

2019年环境材料热点回眸

万杰¹, 袁潇娴², 吴功德^{1,2}, 翁端^{3*}

1. 南京工程学院能源研究院, 南京 211167
2. 南京工程学院环境工程学院, 南京 211167
3. 清华大学材料学院, 北京 100084

摘要 环境材料自20世纪90年代兴起以来,一直是材料科学与技术研究的重要内容之一。研究和发展环境材料,减少环境污染,降低材料环境负担,提高资源能源效率,是材料科学工作者义不容辞的责任。2019年,环境材料研究取得了一系列重要的进展。回顾了2019年环境材料领域研究热点,概述了相关研究团队的代表性工作成果,展望了环境材料未来的发展方向。

关键词 环境材料; 污染治理; 环境友好材料

人类社会的发展史也是一部材料的进步史,从原始社会的石器时代到奴隶社会与封建社会的青铜器、铁器时代,再到现代社会的高分子、纳米、半导体时代,材料作为文明进化的标志之一,在推动人类社会的发展过程中起着不可或缺的作用。然而,在材料的获取、生产、使用及废弃的过程中,不可避免地要消耗大量资源和能源,并产生废弃物,进而造成环境污染,影响人类健康。面对人口膨胀、资源短缺、环境恶化的严峻形势,20世纪90年代以来,各国的材料科学工作者开始重视材料的环境性能,一方面从理论上研究材料的环境影响评价方法,另一方面从应用上开发具有治理环境污染、降低环境负担以及环境友好相容的新材料产品与工艺

技术,经过不断发展与演变,最终在环境和材料两大学科之间开创了一门新兴交叉性学科——环境材料(Eco-materials)。环境材料的出现是人类从地球生态环境和自身生存发展角度认识客观世界的飞跃与升华,标志着材料科学的发展进入了一个新的历史时期。

党的十九大将“坚持人与自然和谐共生”纳入新时代坚持和发展中国特色社会主义的基本方略,指出“建设生态文明是中华民族永续发展的千年大计”,把建设美丽中国作为全面建设社会主义现代化国家的重大目标,奠定了中国新时代生态文明建设的新格局。在中国生态文明建设进入关键期、攻坚期和窗口期的特殊时刻,加快发展环境材料研究

收稿日期:2020-01-03; 修回日期:2020-01-14

基金项目:南京工程学院高层次人才科研启动基金项目(YKJ2019111);南京工程学院大学生科技创新基金项目(TB202012048)

作者简介:万杰,助理研究员,研究方向为环境催化,电子信箱:jwan@njit.edu.cn;翁端(通信作者),教授,研究方向为环境材料,电子信箱:duanweng@tsinghua.edu.cn

引用格式:万杰,袁潇娴,吴功德,等. 2019年环境材料热点回眸[J]. 科技导报, 2020, 38(1): 93-107; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857. 2020.01.008

与应用,运用材料科学技术促进人与自然和谐、可持续发展,愈显重要与必要。

2019年是环境材料蓬勃发展、硕果累累的一年。本文盘点2019年环境材料领域研究热点,概述相关研究团队在大气污染治理、水污染治理与土壤修复、环境友好与相容材料等方面取得的若干代表性工作成果。

1 大气污染治理材料

1.1 碳烟催化燃烧材料

自2019年7月1日起,上海、深圳、天津、广东、河北等18省市提前实施《国家第六阶段机动车污染物排放标准》(简称国VI标准)。国VI标准从燃料中性、WLTC测试循环、RDE实际道路测试、OBD车载诊断系统、耐久性测试、污染物排放限值等提出了更高的要求,被媒体称为“史上最严”排放标准。如表1^[1]所示,国VI b标准要求颗粒物PM排放减少67%,同时引入了粒子数量PN的限值要求。面向国VI b及未来的排放法规升级,颗粒物排放控制将成为技术攻关难点。由于尾气颗粒物PM的主要成分为碳烟颗粒,无论是汽油车的TWC-coated GPF还是柴油车的Catalyzed DPF、SCR-on-DPF技术路线,碳烟催化燃烧材料的研究与应用都将是尾气排放控制领域研究的关键内容之一,其中Ag基、稀土基、钙钛矿、三维有序大孔氧化物等是较为热门的材料体系。

表1 国VI标准与国V标准排放限值对比

参数	国V		国VI	
	汽油车	柴油车	国VI a	国VI b
污染物/				
一氧化碳 CO	1000	500	700	500
非甲烷烃 NMHC	68	—	68	35
氮氧化物 NO _x	60	180	60	35
颗粒物 PM	4.5	4.5	4.5	3
粒子数量数/(PN·km ⁻¹)	—	6×10 ¹¹	6×10 ¹¹	6×10 ¹¹

清华大学吴晓东、中国海洋大学刘爽团队^[2]通过设计特定形貌的CeO₂氧化物模型催化剂,通过

系统考察碳烟与催化剂接触、反应过程中活性氧物种O₂⁻与氧空位V_O生成与演变等,对传统的碳烟氧化活性氧机理提出了修正,指出CeO₂材料的碳烟氧化活性受控于催化剂-碳烟接触位点,活性氧物种O₂⁻在氧空位V_O处产生,但O₂⁻产生后需要“溢流”至碳烟表面反应,此过程中过多的氧空位反而使得高活性的O₂⁻向低活性O₂转变,进而导致催化剂活性氧供给不足和失活(图1^[2])。从上述修正理论出发,进一步设计了Ag/CeO₂、Ag/Ce_{0.95}Nd_{0.05}O₂等兼具优良活性和稳定性的CeO₂基碳烟催化材料。

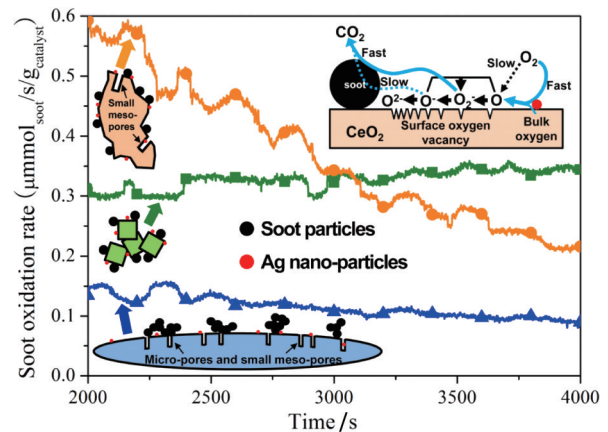


图1 碳烟氧化活性氧机理的修正及其应用于Ag/CeO₂体系获得良好催化性能

中国石油大学韦岳长、赵震团队^[3]以三维有序大孔Al₂O₃(3DOM-Al₂O₃)为基底,通过负载一系列具有核壳结构的Pt-过渡金属氧化物纳米颗粒(Pt@TMO),实现碳烟与NO的同时高效去除,所合成的Pt@TMO/3DOM-Al₂O₃(图2^[3])既具有良好的催化活性,又表现出优异的抗水热与抗硫中毒性能;

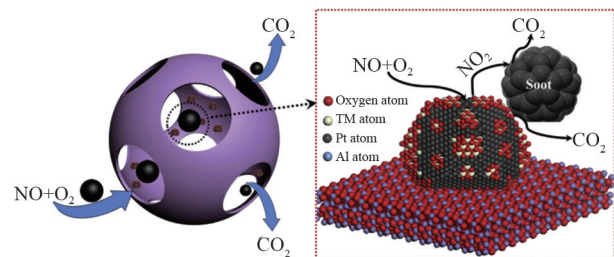


图2 三维有序大孔Al₂O₃负载核壳结构Pt-过渡金属氧化物纳米颗粒用于碳烟氧化

进一步表征与DFT计算证实,三维有序大孔结构可以有效提高碳烟传质效率,Pt与过渡金属氧化物之间强相互作用可以促进 O_2 与NO吸附不饱和位点的形成,进而提高催化性能。

天津大学李新刚团队^[4]设计并合成了具有纳米花形状的载银CoAl类水滑石材料(Ag/CoAlO-LDO-H,如图3^[4]所示),由于纳米花结构极大地增强了碳烟与催化材料之间的接触,而纳米Ag颗粒受Co-Ag之间电子转移效应影响处于高分散状态,上述结构因素协同作用使得Ag/CoAlO-LDO-H材料表现出优异的碳烟氧化活性。此外,研究者通过 ^{18}O 同位素实验,证实了纳米Ag颗粒表面的活性氧物种可以直接参与碳烟氧化反应。该工作为类水滑石结构材料在碳烟氧化中的应用提供了新的思路借鉴。

