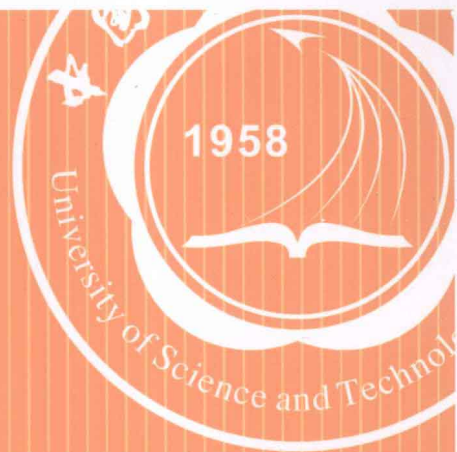


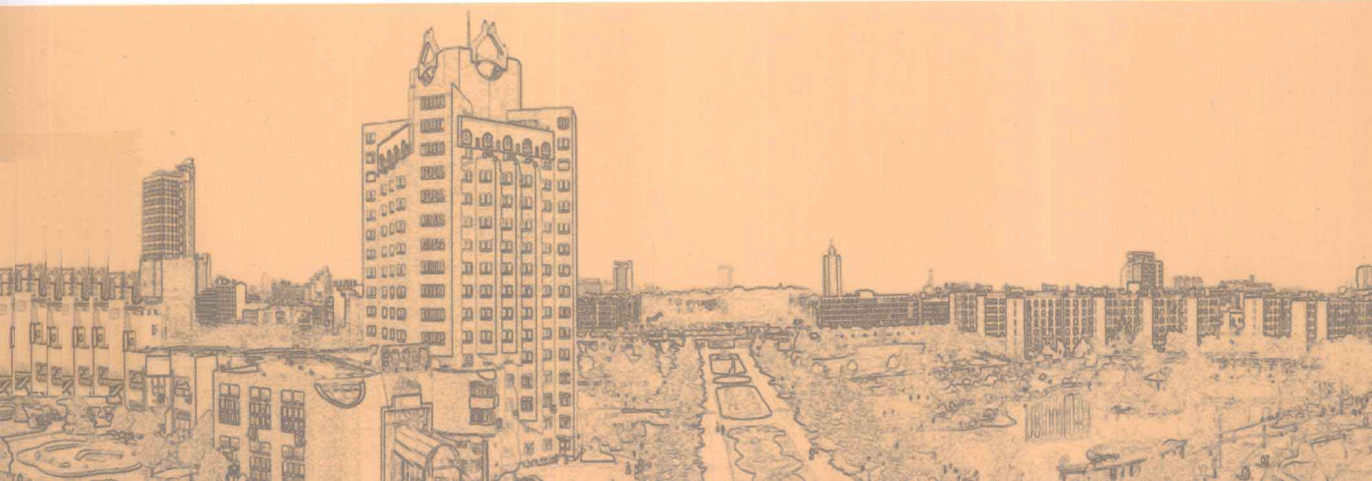


材料化学在中国科学技术大学 —— 学科发展与研究实践

Materials Chemistry at USTC:
Discipline Evolution and Research Practice

孟广耀 彭定坤 编著

中国科学技术大学出版社



材料化学在中国科学技术大学 —— 学科发展与研究实践

Materials Chemistry at USTC:
Discipline Evolution and Research Practice

孟广耀 彭定坤 编著

中国科学技术大学出版社



内 容 简 介

材料化学作为现代材料学新的学科分支,是发展新材料、高技术的重要理论基础与工具。本书以材料化学学科与教育体系在中国科学技术大学的形成和研究实践为线索,以作者亲历的史实为基础,通过详实的资料,以回顾、综述的笔法,展示出这一新学科的内涵及其历史沿革,使读者了解到这一新学科是如何在造就和发展新材料、新技术的进程中不断促进其自身的发展的。

本书分为10章,第1章首先简要回顾材料化学的学科内容和发展。第2—6章以国际范围内出现的新型无机功能材料研究热潮为脉络介绍了材料化学的学科建设、人才队伍与教学体系,以及如何面对社会需求凝练出实用化方向并形成研发平台。第7—9章侧重叙述固态离子学与膜过程技术对当前新工业革命的核心作用,提出了具有中国特色的陶瓷膜燃料电池与“49”能源载体相结合的新能源发展路线。第10章综合介绍了化学气相淀积原理及其研究实践,展现了这一软化学合成技术的历史成果和未来前景。

本书可以作为高等院校材料学与材料化学相关专业师生的教学、科研参考书,也可以作为新型功能材料产业领域科技和管理人员的参考读物。

图书在版编目(CIP)数据

材料化学在中国科学技术大学:学科发展与研究实践/孟广耀,彭定坤编著. —合肥:中国科学技术大学出版社,2011.6

ISBN 978-7-312-02785-7

I. 材… II. ①孟… ②彭… III. 材料化学—应用化学—研究 IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 027216 号

出版 中国科学技术大学出版社
安徽省合肥市金寨路 96 号,230026
网址: <http://www.press.ustc.edu.cn>
印刷 中国科学技术大学印刷厂
发行 中国科学技术大学出版社
经销 全国新华书店
开本 787 mm×1092 mm 1/16
印张 21.75
字数 580 千
版次 2011 年 6 月第 1 版
印次 2011 年 6 月第 1 次印刷
定价 58.00 元

序

20 世纪 50 年代末开始形成的材料科学与工程学科及其在新材料、高技术中的应用是半个世纪以来社会发展与经济进步的基本特征。中国科学技术大学建校初期所创科系虽无“材料科学与工程系”，但当时的放射化学与辐射化学系、地球化学和稀有元素系、高分子化学和高分子物理系等却孕育了材料化学与工程的学科内涵，为新能源（核能）、新技术提供新材料而培养专门人才是其业务主旨之一。

