

# Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene 基材料在锂空气电池正极中的研究进展\*

李苗苗<sup>1)</sup> 袁萌伟<sup>1,2)</sup> 郑幸子<sup>1)</sup> 孙根班<sup>1,2)</sup> 李会峰<sup>1)†</sup>

(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, 100875, 北京;

(2)北京师范大学珠海校区, 先进材料研究中心, 519087, 广东珠海)

**摘要** 锂空气电池具有  $3\ 500\ \text{W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$  的理论能量密度, 是极具发展潜力的新一代能源存储系统. 在有机相锂空气电池中, 放电产物为固态  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , 具有绝缘性, 导致正极反应动力学缓慢, 造成反应过电位高、倍率性能差、循环稳定性有限且能量效率低等后果. 催化剂可以改善氧还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)和氧析出反应(oxygen evolution reaction, OER)动力学, 提升各项性能参数, 因此开发稳定且高活性的正极催化剂是改善锂空气电池性能的关键.  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 是 2011 年被发现的二维层状钛碳/氮化物纳米材料, 导电性高且表面可调, 具有催化 ORR 和 OER 反应的双重功能, 近年来受到广泛关注, 在锂空气电池中具有良好的应用前景. 本文介绍了锂空气电池的反应机制, 总结了近几年  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 基材料在锂空气电池正极催化剂中的研究进展, 探讨了锂空气电池中  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 基正极催化剂材料的反应机制与性能提升策略, 并对此方向未来的发展作一展望.

**关键词**  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene; 锂空气电池; 正极催化剂; 氧还原反应; 氧析出反应

**中图分类号** TM911.41; O643.36

**DOI:** 10.12202/j.0476-0301.2022356

## 0 引言

一直以来, 化石燃料和电力的密集使用提高了工业水平, 然而化石能源的不可再生性、能源危机及由此产生的环境问题在 21 世纪日益凸显, 限制着经济发展和人民生活. 2020 年习近平总书记提出我国的双碳目标, 即到 2030 年前实现碳达峰, 全国碳排放总量达到拐点, 到 2060 年前实现碳中和. 化石能源燃烧是全球二氧化碳排放的主要来源, 实现碳中和需要同步推进能源发展转型. 在双碳目标下, 开发可再生的清洁能源成为重中之重, 加快发展可再生能源已成为全球能源转型的主流方向. 可再生的清洁能源, 例如水能、风能、太阳能等能量转换效率偏低, 能量存储技术耗费成本高, 易受地形和气候的影响, 属于间歇性能源, 不能连续不断地产能. 储能可以解决可再生能源波动性与间歇性等瓶颈问题, 还能实现连续、有效的能源利用. 目前, 许多工作都集中在电化学储能和转换技术上, 以助推能源技术革新与发展. 锂离子电池(lithium ion battery, LIB)功率密度高, 循环寿命长, 已广泛应用于手机、笔记本电脑和电动汽车. 然而, LIB 具有基于传统插层反应机制的低理论

能量密度, 正极材料中含有作为活性氧化还原元素的重金属, 在未来能源系统中可能被替代. Littauer 等在 1976 年提出锂空气电池的概念, 其理论能量密度高 ( $\approx 3\ 500\ \text{W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), 几乎是 LIB ( $\approx 400\ \text{W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 的 9 倍, 甚至可与汽油相媲美(图 1), 有望成为规模储能和动力电池的潜在替代品. 然而, 不溶性放电产物  $\text{Li}_2\text{O}_2$  具有绝缘性, 正极反应为气-液-固三相反应, 反应动力学缓慢, 导致电池出现过电位高、能量效率低、循环稳定性有限、倍率性能较差等问题, 阻碍了

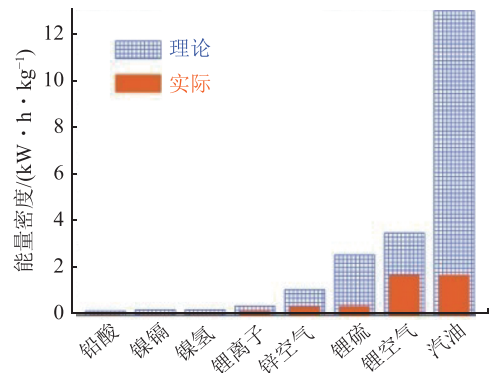


图 1 不同类型二次电池的理论能量密度和实际能量密度对比<sup>[6]</sup>

\* 国家自然科学基金资助项目(21871028, 22271018)

† 通信作者: 李会峰(1977—), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向: 能源材料及其电性能. E-mail: lihufeng@bnu.edu.cn

收稿日期: 2023-02-28

锂空气电池的商业化进程. 为了解决这些问题, 大量工作致力于构建高效的 ORR 和 OER 双功能催化剂, 改善正极上 ORR<sup>[1-2]</sup> 和 OER<sup>[3-5]</sup> 反应缓慢动力学, 提升锂空气电池性能.

当前, 研究者们对纳米碳材料<sup>[7]</sup>、贵金属及其氧化物<sup>[8]</sup>、过渡金属及其化合物<sup>[9-11]</sup>、复合材料<sup>[12-13]</sup> 等锂空气电池正极催化剂进行了深入研究. 其中, 贵金属及其氧化物是 ORR 和 OER 反应的优良催化剂, 较高的成本和稀缺性阻碍了它们的广泛应用. 碳质材料成本低、比表面积大、孔体积充足且易于功能化, 在锂空气电池中得到了广泛的研究. 然而, 充电过程中碳在高电位下容易被氧化, 放电过程中产物  $\text{Li}_2\text{O}_2$  和  $\text{Li}_2\text{O}$  可以与碳反应形成  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  绝缘层, 阻碍电子转移和进一步反应, 导致电池快速失效、容量骤减. 过渡金属基材料的性能则与材料尺寸、晶面暴露、组成等微结构紧密相关. 总之, 单种材料很难同时兼具多种理想的性能指标, 所以研究者们倾向将 2 种或多种材料进行复合, 以获得具有高催化活性和稳定性的锂空气电池正极催化剂.

2004 年, 石墨烯的成功剥离, 引起了人们对二维纳米材料的研究兴趣. 石墨烯、过渡金属二卤化物等的二维结构, 在电催化和能量存储方面具有巨大的应用潜力<sup>[14]</sup>. MXene(二维过渡金属碳/氮化物)是一个不断扩大的二维层状材料家族, 迄今为止整个家族已扩展到 30 多个成员. 选择性刻蚀 MAX 相中 A 层主族元素, 即可制备得到类石墨烯二维结构的 MXene, 通用化学式为  $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{T}_x$ (图 2), M 为前过渡金属(如 V、Mo、W 等), X 为碳和/氮,  $\text{T}_x$  为制备过程中从溶液中引入的表面官能团. 金属(M)夹着碳或氮(X)层, MXene 为独特的层状结构, 具有亲水性、高导电性和表面基团可调等显著优势. 这些特性与储能材料非常匹配, 通常被选作导电基底, 提高目标材料的导电性, 已应用于锂空气电池<sup>[12-13]</sup>、锂离子电池<sup>[15-16]</sup>、锂硫电池<sup>[17-18]</sup> 和电化学电容器<sup>[19-20]</sup>等.

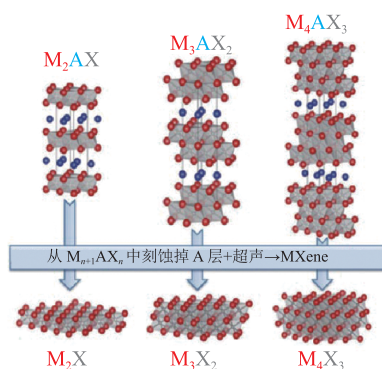


图 2 MAX 的结构和对应的 MXene 结构<sup>[28]</sup>

MXene 材料应用于锂空气电池领域具有以下优

良特性: 1) 通过负载或修饰表面官能团, 产生额外的反应位点, 提高电池的比容量<sup>[21]</sup>; 2) 为离子和电子提供较短的扩散路径, 提高离子扩散率和电导率<sup>[22]</sup>; 3) 层间距可调控, 较大的层间距可促进快速可逆的储能过程<sup>[23]</sup>. MXene 具有催化 ORR 和 OER 反应的双重功能, 但易发生堆叠和坍塌, 表面具有亚稳 Ti 原子和惰性官能团且催化活性不够理想, 限制了其在电化学领域中的应用. 众多 MXene 中, 碳化钛类 MXene 具有较高的催化活性和循环稳定性, 可有效减少电极/电解液分解产生的副反应<sup>[24-25]</sup>. 碳化钛类 MXene 至少有 3 种不同的结构 ( $\text{Ti}_2\text{C}$ 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2$ 、 $\text{Ti}_4\text{C}_3$ ), 目前研究最多、也是最先发现的是具有  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  结构<sup>[26]</sup> 的材料.  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  具有层状结构, 其中手风琴状  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  层间距约为 1.25 nm, 层间距可改变, 由于片表面带负电, 大小合适的有机或无机插层剂在浓度差或静电引力作用下可进入  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  层间进行插层反应, 增加片层距离, 缓解片层堆叠问题, 提高 OER/ORR 催化反应活性. 近些年,  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  用于锂空气电池正极材料<sup>[27]</sup> 已有深入研究, 本文将介绍锂空气电池的反应机制, 总结近几年  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 基材料在锂空气电池正极中的研究进展, 探讨锂空气电池中  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 基正极催化剂材料的反应机制与性能提升策略.

