

视觉中国供图



# 跨过“能耗”的坎 将生物质活性炭产业做大

◎本报记者 吴长锋

“双碳”目标的时代背景下，减少碳排放已经成为共识。然而我们的生活中却片刻也离不开碳，就连我们人类本身也是碳基生物，目前与我们生活、生产相关的绝大部分碳，来源于煤炭、石油等化石资源，这些资源在生产中会带来碳排放。

## 制备活性炭的生物质来源广泛

活性炭是生活和生产中经常能够遇到的一种典型碳材料。活性炭具有很高的比表面积、可调控的孔隙结构，在吸附、催化、储能等领域都有着广泛的应用。“活性炭的具体应用场景非常丰富，在居家生活中，活性炭可用于除臭、去除装潢后残留的甲醛等；在工业生产中，经定向调控的活性炭，可以作为催化剂、催化剂的载体、电极材料以及超级电容器等；在环境保护领域，活性炭可用于污水净化、烟气脱硫脱硝等。”马培勇告诉记者，在“双碳”背景下，活性炭在二氧化碳捕集方面也具有较好的应用前景。

马培勇表示，生物质是一个广泛的概念。所有的直接或间接利用绿色植物光合作用获得的有机质都称为生物质，包括植物、动物、微生物，以及它们所产生的废弃物，如动物粪便

## 降低成本关键要降低制备能耗

近年来，由于生物质的可再生性，生物质制炭的工艺不断改进升级，从传统的外部供热碳化干馏工艺，逐步转向自生可燃气循环燃烧供热工艺，或是采用生物质炭化、干馏、气化多联产工艺，这些工艺促进了生物质制炭产业化发展。

## 成本与目前最便宜的水系电解液相当

# 新型电解液或解决可充电型锌电池规模应用难题

◎本报记者 陈曦 通讯员 张华

可充电型锌电池是一种新型电化学储能器件，比锂电池更加安全可靠，成本也更加低廉。但以水作为锌电池电解液溶剂的局限性，严重制约着锌电池产业化发展。

记者12月13日从天津大学获悉，该校先进碳与纳米能源实验室联合清华大学深圳国际研究生院先进能源材料团队和中国科学院金属所先进炭材料研究部，成功研发出一种与金属锌兼容的低成本新型不可燃含水有机电解液。相关成果在线发表于国际期刊《自然·可持续性》上。

## 水系电解液让锌电池面临枝晶和腐蚀挑战

如何实现“碳达峰、碳中和”目标已成为全球性焦点和议题，加大可再生能源的绿色开发和高效使用已成为全球共识。而大力发展绿色安全的大规模储能技术则是可再生能源充分利用的必要技术支撑。

可充电型锌电池就是一种颇具前景的绿色安全的储能技术，其采用与锂电池相似的工作原理，利用电解液中锌离子在正负两个电极间的往复穿梭来存储和释放电能。

采用生物质制备活性炭，原料成本低，椰壳、核桃壳、松子壳等果壳以及秸秆、木屑、污泥、废弃蔬菜等废弃物都可以用作原料，但对这些原料的预处理活化过程的能耗过高，制约了生物质生产活性炭的产业化发展。

因此，研发和推广可替代化石资源的再生碳资源用于碳基材料的制备，对“双碳”目标的实现至关重要。

近日，合肥工业大学机械工程学院马培勇副教授研究团队，在生物质热解制备碳材料方面取得了重要进展，他们的新方法能用更低能耗实现生物质制炭。相关研究成果发表在工程技术类国际著名期刊《生物资源技术》上。

“由于生物质是含碳的有机质，因此理论上所有的生物质都可以作为制备活性炭的材料。然而考虑到成本与储量，以农林废弃物为代表的木质纤维素是较为理想的活性炭原料。”他说，生物质原料的组分和结构对活性炭的性能有较大影响，目前椰壳、核桃壳、松子壳等果壳原料，在制备高比表面积的活性炭方面已经取得了很好的效果。

