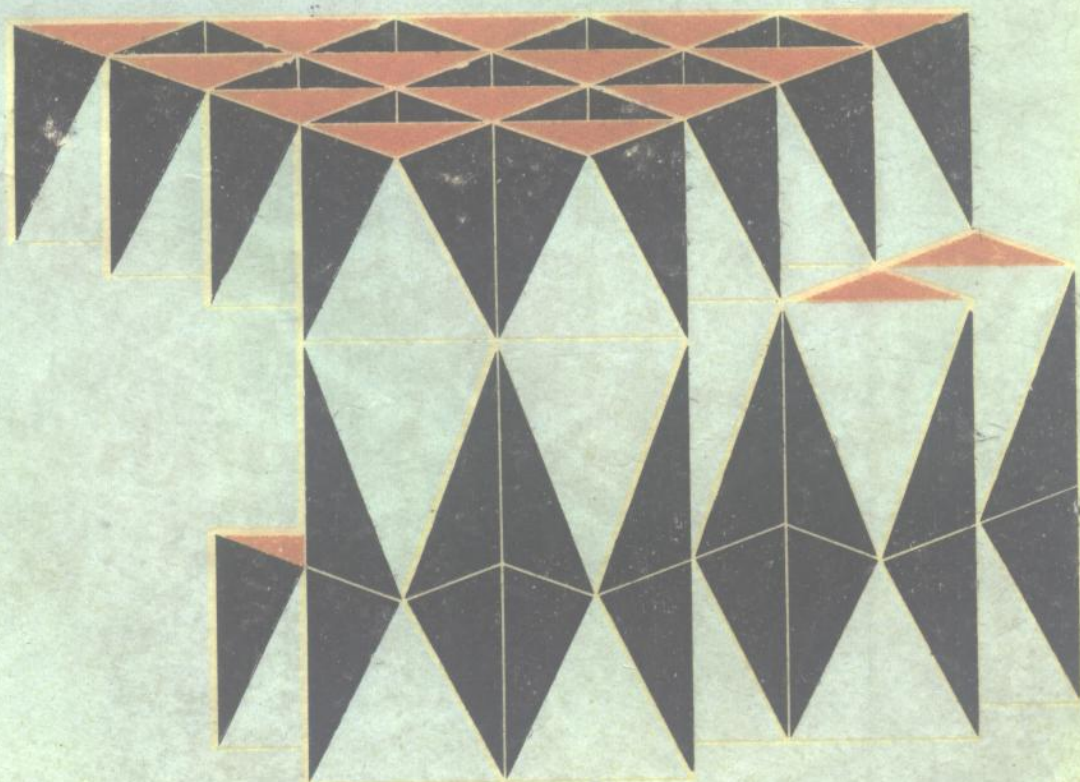


固体化学 及其应用

[美] Anthony R. West 著

苏勉曾 谢高阳 申泮文等译



复旦大学出版社

固体化学及其应用

〔美〕Anthony R. West 著

苏勉曾 谢高阳 申泮文等译

周永洽校

复旦大学出版社

Solid State Chemistry and its Applications

ANTHONY R. WEST

JOHN WILEY & SONS Ltd., 1984

固体化学及其应用

[美] Anthony R. West 著

苏勉曾 谢高阳 申泮文等译

周永洽校

复旦大学出版社出版

(上海国权路579号)

新华书店上海发行所发行 复旦大学印刷厂印刷

浙江上虞汤浦印刷厂排版

开本 787×1092 1/16 印张 34.5 字数 830,000

1989年7月第1版 1989年7月第1次印刷

印数 1-4,500

ISBN 7-309-00299-7/O·55

定价: 6.00元

译 序

由于近代高技术的发展,材料科学和化学科学发生越来越深入的渗透,交界学科“固体化学”应运而生。现代技术发展所需要的各种材料的研制包括设计、合成、改性、成型和检测,都要求固体化学为之提供理论和方法。而对固体的研究方法、结构与性能关系等方面的探索又需要借鉴于现代物理、固体物理、晶体物理等方面的知识,所以固体化学所包含内容与传统化学知识有相当大的差异,是一门崭新的综合性学科。在高等教育体系中,在化学、应用化学和材料等专业的本科和研究生的教学中,开设固体化学课程,便成为时代的需要。为促进我国高校有关专业开设固体化学课程,物色一本合用的教科书便成为非常必要和迫切的事情了。〔美〕Anthony R. West 所著的《固体化学及其应用》一书,经我们组织学习和讨论,认为它基本上能满足上面所述内容要求,它不拘泥于原有化学传统的水平,展示了固体化学的学科特点,是一部较好的教科书,也是从事材料科学和固体化学的研究工作者的一本较好的基础性参考读物。

本书的显著特色是给固体化学这门覆盖面很宽和扩散面极广的新兴学科给出了足够清楚的全面描绘,给它的几乎所有方面都作了统一的、均衡的、匠心独到的论述,给理论和应用、研究和开发都作了适当的交代和处理。全书几乎看不到数学公式,但并不影响作者涉足历来被认为是艰深和抽象的理论领域。作者以独特的风格在入门性的论述中对深邃的专业背景不时作出颇有见解的指点,使不同程度的读者都会感到有可读性和富有教益。本书既是一部普及性的教材,同时又是一部名副其实的专著。

