

第一章 绪 论^[1~11]

第一节 固体化学研究内容

无机固体化学是最近几十年发展并形成的化学科学的重要分支。它是无机化学、固体物理、晶体结构和材料科学等多学科的交叉领域，已成为当前无机化学学科中一个十分活跃的新兴分支学科。固体化学主要是研究固体物质 包括材料 的合成、反应、组成和性能及其相关现象、规律和原因的科学。

固体化学与固体物理相互交叉、相互补充而成为现代固体科学技术的基础，而两者之间又有所区别和分工。其中固体物理侧重研究构成固体物质的原子、离子及电子的运动和相互作用，提出各种模型和理论，以阐明固体结构和物性。固体化学则侧重研究实际固体物质的合成方法、化学反应、单晶生长、化学组成和晶体结构 研究固体中缺陷形成及其对固体的物理及化学性质的影响等。一般说来，固体物理强调各类物质的共同规律性，而固体化学则注意固体物质随组成变化的特性；固体物理研究固体中性质的连续变化，固体化学则关心由化学反应所产生的突变；固体物理研究实在物质的结构与物性，而固体化学将研究这些实在物质的制备、组成结构及由此引起的性能变化。

固体化学的形成和发展是最近几十年的事情，是和现代科学技术的发展和需要密切相关的。对固体物质的合成及性质探索在公元前就有过记载，如我国的火药、制陶和炼丹术。在 20 世纪 20 年代已经有一些关于固态物质参与化学反应的研究，但是限于当时工业技术发展的程度、人们对固体物质认识的水平，以及缺少探测固体内部和表面微观结构和微量组分所必要的实验手段（当时只有热分析、显微镜和 X 射线衍射方法）固体化学的发展一度十分缓慢。直到 60 年代，一些新兴技术领域的兴起 要求提供更多更新的结构材料和功能材料，同时新技术又向人们提供了许多新的实验方法和各种新的测试设备（如各种能谱、波谱、电镜和原子力显微镜等）使人们开拓了眼界 有可能从宏观、微观等多层次对固体物质的合成、反应和性能进行深层次的研究。也由于化学家的积极参与，才使固体化学得以蓬勃发展，并进入了一个新阶段。目前国内外许多大学、研究所甚至工业研究机构均纷纷建立固体化学实验室，如德国斯图加特固体研究所、法国科学中心固体化学实验室、美国亚里桑那州立大学固体科学研究中心等。国际上也有专门的固体化学系列性学术会议，并出版了多种专业期刊，如 *The Journal of Solid State Chemistry*、*The Journal of Alloys and Compounds* 等。我国无机固体化学的研究与教学也十分活跃，苏勉曾教授的《固体化学导论》一书用现代物质结构的观点来深入讨论固体中的化学键、结构、物性、缺陷和化学反应等一系列问题，推动了我国固体化学的教学和科研。我国自 1986 年在长春召开第一次全国固体无机化学和合成化学学术讨论会以来，又相继历经了 6 次会议（1988 年于合肥、1990 年于哈尔滨、1992 年于北戴河、1995 年于成都、1997 年于福州、2000 年于武汉）这些年来努力 不仅取得了一批举世瞩目的研究成果 也向各种高新技术领域提供了许多新材料。

固体化学的研究内容十分广泛，它与固体物理以及其他许多学科互相交叉渗透，因此，很难给出明确的、全面的研究范围。它着重于研究固态物质（包括单晶、多晶、玻璃、陶瓷、薄膜、超微粒子等）的合成、反应、组成、结构和各种宏观和微观性质。与气体和液体相比，固体物质更具多样性和复杂性。因此，各位作者在编写固体化学的专著时，内容有所不同，往往偏重于作者所研究的领域，但其基本内容应包括固体物质的合成、固体的组成和结构，固相中的化学反应，固体中的缺陷，固体表面化学，固体的性质与新材料等。

当今国际社会公认，材料、能源和信息是现代文明的三大支柱。历史证明，材料是人类生存和发展的物质基础，每一种重要新材料的发现和应用，都把人类支配自然的能力提高到一个新的水平，材料科学的每一次重大突破，都会引起生产技术的革命。例如半导体材料的发现和发展，极大地推动了电子工业的发展。由于锗、硅等半导体材料和器件研制成功，使计算机技术获得了极其迅速的发展，计算机产品每隔1~2年就更新一代产品。当前，几个原子层厚的半导体材料以及其他新型光电子材料的研究，将加速整个信息技术发展的进程。又如纳米材料的研究与发展，开拓了人们认识物质世界的新层次，即介于宏观物质和微观原子、分子中间的新领域。纳米材料具有许多不同于宏观物质的性质，并已经获得重要的应用，预计将在21世纪高科技中发挥重要的作用。而固体化学正是材料科学的基础。

与此同时，科学技术的发展又向固体化学家提出新材料和新要求。例如在新能源领域，为充分利用每秒射到地面上的 $8.1 \times 10^5 \text{ kJ}$ 的太阳光能量，需要制备出更高效和稳定的光电能量转换材料。在信息领域更需要一系列强度高、信息容量大、灵敏度高、性能好的信息产生、传输、收集、处理、存储和显示的新型功能材料。对于航天技术则需要轻质、高强度、耐高温、抗辐射和抗氧化的新材料等。这一切将促进固体化学的发展。

固体材料的分类不尽相同。从材料的化学组成来分，主要分金属材料、无机非金属材料、有机高分子材料及复合材料。无机固体化学则研究金属材料（含合金）、无机非金属材料（含单质和化合物）和无机复合材料；若按照材料的使用性能可分为结构材料和功能材料两大类。结构材料主要使用材料的力学性能，功能材料则主要使用光、电、磁、热、声等功能特性。从材料的应用对象区分又可分为信息材料、能源材料、建筑材料、生物材料、航空航天材料等。若按物理效应也可进一步细分为激光材料、发光材料、非线性光学材料、磁性材料、巨磁阻材料、磁光材料、导电材料、发电材料、介电材料、铁电材料、热释电材料、超导材料、声光材料、磁致伸缩材料等。

固体物质可以按照其原子排列的有序程度分类为晶态和非晶态。晶态固体具有长程有序的点阵结构，如氯化钠、硫化锌、砷化镓等，其中的组成原子或基元是处于按一定格式空间排列的状态。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，而长程范围原子的排列没有一定的格式，如玻璃和许多聚合物。

也可以按照固体中原子之间结合力的本质（即化学键）来给固体物质分类，即把固体物质分为离子晶体、共价晶体、金属晶体、分子晶体和氢键晶体等。

各类晶体的结构特点和一般性质归纳于表1-1。几种晶体的键型结构示于图1-1。

表 1-1 各种类型晶体的特征

晶体类型	离子晶体	共价晶体	金属晶体	分子晶体
结构特征	正、负离子相间的最密堆积,靠静电力结合,键能较高,约 800kJ/mol	组成原子之间靠共价键结合,键有方向性和饱和性,键能由中到高,约为 80kJ/mol	正离子最密堆积,以自由电子气为结合力,键无方向性,配位数高,键能约为 80kJ/mol	组成分子之间靠范德华力结合,键能低,约为 8~40kJ/mol
举例	NaCl CaF ₂ Al ₂ O ₃	Si InSb PbTe	Na Cu W	Ar H ₂ CO ₂
热学性质	熔点高	熔点高	熔点由低到高,热传导性良好	熔点低,热膨胀率高
电学性质	低温下绝缘,某些晶体有离子导电现象,熔体导电	绝缘体或半导体,熔体也不导电	固体和熔体均为良导体	固体和熔体均为绝缘体
光学性质	多为无色透明,折射率较高	透明晶体具有高折射率	不透明,高反射率	呈现组成分子的性质
力学性质	强度高、硬度高、质地脆	强度和硬度由中到高,质地脆	具有各种强度和硬度,压延性好	强度低,可以压缩,硬度低

