

过渡金属硒化物在锂硫电池中的应用

郭锦¹, 张怡轩¹, 任家友¹, 陈展¹, 张敏刚¹, 李占龙²

(1. 太原科技大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030024)

(2. 太原科技大学 车辆与交通工程学院, 山西 太原 030024)

摘要: 锂硫电池因较高的理论比容量 (1675 mAh g⁻¹) 和能量密度 (2600 Wh kg⁻¹) 成为研究的热点。硫资源丰富, 无毒和环境友好等优势也使锂硫电池成为最有前途的储能体系之一。然而, 仍然有硫的导电性差、多硫化物在电极之间来回“穿梭”和硫与其还原产物密度差异等问题制约其应用化发展。相关研究表明, 过渡金属硒化物具有良好的导电性。基于其极性特征, 过渡金属硒化物可以加速氧化还原反应动力学, 抑制穿梭效应, 改善锂硫电池的电化学性能。本文主要综述了过渡金属硒化物在锂硫电池正极材料以及隔膜等方面的应用, 并且对过渡金属硒化物在锂硫电池应用的未来研究方向和发展趋势提出展望。

关键词: 锂硫电池; 正极材料; 隔膜; 过渡金属硒化物; 穿梭效应

中图分类号: TM911

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)08-2943-10

随着社会的飞速发展, 化石能源面临枯竭, 清洁能源的研究和开发刻不容缓。太阳能、风能和潮汐能等新兴清洁能源受限于时间与空间的不确定性, 锂离子电池的能量密度接近理论极限, 这就要求去开发能量密度更高的新一代储能体系^[1-2]。锂硫电池作为一种新兴的储能体系受到广泛关注, 其理论比容量可达 1675 mAh g⁻¹, 远远高于常见的锂离子电池的理论比容量; 锂硫电池也具有较高的能量密度约 2567 Wh kg⁻¹, 达到常见的锂离子电池的 5 倍以上^[3-4]。硫资源丰富、环境友好和无毒等优势也使锂硫电池更有希望成为下一代可大规模产业化应用的储能体系^[5-6]。

然而, 锂硫电池在产业化应用的过程中仍面临一些挑战: (1) 硫和 Li₂S 导电性较差影响了电池的倍率性能^[7-8]; (2) 多硫化物之间的“穿梭效应”降低了活性物质的利用率, 影响了锂硫电池库伦效率和循环稳定性^[9-11]; (3) 硫的密度变化导致锂硫电池的体积变化造成正极形态和结构的改变, 影响电池的使用寿命^[12-13]; (4) 锂枝晶刺穿隔膜造成电池短路等安全问题^[14]。

因此, 如何解决锂硫电池面临的问题已成为了研究的热门话题, 研究者们通过制备新型正极材料 (包括金属氧化物^[15-17]、金属硫化物^[18-19]、金属氮化物^[20]和金属-有机框架^[21-22]), 保护锂负极, 改性隔膜等手段来加速锂硫电池走向产业化应用。目前, 过渡金属

复合材料以其不俗的物理、化学特性在能量存储和转换、传感器、光电子和自旋电子器件等方面得到了广泛的研究^[23-24]。

与锂硫电池早期研究中的碳基主体材料相比, 过渡金属复合材料与多硫化物的相互作用, 可以提供加快多硫化物固液转化的催化能力。尤其是过渡金属硫族化合物 (TMDCs) 在范德瓦尔斯力的作用下具有层状结构, 并由此产生纳米级原子尺度, 强自旋轨道耦合等一系列优势。TMDCs 的层状形态和与多硫化物的良好相容性使其作为硫正极的主体材料具有巨大的应用潜力。金属硒化物作为 TMDCs 中一种二维材料, 通常有着优异的催化作用, 价格低廉和资源丰富等特点。相较于其他化合物, 金属硒化物有着更好的导电性、更弱的金属键和更好的催化活性, 为多硫化物的转化带来了更高的可逆性^[25-28]。因此, 过渡金属硒化物在锂硫电池中的应用已经成为了研究的热点。本文主要综述过渡金属硒化物如何应用于锂硫电池正极材料和隔膜等方面。

1 锂硫电池概述

1.1 锂硫电池结构

锂硫电池主要由电池壳、正负极、电解液和隔膜组成, 结构如图 1 所示。

一般来说, 负责正极反应的是硫单质, 负责负极

收稿日期: 2022-08-24

基金项目: 山西省高等学校科技创新项目 (2020L0354); 太原科技大学科研启动基金 (20192035)

作者简介: 郭锦, 女, 1987 年生, 博士, 高级实验师, 太原科技大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024, E-mail: 2019022@tyust.edu.cn

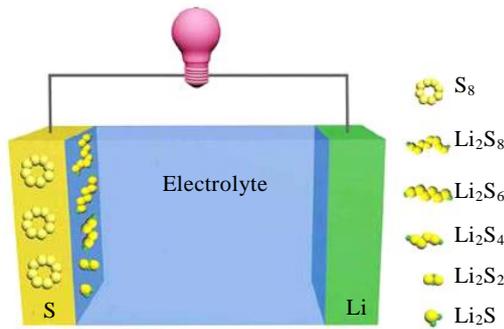


图 1 锂硫电池结构示意图

Fig.1 Schematic of Li-S battery structure^[29]

反应的是金属锂，正极与负极之间用绝缘性隔膜隔开，电解液为锂盐的有机溶剂。由于正极活性物质硫单质的电导率极低，因此正极材料大部分为硫和高导电的碳材料复合材料^[29]。

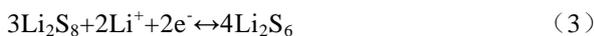
1.2 锂硫电池工作原理

锂硫电池是依靠硫单质中 S-S 键的断裂和生成来进行电能和化学能的相互转换。工作原理如图 2 所示^[30-31]。在锂硫电池正极材料中，硫单质通常是以固相 S₈ 分子的形式存在。其总的电化学反应式为：



细分来说，锂硫电池放电过程中发生的电化学反应主要分为以下 3 个阶段：

第 1 阶段是 S₈ 分子得到电子，反应生成长链多硫阴离子 S_x²⁻ (4 ≤ x ≤ 8)。Li₂S₈ 被还原为液相长链多硫化物 Li₂S₆ 和 Li₂S₄。长链多硫阴离子溶于电解液的过程为液-液单相还原反应。对应的电化学反应式为：



第 2 阶段是以 S₄²⁻ 形式存在的多硫化物进一步得

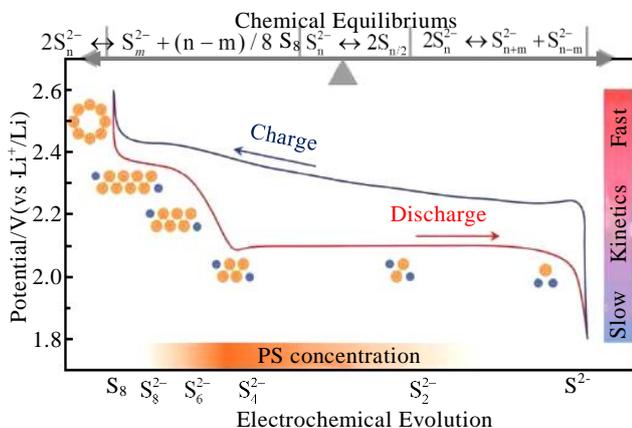
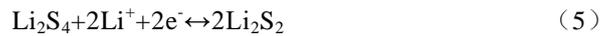


