

# 北京大学重点科技成果推广项目

## 化工与新材料

石灰皂化萃取分离工艺 .....	3
联动萃取分离工艺优化与设计 .....	9
生物硬组织修复用稀土稳定氧化锆纳米陶瓷材料.....	13
皮江法炼镁工艺.....	16
水凝胶基创面敷料系列产品.....	20
煤矸石制备氮氧化物复合耐火材料 .....	23
高炉渣与粉煤灰制备矿渣纤维 .....	26
电离辐射法制备低聚水溶性壳聚糖 .....	28
水热法制备纳米二氧化钛.....	32
PMC 多核无机高分子絮凝剂 .....	37
高质储氢合金的制备和应用技术 .....	43
一氧化碳高效吸附分离技术.....	45
低温气-固反应合成聚维酮碘新工艺研究及产业化 .....	50
YBCO 超导块材.....	57
HBCCO-1223 超导块材 .....	58
HBCCO-1212 超导薄膜 .....	59
无铅焊锡材料.....	60
敏化辐射降解法制备胶态微晶 .....	66
纤维素中试及产业化 .....	66
轻质点阵材料.....	75
新型催化剂及氯代芳氨生产项目 .....	79
新型纳米发光生物探针及高灵敏度诊断与检测试剂.....	83
细旦锦纶 6 制造技术 .....	85
OLED 单线态蓝光材料和三线态发光主体材料 .....	87
正双折射聚合物薄膜研究.....	89
用 CTCR 法合成新型高分子材料.....	91
光透过率可控薄膜 .....	94

液晶显示材料与显示器用薄膜 .....	96
磁电材料和新器件产品开发.....	97
柔性半导体光电器件 .....	101
新型牙科仿生修复材料 .....	103
不锈钢纤维填充热塑性导电塑料 .....	106
长纤维增强热塑性复合材料的产业化.....	112
低温碳化硅薄膜制备和微加工技术转让.....	117
辐射制备纤维素微球吸附剂.....	121
辐射制备石墨烯及其纳米金属复合材料.....	123
时间分辨光致发光 .....	125

# 石灰皂化萃取分离工艺

## 一、项目概述

稀土元素即元素周期表中镧~镨及钇、铈等共 17 种元素，由于其原子结构特殊，电子能级异常丰富，具有许多优异的光、电、磁、核等特性，加之化学性质十分活泼，能与其他元素组成品类繁多、功能千变万化、用途各异的新型材料，被称作为“现代工业的维生素”和神奇的“新材料宝库”。除高性能磁、光、电材料外，稀土材料已广泛应用于冶金、机械、石油、化工、玻璃、陶瓷、纺织、皮革、农牧养殖等传统产业领域。2006 年全球稀土需求量在 10 万吨以上，并以 4%~7% 每年的速度增长，到 2010 年，全球稀土需求将达到 15 万吨以上。

我国是世界上稀土资源最丰富的国家，稀土储量和产量均居世界首位。目前产量占全球需要量的 85% 以上。主要的稀土资源为以包头和四川为代表的氟碳铈矿(简称北方矿)和以江西等南方五省为代表的离子吸附型矿(简称南方矿)。北方矿中稀土元素以镧、铈、镨、钕等轻稀土为主，南方矿以中重稀土为主。在工业应用中，稀土原料经过前处理工艺，去除其中的非稀土杂质，得到混合稀土原料，再经萃取分离工艺，得到单一高纯稀土原料，经过沉淀、灼烧、电解、还原等后处理工艺，最终得到满足实际需要的稀土金属、氧化物及盐类产品。

目前，世界的稀土生产主要集中在我国，从上游的矿石采选到下游的金属冶炼，国内已有稀土企业近千家，形成了年产 10 万吨以上的高纯稀土原料的产业规模。较多的稀土企业和相对较小的单体规模，决定了稀土企业没有足够的精力和财力投入相关工艺技术的研发和改造。随着国家发展对于节能降耗和环保要求的提高，对低消耗、低污染的绿色生产技术的需求也将不断增加。

由于稀土元素间化学性质接近，使得元素间的分离较为困难。经多年工业实践，目前我国的稀土萃取分离工艺中以 P507，P204 等萃取剂为主。在使用时，萃取剂首先要采用液碱（氢氧化钠溶液）或氨水进行皂化，然后皂化萃取剂与稀土溶液进行萃取反应，生成负载稀土的萃取剂和氨（钠）盐溶液，负载稀土的萃取剂在多级萃取设备中进行稀土交换纯化后，经酸反萃后得到水相稀土料液。皂化中使用的碱和反萃、洗涤使用的酸是萃取分离过程的主要消耗，氨（钠）盐溶液作为废水排放。

氨水的是目前稀土萃取分离工业中使用最多的皂化剂，分离过程生产的废水

（皂化弃水）中的氨会造成环境污染。另外，液氨需在较高压力下运输和储藏，具有一定的危险性。使用液碱或纯碱溶液作为皂化剂可解决氨氮污染问题，但会提高生产成本，因此目前国内只有部分环保要求较高的地区使用。此外，在工业上，液氨和氢氧化钠均属于能耗较高的产品，大量使用此类原料，将加大相关行业的能源消耗，影响区域经济的健康发展。

石灰（氢氧化钙）是廉价易得的天然工业原料，具有较强的碱性。如使用石灰进行皂化，可较大幅度的节省原料消耗，并有利于环境保护。但是，由于氢氧化钙在水中的溶解度较小，使得使用石灰水清液进行皂化不具有可实现性；如采用含量较高的石灰乳进行皂化，存在难于准确计量、反应不易控制和石灰中的杂质影响产品质量等等问题。由于以上原因，目前国内外尚无采用石灰进行皂化的先例。

## 二、项目概况和工作原理

天然的石灰原料中经常含有较多杂质，如采用石灰乳进行皂化，因无法有效去除杂质，石灰中的不溶性杂质元素将对萃取过程产生不良影响，使得皂化有机相分相困难，并导致杂质含量超标，影响产品质量。另外，石灰乳的碱度计量存在一定困难，不利于生产中对有机相皂化度的控制。因此，使用石灰乳进行皂化在实际生产中不具有可操作性。

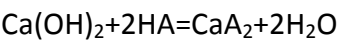
由于氢氧化钙在水中的溶解度较小，澄清石灰水的碱度仅为  $0.02\text{mol/L}$  左右，直接用澄清石灰水皂化需要较大的水相体积，对皂化设备的要求过高。通常生产中有有机相的皂化值为  $0.5\text{mol/L}$ ，即皂化 1 体积有机相需要  $5\text{mol/L}$  氨水 0.1 体积，而澄清石灰水则需 25 体积。皂化完成后水相体积过大，会导致随弃水排放的有机相损失较大。因此，使用澄清石灰水进行皂化在实际生产也缺乏可操作性。

本项目采用可循环使用的助剂-氯化铵，提高石灰在水中的有效溶解度，使用溶解后的助剂-石灰复合皂化液对有机相进行皂化，以达到在连续进行的萃取分离过程中节约原料成本，减少废水污染的目的。

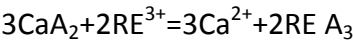
氯化铵易溶于水，在石灰消化的过程中，其溶液与石灰可发生反应，使得石灰中的钙以钙离子形式大量溶于水中。溶解液经自然澄清或过滤后得到助剂-石灰复合溶液，溶液清亮透明，石灰中的不溶性杂质绝大部分留在渣中。复合皂化清液碱度可以达到  $2\text{mol/L}$  以上，与目前工业生产中使用的氨水或氢氧化钠溶液浓度接近，皂化 1 体积有机相仅需约 0.25 体积助剂，皂化过程的混合、澄清时

间等工艺条件均现有工业生产条件相近，适合在工业生产中使用。

萃取剂有机相 HA 与助剂-钙复合皂化剂反应时发生如下反应：



反应结束后，钙离子被负载到有机相，助剂留在水相中，助剂水溶液可循环使用。钙皂化有机相在后续的萃取反应器中进一步与稀土溶液发生如下反应：



负载稀土的有机相进一步在萃取槽中进行稀土交换纯化反应，水相组成为钙盐溶液，可做为弃水排放或进一步回收利用。

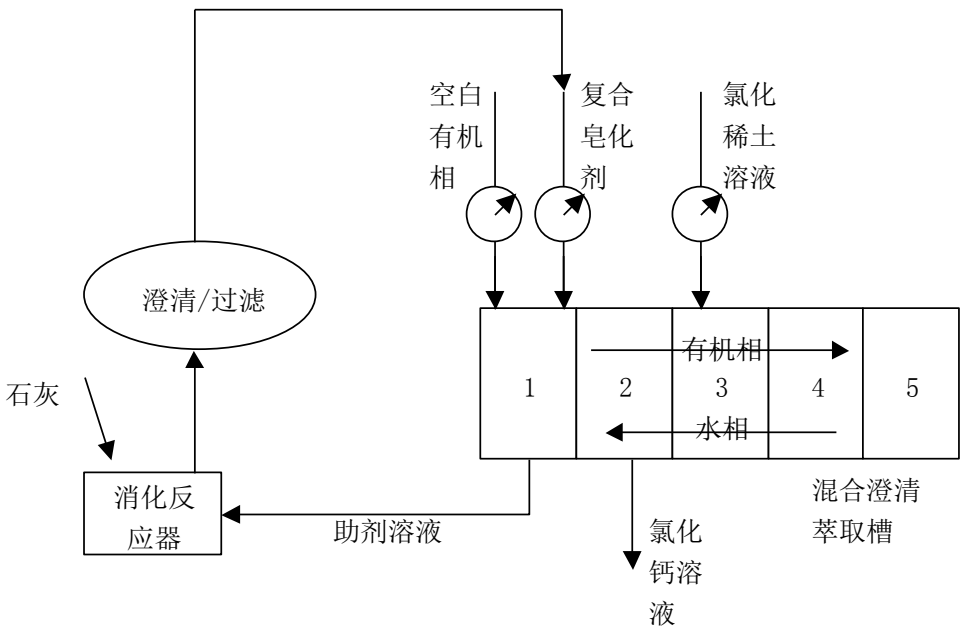


图 1 使

用石灰皂化的工艺流程图

图 1 为本技术的工艺流程图。助剂溶液与石灰在消化反应器中进行反应，反应完成后溶液经澄清或过滤操作，得到皂化剂清液。皂化剂与空白有机相加入混合澄清萃取槽的第 1 级混合室中进行混合。反应后澄清分相，助剂溶液留在水相中，加入消化反应器，与新的石灰进行反应循环使用；有机相为负载有钙的有机相，进入下一级混合室，与氯化稀土料液（称为稀土皂料）经 2 级以上的逆流萃取过程，得到氯化钙溶液和负载稀土的有机相。稀土负载有机相继续在萃取槽中进行稀土交换；氯化钙溶液排出，进行浓缩处理或直接排放。

复合皂化剂的使用与氨水等原料类似，先用酸碱中和滴定，分析皂化剂的碱度，然后根据皂化剂碱度，调整加入萃取槽中的皂化剂的体积流量，从而控制有机相的皂化度。皂料流量根据有机相流量、皂化值和皂料稀土浓度综合调整。经

适当级数的钙/稀土交换，即可达到弃水中稀土浓度小于指定要求，且稀土负载有机相中钙也小于指定要求的控制目的。

### 三、技术优势

本项目以节约生产成本，减少环境污染为目的，使用价格低廉、原料易得的石灰，经处理后取代氨水和液碱进行皂化反应。皂化后的钙负载萃取剂与稀土料液进行交换，生成钙盐溶液和负载稀土的萃取剂。传统的稀土萃取分离工艺中，采用氨水作为萃取剂的皂化剂，氨水价格较高且排放废水中铵根是主要污染物之一。使用价格低廉的石灰间接皂化萃取剂，在降低消耗的同时，大幅度降低了含氨氮废水的排放，有利于环境的保护。

项目的关键技术是，采用氯化铵，大幅度的提高石灰的有效溶解度，溶解后的皂化剂为纯溶液，通过澄清、过滤操作去除石灰原料中的绝大部分杂质，避免对产品质量的影响。在助剂的作用下，皂化剂清液碱度由氢氧化钙的自然溶解度 0.02mol/L 提高到 2mol/L 左右。助剂可循环使用，在生产过程中仅需少量补充，使得石灰皂化成为可能。排放废水的主要成分是氯化钙，它是一种重要的化工原料，市场价格高于氯化铵和氯化钠。副产氯化钙可最终达到萃取分离工艺零排放。

本项技术的创新性在于：使用可循环使用的助剂氯化铵，大幅度的提高了石灰的有效溶解度；使用清液进行皂化反应，反应时间缩短到 3 分钟以内，现有工业设备无需特别改造即可采用本技术，皂化过程可以满足实际生产的需要。

### 四、技术水平

目前，世界 80%以上的稀土产品的分离生产在中国进行，国外由于生产量小，因而在相关技术领域的研究工作开展也比较少。中国在稀土分离技术上总体领先。经过近三十年的发展，国内的稀土生产水平已有了长足的进步。就处理北方矿而言，分离生产吨稀土产品的平均酸耗已由十年前的 6 吨以上降低到目前的 4 吨左右，液氨消耗也由原 0.8 吨以上降低到目前的 0.6 吨左右。早期使用的批式皂化方式已完全淘汰，在萃取槽中连续皂化成为目前工业生产的标准。

相对于目前国内外的先进技术，本技术具有较强的先进性。此技术的推广应用，能够大幅度降低分离生产稀土产品的成本，具有很强的经济意义。同时，大幅度降低污染物排放，减小对高能耗产品（液碱，氨）的需求，有利于保护环境和可持续发展，具有积极的社会意义。

相关工作《一种氨-钙复合皂化剂的制备及连续皂化萃取的方法》已获中国

专利 200710099156.X。

## 五、项目所处阶段

目前，石灰皂化已在赣州红金，安远明达，德庆兴邦及定南大华，赣县金鹰等企业进行了工业实施，运行情况良好。尚需进一步解决的问题包括循环铵收率问题，氯化钙溶液的无氨排放及综合利用问题，石灰渣处理问题。

## 六、市场状况及市场预测

目前，国内外生产企业均采用液碱或氨水作为萃取剂的皂化剂。采用石灰皂化技术，可进一步降低生产过程的消耗，并杜绝含氨氮废水的排放。仅就处理北方矿而言，全国 2005 年处理量约 6 万吨左右，消耗液氨总计约 3.6 万吨，以每吨 0.3 万元价格计，年消耗液氨价值 1 亿元左右。同时排放废水中氨氮含量为 3.6 万吨，对生产企业所在水域形成一定的污染。如采用对环保有利的液碱皂化，年消耗烧碱计约 8.5 万吨，以每吨 0.2 万元价格计，年消耗价值 1.7 亿元左右，将对企业的生产成本产生较大的影响。

采用石灰皂化技术，仍就处理北方矿而言，以生石灰使用率 85%计，年消耗生石灰 7 万吨，生石灰价格以 400 元/吨计，则每年处理北方矿的皂化成本仅为 0.28 亿，且排放废水中氨氮将达到环保标准。

## 七、所需设备及投资估算

以石灰为原料制备氨-钙复合皂化剂用于稀土萃取分离，需增加石灰处理及皂化剂澄清等设备设施，并在萃取生产线上进行适当改造。年耗液氨 3000 吨的生产线，改用氨-钙复合皂化剂需增加相关设备设施价值 150 万左右，半年内节约费用即可收回投资。

## 八、受让方接产条件

受让方拟采用钙皂化的萃取 T 线，皂化段需增加 3~6 级萃取槽级数，可利用原有萃取线的富余级数。需有较好的石灰粉供应渠道。石灰粉中活性氧化钙含量一般要求在 80%以上，氧化镁含量小于 2%。

## 九、效益分析

使用廉价的石灰为原料，降低了萃取分离过程的皂化成本。国内所有北方矿

生产企业使用石灰皂化相对于氨水皂化可节约 1 亿元以上的生产成本，节约比例 70%以上，具有显著的经济效益。

排放废水中主要成分为钙盐溶液，不含氨氮成分，氯化钙产品含量较高，有利于进行回收利用。稀土萃取分离过程废水达标排放，有利于环境保护；降低对高能耗产品液氨、烧碱的需求，有利于区域经济的可持续发展；因此，本项目具有显著的社会效益。

## 十、所需费用

项目建设费用需按照生产规模计算；技术转让费用面议。



# 联动萃取分离工艺优化与设计

## 一、项目概述

我国是世界上稀土资源最丰富的国家，稀土储量和产量均居世界首位。目前产量占全球需要量的 85% 以上。主要的稀土资源为以包头和四川为代表的北方矿和以江西等南方五省为代表的南方矿。北方矿中稀土元素以镧、铈、镨、钕等轻稀土为主，南方矿以中重稀土为主。在工业应用中，稀土原料经过前处理工艺，去除其中的非稀土杂质，得到混合稀土原料，再经萃取分离工艺，得到单一高纯稀土原料，经过沉淀、灼烧、电解、还原等后处理工艺，最终得到满足实际需要的稀土金属、氧化物及盐类产品。

目前，世界的稀土生产主要集中在我国，从上游的矿石采选到下游的金属冶炼，国内已有稀土企业近千家，形成了年产十万吨以上的高纯稀土原料的产业规模。较多的稀土企业和相对较小的单体规模，决定了稀土企业没有足够的精力和财力投入相关工艺技术的研发和改造。随着国家发展对于节能降耗和环保要求的提高，对低消耗、低污染的绿色生产技术的需求也将不断增加。

由于稀土元素间化学性质接近，使得元素间的分离较为困难。经多年工业实践，目前我国的稀土萃取分离工艺中以 P507，P204 等萃取剂为主。在使用时，萃取剂首先要采用液碱（氢氧化钠溶液）或氨水进行皂化，然后皂化萃取剂与稀土溶液进行萃取反应，生成负载稀土的萃取剂和氨（钠）盐溶液，负载稀土的萃取剂在多级萃取设备中进行稀土交换纯化后，经酸反萃后得到水相稀土料液。皂化中使用的碱和反萃、洗涤使用的酸是萃取分离过程的主要消耗。

传统萃取分离工艺中，一次皂化的有机相，经一段分离工艺后即需要反萃再生以循环使用，使得萃取分离的酸碱消耗较高。联动萃取分离工艺采用适当的方式，使得一次皂化的有机相经多段分离工艺后多次使用，从而提高了有机相的使用效率。

以三组份体系 A/B/C 分离为例，传统方式可先做 AB/C 分离，然后进行 A/B 分离，有机相需进行两次皂化/反萃。采取联动工艺，则可采用负载 A 和 B 的有机相先进行 AB/BC 分离，在 A/B 分离过程中得到的含 B 有机相再用来进行 B/C 分离。这样，一次皂化的有机相可同时实现 A/B 和 B/C 两次分离，达到了节约酸碱消耗的目的。

根据徐光宪先生的串级萃取理论，我们开发了适合于稀土分离全流程仿真和流程设计的联动萃取稀土分离工艺仿真及优化设计软件。可对不同矿种，不同配分的原料设计最优化的联动萃取分离流程。

## 二、应用范围

适用于我国南北方矿各类稀土原料，以及含混合稀土的回收原料的工艺设计。现有分离工艺通过重新优化设计，在不增加或仅少量增加新的萃取分离设备的条件下，即可达到提升处理能力，降低分离单耗，提高并稳定产品质量和收率的目的。

在进行工艺优化设计的同时，通过仿真给出工艺的最佳控制点和最佳控制方案，对于工艺的稳定运行提供了必要的保障。

## 三、技术优势

由于目前稀土分离的主要方法仍为串级萃取，因此本研究结果对稀土湿法冶金流程的设计、改造和控制具有普适性。

稀土串级萃取联动工艺设计及控制方法的关键在于对现有分离流程中不同工艺段的负载有机相进行了适当连通和复式使用，旨在充分利用串级萃取过程中稀土及酸碱平衡的交换作用，提高负载有机相的萃取效率，降低酸碱等化工材料消耗，降低废水中的酸度和盐分，从而提高分离流程效率；同时还可降低稀土溶剂萃取分离对环境的负面效应。本研究以徐光宪院士所提出的串级萃取理论为基础，并将理论方法进行了拓展，建立了相应的静态工艺参数设计及动态仿真计算程序，解决了稀土串级萃取联动工艺的优化计和控制问题，所形成的算法和设计方法已进行了软件设计保护（No.2003SR4279）。

## 四、技术水平

成果名称：稀土串级萃取联动工艺设计及控制方法。

鉴字[教 NP2004]第 017 号，鉴定组织单位：教育部。

在各级政府的持续支持下，通过科技和产业界的共同努力，我国目前稀土萃取分离工艺及设计水平处于国际先进水平。北京大学建立的串级萃取理论及其应

用,使我国稀土萃取生产的综合竞争力快速提升。本项目在稀土分离生产的高效、绿色化设计和控制方面作了有益尝试,在理论和实践两方面均取得了明显进展。

项目发展了串级萃取理论的设计方法和计算能力,针对稀土分离过程多组分、多输入、多输出、大滞后和非线性的体系特点,采用新的萃取和物料平衡算法,借鉴神经网络法和树结构搜索方法,对我国主要原料的稀土分离流程及工艺进行了全面优化,系统地比较了不同流程的技术经济指标;同时完善了计算机动态仿真方法,实现了稀土萃取分离过程的逼真模拟。在此项基础上,提出了联动工艺模式及其设计和控制方法,将串级萃取过程中占主要流通量的负载有机相进行优化连通、复式利用,降低了生产过程的酸碱消耗和污染排放。所获得的工艺设计及控制方法在经过动态仿真试验验证后,以“一步放大”方式已应用于国内部分稀土企业。实施结果表明,该联动萃取方法的应用可使酸碱消耗和废水的排放均降低 25%以上,而且流程的生产能力可增加 20%以上,取得了明显的经济和社会效益,在相关研究和应用领域具有国内外领先水平。

## 五、应用实例

成果已应用于四川氟碳铈矿(冕宁北大方正稀土新材料有限公司),高钪离子型矿,独居石及(甘肃稀土公司、安远明达稀土新材料有限公司、广东德庆兴邦稀土新材料有限公司、金坛海林稀土有限公司等),重稀土分离(甘肃稀土公司)和包头矿(甘肃稀土公司)等大型骨干企业,取得了良好的社会和经济效益。

应用企业	原料及工艺特点
甘肃稀土公司	包头矿及四川矿: 联动萃取分离提取 La\Ce\Pr\Nd 等轻稀土元素 中钷富铈离子型矿: 联动萃取分组, 联动萃取分离提取 Tb, Dy, Y 等元素, 同时对北方矿中重稀土进行处理。 重稀土富集物: 联动萃取分离提取 Ho/Er/Tm/Yb/Lu 等全部重稀土元素
冕宁北大方正稀土新材料有限公司	四川矿: 联动萃取分离提取 La\Ce\Pr\Nd 等轻稀土元素
安远明达稀土新材料有限公司	年处理 3000 吨中钷富铈及高钪离子型矿, 联动分组后联动提取 La, 富 Ce, Pr, Nd, Sm, 富 Eu, Gd, Tb, Dy,

	及纯 Y 等元素
广东德庆兴邦稀土新材料有限公司	独居石矿、磷钇矿、中钇及高钇南方矿，回收富集物等，多矿种联合联动分组后， 产出 La, Ce, PrNd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er 及纯 Y 等元素。
金坛海林稀土公司	中钇及高钇矿联动分组，产纯 La, 富 Ce, PrNd, SmEuGd, 富 Tb, 纯 Dy 及富 Y 等产品。

## 六、 技术服务与咨询费

根据生产规模、产品指标等协商确定。

# 生物硬组织修复用稀土稳定氧化锆纳米陶瓷材料

## 一、项目概述

上个世纪 50 年代以前，金属材料一直是口腔修复材料的主体。直到可熔附于金属表面的陶瓷材料面世以后，陶瓷材料才开始在口腔修复材料中得到临床应用。陶瓷材料具有良好的力学和生物学性能，并具有良好的美学效果，因而逐渐取代金属材料，成为口腔修复材料的主体。然而传统的口腔医用陶瓷，如长石质瓷材、白榴石强化玻璃陶瓷和氧化铝陶瓷等，均不同程度地存在力学强度低、加工工艺复杂等方面的缺陷，影响了修复体的寿命。这些不足既是制约其临床应用的瓶颈，也为材料研究者和口腔医学工作者提出了新材料研究和开发的迫切要求。近年来，人们对多种陶瓷体系进行了生物学和临床医学研究，其中氧化锆陶瓷体系的力学和生物学性能最为突出，因而开始成为国内外口腔材料开发的热点。

氧化锆体系由于其丰富的物相、优异的强度和韧性，已经作为一种新型功能陶瓷得到广泛使用。而利用稀土稳定氧化锆陶瓷的优良的化学稳定性、生物惰性和生物相容性，高的力学强度和韧性，拓展其口腔医用功能，研发易于加工、可安全使用的新型口腔修复陶瓷也具有巨大的应用前景，并很可能成为口腔修复的主导产品。

本项目针对目前氧化锆体系在临床试用中出现的疲劳强度降低、加工性能不稳定等问题，将从粉体制备、等静压成坯、二次烧结等关键步骤的创新和优化入手，面向口腔陶瓷修复材料的临床要求，开发和优化稀土稳定氧化锆纳米晶粉体的制备方法，充分利用纳米晶材料在压制成坯、烧结等方面的优势，获得合成过程简单洁净，合成条件温和可控，粉体物相和尺寸稳定，坯体易于加工切削，烧结体结构和收缩率稳定、符合强度等临床理化性能要求的氧化锆陶瓷口腔修复材料。同时，开发适合产业化生产的材料制备和加工工艺，进而根据临床性能要求，建立氧化锆全瓷材料的模拟临床评价体系，形成相关的产品的合成、加工和性能最优化参数，并以系统的专利体系保护相关的关键知识产权。

总之，本项目将通过自主创新获得具有我国知识产权的合成技术和工艺方法，从而在与境外机构和企业的竞争中掌握先机，为形成相关的高技术产业、开拓临床应用奠定基础。

## 二、技术特点和技术优势

使用简单价廉原料,利用两步水热(约 85°C 和 180°C,最大压力< 3 Mpa)方法,将纳米晶成核和生长过程分开, 高产率获得晶粒尺寸均一可控(8~15 nm)、相态均匀稳定(单斜相含量<10%)、晶化度高、弱团聚的纳米粉体,从而保证后续成坯、二次烧结工艺条件及产品稳定性。

粉体合成过程洁净、温和、无副产物,不引入任何有机溶剂和表面活性剂,无强酸、强碱操作,废水中金属杂质含量低,不排出废气和废渣,制备能耗低、工艺简单。

由于氧化锆纳米晶粉体颗粒小而均匀,最大限度地降低了冷等静压的成坯压力,易于控制坯体的密度和强度,从而满足不同修复要求对切削加工、二次烧结的要求。同时,由于纳米晶表面的较高聚集趋势,使坯体在可切削加工的前提下保证了密度和强度,为降低二次烧结体的烧缩率、保证力学强度提供了保障。

纳米尺度材料的引入将降低预烧结和二次烧结的温度,抑制材料在高温下四方相向单斜相的转变,保证材料的热稳定性。同时,较低的烧结温度可降低烧结体的收缩率,从而得到性质和性能稳定可靠的陶瓷材料。

YSZ@SiO<sub>2</sub>体系的引入既能改善材料的烧结特性,进一步降低材料的烧缩率,又改善了基底瓷的色度和透明度,并能增强与饰面瓷的结合力。

通过建立相关材料的性能综合评价系统,为面向不同修复体的要求调整材料的组成和结构提供了依据。

## 三、技术水平

本实验室在纳米氧化锆基陶瓷材料的控制合成方面已有十余年的研究积累,在国际核心刊物已系统发表 SCI 收录论文 30 余篇,所采用的合成路线简单、绿色,与国内外现有专利不冲突,具有先进性和独特性。

目前,本实验室通过与企业合作,已经解决了工业生产的放大设备和技术关键难题。

## 四、项目所处阶段

本项目在纳米粉体制备上已达到了单釜公斤级生产能力。

## 五、市场状况及市场预测

据预测，到 2015 年，我国每年全冠修复需求将达到 200 万例，将形成 40 亿人民币的口腔修复市场。因此，对氧化锆口腔医用陶瓷体系的研发和产业化已经成为临床应用和市场的迫切需求。

# 皮江法炼镁工艺

## 一、项目概述

我国是世界最大的金属镁生产国，但镁冶炼企业大多采用皮江法炼镁，在燃烧方式上基本是直接燃煤方式，能源利用率较低，燃料消耗高，环境污染严重，环保不达标排放。镁现行生产工艺流程的特点，决定了镁冶炼业是消耗资源和能源较大的行业，严重制约着镁行业的发展。

硅热还原法炼镁是将煅烧白云石和硅铁等磨成细粉，按一定比例混合压成团状，装入用耐热合金制成的还原罐内，在 1150~1200℃ 的高温及 10~20Pa 的压强下进行还原得出镁蒸汽，冷凝后成为结晶镁，再融化制成镁锭。硅热法炼镁中，多是采用加拿大的皮江设计的从外部加热的横罐真空还原炉，还原炉用耐火砖砌筑，许多个还原罐排成一行，平放在还原炉的支座上，外部用燃料加热。所以，硅热还原法炼镁又称皮江法炼镁。