本书各章明显分为三部:第2至第5章论述合成与测试方法;第6至第12章论述理论基础各个方面;第13至第21章介绍各种功能材料和工程材料,同时补充论述有关的理论。这些部分互相贯通,又各自独立,这给不同层次和不同课时的课程采用本书提供了很大的灵活性和选择余地。

本书由北京大学化学系苏勉曾教授、复旦大学化学系谢高阳教授和我们共同组织翻译。三校的许多富有经验的教师参加了翻译工作,他们是北京大学的苏勉曾、郝润蓉、阮慎康、龚曼玲、王丽峰;复旦大学的谢高阳、金若水、顾莎菲、金松林、朱思三、马士明;南开大学的周永治、胡绪英和曾爱冬等同志。周永治副教授担任了全书的统稿审校工作。复旦大学出版社在极短的时间内使本书得以同读者见面,责任编辑秦金妹、二审和二审同志为此付出了繁重的劳动,他们的奉献精神 and 使命感令人钦敬。哈尔滨工业大学应用化学系徐崇泉教授曾为本书的出版提供了宝贵的支持与合作,谨向他表示诚挚的感谢。由于本书所涉及的知识面较广,我们限于水平,不当和误译之处在所难免,恳望读者不吝批评指正

南开大学化学系

申泮文

1989年春

前 言

固体化学是一门与现代技术密切相关的学科。可是在无机化学和物理化学的教学中，一直忽视固体化学的内容。造成这种情况的原因之一可能是因为缺少一部能够概括从合成、表征、结构研究到性质和应用的固体化学总论的书，尽管已经有了许多固体化学选论的著作。本书的编写就是为了弥补这个欠缺，同时还想规定一下固体化学的含义。作者并不想把它写成一本专论。本书可以作为一本比较详尽的、不用数学处理的固体化学导论，适合于大学本科或研究生的水平。本书包括的内容较广，并且直接联系到许多专业领域；因此不可避免地会有论述不准确和概括不完全的地方。选择专题内容，特别是最后几章的内容是很困难的，我有意不包括某些方面的内容，例如催化方面。我希望把本书写得均匀一致能弥补这方面的不足。许多人曾经读过一些章节并提出意见，我为此而感谢他们。我要特别感谢我的妻子，在我编写本书手稿的七年内，她理解我和鼓励我。她还以把大部分手稿打字的实际行动提供了很大帮助。本书的许多插图，包括那些很好的图，是由 S.Black 先生和 J. Kerr 女士绘制的。

A.R. West

阿伯丁，1984年3月

目 录

译 序

前 言

第 1 章	什么是固体化学?	1
第 2 章	制备方法	3
第 3 章	无机固体的鉴定: 物理技术的应用	37
第 4 章	热分析	77
第 5 章	X 射线衍射	86
第 6 章	点群、空间群和晶体结构	137
第 7 章	描述的结晶化学	158
第 8 章	影响晶体结构的一些因素	198
第 9 章	晶体缺陷和非整比	243
第 10 章	固溶体	272
第 11 章	相图的阐释	283
第 12 章	相转变	312
第 13 章	离子电导和固体电解质	338
第 14 章	电性质和能带理论: 金属, 半导体, 无机固体, 颜色	371
第 15 章	其它电性质	392
第 16 章	磁性质	415
第 17 章	光性质: 发光现象, 激光	438
第 18 章	玻璃	447
第 19 章	水泥和混凝土	480
第 20 章	耐火材料	493
第 21 章	有机固体化学	502
附 录		514
A 1	晶体化学中的几何学问题	515
A 2	模型的制作	518
A 3	如何识别密堆积(规整)结构	521
A 4	原子的正、负坐标	522
A 5	结晶学点群	523
A 6	晶面间距和单位晶胞体积	525
A 7	倒易晶格	526

A 8	离子传导率的 Arrhenius 方程	535
A 9	元素和元素的一些性质	537

第 1 章 什么是固体化学?

本书将按照作者的意见来叙述固体化学的内容。在固体科学中,有许多互相交叉和饶有兴趣的领域,如固体物理、固体化学、材料科学、陶瓷学和陶瓷工程、矿物学和冶金学等。虽然只是在近年内才认识到固体化学是物理科学的一个分支,但它是固体科学中最核心的部分。那么什么是固体化学呢?

固体化学关心的是固体材料的合成、结构、性质及应用。材料通常是无机材料,但不全是无机的。当考察晶体结构及与此有关的晶体缺陷、固溶体、相变和相图时,也可以把金属包括进来。有时也把有机固体包括进来,例如:(a) 当它们表现出有意义的物理性质(如高电导率)时及(b)当它们的反应受到拓扑化学控制,即当反应受到分子堆积排列的影响时。因为矿物是天然的无机固体物质,所以应该包括在固体化学里,有意义的材料通常是晶态物质,但也不尽然,玻璃态物质的某些问题也和固体化学密切相关。

大多数的无机固体不是分子晶体,它们的结构是由其中的原子或离子在三维空间中的堆积方式所决定的。无机固体的结构类型的多样性和复杂性是固体化学研究的中心内容。这方面不仅包括运用空间群的知识对晶体结构进行描述和分类,而且还包括评估某些影响和控制晶体结构的因素。而在分子型物质中,物质的结构和性质则属于单个分子。而且在室温下呈固态的分子型物质也是很少见的。因此固体化学主要是研究非分子型材料。

