

国外动态

高分子微粒的合成方法

日本神户大学工学部的大久保研究室开发了高分子微粒的合成方法,并且最近设立了生产纳米-微米尺寸的功能性高分子微粒的风险企业“智能颗粒创造工作室”,以有偿方式向开展应用研究的企业供货。

纳米-微米尺寸的高分子微粒可用于液晶显示器的间隙调整用材料、电子文件的显示材料及临床检验试剂等的尖端科学领域,但目前尚处于期待赋予高性能的阶段,以使应用领域得到扩大。

神户大学开发的高分子微粒的合成方法正是迎合了这种需求,该方法的开发使空心结构微粒、外壳层具有开口的空心微粒、异形微粒、洋葱状多层结构微粒、具有磁性的微粒、生理活性物质胶囊化微粒等各种形状的功能性微粒的合成成为可能。

空心结构微粒是通过同时将单体和引发剂在与聚合无关的甲苯的存在下进行悬浊聚合而制造的。通过在空心颗粒的合成中控制外壳层的强度,可得到红血球状、橄榄球状、圆盘状和表面具有凹槽的高尔夫球状微粒。由于圆盘状和高尔夫球状异形微粒因表面凹凸而发生光散射,所以可表现出迄今所没有的适度的光译性,并且可用于化妆品等中。以有用物质代替空心微粒制造中所加入的甲苯,能够制造出其胶囊微粒,例如可得到将日柏醇(抗菌、防霉性)胶囊化的微粒。

外壳层具有开口的微粒能用于 2 种液体混合型粘合剂的一种液体化、芳香剂、农药、杀菌剂、抗菌剂及杀虫剂等缓释性胶囊制剂。

洋葱状多层结构微粒是一种聚甲基丙烯酸异丁酯-聚苯乙烯嵌段共聚物的微粒,其是通过首先采用在水溶剂中的微细反应场中的微乳液聚合来制造聚甲基丙烯酸异丁酯颗粒,然后根据苯乙烯的种子聚合而制造的,通过选择单体、使用功能性单体并控制厚度,预期其可作为光学材料、信息功能材料和应力缓和材料应用。

此外,仅通过混合以水作为溶剂得

到的低玻璃化转变温度(T_g)高稳定性微粒和高 T_g 低稳定性微粒的乳液,该大学还制备了表里具有完全不同性质的薄膜。化学工業時報(日),2006(2614):1

耐射线性能优异的通用橡胶材料

日本早川橡胶公司和原子力研究开发机构联合开发了一种通用橡胶材料,这种材料与现存的橡胶材料相比,耐放射线性能是其 5 倍以上。原子力研究开发机构和高能加速器研究机构在茨城县东海村联合建设大强度阳子加速器设施,所用材料就是其在改进基材橡胶制缓冲器和密封剂耐辐射特性的研究中开发的。

通常能在高辐射环境中使用的材料限于无机材料和具有苯环结构的高价有机材料。缓冲材料和密封材料中通用的橡胶材料如果能适用于高辐射环境,则可降低生产成本。此次开发是通过向迄今为止的通用材料中耐辐射特性最优异的乙烯-丙烯-二烯共聚橡胶(EPDM)中添加基于新理念的添加剂,从而得到了一种即使射线吸收量超过 9 mJ/kg 也依然能保持作为弹性体功能和形状的通用材料。除了符合 JIS 规定的伸展长度、断裂强度、硬度等实验项目要求以外,该橡胶材料还通过了建设基材所必需的工学试验,该通用橡胶材料作为不同种类建筑接合部位的止水板部件而被产品化。预期其用途还包括加速器隧道接合部位的止水及缓冲材料、阳子加速器冷却水配线管的连接密封部件等,这些应用试验正在进行中。

化学工業時報(日),2006(2614):2

聚合物合金型热融粘合剂的开发

日本三洋化成工业公司最近开发了一种聚合物合金型的反应型热熔粘合剂“ワイティメルト”系列,并作为住宅建材用粘合剂正式开始销售。

住宅建材(床材料、天花板材料、装饰板等)多使用木材、橡胶产品、烯炔树脂等材料,作为接合这些材料的粘合剂以往大多使用有机溶剂粘合剂,但是出于对环境的考虑,倾向于使用不含有机溶剂的水性粘合剂或者反应型粘合剂、热熔粘合剂等。反应型粘合剂粘附强度和耐热性优异,热熔粘合剂作业(涂敷)性优异。反应型热熔粘合剂主要用于高

