

# 綠色/永續化學資訊分享

化學中心© 2010.10.31

資料蒐集© 國立清華大學化學系凌永健教授

## 研究突破 2

研發出對環境友好的氧催化水溶液：使用無需有機配體穩定的金鉑/二氧化鈦膠體奈米顆粒系統	2
磺化氧化矽/碳複合材料作為新型水解纖維素為葡萄糖的催化劑	2
將生物質催化轉化為生質燃料	3
離子液體的生物降解探討	4
自組裝合成生物學中的捲曲螺旋：靈感和進展	4
飛升的分析化學	5
細胞內分子運輸與控制的反應擴散系統	6
綠色樣品製備技術	6
古老物質的新機會	7
最近在聚合物化學上使用綠色溶劑的研究發展	7
透過超臨界甲醇的氫氣轉換催化分解在有機溶劑中的木質素	8
槐糖脂：酵母衍生醣脂作為結構導向環保劑的自組奈米材料	9
綠色光化學：使用微乳液作為綠色媒介於光氧化反應中	9
利用可見光催化產生氫氣的硫化鎘量子點敏化硫鎘光觸媒固體液體材料	10

## 業界新聞 11

CIGS薄膜太陽能電池新轉換效率達 20.3%	11
取經航太技術以提高太陽能電池板效率	11
中國開發出太陽能光伏電池用高導電性銀粉材料	11
利用單晶薄膜提高太陽能電池效率	11

## 相關訊息 12

2010 總統綠色化學挑戰獎(上)	12
「綠色奈米技術」	16
「綠色奈米技術：永續性和能源建構環境的解決方案」	17
「新興能源產業及發展策略」	17
「綠建築 84 技術：綠色建築設計指南」	17
「紅色中國綠色錢潮：十二五規劃的大翻轉」	17

## 研討會訊息 18

第三屆世界環保大會	18
新型太陽能電池及應用技術研討會	18
2010年台日雙邊研討會- 綠能光電產業之透明導電薄膜技術交流研討會	18
綠能就業GREEN JOB 博覽會	18
2010中國（成都）新能源國際峰會暨展覽會	18
碳好玩博覽會	18
綠能產業商機暨投資研討會（IDAHO GREEN SEMINAR）	18
2010台灣國際綠色產業展 - 能源、環保、水科技展覽	18
2011第六屆亞洲光伏工業論壇	19

## 研究突破

### 研發出對環境友好的氧催化水溶液：使用無需有機配體穩定的金鉑/二氧化鈦膠體奈米顆粒系統

Environmentally benign aqueous oxidative catalysis using AuPd/TiO<sub>2</sub> colloidal nanoparticle system stabilized in absence of organic ligands

使用高效、環保的奈米粒子在良性催化研究上越來越受到重視，尤其是利用黃金與鈀奈米粒子作相關研究已經成為一個重要的領域。科學家近期提出一個簡單、可靠和具有成本效益而且更重要的是無須使用有機配體的水相二氧化鈦分散金鈀奈米系統，這一個新型穩定催化活性系統。該系統的主要優點是，它在製備成膠體狀態使用前時，無需乾燥和燒結處理就可以展現出催化活性，並在氧化時仍維持膠狀穩定態。該系統搭配過氧化氫或者大氣中的氧氣下，都可以呈現良好氧化催化效能，科學家成功地示範出在常溫下 1-苯乙醇的氧化的水相模型。科學家探討了不同膠體穩定性、顆粒大小和水相氧化催化與水相二氧化鈦分散金鈀奈米系統製備和表徵的關連性。主要發現奈米階級的金核與鈀殼薄結構（百分之70莫爾數比的黃金，百分之30莫爾數比的鈀，即Au<sub>70</sub>Pd<sub>30</sub>/TiO<sub>2</sub>）提供了最高催化活性的表現。科學家研發出該可在常溫與一般大氣下氧氣環境的氧化催化系統，突顯出了未來進一步發展綠色催化體系的潛在優勢。提供了未來工業上發展具可行性且對環境友好的全無機膠體粒子催化劑新平台系統。

資料出處：*Green Chem.*, 2010, **12**, 1615–1622

### 磺化氧化矽/碳複合材料作為新型水解纖維素為葡萄糖的催化劑

Sulfonated silica/carbon nanocomposites as novel catalysts for hydrolysis of cellulose to glucose

減少對化石燃料資源的依賴為國際間的研究重點，利用生物煉製過程來發展高效選擇性轉化纖維素成生物質催化劑系統，更是全人類共同面對的挑戰之一。裂解纖維素中無水葡萄糖的β-1,4-配糖鍵是最基本，且扮演著生產植物性生質燃料與植物基化學品非常重要的角色。但是，在目前許多纖維素水解例子中，利用礦物酸、雜環酸、酶、離子液體、水或熱壓縮，有諸多缺點，例如有限的產品產量等等，造成對實現產業化的限制。例如使用硫酸不但能量效率低落，另外需要進行徹底分離，回收和處理酸廢渣等後續步驟。另一方面，纖維素酶除了成本高，且需要長期的保留時間。而可循環再造固體材料，也無法作為均相酸催化劑，因為其表面酸的活性中心密度過低。

由於水解纖維素效率直接相關的酸的濃度與pKa，高效催化劑需要高密度布朗斯特酸以及與對水環境的高穩定性。科學家研發出磺化氧化矽/碳複合材料能夠高選擇性地水解纖維素為葡萄糖。其高效原因來自於以下兩點新型設計：(1) 強效布朗斯特酸，(2) 矽和碳成分混合穿插表面結構促進β-1,4-葡聚糖對固體催化劑的吸附。目前新研究正朝向以基板和木質纖維素生物質水解的方向前進。

資料出處：Green Chem., 2010, 12, 1560–1563.

