

# 氮硫共掺杂 MXene 非水溶剂 锂空气正极的制备及其性能研究

李浩<sup>1</sup>, 杨帆<sup>1</sup>, 王中华<sup>1</sup>, 董臻<sup>1</sup>, 许冠南<sup>2</sup>, 张业龙<sup>1\*</sup>  
(1. 五邑大学应用物理与材料学院, 广东 江门 529020;  
2. 澳门大学应用物理及材料工程研究院, 澳门 999078)

**摘要:** 锂空气电池因具有超高的理论能量密度而受到人们的广泛关注, 但是锂空气电池正极的不稳定性和低催化活性限制了其广泛应用。用氯化铵和硫脲分别作氮源和硫源, 成功合成了氮硫共掺杂 MXene (N, S/MXene) 材料。结果表明, 该材料具有增大的层间距和丰富的反应活性位点, 当以 N, S/MXene 作锂空气电池正极时, 在 500 mA/g 的电流密度、600 mAh/g 的限定容量下, 实现了 150 圈的稳定循环, 显示出了优异的电化学性能。

**关键词:** 锂空气电池; 正极材料; 氮掺杂; 硫掺杂

中图分类号: TM911

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)S2-0106-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S2.021

## Preparation and properties of N/S co-doped MXene-based cathode for non-aqueous lithium-air batteries

LI Hao<sup>1</sup>, YANG Fan<sup>1</sup>, WANG Zhong-hua<sup>1</sup>, DONG Zhen<sup>1</sup>, HUI Kwun-nam<sup>2</sup>, ZHANG Ye-long<sup>1\*</sup>

(1. School of Applied Physics and Materials, Wuyi University, Jiangmen 529020, China;

2. Institute of Applied Physics and Materials Engineering, University of Macau, Macau SAR 999078, China)

**Abstract:** Lithium-air batteries have attracted much attention due to their ultra-high theoretical energy densities. However, the instability and low catalytic activity of cathodes currently limit their widespread application. Herein nitrogen and sulfur co-doped MXene (N, S/MXene) material is successfully synthesized by using ammonium chloride and thiourea as N and S sources, respectively. It is indicated that the prepared N, S/MXene material possesses an increased layer spacing and abundant reactive sites. As N, S/MXene is used as the cathode for Li-air batteries, it achieves a stable cycle stability up to 150 cycles at a current density of 500 mA · g<sup>-1</sup> and a limited capacity of 600 mAh · g<sup>-1</sup>, showing excellent electrochemical performance.

**Key words:** lithium-air battery; cathode material; N doping; S doping

在环境污染和能源危机的双重压力下, 保护和开发绿色新能源迫在眉睫。而风能、太阳能等新能源受限于自然条件等不稳定因素导致无法大规模连续供电。开发高性能新型储能装置可有效解决这一问题, 也是当今的重要课题之一。锂空气电池作为超高能量密度储能装置的代表<sup>[1]</sup>, 引起了人们的广泛关注。

锂空气电池在当下电池体系中具有最高的理论比能量密度 5.21 kWh/kg (包括氧气质量) 或 11.4 kWh/kg (不包括氧气质量)<sup>[2-4]</sup>。锂空气电池的主要组成部分有金属锂负极、电解液和空气正极。但金属锂负极存在严重的枝晶形成问题, 极易导致电

池短路<sup>[5-7]</sup>, 难以长循环运行; 另外, 锂空气电池一直缺少高催化活性、高稳定性的正极材料, 性能衰减严重<sup>[8]</sup>。因此, 开发高性能稳定的锂空气正极一直是该领域的研究重点<sup>[9-12]</sup>。

笔者制备了一种氮硫共掺杂 MXene (N, S/MXene) 超结构材料, 并对材料的形貌、结构及电化学性能进行了研究。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验材料

MAX 粉末 (Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>, 纯度 99.0%), 先丰纳米生产; 氢氟酸溶液 (HF, AR, 48%)、硫脲 (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S,

收稿日期: 2023-03-09; 修回日期: 2023-06-16

基金项目: 国家自然科学基金 (22005223); 广东省基础与应用基础研究基金 (2019A1515012161); 五邑大学青年科研基金 (2019Td01); 五邑大学高层次人才科研启动项目 (2018RC50); 五邑大学港澳联合研发基金 (2019WGalH10)

