

2020年环境材料与技术热点回眸

刘爽¹, 梁瀚颖¹, 刘雪松², 万杰³, 翁端^{4*}

1. 中国海洋大学材料科学与工程学院, 青岛 266100

2. 绍兴文理学院化学化工学院, 绍兴 312000

3. 南京工程学院能源研究院, 南京 211167

4. 清华大学材料学院, 北京 100084

摘要 回顾了2020年环境材料领域研究热点, 评述了塑料降解、机动车/工业烟气催化净化、二氧化碳转化、光伏、储能、节能和增材制造等与环境材料相关的技术在2020年取得的进展, 展望了环境材料未来的发展趋势。

关键词 环境材料; 环境治理; 清洁能源; 清洁生产

人类社会的经济发展、资源能源和生态环境之间有密不可分的联系。经济的发展依赖于资源和能源的开发与利用, 但对资源和能源的不合理利用会显著增加环境负担, 进而从多个方面限制经济发展。

基于经济发展、资源能源和生态环境三者之间的博弈关系, 难以通过对其中任一方面的单独调节实现三者共赢。对新材料的开发和利用可能成为解决三者博弈、实现可持续发展的突破口。20世纪90年代初, 在可持续发展理论的推动下, 国际材料界出现了一个新的领域——环境材料, 催生了一批具有治理环境污染、降低环境负担以及环境友好相容的材料产品与工艺技术, 充分助力了全球资

源、能源的高效利用和经济的可持续发展^[1]。从环境治理、清洁能源和资源的充分利用3个角度出发, 概述2020年环境材料领域的研究热点。

1 环境治理材料与技术

当前, 随着中国工业化、城市化过程和区域经济一体化进程的深入推进, 固体废弃物污染及大气污染问题日趋严重。自2011年起, 中国每年产生废塑料约800万t、排放废气60万亿m³以上, 治理压力不断加大。环境治理材料是污染物净化处理的主要载体, 近年来涌现出的新型废塑料与废气转化

收稿日期: 2020-12-22; 修回日期: 2020-12-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(22076176, 51702304, 51702215); 中国科协“青年人才托举工程”项目(2018QNRC001); 山东省高等学校
青创科技支持计划项目(2019KJD001); 浙江省重点研发计划项目(2020C01134); 南京工程学院高层次引进人才科研启动基金项
目(YKJ2019111); 江苏省基础研究计划(自然科学基金)项目(BK20201037)

作者简介: 刘爽, 副教授, 研究方向为环境催化材料, 电子信箱: lius@ouc.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: 刘爽, 梁瀚颖, 刘雪松, 等. 2020年环境材料与技术热点回眸[J]. 科技导报, 2021, 39(1): 174-184; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.
2021.01.014

技术为改善中国生态环境提供了可借鉴的解决方案。

1.1 塑料废弃物治理

中国已经要求,在2020年底率先在部分地区禁止、限制部分石油化工塑料制品的生产、销售和使用,2025年底全国禁止使用不可降解的塑料包装、胶带与编织物等。可降解聚合物是一次性塑料制品的主要替代品。然而,目前典型的可降解聚合物(聚乳酸、聚羟基脂肪酸酯等)均为热塑性聚合物,而全球年产量6500万t、在现代塑料和橡胶工业中发挥重要作用的热固性聚合物却由于具有较高的交联度难以被降解和回收利用。针对这一问题,学界已开发了玻璃陶瓷转变^[2]、强酸溶解^[3-4]和催化分解^[5]等策略来提高热固性聚合物的降解回收性能,但相关技术的材料机械性能稳定性、降解剂的环保性和聚合物单体回收效率均有待提高^[6]。2020年7月,美国麻省理工学院Johnson团队^[7]以工业上广泛使用的高性能热固性聚合物聚双环戊二烯(pDCPD)为例,展示了“添加共聚单体获得可降解热固性聚合物”这一策略的可行性。如图1^[7]所示,在pDCPD中交联7.5%~10%的环状硅醚单体(iPrSi)后,pDCPD可保持其机械强度,并在暴露于氟离子后分解成可溶性粉末。这些粉末可被完全回收用于再合成pDCPD,且这种再生pDCPD的强度与初始样品几乎一致。结果表明,引入适量可降解单体可实现热固性聚合物的可控降解与回收。

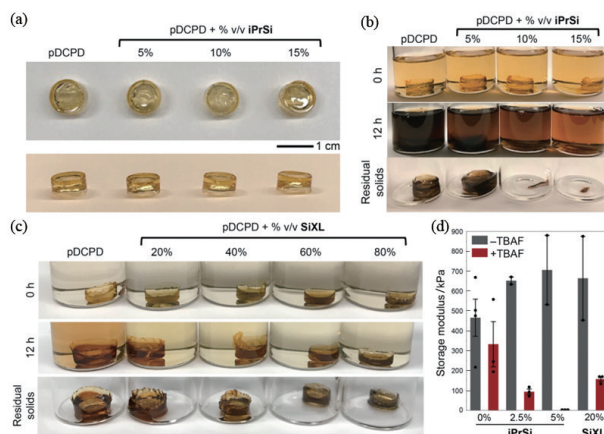


图1 少量可降解基团的引入对热固性pDCPD降解性能的影响

该方法有望推广用于开发多种聚合物材料(例如丙烯酸、环氧树脂、硅酮或硫化橡胶)的“可降解版”。

迄今为止,可降解塑料的全球市场占比仅约1%,大量不可降解废塑料仍需依靠填埋和焚烧的方式进行处理。这些传统处理工艺可能对土壤、地下水和大气环境造成严重的二次污染。目前虽已存在一些工业化应用的塑料回收利用手段(例如聚乙烯(PE)的熔化和重塑工艺等),但较窄的回收适用范围、回收产品较高的经济及环境成本阻碍了废塑料回收产业的发展。为了进一步解决废塑料的增值回收问题,美国加州大学圣芭芭拉分校Scott团队^[8-9]将氢解和芳构化这2个化学反应结合在一起,提出了“使用Pt/ γ -Al₂O₃催化剂在温和、无添加剂条件下处理聚乙烯,使其转化为更高价值的长链烷基芳烃”的创新方法(图2^[9])。通过对低密度聚乙烯(LDPE)塑料袋和高密度聚乙烯(HDPE)瓶盖的深入探索,该团队发现PE的密度和支化度不会对上述串联氢解-芳构化过程造成显著影响,因此该工艺可广泛应用于各类PE(约占所有塑料废弃物的36%)的回收处理,具有极高的市场应用潜力。

