

# 2018年清洁能源开发热点回眸

李存璞, 黄寻, 魏子栋\*

重庆大学化学化工学院, 重庆 400044

**摘要** 2018年清洁能源领域取得了一系列激动人心的进展,提出了液态阳光的概念,不依赖p-n结的光伏转化新原理被发现以及锂硫电池步入商业化应用等。本文评述了太阳能电池、燃料电池、锂电池及生物质能源等技术在2018年的重要突破,并展望了未来清洁能源领域的发展方向。

**关键词** 清洁能源;液态阳光;燃料电池;锂电池;生物质能源

能源是现代人类社会最重要的基础资源,也是每个人不可或缺的生活资料。2018年是能源领域飞速发展的一年,在以新型能源替代传统化石燃料领域取得了一系列突破性进展:提出了“液态阳光”概念,旨在建立全球零排放能源系统;各类新型太阳能电池性能纪录不断刷新;新型二次电池继续广泛应用于电动汽车、手持电子设备等领域,且电池的容量与充放电效率均有了长足的进步;生物质能源转化也越来越引起重视。

## 1 液态阳光概念推动下的零排放能源系统

中国科学院院士白春礼等在2018年提出了液态阳光(Liquid sunshine)的概念<sup>[1]</sup>,为化石燃料枯竭的未来提供了一种可能的能源解决方案。如图1所示,液态阳光是一整套的能源解决方案,利用阳光、水、CO<sub>2</sub>生产性能稳定、能量密度大、适应国际运输和分发的液态醇类燃料,并通过液态醇类燃料的清洁转化和排放CO<sub>2</sub>的重新循环,最终实现CO<sub>2</sub>的零排放。

经济(economy)、能源(energy)、环境(environment)

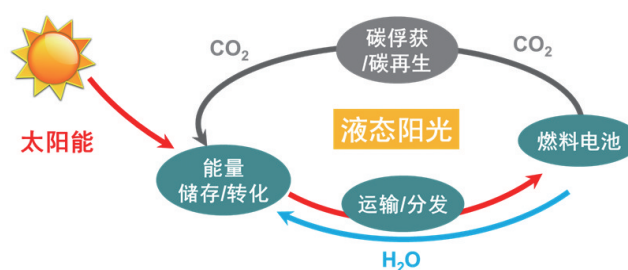


图1 液态阳光能源方案示意

Fig. 1 Concept of the liquid sunshine

为要素构成的3E系统的协调和可持续发展是未来人类社会面临的共同目标和挑战。通过如图2所示的能源-物质转化过程,醇类可以作为液态的太阳能载体、氢气载体及电力载体<sup>[1]</sup>。从经济性上考量,醇类的运输成本远低于直接输送电力或者输送H<sub>2</sub>等气体;而从能源角度考虑,醇类可以方便地通过重整技术转化为H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>等物质或者直接转化为能量;从环境角度而言,醇类的生产过程可以有效减少大气中过量的CO<sub>2</sub>气体,缓解温室效应。因此,选择醇类物质作为储存太阳能的载体,通过发展CO<sub>2</sub>固定技术、醇类重整技术和燃料电池技

收稿日期:2018-01-05;修回日期:2018-01-10

基金项目:国家自然科学基金项目(21606027, 21802011)

作者简介:李存璞,副教授,研究方向为锂硫电池、燃料电池,电子信箱:lcp@cqu.edu.cn;魏子栋(通信作者),教授,研究方向为新能源材料,电子信箱:zdwei@cqu.edu.cn

引用格式:李存璞,黄寻,魏子栋. 2018年清洁能源开发热点回眸[J]. 科技导报, 2019, 37(1): 113-120; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2019.01.012

术,能够最终实现能量的低成本全球化分发,这对未来世界的能源格局将产生深远的影响。

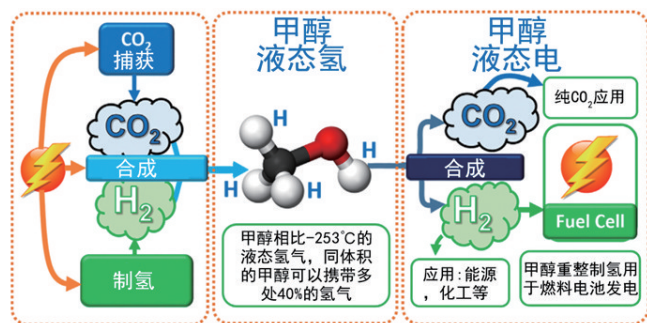


图2 醇类作为液态阳光的具体实施示意

Fig. 2 Deployment diagram of liquid sunshine based on methanol

液态阳光系统的关键技术之一在于如何通过光/电解水高效获得氢气。目前,电解水析氢反应已有很深入的研究,具备了大规模应用的基础,但光催化水分解产氢仍然存在反应速率低、太阳能转换效率低等问题。模拟自然界光合作用过程构建人工Z型光催化水分解系统,使析氧半反应(OER)和析氢半反应(HER)通过电子转移介质相结合,可以扩大光催化剂的候选范围并提高系统的量子效率。针对传统Z型水分解过程中电子介质氧化还原所引起的能量损失,中国科学院大连化学物理研究所李灿团队将氧化还原液流电池与Z型水分解系统整合,通过共享两种氧化还原对来提高整个系统的太阳能转换效率<sup>[2]</sup>。