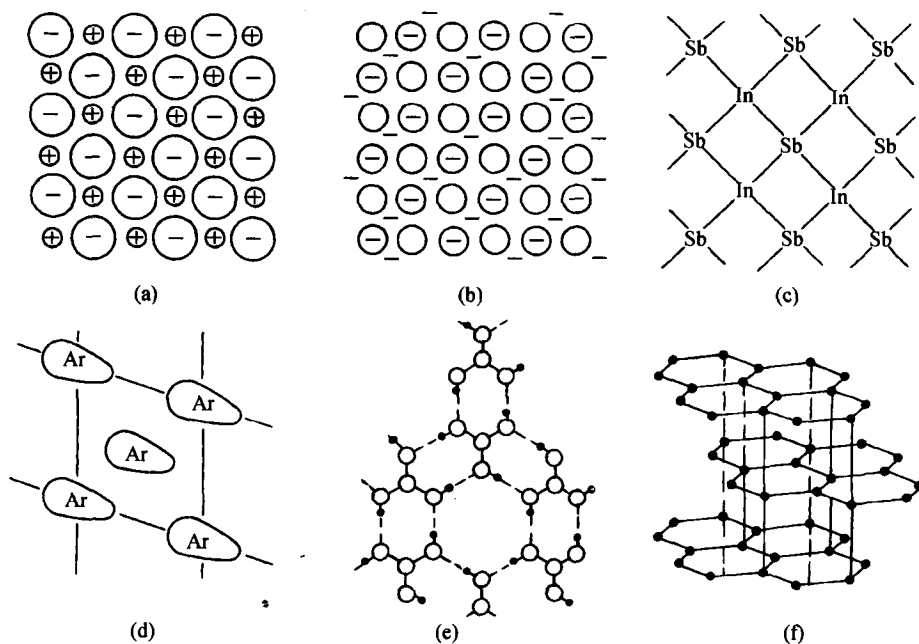


图 1-1 晶体的类型

(a)离子晶体(氯化钠);(b)金属;(c)共价键晶体(砷化镓);(d)分子晶体(固态氩);
(e)氢键晶体(硼酸);(f)混合键晶体(石墨)

应该指出,在实际的晶体或固体中,往往不是一种纯粹的化学键在起作用,而是包含有几种键型。例如, ZnS 中的共价键里就含有约 30% 的离子键成分。又如石墨的层状结构中,每一层内的每个碳原子以三个电子与邻近的三个碳原子以共价键结合,组成片状

六角形的平面蜂巢结构，另一个价电子则为该层内所有碳原子所共有，形成金属键；层与层之间则以范德华力相互作用。因此，石墨晶体中既包含有共价键，又包含有金属键和范德华力，从而使得石墨表现出固体物质的多重性质：质地柔软光滑、容易磨碎、密度小、熔点高、不透明、有光泽和导电率高等。

第二节 固体化学发展的若干前沿领域

固体化学在不断地向能源、信息、环保、航天等各领域提供性能优异的新材料的同时，也根据材料科学的发展和需要不断创新，使固体化学学科得到蓬勃的发展。近年来已取得一系列重大的革命性的成果，如高温超导材料、纳米材料、 C_{60} 等。现仅对固体化学发展中若干前沿领域简介如下。

一、固体无机化合物和新材料的新合成方法

固体无机化合物和新材料大多是采用高温固相反应，这些方法温度高、耗能大、反应难以控制。为此，发展了其他各种合成方法，如共沉淀法、水热法、微波法、气相输运法等。而近年来提出的软化学合成方法最为引人注目，它力求在中低温或溶液中使反应物在分子状态上均匀混合，进行可控的反应步骤，经过生成前驱体或中间体，最后生成具有指定组成、结构和形貌的材料。已用软化学的方法合成了多种发光材料、磁性材料、金属间化合物、玻璃陶瓷和高温结构材料等，软化学合成目前仍在发展，将适用于更广泛的领域。

20 世纪 80 年代以来合成化学家发展了一种新的提供筛选底物的途径，称之为“组合合成”或“组合化学”(combinatorial chemistry)。这个方法可以一次性成批量获得很大数量的类似化合物——化合物库(chemical library)以供高通量筛选，寻找先导化合物。采用这种方法，可以大大增加寻找具有特殊功能新化合物的机会。文献中报道了采用组合化学的方法从 25 000 个化合物中合成出一种具有一维链状结构的新型发光材料—— Sr_2CeO_4 ，并在显示技术中获得应用。尽管目前固体化学家对于组合化学研究新材料尚处启蒙时期，但已有人预言，组合化学将引起重大的技术革命。

二、室温和低热固相化学反应

长期以来人们对高温固相反应研究较多，也有许多成果。但在高温条件下，实验难度往往较大，而且有些介稳定的产物只能在较低温度下存在。忻新泉等近 10 年来对室温或低热下固相反应进行了系统的研究，探讨了低热温度固-固反应的机理，提出并用实验证实了固相反应的四个阶段（即扩散-反应-成核-生长，各步的反应速率均有可能成为反应的决定步骤），并总结了固相反应的特有的规律。利用低温固相反应将能合成新的化合物，也为材料制备提供了新的途径。低热固相化学反应具有节能、高效、无污染及工艺过程简单等优点，将可能成为绿色合成化学的重要合成手段之一。

三、超微粒子与纳米相功能材料

20 世纪 80 年代初，在原子和分子范畴与凝聚态固体之间，提出一类由纳米尺寸的微粒构成的固体，称为超微粒子或纳米晶。这类材料具有特殊的结构和性质，特别是表现出

与常见凝聚态固体不同的性质，引起人们的极大的注意并得到一系列应用，因此，纳米材料被视为 21 世纪的新材料。由于纳米晶是介于宏观物质和微观原子、分子中间的研究领域，它的出现开拓了人们认识物质世界的新层次，是一个很有发展前途的新领域。更详细的内容我们将在第二章作全面地介绍。

四、层状化合物与高温超导

1986 年 Bednorz 和 Muller 发现高温超导体镧钡铜氧以后，证实此化合物的组成为 $(\text{La}_{1-x}\text{Ba})_2\text{CuO}_4$ 属于层状的 K_2NiF_4 结构。从此掀起了全球性寻找高温超导体的热潮。1987 年继而发现了 123 型的钇系高温超导体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ，临界温度跃至液氮温区的 90K，轰动了全球，促使超导材料获得许多新的实际应用，如超导列车、超导核磁共振仪、超导线材等，也给工业技术带来了新的革命。研究发现 YBaCuO 是一个非化学计量比的、具有氧缺位的 ABO_3 型钙钛矿型层状结构的化合物，由于三价稀土离子和二价碱土金属离子在 A 位的不等价取代导致 B 位的铜产生 Cu^{2+} 和 Cu^{3+} 的混合价态，离域的载流子沿层状的 CuO 面输运而产生超导现象，成为空穴型的高温超导体。对这些混合价态的层状化合物的深入研究，不仅又发现了铋系、铊系和汞系等层状高温超导体，而且也发现了一些其他新材料，如钙钛矿型层状结构的 $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$) 具有巨磁电阻特性并可以作为固体氧化物燃料电池和磁流体发电的电极材料。由此可知，继续深入研究层状化合物和非化学计量比的缺陷化合物将有助于开拓更多的新功能材料。