## 將生物質催化轉化為生質燃料

### Catalytic conversion of biomass to biofuels

近年來，生質能源的發展越來越受到關注。生物質能可取代化石燃料的生產，做為一個更可長遠擁有的原料，尤其在運輸能源方面。其主要生產的方式為從生物質中產生碳氫燃料：(i) 減少原料中大量的氧含量，以提高能源密度及，(ii) 在生物質的中間產物中增加C-C鍵使得最後的碳氫產物分子量增加。

本文先探討第一代的生質燃料，特別是生物乙醇和生物柴油。我們探討從傳統的糧食作物中的澱粉和甘油三酯的影響，並且對於第二代技術如何處理豐富的木質纖維素主要成分，如熱化學路線（氣化，熱解，液化）做一個概述，熱化學方法可直接處理全木質纖維素，變成更易於應用的原料（例如，合成氣，生物油）。本文的主要重點為概述利用催化從水溶液中的碳水化合物生產生質燃料，而這與生質能的前處理和水解是無關的。雖然以水解為基礎方法，因其前處理及水解而具有較高的成本，生物質產生的化合物水溶液，可選擇性地被處理，而產生預期的分子量和結構。例如，糖可作為原料而產生可再生的氫氣，也可脫水而產生乙醯丙酸或糠醛。對於每一個可能的原料，我們推薦相關的方法以形成C-C鍵，如醛酮縮合和烯烴低聚反應，以產生汽油、航空、和柴油可用的碳氫化合物。最後，我們討論如何管理生物質能的消耗，以確保生質燃料能獨立於化石燃料之外。生物質能是一種可再生的碳源，可於整合的生物精煉廠中以類似於傳統的石油精煉方式處理，以生產燃料和化學品。雖然商業化的生產生質燃料已經建立，例如生物乙醇（玉米，甘蔗）和生物柴油（油菜籽，大豆）但這些第一代過程只利用了某些食品作物的可食用部分，因此減少其廣泛的適用性。開發的第二代和第三代利用木質纖維素生質燃料和藻類，可大規模地生產永續發展燃料及化學藥品。將生物質轉換為碳氫生化燃料面臨兩個挑戰：1. 減少原料的高氧含量以增加能源密度。2. 形成C-C鍵使母單體（一般僅限於6個碳原子）聚合以產生適當分子量和揮發性的碳氫化合物作為運輸燃料。

從木質纖維中提煉生質燃料可分為兩個部分。首先，生物質被解構並產生可利用的氣體或液體形態。這一步通常是通過熱化學的途徑，以產生合成氣（氣化）或生物油（通過熱解或液化）或經水解產生糖的單體，這些為無氧中間體。接著這些官能基化的中間體，藉由C-C的偶合反應，最後被還原成所需的液態烴類燃料。例如，在水相中，醣類/多元醇組成部分無氧單官能化合物，然後經由C-C鍵的形成，如縮合或酮化，形成所需要的烷烴。另外水相的糖也可脫水形成糠醛，糠醛可藉由Aldol縮合反應，以形成較大的含氧化合物並再經由脫水或加氫產生直鍊型的C<sub>9</sub>-C<sub>15</sub>烷烴。最後，纖維素可以轉化為乙醯丙酸並轉換成-valerolactone (GVL)。GVL可經由ring-opening/ketonization decarboxylation/oligomerization變成目標烴類。在每一個方法中，氫的管理為減低依賴外部的化石燃料的關鍵步驟。在這方面來看，生物精煉的步驟可分為1. 產生氫氣，像是形成水相。2. 不消耗氫氣，如酮化或低聚化。3. 消耗氫氣，如加氫。最近常使用的方法為，將消耗氫氣及生產氫氣的方法結合，其中，木質纖維素生物質可以有效地利用以生產燃料、化學藥品、氫氣、和任何過程中使用的熱量和電力。

資料出處：Green Chem., 2010, 12, 1493–1513



## 離子液體的生物降解探討

### Biodegradation studies of ionic liquids

離子液體為一種高極性溶劑，並具有可忽略的蒸汽壓，低可燃性，因此為一個潛在的"綠色"溶劑可替代揮發性有機化合物 (VOCs)。不過，為了確認此類溶劑為"綠色"，其對環境的影響，必須徹底檢查。已經有相當多的研究針對離子液體的各種毒性，生態毒性和生物降解做探討。雖然離子液體的毒性評估已被廣泛報導，但生物降解數據相對稀少。在本篇文獻中，我們對於離子液體生物降解性的研究提出一個概述，包括生物降解評估的各種方法，與離子液體結構有關的趨勢觀察和生物降解離子液體在合成化學的應用。

可生物降解的離子液體基本上是根據改善介面活性劑的生物降解性的方法來製造，一開始的研究是著重在離子液體側鏈的結構。透過導入酯基為長鏈烷基降低毒性，改善離子液體的生態毒性。進一步研究則是將醚類加入側鏈以提高咪唑型離子液體的生物降解性，而octylsulfate anion則具有更好的效果。

最近對於吡啶基 (pyridinium-based) 離子液體的研究，顯示如何修飾雜環陽離子核心，以產生可生物降解的離子液體。在咪唑的例子中，若在陽離子側鏈中加入酯基可改進生物降解性。某些具有高程度的生物可降解性的陰離子也被認為對環境無害，例如 saccharinate 及 acesulfamate。幾個以 choline 為底的銨離子液體也可以簡單的方法改進其生物降解性。儘管可以成功地將酯基加入咪唑和吡啶離子液體以易於生物降解，但醯胺類卻被證明為抗生物降解。儘管含有酯類的離子液體已被提出應用，但若可增進醯胺衍生物的生物降解性，這種離子液體被認為會有更廣泛的作用。使用高效液相色譜，質譜和核磁共振儀已被用於了解咪唑和吡啶離子液體的主要生物降解。這類技術可使人們辨別離子液體在生物分解過程中可能形成的代謝產物。生物降解的可能途徑可以利用 HPLC-MS 追蹤，以確認在礦化 (mineralisation) 中是哪部分的離子液體受到作用。生物毒性試驗 (包括易於生物降解的研究和初級生物降解) 需要離子液體的生物降解產物。考慮可能存在的代謝物，是極為重要的，而發展可以進行完全礦化的離子液體則是當務之急。在有機合成反應上，可生物降解的離子液體作為溶劑已被廣泛做為探討。我們發現在 Diels-alder 及氫化反應中，與一般的有機溶劑和市售的離子液體比較，可生物降解的咪唑型離子液體作為反應介質時，其具有良好的產物選擇性。在選擇性氫化肉桂醛和肉桂酸苄的反應中，使用可生物降解的離子液體也可使催化劑的性能增強，在不損失催化劑的活性下，離子液體催化劑可回收。進一步的毒性，生態毒性和生物蓄積性研究，無疑將受益離子液體的環保設計。

資料出處：Chem. Soc. Rev., 2010, **39**, 600–637.

