

知识介绍

分子模拟在脱硫机理研究中的应用

曾勇平, 闵元增, 居沈贵

(南京工业大学化学化工学院, 江苏南京 210009)

摘要:总结了分子力学和量子力学方法在脱硫机理研究中的应用。简要介绍了各分子力学方法在吸附脱硫中的应用,重点介绍了量子力学方法的相关软件及其应用。详细阐述了量子力学用于研究 π 络合、团簇模型、金属表面吸附和金属配位作用。同时展望了量子力学和分子力学的组合方法在脱硫机理方面良好的应用前景。

关键词:分子模拟;脱硫机理;应用

中图分类号:TE624

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)04-0066-04

Molecular simulation in studies on desulfurization mechanism

ZENG Yong-ping, MIN Yuan-zeng, JU Shen-gui

(College of chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: A brief review on the molecular simulation in desulfurization mechanism with Molecular Mechanics(MM), Quantum Mechanics(QM) is made in this paper. The application of different MM methods in the adsorption desulfurization is introduced briefly. And emphasis is placed on the application and related software of QM to demonstrate π -complexation, cluster model, metal surface adsorption and metal-ligand interactions. With their advantages and great potential, the prospect of combined QM/MM method in desulfurization mechanism in larger and complex system is also previewed.

Key words: molecular simulation; desulfurization mechanism; application

从环保的角度出发和加快燃料电池的应用^[1],汽油等燃料的低硫、零硫化已成为研究重点。对于深度脱硫,主要是脱除其中噻吩硫,采用常规的脱硫方法已很难满足要求。在混和物分离和纯化方面,吸附分离的应用日益深入。汽油中的含硫化合物主要为硫醇、硫醚、二硫化物以及噻吩及其衍生物等有机硫,此外汽油、柴油含有大量的芳烃,它们之间存在着竞争吸附。研究者们不但对一元的模拟体系进行研究,还对二元、多元的模拟体系进行了研究^[2]。目前对脱硫吸附剂的开发大都以无机材料为主^[3-4],再生比较困难,有关脱硫机理的研究深度还不够,同时开发新性能的催化剂需要充分认识和理解脱硫作用的本质和微观机理,这样可以为实现高吸附容量、高选择性、易再生、高转化率脱硫材料的分子设计提供理论依据。

分子模拟在实验的基础上,依靠基本原理,建立模型与算法,从分子和原子水平上研究体系的结构与性质。包括量子力学方法(QM)和分子力学方法(MM)及其组合的方法(QM/MM)。分子模拟应用于

吸附脱硫的研究正在得到研究者的重视^[5-6]。本文将对这些方法的应用研究进行介绍。

1 量子力学方法

量子力学方法涉及核外电子的相互作用,计算通过求解薛定谔方程研究体系的结构和电子性质。它包括半经验分子轨道法(semi-empirical MO)、从头计算分子轨道法(ab initio molecular orbital)、电子密度泛函理论(electrical density functional theory, DFT)和 X_α 方法。半经验法不具有普遍性,其选择具有针对性。从头计算分子轨道方法由于其理论上的严格和计算结果的可靠性,将逐渐在计算化学中居于主导地位。密度泛函方法的长处在于包含了电子相关,可以用于吸附剂改性及活性位的确定。现在常用的密度泛函方法一般同时包括了HF和DFT的混合方法,这种方法被称为自洽混合泛函(self-consistent hybrid approaches, SCH)。根据引入近似程度的不同, X_α 方法主要可分为以下几种:①自洽场多重散射 X_α 法(SCF-MS- X_α 法);②分立变分 X_α 法(DV- X_α 法);

收稿日期:2006-01-11

基金项目:国家自然科学基金(20436030);江苏省重点实验室开放课题基金(KJS03017);南京工业大学博士创新基金(BSCX200507)资助项目

作者简介:曾勇平(1977-),男,博士生;居沈贵(1968-),男,博士,副教授,主要从事传质与分离方面的研究,通讯联系人,025-83587182, jushen-gui@163.com。

③原子线性组合 X_α 法(LCAO- X_α 法)。此外,模型势方法(model potential method),又称赝势方法(pseudopotential method),也得到了很好的应用。

