培养高素质人才的需求,在北京师范大学化学系的大学本科生中开设了“材料化学”课,制作了多媒体课件和学件,编写了“材料化学讲义”。作者通过三届的教学实践,积累了许多基础理论和实际应用相结合、教学和科研成果相结合等经验。学生反映通过这门课程学到了知识、开阔了眼界,普遍表示满意。在此基础上,作者编写了这本《材料化学》,由高等教育出版社出版。本书在内容上体现出基础性、科学性和先进性,是一本很有特色的教材。作者充分利用多媒体手段,为全书编制全套多媒体教学课件和学件,其中学件随书发行。这会有效地帮助教师施教,方便学生主动地进行自学,对提高学生的学习兴趣、理解书中的重点和难点、扩大知识面,提高教学质量等均有较大的帮助。我很高兴地为本书作序并向读者推荐。

周公度

2004年9月

于北京大学中关园

第 1 版前言

材料、信息和能源是人们公认的现代人类文明的三大支柱。材料的品种、质量和产量已经成为衡量一个国家现代化程度的直接标志。人们普遍认为,一场以信息科学、材料科学和生物科学为前沿的新产业革命必将迅速到来。材料化学是一门新兴的边缘学科,是在学科的生长和发展的互相交叉、互相渗透中,作为基础学科的化学更直接地介入到材料科学而形成的。许多高等院校已经设立了材料化学专业,“材料化学”则是此专业中最为重要的一门课程。

材料的主要存在形式是固态,并且很多材料只存在晶态,因而晶体学是材料科学深入发展的重要支柱。本教材第一章从晶体的点阵结构、晶体的对称性及晶体的 X 射线衍射等方面完整地介绍了晶体学基础理论,考虑到材料化学的学科特点,尽量回避了过于专业的内容,但仍然注意保持了系统完整的晶体学理论框架。第二章至第七章则从应用化学的角度,全面地介绍了多种重要材料的基础知识。

近年来,有关材料的理论研究和应用都有飞速的发展,我们希望这些新的发展、知识和概念能在本书中有所反映。同时,我们从一个全新的讲述角度,注重理论与材料的内在关联,将种类繁多、内容丰富的材料的介绍,紧密结合晶体学理论体系,尽力做到将相关材料的知识点与晶体学理论相对照,使学生易于理解和掌握。例如晶体的周期性结构与液晶材料;晶体的缺陷与非整比化合物材料;晶体的对称性与准晶材料;晶体的 X 射线衍射与非晶态固体材料等。

为适应高校化学学科的教育改革,培养面向 21 世纪的高素质人才,本教材在编写时力求体现内容的基础性、科学性和先进性。在本课程的教学活动中,我们希望在培养一般理科本科生应该具备的扎实的理论基础和熟练的实验技能的同时加强他们的应用意识,希望学生不仅能够从事基础理论研究,更能够从事应用基础或应用研究。故我们在教材内容的选取上既注意了理论的系统性,又着意在有限的篇幅内尽可能地把基本概念和材料结构与性能有机地结合在一起。

作者在硕士、博士的学习过程,乃至多年的教学和科研工作中,得到中国科学院资深院士唐敖庆教授、北京师范大学刘若庄院士、香港中文大学麦松威院士、北京大学周公度教授的谆谆教诲,在本书出版之际谨向他们致以衷心的感谢。特别要感谢的是周公度教授,在繁忙的工作中对本书文稿进行了详尽的审阅,并提出了许多具体的修改意见,包括章节的安排、内容的取舍和增补等,相信经过这样的严格把关,本书的内容一定更加科学严谨。

本书后三章编写过程中得到杨媛、武香香、白娟的帮助,崔静瑕、武香香制作

了配套的学件。高等教育出版社岳延陆编审对本书的出版给予积极的支持,在此一并表示感谢。

由于开设材料化学课程时间不长,加之作者本身水平和视野所限,本书难免存在一些纰漏甚至错误,诚恳地希望读者予以指正。

李奇 陈光巨

2004年7月

于北京师范大学

目 录

第 1 章 晶体学基础	1
第 1 节 晶体结构的周期性	1
1.1.1 晶体结构的周期性与点阵	1
1.1.2 晶体结构参数	6
1.1.3 实际晶体	12
第 2 节 晶体结构的对称性	16
1.2.1 对称性基本概念	17
1.2.2 晶体的宏观对称性	30
1.2.3 晶体的微观对称性	37
第 3 节 晶体的 X 射线衍射	41
1.3.1 晶体 X 射线衍射基本原理	41
1.3.2 衍射方向	43
1.3.3 衍射强度	48
1.3.4 常用晶体 X 射线衍射实验方法	53
第 4 节 晶体结构的描述	62
习题与思考题	67
主要参考书目与文献	70
第 2 章 非整比化合物材料与亚稳态材料	71
第 1 节 晶体结构和晶体的性质	71
2.1.1 晶体特征	71
2.1.2 晶体点群和晶体的物理性质	73
第 2 节 非整比化合物材料	76
2.2.1 晶体缺陷与非整比化合物	76
2.2.2 非整比化合物材料及其应用	78
第 3 节 液晶材料	80
2.3.1 液晶和塑晶	80
2.3.2 液晶的特性	81
2.3.3 液晶材料	83
2.3.4 液晶显示技术	84
第 4 节 亚稳态材料	87
2.4.1 纳米晶材料	87