五、原子簇化合物与 C_{60}

原子簇化合物是当前国际上的研究热点，包括功能性簇化合物、生物模拟簇化合物以及近年来尤为引人关注的碳簇化合物。碳原子簇化合物的研究始于天体物理学家对宇宙尘埃形成的研究。1985 年 Kroto 等发现了稳定的碳原子团簇（巴基球）掀起了对其制备和性质的研究热潮。 C_{60} 是由 60 个碳原子构成的球形三十二面体，内含多个不饱和双键。高度共轭的 C_{60} 易于发生加成反应，并借此引入许多新的特性如导电性、超导性和催化性能等。

除了笼状结构的碳团簇 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{84} 等以外，还制备出管状、层状、片状、洋葱状等特殊形状的团簇。1991 年 Iijima 发现碳纳米管是具有纳米级管径的一维量子材料。由于它具有很大的表面、极高的强度、极高的导热率及导电性等特性，已成为功能材料的研究热点。我国科学家在纳米管的研究方面，取得了一些具有国际影响的重要成果。范守善等首次利用碳纳米管成功地制备出 GaN 一维纳米棒，并提出了碳纳米管限制反应的概念，该项成果成为 1997 年 *Science* 杂志评选出的十大科学突破之一。他们还在国际上首次实现硅衬底上的碳纳米管阵列的自组装生长，推进了碳纳米管在场发射和纳米器件方面的应用研究。解思深等利用化学气相法制备纯净碳纳米管技术，合成了大面积定向纳米管阵列，该项工作发表于 1996 年的 *Science* 杂志上；他们还利用改进后的基底，成功地控制了碳纳米管的生长模式，大批量地制备出长度为 2~3mm 的超长定向纳米碳管，该项工作发表于 1998 年的 *Science* 杂志上。

六、生物无机固体化学

生物无机固体化学是生命科学、材料科学和固体化学的新兴交叉学科，它研究在生物

体系中无机矿物的结构、性质与功能之间关系，以及阐明生物矿化过程的机理。

迄今为止，在活的生物体中所形成的矿物已超过 60 种 部分矿物列于表 1-2 中。它们的组分各异、功能齐全，除了广泛用作为细胞的离子库以及结构、支撑和保护的材料之外，往往还具有某些特殊的功能。例如，趋磁细菌中有序排列着的数颗单磁畴大小的 Fe_3O_4 是用于游动时识别方向的，同样金枪鱼、鲑鱼的头部也以 Fe_3O_4 作为导航的生物磁罗盘；三叶虫以 CaCO_3 作为眼棱镜，而头足纲动物如乌贼则以 CaCO_3 作为它的浮力装置，鱼类的头部以及哺乳动物的内耳都是以 CaCO_3 作为重力接受器的。

表 1-2 在生物体系中发现的主要无机固体的类型及功能

矿 物	化学式	来 源	功 能
碳酸钙			
方解石	CaCO ₃	藻类	外部骨架
		三叶虫	眼棱镜
文 石	CaCO ₃	鱼	重力装置
		软体动物	外部骨架
球霰石	CaCO ₃	海鞘	骨针
无定形	CaCO ₃ ·nH ₂ O	植物	钙库
磷酸钙			
羟磷灰石	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	脊椎动物	外部骨骼
			牙齿、钙库
八钙磷酸钙	Ca ₈ H ₂ (PO ₄) ₅ 无定形	脊椎动物	骨、齿的前体
		蛤贝	钙库
		脊椎动物	骨的前体
草酸钙			
Whewellite	CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O	植物	钙库
Weddellite	CaC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	植物	钙库
Ⅱ A 族金属硫酸盐			
石膏	CaSO ₄	水母幼体	重力器件
重晶石	BaSO ₄	藻类	重力器件
天青石	SrSO ₄		细胞结构支撑
二氧化硅	SiO ₂ ·nH ₂ O	藻类	外部骨架
铁的氧化物			
磁石	Fe ₃ O ₄	细菌	
		Chitons(一种 原始的软体动物)	牙齿
针铁矿	α - FeOOH	虬	牙齿
纤铁矿	γ - FeOOH	Chitons	牙齿
水合氧化铁	5Fe ₂ O ₃ ·9H ₂ O	动物、植物	铁贮存蛋白

一切生物矿化都是动态的、受控的。也就是说矿化过程中的每一步骤都发生在一定的时间和精确的位置上，表现在生物矿化发生在特殊的隔室中，隔室的空间是由细胞所分泌的生物大分子经过自组装而形成。在完成形成矿物的密度及形态之后，分泌过程将会

产生新的单元。矿物的沉析作用处于一个不断更新的运动之中，同时生物矿物一般具有确定的晶体大小和取向。

生物矿化的研究，特别是对生物体中控制成核作用机理的研究，对于制备新一代功能无机材料（如人工合成的生物陶瓷 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 等）有十分重要的意义。因此，生物无机固体化学将有可能帮助人们去开拓一个崭新的研究天地。随着工作的不断深入，将希望找到如何获得既有确定的大小、晶形和取向，又具有光、电、磁、热、声等功能的特殊材料的最佳途径。

参考文献

- [1] 苏勉曾固体化学导论。北京 北京大学出版社，1987
- [2] 吕孟凯。固态化学。济南 山东大学出版社，1996
- [3] 韩万书。中国固体无机化学十年进展。北京 高等教育出版社，1998
- [4] 周盖明。忻新泉我国固体无机化学的研究进展。化学通报，1999，11:9
- [5] 国家自然科学基金委员会。无机化学。北京 科学出版社，1994
- [6] Rao C N R, Gopalakrishnan J. 刘新生译。固态化学的新方向。长春 吉林大学出版社，1990
- [7] Danielson E, Devenney M, Giaquinta D M. A Rare-Earth Phosphor Containing One-Dimensional Chains Identified Through Combinatorial Methods. Science, 1998, 279(6):837
- [8] 周盖明 忻新泉。低热固相合成化学。无机化学学报，1999，15(3):273~292
- [9] 洪广言 李红军 肖良质等。超微粉末的合成及其应用。无机材料学报，1987，2(2):97
- [10] 邵子厚。生物无机固态化学。无机化学学报，1994，10(3):329
- [11] 崔福斋 冯庆玲。生物材料学。北京 科学出版社，1996

第二章 玻璃与粉末多晶^[1~37]

第一节 前言

根据结构特点可以将固体物质分为三类：晶体、非晶体和准晶体。晶体中的原子、分子或离子呈三维周期性长程有序排列。因此，可以用晶体中的基本结构单元——晶胞描述晶体的微观对称性。晶体格子构造的特点是具有周期性长程有序性和平移对称性。晶体平移对称性可以用 14 种布拉格格子概括。受此制约，晶体中只能存在 1、2、3、4 和 6 次旋转对称轴，5 次或 6 次以上旋转对称轴在晶体中是不允许存在的，否则将破坏晶体构造的平移对称性。