基于量子力学的模拟称为计算量子化学(computational quantum chemistry),计算结果最为可靠,但计算量较大而处理的体系较小,通常用于处理 100 个原子左右的小分子体系,可以准确预测体系的结构及化学键、分子轨道和化学反应机理,能够从深层次上来合理解释脱硫现象。量子力学的计算结果可以从本质上阐明分子的构像以及分子间的相互作用力。

目前使用较多的软件包有 Gaussian、Dmol³、HyperChem 等。Dmol³ 是基于 DFT 算法的量子力学软件包,可以进行团簇模型的计算和利用内标法快速进行周期性边界结构模型的计算。Pople 提出了 Gaussian70,使得量子力学成为广泛普遍的用法。Gaussian 是基于 HF 方法的计算软件,作为一种强大的工具,主要用于以下几个方面:①研究大分子的反应和光谱;②通过自旋-自旋耦合常数确定构像;③研究周期性体系;④预测光谱;⑤模拟在反应和分子特性中溶剂的影响。它的配套软件为 GVIEW,用于构建输入文件和以图的形式显示计算结果。

量子力学方法在脱硫机理中的应用主要分为以下几个方面。

1.1 π 络合

π 络合键力介于化学键力与范德华力之间,它对选择性地脱除汽油中的噻吩类化合物有着重要意义^[7]。Cu⁺(1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s⁰)与噻吩芳环间的 π 络合使深度脱硫易于进行。通过 π 络合阳离子能够使它们的空 s 轨道形成 σ 键,另外它们的 d 轨道电子与硫环形成 π 反键轨道(π^*)。实验数据和分子轨道计算表明有机金属硫分子(比如噻吩)与 Cu⁺ 的 π 络合比不含硫的芳香环(比如苯)与 Cu⁺ 的 π 络合强。

Hernandez-Maldonado 等^[7]使用新型 π 络合吸附剂研究柴油、汽油、航空汽油的脱硫。使用不同的离子交换方法如:液相离子交换(LPIE),用 Cu⁺、Ni²⁺、Zn²⁺ 与八面沸石分子筛进行离子交换制备吸附剂。使用水溶液时,为了提高离子交换的程度,应该避免阳离子的水解。在使用气相离子交换方法和固体状态离子交换方法时也应该避免阳离子水解的局限性。在对火焰光度检测器(FPD)的非线性反应进行优化和校准后,可以检测到质量分数低至 2×10^{-8} 的硫,并用总硫分析器进行了验证。 π 络合吸附剂的脱硫效果从高到低为:Cu(I)-Y(VPIE) > Ni(II)-Y

(SSIE) > Ni(II)-X(LPIE) > Zn(II)-X(LPIE) > Zn(II)-Y(LPIE)。使用 DFT 方法,在 B3LYP 水平上采用 LanL2DZ 基组,通过构型优化和键能的计算,得出与 Cu⁺、Ni²⁺、Zn²⁺ π 络合后的 Y 分子筛吸附剂的吸附性能:Cu⁺ > Ni²⁺ > Zn²⁺。这与实验结果很吻合,最佳的吸附剂 Cu(I)-Y(VPIE)的最大吸附容量在商业航空汽油(质量分数为 3.641×10^{-4} 的硫)和柴油(质量分数为 2.972×10^{-4} 的硫)中,每克吸附剂分别达到 0.395 mmol 和 0.278 mmol 的硫。

1.2 团簇模型

团簇模型方法是研究化学吸附的最重要的量子化学方法之一,其基本思想是用一小簇原子来类比表面,关键问题是消除模型的边界效应。许多文献采用团簇模型代替吸附剂(如分子筛)的活性中心,较好地反映了活性中心的局部结构,而且计算量较小。

Orita 等^[8]用 DFT 方法研究了噻吩在 MoS₂ 团簇模型上的吸附,MoS₂ 团簇模型是这样建立的:中心 Mo 原子在含有第一行过渡金属元素(如 Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn)的 Mo₁₆S₃₂ 团簇模型的平面上,吸附能与 HDS 活性之间是火山型关系,这表明活性位与噻吩之间的适度的作用对 HDS 活性很重要。