传统金属镁还原炉一般采用返热加热还原罐的结构。这种传统结构的还原炉中的火焰和烟气翻过挡火墙进入炉膛，自上而下经过还原罐，很快的由过火孔排出炉膛，排烟温度可以高达 1200℃ 左右，不能很好的回收利用，能源浪费严重。此外，传统的金属镁还原炉使用原煤作为燃料，燃烧效率低下，污染严重。而且这种燃烧方式导致金属镁还原炉炉膛内部温度不均，燃烧温度控制不灵活，造成了还原罐寿命普遍太短，生产出的成品金属镁品质不高。

在硅热法炼镁过程的每个生产环节，都存在这样和那样的一些问题。如白云石原料耗量大、能耗高、还原效率低、硅铁耗量大、还原周期长、还原罐耗量大、粗镁质量不稳定、部分杂质(Mn、Si、Al、Ni)含量偏高等等。在皮江法炼镁中，还原炉能耗最高。传统的倒焰式还原炉排烟温度高，几乎等于炉膛内烟气温度，因而热能损失最大。对传统还原炉进行改造是减少皮江法炼镁能耗的关键。

高耗能、高污染和工业自动化程度低这三大瓶颈问题是目前国内外亟待有效解决的问题。研究和开发符合中国国情的新型皮江法是解决目前皮江法炼镁工艺中存在问题的唯一办法。采用清洁能源、研究高效节能还原装备、优化生产工艺参数以及能源和资源综合利用是实现高效、节能、环保型皮江法炼镁技术的关键。对我国皮江法炼镁技术的可持续发展有十分重要的意义。

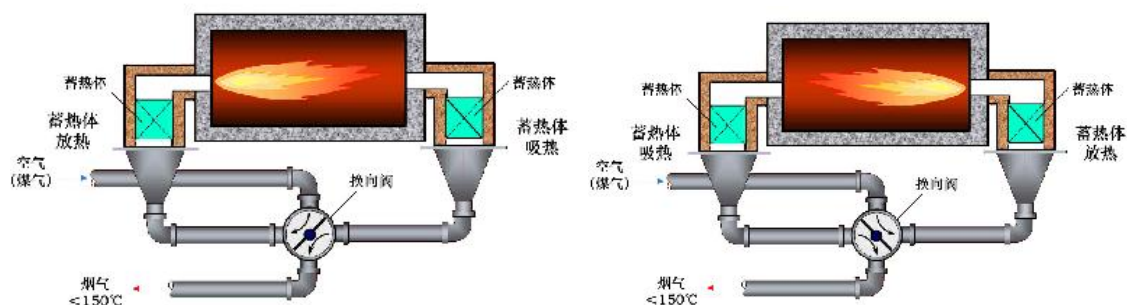


## 二、应用范围

太阳能发电站，屋顶计划等。

## 三、技术优势及项目所处阶段

蓄热室镁还原炉



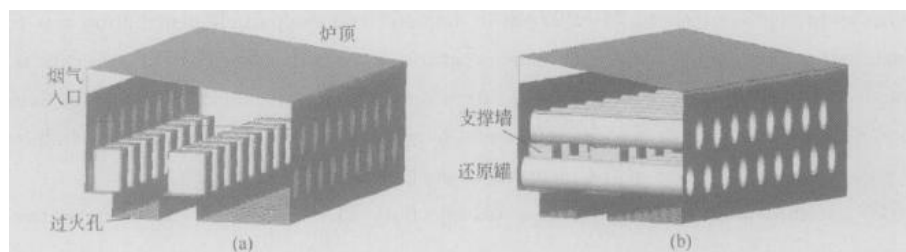
蓄热燃烧原理图

由蓄热室（I）及蓄热室（II）构成的蓄热室单元在炉侧一端处于交叉排布状态，每种蓄热室上设有多个成排分布的烧嘴喷口，在另一端这种排布对称。空气或煤气经过换向系统、管路进入左侧蓄热室组被预热到  $1000^{\circ}\text{C}$  左右然后再通过蓄热室上设置的成排分布的烧嘴进入炉膛。预热后的空气和煤气剧烈燃烧产生大量的热量，加热还原罐的罐体。燃烧产生的烟气经由右侧的烧嘴喷口进入右侧的蓄热室组。此时右侧的蓄热室处于吸热状态，烟气经过时，烟气中携带的大量热量被右侧蓄热室中的蓄热体（陶瓷蜂窝体或者陶瓷小球）吸收，再经由管路，换向系统从烟囱排出到炉外。经过一个换向周期后，原先吸热的蓄热室组放热，原先放热的蓄热室组吸热。此时换向系统动作，改变空气和煤气进入炉膛的通路。煤气和空气的进入方向倒转到原来进入方向的相对侧。重复以上描述的燃烧过程，周而复始。经过此燃烧过程烟气温度大大下降，烟气温度由传统燃烧方式的  $1200^{\circ}\text{C}$  左右下降到  $150^{\circ}\text{C}$  以下，有效的利用了能源，减少损耗。

高温空气燃烧技术正是一种可以极限回收余热的技术，将其应用于金属镁还原炉无疑是一条解决镁还原能耗问题的捷径。通过蓄热体极限回收烟气余热并将助燃空气预热到  $1000^{\circ}\text{C}$  以上，这样即使是热值很低的燃料也能实现稳定着火和高效燃烧，这是一项划时代的节能和环保技术。

将 HTAC 蓄热式燃烧技术与金属镁冶炼相结合，从根本上克服传统金属镁还原炉燃烧效率低下、热量浪费严重、炉内温度不均一、炉内温度不好控制、污染

严重的缺点，提供一种能耗低、炉内温度均一、利于控制炉温、提高生产效率及产品品质的高效节能环保型金属镁还原炉。可以说，蓄热式镁还原炉技术是金属镁还原炉的一次革命，必将成为金属镁还原炉系统改进的方向。



高效蓄热式金属镁还原炉

高效节能环保型蓄热式镁还原炉使用的燃料由传统的原煤可以转变为低热值的发生炉煤气或转炉煤气、焦炉煤气、天然气等等。与传统的燃料相比，使用煤气不但燃烧效率提高，而且减少了对环境的污染。控制煤气，空气的流量可以很好的控制炉膛内的问题，避免出现炉膛内温度波动大的情况，提高还原罐使用寿命，让炉膛内的温度只在最优的还原温度值附近很小的波动，提高金属镁的产量和品质。燃烧方式为直燃幕墙式和扩散燃烧式，空气煤气进入炉膛后充分混合燃烧，高温气流沿炉侧壁—炉顶—另一端的炉侧壁的气路对流。节省炉膛内燃烧空间。炉膛中还原罐的罐体工作区域不直接被高温气流吹扫。各罐体受热温度均匀，罐的耐久性提高。

## 四、技术水平

国际先进水平。

## 五、市场状况及市场预测

将“蓄热燃烧技术”移植到镁还原生产中，项目研发与产业化中解决了多项关键技术难题，对皮江法炼镁的技术有重大示范作用。可将排烟温度控制在 150℃ 以下，使燃料燃烧充分，热能利用率大幅度提高，有害气体大幅减少，能大量减少 CO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub> 的排放，减排效果明显。

高效节能环保型蓄热式镁还原炉的使用，可以降低排出炉膛的烟气温度（1200℃降低到 150℃以下）可以使还原炉的热利用率由传统的 8%~10%提高到 50%以上，具有很好的节能效果和很高的经济和环保价值。而加强还原罐的使用寿命和对金属镁产量和品质的提高，更具有实际意义。太阳能是新能源之一，在电站，屋顶计划等都有广阔应用。

## 六、合作方式

合作建立产业化公司。

# 水凝胶基创面敷料系列产品

## 一、项目概述

皮肤是人体的重要器官，由表皮和真皮两部分组成，具有重要的物理、化学及生物屏障功能。皮肤创伤后引起的各种损害如：新陈代谢加剧、体温下降、水分和内分泌及免疫系统的失调均与皮肤屏障作用的丧失有关。选择合适的敷料对促进创面愈合速度、改善愈后皮肤的外观至关重要。

理想敷料应具备的功能包括：防止水分和体液的过度散失；抵御细菌的入侵，防止感染；与创面贴合良好，但不应与创面粘合以免更换敷料带来二次损伤；透湿、透气并使创面处于湿润但又没有积液的环境；生物相容性好，具有能促进伤口愈合的功能。

水凝胶型创伤敷料从理化性质上接近理想烧伤敷料的要求，发展得十分迅速。该类型的创伤敷料最早在欧美商品化之后，经过十几年的临床验证和在世界各国的推广，性能不断改进与完善，适用范围也不断扩大。

## 二、应用范围

我们前期的研究成果表明：水凝胶型创伤敷料 I 号（片状湿剂）适用于 I 度、浅 II 度、偏浅的深 II 度烧伤创面、深 II 度烧伤削痂后的创面、手术创面、皮肤浅表的溃疡与损伤的创面保护，在吸收渗出液、减轻患者灼烧感和疼痛感、促进创面愈合速度以及减轻愈后皮肤的瘢痕具有显著的效果。

此外，我们还致力于研发各种不同类型的敷料，如：膏状湿剂、片状干剂、加抗菌剂和药物的剂型等，以适应和满足各种不同程度和类型的创面保护与治疗。

## 三、技术特点

1. 水凝胶的基材选用天然高分子，具有很好的生物相容性和吸水性，因此在细胞毒性和吸收组织渗出液等方面有很好的优势。

2. 水凝胶的合成采用辐射交联技术，不需要添加交联剂和引发剂等具有细胞毒性的化学物质，可以在纯水体系合成，特别适用于生物医用材料的合成。

3. 水凝胶透明、柔韧性好，吸水率大于 100 倍。符合其它敷料的基本性能指标。

## 四、技术水平

欧洲的 DuoDerm 等水胶体或水凝胶采用聚氨酯或聚丙烯酰胺等材料，而我们的材料选自天然高分子，在生物相容性和吸水性等方面都具有很好的优势。本技术属于国内外先进水平，获中国国家发明专利。

## 五、项目所处阶段

I 号水凝胶型创伤敷料（片状湿剂）已通过临床验证，一代产品已上市 3 年。

II 号水凝胶型创伤敷料（膏状湿剂）处于实验室研究阶段，技术成熟度与可行性很好。

III 号胶原基创伤敷料（片状干剂）处于实验室研究阶段，技术可行性较好。

IV 号银离子敷料处于实验室研究阶段，技术可行性较好。

此外，可以根据医患者与企业需要，自主研发各种不同类型、适应不同创面治疗的敷料。

## 六、市场状况及市场预测

随着人们对创面愈后情况、治疗过程中的舒适性等需求的不断提高，以及水凝胶型敷料的推广，医患者对该新型敷料的认知度和需求度也大幅度增长。此外，随着临床实验的进展，水凝胶型敷料的适应症在不断增加，已逐渐由临床处方药向非处方药（OTC）的领域发展。

I 号敷料的原料、包装等成本约为预期市场价的 10%，具有很大的利润空间。其它几类敷料同样具有很大的利润空间，随着适应症的扩大和市场接受程度的提高，市场份额与传统的纱布等敷料相比呈日益增长的趋势。

## 七、所需设备及投资估算

所需设备：洁净生产间；搅拌釜；流延成型生产线或自动灌装生产线；自动包装生产线。

中试设备投资 50~100 万元。

## 八、开发计划进度及所需经费

II 号与 III 号敷料预计 2009 年 6-7 月完成小试技术,可与企业合作,进入中试阶段研究。中试要求企方有相应的资质与基本的生产条件,其他事项面谈。

IV 号敷料预计 2009 年底完成小试技术,可与企业合作,进入中试阶段研究。中试要求企方有相应的资质与基本的生产条件,其它事项面谈。

## 九、受让方接产条件

需有 2 类或 3 类医疗器械生产条件与资质。

## 十、合作方式

技术转让、联合开发。

# 煤矸石制备氮氧化物复合耐火材料

## 一、项目概述

本项目是利用煤矸石合成高性能的氮氧化物复合耐火材料。煤矸石的主要矿物是粘土矿，主要成分是二氧化硅、三氧化二铝以及残存的碳。而煤矸石所含的二氧化硅、三氧化二铝以及残碳正是碳热还原-氮化工艺合成复合氮氧化铝硅（一种新型高性能耐火材料）的主要原料。利用煤矸石合成高性能的氮氧化物耐火材料，既可以充分利用煤矸石废弃资源与能源，还可以解决耐火材料原料紧张的局面，并提供高性能的新型耐火材料产品，同时缓解因耐火材料开采、生产以及煤矸石污染等带来的一系列环境与社会问题。

利用煤矸石生产高性能氮氧化物复合耐火材料已经进行了大量的实验室试验研究以及半工业试验，其工艺方法可控，理论研究与技术基本成熟。此技术充分利用了煤矸石中的各种元素以及残碳，为煤矸石资源化综合利用提供了一道有效的途径与有力的技术保障，大幅度降低了该环保产品的生产制造成本，提高了产品附加值，必将为充分利用煤矸石资源、实现社会可持续发展以及为改善社会环境、建立良性循环经济体系做出贡献

## 二、应用范围

此项目主要采用高岭岩系列煤矸石为原料，合成的氮氧化物耐火材料可用于高炉耐火材料、铁口耐火材料、连铸功能耐火材料以及有色金属用耐火材料等。

## 三、技术优势及技术指标

目前，利用煤矸石合成氮氧化物耐火材料时，煤矸石的用量大于原料总量的80%；所合成的复合耐火材料中，氮氧化物含量超过90%；利用煤矸石合成的氮氧化物耐火材料主要性能指标应基本达到目前市场销售的氮氧化物产品的性能；耐压强度大于100MPa、抗折强度大于20MPa。

## 四、技术水平

本项目的研究经过专家鉴定处于国际领先水平，分别获得北京市和中国冶金科学技术将二等奖等多项奖励。

## 五、项目所处阶段

本项目目前已经进行了 100 公斤级的半工业试验研究，各项检测显示，所合成的氮氧化物耐火材料性能与实验室试验结果相同。各项性能全面超过目前的普通耐火材料。

## 六、市场状况及市场预测

目前，全国每年生产与消耗耐火材料达到约 2000 万吨，氮氧化物耐火材料可以替代其中相当大的比例，因此，本项目产品的市场前景广阔。本项目所用的原料几乎全部为煤矸石，原料供应极其丰富。

## 七、所需设备及投资估算

主要设备包括：原料准备、氮氧化物合成、产品制备、尾气净化以及制氮机等设备以及相应的厂房，年产 1 万吨氮氧化物耐火材料的设备与厂房投资约 3000 元人民币。

各项费用（包括技术转让、试验研究以及厂房、设备建设等）约需 3500 万。

## 八、受让方接产条件

受让方最好处于煤矿附近，从而减少运输费用以及运输过程污染。如果受让方具备耐火材料生产能力则能更好消化新型耐火材料产品。

## 九、效益分析

利用煤矸石合成高性能氮氧化物耐火材料具有巨大的经济与社会效益：本项目生产的新型氮氧化物产品的成本可控制在 5000 元/吨左右，产品的主要理化性能相当于目前售价 2 万元左右的氮氧化物耐火材料。按照成本 6000 元/吨，销售价 10000 元/吨的保守计算，年产 1 万吨氮氧化物耐火材料可实现年销售 1 亿元，实现年利税约 4000 万元。

由于煤矸石资源巨大，可以迅速推广此工艺技术，从而加速煤矸石的资源化利用；如果在全国范围推广，则有巨大的推广应用前景。

可以为社会提供更多的就业机会，降低煤炭工业的成本与环境影响，从而带来显著的社会、经济与环境效益。



## 十、合作方式

技术转让、联合开发。

# 高炉渣与粉煤灰制备矿渣纤维

## 一、项目概述

在高炉渣中加入适量的三氧化二铝以及二氧化硅，并添加少量的添加剂时，可以使高炉渣喷吹或甩出优质的矿渣纤维，通过在高炉渣中加入适量粉煤灰制备矿渣纤维，不仅开辟了高炉渣利用的新途径，提高了高炉渣利用的附加值，而且可以重新高附加值地利用粉煤灰。

该项目的另一特点就是针对尾气的废热能进行有效发电或者高效收集，蓄热，输送，满足用户对冷、热能源的需求。

本项目可以利用大量废弃资源，变废为宝，满足用户需求。同时，大幅度地节省能源与成本。为高炉渣与粉煤灰的资源化综合利用提供了一道有效的新途径，大幅度降低了生产制造成本，提高了产品附加值。

## 二、应用范围

此项目主要采用高炉渣与粉煤灰为原料，制备矿渣纤维以及保温隔热产品，可以制备建筑保温材料，工业窑炉的隔热材料，部分精选的超细纤维还可用于造纸纤维，代替树木纤维等。

## 三、技术优势及技术指标

此技术的特点是高炉渣资源利用率可达 100%；高炉渣矿渣纤维的纤维化率大于 80%（球化率小于 20%）；原料中高炉渣与粉煤灰用量大于 90%；高炉渣余热利用率大于 60%。

## 四、技术水平

本项目是自主开发的具有自主知识产权的创新性技术，总体研究处于国际领先水平。

## 五、项目所处阶段

本项目目前已经进行了 50 公斤级的半工业试验研究，各项检测显示，所制备的矿渣纤维，长径比适宜，直接细小，且均匀。

## 六、市场状况及市场预测

目前，全国的保温隔热材料需求很大，因此，本项目产品的市场前景广阔。本项目所用的原料 90% 以上为高炉渣与粉煤灰，原料供应极其丰富。

## 七、所需设备及投资估算

受让方最好处于炼铁厂附近，从而减少运输费用以及运输过程污染。如果受让方具备保温材料生产能力则能更好消化新型耐火材料产品。

主要设备包括：矿渣运输设备、熔渣装置，甩丝装置、尾气回收装置，换热装置等以及相应的厂房，年产 1 万吨矿渣纤维的设备与厂房投资约 2000 元人民币。

各项费用（包括技术转让、试验研究以及厂房、设备建设等）约需 2400 万。

## 八、效益分析

利用高炉渣与粉煤灰制备矿渣纤维具有巨大的经济与社会效益：本项目生产的矿渣纤维的成本可控制在 600 元/吨左右，产品的最低售价为 1800 元/吨，这样，保守估计，年产 1 万吨矿渣纤维可实现年销售 1800 万元，实现年利税约 1200 万元。同时，还可回收相当的热量，具有显著的社会与环境效益。

## 九、合作方式

技术转让或联合开发。

# 电离辐射法制备低聚水溶性壳聚糖

## 一、项目背景

壳聚糖是由甲壳素经脱乙酰基反应制得的脱乙酰度达 70%以上的氨基葡萄糖多糖，因分子中含有游离氨基，可以结合酸分子，是天然多糖中唯一的碱性多糖。它作为低等动物组织中的纤维成分，兼有高等动物组织中胶原质和高等植物中纤维素两者的生理功能。壳聚糖是一种天然无毒性高分子物质，具有生物活性和生物降解性，被视为最具有潜力的生物高分子活性物质。

研究证明，壳聚糖对人体健康主要有列功效：

1. 强化免疫力；
2. 无毒性抗癌效果；
3. 降低胆固醇；
4. 改善消化机能；
5. 减少体内重金属的积蓄；
6. 减肥作用。

壳聚糖的分子量通常在几十万左右，因其分子中氢键的作用，只能溶于少数稀酸溶液中，而不能直接溶于水中，使其应用范围受到很大限制。因此，在壳聚糖的应用及产品开发中，必须解决的问题是通过适当方法降低壳聚糖的分子量。

低聚壳聚糖除具有比大分子量壳聚糖更好的功能外，还具有良好的水溶性、保湿增湿性、抑菌抗菌作用等性质。低聚壳聚糖所特有的各种生理活性和功能性，使其在保健食品、生物医药、植物生长促进、日用化妆品等方面具有独特的应用价值，使壳聚糖的应用得以真正实现。

壳聚糖是以甲壳素为原料制备的。一般是将甲壳素置于 40%~50%氢氧化钠溶液中，在 60~100℃下加热处理 8~24 小时，将甲壳素脱去乙酰基而制得。在壳聚糖的生产过程中要耗费大量的酸、碱，很容易造成环境污染。低聚壳聚糖的制备方法主要包括水解法、物理法、利用糖转移反应、利用转基合成、化学合成法等几大类。目前以水解法（酸水解法和酶水解法等）为主。从目前情况看，这

些方法还存在一定问题。酸水解法的条件不易控制，选择性差，分离纯化困难，且产量低，对生产人员和环境有一定影响。酶水解法所使用的酶较难获得，使生产成本过高。这些方法都存在操作繁琐、产品分离复杂、收率低、生产周期长等缺陷，不利于产业化。

辐射技术在高分子材料的改性及新材料开发中已得到广泛的应用。利用辐射技术开发低聚壳聚糖，是一种方便、经济、实用、对环境无影响的良好方法。本研究的目的就是要提供一种快速、简便、高手率的低聚壳聚糖的制备方法。

综上所述，低聚壳聚糖的功能独特，应用广泛，既具有学术研究价值，又具有广阔的市场前景和极好的商业价值。所以一旦能够实现批量生产，则壳聚糖的研究和应用将进入一个新的阶段，发展成为具有相当规模的高新技术产业。辐射降解法制备低聚壳聚糖的研究还将扩大辐射技术在新材料开发中的应用范围，增加辐照加工的对象，从而积累辐射技术应用基础研究的内容和促进辐照加工产业的发展。

## 二、国内外研究现状和发展方向

自上世纪 80 年代以来，在全球范围内形成了甲壳素/壳聚糖的开发研究热潮，其中日本走在了各国的前列。自 1997 年至今，在美国、法国、意大利、日本、挪威等国家先后召开了七届国际学术研讨会。1985 年日本厚生省拨款 60 亿日元组织 13 个医疗机构对甲壳素/壳聚糖进行基础研究，经过十多年的工作，取得了大量的科研成果，并已将部分成果实现了产业化，以壳聚糖为主要原料的保健食品有 20 个左右的品种上市。1994 年，日本功能性保健食品“旧多善”的年销售额达到了 1000 亿日元以上，足见其市场潜力之大。1996 年，日本的壳聚糖产品打进中国市场时，每盒售价高达 1045 元，在中国市场的销售额达到十多亿元。目前，在日本、我国台湾地区、美国、欧洲等，壳聚糖在保健食品、生物医药、植物生长促进、日用化妆品等领域已形成稳定的产业，开发出药品级、食品级、试剂级等不同类型的产品。

目前国内壳聚糖的生产经营的单位有几十家，但大部分生产工艺落后，耗酸

碱大，环境污染严重（其污染程度类似造纸厂），且只能生产大分子量初级产品，以低廉的价格出口。美国、日本、德国、法国等发达国家，为了避开生产初级产品的严重污染，从我国廉价购买壳聚糖的初级产品，经他们深加工后，以高出几十倍的价格出售。

### 三、技术特点

目前，对壳聚糖进行改性，提高其溶解性以增加其利用价值的工作进行得比较广泛。改性方法包括：酰化、醚化、烷基化、薛夫氏反应、酯化、水解、羧甲基化、接枝共聚、交联、硫酸酯化、羧乙基化、氰乙基化等。改性后的产品各自拥有许多不同的性质，所以广泛应用于纺织、印染、造纸、医药、食品、化工、农业、废水处理等领域。

辐射降解法制备低聚壳聚糖的研究也较多，是通过壳聚糖在辐射过程中因分子键发生断裂而裂解，但以前在固体状态下难以得到分子量在 40000 以下的产品。我们近期研究发现，在固态或溶液状态下加入适当的降解敏化剂后用 $\gamma$  射线或电子束进行辐照，可得到所需分子量范围的壳聚糖，易于实现工业化生产，是一种非常理想的方法。

### 四、市场需求分析

壳聚糖在国际市场上供不应求，多年来一直保持旺市畅销的局面。故此，促使销售价格不断上涨。如 1990 年，每吨工业级壳聚糖的售价为 1 万美元左右，到 1999 年则升为 5 万美元。其中食品级、药用级壳聚糖的价格则分别达每吨 12 万美元和 200 万美元。仅美国、日本每年壳聚糖的消费量就分别高达 400 吨和 2000 吨。一半以上需要进口，满足国内市场。

我国具有丰富的生产壳聚糖所需的甲壳素的原料来源，发展壳聚糖产业具有得天独厚的优势条件。市场潜力大，前景看好主要是因为：

1. 国内对壳聚糖的需求势头旺盛。我国壳聚糖的应用研究及生产始于 20 世纪 90 年代初期，至 1997 年，壳聚糖生产已实现工业化批量生产。当年全国的总

产量约为 150 吨，1999 年上升为 400 吨，国内需求量则高达 800 吨，仅能满足市场容量的 50%，处于供不应求的状态。

2. 壳聚糖的应用范围不断扩大。近年来，随着各国对壳聚糖的认识不断提高和应用研究的进一步深化进行，壳聚糖已应用于许多领域中，其中化妆品、保健品、食品工业等行业对壳聚糖的需求增长最快；在医药、化工、造纸、农业、环保、轻纺等领域中正在得到广泛的应用。

壳聚糖及其衍生物的开发应用及市场发展前景较为可观。

## 五、效益分析

目前，国产工业级壳聚糖市场售价为 6~8 万元/吨，食品级为 10~14 万元/吨。采用酶解法制备的分子量为 3000 左右的低聚壳聚糖的售价为 80~120 万元/吨。

采用辐照降解工艺制备低聚壳聚糖，因生产工艺简单，产品纯度高，产品收率高，固定资产投资少，预计其总的生产成本不会超过 15 万元/吨，其生产成本比酸解法和酶解法要低很多，极具市场竞争力。由此可见，采用辐射降解法制备的低聚壳聚糖附加值很高，利润空间很大。按年产 50 吨产品计算，年产值约为 4000~6000 万元，年利税可达 2000~3000 万元。

## 六、项目所处阶段

目前，该项目已完成中试放大实验，原创技术获得了国家发明专利权，并通过技术鉴定。相关专家一致认为我们的制备方法具有快速、简便、高收率、低成本、不对环境造成污染等优点，十分有利于大规模工业化生产，达到了国际先进水平。

## 七、合作方式

联合开发。

# 水热法制备纳米二氧化钛

## 一、项目简介

二氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ ) 是一种无毒、化学稳定性好、光折射率高的多功能氧化物材料。它有金红石型 (Rutile)、锐钛矿型 (Anatase) 和板钛矿型 (Brookite) 三种晶体结构。 $\text{TiO}_2$  广泛用于涂料、油漆、电子陶瓷、催化剂等方面。纳米  $\text{TiO}_2$  粒径小、比表面积大。金红石型纳米  $\text{TiO}_2$  对紫外线有强烈吸收与散射, 可用作防紫外线材料 (涂层、薄膜、纤维、化妆品等) 和高档汽车漆中的效应颜料。锐钛矿型纳米  $\text{TiO}_2$  在环境保护方面可用作光催化剂降解废水和空气中的有机物, 同时也是制造未来清洁能源-太阳能光电化学电池的首选电极材料; 也是复合抗菌材料的重要组分。因此, 纳米  $\text{TiO}_2$  是一种具有广泛用途的新材料。

目前工业化生产纳米  $\text{TiO}_2$  粉体的方法是化学沉淀法, 其工艺过程虽比传统的沉淀法有很多改进, 但仍不可能避免热处理晶化过程, 因而产物的团聚问题难以解决。

本项目采用改进的水热法制备纳米  $\text{TiO}_2$  粉体。所谓水热法是指反应在水的沸点 ( $100^\circ\text{C}$ ) 以上的密闭压力容器中进行。水热法的特点是:

1. 产物在水热反应条件下已晶化, 无需再经过常规的热处理晶化过程, 从而可以减少或消除热处理过程中难以避免的颗粒间的团聚。
2. 改变反应条件, 可以得到具有不同晶体结构、不同结晶形态、粒度可控的粉体产物。这就为制备无或较少硬团聚的纳米粉体材料提供了一条可行的途径。

水热法制备纳米  $\text{TiO}_2$  粉体, 国内尚没有实现工业化生产的先例。国际上也只有日本少数公司采用。其原因可能是对反应设备条件的要求较高, 需要耐温、耐压、耐酸腐蚀的压力反应釜。我们在原来研究工作的基础上进行了较大改进, 可以在相对较低的水热反应温度 ( $100\sim 130^\circ\text{C}$ ) 条件下制备出粒度均匀、分散性好的金红石型和锐钛矿型纳米二氧化钛粉体。从而大大降低了对反应设备条件的要求, 为实现工业化生产提供了现实可能性。



## 二、主要技术指标

### 金红石型 $\text{TiO}_2$ :

粒径: 短棒状, 10~20nm;

BET 比表面积:  $120 \sim 130 \text{ m}^2/\text{g}$ ;

光吸收: 参见附图;

分散性: 在水中不加分散剂可自动再分散。

浓度为  $10\text{g/L}$  (1%wt.) 的纳米  $\text{TiO}_2$  水溶液放置一周未发生沉降。

### 锐钛矿型 $\text{TiO}_2$ :

粒径: 10nm, 类球状粒子;

分散性: 在水中不加分散剂可自动再分散。

## 三、市场分析与应用前景

如上介绍, 纳米二氧化钛的用途很广, 目前在有关防紫外线材料和抗菌材料方面已有若干产品, 如化妆品中的防晒霜、防紫外线纤维、面料、塑料薄膜、涂料、陶瓷与玻璃表面涂层等。纳米二氧化钛是多种抗菌除臭材料的主要成分之一。金红石型纳米二氧化钛作为效应颜料在国外高档汽车面漆中已成熟应用, 国内也已开始应用。纳米二氧化钛在环保与新能源材料方面的应用, 国内外都投入了大量人力、物力和财力进行开发研究, 已取得具有很好应用前景的成果。纳米二氧化钛太阳能光电化学电池是目前最具实用前景的廉价太阳能电池。纳米二氧化钛也是利用太阳能光解水制氢的首选材料之一。总之, 纳米二氧化钛是一种具有广泛用途的多功能氧化物材料。它的实际应用还需要研究单位与生产厂家密切合作进一步开发。

