

2020年清洁能源开发热点回眸

李存璞, 陈洪平, 魏子栋*

重庆大学化学化工学院, 重庆 400044

摘要 2020年清洁能源技术持续发力,取得了一系列有价值的研究成果,电催化转化CO₂等小分子加速实现“碳中和”,串联太阳能电池转换效率突破29.15%,阴离子交换膜燃料电池功率突破2.58 W·cm⁻²,以及高镍正极材料衰减机理的提出等。评述了电催化转化小分子、太阳能电池、燃料电池、二次电池及生物质能源技术在2020年取得的重要成果,并对未来清洁能源的发展进行了展望。

关键词 清洁能源;电催化转化;燃料电池;二次电池;生物质能

能源是人类文明进步的基础和动力。2020年,新型冠状病毒肺炎疫情的发生给能源带来了更多的不确定性,跌宕起伏的国际油价、美国正式退出《巴黎协定》,全世界的目光再次聚焦到清洁能源技术的开发上。2020年是新型能源继续攻坚克难,实现高质量发展的一年,在清洁化、低碳化、实用化的理念下取得了一系列激动人心的成果:以“碳达峰、碳中和”为愿景,CO₂、H₂O、NH₃等小分子催化的研究如日中天,逐步实现从理论研究向实际应用转变;新型太阳能电池研究遍地开花,钙钛矿太阳能电池效率和稳定性进一步提高,有望实现商业化;燃料电池技术更加成熟,阴离子交换膜技术进一步降低电池成本;二次电池金属锂负极全面复兴,高容量硫正极研究从理论到实际突破不断,三元材料向高镍低钴方向发展;生物质能应用潜力巨大,规

模化未来可期。

1 催化让能源更加清洁、更加高效

随着经济社会的发展,人类对能源的利用提出了更高的要求。提供清洁、高效、低碳、可持续的能源已经成为全世界能源发展的共同目标。以太阳能、风能、生物质能、核能等为代表的新能源革命,正在席卷全球。电能是新能源系统的重要载体,承担着能源转换的作用。以过剩的电力作为反应物,催化转化小分子不仅可以实现可再生能源的储存,还能获得附加值高的工业产品。能源电催化是当前科学家们最活跃的领域之一,研究人员利用电极作为载体,研究电极反应,开发合适的催化剂,致力于能源的高效开发和利用。

收稿日期:2020-12-14;修回日期:2021-01-01

基金项目:国家自然科学基金项目(22075033)

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,陈洪平,魏子栋. 2020年清洁能源开发热点回眸[J]. 科技导报, 2021, 39(1): 248-260; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2021.01.021

1.1 电催化 CO₂ 还原加速碳中和

CO₂ 的过度排放是造成温室效应的主要原因之一。《巴黎协定》中明确规定,要把控碳、减碳作为国家经济发展过程中的重要工作。中国作为负责任的大国,提出要力争在 2030 年前达到碳排放峰值,力争在 2060 前实现碳中和,并将碳排放达峰的行动方案写进了国家“十四五”规划。以过剩的电力将 CO₂ 还原是实现可再生能源储存和控碳、减碳的重要方法。电催化 CO₂ 还原(CO₂RR)的产物众多,直接还原能够获得甲烷、乙烯等重要的化学品原料,通过加氢还可以获得甲醇、甲酸等液态燃料。但 CO₂RR 过程涉及多个电子和质子的偶联过程,路径较为复杂,不同的还原产物相互竞争,降低了反应的选择性,图 1 为电化学转化 CO₂ 示意图^[1]。

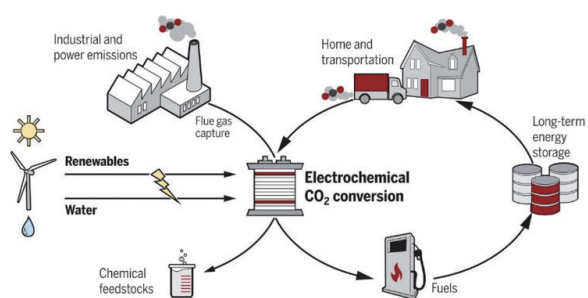


图 1 电化学转化 CO₂ 示意

2020 年,研究者在 CO₂RR 催化剂的设计主要聚焦于 Cu 基催化剂、单原子催化剂等材料的开发上。Cu 基催化剂由于其表面对反应中间产物*CO 以及*H 具有较为适中的吸附能,表现出优异的催化性能。目前,研究 Cu 基催化剂的主要目标是提高其反应活性和产物的选择性^[2]。在提升反应活性上,加州大学洛杉矶分校的黄昱等^[3]利用预合成的铜纳米线为前驱物,通过原位电化学活化合成了具有丰富台阶位表面的铜纳米线,实现了高效还原制 C₂H₄,其电流效率大于 70%,具有 200 h 以上优异的稳定性。为了提高产物的选择性,多伦多大学的 Sargent^[4]通过在 Cu 表面涂覆一层氮掺杂的碳层,制备出 N-C/Cu 催化剂。研究表明,氮掺杂碳层具有很强的给电子能力和限制作用可以促进 C-C 偶联,并增加 HOCCH^{*} 脱氧的反应能,抑制中间产物 HOCCH^{*} 对乙烯的脱氧可促进乙醇的生成,实现

(52±1)% 的乙醇法拉第效率(FE)和 31% 的乙醇阴极能效,对乙醇的合成具有明显的选择性。单原子催化剂(SACs)具有最大的原子利用率且活性中心相对独立,在多种催化反应过程中表现出优异的性能。在催化 CO₂RR 中,SACs 表现出很高的 CO 选择性和对竞争反应-析氢反应(HER)的抑制,有效地提升了催化剂的反应活性和选择性。通过改变中心原子的种类、配位环境、载体种类等可以实现对 CO₂RR 反应的路径和方向的调控。主族元素铟(In)是一种极具发展前景的 CO₂ 还原制甲酸电催化剂,但其高过电位和低法拉第效率阻碍了其实际应用。北京理工大学的张加涛和清华大学李亚栋团队合作,设计了一种具有 In^{δ+}-N₄ 原子界面结构的 In 单原子催化剂,用于高效 CO₂RR 制备甲酸盐^[5]。该催化剂在 -0.95 V (vs. RHE) 时具有极高的周转频率(TOF),可达 12500 h⁻¹,在低电位 -0.65 V (vs. RHE) 下,甲酸盐生成的 FE 高达 96%,电流密度为 8.87 mA·cm⁻²。除了具有高的反应活性,稳定性也是催化剂评价的重要指标。加州大学尔湾分校的 Xin 设计了一种锌单原子负载在微孔氮掺杂碳上的电催化剂 SA-Zn/MNC,以实现多电子转移^[6]。该催化剂可在 1 M KHCO₃ 溶液中制备 CH₄, FE 高达 85%。在电位为 -1.8 V (vs. RHE) 时,CH₄ 产生的分电流密度和产率分别为 -31.8 mA·cm⁻² 和 (158±4) μmol·h⁻¹·cm⁻²。此外,在 35 h 工作期间,研究者既没有观察到明显的电流降低又没有发现较大的 FE 波动,SA-Zn/MNC 催化剂显示出优于 Cu 基催化剂的稳定性。