## 自組裝合成生物學中的捲曲螺旋：靈感和進展

### Self-Assembly of Coiled Coils in Synthetic Biology: Inspiration and Progress

生物學上的自我組裝非常複雜，因此會產生高官能基化的材料。實際上，這需要一個由下而上的方法：利用具有精確定義的形狀，大小，疏水性和空間分佈的功能的基本生物分子。科學家們的靈感來自自然界中自組裝的過程，科學家們正在

學習如何平衡許多小的力量，以增加自組裝納米材料的功能和複雜性。盤繞線圈，在自然界中 很普遍存在的基本單位，在合成生物學中具有巨大的潛力。本篇中，我們研究盤繞線圈肽序列在自然界中自組裝所扮演的角色，最後總結這種結構如何鼓舞官能基化單位，組合和系統的創造。

透過以結合不同的序列的捲曲螺旋基本單位--氨基酸，我們可創造出各種 coiledcoil單位，組合和系統。只需改變一兩個氨基酸序列，我們便可改變許多因素，如捲曲螺旋的結合強度或層次聚集的大小。由於這種極端的變化，捲曲螺旋數十億年來已在生物體中經發展了許多廣大不同的功能。捲曲螺旋可控制細胞成分的鍵結，並形成不同尺度的結構，他們具有不同的動態功能，如槓桿、力傳感器、鉸鏈、及夾子。

這些許多的功能都是生物合成系統中非常有利的優點。重要的是，我們相對比較了解氨基酸序列自組裝成捲曲螺旋的規則。越來越多的研究以捲曲螺旋為單位，對於其鍵結的特異性和穩定性進行探討。基於這方面的知識，我們可自組裝這些單位變成更高的層級結構--全螺旋形線圈組成，及捲曲螺旋混合物。另外一個待探討的領域為結合捲曲螺旋或捲曲螺旋線圈混合物及其他自組裝結構，以構成其他功能系統。

雖然自組裝具有非常精密且豐富的功能，但在自然界中，其並不總是對一個特定問題 的最好的解決方法。透過反向工程，我們可以開發更多比在生物學中被發現的方法組 成更多結構並具有更廣泛的功能。我們可以建構在自然界中不可能的捲曲螺旋並探討在自然界中不可能的自組裝過程。就如同在自然界中數十億年來捲曲螺旋的發展，自組裝捲曲螺旋具有絕佳潛力作為合成生物學中新領域的跳板。

資料出處：*Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, **49**, 2988 – 3005.

## 飛升的分析化學

### Analytical Chemistry on the Femtoliter Scale

將反應在飛升 (fL) 容器中進行和整合fL的容器成為陣列，不僅可以增強和加速化學和生化分析，並可以發展出新的科學方法和見解。本文介紹了fL的各種容器和陣列格式，並探索其在檢測和生物相關分析物的特性分析應用。透過載入分析物、傳感元件，到fL陣列中，我們可以同時進行數以千計的分析測量。fL層級的單酶分子陣列能使我們同時分析大量的在溶液中酶分子個體。新的奈米加工技術和更靈 敏的檢測方法，逐步推動 fL 在分析化學領域的進步。本文的重點在fL在分析化學領域的基礎和應用研究方面的進展和挑戰。

本文討論各種在飛升及近飛升層級上的容器及其分析應用。這些容器可由自組裝（自下而上的方式）或表面樣本，如蝕刻（自上而下的方式）的方法製造。但是這個分類並不是全面的，因為例如奈米纖維接合技術並不屬於任何類別。自組裝所形成的容器，例如乳化液滴、脂質囊泡、或病毒顆粒。蝕刻技術可以用於在光學纖維束生成開放性的 fL 容器，而其面板樣式則由材料，或通過光刻（光罩）來決定。另外，蝕刻表面可以在PDMS中作為一個模板以形成飛升牆。表面蝕刻或模型牆可重複填充分析物、傳感元件、或細胞。由於 fL 小尺寸尺寸的特性，它們可以組成非常高密度的陣列。例如，在光纖束上陣列的密度可高達25000 mm<sup>2</sup>。當填滿這些 fL 陣列時，成千上萬的分析測量可同時在小於一個針頭的面積上發生。

酶和其他生物分子的單分子研究是一個在 fL 容器上新興的應用。單分子

實驗提供的新觀點、酶動力學及機制，是在大規模材質實驗中看不到的。將酶單分子裝入在 fL 的容器中無需酶的表面固定，因此，潛在的空間位阻，失去活性，或是與與表面固定有關的酶的結構擾動是可以避免的。飛升容器對於酶單分子為一個非常理想的大小，因為它們小到足以隔離單個酶分子，並可以迅速累積高濃度的產物。同時，他們也大到足以抓住足夠數量的基材分子，防止基板損耗。fL 單分子實驗容器的可用性依賴於高密度陣列，因為只有一小部分的容器可以用來排除多於一個單分子佔領一個給定的容器。儘管我們需要單分子在容器中為稀疏佔據，大型陣列中幾百或幾千個單酶分子可同時被監控。

飛升陣列製作一直被應用在分析測量和單分子的基本研究及動力學研究。而這兩個領域，構成了單分子檢測應用：使得我們可數位化讀出分析物的濃度。這些技術包括利用單個 DNA 聚合酶分子在 zeromode waveguides 來 DNA 排序及透過一種酶標籤的光學纖維束上放大單分子。標準的測量是透過類比的訊號來得知分析物的濃度，單分子的測量則是透過數字反應而得出分析物。這種數字信號因其本身的二元性具有抗噪性，可使輸出的靈敏度大幅提升。

飛升陣列使分析化學進入最好靈敏性的領域-單分子檢測。新的工程技術使得製造均質的超微小容器形成的大型陣更快速，並使 fL 分析化學快速發展我們預測，fL 分析化學將會取代標準分析方法的實驗室設置，以及在各種商業應用上。

資料出處：*Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, **49**, 3880 – 3895.

## 細胞內分子運輸與控制的反應擴散系統

### Reaction-Diffusion Systems in Intracellular Molecular Transport and Control

化學反應只有在參與的化學物被送到所需的地點，並且及時和準確時才會使得細胞作用。迄今大多數的研究集中在主動運輸機制，但其實被動擴散也同樣地迅速，且耗力成本更低。透過善用這些優勢，細胞發展出複雜的細胞反應擴散 (RD) 系統，以控制廣泛的細胞功能，從趨化和細胞分裂，信號通路和振盪，及細胞運動。這些顯然是不同的系統中卻有許多共同的特點，都是透過根據“通用 (generic)”的圖案，如非線性動力學、自催化、反饋循環。了解這些複雜的運作 (生物) 化學分析系統需要的相關運輸動力學方程，或至少重要的子過程中的定量。本文中我們還描述了反應擴散現象的基本理論。

資料出處：*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 4170 – 4198.

