

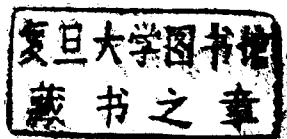


徐如人教授, 无机化学家, 1991年当选为中国科学院院士。1932年2月生于浙江上虞县。1952年毕业于上海交通大学, 任教于吉林大学化学系, 历任教授、化学系主任、合成与催化研究所所长。长期从事无机合成化学、分子筛化学与分子工程学领域的研究与教学。现任《高等学校化学学报(中英文版)》、《无机化学学报》、《应用化学》副主编以及第三届国家自然科学基金委员会委员; 《J. Materials Chem.》、《Microporous Materials》、《Catalysis Letters》、《Topics in Catalysis》、《Inorg. Chem. Commun.》与《Microporous and Mesoporous Materials》等国际性专业杂志的顾问编委。1998年当选为国际分子筛协会(IZA)执行理事。

普通高等教育“九五”国家级重点教材

无机合成与制备化学

徐如人 庞文琴 主编



高等教育出版社

内容提要

本书从内容上可分为三部分共 20 章。第一部分讨论高温、低温与真空,水热与溶剂热,高压与超高压,光、电、微波与等离子体条件下的无机合成与制备;第二部分介绍配位化合物、簇合物、金属有机化合物与非计量比化合物的合成与制备;第三部分是本书的特色:系统介绍了多孔、陶瓷、非晶态、纳米、无机膜与晶体材料,其内容体现了本学科的前沿和发展方向。

本书可作为化学系高年级学生和研究生的教材,也可供有关学科的科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

无机合成与制备化学/徐如人,庞文琴主编.

—北京:高等教育出版社,2001.6

ISBN 7-04-009462-2

I. 无… II. ①徐…②庞… III. ①无机化学:合成化学②无机化合物—制备 IV. 0611.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 86240 号

责任编辑 秦凤英 封面设计 于文燕 责任绘图 陈均元 杜晓丹
版式设计 周顺银 责任校对 白淑琴 责任印制 宋克学

无机合成与制备化学

徐如人 庞文琴 主编

出版发行 高等教育出版社

社 址 北京市东城区沙滩后街 55 号

电 话 010-64054588

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

<http://www.hep.com.cn>

邮政编码 100009

传 真 010-64014048

经 销 新华书店北京发行所

印 刷 北京人卫印刷厂

开 本 787×1092 1/16

印 张 40.25

字 数 900 000

插 页 1

版 次 2001 年 6 月第 1 版

印 次 2001 年 6 月第 1 次印刷

定 价 61.80 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

前 言

《无机合成化学》自 1991 年出版以来已近 10 年了,在这 10 年里,无机合成与制备科学研究与发展领域又有了很大进步。至 20 世纪末,在广大合成与制备研究工作者的推动下,人们已创造出了 2000 多万种新化合物与 100 多万种新材料。最近 10 年,新物种的创造速率每年已超过 60 万种。从学科发展的角度来看,合成与制备也逐渐由“Art Crystallize into Science”。就是在这种形势下,我近年来一直在考虑应该如何将《无机合成化学》这本书“推陈出新”了。从现代无机合成与制备的研究来看,具有特殊结构无机物的合成与制备,具有特种聚集态与功能的无机物和材料的制备,以及无机功能材料的复合、组装与杂化问题是当前发展的前沿。无机合成与有机合成相比较,后者注重分子水平上的加工,而前者更重视在固体或其它凝聚态结构上的精雕细刻,因而无机制备应该是现代无机合成化学中的一大块重要内容。在这种思想指导下,我与庞文琴教授在征求有关专家意见与总结《无机合成化学》使用经验的基础上,拟定了这本新著的编写提纲,且冠以新名《无机合成与制备化学》。

新书的内容分为三个部分:第一部分是第 2 章至第 10 章,以特种条件下的无机合成反应为纲来展开,讨论了在高温,低温与真空,水热与溶剂热,高压与超高压,光、电、微波与等离子体等条件下的无机合成与制备化学,并详细介绍了上述条件下无机合成与制备的实验技术与设备。第二部分自第 11 章至第 14 章,系统地介绍了重要性大、覆盖面广,其合成化学已成体系且具特色的四大类化合物:配位化合物、簇合物、金属有机化合物与非化学计量比化合物的合成化学。在第一与第二部分中对 1991 年出版的《无机合成化学》内容作了相当大的修改与补充,其中大部分章节作了重写。这本新著的特色是增加了第三部分,即从第 15 章至第 20 章,选择了六类重要的无机材料:多孔、陶瓷、非晶态、纳米、无机膜与晶体材料作为代表,讨论了它们的制备化学问题。

为了使本书既可用来作为大学高年级及研究生的教材或教学参考书,又可作为在有关领域从事研究和技术工作人员的专业参考书。为此邀请了一批专家来分担撰写与修改有关章节,他们中有蒋民华院士(第 20 章),郭景坤院士(第 16 章),胡壮骐院士(第 17 章)和徐如人院士(第 1 与第 7 章)与下列十多位指导博士研究生的教授:吉林大学庞文琴(第 2 章和第 4 章),冯守华(第 5 章),苏文辉(第 6 章),徐文国(第 10 章),徐吉庆(第 12 章);南京大学忻新泉(第 3 章),孟庆金(第 11 章);复旦大学王季陶(第 9 章);中科院长春应化所唐定骧(第 7 章),陈文启(第 13 章),洪广言(第 14 章和第 18 章);中国科技大学孟广耀与彭定坤教授(第 19 章);现在旅居美国的两位中年科学家刘新生博士(第 8 章)与霍启升博士(第 15 章)也应邀参加了撰写工作。由于长期的工作经验与高深的学术造诣,他们介绍给读者的是该合成与制备化学领域中核心而又比较系统和深入的内容、研究前沿与发展方向。作为本书的主编,我对他们的贡献是十分感谢的。在本书编写过程中,吉林大学现代无机合成研究中心徐妮同志对文字加工做出过贡献,在此一并致谢。

由于本书所涉及的面广,参加撰写的同志又较多,内容的重叠与交叉,虽尽量想处理得恰当些,然而尚存在若干重复与不尽理想之处。其次,由于所涉及的内容进展日新月异,按我们的初

