

机械球磨法在纳米储氢材料制备中的应用

刘 培 刘博古 张倩倩 陈海鹏 周仕学*

(山东科技大学化学与环境工程学院, 青岛 266590)

摘 要 机械球磨法是纳米储氢材料制备和加工的重要方法之一。通过机械球磨法制备的材料具有纳米化、合金化和非晶化等优良特性, 储氢材料的动力学和热力学性能得到改善。机械球磨法操作工艺简单、成本低、效率高, 使其成为制备纳米储氢材料的理想方法之一。简要介绍了机械球磨法的基本原理, 重点阐述了机械球磨法在制备纳米储氢材料方面的应用, 并对影响机械球磨效果的主要因素进行了分析。对于机械球磨法在制备纳米储氢材料领域的实际应用具有一定的指导意义。

关键词 机械球磨法, 储氢材料, 纳米材料, 助磨剂

Application of mechanical ball milling in preparation of nano hydrogen storage material

Liu Pei Liu Bogu Zhang Qianqian Chen Haipeng Zhou Shixue

(College of Chemical & Environmental Engineering, Shandong University of Science & Technology, Qingdao 266590)

Abstract Mechanical ball milling is one of the important methods for preparing and processing nano hydrogen storage materials. By mechanical ball milling, nano hydrogen storage materials with good characteristics, such as refinement, alloying and amorphization can be prepared. The kinetic and thermodynamic properties of materials are significantly improved. Simple operation, low cost and high efficiency make mechanical ball milling became one of the ideal methods for preparing nano hydrogen storage materials. The basic principles of mechanical ball milling were briefly introduced. And the applications of mechanical ball milling for preparing nano hydrogen storage materials were mainly summed up. Main influencing factors on the effect of mechanical ball milling were investigated. This work contributes to the practical application of mechanical ball milling in the field of preparing nano hydrogen storage materials.

Key words mechanical ball milling, hydrogen storage material, nanomaterial, milling aid

纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围(1~100nm)或由它们作为基本单元构成的材料。由于材料的超细化, 其表面的电子结构和晶体结构发生变化, 产生了表面效应、小尺寸效应、量子效应和宏观量子隧道效应, 从而使其在磁性、光发射、光吸收、导热性、化学活性、敏感特性、电学及力学等方面表现出独特的性能。因此, 纳米材料被广泛认为是 21 世纪最重要的新型材料之一。纳米材料制备技术主要包括物理法(离子溅射^[1]、分子束外延技术^[2]、机械球磨法^[3]、物理蒸镀^[4]以及激光蒸发/凝聚技术^[5]等)和化学法(化学气相沉积^[6]、化学沉淀法^[7]、水热合成法^[8]、溶胶-凝胶法^[9]、溶剂

蒸发法^[10]、微乳液法^[11]、激光气相法^[12]、气相等离子体沉积法^[13]、表面化学修饰法^[14]、金属醇盐水解法^[15]、模板反应法^[16]等)。机械球磨法因其操作简单、成本低而被广泛应用^[17]。球磨使得颗粒不断细化, 生成的亚稳态相和非晶态相能够显著提高储氢合金的表面活性, 但过程易受到外来杂质的污染^[18]。机械球磨法是改良复合材料性能的重要途径^[19]。

1 机械球磨法原理

机械球磨法是一种通过外部机械力的作用, 即通过研磨球、研磨罐和颗粒的频繁碰撞, 实现物料的

基金项目:国家自然科学基金(U1610103 和 21805169); 山东省自然科学基金(ZR2018PEM003 和 ZR2018BB069); 山东科技大学研究基金(SDK-DYC180366)

作者简介:刘培(1989-), 女, 博士, 主要从事催化剂合成和镁基储氢材料的改性研究。

联系人:周仕学(1966-), 男, 教授, 博士研究生导师。

混匀、细化或合成的方法。在球磨过程中,物料颗粒被反复挤压、变形、断裂、焊合^[20]。随着球磨过程的延续,逐渐产生细化应力、应变、缺陷以及大量的纳米晶界和相界,使粉末活性大大提高,甚至诱发多相化学反应^[21]。刘欣等^[22]认为只有通过不断的变形、焊合、破碎和细化,才能使粉末在球磨过程中积累能量,从而增加合金元素在原子尺度上的接触几率,加速原子间扩散,提高非晶相生成率。

