

炸药爆炸法合成的纳米金刚石粉

徐康 薛群基

(中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑开放实验室 兰州 730000)

摘要 综合介绍了用炸药爆炸法合成的金刚石粉的制备方法、性质和结构特点, 以及一些可能的应用途径。着重指出, 这种金刚石粉是由纳米尺寸的颗粒组成的一种金刚石新品种。

关键词 金刚石 炸药爆炸 纳米材料 应用

Nanometer-Sized Diamond Powders Synthesized by Explosive Detonation

Xu Kang Xue Qunji

(Solid Lubrication Research Laboratory, Lanzhou Institute of Chemical
Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract The preparation, properties, structures and possible applications of nanometer-sized diamond powders synthesized by explosive detonation were reviewed. It is emphasized that this is a new assortment of synthetic diamond, which possesses a series of special properties and structures.

Key words diamonds; explosive detonation; nanomaterials; applications

一、引言

提到合成金刚石, 人们首先会想到已有多年历史的石墨高压相变合成金刚石的方法(包括静压法和用冲击波动态加压法), 以及近年来发展很快的化学气相沉积(CVD)法。近十几年来又出现了第三种合成金刚石的方法, 即是用炸药爆炸制备金刚石粉的方法。1988年, 美国和前苏联几乎同时报道了这一方法^[1,2], 但是, 据前苏联的科技人员称, 他们在80年代初就已发现了这种产物。十几年来, 这个方法发展不快, 用这种方法合成的金刚石粉虽然具有一系列特殊的性质, 但至今尚未找到大规模的应用, 因而尚未投入工业规模的生产。我们认为, 用这种方法合成的金刚石粉是一个新品种, 由于这方面的研究工作还不够多, 因而, 人们对它的认识还远远不够。但是, 这是一种值得注意的具有很大发展潜力的新材料。本文将简单介绍这种金刚石粉的发展历史和现状, 以求引起更多科技人员的注意, 促使有关研究和开发工作的发展。

二、制备方法和生成机理

1 制备方法

这种金刚石粉的制备方法与传统的石墨相变法不同, 它是以负氧平衡的含碳炸药(如三硝基甲苯, TNT)为原料, 在爆轰时由于炸药分子中的氧不足以将全部碳氧化成为 CO 或 CO₂, 因此爆轰区内存在有游离碳, 在爆轰区高压和高温的作用下, 这种游离碳可以部分地转化为金刚石^[3]。实验表明只用 TNT 虽然可以生成游离碳, 由于 TNT 的爆轰压力不高, 因而还不能生成金刚石。用 TNT 与 RDX (黑索金, Hexogen, 1, 3, 5, 2-trimethylene-2, 4, 6-trinitramine) 的混合物就可以生成金刚石。实验结果表明, TNT 含量在 50% ~ 70% 时, 金刚石的产率较高^[4]。爆炸必须在密闭的容器中进行, 容器中要充填惰性介质以保护生成的金刚石不被氧化。爆炸后, 可以收集到黑色固体产物, 其主要组成除金刚石粉外, 还含有石墨和无定形碳。用强氧化性的酸处理, 即可将非金刚石碳除去, 得到灰色粉末。其 X 射线衍射谱 (XRD) 上只有可归属于金刚石 (111)、(002) 和 (310) 晶面的衍射峰, 表明这种产品是金刚石, 纯度在 95% 以上。文献报道的金刚石最高收率为 8% ~ 10% (以炸药用量为基础)。透射电镜的结果表明, 这种金刚石粉的基本颗粒为 5~ 15nm 的圆球形微粒, 但是绝大部分团聚成为亚微米或微米级的颗粒。元素分析的结果为: 碳 ~ 85%, 氢 ~ 1%, 氮 ~ 2%, 氧 ~ 10%。这表明它是含有相当大量含氧官能团的类金刚石。红外光谱的结果也证实了这一点^[5]。