衷,介绍给读者的应是比较成熟的内容,然而可能忽略与遗漏了某些新生长点与新方向。由于水平所限,必然还存在其它一些不当甚至错误之处,希望读者批评与指正。

徐如人

于长春吉林大学化学系

1999 年 12 月

目 录

第1章 绪论	(1)	第4节 化学转移反应	(32)
第1节 无机合成(制备)的几个基本问题	(2)	2.4.1 概述	(32)
1.1.1 无机合成(制备)化学与反应规律问题	(2)	2.4.2 化学转移反应的装置	(33)
1.1.2 无机合成(制备)中的实验技术和方法问题	(5)	2.4.3 通过形成中间价态化合物的转移	(34)
1.1.3 无机合成(制备)中的分离问题	(5)	2.4.4 利用氯化氢或易挥发性氯化物的金属转移	(34)
1.1.4 无机合成(制备)中的结构鉴定和表征问题	(6)	2.4.5 利用化学转移反应提纯金属钛	(35)
第2节 无机合成与制备化学有关的专著和文献	(6)	第5节 高温下的固相反应	(37)
第3节 无机合成与制备化学中若干前沿课题	(9)	2.5.1 固相反应的机制和特点	(37)
1.3.1 新合成(制备)反应、路线与技术的开发及相关基础理论的研究	(9)	2.5.2 固相反应合成中的几个问题	(38)
1.3.2 极端条件下的合成路线、反应方法与制备技术的基础性研究	(10)	第6节 稀土复合氧化物固体材料的高温合成	(41)
1.3.3 仿生合成与无机合成中生物技术的应用	(10)	2.6.1 含氧稀土化合物的合成	(41)
1.3.4 绿色(节能、洁净、经济)合成反应与工艺的基础性研究	(11)	2.6.2 不含氧稀土化合物的合成	(41)
1.3.5 特种结构无机物或特种功能材料的分子设计、裁剪及分子(晶体)工程学	(12)	2.6.3 稀土固体材料制备中的离子取代	(42)
第2章 高温合成	(14)	2.6.4 异常价态稀土化合物的合成	(43)
第1节 高温的获得和测量	(14)	第7节 溶胶-凝胶合成法	(43)
2.1.1 电阻炉	(14)	2.7.1 概论	(43)
2.1.2 感应炉	(17)	2.7.2 溶胶-凝胶合成方法中的主要化学问题	(44)
2.1.3 电弧炉	(17)	2.7.3 溶胶-凝胶合成方法应用的近期进展	(49)
2.1.4 测温仪表的主要类型	(18)	第8节 低温化学(cryochemistry)合成中金属蒸气和活性分子的高温制备	(49)
2.1.5 热电偶高温计	(18)	2.8.1 概论	(49)
2.1.6 光学高温计	(20)	2.8.2 金属蒸气的获得技术	(51)
第2节 高温合成反应类型	(20)	2.8.3 高温物种的获得实例	(53)
第3节 高温还原反应	(21)	第9节 自蔓延高温合成(SHS)	(55)
2.3.1 氧化物高温还原反应的 $\Delta G_f^\ominus - T$ 图及其应用	(21)	参考文献	(56)
2.3.2 氢还原法	(23)	第3章 低热固相合成化学	(59)
2.3.3 金属还原法	(28)	第1节 引言	(59)
		3.1.1 传统的固相化学	(59)
		3.1.2 固体的结构和固相化学反应	(60)
		第2节 低热固相化学反应	(63)
		3.2.1 固相反应机理	(63)
		3.2.2 低热固相化学反应的特有规律	(65)
		3.2.3 固相反应与液相反应的差别	(67)

第3节 低热固相反应在合成化学中的应用	(67)	4.5.3 低温光化学合成	(114)
3.3.1 合成原子簇化合物	(67)	第6节 低温下挥发性化合物的合成示例 ..	(115)
3.3.2 合成新的多酸化合物	(68)	4.6.1 二氧化三碳的合成	(115)
3.3.3 合成新的配合物	(68)	4.6.2 氯化氮的合成	(116)
3.3.4 合成固配化合物	(69)	4.6.3 磷化氢的合成	(117)
3.3.5 合成功能材料	(70)	4.6.4 双氰的合成	(118)
3.3.6 合成有机化合物	(72)	4.6.5 氰酸的合成	(119)
第4节 低热固相化学反应在生产中的应用	(75)	第7节 低温化学中的低温合成	(119)
3.4.1 固相热分解反应在印刷线路板制造业中的应用	(75)	4.7.1 合成反应类型	(119)
3.4.2 固相热分解反应在工业催化剂制备中的应用——前体分解法	(76)	4.7.2 合成反应的基本装置	(121)
3.4.3 低热固相反应在颜料制造业中的应用	(76)	4.7.3 金属蒸气合成:金属与不饱和烃的反应	(123)
3.4.4 低热固相反应在制药中的应用	(76)	参考文献	(127)
3.4.5 在工业中的其它应用	(77)	第5章 水热与溶剂热合成	(128)
结语	(77)	第1节 水热与溶剂热合成基础	(128)
参考文献	(78)	5.1.1 合成化学与技术	(128)
第4章 低温合成和分离	(83)	5.1.2 合成的特点	(129)
第1节 低温的获得、测量和控制	(83)	5.1.3 反应的基本类型	(129)
4.1.1 低温的获得	(83)	5.1.4 反应介质的性质	(131)
4.1.2 液化气体的贮存和转移	(84)	第2节 水热与溶剂热体系的成核与晶体生长	(134)
4.1.3 低温的测量和控制	(86)	5.2.1 成核	(134)
第2节 真空的获得、测量与实验室常用的真空装置	(92)	5.2.2 非自发生成核体系晶化动力学	(136)
4.2.1 真空的获得	(92)	5.2.3 自发生成核体系晶化动力学	(136)
4.2.2 真空的测量	(94)	第3节 功能材料的水热与溶剂热合成	(137)
4.2.3 实验室常用的真空装置和操作单元	(97)	5.3.1 介稳材料的合成	(137)
第3节 低温下气体的分离	(105)	5.3.2 人工水晶的合成	(137)
4.3.1 低温下的分级冷凝	(105)	5.3.3 特殊结构、凝聚态与聚集态的制备	(141)
4.3.2 低温下的分级真空蒸发	(107)	5.3.4 复合氧化物与复合氟化物的合成	(141)
4.3.3 低温吸附分离	(107)	5.3.5 低维化合物的合成	(143)
4.3.4 低温下的化学分离	(109)	5.3.6 无机/有机杂化材料的合成	(145)
第4节 液氨中合成	(110)	第4节 水热条件下的海底:生命的摇篮?	(147)
4.4.1 金属同液氨的反应	(110)	5.4.1 温暖的池塘——水热海底	(147)
4.4.2 化合物在液氨中的反应	(111)	5.4.2 分子生物学与进化树	(147)
4.4.3 非金属同液氨的反应	(111)	5.4.3 时间的证明与水热条件	(148)
4.4.4 合成实例—— NaNH_2 的制备	(112)	5.4.4 化学的阶梯:合成与进化	(149)
第5节 低温下稀有气体化合物的合成	(113)	5.4.5 展望	(153)
4.5.1 低温下的放电合成	(113)	第5节 超临界水——新型的反应体系	(153)
4.5.2 低温水解合成	(113)	5.5.1 超临界水的性质	(153)
		5.5.2 超临界水溶液	(154)
		5.5.3 超临界体系中的反应特点及表征	(155)

