

超临界二氧化碳沉积制备镍基 Li-CO₂ 电池正极及性能

李志义, 单文博, 魏 炜, 刘凤霞, 许晓飞, 刘志军*

(大连理工大学 流体与粉体工程研究设计所, 辽宁 大连 116024)

摘要: 以 NiCl₂ 为前驱体、碳纳米管 (CNT) 为载体, 采用超临界二氧化碳沉积法制备了负载型 Ni 基超临界-镍-碳纳米管复合催化剂 (S-Ni-CNT)。采用 XRD、Raman、SEM、TEM、EDS、BET 对其晶体结构、微观形貌、孔结构进行了表征。考察了反应温度 (55~75 °C)、反应压力 (9~18 MPa) 对 S-Ni-CNT 的 Ni 负载量 (ICP 测得 Ni 的质量分数, 下同) 的影响。将 S-Ni-CNT 用作 Li-CO₂ 电池正极, 评价了电池的电化学性能。结果表明, 在反应温度 65 °C、反应压力 18 MPa 的最佳工艺条件下, S-Ni-CNT 的 Ni 负载量最高, 为 3.61%, 呈现出优异的 Ni 金属单原子分散性, 其比表面积达 220.14 m²/g, 相较于载体 CNT 的 254.74 m²/g, 仅降低 13.6%, S-Ni-CNT 介孔结构占比 90%。在 100 mA/g 电流密度下, S-Ni-CNT 电池的放电比容量可达 16427 mA·h/g; 在 300 mA/g 电流密度下, S-Ni-CNT 电池的放电电压平台为 2.67 V, 充电电压平台为 3.85 V; 在 500 mA/g 电流密度下, S-Ni-CNT 电池经过 100 次循环后, 电压保持率为 94%。

关键词: 超临界流体沉积法; Li-CO₂ 电池; Ni 基催化剂; 单原子催化剂; 有机电化学

中图分类号: TM911.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2026) 05-1146-07

Preparation and properties of lithium-carbon dioxide battery cathode by supercritical method

LI Zhiyi, SHAN Wenbo, WEI Wei, LIU Fengxia, XU Xiaofei, LIU Zhijun*

(Institute of Fluid and Powder Engineering Research and Design, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

Abstract: Ni-based supported catalyst was prepared by supercritical carbon dioxide deposition method using NiCl₂ as precursor and carbon nanotubes (CNT) as carrier, and characterized by XRD, Raman, SEM, TEM, EDS and BET for its crystal structure, microstructure and pore structure. The effects of reaction temperature (55~75 °C) and pressure (9~18 MPa) on the Ni loading (the mass fraction of Ni measured by ICP, the same below) of S-Ni-CNT were evaluated. The S-Ni-CNT was further used as cathode of Li-CO₂ battery, followed by analysis on the electrochemical performance of the battery. The results showed that the S-Ni-CNT had a Ni loading of 3.61% under the optimal synthesis conditions of temperature 65 °C and pressure 18 MPa, showing excellent single-atom dispersion, with a specific surface area of 220.14 m²/g, which was only reduced by 13.6% compared with that of the CNT carrier (254.74 m²/g). The mesoporous structure of S-Ni-CNT accounted for 90%. At a current density of 100 mA/g, the discharge specific capacity of S-Ni-CNT battery could reach 16427 mA·h/g, at a current density of 300 mA/g, the discharge voltage platform was 2.67 V and the charge voltage platform was 3.85 V. At a density current of 500 mA/g, after the battery undergone 100 charge-discharge cycles, the voltage retention rate was 94%.

Key words: supercritical fluid deposition method; lithium-CO₂ batteries; nickel-based catalysts; monatomic catalysts; organic electrochemistry

目前, 锂-二氧化碳 (Li-CO₂) 电池^[1-2]备受研究人员关注, 其理论能量密度高达 1876 W·h/kg^[3], 且能将温室气体 CO₂ 作为活性物质, 实现储能与环境保护的双重效益^[4]。然而, Li-CO₂ 电池在实际应用中仍面临诸多挑战^[5]: 充放电过程中生成的碳酸锂 (Li₂CO₃) 导电性较差, 二氧化碳还原氧化反应 (CO₂RR) 的动力学过程缓慢^[6], 导致理论比容量远低于其极限值; 另外, Li₂CO₃ 在电池正极的持续积累会破坏电极结构, 严重制约电池的循环寿命, 已成为制约 Li-CO₂ 电池实际应用的关键瓶颈^[7]。