作者简介: 李浩 (1996-), 男, 硕士生, 研究方向为新能源电池材料, 760430845@qq.com; 张业龙 (1988-), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为钾离子电池, 通讯联系人, zhangyelong2008@126.com。

AR)、无水乙醇( $C_2H_4O_2$ , AR, 水分 $\leq 0.3\%$ )、聚偏二氟乙烯(PVDF, 99.9%)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、氯化铵( $NH_4Cl$ , AR)、双三氟甲烷磺酰胺锂(LITFSI, AR)、乙二醇二甲醚(DME, AR),阿拉丁生产;碳纸(TGP-H-060),日本东丽公司生产;电池隔膜为Whatman的GF/F 1821。

## 1.2 分析测试仪器

德国 ZEISS 的 GEMINISEM 300 型扫描电子显微镜(SEM);日本 JEOL 的 JEM-2010 型高分辨透射电子显微镜(HRTEM);德国 Bruker 的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD);美国 Thermo Fisher 的 Escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS);上海 Micromeritics 的 ASAP2460 型  $N_2$  吸附/脱附仪(BET);法国 Bio-Logic 的 VMP-3 型电化学工作站(CV, EIS);武汉蓝电 CT2001A 型电池测试仪(GCD)。

## 1.3 MXene 材料的制备

将前驱体  $Ti_3AlC_2$  MAX 粉末少量、多次地加入到 HF 溶液中,搅拌 8 h。离心后得到黑色沉淀物,用去离子水重复清洗干燥,最终得到  $Ti_3C_2$  MXene 粉末。

## 1.4 N/MXene、S/MXene 和 N,S/MXene 的制备

N,S/MXene 超结构的制备:首先,将装有  $NH_4Cl$  粉末的石英舟置于装有 MXene 的石英舟前面。 $N_2$  氛围保护下,加热到  $400^\circ C$  并保持 2 h。随后退火至室温,用去离子水清洗之后烘干。然后用  $CH_4N_2S$  作硫源,重复上述操作,最后得到 N,S/MXene 超结构。

N/MXene 的制备:与 N,S/MXene 步骤一致,区别为未添加  $CH_4N_2S$ 。

S/MXene 的制备:与 N,S/MXene 步骤一致,区别为未添加  $NH_4Cl$ 。

## 1.5 电池组装和电化学性能测试

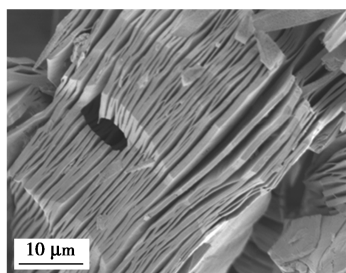
将活性物质、聚偏氟乙烯(PVDF)和导电炭黑以 7:1.5:1.5 的质量比混合,滴入适当的 NMP 搅拌。将所得的浆料涂覆在碳纸上,在  $80^\circ C$  下真空干燥 2 h 制得极片。

电池的组装在手套箱中进行,用 MXene 材料作为正极,锂金属片作为负极,1 mol/L LITFSI/DME 混合液为电解液,隔膜为玻璃纤维隔膜,组装成 CR2032 型纽扣电池。室温下,用 VMP-3 电化学工作站对组装的锂空气电池进行循环伏安测试(CV)、恒流充放电测试(GCD)和电化学阻抗谱(EIS)测试。