## 綠色樣品製備技術

### Green analytical chemistry—theory and practice

#### 1. 膜萃取

使用不同的膜材料在不同構型離子對提取分析物範圍廣泛，在最近幾年氣體和水障已成為流行。但是，低極性的膜限制了目標化合物的數量，並使該技術不適合於分析極性化合物。雖然合成膜很可能是來自不同的化學物質，可能會顯示不同的特性，它們可分為微孔膜，均勻的膜 (也稱為高密度膜) 由金屬、玻璃、聚合物或液體、離子交換膜、及非對稱膜。



## 2. 輔助樣品萃取技術

### ●微波輻射

這可用於加快樣品加熱、烘乾樣品、確定含水量、修復生物材料樣品、樣品灰化和熔化、增加化學反應速率、蒸發水溶液以及熱穩定廢棄物、加熱層析譜柱和提取組分。

### ●超音波

超音波用在以下幾個過程：樣品消化、樣品溶解、均質、乳化液的形成、過濾、化學反應、試劑產生、玻璃器皿清洗、樣品脫氣、過濾、提取和分析物。

### ●綠色介質

#### (1). 小型化分析系統

#### (2). 現場分析：

在環境和醫學分析有很大的需求，快速分析的方法獲取信息的實物。這些資料是其中一個關鍵因素後作出決定的基礎。快速測試應該是容易和簡單易用，容易獲得，單位成本低。

#### (3). 被動式設備被動採樣器的使用是一種分析大氣現代的方法，室內和工作場所空氣污染。設計簡單易用，價格相對便宜，他們不需要任何電源和便利的蒸氣同時檢測多種化合物。

資料出處：*Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 2869–2878.

## 古老物質的新機會

### New Opportunities for an Ancient Material

蜘蛛網除了顯示宏偉的架構，同時也是蜘蛛必要的生存工具。這種蛋白質高結合強度及可擴展性的特徵，迄今在合成材料尚未達到。顯示出我們可利用生物模板來模擬及追求新的高性能、多功能材料與綠色化學的產生和處理方法。這些仿生和高科技材料可產生多功能材料，整合系統醫用材料和其他應用。

蠶絲蛋白和纖維特性表明該材料的特點是控制化學和紡絲過程的結合。蜘蛛絲的力學性能的控制則是利用紡紗條件，包括溫度、纏絲率、拉伸速度、以及絲的特定類型。絲綢材料過去的十年從紡織轉變應用在高科技方向。

資料出處：*Science*, 2010, **329**, 528-531.

## 最近在聚合物化學上使用綠色溶劑的研究發展

### Recent developments in the utilization of green solvents in polymer chemistry

通常聚合物研究浪費最大的溶劑使用量。由於化學越來越重視聚合物研究的事實，找尋替代介質以減少或取代使用有機溶劑，變得越來越重要。最常用的綠色溶劑在分子化學是水、超臨界二氧化碳和離子液體。

離子液體的主要優點是他們可以忽略不計的蒸汽壓，幾乎不易燃，透過控制其離子組成可以改變其性能，以及與各種有機化合物及其他材料兼容性。事實上，它們可以被回收和重複使用，由於其可以與範圍廣泛的化合物混溶。離子液體已被用於許多應用，它們已被用來作為幾種化學反應的催化劑、試劑或溶劑。進一

步人們已經在分離過程和電解質材料應用上使用離子液體。然而，科學家並不對於在聚合物化學中利用離子液體作為反應介質感興趣，因為聚合物可能仍然需要有機溶劑來濃縮回收。

二氧化碳是一個有吸引力的溶劑，由於其非可燃性和低毒性。超臨界二氧化碳不僅限於實驗室，但也可以進行商業工廠。液態二氧化碳更多優勢包括：它可以被用作氧化過程的溶劑，它是一個非質子溶劑，液體狀態的黏度只有水的1/10。二氧化碳具有一些固有的缺點，如高臨界壓力和蒸汽壓力導致需要專業和昂貴的設備，低介電常數限制與只有對特定有機化合物的溶解度，與水接觸後pH值低，以及和強鹼、金屬醇鹽、烷基金屬、金屬氫化物、氫不易反應。聚合物一般是難溶於二氧化碳，但可以廣泛地適應適度膨脹的壓力。然而，含氟聚合物可以溶解於二氧化碳，因此大多數高分子化學利用超臨界二氧化碳，可用來處理至少有一親氟嵌段的含氟聚合物和嵌段共聚物的方面。

水是最廉價的溶劑，環保及可用，這是眾所周知，許多有機反應是加速通過水溶劑效應。另一方面，水具有較高的熱容量和汽化潛熱，導致高能源成本的花費。此外，受污染的水是很難淨化。

資料出處：*Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 3317-3333.

### 透過超臨界甲醇的氫氣轉換催化分解在有機溶劑中的木質素

Catalytic disassembly of an organosolv lignin via hydrogen transfer from supercritical methanol

非食用的生物質是逐漸受到重視的再生資源，估計光是美國本地，每年就能製造三十億桶液體轉化燃料。所以，開發轉化木質纖維素這種碳中和能源，成為液體燃料的化學製程，將對經濟以及環境造成很大的影響。在一年生植物中，兩種具有豐富生物高分子的生物質，分別為纖維素以及木質素。木質素是由加氧的四丙基苯酚單體組合而成，單體間利用苯基醚鍵、碳-碳鍵和碳-氧鍵做結合形成複合材料。木質素是植物組織中提供穩定支撐的部分，所以不論利用生物或化學方式都很難將其分解。木質素含有百分比十五到三十的木質纖維素，是含碳量最高的生物質，作為液體燃料的潛力驚人。將木質素轉化成液體燃料的難處，在於木質素極度複雜而且多樣的結構，以及苯基醚難以氫化的性質。故發展處理木質素的化學製程在有效轉化生物質上扮演重要角色。

利用加氫還原木質素使之分解，可增加燃料價值。幾十年前 Harris 教授首先使用高溫高壓下的氫化反應，將木質素轉換成燃料前驅物。近期發展的還原方法包括：在三百五十度高溫下熱解甲酸後，所得生質油氧碳比遠小於木質素；利用多步驟貴金屬催化也可得到相似結果。Lercher 教授等人提出加氫去氧法，將生物油的苯基片段利用強酸和氫化的催化，分解成烷類和甲醛。這些研究指出，儘管需要多步驟製程或貴金屬催化，但利用木質素製造液體燃料或其前驅物是可行的。此文發展出不需要貴金屬催化的一步驟製程，將木質素加氫分解，伴隨著芳香族的氫化。這個方法基於最近提出，將苯基醚鍵氫化以及芳香環加氫的過程，應用在代表木質素單體的二氫苯基夫喃中(DHBF)。UCSB 流程代表，以超臨界甲醇(sc-MeOH)作為反應介質，並藉由簡單製造制酸劑的前驅物，形成參雜銅的多孔金屬氧化物(PMO)，催化反應進行。兩個步驟皆由溶劑提供還原，而可將之視為「液體合成氣」；在此更實際的模型中，有機溶劑中的木質素可以運用此方法完全分解成單體單元。也更進一步描述，其他利用分解複雜混合物生物質製造氣體產物的完整流程。