催化剂的引入可以改善 Li-CO₂ 电池的性能。碳材料^[8], 如石墨烯^[9]、掺杂碳微球^[10]和碳纳米管 (CNT)^[11]等逐渐引入到 Li-CO₂ 电池体系中, 并展现出良好的催化性能^[12]。Mn 基^[13]、Ni 基^[14]、Cu 基和 Fe 基等过渡金属催化剂因储量丰富、成本低廉, 且具有可观的催化活性, 也逐渐成为 Li-CO₂ 电池催化剂研究的重点方向。ZHOU 等^[15]用热处理法制备了 Ni 基单原子催化剂, 将其应用于 Li-CO₂ 电池, 制备的 Li-CO₂ 电池最大放电比容量为 12393 mA·h/g。此外 Fe 基、Co 基等单原子催化剂也相继成功制备。该类催化剂制备方法包括浸渍法^[16]、溶剂热法^[17]、溶剂凝胶法^[18]和原位合成法^[19-20]等, 这些方法普遍存在金属纳米颗粒分布不均匀、易产生副产物或杂质等问题^[21]。相比之下, 超临界流体沉积技术不仅环境友好^[22-23], 而且能够实现纳米颗粒的高度均匀分散^[24]。金属单原子催化剂因其优异的尺寸形貌和独特的结构特征, 在电化学领域具有卓越的催化性能^[25]。CO₂ 在催化剂表面进行化学吸附, 可以通过与表面的金属原子相互作用达到优异的催化效果^[26]。近年来, 单原子催化剂在 Li-CO₂ 电池中应用的相关报道较少, 且其催化剂制备方法多为传统热处理法。

本文拟以 CNT 为载体、NiCl₂ 为前驱体, 采用超临界二氧化碳法制备超临界-镍-碳纳米管 (S-Ni-CNT) 复合催化剂^[27-28], 将其应用于 Li-CO₂ 电池。考察其 CO₂RR 催化性能以及 Li-CO₂ 电池中的充放电性能和循环过程中的稳定性。以期攻克 Li-CO₂ 电池实际应用瓶颈提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

NiCl₂·6H₂O、十二烷基硫酸钠 (SDS)、柠檬酸钠、二甲氨基甲硼烷 (DMAB, 质量分数 10% 的水溶液), 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; CNT (质量分数>95%, 外径 5~8 nm, 长度 10~30 μm), 聚四氟乙烯 (PTFE)、科琴黑 (ECP-600JD), 东莞市科路得实验器材科技有限公司; 无水乙醇, AR, 国药集团化学试剂有限公司; 去离子水, 自制。

超临界二氧化碳实验装置, 自制; SF-TGL-16M 型台式离心机, 上海菲恰尔分析仪器有限公司; Lab2000 型手套箱, 伊特克斯惰性气体系统有限公司; CT3001A 型蓝电电池测试系统, 武汉市蓝电电子股份有限公司; SmartLab 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Rigaku 公司; JSM 7610F 型场发射扫描电子显微镜 (SEM)、JEM-F200 型透射电子显微镜 (TEM), 日本电子株式会社; inVia Qontor 激光共焦显微拉曼光谱仪 (Raman), 英国 Renishaw 公司; AVIO 500 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES), 美国珀金埃尔默股份有限公司; ASAP 2460 比表面积及孔径分析仪 (BET), 美国 Merck 公司。

1.2 方法

将 100.0 mg NiCl₂·6H₂O 溶解于 20 mL 无水乙醇中, 于 35 °C 水浴条件下磁力搅拌 (500 r/min) 至完全溶解; 分别将 5.0 mg SDS 和 2.5 mg 柠檬酸钠一并溶解在 20 mL 无水乙醇中; 称取 100.0 mg CNT, 分散在 20 mL 无水乙醇中, 超声处理 10 min, 得到均匀的悬浮液。将 3 种配制好的溶液和悬浮液混合, 超声 10 min。在持续搅拌条件下, 缓慢滴加 750.0 mg 质量分数 10% 的 DMAB 水溶液, 得到均匀的前驱体混合溶液。将前驱体混合溶液置于超临界二氧化碳实验装置中, 缓慢通入 CO₂, 使压力至 18 MPa。在搅拌下保持反应器温度 65 °C, 反应时间 2 h。反应结束后, 以 0.2 MPa/min 的速率缓慢泄压。将获得的产物用无水乙醇离心洗涤 3 次 (8000 r/min, 10 min)。洗涤后的沉淀在 60 °C 下真空干燥 12 h, 得到超临界-镍-碳纳米管复合催化剂, 记为 S-Ni-CNT。其制备过程示意图如图 1 所示。

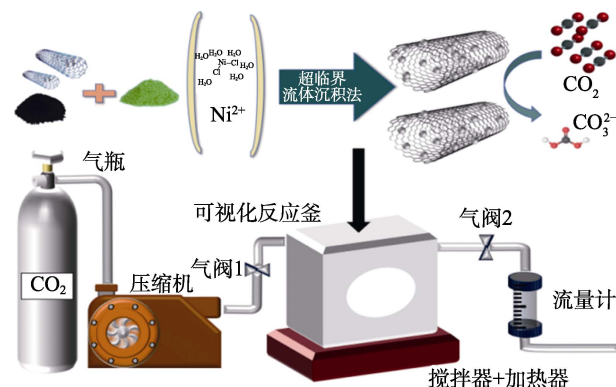


图1 S-Ni-CNT 制备过程示意图及超临界流体工艺设备图
Fig. 1 Schematic diagram of S-Ni-CNT preparation process and diagram of supercritical fluid process equipment

1.3 结构表征与性能测试

XRD 测试: 靶材 Cu, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, K_α 射线波长 0.1541 nm, 扫描速率 5 (°)/min,

