

Li-CO₂ 电池非均相正极材料的研究进展

吴宏坤, 张英杰, 肖 杰, 曾晓苑*

(锂离子电池及材料制备技术国家地方联合工程研究中心, 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093)

[摘 要] 随着世界各国对于化石燃料的过度依赖, 导致大气中的 CO₂ 气体排放愈演愈烈。Li-CO₂ 电池作为一种清洁能源, 可以捕获空气中的 CO₂ 转化为电能和具有高能量密度等特点, 被称为是下一代能源存储设备。然而, 由于 Li-CO₂ 电池在放电过程中产生一种宽带隙难溶物 Li₂CO₃, 导致电池在充电过程需要较高的充电电压进行分解, 所以研究人员着重于开发可以有效分解放电产物的正极材料。本文归纳了锂-二氧化碳电池非均相正极材料的研究进展, 对锂-二氧化碳电池的非均相正极催化剂的发展状况进行了介绍, 对目前面临的挑战以及未来发展的趋势做出了归纳和总结, 为开发高效可逆的锂-二氧化碳电池提供参考。

[关键词] 锂-二氧化碳电池; 正极材料; 固定 CO₂; 下一代能源装置

[中图分类号] TM911.41

[文献标志码] B

[文章编号] 1003-8884(2023)01-0001-04

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2023.01.001

0 引言

随着科技的进步和人类的发展, 化石能源逐渐占据全球能源使用量的主体部分。由于人类持续依赖化石能源, 在使用的过程中向空气中排放了大量的温室气体(主要是 CO₂) 导致全球气温变暖和环境恶化^[1]。面对这一严峻问题, 全球的政府以及研究人员都极度关注。中国已经提出了“碳中和”政策来减少空气中的 CO₂, 全球的研究人员也致力于开发一种新型能源装置: 既能摆脱对于化石能源的依赖, 又能转化和利用空气中的 CO₂, 这在环境保护和能源利用上起到了“一石二鸟”的作用^[2]。

锂-二氧化碳电池具有独特的放电机制以及高理论比能量密度, 因此被认为是下一代能源存储装置^[3]。传统的锂离子电池, 例如纯电动汽车动力电

池的理论比容量密度为 250 Wh·kg⁻¹, 而锂-二氧化碳电池的理论比能量密度(1 876 Wh·kg⁻¹) 约为它的 7 倍^[4], 这为锂-二氧化碳电池用作持续电力输出储能装置提供了保证。不仅如此, 锂-二氧化碳电池在放电过程中具备固定 CO₂ 的能力, 这可以让它在极端条件下进行工作, 例如火星探测以及水下作业等^[5]。因此, 锂-二氧化碳电池在能量存储以及“碳中和”方面具有巨大的价值。锂-二氧化碳电池主要是由金属锂负极、由催化材料组成的多孔正极、隔膜以及含有锂盐的有机电解质组成。目前, 领域内普遍认可的锂-二氧化碳电池充放电反应过程为: $4\text{Li} + 3\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{C}$ ^[6]。但循环过程中, 不溶性放电产物 Li₂CO₃ 会在正极上积累, 降低正极催化剂材料的活性, 导致电池性能变差。此外, 作为宽带隙绝缘体, Li₂CO₃ 非常稳定 ($\Delta_f G^\circ = -1\ 132\ \text{kJ/mol}$), 它的分解需要很高的充电电位, 这就造成了锂-二氧化碳电池体系发展受限^[7]。因此, 开发出一款高性能的正极催化剂材料来促进放电产物的分解是大部分研究人员关注的方向。

本文将锂-二氧化碳电池中的非均相正极材料分为碳基材料、过渡金属基材料以及贵金属基材料三个部分的发展状况进行介绍, 并且提出了其面临的挑战和未来的发展趋势, 为开发高性能的锂-二氧化碳电池提供了有效指导。

[收稿日期] 2022-09-22

[第一作者] 吴宏坤(1998—), 男, 河南信阳人, 硕士研究生, 主要研究方向为锂-空气电池。

[通讯作者] 曾晓苑(1988—), 女, 湖南永州人, 教授、博导, 主要研究方向为新型电池材料及电催化。

[基金项目] 国家自然科学基金(52262034)

[引用格式] 吴宏坤, 张英杰, 肖杰, 等. Li-CO₂ 电池非均相正极材料的研究进展[J]. 有色设备, 2023, 37(1): 1-4.

