

# 2022年清洁能源开发热点回眸

李存璞<sup>1,2</sup>, 张静如<sup>1</sup>, 张岳<sup>2</sup>, 魏子栋<sup>1,2\*</sup>

1. 重庆大学化学化工学院, 重庆 400044

2. 重庆大学锂电及新材料遂宁研究院, 遂宁 629000

**摘要** 2022年清洁能源技术发展的如火如荼,取得了一系列开创性成就,小分子氧化电解水制氢以及CO<sub>2</sub>电化学还原等技术为“液态阳光”开辟了新路径,电池领域为实现产业化目标寻求新突破。本文评述了“液态阳光”、薄膜太阳能电池、燃料电池、锂电池及生物质能源技术的困境以及在2022年取得的突破性研究进展,并展望了未来清洁能源的发展方向。

**关键词** 清洁能源;液态阳光;燃料电池;锂电池;生物质能

能源是一个国家赖以生存和发展的重要物质基础和动力源泉。2022年,新冠疫情肺炎持续反复,俄罗斯与乌克兰战争爆发以及全球气候变化等因素,全球燃料、天然气价格暴涨,欧洲大陆面临着自20世纪70年代石油危机之后的又一更为严重的能源危机。此次能源危机暴露的欧洲能源的单一性与脆弱性给世界各国敲响了能源警钟,全世界对能源技术开发的关注度持续增加。在加速中国能源产业转型升级,丰富能源多样化以及早日实现“碳达峰、碳中和”的美好愿景下,我国新型清洁能源实现了高速发展:“液态阳光”开辟了新路径,小分子氧化取代OER促进电解水制氢实现新突破;薄膜太阳能电池向柔软便携方向发展、燃料电池技术进一步完善,实现产业化目标指日可待;锂硫电

池实现了促进氧化动力学与抑制多硫化物穿梭效应的平衡发展;生物质能源技术多领域全面开花,木质素助力环境处理以及催化剂合成,为清洁能源技术广泛应用添砖加瓦。

## 1 “液态阳光”

实现“碳达峰、碳中和”是世界各国面对全球气候变化做出的重大战略决策。党的二十大报告提出要“积极稳妥推进碳达峰碳中和”。持续发展“液态阳光”是实现这一目标的有效途径,中国科学院大连化学物理研究所李灿团队提出利用“液态阳光甲醇”规模转化消纳可再生能源的新思想,与兰州政府和企业合作,在2020年建成并成功运行

收稿日期:2022-12-23;修回日期:2023-01-04

基金项目:国家自然科学基金项目(22075033)

作者简介:李存璞,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,张静如,张岳,等. 2022年清洁能源开发热点回眸[J]. 科技导报, 2023, 41(1): 159-172; doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2023.

01.011

了我国首套千吨级液态太阳燃料合成(“液态阳光”)示范项目(图 1<sup>[1]</sup>),目前正在开展 10 万吨级的“液态阳光”工业化研究。山东大学的邓伟侨团队<sup>[2]</sup>提出了“液态阳光”的又一新路线——“液态阳光:甲酸”。如图 2<sup>[2]</sup>所示,该路线通过太阳能产生的电力进行电解水高效产氢,氢气与捕捉到的二氧化碳反应转化为甲酸。甲酸具有低毒、低可燃性以及便于储存和运输等特点,同时又可作为优异的液态储氢载体,除太阳能外,无需额外能源消耗即可在常温常压下进行甲酸脱氢反应产生氢气。由此可见,“液态阳光”的研究关键在于高效的光/电解水制氢以及 CO<sub>2</sub> 的捕集。



图 1 “液态阳光甲醇”示范项目工厂

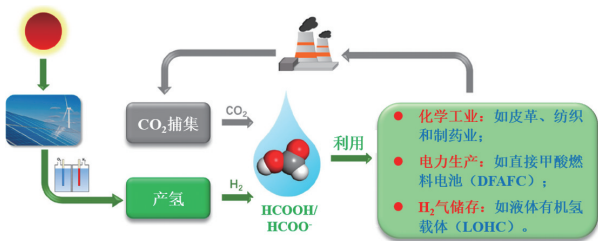


图 2 “液态阳光:甲酸”过程

### 1.1 电解水制氢

氢能具有较高的能量密度以及燃烧无污染等特点,被誉为是替代化石燃料、减缓全球变暖,实现“碳达峰、碳中和”目标的最有前景的绿色清洁能源之一。利用太阳能、风能等可再生能源产生电力驱动氢气生产,在节能减排方面具有非常广阔的应用前景。电解水反应包括阳极的析氧反应(OER)和阴极的析氢反应(HER)两个半反应。

析氧反应(OER)是一个 4 电子转移过程,反应动力学缓慢,过高的过电位反应限制了电解水的转

换效率,因此设计高效的 OER 催化剂是降低反应能耗、提高能量转换效率的关键。中国地质大学的高睿杰与杨华明<sup>[3]</sup>在《Small》综述了目前常用的电解水催化剂表面设计手段,包括缺陷、掺杂、异质界面等方法,为电解水催化剂的合理设计指明了方向。同时,还有研究人员发现,可用热力学上更有利的小分子氧化反应(电化学合成反应以及牺牲剂氧化反应)取代 OER 反应降低阴阳两极之间的电势差从而提高产氢效率(图 3<sup>[4]</sup>)。

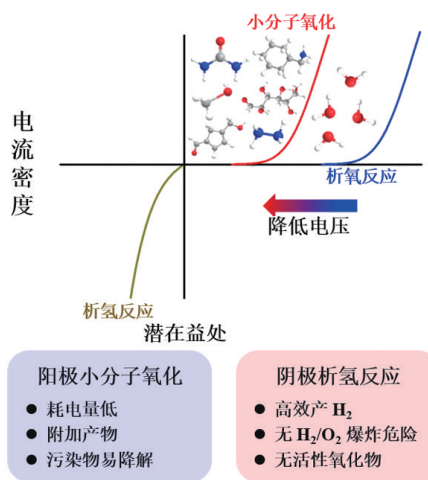


图 3 水电解与 OER 及小分子氧化反应的比较

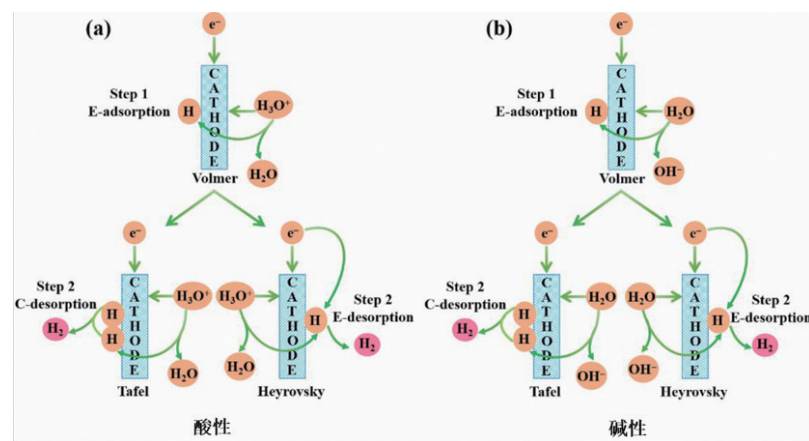
电化学合成反应相比于传统的工业生产过程,具有反应条件温和,环境友好等特点,在电解反应过程中能同时获得氢气以及有价值的氧化产物<sup>[4]</sup>。天津理工大学安长华课题组<sup>[5]</sup>通过简单的湿化学还原法,在 N 掺杂碳纳米管(NPs)上还原 Ru<sup>3+</sup>离子制备了一种 Ru 纳米颗粒催化剂(Ru-NPs@NCNTs),通过苯甲醇的电氧化作为阳极反应取代缓慢的 OER 从而降低水裂解的阳极电位。结果表明,在苯甲醇体系的电氧化作用下,以商业 Pt/C 作为阴极的反应系统中,电流密度为 10 mA·cm<sup>-2</sup> 时水裂解所需电势降低了 473 mV,同时获得高选择性(100%)和高收率(95%)的苯甲醛。深圳大学刘建文课题组<sup>[6]</sup>以 NiMoO<sub>4</sub>·0.75H<sub>2</sub>O 为前驱体,合成了一种具有超低 Ni-Ni 配位的新型三维(3D)网络 Mo 掺杂 Ni(OH)<sub>2</sub> 的催化剂 LC-Ni(OH)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O。该催化剂可用于 HER 与甲醇氧化(MOR)的耦合,从而避免