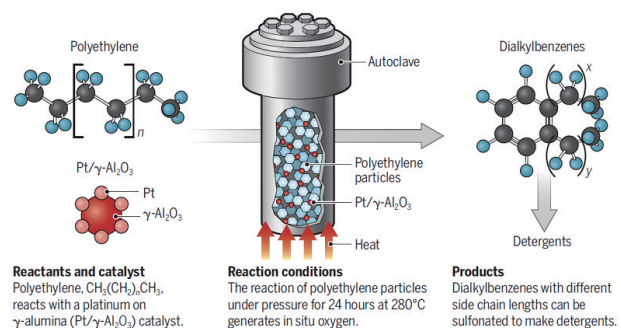


图2 将聚乙烯直接转化成长链烷基芳烃的氢解-芳构化串联催化路线

除了传统的催化转化之外,部分废塑料也可以通过酶催化法精准转化为结构确定的低聚物或单体。例如,2015年北京航空航天大学杨军、江雷团队^[10-11]通过抗生素抑制和同位素追踪法证明了黄粉虫肠道微生物对于聚苯乙烯(PS)具有生物降解和矿化作用。2016年,日本京都工艺纤维大学小田康平团队^[12]发现了能够将聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)分解为单体的 *Ideonella sakaiensis* 细菌,但

这些细菌只能分解非晶态 PET,且在环境条件下降解缓慢,难以实现工业应用。2020年4月,法国图卢兹大学 Marty 团队^[13-14]报道了利用酶工程改进的 Leaf-branch compost cutinase (LCC) 角质酶(图 3^[13])。该水解酶在 10 h 内可实现约 90% 的 PET 解聚,从 1000 kg 的 PET 废料中生产出 863 kg 的对苯二甲酸。提纯后,对苯二甲酸产物可以重新用于 PET 的合成,用这种 PET 吹制的瓶子具有与商用 PET 瓶近乎一致的机械性能,完美地实现了 PET 的循环利用。

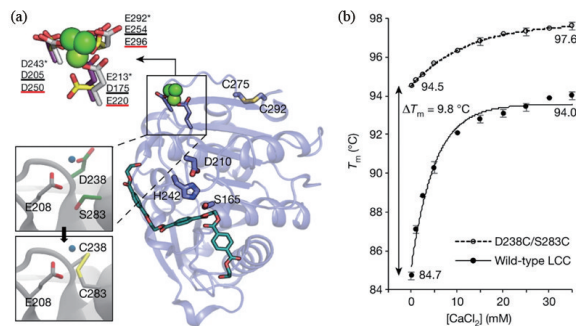


图3 PET降解角质酶LCC的结构设计及热稳定性考察

1.2 机动车及工业废气治理

自2020年7月1日起,全国范围开始实施《国家第六阶段机动车污染物排放标准》,对机动车污染物排放限值提出了极高要求,推动了现有机动车尾气净化系统(核心为各类催化材料)的全面升级。目前,机动车尾气净化催化剂的主要发展趋势包括贵

金属组分的充分利用、冷启动阶段污染物的低温脱除以及通过新型表征技术深度分析催化机理^[15-17]。

三效催化剂(TWC)可同时转化汽油车尾气中的CO、NO和HC这3种污染物,是汽油车尾气净化的核心组件。2016—2017年,美国新墨西哥大学Datye团队^[18-19]开发了高稳定、Pt原子单分散(所有Pt原子均被利用)的Pt/CeO₂催化剂。该类材料表现出极强的CO低温氧化能力,但对NO和HC的转化率较低。2019年,美国福特汽车公司Getsoian团队^[20]报道了原子溶液沉积法(SALD)制得的Ti/Zr改性Rh催化剂,该类材料对CO、HC和NO的转化温度比商用TWC分别降低了80、150和125°C。但限于SALD设备的昂贵成本,该方法的工业应用还有待时日。2020年2月,韩国科学技术院Lee团队^[21]报道了采用“Ce³⁺及Al³⁺位点捕捉”策略合成的全分散金属态Pt、Pd和Rh原子集合的新型催化材料(图4^[21])。该材料生产工艺简单、在低温条件下表现出较高的三效催化活性,且能够在高温长时间反应后保持结构和性能稳定,具有极强的应用潜力。

脱硝催化剂主要用于净化工业烟气和柴油车尾气中的NO_x,在中国已有十余年的应用历史,目前中国火电厂脱硝装置装机比率已超过93%。2008年之后,传统脱硝催化剂V₂O₅/WO₃/TiO₂低温脱硝效率低、高温产生毒性VO_x蒸气的问题逐步被重视,柴油车尾气脱硝的研究热点逐步转向结构稳定、低温脱硝能力强的Cu基小孔分子筛催化剂。

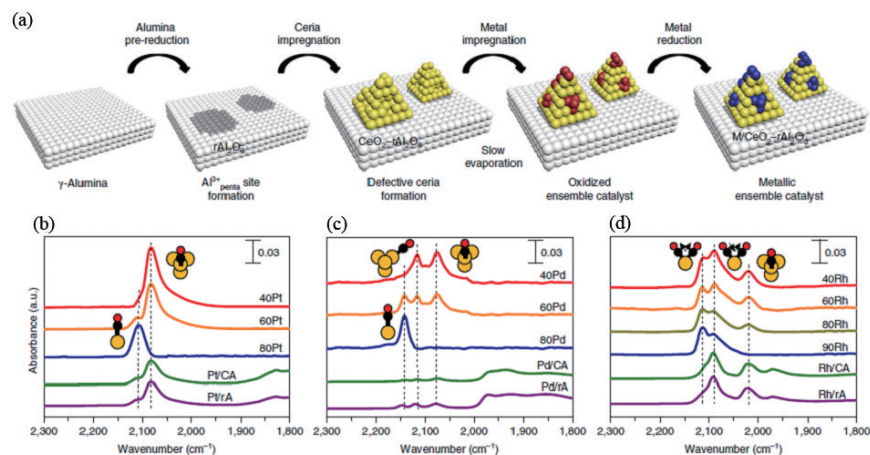


图4 贵金属全分散三效催化剂的合成工艺与其金属态验证

2017年至今,美国普渡大学 Gounder 团队和美国圣母大学 Schneider 团队^[22]合作报道了系列 Cu-CHA 分子筛脱硝的实验和理论研究,从而提供了 Cu 离子迁移率调控及其在脱硝机制中作用的定量证据。2020年12月,德国卡尔斯鲁厄理工学院 Grunwaldt 与 Sheppard 团队^[23]将原位 X 射线吸收谱与显微断层扫描技术结合,研究并报道了脱硝过程中 Cu-SSZ-13 催化剂精细结构的变化。如图 5^[23]所示,由于小孔分子筛 SSZ-13 的传质限制,Cu 的价态和配位状态在催化剂中呈现不均匀梯度分布。该方法不但为解析 Cu 催化剂脱硝原理提供了实验依据,还可广泛应用于各类过渡金属和贵金属催化剂涂层的精细原位研究。

