

多孔磁性 Ag 掺杂 MnFe_2O_4 材料的制备 与其降解聚乙烯醇织物废水的性能研究

翟 爽 葛明桥*

(江南大学生态纺织教育部重点实验室, 无锡 214122)

摘 要 采用溶胶-凝胶法制备了 Ag 掺杂 MnFe_2O_4 材料, 并考察了以其为催化剂催化过氧化氢降解聚乙烯醇模拟废液的效果。采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描式电子显微镜 (SEM)、能量色散 X 射线 (EDS)、比表面积测试 (BET)、傅里叶红外光谱 (FT-IR)、磁滞回线 (VSM) 等检测方法对 Ag 掺杂 MnFe_2O_4 颗粒进行表征。实验表明, 采用溶胶-凝胶法合成的 Ag 掺杂 MnFe_2O_4 催化剂, 产生了具有良好磁性的高度多孔结构。通过 XRD 和 SEM 分析发现, Ag 进入催化剂中, 并且掺杂了 Ag 的材料能将更多的催化过氧化氢转变为羟基自由基。此外, 通过吡啶红外法发现, 0.6% Ag 添加量的催化剂所产生的路易斯位点最多, 可以说明其表面的羟基含量, 从而体现催化剂与双氧水产生的羟基自由基的含量。通过 VSM 测定发现, 催化剂属于软磁材料系列, 并且随着 Ag 含量的增加, 催化剂的饱和磁强会略微下降, 但是其磁性都仍可以满足回收的需要, 对织物废水的处理具有现实意义和经济意义。

关键词 Ag 掺杂 MnFe_2O_4 , 聚乙烯醇, 羟基自由基, 磁性, 废水处理

Preparation of porous magnetic Ag-doped MnFe_2O_4 and its performance in degradation of polyvinyl alcohol fabric wastewater

Zhai Shuang Ge Mingqiao

(Key Laboratory of Eco-Textiles, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract The Ag-doped MnFe_2O_4 material was prepared by sol-gel method, and the effect of the catalyst on the degradation of polyvinyl alcohol simulated waste liquid by hydrogen peroxide was investigated. The detection method such as X-ray diffraction (XRD), scanning electronic microscopy equipped with an energy dispersive X-ray spectrometer (SEM-EDS), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), vibrating sample magnetometer (VSM), was used to characterize Ag-doped MnFe_2O_4 particles. The test shown that the Ag-doped MnFe_2O_4 catalyst synthesized by the sol-gel method produced a highly porous structure with good magnetic properties. It was found by XRD and SEM that Ag entered the catalyst, and it was found through experiments that the Ag-doped material can convert more catalytic hydrogen peroxide into hydroxyl radicals. In addition, it was found by pyridine infrared method that the catalyst with 0.6% Ag addition produced the most Lewis sites, which can explain the hydroxyl content of the surface, thereby reflecting the content of hydroxyl radicals generated by the catalyst and hydrogen peroxide. The catalyst was found to be a series of soft magnetic materials by VSM measurement, and as the content of Ag increased, the saturation magnetic strength of the catalyst decreased slightly, but its magnetic properties could still meet the needs of recycling.

Key words Ag-doped MnFe_2O_4 , polyvinyl alcohol, hydroxyl radical, magnetic, wastewater treatment

聚乙烯醇(PVA)是最常见的水溶性合成聚合物之一, 由于其良好的成膜能力、优异的耐化学性和机械性能, 适用于聚乙烯醇缩丁醛生产、造纸、纺织工艺、乳胶漆、医药和洗涤剂等行业^[1-2]。PVA 还可

用作纺织工业中织物粘合和涂层的施胶剂, 手工改性剂或粘合剂, 其效果主要取决于在 PVA 制造期间的分子量和聚乙酸乙烯酯的水解程度^[3-4]。过去的几十年, 全球 PVA 消费量估计达到每年几十万

基金项目: 国家重点研发计划重点基础材料技术提升与产业化重点专项项目(2016YFB0302901); 江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD); 生态纺织教育部重点实验室(江南大学)资助项目(KLET1501); 国家级大学生创新创业训练计划(201610295029)

作者简介: 翟爽(1994-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为废弃聚乙烯醇降解。

联系人: 葛明桥, 教授, 博士生导师。

吨^[2,5]。由于大多数微生物对工业废水中大量排放的 PVA 分子的降解能力有限,导致 PVA 链难以分解成无害的物质,如 CO_2 和 H_2O ^[1,2,4]。此外,PVA 分子还会阻止水系统中重金属沉降,从而增加了环境的重金属污染^[2]。

近年来,磁性颗粒在水处理过程中的应用得到了越来越多的关注^[6]。具体而言,尖晶石铁氧体(MFe_2O_4 , $\text{M}=\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}$ 等)因其铁磁性而表现出一系列新颖且有应用前景的非均相催化特性,例如,具有稳定的矿物结构、高丰度的氧空位和表面羟基^[7],并且金属浸出少。 MFe_2O_4 目前已经开发出具有成本效益的生产路线^[8],产品广泛应用于电子设备。在环境应用方面, MnFe_2O_4 主要限于光催化氧化和吸附方面^[9-10]。

催化剂的表面羟基基团是在水溶液中与双氧水相互作用的关键因素,用来引发羟基自由基的形成^[11]。该表面羟基的数量是由催化剂的路易斯酸度决定的^[12]。另一个影响催化剂活性的重要因素就是界面电子的转移效率^[13]。这两个因素都可以通过掺杂具有多种易于获得的氧化态的过渡金属来控制^[14]。Ag 的高稳定性、优异的导电性和导热性使其成为一种潜在的优秀掺杂剂,可进一步提高 MnFe_2O_4 材料处理难溶污染物的臭氧催化性能。然而,Ag 掺杂的 MnFe_2O_4 对 PVA 催化臭氧化的有效性仍有待进一步探索^[15-16]。