CO<sub>2</sub>是一种相对稳定的物质,其C=O键能高达806 kJ/mol。尽管可以在光电作用下还原生成CO、甲醇以及C<sub>2</sub>以上燃料,其反应活性和选择性调控仍然很困难。近年来,Ni、Co、Fe、Zn、Cu等元素构成的单原子催化剂被证明在电化学还原CO<sub>2</sub>反应中具有很高的催化活性和法拉第效率。例如,以氮掺杂石墨烯负载的Ni单原子在CO<sub>2</sub>电还原中实现了350 A/g Cat的电流密度(过电势仅0.61 V),并且法拉第效率达到了97%<sup>[3]</sup>。以CO为活性中心的单原子催化剂同样实现了很高的CO<sub>2</sub>转化活性、稳定性以及接近100%的CO生成法拉第效率。这些催化剂不含贵金属催化剂,同时在电化学条件下具有很高的稳定性,有望在今后实现大规模应用<sup>[4-5]</sup>。

植物的光合作用是一种天然的固定CO<sub>2</sub>、将太阳能转化为化学能的解决方案,具有清洁、自组装、可持续

和高效的光电荷分离效率等优势,如何利用和模拟光合作用的高光合效率来驱动具有挑战性的化学转化是目前的研究热点。中国科学院生物物理研究所王江云课题组设计了一种可以基因编码的光敏蛋白质,它具有在光照条件下还原CO<sub>2</sub>生成CO的活性,量子产率为2.6%,高于大部分已报道的CO<sub>2</sub>光还原催化剂,从而成功模拟了天然光合作用系统吸收光能、催化CO<sub>2</sub>还原的功能<sup>[6]</sup>。

除此之外,亦有学者倾向于采用液态氨作为阳光的载体。Service在2018年发表文章建议通过发展光电催化合成氨的技术,依托现在成熟的液氨输送体系实现未来全球范围的清洁能源供给<sup>[7]</sup>。采用电化学方法将N<sub>2</sub>还原为NH<sub>3</sub>是近年来的能源和催化领域的另一个研究热点。虽然NH<sub>3</sub>不能直接作为燃料提供能源,但作为一种大宗基础化工原料,每年Haber-Bosch工艺合成氨工业消耗了全球2%的能源,并且每生产1 t NH<sub>3</sub>伴随排放1.67 t CO<sub>2</sub>。因此,如果能采用清洁能源合成氨,则可节省大量化石燃料,避免CO<sub>2</sub>排放,间接实现了绿色能源的利用,同时反应可以在温和条件下进行。然而,N<sub>2</sub>还原比CO<sub>2</sub>更困难,目前所报道的电化学氮还原速率还很低,法拉第效率也不高。2018年,《Advanced Materials》报道了在Ru单原子催化剂作用下,N<sub>2</sub>阴极还原速率可达120.9 μg NH<sub>3</sub>/(g Cat·h),比之前的最高纪录还要高一个数量级,同时法拉第效率接近30%<sup>[8]</sup>。

## 2 太阳能电池理论与效率新突破

由于太阳能来源直接、应用场景广泛,被认为是最理想的清洁能源。太阳能电池的研究一直以来也是能源领域的研究热点。尽管在2016年多结太阳能电池创造的46%的效率记录还未被打破,但一些振奋人心的进展仍值得关注。首先是提出不依赖pn结的挠曲光伏效应,这一全新效应将有助于进一步提升太阳能电池转换效率;此外,有机太阳能电池、本征薄膜异质结太阳能电池和钙钛矿太阳能电池等多类太阳能电池的转换效率纪录被刷新。

传统的太阳能电池的光电转化效率受限于Shockley-Queisser极限,2018年英国华威大学的Alexe报道了一种可以不依赖pn结产生体光伏效应的新型太阳能电池原理<sup>[9]</sup>。这一被称作挠曲光伏效应(flexo-photovolta-

ic effect)来源于许多半导体材料均具有的挠曲电效应(flexoelectricity),因此通过在各类半导体材料上获得光致应力梯度,则可以产生光电流。利用这一发现,现有太阳能电池的效率将有望进一步提升。

