


无机固体材料化学

北京师范大学化学系

赵新华

参考书：无机材料化学（上册）
曾人杰，厦门大学出版社，
2001年

- 第0章 绪论
- 第一章 固体 
- 1 流动性和固体性
- 2 晶体的主要特征
- 3 非晶态的特征
- 4 纳米材料浅谈
- 第二章 晶型转变及其控制方法
- 1 可逆与不可逆晶型转变
- 2 重构式与位移式晶型转变
- 3 晶型转变的控制

- 第三章多元凝聚系统相图及其应用
 - 1 凝聚态二元系统相图
 - 2 二元系统相图在材料制备中的应用
 - 3 三元系统相图简介及其应用
- 第四章缺陷化学
 - 1 点缺陷及其表示方法
 - 2 色心及点缺陷的研究方法
- 第五章固溶体和非化学计量化合物
 - 1 固溶体及影响固溶度的因素
 - 2 固溶体类型及置换式固溶体的生成机制
 - 3 非化学计量化合物



第0章 绪论

- § 0-1 无机材料化学 (The chemistry of Inorganic Materials)的含义,
- Ceramics,
- Physical Metallurgy,
- Solid State Chemistry.
- 应用理科性质
- 无机材料化学是固体化学等理论学科在无机 (非金属) 材料领域里的应用。

§ 0-2无机固体材料化学的研究范围

- （1）无机材料的制备原理：粉末，单晶，薄末和陶瓷的制备。
- 多元系统（凝聚态）相图
- 相变理论

- (2) 无机材料的成键本质和结构:
- 化学键理论 (能带理论)
- 晶体结构, 结晶化学理论; 纳米尺度以下。
- 晶态固体亚微观结构: 晶粒尺寸分布与形状, 晶粒间界, 缺陷; 纳米 (纳米陶瓷) ~ 微米 (精细陶瓷) 尺度
- 纳米尺度结构: 纳米材料的纳米效应。
- 非晶态结构, 表面结构, 晶体组成与结构缺陷。

(3) 表征

- 衍射技术：电子，x光，中子；
- 显微技术：光学，电子（透射，扫描），原子力显微技术；
- 热分析技术：热重，差热，量热，热机械；
- 微区分析，表面分析：能谱分析
- 近代物理分析技术

(4) 物理性质与反应性能

- 无机材料的力，声，光，热，电，磁等性质。
- 构效关系
- 固相反应性，多相催化，化学组装。
- (5) 无机材料的设计
- 组成-结构-性能
- 逆向思维；
- 复合材料。

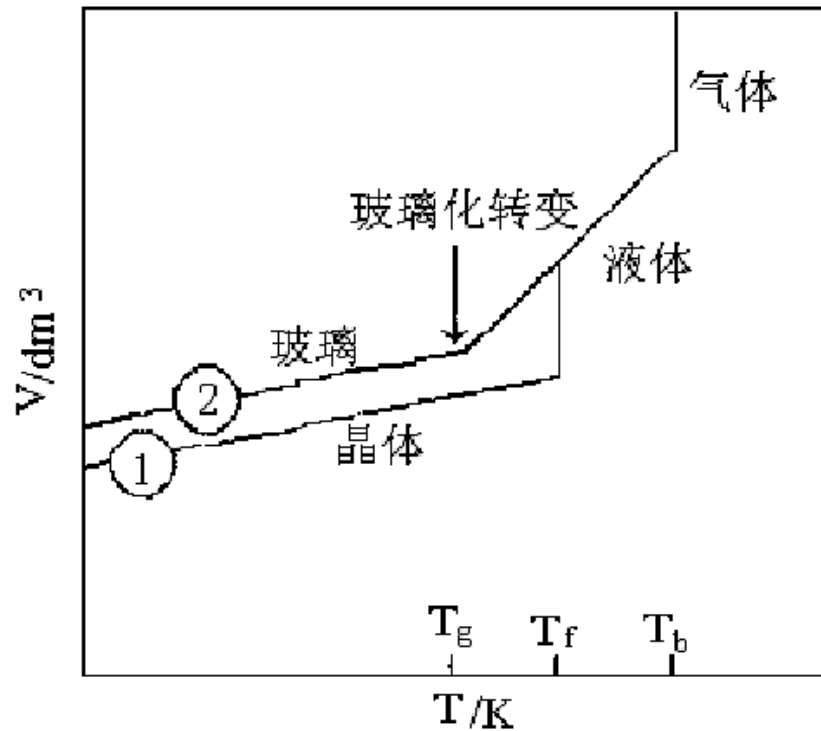


第一章 固体

§ 1-1 流动性和固体性

- 分子或原子不停地，自由地作长距离运动即流动性。气体和液体具有流动性。
- 气体：无确定的体积和形状
- 液体：有一定的体积但无确定的形状
- 固体：分子或原子处于完全确定的平衡位置作热振动。具有确定的形状和稳定的结构即固体性。

途径 (1) 以足够低的冷却速率降温, 准平衡态
途径 (2) 以足够快的冷却速率降温, 非平衡态

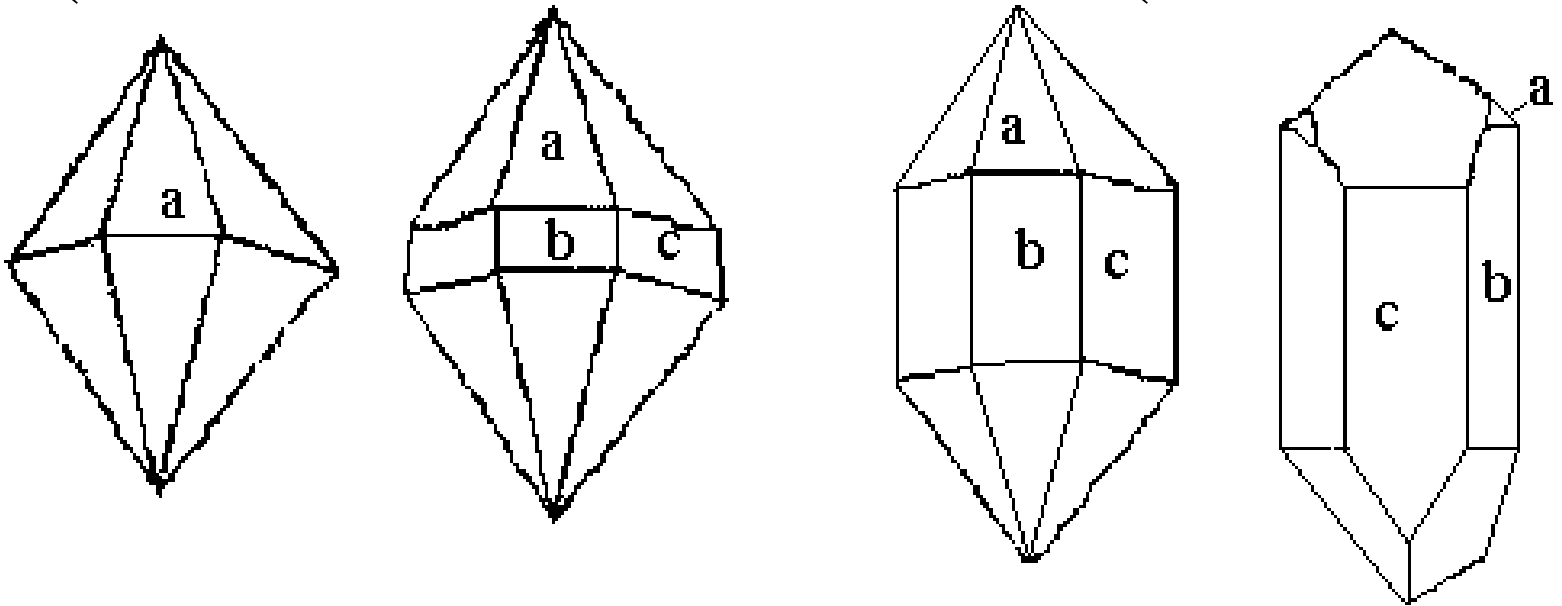


物质的冷却曲线

§ 1-2 晶体的宏观特征

(1) 自范性:

$$F(\text{晶面数}) + V(\text{顶点数}) = E(\text{晶棱数}) + 2$$



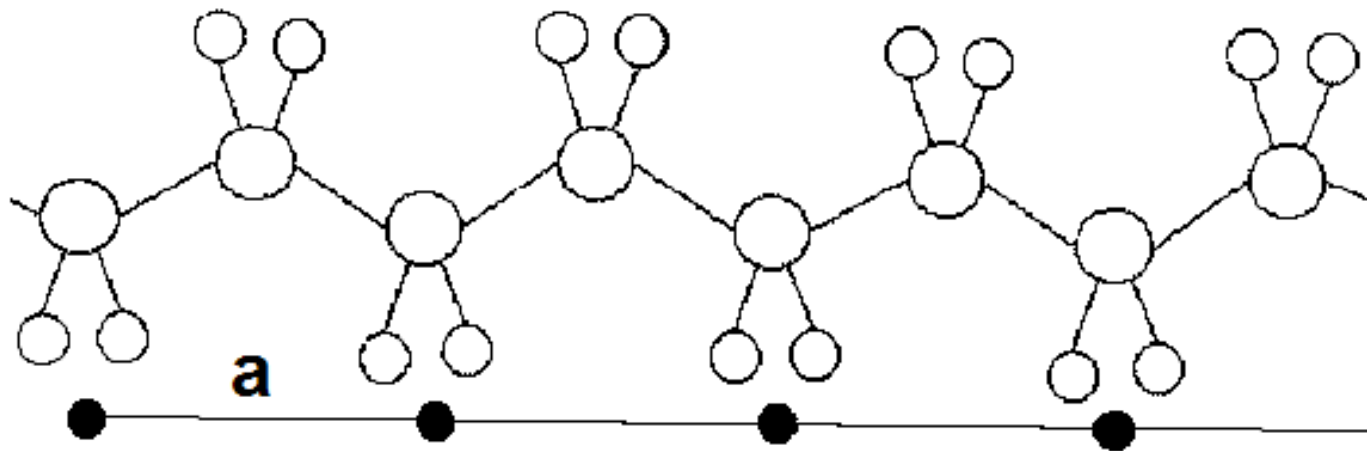
石英晶体在不同条件下生长的不同样品的外型

晶面夹角（或交角）守恒定律

- (2) 晶体的均匀性，来源于晶体中原子排布的周期性规则，宏观观察中分辨不出微观的不连续性。
- (3) 物理性质的异向性
- (4) 稳定性，晶体有固定的熔点。
- (5) 对称性