## 四、所需设备和投资估算

### 中试主要设备:

1. 50L 耐酸磁力搅拌压力反应釜 1 台: 约 15 万元。

工作温度:  $150^\circ\text{C}$ ;

工作压力:  $15\text{kg}/\text{cm}^2$ 。

2. 反应物过滤设备 1 台： 0.5 万元
3. 其他辅助设备： 5 万元。

## 五、效益分析：

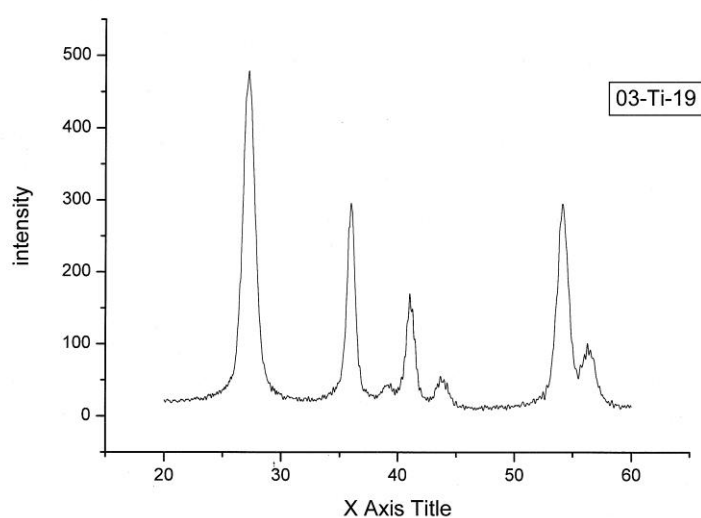
以四氯化钛为原料，生产 1 吨二氧化钛需约 2.4 吨四氯化钛。纳米金红石型二氧化钛目前的市场价约为 20 万元 / 吨，是进口普通二氧化钛价格的 10 倍、国产普通二氧化钛（锐钛矿型）价格的 20 倍。

纳米二氧化钛的生产成本（包括原料、水、电、人工费等） < 10 万元 / 吨。粗略估算 1 个 50L 反应釜的年产量为 3 吨。10 个釜规模的厂，年产量为 30 吨，年利润可达 300 万元，投资 1—2 年即可收回。

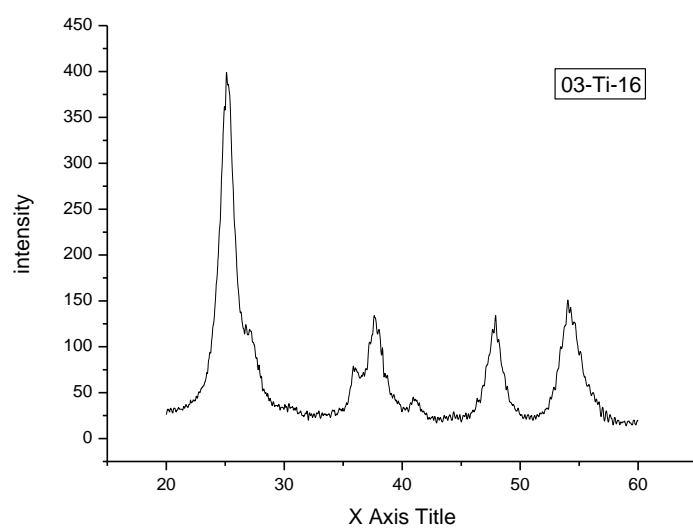
## 六、合作方式

1. 转让实验室成果。
2. 中试联合开发，成果共享。

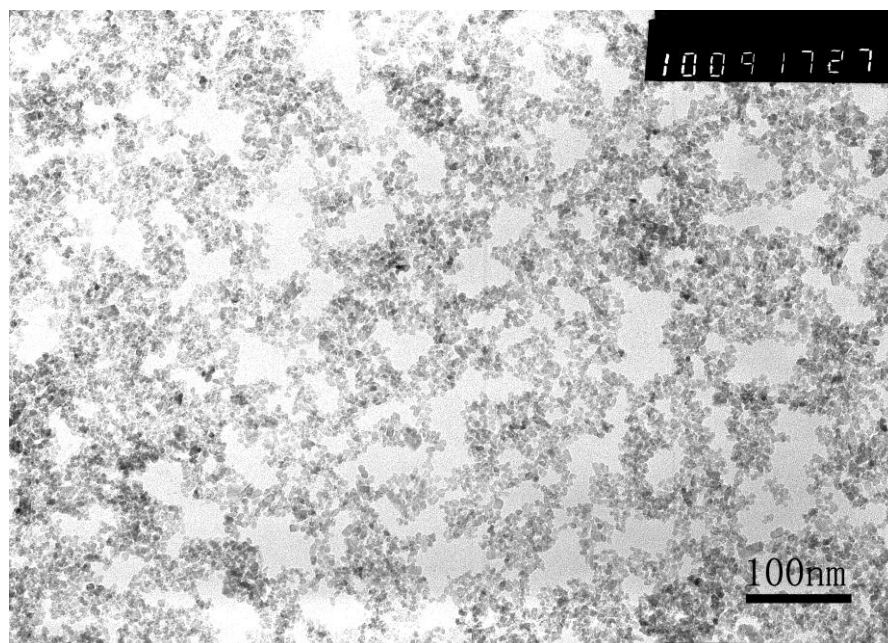
### 1) 纳米金红石型 $\text{TiO}_2$ 的 XRD 图



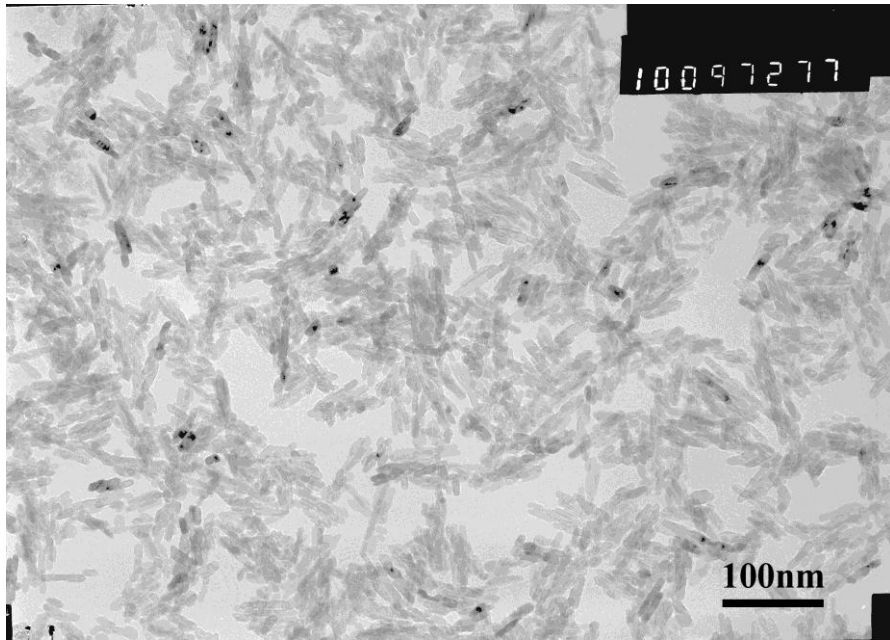
### 2) 纳米锐钛矿型 $\text{TiO}_2$ 的 XRD 图



3) 纳米金红石型和锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的 TEM 图:



$\text{TiO}_2(\text{A})$



$\text{TiO}_2$  (R)

# PMC 多核无机高分子絮凝剂

## 一、项目概述

目前,用于污水处理的絮凝剂种类很多,根据结构可以分为有机絮凝剂和无机絮凝剂两大类。各种无机絮凝剂以其巨大的成本优势在污水处理中得到了广泛应用,其中产量最高、使用最广的是碱式氯化铝(聚合氯化铝)(简称 PAC)。

为了改善工程应用中普遍存在的 PAC 聚合度不够大、絮凝架桥能力弱、出水混浊及水解反应不稳定等问题,国内外许多学者致力于发展各种复合型无机高分子絮凝剂,并已取得许多成果,但多数复合型絮凝剂的缺点是生产成本大幅度增加或者存储稳定期缩短。

由北京大学化学与分子工程学院研制开发成功的 PMC 多核无机高分子絮凝剂(简称 PMC 絮凝剂)是一种新型无机高分子复合型絮凝剂,含有多种金属和非金属吸附核,采用独有的特殊合成技术经水解、络合、聚合、复合、同质等反应精制而成,解决了阳离子型絮凝剂与阴离子型絮凝剂不能稳定共存的问题,兼具无机高分子絮凝剂与有机高分子絮凝剂的特点。具有矾花形成快、絮体大而密实的特点,在不增加污水处理综合费用的前提下,大幅度提高了无机高分子类絮凝剂的絮凝效果,并成功地在吐哈油田、辽河油田、克拉玛依油田和西安投入工业生产,实现了产业化。

## 二、产品特性

PMC 絮凝剂独特的多核结构,可吸附污水中的各种有害组分,通过其自身大分子链所具有的电中和吸附-架桥聚结-卷扫脱稳作用,可快速形成致密而体大的矾花,有效清除水中的机械杂质(SS)、含油量、化学耗氧量(COD)、生物耗氧量(BOD)及各种有害粒子,对炼油污水、采油污水、钻井废水、造纸废水、酿造废水、制糖废水、城市生活污水及热电厂循环水等各种工业污水,均能经济有效地处理。对悬浮物、含油、COD、硫( $S^{2-}$ )、砷( $As^{3-}$ )、氟( $F^-$ )和重金属离子等重污染指标的去除率明显高于 PAC。处理后废水的 COD、SS、 $S^{2-}$ 、含油量、重金属离子和 pH 值均能达到或超过相关的排放标准。

PMC 絮凝剂对污水 pH 值适应范围广，在 pH 值 4~11 范围内均有效，而且污水 pH 值越高，处理效果越好。使用 PMC 絮凝剂，一般无需预调整污水的 pH 值。

PMC 絮凝剂所含的多种阳离子核可分别对污水中各种类别特性粒子发生选择性吸附，因而适合处理多组分和变组分污水，这一特性为 PMC 絮凝剂所特有。

PMC 絮凝剂系多种组分经独特的合成工艺制备而成，其较高的分子量和分子结构中的助凝官能团在矾花形成后，即迅速聚结成网，因而矾花大而密实，污泥浓度高而体积小，过滤特性好，使处理后水质清澈透亮。

PMC 絮凝剂具有一定的杀菌阻垢作用，特别适合油田回注污水的处理，有效减缓地层结垢倾向。PMC 絮凝剂也可用于城市自来水净化系统和热电厂循环冷却水净化系统。

PMC 絮凝剂在油水界面上的选择性吸附分布有助于破除油水微乳胶体，特别适合净化处理含油污水。可作为辅剂与破乳剂配合使用，大大减少破乳剂的用量。

PMC 絮凝剂使用方便，与常用杀菌剂、阻垢剂、缓蚀剂等具有良好的匹配性，对设备无腐蚀性，对污水温度不敏感，可在较低温度下使用。

PMC 絮凝剂具有很高的性能价格比，其等效加量、等价加量、等量加量均优于聚合氯化铝(PAC)、聚合硫酸铁(PFS)等同类传统产品，一般比使用 PAC、PFS 等产品综合节约污水处理费用 10%~30%。

### 三、应用范围

PMC 絮凝剂可广泛用于生活用水、城市废水及造纸、皮革、化纤、化肥、电力、食品、印染等各种工业废水处理，尤其适合处理石油工业钻井、采油、炼油等生产中的含油污水。目前已在吐哈油田、辽河油田、克拉玛依油田、克拉玛依炼油厂、独山子炼油厂、库尔勒造纸厂、新疆七一棉纺厂等的污水处理中开始推广应用。

### 四、产品使用方法

根据处理对象，确定选用饮用水型 PMC 絮凝剂或污水型 PMC 絮凝剂。

(1) 根据待处理水样性质，进行小样烧杯试验——加药+快速搅拌 1min+慢速搅拌 10min+静置 20min，取其上清液，测定相关水质数据，确定 PMC 絮凝

剂最佳使用浓度。

- (2) 推荐 PMC 絮凝剂使用浓度为 50~200ppm。
- (3) PMC 絮凝剂可先稀释为 10%~30%稀溶液，再加入污水中。
- (4) PMC 絮凝剂与 5ppm 聚丙烯酰胺（PAM）配合使用，效果更佳。

## 五、主要技术指标

- (1) 外 观：桔黄色液体或土黄色膏体或土黄色固体。
- (2) pH 值(1%水溶液)： 3.0~5.0。
- (3) 相对密度  $d_4^{20}$ ： 1.1~1.2(liq)。
- (4) 各种金属核总量  $M_T$ ： 大于 20%(以  $M_XO_Y$  计)。
- (5) 总盐基度  $B_T$ ： 大于 40%。
- (6) 水不溶物： 小于 1%。

## 六、投资估算及经济效益分析

投资新建液体 PMC 絮凝剂生产厂，由于液体产品的包装、运输成本一般高于固体产品，应考虑产品就近销售。一个日供水 50 万吨的自来水厂年絮凝剂用量约为 2000 吨。所需主要设备包括反应釜、加热炉、储酸罐、成品絮凝剂储罐、耐酸泵、附属管道、水电配套设备等。厂房总建筑面积约 100 平方米（其中办公室及化验室 20~30 平方米），估计占地 1~2 亩。预计总投资约为 40 万元。PMC 絮凝剂综合成本约为 1000~1200 元/吨，目前同类产品市场平均售价约为 2000~2500 元/吨，净利润约为 800~1000 元/吨，年销售量为 2000 吨时总利润约为 150~200 万元。详细预算如下：

- (1) 生产规模按年产 2000 吨液体 PMC 絮凝剂，生产天数按 250 天计，采用二班制生产，每日生产 16 小时。
  - (2) 生产装置主要由三部分组成：①储酸罐、原料库， ②搪瓷聚合反应釜， ③液体产品熟化储存罐等。
  - (3) 厂房总建筑面积约 100 平方米(其中办公室及化验室 20~30 平方米)。
- 生产装置总投资及各分项投资概算见表 1。
- (4) 生产操作定员主要包括操作工人 6 名（每班 3 人，二班倒）、技杂工

1 名、化验员 1 名和管理人员 2 名，采用二班制生产，总人数为 10 人。

(5) 按生产 1 吨液体 PMC 絮凝剂产品估算其生产成本见表 2。

(6) 按 2002 年市场同类产品售价为 2000~2500 元/吨的下限 2000 元/吨计，综合经济效益分析见表 3。

**表 1 PMC 絮凝剂生产装置投资概算**

系 统	项 目	金 额(万元)
工艺设备系统	1 吨搪瓷反应釜（总成）2 套	12.0
	汽热或油热加热系统一套	4.0
	液体加料系统总成	1.0
辅助配套系统	水电供应系统	1.0
	化验室基本检验仪器及办公设备	1.0
	管线及各种自制储罐等	3.0
	运输车辆一辆	4.0
	土木建筑工程	10.0
	不可预见费（按 10%计）	4.0
<b>预 计 总 投 资</b>		<b>40.0</b>

**表 2 PMC 絮凝剂生产成本估算(以 1 吨产品计)**

项 目	名 称	测 算 标 准	吨耗成本(元)
原材料成本	混合酸	650.0 元/吨	15.0
	络合剂	1000.0 元/吨	50.0
	交联聚合物	2500.0 元/吨	800.0
	稳定剂	15000.0 元/吨	15.0
			<b>材料费小计：880.0</b>
动力成本	电	1.5 元/度	10.0
	煤	400.0 元/吨	10.0
人员工资	按 500 元/人月计	$500 \times 10 \times 12 \div 2000$	30.0



固定资产折旧	按 8 年计	$400000 \div 8 \div 2000$	25.0
维修费	按折旧费 30%计	$25.0 \times 30\%$	7.5
销售费	按产值 1%计	$2000 \times 1\%$	20.0
企业经费	按工资 5%计	$30 \times 5\%$	1.5
管理费	按产值 1%计	$2000 \times 1\%$	20.0
纳税金	按产值 7%计	$2000 \times 7\%$ (认证为环保企业后,可申请 3 年内免税)	140.0
			<b>综合费小计: 264.0</b>
<b>PMC 絮凝剂综合生产成本(元/吨)</b>			<b>1144.0</b>

**表 3 投资生产 PMC 絮凝剂产品经济效益预测**

项 目	测算标准	预算值
吨利润	$2000.0 \text{ 元/吨} - 1144.0 \text{ 元/吨}$	856.0 元/吨
年总产值	$2000 \text{ 吨/年} \times 2000 \text{ 元/吨}$	400 万元
年总利润	$856.0 \text{ 元/吨} \times 2000 \text{ 吨/年}$	170 万元
投资回收期	$40 \text{ 万元} \div 170 \text{ 万元} \times 12 \text{ 月}$	3 月
<b>投资收益率</b>		<b>1 : 4</b>

上述生产投资及经济效益估算表明,采用我校提供的多核无机高分子絮凝剂先进生产工艺,建立一座年生产 2000 吨液体 PMC 絮凝剂的工厂,如销售得法,可做到当年建厂、当年生产、当年回收全部投资,其投资效益十分可观。

## 七、市场预测

环保产业是新兴的朝阳产业,对各类污水的处理是现阶段我国环境治理的重点,其中高效水处理药剂又是重中之重。新型水处理药剂作为精细化工新材料已列入国家优先扶持发展的高新技术产业——新材料领域。2001 年全国有 200 家左右水处理剂生产厂,生产 100 多个牌号的各类水处理剂 20 多万吨,产值约 10

亿元。其中仅絮凝剂一类就占 17 万吨，产值达 7 亿元左右，是水处理剂中最重要的品种。

目前我国城市污水排放总量在 25~30 亿吨左右，而处理率尚不足 20%。若以每处理 1 吨污水平均须用 100 克（即 100ppm）絮凝剂计，则全国每年应需各种絮凝剂 200~300 万吨。全国现有 50 余家絮凝剂生产厂生产四大类絮凝剂，即无机盐絮凝剂如铝盐（明矾）、铁盐（绿矾）等；无机高分子絮凝剂如聚合氯化铝（PAC）、聚合硫酸铁（PFS）等；天然有机高分子絮凝剂如壳聚糖、改性淀粉等；合成有机高分子絮凝剂如聚丙烯酰胺（PAM）等。从产品性能价格比考虑，我国市场常用的絮凝剂主要是无机高分子絮凝剂 PAC、PFS 和合成有机高分子絮凝剂 PAM。按 2001 年絮凝剂销售总额 17 万吨计，平均每家年产 3000 吨左右，仅能满足总需求量的 10% 左右。随着人们环保意识的增强、环境法规的限制和环保政策的强制贯彻，水处理剂生产市场增长潜力巨大。

当前，水处理絮凝剂正向“高分子化、复合化、系列化和专用化”方向发展，各类无机高分子絮凝剂以其“低价、高效、生产工艺相对简单”等特点在我国得到迅猛发展，也是当今世界性研究的热点，我国在某些领域的研究已达到了较高的水平。有远见和实力的企业与有关高校和科研单位协同攻关，逐步形成有自主知识产权、高技术含量、适应中国市场特色的水处理药剂研发生产联合体，必将为企业带来巨大经济和社会效益。

## 八、合作方式

1. PMC 絮凝剂生产技术转让，包括建厂设计指导、设备运行调试、技术人员培训、产品研发及生产全套技术文件、重点用户及特殊污水处理售后服务。
2. 以本研究成果为基础，开展各类水处理新型絮凝剂产品的联合研发。

# 高质储氢合金的制备和应用技术

## 一、项目简介

能源问题是人类一个重要和长远的问题，氢气能量的开发和利用被视为是解决能源问题的一个重要途径而受到广泛关注。储氢合金是氢能源利用中的一个关键技术之一。这种合金能将气体的氢气以原子的形式储存，其储存密度可以大于液氢状态下的氢气密度，十分有利于氢气的储存和运输。更重要的是这种奇特的性能可以在二次电池、电动汽车、空调、热泵、制冷、氢气提纯、燃料电池催化剂等许多方面得到应用。储氢材料是以稀土合金为主的材料，目前我国的生产量已居世界第二。目前主要问题是我国储氢合金的质量不过关和对这些材料的加工应用技术不高，这些严重限制了我国的储氢合金一次和二次产品的发展。我国是稀土资源大国，稀土储量占世界储量的 80%以上，从资源的角度来说在开发储氢产品的竞争上具有极大的优势，积极开发储氢产品除了可以扩大我国国内市场外，也可以开拓国际市场出口创汇。

## 二、主要应用领域

**1. 二次电池。**利用储氢合金作电池的负极，可以作成二次电池。这种电池不但可以将镍镉电池的储能密度提高 40%~100%，而且没有环境污染的问题。与锂离子电池相比具有更大的放电电流，更好的稳定性、安全性以及电压匹配性，在移动手机、手提电脑、电动汽车和空间技术等领域有重要的应用。目前国际上已经废除了镍镉电池的生产和使用，国内仍有相当大的用量。我国对环境越来越重视，废除镍镉电池已势在必行，所以对储氢合金二次电池的应用将会越来越受到重视。

**2. 热泵和制冷器。**利用氢气反应的热效应可以实现储热和供热的作用，也可以利用氢气放出时的吸热效应做成制冷器。这种储氢合金做成的这种加热或制冷设备利用的是太阳能、地热以及工厂废热，有很好的节能效应。另外这种设备上没有机械运动的部分，寿命长、安静、没有环境污染，而且制冷制热转换方便。

**3. 氢气汽车。**这是通过储氢合金所储存的氢气为燃料替代汽油驱动汽车。

这种车没有 CO<sub>2</sub> 的排出,是一种真正无公害的汽车。另外也不受石油价格的影响,没有资源枯竭的问题,被视为是将来汽车发展的方向,目前在国外已开始投产使用,我国也正在加紧研制。

### 三、目前市场状况

就一次性的合金产品来说,目前我国稀土储氢合金的生产量每年以 30%~40%的速度递增,去年已达 3000 吨,预计 2005 年可达 5000 吨,即便如此,也仅是日本的一半,在国际上有很大的市场。另外由此加工而制作的二次产品现在国内也有不少,主要集中在二次电池上。目前电池的生产厂家就有十几个,有的厂家已达到了较大的生产规模。然而目前国内生产的镍氢电池二次电池普遍存在有一定的记忆效应、充电时间长和循环次数低的问题。如果这些问题得以解决,市场还会扩大。另外在热泵、制冷、燃料电池氢源合金、燃料电池催化剂等领域目前还正处在开发阶段,已有一些产品投入市场,需求量正在逐年增加,有相当大的潜在市场。

### 四、所需设备及投资

国内具有所有原料和设备。主要设备有熔炼炉、真空热处理炉、氢气反应测量仪、电化学测量仪,规模生产设备投资约 50 万元。

### 五、合作方式

联合开发、生产。

# 一氧化碳高效吸附分离技术

## 一、项目概述

一氧化碳是重要的基础化工原料，广泛用于羰基合成等化工过程中。一氧化碳资源很丰富，在由煤、石油和天然气煤制得的合成气以及另外许多的工业尾气，例如钢铁厂的高炉气和转炉气、有色金属冶炼厂的尾气、电石厂和黄磷厂的尾气都含有大量的一氧化碳。近年来，由于碳一化工发展迅速，羰基合成有机化学品种类不断增加，因而对一氧化碳分离技术提出了更高要求，寻求一种高效、经济地分离高品质一氧化碳的方法，对碳一化工具有十分重要的意义。以 CuCl/分子筛为吸附剂的吸附分离 CO 技术研发就是在这个背景下进行的。

发明人依据自发单层分散原理的基础研究成果，发明了具有自主知识产权的单层分散型 CuCl/分子筛高效 CO 吸附剂，吸附剂性能居国际领先水平，奠定了这项发明的基础。

在应用基础研究中，发明人依据 CuCl/分子筛高效 CO 吸附剂特性创造性地开发了吸附分离 CO 新工艺，在国内首次将 Cu 型 CO 吸附剂用于吸附分离 CO 工艺，实现了工业应用，解决了从高氮含量原料气中低成本分离 CO 的技术难题，开发出一项新的高效吸附分离 CO 技术，促进了 CO 分离技术的进步。

本发明的吸附分离 CO 技术，为羰基合成工业的企业提供了一条高效分离高纯 CO 的新途径，大幅度降低了 CO 的生产成本，为企业节约大量投资，该技术若全面推广，将对我国碳一化工的发展做出重要的贡献。

使用本技术可以从一些钢铁厂、黄磷厂和电石厂等工业废气和尾气中分离回收一氧化碳，提高了工业尾气或废气的综合利用价值，减少环境污染，对于生态系统建设和国民经济可持续发展十分有益。

目前本技术已在国内大型变压吸附分离 CO 工业装置推广十几套，并出口美国空气产品公司，累计实现销售收入 2 亿元人民币，得到国内外客户的广泛认可。

## 二、应用范围

CO 是重要的化工原料，用于合成多种高价值化工产品，如醋酸、醋酐、甲

酸、丙酸、二甲基甲酰胺、碳酸二甲酯、聚碳酸酯、光气、聚氨酯、草酸酯和金属羰基化合物等。这些化工产品的目前全球年产值 2000 多亿元、国内约 200 多亿元，而且需求增长速度较快，但是其合成都需要以纯 CO 作为原料。

### 三、技术优势

CO 资源很丰富，石油和天然气经水蒸气或二氧化碳转化或部分氧化制得的合成气和由煤制得水煤气或半水煤气都富含一氧化碳，另外许多工业尾气如钢铁厂的高炉气和转炉气、有色金属冶炼厂的尾气、电石厂和黄磷厂的尾气都含有大量的一氧化碳。但这些气源中的 CO 常与  $N_2$ 、 $CH_4$ 、 $H_2$ 、 $CO_2$  等气体共存，需分离制得高纯度 CO 才能满足羰基合成的要求。

目前已实现的工业分离 CO 工艺主要有三类，分别是深冷分离、溶液吸收和吸附分离。溶液吸收分离法由于设备投资大，操作费用高，且存在严重的腐蚀和环境污染问题，已基本被淘汰。深冷分离法常用于大规模分离 CO 装置，但只适合于原料气中不含  $N_2$  或含  $N_2$  极少的气源，并且国内目前尚未掌握此项技术。吸附分离法与上两种方法相比，具有工艺简单、操作方便，无设备腐蚀和环境污染等优点，但其规模和性能指标主要决定于 CO 吸附剂的分离特性，已有的吸附分离法由于吸附剂分离性能差，装置大型化较为困难，CO 生产成本低，并且常常受到原料气组成的制约，推广应用有很大的局限性。

变压吸附分离 CO 技术是 20 世纪 80 年代末发展起来的分离 CO 工艺。变压吸附法分离 CO 技术具有工艺简单、操作方便等优点，但因原有吸附剂性能不好，国内外一直缺乏低成本变压吸附分离出高纯 CO 的技术，严重制约了以纯 CO 为原料的羰基合成化工的发展。

针对 CO 分离工业所面临的问题，本项目依据基础研究成果开发出高效 CuCl/分子筛 CO 吸附剂，并根据该吸附剂的特性进一步开发出吸附分离 CO 新工艺，旨在寻求一种高效、经济的分离出高纯一氧化碳技术，更好地满足碳一化工不断发展的需要。

本技术开发成功之前，国内已有的吸附分离 CO 装置均采用 5A 分子筛为吸附剂，其 CO 吸附量、CO 对  $N_2$  和  $CH_4$  的吸附选择性都很低（在室温及分压为 1atm 条件下，吸附 CO 25.8ml/g， $N_2$  8.3ml/g， $CH_4$  14.3ml/g）；采用该技术的吸附分离

CO 装置，产品纯度和收率低、能耗高、规模小、设备复杂；如以含氮量高的半水煤气为原料分离 CO，产品纯度为 96%时，收率仅为 30%~40%；即使以含氮量较低(<5%)的水煤气为原料分离 CO，产品纯度在 96%时，收率也仅为 50%~60%。而采用本发明技术的装置，在同样原料气条件下，CO 收率可达 85%~90%，CO 纯度大于 98%。总之，采用已有技术的分离装置，不仅装置大型化困难，同时单位产品 CO 的原料消耗、能耗及成本远高于采用本技术的装置。

美国空气产品公司在 20 世纪 90 年代初开发出含 Cu 的 CO 吸附剂及吸附分离 CO 工艺，建成工业生产装置；该公司的吸附剂是将  $\text{CuCl}_2$  浸渍在氧化铝表面经还原制得，生产工艺复杂、生产过程中存在污染；该吸附剂由于氧化铝比表面小，Cu 负载量少，在室温及分压力为 1atm 条件下，CO 吸附容量只有 23ml/g，仅为本发明的吸附剂的 42%；另外，该吸附剂在还原时产生的 HCl 保留在吸附剂中，造成设备腐蚀问题，装置长期运行存在隐患；在同等性能指标和规模下，其装置造价约为采用本发明技术的 2.5~3.5 倍，综合经济指标明显低于本发明的技术。日本 NKK 等公司采用含铜吸附剂建设了两套从钢厂尾气中分离 CO 的中试装置，另外建设了两套从甲醇裂解气中分离 CO 的工业装置，规模分别为 750 和 1400Nm<sup>3</sup>/h，但至今未见其以组成较为复杂的半水煤气或水煤气为原料分离 CO 的工业化报导，技术水平和应用规模逊于本发明的技术。

