研究生专业基础课课件

合成化学

——无机合成化学

安徽师范大学化学与材料科学学院

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

无机合成化学是无机化学的一个重要组成部分

涉及化学方面的全部内容

着重介绍了有代表性的无机新材料的合成技术。

所涉及的内容主要包括:

1. 无机合成化学概述
2. 特种条件下无机合成反应
3. 水热-溶剂热合成技术
4. 几类重要的无机功能材料的制备

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

第一章 无机合成化学概述

§1-1 无机合成化学的意义

- 化学已经成为**一门满足社会需要的中心科学**，因为它与人类的日常生活如：食物、能源、材料、资源、环境及健康等密切相关。其中尤以合成化学为技术基础的各种物质起着至关重要的作用。
- 作为化学学科中当之无愧的核心，合成化学已成为化学家**改造世界创造未来最有力的工具**。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

•合成化学领域的每一次进步都会带动产业的一次革命

如19世纪染料工业的开创;

20世纪中叶因高分子的合成，推动了非金属合成材料工业的建立;

上个世纪的50年代，无机固体造孔合成技术的进步直接导致了系列分子筛催化材料的开发，大大促进了石油加工和石化工业的革命性发展;

本世纪初正在蓬勃发展的纳米材料的合成和组装技术也必将加快高新技术材料和相关产业的发展。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

•发展合成化学，不断创造和开发新的物种，不仅是研究结构、性能及其相互关系，揭示新的规律与原理的基础，也成为推动化学学科与相关学科发展的主要动力。

随着新兴学科和高技术的蓬勃发展，作为合成化学中不可忽缺的组成部分，无机合成化学不仅是无机化学学科的一个重要分支，其与新材料的结合也成为当前无机化学领域最新的发展方向之一。

无机合成化学的目标是获得不同用途的无机材料，而无机材料的使用自古以来就是人类文明进步和时代划分的标志。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

•采用化学方法合成的新型无机材料的使用则是近代文明发展的标志。

高纯度半导体®计算机和现代通信;

高强度、耐高温结构材料®航空航天工业

不论是炼丹术，火药、陶瓷的发明、金属的冶炼，还是高温超导材料、生物陶瓷、超硬材料以及信息与能源转换材料的合成及其应用都是无机合成化学的重要成就。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

•毫无疑问，无机合成化学对人类社会的发展起着重要的促进作用，还将继续为人类社会的可持续发展发挥出卓越的贡献。如:

(1)新能源开发

(2)空间科技

(3)微电子、光电子技术

(4)激光技术

(5) 红外技术

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

新能源开发

人类社会的存在和发展是与能源密不可分的。然而地球上储存的矿物能源已越来越少，尚未开采的原油储藏量已不足两万亿桶，可供开采时间≤95年。在2050年前，世界经济的发展将越来越多地依赖煤炭。其后在2250到2500年之间，煤炭也将消耗殆尽，**矿物燃料供应枯竭**。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

面对能源危机，采取开源节流战略，即一方面节约能源，提高现有能源的利用率；另一方面开发新能源。

这两方面都对材料提出了要求。如为了提高热效率需要有耐高温、机械性能良好的结构材料和隔热性好的保温材料。

目前正在研究开发的新能源有磁流体发电、地热、潮汐发电、风力发电、太阳能和核能的利用、燃料电池等。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

这些新的发电和能量转换技术需要解决一系列的材料问题:

如: **磁流体**发电需有特殊的导体材料作电极;

地热、潮汐发电需要有耐冲刷、抗腐蚀性良好的结构材料;

太阳能转换成电能、热能，需要有廉价的转换效率高的光电或光热转化材料，还需要有制取太阳能电池和经久耐用、便于制造、性能稳定的反射材料和选择性涂层材料，以便有效地集聚光能;

核能需要有好的控制核反应的控制材料和防止核辐射的结构材料;

燃料电池需要解决固体电解质材料问题。

为有效地**储存能源**还要有性能良好的电池材料和储氢材料等。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

空间科技：一门新兴的综合性尖端科学技术。包括航天器的设计、制造、发射和应用。

空间科技的发展，创造了巨大的物质和精神财富。如卫星作为传递信息的枢纽，联结世界各地，引起了通信体制的根本改变。2/3的国际电话业务和几乎全部洲际电视转播业务，均由国际通信卫星承担，每年营业额高达20亿美元。通过各类应用卫星进行侦察、预警、导航、广播、考察、预报、测绘等，可以获得巨大的军事价值和经济效益。

