

前沿周刊 / 科技

为了更优、更“绿”的材料——

西湖大学团队用糖做出100%纯天然塑料

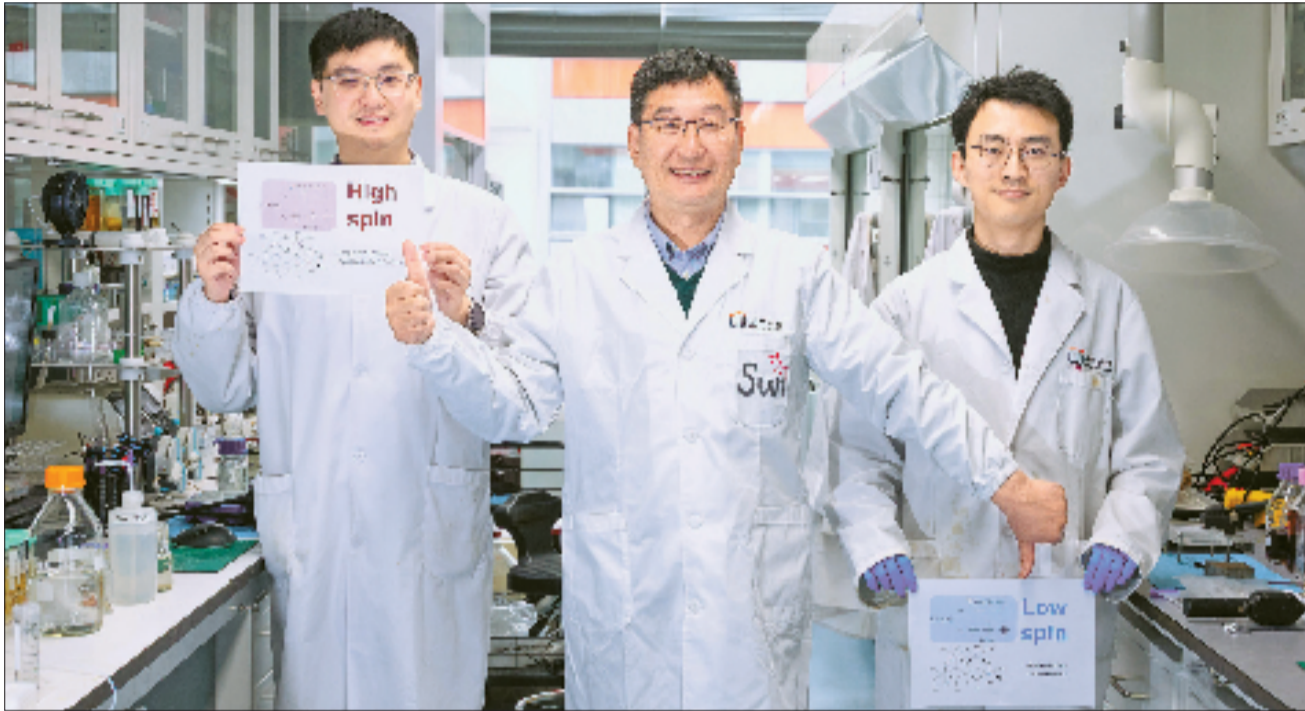
■ 本报记者 严粒粒 通讯员 冯怡

饮料瓶、药片板、奶茶杯……如果你仔细观察生活中的塑料制品，会发现上面印着三个字母：PET（学名“聚对苯二甲酸乙二酯”）。

PET是一种早已普及的塑料，制作工艺成熟，产量极大，应用极广。然而，越来越多的科学家正致力于找到“终结”它的材料。

最近，西湖大学人工光合作用与太阳能燃料中心孙立成实验室完成了一项技术突破。他们设计出一种新型催化剂，能将一种从植物中提取的糖衍生物，转化为一种全新的“绿色塑料”——PEF（学名“聚2,5-呋喃二甲酸乙二酯”）。这项成果发表在《德国应用化学》上。