1 锂-二氧化碳电池非均相正极材料

1.1 碳基材料

一直以来,碳材料被广泛应用于各种电池体系中,这得益于其自身的特性。由于碳材料具有大的比表面积和丰富的通道,这些为 CO_2 的运输以及电解质的渗透提供了直达的路径,为催化反应提供了丰富的活性位点,也为循环过程中放电产物 Li_2CO_3 的沉积提供了大量的空间^[8-9]。此外,碳材料还具有优异的导电性,有利于反应过程中 Li^+ 和电子的传递^[10]。

首先应用到锂-二氧化碳电池体系中的是商业活性炭材料,例如科琴黑以及 Super P 等。但是由于它们催化活性较低,后来广泛应用的是功能碳纳米材料(碳纳米管、石墨烯等)。由于碳纳米管具有丰富的表面活性位点以及相互交联的三维网状结构,在周震教授团队首次引入到 $\text{Li}-\text{CO}_2$ 电池后,该电池在 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下,放电容量达到 $5786 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,并且循环了 20 圈^[6]。与一维的碳纳米管不同,二维的石墨烯材料具有多孔和褶皱结构,并且在孔边缘具有丰富的缺陷和官能团。在将其应用到锂-二氧化碳电池后,该电池首圈放电容量高达 $14774 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,在 $50 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下可循环 20 圈,也被作为锂-二氧化碳电池的高效正极材料^[11]。

但是上述电池的充电电压很容易达到 4.5 V,这严重影响了电池的稳定性 and 循环寿命,纯碳材料依旧难以满足锂-二氧化碳电池的发展。为了进一步提升纯碳材料的催化活性,研究人员们在碳材料中掺杂氮、硼和硫等杂原子。碳原子掺杂不同自旋密度的 S 原子可以诱导出丰富的活性位点^[12]。S 原子通常与 N 原子共掺杂,这样碳材料可以很容易地掺杂 N 原子,以达到更好的催化性能。当氮掺杂碳纳米管正极材料应用到锂-二氧化碳电池后,表现出的性能远高于纯碳材料。这是由于大量的 N 掺入到碳纳米管中形成了吡啶氮和吡咯氮,将圆柱形的碳纳米管改变成竹节状,比表面积和稳定性得到了很大的提升。同时,吡咯氮提供了材料的电导率,吡啶氮促进了二氧化碳还原(CO_2RR)和二氧化碳释放(CO_2ER)过程,有利于催化放电产物 Li_2CO_3 分解^[13]。

1.2 过渡金属基材料

由于过渡金属基材料具有独特的电子构型,使

得它们具备多价性,可以促进氧化还原反应的过程^[14]。因此,过渡金属基材料在锂-二氧化碳电池中被认为是一种很有前途的正极催化剂。过渡金属基材料主要包括过渡金属纳米颗粒、氧化物、合金、单原子掺杂等。

为了更好的实现过渡金属基材料的催化性能,通常将它们与具有高电导率的载体(主要是碳材料)进行组合。周震教授课题组报道了一种具有三维多孔结构的高度分散在氮掺杂石墨烯上的纳米 Ni 复合材料,并且证明了 Ni 纳米颗粒是 Li 和 CO_2 的反应活性位点^[15]。因此,该锂-二氧化碳电池的性能得到了明显的提升,具有 $17625 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电容量,在 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度, $1000 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的限定容量下循环超过 100 圈。王博教授课题组报道了一种超细 MnO 纳米颗粒分散在互联的 3D 碳骨架复合材料,这种材料可以实现低电压迟滞,并且具有优异的倍率性能。该锂-二氧化碳电池在 $50 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度, $1000 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的限定容量下,首圈的过电位仅为 0.88 V ^[16]。