本实验通过溶胶-凝胶法制备了一种具有磁性的 Ag/ MnFe_2O_4 催化剂,通过 Ag/ MnFe_2O_4 催化双氧水产生大量羟基自由基来降解 PVA 织物废水,同时由于催化剂的磁性,可以有效地将 Ag/ MnFe_2O_4 催化剂从水溶液中分离出来。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

针织 PVA 面料(聚合度 1750,醇解度 99%),由福建永安市宝华林实业发展有限公司提供,购于江苏博美达生命科学有限公司;六水合硝酸铁、硝酸锰($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$,分析纯)、硝酸银(AgNO_3 ,分析纯)、浓盐酸(分析纯)和氢氧化钠(分析纯),均购于国药集团化学试剂有限公司;从当地超市购买新鲜鸡蛋,并且在实验室中进行蛋清的分离。

冷场发射扫描电子显微镜(SEM, SU8010 型),日立公司;紫外分光光度计(UV-2600 型),日本岛津公司;粉晶 X 射线衍射仪(XRD, D2 PHASER 型),德国布鲁克公司。

1.2 Ag/ MnFe_2O_4 材料的制备

将 1.79g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 和 8.08g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (摩尔比 $\text{Mn}:\text{Fe}=1:2$)加入 40mL 水溶液,再将上述混合液与 AgNO_3 在剧烈搅拌下缓慢加入 60mL 新鲜蛋清溶液中;调节 AgNO_3 的量,使 Ag: Mn (摩尔比)分别为 0.6%、2% 和 5%(所得催化剂分别记为 0.6% Ag/ MnFe_2O_4 、2% Ag/ MnFe_2O_4 和 5% Ag/ MnFe_2O_4)^[15,17-18];然后将混合液体在 80℃ 的水浴中蒸发,得到红棕色固体,再将其研磨,在环境空气中于 500℃ 下煅烧 5h,最终产物用去离子水洗涤;然后在真空烘箱中于 80℃ 下干燥 12h,得到的黑色粉末即为催化剂材料 Ag/ MnFe_2O_4 ^[15]。

1.3 Ag/ MnFe_2O_4 材料的表征

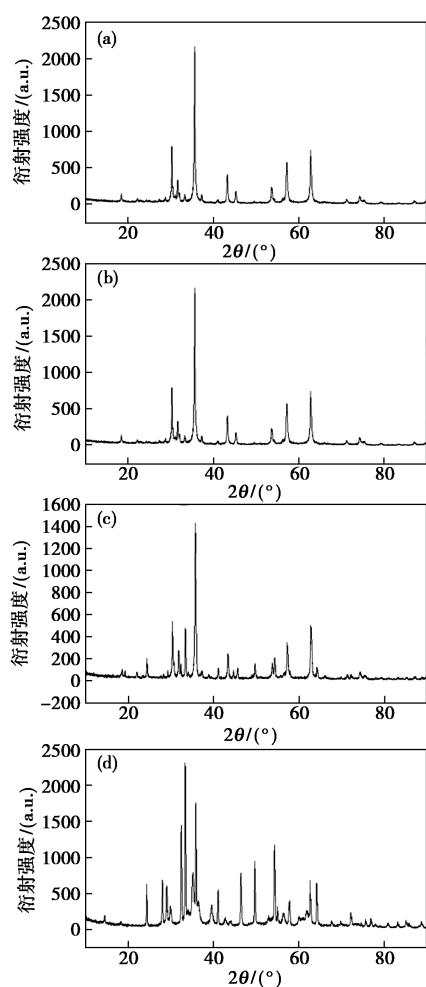
用 X 射线衍射仪分别对 MnFe_2O_4 、0.6% Ag/ MnFe_2O_4 、2% Ag/ MnFe_2O_4 和 5% Ag/ MnFe_2O_4 进行 XRD 表征,测试电压 40kV,电流 40mA,步长 0.02°,扫描速度 0.2sec/step,扫描角度 10~90°。用牙签分别沾取 MnFe_2O_4 颗粒和 Ag/ MnFe_2O_4 样品,表面喷以金粉,在 3.00kV 加速电压下,将样品放大至 10000 倍和 20000 倍,通过扫描电子显微镜观察粉末样品的微观形貌,并利用能量色散 X 射线(EDS)配件检测样品表面的元素组成;具体表面积采用比表面积测试(BET)获得。磁滞回线(VSM)测试在室温(300K)下,±5t 的范围内用振动样品磁强计测定。使用吡啶作为探针分子,利用红外滴定法测定催化剂表面的路易斯位点。

2 结果与讨论

2.1 Ag/ MnFe_2O_4 材料的表征分析

2.1.1 XRD 分析

获得未掺杂和不同比例 Ag 掺杂的 MnFe_2O_4 的 XRD 谱图如图 1 所示。由图可见,相较于 MnFe_2O_4 、0.6% 和 2% Ag 掺杂的 MnFe_2O_4 并没有产生额外的峰,这表明逐渐增加的高达 2% Ag 的含量不会改变原始尖晶石铁氧体的结构,意味着合成的 Ag/ MnFe_2O_4 的结晶相稳定或没有产生任何杂质(例如氧化铁、氧化锰、氧化银等)。但是 5% Ag/ MnFe_2O_4 出现了一些杂峰,说明此时可能有杂质产生。同时,当 Ag 掺杂增加到 0.6% 以上时(含 0.6%),与未掺杂的 MnFe_2O_4 相比,Ag 掺杂的 MnFe_2O_4 的衍射峰略微向右移动,表明 Ag 可能进入了 MnFe_2O_4 的晶格,已知低价离子优选四面体的位点^[15,19],因而可能 Ag 取代了 Mn;而 2θ 偏移的程度可能受银离子和锰离子半径的影响。

