



华夏英才基金学术文库

陆小华 著

材料化学工程中的 热力学与分子模拟研究



科学出版社



作者介绍

陆小华，男，1959年12月生，1988年毕业于原南京化工学院化学工程专业并获博士学位，1993年任教授。曾任德国洪堡基金会(AvH)研究员、美国AspenTech公司访问教授。现任南京工业大学博士生导师，教育部“材料化学工程”创新团队学术带头人和材料化学工程国家重点实验室学术委员会副主任。兼任美国北卡罗来纳州立大学兼职教授，国际杂志*Fluid Phase Equilibria*、《化工学报》、《过程工程学报》编委，江苏省第九、十、十一届人大常委会委员。


长期从事化工热力学及材料化学工程和介观与界面现象研究，曾担任2010年“第十二届国际流体相平衡会议PPEPPD”国际组委会主席，主持国家杰出青年基金项目等，共发表论文200余篇，获国家发明专利授权18项。曾荣获原化工部有突出贡献的中青年专家称号、霍英东教育基金会青年教师奖、教育部有突出贡献的中国博士学位获得者、原化工部跨世纪人才、国务院“政府特殊津贴”，全国教育系统劳动模范和优秀教师称号，被评为江苏省师德模范，先后获国家技术发明二等奖和5次获得教育部、江苏省和原化工部科技进步一、二等奖。培养博士、硕士70余名，其中一位获全国百篇优秀博士论文。

www.sciencep.com

ISBN 978-7-03-029784-6



9 787030 297846 >

 华夏英才基金学术文库

材料化学工程中的 热力学与分子模拟研究

陆小华 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书阐述了“材料化学工程”学科的难度、热点和焦点问题，并初步探讨了学科自身的方法论。采用热力学和分子模拟的方法研究材料化学工程典型体系，重点介绍作者对材料性能有显著影响的介观层次的微相结构及其演变过程、界面结构以及溶液中离子的传递规律的创新工作。

本书可供从事化学工程、材料工程、生物工程的科技人员以及高等院校相关专业师生阅读参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

材料化学工程中的热力学与分子模拟研究/陆小华著. —北京: 科学出版社, 2011

(华夏英才基金学术文库)

ISBN 978-7-03-029784-6

I. ①材… II. ①陆… III. ①材料科学-化学工程-热力学②计算机模拟-应用-材料科学-化学工程-分子物理学 IV. ①TB3②TQ013.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 021889 号

责任编辑: 周 强/责任校对: 纪振红

责任印制: 钱玉芬/封面设计: 王 浩

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

新蕾印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2011 年 5 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2011 年 5 月第一次印刷 印张: 17

印数: 1—2000

字数: 330 000

定价: 60.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

当前化石能源枯竭和环境污染两大问题已经成为全球发展所面临的共同难题，“节能减排”已成为当今最为关注的焦点。我国经济近年来取得了举世瞩目的飞速发展，但这种“粗放型”经济增长方式是以牺牲资源、能源和环境为代价的，与可持续发展相背离，转变经济增长方式，实现“节能减排”迫在眉睫。而化学工程一直是实现物质高效转化和能量有效利用的重要手段，在新的发展时期，一方面化学工程自身发展离不开新材料的支撑，另一方面基础原材料以及能源、生物等新材料的制备和应用离不开化工技术的融入。在这样的背景下，传统的化学工程与材料科学的交叉融合成为了必然，新兴学科——材料化学工程应运而生。

为解决我国发展中面临的瓶颈问题，满足多学科综合研究的发展需求，2007年国家科学技术部正式批准并依托南京工业大学建立了“材料化学工程国家重点实验室”，为该学科进一步发展提供了坚实的平台。作为一门新兴的交叉学科，材料化学工程绝不是将“材料”和“化学工程”简单叠加，它强调的是运用化工方法真正实现新材料的产业化，搭建科学基础研究与产品生产技术开发之间的桥梁。基于此，材料化学工程学科内涵的进一步凝练及其方法论的建立显得十分重要和迫切。

