

沸石及其膜在微型设备中的制备与应用进展

石春艳¹, 蒋 晖², 张雄福¹

(1. 大连理工大学化工学院化学工艺系, 辽宁 大连 116012;

2. 大连市农产品质量监测中心检测室, 辽宁 大连 116021)

摘要:综述了微反应器的优点以及运用沸石及其膜组装微型反应器的制备方法、研究进展及应用前景。分析了沸石及其膜组装微型器件的类型、制备和应用,重点讨论了沸石在微型设备中的组装制备方法、特点和沸石及其膜反应器良好的应用开发潜力。

关键词:微反应器;微系统;沸石;沸石膜;制备

中图分类号: O614;TB383

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)S1-0030-04

Preparation and application of zeolites and zeolite membranes in microreactors

SHI Chun-yan¹, JIANG Hui², ZHANG Xiong-fu¹

(1. Department of Chem. and Technol., School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China; 2. Dalian Monitoring Center of Agricultural Food and Product Quality, Dalian 116021, China)

Abstract: In this paper, the advantages of microreactor compared to large-scale reactors, the preparation and applications of the microreactors fabricated with zeolites and zeolite membranes were reviewed. The progress in the preparation and applications of zeolites and zeolite membranes in micro-scale areas (including microseparator, microreactor and microsensor, etc.) are especially discussed.

Key words: microreactor; microsystem; zeolite; zeolite membrane; preparation

微化工技术是 20 世纪 90 年代初兴起的一项新技术,着重研究时空特征尺度在数百微米和数百毫秒以内的微型设备和并行分布系统中的过程特征和规律,其目标是能大幅度减小过程系统的体积或大幅度提高单位体积的生产能力^[1]。微化工技术的发展标志着化学工程学发展的一个重要趋势是向微型化迈进,而微反应器作为微化工技术的核心设备受到广泛的关注。

近年来,随着微电子和微精密机械加工技术的提高以及在设计 and 组装微型混合器、微型反应器和微分离器方面取得的进步,使得化工厂、制药厂和铸造厂实现微型化的目标越来越近。微型反应器在催化、化学和生物化工研究领域,作为分析工具也具有巨大的潜力。微型反应器不但具有高的传质、传热速率、短停留时间和层流等特点,而且又是研究复杂反应系统的最有力工具。同时可为研究反应机理和动力学(这些是催化剂优化操作、反应器设计和放大过程所必须研究的)提供重要信息,而且还可用来探

视合成路径,以确定最有效和对环保有利的合成路线。

1 沸石及其膜组装微型器件的研究与应用

许多反应过程都需要活性催化剂。虽然微反应器的比表面积比宏观反应器增加了很多,但是与许多纳米孔道材料相比仍小 3 个数量级,因此如何在微通道内制备出具有丰富孔隙率的催化剂或载体是微反应技术能否成功应用的关键问题之一。由于微反应器自身的特点,无法采用传统方法负载催化剂,因为在反应过程中,催化剂小颗粒产生不规则堆积而导致反应器内温度和浓度分布的均匀性变差,容易形成局部高温;不规则的流量分布也会使得压降增加。于是人们发展了一些特殊的在微反应器中催化剂的制备技术,对于颗粒状或粉末状催化剂,多数采用溶剂将其配制成悬浮液,再注入微通道中并分散、干燥和焙烧形成涂层^[2];对于金属氧化物催化剂,采用浸渍或注入再焙烧的方法制备^[3]。其特点

收稿日期:2006-04-14

基金项目:教育部留学回国人员科研启动经费资助(教外司留[2004]527号)

作者简介:石春艳(1980-),女,硕士生;张雄福(1963-),男,博士,副教授,主要从事无机膜和多孔材料的合成与应用研究,通讯联系人,0411-88993605,xfzhang@dlut.edu.cn。