有机太阳能电池使用小分子有机物或导电聚合物来吸收光并产生电荷转移,因此成本低廉,且可被弯曲、折叠成任意形状、能够被大面积印刷,因而被认为是最为理想的移动设备及可穿戴设备的太阳能电池。2018年,南开大学陈永胜团队成功的将有机太阳能电池的效率刷新至17.3%<sup>[10]</sup>,而此前有机太阳能电池的效率一直在15%左右。通过设计和调控有机材料的能带结构,传统有机太阳能电池材料无法解决的低电子迁移率问题被得到了有效解决。而利用此技术,有机太阳能电池的理论效率可望进一步提升至25%。

本征薄膜异质结太阳能电池(heterojunction with intrinsic thin-layer, HIT),由本征钝化层沉积在a-Si/c-Si界面处而形成pn结,因此具有极低的点穴损失,可以获得较高的开路电压( $V_{oc}=740$  mV)。HIT技术在1990年由日本三洋公司开发,随着2015年技术专利的过期,迅速成为太阳能电池领域的研究热点。在2018年,HIT电池的实用面积太阳能记录再被刷新。2018年2月,松下公司研发出了效率高达24.7%的HIT太阳能电池,是实用面积(100 cm<sup>2</sup>以上)晶硅太阳能电池的世界最高效率。

钙钛矿太阳能电池是利用钙钛矿型的有机金属卤化物半导体作为吸光材料,激发电子进入TiO<sub>2</sub>实现光电转换,其原理类似于有机染料敏化太阳能电池。由于其具有材料价格低廉、制造工艺简单且光电转换效率高等优点,成为最受关注太阳能电池的材料之一。2018年12月,英国牛津光伏太阳能公司在perovskite-silicon串联太阳能电池上取得了28%的效率,打破了自己保持的世界纪录,足以媲美多晶硅以及CuInGaSe、CdTe薄膜太阳能电池。然而,这些高性能钙钛矿太阳能电池(光电效率>20%)材料中含有溴元素和甲基胺,使电池的理论光电效率和稳定性下降。因此,如何提高钙钛矿太阳能电池的稳定性成为了研究重点。瑞士科学家制备了一种不含溴和甲基胺的钙钛矿太阳能电池,其光电效率达到了20.35%,同时在模拟太阳光照下其性能可以维持1000 h,为钙钛矿太阳能电池的商业化提供了一种思路<sup>[11]</sup>。

### 3 燃料电池技术遍地开花

2018年各类燃料电池技术迅猛发展,除了传统研究热点氢能燃料电池之外,采用液体或固体燃料的燃料电池技术也取得了突破性进展。传统意义上的“电池”是在固定的容器中储存定量的化学物质产生电能,而燃料电池则将燃料和氧化剂分别通入固定的电化学反应池中,将化学能转化为电能,因此具有类似内燃机可快速补充燃料的特点。但由于其直接将化学能转化为电能,不需要通过热机发电过程的“化学能-热能-机械能-电能”等步骤,理论能量转化效率不受卡诺循环限制。

#### 3.1 单原子催化技术进一步降低燃料电池贵金属用量

在燃料电池的技术发展中,氧还原催化技术在2018年取得了长足的发展。大多数的燃料电池的氧化剂均为氧气,而氧气的还原过程本身较为复杂,需要得到4个电子才能将一个氧气分子彻底还原,因此氧还原催化剂的开发一直是燃料电池领域的热点问题。Pt等贵金属具有最优的氧还原催化活性,但Pt的储量稀少,价格昂贵,严重制约了燃料电池的商业化应用。单原子技术采用不同的非贵金属作为载体,而将具有催化作用的贵金属元素均匀地负载在载体上,实现了每一原子催化剂的有效利用。与传统纳米尺度催化剂相比,单原子催化剂所暴露出的催化活性位点实现了数量级的提升,使得Pt催化剂的原子利用率得到有效提高。如中国科学院长春应用化学研究所徐维林等所报道的纯碳负载的单原子Pt催化剂,其催化氧还原活性可达到0.09 g Pt/kW<sup>[12]</sup>。

此外,聚电解质燃料电池的工况在2018年被进一步拓展。碱性环境下氧还原的动力学过程相比酸性环境较为迅捷,但受限于碱性环境下内电路传递离子OH<sup>-</sup>较慢的迁移速率,其功率密度一直难以超越以H<sup>+</sup>为迁移离子的酸性燃料电池。为解决这一问题,武汉大学庄林等通过碱性聚电解质技术的发展,在80℃实现了氢氧燃料电池2 W/cm<sup>2</sup>的功率突破<sup>[13]</sup>,可以与酸性氢氧燃料电池相媲美。