20 世纪 70 年代初，正值全球范围内以半导体新材料和功能器件技术为中心的研发热潮，学校南迁合肥所造成的重重困难没能使科大人畏难退缩，化学系教员们率先兴办的硅烷热解法化学气相淀积（CVD）制备高纯硅材料车间以及后续的气相外延法研制氮化镓发光材料和器件的研发工作，促成了无机化学教研组的第一本专著《化学气相淀积与无机新材料》的诞生，这是国际范围内在该领域的第一本“教科书”。基于此开设的研究生课程，从 1984 年至今已有上千名修课者，他们分布在世界各地的科技界与企业界。近半个世纪以来出现的高技术、新材料，诸如功能繁多的化合物半导体材料、人造金刚石薄膜、各种薄膜太阳能电池、高温超导体氧化物薄膜、多种多样的纳米粉、纳米线和碳纳米管等等，它们的发展无一不与对人类做出卓越贡献的 CVD 技术密切相关。CVD 学科的建立和 CVD 课程的开设对社会发展的贡献难以估量。

20 世纪 80 年代以后，不少中青年教师从国外研修归来，我校化学系创建了固态离子学与电化学、气敏传感材料、陶瓷化学等新研究方向，开设相应的新课程。在高温超导氧化物材料和低压气相合成金刚石等新材料研制中做出了成绩，特别是通过发展软化学合成与制备技术而逐渐立足于国内外材料科学研究领域之林，迎来“材料科学与工程系”的组建，谱写了中国科大二次创业史中的光辉一页。

本书作者以学科发展的历史沿革为线索，采用具有可读性的史实性评述笔法，似乎不是在专门探讨学术，然而又令人更能理解新学科知识是如何在发展和创造了新技术的历史进程中丰富自己的；尤其是针对当前能源、环境状况提出了中国特色的新能源发展路线——可持续能源与陶瓷膜电池、化学能源载体（主要是甲醇和液氨）相结合，描画出可以促使国泰民安、环球和谐的光明能源前景，这将是本书对于能源技术革命和发展低碳经济的重要贡献。书中不乏学术的启迪和创新思维的建树，因而对当代学者或是后继学子都将是一本值得一读的好书。

杨承宗
2010 年 6 月

前 言

材料科学与工程这一新型的综合性、交叉性学科从诞生(大约在 20 世纪 50 年代)到今天已经走过了半个多世纪的历程,对人类社会的现代发展做出了重大贡献。从取之不尽用之不竭的硅成为现代人类文明的基石到激光技术进入了千家万户,从人手一部的精巧信息工具(手机)到遨游苍穹的人造卫星和航天器,从数以千万计的太阳能发电装置到终将彻底改变人类能源结构和燃料利用现状的燃料电池,一个个高新技术领域、一件件高技术新产品都是依托于新材料的开发而迅速发展起来的。其每一步进展、每一个突破都离不开材料科学与工程学科的指导作用。反过来,随着高技术、新材料的发展,材料科学与工程学科也在不断地丰富和发展,而材料化学作为现代材料学的一个新的基础学科分支正是这种发展的必然阶段。

材料化学主要包括材料固体化学和材料制备化学两大方面。材料固体化学包含材料的结构化学、缺陷化学、表面化学、热力学与相平衡,以及化学反应性等,它不仅是阐明材料的功能性质的理论基础,也被广泛应用于预测材料的热力学稳定性、形成习性及经久耐用性。材料制备化学则是我们创新发展各种新方法、新技术,合成与研发制备形貌、尺寸各异而性能多彩、优越的新材料、新器件的依托。对于材料化学学科内涵及其基础原理和应用技术的学习与把握,是掌握材料科学与工程学的主要内容,是发展新材料、高技术的重要理论武装与不可或缺的工具。

中国科学技术大学创建于 1958 年,将培养能从事“两弹一星”为代表的高新技术研发人才作为其办学目标。1958 年前后,正是国际上(主要是美国和欧洲)一流大学开始组建“材料科学与工程系”的年代。新成立的中国科学技术大学虽然没有以“材料科学与工程”命名的科系,但多个系和专业事实上是后来组建材料科学与工程系的基础。中国科学技术大学建校 50 年以来,经历了人类社会高技术新材料发展的全过程。材料科学与工程学科,特别是材料化学在中国科学技术大学,从诞生、发展到今日成为一个方兴未艾的新学科体系,将永远载入建校 50 年的辉煌史册。《材料化学在中国科学技术大学——学科发展与研究实践》一书正是对这一学科的发展进程的回顾。

本书第 1 章简要回顾了国际范围内材料化学学科的形成和发展,涉及我国科技工作者的参与和贡献以及这一新兴学科在中国科学技术大学的发展历程。从第 2 章开始侧重介绍稀有元素专业无机化学专门化如何逐步演变、发展和成长为今天的材料化学专业。这其中包括中国科学技术大学南迁合肥后的艰苦创业:边调查研究国民经济发展对人才培养的需求,边投身新材料的探索和研制。1978 年,改革开放的春风使得万象更新,固体化学新学科的魅力激荡着中青年教员的报国宏志,他们纷纷出国进修访问并返校创业。从固态电化学传感器研究到陶瓷化学新课的创建,再到在高温超导氧化物材料和低压气相合成金刚石等新材料的国际性研制热潮中显身手,以软化学合成路线蜚声于国内材料科学领域,直至迎来“材料科学与工程系”的组建,他们谱写了“中国科学技术大学二次创业和新学科在科学春天

