

2019年清洁能源开发热点回眸

李存璞, 唐红安, 魏子栋*

重庆大学化学化工学院, 重庆 400044

摘要 清洁能源开发研究在2019年继续保持火热的发展劲头,取得了一系列丰硕的研究成果。小分子催化转化研究为实现清洁能源融合发展,能源系统零排放持续发力;太阳能电池的稳定性和效率突破不断,燃料电池技术逐渐完善以及大数据与机器学习引入锂电池领域进一步促进新能源汽车时代的到来。本文评述了小分子催化转化,太阳能电池、燃料电池、锂电池及生物质能等能源技术在2019年取得的一些进展,并对目前清洁能源的发展状况进行了分析与总结。

关键词 清洁能源;小分子催化转化;燃料电池;锂电池;生物质能

进入21世纪以来,清洁、低碳的能源发展路径已成为国际共识。2019年以来,在能源革命新战略指导下,中国的能源转型发展取得了积极成果:继2018年“液态阳光”概念的提出,实现如 H_2O 、 CO_2 、 NH_3 等小分子向清洁燃料的转化,能源低成本化和全球化,构建零排放能源系统的愿景如火如荼;小分子光、电催化转化方面的研究此起彼伏,逐步向市场化靠近;新型太阳能电池不仅在光电转化能量转化效率上逐渐向理论值靠近,稳定性和耐受性也不断刷新记录;燃料电池技术进一步完善;大数据与机器学习等开始跨领域介入推动锂电池动力电池汽车的全球化布局;生物质能源在催化领域继续保持快速发展,为新能源时代的到来增砖添瓦。

1 小分子催化转化,实现清洁能源融合发展

以电能为中间能量转换形式,实现如太阳能、清洁化学能等其他各种形式能量转化,是目前清洁能源发展的主要途径。结合全球化石燃料短缺,环境污染严重的严峻形势,新型清洁能源的开发和替换显得十分紧要。2018年“液态阳光”概念的提出,给这一紧迫的问题带来了一种统一的解决方案。利用光、电等可持续能源,将一些小分子化合物如 H_2O 、 CO_2 、 NH_3 等转化为氢气、醇类等绿色燃料或者一些耗能、污染较重的大宗化工品,直接或间接取代传统化石燃料,可以促进传统化石燃料向清

收稿日期:2019-12-13;修回日期:2019-12-30

基金项目:国家自然科学基金项目(21606027);中央高校基本科研业务费专项(2019CDJGFHX001)

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:lep@cqu.edu.cn;魏子栋(通信作者),教授,研究方向为电化学和先进能源系统,电子信箱:zdwei@cqu.edu.cn

引用格式:李存璞,唐红安,魏子栋. 2019年清洁能源开发热点回眸[J]. 科技导报, 2020, 38(1): 125-136; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2020.01.011

洁能源过渡,为太阳能、电能、风能、潮汐能和清洁的
化学能等清洁能源之间融合发展,实现能源低成本化和
全球化提供了一个很好的着力点。

以电能为中间转化能源,醇类、氢气等清洁化学燃料
或大宗化工品为载体,实现太阳能、潮汐能、风能、地
热能、水力势能等各种能源的有效转换和转移,一方面
可实现能量转化效率的大幅度提高,摆脱现有技术的理
论限制,实现生产力的全球化;另一方面,相比以往高成
本的传统技术,融合发展的清洁能源可有效减少能源的
内耗,引入的清洁能源亦可以有效实现能源的低成本化,
提高人们的生活质量;最后,依凭如 H_2O 、 CO_2 等小分
子转换为氢气,醇类等绿色燃料可加速地球生态圈的碳
循环,为目前全球面临的温室效应贡献心力,同时改善
甚至消除因以往不合理、不绿色的旧生产生活模式对
环境带来的巨大压力。总之,通过发展这种小分子催
化转化技术的研究,有望实现能源的极大丰富、环境的
极大改善以及引发经济的极大变革,对未来人们的生产
生活方式带来深远的影响。

1.1 水分解转化促进产业升级换代

水是地球最丰富的资源,利用太阳能或者其他形式能
转换成电能电解水产氢(hydrogen evolution reaction, HER),
是 21 世纪被深入研究的一个课题。2019 年,通过廉价
催化剂实现电解水高效析氢已经具备了大规模应用的基
础:中国石油大学柴永明课题组^[1]报道了一种磷掺杂的
 Fe_3O_4 材料,可以在碱性介质中高效催化 HER (138 mV
达到 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$),并承受 $1000 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的大电流密
度,具有良好的工业应用前景。此外,斯坦福大学 Jara-
millo 团队^[2]以 CoP 为活性物质,通过使用商用质子交
换膜电解槽来评价催化剂在实际应用中的性能,为后期
建立真正商用测试评价手段提供了有效参考。相比电
解水产氢,光解水产氢发展稍显缓慢,构建人工 Z 型光
催化水分解系统,提高系统的量子效率仍是目前的主要
解决方向:瑞士洛桑联邦理工学院 Michael Grätzel 等^[3],
采用单片钙钛矿/硅叠层太阳能电池驱动水分解, TiC
负载的 Pt 纳米簇用作 HER 催化剂, NiFe 层状双氢氧
化物用作析氧(oxygen evolution reaction, OER)催化
剂,太阳能转化效

率可达 18.7%,创下了低成本光催化水分解新纪录。
除此之外,结合阳光、空气将 H_2O 转换为 H_2O_2 是
近年新兴的研究热点。双氧水是世界上最重要的化学
品之一,也是潜在的绿色燃料,目前,工业生产双氧水
主要是通过大规模的集中蒽-醌循环法,这一过程不仅
需要消耗大量的化石燃料,还会产生 CO_2 和各种有机
副产物。目前,学者寄望于通过引入阳光,将空气和水
催化转化为 H_2O_2 ,从而实现工艺的绿色化和非集中
化(图 1)^[4]。但在这个过程中,催化剂的低选择性和后
期产物分离提纯的复杂性限制了其发展。基于此,莱
斯大学汪湔田课题组^[4]设计出一种可以运用固态电解
质连续生产纯双氧水的反应器。该设计采用的多孔固
态电解质层,可以像传统液态电解质一样传输离子,但
又避免了共溶带来的杂质离子。该装置采用廉价的炭
黑作为催化剂,在 $200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下选择
性高达 90% 以上,转化效率可达 $3660 \text{ mol} \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot \text{cat} \cdot \text{h}^{-1}$,
具有规模化应用的前景。此外,美国麻省理工学院
Hatton 等^[6]和中国科学院大连化学物理研究所李焯
等^[5]也分别从流动相以及光电化学池的角度对传统
 H_2O_2 生产工艺进行了改进,取得了显著进展。总之,
这种技术为将来的绿色、可持续、非集中式的化学合
成铺平道路,也为全球水污染较严重的地区用水提供
了一个简单易行的构想。