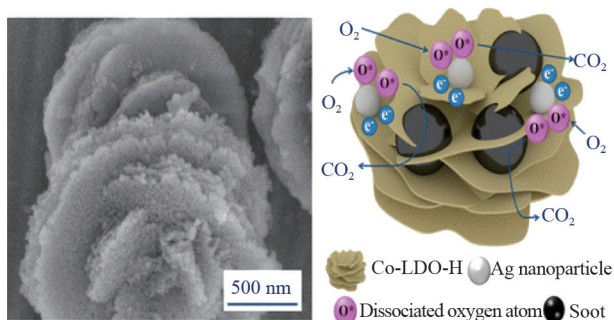


图3 具有纳米花结构的Ag/CoAlO-LDO-H类水滑石材料用于碳烟氧化

1.2 分子筛移动源脱硝材料

控制氮氧化物排放是柴油车尾气排放控制的关键之一。氨类选择性催化还原技术(ammonia assisted selective catalytic reduction, NH_3 -SCR)是国内外柴油车尾气氮氧化物去除的最主要的催化技术。由于柴油车尾气具有温度波动大(100~500℃)、水蒸气含量高等特点,传统钒基催化材料难以满足实际应用需求。近年来,具有菱沸石结构(Chabazite, CHA)的Cu/Fe基小孔分子筛,如Fe-SSZ-13或Cu-SAPO-34等,因其优异的SCR催化性能、水热稳定性及抗中毒能力,成为移动源脱硝的热门研究材料,已在部分柴油车尾气净化器中实现应用。目前,分子筛移动源脱硝材料研究热点

集中在合成方法优化与催化性能提升、反应过程活性物种演变、反应与失活机理研究等。

中国科学院生态环境研究中心余运波、贺泓团队^[5]对富铝铜基分子筛Cu-SSZ-39与Cu-SSZ-13的 NH_3 -SCR活性与水热稳定性进行了系统性比较研究。结果显示,经850℃水热老化16 h后,Cu-SSZ-13材料的 NH_3 -SCR活性几乎全部丧失,而Cu-SSZ-39仍能保持良好的活性(图4^[5]);进一步结构表征发现,富铝SSZ-39分子筛中具有更多的配对骨架Al,可以更好地锚定 Cu^{2+} -2Z物种,同时SSZ-39中更为曲折的孔道结构可以抑制脱铝形成的 $Al(OH)_3$ 向孔道外迁移,并促使其在降温过程重新插入骨架,因此Cu-SSZ-39表现出更为优异的水热稳定性。这一研究表明Cu-SS-39新型分子筛在柴油车尾气净化实际应用中更具潜力与竞争力。

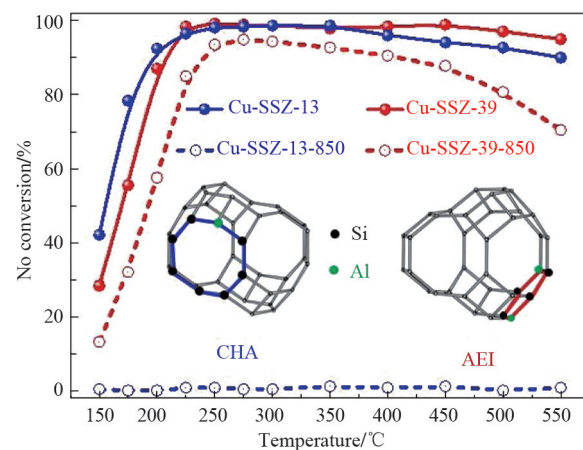


图4 Cu-SAPO-39相比于Cu-SAPO-13具有更为优异的水热稳定性

大连理工大学赵侦超、张维萍团队^[6]将Fe-SSZ-13分子筛与 $Fe_{0.2}Mn_{0.4}TiZr_{0.03}O_x$ 复合氧化物通过机械混合组成复合催化材料,经配比优化后在200~550℃温度范围内表现出优异的 NH_3 -SCR性能,同时 N_2O 生成量低于 $2.68 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$;进一步原位红外分析等证实, $Fe_{0.2}Mn_{0.4}TiZr_{0.03}O_x$ 有助于生成更多的活性硝酸盐物种,活性硝酸盐物种经迁移与吸附在Fe-SSZ-13分子筛上的 NH_3 反应,分子筛对 NH_3 强吸附有效抑制了 NH_3 氧化,Fe-SSZ-13分子筛与 $Fe_{0.2}Mn_{0.4}TiZr_{0.03}O_x$ 复合氧化物之间的上述协同作用是活性提高的根本原因(图5^[6])。

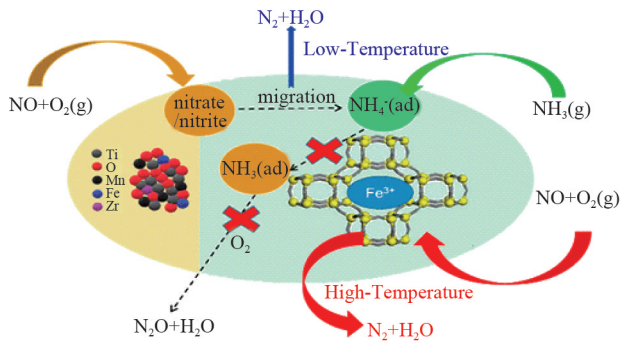


图5 Fe-SSZ-13分子筛与 $Fe_{0.2}Mn_{0.4}TiZr_{0.05}O_x$ 复合氧化物之间协同作用使 NH_3 -SCR性能提高

华中科技大学李涛团队^[7]通过将 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等碱金属离子引入到Cu-SAPO-18中,以模拟柴油车尾气处理中的碱中毒过程(图6^[7]),经过系统的结构与物化表征发现,碱金属离子会取代分子筛中 Cu^{2+} 。被取代的 Cu^{2+} 容易聚集反应形成CuO或 $CuAl_2O_4$ 物种,导致分子筛孔道堵塞或骨架部分坍塌,同时碱金属离子引入还会导致分子筛表面酸性位点的丧失,最终导致催化剂失活。该研究从实

际应用出发揭示了Cu-SAPO催化剂的碱中毒失活机理,为未来SCR材料优化设计提供了理论铺垫。

此外,针对超低排放要求下柴油车尾气SCR系统中存在的氨逃逸问题,清华大学李俊华团队^[8]分别合成了 CuO_x/H -SSZ-13与 CuO_x/H -SAPO-34分子筛催化剂,系统考察了两类材料体系的 NH_3 选择性氧化能力(selective catalytic oxidation of ammonia, NH_3 -SCO)。研究对比发现,无论是干燥空气还是含水蒸气环境, CuO_x/H -SSZ-13都表现出比 CuO_x/H -SAPO-34更为优异的 NH_3 氧化活性及 N_2 选择性(图7^[8]);进一步结构及原位红外表征发现,由于 CuO_x/H -SSZ-13具有更好的 NH_3 吸附活化能力,在反应过程中 CuO_x/H -SSZ-13表面可以观察到较多的 $-NH_2$ 、 $-NH$ 自由基,而 CuO_x/H -SAPO-34只能观察到 $-NH_2$ 自由基,这可能是 CuO_x/H -SSZ-13活性更好的原因之一; SO_2 中毒会导致两类材料 NH_3 氧化性能均发生可逆性(停止通入 SO_2 ,活性即可恢复),这与两者表面生成的 NH_4HSO_4 、 $(NH_4)_2SO_4$

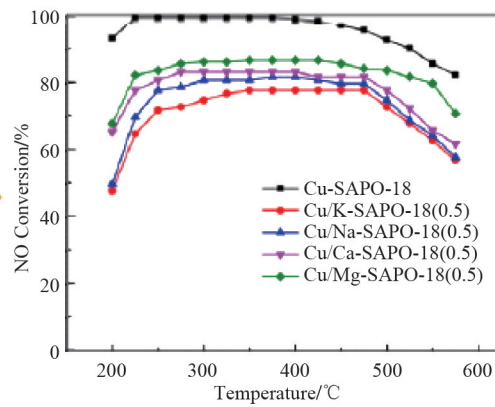
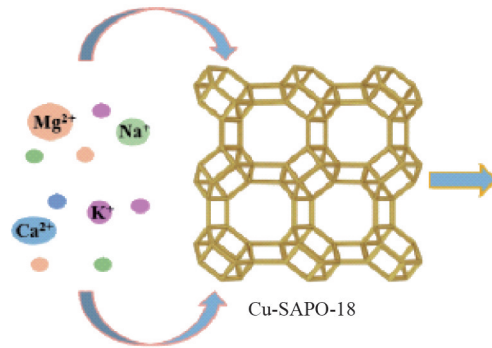