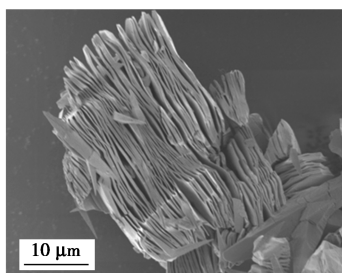
## 2 结果与讨论

### 2.1 材料的形貌和结构分析

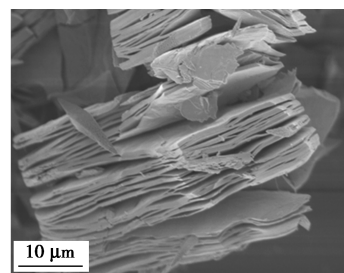
采用扫描电镜(SEM)和透射电镜(HRTEM)对样品的微观形貌和结构进行表征,结果如图 1 所示。从图 1(a)中可以看出,未掺杂的 MXene 具有明显的手风琴层状结构。从图 1(b)~图 1(d)中可以看出,与纯 MXene 相比,掺杂处理后的 MXene 均能保持稳定的三维堆叠层状形貌,该三维形貌为  $Li_2O_2$  的生成提供了理想的存储位点,可望提升电池的循环稳定性。从图 1(e)~图 1(h)中可以看出, MXene、N/MXene、S/MXene 和 N,S/MXene 的层间



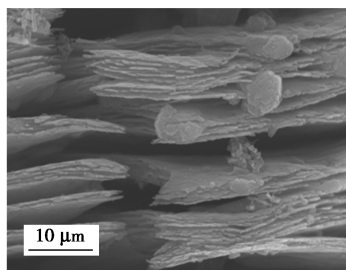
(a) MXene 的 SEM 图



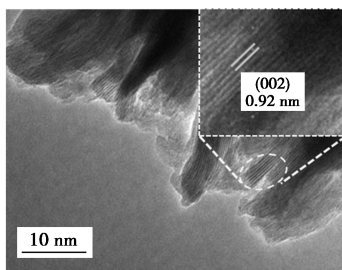
(b) N/MXene 的 SEM 图



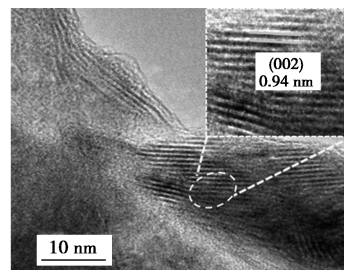
(c) S/MXene 的 SEM 图



(d) N,S/MXene 的 SEM 图



(e) MXene 的 HRTEM 图



(f) N/MXene 的 HRTEM 图

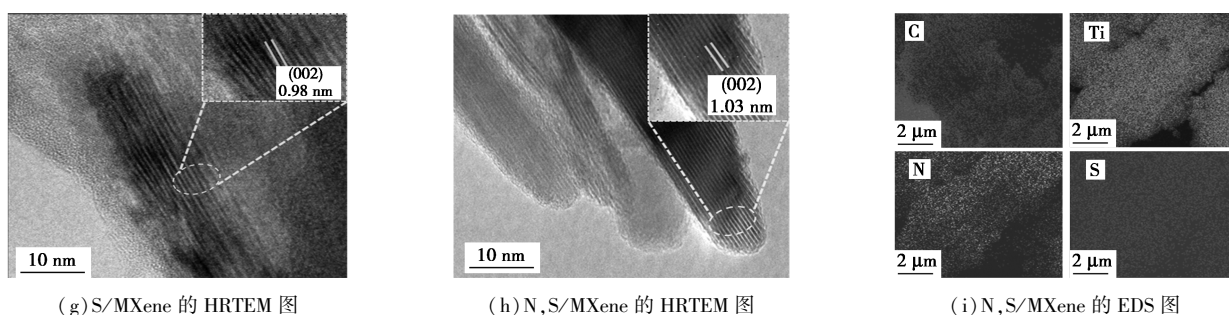


图 1 N,S/MXene 和对照组的 SEM、HRTEM 和 EDS 图像

距分别为 0.92、0.94、0.98 nm 和 1.03 nm。结果表明,掺杂处理可一定程度增大 MXene 的层间距,其中共掺杂处理提升层间距的效果最为明显。较大的层间距可为离子扩散提供丰富的通道,有利于电化学反应动力学提升。从图 1(i)可看出,C、Ti、N、S 元素均匀分布在 N,S/MXene 之中。

N,S/MXene 和对照组的 XRD、XPS 和 BET 测试结果如图 2 所示。从图 2(a)中可以看出,掺杂处理后,MXene 的 002 特征峰向小角度偏移,说明掺杂