1984 年末 Shechtman 等人首次报道在 Al-Mn 合金急冷的过程中，用电子衍射发现晶粒除显示出 2 次和 3 次对称性的图像外，还出现一种 5 次对称的图像，被称为二十面体相。几乎同时，Levine 等从理论上也计算出 5 次衍射图，并称这种具有 5 次对称及取向有序而平移无序的物质为准晶体。准晶体的发现是举世瞩目的重大成果。

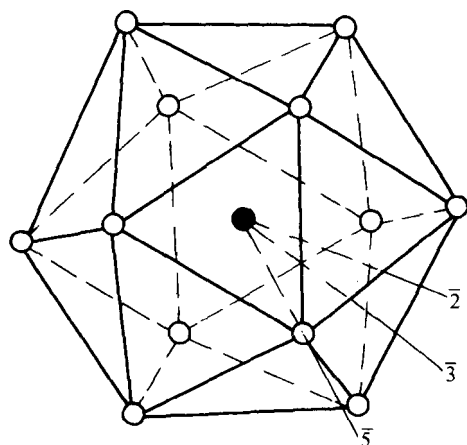


图 2-1 二十面体相

Shechtman 和 Bleck 提出了 Al-Mn 合金二十面体结构模型。在这个模型中，尺寸较小的 Mn 原子位于二十面体中心，其周围 12 个顶点均为 Al 原子，形成 20 个正三角形构成的二十面体（见图 2-1）。由于合金中 Mn 与 Al 的原子比为 1:6，故 Al 原子必为两个相邻的二十面体所共有。正是由于这个共同的 Al 原子使晶粒中所有的二十面体取向有序，但长程平移无序，出现所谓准周期性。实验和理论表明，二十面体原子簇无论从堆积密度还是对称性以及能量的角度都是一种稳定的原子组合状态。准晶体也就是由这样一类结构单元非周期性连接而成。

在结晶学中，5 次对称轴的禁区被突破后，具有 8 次、10 次和 12 次旋转对称的准晶体相继被发现。这些准晶体都属于二维准晶，即在主轴方向呈现出周期性的平移对称，而在与主轴垂直的二维平面上呈现准周期性特征。中国科学家首先在 Cr-Ni-Si 合金中发现了具有 8 次旋转对称的准晶体，并在 Al-Fe 合金中发现了具有 10 次旋转对称的准晶体。后来又在急冷 V-Ni-Si 合金中发现具有 12 次旋转对称的准晶体。大多数准晶体都是在急冷凝固的条件下得到的，因此，颗粒多在微米尺度，但也有少数准晶体可在缓冷凝固下得到，如 $\text{Al}_6\text{Cu}_3\text{Li}$ 、 $\text{Al}_{65}\text{Fe}_{20}\text{Cu}_{15}$ 、 $\text{Al}_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$ 等，其尺寸可长大到毫米甚至厘米尺度。

非晶体是一类众所周知且历史悠久的固体，非晶体与晶体相比有两个最基本的区别：

(1) 晶体中原子的排列呈现长程有序，而非晶体只是在很小的范围内表现出短程有序，所

以非晶体的结构特点与液体十分相似，故有人将非晶态固体称为凝固的液体。(2)晶体是热力学上的稳定相，而非晶体则属于热力学上的亚稳相。也就是说，从热力学角度，非晶体具有转变为晶体的倾向。

非晶体包括玻璃和高分子聚合物(如橡胶、塑料)在此仅对无机非晶态固体——玻璃作简要介绍。

第 二 节 玻 璃

玻璃是材料科学中古老的分支，但随着科学技术的发展，对其认识加深，玻璃学科也有长足的发展。不仅传统的玻璃品种不断增加，而且又出现了一些新品种，如半导体玻璃、金属玻璃等，因而使玻璃在高技术领域占有一席之地。

一、玻璃的共性

由于玻璃的结构与晶体有着本质的差别，故玻璃具有许多不同于晶体的特性：

(1)没有固定的熔点 当对玻璃加热时，只有一个从玻璃态转变温度(T_g)到软化温度连续变化的温度范围，参见图 2-6；

(2)各向同性 由于其结构上的特点，玻璃表现出力学、光学、热学及电学等性能的各向同性；

(3)内能高 与晶体相比，玻璃具有较高的内能，在一定条件下可自动析出结晶；

(4)没有晶界 与陶瓷等多晶材料或单晶等晶体不同，玻璃中不存在晶粒间界；

(5)无固定形态 可按制作要求改变其形态，如可制成粉体、薄膜、纤维、块体、空心腔体、微粒、多孔体和混杂的复合材料等；

(6)性能可设计性 玻璃的膨胀系数、黏度、电导、电阻、介电损耗、离子扩散速度及化学稳定性等性能一般都遵守加和法则，可通过调整成分及提纯、掺杂、表面处理及微晶化等技术获得所要求的高强、耐高温、半导体、激光、光学等性能。

玻璃并不仅限于无机硅酸盐，各种不同的材料均能生成玻璃。表 2-1 列出各种类型价键形成的材料所生成的玻璃。各类玻璃往往有不同的结构和性质。

表 2-1 玻璃生成材料按价键的分类

键 型	实 例	键 型	实 例
共价型	氧化物(硅酸盐等)、硫属化合物、	水合离子型	盐的水溶液
	有机高聚物	分子型	有机液体
离子型	卤化物、硝酸盐等	金属型	急冷合金

二、玻璃的结构

关于玻璃的结构，不少学者从自己的实验结果提出各自的学说，较为流行的玻璃结构学说是无规则网络学说与晶子学说。

无规则网络学说是 1932 年由 Zachariasen 提出的。按照这个学说，熔石英玻璃的结构可描述如下：每个硅原子与周围四个氧原子组成硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ ，各四面体之间通过

顶角互相连接而形成向三维空间发展的网络(或骨架)但其排列是无序的,故与石英晶体结构有所不同。当熔石英玻璃中加入碱金属或碱土金属氧化物时,硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 组成的网络断裂,在某些四面体 $[\text{SiO}_4]$ 之间的空隙中均匀而无序地分布着碱金属与碱土金属离子。同样,纯氧化硼玻璃也可看成是由硼氧三角体 $[\text{BO}_3]$ 无序地相连接而组成的向两度空间发展的网络。无规则网络学说建立的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 玻璃结构模型示于图2-2。进一步研究认为,阳离子在玻璃结构网络中所处的位置不是任意的,而是有固定的配位关系,多面体的排列也有一定规律,并且在玻璃中可能不只存在一种网络(或骨架)。

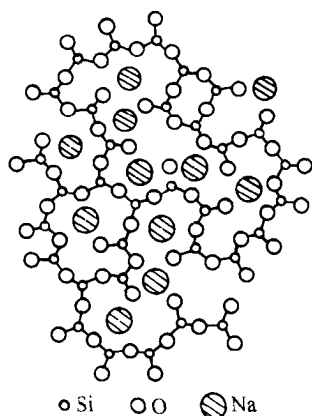


图 2-2 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 玻璃结构模型

晶子学说的要点是:玻璃是由无数“晶子”组成的。所谓“晶子”不同于一般的微晶,而是带有点阵变形的有序排列区域,它们分散在无定形介质中,并且从晶子区到无定形区的过渡是逐步完成的,两者间并无明显的界限。但此学说还有一些重要的原则性问题尚未得到解决,如晶子的大小与数量、晶子的化学组成等。