科学家为什么要追求研发PEF？从PET到PEF一字之差中有着怎样的科技新发现、化工新思路？这又会让我们的生产生活方式发生怎样的改变？



西湖大学人工光合作用与太阳能燃料中心主任、讲席教授孙立成(中)与团队成员李佳轶(右)、曹兴。

受访者供图

污染更少，性能更优

实验室操作台上，摆着一瓶焦糖色的液体。

这种含有HMF（学名“5-羟甲基糠醛”）的溶液，是PEF的“初始状态”。

HMF，是一种从葡萄糖、果糖等天然糖类中脱水得到的物质，广泛存在于玉米、甘蔗，以及农业废弃物秸秆等植物中，百分百纯天然来源。中国是全世界秸秆产量最高的国家之一，HMF的来源不用愁。

不过，想要制成PEF，必须先把HMF转化成为FDCA（学名“2,5-呋喃二甲酸”），然后将其与乙二醇——一种已经实现规模化、100%植物原料生产的成分——聚合，得到PEF。

西湖大学讲席教授、西湖大学人工光合作用与太阳能燃料中心主任孙立成相信，站在环保和潜在的长期经济学的角度，用PEF代替PET是必然，也是大势所趋。

在塑料大家族中，PET是全球应用最广的一种塑料，年产量近一亿吨。聚酯纤维、涤纶等等，都是它的别名。可它有一个问题：来自石油。

石油，是现代工业的“血液”，也是一种不稳定因素。

首先，地缘政治风险是影响原油价格上涨最直接、最剧烈的因素之一。对于消费者而言，最直观的感受就是物价上调。此前部分品牌矿泉水涨价，背后就有原油价格上涨导致包装成本上升的

因素。更重要的是，石油不可再生，其开采与炼制也伴随泄漏、生态破坏、高能耗与水污染。与此同时，处理石油制成的PET很费劲。

“PET塑料瓶主要通过物理回收制成涤纶纤维或非食品用塑料制品。虽然PET是回收价值较高的塑料，但由于回收成本、分类效率以及再生料价格波动的影响，大量废弃PET瓶仍无法进入闭环回收体系，最终只能作为垃圾进行焚烧发电或填埋，这对环境造成了较大压力。”西湖大学助理研究员曹兴解释。

“有限”与“不环保”，正是催生新一轮材料革命的根本动力。21世纪初全球掀起“限塑”浪潮。市场上陆续出现了宣称“玉米淀粉基”“PLA（聚乳酸纤维）可降解”的购物袋与餐盒。目前市面上部分宣称“生物塑料”的产品，在商业化生产中为改善PLA质脆、耐热差等问题，常添加石油基增塑剂或与石油基可降解塑料混用，因而实际并非100%源于植物，相比之下，PEF不仅代表了更彻底的“绿色”，而且性能更优。

PEF的气密性卓越。相较PET，PEF的氧气阻隔性高了10倍，二氧化碳阻隔性高了6~10倍，阻湿性高了2倍。它可以显著延长食品的保质期，大幅减少食物浪费和防腐剂使用，让碳酸饮料的“保气”能力更强。

它的机械强度和紫外线阻隔力也更优秀。这既可实现“克重更轻、刚性更强”的包装薄壁设计，也有利于更好地保护啤酒、维生素等光敏感内容物。

今年2月，PEF已通过中国国家食品安全接触材料安全性审查，获准用于食品包装。

产品要绿色，过程也要“绿色”

为了获取“绿色又好用”的PEF，各国科学家都在争相探索路径。孙立成团队的特别之处，就在于迎难而上。

生物质 → 糖 → HMF → FDCA → PEF。这是目前生产PEF的“主干道”。几个转化阶段技术难度不一。

上游，从生物质到HMF的规模化生产已经逐渐步入正轨。例如，去年12月29日，浙江糖能科技有限公司“万吨级5-羟甲基糠醛生产建设项目”主体结构正式封顶。这意味着，这一全球首个万吨级5-羟甲基糠醛生产项目取得决定性进展，将全面转入设备安装阶段。