Liang 等^[23]机械球磨 $\text{MgH}_2 + \text{LaNi}_5$ 体系, Mg 粒径迅速减小,吸放氢动力学性能提高。Huot 等^[24]研究发现,球磨后 MgH_2 的比表面积增大了 10 倍,放氢动力学明显加快,放氢活化能由 156 kJ/mol 降到 120 kJ/mol。Zaluska 等^[25]的研究结果表明,球磨使得 MgH_2 和 Mg_2NiH_4 的分解温度分别降低 100℃ 和 40℃,球磨导致颗粒粉化和畸变是氢化物分解温度降低的主要原因。Singh 等^[26]利用机械球磨法得到不同纳米尺寸的 CeO_2 颗粒,并探究其对 MgH_2 储氢性能的影响。结果表明,添加 2% CeO_2 (10~15 nm, wt, 质量分数,下同)的 MgH_2 球磨 30 h 后放氢温度降低 45℃,且放氢后的再吸氢速率是纯 MgH_2 的 1.5 倍,表观活化能为 84 kJ/mol (纯 MgH_2 为 98 kJ/mol)。朱璞等^[27]研究发现,机械球磨可有效细化 MgH_2 颗粒;在微量 Al_2O_3 陶瓷颗粒与机械球磨的协同作用下, MgH_2 颗粒的细化效果更为显著。与纯 MgH_2 球磨体系相比,掺杂微量 Al_2O_3 能够有效地降低 MgH_2 体系的放氢温度 (降低 50℃),同时放氢速率有所提高。

2 机械球磨法制备纳米储氢材料的分类

储氢材料是一类能可逆吸收和释放 H_2 的材料。普通储氢材料一般粒度较大,储氢性能不佳,因此需要预先将材料纳米化。Reiser 等^[28]认为与 H_2 反应的 Mg 颗粒粒径需要达到 25~100 nm。Vigeholm 等^[29]也认为粒径小于 75 nm 的纯 Mg 在 575 K 且氢压超过平衡压力的条件下很容易吸氢。机械球磨法可以快速将颗粒细化,达到需要的粒度范围。Zaluska 等^[30]在 H_2 气氛下球磨单质镁得到的纳米晶镁 (粒径 30 nm) 在 1.0 MPa、300℃ 条件下 20 min 内储氢量即达 4.0%,而多晶镁在 300℃ 时基本不吸氢。

机械球磨过程中,物料颗粒的粒度会达到一个极限值^[31]。很难将金属镁机械球磨至 20 μm 以下^[32]。这是由于当物料的研磨进入到超细粉碎范围内时,粉碎过程越来越困难。大多数粉磨系统都

存在一个实际的研磨极限,这一极限主要取决于研磨产物颗粒产生重新聚积的倾向,以及聚积与破碎之间所建立起来的物理平衡。因此,过度延长球磨时间是毫无意义的,只会导致能耗的增加。

尽管通过机械球磨法可以得到纳米级的储氢材料,但颗粒粒径范围较大。球磨 12 h 后金属镁的粒度分布在 20~80 nm 之间,中值为 45.1 nm^[31]。

2.1 机械球磨诱发合成反应

机械球磨法制备纳米储氢材料的基本原理是机械力化学。Tan 等^[33]的研究表明,球磨产生的机械能可以破坏化学键,从而产生悬键,有利于化学反应的活化。机械球磨法可以诱发分解反应、合成反应、相变反应和复分解反应。

机械球磨可以将机械能转化为热能来诱发合成反应的进行。例如,金属 Mg 和金属 Ni 可以通过机械球磨生成 Mg_2Ni 储氢合金^[34]。

Liang 等^[35]用 Ti 部分取代 Mg 采用机械合金化法合成了 $\text{Mg}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}$, 研究发现机械合金化的三元化合物不用预活化即可在 473 K 下吸氢,且纳米晶的 $\text{Mg}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}$ 具有良好的吸放氢动力学性能。Gennari 等^[36]发现向镁中添加 Ge 能够使 MgH_2 的放氢温度降低 50~150℃。这是由于 Ge 为氢的扩散提供了更多的通道,使氢在颗粒内迁移更加容易^[37]。

机械球磨法还可以诱发非均相合成反应。例如,金属镁在 H_2 氛围下机械球磨,可生成储氢材料 MgH_2 ^[38-39]。该反应可在 2 h 内完成。

2.2 机械球磨诱发相变反应

相变反应是指具有多种晶型的物质在高温下由一种晶型转为另一种晶型的反应。 MgH_2 不同晶型之间的相互转变是典型的相变反应^[24]。机械球磨 β 态 MgH_2 可部分转化为 γ 态 MgH_2 。

