

低热固态化学反应与材料合成

金春飞¹ 景 苏² 忻新泉^{*,1}

(¹ 南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

(² 南京工业大学理学院化学系, 南京 210009)

本文归纳了室温和低热固态化学反应在材料合成方面的进展。指出室温固态化学反应具有高效、节能、无污染、操作简便等优点, 在材料合成领域有更广泛的应用前景。

关键词: 低热固态反应 材料 合成
分类号: O643.13+3 O61

早在新石器时代, 我们的祖先就已掌握固态化学反应技术 - 烧陶。随后青铜器时代, 铁器时代到现代社会的水泥、钢铁、半导体、光、电、磁等材料的开发利用都与固态反应息息相关。固态化学反应作为固体材料的重要合成方法, 为人类社会进步作出了不可磨灭的贡献。

固态反应通常指高温下的固态反应。到目前为止, 已合成了大量固体材料。但高温固态反应只限于制备那些热力学稳定的化合物, 而对于低热条件下稳定的介稳态化合物或动力学上稳定的化合物不适于采用高温合成^[1,2]。为此, 人们在提高固态反应速度, 降低反应温度等方面做了大量工作, 发展了一些新的合成方法。如气态输运法、水热法、微波法、软化学法、前体法、熔融法、自蔓延法^[3]等。但这些方法存在控制复杂、设备操作费高、污染严重等缺陷, 因而使用受到限制。

室温固态化学反应是上世纪 80 年代末发展起来的一种新的合成方法。1988 年忻新泉等开始报导“固态配位化学反应研究”系列^[4-6], 探讨了室温或近室温条件下的固 - 固态化学反应。1990 年开始合成新的原子簇化合物^[7,8], 并测定了数以百计的晶体结构。1991 年报导了到目前为止仍是最大的二十核

含硫原子簇 $[\text{Mo}_8\text{Cu}_{12}\text{S}_{32}]^{[9]}$ 化合物。其后研究了硫原子簇化合物的三阶非线性光学性^[10,11]。1998 年与贾殿赠合作申请“室温固态反应合成纳米材料”的专利^[12]。推动了低热固态化学反应逐步向材料合成领域发展。

低热固态反应与通常意义的固态反应相比最大的特点在于反应温度降至室温或近室温。因而具有便于操作和控制的优点。此外还有不使用溶剂、高选择性、高产率、污染少、节省能源、合成工艺简单^[13]等特点。这些特点符合当今社会绿色化学发展的要求, 因而越来越受到人们的欢迎。

短短几年间, 室温固态化学反应在材料合成领域已经得到许多成功应用, 正逐步发展成为合成领域的一个小小分枝。下面归纳近几年低热固态化学反应在材料合成方面的进展。

1 原子簇与三阶非线性光学材料^[14-17]

原子簇是无机化学与结构化学, 物理化学、催化等学科的交叉领域。簇合物具有结构的多样性, 催化性、生物活性和光学性等特性, 因而备受化学家的关注。固 - 固反应合成原子簇化合物消除了溶剂化作

收稿日期: 2002-04-01。收修改稿日期: 2002-05-28。

国家自然科学基金委资助项目 (No. 90101028), 江苏省科技厅资助项目 (No. BG2001022)。

* 通讯联系人。E-mail: xxin@netra.nju.edu.cn

第一作者: 金春飞, 男, 26 岁, 硕士研究生; 研究方向: 低热固相合成纳米材料。

用,从而能够得到一些在溶液中得不到的物质。我们实验室已经通过此方法合成了超过 200 个各种类型的簇合物,其中有一些是液态方法很难制备的新型簇合物。如半开口的类立方烷结构的 $(\text{Et}_4\text{N})_3[\text{MoO}_3\text{Cu}_3\text{Br}_3(\mu\text{-Br})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{[18]}$, 蝶形结构 $\text{MoOS}_3\text{Cu}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{py})_2^{[19]}$, 鸟巢状结构的 $[\text{MoOS}_3\text{Cu}_3(\text{Py})_5\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$)^[20], 双鸟巢状结构的 $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{MoCu}_6\text{S}_6\text{O}_2\text{Br}_2\text{I}_4]^{[21]}$ 等。

三阶非线性光学性包含了光限幅、光折射、自聚焦、自散焦、反饱和吸收、双光子效应等。利用这些非线性现象可以构成诸如混频调制、开关、运输、存储和限幅器等器件,而这些器件都是光计算、光通信和光信息处理的关键器件。光开关速度可以达到飞秒,比电开关高几个数量级。光子过程一般不受电或磁场的影响,且光场间彼此影响很弱,因此在并行处理、三维瓦联、神经网络等各方面应用前景开阔。光限幅效应是三维激光武器、光敏感元件的重要保护系统,原子簇化合物显示了非凡的光限幅效应。新加坡大学施舒、季伟,哈尔滨工业大学宋瑛林教授等在测试原子簇非线性光学性方面都做了大量工作。下面列出几种材料作为光保护装置性能的比较。

作为光保护装置的材料应具备: (1) 低阈值; (2) 快速反响; (3) 高线性透射率; (4) 宽频带; (5) 稳定性高; (6) 可批量生产等性能,低阈值是关键。综合多项因素考虑,原子簇化合物是目前为止最佳的首选材料。

2 多酸化合物

许多多酸化合物因具有抗病毒,抗癌和抗艾滋病等生物活性以及作为多种反应的催化剂而引起了人们的广泛兴趣。这类化合物通常由溶液反应制得。利用低热固态反应方法,同样制备出多个具有

特色的新的多酸化合物。例如,汤卡罗等用固态反应方法合成了结构独特的多酸化合物 $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)]^{[22]}$ 以及 $(n\text{-Bu}_4\text{N})_6(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Mo}_{13}\text{O}_{10}][\text{Mo}_{13}\text{O}_{40}]^{[23]}$, 并测定它们的晶体结构。郎建平合成了同时含有簇阳离子和多酸阴离子的化合物 $[\text{WS}_4\text{Cu}_4(\gamma\text{-Mepy})_8][\text{W}_6\text{O}_{19}]^{[24]}$ 以及含两种阴离子的多酸化合物 $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{Ag}_2\text{I}_4][\text{Mo}_6\text{O}_9]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$); 还合成了含砷和硅的钨酸化合物 $(n\text{-Bu}_4\text{N})_3[\text{As}(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})]^{[25]}$ 。

Muller 等成功的合成了两个纳米尺寸多酸化合物 $[\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\text{O}_{252}(\text{CH}_3\text{COO})_{12}\{\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{H}_2\text{MoO}_8(\text{H}_2\text{O})\}(\text{H}_2\text{O})_{91}]$ 和 $\text{Na}_2[\{\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{Mo}^{\text{VI}})_5\}_{12}\{\text{Mo}_6^{\text{V}}\text{Fe}_{24}^{\text{III}}\}(\text{CH}_3\text{COO})_{20}\text{O}_{258}(\text{H}_2\text{O})_{84}]\cdot \text{ca} \cdot 150\text{H}_2\text{O}$ 。两个纳米化合物通过室温固态条件下脱水反应,分别可实现二维层状排列和一维链状排列^[26~28]。排列后结构单元仍保持最初的纳米化合物基本结构。两种化合物都具有特殊的磁性质。

3 纳米材料

纳米材料由于具有一些块状大颗粒材料所不具有的特性。成为当前固体物理、材料科学、合成化学的活跃领域。我们实验室发展的室温固态化学反应法用于合成纳米化合物具有其特有的优点。贾殿赠等人用这一方法合成了几十种纳米氧化物、硫化物、复合氧化物等纳米材料^[29~49]。

室温固态反应之所以很容易得到纳米粒子与其反应过程有关。众所周知,固态反应产物颗粒大小取决于产物成核和生长的速度比。如果产物的成核快于产物的生长,那么就能够得到纳米粒子,否则得到块状产物。以 $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}(\text{产物}) + \text{D}(\text{副产物})$ 为例,反应在形成产物 C 的同时也有副产物盐 D 生成。产物 C 和副产物盐 D 的相互作用遵守以下规则: 由于固态的扩散较慢,反应在局域内进行,产物分子限于