木質素的苯基醚鍵結，使其具有難以氫化的結構性質；基於 DHBf 相似的結構性質，在 sc-MeOH 溶劑中加入參雜銅的金屬氧化物催化反應，首先於醚鍵連結上加氫，形成大量芳香族單體，同時也可能生成碳-碳鍵結的雙體結構。這些小型芳香族會進行環上加氫反應。同時 DHBf 反應也會生成少量的甲基環乙醇，繼氫化反應之後水解成烷類；在足夠的氫化和加氫裂解反應下將可得到足以做為替代燃料的低氧產物。此種製程不直接導入氫氣，而是利用甲醇以及水氣的異相催化，使用溶劑作為氫原子提供來源。

由於木質素結構隨來源、萃取方式不同而有所異同，所以此篇研究使用甲醇萃取自楊樹木屑，專注在有機溶劑中的木質素。這種材料雖然複雜但具可溶性，能夠用溶液狀態測  $^1\text{H NMR}$  判定結構。

資料出處：*Green Chem.*, 2010, **12**, 1640–1647.

### 槐糖脂：酵母衍生醣脂作為結構導向環保劑的自組奈米材料

Sophorolipids: a yeast-derived glycolipid as greener structure directing agents for self-assembled nanomaterials

槐糖脂為全天然的醣脂，在水中可形成奈米膠束，經由小角度中性原子散射實驗鑑定其各種幾何形狀大小由其濃度而定。科學家首次通過蒸發誘導自組裝 (EISA) 技術，在合成奈米矽薄膜的過程中作為結構導向劑。

烷基配糖體 (Alkylglycosides) 是一種天然無毒且被廣泛地研究的界面活性劑，商業上取得容易。然而，這些工業生產的合成化合物通常得經過許多的合成步驟，因此無法達到理想中“全面綠色”的製備方法。由此原因，我們利用槐糖脂 (SL) 微生物合成烷基配糖體，通過採用有效 EISA 薄膜技術的溶膠凝膠過程，得到作為結構導向劑的介孔二氧化矽。

由葡萄糖和油酸基板用酵母合成 (yeast *Candida Bombicola*) 酸性 SL。科學家展示出，這些分子在水中可以形成各類膠束聚集，其形狀取決於其濃度，因此，可成功地利用其作為奈米二氧化矽合成薄膜的結構導向劑 (SDA)。

舉一個直接應用槐糖脂的例子，在合成介孔氧化矽薄膜中一個工程微生物生產的醣脂。不同 pH 下，槐糖脂能在水中形成奈米化球形膠束或者蠕蟲狀，科學觀察出形狀與其濃度有一函數關係，在替代一般石化界面活性劑的研究中，這種結構導向劑性質可以作為新的參考。

資料出處：*Green Chem.*, 2010, **12**, 1564–1567

### 綠色光化學：使用微乳液作為綠色媒介於光氧化反應中

Green photochemistry: the use of microemulsions as green media in photooxygenation reactions

科學家利用使用乙酸乙酯及水所構成的「綠色微乳液」，以及利用十二烷基硫酸鈉和酒精等助乳化劑研究對光氧化反應的影響。這項工作著眼於微乳液最佳化 (最佳比例組成)，研究輔界面活性劑變化的影響和最佳化 5-hydroxy-1,4-naphthoquinone, 胡桃酮 (Juglone) 的合成。在短短 4 小時的照射後取

得了 36-88 % 分離純化的產率。在良性環境中感光劑四苯基卟吩 (tetraphenylporphyrin, TPP) 也可以利用此方法進行微乳化。在應用此技術下 5-amido-1,4-naphthoquinones 合成最佳化反應後可得到中等產率。

使用水溶於醋酸乙酯的乙醇化微乳液以及輔界面活性劑十二烷基硫酸鈉，科學家發現此系統可適用於 1-naphthols 染料敏化光氧化反應。此系統可提供絕佳的高溶解度環境，尤其是在非氯反應環境下 TPP 可作為敏化劑。這是由於此媒介中特殊的親水性和疏水的部份。

因此，科學家證實了可以開發此一綠色化學的過程。然而，分離純化產率低於傳統有機溶劑系統，仍需要更多研究投入。

資料出處：*Green Chem.*, 2010, **12**, 1544-1547.

### 利用可見光催化產生氫氣的硫化鎘量子點敏化硫鋅鎘光觸媒固體液體材料

Preparation and enhanced visible-light photocatalytic H<sub>2</sub>-production activity of CdS quantum dots-sensitized Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>S solid solution

光催化製氫(Photocatalytic hydrogen production)不論是從理論或是實踐都是一個很熱門的話題，由於這技術可能運用於綠色化學中的光能轉換成太陽能。傳統的 TiO<sub>2</sub> 光催化過程有很好的活性以及穩定性，但是需要近紫外光(near-UV)才能使其進行有效的催化，而近紫外光只佔陽光的4%，如此便限制了它的應用性。因此發展能夠有效利用可見光的光觸媒是一個非常可取得議題。硫族化合物被認為是很好的可見光光催化劑。在這些化合物之中，CdS是最常應用於光催化製氫，原因是在可見光下的高選擇性以及足夠負平帶電壓 (negative flat-band potential)。但是，仍有一些不足之處，限制其廣泛的用途，例如其有光腐蝕性(photocorrosion)和需要與貴金屬作為複合催化劑：如ZnS，而此化合物有很大的能帶間隙因此限制了它的活化程度。因此，為了使ZnS的吸收波長落在可見光的範圍內，許多人把研究重心放在ZnS的摻雜以及生成Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S固體溶液。雖然已經有人使用Pt作為摻雜的金屬，可是Pt金屬非常稀少而且價格昂貴。因此在本文首發表以CdS量子點敏化 Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>S固體水溶液，以得到光催化製氫試劑，結果發現因為量子尺寸效應的CdS量子點的效應，在不需要貴金屬的共催化，Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>S的活性也可以有顯著的增強。