2.3 机械球磨法诱发复分解反应

复分解反应是由两种化合物互相交换成分,生成另外两种化合物的反应。Soloveichik 等^[40]以 MgCl_2 和 NaBH_4 为原料,二乙醚为分散剂,机械球磨 24 h 后 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 的产率高达 77.5%。

2.4 机械球磨诱发分解反应

分解反应是指一种物质分解成两种或两种以上单质或化合物的反应。一般分解反应需要,在高温下才能进行,机械球磨可以通过磨球之间的相互碰撞或摩擦形成局部高温,从而诱发反应的发生。Balema 等^[41]在 He 气氛下球磨 LiAlH_4 ,当球磨时间达到 110 h 时 LiAlH_4 分解成 Li_3AlH_6 、Al 和 H_2 。

3 机械球磨法制备纳米储氢材料的影响因素

在机械球磨过程中,粉末发生破碎细化所需要的能量来源于磨球的撞击和剪切作用。球磨转速低时,球的相互运动以摩擦为主,撞击比例很小,球磨机理主要为摩擦和剪切。选择合适的球磨转速、球磨时间、球磨介质、助剂、气氛等条件提供合理的球磨能量对于纳米材料的制备很重要。

3.1 球磨转速

张莲芝等^[19]采用机械球磨法制备 Fe_3O_4 纳米磁性颗粒。结果表明,球磨转速控制在 $180\sim 220\text{ r/min}$ 时研磨效果最佳。蔡晓兰等^[42]在惰性气体保护下用高能研磨法制备超细鳞片状锌粉。通过控制转速和气氛,制备出的最佳原料粒径为 $7.0\sim 15.0\mu\text{m}$ 。

3.2 球磨时间

在机械球磨法过程中,球磨时间对纳米储氢材料的粒度、比表面积、晶体结构以及放氢性能等都有重要影响。以往研究表明^[32],随着球磨时间的延长,镁的粒度降低,但是球磨时间过长,球磨对物料的粉碎作用不明显。还有研究表明^[34],球磨时间从 3h 增加到 80h,镁和镍的衍射峰明显宽化,而且出现新相 Mg_2Ni 。Huot 等^[24]发现球磨时间从 2h 增加到 20h, MgH_2 晶型发生转变。胡秀颖等^[43]研究了球磨时间对镁碳复合储氢材料(40Mg60C)结构和性能的影响。结果表明,球磨 2h 材料的粒度即可达到纳米级($10\sim 20\text{nm}$),继续延长球磨时间,材料团聚程度反而加重。Barkhordarian 等^[44]研究了球磨时间对镁氢化物放氢性能的影响,发现球磨时间由 2h 延长到 100h 时, 300°C 下完全放氢所需的时间由 3000s 缩短至 300s。杨敏建等^[45]研究发现,适当延长球磨时间可以提高非晶纳米相在材料中的含量,同时降低材料的放氢平台压和放氢焓变,从而降低材料的相结构稳定性,增强解氢能力,最终改善材料的放氢性能。

3.3 球磨介质

最常用的球磨介质为球介质,制作研磨介质的材料多为经特殊加工的铸铁或合金,其次有陶瓷、氧化铝等。Khan 等^[46]的研究结果表明氯化钠作为球磨介质能有效抑制胺化纳米金刚石(DNDs)的团聚现象。卢国俭等^[47]将微晶碳和镁粉在 H_2 气氛下反应球磨,球磨 3h 得到的镁碳复合材料粒度即可达到 $20\sim 120\text{nm}$,说明适量微晶碳的引入,有利于短时间内实现镁粉的纳米化。

3.4 球磨助剂

当储氢材料硬度较大,难以细化时,需加入适量的助磨剂。Song 等^[48]分别以 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 和 CeO_2 为助磨剂添加在镁基储氢材料中,通过球磨得到纳米 Mg 基复相合金,吸氢性能显著改善。

当储氢材料易团聚时,需加入适量的分散剂。常用的分散剂包括 MoS_2 、石墨、微晶碳等。Kondo 等^[49]以 Mg 和 $\text{TiFe}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}$ 为原料,在正己烷中湿磨制备 $\text{Mg-50}\%\text{TiFe}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}$ 复合储氢材料。结果表明, $\text{TiFe}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}$ 均匀分散在 Mg 中,材料在 25°C 即开始吸氢,吸放氢性能随分散性的改善而提高。