## 四、技术水平

本技术开发的 CuCl/分子筛高效吸附剂 PU-1 获中国 (CN86102838B)、美国 (US patent 4917711)、加拿大(Canada Patent 1304343) 三国发明专利，并获国家级新产品证书。

2005 年该技术通过教育部组织的鉴定，与会专家一致认为“利用单层分散型 CuCl/分子筛吸附剂分离 CO 技术”属国内外首创，具有自主知识产权，技术思路独特，主要技术上有重大的创新，吸附剂性能达到国际领先水平，综合技术达到国际先进水平，经济效益显著，对 CO 分离技术和羰基合成工业的发展具有重大意义。

该项目曾获 2005 年获教育部技术进步一等奖、2005 年度中国高等学校十大科技进展、2006 年度国家技术发明二等奖、2006 年度国家重点新产品及 2006

年度高新技术成果转化认定项目。

## 五、项目所处阶段

项目处于工业推广阶段。

## 六、市场状况及市场预测

2003 年国内醋酸产能达 130 万吨，需求量年均增长约为 8%，有多套新的醋酸合成装置在筹建中。目前国内醋酐产能约 10 万吨，但远不能满足国内需求，很多厂商拟上醋酐生产装置，以满足不断增长的市场需求。我国是异氰酸酯的消费大国，但 MDI 和 TDI 的生产能力分别只有 5 万吨和 6 万吨，近几年国内将建设多套异氰酸酯生产线。我国的甲酸市场需求量大约为 15 万吨左右，但大多采用传统甲酸钠法生产，该工艺将逐渐被羰基合成工艺替代。国内二甲基甲酰胺的年生产量大约为 35 万吨，以二甲胺与一氧化碳为原料一步合成二甲基甲酰胺的新工艺将逐步取代已有落后工艺。此外还有多种有巨大市场需求的羰基合成化工品生产技术在开发中。目前，以 CO 为原料生产的有机产品全球年产值达到 2000 多亿元，国内产值约为 200 亿元，这些产品都需用纯 CO 作原料，因而 CO 分离设备的市场需求潜力很大。

采用本技术的 CO 分离设备可用于从各种富含 CO 的原料气中分离出高纯 CO 产品，与已有的采用深冷分离法、COSORB 法和国内外现有的变压吸附法分离 CO 设备相比，原料气适应性、造价、产品 CO 品质和生产成本等方面均具有明显的优越性，可以为各种羰基合成化工品提供高质量、低成本的高纯 CO，因而有很好的推广应用前景。北大先锋公司为江苏丹化集团建成的 1700m<sup>3</sup>/h CO 分离装置在 2003 年投运后，先后又有国内多家公司与北大先锋公司签订建设大型变压吸附分离 CO 装置或改造老装置合同；此外，美国 Praxair 公司、APCI 公司和英国 BOC 等公司均拟与北大先锋公司合作在国外推广应用本技术。预计未来每年可为用户提供 CO 总产能达 20000Nm<sup>3</sup>/h 以上的 CO 分离设备，每年可产生上亿元的销售收入。



## 七、效益分析

本技术的开发成功,为各种羰基化工产品的生产企业提供了一条高效分离高纯 CO 的新途径,不仅为企业节省大量设备投资,同时大幅度降低了使用 CO 为原料企业的生产成本,使我国吸附分离 CO 技术达到国际先进水平,进一步促进了碳一化工的发展。

# 低温气-固反应合成聚维酮碘新工艺研究及产业化

## 一、项目概述

本项目主要研究气-固反应合成聚维酮碘新工艺及产业化，通过研究新方法、新工艺和新技术，形成国内国际领先的聚维酮碘生产技术，生产低成本、高质量的聚维酮碘产品，同时开发聚维酮碘的相关制剂产品。

聚维酮碘（Povidone Iodine）由聚乙烯吡咯烷酮（PVP）和碘（ $I_2$ ）络合而成，其现有的制备方法主要有三大类：溶剂法、固相法和固相加热法，这些方法的特点为：

——溶剂法选择对碘和 PVP 的溶解性均较好的溶剂如乙醇等，在 60℃ 下反应 2 小时后去除溶剂，60℃ 真空干燥 3~4 小时后，得到固体 PVP-I 产品，由于溶解度的限制，溶剂法需要大量溶剂的存在，使反应体系成为一个超大体积的平衡体系，不可避免地存在大量的游离碘，从而限制了 PVP-I 质量的提高，该工艺生产的产品有效碘中络合碘含量低至 65%，而游离碘含量高达 35%，重量收率仅为 70% 左右，碘单耗为 0.24（kg/kg），成本较高，同时对环境有较大污染。

——固相法将碘、PVP 及少量助剂置于特殊的球磨机中研磨后再进行混合，研磨 10 小时，有效碘含量可达 10.87%，增加研磨时间，有效碘含量最高可达 12%。固相法制备 PVP-I 比溶剂法更简便，无需溶剂和干燥等工艺，该工艺生产的 PVP-I 中有效碘含量高达 12%，其中络合碘含量高达 95%，而游离碘含量低至 5%，重量收率为 100% 左右，碘单耗为 0.17（kg/kg）。由于碘的强氧化性和对金属的穿透腐蚀能力，因此需要特殊防腐材料制成的球磨机，所以该方法的投资较大，产品成本高。

——固相加热法是将 PVP 与碘混合并在 60℃ 加热 3~5 天而缓慢反应的方法，该方法不需研磨，在长时间低温加热过程中，同时存在显著的碘与 PVP 的固-固反应和气-固反应，生产的 PVP-I 中有效碘含量高达 12%，其中络合碘含量高达 94%，而游离碘含量低至 6%，重量收率为 100% 左右，碘单耗为 0.20（kg/kg）。该工艺对反应器的机械强度无特殊要求，一般耐氧化、耐高温的反应器就可以。

该方法的缺点是长时间加热会影响 PVP 的品质，因而其产品质量较低，成本也较高。

由于投资、设备及材料等因素的影响，国内企业多采用溶剂法生产聚维酮碘，少部分采用固相加热法，产品无论成本还是质量都无法与国外大公司的产品竞争。

本公司采用具有自主知识产权的国际领先的新工艺，将固体碘与 PVP 置于耐氧化的一般塑料密闭反应容器里，通过特殊的新技术将碘在常温快速升华，成为气态碘而迅速进入 PVP 的空间团聚结构中心，同时采用滚动翻转的装置，使 PVP 不停地翻转以进一步保证其与气态碘充分接触并实现气-固反应，3 小时左右即得高质量的聚维酮碘成品，产品中络合碘含量高达 96%，而游离碘含量低至 4%，重量收率 100%，碘单耗为 0.14（kg/kg）。产品质量达到药典标准，属于高质量产品，且成本低，无环境污染。气-固工艺为本公司独创，目前尚无其他企业掌握。

## 二、应用范围

聚维酮碘是聚乙烯吡咯烷酮与碘的络合物，在水中可析出碘，与皮肤粘膜接触后亦可缓慢释放出碘而起消毒作用，广谱而高效，对细菌、真菌、病毒均有杀灭作用，但并不会刺激皮肤及粘膜，对生物体无毒，也不会污染环境。适用于皮肤、粘膜及公共卫生和食品工业的消毒，也可用于治疗烫伤、滴虫性阴道炎、霉菌性阴道炎、化脓性皮炎等。聚维酮碘在医药、化妆品、餐饮和动物养殖等行业具有广泛的应用价值。

**在医药卫生领域：**本品是发达国家首选的含碘医用杀菌剂及卫生防疫消毒剂，已收入 2005 版中国药典；对金葡球菌、淋球菌、绿脓杆菌、梅毒螺旋体、乙肝病毒、艾滋病毒、阴道滴虫等都有较强的杀灭作用。可用于皮肤、皮肤黏膜消毒、口腔、妇科、外伤消毒；本品具有碘的杀菌作用，但作用更强。在药剂中作杀菌消毒剂，抑制剂用于滴眼剂，滴鼻剂，乳膏剂等制剂的防腐；制成消毒液可用于制药器皿、包装等的消毒；医院手术器械消毒；外科、皮肤科等防感染；家庭食具、器具等杀菌消毒；食品工业、养殖业用杀菌消毒及动物疾病防治等。

**化妆品行业中：**在口红、唇膏、洗发香波、摩丝等化妆品中添加聚维酮碘可以起到抑菌作用。

**日常生活中：**是最理想的传染疾病的防治产品，可有效杀灭流感、肝炎等传染疾病的病原；公共卫生消毒；餐具消毒。

**动物养殖行业：**治疗水产养殖动物的各种细菌性疾病；效率最高的防治禽流感、口蹄疫等烈性疾病的药物；奶牛养殖中抗生素的理想替代品。

### 三、技术优势

本项目的气-固法工艺为世界首创，一举解决了目前聚维酮碘生产中存在的诸多技术难题，主要技术特点和优势为：

**解决了聚维酮碘生产中碘与 PVP 接触反应不充分的问题。**由于溶剂法存在产品质量低、成本高及污染环境等缺点，已逐渐被淘汰，而固相法中由于碘为固体，与 PVP 接触不充分，反应时间长且不彻底，造成碘的消耗量大，产品质量不稳定，成本很高。本公司利用特殊技术将碘在常温下气化，并采用翻转装置，使之与 PVP 分子充分接触，从而彻底反应，提高了生产效率。

**解决了反应容器要求耐腐蚀的问题。**由于碘的强氧化性和对金属的穿透腐蚀能力，因此需要特殊防腐材料制成的粉碎设备，本公司采用将碘气化的办法，免去了粉碎碘的工艺，不需要特殊材料的反应容器，新技术所涉及的设备原理特殊，但为普通材料制成，投资小。

**解决了聚维酮碘生产反应时间长及能耗大的问题。**本工艺的 3 小时反应时间优于溶剂法的 7~9 小时（包括蒸去溶剂和干燥时间）、巴斯夫固相研磨法的 10 小时以上和固相加热法的 3~5 天，明显提高了劳动效率，降低了能耗。

**降低了碘的单耗。**在本公司的工艺中碘与 PVP 接触充分，且反应时间短，碘的络合率高，损耗少，目前碘单耗仅为 0.15kg/kg，并可进一步降低到 0.14kg/kg，显著低于溶剂法的 0.24kg/kg，固-固法的 0.17kg/kg，固-固加热法的 0.2kg/kg，大幅度降低了产品成本。

**提高了有效碘中络合碘含量和降低了产品的刺激性。**有效碘中络合碘含量的

高低是衡量聚维酮碘质量好坏最重要的指标之一。现有方法生产的产品的有效碘中的络合碘含量为 65~95%，其余部分为游离碘，而游离碘在存放过程中容易转化为碘离子而丧失杀菌活性，同时未经络合的游离碘对皮肤和组织具有较大的刺激性。本公司的工艺由于络合充分，聚维酮碘有效碘中络合碘的含量更可达到 96%，而游离碘含量低至 4%，产品几乎无刺激性。

**提高了成品的保质期。**由于碘具有极强的活性，易被还原为碘离子而丧失活性。本项目产品可稳定存放 2 年以上，本公司的产品完全达到了中国药典质量标准的要求。

**避免了环境污染。**本生产工艺的反应器为密闭体系，重量收率 100%，不使用溶剂，无三废产生。

**表 1 项目预期达到的技术指标**

序号	项目	指标	备注
1	反应原料	PVP、碘	
2	主要流程	碘气化、络合	
3	反应温度	常温	
4	反应时间	3~5 小时	
5	蒸去溶剂	无	
6	干燥工艺	无	
7	碘的投料比	14%	
8	重量收率	100%	不包括移运损耗
9	碘单耗	0.14 (kg/kg)	
10	络合碘含量	96%有效碘	
11	游离碘含量	4%有效碘	
12	保质期	2 年	

按项目工艺生产的聚维酮碘的质量指标将达到中华人民共和国药典和欧美日等发达国家药典的标准。

## 四、技术水平

本项目的气-固法工艺为世界首创，其生产工艺具有很强的技术竞争力。

## 五、项目所处阶段

本项目得到了厦门市科技局的重视和大力支持，进展非常顺利，本项目产品已经正式投产，目前形成年产 375 吨聚维酮碘的生产规模，产品不仅满足国内市场的需要，还出口美国、欧洲和东南亚。

## 六、市场状况及市场预测

本项目产品属于灭菌消毒产品，广泛应用于医药卫生、化妆品、餐饮业和动物养殖等领域，欧美发达国家早在上世纪 70 年代就广泛用其取代碘酒消毒剂，我国在卫生及动物养殖行业中也有使用。目前全球每年聚维酮碘原料的产量约 2500 吨，共有 15 家主要的生产企业。由于聚维酮碘的需求逐年上升，但碘作为一种难加工的资源性产品，存量有限，价格不断攀升，因此聚维酮碘的生产必然朝着在保证质量的前提下如何有效降低碘的消耗量，降低成本及保护环境方面发展。本公司的气-固法为世界首创，产品质量好，投资少，成本低，无环境污染问题，完全符合这一发展方向，且目前尚无企业拥有与本公司相似工艺，因此本公司生产工艺具有极大的竞争优势和较好的市场前景。

权威机构联合主要生产商进行的统计分析表明，目前全球每年聚维酮碘的消耗量超过 2500 吨，并将快速增长（市场分布及增长预计如表 2）（增长预测采用趋势外推的方法）。

表 2 聚维酮碘的市场状况

市场分布	目前年消耗量（吨）	预计年增长率
医药卫生	1100	30%
餐饮及日用	800	60%
动物养殖	600	110%

## 七、所需设备及投资估算

表 3 生产设备情况

设备描述	需要的数量	来源	金额
自制生产设备	3 台	中国	30 万元
混合设备	2 台	中国	18 万元
高效粉碎设备	1 台	中国	15 万元
分析仪器	一批	中国/国外	20 万元
其他设备	一批	中国	约 20 万元

本项目所需的公用工程只需电力，所有设备总功率为 300 KW，用水量极少，无需蒸汽锅炉等设施。

本项目投资包括厂房（车间、实验室改装费）、仪器设备、实验材料费、科研业务费、试生产材料费等在内，投资总额约 500 万元。

## 八、受让方接产条件

100m<sup>2</sup> 的生产储运场所、50 m<sup>2</sup> 的检验检测场所，具备水、电供应条件。

## 九、效益分析

在本项目投产后，可达到年产 375 吨的生产规模，若再做成相关制剂产品，可实现年工业总产值 6000 万元，年工业增加值 2900 万元，实现销售收入约 4600 万元，年净利润 669 万元，年创汇 264 万元。

本项目投产后将在促进当地的经济建设，合理利用自然资源，保护环境等方面产生积极的影响。

- 本项目采用的新工艺中所需要的碘单耗低，假设在聚维酮碘的生产中都采用本工艺，全球每年将节约用碘数百吨，节约成本数千万元。这对合理使用碘资源是非常有益的。

- 本项目生产中无三废产生，不污染环境。传统工艺则产生大量的废气、

废水，对环境污染严重，生产 1 吨聚维酮碘的污染治理成本约 1 万元。本项目的实施，将对环境保护起到积极效果。

- 本项目产品聚维酮碘可广泛用于医疗卫生、日用及动物养殖等领域，其的成功及应用，可有效预防及控制流感、肝炎、口蹄疫、对虾白斑等烈性传染疾病的传播。据统计人类因传染疾病的影响，每年损失超过千亿美元，而养殖业因传染疾病的影响每年损失也高达数百亿美元，而这些损失都是可以通过预防措施而大幅度减少的。本项目将在保护人类健康，提高人类生活品质，促进养殖业健康发展等方面做出突出贡献。

## 十、技术转让费

面议。



# YBCO 超导块材

## 一、项目概述

YBCO 高温超导材料具有液氮温度以上的高临界温度，性能稳定，使用方便。其多晶块材已经在有关高温超导物理的实验教学中广泛应用。

## 二、应用范围

用于高温超导物理实验教学中高温超导材料特性测试及超导体迈斯纳效应的演示。

## 三、技术优势

材料超导性能稳定；临界温度 $\geq 90\text{K}$ ；可耐受多次热循环。

可以提供教学实验用  $10\times 15\text{mm}$  标准长方形样片或根据使用方要求提供其他形状、尺寸的样片。

## 四、技术水平

已经在国内多所高校的高温超导物理实验教学中广泛应用，获得好评。

## 五、应用实例

目前北京大学、北京师范大学、北京航空航天大学、北京理工大学、哈尔滨工业大学、上海同济大学、上海交通大学、四川大学、兰州大学、浙江大学等国内近三十所高等院校均在教学中使用。

## 六、技术服务与咨询费

根据实际情况双方具体协商。

# HBCCO-1223 超导块材

## 一、项目概述

HBCCO-1223 高温超导材料具有高达 134K 的临界温度。自 1993 年首次制备成功后至今仍为目前临界温度最高的超导材料。

## 二、应用范围

用于高温超导物理研究。

## 三、技术优势

HBCCO-1223 高温超导材料于 1993 年首次在瑞士 ETH 大学制备成功。有关论文发表于《Nature》第 363 期，被誉为超导研究的重大成果，并获 1993 年瑞士物理奖。论文先后被引用 600 余次，近期被收入《Nature》百年精选论文。现北京大学物理学院郭建栋教授系该工作参加者之一，于 1994 年回国，继续从事有关研究工作。

## 四、技术水平

处于世界领先水平。

## 五、应用实例

北京大学已将其用于高温超导材料性能研究工作中。

## 六、技术服务与咨询费

根据实际情况双方具体协商。

# HBCCO-1212 超导薄膜

## 一、项目概述

HBCCO-1212 超导薄膜材料具有高达 120K 以上的临界温度，是目前临界温度最高的超导薄膜材料。

## 二、应用范围

用于超导薄膜物理研究及 SQUID 研究应用。

## 三、技术优势

HBCCO-1212 超导薄膜材料于 1998 年首次在北京大学研制成功。薄膜厚度为 $\sim 0.5\mu\text{m}$ ；零电阻温度 $\sim 120\text{K}$ ；临界电流  $4 \times 10^5 \text{A} / \text{cm}^2$ （77K 零场）。

## 四、技术水平

处于世界领先水平。有关工作应邀在美国 “Studies of high temperature Superconductors” 丛刊撰文介绍，并获 “全国第六届固体薄膜学术会议优秀论文奖”，“中国电子学会 1998 年度获奖论文”，“北京大学 1998 年安泰项目奖”。

## 五、应用实例

北京大学已将其用于高温超导材料性能研究工作中。

## 六、技术服务与咨询费

根据实际情况双方具体协商。

# 无铅焊锡材料

## 一、项目背景

Sn-Pb 合金作为焊接材料使用已经有相当长的历史，Sn-Pb 焊料以其优异的性能和低廉的成本，得到了广泛的使用。其主要用途可分为两类：结构件焊接和电子元件连接。结构件焊接方面的应用包括金属管道的连接，空调和汽车散热器部件的连接和其他低载荷条件下金属薄片的连接。在电子行业，锡铅合金是将元件连接到电子线路板或陶瓷基底上的主要焊料，被大量使用于生产中，随着计算机工业的发展，锡铅合金焊料的使用大幅度增长。但是，铅及其化合物的长期使用会给人类生活环境和健康带来危害。因此，限制铅的使用的呼声越来越高，各个国家已积极通过立法来减少和禁止铅等有害元素的使用。

我国无铅焊料研究起步较晚，但是发展速度很快，并得到国家 863 计划和国家自然科学基金资助，一些焊料生产单位也在进行开发研制。但是国内还未形成无铅焊料的批量生产。受世界大环境的影响，随着我国对环境和生态的高度重视，使用无铅焊料替代锡铅焊料已提到议事日程。我国是锡的生产和出口大国，也是消耗焊料的各种电器生产的大国，如果无铅焊料的研究没有实质性的突破，将会严重影响我国的机电、微电子行业的发展，产品将失去市场竞争力。因此，大力发展无铅环保焊料是我国当前一项迫切和亟待解决的任务。

## 二、主要技术内容

过去研究主要集中在焊接反应，核心在于焊料和基板之间界面反应物的形成和生长。近年来，随着锡基无铅焊料材料的不断发展，也需要相应的熔体的表面性质的实验研究结果为其提供基础数据，以支持开展理论研究。通过对高温熔体润湿性测量方法的综合考察和比较选择，静滴法是较为理想的高温熔体表面性质的测量方法。静滴法测量过程中所用实验样品耗量少，能够在线观察熔滴成形过程，是研究此类熔体表面性质的理想方法。

无铅焊料的润湿性不仅仅是焊接过程中一个重要的参数，而且增强粒子和 Sn 基无铅焊料基体之间的润湿行为还可以为无铅复合焊料的研究开发提供有效

地指导。但是目前无铅焊料润湿性数据相对匮乏，针对这一现状选取 Sn 基合金作为研究对象，对其在无氧铜及镍、不锈钢等金属基板及  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等氧化物基板上的润湿性和界面特性进行一系列的研究，为其作为无铅焊料提供重要的理论数据，更进一步的为实际无铅焊接工艺创新以及新型复合无铅焊料提供一定的理论依据和借鉴价值。

### 三、主要创新点

1. 提供一种电子封装用核壳结构无铅焊锡球及其制备方法，克服焊锡球直径均小、冷却速度下降，核壳结构缺失等不足。

2. 系统研究了 Sn-30Bi-0.5Cu、Sn-17Bi-0.5Cu 合金在 Cu、Ni 基板上的润湿动力学规律，贵金属 Bi 的添加有利于提高流动性，但是结果表明：Bi 含量从 30% 减少到 17%，流动性没有明显的差别；另外从界面的情况来看，Bi 没有参加界面反应而在金属间界面化合物的边缘富集，由于 Bi 的脆性，很容易使得焊料合金与基板脱离，导致连接失效，因此，Bi 含量不宜过高。

3. Bi 含量的增加有利于提高三相线的移动速率，也就是提高了 Sn-Ag 合金的流动性，从而获得更小的平衡接触角。

4. Sn-3.0Ag-0.5Cu 合金与 Ni 基板间的金属间化合物则是由有靠近焊料侧的  $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$  及靠近基板侧的  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  组成的双层金属间化合物，化合物的生成将可以提高焊点连接的可靠性。

### 四、技术成熟性和可靠性

技术成熟性：已经完成实验室生产。

可靠性：焊点的质量与可靠性很大程度决定了电子产品的质量。随着环境保护意识的增强，无铅焊料、无铅焊点成为了近年来的研究热点问题。无铅焊点由于焊料的差异和焊接工艺参数的调整，不可避免地会给焊点可靠性带来新的影响。从设计、材料及工艺角度分析影响无铅焊点可靠性的因素，如金属间化合物厚度增加、材料的热匹配问题、空洞问题、可靠性测试参数的改变等。

## 五、知识产权

通过以下的文本可以看到我们拥有自主的知识产权：

Xiaorui Zhang, Zhangfu Yuan, Hongxin Zhao, Likun Zang, Jianqiang Li: Wetting behavior and interface of Sn-Ag-Cu solder alloy on Cu substrate. Chinese Science Bulletin, 2010, 55 (9): 797-801

Hongyan Xu, Zhangfu Yuan, Joonho Lee, Hiroyuki Matsuura, Fumitaka Tsukihashi: Contour evolution and sliding behavior of molten Sn-Ag-Cu on tilting Cu and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates, Colloids and Surfaces A, 2010, 359(1-3): 1-5.

Jianqiang Li, Bingqian Ma, Soonki Min, Joonho Lee, Zhangfu Yuan, Likun Zang: Effect of Ce addition on macroscopic core-shell structure of Cu-Sn-Bi immiscible alloy. Materials Letters, 2010, 64 (7): 814-816

Hongyan Xu, Zhangfu Yuan, Hiroyuki Matsuura, Fumitaka Tsukihashi: Hysteresis phenomenon and wetting characteristics of molten Sn-3.0 wt.%Ag-0.5wt.%Cu on different tilting substrates. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 487(2): 121-125.

Likun Zang, Zhangfu Yuan, Hongxin Zhao, Xiaorui Zhang: Wettability of molten Sn-Bi-Cu solder on Cu substrate. Materials Letters, 2009, 63 (23): 2067-2069

Taeyoung Kim, Joonho Lee, Yunkyum Kim, Jongmin Kim and Zhangfu Yuan: Investigation of the Dynamic Reactive Wetting of Sn-Ag-Cu Solder Alloys on Ni(P)/Au Coated Cu Substrates. Materials Transactions, 2009, 50 (11): 2695-2698

一种电子封装用核壳结构无铅焊锡球及其制备方法，国家发明专利申请号：200910091758.X，公开号：CN101642858A。

一种在线测量高温熔体表面张力、接触角和密度的装置；专利号：ZL 03 121050.3；授权公告日：2006 年 7 月 19 日。

## 六、国内外相关技术现状与趋势

国内外已有的研究成果表明，最有可能代替 Sn-37Pb 焊料的无毒合金是以 Sn 为主，添加 Ag、Zn、Cu、Sb、Bi、In 等金属元素。通过焊料合金化来改善合金性能，提高可焊性。目前最常见的无铅焊料主要是以 Sn-Ag、Sn-Cu、Sn-Zn、Sn-Bi

为基体，添加适量的其他金属元素组成的三元合金和多元合金。

目前的无铅焊料的发展趋势来看，有两个方向为广大业界所关注，一是无铅焊料的合金化，即以现有的 Sn 基或者 Sn-Ag、Sn-Bi、Sn-Cu、Sn-Zn 基等无铅焊料为基础，在其中添加合金元素增加组元的方式来改善性能；另一个方向则是制备复合焊料，这种方法主要是在 Sn 基或者 Sn-Ag、Sn-Bi、Sn-Cu、Sn-Zn 基等无铅焊料为基础，通过内生或者添加第二相增强颗粒，从而达到第二相增强的效果。

就焊料的合金化而言，目前，无铅焊料合金成分的标准还没有明确的规定，核心和首要任务是无铅焊料的标准化。现阶段主要的无铅焊料合金是在 Sn-Ag、Sn-Zn、Sn-Bi、Sn-Cu 四大体系中加入 Bi、Sb、In、Al、Ag、Cu、Mg、Cr、Ni、Mn、P 和 Re 等元素构成三元或四元合金焊料。通过添加这些金属元素来改善合金性能，提高可焊性和可靠性。近年来全世界报道的无铅焊料合金成分有近百种之多，目前研究重点为三元以上的多元合金，甚至有些三元合金已经在某些行业中得到应用。

复合焊料通常有所谓的“内生法”和“外加法”两种制备方法。通过内生法制备的复合焊料中，强化相本身已经是稳定的金属间化合物，这些强化相能够使得焊接接头在服役过程中变形均匀化，从而增强基体焊料的综合性能。通过外加法制备的复合焊料中，由于强化相是通过预先加入的金属增强颗粒在再流或时效的实验条件下形成的，强化相可以通过与基体的反应被转化成稳定的金属间化合物。随着纳米技术的快速发展，Bell 实验室将纳米尺寸的氧化物粒子添加到 Sn-Pb 共晶焊料中，经过复杂的成型工艺，制备成新型复合焊料，抗蠕变性能明显提高，其机理是均匀弥散分布在基体焊料晶界处的纳米氧化物粒子，阻止了晶界滑动和位错运动，从而使稳态蠕变速率大大降低，但是，纳米颗粒成本较高，且为保证增强体分散而采用的制备工艺复杂，同时由于氧化物与基体不发生作用，使增强体与基体不可能紧密结合。早在传统的 Sn-Pb 共晶焊料中，Marshall 等就通过掺入金属间化合物  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  获得了力学性能提高而熔点无明显改变的复合焊料。Lin 等成功制备了  $\text{TiO}_2$  和 Cu 颗粒增强复合 Sn-Pb 焊料，所得复合焊料不仅组织细密，而且硬度明显提高。Yan 等直接将 5~10(vol)% 的直径约为  $8\mu\text{m}$  的 Cu 粒子与 Sn-Pb 共晶焊料复合，获得了润湿性无明显变化，蠕变性能却明显提高的复合焊料。在无铅焊料基体中加入外加增强颗粒，形成颗粒增强复合焊料，不仅可以保持原有

基体焊料优良的物理性能，而且可以改善焊料的力学性能，Ni 颗粒增强 Sn-Ag 基复合焊料就是其中的一种，它在物化性能、机械性能方面都具有 Sn-Ag 基共晶焊料所不可比拟的优点，具有广泛的发展前景。Dutta 等则将具有马氏体效应的 TiNi 粒子加入 Sn-3.8Ag-0.7Cu 合金中使其在热机械循环条件下具有了形状记忆合金特有的记忆效应。Shen 等发展了一种新颖的纳米  $ZrO_2$  微粒增强的 Sn-3.5Ag 焊料，由于异相纳米  $ZrO_2$  微粒较高的表面活性可以通过表面吸附效应降低组织中的金属间化合物的表面能，使合金组织细化，力学性能提高。