级建筑材料的生产,但是迄今为止,其极性低的烯炔树脂的密接性存在难点,从而应用范围受到限制。“ワイティメルト”系列和其他的反应型热熔粘合剂相同,均是遇湿固化的粘合剂,但前者由烯炔树脂构成的“海”成分和由反应型聚氨酯树脂构成的“岛”成分构成,海成分提高了对烯炔树脂的密接性,“岛”成分提高了对木材和金属的密接性,同时担负提高初期粘接强度的作用,从而能密接在广泛的基材上,且熔融黏度低,涂敷作业性好,完全固化后显示优异的耐热、耐水性。该公司的目标是 2010 年实现 10 亿日元销售额。

化学工業時報(日),2006(2615):4

光互连用品的开发

日本ヒロセ电机公司和日本ペイント公司联合开发并产业化一种光互连用多路连接器(1 路/10Gbps 的传输能力)。该用品的开发是通过融合 2 家公司的光学材料及グラシア的技术实现的。

随着微处理器的高性能化,光互连技术作为活用其处理能力的技术而被期待。以光纤为代表的高速信息通信基础结构的设备已经扩大到家庭和办公室,大容量数据传送的处理环境已经齐备,进行大容量的数据演算、储存及显示的相关机器随之发展。迄今为止,通过将半导体的微细加工更加细化来提高时钟频率,开发的重点是提高处理能力,但是由于存在发热和耗电量等问题,因此,增加处理器内的芯片以提高处理能力的技术成为主流。预计微处理器的处理能力今后也将提高,但是,内存和母线接口处的处理能力的界限接近,特别是装载微处理器的 pssystem 在电传输的情况下,5Gbps 是极限,必须引入 bussystem。因此,在光互连技术市场渴望多路化和激光二极管或光二极管的安装性(实现电水平上的安装)。ヒロセ电机公司作为连接器的专业生产厂家,特别是手机用连接器占有相当高的市场份额,自主开发的产品达到 5 万多种。另一方面,日本ペイント公司运用作为涂料生产厂家的聚合技术及配合技术,开发了采用独有的光漂白法(采用 UV 曝光使折射率下降的方法)的光波导管制作方法。此次使用日本ペイント公司开发的聚硅烷材料グラシア可形成平滑的波导管,

从而可实现三元多路结构的层压波导管。2家公司计划在2010年实现10亿~30亿日元的销售额。

化学工業時報(日),2006(2615):5-6

采用氮化物类化合物的耐高压、 高频率半导体基板的发展

日本经济产业省实现了耐高压、高频率的半导体基板的发展,研究人员在该半导体基板的生产中使用了氮化物类化合物,即氮化镓和氮化铝,并确立了基板合成膜的新成型技术,开发出具有优异性能的耐高压、高频率半导体器件,该器件与以往的器件相比,频率数及电压高出10倍以上,预计可用于汽车的混合系统、家电及下一代携带终端等的多种用途,有助于产品的小型化和节约能源。

与碳化硅相比,氮化镓和氮化铝不仅耐高压,而且能够对应高频率。通过使用纳米技术进行控制,可使氮化镓和氮化铝结晶整齐排列。基板上的成膜材料使用铝镓氮化物和铟镓氮化物,基板和成膜的结晶方向一致,因此没有结晶缺陷。

工業材料(日),2007,55(1):14

热协助硬盘驱动器磁记录头 用光元件的开发

日本富士通公司和富士通研究所开发了一种层压型光元件,它用于被认为有望作为支持下一代大容量硬盘驱动器(HDD)技术的热协助HDD磁记录头,产生微小的光点,并确认能得到在100nm以下的光点直径,这在全球尚属首次。根据此次开发的技术可实现HDD的更大容量化。

HDD的记录方式面向 1 in^2 ($1\text{ in} = 2.54\text{ cm}$)每1万亿位以上的记录密度的实现,并用磁记录和缘于光的热记录的热协助磁记录的研究开发日益活跃。为此,在写入数据时,在HDD记录介质上,能有效产生点状光(热)的元件是必不可少的。如果能将该光元件和HDD记录及再生头一体化,则通过形成普通HDD记录及再生头中能使用的晶片基板薄膜,就可以堆积元件,从而可用批量生产工序来生产光元件。以往的光元件存在束射管不能充分挤入的束射管形状歪斜等问题,进而不能得到100nm以下的光点直径。因此,该研究小组设计了以多层夹持光透过层的层压型光元件。层压