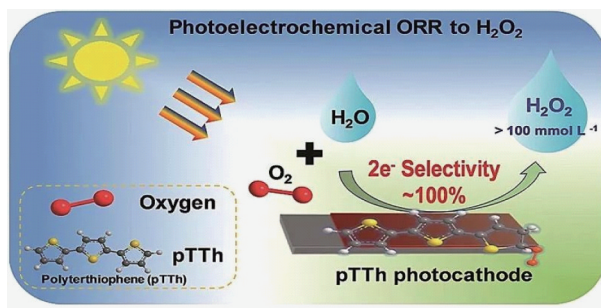


图 1 基于光电化学池高效合成 H_2O_2

1.2 CO_2 还原为储能环保提供新思路

将 CO_2 还原为 CO、甲醇以及 C2 以上的燃料,一方面
可以减弱温室效应,促进地球碳循环;另一方面可以得
到绿色燃料和高附加值的化工产品。对

此,2019年以CO₂为首的低碳小分子的催化转化研究得到了巨大关注,在光催化、电催化和生物催化等方向都取得了不错的进展,其中尤以电催化发展最为迅速。但CO₂还原为多电子转移过程,其动力学较为缓慢,会出现析氢竞争以及目标产物选择性低等问题,限制了其工业化应用的脚步。2019年,学者们在催化转化CO₂获得CO、甲酸等C1产物已经颇见成效。在转化CO的过程中,单原子催化剂表现出优越的催化活性,如清华大学肖海等^[7]创制了一种Cu(0)-Cu(I)双原子催化剂,使得CO₂电还原基元步骤可以直接实现双分子活化,生成CO的法拉第效率高达92%,并极大地抑制了副反应HER的发生。2019年6月,Science也报道了一种超高活性的Fe-N-C单原子催化剂^[8],其可以在低过电位下高选择性将CO₂还原成CO。该催化剂在低达80 mV的过电位下即可还原CO₂,而在340 mV过电位下,CO的电流密度可达94 mA·cm⁻²,摩尔电流密度甚至超过了贵金属Au催化剂。尽管目前基于固相的单原子催化剂表现出很好的催化活性,但其

在高电流密度下的稳定性仍是一个世界性的难题,均相催化剂成为另一个突破口。加拿大不列颠哥伦比亚大学的Berlinguette团队^[9],通过以商业酞菁钴(CoPc)作为均相电催化剂,在液流电池中电催化CO₂还原反应,证明了基于液流电池体系的分子催化剂在CO₂还原反应中的可用性:当液流电池的电流密度为150 mA·cm⁻²时,CoPc催化CO₂还原为CO的选择性高于95%,CoPc在液流电池中也表现出更高的电化学稳定性,在50 mA·cm⁻²的高电流密度下能持续工作100 h以上,为工业化应用指明了前路(图2)^[9]。在转化获得甲酸领域,2019年也取得了很大进展,在CO₂的甲酸转化过程中,如苏州大学李彦光团队^[10]合成了一类具有高度缺陷的金属钼纳米管催化剂,在自行设计的流动相电解池中进行大电流密度测试,电流密度高达210 mA·cm⁻²,甲酸法拉第效率为98%,首次基本满足了商业化应用的技术要求。此外,后续产物分离过程也取得重大突破,一种固态电解质电池被设计出来,实现了浓度高达12 M的纯甲酸溶液的生产^[11]。

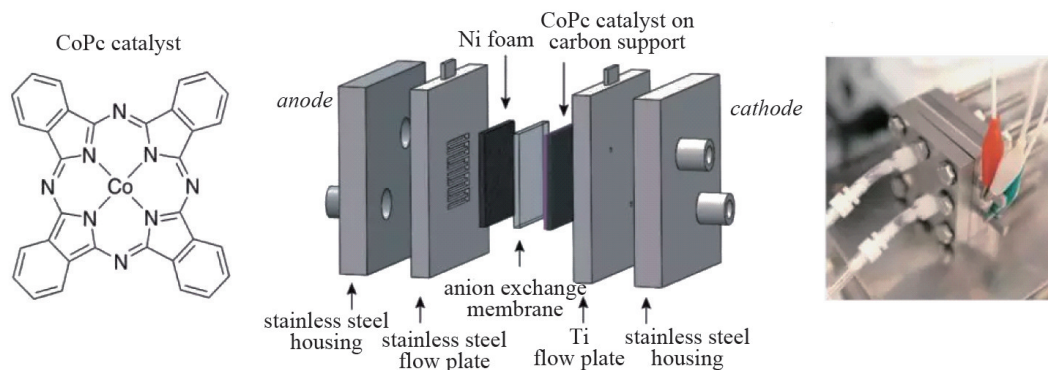


图2 基于酞菁钴分子催化剂组装的液流电池

但对具有更高的工业价值的含两个碳原子及其以上的C₂+产物来说,CO₂还原的反应选择性仍然差强人意,这主要由于二氧化碳深度还原的反应机理及其产物选择性对反应条件的依赖性更高,附加电压、溶液pH值、溶液中各种离子甚至水分子都能改变其反应路径。其中,乙烯和乙醇的CO₂还原合成进展较为出色,如多伦多大学的Sargent教授团队^[12]提出的一种有机分子修饰策略,在中性条件

下,将生成乙烯的法拉第效率提高至了72%,稳定性达到190 h,改良了以往CO₂在强碱电解质下容易生成碳酸盐的弊病。考虑到目前CO₂深度还原的复杂性,也有学者^[13-14]建议利用CO₂还原的C1产物CO,再进行深度还原得到C₂+产物。

除电催化途径,自然界本身就存在非常完善的CO₂固定技术,如植物的光合作用以及一些自养细菌的化能合成作用,其能量来源的绿色可持续

性、转化高选择性具有很高的研究价值。但如何模拟生物体系,从而构建 CO_2 固定人工体系是目前研究的难点。龙金林课题组^[15]受植物光合作用的启发,设计了一种双室人工模拟光合电池,实现产物比例($\text{CO}:\text{H}_2$)可控和有效分离,避免了副反应的发生, CO_2 还原速率高达 $154.9 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。加州大学洛杉矶分校刘翀团队^[16]将生物相容性的全氟化碳(PFC)纳米乳液作为氢气载体,引入电驱动微生物 CO_2 固定系统,依赖全氟化碳乳液的非特异性使得 CO_2 还原成乙酸的通量增加了190%,以 acetogen *Sporomusa ovata* 为模型系统,4天内乙酸的平均浓度达到 $(6.4\pm 1.1)\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (即 $107 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$),法拉第效率接近100%。