Chen 等^[9]用 DV- X_α 法在团簇模型上计算了 MoS₂、噻吩、四氢噻吩及它们相关的吸附体系的电子和键的性质。结果表明 MoS₂ 的 Mo-S 键比较弱,Mo 原子和 S 原子分别通过和对方结合而聚集在一起。通过位置、坐标、键型可以把硫原子分为 3 种类型。MoS₂ 的 d 带与第 VIII 族的过渡金属的不同,而且它明显地影响吸附性能。结果还显示噻吩在 MoS₂ 上的吸附很弱、反应复杂、活性很低。

Chen 等^[10]用 DV- X_α 法在团簇模型上计算了 Co₉S₈、RuS₂ 和相关的噻吩吸附体系的电子和键的性质。Co₉S₈ 和 RuS₂ 的键的性质显示了很大的不同:对于 RuS₂,Ru 原子和 S 原子分别通过和对方的结合而聚集在一起。另外 RuS₂ 中最近的 S-S 键在成键的过程中起了很重要的作用。对于 Co₉S₈,S 原子和八面体的 Co(I)原子分别通过和对方的结合而聚集在一起;四面体的 Co(II)原子通过与硫结合而聚集在一起,这类似于 Co(II)-Co(II)键的形成。所有这些金属-S 键不强;在部分表面上硫通过与表面形成 SH 团簇可以很容易地被脱除。不同类型的硫原子可以通过它们的位置、坐标和键的状态进行区分。这些硫化物的 d 轨道与第 VIII 族的过渡金属不同,它显著地影响了它们的吸附性能。在这些硫化物上吸附了的噻吩分子由于不同的吸附方式显示出

了迥异的行为。吸附了的噻吩的活化方式由它自己的电子与键的性质和活性位决定。

Anibal 等^[11]使用 *ab initio* HF 法和赝势方法计算了 H₂S 在 X/MoS₂ 催化剂上的吸附,用 XMo₂S₁₀H₆ (X = Zn、Cu、Ni、Co) 团簇为模型。考察了 2 种垂直的吸附模型。电子性质的分析表明吸附能不仅仅取决于 Zn、Cu、Ni、Co,同时也取决于 Mo₂S₁₀H₆ 的电子状态,它决定了 X 原子的电子分布。在金属中心的吸附物的几何优化表明从 H₂S 原子到 XMo₂S₁₀H₆ 团簇有少量电荷转移,为物理吸附。

1.3 金属表面吸附

作为反应模型,噻吩在许多金属表面的吸附被广泛的研究^[12-17]。脱噻吩的关键步骤是 C—S 键的断裂,但对其具体过程研究还不透彻。对噻吩的初始吸附形式的了解有助于研究的进行。

Orita 等^[17]根据 Mittendorfer 和 Hafner^[18]使用 DFT 方法对噻吩在 Ni(100) 表面的吸附的研究,使用 *ab initio* density functional theory 方法进一步研究了噻吩在 Ni(100)、Cu(100) 和 Pd(100) 表面的吸附,检验了多种平行的和正交的吸附构型;对于 Ni(100),分散的和吸附的分子结构的能量相差不大,噻吩仅以分子形式吸附在 Cu(100) 和 Pd(100) 表面,吸附表面的稳定结构都很相似。

Morin 等^[19]用第一原理部分密度泛函方法 (first principal local-density-functional) 和 Vienna 从头算模拟软件包 (*ab initio* simulation package) 计算了噻吩 (C₄H₄S) 在 Ni(110) 表面不同的吸附可能性;对每一个构型都进行了几何优化;详细地分析了最稳定的分子和 Ni(110) 表面构型的结构和电子性质,说明了分子结合位的扭曲以及分子和 Ni(110) 表面间的反应。得到了 3 种吸附能较大的结构,它们的分子平面都与 Ni(110) 表面平行。从这些稳定的结构看各种脱硫方法都应该被正视。对于最稳定的结构,吸附噻吩是一个活泼过程,能垒为 0.70 eV,稳定性稍微低一点的 2 种结构易分解成 C₄H₄ 和 S 原子,能垒为 0.07 eV。