2.4.2 非晶态材料	88
2.4.3 准晶态材料	93
第5节 玻璃和陶瓷	96
2.5.1 玻璃	96
2.5.2 陶瓷	102
习题与思考题	105
主要参考书目与文献	106
第3章 金属材料	107
第1节 金属特性与金属键	107
3.1.1 自由电子理论	108
3.1.2 能带理论	108
第2节 金属单质结构	111
3.2.1 金属单质结构的近似模型 ——等径圆球密堆积	111
3.2.2 三维密堆积的三种典型型式	112
3.2.3 金属单质结构概况	114
3.2.4 金属原子半径	118
第3节 合金结构	119
3.3.1 金属固溶体	119
3.3.2 金属化合物	122
3.3.3 合金结构与性能	124
第4节 金属材料	125
3.4.1 轻质金属材料	125
3.4.2 钢铁	131
3.4.3 铜及其合金	135
第5节 新型合金材料	137
3.5.1 储氢合金	137
3.5.2 形状记忆合金	141
3.5.3 高性能合金	143
第6节 稀土材料	146
3.6.1 稀土发光材料	146
3.6.2 稀土磁性材料	149
3.6.3 稀土催化材料	153
习题与思考题	154
主要参考书目与文献	155

第 4 章 无机非金属材料	157
第 1 节 离子晶体	157
4.1.1 几种二元离子晶体的典型结构型式	157
4.1.2 离子键与晶格能	161
4.1.3 离子半径	164
4.1.4 Goldschmidt 结晶化学定律	171
4.1.5 关于多元复杂离子晶体结构的规则——Pauling 规则	175
第 2 节 分子间作用力与超分子化学	178
4.2.1 分子间作用力	178
4.2.2 超分子化学	185
4.2.3 晶体工程与分子自组装	187
第 3 节 无机非金属材料	197
4.3.1 无机非金属材料分类	197
4.3.2 碳素材料	199
4.3.3 单质硅	203
4.3.4 无机化合物材料	207
4.3.5 硅酸盐材料	211
习题与思考题	225
主要参考书目与文献	226
第 5 章 有机高分子材料	228
第 1 节 高分子材料概述	228
5.1.1 高分子材料的概念	228
5.1.2 高分子材料的分类	229
5.1.3 高分子材料的发展	229
第 2 节 高分子化合物的结构特征	231
5.2.1 高分子化合物的一级结构	232
5.2.2 高分子化合物的二级结构	235
5.2.3 高分子化合物的三级结构	237
5.2.4 高分子化合物的四级结构	242
第 3 节 高分子材料的性能	243
5.3.1 高分子化合物与小分子化合物的区别	243
5.3.2 高分子材料的性能	244
第 4 节 高分子化合物的合成方法	249
5.4.1 自由基聚合	249
5.4.2 离子聚合	250

5.4.3	配位聚合	252
5.4.4	可控/活性聚合	254
5.4.5	缩合聚合	255
5.4.6	加成缩合聚合	256
5.4.7	逐步加成聚合	257
5.4.8	氧化偶联聚合	257
5.4.9	高分子化学反应	257
5.4.10	聚合反应实施方法	260
第5节	塑料	265
5.5.1	塑料概述	265
5.5.2	塑料的应用	266
第6节	橡胶	271
5.6.1	橡胶概述	271
5.6.2	橡胶的应用	272
第7节	纤维	274
5.7.1	纤维概述	274
5.7.2	纤维的应用	275
第8节	涂料	277
5.8.1	涂料概述	277
5.8.2	涂料的应用	278
第9节	黏合剂与密封材料	280
5.9.1	黏合剂与密封材料概述	280
5.9.2	黏合剂与密封材料的应用	281
第10节	功能高分子材料	282
5.10.1	功能高分子材料概述	282
5.10.2	物理功能高分子材料	283
5.10.3	化学功能高分子材料	286
5.10.4	生物功能高分子材料	290
第11节	聚合物基复合材料	300
5.11.1	聚合物基复合材料概述	300
5.11.2	聚合物基复合材料的应用	301
	习题与思考题	302
	主要参考书目与文献	303
第6章	纳米材料	304
第1节	纳米科技及纳米材料	304