了缓慢的OER反应,降低制氢能耗。性能测试表明了该催化剂的高MOR活性,在1.39 V下达到 $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度,Tafel斜率为 $28 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ ,以及高达90%的甲酸盐法拉第效率。

牺牲剂氧化反应是另一类小分子氧化反应,通过消耗牺牲剂——尿素、胍等高效产氢。尿素与胍是废水中的典型污染物,且尿素氧化反应(UOR)与胍氧化反应(HzOR)均具有较低的热力学平衡电位( $0.37 \text{ V vs. RHE}$ 和 $0.33 \text{ V vs. RHE}$ ),因此研究者们纷纷对UOR与HzOR耦合HER制氢展开了研究。伦敦大学何冠杰团队和大连理工大学宋雪旦等<sup>[7]</sup>合作探究了金属氢氧化物用于促进UOR的催化过程,通过一锅水热法在泡沫镍上合成了Cr-Ni(OH)<sub>2</sub>电催化剂,通过表征分析以及DFT证明了Cr的掺杂可以有效的调节Ni(OH)<sub>2</sub>的电子结构,使其具有优异的UOR活性和稳定性,在 $1.38 \text{ V vs. RHE}$ 的电势下就可以达到 $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度,并在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下保持超过200 h的寿命。浙江工业大学王鸿

静<sup>[8]</sup>课题组介绍了一种HER与HzOR耦合的联氨整体裂解(OH<sub>2</sub>S)制氢反应。以甲醛分解得到的CO作为还原剂和结构导向剂,通过一锅水热法合成三维非晶态RhPb纳米花(a-RhPb NFs),非晶态纳米花状结构可显著增加活性位点,双金属组分可有效修饰电子结构,因此,a-RhPb NFs在碱性环境中表现出优异的HER和HzOR活性,HER- $\eta_{10}$ 为 $-36 \text{ mV}$ ,HzOR- $\eta_{10}$ 为 $18 \text{ mV}$ ,当催化剂作为双功能电催化剂时,可在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 条件下获得 $95 \text{ mV}$ 的超低电压,以及较强的稳定性和几乎100%的制氢法拉第效率(FE)。

作为两个半反应之一的析氢反应(HER),是研究最深入的电化学反应之一,研究者们对其机理研究的较为全面。加州大学河滨分校江德恩、重庆大学唐青等<sup>[9]</sup>在《ACS Catalysis》上综述了HER反应的理论基础(图4<sup>[9]</sup>)和研究进展,并对HER的活性位点的揭示和设计进行了深入的理论讨论,为其他研究者们提供了系统的HER的理论计算研究方法。



E-/C-分别指电化学/化学

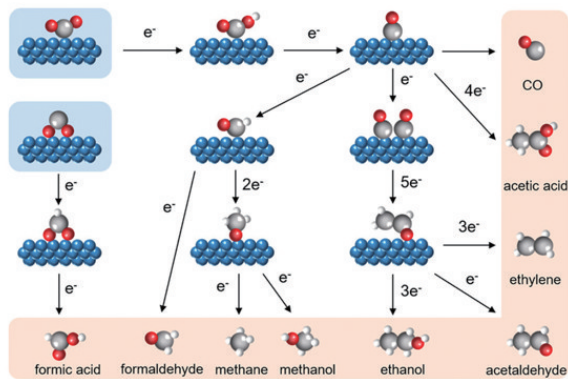
图4 酸性(a)和碱性(b)条件下HER的Volmer-Tafel和Volmer-Heyrovsky机制<sup>[9]</sup>

## 1.2 CO<sub>2</sub>还原制备化学品

化石能源(煤、石油、天然气等)消耗后造成的高浓度CO<sub>2</sub>排放会引起温室效应等全球气候问题。电催化还原CO<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>RR)能利用清洁可再生能源产生的电力将CO<sub>2</sub>转化为更清洁的绿色燃料和其他高附加值的化合物是实现碳达峰碳中和的有利手段,但是高过电位和低选择性以及强烈的析氢竞争反应使得CO<sub>2</sub>RR的能量转换效率较差,限制了其

发展,因此,开发高活性的催化剂以提高CO<sub>2</sub>RR的选择性是目前的研究热点。CO<sub>2</sub>RR的产物主要有:CO, HCOOH/HCOO<sup>-</sup>、甲醇等C1产物以及乙醇、乙酸等C2产物。图5为CO<sub>2</sub>转化为不同产物的各反应途径<sup>[10]</sup>。电催化二氧化碳还原成CO是一个二电子转移过程,Au、Ag、Zn、Pd、Ga等金属在CO的生成方面具有较好的活性。

中南大学刘敏团队<sup>[11]</sup>以商用阳极氧化铝为模



蓝色球体-催化剂;灰色球体-碳;红色球体-氧;白色球体-氢

图5 CO<sub>2</sub>转化为不同产物的各种反应途径

板,通过真空热蒸发法制备了不同尖端曲率的有序Ag纳米针阵列(Ag-NNAs)用于CO<sub>2</sub>RR。研究表明,Ag纳米针阵列结构的表面疏水性以及在末端诱导产生的局域电场能有效增加HER反应的能量势垒,抑制HER的发生,实现91.4%的CO法拉第效率和长达700 min的稳定性。对于HCOOH/HCOO<sup>-</sup>等C1产物,研究人员在Pb、Hg、Tl、In、Sn、Cd、Bi的设计合成上投入了大量的精力。In是最早被研究用于CO<sub>2</sub>电还原生成甲酸盐的金属之一,湖南大学谭永文<sup>[12]</sup>制备了一种具有新颖排列纳米棒(NR)结构的InS催化剂(InS NRs)。该催化剂表现出优异的CO<sub>2</sub>RR活性,在-0.7 V vs. RHE下,甲酸盐生成FE高达94%,在气体扩散池中,可在较宽电压窗口内(-0.5~-1.0 V vs. RHE)维持在高法拉第效率。研究者发现在CO<sub>2</sub>还原生成甲酸盐反应过程中,其路径的中间产物是\*OCHO\*,而该催化剂中S的存在可以促进\*OCHO\*中间体的形成以达到高效产甲酸盐的目的。甲醇是一种具有相当应用前景和经济价值的液体燃料。基于S对催化剂形貌调控方面的独特优势,中国科学院韩布兴团队与朱庆宫团队<sup>[13]</sup>合作报道了一种以Cu<sub>2</sub>O/Cu为主体结构,原位掺杂两种离子的高效CO<sub>2</sub>制甲醇电催化剂。研究表明,Ag<sub>2</sub>S-Cu<sub>2</sub>O/Cu具有优异的CO<sub>2</sub>RR活性,在-1.18 V电位,122.7 mA·cm<sup>-2</sup>的高电流密度下,可获得67.4%的甲醇法拉第效率。Cu是唯一能产生CO、HCOOH/HCOO<sup>-</sup>以及产生C2产物的单金属催化剂。

因此,提高Cu基催化剂的选择性与稳定性是目前的研究热点。为了提高Cu基催化剂的选择性,大连化学物理研究所汪国雄课题组<sup>[13]</sup>通过Cu基金属有机骨架(MOF)的一锅热解设计了一种碳包覆Cu<sub>2</sub>O催化剂。研究表明,碳涂层能够有效稳定Cu<sup>+</sup>离子,增强C—C耦合,同时能够调控关键中间体从\*HOCCH到\*HOCHCH的加氢路径,从而促进乙醇的生成,实现46%的乙醇法拉第效率。北京化工大学孙振宇团队与韩布兴团队<sup>[14]</sup>联合报道了一种高活性的CuO催化剂Sb/CuO(VO),通过Sb原子和CuO中氧空位的联合作用降低\*COCHO的活化能垒,显著增强了CO<sub>2</sub>RR转化为C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>的选择性,1 mol/L KOH电解质中,在电流密度为500 mA·cm<sup>-2</sup>可产生58.4%的C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>法拉第效率。对于提高催化剂的稳定性,《Angewandte Chemie International Edition》<sup>[16]</sup>上报道了一种催化剂原位周期再生(PR-C)策略,通过在KHCO<sub>3</sub>-KI电解液中周期性地短时施加正电位脉冲,以保持CO<sub>2</sub>RR生成C2产物的高效率和长期稳定性。周期性阳极电位的施加能够恢复Cu的表面结构和氧化状态,对CO<sub>2</sub>的活化以及C—C耦合起到了持续促进作用,可实现81.2%的C2产物法拉第效率以及长达36 h的稳定性。