材料的层间距增大<sup>[13]</sup>,其中 N,S/MXene 的层间距增加最大,这与图 1 中的分析结果一致。从图 2(b)中可以看出,N,S/MXene 在 458.3 eV 和 463.9 eV 的 2 个峰归属于 Ti—S 键,说明合成样品中的 S 以 Ti—S 键形式存在<sup>[14]</sup>。从图 2(c)中可以看出,398.2 eV 和 400.1 eV 处的峰分别归属于吡啶 N 和吡咯 N,这是由于 N 原子原位取代了 MXene 中的 C 原子<sup>[15-16]</sup>。从图 2(d)中可以看出,位于 161.00 eV 处的峰可归属于 S—Ti 键<sup>[14,17]</sup>。

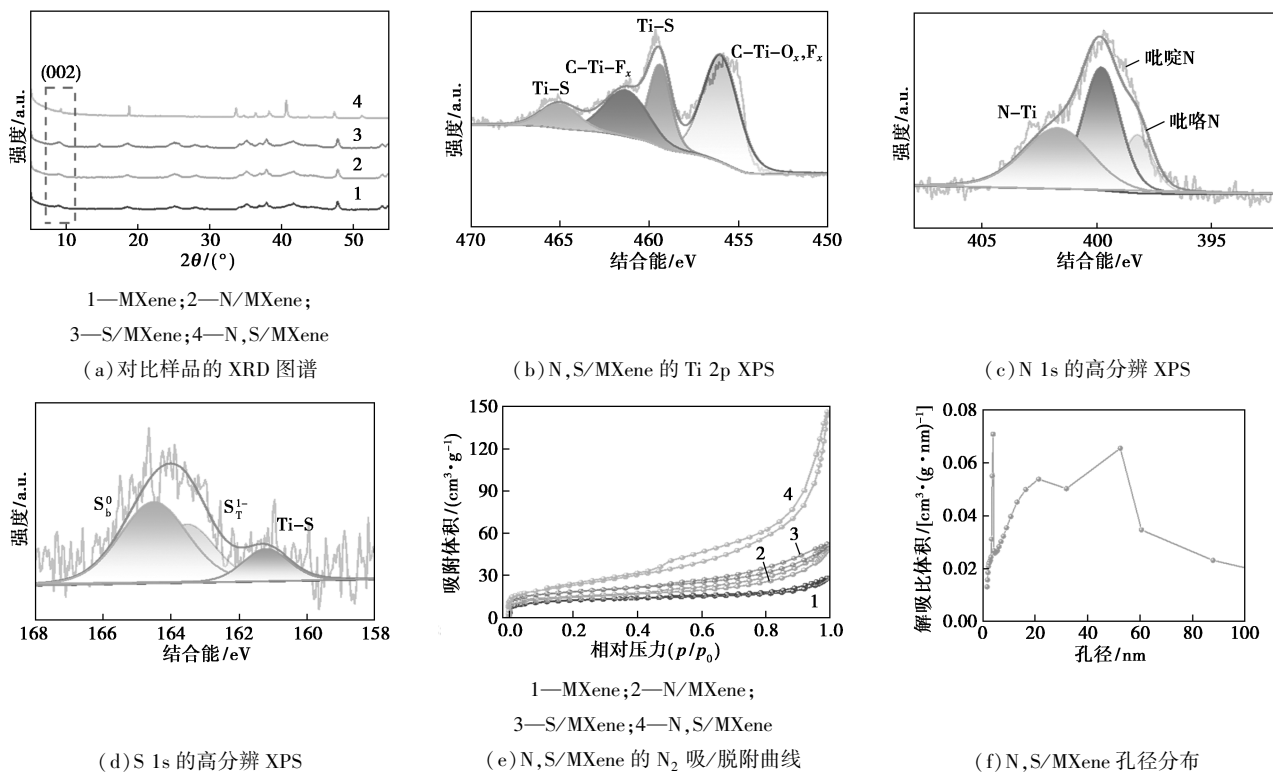


图 2 N,S/MXene 和对照组的 XRD、XPS 和 BET 测试

从图 2(e)中可以看出,N,S/MXene 的比表面积为 54.41 m<sup>2</sup>/g,大于 N/MXene 的 32.37 m<sup>2</sup>/g、S/MXene 的 24.4 m<sup>2</sup>/g 和 MXene 的 24.32 m<sup>2</sup>/g。BET 表征结果表明,掺杂处理提升了材料的比表面积,而共掺杂处理的样品比表面积最大,有利于电解液的充分接触,促进电子传输和离子扩散<sup>[18]</sup>。从图 2

