

MXene 基复合材料在锂硫电池正极中的研究进展

杨 洋¹, 郭东华¹, 李苗苗¹, 孙根班¹, 黄现强², 李会峰¹

(1.北京师范大学 化学学院、能量转换与存储材料北京市重点实验室, 北京 100875;

2.聊城大学 化学化工学院, 山东 聊城 252059)

摘 要 锂硫电池由于具有较高的理论能量密度被认为是未来最有可能取代锂离子电池的新一代电池, 但锂硫电池中一些如多硫化物的“穿梭效应”、单质硫导电性差等问题, 限制了锂硫电池的实际应用。过渡金属碳/氮化物 MXene 是近年来新兴的一类二维材料, 其优异的导电性以及丰富的表面基团可有效应对锂硫电池的缺陷, 被广泛应用于锂硫电池领域。综述了近年来二维 MXene 材料、三维 MXene 基复合材料和改性 MXene 基复合材料在锂硫电池正极中的应用, 同时对 MXene 及其复合材料在锂硫电池正极中的未来发展提出了展望。

关键词 锂硫电池; MXene; 复合材料

中图分类号 O646.5

文献标识码 A

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID)



Research Progress of MXene-Based Composites in Cathodes of Lithium-Sulfur Batteries

YANG Yang¹, GUO Donghua¹, LI Miaomiao¹, SUN Genban¹,
HUANG Xianqiang², LI Huifeng¹

(1.Beijing Key Laboratory of Energy Conversion and Storage Materials, College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 2.Shandong Provincial Key Laboratory of Chemical Energy Storage and Novel Cell Technology, School of Chemistry & Chemical Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

Abstract Lithium-sulfur batteries are considered to be the most likely replacement of lithium-ion batteries in the future due to their higher theoretical energy density. However, some inherent problems in lithium-sulfur batteries, such as the “shuttle effect” of polysulfides and poor electrical conductivity of elemental sulfur, limit the practical application of lithium-sulfur batteries. Transition metal carbon/nitride MXene is a kind of two-dimensional materials emerging in recent years. Its excellent conductivity and abundant surface groups can effectively cope with the defects of lithium-sulfur batteries, so it is widely used in the field of lithium-sulfur batteries. In this paper, it reviews the applications of two-dimensional MXene materials, three-dimensional MXene matrix composites and modified MXene matrix composites in the cathode of lithium-sulfur batteries in recent years, and also summarizes and prospects the future development of MXene

收稿日期: 2022-07-13

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21871028, 21771024) 资助

通讯作者: 李会峰, 男, 汉族, 博士, 副教授, 博士生导师, 研究方向: MXene 二维材料、金属空气电池, E-mail: lihuifeng@bnu.edu.cn。

and its composites in the cathode of lithium-sulfur batteries.

Key words lithium-sulfur batteries; MXene; composite material

1 引言

进入 21 世纪以来,电子技术迅猛发展,人们生活中越来越多的产品离不开电池的驱动,如新能源汽车、便携类数码电子产品等。目前,各个领域使用的电池多为锂离子电池^[1,2],这种电池稳定性好,但相较于科技发展的需求,它的能量密度不能满足进一步需求,寻求一种能量密度更高的电池成为了重要任务。为了更好地寻找高能量密度的电池,研究者们提出了一种多电子反应机制,发现要提高电池比容量,需要通过寻找低摩尔质量的活性物质并提高反应的电子数来实现^[3]。基于上述理论背景,锂硫电池被认为是一种极具前景的二次电池。但锂硫电池在实际应用中也面临诸多障碍^[4],其中以正极部分最为突出,因此,人们探索了各种各样的正极材料。过渡金属碳化物/氮化物(MXene)作为一种新型二维材料,由于其优异的电化学性能,在锂硫电池的正极材料中有着较为广泛的应用。

本文中主要介绍了近年来各种 MXene 基复合材料在锂硫电池中的研究现状,概括了不同 MXene 基材料的优缺点,对 MXene 材料在锂硫电池正极中的进一步研究方向提出了展望。

2 锂硫电池简述

锂硫电池早在上世纪中后期就已经进入研究者的视线,但是由于在前期研究中锂硫电池表现平平,所以在进入 21 世纪之前其相关研究少之又少。然而锂硫电池虽然在技术上面临重重挑战,但是其中蕴藏的巨大实用价值依旧吸引着众多研究者,如图 1(a)列出了不同体系下电池的能量密度比较,锂硫电池显示出了超高的理论容量。近二十年来,在研究人员的努力下,锂硫电池体系不断优化更迭,目前锂硫电池的性能更是令人瞩目,例如最近日本关西大学和汤浅公司合作制备了一种全新锂硫电池,这种锂硫电池具有每小时 8 安培的容量,是目前锂离子电池容量的 8 倍,具有很好的应用前景。从目前所获得的各种成果来看,锂硫电池实现商业化应用是有一定可能的。

锂硫电池是由硫作为正极、锂金属作为负极组成的二次电池。如图 1(b)所示,在锂硫电池放电时,单质硫并不是直接一步变成 Li_2S ,而是要经过逐步转化: $\text{S}_8 \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_8 \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_6/\text{Li}_2\text{S}_4 \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$,由于 Li_2S_n ($n = 4 \sim 8$)等多硫化物可以溶于有机电解液进而发生扩散,它们可以经过电解液穿梭到电池的另一端发生反应并沉积,最终钝化金属电极造成锂腐蚀。同时,多硫化物不仅可以从正极移向负极,也会从负极转移到正极,在二者之间不断迁移穿梭,这种现象称为“穿梭效应”。“穿梭效应”的存在造成了锂硫电池低的倍率性能和循环性能,也是现在研究者们急需克服的一个技术障碍。此外,单质硫以及最终放电产物 Li_2S 较差的导电性也成为制约锂硫电池发展的一大问题。

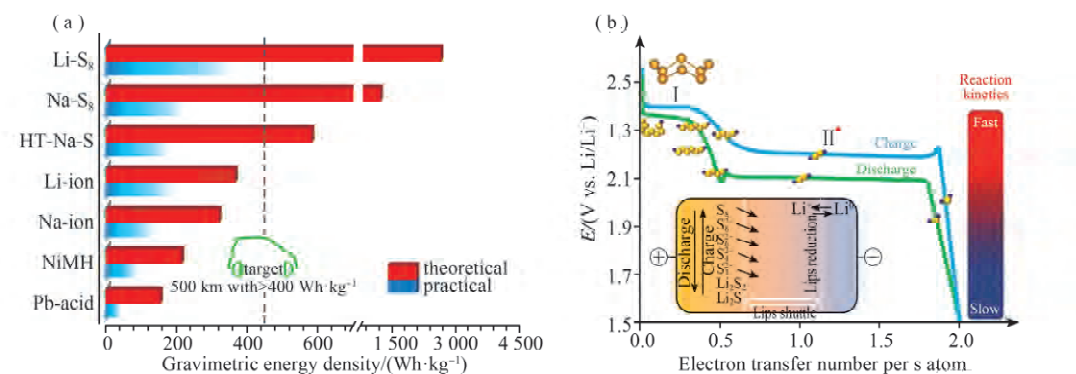


图 1 (a)各种可充电电池系统的理论与实际能量密度比较示意图^[5]; (b)锂硫电池充放电曲线图^[6]

3 MXene 材料简述

为了有效解决锂硫电池面临的问题,研究者们寻找并开发了许多适合锂硫电池的材料。其中,新型过渡

金属碳化物/氮化物 MXene 材料是近年来锂硫电池正极材料研究领域中的一个热点领域。MXene 是一种由三元碳/氮化物 $M_{n+1}AX_n$ 刻蚀得到的二维材料,其中 M 通常是 III B-VI B 中的过渡金属元素,A 一般是 III A 和 IV 族的元素(例如 Al/Si),X 代表碳元素或者氮元素,见图 2(a)。MAX 结构可以表述为将 A 原子层夹在过渡金属碳化物/氮化物层之间的类三明治结构。该结构中由于 M-A 键较弱,可通过一些方法有选择性地除去 A 原子层获得 $M_{n+1}X_n$ 二维材料^[7,8]。如图 2(b)所示,一般在刻蚀 A 原子后二维 MXene 表面会生成丰富的官能团(如-O、-OH、-F)。刻蚀后得到的 $M_{n+1}X_nT_x$ (T_x 表示表面官能团)材料由于具有丰富的表面官能团(如-O、-OH、-F)、良好的机械强度以及优异的电化学性能等优点,被广泛地应用在能源储存^[9,10]。