除电催化CO<sub>2</sub>外,直接利用太阳能对CO<sub>2</sub>进行转化也是一条可行的方法,在植物光合作用的启发下,许多研究者们开发出了一条“光-酶”协同催化路径。与人工催化剂相比,天然酶由于其优越的效率和选择性是高效转化二氧化碳的绿色替代品。南开大学陈瑶课题组<sup>[17]</sup>通过介孔烯烃连接共价有机骨架(COF)将Rh基电子介质与甲酸脱氢酶(FDH)偶联,构建了CO<sub>2</sub>至甲酸的“光-酶”协同催化体系,并展现出优异的光催化CO<sub>2</sub>还原活性和循环稳定性,在阳光照射2.5 h后能从CO<sub>2</sub>中生成420 μg甲酸,且循环5次实验后转化率没有明显下降。无独有偶,北京理工大学刘文芳团队<sup>[18]</sup>也对“光-酶”协同催化体系展开了研究,其采用聚苯胺改性的聚乙烯中空纤维膜作为酶载体,结合FDH和FADH(甲醛脱氢酶)构建了UV/TiO<sub>2</sub>光催化系统。该体系不仅能促进CO<sub>2</sub>还原酶NADH的再生,并能以1.27 mmol/(L·h)的初始合成速率在48 h内连续

不断合成甲醛,。

### 1.3 氨(NH<sub>3</sub>)合成新方法

氨(NH<sub>3</sub>)是一种可用于制造化肥、炸药和其他含氮化合物的重要的工业化学品,是一种潜在的新型“零碳”燃料。传统的合成氨工艺(Haber-Bosch)以H<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>为原料,反应条件苛刻且耗能高,生产过程中会产生大量CO<sub>2</sub>,不符合低碳清洁的发展目标。为此,研究者们纷纷对合成氨工艺展开了探索,而电化学合成氨技术以其绿色清洁、可持续发展等优势脱颖而出。电子科技大学康毅进课题组<sup>[19]</sup>在《Chem Catalysis》上发表评述,对3种电化学合成氨的方法——锂-介导的氮还原反应(Li-NRR)、硝酸根的电还原(NtrRR)以及NO<sub>x</sub>的电还原(NO<sub>x</sub>RR)的最新进展与挑战进行了总结。非水系电解液中的Li-NRR被认为是最可靠的室温电化学合成氨工艺。丹麦科技大学Jens K. Nørskov等<sup>[20]</sup>采用四氟硼酸锂电解液在多孔铜电极上形成一层均匀致密的固体电解质界面(SEI)层。SEI层内丰富的LiF能有效降低Li<sup>+</sup>的扩散速率,致使锂镀层的均匀形成,抑制析氢反应与电解质分解,从而提高NH<sub>3</sub>的产率,在20 bar N<sub>2</sub>下,电流密度为1 A·cm<sup>-2</sup>时,可实现2.5±0.1 μmmol·s<sup>-1</sup>·cm<sub>geo</sub><sup>-2</sup>的NH<sub>3</sub>产率以及71%±3%的法拉第效率。对于Li-NRR反应,锂金属沉积电位需要较高的电位或能量驱动(>3 V或300 kJ·mol<sup>-1</sup>),限制了其工业化生产的发展。研究者们发现,Li-NRR反应中,固氮步骤仅需消耗锂金属沉积过程中的少量能量即可实现高产率和高法拉第效率的目标,其余能量大部分存储于中间产物Li<sub>3</sub>N中。基于此,陈高锋等<sup>[21]</sup>提出了可以直接利用该能量进行含氮化学品的吸热合成。首先通过调节电解液以形成适当的SEI层,实现了84.6%的N<sub>2</sub>固定生成Li<sub>3</sub>N的高法拉第效率,将沉积的活性Li<sub>3</sub>N与酰氯通过非电化学反应,C-N偶联生成高经济价值的亚酰胺,该过程可以达到57~77%的法拉第效率。

## 2 薄膜太阳能电池

太阳能取之不尽,用之不竭,对它的广泛应用

是缓解能源消耗压力,实现能源转型的重要策略,在此背景下,太阳能电池的研究蓬勃兴起。薄膜太阳能电池作为一种新兴技术,具有轻便、柔性等优点,在移动电源、光伏建筑一体化等多场景应用方面展示了广阔的发展前景,引起了业界的广泛关注。

作为第三代光伏器件—染料敏化太阳能电池(DSSCs)由于其制造成本低、生产工艺简单、绿色环保等优势在光电领域占据一席之地。DSSCs由光阳极、敏化剂、电解质和对电极组成。对电极(CE)是DSSCs的重要组成部分,通过接收与传导光激发的电子,以达到催化电解质中I<sup>3</sup>/I<sup>-</sup>电对的作用。贵金属铂(Pt)因其优异的催化活性和稳定的导电性而成为首选的CE材料,然其自身的稀缺性和不稳定性限制了DSSCs的发展。因此,研究者们纷纷把目光转向了金属氧化物、碳材料、硫化物、过渡金属磷化物等非Pt催化剂的设计和研发。过渡金属磷化物具有催化活性好、成本低、化学惰性强、机械强度高等特点,已广泛应用于水分解、氧还原反应等各种电催化应用中。河南大学谭付瑞课题组<sup>[22]</sup>通过物理掺杂技术构建了一种混合复合材料CoMoP<sub>2</sub>@Mxene@CNTs作为DSSCs的CE。利用Mxene的特殊形貌,增加催化位点,提高CoMoP<sub>2</sub>的光电催化性能,同时添加CNTs抑制Mxene层间的团聚和重复堆叠,从而在Mxene中形成“柱状效应”,获得了优异的电化学催化性能,在100 mW·cm<sup>-2</sup>照射下的光电转换效率(PCE)达到10.64%。基于磷化钨(WP)优良的催化活性和电催化稳定性,该课题组设计将WP锚定在碳纸的碳纤维上,形成异质结结构,代替Pt作为DSSCs的CE,WP/CP复合材料能够满足DSSCs的CE具有良好的催化活性、高导电性和良好的电化学稳定性的要求,获得10.29%的PCE<sup>[23]</sup>。

有机太阳能电池(OSCs)因其材料来源广泛、质柔且轻等特点以及可通过工业化制造大面积薄膜的可行性,受到了科研界的广泛关注。近些年,三元OSCs的研究奋起直追,相比于传统的二元OSCs,其可通过调整第三组份(绝缘聚合物、共轭小分子、染料分子、富勒烯衍生物等)的添加来促进

电荷转移从而提高 OSCs 的开路电压 ( $V_{oc}$ ) 与短路电流密度 ( $J_{sc}$ ), 实现光电转换效率的提高。西北工业大学王凯等<sup>[24]</sup>设计并合成了一种新型小分子供体 (BTC) 作为高效有机太阳能电池的第 3 组分。由于适当的能级、互补吸收、良好的结晶度以及与 PM6 良好的相容性, 将 15 wt% 的 BTC 掺入 PM6:Y6 二元共混物中, 三元 OSCs 展现了非常高的光电转换效率 17.32%, 同时  $V_{oc}$  (0.834 V)、 $J_{sc}$  (28.00  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) 和 FF (73.51%) 均有所提高。为了进一步提高 OSCs 的开路电压, 中国科学院大学黄辉团队<sup>[25]</sup>选用与 PM6 化学结构相似、HOMO 能级更深的 D18-Cl 与 PM6 形成合金供体, 通过改变 D18-Cl 的含量来精确调整 CT 态能量 (ECT),  $V_{oc}$  有了显著提升 (0.91V), 同时获得了 19.22% 的 PCE。