## 1 锂空气电池的反应机制

根据电解液类别的不同, 锂空气电池可以分为有机系锂空气电池、水系锂空气电池、全固态锂空气电池及混合体系锂空气电池. 其中, 有机系锂空气电池被认为是最有希望的下一代电池系统(图 3), 主要组成部分为正极(负载催化剂的多孔电极)、有机电解液(常用含锂离子的有机溶液)、负极(常用锂片)和隔膜.

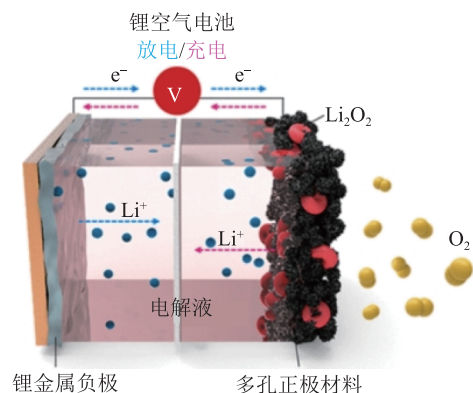


图 3 有机系锂空气电池的原理示意<sup>[29]</sup>

有机系锂空气电池主要依赖  $\text{Li}_2\text{O}_2$  的形成与分解, 实际进行的微观反应十分复杂, 氧正极不仅涉及多相界面与转化, 还涉及多种反应途径和中间产物.

目前大多认为放电过程中, 负极 Li 失去电子形成  $\text{Li}^+$ , 电子通过外电路传输到正极, 与周围  $\text{O}_2$  结合形成  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2^-$  再与进入电解液中的  $\text{Li}^+$  结合形成中间产物  $\text{LiO}_2$ 。此后, 若进行固相表面路径,  $\text{LiO}_2$  会吸附在电极表面形成  $\text{LiO}_2^*$ , 快速进行第 2 步电化学还原反应生成薄膜状的  $\text{Li}_2\text{O}_2$ 。薄膜状  $\text{Li}_2\text{O}_2$  尺寸小, 易于分解, 但容易钝化电极表面, 导致电池的放电容量相对较低; 若进行液相路径,  $\text{LiO}_2$  溶解到电解液中, 发生歧化反应生成环状的  $\text{Li}_2\text{O}_2$ 。该路径可以显著改善电极表面钝化, 电池可以较长时间持续放电, 达到较高的放电容量, 但放电产物尺寸大, 不易分解。

充电过程中, 正极片上的  $\text{Li}_2\text{O}_2$  分解为  $\text{Li}^+$ 、 $\text{O}_2$  和电子, 电子通过外电路传输到负极片上后与电解液中的  $\text{Li}^+$  形成 Li, 从而形成二次电池。大多数研究表明, 具体微观反应也可以分为 2 种: 1) 若进行双电子转移路径,  $\text{Li}_2\text{O}_2$  先通过单电子氧化反应在电极表面形成吸附态的  $\text{LiO}_2^*$ , 其移动性较差, 倾向于在电极表面进行第 2 步电化学氧化反应生成  $\text{O}_2$ 。该过程反应动力学较为缓慢, 充电过电位相对较大。2) 若进行单电子转移路径, 吸附态  $\text{LiO}_2^*$  溶解到电解液中, 发生歧化反应生成  $\text{O}_2$ , 该过程与放电过程表面路径相似, 一般表现出较小的充电过电位。

## 2 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 基材料在锂空气电池正极中的研究

MXene 材料可以为离子和电子提供较短的扩散路径, 提高离子扩散率和电导率, 通过负载或修饰表面官能团, 可产生额外的反应位点, 具有特殊的、间距可调的层状结构及催化 ORR 和 OER 反应的双重功能, 但 MXene 易发生堆叠和坍塌, 在纯氧氛围内稳定性差, 催化活性不够理想。为了充分发挥  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 二维层状材料在电化学储能中的优势, 改善其固有缺点, 研究者们不断探索, 以提高电池性能为导向, 在其上负载单原子、金属纳米颗粒、金属氧化物或与其他材料进行杂化复合, 在高导电性的基础上, 提升  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 基材料的电催化活性和稳定性, 实现锂空气电池各项关键性能指标的进一步突破。

**2.1  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 负载单原子材料** 研究表明, 具有不饱和配位结构且均匀分布的单原子催化剂 (SAC) 具有巨大的电催化潜力。然而, SAC 的表面能和迁移率高, 易聚集成纳米团簇和纳米颗粒, 需要一种二维导电框架和合适的方法来构建单原子 (SA) 与基体间的强相互作用。MXene 是一种理想的 SAC 衬底, 在含氟介质刻蚀过程中, 产生的丰富固有金属空位或空位团簇可以作为捕获原子的活性“陷阱”; 在

浓度差的驱动下, 阳离子可以自发插入 MXene 层; 具有特殊的表面基团, 可与外来原子建立相互作用。Zhang 等<sup>[30]</sup> 通过多巴胺和  $\text{Co}^{2+}$  在  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  纳米片表面配位和聚合, 再进行高温处理, 在  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  表面成功负载了 Co-N-C 催化剂和富氧空位二氧化钛纳米颗粒 ( $\text{Ov-TiO}_2$ ) ( $\text{Co-N-C/TiO}_2\text{-Ti}_3\text{C}_2$ )。原位生长的  $\text{Ov-TiO}_2$  与 Co-N-C 的协同作用, 可提升催化活性和稳定性, 有望替代商业 Pt/C。Wang 等<sup>[31]</sup> 报告了一种开创性的气体迁移捕获策略, 制造 MOF 衍生的氮掺杂碳纳米片来限制 Co SACs, Co 单原子可以调整  $\text{Li}_2\text{O}_2$  的形成机制, 促进 ORR/OER 过程的氧化还原动力学。Se 原子具有较大的原子尺寸, 丰富的 d 电子和较高的电极化性能, 能显著提高二维材料的电子转移速率。Zhao 等<sup>[32]</sup> 使用  $\text{CO}_2$  辅助的策略, 在  $\text{CO}_2$  气氛下将 Se 粉末和少层  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  在管式炉中加热, 实现了 Se 原子在  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  纳米片上的锚定, 制备了半金属 Se 原子 (SASE) 掺杂  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  催化剂, 作为高性能锂空气电池的正极。制备过程中,  $\text{CO}_2$  在以下 3 个方面起到重要的作用: 1)  $\text{CO}_2$  与 Ti 原子反应, 在  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  表面产生更多的 Ti 空位; 2)  $\text{CO}_2$  含有 =O, 可取代  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  表面含有的氟末端基团, 利于外来原子 Se 进入 Ti 空位; 3)  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  表面的 Ti 空位活性高, 倾向于与  $\text{CO}_2$  条件下热蒸发产生的  $\text{Se}^{\delta+}$  物种发生反应, 形成强烈的相互作用。在电流密度为  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  时, SASE- $\text{Ti}_3\text{C}_2$  基锂空气电池展现出  $17260 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  的超高放电比容量,  $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下可稳定循环 170 圈 (图 4)。SASE 嵌入单层  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  纳米片的表面 Ti 空位中, 打破了  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  纳米片的结构对称性, 进一步与高导电性  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  骨架形成 Se—C 键, 产生强烈的相互作用, 显著降低电荷转移电阻, 提高电子转移效率, 促进了电化学反应动力学。单原子位点的引入, 提供了更多且均匀的放电产物成核位点, 优化了  $\text{Li}_2\text{O}_2$  的形成机制, 调控微观结构形貌, 获得了纳米片阵列结构产物, 可与电解液充分接触, 提高 ORR 和 OER 过程中的电荷转移效率。该工作使用  $\text{CO}_2$  辅助的热反应策略, 成功将 SASE 与高导电性  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  结合起来, 为开发一系列用于锂空气电池的高效 MXene 基催化剂提供重要的参考价值。

**2.2  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 负载金属纳米颗粒材料** MXene 负载金属纳米颗粒的应用较为广泛。Zhang 等<sup>[33]</sup> 利用 HF 刻蚀  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  得到层状  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ , 再以羟基化碳纳米管及氯亚钯酸钾为原料, 通过超声分散和溶剂热法将贵金属 Pd 粒子负载到  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  上, 制得甲醇电池阳极催化剂材料 Pd/ $\text{Ti}_3\text{C}_2$ -CNT。研究表明, 过渡金属可以促进放电产物的生成和分解, 降低充电过电位, 改善锂空气电池的循环性能。但过渡金属具有电子传导率低和离子扩散缓慢等缺点。MXene 具有高导电性和比