型的光透过层是按某些条件通过光的薄膜,通过组合高效透光的材料(Ta_2O_5 、氧化钽),像聚集在光透过层那样以薄膜层压结构实现,从而成功提高了光强度。

工業材料(日),2007,55(1):14

胶凝化以防止飞散的去除石棉的 施工方法

日本ベストー工法协会积极从事石棉的安全去除施工方法的普及。该施工方法使用独有的去除用润滑剂“ベストー”,用其胶凝化石棉以防止石棉飞散,其特征在于无臭、没有粘性、去除作业容易进行。

向含有石棉的水泥中散布液态的ベストー,和水泥的碱成分反应1~2h,胶凝成果冻状。由于胶凝化能保水2~3d,所以容易编排作业工序。胶凝化的废弃物与干燥的废弃物相比,质量减少,并且不会粘结在机床和机器材料上,所以容易清洁。

工業材料(日),2007,55(1):14-15

效率是以往方法100倍以上 的金属纳米颗粒的高效制造法

日本三星ベルト公司确立了纳米颗粒的新制法,通过提高金属离子浓度实现了效率比以往方法高100倍的金属纳米颗粒的制造,生产成本仅为1/30。由于引入了废液再利用技术,从而抑制了环境负荷物质的排出。银纳米颗粒的样品供给体制已经完备,对金和铜等其他金属也可应用新制法,因此扩大了向电路板制作用途等的供给。

新制法是以液相还原法为基础开发的,即将溶液中的金属离子还原再合成纳米颗粒的方法。通过对包埋纳米颗粒的保护剂、还原剂及溶剂等采用独有的特有技术选级、混配,大大提高了金属离子浓度。如果使用新制法,则即使用现有的生产装置,生产能力也比原来提高了100倍以上,大量废液也因再利用技术的引入以及在合成中使用一种溶剂而大大削减。

工業材料(日),2007,55(1):15

可以将氢气固定在纳米多孔金属- 有机结构中的氢气存储技术

将来,氢动力燃料电池用作汽车动力将会变得很普遍。但就目前来说,这一技术仍然处于“纸上谈兵”阶段,主要

问题在于没有一个安全有效的方法来储存足够多的氢气。

最近,在《美国化学会志》(JACS)上刊登的3篇论文报道了氢气存储领域的一个重要里程碑:研究人员发现了可以将 H_2 固定在纳米多孔金属-有机结构(MOFs)中的金属配合位上的首个明确的证据。通过将 H_2 固定在金属原子上可以使 H_2 分子更紧密地聚集在一起,同时有望使 H_2 的储存容量大大增加,超过以前简单地通过非金属原子吸附 H_2 的材料的容量。

在金属铜-有机结构中, H_2 在不同类型的吸附点逐渐聚集,首先在铜原子(绿色)上聚集,继而在非金属原子上聚集。美国加利福尼亚大学伯克利分校(University of California, Berkeley)的Jeffrey R. Long及其同事合成了一种锰苯基四唑(benzenetristetrazolate)MOF。在77K和9MPa条件下的观察结果表明,它可以吸收质量分数为6.9%或质量浓度为60g/L的 H_2 。在已报道的MOF吸附容量中,该值是最高的;同时,它也首次超过了美国能源部(Department of Energy)的2010年目标——吸收质量分数为6.0%或质量浓度为45g/L的 H_2 。

用氘(D_2)中子粉末衍射观察 H_2 吸附情况,结果显示, H_2 的吸附焓为10.1kJ/mol,这个值也是MOF的一个新纪录;吸附焓值与骨架中的不饱和 Mn^{2+} 上连接的 H_2 直接相关。相关数据也表明, H_2 也会吸附在几个非金属孔位上。

另外,澳大利亚悉尼大学(University of Sydney)的Cameron J. Kepert及其同事制备了一种铜苯基三羧酸酯MOF,并且用中子粉末衍射来研究 D_2 的吸附情况。数据表明,骨架结构中有6个不同的 D_2 吸附位最先占据 Cu^{2+} ,紧接着是较小孔中的非金属吸附位,然后是较大孔中的非金属吸附位。