空间科技的发展离不开火箭、人造卫星、飞船等航天器。这些航天器又是由各种功能材料建造的。由于航天航空的特殊环境，制造航天器用的材料，常需要有各种特殊的性能。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

如火箭燃料燃烧时，
其喷嘴温度超过4000℃，并有腐蚀性。燃烧室内的压力高达20MPa，因此燃烧喷嘴要用隔热性好，比热容、潜热大的耐高温烧蚀材料制成;
又如，宇宙飞船或航天飞机在返回地球时，大气层与航天器间的摩擦作用使航天器表面温度达到2000℃左右。一般的高温材料已不能承受，因此常用隔热陶瓷片加以保护。

总之，各种耐高温材料、高温结构材料、烧蚀材料和涂层材料的研制成功，对空间技术的发展起了巨大的推动作用。

可以相信，随着现代无机合成化学的向前发展，空间科技将会因更多优异性能的特种材料出现而有更大的发展。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

微电子、光电子技术

20世纪中叶，**单晶硅和半导体晶体管**的发明及其硅集成电路的研制成功，导致了电子工业革命;

随后的70年代初**石英光导纤维材料和GaAs激光器**的发明，促进了光纤通信技术的迅速发展，使人类进入了信息时代。

现在以**半导体材料和器件为基础的微电子技术**，不仅对现代工业、国防、科学技术等产生巨大的影响，而且对人类日常生活的方方面面都有着深远的影响。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

微电子技术的基础:

无机半导体材料 → 按其化学成分和内部结构

- 元素半导体(如Ge、Si、Se、B、Te、Sb);
- 化合物半导体(如GaAs、InP、InSb、SiC、CdS等);
- 无定形半导体材料(如氧化物玻璃和非氧化物玻璃)等

是无机合成化学的研究内容之一。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

- 微电子技术还需要高频绝缘材料、荧光材料、场致发光材料和衬底用材料等，几乎都属于新型无机材料之类，也是无机合成化学的研究对象。
- 固体电子器件向小型化、高速化、复合化和高可靠性发展，及满足大规模集成电路的要求，对材料的无机合成技术也提出了更高的要求。
- 迅猛发展的纳米材料合成技术会对微电子技术的发展起着巨大的促进作用。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

微电子技术推动了以计算机、因特网、光纤通信等为代表的信息技术的高速发展。
随着信息技术的发展，大容量光纤通信网络的建设，光电子技术将起到越来越重要的作用。

“全世界的光子产业以比微电子产业高得多的速度发展，谁在光电子产业方面取得主动权，谁就将在21世纪的尖端科技较量中夺魁”。

------美国商务部，上世纪90年代

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

光电子技术

- 国防、航天航空、光学加工、电子、通讯、显示、测试仪器等领域发展的基础，
- 在未来的光计算中发挥重要作用。

同微电子技术一样，各种电子与光电子功能材料是发展电子学与光电子学的基础与先导。半导体单晶和石英光纤对于电子学和通讯，以至经济和社会发展所带来的影响和冲击，清楚地说明了这种基础和先导作用。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

以半导体单晶为例:

20世纪60年代初出现的**硅单晶给电子学**带来了划时代的变革，使电子技术从真空电子时代进入固体微电子时代。

集成电路改变了以计算机和通讯为代表的整个电子技术，甚至改变了人类的生活和工作方式。硅单晶所带来的变革和冲击仍在迅速扩展，并有可能延续很长一段时间。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

GaAs单晶的出现，使电子器件的工作频率扩展到了微波和毫米波段，促进了现代通讯技术的发展，并以其优良的光电特性开创了光电子时代。

InP材料的出现以其高的电子迁移率和高的响应频率使得在同一芯片上实现光电集成成为可能，为光电子技术打下了基础。

以**HgCdTe**为代表的第四代半导体材料，则使器件的工作频率从毫米波扩展到红外波段，使得信息的处理由电发展到光，为光子技术的发展准备了条件。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