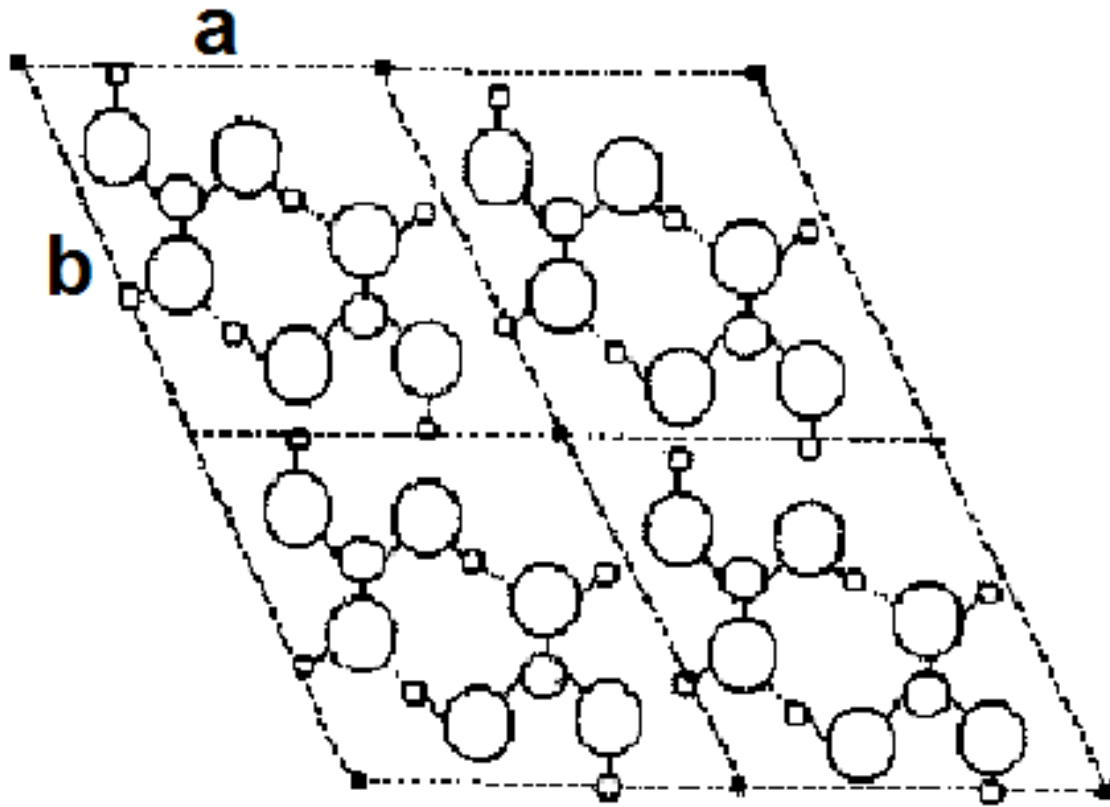
§ 1-3 晶体的微观特征

- (1) 晶体的点阵结构
- 晶体结构=点阵+结构基元
- 一维点阵，结构基元： $(-\text{CH}_2)_2$



伸展聚乙烯链的基本重复单位

二维点阵,结构基元: $[\text{B}(\text{OH})_3]_2$

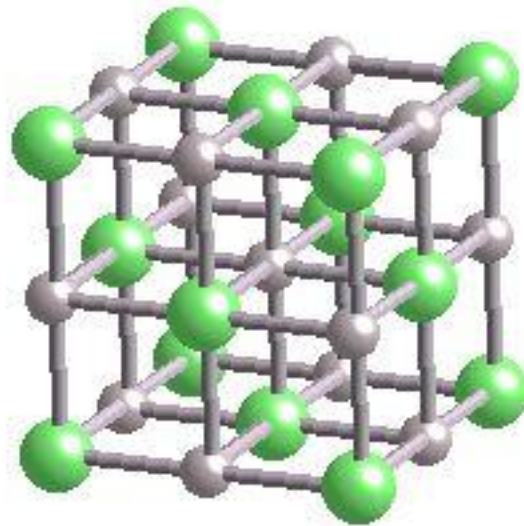


点阵参数

a, b, γ

硼酸晶体的层型结构

NaCl结构类型的晶胞



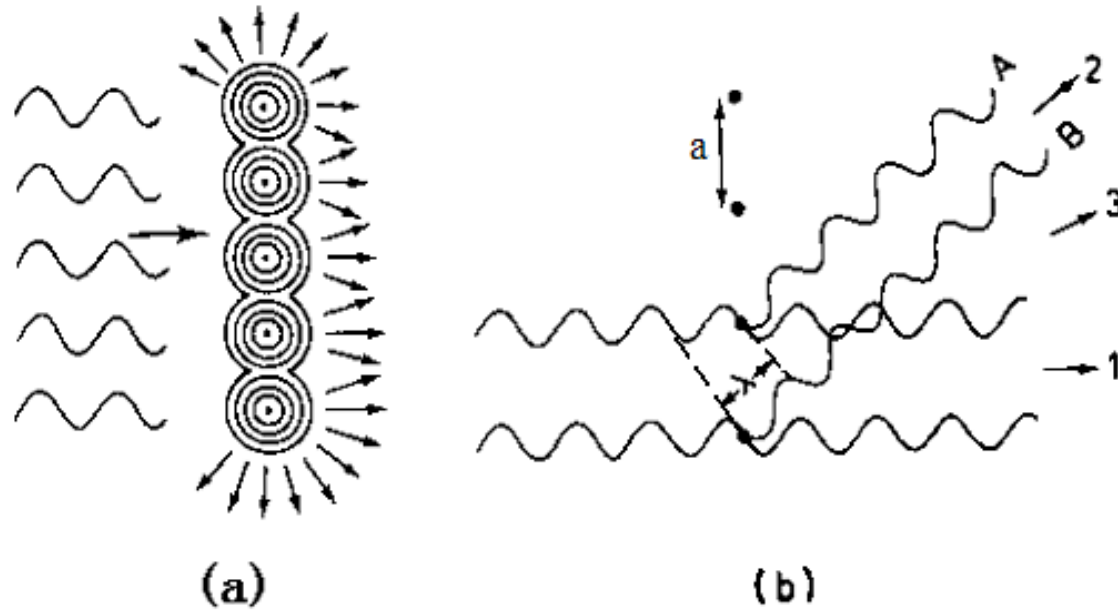
点阵参数:

$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$

- 晶体的微观特征为：短程有序，长程也有序，具有点阵结构。



(2) 晶体的衍射性质：



- (a) 在晶体中原子的间距和x射线波长具有相同的数量级，晶格作为次级光源，辐射光，相干散射互相叠加，在某一方向上电磁波得到加强的现象叫作衍射；相应的方向叫衍射方向，是衍射线偏离入射线的角度；在衍射方向上前进的波叫衍射波。

(b) 劳厄方程

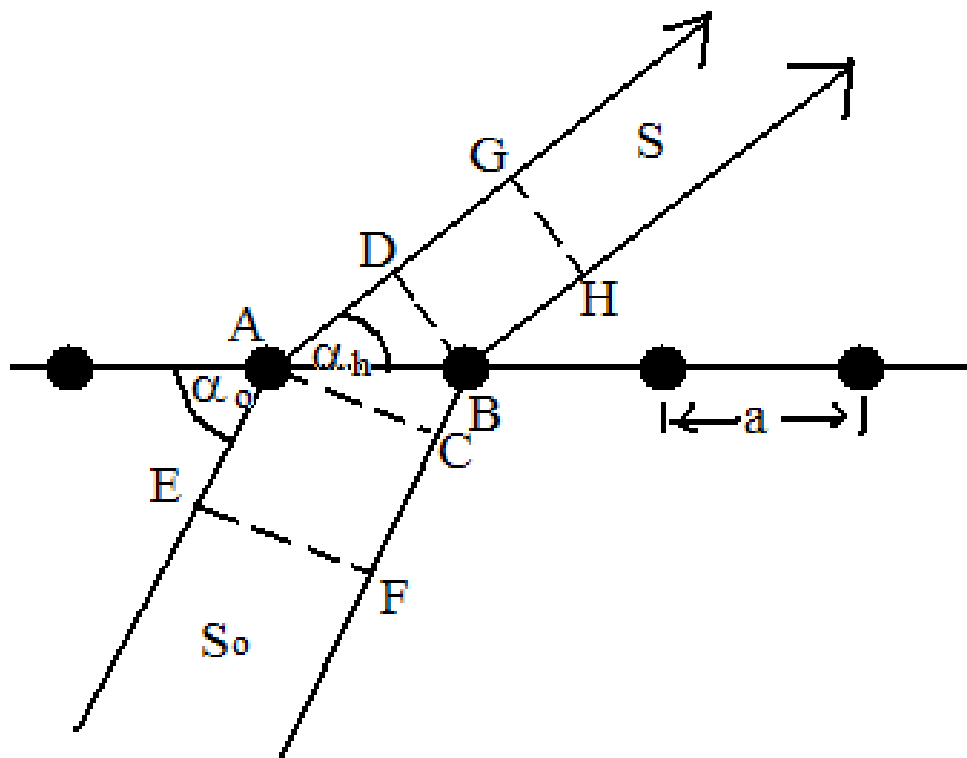
$$\Delta = AD - CB$$

$$= a \cos \alpha_h - a \cos \alpha_o$$

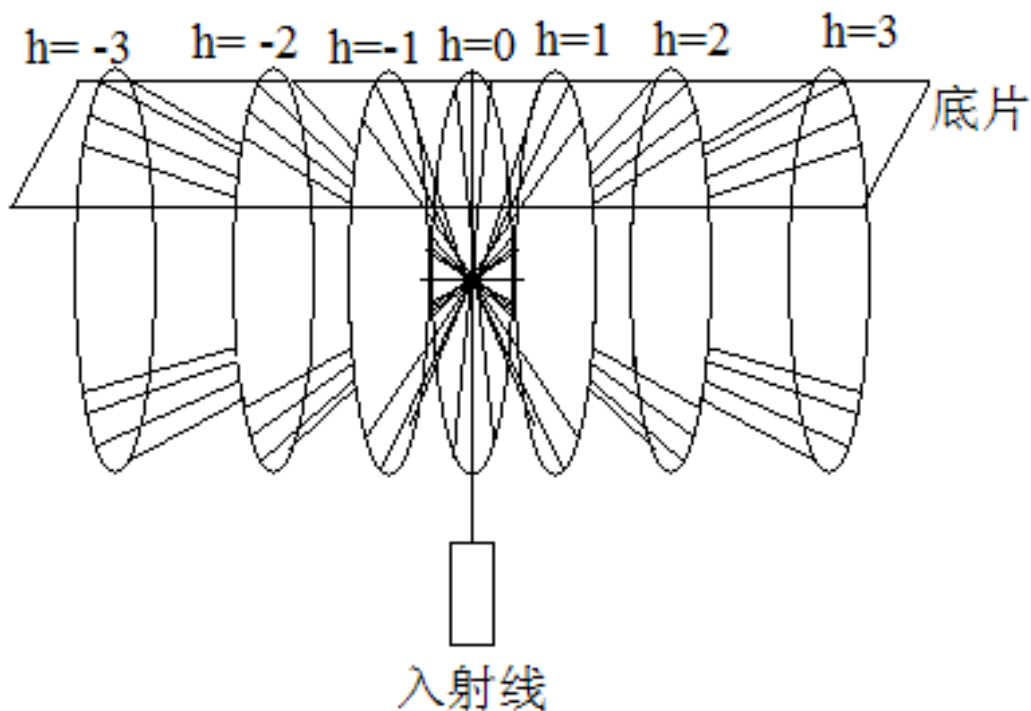
$$= a (\cos \alpha_h - \cos \alpha_o)$$

$$= h\lambda$$

h 为波程差所含的波长的倍数。

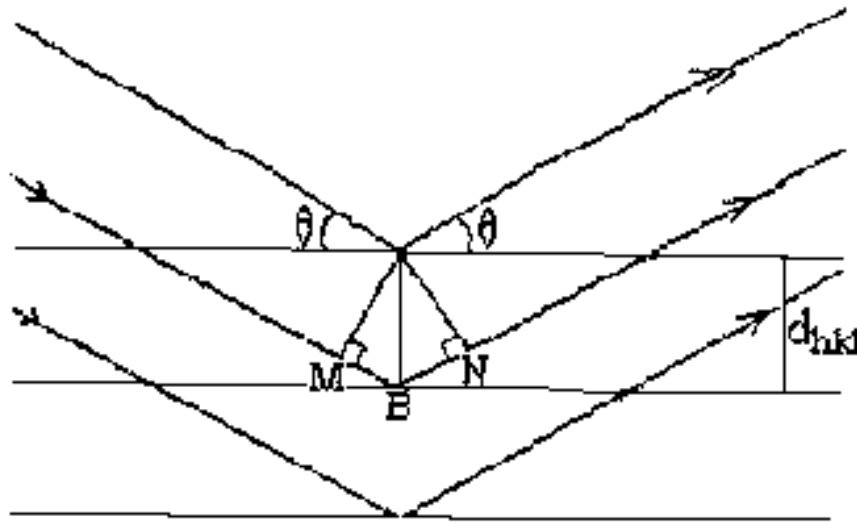


次生波源x射线为球面波，以 \mathbf{a} 为轴线，和 \mathbf{a} 呈 α 角的圆锥面的各个方向均满足衍射条件。当 $\alpha_0=90^\circ$ ， $h=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3\dots$ 时，发生如右图的衍射。



(c) 布拉格方程

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda \quad h, k, l: \text{整数}$$



平面点阵对 X 射线的衍射

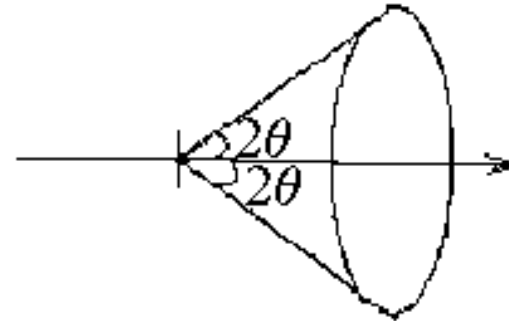
(b)多晶的x射线衍射

$$\sin \theta_{hkl} = \frac{\lambda}{2d_{hkl}}$$

- 多晶样品取向随机地聚在一起，衍射图形为以出射的x射线为轴心，张角为 $4\theta_{hkl}$ 的衍射圆锥，其截面为一个衍射圆。



衍射线与出射线之间的夹角



张角为 $4\theta_{hkl}$ 的衍射圆锥

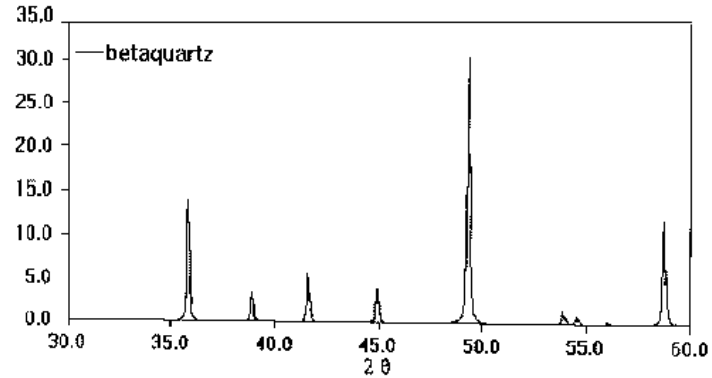
多晶X射线衍射实验方法

- 照相法



用照相法摄得的 x 射线粉末衍射谱图

- 衍射仪法



衍射仪法摄得的 x 射线粉末衍射谱图

§ 1-4 非晶体的宏观特征

- (1) 只有玻璃转化温度，无熔点。
- (2) 没有规则的多面体几何外型，可以制成玻璃体，丝，薄膜等特殊形态。
- (3) 物理性质各向同性。
- (4) 均匀性来源于原子无序分布的统计性规律，无晶界。