1.3 电化学固氮理论研究逐渐完善

NH_3 是全球产量第二大化学品,其中80%用于生产化肥,解决了全球粮食短缺的问题。另外,氨气的含氮质量达到17.6%,能量密度有 $4.32 \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{L}^{-1}$,加之存储运输方便,可以作为一种非常理想的清洁能源载体。但传统 Haber-Bosch 高温高压合成氨工艺需要消耗大量能量,占全球能耗总量的2%,并耗费全球一半的氢气产量, CO_2 排放量也超过全球排放总量的1%,给全球能源和环境带来了严峻的压力(图3)^[17]。利用电化学手段,结合可再生能源(光伏,风电)实现常温常压条件合成氨,具有重大的现实意义。尽管近年来关于电催化固氮(nitrogen reduction reaction, NRR)的研究十分火热,但由于NRR的活性和选择性从根本上被HER竞争反应和含氮中间体比例限制等制约,导致其产率极低,加之无处不在的氨污染,极大困扰了实验研究。基于此,2019年5月,《Nature》和《Chemical Society Review》接连对NRR实验的全流程进行了详细分析讨论,推荐了一系列严谨可行的实验方案,确定了NRR在催化领域研究的规范性和可操作性^[17-18]。同时,在电化学固氮的机理上,王金兰课题组^[19]提出了一种“表面氢化机理”,认为在实验报道的固氮电压下,催化剂表面所能发生的反应是 H^+ 的还原,从而导致催化剂的表面氢化,进而 N_2 分子直接与表面的H原子反应生成 N_2H_2 中间体,

在后续反应中, N_2H_2 中间体能够自发地被还原为 NH_3 。这一机理,认知为后续催化剂设计提供了理论参考。此外,R. Mohan Sankaran 教授^[20]提出了一种混合电解的方法,其特点在于以气态等离子体替代电解池的金属电极,在没有催化剂及任何固体材料表面的情况下合成氨。该方法在常温常压下法拉第效率高达100%,反应选择性极高(100%),但遗憾的是该方法的能源效率仍低于哈伯法,尚有改进的空间。

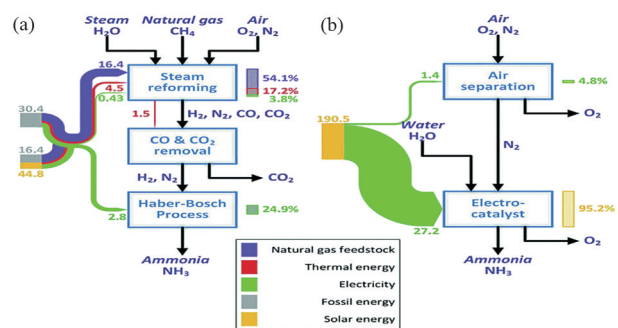


图3 基于Haber-Bosch法(a)和电催化法(b)合成氨的流程图

2 太阳能电池稳定性和效率突破不断

太阳能来源广泛,是理想的绿色能源,因此其从新世纪初至今一直是科学家研究的重点。太阳能的间歇性和光强的不稳定性给实际应用带来了阻碍,而这一缺点被2019年所报道的人工向光性仿生材料攻破。同时,2019年有机太阳能电池、量子点异质结太阳能电池和钙钛矿太阳能电池的各种性能都得到了有效改善。

2.1 人工向光性技术实现太阳能充分利用

事实上,在不同纬度、不同季节和时间,地面和各种太阳能设备的表面所接收到的太阳光能量密度随太阳入射角度的变化而变化,为各种光电子设备带来很大能量损失。人们尝试用微机电系统控制转动太阳能电池板或聚光镜来随时追踪并面向太阳,但其能耗及造价限制了其推广。加州大学洛杉矶分校的贺曦敏团队^[21]在 Nature Nanotechnology

上报道了一种实现精准稳定的人工向光性的材料设计策略,可以在广环境温度下(-70~70 ℃)自动、即时地探测并跟踪来自三维空间中的入射光,具有全角度(三维空间任意方位)、高精度(>99%)、快速

响应性(毫秒至秒级)、恢复性和自校准性,并且无需辅助电源或人为干预(图4)^[21]。这一人工向光性原理的设计为后期太阳能电池在发电、航海、太空等各种领域的应用铺平了道路。

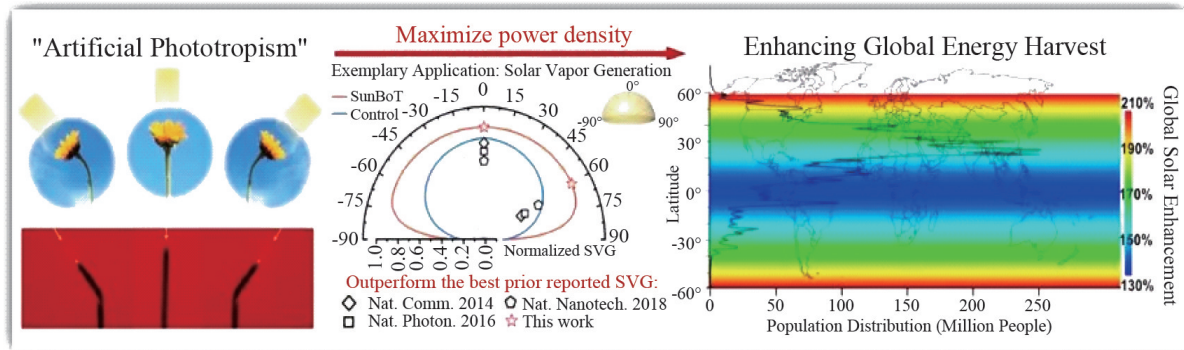


图4 人工向光性器件示意图及其功率密度和全球太阳能能量收集情况

2.2 新型太阳能电池性能进一步提升

基于小分子有机物或导电聚合物的有机太阳能电池具有柔性、轻质、半透明、机械灵活性、易于用高通量打印方法制造模块等优点,预计可用于未来的可持续能源移动设备和可穿戴设备。尽管有机太阳能电池在2019年并未打破2018年的17.3%的能量转换效率,但其在各类综合性能上得到了显著改善。苏州大学李永舫院士等^[22]设计出了一款显色指数接近100%的半透明有机太阳能电池,在光伏窗户领域具有极高的实际应用价值。此外,一款室内高性能有机光伏电池被设计出来,其开路电压高达1.1 V,可在室内光源下连续工作1000 h仍保持其光伏性能^[23]。在实际应用上,美国西北大学提供了一种大型活动区域有机光伏模块的加工策略^[24],经认证的效率高达10.1%,是迄今为止报道的最高效率,这代表有望制造具有极高价值的大型有机光伏模块,加速了有机光伏电池的商业化进程。

量子点太阳能电池(Quantum dot solar cells, QDSCs)利用量子点的共振隧穿效应,提高电池对光生载流子的收集率,从而增大电流;理论上预测的单结QDSCs效率可达44%,远超硅太阳能电池的Shockley-Queisser限制。尽管其效率极高,但由于实际上其非理想界面的载流子复合和电荷聚集受