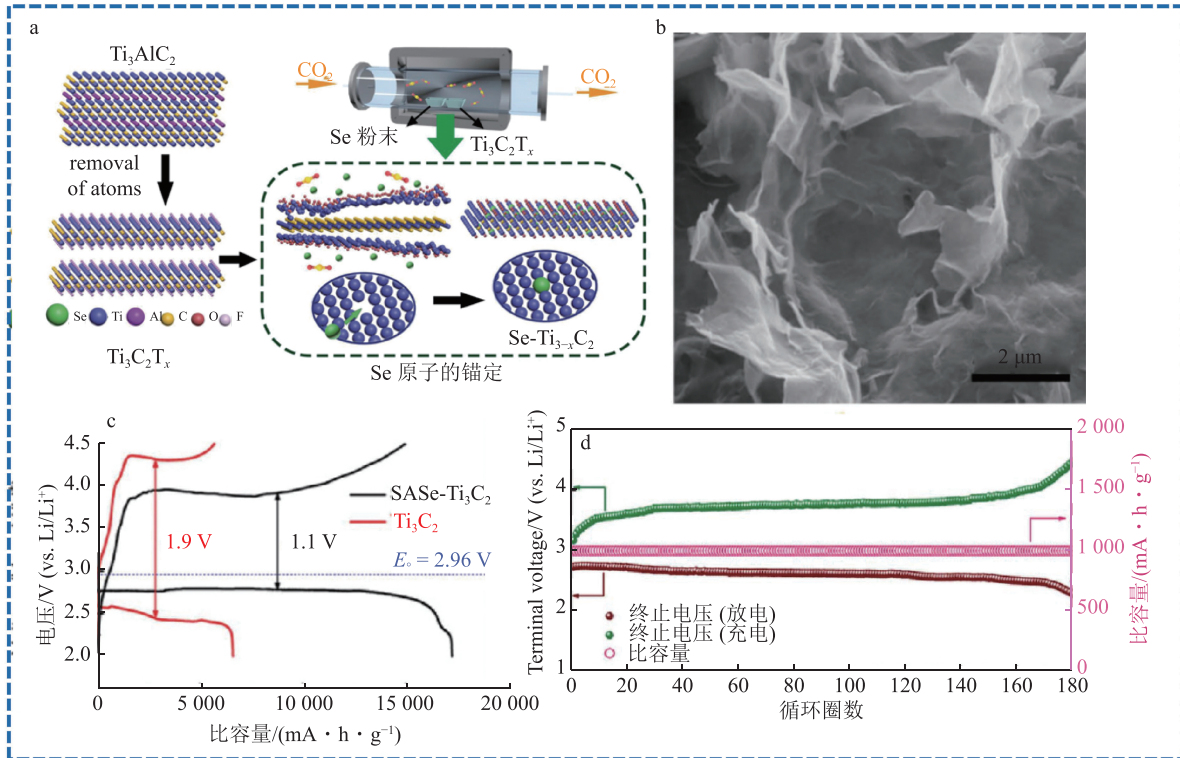


图 4 SAsSe-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 复合材料的合成路线 (a), SEM 图 (b), SAsSe-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 和 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 电极首次全充放电曲线 (100 mA · g<sup>-1</sup>) (c), 长期循环稳定性和终端稳定电压 (200 mA · g<sup>-1</sup>, 1 000 mA · h · g<sup>-1</sup>) (d)<sup>[32]</sup>

表面积, 具有催化 OER 和 ORR 反应的双重功能, 可与过渡金属复合以提高催化反应活性. 过渡金属镍 (Ni) 价格低廉、催化活性较高且环境友好, 被证明可用于锂空气电池的正极催化剂, 降低充电的过电位, 催化放电产物 Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的分解. Wen 等<sup>[34]</sup> 采用水热和高温煅烧法合成了纳米 Ni/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 杂化材料, Ni 与 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 的官能团 F 形成 Ni—F 键, 使得粒径约为 20 nm 的镍纳米粒子均匀分布在 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 的表面和中间层, 可加速 Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的生成和分解, 防止 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 发生堆叠.

Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 的稳定层结构可以提升导电性, 提供高比表面积, 便于放电产物 Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的沉积和分解. Ni/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 基锂空气电池, 在 100 mA · g<sup>-1</sup> 电流密度下具有 20 264 mA · h · g<sup>-1</sup> 较高放电比容量, 可稳定循环 38 圈, 电流密度为 500 mA · g<sup>-1</sup> 时, 比容量可达 10 699 mA · h · g<sup>-1</sup> (图 5), 远优于单一 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 材料. 因此, 相对单一材料, 复合材料具有更好的催化活性和循环稳定性, 为设计用于锂空气电池正极的 MXene 基纳米材料提供了一种有前景的策略.

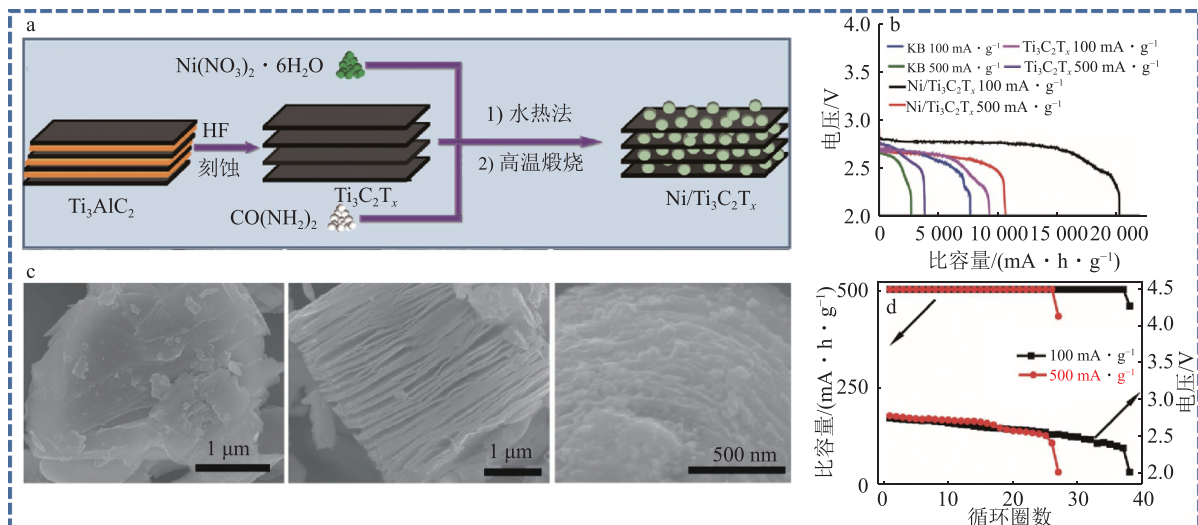


图 5 Ni/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 杂化材料的合成路线 (a), 第一次循环放电比容量的比较 (b), Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>、Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 及 Ni/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 杂化材料的 SEM 图 (c), 循环性能测试 (d)<sup>[34]</sup>

**2.3  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 负载金属氧化物材料** 过渡金属氧化物环境友好且具有高催化活性和循环稳定性。然而,大多过渡金属氧化物导电性差、易团聚。从互补的角度出发,可以在导电性强但活性位点不足的MXene上负载过渡金属氧化物,充分发挥两者的独特优势,提高锂空气电池性能。NiO是锂空气电池中高效、低成本的催化剂<sup>[35]</sup>。Li等<sup>[36]</sup>开发了一种简便的超声法,化学键的形成使得NiO纳米粒子均匀分散在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的表面和中间层,良好的分散性有利于催化活性中心的暴露,提高复合材料的电催化活性。NiO和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 质量比为2:5时,NiO/ $\text{Ti}_3\text{C}_2$ -2基锂空气电池在 $500\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下,初始容量达 $13\ 350\text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ,ORR/OER反应过电位较低,可循环90多圈(图6-a)。CoO具有更高的活性和稳定性,但导电性、溶解性差且易团聚,阻碍了其电催化性能。Li等<sup>[37]</sup>还通过水热法,使得超细CoO纳米粒子原位组装在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的表面和中间层,2组分的强界面相互作用和电子耦合提

升了电池充放电过程中电子转移速率和结构稳定性。 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 可促进电子和离子的传输,抑制CoO的聚集,促进CoO活性位点的暴露。CoO纳米颗粒可防止 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在锂离子插入或去除过程中崩塌,缩短锂离子扩散路径,增加活性位点数目。实验结果表明,CoO/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 基锂空气电池初始比容量为 $16\ 220\text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ,可循环160圈(图6-b)。Jiang等<sup>[38]</sup>采用一步水热蚀刻法,即加热条件下利用HF刻蚀MXene,其与 $\text{O}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 作用,制备了一系列轻度氧化手风琴状MXene,作为锂空气电池双功能正极催化剂。该方法既能使MXene分层,提高电导率,又能在表面产生轻微的金属氧化物。原位形成的金属氧化物对MXene固有导电性的损害可以忽略不计,同时能减少不良端基的比例,扩大层间距容纳更多的放电产物,降低反应过电势,减少副反应的发生,提高电催化性能。实验结果表明,mo- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 基锂空气电池在 $100\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下,比容量为 $14\ 378\text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ (图6-c)。

