

引文格式: 窦世娜, 王士东, 李现红, 等. Li-CO₂ 电池过渡金属基正极催化剂设计策略研究进展[J]. 中国有色冶金, 2025, 54(5): 14–28.

DOU Shina, WANG Shidong, Li Xianhong, et al. Research progress in design strategies of transition metal-based cathode catalysts for Li-CO₂ batteries[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(5): 14–28.

Li-CO₂ 电池过渡金属基正极催化剂设计策略研究进展

窦世娜¹, 王士东², 李现红³, 马建平³, 高海洋³, 王金刚¹, 马文庆^{1,3}

(1. 济南大学 前沿交叉科学研究院, 山东 济南 250022; 2. 聊城市质量监督检验研究所, 山东 聊城 252004;
3. 山东圣阳电源股份有限公司, 山东 曲阜 273100)

[摘要] 在能源转型及碳中和的双重驱动下, Li-CO₂ 电池因其高效储能和 CO₂ 资源化利用潜力成为前沿储能技术, 但其发展受限于放电产物 Li₂CO₃ 的高分解势垒及缓慢反应动力学, 为推进高性能 Li-CO₂ 电池发展, 诸多学者致力于探索正极催化剂设计策略, 旨在提高催化剂性能, 从而提升 CO₂ 还原与 CO₂ 析出反应可逆性与动力学。本文综述了 Li-CO₂ 电池过渡金属基催化剂最新研究进展, 重点探讨了通过催化剂成分与结构设计来提高催化位点活性和增加催化位点密度的关键作用: 一方面, 通过缺陷工程、双金属、合金化以及异质界面构建, 可提高催化位点活性、优化催化剂电子特性、增强对反应物及中间体的吸附活化能力, 进而调控反应路径并抑制副反应; 另一方面, 借助多孔结构设计、单原子催化剂以及晶面调控, 可显著增加活性位点密度与利用效率, 优化传质与电荷传输通道, 改善放电产物形貌分布。未来的研究应着重探明催化剂对电池反应路径的影响机制, 实现电池反应路径调控, 为高性能、高可逆性 Li-CO₂ 电池正极催化剂的精准设计提供理论支撑, 推动其迈向实际应用。

[关键词] Li-CO₂ 电池; 过渡金属; 催化剂设计; 结构设计; 催化位点活性; 催化位点密度; CO₂ 还原; CO₂ 析出

[中图分类号] TM912; TQ426.8 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)05-0014-15
DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.05.002

风能、太阳能等清洁能源具有间歇、不稳定的特点, 限制了其规模化利用, 借助电化学储能技术, 可实现清洁能源的转化、存储和可控释放, 解决时空分布不均匀问题^[1]。近年来, 可同时实现 CO₂ 减增量和去存量的 Li-CO₂ 电池, 受到广泛关注与研究^[2]。Li-CO₂ 电池以 CO₂ 为媒介实现电能与化学能相互转化, 为电站储能、火星探索和潜艇作业等场景提供了潜在能源解决方案, 助力全球能源市场脱碳转型^[3]。然而, 其实际应用面临严峻

挑战, 放电产物 Li₂CO₃ 和 C 的绝缘性及致密堆积导致高分解势垒和缓慢反应动力学, 严重阻碍充电过程; 同时, 气态 CO₂ 在正极的有效传质与固-液-气三相界面反应效率亦是关键瓶颈^[4]。正极催化剂的核心作用是降低 CO₂ 还原和析出反应的活化能垒, 促进放电产物的有效生成和高效分解, 提升可逆性、倍率性能和循环寿命^[5]。目前正极催化剂集中于过渡金属基材料^[6], 虽展现出优于无催化正极的性能, 但仍普遍存在本征活性不足、活性位点密度有限等问题^[7]。

近十年间, 众多研究团队围绕电池反应可逆性和动力学提升, 提出多种催化剂设计策略, 取得一系列开创性研究进展^[8]。本文基于 Li-CO₂ 电池正极催化剂作用机理, 系统综述了正极催化剂设计策略, 通过缺陷工程、双金属、合金化与异质界面构建等方法探讨提升催化位点活性的机制; 采用多孔结构、单

[收稿日期] 2025-03-31 [修订日期] 2025-05-09

[录用日期] 2025-05-11 [出版日期] 2025-10-01

[第一作者] 窦世娜(1998—), 女, 山东菏泽人, 硕士研究生, 研究方向为锂-二氧化碳电池。

[通信作者] 马文庆, 男, 汉族, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为电化学能量转化与存储。

[基金项目] 国家自然科学基金项目(52201254); 山东省自然科学基金项目(ZR2025MS807, ZR2020QE012)。

原子催化、晶面调控等策略分析增加活性位点密度的路径,为高性能 Li-CO₂ 电池正极催化剂的设计提供参考。

1 Li-CO₂ 电池结构和工作原理

Li-CO₂ 电池具有与锂离子电池相似的结构,主要由正极、负极、电解质、隔膜、电池壳等构成(图 1)^[9]。使用实验研究常用的扣式电池进行 Li-CO₂ 电池研究^[10],在充满高纯氩气的手套箱中“完成”电池组装时, Li-CO₂ 电池正极一侧所装入的仅是没有活性物质的催化剂,需要鼓入 CO₂ 置换氩气,以完成正极活性物质 CO₂ 的引入^[11-12]。

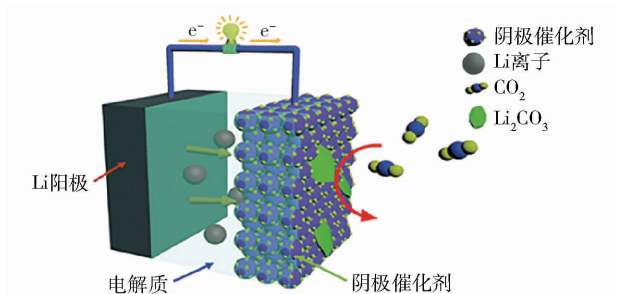
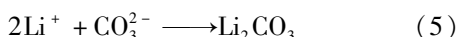
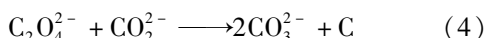
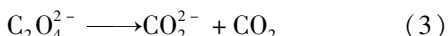
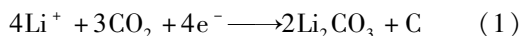


图 1 Li-CO₂ 电池结构示意图^[9]

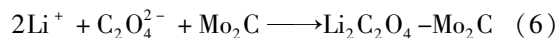
Fig. 1 Structure diagram of Li-CO₂ battery^[9]

Li₂CO₃ 和单质 C 是非质子 Li-CO₂ 电池研究中,报道最多的放电产物(式(1))^[13]。2017 年, Hou 等^[14]基于 Li-O₂ 电池机理,提出 Li-CO₂ 电池中歧化反应机理。在 CO₂ 还原反应初期, CO₂ 通过双电子转移过程,形成热力学不稳定的 C₂O₄²⁻ 中间产物(式(2))。随后, C₂O₄²⁻ 转化为 CO₂²⁻ 和 CO₂ (式(3)),并与 CO₂²⁻ 偶联歧化形成 C 和 CO₃²⁻ (式(4)),后者与 Li⁺ 离子结合生成 Li₂CO₃ (式(5))。

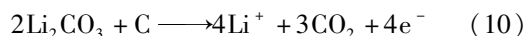
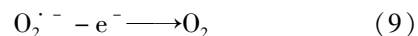
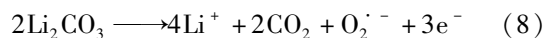
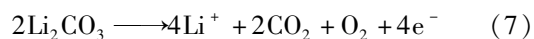


然而, Li₂CO₃ 是一种宽带隙绝缘材料,具有较高分解反应能垒和缓慢的分解反应动力学。因此,最终放电产物为非 Li₂CO₃ 物种的电池反应路径受到广泛关注。Hou 等^[2]制备了一种 Mo₂C/碳纳米管(CNT, Carbon nanotubes)复合材料作为 Li-CO₂ 电池

正极催化剂,并在约 5 mA/g 的电流密度下获得低至 3.5 V 的充电平台;通过拉曼和 XPS 分析证实, Mo₂C 可与 CO₂ 还原中间产物 C₂O₄²⁻ 结合,形成 Li₂C₂O₄-Mo₂C (式(6))。



Li-CO₂ 电池充电过程中的 CO₂ 析出反应可被视为 CO₂ 还原反应的逆反应(式(7))。理想情况下, Li₂CO₃ 和 C 在充电时发生可逆共分解反应,析出 CO₂ 并释放 Li⁺ 和电子。然而,在缺乏有效催化剂时, Li₂CO₃ 常会发生自分解反应,电池表现出较差可逆性^[15]。Qiao 等^[16]采用原位拉曼研究了 Au 和 Au-Ru 电极上的充电反应。Au 电极上发生式(7)~(9)所示的 Li₂CO₃ 自分解反应。这一过程中产生的 O₂^{·-} 攻击电池其他部件,引发电解液分解等副反应,恶化电池性能。而 Au-Ru 电极可促进 Li₂CO₃ 和 C 的共同分解(式(10))。



如前所述, Li-CO₂ 电池基于电子和 Li⁺ 共同参与的 CO₂ 还原和析出反应,实现电能与化学能转换。

为满足上述需求,正极催化剂应具有如下特点:

①高催化活性以促进电池反应;②丰富孔结构以利于气体扩散和电解液浸润;③高电子电导率以促进电子传输;④较大比表面积以获得高密度活性位点,并促进放电产物近催化剂表面沉积^[17]。因此,需从成分、结构等多个维度进行综合考量,以开发具有优异综合性能的正极催化剂。

2 提高催化位点的活性

2.1 缺陷工程

缺陷工程是调节材料电子结构、改变物理化学性质的有效手段,可显著提高电极材料的催化活性。缺陷工程策略包括引入空位、掺杂等^[18-19]。

通过在材料中引入氧空位可优化其电子结构,降低其费米能级,提升 CO₂ 还原与析出反应催化性能。Wang 等^[20]通过溶剂热方法制备了负载有 NiO 纳米片阵列(NiO NAs, NiO nanosheet arrays)的碳布骨架(Carbon textiles, CT),并通过 Ar 等离子体刻蚀技术在 NiO 中引入氧空位(Oxygen vacancies, Vo),制得如图 2(a)所示的 NiO-Vo NAs/CT 复合材料。