图6 Cu-SAPO-18催化剂因柴油车尾气中的碱金属组分发生中毒失活

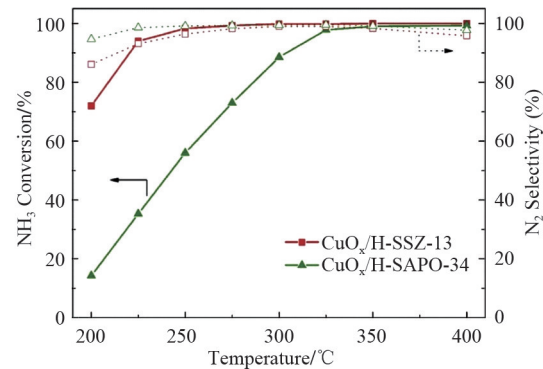
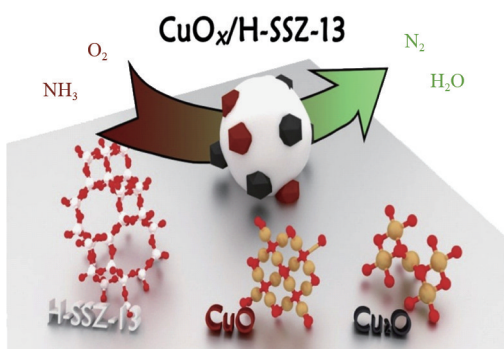


图7 CuO_x/H -SSZ-13与 CuO_x/H -SAPO-34分子筛的 NH_3 -SCO活性与 N_2 选择性

硫酸盐沉积与分解有关。

1.3 固定源烟气脱硝材料

根据中国电力企业联合会发布的《2017年火电厂环保产业登记信息》^[9]显示,截至2017年底,已投运火电厂烟气脱硝机组容量约9.6亿kW,占全国火电机组容量的87.3%。 $V_2O_5-WO_3-TiO_2$ (VWTi)则是目前中国工业应用最为广泛的固定源烟气脱硝催化材料。目前VWTi类材料的主要问题有:一是国内产品同质化严重,已经出现了产能过剩、市场饱和的情况;二是除火电厂外国内数量众多的水泥玻璃窑炉、冶金钢铁烧结炉等小型锅炉烟气温度往往较低(120~300℃),低于VWTi材料活性温度区间,低温催化性能十分有限;三是钒元素具有生物毒性和较大的环境影响,美国、欧洲、日本等已逐步禁止含V催化剂的使用。此外,烟气中含有的碱金属、硫氧化物等容易导致催化材料的中毒失活。固定源烟气脱硝领域的研究热点集中在现有VWTi材料的性能优化、反应过程与中毒机理研究,新一代低钒/无钒SCR材料开发与应用以及失效SCR催化剂的再生与回收等方面。

浙江大学高翔团队^[10]利用数值计算手段,对现有商用蜂窝状VWTi整体催化剂在使用过程中的SCR反应过程与 SO_2 氧化过程进行了详细模拟分析(图8^[10]),结果表明,对于蜂窝状VWTi整体催化剂,

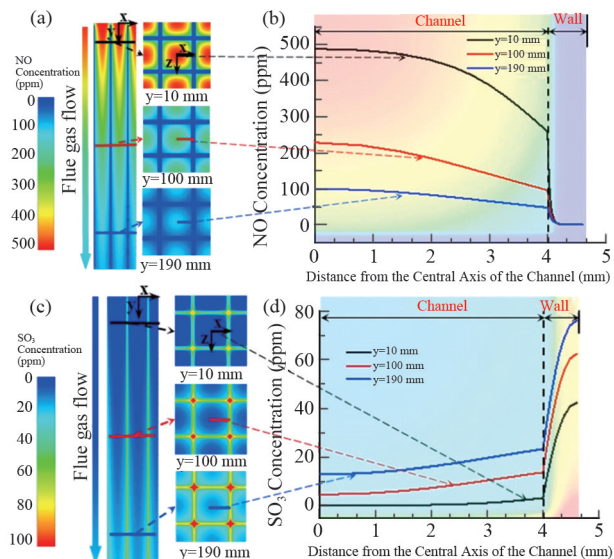


图8 VWTi整体催化剂反应过程中NO浓度(a)(b)与 SO_2 浓度(c)(d)分布模拟结果

SCR反应仅发生在距离蜂窝孔道内表面约0.2 mm厚度的薄层内,而 SO_2 氧化生成 SO_3 的反应则在整个催化剂内壁上发生并积累,反应温度、空速以及反应物浓度对于 SO_2 氧化反应有显著影响,因此采取薄壁设计可以有效抑制 SO_2 氧化、提高SCR反应效率。

重庆工商大学姚小江、傅敏团队^[11]制备了一系列 Ce^{4+} 、 Zr^{4+} 共掺杂的 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化材料,利用 Ce^{4+} 可以与K原子结合形成 $Ce-O-K$ 物种以及 Zr^{4+} 引入增加 Ce^{4+} 热稳定性的特性,有效避免了烟气中碱金属元素K与活性 V^{5+} 物种结合(图9^[11]),使得钒基SCR催化材料抗碱金属中毒能力得到显著提高。

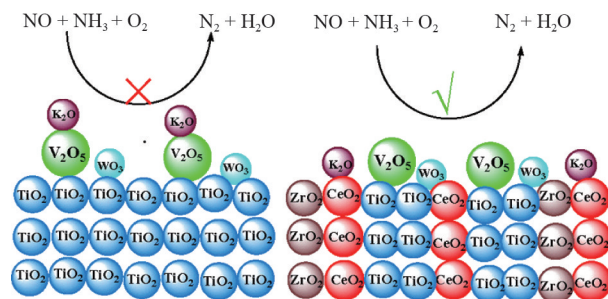


图9 Ce^{4+} 、 Zr^{4+} 共掺杂提高 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 抗碱金属中毒性能

清华大学环境材料课题组利用 Nb_2O_5 、 WO_3 等为代表的固体酸氧化物以及磷酸根、硫酸根等对 CeO_2 基稀土氧化物进行改性设计,先后开发出一系列具有良好低温SCR催化性能的稀土氧化基SCR催化材料。例如,Chen等^[12]设计合成了 CeO_2/WO_3-TiO_2 (CeWTi)并考察其低温SCR活性与反应过程,结果表明与CeTi材料相比,由于fast-SCR过程的存在,CeWTi表现出更好的低温SCR活性,其中材料表面生成的 NH_3NO_3 被NO还原为 NH_4NO_2 是反应的决速步骤,而 WO_3 的加入可以显著加速这一步骤,进一步耐久性测试表明,CeWTi同样具有良好的抗硫中毒性能。Cao等^[13]在此基础上进一步设计合成了具有高硫性能的 $Nb_2O_5-CeO_2/WO_3-TiO_2$ (Nb-CeWTi),在270℃水蒸气与 SO_2 共同存在的情况下仍能保持良好的SCR低温活性(图10^[13]),其抗硫能力提高主要来自于Nb对表面 SO_2 吸附的抑制、对表面 Ce^{4+} 活性位点的保护以及确保表面中间态硝酸盐物种的生成。

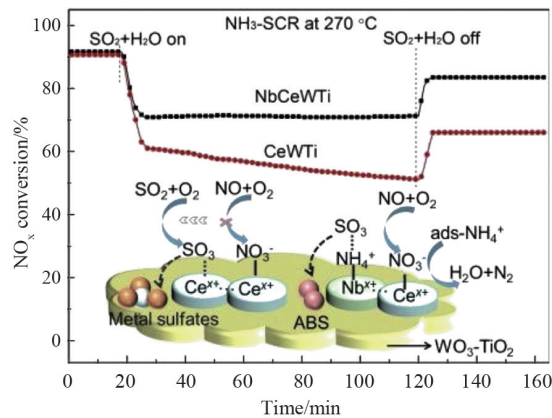


图10 NbCeWTi催化材料具有良好的抗硫性能

此外,浙江大学吴忠标团队^[14]利用 CePO_4 磷酸盐高稳定性与质子导电性等特点设计开发的 $\text{CeO}_2/\text{Ce}-\text{O}-\text{P}$ 材料,浙江大学王勇团队^[15]基于原位环境电镜对脱硝反应实时分析结果设计开发的纳米团簇 MnO_x 负载 CeO_2 ($\text{MnO}_x/\text{CeO}_2$),南京大学董林团队^[16]利用 TiO_2 改性 $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ 纳米棒($\text{Mn}-\text{Ti}/\text{CZ}-\text{NR}$)等新型稀土基SCR催化材料,均表现出良好的低温SCR活性与抗硫中毒性能,具有良好的应用前景。

在失效SCR催化剂的回收与再生方面,神华集团北京低碳清洁能源研究所王宝冬团队^[17]基于燃煤电厂运行数据,对多种煤样成分与废弃SCR催化剂样品失活进行综合分析,提出“烟气脱硝催化剂中毒元素靶向去除-活性成分补充梯度分布控制”理论,并进一步自主研发了“绿色脱硝催化剂资源化技术”,有效提高了再生后催化剂活性和副反应的控制,解决了中国电厂失效脱硝催化剂废弃量大、环境污染严重、有价金属流失的难题,该技术目前已在神华集团 $10000 \text{ m}^3/\text{年}$ 脱硝催化剂再生生产线等项目实现商业化运营。

1.4 挥发性有机物催化氧化材料

挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)是形成臭氧(O_3)和细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)污染的重要前体物。最新的大气污染解析结果表明,VOCs污染已成为京津冀、长三角地区等重点区域的夏秋季首要污染物。在VOCs末端治理技术中,催化燃烧法具有起燃温度低、能耗小、效率高等优点,适用于高空速、低浓度、成分复杂的工业有机废

