

二维层状材料在锂-硫电池中的锚定作用研究

可充电锂-硫电池的实际应用至今仍面临着诸多挑战，尤其表现在作为中间反应物的多硫化锂 (Li_2S_n) 在电解质中的溶解问题中。最近，在其性能改进方面取得令人鼓舞的进展，人们通过设计纳米结构的硫基电极，例如引入碳复合材料和纳米结构添加剂，不仅可以在充放电过程中有效吸附易溶的多硫化锂，同时还能提高电极的导电性能。

尽管应用广泛，但受制于正极有限的理论比容量，目前的可充电锂离子电池并不能满足当今社会日益增长的能源需求。作为潜在的改进手段，硫正极拥有 1673 mAh/g 的比容量，可以给予锂-硫电池较之传统锂离子电池五倍多的比能量。尽管如此，锂-硫电池的实际应用仍然受到一系列问题的困扰，诸如多硫化锂 (Li_2S_n) 在电解质中的溶解，硫和多硫化锂的低离子/电子迁移率和锂化过程中硫产生的较大体积膨胀 (~80%)。为了应对这些问题，引入纳米尺度的锚定材料被视为一种有效的方法，且已有多种类型的极性纳米锚定材料被证实能够改善电池性能。但是由于缺乏对锚定材料和 Li_2S_n 间的相互作用进行微观观察的手段，在本质上锚定材料的选择还主要依靠经验。虽然也有人利用简化的 Li-S 模型做过一些计算模拟，但还远不能实现对其作用机理的清晰描述。

最近，基于完整的锂化过程模拟，使用含有范德华力的第一性原理方法，我们在以碳材料作为参考的基础上对有关层状材料的锚定作用和其背后的机理进行了系统的研究[1]。研究计算了 Li_2S_n 基团与包括石墨烯在内的多种层状材料的结合能。模拟结果显示碳基结构不能很好地吸附 Li_2S_n ，尤其是在基团反应至中间锂化阶段 (Li_2S_4 附近) 时，因此引入具有强相互作用的锚定材料具有重要的意义。如图 1 (a) 所示，在吸附未锂化的 S_8 时，相比于石墨烯上的吸附情况，这些锚定材料的结合能基本相同 (0.75-0.85 eV)。但只要锂化过程一开始，不同的材料就会产生差别明显的锚定效果。根据结合能 (E_b) 大小的不同，这些材料可被归类为三种：氧化物 (V_2O_5 和 MoO_3)，硫化物 (TiS_2 , ZrS_2 , VS_2 , NbS_2 和 MoS_2) 和氯化物 (TiCl_2 , ZrCl_2)，并可被分别视作具有强的、中等强度的和弱的相互作用的锚定材料，而它们的结合能分别处在 2.0–4.2 eV, 0.8–2.0 eV 和

0.4–0.8 eV 的范围内。

计算也表明锚定材料的锚定效果主要来源于它与 Li 和 Li_2S_n 的化学吸附作用，且这种作用超过了碳基体较弱的物理吸附作用。对于所有被研究的锚定材料来说，范德华力在未锂化阶段占据了绝大部分的比例，接近 100%，这意味着这些锚定材料不会与硫原子形成化学键。化学吸附作用会在锂化过程开始后逐渐增强，如图 1 (b) 所示。可以通过电荷转移分析来直观显示出物理和化学两种相互作用间的主要不同 (见图 1 (c))。对于 S_8 团簇的吸附来说，在 S_8 团簇和锚定材料间几乎没有电荷的转移，而对于 Li_2S_4 团簇，它与锚定材料间的电荷转移情况说明中间有化学键的形成。