当然，除了半导体材料外，电子与光电子功能材料还包括介电材料、磁性材料和光学与非线性光学材料等。

由此可见，在国民经济和国防建设中，**高新技术的发展将越来越依赖于在材料方面所取得的发展和突破**。而上述各类材料的制备和性能研究正是无机合成化学研究的内容。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

激光技术

- 激光是一种**受激发射而放大**的特殊光源，具有**亮度高、单色性、聚能与方向性强等特点**。
- 1960年7月美国T. H.**梅曼**研制成功红宝石固体激光器，标志了激光技术的创立。
- 接着又用气体、半导体、染料等为工作物质实现了激光振荡，促进了激光技术的发展。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

激光技术被认为是20世纪继量子物理学、无线电技术、原子能技术、半导体技术、电子计算机技术之后的又一重大科学技术新成就。

目前，激光技术已广泛运用于工业、农业、医学、军事乃至社会生活的方方面面，对人类社会的进步正起着越来越重要的作用。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

如:

激光在信息领域的应用:

半导体激光器和光纤放大器是光纤通信的两项关键技术。利用激光技术进行光存储，使信息的存储发生了革命性的飞跃。

此外，激光打印机、激光传真机、激光照排、激光大屏幕彩色电视、光纤有线电视以及大气激光通讯等均已得到广泛应用。

激光在全息术领域的应用:

采用激光进行全息摄影，被拍物体的全部信息都被记录在底片上，通过光的衍射，就能复现被摄取物体栩栩如生的立体形象。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

激光技术的出现，从一开始就与材料有着密切的联系。

在红宝石固体激光器件研制成功之后，为寻找性能更好的固体激光工作物质进行了大量的探索工作。

稀土激光材料因其特殊的电子组态、众多可利用的电子能级和光谱特性，成为国内外研究、开发和应用最活跃的体系。相继研制出了掺钕的钨酸钙、钇铝石榴石、铝酸钇、过磷酸钕和各种氟化物晶体，

然而，有实用价值的仅有红宝石、钇铝石榴石和钕玻璃等少数几种。

主要原因是其他工作物质的转换效率低，又难以得到尺寸大且质量均匀的晶体。所以，探索质量更好的工作物质仍然是从事无机材料合成工作的科研工作者面临的一项重要任务。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

红外技术

- 是研究红外辐射的产生、传播、转化和测量及应用的一门新兴技术。
- 在军事和国民经济各部门有巨大的应用价值。

红外技术的发展取决于红外探测器的发展

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

1940年以前研制成热敏型红外探测器；
20世纪50年代半导体物理学的发展，推进了以PbS为开端的光电型红外探测器的发展

60年代中叶起，红外探测器向两个方向发展：
①在1～14微米范围内，由单元向多元发展。
碲镉汞材料是发展多元探测器的基础材料。根据不同的配比，可制成响应不同波段的各种探测器。它还具有若干特别符合红外探测器要求的特性，用它制成的探测器，堪与过去在1～14微米范围的各种光电探测器相比。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

②响应波段向长波延伸，从几十微米到几百微米以至几千微米。

60年代，激光的出现极大地影响了红外技术的发展。很多重要的激光都在红外波段，其探测性能比功率探测提高好几个数量级。雷达和通信等都有可能在红外波段实现，而且可以得到更高的分辨率和更大的信息容量。由于这类应用的需要，出现了新的探测器件和新的辐射传输方式。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

- 红外光是波长介于可见光与微波之间的电磁波(但目前能利用的波段仅仅是0.75 ~ 13微米的近红外和中红外波段)。对这一波段敏感、具有透过和反射性能的各种材料，是制造红外装置的核心。

已研制和大量使用的半导体材料有：PbS、InSb、HgCdTe、InSbAs、PbTe、ZnS、ZnSe、PbEuTe等

铁电晶体或多晶体有：Ag_2TaO_4、$PbGeO_3$、$PbTiO_3$等。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

透过红外的窗口材料也是红外装置上需要的一种重要材料，有Ge、Si、Se、Mg_3N_2、Ca_3N_2、ZnS等各种无机单晶、多晶材料。

制造红外光谱仪的分光棱镜也需要用到各种红外分光晶体。依波长不同，使用的材料主要有水晶和Ca_3N_2、NaCl、KBr等碱金属、碱土金属的化合物晶体。

这些无机红外功能材料都是通过无机合成化学制备出来的。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

综上所述

现代科学技术的发展需要各种各样的无机功能材料，它们相互依存，又相互促进，彼此密切相关。

而各种无机功能材料均需依靠近代无机合成技术把它们一个个制备出来，以满足科学技术发展的需要。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