## 七、市场状况

### 1. 市场需求与结构

国内外近年来对二元无铅焊料进行了深入广泛的研究，研究的体系有：Sn-Bi 系、Sn-Ag 系、Sn-Zn 系、Sn-In 系、Sn-Cu 系、Sn-Sb 系等。作为一种新型的无铅电子封装焊料，应具有工艺性能好(熔点低、熔化区间小、润湿性好、抗腐蚀抗氧化性能好、力学性能好、导电性好)、工艺良率高(铺展速度快、焊接成品率高、成渣率高)、焊点可靠性好(焊点结合强度高、抗蠕变性能好)、成本低廉等特点。当前无铅焊料二元合金主要有 Sn-Ag，Sn-Cu，Sn-Zn，Sn-Bi 等 4 大类；而无铅焊料的发展正朝着多元化方向发展，三元及多元合金现已发展有：日本市场应用较多的 Sn-Ag3.0-Cu0.5；美国 AIM 报道性价比较好的 Sn-Ag2.5-Cu-0.7-Sb0.5；日本开发研用的低成本回流焊料 Sn-Zn-Bi(In, Al)；美国推荐使用的 Sn-Ag3.9-Cu0.6(俗称 NEMI 合金)、欧盟推荐使用的 Sn-Ag3.5-Cu0.70 等。其中还包括受专利权保护的 Sn-Ag3.5-Cu0.5 和不受专利权保护的 Sn-Ag4.0-Cu0.5 合金等；此外，相对低成本可应用于波峰焊的 Sn-Cu 共晶及其改性合金 Sn-Cu-Ni(Ge)也渐趋成熟。相比之下由于 Sn-Ag-Cu 焊料在原使用性较好的 Sn-Ag 焊料基础上加入了 Cu，在保证其良好机械性能的前提下使得熔点也有所降低，而且还可减少焊接材料中 Cu 的溶蚀，逐渐成为国际标准的无铅焊料。

### 2. 竞争状况

电子产品的无铅、无毒化方向已成定局，2010 年中国无铅焊料行业发展迅速，国内生产技术不断提升。国内企业为了获得更大的投资收益，在生产规模和产品质量上不断提升。因此，本产品和蕾丝产品之间存在一定的竞争！



## 八、产业化方案

### 1. 目标

合作建立产业化公司，进行技术后期开发及产品定形。

### 2. 投资估算

投资规模为 500 万元左右，其中 200 万元用于购买设备，300 万元用于定型并寻找企业合作生产销售。

# 敏化辐射降解法制备胶态微晶

## 纤维素中试及产业化

### 一、项目背景

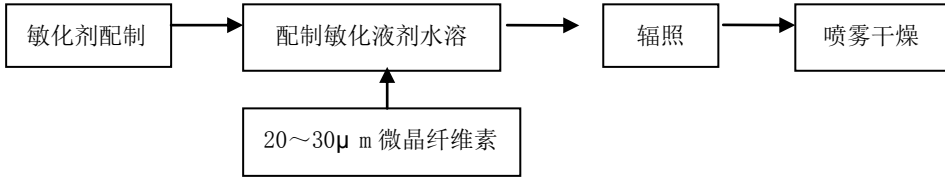
微晶纤维素（Microcrystalline cellulose，简称 MCC），是天然纤维素水解产生的一定范围分子量超细粉末产品。MCC 具有粘度调节、促进成胶、稳定悬浮、替代脂肪、抗结块等功能，是生物相容性极强的绿色添加剂，在医药、食品、化妆品等行业具有广泛用途。其分子量或细度的大小，决定了其使用功效和市场价格。粒径小于  $2\mu\text{m}$  的 MCC 称为胶态 MCC，其是 MCC 系列产品中的高端产品，其生产难度大，技术含量高，同时市场价值巨大。

MCC 产品一般通过天然纤维素酸解、酶解或酸酶共解等方法生产，相应生产工艺普遍存在产品细度有限和大量废水污染两大问题。由于天然纤维素结晶性很强，酸酶解，或酸酶解结合机械粉碎的生产方法，很难实现纤维素粒径的有效降低，致使目前国产 MCC 的平均粒径一般为  $20\sim 30\mu\text{m}$  以上，难于提升其经济价值。当前全球唯一可以生产平均粒径  $2\mu\text{m}$  胶态 MCC 的厂家，是世界 500 强企业美国的 FMC，由于垄断及成本的原因，其产品价格十分昂贵，而且持续上涨，因而只能用于一些特殊的领域，限制了 MCC 产品的深度应用。另一方面，酸酶解工艺需要大量的水做溶剂，必然产生大量废水，严重污染环境，治理压力很大。因此开发小粒径胶态 MCC 生产的绿色环保工艺，是 MCC 发展的必然趋势。

### 二、主要技术内容

辐射降解法是制备低分子量高分子材料常用方法之一，该方法通过辐照高分子材料使其分子发生化学键断裂而裂解为小分子量聚合物。北京大学的研究人员发现，直接辐照降解虽然能降低 MCC 的粒径，但粒径  $10\mu\text{m}$  为其难以逾越的降解极限，且辐照剂量至少需要  $100\text{kGy}$ ，辐照成本很高，对工作环境也有一定影响。进一步的大量研究发现，MCC 在固态或溶液状态下加入特殊降解敏化剂后用  $\gamma$  射线或电子束进行辐照，其非结晶部分的化学键极易被打断，从而迅速突破降解极限，最终可获得粒径低至  $0.1\mu\text{m}$  的超细产品，同时所需辐照剂量从  $100\text{kGy}$

突降到 1~2kGy，辐照成本大幅度下降，且环境友好。研究还证明 MCC 的降解粒径与辐照剂量、时间高度相关，并建立粒径、剂量及时间的数学模型，调整辐照剂量和时间，可调控获得所需平均粒径在 0.1~2 μm 范围内的规格产品。经过近百次的反复试验，建立了具有自主知识产权的敏化辐射降解法制备胶态 MCC 的实验室和中试工艺，其中试工艺流程如图 8 所示，主要步骤包括：①敏化剂的配制，敏化辐射降解法工艺中的敏化剂为几种特殊的化合物，无毒、无味，在辐照中完全降解。②敏化剂水溶液的配制；③将纤维素按照一定比例与敏化剂水溶液混合均匀，形成半固体状反应物，为降低成本及减少污染，直接采用国产粒径为 20~30μm 的 MCC 为原料；④用 γ 射线室温辐照降解；⑤喷雾干燥或真空干燥得成品。



敏化辐射降解法工艺

显然该工艺用于生产普通 MCC 同样是可行的，且已获得验证。

三、主要创新点

本项目发明一种全新的胶态 MCC 生产工艺，在理论及工艺上皆取得重要突破，可完全替代当前普遍采用的水解工艺，具有显著的创新性及先进性，具体体现在：

- 探索出敏化剂在辐射条件下的作用机理，并发明了敏化辐射降解法新工艺，为世界首创，是辐射加工领域的重要技术进展，具有广泛的借鉴和指导作用。
- 突破了直接辐照降解生产 MCC 的分子量极限，建立了粒径、剂量及时间的数学模型，调整辐照剂量和时间，调整辐照剂量和时间，可调控获得所需平均粒径在 0.1~2 μm 范围内的规格产品，且粒径分布分散度小，为高端产品，为胶态 MCC 产品的细化和功用最大化提供了技术支撑。

- 相对于传统辐照工艺, 辐射剂量从 100kGy 降至 1~2kGy, 降低了 98%, 同时, 相对于酸解或酶解, 本工艺不使用溶剂, 不仅成本大幅度降低, 而且是先进的绿色环保工艺。

- 对初级原料来源要求低, 采用木材、棉花、甘蔗、豆皮等原料生产 MCC, 对工艺影响不大。

- 改变了目前 MCC 生产的主流工艺即水解工艺存在的条件不易控制, 选择性差, 分离纯化困难, 产量低, 对生产人员和环境有一定影响等诸多问题。

- 探索出了胶态 MCC 的协同机理, 为其广泛应用提供了技术基础。

## 四、技术成熟性和可靠性

目前, 本工艺已经进行了 2 次中试, 基本重现了实验室工艺, 不存在放大障碍。将中试生产的 MCC 送厦门大学现代分析科学教育部重点实验室检验, 检验结果表明, 产品平均粒径不超过 1 $\mu$ m, 小于 FMC 公司的 2 $\mu$ m, 为真正意义上胶态 MCC。中试获得约 30kg 产品, 其中 10kg 送于厦门银鹭食品有限公司在工业生产线上与 FMC 产品对照应用, 证明产品性能好于 FMC 产品; 另外 20kg 产品加工成复配 MCC, 在银鹭的工业生产中应用效果也好于其当前产品, 且成本更低。因此, 敏化辐射降解法工艺成熟、可靠, 是生产低粒径 MCC 最理想的技术之一。

## 五、知识产权

本项目是由北京大学与某公司联合开发, 双方共同拥有该技术的知识产权, 双方已联合申请 2 项发明专利。

## 六、国内外相关技术现状和趋势

MCC 是美国 Viscose 公司于 20 世纪 50 年代后期首先研制成功的绿色工业产品, 鉴于其天然特性, 以及具有粘度调节、促进成胶、悬浮液稳定、替代脂肪、抗结块等多种功能, 相关产业发展十分迅速。

MCC 产业市场根据产品粒径的大小主要有两个, 其一为作为填充剂或膳食

纤维补充等用途的粒径 2 $\mu$ m 以上的高粒径领域，其二为平均粒径 2 $\mu$ m 以下的胶态 MCC 领域。生产高粒径产品的企业全球约 600 家，仅我国就有 500 多家，由于技术含量较低，产品同质化，竞争十分激烈；而全球能批量生产胶态 MCC 的厂商只有美国 FMC 公司，严重供不应求，因此 FMC 独享垄断利润。

MCC 产业未来发展趋势之一就是胶态 MCC 生产技术的开发。一方面水解法的关键工艺将成为攻关重点，但 MCC 问世 50 多年来却仅有 FMC 一家掌握水解法批量生产 MCC 的技术，显示水解法技术复杂，短期内难有重大突破。另一方面，鉴于水解法的条件不可控制、污染大、成本高等缺陷，更可靠、更先进的环保型工艺的开发将成为热点，并最终成为主流工艺。

MCC 产业未来发展趋势之二是原料多元化，目前 FMC 等国外公司主要采用木材为原料生产 MCC，随着经济、社会发展，这种生产方式将受到限制。纤维素在地球上的储量十分丰富，来源广泛，因此开发可使用不受初级原料种类限制的 MCC 生产工艺将成为可持续发展及循环经济的追求。

因此，敏化辐射降解法制备小粒径 MCC 生产工艺是一种对原料要求低、成本低的绿色环保先进工艺，代表了 MCC 产业发展的主流趋势。

## 七、市场状况

### 1. 市场需求与结构

微晶纤维素用途较广，主要包括医药固体剂辅料、混悬药悬浮剂、食品（饮料及乳品）稳定剂等三个方面，以及国内及国际两个区域市场，共计 6 个细分市场（见下表），各市场对产品的要求及市场规模等差别较大。

**医药固体剂辅料：**粒径 2 $\mu$ m 以上 MCC 是一种多孔性颗粒，一般用作医药固体剂的辅料，如粘合剂、崩解剂和填充剂等。美国、日本、欧洲等发达国家年医药辅料总产量为 20 万吨，年增长率为 16%。我国现有大中型制药企业约 6800 家，年生产片剂 5000 亿片，胶囊 600 亿粒，全国医药辅料年需求量 2 万吨以上，其中片剂年需求量 1 万吨，胶囊需求量 6 千吨，其他需求量 4 千吨，增长率超过国际市场。MCC 因其天然、无味、稳定，不与其他成分发生反应等特点

成为医药辅料中的优势产品，占医药辅料市场的 5% 左右，年需求 11000 吨左右（国际市场约 1 万吨，国内市场约 1000 吨），处于生命成长期的后期，还将继续增长。

表 1 微晶纤维素市场需求

	医药固体剂辅料剂	混悬药悬浮剂	食品稳定剂
国内	2μm 以上 1000 吨/年 增长率大于 16% 成长期后期	2μm 以下 600 吨/年 增长率大于 50% 成长期早期	2μm 以下 1000 吨/年（潜在规模 25000 吨/年） 潜在增长率巨大 导入期后期
国际	2μm 以上 10000 吨/年 增长率 16% 成长期后期	2μm 以下 1500 吨/年 增长率大于 50% 成长期早期	2μm 以下 2000 吨/年（潜在规模 325000 吨/年） 潜在增长率巨大 导入期后期
全球	11000 吨/年	2100 吨/年	3000 吨/年（潜在规模 350000 吨/年）

**混悬药悬浮剂：**混悬药是近年来快速发展的一种较新型药物制剂，通过将药物加工成为微乳溶液，可提高药物的吸收速度及吸收率，从而减少了药物的用量，在降低成本的同时减小了药物的毒副作用。目前欧美等发达国家混悬剂年产量超过 25 万吨，国内市场年产量超过 10 万吨，且年增长率超过 50%。悬浮剂是保证混悬药体系稳定的重要添加剂，一般添加量为 1—3%，按照 2% 计算年需求约 7000 吨（国际 5000 吨、国内 2000 吨）。悬浮剂一般采用粒径 2μm 以下胶体 MCC 或胶体，MCC 通过形成稳定的三维网络结构实施悬浮作用，而胶态则通过增加粘度实现药物悬浮。两者比较，MCC 用量极低，其三维网络结构具有极好的热稳定性和耐酸性，其植物源性使其具有优越的呈味性、爽滑的口感、弹性和硬度的可调性、良好的配伍性、热不可逆等，因此胶态 MCC 是悬浮剂中最具优势的产品，占 30% 左右的份额，即年需求约 2100 吨（国际 1500 吨、国内 600 吨），且潜在增长率超过 50%（由于只有 FMC 一家供应商，所以实际增长率受 FMC 产量限制）。胶态 MCC 作为混悬剂的历史不长，由于其三维网络结构悬浮机理有别于胶体的悬浮机理，优势明显，处于生命周期的成长期的早期，将快速增长。

MCC 市场结构

**食品稳定剂:**植物源性的胶态 MCC 在食品工业中应用十分广泛,主要用作乳化和泡沫稳定剂、高温稳定性剂、非营养性充填物和增稠剂、液体的稳定和胶化剂、悬浮剂等,同时可改善食物结构、控制冷冻食品中冰晶的形成,广泛应用于饮料、乳品、冷冻食品、冷饮甜食、烹调用调味汁、沙拉油、乳脂、糊精调味品等的工业生产,尤其是在饮料及乳品中的应用引人关注。

蛋白饮料(植物蛋白、乳品或复合蛋白)是饮料市场中的重要品种,国际市场年产量超过 55000 万吨,国内市场年产量超过 4000 万吨,其中高端产品约占 30%。由于其天然、营养、口感好等优势,受到越来越多消费者的认可,年增长率超过 20%。

蛋白饮料成分十分复杂,是由水、油脂、蛋白质、碳水化合物等物质组成的复杂多相体系,在工业生产中还会因为蛋白质变性、增加卖点(如添加果汁、蔬菜汁、如钙剂、咖啡粉、可可粉、核桃粉、花生粉、豆粉等)等因素增加复杂性,极易出现沉淀、分层、乳脂肪积聚上浮等现象,严重影响产品的性状及降低了货架期。

乳脂肪的积聚可以通过添加乳化剂加以控制,乳脂肪上浮、乳蛋白或添加物下沉实质上都涉及沉降的控制。根据沉降理论(**Stocks** 公式),传统的控制沉降的方法是通过胶体磨或高压均质机等措施减小分散相(发生沉降的颗粒)的直径,提高连续相的黏度,后者是研究的主要内容,添加增稠剂来提高黏度是目前常用的手段。在增稠剂的使用过程中,大部分研发人员往往只注意增稠剂在不同介质中的增稠稳定效果,而较少注意增稠剂的流变特性及由此带来的对产品感官(口感)效果的影响。有时为了解决稳定性问题,只好采用较高的连续相的黏度,黏度增加虽然可以阻止分散相的沉降,但往往造成产品口感太过厚实和粘连糊口,其结果是稳定性问题解决了,产品的口感问题又出现了。因此对于高品质的含乳饮料,在通过添加增稠剂解决产品稳定性的时候,还要兼顾产品的口感问题。

胶态 MCC 是目前唯一同时具有三维网络性、摇溶性、剪切稀变性、低粘度、热稳定的产品,既可以起稳定溶液体系的作用,又可保持口感、风味,同时利于生产、加工。因此,虽然胶态 MCC 被用作蛋白饮料稳定剂的时间仅有 10 年左右,但因其突出的性能而被迅速接受、应用,目前的市场规模已经达到 3000 吨(国际 2000 吨,国内 1000 吨)。胶态 MCC 在蛋白饮料中的用量一般为 2‰左右,

仅高端市场潜在市场规模高达 35 万吨/年（低端市场对产品质量要求较低，一般可采用廉价的胶态）。但由于当前全球市场上仅有 FMC 公司独家供应胶态 MCC，严重供不应求，因此年增长率受 FMC 战略及产量控制，若有充足的货源，市场份额将成几何级数增长。作为满足蛋白饮料生产的稳定剂，胶态 MCC 的作用机制完全不同于其他胶体，是一种全新的技术和产品，处于市场导入期，但其已被业界广泛接受，在供应保证的情况下将快速进入成长期。

此外，MCC 在日用化学工业也有广泛用途。MCC 作为拼料，用于多种化妆品、皮肤治疗与护理用品及清洁洗涤剂的制造，以 MCC 为粘结剂，将面部化妆粉直接干压成型的产品，表面细腻、平滑、易于擦去，胶体 MCC 可部分或完全取代矿物油、蜜蜡等制成各种清洁或保湿柔软用膏霜；烃类、醇类和其它有机溶剂高比例分散于胶体 MCC 中可制成免水洗清洁剂。

## 2. 项目产品国内及本地区生产情况

全球 MCC 生产企业约 600 家，仅我国就有 500 家左右，目前全部采用水解法，产品粒径一般在 20 $\mu\text{m}$  以上，全球年产量超过 15000 吨。美国 FMC 公司是目前世界上唯一可批量生产平均粒径 2 $\mu\text{m}$  胶体 MCC 产品的企业，年产量约 5000 吨。据报道，日本旭化成、台湾明台股份等也在开发胶态 MCC 水解生产工艺，但尚无工业产品上市，因此 FMC 成为胶态 MCC 市场的垄断者。福建没有 MCC 生产企业。各厂家生产情况如下表。

表 2 微晶纤维素生产情况

	厂商	工艺	产品	年产量	备注
1	美国 FMC	水解	2 $\mu\text{m}$	5000 吨	污染严重
2	旭化成、明台、兄弟	水解	2 $\mu\text{m}$	尚未上市	污染严重
3	其他厂家	水解	20 $\mu\text{m}$ 以上	15000 吨	污染严重

## 3. 竞争状况

● 行业内竞争者。普通 MCC 技术含量低，进入门槛低，因此竞争者众多，且由于生产设备专用性较强，转手成本高，因此退出门槛高，所以竞争十分激烈。胶态 MCC 的技术难度大，设备专用性强，因此进入、退出门槛都很高，但现只有 FMC 一家生产企业，所有尚无竞争强度，由于 FMC 采用木材为原料，受到采



伐量的限制，因此产量无法迅速扩大。

● 供应商。生产 MCC 的初级原料为农副产品，来源广泛，且由于生产 MCC 的技术较为复杂，所有农副产品供应商前向一体化生产 MCC 的意愿不强烈，因此供应商的议价能力不强。若如本公司采取普通 MCC 生产胶态 MCC 的方式，供应商数量依然巨大，产量供过于求，由于技术壁垒高，其也难以进入胶态 MCC 生产领域，供应商的议价能力同样较低。

● 购买者。普通 MCC 市场的购买者主要是医药片剂、粉剂、预混剂制造商，由于供应商多，产量供过于求，所以购买者议价能力很强。但在胶态 MCC 市场情况却相反，只有 FMC 一家供应商，所有购买者几乎没有议价能力。

**4. 项目产品的竞争能力**

采用水解工艺生产 MCC 时工艺周期长，中间产品需要多次酸碱处理，因此产品分子量分散度大，性能波动大，且若初级原料来源不同，则会增大这种波动。由于工艺周期长、酸碱使用量大、污染处理费用高等原因，生产成本低，普通 MCC 的成本约 15 元/kg，而胶态 MCC 的成本超过 45 元/kg。本项目的敏化辐射降解工艺中，由于敏化剂的使用，射线主要对纤维素非结晶部分产生强烈作用，致使其迅速断裂，分子量的大小与辐照强度及时间高度相关，产品分子量分散度小，性能一致性高，生产周期短，对初级原料要求低，且无污染，生产成本低。由于 MCC 的初级原料多为农副产品，收集、前处理费工费时，我们中试时采取普通 MCC（20~30μm）为原料，初步核算产品成本小于 30 元/kg。从下表水解工艺与敏化辐照工艺产品的竞争能力比较来看，我们独创的敏化辐照工艺生产的胶态 MCC 优势明显，可替代进口产品，并具有出口竞争能力。

**表 3 不同工艺产品的竞争能力比较**

比较项目	水解普通 MCC	水解胶态 MCC	敏化辐照胶态 MCC
技术优势	污染、风险高	污染、风险高	无污染、生命力强
性能	低端、只能用作医药辅料	高端、可用作悬浮剂及饮料稳定剂	高端、可用作悬浮剂及饮料稳定剂
粒径	20~30μm	2μm	2μm 以下

质量	分子量分散度大	分子量分散度大	分子量分散度小
成本	15 元/kg	45 元/kg	30 元/kg
初级原料要求	严格	严格	低

## 八、产业化目标

### 1. 目标

建立产业化公司，以国内市场开拓为主，拟通过 3—5 年时间的市场开拓及稳步扩产，逐渐占领 50% 左右的市场份额。

### 2. 投资预算

项目总投资约 600 万元，目前已经完成融资约 148 万元，需新增投资 452 万元。

# 轻质点阵材料

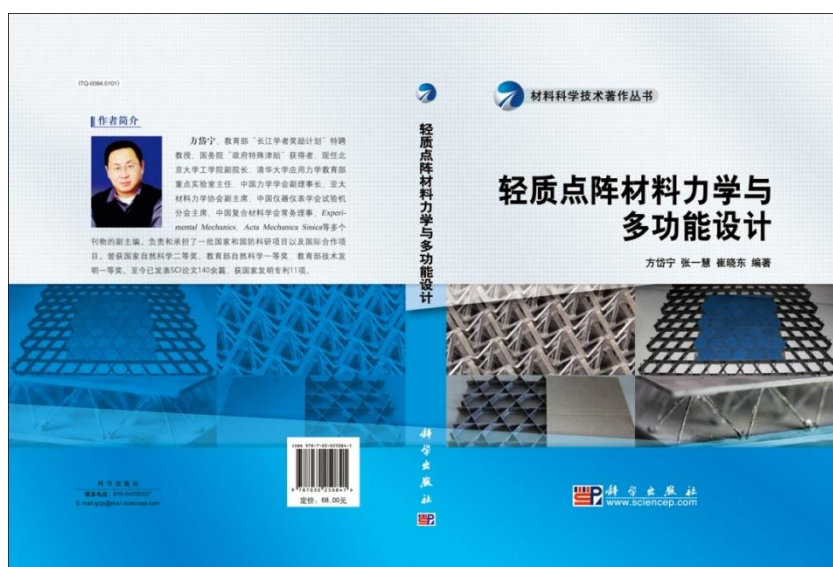
## 一、研究背景

对于航空/航海/航天大构件的结构设计，减轻结构质量、提高结构的承载效率和功能效率是非常重要的设计要求。提高结构的承载效率就是要提高结构材料的比刚度和比强度，同时要使得材料能满足结构设计的特定力学要求。提高结构的功能效率，则要提高结构的功能密度，用更少的质量实现更多的功能。为了满足这两点要求，各国的力学和材料工作者对新型的结构材料进行着不断的探索。点阵材料是近年来出现的一类新颖轻质多功能材料，有高孔隙率、超轻、高比强、高比刚度、高强韧、高能量吸收等优良机械性能，以及减震、散热、吸声、电磁屏蔽、渗透性优等特殊性质，它兼具功能和结构双重作用，是一种性能优异的多功能工程材料。发展具有轻质、高效、高孔隙率的点阵复合材料结构，是推进材料和装备的轻量化、精确化、高效化，实现节能、净化的关键措施。有关点阵材料的研究是我们在诸多领域内都需要积极面对的高新技术前沿。

## 二、主要技术内容

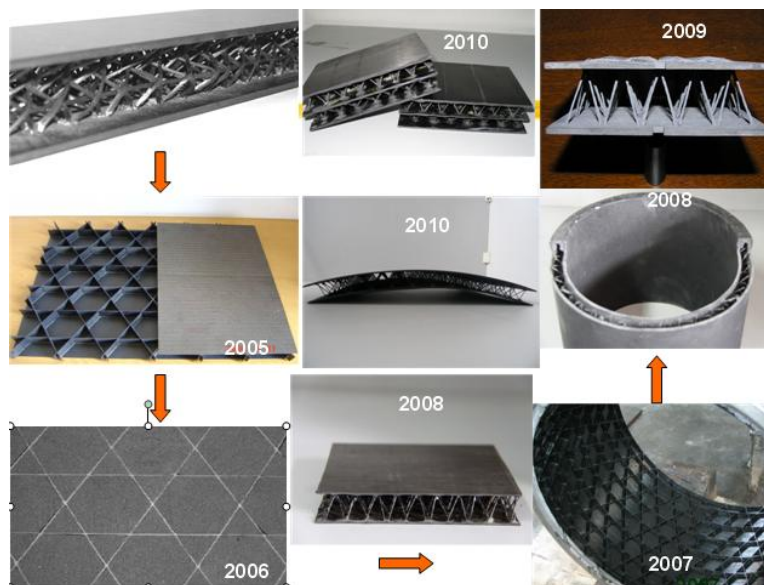
### 1. 轻质点阵材料的优化设计方法

深入研究了轻质点阵材料的本构关系、破坏准则、弯曲效应，提出了含缺陷点阵力学模型，进行了振动、爆炸冲击等动态性能分析，开展了致动和隐身、防热等多功能化研究，建立了轻质、隐身、致动、防隔热多功能一体化设计方法。



## 2. 点阵复合材料制备工艺

探索了点阵夹层结构制备工艺，制备出二维格栅和三维点阵复合材料平板、柱体和圆柱壳等多种结构形式的点阵复合材料结构样件，材料体系包括金属基、树脂基和陶瓷基。成功研制出全自动三维编织机，实现了四棱锥点阵夹层板制备的机械化。



## 3. 力学和物理性能测试与表征方法

开展了点阵材料平压、侧压、剪切、低速冲击、高温、振动，隐身性能的测试和实验，建立了点阵材料力学和其他物理性能表征的评价方法。



### 三、主要创新点

- (1) 二维格栅点阵材料及大尺寸点阵圆柱壳制备工艺。
- (2) 三维点阵复合材料平板和圆柱壳制备工艺。
- (3) 轻质、隐身、致动、防隔热等多功能一体化设计方法。
- (4) 点阵复合材料力学和物理性能测试与表征方法。

### 四、技术成熟性和可靠性

在国家 863 计划，973 计划，国家自然科学基金重点项目，某预研项目等国家重点项目的资助下，本课题组对点阵材料的基础理论问题进行了深入的研究，掌握了点阵复合材料的优化设计方法，成功制备出性能优异的点阵材料结构样件。通过大量的实验测试和工艺摸索，相关的设计方法和制备技术已经逐渐成熟，所完成的工作得到了项目验收专家的高度评价，目前已经进入工程应用实施阶段。

### 五、技术成熟型和可靠性

从 1995 年开始，美国国防高等研究署和海军研究局共同资助哈佛大学、剑桥大学和麻省理工学院主持的有关超轻金属结构的大型项目，从 2000 年以来开始对点阵材料及其夹层结构的研发提供强力资助。美国 Virginia 大学、英国剑桥大学与美国加州大学就多种金属点阵周期性夹层结构的制造技术、力学特性、结构设计 with 结构优化进行了综合研究。

西安交通大学课题组和本项目组开展合作，也对点阵材料的多功能性能（力学、热、声等）开展了较广泛的研究，但目前大多数工作还侧重于理论与数值分析。

### 六、国内外相关技术现状与趋势

由于点阵材料的复杂制造工艺，目前国内有关部门的研究工作基础处于设计分析阶段，制造工艺还处于探索阶段。随着装备制造业对结构轻量化的需求，点阵材料相关技术已由理论设计和实验室小尺寸样件制备逐步向大型工程结构的规模化制造方向发展。

## 七、市场状况

### 1. 市场需求与结构

轻质点阵材料主要市场方面的应用体现在航空/航海/航天大构件的结构设计以及部分军工武器等制备方面。这种材料重要的作用，是替代原有重量较大的钢板结构件和价格较为昂贵的铝合金钛合金结构件，有经济效益方面的巨大优势！

该种材料格被 NASA Langley 中心的研究人员列入到未来航天结构技术发展的六大方向之一的低成本结构技术之内，在航天器燃料储箱、机身等大型复杂部件上具有广阔的应用前景，涉及的产品包括级间段、有效载荷适配器、运载飞船整流罩，飞机机身舱段、翼盒、直升机垂尾梁、空间望远镜镜身等。