随着过渡金属基材料在锂-二氧化碳电池中的发展,研究者们认为高比活性和显著减少金属使用量的单原子掺杂方式要优于传统催化剂。单原子掺杂的方式通过利用载体与金属原子的强相互作用,来进行锚定和稳定这些原子金属分散位点^[10,17]。据报道,戴教授课题组成功合成了一种单原子铁分散在氮硫共掺杂石墨烯上的复合材料^[18]。作者认为在氮掺杂石墨烯基体中引入的微量 Fe 原子可以形成 $\text{Fe}-\text{N}_4$ 位点,通过 N 键将铁原子固定在石墨烯上,增强了 CO_2 的吸附和 CO_2 的析出。此外,通过像差校正的高角环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)和 X 射线吸收近边结构光谱分析(XANES)的验证,也证实了石墨烯层中存在氮限制的单个铁原子。

1.3 贵金属基材料

随着锂-二氧化碳电池的发展,传统的碳基材料和过渡金属基材料都难以满足催化性能的需要。因此,引入了在锂-氧气电池体系中催化性能优异的贵金属基催化剂。

贵金属催化剂自引入锂-二氧化碳电池以来,就表现出了十分优异的性能。钌基催化剂是目前锂-二氧化碳电池中研究次数较多的正极催化剂材料,它不仅可以对 Li_2CO_3 的分解产生优异的催化活

性,而且可以催化 CO₂ 的析出反应^[19]。此外,在锂-二氧化碳电池的工作电位范围内,它还可以很大程度上避免电解液的分解,极大地提升了锂-二氧化碳电池的电化学性能^[20, 21]。因此,在周教授团队首次将 Ru 纳米颗粒通过溶剂热法负载到 Super P 表面上,得到了具有高催化活性的正极材料^[22]。该电池在 100 mA·g⁻¹ 的电流密度,1 000 mAh·g⁻¹ 的限定容量下循环达到 80 圈。与钌基催化剂类似,贵金属铱基催化剂同样具有高的催化活性。曾晓苑教授团队将一种超细 IrO₂ 纳米颗粒修饰的氮掺杂碳纳米管应用到锂-二氧化碳电池中,由于 IrO₂ 纳米颗粒的引入,增强了碳纳米管的导电性,并且促进了 Li⁺/CO₂ 与 C/Li₂CO₃ 之间的反应^[23]。因此,该锂-二氧化碳电池在 100 mA·g⁻¹ 的电流密度,400 mAh·g⁻¹ 的限定容量下循环超过 2 500 h,这项研究为研制超长寿命锂-二氧化碳电池的高效正极催化剂提供了一种可行的途径。

2 结语与展望

锂-二氧化碳电池一直被认为是环保的储能装置,随着研究人员的不断探究,在其机理方面已经取得了巨大突破。然而,由于反应过程中 CO₂ RR 和 CO₂ ER 可逆性较差以及放电产物 Li₂CO₃ 缓慢的动力学,导致锂-二氧化碳电池过电位大、库伦效率低以及循环性能差等问题。研制出高效的正极催化剂材料是提高锂-二氧化碳电池性能的关键。在近几年的研究中,尽管已经做出了很大的努力,但锂-二氧化碳电池的性能还远远不能达到商用的要求。大部分的非均相正极材料包括碳材料、过渡金属基材料以及贵金属材料等,都难以同时满足价格低、催化性能好、结构稳定等要求。因此,要促进锂二氧化碳电池的实际应用,还需要解决很多问题。但我们坚信在越来越多的研究人员不断努力下,锂-二氧化碳电池将在不久的将来成为下一代电化学储能的主流,这蕴含巨大潜力的电化学技术将获得广泛的应用前景。

[参考文献]

[1] Duan X, Xu J, Wei Z, Ma J, Guo S, Wang S, Liu H, Dou S. Metal-Free Carbon Materials for CO₂ Electrochemical Reduction[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(41): 1701784.