扫描范围 $10^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。SEM 测试: 样品喷金, 低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流 $20\ \mu\text{A}$, 电子加速电压 $15.0\ \text{kV}$, 工作距离 $8\sim 10\ \text{mm}$ 。TEM 测试: 加速电压 $200\ \text{kV}$ 。Raman 测试: 激发光源为 Ar^+ 激光器 ($\lambda=4.5\ \text{nm}$), 激光功率 $20\ \text{mW}$, 光谱分辨率优于 $1\ \text{cm}^{-1}$ 。ICP-OES 测试: 向 $5\ \text{mg}$ 样品中加 $0.5\ \text{mL}$ 王水, 在 $60\ ^{\circ}\text{C}$ 下消解 $6\ \text{h}$, 所得溶液用去离子水定容至 $25\ \text{mL}$, 稀释一定倍数后进行测试。BET 测试: 在液氮温度 ($77\ \text{K}$) 下进行 N_2 吸附-脱附等温线的测定, 比表面积由 BET 方程计算, 孔径分布采用 BJH 方法计算。

1.4 因素实验

按照 1.2 节的制备方法和流程, 固定其他条件不变, 分别调整超临界反应器中 CO_2 的压力 (9 、 12 、 $15\ \text{MPa}$) 或反应温度 (55 、 $75\ ^{\circ}\text{C}$), 考察压力或温度对 Ni 负载量 (ICP 测得的 Ni 的质量分数, 下同) 的影响。

1.5 电化学性能测试

制备 CR2032 型 (19 孔, 孔径 $1.0\ \text{mm}$) 扣式电池。将 $7\ \text{mg}$ S-Ni-CNT、 $1\ \text{mg}$ 聚四氟乙烯 (PTFE)、 $3\ \text{mg}$ 无水乙醇混合搅拌 $1\ \text{h}$; 然后, 将混合物喷洒在碳纸上, 在 $60\ ^{\circ}\text{C}$ 下干燥 $1\ \text{h}$ 。锂片 (直径 $15\ \text{mm}$) 作为阳极, 玻璃纤维垫片 (Whatman) 作为分离器浸渍在电解质 [由 $1\ \text{mg}$ 双三氟甲磺酰亚胺锂 (LiTFSI) 溶解在 $0.15\ \text{mL}$ 四乙二醇二甲醚 (TEGDME) 中制得] 中。按照正极电池壳、正极片、隔膜、锂片、垫片、弹片、负极电池壳顺序在充满氩气手套箱中组装成 CR2032 型扣式电池, 记为 S-Ni-CNT 电池。

按照 S-Ni-CNT 电池的制备方法和步骤, 固定其他条件不变, 以常用于 $\text{Li}-\text{CO}_2$ 电池催化剂的商业炭黑, 即科琴黑作为催化剂, 制备 CR2032 型扣式电池, 记为 KJ black 电池。

将制备的电池置于充满 CO_2 的电池测试箱中, 采用蓝电电池测试系统对电池进行充放电测试。对比 S-Ni-CNT 电池和 KJ black 电池在电流密度为 $100\ \text{A/g}$ 、截止电压 $2.0\ \text{V}$ 的测试条件下的放电曲线; 在电流密度为 $300\ \text{mA/g}$ 、截止比容量为 $1000\ \text{mA}\cdot\text{h/g}$ 的条件下的充放电曲线; 在电流为 $500\ \text{mA/g}$ 、截止比容量为 $500\ \text{mA}\cdot\text{h/g}$ 条件下的循环性能。

2 结果和讨论

2.1 样品的表征

2.1.1 XRD 分析

图 2 为 CNT 和 S-Ni-CNT 的 XRD 谱图。

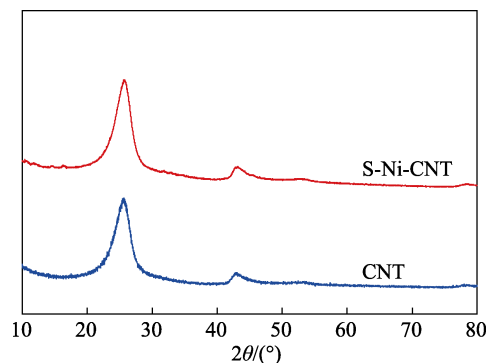


图 2 CNT 和 S-Ni-CNT 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of CNT and S-Ni-CNT

从图 2 可以看出, S-Ni-CNT 在 $2\theta=26.2^{\circ}$ 和 44.0° 处出现特征衍射峰, 分别对应于 CNT 的 (002) 和 (100) 晶面 (JCPDS No. 75-1621), 其谱图呈现出良好的平稳性, 且未检测到明显的杂质衍射峰。表明在超临界二氧化碳条件下制备的样品具有较高的纯度。值得注意的是, S-Ni-CNT 的 XRD 谱图中未观察到明显的金属 Ni 衍射峰, 这是因为, 金属 Ni 以高分散的形式存在于 CNT 载体表面。