1.4 金属配位作用

密度泛函方法是研究过渡金属化合物分子性质的有效工具,它能够精确的描述金属配位作用,只要合适地选择基组,其计算结果与实验结果能很好地吻合。

Liu Ping 等^[20]使用 DFT 方法研究了在钼的碳化物表面如: α -Mo₂C(001), δ -MoC(001) 以及 Mo₈C₁₂ 纳米粒子等脱除 SO₂ 和噻吩。研究得到了配合作用

和空间位阻效应,尽管 C/Mo 比率很高和 C₂ 基的存在,Mo₈C₁₂ 纳米粒子与 α -Mo₂C(001) 对 SO₂ 的活性都较高;相反,SO₂ 与 δ -MoC(001) 键合较弱。同时,在 Mo₈C₁₂ 和 α -Mo₂C(001) 上观察到 S—O 键的断裂。与一般的假设相反,C 原子对 SO₂ 的分裂能起到重要作用。对于噻吩的吸附,只有 α -Mo₂C(001) 有较高的化学活性,它促使噻吩 S—C 键的断裂,但是噻吩与 δ -MoC(001) 和 Mo₈C₁₂ 的作用较弱。在纳米粒子上,C₂ 基与噻吩的空间位阻效应克服了处于边缘位置的 Mo 原子的活性。研究结果还阐明了金属化合物纳米粒子上的配位作用与空间效应之间的相互影响。

2 经典力学方法

以上介绍的 QM 方法在计算中都涉及电子运动的情况,因而计算量很大,目前还不能进行大分子的计算,对于复杂体系需要用 MM 方法来处理。MM 方法关键问题是提供准确的粒子间相互作用位能,它不考虑电子效应,而是考虑基于核间的相互作用,电子效应通过参数体现在力场中,故计算速度较快,可以处理数千个原子的大体系。模拟结果的正确性取决于所选择的力场,可以通过实验结果检验方法的正确性。方法包括分子动力学模拟 (molecular dynamics, MD)、蒙特卡罗模拟 (Monte Carlo, MC) 和能量最小化 (Energy Minimization, EM)。由于体系的复杂性,有时需要综合使用分子力学的几种方法。EM 方法可以用于研究阳离子位置、吸附位等,Titiloye 等^[21]通过能量最小化方法研究得到甲烷和丙烷分子优先占据孔道交叉处;MC 方法用于研究吸附分子的吸附位和吸附能及其随吸附量、温度和压力的变化,MC 方法可分为 GCMC (grand ensemble Monte Carlo) 和构型偏倚 Monte Carlo 方法 (configuration bias Monte Carlo, CBMC),前者特别适合研究气体的表面吸附问题。王宁等^[22]用二次生长法制备 MFI 型分子筛膜,并用 XRD 和 SEM 对其进行了表征,通过测试氮气、氧气、氩气、氟气、氦气在分子筛膜上吸附的相对密度和相对压力相关数据,根据数据绘制的吸附等温线,都类似于反正切曲线。同时应用 GCMC 法模拟这些数据,绘制等温线,并与实验结果进行比较。结果证实 GCMC 法的模拟结果是可靠的。GCMC 法模拟,可以直接应用于这类研究。曹达图等^[23]用巨正则系统 Monte Carlo 方法模拟了甲烷在活性炭孔中的吸附行为,在低温时 ($T = 74.05$ K),模拟并观察到了甲烷分子在狭缝活性炭孔中的吸附、