里成长”的历史篇章(第3章)。新系的诞生是学科成熟的标志,又是其继续发展的新起点,以新姿态和高水平“走出去、请进来”而广泛开展的国际科技合作与学术交流,构成了学科发展和人才培养的完美结合,为今后的工作打下了坚实基础(第4章)。材料科学与工程学科与新材料、高技术的交互发展,催化了学科发展实用化方向的凝练和研究团队的壮大,“中国科学技术大学固体化学与无机膜研究所”应运而生,将魅力无穷的无机膜过程与固态离子学完美结合,把行将引发新工业革命的膜分离和电化学能量转换新技术作为主攻方向(第5章)。世纪之交组建的“合肥长城新元膜科技有限责任公司”不仅实现了研究所前期研究成果向生产力的转化,将陶瓷分离膜技术广泛应用于工业过程和环境的改善,初步慰藉了实验室的创始人们报效社会、美化中华的初衷,同时也为不断开发新型无机膜绿色科技提供了基地和制造平台(第6章)。特别地,为迎接新世纪我们成功申办了以“新型固体燃料电池”为主题的第97次香山科学会议暨电化学能量转换国际研讨会(1998年),正式启动了21世纪绿色能源——固体氧化物燃料电池的研究,第7—9章集中概括和回顾了最近十年来实验室的数十名师生在这一领域的辛勤而富有成果的研究活动:发表了上百篇研究论文,申报了近20项发明专利,还针对当前能源、环境状况提出了中国特色的新能源发展路线——陶瓷膜电池与49能源载体相结合(第9章),预示了国泰民安、环球和谐的光明前景。化学气相沉积(CVD)这类对人类现代文明和生活作出重大贡献的材料和器件的制备方法,是中国科学技术大学材料化学专业从创建初期(1971年,硅烷热解法研制高纯硅材料)开始、贯穿其30多年科教活动的内容,不仅涉及多种新型功能薄膜材料的CVD法制备的技术创新,而且使得我们从学科发展、人才培养的角度写作了教材和专著并开设了研究生课程,数十名训练有素的以CVD为学位课题的研究生和近千名修过CVD课程的研究生而今分布在世界各地,这是本专业对CVD科学与技术领域的重要贡献,本书第10章就“CVD学科发展与实践30年”进行了概括介绍。

本书的出版使我们感到十分欣慰,因为这里真实记录了我们与中国科学技术大学同命运、共成长的半个世纪的岁月,是对我们继承和发扬我校老一辈创始者们科教报国精神的回顾与忆念。特别使我们高兴和感动的是老系主任和老校长杨承宗教授为本书热情作序。这位法国居里夫人的弟子之一、新中国放射化学的奠基者,为我国“两弹一星”工程作出过重大贡献,他模范秉承居里夫妇“科技发明为人类进步服务”的信念,科技奉献社会,一生淡泊名利。就在前段时间他还观点明确地支持我们发展化学能源载体和新能源技术革命的倡导,他是我们心悦诚服的学习榜样。今年5月我们敬爱的杨先生于北京逝世,享年100岁,身为晚辈的我们希望以此书的出版寄托我们深深的哀思和纪念。

由于种种无法完全避免的因素,书中定然存在历史素材的缺漏、学术内容的谬误和可能的观点偏颇等问题,我们诚恳地欢迎批评与指正。

编者

2011年6月

目 录

序	(i)
前言	(iii)
第 1 章 材料化学——材料学科发展的新阶段	(1)
1.1 材料科学的发展与固态化学学科的诞生	(1)
1.1.1 材料科学与工程学科和高技术	(1)
1.1.2 材料功能性质与固态化学学科	(2)
1.1.3 固态离子学学科的形成与发展	(5)
1.2 20 世纪 80 年代新材料研发的回顾	(9)
1.2.1 低压气相生长金刚石薄膜	(9)
1.2.2 高 T_c 超导氧化物材料研制	(11)
1.2.3 纳米粒子与纳米材料科学	(13)
1.2.4 从富勒烯到碳纳米管	(14)
1.3 材料化学的学科形成与发展	(15)
1.3.1 材料发展的第二次革命——材料制备化学	(15)
1.3.2 材料的软化学制备路线:概念与特点	(16)
1.3.3 材料化学学科在中国的发展	(19)
1.3.4 从固体化学到材料化学	(21)
1.3.5 材料化学学科在中国科学技术大学的发展	(28)
参考文献	(33)
第 2 章 从稀有元素到无机新材料的研究方向	(35)
2.1 建校初期的稀有元素专业(1958—1969)	(35)
2.1.1 稀有元素专业的始末	(35)
2.1.2 稀有元素专业的课程教学	(36)
2.1.3 学生毕业论文与科研实践	(40)
2.1.4 从锡渣中回收、提纯稀有元素 Ta 与 Nb	(40)
2.2 学校南迁合肥初期的材料科学研究(1969—1973)	(42)
2.2.1 稀有元素专业的新转折点	(42)
2.2.2 硅烷法生产高纯硅材料的实践	(42)
2.2.3 从贵金属合金废料中分离提纯铂、钯、铱的研究	(45)
2.3 无机新材料专业培养方向及其实施(1972—1975)	(47)
2.3.1 无机材料培养方向的调研与确立	(47)
2.3.2 教员们的再学习与“青年教师培训班”	(48)

2.3.3 无机材料专业培养方向和人才培养体系	(48)
2.3.4 所系结合方针的重新实施	(49)
2.4 无机新材料研制促成学科建设(1973—1978)	(50)
2.4.1 氧化物气敏半导体材料和气敏传感器研制	(51)
2.4.2 高频大功率铁氧体材料的研制	(51)
2.4.3 GaN 发光材料薄膜的研制	(52)
2.4.4 CVD 学科与无机新材料:科学与技术领域的发展	(54)
结语	(58)
参考文献	(58)