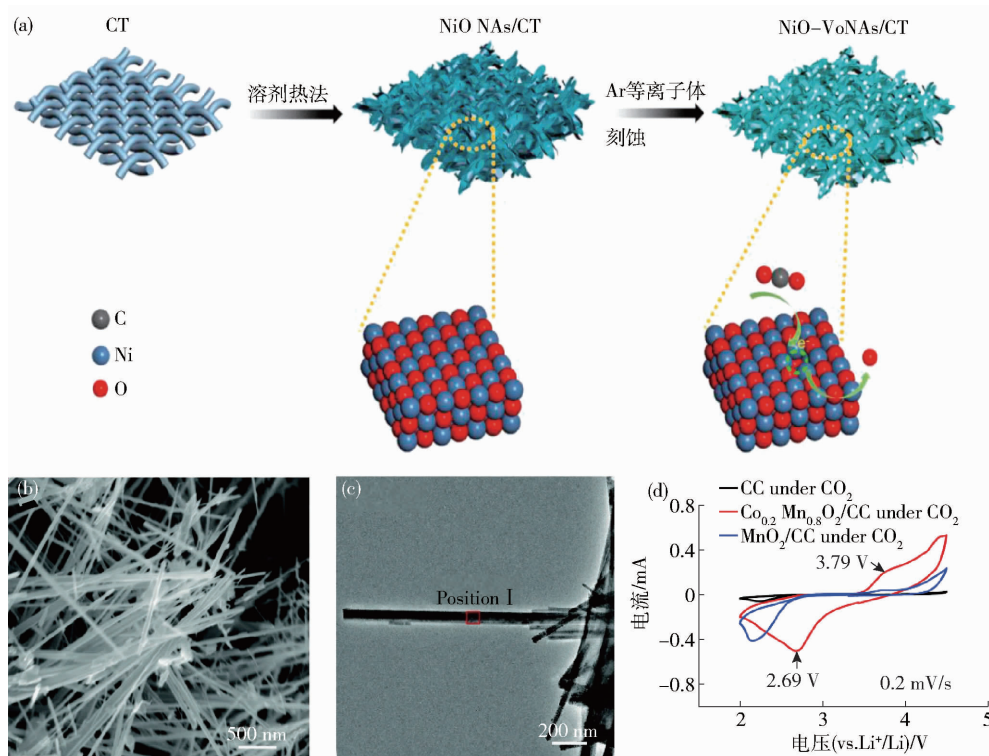


图2 (a) NiO-Vo NAs/CTT 制备示意图; Co_{0.2}Mn_{0.8}O₂/CC 的 (b) 扫描电子显微镜图和 (c) 透射电子显微镜图; (d) CC、Co_{0.2}Mn_{0.8}O₂/CC 和 MnO₂ 在扫描速率为 0.2 mV/s 下的循环伏安曲线^[20-22]

Fig. 2 (a) Schematic diagram of NiO-Vo NAs/CTT preparation; (b) scanning electron microscope and (c) transmission electron microscope images of Co_{0.2}Mn_{0.8}O₂/CC; (d) Cyclic voltammetry curves of CC, Co_{0.2}Mn_{0.8}O₂/CC and MnO₂ at a scan rate of 0.2 mV/s^[20-22]

Ar 等离子体刻蚀赋予 NiO-Vo NAs/CT 大比表面积, 提供了丰富的传质通道。Vo 的引入增强了 CO₂ 的吸附, 提高了催化活性位点密度。DFT 计算揭示了 Vo 的引入, 改变了 NiO NAs 的电子结构, 提升了其 CO₂ 还原与析出反应 (CO₂ RR/CO₂ ER) 催化活性。随着 Li-CO₂ 电池过渡金属基正极催化剂的不断发展, 原子掺杂已被证实可有效优化催化剂性能^[21]。Ge 等^[22] 通过水热法和微波辅助法制得由碳布 (Carbon cloth, CC) 支撑的新型 Co 掺杂的 α -MnO₂ 的纳米线结构催化剂 (Co_{0.2}Mn_{0.8}O₂/CC)。由图 2(b)(c) 的 SEM 与 TEM 图可知, Co_{0.2}Mn_{0.8}O₂/CC 正极催化剂具有纳米线结构。图 2(d) 是以 0.2 mV/s 的扫描速率记录的循环伏安曲线, 与纯 α -MnO₂/CC 相比, Co_{0.2}Mn_{0.8}O₂/CC 正极具有较高的 CO₂ 还原起始电位 (CO₂ RR $\approx$ 2.69 V), 较低的 CO₂ 析出反应起始电位 (CO₂ ER $\approx$ 3.79 V), 及较高的 CO₂ RR/CO₂ ER 反应的峰值电流 ($\approx$ 1.04 mA)。在电流密度为 100 mA/g, 截止比容量为 1 000 mA·h/g

时, 极化电压为 0.73 V, 约为 MnO₂/CC 的 58%, 循环 500 次后电极极化未明显增大。

通过表面缺陷和非金属掺杂两种策略相结合, 可以调控二维材料的催化活性。金属二硫化物 (MS₂) 中的亲电硫空位 (S vacancy, Sv) 已被证明显著促进了 CO₂ 及其含 C 和 O 原子的中间体的吸附。对于非金属掺杂, 石墨烯中的亲核氮掺杂已被证明可促进 CO₂ 向 CO 转化反应。2020 年, Qiao 等^[23] 在氮、硫共掺杂的石墨烯 (Graphene, G) (NS-G) 上制备了均匀分散的 Ru 纳米颗粒, 用作 Li-CO₂ 电池正极催化剂。得益于双功能 Ru 催化剂与 NS-G 基底之间的协同作用, Ru/NS-G 在 100 mA/g 电流密度下, 展现出高达 12 448 mA·h/g 的放电比容量, 且获得高达 94.6% 的库仑效率。2022 年, Chen 等^[24] 通过水热法使高度石墨化的超亲水碳纸 (Carbon paper, CP) 生长了含有高含量亲核 N 掺杂和亲电 S 空位的二硫化铼 (ReS₂), 并将其作为 Li-CO₂ 电池的高效正极催化剂; 通过制备 5 种不同比例 N/S 的

NS_V-ReS₂(X)/CP 进行比较(X 代表 N/S),发现在 40 μA/cm² 电流密度和 2 V 的放电截止电压下, NS_V-ReS₂(5)/CP 具有最高的放电比容量(1 811 μA·h/cm²);此外,在充满电后, NS_V-ReS₂(5)/CP 具有 82.3% 的高库仑效率,在不同的电流密度下, NS_V-ReS₂(5)/CP 具有较高的中位放电电压和较低的中位充电电压,过电位低,能量效率高;通过对 20 μA/cm² 电流密度下的第 1 次放电和充电、第 10 次和第 20 次充电的 NS_V-ReS₂(5)/CP 正极进行了 Raman、XPS、SEM、TEM 和 XRD 测试,发现第一次放电后形成了 Li₂CO₃ 和 C,第 1 次、第 10 次和第 20 次充电后放电产物可逆分解。多种电化学测试技术证实 NS_V-ReS₂(5)/CP 具有优异双功能活性,这应得益于亲核 N 掺杂和亲电 S 空位对 CO₂RR 和 CO₂ER 活性的互补提升作用;亲核 N 掺杂中心影响与中间体中 Li 原子的相互作用,而亲电的 S 空位中心影响与中间体中 C 或 O 原子的相互作用;通过 Li—S 键和 Li—N 键吸附 Li₂CO₃ 分子,削弱了 Li—O 键的强度,有利于 Li₂CO₃ 的分解。因此,亲核 N 掺杂和亲电 S 空位双中心与 *LiCO₂ 和 *Li₂CO₂ 中间体以及 Li₂CO₃ 产生相互作用,降低了决定速率的能垒,实现了良好的双功能活性。综上, NS_V-ReS₂(5)/CP 既表现出优异的 CO₂ 还原和析出反应动力学,又含有大量的活性位点,提升了电池反应可逆性。

2.2 双金属

双金属催化剂相较于单金属催化剂,催化活性提升更加显著,其通过引入另一种金属元素来实现两元素协同催化,起到“1 + 1 > 2”的增益效果。技术的关键在于合理调整双金属催化剂的组成和结构以精确调控其催化活性,引发电子或几何效应^[25]。

双金属协同可促进催化剂纳米颗粒均匀分散,引导放电产物生长,提高催化剂结构稳定性,获得远超单一金属的催化活性^[26]。Chourasia 等^[27]采用溶剂热法在多壁碳纳米管(Multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs)上负载了钌镍双金属催化剂(RuNi/MWCNTs),用于 Li-CO₂ 电池。该电池在 200 mA/g 电流密度和 500 mA·h/g 截止比容量条件下,表现出超过 80 次的稳定循环和 1.15 V 的充放电电位差,该研究为先进纳米材料的科学设计和合成开辟了新途径。2018 年,Zhang 等^[28]制备了分散有 Ru 和 Cu 两种金属纳米颗粒的石墨烯(Ru-Cu-

G),并用作 Li-CO₂ 电池正极催化剂,发现 Ru-Cu-G 催化剂可明显改善 Li-CO₂ 电池的电化学性能;在截止比容量为 1 000 mA·h/g 时,电池在电流密度 200 mA/g 和 400 mA/g 下均可稳定循环 100 次,过电位分别低至 0.88 V 和 1.56 V,优于 Cu-G 和 Ru-G。Ru-G 和 Cu-G 作为正极催化剂会发生颗粒团聚和不均匀分散,而 Ru-Cu-G 中 Ru 和 Cu 相互作用,纳米颗粒高度分散并紧密结合在石墨烯上,促进了结构长期稳定;独特的 Ru-Cu 共分散颗粒保证了 CO₂ 的扩散和电解质的浸润,从而使电化学反应更加稳定,提高了电池反应的可逆性;此外,Ru-Cu-G 正极的高坚固性和耐用性也有助于提升电池循环稳定性。XPS 数据分析表明,Ru 和 Cu 协同引起金属原子周围的电子云密度变化,引发电化学过程中电子结合能的相互影响,这种相互作用可以有效地增加金属颗粒抗亲核攻击能力,减少 O₂⁻ 的存在时间,降低电极的腐蚀程度,提升 Li-CO₂ 电池可逆性。

2.3 合金化

合金具有显著区别于单一金属的物理化学性质,与单一金属相比,合金组分可改变 d 轨道的电子结构,提高催化活性^[29-30]。2022 年,Wang 等^[25]在氮掺杂碳纳米管(N-CNTs)上原位负载 Ir-Ru 合金纳米颗粒,该催化剂表现出优异的 CO₂ 还原和析出反应中的催化性能,这一研究为 Li-CO₂ 电池高效合金催化剂的开发提供了重要指导。