图 2 锂硫电池充放电曲线原理示意图

Fig.2 Schematic of charge and discharge curve of Li-S battery^[29]

到电子，反应过程是液-固两相反应，生成的固相 Li₂S₂ 和 Li₂S 不溶于电解液。对应的电化学反应式为：



第 3 阶段是固相的 Li₂S₂ 被还原为 Li₂S，反应过程是固-固单相反应。具体电化学反应式为：



1.3 锂硫电池面临的挑战

尽管锂硫电池的能量密度高、成本低廉和产业化前景深远。但是要使锂硫电池在产业化应用中崭露头角，还有几个问题亟需解决：

(1) 活性物质硫和 Li₂S 导电性差，阻碍电子和离子的传输，且放电产物 Li₂S 的可逆性差，容易造成活性物质的损失，降低活性物质的利用率^[7-8]。

(2) “穿梭效应”对锂硫电池的循环性能影响颇为严重^[9-11]。其为导致锂硫电池库伦效率低、容量衰减快和自放电现象严重的最主要的原因之一。反应中间产物多硫化物于正负极之间往返“穿梭”，一方面会使反应生成的多硫化物不能完全参与反应，形成失去电化学活性的“死硫”，活性物质无法得到充分利用，降低了锂硫电池的倍率性能和循环稳定性。另一方面，会使电池严重过充，降低库伦效率。

(3) 电化学过程中体积变化^[12-13]。单质硫与 Li₂S 的密度差会造成循环过程中的体积变化，可达 80%。如此大的严重的体积变化会造成以下两个问题：电极结构的坍塌，导致导电基体和集流体的电接触变弱，使得电化学循环中容量显著衰减；安全问题，严重的体积膨胀会使得电池应用存在较大的安全隐患，阻碍了锂硫电池的实际应用进展。

(4) 锂负极的锂枝晶^[14]。充放电过程中多硫化物通过隔膜迁移至锂负极的表面，与金属锂反应生成不溶性的 Li₂S 沉积在负极表面，不仅阻碍离子和电子的传输，而且会腐蚀锂负极，产生锂枝晶，严重时锂枝晶穿刺隔膜造成电池短路，安全性能存在隐患。

2 过渡金属硒化物在锂硫电池正极的应用

近些年来，过渡金属硒化物在锂硫电池正极材料的应用正在成为研究热点之一。过渡金属硒化物相比于其他化合物具有更好的导电性和更小的带隙和层间距。此外，层状结构使他们具有强烈的各向异性，暴露更多的活性位点，改善材料的电催化性能。最近的研究也证实了高极性过渡金属硒化物可以提供显著的化学吸附和催化作用^[32]。以上这些优势使得过渡金属硒化物成为极具发展潜力的硫宿主材料。根据结构可将过渡金属硒化物的分为层状和非层状的两类型。

2.1 层状过渡金属硒化物在锂硫电池正极的应用

层状结构过渡金属硒化物通常是由金属原子 M 夹在两层硒 (Se) 原子之间形成的三层结构 (Se-M-Se)，层内不同原子之间以共价键相连，层与层之间以范德华力结合，为 Li^+ 和电子的转移提供了快速通道^[33]。选择导电性能优异的层状过渡金属硒化物，设计并改进其复合正极材料的微观结构正在成为研究热点。

二维层状结构的 TMDCs 中最常见的就是 MoSe_2 ，具有较高的比表面积、优异的导电性和催化性能。由于 MoSe_2 在室温下非常稳定，通过简单的溶剂热、溶胶凝胶法或球磨法可以进行合成，常常被用于光催化以及电子能量存储设备中^[34]。Wong 等人^[35]用化学沉积 CVD 方法在掺氮石墨烯 ($\text{MoSe}_2/\text{N-rGO}$) 薄层上合成 MoSe_2 纳米晶体， $\text{MoSe}_2/\text{N-rGO}$ 复合材料具有大的比表面积、高导电性和大量的吸附位点，可以有效吸附多硫化物，减缓多硫化物的溶解与扩散，抑制穿梭效应 (如图 3 所示)。在载硫量为 62% (质量分数) 时， $\text{S}/\text{MoSe}_2/\text{N-rGO}$ 电极在电流密度 0.05 和 0.2 C 下的初始放电比容量分别高达 1310 和 1028 mAh g^{-1} ，在 0.05 C 下循环 100 次后放电比容量保持率为 86.3%。结合实验研究和密度泛函理论 (DFT) 计算发现： Li^+ 在 MoSe_2 表面的扩散比石墨烯表面更快，特别是硒的边缘位点，对多硫化物具有很强的亲和力。

由于 MoSe_2 对多硫化物的吸附性相较于金属氧化物存在一定的差距，为了提升锂硫电池的循环稳定性，Hao 等人^[36]利用水蒸汽蚀刻的方法揭示一种新型异质结构 $\text{MoSe}_2/\text{MoO}_2$ (如图 4 所示) 作为锂硫电池硫的宿主。由 MoO_2 制备的花状 $\text{MoSe}_2/\text{MoO}_2$ 异质结构对多硫化物具有较强的亲和力，在加速氧化还原反应动力学的同时，减缓多硫化物的溶解与扩散。在硫载量为 66% 宿主材料中初始放电比容量为 1100 mAh g^{-1} ，循环 500 次后放电比容量保持在 848 mAh g^{-1} ，容量衰减率为 0.046%，具有良好的循环稳定性。通过形成 $\text{MoSe}_2/\text{MoO}_2$ 异质结构，减缓了多硫化物的溶解与扩散，实现了多硫化物良好的催化转化和高效的吸附作用，加速了氧化还原反应，抑制了穿梭效应。

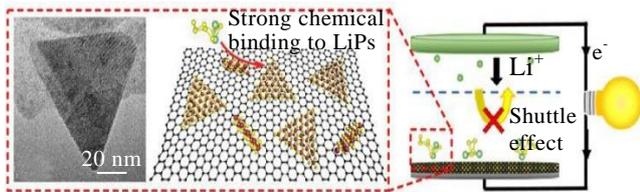


图 3 $\text{MoSe}_2/\text{N-rGO}$ 复合材料工作原理示意图

Fig.3 $\text{MoSe}_2/\text{N-rGO}$ schematic of working principle of composite material^[35]



图 4 $\text{MoSe}_2/\text{MoO}_2$ 异质结构图

Fig.4 Images of $\text{MoSe}_2/\text{MoO}_2$ heterostructure^[36]