總之，一個簡單的陽離子交換過程製作出CdS量子點敏化Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>S固體水溶液，它可以有特別高的光催化活性並且是在可見光的範圍內，速率是2128 mol h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>。

這速率是CdS在UV光照射下的53倍；也比Pt/ZnS在可見光照射下的活性還要高。在實驗中CdS量子尺寸的影響，可藉由吸收光譜的藍位移來驗證。摻雜CdS量子點使在半導體中的傳導帶以及價帶能量更容易傳遞電子並且增強光活性(photoactivity)。總而言之，此實驗不只是證明了CdS量子點可以取代以往利用貴金屬的方式，而且展現出了增強光催化製氫的另一種增強方法：利用量子點尺寸的改變。

資料出處：*Green Chem.*, 2010, **12**, 1611-1614

## 業界新聞

### CIGS 薄膜太陽能電池新轉換效率達 20.3%

德國一家太陽能 and 氫能研究機構 ZSW 宣佈其新型銅銦鎵硒 (CIGS) 太陽能電池的光電轉化效率與多晶矽太陽能電池的效率差距只剩 0.1%，德國夫琅禾費太陽能系統研究所 (Fraunhofer ISE) 證實了在面積為 0.5 平方公分，厚度僅 4 微米的這項研究中，光電轉化效率高達 20.3% 的紀錄。

### 取經航太技術以提高太陽能電池板效率

美國波士頓大學科學家研究出利用 NASA 所設計的火星車技術以改進和提高太陽能利用效率，以有效地解決全球能源問題。其關鍵在於「自潔系統」，首先感測塵埃，然後通過電極清掃電池板表面，使電池板處於光潔狀態以維持高光電轉化效率。目前，許多大型太陽能電站都座落於滿是沙塵的乾旱沙漠中，因此，若每平方公尺範圍內落下了一層 4 克重的塵埃，則會導致太陽能效率下降 40%。新技術可偵測塵埃厚度達臨界值時，啟動電感光物質使電極產生連續靜電脈衝波自潔，抖落塵埃以提高效率。科學家目前僅消耗少量的電能下可以在 2 分鐘內清除 90% 的塵埃。

### 中國開發出太陽能光伏電池用高導電性銀粉材料

西北大學已成功開發出目前市場上急需的高振實密度(2.5-4.8g/cm<sup>3</sup>)銀粉材料。該新技術具有操作簡單、節能、環保、產量高、成本低和工藝設備無特殊要求等優點。所製備的銀粉材料具有球形度高、分散性好、粒度均一、密度高、導電性能優越等特點。應用在太陽能電池前電極漿料時，具有軋漿不黏、印刷易脫網、收縮率極小、燒結膜緻密等特點。其製備的太陽能光伏電池前電極的光電轉換效率高達 17% 以上，單片平均電池功率 > 2.563W。

### 利用單晶薄膜提高太陽能電池效率

紐約康乃爾大學材料科學與工程學系以高分子化學製造奈米級自組裝結構，研發出一種製造單晶薄膜的新方法，高度只有幾奈米的微小支柱支撐的薄膜。可使單晶導電材料的效率提高很多。在太陽能薄膜技術中需要克服多晶體和晶界，這類減緩電荷運動速度的缺點。他們利用自組裝技術將一種有機染料夾在兩個導體之間並以複雜的 3 維模式排列，使得創造出更大比表面積的電池來收集光線並實現更有效的電荷傳輸，並且結合嵌段聚合物技術，將兩個不同的分子兩端鏈結在一起與金屬氧化物混合，形成奈米級規則排列的幾何形狀圖案陣列。他們在一張矽單晶基板上做了一個有六角形小孔的圖案，置入矽前趨物後以高能雷射脈衝加熱，並使矽以晶種方式再結晶，形成約 30 奈米高的六角支柱陣列。此研究獲得美國能源部資助。



## 相關訊息

### 2010 總統綠色化學挑戰獎(上)

中央研究院化學研究所 兼任研究員甘

魯生

總統綠色化學挑戰獎在柯林頓總統任內所設，目的是發掘能防止污染並能廣泛應用於工業之化學創新技術。分設計更永續之化合物獎、更永續之反應條件獎、更永續之合成路徑獎、小型企業獎及學術獎等五個獎項。主辦單位為環保署，協辦單位為綠色化學研究所及美國化學會。

今年是第十五屆，各獎項的得主如下：

**設計更永續之化合物獎** Clarke

得獎的作品 Natular larvicide: adapting spinosad for the next-generation mosquito control

**更永續之反應條件獎** Merck & Co., Inc. 和 Codexis

得獎的作品 Greener manufacturing of sitagliptin enabled by the evolved transaminase

**更永續之合成路徑獎** The Dow Company

得獎的作品 Innovative, environmentally benign production of propylene oxide via hydrogen peroxide

**小型企業獎** LS9, Inc.

得獎的作品 Microbial production of renewable petroleum fuels and chemicals

**學術獎** James C. Liao, UCLA

得獎的論文 Recycling carbon dioxide to biosynthesize higher alcohols

以上得獎的『創新及利益』之精義已在本刊七月號披露。本文將稍為再作深入探討，以饗讀者。限於篇幅將分二次刊出。

#### 一、設計更永續之化合物獎

得獎產物: Natular™;

得獎者: Clarke 公司

Clarke 是一間老字號蚊蟲控制公司，已成立有 60 多年，此次以”連續釋放”石膏基質(‘sequential’ plaster matrix) 得獎。

此石膏以不溶於水的硫酸鈣和溶於水的 PEG (polyethylene glycol) 以及要釋放的藥品混合製成。當 PEG 溶於水時就將藥品及硫酸鈣曝露於水，硫酸鈣和水作用成為石膏，而使藥物溶於水。由於作用緩慢，一顆藥丸可支持 180 天。Clarke 公司將殺蚊蟲幼蟲劑 spinosad 混合成為一名叫 Natular™ 殺子劑，效果非常好。

由於有藥丸的保護，未釋放的藥不易被分解，所以劑量可為一般用藥之一半甚至降低到十分之一，毒性則為一般有機磷殺蟲劑之十五分之一，對野生動植物無害。

Natular™ 通過了美國農業部國家有機物的標準以及害蟲管理局最嚴格的檢驗，這些特點表現了此產品在綠色化學方面的革新，因而得獎。

它的另一特性是 Natular™ 一定要接觸到水才有作用，所以很適合台灣許多因季節性積水地區的防蚊工作，對難以控制的登革熱以及其他以蚊蟲作為媒介的疾病有一定的防疫成效。

