

# 中国颗粒学会第十一届学术年会

## 暨海峡两岸颗粒技术研讨会

### 会议摘要集

第  
五  
分  
会  
场

中国·厦门

二〇二〇年十月

## 目 录

05-001 微尺度过程强化的结晶颗粒制备研究.....	1
05-002 废旧锂离子动力电池正极材料回收再利用研究.....	2
05-003 催化剂细粉分级机研究进展.....	3
05-004 二维聚合物的合成及应用.....	4
05-005 聚氨酯基纳米复合材料的制备及其导热和力学性能.....	5
05-006 LiREF <sub>4</sub> 上转换纳米颗粒的微反应连续合成.....	6
05-007 聚醚醚酮/铜纳米线在磁场下的水润滑摩擦学性能.....	7
05-008 功能粒子改性聚合物基阻尼复合材料的研制.....	8
05-009 微反应器内氢氧化镁阻燃剂连续可控制备.....	9
05-009 Continuous and Controllable synthesis of magnesium hydroxide flame retardant in microreactor.....	10
05-010 金属纳米颗粒的电子结构调控及电化学性能.....	11
05-011 Autonomous movable ion nanoregulator for self-amplified cisplatin chemotherapy.....	12
05-012 激光粒度测试技术的最新进展.....	13
05-013 一种高纯,超细、高分散性二氧化钛的制备及应用技术.....	15
05-014 交联羧基功能化聚苯乙烯微球的制备和在食品检测痕量检测中的应用.....	16
05-015 基于超临界微粒结晶的创新工艺在纳米载药技术中的应用.....	17
05-016 磨矿介质对硫化铜铁矿颗粒及表面特性的调控机制研究.....	18
05-017 二硫化钼/马来酸复合材料作为高性能锂离子电池负极.....	20
05-017 Facile preparation of MoS <sub>2</sub> /maleic acid composite as high-performance anode for lithium ion batteries.....	21
05-018 3D 打印微尺度结晶器精确控制晶体颗粒形貌与分布.....	22
05-019 Silicon-carbon nanocomposite by AC arc plasma for high capacity anode material in lithium ion batteries.....	23
05-020 碳酸钠改性钢渣储热材料的制备及性能研究.....	24
05-021 低表面能均孔平台精确调控碳酸钙仿生矿化过程.....	26
05-022 球形结晶造粒技术实现结晶-造粒过程耦合.....	27

05-023	气固顺流式轴向移动床过滤性能的实验研究.....	28
05-024	涡流空气分级机熵产与分级性能分析.....	29
05-025	Ar-H plasma modified ZnO nanoparticles and application in optoelectronics field.....	30
05-026	膜辅助溶析结晶的过程强化机制研究.....	31
05-027	重力作用下孔隙中相变材料泄露的动力学过程研究.....	32
05-028	Preparation and magnetic properties of superparamagnetic-ultrasmall based iron magnetic fluids with dual mode imaging.....	34
05-029	微反应器内 CsPbX <sub>3</sub> 量子点的可控合成.....	35
05-030	Novel Membrane Assisted Cooling Crystallization for Interfacial Nucleation Induction and Accurate Self-seeding Control.....	36
05-031	粉煤灰高值资源化利用高效合成分子筛.....	37
05-032	金属纳米材料的制备及在环境与能源领域应用.....	38
05-033	Preparation and anti-corrosion properties of functionalized graphene oxide/polyaniline composites.....	39
05-034	Preparation and application of poly(anilino-co-o-anisidine) in anticorrosive coatings.....	40
05-035	反应器场特征对沉淀法二氧化硅粒径的影响机制.....	41
05-036	局域有序结构 PtNiPb 三元合金纳米绒球合成及其 ORR 性能.....	42
05-037	Paraffin@SiO <sub>2</sub> 微胶囊增强聚氨酯相变复合材料的热焓和热稳定性.....	44
05-038	三种改性二氧化硅纳米颗粒与聚硅氧烷喷涂制备超疏水涂层.....	46
05-039	高产量钙钛矿量子点制备及其在固体薄膜中的应用.....	48
05-040	锰掺杂 Cs <sub>4</sub> PbCl <sub>6</sub> @CsPbCl <sub>3</sub> 的室温制备及白光 LED 应用.....	49
05-041	氧化锌水热合形成貌控制机制.....	50
05-042	The Pneumatic Conveying Characteristics of Blending Extract Residue of Direct Coal Liquefaction with Pulverized Coal.....	51
05-043	改性沉淀二氧化硅补强硅橡胶.....	52
05-044	Optimization of Crystal Growth of Hierarchical Porosity ZSM-5 Zeolite based on Coal Fly Ash.....	53
05-045	球磨法可控制备碳气凝胶颗粒.....	54

# 微尺度过程强化的结晶颗粒制备研究

盛磊<sup>1</sup>, 李培钰<sup>1</sup>, 牛宇超<sup>1</sup>, 贺高红<sup>1</sup>, 姜晓滨<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>精细化工国家重点实验室, 辽宁省石化行业高效节能分离技术工程实验室, 大连理工大学, 大连, 116024

\*Email: xbjiang@dlut.edu.cn

## 摘要正文:

结晶颗粒制备技术在化工、医药、电子、生物等领域具有不可替代的作用, 对该技术的改进一直是研究的热点。近年来, 随着化工过程强化和微化工技术的快速发展, 基于微尺度的过程强化方法在晶体颗粒制备过程中得到广泛的应用, 成为高端颗粒制备技术的研究前沿, 为新型结晶过程强化提供了独特的解决方案<sup>[1,2]</sup>。

例如, 微流控技术(微结构混合器、微流体组件等)对提高微观混合效率的原理及其在纳米材料、药物结晶等领域的应用领域取得了快速发展; 基于微尺度力场, 在超重力旋转填充床的结构设计、可视化研究, 以超声波场为代表的声空化效应及外加力场对超细纳米颗粒制备和药物连续结晶过程的应用, 对结晶颗粒制备过程有重要启示作用; 进一步, 本项目团队针对基于膜技术的微尺度过程传质精准调控和结晶强化开展研究<sup>[3]</sup>, 揭示了微孔膜强化传质过程以及晶体的膜表面“粘附-生长-脱落”效应, 探究了影响微孔膜分散传质强化过程的关键结构和过程参数<sup>[4]</sup>; 系统论述致密膜液层强化传质的表面更新机制和控制结晶颗粒制备的多级膜操作系统; 开发了膜蒸馏结晶、膜反应结晶和膜溶析结晶等系列技术<sup>[5-7]</sup>(图1), 分别实现在膜分离组件中的蒸馏浓缩、界面混合、溶析剂混合等传质过程的微尺度界面强化。创新成果有力推动了石油化工、精细化工、电子信息、环保等产业的结晶技术革新, 为传统溶液结晶的过程工程研究开拓了新的方向。

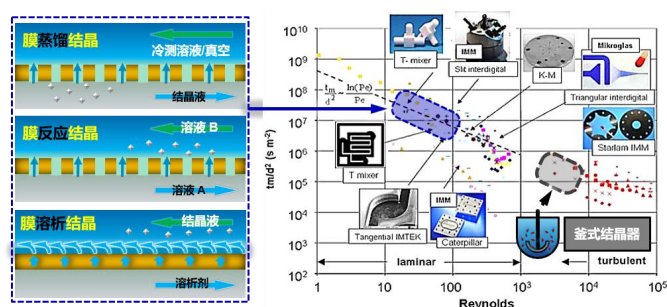


图1 微尺度膜通道及界面的传递性能对比和结晶机理示意图

Fig.1 Mass transfer performance of micro-scale membrane channels and schematic diagram of crystallization mechanism

关键词：微尺度过程；颗粒制备；膜结晶；过程强化；过程调控

## 参考文献

- [1] Keil F J. Process intensification[J]. Reviews in Chemical Engineering, 2018, 34(2): 135-200.
- [2] 李严凯, 王凯, 骆广生. 液液微分散及其用于标准颗粒制备的研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(1): 30-44.
- [3] Tuo L H, Ruan X H, Xiao W, et al. A novel hollow fiber membrane-assisted antisolvent crystallization for enhanced mass transfer process control[J]. AIChE Journal, 2019, 65(2): 734-744.
- [4] Jiang X B, Lu D P, Xiao W, et al. Interface-based crystal particle autoselection via membrane crystallization: From scaling to process control[J]. AIChE Journal, 2019, 65(2): 723-733.
- [5] Jiang X B, Li G N, Lu D P, et al. Hybrid control mechanism of crystal morphology modification for ternary solution treatment via membrane assisted crystallization[J]. Crystal Growth & Design, 2017, 18(2): 934-943.
- [6] 盛磊, 脱凌晗, 姜晓滨, 等. 有机膜精确调控传质的新型溶析结晶及过程强化[J]. 化工进展, 2020, 39(5): 1692-1700.
- [7] Lin J, Sheng L, Tuo L H, et al. Membrane-assisted antisolvent crystallization: Interfacial mass-transfer simulation and multistage process control[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(21): 10160-10171.

# 废旧锂离子动力电池正极材料回收再利用研究

徐政<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>有研科技集团有限公司生物冶金国家工程实验室，北京，101407

<sup>2</sup>有研资源环境技术研究院(北京)有限公司，北京，101407

Email: xzh63@126.com

## 摘要正文：

针对该废旧电池中正极材料的回收，直接分离有价金属，存在回收流程长、回收率低等难题，以废三元材料为研究对象，开展了有价金属的浸出、浸出后的溶液沉淀除去杂质铝、除杂后的溶液分别再生前驱体 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ，两者配比煅烧后生成新的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 材料的研究

首先，通过探究不同浸出条件进行了有价金属的浸出研究，确定了在 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 浓度 $2.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  3 vol%、固液比 $50\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、温度 $45^\circ\text{C}$ 、反应时间60 min的最佳酸浸条件下，Li、Ni、Co、Mn的浸出率均在98.5%以上。为了揭示酸浸过程的浸出机制，通过对动力学模型拟合，确定 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的酸浸过程符合Avrami方程模型，四种金属离子的表观活化能均大于 $40\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，化学反应为浸出过程的控制速率步骤。

通过热力学计算以及模拟溶液的除铝验证，确定了在 $\text{Me}-\text{OH}^--\text{NH}_3$ 体系中适宜的沉淀pH值；采用NaOH和 $\text{NH}_3$ 将实际溶液pH值调节在4.2左右，沉淀后溶液中Al离子的浓度为 $24.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，满足共沉淀杂质要求，且Ni、Co、Mn损失率小于4%。

除杂后的溶液采用氢氧化物共沉淀法生成前驱体 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ ，通过ICP-OES、XRD和SEM的检测显示，再生的前驱体过渡金属比例、总金属及杂质离子含量、粒度等符合厂家指标，材料的衍射峰尖锐，结晶度较高，形貌呈现较好的球型颗粒。共沉淀后的滤液经浓缩、除杂后沉淀生成 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ，元素含量分析和XRD显示， $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 纯度高达99.3%，达到国家标准《碳酸锂》（GB/T11075-2013）中 $\text{Li}_2\text{CO}_3-0$ 的要求，且没有杂相存在。

再生的前驱体 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 配比煅烧生成 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 三元材料。SEM-EDS、XRD和XPS检测显示，材料保持均匀的类球形，具有较高结晶度以及较小的阳离子混排度，各金属元素分布均匀，Ni为+2和+3价，Co主要为+3价，Mn为+4价。

将三元材料制备成扣式电池进行电化学测试，再生材料表现出优异的循环性能和倍率性能，在1.0 C倍率下100周循环后容量保持率高达95.21%，且每周库伦效率均在99%以上，在3.0 C下，平均放电容量为 $137.33\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，0.1 C和1.0 C倍率下首次放电容量分别为 $162.3$ 、 $144.3\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，各项测试表明，再生的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 可以满足商业化对三元材料性能的需求。

**关键词：**废旧锂离子动力电池；正极材料；前驱体；再生；电化学测试

## 催化剂细粉分级机研究进展

孙国刚<sup>1,\*</sup>, 孙占朋<sup>1</sup>, 贺杰韬<sup>1</sup>, 杨晓楠<sup>1</sup>, 周子豪<sup>1</sup>

<sup>1</sup>中国石油大学（北京）机械与储运工程学院过程装备实验室，过程流体过滤与分离北京市重点实验室，北京，102249

\*Email: ggsuanbj@163.com

### 摘要正文：

催化剂是流化催化裂化工艺的一个关键要素。国际上普遍要求新鲜FCC催化剂中粒度小于20 $\mu\text{m}$ 的颗粒含量在1%以下，小于40 $\mu\text{m}$ 的催化剂颗粒含量在15%以下，以减少催化剂使用过程中细粉跑损和装置剂耗。采用喷雾造粒等方式生产的催化剂中细粉含量往往都不能满足上述要求。因此，需要采用颗粒分级技术来保证催化剂产品的粒度分布。1996年以来作者实验室与国内催化剂生产厂合作设计开发了LHC型催化剂细粉分级机，广泛应用于国内各催化裂化催化剂生产线，有效保障了催化剂产品出厂时小于20 $\mu\text{m}$ 细粉含量不超过1%。LHC型催化剂细粉分级机是一种立轮式分级机，分级轮安装于分级机的上筒体内，催化剂物料靠重力由筒体侧壁进入。分级轮高速旋转产生分级所需的离心力场，上升气流携带催化剂物料进入离心力场，达到粒度要求的细粉则通过分级轮叶片间隙进入捕集系统，粗粉则在离心力作用下被抛出、下落到分级机底部成为粗产品。作者实验室结合催化剂厂细粉分级应用工况环境对LHC分级机进行了持续改进，重点考察了分级机筒体侧壁进料、风送切向进料和下部风送中心进料3种不同进料方式的影响，得到了不同进料方式下分级机的分级精度、粗粉收率和粗粉中20 $\mu\text{m}$ 以下细粉含量的特性曲线，为不同工况下的分级应用提供了技术支持，目前LHC型分级机的应用已几乎覆盖了国内全部裂化催化剂生产装置。随着催化剂生产装置规模的扩大，分级机的处理量成倍增加。卧轮式分级机便于对分级轮进行两端支撑，设备结构动平衡问题容易解决，气固流态化原理与平卧蜗轮细粉分级过程结合好，易于放大、增加粉料处理量，能够在保持高水平分级性能的同时，克服立轮式分级机的结构缺点，设备整体结构更加合理，运行更加平稳。针对催化剂分级机处理量放大的需求，作者实验室近年开展试验与模拟，研究进料口角度、分流块，分级区导流板，二次风等操作和结构因素对分级性能的影响规律，研制了一种新的卧轮式催化剂细粉分级机，获得了比立轮分级机更高的分级精度，且处理量大、耗气量低，经济节能，同时还建立了卧轮分级机切割粒径的计算式与卧轮转子临界转速计算模型，为催化剂厂的扩产提供了技术支持。

**关键词：** FCC催化剂；细粉分级；立轮分级机；卧轮分级机

### 参考文献

- [1] 白桦. 转鼓式细粉分级器的分级性能研究与计算[D]. 北京：石油大学, 1995.
- [2] 白桦, 田志鸿, 孙国刚, 时铭显. 转鼓式细粉分级器的流场研究[J]. 石油大学学报(自然科学版), 1997(6):48-52.
- [3] 白桦, 田志鸿, 孙国刚, 时铭显. 转鼓式细粉分级器的分级性能及其计算模型[J]. 石油大学学报(自然科学版), 1998 (1) :51-53, 65.
- [4] 任智. 涡轮式离心分级机的性能试验与流场研究[D]. 北京：石油大学, 1998.
- [5] 孙国刚, 田志鸿. 离心式细粉空气分级机的设计研究与工业应用[J]. 中国粉体技术, 2007 (4) :46-48, 50.
- [6] 孙占朋, 陆元宝, 王晓晗, 等. 加料方式对卧轮式气流分级机性能的影响[J]. 中国材料科技与设备, 2015, 11(2):51-53.
- [7] 孙占朋, 孙国刚, 许杰. 挡板对卧轮式气流选粉机性能的影响[J]. 中国粉体技术, 2016, 22 (1):6-10.
- [8] 杨晓楠, 孙国刚, 孙占朋, 王青莲. 卧轮式分级机转子临界转速的计算[J]. 中国粉体技术, 2016, 22(05):99-103.
- [9] 杨晓楠. 卧轮式分级机流场与性能研究[D]. 北京：中国石油大学（北京），2017.
- [10] 孙占朋, 孙国刚, 杨晓楠, 等. 竖直涡旋相对卧轮式分级机流场及性能影响[J]. 化工进展, 2017(6): 2045-2050.
- [11] 孙占朋. 离心式气流分级机设计理论研究[D]. 北京：中国石油大学（北京），2018.
- [12] 孙占朋, 孙国刚, 刘庆刚, 等. 进气方式和气速对卧轮式分级机性能的影响[J]. 化工进展, 2019 (9) :3956-3961.
- [13] 杨凌, 孙占朋, 杨晓楠, 孙国刚, 周岩. 卧轮式 FCC 催化剂分级机的分级性能研究[J]. 石油学报(石油加工), 2019, 35(1):66-72.

## 二维聚合物的合成及应用

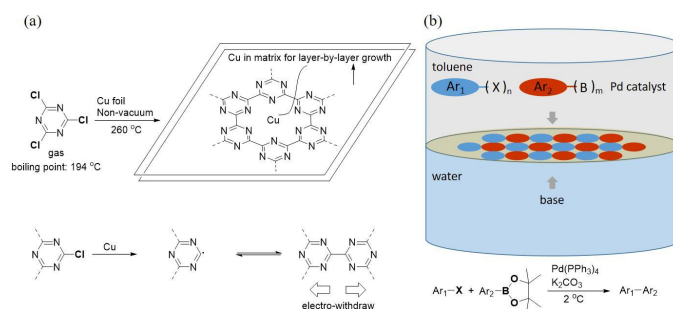
黎明<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>湖北大学，湖北省武汉市武昌区友谊大道 368 号，430062

\*Email: limingljy@163.com

### 摘要正文：

二维聚合物是一类结构上类似于石墨烯，内部由共价键交联，可以独立稳定存在的纳米薄膜材料。我们主要研究控制聚合反应在二维空间中进行的方法，并进一步研究了合成的材料在光电器件、能源转化等方面的应用。在此，我们主要报道五个工作：（1）在铜表面制备高有序新型氮化碳材料 $C_3N_3$ ，该材料表现出良好的光电催化水裂解性能（Fig. 1a）<sup>1</sup>；（2）在油水界面上基于Suzuki聚合反应制备C-C键型二维共轭COF薄膜材料，该材料具有较高的载流子迁移率，并在电催化水裂解上具有良好的性能（Fig. 1b）<sup>2</sup>；（3）在基于柱层型MOF的二维纳米反应器中制备二维磷材料<sup>3</sup>；（4）在晶体中基于联二炔拓扑聚合制备二维超分子材料，该材料具有自修复性能<sup>4</sup>；（5）在可熔固相界面上制备大尺度二维氮化碳薄膜材料，该材料可作为无金属电催化剂，用于水裂解产氢<sup>5</sup>。



**Fig. 1** (a)synthesis of  $C_3N_3$  via Ullmann-polymerization on Cu surface;(b) synthesis of C-C bonded 2D-COFs via Suzuki-polymerization on water/toluene interface.