#### 3.2 长寿命高温燃料电池取得突破

更高温度的氢氧燃料电池技术在2018年取得了突破进展。提高燃料电池反应温度可以使得燃料电池所用燃料的选择范围扩大至各类碳氢化合物,传质过程

也随着燃料和水的充分气化变得简单,因此一直以来作为燃料电池重要的分支被广泛研究。高温燃料电池面临的主要问题在于电池工作中产生的积碳和硫中毒会限制燃料电池的使用寿命。2018年《Nature》报道了美国科罗拉多州立矿业学院 Duan 等发明的一类可长期稳定工作的、不产生积碳、不会硫中毒的质子陶瓷燃料电池<sup>[14]</sup>。该燃料电池可以在使用 11 类燃料情况下稳定工作超过 1000 h,部分燃料甚至可以稳定工作超过 6000 h,该研究证实了 SrTiO<sub>3</sub> 表面原位溶出的 Ni 纳米颗粒可以有效去除电池工作中产生的积碳,并防止硫中毒。除了高温燃料电池稳定性和寿命的提升,质子陶瓷燃料电池的功率亦取得了突破。韩国科技大学 KIST 校区的 Lee 等通过制备 BaCe<sub>0.55</sub>Zr<sub>0.3</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub> (BCZY3) 陶瓷薄膜实现了在 600°C 时功率 1.3 W/cm<sup>2</sup> 的突破<sup>[15]</sup>,美国西北大学的 Haile 等则在 500°C 下获得了功率超过 0.5 W/cm<sup>2</sup>、可耐受 CO<sub>2</sub> 的质子陶瓷膜燃料电池<sup>[16]</sup>。2018 年,寿命长、功率大以及耐受能力更强的燃料电池的研究成果为今后高温燃料电池的研究提供了值得借鉴的新思路,有助于早日实现高温燃料电池的商业化应用。

### 3.3 金属锂-空气燃料电池将走出实验室

金属-空气燃料电池简称作金属-空气电池,由于其采用密度更小的固体作为燃料,且作为还原剂的活泼金属具有更负的电极电势,因而具有补充燃料方便、体积能量密度更大及电池电压更高等优点。锂-空气电池与传统的锂电池相比,其直接采用锂作为负极材料,且不需要在电池中安置对应的正极材料,而是直接从空气中获得氧气作为氧化剂,因此其理论容量远高于现有的锂离子电池。作为一种二次燃料电池,放电过程金属 Li 被摄入的氧气所氧化,而充电过程氧化锂被重新还原成金属锂和氧气,因此在使用过程必须能够克服空气中其他杂质气体如 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub> 等气体的影响。2018 年伊利诺伊大学香槟分校的 Salehikhoin 和美国阿贡国家实验室的 Curtiss 等报道了首个可以真正在空气中长期工作的锂-空气电池<sup>[17]</sup>。该报道一方面采用碳酸锂/炭等对锂电极进行涂层保护,另一方面筛选了合适的电解液拽住混入的 CO<sub>2</sub> 和水,避免副产物的产生,实现了电池在空气中稳定循环 700 圈。

此外,加拿大水牛城大学 Nazar 等将锂-空气电池的电化学过程进一步拓展<sup>[18]</sup>,首次实现了 4 电子过程的 Li-O<sub>2</sub> 氧化还原过程,显著提升了锂-空气电池的功率密度。如图 3 所示<sup>[18]</sup>,通过升高电池工作温度,锂与氧

气的电化学反应在热力学上会从 2 电子过程向 4 电子过程发生转变,因此通过选择合适的反应温度(150°C)和氧还原/氧析出含镍的催化剂,可以使 4 电子过程的锂氧可逆氧化还原过程的库伦效率接近 100%,进一步提高了锂空气电池的理论能量密度。

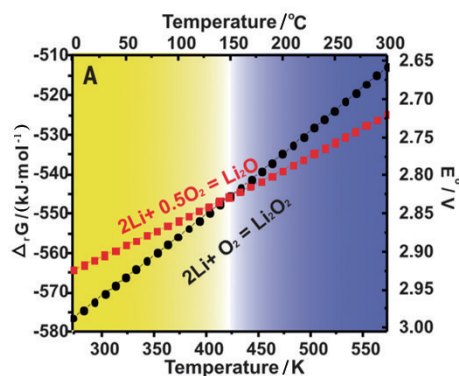


图3 锂-氧空气电池热力学过程与温度关系

Fig. 3 Thermodynamics of Li-O<sub>2</sub> cell at different temperatures

## 4 新能源汽车推动锂电池技术进步

2018 年 11 月 15 日,全国政协副主席、中国科协主席万钢在《人民日报》撰文《促进新能源汽车产业健康发展》,强调“2017 年以来,插电式混合动力乘用车呈快速增长趋势,应及时推动插电式混合动力向增程式混合动力发展,充分利用内燃机领域新技术,……,促进内燃机与电驱动技术的融合发展,在带动产能转换的同时,使排放降到更低,有效支撑产业转型升级。”国家发展和改革委员会《汽车产业投资管理规定(征求意见稿)》中将增程式纯电动汽车、插电式纯电动汽车和燃料电池汽车等均归于纯电动投资项目,意味着在政策上以锂电池为主的插电式纯电动汽车的市场份额将被增程式纯电动汽车稀释。