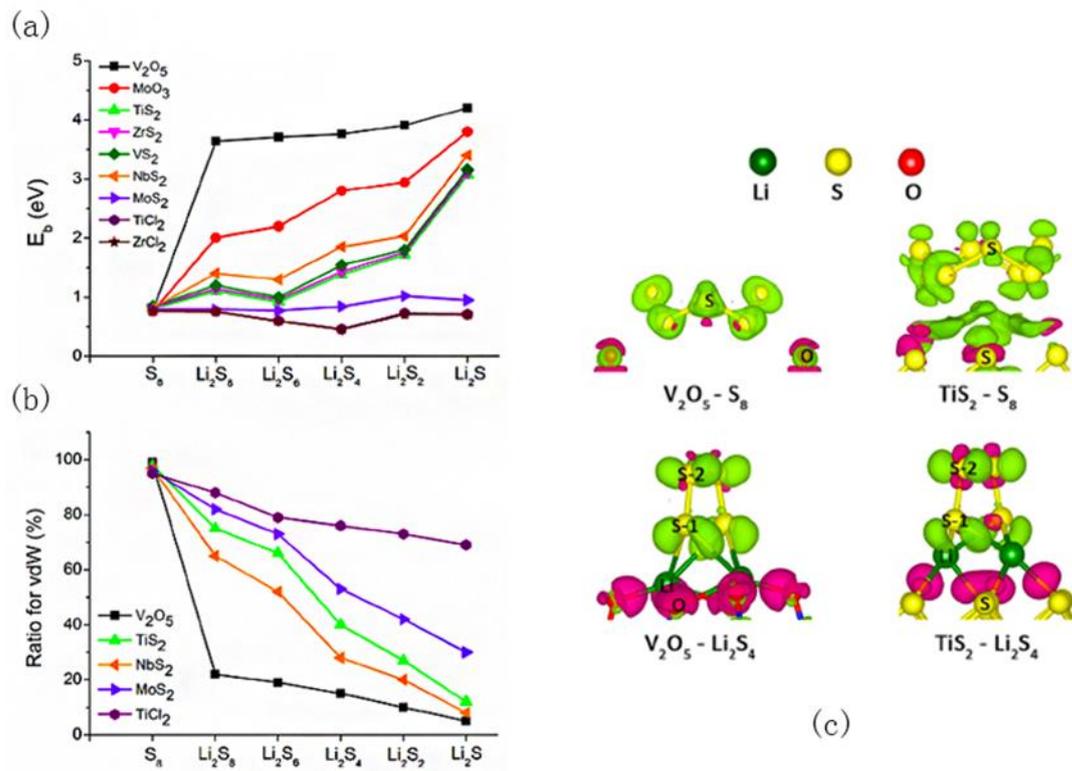


图 1 (a) 多硫化锂在六个不同锂化阶段 (S_8 , Li_2S_8 , Li_2S_6 , Li_2S_4 , Li_2S_2 , Li_2S), 在不同的锚定材料上的结合能示意图; (b) 五种锚定材料在四个不同锂化阶段的范德华力比例示意图; (c) V_2O_5 和 TiS_2 分别吸附 S_8 和 Li_2S_4 时的电荷转移示意图, 电荷转移是锚定材料吸附 Li-S 基团前后的电荷之差, 可表示为 $\Delta\rho = \rho(\text{AM} + \text{Li}_2\text{S}_4) - \rho(\text{AM}) - \rho(\text{Li}_2\text{S}_4)$, 这里 $\rho(\text{AM} + \text{Li}_2\text{S}_4)$ 、 $\rho(\text{AM})$ 和 $\rho(\text{Li}_2\text{S}_4)$ 分别是吸附体系、锚定材料体系和 Li-S 基团体系的电荷密度, 粉色 (绿色) 是得 (失) 电子区域。

随着锂化过程的进行，越来越多的电子从 Li_2S_n 中的硫原子转移到锚定材料上，这使得 Li-AM 间形成较强键的同时基团中的 Li-S 键被削弱。Li-S 键的削弱和电荷向锚定材料的转移意味着锂离子和锚定材料间过强的化学吸附作用对于锂-硫电池性能的改善并非好事，因为它会导致 Li_2S_n 的分解，即锂更倾向于独立存在而非与硫成键，最终会导致两种元素的分离。更坏的是，锂-硫键的削弱会诱使 Li_2S_n 形成 Li^+ 和 S_n^{2-} 离子，从而导致硫材料溶解于电解液中。因此，过强的锚定材料可能并非一个好的选择。相比较而言，中等强度的锚定材料能够在结合强度和保持 Li_2S_n 的完整性间取得平衡，克服了较强和较弱的锚定材料的缺点，这很可能解释了为什么使用中等强度的锚定材料，如 TiS_2 ， ZrS_2 和 VS_2 ，可以制作出具有到目前为止最好循环性能之一的电池，而很多根据计算模拟预测会产生更强相互作用的氧化物材料并不能像硫化物那样在实验中有效改善电池性能。

总之，研究结果显示不同的材料对 Li_2S_n 的吸附特性差别显著且吸附强度取决于基团中硫原子到锚定材料上的电荷转移量，同时伴随着锂-硫键的削弱。这项工作探究了像石墨烯一样的碳基体不能牢固吸附 Li_2S_n 的原因并在原子水平上揭示了不同锂化程度 Li_2S_n 锚定效果的作用机理。在模拟的基础上，我们建议中等强度的锚定材料应该是电池电极的最好选择。

张千帆，材料科学与工程学院，副教授，卓越百人，E-mail:

qianfan@buaa.edu.cn

参考文献

- [1] **Q. F. Zhang***, Y. P. Wang, Z. W. Seh, Z. H. Fu, R. F. Zhang, Y. Cui*,
“Understanding the anchoring effect of two-dimensional layered materials for lithium-sulfur batteries” *Nano Lett.* 15, 3780 (2015).