[2] Hu C, Lin Y, Connell J-W, Cheng H-M, Gogotsi Y, Titirici M-M, Dai L. Carbon-Based Metal-Free Catalysts for Energy

Storage and Environmental Remediation [J]. *Adv Mater*, 2019, 31(13): 1806128.

[3] Hou Y-Y, Wang J-Z, Liu L-L, Liu Y-Q, Chou S-L, Shi D-Q, Liu H-K, Wu Y-P, Zhang W-M, Chen J. Mo₂C/CNT: An Efficient Catalyst for Rechargeable Li-CO₂ Batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(27): 1700564.

[4] Chu S, Majumdar A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future [J]. *Nature*, 2012, 488(7411): 294-303.

[5] Xie Z, Zhang X, Zhang Z, Zhou Z. Metal-CO₂ Batteries on the Road: CO₂ from Contamination Gas to Energy Source [J]. *Adv Mater*, 2017, 29(15): 1605891.

[6] Zhang X, Zhang Q, Zhang Z, Chen Y, Xie Z, Wei J, Zhou Z. Rechargeable Li-CO₂ batteries with carbon nanotubes as air cathodes [J]. *Chem Commun (Camb)*, 2015, 51(78): 14636-14639.

[7] Liu Y-L, Wang R, Lyu Y, Li H, Chen L-Q. Rechargeable Li/CO₂-O₂(2:1) battery and Li/CO₂ battery [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(2): 677-681.

[8] Jin Y, Chen F-Y, Wang J-L, Johnston R-L. Tuning electronic and composition effects in ruthenium-copper alloy nanoparticles anchored on carbon nanofibers for rechargeable Li-CO₂ batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 375: 121978.

[9] Xing Y, Yang Y, Li D, Luo M, Chen N, Ye Y, Qian J, Li L, Yang D, Wu F, Chen R, Guo S. Crumpled Ir Nanosheets Fully Covered on Porous Carbon Nanofibers for Long-Life Rechargeable Lithium-CO₂ Batteries [J]. *Adv Mater*, 2018, 30(51): 1803124.

[10] Liu B, Sun Y-L, Liu L-Y, Chen J-T, Yang B-J, Xu S, Yan X-B. Recent advances in understanding Li-CO₂ electrochemistry [J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(3): 887-922.

[11] Zhang Z, Zhang Q, Chen Y, Bao J, Zhou X, Xie Z, Wei J, Zhou Z. The First Introduction of Graphene to Rechargeable Li-CO₂ Batteries [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2015, 54(22): 6550-6553.

[12] Guan D-H, Wang X-X, Li M-L, Li F, Zheng L-J, Huang X-L, Xu J-J. Light/Electricity Energy Conversion and Storage for a Hierarchical Porous In₂S₃@CNT/SS Cathode towards a Flexible Li-CO₂ Battery [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2020, 59(44): 19518-19524.

[13] Li X, Zhou J, Zhang J, Li M, Bi X, Liu T, He T, Cheng J, Zhang F, Li Y, Mu X, Lu J, Wang B. Bamboo-Like Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Forests as Durable Metal-Free Catalysts for Self-Powered Flexible Li-CO₂ Batteries