近年来,有学者利用双金属普鲁士蓝类似物(Prussian blue analogues, PBA)和生物质衍生碳核壳结构制备了正极催化剂^[32],其独特的电子结构和优化的界面特性,不仅提高了 CO₂ 的吸附能力和传质效率,而且增强了电催化剂的稳定性和循环寿命,显示出优异的催化性能。Liang 等^[31]通过对双金属普鲁士蓝类似物(Prussian blue analogs, PBA)和碳化后柚子皮(Carbonized pomelo peels, PPC)进行处理,制备出了一种包覆有 NiFe 合金的 N 掺杂碳纳米微管(N-doped carbon, NC)的核壳纳米颗粒(NiFe@NC),并均匀分散在三维独立式结构的 PPC 上(NiFe@NC/PPC),图 3 展示了 NiFe@NC/PPC 电极的制备过程。NiFe@NC 电极在电流密度 0.05 mA/cm²、截止比容量 0.25 mA·h/cm² 时, Li-CO₂ 电池可稳定循环 100 次以上,并在测试结束后仍表现出较低的充电电位(<4.3 V)。NiFe@NC/PPC 继承了生物质衍生材料的独立式三维结构和高孔隙率,为 Li₂CO₃ 的沉积提供了充足空间,促进了

CO₂扩散和电解液浸润。

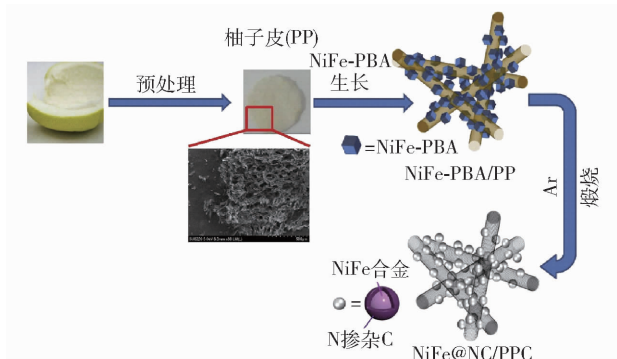


图3 NiFe@NC/PPC的制备过程示意图^[31]

Fig. 3 Schematic diagram of the preparation process of NiFe@NC/PPC^[31]

目前, Li-CO₂电池广泛使用碳材料作为导电剂。还原氧化石墨烯(Reduced graphene oxide, rGO)具有优异导电性和柔韧性,在Li-CO₂电池中显示出较高应用潜力^[21]。Tseng等^[33]采用热沉积和配体介导技术将单原子催化剂Co(Single-atom catalysts, SAC)和FeCo合金纳米团簇嵌入到氮掺杂的碳纳米管(Nitrogen-doped carbon nanotubes, NCNT),在还原氧化石墨烯上制备了高性能催化剂(SAC(Co)-FeCo-NCNT/rGO);在200 mA/g的电流密度下, SAC(Co)-FeCo-NCNT/rGO正极的放电比容量为43 463 mA·h/g,充电比容量为8 815 mA·h/g,优于商用炭黑(KJ Black);使用SAC(Co)-FeCo-NCNT/rGO的Li-CO₂电池在电流密度500 mA/g、截止比容量500 mA·h/g的条件下,可稳定循环200次以上,而KJ Black只达到了76次。SAC(Co)-FeCo-NCNT/rGO在Li-CO₂电池中展现的优异性能,不仅是因为SAC(Co)、FeCo合金和氮掺杂碳具有优异的催化能力,以及NCNT和rGO具有良好的导电性,还得益于NCNTs和rGO的“开放式结构”为放电产物(Li₂CO₃)的储存提供了空间。

2.4 异质界面结构

界面电子相互作用可引发非均相催化剂中各区域的电子和空穴重新分布,并在界面处形成高密度电子聚集,这种由电子相互作用诱导的极化表面,使得富电子基底能够优先吸附在缺电子反应物上,同时电负性反应物被吸附在正极表面^[34]。基于这一原理,研究人员通过设计异质结构来调控Li-CO₂电池正极催化剂性能,例如Mo₂N-ZrO₂^[35]、Mo₃P/Mo^[36]以及包含ZnS量子点的氮掺杂还原氧化石墨

烯(ZnS QDs/N-rGO)^[37]等。此外,界面电子相互作用还可促进反应物在催化剂表面的电荷传输^[38],从而提高催化活性。

纳米异质界面处具有的结构多样性以及丰富的反应界面为电池的持久循环提供了解决方案^[40]。Jian等^[39]采用脱合金化方法驱动Ru-Co-Al合金前驱体脱合金,实现了二维(Two-dimensional, 2D)CoAl-层状双金属氢氧化物(layer double hydroxides, LDH)纳米片与三维(Three-dimensional, 3D)多级纳米多孔(multilevel nanoporous, MP)-RuCoAl合金的跨维度交联,制备了MP-RuCoAl合金⊥CoAl-LDH异质结构,并将所得材料与科琴黑(Ketjen black, KB)混合得到KB/MP-RuCoAl合金⊥CoAl-LDH,如图4(a)所示。图4(b)是KB/MP-RuCoAl合金⊥CoAl-LDH、KB/CoAl-LDH和KB/MP-RuCoAl合金的循环曲线,在电流密度200 mA/g、截止比容量1 000 mA·h/g的条件下,测得KB/MP-RuCoAl合金⊥CoAl-LDH电池可持久循环超过2 270 h(227圈),远超其他两者;KB/MP-RuCoAl合金⊥CoAl-LDH电池的优异性能,应源于MP-RuCoAl合金中所形成的金属间化合物和丰富的纳米异质界面改变了化学微环境,提高了本征催化活性;MP-RuCoAl合金固有的孔隙和跨维交联形成的孔隙提高了传质效率;MP-RuCoAl合金的金属骨架促进了电子传输并稳定电极结构;大表面积为CO₂还原与析出反应提供了丰富的多相反应界面,并为放电产物的沉积提供空间。

有学者通过对异质界面结构形态进一步设计,优化了CO₂还原与析出反应的动力学。2020年,Liu等^[41]通过氨辅助还原方法合成了海胆状Mn₂O₃-Mn₃O₄异质结构纳米复合材料,将其用作Li-CO₂电池正极材料,获得了显著优于Mn₂O₃和Mn₃O₄的CO₂还原和析出反应动力学;通过非原位SEM、XRD和XPS表征研究了Mn₂O₃-Mn₃O₄电极在循环过程中放电产物的沉积和分解行为。与原始的Mn₂O₃-Mn₃O₄电极相比,在电流密度100 mA/g、截止比容量1 000 mA·h/g条件下,第一次放电后,海胆状Mn₂O₃-Mn₃O₄微球被致密的纳米颗粒覆盖;在充电过程后,几乎所有产物都被分解,Mn₂O₃-Mn₃O₄的微球表面重新暴露出来。以上表现得益于Mn₂O₃-Mn₃O₄异质结构中Mn₂O₃和Mn₃O₄的协同作用,Mn₃O₄和氧空位有助于CO₂的富集和活化,使CO₂还

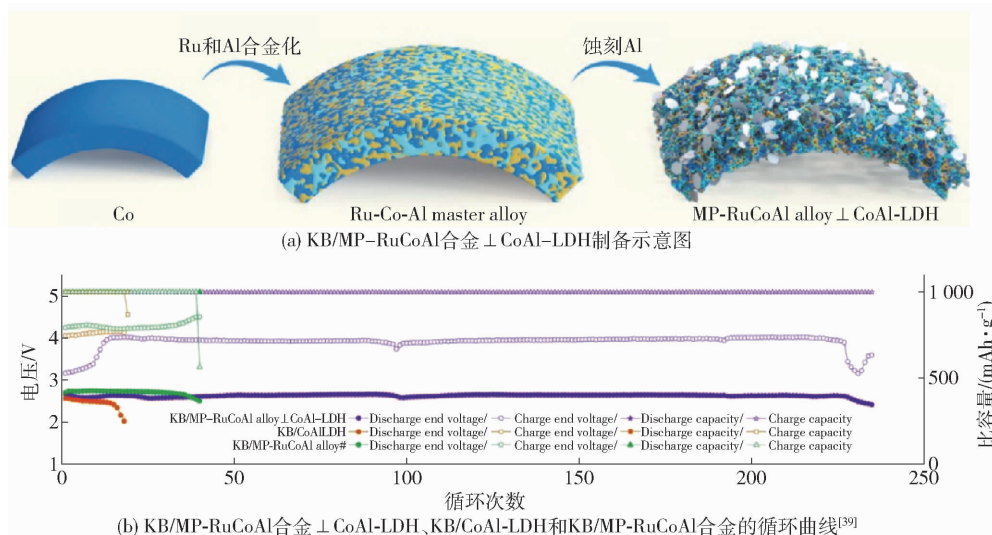


图 4 (a) KB/MP-RuCoAl 合金 $\perp$ CoAl-LDH 制备示意图; (b) KB/MP-RuCoAl 合金 $\perp$ CoAl-LDH、KB/CoAl-LDH 和 KB/MP-RuCoAl 合金的循环曲线^[39]

Fig. 4 (a) Schematic diagram of the preparation of alloy KB/MP-RuCoAl $\perp$ CoAl-LDH,

(b) cycle curves of alloy KB/MP-RuCoAl $\perp$ CoAl-LDH, alloys KB/CoAl-LDH and KB/MP-RuCoAl^[39]

原反应过程得到有效改善, Mn_2O_3 可诱导 Li_2CO_3 成核, 防止其随机沉积, 同时改善 CO_2 析出反应过程的动力学, 并且由纳米带自组装成的海胆状微球形貌充分暴露出催化活性位点, 提高了传质效率。