5.5.4 超临界水氧化与其实际应用	(157)	材料	(178)
5.5.5 展望	(158)	第7节 无机材料高压合成的研究方向与展望	(178)
第6节 水热与溶剂热合成技术	(159)	参考文献	(179)
5.6.1 反应釜	(159)	第7章 电解合成	(184)
5.6.2 反应控制系统	(161)	第1节 水溶液电解	(184)
5.6.3 水热与溶剂热合成程序	(161)	7.1.1 几个基本概念	(184)
5.6.4 合成与现场表征技术	(162)	7.1.2 水溶液中金属的电沉积	(189)
参考文献	(163)	7.1.3 电解装置及其材料	(191)
第6章 无机材料的高压合成与制备	(166)	7.1.4 含最高价和特殊高价元素化合物的电氧化合成	(193)
第1节 引言	(166)	7.1.5 含中间价态和特殊低价元素化合物的电还原合成	(193)
第2节 高压高温的产生和测量	(167)	第2节 熔盐电解和熔盐技术	(194)
6.2.1 高压的产生	(167)	7.2.1 离子熔盐种类	(194)
6.2.2 高温的产生	(167)	7.2.2 熔盐特性	(195)
6.2.3 高压和高温的测量	(168)	7.2.3 熔盐的应用	(197)
第3节 高压高温合成方法	(168)	7.2.4 常见熔盐的主要物化性质	(198)
6.3.1 动态高压合成法	(169)	7.2.5 熔盐的电化次序	(204)
6.3.2 静高压高温合成法	(169)	7.2.6 阳极效应	(206)
第4节 无机化合物的高压合成	(169)	7.2.7 熔盐电解实例——稀土金属的电解制备	(207)
6.4.1 金刚石和立方氮化硼的合成	(169)	7.2.8 稀土熔盐电解的研究开发方向	(225)
6.4.2 柯石英和斯石英的合成	(170)	7.2.9 熔盐电解在无机合成中的其它应用	(227)
6.4.3 复合双稀土氧化物的合成	(170)	第3节 非水溶剂中无机化合物的电解合成	(229)
6.4.4 高价态和低价态氧化物的合成	(170)	参考文献	(232)
6.4.5 高 T_c 稀土氧化物超导体的合成	(171)	第8章 无机光化学合成	(233)
6.4.6 翡翠宝石的合成	(172)	第1节 基本概念	(233)
6.4.7 高硼氧化物 B_2O_3 的合成	(172)	8.1.1 电子激发态的光物理过程	(233)
6.4.8 准晶等中间介稳相的高压熔态淬火截获	(172)	8.1.2 光的吸收	(234)
6.4.9 $FeMoSiB$ 的高压晶化合成	(173)	8.1.3 Stark - Einstein 定律	(235)
6.4.10 若干材料的冷压合成	(173)	8.1.4 光化学能量	(236)
6.4.11 新材料的超高压超高温合成	(173)	第2节 实验方法	(236)
第5节 无机材料的高压制备	(173)	8.2.1 光源	(237)
6.5.1 人造金刚石和立方氮化硼聚晶的制备	(174)	8.2.2 狭窄波长宽度光的获得	(237)
6.5.2 块状纳米固体的制备	(174)	8.2.3 光化学研究装置	(238)
6.5.3 动态高压成型制备	(175)	8.2.4 光量计	(239)
第6节 高压在合成中的作用,合成产物的结构性能及应用前景	(175)	第3节 光化学合成	(240)
6.6.1 高压在合成中的作用	(175)	8.3.1 有机金属配合物的光化学合成	(240)
6.6.2 高压合成产物的一些规律性的认识和对若干物理机制的了解	(175)	8.3.2 光解水制备 H_2 和 O_2	(249)
6.6.3 已经应用于实际的高压合成和制备的无机材料	(177)	8.3.3 光敏化反应制取硅烷、硼烷等化合物	(252)
6.6.4 若干可能有应用前景的高压合成无机			