作为惰性介质, 开始时是采用一些气体。实验结果表明, 用 CO₂ 的结果优于其它几种气体, 而采用惰性气体(如氦、氩)时, 几乎不生成金刚石。由此可以认识到, 所用的惰性介质, 除起到保护生成的金刚石不被氧化的作用外, 还起到冷却爆炸产物的作用, 因而其比热越大越好, 可以使爆炸产物迅速冷却, 使其中的金刚石粉不会发生石墨化^[6]。从这种看法出发, 人们开始使用液体物质作为惰性介质。一些文章和专利中开始报道用水作为惰性介质的实验结果。不久前, 俄罗斯发表了在水流中进行爆炸的方法^[7, 8]。我们开发了水下连续爆炸的方法, 不但取得了较好的金刚石收率, 而且大大简化了操作工艺^[9]。

如上所述, 在合成金刚石的过程中, TNT 之类的负氧平衡炸药是碳的供给源。按化学反应式计算, 当使用 TNT/RDX 50%/50% 混合炸药时, 游离碳的生成量最多为 14%, 也就是说, 即使全部游离碳都转化为金刚石(这实际上是不可能的), 其收率也只能是炸药用量的 14%。为了探索提高金刚石收率的可能性, 人们试探了向炸药中添加有机物的方法^[10, 11]。曾试探过多种有机物, 其中有一些可以使含金金刚石黑粉的收率有所提高, 因而金刚石收率也略有增加, 但并不明显。有人认为, 添加有机物后爆轰产物中游离碳的含量增加还有保护金刚石的作用^[12]。金刚石收率提高不明显的原因是, 添加惰性有机物后, 炸药的爆轰压力下降, 这对金刚石的生成是不利的。

人们还试探了用不同炸药合成金刚石, 例如用爆轰压力更高的 HMX (奥克托金, Octogen, 1, 3, 5, 7-tetramethylene-2, 4, 6, 8-tetranitramine) 代替 RDX, 但是金刚石收率并没有明显提高^[13]。其原因是, 只要压力达到必要的水平, 就可以使炸药中多余的碳全部解离成游离碳, 再提高压力并不能进一步增加金刚石的收率。当使用爆轰产物温度更高的无氧炸药(如 BTF, benzo-trifuroxane) 时, 产物中金刚石的颗粒尺寸有显著增加, 其原因是, 当爆轰产物温度更高时, 部分游离碳会熔化生成碳的液滴, 然后晶化生成颗粒尺寸较大的金刚石粉末^[14, 15]。还有人试过用爆炸性能与 TNT 相似而分子中没有 C—C 键的炸药 CH₃—N

(NO₂)—CH₂—N(NO₂)—CH₃代替 TNT 作为原料,这时金刚石的收率明显下降^[16],其原因是由于在使用一般炸药时,爆轰产物的游离碳中含有 C₂、C₃或更大的碳团簇,它们更容易转化为金刚石,而没有 C—C 键的炸药就不能生成这类团簇,因而使金刚石收率下降。

据报道,这种金刚石在俄罗斯已有千克级的生产,并已进行过 100kg 以上的实验^[17],但是还没有实现大规模的工业生产。主要原因是由于这种金刚石尚未找到工业规模的应用。

2 金刚石的生成机理

已经用示踪原子的方法证实,当用 TNT/RDX 混合炸药为原料时,TNT 是碳源,即 TNT 分子中的碳生成的游离碳才能转化为金刚石,而 RDX 只起着产生高压的作用,其分子中的碳对金刚石的生成没有贡献^[18,19]。对于金刚石的生成机理,一般认为:在足够高的压力和温度下,有机炸药分子可以完全解离成为碳原子或原子团,它们在高压下就可以相互结合成金刚石晶粒。由于爆轰产物的高压持续时间很短(只有若干微秒),再加上物质在高压下扩散受到阻碍,因而金刚石晶粒无法长成大的完整晶粒。由于这种金刚石颗粒是由碳原子生成的,因而它们倾向于生成圆球形颗粒以保持较低的表面能。据估算,在这种条件下,5nm 左右颗粒的表面能量最低,因此也最稳定^[20,21]。但是,这种纳米尺寸的颗粒很容易团聚在一起形成微米级的颗粒,而且由于金刚石微粒是随机地相互碰撞而粘结在一起,因而所生成的颗粒具有分形结构(fractal structure),形成疏松而多孔的颗粒^[22]。