固体结构的另一重要方面是固体的缺陷结构,所有的固体都包含有某些类型的缺陷,这些缺陷对于固体的电导、机械强度和化学反应性有极大的影响。固溶体的性质与缺陷密切相关,在固溶体内,可以在保持总的结构不变的情况下,显著改变固体的组成,从而可以系统地控制或改善固体材料的某些性质。

用于合成固体材料的方法是十分重要的。一些可用的合成方法有固相反应、气相运输、沉淀法和电化学法等。固体可以制成多种形态,如单晶、粉末、烧结块等。固体化学中所用的许多合成方法是独特的,在其它化学领域中很少用到。

用于分析和研究固体的物理技术和方法也往往十分不同于其它化学领域中使用的。例如固体化学中不太重视光谱方法,而特别重视各种衍射方法(主要是X射线衍射)和显微技术(主要是电子显微技术),这并不是说光谱方法在固体化学中不重要,在某些专门的领域中光谱法确实是很重要的。可是光谱法在表征固体或测定固体结构上不很得力。光谱法在研究分子无机和有机化学中却很有效,多年来各种光谱综合运用已成为推断分子结构的主要手段。

在固体化学中X射线衍射有两种主要用途。第一,几乎所有的晶体结构都是用单晶X射线衍射测定的。有时也用电子衍射或中子衍射,有时也用粉末X射线衍射。第二,所有的晶态固体都有它们特征的X射线粉末衍射图谱,这可以用作“指纹”鉴定。除了用于物相鉴定之外,粉末衍射还有其它许多方面的应用,包括研究多形性、相变和固溶体、准确测定晶胞参数、颗粒尺寸以及相图。就分析技术所能达到的而言,粉末X射线衍射虽非唯一,但确是很突出的物相分析技术,而其它分析技术,包括许多光谱技术,只能做元素分析。

根据各种有关体系的平衡相图,人们可以确定用于合成化合物的条件,了解所合成化合物的稳定性,以及它们可能发生的反应。在固体化学中解释相图的本领是十分重要的。很遗憾,在化学中常常忽视固态体系的相图,特别是复杂的相图。

有关构成固体的化学键的知识也是很重要的。但是因为无机固体中的化学键是介于共价键与离子键之间。所以难以定量地计算其中的键能等参数,只可能处理那些理想的极限的键型,例如用晶格能计算处理离子键,用分子轨道理论去处理共价键。对于 NaCl 结构或者 H_2 分子就可以这样做出精细计算。能够做这样精细处理的物质是很有限的。多数所谓的离子化合物都包含有一定程度的共价性键合,其中的负离子外层电子会被正离子上的额外正电荷极化多数所谓的共价化合物,由于组成元素的电负性不同,它们的化学键也表现出极性。可以用能带理论来讨论许多固体。能带理论可以定性地解释很多固体的结构、光谱性质、电导等。在认识金属和半导体的电导方面,能带理论极其有价值。固体物理的广大领域都涉及用能带理论分析得到的固体中细微的电子结构。大部分这方面的内容已经超出固体化学的范围。

固体的性质和应用范围极为多种多样,对结构-性质关系的分析是固体化学的一个基本问题。固体的结构至少必须考虑三个层次:理想完善固体的晶体结构;固体的缺陷结构,包括表面结构;结晶固体的结构。有时一种给定的性质是完全由一个结构层次控制的,例如金刚石相对于石墨的硬度是其晶体结构所致。但是更常见的是性质决定于不同结构层次的相互作用。例如,硅和砷化镓等半导体具有金刚石结构似乎是重要的。但是,实际的电导率要取决于缺陷和掺杂浓度。采用单晶材料也很重要,因为多晶试样中存在的晶粒间界将是有害的。所以对这类半导体各个结构层次都很重要。另一些性质如某种磁性和机械强度,晶粒间界产生有利的影响,并对单晶材料观察到的性质起补充作用。

结构-性质关系的研究是一个极富成果的领域,对新材料或有不寻常综合性质材料的发展提供无限的可能性。因此,人们可以正视“晶体工程”的潜力,从而日益有可能设计出具有特殊结构和性质的新材料。

(苏勉曾译,周永洽校)

第 2 章 制备方法

2.1	固态反应	4
2.1.1	一般原理	4
2.1.2	实验步骤	10
2.1.3	共沉淀作为固态反应的初产物 (<i>precursor</i>)	11
2.1.4	其它初产物法	12
2.1.5	固态反应动力学	12
2.2	溶液、熔体、玻璃和凝胶中的结晶作用	13
2.2.1	溶液和凝胶:沸石的合成	13
2.2.2	熔体	14
2.2.3	玻璃	15
2.3	气相输运法	15
2.4	用离子交换和插层反应变更晶体结构	18
2.4.1	石墨插层化合物	18
2.4.2	过渡金属二硫族化合物和其它插层化合物	20
2.4.3	离子交换反应	21
2.4.4	通过“Chimie Douce”合成新介稳相	23
2.5	电化学还原法	24
2.6	薄膜的制备	24
2.6.1	化学及电化学法	24
2.6.2	物理方法	26
2.7	单晶生长	27
2.7.1	提拉法 (Czochralski 法)	27
2.7.2	坩埚移动法 (Bridgman and Stockbarger 法)	28
2.7.3	区域熔融法	28
2.7.4	从溶液或熔体中沉淀:助熔剂法	28
2.7.5	薄膜的外延生长	29
2.7.6	火焰熔化法 (Verneuil 法)	30
2.7.7	气相输运法	30
2.7.8	水热法	30
2.7.9	各类方法比较	30
2.8	高压法和水热法	31
2.8.1	水热法	31
2.8.2	干燥高压法	33