是均不采用增大微通道内壁比表面积的载体化技术,而是将催化剂附着于反应器内壁之上。这种技术一方面增加了微通道的空隙率和比表面积(可增加10 000~100 000倍),另一方面使得活性催化材料得到充分利用。但是这些方法的明显缺点是催化剂在微通道中的均匀分散性差且结合不牢固,在反应过程中催化剂极易流失和脱落,导致反应活性下降或不稳定,这些缺陷极大地限制了微反应器优势的充分发挥。此外,如何运用优异的环保型催化剂原位合成组装微反应器、如何将新型的膜分离技术与微反应器组合,以充分发挥催化剂、膜分离技术与微反应器的多重优势,也是微化工研究领域所面临的新的问题和挑战。

沸石分子筛作为一种优异的环保型催化与分离多孔材料,已替代传统催化剂广泛用于各种化学工业生产。沸石分子筛具有孔径小而均一、沸石晶体中的阳离子可被其他离子交换、硅铝比可调节、硅或铝原子可被其他杂原子取代等特性,可制备出结构类型、孔径大小、表面性质不同的沸石催化、分离和传感器等材料,适用于不同的分离与催化领域^[4-6]。沸石分子筛本身不仅是一种优异的催化剂,也是一种孔隙率高、比表面大的制备贵金属催化剂的良好载体。沸石分子筛的快速发展、新品种的不断涌现及其结构的多样性又带来了其性质上的多样性,为新型复合材料的研究和应用提供了丰富的内容和广阔的天地。沸石分子筛组装微反应器不仅充分发挥沸石分子筛和微反应器技术的双重优势,而且也是实现微型反应器中催化活性组分均匀负载并固定的最佳途径之一,并且可将沸石在微型反应器通道中连续生长成膜,组装成微型沸石膜催化反应器和微型膜分离器,充分发挥膜催化和膜分离的作用和优势。因此,沸石在微型器件中的制备与应用研究受到了极大的关注。

1.1 沸石与沸石膜微型器件的制备方法

在微通道中均匀负载沸石催化剂以及合成出具有完美界面的沸石膜是沸石或沸石膜微型器件设备应用的基础。目前,在微型反应器中制备充当催化剂和载体的沸石层或充当分离层的沸石膜的方法类似于常规沸石膜的制备过程,但与大尺寸反应器不同的是,在微设备中不需要合成出一大片连续的沸石膜,而是在微通道中合成出一些小面积的沸石膜,这些小面积沸石膜通过微设备的合并连接同样能达到相同的有效膜分离面积,关键是如何使沸石在微纳米级的微通道内连续生长并可控形成所设计要求

的沸石层或沸石膜。Wan等^[7]比较详细地介绍了4种在硅片上刻蚀出的微通道中均匀负载沸石催化剂的方法:第1种是将沸石粉末配制成悬浮液引入到微通道中,用超声波轻微振荡确保粉末在微通道中均匀分散,于823 K下煅烧增加粉末与微通道的粘合力,可以通过重复沉积控制沸石催化剂的负载量;第2种是在微通道中直接水热合成沸石膜作为催化剂;第3种是在硅片表面涂覆硅烷偶联剂,然后再将沸石晶种重复沉积固定在微通道中,焙烧除去偶联剂后二次水热合成沸石膜;第4种是在硅片载体上合成出沸石膜,然后通过刻蚀沸石-硅片的复合材料制备T型微反应器,这样沸石催化剂就固定在刻蚀出的微通道中。Chau等^[8]也是应用Wan等的第3种方法在硅材料微通道中沉积纯硅沸石晶种,并且得到2.5 μm厚度的纯硅沸石膜。对于不锈钢材料的微反应器通道,制备沸石催化剂的方法与硅材料的接近。Coronas等^[9]应用了一种比较特殊的方法制备微型膜反应器,他们使用激光在不锈钢板上钻取直径为30~70 μm的孔洞,然后在孔洞内采用水热法合成出沸石膜。应用这种方法制备出的微型膜反应器彼此之间相互隔离,能够单独地与不同阳离子进行离子交换,从而在同一个装置中能够呈现出不同的催化性能和吸附性能。沸石在载体上的合成方法的发展也为催化剂在微反应器中的沉积提供了新的步骤。