三、性 质

1 颗粒状态

这种金刚石是浅灰色的粉末。其透射电镜和小角度 X 射线散射谱都表明,它们是由纳米尺寸的颗粒组成的疏松而具有分形结构的亚微米或微米聚集体^[23]。图1为这种金刚石的透射电镜照片。这种金刚石的比表面积一般为 300~400 m²/g,最大可达 450 m²/g。它们的喇曼光谱和红外光谱也都表明这种金刚石粉是由纳米尺寸的颗粒组成的。它们在水中形成的悬浮体很快沉降,用一般方法,例如加表面活性剂、超声波处理等,都无法将之转变为纳米颗粒的分散体系^[24]。这表明,这种纳米尺寸的微粒形成了由化学键相互结合的硬团聚颗粒。目前,尚未完全弄清这种团聚的性质,初步认为是在颗粒之间形成了氧桥键。对这种团聚体的解团聚工作尚未取得明显进展。这是为了更好地开发这种纳米金刚石的应用途径所必须解决的关键问题之一。

2 结构研究

用 XRD 法的研究结果表明,这种产物与石墨高压相变合成的金刚石不同,它只包含立方金刚石而不包含六方金刚石,这表明这种金刚石不是由石墨通过高压相变生成的^[25]。由 XRD 谱得到的晶面间距(*d* 值)和晶胞参数(*a*₀)都略低于天然金刚石,这是由于这种金刚石晶格中氮杂质的含量较高^[26]。

这种金刚石的红外光谱表明,它们包含有相当多的含氧官能团,主要有:羟基、羰基、羧基、醚基、酯基,以及一些含氮的基团。经过不同条件的处理,这些基团会发生变化,因而其表面性质也会发生很大的变化^[27,28]。用喇曼光谱和顺磁共振谱,以及光致发光等方法的研究结果表明,这种金刚石中含有大量缺陷,包括空穴、位错、表面悬挂键,以及各种杂质造成的缺陷^[29]。但是,对这种金刚石的结构研究工作还不多,还有许多问题须要进一步弄清,例如用核磁共振和红外光谱法对其中的 sp²和 sp³杂化的研究,用各种光谱方法对其缺陷结构