在推动 CO₂RR 实现工业化的道路上,浙江大学的陆盈盈、莱斯大学的汪溟田等^[7]报告了一种用于电催化 CO₂ 还原生产甲酸蒸汽的全固态反应器。该反应器由阴极、阴离子交换膜、多孔固态电解质、阳离子交换膜和阳极组成。阴极通入 CO₂ 气体,多孔固态电解质通入惰性气体,阳极通入 H₂。通过催化剂与反应器的设计,研究者实现了 CO₂RR 高反应活性(甲酸电流密度大于 450 mA·cm⁻²)、高浓度(甲酸浓度大于 26 M)、高稳定性(100 h)的由 CO₂ 到纯甲酸的转化。此外,多伦多大学 Sargent 和 Sinton 等^[8]设计了一种金属催化剂-离子聚合物体

异质结(图 2^[7])。这种新型结构可以实现气体、离子、电子的运输和分离,为 H₂O 及 CO₂ 的传输分别搭建亲水及疏水通道,使 CO₂ 气体的传输范围从几十纳米扩展到微米级。使用该设计策略,他们在 7 M KOH 电解液 (pH≈15) 中以大于 1 A·cm⁻² 的电流密度电解 CO₂ 得到了乙烯和乙醇。

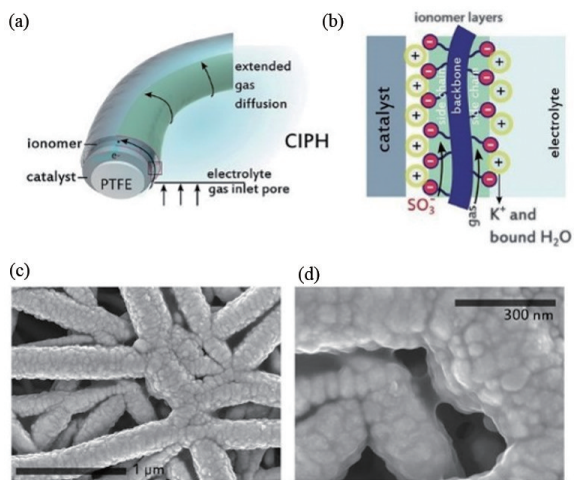


图2 离聚物平面异质结催化剂结构图

1.2 电催化水分解助力氢能

H₂ 具有最高的质量能量密度,且燃烧产物清洁,是实现碳“零排放”的重要能源之一。利用风能、太阳能等可再生能源电解水并制取 H₂, 是生产氢燃料的一种极具吸引力的途径。电解水制氢的成本主要来源于阴极析氢反应(HER)和阳极析氧反应(OER)的高过电位(η),因此开发高效廉价的催化材料尤为重要。

析氢反应(HER)是水分解的两个半反应之一,是一个多步骤反应,包括电极表面的吸附、电化学反应和产物的脱除过程。在酸性介质中,贵金属铂具有最优的催化活性,但高成本制约了其工业化进程。因此,降低催化剂中的铂含量,使用低铂、非铂催化剂作为替代品是催化剂研究的热门领域。德国马克斯·普朗克固体研究所 Lotsch^[9]报道了在应力作用下的一系列铜铁矿型氧化物在酸性介质中用于电催化析氢的最新成果。在 PdCoO₂ 中,研究人员使用应变下的 Pd 原子晶格作为模板,在还原条件下生长具有拉伸应变的 Pd 覆盖层。研究发

现,随着表面改性范围的增加,HER 交换电流密度增大,塔菲尔(Tafel)斜率降至 38 mV·dec⁻¹,过电位 $\eta_{10}<15$ mV。Pt 原子团簇(Pt-ACs)通常由几个到几十个 Pt 原子组成,其含有大量具有独特几何结构和电子结构的表面原子,具有很高的催化活性。上海高等研究院的杨辉和凯斯西储大学的戴黎明等^[10]报道了一种一步碳缺陷驱动的化学沉积方法,用于制备缺陷石墨烯(DG)支撑的稳定 Pt-ACs/DG-X。在 0.1 M HClO₄ 溶液中测试样品的 HER 活性,Pt-AC/DG-500 催化剂的过电位 $\eta_{10}=21$ mV,优于商业 Pt/C 过电位 $\eta_{10}=30$ mV。

在碱性介质中,因不必使用昂贵的质子交换膜作为电解质,可以有效地降低电解槽的经济成本。但碱性条件下,HER 的动力学反应速率比酸性条件下中低 2~3 个数量级,制约了其实际应用。华中科技大学的 Miao 和湖北大学的 Jiang 等^[11]同时进行界面化学工程和内亥姆霍兹面调节,提出了低价态 Ni^{δ+} ($\delta<1$) 作为高效水离解促进剂。研究者们构建了高导电性的边缘富集 Ni_{0.2}Mo_{0.8}N/Ni 电催化剂,实现了优异的碱性析氢性能,在 300 mA·cm⁻² 电流下的过电位为 $\eta_{300}=70$ mV, Tafel 斜率为 33 mV·dec⁻¹。除此之外, RhPd 合金是一种潜在的高效催化剂,但是 RhPd 合金只有在 1100 K 以上的温度才可以获得,其制备难度相当大。吉林大学崔小强课题组首次报道合成了一种二维双金属烯氢化物 RhPdH 催化剂^[12],其中 H 原子的存在稳定了铑钯双金属烯,使其合成温度极大降低。在碱性环境中测试 HER 催化性能,过电位 $\eta_{10}=40$ mV,在 100 mA·cm⁻² 时稳定性极佳,可维持 10 h 以上,为高不混溶组分的双金属的生长提供了指导。酸/碱条件下电催化制氢已经取得了较大的进展,但酸/碱电解液的使用也会带来一系列的问题,如:电解液强腐蚀性、质子交换膜成本高和酸/碱雾污染 H₂ 等。中性电解液中具有反应条件温和、环境友好和高安全性优点引发了科研工作者的关注。澳大利亚悉尼大学裴增夏、陈元^[13]在《Energy & Environmental Science》上综述了目前对中性条件下 HER 作用机理的认识,以及中性 HER 催化剂的设计合成最新进展,指出了中性 HER 催化剂存在的问题以及发展方向。

1.3 电催化合成氨体系进一步完善

氨是现代工业和农业生产最为基础的化工原料之一,对人类的生产和生活等方面有着至关重要的作用。而且其具有绿色、环保、易储存运输等优点,也被视为良好的氢载体。传统的氨合成主要采用 Haber-Bosch 法,在高温高压的条件下使用铁基催化剂,由高纯度的 N_2 和 H_2 进行合成。高纯 H_2 主要来源于天然气的催化重整,该工艺消耗大量的能量,占到输入总能量的 75.1%,并且还伴随大量的 CO_2 副产物,给资源和环境带来巨大的挑战。

电催化 N_2 还原(NRR)合成氨使用可再生电力作为动力,以水为氢源,借助燃料电池和水电解槽开发的膜电极技术,能够在温和的条件下进行反应。目前,NRR 研究尚处于起步阶段,科学家们致力于完善电化学固氮理论、建立统一的测试标准和提高产物的产率及选择性。2020年9月,密西根州立大学的 Hamann 团队^[14]在《Chemical Reviews》发表评述,总结了 NRR 在热力学和动力学上的原理,分析了 NRR 相较于 HER 反应具有更低的选择性的原因,详细介绍了氨气检测方法和控制实验环境对于结果的重要性,并结合理论计算对催化剂面临的机遇和挑战作了详细说明。金属化合物中的阴离子空位具有局域化的电子,这为 NRR 过程中 N_2 分子的吸附和活化提供了可能的活性位点,北京航空航天大学杨树斌与清华大学的邹小龙合作成功地制备出了含有周期性碳空位(空位浓度 12.50 at.%)的二维介孔碳化钒纳米片催化剂^[15]。研究表明,这种富含周期性碳空位的碳化钒催化剂在 -0.1 V(vs. RHE)的电位下,其 NH_3 产物的产率和法拉第效率分别能够达到 $23.2 \mu g \cdot h^{-1} \cdot mgcat^{-1}$ 和 18.3%,具有非常优异的电催化氮还原性能。并且,该催化剂还具有很好的稳定性,经过 20 h 的测试仍然能够保持很好的催化活性。