“但毕竟这些果壳的储量很有限。因此，我们团队一直在尝试使用来源更广泛的生物质制备活性炭，如秸秆、木屑、污泥、废弃蔬菜等来自农业、林业以及城市的废弃物。”马培勇说。

据统计，单就秸秆而言，我国每年产生的秸秆量就超过11亿吨，因此生物质制备活性炭具有巨大的潜力。

在马培勇看来，目前用生物质生产的活性炭通常比表面积较低，在高值化利用方面有一定的限制，需要制备具有更高比表面积、更高利用价值的生物质活性炭。而以果壳活性炭为代表的低成本生物质活性炭又无法满足巨大的活性炭

需求。此外，生物质原料密度小、含水量高，使得原料的预处理成本增加。“因此，开发更节能环保的制备工艺，降低生物质活性炭生产成本至关重要。”马培勇说。

“我们团队2012年就开始努力推进生物质制炭方面的研究，包括生物质的干燥、挤压成型等预处理工艺。”马培勇告诉记者，他们在研究过程中发现，采用生物质制备活性炭虽然原料成本低，但如果考虑预处理过程和长时间高温炭化活化过程，最终的整体能耗还是比较高的。

为了降低制备过程的能耗，团队进行了大量探索。“例如我们将生物质与活化剂直接干法混合，尽可能减少额外水分的引入，从而减少过程中水分蒸发的能量消耗。”马培勇说，他们还利用生物质自身富含水性的特点，采用先低温水热炭化再活化的方法来制备活性炭。

“低温水热阶段的热量需求可以由高温活化阶段余热回收来提供，经过水热炭化，可以将生物质内大部分自由水、结合水以及氢、氧元素去除，这实质上显著降低了后续炭化活化过程的

## 延伸阅读 生物质活性炭已在各领域大显身手

由于工艺的迅速发展，利用不同生物质制备的活性炭逐渐走入我们的生活，不仅可节约资源，还可改善环境。

用秸秆制备的活性炭，由于对铜离子有较好的吸附作用，已经用于处理废水中的铜离子。

以椰子壳为原料制备的活性炭，也已经用于对蔗糖溶液进行脱色。之前，许多工厂都是用二氧化硫对糖液进行脱色处理，带来了环境污染。而椰壳活性炭具有毛细孔分配均匀和吸附力强的特点，且可多次使用，既经

济又环保。

稻壳制备活性炭的工艺简单、成本低，对香烟中伤害人体健康的焦油、烟气中烟碱有良好的吸附作用，可以用来去除这些有害物质。

城市污水中的污泥也可以用作生产活性炭的原料，并且污泥活性炭已用于对染料废水进行脱色。此外，污泥制成的活性炭还可作为填充剂和着色剂，用于聚氯乙烯防水卷材、聚乙烯塑料管材以及橡胶密封垫圈、橡胶输送带等产品的生产，提高这些制品的性能。

“虽然乙二醇也是一种易燃的有机溶剂，但是水合四氟硼酸锌却是一种被广泛使用的阻燃剂。”杨全红介绍，因此，这种由水合四氟硼酸锌和乙二醇组成的电解液依然保持了与水系电解液一样的不可燃性，安全可靠。

不仅如此，乙二醇本身的高沸点以及电解液中组分间的强相互作用，使得该电解液不易挥发和结冰，可以同时耐受酷暑(40℃)和严寒(-30℃)，这是目前水系电解液无法企及的，大大拓宽了锌电池的应用范围。

“由于水合四氟硼酸锌和乙二醇的工业应用成熟、成本低廉，使得我们研发的新型电解液的成本与目前最便宜的水系电解液相当。”杨全红表示。

该电解液的成功研发有望进一步带动目前锌电池的研究热潮，并且推动锌电池的产业化进程。

《自然·可持续性》同期刊发专文评述，认为此工作利用廉价并环境友好的电解液解决了锌电池产业化进程中的几个关键问题，为构建可持续的未来提供了可靠又性价比高的电池解决方案。