表 1 光保护装置材料性能的比较

Table 1 Comparison of Optical Protector Materials' Capability

	semiconductor	metallophthalocyanine	organic polymer	fullerens	cluster
optical limiting/($\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$)	160	100	200	1600	50
switch velocity	ns	ns-ps	ns-ps	ns-ps	ns-ps
transmission	33	85	70	78	70
protectivewavenumber	1064	532	532	visible light	visible light
stability	excellent	excellent	fine	excellent	excellent
damage	low	upper	upper	high	high
χ^2/esa	10^{-10}	10^{-10}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-8}
$\alpha^2/(\text{cm} \cdot \text{GW}^{-1})$	4.2		0.5		8.3

小范围内的运动, 生成的副产物盐 D 包裹在产物 C 的外面, 阻止产物 C 的进一步生长。因此对于生成物的成核速度大于生长速度的物质来说, 一般都容易获得纳米粒子, 且产率都在 90% 以上 (原则上 100%, 但操作中有损失)。

固态化学反应法一般情况下得到球状纳米粒子, 粒子大小在 1~100nm 之间。控制后处理温度, 可调控纳米粒子的大小。如果有适当的模板存在, 我们可以得到不同形状和不同排列方式的纳米材料。下面列出 2 张控制固态反应条件所获得的纳米 CdS 的三维粒子堆积和棒状 CdS 的 TEM^[50] 照片。



图1 纳米 CdS 粒子三维堆积的 TEM 照片

Fig. 1 TEM image of three-dimensional aggregation of CdS nanoparticles

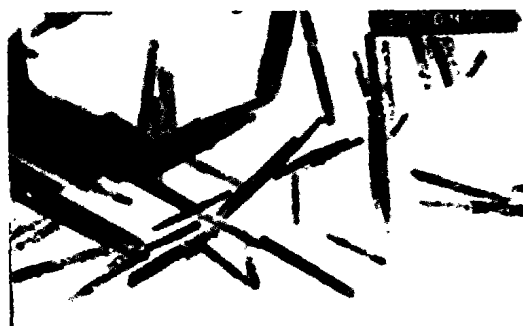


图2 棒状 CdS 的 TEM 照片

Fig. 2 TEM image of CdS nanorod

4 电化学材料

玻璃电极广泛用于测量水溶液的 pH 值。但是由于这类电极的脆性、高成本、对温度的不稳定性、体积大、特别是需要预先设置条件、因而使用受到限制。近几年, 人们一直在寻找一种对 pH 值敏感的新材料。 MnO_2 广泛地被用于干电池、碱锰电池、锂电池和镁锰电池等电池中正极材料。开发优质廉价的

MnO_2 具有深远的意义。制备 MnO_2 的方法包括分解二价锰的硝酸盐和碳酸盐, 氧化二价锰的盐, 电解二价锰的溶液, 还原高锰酸钾等方法。李清文等通过室温固态反应合成纳米级的 MnO_2 。把该方法制得的 MnO_2 粉体涂在电极上, 电极对 pH 值的反应灵敏且稳定^[47]。新疆大学夏熙教授等通过固态合成的 $\alpha\text{-PbO}$ 粉体对 MnO_2 电极的循环伏安行为进行改性, 使得 MnO_2 的可逆性得到明显改善^[51~55]。纳米 $\alpha\text{-PbO}$ 改性的 MnO_2 电极电流比普通 PbO 改性的峰电流要大 4% 以上。

LiCoO_2 是一种优良的锂离子电极的正极材料, 已经被应用于商业锂离子电极中。唐新村等通过低热固态反应制备了 LiCoO_2 。充放电性能测试结果表明, 700℃ 培烧的样品具有良好的电化学性能, 初始充/放电容量为 $169.4/115.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 30 次放电容量还大于 $101 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[56a]。

袁道强等以室温固态反应法合成的纳米氧化钴 (Co_3O_4) 制备了氧化钴型固体 pH 印刷电极。对其响应性能、选择性、重现性以及含氟腐蚀体系 pH 测定中的应用进行了研究。表 2 列出了纳米氧化钴固体电极和玻璃电极对含氟废液样品 pH 值的测定结果^[56b]。

从表 2 可以看出, 纳米氧化钴电极与玻璃电极测得值基本相符, 因此氧化钴电极可以取代玻璃电极用于测量含氟腐蚀体系 pH 值。

夏熙、刘长久等通过室温固态反应直接合成了纳米级 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉体, 然后掺入 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和镍粉复合成电极。电化学性能测试表明, 电极活性增强, 放电电位高且平稳, 放电容量显著提高^[56c, 56d]。黄种乐、郑兰荪等分别以 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为原料合成了层状结构材料 $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_6$ 和 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ^[57, 58]。 $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_6$ 与锂可形成夹层化合物, 而显示出其在锂电池阴极材料领域的潜在应用性。

5 超导材料

混合金属铜酸盐体系高温超导现象的发现促进了人们对新的或化学变型的超导体的研究。长期以来这方面的工作主要在阳离子的取代, 它确实能够影响这些化合物的结构和电子特性。最近改变阴离子不但获得了好的电子特性, 而且得到了新的超导态。引起了人们对氟代氧化物超导体合成的兴趣。

表 2 电极对含氟腐蚀体系 pH 测定结果

Table 2 Application of Co_3O_4 Electrodes to the Corrosion Systems Containing HF

sample No.	pH value measured		sample No.	pH value measured	
	Co_3O_4 electrode	glass electrode		Co_3O_4 electrode	glass electrode
1	1.54	1.61	5	6.23	6.29
2	2.79	2.73	6	8.87	8.76
3	4.78	4.85	7	10.34	10.26
4	5.64	5.71	8	11.78	11.89

Adachit 和 Greaves 等分别对氟代氧化物进行了总结^[59,60]。Greaves 指出低温固态氟化可以通过几种途径实现: (1) 前驱化合物与 F_2 反应 (2) 前驱化合物与 NH_4F 反应 (3) 前驱化合物与 MF_2 ($\text{M} = \text{Cu}$ 、 Zn 、 Ni 、 Ag) 反应。通过上述方法已合成了一系列超导化合物。如 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{F}_{2+\delta}$ ^[61, 62]、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6\text{F}_{2+\delta}$ ^[63]、 $\text{La}_2\text{CuO}_4\text{F}_\delta$ ^[64]、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{1.3}\text{Cu}(\text{O}, \text{F})_{4+\delta}$ ^[65]、 $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{1.3}\text{Cu}(\text{O}, \text{F})_{4-\delta}$ ^[66]、 $\text{PrSrCu}(\text{O}, \text{F})_{8-\delta}$ ^[67]、 $\text{Sr}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_2\text{F}_{2+\delta}$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Ca}$)^[68-70]、 $\text{Ln}_{2-x}\text{A}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_{6-y}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$; $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$)^[71] 等等。使用不同的氟化剂得到的产物在结构和性质上是有差别的。如当以 F_2 或 MF_2 为氟化剂时氟含量 ($\delta = 0.6 \sim 0.8$) 比以 NH_4F 为氟化剂时产物氟含量 ($\delta \sim 0.3$) 高。另外以 F_2 直接氟化时氟进入间隙位置, 而以 NH_4F 氟化时氟取代氧。

6 半导体

半导体纳米微粒具有很多特性与功能, 其中最基本的为量子效应和表面效应。量子效应使半导体纳米粒子产生大的光学三阶非线性响应、增强氧化及还原能力及更优异的光电催化性。表面效应导致纳米粒子表面具有更高的活性。这对纳米粒子的光学、光电学、电学及非线性光学性都具有重要影响。所以半导体纳米微粒的应用前景广阔。 ZnS 作为一种半导体纳米材料在磷光体, 太阳能电池等领域都有应用。这些应用中纳米粒子的大小及分散性起到至关重要的作用。例如当 ZnS 作为磷光体时, ZnS 的光亮度和电压特性强烈的依赖于粒子的大小。所