Li-CO₂ 电池作为可穿戴电子设备的能量转换与存储单元, 其在柔性电子学领域具有重要的应用潜力^[43]。然而, 当前技术尚未完全成熟, 亟需解决柔性电源在耐久性、机械柔韧性等方面的局限性。Qi 等^[42]通过水热反应与原子层沉积的方法合成了一种基于 TiN 涂层的 Mo_3N_2 正极和 Li_3N 保护的 Li 负极柔性纤维状 Li-CO₂ 电池 ($\text{Mo}_3\text{N}_2 @ \text{TiN} || \text{Li} @ \text{Li}_3\text{N}$)。 Mo_3N_2 电极材料在电流密度 200 mA/g、截止比容量 500 mA·h/g 下可稳定运行 135 次, Mo_3N_2 电极的放电电压逐渐降低到 2.0 V, 能量效率迅速降低到 80% 以下, 相比之下 $\text{Mo}_3\text{N}_2 @ \text{TiN}$ 可运行 175 次以上, 能量效率超过 80%, 中值充电电压低于 3.5 V, 即使将截止比容量增加到 1000 mA·h/g, $\text{Mo}_3\text{N}_2 @ \text{TiN}$ 正极仍然稳定运行 90 个循环 (900 h), 能量效率高于 70%, 充电中值电压约为 3.5 V。当电流密度进一步增加到 1000 mA/g, 截止比容量为 1000 mA·h/g 时, $\text{Mo}_3\text{N}_2 @ \text{TiN}$ 正极工作 383 次循环 (766 h), 最终能量效率超过 50%, 充电中值电压约为 4.0 V。以上优异性能得益于 TiN 对 Mo_3N_2 表面电子的调节, 异质结构正极具有更多的离域电子, 使得正极能够通

过电子桥稳定 2 电子中间产物 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 并避免歧化成 Li_2CO_3 。 Li_3N 层不仅加速 Li^+ 传输, 而且避免 Li 和 CO_2 接触形成 Li_2CO_3 。为可穿戴电子产品的耐用、高能量密度纤维状 Li-CO₂ 电池的发展提供了可行性策略。

3 增加活性位点数量

增加活性位点数量是提升催化剂活性的另一重要策略, 通过此方法可减少电池在循环过程中的副反应, 并为催化活性物质的设计提供了更多的可能性, 有助于开发新型高效的催化剂^[44]。本部分主要介绍多孔结构 (共价有机框架、金属有机框架以及碳纳米管等) 负载和超薄纳米结构负载单原子催化剂两种方法来暴露更多的正极催化剂活性位点。

3.1 多孔结构

普遍观点认为, 具有多孔结构的电极易为放电产物的沉积和气体扩散提供空间。共价有机框架 (COFs)^[45-48] 是一类利用可逆共价键组装而成的多孔晶体材料, 具有可调节的周期性孔道、高孔隙率、热力学稳定性、功能骨架和明确的结构等优点, 设计合理的 COF 提供了开放的通道和框架, 是研究 Li-CO₂ 电池正极材料的理想平台。

Li 等^[49]成功合成了一种新型胺类共价有机框架 (Tf-DHzOPr-COF, 其中 Tf 代表苯三羧醛、DHzOPr

为 2,5-二丙氧基对苯二甲酰),并将其与负载 Ru 纳米粒子碳纳米管(CNT)组合,制备了高效的复合催化剂(COF-Ru@CNT),如图 5(a)所示。通过对 CNT、COF-CNT、Ru@CNT 和 COF-Ru@CNT 四种材料的电化学性能进行对比,发现 COF-Ru@CNT 复合催化剂在性能上表现出显著的优越性;在电流密度为 200 mA/g 条件下,基于 CNT、COF-CNT、Ru@CNT 和 COF-Ru@CNT 的电极完全放电比容量分别为 9 045、25 163、9 836 和 27 348 mA·h/g(图 5(b)),当截止比容量为 1 000 mA·h/g 时,四种催化剂的正极过电位分别为 1.97 V、1.81 V、1.47 V 和 1.24 V

(图 5(c)),即使将截止比容量从 1 000 mA·h/g 增加到 3 000 mA·h/g,电池在 30 个循环中仍然保持稳定,进一步证明了 COF 中的开放孔道结构有效促进了电极对 CO₂ 的吸附。上述优异性能得益于 COF 的扩散通道与 Ru 催化剂协同效应,有效缓解了电池在充放电过程中的极化现象,降低了过电位,增强了电池动力学性能,延长了电池的循环寿命,并提高了其在高电流密度下的运行能力。利用 COF 作为气体/离子扩散通道有望实现金属-气体电池的最大潜力。

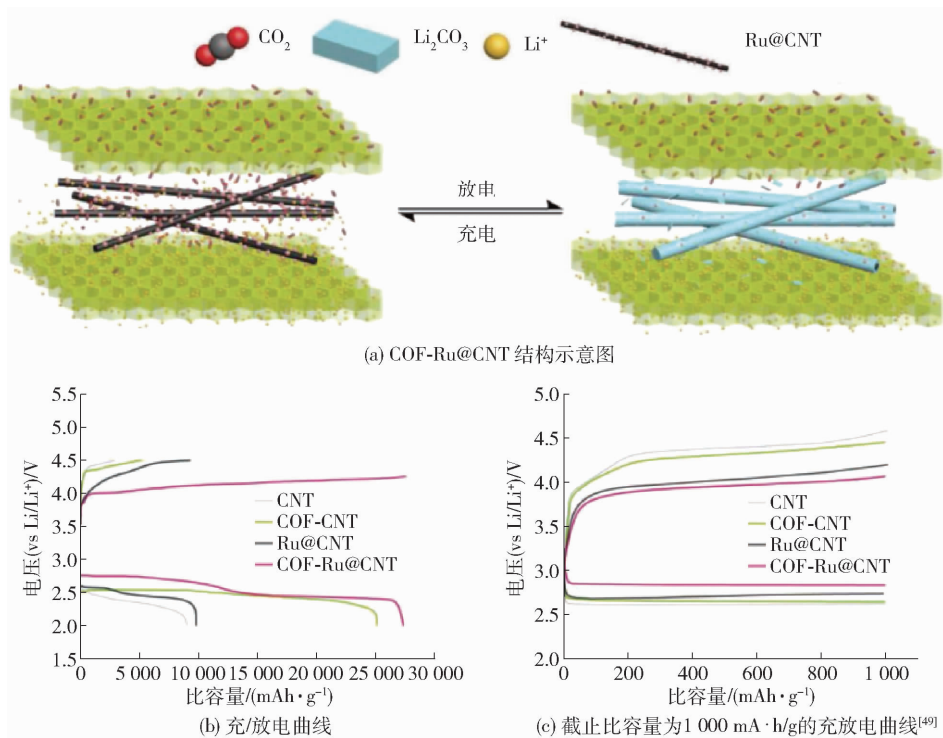


图 5 (a) COF-Ru@CNT 结构示意图; CNT、COF-CNT、Ru@CNT 和 COF-Ru@CNT 的电极在电流密度为 200 mA/g 的 (b) 充/放电曲线、(c) 截止比容量为 1 000 mA·h/g 的充放电曲线^[49]

Fig. 5 (a) Structure diagram of COF-Ru@CNT; The electrodes of CNT, COF-CNT, Ru@CNT and COF-Ru@CNT are subject to (b) charge/discharge curve with a current density of 200 mA/g and (c) charge/discharge curve with a cutoff specific capacity of 1 000 mA·h/g^[49]

与 COF 相比,金属有机框架(Metal-organic framework, MOF)^[48,51] 含有金属节点,具有可调节的孔径、超高孔隙率和结构多样性的独特优势,在 Li-CO₂ 电池中放电产物的沉积、分解和催化转化过程中具有促进作用。2018 年, Li 等^[50] 首次在 Li-CO₂ 电池中应用金属有机框架(MOF)作为催化材料,制备出了高 CO₂ 捕获和分解 Li₂CO₃ 能力的单分散活性金属位点;为了筛选出对 Li-CO₂ 电池具有可充电的

金属活性中心,作者对 M₂(dobdc) (M = Mn, Ni, Co; dobdc = 2,5-二氧代-1,4-苯二甲酸酯)和 Mn(bdc)、Fe(bdc)、Cu(bdc) 六种多孔材料的电化学性能进行了对比,其中 Mn₂(dobdc)、Mn(bdc) 表现出较低的充电电压,分别为 3.96 V 和 4.19 V (电流密度为 50 mA/g, 截止比容量为 1 000 mA·h/g);据此推测, Mn(II) (II 表示二价) 中心可能在充电时更有利于激活 Li₂CO₃ 并使之分解。为了进一步研究 MOFs 的

孔隙率如何影响 Mn(II) 中心的活性及其电化学行为,作者选择了 Mn₂(dobdc)、Mn(HCOO)₂、MnCO₃ 和碳纳米管(CNT)作为比较,在电流密度为 50 mA/g 时,前三者的放电比容量分别达到 18 022 mA·h/g、15 510 mA·h/g、11 110 mA·h/g,其中 Mn₂(dobdc)电极是 CNT 电极(8 396 mA·h/g)的两倍多;Mn(HCOO)₂相对于 Mn₂(dobdc)电极具有更小的孔隙和更优异的 CO₂析出能力,即使在 200 mA/g 的高电流密度和截止比容量为 1 000 mA·h/g 时,仍能保持 4.02 V 低平均充电电压,并且能超过 50 次循环。这些性能得益于 Mn(II)-MOFs 结合了高孔隙率和单分散 Mn(II) 中心的优点,能够实现高效和可逆的 Li-CO₂ 电极。其中 Mn(II) 金属中心可减轻电荷过电势;MOF 结构孔隙率高,其规则排列的微孔,提供分离且严格限制的纳米空间,可影响 Li₂CO₃ 的成核和早期沉积,并诱导其向均匀的纳米结构形貌生长,增加放电容量,催化金属中心可单分散在高度多孔的骨架中,促进放电产物 Li₂CO₃ 完全分解;适度的 CO₂ 等量吸附热更有利于在高电流密度下实现较小的电荷极化。

木质素多孔碳因其低成本、原料丰富、制备工艺简单以及可调节的多孔结构被广泛应用于储能电极材料,其在碱金属离子电池负极表现出较好的倍率性能、较高的容量和循环稳定性^[53-54]。2018 年,Xu 等^[52]利用自然界中具有独特通道结构的木材,在其上涂覆了含 Ru 纳米粒子的碳纳米管(Carbon nanotube, CNT),制备出了一种基于柔性正极架构的高容量、长寿命的 Li-CO₂ 电池;在电流密度 200 mA/g,截止比容量 1 000 mA·h/g 时,实现了超过 200 个循环运行,过电位保持在 1.5 V 恒定,如图 6(a,b)所示;即使在 1 000 mA/g 的高电流密度下,电池仍然保持相对较低的过电位 1.85 V,使用 2 mm 厚的正极表现出 11 mA·h/cm² 的超高面积比容量,如图 6(c)所示。通过 SEM 和 TEM 对正极进行表征,如图 6(d,e)所示,可以观察到正极的厚度为几百微米,通过 XRD 证明了放电产物 Li₂CO₃ 在充电后完全消失,表明正极具有良好的可逆性;通过 SEM 对不同阶段的正极形貌进行表征,整体结构在放电和充电后都未变化,如图 6(f)所示,表明了正极具有较高的耐久性。木材的微通道和纳米通道不仅为 CO₂ 气体和电解液提供特定的传输路径,还通过负载在碳纳米管上的钌(Ru)纳米颗粒,加快了电化学反应的动力学,