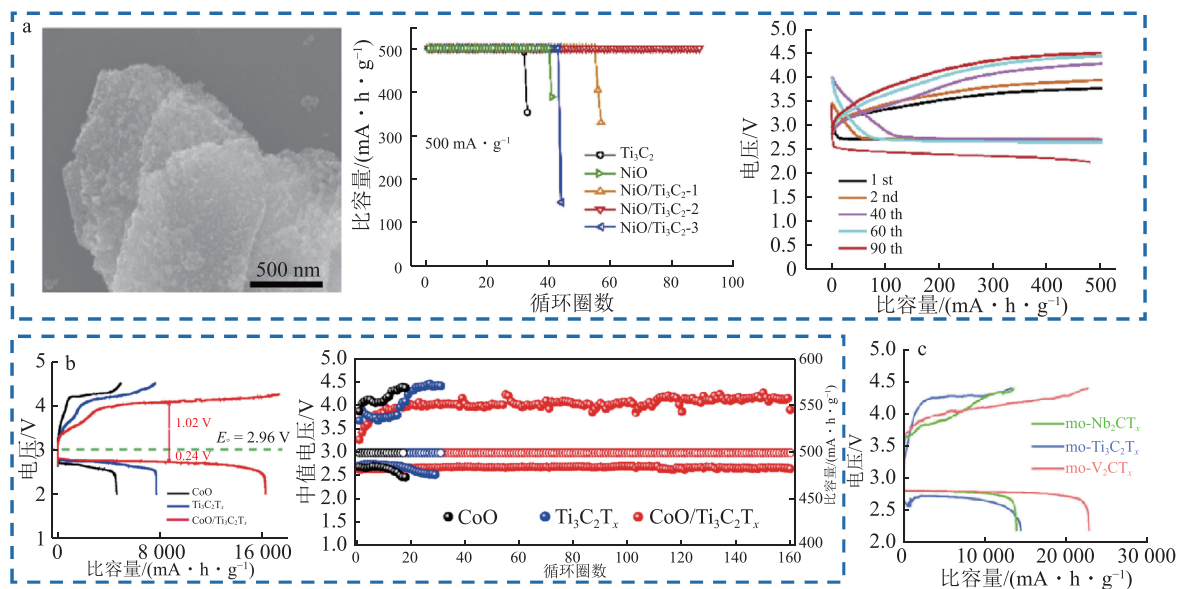


图6 NiO/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -2复合材料的SEM图、循环稳定性( $500\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $500\text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ )<sup>[36]</sup>、充放电曲线( $500\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $500\text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ )(a),  $100\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时CoO/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料全容量充放电曲线、循环性能测试( $100\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $500\text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ )<sup>[37]</sup>(b),  $100\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下全充放电曲线<sup>[38]</sup>(c)

调节电子结构能促进电荷离域,改变中间体吸附行为,对于从根本上克服锂空气电池动力学缓慢问题具有重要意义。在电子调节策略中,表面缺陷工程是调整表面电子结构,形成表面吸附位点,提高催化活性最实用的方法<sup>[39-40]</sup>。例如,氧空位是一种典型的点缺陷结构,电催化剂表面的点缺陷会干扰周围原子,在一定程度上导致晶格畸变,有效地调整电子结构,改善电催化剂的导电性<sup>[41]</sup>。过渡金属氧化物中的空位可通过改变金属原子的电子结构提高催化活性<sup>[42]</sup>。MXene具有高电导率和离子扩散率,表面丰富的热

力学亚稳Ti原子,有助于富含氧空位的过渡金属氧化物纳米颗粒均匀分布在其表面<sup>[42]</sup>。在MXene上原位生长富含氧空位的过渡金属氧化物(Vo-TMOs),可以提高活性材料的稳定性和可用性;MXene特殊的多层结构有利于电解液的渗透,在放电产物沉积过程中减少电极的体积变化;MXene可以稳定空位,提高电子和锂离子的迁移速率,并作为ORR和OER反应活性位点。由此可以预期,在MXene纳米片上原位生长Vo-TMOs可展示出巨大的催化潜力。Zheng等<sup>[43]</sup>通过水热法制备 $\text{SnO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ,再使用具

有还原性的硼氢化钠溶液处理  $\text{SnO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ , 将氧空位引入  $\text{SnO}_2$  中, 实现电子结构的调节.  $\text{Vo-SnO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  基锂空气电池具有首圈高往返效率 (84%)、较高比容量 ( $18\ 648\ \text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ )、低过电位和良好的循环能力 (200 圈) (图 7-a). 具体来说:  $\text{Vo-SnO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  基锂空气电池良好的性能源于  $\text{Vo-SnO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  具有丰富的氧空位, 使得表面电子离域, 带隙缩小, 促进表面电荷输运; 富含氧空位的  $\text{SnO}_2$  与  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  (103) 之间的紧密接触产生大量非均匀异质界面, 显著降低

了界面电荷转移电阻, 提高对中间物种的吸附能力; 电极与电解液接触面积大, 锂离子扩散距离短使得界面锂离子通量高, 有利于沉积并容纳  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , 产生较高的放电容量和倍率性能;  $\text{Vo-SnO}_2$  在  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  纳米片上的均匀沉积和分布, 可降低  $\text{Vo-SnO}_2$  的不稳定性及放电/充电过程中  $\text{Li}_2\text{O}_2$  沉积/分解引起的体积膨胀/收缩, 提高循环稳定性. 总之, 该工作为通过制造氧空位调节电子结构, 开发高性能锂空气电池正极催化剂提供了一种方法.