以, 合成小尺寸, 单分散, 尤其是纳米范围的化合物是该领域的研究重点。Wang 通过低热固态反应合成了分散性较好的 ZnS 纳米颗粒, 而且控制温度可以控制粒径大小^[45]。

俞建群, 贾殿赠等以 $\text{Cd}(\text{OH})$ 与 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 制备出半导体纳米材料 CdS ^[46a]。王文中等以 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaOH 为原料, 制备了 P 型半导体纳米颗粒 CuO ^[36]。

徐甲强等以无机盐为原料, 通过低热固态化学反应直接合成了 SnO_2 、 In_2O_3 、 ZnO 、 Fe_2O_3 等半导体金属氧化物的纳米粉体^[46c]。另外徐甲强等还利用该方法合成了 CdSnO_3 、 ZnFe_2O_4 、 CdFe_2O_4 等半导体复合氧化物的纳米粉体^[46d]。

7 耐腐蚀材料

复合化学镀可以增强基体的硬度、耐磨、耐腐蚀性。过程是在复合镀液中加入了不溶性纳米固体微粒, 从而获得了性能优良的复合镀层。我们实验室将通过固态反应合成的纳米氧化物、含氧酸盐颗粒均匀地分散在镍-磷化学镀层中, 制备了镍-磷-氧化物和镍-磷-含氧酸盐纳米微粒复合化学镀层^[72-75]。显著提高了基体的抗腐蚀性, 抗高温氧化性。表 3 列出了镍-磷-含氧酸盐纳米微粒复合化学镀层与其它镀层抗腐性的比较。

从表 3 中可以看出, 抗盐水腐蚀、抗 H_2S 腐蚀以及高温抗氧化的能力都有大幅度提高, 与对照的镍-磷镀层性能相比平均可提高近一倍。

表 3 抗腐蚀测试结果

Table 3 Result of Corrosion Resistance Test

coating samples	corrosion rate / ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)		
	salt water (weight lost)	H_2S (weight gained)	high-temperature oxidation (weight gained)
pure steel plate	0.070	0.064	4.153
phosphating film	0.063	0.024	2.559
Ni-P	0.033	0.003	0.147
Ni-P-ZnSnO ₃	0.012	0.002	0.084
Ni-P-ZnSiO ₃	0.030	0.002	0.066
Ni-P-Zn ₃ (PO ₄) ₂	0.027	0.002	0.018

8 磷酸盐

四价金属层状磷酸盐具有在离子交换器、中子传感器、催化等方面的潜在应用性,因而受到关注。通常此类化合物是通过水热法合成。但水热法存在产率低、耗时、污染产物等缺点。陈进喜等通过低热固态反应制备层状磷酸盐 $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[76]。与水热法相比,其优点是(1)简单方便;(2)无溶剂、减少污染;(3)高产率。赵吉寿等以 AlCl_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为原料在模板剂存在下,用固态法 150°C , 2 小时制备了 $T\text{-AlPO}_4$ 。产率可达 80% 以上,而对应水热法需要 950°C 、20 天才能得到 $T\text{-AlPO}_4$ ^[77]。

Stucky 等指出要获得钠沸石结构的磷酸锌、磷酸铟、铟酸铟的方法是在低温下混合其水溶液而使其自发晶化。Kowalak 等以 ZnCl_2 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 Na_2HPO_4 等无机盐为原料,通过室温下的简单研磨反应,得到了不同结构的磷酸铟^[78a]。如钠沸石型、 NaCl 型等。Kaboudin 等以 MeCHO 、 $\text{HP}(\text{O})(\text{OEt})_2$ 和甲酸铟为原料,固态反应合成了 $\text{MeCHNH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$, 产率为 68%^[78b]。

另外利用低热固态反应合成了不同结构的磷酸铝^[79]。磷酸铝对热和水的稳定性使得它们在吸附分离、催化剂载体、土壤科学、污水处理、药物调节胃酸等起重要作用。

9 气敏材料

ZnO 是一种重要的半导体气敏材料,早在六十年代就已研制出 ZnO 薄膜气敏器件,与金属氧化物气敏材料的另外两个系列 SnO_2 和 Fe_2O_3 相比, ZnO 的稳定性较好,但它的灵敏性低,工作温度高。贾殿赠等利用低热条件下的固态反应合成前驱化合物,进而热分解制得纳米 ZnO 气敏材料,添加稀土元素镧和铈的氧化物^[33,80],提高了元件的灵敏度,降低了元件的反应温度。为氧化物半导体气敏材料的制备提供了一种新思路。

SnO_2 由于具有可见光区的高透过性、热稳定等特性,因而具有许多应用。如防静电膜、气敏材料、防反射涂层等。李峰博士分别采用一步法和二步法低热固态反应制备的纳米 SnO_2 ,发现制备条件不同对气敏性有很大影响^[81,82a]。以 SnCl_4 为原料制备的 SnO_2 对氢气、一氧化碳、汽油、丁烷、乙醇等都有较高敏感性,因此可以作为还原性气体的传感器。而

二步法以 SnCl_2 为原料经固态反应得到的产物 SnO_2 对乙醇具有很好的专一性。

徐甲强等以 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 为原料,通过低热固态化学制备了 In_2O_3 的纳米粉体,对其气敏性能进行的研究结果表明,元件对酒精有一定的灵敏度和选择性,可望研制成实用性的酒敏元件^[82b]。另外徐甲强还合成了 SnO_2 的纳米粉体,对其气敏性能进行了测试,结果表明,该材料制成的烧结元件对可燃性气体有很高的灵敏度,通过控制工作温度可提高元件的选择性^[82c]。

10 变色材料

热致变色配位化合物是配位化学的一个分支,研究工作逐渐由溶液的热致变色转向固态的热致变色。化合物的合成也由过去的溶液合成转向固态反应合成。周志华教授等以 $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}$ 和 NiCl_2 为原料,通过低热 (60°C) 固态化学反应合成了热致变色化合物 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_2\text{NiCl}_4$ 。与传统的熔融或溶液合成方法相比具有产率高,节能,无污染等优点^[83]。

邓建成等用 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与六次甲基四胺室温固态反应,直接制备了红色的含有十个结晶水的 $\text{Co}(\text{II})$ -六次甲基四胺配合物,将该配合物加热到一定温度后,失却部分结晶水变蓝,吸收水分后又能恢复到粉红色的十水化合物,颜色变化是可逆的,故是一种具有可逆性的示温材料。其示温性能和加热的温度及时间有关,见表 4。

从表 4 可以看出,化合物变色温度在 $40 \sim 100^\circ\text{C}$ 之间,同时由于示温性能又具有可逆性,所以该化合物又是一种较理想的化学防伪材料^[84]。

11 陶瓷材料

传统的陶瓷制备方法操作简单、价格便宜,但由于原料为天然矿物。所以陶瓷产品成分不稳定,并且含有多种杂质,不能满足制造精细产品及具有特殊性能材料的要求。人们不得不依赖化学方法制成的高纯度原料来制备各种产品,它们的颗粒分布特性与化学成分均受到精密控制。 CeO_2 可以作为石油裂解催化剂、气体传感器,同时它又是一种重要的陶瓷材料。在这些应用当中,由于超细 CeO_2 在催化活性、可烧结性等性能方面明显优于块状材料,因而近年来超细 CeO_2 的合成备受重视。超细 CeO_2 的制备方

表 4 温度对配合物颜色变化的影响

Table 4 Effect of Temperature to Color Changing

$T/^{\circ}\text{C}$	time of heating	color changing	number of crystal water
31	1d	light red unchanged	9 ~ 10
35	1h	light red $\rightarrow$ baby blue	7 ~ 8
45	10min	light red $\rightarrow$ azury	6 ~ 8
50	5min	light red $\rightarrow$ azury	6 ~ 7
60	45s	light red $\rightarrow$ sky-blue	5 ~ 7
100	10s	light red $\rightarrow$ concentrated blue	1 ~ 3

法包括铈盐的热分解、水热法、溶胶-凝胶法、微波法等。但这些方法操作复杂,且需要溶剂。李峰等通过室温固态反应法制备了平均粒径在 3nm 的 CeO_2 , 比表面积为 $96.2\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。而且控制烧结温度可以控制粒子的大小^[85]。