作者所在的南京工业大学有着悠久的化工和材料结合的渊源，“材料化学工程”的创立也是作者的导师、我国化学工程学科的奠基人之一时钧院士一直倡导的。同时，作者担任了教育部“长江学者与创新团队”计划——“材料化学工程”创新团队学术带头人和“材料化学工程国家重点实验室”学术委员会副主任，在从理论基础→应用基础→应用的实践过程中摸索出一些经验，取得了包括国家技术发明二等奖在内的重要成果。作者在此基础上进行总结、提炼，撰写了本书，以飨读者。

本书重点介绍作者对材料性能有显著影响的介观层次的微相结构及其演变过程、界面结构以及溶液中离子的传递规律的创新工作。全书共分为7章，第1章从介观尺度和界面现象分析材料化学工程所面临的挑战；第2章采用热力学和分子模拟的方法研究了材料化学工程典型体系电解质溶液的固液相平衡问题；第3、4章以第2章为基础分别进行阐述：其中第3章讲述了如何采用热力学方法对介观尺度固液界面的传递现象进行研究；第4章阐述了对于界面影响下流体纳米微结构的分子模拟研究；第5章以钛酸钾晶须制备及应用为例，

研究热力学理论是如何在钛酸钾晶须制备及自润滑材料设计中应用的；第6章以介孔氧化钛功能材料为例对材料化学工程研究方法进行了探索；第7章进一步凝练材料化学工程学科内涵和关键科学问题，并初步探讨了学科自身的方法论。

本书的撰写，得益于作者与国内外众多专家学者的广泛而深入的交流和探讨，在此予以最真挚的感谢！作者初步凝练出的将热力学极限与动力学速率用非平衡热力学联系起来的界面处速率-极限联合控制机理，得到了中国科学院院士、华东理工大学胡英教授极大的帮助与指导，并与长江学者、华东理工大学刘洪来教授进行了长期的研讨。这些研究成果先后在2009年12月由作者主持召开的第363次香山科学会议和2010年5月由作者作为国际组委会主席主持召开的PPEPPD2010国际会议上报告，引起了国内外众多专家、学者的广泛关注，与作者一直保持良好学术联系的美国北卡罗来纳州立大学 K. E. Gubbins 院士、C. Hall 院士和美国 Aspen Tech 公司的 Chau-Chyun Chen 院士，以及德国多特蒙德大学 G. Sadowski 教授等多位应用热力学领域专家均认为这是化工热力学未来发展的重点方向之一。另一方面，本书中有关纳米尺度下流体微结构的分子模拟研究工作、表界面科学问题的研究工作以及先进材料的纳米复合研究工作分别得益于与美国华盛顿大学 S. Y. Jiang 教授（海外杰出青年基金，20428606）以及香港大学陈光宇教授（NSFC-RGC 联合资助项目，20731160614）的长期合作。

此外，本书的成功出版更离不开作者带领的研究团队所有成员的努力。书中汇集了作者多年来所指导的研究生的成果，包括张吕正、周健、吉晓燕、吕家桢、冯新、暴宁钟、朱宇、刘畅、杨祝红、丁皓、郑仲、王昌松、周雪峰、何明、王俊、黄亮亮、汪怀远、史以俊、周亚新、李伟、邵庆、柏扬、吉远辉等的研究工作，他们当中1人获得全国百篇优秀博士论文，5人获得江苏省优秀博士论文，1人获得江苏省优秀硕士论文。课题组的许多师生也参与到本书的研究和撰写工作中，包括吕玲红、朱育丹、魏明杰、李东、张所瀛、姚文俊、安蓉、穆立文、吴楠桦、郭晓静、朱银华、李力成、刘维佳和王晖。此外，沈古楼、张海峰、何哈冰、张盈盈、方维、吴喜明、熊悝、冀超、蒙萌、陈健等研究生参与了本书的整理和校对工作。可以说，本专著就是整个团队在科研上长期积累的结晶，在此对团队所有成员的辛劳表示诚挚的感谢！

衷心感谢教育部“长江学者与创新团队”计划——“材料化学工程”创新团队（PCSIRT 0732）、国家杰出青年基金（29925616）、国家“863”计划（2006AA03Z455）、国家重点基础研究发展计划（“973”计划）前期研究专项课题（2009CB226103）等众多项目的大力支持！最后，还要特别感谢“材料化学工程国家重点实验室”长期以来的支持！