2.1.2 Raman 分析

图 3 为 S-Ni-CNT 的 Raman 谱图。

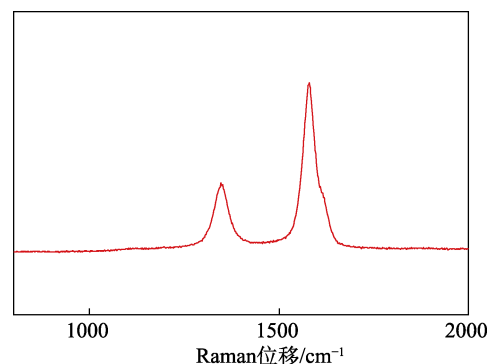


图 3 S-Ni-CNT 的 Raman 谱图

Fig. 3 Raman spectrum of S-Ni-CNT

从图 3 可以看出, S-Ni-CNT 为碳结构, 主要为 D 峰 ($1350\ \text{cm}^{-1}$) 和 G 峰 ($1585\ \text{cm}^{-1}$), 金属单质由于电子云分布均匀, 对称振动模式难以产生明显拉曼散射信号, 因此未检测出金属峰, 表明 Ni 以金属单质形式存在。运用峰高法计算得到 D 峰强度 (I_D) 与 G 峰强度 (I_G) 之比 (I_D/I_G) 为 0.428 (CNT 为 $0.3\sim 0.5$), 表明 S-Ni-CNT 较为有序, 超临界制备方法对 CNT 破坏程度小, S-Ni-CNT 的缺陷和无序结构的含量相对较少。

2.1.3 SEM、EDS 和 TEM 分析

图 4 为 S-Ni-CNT 的 SEM 图和 C、Ni 元素 EDS 分布图。

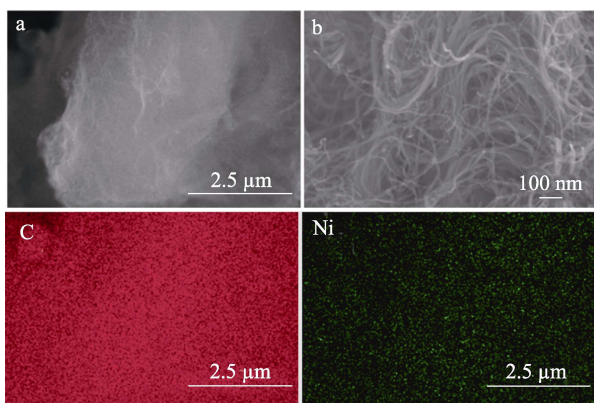


图 4 S-Ni-CNT 在不同放大倍数下的 SEM 图 (a、b) 和 C、Ni 的 EDS 元素分布图

Fig. 4 SEM images of S-Ni-CNT at different magnifications (a、b) and EDS elemental mapping images of C and Ni

从图 4 可以看出, CNT 保持原有的管状结构, 直径分布在 5~8 nm, 表面未见团聚颗粒。S-Ni-CNT 与 CNT 具有相同的形态, 意味着原子尺寸极小, 单原子不聚集, 且 Ni 元素均匀分布。

图 5 为 S-Ni-CNT 的 TEM、HR-TEM、高角环形暗场扫描透射 (HAADF-STEM) 图以及 EDS 元素分布图。

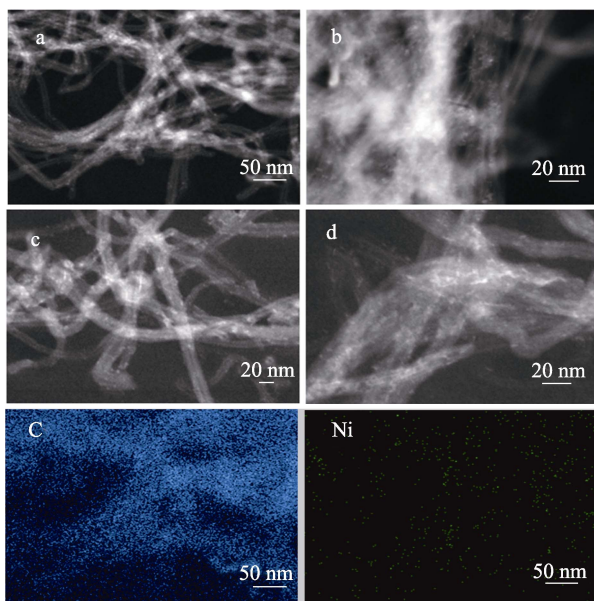


图 5 S-Ni-CNT 的 TEM 图 (a)、HR-TEM 图 (b)、HAADF-STEM 图 (c、d) 以及 EDS 元素分布图

Fig. 5 TEM image (a), HR-TEM images (b), HAADF-STEM images (c, d) of S-Ni-CNT and EDS element mapping images