2 太阳能电池研究遍地开花,效率不断刷新

太阳能能量巨大、来源广泛,是典型的清洁可再生能源。太阳能电池利用光生伏特效应将太阳

光能直接转化为电能,是利用太阳能最为有效的手段之一。2020年,太阳能电池的研究依旧热门,串联太阳能电池效率接二连三实现突破,新型太阳能电池的研究也更加的实用化。

2.1 硅“牵手”钙钛矿,串联太阳能电池连续取得突破

传统太阳能电池的极片材料主要是半导体单晶硅,该材料经过发展实现了 26.7% 的电池转换效率,已经接近理论上的 Shockley-Queisser (SQ) 极限。串联太阳能电池是由硅电池覆以钙钛矿太阳能电池(PSC)组成,能在不增加成本的同时提高电池效率,使之超越单结电池极限。2020年3月,科罗拉多大学的 McGehee 团队^[16]用三卤化物混合钙钛矿有效地形成 1.67 eV 宽带隙的钙钛矿顶部电池。该团队用 Br 部分替代了 I,缩小了晶格参数,增强了氯的溶解性,使得光生载流子和电荷载流子迁移率增加了 2 倍。他们将顶部电池与硅底部电池集成在一起,在面积为 1 cm^2 的两端单片式串联中实现了 27% 的效率,图 3 为钙钛矿/硅串联太阳能电池的结构及其工作效率^[16]。2020年12月,《Science》报道了串联太阳能领域又一重要突破^[17]。德国柏林科技大学的 Albrecht 等采用自组装的甲基取代咪唑单层作为钙钛矿电池的空穴选择层(HTLs),带隙 1.68 eV 的钙钛矿为吸收剂,通过快速空穴提取和空穴选择界面的最小化非辐射复合,保证了光照下材料的相稳定。组装的单片钙钛矿/硅串联太阳能电池,其认证的功率转换效率高达 29.15%。此外,该设备在空气中,没有封装时,串联保持了 95% 的初始效率后,可稳定运行 300 h。

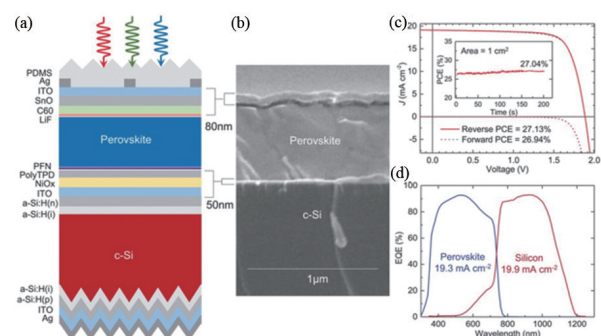


图 3 钙钛矿/硅串联太阳能电池结构示意图及其工作效率

2.2 新概念太阳能电池在转换效率上奋起直追

染料敏化太阳能电池(DSSCs)通过化学染料吸收太阳光,在光的激发下将电子传导到工作电极中,工作电极与对电极形成电势差,将电子进一步传输到对电极,在电池中产生电流,完成光电转换。染料敏化剂是其实现光电转换的关键组分,在太阳能吸收与电子激发与转移等过程中发挥重要作用。卟啉具有光谱响应范围宽、可修饰位点多及激发态寿命长等优势,被作为一类典型的敏化剂。但卟啉染料在400 nm和550 nm左右的吸收缺陷制约了其光伏性能的进一步提升。华东理工大学的解永树课题组^[18]将卟啉与吸收互补的纯有机小分子染料通过柔性碳链进行共价连接,发展了一类新型“协同伴侣染料”,在实现全光谱吸收的同时,2种互补结构单元在器件中以1:1的精准比例均匀、致密分布,实现了电压与电流的协同提升,最终取得了12.4%的碘电解质电池最高效率。同时,染料的双吸附基团提升了电池稳定性。格勒诺布尔-阿尔卑斯大学的Demadrille^[19]根据敏化剂的体-共轭桥-受体(D- π -A)设计思路,采用光致变色基团二苯基萘并吡喃(NPI)作为染料敏化分子的 π 桥,得到的染料分子在DSSCs器件中表现出可逆且稳定的显色-褪色过程,最高实现4.17%的效率。此外,由分子设计的半透明小面积模组器件实现32.5 mW最大输出功率,为发展新型可变色且自我调节光透射的半透明光伏器件提供了新的思路。

有机太阳能电池(OSCs)以小分子有机物或导电聚合物作为光敏活化层,具有材料结构多样性、可大面积低成本印刷制备和半透明甚至全透明等优点,在建筑一体化、可穿戴设备等方面拥有巨大的应用潜力。随着高性能非富勒烯小分子受体(SMA)的出现,聚合物太阳能电池(PSC)迅速复苏。在众多的SMA受体中基于“受体-供体-受体(A-D-A)”型结构的受体因其具有强的分子内电荷转移效应,合适的能级以及独特的平面性而最具青睐。中南大学邹应萍团队^[20]开发的小分子受体BTP-4F(Y6),与PM6共混展现了非常高的光电转换效率15.7%,为有机太阳能领域的发展开辟了新的篇章。为了进一步提高PM6:BTP-4F体系的性

能,可以通过上调BTP-4F的最高占据分子轨道(HOMO)能级,最大程度地减少小分子受体HOMO能级的偏移来实现。基于此,香港科技大学颜河团队^[21]使用非对称端基的策略,将BTP-4F的一侧端基从IC-2F修改为CPTCN-Cl,以实现接近最佳的能级匹配,获得了目前非对称非富勒烯受体聚合物太阳能电池的效率最高值17.06%(图4^[21])。

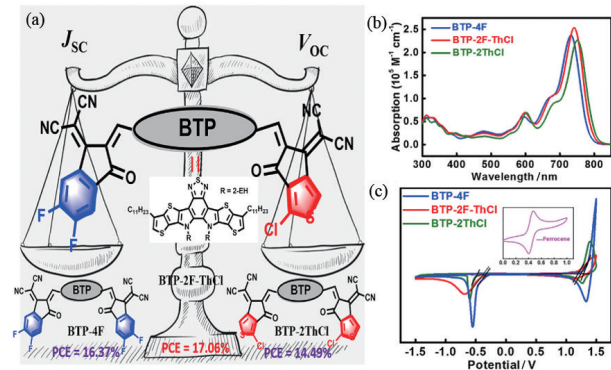


图4 BTP-4F, BTP-2ThCl and BTP-2F-ThCl的化学结构及其光电性能

钙钛矿太阳能电池(PSCs)是采用钙钛矿材料作为吸光层,利用光子激发产生的自由电子进入TiO₂导带中,完成光电转换的装置。钙钛矿太阳能电池的光电转换效率发展极为迅猛,目前最高效率已达25.2%。然而,钙钛矿材料中存在大量的缺陷以及相对容易迁移的离子,使得材料本身对光、热、电场等外界干扰条件没有良好的耐受性,限制了电池系统的运行寿命。2020年,科学家们采用引入添加剂、使用表面钝化层、晶体取向和应力的调控、缺陷的化学调制等策略,进一步地提升了钙钛矿的稳定性,从而获得更优的电池性能。有机空穴传输材料(HTM)在钙钛矿电池中起促进空穴提取和阻挡电子的作用,对提升电池的光电性能具有重要的意义。韩国蔚山国立科技大学Yang^[22]考虑到氟化能使共轭材料具有能级、疏水性和非共价相互作用的优点,研制了螺旋体-二芴的两种氟化异构类似物(螺旋体-mF和螺旋体-oF)作为制备PSC的HTMs。经研究发现,用螺旋体-mF制造的器件的认证效率为24.64%,同时也证明了未封装的氟化HTM基器件在高相对湿度(RH)下的长期稳定性(500 h后87%的保持率)。在实际应用场景中,以