Akihiko Suda 等通过 CeO_2 和 ZrO_2 粉末间的固态反应在 50°C 左右合成了含 60mol% ZrO_2 的 CeO_2 - ZrO_2 的固溶体。固溶体颗粒的尺寸小于 20nm^[86]。进一步研究发现通过该方法制备的 CeO_2 - ZrO_2 固溶体与传统加热二氧化铈粉末和铈盐制备的 CeO_2 - ZrO_2 固溶体相比,在储存和释放氧的能力上是后者的三倍。同时这种氧化能力随着 ZrO_2 溶解在 CeO_2 中而增强^[87]。

12 催化剂和催化反应

芳香族化合物的羟基化反应在生物化学中占有重要地位。过渡金属配合物可以催化芳香族化合物的羟基化。如酪氨酸酶活性和木质素的生物合成都涉及到 Cu(II)催化的芳香族化合物的羟基化反应。Puzari 等利用低热固态反应合成的 Cu(II)配合物为催化剂,在双氧水的存在下,催化苯酚羟基化,苯胺的低聚。表 5 列出了不同催化剂催化苯酚羟基化的性能比较^[88]。

从表 5 可以看出,用固态反应法合成的 Cu 配合物具有最高的催化苯酚羟基化反应性能。

联萘酚是重要的手性助剂和有机配体。萘硫酚的氧化是重要的生物反应。联萘酚和联萘硫酚的制备通常是在溶液中用氧化剂氧化萘酚和萘硫酚,可选择的氧化剂虽然种类很多,但存在产率低、氧化剂难溶、产品难以分离等困难。LI Tong-Shang 等以蒙

脱土或含有氧化铝的三氯化铁为氧化剂,在 70°C 固态氧化上述反应,产率达到 90% 以上。且产品易分离^[89]。

周益明等以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂,在 $80 \sim 90^{\circ}\text{C}$ 氧化苯偶姻,制备苯偶酰。该方法反应条件温和、产品易分离、污染小、且产率达到 90%^[90a]。

Hong 等以 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 、 NaOH 为原料,室温固态合成了纳米催化剂 PbO 和 Bi_2O_3 ,并研究了 Bi_2O_3 对 RDX-CMDB 火箭燃料燃烧性质的催化效应。研究表明 Bi_2O_3 能提高燃料燃烧率^[90b]。

13 金属有机化合物

金属有机化合物由于具有优异的催化性能,而被广泛用于有机合成。发展有效的合成方法备受重视。过去有关金属有机化学合成和反应的研究主要集中于液态,固态金属有机化学研究的比较少。但由于固态反应具有 100% 的转化率,而且反应产物也可能不同于液态反应产物。

Coville 等对金属有机固态反应进行了归纳,指出金属有机固态反应可以分为两类:(1)是不同反应物混合反应过程;(2)是共结晶过程。前者如混合 (η^5 - $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$) $\text{Re}(\text{CO})_2\text{Br}$ 和 NaI 合成 (η^5 - $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$) $\text{Re}(\text{CO})_2\text{I}_2$ 等^[91]。后者如 (η^5 - $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$) $\text{W}(\text{CO})_3\text{I}$ 与 (η^5 - $\text{C}_5\text{H}_4\text{Bu}$) $\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}$ 的共结晶^[91]。

Khrushchheva, Belousova 等在 70°C , 固态条件下以 $[\text{FcCHMeNMe}_3]\text{I}$ (Fc = 二茂铁基)、 $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CHO}$ -4、 K_2CO_3 反应,制备了树枝状金属有机化合物 $\text{FcCHMeOC}_6\text{H}_4\text{CHO}$ -4,产率可达到 84%^[92]。吴秉芳等以 $\text{Co}(\text{CO})_8$ 和有机膦配体 $[\text{PPh}_3\text{P}(\text{OPh})_3]$ 固态反应,得到产物为 $[\text{cis-Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]^+[\text{Co}(\text{CO})_3]^-$,

表 5 几种催化剂羟基化结果

Table 5 Result of Hydroxylations by Several Catalysts

	cis-bisglycinato copper (II)	zirconium phosphate	titanium silicate	ketone/acid
phenol/catalyst/mmol	10/0.38	—	—	—
phenol convn/%	44	26	26.8	5

产物中阳离子结构对称性为 C_s , 不同于液态反应产物的阳离子对称性 D_{3h} 。但产物的对称性和液态产物的对称性相同, 都为 $D_{3d}^{[93]}$ 。

14 无机配合物与功能材料

无机配合物在材料、医药、催化剂等领域具有潜在的应用性, 因而成为无机化学的热门课题。我们实验室通过低热固态反应合成了各类配合物。例如单核和多核配合物 $[C_5H_4N(C_{16}H_{33})]_4[Cu_4Br_8]^{[94]}$, $[Cu_{0.84}Au_{0.16}(SC(Ph)NHPh)(Ph_3P)_2Cl]^{[95]}$, $[Cu_2(PPh_3)_4(NSC)_2]^{[95]}$, $[Cu(SC(Ph)NHPh)(PPh_3)_2X]^{[96]}$ ($X = Cl, Br, I$), 并测定了晶体结构。周益明等合成了 $Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}$ 过渡金属席夫碱配合物等^[97a]。

一些铈、铋的配合物具有抗癌、杀菌等生物功能, 因此合成新的铈、铋的配合物对生物无机化学和医药都具有重要意义。有些铈、铋的化合物在水溶液中通过液相反应合成较困难, 因为许多三价铈、铋离子的无机盐在水溶液中很容易发生水解, 然而这样的化合物通过固相反应制备相对较容易。钟国清等通过低热固态反应法合成了牛磺酸水杨醛钾与三氯化铈和三氯化铋的配合物, 其组成为: $K_2MC_{18}H_{20}O_8N_2S_2$ ($M = Sb, Bi$)^[97b]。还合成了三碘化铈、三碘化铋的硫脲配合物, 其组成为: $M[CS(NH_2)_2]_3I_3$ ($M = Sb, Bi$)^[97c]。陈金喜等低热固态合成了固配化合物 $Zn(p\text{-DMABA})_2Cl_2$ ($p\text{-DMABA} = N, N'\text{-对二甲胺基苯甲醛}$)^[97d]。

室温固态反应已被广泛的应用到配合物的合成。如通过该方法合成的稀土配合物、三元混配合物、双硫脲的 $Hg(II), Zn(II)$ 的配合物^[98-102]等等。其中稀土配合物在材料科学和生命科学中占有独特的地

位; 三元混配合物形成的反应已成为许多灵敏度高、选择性好的分析方法的基础; 双硫脲配合物能萃取 20 多种金属离子, 是一种良好的螯合剂。

15 有机反应和有机化合物

长期来有机化学家惯于溶液反应。1985 年 Merrifield 获得 Nobel 奖后, 固相有机化学反应开始受到重视。许多化学家在这方面作出了贡献, 如 Toda^[103]、Kaupp^[104a] 等。固态反应与溶液反应相比, 转化率高、选择性专一、无污染、操作简单、是一个理想的绿色化学工艺。并且固态化学涉及面广, 几乎可以涉及到各类反应。我们对固态化学反应的热力学分析后指出, 固态化学反应一旦发生, 就进行到底, 转化率为 100%^[13, 105]。这一结论在固态有机反应和固态金属有机化学反应中再一次得到证实。

Brau, Smirani 等利用二-二硫代烯基四硫富瓦烯与碘之间的直接的固-固态电荷转换反应合成了有机化合物 $(BEDT-TTF)_2/I_3$ ^[104b]。Kaupp 等人归纳了固态有机化学反应后指出, 迄今已有超过 500 个固态有机反应的产率是 100%。并可以归纳为 25 类^[104a], 见表 6。