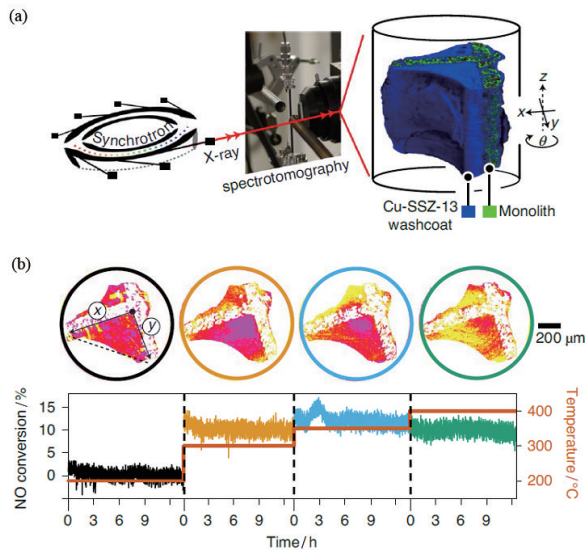


图5 利用原位光谱层析成像技术表征脱硝反应中的 Cu-SSZ-13 催化剂

1.3 二氧化碳减排与利用

随着人类工业活动增加,由此产生的 CO₂ 逐步成为大气中温室气体的主要来源。2020年9月22日,习近平总书记在第七十五届联合国大会一般性辩论上发表重要讲话,郑重向国际社会宣布中国将提高国家自主贡献力度,采取更加有力的政策和措施,力争于2030年前使 CO₂ 排放达到峰值,努力争取2060年前实现碳中和。碳中和的实现首先要求能源、工业、建筑和交通领域最大程度的减排,同时也离不开一定规模“碳移除技术”(CDR)的应用。

图 6^[24]汇总了目前 CDR 的主流技术,主要包括 CO₂ 的捕集与封存(CCS)和 CO₂ 催化转化为高值化学品再利用(CU)两大方向^[24]。

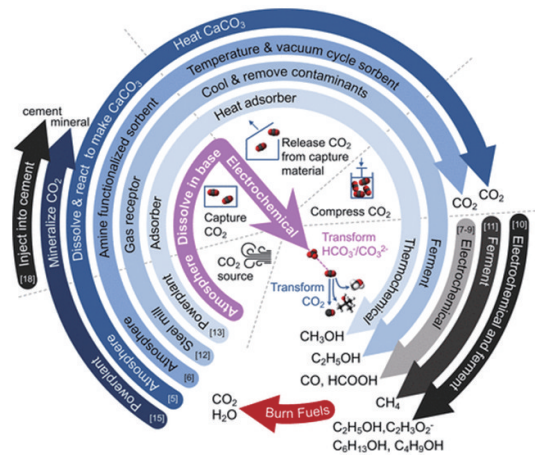


图6 目前 CO₂ 减排主流技术汇总

CCS 技术方面,目前工业上分离 CO₂ 的方法是采用胺类溶液的化学吸收,该方法存在效率低、管路腐蚀、能耗高等问题。基于多孔材料的 CO₂ 吸附分离技术是减少能耗的有效途径,在近 10 年内得到了业内的广泛关注。不同类型的多孔材料对 CO₂ 吸附分离各有优势与不足。例如,多孔炭和分子筛来源广泛、成本低且稳定性高,但吸附量和选择性仍不够高;多孔氧化硅本身吸附弱,但容易嫁接有机胺用于化学吸附 CO₂,需要关注的是有机胺的分解、氧化等问题;多孔高分子结构相对容易设计与调控,但通常结晶性较差,吸附分离性能也不够好。作为新型晶态多孔材料,金属有机框架材料(MOF)具有高度规整、极其丰富多样而且便于设计与调控的孔结构。近年来开发的新型 MOF 材料对 CO₂ 吸附分离已经表现出吸附量大、选择性高与构效关系清晰等优势。例如,2019 年瑞士联邦理工学院 Smit、Stylianou,英国赫瑞瓦特大学 Garcia 及加拿大渥太华大学 Woo 等^[25]多团队合作,对超过 30 万个 MOFs 进行计算筛选分析,识别出了 MOFs 中不同类别的强 CO₂ 结合位点,进而保证 MOFs 在湿烟气中具有较高的 CO₂/N₂ 捕获选择性。2020 年 7 月,美国加州大学伯克利分校 Long 团队报道了四胺官能化的 MOF 材料 Mg₂(dobpdc),该材料在模拟

真实烟气环境下(100°C, 2.6%水气)表现出90%的高CO₂捕获率和极高的结构稳定性(图7^[26])。

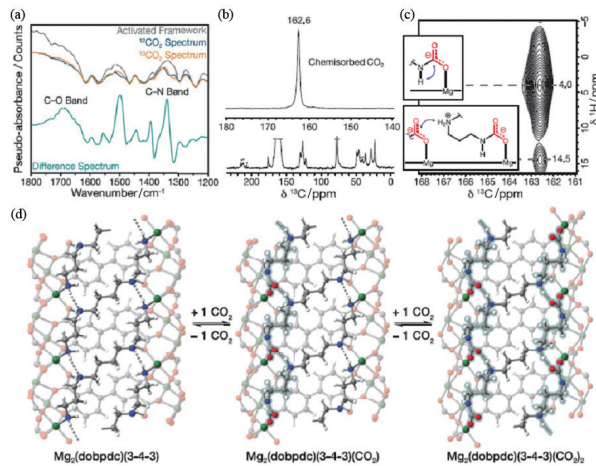


图7 Mg₂(dobpdc)(3-4-3)材料中CO₂吸附光谱

CU技术方面,目前学界关注的重点在于新型CO₂电/热/光催化还原材料的设计和开发。2020年,电催化相关代表性工作包括南方科技大学梁永晔团队开发的CoPc/CNT复合材料^[27]、美国伦斯勒理工学院Yu团队开发的NaA晶态分子筛膜材料^[28],以及加拿大多伦多大学Sargent团队开发的复合脱合金Cu-Al催化剂^[29]和离聚物本体异质结(CIBH)^[30]等;热催化相关代表性材料为用于甲烷CO₂重整的MgO单晶边缘负载Ni-Mo纳米催化剂,开发者为韩国科学技术院Yavuz团队^[31];光催化相关代表性工作包括德国马克斯·普朗克陆地微生物研究所Erb团队和法国波尔多大学Baret团队合作设计的类囊体膜/酶微反应器光反应体系^[32],以及武汉大学邓鹤翔团队和上海科技大学Terasaki团队合作设计的TiO₂修饰MOF材料^[33]。如图8^[33]所示,模仿自然界的光合作用,负载TiO₂的MOF(MIL-101)内不同组分之间发挥协同效应,实现了电子的快速转移和催化反应的快速进行,首次实现了12 mmol·g⁻¹·h⁻¹的CO₂还原效率,性能远超现有各类固体或分子催化剂。