阻,导致目前实验中制备的量子点太阳能电池的最高效率仅有11.6%,《Nature Technology》对这一理论猜想进行了实验验证^[25],通过对纳米异质界面的精确调控,实现了近理论极限的量子效率,确认了界面在光生载流子的产生和输出中的关键作用,为今后设计、改善量子点太阳能电池指明了方向。

基于钙钛矿型的有机/无机杂化钙钛矿太阳能电池,自提出以后因具有效率高、原材料廉价、可溶液制备等优势一直被广泛研究。对太阳能电池最终发电成本来说,光电转换效率和长期稳定性是最关键的两个因素,但以往的研究多集中在效率的提高,然而,在加热、光照、水汽和含氧环境下的长期稳定性,是目前钙钛矿太阳能电池商业化进程中面临的关键问题。这些外界条件会促使钙钛矿材料发生本征性蜕变产生零价铅、碘缺陷,严重制约着器件寿命。2019年,很多科学家分别从引入碱性物种^[26],有机基团^[27]或创新溶液加工工艺^[28]等角度抑制或钝化缺陷,从而改善钙钛矿太阳能电池的稳定性。其中,北京大学周欢萍团队^[29],在钙钛矿活性层中引入了具有氧化还原活性的Eu³⁺-Eu²⁺的离子对,可同时消除Pb和I缺陷,并在器件的使用寿命期间内循环发挥作用。此外,《Science》也报道了一种通过无机离子的原位化学反应,在钙钛矿表

面形成一层致密的无机含氧酸铅层的策略^[30],成功地解决了钙钛矿太阳能电池怕水,怕氧的问题。在实际应用方面,上海交通大学韩礼元教授团队^[31]重新设计了,钙钛矿太阳能电池模块连接区结构,在面积 35.8 cm² 的模块器件上获得了 14.2% 的认证效率。该模块在 85 °C 加热 1000 小时后,仍然保持着 95% 以上的初始光电转换效率,向产业化的道路迈出了重要的一步。

3 燃料电池技术持续完善

2019 年,燃料电池技术稳步发展,传统研究热点氢能燃料电池持续火热。但氢气的提纯、存储以及贵金属催化剂的中毒问题,依旧是阻碍氢气燃料电池实际应用的重要问题;同时,燃料电池催化剂继续向廉价、高效的方向研究;而采用密度更小的固体作为燃料的金属-空气电池也逐渐向简易化、实用化靠近。

3.1 氢燃料电池的实用性进一步改善

氢气是氢能源电池的命脉所在,尽管现在电解水制氢已经研究得十分透彻,但距离工业化仍有一段距离,水汽变换(water gas shift, WGS)反应依旧是工业上用来大规模制备氢气的主要方法。但这种 WGS 过程通常需要在高温高压条件下进行,而且制得的氢气往往含有约 1%~10% 的 CO 残留和反应副产物 CO₂ 和 CH₄ 等,需要进一步分离纯化。温和条件下制备高纯氢极富挑战又迫在眉睫,中国科学院大连化学物理研究所邓德会研究员团队^[32]首次提出了室温电催化水汽变换(EWGS)的概念,在温和的条件下,实现 99.99% 的高纯氢的制备并达到了接近 100% 的产氢法拉第效率,有效避免了传统 WGS 中高温、高压的苛刻反应条件及所得氢气需要进一步分离提纯的过程。在储氢方面,由于氢气较低的体积能量密度,传统技术多以物理加压的形式将氢气储存于高压气罐中,或在低温下冷冻为液体储存。这些存储方式能耗高,而且低体积能量密度和潜在的安全性问题在很大程度上限制了分子氢的应用。2019 年,以色列科学家报道了一种基于乙二醇作为高效可逆液体-液体有机氢载体

系统^[33]。这种储氢体系通过使用含钌催化剂催化乙二醇可逆加氢脱氢,其理论氢气存储容量为 6.5%,为氢气存储提供了一个很好的思路。此外,由于氢燃料电池所需的氢源主要来自烃类和醇类的水蒸汽重整、水煤气变换反应等,通常含有 0.5%~2% 的微量 CO,这些 CO 杂质气体极易毒化 Pt 阳极催化剂,降低电池性能,缩短电池寿命。目前,在富氢氛围 CO 优先氧化(preferential oxidation of CO in hydrogen, PROX)是燃料电池的进气路上在线去除氢气中微量 CO 的最理想方式,但现有 PROX 催化剂工作温度相对较高(室温以上)且工作区间窄,无法在寒冷条件为氢燃料电池频繁冷启动过程中提供有效保护。中国科技大学路军岭等^[34]构筑了 Fe(OH)_x 物种以原子级形式分散在 Pt 纳米颗粒表面的单位点界面催化剂,实现 -80 °C 到 110 °C 温度区间内富氢气氛中微量 CO 的完全消除,极大突破了现有 PROX 催化剂工作温度高和区间窄的两大局限。

3.2 燃料电池催化剂继续向廉价高效的方向前进

目前,燃料电池的商业化仍处于起步阶段,其发展主要受限于高成本、低寿命和有限的能量密度。事实上,燃料电池中阴极氧还原反应动力学缓慢,使电池实际电位远低于理论值。目前开发的最为有效的氧还原催化剂是贵金属铂,其成本约占燃料电池总成本的 40%。此外,根据 2019 年美国能源部对燃料电池寿命的最新要求,车用电池应在 8000 h 使用后,性能损失,不超过 10%,而催化剂催化活性衰减是造成燃料电池性能衰减的主要原因之一。基于此,2019 年在燃料电池催化剂的研究依旧朝着廉价高效的方向发展(图 5)^[44]。通过铂单原子分散的方式是目前降铂增效的大趋势,但如何实现单原子催化剂的低成本宏量制备是目前研究的难点所在。2019 年,报道了各种贵金属单原子催化剂的制备策略,如共沉淀-灼烧法^[35]、浸渍-烘干法^[36]、急速高热冲击法^[37]、前驱体稀释法^[38]等,极大地提高了贵金属载量。此外,传统的合金化也是一种有效降低铂用量的方法。2019 年,《Science》和《Nature》分别报道了一种纳米一维中空串珠状 PtNi 合金材料^[39]和 PtMo 纳米片^[40],其质量活性分别

相当于商业 Pt/C 的 17.8 倍和 78 倍,在 50000 次循环和 30000 次循环后活性依旧可以保持。而对于非贵金属催化剂, M-N-C 材料是目前的研究热点,尤以 Fe-N-C 材料为甚。2019 年,一种具有凹面的 Fe-N-C 催化剂^[41]表现了很好的催化活性,在氢燃料电池测试中,0.88 V 时的电流密度达到 $0.047 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,完全实现了美国能源部的要求。除此之外,其他非贵金