由圣芭芭拉大学(UC Santa Barbara)的Anthony K. Cheetham领导的研究小组制备了一种镍磺酸异酞酸酯MOF,同时他们用中子散射分光光谱确认了材料中的金属- H_2 连结点强于非金属的吸附点。

Long解释说,用MOFs存储 H_2 的一个重要的障碍是 H_2 和孔壁之间的相互作用是由弱范德华作用力连接的,键强约为5kJ/mol,因此只有在高压、低温

(液氮温度 77 K)条件下才有可能达到 H₂ 的高负载值。该领域的研究者认为在室温条件和大气压力下, H₂ 存储量的提高既与 MOFs 的高表面积的增加有关, 又与 H₂ 的连接强度有关。

C&EN, 2007, 85(1):11

可将多种材料置于同一基材上的 冲压方法

机械制造业的 2 项最新进展是晶体管不仅可以放置在硅晶片上, 还可以放置在柔软的塑料基材上。因此, 可以用来制造可弯曲的电子纸张和与皮肤相容的传感器。

尽管报道描述的是不同装置的制造, 但是硅冲压技术是这 2 个制造过程中最关键的一步。这 2 个不同的装置中一个包含的是不同种类的半导体, 另一个则是由大量排列的单晶有机晶体管组成。

近几年, 电子制造业研究人员一直致力于制造柔韧的电子屏幕, 但是面临着一个挑战, 即如何将成功应用于刚性的硅基材上的技术转移到柔韧的塑料基材上, 主要问题是要找到一种既可以保持其性能的将半导体固定在柔软材质上, 又可以适用于大规模生产的方法。半导体通常都是在高温下生长的, 与硅不同的是, 塑料不适合用在不能得到胶黏物的高温过程中。

美国伊利诺伊大学香槟分校 (University of Illinois, Urbana - Champaign) 的 John A. Rogers 和他的合作者通过冲压方法将多种材料放置在柔韧的塑料基材上: 首先将一种半导体纳米微粒固定在一块基材上, 然后用一种柔软的硅聚合物将微粒转移到一种柔韧的基材上, 所用的方法与用胶印把油墨转移到纸张上的方法相同。

目前, Rogers 研究小组通过反复冲压的方法, 可以有效地把各种不同种类的材料结合到单个装置上, 这些材料包括单壁碳纳米管、硅带和镓砷化物纳米丝等。

美国斯坦福大学 (Stanford University) 的 Zhenan Bao 和他的同事们的报道也认为硅树脂冲压过程是新的制造过程的核心。然而, Bao 所用的冲压技术并没有转移半导体材料, 取而代之, 其基础工作集中在低温半导体的制备上。Bao 和他

的同事用冲压方法把一个带图案的相当粗糙的有机层堆积在基材上, 这些粗糙点上的有机半导体 (如红荧烯和 C₆₀ 核等) 会生长、排列成单晶的有机半导体。

C&EN, 2007, 84(51):12

可延长直接甲醇燃料电池膜 寿命的富勒烯衍生物

电解质膜是耐用直接甲醇燃料电池 (DMFCs) 的关键组成部分, 成本低, 耐久性膜的发展是这些燃料电池大规模商业化的关键所在。虽然氟碳化合物膜具有高的耐久性, 但是它们的成本高, 而且甲醇很容易透过该膜, 从而降低了燃料电池的效率。为了解决这些问题, 研究者将研究焦点集中在开发碳氢化合物膜上。但是, 常用类型的膜一般缺乏耐久性, 这主要是因为产生的自由基会使其耐久性降低。

日本科学实验室 (Science Laboratories) 将富勒烯衍生物作为原材料, 制备了高耐久性和低成本的碳氢化合物基电解质膜, 该膜可用在甲醇燃料电池或直接甲醇燃料电池 (DMFCs) 上。

千叶地区公司表示, 这些富勒烯衍生物可以与多种用途的树脂或工程塑料混合, 同时容易处理为高耐久性和低成本的碳氢化合物基电解质膜。

与常用的碳氢化合物基电解质膜的形式不同的是, 含有富勒烯的膜具有较高的耐热性和耐酸性, 可以阻止从逐渐发生的分解过程中产生的膜质子导电基团。

JCW, 2007, 48(2398):6

磷基聚合物阻燃剂制备方法

目前, 磷酸盐和磷多羟基化合物是常用的磷基阻燃剂, 但是由于它们是液体且易分解, 因此难以操作。另外, 这些磷混合物有时会随时间推移从体系中析出。

日本国家先进工业科学与技术研究所 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) 由 Li-Biao Han 领导的研究小组开发了一种用来赋予聚合物阻燃特性的方法, 该方法不会影响预期的聚合物性能, 是通过利用化学法将磷固定在聚合物骨架上而实现的。