尽管上述两种学说均已被X射线结构分析的数据所证实,但仍在进一步研究之中。

人们在对玻璃进行深入研究的同时,也建立了若干描述玻璃构造的模型。下面有选择地介绍几种玻璃构造模型。

1. 无规密堆积模型

该模型是把原子看作不可压缩的硬球,这些硬球无规地堆垛起来,使其总体密度达到最大可能值。无规密堆积模型是目前理解金属玻璃结构的最令人满意的模型。

贝尔纳发现,硬球无规密堆积模型中不存在周期性重复的晶态有序区,并认为无规密堆结构仅由五种不同的多面体组成(见图2-3)。图中(a)和(b)所示的四面体和正八面体

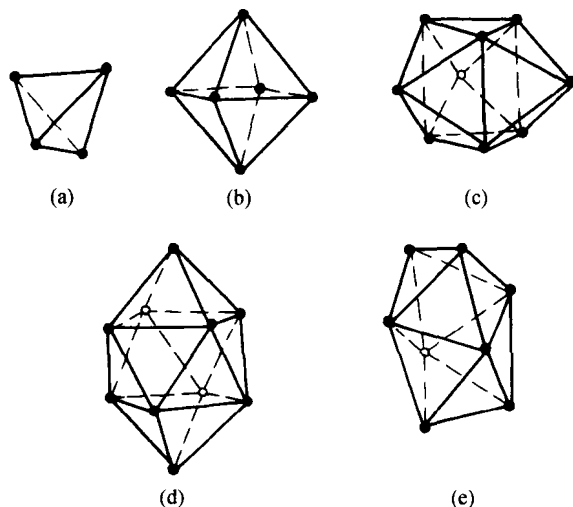


图 2-3 贝尔纳多面体的五种典型构造

(a)四面体;(b)八面体;(c)具有三个半八面体围绕的三角棱柱;
(d)具有两个半八面体的阿基米德反棱柱;(e)四角十二面体

也存在于具有密堆积构造的晶体结构中，而图中(c)、(d)、(e)所示的三种多面体则是非晶态固体所特有的结构单元。

硬球无规密堆积结构的填充因子为 0.637 这意味着用同样尺寸的球 无规密堆积的致密度大约是晶体最紧密堆积的 86%。

2. 微晶模型

该模型认为玻璃是由晶粒非常细小的微晶组成，微晶晶粒的大小一般为十几埃到几十埃（几个到几十个原子间距）。这样晶粒内的短程有序与晶体相同，而长程却由于微晶粒取向杂乱无章地分布而变得无序。这种模型可以定性地说非晶态材料 X 射线衍射实验的结果。但由于这种模型计算出的径向分布函数和对偶分布函数与实验难以定量符合 也与许多实验结果 如配位数等 相差甚远 故目前 绝大多数非晶态工作者对该模型持否定态度。微晶模型如图 2-4(a) 所示。

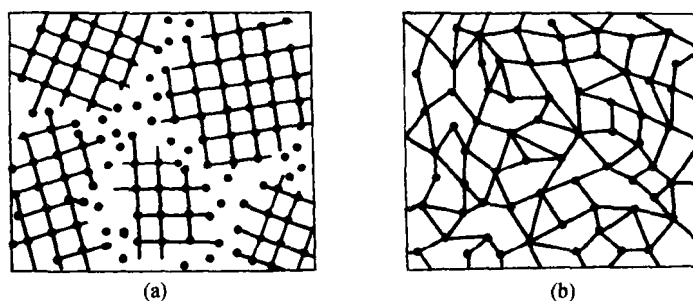


图 2-4 微晶体无序模型(a)和拓扑无序模型(b)示意图

3. 拓扑无序模型

该模型强调的是非晶态结构中原子排列的混乱和无序。所谓拓扑无序是指模型中原子的相对位置是随机地、无序地排布着。无论是原子相互间的距离还是各对原子间的夹角都没有明显规律性。由于非晶态固体有接近晶态固体的密度，且实验也发现在非晶态固体中存在短程有序，所以说非晶态固体中的混乱和无序不是绝对的。但是，该模型强调的是无序，把短程有序只是看作是无规堆积的附带结果。非晶态构造的拓扑无序模型如图 2-4(b) 所示。它可用以模拟非晶态合金（即金属玻璃）的硬球无规密堆积模型和模拟共价键结合的非晶态固体的连续无规网络模型。

4. 共价玻璃的连续无规网络模型

连续无规网络模型是描述以共价键结合的非晶固体结构的模型（图 2-5）该模型强调了非晶态固体中的键合特点、配位数及近程有序和长程无序的结构特点。图 2-5(a) 所示是三重配位元素玻璃的连续无规网络模型。从图中可以看出：

- (1) 每一个原子的配位数均为 3；
- (2) 最近邻原子中心间的距离（即键长）是常数或近似为常数；
- (3) 网络结构二维无限延伸，不允许有悬空键，且未考虑三维结构情况；
- (4) 明显的分散是连续无规网络模型的特征，这在晶体中是不允许的；
- (5) 在连续无规网络模型中不存在长程有序。

上述特征也适用于图 2-5(b) 的情况 图 2-5(b) 和 (a) 的主要区别在于桥原子 B 与 A 原子之间的键角可在一个较大范围内变化。

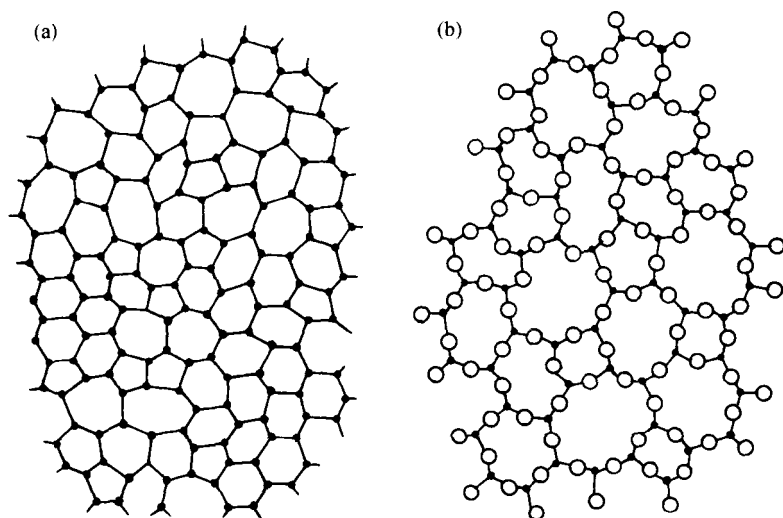


图 2-5 二维连续无规网络模型
(a)三重配位元素玻璃结构模型;(b) A_2B_3 玻璃的结构模型

用类似的模型也可描述四重配位的共价键结合非晶体的结构，此时应把二维网络改为三维连续无规网络模型。例如非晶硅（ α -Si 和熔凝 SiO_2 就可以用三维连续无规网络模型描述 在这种情况下 每一个 Si 原子的配位数均为 4；Si—Si 键和 Si—O 键的键长基本不变；没有悬空键；键角有明显的分散；不存在长程有序。除了 SiO_2 玻璃之外， GeO_2 、 GeS_2 、 $GeSe_2$ 、 $GeTe_2$ 、 $SiTe_2$ 等共价玻璃也可用这种三维连续无规网络模型描述。