螺旋体-mF 为基础的PSC面积为 1 cm^2 时,效率达到22.31%。在破解钙钛矿稳定性难题上,复旦大学的詹义强与瑞士洛桑联邦理工大学的Graetzel团队^[23]通过一种气相辅助沉积的方法低温制备了稳定的 α -FAPbI₃(黑相甲脒铅碘)钙钛矿材料。检测显示,由这类低缺陷密度 α -FAPbI₃薄膜制作而成的太阳能电池具有超过23%的能量转换效率和长期的运行/热稳定性(在最大功率点追踪500 h后,依然保持原有90%以上的性能)。封装是一个太阳能电池成为商业化产品的必然选择。澳大利亚先进光电中心的石磊和悉尼大学Ho-Baillie^[24]提出了一种聚合物-玻璃“毯盖式”封装技术,该技术能在电池中形成绝对密闭的体系。作者用聚异丁烯和聚烯烃封装了钙钛矿太阳能电池,并在-40~85°C的温度范围内、85%的高相对湿度条件下,进行湿热冷冻试验。结果表明,采用这种封装技术的电池在工作1800 h未发生降解,远远超过了测试标准中提出的1000 h的要求,为钙钛矿太阳能电池的商业化应用提供了新的思路。

3 燃料电池技术持续发力

燃料电池是一种将燃料(例如H₂、CH₄等)的化学能转化为电能的清洁能源转换系统。其理论能量转换效率不受卡诺循环的限制,接近100%。2020年,燃料电池技术在廉价高效催化剂的开发、碱性燃料电池性能和稳定性的提升、新型燃料电池技术开发等领域持续发力。同时,金属空气电池理论体系更加完善,进一步向实用化发展。

3.1 提性能、降成本,低铂/非铂催化剂再出奇效

阴极氧还原反应(ORR)迟缓的动力学过程和高的过电位导致燃料电池的实际转化效率仅为45%~55%。目前高性能催化剂仍局限于铂基贵金属,其高昂的价格与资源有限性不利于燃料电池的规模化商用。因此,探索价格低廉且高效耐用的ORR催化剂对燃料电池的商业化至关重要。金属-氮-碳(M-N-C)催化剂(M=Fe、Co、Sn等)具有较高的ORR催化活性(可与商业Pt/C媲美)、结构易设计和成本低廉等优势被认为是贵金属催化剂

的有效替代品。但M-N-C催化剂在酸性条件下耐久性较差,阻碍了其在质子交换膜燃料电池(PEMFC)的实际应用。Fe-N-C催化剂包含两种类型的FeN_x活性位点:高自旋Fe(III)N_x位点(铁位点S1),中自旋Fe(II)N_x位点(铁位点S2),但它们各自的活性和耐久性尚不清楚。蒙彼利埃大学Jaouen课题组分别采用原位、Operando和End-of-Test(EoT)光谱对S1和S2位点进行了详细表征^[25]。研究发现,2个位点最初都有助于酸性介质中Fe-N-C的ORR活性。然而,S1在质子交换膜燃料电池(PEMFC)中不耐用,会迅速转化为氧化铁。相比之下,S2更持久,在0.5 V下操作50 h后,活性位点的数量没有明显减少。该工作提出的降解机理,为开发具有高度耐久性的Fe-N-C催化剂提供了指导。Co-N-C催化剂在ORR过程中不会发生Fenton反应,能够适应更低的PH环境,是Fe-N-C的有利竞争者。研究表明,同时提高Co-N-C催化剂中的CoN_x活性中心密度和控制Co-N配位构型,可以大幅度提高其ORR催化活性。西北太平洋国家实验室邵玉燕联合圣路易斯华盛顿大学Vijay Ramani通过溶液合成途径将螯合配体CoN_x组分固定在ZIF-8的微孔中,制备出高密度原子级分散的Co-N-C催化剂^[26]。该催化剂在 $0.6\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的负载下进行旋转环盘电极测试,其半波电位 $E_{1/2}$ 为0.82 V, $0.9\text{ V}_{\text{ir-free}}$ 下的电流密度为 $0.022\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$,具有优异的ORR活性。在1.0 bar H₂/O₂燃料电池中的峰值功率密度为 $0.64\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。此外,德国柏林工业大学的Strassel^[27]在《Nature materials》上报道了一种p-嵌段的单金属中心Sn-N-C催化剂,其在酸性环境中表现出优异的ORR催化活性,超过了目前所报道的最先进的非铂催化剂,同时也提升了催化剂的稳定性。合金化是降低贵金属含量的有效途径之一。在低铂催化剂开发上,华中科技大学的李箐制备了亚4 nm金属间化合物L10-PtZn纳米粒子(NPs)作为高性能PEMFC阴极催化剂^[28]。研究表明,L10-PtZn在阴极具有优异的活性($0.52\text{ A mg pt-1 at }0.9\text{ V}_{\text{ir-free}}$,峰值功率密度为 $2.00\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$)和稳定性(在30000次电压循环后质量活性仅损失16.6%),超过了美国能源部2020年的目标。

3.2 高性能阴离子交换膜燃料电池

阴离子交换膜燃料电池(AEMFCs)可以使用非贵金属作为ORR催化剂,具有良好的功率密度和显著的成本优势。但在碱性环境中,AEMFCs面临阳极侧氢氧化(HOR)反应动力学迟缓、阴离子交换膜离子传导慢和耐久性差等多重难题,与实际应用要求还有一定差距。

2020年,研究者在AEMFCs的研究上表现不俗。在提升HOR活性方面,中国科学技术大学的俞书宏团队和高敏锐课题组^[29]提出一种“合金”策略,成功研制了一种高活性的Ni基碱性HOR合金催化剂 MoNi_4 。测试表明, MoNi_4 合金具有优异的碱性HOR活性,交换电流密度达到 $3.41 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。在 50 mV 过电位下,其动力学电流密度高达 $33.8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。此外,北京化工大学庄仲滨和特拉华大学Yan^[30]通过简单的水热合成方法成功合成了一种 Ru_7Ni_3 纳米颗粒,作为HOR催化剂。使用 $\text{Ru}_7\text{Ni}_3/\text{C}$ 作为阳极催化剂的AEMFC峰值功率密度高达 $2.03 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$,并且该电池在 100 h 测试后电压衰减小于 5% ,展现出优异的稳定性。在开发阴离子交换膜方面,韩国汉阳大学Lee^[31]报道了采用超酸缩合法合成了一种含脂肪链的聚(二苯基三联苯哌啶鎓)(PDTP)共聚物。PDTP膜具有优异的机械性能(储能模量 $>1800 \text{ MPa}$,拉伸强度 $>70 \text{ MPa}$)、氢燃料阻隔性能($<10 \text{ Barrer}$)、良好的离子导电性和ex-situ稳定性。在 80°C 的 $\text{H}_2\text{-O}_2$ 和 $\text{H}_2\text{-空气}$ 中,AEMFC的峰值功率密度(PPDs)分别达到 $2.58 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $1.38 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$,比功率超过 $8 \text{ W}\cdot\text{mg}^{-1}$,这是迄今为止Pt基AEMFC的最高纪录。