由于作者水平有限，经验不足，且材料化学工程这门新兴学科发展迅速，学科内涵在不断延拓，相应的方法也在不断地升华，有些观点和结论尚待商讨，错误及不妥之处在所难免，恳请读者批评指正。

陆小华

2010年12月

目 录

前言

第 1 章 从介观尺度和界面现象分析材料化学工程所面临的挑战	1
1.1 材料化学工程的产生与意义	1
1.2 材料化学工程的主要研究内容	3
1.2.1 “做”材料：基于化学工程理论与方法的材料制备技术	4
1.2.2 “用”材料：基于新材料的化学单元技术与理论	5
1.2.3 面向先进材料的材料化学工程的关键科学问题及难点	6
1.2.4 以介孔 TiO ₂ 功能材料为例剖析材料化学工程难点	10
1.3 整体学术思路和本书框架.....	13
1.3.1 材料化学工程研究方法的出发点	13
1.3.2 整体学术思路	15
1.3.3 本书主要内容和框架	19
参考文献	21
第 2 章 电解质溶液的固液相平衡和分子模拟研究	24
2.1 电解质溶液的固液相平衡和分子模拟研究的重要意义.....	24
2.2 电解质溶液的固液相平衡研究.....	27
2.2.1 电解质溶液分子热力学模型 (Lu-Maurer 模型)	27
2.2.2 离子选择性电极 (ISEs) 实验方法	34
2.2.3 电解质溶液相平衡软件包的建立	37
2.2.4 固液相平衡级计算通用方法的建立	38
2.3 电解质溶液的分子模拟研究.....	45
2.3.1 离子水化的分子动力学研究	46
2.3.2 离子水化和缔合的量子化学与分子动力学研究	50
2.4 高温高压下电解质溶液的热力学模型.....	53
2.4.1 高温高压下电解质溶液的分子模拟	54
2.4.2 热力学模型的建立	56
2.4.3 模型参数的拟合及应用	59
参考文献	62
第 3 章 基于热力学方法的固液界面传递行为的研究	67
3.1 固液界面传递过程中热力学研究的重要意义.....	67

3.1.1	固液界面传递研究的重要性	67
3.1.2	固液界面传递过程的热力学研究方法	69
3.1.3	运用非平衡热力学研究传递模型的思路	71
3.2	基于非平衡热力学方法的固液界面传递模型的建立及其应用	73
3.2.1	晶体在溶液中溶解的物理模型描述	73
3.2.2	固液界面传递模型的建立	73
3.2.3	晶体溶解动力学实验	74
3.3	非平衡热力学固液界面传递模型的应用	77
3.3.1	钛酸钾晶须高质量、低成本制备过程中离子交换速率的控制	77
3.3.2	光卤石溶解过程中的形貌控制	80
3.4	影响固液界面传递行为的因素	87
3.4.1	材料化学工程中的界面现象	87
3.4.2	认识复杂固液界面传递过程中遇到的难题	91
3.5	固液界面传递行为在材料化学工程研究中的新手段	91
	参考文献	94
第4章	界面影响下流体纳米微结构的分子模拟研究	100
4.1	材料化学工程中的分子模拟	100
4.1.1	化工应用中的分子模拟	102
4.1.2	膜材料设计与优化的分子模拟	104
4.1.3	纳米器件与生物通道的分子模拟	105
4.2	离子水溶液的分子模拟	108
4.2.1	水的微结构	109
4.2.2	离子水化	113
4.3	几何尺寸对流体性质的影响	114
4.3.1	几何尺寸对流体分子微结构的影响	114
4.3.2	温度、压力对流体分子微结构的影响	120
4.3.3	几何尺寸对流体吸附与分离的影响	124
4.4	化学改性对流体性质的影响	131
4.4.1	化学改性对流体结构的影响	132
4.4.2	化学改性对离子水化的影响	137
4.4.3	表面亲疏水性对流体扩散的影响	141
4.5	分子模拟研究对材料化学工程应用的启示	145
	参考文献	146
第5章	热力学方法在钛酸钾晶须制备及自润滑材料研究中的应用	151
5.1	钛酸钾晶须的制备及存在的问题	151