(f)中可以看出,合成材料主要以介孔为主,分布在 1.9、22.4 nm 和 59.7 nm,正是这种多介孔的特质,进一步促进了电解液中的离子扩散能力,减小了传质阻力,加快了氧化还原反应速率,提高了电池性能。

### 2.2 电化学性能分析

N,S/MXene 基锂空气电池电化学性能测试结

果如图3所示。N,S/MXene基锂空气电池的循环伏安法(CV)测试曲线如图3(a)所示,其中电压范围为2.0~4.5 V,扫描速率为0.1 mV/s。结果表明,N,S/MXene比N/MXene和S/MXene具有更大的还原峰电流,证明共掺杂处理显著提升了电极的催化活性<sup>[19-20]</sup>。从图3(b)中可以看出,N,S/MXene锂空气电池表现出最低的电荷转移阻抗( $R_{ct}$ )167  $\Omega$ ,远小于S/MXene的357  $\Omega$ 、N/MXene

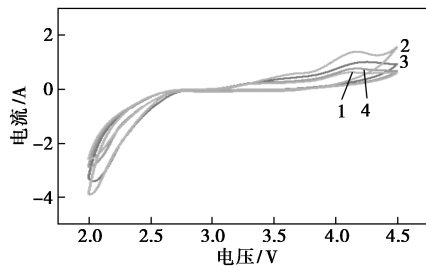
的402  $\Omega$ 和MXene的658  $\Omega$ ,说明共掺杂处理显著提升了电极的电子转移动力学。从图3(c)中可以看出,在电流密度500 mA/g、限定容量为600 mAh/g的条件下,N,S/MXene基电池可以稳定循环150圈以上。从图3(d)中可以看出,放电终止电压由2.59 V仅下降至2.58 V,充电终止电压由4.16 V上升至4.34 V。电池稳定的循环性能,一方面得益于N,S/MXene本身稳定的手风琴层状结构和增大的层间距;另一方面来自于杂原子的引入,使得MXene暴露更多的活性位点,提高了其电化学反应动力学<sup>[21]</sup>。

### 3 结论

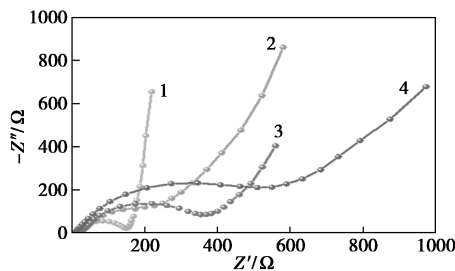
综上所述,以氯化铵和硫脲分别作氮源和硫源,成功合成了氮硫共掺杂N,S/MXene超结构材料,该材料具有较大的比表面积、增大的层间距和丰富的活性位点。N,S/MXene作为锂空气电池正极表现出了优异的电化学性能,其中,在500 mA/g的电流密度、600 mAh/g的限定容量下,可以稳定循环150圈。这种掺杂策略为设计稳定的锂空气电池正极提供了新的思路。