**关键词：**二维聚合物；氮化碳；界面；Suzuki反应；水裂解

### 参考文献

- [1] J. Feng, M. Li\* Large-Scale Synthesis of a New Polymeric Carbon Nitride— $C_3N_3$  with Good Photoelectrochemical Performance. *Adv. Funct. Mater.* 2020, 30: 2001502
- [2] D. Zhou, X. Tan , M. Li\*, et al. Synthesis of C–C Bonded Two-Dimensional Conjugated Covalent Organic Framework Films by Suzuki Polymerization on a Liquid-Liquid Interface *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, 58: 1376-1381
- [3] M. Li\*, C. Ma, et al. Synthesis of A 2D Phosphorus Material in A MOF-based 2D Nano-reactor *Chem. Sci.* 2018, 9: 5912-5918 [4] M. Li\*, M. Song, et al. A Free-Standing and Self-Healable 2D Supramolecular Material Based on Hydrogen Bonding: A Nanowire Array with Sub-2-nm Resolution *Small* 2017, 13: 1604077 (Frontispiece)
- [5] M. Cheng, M. Li\* A C-N Coupling Polymerization on Ice-surface towards Decimeter-sized 2D Covalent Materials with High Catalytic Activity for Water-splitting *Chem. Eur. J.* 2019, 25: 13860-13864

## 聚氨酯基纳米复合材料的制备及其导热和力学性能

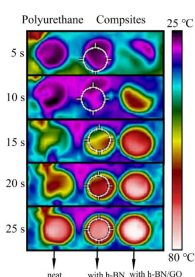
潘志东<sup>1</sup>, 乔友健<sup>1</sup>, 王燕民<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>华南理工大学材料科学与工程学院, 广州, 510640

\*Email: wangym@scut.edu.cn

### 摘要正文:

采用一种高能量密度的介质搅拌磨在添加高分子分散剂的条件下,将硅烷偶联剂改性后的六方氮化硼纳米颗粒和氧化石墨烯均匀预分散在高黏度聚氨酯预聚体中,随后加入扩链剂交联,制备了氮化硼/氧化石墨烯聚氨酯基纳米复合材料。分析了硅烷偶联剂对氮化硼纳米颗粒和氧化石墨烯的改性效果、分散剂对氧化石墨烯的分散效果以及单一或混合掺入六方氮化硼纳米颗粒和氧化石墨烯时,含量对其聚氨酯基纳米复合材料导热和力学性能的影响。另外,通过等效介质模拟计算和分析了氮化硼纳米颗粒或氧化石墨烯与聚氨酯基体界面的Kapitza热阻率。采用激光导热仪、耐磨试验机、Shore硬度计、扫描电子显微镜、红外光谱仪及红外成像仪对样品的改性分散效果、导热及力学性能进行表征。结果表明,改性后的纳米无机颗粒与聚氨酯基体相容耦合性良好;当改性纳米氮化硼和氧化石墨烯的掺入量分别为10.00 wt.%和2.00 wt.%,并有效分散在聚氨酯基体中时,其聚氨酯基纳米复合材料的热导率为 $0.671 \pm 0.033 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,相对于未掺入纳米颗粒的聚氨酯材料( $0.233 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ )提高了188%,主要是由于在有效分散的条件下掺入改性纳米氮化硼或氧化石墨烯可使其与聚氨酯基体界面的Kapitza热阻率降低。另外,经力学性能测试表明,改性纳米氮化硼/氧化石墨烯聚氨酯基复合材料的Shore硬度和磨损率分别为91和2.03%,相对于未掺入纳米无机颗粒的聚氨酯材料,分别提高了4.12%和降低了26.63%。



**Fig. 1** IR images of surface temperature of polyurethane, modified h-BN polyurethane-based nanocomposite and modified h-BN and GO polyurethane-based nanocomposite

**关键词:** 氧化石墨烯; 氮化硼; 聚氨酯; 力学性能; 导热性能



# LiREF<sub>4</sub>上转换纳米颗粒的微反应连续合成

隋金崧<sup>1</sup>, 闫俊好<sup>1</sup>, 王凯<sup>1,\*</sup>, 骆广生<sup>1</sup>

<sup>1</sup>清华大学化工系, 化学工程联合国家重点实验室, 北京市海淀区清华大学工物馆 801, 邮编 100084

\*Email: kaiwang@tsinghua.edu.cn

## 摘要正文:

利用高时间分辨率气溶胶飞行质谱 (ToF-ACSM) 在复旦大学江湾校区进行的观测表明, 疫情期间PM<sub>2.5</sub>的降低主要归因于硝酸盐和一次气溶胶的降低。隔离期之前没有减排的情况下, 硝酸盐占难熔PM<sub>2.5</sub>的37%。在隔离期间, 由于氮氧化物的降低, 硝酸盐浓度降低了约60%。铵盐作为主要的平衡阳离子, 浓度同时降低了约45%。来自一次排放的氯盐和碳氢有机气溶胶 (HOA) 的浓度也有所下降。相比之下, 硫酸盐和含氧有机气溶胶 (OOA) 的浓度略有下降, 在隔离期间, 它们的贡献分别增加到27%和18%, 共同引发了两次PM<sub>2.5</sub>超过100微克/立方米的污染事。基于大气氧化剂 ( $O_x = O_3 + NO_2$ ) 和氮/硫氧化比 (NOR/SOR) 来表述大气氧化能力, 研究发现随着二次气溶胶的贡献增加, 较低的NO<sub>x</sub>和硝酸盐浓度并不能完全避免上海在疫情期间出现雾霾。

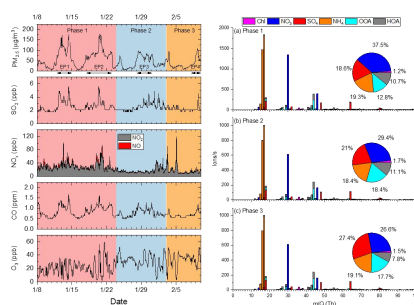


图 1 观测期间主要污染物时间变化趋势与平均谱图

关键词：四氟化稀土锂；上转换纳米颗粒；流动化学；微反应器

## 参考文献

- [1] J. S. Sui, J. Y. Yan, K. Wang and G. S. Luo. Efficient synthesis of lithium rare-earth tetrafluoride nanocrystals via a continuous flow method[J]. Nano Res. 2020, doi.org/10.1007/s12274-020-2938-y.

## 聚醚醚酮/铜纳米线在磁场下的水润滑摩擦学性能

高传平<sup>1,2,\*</sup>, 范淑光<sup>1</sup>, 张晟卯<sup>1</sup>, 张平余<sup>1</sup>, 张治军<sup>1</sup>

<sup>1</sup>河南大学纳米材料工程研究中心, 河南省开封市龙亭区河南大学新校区, 475001

<sup>2</sup>中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室, 甘肃省兰州市天水中路 18 号, 730000

\*Email: chuanpinggao@henu.edu.cn

### 摘要正文:

本工作主要研究了聚醚醚酮/铜纳米线复合材料在磁场下的水润滑摩擦学性能, 包括磁场施加前后摩擦材料的摩擦学性能、磨损界面性能, 特别是摩擦膜的纳米结构和力学性能。结果表明, 磁场有利于摩擦界面材料的转移, 从而加速摩擦膜的形成, 并缓解了摩擦膜的应力集中。另外, 磁场改善了摩擦膜的微纳结构和性能, 并赋予其优异的易剪切性和耐磨性。最后, 磁场使聚醚醚酮基体在转移到磨损表面时仍保持有序的分子结构, 也弥补了由于水的剪切作用而造成的摩擦热损失, 进一步促进了摩擦化学反应的发生和摩擦膜的形成。

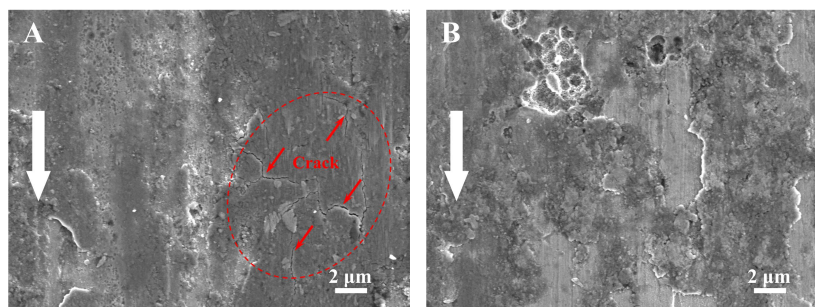


Fig. 1 SEM images of worn steel surfaces after sliding against C-PEEK1.0Cu: (A). without magnetic field; (B). with magnetic field

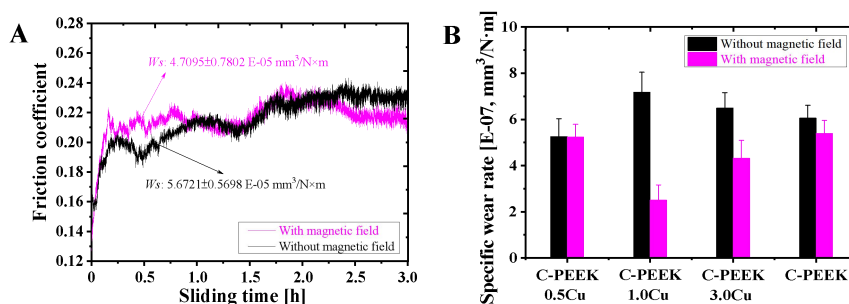


Fig. 2 (A) Lubricity of pre-formed tribofilms from C-PEEK1.0Cu without and with magnetic field; (B) specific wear rates of PEEK-based nanocomposites without and with magnetic field

关键词: 外加磁场; 摩擦学性能; 水润滑; 摩擦膜

### 参考文献

- [1] Gao C, Fan S, Zhang S, Zhang P, Wang Q. Enhancement of tribofilm formation from water lubricated PEEK composites by copper nanowires. *Appl Surf Sci.* 2018, 444:364-76.
- [2] Yu P, Li G, Zhang L, Zhao F, Chen S, Dmitriev A, et al. Regulating microstructures of interpenetrating polyurethane-epoxy networks towards high-performance water-lubricated bearing materials. *Tribol Int.* 2019, 131:454-64.
- [3] Guo L, Qi H, Zhang G, Wang T, Wang Q. Distinct tribological mechanisms of various oxide nanoparticles added in PEEK composite reinforced with carbon fibers. *Compos. Part A.* 2017, 97:19-30.

# 功能粒子改性聚合物基阻尼复合材料的研制

马驰<sup>1\*</sup>，张伟琳<sup>1</sup>，纪汉锋<sup>2</sup>，白宇<sup>3</sup>，单溢<sup>1</sup>，陈静怡<sup>1</sup>，王颖<sup>1</sup>

<sup>1</sup>沈阳化工大学材料科学与工程学院，沈阳 110142

<sup>2</sup>辽宁继诚环保科技有限公司，沈阳 1101423

<sup>3</sup>北新禹王防水科技集团有限公司，盘锦 124011

\*Email: lg\_365@163.com

## 摘要正文：

阻尼材料是解决振动和噪音污染的最有效解决方案之一。近年来，用作阻尼材料的粘弹性聚合物因其在玻璃化转变温度（ $T_g$ ）附近的高阻尼值而吸引了研究人员的广泛关注。但是，作为阻尼材料，单一聚合物的阻尼温度范围通常不超过 $30^\circ\text{C}$ [1]。为了拓宽材料的阻尼温度范围，常用的方法为多种聚合物共混、共聚等[2]，但是其最大阻尼温度范围也很难达到 $60^\circ\text{C}$ 以上[3]。此外，随着材料阻尼性能的提高，由于这种由“机械能”向“热能”转化的阻尼机制，使聚合物的热值迅速增加，导致聚合物加速老化。这些均是阻尼材料开发中亟待解决的难题。

本研究通过两步法合成了具有压电特性的石墨烯、PMN等无机粒子掺杂聚氨酯基阻尼复合材料，利用动态黏弹谱仪、扫描电子显微镜、万能力学试验机等测试手段，研究了无机粒子种类、形貌和含量对材料阻尼性能、热稳定性能、拉伸强度、硬度及冲击回弹性能的影响，结果表明：

1) s-PU和t-PU的共聚由于形成了微相分离，可以有效地拓宽阻尼温度范围。随着s-PU比例的增加，聚（酯-醚）聚氨酯的阻尼峰逐渐向较高温度方向移动。当两者比率达到4:6和5:5时，动态热力学曲线出现两个峰值，最大有效阻尼温度范围（ $\tan\delta > 0.3$ ）显著扩大。

2) 与聚（酯-醚）聚氨酯相比，二维片状压电粒子改性的聚氨酯阻尼复合材料的阻尼峰较低，但是有效阻尼温度范围更宽。片状粒子的加入有效的提高了材料的阻尼性能及热稳定性能，改善了材料拉伸强度、硬度等力学性能，但对冲击回弹性的提升不利。当压电粒子含量达到5wt.%时材料的阻尼及力学性能达到最优值。扫描电镜和小角散射显示在过渡区形成了微相分离结构，且片状压电粒均匀地分散在聚合物基体中并与聚合物紧密结合。此外无机粒子的形态和体系中的导电相对材料的阻尼性能和电性能也有着重要影响。

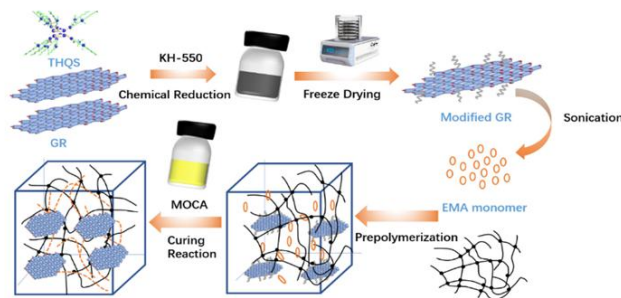


Fig. 1 Synthesis of functional particle modified polymer-based damping composite.

关键词：阻尼材料；动态热机械曲线；石墨烯；IPN；聚氨酯

## 参考文献

- [1] N. V. Babkina, Y. S. Lipatov and T. T. Alekseeva, *Mech Compos Mater*, 2006: 42, 385-392. F. Xu, K. F. Ren, and X. Cai Extension of geometrical-optics approximation to on-axis Gaussian beam scattering. I. By a spherical particle. *Appl. Opt.* 2006, 45: 4990-9.
- [2] V. Strashilov, G. Alexieva, B. Vincent, V. S. Nguyen and D. Rouxel, *Appl Phys A-Mater*, 2015, 118, 1469-1477.
- [3] C. Ma, E. Chen, T. Sun, S. Shi and Q. Fang, *J Reinf Plast Comp*, 2012, 31, 1564-1575.

## 微反应器内氢氧化镁阻燃剂连续可控制备

杨梅<sup>1</sup>, 罗腊梅<sup>1</sup>, 陈光文<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>中国科学院大连化学物理研究所, 大连市沙河口区中山路 457 号, 116023

\*Email: gwchen@dicp.ac.cn

### 摘要正文:

近年来, 氢氧化镁因分解温度高、抑烟效果好、安全无毒、性能稳定等优点, 作为一种环境友好的绿色无机阻燃剂已成为阻燃领域研发的重点[1, 2]。随着我国环保标准的逐年提高, 可以预见氢氧化镁等绿色无机阻燃剂的市场需求量势必显著增大。因此, 以盐湖提钾副产镁盐为原料制备氢氧化镁阻燃剂极具吸引力。除纯度外(纯度主要由原料纯度决定), 高品质氢氧化镁阻燃剂对产品形貌、粒度、粒度分布及比表面积均有严格要求[3]。氢氧化镁阻燃剂制备过程主要包括液相沉淀与水热处理两个过程。沉淀法得到的颗粒(即水热前驱体)性质对产品的最终形貌、粒度及粒度分布具有显著影响, 故沉淀过程可视为该生产工艺的核心单元。经典胶体化学理论将沉淀过程分为三个阶段, 即成核、生长和团聚[4]。要控制所得颗粒的形貌、粒度及粒度分布, 需保证反应器内任意微区具有相同的成核、生长及团聚动力学特征。因此, 为使由沉淀法(或为核心单元)制备的氢氧化镁阻燃剂粒度可控且批次间重复性好, 迫切需要一种可以强化微观混合且低能耗的新技术。微化工技术是自二十世纪九十年代迅速发展的现代化工技术, 所涉及的微反应器内部通道特征尺寸低至数十至数百微米, 大幅减小了反应物料的扩散距离并可提供高达 $10^3\text{-}10^5\text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$ 的相界面面积, 热质传递速率较传统反应器提高1-3个数量级[5, 6]。微反应器的特征混合时间与沉淀成核诱导时间非常接近, 沉淀过程可在反应物料近分子水平均匀混合的条件下进行(无或低过饱和度梯度), 利用微反应器替代氢氧化镁阻燃剂生产过程中所使用的搅拌釜式反应器, 有望实现对氢氧化镁形貌、粒度及粒度分布的精确控制。本研究以微反应器内沉淀过程为核心单元, 辅以水热处理, 成功制备了高品质氢氧化镁阻燃剂。通过微反应器构型与氢氧化镁相关参数构效关系的建立、配套水热工艺的开发与优化、微通道并行放大规律的阐释, 实现了基于微化工技术高品质氢氧化镁阻燃剂制备过程的强化与调控, 并已完成千吨/年高品质氢氧化镁阻燃剂微反应系统的中试实验。

**关键词:** 微反应器; 氢氧化镁; 快速混合; 水热处理

### 参考文献

- [1] L.A. Hollingbery, T.R. Hull, The fire retardant behavior of huntite and hydromagnesite-a review. *Polym. Degrad. Stabil.*, 2010, 95: 2213-2225.
- [2] L. Chen, Y. Wang, A review on flame retardant technology in China. Part I: development of flame retardants. *Polym. Advan. Technol.*, 2010, 21: 1-26.
- [3] [http://kyowa-chem.jp/en/products/ind\\_material02.html](http://kyowa-chem.jp/en/products/ind_material02.html) (日本协和化学工业株式会社产品性质).
- [4] V.K. Lamer, R.H. Dinegar, Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72: 4847-54.
- [5] J. Yue, G.W. Chen, Q. Yuan, L.A. Luo, Y. Gonthier, Hydrodynamics and mass transfer characteristics in gas-liquid flow through a rectangular microchannel. *Chem. Eng. Sci.*, 2007, 62: 2096-2108.
- [6] Y.C. Zhao, G.W. Chen, Q. Yuan, Liquid-liquid two-phase mass transfer in the T-junction microchannels. *AIChE J.*, 2007, 53: 3042-53.

论文编号: 05-009

## Continuous and Controllable synthesis of magnesium hydroxide flame retardant in microreactor

Mei Yang<sup>1</sup>, Lamei Luo<sup>1</sup>, Guangwen Chen<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, 457 Zhongshan Road, Dalian, 116023

\*Email: gwchen@dicp.ac.cn

### Abstracts:

The transformation from disused magnesium salts to high-quality magnesium hydroxide (MH) fire retardant is a promising process. Generally, MH fire retardant can be prepared through wet precipitation followed by hydrothermally treatment. Conventionally, the wet precipitation process is carried out in a stirred batch reactor. Unfortunately, the as-prepared MH always exhibits a wide particle size distribution and poor reproducibility. As an efficient technology of process intensification, microreaction technology holds great potential for solving the aforementioned problems. This project realized the controllable synthesis of high-quality MH fire retardant via microreaction technology. Through the establishment of the relationship between the microreactor configuration, process parameters and MH properties, the development and optimization of matched hydrothermal process, the development of the theory involved in the numbering-up methodology, the efficient intensification and control of high-quality MH fire retardant synthesis via microreaction technology were achieved.

# 金属纳米颗粒的电子结构调控及电化学性能

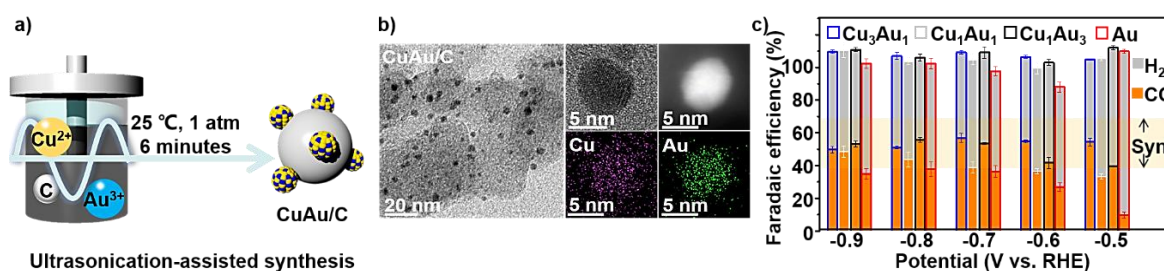
刘苗苗<sup>1</sup>, 常婉君<sup>1</sup>, 江浩<sup>1,\*</sup>, 李春忠<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>华东理工大学, 上海市徐汇区梅陇路 130 号, 200237

\*Email: jianghao@ecust.edu.cn; czli@ecust.edu.cn

## 摘要正文:

电催化CO<sub>2</sub>还原制碳基化学品技术对于解决能源短缺、全球变暖及可再生电能的转化存储具有重要意义, 开发高效且易价廉的催化材料是发展该技术的关键。针对经济效益较高的合成气(CO+H<sub>2</sub>)产物, 本项目构筑具有串联反应平台的CuAu合金纳米晶电催化剂, 利用纳米结构中金属间电子和几何效应调控材料电还原CO<sub>2</sub>制合成气的催化性能: 通过理论计算初步筛选合金材料中的元素种类及比例; 优化超声辅助化学还原法, 利用超声空穴效应在微观尺度所产生的瞬时巨大能量场, 驱动多种金属盐离子快速成核-生长-熟化, 实现原子组成可控的合金纳米晶电催化剂在温和条件下快速、量化制备; 结合理论计算和实验测试结果探索金属元素组成对产物选择性、反应电流及过电位等的影响规律, 优化得到最佳合金催化体系, 并阐明水系电解质中电催化CO<sub>2</sub>还原为一定比例CO和H<sub>2</sub>产物的界面过程, 为电催化CO<sub>2</sub>还原制碳基化学品技术的工业化发展奠定科学基础。



**Fig. 1** a) Synthesis process; b) TEM and EDS mapping images of CuAu/C; c) Faradaic efficiency of CO or H<sub>2</sub> for samples with different metallic precursors' molar ratio.

**关键词:** 合金; 电催化; CO<sub>2</sub>还原; 合成气

## 参考文献

- [1] D. Nielsen, X. Hu, K. Daasbjerg, T. Skrydstrup, Chemically and electrochemically catalysed conversion of CO<sub>2</sub> to CO with follow-up utilization to value-added chemicals. *Nat. Catal.*, 2018, 1, 244-254.
- [2] D. Kim, C. Xie, N. Becknell, Y. Yu, M. Karamad, K. Chan, E. Crumlin, J. Norskov, P. Yang, Electrochemical Activation of CO<sub>2</sub> through Atomic Ordering Transformations of AuCu Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139, 8329-8336.

## Autonomous movable ion nanoregulator for self-amplified cisplatin chemotherapy

Lihua Xu<sup>1</sup>, Yajie Jin<sup>1</sup>, Chenglin Liang<sup>1</sup>, Junjie Liu<sup>1,\*</sup>, Jinjin Shi<sup>1,\*</sup>, Zhenzhong Zhang<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>School of Pharmaceutical Sciences, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China

Zhengzhou 450001, China

Email: zhangzhenzhong@zzu.edu.cn, shijinyxy@zzu.edu.cn, liujunjie@zzu.edu.cn.

### Abstract:

Insufficient accumulation of Pt-DNA adducts in tumor cells seriously limits the therapeutic efficiency of cisplatin (CDDP). Here, an autonomous movable ion nanoregulator (MINR) with ability of regulating intracellular Cl<sup>-</sup>/Fe<sup>2+</sup> was developed for self-amplified CDDP chemotherapy. MINR was prepared through encapsulation of CDDP in self-assembled F68@TA polymer with *in situ* asymmetric deposited Ag nanoparticles (NPs) on surface. With the ability of self-propelled movement, MINR could penetrate into deeper tumor, and induce the production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in tumor cells through the activation of NADPH oxidases (NOXs), which accelerates the oxidation of Ag NPs. The generated Ag<sup>+</sup> could rapidly downregulate intracellular Cl<sup>-</sup>, significantly promoting the dechlorination of CDDP and realizing a self-amplified formation of Pt-DNA adducts. Meanwhile, MINR could efficiently reduce intracellular Fe<sup>2+</sup>, thereby inhibiting the activity of Fe<sup>2+</sup>-dependent DNA repair enzyme, further improving the maintenance of Pt-DNA adducts. Interestingly, MINR holds a cell-specific self-amplification due to the overexpressed NOXs in tumor cells, providing a new ion-regulating strategy for enhanced CDDP chemotherapy.