5.1.1 钛酸钾晶须的概述	151
5.1.2 六钛酸钾晶须的制备方法	155
5.1.3 高温反应-离子交换法存在的问题及研究思路	157
5.2 六钛酸钾晶须制备过程中的热力学研究	162
5.2.1 烧结过程的热力学研究	162
5.2.2 基于热力学的六钛酸钾形貌控制	167
5.2.3 离子交换热力学模型的建立	169
5.2.4 基于离子交换热力学模型的六钛酸钾高纯度制备	172
5.3 六钛酸钾晶须制备过程中的动力学研究	172
5.3.1 利用离子选择性电极在线监测离子交换过程	173
5.3.2 离子交换机理研究	173
5.3.3 使用统计速率理论模型研究离子交换动力学模型	178
5.4 六钛酸钾晶须的规模化制备	181
5.5 基于非平衡热力学原理的自润滑材料关键因素分析及其设计	183
5.5.1 基于非平衡热力学原理的自润滑材料关键因素分析	183
5.5.2 基于非平衡热力学原理的自润滑材料设计	188
参考文献	197
第6章 材料化学工程方法在介孔氧化钛功能材料研究中的应用	204
6.1 氧化钛材料及其应用的研究现状	204
6.1.1 材料化学工程方法指导氧化钛功能材料的制备	205
6.1.2 以氧化钛材料为基础的过程装备与技术	206
6.2 介孔氧化钛材料的制备及特性研究	208
6.2.1 介孔氧化钛制备及其难点	209
6.2.2 控制 pH 值实现介孔氧化钛纯度的精确调控	212
6.2.3 介孔氧化钛的高比表面积研究	214
6.2.4 介孔氧化的高晶化孔壁和高锐钛稳定性研究	217
6.2.5 介孔氧化钛的原子层面晶格匹配的锐钛-TiO ₂ (B) 核壳结构研究	218
6.2.6 介孔氧化钛的快速化制备	220
6.3 热力学与分子模拟指导的介孔氧化钛加氢脱硫研究	222
6.3.1 面向国家重大需求的课题设立	222
6.3.2 面向加氢脱硫应用需求的材料初步设计与制备	223
6.3.3 热力学指导的超临界 CO ₂ 催化剂纳米化承载技术	225
6.3.4 热力学和分子模拟在氧化钛与流体间特殊界面性质研究中的应用	228
6.3.5 介孔氧化钛其他功能化修饰及应用展望	233
6.4 材料化学工程方法指导氧化钛光催化装备与技术研究	235

6.4.1	非均相光催化技术及反应器的简介	236
6.4.2	高级氧化技术矿化水中污染物的理论极限浓度分析	237
6.4.3	液固非均相光催化的过程强化	240
6.4.4	液固非均相光催化过程的放大	242
6.4.5	液固非均相光催化反应装置运行的模型指导	244
	参考文献	247
第7章	材料化学工程内涵及方法论初探	256
7.1	材料化学工程学科内涵的初探	256
7.2	材料化学工程方法论初探	257
7.2.1	固液界面处介质传递的极限分析：复杂溶液的相平衡	258
7.2.2	解决过程速率和效率的博弈：非平衡热力学的线性化	259
7.2.3	分子层面认识在材料制备和应用层面转化：理论、模拟和实验的互动	259
	参考文献	261

第1章 从介观尺度和界面现象分析材料 化学工程所面临的挑战

过程工业给人们提供了丰富的物质基础，同时也带来了化石资源枯竭、能源短缺、环境污染等问题，可持续发展受到严重制约，节能减排是国家中长期科学和技术发展规划的要求，这一目标的实现需要多学科的综合研究，材料化学工程在此背景下应运而生。作为一门新兴的交叉学科，材料化学工程强调以化学工程为基础，面向先进材料的材料制备和应用。如何将化学工程的放大方法引入材料制备领域？如何利用宏观易控操作条件，实现对材料结构的控制？如何基于特定结构材料进行工艺和装备优化？如何建立材料功能的失效与其结构的演变和工艺装备的关系？本章将在剖析关键科学问题的基础上，介绍全书的学术思路和研究方法。