尽管插电式纯电动汽车并非新鲜产物,但真正推动插电式纯电动汽车与传统内燃机汽车竞争的是 2012 年特斯拉公司推出的 Model S。近年来,国内传统汽车厂商如比亚迪、长安汽车等也纷纷投产插电式纯电动汽车,互联网公司如“蔚来汽车”“威马汽车”等也在市场的驱动下开始进入汽车市场。尽管中国新能源汽车在 2018 年的销量已经突破 100 万辆,但其续航、充电速率和安全问题却难以令人满意,国内外政策制定机构与消费者开始理性看待新能源汽车的未来发展道

路,这也是“增程式纯电动汽车”这一依靠内燃机发电、电动机推动车辆汽车行驶的“混合型”汽车被重新提上日程的原因,毕竟在锂电池上述问题解决之前,插电式纯电动汽车还很难在体验上与传统燃油汽车媲美。

#### 4.1 新型大容量金属锂电池实现从实验室到车间的突破

目前,新能源汽车最为广泛使用的电池是以锂元素为核心的锂离子电池,其正极材料多为钴酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂等锂盐,负极材料则主要依赖于石墨材料,通过锂离子的插层实现电池的充放电。如图4所示,虽然锂元素本身是核质比最高的金属,但电池本身的体积比容量与质量比容量受制于锂盐、石墨、电解液等材料 and 隔膜、壳体等附加部件,目前质量比容量最高的锂离子电池也仅能达到  $250 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ , 相比汽油低了一个数量级<sup>[19]</sup>,也成为充电电池汽车续航里程不足的主要原因。用金属锂单质取代锂盐,可以将电池能量密度提升至约  $440 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ ;而进一步的采用S单质代替石墨作为电极材料,可以将容量进一步提升至约  $950 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 。

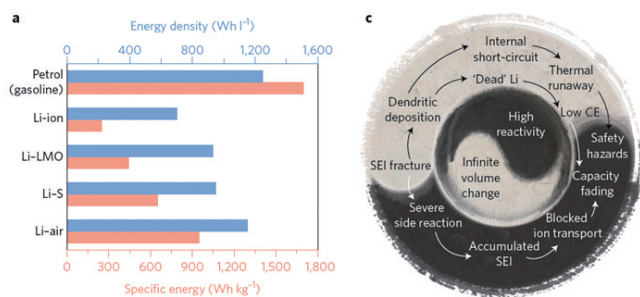


图4 金属锂电池的机遇与挑战

Fig. 4 Challenges and opportunities of metal-lithium battery

2018年科学家对金属锂负极在充放电过程中的变化过程和机制进行了深入探讨,以期彻底将金属锂负极实用化。斯坦福大学的崔屹等在2017年深入研究了金属锂电极在充放电过程中的变化情况,探讨了抑制剂对金属锂电极表面的固体电解质膜(SEI膜)的形成产生的影响<sup>[20]</sup>,并在2018年揭示了金属锂通过SEI的剥离机制,深入讨论了SEI膜的结构与性质对于金属锂剥离过程的重要影响<sup>[21]</sup>。这两项基础工作揭示了金属锂电极的界面过程,对有的放矢地筛选电解液配方、优化电极保护层结构、实现金属锂电池的商业化应用具有重要意义。

除此之外,多种抑制金属锂电极枝晶形成的方法也被提出。锂枝晶是金属锂电极使用过程中的一个致命问题,枝晶不均匀生长有可能刺穿隔膜导致电池安全性下降,枝晶的断裂则会使得电极材料流失,形成“死锂”。传统的方法多采用物理或化学方法来阻止枝晶生长,但堵不如疏,姜汉卿等通过理解锂枝晶的生成机制,认为金属沉积过程中的应力是造成锂枝晶产生的关键原因,并因此开展了“释放锂沉积应力”的工作<sup>[22]</sup>。这一工作的从源头出发,解决了锂枝晶问题,其提出的新的锂枝晶生长-抑制模型有望进一步推动金属锂电极的商用化。

在增加电池容量方面,随着金属锂负极的发展,如图5所示<sup>[23]</sup>,硫取代石墨或锂盐作为电池正极材料可以进一步提高电池的能量密度,其原因在于硫可以通过多步的电化学过程,从S<sub>8</sub>分子最终转变为Li<sub>2</sub>S离子化合物,理论比容量远高于现有材料。但锂硫电池存在的几个关键问题还未得到完美解决,主要原因在于S<sub>8</sub>的还原需要经过多个步骤鱼贯被还原为Li<sub>2</sub>S<sub>8</sub>、Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub>、Li<sub>2</sub>S<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>和Li<sub>2</sub>S。这一多步骤的还原过程中会伴随3个问题:中间产物提及膨胀造成电极结构被破坏;含硫物质电子传导率低下;Li<sub>2</sub>S<sub>8</sub>、Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub>、Li<sub>2</sub>S<sub>4</sub>这3个多硫化物分子会溶解流失。