有机-无机混合钙钛矿太阳能电池 (PSC) 具有与传统的钙钛矿材料 ( $\text{CaTiO}_3$ ) 相同的晶体结构, 可用通式  $\text{ABX}_3$  (A 为有机阳离子, B 为  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Ge}^{2+}$  等二价金属离子, X 为卤素阴离子) 表示。近年来, PSC 因其优异的光催化性能和易加工等特点在光伏领域掀起新浪潮, 光电转换效率发展迅猛, 从最初的 3.8% 迅速提高到 25.7%, 可与商业化的多晶硅太阳能电池性能相媲美, 然而有机组分的易挥发性使得薄膜的热稳定差, 严重影响了电池的性能和使用寿命。研究者们纷纷把目光聚焦在全无机钙钛矿太阳能电池的开发上, 提出采用无机铯 (Cs) 离子取代有机阳离子制备铯铅钙钛矿电池 ( $\text{CsPbI}_3$ )。目前常采用  $\text{PbI}_2$ 、 $\text{CsI}$  以及二甲碘化铵 (DMAI) 制备  $\text{CsPbI}_3$  钙钛矿薄膜, 然而在热退火过程中气态 DMAI 的挥发使得薄膜中产生许多裂缝和针孔, 严重影响钙钛矿太阳能电池的效率和稳定性。中国科学院宋延林课题组<sup>[26]</sup>提出采用真空辅助热退火 (VATA) 方法制备大面积、高质量的  $\text{CsPbI}_3$  薄膜。与传统退火工艺相比, VATA 工艺可以加速钙钛矿的结晶速度, 抑制薄膜内缺陷的形成, 可实现 20.06% 的 PCE。《Science》报道了一种二维界面稳定策略<sup>[27]</sup>, 通过在钙钛矿活性层和空穴传输层 (HTL) 之间沉积一层二维  $\text{Cs}_2\text{PbI}_2\text{Cl}_2$  覆盖层以提升电池长期使用的 PSC 稳定性, 在 35℃ 下可连续运行长达  $51000\pm 7000$  h (>5 年), 图 6 为器件结构<sup>[27]</sup>。虽

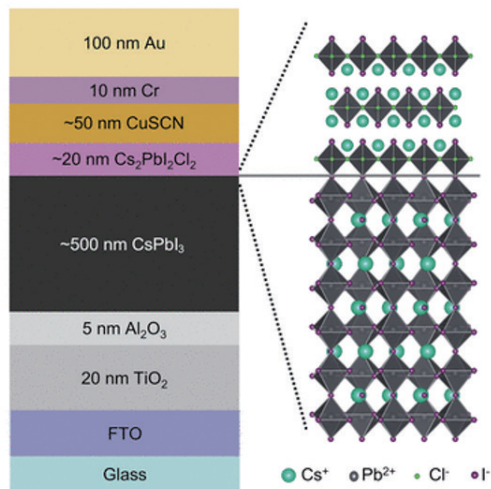


图6 器件结构

然  $\text{CsPbI}_3$  全无机电池的提出有效解决了 PSC 电池的稳定性问题, 但是较高的铅基钙钛矿能带隙 ( $E_g > 1.5$  eV) 以及 Pb 离子的毒性依旧限制着商业化发展的步伐。锡 (Sn) 与 Pb 具有相似的原子壳结构和离子半径, 被认为是 Pb 的理想替代材料。《Journal of Energy Chemistry》和《Chem》接连对 Pb-Sn、Sn 基钙钛矿电池的结构特征进行了详细分析。纯 Sn 基 PSCs 易受氧化影响, 且  $\text{SnI}_2$  与路易斯碱反应速度过快, 晶体形成不易控制, Pb-Sn 基 PSCs 中的 Pb 组分的存在可提升电池的抗氧和抗水稳定性, 同时可以通过控制 Pb 和 Sn 的比例, 调节钙钛矿的  $E_g$ , 然而在效率和稳定性上 Sn PSCs 与 Pb-Sn PSCs 都还需继续提升<sup>[28-29]</sup>。

### 3 燃料电池

燃料电池是一种不通过燃烧直接将燃料中的化学能转化为电能的高效发电装置, 相比于其他电池, 其理论能量转化效率接近 100%。基于其高效的理论能量转化效率、清洁的反应产物等特点, 燃料电池仍具有很好的研究价值, 2022 年氢氧燃料电池与直接醇燃料电池的催化剂实现新发展, 同时电解质向高离子电导率、高保水性电解质进军。

#### 3.1 氢氧燃料电池

氢氧燃料电池 (PEMFC) 是一种将存储在  $\text{H}_2$  当中的化学能转化为电能的技术, 其反应物是  $\text{H}_2$  和

$O_2$ , 产物是水, 是最简单、清洁的燃料电池。铂(Pt)常被用作阳极氢氧化反应(HOR)和阴极氧还原反应(ORR)的强大电催化剂, 然而燃料气中存在的微量CO会与Pt表面形成强化学吸附, 阻塞90%的Pt活性位点, 严重影响电池的制造成本以及使用寿命。部分研究人员从Pt自身出发, 通过将Pt与其他金属合金化促进CO氧化以及调整Pt位点的电子结构两方面来提高Pt的抗CO毒性。中国科学技术大学吴长征课题组<sup>[30]</sup>通过对Pt纳米颗粒进行表面阴离子(P、S、Se)修饰来增强Pt电催化剂CO耐受性。研究表明, 表面阴离子能精确调节Pt位点的能带, 降低CO分子的吸附能, 从而增强Pt电催化剂的活性和抗CO毒性, 其中P-Pt催化剂比商业Pt/C具有10倍以上的CO耐受性, 活性衰减率仅为8.4%。《Advanced Materials》<sup>[31]</sup>中也报道了一种Pt改造策略, 通过原子层沉积法将Pt单原子沉积在CrN纳米颗粒上制备了Pt SACs/CrN催化剂。该催化剂将Pt纳米颗粒缩小到Pt单原子尺度, 减弱了Pt对CO吸附的吸附强度, 实现了优异的CO耐受性, 在 $H_2$ 进料中加入0.1 vol%CO后, 极限电流密度仅下降了3.5%。由于碱性环境中Pt基催化剂更加严重的CO中毒效应以及更加缓慢的HOR, 近年来, 研究者们纷纷转向对非Pt基催化剂的研究与开发。中国科学技术大学的高敏锐团队与杨晴团队合作<sup>[32]</sup>开发一种钴掺杂钼镍合金催化剂(Co-MoNi<sub>4</sub>)用作碱性电解质的高活性HOR催化剂。基于Co的掺杂对MoNi<sub>4</sub>合金中的Ni位点向CO电子“反向供给”的抑制作用, CO吸附减弱, 在0.025 vol% CO的氢气浓度下, 以Co-MoNi<sub>4</sub>作为燃料电池阳极, 实现了远高于商业Pt/C (209 mW·cm<sup>-2</sup>)的峰值功率密度(394 mW·cm<sup>-2</sup>)。镍是一种很有前途的碱性氢氧化反应电催化剂, 受限于Ni位(Ni-H)的强氢键结合, 其电催化HOR活性不是很好。安徽大学郑方才团队<sup>[33]</sup>选择引入少量钌(Ru)和界面氧(O)协同调控Ni的表面电子结构制备HOR催化剂O-RuNi@C-400, 通过Ni-O-C界面的亲氧保护壳降低了CO的吸附, 表现出优异的CO耐受性, 在0.1 mol/L KOH溶液中, 过电位为50 mV时, 扩散极限电流密度为2.87 mA·cm<sup>-2</sup>, 质量活性为601 mA·mg<sup>-1</sup><sub>PGMO</sub>。