图 1 不同含量 Ag 掺杂 MnFe_2O_4 催化剂的 XRD 谱图

[(a) MnFe_2O_4 ; (b) 0.6% $\text{Ag}/\text{MnFe}_2\text{O}_4$;
(c) 2% $\text{Ag}/\text{MnFe}_2\text{O}_4$; (d) 5% $\text{Ag}/\text{MnFe}_2\text{O}_4$]

2.1.2 SEM-EDS 分析

取原始的 MnFe_2O_4 颗粒和 $\text{Ag}/\text{MnFe}_2\text{O}_4$ 粉末

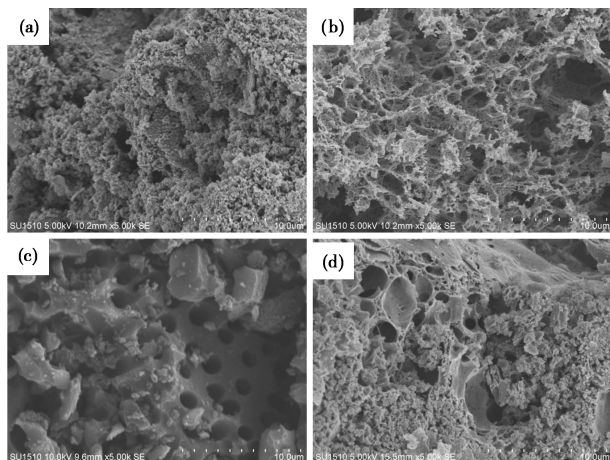


图 2 不同含量 Ag 掺杂催化剂的 SEM 图

[(a) MnFe_2O_4 ; (b) 0.6% $\text{Ag}/\text{MnFe}_2\text{O}_4$;
(c) 2% $\text{Ag}/\text{MnFe}_2\text{O}_4$; (d) 5% $\text{Ag}/\text{MnFe}_2\text{O}_4$]

喷金制样,在加速电压为 5.00kV,放大倍数为 5000 时,分别得到原始的 MnFe_2O_4 和 $\text{Ag}/\text{MnFe}_2\text{O}_4$ 的微观形貌图,如图 2 所示。

由图 2 可见,所制备的 $\text{Ag}/\text{MnFe}_2\text{O}_4$ 催化剂呈现出高度多孔的球状形态。在合成催化剂的过程中,蛋清中的有机化合物在煅烧处理过程中被氧化和气化,从而在催化剂中留下孔洞和空腔^[20]。对于原始 MnFe_2O_4 和 $\text{Ag}/\text{MnFe}_2\text{O}_4$ 催化剂,通过 SEM 都能观察到相似的多孔结构,所以 Ag 的掺杂对催化剂的形态结构的影响可以忽略。

2.1.3 FT-IR 分析

通过使用吡啶作为探针分子绘制 FT-IR 谱图来研究所有催化剂的表面酸性(图 3)。由图可见,在吡啶吸附后,1438 cm^{-1} 、1483 cm^{-1} 和 1540 cm^{-1} 处的峰分别被指定为 Lewis、Bronsted 和 Bronsted 位点上吡啶的化学吸附位点^[15,21]。虽然在未掺杂的 MnFe_2O_4 中仅观察到小峰,但在 Ag 掺杂后,1438 cm^{-1} 和 1483 cm^{-1} 处的峰强度显著增加。相反,对于所有催化剂,在 1540 cm^{-1} 处没有观察到明显的峰。结果表明,路易斯酸性位点可能是催化剂的主要表面酸性位点,Ag 的掺杂能够显著增加表面路易斯酸性位点。在所有催化剂中,0.6% $\text{Ag}/\text{MnFe}_2\text{O}_4$ 的峰值最强,表明 0.6% $\text{Ag}/\text{MnFe}_2\text{O}_4$ 可能具有最高的路易斯酸性位点密度;同时可以说明,路易斯酸性位点越密,产生的羟基自由基越多,对降解 PVA 纺织废水的效果越好。

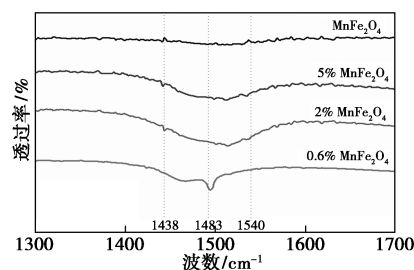


图 3 吡啶吸附后不同催化剂的 FT-IR 谱图

2.1.4 振动样品磁强分析

图 4 为不同含量 Ag 掺杂 MnFe_2O_4 催化剂的 VSM 图,由图可见, MnFe_2O_4 和 $\text{Ag}/\text{MnFe}_2\text{O}_4$ 均表现出很强的磁性。每种材料的残余磁化强度和矫顽力值可以忽略不计,表明催化剂属于软磁材料系列^[22]。未掺杂的 MnFe_2O_4 具有 42.72emu/g 的高饱和磁化强度值。虽然 $\text{Ag}/\text{MnFe}_2\text{O}_4$ 催化剂的饱和磁化强度值略有下降,但每种材料的磁性使得催化剂仍然能够轻易地从水溶液中分离出来。同时也可以发现,随着 Ag 含量的增加,催化剂的磁强呈下