下游，利用FDCA合成PEF更是有成熟的技术工艺作为参照，下一步的主要工作是工艺优化。

而从HMF到FDCA这一中游步骤，更像是一场“从0到1”的探索。全球顶尖科学家和化工巨头在此投入重兵，试图掌握开启下一代生物基高性能材料时代的钥匙。

孙立成团队专挑“硬骨头”，研究的就是从HMF到FDCA这一步。

走好这一步的关键之一，就是催化剂。

让我们把整个过程想象为翻山。没有催化剂，翻山艰难、慢速、高能耗。有

了催化剂，如同山中有隧道、有缆车，抵达山的那头，速度大大加快，难度大大降低。凿隧道还是修缆车，相当于不同催化方式的选择。

工业革命以来，热催化是支撑整个现代化学工业体系的基石技术。从合成氨（哈伯法）、石油裂解到生产各种聚合物，现代文明赖以生存的燃料、材料、化学品，绝大部分都由热催化过程生产。

但科研不能止步于“从来如此”。

作为一种“明星”生物质平台分子，FDCA能高效衍生出一系列革命性材料。PEF只是其中一种“果子”。全世界多个国家已先后走在FDCA生产产业化进程的道路上。就中国而言，万吨级生产线项目也已拉开帷幕。

“但目前工业上转化HMF的主流方法还是热催化。”曹兴打了个比方：整个过程就像做一锅爆米花，借助催化剂和氧气的合力，在高温高压的条件下把HMF“炸”成FDCA。

西湖大学实验团队一开始就没有考虑热催化路径，而是坚决选择电催化，通过给“糖水”通电的方式，将其中的HMF氧化成FDCA。

相比之下，热催化过程中热能的产生，依旧离不开石化原料的燃烧。此外，高温高压反应条件，具有一定安全风险，会拉高成本。而电催化很温和，可以在常温常压下进行；电能完全可以来自风能、光伏等可再生能源，进而实现低成本、高效率，安全且环保。

曹兴注意到，“双碳”目标背景下，“碳中和”已然成为高频词。“为未来实现‘碳中和’、‘绿色产品’和‘绿色过程’，我

们全都要。”

不只做出来，还要讲清楚

电解HMF溶液不仅能实现绿色塑料制造，还能耦合生产21世纪最具发展潜力的清洁能源——绿氢。

“传统电解水制氢的阳极反应（水氧化）慢、耗能高；用HMF氧化替代水氧化，可以在更低电压下完成反应，大幅降低整体能耗。这让原本昂贵的绿氢生产变得更加经济，也让生物质转化更具吸引力。”孙立成说。

基于对反应原理的充分理解，这种名为“电催化生物质氧化耦合产氢”的技术范式，已经被广泛而深入地探索。

但孙立成团队面对的未知还有很多——比如，关于催化剂的门槛。

“无催化剂条件下，HMF自动氧化为FDCA的速度极其缓慢，可能需要数年甚至更久才能在一锅成分复杂、难以分离的‘黑汤’里，观察到非常微量的产物。”该校2022级博士生李佳轶做了很多个简易的电解反应装置，尝试各种催化剂的提升效果。

“钴”是一种被过去许多实验证明好用且廉价的催化剂成分。李佳轶的任务是找到合适的材料与钴结合，让转化速度更快、效率更高。

在试了钴的氧化物、硫化物等十几种不同的材料后，李佳轶锁定了钼酸钴。将它放进HMF溶液后通电，FDCA的产率接近99%，电子的利用效率也接近99%。这意味着几乎每一度电都用在合成FDCA的“刀刃上”，几乎没有产生其他副产物。

此时，工作只能算完成了一小半。

团队通过电子顺磁共振、X射线光谱表征、电化学测试等一系列手段，发现了一种此前未见报道的现象：催化剂中钴的自旋态与反应效率之间存在明确关联——当钴离子处于低自旋态时，反应效率较低；而当其处于高自旋态时，反应效率显著提升。李佳轶进一步通过实验证实：导致钴

