

国外动态

高分辨率图案纳米级印刷术

依据一个美国和韩国研究团队的研究结果,新型印刷方法的核心是液体的带电流喷射,该方法可以利用各种墨水、几乎在任何一种表面上形成各种带有纳米级特征的复杂图案。这项研究展示一种可以形成包含阳极和阴极微观区域的任意形状的图案表面的通用技术,该进展或许可导致生产电子设备并控制它们性质的新方法的诞生。

静电复印术是一种基于静电引力、有数十年历史的印刷技术,该静电引力主要是发生在利用光作用而引起电极图案绘图在光电导表面和反向的电极墨粉颗粒之间。过去几年,研究者致力于开发扫描探针技术和弹性体印章新方法,使静电复印术的空间分辨率提高到几十微米范围。

相比而言,新方法提供了纳米尺度的印刷分辨率,可以广泛地用于各种墨水和印刷表面。为了显示其普适性,研究团队利用聚合物、DNA 溶液和银纳米颗粒和纳米线的悬浮液,印刷了各种图案的点和线,就如同经典工艺品的微观成像。图案的宽度、直径、高度和其他特征在 100 nm 到几个微米的范围内。

新的印刷方法是由美国伊利诺伊大学香槟分校(University of Illinois, Urbana-Champaign)的 Park Jang - Ung、Lee Sangkyu 和 Rogers John A., 汉阳大学(Hanyang University)的 Ungyu Paik 及其合作者共同开发的,墨水溶液在微米或者纳米尺度的喷嘴端形成了弯月形状。在喷嘴和印刷表面之间施加一定的电压,从而引起离子聚集在弯月表面,并且驱使细小的液体流喷射到印刷表面。按照那种方式储存的这些液滴保持一种整体的网络充电——正电或者负电取决于施加的电压。

该团队表示,在印刷过程中产生的失真可以实时进行转换,这促使它们形

成带电两极组合的复杂图案。该研究组探索了其灵活性,从而可以在器件选定的区域通过涂覆电极(阳极或阴极)的方法定制具有这种性能特征的硅纳米膜晶体管。

美国明尼苏达大学(University of Minnesota)电子及计算机工程教授 Jacobs Heiko O. 称,该技术能够应用于从细胞培养到集成电路等各个领域。

Chemical & Engineering News, 2010, 88(4): 9
(刘全勇 译)

可将空气中 CO₂ 转变成有用的 有机原料草酸的电催化过程

在一篇暗含着描述全球变暖问题的研究中,研究者已经设计了一种新方法移去空气中的温室气体二氧化碳,并在该过程中形成一种有用的有机原料。该技术仍处于示范阶段,但是它比其他的二氧化碳封装策略具有一些优点。

以前设计封装二氧化碳的过程包括与氢氧化物进行化学计量反应而生成碳酸盐或者碳酸氢盐,进而通过催化转变成有机化合物(如甲醛和甲醇)。催化转变对于大范围使用来讲是比较有效和实用的,但是当前的催化剂不能被用于空气中的二氧化碳转变,因为它们也消耗氧气(在空气中氧气比二氧化碳含量更高),此外,它们催化无选择性,从而产生有机产品混合物。

荷兰莱顿大学(Leiden University)无机化学家 Elisabeth Bouwman 和他的合作者现在已经开发了一种催化剂,它可以和周围大气中的二氧化碳反应生成单一产品草酸。草酸是一种有用的原料,可以用来生产乙醇酸甲酯和其他的有机化合物。反应后,该催化剂在一个非常低的还原电势条件下可以电化学再生,这意味着它具有显著、有力的自催化作用。

该过程不能马上改善全球变暖问题,也许永远不会。“我们的研究纯粹是基础性的,并且研究结果发现,在它们可能应用于工业装置时还需要大量的额

外工作”,Bouwman 提示说。

然而令人惊异的是,这种催化剂优先减少二氧化碳(而不是氧气),并且电化学步骤需要非常少的能量,这表明该催化剂结构几乎是完美的,美国加利福尼亚大学圣地亚哥分校(University of California, San Diego)的一名二氧化碳转化专家 Kubiak Clifford P. 评论说。和其他的消除空气中二氧化碳的方法相比,该方法是可将温室气体有效、选择性地催化转化成草酸的最高级别的转化方法。