3.3 空气电池

金属-空气电池是以金属电极为负极,空气电极为正极的一种二次燃料电池,是下一代高能密度电池的研究热点。锂-空气电池采用金属锂作为负极,使用空气中的氧作为氧化剂,其理论能量密度高达 $3458 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$,远超当前商业化锂离子电池的能量密度。然而,目前没有电解质能够在与Li金属负极兼容的情况下,承受还原氧($\text{O}^{\cdot-}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 HOO^- 和 HO^-)的亲核攻击,因此Li- O_2 电池在长循环和实际应用中充满挑战,图5为电池的理论能量

密度分布图及Li- O_2 电池系统示意^[32]。中国科学院长春应用化学研究所的张新波团队^[33]报道了一种新的电解质设计策略,采用极性非质子的N,N-二甲基乙酰胺(DMA)电解质来实现Li- O_2 电池的长循环稳定性。研究表明,在DMA中使用 2 M LiTFSI 和 1 M LiNO_3 的优化电解质可以促进形成LiF和富含 LiN_xO_y 的SEI膜,从而保护Li负极不受枝晶和腐蚀的影响,实现更快的传质和电极动力学。该团队使用优化的电解质装配的Li||Li对称电池循环寿命达到了 1800 h ,Li- O_2 电池可以达到180次的循环。此外,美国阿贡国家实验室的Amine与陆俊合作通过使用钠阳离子电解质添加剂实现了可逆LiOH基Li- O_2 电池^[34]。LiOH是Li- O_2 电池的另一种放电产品,比 Li_2O_2 在化学上更稳定,并且经历 $4 e^-$ 放电过程。作为放电产物的LiOH在钠离子存在的情况下,在低电压(3.4 V)下能可逆地放电/充电,该工作证明了在封闭的Li- O_2 电池系统中使用LiOH作为活性材料的可行性。

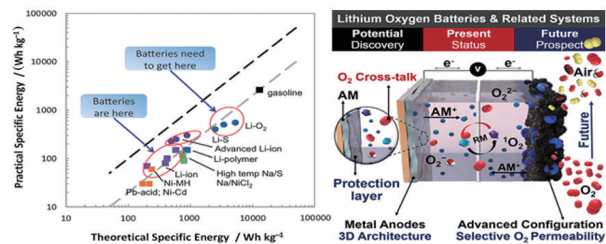


图5 电池的理论能量密度分布图及Li- O_2 电池系统示意

4 新能源时代推动二次电池蓬勃发展

便携式电子设备、电动汽车和储能电网的快速发展亟需开发具有高能量密度的二次电池。在各国相继出台禁售燃油车计划的背景下,以锂电池作为动力推动汽车进入无油时代已经是大势所趋。目前,动力电池在新能源汽车成本结构中占比约为 $35\%\sim 50\%$,钴金属在动力电芯里约占 11% 。发展高镍低钴的正极材料不仅可以进一步降低新能源汽车的成本,还可以进一步提升容量,增加续航里程,具有重要的实际意义。

4.1 新能源汽车推动正极材料转型升级

目前,在动力电池领域,电池按正极材料的体

系划分,主要分为磷酸铁锂(LiFePO_4)、三元(NCM、NCA)两种技术路线。其中,三元材料主要由Ni、Co、Mn或Al等3种金属根据不同比例生产制造。三元材料存在的协同效应,使其电化学性能优于任何单一材料,得到了广泛的研究。随着新能源汽车的兴起,市场对动力电池提出了更高的要求,在降低成本的同时保证长时间续航和快速充电已经成为了一种必然。

在三元材料中,通过提高Ni金属的含量,降低Co金属的含量来提高电池的能量密度,是提高新能源汽车的续航里程的有效方法。但高镍正极材料在带来更高容量的同时,也导致材料稳定性的显著降低,特别是在4.2 V附近的H2-H3的相变,会引起电极材料体积的巨大收缩,从而导致颗粒裂纹的产生,容量的快速衰减以及较短的循环寿命。2020年,科学们在高镍正极材料的衰退机理和新型无钴正极材料的研究上均取得了重大突破。12月,太平洋西北国家实验室Xiao等^[35]从原子尺度深入探索了单晶富镍正极材料裂纹形成的机理,并提出了抑制正极材料开裂的有效策略,研究成果登上《Science》封面。研究人员通过使用高性能单晶 $\text{LiNi}_{0.76}\text{Mn}_{0.14}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 作为模型材料,观察了高Ni阴极的变化,以研究电压如何触发单晶从原子级到微米级的结构变化及其对阴极电化学性能的影响。结果表明,在单晶富镍阴极中观察到沿(003)平面的可逆晶格滑动和微裂纹。作者开发了一种扩散引起的应力模型,以了解平面滑移的起源,并提出了稳定高Ni正极的方法,为高Ni正极的开发提供了遵循的理论。以 LiNiO_2 为主体,通过掺入Mn、Al、B等元素是形成高镍三元材料的有效方法之一。德克萨斯大学奥斯汀分校的Manthiram研究团队^[36]利用金属共沉淀和锂化煅烧的方法,制备了无Co高Ni三元材料 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$,在与石墨负极组装成软包电池后,1000次充放电的循环性能优于NMC和NCA材料。韩国汉阳大学Sun等^[37]也通过B掺杂制备了 $\text{Ni}_{0.878}\text{Co}_{0.097}\text{Al}_{0.015}\text{B}_{0.01}$ 正极。研究表明,B降低了(003)平面的表面能,从而导致了优先增长模式,该模式使(003)晶面最大化。这种微观结构的改变大大提高了循环稳定性,在100%放电深度下

循环,该正极在1000次循环后仍可保持初始容量的83%。

传统燃油汽车仅需5 min即可满油增程500 km,而目前市售最先进的电动汽车则需要充电1 h才能达到同样的增程效果。提升负极材料的倍率性能是发展高功率密度、高能量密度的动力电池,实现快充技术的重要方向。2020年9月和10月,《Nature》和《Science》分别对该领域的研究进行了相关报道,引发了全世界的关注。《Nature》报道了一种新型无序岩盐 $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 作为一个快速充电负极^[38]。由无序岩盐 $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 组装的全电池经过1000多次充放电循环,容量衰减可忽略不计,并且具有出色的倍率性能,可在20 s内提供40%的容量。《Science》报道了采用高能球磨的办法获得黑磷纳米片与石墨纳米片通过碳-磷共价键连接的复合材料^[39],使 Li^+ 能够在复合材料内高效穿梭。复合材料在压实密度达到 $1.49\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 条件下可在 $13\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下实现近 $500\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆质量容量,并稳定循环达2000次。