离子高自旋、低自旋这两种不同形态的原因，就是钼酸钴。

让我们将视角缩小到原子的层面：当反应发生，钼酸钴里的钼慢慢溶解、流失，这就导致原本坚固的微观晶体结构出现“松动”。原本被束缚的钴离子意外被“大松绑”，进入了高自旋态，自由地“大展拳脚”。

科学要知其然，也要知其所以然。“我们不仅造出了更好的催化剂，还讲清楚了它为什么好。”孙立成认为，这项研究工作的重要意义，在于清楚揭示了自旋态调控在优化电子结构与催化活性中的关键作用。“未来的催化剂设计必须深入到电子结构层面，去调控自旋、轨道、电荷分布，才能真正实现‘精准催化’。”

科研是一场无止境的探索。为了让这项实验室里的技术未来能够走上生产线，需要攻克难题还有很多。

例如，电催化并非一套完整、可靠、经济的工业生产技术。曹兴介绍，已二腈是目前全球范围内少有的、通过电催化技术实现大规模商业化生产的大宗化学品，它是生产尼龙66（常用于制作丝袜）的关键单体。但无论电催化装置还是催化剂工艺流程设计，都来自国外技术。

再如，虽然实验团队利用该催化剂连续进行30次循环反应，其表现依然稳定，但工业化需要催化剂在高电流密度、数千甚至上万小时的连续运行中保持稳定。现有催化剂能不能扛住，还未可知。

攀登科学高峰、挑战未知奥秘，恰是科研的魅力与动力。

秋收后广袤的田野上，废弃的秸秆不再被焚烧，而是送往生物炼制厂，转化为HMF；再通过电催化，变成FDCA，最后聚合为百分百绿色、百分百可降解的塑料。整个过程，所需的能量可以完全来自风电或光伏；副产品氢气则成为燃料电池汽车、钢铁冶金和工业用氢的能源……

相信我们距离这样美好的未来，不会太远。

加热后的钼酸钴为蓝紫色。受访者供图

加热后的钼酸钴为蓝紫色。受访者供图

加热后的钼酸钴为蓝紫色。受访者供图

加热后的钼酸钴为蓝紫色。受访者供图

加热后的钼酸钴为蓝紫色。受访者供图

加热后的钼酸钴为蓝紫色。受访者供图

加热后的钼酸钴为蓝紫色。受访者供图

一件卤素“铠甲”，破解全固态电池寿命难题

■ 本报记者 林婧 通讯员 姚瑶

想象一下：一辆电动汽车，短暂充电就可以续航上千公里，即使在零下30℃的严寒中性能依旧如初——这并非科幻电影中的场景，而是固态电池即将带来的现实。

从1991年商业锂电池问世以来，锂电池为方便、丰富生活提供了可能，特别是汽车逐渐“电动化”，锂电池成了汽车行业的“宠儿”。如今，其能量密度逼近极限，续航焦虑挥之不去，液态电解质易燃易爆的困境始终存在。

于是，科学家把目光转向固态电池。其内部主要为固态电解质，如含锂的无机盐、聚合物或陶瓷等材料。作为下一代动力电池的核心技术方向，固态电池凭借能量密度高、安全性能优、循环寿命长等优势，成为破解传统液态锂电池技术瓶颈、推动新能源产业高质量发展的关键支撑，在电动汽车、无人机、机器人等新兴市场有广阔的应用前景，备受市场关注。

固态电池具备诸多优势，但要投入应用，也有几个必须迈过去的“坎”。近日，宁波东方理工大学助理教授夏威团队，联合甬江实验室研究员林宁团队为电池的硅颗粒“穿”上一件特制的卤素“铠甲”，成功解决了硅基固态电池中硅负极与固态电解质的界面兼容性难题，显著提升了电池的可逆性与循环稳定性，为高能量密度固态电池的实用化提供了关键技术支撑，相关研究成果发表在《自然-通讯》期刊。

解决锂离子消耗“堵点”