气处理。VOCs催化氧化材料是催化燃烧技术的关键核心,因此通过材料设计与改性继续提升现有贵金属催化材料性能,开发经济高效的新型催化氧化材料,关注含Cl、N、O等杂原子VOC的催化氧化,深入研究VOCs催化氧化反应过程与机理,是该领域研究与应用一直以来的几大热点问题。

上海交通大学张鹏飞团队^[18]通过将Pt负载在超细 CeO_2 纳米线表面,并进一步在其外层包覆热稳定的 SiO_2 壳层,设计合成了 $\text{Pt}-\text{CeO}_2 \text{ NW}@\text{SiO}_2$ 核壳结构催化材料(图11^[18]),并将其用于甲苯氧化,结果显示在 SiO_2 壳层保护下 $\text{Pt}-\text{CeO}_2 \text{ NW}@\text{SiO}_2$ 材料历经 700°C 、 100 h 反应仍能保持良好的活性。西安交通大学何焱团队^[19]利用稀土氧化物 EuO_x 对 Pt/CeO_2 材料进行改性,当Eu含量为2.5%时,可在 200°C 实现对低浓度甲苯的完全氧化降解,良好活性原因可以归结于 $\text{EuO}_x-\text{CeO}_2$ 协同作用提高了材料表面晶格氧含量与贵金属分散度。浙江师范大学罗孟飞、鲁继青团队^[20]利用二维氮化硼纳米片负载Pt用于丙烷催化燃烧,具有很好的低温活性,进一步研究发现稳定于载体边缘的氧化态 PtO 物种在反应气氛下更容易被还原为金属态,因而表现出更好的反应活性。清华大学环境材料课题组^[21]设计了不同Ag负载量的 Ag/CeO_2 材料用于萘的催化氧化,研究发现 Ag/CeO_2 材料的活性氧 O^* 供给与再生能力共同决定其催化活性(图12^[21]),因而兼具较好 O^* 供给与再生能力的1% Ag/CeO_2 表现出最佳的萘催化氧化活性,在 220°C 即可实现萘的完全氧化降解。

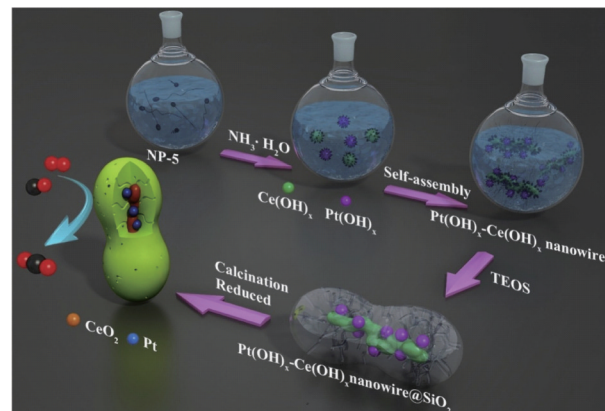


图11 $\text{Pt}-\text{CeO}_2 \text{ NW}@\text{SiO}_2$ 的合成过程示意

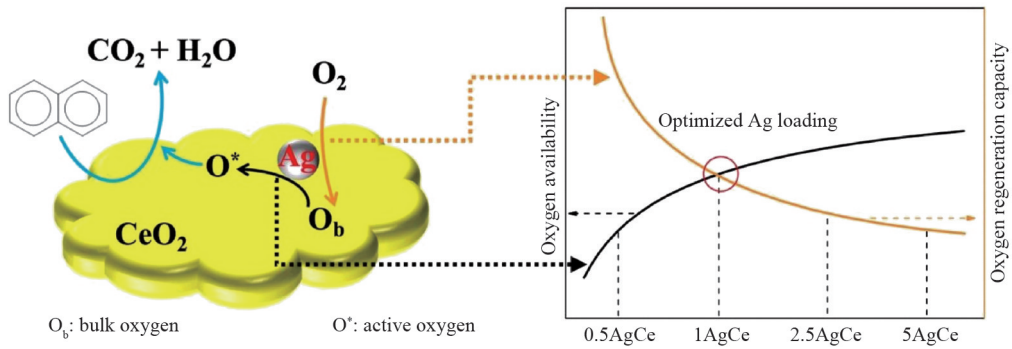


图12 Ag/CeO₂用于萘催化氧化时活性氧供给与再生能力的平衡关系

浙江大学周仁贤团队^[22]通过将固体酸氧化物与铈基复合氧化物进行有效复合,制备了CeO₂-CrO_x-Nb₂O₅等一系列固体酸改性铈基复合氧化物催化剂,用于低浓度工业含氯有机污染废气(chlorinated volatile organic compounds, CVOCs)净化。结果显示,(Ce, Cr)_xO₂与Nb₂O₅以合适的比例与方式复合,可以获得良好的DCE催化降解综合性能,所得催化剂的本征催化活性高、HCl选择性>95%、副产物C₂H₃Cl生成少;进一步结构与性质表征发现催化剂表面酸性中心与氧化中心之间存在明显的协同催化作用(图13^[22]),Nb₂O₅表面的酸性中心有利于DCE的吸附和脱氯解离生成C₂H₃Cl,而(Ce, Cr)_xO₂中强氧化性的Cr⁶⁺物种有利于副产物进一步发生深度氧化;(Ce, Cr)_xO₂在Nb₂O₅基体中均匀分散、结合紧密,有利于充分发挥两者协同催化作用。

中国科学院生态环境研究中心郝郑平团队^[23]设计制备了一系列Mn_xAlO类水滑石复合氧化物材料,发现Mn₃AlO催化剂对典型含氧VOC分子(oxygenated volatile organic compounds, OVOCs)丙酮表现出良好的氧化活性、选择性与稳定性。在此基础上,利用原位红外光谱和理论计算揭示了丙酮在Mn_xAlO催化剂上的催化氧化过程(图14^[23]),主要包括:丙酮分子与O₂的吸附与活化、烯醇络合物的生成、-C-C-键的断裂与CH₃CHO*/CH₂O*过渡态的形成、完全氧化为CO₂和H₂O等步骤,其中-C-C-键断裂是反应的决速步骤。

1.5 甲醛氧化等室内空气净化材料

随着经济社会的不断发展和城市化水平的提高,各种办公室、居室等已经成为人们工作、生活和

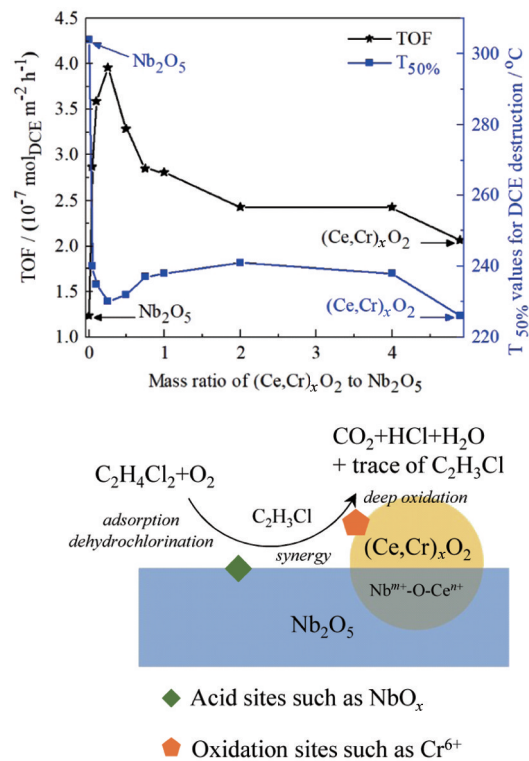


图13 CeO₂-CrO_x-Nb₂O₅体系中酸性中心/氧化中心协同催化作用机制

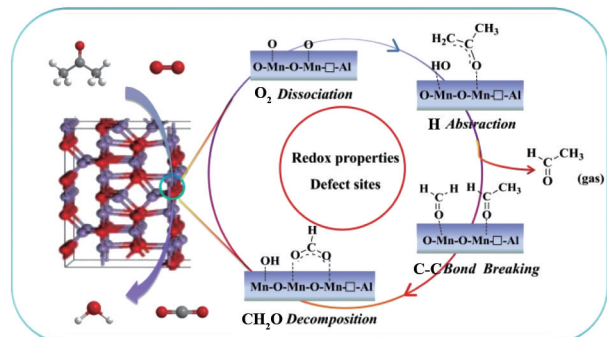


图14 丙酮在Mn₃AlO复合氧化物上的催化氧化过程

社交活动的主要场所,据统计,城市人群约80%~90%的时间都是在室内度过的。室内空气污染(indoor air pollution)已成为威胁人类健康的“隐形杀手”。甲醛是主要的室内空气污染物分子之一,其主要来源为室内的胶合板、中密度纤维板、墙布、涂料与油漆等装饰材料。根据《2019中国室内空气污染状况白皮书》^[24]对6482个室内点位的检测结果显示,装修1年内的房屋室内空气质量不合格率为95%,其中甲醛超标测试点位占不合格点位的50%以上。在人们对生活质量追求不断提高、对室内空气质量不断重视的今天,开发具有良好低温催化性能与耐久性的催化材料,实现对以甲醛等为代表的室内空气污染物净化去除,亦已成为该领域研究与应用的热点问题。