显著提升了电池的电化学性能。该方法开发的柔性 Li-CO₂ 电池不仅在电化学性能上取得了突破,而且在机械灵活性方面也展现出巨大潜力,为未来在火星探索和便携式电子设备等多种应用中可穿戴能源存储设备提供了新的可能性。

为保持良好的化学物理稳定性与弹性,为可穿戴电子设备提供高性能电源,Chen 等^[55]采用微波加热的方法制备了 3D 交联网状结构的共轭聚酞菁钴(Conjugated cobalt polyphthalocyanine, CoPPc);在电流密度 0.1 mA/cm²、截止电压 2 V 时,CoPPc 作为正极催化剂在 Li-CO₂ 电池展现出了 13.6 mA·h/cm² 的大面积比容量,如图 7(a)所示;使用 CoPPc 正极催化剂的 Li-CO₂ 电池能在电流密度为 0.05 mA/cm²、截止比容量为 1 mA·h/cm² 的条件下,充放电超过 50 次循环,如图 7(b)所示;当电流密度从 0.05 mA/cm² 逐渐增大到 0.25 mA/cm² 时,极化电压仅从 1.2 V 增大到 1.7 V。如图 7(c)所示,作者通过 XRD 证明了放电产物主要为 Li₂CO₃,进一步研究了电流密度对放电产物形貌的影响,随着电流密度的增加,如图 7(d-f)所示, Li₂CO₃ 沉积物逐渐从多孔颗粒膜(在 0.1 mA/cm² 下)转变为相对光滑的薄膜(在 0.3 mA/cm² 下)。测试结果表明,CoPPc 能够有效促进 Li₂CO₃ 可逆形成和分解,充电电压显著降低至 3.8 V,并实现了 88% 的高库仑效率。CoPPc 具有交联网络结构,这种结构提供了良好的化学和物理稳定性,同时保持了一定的弹性,并且在扭曲或折叠的情况下仍能保持电化学活性,为可穿戴电子设备的发展提供了新的可能性。

3.2 单原子金属催化剂

单原子位点催化剂(Single atomic site catalysts, SASCs)^[56-57]的高原子利用率和最大化可接近的活性位点,可减少金属的使用,降低正极材料成本。此外,由于金属活性位点与载体的相互作用,SASCs 还具有独特的配位效应和电子效应,使得 SASCs 在 CRR 和 CER 等领域表现极其优异。目前应用较多的单原子类型包括 Ir 负载、Ru 负载和 Ni 锚定等。

Ir 单原子的高催化活性以及稳定作用,为 Li-CO₂ 电池提高循环稳定性和促进放电产物的分解提供了新的方法。2018 年,Xing 等^[58]将高密度褶皱的超薄 Ir 纳米片(Nanosheets, NSs)锚定在由 N 掺杂的碳纳米纤维(Carbon nanofibers, CNFs)表面

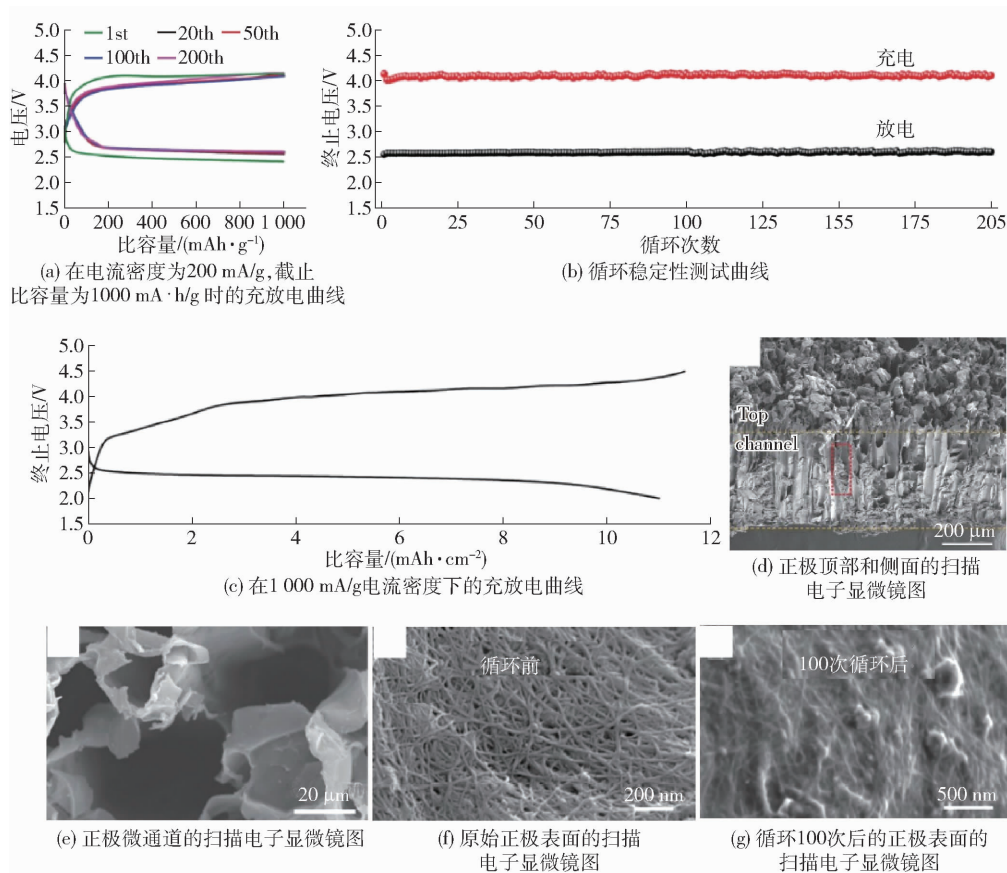


图6 (a)在电流密度为200 mA/g,截止比容量为1 000 mA·h/g 时的充放电曲线;(b)循环稳定性测试曲线;(c)在1 000 mA/g 电流密度下的充放电曲线;(d)正极顶部和侧面的扫描电子显微镜图;(e)正极微通道的扫描电子显微镜图;(f)(g)原始正极和循环100次后的正极表面的扫描电子显微镜图^[52]

Fig.6 (a) Charge and discharge curves at a current density of 200 mA/g and a cutoff specific capacity of 1 000 mA·h/g; (b) Cyclic stability test curve; (c) Charge and discharge curves at a current density of 1 000 mA/g; (d) Scanning electron microscope image of the top and side of the positive electrode; (e) Scanning electron microscope image of the positive electrode microchannel; Scanning electron microscope images of (f) the original positive electrode and (g) the positive electrode surface after 100 cycles^[52]

(Ir NSs-CNFs), 用作 Li-CO₂ 电池的有效正极, 图8(a,b)的TEM图展示了Ir纳米片的高密度褶皱形貌;与CNFs相比,Ir NSs-CNFs电极在电流密度为500 mA/g,截止比容量为1 000 mA·h/g时,展现出超过400次的稳定循环性能,如图8(c)所示;由图8(h,i)可知,Ir NSs-CNFs电极在放电深度较低时(0.5和1.0 mA·h/cm²)沉积了约200 nm的非晶颗粒状放电产物,并在放电终止时转化为与CNFs电极上相同的薄层状放电产物Li₂CO₃,据此,作者推断Ir NSs-CNFs电极在放电深度较低时所形成的非晶颗粒状放电产物为Li₂C₂O₄,并采用多种谱学技术研究了这一放电产物。Ir的高催化活性使电池在

4.05 V的低充电电位下实现放电产物的几乎完全分解。在该研究中,Li-CO₂电池优异的循环性能主要得益于三个原因:首先,Ir催化剂可以极大稳定具有非晶态的中间体Li₂C₂O₄,该中间体易通过电化学氧化分解为CO₂,降低过电位;此外,Ir纳米片的全覆盖保护了碳基免受C₂O₄²⁻、CO₂⁻和CO₃²⁻的攻击;同时,碳纳米纤维作为载体避免了Ir的聚集,Ir纳米片的超薄结构在化学反应中可以暴露出足够的可接近活性位点。该研究为改善Li-CO₂电池正极催化剂设计提供了新的思路。

有学者最大化地利用单原子催化剂的高效活性位点,通过高密度负载来增强催化剂的总体催化性

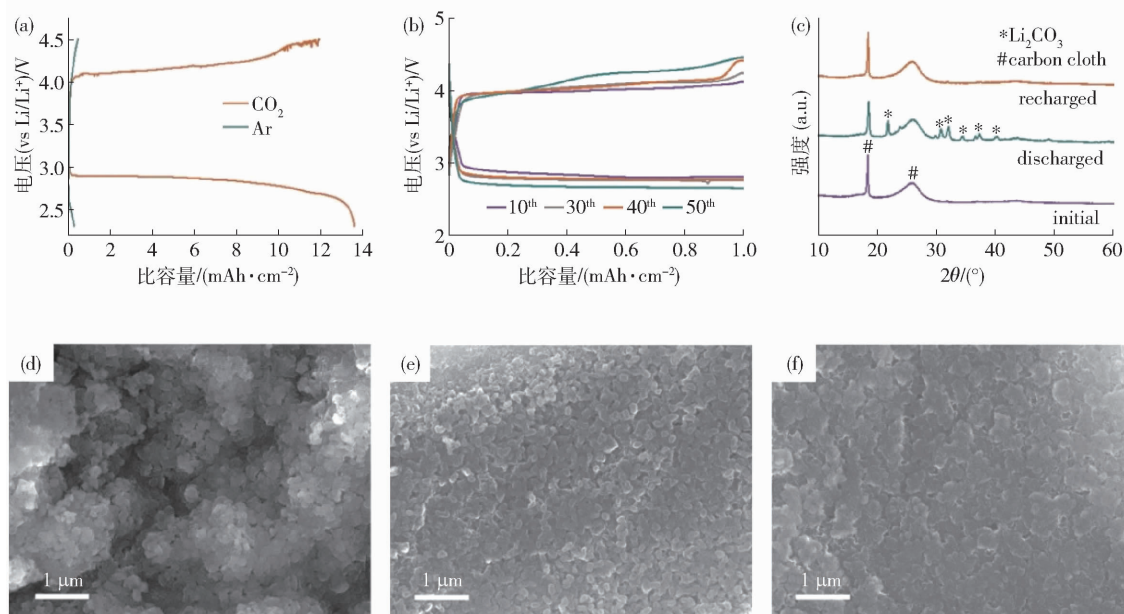


图 7 CoPPc 电极 (a) 在 CO₂ 和 Ar 氛围下的完全充放电电压曲线 (电流密度为 0.1 mA/cm², 截止电压为 2 V); (b) 在电流密度为 0.05 mA/cm², 截止比容量为 1 mA·h/cm² 的条件下循环曲线和 (c) X 射线衍射图谱; (d) CoPPc 在 0.1 mA/cm²、(e) 0.2 mA/cm²、(f) 0.3 mA/cm² 下的扫描电子显微镜图^[55]