固体的制备方法种类繁多,采用哪种方法在一定程度上取决于产品所要求的形态。例如,晶态固体可以有以下几种形式:

- (a) 尽可能除去内部缺陷的纯净单晶。
- (b) 其结构因缺陷的生成(通常是加入特定杂质的结果)而已发生变化的单晶,
- (c) 粉末,即大量的小晶体,
- (d) 多晶固体件,如一粒小丸或一根陶瓷管,其中有大量不同取向的晶体,
- (e) 薄膜。

此外,非晶态、无定形或玻璃态也是一类重要的固体材料。非晶态固体也可制成不同的形式,如管状、颗粒状或薄膜。

上述各类形态的固体均有其专有的制备方法,其中许多方法在“湿化学”实验室中并不常见。本章将讨论一些这类方法。

2.1 固态反应

2.1.1 一般原理

固体原料混合物以固态形式直接反应大概是制备多晶形固体(即粉末)最为广泛应用的方法。在室温下经历一段合理的时间,固体一般并不相互反应,为使反应以显著速度发生,必需将它们加热至甚高温度,通常是 $1000-1500^{\circ}\text{C}$ 。这表明热力学与动力学两种因素在固态反应中都极为重要;热力学通过考虑一个特定反应的自由能变化来判定该反应能否发生;动力学因素决定反应发生的速度。

在讨论影响固态反应的因素时,参考具体的反应是有益的。下面我们把 MgO 和 Al_2O_3 以 1:1 mole 比生成尖晶石 MgAl_2O_4 的反应为例。

反应条件。虽然从热力学考虑, MgO 和 Al_2O_3 应反应生成 MgAl_2O_4 , 实际上在常温下反应速度极慢。仅当温度超过 1200°C 时,才开始有明显的反应,必需在 1500°C 下将粉末混合物加热数天,反应才能完全。

结构考虑。尖晶石 MgAl_2O_4 和反应物 MgO 、 Al_2O_3 的晶体结构有其相似性和相异性;在 MgO 和尖晶石结构中,氧离子均为立方密堆积排列,而在 Al_2O_3 结构中,氧离子为畸变的六方密堆积排列;另一方面, Al^{3+} 离子在 Al_2O_3 和尖晶石 MgAl_2O_4 结构中均占据八面体格位,而 Mg^{2+} 在 MgO 结构中占据八面体格位,在 MgAl_2O_4 结构中却占据四面体格位。

为何固态反应难以进行? 为了理解这个问题以及为什么只在高温下才能发生,试以 MgO 和 Al_2O_3 反应为例, MgO 和 Al_2O_3 两种晶体反应时相互紧密接触,共享一个公用面[图 2.1(a)],当加热后在接触面上局部反应生成一层 MgAl_2O_4 ,如图 2.1(b) 所示。反应的第一阶段是生成 MgAl_2O_4 晶核,晶核的生成是比较困难的,因为(a)反应物和产物的结构有明显的差异,(b)生成产物时涉及大量结构重排:化学键必须断裂和重新组合,原子也许要作相当大距离(原子尺度上)的迁移等。例如,通常认为 MgO 中的 Mg^{2+} 和 Al_2O_3 中的 Al^{3+} 本来是被束缚在它们固有的格点位置上,欲使它们跳入邻近的空位是困难的。仅在极

高温时，这些离子具有足够的热能使之能从正常格位上跳出并通过晶体扩散。总之， MgAl_2O_4 的成核可能包括这样一些过程：氧离子在未来的晶核位置上进行重排，与此同时， Mg^{2+} 和 Al^{3+} 通过 MgO 和 Al_2O_3 晶体间的接触面互相交换。