浙江大学肖丰收团队^[25]设计了Mn掺杂全硅Beta-Si沸石分子筛负载银纳米颗粒催化剂,通过优化Mn和Ag的添加量,成功制备了10%Ag8%Mn/Beta-Si催化剂,该催化剂可以在45℃条件下将甲醛完全氧化成CO₂和H₂O,首次实现了Ag基催化剂上将甲醛完全氧化温度降低至50℃以下(图15^[25]);进一步表征表明,10%Ag负载量具有相对最高的表面Ag暴露量,而8%Mn掺杂量则有助于综合提高活化氧的密度和迁移能力。该催化剂的设计制备为发展廉价高效的Ag基甲醛低温净化催化剂提供了新的思路。

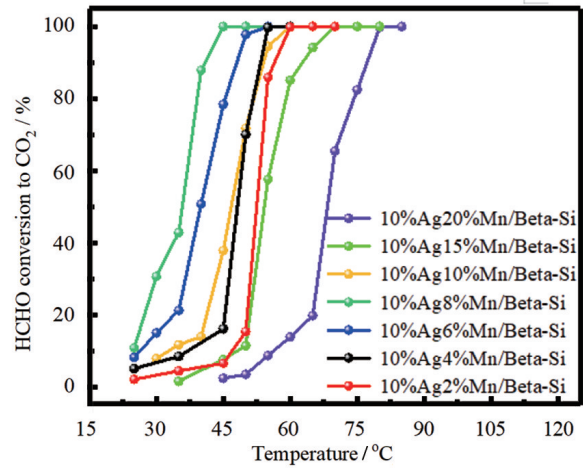


图15 不同10%Agx%Mn/Beta-Si催化剂上甲醛随温度的转化率曲线

清华大学张彭义团队^[26]近年来开展了一系列利用锰基氧化物对室内甲醛进行分解的相关研究,通过将MnO₂等与石墨烯、碳布等碳基材料进行复合,设计制备出碳基锰氧化物复合材料,以MnO₂等锰基氧化物为甲醛氧化反应位点,利用碳基材料优异的焦耳热效应与光热转换特性,将产生的热能通过两者接触界面传递给MnO₂,促进MnO₂晶格氧活化,产生更多的活性O₂物种,提高MnO₂-CC复合材料的甲醛氧化性能的同时,还可促进MnO₂-CC复合材料的高效电热再生,从而实现长期有效地去除甲醛(图16^[26])。

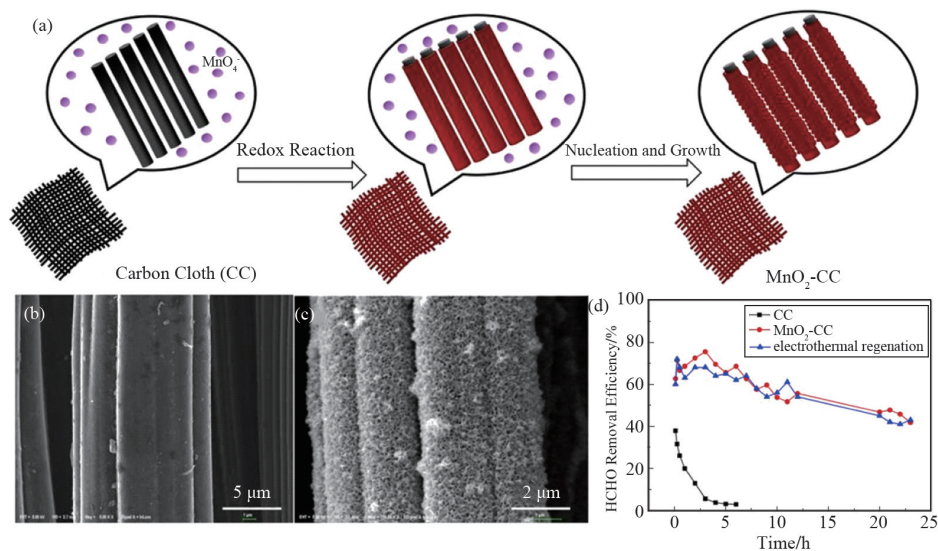


图16 MnO₂-CC复合材料的制备方法(a)、微观形貌(b)(c)及甲醛去除与电热再生性(d)

此外,在利用吸附材料、光催化材料等去除室内甲醛、苯系物、细菌等有害物质的研究上,诸多研究团队也取得了突破性进展。例如,广东工业大学敖志敏团队^[27]利用DFT方法揭示了Al原子修饰C2N对甲醛分子的吸附过程与增强机理;电子科技大学董帆团队^[28]设计制备了不同暴露晶面的BiO-Cl,通过原位红外分析与计算模拟提出了光催化甲醛分解的二元通道反应机理;华南理工大学丘勇才团队^[29]利用拓扑转化方法设计并合成了具有分级多孔结构的 α -MnO₂/Mn₃O₄杂合物,在太阳光照下对甲苯表现出优越的催化氧化活性;南京工程学院环境催化与工业催化课题组^[30]设计开发了过渡金属氧化物-镁铝水滑石复合材料,可以实现室温环境甲醛、苯系物等污染物的高效降解,等。

2 水污染治理与土壤修复材料

2.1 水污染治理材料

随着《水污染防治行动计划》深入推进以及《水

污染防治法》的实施,2019年成为全力打好碧水保卫战的关键一年。开发吸附、Fenton氧化、光/电催化氧化、膜分离与过滤等高效率低能耗水处理技术是水污染治理的关键,而新型吸附材料、膜材料等关键材料的研发与应用则成为水处理技术的研究热点。

青岛大学李晨蔚、刘敬权团队^[31]以三聚氰胺泡沫为牺牲骨架模板制备了具有复杂形状的超弹性石墨烯气凝胶,利用其超疏水性实现对甲苯、氯仿等有机溶剂的高效吸附,此外由于所制备石墨烯气凝胶具有良好的超弹性和优异的耐热性,因此可以通过力学挤压或燃烧等方式实现吸附材料的再生(图17^[31])。中国科学院城市环境研究所付明来团队^[32]、华南理工大学钟林新团队^[33]等也分别报道了3D多孔石墨烯气凝胶材料在水体污染净化中的研究,同样发现其具有良好的应用前景。

南京大学潘丙才团队^[34]通过将水合氧化铁负载于具有纳米孔结构的聚苯乙烯球内,设计制备聚苯乙烯基纳米氧化铁复合材料,并进一步考察了

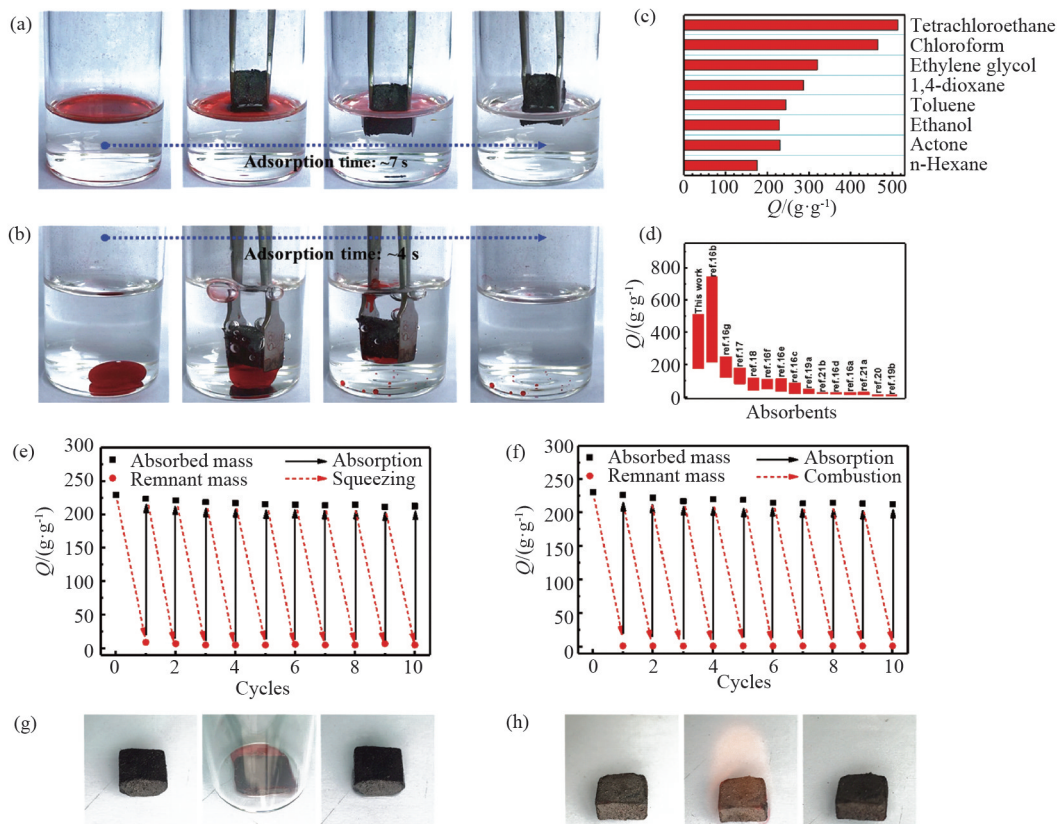


图17 石墨烯气凝胶材料用于有机溶剂高效吸附

Ca^{2+} 存在情况下此类复合材料长期除磷性能。研究发现 Ca^{2+} 存在显著增强了复合材料对磷酸盐的去除率(有效处理体积提高约70%),进一步机理研究表明在纳米限域体系影响下(图18^[34]),体系中氧化铁吸附除磷、磷酸钙及羟基磷灰石形成这两个过程可分区独立进行,而 Ca^{2+} 可通过形成Fe-P-Ca-P多元络合物增加磷吸附量。这一研究为利用纳米限域体系提高复合材料水处理效果提供了新思路与理论支持。