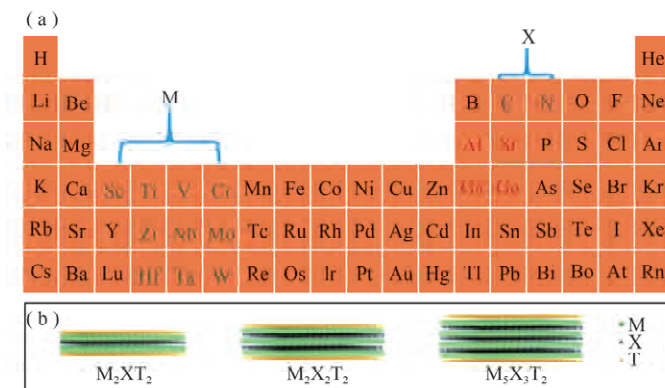


图 2 (a)元素周期表中用来构建 MAX 相的元素^[11]; (b)MAX 相 $M_{n+1}AX_n$ 转变为 MXene $M_{n+1}X_nT_x$, 其中 M 为 Ti、V、Nb 或 Mo 等早期过渡金属,X 是 C 或 N,T 是表面终止基团,如-OH、-F、Cl 或-O^[11]

4 MXene 材料在锂硫电池正极中的研究

目前,MXene 材料已被广泛应用于锂硫电池正极材料、隔膜和负极保护等方面^[12-15]。隔膜作为电池中的非活性材料,隔绝正极与负极,避免电池内部短路,影响着离子运输等动力学过程。金属锂在充放电过程中游离态与化合态相互转变,由于负极表面的不平整及电流分布不均匀等原因,易导致锂离子的局部沉积(即锂枝晶),影响电池性能甚至可能刺破隔膜发生短路。MXene 材料的层状多孔结构和表面亲锂基团有利于锂离子的快速扩散和均匀沉积,可有效抑制锂枝晶问题。由于 MXene 具有极强的极性,可通过丰富的表面终端基团捕获多硫化物来抑制多硫化物溶于电解液,同时 MXene 优越的电子、离子传导能力在一定程度上可加快多硫化锂的转化,提高充放电反应的动力学进程。本文对近年来锂硫电池正极中 MXene 的研究进行了梳理,从二维 MXene、三维 MXene 和改性 MXene 三个方面归纳了目前 MXene 材料的研究成果。

4.1 二维 MXene 材料

二维 MXene 材料由于具有过渡金属的特性,表现出良好的导电性,同时由于表面 Ti-S 间路易斯酸碱的吸引作用以及表面官能团-OH 与多硫化物生成硫代硫酸盐络合层的保护包裹作用,使得多硫化物在电化学循环过程中的“穿梭效应”明显减弱,可提升电池的循环性能以及比容量。自 2015 年 Nazar 等人^[16]首次报道将 MXene 材料应用于锂硫电池研究并证实具有良好的电化学性能以来,关于 MXene 在锂硫电池中的研究变得越来越多。

Zhang 等人^[17]利用纳米 S 原位装饰二维 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片形成了黏性的水性油墨,如图 3(a)所示,获得了 $S@Ti_3C_2T_x$ 正极材料。这种方法合成的 $S@Ti_3C_2T_x$ 电极由于具有一定粘着性,可以实现在无填料的情况下直接涂覆制得电池正极,为柔性电极的制备提供了实验基础。

2022 年, Lee 等人^[18]通过简单的静电自组装合成了一种二维分层的 MXene 包裹的硫复合正极材料($S@d-MXene$),见图 3(b)。将超薄的 d-MXene 利用静电作用包裹在硫颗粒的表面,d-MXene 的包裹提供了内侧的吸附位点,有利于电循环过程中对多硫化锂的捕获。同时 d-MXene 对硫颗粒的包裹存在许多空隙,为锂离子的传输提供了通道,并且为正极硫颗粒的体积膨胀提供了缓冲空间。这种复合材料载硫量较高,可以达到 83.8%,同时在电化学性能测试中表现出良好的循环稳定性,在 1 C 电流密度下,其长期循环寿命长

达 500 个循环,每个循环的容量衰减率仅为 0.047%,库仑效率为 99%,见图 3(b)。

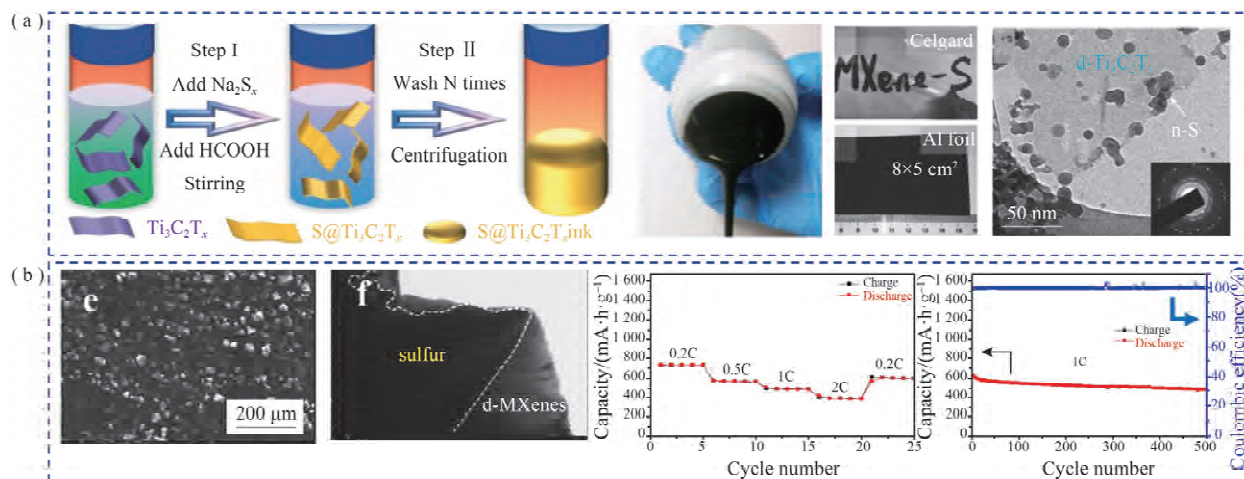


图 3 (a)左图表示 $S@Ti_3C_2T_x$ 的制备,中为 $S@Ti_3C_2T_x$ 油墨的光学图像,右图为 $S@Ti_3C_2T_x$ 油墨的 SEM 图像^[7];

(b)左为 $S@d-MXene$ 的 SEM 和 TEM 图像,右为 1 C 电流密度下 500 次充放电循环性能图

以及在 0.2~2 C 不同速率下电池的倍率性能图^[8]

MXene 材料由于母体 MAX 的多样性,种类在不断壮大,迄今为止已经合成超过 70 余种 MXene 材料^[19]。最近研究表明,在多种过渡金属硫化物中,单质钒与 $LiPSs$ 的相互作用能力最强^[20]。2019 年,Xu 等人^[21]通过第一性原理计算了硫功能化碳化钒 MXene(V_2CS_2)作为锂硫电池锚固材料的性能,证明了 V_2CS_2 具有热稳定性和类似 V_2CO_2 和 V_2C 的金属特性。与 V_2C 和 V_2CO_2 相比, V_2CS_2 对 Li_2S_n 表现出适度的吸附效果,能够保持 Li_2S_n 结构不发生分解,表现出良好的电化学性能。在此之前,关于硫功能化 MXenes 锚定作用的研究很少,为研究长寿命的锂硫电池奠定了坚实的基础。