及其应力状态的研究等,在天然金刚石和 CVD 金刚石方面都已进行了大量研究,而对这种金刚石的研究还很少。

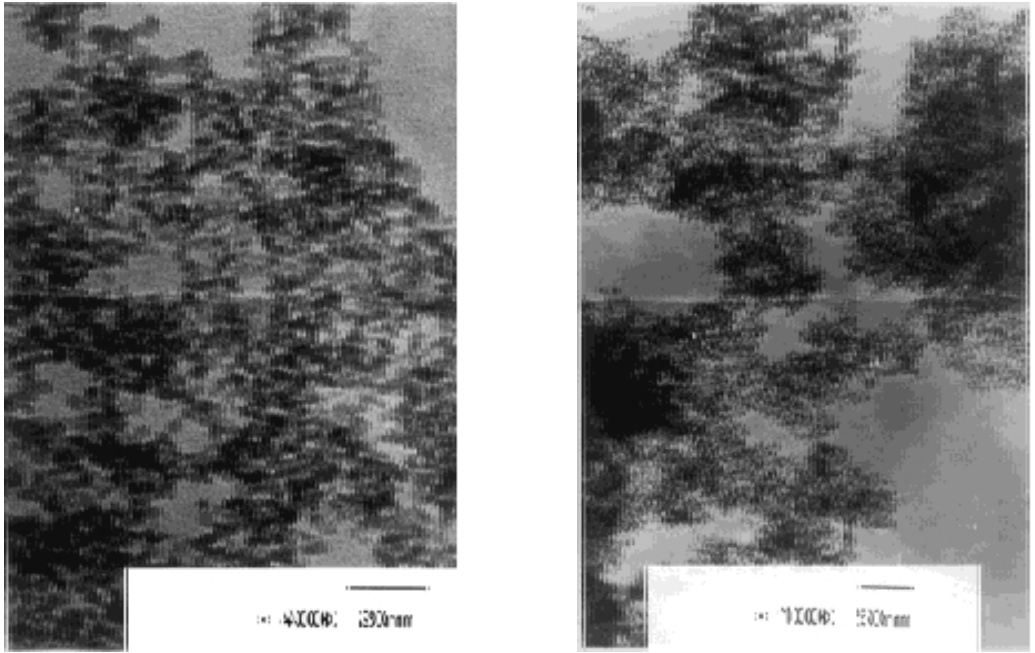


图1 炸药爆炸法合成的金刚石粉的透射电镜照片

近来发表了几篇用高分辨电镜对爆炸生成的含金刚石黑粉进行研究的文章^[30,31]。从照片上可以看到有多层的弯曲晶面结构,他们认为这是由于生成了具有多层的封闭同心球壳结构的富勒烯化合物。我们也进行了这方面的研究^[32],对于这种弯曲的晶面结构,我们用电子衍射法证实它们是石墨的(002)晶面,在透射电镜照片上可以看到石墨的柳叶状颗粒,因而使其晶面也发生了弯曲。用化学分析法也证实,这种含金刚石黑粉中不包含富勒烯化合物。

3 其他性质

这种金刚石的化学性质也具有一些特点。由于其比表面积很大,因而其氧化反应活性要比一般金刚石高,在空气中加热至600℃就可以使其完全氧化。在不同条件下制备的和用不同方法纯化的金刚石粉的化学稳定性有很大差异^[33]。这表明,由于条件不同这种产品的结构和表面性质也有很大差异。

一般认为金刚石是很稳定的物质,特别是在高压下很稳定。近年来已有一些文章报道了富勒烯(C₆₀)在静高压或冲击波的作用下可以转化为金刚石。但是,有两篇文章^[34,35]报道了很可能是由这种纳米尺寸的金刚石粉在特殊条件下转化为富勒烯的结果。这些初步结果尚待进一步证实。

金刚石是具有特殊光、热、电、磁性质的物质,而且化学稳定性高,因此受到材料科学方面的重视。近年来,对CVD金刚石膜这些方面的性能进行了大量研究,已发现在电子工业和机械工业中的许多应用。而对于用炸药爆炸法制备的金刚石的性能研究还很少。这种金刚石由于其颗粒的分形结构,其压实密度比较低,这将影响它的电磁性能,不利于它在电子工业中的应用。文献^[36]报道了这种金刚石粉与金属氧化物形成的体系,证实金刚石与金属氧

化物之间发生了化学反应,改变了金刚石的表面结构,提高了其压实密度。经过这种处理后,金刚石的电性质发生了很大的变化。这个初步结果也是值得重视的。

四 应用情况

炸药爆炸法合成的纳米金刚石粉是合成金刚石的一个新品种,与传统的金刚石有较大的差别,因此应该找寻这种金刚石的特殊应用途径。由于它的晶粒尺寸很小,因此由它来制备大颗粒的金刚石是不适宜的。又由于这种金刚石的发展历史还不长,对其性质的研究很不充分,因此其应用开发工作也还很不够。俄罗斯的工作比较多,我们也作了一些研究,主要有以下几个方面。