1.1 材料化学工程的产生与意义

过程工业是我国工业的重要组成部分，据统计，2001年以物质转化过程为特征的过程工业创造的工业产值为3.7万亿元、工业增加值为1.2万亿元、产品销售收入为4.2万亿元，分别占整个制造业的42.9%、42.5%和44.8%。过程工业的发展对加快我国工业化进程、解决我国长期供给短缺的问题发挥了关键的作用。但我国过程工业的技术与装备十分落后，普遍存在资源浪费、能耗高和环境污染等问题，有的行业资源利用率只有10%，过程工业的能耗占全国工业能耗总量的70%，占全国能耗总量的54.4%，单位产值的能耗是世界平均水平的2~4倍，空气、水和固体废弃物污染严重。我国已成为世界第一资源加工消费大国和世界第二能源耗用大国。《全球矿产资源战略研究2001年报告》指出：“中国的许多资源不足，并将在二三十年内面临包括石油和天然气在内的各种资源的短缺……”。过程工业对资源、能源的过度消耗和对环境的污染已经成为制约我国可持续发展的瓶颈问题。大力降低资源消耗、提高能源利用效率、保护环境已经成为我国过程工业发展的关键所在。《国家中长期科学和技术发展规划纲要》指出：“根据全面建设小康社会的紧迫需求、世界科技发展趋势和我国国力，必须把握科技发展的战略重点”，“把发展能源、水资源、环境保护技术放在优先位置，下决心解决制约经济社会发展的重大瓶颈问题”。因此，有效解决我国过程工业对资源、能源的过度消耗和对环境的污染等瓶颈问题，是国家中长期科学

和技术发展规划的要求。

针对过程的开发及优化,郭慕孙院士^[1]提出“过程工程”的概念,认为以“三传一反”为学识基础的化学工程,其应用对象已远超出了化学工程起家时的化学产品,并正在延伸到高新技术领域,其共同特征是物质的物理和化学加工工艺。李洪钟院士指出^[2],在化学工程向过程工程扩展的过程中,往往涉及同时发生在很宽的时间和空间尺度上的现象,从分子化学键振动的纳秒($<10^{-9}$ s)到工业过程所需的几天的时间尺度,从分子或颗粒的纳米(10^{-9} m)到工厂的米或千米(>10 m)的空间尺度。如果要控制某一尺度的现象,一般需要在另一尺度寻找可操作的手段,分子尺度到宏观过程尺度的多尺度关联势在必行。这就对传统的“三传一反”提出了新的挑战。为此,李静海院士^[3]提出“多尺度”的概念,认为结构量化现已成为化学工程由经验科学向量化科学过渡的关键,需要使用多尺度的方法,来描述微观、介观和宏观上的物理变化。

另一方面,面向国家重大需求,迫切需要各种先进材料的介入。首先,先进材料在作为石化过程核心技术的新一代分离和反应技术中发挥了关键的作用,为高效清洁地利用能源和资源提供了可能。例如,以新型分离材料如膜材料等为基础发展起来的新型分离技术,主要是通过某种推动力(如压力差、浓度差、电位差等)来实现分离,一般不产生相的变化,因此具有节约能源的特征,发展十分迅速。催化技术是化学工业中最重要的关键共性技术之一,以催化作用为基础的化学成品占化工产品的60%,其技术渗入量占目前化工生产技术的90%^[4]。而各种新型高效多功能催化材料如分子筛催化剂、茂金属催化剂的开发,使得反应转化率大幅提高,反应工艺条件缓和,这些都改变着石油化工的面貌。其次,随着生物、能源产业的发展,先进材料在其中扮演着十分重要的角色。目前,生物过程及工业生物技术面临生产成本过高和应用过程中的不稳定性两大难题,具有固相纳米结构的新型生物固载材料能大幅度提高生物大分子和细胞结构稳定性^[5]。再如,燃料电池、超级电容器等新能源材料也被认为是实现新能源转化和利用以及发展新能源技术的关键^[6]。然而,目前,围绕这些新材料的配方和基本性能的研究很多,但真正进入产业化的新材料却很少,究其原因主要是缺乏材料科学基础研究与产品生产技术开发之间的桥梁。如何实现材料的高质量、低成本、规模化制备,变样品为产品,正是化学工程师的职责所在。