### 2. 竞争状况

国内材料科学领域的学者多有研究和发展，而我们在材料设计和制备工艺方面有独到的技术，和广大的兄弟单位是竞合的关系，可以综合的满足更为广泛的产品需求。

## 八、产业化方案

### 1. 目标

合作建立联合产业化公司，要求是板材制造能力较强的厂家，或者自身为新材料使用者。

### 2. 投资估算

材料制备所需的精密机加工，切割和研磨设备等，并建立设计开发队伍进行服务工作。

投资估算：1000 万。

# 新型催化剂及氯代芳氨生产项目

## 一、项目概述

氯代芳胺是邻氯苯胺、对氯苯胺、间氯苯胺、3,4-二氯苯胺、二氯苯胺等一系列有机化合物的统称，它们被广泛用于制造染料、农药、医药、除草剂、杀虫剂以及功能高分子。据 HXRESEARCH 估计，2008 年仅邻氯苯胺的产量达到 17750 吨，2010 年将达到 20690 吨。邻氯苯胺用途广泛，在农药工业上用于合成敌稗、敌草隆、利谷隆等，在染料工业上可以合成大红色 GR，医药上用作合成杀菌剂 TCC 等。我国是氯代芳胺及其上游原料硝基氯苯的生产大国，2005 年中国硝基氯苯产量已达 46 万吨/年，占世界总产能的 62% 左右。其中、中石化南京化工厂、江苏扬农化工有限公司、安徽八一化工股份有限公司 3 家企业合计产能已达 21 万吨/年。

氯代芳胺类化合物的工业生产普遍采用氯代硝基苯化合物还原的途径，生产工艺主要有两种。一是以铁粉作为还原剂，即 Fe-HCl 还原体系；另一个是催化加氢还原，即 H<sub>2</sub>/金属催化剂体系。前者中，铁粉转化为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>，俗称铁泥，生产 1 吨产品即产生约 1 吨氧化铁“铁泥”，其中包含大量有毒性的产物氯代苯胺类化合物和其它副产物，处理困难，造成严重的环境污染。此外，该方法产品收率并不很高（约 93%）。在许多发达国家，该生产工艺已被淘汰多年。然而在我国，由于催化技术、生产成本等问题，目前许多氯代芳胺生产厂家仍然采用这一落后且污染严重的生产工艺。十五化工规划中该工艺已被列入应淘汰工艺，2004 年我国已禁止再投资建设以此方法生产苯胺类产品的新企业。

氯代硝基苯类化合物的催化氢化是目前国际上广泛采用的经济、清洁生产工艺。该工艺总存在的主要问题是以往的催化剂的催化选择性不理想，特别是催化脱氯副反应的存在，使此工艺对技术要求较高。同时较复杂的分离过程和反应条件也造成生产成本的增加和生产效率的降低。解决此类问题的关键是研制适用于此类反应的高效、高选择性催化剂。如果催化剂性能优异，不仅可以节能降耗、解决环境污染问题，而且可以使生产成本较铁粉还原法有所降低。

国内外研究者为了研制高效、高选择性催化剂已进行了长期研究，使催化效率和选择性得到较大的改善。但是在卤代硝基苯类化合物催化氢化制卤代芳胺的工

业生产过程中，如何消除卤代芳胺产品的催化氢解脱氯副反应仍是一个没有被彻底解决的难题，这一问题在反应物转化率接近 100%时尤其突出。当产物中有其它斥电子基团时（如氯代二胺基苯），脱氯副反应尤为严重。如何阻断此类化合物的催化氢解脱氯，是目前国际上公认的难题（R. J. Maleski, et al, (Eastman Chemical Co.) US Patent, 6034276, (2000, 3, 7), WO 00/56698, 2000, 9, 28.）。因此，发展新型高效催化剂及新工艺，彻底阻断卤代芳胺类化合物氢解脱卤素副反应，是实现经济、清洁生产卤代芳胺类精细化工产品的迫切需要。

近年来我们研制成功了一类 Pt/氧化物磁性纳米复合催化剂（王远等，中国发明专利：2009 年授权，国外专利正在申请中）。此类催化剂在许多卤代芳香硝基化合物催化氢化制卤代芳胺的反应中，表现出极高的催化选择性、高活性和优良的稳定性。例如，在邻氯硝基苯选择性催化氢化制邻氯苯胺这一反应中，在转化率达 100%后，邻氯苯胺选择性为 99.9%。特别应该说明的是，在实现反应物完全转化后，此类催化剂与氯代苯胺及氢气（0.1 ~4 MPa）共存时，不会造成产物选择性的降低。换句话说，在此催化剂上，卤代芳胺产品的催化氢解脱氯副反应被彻底阻断。进一步研究结果表明，此类催化剂在许多其它氯代芳胺（如对氯苯胺、二胺基氯苯等）、溴代及碘代芳胺的氢化合成反应中，同样表现出优异的催化选择性，显示出很高的工业应用价值和广阔的发展前景。由于产物氯代苯胺的脱氯副反应被彻底阻断，因而实际应用中可以采用中等压力（1-4 MPa）使反应迅速而彻底地进行，实现高效生产高纯度卤代芳胺的目的。产品分离过程亦变得简单易行。

此类催化剂的制造工艺同时以我们的另一项发明（王远 等，中国发明专利 2003 年授权）为基础，具有自主知识产权，可实现大规模制造。

## 二、技术优势

该催化剂与国际上采用的其它催化剂相比，在催化选择性上具有明显优势：在彻底阻断卤代苯胺催化氢解脱卤素副反应的同时，保持高催化活性和优良的稳定性。目前在已发表的文章和专利中，尚没有催化剂能够达到该催化剂的性能。例如，2004 年日本公司 MITSUI CHEM INC (MITA) 申请的一项专利中 (JP2004277409-A)，为减少邻氯苯胺在 Pt/C 催化剂上的氢解脱氯副反应，采用在



反应体系中充入 9.8 Mpa(98 大气压)的 CO<sub>2</sub> 气体的技术, 选择性为 99.7 mol%。显然, 该技术对设备要求很高, 而且无法完全阻断副反应。

具有强相互作用的 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂在对氯硝基苯选择性氢化反应小试中 (常压), 当转化率小于 99.7%时, 选择性可达 99.3% (B. Coq, A. Tijani, R. Dutartre, F. Figuéras, J. Mol. Catal. A 1993, 79, 253)。这种催化剂在反应物完全转化时, 催化脱氯副反应速率迅速加快。工业生产中难以精确控制反应进度, 因而难以用此类催化剂高效生产高纯度氯代苯胺产品。与之相反, 我们发明的纳米复合催化剂可以完全阻断副反应, 因而无需顾忌产物氢解脱氯等一系列问题, 据此可高效生产一系列高纯度氯代芳胺产品。可以在中等压力下使反应快速进行, 使反应物彻底转化, 经催化剂分离、产物浓缩、干燥后即得到高纯度产品。

此外, 该类催化剂对一些其它重要精细化工反应亦具有优异的催化性能。若辅以催化剂磁分离技术, 则可以进一步提高生产效率。

### 三、项目所处阶段

本项目已进行了 50 升高压反应釜放大实验, 催化剂性能稳定, 产品质量达到预期效果。

### 四、效益分析

卤代芳胺是一大类精细化工产品的总称, 我们发明的催化剂对此类产品的氢化生产具有普适性。邻氯苯胺属于此类产品中产量较大、附加值中等的一种, 现以该产品为例, 说明此技术的经济效益。

表 1 邻氯苯胺产品原料价格

原料	价格 (元)	产品	价格 (元) *
邻氯硝基苯	7400/ 吨	邻氯苯胺	17000-20000/吨
氢气	1. 6 元 / m <sup>3</sup> (甲烷裂解法: 0.5 元 / m <sup>3</sup> , 水煤气法: 0.7 元 / m <sup>3</sup> ), 甲醇裂解法: 1.6 元 / m <sup>3</sup> )	纯度>99.8%	

\* 产品价格与质量有关

根据以上价格估算, 生产每吨邻氯苯胺需成本: 邻氯硝基苯 1.25 吨, 9250 元; 氢气, 47 kg, 约 527 m<sup>3</sup>, 843 元 (按 1.6 元/m<sup>3</sup> 计), 催化剂消耗约 700 元 (贵

金属回收率按 80%计)。原料成本约, 10790 元。

若人工、水电、包装、销售、管理及溶剂损耗等费用以 2200 元/吨计算, 每吨产品利税约 4000~7000 元。若工厂年生产能力达到 3000 吨, 此单项产品年利税约为 1200-2100 万元。

## 五、投资估算

本项目总投资约 2400 万, 其中流动资金约 500 万。

若建厂地点附近有氯碱厂并可以提供较便宜的高纯氢, 则更为有利。

近年来由于化学还原铁粉涨价 (2500~3000 元/吨), 铁粉法与基于优质催化剂的加氢法相比已不具有经济优势(每吨产品, 铁粉法生产成本高 1000 元以上), 如果项目成功实施, 则相关政策有可能对铁粉法进行进一步的限制, 因此本项目发展前景很好。

卤代芳胺是附加值中等而产量较大的精细化工产品, 过去其生产过程中的经济利益和环保要求冲突较显著。以新技术为基础, 发展清洁、经济的生产途径, 对于改善民生、支持农业、节能减耗、解决环境污染问题具有积极的意义。本项目的实施, 将为促进中国卤代芳胺生产行业技术升级换代, 保持产品的国际竞争力发挥积极作用。

# 新型纳米发光生物探针及高灵敏度诊断与检测试剂

## 一、项目概述

荧光免疫分析技术对病毒感染或肿瘤等疾病的诊断、预防及排查，动物疫病检测等方面具有重要意义，可信度高的早期诊断与检疫有利于疾病治疗、预防及疫情控制。高灵敏度和准确度的快速检测技术是保证早期诊断成功的基础。稀土配合物荧光染料具有发光寿命长(毫秒级)、锐线发射及斯托克斯位移大等优点，因而在生物传感与荧光免疫分析中具有广阔发展前景，可望使检测具有很高的灵敏度和效率，同时避免了使用放射性元素带来的一系列问题。紫外光激发稀土发光染料探针和延时荧光检测技术连用，有助于克服荧光免疫分析易受生物自发荧光及背景荧光等因素干扰的缺点，是目前公认最灵敏的诊断技术。用于疾病诊断的荧光免疫分析技术的两个发展方向之一是进一步提高检测的灵敏度和准确度，以满足早期诊断的需要；另一个方向则是在保持高灵敏度的前提下，大幅度降低诊断分析的成本，以满足社会的广泛需求。现有的紫外光激方式与稀土配合物分子探针在这两方面均有不足之处。

本项目提供一类可用于高灵敏度免疫分析的新型纳米发光生物探针，在病毒感染或肿瘤等疾病的诊断、动物及动物产品的检疫以及生物成像等方面具有广泛的应用价值。

## 二、技术优势

我们发明的新型纳米发光生物探针兼具可见光及近红外双光子激发发光效率高、稀土离子( $\text{Eu}^{3+}$ )敏化发光亮度( $\phi\epsilon$ )高、水溶液中分散稳定性好、对生物样品损伤小、非特异性吸附弱、穿透深度大等优点，是发展高灵敏度和高准确度荧光免疫分析与生物成像技术的利器。将各种单抗等生物探测分子与此类发光微球结合，可生产用于多种病毒感染或肿瘤等疾病诊断和多种疫病检验的高灵敏度诊断与检测试剂。

另一方面，目前商售时间分辨荧光免疫分析仪虽然可用于基于本项目探针的免疫分析，但在延时参数方面尚有较大的优化空间，本项目的长波敏化稀土发光纳米探针也为研制低成本、高性能的检测仪器提供了必要的基础。采用此类发光探针研制的若干免疫分析探针的性能已远优于传统的镧离子配合物发光生物探针的性能。

## 三、合作方式

合作开发。

本项目具有自主知识产权，希望筹集资金约 2000 万元，用于所发明纳米发

光生物探针的中试及工业生产放大研究，针对若干疾病诊断和疫病检测的需要，发展新型高灵敏度、高可信度纳米发光诊断和检验试剂。研制更适合此类长波敏化稀土发光纳米探针的低成本、高性能检测设备。

授权专利：

1. 王远 等，*N, N*-二烷基胺基苯基-二吡唑三嗪机构光敏分子的合成方法，中国发明专利，ZL 200710118979.2，（2010 年 6 月授权）。
2. 王远 等，具有可见光敏化发光性能的铈配合物及其合成方法，中国发明专利，ZL 200710118977.3，（2010 年 6 月授权）。
3. 王远 等，光敏发光铈配合物及其光敏配体分子与它们的合成方法，中国发明专利，ZL 200710118978.8，（2009 年 8 月授权）。
4. 王远 等“荧光纳米粒子及其制备方法和应用”，200910203407.3，申请日：2009 年 5 月 18 日。
5. 王远 等“光致发光纳米粒子及其制备方法与应用”，中国发明专利申请号：201010100090.3，申请日：2010 年 1 月 22 日。

# 细旦锦纶 6 制造技术

## 一、项目简介

本项目通过分子设计，用我国大量积压的富镧轻稀土为原料，制备出高活性稀土配合物，将其作为助剂引入到尼龙 6 中。从而改善锦纶 6 纤维的可纺性，最终实现稳定生产单丝纤度在 0.48~0.9 旦之间，力学性能等各项指标适应下游纺织加工要求的细旦锦纶 6 纤维，为实现细旦锦纶 6 纤维工业化生产奠定基础。

## 二、应用领域

锦纶细旦化是锦纶的发展趋势之一。锦纶细旦化可进一步提高纤维的品质和价值，制造出符合未来流行趋势和时尚品味的高档服装面料。例如，锦纶细旦化可改善织物的漫反射性能，使得织物的光泽更加柔和，同时增加丝光效果和悬垂感，可用于制造各种高级晚礼服及针织服装；细旦锦纶手感柔软，表面积大且具有独特的芯吸效应，吸湿透汗性能大为提高，因而穿着更加舒适，可用于制造各种高档运动服、内衣、医疗用品、妇婴用品、军品等。细旦尼龙除了用于生产高档服装外，亦可利用其直径小，比表面积大，织物孔隙率高，孔径小而均匀的特点，生产各种高性能功能材料如过滤分离材料，吸液贮液材料，保温材料，生物工程材料等等。

## 三、项目所处阶段

已在中试规模的纺丝机上实现稳定生产单丝纤度在 0.48~0.9 旦之间的细旦锦纶纤维。经质检部门检测，本项目所生产的细旦锦纶纤维的断裂强度等指标均达国家常规锦纶纤维的优级或一级标准。我们亦使用所制出的细旦锦纶纤维制成领带、丝巾、内衣、丝袜和纺丝绸织物等，经用户使用，获得好评。本项目的小试、中试实验成果通过教育部组织的验收。本项目具有自有知识产权，已获得国家发明专利。最近在 4500 米/分的高速纺条件下开展工业实验，取得满意结果，已生产出单丝纤度为 0.56 旦的细旦锦纶纤维（40d/72f）5 吨。从下游应用层面上看，用本项目技术生产出的细旦锦纶 6 纤维可能在羽绒服面料，运动服装，针织衫等方面有应用前景，亦可能在纺丝绸面料，纺羊绒方面有发展空间。

## 四、市场前景分析

锦纶是最早被商业化的合成纤维，在化纤工业中占有重要地位。锦纶问世至今已超过 60 年，其产量仍持续增加。锦纶的柔韧性、弹性回复率、耐磨性、耐碱性、吸湿性及轻量性等性能均优于涤纶纤维和丙纶纤维，但因其原料成本相对较高，受到涤纶的冲击而逐渐失去了市场优势。中国是世界锦纶最大的潜在市场，锦纶的产量有相当大的增长空间。但我国尼龙原料仍需要进口，锦纶工业面临着国际市场上原料价格昂贵、波动大所带来的压力。我国合成纤维生产技术含量低，许多生产厂家只能通过压缩劳动力成本和恶价格竞争的方式掘取微薄的利润，在国际市场上经常面临反倾销威胁。2009 年 2 月 4 日国务院原则通过了纺织工业调整振兴规划，倡导自主创新，技术改造，结构调整和产业升级，提出重点发展技术含量高，附加值高，资源能耗低的纺织产品。

中国是稀土资源大国，储量世界第一。北京大学徐光宪院士提出的串级萃取稀土分离方法及其在我国稀土工业上的普及，已使我国成为世界上高纯稀土的生产大国。目前稀土元素供需不平衡，钕、镨、镝、铽、铈、铟供不应求，而镧等大量积压。把富镧轻稀土元素作为“味精”引入尼龙纤维加工制造中，发展细旦尼龙纤维制造新技术，既可缓解我国富镧轻稀土大量积压的压力，又能发展符合当前尼龙工业发展趋势的高附加值新产品，具有重要战略意义。

本项目所研发的细旦锦纶 6 的技术主要是利用特殊添加剂改善尼龙 6 熔体的可纺性，对设备要求不高。

本项目是一种具有我国自主知识产权的先进的细旦锦纶制造新技术，可以带动我国的纺织产业的技术升级，实现高科技与传统、劳动密集型产业的良好配接，既解决社会面临的就业压力，又使纺织产业的技术含量得以整体提升，提高产品的附加值和国际竞争力，有利于产业结构的优化，实现可持续发展。

# OLED 单线态蓝光材料和三线态发光主体材料

## 一、项目背景

有机半导体材料在光电器件应用方面有着广阔的前景，并且已经取得许多重要的进展，特别是在有机电致发光二极管(OLED)、有机场效应晶体管(OFET)以及有机太阳能电池(OPV)研究等方面。有机电致发光二极管(OLED)作为下一代显示技术受到了美国、日本、韩国等发达国家的广泛关注。OLED 由于其自主发光的特性，相较于液晶显示具有天然的广视角和高电致发光效率，高的色纯度，目前具有的商用材料可以保证高于 90%的色还原系数，以该类材料加工而成的显示器相较于液晶显示器具有非常明显的优势，超薄，超真显示，超高分辨率等特性。目前的 OLED 显示技术上主要分为单线态发光技术和三线态发光技术。虽然三线态发光效率明显高于单线态发光，但是由于目前蓝色三线态发光材料缺乏和色纯度较差，OLED 的蓝色显示材料主要还是使用单线态发光材料或采用腔调制的方法使用色纯度较差的三线态天蓝光发射材料。因而单线态发光材料的研究就主要集中在蓝光材料的研究上，而三线态发光的研究目前主要集中在如何提供合适的主体材料上，尤其是高三线态能级的蓝光主体材料上。

因此，我们实验室主要关注单线态蓝光材料和三线态蓝光主体材料的研究。目前，我们开发了具有自主知识产权的可溶液加工的单线态发光材料G0。

## 二、技术优势

对比其他的聚合物单线态发光材料，G0具有性能稳定可重复性高等特点，已经被国内多家研究单位使用在OLED显示屏的应用上。G0可以采用溶液加工的方法制备OLED器件，获得了深蓝高效率发光器件，其目前最高电流效率可达6 cd/A, EL外量子效率可到达6%以上，测得的CIE坐标为( $x=0.17$ ,  $y=0.08$ )，与纯蓝光的标准基本一致，而且不同电压下的电致发光光谱没有任何变化，显示了其具有很高的稳定性，其发光效率在目前仍然保持着深蓝光溶液加工材料的最高纪录，获得了业内同行的关注和认可。其器件寿命也达到了商业化的要求，其性能明显高于目前国际上常用的其他商业单线态蓝色发光材料。目前已有一种材料被工业化生产，并在“有机光电子功能材料” 973 项目中广泛使用于中小尺寸的有

机电致发光二极管显示器中。我们研发的深蓝光材料及以此材料为基础获得显示器白光背光板的器件，此白光板器件可以作为光源使用，在该 973 项目结题中作为亮点被提出，使用结果表明其具备很好的应用价值。

### 三、项目进行阶段

在三线态主体材料的研发上，我们已经为惠普、柯达和友达光电提供多种具有自主知识产权的主体材料。其中砷类主体材料在这些公司的研究中表现出了十分优异的电子传输性能和高的三线态能级。在使用 FIrpic 作为三线态发光掺杂时，我们的材料的外量子效率（EQE）超过 15%，明显高于目前商业化的主体材料。

因此我们的研究主要集中在发展自主原创的新型有机半导体材料，实现具备商业应用前景的高效率有机电致发光二极管 OLED 材料。目前正在与美国惠普公司、柯达公司、台湾友达光电公司合作开发新型有机发光材料。我们实验室已经独立完成了一个高效率纯蓝可溶液打印小分子电致发光材料的工业化生产技术，为其产业化提供了很好的技术储备。

### 四、合作方式

技术转让，联合开发。



## 正双折射聚合物薄膜研究

高性能光信息处理技术及器件是支撑高科技产业发展的重要基础。它关系到传统产业特别是支柱产业的更新换代和产业升级以及国防建设等。经过20多年的发展,美国、日本等国家的高性能光信息处理技术已经在总体上和性能上居世界领先地位。

然而,目前关于利用聚合物双折射率性能的全新光信息处理技术的研究还远远不能提供满足可实际应用的聚合物材料和技术,因此具有较高双折射率的聚合物分子设计合成与性能研究正受到学术界和工业界的广泛关注。开发高的正双折射率聚合物和器件是这一领域的一个重要课题之一。

高正双折射率聚合物的重要应用之一是作为显示系统的光学补偿膜。补偿膜的补偿原理是将各种显示模式下( TN / STN / TFT ( VA / IPS / OCB ))液晶在各视角产生的相位差做修正,简言之,即是让液晶分子的双折射性质得到对称性的补偿。若要从其功能目的来区分,则可略分为单纯改变相位的位相差膜、色差补偿膜及视角扩大膜。补偿膜能降低液晶显示器暗态时的漏光量,并且在一定视角内能大幅提高影像之对比、色度与克服部分灰阶反转问题。目前液晶显示器(LCD)主要存在两个缺陷:有限的视角锥与视角不对称。光学补偿膜可在各种液晶显示模式下扩大视角范围、提高图像质量、降低成本。光学补偿膜每年增长趋势 10%~20%, 2010 年市场规模达到 31.20 亿美元。现阶段就成本方面来看,在 32 英寸的液晶电视的偏光板材料成本中,补偿膜即占 48%, 位居首位。另外,高正双折射率聚合物的还可以应用于偏振器件(双折射率棱镜)、波晶片(位相延迟片)。此外,还可构成多层反射镜,获得传统多层膜光学结构难于或不可能得到的光学效应,这使新型多层膜干涉光学件可望具有前所未有的传输、过滤和反射光的能力。这些应用包括远距离传送可见光用的高效率反射镜、均匀发光的小型光显示器、双折射率薄膜滤光片、电光可调滤光片、偏振片及磁性记录器件等。

液晶聚合物的各向异性是导致液晶聚合物各种光学现象的基础,双折射率特性( $\Delta n$ )即是其中之一。从目前已经广泛使用的正双折射光学补偿膜来看,几乎所有的补偿膜都是需要外力拉伸、光诱导聚合等诱导取向的预处理过程以增加其双折射值。甲壳型液晶聚合物是周其凤院士带领的研究团队于 20 世纪 80 年代末最先设计和合成的不同于传统的侧链型液晶聚合物和主链型液晶聚合物的一

类新型液晶聚合物,具有自主知识产权,其学术思想已在国际上得到广泛的认同。

甲壳型聚合物薄膜具有以下特点: 1) 可以通过溶液旋涂得到, 并且聚合物的侧基液晶基元可以根据需要任意设计, 即其液晶基元的双折射值可以任意调控; 2) 液晶基元相对于高分子主链的有序性可以按要求调控, 如可以设计和控制甲壳型聚合物形成多种相态; 3) 可以有效调控高分子主链相对于高分子薄膜的取向, 使聚合物侧基液晶基元近似垂直主链平躺或垂直于基底; 4) 聚合物性能具有重现性, 即聚合物可以通过自由基可控聚合方法获得。

目前, 我们的甲壳型聚合物光学补偿膜的性能已达到  $\Delta n=0.030\sim 0.036@633\text{nm}$ , 其性能已超过商业应用要求,  $\Delta n\geq 0.020$ , 有望作为 C 正板光学补偿膜应用于液晶显示中。同时也为新型偏振发光膜和新型光学补偿膜的制备提供了很好的可选用材料。

# 用 CTCR 法合成新型高分子材料

## 一、项目概述

CTCR 聚合即“活性中心转化-自身偶联”聚合，可以合成具有加成聚合与缩合聚合两种方法结合的得到的新型结构“均聚物”，以及嵌段、接枝、星状和高枝化等共聚物。

CTCR 特点：

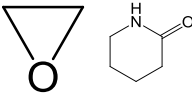
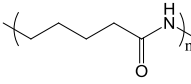
1. 新结构和性质：聚合物链含有不同聚合机理单体的结构单元；含有来自单体的结构单元和超分子结构单元。
2. 完全不同的活性聚合机理，反应速率快。
3. 原料：不使用重金属等毒性试剂。

上述特点使得 CTCR 聚合法能够在工业上应用。

## 二、CTCR 聚合的技术特点

由 CTCR 法聚合得到的聚合物的结构以及分子量可控。与其他聚合方法比较，CTCR 聚合的特点见表 1 与表 2。

表 1 高分子合成概述：CTCR 聚合的特点

聚合方法	单体	聚合物	特点与用途	聚合机理
加成聚合	乙烯基类，双烯，炔类等 $\text{CH}_2=\text{CHR}$	聚乙烯 聚苯乙烯 聚丙烯腈，聚丙烯酸酯等 $-\text{[CH}_2-\text{CHR]}_n-$	通用性塑料 橡胶 纤维 粘合剂 涂料 密封剂等	链式反应
开环聚合	环氧化物，内酯，内酰胺等 	聚环氧乙烷，聚甲醛，聚酯，聚酰胺（尼龙 6） 	通用聚合物功能材料，工程塑料和纤维	链式反应
换位聚合	烯烃，环烯烃	主链含有双键的聚合物	特殊功能材料	链式反应

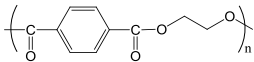
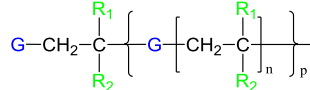
<b>缩合聚合</b>	二酸，二醇，二胺，二异氰酸酯等	聚酯 聚氨酯 酚醛树脂，脲醛树脂，聚酰胺等 	工程塑料和纤维	逐步反应
<b>CTCR 聚合</b>	乙烯基，环化物，醇、胺类等	含有聚烯烃链节以及杂原子等新型结构 	通用聚合物材料，工程材料，功能材料等	链式与逐步反应的综合

表 2 高分子活性聚合：CTCR 活性聚合的特点

聚合方法	单体	聚合物	特点	限制
<b>阴离子</b>	$\text{CH}_2=\text{CHR}$ R: 苯环，酯基烯基等	聚苯乙烯，聚异戊二烯 SBS, 聚甲基丙烯酸甲酯等	分子量可控，分子量分布窄 可合成多种拓扑结构聚合物	单体少 条件苛刻
<b>阳离子</b>	异丁烯，乙烯基醚，对烷氧基苯乙烯，二烯烃等	聚异丁烯，聚乙烯基醚 聚对烷氧基苯乙烯等	同上，分子量分布略宽	单体少 条件苛刻
<b>自由基: Iniferter TEMPO RAFT ATRP</b>	大多数乙烯基类单体，一些环状物等	聚聚苯乙烯，聚甲基丙烯酸甲酯，聚氯乙烯，聚醋酸乙烯酯，聚丙烯酰胺，聚丙烯酸等	同上，可用单体较多	需金属等特殊试剂，没有新结构，工业化受限制
<b>CTCR</b>	乙烯基类，环化物，醇、胺类等		同上，可用单体多，并可用缩合聚合单体	条件较自由基聚合严格，但较离子聚合宽松

### 三、聚合物应用举例：光刻胶

光刻胶是电子行业电路板用关键材料。上述苯环取代基上的 R 可以是特丁基等能够水解成羟基的基团。该聚合物是光刻胶等材料的主要原料树脂。该聚合物较现有的聚对特丁氧基苯乙烯类材料具有更好的性质（如，主链可以水解以使电子线路的分辨率更高）。

## 四、项目进展情况

前期工作有两项授权中国专利：

- [1] 郭海清，赖仁福. 一种聚醋酸乙烯酯接枝共聚物及其自由基/正离子转化聚合法，ZL 200610081371.2，授权公告日 2009 年 6 月 10 日。
- [2] 郭海清，赖仁福. 一种主链含液晶高分子基元的嵌段共聚物及其自由基/正离子转化聚合法，ZL 200710064312.9，授权公告日 2009 年 7 月 15 日。

目前与日本日立化成有限公司（Hitachi Chemical Ltd. Com.）有合作。合作内容：用 CTCR 法合成特定结构的高分子。

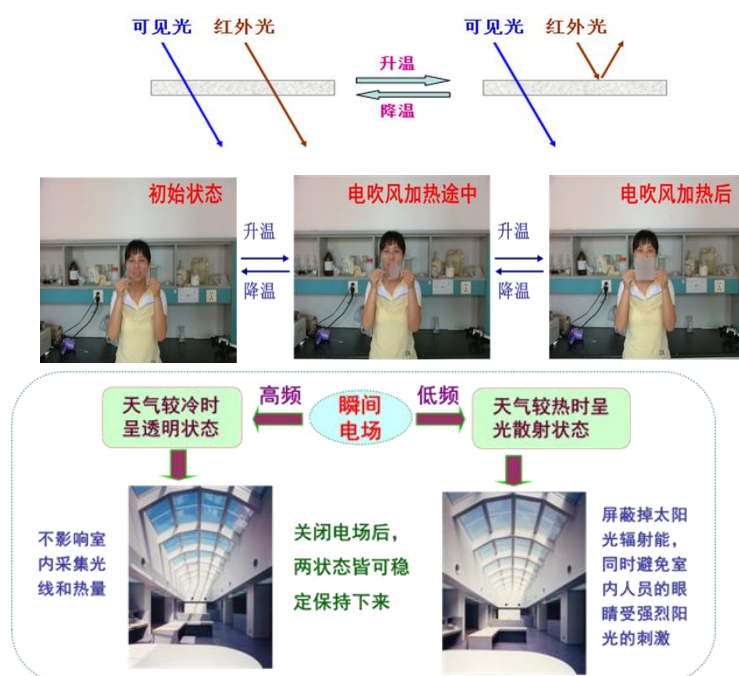
## 五、合作对象及合作方式

希望与高分子树脂合成的企业进行合作。开发新型高分子材料。希望在北大实验室首先进行小试，然后在企业进行中试和放大实验，并最终工业化生产。

## 光透过率可控薄膜

建筑能耗已占我国总能耗的 28% 左右, 建筑能耗将成为我国经济发展的重大制约因素, 关系到国家能源战略和资源节约战略的实施, 也关系到全球的气候变化与经济的可持续发展。高层楼房内约 29% 的能量来自于通过窗户进入室内的太阳能辐射能, 是夏季室内过热的主要原因。工学院研制了多种光透过率可控薄膜, 填补了国内或国际上的技术空白。