“我们团队2012年就开始努力推进生物质制炭方面的研究，包括生物质的干燥、挤压成型等预处理工艺。”马培勇告诉记者，他们在研究过程中发现，采用生物质制备活性炭虽然原料成本低，但如果考虑预处理过程和长时间高温炭化活化过程，最终的整体能耗还是比较高的。

为了降低制备过程的能耗，团队进行了大量探索。“例如我们将生物质与活化剂直接干法混合，尽可能减少额外水分的引入，从而减少过程中水分蒸发的能量消耗。”马培勇说，他们还利用生物质自身富含水性的特点，采用先低温水热炭化再活化的方法来制备活性炭。

“低温水热阶段的热量需求可以由高温活化阶段余热回收来提供，经过水热炭化，可以将生物质内大部分自由水、结合水以及氢、氧元素去除，这实质上显著降低了后续炭化活化过程的

能耗。”马培勇说。

他告诉记者，近期他们还开发了磷酸水热联合快速热解的活性炭制备方法。以木屑为原料，在通过磷酸低温水热预处理后，可以在450℃的较低活化温度下，仅通过2.8分钟的活化时间就获得比表面积接近2000平方米/克的活性炭，这个比表面积是普通商用活性炭的2—3倍。而常规活化温度在600℃以上，活化时间长达数小时。此外，利用该方法制备的活性炭有较为丰富的微/介孔结构，且碳基底上负载有大量纳米碳球，其与碳层编织在一起，形成三维多孔网络结构。“这种材料对多种污染物均表现出了良好的吸附性能，具有良好的应用前景。”他说。

“我们的方法大大降低了活化能耗。目前，我们仍在开发能耗更低的活性炭制备工艺与装备，并争取早日实现产业化目标。”马培勇表示，“我们还会在开发清洁、低能耗的活性炭制备工艺与装备的同时，进一步开发生物质活性炭在二氧化碳捕集与转化(CCS)领域的应用，为实现我国‘双碳’目标贡献力量。”

## ■ 寻材问料

# 首条自主生产线投产 质子交换膜不再贵如黄金

◎本报记者 吴纯新

氢燃料电池车被视为新能源汽车的下一个风口。而质子交换膜作为氢燃料电池核心部件，类似手机和电脑上的中央处理器(CPU)，其质量好坏直接影响电池的使用寿命。而此前，国内质子交换膜中99%需要从国外进口。武汉绿动氢能能源技术有限公司技术专家12月13日接受科技日报记者采访时表示，1平方米(重20多克)质子交换膜的进口价格堪比同等重量的黄金，这严重制约了我国氢燃料电池的发展。

如今，这样的局面正在被打破，12月5日，国内首条全自主可控的氢燃料电池质子交换膜生产线在武汉投产，预计年产能30万平方米。

据业内专家介绍，氢燃料电池的“发电”是利用氢气与氧气进行非燃烧的氧化还原反应，产生电子和氢离子，电子与氢离子通过催化剂实现分离后，电子通过外电路进行传输，质子交换膜为氢离子的迁移和输送提供通道，使得氢离子经过膜从阳极到达阴极，与外电路的电子转移构成回路，向外界提供电流，因此质子交换膜的性能好坏，直接影响着电池的使用寿命。

目前，氢燃料电池中使用的质子交换膜大多采用全氟化聚合物材料合成。这种材料具有稳定性好、使用寿命长等优势，但其开发和生产难度很大，制造成本高、售价昂贵，国产化程度低，性能稳定的规模化生产更是难上加难。

去年7月，国家电投氢能公司在武汉注册成立武汉绿动氢能能源技术有限公司，启动建设“国家电投华中氢能产业基地和研发中心”。该项目投资70亿元，重点开展燃料电池核心部件产品研发及生产，包括质子交换膜、膜电极、碳纸、电堆及燃料电池系统，同时进行电解水制氢关键设备的研发和生产。