Chemical & Engineering News, 2010, 88(3): 6
(刘全勇 译)

可有选择性地调节氧化反应的 纳米结构形式的贵金属

据一个德国和美国研究团队的研究者报道,一种从金银合金中移除银而制备的新型纳米孔金材料在温和条件下可有选择性地催化制备一种工业上重要的化合物。该项研究进一步拓宽了金迅速增长的催化反应范围。它危险性小,并且比较绿色,有助于取代某些工业化学过程。

在过去的几年里,金作为一种惰性非催化金属已经不被催化行业看好,因为几个研究组之前已经发现许多反应——包括各种类型的氧化反应虽然是由纳米结构形式的金进行催化的,但是由于金分离氧气速率缓慢,而分离氧则是氧化反应的关键步骤,因此金已不应用于商业化生产;并且在典型的反应条件下,纳米颗粒趋于聚集成块,该过程迅速缩短了载体催化剂(如金)的寿命,此时催化剂通常分散在固体氧化物的表面。

该新催化剂可能提供了一种解决这些问题的方法。通过用硝酸处理一种金银合金,研究者得到了一种稳定的、无载体的单金催化剂,该催化剂是由三维网络纳米尺度带组成,该团队包括德国 Bremen University 的 Wittstock Arne、Zielasek Volkmar 和 Marcus Baumer,哈佛

大学 (Harvard University) 的 Friend Cynthia M. 及其合作者。他们发现,在较低的温度和 0.1 MPa 的氧气条件下,纳米孔材料催化甲醇的氧化耦合,从而制备出甲酸甲酯,该化合物在商业上用作一种溶剂、发泡剂和形成甲酸和二甲基甲酰胺的前驱体。工业过程中使用了一氧化碳、甲醇、苛性碱和金属钠。

该团队报道说,在室温下,金催化反应是 100% 选择性的,但是催化速率很慢。该研究者称,升高温度到 80℃ 将加快反应,提高甲醇转化率好几倍,并且选择性降低很少,产生大约 3% 的二氧化碳。他们说该催化剂在测试的过程中保持了稳定性和活性,能够在几天到几个星期的周期内连续起作用。此外,通过实验比较一系列的脱合金样品,该团队总结说,残余非常少的银将通过促进银溶解来增强该金催化剂的反应性。

Chemical & Engineering News, 2010, 88(3): 9
(刘全勇 译)

金惊人的反应性也许部分上是 由于氧化物载体

依据新奥尔良 (New Orleans) 科学家的报道,金纳米颗粒是一种相对新的、具有惊人活性的载体催化剂,其催化性能也许在关键方面得归功于二氧化钛载体,而金纳米颗粒通常分散在该载体的表面。

几年前,研究者意外发现通常作为一种惰性金属的金,当其被制备成纳米颗粒时就可以作为一种活性催化剂,据此引起了许多关于贵金属催化能力的研究。

例如,在 2006 年,西班牙巴伦西亚 (Valencia, Spain) 的科学家报道,金纳米颗粒负载在二氧化钛上时,可以有选择性地多将多功能有机分子中的硝基转化成氨基。那些研究者后来发现同样的催化剂也可以用于两步反应中,进行硝基苯加氢而生成苯胺,紧接着由于氧化而生成偶氮苯。已经有多种解释来说明该催化体系的良好性能,而大多数集中关

注金自身。

现在,图拉大学 (Tulane University) 的物理学家 Li Shao-Chun 和 Diebold Ulrike 报道说,二氧化钛独自促进了苯胺和偶氮苯相互转化中关键的步骤,并且取代了金的地位,至少在那些反应中,也许只是激活了氧或者氢。