2 清洁能源技术

能源是现代经济社会发展的重要物质基础和

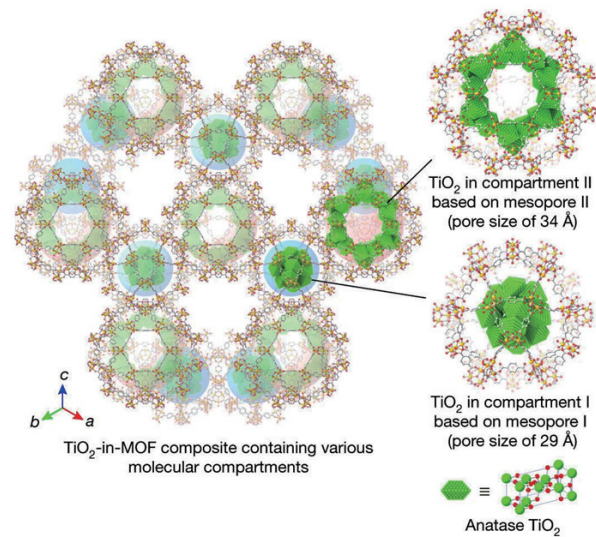


图8 TiO₂纳米颗粒在MOF不同介孔孔道中的精确定制

动力,能源的生产和消费也与众多环境问题直接相关。在中国,化石燃料尤其是煤炭的燃烧是大气中PM_{2.5}的主要来源。为了实现能源的可持续生产,中国正加快推动煤炭清洁高效利用和非化石能源的发展。在各类非化石能源中,与环境材料关系密切的是光伏技术。截至2019年底,中国光伏累计装机量达204.7 GW,占全球装机量的32.6%。2020年前三季度,全国光伏新增装机18.7 GW,成为各新能源中增长最快的能源形式。储能系统是光伏技术不可或缺的组成部分,其主要功能是在电能富余时将光伏电能存储,在电能不足时(如日照不足、夜间和应急状态下)将存储的电能向电网输出,进而解决光伏发电的不稳定性和高传输损耗问题。除了能源生产,近年来能源消费方面也出现了各类新型节能技术,为进一步提高能源利用率、降低污染物排放提供了保障。

2.1 光伏技术及相关材料

太阳能电池是光伏技术的核心,钙钛矿材料是近年来太阳能电池领域研究的热点。自2009年Kojima等^[34]首次将钙钛矿应用于太阳能电池以来,其光电转换效率(PCE)已从最初的3.8%增长至27%,几乎与发展数十年的多晶硅、CdTe、CIGS等商业化太阳能电池相当,且未来仍存在很大的提升空间。目前,制约钙钛矿太阳能电池商用的主要瓶

颈在于钙钛矿材料较低的结构稳定性^[35],提高钙钛矿稳定性的工艺是各国际团队攻关的重点。2020年,相关代表性进展包括英国牛津大学 Snaith 团队^[36]开发的[BMP]⁺[BF₄]⁻离子化合物稳定工艺(PCE=20.1%,未封装电池 60°C 运行 1010 h 维持 80% 性能)、瑞士洛桑联邦理工学院 Grätzel 团队^[37]开发的 MASCN/FASCN 蒸汽处理工艺(图 9, PCE>23%,未封装电池 85°C 运行 500 h 维持 90% 性能)、韩国蔚山国立科学技术研究所 Seok 团队^[38]开发的 Cs⁺/MDA⁺离子改性工艺(PCE=24.4%,未封装电池 85°C 运行 1300 h 维持 80% 性能)和 Yang 团队^[39]开发的螺旋体-二苄氟化异构物 Spiro-mF/Spiro-oF 改性工艺(PCE=24.8%,未封装电池运行 500 h 维持 87% 性能)等。

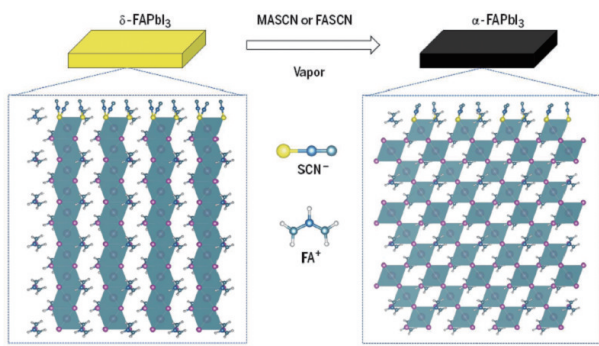


图9 MASCN 蒸汽处理对 FAPbI₃ 钙钛矿结构影响示意

除了提高材料的光电转换效率和稳定性外,现代钙钛矿电池的研发也开始注重器件的功能性和安全性。例如,美国加州大学圣地亚哥分校 Xu 团队^[40]开发了基于溶液的光刻辅助外延生长和转移方法,进而可在任意衬底上制备柔性单晶钙钛矿器件;澳大利亚新南威尔士大学 Ho-Baillie 团队^[41]开发了低成本的聚合物/玻璃叠层封装方法,该方法可有效阻挡水分子的进入,同时还可以阻止钙钛矿中大分子组分的挥发,大幅提高器件的稳定性。2020年2月,美国北伊利诺伊大学 Xu 团队^[42]报道了一种新工艺以避免损坏钙钛矿电池可能造成的铅污染。如图 10^[40]所示,该工艺在透明导电电极的玻璃侧覆盖透明的吸收铅的分子膜,在金属电极侧放置掺有铅螯合剂的聚合物膜。两侧的吸铅薄膜在浸水