§1-2 无机合成化学的研究内容

- 随着合成化学、特种合成实验技术和结构化学、理论化学等的发展，生命、材料、计算机等相邻学科的交叉、渗透，以及实际应用上的需求，**无机合成化学的内涵已被大大扩充**。不只局限于传统的常规合成，开始进入到**大量特种实验技术与方法下的合成(包括了制备和组装科学)，研究具有特定结构和性能的无机材料的定向设计合成与仿生合成等**。同时与其它学科领域的关系也日益密切，从而使其涉及的内容更广。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

一、特定结构或特殊凝聚态的无机材料的合成及相关技术路线与规律的研究

- 材料的性能与物质的结构密切相关，结构不同，即使由相同的元素组成的物质其性质也会有明显的不同，如石墨和金刚石；a-Fe_2O_3和g-Fe_2O_3等。
- 物质的性质也受聚集状态调控，如体材料与纳米级材料；多晶和单晶材料；球形纳米粒子与纳米棒、纳米线、纳米管等。
- 此外，通过材料之间的复合、组装与杂化而形成的各种无机功能材料，因其独特的性能和广泛的应用前景而成为现代无机合成研究的对象之一。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

无机合成和有机合成的区别：

有机合成主要是分子层次上反应和加工

无机合成主要注重晶体或其他凝聚态结构上的精雕细琢。

因此，无机合成与制备工作者的一个重要任务是：开发新合成反应、制备路线与技术，把这类材料精雕细琢成具有特定结构与聚集态的无机物或其相关材料，了解和掌握其相关的合成规律与基础理论，并进一步用来指导具有特定结构或聚集态的无机材料的合成。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

二、极端条件下无机材料的合成和相关技术路线的基础性研究

许多物质需要在极端条件下才能被合成

如超高压、超高温、超高真空、超低温、强磁场或电场、失重、激光、等离子体等

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

极端条件下合成的物质在性质上往往表现出明显不同于温和条件下合成的物质。

- 如，在太空中的高真空、无重力的情况下，可以合成出没有位错的高纯度晶体;
- 在超高压下，许多物质的禁带宽度及内外层轨道的距离均会发生变化，从而使元素的稳定价态与通常条件下有所差别。因而有人认为在超高压下，整个元素周期表要被改写;
- 而在中温中压水热条件下，可以合成出具有特定价态、特殊构型与形貌的晶体，从而替代或弥补目前大量无机功能材料的高温固相反应的不足。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

开拓极端条件下合成新化合物、新物相与新物态的方法与路线，对材料科学的发展具有重大的促进作用和现实意义。

我国已积极开展极端条件下的无机功能材料的合成和性能研究，如在神舟系列宇宙飞船上从事高真空、无重力条件下的材料合成等，已取得一些丰富的成果，但由于开展极端条件下无机合成的时间较短，基础薄弱，总体上仍落后于世界发达国家。

积极开展极端条件下无机功能材料的合成研究、探索其合成与制备化学的基本规律，开发新的合成路线与实验技术是摆在我国无机合成化学工作者面前的一项迫切的任务。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

三、生物矿化与仿生合成技术及其在无机材料合成中的应用研究

- 从分子层次上实现对化学反应的控制是化学家长期以来不断追求的目标。
- 生物体具有这样的能力。且在生物体内形成的无机矿物在结构与功能上也明显优于普通化学沉淀法生成的矿物。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

生物矿化作用广泛存在于生物界，所生成的矿物在生物体中承担了听觉感受、重力感受、利用地球磁场导航、临时储存离子、硬化和强化特定生物组织等多种作用。

生物矿化的奇特之处在于其过程是一个天然存在的高度控制过程，受生物机体内在机制调制，可以实现从分子水平到介观水平上对晶体形状、大小、结构、取向和排列的精确控制和组装，从而形成复杂的分级结构，具备特殊的光、磁和力学性能。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表1-1 生物体内主要的无机矿物的种类及其功能