该团队解释说,在足够高的浓度下在二氧化钛表面沉积的偶氮苯使分子通过构象改变来导致 N=N 双键的断裂。该过程形成了表面结合的苯酰亚胺中间体,该中间体可以和氢反应形成苯胺。当苯胺脱氢或者被转化成偶氮苯时,相同的或非常相似的中间体在二氧化钛表面形成。

Texas A&M 大学化学系教授及催化剂专家 Wayne Goodman D. 称,该机理细节,即 N=N 键裂开、苯酰亚胺中间体的加氢以及促进其逆反应的催化剂选择性,是观察二氧化钛表面展示综合催化功能的非常重要的一个过程。

Goodman 补充道,二氧化钛的这些性能使其可能适用于较多的催化反应。因而在加氢和脱氢反应中,通过二氧化钛和二氧化钛载体金属 (如金) 来调节的整个催化化学中,未来的研究应该集中在二氧化钛自身的活性上。

Chemical & Engineering News, 2010, 88(1): 11
(刘全勇 译)

从废气中回收能量

澳大利亚美国铝公司 (Alcoa of Australia) 已经开发出一种从 Bayer 氧化铝煅烧炉产生的废气中回收可感知的潜在热能、并且利用该热能来蒸发 Bayer 废液的工艺。位于西澳大利亚 Alcoa Kwinana 精炼公司技术输送部门的 Hay Peter 称,回收的热能也可以用于海水脱盐。煅烧炉消耗了整个精炼能量输入的 25% ~ 40%, 并且产生了大量的废气,这些废气逐渐被排放到大气中, Hay 说。

该工艺通过逐步的冷凝过程来回收能量,只有处于 165℃ 和露点温度之间、可感知的热可被回收。低于露点时,热

能回收主要是水冷凝的潜热。鉴于散热器的实际温度限制为 50℃, 较高级别、可感知的热只是实际可回收能量的 10%。达到露点时,水被回收。由于相当大的精炼设备被投资去收集并储存淡水——Bayer 工艺的一种基本原料,因此任何能够降低淡水用量的过程对于精炼操作来讲具有重大的价值, Hay 说。

热能回收过程中的基本步骤是:将废气冷却到其露点,润湿并且排出废气中的粉尘;通过逆流塔加热水并冷却废气;利用抽风机克服废气回路中的压力损失;间接排气加热器,确保废气浮力和传播;降膜蒸发器,在管内被加热的水和废液膜之间交换热量,从而蒸发废液;间接热交换器,从蒸发的废液中凝结并回收高质量的冷凝物。

Chemical Engineering, 2010, 117(1): 11
(刘全勇 译)

可降低成本并减小占地面积的 大直径反渗透设备

Koch 膜系统公司 (Koch Membrane Systems Inc.) 最近展示了用于海水脱盐的大直径反渗透 (RO) 元件和压力容器,从而节约了成本并降低了占地面积。新的 RO 元件和压力容器联合装置直径 18 in (1 in = 25.4 mm)、长度 60 in, 而不是通常所使用标准的 8 in 直径和 40 in 长度。大尺寸转变成一个有效的膜面积: 每个容器 17 500 ft² (1 ft² = 0.093 m²), 而不是传统的 8 in 元件所具有的 2 800 ft²。

“较大的直径使得容量上的成本效率大约在 100 万 gal/d (1 gal = 3.785 L)”。Koch 公司负责水和废水处理的副总裁 Jaferey Imran 说。“一旦大尺寸产品容量达到 1 000 万 gal/d, 那么意味着工厂将节约 30% 的成本, 并且占地面积减小 50%”。

由于海水脱盐工厂需要更大的容量并且位于有限陆地面积人口更密集的地区, 因此经济型和较小空间需求变得愈加重要。该产品具有安装优势, 同样是

因为它包含有预制标准小型装置,该装置只需较少的现场安装。由于脱盐需要约 1 200 Pa 的压力来驱动反渗透过程,因此 Koch 公司也具有设计更大直径压力容器的挑战,该容器须满足美国机械工程协会的规范要求,并且要节约成本。