金属钨和金属钼都属于第 6 副族的过渡金属元素，它们拥有相似的结构和物理化学特性， WSe_2 也表现出层状的微观结构。Wang 等人^[37]通过一步模板法合成片状 WSe_2 复合 N 掺杂石墨烯 (WSe_2/NG) 作为锂负极和硫正极的双功能材料 (如图 5 所示)。这种方法合成的 WSe_2 薄片层数少，有利于 Li^+ 和电子的转移，并且与碳材料复合可以暴露更多的吸附位点。 WSe_2 薄片具有良好的亲脂和亲硫特性，可以加速硫正极的氧化还原反应和调节多硫化物沉积。对于锂负极， WSe_2/NG 复合材料有利于 Li^+ 的吸附和扩散，从而有效抑制了锂枝晶的形成。对于硫正极， WSe_2/NG 复合材料展现出对多硫化物的强吸附和加速转换动力学的协同作用，可以有效提高硫的利用率，抑制穿梭效应。得益于这些优势，以 $\text{S}/\text{WSe}_2/\text{NG}$ 复合材料为正极材料的锂硫电池在 0.5 C 下循环 300 次后容量衰减率为 0.065%，在 2 C 下循环 1100 次后容量衰减率为 0.046%，表现出良好的循环稳定性。在 6 C 下初始放电比容量为 743 mAh g^{-1} ，表现出良好的倍率性能。此外， $\text{S}/\text{WSe}_2/\text{NG}$ 复合材料在硫载量为 10.5 mg cm^{-2} 时，面积容量可达 9.9 mAh cm^{-2} ，这表明 WSe_2/NG 在锂硫电池正极材料方面的巨大潜力。在 DFT 计算和综合实验分析的指导下， WSe_2/NG

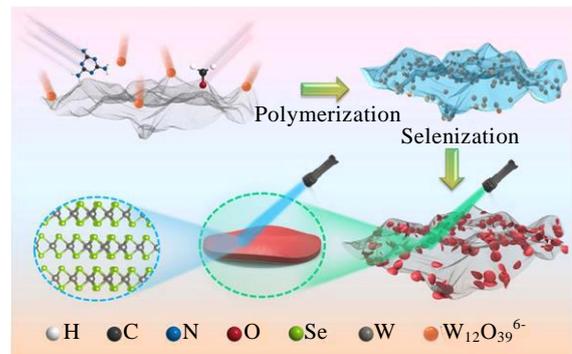


图 5 WSe_2/NG 结构示意图

Fig.5 Structure diagram of WSe_2/NG ^[37]

可以有效缓解多硫化物的溶解与扩散,抑制穿梭效应,加速氧化还原反应动力学。这一设计合成的 WSe_2/NG 复合正极材料在正负极都可以产生作用,为锂硫电池在耐用性和安全性的发展提供了有效的策略。

Zhang 等人^[38]报道了一种简单的两步方法合成超晶格 N 掺杂石墨烯/ WSe_2 (NG/WSe_2)应用于锂硫电池正极材料。首先,采用溶剂热法制备了嵌入聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的 WSe_2 。然后经过退火处理得到了超晶格 NG/WSe_2 (如图 6 所示)。与 WSe_2 相比,超晶格 NG/WSe_2 具有较好的电导率,较低的过电位,较快的离子扩散速度和较高的多硫化物转化能力,加速了氧化还原反应动力学。 NG/WSe_2 硫宿主材料在 0.1 C 下具有 $1597.5 \text{ mAh g}^{-1}$ 高初始放电比容量,表明正极材料中硫的利用率接近 100%。在 1 C 下 $\text{S}/\text{NG}/\text{WSe}_2$ 电极的初始放电比容量为 923 mAh g^{-1} ,循环 500 次后放电比容量仍然有 750.4 mAh g^{-1} ,容量衰减率仅为 0.037%,展现出良好的循环稳定性。另一方面,他们还制备了高硫载量 (5.2 mg cm^{-2}) 的 NG/WSe_2 硫宿主材料。在 0.5 C 下有 885.3 mAh g^{-1} 的初始放电比容量,循环 350 次后仍然保有 656 mAh g^{-1} 的放电比容量,保持率为 74.1%。表明 $\text{S}/\text{NG}/\text{WSe}_2$ 电极在高硫面载量下也具有良好的倍率性能。实验结果和理论计算进一步反映了 NG/WSe_2 复合材料可以加快 Li^+ 的转移,提高电导率,加速氧化还原反应动力学。 NG/WSe_2 超晶格通过形成 Li-N 和 W-S 键,大大提高了 NG/WSe_2 界面对多硫化物的亲和力,有效抑制了多硫化物的溶解与扩散,抑制穿梭效应。综上所述,超晶格 NG/WSe_2 作为锂硫电池正极材料具有优异的电化学性能。这项工作提出了一种简单、成本效益和可扩展的方法来合成异质结构超晶格,并展示出异质结构超晶格在锂硫电池技术领域的巨大潜力。

在 Li 等人^[39]的研究中, WSe_{2-x} 具有增强自旋轨道耦合(SOC)的电子结构等优点,被用作锂硫电池的正极材料。他们通过简单地改变制备条件,定量地调节了二维硒化钨的缺陷。所增加的缺陷包括硒空位和主要分布在材料表面上的边缘位错,形成一系列具有梯度硒缺陷的 WSe_{2-x} 样品。在 $\text{WSe}_{1.96}$ 到 $\text{WSe}_{1.33}$ 定量调控缺陷的 WSe_{2-x} 中, $\text{WSe}_{1.51}$ 的性能最佳。 $\text{S}/\text{WSe}_{1.51}/\text{CNT}$ 电极在硫的高面载量为 12.7 mg cm^{-2} 时提供了 11.3 mAh cm^{-2} 的高面积容量。在 1 C 下,1000 次循环后仍然有 741.4 mAh g^{-1} 的放电比容量,衰减率为 0.025%,展现出良好的循环稳定性。通过理论计算和实验,研究了这些缺陷对多硫化物吸附的影响和对多硫化物的催化效果。硒化钨中的缺陷是多硫化物直接转化反应的附加催化活性位点,具有适量缺陷的 $\text{WSe}_{1.51}$ 展现出最佳的吸附能力和催化能力。对于锂硫电池,缺陷的引入促进了多硫化物的吸附、电荷的转移,提高了循环稳定性和催化能力。然而, $\text{WSe}_{1.33}$ 会导致缺陷部位结构的转变,导致催化能力下降。所以,在二维材料表面引入适当比例的缺陷,可以提高锂硫电池的催化能力。

构建高导电性硫正极复合材料对于在高硫面载量条件下获得全面优越的电化学性能至关重要。Qi 等人合成出一种弯曲度高和孔隙度高的自支撑 $\text{CNTs-VSe}_2\text{-VO}_x$ 复合材料作为锂硫电池正极材料,使锂硫电池倍率性能和循环稳定性有了显著的提升^[40]。 $\text{CNTs-VSe}_2\text{-VO}_x$ 复合材料的层状结构为 Li^+ 和电子的转移提供了一个快速通道,而丰富的活性位点则提高了正极材料的吸附能力和催化能力。具体来说,以 $\text{S}/\text{CNTs-VSe}_2\text{-VO}_x$ 为正极材料的锂硫电池在 0.1 C 下表现出 $1584.4 \text{ mAh g}^{-1}$ 的高放电比容量。 $\text{S}/\text{CNTs-VSe}_2\text{-VO}_x$ 电极在 3、5、10 和 15 C 下仍然分别具有 657.5、509、269.8 和 165.3 mAh g^{-1}