笔者所在课题组^[10]将新颖的化学偶联剂和电泳引入晶种二次合成法,成功地在多通道(微通道长25 mm、宽300 μm、深600 μm)的不锈钢微反应器上制备了NaA分离膜和NaY沸石催化膜,并将其应用于渗透蒸发及缩合反应来检测微型膜反应器的渗透性能及催化性能,得到比较好的结果,为沸石微型装置的组装提供了很好的制备方法。

1.2 沸石与沸石膜微型器件的应用

1.2.1 微分离器

微设备中的分离技术是微化学技术发展的核心。沸石及其膜以优异的分子筛分特性和孔径可调节性成为小型设备中实现膜分离过程的最佳候选。而小型化设备的巨大比表面积及高效的质量和热量传输速率,能够使分离过程从中受益。

Leung等^[11]应用传统的半导体制造技术,在硅片(用500 nm厚的Si₃N₄薄膜修饰表面)上刻蚀出7排7列、边长300 μm的正方形孔洞,在孔洞中应用二次水热法合成出Silicalite-1沸石膜。应用这种沸石膜微分离设备分别对各种单组分气体和混合气体

进行测试,发现气体的渗透率与常规反应器相比高出 1 个数量级,且气体选择渗透性较好。Lai 等^[12]用不同浓度的水和苯甲醛的混合溶液测试了在微通道反应器中合成的 ZSM-5 沸石膜的渗透和分离性能,发现在含水质量分数为 1% 的情况下,分离因数可达 240 000。与常规的管式膜反应器相比,微反应器中的渗透通量高出 2~4 倍,且与水浓度呈线性关系。

对于那些受热力学限制的反应来说,使用沸石膜选择性地分离一种或多种副产品能够提高反应的转化率和选择性及产品纯度,也能够避免由于那些不需要的副产品而导致的催化剂中毒或失活现象。

1.2.2 微反应器

一般来说,那些产量小、附加值高、反应条件苛刻以及对产品选择性要求很高的精细化学品及医药产品的生产面临着许多问题,比如从实验室到工业生产中的规模放大导致的浪费、产品的纯化以及给周围环境带来危害等。微反应器技术为这些化学品生产中出现的这些问题提供了新的解决途径,可以对其进行安全和环保生产。Wan 等^[13]应用二次合成的方法在带有微通道的多孔不锈钢背面合成 ZSM-5 沸石膜以及在正面微通道中涂敷 TS-1 粒子作为催化剂,用来选择性氧化苯胺成为氧化偶氮苯。通过 ZSM-5 沸石膜选择性地脱除水,使 TS-1 催化剂的失活速率降低了 20%;氧化偶氮苯的选择性也有所提高,而且产率与脱除水前相比提高了 35%。微反应器能够为苯胺氧化这样的强放热性反应提供有效的热量传输,将危险的有毒化学品合成固定在一个较小的且传热传质速率大的反应单元内进行,风险就会降低很多。

Zhang 等^[14]采用多孔不锈钢 35 通道的微反应器,在其背面合成 NaA 沸石膜用于分离反应生产的水,然后将 NaX 分子筛与氯化铯溶液进行离子交换制备 CsNaX 催化剂,采用在微反应器通道内先涂刷 20% 的聚二甲基二丙烯氯化铵 (PDAMAC) 作为粘合剂,用泵将 1% (质量分数) 的 CsNaX 催化剂悬浮液送入到微通道中,使其附着于 PDAMAC 上,煅烧除去 PDAMAC 后, CsNaX 催化剂则附着于微通道中。将其用于催化 Knoevenagel 缩合反应,发现比传统固定床反应器生产的产品产率高出约 20%。这是因为微反应器内的催化剂比表面积大,传质效率高,且及时地移出产物中产生的水,打破热力学平衡,有效地避免了质量传输限制,使反应向产物方向进行,而这些正是固定床反应器所不具备的。