降趋势,表明 Ag 对材料的磁强有降低效果的。

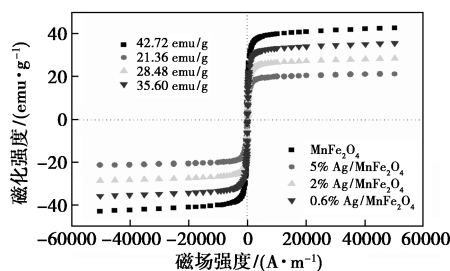


图4 不同含量 Ag 掺杂 MnFe_2O_4 催化剂的 VSM 图

3 结论

通过溶胶-凝胶法合成了一种具有尖晶石结构的结晶良好的 $\text{Ag}/\text{MnFe}_2\text{O}_4$ 催化剂。通过 SEM-EDS 和 XRD 表征,证实了 Ag 可对 Mn 进行结构取代,稳定且可重复使用的磁性多孔材料能够催化双氧水来实现对 PVA 纺织废水的降解。通过吡啶红外探针法测定了所有催化剂的路易斯酸性的位点,发现路易斯酸性位点密度越大,催化剂催化的酸性位点越多,后续催化双氧水产生的羟基自由基就越多。通过 VSM 测定催化剂的磁强,发现随着 Ag 的含量增多,催化剂的磁强有所减弱,但是磁性依旧足够将其从水溶液中轻易分离出来,这对织物废水的处理具有可持续性意义。

参考文献

- [1] Nunes M A P, Martins S, Rosa M E, et al. Improved thermo-stable polyvinyl alcohol electrospun nanofibers with entangled naringinase used in a novel mini-packed bed reactor[J]. *Biore-sour Technol*, 2016, 213: 208-215.
- [2] Dong Y, Bian L, Wang P. Accelerated degradation of polyvinyl alcohol via a novel and cost effective heterogeneous system based on $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ activated by Fe complex functionalized waste PAN fiber and visible LED irradiation[J]. *Chemical En-gineering Journal*, 2019, 358: 1489-1498.
- [3] Perkins W S. Textile coloration and finishing[M]. Beijing: Chi-na Textile press, 2004.
- [4] Giroto J A, Guardani R, Teixeira A C S C, et al. Study on the photoFenton degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solu-tion[J]. *Chem Eng Process*, 2006, 45: 523-532.
- [5] Lin C C, Lee L T. Degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solutions using UV/oxidant process[J]. *Ind Eng Chem*, 2015, 21: 569-574.
- [6] Qu X, Brame J, Li Q, et al. Nanotechnology for a safe and sus-tainable water supply: enabling integrated water treatment and reuse[J]. *Acc Chem Res*, 2012, 46: 834-843.
- [7] Zhang T, Chen Y, Leiknes T. Oxidation of refractory benzoth-iazoles with PMS/ CuFe_2O_4 : kinetics and transformation in-termediates[J]. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 5864-5873.
- [8] Mathew D S, Juang R S. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions[J]. *Chem Eng J*, 2007, 129: 51-65.
- [9] Kefeni K K, Mamba B B, Msagati T A M. Application of spi-nel ferrite nanoparticles in water and wastewater treatment: a review[J]. *Sep Purif Technol*, 2017, 188: 399-422.
- [10] Lv S S, Chen X G, Ye Y, et al. Rice hull/ MnFe_2O_4 composite: preparation, characterization and its rapid microwave-assisted COD removal for organic wastewater[J]. *J Hazard Mater*, 2009, 171: 634-639.
- [11] Radhakrishnan R, Oyama S T, Chen J G, et al. Electron trans-fer effects in ozone decomposition on supported manganese oxide[J]. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 4245-4253.
- [12] Zhao L, Sun Z, Ma J. Novel relationship between hydroxyl radical initiation and surface group of ceramic honeycomb supported metals for the catalytic ozonation of nitrobenzene in aqueous solution[J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 4157.
- [13] Miller R D. Surface electron transfer processes[M]. Hoboken: John Wiley & Sons, 1995.
- [14] Lv A, Hu C, Nie Y, et al. Catalytic ozonation of toxic pollu-tants over magnetic cobalt-doped Fe_3O_4 suspensions[J]. *Appl Catal B*, 2012, s117-118: 246-252.
- [15] Wang Z, Ma H, Zhang C, et al. Enhanced catalytic ozonation treatment of dibutyl phthalate enabled by porous magnetic Ag-doped ferrosipinel MnFe_2O_4 materials: performance and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 354: 42-52.
- [16] Krejčíková S, Matějová L, Kočí K, et al. Preparation and char-acterization of Ag-doped crystalline titania for photocatalysis applications[J]. *Appl Catal B*, 2012, 111: 119-125.
- [17] Ren Y, Chen Y, Zeng T, et al. Influence of Bi-doping on $\text{Mn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ catalytic ozonation of di-n-butyl phthalate [J]. *Chem Eng J*, 2016, 283: 622-630.
- [18] Ren Y, Lin L, Ma J, et al. Sulfate radicals induced from per-oxymonosulfate by magnetic ferrosipinel MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{and Zn}$) as heterogeneous catalysts in the water[J]. *Appl Catal B*, 2015, 165: 572-578.
- [19] Globus A, Pascard H, Cagan V. Distnace between magnetic i-ons and fundamental properties in ferrites[J]. *Le Journal De Physique Colloques*, 1997, 38: 163-168.
- [20] Hou X, Feng J, Ren Y, et al. Synthesis and adsorption proper-ties of sponglike porous MnFe_2O_4 [J]. *Colloids Surf*, 2010, 363: 1-7.
- [21] Brodu N, Manero M H, Andriantsiferana C, et al. Role of Lew-is acid sites of ZSM-5 zeolite on gaseous ozone abatement[J]. *Chem Eng J*, 2013, 231: 281-286.
- [22] Mathew D S, Juang R S. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions[J]. *Chem Eng J*, 2007, 129: 51-65.