§ 1-5 非晶体的微观特征

- (a) 长程无序
- 无平移对称性

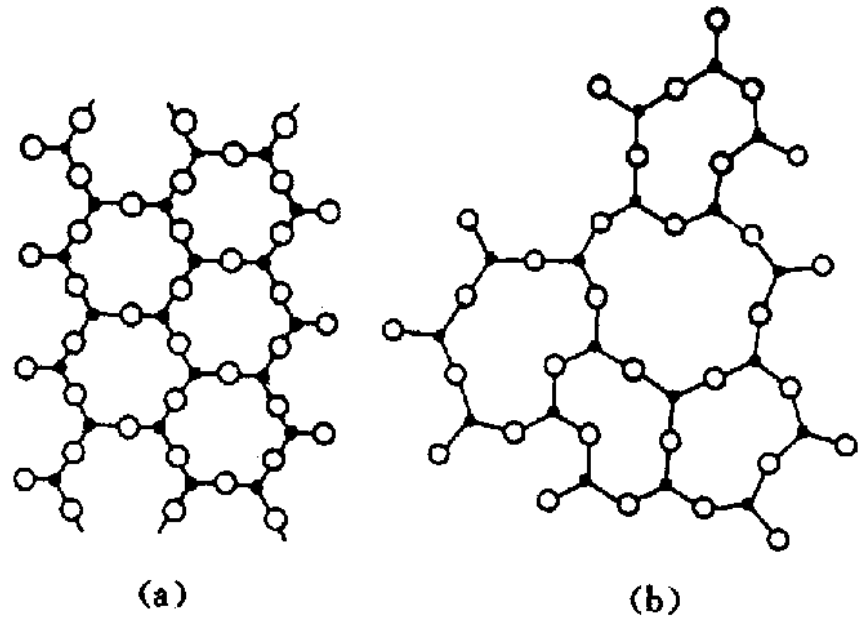
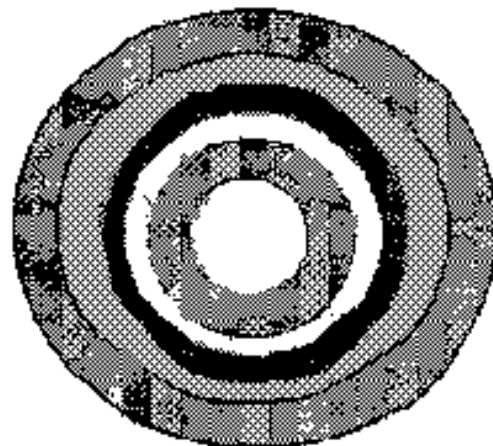
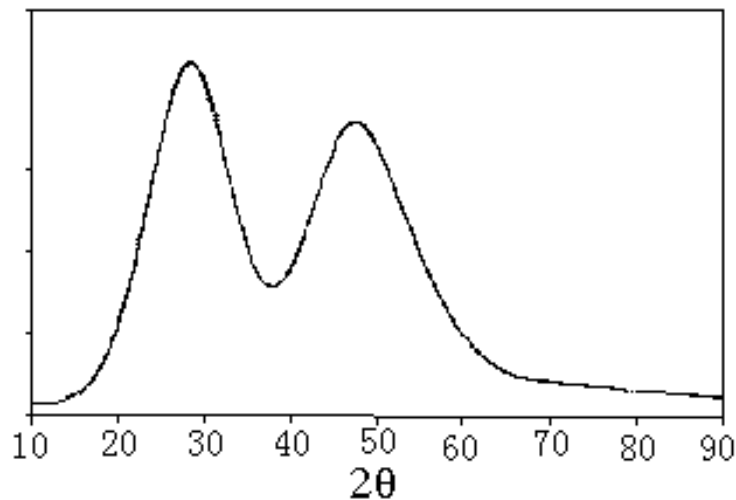
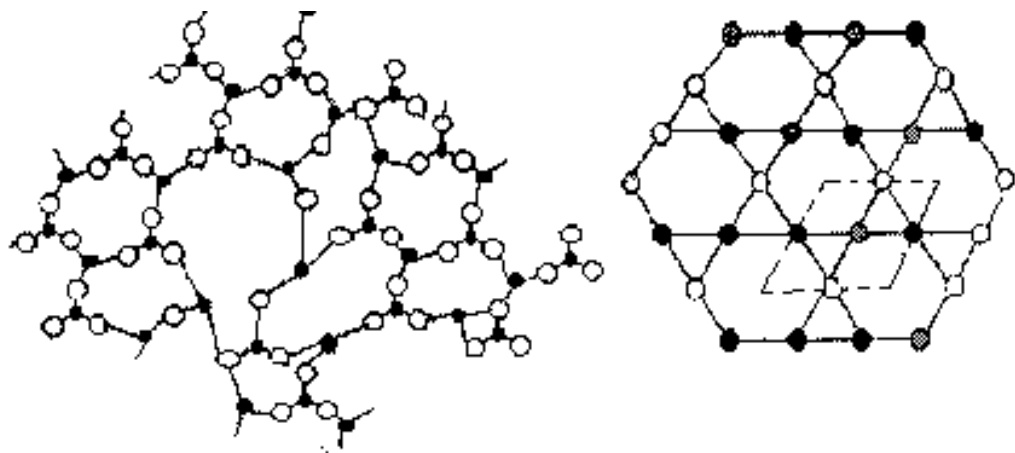


图 7.1 晶体(a)和玻璃体(b)的结构特点

- 衍射为弥散的晕
- 和宽化的衍射带



分立的衍射环弥散为无结构的晕



无定型石英粉的衍射



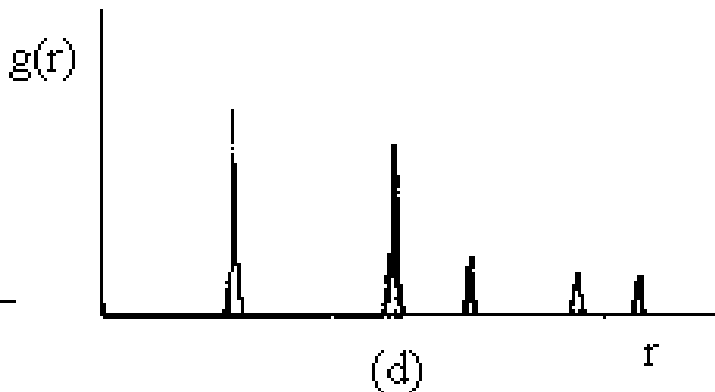
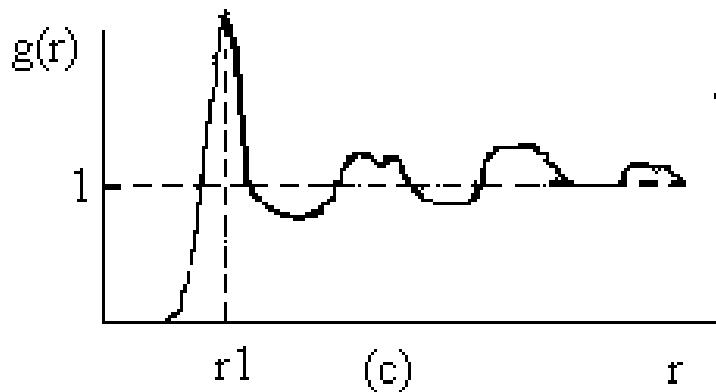
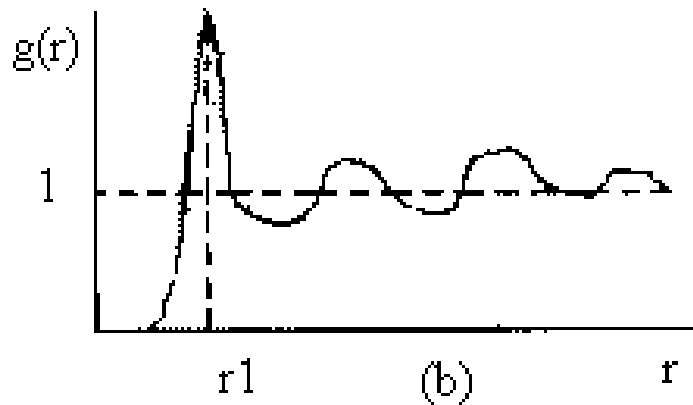
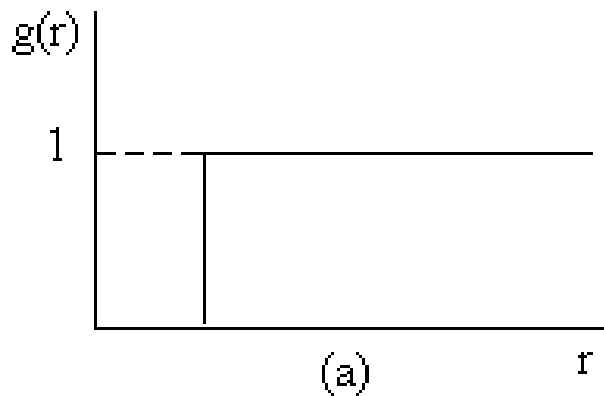
(b) 短程有序

- 双体概率分布函数:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1$$

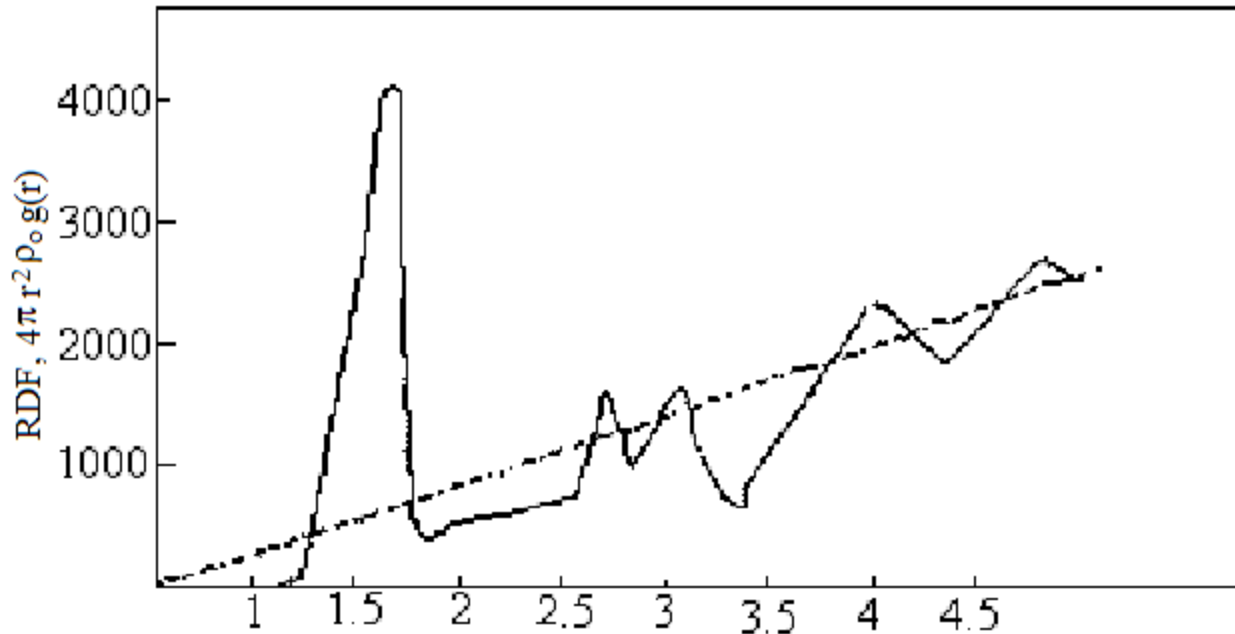
$$\lim_{r \rightarrow 0} g(r) = 0$$

$$g(r) = \rho_r / \rho_o$$



例：石英玻璃的结构

- $r(\text{Si-O}) = 1.62\text{\AA}; r(\text{O-O}) = 2.65\text{\AA}$



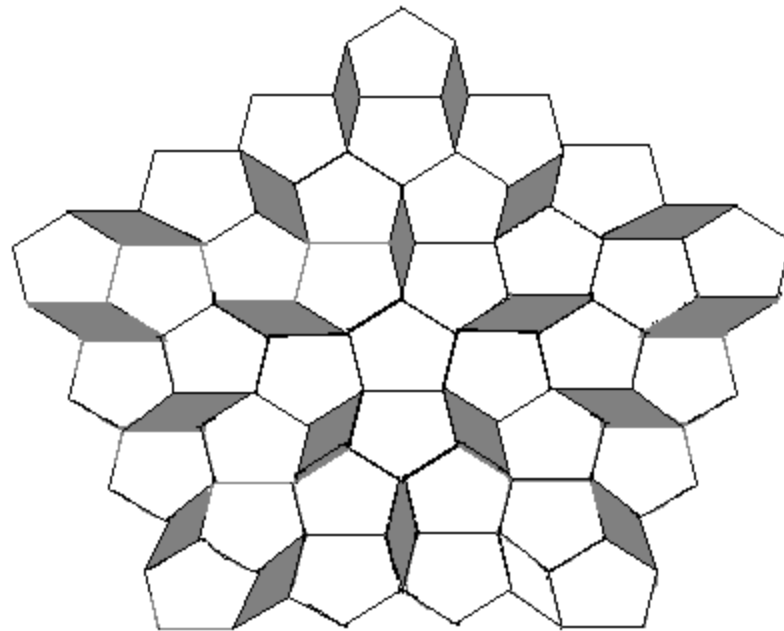
核间距 r

石英玻璃的径向分布函数图

§ 1-6 实际晶体

- 1 单晶体，多晶体与微晶体
- 根据单晶颗粒大小区分： $>0.5\text{mm}$ 为单晶体； $0.5\text{mm}-1\mu\text{m}$ 为多晶体；纳米级的结构，只重复几个到几十个周期为微晶体。