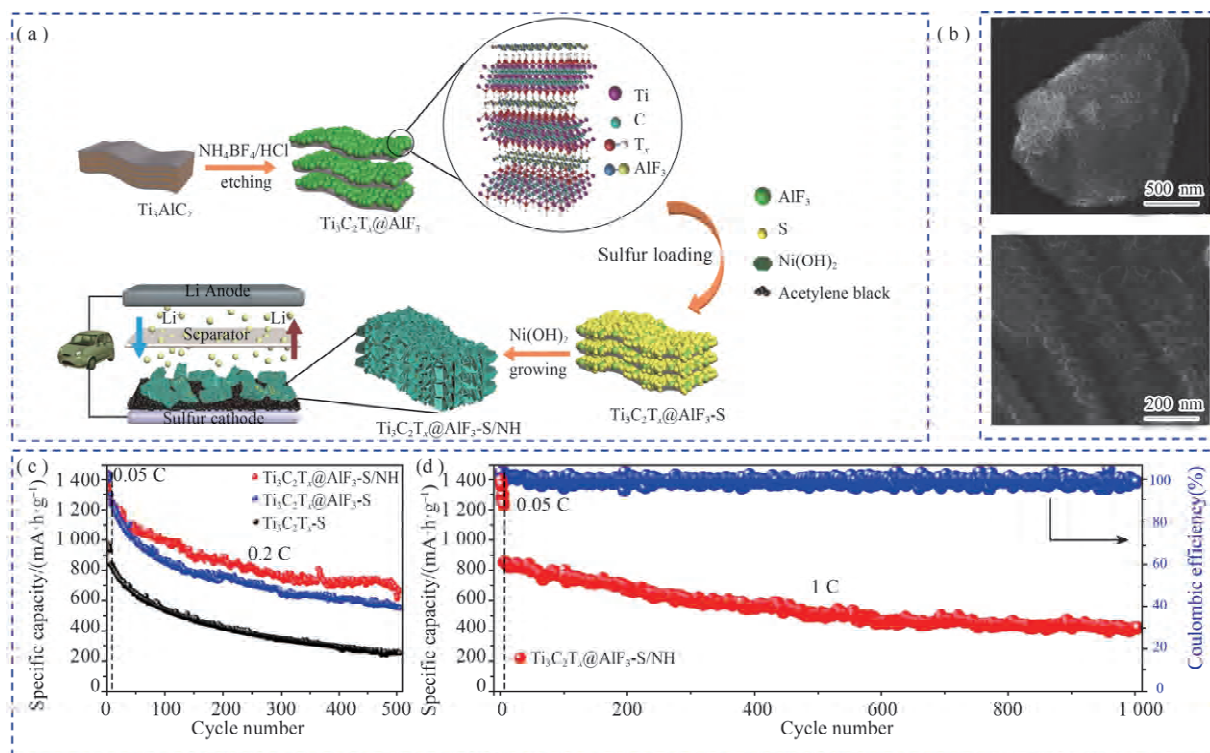


图 4 (a) $Ti_3C_2T_x@AlF_3-S/Ni(OH)_2$ 合成示意图^[6]; (b) $Ti_3C_2T_x@AlF_3-S/Ni(OH)_2$ 的 SEM 图像^[6];

(c)0.2 C 下 $Ti_3C_2T_x@AlF_3-S/Ni(OH)_2$ 及其对比样 $Ti_3C_2T_x@AlF_3-S$ 和 $Ti_3C_2T_x-S$ 的

循环性能图^[6]; (d)1 C 下 $Ti_3C_2T_x@AlF_3-S/Ni(OH)_2$ 的长循环性能图^[6]

二维 MXene 材料虽然具有优越的性能,但由于自身所携带的官能团之间范德华作用以及氢键的相互

吸引,导致片层间的相互堆叠或者聚集,减少离子表面的活性位点,减弱对多硫化物的吸附作用,从而使得锂硫电池性能降低,因此通常会在二维 MXene 材料中引入一维纳米线^[22]、二维纳米片^[23,24]和其它元素掺杂^[25]来解决 MXene 片层间叠加问题。例如 Li 等人^[26]制备了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x @ \text{AlF}_3\text{-S/Ni(OH)}_2$ 用作锂硫电池正极材料的硫载体(图 4),通过 $\text{NH}_4\text{BF}_4/\text{HCl}$ 刻蚀法在获得层状 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的同时得到副产物 AlF_3 纳米颗粒, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x @ \text{AlF}_3$ 中原位生长的 AlF_3 可有效阻碍 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米薄片的重新堆积。此外,包覆的 Ni(OH)_2 纳米片作为功能外层有利于抑制“穿梭效应”,促进多硫化物的氧化还原反应动力学。

4.2 三维 MXene 材料

将二维 MXene 转化成三维 MXene 结构的方法主要有:自组装法,牺牲模板法,插层法,3D 打印法。相较于二维 MXene 材料,三维 MXene 材料保留了其固有特性,如高导电率、丰富的表面官能团以及优异的机械强度等;同时三维 MXene 结构有效避免二维 MXene 片层间的堆叠,实现离子的快速传输^[27,28]。三维 MXene 的中空结构具有较大内部空腔,可以容纳更多的单质硫实现硫的高负载,同时为硫的大体积变化提供缓冲空间。此外,坚固的外壳又很好地对多硫化物穿梭起到物理限制作用,提升了电池的性能。

Zou 等人^[29]成功构造了一种以 S-CNT@MXene 三维笼形结构为正极材料的锂硫电池。首先将极细的纳米硫颗粒负载到表面改性的 CNT 上获得 S-CNTs 多孔状纳米球,再在纳米球表面包裹一层超薄的 MXene 纳米片获得 S-CNT@MXene 三维牢笼结构,见图 5(a,b)。纳米硫在这种材料上均匀分布,很大程度上避免了常规方法引起单质硫的不均匀堆积,提高了活性物质的利用率。同时碳纳米管构成的导电骨架实现离子和电子的快速传输,提高了电化学反应动力学速率。除此之外,包覆在外侧的 MXene 表面携带的诸多官能团可以有效吸附反应过程中产生的多硫化物,有效缓解“穿梭效应”所导致的电化学性能的衰减。比起 S-CNT 和 S/CNT 电极,S-CNT@MXene 具有更加优越的倍率性能,在 0.1 C 电流下具有 $1\,375.1\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高初始比容量,见图 5(c,d);如图 5(e)所示,在 8 C 的条件下仍表现 $557.3\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量。

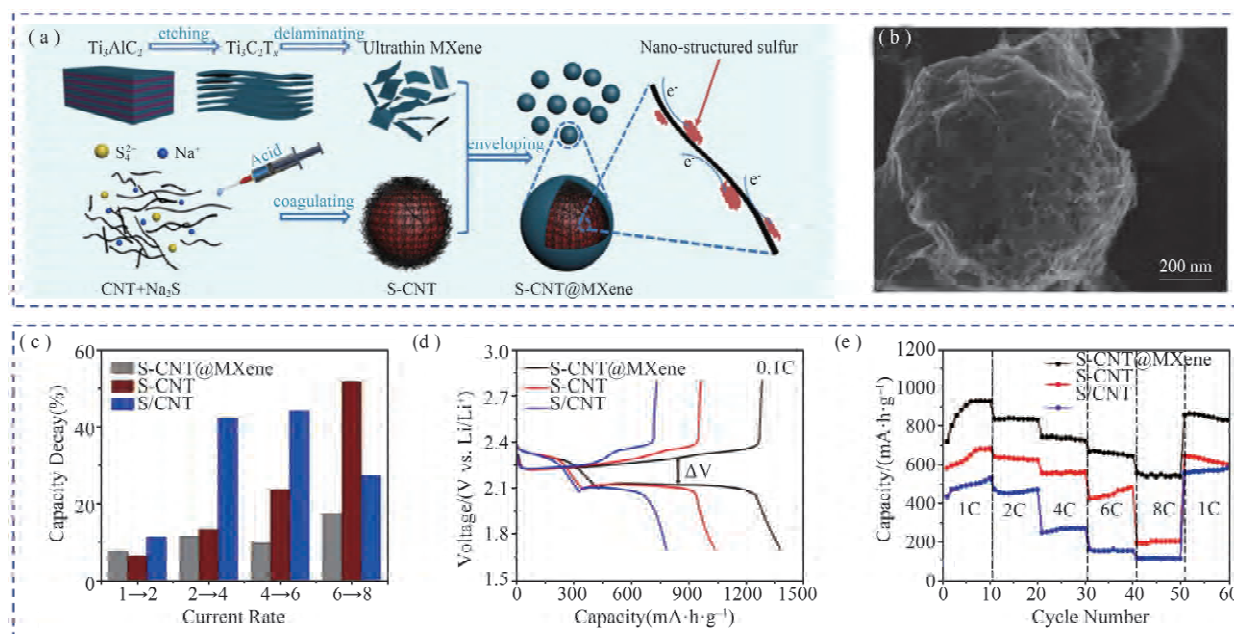


图5 (a)三维 S-CNT@MXene 笼球合成示意图^[29]; (b)3D S-CNT@MXene 的 SEM 图像^[29]; (c)电流密度增加时 S-CNT@MXene、S-CNT 和 S/CNT 电极的容量衰减变化图^[29]; (d)0.1 C 电流密度下 S-CNT@MXene、S-CNT 和 S/CNT 电极的充放电曲线图^[29]; (e)S-CNT@MXene、S-CNT 和 S/CNT 电极的倍率性能图^[29]