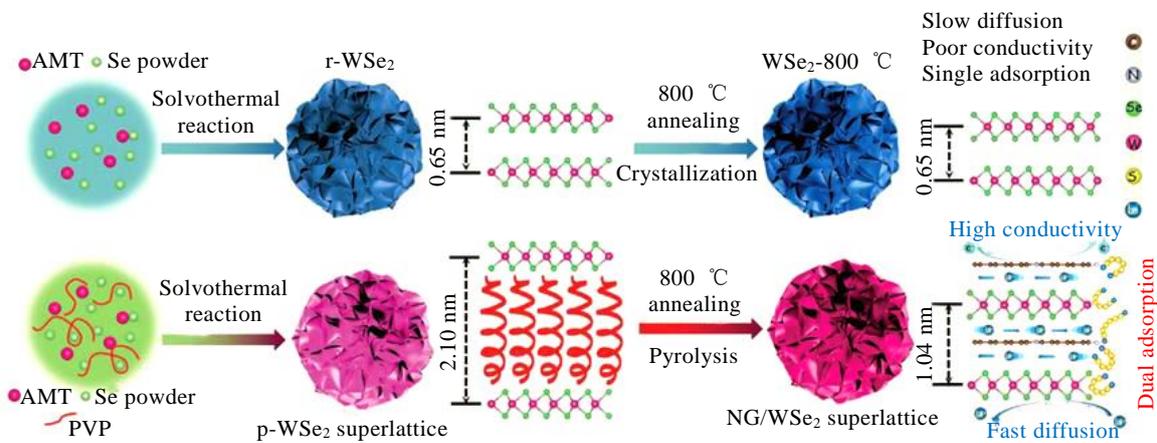


图 6 超晶格 NG/WSe_2 合成示意图

Fig.6 Schematic illustration of the synthetic procedure used to produce NG/WSe_2 superlattice^[38]

的放电比容量。此外，在 10 和 15 C 的高倍率下仍可以观察到 2 个放电平台，展现了 CNTs-VSe₂-VO_x 复合材料的快速离子扩散特性和良好的催化能力。S/CNTs-VSe₂-VO_x 电极在 0.5 C 下循环 100 次后放电比容量仍然有 788.1 mAh g⁻¹。即使在高电流密度 10 C 下，S/CNTs-VSe₂-VO_x 电极循环 500 次后仍然保持 291.7 mAh g⁻¹ 的放电比容量，揭示了 S/CNTs-VSe₂-VO_x 正极材料可以加快氧化还原反应动力学、有效抑制多硫化物的溶解与扩散，使锂硫电池表现出优异的倍率性能和循环稳定性。此外，他们进一步研究了高硫载量下的电化学性能。在硫载量 8.5 mg cm⁻² 时，S/CNTs-VSe₂-VO_x 电极在电流密度 0.1 C 下展现了优越的面积和体积容量，分别为 11.4 mAh cm⁻² 和 1442.2 mAh cm⁻³，循环 50 次后面积容量仍然在 6.5 mAh cm⁻² 以上。此外，自支撑 S/CNTs-VSe₂-VO_x 复合材料为柔性正极的锂硫电池在高硫载量 6.0 mg cm⁻² 下提供了 424.1 Wh kg⁻¹ 的能量密度，而且可以在恶劣的弯曲状态下也表现出良好的循环稳定性，这为未来便捷电子设备的发展提供了一个新的参考。

综上所述，过渡金属硒化物的层状结构可以为 Li⁺ 和电子的转移提供快速通道，加快氧化还原反应动力学，为锂硫电池快速推向产业化应用提供了一种新的参考。

2.2 非层状金属硒化物在锂硫电池正极的应用

非层状金属硒化物用作电极材料也拥有较大的竞争优势。非层状金属硒化物 MX₂ (M=Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sb, Bi) 是最常见的^[41-45]。例如储量丰富，导电性能优异，电化学性能稳定且具有一定的催化效果的硒化钴被许多科学家研究作为锂硫电池的正极材料。

为了克服锂硫电池的局限性，Zhang 等人^[46]通过两步水热法合成了一种高极性的海胆状纳米结构 NiCo₂Se₄，如图 7 所示。他们合成的海胆状 NiCo₂Se₄ 具有较大的空间结构、良好的导电性和电催化活性等优势，有效抑制锂硫电池的穿梭效应。NiCo₂Se₄ 复合材料作为锂硫电池正极材料时，在 0.1 C 的电流密度下具有 1403 mAh g⁻¹ 的初始放电比容量，在 5 C 下的初始放电比容量仍然有 626 mAh g⁻¹，具有优异的倍率性能。更重要的是，在 3 C 下，2000 次循环后，每个循环的容量衰减率仅为 0.016%，即使在 3.2 mg cm⁻² 的高硫载量下，电流密度 3 C 循环 600 次后的可逆比容量仍为 557 mAh g⁻¹ 具有优异的循环稳定性。DFT 计算表明极性双金属硒化物具有高导电性和快速电子转移，缓解体积膨胀，加快氧化还原反应动力学。进一步证实 S/NiCo₂Se₄ 电极可以有效抑制穿梭效应，提升锂硫电池电化学性能。

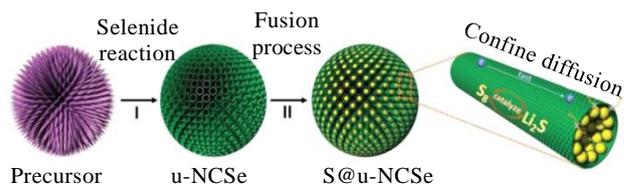


图 7 NiCo₂Se₄ 结构示意图

Fig.7 Structure diagram of NiCo₂Se₄^[46]

Yuan 等人^[47]发现了一种碳涂层金属硒化物纳米颗粒 (CoSe₂/C) 组成的多孔结构，具有孔隙率高和导电性好的优势，可以提高多硫化物的吸附和催化作用，抑制锂硫电池的穿梭效应。他们以 ZIF-67 为模板，成功合成了 CoSe₂/C 复合材料 (如图 8 所示)。高孔隙率纳米结构 CoSe₂/C 具有足够的空间来负载大量的硫，一方面可以吸附多硫化物，减缓其溶解与扩散；另一方面，通过化学作用加快多硫化物的氧化还原动力学，通过两方面的协同作用来减轻锂硫电池的穿梭效应。CoSe₂/C 硫宿主材料在 2 C 下有 658.2 mAh g⁻¹ 的初始放电容量，循环 400 次后放电比容量稳定到 380.8 mAh g⁻¹。此外，在电流密度为 0.1、0.2、0.5、1、2 C 下，S/CoSe₂/C 复合电极的放电比容量分别为 1147.7、830.8、640.3、540 和 457.6 mAh g⁻¹，表现出良好的倍率性能。极性、多孔、电化学催化活性和高导电性的纳米过渡金属硒化物可以作为硫正极的良好载体，助力高性能的锂硫电池正极材料的研究与发展。