许多微反应器的应用都涉及到气相合成的应用,特别是快速高温和放热量大的反应,质量传递和热量传递对反应过程的影响是十分显著的,而微反应器的优势正好可以适应这类反应的特点,为其提供理想的反应场所。

Wan 等^[15-16]以在微通道反应器中合成的 5 μm 厚的钛硅沸石膜作催化剂,对 1-戊烯进行催化环氧化生成 1,2-环氧戊烷,得到了较高的产率。Rebrov 等^[17]所应用的微反应器是由不锈钢制作的 2 个 1 cm \times 1 cm 的板,每个板上刻蚀了多个直径为 500 μm 的半圆形微通道,然后将 2 个不锈钢板对合起来形成一个具有圆管型微通道的反应器。将 ZSM-5 直接生长在微通道壁上与铈进行离子交换以增加其催化活性,并将其用来催化还原 NO,证明在微通道中较好的质量传输速率能够产生较高的转化率。

1.2.3 微传感器

Sasaki 等^[18]将沸石作为气体敏感涂膜涂覆于微小的石英微量天平上 (QCM),根据天平振荡频率的变化可以探测到微量气体吸附量的变化。实验表明,沸石石英微量天平对气体具有很高的敏感性和选择性。在电容器上沉积沸石,可利用沸石吸附某种物质后介电常数发生变化来检测气体种类和浓度^[19]。沸石即使在高温和低吸附分压下仍有较高的吸附容量,能选择性地吸附传感器所要检测的气体,例如 Plog^[20]应用 NaPtY 沸石负载的叉指传感器在体积分数为 10^{-5} 以下时仍能检测出丁烷,而对 CO 和 H₂ 没有响应。Moos 等^[21]在电容器传感器上负载 H-ZSM5 沸石膜作为传感材料用来检测氨催化还原反应时的浓度变化,实验证明,此传感器对于氨有很强的敏感性,并且屏蔽了 CO、碳氢化合物以及 O₂ 等气体的信号。Vilaseca 等^[22]在半导体微传感器 (Pd/SnO₂) 上负载 20 μm 的 MFI 型或者 LTA 型沸石膜,将其用于甲烷、丙烷和乙醇的气体传感并且得到很高的选择性和灵敏度。Szabo 等^[23]在毫米级的微传感器上负载少量的沸石,用其检测 NO 得到较高的灵敏度。应用沸石制备的气敏微传感器具有选择性高、性能稳定、灵敏度高等优点,可以解决现有的气敏传感器的选择性、稳定性差等问题。

沸石膜可作为感湿材料应用在传感器中测量生产环境中的湿度。用具有高效吸附能力的沸石吸附环境中的水分子时,其介电常数会发生变化,从而电容器输出值也会发生相应变化,继而可测量出空气的相对湿度。Mintova 等^[24]在微小的 QCM 质量传感器上水热合成超薄 (65~980 nm) LTA 型沸石膜,

该沸石膜具有亲水特性,热稳定性良好而且可再生响应。实验表明,在低浓度水蒸气下,这种沸石膜具有较高的灵敏度、较好的可再生性及较长的寿命,并且研究了沸石的厚度对响应时间的影响。Mintova等^[25]也在 QCM 质量传感器上合成出厚度分别为 250、450 nm 的 BEA 型和 LTA 型沸石膜,并且证明了 2 种型号的沸石对于混合物中水的吸附都是非常有效的;相对来说,孔径较大的 BEA 型沸石的吸附速率比孔径较小的 LTA 型沸石快一些,吸附能力强一些。

1.3 其他微型装置

沸石与许多其他化学装置组装在一起作为分析工具在分析化学、生物化学、药物研究中有着巨大的应用前景。沸石规整的孔径结构能够为光化学反应提供一种较为新颖的媒介,它的骨架结构、外表面的阳离子及均一的特性都能对光化学产生深刻的影响。Dutta^[26]介绍了在过去几年沸石应用在光化学领域中的发展以及在环境保护方面的作用。德国因茨(IMM)微技术研究所开发了一种电化学微反应器,并在其中进行 4-甲氧基甲苯合成对甲氧基苯甲醛的反应,得到了较高的选择性^[27]。