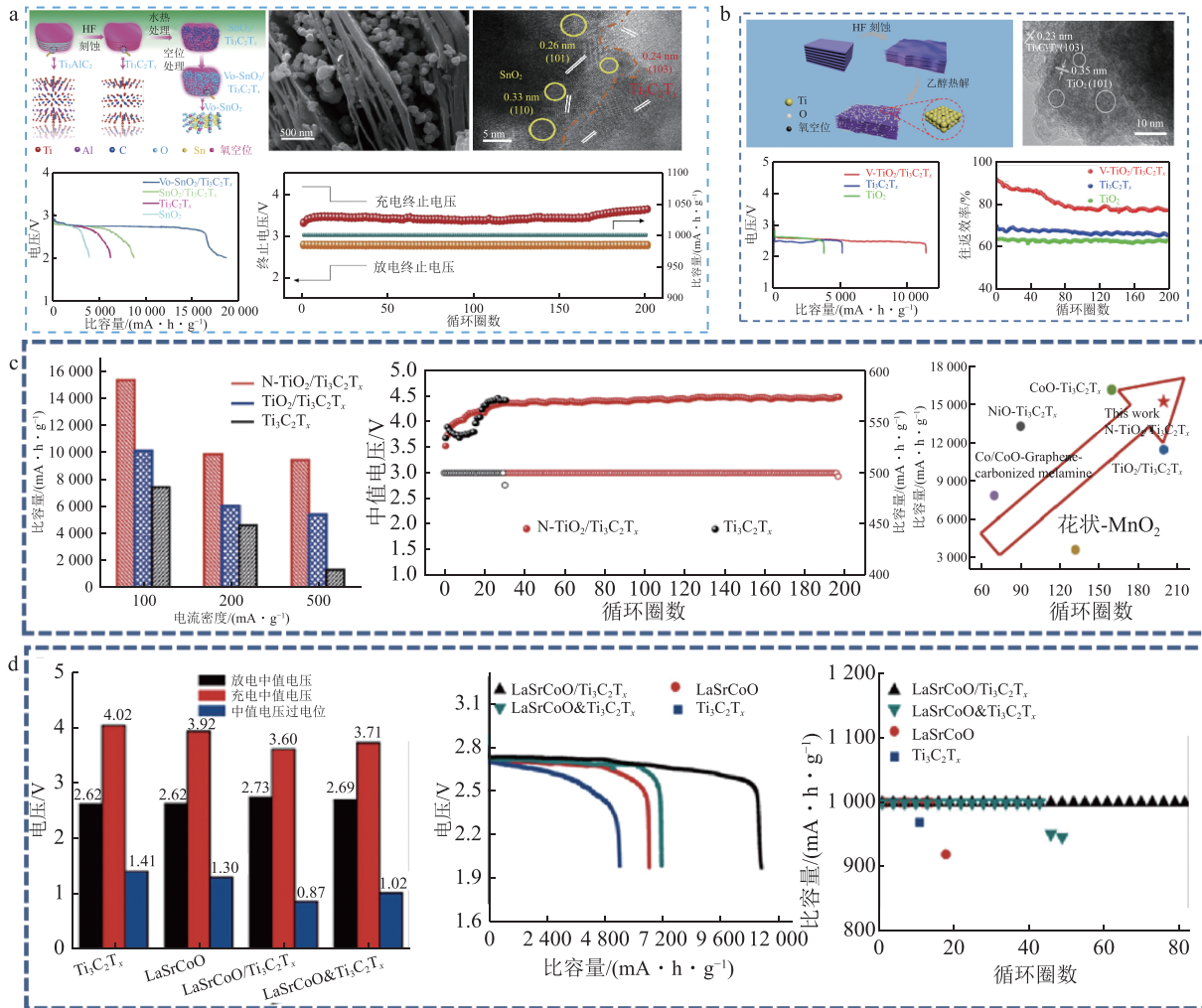


图 7  $\text{Vo-SnO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  的合成路线、SEM 图、HRTEM 图、首次全放电曲线 ( $200\ \text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ )、循环性能测试<sup>[43]</sup> (a),  $\text{V-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  的合成路线、HRTEM 图、首次全放电曲线 ( $100\ \text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ )、往返效率图<sup>[44]</sup> (b), 倍率性能比较、循环性能测试 ( $500\ \text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $500\ \text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ )、电池性能比较<sup>[13]</sup> (c), 正极首次循环的充放电中值电压和中值电压过电位柱状图 ( $500\ \text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $1\ 000\ \text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ )、首次全放电曲线 ( $500\ \text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ )、循环性能测试 ( $500\ \text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $1\ 000\ \text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[45]</sup> (d)

MXene 易坍塌、堆叠, 表面有亚稳 Ti 原子和惰性官能团.  $\text{TiO}_2$  化学稳定性高, 具有高 OER 及 ORR 催化反应活性, 但导电性差, 限制了其在锂空气电池中的应用. Zheng 等<sup>[44]</sup> 通过乙醇热解法, 利用  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  纳米片表面的热力学亚稳 Ti 原子作为成核点, 产生的

$\text{TiO}_2$  会氧化乙醇释放  $\text{CO}_2$ , 同时失去晶格氧产生氧空位, 在  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  上原位制备均匀分布且富含氧空位的  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒. 作为锂空气电池正极催化剂材料,  $\text{V-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  具有大比表面积及足够的孔隙体积去沉积和容纳放电产物. 氧空位可以提高电子和锂离子

子的迁移速率, 并作为活性位点吸附反应物和中间产物, 催化 ORR 及 OER 反应. 在  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下,  $\text{V-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  基锂空气电池展现出  $11\,487 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  的放电比容量,  $0.21 \text{ V}$  的低过电势及  $>200$  圈的循环寿命. 另外,  $\text{V-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  基锂空气电池初始往返效率为  $93\%$ ,  $200$  圈循环后仍能达到  $79\%$  (图 7-b). 此外, Zheng 等<sup>[13]</sup> 以高导电性  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  为基础, 借助密度泛函理论, 设计了表面功能化的  $\text{N-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  异质结. 之后通过乙醇热解法结合氮掺杂策略实现了异质结  $\text{N-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  的可控制备.  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  作为导电网络, 提高了导电性, 减少电池运行期间  $\text{N-TiO}_2$  的自聚集;  $\text{N-TiO}_2$  提供更多的活性位点, 防止  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  纳米片的堆叠, 为 ORR/OER 反应提供更多的活性空间; N 掺杂可调节能带结构, 有效调节中间体/ $\text{Li}_2\text{O}_2$  的吸附能, 利于中间体的形成和分解.  $\text{N-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  异质结可优化电化学活性位点的电子结构, 利于快速电子转移, 是一种高催化活性的 ORR/OER 双功能锂空气电池催化剂. 当所制备的  $\text{N-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  异质结材料用于锂空气电池正极催化剂时, 展现出较高的放电容量、优异的循环稳定性和较低过电位. 具体而言, 在  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下充放电时, 可达  $15\,298 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  的高放电比容量, 并展现出优异的倍率性能. 在电流密度为  $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、限比电容  $500 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  时, 表现出  $0.47 \text{ V}$  的较低过电位, 能够稳定循环  $200$  圈以上, 这是目前 MXene 基锂空气电池性能的最优值 (图 7-c).

对于相对单一的金属氧化物来说, 钙钛矿型金属氧化物具有较高的阳离子电导率, 能提供大量的氧空位以提高氧吸附和氧离子转移速率. 钙钛矿型金属氧化物可作为催化 ORR 及 OER 反应的双功能催化剂, 但活性和耐久性仍有较大的提升空间.  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-6}$  具有良好的氧离子转移速率和氧催化活性, 但锂迁移率较低. 活性位点不足的  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  具有超低的锂离子扩散势垒 ( $<0.07 \text{ eV}$ ), 可提高锂迁移率. Sun 等<sup>[45]</sup> 通过简单的水热结合煅烧工艺, 首次在锂空气电池中引入  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ , 水热合成过程中  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  和  $\text{LaSrCoO}$  形成化学键, 制备了  $\text{LaSrCoO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  杂化材料. 该催化剂在促进反应动力学方面表现出优异催化性能, 过电位为  $0.87 \text{ V}$ , 比  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  低  $540 \text{ mV}$ , 比  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-6}$  低  $430 \text{ mV}$ . 电流密度为  $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  时,  $\text{LaSrCoO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  初始放电总比容量最高可达  $11\,340 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ , 约为  $\text{LaSrCoO}$  ( $6\,700 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 和  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  ( $5\,210 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 的 2 倍. 当电流密度为  $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ , 限制比容量为  $1\,000 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  时,  $\text{LaSrCoO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  基锂空气电池可循环  $80$  多圈, 约为  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  ( $9$  圈) 的 9 倍,  $\text{LaSrCoO}$

( $15$  圈) 的 5 倍,  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-6}$  和  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  物理混合物  $\text{LaSrCoO}\&\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  ( $43$  圈) 的 2 倍 (图 7-d). 2 种材料的协同作用, 成功改善了锂空气电池的电化学性能, 证实了  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  纳米片作为基底可以提高钙钛矿型金属氧化物在锂空气电池中的催化性能.

**2.4 其他  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 复合材料** 过渡金属硫化物与过渡金属氧化物具有相似的结构和性质, 晶体结构可视为硫阴离子在四面体或八面体空隙中最紧密聚集, 产生的八面体、四面体或扭曲多面体配位结构<sup>[46-47]</sup>. 过渡金属硫化物中的阳离子表现出强极化和中等电负性, 硫离子表现出低电负性, 易极化形成复杂的化学键<sup>[48]</sup>. 化学键的多样性为通过缺陷工程提高过渡金属硫化物的电催化活性提供了可能. 过渡金属硫化物与具有丰富表面基团的 MXene 复合, 能有效避免纯相材料发生团聚或堆叠, 暴露更多的催化活性位点. Zheng 等<sup>[49]</sup> 通过静电自组装制备带负电荷的  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  和带正电荷泡沫镍的复合物 MN, 再通过水热法在 MN 表面生长  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  纳米片, 最后使用氩等离子体轰击大量配位不饱和位点引入硫空位, 得到  $\text{V}_5\text{-Ni}_3\text{S}_2\text{@MN}$ . 当电流密度为  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  时,  $\text{V}_5\text{-Ni}_3\text{S}_2\text{@MN}$  能达到的最高能量效率为  $78.3\%$ ,  $800 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下, 可达  $64.9\%$ , 表明  $\text{V}_5\text{-Ni}_3\text{S}_2\text{@MN}$  具有优异的倍率性能. 经  $200$  圈循环后,  $\text{V}_5\text{-Ni}_3\text{S}_2\text{@MN}$  的终端放电和充电电压仍能保持在  $2.7$  和  $3.6 \text{ V}$ . 而  $\text{Ni}_3\text{S}_2\text{@MN}$  和  $\text{Ni}_3\text{S}_2\text{@N}$  电压衰减严重, 仅能保持  $169$  和  $151$  圈循环 (图 8-a). 总之, 高导电性  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  具有分层结构,  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  上硫空位均匀分散, 可提供足够的催化 ORR 和 OER 反应的活性中心, 为  $\text{Li}_2\text{O}_2$  的沉积提供充足的空间, 有效降低过电位、提高往返效率和循环性能. 值得一提的是, 硫空位在调节  $\text{Li}_2\text{O}_2$  沉积和结构, 降低充放电过电势, 抑制电解液不稳定而引起的副反应, 提高能量效率和循环性能方面发挥了重要的作用. 类似地, 过渡金属磷化物由于其良好的导电性和电催化活性, 也受到研究者的关注.  $\text{CoP}$  具有优良的氧化还原性能和热力学稳定性, 但尺寸较大和微结构的设计不足等限制了其在锂空气电池中的应用. 手风琴状  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  具有较大的比表面积和优异的导电性, 有利于活性中心的充分暴露和  $\text{Li}_2\text{O}_2$  的沉积. Zheng 等<sup>[50]</sup> 结合乙醇溶剂热法及次磷酸钠气氛下煅烧的方法, 在  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  表面和层间生长  $\text{CoP}$  纳米颗粒, 制备了  $\text{CoP}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  复合材料.  $\text{CoP}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  基锂空气电池在电流密度为  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  时, 具有  $17\,413 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  的较高放电比容量和  $1.25 \text{ V}$  的过电位 (图 8-b). 本研究首次将磷化物与 MXene 复合应用于锂空气电池中, 为设计锂空气电池正极催化剂提供了一种新的策略.