(1) 红外光透过率温度可控薄膜, 在不需要任何能量驱动的条件下, 可自动的感知周围环境温度的变化, 从而自动的调节自身红外光的透过率, 气温较低时既隔光也不隔热, 而气温较高时只隔热但不隔光;



(2) 光透过率温度可控薄膜, 在不要任何能量驱动, 气温较低时薄膜呈透明状态, 不影响室内采集光线和能量; 而气温较高时呈强烈光散射状态, 屏蔽太阳光辐射能, 同时避免室内人员的眼睛受强烈阳光的刺激;

(3) 光透过率电场可控薄膜通过电场的控制, 实现了自由的控制光线的透过和屏蔽。

目前，产品已经完成了中试，可广泛用于玻璃幕墙、露天议事厅或休息室、自动提款机房、监控中心、体育场馆内健身房或理疗室、大型会议室等、汽车车用玻璃等领域。

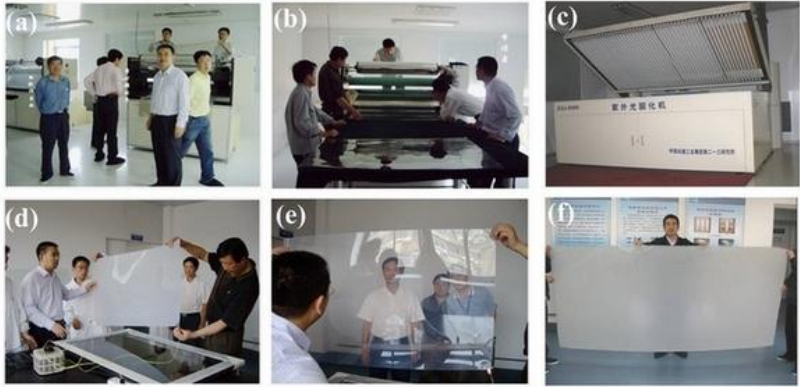


图 . (a) 生产车间一角； (b) 复膜机与生产现场；  
(c) 紫外光照射装置； (d) 电场施加前薄膜呈光散射状态；  
(e) 电场施加后薄膜呈透明状态； (f) 大面积产品。

# 液晶显示材料与显示器用薄膜

液晶显示器已广泛应用于电视、电脑与手机等。但其中关键材料，如液晶显示材料、广视角膜、光增亮膜等仍有赖于进口。工学院在上述材料研究方面进行了一系列研究工作。其中：

（1）薄膜晶体管液晶显示器（TFT-LCD）用液晶材料，已完成了产品规模化生产实验，掌握了成熟的材料合成、提纯及混配技术，具有自主知识产权。

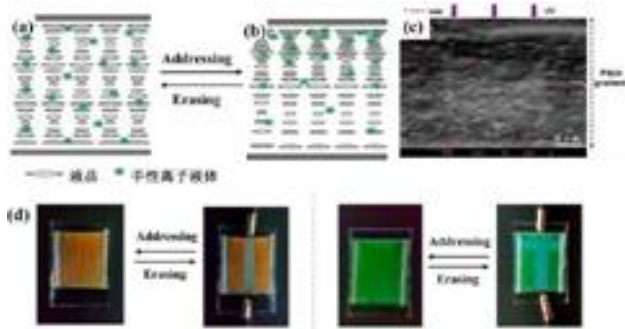


图 节能液晶显示材料内部结构图

（2）TFT-LCD 用广视角膜，已完成了产品中试，薄膜性能不低于日本公司的产品，具有自主知识产权。

（3）TFT-LCD 用光增亮膜，该项目创新性的制备了具有螺距非均匀分布的胆甾相液晶性高分子薄膜，开发了光增亮膜的新型制备方法，打破了国外技术垄断，目前已完成了产品中试。

光增亮膜可以使液晶显示器背光源的光线利用率从约 1%提高到 60%以上。依 3M 公司的推算方法，如果全球在 2006—2010 年的 5 年间，在 21 英寸以上的液晶屏上采用光增亮膜，将节省 3300 万桶原油或 2300 万吨煤。



# 磁电材料和新器件产品开发

## 一、项目概述

传统的磁敏感元件是基于法拉第电磁感应的磁探测线圈，磁通门磁强计，基于霍尔效应的半导体霍尔元件，基于磁致电阻变化的磁电阻元件，和在极低温下工作的高灵敏度超导量子干涉器件（SQUID）。新发展的铁电，铁磁复合材料和器件（称为磁电器件），可以通过材料的磁-弹-电耦合效应实现磁-电或电-磁的转换。和传统的磁敏感元件相比，磁电器件在室温下就显示出很高的磁敏感性，快的响应，非常简单的结构，以及低的制作成本等特点。目前本课题组开发的磁电复合材料具有多种优异特性：（1）对磁场的超高灵敏度响应；（2）具有电流-电压转换特性；（3）具有高的电压增益效应；（4）具有智能调制效应：可调制的磁-电耦合，可调的变压和滤波，可控的微波通带等；（5）可用于磁和振动的能量回收和微功率无线发射。本项目将利用新材料的多种功能，开发多种智能型电子器件和传感器。

## 二、应用范围

- （1） 高灵敏度磁传感器：可检测低频率磁场范围： $10^{-11} \sim 10^{-2}$  Tesla；可用于许多微小磁场探测的设备。
- （2） 高灵敏度地磁传感器（数字指南针）：可用于手机指南，野外指南针，甚至探矿。
- （3） 非接触式高压传感器：可用于高压传输线的无线监测。
- （4） 非接触式精密电流传感器：可用于半导体功率模块的电流检测，过流保护等。特点：被动式感应（不消耗功率），在一定的频率范围不随频率变化。
- （5） 可调式智能电子器件：可调滤波器，可调变压器，可调电流-电压变换器等。

## 三、技术优势

新发展的磁电器件具有许多独特的优点，如通过材料的磁-弹-电耦合效应，可实现磁-电或电-磁的转换，这和传统的通过法拉第电磁感应来实现磁-电或电-

磁的转换完全不同。传统的法拉第电磁感应效应和磁通变化速率成正比。因此，利用电磁感应测试电流或磁场变化时，测到的信号将随频率变化而变化。而以磁电复合材料制备的磁电器件，则没有这个问题。我们已获得的试验结果证实：新的磁电器件显示了高的磁场灵敏度：在低频率范围，磁电器件可以检测到  $10^{-11}$  Tesla 的微弱磁场，而在谐振时，甚至可以检测到  $10^{-12}$  Tesla 甚至更小的微弱磁场。

北大工学院董蜀湘教授围绕铁电铁磁复合材料中的多物理场耦合问题，发展以铁电材料为基础的新的磁电和其他功能复合材料和新器件，主要有：（1）创立了磁-弹-电等效电路方法和理论，提出了明确直观的多物理场耦合图像；（2）发现了磁电复合材料 Terfenol-D/PMN-PT 具有超高磁场灵敏性；（3）发现了最强的谐振磁电耦合效应和强的磁电电压增益效应及磁电回转效应等。

## 四、技术水平

董蜀湘教授从 2000 年—2008 年 5 月，一直在美国从事压电和磁电器件的研究。特别是在磁电器件领域里，董蜀湘教授是国际上是最活跃的几位科学家之一。其最重要的研究成果包括：

- （1）在磁电叠层复合材料理论研究方面，创立磁场—弹—电场耦合等效电路方法和理论模型，侧重于磁场—电场的动态，特别是谐振耦合。提出的理论是目前磁电复合材料中主要三种理论方法之一。近年来，在刊物 Applied Physics Letters, Journal of Applied Physics, IEEE Trans. On Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, and Journal of Material Science 发表多篇理论分析和磁电器件系列文章，并被其它文章多次引用（累计引用近千次）。
- （2）在试验方面：
  - 最先发现磁、压电复合材料具有超高的磁场灵敏度（ $10^{-11}$ ~ $10^{-12}$  Tesla）（该成果发表在 Applied Physics Letters, Vol. 83, no. 11, pp2265, 2003）。
  - 发现最强的磁电复合材料和耦合效应（该成果最近发表在 Applied Physics Letters, Vol. 89, no. 25, pp252904, 2006）。
  - 发现磁、压电复合材料（Terfenol-D/PZT）具有超高的电压增益效应（该成果发表在 Applied Physics Letters, Vol. 85, no. 14, 2004）。

- 发现磁电复合材料的 gyration 效应（该成果发表在 Applied Physics Letters, Vol. 89, no.24, 2006）。

这些成果在国际上均属领先水平。

## 五、项目所处阶段

中试阶段。已完成原理样机制作和性能测试。进一步的工作包括完善制备工艺和传感电路。

## 六、市场状况及市场预测

目前世界上各种与磁传感器相关的市场大约有数十亿美元/年，并在以 10% 的增长率逐年增加。磁传感器主要的应用是：计算机、计算器、手机中的读写磁头传感器，安检磁传感器，工业中的磁位移传感器，磁编码器，汽车中的磁场传感器，生物医学磁传感器。其他应用包括：空间飞行器姿态控制，空间磁场探测，地面磁探矿、水下潜艇和鱼雷，水雷探测等。

在半导体功率电子中，大电流的被动非接触传感，高电压输电线中的高压检测等，也需要发展各种高灵敏度、高速响应的电流与电压传感器。今后智能通讯的发展，还需要发展各种可调天线，可调滤波，可调微波等智能型电磁器件。我们的新型电磁器件，正好适应了这一发展需要。此外，我们的磁电器件还有潜力用于微功率无线传输和微功率回收。

磁电器件在环境监测中也有潜在应用，包括温度、气压等的监测等。一个很好的应用例子是汽车轮胎的气压自监测以及自充电无线传感与发射装置。

## 七、所需设备及投资估算

材料制备所需的精密机加工，切割和研磨设备，传感电路制造设备，传感器组装生产线，电性能测试设备，传感器性能测试设备等。

投资估算：500 万。

## 八、受让方接产条件

具备一般电子器件制造能力的厂家。

## 九、效益分析

本项目可开发的产品包括：高灵敏度磁传感器，数字指南针，电流传感器，高电压监测器，可调滤波器和汽车轮胎检测器（包括自充电和无线发射等）。这些产品的市场需求保守估计应在数亿/年以上。投资 500 万，今后每年应该有 2000 万以上的回报。

# 柔性半导体光电器件

## 一、项目概述

传统的硅基半导体给我们带来了信息化革命，但其制造成本却十分昂贵，且其发展已经受到理论极限的限制。本项目采用柔性半导体代替传统的硅基半导体，制备柔性半导体光电器件。此项目将有效降低硅基半导体的制造成本，克服硅基半导体不能弯曲、折叠、大面积成膜的弱点，为我国抢占在下一代柔性半导体器件的战略地位奠定基础。

## 二、工作基础

开发出有机半导体材料的电子传输性能均超过常用的电子传输材料  $\text{Alq}_3$  (日本专利特开 2005-281136)，应用于蓝色磷光发光器件得到 47lm/W 的最大视感效率(内量子效率接近 100%)。成功利用溶胶-凝胶和自组装方法实现了有机/无机复合电致发光器件，实现了稳定的多彩显示，简化了器件的制备工艺，有利于降低大面积电致发光显示器件的制作成本。

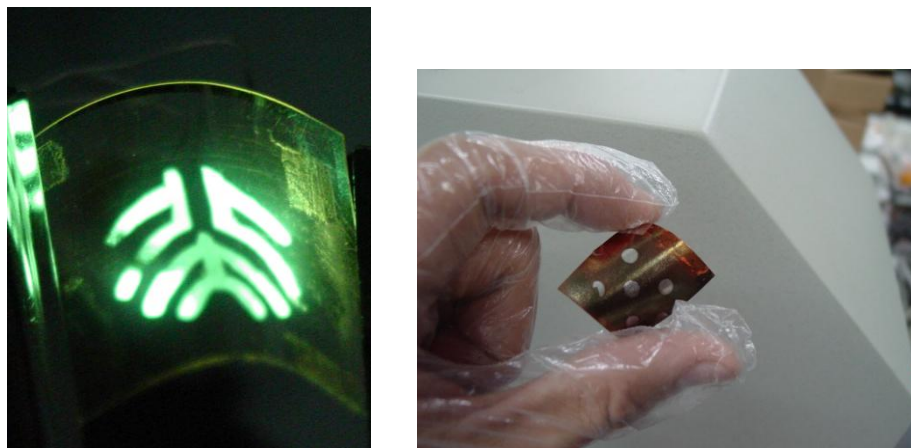


图 柔性显示器件(左)； 柔性太阳能电池（右）。

## 三、技术优势、技术路线及实施方案

设计和制备具有高电荷迁移率的有机半导体材料的前驱体，通过全湿化学过程，制备具有良好光电性能的复合柔性半导体薄膜。通过化学自组装、光交联、电化学成膜等技术改善薄膜界面间的结合性能，提高器件的稳定性，实现膜厚和

结构在分子水平上的精确控制，制备高性能柔性显示屏、柔性薄膜储存器、电子纸、柔性薄膜晶体管、柔性感光体、柔性薄膜电池等柔性半导体光电器件，为最终实现多功能集成柔性塑料芯片奠定基础。

## 四、技术水平

本实验室在 OLED 器件研究和有机太阳能电池的研究方面已有多年的经验积累，技术水平和实验条件在国内处于领先地位。自主创新的多项专利有待与业界进一步结合，转化为生产力。

## 五、市场状况及市场预测

当前，OLED 显示技术借助柔韧性等诸多优势，有望替代液晶，从而成为下一代显示技术，市场前景极为广阔。而有机太阳能电池的研发，对解决能源问题提供了一种行之有效的解决方案，因为太阳能是一种取之不尽、用之不竭的绿色能源。因此，关于 OLEDs 和有机太阳能电池的研发，将为业界在今后的显示和能源领域提供坚实基础。

## 六、所需设备及投资估算

需要进一步建立和完善材料合成和器件制备的实验设备与操作环境，比如建设 100 级超净间，柔性半导体复合薄膜光电性能表征

及柔性半导体光电器件的封装等设备的购置，OLEDs 与有机太阳能电池的寿命测量装置等。

## 七、合作方式

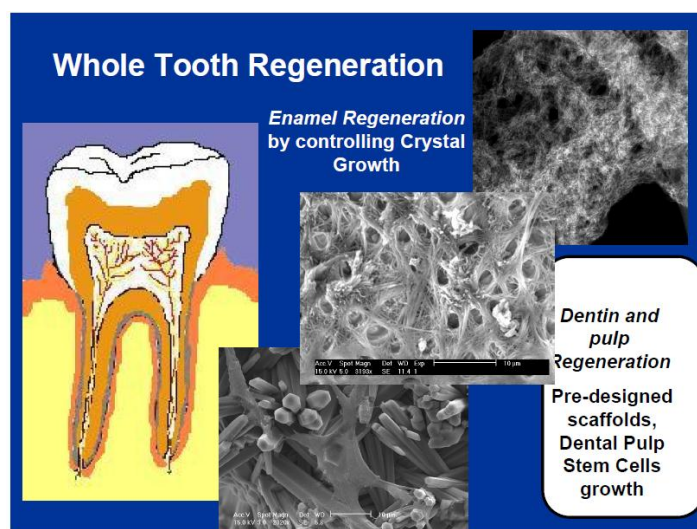
希望实行多种形式的产学研共同研发。

# 新型牙科仿生修复材料

## 一、项目概述

该技术旨在开发基于再生医学新概念的新型牙科修复用仿生修复材料。该修复材料在结构和功能上更加接近自然牙，可以克服目前临床上广泛使用的充填树脂、银汞合金等在美观、生物力学特性上的缺点，实现最大程度的龋坏牙仿生修复。该技术将在牙齿修复方面产生巨大的经济效益。

项目负责人陈海峰在国际上率先提出并开展牙釉质微结构的化学合成工作，2005 年初发表的论文“Self-assembly of synthetic hydroxyapatite nanorods into an enamel prism-like structure”，基于牙釉质特殊的化学结构，陈海峰提出有可能用纯粹的化学方法合成出牙釉质结构。2006 年发表的论文“Acellular synthesis of a Human Enamel-like Microstructure”更进一步证实了该假设的可行性。所合成的类釉质结构被美国 NIH/NIDCR 选为 2005 年 11 月举行的“产品开发之路”的会议标志，并在牙科 2006 年 3 月国际年会（Orlando）“最新研究进展新闻专题”口头报告了该研究成果。” 2009 年我们小组成功地在人体近生理条件下实现人牙表面牙釉质的直接化学再生，所再生的人工牙釉质具有天然牙釉质的微结构和类似的力学性能，为该成果真正走向临床应用提供了可能性。该工作发表之后即受到诸多关注，并已经申请中国专利。目前正在和北京大学口腔医院修复科主任，中华口腔医学会口腔修复专业委员会主任委员冯海兰教授合作，开发用于临床的新器械和剂型。



新型牙科仿生修复材料

## 二、应用范围

可以替代目前临床上广泛使用的充填树脂、银汞合金等，并应用于窝沟封闭剂预防龋病。更进一步可以用于牙齿漂白和美容，取代烤瓷和双氧水漂白。

## 三、技术优势

该修复材料是一类从物理化学结构上具有人牙釉质的基本微结构特征和生物活性的仿生材料，因而具备人牙釉质的化学物理特性、特别的机械性能和生物活性。能够模仿天然釉质的防龋性能，具有智能性，仅在“需要”的时候释放氟离子、磷酸根和钙离子，改变去矿化/再矿化的动力学过程，这样可以在该填充材料周围避免牙齿组织的继发龋坏，并对暴露于整个口腔环境的牙体组织都具有防龋的效能。

## 四、技术水平

国际先进水平。

## 五、项目所处阶段

已完成了对小型样品的实验测试，效果良好。

## 六、市场状况及市场预测

龋病是最主要的牙体组织缺损性疾病，主要导致牙体釉质、本质的不可逆破坏，导致牙体功能的丧失，并导致牙体牙髓及根尖周组织疾病。据卫生部组织的全国第二次口腔流行病学调查资料报告，我国居民龋病患病率为 50%，乳牙患龋率 80%，65 岁以上老年人缺牙 11 颗，口腔病患病率 97.6%，其中需要专业干预而未经治疗的为 94.5%。根据此次调查资料计算，我国的龋齿总数高达 20 亿颗以上，而这些龋齿中的 90% 以上都没有接受治疗。目前国外的产品占据了我国口腔的高中端市场，主要在大的口腔专科医院及综合医院口腔科或医疗中心使用；国内产品主要在低中端市场如县以下口腔医疗机构使用。

本课题拟开发的口腔修复材料是基于再生医学新概念的全新的口腔修复材



料，可望打破当今我国国产品牌主要是仿造国外产品，高端口腔修复材料市场主要被外国公司垄断的现状。

## 七、所需设备及投资估算

约需 1~2 年，经费约为 500 万元。

## 八、效益分析

按每个修复器械和药剂成本 150 元，售价 350 元，每年生产 1 万个，则毛利有 200 万元，2.5 年可回收成本。为各方创造出巨大的经济与社会效益。

## 九、合作方式

合作建立产业化公司。

# 不锈钢纤维填充热塑性导电塑料

## 一、项目概述

在电子/微电子工业高速发展时代,电磁屏蔽材料是防止电磁波污染所必需的防护性功能材料,是目前高新技术领域中的新型电子材料,其屏蔽性能与材料的化学、物理、机械性能都将随着电子工业和通讯技术的飞速发展而日益改善和提高。电磁屏蔽(EMI)用导电塑料是一种防止电磁波污染的重要防护性功能高分子材料。

在 EMC/EMI 技术中,通常使用金属屏蔽材料,其屏蔽效能好、性能稳定,但存在比重大、价格贵、易腐蚀、屏蔽性能难于调节等缺点。一般工程塑料是不导电的,对电磁场几乎无任何屏蔽作用,尤其是对 1GHz 以下和低频电磁波几乎是完全“透过”的。为了使塑料具备抗电磁波辐射干扰和防止数字通讯信息泄露而造成的信息安全性问题,一般使用导电涂料作为电子/电器和通讯产品的表面导电涂层材料,从而达到消除或减轻电磁波干扰的目的。常使用的处理方法一般分为内部添加、外部处理两个方面。外部处理包括采用导电涂料及表面金属化处理(电镀、真空蒸镀)或以金属薄片和金属网贴合处理;内部添加则是在塑料、橡胶基材中加入高导电性的材料(如金属)形成导电填料或导电橡胶密封条,以防止电荷造成静电损害(ESD)及产生的电磁波干扰。添加的常用导电填充料有炭黑、银、铜、镍等金属碎片或粉末,但通常具有添加量高、分散不均、加工困难及对塑料物性影响大等缺点,易造成塑料表面涂层脆裂而失去电磁屏蔽性能。同时,导电涂料中具有易挥发的有毒有机溶剂,长期使用会严重污染环境。近期,国内外采用新材料、新工艺、新设备开发出导电纤维与塑料共混复合制备导电塑料,它是继导电涂料之后推入市场的新型轻质高分子复合屏蔽材料,可用于各种环境下要求 EMC/EMI 效应的电子产品和通讯器材等的塑料壳体,在许多领域具有十分重要的研究意义和市场应用价值。目前国内市场急需同类功能塑料材料产品的开发与生产。

各种导电纤维的导电性能均不相同,如要达到相同的屏蔽效果,一般需要分别添加导电碳纤维(CCF)10%~60vol%、不锈钢纤维(SSF)10%~20vol%、镀镍导电碳纤维(NCF)5%~50vol%到热塑性塑料基质中形成三维导电网络结构的导电塑料。不锈钢纤维具有导电性能高、添加量少及加工性能好等显著特点。使用过程中又必须注意考虑添加方式及加工方法,才能使导电塑料具有好的屏蔽特性,而又不致影响塑料基体的力学性能、注塑加工性能。导电塑料经注塑或挤塑成型后的制品,可广泛应用在手机、笔记本电脑、台式电脑、家用电器、通讯产品、便携式

电子产品与设备、医疗设备、航空航天器件、军工产品等需要具有抗电磁波干扰性能的塑料外壳产品上。综合考虑成本低、加工方便、屏蔽性能稳定性和满足技术设计要求、环保及回收等因素，未来导电塑料的研究与开发方向则是以高导电性的导电纤维开发为主，并以降低添加量、提高导电性、降低纤维对基体物性影响及改善加工性为主要方向。

## 二、应用范围

导电塑料市场巨大，在需求抗静电、电磁屏蔽等行业应用范围广泛，可以代替金属，具有质量轻、成本低、易于生产等优点。其应用领域主要包括航空航天、家电、医疗卫生等。

### 1. 信息通讯产品中的抗电磁波干扰(EMI)和抗射频干扰(RFI)用的导电塑料

笔记本电脑外壳与内饰支架、通讯机柜支架与门、基带射频单元器、局域网连接盒、通讯光缆外内护套管、手机支架、摄像机头外套等。

### 2. 汽车工业用中的抗静电或消除静电(ESD)用的导电塑料

仪表盘遮光板、车载电子设备外壳、滤油器、油路连接阀、油路夹、油箱等。

### 3. 商用机器中的抗静电或消除静电(ESD)用的导电塑料

印刷电路板盒、接地套圈、送纸机、复印机滚轴、铅字盒、绘画机压板、墨带盒、邮件机输送盒、磁盘支架等。

### 4. 电子设备市场中的抗静电或消除静电(ESD)用的导电塑料

集成电路芯片托盘、I.C 托盘、LCD 托盘、周转箱、I.C 料盒、抗静电传送器、晶片贮传盒、卷带包装、组合式料架、抗静电脚轮、收款机外壳、DVD 电器外壳等。

### 5. 安全生产中的抗静电或消除静电(ESD)用的导电塑料

抗静电道口支架、消除静电用的安全帽、消除静电用的煤炭传输带、烟雾探测器外壳等。

### 6. 纺织器件设备中的抗静电或消除静电(ESD)用的导电塑料

纺织滑轮、纺织分纱器支架、纺织滚架、纺织轴承等。

### 7. 印刷、烟草生产设备中的抗静电或消除静电(ESD)用的导电塑料

印刷轴承、印刷滚轴、印刷分纸架与盒、烟草生产设备中的轴承、滚轴等。

### 8. 医疗器件中的抗静电(ESD)或抗电磁波干扰(EMI)和抗射频干扰(RFI)用的导电塑料

医疗监护器外壳、x 射线机外护材料、红外线治疗仪器外壳等。

### 9. 汽车行业

美国通用汽车公司、德国奔驰汽车公司、德国大众汽车公司、日本丰田汽车公司等也在汽车音响、车载电子仪表、电子打火机、内置连接线等配件上广泛设计与应用导电工程塑料和导电弹性体(如 TPU、TPR、TPV、SBS 等),其目的是消除车载电子器件之间产生的静电积累(ESD)与电磁干扰(EMI/RFI),增加驾车安全性。

## 10. 电子元器件与集成电子线路板

具有较高的抗电磁干扰(EMI/RFI)性能的导电工程塑料(PC/ABS)已被国外专业生产消防安全器械企业设计与应用在烟雾监控器探头的外壳材料,SE 值为 40~65dB;

美国 GE 公司在互联网中广泛使用的路由器外壳及连接线也设计与应用导电工程塑料(PC/ABS)和导电弹性体(PP/TPU)材料制备,SE 值可达到 30~45dB 和 25~40dB;

美国 RTP 公司在电子税控机中的线路板与外壳材料也设计与应用上需要具有抗电磁干扰(EMI/RFI)性能的导电工程塑料(PP/ABS),SE 值达到 20~35dB;

日本电子(NEC)公司设计与应用具有较高的抗电磁干扰(EMI/RFI)性能的集成电子线路板,也采用了不锈钢纤维填充型导电工程塑料(PI)制备,SE 值达到 30~48dB。

## 三、技术优势

### 1. 技术特色

本项目处于国内高技术前沿,原创性特征明显,对提升中国关键功能-结构一体化化复合材料的高技术研发水平和创新能力具有重要推动作用。在以下方面具有技术创新性:

- (1) 首次采用长纤维热塑性复合技术,将不锈钢纤维进行液态树脂浸润,可形成密度低、高导电性的不锈钢纤维/热塑性复合材料;
- (2) 研究与开发出生产不锈钢纤维填充热塑性导电塑料的专用设备与辅助配套设备;
- (3) 通过设计与制备不锈钢纤维填充型导电塑料屏蔽材料,可以控制“功能-结构一体化”新型导电复合材料中的结构、组成及吸收/反射损耗比,从而可获得优异的电磁屏蔽效能;
- (4) 本项目实施后对当地环境的没有任何污染影响,属于生产绿色环保高技术新型电子功能复合材料。

### 2. 主要技术指标

- (1) 体积电阻率为  $10 \sim 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ ;
- (2) 屏蔽效能为 30~60dB (样品厚度 2.0~3.5mm, 频率 30~ 1500MHz);
- (3) 密度为  $1.0 \sim 1.3 \text{g/cm}^3$ ;
- (4) 与纯基体材料相比, 拉伸强度和模量没有显著降低。

## 四、技术水平

经过五年多实验室研究, 初步建立起一套小型生产线, 现已研究和开发出锈钢纤维填充尼龙 6 热塑性导电塑料, 最低体积电阻达到  $100 \Omega \cdot \text{cm}$ , 最大屏蔽效能达到 51dB。基本达到民用和军工产品的电磁兼容要求, 并且产品已经过小试, 工艺比较成熟, 各项性能、指标稳定, 可以进行大规模工业化生产, 目前正在筹建中试生产线。研究水平处于国内领先地位。

所研究的材料体系:

- ◆ 基体: 尼龙 6 (PA6)
- ◆ 连续锈钢纤维 304: 直径 12 mm, 芯数 4000; 强力 $\geq 17 \text{cn}$ , 延伸率 $\geq 1.1\%$ ;  
电阻= $6.07 \text{K} \Omega / \text{m}$ 。

## 五、开发计划进度

纤维浸润新型模具的加工和生产线的建立需要半年时间。

## 六、市场状况及市场预测

抗静电和抗电磁屏蔽用导电塑料主要用于需要电磁屏蔽的电子/电器、通讯产品的塑料壳体。近年来由于集成电路和大规模集成电路技术的发展, 数字化电子机器已从工业用品向民用产品发展。为了提高信息处理能力, 使用的电子线路和元件越来越集成微型化、高速化、集成化, 其信号水平减小, 这使从外部侵入的电磁波与控制信号相接近。此外, 电子设备也向外放射电磁波, 因此很容易造成电子/电器、通讯产品的误动操作、图像和声音的相互干扰。进入 80 年代, 电子、通讯产品的壳体大多采用塑料代替金属材料。这是由于塑料作为壳体具有质轻且强度高、耐腐蚀、易加工、生产效率高、成本低等优点。但是, 塑料是绝缘体, 对于电磁波来说, 完全可以透过。因此, 赋予塑料壳体具有电磁屏蔽能力就成为一个十分迫切的研究课题和产业化需求的新材料产品。