### 参考文献

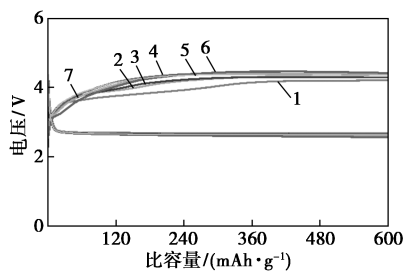
- [1] Li N, Wang Y, Peng S, *et al.*  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene cathode catalyst with efficient decomposition  $\text{Li}_2\text{O}_2$  and high-rate cycle stability for  $\text{Li}-\text{O}_2$  batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 388: 138622.
- [2] Park J B, Lee S H, Jung H G, *et al.* Redox mediators for  $\text{Li}-\text{O}_2$  batteries; Status and perspectives [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(1): 1704162.
- [3] Xiao J, Hu J, Wang D, *et al.* Investigation of the rechargeability of  $\text{Li}-\text{O}_2$  batteries in non-aqueous electrolyte [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(13): 5674-5678.
- [4] Balaish M, Jung J, Kim I, *et al.* A critical review on functionalization of air-cathodes for nonaqueous  $\text{Li}-\text{O}_2$  batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(18): 1808303.
- [5] Ma L, Yu T, Tzoganakis E, *et al.* Fundamental understanding and material challenges in rechargeable nonaqueous  $\text{Li}-\text{O}_2$  batteries; recent progress and perspective [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(22): 1800348.
- [6] Li Y, Wang X, Dong S, *et al.* Recent advances in non-aqueous electrolyte for rechargeable  $\text{Li}-\text{O}_2$  batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(18): 1600751.
- [7] Wang F, Li X, Hao X, *et al.* Review and recent advances in mass transfer in positive electrodes of aprotic  $\text{Li}-\text{O}_2$  batteries [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(3): 2258-2270.
- [8] Nam S, Mahato M, Matthews K, *et al.* Bimetal organic framework- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene with metalloporphyrin electrocatalyst for lithium-oxygen batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(1): 2210702.



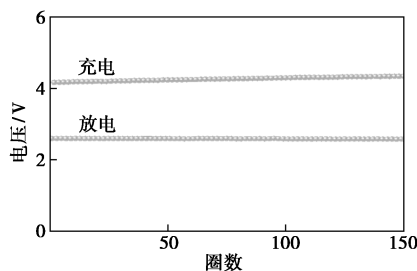
1—MXene;2—N,S/MXene;3—S/MXene;4—N/MXene  
(a) CV 循环图



1—N,S/MXene;2—S/MXene;3—N/MXene;4—MXene  
(b) EIS 阻抗测试曲线



1—1st;2—5th;3—10th;4—20th;5—50th;6—100th;7—150th  
(c) N,S/MXene 不同圈数的充放电循环曲线



1—充电;2—放电  
(d) 对应 N,S/MXene 充放电终止电压图

图3 N,S/MXene基锂空气电池电化学性能

(下转第114页)