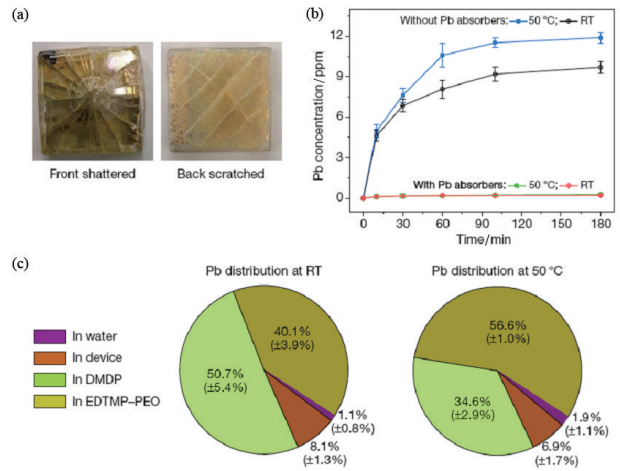


图10 新型钙钛矿太阳能电池器件铅防泄漏测试结果

时会溶胀以吸收铅,进而确保在铅基钙钛矿电池器件严重损坏后,超过96%的铅泄漏可被隔离。

2.2 储能技术及相关材料

储能技术是解决光伏间歇性及波动性、促进消纳、减少弃光的重要手段。常用于与光伏系统配合的储能电池包括铅酸蓄电池、锂电池、液流电池等,其中锂电池是电化学储能的主体部分(占总装机数66%)和主要增长点。正极材料在锂电池成本中占比最高(30%),目前主要研究方向为采用Ni、Mn和其他元素对Co进行替代以降低成本^[43]。2020年12月,美国太平洋西北国家实验室 Xiao 团队^[44]报道了以单晶富镍作为正极材料的锂电池(图 11)。该团队发现使用 3.5 μm 以下的富镍单晶、改变结构对称性和优化电荷深度可以有效地抑制富镍正极材料的开裂,这为开发新型低成本、长寿命锂电池提供了思路。

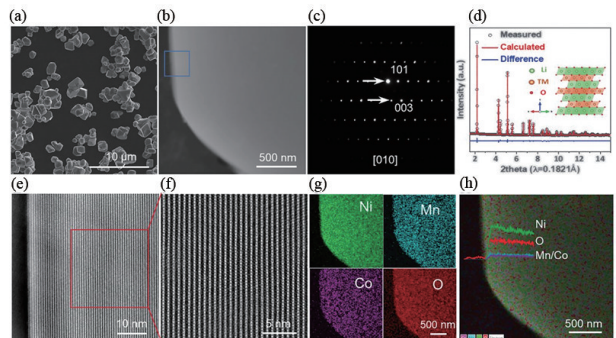


图11 单晶 LiNi_{0.76}Mn_{0.14}Co_{0.1}O₂ 正极的微观结构

目前,商用锂电池负极材料为石墨,其性能已逐渐不能满足新型储能设备对容量、稳定性和充放电速度的要求。2020年,美国布鲁克海文国家实验室 Wang 团队^[45]探究了钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)负极中 Li^+ 快速传播的机理,发现在两相界面的亚稳态中间体存在促使 Li 多面体快速迁移的路径;美国加州大学圣地亚哥分校 Liu 团队^[46]将具有无序岩盐结构的氧化物 $\text{Li}_{3+x}\text{V}_2\text{O}_5$ 用于锂电池负极材料,得到了充放电效率极高(20 s 内即可充入 40% 电量)、稳定性良好(1000 次充放电循环后性能不衰减)的锂电池器件。此外,中国科技大学季恒星团队与美国加利福尼亚大学洛杉矶分校段镶锋团队^[47]合作,开发了以黑磷为负极的锂电池器件(图 12)。黑磷纳米片与石墨纳米片平行排列的结构使锂离子能够在复合材料内高效穿梭,使得该器件在 9 min 内即可充入 80% 的电量,且 2000 次充放电循环之后依然保持 90% 的初始容量。

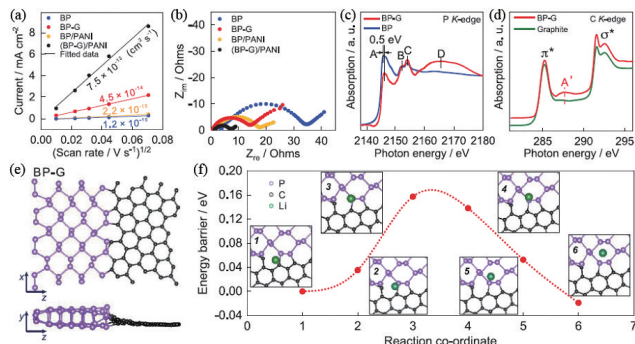


图 12 黑磷(BP-G)负极的结构和电荷转移性质

2.3 节能技术及相关材料

目前,中国建筑能耗占全国能源消费比重 25% 以上。在建筑能耗中,有一半以上的能量用于建筑内部的照明和温度调节(如供暖和制冷)。因此,从能耗角度优化建筑领域的照明和调温技术是中国节能工作的重点。

实现照明节能的有效途径是加快发展固态照明技术。由于热量耗散较低,LED 灯的能耗可比白炽灯减少 75% 以上,且具有寿命长、安全可靠、无重金属添加等优点^[48]。目前,LED 灯在中国市场占有率为 69.1%,其中室外景观照明占有率已达 100%。相似地,有机发光二极管(OLED)和量子点

发光二极管(QLED)被认为是室内固态照明技术的主流发展方向。在 OLED 方面,韩国三星先进技术研究院 Joo 团队^[49]通过引入纳米超表面镜,设计出每英寸达 10000 像素的 OLED 显示器。如图 13^[49]所示,新型 OLED 器件能够覆盖整个可见光谱,进一步优化亮度效率和颜色纯度,实现了超高密度显示应用。在 QLED 方面,韩国三星高级技术学院 Jang 团队^[50]研发出一种量子产率为 100% 的蓝光 Zn-TeSe/ZnSe/ZnS 量子点,获得了接近理论极限的外部量子效率(20.2%)。

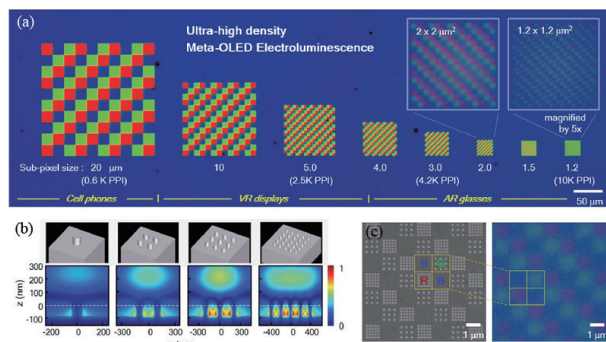


图 13 新型 OLED 器件结构示意图

调节能耗方面,2014 年美国斯坦福大学 Fan 团队^[51]首次提出“白天辐射制冷”概念,即利用大气层 8~13 μm 这一“红外窗口”,采用特殊反射材料将热量以适当波长的红外光辐射至外太空,从而实现零能耗降温的效果。在随后的几年内,各类新型辐射制冷材料被开发出来,其制冷效率显著提高、生产成本大幅降低^[52-54]。2020 年 11 月,美国杜克大学 Hsu 团队^[55]报道了将太阳能选择性吸收体制热和白天辐射制冷结合用于建筑节能的新模式(Dual-mode)。如图 14^[55]所示,Dual-mode 器件可在制热