2 结语与展望

近年来,微反应器技术的发展十分迅速,已经延伸到化学工程的各个领域。目前,微反应器技术尤其以德国 IMM 微技术研究所的技术最为领先,其他如法国、荷兰、英国以及美国的国际化大公司也在积极地推进该技术的发展。世界著名高等学府以及跨国化工公司如美国麻省理工学院(MIT)、美国 Merck 公司、德国 BASF 公司和美国杜邦(DuPont)公司等纷纷开展了这方面的研究工作。我国微型技术在分析和电化学领域研究得较早,而在微反应器领域的研究起步较晚。2004年5月,在北京举办的第六届国际化学工程和生物技术展览暨会议上和2004年10月12-15日在上海举行的亚洲国际能源与设备展览会上,IMM 微技术研究所首次向国内企业展示了微化工设备,再次携带其最新产品参展,对我国现有化学工程产生重大影响。相信随着微反应器技术的不断发展,沸石及其膜微型器件的应用前景十分广阔,并将实现工业化生产。

参考文献

[1] 陈光文,袁权.微化工技术[J].化工学报,2003,54(4):427-439.
[2] Wang X, Zhu J, Bau H, et al. Fabrication of Micro-reactors using tape-casting methods[J]. Catalysis Letters, 2001, 77(4): 173-177.

[3] Jensen K F. Microreactor engineering—is small better? [J]. Chem Eng Sci, 2001, 56(2): 293-303.
[4] Nanba T, Sugawara K, Masukawa S, et al. Optimization of physical mixtures of Pt/ZrO₂ and H-form zeolites for catalysis of the NO-H₂-O₂ reaction[J]. Ind Eng Chem Res, 2005, 44(10): 3426-3431.
[5] Giannakopoulos I G, Nikolakis V. Separation of propylene/propane mixtures using faujasite-type zeolite membranes [J]. Ind Eng Chem Res, 2005, 44(1): 226-230.
[6] Aoki K, Kusakabe K, Morooka S. Separation of gases with an a type zeolite membrane[J]. Ind Eng Chem Res, 2000, 39(7): 2245-2251.
[7] Wan Y S S, Chau J L H, Gavrilidis A, et al. Design and fabrication of zeolite-based microreactor and membrane microseparators[J]. Micropor Mesopor Mat, 2001, 42(2): 157-175.
[8] Chau J L H, Wan Y S S, Gavrilidis A, et al. Incorporating zeolite in microchemical systems[J]. Chem Eng J, 2002, 88(2): 187-200.
[9] Coronas J, Santamaria J. The use of zeolite films in small-scale and micro-scale applications[J]. Chem Eng Sci, 2004, 59(22): 4879-4885.
[10] Yang Guohui, Zhang Xiongf, Wang Jinqiu, et al. Growth of zeolite NaA layers on porous stainless steel (SS) microchannels [C]//Proceedings of eight international conference on inorganic membranes, Ohio: Cincinnati, 2004: 483-486.
[11] Leung Y L, Yeung K L. Microfabricated ZSM-5 zeolite micromembranes [J]. Chem Eng Sci, 2004, 59(22): 4809-4817.
[12] Lai S M, Ng P C, Martin-Aranda R, et al. Knoevenagel condensation reaction in zeolite micromembranes [J]. Chem Eng Sci, 2003, 66(22): 239-252.
[13] Wan Y S S, Yeung K L, Gavrilidis A. TS-1 oxidation of aniline to azoxybenzene in a microstructured reactor [J]. Appl Catal A, 2005, 281(2): 285-293.
[14] Zhang X F, Lai S M, Martin-Aranda R, et al. An investigation of knoevenagel condensation reaction in microreactors using a new zeolite catalyst [J]. Appl Catal A, 2004, 261(1): 109-118.
[15] Wan Y S S, Chau J L H, Yeung K L, et al. 1-pentene exoxidation in catalytic microfabricated reactors [J]. J Catal, 2004, 223(2): 241-249.
[16] Wan Y S S, Chau J L H, Gavrilidis A, et al. TS-1 zeolite microengineered reactors for 1-pentene exoxidation [J]. Chem Commun, 2002(8): 878-879.
[17] Rebrov E V, Seijger G B F, Calis H P A, et al. The preparation of highly ordered single layer ZSM-5 coating on prefabricated stainless steel microchannels [J]. Appl cataly A, 2001, 206(1): 125-143.
[18] Sasaki I, Tsuchiya H, Nishioka M, et al. Gas sensing with zeolite-coated quartz crystal microbalances-principle component analysis approach [J]. Sensor Actuat B, 2002, 86(1): 26-33.
[19] Kurzweil P, Maunz W, Plog C. Combustion gas sensitivity of zeolite layers on thin-film capacitors [J]. Sensor Actuat B, 1995, 25(1): 403-406.
[20] Plog C, Maunz W, Kurzweil P, et al. Impedance of zeolite-based gas sensors [J]. Sensor Actuat B, 1995, 25(2): 653-656.
[21] Moos R, Müller R, Plog C, et al. Selective ammonia exhaust gas sensor for automotive applications [J]. Sensor Actuat B, 2002, 83(2): 181-189.
[22] Vilaseca M, Coronas J, Cirera A, et al. Use of zeolite films to improve the selectivity of reactive gas sensors [J]. Catal Today, 2003, 82(3): 179-185.