经过百余年的发展,在经历了以单元操作为核心内容的形成阶段后,随着对以流体为主要研究对象的规律和本质的深入研究,化学工程学科进入了第二个发展阶段,逐渐形成了以化工热力学、传递过程、反应工程、分离工程和化工系统工程等为核心内容的较为完善的学科体系。

随着科学技术的发展,新能源、新材料、生物技术等新兴产业日新月异,有取代传统产业的趋势,化学工程如何面对时代的变化已成为化工学科研究人员必

须考虑的重大问题。化学工程的发展进入了第三阶段。学科的传统领域在学术内涵和研究目标上，也在发生着深刻的变化，其特征表现在：从传统以流体为对象的化学加工工程转向以固体为对象的化学产品工程，尤其是存在复杂结构和表面性质的材料和生物领域的加工过程以及新装备的研究；从过去的总体性质测量和关联，转向在分子和介观尺度上的观察、测量和模拟；从常规的在现有方法上的附加增值研究，转向对新概念和新体系的研究与拓展；从忽视环境代价，转向关注对环境友好的过程和循环经济技术的研究^[7]。美国工程院院士、美国艺术与科学研究院院士、普林斯顿大学工学院院长韦潜光教授（James Wei）等认为化学工程未来的发展方向是“产品工程”^[8,9]，即建立以产品为导向的化学工程科学理论，以产品结构和性质的关系为中心进行研究，在微观层次上建立模型、模拟和定量分析，根据要求设计和控制产品质量，以实现从分子尺度到过程尺度的跨越。

在这样的背景下，应运而生的材料化学工程，强调将传统化学工程与材料学科交叉融合，形成一个以化学工程为基础和手段，面向生物材料、高分子材料和无机材料制备及应用的新兴学科^[7]，为化学工程学科的发展带来了新的活力，也成为当代化学工程的热点。作为一门新兴的交叉学科，材料化学工程既是化学工程学科内涵的拓展和应用领域的外延，也是学科间的融合渗透，符合当今社会的需求和学科发展的必然规律^[10]。该学科在 21 世纪将扮演着战略角色，具有很大的发展空间，如图 1.1 所示。

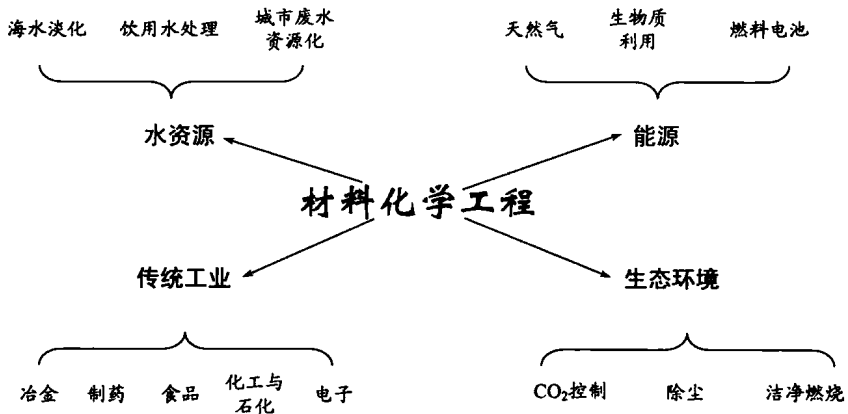


图 1.1 材料化学工程所涉及的研究领域

1.2 材料化学工程的主要研究内容

材料科学和化学工程的交叉融合是我国化学工程的奠基人之一、中国科学院

院士、南京工业大学时钧教授所倡导的，之后中国工程院院士、南京工业大学徐南平教授^[10]于2003年首次提出了材料化学工程（Materials-Oriented Chemical Engineering）的概念，并于2007年国家科技部正式批准并依托南京工业大学建立了“材料化学工程国家重点实验室”。

材料化学工程学科所处的地位如图1.2所示，它是化学工程和材料科学的交叉学科，以产品工程为导向，以数学、化学、物理学为科学基础，并融合了包括分子模拟和量化技术在内的信息新技术。