第3章 材料化学在科学的春天里成长	(60)
3.1 新时代、新学科、新举措	(60)
3.1.1 固体化学——中国科学学科规划会议的热点话题	(60)
3.1.2 青年教员出国进修与成长	(61)
3.1.3 组建材料科学与工程系的先期提案报告	(66)
3.2 固态离子学研究方向的建树	(75)
3.2.1 美国斯坦福大学 R·A·哈金斯教授和访问学者	(75)
3.2.2 固态离子学课题组	(77)
3.2.3 新型氧离子导体的研究	(80)
3.2.4 固体电化学气体传感器研制	(82)
3.3 气敏半导体陶瓷到先进陶瓷科学	(83)
3.3.1 中国科学技术大学与日本东京大学的科技合作	(83)
3.3.2 先进陶瓷学科的建树	(85)
3.4 新材料的研发与材料化学学科的成长	(87)
3.4.1 敏感陶瓷材料研究的继续开拓	(87)
3.4.2 离子导体材料研制与固体电化学气体传感器	(88)
3.4.3 发展新颖的 CVD 技术:从非晶硅太阳能电池材料到金刚石薄膜	(90)
3.4.4 高温超导氧化物材料研究	(90)
3.5 材料科学与工程系的诞生和初期活动	(92)
3.5.1 新系组建前的科大无机化学专业	(93)
3.5.2 材料科学与工程系诞生与初期运作	(94)
3.5.3 《材料科学与工程系》简介	(96)
3.5.4 第2届全国固体化学与合成化学学术会议	(102)
3.5.5 中国科学技术大学 30 周年校庆点滴	(104)
结语	(105)
参考文献	(106)

第4章 在国际科技合作中学科的开拓与发展	(107)
4.1 国际科技合作与学科开拓、人才培养	(107)
4.2 日本功能陶瓷考察和与日立化成株式会社的合作	(108)
4.2.1 沈阳陶瓷厂“日本功能陶瓷考察”项目	(108)

4.2.2 在日立化成茨城研究所进修、访问	(109)
4.2.3 与日立化成株式会社的科技合作	(110)
4.3 功能陶瓷研究的强化——与丹麦 RISO 国家实验室的合作	(111)
4.3.1 始末概况	(111)
4.3.2 在“RISO 实验室”基地上开拓先进陶瓷研究	(112)
4.3.3 十年合作环球花开	(115)
4.4 无机膜材料与膜过程新领域——与荷兰 Twente 大学的合作与交往	(116)
4.4.1 历史溯源	(116)
4.4.2 双方交流合作互访简况	(117)
4.4.3 无机膜科学与技术研究领域的建树	(118)
4.4.4 人才培养和“旅欧学子报告会”	(119)
4.5 从 MOCVD 陶瓷膜材料研究到与法国 LMPM 的科技合作	(121)
4.5.1 历史回溯	(121)
4.5.2 MOCVD 功能陶瓷薄膜的科技合作	(122)
4.5.3 与 LMPM 实验室科技合作的开拓	(125)
4.6 MOCVD 高温超导薄膜——在威斯康星大学的研究	(125)
4.6.1 始末概况	(125)
4.6.2 单一固体混合源 MOCVD 研制高温超导薄膜	(126)
4.6.3 单一固体混合源质量输运的模型研究	(126)
4.6.4 后续学术交流活动	(127)
4.7 友好的交往与合作,丰硕的成果与收益	(128)
4.8 无机膜材料与膜技术研究领域发展初期概况	(132)
结语	(140)
参考文献	(141)
第 5 章 凝练学科方向和研究平台——固体化学与无机膜研究所	(143)
5.1 研究所组建的历史回溯	(143)
5.1.1 中国科学院固体化学与材料工学重点实验室的申报(1988)	(143)
5.1.2 组建 USTC 材料研究与开发中心的提案	(151)
5.1.3 USTC 固体化学与无机膜研究所的组建	(151)
5.2 研究所宗旨、特色与业绩	(152)
5.2.1 研究所概况	(152)
5.2.2 学科范围与人才培养	(152)
5.2.3 研究领域、特色与课题方向	(153)
5.2.4 国际科技合作	(155)
5.2.5 研究所状况点滴	(156)
5.3 无机膜的软化学合成与传质过程研究——重点基金课题之一	(157)
5.3.1 概况和摘要	(157)
5.3.2 项目主要研究成果及其学术和社会效益	(158)
5.3.3 申请专利情况	(164)
5.4 无机催化分离膜材料——重点基金课题之二	(165)