当储氢材料极易细化而超出目的粒度范围时,需加入适量的润滑剂。Zhou 等^[39]研究发现,在 H_2 氛围下,添加 30%微晶碳,机械球磨镁粉 3h 后即可得到 $20\sim 60\text{nm}$ 的镁基储氢材料, MgH_2 晶粒大小随球磨时间的增加基本不变,表明微晶碳起到了良好的润滑作用。

添加适当的球磨助剂可以提高储氢材料的表面活性。Spasov 等^[50]在镁中添加多种碳添加剂(炭黑 CB、无定形碳 AC、纳米金刚石 ND),球磨制备纳米储氢材料。 MgH_2 晶粒粒径为 $80\sim 100\text{nm}$,而被碳包裹的 MgH_2 粒径为 $5\sim 19\mu\text{m}$ 。根据差示扫描量热分析, Mg-C 纳米材料初始氢化温度为 200°C ,比纯 MgH_2 降低 100°C 左右。

3.5 球磨气氛

由于机械球磨过程伴随大量能量输出,因此输出的能量极有可能影响球磨罐内的气体环境。当物料在空气中相对稳定时,球磨气氛可直接使用空气。而当物料极易被氧化时,需将球磨罐抽真空,或用惰性气体置换出内部空气。例如在空气气氛下,金属镁极易被氧化成 MgO ,损失有效储氢组分。因此,机械球磨制备纳米储氢材料时,需根据物料的性质选择合适的球磨气氛。

4 结语

机械球磨法通过研磨、分散以及诱发化学反应制备纳米储氢材料。通过调整球磨参数,可以实现纳米储氢材料的可控加工和制备。但存在颗粒粒度分布不均的现实问题,给机械球磨法的实际应用带来一定影响。随着球磨工艺的日益完善和纳米技术的不断进步,机械球磨法以其成本低、效率高以及操作简单的优点,未来必将在纳米储氢材料制备领域占有一席之地。