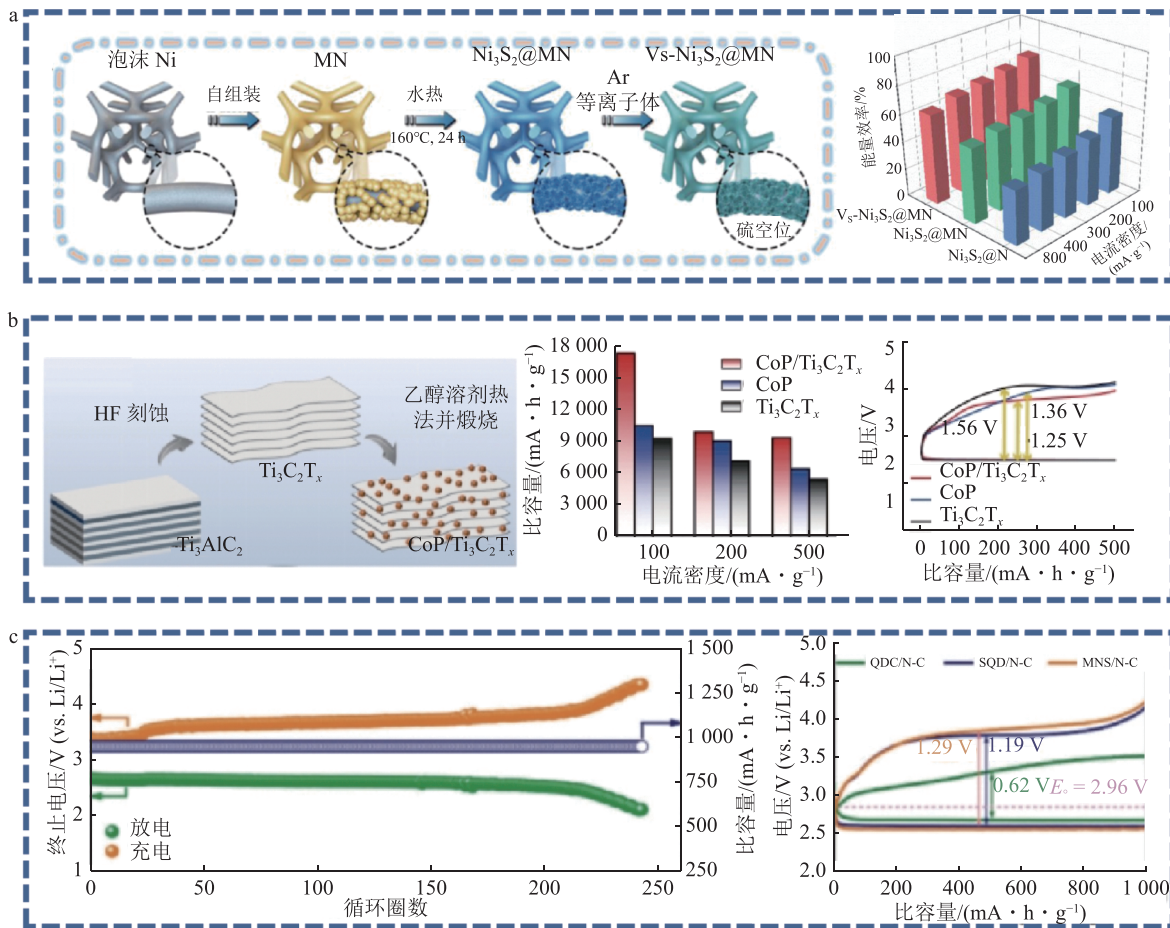


图 8  $V_5-Ni_3S_2@MN$  的合成路线、不同电流下的能量效率<sup>[49]</sup>(a),  $CoP/Ti_3C_2T_x$  的合成路线、倍率性能比较、首次充放电曲线( $500 mA \cdot g^{-1}$ ,  $500 mA \cdot h \cdot g^{-1}$ )<sup>[50]</sup>(b),  $Ti_3C_2$  QDC/N-C 循环性能测试、充放电曲线( $200 mA \cdot g^{-1}$ ,  $1000 mA \cdot h \cdot g^{-1}$ )<sup>[12]</sup>(c)

另外,将  $Ti_3C_2T_x$  尺寸从纳米片缩小到量子点,不仅可以保持层状优势,还可以通过边缘缺陷突破活性位点的限制.与  $Ti_3C_2T_x$  量子点相关的工作主要集中在发光和生物上,而少有用作电催化剂. Wang 等<sup>[12]</sup>开发了一种高效、渐变的水热剪切反应路线,将  $Ti_3C_2$  分散在去离子水中,在氩气流下超声,再加入氨水进行水热反应,自然冷却后将混合溶液经过聚四氟乙烯膜过滤、透析袋透析,即得到富含晶体缺陷的  $Ti_3C_2$ ,又通过静电自组装在掺氮碳纳米片上锚定  $Ti_3C_2$ ,首次报道了  $Ti_3C_2$  QDC/N-C 杂化材料.清晰的晶界和边缘缺陷可调节活性 Ti 原子的局部不饱和配位状态,调节电子结构,提升电催化性能.作为锂空气电池双功能催化剂,  $Ti_3C_2$  QDC/N-C 显示出良好的循环稳定性( $200 mA \cdot g^{-1}$  电流密度下,可循环 240 圈),极少的副反应和 0.62 V 的低过电位(图 8-c).该策略为扩大 MXene 活性位点,提高锂空气电池电催化性能铺平了新的道路.

金属有机框架(MOFs)具有独特的比表面积、孔隙率及不同类型的催化活性位点,易于改性,但导电

性和稳定性较差,制约了该种材料的广泛应用.将高导电性的 MXene 引入 MOFs 材料中,可有效弥补其缺陷,提高催化活性. Zhang 等<sup>[51]</sup>通过静电组装策略,将带正电荷的二维 Co-MOF 纳米片插入带负电的 MXene 层间,制备了自支撑柔性 Co-MOF/MXene 杂化膜. Co-MOF 具有超薄二维结构,优异的 ORR 催化活性,可防止  $Ti_3C_2T_x$  层堆叠,扩大层间距,加快  $Li^+$  和  $O_2$  的扩散.质量分数 10% 的 Co-MOF/ $Ti_3C_2$  基锂空气电池具有超高比容量(电流密度  $1000 mA \cdot g^{-1}$  时,可达  $34763 mA \cdot h \cdot g^{-1}$ )和优异的循环稳定性(电流密度为  $1000 mA \cdot g^{-1}$ , 限比容  $1000 mA \cdot h \cdot g^{-1}$  时,可达 278 圈)(图 9-a).通过控制 Co-MOF 的负载量和膜厚度,可调节锂空气电池的容量和循环性能.该项工作使用柔性薄膜作为锂空气电池的正极,突破了传统的浆料概念,拓展了电池制备的新思路,为锂空气电池正极结构的构建和高效催化剂的设计开辟了新的方向.为解决 MXene 氧化问题, Nam 等<sup>[52]</sup>通过溶剂热处理在分层的  $Ti_3C_2T_x$  上直接生长双金属钴-锰有机骨架(CMT),作为有机连接体的四(4-羧基苯基)卟啉中的