属材料也在 ORR 上持续发力。2019 年 4 月,武汉大学庄林等^[42]以锰钴尖晶石作为碱性聚合物电解质燃料电池阴极氧还原催化剂,获得了性能超过铂碳的单电池,其最大功率密度达 $1.1 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。2019 年 11 月,中国科学院宁波材料所制备出一种纳米级的 ZrN 催化剂^[43],在碱性条件下,ORR 性能和商业 Pt/C 催化剂相当,且稳定性更加优异(图 5)^[44]。

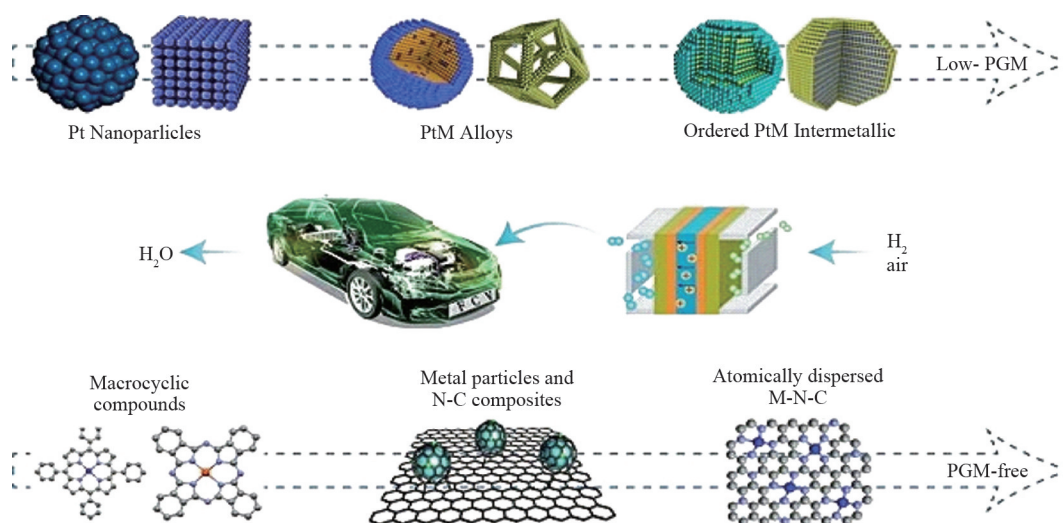


图5 燃料电池 ORR 催化剂

3.3 金属-空气燃料电池向简易化、实用化靠近

金属-空气燃料电池是一种以固态金属作为燃料的燃料电池,它的放电原理主要基于氧气的还原(放电)和固体反应产物的氧化,具有燃料补充方便、体积能量密度更大的优势。锂-空气电池相比其他金属-空气电池具有高理论能量密度的特点,吸引了很多学者的关注。

事实上,基于开放体系的软包锂-空气电池中的电解液挥发问题,以及笨重的氧气钢瓶严重限制了其实用发展。在封闭体系中,超氧根诱发的副反应以及较浅放电深度的定容充放电模式是目前应用面临的难题。南京大学周豪慎团队^[45]原创性地提出在封闭体系内将与氧有关的氧化还原反应有效地控制在氧化锂和过氧化锂之间的可逆转换区间,避免了超氧产物的产生,并依此得到库伦效率高达 99.5%、过电位仅 0.12 V、能量密度高达 1090

$\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以及可循环 2000 圈以上的优异封闭体系锂氧电池。

除此之外,采用 Water-in-Salt (WIS) 电解质溶液也被认为是一种能够有效扩大锂氧电池体系容量、降低其过电位和抑制其副反应的方案。但这类电解液的电化学工作窗口又不可避免地限制了整个电池的输出电压,扩大 WIS 的负极电化学窗口是目前解决这类问题的突破点。2019 年提出了一种组合电解液的策略^[46],可以有效解决这一问题:通过针对性地引入了一层具有液下双疏(油中疏水/水中疏油)特性的功能隔膜,成功地将 WIS 电解液隔离限制在正极区域。同时,负极电解液选择传统憎水离子液体,进而营造质子惰性适用于金属锂负极的电解液环境。这样以来,实际电池体系的可用输出电压空间被拓展至最大,而原有限制 WIS 电解液稳定电压区间的枷锁被组合电解液策略打破。

4 以锂电池为代表的二次电池蓬勃发展

2019年,诺贝尔化学奖终于颁给锂离子电池相关研究人员,是一个里程碑事件,极大地鼓舞了全世界的锂电工作者,也为电动汽车的发展打了一剂强心针。同时,中国也加快了新能源汽车应用布局。新能源汽车补贴政策将于2021年全面退出以及动力电池“白名单”的取消,标志着国内新能源汽车产业布局将面临重新洗牌,一些竞争力较弱的企业可能会退出市场,而掌握核心技术的厂商会更大更强。同时,工信部等实施新能源乘用车“双积分表”,促使部分传统燃油车销量占比过大的企业进行转型,大力推动车企的新能源汽车布局。尽管2019年中国新能源汽车的占有量已经达到350万量,其续航、充电速率以及安全问题依旧未能全面解决,需要加快研究步伐。

4.1 传统锂金属电池的稳步革新

基于锂离子电池的应用自20世纪90年代至今已覆盖生活的方方面面,目前又向新能源汽车领域进军,但其有限的理论质量比容量以及质量能量密度严重限制了电动汽车的续航能力。用金属锂代替锂基正极材料可以将能量密度提升至 $650 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$,实现容量的进一步提升。但锂金属更强的活泼性导致它更容易出现安全问题。因此,如何实现锂金属电池性能与安全的同步提升,是目前锂金属电池商业化应用最关键的一步。

事实上,在充放电过程中,由于锂金属电池负极完全无序生长的锂枝晶很容易刺穿隔膜,引发电池安全问题。尽管金属锂与电解液在表面形成的固态电解质膜(SEI膜)可以一定程度上缓解这个问题,但其本身也消耗了电解液和金属锂,增加了电池内阻,造成电池寿命缩短,而且单纯依靠脆弱的SEI膜无法完全抑制上述金属锂在反复充放电过程中的巨大变化。目前学者研究的重点主要是,通过调节电解液、隔膜以及锂负极间界面的微观变化来抑制枝晶的生长。王春生课题组^[47]利用全氟化溶剂以及LiDFOB添加剂构建设计了拥有0~5.5 V的电化学稳定窗口的电解液体系,借助其在表面