4.2 固态电解质助力锂负极复兴

随着先进便携式电子产品、电动汽车等领域对电池能量密度要求的日益提高,开发基于金属Li负极的高比能二次电池已成为近年来化学电源领域的研究热点。金属锂具有高达 $3860\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的理论比容量及 $-3.04\text{ V}(\text{vs.SHE})$ 的超负电极电势,是构建高比能电池的理想负极。然而,作为一种二次电池的负极,金属Li在反复充放电过程中易出现粉化、枝晶生长等问题,导致其循环性极差;更为致命的是,Li枝晶生长造成的电池短路还可能引发严重的安全事故。

固态电解质修饰层因避免了对流传质对 Li^+ 传输速度的影响,均化了负极表面 Li^+ 的传质流量,是一种改善锂负极可充性的有效方法。使用固态电解质替代传统有机液态电解液,也有望从根本上解决安全问题。然而,固态电解质面临结构稳定性差、 Li^+ 传输速度慢和界面阻抗大等问题。2020年,科学家针对上述问题开展了大量的有价值的研究。美国麻省理工学院的李巨和德克萨斯大学奥斯汀分校的Goodenough在解决在固态电解质在反复充

放电中材料不稳定的问题上取得重要突破^[40],《Nature》报道了这一研究结果。他们设计了一种六边形的混合离子电子导体(MIEC)管蜂窝状阵列的三维纳米结构,进一步研究了金属锂、金属钠在此结构中的沉积-剥离行为。研究表明,这些碱金属能够在 MIEC 与金属的相界面上以单晶的形式通过柯勃尔蠕变在 MIEC 中进行生长和回缩,这种机制能够显著释放电池内部应力、保持良好的电子和离子接触、可以在长达 10 μm 的尺度下实现金属锂的可逆沉积-剥离长达 100 周。在改善固态电解质界面和 Li^+ 迁移上,复合电解质成为了今年的最大热点。德国明斯特大学 Winter 和 Stan^[40] 使用交联 PEO-LiTFSI-Pyr14TFSI(TSPE)和石榴石型电解质(LLZO)合成了一种新型的增强复合聚合物电解质(CgCPE)。CgCPE 膜在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下的离子电导率为 0.50 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$,在高面积容量为 5 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的 Li||Li 对称电池中循环稳定性可达 2000 h。耶鲁大学王海梁教授课题组利用 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 Li 之间的化学反应构建了一个独特的界面层^[41],利用此界面层将 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ (LLZTO)电解质和 Li 金属焊接在一起。由于该界面层的存在,全固态 Li||Li 电池在 2 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的条件下,可以稳定循环 2400 h,并且在连续充放电 1000 h 后,没有观察到电解质的降解。在实际应用中,全固态 Li||LiFePO₄ 全电池在 1 C 倍率下具有 150 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高可逆容量,可以稳定循环 400 次,与液态电解液的性能相媲美。在开发低温固态电解质领域,中科院的成会明院士团队提出了一种基于均匀灵感的聚环氧乙烷(PEO)基快离子导电固体电解质(Homo-SPE)的设计方案^[42]。通过调整丁二腈(SN)与 PEO 的摩尔比(SN:EO \approx 1:4),在均匀的固态聚合物电解质中形成了提供快速 Li^+ 传输的通道,使离子电导率提高 100 倍,并使其能够在低温(0~25 $^{\circ}\text{C}$)下应用,并且实现了均匀的锂沉积。固态 Li||Homo-SPE||LiFePO₄ 电池在室温下实现了大于 99% 的库仑效率和大于 750 次长寿命的循环。此外,即使在 0 $^{\circ}\text{C}$ 的低温下,其容量也保持了 82%,显示了该电解质在实际固态锂电池应用中的巨大潜力。

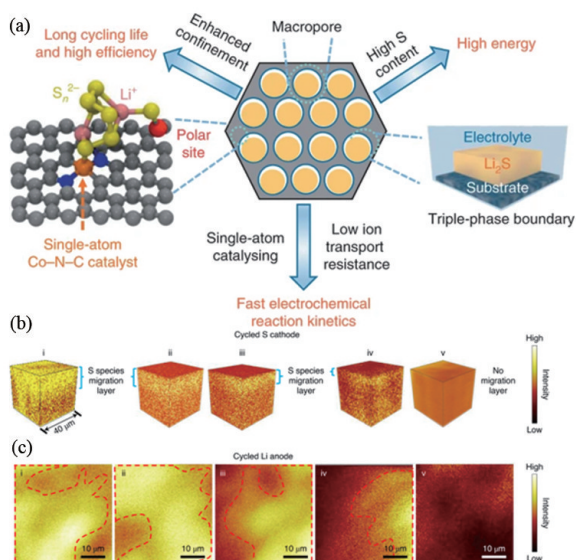
4.3 多电子高容量硫正极重大突破

随着锂负极的蓬勃发展,开发与之匹配的高容量正极材料成为必然。硫正极具有较高的理论比容量(1675 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$),是传统正极材料的 5~8 倍,其具有来源广泛、成本低廉、环境友好等优点,使之成为理想的电池正极材料。然而,硫正极面临导电性差、在电解液中溶解形成“穿梭效应”、动力学缓慢等挑战,严重的阻碍了其商业化进程。

在 Li-S 电池中, S_8 还原成 Li_2S 是一步多电子转移过程,过程中形成的中间产物多硫化锂(Li_2S_n , $n >= 4$) 在醚类电解液中极易溶解,进一步地在正、负极之间形成“穿梭效应”,导致电池容量急剧衰减,严重的影响电池性能。2020 年,研究者在硫转化反应的理论上连续取得重大突破。厦门大学董全峰团队和陈嘉嘉团队^[43] 在《Chem》期刊上发表综述,对中间产物 Li_2S_n 在参与电极反应过程的行为和作用进行了深刻理解。研究发现,高阶 Li_2S_n ($8 \geq n \geq 4$) 在热力学上处于亚稳态,但其在常规电解液中具有较高的溶解度,故体现出较快的反应动力学,这一方面有利于离子/电子的充分接触,另一方面也会引起穿梭效应,所以 Li_2S_n 的存在是一把双刃剑。然而,低阶 Li_2S_n ($n < 4$) 的反应动力学十分缓慢,这是由于 Li_2S_2 和 Li_2S 固相转化反应过程中的迟滞的电化学行为以及额外所需的固-固反应成核过程所造成的。在放电过程中,多硫化物团簇易沉积生成团聚的 Li_2S_2 颗粒,故难以进一步还原至 Li_2S 。此外,该工作还探究了电解液中多硫化物的形成机制和物种组成,研究认为多硫化物物种在 DOL/DME 混合溶剂体系中趋于聚合形成团簇分子形态,故电解液中的活性硫物种可能主要为 S_n^{2-} 、 Sn^- 、 $[\text{LiSn}]^-$ 、 $[\text{LiSn}]$ 和 Li_2S_n 团簇。为了进一步探讨硫还原反应(SRR)的还原动力学、活化能和还原机理,加州大学洛杉矶分校的段镶锋和黄昱^[44] 使用杂原子掺杂的多孔石墨烯骨架(HGF)作为模型系统开展了基础电催化研究。研究表明,由氮硫双掺杂 HGF(N,S-HGF)和未掺杂 HGF 或单掺杂 N/SHGF 组成的体系中,N,S-HGF 表现出优异的 SRR 催化活性,并显著改善了动力学,包括较高的交换电流