该研究小组解决了处理后产物耐水性降低和化学强度减少等问题, 这是磷基阻燃剂的常见问题。Han 计划和树脂

研究人员合作将这项新技术应用于电子材料领域, 并将其商业化。

该研究小组用苯乙烯和丙烯腈单体与乙烯基磷酸反应, 同时进行聚合反应。最终的聚丙烯腈产物中包含了质量分数为 4.5% 的磷化合物, 并且符合保险商实验所 (Underwriters Laboratories) 标准规定的最高 VO 级别。JCW, 2007, 48(2398):2

用于氟化氩过程的双层硅光阻剂

日本东京应用化学工业 (Tokyo Ohka Kogyo) 公司和美国道康宁 (Dow Corning) 公司联合开发了一种含硅的双层光阻剂, 该光阻剂用在氟化氩平版印刷术中可形成线宽约为 65 nm 或者更窄的电路。Ohka Kogyo 公司计划将新产品投入市场。

该光阻剂主要通过道康宁公司的感光技术生产, 它最主要的特性是其上下层的双层结构可以为电子装置制造人员简化其制作过程。传统的有机光阻剂通常为多层结构, 这种结构可以弥补其较低的抗蚀能力, 但该结构变得越来越薄, 以便实现更加精密的电路模式的加工。

提高抗蚀性的一种方法是在光阻剂中加入硅, 但是这样通常会导致有气体排放, 进而会污染平版印刷设备的外部装置。

与现有的含硅光阻剂不同, 这种新产品会释放出少量硅气体, 其含量很低, 很难被现有的设备检测到。Tokyo Ohka Kogyo 公司认为, 该光阻剂可以同时用于干法平版印刷和液体沉浸平版印刷。

JCW, 2007, 48(2398):6

厌氧氨氧化工艺

荷兰 B. V. Paques 在 Pollutec 2006 上展出了一项将氨选择性转化为氮气的生物脱氮工艺, 并成为 EPP 环境保护奖的获得者之一。

该厌氧氨氧化工艺由 B. V. Paques 与荷兰代尔夫特理工大学 (Delft University of Technology) 及奈梅亨大学 (University of Nijmegen) 研究人员联合开发而成, 是目前对自然界氮循环最经济、简捷的一种新型生物脱氮工艺。该工艺利用 planctomycete 菌群为厌氧氨氧化菌, 其中, *Brocadia anammoxidans* 是首个被确认有厌氧氨氧化作用的微生物。厌氧氨氧化微生物能够将氨根离子 (NH₄⁺) 和亚硝

酸根离子(NO_2^-)转化为氮气,由于其为自养型微生物,因此不需要外加甲醇等碳源。在反应过程中,空气不断鼓入反应器,作为反应的驱动力,而且空气的鼓入量受 NH_4^+ 浓度的控制,并可在反应器中进行连续监测。同时,在反应器中还安装了一个内部沉积系统,可用于保留生物质。

与传统生物处理工艺相比,该厌氧氨氧化工艺中空气的供给量和用电量降低了60%,而且总处理成本也大幅度降低,该工艺适合用来处理高氨氮质量浓度($>200\text{ mg/L}$)的污水。

第一个商业化 Anammox 装置是一个对污泥消化出水日处理氮量为500 kg的操作单元,并于2002年开始运作。此后,其他3个装置就已经用在皮革鞣剂、食品工艺和半导体工业等领域。

Chemical Engineering, 2007, 114(1):12

一种更为经济的轻循环油加氢技术

到目前为止,来自减压瓦斯油脱硫化过程的轻循环油(LCO)常作为重油的主要成分或者与直馏粗柴油(SGO)混合使用,但是随着重油需求量的降低,与LCO混合使用的缺点(如十六烷值低等)使其市场利用率较低。此外,现有加氢处理LCO的技术属能源密集型技术,而且需要消耗大量的氢,1000 L轻循环油需要消耗1500 m^3 的 H_2 。