**Key words:** ion regulation, cisplatin chemotherapy, movable nanoparticles, drug delivery, self-amplification

### References

- [1] X. Wang, J. Yan, L. Wang, et al. Rational design of polyphenol-poloxamer nanovesicles for targeting inflammatory bowel disease therapy [J]. *Chem Mater*, 2018, 30(12): 4073-4080.
- [2] A. Florea, D. Busselberg. Cisplatin as an anti-tumor drug: cellular mechanisms of activity, drug resistance and induced side effects [J]. *Cancers*, 2011, 3(1): 1351-1371.
- [3] A. Hortelao, R. Carrascosa, N. Cremaes, et al. Targeting 3D bladder cancer spheroids with urease-powered nanomotors [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(429-439).
- [4] F. Chen, Q. Tang, H. Ma, et al. Hydrolyzable tannins are iron chelators that inhibit DNA repair enzyme ALKBH2 [J]. *Chem Res Toxicol*, 2019, 32(6): 1082-1086.
- [5] Y. Zhang, Y. Yang, S. Jiang, et al. Degradable silver-based nanoplatform for synergistic cancer starving-like/metal ion therapy [J]. *Materials Horizons*, 2019, 6(1): 169-175.
- [6] Z. Shen, T. Liu, Y. Li, et al. Fenton-reaction-acceleratable magnetic nanoparticles for ferroptosis therapy of orthotopic brain tumors [J]. *ACS Nano*, 12(11): 11355-11365.

## 激光粒度测试技术的最新进展

张福根<sup>1,\*</sup>, 秦和义<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 珠海真理光学仪器有限公司

\*Email: albert.zhang@linkoptik.com

### 摘要正文：

激光粒度仪的出现已经将近50年，以其测量速度快、重复性好、量程宽、操作方便等优势，成为当今世界应用最广泛的粒度测量仪器。它是利用颗粒对光的散射（粒径远大于光波长时称为“衍射”）现象测量颗粒大小及分布的。其赖以正常运行的物理规律是：颗粒越大，散射光的分布范围越宽（通常用爱里斑的第一暗环角尺寸描述），即散射光的分布和粒度分布一一对应。

当前大多数激光粒度仪的测量过程都能在计算机的控制下自动完成。不过仪器内部的运行还是可以分成以下三个步骤：（1）将待测的颗粒样品送进测量光路，入射的激光束被颗粒散射；（2）散射光的空间分布信息被仪器接收，经放大和AD转换，送进计算机；（3）计算机软件根据散射光的分布反演计算粒度分布。其中第（3）步又可分为两个小步，即（3A）预先根据仪器光学系统参数和颗粒的折射率，计算该仪器测量范围内所有粒径颗粒的理论散射光能分布，组成一个散射光能矩阵；（3B）根据接收到的散射光信息和散射光能矩阵，通过一个反演算法，计算出被测颗粒的粒度分布。从激光粒度仪的运行机理我们知道，获得可靠的粒度测量结果的关键是：（1）获得充分而准确的颗粒散射光分布信息；（2）散射光的分布与粒度分布存在内在的一一对应关系；（3）正确的反演算法。当前的各种仪器在上述三个方面都存在一定的缺陷，从而导致某些条件下会给出错误的测量结果。本文综述作者及其团队在克服上述缺陷方面所取得的进展。

**1. 散射光的测量盲区及解决方案。**颗粒的散射光是分布在 $0^{\circ}$ 到 $180^{\circ}$ 的范围的。颗粒越小，大角度方向散射光所占比重越大。很多情况下颗粒需要分散在液体介质中进行测量。盛放介质及颗粒的测量池用相互平行的两块平板玻璃作为照明光入射和散射光出射的窗口。由于液体的折射率总是大于1，因此当散射角大于某个临界角（水的临界角为 $48.7^{\circ}$ ）时，就会产生全反射，无法出射到空气中，因而无法被测量到。再加上放置在空气中的最大角探测器与光轴的夹角通常为 $60^{\circ}$ ，仪器实际能接收的前向最大散射角（从水介质中看）是 $41^{\circ}$ 。后向散射也存在类似的全反射问题。因此当前仪器前向能接收的最大散射角是 $41^{\circ}$ ，后向能接收的最小散射角是 $139^{\circ}$ ，即 $41^{\circ}$ 到 $139^{\circ}$ 是测量盲区。这将导致400nm以细颗粒不能准确测量。作者团队提出了一种斜置梯形测量窗口技术，能将前向最大散射角扩大到 $80^{\circ}$ ，基本上解决了400nm以细颗粒的测量问题。

**2. 爱里斑的反常变化（ACAD）现象所带来的困扰及解决方法。**作者的团队发现，对于透明的颗粒，虽然从较大的粒径变化幅度看，颗粒越大，散射角越小，但是从较小的粒径变化范围看，有时会出现颗粒越大，散射角也越大的情况。这种现象称为爱里斑的反常变化（ACAD）<sup>[1]</sup>。这是客观的物理规律，任何人都无法改变。这种现象导致了散射光的分布与粒度分布之间不再一一对应。当被测颗粒的粒径范围正好处在反常区时，测量结果是不确定的<sup>[2]</sup>。为克服这种不确定，当前最常用的方法是在计算光能矩阵时，假设颗粒有吸收。这种人为加吸收系数的方法虽然在表面上使测量结果稳定，但同时导致测量结果的失真。作者团队通过深入研究，推导出ACAD现象的规律<sup>[1]</sup>，进而通过改进反演算法，不需要人为加吸收系数，也能得到稳定并且真实的结果。

**3. 不同反演模式产生不同粒度分析结果的困惑及反演算法的统一。**现在有些主流的仪器在软件操作界面上，有几种不同的反演计算模式给用户选择。对相同的样品，选不同的反演模式时，会给出不同的测量结果。这显然有悖于科学测量的客观性和确定性。作者团队对光散射规律有更透彻的研究，能够用统一的反演算法分析所有类型的颗粒样品，维护了科学测量仪器应有的客观性和确定性。

作者团队所取得的技术进展还有光线偏振滤波、折射率未知颗粒的测量等等。



**关键词：**激光粒度仪；测量盲区；爱里斑的反常变化；ACAD；反演模式

## 参考文献

[1] Linchao Pan et. al. Anomalous change of Airy disk with changing size of spherical particles. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 170 (2016) 83–89

[2] Linchao Pan et. al. Indetermination of particle sizing by laser diffraction in the anomalous size ranges. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 199 (2017) 20–25

# 一种高纯，超细、高分散性二氧化钛的制备及应用技术

毋劲<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>韩城市微晶电子材料有限公司

\*Email:wj17343989000@163.com

## 摘要正文：

科技成果简要技术说明及主要技术经济指标

### 1. 科技成果简要技术说明

本发明专利研究一种高纯，超细、高分散性二氧化钛的制备及应用。工艺过程包括,将四氯化钛用去离子水溶解,得到二氯氧钛清液;把二氯氧钛溶液加到特制的合成装置里,在高速搅拌中,程序控制加料速度,滴加到高温去离子水中,高速分散,瞬间反应,得到分散性极好纳米偏钛酸固体,加入表面处理剂,保温一定时间后,压滤,将得到的偏钛酸滤饼,用各种温度煅烧,得到各种晶型,各种粒径,各种比表面的纳米,超细,锐钛矿型,金红石型,高纯、超细、纳米等规格二氧化钛产品。

1. 开发出对钛有高沉淀率“特征性”沉淀剂和沉淀技术替代传统的氨氮工艺,有利于环保。通过研究专用分散剂和分散技术实现了制作不同粒度、高分散性要求的超细高纯纳米系列产品。采用专门的热处理技术,实现了不同物相、粒度、形貌要求的产品,其颗粒呈球形,物料分散性好,粒度分布窄,集中度高,结晶度高。

2. 其关键技术具有自主知识产权,已批量生产,经用户使用反映良好,并开始替代国外产品,满足了不同行业的应用需求。

**关键词：**高纯超细高分散二氧化钛；电学性能；工业制造；产业概况

## 参考文献

- [1] 胡明霞. 先进陶瓷的现状及其发展趋势[J].中国粉体工业, 2018 No.5
- [2] 王小芳. 浅谈电子陶瓷发展现状与趋势[J]. 佛山陶瓷, 2017,27(06): 6-8.
- [3] 王本力, 王兴艳. 全球电子陶瓷产业发展概况[J]. 新材料产业, 2016,(1):9-12.D01:10.3969/j.issn.1008-892X.2016.01.003.
- [4] 李大成, 周大利, 刘恒, 张萍, 陈朝珍. TiO<sub>2</sub> 在电子领域中的开发与应用[J]. 四川化工与腐蚀控制, 2001 年

# 交联羧基功能化聚苯乙烯微球的制备和在食品检测痕量检测中的应用

窦晓亮<sup>1</sup>, 李力<sup>1,\*</sup>, 杜兴科<sup>1</sup>, 李蕴翔<sup>1</sup>

<sup>1</sup>北京海岸鸿蒙标准物质技术有限责任公司, 北京市大兴经济开发区盛坊路1号三利工业园7号楼, 102600

Email: bjhongmeng@126.com

## 摘要正文:

功能化有机颗粒的合成是一个不断发展的研究领域,因为它具有广泛的潜在应用,包括显像剂、药物载体和合成等。在这篇工作中,我们报道了一种合成粒径为40 μm的交联羧基聚苯乙烯(PS)微球,并且能够在有机溶剂中保持较好的形貌。去除暴露于游离苯甲酸基团的保护基团易产生过氧化氢、酯或酰胺基等基团,颗粒可以很容易功能化。此外,我们通过在微球表面上包覆抗原、抗体,结合微流体检测技术,开发出一种痕量检测食品中瘦肉精的检测方法。实验结果表明合成功能化聚苯乙烯颗粒分散性良好;羧基可有效包覆蛋白;包覆抗原抗体后与标记酶发生间接竞争酶联免疫反应可用于瘦肉精的痕量测试。瘦肉精含量在0.1-27ng/mL之间抑制效果明显可以用来准确定量,交叉反应程度小特异性较强。

**关键词:** 聚苯乙烯颗粒; 功能化; 微流体检测器; 瘦肉精

## 参考文献

- [1] 薛保岚. 浅析解决当前食品安全问题的对策[J]. 政府法制, 2012, (32): 54-55.
- [2] F.M.Stocklein W, Rohde M,etal. .Sensitive detection of triazine and phenylurea pesticides in pure organic solvent by enzyme linked immunosorbent assay (ELISA): stabilities, solubilities and sensitivities. J. 2000, 405(1-2): 255-265.
- [3] A.B. Smith etc, Design, synthesis, and biological evaluation of diminutive forms of (+)-spongistatin 1: lessons learned. J. Am. Chem. Soc. 133 (2011), 14042-14053.
- [4] K.M. Hutchins etc, Polymerization Initiated by Particle Contact: A Quiescent State Trigger for Materials Synthesis. J. Am. Chem. Soc. 138(2016) 12336-12339.
- [5] 郭飞马, 邹明强, 董益阳, 等. 微流体S片技术在免疫分析中的应用[J]. 新技术与应用, 2006(2): 27-30.
- [6] Horak J, Dincer C, Bakirci, Hüseyin, et al. Sensitive, rapid and quantitative detection of substance P in serum samples using an integrated microfluidic immunochip. J. Biosensors and Bioelectronics, 2014, 58: 186-192.
- [7] 陈启龙, 刘佳東, 王巧嘉, 等. 羧基聚苯乙烯微球共价连接蛋白的定量分析[J]. 北京化工大学学报(自然科学版). 2014, 41(3):88-91.
- [8] K. Margarit-Puri etc, Emulsifier-free emulsion polymerization of styrene with 4-vinylbenzoic acid: Kinetics and distribution of the carboxyl groups. J. Appl. Polym. Sci. 103 (2007) 2910-2919.

## 基于超临界微粒结晶的创新工艺在纳米载药技术中的应用

胡勇刚<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>广东普萃特医生物工程有限公司，广东省 广州市，511400

\*Email: 156750010@qq.com

### 摘要正文：

生物利用度是制约药物临床应用的主要原因，这与其溶解性和膜渗透性存在着千丝万缕的联系，纳米载药技术对于改善药物和营养品的生物利用度有促进作用。高效低毒副作用的纳米载药技术的重大应用突破为解决目前临床肿瘤化疗中存在的低疗效高毒性等共性问题提供了一条有效解决途径。与其他的纳米化工艺对比，超临界微粒结晶工艺具有不改变物质结构，操作温度低，一步法操作简单，溶剂残留极低，药物晶型可控，粒径分布集中，环保节能，批次间平行性好等优点。研究者们已通过快速膨胀法（RESS）、抗溶剂法（SAS）、气体饱和溶液制粒法（PGSS）、辅助雾化法（SAA）等不同的超临界制粒工艺，实现了甲苯磺酸妥舒沙星<sup>[1]</sup>、卡维地洛<sup>[2]</sup>、姜黄素<sup>[3]</sup>、辅酶Q10<sup>[4]</sup>等不同物质的纳米包埋，显著改善了上述亲脂类药物的溶出特性，提高生物利用度。在药物结晶和纳微颗粒制备、生物药稳定性和生物利用度的提供、药物晶型筛选、难溶药物增溶、吸入型药物开发、掩味药物工艺开发、速释缓释制剂开发等方面有着良好的应用前景。

**关键词：**超临界微粒结晶；纳米载药技术；生物利用度；超临界流体技术

### 参考文献

- [1] J.F. Sun, H.I. Hong, N. Zhu, L.M. Han, Q.L. Suo, Spectroscopic Analysis and Dissolution Properties Study of Tosufloxacin Tosylate/Hydroxypropyl- $\beta$ -Cyclodextrin Inclusion Complex Prepared by Solution-Enhanced Dispersion with Supercritical CO<sub>2</sub>, *Journal of Pharmaceutical Innovation*, Sep. 2019.
- [2] E.S. Ha, J.S. Kim, S.K. Lee, W.Y. Sim, J.S. Jeong, M.S. Kim, Equilibrium solubility and solute-solvent interactions of carvedilol (Form I) in twelve mono solvents and its application for supercritical antisolvent precipitation, Nov, 2019, 294: 111622
- [3] R.L. Matos, T. Lu, G. Leeke, V. Prosapio, C. McConville, A. Ingram, Single-step coprecipitation and coating to prepare curcumin formulations by supercritical fluid technology. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2020, 159: 104758.
- [4] F. Xia, H.Y. Jin, Y.P. Zhao, X.Q. Guo, Preparation of coenzyme Q10 liposomes using supercritical anti-solvent technique, *Journal of Microencapsulation*, 2012; 29(1): 21-29

# 磨矿介质对硫化铜铁矿颗粒及表面特性的调控机制研究

任帅<sup>1</sup>, 邓建<sup>2</sup>, 高志勇<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙, 410083

\*Email: zhiyong.gao@csu.edu.cn

## 摘要正文:

磨矿作为矿物加工中物料准备的重要阶段, 磨矿效果的好坏直接影响后续的选别作业指标。其中, 当磨矿介质与矿物的接触方式不同时, 不仅是产品的粒度不同, 其他物理、化学性质均存在差异, 从而影响浮选效果。球介质与矿物的接触方式为随机的点接触, 段介质与矿物接触方式具备点与线两种形式。本研究以黄铜矿和黄铁矿两种常见伴生硫化矿为研究对象, 使用钢段、钢球作为磨矿介质进行磨矿实验研究, 系统研究了不同磨矿介质的磨矿规律以及其磨矿产品的性质差异, 得到以下结论:

两种介质磨矿产品的物理性质存在差异。如图1所示, 与球磨相比, 段磨产品过磨较轻, 同时粗粒级含量降低, -200目含量增加。同时, 段磨产品具有更小的圆形体, 更大的延伸率, 有明显棱角。颗粒越细长, 越容易浮。因为这有利于矿物颗粒表面水化层的破裂, 从而缩短矿物颗粒与气泡粘附过程中的诱导时间, 提高粘附效率; 而且细长颗粒的比表面积更小, 在较低浓度下捕收剂即可在其表面形成单分子层吸附, 达到最佳浮选效果。

两种介质磨矿产品的化学性质也存在差异。如表1所示, 黄铜矿段磨会暴露更多的(112)面, 而(112)面具有更多的Fe原子断裂键, 其为浮选过程中的活性位点, 因此段磨产品断裂表面具有更多的活性原子密度, 更容易与药剂作用。

两种介质磨矿产品的浮选性质存在差异, 如图2混合矿浮选结果所示, 段磨产品的品位和回收率均优于球磨产品。因此, 利用不同的磨矿介质引导被磨矿物形成有利于分选的颗粒特性, 以达到更好的分选效果, 是提高矿产资源利用率有效途径。

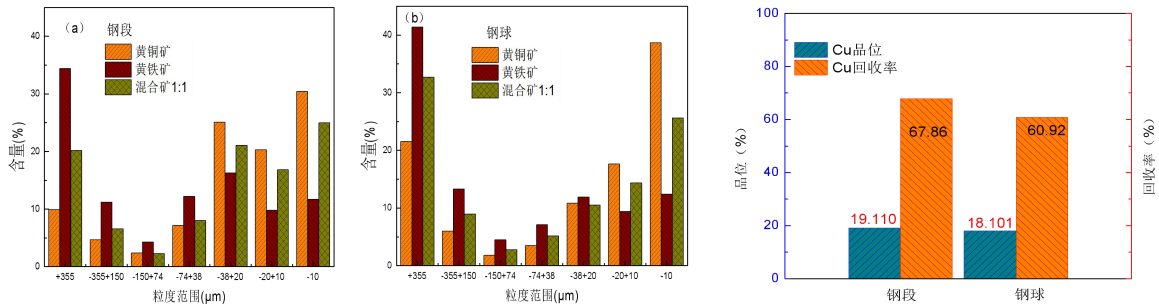


图1 钢段(a)、钢球(b)作用下黄铜矿与黄铁矿磨矿产品粒度分布

图2 钢段与钢球作用下混合矿磨矿产品浮选回收率与品位

表1 钢段、钢球作用下黄铜矿产品各晶面含量百分比

晶面	磨矿产品中晶面的暴露百分比 (%)	
	钢棒	钢段
(112)	64.82	68.88
(220)	9.79	7.68
(204)	17.07	15.02
(312)	8.32	8.43

关键词: 磨矿介质; 黄铜矿; 黄铁矿; 表面性质; 颗粒特性

## 参考文献

- [1] 陈炳辰. 磨矿原理 [M]. 北京: 冶金工业出版社. 1989: 35.
- [2] LOWRISON G C. Crushing and grinding: the size reduction of solid materials [M]. Butterworths, 1974: 69.
- [3] 黄子杰, 孙伟, 高志勇. 磨矿对矿物表面性质和浮选行为的影响[J].中国有色金属学报, 2019, 29(11): 2671-2680
- [4] 段希祥. 碎矿与磨矿 [M]. 2006: 134-233.
- [5] MOOSAKAZEMI F, TAVAKOLI MOHAMMADI M R, MOHSENI M, et al. Effect of design and operational parameters on particle morphology in ball mills[J]. International Journal of Mineral Processing, 2017, 165: 41-49.
- [6] 何发钰, 孙传尧, 宋磊. 磨矿环境对硫化矿物浮选的影响 [J].中国工程科学, 2006, 08: 92-102.
- [7] 段希祥, 亦俊. 球磨机介质工作理论与实践 [M]. 冶金工业出版社, 1999: 79-120.
- [8] FENG D, ALDRICH C. A comparison of the flotation of ore from the Merensky Reef after wet and dry grinding[J]. International Journal of Mineral Processing, 2000, 60(2): 115-129.
- [9] GAO Z-Y, SUN W, HU Y-H. Mineral cleavage nature and surface energy: Anisotropic surface broken bonds consideration [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(9): 2930-2937.
- [10] 刘书杰, 何发钰, 宋磊. 磨矿方式对黄铜矿表面性质及浮选行为的影响 [J]. 有色金属 (选矿部分), 2010, 6: 35-40.
- [11] 夏恩品, 董为民, 应灵灵. 影响球磨机介质运动规律主要因素的试验研究 [J]. 矿山机械, 2009, 37(19): 60-63.
- [12] HEYES G, KELSALL D, STEWART P. Continuous grinding in a small wet rod mill Part I. Comparison with a small ball mill [J]. Powder Technology, 1973, 7(6): 319-325.
- [13] 段希祥. 论棒磨机在磨碎流程中的应用 [J]. 有色金属(选矿部分), 1979, 04: 36-40.
- [14] 邓禾淼, 肖庆飞, 李博, 等. 铸铁段作为磨矿介质在冬瓜山铜矿的试验研究 [J]. 矿冶, 2015, 24(5): 5-8.
- [15] LI C, GAO Z. Effect of grinding media on the surface property and flotation behavior of scheelite particles [J]. Powder Technology, 2017, 322: 386-392.
- [16] 宋振国, CORIN K, WIESE J G, 等. 磨矿介质材质与捕收剂添加方式对某铜镍硫化矿浮选的影响 [J]. 矿产保护与利用, 2017, 06: 36-40.
- [17] LI C, GAO Z. Tune surface physicochemical property of fluorite particles by regulating the exposure degree of crystal surfaces [J]. Minerals Engineering, 2018, 128(1): 23-32.
- [18] 侯英, 丁亚卓, 印万忠, 等. 磨矿动力学参数对磨矿速度的影响 [J]. 东北大学学报(自然科学版), 2013, 34(05): 708-711.
- [19] 吴彩斌, 周意超, 程长敏, 等. 不同接触方式磨矿介质的钨矿磨矿动力学分析 [J]. 有色金属工程, 2016, 6(4): 58-62.
- [20] SIMBA K P, MOYS M H. Effects of mixtures of grinding media of different shapes on milling kinetics [J]. Minerals Engineering, 2014, 61: 40-46.
- [21] CORIN K, SONG Z, WIESE J, et al. Effect of using different grinding media on the flotation of a base metal sulphide ore [J]. Minerals Engineering, 2018, 126(2): 4-7.
- [22] GAO Z, LI C, SUN W, et al. Anisotropic surface properties of calcite: A consideration of surface broken bonds [J]. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 520: 53-61.
- [23] GAO Z, BAI D, SUN W, et al. Selective flotation of scheelite from calcite and fluorite using a collector mixture [J]. Minerals Engineering, 2015, 72: 23-26.
- [24] 曾桂忠. 磨矿介质尺寸与形状对镍矿石磨矿及选别的影响研究 [D]; 昆明理工大学, 2003: 59-78.
- [25] 宋振国. 磨矿过程物理化学因素对几种碳酸盐矿物浮选的影响 [D]; 东北大学, 2009: 189.
- [26] 马英强, 黄发兰, 李晓慢. 不同磨矿方式对硫化矿浮选影响的研究现状 [J]. 现代矿业, 2015, 31(03): 56-59.
- [27] PENG Y, GRANO S, FORNASIERO D, et al. Control of grinding conditions in the flotation of chalcopyrite and its separation from pyrite [J]. International Journal of Mineral Processing, 2003, 69(1): 87-100
- [28] GAO Z, SUN W, YUEHUA H U, et al. Anisotropic surface broken bond properties and wettability of calcite and fluorite crystals [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(5): 1203-1208.
- [29] 段希祥. 磨矿动力学参数与磨矿时间的关系研究 [J]. 昆明工学院学报, 1988, 05): 23-33.