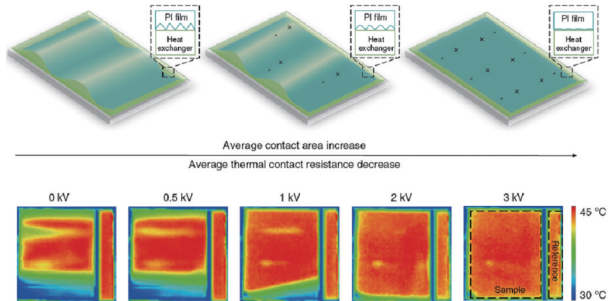


图 14 Dual-mode 材料设计与调温效果

(Zn 薄膜/Cu 纳米粒子吸收 93% 以上的太阳能)和制冷(PDMS/Ag 辐射 97% 以上的太阳光至外太空)模式之间自由切换。采用建筑屋顶使用所设计的 Dual-mode 器件的建筑,可节约 20% 以上的供暖和制冷能耗。

3 清洁生产技术

中国是在全球制造业中占比 30% 的制造业大国,“十四五”期间将是中国制造业转型、提质增效的关键时期。作为有望驱动下一次工业革命的重要力量,增材制造(即“3D 打印”)技术可从源头削减传统制造过程中产生的废渣、废水、废气等污染,是能够有效提高资源利用效率的新一代清洁生产技术^[56]。随着“连续液界制造(CLIP)”^[57]、“轴向计算层析成像(CAL)”^[58]、“大面积快速打印(HARP)”^[59]等新工艺的陆续出现,目前增材制造速度、精度和器件强度已可充分满足塑料制品的需求。下一步的研究方向集中于开发多种类功能性打印材料(尤其是高强度金属材料),以满足增材制造在不同制造业领域内的应用。

增材制造新材料 2020 年进展包括瑞士联邦材料科学与技术实验室 Malfait 团队获得的高比表面(751 m²/g)微型二氧化硅气凝胶^[60]、澳大利亚皇家墨尔本理工大学 Easton 团队获得的高机械性能钛铜合金^[61]等。2020 年 6 月,德国马克斯·普朗克钢铁研究所的 Kürnsteiner 团队^[62]报道了采用定向能沉积(DED)技术在打印过程原位诱导相变,进而优化材料机械性能的新工艺(图 15)。利用 DED 技术制造的 Fe₁₉Ni₅Ti 合金钢具有 1300 MPa 的拉伸强度和 10% 的延伸率,与传统马氏体钢机械性能相当。值得注意的是,该工艺避免了耗时和昂贵的后处理时效热处理,也提供了局部调整微观结构的可能性,这也是传统热处理所无法实现的。

除了对新型打印材料的研发外,金属增材制造的另一个研究发展方向为理解光束加热粉末的熔化逐层堆积过程中所发生的现象,进而为改良生产技术提供理论依据。2020 年,清华大学赵沧团队^[63]利用高速 X 射线成像技术,详细研究了钛合金(Ti-

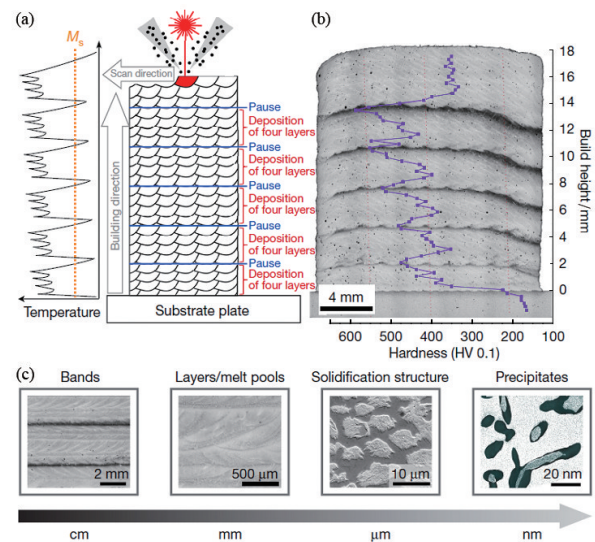


图 15 DED 技术 3D 打印生产 Fe₁₉Ni₅Ti 合金过程

6Al-4V)3D 打印过程中由“匙孔”导致的孔结构的形成过程,进而为预测工艺窗口提供了更严谨的基础;美国劳伦斯利弗莫尔国家实验室 Khairallah 团队^[64-65]研究了金属 3D 打印过程中粉末动力学与不锈钢中缺陷形成的关系,开发了可以根据激光功率和激光扫描速度绘制粉末驱逐状态的宏观模型,用于解释在金属 3D 打印过程中发生的飞溅等现象。如图 16^[65]所示,在熔化处附近,激光束对粉末和打印基材的强烈加热会产生蒸汽羽流,这些蒸汽羽流会导致颗粒“弹出”、飞溅远离加热区域,进而影响增材制造金属的晶体结构和机械性能。

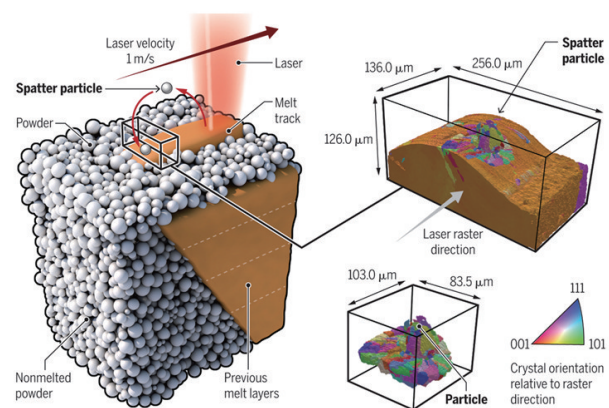


图 16 不锈钢 3D 打印过程中飞溅物喷射的影响

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,环境材料的开发与应用为平衡资源能源和生态环境的关系、实现经济可持续发展提供了可行路径。2020年是全球环境材料科学研究成果丰硕的一年,科研工作者在环境治理、清洁能源和清洁生产等方面均取得了重要突破。目前,相关领域的主要发展方向为开发更高性能、更长寿命、更低成本的新材料和新技术,用于生态环境保护、资源能源合理利用等多个领域。此外,材料的环境影响评价正在成为材料产业的常规评价方法,材料的环境性能也将成为材料产品的基本性能。

参考文献(References)