Chemical Engineering, 2010, 117(1):11

(刘全勇 译)

表现出优越性能且成本较低的

纳米管膜

在来自 Lawrence Livermore 国家实验室 (Lawrence Livermore National Laboratory, LLNL) 独家专利权的许可下,碳纳米管膜被 Porifera 公司 (Porifera Inc.) 开发用于水脱盐和二氧化碳封装领域。Porifera 公司作为一家新公司,期望在 2 年内商业化该脱盐膜。

实验室测试表明,由于碳纳米管的纳米流体效应,这种膜将具有聚合物反渗透膜 (RO) 10 ~ 100 倍的通量。Porifera 公司的首席技术官员及 LLNL 实验室前团队领导者 Olgica Bakajin 说。和使用传统的 RO 膜相比,这种膜将促使脱盐过程中的能量回收达到 70%。

该纳米管利用乙烯或者其他的含碳气体、在低压或者大气压、800 ~ 850℃ 条件下通过化学气相沉积方法制备。碳沉积在大量的铁基纳米颗粒催化剂上,形成了一个纳米管簇的完整锥形。纳米管的尺寸可加以精确控制,其尺寸可以控制在 1 ~ 10 nm。纳米管的高度或者长度当前为 3 ~ 5 μm,这将决定膜的厚度。将纳米管结构包埋在一个多孔的聚合物或者陶瓷基体中,和纳米管一起,工作膜便被装配成多孔膜。

Porifera 公司也开发了用于分离废气中二氧化碳的膜,该项目正处于早期阶段,得到了美国能源部 (DOE) 先进研究项目 100 万美元的支持。

Chemical Engineering, 2010, 117(1):14

(刘全勇 译)

通过回收废热获得较高效率的

超级锅炉

通过气体技术学院 (Gas Technology

Institute, GTI) 的许可支持, Cannon 锅炉制造公司 (Cannon Boiler Works Inc.) 生产了一种先进的热回收系统 (AHRS), 从而提高了管状燃烧锅炉从燃料转化到蒸汽的效率,其效率提高超过 15%。Cannon 锅炉制造公司希望 2010 年迟些时候出现它自己的商业化产品,即将其装配到新的锅炉或者改装到原有的锅炉上。

最近 3 年来在各种类型的工业工厂中,该技术已经在 3 个领域进行示范而被证明可用于高压水蒸汽体系, GTI 业务发展经理 Bermel Curt 说。GTI 称该完整系统为“超级锅炉”,使用一种转移膜冷凝器 (TMC) 来俘获并且利用来自废气、经由水蒸汽可感知的潜热。该超级锅炉是由 1 个双行程、高压蒸汽管状燃烧锅炉和 1 个 AHRS 系统, 1 个包括 TMC 单元和低、高压节能器的集成装置。废气流过节能装置,在那可感知的热被移走,接着传递到 TMC 单元而回收该可感知的潜热。

TMC 单元是由上百个纳米孔陶瓷管构成。冷却沸腾器给水流过这些管子,和管外的废气形成逆流。流动的水带走热,同时使潮湿的废气通过该膜进入流体,因此回收热。废气中水的 30% ~ 50% 通过该膜,并且被回收成纯水,然而不需要的废物 (包括二氧化碳和氧气) 则被堵在管子外。

Chemical Engineering, 2010, 117(1):12

(刘全勇 译)

葡糖二酸工艺逐渐规模化

以葡萄糖生产葡糖二酸的一种经济方法被它的开发者, Rivertop Renewables 公司成功扩大 3 倍到一个 6L 的反应器。该公司正计划组织一个示范工艺,可以生产 300 万 lb/a 葡糖二酸 (1 lb = 453.599 g)。