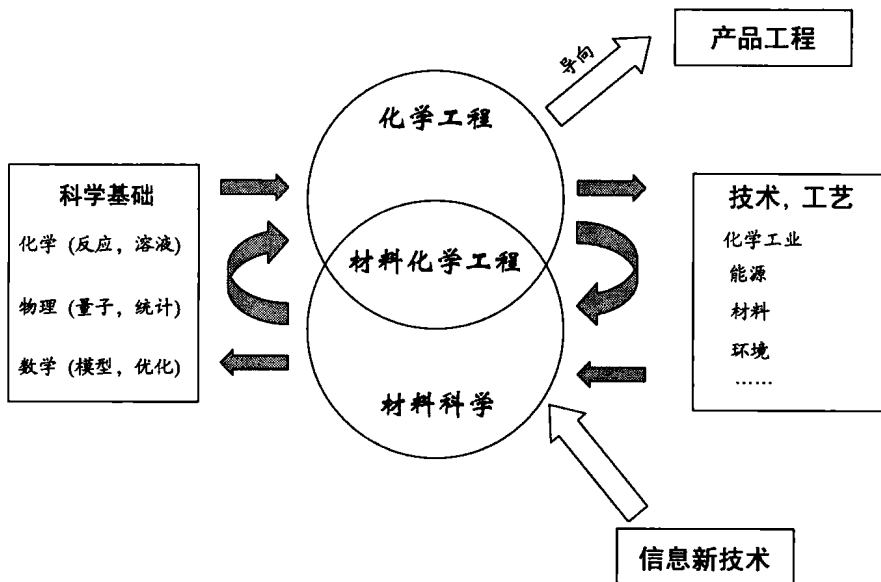


图 1.2 材料化学工程所处的地位

材料化学工程的主要研究内容在于：在高质量、低成本、规模化制备材料过程中建立材料结构、性能（应用）与制备（生产）之间的关系；建立面向应用过程的材料设计与过程优化的理论与方法，并且达到对材料微结构与性能的控制，实现从以经验为主的材料制备向定量、定向制备的转变；依托新型分离与反应材料，发展以新材料为基础的过程工程与集成技术。简而言之，就是运用化学工程的理论“做”材料和“用”材料。

1.2.1 “做”材料：基于化学工程理论与方法的材料制备技术

材料化学工程强调建立材料结构、性能与制备之间的关系；将化学工程方法引入材料的加工过程中，通过宏观易控条件对产品的微结构进行调控，降低材料生产对资源与能源的消耗和环境的污染，为材料的高质量、低成本、规模化制备

提供理论指导和技术保障。

目前,我国在该方面已取得了喜人的研究进展。北京化工大学将超重力场技术用于纳米材料的生产,利用旋转填料床中所形成的超重力环境强化相间传递和微观混合过程,解决了纳米材料放大过程中产品的形貌控制问题,通过调节超重力场的强度便可以调节粉体的粒径,现已成功制备出碳酸钙、氢氧化铝、碳酸钡、碳酸锂及碳酸镉等纳米粉体材料,形成了工业规模的生产技术^[11-13]。华东理工大学率先将化学反应工程的理论用于超细材料的加工过程中,形成了有特色的研究方向。清华大学将传统化学工程中的流化床技术用于碳纳米管的规模生产,成本大幅度降低^[14-19]。在陶瓷膜的研究中,南京工业大学建立了陶瓷膜的微结构与制膜过程中控制参数的定量关系,实现了陶瓷膜的定向制备^[20-23]。作者领导的团队将化工热力学理论与方法用于新材料生产过程,建立了复杂体系的模拟方法,从而为钛酸钾晶须的规模化制备奠定了理论基础,也为高质量、低成本的工业生产提供了技术路线和成套装备^[24-27](详见第5章,第6章)。

在用化学工程方法“做”材料的研究过程中所面临的需求和挑战在于:如何将化学工程的放大方法引入材料制备领域?如何利用宏观易控操作条件,实现对材料结构的控制?