- [1] 翁端,冉瑞,王蕾. 环境材料学[M]. 第2版. 北京:清华大学出版社, 2011: 1-13.
- [2] Montarnal D, Capelot M, Tournilhac F, et al. Silica-Like malleable materials from permanent organic networks[J]. *Science*, 2011, 334(6058): 965-968.
- [3] García J M, Jones G O, Virwani K, et al. Recyclable, strong thermosets and organogels via paraformaldehyde condensation with diamines[J]. *Science*, 2014, 344(6185): 732-735.
- [4] Christensen P R, Scheuermann A M, Loeffler K E, et al. Closed-loop recycling of plastics enabled by dynamic covalent diketoenamine bonds[J]. *Nature Chemistry*, 2019, 11(5): 442-448.
- [5] Zhu J, Watson E M, Tang J, et al. A synthetic polymer system with repeatable chemical recyclability[J]. *Science*, 2018, 360(6387): 398-403.
- [6] Jehanno C, Sardon H. A step towards truly recyclable plastics[J]. *Nature*, 2019, 568(7753): 467-468.
- [7] Shieh P, Zhang W X, Husted K E L, et al. Cleavable comonomers enable degradable, recyclable thermoset plastics[J]. *Nature*, 2020, 583(7817): 542-547.
- [8] Zhang F, Zeng M H, Yappert R D, et al. Polyethylene up-cycling to long-chain alkylaromatics by tandem hydrogenolysis/aromatization[J]. *Science*, 2020, 370(6515): 437-441.
- [9] Weckhuysen B M. Creating value from plastic waste[J]. *Science*, 2020, 370(6515): 400-401.
- [10] Yang Y, Yang J, Wu W, et al. Biodegradation and mineralization of polystyrene by plastic-eating mealworms: part 1. chemical and physical characterization and isotopic tests[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(20): 12080-12086.
- [11] Yang Y, Yang J, Wu W, et al. Biodegradation and mineralization of polystyrene by plastic-eating mealworms: Part 2. role of gut microorganisms[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(20): 12087-12093.
- [12] Yoshida S, Hiraga K, Takehana T, et al. A bacterium that degrades and assimilates poly(ethylene terephthalate)[J]. *Science*, 2016, 351(6278): 1196-1199.
- [13] Tournier V, Topham C M, Gilles A, et al. An engineered PET depolymerase to break down and recycle plastic bottles[J]. *Nature*, 2020, 580(7802): 216-219.
- [14] Wei R, Tiso T, Bertling J, et al. Possibilities and limitations of biotechnological plastic degradation and recycling[J]. *Nature Catalysis*, 2020, 3: 867-871.
- [15] Farrauto R J, Deeba M, Alerasool S. Gasoline automobile catalysis and its historical journey to cleaner air[J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2(4): 603-613.
- [16] Lambert C K. Current state of the art and future needs for automotive exhaust catalysis[J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2(7): 554-557.
- [17] Datye A K, Votsmeier M. Opportunities and challenges in the development of advanced materials for emission control catalysts[J]. *Nature Materials*, 2020, doi: 10.1038/s41563-020-00805-3.
- [18] Johns J, Xiong H F, DeLaRiva A T, et al. Thermally stable single-atom platinum-on-ceria catalysts via atom trapping[J]. *Science*, 2016, 353(6295): 150-154.
- [19] Nie L, Mei D F, Xiong H F, et al. Activation of surface lattice oxygen in single-atom Pt/CeO₂ for low-temperature CO oxidation[J]. *Science*, 2017, 358(6369): 1419-1423.
- [20] Getsoian A, Theis J R, Paxton W A, et al. Remarkable improvement in low temperature performance of model three-way catalysts through solution atomic layer deposition[J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2(7): 614-622.
- [21] Jeong H, Kwon O, Kim B, et al. Highly durable metal ensemble catalysts with full dispersion for automotive applications beyond single-atom catalysts[J]. *Nature Catalysis*, 2020, 3(4): 368-375.
- [22] Paolucci C, Di Iorio J R, Schneider W F, et al. Solvation and mobilization of copper active sites in zeolites by ammonia: Consequences for the catalytic reduction of nitrogen oxides[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2020, 53(9): 1881-1892.
- [23] Becher J, Sanchez D F, Doronkin D E, et al. Chemical gradients in automotive Cu-SSZ-13 catalysts for NO_x re-