矿物	化学组成	生物体/功能
碳酸钙（方解石）	$CaCO_3$	海藻/外骨骼；软体动物/视网膜
碳酸钙（方石）	$CaCO_3$	鱼类/鱼耳石；软体动物/壳
碳酸钙（球霰石）	$CaCO_3$	海鞘骨
碳酸钙 (无定形)	$CaCO_3 \cdot nH_2O$	高等植物/存储Ca
羟磷灰石	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	牙齿、骨骼、鱼鳞/存储Ca
氟磷灰石	$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	牙齿、软体动物壳
磷酸八钙	$Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$	牙齿
草酸钙石	$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	高等植物/存储Ca
水草酸钙石	$CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$	高等植物/存储Ca

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

石膏	$CaSO_4$	水母/鱼耳石
重晶石	$BaSO_4$	海藻、蛤壳
天青石	$SrSO_4$	棘刺虫
无定形二氧化硅	$SiO_2 \cdot nH_2O$	海绵骨骼、硅藻细胞壁
磁铁矿	Fe_3O_4	细菌、石鳖牙、牙齿
针铁矿	α-FeO(OH)	砺牙
纤铁矿	γ-FeO(OH)	裸藻、细篦
水铁矿	$5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$	动物、高等植物/铁蛋白
黄铁矿	FeS_2	细菌
磁复铁矿	Fe_3S_4	细菌

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

黑锰矿	Mn_3O_4	细菌
冰	H_2O	细菌
氯铜矿	$Cu_2(OH)_3Cl$	虫嘴
金属单质	Ag/Au	细菌
硫化镉	CdS	细菌

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

近年来，生物矿化的这种自装配、分级结构、纳米尺度的特征受到了来自化学、物理、材料和生物等多个领域科学家的关注，使以模拟生物矿化来制备精密、复杂无机材料的仿生合成成为21世纪合成化学中的前沿领域之一。仿生合成技术展现了非常诱人的前景。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

生物矿化过程一般分为4个阶段:

1. 有机大分子预组织
2. 界面分子识别
3. 生长调制
4. 细胞加工

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

1.有机大分子预组织

矿物沉积前构成一个有组织的反应环境，以决定无机物成核的位置

2.界面分子识别

在已形成的有机大分子组装体的控制下，无机物从溶液中有机/无机界面处成核。分子识别表现为有机大分子在界面处通过晶格几何特征、静电势相互作用、极性、立体化学因素、空间对称性和基质形貌等方面影响与控制无机物成核的部位、结晶物质的选择、晶型、取向及形貌

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

3.生长调制

无机相通过晶体生长进行组装得到亚单元，同时形态、大小、取向和结构受到有机分子组装体的控制；

4.细胞加工

在细胞参与下亚单元组装成高级结构。这是造成天然生物矿化材料与人工材料差别的主要原因。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

自组装技术的发展就是借鉴上述生物矿化现象及其原理进行无机功能材料合成的直接结果。

其一般过程是:

形成有机物的自组装体 → 在自组装体的模板作用下 / 无机前驱物在自组装体与溶液相的界面处发生化学反应 → 无机/有机复合体 → 除去有机模板 → 一定形状的无机材料

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表面活性剂在溶液中可以形成胶束、液晶、囊泡及微乳液等自组装体，在现代无机材料的合成过程中被大量用作模板。

此外，一些生物大分子和生物中的有机质也可用作模板。

迄今为止，利用仿生合成方法已合成了包括纳米微粒、薄膜、多孔材料、涂层及与天然生物矿物相似的复杂形貌的无机材料。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

四、组合化学在无机材料的制备领域的应用研究

- 组合化学也称组合合成，组合库和自动合成法。是一门集合成化学、组合数学和计算机辅助设计等多学科交叉形成的一门边缘学科。
- 组合化学可定义为利用组合论的思想和理论，将构建单元通过有机/无机合成或化学法修饰，产生分子多样性的群体库，并进行优化选择的科学。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

组合化学在无机功能材料的设计、制备和功能筛选上应用广泛

无机功能材料的制备，除固相反应等常用的制备方法外，还包括离子溅射、激光沉积、金属有机化合物气相沉积等物理方法。所制材料本身也发生了较大的变化，如尺寸从体相深化到纳米相，且更注重材料的形貌及表面/界面特性，组成也更趋复杂;