形成稳定的SEI膜,首次实现了5.3 V电压下锂金属电池稳定循环,同时一并提高了锂金属电池的能量密度。中山大学吴丁财教授等^[48]报道了一种功能化多孔双层复合隔膜,可以调控锂离子在电极表面的均匀分布,实现了在 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的超大电流稳定循环(>1900 h)。2019年11月,《Science》则报道了一种外延机制调控金属负极的成核与生长^[49]。通过选定具有合适晶格对称性和晶格参数的电学惰性中间相可以理想地促进金属离子异质外延成核和金属负极在无应变状态下的生长,从源头上提供了一种解决锂枝晶问题的策略。

尽管如此,上述策略还是无法避免短路时热失控造成的自燃或爆炸等安全问题,利用固态电解质取代传统易燃的液态电解质有望解决锂金属引发的热安全问题。为了实现理想的传导效果,固态电解质需要具备超薄、超轻且高离子电导率等液态电解质的特性,也需要保持它独特的机械性能与阻燃性等特点。目前,研究较多的固态电解质主要分为三类:无机固态电解质,固态聚合物电解质,或者它们两者的杂化电解质。固态聚合物电解质具有较好的柔性,不过锂离子电导率较低,且常用的PEO高分子易燃,具有一定的安全隐患。基于此,崔屹团队^[50]将PEO与LiTFSI的复合物填充到抗燃性与机械性能极好的微米级多孔聚酰亚胺膜中实现了 $0.23 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的离子电导率,以其组装的全固态锂离子电池具有非常好的循环稳定性和安全性。而对于无机固态电解质,有研究表明其形成锂枝晶要较液态电解质容易得多。2019年,王春生等^[51]对其机制进行了深入研究,通过对三种典型的无机固态电解质原位检测表明,固态电解质内锂枝晶形成主要归咎于其高电子电导率,并指出未来固态电解质研究的重点应该放在降低固态电解质电子电导率,而非提升离子电导率上面。

4.2 大数据与机器学习加速锂电池技术进步

2018年,美国福特公司研究团队在《Nature Energy》上发表展望论文,呼吁汽车工业的研究者共同致力于“精确并高效地预测电池在不同机械加载工况下的安全状况”。在这样的背景下,将大数据与机器学习这种数据分析处理技术引入锂电池

体系,就显得尤为重要。

各种能源系统都存在着电池寿命的衰减现象。使用电池早期循环的数据来准确预测电池的使用寿命,可以为电池生产和大规模使用创造新的机遇。在此前的研究中,多种物理化学模型和半经验模型被用来研究电池循环中的反应及变化,并据此进行电池寿命的预测。但这些研究往往仅考虑电池中单一或少数反应过程,在实际应用的电池体系中,电极反应往往和热力学、力学过程耦合,这些复杂的反应过程增加了全电池寿命的预测难度,将机器学习和大数据分析引入电池寿命预测,有望实

现可以更早、更快、更强的预测。2019年,麻省理工学院的Braatz等^[52]基于机器学习方法建立了新的电池寿命早期预测模型,仅仅使用前100圈的循环数据,可以实现对于电池较为准确地预测(预测误差仅为9.1%),表现出机器学习在电池寿命预测上的优越性。而清华大学周青等^[53]也基于机器学习方法建立了数据驱动的车用锂离子电池安全极限模型,可以模拟电动车电池模块在交通事故中受到的大规模机械冲击的损伤阈值,为不同路况下新能源汽车行驶及锂电池的设计提供了参考,也为后期自动驾驶的发展打下坚实的基础(图6)^[53]。

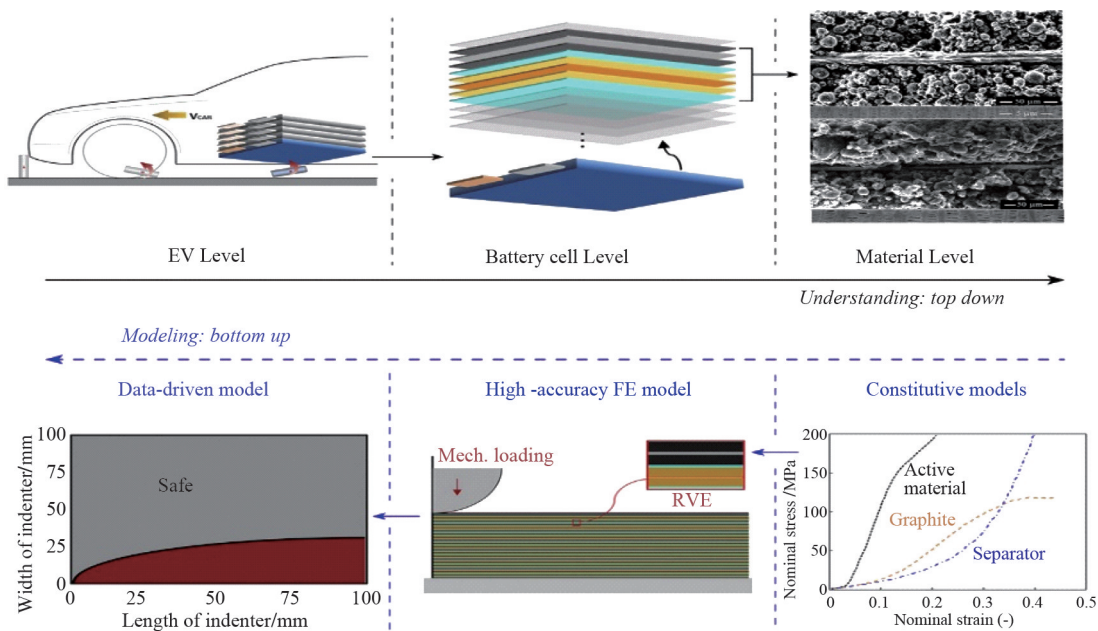


图6 机器学习下不同尺度电池机械安全性研究及相应模拟模型

5 生物质能

生物质能是太阳能以化学能形式贮存在生物质中的能量形式,也是唯一一种可以收集、储存、运输的最接近常规化石燃料的可再生能源。尝试用生物质能代替目前的化石能源具有特殊意义,一方面可以避免农村废弃秸秆焚烧带来的环境污染与CO₂排放,另一方面可以弥补其他可持续能源间歇性的弊病,优化新能源布局,调整能源结构。

目前,对生物质能的利用主要包括将其转化为液态燃料供热,发电以及其他高附加值化学品等途径。但由于生物质大多结构复杂、分子量大、化学稳定性好,导致其在转化过程中反应过程复杂、速率缓慢、产物选择性低、能耗大及工艺繁多,给催化剂设计和有机反应路径设计带来了极大挑战。2019年,对生物质能的研究相比往年,更多倾向于引入太阳能,以期实现合成过程的绿色高效。中国科学技术大学傅尧等^[54]首次提出了,基于可见光激