1 含金刚石的复合涂层的制备和应用

在 CVD 金刚石膜的表面涂层方面已有大量研究,用这种金刚石粉制备复合表面涂层的研究也比较多。将这种金刚石粉制成涂层的主要方法是电化学涂层法。将金刚石粉添加到电镀液中,通过电镀即可制成含金刚石的复合电镀层,其硬度和耐磨性能均有比较明显的提高。这方面已有一些专利^[37~39]。我们用电镀或电刷镀的方法制成了含金刚石的复合电镀镍层,与不含金刚石的普通镀镍层相比,其硬度增加一倍以上,耐磨性能的提高更为明显^[40,41]。据悉,俄罗斯已制成涂有含金刚石粉复合镀层的工具(如锉刀、锯条等),并已投入小批量生产。存在的主要问题是,与一般的电镀层相同,这种含金刚石的复合电镀层与基材的附着力不够强,因而作为切削工具,应力集中部位上的镀层容易脱落,使其效能几乎完全丧失。这是带有这种复合涂层的工具尚未能大批量投入应用的主要原因。近年来,人们对 CVD 金刚石涂层进行了大量研究,发现也存在这个缺点,但是如果用于那些应力不很集中的地方,还是很有优越性的,例如将 CVD 金刚石涂层用于磁盘的保护层,可以制成纳米厚度耐磨性能极好的磁盘保护层,有利于提高磁盘的性能。用炸药爆炸法制成的金刚石涂层也能达到相似的结果,而用电镀法(特别是电刷镀法)可以比较容易地在大尺寸部件上制成涂层,这是 CVD 法较难做到的。因此,我们认为这方面的应用是很有发展前途的。

2 含金刚石复合材料的制备

在复合材料中添加超硬材料的粉末是提高复合材料性能的重要途径,对于添加金刚石的复合材料已经进行过大量研究,但是使用纳米尺寸金刚石粉制备复合材料的研究还很少。近年来出现了一些将 CVD 金刚石膜粉碎,制成纳米金刚石粉用于制备耐磨复合材料的专利^[42,43]。用炸药爆炸法制成的金刚石粉制备复合材料的研究刚刚开始。有人发表了用这种金刚石粉与铝粉烧结并压制成型,制成了摩擦系数很小的复合材料,认为这里金刚石微球在摩擦过程中实现了纳米微球的滚动摩擦^[44]。这种看法是否可信,尚待讨论,但是这个方向是值得重视的。

3 作为润滑材料的添加物

俄罗斯人最早研究发现,添加爆炸法制成的金刚石粉的润滑油的润滑性能和磨合性能都有明显提高,他们已进行了在发动机上的实际应用试验,取得了良好效果^[45~47]。我国也进行了一些研究^[48],发现在添加这种金刚石粉后润滑油的摩擦系数有所下降,但不很明显,而经过一定时间的摩擦后,与基础油相比,磨耗量大大减小;还发现,这种润滑油的静、动摩擦系数的差别明显缩小,这对需要经常启动的发动机是很重要的。但是,添加固体粉末的润滑油,特别是添加像金刚石这样比重较大的固体粉末时,很难解决固体粉末长期不发生沉降的

问题,已有专利报道^[49],可达到6个月不发生沉降分层,但这还不一定能满足实际应用的要求。我们认为添加金刚石粉的润滑油在短时间内尚难得到实际应用,而将其添加到润滑脂或固体润滑材料中则更有希望得到实际应用。

4 在研磨材料中的应用

这种金刚石粉最现实的应用是作研磨材料。已有一些文章和专利^[50-52]报道了用这种金刚石粉制成的研磨液或研磨块,均取得了良好的效果,达到了很高的光洁度,包括制成了要求极高的X射线反射镜。还有人用这种金刚石粉与碳质材料制成了复合材料,可用作高精度的研磨材料^[53]。哈尔滨工业大学用这种金刚石粉配制的磁性流体,用于研磨陶瓷滚珠球,达到了表面粗糙度只有0.1013 μm 的极高光洁度^[54]。这方面工作的应用前景十分广阔,相信不久的将来即可在生产中得到实际应用。

5 其他应用

这种金刚石粉是一种新的金刚石品种,需要大力寻找新的非传统应用途径。近年来已进行了一些研究,例如,有人将之用作催化剂载体^[55],或用作色谱的固定液载体,但是还没有取得重要进展。还有人将之用于制作电子成像感光材料,明显改善了复印机的性能^[56]。在CVD金刚石膜的应用方面进行了许多新的试探,例如,用作压阻材料、半透膜材料等。这些应用对这种金刚石粉都有可借鉴的地方,但还未进行研究。有人报道^[57]用超细金刚石粉作为生物抗体的载体,由于这种金刚石粉具有很好的表面惰性,不含重金属杂质,因此不会使生物抗体发生结构和性能上的变化,不会影响其功能的发挥,因而取得了良好的效果,有可能在医疗工作中得到实际应用,这是一个很值得重视的苗头。这种金刚石粉的应用潜力很大,应该在更广的范围内进行试探。