脱附以及毛细凝聚现象,得到了吸附等温线和孔中流体的局部轮廓图,与文献比较表明模拟方法是正确的。

目前主要的软件有 Cerius²、Insight II、Discovery 等。MM 比 QM 的计算快几个数量级,在复杂计算中很重要。

分子力学方法可以得到吸附热、吸附等温线、Henry 常数、吸附位及其随温度、压力的变化。Ju 等^[5]以 MC 方法模拟乙硫醇分子在 MFI 和 MOR 分子筛上的吸附行为得出的平衡吸附量与文献报道的吻合。并且表明乙硫醇分子在 2 种沸石上的吸附量存在差异,可以看出乙硫醇分子对这 2 种拓扑结构的沸石有选择性,这可作为分子型选型的理论指导。石灵娟等^[24]采用 MM 方法与 MD 方法计算了柴油馏分中硫化物二苯并噻吩(DBT)、4-甲基二苯并噻吩(4-MDBT)、4,6-二甲基二苯并噻吩(4,6-DMDBT)在 MoS₂ 晶体表面的低能吸附构像、吸附热和吸附形式。研究结果表明该类硫化物能够自发吸附在 MoS₂ 晶面上,并且形成稳定的平面物理吸附;并且 4-MDBT、4,6-DMDBT 的吸附热较 DBT 大,表明 4-MDBT、4,6-DMDBT 类硫化物的低硫活性不能归因于此类硫化物在催化剂表面有吸附困难。对硫化物具有选择性的模拟较少。目前对吸附脱硫的模拟一般在全硅沸石进行是因为力场相对较易确定,但当改性后,如引入过渡金属离子后,力场不容易确定,因此对于分子筛改性方面的模拟有待进一步研究^[6]。

3 结语

量子力学方法已广泛用于研究中小分子的结构性能和反应历程,但随着体系增大,计算量迅速增加。采用团簇模型对催化机理的量化计算时忽略了周围分子筛骨架的静电势的影响,并且在过渡态的优化结构不一定得到合适的分子筛,QM/MM 方法可以用来解决此类问题。它把体系划为 2 个或多个部分,活性部分用 QM 方法计算,其余部分用经济的 MM 方法处理^[25],既利用量子力学的精确性又利用分子力学的高效性,不仅保证了结果的可靠性又大大简化了计算,是分子模拟的一个新趋势。

参考文献

[1] Shaker H, Erkey C. Removal of dibenzothiophene from model diesel by adsorption on carbon aerogels for fuel cell applications[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2003, 42(26): 6933 - 6937.

- [2] Velu S, Ma X, Song C. Selective adsorption for removing sulfur from jet fuel over zeolite-based adsorbents[J]. Ind Eng Chem Res, 2003, 42: 5293 - 5304.
- [3] Hernández-Maldonado A J, Yang R T. Desulfurization of commercial liquid fuels by selective adsorption via π -complexation with Cu(I)-Y zeolite[J]. Ind Eng Chem Res, 2003, 42: 3103 - 3110.
- [4] 居沈贵, 曾勇平, 祝宁东, 等. 负载金属离子合成分子筛脱除汽油中硫醇的性能[J]. 现代化工, 2002, 22(7): 27 - 33.
- [5] Ju S, Zeng Y, Yao H. Computer simulation of the adsorption of ethanethiol in silicalite of MFI and MOR[J]. J Chem Phys, 2004, 121: 9098 - 9102.
- [6] 居沈贵, 曾勇平, 姚虎卿, 等. 吸附脱硫及分子模拟计算应用的研究进展[J]. 现代化工, 2005, 25(7): 11 - 13.
- [7] Hernandez-Maldonado A J, Yang F H, Qi G, et al. Desulfurization of transportation fuels by π -complexation sorbents: Cu(I)-, Ni(II)-, and Zn(II)-zeolites[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 56: 111 - 126.
- [8] Orita H, Uchida K, Itoh N. A volcano-type relationship between the adsorption energy of thiophene on promoted MoS₂ cluster-model catalysts and the experimental HDS activity: ab initio density functional study[J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 258: 115 - 120.
- [9] Chen R, Qin X. Quantum chemical study of MoS₂ hydrodesulfurization catalysts[J]. Journal of Molecular Catalysis, 1991, 64(3): 321 - 335.
- [10] Chen R, Qin X, Hu J. Quantum chemical study of hydrodesulfurization catalysts. Part II. DV-X α calculation on clusters of Co₉S₈ and RuS₂[J]. J Mol Catal, 1992, 75(3): 253 - 276.
- [11] Anibal S, Armando H, Rafael A. Interaction of H₂S with the X/MoS₂ surface(X = Zn, Cu, Ni, Co). A theoretical study[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2001, 105(26): 6519 - 6525.
- [12] Caldwell T E, Abdelrehim I M, Land D P. Thiophene decomposition on Pd(111) forms S and C₄ species: a laser-induced thermal desorption/Fourier transform mass spectrometry study[J]. Surface Science, 1996, 367: L26 - L31.
- [13] Imanishi A, Yagi S, Yokoyama T, et al. Structural and electronic properties of adsorbed C₄H₄S on Cu(100) and Ni(100) studied by S K-XAFS and S-1s XPS[J]. J of Electron Spectrosc and Relat Phenom, 1996, 80: 151 - 154.
- [14] Nambu A, Kondoh H, Nakai I, et al. Film growth and X-ray induced chemical reactions of thiophene adsorbed on Au(111)[J]. Surface Science, 2003, 530: 101 - 110.
- [15] Terada S, Yokoyama T, Sakano M, et al. Thiophene adsorption on Pd(111) and Pd(100) surfaces studied by total-reflection S K-edge X-ray absorption fine-structure spectroscopy[J]. Surface Science, 1998, 414: 107 - 117.
- [16] Su G, Zhang H, Wan L, et al. Phase transition of thiophene molecules on Au(111) in solution[J]. Surface Science, 2003, 531: L363 - L368.
- [17] Orita H, Itoh N. Adsorption of thiophene on Ni(100), Cu(100), and Pd(100) surfaces: ab initio periodic density functional study[J]. Surface Science, 2004, 550(1/2/3): 177 - 184.
- [18] Mittendorfer F, Hafner J A. DFT study of the adsorption of thiophene on Ni(100)[J]. Surface Science, 2001, 492(1/2): 27 - 33.