收稿日期: 2019-01-04

修稿日期: 2019-03-11

消
息
报
道中国科大在金属氧化物表面
二氧化碳光致还原机理研究
取得进展

近日,中国科学技术大学物理学院及合肥微尺度物质科学国家研究中心国际功能材料量子设计中心教授赵瑾团队在氧化物表面 CO_2 光致还原机理研究工作中取得新进展,他们利用团队自主发展的第一性原理激发态动力学程序,揭示了氧化物表面的 CO_2 分子可以通过短暂捕获电子来激发 CO_2 分子的弯曲和非对称拉伸的振动模式,降低 CO_2 LUMO 轨道的能量,使得 CO_2 分子能够捕获光电子,发生还原反应。

固体表面 CO_2 光还原一直是一个有挑战的科学问题,其中主要的瓶颈存在于 CO_2 分子的 LUMO 轨道能量过高,难以捕获光激发的热电子而产生还原反应。赵瑾团队利用自主研发的第一性原理激发态动力学软件 Hefei-NAMD 对 TiO_2 表面的 CO_2 光还原机制进行了研究。研究发现,由于 CO_2 分子的 LUMO 能量高于 TiO_2 的导带底能量,因此 CO_2 分子难以稳定地捕获电子,在一定的寿命之内, CO_2 上的电子将会衰减回 TiO_2 导带。然而,如果 CO_2 吸附在 TiO_2 的氧缺陷位置,并且其捕获电子的寿命可以超过 12 飞秒(fs),形成短暂寿命的 $\text{CO}_2^{\cdot-}$,那么 CO_2 分子的弯曲和非对称拉伸两种振动模式就会被有效激发,就可以将 CO_2 的 LUMO 轨道能量降低至 TiO_2 导带底之下,并保持 150fs 左右的时间,此时 CO_2 可以在 80fs 之内有效捕获导带上的电子,并在之后的 30~40fs 发生解离形成 CO 分子。这项工作揭示了 CO_2 振动模式激发在光还原过程中的关键性作用,并从第一性原理计算的角度对 TiO_2 表面 CO_2 分子的光致还原的激发态动力学给出了清晰的描述。(新型)

金属所制备出柔性碳纳米管传感存储
一体化器件

近日,中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家研究中心科研人员与国内多家单位合作,提出了一种基于铝纳米晶浮栅的碳纳米管非易失性存储器,具有高的电流开关比、长达 10 年的存储时间以及稳定的读写操作,多个分立的铝纳米晶浮栅器件具有稳定的柔性使役性能。

更重要的是,电荷在氧化生成的 AlO_x 层中的隧穿机制由福勒-诺德海姆隧穿变成直接隧穿,从而实现光电信号的传感与检测;基于理论计算分析与实验优化设计,制备出 32×32 像素的非易失性柔性紫外光面阵器件,首次实现了光学图像的传感与图像存储,为新型柔性光检测与存储器件的研制奠定了基础。

科研人员采用半导体性碳纳米管薄膜为沟道材料,利用均匀离散分布的铝纳米晶/氧化铝一体化结构作为浮栅层与隧穿层,获得高性能柔性碳纳米管浮栅存储器,实现在 0.4% 弯曲应变下器件读写与擦除之间的电流开关比高于

105,存储稳定性超过 108s。同时,较薄氧化铝隧穿层可使在擦除态“囚禁”于铝纳米晶浮栅中的载流子在获得高于铝功函数的光照能量时,通过直接隧穿方式重新返回沟道之中,使闭态电流获得明显的提升,完成光电信号的直接转换与传输,实现集图像传感与信息存储于一身的新型多功能光电传感与存储系统。(新型)

石墨烯基电化学电容器储能
研究取得进展

电化学电容器具有可快速充电、功率高、循环寿命长、工作温度范围宽、安全性能高等优点,可用作大功率电源,在混合电动汽车、备用电源、便携式电子设备等领域都具有广阔的发展前景。然而电化学电容器相比于电池其能量密度较低,即单位体积内储存的能量低,限制了其更广泛的应用范围,尤其是在便携式智能设备中的应用,需要进一步提高体积能量密度。

近日,中国科学院金属研究所与英国伦敦大学学院合作,在《自然-能源》在线发表题为《可调层间距、高效孔利用石墨烯薄膜的电化学电容储能研究》的研究论文。

研究人员制备了不同比例的氧化石墨烯和热膨胀还原石墨烯的混合溶液,经过真空抽滤,得到片层间距可调节的复合石墨烯基薄膜。通过调控片层间距,实现了优化整个电极材料孔隙率的效果。当电极材料的孔隙尺寸与电解液的离子尺寸相匹配时,孔隙的空间利用达到了最优化,从而极大化了体积能量密度。在此基础上,科研人员设计了全固态柔性电化学电容器,石墨烯薄膜电极材料本身良好的弯折性能,保证了整个器件的柔性,并进一步发展了智能器件,根据实际需求改变电路连接方式,实现了不同的输出效果。(新型)

科学家开发出多氧键合镍
单原子负载的石墨烯二维高效
析氧催化剂

近日,中国科学院大连化学物理研究所二维材料与能源器件创新特区研究组研究员吴忠帅团队与上海同步辐射光源研究员姜政团队合作,开发出一种多氧配位单原子镍负载石墨烯二维催化剂,具有高活性、高稳定性的电催化析氧性能。

清洁能源如太阳能、风能的波动性、随机性造成了大量的清洁能源废弃。电催化分解水生成氢气是一种绿色、高效的存储清洁能源的手段。电催化分解水过程中的阳极析氧反应过程是多电子反应,需要较高的过电势,是电催化分解水的瓶颈。单原子催化剂因其 100% 的原子利用率和独特的键合结构,在诸多电催化反应(如电催化氧还原、析氢和 CO_2 还原反应)中展现出高效率、高选择性等特点。但是单原子催化剂应用于析氧性能一直进展缓慢,因此亟需开发出高效的析氧单原子催化剂新技术。