### 3.2 直接醇类燃料电池阳极催化剂

直接醇燃料电池(DAFCs)因其高效的能量转换效率、环境友好性、液体燃料来源广泛、便于运输等特点受到科研工作者的广泛关注, 是一种十分有前景的绿色能源。在众多催化剂中, Pt基纳米材料被公认为是DAFCs中阳极甲醇氧化反应(MOR)和乙醇氧化反应(EOR)的最佳电催化剂, 受限于Pt昂贵的价格以及易CO中毒, DAFCs的商业化进程进展缓慢。大量的研究工作致力于开发Pt基多金属纳米催化剂, 以降低催化剂成本, 提高稳定性。北京科技大学鲁启鹏团队<sup>[34]</sup>通过自刻蚀法制备了具有大量低配位原子的PtBi双金属纳米环(PtBi NRs)。Bi原子产生的配体效应以及低配位原子的高度开放结构增强了对反应中间体\*CH<sub>2</sub>OH的吸附能力, 提高了Pt的原子利用率, DAFCs的电化学性能显著提高, PtBi NRs对MOR和EOR的质量活性分别是商用Pt/C的9.4倍和8.5倍。无独有偶, 《Small》<sup>[35]</sup>也报道了一种Pt基多金属纳米催化剂的合成策略, 该催化剂通过Pt、Cu、Ru的协同作用降低了Pt的d带中心, 促进CO的氧化, 提高其固有活性和抗中毒能力, 具有比商用Pt/C更高的MOR (7.65 mA·cm<sup>-2</sup>)和EOR (7.90 mA·cm<sup>-2</sup>)比活性。钯在碱性条件下具有良好的活性和稳定性以及强CO耐受性, 在碱性醇氧化反应中具有很大的发展潜力, 是Pt基催化剂的良好替代品。厦门大学黄小青<sup>[36]</sup>在《Advanced Materials》中介绍了一种新型的Pb-Sb六方纳米片催化剂。该催化剂在碱性介质表现出优异的ORR性能, 在EOR反应中实现了29.3 mA·cm<sup>-2</sup>和4.5 A·mg<sup>-1</sup><sub>Pt</sub>的比容量和活性, 远优于Pt/C催化剂。

### 3.3 金属-空气燃料电池

金属-空气电池是以低电位金属(锂、钠、锌、铝、镁等)作为阳极, 与空气中的氧气发生氧化还原反应从而产生电能的一种特殊燃料电池, 具有1090~3750 Wh·kg<sup>-1</sup>的理论能量密度。随着人们对于可穿戴电子设备兴趣的增长, 高能量柔性充电电池的开发引起了人们的极大兴趣。柔性锌空气电池(ZABs)具有低成本、易于制造、低氧化还原电位以及高能量密度等特点, 是柔性电子设备中极具发

展前景的电源。

基于液态电解质易于挥发泄漏,受热失效等问题,固态电解质掀起了一阵研究热潮。目前常采用的固态电解质材料为含有  $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  氢氧化钾 (KOH) 水溶液的聚乙烯醇 (PVA) 凝胶电解质,易失水,离子电导率低,机械灵活性差,开发具有良好保水性和离子电导性的凝胶电解质迫在眉睫。受钢筋混凝土结构以及动物真皮的复杂结构和植物细胞良好的保水性能的启发,加拿大滑铁卢大学陈忠伟团队接连开发了具有本征氢氧根 ( $\text{OH}^-$ ) 传导特性的固态电解质——CCNF-PDIL<sup>[37]</sup> 和 MC/PAM-PDMC<sup>[38]</sup>。钢筋混凝土 CCNF-PDIL 由双阳离子离子液体 (PDIL) 在坚固的三维多孔阳离子纤维素纳米纤维基质 (CCNF) 内纳米约束聚合而成,表现出良好的柔韧性、 $286.5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  的超高离子电导率和良好的吸水性能,组装的柔性固态锌-空气电池可提供  $135 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  的高功率密度和  $775 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的比容量并能稳定运行 240 h (图 7<sup>[37]</sup>)。仿生韧性固态电解质 MC/PAM-PDMC 获得了 1800% 的拉伸强度、 $107 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$  的吸水率和保水率,以及  $215 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  的超高离子导电性,组装的电池表现出  $148 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  的高能量密度以及长达 320 h 的使用寿命。

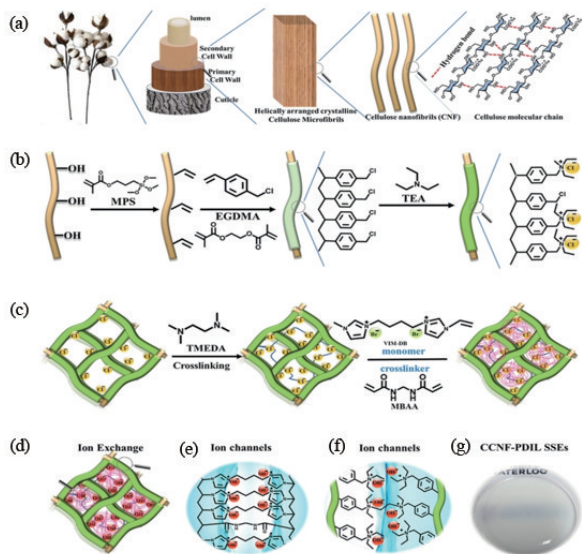


图7 具有钢筋混凝土结构的分层纳米结构 CCNF-PDIL SSEs 的设计

## 4 锂电池

电力存储系统需求的增长极大地促进了高能量密度电池的发展,便携式可充电电池的开发已是大势所趋,在此背景下,锂电池的研究发展迅速,目前,三元锂电池力压磷酸铁锂电池,实现了新突破,锂硫电池对多硫化物的研究有了新认识。

### 4.1 锂离子电池正极材料

锂离子电池 (LIB) 主要由正负极、隔膜、电解质和电池外壳五部分组成,按照正极材料体系来划分,主要分为磷酸铁锂电池 (LFP) 以及三元锂电池 (镍钴锰酸锂 (NCM) 和镍钴铝酸锂 (NCA))。LFP 具有价格低廉、安全性高等特点,广泛应用于新能源汽车以及储能电池,然而较低的能量密度使其不能满足高续航能力以及轻便的要求,而三元锂电池能量密度更高、续航里程更长,在新能源汽车以及电动自行车市场备受青睐。研究者发现,富镍三元正极材料仍存在稳定性较差的缺点,这与 H2-H3 相变导致的微裂纹有关,微裂纹的出现不可避免的引起高价镍与电解质之间的副反应,加剧电化学极化。一些研究者们提出采用掺杂策略来有效解决这个问题。南开大学陈军课题组<sup>[39]</sup>通过梯度共掺杂 Mg 和 Al 制备了  $\text{LiNi}_{0.95}\text{Co}_{0.03}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$  (NCAMg) 作为一种稳定的高容量正极材料。研究表明,Al 与 Mg 的梯度掺杂抑制了 H2-H3 相转换和微裂纹的生长,稳定电极-电解质界面并提升  $\text{Li}^+$  的扩散率,从而使得 NCAMg 具有优异的电化学性能,在 0.1C 和 10C 倍率下达到了  $16.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $172.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的可逆容量,且在 1C 倍率下循环 100 次仍有 95.6% 的容量保有率。单晶富镍材料具有独特的晶粒单分散性,无晶界,即使晶格体积发生各向异性变化,也能避免不必要的微裂纹产生。香港理工大学黄海涛团队<sup>[40]</sup>基于单晶材料的优点,通过在尖晶石过渡相中加入镍和锂源,成功制备了微米级单晶富镍层状氧化物。该单晶材料具有  $0.56 \text{ cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$  的低比表面积以及  $2.51 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  的高锥密度,与多晶相相比,其具有更好的循环寿命和热稳定性。

近年来,锂离子电池发展迅速,利用锂电池作为动力的新能源汽车不断生产,三元锂离子电池的

需求不断上升, Ni、Li、Co 等金属的消耗极具增大。研究人员在回收废旧 LIBs 方面付出了巨大的努力。《Nanoscale》<sup>[41]</sup>报道了一种新的熔盐方法, 成功将废弃 NCM 再生为板状单晶颗粒, 锂基熔盐体系中的锂化-重结晶机理使得再生策略可以修复锂缺陷和反复插入/提取过程中产生的受损结构, 获得的新正极材料仍保持着优异的电化学性能, 在 1C 的倍率下循环 240 次后仍有 155.1 mAh·g<sup>-1</sup> 的高容量以及 94.3% 的容量保有率。杨刚等<sup>[42]</sup>也提出了一种基于碳酸盐共沉淀法直接以回收金属为原料重新合成 LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> 正极材料的新工艺。重新获得的正极材料可达到工业 NCM 相似的电化学性能, 在 0.2C 的倍率下, 初始比容量为 161.4 mAh·g<sup>-1</sup>, 循环 100 圈后仍可保持初始容量的 92.4%。