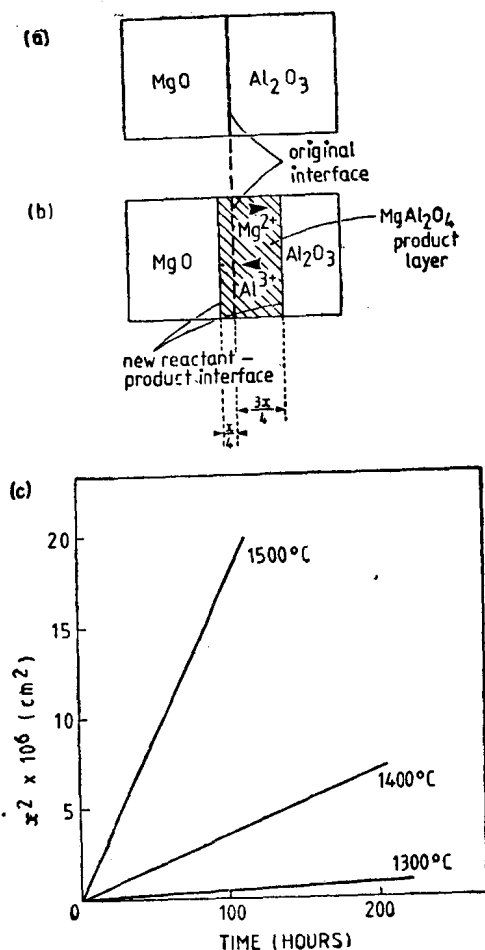


图 2.1 (a) 为 MgO 和 Al_2O_3 单晶反应时相互紧密接触状态，
(b) 为 MgO 和 Al_2O_3 单晶中阳离子互扩散反应示意图，
(c) 为 MgAl_2O_4 产物层厚度 x 与温度和时间关系 (依据 Pettit, Randklev 和 Felton, 1966)

虽然成核过程是困难的，但随后进行的反应 (包括产物层的生长) 却更为困难。为使反应进一步进行和产物 MgAl_2O_4 层的厚度增加， Mg^{2+} 和 Al^{3+} 离子必须通过已存在的 MgAl_2O_4 产物层 [图 2.1(b)] 正确地发生相互扩散到达新的反应界面。在此阶段有两个反应界面： MgO 和 MgAl_2O_4 之间以及 MgAl_2O_4 和 Al_2O_3 之间的界面。让我们假定 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 离子通过扩散到达和离开这些界面是进一步反应的速度决定步骤。因为扩散速度很慢，所以反应即使在高温下进行也很慢，而且其速度随尖晶石产物层厚度增加而降低。

反应速度。通过对 NiO 和 Al_2O_3 多晶颗粒生成尖晶石 NiAl_2O_4 反应的动力学过程的详细研究,明确了正离子通过尖晶石产物层进行内扩散是速度控制步骤。在晶格扩散通过一个平面层的简单情况下,扩散速度取决于如下形式的抛物线速度定律:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot x^{-1}$$

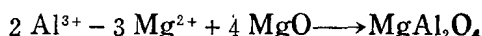
或

$$x = (k't)^{\frac{1}{2}} \quad (2.1)$$

x 为反应量(此处是尖晶石层的生长厚度), t 是时间, k, k' 都是速度常数。通过测量尖晶石产物层厚度 x [参看图 2.1(b)] 与时间的函数关系,已经证明 NiAl_2O_4 的生成速度符合方程 (2.1)。在三种不同的温度下的结果示于图 2.1(c); x^2 对时间的图是直线,其斜率即为 k' 。如所预料,随着温度的增高,反应速度增加得很快。反应的活化能可从 $\log k'$ 对 T^{-1} 的 Arrhenius 图求得。

Wagner 反应机理。上述 MgO 和 Al_2O_3 的反应机理,涉及 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 离子通过产物层的相对扩散,然后在两个反应物—产物界面上继续反应,称为 Wagner 机理。为使电荷平衡,每三个 Mg^{2+} 扩散到右边界面[图 2.1(b)],就有两个 Al^{3+} 扩散到左边界面,在理想情况下,在两个界面上进行的反应可以写成如下形式:

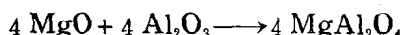
(a) 界面 $\text{MgO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$:



(b) 界面 $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$:



总反应:



可以看到反应 (b) 中尖晶石产物相当于反应 (a) 中的三倍,因而,右边的界面的生长或移动速度也应为左边界面速度的三倍。这种机理可用相似的反应来验证,当 MgO 和 Fe_2O_3 生成尖晶石 MgFe_2O_4 时,发现两个界面以 1:2.7 的比率移动,接近理论值 1:3。在上述类型的反应中,反应物和产物之间的界面可以清楚地看到,也许是由于颜色的差别,界面的移动可以用作标志物来监测整个反应过程,这种用作标志物的效应称为 Kirkendall 效应。

以上讨论指出了影响固体反应速度的三种重要因素:(a) 反应固体之间的接触面积及其表面积,(b) 产物相的成核速度和 (c) 离子通过各物相特别是通过产物相的扩散速度。显然,要缩短固体反应时间,必需把这些因素扩大到最大程度,现略为详细地讨论如下。

固体的表面积。由于固体存在的形式可以是细粉、粗粉或单晶,因此对一定量的固体,其表面积相差极大;即固体的表面积是由其颗粒大小决定的。现以 MgO 为例作简单的计算。 MgO 的密度是 3.58 gcm^{-3} ,因此一块 3.58 g 的完整立方体结构的 MgO 单晶,体积是 1 cm^3 。晶体共有六个面,每个面的面积是 1 cm^2 ,则晶体的总表面积为 6 cm^2 或 $6 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ 。

如将晶体研成细粉,每个晶核仍是一完整立方体,但其棱长为 $10 \mu\text{m}(10^{-5} \text{ cm})$ 。这是一般样品典型的颗粒尺寸,即当样品用研钵研细或经球磨一小时后所能达到的颗粒度范围。但是,应注意,实际上得到的是一个颗粒大小的分布。此时的细粉共包含 $(10^3)^3 = 10^9$ 个晶粒,每个晶粒的表面积是 $6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$,则总表面积为 $6 \times 10^3 \text{ cm}^2$ 或 $6 \times 10^{-1} \text{ m}^2$ 。