该研究团队以蔗糖和氯化镍为前驱体,发展了盐模板法,高效制备出多氧配位 Ni 单原子负载的超薄石墨烯二维催化剂;从 X 射线吸收精细结构谱分析发现,该催化剂结构中的 Ni 元素不仅以单原子形式均匀分布,并且具有 $>Ni(II)$ 的高价态以及饱和的 Ni—O 配位结构。这种多氧键合的 Ni 单原子催化剂在碱性电解液的析氧反应中展现出很高的稳定性和优异的催化活性,在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 处的过电位为 224mV 。理论计算表明,多氧键合的 Ni 单原子催化剂的优异催化活性源于 Ni 单原子的高氧化态。因此,该工作为创制新型高效析氧单原子二维催化剂提供了新的方案。

(新型)

化学所发展底物诱导组装 大环超分子催化新策略

最近,中科院化学研究所分子识别与功能重点实验室研究员王其强团队,受酶催化诱导-契合机制启发,发展了底物诱导组装的仿酶协同不对称催化策略,实现了高效高选择性的脱羧曼尼希反应。

他们设计合成了一系列四氨基双硫脲多功能手性大环,发现这些大环分子具有相对柔顺的构象,在硫酸根离子的诱导下能二聚组装。通过二聚组装,大环分子中的硫脲识别位点交互协同,同时形成一个手性开放口袋,多个叔胺位点位于口袋边缘。

受此启发,他们将大环应用于催化环状醛亚胺与苯基 β -酮酸的脱羧曼尼希反应,设想经过亚胺底物原位诱导大环催化剂的二聚组装,触发形成高度互补的多重氢键活化网络,进而活化亚胺底物自身,实现高效高选择性催化。

他们发现,对于一系列的亚胺和酮酸底物,仅需 $5\text{mol}\%$ 的大环催化剂上载量,反应即可获得几乎定量的转化和高达 95% ee 值。一系列的键合研究、原位质谱监测、动力学实验、非线性效应、控制实验以及理论计算结果,为上述底物诱导组装的催化机制提供了有力支持。该策略为发展高效的协同不对称催化提供了新思路。

(新型)

金纳米颗粒融合生长的理论机制 研究取得进展

近日,中国科学院上海高等研究院高巍课题组在水溶液中金纳米颗粒的融合生长机制的理论研究方面取得新进展。

近年来,纳米科学领域关注的焦点正在从尺寸和形状均匀的单组分纳米颗粒转向具有增强性能和多功能性的多组分纳米颗粒,合成反应的复杂性的增加迫切需要对纳米颗粒的生长机制具有深入的研究。受限于目前实验无法观测到融合生长过程中纳米颗粒间接接触界面的结构变化,包括表面原子、配体以及溶液,融合生长的内在物理机制仍有待被阐述。

目前普遍认为水溶液中金属纳米颗粒表面配体垂直站立,阻止金属内核接触融合,所以只有颗粒间接触面上的配体完全脱落之后融合生长才能发生。然而配体的脱落需要

相对较高的温度并且会引起金属内核的严重变形,该观点无法解释实验中常温下巯基保护的金纳米颗粒的自发融合生长。

中科院上海应用物理研究所博士郭盼在研究员高巍(上海高研院)指导下,运用分子动力学模拟研究,提出了水溶液中巯基羧酸修饰的金纳米颗粒不需要配体脱落的融合生长机制。首先疏水相互作用促使配体包裹金纳米颗粒,同时配体之间的疏水相互作用主导纳米颗粒形成聚集状态。然后没有完全被配体覆盖的表面金原子发生接触,接触界面的原子以局部重排的方式把带配体的金原子排出到接触面以外,实现完全的融合生长。该机制为金属纳米颗粒的合理设计和可控合成奠定了基础。

(新型)

大连化物所合成兼具高活性 及高稳定性的纳米金催化剂

近日,中国科学院大连化学物理研究所金催化剂设计与选择氧化研究组研究员黄家辉团队和催化与新材料研究中心研究员乔波涛团队、燕山大学教授孙科举团队合作,在金催化研究方面取得新进展,发展了一种兼具高活性以及高稳定性的纳米金催化剂的合成新策略。

研究团队通过共沉淀的方式,将金和硅前驱体一步负载到氧化钛载体表面,通过高温焙烧得到氧化硅修饰的纳米金催化剂。该方法在制备上实现了金物种和氧化硅物种的原子级混合,并通过随后的焙烧过程,形成了氧化硅薄膜包裹的纳米金催化剂,仅有几个原子层厚度。该催化剂具有非常高的抗烧结性能,经过 800°C 的高温焙烧后,金颗粒尺寸可以保持在 6nm 左右。

同时,该催化剂具有非常高的反应活性,CO 在 0°C 就可以完全被氧化。实验和理论计算表明,氧化硅的包裹不仅可以抑制金颗粒的长大,同时薄层氧化硅与金颗粒形成的丰富的 Au—O—Si 键可以促进 CO 氧化反应过程中氧气的吸附和活化,使催化剂具有极高的催化反应活性。

(新型)

青岛能源所开发出功能钙钛矿氧化物 多孔膜及节能再生技术

钙钛矿氧化物具有独特的光电及催化活性,在高温催化、气体分离及光催化等领域具有广泛的应用前景。中国科学院青岛生物能源与过程研究所膜分离与催化研究组前期在新型钙钛矿氧化物开发及其催化-膜分离性能研究方面开展了大量工作。近期,该研究组副研究员王玉超采用钙钛矿氧化物 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ (LSCO) 多孔膜,不仅能够促进高效的太阳光驱动水蒸发,同时可催化降解生物污染物,实现多孔膜的节能再生。

自然水域中往往存在藻类等生物污染物,以及种类繁多的有机污染物。在太阳光驱动的蒸发过程中,污染物会在光热膜中富集生长,造成膜污染,导致膜材料的性能下降。高温降解能够有效地去除生物以及有机污染物,是实现膜再生的理想手段。但污染物热分解过程需要较高温度,从而造成