此外，还包括复合材料、杂化材料的制备研究。

如何高效地设计和制备需要的材料体系，并调控体系的组成、相态和形貌，确定其功能特性，从中筛选出所需的功能材料，一直是材料科学工作者追求的目标。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

组合合成法的优点

1.可大范围调控材料的组分
2.利用最少的步骤同时合成和筛选大量材料
3.降低材料制备过程的环境污染等

已应用于高技术功能材料的研究和开发，且潜力巨大。在无机合成领域的范围更加宽广。
国内利用组合化学在无机功能材料的合成与表征方面做了一些工作，特别是在数据库与化学合成相结合方面积累了很多经验。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

主要进展

- 固体材料领域
  - 超导材料
  - 巨磁阻材料
  - 介电及铁电材料
  - 发光材料
  - 分子筛
  - 有机固体及高聚物
- 无机催化剂
  - 电致氧化、催化、合金化合物的组合化学合成
  - 无机多核阴离子簇(作为均相催化剂) 组合库的建立等

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

相比国外在相关领域的研究工作，我国还有较大的差距。我国应在现有的工作基础上，结合组合制备和性能测定方法的特长，集中精力选择以下几个方面有潜力的方向开展研究:

1. 无机结构基元或虚拟结构基元的组合化学。

以无机微孔材料、无机/有机杂化材料中存在的基本结构单元为基础，组合合成具有设计结构单元的化合物。

功能材料组合库的合成与表征，包括无机功能材料，如发光材料，铁电、介电材料，巨磁阻材料等。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

2. 分子工程学研究中的组合化学。

包括

结构化学组合库的建立
特殊结构基元的组合化学
结构的多级调控和生物矿化过程模拟
水热与溶剂热合成化学规律等。

3. 特殊技术和特定结构组合化学。

如

激光喷涂组合化学研究

主客体组装组合化学等

4. 无机材料组合合成技术与表征方法的基础研究。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

5. 固体氧化物燃料电池中新型中、低温(600-800℃)区工作的固体复合氧化物电解质材料的探索和筛选。

6. 从热力学平衡角度研究材料的相态、结构及稳定性，获得所述材料体系的相图，同时进行性能测定，由此全面掌握不同组成、结构和工作温度下的材料特性。

7. 无机材料组合化学基础理论研究。

包括组合化学自身的理论研究。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

小结

针对制备具有高效光、电、磁等性质的无机功能材料，发展组合化学的设计原理和方法，研究材料性质与微结构、形貌和形态、制备条件等因素间的关系和规律，必将为无机功能材料的研究和开发提供新的方法和技术。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

五、节能、洁净、经济等绿色合成反应与工艺的基础性研究

- 20世纪90年代初，化学家们提出了绿色化学的概念。
- 近十几年来，绿色化学、环境温和化学、洁净技术、环境友好过程等已为普通大众所接受。
- 合理选择使用无毒性化学品、具有生态相容性的溶剂和可再生材料成为绿色化学研究的重要组成部分。
- 关于绿色化学的概念、目标和基本原理等也都逐步明确，初步形成了一个多学科交叉的新的研究领域。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

1996年美国的Wender教授在国际著名期刊Chem. Rev.上撰文指出：

一种理想的(最终是实效的)合成是指用简单的、安全的、环境友好的、资源有效的操作，快速、定量地把价廉、易得的起始原料转化为天然或设计的目标分子。

给出了绿色合成的目标，指明了实现这一目标的主要途径。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

一些基础性的研究方向

如：环境友好催化反应与催化剂的开发研究
电化学合成与其他软化学合成反应的开发
经济、无毒、不危害环境的反应介质的研究与开发
从理论上研究“理想合成”与高选择性定向合成反应的实现等
已成为合成化学家们关注的研究热点。

随着学科交叉渗透的不断深入和人类对生存环境的要求日益提高，材料合成中的绿色化学将发挥着重要的作用。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