#### 4.2 固态电解质

电解质是锂电池的重要组分, 它控制着固体-电解质界面 (SEI) 的特征和 Li 沉积形态。电解质可分为液态电解质与固态电解质 (SSE), 液态电解质具有较高的离子导电性以及电解液浸润性, 有利于锂离子的快速输送, 然而随着充放电的进行, 锂枝晶的生长严重影响电池的电化学性能, 更有甚者产生安全隐患。固态电解质规避了易燃有机电解质的使用, 可以有效阻止锂枝晶的生长, 在一定程度上避免了上述危害的产生, 同时, 固态电解质可以匹配更大范围的电化学窗口, 因此可以使用更高容量的电极材料, 有效提高电池的安全性和能量密度。电极与固体电解质之间的界面相容性差, 以及锂离子电池内部的低离子动力学阻碍了其快速发展。近年来, 无机物和聚合物电解质被开发合成来解决上述关键瓶颈。哈尔滨工业大学潘钦敏团队<sup>[43]</sup>采用聚氨酯 (PU)、双三氟甲磺酰亚胺锂 (LiTFSI) 和琥珀腈 (SN) 合成了一种具有超高弹性的聚合物 SSE, 研究表明, 该电解质具有 2.86×10<sup>-4</sup> S·cm<sup>-1</sup> 的离子电导率以及 3.8 MPa 的抗拉伸强度, 组装的固态锂电池在 0.5C 倍率下能稳定循环 700 次。然而, 研究者们发现, 在锂离子电池中, 只有加入液体电解质或在高温下工作, 才能实现低界面电阻, 因此, 在室温下实现高离子电导率是一个长期挑

战。中南大学王海燕团队<sup>[44]</sup>为了解决聚合物固态电解质在室温下离子导电率低的问题, 设计合成了一种具有超高离子导电性的盐/聚合物复合 SSE, 在聚合物以及锂盐的双重作用下, SSE 具有良好的机械性能以及 Li<sup>+</sup> 传导性, 盐/聚合物复合 SSE 表现出优异的电化学性能, 室温下 (25℃) 获得了 167×10<sup>-3</sup> S·cm<sup>-1</sup> 的离子电导率, 在面积容量为 0.3 mAh·cm<sup>-2</sup> 的 Li||Li 对称电池中可以保持 240 h 的均匀极化。多孔框架材料因其对锂盐分解的促进作用, 是制备无机/聚合物复合固体电解质的好材料。东北师范大学臧宏瑛课题组<sup>[45]</sup>报道了一种不添加任何液体电解质基于共价有机框架 (COF) 的无机/聚合物电解质 (TPBD-LiPF<sub>6</sub>@PEO)。该电解质促进了 LiPF<sub>6</sub> 的解离以及 Li<sup>+</sup> 的迁移, 在室温下获得了较高的离子电导率 (0.543 mS·cm<sup>-1</sup>), 组装成的电池可在室温下运行, 0.2C 倍率下比容量接近 140 mAh·g<sup>-1</sup>。

#### 4.3 锂硫电池实现抑制穿梭效应与增强反应动力学的双赢

目前, 可充电锂电池已经实现了商业化使用, 然而传统的锂离子电池的研发已到了瓶颈期, 其能量密度依旧不能满足日益增长的社会需求。锂硫电池 (Li-S) 因其高达 2600 Wh·kg<sup>-1</sup> 的理论能量密度成为后锂离子电池时代备受关注的电池之一。实现产业化, 锂硫电池需解决低硫利用率、反应动力学迟缓以及多硫化物的穿梭效应等问题。苏州大学的晏成林<sup>[46]</sup>在《Advanced Materials》中对穿梭效应的产生以及反应动力学迟缓的问题进行了详细分析。在整个放电过程中, 硫正极发生了从硫到 Li<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 的固-液相变化以及从 Li<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 到 Li<sub>2</sub>S 的液-固-固相变化, 在液相反应过程中, 高阶多硫化物在电解液中的溶解产生了穿梭效应, 造成正极材料中硫的损失以及负极锂金属的腐蚀。在固-固反应阶段, 虽然不存在多硫化物的穿梭效应, 受限于硫与后续中间体的绝缘性, 该阶段反应动力学迟缓, 损害了锂硫电池高倍率下的充放电能力 (图 8<sup>[46]</sup>)。平衡多硫化物的溶解状态对抑制穿梭效应、增强锂硫电池的反应动力学具有十分重要的意义。

许多研究者对正极材料展开了研究, 南开大学高学平<sup>[47]</sup>首次引入 Fe-Co-Ni-Cu-Mn 高熵合金

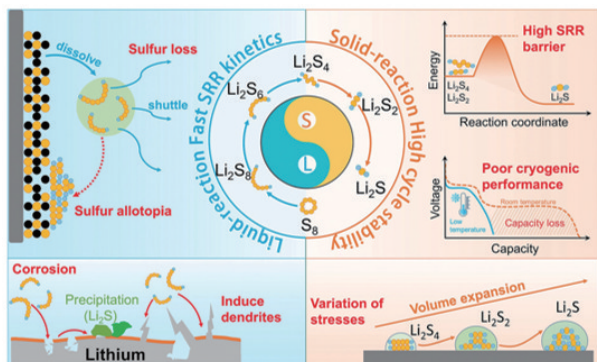


图8 LPSs的形态对Li-S电池在不同反应阶段的固有问题的影响

(HEAs)制备催化剂用于锂硫电池正极材料,基于高熵合金良好的导电性以及多金属位点对多硫化物的高催化活性,有效地促进了放电产物从 $\text{Li}_2\text{S}_2$ 到 $\text{Li}_2\text{S}$ 的固固转化,反应动力学得到有效的增强,合成的正极材料表现出优异的电化学性能,在0.1C倍率下放电比容量达 $1079.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,相当于90%的硫利用率。异质结构是一种由两种组分制备而成的复合材料,可通过对两种组分的筛选调节,将具有不同功能的材料组合在一起,实现对LiPS的吸附以及催化转化。济南大学原长洲教授团队<sup>[48]</sup>采用原位晶体转化策略成功合成了多孔 $\text{V}_3\text{S}_4@\text{C}$ 复合结构,通过极性 $\text{V}_3\text{S}_4$ 与导电多孔碳基体对多硫化物的吸附作用,穿梭效应得到了较好的抑制,此外,三维的 $\text{V}_3\text{S}_4$ 为电子/离子载流子提供更多的传输路径和吸附位点,增强了其对锂硫电池氧化还原动力学的催化能力,该催化剂表现出优异的倍率性能和循环特性,2C倍率下循环1000次的容量衰减率仅为0.06%/圈。重庆大学魏子栋团队<sup>[49]</sup>基于 $\text{Co}_9\text{S}_8$ 对LiPSs的强化学吸附作用以及 $\text{MoS}_2$ 对LiPSs的转化的促进作用,设计制备了具有硫空位的 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2$ 异质结负载rGO复合材料作为锂硫电池的正极材料。通过硫空位的引入来平衡多硫化物在该正极材料中溶解状态,较好的抑制了穿梭效应并实现了反应动力学的增强,在0.5C时,使用高硫空位催化剂的完整电池具有较高的初始容量( $1129 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )和300圈循环后0.108%/圈的较低的容量衰减率。同年,该课题组在异质结上持续发力,设计合成了1T  $\text{MoS}_2\text{-MnO}_2/\text{CC}$ 异质结构功能覆

盖层作为硫正极与隔膜之间的中间层<sup>[50]</sup>。通过调节速率决定步骤(RDS)从液-固到固-固反应的转变,促进了固态多硫化物 $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ 在该覆盖层上快速均匀成核,从而抑制了多硫化物在电解液中的溶解,穿梭效应得到有效抑制,其组装而成的电池表现出优异的电化学性能,0.5C时的初始放电比容量为 $1044 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,且循环300次后仍然保持 $760 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高放电容量。