## 二硫化钼/马来酸复合材料作为高性能锂离子电池负极

王敬石<sup>1</sup>, 沈志刚<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>北京航空航天大学, 航空科学与工程学院&北京市粉体技术重点实验室, 北京市海淀区学院路 37 号, 100191

\*Email: shenzhg@buaa.edu.cn

### 摘要正文:

随着新能源汽车、信息技术、及航空航天等战略性新兴产业的发展, 锂离子电池在大规模电化学储能系统的需求逐渐增加。开发具有高能量密度、长循环寿命的绿色新型锂电池电极材料迫在眉睫。二硫化钼是一种有前景的负极材料, 然而循环性不佳限制了其在商业化负极中的应用。本文中我们用一步法制备了自组装的二硫化钼/马来酸复合材料, 并研究了其作为锂离子电池负极材料的电化学性能。该复合负极在电流密度为100 mA/g的情况下具有可逆容量1007 mAh/g。循环60次后, 在电流密度为2 A/g的情况下, 其可逆容量仍为780.6 mAh/g。其优异的性能归功于马来酸和二硫化钼之间的协同作用。这种新型复合负极及其简便、低成本的合成工艺展现出广阔的应用前景。

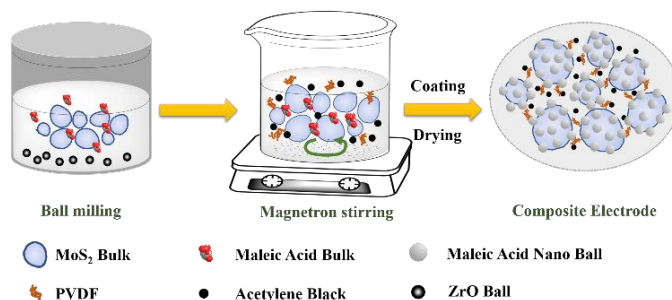


Fig. 1 Schematic diagram of MoS<sub>2</sub>/maleic acid composite electrode preparation.

关键词: 马来酸, 二硫化钼, 锂离子电池, 负极

### 参考文献

- [1] Armand M, Tarascon J M . Building better batteries[J]. Nature, 2008, 451(7179):652-657.
- [2] Scrosati, Bruno. Challenge of portable power[J]. Nature, 1995, 373(6515):557-558.
- [3] Ma D , Cao Z , Hu A . Si-Based Anode Materials for Li-Ion Batteries: A Mini Review[J]. Nano-Micro Letters, 2014, 6(004):347-358.
- [4] Bai Z , Zhang Y , Zhang Y , et al. A large-scale, green route to synthesize of leaf-like mesoporous CuO as high-performance anode materials for lithium ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2015, 159:29-34.
- [5] Xie J , Zhang Q . Recent progress in rechargeable lithium batteries with organic materials as promising electrodes[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016:7091-7106.
- [6] Stephenson T , Li Z , Olsen B , et al. Lithium ion battery applications of molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>) nanocomposites[J]. Energy & Environmental Science, 2013, 7(1):209-231.
- [7] Hu Z , Wang L , Zhang K , et al. MoS<sub>2</sub> nanoflowers with expanded interlayers as high-performance anodes for sodium-ion batteries.[J]. Angewandte Chemie, 2015, 53(47):12794-12798.
- [8] Chang K , Chen W . L-cysteine-assisted synthesis of layered MoS<sub>2</sub>/graphene composites with excellent electrochemical performances for lithium ion batteries.[J]. Acs Nano, 2011, 5(6):4720-4728.

论文编号: 05-017

## Facile preparation of MoS<sub>2</sub>/maleic acid composite as high-performance anode for lithium ion batteries

Jingshi Wang<sup>1</sup>, Zhigang Shen<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Beijing Key Laboratory for Powder Technology Research and Development & School of Aeronautic Science and Engineering, Beihang University, Beijing, 100191

We demonstrate the one-step preparation of a self-assembled MoS<sub>2</sub>/maleic acid composite without thermal or chemical treatment, and its application as high-performance anode for lithium ion batteries (LIBs). During the one-step synthesis, pristine MoS<sub>2</sub> and maleic acid powder are mechanically mixed. The composite anode is found to possess a reversible capacity up to 1007 mAh/g at a current density of 100 mA/g after 60 cycles, which remains 780.6 mAh/g at a current density of 2 A/g. The outstanding performance is attributed to the maleic acid nanoballs, whose good elasticity provides buffer space to maintain the robustness of MoS<sub>2</sub> during charge/discharge and thus enhance the reversible capacity. The novel MoS<sub>2</sub>/maleic acid composite anode and its facile and low-cost synthesis procedure could offer bulk MoS<sub>2</sub> a great opportunity in high-performance LIBs.



## 3D打印微尺度结晶器精确控制晶体颗粒形貌与分布

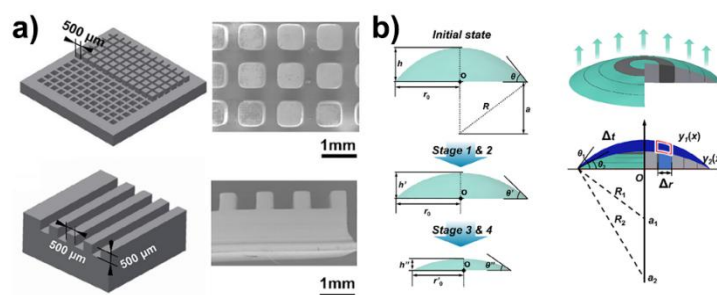
袁志杰<sup>1</sup>, 姜晓滨<sup>1</sup>, 韩明光<sup>1</sup>, 贺高红<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>大连理工大学, 辽宁大连, 116024

\*Email: dakenanhai@163.com, hgaohong@dlut.edu.cn

### 摘要正文:

随着制药工程、精细化工和生物工程等领域对高端晶体需求的日益增长, 微液滴蒸发结晶逐渐成为晶体工程的前沿热点。然而, 微尺度液滴内的固、液两相流动传递机理和晶体生长的调控机制尚未明晰, 缺乏对晶体纯度、形貌和颗粒特性的有效调控。鉴于此, 本文采用高精度的3D打印技术设计制备了微尺度结晶器, 构建异质微相界面, 在限域空间下协调液滴形貌和成核能垒精确调控晶体成核、生长过程。同时, 利用液滴内部微尺度环流实现对晶核的输送, 调控晶体颗粒的形貌和位置分布。并构建单位步长旋转体微元的微液滴蒸发结晶模型, 分析预测液滴中不同时间、空间下的浓度分布, 蒸发通量分布以及成核能垒分布, 揭示了液滴蒸发过程的一般规律。文中以尿酸钠和氯化钠为研究体系, 研究了在不同初始浓度下液滴内部的浓度分布和成核能垒分布。结果表面, 液滴边缘处溶剂蒸发速率大于液滴中心; 而增大结晶溶液的初始浓度, 则会减小两者间的差距, 从而增大液滴在气、液界面处大规模爆发成核的可能性, 降低调控精度。因此, 微尺度结晶器构建的限域空间有效耦合了液滴形貌和成核能垒, 实现了对晶体颗粒形貌和位置分布的精确控制, 诠释了具有规则结构的微尺度结晶器在精确控制晶体结晶行为领域的优势。



**Fig. 1** a) The design image and SEM images of regular crystallizer; b) Schematic diagram of droplet evaporative process and variables definition

**关键词:** 3D打印; 微液滴蒸发; 成核能垒; 晶体颗粒形貌与分布

### 参考文献

- [1] X. Jiang, M. Han, Z. Xia, et al. Interfacial microdroplet evaporative crystallization on 3D printed regular matrix platform. *AIChE Journal*, 2020, 66(8): e16280.
- [2] D. V. Volodkin, S. Schmidt, P. Fernandes, et al. One-Step Formulation of Protein Microparticles with Tailored Properties: Hard Templating at Soft Conditions. *Advanced Functional Materials* 2012, 22(9): 1914-1922.
- [3] A. D. Eales, A. F. Routh, N. Dartnell, et al. Evaporation of pinned droplets containing polymer-an examination of the important groups controlling final shape. *AIChE Journal*. 2015, 61(5): 1759-1767.

## Silicon-carbon nanocomposite by AC arc plasma for high capacity anode material in lithium ion batteries

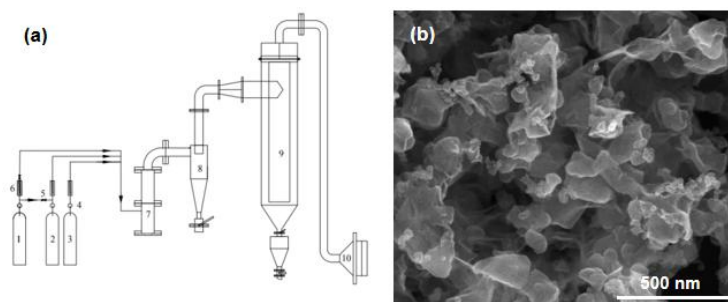
Fangfang Wang, Ruoyu Hong\*

College of Chemical Engineering, Fuzhou University, No. 2 Xueyuan Road, University Town, Fuzhou, 350002

\*Email: rhong@fzu.edu.cn

### Abstract:

Silicon-carbon composite materials was synthesized by AC arc plasma one-step pyrolysis the mixture gas (methane, silane and hydrogen) under argon carrier gas, in which methane as the carbon source, silane as the silicon source and hydrogen as the reducing gas [1]. The addition of hydrogen can prevent the agglomeration of spherical silicon particles (50-100 nm), and help to form carbon materials with flake structure [2]. The carbon flake in the silicon-carbon composite serves as a buffer framework can improve the conductivity and resist the volumetric change of the silicon, while the silicon attached to the surface of the carbon flake provides outstanding capacity. When silane/methane/hydrogen is 1:3:3, the electrochemical performance of the silicon-carbon composite has a excellent cycle stability (968.86 mAh g<sup>-1</sup> after 50 cycles), a low charge transfer resistance and much better rate performance [3-5].



**Fig. 1** (a) Process flow diagram of silicon-carbon composites prepared by AC arc plasma, 1-argon, 2-silicane, 3-hydrogen, 4-methane, 5-pressure reducing valve, 6-valve, 7-flowmeter, 8-plasma reactor, 9-settling chamber, 10-bag filter, 11-induced draft fan. (b) SEM images of silicon carbon composite.

**Key words:** AC arc plasma; silicon-carbon nanocomposite; lithium ion batteries

### References

- [1] B. Qin, T. Zhang and H. Chen The growth mechanism of few-layer graphene in the arc discharge process. *Carbon* 2016, 102: 494-498.
- [2] İ. Doğan, S. Weeks and S. Agarwal Nucleation of silicon nanocrystals in a remote plasma without subsequent coagulation. *J. Appl. Phys.* 2014, 115: 244301-244301.
- [3] J. Hassoun, K.S. Lee and Y.K. Sun An Advanced Lithium Ion Battery Based on High Performance Electrode Materials. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133: 3 阿 139-3143.
- [4] W. Sun, R. Hu and H. Zhang A long-life nano-silicon anode for lithium ion batteries: supporting of graphene nanosheets exfoliated from expanded graphite by plasma-assisted milling. *Electrochim. Acta* 2016, 187: 1-10.
- [5] J. Wu, X. Qin and H. Zhang Multilayered silicon embedded porous carbon/graphene hybrid film as a high performance anode. *Carbon* 2015, 84: 434-443.

## 碳酸钠改性钢渣储热材料的制备及性能研究

王君雷<sup>1,2</sup>, 王燕<sup>1</sup>, 徐祥贵<sup>1</sup>, 姚华<sup>1</sup>, 宋民航<sup>1</sup>, 黄云<sup>1,2,\*</sup>

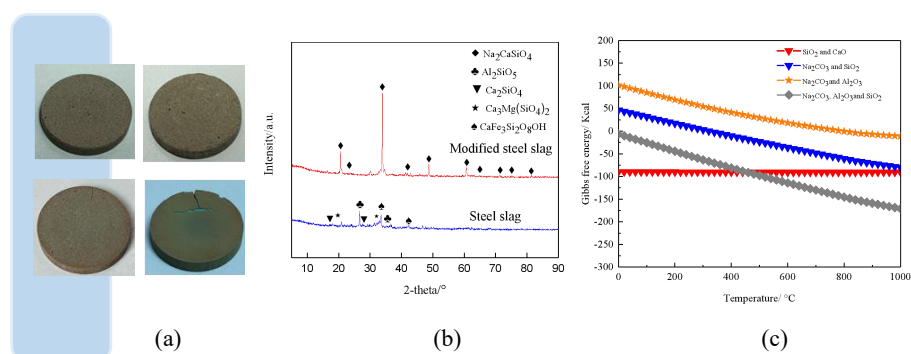
<sup>1</sup>中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家重点实验室, 北京, 100190

<sup>2</sup>中国科学院大学, 北京, 100049

\*Email: yunhuang@ipe.ac.cn

### 摘要正文:

新一代聚光太阳能技术要求更高的操作温度（最高可达1000℃），常用的熔盐储热材料高温腐蚀性强，且成本较高，因此需要开发低腐蚀性、高工作温度和储热密度和低成本的中高温储热材料<sup>[1-4]</sup>。钢渣主要由 CaO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO等组成，热稳定性与经济性好，腐蚀性小是极具潜力的中高温储热材料<sup>[5-14]</sup>。但钢渣储热密度较低<sup>[1-3]</sup>，为了解决这一问题，本文利用碳酸钠对钢渣进行改性处理，经过筛选优化，获得最佳质量配比为 3 : 5，在950℃进行烧结改性。通过XRD和TG-DSC分析改性钢渣的化学组成和热性能。结果表明，改性钢渣主要转化为硅酸钙钠盐（Na<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub>），储热密度较未改性钢渣提升了68%。为了进一步研究其热循环稳定性，对改性钢渣在400-900℃温度范围进行200冷热循环，循环后改性钢渣无分层开裂、质量损失1.2%，表明在900℃以下具有良好的循环热稳定性。碳酸钠改性钢渣储热材料及其制备方法可为钢渣在中高温储热技术的大规模应用提供参考。



**Fig. 1** (a) Different mass ratio modified steel slag after cooling and heating cycles, (b) the XRD patterns of steel slag and modified steel slag, (c) Gibbs free energy of reactions between steel slag component and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

**关键词:** 储热材料；碳酸钠；改性钢渣；中高温

### 参考文献

- [1] A T W, A T Z, B G X, et al. A new low-cost high-temperature shape-stable phase change material based on coal fly ash and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 206.
- [2] Wang Y, Wang Y, Li H, et al. Thermal properties and friction behaviors of slag as energy storage material in concentrate solar power plants [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2018, 182: 21-29.
- [3] Agalit H, Zari N, Maaroufi M. Thermophysical and chemical characterization of induction furnace slags for high temperature thermal energy storage in solar tower plants[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017.
- [4] Ortega-Fernandez I, Calvet N, Gil A, et al. Thermophysical characterization of a by-product from the steel industry to be used as a sustainable and low-cost thermal energy storage material[J]. Energy, 2015, 89(sep.):601-609.
- [5] 林丽娟, 田国华, 刘伟,等. 一种利用冶炼钢渣制备储热混凝土的方法:.
- [6] 宫晨琛, 吴波, 芦令超. 一种高密实抗硫酸盐侵蚀混凝土及其制备方法:.

- [7] 高本恒, 郝以党, 张淑苓, 等. 钢渣综合利用现状及发展趋势 [J]. 环境工程, 2016, 34(增刊 1):776-779
- [8] 方圆, 吴旻, 唐刚. 改性钢渣基相变储能型丁苯橡胶的制备及其性能研究 [J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(11): 3669 - 3673, 3683.
- [9] Zhang Y , Liu J, Su Z, et al. Preparation of low-temperature composite phase change materials (C-PCMs) from modified blast furnace slag (MBFS) [J]. Construction and Building Materials, 2020, 238: 117717.
- [10] Kousksou T, Bruel P, Jamil A, et al. Energy storage: applications and challenges [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2014, 120: 59-80.
- [11] Gil A, Medrano M, Martorell I, et al. State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. part 1-concepts, materials and modellization [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2010, 14(1): 31-55.
- [12] Zhang H, Baeyens J, Caceres G, et al. Thermal energy storage: recent developments and practical aspects [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2016, 53: 1-40.
- [13] 张浩, 杨刚, 龙红明. 改性钢渣基相变微粉的制备与性能 [J]. 过程工程学报, 2017, 17(6): 1304 - 1309.
- [14] 王会刚, 彭彝, 岳昌盛, 吴龙, 邱桂博, 白智韬, 张梅, 郭敏. 钢渣改性研究进展及展望[J]. 环境工程, 2020, 38(05):133-137+106.

# 低表面能均孔平台精确调控碳酸钙仿生矿化过程

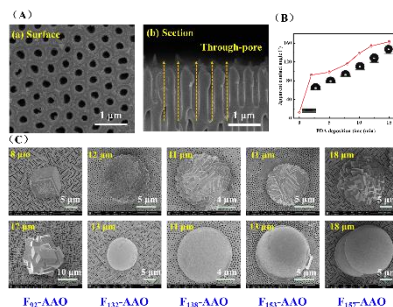
吴梦园<sup>1</sup>, 姜晓滨<sup>1,\*</sup>, 贺高红<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>大连理工大学, 化工学院, 膜科学与技术研究开发中心, 辽宁大连 116000

\*Email: xbjiang@dlut.edu.cn; hgaohong@dlut.edu.cn

## 摘要正文:

生物矿化是生物体在生物环境中形成的具有层次有序结构的功能材料, 包括珍珠层、牙齿、骨骼和贝壳<sup>[1,2]</sup>。在温和的条件下, 生物体可以从分子尺度上精确控制晶体结构、形态、大小、取向和排列, 形成复杂的层次结构<sup>[3]</sup>。近十年来, 仿生矿化法在制备高精度、高功能复合材料方面取得了长足的发展。碳酸钙在自然界中含量丰富, 其性质受多种因素调节, 是仿生矿化基础研究的首选矿物<sup>[4]</sup>。气体扩散法是目前制备碳酸钙的常用方法, CO<sub>2</sub>通过膜界面扩散至含有钙离子的溶液体系生成CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>与Ca<sup>2+</sup>反应生成碳酸钙, 结晶得到碳酸钙晶体。本文采用低表面能链段修饰AAO均孔膜, 制备了具有梯度可调疏水性及纳米级直通孔的均孔膜, 以其作为结晶承载式平台, 通过调控结晶过程参数, 实现结晶过程的精确调控。SEM表征了疏水改性前后均孔膜表面及断面形貌 (Fig 1A), 结果显示均孔膜表面未出现明显堵孔, 孔道仍为贯通结构。通过控制多巴胺的沉积时间, 可以有效调控膜表面的疏水性, 表观接触角增加至160° (Fig 1B)。随着多巴胺沉积时间的延长, 表面氟元素含量升高, 表面粗糙度和荷电性逐渐降低。在不同疏水性均孔膜界面进行结晶过程, 得到立方形, 多面体及球形3种不同形貌的晶体 (Fig 1C)。随着均孔膜表面疏水性的增强, 立方形晶体比例由83%降低至3.23%, 而多面体及球形比例大幅增长至90%以上。同时, 相比商售膜界面的结晶过程, 在相同浓度下, 均孔疏水膜界面制备的晶体产品, 形貌更加规整, 粒度分布更加集中。以梯度可调疏水均孔膜作为G-L结晶承载平台, 为CO<sub>2</sub>传递提供纳米级直通孔道, 实现了对仿生矿化微环境的精确控制, 可控制备了不同形貌的碳酸钙晶体。



**Fig. 1** The SEM surface and cross-section morphology of membranes (A); The contact angle of membranes (B); Representative crystal morphologies obtained by using different substrates (C).

**关键词:** 均孔膜; 结晶; 疏水; 仿生矿化; 碳酸钙

## 参考文献

- [1] Du H, Steinacher M, Borca C, et al. Amorphous CaCO<sub>3</sub>: Influence of the Formation Time on Its Degree of Hydration and Stability [J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(43): 14289-14299.
- [2] Sheikhi A, Mejlsøe S L, Li N, et al. Biomimetic dendrimers for mineralization: rare fibrous amorphous calcium carbonate (ACC) and branch-and-bud ACC-vaterite polymorphs [J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2018, 2(11): 2081-2090.
- [3] Dai J, Wang L, Wang Y, et al. Robust Nacrelike Graphene Oxide-Calcium Carbonate Hybrid Mesh with Underwater Superoleophobic Property for Highly Efficient Oil/Water Separation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(4): 4482-4493.
- [4] Singh J P, Ji M-J, Shim C-H, et al. Effect of precursor thermal history on the formation of amorphous and crystalline calcium carbonate [J]. *Particuology*, 2017, 33: 29-34.