§1-3 无机合成化学中的若干问题

一、无机合成化学与反应规律问题

100多种元素组成的1300多万种化合物

性质不尽相同

合成方法各异

同种化合物有多种制备方法

- 不可能逐一讨论每种化合物的合成方法
- 应在掌握无机元素化学及化学热力学、动力学等知识的基础上，归纳总结合成各类无机化合物的一般原理、反应规律

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

•特别是总结主要类型的无机化合物或无机材料如酸、碱、盐、氧化物、氢化物、精细陶瓷二元化合物(C、N、B、Si化合物)、经典配位化合物等的一般合成规律

了解其合成路线的基本模式 →

- 才有可能减少工作中的盲目性
- 才有可能设计合理或选择最优的路线合成出具有一定结构和性能的新型无机化合物或无机材料
- 才有可能改进或创新现有无机化合物或材料的合成途径和方法。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

二、无机合成中的实验技术和方法问题

大体包括

1.电解合成法

溶液电解
熔盐电解

2.以强制弱法

3.水溶液中的离子反应法

气体的生成、酸碱中和、沉淀的生成与转化、配合物的生成与转化等

4.非水溶剂合成法

5.高温热解法

6.光化学合成法

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

特殊实验技术和方法

- 高温和低温合成 ← 非金属间化合物的合成和提纯
- 水热溶剂热合成 ← 晶态物质的造孔反应
- 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 ← 低价态化合物和配合物
- CVD技术
- sol-gel技术
- 单晶的合成与晶体生长
- 放射性同位素的合成与制备
- 各类重要的分离技术

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

三、无机合成中的分离问题

产品的分离、提纯是合成化学的重要组成部分

伴有副反应

产物常含有杂质

对无机材料纯度的要求越来越高，如超纯试剂、半导体材料、光学材料、磁性材料、用于航天航海的超纯金属等

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

合成和分离是两个紧密相连的问题

合成中应注重

- 反应的定向性和原子经济性
- 重视分离方法和技术的改进和建立
  - **传统的分离方法**：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
  - **特种的分离方法**：低温分馏、低温分级蒸发冷凝、低温吸附分离、高温区域熔炼、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、膜分离技术和超临界萃取分离技术等，及利用性质的差异充分运用化学分离方法等。
  - 特殊的分离问题时必须设计特殊的方法

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

四、无机合成中的结构鉴定和表征问题

结构的鉴定和表征在无机合成中具有重要的指导作用。

既包括了对合成产物的结构确证，
又包括特殊材料结构中非主要组分的
结构状态和物化性能的测定。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

- 为了进一步指导合成反应的定向性和选择性，有时还需对合成反应过程的中间产物的结构进行检测，但由于无机反应的特殊性，这类问题的解决往往相当困难。

目前常用的结构鉴定和表征方法

- 各种常规的化学分析
- 结构分析仪器和实验技术
  - X射线粉末衍射
  - 差热、热重分析
  - 各类光谱
    - NMR
    - UV-Vis
    - IR
    - Raman
    - EPR

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

一些特种的现代检测手段

- 红外热波无损检测技术
- Low energy electron diffraction, LEED
- Augur electron spectrum, AES
- Ion scattering spectrum, ISS
- TEM and HRTEM
- EDS
- XPS
- SEM
- STM
- AFM

测定需要在超高真空下进行

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

五、无机合成化学中的文献资料问题

文献资料是科研工作者获取科学思想的重要途径。

系统地阅读文献资料，做好相应的知识准备。

分析最新文献，获取思想形成自己的合成思路。

实验修正设计的合成路线，使自己变为合格的科研工作者。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表1-2 一些与无机合成化学相关的国际、国内著名的期刊杂志

杂志名称	国家/出版社	杂志名称	国家/出版社
Nature Materials	英国	Inorg. Chem.	美国
Angwe. Chem. Int. Ed.	德国	Inorg. Chem. Commun.	Elsevier公司
		Cryst. Growth Des.	美国
J. Am. Chem. Soc.	美国	J. organometallic Chem.	美国
Adv. Mater.	德国	J. Cryst. Growth	Elsevier公司
Adv. Funct. Mater.	德国	Cryst. Res. Technol.	Wiley公司
Chem. Mater.	美国	高等学校化学学报	中国
Chem. Commun.	英国	无机化学学报	中国
J. Mater. Chem.	英国	无机材料学报	中国
Chem. J. Europ.	Wiley公司	合成化学	中国
Europ. Inorg. Chem.	Wiley公司		

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn