

纳米材料在缓控释肥中的应用研究进展

庞敏晖^{1,2}, 李丽霞^{1,2*}, 董淑祺^{1,2}, 刘东生^{1,2}, 李鸿雁^{1,2}, 梁丽娜^{1,2}

(1 北京市农林科学院植物营养与资源环境研究所, 北京 100097; 2 北京市缓控释肥料工程技术研究中心, 北京 100097)

摘要: 缓控释肥料是采用物理、化学或物理化学的方法对速效性化肥进行改性, 从而实现养分缓慢释放或控制释放的新型肥料, 不仅能满足植物整个生长期的养分需求, 还可以提高肥料利用率、降低环境风险, 是农业绿色发展的重要保障。纳米材料具有尺寸小、表面积大以及界面效应显著等特性, 其在缓控释肥中的应用已成为当前缓控释肥料领域的研究热点。本文分别综述了纳米氧化物、纳米纤维素、纳米碳和纳米粘土等主要纳米材料在缓控释肥中的添加技术和应用效果。物理共混、化学接枝、浸渍吸附等是纳米材料改性缓控释肥的常用技术手段, 纳米材料发挥的最重要功能是疏水性、吸附性、保水性、环境响应性和自修复性。纳米材料表面丰富的官能团、物理交联点或微纳米凸起的形成等是提高缓控释效果的关键因素。拓展天然有机纳米材料、探寻简单高效的改性方法、明确相应缓控释肥的养分释放及性能调控机制是今后研究的重要方向。

关键词: 缓控释肥料; 纳米材料; 物理性状; 缓控释原理

Research progress on nano-materials application in slow/controlled-release fertilizers

PANG Min-hui^{1,2}, LI Li-xia^{1,2*}, DONG Shu-qi^{1,2}, LIU Dong-sheng^{1,2}, LI Hong-yan^{1,2}, LIANG Li-na^{1,2}
(1 Institute of Plant Nutrition, Resources and Environment, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Beijing 100097, China; 2 Research Center of Beijing Municipal Slow and Controlled Release Fertilizers Engineering Technology, Beijing 100097, China)

Abstract: Slow/controlled-release fertilizers refer to those fertilizers which are modified by physical, chemical, or physico-chemical methods to slow or control nutrients release. Slow/controlled-release fertilizers have been proved of better meeting the nutrient requirements of plants, improving the utilization efficiencies of nutrients, and reducing environmental risks, so their application is an important way to the attainment of agricultural green development. Nano-materials have the characteristics of small size, large surface area and significant interfacial effect, so as to be used for slow/controlled-release fertilizers. We separately overviewed the research and application of slow/controlled-release fertilizers containing nano-oxide, nano-cellulose, nano-carbon and nano-clay, etc. Physical blending, chemical grafting and impregnation-adsorption are the main methods for producing slow/controlled-release fertilizers containing nano-materials. The important functions of nano-materials are hydrophobicity, adsorption, water retention, environmental responsiveness, and self-repair in slow/controlled-release fertilizer. Abundant functional groups, physical cross-linking points and micro/nano bulges of nano-materials are the key factors to improve the slow/controlled-release effect. Developing low-cost natural organic nano-materials, exploring simple and efficient modification methods, and clarifying performance regulation mechanism of nano-materials are still needed in the future.

Key words: slow/controlled-release fertilizer; nano-material; physical property; slow/controlled-release principle

收稿日期: 2022-03-18 接受日期: 2022-07-21

基金项目: 北京市自然科学基金项目(6202007); 北京市农林科学院创新能力建设专项(KJCX20210436); 北京市农林科学院青年基金项目(QNJJ202209)。

联系方式: 庞敏晖 E-mail: minghui5202000@163.com; * 通信作者 李丽霞 E-mail: ashleyllx@163.com

施用化肥是现代农业生产中实现农产品增产增收的主要途径^[1-2]。据统计, 20 世纪世界粮食增产的 40%~60% 来自于肥料的贡献^[3]。然而, 传统化学肥料养分利用率低, 且大量不合理施用造成严重的资源浪费和环境污染等问题^[4-6]。缓控释肥是一类采用物理、化学或物理化学的方法对速效性化肥进行改性, 从而实现养分缓慢释放, 可满足作物整个生长期养分需求的一种新型肥料, 为解决肥料损失、农业面源污染等问题提供了有效途径, 对促进农业绿色发展具有重大意义^[7-10]。

纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围 (1~100 nm) 的材料或由它们作为基本单元构成的材料^[11]。纳米材料种类繁多, 按照成分可分为纳米碳、纳米氧化物、纳米粘土、纳米纤维素以及纳米聚合物等^[12-13]。纳米材料具有尺寸小、表面积大与界面效应显著等共性特点, 但不同材质的纳米材料又各有性能特点, 如纳米氧化物材料拥有优异的机械性和热稳定性, 而纳米碳材料则具有较好的吸附性和传输性^[14]。这样, 纳米材料既可以单独应用于缓控释肥中, 又可以制成复合物应用于缓控释肥中, 为微观结构优化及宏观性能改善提供了新思路, 成为当前的研究热点。图 1 为应用于缓控释肥中的纳米材料及特性。本文分别综述了采用不同纳米材料制备的缓控释肥的性能和应用研究现状, 为指导和拓宽纳米材料在该领域中的应用提供参考。

1 采用不同纳米材料制备的缓控释肥的性能和应用研究现状

1.1 纳米氧化物

粒径达到纳米级的氧化物易分布到高分子链间隙中, 并与聚合物极性键发生键合, 进而提高复合材料的性能^[15-17], 常作为控释肥的包膜改性剂使用。纳米氧化物中, 纳米 SiO₂ 因价廉易得、无毒无污染应用最为广泛^[18-19]。纳米 SiO₂ 与具有低表面能的有机硅等物质, 通过无机/有机复合技术可对聚合物包膜材料进行疏水改性^[20]。Zhang 等^[21-22]选用聚二甲基硅氧烷和纳米 SiO₂ 分别对玉米、小麦秸秆液化产物制备的无溶剂型秸秆基包膜肥进行疏水改性, 获得了秸秆基纳米复合包膜控释肥 (如图 2 所示)。改性后包膜表面形成了微纳米结构, 粗糙度增大, 肥料控释性能提升。当包衣率为 5% 时, 小麦和玉米秸秆基控释肥的释放期分别为 42 和 49 天。该课题组还

利用空心纳米 SiO₂ (HNS) 负载海藻酸钠 (SA) 对自组装生物基聚氨酯包膜尿素 (SBPCU) 进行改性, 制备了自组装自修复的生物基聚氨酯包膜尿素 (SSBPCU)。SA 从 HNS 中释放后与固化剂发生反应封堵膜层孔道和裂纹, 进而减缓养分释放速率。SA-NHS 的这种自修复功能是控制养分释放速率的有效措施。包衣率为 3% 时, 释放期长达 77 天^[23]。仿生疏水改性方法对于水基聚合物包膜控释肥料同样有效。Chen 等^[24]采用纳米 SiO₂ 和 1H,1H,2H,2H-全氟辛基三乙氧基硅烷对水基聚合物进行疏水改性后, 在尿素表面构建了仿生疏水水基聚合物包膜。改性后膜材的水接触角从 33.3° 增大到 120.9°, 包膜尿素的释放期从 10 天延长到 56 天。Shen 等^[25]通过表面喷涂法采用三甲氧基硅烷 (MPS) 改性的微纳米 SiO₂ 对控释肥水基聚合物膜层进行外疏水改性。改性后膜材的水接触角由 49° 增大到 98°, 释放期由 42 天延长至 108 天。Pang 等^[26]研究了 γ -氨丙基三乙氧基硅烷 (KH550) 在蓖麻油基聚氨酯纳米复合包膜尿素中的作用。含 KH550 的包膜中纳米 SiO₂ 粒子与聚氨酯基体的界面相容性更好, 且包膜交联度提高, 肥料控释性能提升。当包衣率为 3% 时, 氮素初期释放率从 26.8% 下降到 1.9%, 释放期从 18 天延长到 105 天, 是纯蓖麻油基包膜肥料的 6 倍、纳米 SiO₂ 改性蓖麻油基包膜肥料的 2 倍。

有序介孔 SiO₂ 是一种含有序排列介孔和硅烷醇基团的纳米材料, 具有比表面积大、高化学稳定性等特点, 是纳米限域的理想物质^[27-29]。Li 等^[30-31]将短棒等三种形貌的 SBA-15 介孔 SiO₂ 作为填料, 采用纳米限域原位反应成膜工艺制备了聚氨酯/SBA-15 复合控释膜材。当 SBA-15 形貌为短棒时其在聚氨酯基体中分散均匀, 且形成互穿网络, 极大地改善了肥料控释性能。当包衣率为 3.5% 时, 肥料的释放期长达 80 天。为了深入探究纳米限域对肥料控释性能的影响, 进一步考察了介孔 SiO₂ 焙烧处理对控释性能的影响。与含有机模板的未焙烧介孔 SiO₂ 相比, 焙烧后介孔 SiO₂ 羟基减少, 孔道增多, 纳米填料与聚氨酯链通过孔道接枝形成互穿网络, 纳米复合材料控释性能显著提高, 所制包膜尿素的释放期长达 83 天。

除纳米 SiO₂ 外, 纳米 TiO₂、纳米 Fe₃O₄ 也被用于制备缓控释肥。针对溶剂型聚烯烃膜材难降解的瓶颈, 李丽霞等^[32]基于固相光催化降解机理^[33-34], 考察了具有光催化性和抑菌性的纳米 TiO₂ 的表面性能及含量对控释肥用聚乙烯树脂包膜的影响。自然光

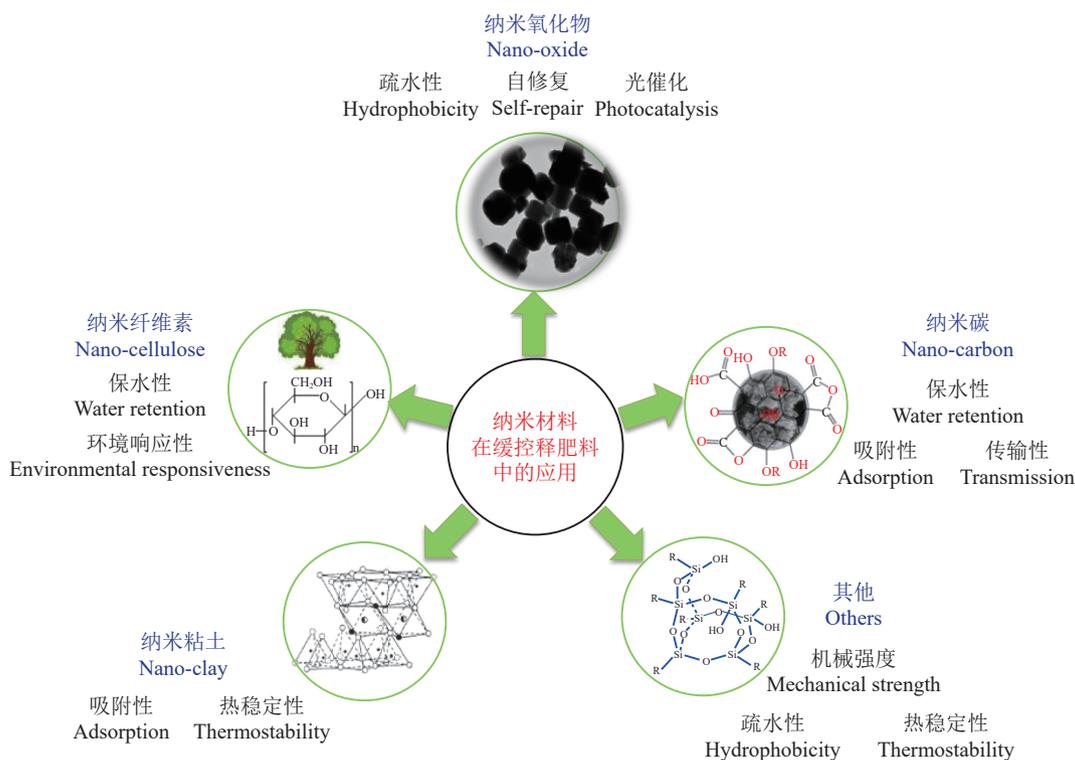


图 1 应用于缓控释肥中的纳米材料及特性

Fig. 1 Nano-materials applied in slow/controlled-release fertilizers and their properties

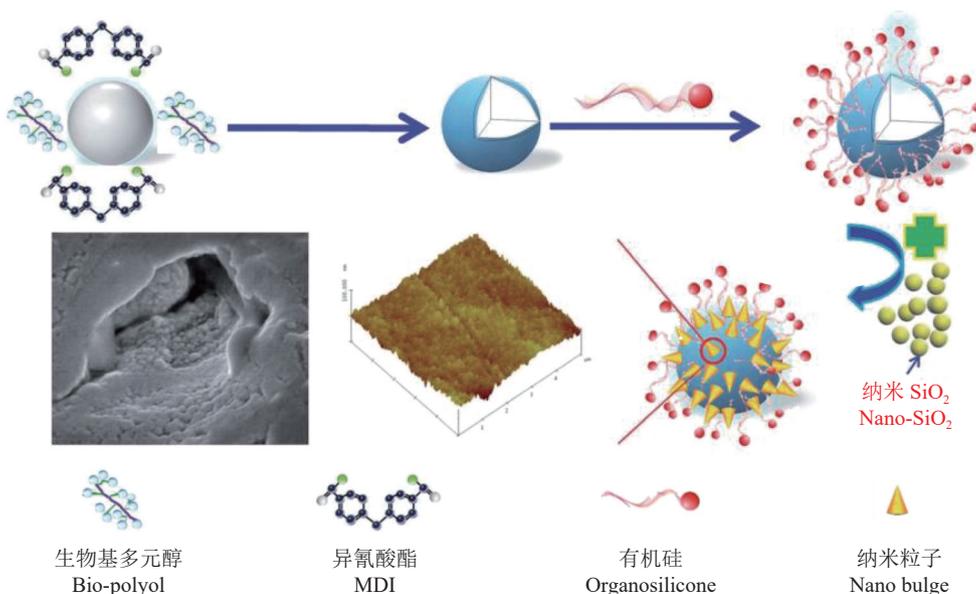


图 2 生物基聚氨酯纳米复合包膜肥料的制备示意图^[21]

Fig. 2 Fabrication schematics of bio-based polyurethane nanocomposite coated fertilizer^[21]

照和紫外光照条件均可以引发复合膜材降解。相比亲水纳米 TiO_2 ，疏水纳米 TiO_2 复合膜更易进行光催化降解。另外，纳米 TiO_2 含量越大，树脂降解速率越大，但是两者并非呈线性关系。当疏水纳米 TiO_2 质量分数为 1% 时，经功率为 60 W、波长为 254 nm 的紫外光照射 18 天后膜材失重率可达 13%。纳米

Fe_3O_4 粒子具有磁性和生物相容性，既可以作为疏水改性剂，又可以作为肥料养分载体^[35]。Xie 等^[36]采用无溶剂原位反应成膜法向猪脂肪基聚氨酯膜材中引入纳米 Fe_3O_4 制备了磁敏纳米粒子自组装超疏水生物基包膜肥料。在磁场作用下，包膜材料含有的磁敏纳米 Fe_3O_4 自发地向包膜最外层迁移并分散均匀，从

而成功构建了微纳米结构, 形成超疏水表面, 所制包膜肥料的控释性能显著提升, 释放期超过 100 天, 且在各种外部环境条件下肥料表现出优异的耐受性。

1.2 纳米纤维素

纳米纤维素是天然纤维素通过物理、化学或生物等方法离解非结晶部分细化而成的直径范围在 1~100 nm 的纳米级生物基高分子^[37]。纳米纤维素具有可再生、可降解和良好的生物相容性, 其表面丰富的羟基可与聚合物表面基团发生共聚反应形成性能优异的复合材料^[38]。张夫道^[39]曾将造纸黑液通过氧化、磺化、高剪切等技术制成的纳米级磺化木质素混聚物作为包膜胶结剂制备包膜复混肥。试验结果表明, 包膜胶结剂用量为 1%~5% 时, 肥料养分释放期可达 50~100 天。纳米纤维素在缓控释肥中更常见的应用方式是将其制备成水凝胶保水剂, 既可以调节土壤水分, 又能减缓养分的释放^[40-42]。Kassem 等^[43]以大麻秆为原料, 采用硫酸水解工艺提取纤维素纳米晶 (CNC) 后填充到聚乙烯醇 (PVA) 中合成了可生物降解纳米水基聚合物保水剂 (PVA@CNC), 并采用流化床喷涂技术制备了保水型包膜 NPK 复合肥 (图 3)。在 PVA 中填充 CNC 后, PVA 分子链中的羟基与 CNC 表面的羟基相互作用形成氢键, 膜层交联密度增大, 亲水性降低, 肥料控释性能提升。PVA@CNC 复合包膜肥的释放期可达 30 天, 而未包膜和单一 PVA 包膜肥料的释放期分别仅为 3 和 10 天。此外, 加入 CNC 后土壤保水能力可提高 50% 以上。

除了用于包膜固体肥料外, 研究人员借助纳米纤维素水凝胶的三维网状结构和高比表面积等特性, 将其直接吸附肥料, 达到减缓养分释放的目的。洪枫^[44]选用细菌纳米纤维素和植物源纳米纤维素作为基质吸附肥料, 制备了纳米纤维素凝胶基保水缓释肥。与传统肥料相比该肥料具有明显的缓释效果和吸水能力, 24 h 尿素累积释放率降低了 27%~38%, 肥料吸水率高达 123%。Guo 等^[45]采用金属有机框架 (MOF)、纤维素纳米纤丝 (CNF) 和 SA 制备了纳米纤维素水凝胶 (MIL-100 (Fe)@CNF-SA), 并作为尿素载体制备了缓释肥料 (图 4)。所制水凝胶不仅具有高比表面积 (129 m²/g), 且表面亲水基团丰富, 对尿素的装载量高达 1.47 g/g。水凝胶的多孔结构与 MOF 晶体的高比表面积的协同作用实现了尿素的缓释, 20 天时养分累积释放率为 50%, 养分利用效率显著提升。土壤中加入仅 0.5% 的水凝胶, 土壤

持水能力可达到 55%, 土壤水分完全流失的时间减慢至 20 天左右。在此基础上, 该课题组进一步采用二甲氨基丙烯酰胺 (DMAA) 和乙烯基己内酰胺 (NVCL) 对 MIL-100 (Fe)@CNF-SA 进行改性, 通过自由基聚合制备了具有温度和 pH 响应性的纳米纤维素基水凝胶 (MC)^[46], 并通过试验证明了 MC 水凝胶在 25℃~55℃ 和 pH 3~11 范围内表现出良好的重复性收缩和膨胀行为。

1.3 纳米碳

纳米碳材料主要包括碳纳米管、纳米生物炭、石墨烯和纳米碳纤维等。纳米碳保留了碳素材料的优异特性, 又具备了小尺寸、高表面活性等特性, 成为一类应用领域广、发展潜力大的纳米材料^[47-48]。相比其他纳米材料, 纳米碳用于制备缓控释肥的方式和策略更丰富。

缓控释肥中常用的纳米生物炭是生物质经过高温热裂解制得的结构稳定的高碳固体产物^[49-51], 既可作为肥料载体通过浸渍技术制备缓释肥, 又可以作为纳米填料通过共混或复合技术制备控释肥^[52-54]。Khan 等^[55]将养分浸入到热解合成的小麦秸秆生物炭中制备了纳米生物炭基缓释肥。裂解温度影响着生物炭的孔隙大小。相比 300℃, 350℃ 下制备的纳米生物炭孔隙更大, 保水性和缓释性更佳, 持水率可达 64%, 氮、磷、钾养分释放期均超过 10 天。Salimi 等^[56]采用天然碳纳米颗粒 (NCNPs) 改性淀粉-聚(丙烯酸-丙烯酰胺) 高吸水性聚合物, 与尿素复合研制了纳米生物基缓释尿素 (图 5)。NCNPs 与聚合物含氧基团间形成氢键, 交联度增加, 缓释肥的吸水性和缓释性显著提升。肥料在静水中 1 h 吸水量为 215.1 g/g, 21 天时尿素累积释放率为 70%, 且随着 NCNPs 含量的增加释放期延长。此外, NCNPs 的存在显著提高了不同 pH 水平土壤中养分的利用效率, 土壤中硝酸盐的浸出率降低。常玉等^[57]通过将黄腐酸盐、纳米竹炭粉和纳米二氧化钛与熔融态尿素混合造粒后用防结块包膜剂进行包膜, 制备了黄腐酸螯合纳米元素增效尿素。纳米竹炭粉及纳米钛粉的电磁效应可以有效刺激作物对氮素的吸收, 提高作物的氮素利用率。黄腐酸与尿素间形成了稳定的络合物, 抑制脲酶活性、延缓尿素分解, 实现了尿素的长效化。肥效试验表明, 与施用普通尿素相比, 施用该增效尿素后冬小麦产量提高 17.3%, 氮素利用率提高 12.7%。

碳纳米管包括单壁碳纳米管和多壁碳纳米管两

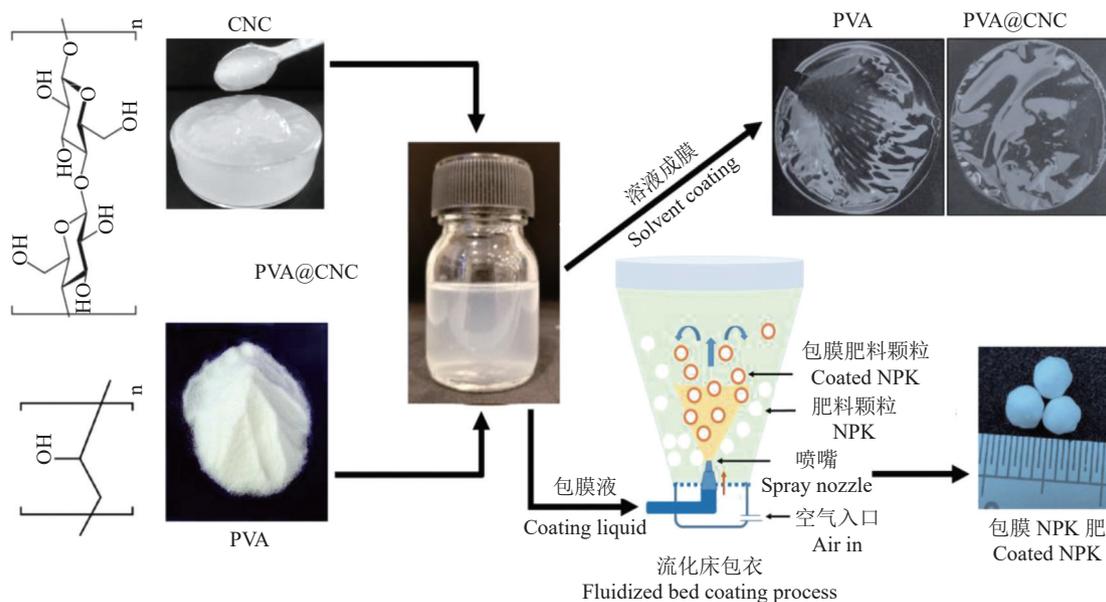


图3 PVA@CNC 纳米复合保水剂及其包膜 NPK 肥料的制备示意图^[43]

Fig. 3 Fabrication schematics of PVA@CNC nanocomposite water-retaining agent and coated NPK fertilizer^[43]

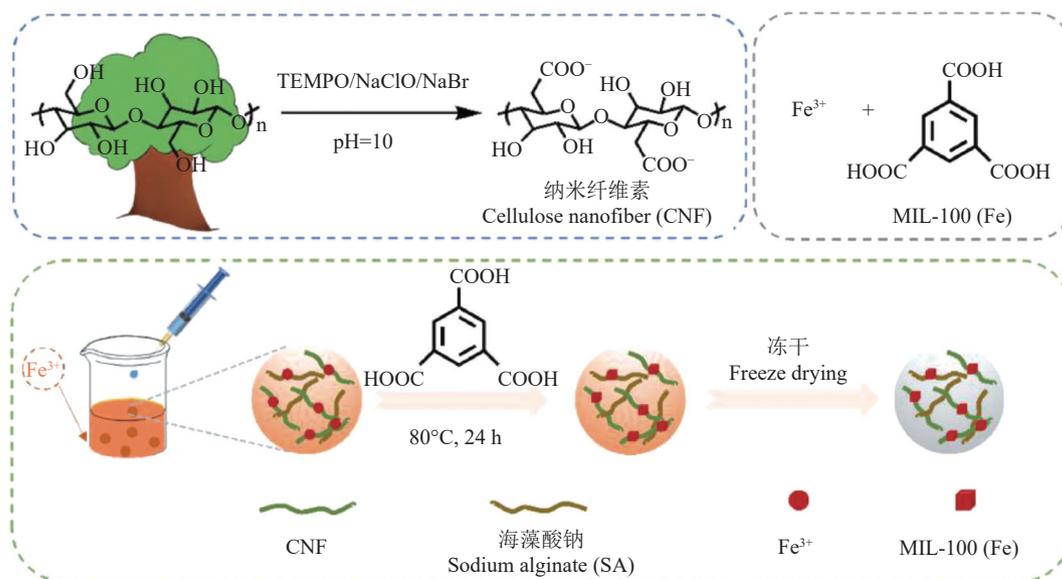


图4 MIL-100 (Fe)@CNF-SA 纳米复合水凝胶的制备示意图^[45]

Fig. 4 Fabrication schematics of MIL-100 (Fe)@CNF-SA nanocomposite hydrogel^[45]

类，是一种由石墨烯片层卷曲而成的无缝、中空的一维纳米碳材料，是缓控释肥中常用的另一种纳米碳^[58]。杜杰等^[59]以水性聚丙烯酸酯乳液为基体，多壁碳纳米管为填料，通过原位聚合法制备了多壁碳纳米管/水基聚丙烯酸酯纳米复合材料及其包膜尿素。多壁碳纳米管的引入能有效提高膜材的疏水性及机械性能，包膜尿素的养分释放率降低，释放期延长。当添加的多壁碳纳米管质量分数为 0.4% 时，包膜尿素的养分释放性能最佳。定向排列的碳纳米管

有助于构建微纳米结构超疏水表面。杨越超^[60]通过在废弃农作物基包膜肥料表面引入多壁碳纳米管构筑了超疏水膜层，改性后包膜肥料具有精准的控释性能。通过改变多壁碳纳米管用量及膜层厚度，肥料的养分释放期可在 1~12 个月调变。

1.4 纳米粘土

粘土是一类天然纳米片层材料，多为硅铝酸盐，层间存在纳米级孔道^[61]，可借助其特殊的片层结构设计纳米粘土/聚合物复合材料^[62-63]。蒙脱土 (MMT)

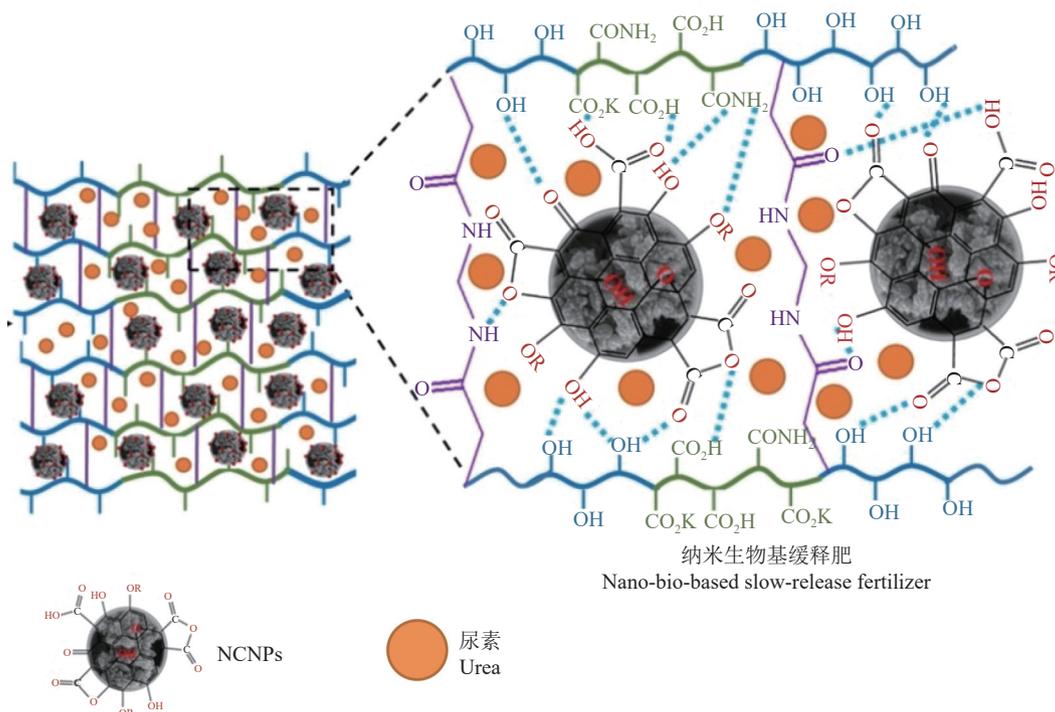


图 5 高吸水性纳米生物基缓释肥的结构示意图^[56]

Fig. 5 Structure of super-adsorbent nano-bio-based slow-release fertilizer^[56]

是一种典型的 2 : 1 层型纳米硅酸盐粘土矿物, 层间距约 1 nm, 成本低、功能性强, 是最常用的粘土材料之一。贾传秀^[64]采用天然 MMT、聚醚多元醇和异氰酸酯 PM200 合成聚氨酯/MMT 纳米复合包膜控释肥。经 MMT 改性后, 膜材的疏水性增加, 孔隙率和吸水率降低, 肥料控释性能提高。然而, 天然 MMT 所制聚氨酯膜材中纳米粒子分散性差, 无机粒子易与基体脱离。采用有机阳离子交换反应改变蒙脱土片层极性, 扩大层间距离后, 有利于高分子链或单体进入层间增加两相之间的亲和性^[65-66]。伍贤东等^[67]选用十八烷基三甲基氯化铵、十二烷基双羟乙基甲基氯化铵、二甲基双十八烷基氯化铵等 3 种有机离子交换剂对 MMT 进行有机插层改性后, 通过原位聚合法制得蓖麻油基聚氨酯/蒙脱土 (PU/MMT) 复合包膜控释肥。经有机插层改性的蒙脱土 (OMMT) 可以均匀分散在聚氨酯基体中, 与基体具有良好的相容性, OMMT 的引入明显改善了纳米复合膜材的缓释性能, 且以二甲基双十八烷基氯化铵改性纳米蒙脱土复合膜材制备的包膜尿素缓释性能最佳, 与未添加 MMT 相比, 包衣率为 2.8% 时, 缓释期由 30 天延长至 75 天。除了聚氨酯包膜控释肥, Arjona 等^[68]尝试采用 MMT 改性聚羟基丁酸 (PHB) 生物降解材料包封尿素。有机改性的蒙脱土 OMMT 在 PHB 体系中分散良好, 纳米复合微胶囊在土壤中对尿素

的缓释效果良好, 且 PHB/OMMT 微胶囊在沙质土壤中仍具有较高的降解率, 130 天内生物降解率高达 75%, 156 天可完全降解。Bortoletto-Santos 等^[69]采用蒙脱土、水滑石离子交换纳米材料改性生物基可降解聚氨酯, 形成了纳米复合材料用于肥料包膜, 并揭示了其养分释放机制。纳米复合结构促进了扩散屏障的形成, 离子交换材料的阳离子或阴离子亲和力是控制养分释放的关键。阳离子亲和材料蒙脱土有效控制了铵离子的释放, 而阴离子亲和颗粒则有效抑制了磷酸盐的扩散。

除蒙脱土外, 沸石、坡缕石、高岭土等因价格优势也被应用于缓控释肥。粘土的种类不同, 其成分、结构及物理化学性质也不同^[70-72]。沸石是一类在灼烧时会发生沸腾现象的天然硅铝酸盐矿物, 沸石的硅铝酸盐骨架内含有可交换阳离子的孔道和空洞, 可负载土壤所需的各种养分^[73-74]。Khan 等^[75]合成了以沸石为载体的负载钠、磷、钾、钙、镁等营养元素的沸石复合缓释肥。该复合肥能够缓慢释放植物生长所需的营养物质。此外, 沸石还可改善土壤的物理化学特性, 土壤的质量和保水能力显著提高。王兴刚等^[76]用羟甲基壳聚糖、N-马来酰化壳聚糖和坡缕石通过原位接枝聚合反应, 制备了具有吸附性的纳米复合缓释载体材料。该纳米复合载体材料能够吸附废水中的氮、磷等养分。当坡缕石加入量为

30% 时, 吸附剂对 NH_4^+ 的吸附容量可达到 237.6 mg/g。回收的吸附剂中氮元素含量为 13.2%, 可作为一种功能性缓释肥料被再度利用, 该肥料在土壤中 10 天氮素释放率为 60%, 具有一定的缓释性。同时还能提高土壤的持水、保水性能。Wang 等^[77]采用高岭土纳米管 (HNTs)、四乙基硅氧烷 (TESO) 和十六烷基三甲基硅氧烷 (HDTMs) 对蓖麻油基聚氨酯进行改性, 提高其疏水性和结构致密性, 并作为尿素控释包膜材料 (图 6)。疏水高岭土纳米管 (SNTs) 可以减少涂层壳表面的孔隙数量, 延缓氮的释放。硅氧烷改性提高了包膜外壳表面的疏水性, 防止水进入外壳。与未改性的聚氨酯包膜尿素 (PUC) 和高岭土单一改性聚氨酯包膜尿素 (PHUC) 相比, 双改性后的疏水性聚氨酯包膜肥料 (SHPUC) 氮释放特性显著增强, 释放期超过 2 个月。高岭土纳米管的添加量对氮素释放特征也有显著影响, 随着其添加量的增加, 氮素释放率逐渐降低。

层状双金属氢氧化物 (LDH) 是一种具有阴离子交换能力的特殊粘土材料, 可提高水凝胶的载肥能力、吸水性能和物理力学性能。Lohmousavi 等^[78]采用香蕉皮纤维素、聚丙烯酸、聚乙烯醇和 LDH, 通过原位接枝溶液聚合法制备了 pH 响应纳米复合保水缓释肥。水凝胶与 LDH 发生交联形成多孔结构, 表面粗糙度增加。LDH 的加入显著改善了水凝胶基质的保水性, 且纳米复合水凝胶表现出 pH 依赖性溶胀, 当 pH 为 7~10 时, 水凝胶吸水率较高、溶胀效果较好。不过, pH 对氮、磷释放具有相反的影响。当 pH 为 2~7 时, 磷的释放率呈增加趋势, pH = 7 时达到最大值, 随着 pH 继续增大, 磷释放率又逐渐减少; 而当 pH 为 2~7 时, 氮的释放率逐渐增加, pH = 7 时最小, 随着 pH 的增大, 氮释放率又逐渐增加。

1.5 其他纳米材料

笼型倍半硅氧烷 (POSS) 是一类结构简式为 $\text{RSiO}_{3/2}$ 的硅氧烷化合物, 具有无毒和细胞相容性的特征, 是近年来发展起来的一种新型、环境友好的零维纳米材料。POSS 不仅结合了无机组分和有机组分的优点, 而且通过协同作用产生了一些新的性能^[79]。Li 等^[80]通过原位聚合技术成功将带有 8 个聚乙二醇 (PEG) 和八苯基 (BEN) 的 POSS 复合到蓖麻油基聚氨酯膜层中, 制备了 PCU/PEG 和 PCU/BEN 纳米复合包膜 (图 7)。液态 POSS-PEG 具有与蓖麻油相似的 PEG 长链段, 在膜层表面均匀分散, 且相互作

用强, 而固态 POSS-BEN 由于苯环的刚性及惰性而在聚氨酯包膜中分散不均匀。因此, PCU/PEG 比 PCU/BEN 和纯 PCU 具有更好的控释性, 且释放模式和释放期受 POSS 顶点的类型和包衣率影响。包衣率低至 2% 时, PCU/PEG 的释放期仍长达 55 天。

此外, 纳米聚合物聚四氟乙烯 (PTFE) 也被用于改性包膜控释肥。PTFE 是由四氟乙烯经聚合而成的高分子聚合物, 具有高度的化学稳定性, 良好的耐腐蚀、耐高温性, 超强的耐水性等特点^[81]。贾传秀^[64]利用纳米聚四氟乙烯改性聚氨酯包膜材料, 并制得 PU/PTFE 纳米复合包膜控释肥。PTFE 的加入改善了膜材的耐水性, 与 PU 相比, PU/PTFE 包膜的吸水率和孔隙率分别降低了 68.2% 和 37.6%, 水接触角提高了 15.7°; 养分释放性能显著提升, 与未添加 PTFE 相比, 当 PFET 添加量为 30% 时, 肥料养分释放期延长了 3.5 倍。

2 研究展望

纳米材料的小尺寸效应、高表面活性及界面效应等特点, 为缓控释肥微观结构优化及宏观性能改善提供了更多的优势和可能性。从目前的应用文献总结得出, 纳米材料发挥的最重要功能是疏水性、吸附性、保水性、环境响应性和自修复性。这样, 提高疏水性、功能化是纳米材料改性缓控释肥料的主要研究方向。物理共混、化学接枝、浸渍吸附是当前纳米材料改性缓释肥料的重要技术手段。虽然纳米材料在缓控释肥制备和性能研究中已取得了一定的进展, 但仍存在一些问题亟待解决:

1) 作用机制研究不够深入。纳米材料在缓控释肥中的应用研究已经取得了一些成果, 但缺乏纳米材料对肥料性能调控和缓控释机制方面的系统研究。不同纳米材料的性质存在很大差异, 纳米材料引入后肥料微观结构和养分释放特性具有的构效关系等有待进一步探究。因此, 机理研究将会是未来的研究重点, 要通过对缓控释材料的微观结构进行表征, 配合检测其宏观性能, 建立构效关系, 探明缓控释肥的养分释放及性能调控机制。

2) 天然有机纳米材料研究缺乏。天然有机纳米材料如纤维素等, 材料来源广泛、功能多样, 且具有可再生性和生物降解性, 在当前农业绿色发展的大背景下已成为农业领域的研究热点。但天然有机纳米材料在缓控释肥中的研究有限, 有必要加强对此类材料的研究力度, 拓展种类及其改性方法, 为

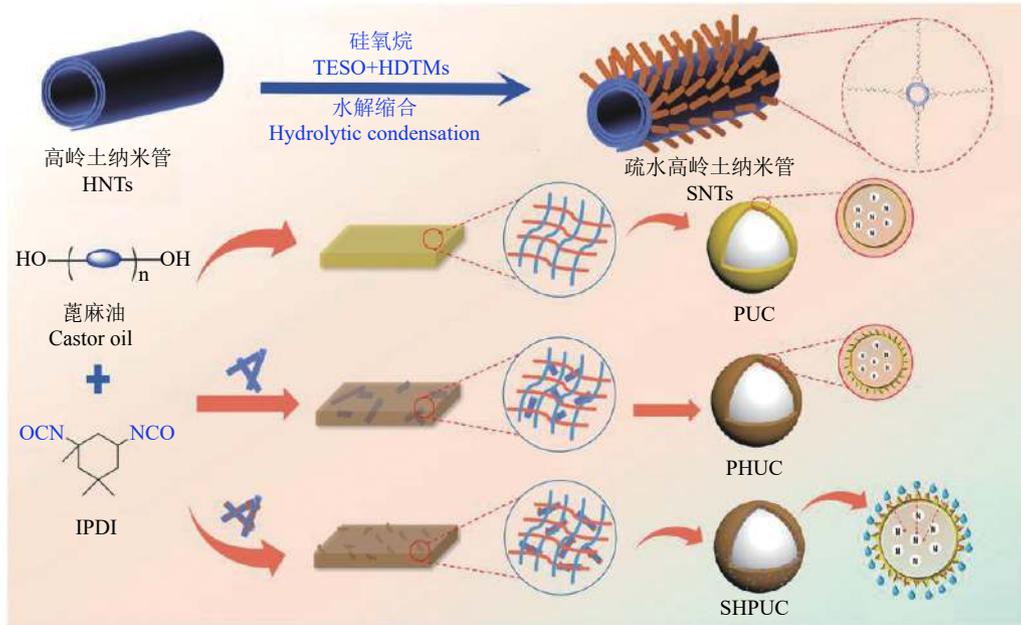


图 6 生物基聚氨酯包膜控释肥料疏水改性制备示意图^[77]

Fig. 6 Fabrication schematics of hydrophobic modification of bio-based polyurethane coated controlled-release fertilizer^[77]

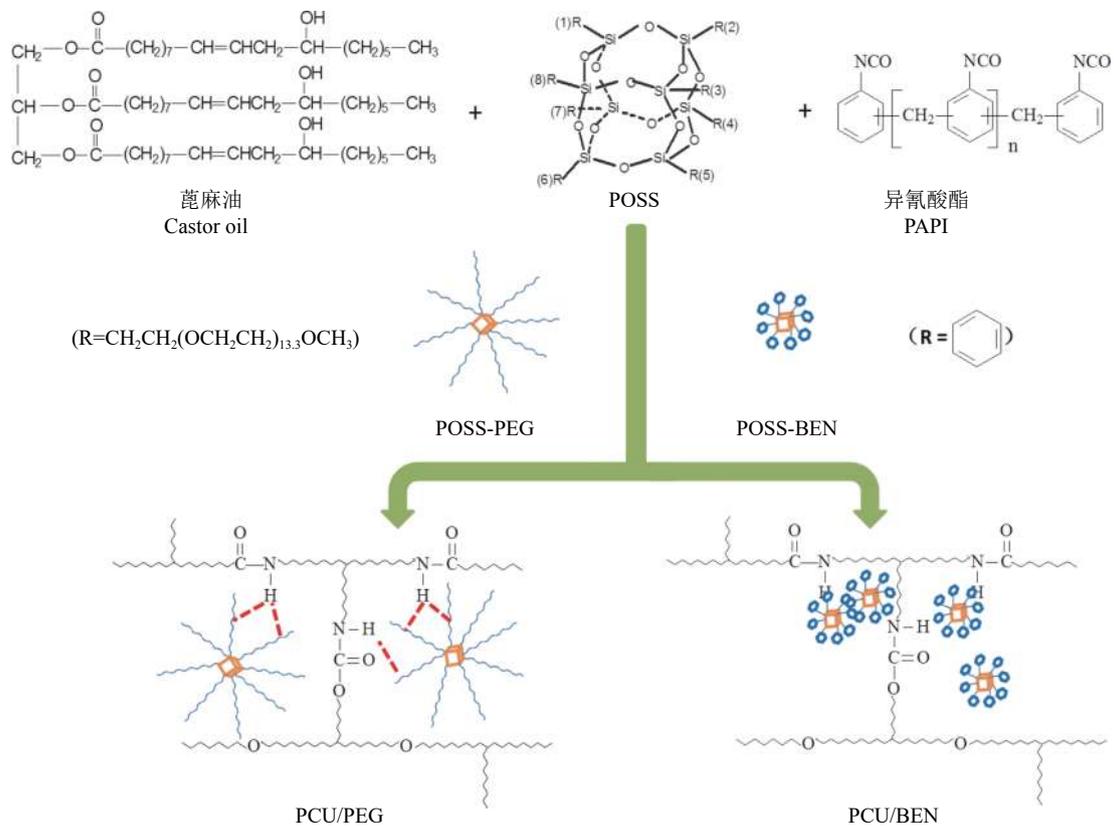


图 7 纳米复合包膜的合成示意图^[80]

Fig. 7 Formation illustration of nanocomposite coatings^[80]

开发性能优异的功能型缓控释肥提供理论及技术支持。

3) 产业化生产困难。由于纳米材料易团聚, 在

用于制备或改性缓控释肥时, 大多需要进行前处理或化学改性改善其分散性, 生产过程复杂。因此, 目前仍停留在实验研究阶段, 难以实现批量化生

产。寻找更简单的改性及前处理技术,使纳米材料的特性得以充分发挥,以促进纳米材料在缓控释肥中的应用及其商品化。

参考文献:

- [1] Tilman D, Cassman K G, Matson P A, *et al.* Agricultural sustainability and intensive production practices[J]. *Nature*, 2002, 418: 671–677.
- [2] Shen Y M, Wang H, Li W K, *et al.* Synthesis and characterization of double-network hydrogels based on sodium alginate and halloysite for slow release fertilizers[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 164: 557–565.
- [3] 李慧, 陈少雄. 包膜控释肥及其包膜材料研究进展[J]. *按树科技*, 2012, 29(4): 45–51.
Li H, Chen S X. A review of controlled release fertilizer and fertilizer coating materials[J]. *Eucalypt Science & Technology*, 2012, 29(4): 45–51.
- [4] Li T, Lu S Y, Yan J, *et al.* An environment-friendly fertilizer prepared by layer-by-layer self-assembly for pH-responsive nutrient release[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11: 10941–10950.
- [5] Majeed Z, Ramli N K, Mansor N, *et al.* A comprehensive review on biodegradable polymers and their blends used in controlled-release fertilizer processes[J]. *Reviews in Chemical Engineering*, 2015, 31(1): 69–96.
- [6] Volpi I, Laville P, Bonari E, *et al.* Improving the management of mineral fertilizers for nitrous oxide mitigation: The effect of nitrogen fertilizer type, urease and nitrification inhibitors in two different textured soils[J]. *Geoderma*, 2017, 307: 181–188.
- [7] Yang X D, Jiang R F, Lin Y Z, *et al.* Nitrogen release characteristics of polyethylene-coated controlled-release fertilizers and their dependence on membrane pore structure[J]. *Particuology*, 2018, 36: 158–164.
- [8] Rudmin M, Banerjee S, Yakich T, *et al.* Formulation of a slow-release fertilizer by mechanical activation of smectite/glaucanite and urea mixtures[J]. *Applied Clay Science*, 2020, 196: 105775.
- [9] Zhao X H, Qi X, Chen Q L, *et al.* Sulfur-modified coated slow-release fertilizer based on castor oil: Synthesis and a controlled-release model[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8: 18044–18053.
- [10] Liu J L, Yang Y C, Gao B, *et al.* Bio-based elastic polyurethane for controlled-release urea fertilizer: Fabrication, properties, swelling and nitrogen release characteristics[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 209: 528–537.
- [11] 薛琴琴, 韩贝贝, 吴雪晴, 等. 纳米材料在农作物领域的应用及展望[J]. *生物技术进展*, 2020, 10(6): 655–660.
Xue Q Q, Han B B, Wu X Q, *et al.* Application and prospective of nanomaterials in crop research[J]. *Current Biotechnology*, 2020, 10(6): 655–660.
- [12] 汪玉洁, 陈日远, 刘厚诚, 等. 纳米材料在农业上的应用及其对植物生长和发育的影响[J]. *植物生理学报*, 2017, 53(6): 933–942.
Wang Y J, Chen R Y, Liu H C, *et al.* Applications of nanomaterials in agriculture and its effects on the growth and development of plants[J]. *Journal of Plant Physiology*, 2017, 53(6): 933–942.
- [13] Hu Q, Li H, Wang L, *et al.* DNA nanotechnology-enabled drug delivery systems[J]. *Chemical Reviews*, 2018, 119(10): 6459–6506.
- [14] 孙长娇, 崔海信, 王琰, 等. 纳米材料与技术农业上的应用研究进展[J]. *中国农业科技导报*, 2016, 18(1): 18–25.
Sun C J, Cui H X, Wang Y, *et al.* Studies on applications of nanomaterial and nanotechnology in agriculture[J]. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 2016, 18(1): 18–25.
- [15] 徐曼. 铁氧化物及其复合纳米材料的制备与性质研究[D]. 吉林长春: 吉林大学博士学位论文, 2014.
Xu M. Synthesis and properties of iron oxide and its hybrid nanostructures [D]. Changchun, Jilin: PhD Dissertation of Jilin University, 2014.
- [16] Wang X Z, Zhao Z B, Qu J Y, *et al.* Shape-control and characterization of magnetite prepared via a one-step solvothermal route[J]. *Crystal Growth & Design*, 2010, 10(7): 2863–2869.
- [17] 张永兴. 金属氧化物微纳米结构材料制备及其在水处理中的应用研究[D]. 北京: 中国科学技术大学博士学位论文, 2012.
Zhang Y X. Synthesis of micro/nanostructured metal oxide materials and application in water treatment [D]. Beijing: PhD Dissertation of University of Science and Technology of China, 2012.
- [18] 陈博, 陈学琴, 任军, 等. 纳米二氧化硅表面改性研究进展[J]. *有机硅材料*, 2017, 31(5): 396–400.
Chen B, Chen X Q, Ren J, *et al.* Progress in surface modification of nano-silica[J]. *Organic Silicon Materials*, 2017, 31(5): 396–400.
- [19] 何淑婷, 刘宝春. 纳米二氧化硅改性及其应用研究进展[J]. *材料研究与应*, 2016, 10(2): 71–74.
He S T, Liu B C. The research progress of modification and application of nano-silica[J]. *Materials Research and Application*, 2016, 10(2): 71–74.
- [20] 陈芝, 杨相东, 王娜, 等. 肥料缓释用改性 SiO₂/PU 复合涂层的制备与表征[J]. *化工新型材料*, 2020, 48(10): 146–150.
Chen Z, Yang X D, Wang N, *et al.* Preparation and characterization of modified SiO₂/PU composite coating for controlled-release fertilizer [J]. *New Chemical Materials*, 2020, 48(10): 146–150.
- [21] Zhang S G, Yang Y C, Gao B, *et al.* Superhydrophobic controlled-release fertilizers coated with bio-based polymers with organosilicon and nano-silica modifications[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2017, 11: 19943–19953.
- [22] Zhang S G, Shen T L, Yang Y C, *et al.* Novel environment-friendly superhydrophobic bio-based polymer derived from liquefied corncob for controlled-released fertilizer[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 151: 106018.
- [23] Zhang S G, Yang Y C, Tong Z H, *et al.* Self-assembly of hydrophobic and self-healing bio-nanocomposite-coated controlled release fertilizer [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(24): 27598–27606.
- [24] Chen S L, Han Y Y, Yang M, *et al.* Hydrophobically modified water-based polymer for slow-release urea formulation[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 149: 105964.
- [25] Shen Y Z, Zhou J M, Du C W, *et al.* Hydrophobic modification of waterborne polymer slows urea release and improves nitrogen use efficiency in rice[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 794: 148612.
- [26] Pang M H, Li L X, Cao B, *et al.* Understanding the role of silane-