根据电解质中固液比例的不同，固

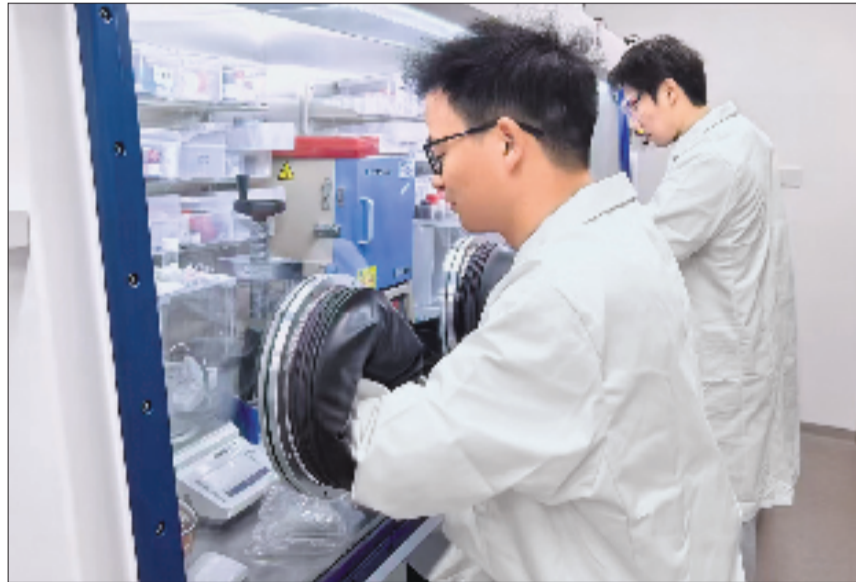
态电池还可以简单分为半固态、准固态和全固态三类。“我们聚焦全固态电池的开发。”夏威介绍，全固态电池规避了液体电解质高度易燃的特性，提升了电池整体的安全性；在性能方面，全固态电池的能量密度更高、续航能力更强，同时可以实现快充，并在高低温环境下保持性能稳定。

全固态电池的负极采用了储能潜力巨大的硅材料，但在与锂离子“相处”过程中，硅的体积会膨胀。“固体之间的接触不如固体和液体之间，一膨胀会出现界面问题，界面上发生持续的副反应，大量消耗锂离子。”夏威解释，硅本身会与固态电解质发生一些化学或电化学反应，过程中也会大量消耗锂离子，让电池循环次数大打折扣，从而使得电池寿命急剧缩短、充电效率低下。

如何才能让硅负极与固态电解质“和平相处”呢？团队成员、甬江实验室博士后、宁波东方理工大学访问学者李皓盛从结果倒推，想要解决锂离子消耗的“堵点”，就需要对硅负极与固态电解质的界面进行改造。

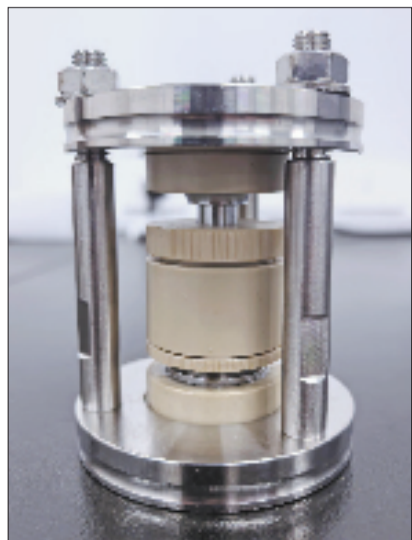
基于团队在卤素化学上的研究，李皓盛很快想到了卤化物。在尝试了十几种卤化物后，他利用三氯化铝与硅表面非晶氧化层的自发反应，在温和条件下构建了一层复合界面层。这一策略相当于给硅负极穿上了一件“铠甲”，将它保护起来，在兼具界面稳定的同时又能促进电池内电荷的传输。

李皓盛告诉记者，选择三氯化铝，还考虑到后期生产制造全固态电池所需的能耗与成本。三氯化铝的升华温度低于180℃，因此在卤化修饰过程中，只要加热到180℃，反应性气体就能均匀地包裹在硅负极表面，并产生自发反应。