三维 MXene 空心结构能够实现高硫负载,是锂硫电池正极材料的理想载体之一。通常情况下三维 MXene 空心复合材料由于力学性能较差,相比之下,实心球结构往往具有更好的机械强度。例如,Liang 等人^[30]报道了以 $\text{KB/S@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料作正极的锂硫电池。这种材料主要是利用静电作用,让带负电荷的 MXene 纳米片和带正电的 KB/S 材料自组装。在这种结构中,KB 改善了材料的导电性,促进了反应动力学的进程;MXene 纳米片能够吸附并催化多硫化物的转化,抑制多硫化物的溶解损耗。此外,三维交织的

结构也为硫的存储提供了足够的空间,可适应反应过程中硫电极的体积变化。虽然三维 MXene 微球材料具有更加致密的结构,在一定程度上也具有较好的力学性能,但是由于孔隙度相对较小,在整体上表现出较低硫负载和较差的离子运输能力,从而影响了锂硫电池整体的电学性能。

4.3 改性 MXene 材料

MXene 材料具有丰富的表面官能团,但片层堆叠、塌陷等问题导致在实际的锂硫电池中无法达到理想的效果,而构建三维 MXene 结构是解决相应问题的方法之一。但是由于 MXene 纳米片尺寸相对较小、亲水性强并且容易氧化等限制,直接构建三维 MXene 结构相对困难。因此,研究者们在此基础上将构建具有微观三维结构的 MXene 改性材料作为研究重点。通过引入不同的材料,进一步修饰 MXene 表面,利用其它材料的优点来进一步改善 MXene 的相关性质,同时形成的微观三维结构更好地克服了 MXene 纳米片层间的范德华力和氢键作用力,扩展了 MXene 材料在锂硫电池中的应用。下面主要从无机物改性、有机改性以及有机-无机杂化改性三个方面介绍有关改性 MXene 材料在锂硫电池中的应用。

4.3.1 无机物改性。一般情况下无机物改性,主要是指将无机纳米材料生长在 MXene 材料的层间或者表面。通过无机物的修饰改性可以更好地控制 MXene 材料的层间距离,避免 MXene 片层间的堆叠,同时引入的新的官能团也会对 MXene 材料的性质起到优化作用,在一定程度上弥补 MXene 材料自身的缺陷。

常见的无机物改性主要是基于极性金属化合物材料进行。极性金属化合物(如金属氧化物、氮化物和碳化物等)具有丰富的极性锚定位点,可以很好地吸附电化学过程中产生的多硫化物,从而将多硫化物固定在正极区域,抑制“穿梭效应”,减少活性物质的损耗,在一定程度上提高锂硫电池的容量和循环性能。

(1) 金属氧化物改性。金属氧化物由于自身 O^{2-} 阴离子的存在而表现出较强的极性,可以与多硫化锂形成较强的相互作用,从而表现出较强的吸附作用。其中,研究人员发现 TiO_2 与多硫化锂的相互作用最强,但是由于 TiO_2 的导电性相对较差,所以单独将其作为正极材料时会影响电池的容量,研究者们尝试将其与 MXene 材料复合^[31,32]来实现两种材料的双重修饰,以构建更高效的电池。

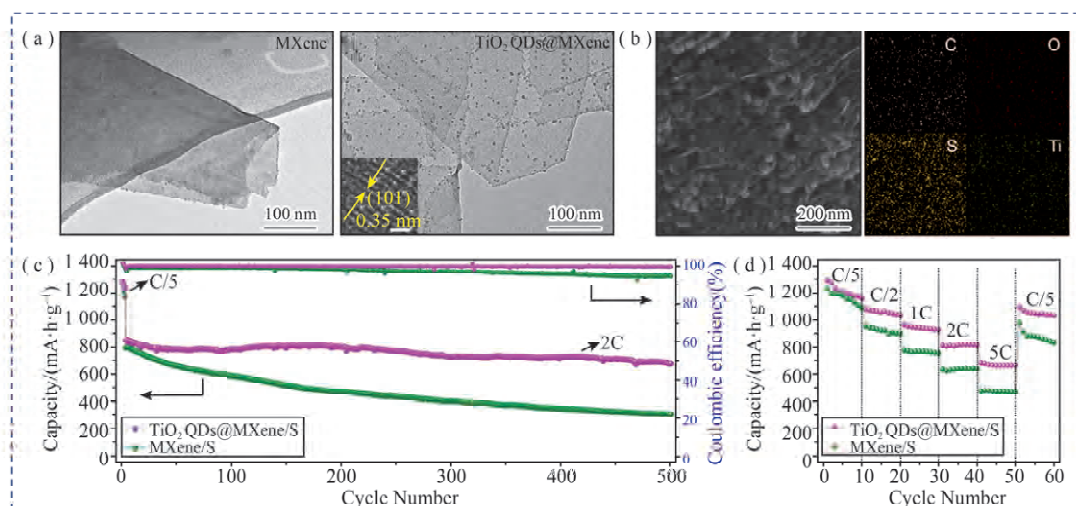


图6 (a)MXene 和 TiO_2 QDs@MXene 的 TEM 图像^[33]; (b) TiO_2 QDs@MXene /S 的 SEM 图像和对应元素的 mapping 图^[33]; (c) TiO_2 QDs@MXene /S 和 MXene /S 电极在 2 C 电流密度下循环性能图^[33]; (d) TiO_2 QDs@MXene /S 和 MXene /S 电极倍率性能图^[33]

Liu 等人^[33]利用自组装的方法制得了一种 TiO_2 QDs@MXene 正极材料。与原位氧化 MXene 纳米片不同,该材料中 TiO_2 纳米点是通过外来引入的 Ti^{3+} 离子氧化生成的。外引离子的加入在一定程度上保留了二维 MXene 纳米片的完整结构,同时避免了 MXene 表面金属原子的无差别氧化,形成了均匀分布的异质结构,见图 6(a,b)。在该结构中, TiO_2 纳米点由于对多硫化锂的显著吸附作用,减少了活性物质的迁移损耗;同时二维 MXene 纳米片依旧保持完整结构,保持了超薄的结构特性以及良好的导电性。总体而言,该结构搭建的锂硫电池在测试中表现出良好的循环保持性能和速率性能,见图 6(c,d)。

2020年,Zhu等人^[34]设计合成了一种分层MXene@TiO₂结构,通过在MXene纳米片表面生长TiO₂的片层,保持了MXene结构原有的完整性和固有性能,见图7(a)。原位生长的TiO₂纳米阵列有效地抑制了MXene纳米片的重新堆积,保证了离子传输通道的稳定。同时基于极性和Lewis酸碱机制,TiO₂的强极性和MXene丰富的酸性金属位点协同作用实现了对多硫化物的双化学吸附,大大提升了电池的循环性能。相关电化学测试表明,如图7(b),该材料组装的锂硫电池在2C电流下循环500周期后仍具有612.7 mA·h·g⁻¹的放电比容量,容量衰减率仅为0.058%。