能源的巨大耗费。而降低污染物燃烧分解温度能够有效地降低能耗,实现膜材料的节能再生,推动光热材料在实际水环境中的应用。

该研究组负责人、研究员江河清提出同时利用钴基钙钛矿的催化和光热性能,开发多功能钙钛矿氧化物多孔膜。在以水藻、三聚氰胺为污染物的测试中,LSCO 多孔膜显著降低了附着其上的污染物的燃烧分解温度,减少了多孔膜在燃烧过程中再生能耗,达到节能再生的目的。由于钙钛矿氧化物多孔膜高的热稳定性,在多次膜再生循环后性能几乎可以完全恢复。该工作巧妙利用钙钛矿氧化物的光热和催化性能,解决了光热膜在实际应用中的生物污染问题。(新型)

宁波材料所在全小分子有机太阳能电池研究中取得进展

有机太阳能电池作为新一代太阳能电池技术近年来受到广泛关注。相比较于传统的硅基太阳能电池,有机太阳能电池具有成本低、柔性、可大面积印刷制备等优点。目前制备高效有机太阳能电池的主流策略是使用聚合物给体和非富勒烯受体材料构建活性层。但聚合物材料在制备过程中通常存在分子量和分散度难以精确控制、难提纯、材料的批次稳定性差等问题,相应制备的有机太阳能电池效率的重复性降低,不利于大规模商业化应用。

近期,中国科学院宁波材料技术与工程研究所葛子义团队报道了一种具有 13.34% 光电转化效率的非富勒烯全小分子有机太阳能电池,这是目前已报道的全小分子有机太阳能电池的最高效率之一。

研究发现使用双氟原子修饰基于苯并二噻吩(BDT)单元的小分子给体的侧基,能有效地提升器件电压,降低分子结晶性,改善相分离形貌;同时氟原子的引入能促使分子间更紧密的 π - π 堆积,从而使器件的效率获得显著提升。

该研究进一步系统分析了不同取代位置和个数的氟化对于器件性能和分子堆积的影响,发现单氟取代对小分子的 π - π 堆积影响较小,并且其主要通过降低分子的 HOMO 能级来提升器件性能。而 BDT 连接的上下噻吩侧基的双氟化,则有利于形成 F—H 的非价键力作用,分子扭转角最小,最利于材料的共轭平面堆积,进而得到最高的光电转化效率。(新型)

巴斯夫与哈工大签署合作协议,共同研发可持续基础设施解决方案

5月20日,巴斯夫与哈尔滨工业大学签署了一项合作协议,共同研发面向可持续基础设施应用先进材料。

哈尔滨工业大学副校长刘宏表示:“哈尔滨工业大学希望利用其在先进材料和工程研究领域的专业知识推动这一前景广阔的伙伴关系。通过与巴斯夫携手合作并加强关键行业的整合式创新,我们将通过可持续基础设施解决方案有力地支持中国未来经济发展。”

根据协议,巴斯夫和哈尔滨工业大学的研究团队将共同

测试基于巴斯夫先进材料的新应用,以降低建筑行业排放,并减少能源成本。

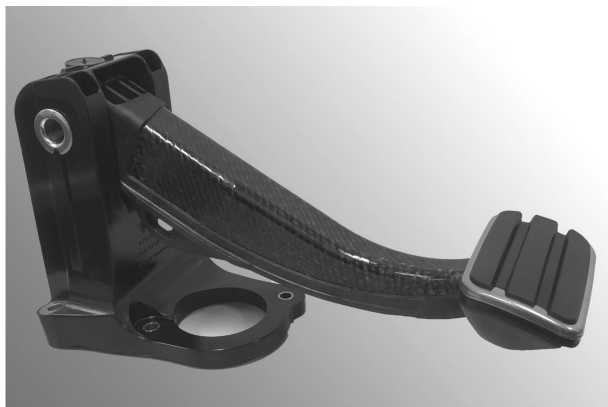
巴斯夫全球先进材料及系统研发平台总裁楼剑锋博士表示:“作为一家以创新为导向的企业,巴斯夫致力于为中国可持续基建开发新一代应用。依托巴斯夫在先进材料领域的专业所长和哈工大在基建领域的强劲实力,这一双赢的合作将为中国可持续发展的未来作出创新贡献。”

此次签约是巴斯夫通过与中国知名高校合作扩展其本地研究网络的最新合作项目。巴斯夫正在利用其亚洲开放研究网络(NAO)平台,与亚太区顶尖高校和研究机构开展密切合作。自2014年3月该平台创建以来,巴斯夫及其合作伙伴已完成超过43个联合研究项目,其中11名博士后在项目完成后加入了巴斯夫。目前,NAO项目涵盖的研究领域包括新型单体和聚合物及其应用、表面和界面、涂料、催化、电池材料,化学工程工艺,杀虫剂、数字化及智能生产等研发领域。(新型)

首款全塑制动踏板,电动跑车新机遇

零部件的每一克重量对电动跑车而言都尤为关键,为此,首款采用全塑制动踏板的量产跑车应运而生。这一安全部件由朗盛高性能材料(HPM)业务部与国际供应商 BOGE Elastmetall 联合开发,该公司主要为汽车行业提供减振系统和塑料部件。该制动踏板采用热塑性复合结构,使其达到最佳机械性能的同时保持轻量化。其结构包括由朗盛 Tepex dynalite,一种连续纤维增强热塑性复合材料制成的嵌件,并搭配多组加强筋。