葡糖二酸是被美国能源部 (DOE) 指引的一剂“结构单元”化学品;对于化学工业来说,如果该化学品能够以工业规模有效生产,作为生物基原料具有最

重要的经济潜力。

Rivertop 公司技术除了应用葡萄糖,还可应用糖类 (如木糖和蔗糖) 作为原料,是一种高度控制的硝酸氧化过程,该过程是在一个密封的反应器中完成的。反应器参数的计算机控制是一个关键因素以避免热问题,从而控制放热反应。葡萄糖的氧化发生在温和的温度 (20 ~ 40℃), 因为氧化压力和反应时间已被仔细编程。氧气被引入反应器,和反应中产生的氮氧化物气体反应,产生硝酸。葡糖二酸作为一种不溶于水的盐而被分离。

Rivertop 公司最初致力于洗涤剂市场,此时葡糖二酸可以在家用洗涤剂中用作一种无毒的、可生物降解的磷酸盐替代物。葡糖二酸也能用作防腐剂和混凝土外加剂。

Chemical Engineering, 2010, 117(1):16

(刘全勇 译)

碳纳米管生产使印刷电子工艺

成为可能

最近商业化的单壁碳纳米管 (SWCNs) 批量生产方法使碳纳米管能够用于下游工艺中,可在柔性表面沉积半导体油墨。

Southwest NanoTechnologies 公司开发了一种扩展技术,这项技术中一氧化碳能够在 700 ~ 950℃ 的流化床反应器中分解成碳和二氧化碳。碳纳米管的形成则取决于专利的钴-钼催化剂,它使纳米管的形成具有高选择性。

该公司 CEO Arthur David 说,这项工艺能够制造富含半导体 (>90%, 工业平均值为 66%) 或富含金属 (>50%, 工业平均值为 33%) 的 SWCNs 材料,而且纳米管的直径分布窄,直径范围在 0.8 ~ 1.5 nm, 长度通常为直径的 1 000 倍。

Southwest Nano Technologies 公司与 Chasm Technologies 公司合作向油墨中引入纳米管成分,采用商业化印刷工艺使纳米管以薄膜形式印刷在柔性表面

上。碳纳米管油墨是由碳纳米管糊状物与一种能够在低温 ($< 100^{\circ}\text{C}$) 下挥发且无残留的挥发性油墨混合而成。

碳纳米管油墨由于其独特的电子和光学特性,因此在各种印刷电子领域,如柔性电路、传感器、显示器、射频识别标签及其他方面均具有潜在应用前景。

Chemical Engineering, 2010, 117(2):12
(史素青 译)

可提高气升式生物反应器性能的 微气泡发生器

英国谢菲尔德大学 (University of Sheffield) 与捷克斯洛伐克科学院 (Academy of Sciences of the Czech Republic) 合作开发了一种能够产生微气泡的流体振荡驱动装置,用于改善气升式环流生物反应器 (ALBs) 的性能,该装置已经申请了专利保护。谢菲尔德大学化学与过程工程学院的教授 Zimmerman Will 指出,流体振荡驱动微气泡发生器较传统喷射系统节约高达 18% 的能量,气泡直径较小 (直径为 $20\ \mu\text{m}$, 喷射系统的为 $1\sim 3\ \text{mm}$), 传质速率提高了 50 倍。

流体振荡驱动微气泡发生器由一个流体喷射偏转放大器和一个反馈环路系统组成,其中偏转放大器由大量聚甲基丙烯酸酯 (PMMA) 板和激光铣削的空腔构成。空气送入放大器空腔并偏转成一个叉型或 Y 型通道,2 根叉管之间由一根长度可调的管道组成反馈环路,将振荡频率控制在 $1\sim 100\ \text{Hz}$ 内。空气脉冲由其中一根叉管流经微型喷嘴,然后进入环流生物反应器末端的分布器内。

250L 的原型环流生物反应器中,流体振荡驱动微气泡发生器产生的酵母菌体量比稳态流动产生的酵母菌体量高 15%。工业合作伙伴正在研究该微气泡

发生器在其他方面的应用,包括污水处理中的曝气、浮选去除废水中固体、等离子体微反应器及氧化反应过程中的臭氧量以及生物燃料制备过程中产生微藻时的 CO_2 量等。最后一个例子中,采用流体振荡驱动微气泡发生器不仅使 CO_2 微气泡溶解速度较快,而且还可去除对藻类有害的 O_2 ,保持悬浮液混合状况良好,每天鼓入剂量为 5% (体积分数的) CO_2 (N_2) 1 h,比传统微泡发生器产生的藻类微生物量提高了 30% 左右。