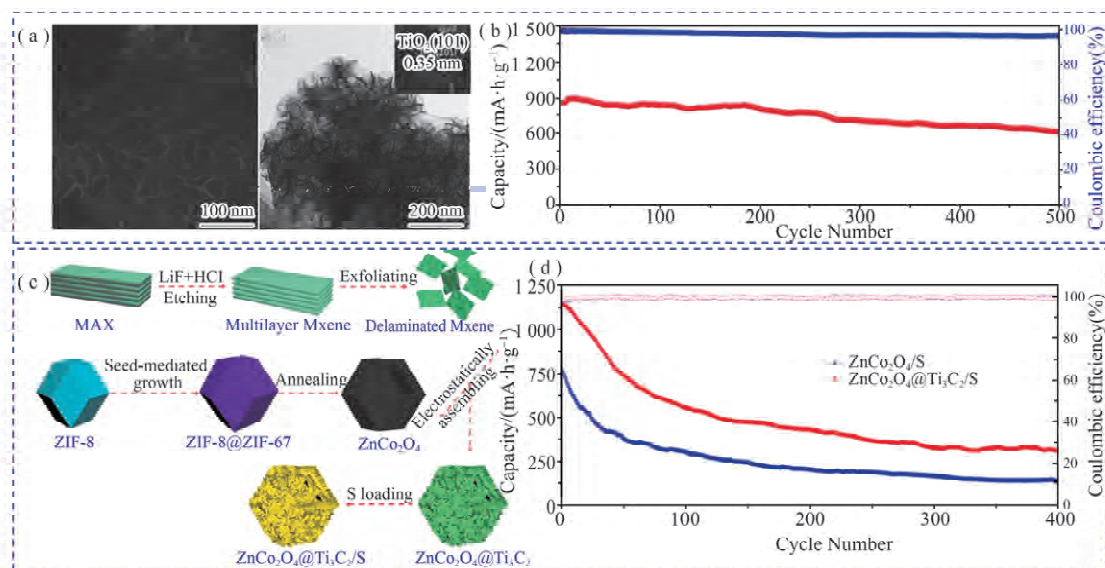


图7 a)MXene@TiO₂的SEM图像^[34]; b)2C电流密度下MXene@TiO₂电极循环性能图^[34]; c)ZnCo₂O₄@Ti₃C₂/S正极制备^[35]; d)ZnCo₂O₄@Ti₃C₂/S正极在0.5C电流密度下长期循环性能图^[35]

Wang等人^[35]利用MOFs作为自牺牲前驱体设计合成了一种ZnCo₂O₄@Ti₃C₂正极材料。如图7(c)所示,首先合成了ZIF-8@ZIF-67晶体,然后通过煅烧法得到ZnCoO₄空心多孔结构,最后利用静电作用在ZnCoO₄多面体表面包裹一层二维MXene结构,获得了ZnCo₂O₄@Ti₃C₂材料。ZnCo₂O₄的空心多孔结构为硫提供了充足的存储空间,也为反应中的体积变化提供了缓冲空间,保证了电池的稳定性。同时其表面MXene层的存在提高了电子和离子导电性,加速了其进入ZnCo₂O₄的速率,加快了反应的动力学进程。此外,双金属氧化物ZnCo₂O₄能更好的吸附和催化生成的多硫化物,提升了锂硫电池的性能。该锂硫电池在0.1C电流下具有1283.9 mA·h·g⁻¹的初始比容量,在0.5C的条件下表现优越的循环稳定性,见图7(d)。

目前,金属氧化物和MXene材料组成的复合材料仍存在一定的挑战。首先,金属氧化物由于其自身的刚性,可能会减弱整体复合材料的柔韧性;其次,金属氧化物的导电性相对较差,可能会导致复合材料整体的导电性降低,从而降低电池的电化学性能^[36]。因此,对于金属氧化物改性的MXene材料的研究应用仍需不断深入。

(2) 金属硫族化合物改性。过渡金属硫族化合物(TMC)如SnS₂、MoS₂、MoSe₂和SnSe₂等因其在地球上储量丰富、开发成本较低和独特的层状结构而引起人们的兴趣。同时由于TMCs可以接受Li⁺离子的插入/脱出而不引起自身层状结构的明显变形,被认为是一种较好的锂硫电池正极材料。但是,TMC材料在充放电过程中仍然存在一些缺陷,如较低的低导电性和充放电过程中较大的体积变化等^[37]。为了解决这些问题,基于金属导电MXenes和高电化学活性的TMCs异质结构构建是目前一种有效的策略。过渡金属硫族化合物修饰的MXene材料中,具有层状结构的MXene可以提供稳定的导电网络,同时缓解TMC的体积变化;同时,TMC也可以防止二维MXene片层间的堆叠,提供更多的反应活性位点以及离子的传输通道,促进电化学反应的进行。

2021年,Ren等人^[38]合成了一种MoS₃-Ti₃C₂T_x正极材料。首先用HCl/HF混合溶液刻蚀Ti₃AlC₂粉末,剥离制得了Ti₃C₂T_x前驱体;随后在CTAB和简单的低温热处理下,在MXene表面原位生成了一维长

链 MoS_3 , 获得了 $\text{MoS}_3\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 异质结构。异质结构 $\text{MoS}_3\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{S}$ 作为正极的电池容量以及循环性能都明显优于两种单材料 (MoS_3/S 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{S}$) (见图 8(a)), 这主要是因为: (1) MoS_3 具有丰富的结构缺陷, 能提供强大的吸附作用, 防止多硫化物的溶解, 并为多硫化物中间体提供大量有效的氧化还原活性位点; (2) MXene 基底提供了大的表面积和高效的导电网络, 促进了 MoS_3 材料上的反应动力学; (3) 2D MXene 层状结构为 MoS_3 提供了稳定的衬底, 在反应过程中缓冲了 MoS_3 的显著体积变化, 同时 MoS_3 也有效防止 MXene 片层间的堆积, 保持了结构的稳定性。

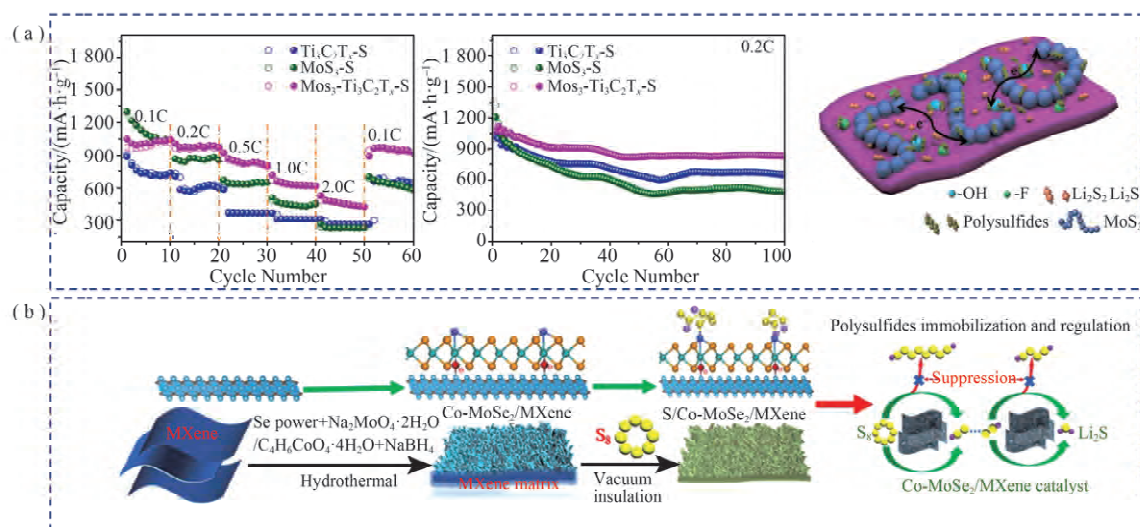


图 8 (a)左: $\text{MoS}_3\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{S}$ 、 MoS_3/S 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{S}$ 在 0.2 C 电流密度下的循环性能图, 中: $\text{MoS}_3\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{S}$ 、 MoS_3/S 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{S}$ 电极的倍率性能图, 右: $\text{MoS}_3\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 正极材料吸附催化多硫化物的示意图^[88]; (b) $\text{Co-MoSe}_2/\text{MXene}$ 结构的制备示意图^[89]