发的分子间电荷转移用于光氧化还原催化的新概念,发现了一种简单易得、高效环保的非金属阴离子复合物光催化体系,实现了温和条件下,生物质来源的脂肪酸衍生物脱羧偶联反应,突破了传统反应需要贵金属光催化剂或有机染料限制。大连化物所王峰研究员团队^[55]以 Ru-ZnIn₂S₄ 作为催化剂,在可见光驱动下高选择性(>96%)的将木质素衍生的甲基呋喃转化为柴油燃料前体和氢气,开辟了生物质能/氢能共利用的新模式。木质纤维素是迄今为止最丰富的陆生生物质类型和可再生资源,实现木质纤维素的有效转化是当今科学界和工业界研究的热点。中国科学院大连化学物理研究所张涛等^[56]基于多步串联反应策略,利用多功能催化剂 Mo/Pt/WO₃,将纤维素转化制乙二醇的反应和乙二醇氢解制乙醇的反应巧妙耦合,实现了将纤维素直接氢解转化为乙醇的过程,乙醇碳收率达到 43.2%。这项策略极大地改善了目前基于玉米淀粉、甘蔗等可溶性糖液生物发酵技术与争粮、与粮争地的尴尬境地,也为其他生物质转化提供了重要参考。

6 结论

清洁能源时代的到来是不可阻挡的大势,也是当前人类社会发展的必然选择。2019年清洁能源在以往发展的基础上更上一层楼,清洁能源之间融合发展、相互促进,可以帮助社会实现合理的能源布局。2019年,清洁能源系统在小分子催化转化、太阳能电池、燃料电池、锂电池以及生物质能等领域蓬勃发展,而社会需求的变化和政策的支持也促进新能源、新材料、新信息技术的相互交叉,进一步推动新能源产业变革。以清洁能源为杠杆,科学研究与产业变革为推动力,可以促进社会的不断进步,并最终为人类发展提供可持续的能量供应。

参考文献(References)

- [1] Zhang J, Shang X, Ren H, et al. Modulation of inverse spinel Fe₃O₄ by phosphorus doping as an industrially promising electrocatalyst for hydrogen evolution[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(52): 1905107.
- [2] King L A, Hubert M K A, Capuano C, et al. A non-precious metal hydrogen catalyst in a commercial polymer electrolyte membrane electrolyser[J]. *Nature nanotechnology*, 2019, 14(11): 1071-1074.
- [3] Gao J, Sahli F, Liu C, et al. Solar water splitting with perovskite/silicon tandem cell and TiC-supported Pt nanocluster electrocatalyst[J]. *Joule*, 2019, 3(12): 2930-2941.
- [4] Xia C, Xia Y, Zhu P, et al. Direct electrosynthesis of pure aqueous H₂O₂ solutions up to 20% by weight using a solid electrolyte[J]. *Science*, 2019, 366(6462): 226-231.
- [5] Fan W, Zhang B, Wang X, et al. Efficient hydrogen peroxide synthesis by metal-free polyterthiophene via photoelectrocatalytic dioxygen reduction[J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, doi: 10.1039/c9ee02247c.
- [6] Murray A T, Voskian S, Schreier M, et al. Electrosynthesis of hydrogen peroxide by phase-transfer catalysis[J]. *Joule*, 2019, 3(12): 2942-2954.
- [7] Jiao J, Lin R, Liu S, et al. Copper atom-pair catalyst anchored on alloy nanowires for selective and efficient electrochemical reduction of CO₂[J]. *Nature chemistry*, 2019, 11(3): 222-228.
- [8] Gu J, Hsu C S, Bai L, et al. Atomically dispersed Fe³⁺ sites catalyze efficient CO₂ electroreduction to CO[J]. *Science*, 2019, 364(6445): 1091-1094.
- [9] Ren S, Joulié D, Salvatore D, et al. Molecular electrocatalysts can mediate fast, selective CO₂ reduction in a flow cell[J]. *Science*, 2019, 365(6451): 367-369.
- [10] Gong Q, Ding P, Xu M, et al. Structural defects on converted bismuth oxide nanotubes enable highly active electrocatalysis of carbon dioxide reduction[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 2807.
- [11] Xia C, Zhu P, Jiang Q, et al. Continuous production of pure liquid fuel solutions via electrocatalytic CO₂ reduction using solid-electrolyte devices[J]. *Nature Energy*, 2019, 4(9): 776-785.
- [12] Li F, Thevenon A, Rosas-Hernández A, et al. Molecular tuning of CO₂-to-ethylene conversion[J]. *Nature*, 2019, doi: 10.1038/s41586-019-1782-2.
- [13] Luc W, Fu X, Shi J, et al. Two-dimensional copper nanosheets for electrochemical reduction of carbon monoxide to acetate[J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2(5): 423-430.
- [14] Li J, Wang Z, McCallum C, et al. Constraining CO coverage on copper promotes high-efficiency ethylene electroproduction[J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2(12): 1124-1131.