- 2 准晶体：具有准周期平移格子构造的固体，其中的原子常呈定向有序排列，但不作周期性平移重复，其对称要素包含与晶体空间格子不相容的对称元素。
- 5次，8次，10次，12次对称的准晶体合金。



问题

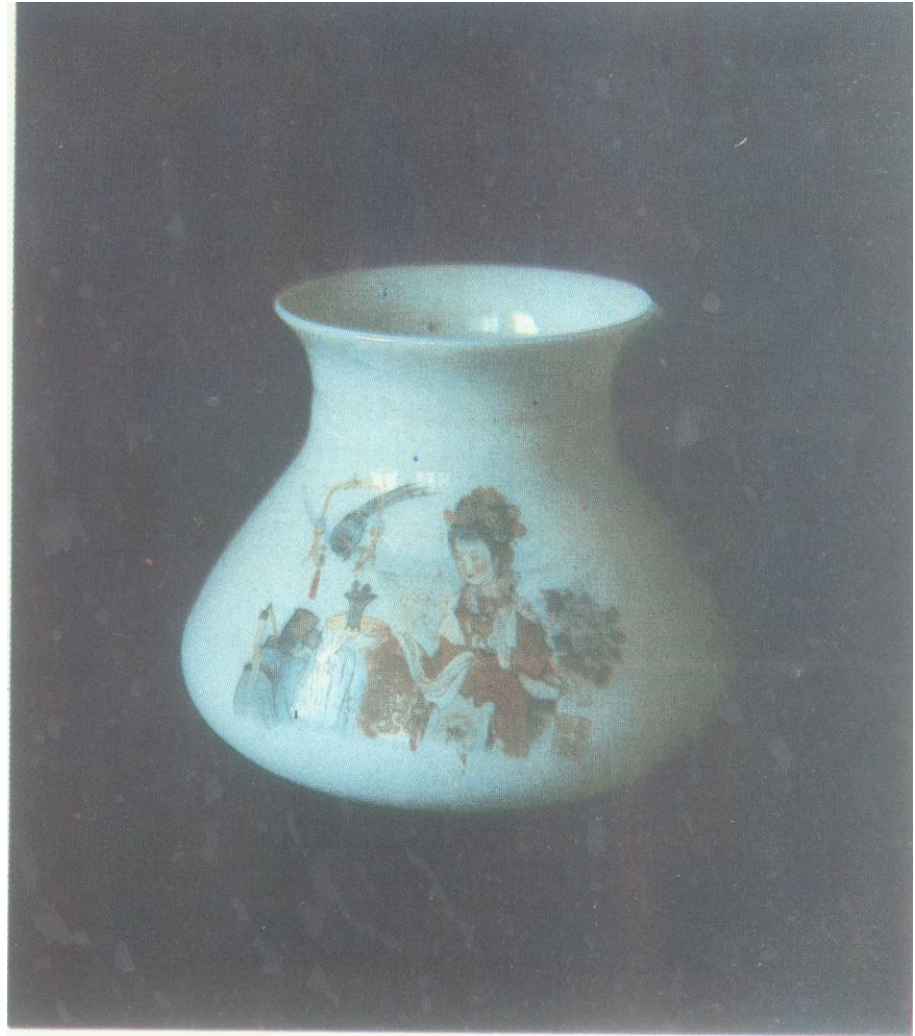
- 晶体和非晶体分别有哪些微观结构特征？表现在哪些性质方面？

§ 1-7 陶瓷与陶瓷材料

- 陶器



- 瓷器

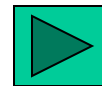


1 陶瓷材料

- Ceramics: 无机非金属材料
- 化学与材料科学的交叉学科
- 烧结体，粉末，薄膜，纤维
- 结构，性质，制备，构效关系
- 著名参考书：《Introduction of Ceramics》，《固体化学及其应用》，《硅酸盐物理化学》，《电子陶瓷》，《固体化学导论》，《固态化学的新方向》，《无机材料化学》。

2 精细陶瓷与功能陶瓷

- 功能陶瓷的基本性能：
- 电学性能（电导率，介电常数，介质损耗，绝缘性能）
- 力学性能（弹性模量，机械强度，断裂韧性）
- 热学性能（比热容，膨胀系数，热导率）
- 光学性能，磁学性能，耦合性能，生物、化学性能



3 功能陶瓷分类

- (1) 结构陶瓷：在电子元件，器件，部件和电路中作基体、外壳，固定件和绝缘部件。
- 滑石瓷： $\text{MO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系
- 氧化铝陶瓷： Al_2O_3 99瓷（刚玉瓷），95瓷，90瓷，高铝瓷，着色氧化铝陶瓷。
- 高热导率瓷： BeO 瓷， BN 瓷， AlN 瓷， SiC 瓷。

(2) 电容器介质陶瓷

- 铁电介质陶瓷： $\text{BaTiO}_3, \text{PbTiO}_3$.
- 半导体电解质陶瓷： ZnO
- 高频电容器陶瓷： TiO_2 ，金红石瓷。
- 微波介质陶瓷： BaO-TiO_2 系统， $\text{BaO-Ln}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系统.
- 压电陶瓷： PbTiO_3 ， $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ 系统，

(3) 敏感陶瓷

- 热敏陶瓷：正温度系数（PTC）热敏电阻；负温度系数（NTC）热敏电阻；
- $(\text{Sr,Pb})\text{TiO}_3$
- 压敏陶瓷：压敏电阻器（ SiC , ZnO , BaTiO_3 , Fe_2O_3 , SnO_2).
- 气敏陶瓷： ZnO , SnO_2 , Fe_2O_3 。
- 湿敏陶瓷： $\text{MgC}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$, $\text{ZnC}_2\text{O}_4\text{-LiZnVO}_3$, $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$.
- 光敏电阻瓷： ZnSe , CdS , ZnTe , CdSe , ZnO 。

(4) 固体电解质

- 氧化锆半导体: $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$,
- 氧化铈基电解质 CeO_2
- 氧化铋基电解质 Bi_2O_3
- 掺杂 LaGaO_3

(5) 磁性陶瓷

- 软磁铁氧体： $\text{Mn-ZnFe}_2\text{O}_4$
- 硬磁铁氧体：永磁材料： CoFe_2O_4 - Fe_2O_3
- 旋磁铁氧体： $\text{Mg-Mn Fe}_2\text{O}_4$ ， $\text{Ni-CuFe}_2\text{O}_4$ ， $\text{Ni-ZnFe}_2\text{O}_4$
- 巨磁铁氧体： $\text{Mg-Mn Fe}_2\text{O}_4$ ， $\text{Li-Mn Fe}_2\text{O}_4$

(6) 生物陶瓷

- 惰性生物医学陶瓷： Al_2O_3 , ZrO_2 , SiC 。
- 生物表面活性陶瓷：生物医用玻璃：
 $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{MgO-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 。
- 磷酸钙生物陶瓷：羟基磷灰石

(7) 超导陶瓷

- 氮化物，碳化物，硼化物，硫化物，氧化物： $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 。

(8) 陶瓷基功能复合材料

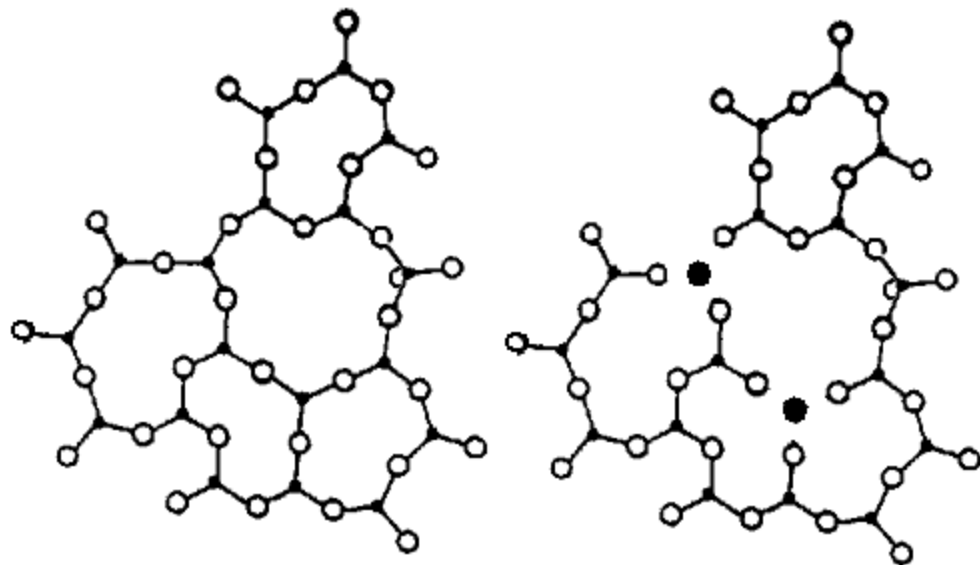
- BaTiO_3 -金属复合材料
- BaTiO_3 — PbTiO_3 复合材料
- BaTiO_3 聚合物复合材料

§ 1-8 非晶材料

- 1 普通玻璃:
- 玻璃形成体: B, Si, Ge, P, V, As, Sb;
- 玻璃中间体: Ti, Zn, Pb, Al, Be, Zr, Cd;
- 玻璃改性剂: La, Y, Sn, Ga, In, Pb, Mg, Ca, Ba, Sr, Na, K, Cs.

传统氧化物玻璃组成：

硅酸盐；
硼酸盐；
磷酸盐；
硼硅酸盐；
铝硅酸盐；
铝硼酸盐；
铝硼硅酸盐。



2 半导体玻璃

半导体玻璃材料

配位数	族	材料
2	VI	Se, Te,
3	V	As, Sb, P
3 or 4	IV	C
4	IV	Si, Ge
4	IV-IV	SiC
4	III-V	(Ga, In)(P, As, Sb)
4	III-VI	(Ga, In)(S, Se, Te)
4	III-IV-V	(Cd, Zn)(Si,Ge,Sn) _x (As,P) ₂

3 金属玻璃

- 半金属及金属： Si, Ni, Fe, Co, Cr;
- 贵金属合金：
- 过渡金属合金： 过渡金属合金-类金属合金；
- 其他合金： Mg-Zn; Pb-Sb, Ca-Mg; Ca-Zn, Si-Mg, Sr-Al.