- coupling agent in bio-based polyurethane nanocomposite-coated fertilizer[J]. *ACS Omega*, 2021, 6: 32663–32670.
- [27] Fereidoon A, Menarian S, Albooyeh A, *et al.* Influence of mesoporous silica and hydroxyapatite nanoparticles on the mechanical and morphological properties of polypropylene[J]. *Materials & Design*, 2014, 57: 201–210.
- [28] Li Y, Bastakoti B P, Abe H, *et al.* A dual soft-template synthesis of hollow mesoporous silica spheres decorated with Pt nanoparticles as a CO oxidation catalyst[J]. *RSC Advance*, 2015, 5: 97928–97933.
- [29] Malgras V, Ji Q, Kamachi Y, *et al.* Templated synthesis for nanoarchitected porous materials[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2015, 88(9): 1171.
- [30] Li L X, Sun Y M, Cao B, *et al.* Preparation and performance of polyurethane/mesoporous silica composites for coated urea[J]. *Materials and Design*, 2016, 99: 21–25.
- [31] Li L X, Cao B, Sun Y M, *et al.* Effect of filler treatment on the release properties of coating on urea granules[J]. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 2019, 58(1): 77–82.
- [32] 李丽霞, 曹兵, 李鸿雁, 等. 纳米TiO₂-LDE复合材料包膜控释肥残膜的降解特性[J]. *复合材料学报*, 2016, 10(2): 1423–1427.
- Li L X, Cao B, Li H Y, *et al.* Degradation behavior of residual films of controlled release fertilizers with nano-TiO₂-LDPE composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2016, 10(2): 1423–1427.
- [33] 王新海, 马瑾. 稀土掺杂纳米二氧化钛光催化剂的研究进展[J]. *化学工程*, 2019, (8): 54–59.
- Wang X H, Ma J. Recent progress on rare earth elements doped nanotitanium dioxide photocatalysts[J]. *Chemical Engineering*, 2019, (8): 54–59.
- [34] Larumbe S, Monge M, Gomez-Polo C. Comparative study of (N, Fe) doped TiO₂ photocatalysts[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 327: 490–497.
- [35] 马千里, 董相廷, 王进贤, 等. 纳米四氧化三铁的化学制备方法研究进展[J]. *化工进展*, 2012, 31(3): 562–573.
- Ma Q L, Dong X T, Wang J X, *et al.* Chemical preparation methods of ferrihydrite nanomaterials[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2012, 31(3): 562–573.
- [36] Xie J Z, Yang Y C, Gao B, *et al.* Magnetic-sensitive nanoparticle self-assembled superhydrophobic biopolymer-coated slow-release fertilizer: Fabrication, enhanced performance, and mechanism[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(3): 3320–3333.
- [37] 杨陈, 林燕萍, 李永贵. 纳米纤维素材料研究进展[J]. *化工新型材料*, 2020, 48(10): 232–235.
- Yang C, Lin Y P, Li Y G. Research on advance in nanocellulose material[J]. *New Chemical Materials*, 2020, 48(10): 232–235.
- [38] 林凤采, 卢麒麟, 卢贝丽, 等. 纳米纤维素及其聚合物纳米复合材料的研究进展[J]. *化工进展*, 2018, 37(9): 3454–3469.
- Lin F C, Lu Q L, Lu B L, *et al.* Research progress of nanocellulose and its polymer nanocomposites[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37(9): 3454–3469.
- [39] 张夫道. 纳米级磺化木质素混聚物肥料包膜胶结剂生产技术[P]. 中国: CN 1417173A, 2003-05-14.
- Zhang F D. Production technology of coating and cementing agent for nano-sulfonated lignin polymer fertilizer[P]. China: CN 1417173A, 2003-05-14.
- [40] Demitr C, Scalera F, Madaghie M, *et al.* Potential of cellulose-based superabsorbent hydrogels as water reservoir in agriculture[J]. *International Journal of Polymer Science*, 2013, 1: 435073.
- [41] Mohammadi K S, Moghadam P N, Fareghi A R, *et al.* Synthesis of a cellulose-based hydrogel network: characterization and study of urea fertilizer slow release[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(5): 42935.
- [42] Rop K, Mbui D, Njomo N, *et al.* Biodegradable water hyacinth cellulose-graft-poly (ammonium acrylate-co-acrylic acid) polymer hydrogel for potential agricultural application[J]. *Heliyon*, 2019, 5(3): e01416.
- [43] Kassem I, Ablouh E, Bouchtaoui F E, *et al.* Cellulose nanocrystals-filled poly (vinyl alcohol) nanocomposites as waterborne coating materials of NPK fertilizer with slow release and water retention properties[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 189: 1029–1042.
- [44] 洪枫. 一种纳米纤维素凝胶基保水缓释肥料及其制备方法[P]. 中国: 111533613 A, 2020-08-14.
- Hong F. Preparation of a nanocellulose gel-based water retention slow-release fertilizer [P]. China: 111533613 A, 2020-08-14.
- [45] Guo L Z, Wang Y Q, Wang M, *et al.* Synthesis of bio-based MIL-100(Fe)/CNF-SA composite hydrogel and its application in slow-release N-fertilizer[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 324: 129274.
- [46] Lin X Y, Xu X, Liu H. A TEMPO-oxidized cellulose nanofibers/MOFs hydrogel with temperature and pH responsiveness for fertilizers slow-release[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 191: 483–491.
- [47] 李亚男, 何文军, 杨为民. 新型纳米碳材料的应用新进展[J]. *化工新型材料*, 2014, 42(3): 179–182.
- Li Y N, He W J, Yang W M. Recent research and applications of carbon nanomaterials in advanced materials[J]. *New Chemical Materials*, 2014, 42(3): 179–182.
- [48] 孙英纯, 吴燕. 纳米碳材料对水性涂料的改性研究现状[J]. *涂料工业*, 2019, 49(11): 82–87.
- Sun Y C, Wu Y. Research and development on modification of waterborne coatings with nanocarbon materials[J]. *Paint & Coating Industry*, 2019, 49(11): 82–87.
- [49] 沈秀丽, 柳思远, 沈玉君, 等. 不同粒径生物炭包膜尿素缓释肥性能及缓释效果[J]. *农业工程学报*, 2020, 36(15): 159–165.
- Shen X L, Liu S Y, Shen Y J, *et al.* Property and slow-release effect of coated urea with different particle-size biochar[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2020, 36(15): 159–165.
- [50] Tian R, Li C, Xie S, *et al.* Preparation of biochar via pyrolysis at laboratory and pilot scales to remove antibiotics and immobilize heavy metals in livestock feces[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2019, 19(7): 2891–2902.
- [51] Li R, Wang J, Lewis A, *et al.* An overview of carbon thermal synthesis