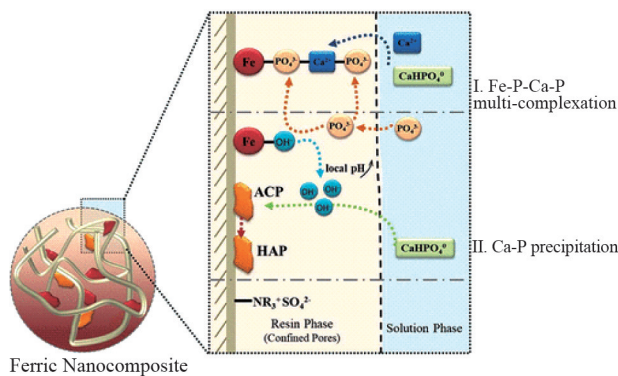


图18 Ca^{2+} 存在增强了聚苯乙烯纳米氧化铁复合材料对磷酸盐的去除率

金属-有机骨架(metal-organic frameworks, MOFs)是一类由有机配体和无机金属离子或者团簇通过配位键自组装形成的具有分子内孔隙的有机-无机杂化材料。由于MOF具有高度有序的可调孔隙结构,其作为膜分离材料表现出良好的渗透性与选择性,因而在水污染治理领域受到越来越多的关注。北京理工大学王博团队^[35]采用热致相分离技术将MOF分散到熔融态高密度聚乙烯中,继而将得到的混合物降温并对辊热压,实现了高负载量(负载量的质量分数高达86%)柔性MOF混合基质膜的连续生产(图19^[35])。所得MOF膜在相同的过滤方式下的通量比商用超滤膜提升了4倍,同时表现出优异的长循环使用性能。

2.2 土壤修复材料

2019年1月1日起,《中华人民共和国土壤污染防治法》正式实施,将土壤污染风险管控与修复正式纳入环保法制化体系,为土壤修复技术的发展提供了坚实的法律保障。目前中国应用较多的土壤修复技术仍以物理热处理、生物修复、化学药剂

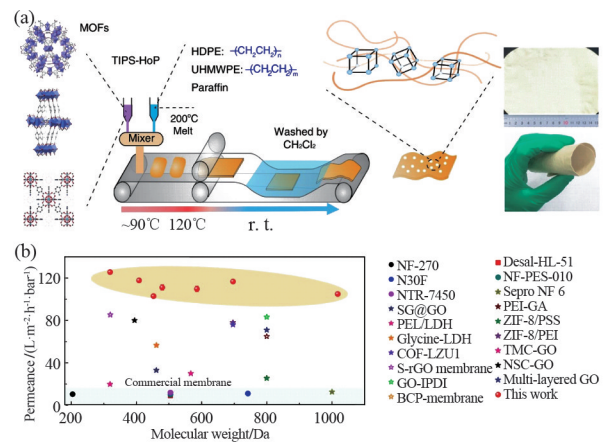


图19 热致相分离-热压法制备MOF混合基质膜(a)、MOF混合基质膜(b)与商业超滤膜的性能对比

修复为主,基于环境功能修复材料的土壤修复技术研究与应用还处于起步阶段,今后较长的一段时间内仍有赖更多的研究关注与资源投入。

中国科学院地球化学研究所王斌与美国佛罗里达大学高斌团队^[36]合作开展了功能化生物炭在土壤污染修复治理领域的研究。研究人员以生物炭与海藻酸钠为原料制备了海藻酸钙-生物炭复合材料,并进一步研究了该复合材料对土壤水分及 K^+ 、 NO_3^- 等营养成分的固持缓释能力。结果表明海藻酸钙-生物炭复合可以有效提高持水能力和营养元素的固持缓释能力,为干旱半干旱地区的土壤保水保肥应用提供了良好的基础(图20^[36])。

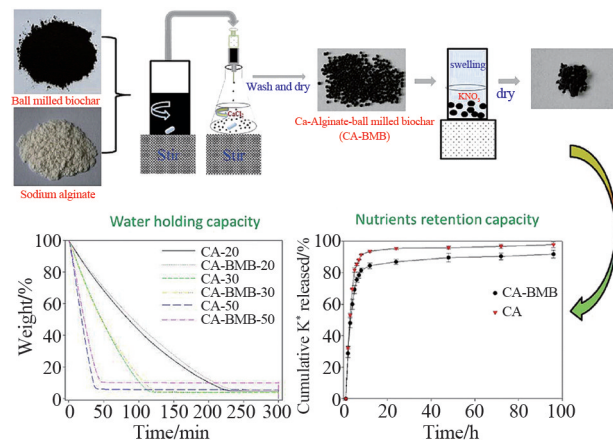


图20 具有良好持水能力和营养元素固持缓释能力的海藻酸钙-生物炭复合材料

斯坦福大学崔屹团队^[37]基于不对称交流电化学(asymmetrical alternating current electrochemistry, AACE)提出了一种循环土壤洗涤系统与电化学过滤装置共同作用的土壤修复方法,该方法利用平行的酰胺脲功能化多孔碳(Ami-PC)电极与隔膜组成AACE过滤器,利用水泵使EDTA溶液循环通过受污染土壤,土壤中重金属离子与EDTA发生络合反应后,经AACE过滤在电极上沉积为金属态(图21^[37])。利用该方法,成功将3份土壤污染样品中的铜、铅、镉浓度降低到加州人体健康筛查水平以下。

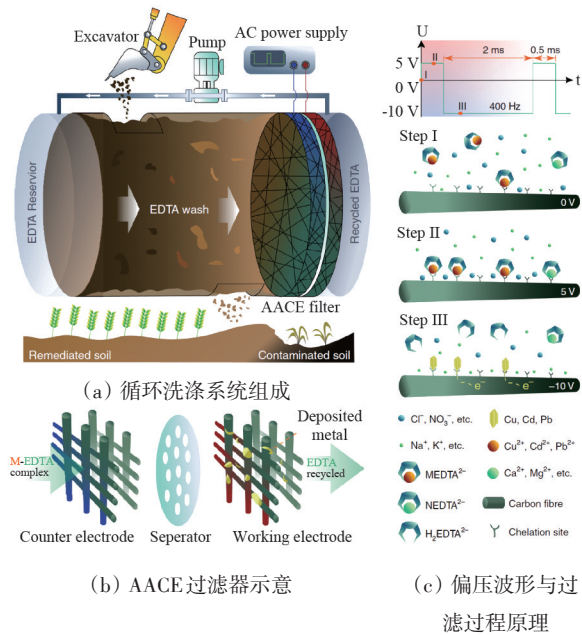


图21 AACE法用于土壤修复工作原理示意

此外,中国科学院兰州化学物理研究所王爱勤团队^[38]、西北农林大学张增强团队^[39]等还分别开展了利用凹凸棒石、钙基膨润土等黏土矿物进行重金属钝化吸收等土壤修复研究,同样取得了良好的修复效果。

3 环境友好材料

研究开发环境友好型新材料是材料工业生态化的重要途经,也是环境材料研究中的主要内容之一。一方面对现有材料进行环境协调性改进,减少传统材料在生产使用过程中对环境的影响,另一方面注重环境相容性新材料的开发与应用。2019年,以仿生与天然材料、绿色生态建材、环境降解材料等为代表的高性能化、功能化、智能化的环境友好材料在材料技术不断进步的推动下,同样取得了丰硕的成果。

华南理工大学叶代启团队^[40]利用多种微生物对荷叶中的纤维素、木质素等进行定向降解,制备出具有超高比表面($2290 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)的多级孔炭材料(图22^[40]),将其用于动态甲苯吸附,结果显示微生物定向降解制备的多级孔炭材料具有优异的甲苯吸附性能(最大吸附量为 $446 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。这一研究表明微生物定向降解这种简单有效的方法有望用于开发生物质环境友好型分级多孔碳,在VOCs分子去除等领域具有较好的实际应用价值。