4 非晶材料的特点

- (1) 性能可调整：通过调整成分，提纯，掺杂，表面处理，及微晶化等调整膨胀系数，黏度，电导，电阻，介电损耗，离子扩散速率，化学稳定性等。
- (2) 易成膜，加工，工艺相对简单。
- (3) 金属玻璃强度高，耐化学腐蚀，有极好的软磁特性，

§ 1-9 纳米材料浅谈

$$1\text{nm}=1\times 10^{-9}\text{m}$$

- 1 纳米科学技术（Nano-ST）领域涵盖：
- 纳米技术：原子搬迁。。
- 纳米材料：纳米陶瓷。。
- 纳米生物学：纳米药物。。
- 纳米微电子学：纳米部件。。
- 高级形式，纳米机器人

2 纳米材料

- 一 人类认识自然的三个层次
- 宏观：上限为无限的天体；下限为人的肉眼可见的最小物体。
- 微观：上限为原子和分子；下限是无穷尽的。

- 介观：宏观与微观之间的领域，包括：
- 团簇： <1nm的原子聚合体
- 纳米体系： 1nm-100nm，微乳液为一种纳米体系
- 亚微米体系。 100nm-1000nm。
- 超微粒子体系： 包括纳米体系和亚微米体系

- 二 纳米材料
- 纳米微粒：用电子显微镜（TEM）能看到的颗粒
- 纳米固体：线，薄膜，陶瓷块体

3 纳米效应

(1) 小尺寸效应:

熔点降低；等离子共振频率随颗粒尺寸变化；准熔化相转变；磁有序态向磁无序态的转变；超导相向正常相的转变。

- (3) 量子尺寸效应
- 电子的能级或能带与组成材料的颗粒尺寸有密切的关系。随颗粒尺寸减小，能隙加宽，发生蓝移。
- $\delta=1/3 (E_F/N)$



4 丰富多彩的纳米材料

- (1) 纳米管和纳米丝,纳米阵列
- (2) 多种多样的纳米固体
- (3) 纳米复合材料
 - (a) 陶瓷增韧
 - (b) 巨磁电阻效应
 - (c) 磁性液体和磁记录材料
 - (d) 超微粒传感器
 - (e) 在生物医学上的应用
 - (f) 活性及催化作用
 - (g) 光学应用

(3) 纳米材料的制备

- 1 气相法：
 - 气体冷凝法；溅射法；真空蒸馏法；加热蒸发法；混合等离子法；化学气相沉积法；
 - 特点：高真空；高温；
- 2 液相法：沉淀法；喷雾法；水热法；溶剂挥发分解法；溶胶-凝胶法；微乳液法；电沉积法。
 - 特点：软化学过程
- 3 固相法：高能球磨法；非晶晶化法；直接淬火法；
 - 特点：机械加工过程

控制合成途徑

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \text{ aq} + \text{NaOH aq} + \text{CTAB}$

pH = 14

$\text{Pb}(\text{OH})_3^- - \text{CTA}^+$

ClO^-

at 85 °C for 3 h

hydrothermal
reaction
at 140 °C for 5 h

(a)

PbO_2 Nanorods

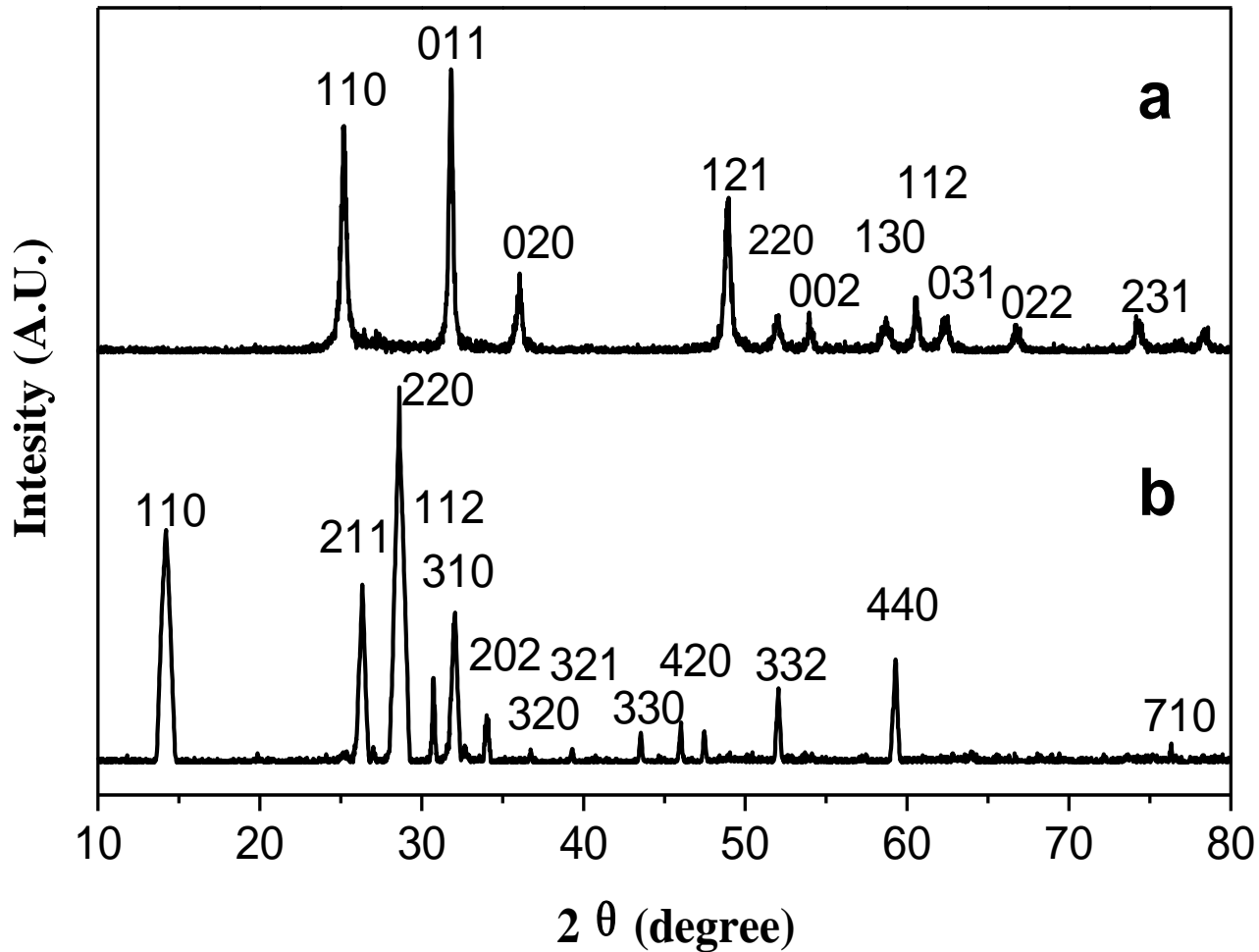
Pb_3O_4 Nanorods

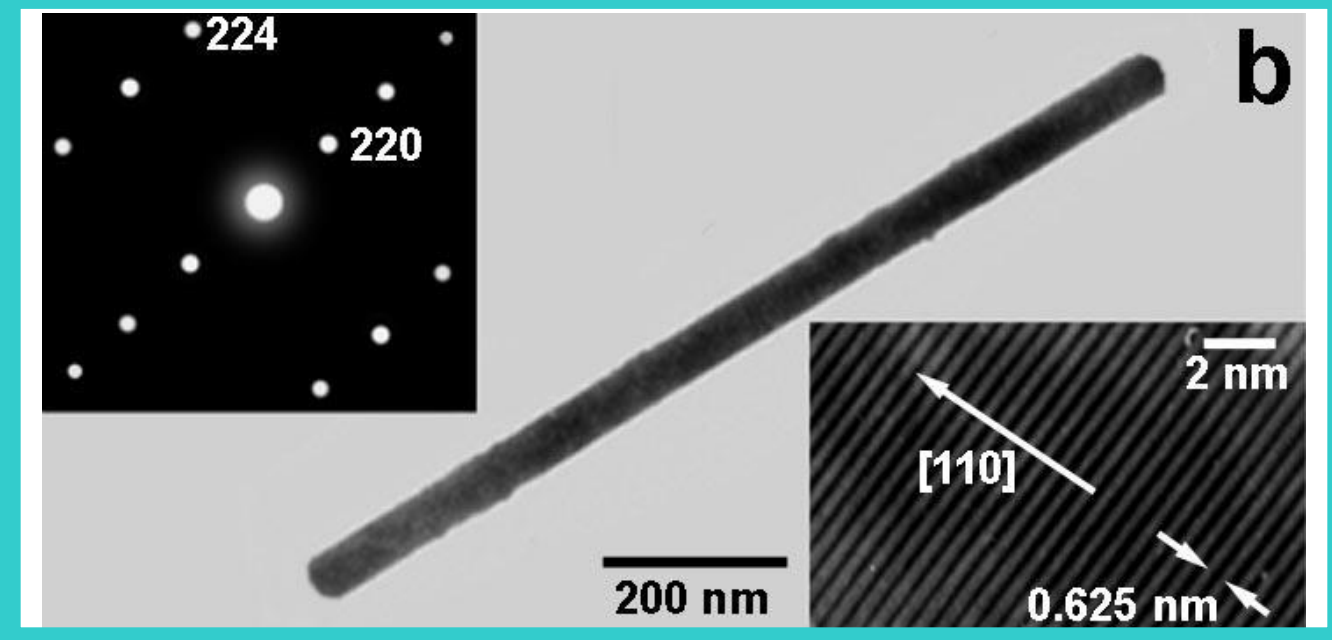
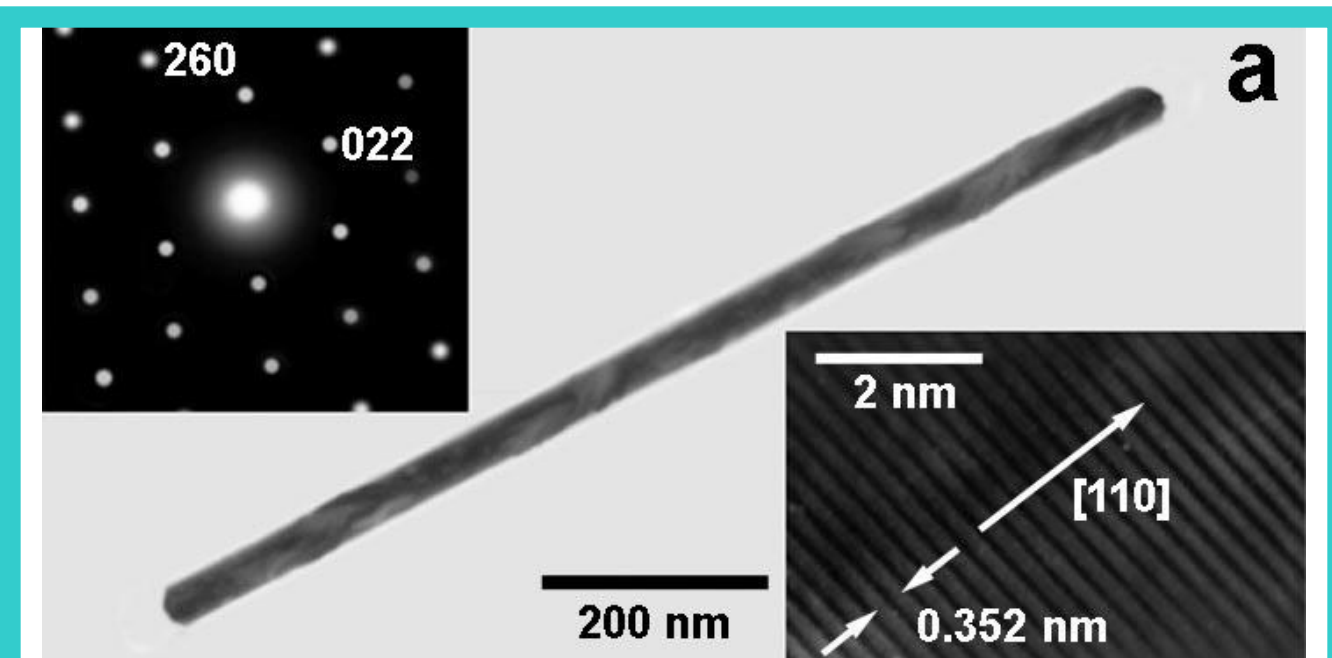
(b)

几何形貌 (TEM)