Fig. 7 (a) Complete charge and discharge voltage curve of CoPPc electrode in CO₂ and Ar atmosphere (current density is 0.1 mA/cm², cut-off voltage is 2 V); (b) Cycle curve and (c) X-ray diffraction patterns spectrum under the conditions of current density of 0.05 mA/cm² and cut-off specific capacity of 1 mA·h/cm²; (d) Scanning electron microscope images of CoPPc at 0.1 mA/cm², (e) 0.2 mA/cm², and (f) 0.3 mA/cm²^[55]

能。2022 年, Cheng 等^[59] 采用静电组装和原位缩聚方法成功制备了高密度单原子 Ru 负载和富 N 掺杂的还原氧化石墨烯 (Ru-NC@rGO), 用于 Li-CO₂ 电池正极催化剂; 对不同程度的 Ru 负载量进行研究 (表示为 Ru_x-NC@rGO, $x = l, h, np$, 分别为低单原子 Ru 负载量、高单原子 Ru 负载量和 Ru 纳米颗粒), 不同的电流密度下, Ru_h-NC@rGO 电极的放电比容量、过电位以及循环寿命均优于其他三者, Ru_h-NC@rGO 电极在 0.1 A/g 时具有最高的放电比容量为 44.7 A·h/g, 较低的充放电电极化电压为 0.97 V, 在电流密度为 1 A/g 和截止比容量为 1 A·h/g 时, 电池达到 367 次循环, 当截止比容量提高到 2 A·h/g 时, 仍可运行 196 个循环。XRD 和 SEM 证明 Ru_h-NC@rGO 电极能够使 Li₂CO₃ 有效可逆分解; 经电感耦合等离子体发射光谱仪测定, Ru_h-NC@rGO 中 Ru 质量负载量约为 5 wt%, 证明了经过长时间循环后电池的失效是因为放电产物的累积沉淀, 而不是 Ru_h-NC@rGO 催化剂的失活。高密度 Ru 单原子提

供了 Li₂CO₃ 成核和均匀长, 有助于其在正极上的可逆转化。

有学者利用 3D 打印技术实现复杂结构的精确制造, 并通过热冲击诱导纳米颗粒的均匀分布, 来实现 Li-CO₂ 电池的高倍率性能。Qiao 等^[60] 利用 3D 打印技术与热冲击相结合的策略制备了超细 Ni 纳米颗粒, 并锚定在石墨烯框架 (Ni/r-GO) 上实现了高均匀化分布, 并将其作为 Li-CO₂ 电池的正极催化剂, 在初始放电过程中实现了高达 14.6 mA·h/cm² 的面积比容量, 在电流密度为 100 mA/g 时表现出 1.05 V 的极化电压, 超过 100 次循环的高循环稳定性以及良好的高倍率性能 (高达 1 000 mA/g); 对 Ni/r-GO 框架进行 FESEM 表征, 发现其具有细丝结构的多孔网络, 对 Li₂CO₃ 的分解具有良好的催化活性。该研究通过设计具有三维互联结构的正极和控制 Ni 纳米粒子间距的方法, 来提高电池的整体性能, 为 Ni/r-GO 在 Li-CO₂ 电池的进一步应用奠定了实验基础。

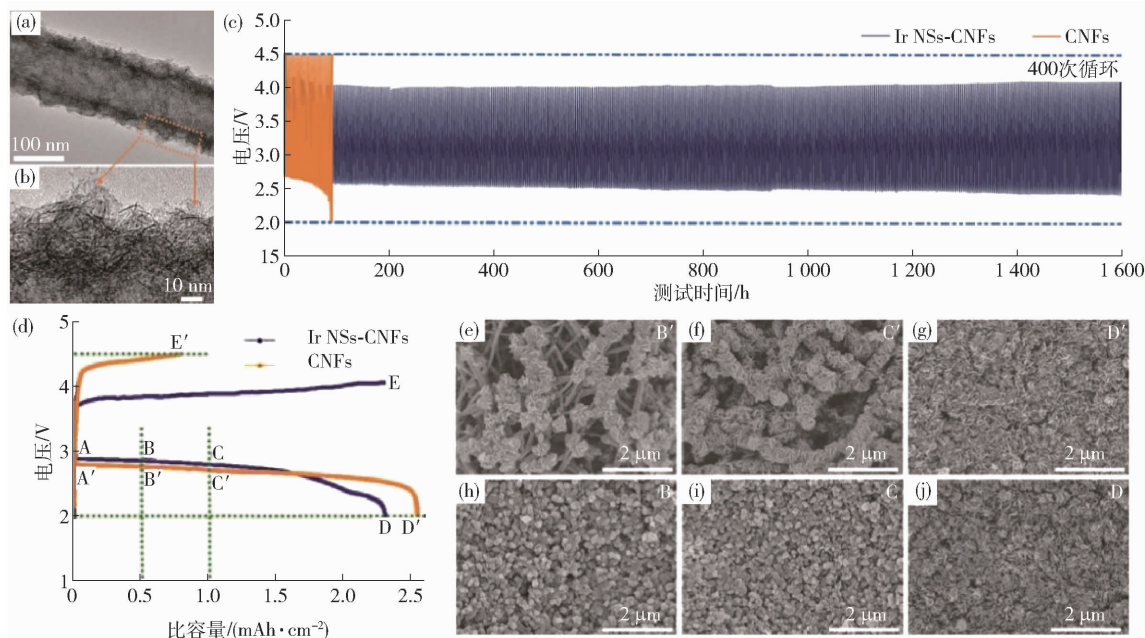


图 8 图 8 (a,b) Ir NSs-CNFs 的 TEM 图;(c) Ir NSs-CNFs、CNFs 的循环曲线;(d) Ir NSs-CNFs 和 CNFs 的充放电曲线;(e-g) 分别为放电至 $0.5 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $1.0 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 2.0 V 的 CNF 电极 SEM 图;(h-j) 分别为放电至 $0.5 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $1.0 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 2.0 V 的 Ir NSs-CNFs 电极 SEM 图^[58]

Fig. 8 (a, b) TEM images of IrNSs-CNFs; (c) Cycling curve of Ir NSs-CNFs, CNFs; (d) Charge and discharge curves of IrNSs-CNFs and CNFs; (e-g) SEM images of CNF electrodes with discharge to $0.5 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $1.0 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 2.0 V , respectively; (h-j) SEM images of Ir NSs-CNFs electrodes with discharge to $0.5 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $1.0 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 2.0 V , respectively^[58]

3.3 晶面择优取向

为了解决 Li-CO₂ 电池中 CO₂ 转化效率低的问题,有学者探索了不同的电极材料及其结构优化路径,设计具有最佳晶体结构的催化剂是实现 CO₂ 转化催化位点最大化的关键考量因素。Chen 等^[61] 通过高温热冲击 (High-temperature shock, HTS) 技术制备了具有 (111) 晶面择优取向的三维多孔铂催化剂 (porous-Pt-(111)@CC), 示意图如图 9(a) 所示, 作为 Li-CO₂ 电池正极催化剂, 显著提升了 Li-CO₂ 电池中的 CO₂ 转化效率; DFT 计算表明, 如图 9(b) 所示, Pt(111) 晶面对 CO₂、Li⁺ 和 Li₂CO₃ 的吸附能分别为 -0.43 eV 、 -1.12 eV 和 -1.53 eV , 较其他晶面更有利于提高 CO₂ 还原反应 (CO₂RR) 活性, 分解能最低仅为 1.09 eV , 促进了 Li₂CO₃ 的生成与分解; 电化学测试结果表明, 如图 9(c) 所示, 在电流密度为 $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 和 $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、截止比容量为 $100 \mu\text{A} \cdot \text{h}/\text{cm}^2$ 时, 多孔-Pt-(111)@CC 电极的 Li-CO₂ 电池可分别稳定循环超过 100 次 ($>1000 \text{ h}$)

和 200 次 (对应于 1000 h); 由图 9(d) 可知, 多孔结构增加了催化位点, 使放电产物呈现薄膜状, 远优于原始 Pt@CC 电极上形成的颗粒状放电产物, 且循环过程中电极结构保持完整。电化学阻抗谱表明, 多孔-Pt-(111)@CC 电极能够有效分解 Li₂CO₃。Raman 光谱和 XPS 分析进一步验证了放电产物的可逆性。HTS 技术开发的多孔-Pt-(111)@CC 结构通过增强电解质渗透和增加有效反应位点, 显著提升了面积容量, 为下一代高效能源转换和存储催化剂的设计提供了环保且高效的解决方案。

4 结论与展望

Li-CO₂ 电池的发展仍处于初级阶段, 面临 CO₂ 还原与析出反应动力学缓慢、可逆性差等问题。近年来, 学者对锂-二氧化碳电池正极催化剂进行了广泛研究。本文综述了提高过渡金属基正极催化剂位点活性和增加催化位点密度, 来提升催化剂性能的设计策略。缺陷工程、双金属、合金化、异质结构设