“Tepex 嵌件的定制纤维结构搭配多层嵌条加强,这一复合结构使得该制动踏板比同类钢制产品轻 50%,又满足较高的负载要求。自动化操作使这一形状不规则的安全部件得以高效、批量生产。”朗盛高性能材料(HPM)业务部 Tepex 汽车集团轻质结构专家 Klaus Vonberg 博士介绍道。



精确组合多向排列的纤维层

Tepex dynalite 是一种完全整合的半成品,其热塑性基体材料通常由多层连续玻璃纤维加强。电动跑车的制动踏板采用聚酰胺 6 基体复合结构,该复合结构的内层为单向的纤维层,外覆多层 45° 排列的纤维编织层,其中内层是实现踏

板高抗弯、抗扭的关键。

肋条是较薄的塑料条,由单向排列的高强度连续纤维构成,用于嵌入热塑性基体。制动踏板的底部采用多层嵌条和玻璃纤维粗纱加固。由于嵌条的塑料基体可与 Tepex 镶块的兼容,简单通过激光即可完成焊接,使得这一定制的纤维层压板可以遵循精确的负载路径,适应特定负载部件的要求。镶块 45°排列的纤维外覆层与顶部的嵌条相结合,确保踏板的高抗扭强度。

一次成型嵌条与 Tepex

制动踏板采用一次混合成型工艺制造,周期短,适合大规模批量化生产。该工艺整合了 Tepex 嵌件和肋条的后续覆合工序。生产的第一步是借助光学测量系统,精确校准嵌条在 Tepex 嵌件上的位置,以便焊接。这一步通过热塑成型,然后再用聚酰胺 66 反向注塑成型。

电动汽车的高强度结构部件

热塑性复合结构与定向纤维的组合,为电动汽车领域带来新机遇。Vonberg 博士表示:“Tepex 镶块可用于前端支架和保险杠、电气和电子模块支架、行李箱和备用轮舱、蓄电池罩、车辆“温室”部分的结构组件以及车身下方电池的保护结构。”

相对于金属结构的部件,低碳足迹也是采用 Tepex 与嵌条复合结构的原因之一。热塑性复合材料不仅比同类材料更轻巧,其采用的混合成型工艺也更减重节能、节省成本,因为该工艺将导向、支架和紧固件等工序融为一体。使用热塑性复合材料,就无需再耗时完成进一步加工,如抛光或后续出钢等金属部件的常规步骤。

(新型)

赢创推出用于医疗植入物 3D 打印的 植入级聚醚醚酮(PEEK)长丝

赢创工业集团推出全球首款用于医疗植入物 3D 打印的植入级聚醚醚酮(PEEK)长丝。

通过此举,赢创为定制式聚醚醚酮植入物的开发和制造设定了新标准。此次推出的产品,符合 ASTM F2026(即外科植入物用聚醚醚酮聚合物的标准规范),使得聚醚醚酮植入物可通过增材制造工艺进行生产。

该植入级聚醚醚酮长丝基于赢创的高黏性植入级聚醚醚酮颗粒 VESTAKEEP® i4 G,并以 VESTAKEEP® i4 3DF 为品牌名进行销售。该长丝易于操作,具有极高的生物相容性、生物稳定性和 X 光可透性。该产品在洁净车间进行生产,并遵循严格的医用材料质量管理标准。

此次新推出的高性能长丝适用于熔丝制造技术(FFF)。本色聚醚醚酮长丝直径为 1.75mm,整齐地缠绕在丝盘上,有 250g 和 500g 两种规格,可直接用于适合聚醚醚酮打印的标准 FFF 技术 3D 打印机。

“对于现代医学来说,我们开发的全球首款用于 3D 打

印的植入级聚醚醚酮长丝为患者个性化治疗提供了新途径。骨科和颅颌面外科均为适用的应用领域,”赢创医疗器械和系统市场负责人 Marc Knebel 表示。“赢创的 VESTA-KEEP® PEEK 等创新高性能材料与复杂精密的软硬件设备的完美结合,是 3D 打印在医疗技术领域可持续革新的基石。因此,我们将继续致力于扩展用于 3D 打印的生物材料的产品组合。”

除了植入级产品外,赢创还提供科研级聚醚醚酮长丝。它与植入级产品拥有相同的性能,差别仅在于不提供申请医疗器械上市许可所需的文件。这为高性能聚合物在既定 3D 打印设备上进行工艺参数的研究和调整提供了经济有效的途径。

二十多年来,作为增材制造领域全球领先的高性能聚合物及添加剂制造商,赢创提供业内最丰富的 GMP 级生物材料组合,用于与人体短期或永久性接触医疗器械的 3D 打印。除了 VESTAKEEP® i4 3DF 之外,赢创提供的可用于医疗植入物 3D 打印的生物材料还包括 RESOMER® 生物可吸收长丝、粉末和颗粒。

(新型)



普立万推出 MagIQ™ 无纺驻极 添加剂,支持口罩增产

5 月 18 日,普立万推出了一款全新的功能性添加剂,作为普立万纤维解决方案组合的一部分,该产品可应用于防护口罩中。MagIQ™ 无纺驻极可提升口罩材料中的介电性质,提高过滤效率并延长口罩储存电荷时间。

N95 口罩及外科口罩均采用多层结构,其中中层由熔喷无纺布制成。为了提升该层阻挡颗粒的能力,在纤维进行驻极充电工艺之前,可在挤出过程中加入添加剂进行改性。使带电的纤维能更有效地阻挡颗粒。

“通过恰当的成分选择和加工, MagIQ 无纺驻极解决方案帮助防护口罩的中间层有效阻挡小至 0.3μm 的颗粒物。”普立万亚洲区副总裁、亚洲区颜色和添加剂事业部总经理 Say-Eng Lee 说道。

MagIQ™ 无纺驻极解决方案已在全球上市。它可帮助生厂商提升口罩过滤效率并延长使用寿命以满足全球日益增长的需求。

(新型)