对比图 5a~d, 结合 EDS 元素分布图可以看出, 存在大量高度均匀分布的 Ni 原子, 表明 S-Ni-CNT 中 Ni 以单原子形态分散。

2.1.4 BET 分析

图 6 为 CNT 和 S-Ni-CNT 的 N₂ 等温吸附-脱附

曲线和孔径分布曲线, 表 1 为其孔结构参数数据。

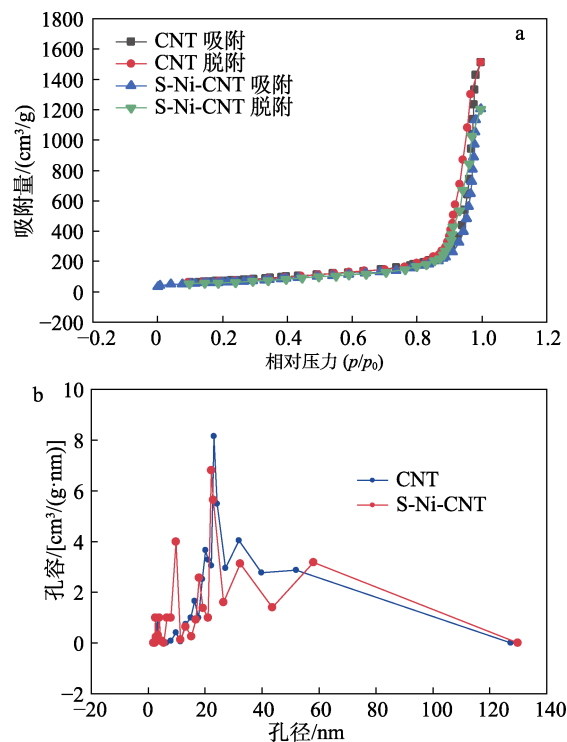


图 6 CNT 和 S-Ni-CNT 的 N₂ 等温吸附-脱附曲线 (a) 和孔径分布曲线 (b)

Fig. 6 N₂ isothermal adsorption-desorption curves (a) and pore diameter distribution curves (b) of CNT and S-Ni-CNT

表 1 CNT 和 S-Ni-CNT 的孔结构参数

Table 1 Pore structure parameters of CNT and S-Ni-CNT

	比表面积/(m ² /g)	孔体积/(cm ³ /g)	平均孔径/nm
CNT	254.74	2.29	35.95
S-Ni-CNT	220.14	1.81	32.92

从图 6 和表 1 可以看出, S-Ni-CNT 的比表面积为 220.14 m²/g, 相对于载体 CNT (254.74 m²/g), 其比表面积仅降低 13.6%。这种适度的降低可归因于单原子 Ni 负载时对 CNT 上微小孔洞的占据。但由于单原子 Ni 高度分散的特性, 并未显著影响载体的孔道结构。S-Ni-CNT 介孔占比高达 90%。介孔孔径大小适中, 具有优秀的表面活性和吸附能力, 且传质阻力相对较小, 可以为催化反应提供更多活性位点。S-Ni-CNT 孔径处于 20 nm 以下的孔占比更高, 总体平均孔径 (32.92 nm) 比 CNT (35.95 nm) 下降了 8.4%, 孔体积下降了 21.0%。

2.2 因素实验结果分析

表 2 为不同制备条件 (压力、温度) 下超临界-镍-碳纳米管复合催化剂的 Ni 负载量。

从表 2 可以看出, 随着温度和压力的升高, 金属 Ni 负载量均呈现上升趋势, 并且, 压力对 Ni 负载量的影响要比温度更明显。

表 2 S-Ni-CNT 的 Ni 负载量
Table 2 Ni content of S-Ni-CNT

反应压力/MPa	反应温度/°C	Ni 负载量/%
9	55	1.13
	65	1.16
	75	1.21
12	55	1.93
	65	2.34
	75	2.55
15	55	2.60
	65	3.31
	75	3.43
18	55	3.54
	65	3.61
	75	3.61

当温度 65 °C、压力 18 MPa 时, Ni 负载量达到 3.61%, 继续提高反应温度, Ni 负载量不再增加。结果表明, 热处理等方法可制备更高负载量的 Ni 基催化剂, 但高负载量的催化剂容易产生金属团聚现象, 具有较差的原子分散性, 所制备的电池性能较低。因此, 后续选择反应压力 18 MPa、反应温度 65 °C 制备的 S-Ni-CNT 制备 Li-CO₂ 电池。

2.3 电化学性能分析

在电流密度为 100 mA/g、截止电压 2.0 V 的测试条件下, 对 S-Ni-CNT 电池和 KJ black 电池性能进行对比, 其放电曲线见图 7。

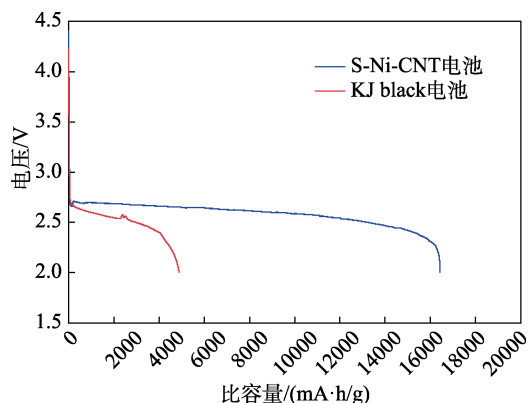


图 7 S-Ni-CNT 电池和 KJ black 电池的放电曲线
Fig. 7 Discharge curves of S-Ni-CNT and KJ black batteries

从图 7 可以看出, S-Ni-CNT 电池放电比容量为 16427 mA·h/g, 远高于 KJ black 电池的 4884 mA·h/g。这是因为, S-Ni-CNT 中的介孔结构为反应物和产物的快速传输提供有效通道, 其大比表面积 (220.14 m²/g) 和均匀分布的活性位点产生了协同作用, 显著提升了电池的整体电化学性能。