## 球形结晶造粒技术实现结晶-造粒过程耦合

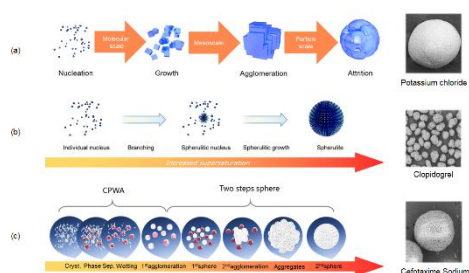
姚孟惠<sup>1</sup>, 龚俊波<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>天津大学化工学院, 天津市南开区卫津路 92 号, 300072

\*Email: Junbo\_gong@tju.edu.cn

### 摘要正文:

大化工中50%以上的产品(以品种计)为晶体产品,造粒是其生产中的关键环节,可以赋予晶体颗粒良好形貌,显著提高产品性能<sup>[1]</sup>。本文提出球形结晶造粒技术,在常规结晶器单元中即可完成造粒从而简化造粒流程,降低设备成本,节能降耗,缩短生产周期40%以上;结晶过程能耗低,无添加剂;球晶产品在流动性、可压性、抗结块性等方面有质的提升,实现药物直接压片、食品和肥料不添加抗结剂等高端功能。本文的球形结晶造粒技术可通过聚结磨损过程在单溶剂(水)体系、常规结晶过饱和度范围内创造绿色高效的成球过程,尤其适用于食品、日化 and 肥料领域的离子型无机盐类晶体;通过球形结晶生长过程精准制备具有径向分支结构的球晶,广泛用于医药和食品领域的有机分子晶体;通过三元两相溶剂体系设计两步聚结过程使晶体成球,尤其适用于医药和军工领域的粉针状晶体。本文以氯化钾、氯吡格雷、头孢噻肟钠等物质为案例,展示了基于以上球形结晶造粒技术实现结晶-造粒过程耦合,产品球形度高且尺寸可控。



**Fig. 1** Three spherical crystallization granulation techniques and their products. (a) Single solvent agglomeration and attrition. (b) Spherical growth. (c) Ternary solvents spherical agglomeration.

**关键词:** 球形结晶造粒技术; 球形颗粒; 过程耦合

### 参考文献

[1] 余畅游,何乒乓,刘岩博,侯宝红,陈明洋,龚俊波,制造球形粒子的晶体聚结方法[J].化工学报, doi: 10.11949/0438-1157.20200668

论文编号：05-023

## 气固顺流式轴向移动床过滤性能的实验研究

吕涵<sup>1</sup>, 刘培学<sup>1</sup>, 范怡平<sup>1</sup>, 卢春喜<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 中国石油大学, 北京, 102249

\*Email:467656201@qq.com

### 摘要正文:

设计出一种新型的气固顺流式移动床过滤器,用于净化工业烟气中的粉尘。本研究目的是评估轴向移动床过滤器(Axial Flow Granular Bed Filter,简称AFGBF)的性能。分析了表观气速、入口含尘浓度、床层过滤介质移动速率(循环速率)、捕集颗粒粒径对AFGBF的压降和除尘效率的影响。引入描述固定床内粉尘沉积比率的比沉积率模型,建立该模型与移动床过滤器压降的关系,并修正移动床捕集效率和压降模型。实验发现,随着粉尘沉积量的增大,设备压降和捕集效率呈现逐渐增大的趋势,最大可达98%以上。但粉尘沉积率过大时,粉尘会在床层内过度沉积而凝聚成团,阻碍颗粒顺畅流动,单位时间内会有更多粉尘颗粒被带出,进而降低捕集效率。

**关键词:** 移动床; 过滤器; 除尘; 比沉积率

### 参考文献

- [1] 吴晋沪. 移动床高温煤气除尘基础研究[D]. 中国科学院研究生院(山西煤炭化学研究所), 1998.
- [2] Takahashi T, Walata S A, Tien C. Transient behavior of granular filtration of aerosols— Effect of aerosol deposition on filter performance [J]. AIChE, 1986, 32(4): 684-690.
- [3] C. Tien, Granular Filtration of Aerosols and Hydrosols, Butterworths, 1989.
- [4] 吕涵,范怡平,赵亚飞,卢春喜,闫子涵.气固顺流式移动床过滤器的除尘性能[J].高校化学工程学报,2020,34(02):544-551.

## 涡流空气分级机熵产与分级性能分析

梁龙龙<sup>1</sup>, 刘春雨<sup>1</sup>, 孙占朋<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>河北科技大学机械工程学院, 河北石家庄, 050018

\*Email: zpsun@bust.edu.cn

### 摘要正文:

利用热力学第二定律中的熵产理论对涡流空气分级机各不可逆因素引起的熵产进行分析,通过粉料分级试验对其分级性能进行验证,获得了粘性熵产、湍流熵产和壁面熵产分布特点及操作参数对熵产和分级精度的影响规律。熵产分析结果表明,涡流空气分级机内湍流熵产和壁面熵产占总熵产的比例高达56.41%和43.11%,湍流熵产主要产生于转笼叶片间和转笼内部,进风口和细粉出口壁面剪切引起较大壁面熵产;此外,转笼转速和进口风速变化分别仅对转笼区域和切向进风口区域内气流运动熵产影响较大,进口风速-转笼转速处于8.6m/s -800rpm和18m/s - 1200rpm操作工况附近时,涡流空气分级机内熵产/总能变化率较小,分级流场稳定性较高,对粗、细颗粒分离有利,该工况下分级机的粉料分级试验效果较好,说明熵产理论可用于涡流分级机内流动分析及其操作参数的优化匹配。

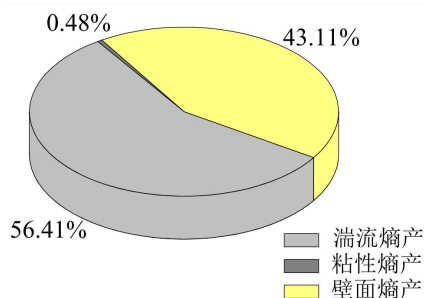


图1 不可逆因素产生的熵产及比例

Fig.1 Percentage of the entropy generation due to irreversibility

关键词：粉体技术；涡流空气分级机；熵产分析；操作参数；分级性能

### 参考文献

- [1] 段璐, 吴小林, 姬忠礼. 熵产方法在旋风分离器内部能耗分析中的应用[J]. 化工学报, 2014, 65(02): 583-592.
- [2] SPÖTTER C, LEGENHAUSEN K, WEBER A P. Influence of the paddle geometry on the fluid flow and particle movement of a deflector wheel separator[J]. Chemie Ingenieur Technik, 2018, 90(4): 493-506.



# Ar-H plasma modified ZnO nanoparticles and application in optoelectronics field

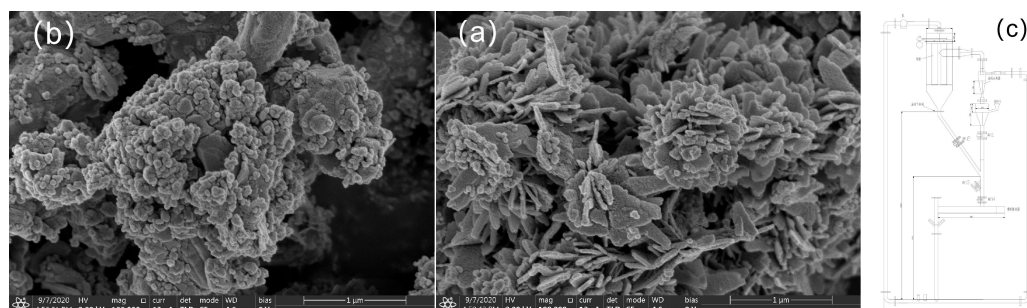
ShiWei Ma<sup>1</sup>, Shu Zhu<sup>1</sup>, RuoYu Hong<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>College of Chemical Engineering, Fuzhou University, No. 2 Xueyuan Road, University Town, Fuzhou, 350002

\*Email:rhong@fzu.edu.cn

## Abstract:

In this study, the effects of Ar/Ar-H arc plasma treatment on the electrical, optical and crystalline structural properties of ZnO nano particles were investigated. The obtained ZnO samples with different treatment were characterized by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), the ultraviolet-visible spectroscopy (UV-vis), Resistivity tester. The simultaneous enhancement in conductivity and photocatalytic activity, accompanied by changes in crystal structure, suggested the positive effects of the Ar/Ar-H arc plasma. Rhodamine B photo degradation study showed the photocatalytic activity of Ar-H-ZnO was higher than that of Ar-ZnO, and was highly related to the treatment time. It can be assumed that collision-induced desorption or low-energy sputtering caused by argon ions and reaction with hydrogen ions removed oxygen atoms in ZnO crystallites, which produced electron carriers and reactive site. In addition to the role of reaction with oxygen atoms, hydrogen atoms can also act as shallow donors, which can also contribute to the increase in electron carriers concentration



**Fig.1.** SEM images of (a) 120 min Ar-H-modified ZnO and (b) unmodified ZnO. (c) Plasma circulating fluidized bed processing device diagram.

**Key words:** ZnO nanoparticles, Ar/Ar-H arc plasma, optical properties, electrical properties, surface modification

## References

- [1] H. Akazawa Modification of transparent conductive ZnO and Ga-doped ZnO films by irradiation with electron cyclotron resonance argon plasma. *J. Vac. Sci. Technol. A* 2011,29.
- [2] C. Baratto, E. Comini, M. Ferroni Plasma-induced enhancement of UV photoluminescence in ZnO nanowires. *Crystrngcomm* 2013,15: 7981-7986.
- [3] H. Akazawa Argon Plasma Treatment of Transparent Conductive ZnO Films. *Appl. Phys. Express* 2009,2: 081601.
- [4] H.T. Dao, H. Makino Enhancement in optoelectrical properties of polycrystalline ZnO thin films by Ar plasma. *Mat. Sci. Semicon. Proc.* 2019,96: 46-52.
- [5] M. Green, P. Xiang, Z. Liu Microwave absorption of aluminum/hydrogen treated titanium dioxide nanoparticles. *J. Materiomics* 2019,5: 133-146.

## 膜辅助溶析结晶的过程强化机制研究

生宇超<sup>1</sup>, 盛磊<sup>2</sup>, 李津<sup>3</sup>, 姜晓滨<sup>\*</sup>

<sup>1</sup>大连理工大学, 化工学院, 膜科学与技术研究开发中心, 辽宁 大连 116000

\*Email: xbjiang@dlut.edu.cn

### 摘要正文:

溶析结晶是一种广泛应用于医药、精细化工、食品、生物等领域的产品精制技术, 具有高产率、低能耗和环境友好等优势。其中, 溶剂和结晶溶液之间的高效混合传质对晶体产品性质有决定影响。传统溶析结晶技术主要为间歇滴加溶析结晶, 存在滴加点容易爆发成核、混合效率低、放大操作难以稳定成核等问题[1]。因此, 在稳定的流场下提高溶剂-结晶溶液的界面传质混合效率是实现溶析结晶过程控制和强化的关键步骤, 特别是对于溶剂的扩散和过饱和度的调控。

本文研究了膜辅助溶析结晶(MAAC)的过程强化机制, 通过构建高效微观混合的近二维液层传质界面, 达到降低局部过饱和和增强界面传质的目的。基于现有的典型传质模型和液膜更新理论, 对MAAC的液膜形成和动态调节机理进行了可视化研究[2], 结果表明流体流动带来的剪切力会将渗透出的溶剂液滴均匀铺展在膜表面形成极薄的溶剂液膜, 最终发展形成具有一定厚度和浓度的溶剂液层。通过改变管内压力和壳程流速, 溶剂液层的厚度随之变化, 表明膜辅助溶析结晶中溶剂液层界面浓度梯度的可调性和过饱和度控制的灵敏性, 如图Fig. 1。为进一步探究液膜的传质机理, 建立了MAAC界面传质模型, 并结合计算流体力学(CFD)模拟实现了过程的优化, 在此基础上开发了多级膜辅助溶析结晶设备[3], 如图Fig. 2, 实现医药结晶的连续调控和过程强化, 增加溶剂的膜组件级数和加入速率, 能够同步地实现装备生产能力提升、制备颗粒群特性优良的晶体产品。

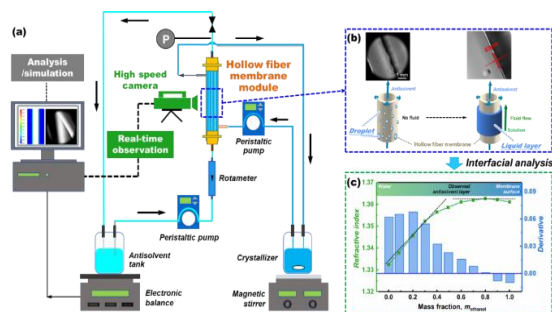


Fig. 1 (a) Experimental setup of MAAC and (b) real-time observation of liquid layer and (c) analysis diagram of refractive index of liquid layer.

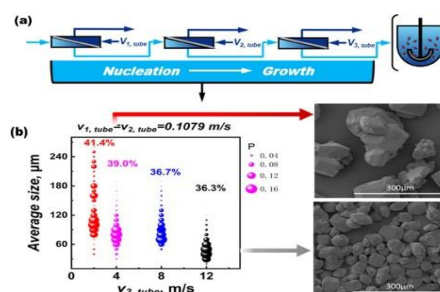


Fig. 2 Multistage MAAC system. (a) experimental setup of Multistage MAAC and (b) CSD and crystal morphology.

关键词：膜辅助溶析结晶；液层；传质强化；混合效率；成核

### 参考文献

- [1] Koay, G. F. L.; Chuah, T.-G.; Zainal-Abidin, S.; Ahmad, S.; Choong, T. S. Y., Effects of temperature and solvent concentration on the solvent crystallization of palm-based dihydroxystearic acid with isopropyl alcohol. *Particuology* 2012, 10 (1), 127-131.
- [2] Li, J.; Sheng, L.; Tuo, L.; Xiao, W.; Ruan, X.; Yan, X.; He, G.; Jiang, X., Membrane-Assisted Antisolvent Crystallization: Interfacial Mass-Transfer Simulation and Multistage Process Control. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020, 59 (21), 10160-10171.
- [3] Sheng, L.; Li, J.; He, G.; Xiao, W.; Yan, X.; Li, X.; Ruan, X.; Jiang, X., Visual study and simulation of interfacial liquid layer mass transfer in membrane-assisted antisolvent crystallization. *Chemical Engineering Science* 2020, 228.

## 重力作用下孔隙中相变材料泄露的动力学过程研究

徐祥贵<sup>1,2</sup>, 孙通<sup>1,3</sup>, 王君雷<sup>1,3</sup>, 朱润儒<sup>1</sup>, 王丽琼<sup>2</sup>, 黄云<sup>1,3,\*</sup>

<sup>1</sup>中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家重点实验室, 北京, 100190

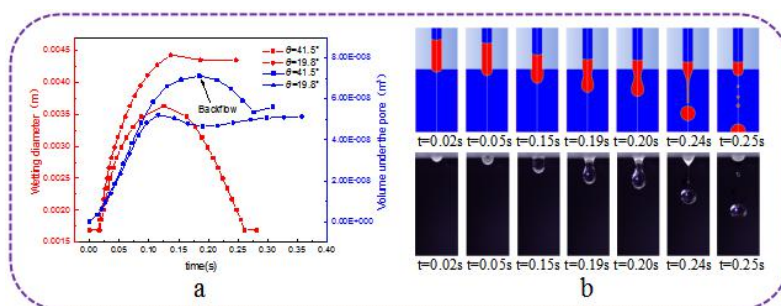
<sup>2</sup>北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京, 100081

<sup>3</sup>中国科学院大学化学工程学院, 北京, 100049

\*Email: yunhuang@ipe.ac.cn

### 摘要正文:

随着能源短缺和环境污染的日益突出, 大力发展储能技术迫在眉睫<sup>[1,2]</sup>。储热技术是节约资源、保护环境的关键技术之一<sup>[3-5]</sup>。采用多孔载体封装法制备出多孔复合相变材料, 可有效地解决固液相变材料在熔化过程中的泄漏问题<sup>[6-10]</sup>。然而, 目前对多孔复合相变材料的研究大多集中在材料制备方面, 对其封装机制尚不明确。因此, 本文针对相变材料, 首先建立单孔模型, 采用数值模拟和实验的方法, 对在重力作用下相变材料在孔隙中泄露的动力学过程进行分析和研究。设计搭建了实验平台, 并利用高速摄像机记录相变材料泄露过程, 在模拟方面, 采用有限体积法在轴对称坐标系下求解相变材料泄露过程的Navier-Stokes方程, 通过VOF模型以及基于PLIC的几何重构方法对其气液界面进行了捕捉。分析了孔径、润湿性能、相变材料物性等对其封装性能的影响。结果表明, 随着孔径的增加, 相变材料易发生泄露; 典型现象从未突破孔隙到润湿悬挂、颈缩二次断裂、颈缩一次断裂逐渐过渡, 且发生泄露时, 其泄露过程可分为突破孔隙、润湿、颈缩、断裂四个阶段; 通过减小接触角, 提高润湿性能, 或增大Oh, 增强粘性力作用, 均可以抑制相变材料的泄露; 且相比石蜡和聚乙二醇-1000, 在相同条件下, 棕榈酸较不易泄露。本文研究结果可促进对多孔相变材料封装机制的理解, 并为相变材料与基体的选择提供参考。



**Fig. 1** Changes of the wetted diameter and the volume under the pores with time under different contact angles(a)  
Numerical simulation and experiment gas-liquid interface image sequence(b)

**关键词:** 相变材料; 表面张力; 泄露; 实验; 数值模拟

### 参考文献

- [1] L. Yang, J. Yang, L.-S. Tang, et al. Hierarchically Porous PVA Aerogel for Leakage-Proof Phase Change Materials with Superior Energy Storage Capacity[J]. Energy & Fuels, 2020, 34(2): 2471-2479.
- [2] H. Yu, J. Duan, W. Du, et al. China's energy storage industry: Develop status, existing problems and countermeasures[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 71: 767-784.
- [3] S. Kılıçkap, E. El, C. Yıldız. Investigation of the effect on the efficiency of phase change material placed in solar collector tank[J]. Thermal Science and Engineering Progress, 2018, 5: 25-31.
- [4] A. K. Pandey, M. S. Hossain, V. V. Tyagi, et al. Novel approaches and recent developments on potential applications of phase change materials in solar energy[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 82: 281-323.

- [5] D. D. Winfred Rufuss, S. Iniyar, L. Suganthi, et al. Nanoparticles Enhanced Phase Change Material (NPCM) as Heat Storage in Solar Still Application for Productivity Enhancement[J]. *Energy Procedia*, 2017, 141: 45-49.
- [6] U. Berardi, A. A. Gallardo. Properties of concretes enhanced with phase change materials for building applications[J]. *Energy and Buildings*, 2019, 199: 402-414.
- [7] Z. Ding, F. He, Y. Li, et al. Novel Shape-Stabilized Phase Change Materials Based on Paraffin/EPDM@Graphene with High Thermal Conductivity and Low Leakage Rate[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(4): 5024-5031.
- [8] X. Y. Li, H. S. Chen, L. Liu, et al. Development of granular expanded perlite/paraffin phase change material composites and prevention of leakage[J]. *Solar Energy*, 2016, 137: 179-188.
- [9] B. Shang, J. Hu, R. Hu, et al. Modularized thermal storage unit of metal foam/paraffin composite[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, 125: 596-603.
- [10] X. Xiao, P. Zhang, M. Li. Preparation and thermal characterization of paraffin/metal foam composite phase change material[J]. *Applied Energy*, 2013, 112: 1357-1366.

## Preparation and magnetic properties of superparamagnetic-ultrasmall based iron magnetic fluids with dual mode imaging

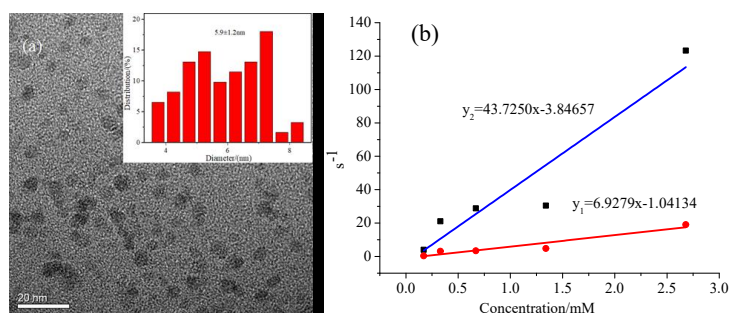
Hongcai Li<sup>1</sup>, Qian Wu<sup>1</sup>, Ruoyu Hong<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>College of Chemical Engineering, Fuzhou University, No. 2 Xueyuan Road, University Town, Fuzhou, 350002

\*Email: rhong@fzu.edu.cn

### Abstract:

Magnetic resonance imaging (MRI) is one of the most powerful medical diagnosis methods because of its providing images with non-invasive, real-time monitoring manner [1-2]. The superparamagnetic-ultrasmall magnetic fluids ( $D=5.9\pm 1.2$  nm) was prepared by high temperature co-precipitation using synthesized sulfhydryl polymethacrylic acid and iron salt, and use as dual mode contrast agent. The magnetic fluids exhibits long-term stability within 60 days with the pH of 5-12 and the salt concentration of 0.1-2 mol/L. At the same time, the magnetic saturation intensity is 66.39 emu/g, which is higher than pure  $Fe_3O_4$  nanoparticles (15.73 emu/g) [3], and the magnetic imaging *in vitro* shows that  $r_1$  is  $6.9\text{ mM}^{-1}/\text{s}$ , which is higher than the commercial contrast agent SHU-555 ( $r_1=2.9\text{ mM}^{-1}/\text{s}$ ) [4], while the  $r_2$  value is lower because of the encapsulated by polymer and the ultrasmall particle size [5], which indicates that the prepared magnetic fluids exhibits excellent potential in magnetic imaging applications.