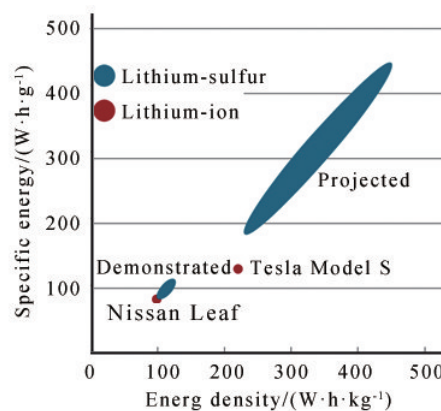


图5 锂硫电池的性能优异,有望成为更小、更轻的下一代锂离子电池

Fig. 5 Lithium-sulfur batteries having the potential to be both smaller and lighter lithium-ion batteries

随着理论的发展和新材料的开发,近年来锂硫电池的应用获突破:2016年,美国Sion Power公司成功研发出可用在无人机和电动汽车上,并于2017年上市;2018年,中国科学院大连化学物理研究所陈剑等刷新

了二次锂硫电池比容量记录,达到了  $609 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ ,并且在 2018 年成功地驱动了大翼展无人机展开了试飞。伴随着锂硫电池初步商业化应用,锂硫电池的关键材料开发也进入了新阶段。《Science》发表了题为《Lithium-sulfur batteries poised for leap》的展望文章,评述了未来锂硫电池需要进一步发展的关键技术<sup>[23]</sup>:优化硫正极的结构设计来提高电子导电性、减缓体积膨胀效应、抑制多硫化物流失;开发新型隔膜和电解液以抑制多硫化物穿梭;研发适应硫正极的锂负极材料的等。

#### 4.2 锂电池的安全问题:从液态到固态

除了开发新型金属锂电池来增加锂电池容量之外,现有锂电池的安全性问题亦被人诟病,各种关于纯电动汽车电池、移动电话电池(如三星 Note 7)、充电宝电池自燃和爆炸等事件层出不穷。目前广泛商用的锂离子电池的自燃多是因为电池内部短路、散热不充分等原因造成的热量积累,使得电池内部有机电解液气化,电池膨胀、破裂并最终自燃。此外,以金属锂作为负极材料时,由于锂本身为活泼金属,一旦遇到空气或水分即会发生反应并大量放电,引发燃烧、爆炸。

2018 年,斯坦福大学崔屹等在《Science Advances》上撰写了关于锂电池安全问题的综述文章<sup>[24]</sup>。作为成熟的商业产品,即便已经有几十年的发展历史,锂电池的安全问题仍未完全解决,如图 6<sup>[24]</sup>所示,经过 3 个阶段的热失控过程,锂电池会最终发生自燃或爆炸。由于锂电池的热失控涉及许多复杂的化学反应,仅仅针对单个问题点进行材料革新并不能彻底解决锂电的安全问题。崔屹等提出未来系统解决安全问题的关键点包括实现电池的原位监测,发展热安全的高分子隔膜材料,以及利用固体电解质替代现有的溶液电解质发展全固态锂离子电池。Goodenough 等在 2018 年发表了题

为《How we made the Li-ion rechargeable battery》的回顾性文章<sup>[25]</sup>,其中也强调了未来锂电的发展方向应当是全固态锂电池。

2018 年针对固体电解质存在的问题,学界在固体电解质与电极材料界面作用和锂离子传导效率方面产生了大量有价值的工作,如加拿大西安大略大学孙学良团队采用的有机无机混合中间层法,实现了金属锂和硫化物电解质之间的良好接触,起到了避免锂枝晶产生的效果<sup>[26]</sup>;日本松下公司团队以  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  (LYC) 和  $\text{Li}_3\text{YBr}_6$  (LYB) 等卤化物作为固体电解质<sup>[27]</sup>,实现了超过  $1 \text{ mS}/\text{cm}$  的锂离子传导率。固体电解质的发展不仅可以彻底解决锂电池安全问题,也给更高电压、更低成本的其他金属电池提供了实践基础,如 Goodenough 等在《Chem》杂志发表的关于高能量密度可充电钠电池的研究论文,其实施也建立在固体电解质材料成功研究的基础之上<sup>[28]</sup>。

## 5 生物质能

生物质是一种可持续性碳源,利用生物质提供能源的过程中不会额外排放  $\text{CO}_2$ ,是化石能源的最佳替代产品之一。美国能源部的“billion-ton vision”希望在今后生物质基能源能够取代 30% 的石油。中国作为农业大国,每年会产生大量秸秆,如能够将这些生物质加以利用,不但能调整能源结构,减少  $\text{CO}_2$  排放,而且可以缓解因焚烧秸秆所带来的环境问题。