最后,考虑相同质量的 MgO ,以极细的粉末形式存在,立方晶粒棱长 $100 \text{ \AA}$ (10^{-6} cm)。如此细小的晶粒需要研磨很长时间才能达到,但可改变制备方法,例如从溶液中沉淀或利用盐类的分解,还是容易做到的。这样,原来质量的 MgO 将含有 10^{18} 个晶核,总表面积为 $10^{18} \times (6 \times 10^{-16}) = 600 \text{ m}^2$ 。

总之, MgO 或任何固体的表面积均随其颗粒度的减小而急剧增加。如以单晶的形式,几克固体的表面积约等于一张大邮票的面积。如为分散较细的细粉,则它的表面积大约等于几百米跑道的面积!

因为颗粒的总表面积能大致限定反应固体细粒之间接触的总面积,所以反应固体表面积对反应速度影响极大。在一定情况下,虽然把反应固体表面积全都看作处于密切接触状态在理论上是合理的,但实际上不太可能,通常接触面积总比其表面积要小得多。将反应粉末压成片状多少能增加一些反应物的接触面积,但既使在每平方吋 10^5 磅的高压下,这些压片经常还是疏松多孔,因而晶体的接触并未达到极大化:典型的冷压成片有 20—40% 的孔隙。在高温下压片,即热压能进一步增加接触面积,减少孔隙度。温度和压力的共同作用能使颗粒接触密实,但其致密过程常常很慢,有时需要数小时。

虽然固体的表面积大大地控制着混合物中反应颗粒间的接触面积,但它在反应速度方程(2.1)中并未直接表现出来。但它已间接地包括进去了,因为在产物层厚度 x 和接触面积间存在相反关系。对于给定质量的反应物,对应于一定反应程度(例如 50%)的产物层厚度 x ,随颗粒度的减小而减小。颗粒度和表面积就以这种方式影响着 x 值。

固体的反应性——成核和扩散速度。当两种固体反应生成一种产物时,一般存在两个步骤:产物的成核及其随后的生长。在这两个步骤中均存在不同的重要因素。

如果产物与反应物中的一种或两种结构类似,则成核容易进行,因为结构的相似减少了成核作用所必需的结构重排数量。例如, MgO 和 Al_2O_3 反应生成产物尖晶石,尖晶石中氧离子排列与 MgO 中的相似。因此尖晶石核就在 MgO 晶体周围或表面上生成,这样,氧离子的排列通过 MgO -尖晶石界面基本上是连续的。此过程中,成核相(尖晶石)正是利用其本身结构与反应混合物中已有的一个物相(MgO)结构的匹配性或部分匹配性,导致成核过程容易进行。

拓扑生长反应和外延生长反应 (topotactic and epitactic reactions)。对于利用成核相和已有物相间结构相似性成核的反应。在反应物和产物的结构之间常有一种明确的定向关系。定向反应或转换反应有两种类型:拓扑生长反应和外延生长反应。它们都要求在两种物相之间有结构上的联系,但在外延生长反应中,这种联系局限在两晶体间的实际界面上。因而,两种结构中(不妨假定)氧离子在界面处有相同排列,但氧离子排列向界面两侧的发展则有不同的方式。因此,外延生长反应仅要求在晶体界面有二维的结构相似性。

拓扑生长反应比外延生长反应更具专一性,因为它们不仅要求在界面处具有结构相似性,而且这种相似性应继续延伸到两晶体相的体相内。如果氧离子立方密堆积排列越过界面继续保持,则尖晶石就能在 MgO 上拓扑生长。拓扑生长反应和外延生长反应都是常见的,因为它们的成核过程要比那些在反应物和产物之间没有结构或定向关系的反应要容易得多。

上述定向成核过程还有一个附加的约束条件:不仅两物相必须在界面上有相似的结构排列,而且两种结构的尺度,原子间距离等也应相似。如果在两种结构中,原子间距离相差

很大(比较同是岩盐结构的MgO和BaO中氧-氧之间距离),那末它们不能在大的接触面积上都匹配。可以估算,若要发生定向成核作用,成核相和反应物基体相之间的界面上晶格参数相差不得超过15%左右。

表面结构和反应性。产物相易于成核也取决于反应物相的实际表面结构。尽管近年来已发展出一些新的研究固体表面的技术,但仍很难得到表面结构的直接信息。从晶体结构考虑,可以证明大多数晶体不可能在整个表面上有相同的结构。MgO一类材料的表面结构却是一个例外。MgO具有岩盐结构,是个完善的立方晶体,如图2.2(c)所示。每个立方面都有(100)型的Miller指数(第5章),因而有相同的结构,负离子和正离子交替排列在四方格子的角上[图2.3(a)]。同一晶体中有两种不同表面结构的例子示于图2.2(b)。这是一个立方晶体(如MgO),它的所有角都被切掉而暴露出{111}面。在MgO{111}晶面的取向上, Mg^{2+} 和 O^{2-} 离子分层交替排列[图(2.3(b)和(c);]也即一个{111}晶面或全是 Mg^{2+} 离子层,或全是 O^{2-} 离子层。很明显,这与{100}表面结构是完全不同的。