我国化学家在固态有机合成方面也作了一些贡献。如李晓陆等研究了芳香醛与吡唑啉酮固相缩合反应, 发现反应温度对产物有较大的影响, 得到了几种新的缩合产物, 并对产物的结构和性质进行了初步讨论^[106a, 106b]。李晓陆等还总结了一些典型的固态有机反应, 指出典型的固态有机反应有六大类: (1) 重排反应; (2) 氧化还原反应; (3) 偶联反应; (4) 缩合反应; (5) Michael 加成反应; (6) 醇的脱水及成醚反应^[106c]。周建峰等以芳香醛与环戊酮、环己酮的固-固

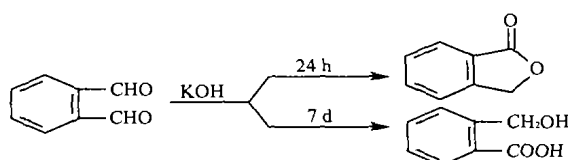
表 6 固态反应种类

Table 6 Solid-State Reaction Types

1 inclusion reaction	14 methylations
2 condensation of carbonyls	15 additions of halogens and HX
3 electron transfers	16 nitrations at N and C
4 cycloadditions	17 eliminations
5 proton transfers	18 diazotizations
6 cycloreversion	19 rearrangements
7 oxygen transfers	20 azocouplings
8 substitutions with RX	21 C-C bond formations
9 oxygenations	22 sandmeyer reactions
10 aromatic substitutions	23 carboxylations with CO_2
11 hydrogenations	24 cascade reactions
12 cyclizations	25 catalyzed reactions
13 additions of $RR'NH, H_2O, ROH$	

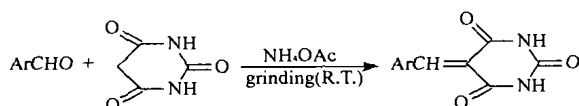
相反应, 合成了 α, α' -双亚苄基环酮^[106d]。周逸明等建立了一个加压素固态合成的改良方法。加压素是脑垂体后叶分泌的一种九肽酸胺。临床上主要用于治疗小便失禁和脑下垂体激素不足引起的尿崩症、小儿遗尿和糖尿病人的多尿症。该方法大大提高了总效价收率, 且操作简便, 产率高^[106e]。

周益明等研究了 Cannizzaro 固态反应, 邻苯二甲醛与 KOH 在 18℃ 反应^[107a]。



反应 24 小时产物为 2-苯并呋喃酮。反应 7 天后产物为邻羟甲基苯甲酸。二者产率均超过 92%。

高原等用醋酸铵催化, 室温下固相研磨芳醛与巴比妥酸制备了 5-芳亚苄基巴比妥酸^[107b]。



该反应 ($\text{Ar} = 2\text{-OH-3-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5$; $2\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$; $3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$; $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$; $4\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4$; $4\text{-HOC}_6\text{H}_4$; $4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$) 的反应时间小于 10 分钟, 产率大于 80%。

16 其它

冯玉杰等以 BaCO_3 和 PbO 为原料, 通过低温固态反应, 制备出铁电材料 BaPbO_3 ^[108]。用 BaPbO_3 具有类似金属的导电性而制备的陶瓷电极已应用在许多技术领域。

刘扬中等在低温 (50℃) 下以 $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 α -肟基丙酸为原料制备出纳米级 CuO 微粒^[37]。由于这种纳米粉具有较大的表面积, 因而可作低温烧结材料。

贾殿赠等通过 $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{Ac})_2$ 和草酸间的固态反应制备了热敏粉状材料^[109]。

廖森等通过低热固态化学反应方法, 制备了一种车辆冷却水系统的高效清洁剂。这种清洁剂不仅能清除各种污垢, 对钢铁表面还有发兰钝化作用, 清洗可在行使中进行, 时间仅需 2~6h, 实现了高质量、高速度、高效率、零件腐蚀少。使用方便的目的^[110]。

铁的氮化物具有良好的软磁性能、抗氧化性和耐磨性, 是理想的磁记录介质和磁感元件材料。诸葛亮等通过球磨诱发 $\alpha\text{-Fe}$ 粉与间苯二胺混合物的固相反应, 制备了 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{-}_3\text{N}$, 与气-固反应相比, 固-固反应的效率更高^[111]。

17 展望

低热固态化学作为一个研究领域只有短短的十余年, 但它是一种全新的合成方法。突破了室温条件下固-固不能反应或反应只停留在界面的思想束缚。参考文献中的所有作者都为此作出了贡献。低热固态合成具有多种有利因素: (1) 高产率 (不考虑操作中的损失, 产率几乎是 100%)、高选择性、操作简便、工艺简单、节省能源等优点。(2) 适用面广。无机物、有机物、聚合物等都可使用。(3) 不用溶剂, 少污染。符合发展绿色化学的趋势。

从学科发展考虑, 有两个方面需要重视:

(1) 与生产相结合。化学是一门服务于人类社会的科学, 研究工作的目的是认识自然, 提高生活质量, 而不是纸上谈兵。低热固态化学合成与液相反应相比具有诸多优势, 因此产业化是一个开拓方向。

(2) 基础研究。低热固态化学反应历史短暂, 存在许多有待解决的问题。武汉大学屈松生等发展的固-固反应量热法^[112], 为阐明固态热化学作出了贡献。作为基础研究可以考虑的方向还有: (1) 反应机理。(2) 结构与反应性。(3) 固、液相产物不同的阐明。(4) 固态反应中的模板效应。(5) 固态中微量杂质的存在形式和分离。(6) 固态反应中的催化作用等。

参 考 文 献

- [1] Stein A., Keller S. W., Mallouk T. E. *Science*, **1993**, **259** (12), 1558.
- [2] Nalwa H. S. *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology* (Volume 1, Synthesis and Processing), Academic Press: San Diego, **2000**, p252.
- [3] Rao C. N. R., Gopalakrishnan J. *New Direction in Solid State Chemistry* (Second Edition), Cambridge University Press: Cambridge, **1997**.
- [4] Xin X. Q., Dai A. B. *Pure and Applied Chem.*, **1988**, **60** (8), 1217.
- [5] YUAN Jin-Hua (袁进华), XIN Xin-Quan (忻新泉), DAI An-Bang (戴安邦) *Wuji Huaxue Xuebao* (Chinese J. Inorg.