- [15] Zhang H, Ming J, Zhao J, et al. High-rate, tunable syngas production with artificial photosynthetic cells[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(23): 7718–7722.
- [16] Rodrigues R M, Guan X, Iñiguez J A, et al. Perfluorocarbon nanoemulsion promotes the delivery of reducing equivalents for electricity-driven microbial CO₂ reduction[J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2(5): 407–414.
- [17] Tang C, Qiao S Z. How to explore ambient electrocatalytic nitrogen reduction reliably and insightfully[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(12): 3166–3180.
- [18] Andersen, S Z, Čolić V, Yang S, et al. A rigorous electrochemical ammonia synthesis protocol with quantitative isotope measurements[J]. *Nature*, 2019, 570(7762): 504–508.
- [19] Ling C, Zhang Y, Li Q, et al. New mechanism for N₂ reduction: The essential role of surface hydrogenation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(45): 18264–18270.
- [20] Hawtof R, Ghosh S, Guarr E, et al. Catalyst-free, highly selective synthesis of ammonia from nitrogen and water by a plasma electrolytic system[J]. *Science Advances*, 2019, 5(1): eaat5778.
- [21] Qian X, Zhao Y, Alsaïd Y, et al. Artificial phototropism for omnidirectional tracking and harvesting of light[J]. *Nature nanotechnology*, 2019, 14(11): 1048–1055.
- [22] Zhang J, Xu G, Tao F, et al. Highly efficient semitransparent organic solar cells with color rendering index approaching 100[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(10): 1807159.
- [23] Cui Y, Wang Y, Bergqvist J, et al. Wide-gap non-fullerene acceptor enabling high-performance organic photovoltaic cells for indoor applications[J]. *Nature Energy*, 2019, 4(9): 768–775.
- [24] Liao C Y, Chen Y, Lee C C, et al. Processing strategies for an organic photovoltaic module with over 10% efficiency[J]. *Joule*, 2019, doi: 10.1016/j.joule.2019.11.006.
- [25] Dong H, Xu F, Sun Z, et al. In situ interface engineering for probing the limit of quantum dot photovoltaic devices[J]. *Nature Nanotechnology*, 2019, 14(10): 950–956.
- [26] Chen Y, Li N, Wang L, et al. Impacts of alkaline on the defects property and crystallization kinetics in perovskite solar cells[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1112.
- [27] Yang S, Dai J, Yu Z, et al. Tailoring passivation molecular structures for extremely small open-circuit voltage loss in perovskite solar cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(14): 5781–5787.
- [28] Wang Y, Wu T, Barbaud J, et al. Stabilizing heterostructures of soft perovskite semiconductors[J]. *Science*, 2019, 365(6454): 687–691.
- [29] Wang L, Zhou H, Hu J, et al. A Eu³⁺–Eu²⁺ ion redox shuttle imparts operational durability to Pb–I perovskite solar cells[J]. *Science*, 2019, 363(6424): 265–270.
- [30] Yang S, Chen S, Mosconi E, et al. Stabilizing halide perovskite surfaces for solar cell operation with wide-bandgap lead oxysalts[J]. *Science*, 2019, 365(6452): 473–478.
- [31] Wang Y, Wu T, Barbaud J, et al. Stabilizing heterostructures of soft perovskite semiconductors[J]. *Science*, 2019, 365(6454): 687–691.
- [32] Cui X, Su H Y, Chen R, et al. Room-temperature electrochemical water-gas shift reaction for high purity hydrogen production[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 86.
- [33] Zou Y Q, von Wolff N, Anaby A, et al. Ethylene glycol as an efficient and reversible liquid-organic hydrogen carrier[J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2(5): 415–422.
- [34] Cao L, Liu W, Luo Q, et al. Atomically dispersed iron hydroxide anchored on Pt for preferential oxidation of CO in H₂[J]. *Nature*, 2019, 565(7741): 631–635.
- [35] Lang R, Xi W, Liu J C, et al. Non defect-stabilized thermally stable single-atom catalyst[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 234.
- [36] Zhang Z, Chen Y, Zhou L, et al. The simplest construction of single-site catalysts by the synergism of micropore trapping and nitrogen anchoring[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1657.
- [37] Yao Y, Huang Z, Xie P, et al. High temperature shock-wave stabilized single atoms[J]. *Nature Nanotechnology*, 2019, 14(9): 851–857.
- [38] He X, He Q, Deng Y, et al. A versatile route to fabricate single atom catalysts with high chemoselectivity and regioselectivity in hydrogenation[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 3363.
- [39] Tian X, Zhao X, Su Y Q, et al. Engineering bunched Pt–Ni alloy nanocages for efficient oxygen reduction in practical fuel cells[J]. *Science*, 2019, 366(6467): 850–856.
- [40] Luo M, Zhao Z, Zhang Y, et al. PdMo bimetallic for oxygen reduction catalysis[J]. *Nature*, 2019, 574(7776): 81–85.
- [41] Wan X, Liu X, Li Y, et al. Fe–N–C electrocatalyst with

- dense active sites and efficient mass transport for high-performance proton exchange membrane fuel cells[J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2(3): 259–268.
- [42] Wang Y, Yang Y, Jia S, et al. Synergistic Mn–Co catalyst outperforms Pt on high-rate oxygen reduction for alkaline polymer electrolyte fuel cells[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1506.
- [43] Yuan Y, Wang J, Adimi S, et al. Zirconium nitride catalysts surpass platinum for oxygen reduction[J]. *Nature Materials*, 2019, doi: 10.1038/s41563-019-0535-9.
- [44] Wang X X, Swihart M T, Wu G. Achievements, challenges and perspectives on cathode catalysts in proton exchange membrane fuel cells for transportation[J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2(7): 578–589.
- [45] Qiao Y, Jiang K, Deng H, et al. A high-energy-density and long-life lithium-ion battery via reversible oxide-peroxide conversion[J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2(11): 1035–1044.
- [46] Qiao Y, Wang Q, Mu X, et al. Advanced hybrid electrolyte Li–O₂ battery realized by dual superlyophobic membrane[J]. *Joule*, 2019, 3(12): 2986–3001.
- [47] Chen L, Fan X, Hu E, et al. Achieving high energy density through increasing the output voltage: A highly reversible 5.3 V battery[J]. *Chem*, 2019, 5(4): 896–912.
- [48] Li C, Liu S, Shi C, et al. Two-dimensional molecular brush-functionalized porous bilayer composite separators toward ultrastable high-current density lithium metal anodes[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1363.
- [49] Zheng J, Zhao Q, Tang T, et al. Reversible epitaxial electrodeposition of metals in battery anodes[J]. *Science*, 2019, 366(6465): 645–648.
- [50] Wan J, Xie J, Kong X, et al. Ultrathin, flexible, solid polymer composite electrolyte enabled with aligned nanoporous host for lithium batteries[J]. *Nature Nanotechnology*, 2019, 14(7): 705–711.
- [51] Han F, Westover A S, Yue J, et al. High electronic conductivity as the origin of lithium dendrite formation within solid electrolytes[J]. *Nature Energy*, 2019, 4(3): 187–196.
- [52] Severson K A, Attia P M, Jin N, et al. Data-driven prediction of battery cycle life before capacity degradation[J]. *Nature Energy*, 2019, 4(5): 383–391.
- [53] Li W, Zhu J, Xia Y, et al. Data-driven safety envelope of Lithium-Ion batteries for electric vehicles[J]. *Joule*, 2019, 3(11): 2703–2715.
- [54] Fu M C, Shang R, Zhao B, et al. Photocatalytic decarboxylative alkylations mediated by triphenylphosphine and sodium iodide[J]. *Science*, 2019, 363(6434): 1429–1434.
- [55] Luo N, Montini T, Zhang J, et al. Visible-light-driven coproduction of diesel precursors and hydrogen from lignocellulose-derived methylfurans[J]. *Nature Energy*, 2019, 4(7): 575–584.
- [56] Yang M, Qi H, Liu F, et al. One-pot production of cellulosic ethanol via tandem catalysis over a multifunctional Mo/Pt/WO₃ catalyst[J]. *Joule*, 2019, 3(8): 1937–1948.

Clean energy in 2019—A research hotspots

LI Cunpu, TANG Hongan, WEI Zidong*

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

Abstract In 2019, many exciting breakthroughs were achieved in the clean energy field. The progress made on small molecule catalytic transformation has contributed to the integrated development of clean energy and the continuous development of zero-emission energy system. Breakthroughs have been achieved in stability and efficiency of solar cells and fuel cell technologies. Besides, big data and machine learning have been introduced into the field of lithium batteries to promote further development of new energy vehicles. Lithium batteries and biomass energies are also reviewed in this paper.

Keywords clean energy; catalytic small molecules conversion; solar cell; fuel cell; lithium battery; biomass energy ●



(责任编辑 祝叶华)