火力发电可以直接将生物质高效转化为电能,驱动电动汽车行驶。但局限于电池重量,对于大型交通工具(例如飞机、轮船),将生物质转化为便于储存和运输的生物质柴油或煤油仍然是最佳选择。目前,以木质纤维素为原料合成燃料还存在过程复杂、产物选择性低、能量综合利用效率低等问题,2018 年的研究热点和进展均集中在某些具体的反应上。例如,针对以往生物质合成的航空燃油中直链和支链烷烃过高的问题,中国科学院大连化学物理研究所张涛等以生物质基甲基苯甲醛和环己酮为原料合成了具有高密度和高热量的多环烷烃,可作生物质航空煤油的添加剂<sup>[29]</sup>。浙江大学肖丰收等通过在 Pd 纳米颗粒周围构筑亲水的沸石分子筛骨架,沸石亲水孔道调控一系列反应物、中间产物和目标产物分子的扩散效率,实现了糠醛高选择性氢化制备生物呋喃,达到接近 100% 的糠醛转化率和

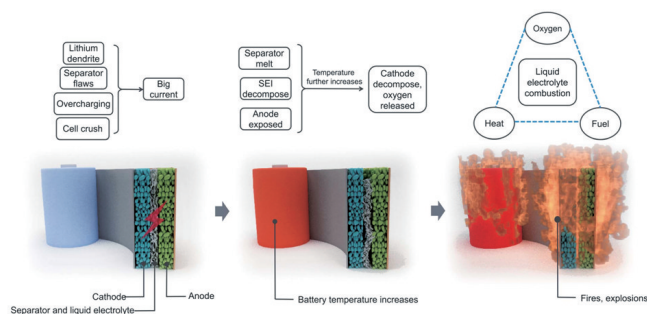


图 6 锂电池热失控并自燃的 3 个阶段

Fig. 6 The three stages of the thermal runaway process of lithium battery

咪喃选择性<sup>[30]</sup>。此外,在生物质转化为能源原料的研究中,如何将植物的主要成分,纤维素进行绿色转化取得了重要突破,加拿大麦吉尔大学的Hammerer等报道了直接利用酶在无溶剂条件下转化纤维素为葡萄糖的重要工作<sup>[31]</sup>,这一工作摒弃了现有的处理方法所使用的大量溶剂,实现了在绿色条件下高产率的转化过程,这对将大宗生物质转化为能源原料和其他化学品具有重要的意义<sup>[32]</sup>。

## 6 结论

能源问题是人类在21世纪面临的关键科学问题之一,2018年清洁能源在液态阳光、太阳能电池、燃料电池、锂电池以及生物质能源等方面均取得了一定的进展,新理论的出现、新机理的探索、新材料的开发在实验室中大放异彩,也有新的技术开始从实验室走向市场,在市场上的一些产品又产生新的需求反馈至实验室进行深入探究。