为了改善上述不足,日本川崎触媒化成工业公司(Catalysts & Chemicals Ind.)在日本石油能源中心(JPEC)的资助下开发了一种新型节能的LCO氢化工艺。该工艺由2个反应器和一个流化催化裂解(FCC)系统组成,其中第一个反应器用来将LCO在温度为350~400℃条件下与10 MPa氢气在2层催化剂床(上层催化剂床为负载在硅铝载体上的Ni和Mo,下层催化剂床为负载在铝-沸石载体上的Ni和Mo)作用下除去硫和氮化合物,并且将芳烃类化合物分解。 H_2S 在汽提塔中除去,然后将净化的气流输入第二个反应器中。在第二个反应器中,第一个反应器所得的产物在280~320℃条件下与5 MPa氢气在USY沸石负载的Pt-Pd催化剂的作用下进行加氢反应,通过裂解和加氢的结合提高了LCO的十六烷值。

在试验工厂,该工艺在氢气消耗量相对较低的前提下(大约400 m^3/kL),所得的总产率为98%,产物的十六烷值大于40,硫和氮的含量低于10 $\mu\text{g/g}$,芳烃体积分数小于5%。

Chemical Engineering, 2007, 114(1):12

碳纳米材料批量生产工艺

澳大利亚悉尼大学(University of Sydney)化工与生物分子工程学院可持续技术实验室的研究人员已经通过调节合成温度、催化剂组成和碳源种类在流化床(FB)反应器中制备了螺旋形和线形碳纳米管(CNTs)。该研究小组负责人Andrew Harris指出,与现有方法相比,该工艺具有批量制备高质量碳纳米管的潜力。

Harris称,尽管CNTs在很多领域都有应用,但没有适宜的批量生产技术仍然是阻碍其广泛应用的原因。目前制备碳纳米管的方法主要有化学气相沉积(CVD)法、激光法和电弧放电法,特别是当CVD在FB反应器中操作时,工业化前景最大。

实验在一个内径为28 mm、长为800 mm的不锈钢流化床反应器中进行,催化剂材料通过湿浸渍法制备。在适宜浓度的铁、镍或硝酸钴溶液中,将碳酸钙或铝载体用超声净化并在40℃下干燥过夜;将该催化剂在800℃空气氛围中焙烧2 h。当用 N_2 流化时,在650℃温度条件下,所焙烧催化剂颗粒(铝载体)的最小流化速率为0.26 cm/s 。然后,在反应器中于400~500℃下将金属氧化物用含 H_2 体积分数为10%的 N_2 氛围中还原2 h;反应温度为600~800℃时,向反应体系中引入乙烯。研究人员发现,每批料可以得到20 g CNTs,所需反应时间为1.5~2.0 h,原材料成本大约为30\$/批。研究人员目前正在寻求工业化合作伙伴,以期对该项技术进行商业化。

Chemical Engineering, 2007, 114(1):15

新型固体酸催化剂烷基化工艺

美国Exelus公司展示了ExSact固体酸烷基化工艺的性能,对未反应的甲基叔丁基醚(MTBE)残液给料进行了1000 h的中试试验。中试结果证明,ExSact固体酸催化剂对普通的易使催化剂中毒的原料(如含氧化合物、二烯和腈

类化合物)具有一定的耐受性,进而为第一个商业化装置的设计奠定了基础,正在为欧洲炼油厂设计一个3500桶/d齐聚反应的商业化装置。

ExSact工艺使用固体酸催化剂在固定床反应器中使轻质烃类($\text{C}_3\text{-}_5$)转化为高辛烷值的烷基化油,该技术可替代常规的硫酸与HF酸催化工艺,其优化的孔结构可以提高内部传递速率且稳定性更好。

Exelus公司董事长及ExSact工艺的发明者Mitrajit Mukherjee称,由于ExSact工艺耗电量较少而且没有硫酸再生步骤,其操作费用比其他替代方法的操作费用要低,另外所用的固定床为简单的碳钢珠固定床结构,这些因素使工艺的投资成本降低了30%。

催化剂的稳定性测试是在与商业化设计非常匹配的中试规模反应器中进行:利用多个烷基化循环步骤监测烯烃的转化,用氢气检测催化剂的再生,进而确定催化剂的稳定性。中试体系利用未处理的MTBE残液,可以获得 C_5+ 烷烃的辛烷值,分别为98 RON(研究法辛烷值)和94 MON(马达法辛烷值)。