- Chem.*), **1988**, **4**(2), 52.
- [6] YUAN Jin-Hua(袁进华), XIN Xin-Quan(忻新泉), DAI An-Bang(戴安邦) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* (*Chem. J. Chin. Univ.*), **1988**, **9**(11), 1095.
- [7] GAO Feng-Jun(高逢君), ZHU Hui-Zhen(朱慧珍), XIN Xin-Quan(忻新泉), DAI An-Bang(戴安邦) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* (*Chem. J. Chin. Univ.*), **1988**, **11**(10), 1045.
- [8] LIU Shi-Xiong(刘世雄), HUANG Jin-Ling(黄金陵), XIN Xin-Quan(忻新泉) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* (*Chem. J. Chin. Univ.*), **1988**, **11**(7), 667.
- [9] Li J. G., Xin X. Q., Zhou Z. Y. et al *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 249.
- [10] How H. W., Xin X. Q. et al *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 3211.
- [11] Shi S., W. Ji., Tang S. H., Lang J. P., Xin X. Q. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, **116**, 3651.
- [12] JIA Dian-Zeng(贾殿赠), YU Jian-Qun(俞建群), XIN Xin-Quan(忻新泉) et al *CN Patent Appl. No.*: 98111231.5.
- [13] ZHOU Yi-Ming(周益明), XIN Xin-Quan(忻新泉) *Wuji Huaxue Xuebao* (*Chinese J. Inorg. Chem.*), **1999**, **15**(3), 273.
- [14] Lang J. P., Xin X. Q. *J. Solid State Chem.*, **1994**, **108**, 118.
- [15] How H. W., Xin X. Q., Shi S. *Cood. Chem. Rev.*, **1996**, **153**, 25.
- [16] Zhang C., Jin G. C., Chen J. X., Xin X. Q., Qian K. P. *Cood. Chem. Rev.*, **2001**, **213**, 51.
- [17] Zheng Q. F., Lang W. H., Xin X. Q. *Cood. Chem. Rev.*, **2002**, **242**, 35.
- [18] Shi S., Chen Z. R., Hou H. W., Xin X. Q., Yu K. B. *Chem. Mater.*, **1995**, **7**, 1519.
- [19] Hou H. W., Xin X. Q., Huang X. Y. et al *Chin. Chem. Lett.*, **1995**, **6**, 91.
- [20] Hou H. W., Xin X. Q., Lu S. F., Huang X. Y., Wu Q. J. *J. Coord. Chem.*, **1995**, **35**, 299.
- [21] Hou H. W., Xin X. Q., Lu S. F., Liu J., Chen M. Q., Shi S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 3211.
- [22] TANG Ka-Luo(汤卡罗), NI Hai-Hong(倪海洪), JIN Xiang-Lin(金祥林) et al *Jiegou Huaxue* (*Chinese J. Struct. Chem.*), **1994**, **13**(4), 300.
- [23] Jin X. L., Tang K. L., Ni H. et al *Polydron*, **1994**, **13** (15/16), 2439.
- [24] Pope M. T., Lang J. P., Xin X. Q. et al *J. Chin. Chem.*, **1995**, **13**(1), 40.
- [25] (a) Hou H. W., Ye X. R., Xin X. Q. et al *Acta Cryst.*, **1995**, **13**(1), 40.
- (b) Hou H. W., Xin X. Q., Yu K. B. et al *Chin. J. Chem.*, **1996**, **14**(2), 123.
- [26] Achim Muller., Erich Krichemeyer., Samar K. Das., Paul Kogerler., Sabyasachi Sarkar, Hartmut Bogge., Marc Schmidtman., Shatarupa Sarkar. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, **39**(9), 1612.
- [27] Achim Muller., Samar K. Das., Marina Q. Talismanova. et al *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, **41**(4), 579.
- [28] Achim Muller., Samar K. Das., Erich Krichemeyer., Paul Kogerler., Hartmut Bogge., Marc Schmidtman. *Solid State Science*, **2000**, **2**, 847.
- [29] JIA Dian-Zeng(贾殿赠), YU Jian-Qun(于建群), XIA Xi(夏熙) *Kexue Tongbao* (*Chinese Sci. Bull.*), **1998**, **43**, 172.
- [30] YU Ping(郁平), FANG Ding-Ye(房鼎业) *Huaxue Shijie* (*Chemical World*), **2000**, **6**, 293.
- [31] JIA Dian-Zeng(贾殿赠), YU Jian-Qun(俞建群), XIN Xin-Quan(忻新泉) *Wuji Huaxue Xuebao* (*Chinese J. Inorg. Chem.*), **1999**, **15**(1), 95.
- [32] Li F., Zheng H. G., Jia D. Z., Xin X. Q., Xue Z. L. *Materials Letters*, **2002**, **53**, 282.
- [33] SHEN Ru-Juan(沈茹娟), JIA Dian-Zeng(贾殿赠), LIANG KAI(梁凯), XIN Xin-Quan(忻新泉), WANG Jiang-Ying(王疆瑛) *Wuji Huaxue Xuebao* (*Chinese J. Inorg. Chem.*), **2000**, **16**(6), 906.
- [34] WANG Jiang-Ying(王疆英), JIA Dian-Zeng(贾殿赠) *Gongneng Cailiao* (*J. Func. Mater.*), **1998**, **29**(6), 598.
- [35] ZHANG Yong-Kang(张永康), LIU Jian-Ben(刘建本), YI Bao-Hua(易保华), CHEN De-Gen(陈德根), XIAO Zhuo-Bing(肖卓炳), CHEN Shang(陈上) *Jingxi Huagong* (*Fine Chem.*), **2000**, **17**(6), 343.
- [36] Wang W. Z., Zhan Y. J., Wang G. H. *Chem. Commun.*, **2001**, 727.
- [37] LIU Yang-Zhong(刘扬中), ZHANG Zhu-De(张祖德), ZHENG Tao(郑韬), YU Hua-Ming(余华明), LIU Qing-Liang(刘清亮) *Wuji Huaxue Xuebao* (*Chinese J. Inorg. Chem.*), **1999**, **15**(5), 648.
- [38] Chen Y. T., Guo Y., Kong L. B., Li H. L. *Chemistry Letters*, **2002**, 602.
- [39] Sun X. L., Hong G. Y. *Chin. Chem. Lett.*, **2001**, **12**(2), 187.
- [40] XI Liang-Yu(袭良玉), XIA Xi(夏熙) *Wuji Cailiao Xuebao* (*J. Inorg. Mater.*), **2001**, **16**(5), 969.
- [41] ZOU Chun-Xi(邱春喜), JIAN Ji-Shen(姜继森) *Wuji Cailiao Xuebao* (*J. Inorg. Mater.*), **2001**, **16**(5), 957.
- [42] ZHUANG Jia(庄稼), JIA Dian-Zeng(贾殿赠) *Wuji Cailiao Xuebao* (*J. Inorg. Mater.*), **2001**, **16**(6), 1203.