8.3.4 激光光助镀膜	(253)	10.2.4 微波等离子体的应用	(302)
参考文献	(256)	参考文献	(306)
第9章 CVD 在无机合成与材料制备		第11章 配位化合物的合成化学	(309)
中的应用与相关理论	(257)	第1节 直接法	(309)
第1节 化学气相沉积的简短历史回顾	(257)	11.1.1 溶液中的直接配位作用	(309)
第2节 化学气相沉积的技术原理	(258)	11.1.2 组分化合法合成新的配合物	(310)
9.2.1 简单热分解和热分解反应沉积	(259)	11.1.3 金属蒸气法和基底分离法	(310)
9.2.2 氧化还原反应沉积	(260)	第2节 组分交换法	(312)
9.2.3 其它合成反应沉积	(261)	11.2.1 金属交换反应	(312)
9.2.4 化学输运反应沉积	(261)	11.2.2 配体取代	(312)
9.2.5 等离子体增强的反应沉积	(261)	11.2.3 配体上的反应与新配合物的生成	(312)
9.2.6 其它能源增强的反应沉积	(262)	第3节 氧化还原反应法	(313)
第3节 化学气相沉积的装置	(263)	11.3.1 由金属单质氧化以制备配合物	(313)
9.3.1 半导体超纯多晶硅的沉积生产装置	(263)	11.3.2 由低氧化态金属氧化制备高氧化态金属配合物	(313)
9.3.2 常压单晶外延和多晶薄膜沉积装置	(263)	11.3.3 还原高氧化态金属以制备低氧化态金属配合物	(313)
9.3.3 热壁 LPCVD 装置	(264)	11.3.4 由高氧化态金属氧化低氧化态金属以制备中间氧化态配合物	(314)
9.3.4 等离子体增强 CVD 装置(PECVD)	(265)	11.3.5 电化学法	(314)
9.3.5 履带式常压 CVD 装置	(265)	11.3.6 高氧化态还原反应制备配合物	(315)
9.3.6 模块式多室 CVD 装置	(267)	第4节 固相反应法	(315)
9.3.7 桶罐式 CVD 反应装置	(267)	11.4.1 配体与金属化合物反应	(315)
9.3.8 砷化镓(AsGa)外延生长装置	(267)	11.4.2 由已知配合物制备新的配合物	(315)
第4节 CVD 技术的一些理论模型	(268)	第5节 包结化合物的合成	(316)
9.4.1 成核理论模型	(268)	11.5.1 层状包合物的合成	(316)
9.4.2 简单气相生长动力学模型	(271)	11.5.2 多核过渡金属化合物和原子簇为主体的包合物合成	(317)
9.4.3 LPCVD 工艺模拟模型	(273)	第6节 大环配体模板法	(318)
9.4.4 激活低压 CVD 金刚石的热力学耦合模型	(277)	参考文献	(318)
参考文献	(284)	第12章 簇化合物的合成化学	(320)
第10章 微波与等离子体下的无机合成	(286)	第1节 引言	(320)
第1节 微波辐射法在无机合成中的应用	(287)	第2节 含羰基配位体簇化合物的合成	(321)
10.1.1 微波加热和加速反应机理	(287)	12.2.1 配位体取代反应	(321)
10.1.2 沸石分子筛的合成	(290)	12.2.2 加成反应	(322)
10.1.3 沸石分子筛的离子交换	(292)	12.2.3 缩合反应	(324)
10.1.4 微波辐射法在无机固相反应中的应用	(293)	12.2.4 金属交换反应	(324)
10.1.5 在多孔晶体材料上无机盐的高度分散	(294)	12.2.5 桥助反应	(325)
10.1.6 稀土磷酸盐发光材料的微波合成	(295)	12.2.6 桥助缩合反应	(326)
第2节 微波等离子体化学	(295)	12.2.7 偶然发现的反应	(327)
10.2.1 微波等离子体及其特点	(296)	第3节 金属原子间具有多重键的簇化合物的合成	(328)
10.2.2 等离子体中主要基元反应过程	(297)		
10.2.3 获得微波等离子体的方法和装置	(301)		

12.3.1 含金属间多重键的簇合物中的配位体	(328)	第15章 多孔材料的合成化学	(415)
12.3.2 具有金属-金属多重键的簇合物的合成	(329)	第1节 多孔材料与它的分类	(415)
第4节 铁硫和钼(钨)铁硫簇合物的合成 ..	(331)	第2节 沸石类材料及其结构特征	(416)
12.4.1 生物体系中铁硫和钼铁硫簇合物的概况	(331)	15.2.1 沸石与分子筛	(416)
12.4.2 铁硫簇合物的合成	(333)	15.2.2 沸石和分子筛的性质	(416)
12.4.3 钼(钨)铁硫簇合物的合成	(334)	15.2.3 沸石与分子筛的骨架结构	(417)
第5节 碳簇的合成	(338)	15.2.4 晶体结构的非完美性	(419)
12.5.1 碳簇的发现	(338)	15.2.5 分类	(420)
12.5.2 碳簇的合成	(339)	第3节 沸石类型材料的合成	(420)
12.5.3 富勒烯笼外配合物的合成	(339)	15.3.1 沸石分子筛的合成	(420)
12.5.4 富勒烯笼内金属包含物的合成	(342)	15.3.2 非硅铝酸盐分子筛的合成	(422)
12.5.5 杂笼富勒烯的合成	(343)	15.3.3 磷酸盐分子筛的合成	(422)
参考文献	(343)	15.3.4 其它类型分子筛的合成	(423)
第13章 金属有机化合物的合成化学 ..	(352)	第4节 生成机理与基本合成规律	(424)
第1节 主族金属有机化合物	(353)	15.4.1 生成机理	(424)
13.1.1 主族金属有机化合物的特性	(353)	15.4.2 合成添加剂	(426)
13.1.2 主族金属有机化合物的合成方法	(354)	15.4.3 合成规律	(429)
13.1.3 碱金属有机化合物的合成	(357)	第5节 微孔材料合成新进展和特殊合成方法	(433)
13.1.4 2族和12族金属有机化合物的合成	(359)	15.5.1 合成新方法:新材料与新结构	(433)
13.1.5 13族金属有机化合物的合成	(361)	15.5.2 大孔分子筛的合成	(434)
13.1.6 14族金属有机化合物的合成	(365)	15.5.3 模板机理新概念	(435)
第2节 过渡金属有机化合物	(368)	15.5.4 晶化机理研究的继续	(436)
13.2.1 18价电子规则	(369)	15.5.5 结构新观点	(436)
13.2.2 过渡金属有机化合物的合成	(371)	15.5.6 氟离子合成体系	(436)
参考文献	(387)	15.5.7 非水体系合成	(437)
第14章 非化学计量比化合物的合成		15.5.8 大单晶体合成	(438)
化学	(394)	15.5.9 超微分子筛晶体的合成	(439)
第1节 引言	(394)	15.5.10 二次合成与骨架修饰	(439)
第2节 非化学计量比化合物和点缺陷	(395)	15.5.11 转晶	(439)
14.2.1 点阵缺陷及其表示符号	(395)	15.5.12 高温快速晶化合成	(440)
14.2.2 点缺陷与化学整比性	(398)	15.5.13 干凝胶合成法	(440)
14.2.3 缺陷缔合和簇结构	(399)	15.5.14 分子筛膜及各种型体的合成	(441)
第3节 非化学计量比化合物的合成	(400)	15.5.15 微波加热合成分子筛	(441)
14.3.1 非化学计量比化合物的稳定区域	(400)	15.5.16 太空中合成分子筛	(441)
14.3.2 非化学计量比化合物的合成	(402)	第6节 介孔材料	(441)
第4节 非化学计量比化合物的表征与测定	(409)	15.6.1 全硅及硅铝介孔材料	(442)
参考文献	(414)	15.6.2 生成机理	(442)
		15.6.3 有机和无机之间的相互作用方式	(443)
		15.6.4 合成规律	(445)
		15.6.5 MCM-48	(446)
		15.6.6 二次合成	(446)