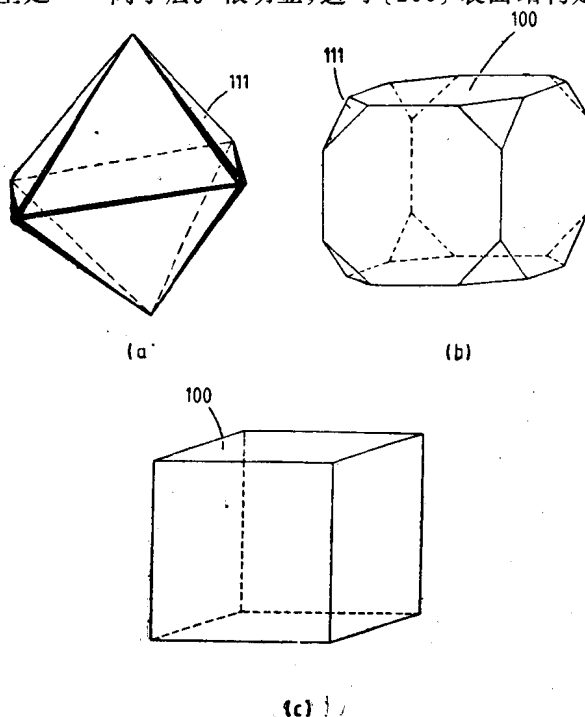


图 2.2 立方对称性晶体,取

(a) 八面体, (b) 立方八面体 (c) 立方体的形式

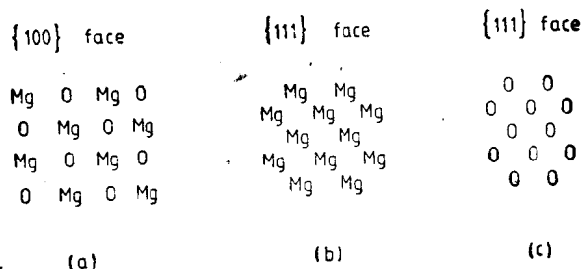


图 2.3 MgO 单晶的表面结构

(a) 表示(100)面, (b)(c)表示(111)面

不同的表面有不同的结构, 它们的反应性很可能有显著不同, 这方面的证据来自晶体形貌学: 一个众所周知的例子是, NaCl 从水溶液中结晶的情况。NaCl 正常的形貌是具 $\{100\}$ 面的立方体 [图 2.2 (c)], 但如果将尿素加到溶液中, 则晶体成为八面体形式 [图 2.2(a)], 其中每个晶面都是一个 $\{111\}$ 面。尿素并不进入 NaCl 晶体中, 它的作用是影响各种表面的反应性。

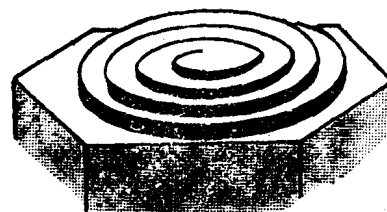


图 2.4 晶体表面由于螺旋位错而形成螺旋线生长的示意图

在晶体生长和形貌学中的一个一般原则是“在晶体中生长最慢的那些晶面是最重要的晶面。”这可以从图 2.2 知道, 让我们从晶体(b)开始生长, 晶体(b)有 $\{100\}$ 和 $\{111\}$ 两种表面(即切去边角的立方体), 如只允许 $\{111\}$ 面生长, 其结果是立方体的角将生长完全成为(c)。如果只有 $\{100\}$ 面生长, 则结果生成八面体结构(a)。显然, 尿素的作用必定是使 NaCl $\{111\}$ 面的生长速度低于 $\{100\}$ 面的生长。因此, 使晶体丢失 $\{100\}$ 晶面, 而只有 $\{111\}$ 面保留下来。

总之, 由于晶体不同部位的表面有不同的结构, 因而也就具有不同的反应性。至于哪些表面有最大反应性, 却难以给出普遍的规则。

固体的反应性在很大程度上也取决于晶体缺陷的存在。晶体内部缺陷的生成及其影响的研究已经受到重视并且也比较清楚(第 9 章)。晶体表面上或靠近表面的缺陷结构的研究, 以其重要性而论, 研究还远远不够。晶体表面缺陷研究中最著名的例子即为晶体表面发生螺旋位错(第 9 章)对晶体生长机理的影响。图 2.4 为其主要示意图, 其中晶体表面是呈螺旋增长的台阶状。这是因为晶核或晶体原来的表面不是完全平整的, 而是在发生位错位置的地方存在有畸变。这些畸变的区域为原子、离子或分子的进入晶格位置提供方便, 而使晶体长得更大。这样, 至少在原理上这种增长过程能够无限地进行下去, 因为新的晶体表面继续呈现出位错和增长台阶。有关晶体位置位错问题将在第 9 章中进一步讨论。

上面所讨论的晶体形貌和晶体生长机理的两个例子是晶体生长的典型事例。无论从溶液中或气相中生长均是如此。无可置疑, 控制晶体形貌和晶体生长机制的因素对于一般的固体参与的反应包括固态反应是很重要的。

方程 (2.1) 把固态反应速度与离子通过晶体本身, 特别是通过产物相的扩散联系起来。由于晶体中存在缺陷, 特别是空位和间隙离子, 甚至还有位错通道, 这些因素均能促使离子扩散。缺陷可以是晶体中固有的, 也可由外加杂质造成。缺陷和扩散将在第 9 章中进一步讨论。