物相的XRD表征



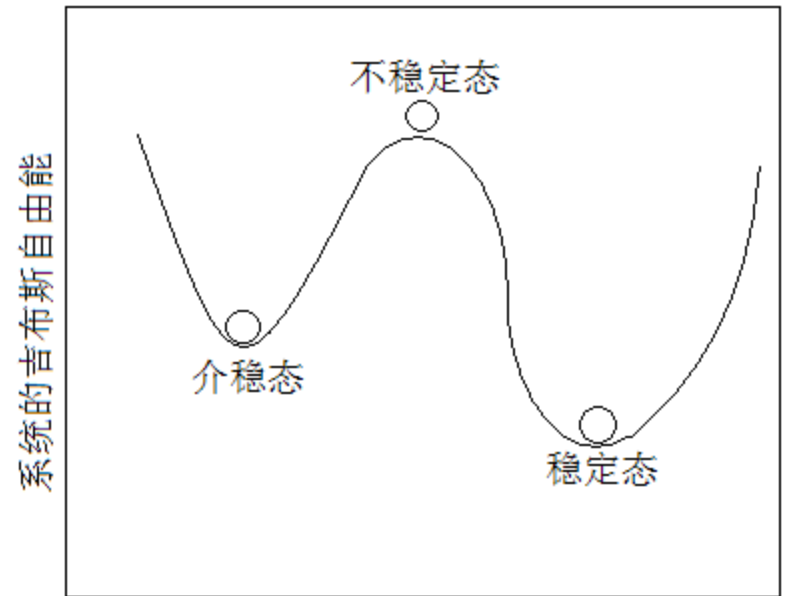


问题

- 纳米效应包括那些内容？为什么纳米粒子的光谱发生蓝移？为什么纳米粒子的红外吸收带宽化？

第二章晶型转变及其控制方法

- § 2-1 相、相变
与晶型转变
- 同质多晶或同质多
相与晶型转变
- 介稳态与势垒、稳
定态



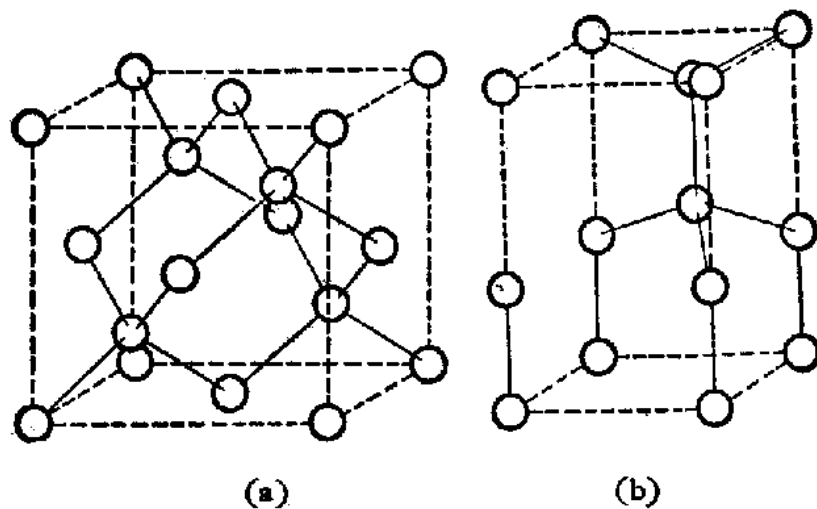
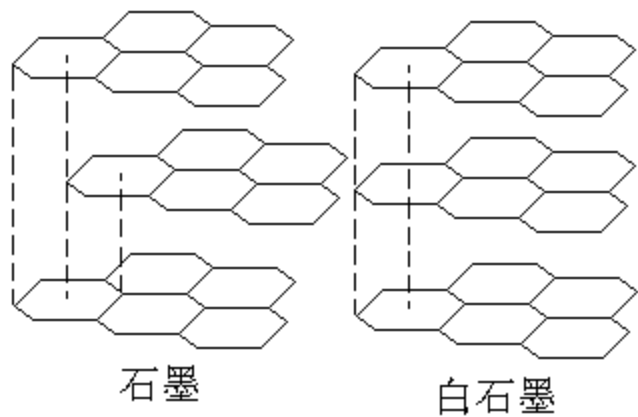
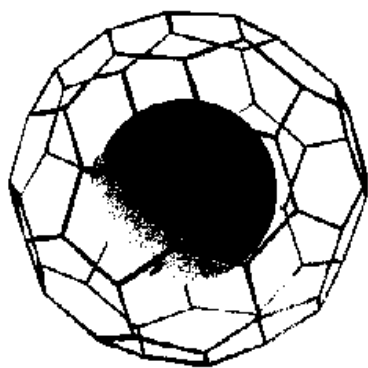
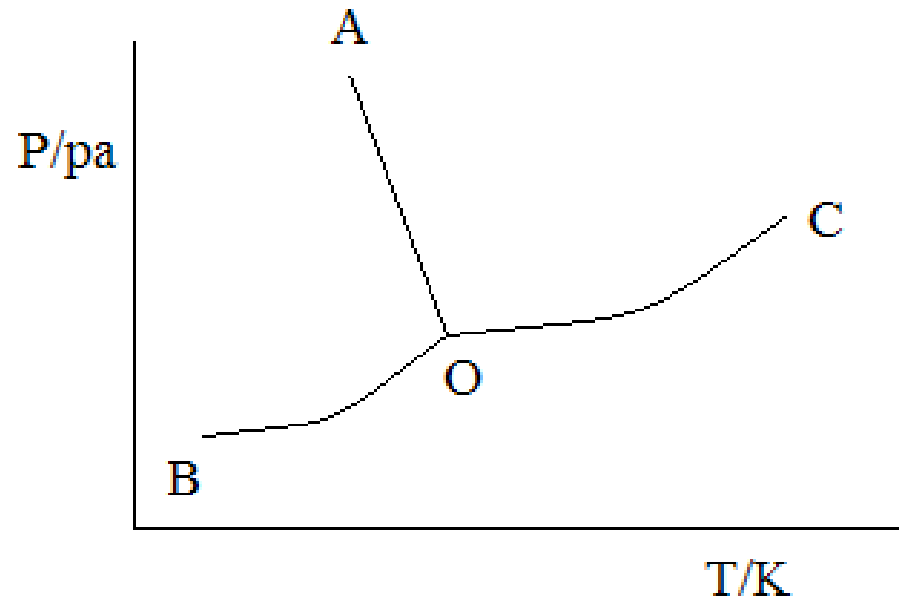


图 6.1.5 金刚石的结构
(a) 立方金刚石 (b) 六方金刚石



- 相律: $f=C-\Phi+2$
- 变量为温度和压力
- 单组分体系相图:
- $C=1$
- $f=3-\Phi$
- $\Phi=1, f=2$
- $\Phi=2, f=1$
- $\Phi=3, f=0$



凝聚态系统相律

- 唯一变量为温度
- $f^* = C - \Phi + 1$
- $C = 1, \Phi = 1$
- $f^* = 1$
- $\Phi = 2$
- $f^* = 0$
- BaTiO_3 的晶型转变



§ 2-2 可逆与不可逆晶型转变

$$G \approx U - TS$$

(1) 可逆晶型转变

T_{tr} : 晶型转变温度

T_{mI} : 晶型I的熔点

T_{mII} : 晶型II的熔点

可逆晶型转变的特点:

$$T_{tr} < T_{mI} < T_{mII}$$

晶型I \leftrightarrow 晶型II \leftrightarrow 液相

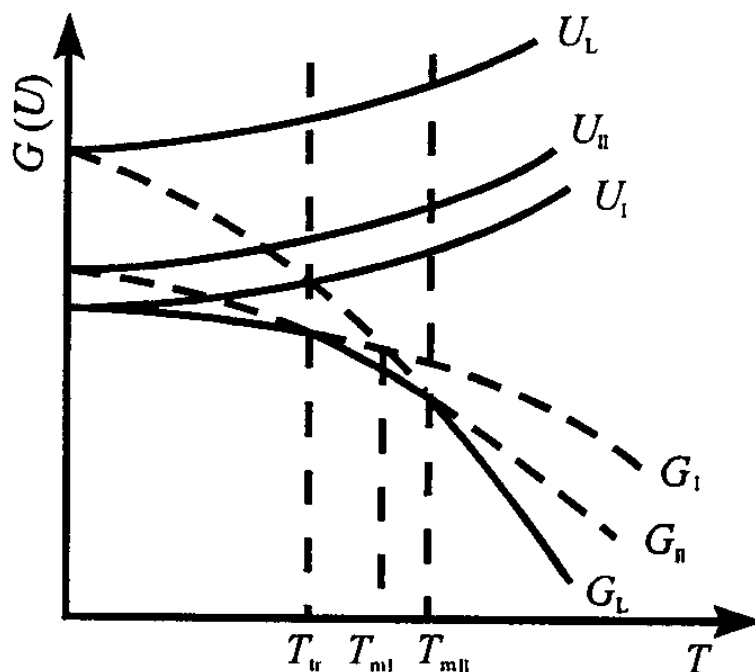


图 2-2 具有可逆晶型转变的某物质内能 U 与自由能 G 的关系^[2], 其中 $U_L > U_{II} > U_I$, $S_L > S_{II} > S_I$

(2) 不可逆晶型转变

- T_x 过冷温度
- T_{tr} : 晶型转变温度
- T_{mI} : 晶型I的熔点
- T_{mII} : 晶型II的熔点
- 不可逆晶型转变的特点:
- $T_{tr} > T_{mI} > T_{mII}$
- 阶段转变定律

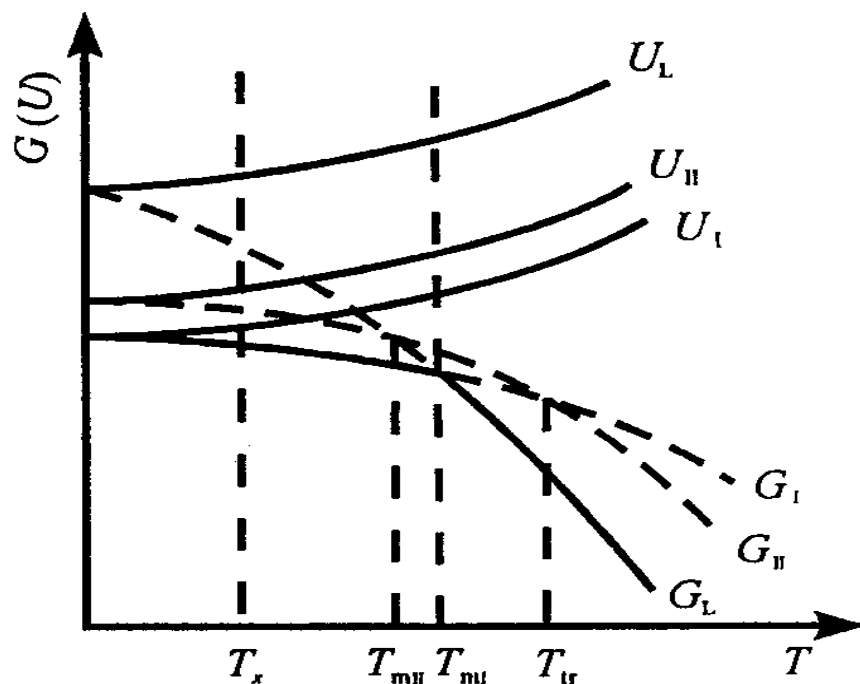
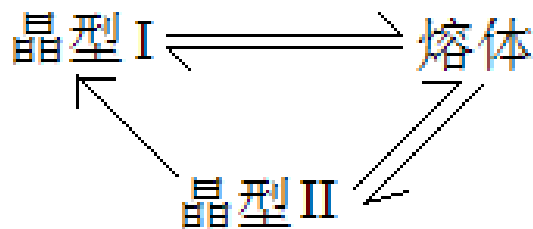


图 2-3 具有不可逆晶型转变的某物质的内能 U 与自由能 G 的关系, 其中 $U_L > U_{II} > U_I$, $S_L > S_{II} > S_I$