## 5 生物质能

生物质能是指以生物质为载体的能量,通过光合作用将太阳能转化成化学能的一种能量形式,取之不尽,用之不竭,是一种重要的可再生清洁能源。为了缓解能源焦虑、应对全球气候变暖,利用生物质能逐步替代化石能源是一种行之有效的方法。生物质原料由纤维素、半纤维素以及木质素组成,其中,木质素作为重要组成之一,是由对香豆醇、松柏醇以及芥子醇通过C-O和C-C键相互连接而成的三维网状聚合物,是自然界唯一可再生的芳香类碳氢资源,通过断裂高分子单体中的C-O和C-C键以获得更有价值的化合物是目前研究的热点之一。《Journal of Energy Chemistry》<sup>[51]</sup>与《ACS Catalysis》<sup>[52]</sup>分别报道了一种木质素C-C/C-O键和C-O键裂解策略,通过合成RuRe合金催化剂和Ni负载 $\text{AlPO}_4$ 催化剂,分别获得了97.5%的单环化合物总产率以及26.60%的单体产率。将木质素作为前驱体制备碳材料具有较好的研究价值。碳纳米管(CNT)纤维具有极佳的柔韧性和高导电性被广泛应用于各种催化剂的合成,甚至是航天航空、飞机汽车的行业化生产中,利用木质素制备碳纳米管能有效降低生产成本,满足低碳环保的要求。东华大学朱美芳团队<sup>[53]</sup>提出了一种利用木质素热解产生的小分子气体连续合成碳纳米管的方法,所制备的碳纳米管具有优异的抗拉伸强度(1.33 GPa)以及导电性( $1.19\times 10^5 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ),优于大多数生物质衍生的碳材料。

利用木质素合成生物炭也是制备碳材料的一个发展方向,长安大学孙永昌等<sup>[54]</sup>通过简单的一步

溶剂热法将 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 成功地负载在木质素基生物炭上制备了木质素基磁性生物炭(LMB),用来处理水中的污染物——Cr(VI)和刚果红(CR)。制备的LMB是一类高效的水体污染物处理材料,通过生物炭的吸附以及 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化还原的协同作用,在阴离子、阳离子和有机物共存的情况下,LMB对Cr(VI)和CR的去除率分别可达100%和82%。通过催化加氢脱氧(HDO)将木质素转化为碳氢化合物是木质素利用的另一类方向,在可再生能源方面具有重要的前景。大连理工大学梁长海课题组<sup>[55]</sup>合成了Rh/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 催化剂对木质素单酚化合物2-甲氧基-4-丙基苯酚进行HDO反应,在Rh金属(解离 $\text{H}_2$ )与 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (断裂C—O键)的协同作用下,获得了产率高达98%的丙苯,以木质素油为底物进行的HDO获得了选择性大于99%的C6—C10烃以及80.1mol%的芳烃收率。华南理工大学的钱勇在《Green Chemistry》<sup>[56]</sup>中报道了一种层状硅酸镍纳米片(Ni-PS)原位还原法制备催化剂的策略,该催化剂表现出优异的2-苯乙基苯基醚(PPE)和木质素的HDO催化活性,在160℃下, $\text{H}_2$ 压力为3 MPa时的PPE环烷烃产率为98.3%,在240℃下,木质素的产烃率为40.4%。

## 6 结论

能源是人类社会发展的重要基础资源。在早日实现“碳达峰碳中和”愿景下,世界各国争相发展安全、环保、可再生的清洁能源。2022年,党的二十大“积极稳妥推进碳达峰碳中和”的目标的提出掀起了新能源发展的新浪潮,基于“液态阳光”思想发展的光/电解水制氢与二氧化碳固定转换技术开辟了新路径征程,多场景、多功能等要求促进太阳能电池持续发展、新能源汽车领域随着燃料电池、锂电池的突破展现出勃勃生机,生物质能也实现了全方位发展。

### 参考文献(References)

- [1] 千吨级“液态阳光”合成项目示范成功—2020年[EB/OL]. (2021-01-08) [2022-12-23]. [https://www.cas.cn/cg/cg-zhld/202101/t20210112\\_4774334.shtml](https://www.cas.cn/cg/cg-zhld/202101/t20210112_4774334.shtml).
- [2] Zhai S, Jiang S, Liu C, et al. Liquid sunshine: Formic acid [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2022, 13(36): 8586–8600.
- [3] Zhou B, Gao R, Zou J J, et al. Surface design strategy of catalysts for water electrolysis[J]. *Small*, 2022, 18(27): e2202336.
- [4] Wang T, Cao X, Jiao L. Progress in hydrogen production coupled with electrochemical oxidation of small molecules [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022: e202213328.
- [5] Zhu P, Shen Y, Dai L, et al. Accelerating anode reaction with electro-oxidation of alcohols over Ru nanoparticles to reduce the potential for water splitting[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(1): 1452–1459.
- [6] Fu G, Kang X, Zhang Y, et al. Coordination effect-promoted durable  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  for energy-saving hydrogen evolution from water/methanol Co-electrocatalysis [J]. *Nano-Micro Letters*, 2022, doi: 10.1007/s40820-022-00940-3.
- [7] Zhang J C, Song X D, Kang L Q, et al. Stabilizing efficient structures of superwetting electrocatalysts for enhanced urea oxidation reactions[J]. *Chem Catalysis*, 2022, 2(11): 3254–3270.
- [8] Tian W J, Zhang X, Wang Z Q, et al. Amorphization activated RhPb nanoflowers for energy-saving hydrogen production by hydrazine-assisted water electrolysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.135848.
- [9] Sun F, Tang Q, Jiang D E. Theoretical advances in understanding and designing the active sites for hydrogen evolution reaction[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(14): 8404–8433.
- [10] Wang L G, Wang D S, Li Y D. Single-atom catalysis for carbon neutrality[J]. *Carbon Energy*, 2022, 4(6): 1021–1079.
- [11] Chen Q, Liu K, Zhou Y, et al. Ordered Ag nanoneedle arrays with enhanced electrocatalytic  $\text{CO}_2$  reduction via structure-induced inhibition of hydrogen evolution[J]. *Nano Letters*, 2022, 22(15): 6276–6284.
- [12] Zhang Y, Lan J, Xie F, et al. Aligned InS nanorods for efficient electrocatalytic carbon dioxide reduction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(22): 25257–25266.
- [13] Li P, Bi J, Liu J, et al. In situ dual doping for constructing efficient  $\text{CO}_2$ -to-methanol electrocatalysts[J]. *Nature Communications*, 2022, doi: 10.1038/s41467-022-