固态反应研究中的其它困难。以上讨论的 MgO 和 Al_2O_3 单晶体之间的反应情况已通过实验予以检验。虽然研究结果与这里的描述基本吻合, 但还存在更多的复杂因素。它们是值得一提的, 因为它们反映了固态反应的复杂性和研究中的困难性。

(a) 在反应温度约 1500°C 时, 尖晶石是以 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 接触处的固溶体形式存在, 固溶体的组成范围在 50 和 $\sim 60 \text{ mol}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ 之间, 即它的组成是从 MgAl_2O_4 变化到 $\sim \text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{2.18}\text{O}_4$ 。它表示至少在反应的初始阶段, 尖晶石产物的组成是可变的。这样, 在 MgO -尖晶石界面处的产物尖晶石是最富镁的尖晶石 MgAlO_4 , 而在 Al_2O_3 -尖晶石界面处的是最缺镁的尖晶石 $\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{2.18}\text{O}_4$ 。结果是 (i) 尖晶石产物显示组成的不均匀, (ii) 继续反应

时,两界面不会再以简单比 1:3 的相对速度移动。

(b) 在反应的随后阶段或当已部分反应的晶体冷却时,尖晶石产物会破碎脱离 MgO 母晶,这可能是由于两种物相的体积差异所致。这给研究固态扩散速率和晶体取向效应增添了困难。

(c) 当反应中的晶体相互接触不良时,有证据表明一种涉及气相的传质机理是重要的。气相输送将在 2.7.7 节中讨论。

2.1.2 实验步骤

由于固态反应在一般教科书中讨论较少,所以有必要在实验步骤上详加介绍。以尖晶石的合成为例,下面扼要介绍一下典型的实验步骤。

试剂。MgAl₂O₄ 的合成显然是用 MgO 和 Al₂O₃ 作原料。在称重以前,原料(特别是易吸水的 MgO)必需在 200—800℃ 高温下加热数小时以便彻底干燥。如有可能应该用细颗粒原料以增加反应表面积和加快反应速度。另外,用 MgCO₃ (或镁的其它含氧酸盐)作为 MgO 的供源也许更好,因为与 MgO 相比,它不易吸水,且在高温 600—900℃ 下分解得到的 MgO 颗粒细,表面积大,反应活性高。MgCO₃ 不必作为一个单独步骤先行分解后再与 Al₂O₃ 混合,最好作为与 Al₂O₃ 加热反应的第一步就地完成。Al₂O₃ 的供源可用 Al(OH)₃, 或除稳定的 α 型刚玉外的其它 Al₂O₃ 多形体。在定量工作中,这些原料的组成均应精确已知(如它们的含水量)。

混合。称出所需量的反应物后,使其互相混和。对于少量物质(总量 ≤ 20 g),可在玛瑙研钵中手工混合。玛瑙质地坚硬,不易污染原料,而且其表面光滑无孔,也易于事后清洗,故优于瓷制品。在反应物中加入足够量挥发性有机液体——丙酮或乙醇最适宜——使成糊状物有助于混合均匀。在研磨和混合过程中有机液体逐渐挥发,通常 10—15 分钟后挥发完全。如液体加得太多,则固体在液体中打旋涡,产生沉降(混合徒劳!)并且还需要更长的混合时间才能使有机液体挥发完全。

对于比 ~ 20 g 量大得多的反应物,手工混合太慢。通常大小的研钵难以混合大量物料,混合必须分批进行。在这些情况下用球磨机机械混合数小时,效果较好。

容器材料 如反应在高温下持续进行,需要选择合适的容器材料,这种材料在加热时对反应物应该是化学惰性的。贵金属铂和金虽然价格昂贵,但却是适宜的材料。在这种金属中,铂比金更好,因为其熔点 $\sim 1700^\circ\text{C}$ 比金的熔点 1063°C 高,并且质地较硬;有时也用比纯金更硬的金基合金如 Au-Pd 合金。容器可用坩埚或用金属箔制成的舟;坩埚可重复多次使用,而金属舟较薄,易损坏,使用寿命短。低温反应时可用其它金属作为容器,例如在低于 600—700℃ 时可用镍容器。各种惰性、耐熔的无机材料也可用作容器,如 Al₂O₃、稳定化的 ZrO₂ 和 SiO₂ 制作的坩埚等。但它们在高温下特别易被碱金属氧化物所腐蚀。

热处理。加热程序在很大程度上取决于反应物的形式和反应性。MgO 和 Al₂O₃ 两者均为惰性、耐熔材料,低于 1200—1300℃ 时,它们不发生明显的反应。因而可将 MgO 和 Al₂O₃ 混合物直接置于炉中,在 1400℃ 到 1600℃ 下加热。如果有一种或几种反应物是含氧酸盐,例如 MgCO₃,反应的第一步必定是含氧酸盐的热分解,混合物应在适当温度先加热数小时,使分解反应以有控制的方式发生。若此步骤被省略,那当反应混合物被直接加热到高温时,分解反应可能很剧烈,以致样品会从容器中飞溅出。Na₂CO₃ 是另一个这种例子,如果