Chemical Engineering, 2007, 114(1):11

改进的晶体硅太阳能电池生产工艺

日本东京智索公司(Chisso Corp)目前正与日本矿业控股公司(Nippon Mining Holdings Inc.)及东方钛公司(Toho Titanium Co.)协商建立一个合资公司,将生产太阳能电池级(SOG)晶体硅的新型工艺(CSS)进行商业化。Chisso公司2007年已开始对这项工艺进行验证测试。

CSS工艺是利用Zn将四氯化硅(SiCl_4)还原得到多晶硅。尽管目前这项技术已经并不新,但是CSS项目组已经通过精炼反应步骤得到纯度为99.9999%的SOG Si,并利用完全封闭的体系降低了其生产成本。CSS工艺首先是在流化床反应器中将粗硅与 $\text{Cl}_2\text{-N}_2$ 反应得到 SiCl_4 ,反应产率几乎为100%。 SiCl_4 蒸气通过蒸馏加以纯化,然后被锌蒸气还原为 ZnCl_2 和针状晶体硅,而 ZnCl_2 和晶体硅能够方便地从锌蒸气中分离出来。将副产物 ZnCl_2 先浓缩再固化,实现其与未反应气的分离,而未反应的 SiCl_4 在工艺中可以再利用。同时,金属锌和氯气

通过电解熔融 $ZnCl_2$ 的方法加以回收,回收率为 80% ~ 90%。

SOG Si 产物中的 Zn 含量低于 $1 \mu g/g$,检测不到其他杂质,当将其用于太阳能电池时,具有令人满意的性能。对于一个 2 000 t/a 的生产规模而言,CSS 工艺的生产成本竞争力非常强。

Chemical Engineering, 2007, 114(1): 11

细胞吸收功能化碳纳米管

新的研究表明,活细胞吸收功能化碳纳米管的能力不是由细胞类型以及碳纳米管上所接枝化学基团的性质决定的,研究还提供了证据,证明当碳纳米管刺入细胞膜时其行为同纳米针相似。这项工作由英国伦敦大学(University of London)药理学系药物控释研究中心的 Kostas Kostarelos、位于斯特拉斯堡(Strasbourg)法国国家科研中心(CNRS)免疫及治疗化学实验室的 Alberto Bianco、意大利雅斯特大学(University of Trieste)的 Maurizio Prato 及其同事共同开展的。

该研究小组采用甲亚胺叶立德进行 1,3-偶极环加成反应,用亲水性氨基基团对单壁和多壁碳纳米管进行功能化处理,并首次实现了单壁和多壁碳纳米管的可溶性;然后用共价键将碳纳米管连接到荧光探针、抗癌剂或抗菌剂上,探针

能使研究者对细胞内部的碳纳米管进行追踪和影像。

研究证实,各种类型功能化碳纳米管都能像单个或小束纳米管那样在细胞内运动,即使在抑制内吞作用的条件下也一样;功能化碳纳米管具有用作纳米针刺穿的可能性,而且可直接移入细胞质内而不引起细胞损伤或死亡,这对生物医用领域和生物技术应用方面具有重要意义。

美国纽约州立大学(The State University of New York)化学副教授 Stanislaus S. Wong 指出,细胞吸收功能性纳米管的明确机理可能由一些因素如碳纳米管的长度和直径、聚集程度以及表面官能团的密度等因素决定。

美国密西根大学(University of Michigan)毒理学教授 Martin A. Philbert 的研究结果发现,这些结果无疑会影响环境健康科学、接触评估(exposure assessment)、危险源辨(Hazard identification)和危险因素分析(analysis of risk)领域。他评论说:“能够在分子水平上熟练操作纳米材料赋予细胞控释的特征,且降低对邻近细胞的损伤,就环境卫生状况而言,科学界将密切关注那些工程纳米材料的物理化学性质,并且将其不加选择地刺入生物障碍、组织和细胞体系。” C&EN, 2007, 85(5): 10

纳米粒子水凝胶混合物

对环境的敏感特性使捕蝇草(venus flytraps)能够诱捕昆虫。在诱捕昆虫时,食虫植物瓣口触动触毛极其敏感,待昆虫进入瓣口触动触毛后,下巴状叶瓣迅速闭合。材料科学家正设法在纳米尺度上复制其敏锐的环境敏感度。