5.4.1 课题立项与成果概况	(165)
5.4.2 中国科大研究工作成果简介	(166)
5.4.3 无机分离催化膜与膜反应器——863 项目	(168)
5.5 材料科学与工程学位点与研究生教育的完善	(170)
5.5.1 材料科学与工程博士学位点的成功申报(1995—1999)	(170)
5.5.2 迎接 21 世纪——重点学科规划与展望	(171)
5.6 世纪之交的材料科学发展——年度大事记	(176)
5.6.1 研究所 1999 年花絮	(176)
5.6.2 研究所 2000 年十大事件	(177)
5.6.3 研究所 2001 年大事记	(178)
5.6.4 研究所 2002 年大事记	(179)
5.7 世纪之交的学科发展与著书立说(1998—2000)	(180)
第 6 章 无机膜研究所基地——长城新元膜科技有限公司	(183)
6.1 合肥长城新元膜科技公司组建始末	(183)
6.1.1 无机膜技术与绿色科技	(183)
6.1.2 无机膜研究所实用化研究目标	(185)
6.1.3 媒体宣传与研究成果转化的契机	(186)
6.2 公司的构建、业务宗旨和经营理念	(187)
6.2.1 公司构建初期的回顾	(187)
6.2.2 公司业务、经营方针与理念	(191)
6.2.3 “长城新元膜”的技术特征	(192)
6.3 无机膜技术的工程应用	(193)
6.3.1 机械加工行业的各种含油废水	(194)
6.3.2 超细(纳米)粉体的洗涤	(195)
6.3.3 有色金属工业中湿法冶金工艺的应用	(195)
6.3.4 果汁的澄清、除菌	(196)
6.3.5 陶瓷膜处理、回用锅炉凝结水	(196)
6.4 中科大无机膜研究所研发基地	(197)
6.4.1 陶瓷膜技术应用开发研究	(197)
6.4.2 新型陶瓷膜滤材的研制	(198)
6.4.3 高温气体陶瓷过滤膜材料	(199)
6.4.4 陶瓷膜燃料电池新能源的制作平台	(200)
参考文献	(202)
第 7 章 陶瓷膜燃料电池——21 世纪绿色能源装置	(204)
7.1 燃料电池——21 世纪的最佳发电系统	(204)
7.2 CMFC 的原理、性能与其关键部件	(208)
7.2.1 SOFC/CMFC 的过程原理	(208)
7.2.2 单电池 $U-I$ 特性及其相关极化现象	(210)
7.2.3 SOFC 电池构型	(214)

7.3 从 SOFC 到 CMFC 的历史性发展	(218)
7.3.1 SOFC 的前期发展和关键材料	(218)
7.3.2 世纪之交 SOFC 的研究与开发的新趋势	(219)
7.3.3 从传统高温 SOFC 到中温 SOFC	(221)
7.4 SOFC/CMFC 关键制备技术——薄膜化电解质制备	(222)
7.4.1 化学气相淀积法/电化学气相淀积技术	(223)
7.4.2 溅射法	(224)
7.4.3 流延法	(224)
7.4.4 轧辊法	(225)
7.4.5 丝网印刷法	(225)
7.4.6 浆料涂覆法	(226)
7.4.7 静电喷涂法	(226)
7.4.8 等离子喷涂法	(227)
7.4.9 空气加压喷涂法	(227)
7.5 发展陶瓷膜燃料电池在我国的机遇	(228)
7.5.1 SOFC 国内外研发现状	(228)
7.5.2 SOFC/CMFC 在我国发展的机遇	(230)
参考文献	(233)
第 8 章 陶瓷膜燃料电池在中国科学技术大学的研究和进展	(235)
8.1 以“新型固体燃料电池”为主题的香山科学会议	(236)
8.1.1 会议申办过程始末	(236)
8.1.2 香山科学会议的概况	(238)
8.1.3 会议的结论和意义	(240)
8.2 中温陶瓷膜燃料电池作为 21 世纪绿色能源	(243)
8.2.1 引言	(243)
8.2.2 正在研制中的几种中温陶瓷膜燃料电池	(243)
8.2.3 中温陶瓷膜燃料电池的应用前景	(246)
8.2.4 结语	(246)
8.3 陶瓷膜燃料电池关键材料的研制	(247)
8.3.1 固体电解质材料的研究	(248)
8.3.2 阳极材料的制备、微结构及性能研究	(252)
8.3.3 新型阴极材料的探索	(253)
8.4 陶瓷膜燃料电池的核心制造技术的研发	(254)
8.4.1 软化学法制备高性能微细功能陶瓷粉体	(254)
8.4.2 阳极支撑薄层电解质单电池的制备技术	(255)
8.4.3 第 11 届全国固态离子学会议(CSSI)暨固态化学装置国际研讨会	(256)
8.5 陶瓷膜燃料电池研发中的误区与“逆主流思考”	(259)
8.5.1 SOFC 研发中的“逆主流思考”及其辩证法	(259)
8.5.2 逆“平板构型的研究主流”,重视管状构型 SOFC 的研发	(260)

8.5.3 逆“氧离子导体固体电解质之主流”,重视质子导电电解质材料的研究	(261)
8.5.4 逆“阳极支撑 PEN 构型的主流”,重视阴极支撑构型的研究	(262)
8.5.5 逆“针对化石燃料的研究主流”,侧重研究合成液体燃料的 CMFC	(263)
8.6 实用化导向和“逆主流思考”技术路线的研究成果	(264)
8.6.1 先进的多通道扁管构型 CMFC 和制备技术	(264)
8.6.2 高性能的 SOFC/CMFC 电池堆关键材料——陶瓷连接材料的研究	(265)
8.6.3 发展新颖化学气相淀积技术制备电极支撑的 CMFC	(266)
8.6.4 液态非化石燃料的陶瓷膜燃料电池	(268)
8.7 并未结束的结语	(269)
参考文献	(270)
第9章 49 能源路线	(274)
9.1 解决能源与环境问题需要一条科学发展路线	(274)
9.1.1 能源与环境问题——人类社会面临的重大挑战	(274)
9.1.2 中国的能源现状与问题	(276)
9.1.3 我们的地球上不应存在“能源危机”	(277)
9.1.4 新能源开发需要确立科学发展路线	(278)
9.2 49 能源路线的由来与内涵	(278)
9.2.1 陶瓷膜燃料电池—未来能源利用的核心装置	(279)
9.2.2 CMFC 研发的“逆主流思考”:燃料电池=燃料+电池	(281)
9.2.3 氨经济和甲醇经济促成“49 能源路线”	(283)
9.3 49 能源载体——资源和能源的科学循环方式	(287)
9.3.1 49 能源路线的内涵——能源资源科学循环路线图	(287)
9.3.2 49 能源载体天然合理性及其电化学膜过程本质	(288)
9.3.3 对“氢能与氢能社会”的辨析	(288)
9.4 发展 49 能源载体经济,深入相关基础研究	(289)
9.4.1 CMFC 和 49 燃料将为中国经济发展带来新机遇	(290)
9.4.2 从清洁液体燃料驱动汽车到电动车的可行方案	(292)
9.4.3 实施低碳经济的最佳路线——碳基燃料 IGFC 发电与 CO ₂ 的捕集	(294)
9.4.4 质子导电 CMFC——方兴未艾的基础研究领域	(298)
9.5 中国科学技术大学五秩华诞——“中国新能源”校友论坛	(300)
参考文献	(302)
第10章 化学气相淀积——学科发展与实践 30 年	(303)
10.1 从气相生长 GaN 发光材料薄膜到 CVD 学科发展	(304)
10.2 化学气相淀积:学科基础与应用	(306)
10.3 等离子体 CVD 技术的发展与应用	(309)
10.3.1 等离子体 CVD 创新尝试——气敏半导体材料的 PCVD	(309)
10.3.2 PCVD 法制备薄膜型氧离子导体 YSZ 传感器	(310)
10.3.3 微波等离子体增强的 CVD:从非晶硅太阳能电池材料到金刚石薄膜	(310)