- [43] Huang C. Y., Tong Z. L. et al *Materials Research Bullition*, **2000**, **35**, 1503.
- [44] Li F., Yu X. H., Pan Y. J., Wang M. L., Xin X. Q. *Solid State Science*, **2000**, **2**, 767.
- [45] Wang L. P., Hong G. Y. *Materials Research Bulletin*, **2000**, **35**, 695.
- [46] (a) YU Jian-Qun (俞建群), JIA Dian-Zeng (贾殿赠), ZHANG Hui (张 慧), ZHOU Rong (周 蓉), XIA Xi (夏 熙) *Huaxue Tongbao (Chemistry)*, **1998**, **2**, 35;
(b) LI Dao-Hua (李道华), YE Xiang-Rong (叶向荣), XIN Xin-Quan (忻新泉) *Huaxue Yanjiu Yu Yingyong (Chemical Research and Application)*, **1999**, **11** (4), 415;
(c) XU Jia-Qiang (徐甲强), LIU Yan-Li (刘艳丽), NIU Xin-Shu (牛新书) *Guizhou Daxue Xuebao (J. Guizhou Univ., Natural Science Edition)*, **2001**, **18** (3), 196;
(d) NIU Xin-Shu (牛新书), LIU Yan-Li (刘艳丽), XU Jia-Qiang (徐甲强), JIANG Kai (蒋 凯) *Chuanganganqi Jishu (J. Tran. Tech.)*, **2001**, **20** (10), 8.
- [47] Li Q. W., Wang Y. M., Luo G. A. *Sensors and Actuators B*, **1999**, **59**, 42.
- [48] LI Feng (李 峰), HU Zheng (胡 征), JING Su (景 苏), ZHENG He-Gen (郑和根), XIN Xin-Quan (忻新泉) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2001**, **17** (3), 315.
- [49] (a) Ye X. R., Jia D. Z., Yu J. Q., Xin X. Q., Xue Z. L. *Adv. Mater.*, **1999**, **11** (11), 941;
(b) Wang W., Liu Y., Zhan Y., Zheng C., Wang G. *Mater. Res. Bull.*, **2001**, **36** (11), 1997;
(c) SHI Xiao-Bo (石晓波), LI Chun-Gen (李春根), WANG De-Xian (汪德先) *Hecheng Huaxue (Chin. J. Synth. Chem.)*, **2002**, **10** (2), 183.
- [50] LI Feng (李 峰) *Ph. D. Dissertation of Nanjing University (南京大学博士论文)*, **2001**.
- [51] XIA Xi (夏 熙), XI Liang-Yu (袭良玉), LI Juan (李娟) *Yingyong Huaxue (Chinese J. Appl. Chem.)*, **2001**, **18** (12), 953.
- [52] LI Juan (李 娟), XIA Xi (夏 熙), LI Qing-Wen (李清文) *Gaodeng Xuexiao Huanxue Xuebao (Chem. J. Chin. Univ.)*, **1999**, **20** (9), 1434.
- [53] XIA Xi (夏 熙), Nu-Li-Yan-Na (努丽燕娜), GUO Ran-Ping (郭再萍) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chin. Univ.)*, **1999**, **20** (12), 1847.
- [54] XIA Xi (夏 熙), XI Liang-Yu (袭良玉) *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, **2002**, **60** (1), 87.
- [55] XIA Xi (夏 熙), LI Juan (李 娟) *Yingyong Huaxue (Chinese J. Appl. Chem.)*, **2001**, **18** (12), 953.
- [56] (a) TANG Xin-Cun (唐新村), HE Li-Ping (何莉萍), CHEN Zong-Zhang (陈宗璋), LIU Ji-Jin (刘继进), LAI Qiong-Lin (赖琼林), JIA Dian-Zeng (贾殿赠) *Gongneng CaiLiao (J. Func. Mater.)*, **2002**, **33** (2), 190;
(b) YUAN Dao-Qing (袁道强), SHU You-Qin (舒友琴) *Yingyong Huaxue (Chinese J. Appl. Chem.)*, **2002**, **19** (2), 202;
(c) XIA Xi (夏 熙), PAN Ren (潘 仁) *Yingyong Huaxue (Chin. J. Appl. Chem.)*, **2001**, **18** (1), 76.
(d) LIU Chang-Jiu (刘长久), YE Nai-Qing (叶乃清), DIAO Han-Ming (刁汉明) *Yingyong Huaxue (Chinese J. Appl. Chem.)*, **2002**, **19** (5), 468.
- [57] HUANG Zhong-Yue (黄种乐), CHEN Jian-Gu (陈坚固), MAO Shao-Yu (毛少瑜), ZHAO Jing-Tai (赵景泰), ZHAN Meng-Xiong (詹梦雄), ZHENG Lan-Sun (郑兰荪) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chin. Univ.)*, **1999**, **20** (4), 499.
- [58] HUANG Zhong-Yue (黄种乐), ZHENG Lan-Sun (郑兰荪) et al *Xianmen Daxue Xuebao (J. Xiamen Univ., Natural Science Edition)*, **1999**, **38** (2), 242.
- [59] Adachit S., Tatsuki T., Tamura T., Tanabe K. *Chem. Mater.*, **1998**, **10**, 2860.
- [60] Greaves C., Francesconi M. G. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **1998**, **3**, 132.
- [61] Al-Maouri M., Greaves C., Edwards P. P. *Nature*, **1994**, **369**, 382.
- [62] Ardashnikova E. I., Lubarsky S. V., Denisenko D. I., Shpanchenko R. V., Antipov E. V., Van Tendeloo G. *Physica C*, **1995**, **253**, 259.
- [63] Sphanchenko R. V., Rozova M. G., Abakumov A. M., Ardashnikova E. I. et al *Physica C*, **1997**, **280**, 272.
- [64] Chevalier B., Tressaud A., Lepine B., Amine K. et al *Physica C*, **1996**, **167**, 97.
- [65] Chen X., Liang W., Wang C., Rao G. *Phys. Rev B*, **1995**, **52**, 16233.
- [66] Jinling Y., Jingkui L., Gauanghui R., Yueling Q., Ying S., Weihua T. *Physica C*, **1996**, **270**, 35.
- [67] Yang J., Liang J., Jin D., Ying S., Tang W., Rao G. *J. Phys. Condens Matter.*, **1997**, **9**, 1249.
- [68] Slater P. R., Hodges J. P., Francesconi M. G., Edwards P. P., Greaves C., Gameson L., Slaski M. *Physica C*, **1995**, **253**, 16.
- [69] Francesconi M. G., Slater P. R., Hodges J. P., Greaves C., Edwards P. P., Al-Mamouri M., Slaski M. *J. Solid State Chem.*, **1998**, **135**, 17.
- [70] Slater P. R., Edwards P. P., Greaves C., Gameson I.,

- Francesconi Mg. Hodges J. P., Al-Mamouri M., Slaski M. *Physica C*, **1995**, **241**, 151.
- [71] Slater P. R., Hodges J. P., Francesconi M. G., Greaves C., Slaski M. *J. Chem. Mater.*, **1997**, **7**, 2077.
- [72] Pan T., Ma M. H., Xin F. B., Xin X. Q. *Applied Surface Science*, **2001**, **181**, 191.
- [73] Yu X. H., Wang H. Y., Yang Z., Yin P., Xin X. Q. *Applied Surface Science*, **2000**, **158**, 335.
- [74] MA Mei-Hua(马美华), CHEN Jin-Xi(陈金喜), LI Xiao-Hua(李小花), PAN Tao(潘涛), XIN Xin-Quan(忻新泉) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2001**, **17**(1), 101.
- [75] MA Mei-Hua(马美华), LI Feng(李峰), LI Xiao-Hua(李小花), Pan tao(潘涛), XIN Xin-Quan(忻新泉) *Yingyong Huaxue (Chinese J. Appl. Chem.)*, **2001**, **18**(7), 509.
- [76] Chen J. X., Liu M. G., Pan H. J., Lin S. F., Xin X. Q. *J. Solid State Chem.*, **2001**, **159**, 130.
- [77] ZHAO Ji-Shou(赵吉寿), YAN Li(颜莉), XIN Xin-Quan(忻新泉) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2000**, **16**(5), 800.
- [78] (a) Stanislaw Kowalak., Aldona Jankowska., Elzbieta Baran. *Chem. Commun.*, **2001**, 575;
(b) Kaboudin., Babak. *Chem. Soc. Japan., Chem. Lett.*, **2001**, **9**, 980.
- [79] LIANG Bin(梁斌) *Ph. D. Dissertation of Nanjing University*(南京大学博士论文), **1997**.
- [80] SHEN Ru-Juan(沈茹娟), JIA Dian-Zeng(贾殿赠), QIAO Yong-Min(乔永民), WANG Jiang-Ying(王疆瑛) *Wuji Cailiao Xuebao (J. Inorg. Mater.)*, **2001**, **16**(4), 625.
- [81] Li F., Xu J. Q., Xin X. Q. et al *Sensor and Actuators B*, **2002**, 165.
- [82] (a) Li F., Chen L. Y., Xin X. Q. et al *Materials Chemistry and Physics*, **2002**, **73**, 335.
(b) XU Jia-Qiang(徐甲强), LIU Yan-Li(刘艳丽), NIU Xin-Shu(牛新书) *Wuji Cailiao Xuebao (J. Inorg. Mater.)*, **2002**, **17**(2), 367;
(c) HU Ping(胡平), XU Jia-Qiang(徐甲强), LIU Yan-Li(刘艳丽) *Chuanganganqi Jishu (J. Tran. Tech.)*, **2001**, **20**(9), 13.
- [83] Chen C. Y., Zhou Z. H., Zhou Y. M., Du J. Y. *J. Chem. Edu.*, **2000**, **77**, 1206.
- [84] DENG Jian-Cheng(邓建成), ZHONG Chao-Fan(钟超凡), WU Heng(吴恒) *Jingxi Huagong (Fine Chem.)*, **1996**, **13**(6), 27.
- [85] Yu X. H., Li F., Ye X. R., Xin X. Q. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2000**, **83**(4), 964.
- [86] (a) Suda Akihiko., Kandori Toshio., Ukyo Yoshio., Sobukawa Hideo., Sugiura Masahiro. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **2000**, **108**(5), 473;
(b) Suda Akihiko., Sobukawa Hideo., Kandori Toshio., Ukyo Yoshio., Sugiura Masahiro. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **2001**, **109**(Jane), 520.
- [87] Suda Akihiko., Sobukawa Hideo., Suzuki Tadashi., Kaodri Toshio., Ukyo Yoshio., Sugiura Masahiro. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **2001**, **109**, 177.
- [88] Puzari A., Jubaraj B., Baruah J. *Org. Chem.*, **2000**, **65**, 2344.
- [89] Li T. S., Zhang G. Z. H., Yang F., Duan H. Y. *Chin. Chem. Lett.*, **1998**, **9**(7), 603.
- [90] (a) Zhou Y. M., Xiang R., Xin Q. X. *Synthesis Communication*, **1999**, **29**(13), 2229;
(b) HONG Wei-Liang(宏为良), ZHAO Feng-Qi(赵峰启), LIU Jian-Hong(刘建宏), TIAN De-Yu(田德玉) *Huozhayao Xuebao (Chinese J. Fire Dynamite)*, **2001**, **24**(3), 7.
- [91] Coveil Neil J., Cheng Lin. *J. Organometallic. Chem.*, **1998**, **571**, 149.
- [92] Khrushcheva N. S., Belousova E. E. et al *Russ. Chem. Bull.*, **2000**, **49**(6), 1106.
- [93] WU Bing-Fang(吴秉芳) *Neimenggu Daxue Xuebao (J. Neimenggu Univ., Natural Science Edition)*, **2000**, **31**(4), 402.
- [94] LANG Jian-Ping(郎建平), ZHU Hui-Zhen(朱慧珍), XIN Xin-Quan(忻新泉) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chin. Univ.)*, **1992**, **13**, 18.
- [95] Bao S. A., Xin X. Q. et al *Chin. Chem. Lett.*, **1992**, **3**(12), 1027.
- [96] LANG Jian-Ping(郎建平), BAO Shi-An(鲍时安), XIN Xin-Quan(忻新泉) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chin. Univ.)*, **1993**, **14**(6), 750.
- [97] (a) Zhou Y. M., Ye X. R., Xin F. B., Xin X. Q. *Transition. Met. Chem.*, **1999**, **24**, 118.
(b) ZHONG Guo-Qing(钟国清), GUO Ying-Chen(郭应臣), LUAN Shao-Rong(栾绍嵘), CHEN Ya-Ru(陈亚茹), ZANG Xiang-Sheng(臧祥生) *Guangzhou Huaxue (Guangzhou Chemistry)*, **2002**, **27**(2), 21;
(c) ZHONG Guo-Qing(钟国清), LUAN Shao-Rong(栾绍嵘), CHEN Ya-Ru(陈亚茹), ZANG Xiang-Sheng(臧祥生) *Hecheng Huaxue (Chin. J. Synth. Chem.)*, **2002**, **10**(3), 235;
(d) CHEN Jin-Xi(陈金喜), PAN Tao(潘涛), LIU Ming-Guang(刘明光), LIN Shao-Fan(林少凡), XIN Xin-Quan(忻新泉) *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, **2002**, **60**(1), 60.
- [98] Chen J. X., Yin O., Zheng Q. F., Li C. D., Xin X. Q. *Spectrochimica Acta Part A*, **2001**, **57**, 2485.
- [99] LU Jing-Ci(吕敬慈), LIANG Cong-Shan(梁重山), CHEN Jun-Sheng(陈军生), SU Qing-De(苏庆德) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1998**, **14**(3), 340.