1.2.2 “用”材料:基于新材料的化学单元技术与理论

另一方面,材料化学工程强调依托新材料(如新型分离材料、新型催化材料等)发展新的化工技术和理论,特别是新的过程工程技术形成新的流程工艺和集成技术,以达到高效率、低能耗和环境友好的目的。

利用材料的特性实现分离与反应过程是材料化学工程研究的主要内容之一。20世纪70年代,美国杜邦公司基于性能优良的质子导体 Nafion[®]膜材料开发了新型燃料电池,美孚石油公司研制成功的 ZSM-5 催化剂使得炼油工业生产高辛烷值汽油成为可能,这些均是依托新材料发展新的分离和反应过程的例证。我国在这一领域的研究已取得了较大的进展,成为近年来我国化学工程领域的亮点。天津大学以吸附材料为基础开发出具有自主知识产权的吸附蒸馏技术,该过程使吸附与蒸馏操作在同一吸附蒸馏塔中进行,既提高了分离因数,又强化了脱附作用,从而使得吸附蒸馏过程具有分离系数高、操作连续和生产能力大的优点^[28]。中石化石油化工科学研究院经过近20年的研究开发,通过解决非晶态合金材料比表面小、热稳定性差等弊病,成功开发了实用的非晶态合金催化剂,以代替 Raney Ni 催化剂;同时,结合非晶态合金的磁性和低温催化性能,开发了磁稳定床反应工程技术,使非晶态合金加氢催化剂和磁稳定床反应器在国际上首次实现工业应用^[29-31]。非晶态合金加氢催化剂和磁稳定加氢技术的成功开发是多学科、多技术领域交叉和集成创新的结果,使我国在加氢技术领域实现了跨越式的

技术进步,在国际学术和技术前沿占有一席之地,并取得了重大经济和社会效益,该技术获得2005年国家技术发明一等奖。

在用化学工程方法“用”材料的研究过程中所面临的需求和挑战在于:如何基于特定结构材料进行工艺和装备优化?如何建立材料功能的失效与其结构的演变和工艺装备的关系?

1.2.3 面向先进材料的材料化学工程的关键科学问题及难点

材料化学工程的研究对象所涉及的材料主要可分为两大类,一类是钢铁、水泥等国民生产支柱材料;另一类是应对国家重大需求,起到关键作用的新型膜材料、催化剂、能源材料等先进材料。本书的材料化学工程研究主要是面向先进材料研究展开的。

《化工学科十二五发展战略与优先资助领域研究报告》指出:“化学工程要与新的其他邻近学科交叉渗透。虽然‘三传一反’奠定了学科基础,但应用于新体系、新条件时仍面临新的问题。当向其他学科或应用领域拓展时,它的工程问题和内涵是什么?采用什么方法和手段?这是一个值得思考的问题。我们不能简单地把这些学科发展的内容搬来,加上化工的外壳和头衔。或者纯粹是某一个领域的产品工艺开发,虽然也有化学工程的内容,但提不出化学工程的工程学内涵,必定遇到矛盾和制约。因此,化工学科除了继续深化原来学科基础内容外,还要加强学科交叉的工程学内涵,它的研究范围和应用前景就将远远超过它原有的含义。”

材料化学工程是材料科学和化学工程的交叉学科,要实现用化学工程的原理指导“做”材料和“用”材料,核心在于建立材料结构、性能(应用)与制备(生产)三者之间的关系。从两个学科的角度而言,材料科学着力研究的是材料本身的结构(晶型,孔道)和其本身性质(比如光、电、磁的性质)以及相互的关系;而化学工程着力研究的是体相均匀的流体(气体、液体)行为,见表1.1。这两个学科的交叉并不是简单意义上“材料”和“化学工程”的叠加,需要从学科交叉处着手寻找共性特征、凝练关键科学问题。

表 1.1 传统材料、化工学科以及材料化学工程的特点和难点

	材料科学	化学工程	材料化学工程
特点	关注固体材料的光、电、磁、力学等性质	关注宏观流体(气、液)的相平衡和传递性质;以纯度作为产品的指标	纳米先进材料参与下的流体行为;以纯度、形貌、尺寸、结构作为产品的指标
难点	难以高质量、低成本、规模化生产	复杂流体的相平衡和传递问题还没有解决	①纳米尺度下流体的微结构难以控制 ②没有现成的理论能描述介观尺度下界面处流体的传递行为