§ 2-3 SiO₂的晶型转变

- (1) 重构式与位移式晶型转变
- 一级配位
- 二级配位
- 位移式晶型转变：
仅二级配位发生变化
- 重构式晶型转变：
一级配位发生变化

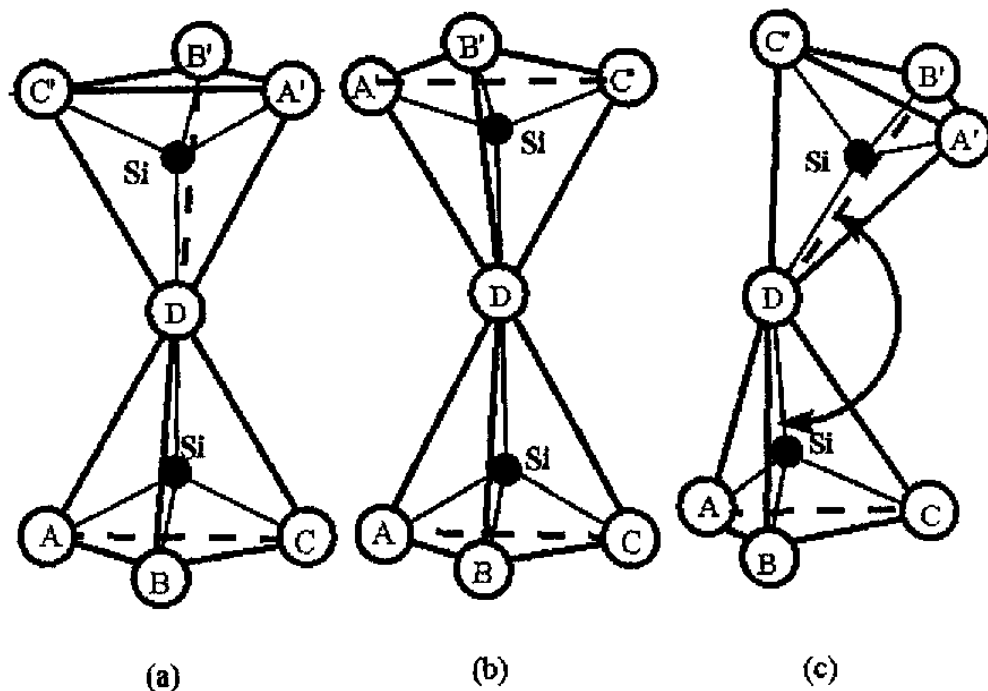


图 2-5 硅氧四面体的结合方式

(a) α-方石英 (b) α-鳞石英 (c) β-石英

重构式与位移式 晶型转变

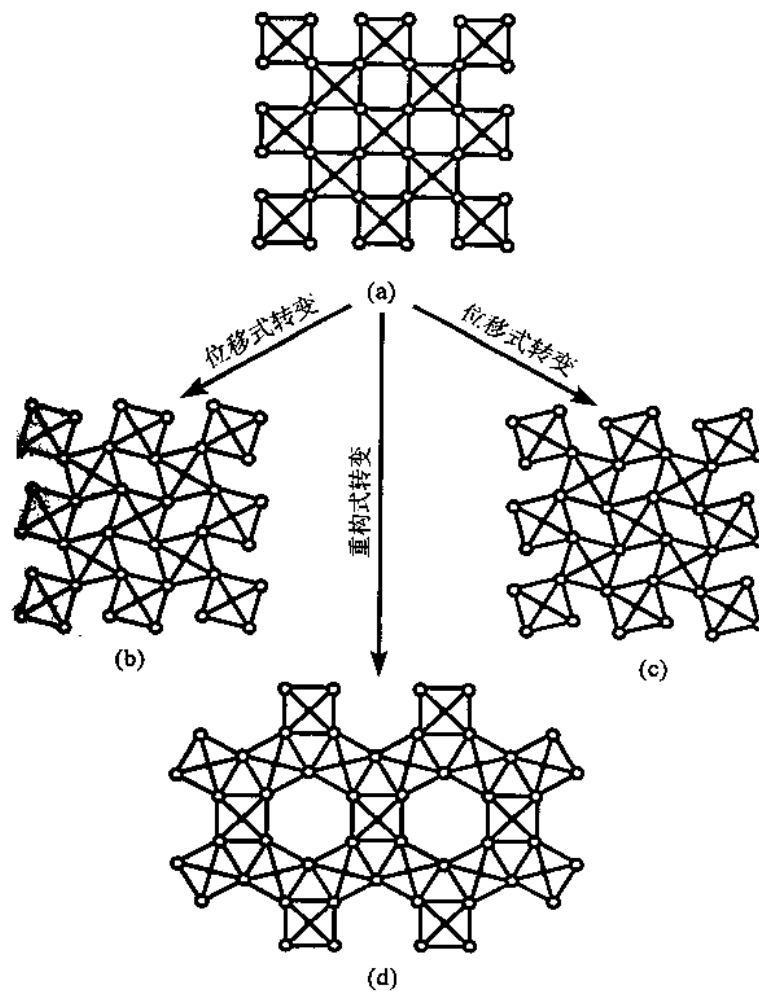
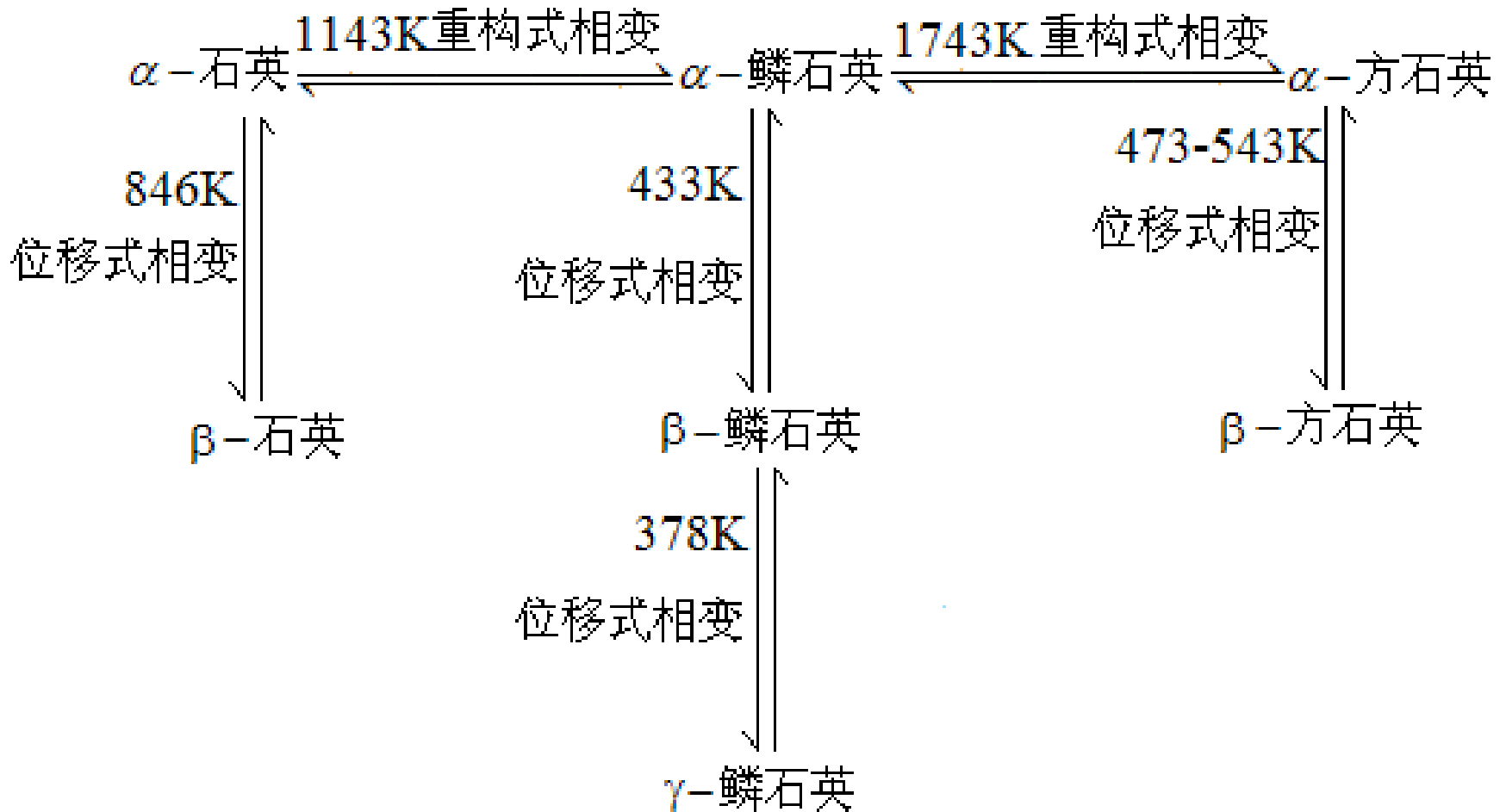


图 2-4 基本结构单元为 $[MO_4]$ 的金属氧化物 MO_2 的位移式转变与

(2) SiO_2 的晶型转变

- 高温： α 相；低温： β 相， γ 相；
- 一级相变；二级相变。



(3) SiO_2 的压力、温度相图

- 实线：热力学稳定态
- 虚线：热力学介稳态
- α 相之间为一级相变
- α 相与 β 相， β 相与 γ 相之间为二级相变

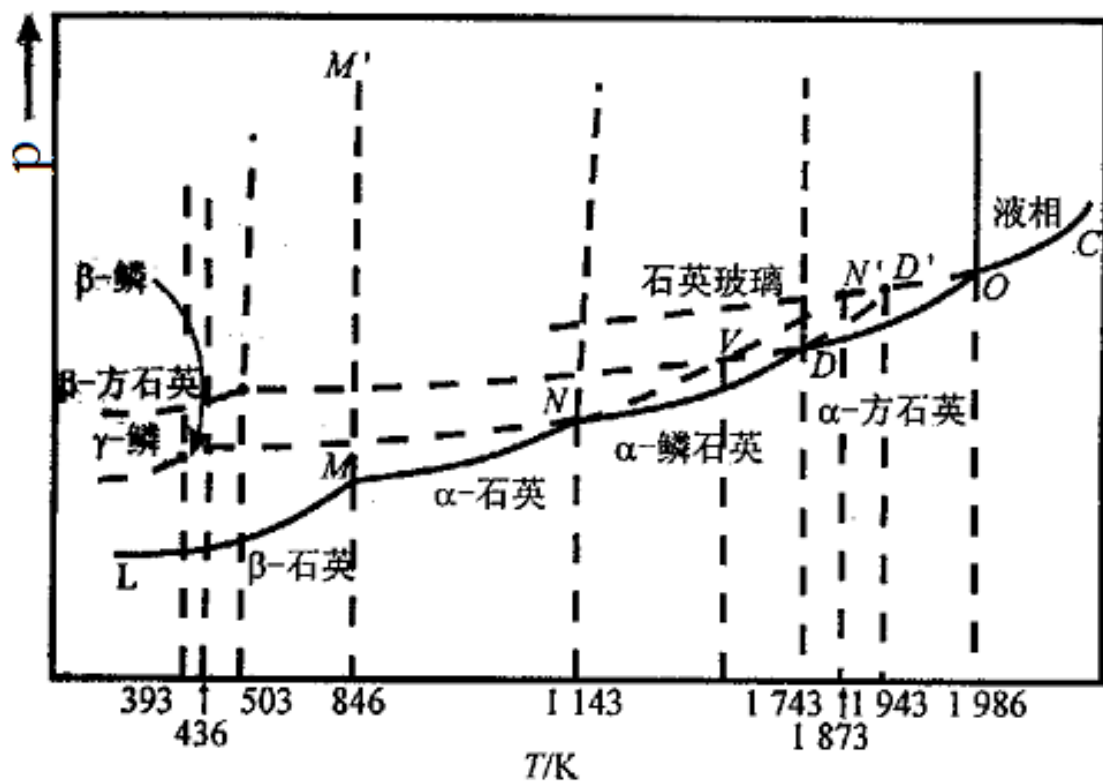


图 2-7 SiO_2 系统相图

例：硅砖的烧制与使用

- 硅砖成分：97~98天然石英，少量矿化剂（2%~3%CaO）。
- 烧结温度：1273K
- 使用温度：1143K~1743K

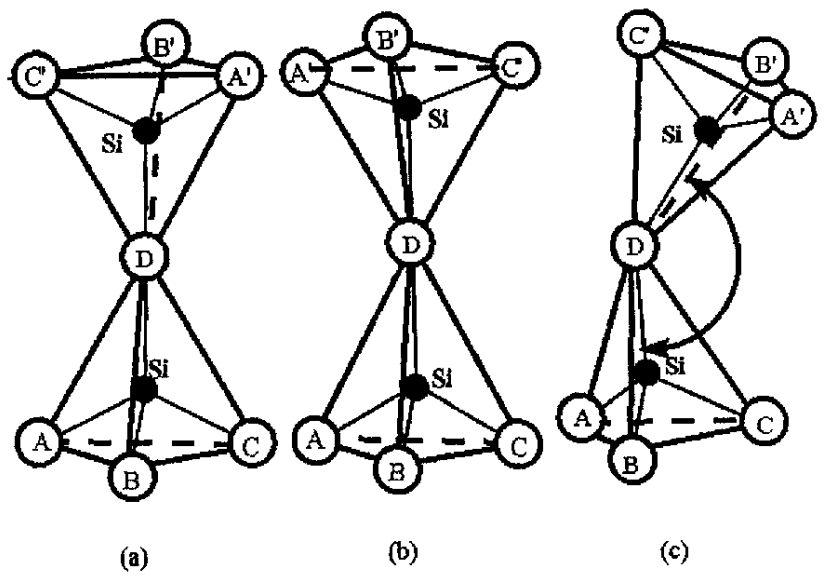
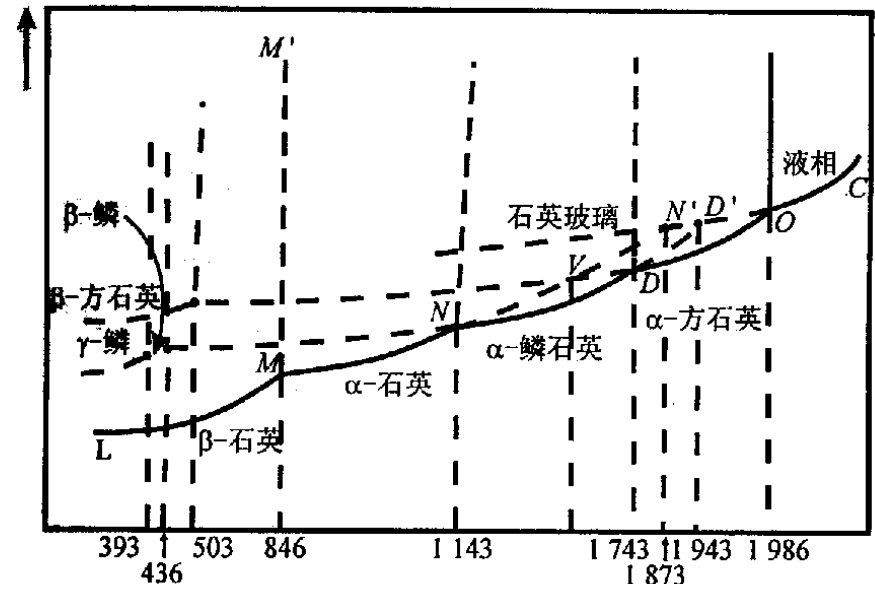


图 2-5 硅氧四面体的结合方式
 (a) α-方石英 (b) α-鳞石英 (c) β-石英

- α -石英易过热，直到1873K熔融。
- 冷却时，若非足够慢，在非平衡态， α 相易转变为 β 相。介稳 β 相， γ 相动力学稳定。

(4) 晶型转变的体积效应

• 克-克方程:

• $\Delta H > 0$: 从低温向高温的摩尔晶型转变热;

• $\Delta V > 0$: 热膨胀; $\Delta V < 0$: 热收缩.