2021 年, Li 等人^[39]设计合成了一种 Co 掺杂的 $\text{MoSe}_2/\text{MXene}$ 结构, 这是一种较为理想的高密度、低孔隙率硫正极材料。这种材料的合成过程相对简单, 首先制备出 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 纳米片, 然后通过水热法将掺杂 Co 原子的 MoSe_2 原位生长在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 纳米片上, 最后利用氧化石墨烯(GO)作为“组装剂”制备了高密度 $\text{S@Co-MoSe}_2/\text{MXene}$ 硫正极, 见图 8(b)。这种新型的硫正极材料在电化学性能上表现较为优异, 这主要是因为 Co 掺杂到 MoSe_2 中, 改善了 MoSe_2 的电子结构, 提高了导电性, 同时掺杂还使得 MoSe_2 中出现了大量缺陷, 暴露出更多的活性位点, 从而加快了反应速率。另外, MoSe_2 纳米片和 MXene 薄片形成协同界面, 提高了整体的导电性, 促进了多硫化物的催化转化。从整体上看, 这种材料是一种较为理想的硫正极材料, 它通过掺杂以及 MXene 材料复合实现了对 MoSe_2 的双重修饰改进, 并且在一定程度上为构建高密度硫正极提供了思路和方法, 具有一定的指导意义。

4.3.2 有机改性。有机改性是对 MXene 材料一种较为常见的改性方式, 一般采用导电聚合物以及共价有机骨架聚合物(COFs)等对 MXene 的表面进行修饰改性, 以实现更好的性能。导电聚合物由于具有丰富的极性官能团, 可以很好地吸附反应中产生的多硫化物, 提升锂硫电池的电学性能。同时由于聚合物具有一定的柔韧性, 可以作为缓冲材料, 缓解充放电过程中的体积膨胀。

2021 年, Mu 等人^[40]利用静电自组装法设计合成了一种三维有机 MXene 正极材料。先用聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)和活性炭合成 C/PDDA 化合物, 然后通过静电作用将带正电的 C/PDDA 吸附到带负电荷的 MXene 纳米片的表面, 最后经过逐层沉积形成 3D 结构的 $\text{d-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{C/PDDA}$ 正极材料。其中, C/PDDA 纳米颗粒均匀分布在 MXene 纳米片层之间, 可以有效防止 MXene 片层间的重新堆积, 也使 MXene 表面暴露出更多的活性位点, 有利于对多硫化物的吸附与转化。此外, C/PDDA 纳米颗粒在 MXene 层间起到了传导电子的作用, 避免了由于 MXene 层间距带来的电子传输障碍, 极大地提高了材料的导电性, 加快电化学反应速率, 见图 9(a)。

COFs 是一种具有高表面积的多孔隙有机聚合物, 能够高效地吸附反应中生成的多硫化锂从而抑制“穿

梭效应”的发生^[41,42]。但是对于 COFs 材料而言,一般情况下其硫负载量较低,造成电池的容量低^[43]。2020 年,Yang 等人^[41]通过在 MXene 原位上生长 COF 形成了一种用于锂硫电池正极材料的有机-无机异质结构。首先以熔融的 ZnCl_2 作为溶剂和催化剂,在高温条件下对共价三嗪骨架材料(CTF)进行催化聚合,然后再进一步生长到 ZnCl_2 中的 MXene 片层(TNS)上,形成 CTF/TNS 结构。在这种异质结构中,TNS 和 CTF 组分之间形成了稳定的 Ti-N 相互作用,促进电子传输;TNS 和 CTF 可分别与多硫化锂形成 Ti-S 键和 Li-N 键,实现对多硫化锂的双重吸附,在吸附测试中表现优异,见图 9(b)。进一步研究表明,TNS 和 CTF 分别可以选择性地吸附 Li_2S_6 和 Li_2S_4 ,这种互补性的吸附极大地抑制了反应中多硫化锂的穿梭,显著提升电池的循环性能。此外,由于 CTF/TNS 结构存在多孔结构,从而具有更高的比表面积,能够有效负载更多的硫单质,提高了正极中有效活性物质的质量。因此, $\text{S}@CTF/TNS$ 作正极的锂硫电池具有优越的化学性能。

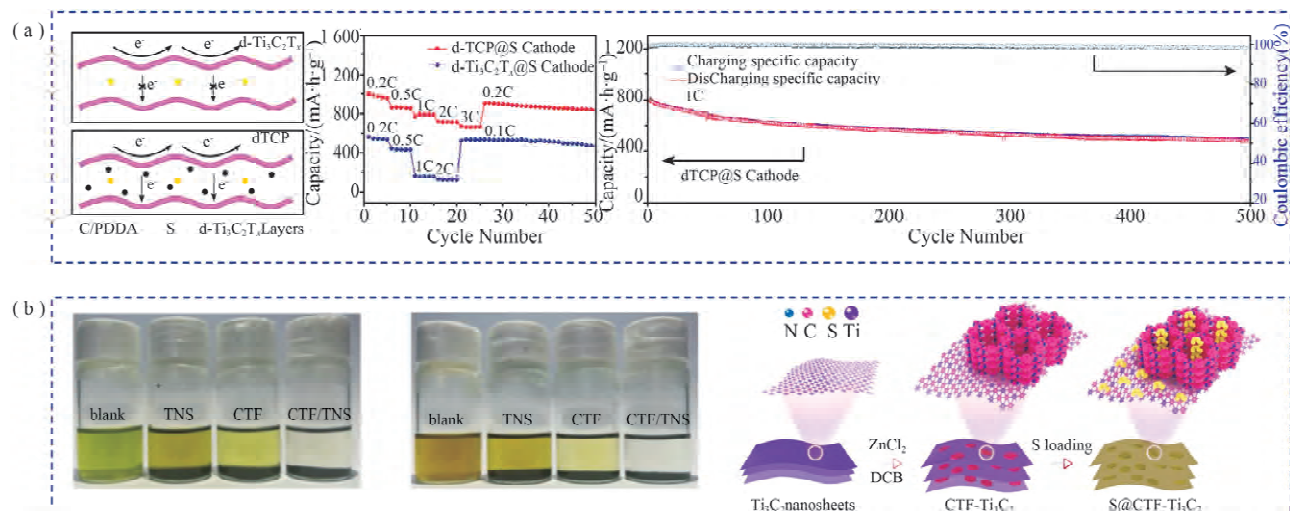


图 9 (a)左: $\text{d-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和 dTCP 材料中的电子传输示意图,中: $\text{d-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x@S$ 和 dTCP@S 电极的倍率性能图,

右: dTCP@S 电极在 1 C 电流密度下的循环性能图^[60]; (b)左: blank、TNS、CTF、CTF/TNS 对的 Li_2S_4

吸附 2 h 光学照片,中: blank、TNS、CTF、CTF/TNS 对的 Li_2S_6 吸附 2 h 光学照片,

右: 二维 CTF/TNS 异质结构和 $\text{S}@CTF/TNS$ 复合材料的合成示意图^[61]

4.3.3 有机-无机杂化改性。无机-有机杂化改性中一般应用的都是金属有机框架材料(MOFs),这种材料在近十几年来发展极为迅速,在锂硫电池领域中极具发展前景^[44]。MOFs 是一类有机金属配合物,无机金属中心和周围桥连的有机配体连接,具有周期性网络结构。MOFs 由于具有多孔结构和金属中心,表现出对多硫化物的强吸附作用以及较高的离子传导效率,成为了目前锂硫电池正极材料的最优选择之一^[45,46]。使用 MOFs 材料修饰 MXene 材料,在一定程度上也能很好地提升 MXene 材料的性能。