密度、较大的电子转移数、较低的界面电荷转移电阻和较低的表现活化能。这表明电催化方法是解决Li-S电池面临的根本挑战的一种极有效的策略。

在高硫载量、贫电解液条件下进行软包电池测试是电池从实验室迈向工业化的第一步。阿贡国家实验室和香港科技大学的研究人员合作提出了一种新型的正极设计理念^[45]，在软包电池中实现了优异的电池性能，图6为DEB位点大孔硫宿主的设计策略^[45]。该正极由均匀嵌入的ZnS纳米颗粒和Co-N-C单原子催化剂(SAC)组成，可在高度定向的大孔主体内形成双端结合(DEB)位点，进而在循环过程中有效固定并催化转化多硫化物中间体，从而抑制了穿梭效应。而有序的大孔通过在催化剂、导电载体和电解质之间形成足够的三相界面来增强高硫负载下的离子传输，进一步防止了死硫的形成。实验结果显示，仅含100%过量锂的1-A-h级软包电池可以提供超过 $300 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的比能量，在80个循环中的库仑效率超过95%。该工作缩小了Li-S电池理论比能量与实际性能的差距，为锂硫电池下一步的发展指明了方向。



(a) DEB位点大孔硫宿主的设计示意图；(b) 不同材料循环后S-的分布图；(c) 不同材料循环后锂金属表面
图6 DEB位点大孔硫宿主的设计策略

4.4 储能市场推动碱金属离子电池进一步发展

在固定式储能领域，基于摇椅电池设计的碱金属离子(Na^+ 、 K^+ 等)电池发展迅速，得到了人们越来越

越多的关注。 Na^+ 电池具备低成本、长寿命和高安全性能等优势，不仅能在一定程度上成为 Li^+ 电池的补充，缓解锂资源短缺的问题，还能逐步替代环境污染严重的铅酸电池，保证国家能源安全和社会可持续发展。受层状氧化物在锂电池上巨大成功的启发，在探索 Na^+ 电池电极材料的过程中，钠离子层状氧化物(Na_xMO_2)自然成为了首要的研究对象。2020年11月， Na^+ 电池的研究成果第一次登上了《Science》，该文章报道了中国科学院物理研究所的胡勇胜与国外学者合作的最新研究成果^[46]。研究人员引入“阳离子势”，来表示阳离子电子密度及其极化率的程度，捕捉层状材料的关键相互作用，使预测堆积结构成为可能。同时，通过合理设计和制备具有改良性能的层状电极材料，证明了堆叠结构决定材料的特性，为碱金属层状氧化物的设计提供了有效解决方案。此外，该团队在2018年设计出了全球首辆低速 Na^+ 电池汽车，2019年建成了世界首座 $100 \text{ kW} \cdot \text{h}$ 级 Na^+ 电池储能电站，计划2021年推出 $1 \text{ MW} \cdot \text{h}$ 的储能系统，从理论研究到实际应用，我国在钠离子电池技术上研究上已经处于世界领先水平。

K/K^+ 是除Li外碱金属族中具有最负的电极电势 -2.93 V (vs. SHE)，在电池应用中能够适用更高电压的工作环境，提供更高的能量密度。然而， K^+ 离子的大尺寸和高活性以及石墨的高催化表面极大地阻碍了安全兼容电解质的发展。为解决这一问题，澳大利亚卧龙岗大学郭再萍研究团队报道了一种不易燃的中浓度电解质^[47]，其由阻燃剂磷酸三甲酯(TMP)和双氟磺酰亚胺钾盐(KFSI)组成，可与石墨阳极高度兼容。它显示出前所未有的稳定性， 0.2 C 的电流密度下，在24个月的循环(超过2000次)中，容量保持率为74%。这项研究强调了电解质和界面相容性的重要性，并为安全实用的 K^+ 电池设计电解质和固体电解质界面(SEI)膜提供了新的思路。

5 生物质能

生物质能是一种重要的可再生能源，利用现代生物质能技术，转化为清洁、廉价、高品质的能源，

- duction to C_2H_4 [J]. *Nature Catalysis*, 2020, 3(10): 804–812.
- [4] Wang X, Wang Z, Garcia De Arquer F P, et al. Efficient electrically powered CO_2 -to-ethanol via suppression of deoxygenation[J]. *Nature Energy*, 2020, 5(6): 478–486.
- [5] Shang H, Wang T, Pei J, et al. Design of a single-atom indium⁸⁺-N₄ interface for efficient electroreduction of CO_2 to formate[J]. *Angewandte Chemie*, 2020, 59(50): 22465–22469.
- [6] Han L, Song S, Liu M, et al. Stable and efficient single-atom Zn catalyst for CO_2 reduction to CH_4 [J]. *Journal of American Chemistry Society*, 2020, 142(29): 12563–12567.
- [7] Fan L, Xia C, Zhu P, et al. Electrochemical CO_2 reduction to high-concentration pure formic acid solutions in an all-solid-state reactor[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 3633.
- [8] Garcia De Arquer F P, Dinh C-T, Ozden A, et al. CO_2 electrolysis to multicarbon products at activities greater than $1 A cm^{-2}$ [J]. *Science*, 2020, 367(6478): 661–666.
- [9] Podjaski F, Weber D, Zhang S, et al. Rational strain engineering in delafossite oxides for highly efficient hydrogen evolution catalysis in acidic media[J]. *Nature Catalysis*, 2020, 3(1): 55–63.
- [10] Cheng Q, Hu C, Wang G, et al. Carbon-defect-driven electroless deposition of Pt atomic clusters for highly efficient hydrogen evolution[J]. *Journal of American Chemistry Society*, 2020, 142(12): 5594–5601.
- [11] Zhang B, Zhang L, Tan Q, et al. Simultaneous interfacial chemistry and inner Helmholtz plane regulation for superior alkaline hydrogen evolution[J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(9): 3007–3013.
- [12] Fan J, Wu J, Cui X, et al. Hydrogen stabilized RhPdH 2D bimetallic nanosheets for efficient alkaline hydrogen evolution[J]. *Journal of American Chemistry Society*, 142(7): 3645–3651.
- [13] Zhou Z, Pei Z, Wei L, et al. Electrocatalytic hydrogen evolution under neutral pH conditions: current understandings, recent advances, and future prospects[J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(10): 3185–3206.
- [14] Qing G, Ghazfar R, Jackowski S T, et al. Recent advances and challenges of electrocatalytic N_2 reduction to ammonia[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(12): 5437–5516.
- [15] Zhang C, Wang D, Wan Y, et al. Vanadium carbide with periodic anionic vacancies for effective electrocatalytic nitrogen reduction[J]. *Materials Today*, 2020, 40: 18–25.
- [16] Xu J, Boyd C C, Yu Z J, et al. Triple-halide wide-band gap perovskites with suppressed phase segregation for efficient tandems[J]. *Science*, 2020, 367(6482): 1097–1104.
- [17] Al-Ashouri A, Kohnen E, Li B, et al. Monolithic perovskite/silicon tandem solar cell with > 29% efficiency by enhanced hole extraction[J]. *Science*, 2020, 370(6522): 1300–1309.
- [18] Zeng K, Chen Y, Zhu W-H, et al. Efficient solar cells based on concerted companion dyes containing two complementary components: An alternative approach for co-sensitization[J]. *Journal of American Chemistry Society*, 2020, 142(11): 5154–5161.
- [19] Huaulmé Q, Mwalukuku V M, Joly D, et al. Photochromic dye-sensitized solar cells with light-driven adjustable optical transmission and power conversion efficiency [J]. *Nature Energy*, 2020, 5(6): 468–477.
- [20] Jiang K, Wei Q, Lai J Y L, et al. Alkyl chain tuning of small molecule acceptors for efficient organic solar cells [J]. *Joule*, 2019, 3(12): 3020–3033.
- [21] Luo Z, Ma R, Liu T, et al. Fine-tuning energy levels via asymmetric end groups enables polymer solar cells with efficiencies over 17%[J]. *Joule*, 2020, 4(6): 1236–1247.
- [22] Jeong M, Choi I W, Go E M, et al. Stable perovskite solar cells with efficiency exceeding 24.8% and 0.3 V voltage loss[J]. *Science*, 2020, 369(6511): 1615–1620.
- [23] Lu H, Liu Y, Ahlawat P, et al. Vapor-assisted deposition of highly efficient, stable black-phase $FAPbI_3$ perovskite solar cells [J]. *Science*, 2020, 370(6512): eabb8985.
- [24] Shi L, Bucknall M P, Young T L, et al. Gas chromatography-mass spectrometry analyses of encapsulated stable perovskite solar cells[J]. *Science*, 2020, 368(6497): eaba2412.
- [25] Li J, Sougrati M T, Zitolo A, et al. Identification of durable and non-durable FeNx sites in Fe-N-C materials for proton exchange membrane fuel cells[J]. *Nature Catalysis*, 2020, doi: 10.1038/s41929-020-00545-2
- [26] Xie X, He C, Li B, et al. Performance enhancement and degradation mechanism identification of a single-atom Co-N-C catalyst for proton exchange membrane fuel cells[J]. *Nature Catalysis*, 2020, 3(12): 1044–1054.
- [27] Luo F, Roy A, Silvioli L, et al. P-block single-metal-site tin/nitrogen-doped carbon fuel cell cathode catalyst for oxygen reduction reaction[J]. *Nature Materials*, 2020, 19(11): 1215–1223.
- [28] Liang J, Zhao Z, Li N, et al. Oxygen reduction: Biaxial strains mediated oxygen reduction electrocatalysis on fenton reaction resistant L10-PtZn fuel cell cathode[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(29): 2070124.
- [29] Duan Y, Yu Z-Y, Yang L, et al. Bimetallic nickel-molybdenum/tungsten nanoalloys for high-efficiency hydrogen oxidation catalysis in alkaline electrolytes[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 4789.
- [30] Xue Y, Shi L, Liu X, et al. A highly-active, stable and low-cost platinum-free anode catalyst based on RuNi for hydroxide exchange membrane fuel cells[J]. *Nature*