- [J]. *Adv Mater*, 2019, 31(39):1903852.
- [14] Jin Y-C, Chen F-Y, Wang J-L. Achieving Low Charge Overpotential in a Li-CO₂ Battery with Bimetallic RuCo Nanoalloy Decorated Carbon Nanofiber Cathodes[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(7):2783 – 2792.
- [15] Zhang Z, Wang X-G, Zhang X, Xie Z, Chen Y-N, Ma L, Peng Z, Zhou Z. Verifying the Rechargeability of Li-CO₂ Batteries on Working Cathodes of Ni Nanoparticles Highly Dispersed on N-Doped Graphene[J]. *Adv Sci (Weinh)*, 2018, 5(2):1700567.
- [16] Li S-W, Liu Y, Zhou J-W, Hong S-S, Dong Y, Wang J-M, Gao X, Qi P-F, Han Y-Z, Wang B. Monodispersed MnO nanoparticles in graphene-an interconnected N-doped 3D carbon framework as a highly efficient gas cathode in Li – CO₂ batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(3):1046 – 1054.
- [17] Hao Q-Q, Zhang Z, Mao Y, Wang K-X. Catalysts for Li – CO₂ Batteries: From Heterogeneous to Homogeneous[J]. *ChemNanoMat*, 2021, 8(1):202100381.
- [18] Hu C, Gong L, Xiao Y, Yuan Y, Bedford N-M, Xia Z, Ma L, Wu T, Lin Y, Connell J W, Lu J, Amine K, Dai, L. High-Performance, Long-Life, Rechargeable Li-CO₂ Batteries based on a 3D Holey Graphene Cathode Implanted with Single Iron Atoms [J]. *Adv Mater*, 2020, 32(16):1907436.
- [19] Zhao H-M, Li D-D, Li H-D, Tamirat A-G, Song X-Y, Zhang Z-X, Wang Y-G, Guo Z-Y, Wang L, Feng S-H. Ru nanosheet catalyst supported by three-dimensional nickel foam as a binder-free cathode for Li – CO₂ batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 299:592 – 599.
- [20] Zhang P-F, Lu Y-Q, Wu Y-J, Yin Z-W, Li J-T, Zhou Y, Hong Y-H, Li Y-Y, Huang L, Sun S-G. High-performance rechargeable Li-CO₂/O₂ battery with Ru/N-doped CNT catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 363:224 – 233.
- [21] Qiao Y, Xu S-M, Liu Y, Dai J-Q. Transient in situ synthesis of ultrafine ruthenium nanoparticles for a high-rate Li – CO₂ battery [J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(3):1100 – 1107.
- [22] Yang S-X, Qiao Y, He P, Liu Y-J, Cheng Z, Zhu J-J, Zhou H-S. A reversible lithium-CO₂ battery with Ru nanoparticles as a cathode catalyst [J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(4):972 – 978.
- [23] Wu G, Li X, Zhang Z, Dong P, Xu M-L, Peng H-L, Zeng X-Y, Zhang Y-J, Liao S-J. Design of ultralong-life Li – CO₂ batteries with IrO₂ nanoparticles highly dispersed on nitrogen-doped carbon nanotubes [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(7):3763 – 3770.

Research Progress of Heterogeneous Cathode Catalysts for Lithium Carbon Dioxide Batteries

WU Hong-kun, ZHANG Ying-jie, XIAO Jie, ZENG Xiao-yuan*

Abstract: As countries around the world rely excessively on fossil fuels, leading to increasing CO₂ gas emissions in the atmosphere, Li – CO₂ batteries, as a clean energy source, can capture CO₂ in the air and convert it into electricity and have high energy density, and are known as the next generation of energy storage devices. However, since Li – CO₂ batteries produce a wide band gap insoluble substance Li₂CO₃ during discharge, which leads to the need for higher charging voltage for decomposition during charging, researchers have focused on developing cathode materials that can effectively decompose the discharge products. This paper summarizes the research progress of heterogeneous cathode materials for Li – CO₂ batteries, and introduces the characteristics of heterogeneous cathode materials, and summarizes the current status and challenges of their development as well as the future development trends. This paper provides a reference for the development of efficient and reversible Li – CO₂ batteries.

Key words: Lithium carbon dioxide battery; Cathode material; Fixed CO₂; Next generation energy device