经过17个月攻关，该公司最终实现氢燃料电池质子交换膜生产线的投产。此次投产的30万平方米质子交换膜生产线，可生产厚度从8微米到20微米的质子交换膜，其在质子电导率、气体渗透率、机械强度等方面均相当或优于国外同类竞品，但价格只有国外同类产品的二分之一。

对此，中国科学院院士、武汉理工大学校长张清杰表示，质子交换膜的成本对未来氢燃料电池发展具有重要影响，这一生产线的投产，意味着我国在质子交换膜高端产品领域拥有了自主生产的能力，将推动我国燃料电池核心材料产业向前大步迈进。

国家电投氢能公司总经理张银广说，目前该生产线生产的质子交换膜已实现在大功率燃料电池电堆应用，可满足燃料电池汽车、加氢器等多个场景应用需求，达产后可同时满足2万辆氢燃料电池车的需求。

## 原料取之不尽 DNA生物塑料具量产化潜力

◎本报记者 陈曦 通讯员 焦德芳

近日，天津大学仰大勇教授团队联合中石油石化研究院成功研发出新型DNA生物塑料，这种塑料原料来源丰富，生产、使用和回收处理全过程均与生态环境友好兼容，且可以低能耗无损回收，有望在部分应用领域替代石油基塑料。相关成果已发表于权威期刊《美国化学会志》。

我国每年进口的石油资源约1/3用于合成塑料制品，塑料加工产品的产量和消费量均居世界第一。但塑料原料提取过程耗能高、污染高，会产生大量温室气体和化学副产物。目前全球每年产生几千万吨塑料垃圾，且这一数字正以惊人的速度逐年增加。

大量石油基塑料的废弃是对不可再生资源的巨大浪费，同时也极大加剧能源危机。发展可循环使用的生物基塑料成为解决塑料污染、缓解碳排放问题的有效手段，特别是发展生态环境友好塑料，成为目前学术界和产业界的研究热点。

脱氧核糖核酸(DNA)是生命遗传物质，在大自然中广泛存在，是一种取之不尽、用之不竭的生物高分子。如果将地球中储存的小部分DNA转化为生物塑料，理论上可以有效缓解日益增长的塑料使用需求。

仰大勇教授团队开发了低温加工生成DNA生物塑料的新方法，制备了一种在生产、使用和回收处理过程中均与环境相兼容的新型DNA生物塑料。“这种塑料的原材料包括天然DNA和离子液体，均来源于生物可再生资源。”仰大勇介绍，与石油基塑料熔融加工策略相比，这种新型DNA塑料的加工能耗更低。新型DNA塑料还可以通过无损回收策略制成新的塑料制品循环使用，也可以在DNA酶作用下实现可控降解。

据仰大勇教授介绍，现有的工业化设备可以快速地从小植物、藻类和细菌中大量提取生物质DNA，利用这些设备可以实现DNA年产量数十万吨，新型DNA塑料具有巨大的量产化潜力。同时，这种塑料可折叠性和低温稳定性优异，可加工成多腔室微结构，有望在生物传感、药物递送和组织工程等生物医学领域发挥重要作用。

中石油石化研究院何盛宝院长表示，中国石油天然气集团有限公司把“绿色低碳”纳入公司发展战略，为实现建设“低碳能源生态圈”的目标，中石油石化研究院成立了氢能、生物化工和新材料研究所，旨在探索颠覆性的新能源新材料，以应对全球新一轮产业革命的到来和日益严峻的环境能源危机。这次与天津大学合作研发的DNA生物塑料是该领域的创新性成果之一，对于构建低碳循环发展经济体系具有重要意义。

《自然·可持续性》同期刊发专文评述，认为此工作利用廉价并环境友好的电解液解决了锌电池产业化进程中的几个关键问题，为构建可持续的未来提供了可靠又性价比高的电池解决方案。