- Communications, 2020, 11(1): 5651.
- [31] Lee Y M, Chen N, Hu C, et al. Poly(alkyl-terphenyl piperidinium) ionomers and membranes with outstanding alkaline membrane fuel cell performance of 2.58 W cm⁻²[J]. *Angewandte Chemie*, 2020. doi: 10.1002/ange.202013395.
- [32] Kwak W-J, Rosy, Sharon D, et al. Lithium-Oxygen batteries and related systems: Potential, status, and future [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(14): 6626-6683.
- [33] Yu Y, Huang G, Du J-Y, et al. A renaissance of N, N-dimethylacetamide-based electrolytes to promote the cycling stability of Li-O₂ batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(9): 3075-3081.
- [34] Bi X, Li M, Liu C, et al. Cation additive enabled rechargeable LiOH-based lithium-oxygen batteries[J]. *Angewandte Chemie*, 2020, 59(51): 22978-22982.
- [35] Bi Y, Tao J, Wu Y, et al. Reversible planar gliding and microcracking in a single-crystalline Ni-rich cathode[J]. *Science*, 2020, 370(6522): 1313-1317.
- [36] Li W, Lee S, Manthiram A. High-Nickel NMA: A cobalt-free alternative to NMC and NCA cathodes for lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(33): e2002718.
- [37] Ryu H-H, Park N-Y, Seo J H, et al. A highly stabilized Ni-rich NCA cathode for high-energy lithium ion batteries[J]. *Materials Today*, 2020, 36: 73-82.
- [38] Liu H, Zhu Z, Yan Q, et al. A disordered rock salt anode for fast-charging lithium-ion batteries[J]. *Nature*, 2020, 585(7823): 63-67.
- [39] Jin H, Xin S, Chuang C, et al. Black phosphorus composites with engineered interfaces for high-rate high-capacity lithium storage[J]. *Science*, 2020, 370(6513): 192-197.
- [40] Chen Y, Wang Z, Li X, et al. Li metal deposition and stripping in a solid-state battery via coble creep[J]. *Nature*, 2020, 578(7794): 251-255.
- [41] Zhou D, Zhang M, Sun F, et al. Performance and behavior of LLZO-based composite polymer electrolyte for lithium metal electrode with high capacity utilization[J]. *Nano Energy*, 2020, 77: 105196.
- [42] Xu S, Sun Z, Sun C, et al. Homogeneous and fast ion conduction of PEO-Based solid-state electrolyte at low temperature[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(51).
- [43] Lei J, Liu T, Chen J, et al. Exploring and understanding the roles of Li₂Sn and the strategies to beyond present Li-S batteries [J]. *Chem*, 2020, 6(10): 2533-2557.
- [44] Peng L, Wei Z, Wan C, et al. A fundamental look at electrocatalytic sulfur reduction reaction[J]. *Nature Catalysis*, 2020, 3(9): 762-770.
- [45] Zhao C, Xu G L, Yu Z, et al. A high-energy and long-cycling lithium-sulfur pouch cell via a macroporous catalytic cathode with double-end binding sites[J]. *Nature Nanotechnology*, 2020. doi: 10.1038/s41565-020-00797-w
- [46] Zhao C, Wang Q, Yao Z, et al. Rational design of layered oxide materials for sodium-ion batteries[J]. *Science*, 2020, 370(6517): 708-711.
- [47] Liu S, Mao J, Zhang L, et al. Manipulating the solvation structure of nonflammable electrolyte and interface to enable unprecedented stability of graphite anodes beyond 2 years for safe potassium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2020: e2006313.
- [48] Liu W, You W, Sun W, et al. Ambient-pressure and low-temperature upgrading of lignin bio-oil to hydrocarbons using a hydrogen buffer catalytic system[J]. *Nature Energy*, 2020, 5(10): 759-767.
- [49] Wu X, Luo N, Xie S, et al. Photocatalytic transformations of lignocellulosic biomass into chemicals[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(17): 6198-6223.
- [50] Liao Y, Koelewijn S-F, Van Den Bossche G, et al. A sustainable wood biorefinery for low-carbon footprint chemicals production[J]. *Science*, 2020, 367(6484): 1385.

Clean energy in 2020: A research hotspots review

LI Cunpu, CHEN Hongping, WEI Zidong*

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

Abstract In 2020, a series of valuable research results were achieved in clean energy technology. Electrochemical conversion of small molecules, such as CO₂, accelerated the realization of 'carbon neutrality'. The conversion efficiency of solar cells exceeded 29.15% in 2020. The alkaline membrane fuel cells' power density exceeded 2.58 W cm⁻², making the low-cost fuel cell closer to commercialization. Biomass energies are also prospected in this article.

Keywords clean energy; electrochemical conversion; fuel cell; storage battery; biomass energy ●



(责任编辑 祝叶华)