是惟一能增加接触镜透氧性的化合物。美国 Minnesota Mining & MFG 公司^[13]获得了一种过氟聚酯化合物 PFPE,其能增加氧气在聚合物中的溶解性,而硅氧化物可增加氧气的扩散性。市售的 fluorofcon A 角膜接触镜材料是一种 PFPE 二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和 NVP 的三元聚合物,用其制得的接触镜机械性能介于软、硬材料之间。由于氟化合物相对昂贵以及其特定的佩戴方式使得其在市场上的应用受到很大的限制。

1997 年,Guillermo 等^[14]研究表明,含水质量分数为 20% 的高透氧性软性接触镜即使睡眠时佩戴也不会引起睫状充血。Rex 等^[15]研究表明,双相聚物 Lotrafilcon A 含有一个高度透气性的聚合相和一个水凝胶相,其 Dk 值可达 140 以上,其 Dk/L 值可达 170 以上。日本 Hoya 公司^[16]提供了一种光学透明并具有优良机械强度的高含水隐形眼镜及其制造方法,其发明的隐形眼镜是由含有甲基丙烯酸-2-羟乙酯、 N -乙基-2-吡咯烷酮及 N,N -二甲基丙烯酰胺中的 2 种以上亲水性单体,甲基丙烯酸烷基酯以及交联性单体作为主成分,用单体的共聚物和水溶液所构成的含水隐形眼镜,含水率为 50% ~ 70%,穿通强度为 10.79 N/mm 以上。未来的高透氧性水凝胶也可能由遥爪全氟聚醚与普通的亲水性单体共聚而成^[17]。

美国 Bausch & Lomb 公司^[18]公开了一种适用于水凝胶接触镜材料的共聚物,其采用由三甲代甲基硅烷封端的单体聚硅氧烷,通过降低聚合物硅氧烷水凝胶组合物的模量,以降低该水凝胶的交联密度。

3 展望

目前,水凝胶角膜接触镜材料存在透氧性能和机械性能的矛盾,限制了角膜接触镜的应用范围和使用寿命。带有电荷的水凝胶角膜接触镜溶液易被沉积到人眼泪液中的蛋白质和酯类物质中,引起眼部感染。因此,角膜接触镜材料的发展趋势是研制同时具有高含水量和高机械强度、透氧性能好、对人