10.4	MOCVD 进一步的发展——高温(T_c)超导氧化物材料研究	(311)
10.5	β -二酮螯合物源 MOCVD 与固体混合源 CVD 技术	(312)
10.5.1	单一固体混合源 MOCVD 技术成功研制了 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜	(313)
10.5.2	单一固体混合源质量输运及其理论模型	(314)
10.6	CVD 过程的理论处理——实践与积累	(314)
10.6.1	CVD 过程热力学和质量输运模型	(315)
10.6.2	表面生长过程模型及其发展	(315)
10.7	CVD 过程在无机膜制备中的应用	(318)
10.7.1	概述	(318)
10.7.2	CVD 技术用于无机分离膜制备的方式和优势	(318)
10.7.3	CVD 法制备透氢无机膜	(318)
10.7.4	顶层膜 CVD 缩孔和修饰	(319)
10.7.5	单一混合源 MOCVD 法制备多组分氧化物功能薄膜	(319)
10.8	气溶胶辅助的 CVD 技术制备陶瓷膜燃料电池功能膜	(321)
10.9	CMFC 的研制促使新颖 CVD 技术的集成和开拓	(323)
10.9.1	凝聚态源 CVD 技术制备 CMFC 的装置研制	(324)
10.9.2	连续 CVD 技术——多层氧化物膜器件生产的未来?	(327)
	结语与展望	(329)
	参考文献	(331)

第1章 材料化学

——材料学科发展的新阶段

材料化学作为一个学科领域,其基本概念不可从字面上简单理解为“材料的化学性质”,事实上,它是材料科学与工程学科发展的新阶段。材料学的发展历史可以追溯到远古的石器时代、青铜器时代,而材料化学却非常年轻,其孕育和形成期可视作与现代高技术同时,但作为一个被普遍承认的学科,是20世纪90年代初的事,它是经历了20世纪70年代固体化学学科的成熟期之后,在20世纪80年代高技术新材料热潮中突飞猛进发展的材料合成化学的必然结果。本章拟简要回顾这一历史进程,特别是中国科学技术大学材料化学学科的形成、发展与建树。

1.1 材料科学的发展与固态化学学科的诞生

1.1.1 材料科学与工程学科和高技术

材料是人类赖以生存和发展的物质基础,人类的文明史就是一部人类认识材料、利用材料、发展新材料的历史,简言之,是一部材料的发展史。然而,在20世纪50年代之前,虽然社会已经进入先进的铁器时代,黑色、有色冶金都已颇为发达,以高分子材料为代表的材料的人工合成也已初具规模,一些学科,包括物理、固体物理、化学、矿物学、冶金学、陶瓷工艺学等等都已经具有相当的积累和发展,但还不能说那时候已经出现了真正意义上的材料科学与工程学科。材料科学与工程学科的诞生,事实上是由于近代新技术的发展对于发展新材料的需求所致的。正如我们所知道的,20世纪50、60年代,原子能科学与技术、航空宇航事业、半导体微电子工业等等的出现和发展,需要多种多样的性能更为优越的新材料,这就需要具有不同知识背景的科技人员共同工作,在以美国为代表的发达国家,专门组建了一些跨学科和跨行业的新材料、新技术研究机构,如Argonne国家实验室、橡树岭实验室、劳伦茨国家实验室等。物理学家、化学家、冶金学家、陶瓷学家以及化工和电子技术工程师们会聚一堂,对已有材料进行改性,并研制新材料,形成了学科的综合与交叉,促进了材料科学的形成。事实上,固体物理、无机化学、有机化学、物理化学等学科的发展,对物质的结构和物性的日益深入的研究,不断加深了对材料本质的了解,特别是科学工作者们逐渐认识到材料物性的渊源在于它们各自特殊的结构。一般认为,材料科学是关于材料的组成、结构和性能关系,探索其规律性认识的学科。对于材料的科学认识的根本目的还是发展新材料,必须通过适当的方法和合理的工艺流程才能制备出具有实用价值的材料来,通过批量化生产才能成为工程材料,因而材料的制备科学与工程学应运而生,形成了“材料科学与工程”^[1]。为了满