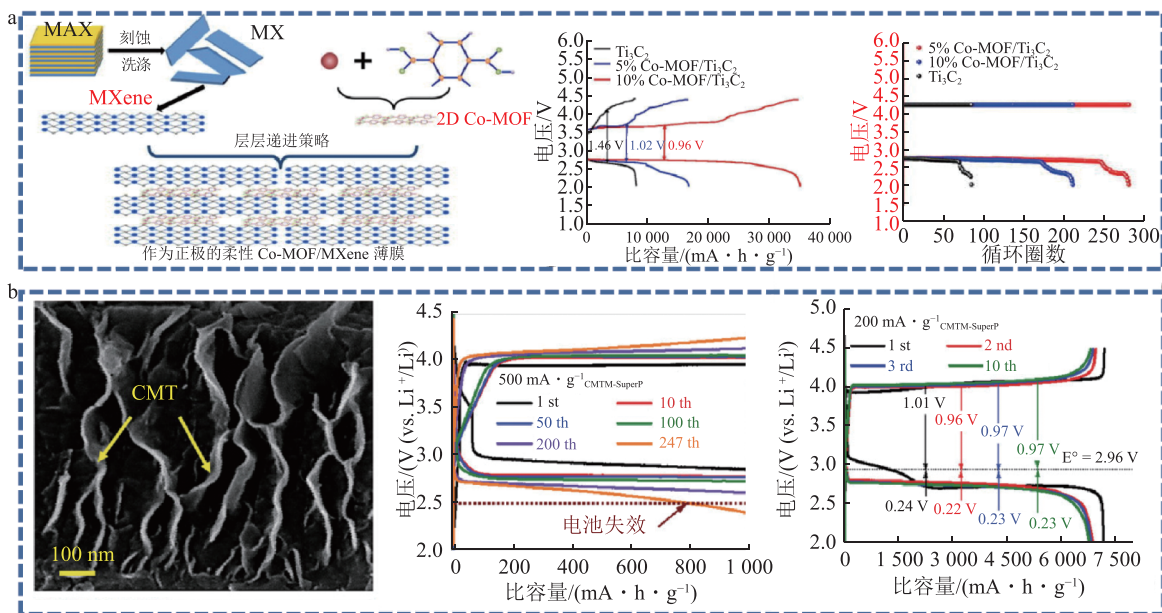


图9 Co-MOF/MXene的合成路线、首次充放电曲线( $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ )、循环性能测试<sup>[51]</sup>(a), CMT@MXene的SEM图、充放电曲线( $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $1000 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ )、充放电曲线( $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ )<sup>[52]</sup>(b)

羧基通过 Fischer 酯化和氟的取代反应与  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  的终端连接,从而大大增强了  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  抗氧化稳定性。此外, CMT 和  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  在溶剂热处理过程中产生金属卟啉结构和未配对电子,通过电子跳跃机制提高了其电催化活性、耐久性和导电性。CMT@MXene 基锂空气电池在  $1000 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  固定比容量、 $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下,可稳定循环 247 圈。与  $\text{Li}^+/\text{Li}$  相比, OER 和 ORR 的过电位分别为  $0.9\sim 1.01 \text{ V}$  和  $0.22\sim 0.24 \text{ V}$ (图 9-b)。该方法为 MOFs 与 MXene 的协同耦合提出了新的策略,以用于开放结构的设计。

总之,金属氧化物或其他物质一般通过静电引力或形成化学键负载在  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  的表面和中间层,界面相互作用和电子耦合的存在,可增强复合材料的稳定性,提高电子和  $\text{Li}^+$  的迁移速率,提供 OER/ORR 催化活性中心,降低反应过电位并提高电化学储能特性。

### 3 总结与展望

相较传统二维材料来说,  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 具有特殊的层状结构、丰富的表面官能团,导电性高且表面可调。  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 常见形态有手风琴状结构、单层、多层及量子点,用作锂空气电池正极材料时大多为手风琴形貌,反应过程中易被氧化,易坍塌堆叠且存在催化活性不足等问题。为发挥 MXene 固有优势,目前  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  基材料在锂空气电池正极材料中的研究,主要是通过插层、掺杂,或与单原子、单质、过渡金属氧化物或其他物质复合,以提升电化学性能。所得材料在一定程度上提高了催化剂的活性与稳定性,提升了

锂空气电池性能,但距离锂空气电池商业化仍有较大差距。

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 基锂空气电池正极催化剂在将来的研究中需要考虑多方面因素,如催化剂的结构形貌、组成、对反应中间体的吸附能和反应活性位点、稳定性及催化剂的成本与效能关系等。根据目前研究情况及进展,可从以下几方面设计并制备具有高 ORR 及 OER 催化活性的锂空气电池正极催化剂:

1) 相较手风琴状或分层  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  而言,单层  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  具有更好的化学物理特性、更高的比表面积及电子传导率,但稳定性更差,通过合适的实验方法,采用掺杂或复合等策略制备单层  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  基锂空气电池正极催化剂,探究对催化活性的影响及反应机制;

2)  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 量子点具有层状几何和电子结构优势,将  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  量子点与高催化活性物质复合,利用晶界和边缘位置缺陷可调节 Ti 原子局部配位不饱和和状态,降低氧化还原反应能垒,增强对中间体吸附能力,提升电催化反应活性;

3)  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 与单原子或过渡金属复合材料应用于锂空气电池的相关报道较少,可探究不同种类单原子或过渡金属与  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  复合材料用作锂空气电池正极时电池性能差异及影响机制;

4) 以性能为导向,利用不同形貌  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 上的官能团,形成特殊的化学键或作用力,构建低成本、稳定且高催化活性的  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  基复合双功能催化剂,增加反应活性位点,相较于传统二维材料具有更高的催化反应活性,以改善比容量相对较低、过电势

较大、循环性能有限等缺点;

5)  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  在空气和潮湿环境下极易被氧化, 常见水热处理或高温热退火可能也会导致  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  被氧化, 应开发保留  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 导电性且能保护  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  免受氧化的策略, 合成具有均匀可控官能团且稳定的  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 基锂空气电池正极材料.

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 基锂空气电池正极催化剂的发展仍处于起步阶段, 需要持续不断地深入研究, 未来将有可能大幅提升电池性能, 降低电池成本, 促成其商业化应用.

## 4 参考文献

- [1] WANG D, YUAN M W, XU J S, et al. Highly active atomically dispersed Co-N<sub>x</sub> sites anchored on ultrathin N-doped carbon nanosheets with durability oxygen reduction reaction of zinc-air batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(50): 16956
- [2] WEI B, FU Z H, LEGUT D, et al. Rational design of highly stable and active MXene-based bifunctional ORR/OER double-atom catalysts[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(40): 2102595
- [3] SUN Z M, LIN L, NAN C Y, et al. Amorphous boron oxide coated NiCo layered double hydroxide nanoarrays for highly efficient oxygen evolution reaction[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(11): 14257
- [4] SUN Z M, YUAN M W, LIN L, et al. Needle grass-like cobalt hydrogen phosphate on Ni foam as an effective and stable electrocatalyst for the oxygen evolution reaction[J]. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 2019, 55(65): 9729
- [5] SUN Z M, YUAN M W, SHI K F, et al. Engineering lithium ions embedded in NiFe layered double hydroxide lattices to activate laminated Ni<sup>2+</sup> sites as high-efficiency oxygen evolution reaction catalysts[J]. *Chemistry A European Journal*, 2020, 26(32): 7244
- [6] MA Z, YUAN X X, LI L, et al. A review of cathode materials and structures for rechargeable lithium-air batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(8): 2144
- [7] HU A J, SHU C Z, XU C X, et al. Interface-engineered metallic 1T-MoS<sub>2</sub> nanosheet array induced via palladium doping enabling catalysis enhancement for lithium-oxygen battery[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122854
- [8] JEONG Y S, JANG Y J, PARK S J, et al. RuO<sub>2</sub>-coated MoS<sub>2</sub> nanosheets as cathode catalysts for high efficiency Li-O<sub>2</sub> Batteries[J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2019, 40(7): 642
- [9] ASADI M, SAYAHPOUR B, ABBASI P, et al. A lithium-oxygen battery with a long cycle life in an air-like atmosphere[J]. *Nature*, 2018, 555(7697): 502
- [10] LIANG R X, SHU C Z, HU A J, et al. Interface engineering induced selenide lattice distortion boosting catalytic activity of heterogeneous CoSe<sub>2</sub>@NiSe<sub>2</sub> for lithium-oxygen battery[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 393: 124592
- [11] ZHANG S P, HUANG Z N, WEN Z Y, et al. Local lattice distortion activate metastable metal sulfide as catalyst with stable full discharge-charge capability for Li-O<sub>2</sub> batteries[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(6): 3518
- [12] WANG P, ZHAO D Y, HUI X B, et al. Bifunctional catalytic activity guided by rich crystal defects in Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene quantum dot clusters for Li-O<sub>2</sub> batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(32): 2003069
- [13] ZHENG X Z, YUAN M W, GUO D H, et al. Theoretical design and structural modulation of a surface-functionalized Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene-based heterojunction electrocatalyst for a Li-oxygen battery[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(3): 4487
- [14] XU H M, GU C, ZHANG X L, et al. Phase-controlled 1T transition-metal dichalcogenide-based multidimensional hybrid nanostructures[J]. *CCS Chemistry*, 2021, 3(11): 58
- [15] DONG Y F, SHI H D, WU Z S. Recent advances and promise of MXene-based nanostructures for high-performance metal ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(47): 2000706
- [16] XU X D, ZHANG Y L, SUN H Y, et al. Progress and perspective: MXene and MXene-based nanomaterials for high-performance energy storage devices[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2021, 7(7): 2000967
- [17] 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
- [18] WEN C Y, ZHENG X Z, LI X Y, et al. Rational design of 3D hierarchical MXene@AlF<sub>3</sub>/Ni(OH)<sub>2</sub> nanohybrid for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 409: 128102
- [19] YANG X, WANG Q, ZHU K, et al. 3D porous oxidation-resistant MXene/graphene architectures induced by in situ zinc template toward high-performance supercapacitors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(20): 2101087
- [20] NASRIN K, SUDHARSHAN V, SUBRAMANI K, et al. Insights into 2D/2D MXene heterostructures for improved synergy in structure toward next-generation supercapacitors: a review[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(18): 2110267