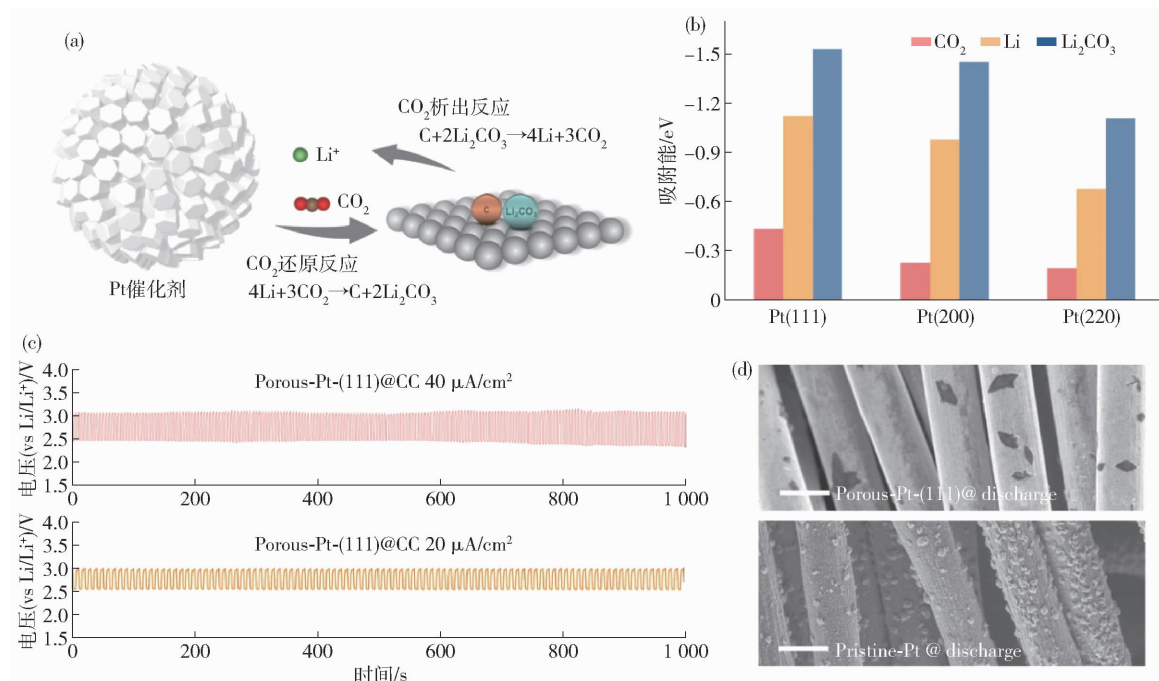


图 9 (a) 基于 porous-Pt-(111)@CC 催化剂的 Li-CO₂ 电池的 CO₂ 转化过程示意图; (b) CO₂、Li⁺ 和 Li₂CO₃ 在 Pt 表面不同取向上的吸附能比较; (c) 在电流密度为 40 μA/cm² 和 20 μA/cm² 时, 多孔-Pt-(111)@CC 电极的循环曲线^[61]; (d) 多孔-Pt-(111)@CC 和原始 Pt@CC 电极放电状态下电极形貌

Fig. 9 (a) Schematic diagram of CO₂ conversion process of Li-CO₂ cells based on porous-Pt-(111)@CC catalyst; (b) Comparison of adsorption energies of CO₂, Li⁺ and Li₂CO₃ at different orientations on the surface of Pt; (c) Cycle curves of porous-Pt-(111)@CC electrodes at current densities of 20 μA/cm² and 40 μA/cm²^[61]; (d) Electrode morphology under discharge state of porous-Pt-(111)@CC and original Pt@CC electrodes

计等手段,可显著提高过渡金属基正极催化剂的活性,增强 CO₂ 吸附能力和电池反应动力学;多孔碳材料、金属有机框架(MOFs)、共价有机框架(COFs)等多孔材料,既可为离子和气体传输提供丰富通道,又可有效增加活性位点密度,提升电池能量密度和循环稳定性。

综上,通过结构和成分设计,提高 Li-CO₂ 电池正极催化剂催化活性和增加活性位点密度,取得了一系列突破性进展。然而,目前对催化剂如何影响电池反应路径的机制仍缺乏深入理解。未来研究可借助原位表征技术,探明催化剂对电池反应中各物种的吸附、中间产物物种、放电产物成核生长与分解等的影响机制;同时,结合理论计算,建立 Li-CO₂ 电池正极催化剂关键描述符,以减少“试错”过程,为催化剂设计提供理论支撑,从而推动高性能正极催化剂精准开发。

参考文献

- [1] ZHAO J, BURKE A. Electrochemical capacitors: materials, technologies and performance [J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 36: 31–55.
- [2] SUN X, HOU Z, HE P, et al. Recent advances in rechargeable Li-CO₂ batteries [J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(11): 9165–9186.
- [3] MU X, HE P, ZHOU H. Toward practical Li-CO₂ batteries: mechanisms, catalysts, and perspectives [J]. *Accounts of Materials Research*, 2024, 5(4): 467–478.
- [4] XIAO J, LIU L, REN S, et al. Lattice compression-driven electron localization and Ir-O coupling synergistically enable ultralow overpotential Li-CO₂ batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025: e202506635.
- [5] HU S, XIAO Y, WANG S, et al. Electronic localization modulation of the cyano-bridged Cu₃[Co(CN)₆]₂ catalyst with heterometallic active sites for high-performance Li-CO₂ batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2025: 2501001.
- [6] XIAO S, XIAO Y, HU S, et al. Progress and challenges of transition metal-based catalysts regulation for Li-CO₂ batteries

- [J]. *Energy Storage Materials*, 2025, 75: 104047.
- [7] LU B, CHEN B, WANG D, et al. Engineering the interfacial orientation of $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8$ bidirectional catalysts with highly exposed active sites for reversible Li-CO_2 batteries [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, 2023, 120(6): e2216933120.
- [8] ZOU J, LIANG G, ZHANG F, et al. Revisiting the role of discharge products in Li-CO_2 batteries [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(49): 2210671.
- [9] YANG S, QIAO Y, HE P, et al. A reversible lithium- CO_2 battery with Ru nanoparticles as a cathode catalyst [J]. *Energy Environmental Science*, 2017, 10: 972–978.
- [10] 王泽, 唐淑琼, 李素华, 等. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LiAlO}_2$ 表面包覆改性 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 三元正极材料研究 [J]. *聊城大学学报 (自然科学版)*, 2023, 36(3): 56–63.
- WANG Z, TANG S, LI S, et al. Study on the surface modification of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ternary cathode material by $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LiAlO}_2$ [J]. *Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition)*, 2023, 36(3): 56–63.
- [11] WANG Z, DENG L, YANG X, et al. Tuning CO_2 electrocatalytic reduction path for high performance of Li-CO_2 battery [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024: 2404137.
- [12] 冉琴, 汪靖伦, 唐安平. 基于碳酸酯电解液的锂金属负极界面调控 [J]. *聊城大学学报 (自然科学版)*, 2021, 34(3): 55–70.
- RAN Q, WANG J, TANG A. Interfacial regulation of lithium metal anode in carbonate-based electrolytes [J]. *Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition)*, 2021, 34(3): 55–70.
- [13] MA S, LU Y, YAO H, et al. Regulating the nucleation of Li_2CO_3 and C by anchoring Li-containing carbonaceous species towards high performance Li-CO_2 batteries [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 65: 472–479.
- [14] HOU Y, WANG J, LIU L, et al. $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNT}$: an efficient catalyst for rechargeable Li-CO_2 batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(27): 1700564.
- [15] AHMADIPARIDARI A, WARBURTON R E, MAJIDI L, et al. A long-cycle-life lithium- CO_2 battery with carbon neutrality [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(40): 1902518.
- [16] QIAO Y, YI J, WU S, et al. Li-CO_2 electrochemistry: a new strategy for CO_2 fixation and energy storage [J]. *Joule*, 2017, 1(2): 359–370.
- [17] CHEN B, WANG D, ZHANG B, et al. Engineering the active sites of graphene catalyst: from CO_2 activation to activate Li-CO_2 batteries [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(6): 9841–9850.
- [18] WANG J, FENG N, ZHANG S, et al. Improving the rechargeable Li-CO_2 battery performances by tailoring oxygen defects on Li-Ni-Co-Mn multi-metal oxide catalysts recycled from spent ternary lithium-ion batteries [J]. *Advanced Science*, 2024, 11(28): 2402892.
- [19] 田昌, 李曼曼, 闫良国, 等. 基于回收聚合氯化铝钛凝胶污泥的氮掺杂二氧化钛的制备及可见光催化性能 [J]. *中国粉体技术*, 2024, 30(4): 139–150.
- TIAN C, LI M, YAN L, et al. Preparation and visible light catalytic performance of nitrogen-doped titanium dioxide from recovered polyaluminum titanium chloride sludge [J]. *Chinese Powder Technology*, 2019, 30(4): 139–150.
- [20] WANG C, LU Y, LU S, et al. Boosting Li-CO_2 battery performances by engineering oxygen vacancy on NiO nanosheets array [J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 495: 229782.
- [21] 牛爱敏, 李现红, 吕浩然, 等. 锂离子电池负极黏结剂研究进展 [J]. *聊城大学学报 (自然科学版)*, 2025, 38(1): 51–58.
- NIU A, LI X, LV H, et al. Research progress of anode binder for lithium ion battery [J]. *Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition)*, 2025, 38(1): 51–58.
- [22] GE B, SUN Y, GUO J, et al. A Co-doped MnO_2 catalyst for Li-CO_2 batteries with low overpotential and ultrahigh cyclability [J]. *Small*, 2019, 15(34): 1902220.
- [23] QIAO Y, WU J, ZHAO J, et al. Synergistic effect of bifunctional catalytic sites and defect engineering for high-performance Li-CO_2 batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 27: 133–139.
- [24] CHEN B, WANG D, TAN J, et al. Designing electrophilic and nucleophilic dual centers in the ReS_2 plane toward efficient bifunctional catalysts for Li-CO_2 batteries [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(7): 3106–3116.
- [25] WANG Z, LIU B, YANG X, et al. Dual catalytic sites of alloying effect bloom CO_2 catalytic conversion for highly stable Li-CO_2 battery [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(28): 2213931.
- [26] WANG Z, WU G, ZENG X, et al. Achieving ultra-stable Li-CO_2 battery via synergistic effect of $\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x}\text{O}_2$ bimetallic oxide catalyst [J]. *Journal of Energy Storage*, 2025, 106: 114717.
- [27] NAIK K M, CHOURASIA A K, SHAVEZ M, et al. Bimetallic RuNi electrocatalyst coated MWCNTs cathode for an efficient and stable Li-CO_2 and $\text{Li-CO}_{2\text{Mars}}$ batteries performance with low overpotential [J]. *ChemSusChem*, 2023, 16(18): e202300734.
- [28] ZHANG Z, YANG C, WU S, et al. Exploiting synergistic effect by integrating ruthenium-copper nanoparticles highly Co-dispersed on graphene as efficient air cathodes for Li-CO_2 batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(8): 1802805.
- [29] HAO Q, ZHANG Z, MAO Y, et al. Catalysts for Li-CO_2 batteries: from heterogeneous to homogeneous [J]. *Chem Nano Mat*, 2021, 8(1): e202100381.
- [30] 高丽, 许雪冰, 胡超权, 等. 高效铂锰合金氧还原催化剂的制备及性能 [J]. *中国粉体技术*, 2023, 29(2): 1–9.
- GAO L, XU X, HU C, et al. Preparation and properties of high efficiency platinum-manganese alloy oxygen reduction catalyst [J]. *China Powder Technology*, 2023, 29(2): 1–9.
- [31] LIANG H, ZHANG Y, CHEN F, et al. A novel $\text{NiFe}@\text{NC}$ -functionalized N-doped carbon microtubule network derived from biomass as a highly efficient 3D free-standing cathode for Li-CO_2