- moval revealed by operando X-ray spectrometry[J]. *Nature Catalysis*, 2020, doi: 10.1038/s41929-020-00552-3.
- [24] Welch A J, Dunn E, DuChene J S, et al. Bicarbonate or carbonate processes for coupling carbon dioxide capture and electrochemical conversion[J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(3): 940-945.
- [25] Boyd P G, Chidambaram A, García-Díez E, et al. Data-driven design of metal-organic frameworks for wet flue gas CO₂ capture[J]. *Nature*, 2019, 576(7786): 253-256.
- [26] Kim E J, Siegelman R L, Jiang H Z H, et al. Cooperative carbon capture and steam regeneration with tetraamine-appended metal-organic frameworks[J]. *Science*, 2020, 369(6502): 392-396.
- [27] Wu Y S, Jiang Z, Lu X, et al. Domino electroreduction of CO₂ to methanol on a molecular catalyst[J]. *Nature*, 2019, 575(7784): 639-642.
- [28] Li H Z, Qiu C L, Ren S J, et al. Na⁺-gated water-conducting nanochannels for boosting CO₂ conversion to liquid fuels[J]. *Science*, 2020, 367(6478): 667-671.
- [29] Zhong M, Tran K, Min Y M, et al. Accelerated discovery of CO₂ electrocatalysts using active machine learning[J]. *Nature*, 2020, 581(7807): 178-183.
- [30] de Arquer F P G, Dinh C, Ozden A, et al. CO₂ electrolysis to multicarbon products at activities greater than 1 A cm⁻²[J]. *Science*, 2020, 367(6478): 661-666.
- [31] Song Y D, Ozdemir E, Ramesh S, et al. Dry reforming of methane by stable Ni-Mo nanocatalysts on single-crystalline MgO[J]. *Science*, 2020, 367(6479): 777-781.
- [32] Miller T E, Beneyton T, Schwander T, et al. Light-powered CO₂ fixation in a chloroplast mimic with natural and synthetic parts[J]. *Science*, 2020, 368(6491): 649-654.
- [33] Jiang Z, Xu X H, Ma Y H, et al. Filling metal-organic framework mesopores with TiO₂ for CO₂ photoreduction[J]. *Nature*, 2020, 586(7830): 549-554.
- [34] Xu J X, Boyd C C, Yu Z S J, et al. Triple-halide wide-band gap perovskites with suppressed phase segregation for efficient tandems[J]. *Science*, 2020, 367(6482): 1097-1104.
- [35] Doherty T A S, Winchester A J, Macpherson S, et al. Performance-limiting nanoscale trap clusters at grain junctions in halide perovskites[J]. *Nature*, 2020, 580(7803): 360-366.
- [36] Lin Y, Sakai N, Da P, et al. A piperidinium salt stabilizes efficient metal-halide perovskite solar cells[J]. *Science*, 2020, 369(6499): 96-102.
- [37] Lu H Z, Liu Y H, Ahlawat P, et al. Vapor-assisted deposition of highly efficient, stable black-phase FAPbI₃ perovskite solar cells[J]. *Science*, 2020, 370(6512): eabb8985.
- [38] Kim G, Min H, Lee K S, et al. Impact of strain relaxation on performance of α -formamidinium lead iodide perovskite solar cells[J]. *Science*, 2020, 370(6512): 108-112.
- [39] Jeong M, Choi I W, Go E M, et al. Stable perovskite solar cells with efficiency exceeding 24.8% and 0.3-V voltage loss[J]. *Science*, 2020, 369(6511): 1615-1620.
- [40] Lei Y S, Chen Y M, Zhang R Q, et al. A fabrication process for flexible single-crystal perovskite devices[J]. *Nature*, 2020, 583(7818): 790-795.
- [41] Shi L, Bucknall M P, Young T L, et al. Gas chromatography-mass spectrometry analyses of encapsulated stable perovskite solar cells[J]. *Science*, 2020, 368(6497): eaba2412.
- [42] Li X, Zhang F, He H Y, et al. On-device lead sequestration for perovskite solar cells[J]. *Nature*, 2020, 578(7796): 555-558.
- [43] Li M, Lu J. Cobalt in lithium-ion batteries[J]. *Science*, 2020, 367(6481): 979-980.
- [44] Bi Y J, Tao J H, Wu Y Q, et al. Reversible planar gliding and microcracking in a single-crystalline Ni-rich cathode[J]. *Science*, 2020, 370(6522): 1313-1317.
- [45] Zhang W, Seo D, Chen T, et al. Kinetic pathways of ionic transport in fast-charging lithium titanate[J]. *Science*, 2020, 367(6481): 1030-1034.
- [46] Liu H D, Zhu Z Y, Yan Q Z, et al. A disordered rock salt anode for fast-charging lithium-ion batteries[J]. *Nature*, 2020, 585(7823): 63-67.
- [47] Jin H C, Xin S, Chuang C H, et al. Black phosphorus composites with engineered interfaces for high-rate high-capacity lithium storage[J]. *Science*, 2020, 370(6513): 192-197.
- [48] Xu W H, Zheng H X, Liu Y, et al. A droplet-based electricity generator with high instantaneous power density[J]. *Nature*, 2020, 578(7795): 392-396.
- [49] Joo W, Kyoung J, Esfandyarpour M, et al. Metasurface-driven OLED displays beyond 10,000 pixels per inch[J]. *Science*, 2020, 370(6515): 459-463.
- [50] Kim T, Kim K, Kim S, et al. Efficient and stable blue quantum dot light-emitting diode[J]. *Nature*, 2020, 586(7829): 385-389.

- [51] Raman A P, Anoma M A, Zhu L X, et al. Passive radiative cooling below ambient air temperature under direct sunlight[J]. *Nature*, 2014, 515(7528): 540–544.
- [52] Zhai Y, Ma Y G, David S N, et al. Scalable-manufactured randomized glass-polymer hybrid metamaterial for daytime radiative cooling[J]. *Science*, 2017, 355(6329): 1062–1066.
- [53] Li T, Zhai Y, He S M, et al. A radiative cooling structural material[J]. *Science*, 2019, 364(6442): 760–763.
- [54] Yin X B, Yang R G, Tan G, et al. Terrestrial radiative cooling: Using the cold universe as a renewable and sustainable energy source[J]. *Science*, 2020, 370(6518): 786–791.
- [55] Li X Q, Sun B W, Sui C X, et al. Integration of daytime radiative cooling and solar heating for year-round energy saving in buildings[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 6101.
- [56] Lavine M S. Large-scale, continuous 3D printing[J]. *Science*, 2019, 366(6463): 320.
- [57] Tumbleston J R, Shirvanyants D, Ermoshkin N, et al. Continuous liquid interface production of 3D objects[J]. *Science*, 2015, 347(6228): 1349–1352.
- [58] Kelly B E, Bhattacharya I, Heidari H, et al. Volumetric additive manufacturing via tomographic reconstruction[J]. *Science*, 2019, 363(6431): 1075–1079.
- [59] Walker D A, Hedrick J L, Mirkin C A. Rapid, large-volume, thermally controlled 3D printing using a mobile liquid interface[J]. *Science*, 2019, 366(6463): 360–364.
- [60] Zhao S Y, Siqueira G, Drdova S, et al. Additive manufacturing of silica aerogels[J]. *Nature*, 2020, 584(7821): 387–392.
- [61] Zhang D Y, Qiu D, Gibson M A, et al. Additive manufacturing of ultrafine-grained high-strength titanium alloys[J]. *Nature*, 2019, 576(7811): 91–95.
- [62] Kürnsteiner P, Wilms M B, Weisheit A, et al. High-strength Damascus steel by additive manufacturing[J]. *Nature*, 2020, 582(7813): 515–519.
- [63] Zhao C, Parab N D, Li X X, et al. Critical instability at moving keyhole tip generates porosity in laser melting[J]. *Science*, 2020, 370(6520): 1080–1086.
- [64] Khairallah S A, Martin A A, Lee J R I, et al. Controlling interdependent meso-nanosecond dynamics and defect generation in metal 3D printing[J]. *Science*, 2020, 368(6491): 660–665.
- [65] Polonsky A T, Pollock T M. Closing the science gap in 3D metal printing[J]. *Science*, 2020, 368(6491): 583–584.

Hot research topics of eco-materials and corresponding technologies in 2020

LIU Shuang¹, LIANG Hanying¹, LIU Xuesong², WAN Jie³, WENG Duan^{4*}

1. School of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaoxing University, Shaoxing 312000, China

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

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

Abstract In 2020 the development of eco-materials led to significant progresses in environmental governance, clean energy and clean production. In this paper, some selected hot topics about recent breakthroughs of eco-materials are reviewed, including plastic degradation, catalytic purification of mobile/industrial exhaust gas, CO₂ conversion, solar cell, lithium battery, energy conservation, and additive manufacturing. In the end, the developing tendency of eco-materials is indicated.

Keywords eco-materials; pollution control; clean energy; clean production ●



(责任编辑 王丽娜)