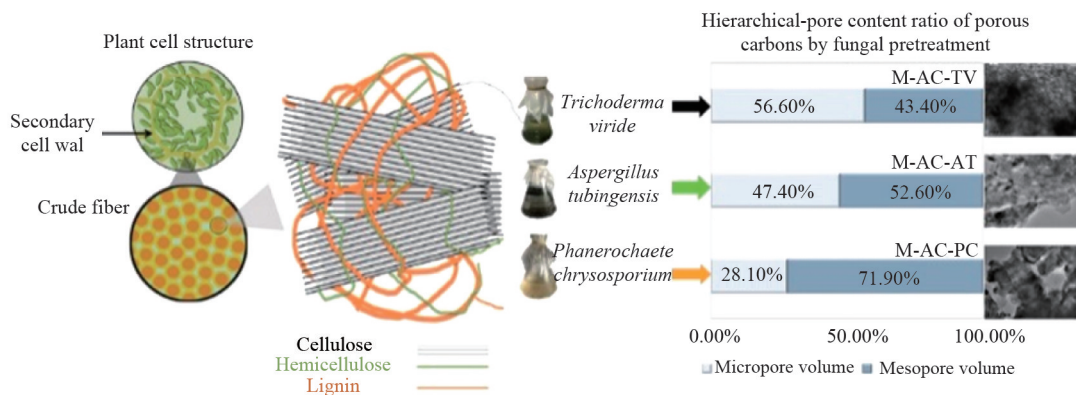


图22 利用微生物定向降解制备分级多孔碳材料

重庆大学杨进团队与中国科学院北京纳米能源与系统研究所王中林团队^[41]合作开展了利用回收废牛奶盒作为摩擦发电单元,制备了首个环境友好型弧形摩擦电纳米发电机(arc-shaped triboelectric nanogenerator, AS-TENG)。研究报告,由于牛奶盒本身由聚乙烯、铝箔、纸浆等叠层压制而成,只需简单处理即可“变废为宝”,作为摩擦发电单元,如图 23 所示^[41]。利用该摩擦电纳米发电机可以在真实河流中进行流体能量采集,长期为无线环境监测节点供电,进而实现对河流水质、山体滑坡等生态环境质量的长期监测和预警。

国家林业和草原局竹缠绕复合材料工程技术研究中心叶铃团队与国际竹藤中心等合作,以连续的竹篾为基材、热固性树脂为胶黏剂,采用环纵向层积缠绕工艺加工制备了新型竹缠绕复合管道,并进一步实现了竹缠绕复合管道、竹缠绕复合管廊等竹缠绕产品的产业化与工程应用。竹缠绕复合管的主要性能指标如表 2^[42]所示。竹缠绕产品充分利用了中国可持续发展的竹资源,最大限度地发挥了竹材柔韧性好、纵向拉伸强度高、低碳环保的优势,极大地拓宽了竹产品的应用领域及使用范围,在加速绿色建筑发展、促进生态文明建设方面意义重



图 23 废牛奶盒制备环境友好型弧形摩擦电纳米发电机并用于河流水质监测

大。“竹缠绕复合材料应用与推广工程”被列入国家林业产业发展“十三五”规划的重点战略专项,竹缠绕复合管制造技术入选《国家重点推广的低碳技术目录》(第二批)。2019年,由中铁十七局集团第一工程有限公司承建的大同市同煤快线(南中环)段三标综合管廊顺利完成施工,这是竹缠绕复合管廊在国内市政道路项目上的首次应用。

表 2 竹缠绕复合管的主要性能指标

性能指标	密度/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	轴向拉伸 强度/MPa	弯曲弹性 模量/GPa	初始环刚度/ ($\text{kN}\cdot\text{m}^2$)	内表面粗糙 度	使用压力/ MPa	使用温度/ $^{\circ}\text{C}$
数值	0.76~1.35	18~24	≥ 9.00	≥ 10	≤ 0.0082	≤ 1.6	≤ 80

中国科学院宁波材料技术与工程研究所张若愚、朱锦团队^[43]采用呋喃二甲酸基聚酯为基体,通过引入亲水性聚乙二醇,设计合成了PBF-PEG聚醚酯弹性体,所得材料弹性模量超过 100 MPa,拉伸强度超过 30 MPa,断裂伸长率可达到 500%以上(图 24^[43])。此外,调控 PEG 质量分数可以使得材料发生碱性或中性水解,最终实现材料降解。研究结果表明,PBF-PEG 聚醚酯弹性体是一种力学性能优异的环境友好型可降解绿色高分子材料,在包装、医药等领域有着良好的应用前景。

4 结论

可持续发展是人类长期生存与进步的基本理念和必然命题。环境材料作为跨环境与材料两大领域的交叉学科,其研究与应用为促进人与环境和谐、实现可持续发展提供了理论与技术基础。2019年环境材料科学研究取得了丰硕成果。展望未来,更高性能、更长寿命、更低成本的环境工程材料仍将是环境材料的重要研究课题,环境修复替代材料以及废弃物再生资源化将成为环境材料研究热门,

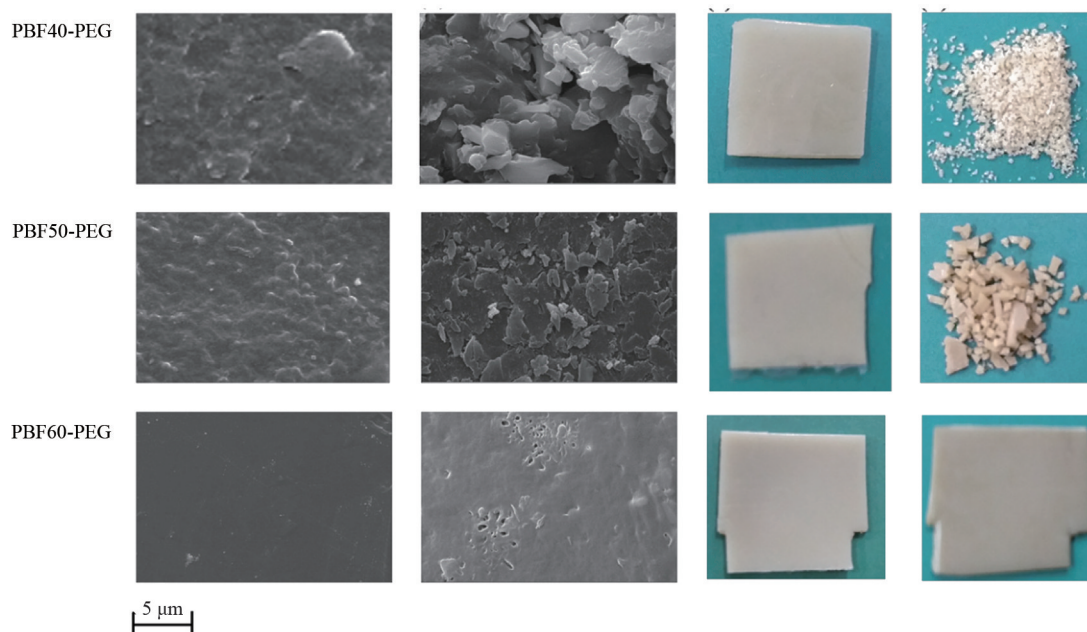


图24 PBF-PEG 聚醚酯弹性体在 PBS 缓冲溶液中降解的扫描电镜图像与宏观照片

环境友好型材料设计与制备将是材料工业生态化的重要途径,材料的环境性能将成为未来新材料的基本性能,材料的环境影响评价将成为未来材料产业的常规评价方法。

参考文献(References)