遇热收缩的物质

日本物理与化学研究所(RIKEN)的一个研究小组开发出一种随温度升高而显著收缩的物质,研究人员称之为“负热膨胀”。预期此物质能用在精密器件和需要避免热膨胀的元件方面。

新物质是非钙钛矿结构的氮化锰(Mn_3XN),在X位上的一些锌和镓原子被锗所取代。此物质于室温附近显示出连续的、明显的负热膨胀性,其负热膨胀率比具有同样性质的现有物质要大好几倍。研究人员称,随温度升高而产生的热收缩程度可以通过变更物质的成分及成分的比例来控制。

此物质是将一种X位上20%~70%的锌和镓原子替换成锗的物质与另一种X位上的锌和镓原子全部替换成锗的物质相混合,然后将混合物烧结制得的。这样制备的产品如同金属一样具有很高的导电性和导热性,它还有比铝和铁要高得多的机械强度。

JCW,2005,46(2348):3

高浓度一氧化碳中使用的 燃料电池电极

由日本Saitama工业研究所和Ecodevice公司的研究人员组成的研究小组开发出一种新的、能够在高浓度一氧化碳(CO)中产生足够电力的燃料电池电极。他们认为该电极能够在聚合物电解质燃料电池中工作,并将测试其长周期稳定性,使电极能得到实际应用。

现有的燃料电池是用催化剂脱除CO对电极进行保护的,使电极不被CO破坏。而新电池的电极受到CO破坏后能在短时间内恢复其功能,即不需要使用脱除CO的催化剂。

此电极也像其他类似的电极一样使用铂催化剂,但它的催化剂层已经过特

殊处理。研究人员确定这种电极甚至在体积分数为0.1%的CO存在时也能很好工作,这一特性在类似的电极方面未见报道。

研究人员计划开发能经受体积分数为1%的CO的电极。使用这种电极可不必将作为燃料用的氢气进行精制,从而可以省去特殊的精制装置,也就节省为放置燃料电池所需的空间,因而能够节约成本。