Sun 等人^[48]提出了以蛋黄壳结构的 Fe₃O₄@C 为前驱体，通过水热法进行硒化的方法合成用碳纳米盒封装的 FeSe₂ 纳米颗粒 (如图 9 所示)。S/FeSe₂@C 电极在电流密度 0.1、0.5、1、2 和 3 C 时的放电比容量分别为 1341、1198、1109、927 和 767 mAh g⁻¹。当电流密度回到 0.1 C 时，可以保持 1295 mAh g⁻¹ 的高可逆放电比容量，表现出良好的倍率性能。即使在 1 C 下循环 700 次仍具有 684 mAh g⁻¹ 的放电比容量，容量

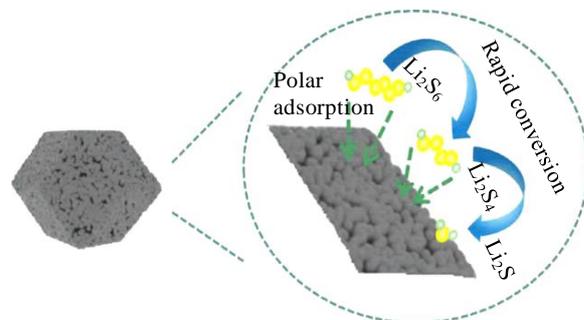


图 8 CoSe₂/C 纳米结构吸附多硫化物示意图

Fig.8 Schematic of CoSe₂/C nanostructure adsorption of polysulfide^[47]

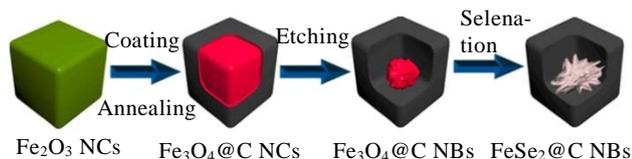


图 9 FeSe₂@C NBs 合成示意图

Fig.9 Schematic fabrication process of FeSe₂@C NBs^[48]

衰减率仅为 0.04%，表现出良好的循环稳定性。DFT 计算可以看出 FeSe₂@C 对多硫化物具有更强的亲和力以及更好的催化作用，可以减缓多硫化物的溶解与扩散，加速氧化还原反应动力学，抑制穿梭效应。

在这里对部分金属硒化物作为锂硫电池正极材料的性能制作了一个表格，如表 1 所示，通过罗列部分不同金属硒化物正极材料的硫负载量、电流密度、循环次数、初始/循环后放电比容量以及容量衰减率更清晰地展现上述研究情况。

过渡金属硒化物与其他化合物相比，具有更好的导电性、较好的化学吸附以及催化能力。层状过渡金属硒化物由于层状结构使其在电化学、物理及机械等方面有强烈的各向异性，这类材料的优势主要有：（1）可以通过化学反应等化学修饰方法来调控催化和电学性能；（2）层状结构可以为锂离子和电子提供快速的移动通道，改善了锂离子的转移效率以及电荷的传递效率；（3）层状结构理论上可以无限延展，暴露出更多的活性位点，有效提升材料的电催化性能。然而，过多的活性位点极易导致其首次库伦效率的降低。因此，在层状结构中引入适量的活性位点可以提升材料的电催化性能，并且保持库伦效率的稳定。非层状过渡金属硒化物大部分可以从天然矿石中提取，具有理论容量高，环保，资源广泛等优势。然而非层状过渡

金属硒化物在应用中仍然受限于低电导率以及充放电过程中较大的体积膨胀等问题，因此，研究者们通过制备合成新的结构及和碳材料复合等方法来缓解这些问题。

3 过渡金属硒化物改性隔膜在锂硫电池的应用

多硫化物的溶解与扩散与锂硫电池循环稳定性有着密不可分的关系。这些可溶性的多硫化物会通过隔膜且在硫正极和锂负极之间来回穿梭，导致倍率性能降低。因此，隔膜除了防止正负极直接接触之外，在多硫化物的转化过程中起到不可忽视的作用。

改性隔膜通常是在隔膜上涂覆导电碳材料如多孔碳，碳纳米管，氧化石墨烯等^[49-51]。这些碳材料具有重量轻、比表面积高的优势，能够有效减缓多硫化物的溶解与扩散。然而在长时间循环过程中非极性的碳和极性的多硫化物间的相互作用较弱，仍有一部分多硫化物会在硫正极和锂负极之间来回穿梭。因此，科研人员开始利用各种极性材料来改性隔膜，例如具有极性基团的碳材料^[52]，金属氧化物^[53-54]，金属硫化物^[55]等。在保证一定导电性的基础上，这些极性涂层相较于无极性碳材料能够更好的抑制穿梭效应，提升锂硫电池电化学性能。

为了解决锂硫电池穿梭效应等问题，Fan 等人^[56]提出具有丰富边缘位点的二维超薄层状金属硒化物可以提升多硫化物的扩散动力学。他们选择了低成本、应用性强的 MoSe₂，首次探讨了其边缘位点在锂硫电池中的动力学效应（如图 10 所示）。为了暴露丰富的边缘位点，他们采用简单的水热法在三维还原氧化石墨烯上垂直生长直径只有几十纳米的单层或少层 MoSe₂ 纳米片。当 MoSe₂ 纳米片用于锂硫电池隔膜涂层时，展

表 1 金属硒化物用作锂硫电池正极材料的比较

Table 1 Comparison of metal selenide used as a cathode material for Li-S batteries

Anode material	Sulfur load/ mg cm ⁻²	Electric current density/C	Cycle number	Initial/after-cycle specific discharge capacity/mAh g ⁻¹	Decay rate of capacity per cycle/%	References	
Layered	S/MoSe ₂ /N-rGO	1.1	0.2	100	1028/887	0.137	[35]
	S/MoSe ₂ /MoO ₂	2.3	0.5	500	1100/848	0.046	[36]
	S/NG/WSe ₂	1	1	500	923/750.4	0.037	[38]
	S/WSe _{1.51} /CNTs	1.5	1	1000	988.5/741	0.025	[39]
Unlayered	S/NiCo ₂ Se ₄	1	3	2000	705.8/480	0.016	[46]
	S/CoSe ₂ /C	1	2	700	658.2/363	0.064	[47]
	S/FeSe ₂ /G	1.5	1	700	950/684	0.04	[48]