15.6.7 其它组成	(446)	17.3.2 雾化法	(503)
15.6.8 形体合成	(447)	17.3.3 激光熔凝法	(505)
15.6.9 新进展	(447)	17.3.4 乳化液滴法	(506)
15.6.10 介孔和大孔材料的孔径控制: 主要合成方法	(448)	17.3.5 机械法	(507)
15.6.11 结构特征与应用	(448)	17.3.6 固态反应法	(510)
第7节 大孔材料简介	(449)	17.3.7 辐照法	(510)
第8节 现代技术在多孔材料合成、结构 鉴定和性质研究方面的应用	(449)	第4节 非晶合金的应用	(512)
第9节 多孔材料的应用	(451)	17.4.1 非晶软磁合金	(512)
第10节 多孔材料合成的展望	(452)	17.4.2 非晶催化材料	(514)
15.10.1 生成机理与定向设计合成	(452)	17.4.3 非晶结构材料	(515)
15.10.2 大孔沸石、手性孔道和多维孔 道分子筛	(452)	17.4.4 非晶耐蚀合金	(515)
15.10.3 骨架的稳定化及除模板剂新方法	(453)	17.4.5 大块非晶合金	(516)
15.10.4 介孔材料与大孔材料	(453)	17.4.6 其它应用	(519)
15.10.5 组合法合成	(453)	参考文献	(520)
15.10.6 拓宽多孔材料研究范围	(454)	第18章 纳米粒子与材料的制备化学	(523)
参考文献	(454)	第1节 引言	(523)
第16章 先进陶瓷材料的制备化学	(461)	第2节 由固态制备纳米粒子	(525)
第1节 超微粉体的制备化学	(462)	18.2.1 低温粉碎法	(525)
16.1.1 粉体的固相法合成	(462)	18.2.2 超声波粉碎法	(526)
16.1.2 粉体的液相法合成	(467)	18.2.3 机械合金法(高能球磨法)	(526)
16.1.3 化学气相法合成	(473)	18.2.4 爆炸法	(527)
第2节 陶瓷成型和烧结过程的制备化学	(475)	18.2.5 固相热分解法	(527)
16.2.1 陶瓷成型	(475)	第3节 由溶液制备的纳米粒子	(527)
16.2.2 烧结过程的制备化学	(478)	18.3.1 沉淀法	(528)
参考文献	(483)	18.3.2 络合沉淀法	(528)
第17章 非晶态材料及其制备化学	(486)	18.3.3 水解法	(528)
第1节 非晶的结构	(486)	18.3.4 水热法	(528)
17.1.1 非晶的形态学	(486)	18.3.5 溶剂热合成技术	(530)
17.1.2 非晶的长程无序	(488)	18.3.6 醇盐法	(531)
17.1.3 分子动力学计算机模拟	(490)	18.3.7 溶胶-凝胶法	(532)
17.1.4 非晶合金中的原子扩散	(492)	18.3.8 微乳液法	(534)
第2节 非晶合金的形成规律	(494)	18.3.9 溶剂蒸发法	(535)
17.2.1 形成非晶合金的合金化原则	(494)	18.3.10 喷雾热分解法	(535)
17.2.2 形成金属玻璃半经验判据	(494)	18.3.11 冷冻干燥法	(536)
17.2.3 热力学 T_0 线判据	(496)	18.3.12 还原法	(536)
17.2.4 高压下非晶合金的形成	(500)	18.3.13 γ 射线辐照法	(536)
第3节 非晶材料制备技术	(502)	18.3.14 模板合成法	(537)
17.3.1 熔液急冷法	(502)	第4节 由气体制备纳米粒子	(537)
		18.4.1 真空蒸发法	(538)
		18.4.2 等离子体法	(538)
		18.4.3 化学气相沉积法	(538)
		18.4.4 激光气相合成法	(540)

第5节 纳米粒子与材料制备	(540)	19.4.1 化学气相沉积法基本原理	(568)
18.5.1 纳米催化剂	(541)	19.4.2 CVD过程在无机膜制备中的应用	(570)
18.5.2 纳米陶瓷	(541)	19.4.3 单一混合源MOCVD法制备多组分 氧化物功能薄膜	(572)
18.5.3 纳米磁性材料	(542)	参考文献	(574)
18.5.4 纳米光学材料	(542)	第20章 合成晶体	(577)
18.5.5 无机-有机纳米复合材料	(542)	第1节 从天然晶体到人工晶体	(577)
参考文献	(543)	20.1.1 晶体的应用和人工晶体的发展	(577)
第19章 无机膜的制备化学	(545)	20.1.2 人工晶体的分类	(579)
第1节 概论	(545)	第2节 晶体形成的科学	(580)
19.1.1 无机膜及其发展概况	(545)	20.2.1 相变过程和结晶的驱动力	(580)
19.1.2 无机膜的技术应用	(546)	20.2.2 成核	(582)
19.1.3 无机膜制备技术	(547)	20.2.3 晶体生长的界面过程	(585)
第2节 有机和高聚物辅助的新型陶瓷工 艺制备多孔陶瓷支撑膜和微滤膜 ..	(550)	20.2.4 晶体生长的输运过程	(589)
19.2.1 陶瓷工艺过程用的添加剂	(550)	第3节 合成晶体的方法和技术	(591)
19.2.2 挤压成型法	(552)	20.3.1 单晶生长方法分类	(591)
19.2.3 流延法	(554)	20.3.2 气相生长	(593)
19.2.4 支撑体膜的其它制作方法	(555)	20.3.3 溶液生长	(599)
19.2.5 不对称结构微滤膜的制备	(555)	20.3.4 助熔剂(高温溶液)生长	(602)
第3节 溶胶-凝胶法制备多孔陶瓷膜	(558)	20.3.5 熔体生长	(605)
19.3.1 溶胶-凝胶基本原理	(558)	20.3.6 固相生长	(610)
19.3.2 无机陶瓷膜中孔形成机制	(562)	第4节 材料设计和新晶体材料的探索	(612)
19.3.3 浸渍提拉法	(563)	20.4.1 从试错法到材料设计	(612)
19.3.4 湿凝胶膜的干燥与烧结	(563)	20.4.2 带隙工程和半导体发光材料的发展	(613)
19.3.5 溶胶-凝胶法制备微孔陶瓷膜例	(565)	20.4.3 新型激光晶体的探索	(617)
第4节 化学气相沉积技术制备无机膜	(568)	20.4.4 无机非线性光学晶体的分子工程学	(623)
		参考文献	(631)