- of metal-biochar composites for the removal of oxyanion contaminants from aqueous solution[J]. *Carbon*, 2018, 129: 674–687.
- [52] Zhou Y, Liu X, Xiang Y, *et al.* Modification of biochar derived from sawdust and its application in removal of tetracycline and copper from aqueous solution: Adsorption mechanism and modelling[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 245(1): 266–273.
- [53] Dina M, Salama M E, Abdel-azia M E, *et al.* Synthesis of an eco-friendly nanocomposite fertilizer for common bean based on carbon nanoparticles from agricultural waste biochar[J]. *Pedosphere*, 2021, 31(6): 923–933.
- [54] An X F, Wu Z S, Qin H H, *et al.* Integrated co-pyrolysis and coating for the synthesis of a new coated biochar-based fertilizer with enhanced slow-release performance[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 283: 124642.
- [55] Khan A H, Naqvi S R, Mehran M T, *et al.* A performance evaluation study of nano-biochar as a potential slow-release nano-fertilizer from wheat straw residue for sustainable agriculture[J]. *Chemosphere*, 2021, 285: 131382.
- [56] Salimi M, Motamedi E, Motesharezedeh B, *et al.* Starch-g-poly (acrylic acid-co-acrylamide) composites reinforced with natural char nanoparticles toward environmentally benign slow-release urea fertilizers[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(3): 103765.
- [57] 常玉. 一种黄腐酸螯合纳米元素增效尿素及其制备方法[P]. 中国: 101891549 A, 2010-11-24.
Chang Y. Preparation of a fulvic acid chelated nano-element synergistic urea[P]. China: 101891549 A, 2010-11-24.
- [58] 杜杰, 杜昌文, 申亚珍, 等. 碳纳米管/聚合物复合材料及其在包膜控释肥料中的应用[J]. *材料保护*, 2013, 46(增刊2): 125–128.
Du J, Du C W, Shen Y Z, *et al.* Carbon nanotubes-polymer composites and the application in coated controlled release fertilizer[J]. *Materials Protection*, 2013, 46(Suppl.2): 125–128.
- [59] 杜杰, 杜昌文, 申亚珍, 等. 碳纳米管/水基聚合物纳米复合材料包膜控释尿素的研制[J]. *功能材料*, 2015, 46(19): 19148–19152.
Du J, Du C W, Shen Y Z, *et al.* Preparation of multiwalled carbon nanotubes/waterborne polyacrylate nanocomposites for coated controlled release urea[J]. *Journal of Functional Materials*, 2015, 46(19): 19148–19152.
- [60] 杨越超. 一种纳米改性可降解树脂包膜控释肥料及其制备方法[P]. 中国: 106748126 A, 2017-05-31.
Yang Y C. Preparation of a nano-modified degradable resin coated controlled release fertilizer[P]. China: 106748126 A, 2017-05-31.
- [61] 陆银平, 张玉德, 刘钦甫, 等. 纳米粘土的制备及应用研究进展[J]. *化工新型材料*, 2009, 37(10): 8–10.
Lu Y P, Zhang Y D, Liu Q F, *et al.* Research progress in preparation and application of nanoclay[J]. *New Chemical Materials*, 2009, 37(10): 8–10.
- [62] 谌志鹏, 潘显智, 易依林. 改性纳米粘土/天然胶乳复合材料的制备与性能研究[J]. *橡胶工业*, 2020, 67(8): 580–583.
Shen Z P, Pan X Z, Yi Y L. Preparation and properties of modified nanoclay/natural latex composites[J]. *Rubber Industry*, 2020, 67(8): 580–583.
- [63] 王晶, 魏文珑, 李丽霞, 等. 蒙脱土对保水型复合包膜材料结构与性能的影响[J]. *现代化工*, 2017, 37(2): 112–115.
Wang J, Wei W L, Li L X, *et al.* Effect of montmorillonite on the structure and properties of the water-retaining composite coating material[J]. *Modern Chemical Industry*, 2017, 37(2): 112–115.
- [64] 贾传秀. 聚氨酯基纳米复合材料包膜肥料的研制与性能研究[D]. 山东泰安: 山东农业大学硕士学位论文, 2019.
Jia C X. Studies on preparation and properties of polyurethane-based nanocomposite coated fertilizers [D]. Tai'an, Shandong: MS Thesis of Shandong Agricultural University, 2019.
- [65] 谢友利, 张猛, 周永红. 蒙脱土的有机改性研究进展[J]. *化工进展*, 2012, 31(4): 844–851.
Xie Y L, Zhang M, Zhou Y H. Progress in the organic modification of montmorillonite[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2012, 31(4): 844–851.
- [66] 张晓鹏, 耿阳阳, 赵贵哲, 等. 蒙脱土改性尿素醛肥料的制备及性能研究[J]. *广东农业科学*, 2021, 48(1): 104–110.
Zhang X P, Geng Y Y, Zhao G Z, *et al.* Research on preparation and properties of urea-formaldehyde fertilizer modified by montmorillonite [J]. *Guangdong Agricultural Sciences*, 2021, 48(1): 104–110.
- [67] 伍贤东, 王孟, 钱嘉帆, 等. 聚氨酯/蒙脱土复合控释肥膜材的制备与性能[J]. *植物营养与肥料学报*, 2019, 25(12): 2053–2060.
Wu X D, Wang M, Qian J F, *et al.* Preparation and properties of polyurethane/montmorillonite composite films for controlled-release fertilizer[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2019, 25(12): 2053–2060.
- [68] Arjona J D C, Silva-Valenzuela M D G, Wang S H, *et al.* Biodegradable nanocomposite microcapsules for controlled release of urea[J]. *Polymers*, 2021, 13(5): 722.
- [69] Bortoletto-Santos R, Plotegher F, Majaron V F, *et al.* Polyurethane nanocomposites can increase the release control in granulated fertilizers by controlling nutrient diffusion[J]. *Applied Clay Science*, 2020, 199: 105874.
- [70] 李旭. 淀粉-聚乙烯醇-膨润土包膜尿素缓释肥料的制备及性能研究[D]. 吉林长春: 吉林大学硕士学位论文, 2016.
Li X. Preparation and properties of starch-polyvinyl alcohol-bentonite coated urea slow-release fertilizer [D]. Changchun, Jilin: MS Thesis of Jilin University, 2016.
- [71] Bruno M, Tavares M I B, Motta L M, *et al.* Evaluation of PHB/clay nanocomposite by spin-lattice relaxation time[J]. *Materials Research*, 2010, 11(4): 483–485.
- [72] El-Hadi A M. Investigation of the effect of nano-clay type on the non-isothermal crystallization kinetics and morphology of poly (3(R)-hydroxybutyrate) PHB/clay nanocomposites[J]. *Polymer Bulletin*, 2014, 71(6): 1449–1470.
- [73] Manikandan A, Subramanian K. Evaluation of zeolite based nitrogen nano-fertilizers on maize growth, yield and quality on inceptisols and alfisols[J]. *International Journal of Plant & Soil Science*, 2016, 9(4): 1–9.
- [74] Nakhli S A A, Delkash M, Bakhshayesh B E, *et al.* Application of zeolites for sustainable agriculture: A review on water and nutrient retention[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 2017, 228(12): 1–34.
- [75] Khan M Z H, Islam N, Nahar M R, *et al.* Synthesis and characterization

- of nanozeolite based composite fertilizer for sustainable release and use efficiency of nutrients[J]. *Heliyon*, 2021, 7(1): e06091.
- [76] 王兴刚. 有机-无机复合型多功能缓控释肥料的制备及其性能研究[D]. 甘肃兰州: 兰州大学博士学位论文, 2015.
- Wang X G. Preparation and properties of organic-inorganic compound multifunctional slow/controlled release fertilizer[D]. Lanzhou, Gansu: PhD Dissertation of Lanzhou University, 2015.
- [77] Wang C, Song S H, Yang Z M, *et al.* Hydrophobic modification of castor oil-based polyurethane coated fertilizer to improve the controlled release of nutrient with polysiloxane and halloysite[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 165: 106756.
- [78] Lohmousavi S M, Abad H H S, Noormohammadi G, *et al.* Synthesis and characterization of a novel controlled release nitrogen-phosphorus fertilizer hybrid nanocomposite based on banana peel cellulose and layered double hydroxides nanosheets[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, 13(9): 6977–6985.
- [79] Ghermezcheshme H, Mohseni M, Yahyaei H. Use of nanoindentation and nanoscratch experiments to reveal the mechanical behavior of POSS containing polyurethane nanocomposite coatings: The role of functionality[J]. *Tribology International*, 2015, 88: 66–75.
- [80] Li L X, Wang M, Wu X D, *et al.* Bio-based polyurethane nanocomposite thin coatings from two comparable POSS with eight same vertex groups for controlled release urea[J]. *Scientific Reports*, 2021, 11(1): 9917.
- [81] Anbinder P S, Peruzzo P J, Siervo A D, *et al.* Surface, thermal, and mechanical properties of composites and nanocomposites of polyurethane/PTFE nanoparticles[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2014, 16(8): 1–11.