五、结 语

用炸药爆炸法制备的金刚石粉是由纳米尺寸的圆球形颗粒组成的材料,具有一系列特殊的结构和性能,是金刚石材料的新品种。由于这种金刚石的发展历史还不长,并且制备这种金刚石需要有爆炸等特殊条件,因此这方面的研究工作还不多,对其结构和性能的了解还不够详尽,对其应用途径的研究和探索也还不多。从已有的工作结果来看,这种金刚石的应用前景相当广阔,是一个很值得重视的研究和开发领域。我国近年来在这方面已经进行了不少工作,目前已达到的水平与国际先进水平的差距不大,完全有可能做出世界领先水平的研究成果,使这种金刚石粉在某些方面首先在我国得到生产上的实际应用。

这种金刚石粉是由纳米尺寸的颗粒组成的,但是它们之间发生相当严重的团聚而形成微米级的聚集体,这是影响其应用的一个重要问题。因此,这种金刚石粉的解团聚是当前必须解决的一个问题。但是,很可能发生了硬团聚,纳米颗粒之间生成了氧桥键,只有用一些化学方法才能实现解团聚。很多人认为,解决已形成硬团聚体的解团聚问题是相当困难的,应该努力使其在制备过程中不发生硬团聚。但是,对于用爆炸法制备的金刚石来说是困难的,因为炸药爆炸时压力和温度都很高,过程很快,很难控制。

总之,这种金刚石粉的发展前景是广阔的,但是为了使它得到实际应用,要解决的问题还很多。今后,希望这方面的研究能得到更多的支持,有更多的科技人员参加到这个领域中来,共同开发这个很有希望的领域。

参 考 文 献

- [1] Gneiner N R, Phillips D S, Johnson J D, Volk F, *Nature*, **1988**, 333, 440~ 442
- [2] , , , , , , , , **1988**, 302, 611~ 613
- [3] 徐康, 金增寿, 魏发学, 江天籁, *含能材料*, **1993**, 1(3), 19~ 21
- [4] , , . . . , **1992**, 28(5), 119~ 123
- [5] , , , , , , , , **1990**, 315, 104 ~ 105
- [6] , , , , , , , , **1990**, 313, 862~ 864
- [7] Bogdanov S V, Moroz E M, Korobov Yu A, *Inorg. Mater.*, **1995**, 31, 742~ 744
- [8] , , , , *RU 2 036 835*, **1995**
- [9] 徐康, 金增寿, 饶玉山, *含能材料*, **1996**, 4(4), 175~ 181
- [10] , , , , , , , , **1988**, 303, 625~ 627.
- [11] , . . . , **1991**, 27(5), 136~ 140
- [12] , . . . , **1994**, 30(5), 100~ 106
- [13] , , , . . . , **1993**, 29(1), 120~ 128
- [14] , , , , , , , , . . . , **1993**, 29(4), 131~ 134
- [15] , , , , . . . , **1995**, 31(1), 109~ 112
- [16] , , , , . . . , **1994**, 30(2), 102~ 105
- [17] , , , , . . . , **1992**, 28(2), 108~ 109
- [18] , , , , , , , , **1990**, 314, 879~ 881.
- [19] , , , , , , , , **1990**, 314, 889~ 891.
- [20] Van Thiel M, Ree F H, *J. Appl Phys*, **1987**, 62, 1761~ 1767.
- [21] Badziag P, Ellis W P, Gneiner N R, *Nature*, **1990**, 343, 244~ 245
- [22] , , , . . . , **1991**, 27(2), 111~ 117.
- [23] Vereschagin A L, Sakovich G V, Komarov V F, *Diamond Relat Mater.*, **1993**, 3, 160~ 162
- [24] , , , , , , , , **1990**, 310, 402~ 404
- [25] , , , , , , . . . , **1989**, 25(3), 126~ 128
- [26] 王大志, 徐康, 贾云波, 燕红, 周贵恩, 胡克良, 葛袁, *无机材料学报*, **1995**, 10, 281~ 287.
- [27] Jiang T L, Xu K, *Carbon*, **1995**, 33, 1663~ 1671.
- [28] Jiang T L, Ji S F, Xu K, *J. Chem. Soc., Farad. Trans.*, **1996**, 92(18), 3401~ 3406
- [29] Fabiak K, MaarStumm M, Blank E, *Diamond Relat Mater.*, **1993**, 2, 722~ 727.
- [30] Kuznetsov V L, Chuvilin A L, Butenko Y V, Mal'kov I Yu, Titov V M, *Chem. Phys Lett*, **1994**, 222, 343~ 348
- [31] Kuznetsov V L, Chuvilin A L, Moroz E M, Kolomichuk V N, Shaikhutdinov S K, Butenko Yu V, *Carbon*, **1994**, 32, 873~ 882
- [32] Xu T, Xu K, Zhao J Z, *Mater. Sci. Eng. B*, **1996**, 38, L1~ L4
- [33] , , , , . . . , **1992**, 65, 2598~ 2600
- [34] Yosida Y, *Appl Phys Lett*, **1995**, 67, 1627~ 1629
- [35] Bassett W A, Weathers M S, *AIChE Conf. Proc.*, **1994**, 309(High Pressure Sci. & Technol., **1993**, part 1), 651~ 653