Chemical Engineering, 2010, 117(2):13
(史素青 译)

生物质-汽油转化工艺的试用

Ensyn 公司与霍尼韦尔公司旗下的 UOP 公司合作成立了合资企业 Envergent Technologies 公司,该合资公司将在美国特索罗石油公司 (Tesoro Corp.) 位于夏威夷 Kapolei 的石油精炼厂投建一个由纤维素生物质生产运输燃料的示范装置,并于 2014 年开始运营,计划每年生产 22 000 gal ($1\ \text{gal} = 3.785\ \text{L}$) 的生物质燃料,主要是汽油,也有少量的柴油燃料。

Envergent Technologies 公司将利用 Ensyn 公司的快速热处理技术 (RTP) 和 UOP 公司的加氢处理技术,对农业废料、纸浆、纸张、木质生物质、藻类以及专用能源作物如柳枝稷和高粱等纤维素原料进行处理。快速热解步骤中,生物质在循环输送的流化床反应器中,于无氧条件下由热沙快速加热到 500°C 左右。在此条件下将生物质气化,然后迅速淬灭,得到质量分数为 65% ~ 75% 的热解油,附加炭和不凝气体可用作燃料。保留时间为 2 s 左右。

生物油 (包括热解油) 的缺点是含有 10% ~ 40% 的氧气,而石油基本上不

含氧气,并且水分含量较高。UOP 工艺在二段加氢处理方案中解决了这些问题; H_2 与 O_2 于第一步中形成水,然后将所有水以水汽方式除去;部分成品油在第二步中升级为汽油和柴油运输燃料。该项目获得美国能源部 (DOE) 2 500 万美元的资助。

Chemical Engineering, 2010(, 117(2):11
(史素青 译)

绿色水泥的扩大化生产

Celitement 有限公司将于 2010 年夏季投建一个中试工厂,生产一种名为 Celitement 的绿色水泥。该厂将建于德国 Karlsruhe 理工学院 (KIT) 北校区,于 2011 年开始投产,届时将采用 KIT 首次开发的工艺,日产 Celitement 水泥 100 kg。

首先,将石灰石、沙子 (Ca 和硅的摩尔比为 $0.5\sim 2.0$) 以及水在高压釜中于 $180\sim 210^{\circ}\text{C}$ 、 $1\sim 2\ \text{MPa}$ 条件下转化为硅酸钙水化物。产品干燥后与第 2 种硅酸盐成分混合,通过活性铣削过程转化为 Celitement 水泥,这是一种活性含水硅酸钙。添加剂可用于控制水化程度和最终产品的质量。

该工艺制备硅酸盐熟料的操作温度比传统的工艺 (高达 1450°C) 低,能源消耗仅为传统工艺的一半左右,相应地, CO_2 的排放量也降低。该工艺所用石灰量非常少,产品的粘合剂可以像普通硅酸盐水泥一样处理。加水进行水化,形成了唯一产物水合硅酸钙 ($\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$)。水泥成分的均一性使固化时间和产品质量易于控制。由于硅酸盐单元之间高度交联且孔隙率低,因此具有良好的耐久性和耐磨性。

Chemical Engineering, 2010, 117(2):12
(史素青 译)

(上接第 92 页)

[9] Zhigang Wu, Ryan P R, Alan G M, *et al.* Comparative compositional analysis of untreated and hydrotreated oil by electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J].

Energy & Fuel, 2005, 19(3):1072-1077.

[10] Audi G, Wapstra A H, Thibault C. The AME2003 atomic mass evaluation: II. Tables, graphs and references [J]. Nuclear Physics A, 2003, 729:337-676. ■