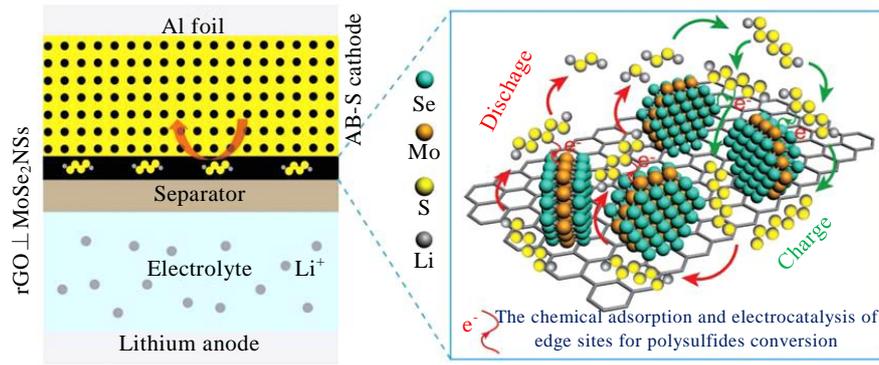


图 10 MoSe₂ 的边缘位点对多硫化物转换和抑制穿梭效应的过程示意图

Fig.10 Graphical representation of the regulation process of edge sites of MoSe₂ for LiPSs conversion and resulting suppression for shuttle effect^[56]

现出优异的电化学性能。在 0.2 C 下循环 100 次后，放电比容量保持在 1338.7 mAh g⁻¹。在 0.5 C 下超过 1000 次循环后放电比容量仍然保持在 546.8 mAh g⁻¹。此外，他们研究了低温状态(0 °C 和 -25 °C)在 0.2 C 下循环 100 次后，放电比容量分别保持在 1106.2 和 865.7 mAh g⁻¹，优越的低温性能对锂硫电池的扩展实际应用同样具有吸引力。经 DFT 理论计算证实，多硫化物优先吸附在 MoSe₂ 的边缘位置。同时，在电子转移机制中，边缘位点可以有效吸附多硫化物。

为了缓解锂硫电池中间产物多硫化锂的穿梭和缓慢的转换动力学的问题，Zhang 等人^[57]合成了一种硒化锌/碳复合材料(ZnSe/C)用于隔膜改性(如图 11 所示)。高极性的 ZnSe/C 复合材料不仅具有较强的吸附性，而且保证了 Li⁺的快速转移，实现了快速氧化还原反应的可逆性和动力学。ZnSe/C 涂层隔膜的锂硫电池在电流密度 0.1 和 5 C 下展现出优异的倍率性能，分别为 1458 和 605 mAh g⁻¹的。此外，在 1 C 下，循环 1000 次后放电比容量仍保持在 608 mAh g⁻¹，衰减率仅 0.04%。结果表明，ZnSe/C 复合材料通过强化学吸附和多硫化物的快速转化，有效抑制穿梭效应。因此，ZnSe/C 改性的隔膜在动力学上加速氧化还原反应，有效提高硫在正极侧的利用率，表现出优异的电化学性能。

Yuan 等人^[58]提出了通过精确构建多功能三相界

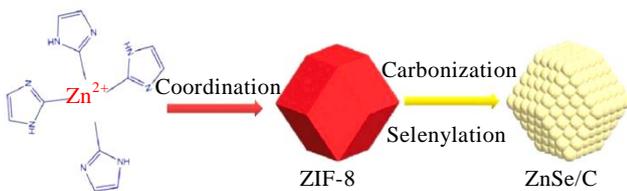


图 11 ZnSe/C 合成示意图

Fig.11 Composition diagram of ZnSe/C^[57]

面来调节多硫化物的电化学氧化还原反应(如图 12 所示)。具体来说，CoSe₂ 纳米颗粒通过暴露出丰富的吸附位点来减缓多硫化物的溶解与扩散，CoSe₂ 的金属特性促进了电子的快速转移。更重要的是，石墨烯基体上均匀分散的 CoSe₂ 的纳米颗粒使亲硫活性位点均匀分布，它可以引导 Li₂S 的成核和生长的有效平衡，抑制了 Li₂S 的块状生长和聚集。

CoSe₂/G 改性隔膜为锂硫电池提供良好的吸附作用、高导电性和催化作用。在 0.2 C 下有 1331 mAh g⁻¹ 的初始放电比容量。当将电流密度为 0.5、1、2 和 4 C 时，其可逆比容量分别保持了 1105、1030、972 和 931 mAh g⁻¹。电流密度即使增加到 6 C，仍有 902 mAh g⁻¹ 的放电比容量，相当于初始比容量的 68%。表现出良好的倍率性能。此外在 4 C 下初始放电比容量为 984 mAh g⁻¹，循环 500 次后，仍有 503 mAh g⁻¹ 的放电比容量，即使在 4.35 mg cm⁻² 的高硫载量下，在 0.2 C 下仍有 1098 mAh g⁻¹ 的初始放电比容量，循环 100 次后，其放电比容量仍在 900 mAh g⁻¹ 附近。综上所述，CoSe₂/G 可以有效减缓多硫化物的溶解与扩散，提高硫的利用率，抑制穿梭效应；其出色的电催化作用可以加速氧化还原反应；更重要的是，石墨烯基体上分布良好的 CoSe₂ 纳米颗粒有效地控制了 Li₂S 的成核和生长，实现了均匀的 Li₂S 沉淀。

Lu 等人^[59]开发了一种可扩展的原位电沉积技术，合成了具有良好导电性和高催化活性的硒化钴纳米材料(Co_{0.85}Se)。Co_{0.85}Se 通过原位电沉积技术在碳改性隔膜上引入碳纳米管和乙炔黑组成三维导电碳层，三维导电碳层不仅是 Co_{0.85}Se 的有效支撑，而且建立了层次结构，有利于电解质渗透和电子的转移。使用 Co_{0.85}Se-CNT/AB@PP 改性隔膜的锂硫电池在 2 C 下循环 500 次后，容量衰减率仅为 0.068%。Co_{0.85}Se 纳

米材料在锂硫电池隔膜上的应用可以减缓多硫化物的溶解与扩散，加速氧化还原反应动力学，提高锂硫电池的电化学性能。通用的原位电沉积技术可以实现隔膜的高密度、长寿命、无负载可控改性，并且他们所设计原位电沉积技术为高性能锂硫电池的高活性催化剂的可控设计开辟了新的道路。

建立多功能多硫化物屏障的方法也可以提高锂硫电池性能。Tian 等人^[60]开发了一种还原氧化石墨烯 (rGO) 包裹 Sb_2Se_3 纳米棒的复合材料，如图 13 所示。首先，他们采用喷雾干燥法构建了具有稳定性和电荷转移通道的分层结构，随后经过化学还原和热处理的方法在 Sb_2Se_3 /rGO 复合材料中引入了丰富的硒空位。具有分层结构的 Sb_2Se_3 /rGO 为 Li^+ 和电子转移建立了一个导电框架，而多孔结构暴露了丰富的多硫化物吸附位点和催化活性界面。

Sb_2Se_3 /rGO 改性隔膜应用于锂硫电池后展现出优异的循环稳定性。在 1 C 下循环 500 次后，容量衰减率仅为 0.027%。通过一系列实验和计算结果验证，具有缺陷的材料具有更强的电导率，增强了其对多硫化物的化学吸附。这种缺陷设计也提高了多硫化物的转化速度，加速了氧化还原动力学，有效抑制穿梭效