## 参考文献

- [1] Renz H, Bruchmann B. Pathways targeting solvent-free PUR coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2001, 43(1-3):32-40.
- [2] 李国栋. 聚脲弹性体的合成及其耐磨性能的改进[D]. 大连: 大连海事大学, 2015.
- [3] 黄微波. 喷涂聚脲弹性体技术-聚脲化学反应原理[J]. *上海涂料*, 2006, (4):29-33.
- [4] 郭国吉, 陈彩英, 王向明, 等. 聚脲弹性体防护材料的研究进展[J]. *中国表面工程*, 2021, 34(6):1-20.
- [5] 卢春江, 郭辉, 蒋林志, 等. 抗冲击型聚脲弹性体涂层的合成及性能表征[J]. *西南科技大学学报*, 2021, 36(3):19-24.
- [6] 翟文, 陈强, 甄建军, 等. 喷涂聚脲弹性体技术及其在军事领域的应用[J]. *工程塑料应用*, 2012, 40(10):28-32.
- [7] 张青松. 固废微粉/聚氨酯复合材料制备及组织和力学性能研究[D]. 南京: 东南大学, 2018.
- [8] 李翠红, 梁伦建, 嵇安然, 等. 增强尼龙用改性聚氨酯玻璃纤维成膜剂的合成[J]. *玻璃纤维*, 2021, 299(3):26-29.
- [9] 张彪. 水性聚氨酯-聚脲的合成研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2019.
- [10] 刘克硕. 多元异氰酸酯基预聚体及聚氨酯工艺性能研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2019.
- [11] 刘宗瑜, 宋蔚, 郝敬梅, 等. 改性二胺扩链剂对合成聚脲性质的影响[J]. *材料科学与工程学报*, 2009, 27(3):397-399, 402.
- [12] 陈竹生, 王文华, 郭旭然, 等. 不同扩链剂嵌段聚脲合成及性质的研究[J]. *烟台大学学报*, 1992, (Z1):70-75.
- [13] 窦国庆. 新型扩链剂和封端剂对聚脲性能的影响[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2013.
- [14] 窦国庆, 吕兆萍, 王瑞海, 等. 新型二胺扩链剂对合成聚脲机械性能的影响[J]. *化学研究*, 2013, 24(1):4-6.
- [15] 王新春, 郑天亮. 封端聚醚胺单组分聚脲树脂的研究[J]. *新技术新工艺*, 2010, 275(11):67-69.
- [16] 宋蔚, 郝敬梅, 邓宇. 扩链剂间苯二胺酰基化改性对聚脲性能的影响[J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2009, 36(2):68-72.
- [17] 高颖. 多孔功能离子聚脲材料的合成、表征及应用研究[D]. 天津: 天津大学, 2020.
- [18] Pangon A, Dillon G, Runt J. Influence of mixed soft segments on microphase separation of polyurea elastomers[J]. *Polymer*, 2014, 55:1837-1844.
- [19] Garrett J T, Xu R, Cho J, Runt J. Phase separation of diamine chain-extended poly(urethane) copolymers: FT-IR spectroscopy and phase transitions[J]. *Polymer*, 2003, 44:2711-2719.
- [20] Zhou Q, Cao L, Li Q, *et al.* Investigation of the curing process of spray polyurea elastomer by FT-IR, DSC and DMA[J]. *J Appl Polym Sci*, 2012, 125:3695-3701.
- [21] He Y, Zhang X Y, Runt J. The role of diisocyanate structure on microphase separation of solution polymerized polyureas[J]. *Polymer*, 2014, 55:906-913.
- [22] 李雪莲, 陈大俊. 芳香族聚脲的合成与表征[J]. *化学世界*, 2005, (5):273-276. ■
- [9] Chang Z, Xu J, Zhang X. Recent progress in electrocatalyst for Li-O<sub>2</sub> batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(23):1700875.
- [10] McCloskey B D, Speidel A, Scheffler R, *et al.* Twin problems of interfacial carbonate formation in nonaqueous Li-O<sub>2</sub> batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, 3(8):997-1001.
- [11] Wang D, Mu X, He P, *et al.* Materials for advanced Li-O<sub>2</sub> batteries: Explorations, challenges and prospects[J]. *Materials Today*, 2019, 26:87-99.
- [12] Wang H, Wang X, Li M, *et al.* Porous Materials applied in nonaqueous Li-O<sub>2</sub> batteries: status and perspectives [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(44):2002559.
- [13] Er D, Li J, Naguib M, *et al.* Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene as a high capacity electrode material for metal (Li, Na, K, Ca) ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(14):11173-11179.
- [14] Bao W, Shuck C E, Zhang W, *et al.* Boosting performance of Na-S batteries using sulfur-doped Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene nanosheets with a strong affinity to sodium polysulfides [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(10):11500-11509.
- [15] Wei D, Liu Y, Wang Y, *et al.* Synthesis of n-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties [J]. *Nano Letters*, 2009, 9(5):1752-1758.
- [16] Yu L, Fan Z, Shao Y, *et al.* Versatile n-doped MXene ink for printed electrochemical energy storage application [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(34):1901839.
- [17] Bao W, Liu L, Wang C, *et al.* Facile synthesis of crumpled nitrogen-doped MXene nanosheets as a new sulfur host for lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(13):1702485.
- [18] Sing K S W, Williams R T. Physisorption hysteresis loops and the characterization of nanoporous materials[J]. *Adsorption Science & Technology*, 2004, 22(10):773-782.
- [19] Fan X, Huang Y, Wang H, *et al.* Efficacious nitrogen introduction into MoS<sub>2</sub> as bifunctional electrocatalysts for long-life Li-O<sub>2</sub> batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 369:137653.
- [20] Shui J, Du F, Xue C, *et al.* Vertically aligned n-doped coral-like carbon fiber arrays as efficient air electrodes for high-performance non aqueous Li-O<sub>2</sub> batteries[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(3):3015-3022.
- [21] Zhao R, Di H, Hui X, *et al.* Self-assembled Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene and n-rich porous carbon hybrids as superior anodes for high-performance potassium-ion batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(1):246-257. ■

(上接第 109 页)