- 29698–3.
- [14] Zang Y, Liu T, Wei P, et al. Selective CO<sub>2</sub> Electroreduction to Ethanol over a Carbon-Coated CuO<sub>x</sub> Catalyst [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(40): e202209629.
- [15] Chu S L, Kang C W, Park W, et al. Single atom and defect engineering of CuO for efficient electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>[J]. *SmartMat*, 2022, 3(1): 194–205.
- [16] Xu L, Ma X D, Wu L M, et al. In situ periodic regeneration of catalyst during CO<sub>2</sub> electroreduction to C<sup>2+</sup> products[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61: e202210375.
- [17] Zhao Z F, Zheng D, Guo M L, et al. Engineering olefin-linked covalent organic frameworks for photoenzymatic reduction of CO<sub>2</sub>[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61: e202200261.
- [18] Guo M Y, Gu F J, Meng L D, et al. Synthesis of formaldehyde from CO<sub>2</sub> catalyzed by the coupled photo-enzyme system[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, doi: 10.1016/j.seppur.2022.120480.
- [19] Fu X B, Zhang J H, Kang Y J. Recent advances and challenges of electrochemical ammonia synthesis[J]. *Chem Catalysis*, 2022, 2(10): 2590–2613.
- [20] Li S, Zhou Y, Li K, et al. Electrosynthesis of ammonia with high selectivity and high rates via engineering of the solid-electrolyte interphase[J]. *Joule*, 2022, 6(9): 2083–2101.
- [21] Chen G F, Savateev A, Song Z, et al. Saving the energy loss in lithium-mediated nitrogen fixation by using a highly reactive Li<sub>3</sub>N intermediate for C–N coupling reactions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(27): e202203170.
- [22] He Y, Shen Z t, Yue G t, et al. A dye-sensitized solar cells with enhanced efficiency based on a "pillared effect" of CoMoP<sub>2</sub>@Mxene@CNTs composite counter electrode[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.166279.
- [23] Gao M, Shen Z T, Liu X S, et al. Tungsten phosphide microsheets in-situ grown on carbon fiber as counter electrode catalyst for efficient dye-sensitized solar cells [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2022, doi: 10.1002/admi.202201494.
- [24] Zhang C Y, Li J, Ji L, et al. A meta-alkylthio-phenyl chain-substituted small-molecule donor as the third component for high-efficiency organic solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(42): 22812–22818.
- [25] Gao J, Yu N, Chen Z, et al. Over 19.2% Efficiency of organic solar cells enabled by precisely tuning the charge transfer state via donor alloy strategy[J]. *Advanced Science*, 2022, 9(30): e2203606.
- [26] Yu G, Jiang K J, Gu W M, et al. Vacuum-assisted thermal annealing of CsPbI<sub>3</sub> for highly stable and efficient inorganic perovskite solar cells[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(27): e202203778.
- [27] Zhao X, Liu T, Burlingame Q C, et al. Accelerated aging of all-inorganic, interface-stabilized perovskite solar cells[J]. *Science*, 2022, 377(6603): 307–310.
- [28] Zhu H, Ma J J, Li P W, et al. Low-dimensional Sn-based perovskites: Evolution and future prospects of solar cells[J]. *Chem*, 2022, 8(11): 2939–2960.
- [29] Deng Y Y, Ren G H, Han D, et al. Recent advances in Pb–Sn mixed perovskite solar cells[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 73: 615–638.
- [30] Cheng H, Xia J, Wang M, et al. Surface anion promotes Pt electrocatalysts with high CO tolerance in fuel-cell performance[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(48): 22018–22025.
- [31] Yang Z, Chen C, Zhao Y, et al. Pt single atoms on CrN nanoparticles deliver outstanding activity and CO tolerance in the hydrogen oxidation reaction[J]. *Advanced materials*, 2022: e2208799.
- [32] Yang Y, Gao F Y, Zhang X L, et al. Suppressing electron back-donation for a highly CO-tolerant fuel cell anode catalyst via cobalt modulation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(42): e202208040.
- [33] Zhang X J, Li Z Q, Sun X P, et al. Regulating the surface electronic structure of RuNi alloys for boosting alkaline hydrogen oxidation electrocatalysis[J]. *ACS Materials Letters*, 2022, 4(11): 2097–2105.
- [34] Han S M, Ma Y, Yun Q B, et al. The synergy of tensile strain and ligand effect in PtBi nanorings for boosting electrocatalytic alcohol oxidation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(48): 2208760.
- [35] Qiao M, Meng F Y, Wu H, et al. PtCuRu nanoflowers with Ru-rich edge for efficient fuel-cell electrocatalysis [J]. *Small*, 2022, 18(48): e2204720.
- [36] Zhang Y, Liu X, Liu T, et al. Rhombohedral Pd–Sb nanoplates with Pd-terminated surface: An efficient bifunctional fuel-cell catalyst[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(31): e2202333.

- [37] Xu M, Dou H, Zhang Z, et al. Hierarchically nanostructured solid-state electrolyte for flexible rechargeable zinc-air batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(23): e202117703.
- [38] Dou H, Xu M, Zheng Y, et al. Bioinspired tough solid-state electrolyte for flexible ultralong-life zinc-air battery[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(18): e2110585.
- [39] Zhang Y D, Liu J D, Xu W C, et al. Gradient doping Mg and Al to stabilize Ni-rich cathode materials for rechargeable lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.231445.
- [40] Li F, Fan K, Tian Y H, et al. General flux-free synthesis of single crystal Ni-rich layered cathodes by employing a Li-containing spinel transition phase for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(31): 16420-16429.
- [41] Huang C, Xia X, Chi Z, et al. Preparation of single-crystal ternary cathode materials via recycling spent cathodes for high performance lithium-ion batteries[J]. *Nanoscale*, 2022, 14(27): 9724-9735.
- [42] Chen X Q, Yang C F, Yang Y B, et al. Co-precipitation preparation of Ni-Co-Mn ternary cathode materials by using the sources extracting directly from spent lithium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.164691.
- [43] Zheng T, Cui X, Chu Y, et al. Ultrahigh elastic polymer electrolytes for solid-state lithium batteries with robust interfaces[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(4): 5932-5939.
- [44] Zhang J M, Zeng Y P, Li Q P, et al. Polymer-in-salt electrolyte enables ultrahigh ionic conductivity for advanced solid-state lithium metal batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 54: 440-449.
- [45] Cheng D M, Sun C, Lang Z L, et al. Hybrid covalent organic-framework-based electrolytes for optimizing interface resistance in solid-state lithium-ion batteries[J]. *Cell Reports Physical Science*, 2022, 3(3): 100731.
- [46] Wang Z, Li Y, Ji H, et al. Unity of opposites between soluble and insoluble lithium polysulfides in lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(47): e2203699.
- [47] Wang Z Y, Ge H L, Liu S, et al. High-entropy alloys to activate the sulfur cathode for lithium-sulfur batteries[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2022, doi: 10.1002/eem2.12358.
- [48] Tan Z L, Liu S, Zhang X, et al. Few-layered  $V_2C$  MXene derived 3D  $V_3S_4$  nanocrystal functionalized carbon flakes boosting polysulfide adsorption and catalytic conversion towards Li-S batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(36): 18679-18689.
- [49] Xu R, Tang H, Zhou Y, et al. Enhanced catalysis of radical-to-polysulfide interconversion via increased sulfur vacancies in lithium-sulfur batteries[J]. *Chemical Science*, 2022, 13(21): 6224-6232.
- [50] Tong C, Chen H, Jiang S, et al. Suppress loss of polysulfides in lithium-sulfur battery by regulating the rate-determining step via 1T  $MoS_2$ - $MnO_2$  covering layer[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, doi: 10.1021/acsami.2c18594.
- [51] Li X X, Ding Y M, Pan X L, et al. Scission of C-O and C-C linkages in lignin over RuRe alloy catalyst[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 67: 492-499.
- [52] Jiang L, Xu G Y, Fu Y. Catalytic cleavage of the C-O bond in lignin and lignin-derived aryl ethers over Ni/Al-PyO<sub>x</sub> catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(15): 9473-9485.
- [53] Liu F, Wang Q, Zhai G, et al. Continuously processing waste lignin into high-value carbon nanotube fibers[J]. *Nature Communications*, 2022, doi: 10.1038/s41467-022-33496-2.
- [54] Sun Y, Wang T, Han C, et al. One-step preparation of lignin-based magnetic biochar as bifunctional material for the efficient removal of Cr(VI) and congo red: Performance and practical application[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 369(8): 128373.
- [55] Guan W X, Chen X, Tsang C W, et al. Highly dispersed Rh/NbO<sub>x</sub> invoking high catalytic performances for the valorization of lignin monophenols and lignin oil into aromatics[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(9): 3529-3541.
- [56] Chen B, He C Z, Cao M F, et al. Fabricating nickel phyllosilicate-like nanosheets to prepare a defect-rich catalyst for the one-pot conversion of lignin into hydrocarbons under mild conditions[J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(2): 846-857.

## Clean energy in 2022: A research hotspot

LI Cunpu<sup>1,2</sup>, ZHANG Jingru<sup>1</sup>, ZHANG Yue<sup>2</sup>, WEI Zidong<sup>1,2\*</sup>

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

2. Suining Lithium Battery Research Institute of Chongqing University (SLiBaC), Suining 629000, China

**Abstract** In 2022, clean energy technologies were in full swing with a series of groundbreaking achievements. Technologies such as small molecule oxidation for hydrogen production and electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> opened up new paths for "liquid sunshine", and new breakthroughs were sought in the field of batteries to achieve industrialization goals. The limitations of "liquid sunshine", thin-film solar cell, fuel cell, lithium battery and biomass energy as well as the pleasantly surprising research progress are reviewed in this paper.

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



(责任编辑 祝叶华)