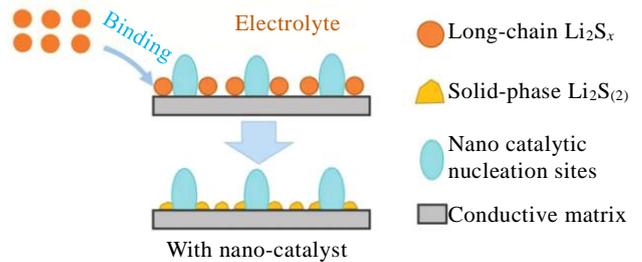


图 12 导电和催化、纳米具有成核位点均匀分布的三相界面
Fig.12 Conductive and catalytic nanotriple-phase interface with uniformly distributed nucleation sites^[58]

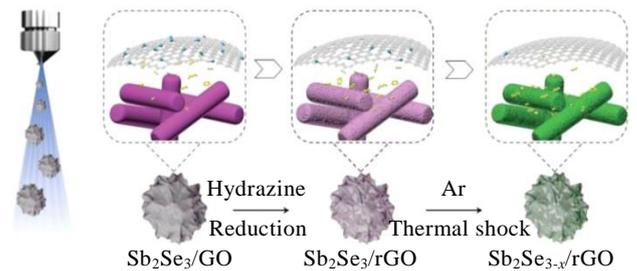


图 13 Sb_2Se_3 /rGO 合成示意图
Fig.13 Composition diagram of Sb_2Se_3 /rGO^[60]

表 2 金属硒化物用作锂硫电池隔膜改性材料的性能比较

Table 2 Comparison of metal selenide used as diaphragm modified material of Li-S batteries

Diaphragm modified material	Sulfur load/mg cm^{-2}	Electric current density/C	Cycle number	Initial/after-cycle specific discharge capacity/mAh g^{-1}	Decay rate of capacity per cycle/%	References
S/ZnSe/C	1.3	1	1000	1026/608	0.04	[57]
S/CoSe ₂ /G	1	4	500	984/503	0.097	[58]
S/ Sb_2Se_3 /rGO	1.8	1	500	979.2/847	0.027	[60]

应。这篇报道为在隔膜中同时实现吸附和催化功能的过渡金属硒化物缺陷提供了一个新的视角，为高性能锂硫电池的开发带来了广阔的前景，并为相关储能和转换系统的材料设计提供了参考。

对部分金属硒化物作为锂硫电池隔膜改性材料的性能制作了一个表格，如表 2 所示，通过罗列不同金属硒化物隔膜改性锂硫电池的硫负载量、电流密度、循环次数、初始/循环后放电比容量以及容量衰减率更清晰地展现上述研究情况。

改性隔膜在锂硫电池中的应用可以显著降低多硫化物的溶解与扩散的速度，而金属硒化物改性隔膜在不仅可以保持一定的导电性，而且能有效抑制穿梭效应，改善锂硫电池的电化学性能。

4 总结与展望

过渡金属硒化物作为 TMDCs 其中一员，具有更大的层间距、更好的导电性及更强的吸附能力。此外，过渡金属硒化物的层厚易于调节，容易获得高比表面积的三维结构，这提供了丰富的化学吸附位点来减少多硫化物的转化和扩散，改善材料充放电过程中的导电性与结构稳定性。这些优势使过渡金属硒化物在电化学储能领域的应用具有广阔的前景。

虽然锂硫电池理论比容量和能量密度较高，但是在走向实际应用的道路上也存在很多问题。首先，电化学反应中间产物多硫化锂在正负极之间“穿梭”；第二，在充放电过程中的体积膨胀；第三，硫和 Li_2S

的导电性差等。为了有效缓解以上这些问题, 过渡金属硒化物改性锂硫电池正极材料及隔膜的应用为广大科研者们提供了一个新的视角。具体方法归纳如下:

(1) 合成纳米级材料

从微观形貌来讲, 三维多孔结构纳米材料能够很好的缓解体积膨胀, 为离子扩散提供快速通道。

(2) 杂原子掺杂

通过 Cu, Co, Ni, Mn 等过渡金属元素及 O, N 等非金属元素对二维过渡金属硒化物的掺杂可以有效提高电催化活性。

(3) 引入缺陷

在层状过渡金属硒化物平面上引入缺陷, 调节局部电子结构, 提高过渡金属硒化物的电催化活性。

(4) 合成异质结构

通过改变前驱体比例, 可控合成不同电子结构的异质结构, 有效提高过渡金属硒化物的电化学性能。

总之, 过渡金属硒化物的研究才刚刚开始, 它在电化学储能应用领域具有很大的潜力, 还需要广大的科研工作者不断地探索与挖掘。

参考文献 References

- [1] Bruce Peter G, Freunberger Stefan A, Hardwick Laurence J *et al. Nature Materials*[J], 2012, 11: 19
- [2] Larcher D, Tarascon J M. *Nature Chemistry*[J], 2015, 7(1): 19
- [3] Evers Scott, Nazar Linda F. *Accounts of Chemical Research*[J], 2013, 46(5): 1135
- [4] Chen Lin, Shaw Leon L. *Journal of Power Sources*[J], 2014, 267: 770
- [5] Rosenman Ariel, Markevich Elena, Salitra Gregory *et al. Advanced Energy Materials*[J], 2015, 5(16): 1
- [6] Manthiram Arumugam, Fu Yongzhu, Chung Shengheng *et al. Chemical Reviews*[J], 2014, 114(23): 11 751
- [7] Tang Hanting, Yang Jinlong, Zhang Guanxing *et al. Nanoscale*[J], 2018, 10(1): 386
- [8] Yang Yuan, Zheng Guangyuan, Cui Yi. *Chemical Society Reviews*[J], 2013, 42(7): 3018
- [9] Chen Hongwei, Wang Changhong, Dong Weiling *et al. Nano letters*[J], 2015, 15(1): 798
- [10] Xu Na, Qian Tao, Liu Xuejun *et al. Nano Letters*[J], 2016, 17(1): 538
- [11] Parke Caitlin D, Teo Linnette, Schwartz Daniel T *et al. Sustainable Energy & Fuels*[J], 2021, 5(23): 5946
- [12] Hussain Shahid, Yang Xiaoyong, Aslam Muhammad Kashif *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2020, 391: 123 595
- [13] Zhou Jie, Liu Xiaojing, Zhou Jianbin *et al. Nanoscale Horizons*[J], 2019, 4(1): 182
- [14] Wang Dezhi, Yan Jiang, Su Boyu *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2017, 330: 102
- [15] Qi Wentao, Jiang Wen, Xu Fan *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2020, 382: 122 852
- [16] Ma Lianbo, Chen Renpeng, Zhu Guoyin *et al. ACS Nano*[J], 2017, 11(7): 7274
- [17] Zhang Yingji, Yao Shanshan, Zhuang Ruiyuan *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 729: 1136
- [18] Dai Chunlong, Lim Jin-Myoung, Wang Minqiang *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2018, 28(14): 1 704 443
- [19] Chen Tao, Ma Lianbo, Cheng Baorui *et al. Nano Energy*[J], 2017, 38: 239
- [20] Wang Yuankun, Zhang Ruifang, Chen Xu *et al. Energy Storage Materials*[J], 2019, 16: 228
- [21] Peng Hao, Zhang Tianpeng, Shao Wenlong *et al. Applied Surface Science*[J], 2021, 569: 150 935
- [22] Hou Yaping, Mao Hongzhi, Xu Liqiang. *Nano Research*[J], 2017, 10(1): 344
- [23] Tan Chaoliang, Zhang Hua. *Chemical Society Reviews*[J], 2015, 44(9): 2713
- [24] Zhao Xu, Wang Hong'en, Yang Ying *et al. Energy Storage Materials*[J], 2018, 12: 241
- [25] Henckel Danielle A, Lenz Olivia M, Krishnan Kannan M *et al. Nano Letters*[J], 2018, 18(4): 2329
- [26] Zhang Yejun, Gong Qiufang, Li Lun *et al. Nano Research*[J], 2015, 8: 1108
- [27] Xu Zhenglong, Kim Jang-Kyo, Kang Kisuk. *Nano Today*[J], 2018, 19: 84
- [28] Fang Ruopian, Zhao Shiyong, Sun Zhenhua *et al. Advanced Materials*[J], 2017, 29(48): 1 606 823
- [29] Wild M, O'Neill L, Minton G *et al. Energy & Environmental Science*[J], 2015, 8(12): 3477
- [30] Cheng Xinbing, Huang Jiaqi, Zhang Qiang. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2018, 165(1): A6058
- [31] Zhu Mengnan, Luo Zhigao, Pan Anqiang *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2018, 334(15): 2190
- [32] Liang Jieyuan, Li Xiaoxiao, Pan Baojun *et al. 2D Materials*[J], 2019, 6(2): 025 003
- [33] Zhang Linlin, Chen Xiang, Wan Fang *et al. ACS Nano*[J], 2018, 12(9): 9578
- [34] Kirubasankar Alakrishnan, Palanisamy Pazaniraja, Arunachalam *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2019, 355(1): 881
- [35] Wong Hoilun, Ou Xuewu, Zhuang Minghao *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2019, 11(22): 19 986

- [36] Hao Qiuyan, Cui Guoliang, Zhang Yongguang *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2020, 381: 122 672
- [37] Wang Peng, Sun Fanghan, Xiong Shenglin *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2022, 61(7): e202 116 048
- [38] Zhang Chaoqi, Fei Ban, Yang Dawei *et al.* *Advanced Function Materials*[J], 2022, 32(24): 220 1322
- [39] Li Haojie, Xi Kai, Wang Wei *et al.* *Energy Storage Material*[J], 2022, 45: 1229
- [40] Qi Jing, Wu Tianli, Xu Mengyao *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2021, 13(33): 39 186
- [41] Li Jiabao, Yan Dong, Lu Ting *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2017, 325: 14
- [42] Li Wei, Zhou Min, Li Haomiao *et al.* *Electrochemistry Communications*[J], 2015, 60: 74
- [43] Xu Xiaowei, Ge Yuancai, Wang Mang *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2016, 8(28): 18 036
- [44] Fan Haosen, Yu Hong, Wu Xinglong *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2016, 8(38): 25 261
- [45] Lu Xiaoli, Zhou Xinyi, Yang Qin *et al.* *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2021, 600: 278
- [46] Zhang Chaoqi, Zhang Ting, Du Ruifeng *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2019, 29(34): 1 903 842
- [47] Yuan Bo, Hua Di, Gu Xingxing *et al.* *Journal of Energy Chemistry*[J], 2020, 48: 128
- [48] Sun Weiwei, Li Yuejie, Liu Shuangke *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2021, 416: 29 166
- [49] Chung Shengheng, Han Pauline, Singhal Richa *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2015, 5(18): 1
- [50] Balach Juan, Jaumann Tony, Klose Markus *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2015, 25(33): 5285
- [51] Zhang Zhiyong, Lai Yanqing, Zhang Zhian *et al.* *Solid State Ionics*[J], 2015, 278: 166
- [52] Shaibani Mahdokht, Akbari Abozar, Sheath Phillip *et al.* *ACS Nano*[J], 2016, 10(8): 7768
- [53] Xiao Zhubing, Yang Zhi, Wang Lu *et al.* *Advanced Materials*[J], 2015, 27(18): 2891
- [54] Kong Weibang, Yan Lingjia, Luo Yufeng *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2017, 27(18): 1
- [55] Ghazi Zahid Ali, Xiao He, Abdul Muqsit Khattak *et al.* *Advanced Materials*[J], 2017, 29(21): 1 606 817
- [56] Fan Chaoying, Zheng Yanping, Zhang Xiaohua *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2018, 8(18): 1 703 638
- [57] Zhang Xingyuan, Lv Xiaoli, Wei Chunguang *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2021, 568: 150 952
- [58] Yuan Hong, Peng Hongjie, Li Boquan *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2019, 9(1): 1 802 768
- [59] Lu Xiaoli, Zhou Xinyi, Yang Qin *et al.* *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2021, 600: 278
- [60] Tian Yuan, Li Gaoran, Zhang Yongguang *et al.* *Advanced Materials*[J], 2020, 32(4): 1 904 876

Transition Metal Selenides in Lithium-Sulfur Batteries

Guo Jin¹, Zhang Yixuan¹, Ren Jiayou¹, Chen Zhan¹, Zhang Mingang¹, Li Zhanlong²

(1. School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

(2. School of Vehicle and Transportation Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Lithium-sulfur batteries have gotten to be a hot inquire about subject due to their tall hypothetical particular capacity (1675 mAh g⁻¹) and energy density (2600 Wh kg⁻¹). Focal points such as plenteous sulfur assets, non-toxicity and natural invitingness moreover make lithium-sulfur batteries one of the foremost promising vitality capacity frameworks. In any case, the destitute electrical conductivity of sulfur, the “transporting” of polysulfide between anodes and the contrast in thickness between sulfur and its diminishment items are still issues that restrain its application. Related studies have appeared that transition metal selenides have great electrical conductivity. Based on their polar characteristics, transition metal selenides can accelerate the energy of redox responses, restrain shuttle effects, and improve the electrochemical properties of lithium-sulfur batteries. This paper mainly reviews the applications of transition metal selenides in lithium-sulfur battery cathode materials and separators, and presents a viewpoint on research direction and development of transition metal selenides in lithium-sulfur battery applications.

Key words: lithium-sulfur batteries; anode materials; separator; transition metal selenides; shuttle effect

Corresponding author: Li Zhanlong, Associate Professor, School of Vehicle and Transportation Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, Tel: 0086-351-6998115, E-mail: lizl@tyust.edu.cn