- [1] 中华人民共和国生态环境部. GB18352.6-2016 轻型汽车污染物排放限值及测量方法(中国第六阶段)[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.
- [2] Liu S, Wu X, Liu W, et al. Soot oxidation over CeO_2 and Ag/CeO_2 : Factors determining the catalyst activity and stability during reaction[J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 337: 188-198.
- [3] Wu Q, Jing M, Wei Y, et al. High-efficient catalysts of core-shell structured Pt@transition metal oxides (TMOs) supported on 3DOM- Al_2O_3 for soot oxidation: The effect of strong Pt-TMO interaction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 244: 628-640.
- [4] Ren W, Ding T, Yang Y, et al. Identifying oxygen activation/oxidation sites for efficient soot combustion over silver catalysts interacted with nanoflower-like hydrothermalite-derived CoAlO metal oxides[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9: 8772-8784.
- [5] Shan Y, Shan W, Shi X, et al. A comparative study of the activity and hydrothermal stability of Al-rich Cu-SSZ-39 and Cu-SSZ-13[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 264: 118511.
- [6] Yu R, Zhao Z, Shi C, et al. Insight into the synergic effect of Fe-SSZ-13 zeolite and FeMnTiZrO_x catalyst with enhanced reactivity in NH_3 -SCR of NO_x [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123: 2216-2227.
- [7] 明淑君, 庞磊, 范驰, 等. 柴油机尾气中的碱性无机污染物引起 Cu-SAPO-18 脱硝催化剂的化学失活[J]. *催化学报*, 2019, 40: 590-599.
- [8] Guo J, Peng Y, Zhang Y, et al. Comparison of NH_3 -SCO performance over $\text{CuO}/\text{H-SSZ-13}$ and $\text{CuO}/\text{HSAPO-34}$ catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2019, 585: 117119.
- [9] 中国电力企业联合会. 2017 年火电厂环保产业登记信息[EB/OL]. [2018-04-24]. <http://www.cec.org.cn/huanbao/jienenghbfenhui/fenhuidongtai/fenhuixinwen/2018-04-24/179910.html>.
- [10] Zheng C, Xiao L, Qu R, et al. Numerical simulation of selective catalytic reduction of NO and SO_2 oxidation in monolith catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 361: 874-884.
- [11] 曹俊, 姚小江, 杨复沫, 等. Ce^{4+} , Zr^{4+} 共掺杂提高 V_2O_5 - WO_3/TiO_2 催化剂脱硝性能及抗 K 中毒能力[J]. *催化学报*, 2019, 40: 114-123.
- [12] Chen L, Weng D, Wang J, et al. Hydrothermal and sul-

- fur aging of CeTi/CeWTi catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH₃[J]. *Journal of Rare Earths*, 2019, 37: 829–836.
- [13] Cao L, Wu X, Chen Z, et al. A comprehensive study on sulfur tolerance of niobia modified CeO₂/WO₃-TiO₂ catalyst for low-temperature NH₃-SCR[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2019, 580: 121–130.
- [14] Yao W, Wang X, Liu Y, et al. CeOP material supported CeO₂ catalysts: A novel catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperature[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 467–468: 439–445.
- [15] Ma Z, Sheng L, Wang X, et al. Oxide catalysts with ultrastrong resistance to SO₂ deactivation for removing nitric oxide at low temperature[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31: 1903719.
- [16] Yao X, Chen L, Cao J, et al. Enhancing the deNO_x performance of MnO_x/CeO₂-ZrO₂ nanorod catalyst for low-temperature NH₃-SCR by TiO₂ modification[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369: 46–56.
- [17] 马子然, 林德海, 马少丹, 等. 600 MW 机组脱硝催化剂失活机理及中试再生[J]. *环境工程学报*, 2018, 12: 1702–1712.
- [18] Peng H, Dong T, Zhang L, et al. Active and stable Pt-Ceria nanowires@silica shell catalyst: Design, formation mechanism and total oxidation of CO and toluene[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 256: 117807.
- [19] 赵宝明, 建艳飞, 姜泽宇, 等. 稀土氧化物 EuO_x 对 Pt/CeO₂ 材料在甲苯催化燃烧中的显著促进机制[J]. *催化学报*, 2019, 40: 543–552.
- [20] Liu Y, Li X, Liao W, et al. Highly active Pt/BN catalysts for propane combustion: The roles of support and reactant-induced evolution of active sites[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9: 1472–1481.
- [21] Liu M, Wu, X, Liu S, et al. Study of Ag/CeO₂ catalysts for naphthalene oxidation: Balancing the oxygen availability and oxygen regeneration capacity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 219: 231–240.
- [22] 万杰, 杨鹏, 郭晓琳, 等. (Ce,Cr)_xO₂/Nb₂O₅ 催化氧化 1,2-二氯乙烷过程中氧化性中心与酸性中心的协同作用[J]. *催化学报*, 2019, 40: 1100–1108.
- [23] Sun Y, Zhang X, Li N, et al. Surface properties enhanced Mn₂AlO oxide catalysts derived from Mn_xAl layered double hydroxides for acetone catalytic oxidation at low temperature[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 251: 295–304.
- [24] 中国测试技术研究院. 2019 中国室内空气污染状况白皮书[EB/OL]. [2019-04-18]. http://www.sohu.com/a/308600617_821940.
- [25] Zhang L, Xie Y, Jiang Y, et al. Mn-promoted Ag supported on pure siliceous Beta zeolite (Ag/Beta-Si) for catalytic combustion of formaldehyde[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118461.
- [26] Zou N, Nie Q, Zhang X, et al. Electrothermal regeneration by Joule heat effect on carbon cloth based MnO₂ catalyst for long-term formaldehyde removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 357: 1–10.
- [27] 苏岳檀, 李文浪, 李桂英, 等. Al 修饰 C2N 对甲醛降解的吸附增强机理及潜在催化活性的密度泛函理论研究[J]. *催化学报*, 2019, 40: 664–672.
- [28] Li J, Cui W, Chen P, et al. Unraveling the mechanism of binary channel reactions in photocatalytic formaldehyde decomposition for promoted mineralization[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 260: 118130.
- [29] Wu P, Dai S, Chen G, et al. Interfacial effects in hierarchically porous α -MnO₂/Mn₃O₄ heterostructures promote photocatalytic oxidation activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118418.
- [30] 吴功德, 王晓丽, 刘浩, 等. 一种用于去除甲醛的催化剂及其制备方法. 中国, ZL201611015050.2[P]. 2019-07-12.
- [31] Li C, Jiang D, Liang H, et al. Superelastic and arbitrary-shaped graphene aerogels with sacrificial skeleton of melamine foam for varied applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 28: 1704674.
- [32] Chen X, Lai D, Yuan B, et al. Tuning oxygen clusters on graphene oxide to synthesize graphene aerogels with crumpled nanosheets for effective removal of organic pollutants[J]. *Carbon*, 2019, 143: 897–907.
- [33] Hu Y, Chen Z, Zhuo H, et al. Advanced compressible and elastic 3D monoliths beyond hydrogels[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29: 1904472.
- [34] Zhang Y, She X, Gao X, et al. Unexpected favorable role of Ca²⁺ in phosphate removal by using nanosized ferric oxides confined in porous polystyrene beads[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53: 365–372.
- [35] Wang H, Zhao S, Liu Y, et al. Membrane adsorbers with ultrahigh metal-organic framework loading for high flux separations[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 4204.
- [36] Wang B, Gao B, Zimmerman A, et al. Novel biochar-impregnated calcium alginate beads with improved water holding and nutrient retention properties[J]. *Journal of*

- Environmental Management, 2018, 209: 105–111.
- [37] Xu J, Liu C, Hsu P, et al. Remediation of heavy metal contaminated soil by asymmetrical alternating current electrochemistry[J]. Nature Communications, 2019, 10: 2440.
- [38] Dong W, Lu Y, Wang W, et al. A new route to fabricate high-efficient porous silicate adsorbents by simultaneous inorganic-organic functionalization of low-grade palygorskite clay for removal of Congo red[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2019, 277: 267–276.
- [39] Lahori A, Zhang Z, Shaheen S, et al. Mono-and co-applications of Ca-bentonite with zeolite, Ca-hydroxide, and tobacco biochar affect phytoavailability and uptake of copper and lead in a gold mine-polluted soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 374: 401–411.
- [40] Zhang W, Cheng H, Niu Q, et al. Microbial targeted degradation pretreatment: A novel approach to preparation of activated carbon with specific hierarchical porous structures, high surface areas, and satisfactory toluene adsorption performance[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53: 7632–7640.
- [41] Zhou Z, Li X, Wu Y, et al. Wireless self-powered sensor networks driven by triboelectric nanogenerator for in-situ real time survey of environmental monitoring[J]. Nano Energy, 2018, 53: 501–507.
- [42] 王戈, 陈复明, 费本华, 等. 竹缠绕复合管创新技术在“一带一路”沿线推广与应用的可行性分析[J/OL]. 世界林业研究, [2019-12-29]. <https://doi.org/10.13348/j.cnki.sjlyyj.2019.0109.y>.
- [43] Hu H, Zhang R, Sousa A, et al. Bio-based poly(butylene 2,5-furandicarboxylate)-b-poly(ethylene glycol) copolymers with adjustable degradation rate and mechanical properties: Synthesis and characterization[J]. European Polymer Journal, 2018, 106: 42–52.

Hot topics of eco-materials science and engineering in 2019

WAN Jie¹, YUAN Xiaoxian², WU Gongde^{1,2}, WENG Duan^{3*}

1. Energy Research Institute, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China

2. School of Environmental Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China

3. Key Laboratory of Advanced Materials of Ministry of Education, School of Material Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract Eco-materials research has been one of the most important topics in materials science and engineering research since 1990s. Reducing environmental pollution, lowering environmental impact and improving resource/energy efficiency have always been the bounden duties for material scientists. A series of significant advances in eco-materials research were achieved in 2019. This paper presents a brief summary of the hot research topics and outstanding accomplishments of several representative research teams. Future developments are proposed in the end as well.

Keywords eco-materials; environmental pollution control; eco-friendly materials ●



(责任编辑 王丽娜)