位于美国新泽西 Murray Hill 地区贝尔实验室的 Joanna Aizenberg 及其同事用一层柔软的水凝胶将一束长而细的晶体硅纳米柱部分覆盖获得一种自适应材料。这些细小的柱子随环境湿度的变化而变化:在潮湿的空气中水凝胶溶胀,纳米柱可以垂直站立;但是,干燥的环境会使水凝胶水分流失,使水凝胶紧绷进而使纳米柱翘起。

Aizenberg 研究小组通过向纳米阵列上蚀刻图案可以设计纳米柱的运动行为,并可以提示纳米柱在 4 个延长的陷阱中咬合在一起,或者绽放成微型的花朵。

Aizenberg 指出,这种复杂的图案运动对于其他已报道的人工体系是不可能实现的,因为这些聚合物受电场和磁场作用的影响。该纳米粒子水凝胶混合物具有前景的应用还包括在湿润的环境中具有憎水性而在干燥的环境中具有亲水性的涂料。 C&EN, 2007, 85(5): 10

(上接第 67 页)

参考文献

- [1] 陈长聘. 氢能未来与储氢金属材料技术[J]. 氯碱工业, 2003(5): 1-3.
- [2] 许炜, 陶占良, 陈军. 储氢研究进展[J]. 化学进展, 2006, 18(2-3): 200-201.
- [3] Song Y, Manaud J P. Dehydrogenation kinetics of a mechanically alloyed mixture Mg-10 wt. % Ni[J]. Alloys Compd, 1999, 282: 243-247.
- [4] Zaluski L, Zaluska A, Tessier P. Catalytic effect of Pd on hydrogen absorption in mechanically alloyed Mn_2Ni , $LaNi_5$ and $TiFe$ [J]. Alloys and Compds, 1995, 217: 295-300.
- [5] 西宫仲幸. 镁基材料性能改善[J]. 电气化学, 1977, 45: 682-689.
- [6] Varin R A, Tom C, et al. Catalytic effects of various forms of nickel on the synthesis rate and hydrogen desorption properties of nanocrystalline magnesium hydride (MgH_2) synthesized by controlled reactive mechanical milling (CRMM)[J]. Alloys Compd, 2007: 217-231.
- [7] Liang G, Huot J, Boily S, et al. Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH_2 -Tm (Tm = Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems[J]. Alloys Compd, 1999, 292: 247-252.
- [8] Yu Zhenxing, Liu Zuyan, Wang Erde. Hydrogen storage properties of the Mg-Ni- $CrCl_3$ nanocomposite[J]. Alloys Compd, 2002, 333: 207-214.
- [9] Vijay R, Sundaresan R. Hydrogen storage properties of Mg- Cr_2O_3 nanocomposites: The role of catalyst distribution and grain size[J]. Alloys Compd, 2006, 424: 289-293.
- [10] Bhat V V, Rougier A, Aymard L, et al. Catalytic activity of oxides and halides on hydrogen storage of MgH_2 [J]. Power Sources, 2006, 159: 107-110.
- [11] Liang G, Hout J. Hydrogen absorption properties of mechanically milled composite[J]. Alloy Comp, 1998, 268: 302-307.
- [12] Zaluska A, Zaluski L. Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mn and Mn_2Ni [J]. Alloys Compd, 1999, 289: 197-206.
- [13] Raman S S, Davidson D T, Srivastava O N. Characterization and hydrogenation behavior of Mn-based composite materials Mg-CFMnNi5% prepared through mechanical alloying [J]. Alloy Comp, 1999, 292: 201-211.
- [14] Zhang H F, Wang A M, et al. Preparation and hydriding dehydrogenation properties of mechanically milled Mg-30% $TiMn_{1.5}$ composite[J]. Alloy Comp, 2003, 354: 296.
- [15] 于振兴, 孙宏飞, 王尔德, 等. 添加碳纳米管镁基材料的储氢性能[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(6): 876-880.
- [16] Shang C X, Guo Z X. Effect of carbon on hydrogen desorption and absorption of mechanically milled MgH_2 [J]. Power Sources, 2004, 129: 73-80.
- [17] Wu C Z, Wang P, Yao X, et al. Hydrogen storage properties of MgH_2 /SWNT composite prepared by ball milling [J]. Alloys Compd, 2006, 414: 259. ■