- [36] , , . . . , **1992**, 65, 34~ 37.
- [37] , *RU 1 765 255*, **1992**
- [38] , *RU 2 031 982*, **1995**
- [39] Hiroaki K, 日本公开特许, *07 256 820*, **1995**
- [40] 阎逢元, 张绪寿, 薛群基, 徐康, 材料研究学报, **1994**, 8, 573~ 576
- [41] 冶银平, 陈建敏, 徐康, 表面技术, **1996**, 25(4), 27~ 29
- [42] Dorfm an V, Pypkin B, *US 5 352 493*, **1994**
- [43] Yamamoto Y, Inai T, Fujimori N, *Eur. Pat Appl*, *EP 619 378*, **1994**
- [44] Ouyang Q, Okada K, *Appl Surf. Sci*, **1994**, 78, 309~ 313
- [45] , , , , **1990**, 35, 600~ 602
- [46] , , , **1994**, (3), 62~ 63
- [47] Shebalin A I, Privalko Yu N, Sakovich G V *et al*, *PCT Int Appl WO 91 04 311*, **1991**
- [48] 曲建俊, 罗云霞, 润滑与密封, **1995**, (2), 29~ 32
- [49] , , , *RU 2 004 586*, **1993**
- [50] Komapov V F, Sakovich G V, *PCT Int Appl WO 94 22 970*, **1994**
- [51] Maruyama M, 日本公开特许, *07 18 250*, **1995**
- [52] Chkhalo N I, Fedorchenko M V, Kruglyakov E P, Volokhov A I, *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. A*, **1995**, 359, 155~ 156
- [53] Gordeev S K, Zhukov S G, Nikitin Yu I, *Inorg. Mater.*, **1995**, 31, 434~ 438
- [54] 金洙吉, 王黎钦, 齐毓霖, 哈尔滨工业大学学报, **1995**, 27(3), 130~ 134
- [55] Alekseev O S, Nosova L V, Ryndina Yu A, *Stud. Surf. Sci. Catal*, **1993**, 75, 837~ 847.
- [56] Mishima N, Fukagai T, Kawasahi, 日本公开特许, *07 28 267*, **1995**
- [57] Kossovsky N, Gelman A, Hnatyszyn H J, Rajguru S, Garrell R L, Torbati S, Freitas S S F, Chow G M, *Bioconjugate Chem.*, **1995**, 6, 507~ 511.