足综合性知识与技能人才的需求,美国首先在若干有基础、有条件的高等学校里创办了材料科学与工程系。基于其基础和业务培养方向,偏重理科的院校将其定名为“材料科学系”,偏重工科的则称“材料工程系”,还有的为保留原有的特色而称为“冶金与材料科学系”、“陶瓷与材料科学系”、“机械与材料工程系”等等。图 1.1 概括了材料科学与工程学的主要内容及其与其他学科和领域的关系。简言之,材料科学与工程学科是关于材料的合成、制备、组成、结构、性能、应用及其相互关系的科学,其宗旨是基于对材料的组成、结构与性能关系的研究了解,通过发展各种制造技术研发新材料或是对已有材料进行改性与提高,以适应新技术发展对材料的需求。从图 1.1 还可以看出,材料学需要广泛的知识和技术基础,这来源于许多已经发展良好的学科,包括基础学科和技术性学科。

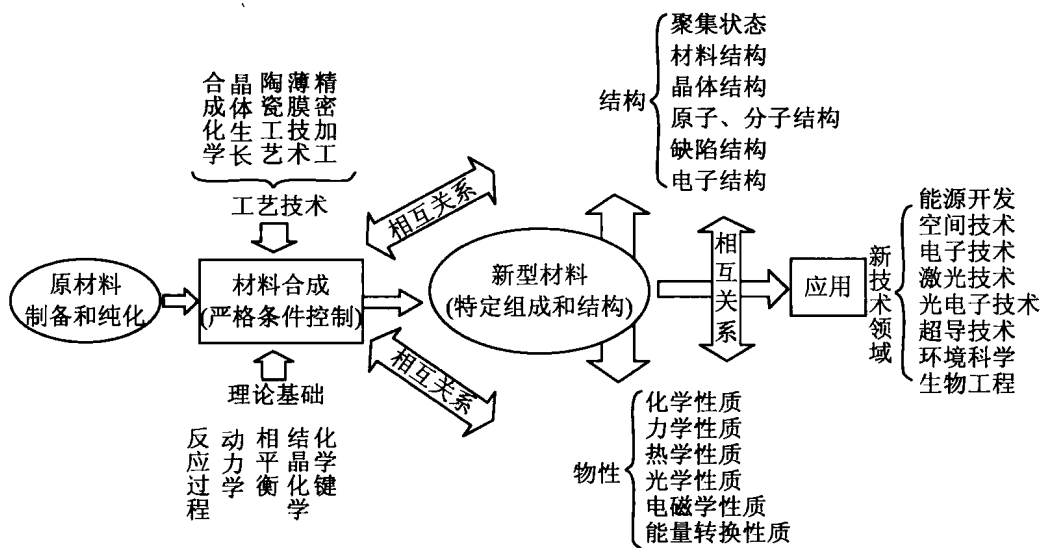


图 1.1 材料科学与工程学科内容涵盖及其与其他学科和领域的关系^[2]

当然,这种“材料科学与工程”人才培养体系的建立,主要是为了满足当时新技术产业发展的需要。最典型的是美国加利福尼亚州的“Silicon Valley(硅谷)”高技术产业区,如图 1.2 所示的这些建立在 San Francisco 海湾南岸 San Clarlo 谷地上以半导体电子工业为核心的一系列高新技术企业,与斯坦福大学、加州大学伯克利分校等大学和若干专业学院结成了良好的产、学、研联盟,对人类发展高技术、新材料产业和材料科学与工程学科的发展作出了重大贡献并起到良好示范作用。一个典型的例子是,Stanford IC Center (斯坦福集成电路研究中心)由 Silicon Valley 地区的 19 个半导体企业共同赞助,主要进行集成电路新材料和器件技术开发,1981 年该实验室在国际上率先在 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的硅片衬底上研制出了具有 10^6 个元件的大规模集成电路。在高科技发展的推动下,美国实现了经济的又一轮快速增长,特别是加利福尼亚州成为美国也是世界上经济和科技最发达的地区,甚至超过了最发达的美国东北部地区。

1.1.2 材料功能性质与固态化学学科

材料科学学科体系的出现促进了高技术新材料的研究与进展,而高技术、新材料的进步又反过来促进了材料学科的发展。固体物理学作为材料科学重要的基础组成部分,对于材

料性能来源的规律性认识,对新材料发展的功绩最为突出,如能带理论一直是半导体材料发展的有力指南,对微电子学工业的兴起和发展起到了举足轻重的作用。然而,随着愈来愈多的新型功能材料的出现,这些在阐述半导体性能中曾经广泛应用的理论却不再能够很好地解释许多新材料的性能。例如许多Ⅲ-V族、Ⅱ-Ⅳ族化合物是十分优良的半导体发光材料,能带理论不仅可以成功地解释它们的发光性能,而且可以有效预言、指导新材料的探索。实验发现,通过适当掺杂形成不同能量水平的杂质能级就可以发出不同波长的光。然而,当材料中含有某些重金属杂质时,发光性能就会大大减弱,乃至完全淬灭。该现象很难用能带理论作出简单明了的解释。研究表明,这些杂质原子在材料晶格中形成的各种缺陷,主要是具有原子尺寸的点缺陷,它们与周围的原子构成了力能状态完全不同于完善晶格的化学键,形成了局域化的晶格力场,能够捕获光子而使其淬灭。另一方面,有些杂质原子形成的点缺陷的作用又是正面的,它们可以成为发光中心,发出强度更高的光。显然,这些原子性缺陷的成因及其与材料物性的关系,从化学的角度加以阐述更为直观清晰和有说服力。