- [21] ZHAO R Z, DI H X, HUI X B, et al. Correction: self-assembled  $Ti_3C_2$  MXene and N-rich porous carbon hybrids as superior anodes for high-performance potassium-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(9): 5096
- [22] ZHANG F, JIA Z R, WANG C, et al. Sandwich-like silicon/ $Ti_3C_2T_x$  MXene composite by electrostatic self-assembly for high performance lithium ion battery[J]. *Energy*, 2020, 195: 117047
- [23] ZHANG Y L, MU Z J, LAI J P, et al. MXene/Si@SiO<sub>x</sub>@C layer-by-layer superstructure with autoadjustable function for superior stable lithium storage[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(2): 2167
- [24] YANG Y Y, QIN Y, XUE X W, et al. Intrinsic properties affecting the catalytic activity of 3d transition-metal carbides in Li-O<sub>2</sub> battery[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(31): 17812
- [25] YANG Y Y, WANG Y L, YAO M, et al. First-principles study of rocksalt early transition-metal carbides as potential catalysts for Li-O<sub>2</sub> batteries[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(48): 30231
- [26] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of  $Ti_3AlC_2$ [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(37): 4248
- [27] YUAN M W, SUN Z M, YANG H, et al. Self-catalyzed rechargeable lithium-air battery by in situ metal ion doping of discharge products: a combined theoretical and experimental study[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2023, 6(1): e12258
- [28] KANNAN K, SADASIVUNI K K, ABDULLAH A M, et al. Current trends in MXene-based nanomaterials for energy storage and conversion system: a mini review[J]. *Catalysts*, 2020, 10(5): 495
- [29] KWAK W J, ROSY, SHARON D, et al. Lithium-oxygen batteries and related systems: potential, status, and future[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(14): 6626
- [30] ZHANG J, ZHANG X Y, YUE W B. Boosting electrocatalytic oxygen reduction performance of Co-N-C catalysts on  $Ti_3C_2$  MXene by the synergistic effect with oxygen vacancy-rich  $TiO_2$ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 456: 141101
- [31] WANG P, REN Y Y, WANG R T, et al. Atomically dispersed cobalt catalyst anchored on nitrogen-doped carbon nanosheets for lithium-oxygen batteries[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 1576
- [32] ZHAO D Y, WANG P, DI H X, et al. Single semi-metallic selenium atoms on  $Ti_3C_2$  MXene nanosheets as excellent cathode for lithium-oxygen batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(29): 2010544
- [33] ZHANG X, ZHANG J F, YANG S X, et al. Electrocatalytic performance of palladium nanoparticle supported by two-dimensional titanium carbide-CNT composites[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, 33(2): 206
- [34] WEN C Y, ZHU T J, LI X Y, et al. Nanostructured Ni/ $Ti_3C_2T_x$  MXene hybrid as cathode for lithium-oxygen battery[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31(4): 1000
- [35] ZHU T J, LI X Y, ZHANG Y, et al. Three-dimensional reticular material NiO/Ni-graphene foam as cathode catalyst for high capacity lithium-oxygen battery[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 823: 73
- [36] LI X Y, WEN C Y, YUAN M W, et al. Nickel oxide nanoparticles decorated highly conductive  $Ti_3C_2$  MXene as cathode catalyst for rechargeable Li-O<sub>2</sub> battery[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 824: 153803
- [37] LI X Y, WEN C Y, LI H F, et al. In situ decoration of nanosized metal oxide on highly conductive MXene nanosheets as efficient catalyst for Li-O<sub>2</sub> battery[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 47: 272
- [38] JIANG Y X, TIAN M, WANG H B, et al. Mildly oxidized MXene ( $Ti_3C_2$ ,  $Nb_2C$ , and  $V_2C$ ) electrocatalyst via a generic strategy enables longevous Li-O<sub>2</sub> battery under a high rate[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(12): 19640
- [39] HU A J, SHU C Z, XU C X, et al. Design strategies toward catalytic materials and cathode structures for emerging Li-CO<sub>2</sub> batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(38): 21605
- [40] LI X, WANG J. One-dimensional and two-dimensional synergized nanostructures for high-performing energy storage and conversion[J]. *InfoMat*, 2020, 2(1): 3
- [41] FAN X Y, LIU X R, HU W B, et al. Advances in the development of power supplies for the Internet of Everything[J]. *InfoMat*, 2019, 1(2): 130
- [42] YANG L F, YANG Y J, LIU T Y, et al. Oxygen vacancies confined in SnO<sub>2</sub> nanoparticles for glorious photocatalytic activities from the UV, visible to near-infrared region[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(18): 15253
- [43] ZHENG R X, SHU C Z, HOU Z Q, et al. Interfacial electronic structure design of MXene-based electrocatalyst via vacancy modulation for lithium-oxygen battery[J]. *Carbon*, 2020, 166: 273
- [44] ZHENG R X, SHU C Z, HOU Z Q, et al. In situ fabricating oxygen vacancy-rich  $TiO_2$  nanoparticles via utilizing thermodynamically metastable Ti atoms on  $Ti_3C_2T_x$  MXene nanosheet surface to boost electrocatalytic activity for high-performance Li-O<sub>2</sub> batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(50): 46696
- [45] SUN Z M, YUAN M W, LIN L, et al. Perovskite

- La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-δ</sub> grown on Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene nanosheets as bifunctional efficient hybrid catalysts for Li-oxygen batteries[J]. ACS Applied Energy Materials, 2019, 2(6): 4144
- [46] SUN Z M, LIN L, WEI Y Q, et al. An in situ constructed topological rich vacancy-defect nitrogen-doped nanocarbon as a highly-effective metal-free oxygen catalyst for Li-O<sub>2</sub> batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(38): 21918
- [47] SUN Z M, HE J L, YUAN M W, et al. Li<sup>+</sup>-clipping for edge S-vacancy MoS<sub>2</sub> quantum dots as an efficient bifunctional electrocatalyst enabling discharge growth of amorphous Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> film[J]. Nano Energy, 2019, 65: 103996
- [48] LI G W, BLAKE G R, PALSTRA T T M. Vacancies in functional materials for clean energy storage and harvesting: the perfect imperfection[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(6): 1693
- [49] ZHENG R X, SHU C Z, CHEN X F, et al. Unique intermediate adsorption enabled by anion vacancies in metal sulfide embedded MXene nanosheets overcoming kinetic barriers of oxygen electrode reactions in lithium-oxygen batteries[J]. Energy Storage Materials, 2021, 40: 41
- [50] ZHENG X Z, YUAN M W, HUANG X Q, et al. In situ decoration of CoP/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> composite as efficient electrocatalyst for Li-oxygen battery[J]. Chinese Chemical Letters, 2023, 34(1): 107152
- [51] ZHANG W X, TANG S, CHEN Z H, et al. The controllable construction of nanochannel in two-dimensional lamellar film for efficient oxygen reduction reaction and lithium-oxygen batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 430: 132489
- [52] NAM S, MAHATO M, MATTHEWS K, et al. Bimetal organic framework-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene with metalloporphyrin electrocatalyst for lithium-oxygen batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(1): 2210702

## Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene based materials in lithium-air battery cathode: a progress review

LI Miaomiao<sup>1)</sup> YUAN Mengwei<sup>1, 2)</sup> ZHENG Xingzi<sup>1)</sup> SUN Genban<sup>1, 2)</sup> LI Huifeng<sup>1)</sup>

(1)College of Chemistry, Beijing Normal University, 100875, Beijing, China;

2)Center for Advanced Materials Research, Beijing Normal University, 519087, Zhuhai, Guangdong, China)

**Abstract** Lithium-air battery (LAB) has a theoretical energy density of 3 500 W · h · kg<sup>-1</sup>, therefore is considered a potential next-generation energy storage system. The discharge product of the cathode in non-water LAB is solid-state Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, which is insulative and leads to slow reaction kinetics, resulting in high reaction overpotential, poor rate performance, limited cycling stability and low energy efficiency. Catalysts can improve the kinetically slow rates of oxygen reduction reaction (ORR) and oxygen evolution reaction (OER). The development of stable catalysts with high catalytic activity is a key to improve LAB performance. Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene is a two-dimensional layered titanium carbon/nitride nanomaterial discovered in 2011 with dual function catalytic activity in the ORR and OER, which has received widespread attention in recent years as typical high-efficiency catalyst with promising application in LAB. In this paper we discuss the reaction mechanism of LAB, summarize research progress of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene based materials in LAB in recent years. We discuss the reaction mechanism and performance improvement strategy of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene based cathode catalyst materials in LAB, and finally provide some perspectives for future developments in this direction.

**Keywords** Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene; lithium-air battery; cathode catalyst; oxygen reduction reaction; oxygen evolution reaction

【责任编辑:武 佳】