Li 等人^[47]采用了一种简便的方法制备了三维层叠的 $\text{nMOF-867/Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 正极材料。如图 10(a)所示,首先通过表面带负电的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片将 Zr^{4+} 吸引到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的表面与层间,然后利用溶剂热法获得在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片层间及表面原位生长的 Zr-MOF 多面体,得到目标产物。如图 10(b)所示,这种异质结构中具有丰富的介孔结构,多孔的结构为硫储存提供了足够的空间;同时 nMOF-867 能够通过稳定的 Li-N 键和 Zr-S 键与多硫化物进行强有力的结合,对多硫化物表现出很强的吸附能力,进而抑制了反应中多硫化物溶于有机电解液,见图 10(c)。此外,MXene 作为基底能够提供高效率的导电网络,促进多硫化物的氧化还原转化。同时,由于三维层叠的 $\text{nMOF-867/Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 结构具有较高的结构稳定性,也能够一定程度上缓冲充放电过程中的体积膨胀问题,有利于电池的稳定。电化学测试结果表明 Zr-MOF/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料作为锂硫电池正极有着很好的倍率性能和稳定的循环性能。该电池在 0.2 C 电流下具有 $1\,302\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆容量,在 4 C 时依旧有 $581\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量。在 1 C 下循环 1 000 次后容量衰减率仅有 0.005 4%,库伦效率可达 98%以上,见图 10(d)。

目前许多研究者还利用 MOFs 作为前驱体在 MXene 材料上生成了 MOF 的衍生物,例如 Chen 等人利

用 MOFs 作为前驱体,在氮掺杂的 MXene 上生长了双金属硒化物(CoZn-Se),获得了 CoZn-Se@N-MX/S 正极材料^[48];Li 等人^[49]利用 MOF 制备了一种新型的 MOF 衍生物/MXene 二维杂化的 $\text{N-Ti}_3\text{C}_2/\text{C}$ 结构。这些利用 MOFs 作前驱体合成的复合材料在电化学性能测试中表现出优异的性能,证明了 MOFs 衍生材料的设计策略对制备高性能锂硫电池具有重大的意义。

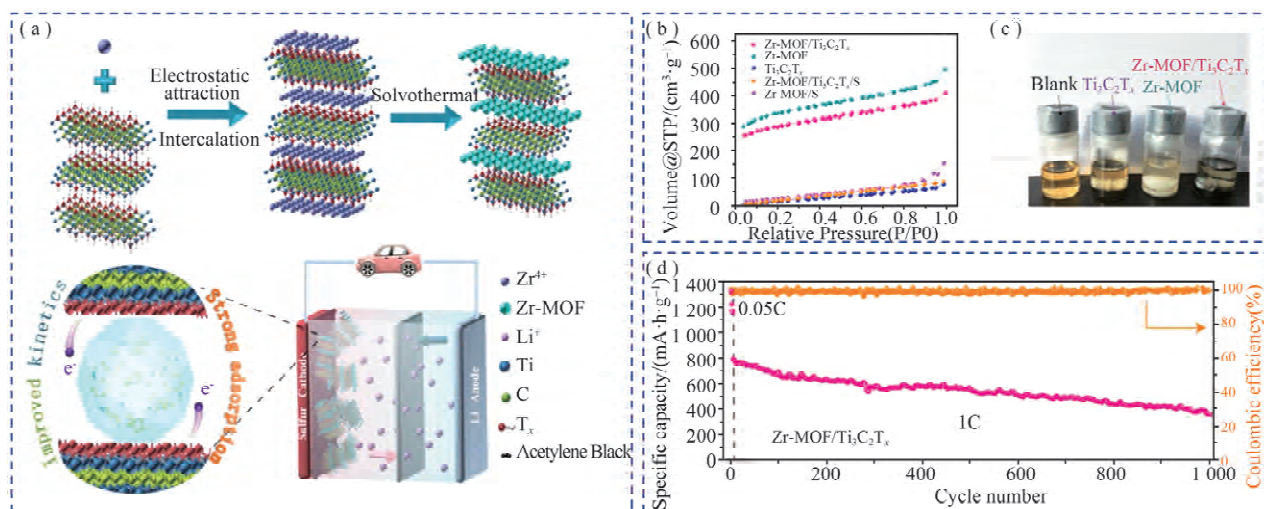


图 10 a)Zr-MOF/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料的制备示意图及 Zr-MOF/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{S}$ 复合材料在锂硫电池中的工作机理^[7];

b)Zr-MOF/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、Zr-MOF/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{S}$ 、Zr-MOF/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{S}$ 、Zr-MOF/S 材料对 Li_2S_4 溶液吸附的

光学照片^[7]; c)Zr-MOF/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、Zr-MOF/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{S}$ 、Zr-MOF/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{S}$ 、Zr-MOF/Sd 的

N_2 吸附/解吸等温线^[7]; d)Zr-MOF/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在 1 C 电流密度下的长期循环性能图^[7]

5 总结与展望

MXene 材料自 2015 年被应用到锂硫电池正极以来,就以良好的导电性和对多硫化物的吸附能力而备受关注。二维 MXene 材料由于自身特性会不可避免地发生堆积,目前研究者们搭建三维立体结构,通过金属氧化物、硫族化合物等无机改性或导电聚合物、共价有机骨架聚合物等有机改性以及无机-有机杂化改性来克服层间的吸引力,舒缓体积膨胀效应,同时提升对多硫化物的吸附作用,进而建立稳定高效的锂硫电池体系,在锂硫电池正极材料研究中取得了很好的进展。

此外,由于正极材料中除活性物质硫单质外还存在集流体、导电剂、黏结剂等非活性物质,高硫负载也是需要解决的核心问题。在锂硫电池充放电过程中,由于不可避免的“穿梭效应”而导致的容量衰减是限制锂硫电池商业化应用的主要问题之一。未来应用于锂硫电池正极的 MXene 材料的研究可在如下几个方面开展:(1) 拓展 MXene 材料的组成,开发钼基、铌基、钒基、钽基等碳化物或碳氮化物 MXene 材料在锂硫电池中的应用。(2) MXene 材料表面具有丰富的官能团,研究发现其中-O 和-S 官能团对于多硫化物的吸附转化能力更强,可对 MXene 表面官能团修饰。(3) 进一步改进三维 MXene 材料的结构,合理设计孔径的大小,平衡高负载、高比容量和循环稳定性之间的关系。通过科研人员持续的探索与研究,MXene 材料在锂硫电池正极中的应用将走向成熟。

参 考 文 献

- [1] YUAN M W, NAN C Y, YANG Y et al. Uniform Fe_xNi_y nanospheres: cost-effective electrocatalysts for nonaqueous rechargeable Li-O_2 batteries[J]. ACS Omega, 2017, 2: 4269-4277.
- [2] YUAN M W, WANG R, FU W B et al. Ultrathin two-dimensional metal-organic framework nanosheets with the inherent open active sites as electrocatalysts in aprotic Li-O_2 batteries[J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2019, 11: 11403-11413.
- [3] GAO X P, YANG H X. Multi-electron reaction materials for high energy density batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2010, 3

(2): 174-189.