三、玻璃形成的热力学和动力学

一种熔体在降温冷却时可能发生两种情况：一种是当降温至低于熔点的某温度时发生结晶作用；另一种是在降温过程中并不发生结晶，而是充分过冷后形成玻璃。所以，玻璃的形成过程实际上就是一个防止发生结晶的过程。

当材料从熔化状态冷却时，形成非晶态的过程差别极大。有的物质，例如金属，很容易形成晶体，必须采取特殊制备工艺才能获得非晶态；还有一些材料，例如， SiO_2 及各种硅酸玻璃等，在其熔体冷却过程中黏度逐渐增大，最后固化形成玻璃，但并不易析出晶体。从相变的角度看 从熔体中形成玻璃体的过程是一个从过热熔体 稳定相 至过冷熔体 亚稳相 再到玻璃 亚稳相 的相变过程 而从过冷熔体中结晶是一个从亚稳相到稳定相的相变 两者有本质的区别。

图 2-6 示意地表示了过热熔体在冷却过程中形成晶体与形成玻璃时摩尔体积随温度的变化情况。图中结晶过程曲线沿 $abcd$ 走向 在 T_m 处 升温过程在 T_m 处 降温过程应在低于 T_m 处），体积变化出现不连续性，这反应了从长程无序的液体到长程有序的晶体，结构发生了重大的转变。当冷却形成玻璃时，曲线沿 $abef$ 顺序走向 在 e 点（对应玻璃态转变温度 T_g 曲线斜率发生明显变化 但仍然是连续的。曲线段 be 对应过冷液体情况，由过冷液体到玻璃的变化是从一种亚稳态到另一种亚稳态的相变。在此过程中，液

体的黏度逐渐增大,直到 e 点(对应温度 T_g) 此时液体已不能再维持其内部平衡了,液体内部的原子被“冻结”,再继续冷却时,材料便具有了玻璃的坚固性。此外,实验表明,对于同一种材料来说,在不同的冷却速率下获得的玻璃态转变温度 T_g 略有差别,一般缓慢冷却得到的 T_g 要比快速冷却时得到的 T_g 低一些。图 2-6 中曲线 $abgh$ 表示缓慢冷却形成玻璃过程中体积随温度的变化, g 点对应的转变温度比 e 点对应的温度要略低一些。此外,在熔体冷却形成玻璃的过程中,在玻璃态转变温度 T_g 附近,物质的黏度、位形熵等也会发生明显的但连续的变化;而在这个过程中其热容 C_p 则在 T_g 处表现出不连续性。

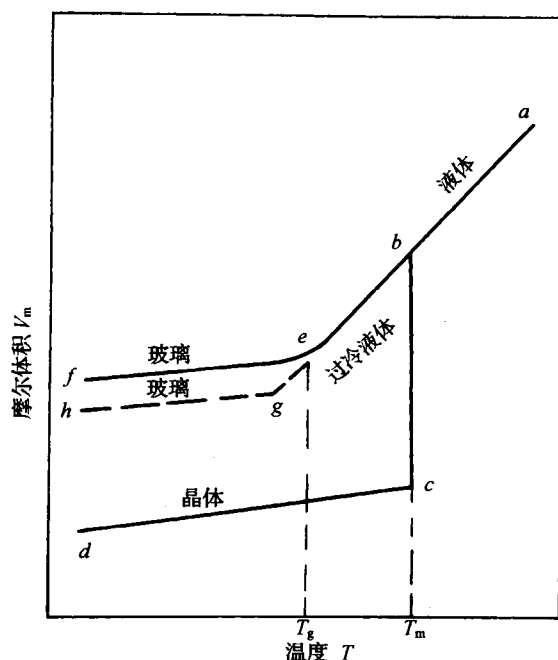


图 2-6 熔体冷却过程中在不同情况下摩尔体积随温度的变化

玻璃态转变温度 T_g 是玻璃性质的一个重要参数。只有当熔体冷至玻璃态转变温度 T_g 时,位形熵、原子的移动、转动熵值趋近于零,非晶状态才趋向稳定。为了防止在冷却过程中出现结晶,一般希望熔体的过冷度 ΔT_g ($\Delta T_g = T_m - T_g$) 要小。图 2-7 表示部分无机物的 T_g 与热力学熔点 T_m 间的关系。图中, $T_g/T_m = 2/3$ 此时形成非晶态需要的冷却速率相当于 $10^{-2} \text{ } ^\circ\text{C/s}$ 。由图可见,易于形成玻璃的物质位于直线的上方,而较难形成玻璃的物质位于曲线的下方。当 $T_g/T_m = 0.5$ 时,形成玻璃体的临界冷却速率约为 $10^3 \sim 10^5 \text{ } ^\circ\text{C/s}$ 。

一种过冷液体的结晶过程可分为成核与晶核长大两步。形成玻璃的一个动力学条件是晶核形成速率和随后的晶体生长速率均足够慢。在熔点 T_m 处,晶体的熔体具有相同的自由能,所以没有任何发生相变的驱动力;在温度低于 T_m 时,晶体的自由能小于液体的自由能,因此,熔体的过冷度愈大,结晶的驱动力就愈大。但是在较低的温度下,特别是对于较易形成玻璃的熔体来说,还要考虑另一个因素——黏度的影响。因为随着过冷度的增加,熔体的黏度随之增加。黏度的增大将影响到熔体中原子(或离子)的移动和转