6.1.1 纳米科技进展	304
6.1.2 量子尺寸效应	305
6.1.3 纳米材料分类	310
第2节 纳米材料的制备	316
6.2.1 纳米粉体的合成	318
6.2.2 纳米复合材料的制备	320
6.2.3 碳纳米管的制备	324
第3节 纳米材料的结构与性质	325
6.3.1 纳米材料的结构	325
6.3.2 纳米材料的性质	326
6.3.3 纳米结构测试技术	328
第4节 纳米材料的应用	335
6.4.1 纳米材料在高科技中的地位	335
6.4.2 纳米材料在信息能源方面的应用	337
6.4.3 纳米材料在化学化工方面的应用	341
6.4.4 纳米光学材料的应用	343
6.4.5 纳米材料在生物及医学方面的应用	346
6.4.6 纳米材料在建筑与环保方面的应用	348
习题与思考题	350
主要参考书目与文献	351
第7章 新型功能材料	352
第1节 超导材料	352
7.1.1 超导体的基本物理性质	352
7.1.2 超导体的临界参数	353
7.1.3 超导机理	355
7.1.4 超导材料的种类	355
7.1.5 超导材料的性能	356
7.1.6 超导材料的应用	359
第2节 功能转换材料	361
7.2.1 光电转换材料	361
7.2.2 磁光材料	366
7.2.3 声光材料	370
第3节 能源转换与储能材料	373
7.3.1 能源转换	373
7.3.2 化学反应储能材料	374

7.3.3 相变储能材料	377
7.3.4 热电、压电和铁电材料	381
7.3.5 锂离子电池	387
第4节 生物材料	390
7.4.1 生物聚合物材料	391
7.4.2 生物陶瓷	392
7.4.3 生物降解及药物控制释放材料	396
第5节 信息功能材料	397
7.5.1 半导体信息功能材料	398
7.5.2 信息存储材料	400
7.5.3 光电子及光纤材料	402
习题与思考题	404
主要参考书目与文献	404
第8章 固体能带理论和晶体轨道简介	406
第1节 晶体的能带理论	406
8.1.1 晶体的能带和晶体轨道	406
8.1.2 金属和非金属的导电特性	416
第2节 几个基本概念	416
8.2.1 有效质量	416
8.2.2 前线晶体轨道	417
8.2.3 态密度	419
8.2.4 Fermi 能级和空穴	420
第3节 一维导体的金属-绝缘体相变(Peierls 相变)	421
习题与思考题	424
主要参考书目与文献	424
索引	425

第 1 章 晶体学基础

现代科学技术赖以发展的各种光学、电学和磁学材料,主要的存在形式是固体物质。固体物质可以按照其组成粒子排列的有序程度分类为晶态、非晶态和准晶态。晶态固体具有长程有序的点阵结构,即其中组成单元是处于按一定规则排列的状态;非晶态固体的结构类似液体,只在几个原子间距的量程范围内或者说原子在短程处于有序状态,而在长程范围原子的排列没有一定的格式;准晶态固体的结构是长程取向有序,但原子排列不具有周期性。鉴于大多数材料只存在于晶态之中,也鉴于晶体结构的规则性,在近代自然科学体系中,通过晶态获得微观立体结构信息已成为极其重要的研究渠道,因此,晶体学是材料科学深入发展的重要支柱。

第 1 节 晶体结构的周期性

1.1.1 晶体结构的周期性与点阵

1. 晶体结构的周期性

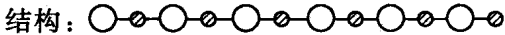
晶体是一种内部粒子(原子、分子、离子)或粒子集团在空间按一定规律周期性重复排列而成的固体。这种晶体结构的周期性是指一定数量和种类的粒子(或粒子集团)在空间排列时,在一定的方向上,相隔一定的距离重复出现的现象。这些重复的单位在化学组成、空间结构上完全相同。观察这些重复单位会发现它们均处在相同的环境之中,即对每个重复单位来说,在相同的方向上相同的距离处能够找到相同种类和数量的粒子。对于这样一个周期性的结构,必然存在着两个重要的因素,即周期性重复的内容和周期性重复的方式。第一要素称为结构基元,第二要素就是重复周期的方向和大小。


2. 点阵结构与点阵

为了更好地研究晶体物质周期性结构的普遍规律,可以将晶体结构中的每个结构基元抽象成一个点,将这些点按照周期性重复的方式排列,就构成了点阵。

(1) 一维点阵结构与直线点阵 将一高聚物中链形分子的结构基元或晶体中沿某一晶棱方向周期性重复排列的结构基元抽象成点阵点, 排布在同一直线的等距离处, 就构成了一个直线点阵。例如:

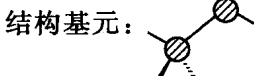
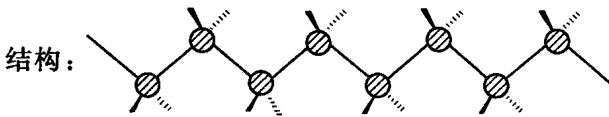
(a) NaCl 晶体中沿某晶棱方向排列的一列离子



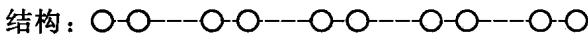
结构基元: 




(b) 聚乙烯链型分子 $[-CH_2-CH_2-]_n$



(c) 石墨晶体中的一列原子



结构基元: 

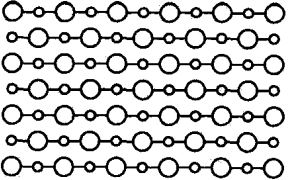
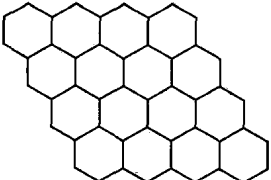


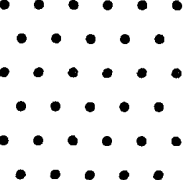
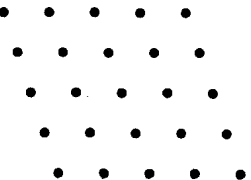


在这些直线点阵中, 连接任意两个点阵点可得一个向量, 把其中连接两相邻点所得到的向量称为基本向量(素向量), 用符号 a 表示。若将点阵结构中所有的点沿相同的方向做一平行移动, 这些点将移动相同的距离, 这一动作称为平移。若沿某一向量方向平移, 并且移动距离为基本向量的整数倍时, 点阵结构中每个点都与它的等价点相重合, 即点阵结构得到复原。因平移动作本身要求平移过程中没有丝毫转动, 并且不改变任何两点间距离, 因而平移动作是一种对称操作, 并由此可知所有的点阵结构都是对称的。一个点阵结构所对应的全部平移操作的集合构成一个平移群。一维点阵结构所对应的是一维平移群, 一维平移群可表示为

$$T_m = ma \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

这样就有了两种用以研究周期性结构的数学工具: 反映结构周期性的几何形式——点阵, 反映结构周期性的代数形式——平移群。

(2) 二维点阵结构与平面点阵 类似地, 将晶体结构中某一平面上周期性重复排列的结构基元抽象成点, 可得到平面点阵。例如:

NaCl 晶体中平行于某一晶面的一层离子	石墨晶体中一层 C 原子
<p>结构</p> 	
<p>结构基元</p> 	
<p>点阵</p> 	

将平面点阵中各点阵点用直线连接起来可得平面格子(图 1-1-1)。平面格子与平面点阵本质是相同的,只是格子的形式更容易绘制,看起来也更清楚。

平面格子可看作是由一些平行四边形并置排列而成,这些平行四边形即为平面点阵单位。若只在平面点阵单位的顶点处有点阵点,而每个顶点均被四个相邻单位共用,那么每个单位只分摊到一个点阵点($4 \times 1/4 = 1$)。只含有一个点阵点的平面点阵单位称为素单位,也就是平面点阵的基本单位。含 2 个以上点阵点的平面点阵单位称为复单位。平面点阵单位如图 1-1-2 所示。

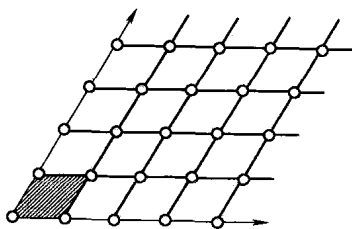


图 1-1-1 平面格子

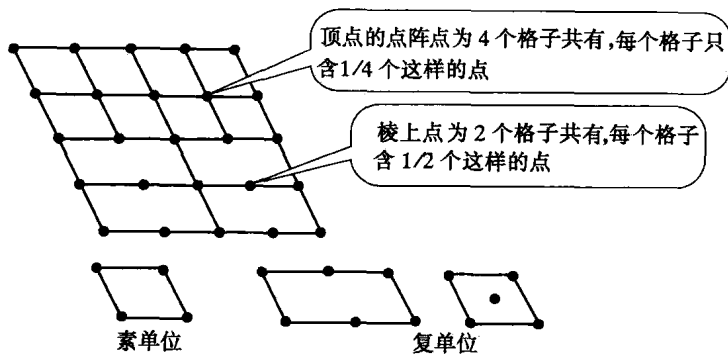


图 1-1-2 平面点阵单位