参考文献

- [1] Castro M, Cuerno R, Vázquez L, et al. Self-organized ordering of nanostructures produced by ion-beam sputtering[J]. Physical Review Letters, 2005, 94(1): 1-4.
- [2] Plante M, LaPierre R. Growth mechanisms of GaAs nanowires by gas source molecular beam epitaxy[J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 286(2): 394-399.
- [3] Yadav T P, Yadav R M, Singh D P. Mechanical milling: a top down approach for the synthesis of nanomaterials and nanocomposites[J]. Nanoscience and Nanotechnology, 2012, 2(3): 22-48.
- [4] Wang X, Huang L, Niu L, et al. The impacts of growth temperature on morphologies, compositions and optical properties of Mg-doped ZnO nanomaterials by chemical vapor deposition[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 622: 440-445.
- [5] Darwish A M, Burkett A, Blackwell A, et al. Polymer-inorganic nano-composite thin film upconversion light emitters prepared by double-beam matrix assisted pulsed laser evaporation (db-maple) method[J]. Composites Part B: Engineering, 2015, 68: 355-364.
- [6] Ling X, Lee Y H, Lin Y, et al. Role of the seeding promoter in MoS₂ growth by chemical vapor deposition[J]. Nano Letters, 2014, 14(2): 464-472.
- [7] Raj B G S, Asiri A M, Wu J J, et al. Synthesis of Mn₃O₄ nanoparticles via chemical precipitation approach for supercapacitor application[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 636: 234-240.
- [8] Köseoglu Y. Peg-assisted hydrothermal synthesis and characterization of Co_{0.1}Zn_{0.9}O DMS nanoparticles[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015, 373: 195-199.
- [9] Carvalho J M, Rodrigues L C, Felinto M C, et al. Structure-property relationship of luminescent zirconia nanomaterials obtained by sol-gel method[J]. Journal of Materials Science, 2015, 50(2): 873-881.
- [10] Zeng H, Wang Q, Rao Y. Ultrafine β -AgVO₃ nanoribbons derived from α -AgVO₃ nanorods by water evaporation method and its application for lithium ion batteries[J]. RSC Advances, 2015, 5(4): 3011-3015.
- [11] Chen L, Kong W, Yao J, et al. Synthesis and characterization of Mn-Co-Ni-O ceramic nanoparticles by reverse microemulsion method[J]. Ceramics International, 2015, 41(2): 2847-2851.
- [12] Chen Y, Tian X, Zeng W, et al. Vapor-phase preparation of gold nanocrystals by chloroauric acid pyrolysis[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 439: 21-27.
- [13] Chang X, Li W, Yang J, et al. Direct plasma deposition of amorphous Si/C nanocomposites as high performance anodes for lithium ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3: 3522-3528.
- [14] Guo Y, Xu K, Wu C, et al. Surface chemical-modification for engineering the intrinsic physical properties of inorganic two-dimensional nanomaterials[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44: 637-646.
- [15] 周双六, 朱其永. 金属醇盐水解法制备纳米氧化物 LiAlO₂[J]. 硅酸盐通报, 2005, 24(3): 25-28.
- [16] Hulteen J. A general template-based method for the preparation of nanomaterials[J]. Journal of Materials Chemistry, 1997, 7(7): 1075-1087.
- [17] Huaming Y, Jin O, Ke Z, et al. Research progress of mechanochemical preparation of nanomaterials[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2005, 24(3): 239-244.
- [18] 许胜, 高金良, 尚宏伟, 等. 镁基贮氢合金吸放氢动力学研究进展[J]. 金属功能材料, 2014, 21(1): 38-45.
- [19] 张莲芝, 魏镜波, 吴张永. 机械球磨法制备纳米 Fe₃O₄ 磁性颗粒研磨效果影响因素的研究[J]. 材料导报, 2015, 29(26): 16-18.
- [20] Zhang D L. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling[J]. Progress in Materials Science, 2004, 49(3-4): 537-560.
- [21] 刘银, 王静, 张明旭, 等. 机械球磨法制备纳米材料的研究进展[J]. 材料导报, 2003, 17(7): 20-22.
- [22] 刘欣, 王敬丰, 覃彬, 等. 非晶态镁基储氢合金的研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(10): 120-122.
- [23] Liang G, Huot J, Boily S. Hydrogen storage in mechanically milled Mg-LaNi₅ composite[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 297(1-2): 261-265.
- [24] Huot J, Liang G, Boily S, et al. Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 293-295: 495-500.
- [25] Zaluska A, Zaluski L, Strom-Olsen J. Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and Mg₂Ni[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 289(1-2): 197-206.
- [26] Singh R K, Sadhasivam T, Sheeja G I, et al. Effect of different sized CeO₂ nano particles on decomposition and hydrogen absorption kinetics of magnesium hydride[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(14): 6221-6225.
- [27] 朱璞, 张健, 郭书振, 等. MgH₂-Al₂O₃ 球磨储氢复合体系的组织结构及解氢性能[J]. 材料导报, 2013, 27(22): 145-147.
- [28] Reiser A, Bogdanović B, Schlichte K. The application of Mg-based metal-hydrides as heat energy storage systems[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2000, 25(5): 425-430.
- [29] Vigeholm B, Kjoller J, Larsen B, et al. Formation and decomposition of magnesium hydride[J]. Journal of the Less Common Metals, 1983, 89(1): 135-144.
- [30] Zaluska A, Zaluski L, Ström-Olsen J. Structure, catalysis and atomic reactions on the nano-scale: a systematic approach to metal hydrides for hydrogen storage[J]. Applied Physics A, 2001, 72(2): 157-165.
- [31] Hwang S, Nishimura C, McCormick P. Mechanical milling of magnesium powder[J]. Materials Science and Engineering: A, 2001, 318(1): 22-33.
- [32] Grosjean M H, Zidoune M, Roué L, et al. Effect of ball milling