### 参考文献(References)

- [1] Shih C F, Zhang T, Li J, et al. Powering the future with liquid sunshine[J]. *Joule*, 2018, 2(10): 1925–1949.
- [2] Li Z, Wang W, Liao S, et al. Integrating a redox flow battery into a Z-scheme water splitting system for enhancing the solar energy conversion efficiency[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, doi: 10.1039/c8ee01299g.
- [3] Lee S K, Kondo M, Okamura M, et al. Function-Integrated Ru catalyst for photochemical CP<sub>2</sub> reduction[J]. *Journal of American Chemistry Society*, 2018, 140(49): 16899–16903.
- [4] Pan Y, Lin R, Chen Y, et al. Design of single-atom Co - N<sub>5</sub> catalytic site: A robust electrocatalyst for CO<sub>2</sub> reduction with nearly 100% CO selectivity and remarkable stability[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(12): 4218–4221.
- [5] Wang X, Chen Z, Zhao X, et al. Regulation of coordination number over single Co sites: Triggering the efficient electroreduction of CO<sub>2</sub>[J]. *Angewandte Chemie*, 2018, 130(7): 1962–1966.
- [6] Liu X, Kang F, Hu C, et al. A genetically encoded photosensitizer protein facilitates the rational design of a miniature photocatalytic CO<sub>2</sub>-reducing enzyme[J]. *Nature chemistry*, 2018, 10(12): 1201.
- [7] Service R F. Liquid sunshine[J]. *Science*, 2018, 361(6398): 120.
- [8] Geng Z, Liu Y, Kong X, et al. Achieving a record-high yield rate of 120.9 μg NH<sub>3</sub> mg cat<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> for N<sub>2</sub> electrochemical reduction over Ru single-atom catalysts[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(40): 1870301.
- [9] Yang M M, Kim D J, Alexe M. Flexo-photovoltaic effect[J]. *Science*, 2018, doi: 10.1126/science.aan3256.
- [10] Meng L, Zhang Y, Wan X, et al. Organic and solution-processed tandem solar cells with 17.3% efficiency[J]. *Science*, 2018, 361(6407): 1094–1098.
- [11] Turren-Cruz S H, Hagfeldt A, Saliba M. Methylammonium-free, high-performance, and stable perovskite solar cells on a planar architecture[J]. *Science*, 2018, 362(6413): 449–453.
- [12] Liu J, Jiao M, Mei B, et al. Carbon-supported divacancy-anchored platinum single-atom electrocatalysts with superhigh Pt utilization for oxygen reduction reaction[J]. *Angewandte Chemie*, 2018, doi: 10.1002/ange.201812423.
- [13] Zhuang L, Li Q, Peng H, et al. Pt is comparable to Pt-Ru on catalyzing the hydrogen oxidation reaction for alkaline polymer electrolyte fuel cells operated at 80°C [J]. *Angewandte Chemie*, 2018, doi: 10.1002/ange.201812662.
- [14] Duan C, Kee R J, Zhu H, et al. Highly durable, coking and sulfur tolerant, fuel-flexible protonic ceramic fuel cells[J]. *Nature*, 2018, 557(7704): 217–222.
- [15] An H, Lee H W, Kim B K, et al. A 5×5 cm<sup>2</sup> protonic ceramic fuel cell with a power density of 1.3 W·cm<sup>-2</sup> at 600°C[J]. *Nature Energy*, 2018, 3(10): 870–875.
- [16] Choi S, Kucharczyk C J, Liang Y, et al. Exceptional power density and stability at intermediate temperatures in protonic ceramic fuel cells[J]. *Nature Energy*, 2018, 3(3): 202–210.
- [17] Asadi M, Sayahpour B, Abbasi P, et al. A lithium-oxygen battery with a long cycle life in an air-like atmosphere[J]. *Nature*, 2018, 555(7697): 502–506.
- [18] Xia C, Kwok C Y, Nazar L F. A high-energy-density lithium-oxygen battery based on a reversible four-electron conversion to lithium oxide[J]. *Science*, 2018, 361(6404): 777–781.
- [19] Lin D, Liu Y, Cui Y. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries[J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12(3): 194–206.
- [20] Shi F, Pei A, Vailionis A, et al. Strong texturing of lithium metal in batteries[J]. *PNAS*, 2017, 114(46): 12138–12143.
- [21] Shi F, Pei A, Boyle D T, et al. Lithium metal stripping beneath the solid electrolyte interphase[J]. *PNAS*, 2018, 115(34): 8529–8534.
- [22] Wang X, Zeng W, Hong L, et al. Stress-driven lithium dendrite growth mechanism and dendrite mitigation by electroplating on soft substrates[J]. *Nature Energy*, 2018, 3(3): 227–235.
- [23] Service R F. Lithium-sulfur batteries poised for leap[J]. *Science*, 2018, 359(6380): 1080–1081.
- [24] Liu K, Liu Y, Lin D, et al. Materials for lithium-ion battery

- safety[J]. *Science Advances*, 2018, 4(6): eaas9820.
- [25] Goodenough J B. How we made the Li-ion rechargeable battery[J]. *Nature Electronics*, 2018, doi: 10.1038/s41928-018-0048-6.
- [26] Wang C, Zhao Y, Sun Q, et al. Stabilizing interface between  $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$  and Li metal by molecular layer deposition[J]. *Nano Energy*, 2018, 53: 168-174.
- [27] Asano T, Sakai A, Ouchi S, et al. Solid halide electrolytes with high lithium-ion conductivity for application in 4 V class bulk-type all-solid-state batteries[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(44): 1803075.
- [28] Gao H, Xin S, Xue L, et al. Stabilizing a high-energy-density rechargeable sodium battery with a solid electrolyte[J]. *Chem*, 2018, 4(4): 833-844.
- [29] Xu J L, Li N, Li G Y, et al. Synthesis of high-density aviation fuels with methyl benzaldehyde and cyclohexanone[J]. *Green Chemistry*, 2018, 20, 3753-3761.
- [30] Wang C T, Liu Z Q, Wang L, et al. Importance of zeolite wettability for selective hydrogenation of furfural over Pd@Zeolite catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(1): 474-481.
- [31] Hammerer F, Loots L, Do J L, et al. Solvent-free enzyme activity: Quick, high-yielding mechanoenzymatic hydrolysis of cellulose into glucose[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(10): 2621-2624.
- [32] Gallagher J. Breaking down biomass[J]. *Nature Energy*, 2018, 3(3): 162.

## Review on research hotspots of clean energy in 2018

LI Cunpu, HUANG Xun, WEI Zidong\*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China

**Abstract** In 2018, many exciting breakthroughs were achieved in the clean energy field, e.g., the liquid sunshine concept, photovoltaic effect in the absence of a p-n junction, and commercialization of Li-sulfur battery. In this paper, we introduce the concept of liquid sunshine, review the representative hotspots in fuel cell, lithium battery and biomass energy, and prospect the future development of clean energy.

**Keywords** clean energy; liquid sunshine; fuel cell; lithium battery; biomass energy ●



(责任编辑 祝叶华)