在电流密度为 300 mA/g、截止比容量为 1000 A·h/g 的条件下, S-Ni-CNT 电池和 KJ black 电池的充放电曲线见图 8。

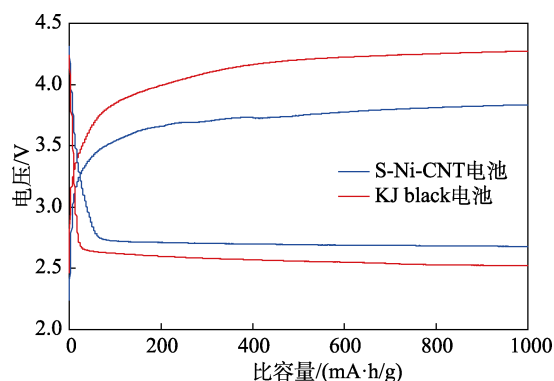


图 8 S-Ni-CNT 电池和 KJ black 电池的充放电曲线
Fig. 8 Charge and discharge curves of S-Ni-CNT and KJ black batteries

从图 8 可以看出, S-Ni-CNT 电池的放电电压平台为 2.67 V, 高于 KJ black 电池的 2.40 V; 充电电压平台为 3.85 V, 低于 KJ black 电池的 4.40 V。结果表明, S-Ni-CNT 金属单原子催化剂可以有效提高放电平台并降低充电平台。

在反应温度 65 °C、不同反应压力 (9、12、15、18 MPa) 制备的 4 种不同 Ni 负载量 (1.16%、2.34%、3.31%、3.61%) S-Ni-CNT 制备的 CR2032 型扣式电池的放电曲线见图 9。

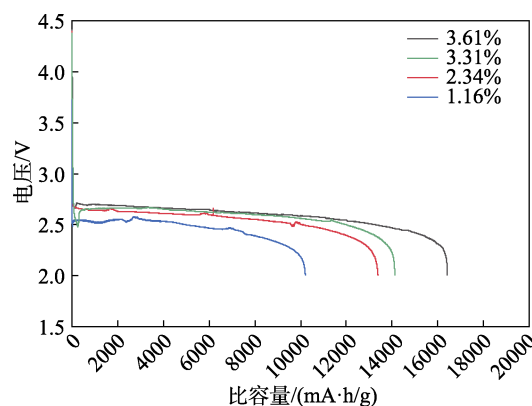


图 9 不同 CR2032 型扣式电池的放电曲线
Fig. 9 Discharge curves of different CR2032 button batteries

从图 9 可以看出, 随着 Ni 负载量的增加, CR2032 型扣式电池的放电比容量逐渐增大, 表明在一定程度内, 随着 Ni 负载量的增高, 制备的电池放电性能更好。这是因为, 更多的金属负载在碳纳米管上提供更多活性点位, 从而提升了 Li₂CO₃ 在电池正极的分解速率。

图 10 为 S-Ni-CNT 电池和 KJ black 电池的循环稳定性测试结果。

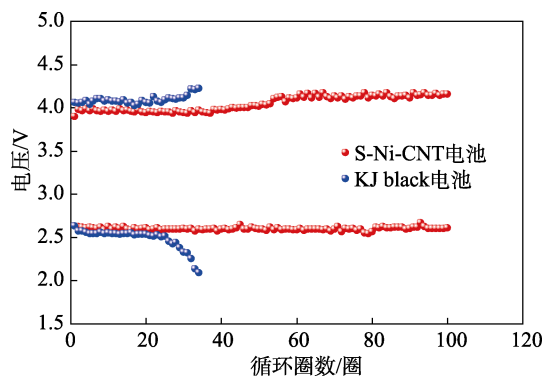


图 10 S-Ni-CNT 电池和 KJ black 电池的循环稳定性
Fig. 10 Cyclic stability of S-Ni-CNT and KJ black batteries

从图 10 可以看出, S-Ni-CNT 电池在 100 次循环过程中, 电压保持率达到 94%, KJ black 电池仅完成了 34 次循环。证实单原子催化剂 S-Ni-CNT 在 $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{C}$ 的分解反应中表现出高催化性能, 加速充放电反应过程中的反应动力学, 从而保证电池性能, 使其在多次循环后仍有较高的电压保持率。

在 Li-CO₂ 电池循环中, CO₂ 气体在正极反应生成不易分解的 Li_2CO_3 。通过 Ni 单原子催化 Li_2CO_3 分解, 使其在充电过程中生成 Li 和 CO₂, 以保证电池的循环稳定性。图 11 为 S-Ni-CNT 电池正极第 1 轮和第 10 轮充放电后的 XRD 谱图。

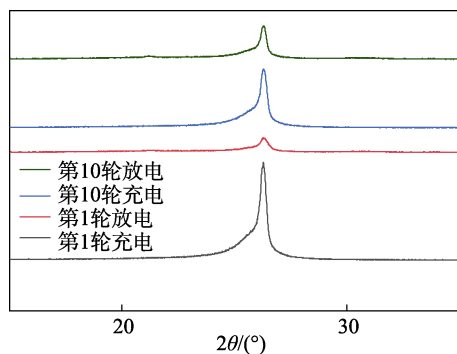


图 11 S-Ni-CNT 电池正极第 1 轮和第 10 轮充放电后的 XRD 谱图
Fig. 11 XRD patterns of S-Ni-CNT cathode after the 1st and 10th charge-discharge cycles