第 1 章

绪 论

现代人类的衣、食、住、行,生存环境的保护和改善,以至国防的现代化等,无不与化学工业和材料工业的发展密切相关,其中尤以合成化学为技术基础的化学品与各类材料的制造与开发更是起着最为关键的作用。从科学发展的角度来看,美国著名化学家 Stephen J Lippard,1998 年在探讨化学的未来 25 年(C&EN 1998.1.12)时有一段精彩的讲话:“化学最重要的是制造新物质。化学不但研究自然界的本质,而且创造出新分子、新催化剂以及具有特殊反应性的新化合物。化学学科通过合成优美而对称的分子,赋予人们创造的艺术;化学以新方式重排原子的能力,赋予我们从事创造性劳动的机会,而这正是其它学科所不能媲美的。”合成化学是化学学科当之无愧的核心,是化学家为改造世界创造社会未来最有力的手段。化学家不仅发现和合成了众多天然存在的化合物,同时也人工创造了大量非天然的化合物、物相与物态,使得人类社会拥有的化合物品种已达二千万种之多,其中不少已成为人们生产、生活所必不可少。随着 21 世纪的到来和社会高科技的迅猛发展,越来越要求合成化学家能够更多地提供新型结构和新型功能的化合物和材料;同时,为了能更定向、高效和经济地合成得到十分有用的化学品与材料,其相应的研究课题,如绿色合成路线与工艺、仿生合成与分子工程等的进一步深入研究也已提到日程上来,这些都是新世纪持续迅速发展的重要条件。

合成化学带动产业革命的例子比比皆是,如 19 世纪合成化学带动染料工业的开创;20 世纪中叶高分子的合成,成功推动了非金属合成材料工业的建立;20 世纪 50 年代初无机固体造孔合成技术的进步,促使一系列分子筛催化材料的开发,使石油加工与石化工业得到了革命性的进步;近期来纳米态以及团簇的合成与组装技术的开创将大大促进高新技术材料与产业的发展,等等。

发展合成化学,不断地创造与开发新的物种,将为研究结构、性能(或功能)与反应以及它们间的关系,揭示新规律与原理提供基础,是推动化学学科与相邻学科发展的主要动力。近期的一些例子,如纳米制备与合成技术的发展,为建立纳米物理与纳米化学提供了基础; C_{60} 及复合氧化物型超导体的合成,成功推动了团簇化学与物理的建立和超导科学的发展等。

作为合成化学中极其重要的一部分——现代无机合成,不仅已成为无机化学的重要分支之一,且其内涵也大大的扩充了,它已不仅只局限于昔日传统的合成,且包括了制备与组装科学。目前,国际上每年几乎都有大量的新无机化合物和新物相被合成与制备出来,无机合成已迅速地成为推动无机化学及有关学科发展的重要基础。其次,随着新兴学科和高技术的蓬勃发展,对无机材料提出了各种各样的要求,新型无机材料已广泛应用于各个工业和科学领域,上至宇航空间,下至与国民经济紧密相联的如耐高温、高压、低温、光学、电学、磁性、超导、贮能与能量转换材

料等等,以及决定石油加工与化学工业发展的催化材料。从发展来看,更是远景无限。

无机合成的内容,随着合成化学、特种合成实验技术和结构化学、理论化学等等的发展,以及相邻学科如生命、材料、计算机等的交叉、渗透与实际应用上的不断需求,已从常规经典合成进入到大量特种实验技术与方法下的合成,以至发展到开始研究特定结构和性能无机材料的定向设计合成与仿生合成等。因而它所涉及的面很广,而且与其它学科领域的关系也日益密切。

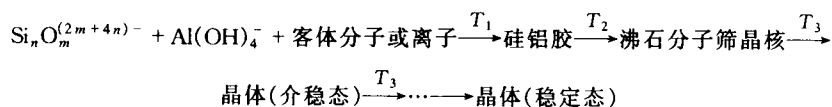
第1节 无机合成(制备)的几个基本问题

1.1.1 无机合成(制备)化学与反应规律问题

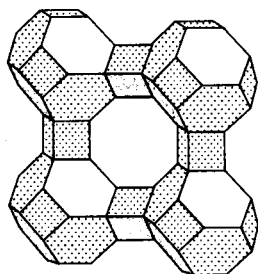
具有一定结构、性能的新型无机化合物或无机材料合成路线的设计和选择,化合物或材料合成途径和方法的改进及创新是无机合成研究的主要对象。为了开展深入研究,必须具备坚实、广阔的合成化学基础,其中包括化合物的物理和化学性能、反应性、反应规律和特点,它们与结构化学间的关系,以及热力学、动力学等基本化学原理和规律的运用等等。无机合成从常规合成到特殊实验技术条件下的合成,以至正在兴起的定向设计合成的整个发展过程就是随着人们对上述合成化学与反应规律认识的不断加深而发展起来的。下面举一个具体例子来进行说明。