- on the corrosion resistance of magnesium in aqueous media [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(15): 2461-2470.
- [33] Tan Xing, Sunarso Jaka, Yang Wenrong, et al. Ball milling: a green mechanochemical approach for synthesis of nitrogen doped carbon nanoparticles[J]. *The Royal Society of Chemistry*, 2013, 5: 7970-7976.
- [34] Liang G, Boily S, Huot J, et al. Mechanical alloying and hydrogen absorption properties of the Mg-Ni system[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1998, 267(1): 302-306.
- [35] Liang G, Huot J, Boily S, et al. Hydrogen storage properties of nanocrystalline $\text{Mg}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}$ made by mechanical alloying[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999, 282(1): 286-290.
- [36] Gennari F C, Castra F J, Urretavizcaya G, et al. Catalytic effect of Ge on hydrogen desorption from MgH_2 [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 334: 277.
- [37] 张健, 周恺武, 刘金水, 等. 镁基储氢材料的研究进展与发展趋势[J]. *材料导报*, 2007, 21(6): 70-74.
- [38] Zhou S, Zhang X, Li T, et al. Nano-confined magnesium for hydrogen storage from reactive milling with anthracite carbon as milling aid[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39: 13628-13633.
- [39] Zhou S, Zhang Q, Ran W, et al. Evolution of magnesium during reactive milling under hydrogen atmosphere with crystalline carbon as milling aid [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 581: 472-478.
- [40] Soloveichik G L, Andrus M, Gao Y, et al. Magnesium borohydride as a hydrogen storage material: synthesis of unsolvated $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(5): 2144-2152.
- [41] Balema V P, Pecharsky V K, Dennis K W. Solid state phase transformations in LiAlH_4 during high-energy ball-milling [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, 313: 69-74.
- [42] 蔡晓兰, 林兴铭, 王国富. 高能球磨法制备超细鳞片状锌粉[J]. *有色金属*, 2004, 56(3): 29-30.
- [43] 胡秀颖, 周仕学, 王振华, 等. 球磨时间对镁碳复合储氢材料结构和性能的影响[J]. *功能材料*, 2008, 39(3): 424-425.
- [44] Barkbordarian G, Klassen T, Bormann R. Kinetic investigation of the effect of milling time on the hydrogen sorption reaction of magnesium catalyzed with different Nb_2O_5 contents [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 407: 249-255.
- [45] 杨敏建, 陈燕芹, 武声金, 等. 镁碳复合储氢材料 70Mg30C 的放氢热力学分析[J]. *化工新型材料*, 2015, 43(11): 151-153.
- [46] Khan Muhammad, Shahzad Naveed, Xiong Chuanyin, et al. Dispersion behavior and the influences of ball milling technique on functionalization of detonated nano-diamonds [J]. *Diamond & Related Materials*, 2016, 61: 32-40.
- [47] 卢国俭, 孙德成, 周仕学, 等. 微晶碳对镁粉快速纳米化、储氢体系温度的影响研究[J]. *化工新型材料*, 2010, 38(1): 70-71.
- [48] Song M Y, Bobet J L, Darriet B. Improvement in hydrogen sorption properties of mg by reactive mechanical grinding with Cr_2O_3 , Al_2O_3 and CeO_2 [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 340(1-2): 256-262.
- [49] Kondo T, Shindo K, Arakawa M, et al. Microstructure and hydrogen absorption-desorption properties of Mg-TiFe_{0.92}Mn_{0.08} composites prepared by wet mechanical milling [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 375(1-2): 283-291.
- [50] Spassov T, Zlatanova Z, Spassova M, et al. Hydrogen sorption properties of ball-milled Mg-C nanocomposites [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35 (19): 10396-10403.

收稿日期: 2017-05-11

修稿日期: 2018-05-15

上海有机所在聚酮天然产物的合成领域取得重要进展

Lasonolide 家族是 1994 年到 1997 年间美国科学家从海绵 *Forcepia* sp. 中分离得到一类二十元多烯大环内酯聚酮天然产物。生物活性测试表明, lasonolide A 具有极强的抗肿瘤活性, 对 Burkitt 淋巴瘤、前髓癌细胞、乳腺癌和结肠癌细胞的 G0 期均表现出不同程度的干扰作用。

但由于海洋生态系统脆弱, 重新从自然界获取非常困难, 因此该天然产物成为化学合成和生物合成研究的热点。自确定化学结构以来, 共有五个研究小组完成了该分子的化学全合成, 但大多合成路线效率偏低, 难以提供后续研究所需的样品及其类似物。

中国科学院上海有机化学研究所天然产物有机合成化学重点实验室的洪然课题组近期完成了 lasonolide A 的对映选择性全合成。他们在研究中巧妙地把硼氢化/氧化和酶催化的动力学拆分结合起来, 提供了全新的合成策略。

动力学拆分是经典的手性化合物的制备方法, 其特点在于通过拆分可同时获得 R 与 S 构型产物, 但合成中往往只利用其中的一个对映异构体, 另一个对映体的回收利用免不了额外的化学转化。该课题组设计一系列的立体选择性的硼氢化/氧化的方法, 将拆分所得的 R 与 S 构型产物通过平行的路线分别合成目标分子中不同的手性结构片段, 然后在全合成的后期重新汇聚到目标分子中。该合成策略可以完美地将动力学拆分的手性利用率达到 100%。其中运用的酶拆分(EKR)和构建多手性中心的四氢吡喃环的方法均是该团队先前所发展的合成方法, 而且研究中利用烷基硼烷作为醇和酸的保护基也是独特新颖的设计。该工作以最长线性 15 步的化学反应和 12% 的总收率合成了 35.8mg 的 lasonolide A, 为后续化合物的积累和类似物的合成奠定了方法学的基础。(新型)