从图 11 可以看出, 在第 1 轮充放电循环时, 放电后正极材料在 $2\theta=21.2^\circ$ 、 30.5° 和 31.6° 处出现新的衍射峰, 分别对应于 $\text{Li}_2\text{CO}_3(110)$ 、 (-202) 和 (002) 晶面 (JCPDS No. 22-1411)。第 1 轮充电后 Li_2CO_3 的特征峰消失。在第 10 轮充电/放电循环时, Li_2CO_3 的特征峰再次出现和消失, 表明在 S-Ni-CNT 催化作用下, $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{C}$ 能够进行可逆分解, S-Ni-CNT 电池正极展现出良好的可逆反应特性。

图 12 为 S-Ni-CNT 电池循环 100 次后正极材料的 XRD 谱图。

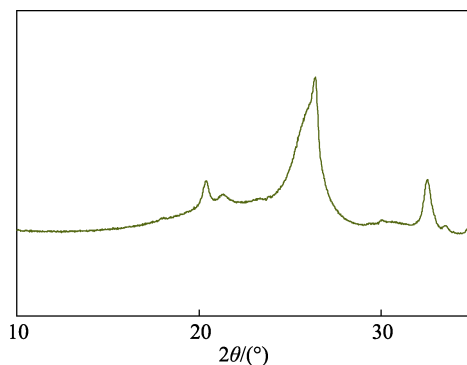


图 12 正极材料的 XRD 谱图
Fig. 12 XRD pattern of cathode material

从图 12 可以看出, 在充电过后, Li_2CO_3 的特征峰仍较明显, 说明在多次循环过后, 电池内部出现了少量 Li_2CO_3 的堆积, 导致电压保持率下降, 影响电池性能。

3 结论

采用超临界二氧化碳沉积法, 成功制备出高度分散的单原子催化剂 S-Ni-CNT, 测试了其制备的 S-Ni-CNT 电池性能。

(1) 在反应压力 18 MPa、反应温度 65 °C 的优化工艺条件下, 可以获得 Ni 负载量达 3.61% 的高分散单原子催化剂 S-Ni-CNT。该催化剂中的 Ni 以单原子形式均匀分布在 CNT 载体表面上, 且保持优异的比表面积 ($220.14 \text{ m}^2/\text{g}$) 和大量的介孔结构 (占比 90%)。

(2) 在电流质量密度 100 mA/g、截止电压 2.0 V 条件下, S-Ni-CNT 电池具有 16427 mA·h/g 的放电比容量; 在电流质量密度 300 mA/g、截止比容量为 1000 mA·h/g 的条件下, S-Ni-CNT 电池的放电电压平台为 2.67 V, 充电电压平台为 3.85 V; 在电流质量密度 500 mA/g 时, S-Ni-CNT 电池经过 100 次循环后, 电压保持率为 94%。

本文采用超临界流体沉积技术将金属单原子均匀附着在载体上, 使金属可以与 CO₂ 充分接触, 从而提供了丰富的活性点位, 获得了优异 $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{C}$ 的分解催化活性, 在 Li-CO₂ 电池制备领域具备一定发展潜力。

参考文献:

- [1] KULOVA T L, FATEEV V N, SEREGIN A E, *et al.* A brief review of post-lithium-ion batteries[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2020, 15(8): 7242-7259.
- [2] CAO W Z, ZHANG J N, LI H. Batteries with high theoretical energy densities[J]. Energy Storage Materials, 2020, 26: 46-55.
- [3] LIU P, YANG L Y, XIAO B W, *et al.* Revealing lithium battery gas generation for safer practical applications[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(47): 2208586.