**Fig. 1** (a) TEM image of the prepared magnetic fluids, (b)  $T_1$  longitudinal and  $T_2$  transverse relaxivity *in vitro*. Inset: the size distribution of the prepared magnetic fluids.

**Key words:** Magnetic fluids, Stability, Magnetic properties, Dual-mode mapping image.

### References

- [1] W. Nathan, M. Ockwig and T. Nenoff Addtions and corrections. Chem. Rev. 2010, 110: 2573-2574.
- [2] Y. W. Jun, J. W. Seo and J. N. Chen Nanoscaling laws of magnetic nanoparticles and their applicabilities in biomedical sciences. Accounts. Chem. Res. 2008, 41: 179-189.
- [3] T.G. Yang, D. Niu and J.z. Chen Biodegradable organosilica magnetic micelles for magnetically targeted MRI and GSH-triggered tumor chemotherapy. Biomater. Sci. 2019, 7: 2951-2960
- [4] J. Huang, L.H. Bu and J. Xie Effects of Nanoparticle size on cellular uptake and liver MRI with polyvinylpyrrolidone-coated iron oxide nanoparticles. ACS. Nano. 2010, 4: 7151-7160.
- [5] G.H. Simon, J.V. Vopelius-Feldt and Y.J. Fu Ultrasmall supraparamagnetic iron oxide-enhanced magnetic resonance imaging of antigen-induced arthritis, A comparative study between SHU 555 C, Ferumoxtran-10, and Ferumoxytol. Invest. Radiol. 2006, 41: 45-52.

## 微反应器内CsPbX<sub>3</sub>量子点的可控合成

耿宇昊<sup>1</sup>, 徐建鸿<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>清华大学化学工程联合国家重点实验室, 北京, 100084

\*Email: xujianhong@tsinghua.edu.cn

### 摘要正文:

全无机铯铅卤化物钙钛矿量子点具有优异的光电性质和较高的稳定性, 可应用于光子探测器、太阳能电池, 发光二极管和激光发生器等各种器件。由于钙钛矿量子点成核与生长过程迅速, 传统釜式热注入法难以精准控制反应时间, 且前驱体的混合效果不甚理想。相比之下, 微反应器系统具有传热传质迅速, 时间控制准确以及可在线调控等优势。此研究基于热注入法制备全无机铯铅卤化物钙钛矿量子点的方法, 选用醋酸铯和卤化铅作为前驱体, 将反应物浓度提高至现有文献水平的五倍。搭建微反应器系统, 通过精准的时间与温度调控, 成功实现了CsPbBr<sub>3</sub>量子点形貌从纳米线到立方型晶体的调控; 通过调整卤化铅配比, 成功制备全可见光谱卤素掺杂钙钛矿量子点, 为细胞标记与荧光编码等领域的应用奠定基础。

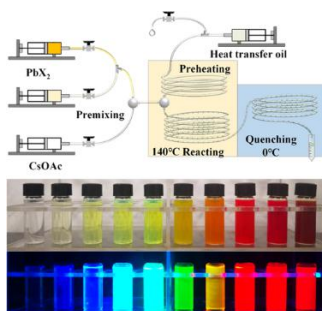


Figure 1 Preparation of full spectrum CsPbX<sub>3</sub> quantum dots in microreactor

关键词: 钙钛矿量子点; 微反应器; 形貌调控; 全光谱发光

### 参考文献

- [1] Zhang Z, Liu Y, Geng C, et al. Rapid synthesis of quantum-confined CsPbBr<sub>3</sub> perovskite nanowires using a microfluidic reactor[J]. *Nanoscale*, 2019,11(40): 18790-18796.
- [2] Lignos I, Stavrakis S, Nedelcu G, et al. Synthesis of Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals in a Droplet-Based Microfluidic Platform: Fast Parametric Space Mapping[J]. *Nano Letters*, 2016,16(3): 1869-1877.
- [3] Abdel Latif K, Epps R W, Kerr C B, et al. Facile Room-Temperature Anion Exchange Reactions of Inorganic Perovskite Quantum Dots Enabled by a Modular Microfluidic Platform[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019,29(23): 1900712.

# Novel Membrane Assisted Cooling Crystallization for Interfacial Nucleation Induction and Accurate Self-seeding Control

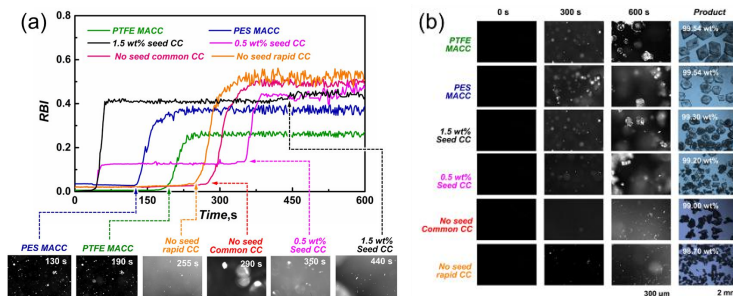
Guanying Shao<sup>1</sup>, Zeman He<sup>1</sup>, Xiaobin Jiang<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Engineering Laboratory for Petrochemical Energy-efficient Separation Technology of Liaoning Province, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

\*Email: shaoguanying@mail.dlut.edu.cn

## Abstract:

Accurate cooling crystallization control has significant impact on downstream efficiency and final particle product quality<sup>[1]</sup>. Herein, a novel hollow fiber membrane-assisted cooling crystallization (MACC) was investigated to achieve precise nucleation induction and self-seeding control<sup>[2]</sup>. Poly-tetrafluoroethylene (PTFE) and polyethersulfone (PES) membrane with diverse interfacial induced nucleation and thermal conduction properties were introduced to accelerate the nucleation and then transfer the automatically detached crystal seed into the crystallizer<sup>[3]</sup>. Polymeric membrane can dominate the nucleation kinetic and hinder the secondary nucleation, which was validated from the theoretical model and on-line detective experiments. Process decoupling of nucleation and crystal growth was realized via auto-screening uniform nuclei in the membrane modules and controllable crystal growth in the crystallizer during MACC. This outstanding advantage rendered MACC excellent performance on high-purity thiourea crystals manufacture, which possessed better morphology, larger mean size (>1.35 mm), higher purity (>99.5 wt%) and narrower size distribution than the conventional cooling crystallization.



**Fig. 1** (a) Comparison of on-line RBI data and images during the nucleation period. (b) On-line images of crystal nucleation, growth procedure in 10 L crystallizer and the terminal crystal products of different MACC and conventional cooling crystallization operation modes.

**Key words:** Membrane assisted cooling crystallization, nucleation, seeding, induction period, process control

## References

- [1] M. Lenka, D. Sarkar Improving crystal size distribution by internal seeding combined cooling/antisolvent crystallization with a cooling/heating cycle. *Journal of Crystal Growth*. 2018, 486: 130-136.
- [2] C. Cheng, Z. Shao, and F. Vollrath Silk fibroin-regulated crystallization of calcium carbonate. *Advanced Functional Materials*. 2008, 18(15): 2172-2179.
- [3] X. Jiang, D. Lu, W. Xiao, et al. Interface-based crystal particle autoselection via membrane crystallization: From scaling to process control. *AIChE Journal*. 2019, 65(2): 723-733.

## 粉煤灰高值资源化利用高效合成分子筛

杨宁伟<sup>1</sup>, 庾杰<sup>1</sup>, 李海波<sup>1</sup>, 王丹<sup>1</sup>, 范素兵<sup>1\*</sup>, 赵天生<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>宁夏大学 省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室, 宁夏银川西夏区贺兰山西路 489 号, 750021

\*Email: fansb@nxu.edu.cn; zhaots@nxu.edu.cn

### 摘要正文:

粉煤灰是火电厂及煤化工产生的固体废弃物, 产量巨大, 填埋处理不仅浪费土地, 也造成资源浪费及环境污染。粉煤灰含有大量的硅铝源, 与分子筛成分相似, 利用粉煤灰合成分子筛将成为其资源高值化利用的有效手段。在本工作中, 将粉煤灰进行简单地前处理, 成功合成了ZSM-5和NaX分子筛。此外, 首次采用了绿色合成新方法——固相法直接合成的ZSM-5分子筛各项指标合格, 可作为催化剂及吸附剂使用, 在甲醇制丙烯(MTP)反应中表现出良好的催化性能, 单程丙烯选择性可达39%。低水硅比合成的NaX分子筛各项指标合格, 可用于吸附废水中的重金属离子、有机物等。粉煤灰作为原料合成分子筛可将煤化工废弃物变废为宝, 既降低了粉煤灰对环境以及人类健康的危害, 又作为资源得到了高值利用, 对发展国民经济具有十分重要的意义。

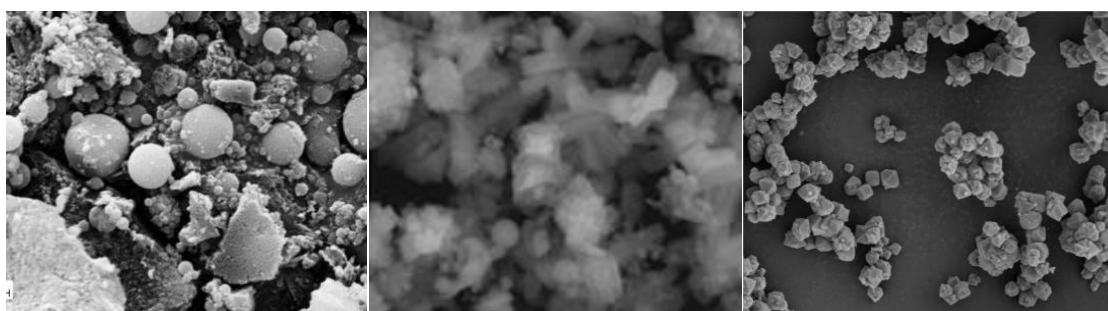


Fig. 1 The SEM images of coal fly ash(left), synthesized ZSM-5 zeolites(middle) and NaX zeolites(right)

关键词：粉煤灰；固体废弃物；资源化利用；分子筛

### 参考文献

- [1] Awala H, Gilson J, Retoux R, et al. Template-free nanosized faujasite-type zeolites[J]. *Nature Materials*, 2015, 14(4): 447-451.
- [2] Chen Y, Cong S, Wang Q, et al. Optimization of crystal growth of sub-micron ZSM-5 zeolite prepared by using Al(OH)<sub>3</sub>, extracted from fly ash as an aluminum source. *Journal of Hazardous Materials*. 2018, 349: 18-26.



## 金属纳米材料的制备及在环境与能源领域应用

鲍智勇<sup>1,\*</sup>, 雷党愿<sup>2</sup>, 戴吉岩<sup>3</sup>, 吴玉程<sup>1</sup>

<sup>1</sup>合肥工业大学材料科学与工程学院, 安徽合肥市屯溪路 193 号, 230009

<sup>2</sup>香港城市大学材料科学与工程学院, 香港九龙塘, 999077

<sup>3</sup>香港理工大学应用物理系, 香港九龙红磡, 999077

\*Email: zhiyongbao@126.com

### 摘要正文:

波长的贵金属纳米结构因其具有局域表面等离子共振效应而被广泛用于纳米生化传感器, 清洁能源, 除菌消毒, 环境污染物检测与降解等领域, 可以探测分子间的结合、催化反应过程、相变过程和氢吸附动力学等。除了支持局域表面等离子共振效应, 贵金属材料比如金和银本身也有很强的本征带间吸收。

本摘要主要介绍金属纳米颗粒的局域表面等离子共振和带间吸收增强效应在环境保护与绿色能源领域的应用, 包括催化及新能源材料与器件、光学手性材料传感、有机污染物检测与降解等方面。

**关键词:** 金属纳米材料; 纳米光子学; 带间跃迁; 局域表面等离子共振手性

### 参考文献

- [1] Z. Y. Bao, N. Fu, Y. Qin, J. Lv, Y. Wang, J. He, Y. Hou, C. Jiao, D. Chen, Y. Wu, and J. Dai, Broadband Plasmonic Enhancement of High-Efficiency DyeSensitized Solar Cells by Incorporating Au@Ag@SiO<sub>2</sub> Core-Shell Nanocuboids, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, 12, 1, 538-545.
- [2] Z. Y. Bao, S. Liu, Y. Hou, A. Shang, F. Yan, Y. Wu, D. Lei and J. Dai, Hollow Au Nanorattles for Boosting the Performance of Organic Photovoltaics, *J. Mater. Chem. A* 2019, 7, 26797-26803
- [3] Z. Y. Bao, W. Zhang, Y. Zhang, J. He, J. Dai, C.-T. Yeung, G.-L. Law, and D. Y. Lei, Interband Absorption Enhanced Optical Activity in Discrete Au@Ag core-shell Nanocuboids: Probing Extended Helical Conformation of Chemisorbed Cysteine Molecules, *Angewandte Chemie International Edition* 2017, 56, 1283-1288.
- [4] G. Zheng#, Z. Y. Bao#, J. P. Juste, R. Du, W. Liu, J. Dai, W. Zhang, L. Y. S. Lee, K.-Y. Wong, Tuning the Morphology and Chiroptical Properties of Discrete Gold Nanorods with Amino Acids, *Angewandte Chemie International Edition* 2018, 57, 16452-16457.
- [5] Z. Y. Bao, J. Dai, Q. Zhang, K. H. Ho, S. Li, C. C. Ho, W. Zhang, D. Y. Lei, Geometric Modulation of Induced Plasmonic Circular Dichroism in Nanoparticle Assemblies Based on Backaction and Field Enhancement, *Nanoscale* 2018, 10, 19684-19691.
- [6] N. Fu#, Z. Y. Bao#, Y. L. Zhang, G. Zhang, S. Ke, P. Lin, J. Dai, D. Y. Lei, Panchromatic Thin Perovskite Solar Cells with Broadband Plasmonic Absorption Enhancement and Efficient Light Scattering Management by Au@Ag Core-Shell Nanocuboids, *Nano Energy* 2017, 41, 654-664.

## Preparation and anti-corrosion properties of functionalized graphene oxide/polyaniline composites

XingTian Chen<sup>1</sup>, Shu Zhu<sup>1</sup>, RuoYu Hong<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>College of Chemical Engineering, Fuzhou University, No. 2 Xueyuan Road, University Town, Fuzhou, 350002

\*Email:rhong@fzu.edu.cn

### Abstract:

In this study, functionalized graphene oxide(PGO)/polyaniline(PANI) composites have been prepared by an in situ chemical oxidative polymerization method as an effective filler to improve the anticorrosion performance of epoxy coatings. The obtained PGO/PNAI samples were characterized by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier infrared spectrometer (FITR), Resistivity tester. The results show the morphology of PGO/PANI with three-dimensional rod structure having average diameter of 500nm and several micrometers of length and the formation of PGO/PANI containing benzenoid and quinoid units. The anti-corrosion behavior of PGO/PNAI composites was investigated in 3.5% NaCl solution using potentiation dynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopic (EIS) measurements. It is shown that the anticorrosive property of PGO/PANI composite coating is better than that with individual PANI and epoxy.

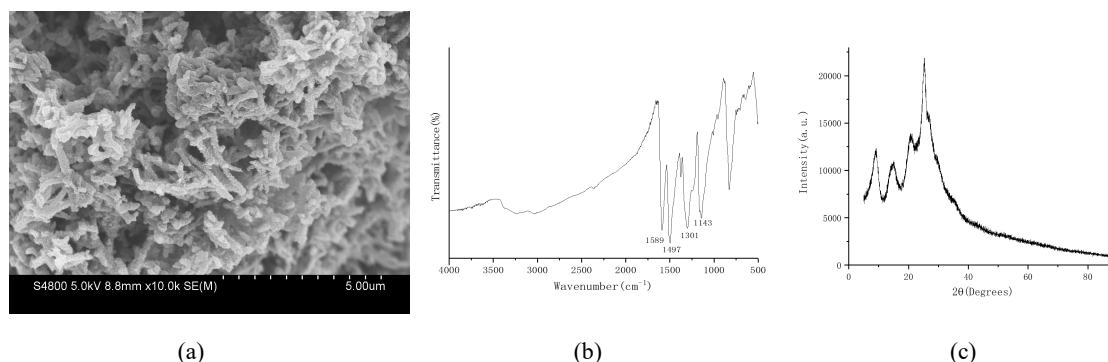


Fig.1 (a) SEM images of PGO/PANI. (b) FITR spectra of PGO/PANI. (c) XRD profiles of PGO/PANI.

**Key words:** graphene oxide; polyaniline; PGO/PANI composites; coatings; corrosion

### References

- [1] X.J. Duan, J.X. Deng, X. Wang Preparation of rGO/G/PANI ternary nanocomposites as high performance electrode materials for supercapacitors with spent battery powder as raw material. *Mater. Design* 2017,129: 135-142.
- [2] B. Song, J. I. Choi, Y.T. Zhu Molecular Level Study of Graphene Networks Functionalized with Phenylenediamine Monomers for Supercapacitor Electrodes. *Chem. Mater* 2016, 28: 9110-9121.
- [3] H.L. Ma, H.B. Zhang, Q.H. Hu Functionalization and Reduction of Graphene Oxide with p-Phenylene Diamine for Electrically Conductive and Thermally Stable Polystyrene Composites. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2012, 4: 1948-1953.
- [4] B. Nikpour, B. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh Synthesis of graphene oxide nanosheets functionalized by green corrosion inhibitive compounds to fabricate a protective system. *Corros. Sci* 2017,127: 240-259.
- [5] Y.H. Lin, T.C. Lee, Y.S. Hsiao Facile Synthesis of Diamino-Modified Graphene/Polyaniline Semi-Interpenetrating Networks with Practical High Thermoelectric Performanc. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, 10: 4946-4952.

## Preparation and application of poly(anilino-co-o-anisidine) in anticorrosive coatings

Shu Zhu<sup>1</sup>, ShiWei Ma<sup>1</sup>, RuoYu Hong<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>College of Chemical Engineering, Fuzhou University, No. 2 Xueyuan Road, University Town, Fuzhou, 350002

\*Email: rhong@fzu.edu.cn

### Abstract:

Polyaniline (PANI) is limited in its anti-corrosion application due to its rigid chain configuration and poor solubility. Copolymerization of aniline and *o*-anisidine can improve the dispersion and corrosion resistance. In the study, poly(anilino-co-*o*-anisidine) (P(AN-As)) copolymer materials with good dispersion properties was prepared by emulsion polymerization. Epoxy resin composite anticorrosive coatings containing 1.0, 2.0, and 3.0 wt% of P(AN-As) were also prepared. The synthesized copolymer materials have been characterized by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and thermal gravimetric analysis (TGA). The anticorrosive coatings of P(AN-As) materials were investigated by electrochemical impedance spectroscopy, potentiodynamic polarization and salt spray test in 3.5 wt%. NaCl solution. The results revealed that the copolymer coatings exhibited higher corrosion resistance and provided better barrier properties than the PANI coatings.

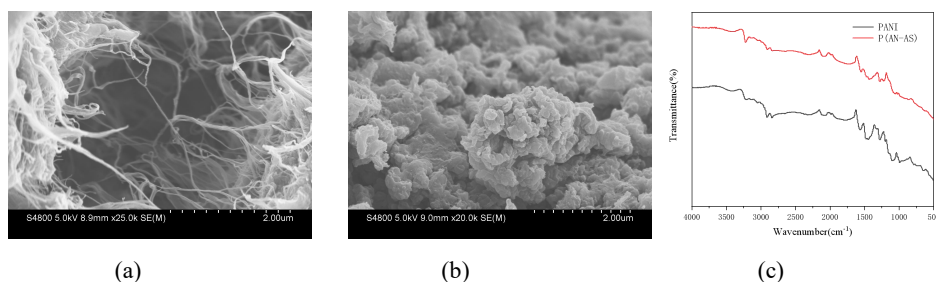


Fig.1. (a) SEM images of P(AN-As); (b) SEM images of PANI; (c) FT-IR spectra of PANI and P(AN-As);

**Key words:** Polyaniline; Poly(anilino-co-*o*-anisidine); Dispersion properties; Anticorrosive coatings

### References

- [1] Olad A, Barati M, Behboudi S. Preparation of PANI/epoxy/Zn nanocomposite using Zn nanoparticles and epoxy resin as additives and investigation of its corrosion protection behavior on iron. *Prog. Org. Coat.* 2012, 74(1):221-227.
- [2] Longun J, Buschle B, Nguyen N. Comparison of poly(*o*-anisidine) and poly(*o*-anisidine-co-aniline) copolymer synthesized by chemical oxidative method. *J. Appl Polym. SCI.* 2010, 118(6):3123-3130.
- [3] Pritee M, Pankaj K, Bhavana J. Corrosion protective poly(anilino-co-*o*-anisidine) coatings on mild steel. *J. Coat. Technol. Res.* 2015, 12(4):757-766.
- [4] De S, Lutkenhaus J. Corrosion Behaviour of Eco-Friendly Airbrushed Reduced Graphene Oxide-Poly(vinyl alcohol) Coatings. *Green. Chem.* 2018, 20: 506-514
- [5] Nand A V, Ray S, Easteal A J. Factors affecting the radical scavenging activity of polyaniline. *Synthetic. Met.* 2011, 161(13-14):0-1237.