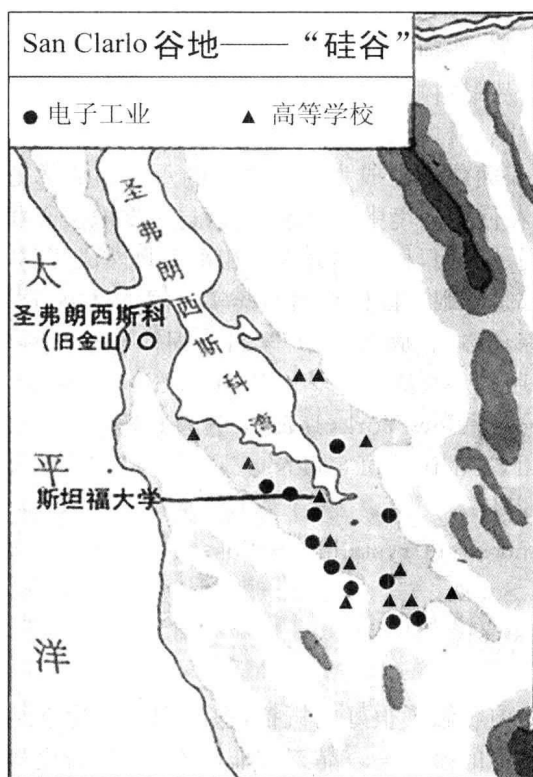


图 1.2 世界著名的美国硅谷地区的新型高科技企业与高等学校群

激光材料是 20 世纪 60 年代发现并大力研究的新型功能材料,初期人们首先以能带论解释了其大致作用原理:材料中的多数载流子被(外加能量)激发到高能态,发生所谓的粒子数反转,即高能级载流子多满,而低能级反而虚空,当载流子跃迁回到虚空的低能级时就会形成强度高而波长单一的“激光”(laser)。这种解释,对于掺杂 Cr 的氧化铝单晶体(红宝石)的激光性能尚能符合,但对于钕(掺 Nd)玻璃的激光性能,对于诸如五磷酸钕($\text{NdP}_5\text{O}_{14}$)的高激光发射性能,对于一些无对称中心的晶体材料的非线性光学性能等等,无法有效地加以解释。但是,若

从晶体的化学键和晶格点缺陷的模型入手进行解释说明,很多情况便可迎刃而解。这就是说,固体物理能带理论与化学结构学的化学键理论从不同的角度对材料的习性能与结构的关系加以阐释,这是材料学科作为一门综合性、交叉性学科的最鲜明的特色。把能带论与化学键理论融合起来并成功应用于材料学的发展,正是材料科学家对新学科建设的贡献之一。

氧化钇稳定的氧化锆 (yttria stabilized zirconia, YSZ) 是早为人知的氧离子导电材料, 20 世纪 70 年代就被用于制作氧传感器, 成功地用于钢水定氧。在纯氧顶吹法炼钢脱碳 ($C + O_2 \longrightarrow CO_2 \uparrow$) 过程中, 氧传感器对钢水中溶氧量的在位直接测定替代了传统的“炉前分析”技术, 把每炉钢的炼制时间由 30 分钟减少到 15 分钟, 导致了钢铁工业的一场重大技术革命。YSZ 以及此后发现的更多离子导体或离子电子混合导体的导电性能, 更难以用能带论解释; 而晶格中点缺陷, 以及离子、电子缺陷的输运性质的研究, 合理阐明了这些材料的电学性能, 同时有力地指导了新材料的发现与探索。上述研究和知识的积累, 逐步形成了一门“材料缺陷化学”学科。美国南加州大学材料科学与工程系的 Kroger 教授 (曾任该系主任多年) 撰写的《The Chemistry of Imperfect Crystals》(1967—1968) 三卷套著名论著^[3], 详细归纳整理了固体中的缺陷, 特别是点缺陷的形成、习性、输运性质以及与材料物性的关系, 是这一领域的经典著作。从材料缺陷的角度看, 固体表面和界面上的化学键是完全断裂的, 从而是更为严重的晶体缺陷。材料的物性, 首先是其反应性、催化活性, 这与表面组成、结构有着密切关系, 因而固体表面化学也成为材料科学的重要组成部分。除了材料的功能性质外, 一种实用材料还需要在使用环境中具有耐久性, 这主要取决于材料的热力学稳定性以及它与环境介质的化学作用。因而, 材料热力学与相平衡自然成了材料科学的核心内容之一。上述研究和讨论的内容都是着眼于固体材料并落实于固体材料, 这些知识和技能的积累, 参照“固体物理”概念而被综合称为“固体化学”学科。固体化学学科基本成熟的标志是 20 世纪 70 年代中期在美国出版的一套固体化学论丛《Treatise on Solid State Chemistry》(N. B. Hannay ed., Plenum Press, New York, 1975), 分为 6 卷:

- Vol. 1 The Chemical Structure of Solids;
- Vol. 2 Defects in Solids;
- Vol. 3 Crystalline and Non-Crystalline Solids;
- Vol. 4 Reactivity of Solids;
- Vol. 5 Change of States;
- Vol. 6A & 6B Surface.

这套书对固体化学的内容做了很好的概括, 包括固体的化学结构、固体的缺陷化学 (主要是点缺陷)、原子在材料中的排布——晶态和非晶态、材料的化学性质、材料热力学、以及固体表面科学。编写这套丛书的作者都是相关国家实验室一线的科研人员, 或是大学材料科学与工程领域的知名教授, 内容涵盖全面, 是对之前固体化学知识的总结与提高, 具有实用性和学术上的权威性。当然, 在固体化学诞生与发展的历史阶段里, 这套书也只是其中一个代表或象征。在上述固体化学丛书出版前的几年里, 已经有多本专著和教材出版, 例如:

- P. E. Weller, 《Solid Chemistry and Physics: An Introduction》Vol. 1 & 2 (1974);
- C. N. R. Rao, 《Solid State Chemistry》(1974);
- H. Schmalzerid, 《Solid State Reactions》(1974).

这几本专著成为固体化学领域的常见参考书。这个时期, 《Journal of Solid State Chemistry》和类似的期刊问世, 以相关名称命名的实验室和课题组数不胜数。以美国加利