- [4] YU X W, MANTHIRAM A. Recent advances in lithium-carbon dioxide batteries[J]. *Small Structures*, 2020, 1(2): 2000027.
- [5] TSENG C M, HUANG C C, PAI J Y, *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.
- [6] SHU C Z, WANG J Z, LONG J P, *et al.* Understanding the reaction chemistry during charging in aprotic lithium-oxygen batteries: Existing problems and solutions[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(15): 1804587.
- [7] QIAO Y, YI J, WU S C, *et al.* Li-CO₂ electrochemistry: A new strategy for CO₂ fixation and energy storage[J]. *Joule*, 2017, 1(2): 359-370.
- [8] ZHANG X, ZHANG Q, ZHANG Z, *et al.* Rechargeable Li-CO₂ batteries with carbon nanotubes as air cathodes[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(78): 14636-14639.
- [9] ZHANG Z, ZHANG Q, CHEN Y N, *et al.* The first introduction of graphene to rechargeable Li-CO₂ batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(22): 6550-6553.
- [10] LI J, QIN X, LI X, *et al.* Boron-doped carbon microspheres as a new catalyst for rechargeable Li-CO₂ batteries[J]. *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, 2020, 28(8): 680-685.
- [11] XIAO Y, DU F, HU C G, *et al.* High-performance Li-CO₂ batteries from free-standing, binder-free, bifunctional three-dimensional carbon catalysts[J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(3): 916-921.
- [12] BIE S Y, DU M L, HE W X, *et al.* Carbon nanotube@RuO₂ as a high performance catalyst for Li-CO₂ batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(5): 5146-5151.
- [13] LI S W, YU D, ZHOU J W, *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.
- [14] ZHANG X, WANG C Y, LI H H, *et al.* High performance Li-CO₂ batteries with NiO-CNT cathodes[J]. *Journal of Materials Chemistry A, Materials for Energy and Sustainability*, 2018, 6(6): 2792-2796.
- [15] ZHOU L J, WANG H, ZHANG K, *et al.* Fast decomposition of Li₂CO₃/C actuated by single-atom catalysts for Li-CO₂ batteries[J]. *Science China Materials*, 2021, 64(9): 2139-2147.
- [16] OUBRAHAM A, IORDACHE M, MARIN E, *et al.* Preparation of copper-based catalysts for obtaining methanol by the chemical impregnation method[J]. *Materials*, 2024, 17(4): 847.
- [17] TONG Y C, FENG M, WEI J H, *et al.* One-step synthesis of CoFe₂O₄ nanomaterials by solvothermal method[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2022, 95(7): 1086-1090.
- [18] TÜRK M, ERKEY C. Synthesis of supported nanoparticles in supercritical fluids by supercritical fluid reactive deposition: Current state, further perspectives and needs[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2018, 134: 176-183.
- [19] LI S X, QIANG J W, LU L F, *et al.* *In situ* synthesis mechanism and photocatalytic performance of cyano-bridged Cu(I)/Cu(II) ultrathin nanosheets[J]. *Front Chem*, 2022, 10: 911238.
- [20] ZHANG M, LIU J H, LI R P, *et al.* Comparative study on coprecipitation and microwave hydrothermal synthesis of magnesium aluminum spinel[J]. *Applied Physics A, Materials Science & Processing*, 2022, 128(7): 590.
- [21] LI F W, MACFARLANE D R, ZHANG J. Recent advances in the nanoengineering of electrocatalysts for CO₂ reduction[J]. *Nanoscale*, 2018, 1(14): 6235-6626.
- [22] JIMÉNEZ C, GARCÍA J, MARTÍNEZ F, *et al.* Deposition of Cu on CNT to synthesize electrocatalysts for the electrochemical reduction of CO₂: Advantages of supercritical fluid deposition technique[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2020, 166: 104999.
- [23] AYMONTIER C, DENIS A, ROIG Y, *et al.* Supported metal NPs on magnesium using SCFs for hydrogen storage: Interface and interphase characterization[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2010, 53(1): 102-107.
- [24] BOZBAĞ S E, ERKEY C. Supercritical deposition: Current status and perspectives for the preparation of supported metal nanostructures [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2015, 96: 298-312.
- [25] MORÈRE J, ROYUELA S, ASENSIO G, *et al.* Deposition of Ni nanoparticles onto porous supports using supercritical CO₂: Effect of the precursor and reduction methodology[J]. *Philosophical Transactions A*, 2015, 373(2057): 20150014.
- [26] LI H (李好), CHANG S H (常少华), ZHANG M M (张萌萌). Research progress on properties tuning and products of Cu-based catalyst in electrocatalytic CO₂ reduction[J]. *Copper Engineering (铜业工程)*, 2023(6): 38-50.
- [27] WEI W (魏炜), WANG T (王焘), DONG C (董超). Effect of supercritical fluid deposition method on preparation of palladium-copper nanoparticles[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(6): 1134-1140, 1154.
- [28] HU A J, SHU C Z, XU C X, *et al.* Design strategies toward catalytic materials and cathode structures for emerging Li-CO₂ batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(38): 21605-21633.

(上接第 1135 页)

- [49] SARKAR A, GOH K K, SINGH H. Properties of oil-in-water emulsions stabilized by β -lactoglobulin in simulated gastric fluid as influenced by ionic strength and presence of mucin[J]. *Food Hydrocolloids*, 2010, 24(5): 534-541.
- [50] ZHENG B J, PENG S F, ZHANG X Y, *et al.* Impact of delivery system type on curcumin bioaccessibility: Comparison of curcumin-loaded nanoemulsions with commercial curcumin supplements[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(41): 10816-10826.
- [51] ZHOU H L, ZHENG B J, JULIAN M D. *In vitro* gastrointestinal stability of lipophilic polyphenols is dependent on their oil-water partitioning in emulsions: Studies on curcumin, resveratrol, and quercetin[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2021, 69(11): 3340-3350.
- [52] TAN Y B, LI R Y, LIU C Z, *et al.* Chitosan reduces vitamin D bioaccessibility in food emulsions by binding to mixed micelles[J]. *Food & Function*, 2019, 11(1): 187-199.
- [53] ZHOU H L, TAN Y B, LYU S S, *et al.* Nanochitin-stabilized pickering emulsions: Influence of nanochitin on lipid digestibility and vitamin bioaccessibility[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 106: 105878.
- [54] JIANG T, LIAO W, CHARCOSSET C. Recent advances in encapsulation of curcumin in nanoemulsions: A review of encapsulation technologies, bioaccessibility and applications[J]. *Food Research International*, 2020, 132: 109035.
- [55] ANAL A K, BOONLAO N, RUKTANONCHAI U R. Emulsion systems stabilized with biopolymers to enhance oral bioaccessibility and bioavailability of lipophilic bioactive compounds[J]. *Current Opinion in Food Science*, 2023, 50: 101001.
- [56] ARAIZA-CALAHORRA A, WANG Y Q, BOESCH C, *et al.* Pickering emulsions stabilized by colloidal gel particles complexed or conjugated with biopolymers to enhance bioaccessibility and cellular uptake of curcumin[J]. *Current Research in Food Science*, 2020, 3: 178-188.