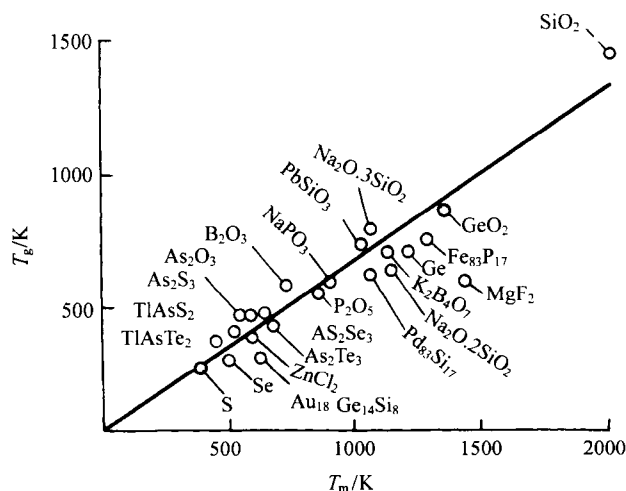


图 2-7 一些化合物的熔点温度 T_m 和玻璃态转变温度 T_g 的关系

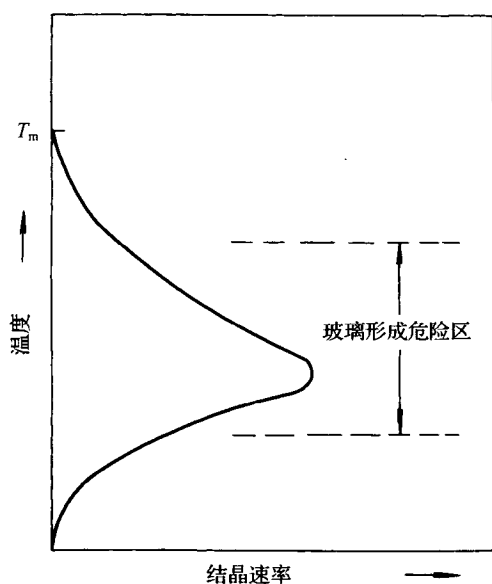


图 2-8 过冷液体结晶速率与温度的关系

动，因而成为晶体成核和生长的阻碍因素。于是随着温度的降低便出现了两个因素竞争性效应：晶体与液体之间自由能差值的增大有利于结晶作用，而过冷液体黏度的增大降低了结晶作用的趋势。过冷液体结晶速率与温度的关系曲线如图 2-8 所示。图中曲线峰值附近区域对应着晶体与液体之间自由能差值对结晶作用发挥了最大作用的区域。随着温度继续降低，黏度的效应越来越占主导地位。图中有一个形成玻璃的“危险区”（相当于结晶速率较大区）。如果有可能降温通过这一危险区，则才有可能形成动力学上稳定的玻璃。这就是为什么有些体系，在通常降温速率下得到的是晶体，而在相当大的降温速率之下才能形成玻璃体（如金属玻璃）的原因。

四、氧化物玻璃

1. 玻璃态氧化硅

玻璃态氧化硅是 SiO_2 基玻璃中最简单的玻璃，对其结构和性质的研究对于了解在化学上比较复杂的硅酸盐玻璃曾发挥过极为重要的作用。一般公认的玻璃态 SiO_2 的结构是由 Zachariasen(1932) 建议的并被 Warren(1936) 以 X 射线衍射工作所支持的。该结构是由共同角顶的 SiO_4 四面体所构成，它们连接起来形成三维无限网格结构，此结构缺少

对称性或长程有序性。为保持电中性，每个角顶氧原子仅在两个四面体之间共用，因而该结构是颇为开敞的。

玻璃的 X 射线粉末衍射图是很漫散的，它含有很宽的驼峰而不是尖峰，可以比较一下玻璃态石英和晶状方石英的 X 射线粉末衍射图(图 2-9)。因为在玻璃结构中没有单元晶胞 从 X 射线研究所能获得的惟一信息是径向分布曲线。这个曲线能给出作为距离

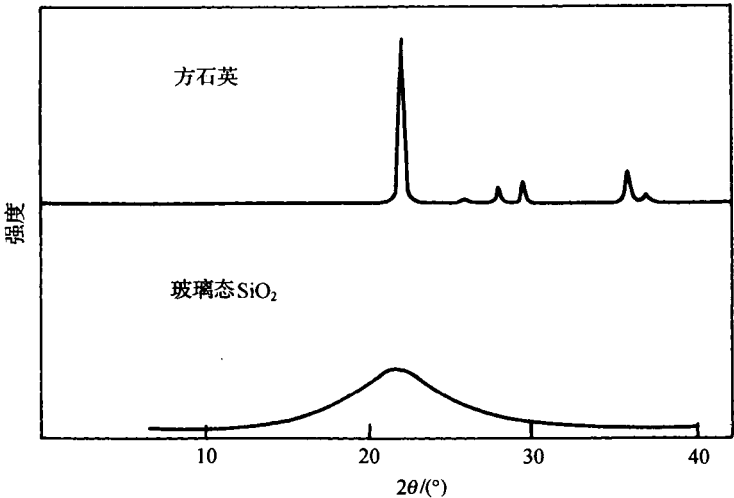


图 2-9 方石英和玻璃态 SiO₂ 的 X 射线衍射图 (CuKα射线)

的函数从一选定原子找到第二原子的几率。玻璃态氧化硅的径向分布函数提供在图 2-10 中 在图中的纵坐标上以对分布函数来代表找到第二原子的概率 直线代表对一种由无相互作用的点原子随机排布所组成的假想材料预期的结果。曲线上，以 1.62Å 处的大峰和在 2.65Å 处的第二个小峰相当于 SiO₄ 四面体中的硅-氧和氧-氧距离。这些数值是与取自晶状 SiO₂ 和硅酸盐的数值相同的。在图 2-10 中前两个峰相当窄，因为在玻璃体和晶体中相应距离大致都是常数，也就是说 SiO₄ 四面体是不变形的；不过其他的峰则逐渐加宽 因为在玻璃体中相应距离是散布的。在 ~3.12Å 处的第三峰代表最近的硅-硅距离 也就是两个 SiO₄ 四面体中心间的距离。由于两个四面体彼此之间会发生不同方

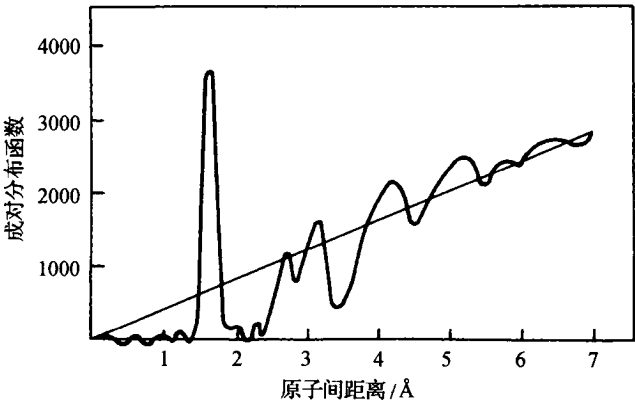


图 2-10 SiO₂ 玻璃的 X 射线衍射结果 选自 Mozzi 和 Warren, 1969)

式的相对扭曲或旋转而使 Si—O—Si 键角略微发生变化 所以 Si—Si 距离的值是散布的。其他的峰可以指认如下： $\sim 4.15\text{\AA}$ ——硅与第二氧原子间距离； $\sim 5.1\text{\AA}$ ——氧至第二氧原子和硅至第二硅原子距离的组合峰。超过 $6\sim 7\text{\AA}$ 就不再有清晰的峰了，这与玻璃态 SiO_2 结构的无序网格模型是一致的。

尽管 Warren 的工作有截然清楚的结果且它们支持玻璃体结构的无序网格模型，但后来有很多人支持玻璃态 SiO_2 结构的微晶模型。在这些模型中，人们假定其中存在着极小的有序区或微晶体，它们被无序区连接到一起。为了说明实验 X 射线粉末衍射峰之所以是宽的（图 2-9）微晶体的尺寸必须很小 不会大于 $8\sim 10\text{\AA}$ 这种大小能否被称为“晶体”是有待商讨的。理论上 这种大小的一粒孤立晶体肯定是不稳定的 因为它有相对极高的表面能。不过在玻璃态 SiO_2 的结构中，如果我们承认它具有某种型式的网络结构，在有序区和无序区之间的界面处硅和氧原子不会有未满足的价，因而不会有高的表面能。