已为大家所熟知的,具有一定孔道结构的无机化合物,例如硅铝酸盐(一般称沸石分子筛)晶体,已被广泛应用在催化领域。因为催化材料不仅与活性组分的结构及其物化特性有关,而且往往与其表面性能有关。因而需要合成出具有特定孔道结构的晶体,以满足分子的吸附、解吸、内扩散,反应物、产物与中间体分子结构和反应性能等方面的要求。晶态硅铝酸盐催化材料的发展,开始于无定形硅铝胶,它是一类具有多孔性、内表面大的非晶态固体,不足之处是其孔径和孔道结构不规整。所以当时放在无机合成工作者面前的问题是如何合成出具有规整孔道结构的晶体来。由于当时已发现自然界中存在着天然沸石(特定孔道结构的硅铝酸盐晶体矿物),因而人们就开始探索和总结自然界中天然沸石生成的机理和规律,在当时认识的基础上设计出了碱性介质(如 NaOH)中硅酸盐与铝酸盐的聚合成胶、水热晶化的合成路线,并合成出了一系列具有不同孔道结构的沸石分子筛,如 A 型、X 与 Y 型、丝光沸石等(图 1-1)。接着对合成化学工作者来说,首先必须大量总结合成规律与生成产物结构之间的关系。在当时就发现了在含 Na^+ 的碱性介质中合成时,易于生成由 β 笼[图 1-2(a)]、D6R 笼[图 1-2(c)(2)]等次级结构单元堆积成的具有中孔或大孔($\sim 8\text{\AA}$)三维骨架结构的晶体。在含 K^+ 的碱性介质中合成时,则易于生成由钙霞石笼[图 1-2(c)(1)]等次级结构单元堆积成的具有中孔的二维孔道或一维大孔骨架结构的晶态硅铝酸盐。其次是尽力探索这类多孔结构晶态硅铝酸盐的生成机理,以了解究竟哪些反应和因素在影响着晶格中孔道结构的生成。

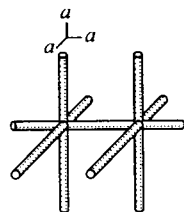
根据当时已合成出来的几十种沸石分子筛来看,其生成机理的基本模式为:



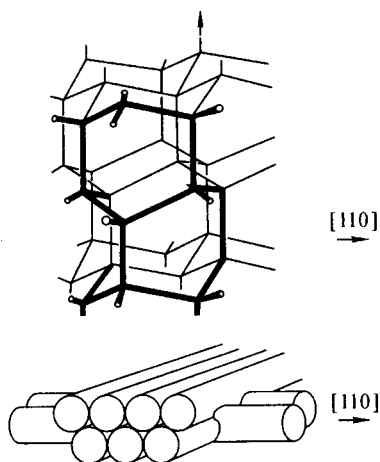
而且发现除合成时的晶化温度: T_1 、 T_2 、 T_3 , 水热反应的压力和各组分浓度对合成反应和产物有



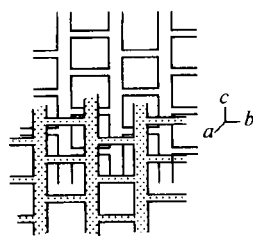
(a) A型分子筛八元环孔口



(b) A型分子筛孔道三维孔道结构



(c) X、Y型分子筛三维孔道结构



(d) 丝光沸石二维孔道结构

图 1-1 沸石分子筛结构

较大影响外,下面一些反应规律严重控制着合成产物的结构和性能,如

- ① 液相中多硅酸根离子的存在状态与 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 的聚合;
- ② 硅铝凝胶的晶化;
- ③ 晶化过程体系中加入的客体分子(如各种有机分子或离子,一般称为结构导向剂)对成孔的影响与导向模板机理;
- ④ 介稳态晶体间的转型。

随着对上述生成机理和反应规律认识的逐步加深,又逐步开拓了不少用于合成具有新型组成和结构的沸石分子筛的合成路线。在具有一定空间结构的有机分子或离子,如 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 季铵盐或碱(sp^3 四面体结构)的存在下,可以合成出具有良好择形催化性能的二维垂直中孔($\sim 5\text{\AA}$)的 ZSM 系列分子筛,甚至可合成出不含铝的纯硅沸石(silicalite),实质上就是具有一定孔道结