● Going Green: the Story of Natular™



(圖: Natular™ 藥丸)

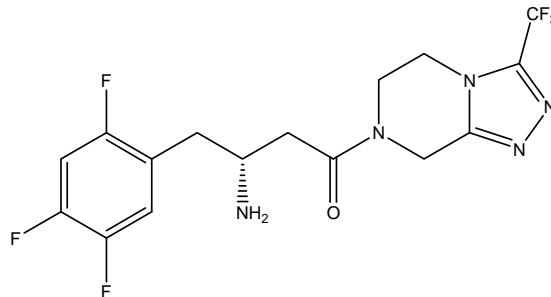
延伸閱讀請至Clarke公司網站: <http://www.clarke.com/>

## 二、更永續之反應條件獎

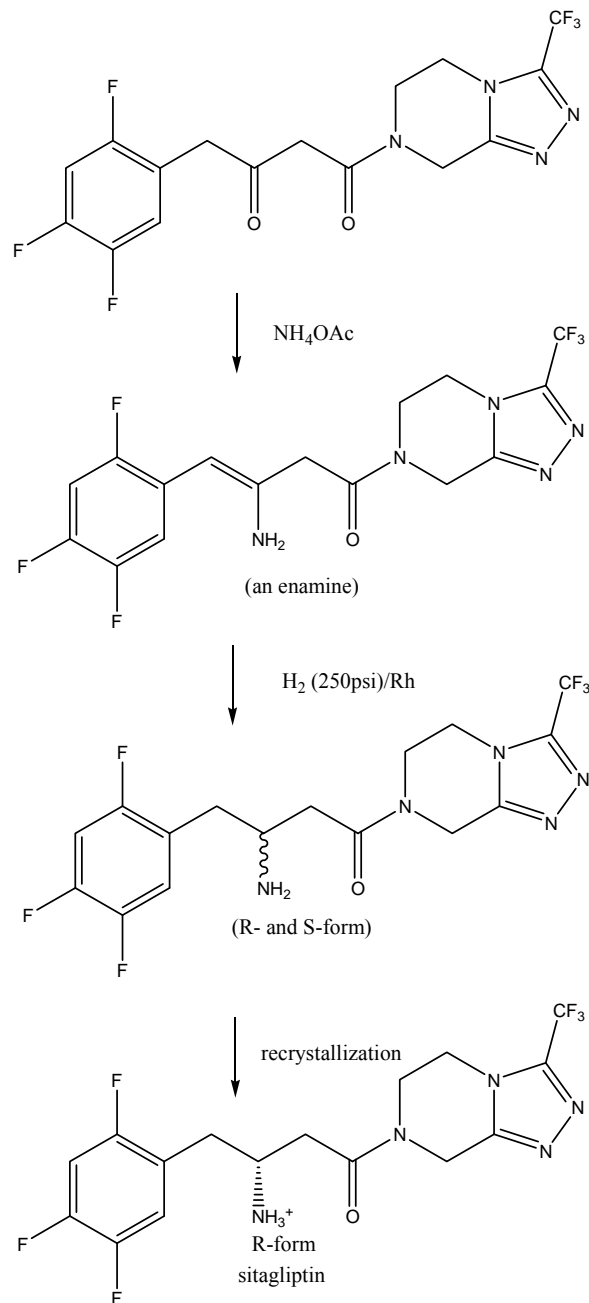
得獎產物：生物催化合成西他列汀 (sitagliptin)

得獎者：Merck 及 Codexis 公司

佳糖維 (Januvia) 是默克公司 (Merck & Co.) 在 2006 年 10 月 17 日經美國食品藥局批准上市治療第二型糖尿病 (type 2 diabetes) 的藥 (註)。佳糖維是世界性需求度高的治療糖尿病藥物，主要有效成份是西他列汀(sitagliptin)，其化學分子式如下圖：



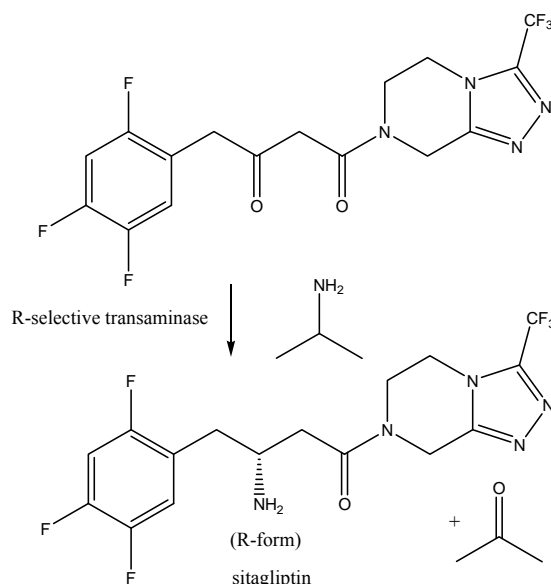
這分子的特徵是含有一掌性(chiral)碳，所以它有 R- 及 S- 兩種結構。生理上只有 R- 形式有作用，在化學上要合成僅有一種立體結構的化學物通常是高難度的。這正是以往的合成西他列汀的困難所在，下圖簡要說明以往化學合成方法。以西他列汀酮為前置物 (precursor)，先和醋酸銨 (NH<sub>4</sub>OAc) 作用產生 enamide 形式之中間物，再以加氫作用 (hydrogenation) 成西他列汀。



上列加氫作用的產率雖高達 97% 但也有三大缺點：(1) 能量需求高，因反應在 250 大氣壓下進行；(2) 反應後要將催化劑銠 (rhodium, Rh) 去除；(3) 產物為 R 和 L 形式之混合物，要用再結晶 (recrystallization) 得到 R-形式。總結而言此法成本高，易污染以及產量低。

針對以上之缺點，默克及另一家叫 Codexis 公司不約而同的想用具選擇 R-形式之轉胺酶 (R-selective transaminase) 代替銠，也就是用生物催化劑轉胺酶替代金屬催化劑。具選擇 R-形式之轉胺酶能選擇性的產生 R-形式結構異構物，最後在二家公司合作下研發出下列反應：





以上之反應不但在常溫和常壓下進行，產生西他列汀 (R 形式) 及丙酮，純化相當容易，產率高達 99.9% 以上。顯而易見的是以轉化胺的反應條件是遠優於以銻為催化劑進行之反應，因此二家公司共同得到 2010 年更永續反應條件美國總統獎。