## 反应器场特征对沉淀法二氧化硅粒径的影响机制

刘伟<sup>1</sup>, 吉祥<sup>1</sup>, 侍槟<sup>1</sup>, 姜海波<sup>1,\*</sup>, 李春忠<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>华东理工大学, 材料科学与工程学院, 超细材料制备与应用教育部重点实验室, 上海多级结构纳米材料工程技术研究中心, 上海, 200237

\*Email: jianghaibo@ecust.edu.cn

### 摘要正文:

沉淀法二氧化硅的制备和反应条件密切相关, 根据二氧化硅的反应机理, 可以将制备分为两个部分, 一是沉淀二氧化硅核晶的生成与增长过程; 二是沉淀二氧化硅的聚集过程<sup>[1]</sup>。因此反应器的结构对二氧化硅制备的过程有着重要影响, 而反应器内部的流场流动很难观测, 根据流场数学模型理论可以将反应器内部视为单相流<sup>[2]</sup>。本实验通过将硫酸和硅酸钠反应制备沉淀法二氧化硅, 再结合计算流体力学 (Computational Fluid Dynamics) 分析反应器的场特征, 研究反应器的场特征和二氧化硅制备之间的关系。

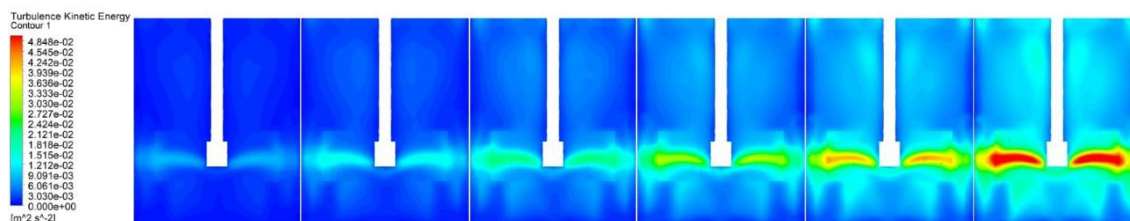
本实验通过激光粒度仪和透射电镜对制备的二氧化硅进行表征, 将CFD结果与实验结合可以得到以下结论:

1. 根据表1和图1随着CFD中截面的平均湍动能增大, 平均粒径也增大。

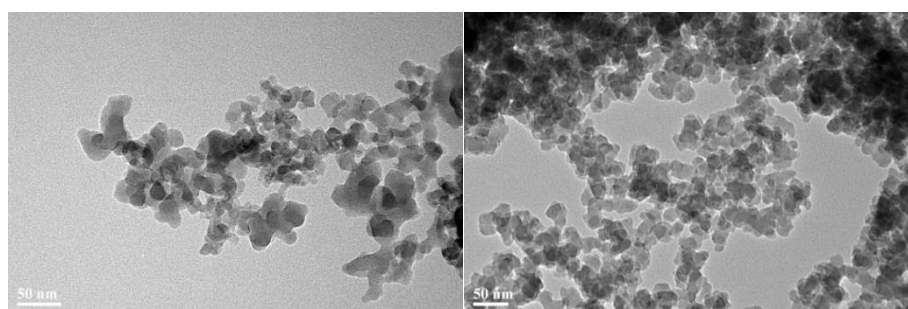
2. 如图2通过透射电镜比较湍动能 $0.00196\text{m}^2/\text{s}^2$ 和 $0.0127\text{m}^2/\text{s}^2$ 情况下, 湍动能越大二氧化硅粒径越小, 颗粒团聚越严重。

**Tab.1** Average particle size under different turbulent kinetic energy

平均湍动能( $\text{m}^2/\text{s}^2$ )	0.00196	0.00342	0.00524	0.00739	0.00987	0.0127
平均粒径( $\mu\text{m}$ )	26.02	27.35	29.54	31.05	33.33	34.01



**Fig.1** Distribution of turbulent kinetic energy in CFD simulation



**Fig. 2** TEM morphology of silica when turbulent kinetic energy is  $0.00196\text{J/kg}$  and  $0.0127\text{J/kg}$

**关键词:** 沉淀法; 二氧化硅; 计算流体力学

### 参考文献

[1]熊剑, 沉淀白炭黑的生成机理[J].江西化工, 2004(2): 31-33.

[2] 张宏伟. 介质搅拌磨单相流流场 CFD 仿真模拟和实验验证研究[D]. 华南理工大学, 2013.

## 局域有序结构PtNiPb 三元合金纳米绒球合成及其ORR性能

余盛伟<sup>1</sup>, 程娜<sup>1</sup>, 周鹰杰<sup>1</sup>, 陆吉源<sup>1</sup>, 毕璨元<sup>1</sup>, 姜海波<sup>1,\*</sup>, 李春忠<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>华东理工大学, 材料科学与工程学院, 超细材料制备与应用教育部重点实验室,  
上海多级结构纳米材料工程技术研究中心, 上海, 200237

\*Email: jianghaibo@ecust.edu.cn

### 摘要正文:

通过在PtM二元合金基础上引入第三种金属元素, 可以利用额外的配体效应更为精确地控制纳米颗粒对氧还原过程中含氧中间物种的吸附能力, 从而进一步优化Pt合金纳米颗粒的氧还原反应催化性能。Pb原子具有全填充的d电子轨道, 当Pb元素作为第三元金属元素引入催化剂时, 由于其独特的p-d电子耦合作用, 可赋予催化剂极高的催化能力<sup>[1]</sup>; 同时Pb原子较大的原子半径所产生的拉伸应力可进一步优化Pt(110)晶面的氧吸附能, 对氧还原反应的催化产生有利影响<sup>[2]</sup>。相比于此前的研究, 我们采用了一种新型的晶种合成策略, 利用反应时间轻松地控制催化剂颗粒的元素组成和分布, 通过这种方法制备的局域有序结构PtNiPb 三元合金纳米绒球具有发达的开放孔道结构, 在催化剂颗粒粒径较大的情况下依然具有很高的电化学活性面积, 同时较大的颗粒尺寸保障了催化剂颗粒的反应稳定性。PtNiPb 纳米颗粒的反应比活性分别比商业 Pt/C 催化剂和对应二元 PtNi 纳米颗粒催化剂提高了 7.4 倍和 2.3 倍。通过 DFT 计算研究了有序结构和 Pb 原子引入对表面电子结构和化学吸附特性的影响。同时, 该 PtNiPb NPs 催化剂还具有非常优异的甲醇氧化 (MOR) 催化性能。

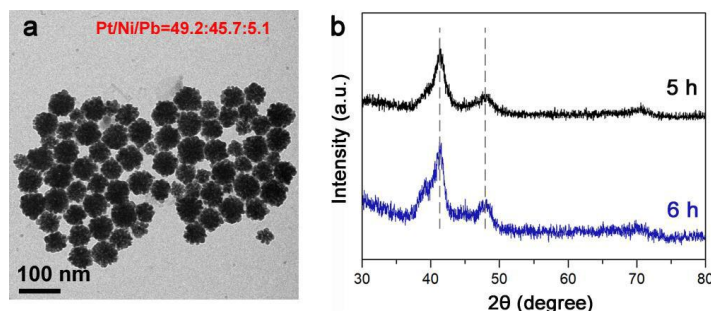


Fig. 4.1 (a) TEM image and elemental composition of the products after the reactant solution was maintained at 180°C for 6 h, (b) comparison of the XRD patterns of the products at 5h and 6h

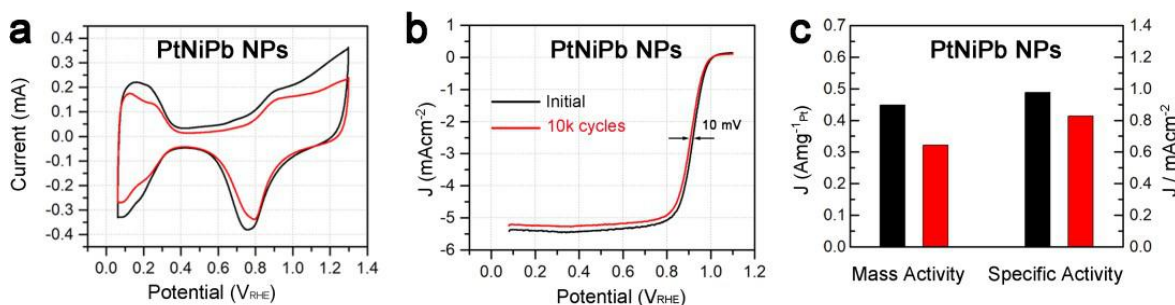


Fig. 4.2 Electrochemical durability towards ORR of PtNiPb NPs: (a) CV curves, (b) ORR polarization curves, (c) Changes in activities after 10000 potential cycles.

关键词：Pt合金；纳米绒球；晶种合成；氧还原反应

参考文献

- [1] Bu L, Shao Q, Pi Y, Yao J, Luo M, Lang J, Hwang S, Xin H, Huang B, Guo J, Su D, Guo S, Huang X. Coupled s-p-d Exchange in Facet-Controlled Pd<sub>3</sub>Pb Tripods Enhances Oxygen Reduction Catalysis [J]. *Chem*, 2018, 4 (2): 359-371..
- [2] Bu L, Zhang N, Guo S, Zhang X, Li J, Yao J, Wu T, Lu G, Ma J Y, Su D, Huang X. Biaxially strained PtPb/Pt core/shell nanoplate boosts oxygen reduction catalysis [J]. *Science*, 2016, 354 (6318): 1410-1414..

# Paraffin@SiO<sub>2</sub>微胶囊增强聚氨酯相变复合材料的热焓和热稳定性

何绪权<sup>1</sup>, 张玲<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>华东理工大学, 材料科学与工程学院, 上海市多级结构纳米材料工程技术研究中心, 上海, 200237

\*Email: zlingzi@ecust.edu.cn

## 摘要正文:

在有效防止泄露和提升热稳定性的同时, 仍然保持高的热焓值, 是相变材料应用中的一个难题。本工作通过将合成的微胶囊 (Paraffin@SiO<sub>2</sub>) 原位填充在聚乙二醇基的聚氨酯基体中, 成功制备了一种形状稳定的相变复合材料 (PU/Paraffin@SiO<sub>2</sub>)。一方面, 由于微胶囊表面丰富的羟基可以和聚氨酯预聚体发生化学反应, 微胶囊充当扩链剂。另一方面, 微胶囊内部的石蜡可以显著提升整个复合材料的相变焓值。测试结果表明, 该相变复合材料具有优异的热稳定性和较高的热储能密度, 在热管理和热能储存领域具有广阔的应用前景。

因其高的能量储存密度和相对恒定的相变温度, 相变材料 (PCM) 在可再生能源的存储和热管理领域表现出巨大的优势[1], 成为目前材料领域的一个研究热点。然而, 固-液相变材料在相变过程中极易泄露的缺陷严重阻碍了其应用和发展。为了解决泄露的问题, 过去的研究已经探索了很多有效封装PCM的方法, 包括通过真空浸渍将PCM封装在各种多孔支架中, 用聚合物基体封装相变材料以及通过化学反应将PCM接在分子链中[2]。尽管这些方法能够有效的解决PCM泄露的问题, 但是同时也会导致热焓较大的损失[3]。

为了解决以上问题, 本文制备了一种具有新型结构的相变复合材料。首先, 通过溶胶-凝胶法合成了 Paraffin@SiO<sub>2</sub>微胶囊[4]。然后将软段组分PEG-10000和硬段组分HDI溶解在DMF溶剂中, 在三口烧瓶中机械搅拌, 80°C下反应1 h, 得到-NCO封端的聚氨酯预聚体。向聚氨酯预聚体中加入除水的微胶囊, 80°C下继续搅拌30 min。然后将所得的浆液转入培养皿中, 放于60°C的真空烘箱中10 min, 以除去浆液中的气泡。接着将培养皿放于90°C烘箱中固化8 h, 混合浆液变为凝胶状固体。最后, 将样品在100°C下, 真空处理24 h, 得到PU/Paraffin@SiO<sub>2</sub>-40 (包含40wt% Paraffin@SiO<sub>2</sub>微胶囊) 相变复合材料。

如图1a所示, Paraffin@SiO<sub>2</sub>微胶囊为表面轻微凹陷的球体, 粒径为1-2μm。而图1b的SEM和图1c的TEM图像进一步证实了微胶囊的核-壳结构, 且壳的厚度约为80 nm。

SEM 图像 (图 2a) 表明 PU/Paraffin@SiO<sub>2</sub> 的断面非常致密, 这说明微胶囊和 PU 完全融为一体。由于表面丰富的羟基, 微胶囊与聚氨酯预聚体发生化学反应, 形成三维交联结构。这使复合材料的防泄漏性 (图 2b) 和热稳定性 (图 2c) 大大提升。另外, 表 1 结果显示, 微胶囊的加入大大提升了聚氨酯相变复合材料的热焓值。

实验结果表明, 在 PU 中填充微胶囊 Paraffin@SiO<sub>2</sub> 能够显著提升复合材料的热稳定性和热储存性能。这为 PCM 的封装提供了新的思路。

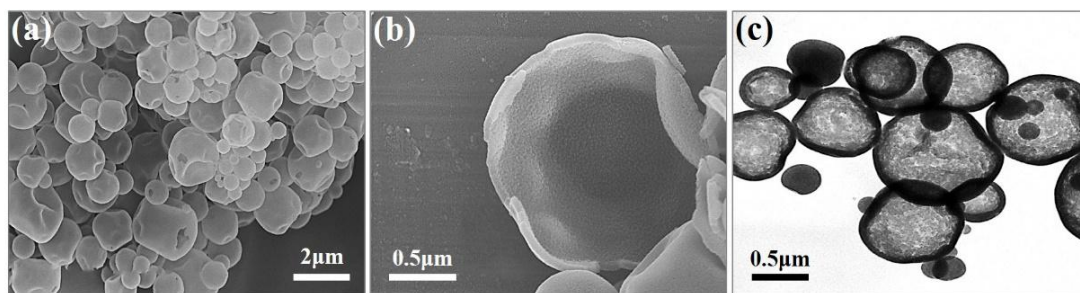
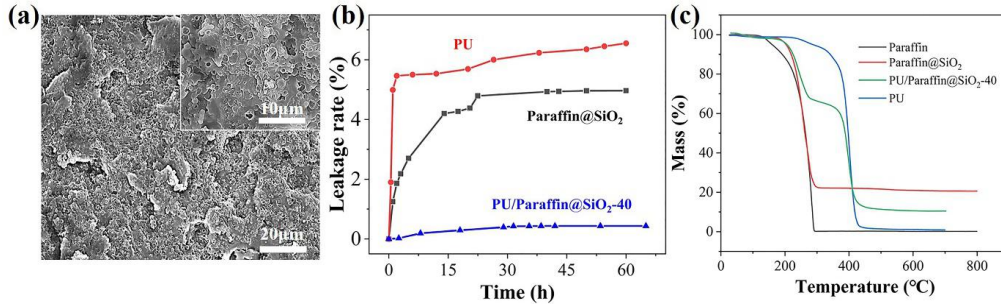


Fig. 1 (a, b) SEM images and (c) TEM image of Paraffin@SiO<sub>2</sub> microcapsules.



**Fig. 2** (a) SEM image of PU/Paraffin@SiO<sub>2</sub>, (b) Leakage rate and (c) TG curves of PU, Paraffin@SiO<sub>2</sub> microcapsules and PU/Paraffin@SiO<sub>2</sub>-40.

**Tab. 1** Latent heat storage properties of paraffin, paraffin@SiO<sub>2</sub>, PU and PU/Paraffin@SiO<sub>2</sub>-40.

Sample	Melting process		Solidifying process	
	$H_m$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$H_s$ (J/g)	$T_s$ (°C)
Paraffin	227.87	45.22/47.02	224.85	38.66/42.56
Paraffin@SiO <sub>2</sub>	144.28	43.43/46.49	137.53	32.24/42.46
PU	92.70	53.00	87.49	41.08
PU/Paraffin@SiO <sub>2</sub> -40	113.90	47.29/51.49	109.23	42.70

关键词：相变复合材料；微胶囊；热稳定性；热焓

## 参考文献

- [1] H. Nazir, M. Batool, F.J. Bolivar Osorio, M. Isaza-Ruiz, X. Xu, K. Vignarooban, P. Phelan, Inamuddin, A.M. Kannan, Recent developments in phase change materials for energy storage applications: A review, *Int. J. Heat Mass Transfer* 129 (2019) 491-523.
- [2] M.M. Umair, Y. Zhang, K. Iqbal, S. Zhang, B. Tang, Novel strategies and supporting materials applied to shape-stabilize organic phase change materials for thermal energy storage—A review, *Appl. Energy* 235 (2019) 846-873.
- [3] A. Sari, R.K. Sharma, G. Hekimoğlu, V.V. Tyagi, Preparation, characterization, thermal energy storage properties and temperature control performance of form-stabilized sepiolite based composite phase change materials, *Energ. Build.* 188-189 (2019) 111-119.
- [4] Y. Guo, W. Yang, Z. Jiang, F. He, K. Zhang, R. He, J. Wu, J. Fan, Silicone rubber/paraffin@silicon dioxide form-stable phase change materials with thermal energy storage and enhanced mechanical property, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 196 (2019) 16-24.



## 三种改性二氧化硅纳米颗粒与聚硅氧烷喷涂制备超疏水涂层

王杰<sup>1</sup>, 张玲<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>华东理工大学, 材料科学与工程学院, 上海市多级结构纳米材料工程技术研究中心, 上海, 200237

\*Email: zlingzi@ecust.edu.cn

### 摘要正文:

超疏水表面因其在防污、自清洁、防腐、防结霜、减阻、油水分离等领域的应用, 一直以来都是人们关注的热点<sup>[1]</sup>。使涂层具有超疏水(接触角 $>150^\circ$ )性能的方法主要有两个: 降低涂层的表面能和提高涂层表面的粗糙度。涂层的表面能可以通过表面改性达到降低的效果, 粗糙度可以通过使用填料形成微纳米多级结构进行提高。本文采用三种不同的偶联剂(OTMS, HDTMS 和 PFTDS)对纳米二氧化硅进行表面改性, 然后将改性纳米颗粒与聚硅氧烷基体通过喷涂的方式成功制备超疏水涂层。涂层 (40 wt%SiO<sub>2</sub>-PFTDS)的接触角最高达到了  $160^\circ$ 。

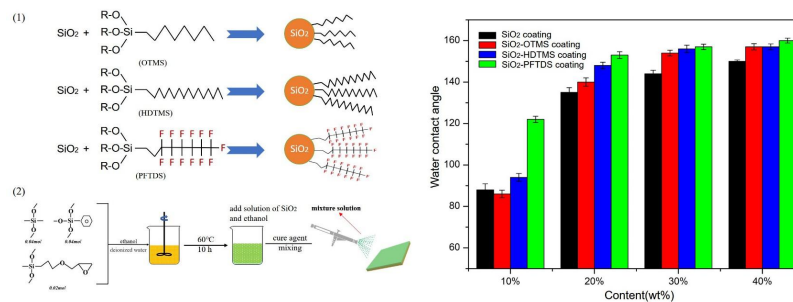
### 研究背景

随着高分子涂层在实际应用中越来越广泛, 高分子涂层的疏水抗污性能越来越被人们所重视, 超疏水涂层也向着制备简单, 成本低廉, 机械耐久等方向不断发展。纳米二氧化硅作为常见的无机填料之一, 来源广泛, 价格低廉, 表面疏水处理后也常被用作制备疏水涂层的原料。硅烷偶联剂作为常用的表面活性剂, 价廉易得, 操作方便, 常被用作无机填料的改性剂。不同的硅烷偶联剂具有不同的效果, 可以赋予被改性的物质不同的功能。通过选用带有低表面能基团的偶联剂对无机填料改性, 便可使原本亲水的无机填料转化为疏水, 而常用的低表面能基团为长碳链和含氟官能团。尽管不少研究人员通过改性无机填料的方式制备了疏水涂层<sup>[2-4]</sup>, 但很少有研究对不同偶联剂的效果进行对比。

为了实现涂层的超疏水性, 本文选用了三种不同的长链硅烷对纳米二氧化硅进行改性, 分别是三甲氧基辛基硅烷(OTMS), 三甲氧基十六烷基硅烷(HDTMS), 三乙氧基-1H, 1H, 2H, 2H-十三氟-N-辛基硅烷(PFTDS), 其低表面能官能团分别为辛基、十六烷基和全氟辛基。将三种改性的纳米二氧化硅分别与聚硅氧烷复合, 通过喷涂的方式制备了不同填料含量的聚硅氧烷复合疏水涂层。探究了三种不同硅烷改性的纳米二氧化硅对涂层疏水性能的影响。制备流程如图1所示:

复合涂层的性能测试如图2所示。可以看到, 涂层的接触角随着填料含量的增加而提高, 当含量为 10 wt%时, 比较四种涂层的接触角, 添加 SiO<sub>2</sub>-PFTDS 的涂层疏水性最好, 达到了 $122^\circ$ , 远高于其它三种涂层, 这是因为当填料含量为 10 wt%时, 涂层表面的粗糙度较低, 此时的涂层疏水性主要取决于表面能。而 PFTDS 中含有大量的氟原子, 能有效减小涂层的表面能, 从而使涂层表现出最佳的疏水性。随着填料含量的增加, 涂层表面的粗糙度增大, 涂层的疏水性显著提高。当填料含量为 20 wt%时, 添加 SiO<sub>2</sub>-HDTMS 和 SiO<sub>2</sub>-PFTDS 的涂层的接触角超过了 $150^\circ$ , 实现了超疏水, 这是表面粗糙度增加和表面能降低共同作用的结果。当填料含量增加至 40 wt%时, 四种涂层的接触角都达到了  $150^\circ$ , 最高 (SiO<sub>2</sub>-PFTDS)达到了 $160^\circ$ , 仅略高于添加 SiO<sub>2</sub>-OTMS 和 SiO<sub>2</sub>-HDTMS 的涂层, 这表明涂层的表面结构对疏水性能的影响非常重要, 较高的粗糙度缩小了不同偶联剂改性带来的疏水效果差异。

总的来说, 采用三种不同的偶联剂(OTMS, HDTMS 和 PFTDS)对纳米二氧化硅进行表面改性, 然后将改性纳米颗粒与聚硅氧烷基体通过喷涂的方式成功制备超疏水涂层。三种涂层具备优异的疏水性, 其中 SiO<sub>2</sub>-HDTMS 和SiO<sub>2</sub>-PFTDS 在含量仅为 20 wt% 时相应的涂层接触角就超过了  $150^\circ$ , 实现了超疏水。对比三种硅烷偶联剂的结构可知, 硅烷偶联剂中的碳链越长, 其改性的 SiO<sub>2</sub> 所制备的涂层疏水效果越好; 当硅烷偶联剂中的碳链长度一致时, 含有氟原子的偶联剂具有更低的表面能, 具有更好的疏水性, 可以抵消因碳链长度不足带来的差距。



**Fig. 1** Schematic diagram of preparation of polysiloxane hydrophobic coating

**Fig. 2** Water contact angle of polysiloxane hydrophobic nanocomposite coating

关键词：偶联剂；二氧化硅；聚硅氧烷；超疏水涂层

## 参考文献

- [1] Wen-Yan X, Fang W, Chen X, et al. A superhydrophobic and self-cleaning photoluminescent protein film with high weatherability. *Chemical Engineering Journal*, 2017,326:436-442.
- [2] Baiyi C, Jianhui Q, Eiichi S, et al. Robust and superhydrophobic surface modification by a "Paint + Adhesive" method: applications in self-cleaning after oil contamination and oil-water separation. *ACS Applied Material & Interfaces*, 2016, 8(27):17659-17667.
- [3] Xiaorong L, Kaili W, Wei Z, et al. Robust, self-cleaning, anti-fouling, superamphiphobic soy protein isolate composite films using spray-coating technique with fluorinated HNTs/SiO<sub>2</sub>. *Composites Part B*, 2019, 174:107002.
- [4] Huanjun C, Kunkun T, Xiaoqing W, et al. Fabrication of mechanically durable superhydrophobic wood surfaces using polydimethylsiloxane and silica nanoparticles. *RSC Advanced.*, 2015, 5(39):30647-30653.