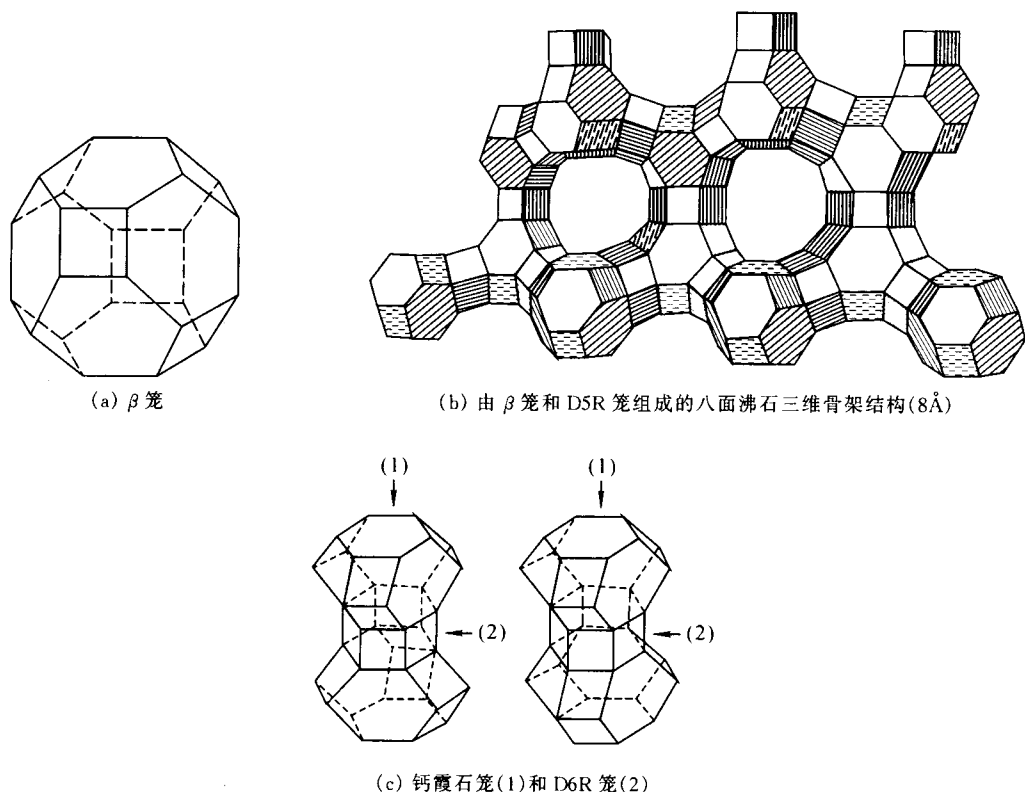


图 1-2 多孔晶态硅铝酸盐

构的 SiO_2 晶体。1980 年美国化学家又将上述水热晶化合成路线推广到铝-磷体系,合成出了一系列 $\text{AlPO}_4 - n$, $\text{SiAlPO}_4 - n$, $\text{MeAlPO}_4 - n$ 等新型微孔无机晶体,近年来又开发出了一系列新的 $\text{GaPO}_4 - n$, 二价、三价过渡元素磷酸盐, $\text{AlAsO}_4 - n$, $\text{GaAsO}_4 - n$, 硼酸盐, 钛酸盐, 以及氧化物与硫化物型微孔晶体, 这样就把具有一定孔道结构的无机化合物的合成推广到了一个更大更新的领域。接着又有一些更新的合成方向和课题提出来了, 例如, 能否合成出来孔径更大而孔道结构更能适应催化反应所要求的新型分子筛无机化合物呢? 果然, 在 1988 年后开拓出了一系列具有超大孔道的(extra-large micropore)的微孔晶体如 VPI-5 型、JDF-20 型与 Cloverite 等, 以及在表面活性剂存在下合成, 开发出了具有介孔(mesopore)结构的分子筛(孔道在 20~200Å 间)等, 详见第 15 章。其次, 目前国际上已开始根据结构化学(结构拓扑学)、晶体能量、计算化学等用计算机模拟研究千千万万种孔道结构堆积模型存在的可能性, 以及研究各类“理想”结构分子筛与合成路线、技术与反应条件间的关系, 即开始了“定向设计合成”的研究。再如, 能否将硅铝酸盐的造孔合成反应推广到其它更多的元素, 或其它类型的化合物中去等等, 使得化合物的造孔合成化学有了非常广阔的前景。

从这个具体例子中可以看出, 无机合成的发展主要决定于人们对其合成化学和反应规律认识的深化。因此, 对于一个经常从事无机合成的工作者来说, 熟练而深入地掌握无机合成化学的反应规律、特点及其原理是非常必要的。至少对一些主要类型的无机化合物或材料, 例如合金, 金属陶瓷型二元化合物(如 C、N、B、Si 化合物), 酸、碱和盐类, 配位化合物, 金属有机化合物, 团

簇与原子簇化合物,多聚酸和多聚碱及其盐类,无机胶态物质,中间价态或低价化合物,非化学计量化合物,无机高聚物以及标记化合物等等的一般合成规律和合成路线的基本模式有所基本了解,并且能查阅相关的文献资料。这样有利于你对合成路线的理解与设计,使你减少选择中的盲目性。为了制备某一化合物,根据某些反应的特殊性,设计巧妙或利用特定的合成路线、方法,当然是很好的。不过,必须要合乎其反应规律,即使是特殊反应。

1.1.2 无机合成(制备)中的实验技术和方法问题

随着实际应用的需要,在无机合成中,愈来愈广泛地应用各种特殊实验技术和方法来合成特殊结构、聚集态(如膜、超微粒、非晶态……)以及具有特殊性能的无机化合物和无机材料。即大部分特种结构和特种性能的无机物材料以及某些反应路线的合成只能在特殊实验技术条件下才能完成。例如大量由固相反应或界面反应合成的无机材料,其反应只能在高温或高温、高压下进行;具有特种结构和性能的表面或界面的制备,例如新型无机半导体超薄膜,具有特种表面结构的固体催化材料和电极材料需要在超高真空下合成;大量低价态化合物和配合物只能在无氧无水的实验条件下合成;晶态物质的“造孔”反应需要在中压水热合成条件下完成;大量非金属间化合物的合成和提纯需要在低温真空下进行等等。另一方面由于特种合成技术和操作的应用,使大量新的合成路线和方法应运而生。例如由于高温合成技术的应用使得以高温固相和界面反应,高温相变、高温熔炼和晶体生长,高温下的化学转移反应,熔盐电解甚至等离子体电弧、激光等条件下的超高温合成非热力学稳定态化合物等为基础的各种合成反应大量的发展起来。因而,就今后的无机合成来说,对特种合成技术和方法以及相关的反应规律和原理的了解与掌握变得愈来愈重要了。例如,高温和低温合成,水热与溶剂热合成,高压和超高压合成,放电和光化学合成,电氧化还原合成,无氧无水实验技术,各类CVD技术,溶胶-凝胶技术,单晶的合成和晶体生长,放射性同位素的合成和制备,以及各类重要的分离技术等等。再一方面,目前为了开拓边缘学科的发展,需要研究与合成各种各样的新型无机物和物相,特别是对大量与生物有关的特殊配合物和金属有机物。由于起始物料的稀缺和昂贵,因而无机合成中的半微量甚至微量合成技术问题,也愈来愈提到日程上来了。这方面的合成技术,有些可借鉴有机合成。然而首要的是应该使读者意识到,半微量操作是基于常量合成操作的基础,是以常量操作的原理和常量操作的条件为依据来进行半微量合成途径和方法的选择,操作条件和技术设备的设计。

1.1.3 无机合成(制备)中的分离问题

合成和分离是两个紧密相连的问题。解决不好分离问题就无法获得满意的合成结果。总的来说在任何合成问题中均包含各种各样的分离问题。我们认为,在无机合成中这个问题更为突出。因为无机材料既对组成(包括微量掺杂)又对结构有特定要求,因而使用的分离方法会更加复杂一些。为此在无机合成中一方面要特别注重反应的定向性与反应原子的经济性,尽力减少副产物与废料,使反应产物的组成、结构符合合成的要求;另一方面要充分重视分离方法和技术的改进和建立,所以除去传统的常规分离方法,如重结晶、分级结晶和分级沉淀、升华、分馏、离子交换和色谱分离、萃取分离等之外,尚需采用一系列特种的分离方法,如低温分馏、低温分级蒸发冷凝、低温吸附分离、高温区域熔融、晶体生长中的分离技术、特殊的色谱分离、电化学分离、渗析、扩散分离等,以及利用性质的差异充分运用化学分离方法等等。遇到特殊的分离问题时必须