- [4] GUO D H, YUAN M W, ZHENG X Z et al. Ultralong cycle life enabled by in situ growth of $\text{CoMo}_{1-x}\text{P}$ /Mo heterostructure for lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 73: 5-12.
- [5] BALACH J, LINNEMANN J, JAUMANN T, et al. Metal-based nanostructured materials for advanced lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(46): 23127-23168.
- [6] WANG D W, ZENG Q C, ZHOU G M, et al. Carbon-sulfur composites for Li-S batteries: status and prospects[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(33): 9382-9394.
- [7] SUN Z M, YUAN M W, LIN L, et al. Perovskite $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ grown on $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene nanosheets as bifunctional efficient hybrid catalysts for Li-oxygen batteries[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2: 4144-4150.
- [8] SUN Z M, YUAN M W, LIN L, et al. Selective lithiation-expansion-microexplosion synthesis of two-dimensional fluoride-free MXene[J], *ACS Materials Letters*, 2019, 1: 628-632.
- [9] ZHENG X, YUAN M, GUO D, et al. Theoretical design and structural modulation of a surface-functionalized $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene-based heterojunction electrocatalyst for a Li-oxygen battery[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(3): 4487-4499.
- [10] ZHENG X, YUAN M, HUANG X, et al. In situ decoration of $\text{CoP}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ composite as efficient electrocatalyst for Li-oxygen battery[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34: 107152.
- [11] XIAO Z, LI Z, MENG X, et al. MXene-engineered lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7, 22730-22743.
- [12] HOU J, WANG Y, YANG W, et al. Application of MXenes in lithium-sulfur batteries[J]. *Science China Technological Sciences*, 2022, 65: 2259-2273.
- [13] TIAN J, JI G, HAN X, et al. Advanced nanostructured MXene-based materials for high energy density lithium-sulfur batteries[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, 23, 6329.
- [14] ZHANG X, LV R, WANG A, et al. MXene aerogel scaffolds for high-rate lithium metal anodes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57: 15028-15033.
- [15] CHEN X, SHANG M, NIU J. Inter-layer-calated thin Li metal electrode with improved battery capacity retention and dendrite suppression [J]. *Nano Letters*, 2020, 20: 2639-2646.
- [16] LIANG X, GARSUCH A, NAZAR L F. Sulfur cathodes based on conductive MXene nanosheets for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*[J], 2015, 54(13): 3907-3911.
- [17] TANG H, LI W, PAN L, et al. In situ formed protective barrier enabled by sulfur@titanium carbide (MXene) ink for achieving high-capacity, long lifetime Li-S batteries[J]. *Advanced Science*, 2018, 5(9): 1800502.
- [18] LEE D K, AHN C W, LEE J W. Electrostatic self-assembly of 2-dimensional MXene-wrapped sulfur composites for enhancing cycle performance of lithium-sulfur batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 402: 139539.
- [19] TAN Z L, WEI J X, LIU Y, et al. V_2CT_x MXene and its derivatives: synthesis and recent progress in electrochemical energy storage applications[J]. *Rare Metals*, 2022, 41: 775-797.
- [20] CHEN X, PENG H J, ZHANG R, et al. An analogous periodic law for strong anchoring of polysulfides on polar hosts in lithium sulfur batteries: S- or Li-binding on first-row transition-metal sulfides? [J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(4): 795-801.
- [21] WANG Y T, SHEN J L, XU L C, et al. Sulfur-functionalized vanadium carbide MXene (V_2CS_2) as a promising anchoring material for lithium-sulfur batteries[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21(34): 18559-18568.
- [22] WANG C Y, ZHENG Z J, FENG Y Q, et al. Topological design of ultrastrong MXene paper hosted Li enables ultrathin and fully flexible lithium metal batteries[J]. *Nano Energy*, 2020, 74: 104817.
- [23] LI Y, HUANG S, WEI C, et al. Adhesion between MXenes and other 2D materials[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(3): 4682-4691.
- [24] SHAO L, XU J, MA J, et al. MXene/RGO composite aerogels with light and high-strength for supercapacitor electrode materials[J]. *Composites Communications*, 2020, 19: 108-113.
- [25] WEN Y, LI R, LIU J, et al. A temperature-dependent phosphorus doping on $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene for enhanced supercapacitance[J]. *Journal of Colloid and Interface Science* 2021, 604: 239-247.
- [26] WEN C, ZHENG X, LI X, et al. Rational design of 3D hierarchical MXene@ $\text{AlF}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanohybrid for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 409: 128102.
- [27] GU Q, LU M, CHEN J, et al. Three-dimensional architectures based on carbon nanotube bridged Ti_2C MXene nanosheets for Li-S batteries [J]. *Particuology*, 2021, 57: 139-145.
- [28] WANG J, CHANG Z, DING B, et al. Universal access to two-dimensional mesoporous heterostructures by micelle-directed interfacial as-

- sembly[J].Angewandte Chemie International Edition,2020,59(44): 19570-19575.
- [29] WANG H, HE S-A, CUI Z, et al. Enhanced kinetics and efficient activation of sulfur by ultrathin MXene coating S-CNTs porous sphere for highly stable and fast charging lithium-sulfur batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 420: 129693.
- [30] ZHANG S, ZHONG N, ZHOU X, et al. Comprehensive design of the high-sulfur-loading Li-S battery based on MXene nanosheets[J]. Nano-Micro Letters, 2020, 12(1): 112.
- [31] LI X, WEN C, YUAN M, et al. Nickel oxide nanoparticles decorated highly conductive Ti_3C_2 MXene as cathode catalyst for rechargeable Li- O_2 battery[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 824: 153803.
- [32] LI X, WEN C, LI H, et al. In situ decoration of nanosized metal oxide on highly conductive MXene nanosheets as efficient catalyst for Li- O_2 battery[J]. Journal of Energy Chemistry, 2020, 47: 272-280.
- [33] GAO X T, XIE Y, ZHU X D, et al. Ultrathin MXene nanosheets decorated with TiO_2 quantum dots as an efficient sulfur host toward fast and stable Li-S batteries[J]. Nano-Micro Small, 2018, 14(41): e1802443.
- [34] QIU S Y, WANG C, JIANG Z X, et al. Rational design of MXene@ TiO_2 nanoarray enabling dual lithium polysulfide chemisorption towards high-performance lithium-sulfur batteries[J]. Nanoscale, 2020, 12(32): 16678-16684.
- [35] WEI A, WANG L, LI Z. Metal-organic framework derived binary-metal oxide/MXene composite as sulfur host for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 899: 163369.
- [36] LIU Y H, WANG C Y, YANG S L, et al. 3D MXene architectures as sulfur hosts for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. Journal Of Energy Chemistry, 2022, 66: 429-439.
- [37] JIN J, XIAO T, ZHANG Y F, et al. Hierarchical MXene/transition metal chalcogenide heterostructures for electrochemical energy storage and conversion[J]. Nanoscale, 2021, 13(47): 19740-19770.
- [38] CHEN H, KE G, WU X, et al. Amorphous MoS_3 decoration on 2D functionalized MXene as a bifunctional electrode for stable and robust lithium storage[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 406: 126775.
- [39] WANG W, HUAI L, WU S, et al. Ultrahigh-volumetric-energy-density lithium-sulfur batteries with lean electrolyte enabled by cobalt-doped $\text{MoSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene bifunctional catalyst[J]. ACS NANO, 2021, 15(7): 11619-11633.
- [40] ZHANG L, BI J, ZHAO Z, et al. Sulfur@Self-assembly 3D MXene hybrid cathode material for lithium-sulfur batteries[J]. Electrochimica Acta, 2021, 370: 137759.
- [41] MENG R, DENG Q, PENG C, et al. Two-dimensional organic-inorganic heterostructures of in situ-grown layered COF on Ti_3C_2 MXene nanosheets for lithium-sulfur batteries[J]. Nano Today, 2020, 35: 100991.
- [42] LI M, WANG Y, SUN S, et al. Rational design of an Allyl-rich Triazine-based covalent organic framework host used as efficient cathode materials for Li-S batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 429: 132254.
- [43] WANG J, SI L, WEI Q, et al. An imine-linked covalent organic framework as the host material for sulfur loading in lithium-sulfur batteries [J]. Journal of Energy Chemistry, 2019, 28: 54-60.
- [44] CHEN X, ZHANG M, ZHU J, et al. Boosting electrochemical performance of Li-S batteries by cerium-based MOFs coated with polypyrrole [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 901: 163649.
- [45] ZHOU J, LI R, FAN X, et al. Rational design of a metal-organic framework host for sulfur storage in fast, long-cycle Li-S batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(8): 2715-2724.
- [46] ZHANG H, ZHAO W, ZOU M, et al. 3D, mutually embedded MOF@carbon nanotube hybrid networks for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(19): 1800013.
- [47] WEN C Y, GUO D H, ZHENG X Z, et al. Hierarchical nMOF-867/MXene nanocomposite for chemical adsorption of polysulfides in lithium-sulfur batteries[J]. ACS Applied Energy Materials, 2021, 4(8): 8231-8241.
- [48] YE Z, JIANG Y, LI L, et al. Self-assembly of 0D-2D heterostructure electrocatalyst from MOF and MXene for boosted lithium polysulfide conversion reaction[J]. Advanced Materials, 2021, 33: 2101204.
- [49] JIANG G, ZHENG N, CHEN X, et al. In-situ decoration of MOF-derived carbon on nitrogen-doped ultrathin MXene nanosheets to multifunctionalize separators for stable Li-S batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 373: 1309-1318.

(责任编辑:蒲锡鹏)