为支持微晶模型所举出的佐证材料包括对一种玻璃体第一次失透或结晶产物的实验观察，它可以反映出在玻璃体中存在的任何结构特点。玻璃态氧化硅可通过熔融晶状石英或方石英来制备。将玻璃体进行结晶时，既可以出现石英，也可以出现方石英，这取决于处理条件。于是有人提出这是在玻璃体中存在着似石英的或似方石英的微晶体的证据。但事实上，这可能是由于熔化和均匀化过程很难在原子尺度上彻底完成造成的，因为即使在 1800°C 熔融 SiO_2 的黏度也很大，尽管得到的玻璃对 X 射线是无定形的和光学均匀的。微晶模型目前的状况是，尽管它不大可能是正确的，但也不容完全忽视。

2. 硅酸盐玻璃

二元硅酸盐玻璃是指 SiO_2 与另一种氧化物在一起，它们的结构和性质在极大程度上取决于第二种氧化物的本性。网络改性氧化物，如碱金属或碱土金属氧化物，加得越来越多时便会逐渐地打破氧化硅的网络结构。该熔体与熔融 SiO_2 相比有较低的黏度便可证明此点 当向 SiO_2 加入外来氧离子时，Si—O—Si 桥状连接便被打断而生成非成桥的氧离子（图 2-11(a)）。

当第二氧化物对氧化硅的比值增大到 1:2 的时候 也就是如 $\text{Na}_2\text{O}:\text{2SiO}_2$ 或 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 中的情况) 硅对氧的比值降低至 1:2.5。这就意味着平均在每一个 SiO_4 四面体中 四个氧角顶中必有一个是非成桥的氧原子。在具有此种化学式的晶状硅酸盐如 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 中，硅酸盐阴离子往往是无限制的二维片层；在玻璃体中也可能存在小片的片层阴离子，但更可能是存在开口的三维网络结构，而 Na^+ 等阳离子则占据在骨架里相对较大的孔穴中。

阳离子如 Na^+ 分布并不是完全无序的，因为从 X 射线衍射研究中看到一些迹象，即阳离子可以簇合在一起。这种现象的实际意义现在还没有弄清楚，它仅能告诉我们在玻璃体网络结构中可供使用的孔穴不是无序的；另一种可能性是在玻璃结构中有某种阳离子-阳离子相互作用，或许也包括氧负离子，而导致簇合作用。

当第二氧化物的量进一步增多时，氧化硅网络结构就更多地打开，熔体变得更易流动，在冷却时失透的倾向也增大。往往当第二氧化物与氧化硅的比值达到 1:1 时 其熔体很难冷却，甚至不可能保持为玻璃态。

3. 玻璃态 B_2O_3 和硼酸盐玻璃

虽然硼酸盐玻璃由于其水溶性而没有什么工业价值，但 B_2O_3 却是硼硅酸盐玻璃如

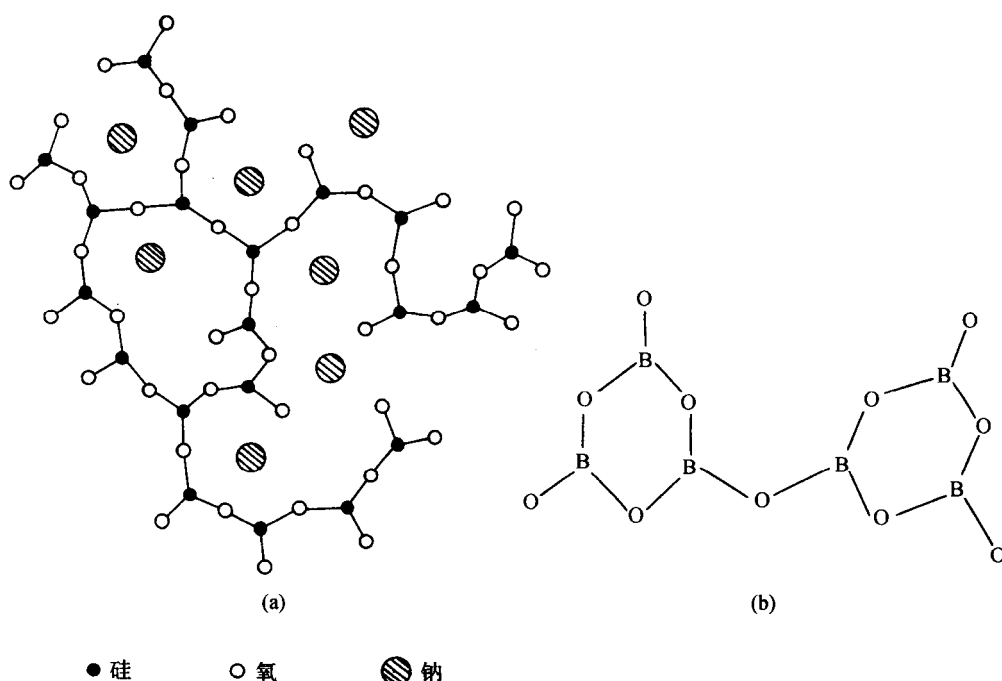


图 2-11 (a) 一种硅酸盐钠玻璃的结构示意图 (在每个硅原子周围仅绘出三个氧原子);
(b) 两个硼氧基团通过一个成桥氧原子相连接

Pyrex 玻璃的重要组成物。在 SiO_2 和硅酸盐玻璃中 硅存在为 SiO_4 四面体。与此不同, B_2O_3 玻璃体中含有 BO_3 三角形单元, 在硼酸盐玻璃中依组成的不同而含有 BO_3 三角和 BO_4 四面体的混合物。玻璃态 B_2O_3 中的一个重要组成是硼氧基团 (图 2-11(b)) 它是由交替的硼原子和氧原子所组成的一个平面状六元环, 这些基团通过成桥氧原子连接起来成为三维网络结构。不过由于硼的平面状配位, 与硅在 SiO_2 中的四面体配位相比 玻璃态 B_2O_3 具有更为开放的结构 熔融 B_2O_3 也比熔融 SiO_2 较易流动。

在 B_2O_3 中硼的三角形配位是从 X 射线衍射和多种光谱法研究, 特别是 B^{11}NMR 波谱研究中推导出来的。从 X 射线衍射测量 B_2O_3 玻璃的径向分布曲线在 $1.37\text{\AA}$ 和 $2.04\text{\AA}$ 处有波峰 这相当于 BO_3 三角中的硼-氧和氧-氧距离。这与在结晶硼酸中的情况不同, 后者含有 BO_4 四面体 硼氧距离较大 为 $1.48\text{\AA}$

向玻璃态 B_2O_3 中加入碱金属氧化物所产生的结果颇不同于相应的碱金属硅酸盐, 人们将观察到的这种效应称为氧化硼反常现象。举例来说, 在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 体系中 熔体随着氧化钠含量的增大而黏度增大, 并在 Na_2O 摩尔分数达到约 16% 时黏度为极大。玻璃体的热膨胀系数随 Na_2O 含量的增大而变小 在 16% Na_2O 处通过一极小值。其他性质也在此组成附近出现极小或极大。与此不同, 在碱金属硅酸盐中, 随着碱金属含量的增大, 熔体变得越来越容易流动, 它们的热膨胀系数亦随之稳步增长, 看不到性质上的极大和极小现象。此效应的机理迄今仍不清楚。

4. 其他氧化物玻璃

人们通常根据氧化物中化学键的键强把氧化物分为玻璃形成体、中间体和改性剂 (见