眼泪液中的蛋白质和酯类物质具有较低亲和力的水凝胶角膜接触镜材料,以满足角膜接触镜实现长期佩戴的要求。氟硅氧烷水凝胶角膜接触镜材料由于具有多方面的优良性能,今后必将会有越来越广泛的应用。

参考文献

- [1] 刘蓉.角膜接触镜的研究进展[J].大同医学专科学校学报,2002(2):42-43.
- [2] 黎新明.共聚物水凝胶接触镜材料的制备与性能研究[D].西安:西北工业大学,2003.
- [3] Weissman B. Silicone hydrogels: The lens of the future[D]. OD: FAAD CL, 2000.
- [4] 黎新明,崔英德.水凝胶角膜接触镜材料及其应用[J].化工进展,2002,21(10):758-768.
- [5] 齐备.隐形眼镜的透氧与戴镜过夜[J].中国眼镜科技杂志,2001(1):58.
- [6] Bausch & Lomb(US). Novel vinyl carbonate and vinyl carbamate contact lens material monomers: US, 5070215[P]. 1991-12-03.
- [7] 周建松,周文根,周建锋,等.高透氧性隐形眼镜及其制法:中国,1082205[P]. 1994-02-16.
- [8] Bausch & Lomb(US). Novel prepolymers useful in biomedical devices: US, 5034461[P]. 1991-07-23.
- [9] Bausch & Lomb(US). Fluorosilicone hydrogels: US, 5321108[P]. 1994-06-14.
- [10] 郭建雄,康正,崔亦华,等.NVP-HEMA-EMA 三元共聚制备水凝胶及其性能研究[J].石油与天然气化工,2004,33(1):44-46.
- [11] Tranoudis I, Efron N. Water properties of soft contact lens materials[J]. Contact Lens & Anterior Eye, 2004, 24: 193-208.
- [12] Nicolson P C, Vogt J. Soft contact lens polymers: An evolution[J]. Biomaterials, 2001, 22: 3273-3283.
- [13] Minnesota Mining & MFG(US). Ophthalmic device comprising a polymer of a telechelic perfluoropolyether: US, 4818801[P]. 1989-04-04.
- [14] Guillermo O, Peter G. Current views on eye development[J]. Trends in Neurosciences, 1997, 20(9): 415-421.
- [15] Rex G N. The future of contact lenses-viewpoints from the contact lens industry[J]. International Contact Lens Clinic, 2000, 27(1): 3-5.
- [16] Hoya Corp(JP). High water containing soft contact lens and its producing method: 中国, 1178915[P]. 1998-04-15.
- [17] 郑荣领,周电根.角膜接触镜研究进展[J].中国实用眼科杂志, 2000, 18(5): 262-265.
- [18] Bausch & Lomb(US). Contact lens material: 中国, 1373794[P]. 2002-10-09. ■
- [19] Micropor Mesopor Mater, 2001, 50(2): 159-166.
- [20] Dutta P K, Kim Y. Photochemical processes in zeolite: New developments[J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2003, 7(6): 483-490.
- [21] Löwe H, Ehrfeld W. Electrochemical microreactor: A new approach in microreactor technology[C]//Ehrfeld W. Proceeding of the 3rd international conference on microreaction technology (IMRET 3), Berlin: Springer-Verlag, 2000: 136. ■
- [22] Szabo N F, Du H, Akbar S A, et al. Microporous zeolite modified yttria stabilized zirconia (YSZ) sensors for nitric oxide(NO) determination in harsh environments[J]. Sensor Actuat B, 2002, 82(2): 142-149.
- [23] Mintova S, Mo S, Bein T. Humidity sensing with ultrathin LTA-type molecular sieve film grown on piezoelectric devices[J]. Chem Mater, 2001, 13(3): 901-905.
- [24] Mintova S, Bein T. Nanosized zeolite films for vapor-sensing applications

(上接第 33 页)