JCW,2006,47(2353):3

可除去有机砷的新型土壤 处理系统

近来发现日本Kamisu地区的地下水受到污染及土壤受到有机砷化物的污染,故急需有新的土壤处理措施,以免因此造成有机砷环境污染。

日本国家先进工业科学与技术研究院(AIST)及三井工程与造船(Mitsui Engineering & Shipbuilding)公司共同开发出一种能从被剧毒物质污染的土壤中有用地提取出有机砷(主要是二苯亚砷酸)的技术,此技术使用了由低浓度磷酸和醇配成的清洗剂。研究人员确认此清洗剂能100%从土壤中除掉有机砷,且能循环回用;回收的有机砷的体积浓度低,故此技术能降低受污染土壤的处理费用。该研究院将进一步研究残留在土壤中极微量有机砷的控制浸出法,并计划研究出特定污染点的检验方法。

JCW,2006,47(2351):2

地下储存二氧化碳项目进入 第二阶段

日本地球创新技术研究所(RITE)将二氧化碳(CO_2)储存于地下水的项研究工作已进入第二阶段,接近实际应用。

2000—2004年的第一阶段工作中,研究人员在该研究所地处Teikoku油田Nagaoka矿的Iwanohara运作中心进行了

示范性试验,工作是研究 CO_2 注入地下蓄水层中的行为、机理及其模拟系统的开发。试验的监测工作全部完成,试验结果表明:注入地下蓄水层的 CO_2 累计达1万t,其他国家报道的数量以百万吨计。该研究所认为,即使考虑到日本复杂的地质条件,将 CO_2 注入蓄水层在技术上是可行的。

2005—2007年的第二阶段工作中,要组建6个研究组研究及测试以实际应用为目的项目各个方面。研究将包括:受压 CO_2 的监测、所需的技术装置、所需费用的计算、勘查全国能储存 CO_2 的蓄水层等。

JCW,2006,47(2351):5

碳纳米纤维

日本三菱材料(Mitsubishi Materials)公司的子公司Jemco公司开发出一种导电填料、一种涂料、一种以Jemco公司专有的多壁碳纳米管(MWNT)为原料的电池材料和薄片状的碳纳米纤维(CNF-P)。

这些新产品是用铁和钴等金属催化剂气相催化工艺合成的,结晶度很高,杂质少,比表面积也很小。在一种树脂组分中,即使只加少量由多壁碳纳米管分散的聚碳酸酯,也能使该树脂具有稳定的导电性且能使其质量不易变差。

含有多壁碳纳米管的模压制品具有很高的强度,当多壁碳纳米管均匀地分散在聚酯纤维中能提高聚酯纤维的强度,且可降低其电阻。也可将多壁碳纳米管分散到液体中,然后将液体涂覆于膜上得到透明的导电膜。Jemco公司已生产出各种各样含有多壁碳纳米管的溶剂。

在锂离子电池组件中使用CNF-P,可比现用的碳材料产生更大的功率和更好的电流特性。在个人计算机中CNF-P也具有充电和放电的可能性,这一点优于其他石墨材料。JCW,2006,47(2352):2

(上接第69页)

- [19] Morin C, Eichler A, Hirschl R, et al. DFT study of adsorption and dissociation of thiophene molecules on Ni(110)[J]. Surface Science, 2003, 540(2/3):474-490.
- [20] Liu Ping, Rodriguez J A, Mucherman J T. Desulfurization of SO_2 and thiophene on surfaces and nanoparticles of molybdenum carbide: Unexpected ligand and steric effects[J]. J Phys Chem B, 2004, 108:15662-15670.
- [21] Titiloye J O, Parker S C, Stone F S, et al. Simulation studies of the

structure and energetics of sorbed molecules in high-silica zeolites[J]. J phys chem, 1991, 95:4038-4044.

- [22] 王宁,袁文辉,毕怀庆. GCMC模拟法研究MFI型分子筛膜的吸附特性[J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22(4):547-551.
- [23] 曹达图,高广图,汪文川. 巨正则系统Monte Carlo方法模拟甲烷在活性炭孔中的吸附储存[J]. 化工学报, 2000, 51(1):23-29.
- [24] 石灵娟,周函,代振宇. 几种典型硫化物在 MoS_2 晶面上吸附形式的研究[J]. 计算机与应用化学, 2004, 21(3):501-504.
- [25] 刘志平,黄世萍,汪文川. 分子计算科学—化学工程新的增长点[J]. 化工学报, 2003, 54(4):464-476. ■