目前, 具体实施的屏蔽方法很多, 大致分为在塑料表面形成导电层的方法和将导电性填料混入到塑料中制成导电塑料的方法两种。不同的屏蔽方法各有其优

缺点和适用范围，以往应用较多的是银、铜、锌等金属材料的电喷镀和导电涂料方法。近年来，电磁屏蔽用导电塑料法引起了人们的广泛兴趣，这方面的研究报道很多，这是由于导电塑料具有三个显著的优点：(1)无需二次加工；(2)屏蔽性能与成型制品一次完成(省力、经济)；(3)在长期使用过程中(如震动、湿热环境因素下)安全、可靠，不会像表面导电涂层那样产生剥离和脱落现象。EMI 屏蔽用导电塑料多以各种工程塑料为基材，使用的金属填料主要是不锈钢纤维(SSF)，也有的使用黄铜短纤维、铝片、镍纤维等。制成品的体积电阻为  $10^2 \sim 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ ，屏蔽效能(SE)值为 30~95dB。当一些制品在比较苛刻的使用环境中要求具有强度高、体积小、壁厚薄、注射成型易流动等特点时，就要采用镀镍碳纤维填充的导电塑料，目前市售的高档笔记本电脑、手机壳体即是采用导电镀镍碳纤维填充的(NCF/PC/ABS)导电塑料合金。由于不锈钢纤维填充热塑性导电塑料具有轻质、高强度、抗腐蚀、耐高温、成本低、易加工等特点且屏蔽效能(SE)值可达到 30~85dB，厚度只有几微米至几厘米，同时屏蔽范围广(30~1500MHz)，并且可反复循环使用，有利于环保和再生使用，故应用领域广泛。可采用注塑、挤出、压模等各种塑料成型加工技术进行加工和应用。导电塑料比常用的导电涂料、静电喷涂、真空沉积等工艺技术制备的表面导电涂层型塑料更具有显著的优越性。导电塑料是继导电涂料之后推向市场的新型有机功能高分子材料，大有后来居上之势。研制和发展新型宽频、电磁兼容、比重低、屏蔽效能高、成本低、易加工的导电塑料，则成为 EMC/EMI 应用领域中电磁防护材料的重要科研方向和迫切的市场需求。近年来，金属纤维填充热塑性导电塑料得到了快速发展，国外许多公司，如美国 GE 公司(LNP)、美国 RTP 公司、美国 Wilson 微纤维国际公司、日本大隈璐塑料工业公司、荷兰 DSM 公司等都已有多多种类型和不同用途的产品生产与应用，并已形成工业化生产规模，但价格较为昂贵。国内只有成都科技大学、北京化工研究院、中山大学、北京理工大学、中科院等少数几个单位对此开展了研究，但国内还没有实现产业化生产。因此，开发与生产导电塑料具有巨大的市场需求和经济价值。

据估算，导电塑料在美国需求为 1200~2000 吨/年，日本需求为 2000~3000 吨/年，欧洲需求为 1000~2000 吨/年，市场价值达数百亿美元。而在国内还没有同类产品生产，仅有抗静电的炭黑填充型导电塑料供应市场。因此，国内急需开发具有抗静电和抗电磁波干扰性能的专用导电塑料以满足市场应用的迫切需求。

## 七、投资估算，效益分析

每条生产线设备投资大约在 200 万元。原材料成本包括不锈钢纤维和树脂（聚丙烯和尼龙等）。

## 八、合作方式

技术开发与转让。

# 长纤维增强热塑性复合材料的产业化

## 一、项目概述

长纤维(玻璃纤维、碳纤维等)增强热塑性复合材料(Long Fiber reinforced Thermoplastics, LFT)是 20 世纪 90 年代逐渐发展起来的一种新型纤维增强树脂基复合材料,具有高强度、高刚性、高尺寸稳定性、耐高温、低吸水率、低翘曲度、使用寿命长、高低温抗耐蠕变性能优良、可回收再利用等显著特点,可以弥补常规短纤维增强热塑性塑料(SGRT)的许多不足和缺点。该新材料在汽车、电子、家电、通讯、机械、化工、军工、体育器材、医疗器械等领域具有广泛应用,市场发展潜力巨大。

## 二、应用范围

### 1. 汽车行业

保险杠、车门板/自锁刹车系统、小轴和齿轮零件/汽车行李架与缓冲器/汽车蓄电池外壳/镁铝浇注件/轿车座椅骨架、仪表板、汽车椅背、换挡器底座等。

### 2. 机电行业

导流管扇叶和电机过滤器罩、风叶/同轴气缸离合器辅助件/高承载力、高扬程潜水电机、水泵/止推轴承、导轴承/机车导轨、真空泵、压缩机转子等。

### 3. 通讯、电子、电器行业

高精度接插件、点火器零组件、线圈轴、继电器基座/微波炉变压器线圈架、框架/电气联结器、继电器、电磁阀封装件/扫描仪组件等。打印机壳体、软盘传动系统、传真机壳体、风扇叶片、低压电器壳与内支架、电器开关壳、电脑外内支架壳体、电视机调谐器、电视机后盖、洗衣机内桶、烤面包箱底板、电热锅、电熨斗把手等。

### 4. 化工防腐及医疗器械上的应用

化工防腐设备、贮罐、管道、电镀槽部件、防腐地板、门窗构件、印染板架框、医疗器械非金属结构件等。

### 5. 建筑工程上应用

(1) LFT 在建筑工程上主要用来制作建筑模版、装饰板、保温隔热件、隔音板等材料,大多采用 GMT 板状材料,用模压、真空模压成型等方法,主要使用材料为玻璃纤维(GF)增强工程塑料,比如 GF/PP、GF/PVC、GF/PV、GF/PE 等。

(2) 近几年来,作为混凝土增强用热塑性复合材料棒材发展很快,这类材料大



多用拉挤、拉挤+模压（辊压）、拉挤+缠绕等成形办法。这种 LFT 棒状筋材起步晚于 GFRP,但发展速度很快,因为它具备一些 GFRP 所不具备特性,如韧性高,拉挤速度高,其应用例如:可能要使用防冻盐的混凝土结构(如桥梁面板);建于海中或海边的混凝土建筑和构筑物:堤岸、挡土墙、防波堤、灯塔等;用于腐蚀环境的混凝土建筑结构,如污水处理厂;特殊要求的电磁、中性医疗(如核磁共振室)或军事工程结构。

## 6. 一些特殊领域的应用

(1) 在文体用品方面:如制作一些乐器盒、高尔夫球杆等。

(2) 食品、医疗卫生设备:此类产品要保证无毒,对人体健康无害,通常不含增塑剂,对人体无毒、无害的塑料,如 PP、PE 等,而且 GF 增强材料浸润剂也要去掉一些组分,代之适宜于接触食品的组分。另一类是 PTFE 类。这一类由磨损纤维增强,也有 GF 织物与 PTFE 复合,这类制品表面光滑,机械强度高,耐水,耐油,耐磨,耐化学侵蚀,主要应用于炊饮设备、器具、医疗卫生设备等。

(3) 具有轻质高强要求的过滤领域:采用 GF 增强模拟发泡双重复合材料(被覆型)。塑料基材主要采用 PP、PA、PC、PET 或聚苯硫醚、聚醚酮等性能优越塑料。

(4) 电磁屏蔽材料:采用一种玻纤增强 PP 特殊复合材料,制作要求具有电磁屏蔽功效的电脑、电子装置和科学仪器外壳。这种特殊复合材料采用玻纤/铜丝为芯纱,外缠包 PP 纤维形成一种包芯纱,进行针织成为纬编针织物,然后进行模压成为具有电磁屏蔽功效的复合材料制品。

(5) 特种安全鞋鞋头及具有保健作用的鞋用材料:这类材料系用碳纤维(CF)、玻璃纤维、芳纶等长纤维增强的 LFT 粒料,这类材料具有强度高、韧性好、重量轻、强度重量比高、耐化学腐蚀性好、材料可回收利用符合环保要求、制品生产效率高等特点,所以欧美用其制作安全鞋头,其重量仅为传统钢质的 40%,且穿着不易疲劳,有抗静电功能,不易变形,可满足特殊工作场合需求。另外,用其可制作足球鞋和皮鞋内底,使其具有一定保健作用—抗静电,穿着不易疲劳,内底刚性高,可弯曲性好,一般尖物不易穿透它,不易产生脚气和脚臭。如英国用这种 LFT 制作满足欧洲安全鞋头抗冲击性能要求的鞋头,这种鞋头 1)重量仅 80g,比钢制轻 50%;2)在炎热和寒冷气候条件下,隔热性能优越;3)它为非磁性材料,不会触发机场特殊场所报警装置;4)耐化学腐蚀、不生锈、能抗酸碱和碳氢化物的腐蚀。

## 三、技术优势

### 1. 技术特色

本项目处于国内高技术前沿，原创性特征明显，对提升中国结构一体化复合材料的高技术研发水平和创新能力具有重要推动作用。我们自主研发了纤维浸润模具，实验证明该模具的设计和制造能够满足制备分散性良好的长纤维增强热塑性复合材料的要求。由于国际上的封锁，无法了解国外具体模具的构造和设计原理。目前在国内还没有见到可以制备以尼龙为基体的长纤维复合材料。

## 2. 主要技术指标

制备的复合材料母粒中玻璃纤维的体积分数高达 55%。

## 四、技术水平

经过多年多实验室研究，初步建立起一套小型生产线，现已研究和开发出玻璃纤维增强尼龙 6 和聚丙烯复合材料母粒，纤维分散性好。经过注塑成试样进行力学性能试验，各项性能、指标稳定。研究水平处于国内领先地位。

所研究的材料体系：基体为尼龙 6（PA6）、聚丙烯；增强体为玻璃纤维。

## 五、开发计划进度

纤维浸润新型模具的加工和生产线的建立需要半年时间。

## 六、市场状况及市场预测

现以汽车用塑料工业为例简要说明。到 2010 年，预测国内汽车产量将达到 1000 万辆，而塑料结构材料在整辆车中可使用量为 23%~28%，其中 LFT 新材料用量为 10%~24%，估计总需求量(按每辆小车平均重量 3.5 吨，汽车塑料每辆车用 120~180kg，其中 LFT 用量为 15~42kg)可达到 1.5~4.2 万吨/年，市场需求巨大。据统计，2001 年国外 LFT 新材料用量为 6~8 万吨，2008~2020 年国外的连续长纤维增强热塑性塑料在汽车方面的需求大概是 100~250 万吨/年，国内在连续长纤维增强热塑性塑料在汽车方面的需求大概是 12~35 万吨/年。

### 1. 国内 LFT 新材料产品按以下两个步骤发展市场定位

(1) 在国外汽车品牌中，连续长玻纤增强塑料已得到广泛应用。随着国外合资汽车制造厂商在中国本土化原材料与零部件采购的要求和国内汽车制造厂的迫切市场需要，为国内原材料生产厂开发与生产的 LFT 材料产品提供了发展与应用的重要历史机遇，并提供了广阔和重要的市场需求。与国外原材料生产厂的竞争将逐步增加，并从低端产品上的应用逐渐进入高端产品上的应用。

(2) 初步以 40%长玻璃纤维增强聚丙烯（PP+30%~40%GF）取代 30%长玻璃纤

维增强尼龙（PA6+30%GF）在五金机械电器等方面的应用；以 30%~50%GF 增强尼龙取代 30%GF 增强聚碳酸酯（PC）和替代铸铁、铝合金在五金机械电器方面的应用。因为这一部分市场容量为 100~300 万吨/年，为进入目标市场，国内原材料生产厂计划的 LFT 投产后，初期年产量是 500~2000 吨/年，只占该品级市场份额不到 11%，要争取新材料投这么小的份额是很有把握的。这样可以在初期即可使连续长纤维增强热塑性塑料产品占有一定市场份额，创造利润

## **2. 国内已设计与采用 LFT 的品种和国内汽车、摩托车生产厂**

一汽-大众(PP、PA6 、PA66、PBT、PC、ABS/PC、PPO、PPS、TPU 等)、沈阳华晨(PP、PA6、PC 等)、一汽-海马(PP、PA6、PBT 等)、海南马自达(PP、PA6、PBT、PC、ABS/PC 等)、广州本田(PP、PA6、PBT、PC、ABS/PC、PPS、TPU 等)、广州丰田(PP、PA6、PPS、TPU 等)、重庆长安福特(PP、PA6、PA66、PBT 等)、南京长安福特(PP、PA6、PBT 等)、北京戴姆勒-克莱斯勒汽车(PP、PA6、PA66、PBT、PPS、TPU 等)、北汽福田(PP、PA6 等)、重庆力帆集团(PP、PA6 等)、本田摩托车(PP、PA6 等)等

## **3. 国内原材料生产厂开发与生产的 LFT 新材料发展**

- (1) 以 PP+30%~40%GF 取代 PA6+30%GF 在五金机械电器等方面的应用；市场需求量 1000~2000 吨/年(2006~2008)；
- (2) 以 PA6+30%~50%GF 取代 PC+30%GF 和替代铸铁、铝合金在五金机械电器方面的应用。市场需求量 1000~2000 吨/年(2006~2008)；
- (3) 以 PP+30%~50%和 PA6+30%~60%GF 在汽车零部件上的应用。市场需求量 1000~1500 吨/年(2006~2008)。

## **4. 国内 LFT 新材料产品的近期设计与应用例子**

- (1) 打印机、复印机、印刷机、纺织机和新闻纸辊筒等机械设备零部件

30%长玻璃纤维增强热塑性聚丙烯注射成型制品具有高的尺寸稳定性和抗冲击性能，且具有较高的耐磨性和抗静电性。

- (2) 汽车行李架与部分结构支架

40%长玻璃纤维增强热塑性聚丙烯注射成型制品具有高的尺寸稳定性和冲击韧性，且同时有重量轻、价格低廉。

- (3) 汽车用蓄电池壳

50%长玻璃纤维增强热塑性聚丙烯注射成型制品具有高的尺寸稳定性和冲击韧性，同时具有高低温度条件下优异的耐蠕变性能，收缩率低，可使壳体壳壁很薄、重量减轻、价格低于 ABS 树脂，而且性能优于 ABS 树脂。

- (4) 电机的导流管扇叶与过滤器罩

LFT 新材料可替代金属及合金（如铝镁合金）作电机的导流管扇叶与过滤器罩，由于这些器件制品在使用过程中会受到很大范围内的温度变化，短玻璃纤维增强热塑性树脂及工程塑料性能与价格不如 LFT 材料有竞争力。

#### （5）汽车中的同轴汽缸离合器辅助件

50%长玻璃纤维增强热塑性尼龙注射成型制品具有高的尺寸稳定性、高强度和冲击韧性能，具有高低温度条件下优异的耐蠕变性能，收缩率低，可替代铝合金浇铸件。同时，制件又具有光滑的表面，保持中心尺寸精确，以保证粘弹性衬套沿中心轴平稳转动。

## 七、投资估算， 效益分析

每条生产线设备投资大约在 200 万元。原材料成本包括纤维和热塑性树脂。

## 八、合作方式

技术转让/合作开发。

# 低温碳化硅薄膜制备和微加工技术转让

## 一、项目概述

碳化硅，又称人造金刚石，具有很好的力学、化学、电学性能，可应用于极端电子学器件。单晶、多晶碳化硅的加工需要极高的温度，用物理气相转移、低压化学气相淀积的方法制备。由于工艺温度高，对前向和后向工艺影响大，所以该方法不具有工艺兼容性。我们研制的低温碳化硅借由等离子体，在低温环境（300 度）下制备而成，辅以 400 度左右的炉退火，可实现对薄膜应力的良好控制（从压应力到张应力，控制精度约正负 30MPa）。整个工艺温度不超过 500 度，与传统集成电路加工具有很好的兼容性；制备出的碳化硅材料为非晶，具有良好的机械性能和化学稳定性。因此，此技术制备的碳化硅薄膜，可广泛应用于薄膜涂层，作磨损保护和腐蚀保护；也可用做机械结构，作传感部件，并用于恶劣的腐蚀性环境。

## 二、应用范围

等离子体加强化学气相淀积制备的碳化硅具有与集成电路加工良好的工艺兼容性，因此，可以方便的添加到集成电路工艺中，用作传感器结构层，敏感部件的材料，器件的钝化层，以及静电键合的介质层。除了应用于微加工领域，该材料还可以直接作为某些应用于特殊环境（比如辐射环境、腐蚀性环境）的器件或部件的保护涂层。

## 三、技术优势

碳化硅通过等离子体增强化学气相淀积(PECVD)在低温下制备，能够与集成电路工艺良好兼容，表 1 给出 PECVD 制备碳化硅的典型工艺参数。

表 1 PECVD SiC 典型工艺参数

PECVD 淀积参数	参数值
压力(mTorr)	1000
CH <sub>4</sub> 流量(sccm)	400
Ar 流量(sccm)	400
SiH <sub>4</sub> 流量(sccm)	20
低频功率(W)	300

高频功率(W)	300	在反
低频功率持续时间(s)	30	应
高频功率持续时间(s)	10	腔中，压力维
温度(°C)	300	持在
		1000mtorr，
		而温度稳定

在 300°C。反应电源的功率为 300W，频率采用高低频变换方式，高频 13.6MHz，低频 100kHz，交替进行。做为淀积过程的载流气体和保护气体，Ar 稳定为 400sccm 的流量。

采用上述工艺条件制备的 PECVD SiC 薄膜，其部分属性如 0。通过控制反应温度、气体流量、高低频功率及其持续时间等工艺参数可以在较大范围内实现对材料属性的调控，薄膜硬度可控制在 20GPa±4GPa，杨氏模量则在 180GPa±20GPa。

表 2 典型的 PECVD SiC 薄膜属性

薄膜属性	属性值
Si/C 原子比)	~ 1 : 1
H 含量 (原子百分比)	~ 35%
折射率	2.405
电阻率 (Ω·cm)	10 <sup>7</sup>
杨氏模量 (GPa)	150
应力 (MPa)	-200 ~ -450

同时，通过退火、掺杂和离子注入等辅助工艺手段可进一步实现对薄膜组分、应力、薄膜电阻率及机械性能等的调控。典型地，恒温 400°C 到 500°C 之间的炉退火，可基本消除薄膜中的压应力使薄膜呈现零应力或小的张应力。

#### 四、技术水平

目前关于低温碳化硅的研制单位并不多。荷兰代尔夫特大学从 1998 年开始这方面的研究，制备出低温碳化硅薄膜，并应用于压力传感器、器件封装和波导管中，其具体制备条件如下：

表 3 PECVD SiC 典型工艺参数（荷兰代尔夫特）

PECVD 淀积参数	参数值
压力(mTorr)	2250
CH <sub>4</sub> 流量(sccm)	3000
SiH <sub>4</sub> 流量(sccm)	100
低频功率(W)	500

高频功率(W)	500	相比而言， 我们的碳化硅 制备温度更低，
温度(℃)	400	

气体流量低，反应腔室内的压强低，生长速率相对稳定，应力、针孔情况更好。因此，我们从 2007 来，在微加工领域内的重要杂志 JMM 中发表多篇文章。引起了国内外关注。目前，我们与瑞士洛桑联邦理工（EPFL）保持友好合作关系，并联合申请了将碳化硅应用于生物燃料电池的中瑞联合项目，合作发表了优秀期刊文章；在国内，我们也长期与中国工程物理研究院电子工程研究所，和浩华传感器技术有限公司保持合作关系。

## 五、开发计划进度

北京大学微电子所是国内开展 MEMS 研究最早的单位之一，目前拥有国内最先进的“微米/纳米加工技术国家级重点实验室”，有国际先进水平的硅基 MEMS 关键加工设备，在 MEMS 加工技术研究中，始终保持与国际同步，到目前为止，在多种单项关键工艺开发的基础上，已开发出多套 MEMS 器件加工的基本工艺和标准工艺，为国内外几十家单位提供加工服务。本研究组从 2004 年就开始研究低温碳化硅的制备，到目前为止，已掌握了低温碳化硅制备（包括生长和退火）的关键技术，同时也研究该碳化硅的图形化技术（反应离子刻蚀和深度反应离子刻蚀），碳化硅作为玻璃腐蚀掩膜和键合介质层的关键工艺。在此基础上，我们开发了 SiC MEMS 标准工艺，并成功制备了两种 MEMS 器件，碳化硅压力传感器和碳化硅谐振器。

## 六、市场状况及市场预测

鉴于 PECVD SiC 的耐腐蚀，耐磨，耐辐照的化学和物理稳定性，以及在加工上的保型性和低温工艺兼容性，此材料可以广泛应用于器材的薄膜涂层，腐蚀性环境中敏感结构，并进一步应用于航天器或部件的抗辐照保护层，工业生产中的耐磨涂层和腐蚀性化学环境中的传感器检测结构，应用前景巨大。

## 七、所需费用

长期以来，我们一直保持“领头国内，冲击国际”的势头，在低温碳化硅的研制上花费大量精力，材料以及实验、测试费用等。所以该技术转让费用共计为 20 万元。

## 八、合作方式

技术开发与转让项目。



# 辐射制备纤维素微球吸附剂

## 一、项目概述

20 世纪以来，日趋加剧的重金属水污染，已对国民的生存安全构成重大威胁。因此防治重金属水污染，已成为保护水资源的一项重大课题。目前处理重金属污染的方法有化学沉淀法、离子交换法、反渗透法、过滤法、萃取法、氧化还原法和吸附法。吸附法相对而言是一种经济而又有效的办法，不引入二次离子，在吸附过程中不需要额外的能量输入、吸附后可以及时有效的分离，这些都符合目前所倡导的绿色化学的要求。而吸附法中最关键的就是选择吸附性能好的吸附剂，因此廉价、高效、因地制宜新型吸附材料的开发研制已经成为了科学家们研究的热点之一。在种类繁多的吸附剂之中，纤维素基吸附剂由于其成本低、可降解性和易于制备等优点，在实际水处理中具有广泛的应用前景。

该项目利用  $\gamma$  射线或电子束辐照方法制备成本低廉、吸附性能优异的纤维素基吸附剂，制备方法快速、简便、高收率、低成本、不对环境造成污染，十分有利于大规模工业化生产。

## 二、应用范围

用于含铬矿石加工、电镀、皮革鞣制及印染等行业排放的废水处理。

## 三、技术优势

该项目制备的吸附剂在 30 分钟内可以达到吸附平衡，对  $\text{Cr(VI)}$  的理论吸附量高达 123 mg/g，远高于其它同类改性天然高分子吸附材料。因此该吸附剂在水处理上极具应用潜力。

## 四、开发计划进度

本项目已经完成实验室阶段的研究，正在进行小批量试制阶段。

## 五、市场状况及市场预测

目前实际应用中广泛使用的吸附剂大多是通过在基材上进行修饰改性制备的。在基材的选用上通常都是聚乙烯、聚丙烯这种工业制备出来的树脂。这些都是通过石油、天然气等不可再生资源制备出来的。地球上现存的石油和天然气的储量是非常有限的，少则几十年，多则百余年将被耗尽。因此，主要依靠石油和天然气为原料合成各种功能性高分子材料正面临着原料来源日益枯竭的困境。另一方面，通过石油化工合成的高分子功能材料都是难于降解的，特别是随着塑料工业的快速发展，由塑料制品造成的“白色污染”对人类的生产和生活环境带来了极大的危害。由于本技术提供的制备方法具有快速、简便、高收率、低成本、不对环境造成污染等优点，十分有利于大规模工业化生产。制备的纤维素基吸附剂具有成本低、可降解性和易于制备等优点，所以预测一旦投入市场，市场的潜力十分巨大。

## 六、投资估算，效益分析

本项目生产的吸附剂的成本可控制在 15000 元/吨左右，产品的售价为约 50000 元/吨。同时，还可回收相当的铬离子，具有显著的社会与环境效益。

## 七、合作方式

合作研发。

# 辐射制备石墨烯及其纳米金属复合材料

## 一、项目概述

石墨烯是一种由碳原子以 $sp^2$ 杂化轨道组成二维蜂窝状六角晶格的平面薄膜，它只有一个碳原子厚度，是目前已知最薄的一种材料。这种厚度的石墨烯拥有巨大的比表面积，优异的导电性，热稳定性和机械性能，因此国际上已有越来越多的学者参与到石墨烯的合成及制备当中。目前石墨烯主要的制备方法包括微机械剥离法、外延生长法、氧化石墨还原法和气相沉积法四种。其中氧化石墨还原法是目前成本最低且最容易实现规模化生产的石墨烯制备方法。它是将成本较低的天然石墨与强酸和强氧化物质反应生成氧化石墨，然后经过超声分散并加入还原剂去除氧化石墨表面的含氧基团，得到石墨烯。一般的化学法还原过程中需要用到有毒的强还原剂肼和硼氢化钠，或是要求在高温或强腐蚀性条件下进行，这些都限制了石墨烯的规模化生产。

本项目利用 $\gamma$ 射线辐照方法对氧化石墨进行还原。在还原过程中还可以对石墨烯进行功能化修饰或金属纳米粒子负载，制备出性能优异的石墨烯纳米片及其纳米金属复合材料。

## 二、应用范围

制备的石墨烯具有优异的电学性能，可望在电磁屏蔽、信息存储、通讯工程、电动汽车等领域有独特的应用优势和广阔的应用前景。

## 三、技术优势

本项技术的特点是成本低、适合宏量制备。如采用本方法制备的石墨烯/聚苯乙烯复合材料的渗流阈值低至0.24 vol.%，在石墨烯体积分数仅为2.3 vol.%时，聚合物的电导率高达45 S/m。制备的石墨烯纳米金属复合材料应用在超级电容器电极材料上时有更高的比电容（155 F/g）和更好的大电流倍率性（20 A/g的大电流密度下，比电容保持率为72%）。

## 四、技术水平

本技术是自主研发的具有自主知识产权的创新性技术，在国内外均属首创，已经申请国家发明专利两项。

## 五、开发计划进度

本项目已经完成实验室阶段的研究工作，正在进行小批量试制阶段。

## 六、市场状况及市场预测

石墨烯的高强度、高导电性及传热性、超大的比表面积等特性能够在航天军工、锂离子电池、超级电容器、可折叠显示屏等多领域有潜在应用。目前石墨烯还处在研发阶段，各国对该新兴材料还处于一个专利布局期，尚还没有出现产业化动向，整个产业链也还没有形成。但高达几千元/克的产品价格和广阔的市场前景使得各国对石墨烯的研究开发一直没有停止过。业内预计 2015 年能够实现石墨烯的规模化量产。由于本技术提供的制备方法具有快速、简便、高收率、低成本、不对环境造成污染等优点，十分有利于大规模工业化生产，所以预测一旦投入市场，市场的潜力十分巨大。

## 七、投资估算，效益分析

目前，石墨烯市场售价为 3000~10000 元/克（按纯度不同），采用辐照工艺制备石墨烯，因原材料成本低（石墨粉 40 元/千克）、生产工艺简单，产品纯度高，产品收率高，固定资产投资少，预计其总的生产成本不会超过 2000 元/克，极具市场竞争力，利润空间很大。

## 八、合作方式

合作研发。

# 时间分辨光致发光

## 一、项目概述

时间分辨光致发光是指在脉冲单色光照射下,探测物质激发态辐射跃迁光谱随时间变化动力学过程的光谱技术。

我们实验室利用完备的紫外-可见-红外飞秒脉冲激光系统测试包括太阳能电池材料(GaAs 和 GaInP,等宽禁带半导体材料)和宽禁带半导体,如 GaN 和 ZnO 的时域光致发光谱,从而得到这些半导体材料和器件中载流子寿命的信息。

## 二、应用范围

激光的应用更使时间分辨光致发光分析方法深入到微区、选择激发及瞬态过程的领域,使它又进一步成为重要的研究手段,应用到物理学、材料科学、化学及分子生物学等领域。该设备尤其适用于 LED 材料,太阳能电池等研发和生产机构,用于相关样品和器件的少子寿命的测量。

光致发光可以提供有关材料的结构、成分及环境原子排列、能隙等的信息。而时间分辨的光制发光能够提供材料和器件中载流子的寿命的信息,我们的高时间分辨保证 50ps 的时间分辨精度。

## 三、技术特点和技术指标

**技术特点:** 时间分辨光致发光是一种非破坏性的、灵敏度高的分析方法。

**技术指标:** 飞秒激光脉冲激发下时域分辨可达到 50ps 量级。时间分辨为 50ps,带隙对应波长测量范围从 267 nm 到 1100nm,对样品的空间分辨约 1000nm。

**相关设备:** coherent Mira+SHG/THG 脉冲激光系统, TCSPC 系统, 低温腔。

## 四、应用实例

目前已经测试出 GaAs、GaInP、GaN, 单层 MoS<sub>2</sub> 及 GaSe 的光致发光谱, 测试系统已经搭建成功

## 五、技术服务与咨询费

在红外波段 1100 nm 到 2400 nm 的扩展，有现成的近红外脉冲光源，需要购买时间分辨的 APD，如有该方面的需求，可设计搭建合作平台，硬件投资约 50 万人民币。现有设备基础上的合作可签订技术合作合同，费用约为 200 人民币每小时工作量加适量年维护费用。低温和强磁场条件的测量视情况而定。

## 六、合作方式

技术服务与技术咨询。