## 高产量钙钛矿量子点制备及其在固体薄膜中的应用

闫佳<sup>1</sup>, 葛旺鑫<sup>1</sup>, 朱以华<sup>1,\*</sup>, 李春忠<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>华东理工大学, 材料科学与工程学院, 上海市梅陇路路 130 号, 200237

<sup>2</sup>华东理工大学, 化工学院, 上海市梅陇路路 130 号, 200237

\*Email: yhzhu@ecust.edu.cn; czli@ecust.edu.cn

### 摘要正文:

近年来,全无机钙钛矿量子点CsPbX<sub>3</sub> QDs(X=Cl、Br、I)因其具有优异的光电性能如荧光量子产率高(>90%)、发射带宽窄(<50nm)、半峰宽窄,可见光区域带隙灵活调控等而成为重要的研究热点<sup>[1]</sup>。但是钙钛矿由于其离子晶体结构导致在光、氧、极性环境下稳定性差,且高质量的量子点产量很低<sup>[2]</sup>。为解决这一问题,本研究采用硅氧基配体,利用硅氧基配体在微湿环境下能水解交联的特性,从而对量子点进行包覆保护。此外,我们对难溶的铯盐添加高分子对进行增溶,采用简单的配体辅助沉淀法,在低温下进行合成,提高了其产量,制备了高产量的钙钛矿纳米片。我们所制备的纳米片拥有良好的稳定性和成膜性能,使用此方法制备的薄膜不仅成膜性优异,且具有极高的稳定性,且在空气环境下放置1年依然可以保持80%的亮度。最后,我们将此材料涂覆在蓝色LED上,制备了稳定明亮的绿色LED灯珠。本文从钙钛矿量子点合成路线入手,合成新型短链硅基配体,调控配体及组成,对钙钛矿量子点实现硅基配体包覆,从而提高量子点稳定性,相对传统油酸油胺配体包覆,大幅提高量子点产量,薄膜固化成膜性优异稳定性高。

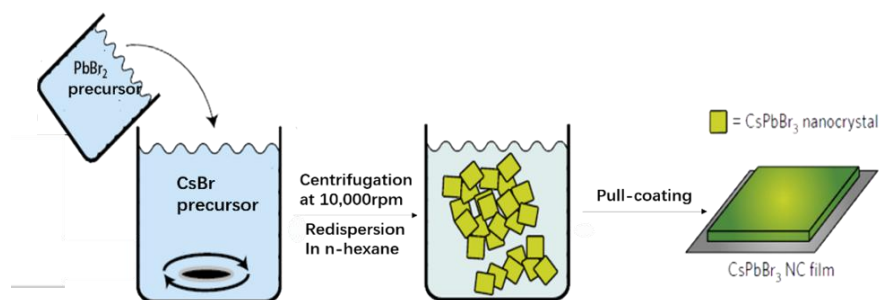


Fig. 1 The preparation process of CsPbBr<sub>3</sub> QDs film

关键词: 全无机钙钛矿; 量子点; 高产量; 薄膜性能

### 参考文献

- [1] Coe, S., Woo, W.-K., Bawendi, Bulovic, et al. Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices. *Nature*, 420, 800-803 (2002).
- [2] H. He, B. Chen, Z. Wang, et al. Water resistant CsPbX<sub>3</sub> nanocrystals coated by polyhedral oligomeric silsesquioxane and their use as solid state luminophores in all-perovskite white light emitting devices. *Chemical Science*, 2016, 7(9): 5699-5703.

## 锰掺杂Cs<sub>4</sub>PbCl<sub>6</sub>@CsPbCl<sub>3</sub>的室温制备及白光LED应用

曾凤<sup>1</sup>, 朱景润<sup>1</sup>, 朱以华<sup>1,\*</sup>, 李春忠<sup>1,2,\*</sup>

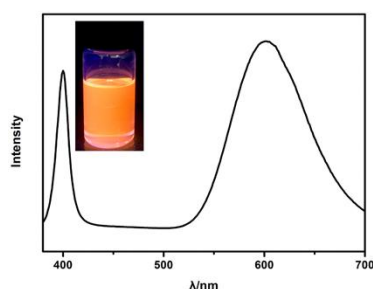
<sup>1</sup>华东理工大学, 材料科学与工程学院, 上海市梅陇路路 130 号, 200237

<sup>2</sup>华东理工大学, 化工学院, 上海市梅陇路路 130 号, 200237

\*Email: yhzhu @ecust.edu.cn; czli@ecust.edu.cn

### 摘要正文:

过渡金属离子可以实现能级跃迁, 且具有宽泛的发光波长范围和较长的荧光寿命等特点<sup>[1,2]</sup>。得益于此, 在无机卤化物钙钛矿 (CsPbX<sub>3</sub>, X = Cl, Br, I) 纳米晶体 (NC) 中掺杂金属离子可赋予NC独特的光学特性。然而, 由于NC的环境稳定性差, 其实际应用受到了极大的限制。在此, 我们在室温下, 大气环境中通过配体辅助再沉淀法合成了具有双相CsPbCl<sub>3</sub>@Cs<sub>4</sub>PbCl<sub>6</sub>结构的锰掺杂钛矿纳米晶。光学发光强度表征表明经过优化的CsPbCl<sub>3</sub>@Cs<sub>4</sub>PbCl<sub>6</sub>复合NC材料具有很高的发光性能。进一步, HR-TEM和XRD证明了所制备钙钛矿NC的原位双相结构。NC中Mn<sup>2+</sup>的成功掺杂则可通过ICP-MS和EPR测试证明。随后, 将所制备的钙钛矿材料用于稳定性测试, 发现在大气, 潮湿和高温环境下NC的稳定性有一定提高。最后, 将CsPbCl<sub>3</sub>@Cs<sub>4</sub>PbCl<sub>6</sub>与市售蓝光芯片组装, 制备了一个简易的白光LED设备, 强烈的白光发射证明了所制备钙钛矿纳米晶在光电领域的潜在商业应用。



**Fig. 1** Photoluminescence spectrum of Mn & Ni-co-doping Cs<sub>4</sub>PbCl<sub>6</sub>@CsPbCl<sub>3</sub> nanocrystal (inset: digital picture of perovskite nanocrystal under 365nm UV lamp).

**关键词:** 钙钛矿; Cs<sub>4</sub>PbCl<sub>6</sub>@CsPbCl<sub>3</sub>; 掺杂; 制备; 应用

### 参考文献

- [1] D. Bai, J. Zhang and S. Liu, et al. Interstitial Mn<sup>2+</sup>-Driven High-Aspect-Ratio Grain Growth for Low-Trap-Density Microcrystalline Films for Record Efficiency CsPbI<sub>2</sub>Br Solar Cells. *ACS Energy Lett.* 2018, 3, 970–978.
- [2] S. K. Dutta, A. Dutta, and S. Das Adhikari, et al. Doping Mn<sup>2+</sup> in Single-Crystalline Layered Perovskite Microcrystals. *ACS Energy Lett.* 2019, 4, 343–35.

## 氧化锌水热合形成貌控制机制

侍槿<sup>1</sup>, 刘伟<sup>1</sup>, 吉祥<sup>1</sup>, 王博慧<sup>1</sup>, 曹永杰<sup>1</sup>, 寿圣球<sup>1</sup>, 姜海波<sup>1,\*</sup>, 李春忠<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>华东理工大学, 材料科学与工程学院, 超细材料制备与应用教育部重点实验室, 上海多级结构纳米材料工程技术研究中心, 上海, 200237

\*Email: jianghaibo@ecust.edu.cn

### 摘要正文:

氧化锌因为特殊的性质, 广泛应用于多种领域, 包括: 橡胶, 光催化, 生物材料, 气体感应装置以及电子设备等。氧化锌为六方晶系, 存在极性和非极性等多个晶面, 不同晶面具有不同性质, 受到众多学者广泛研究。等将不同种类的锌源与等摩尔比的六亚甲基四胺的混合溶液作为前驱体溶液, 乙二醇作为分散剂, 使用水热法成功制备出片状以及柱状的氧化锌颗粒。研究发现锌源的浓度、种类及反应时间等因素影响了氧化锌的形貌。使用0.1mol/L氯化锌作为锌源, 95°C下反应6H, 得到片状的碱式氯化锌颗粒, 400°C氮气气氛下煅烧2H后得到表面多孔的片状氧化锌。使用较低浓度的醋酸锌作为锌源, 相同温度下反应12H, 得到分散均一的柱状氧化锌颗粒。扫描电子显微镜 (SEM) 和X射线衍射 (XRD) 的结果证实了上述结论, 不同形貌氧化锌的合成对于研究氧化锌不同晶面在各领域的特殊作用具有重要意义。

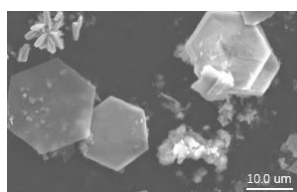


Fig. 1 SEM of Simonkoleite

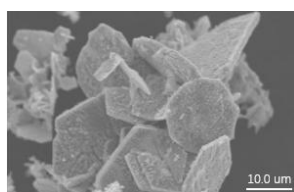


Fig. 2 SEM of Sheet-like ZnO

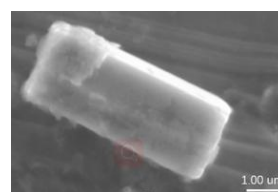


Fig. 3 SEM of Rod-like ZnO

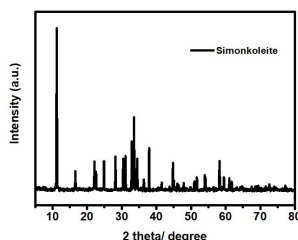


Fig. 4 XRD of Simonkoleite

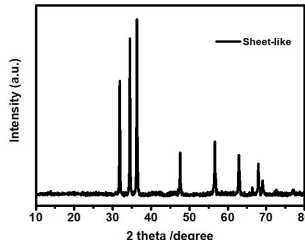


Fig. 5 XRD of Sheet-like ZnO

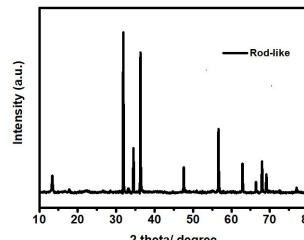


Fig. 6 XRD of Rod-like ZnO

关键词: 氧化锌; 片状; 柱状; 水热法

### 参考文献

- [1] C Jian, L Zhang, HB Jiang, et al. Zinc oxide with dominant (1 0 0) facets boosts vulcanization activity [J]. European Polymer Journal, 2019,113:148-154.
- [2] S Yin, T Goto, F Gobo, Y F Huang, et al. Synthesis of Plate-like Zinc Oxide Particles by the Transcription of Precursor's Shape [J]. Materials Science and Engineering, 18 (2011) 042004.

论文编号：05-042

## The Pneumatic Conveying Characteristics of Blending Extract Residue of Direct Coal Liquefaction with Pulverized Coal

Xinhui Fang<sup>1,2</sup>, Haiquan An<sup>1</sup>, Ziyang Feng<sup>1</sup>, Zhen Liu<sup>1</sup>

<sup>1</sup> National Institute of Clean and Low Carbon Energy, Beijing 102211, China

<sup>2</sup> China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China

\*E-mail: xinhui.fang@chnenergy.com.cn

### Abstract:

In order to study the high-pressure dense-phase pneumatic conveying characteristics of the extract residue (ER) of direct coal liquefaction, two samples were investigated: pulverized coal (M1) and a blend of pulverized coal with 20%wt. extraction residue (M2). These two samples were analyzed, and then pneumatic conveying experiments were carried out at back pressures (receiver pressure) of 2 and 4MPag in a pipeline with 25mm inner diameter. The results showed that the coal particles consist of a smooth structure, while ER has a porous structure with 1.06% oil left; the enrichment of inorganic elements results in a high true density for the extract. Moreover, when the back pressure decreased from 4MPag to 2MPag, blending ER with pulverized coal leads to a decrease in the mass flow rate of the powder mixture. The effect of blending ER to pulverized coal on solid concentration was mainly appeared in the low superficial gas velocity region, while in the high gas velocity region the particle concentration for M1 and M2 was similar during the pneumatic conveying process.

**Keywords:** pneumatic conveying, extract residue of direct coal liquefaction residue, fluidizing gas, supplementary gas, superficial gas velocity

## 改性沉淀二氧化硅补强硅橡胶

王博慧<sup>1</sup>, 程志敏<sup>1</sup>, 刘伟<sup>1</sup>, 侍槟<sup>1</sup>, 曹永杰<sup>1</sup>, 寿圣球<sup>1</sup>, 姜海波<sup>1,\*</sup>, 李春忠<sup>1,\*</sup>

华东理工大学, 材料科学与工程学院, 超细材料制备与应用教育部重点实验室, 上海多级结构纳米材料工程技术研究中心, 上海, 200237

\*Email: jianghaibo@ecust.edu.cn

### 摘要正文:

硅橡胶以其高介电性能、优异的耐化学性和热稳定性等性能得到广泛应用, 但纯有机硅橡胶主链为线性的螺旋状长链, 它的分子间作用力弱, 物理机械性能很差, 不通过填料的补强很难满足它应用性能的要求。二氧化硅是硅橡胶重要的补强填料之一。为增强沉淀二氧化硅补强性能, 开展了如下工作: 选取六甲基二硅氮烷 (HMDS) 为改性剂, 对沉淀二氧化硅进行了干法改性。通过改变改性过程中的温度条件, 对不同条件下改性效果的强弱进行了探究。结果表明: 在固定HMDS用量为10%的情况下, 在200 °C时改性SiO<sub>2</sub>的接枝成功率最高, 改性效果最好。疏水性达到最佳, 热失重率最高, 为9.63%。FTIR图谱显示, SiO<sub>2</sub>样品成功接枝了甲基官能团。改性得到的二氧化硅补强硅橡胶发现: 与改性前的二氧化硅补强硅橡胶相比, 经过HMDS改性二氧化硅增强的硅橡胶的拉伸强度、撕裂强度和玻璃化转变温度都有所降低, 改性前的拉伸强度、撕裂强度和玻璃化转变温度分别为6.91 MPa、30.46 kN/m、-62.56 °C。

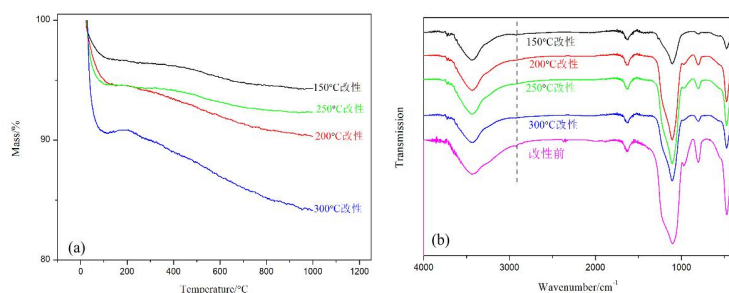


Fig. 1 (a) Thermogravimetric curves of silica samples; (b) FTIR spectroscopy of the modified silica samples

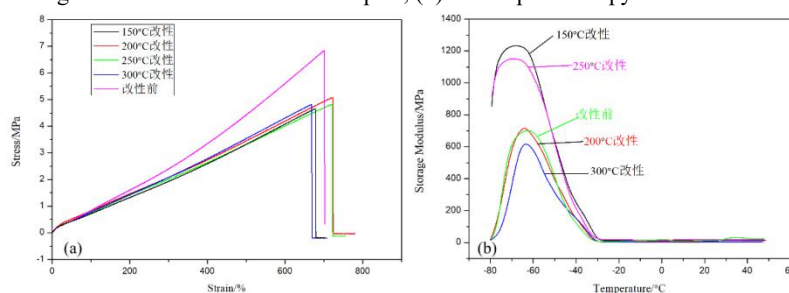


Fig. 2 (a) Stress-strain curve of silicone rubber; (b) Storage modulus-temperature curve of silicone rubber

关键词: 沉淀二氧化硅; 硅橡胶; 干法改性

### 参考文献

- [1] Cochrane C The influence of fumed silica properties on the processing, curing, and reinforcement properties of silicone rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1993, 66 (1): 48-60.
- [2] 何颖, 李春忠, 干路平, 从德滋, 胡彦杰, 纳米二氧化硅补强硅橡胶的结构及性能[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2005, 31 (4): 456-459.

## Optimization of Crystal Growth of Hierarchical Porosity ZSM-5 Zeolite based on Coal Fly Ash

Yi Qian<sup>1,\*</sup>, Wenyuan Su<sup>1</sup>, Haiming Zhang<sup>2</sup>, Long Li<sup>2</sup>

<sup>1</sup>College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China

<sup>2</sup>College of Environment and Safety Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China

\*Email: qianyiy1962@126.com

### Abstract:

Hierarchical ZSM-5 zeolite with porosity structure was synthesized using hydrothermal method, in which Al(OH)<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> derived from coal fly ash was utilized as aluminum source and silicon source, respectively. The optimal synthesis parameters for ZSM-5 zeolite were obtained via an orthogonal analysis: SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O/hexadecyltrimethylammonium bromide/tetrapropyl ammonium bromide/H<sub>2</sub>O = 1/0.08/0.25/0.05/0.17/50, and the optimal crystallization temperature and time was 160 °C and 48 h, respectively. Scanning electron microscopy showed that the synthesized ZSM-5 zeolite exhibited a spherical shape. Nitrogen adsorption-desorption and Brunauer-Emmett-Teller measurement displayed that the obtained ZSM-5 showed a typical IV isotherm, indicating the successful preparation of hierarchical structure. Moreover, the crystal growth process of ZSM-5 under different hydrothermal conditions follows the “S” adjustment.

**Key words:** ZSM-5, Hierarchical porosity, Coal fly ash, Hydrothermal method

### References

- [1] S. M. Alipour, R. Halladj, and S. Askari Effects of the different synthetic parameters on the crystallinity and crystal size of nanosized ZSM-5 zeolite. *Rev. Chem. Eng.* 2014, 30: 289–322.
- [2] R. S. Blissett, and N. A. Rowson A review of the multi-component utilisation of coal fly ash. *Fuel* 2012, 97: 1–23.



## 球磨法可控制备碳气凝胶颗粒

于照亮<sup>1</sup>, 彭文联<sup>1</sup>, 刘清海<sup>1</sup>, 张彤<sup>1</sup>, 代晓东<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>军事科学院防化研究院, 北京, 102205

\*Email: dxd010@163.com

### 摘要正文:

碳气凝胶具有轻质、高孔隙率、大比表面积等特点, 在电极材料、隔热材料、防护材料等领域具有重要的应用价值, 将碳气凝胶制成超细粉体对于提升材料的性能具有重要的意义。本文基于球磨技术建立了碳气凝胶超细粉体制备方法, 系统地研究了制备工艺中球磨时间、球料比、助磨剂等制备条件对制备产物的影响, 揭示了制备参数对碳气凝胶粉体特性的影响规律: 球磨时间在1h到4h之间, 与原料相比球磨产物的粒度分布曲线中累积分布为50%时最大颗粒的等效直径(Dv(50))显著降低, 从160 $\mu\text{m}$ 降至3 $\mu\text{m}$ , 但4 h以上的球磨时间对小粒子影响不大, Dv(50)维持在2.5 $\mu\text{m}$ 左右, 存在“粉碎极限”效应, 但是球磨时间增加有利于降低大粒子在产物中比例, 有利于提高产物粒径的一致性; 球料比逐渐降低分别为80:1、65:1、50:1、35:1、20:1, 所得产物的Dv(50)先降低再升高, 球料比为50:1时得到Dv(50)最低值为2.58  $\mu\text{m}$ ; 添加助磨剂会增大产物的粒径, 不同的助磨剂对产物的Dv(50)增幅不同, 增幅从小到大依次为羟甲基纤维素钠、柠檬酸钠、聚乙烯吡咯烷酮、十二烷基苯磺酸钠。

**关键词:** 碳气凝胶; 超细粉体; 球磨技术

### 参考文献

- [1] Hu Y, Zhuo H, Chen Z, et al. Super elastic Carbon Aerogel with Ultrahigh and Wide-Range Linear Sensitivity[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(47): 40641 - 40650.
- [2] Sun J, Lei E, Ma C, et al. Fabrication of three-dimensional microtubular kapok fiber carbon aerogel/RuO<sub>2</sub> composites for supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2019, 300: 225 - 234.
- [3] Zhao H, Hu Y J, Chen Z H, et al. Cellulose carbon aerogel/PPy composites for high-performance supercapacitor[J]. Carbohydrate polymers, 2019, 215: 322 - 329.
- [4] 常颖, 郭宇晴, 刘英莉, 等. 基于离心方式的超细粉体压缩技术[J]. 中国粉体技术, 2017, 23(05): 35 - 42, 48.
- [5] 邓小勇, 丁凯, 王燕娜, 等. 聚合物超细粉体制备及改性砂浆性能研究[J]. 施工技术, 2015, 44(03): 85 - 88