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

重构式转变	温度/K	体积效应/%	位移式转变	温度/K	体积效应/%
α -石英 \rightarrow α -鳞石英	1273	+16.0	β -石英 \rightarrow α -石英	846	+0.82
α -石英 \rightarrow α - 方石英	1273	+15.4	γ -鳞石英 \rightarrow β -鳞 石英	390	+0.2
α -石英 \rightarrow 石 英玻璃	1273	+15.5	β -鳞石英 \rightarrow α -鳞石英	436	+0.2
石英玻璃 \rightarrow α -方石英	1273	-0.9	β -方石英 \rightarrow α -方石英	423	+2.8

§ 2-4 晶型转变的控制

- (1) ZrO_2 的晶型转变和陶瓷增韧

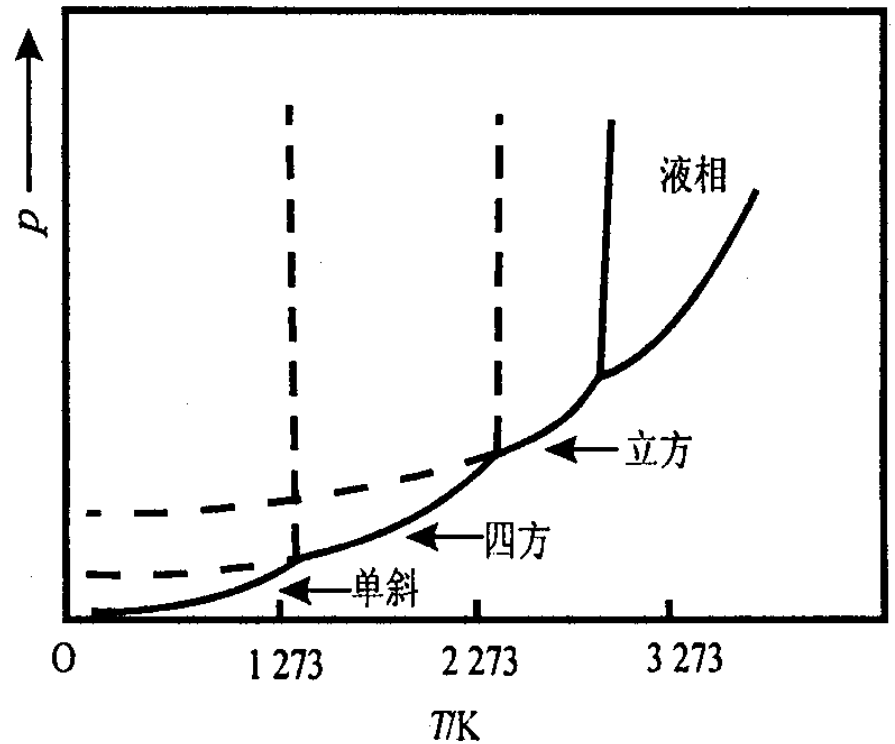


图 2-8 ZrO_2 系统相图的
 $p-T$ 关系^[6]

陶瓷微裂

- 由单斜到四方相的晶型转变有7%~9%的体积收缩（热收缩）

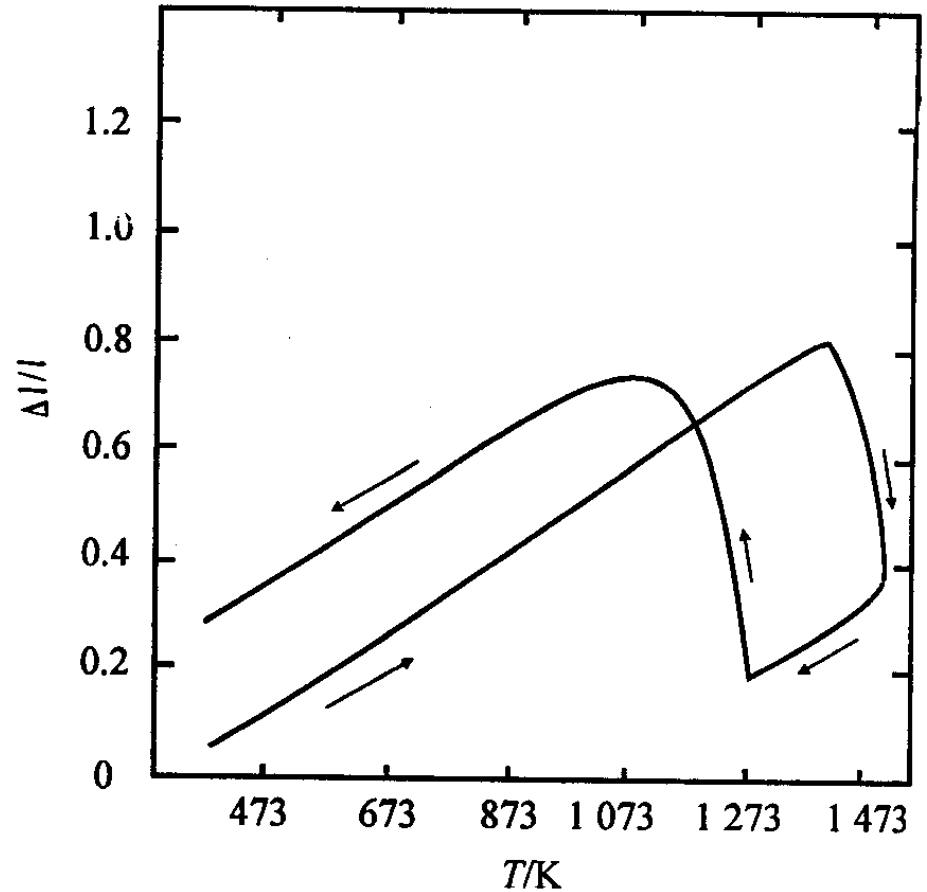


图 2-9 ZrO_2 的热膨胀曲线^[5], $\Delta l/l$ 为线膨胀率

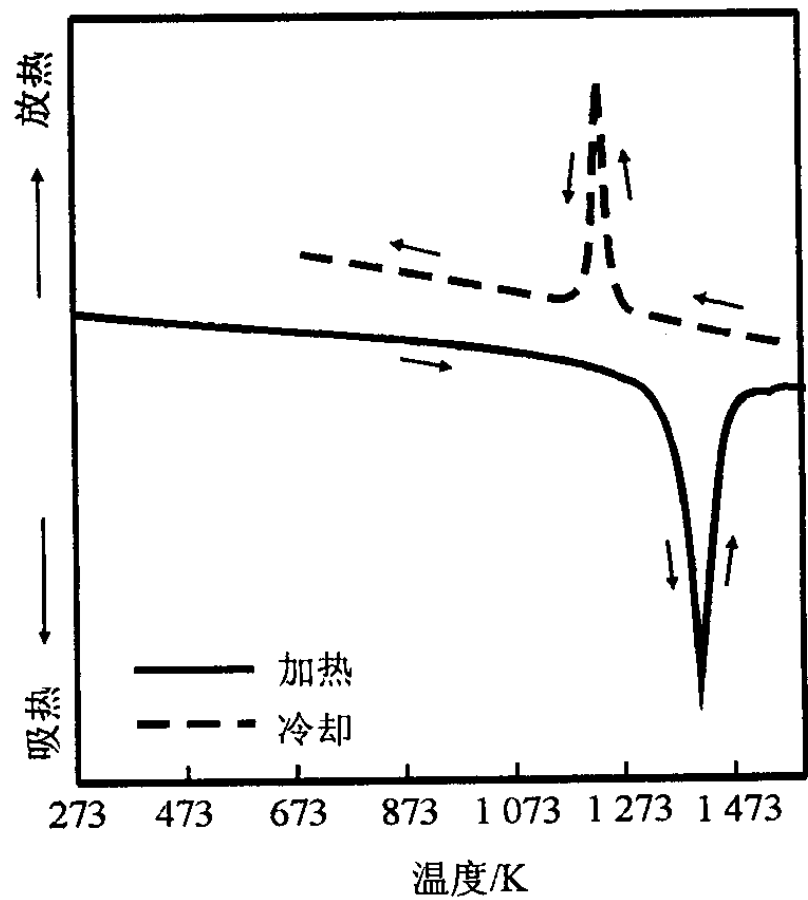


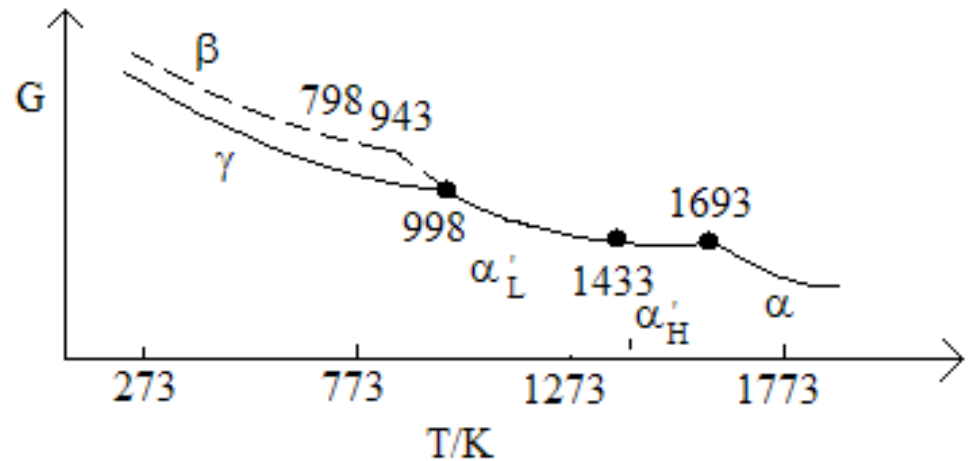
图 2-10 ZrO₂ 的差热曲线^[5]

陶瓷增韧

- (1) 应力抑制作用：立方晶系氧化物稳定 ZrO_2 。 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ， CaO-ZrO_2 。
- (2) 部分稳定 ZrO_2 增韧。
- (3) 纳米陶瓷。应力抑制作用。

(2) 水泥的生产工艺

- β - C_2S 具有可贵的胶凝性。
- γ - C_2S 没有胶凝性。
- β - C_2S 到 γ - C_2S 的转变体积膨胀， C_2S 晶体粉碎。
- 采取急冷或应力抑制作用稳定 β - C_2S 。
- C_3S 是保证水泥有高度水化活性的最重要组成之一。高温水泥熟料急冷。

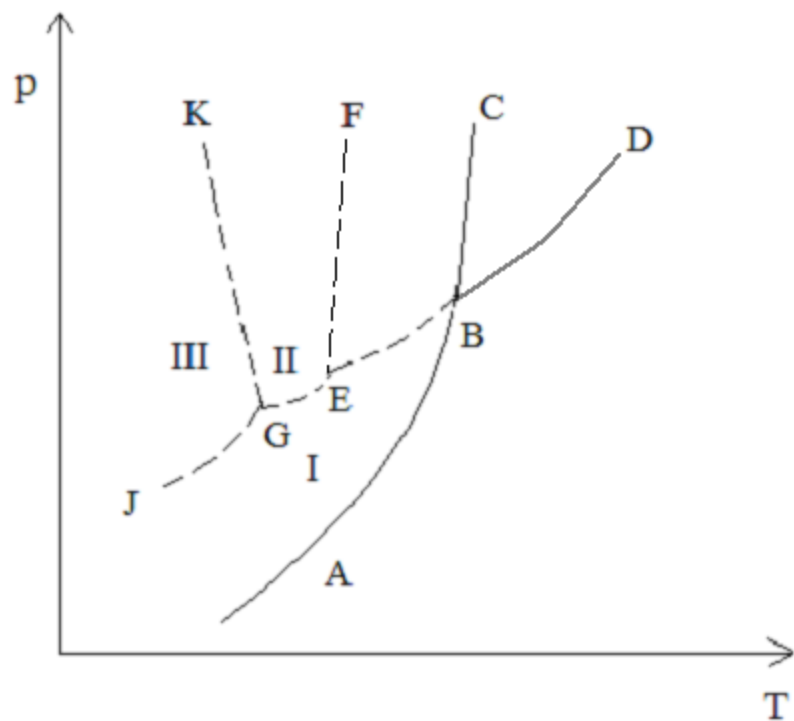


习题

1 右图是具有晶型转变的某物质相图，其中DB是液体的蒸发曲线，AB是晶型I的升华曲线，GE是晶型II的升华曲线，JG是晶型III的升华曲线，EF和BC分别为晶型II和I的熔化曲线。

试回答（1）哪种（些）晶型是稳定的，哪些晶型是介稳的？

（2）各晶型之间的转变是单向还是双向？为什么？（3）晶型III→晶型II的转变，体积是膨胀还是收缩？为什么？（4）请标明各相线的平衡性质，并分别说明相区ABEGJ和FEBC的性质。



- 2 请在 SiO_2 系统相图中，分别找出2个可逆晶型转变和2个不可逆晶型转变的例子，并说明理由。
- 3 试根据 SiO_2 系统相图说明（1）为什么在自然界中最常见的 SiO_2 变体是 β -石英？
（2）为什么在火山口附近可以找到已经存在了几万年的鳞石英和方石英？

- 4 人造水晶(β -石英)能不能直接从石英熔体中生长出来?为什么?