註：胃腸道中因進食的刺激而產生荷爾蒙如 Glucagon-like peptide-1 (GLP-1) 及 gastric inhibitory polypeptide (GIP)。它們使得胰臟中郎格罕氏島 (islets of Langerhans) 內的貝他細胞 ( $\beta$  cell) 分泌胰島素，同時抑制胰高血糖素 (glucagon) 之產生，於是血液中的葡萄糖含量趨向正常。但 GLP-1 及 GIP 很容易被二肽酰基酶 (dipeptidyl peptidase 4 or DPP-4) 分解，若這樣就不會產生胰島素而胰高血糖素活躍，於是血糖增加。西他列汀之作用就是抑制 DPP-4，因此 GLP-1 及 GIP 得以正常作用。

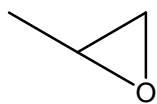
部份材料取自 Sciencexpress, 17 June 2010, page 1 ([www.scienceexpress.org](http://www.scienceexpress.org))

### 三、更永續合成途徑獎

得獎的作品 Innovative, environmentally benign production of propylene oxide via hydrogen peroxide

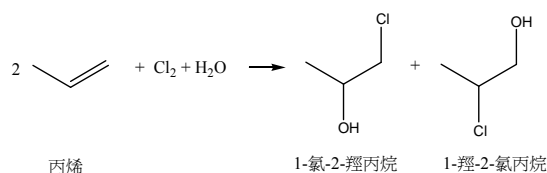
得獎者: The Dow Company

1,2 環氧丙烷 (propylene oxide, PO) 是全世界 30 大量工業用反應中間物，年需求量估計超過六百四十萬公噸。這是因為 PO 是許多商業產品 — 如保利生 (polyurethane, 一種絕緣物)、丙二醇 (propylene glycol)、乙醇乙醚 (glycol ether) 的原料，而這些東西廣泛地應用在製造汽車、傢俱及個人必需品。



1,2 環氧丙烷 (PO)

傳統上製造 PO 是用丙烯 (propene) 加氯法，先製成氯醇 (chlorohydrins)，1-氯-2-羥丙烷和 1-羥-2-氯丙烷混合物，氯醇物以石灰 (lime) 去氯產生 PO、氯化鹽及水，如下圖所示：





米產品所帶來的潛在環境和人類健康風險，以及鼓勵用整個生命週期對環境更友善的奈米產品以取代現有產品。綠色奈米技術目標包括：(1)生產不會危害環境或人類健康的奈米材料和產品，(2)生產奈米產品提供解決環境問題的辦法。它使用現有的綠色化學與綠色工程的原則，盡可能在低溫條件下，使用更少的能源和可再生資源，製造無毒的奈米材料和奈米產品，應用生命週期思維在所有設計和工程階段。

### 「綠色奈米技術：永續性和能源建構環境的解決方案」

**(Green Nanotechnology: Solutions for Sustainability and Energy in the Built Environment)**由澳洲和瑞典科學家 Geoffrey B. Smith, University of Technology, Broadway, Australia; Claes-Goran S. Granqvist, Uppsala University, Sweden 共同撰寫，由 CRC Press 於 2010 年 9 月發行。該書提出發展潔淨和永續的未來的第一步，是以不同方式思維日常用品，特別是他們如何影響能源的使用。該書探索微小結構的科學和技術，具有提高生活品質的巨大潛力，同時達到減少使用化石燃料。這本書檢視自然界中的能量流動，及如何設計材料的光學特性以協調這些能量流動。然後討論利用自然的能量流動於實際材料中實現的屬性。

### 「新興能源產業及發展策略」

由徐作聖著作，華泰文化出版社於99年7月發行。本書介紹目前發展的狀況與相關技術，以科學分析出未來發展，其中包含太陽能光電、風能、氫能與燃料電池、生質能、固態照明、先進電網技術、智慧型電網等等。

### 「綠建築 84 技術：綠色建築設計指南」

由林憲德著作，詹氏出版社於99年9月發行。本書以圖文搭配解釋綠建築設計原理及工法，並且展現國內外綠建築案例實證，基於考量刪除非設計層面或效率未明的綠建築技術，許多尚屬實驗階段而效率未明的技術不包含在其中，例如智慧電網、地源熱泵、致電變色玻璃技術。

### 「紅色中國綠色錢潮：十二五規劃的大翻轉」

由胡鞍鋼、鄔一龍著作，天下雜誌出版社於99年10月發行。鑑於世界已進入G2時代。在後ECFA時代，人們如何在中國大陸的經濟，甚至是世界經濟發展中生存？必須瞭解書中所提的中國幾個轉變面向：追求人均GDP成長、產業轉向服務內需、成為世界競技場、低碳綠能產業領軍、國際標準的制定者、世界辦公室的白領。



## 研討會訊息

### 第三屆世界環保大會

<http://www.ieepa.info/Attend.html>

時間：99年7月30日

地點：北京

### 新型太陽能電池及應用技術研討會

<http://www.chxny.com>

時間：99年8月13-15日

地點：北京

### 2010年台日雙邊研討會- 綠能光電產業之透明導電薄膜技術交流研討會

<http://www.nml.lhu.edu.tw/2010workshop/>

時間：99年8月17-18日(星期三、四)

地點：工研院中興院區51館422會議室

### 綠能就業GREEN JOB 博覽會

[http://www.1111.com.tw/10sp/0811\\_greenjob/index.asp](http://www.1111.com.tw/10sp/0811_greenjob/index.asp)

時間：99年8月28日

地點：台北市世貿二館

### 2010中國（成都）新能源國際峰會暨展覽會

<http://www.cdnee.com/>

時間：99年9月29日

地點：成都

### 碳好玩博覽會

<http://www.ecotaiwan.org>

時間：99年10月21~23日

地點：台北市南港展覽館

### 綠能產業商機暨投資研討會 (Idaho Green Seminar)

[http://www.digitimes.com.tw/seminar/IDAHO\\_991026.htm](http://www.digitimes.com.tw/seminar/IDAHO_991026.htm)

時間：99年10月26日(星期二) 13:30 - 16:30

地點：民生科技服務大樓14樓 創新廳

### 2010台灣國際綠色產業展 - 能源、環保、水科技展覽

[http://www.greentaiwan.tw/zh\\_TW/index.html](http://www.greentaiwan.tw/zh_TW/index.html)

時間：99年10月25日至28日 地點：台北世界貿易中心展覽大樓一樓展場A、D區。

## 2011第六屆亞洲光伏工業論壇

<http://www.asiasolar.cc/index.asp>

時間：2011年5月5日-7日

地點：上海光大會展中心（上海市漕寶路88號）