- batteries [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 244: 559–567.
- [32] 马文庆, 简天真, 马建平, 等. Li-CO₂ 电池用过渡金属及其合金催化剂 [J]. *中国粉体技术*, 2024, 30(6): 1–14.
MA W, JIAN T, MA J, et al. Research progress on the transition metals and their alloy catalysts for Li-CO₂ batteries [J]. *China Powder Technology*, 2024, 30(6): 1–14.
- [33] TSENG C M, HUANG C, PAI J, et al. Co single atom-FeCo alloy-carbon nanotube catalysts on graphene for lithium-oxygen and lithium-carbon dioxide batteries [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(21): 8120–8130.
- [34] PANG S, DONG Y, XU D, et al. Strong interface interaction and internal electric field promote electron transfer of Bi₂O₃/NiFe₂O₄ heterojunction for photocatalytic antibiotic degradation [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 158: 145–155.
- [35] CHENG Z, WU Z, CHEN J, et al. Mo₂N-ZrO₂ heterostructure engineering in freestanding carbon nanofibers for upgrading cycling stability and energy efficiency of Li-CO₂ batteries [J]. *Small*, 2023, 19(28): 2301685.
- [36] WU C, QI G, ZHANG J, et al. Porous Mo₃P/Mo nanorods as efficient mott-schottky cathode catalysts for low polarization Li-CO₂ battery [J]. *Small*, 2023, 19(44): 2302078.
- [37] PARK A R, JEON K J, PARK C M. Electrochemical mechanism of Li insertion/extraction in ZnS and ZnS/C anodes for Li-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 265: 107–114.
- [38] LIU L, QIN Y, WANG K, et al. Rational design of nanostructured metal/C interface in 3D self-supporting cellulose carbon aerogel facilitating high-performance Li-CO₂ batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(20): 2103681.
- [39] JIAN T, MA W, HOU J, et al. Alloy/layer double hydroxide interphasic synergy via nano-heterointerfacing for highly reversible CO₂ redox reaction in Li-CO₂ batteries [J]. *Nano Research*, 2024, 17(6): 5206–5215.
- [40] JIN Y, LIU Y, SONG L, et al. Interfacial engineering in hollow NiS₂/FeS₂-NSGA heterostructures with efficient catalytic activity for advanced Li-CO₂ battery [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 133029.
- [41] LIU L, ZHANG L, WANG K, et al. Understanding the dual-phase synergy mechanism in Mn₂O₃-Mn₃O₄ catalyst for efficient Li-CO₂ batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(30): 33846–33854.
- [42] QI G, ZHANG J, CHENG J, et al. Flexible Li-CO₂ batteries with boosted reaction kinetics and cyclelife enabled by heterostructured Mo₃N₂@TiN cathode and interface-protected Li anode [J]. *Small*, 2023, 20(17): 2309064.
- [43] CHEN L, ZHOU J, WANG Y, et al. Flexible, stretchable, water-/fire-proof fiber-shaped Li-CO₂ batteries with high energy density [J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 13(1): 2202933.
- [44] CHEN C, HUANG C, HUANG Y, et al. Catalytically active site identification of molybdenum disulfide as gas cathode in a nonaqueous Li-CO₂ battery [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(5): 6156–6167.
- [45] LU S, SHANG Y, MA S, et al. Porous NiO nanofibers as an efficient electrocatalyst towards long cycling life rechargeable Li-CO₂ batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 319: 958–965.
- [46] 秦丽娟, 王宇, 魏甲明, 等. 锂电池用 3D 多孔铜箔研究进展 [J]. *中国有色冶金*, 2023, 52(2): 73–80.
QIN L, WANG Y, WEI J, et al. Research progress of 3D porous copper foil for lithium batteries [J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2023, 52(2): 73–80.
- [47] BAI L, GAO Q, ZHAO Y. Two fully conjugated covalent organic frameworks as anode materials for lithium ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(37): 14106–14110.
- [48] 赵昌湧, 谢心琪, 万守昊, 等. 共价有机框架修饰聚苯胺纤维膜材料制备与电化学传感检测 Pb²⁺ [J]. *聊城大学学报 (自然科学版)*, 2023, 36(4): 74–81.
ZHAO C, XIE X, WAN S, et al. Preparation of Covalent organic frame modified polyaniline fiber membrane materials and detection of Pb²⁺ by electrochemical sensing [J]. *Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition)*, 2023, 36(4): 74–81.
- [49] LI X, WANG H, CHEN Z, et al. Covalent-Organic-Framework-based Li-CO₂batteries [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(48).
- [50] LI S, DONG Y, ZHOU J, et al. Carbon dioxide in the cage: manganese metal-organic frameworks for high performance CO₂ electrodes in Li-CO₂ batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(5): 1318–1325.
- [51] LIANG Z, QU C, GUO W, et al. Metal-organic frameworks: pristine metal-organic frameworks and their composites for energy storage and conversion [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(37): 1870276.
- [52] XU S, CHEN C, KUANG Y, et al. Flexible lithium-CO₂ battery with ultrahigh capacity and stable cycling [J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(11): 3231–3237.
- [53] 杨坤, 张笑盈, 张春生, 等. 多价金属离子电池插层阴极材料研究进展 [J]. *中国有色冶金*, 2023, 52(3): 124–133.
YANG K, ZHANG X, ZHANG C, et al. Research progress of intercalated cathode materials for multivalent metal ion batteries [J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2023, 52(3): 124–133.
- [54] 张璐, 肖宸熠, 李静洁, 等. MnO₂负载碳纳米球的可控制备及其在“摇椅式”电容去离子中的应用 [J]. *聊城大学学报 (自然科学版)*, 2023, 36(6): 41–47.
ZHANG L, XIAO C, LI J, et al. Controllable preparation of MnO₂-supported carbon nanospheres and their application in “rocking chair” capacitive deionization [J]. *Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition)*, 2023, 36(6): 41–47.
- [55] CHEN J, ZOU K, DING P, et al. Conjugated cobalt polyphthalocyanine as the elastic and reprocessible catalyst for flexible Li-CO₂ batteries [J]. *Advanced Materials*, 2018,

- 31(2): 1805484.
- [56] ZHU K, LI X, Choi J Y, et al. Single-atom cadmium-N₄ sites for rechargeable Li-CO₂ Batteries with high capacity and ultra-long lifetime [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33: 2213841.
- [57] 刘熙俊, 陈明英, 马俊杰, 等. 碳基单原子催化剂的合成策略及电催化应用进展 [J]. *中国粉体技术*, 2024, 30(5): 35–45.
- LIU X, CHEN M, MA J, et al. Advances in the synthesis strategies of carbon-based single-atom catalysts and their electrochemical applications [J]. *China Powder Science and Technology*, 2024, 30(5): 35–45.
- [58] XING Y, YANG Y, LI D, et al. Crumpled Ir nanosheets fully covered on porous carbon nanofibers for long-life rechargeable lithium-CO₂ batteries [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(51): 1803124.
- [59] CHENG J, BAI Y, LIAN Y, et al. Homogenizing Li₂CO₃ nucleation and growth through high-density single-atomic Ru loading toward reversible Li-CO₂ reaction [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(16): 18561–18569.
- [60] QIAO Y, LIU Y, CHEN C, et al. 3D-printed graphene oxide framework with thermal shock synthesized nanoparticles for Li-CO₂ batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(51): 1805899.
- [61] CHEN S, YANG K, ZHU H, et al. Rational catalyst structural design to facilitate reversible Li-CO₂ batteries with boosted CO₂ conversion kinetics [J]. *Nano Energy*, 2023, 117: 108872.

Research progress in design strategies of transition metal-based cathode catalysts for Li-CO₂ batteries

DOU Shina¹, WANG Shidong², Li Xianhong³, MA Jianping³, GAO Haiyang³,
WANG Jingang¹, MA Wenqing^{1,3}

(1. Institute for Advanced Interdisciplinary Research, University of Jinan, Jinan 250022, Shandong, China;

2. Liaocheng Institute of Product Quality Supervision & Inspection, Liaocheng 252004, Shandong, China;

3. Shandong Sacred Sun Power Supply Co., Ltd., Qufu 273100, Shandong, China)

Abstract: Driven by energy transformation and carbon neutrality, Li-CO₂ batteries have become a frontier energy storage technology due to their high energy storage efficiency and CO₂ utilization potential. However, their development is limited by the high decomposition energy barrier and slow reaction kinetics of the discharge product Li₂CO₃. In order to promote the development of high-performance Li-CO₂ batteries, researchers are committed to exploring cathode catalyst design strategies, aiming to improve catalyst performance and thereby enhance the reversibility and kinetics of the CO₂ reduction reaction and CO₂ evolution reaction. This paper reviews the latest research progress on transition metal-based catalysts for Li-CO₂ batteries and discusses how improving the activity of catalytic sites and increasing the density of catalytic sites through catalyst composition and structure design play a key role. On the one hand, through defect engineering, bimetallic, alloying, and heterogeneous interface construction, the activity of catalytic sites can be improved, the electronic properties of catalysts optimized, and the adsorption and activation capabilities for reactants and intermediates enhanced, thereby regulating the reaction pathway and inhibiting side reactions. On the other hand, with the help of porous structure design, single-atom catalysts, and crystal plane regulation, the density and utilization efficiency of active sites are significantly increased, mass transfer and charge transfer channels optimized, and the morphology distribution of discharge products improved. Future research should focus on elucidating the catalyst's influence mechanism on the battery reaction pathway, realizing pathway regulation, establishing theoretical foundations for the precise design of high-performance and highly reversible Li-CO₂ cathode catalysts, and promoting their practical application.

Key words: Li-CO₂ battery; transition metal; catalyst composition design; structure design; catalytic site activity; catalytic site density; CO₂ reduction; CO₂ evolution