- [100] LU Jing-Ci (吕敬慈), CHEN Jun-Sheng (陈军生), SU Qing-De (苏庆德), YONG Ke-Gang (雍克岗) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* (Chem. J. Chin. Univ.), **1997**, **18**(18), 1262.
- [101] DU Jiang-Yan (杜江燕), ZHOU Zhi-Hua (周志华) *Wuji Huaxue Xuebao* (Chinese J. Inorg. Chem.), **1999**, **15**(6), 779.
- [102] LI Ren-Yu (李人宇), DU Jiang-Yan (杜江燕), ZHOU Yi-Ming (周益明), ZHOU Yao-Ming (周耀明), CHEN Chang-Yun (陈昌云), ZHOU Zhi-Hua (周志华) *Nanjing Shifan Daxue Xuebao* (J. Nanjing Normal Univ., Natural Science Edition), **1998**, **21**(2), 68.
- [103] Toda. F. *Acc. Chem. Res.*, **1995**, **28**, 480
- [104] (a) Kaupp G., Schmeyers J., Boy J. *Chemosphere.*, **2001**, **43**, 55;
(b) Brau Adnre., Smirani Imud., Farges Jean-piene., Semkin Victor N., Craja Andrzej. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect A.*, **2000**, **354**, 63.
- [105] XIN Xin-Quan (忻新泉), ZHENG Li-Min (郑丽敏) *Daxue Huaxue* (University Chemistry), **1994**, 12.
- [106] (a) LI Xiao-Lu (李晓陆), MA Hong (麻洪), WANG Yong-Mei (王永梅), MENG Ji-Ben (孟继本) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* (Chem. J. Chin. Univ.), **1995**, **16**(12), 1903;
(b) Li X. L., Du D. M., Wang Y. M., Meng J. B. *Science in China (Series B)*, **1997**, **40**(2), 205;
(c) LI Xiao-Lu (李晓陆), WANG Yong-Mei (王永梅), MENG Ji-Ben (孟继本) *Youji Huaxue* (Chin. J. Org. Chem.), **1998**, **18**, 20;
(d) ZHOU Jian-Feng (周建峰), XU Ji-Ming (徐继明), WEI Hai (魏海), ZHANG Li-Li (张莉莉) *Youji Huaxue* (Chin. J. Org. Chem.), **2001**, **21**(4), 322;
(e) ZHOU Yi-Ming (周逸明), CHEN Chang-Qing (陈常庆) *Zhongguo Yiyao Zazhi* (Chinese Journal of Pharmaceuticals), **2000**, **31**(2), 53;
- [107] (a) ZHOU Yi-Ming (周益明), XIN Xin-Quan (忻新泉) *Wuhan Daxue Xuebao* (J. Wuhan Univ., Natural Science Edition), **2000**, **3**, 292.
(b) GAO Yuan (高原), TU Shu-Jiang (屠树江), ZHOU Jian-Feng (周建峰) *Yingyong Huaxue* (Chinese J. Appl. Chem.), **2002**, **19**(5), 499.
- [108] FENG Yu-Jie (冯玉杰), CAI Wei-Min (蔡伟民), ZHOU Ding (周定) *Wuji Huaxue Xuebao* (Chinese J. Inorg. Chem.), **1998**, **14**(3), 272.
- [109] WANG Jiang-ying (王姜瑛), JIA Dian-Zneg (贾殿赠) *CN, Patent Appl. No.*: 99, 106, 687.
- [110] LIAO Sen (廖森) *CN, Patent Appl. No.*: 94104250. 2.
- [111] ZHUGE Lan-Jian (诸葛兰剑), GUO Zhi-Tian (郭治天), WU Xue-Mei (吴雪梅), TANG Nai-Yun (汤乃云), YE Chun-Nuan (叶春暖), YAO Wei-Guo (姚伟国) *Cailiao Yanjiu Xuebao* (Chin. J. Mater. Res.), **2002**, **16**(1), 109.
- [112] LI Xin (李昕), LIU Yi (刘义), HU Li-Xin (胡立新), SHAO Wei (邵伟), QU Song-Sheng (屈松生) *Wuji Huaxue Xuebao* (Chinese J. Inorg. Chem.), **2001**, **17**(3), 373.

Syntheses of Materials by Solid State Reaction at Low-Heating Temperatures

JIN Chun-Fei¹ JING Su² XIN Xin-Quan^{*,1}

(¹ State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

(² Department of Chemistry, Faculty of Science, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009)

This article focuses on progress of syntheses of materials by solid state reaction at low-heating temperatures. By now, there are sixteen application fields: 1. Cluster and nonlinear optical materials; 2. Polyoxyanion compounds; 3. Nanomaterials; 4. Electric materials; 5. Super conducting materials; 6. Semiconductors; 7. Materials of corrosion resistance; 8. Phosphates; 9. Gas sensor materials; 10. Thermochromism materials; 11. Ceramic materials; 12. Catalyzer and catalyzed reaction; 13. Organometallic compounds; 14. Inorganic coordination compounds; 15. Organic reactions and organic compounds; 16. Others. To be a simple, convenient, less solvents involved, high yield, save energy, environmental friendly, and cheap synthetic method to these materials, the application of solid state reaction at low-heating temperatures is an important developing direction of green chemistry.

Keyword: low-heating temperatures solid state reaction synthesis materials