团队成员在实验室里工作。

受访者供图



原型电池。

受访者供图

“这种在原位形成卤化物离子导体的方式，操作方法简单而且能耗相对较低，在后期放大过程中会非常具有便利性。”夏威补充道，接下来他们希望进一步降低表面卤化工程所需的温度，并在未来进行大批量的展示和应用，“材料越便宜、性能越好，那么未来就越有意义。”

“CT扫描”揭示电池内部奥秘

“我们不光解决电池性能的问题，还要知道为什么。”李皓盛说。虽然有了卤素“铠甲”的全固态电池早早研制完成，但为了还原锂离子“内耗”的奥秘，深入理解电极内部反应机制，他们决定对

锂离子进行“可视化”检测。

夏威告诉记者，他们采用了一种名为“NDP”的中子深度剖面分析技术，专门查看表界面的分布情况。这是一种先进的核分析技术，利用中子束“透视”材料内部，就像做一次CT扫描。由于中子对锂元素这类轻元素极其敏感，整个“扫描”过程具有高灵敏、高分辨、无损等特点，所以在开展对空气、水分敏感的电池材料研究中，中子深度剖面分析技术展现出无可比拟的优势。它能追踪锂离子在电池充放电时的传输过程，就像为锂电池研发装上了解“慧眼”，为优化电池设计、提升电池性能提供精准“导航”。

为此，他们多次与中国原子能科学研究院的大科学装置平台沟通，争取到宝贵的检测时间。检测当天一早，李皓盛独自一人带着花费了大半个月设计制作的材料样本赶到现场，整个检测过程都紧紧盯着显示结果的电脑屏幕，生怕错过一丝变化，直到上面出现起伏的曲线——确认探测器接收到锂离子发出的信号，他才松了口气，马上兴奋地把喜讯与夏威分享，此时已是傍晚时分。

回到宁波后，他们对检测结果进一步处理，结果令人振奋：未经处理的硅，有9.9%的锂被副反应消耗，还有1.5%的锂被“困”在界面上动弹不得。穿上“铠甲”后，副反应消耗降至7.5%，而被困住的锂几乎完全释放——从1.5%骤降至0.1%。

这意味着，更多的锂离子被用于正常工作，电池的“首次库仑效率”（可以理解为电池第一次充放电的效率）从88.4%提升到了94.3%。

更直观的表现是电池的寿命。在锂电池测试中，未经处理的硅在3C（‘C’是表示电池充放电快慢的速率单位，3C

意味着用1/3小时充满或放电）高倍率下循环200次后，容量只剩下14%，而经过处理的硅负极，同样条件下容量保持率高达86%。这意味着电池寿命提升了6倍以上。

数据背后的意义很明确：这件“铠甲”，确实管用。

“用中子表征方法去看材料里元素的分布情况，特别是对于一些轻质元素来说非常有效。”夏威说，这次检测的成功也为团队研发新型的固体电解质材料提供了新方法。通过解析材料的结构，科研人员可以理解锂离子如何在固体电解质里传输，从而指导他们设计更好的固体电解质材料，让锂离子跑得更快。

不久后，夏威团队的相关成果就登上了《自然-通讯》期刊：他们提出阴离子簇交联化学设计策略，成功开发出聚阴离子稳定的低锂含量非晶卤化物电解质，解决了传统卤化物固态电解质高锂依赖、成本高昂、空气敏感性强的行业痛点。

其中重要的创新之处就在于他们利用先进中子和同步辐射结构表征、计算模拟等方法，首次解析了该非晶电解质的高导电机理。“我们花了整整3年时间去解析这个结构。”夏威解释道，对于晶体而言，原子和原子之间是规则排列的，只要知道原子之间的距离和关系，就能无限延展空间，从而解析其结构。而对于非晶材料来说，它失去了这种“规则”，因此团队利用中子和同步辐射全散射PDF分析技术，得到材料中原子对之间的相互关系，然后结合机器学习的理论模拟，对材料结构进行了解析。

“这个工作非常有意义，不只是对研究固体电解质、固态电池，对非晶材料领域的研究也提供了重要理论与技术支持。”夏威说。