

## 锂-硫电池电极体系的理论模拟与优化设计

对能量密度高、循环性能稳定、成本低新型锂电池的研究成为当今的热点，而探索性能优良的电池电极材料对于锂电池的研究有重要意义。硫材料由于具有较高的理论能量密度（ $2600\text{Wh kg}^{-1}$ ），同时具有环境友好及价格低廉等优势，使得锂-硫电池在众多种类的锂电池中倍受关注。锂-硫电池技术在上个世纪 60 年代开始被研究，虽然经过了几十年的发展，但却一直受到低放电容量和容量快速衰减的问题困扰。相关研究关注于对电极材料体系的性能优化。从理论上对锂-硫电池正、负极电极体系两方面进行优化设计是十分必要的。

### 1、负极体系的保护修饰

锂金属是理论比容量最高（ $3860\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ）、密度最小（ $0.59\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ）、电化学当量最低（ $0.26\text{g} \cdot \text{Ah}^{-1}$ ）和标准电位最低（ $-3.04\text{V}$ ）的金属元素，锂金属是一种理想的电极材料，其作为负极材料组装而成的金属锂电池具有更高的能量密度和工作电压。但金属锂负极的现实应用还面临诸多挑战，具体表现在：充放电过程中锂金属电极发生较大体积变化；表面锂金属与电池电解液中的主要成分发生复杂反应，导致界面电阻不断增加且库伦效率逐渐降低；此外，充放电过程中容易产生锂枝晶和“死锂”，甚至可能会刺穿隔膜与正极直接相连，使电池内部发生短路并引起爆炸。针对上述存在的问题，人们提出多种方法对锂金属电极表面进行改性或者修饰，二维层状材料已经被用作锂金属电极的保护膜，并取得了很好的效果。此外，二维材料的研究还有相当广阔的空间，一个最具潜力的方向应该是构建范德华异质结构，将这些不同性质的二维材料层间堆叠形成新的人工结构。对这类结构的初期研究结果已经表明可以实现丰富的器件功能。在未来器件小型化合集成化程度不断提高的大趋势下，二维材料异质结必然是下一代电子学和光电子学最关键的要素。

本课题组采用第一性原理的方法，从理论上研究了多种具有不同元素构成及结构特征的二维层状材料作为锂金属或者钠金属电极表面保护膜的可行性以及影响它们保护效果的主要因素。研究发现，缺陷类型、晶体结构、键长键角、环的大小以及金属近邻效应都能对保护效果产生明显的影响。一方面，引入缺陷，

增加键长以及金属近邻效应的出现能促进锂、钠离子扩散通过保护膜，从而降低离子输运阻抗，提高电极的离子导电性。而另一方面，这些因素都会对保护膜的力学性能产生负面影响，使其杨氏模量以及临界应变和应力有较大降低，从而不利于抑制金属锂枝晶的生长。

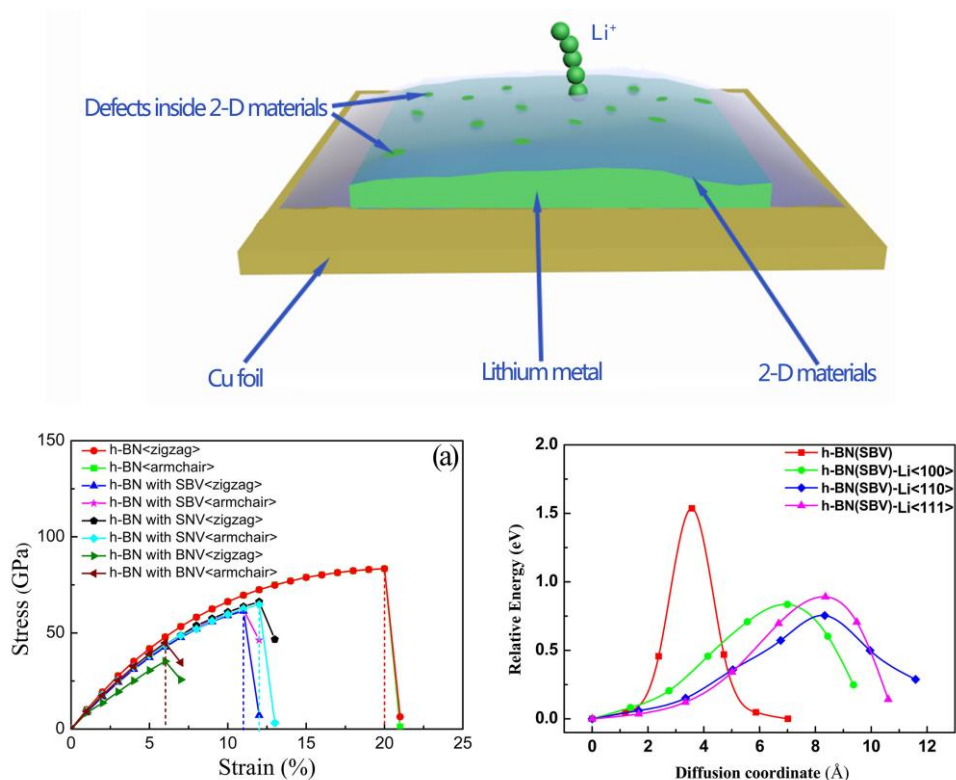


图 1 上方图为锂金属负极示意图，由下至上分别为铜箔基底，锂金属及二维材料保护膜；左下图展示了六方氮化硼在等值双轴拉伸载荷下的应变-应力曲线，表明了缺陷的存在会使其机械强度有明显减弱；右下图展示了金属近邻效应，即金属的出现可以极大地降低离子的扩散势垒，加速离子的扩散和提高离子的电导率。

基于计算结果，理论分析发现，通过影响二维层状材料内电子之间的相互作用以及电荷的分布对保护膜的保护效应产生影响。例如，电子捕获是决定锂离子扩散势垒的主要因素。缺陷周围的电荷密度较低，离子扩散通过其时阻力较小。金属中的电子转移到保护膜，填入其反键轨道，弱化保护膜内的共价键，这也是金属近邻效应的根源<sup>[1]</sup>。我们的研究不仅提供了锂（钠）离子与保护膜材料在原子层面上的相互作用机理的新见解，而且为研究新型层状材料在金属电极系统的应用奠定了基础。

## 2、正极体系的催化性质研究

锂-硫电池的正极材料也面临诸多挑战，具体表现在：硫和放电产物  $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}_2\text{S}_2$  的导电性较差；多硫化锂易溶于电解液，穿梭于正负极之间，从而导致硫化物易于沉积在锂电极上，加快电池的容量衰减和降低电池的库伦效率。为了解决这些问题，各种纳米结构电极被用作负载材料抑制多硫化物的溶解和流失，如：纳米结构的 C/S 复合电极、杂原子掺杂的碳材料、金属氧化物、金属硫化物、有机金属骨架(MOF)等，结果表明多硫键合和限域作用对于电极材料的设计异常重要，这也为进一步改善锂硫电池性能提供了重要的理论指导。然而，人们对于负载材料和多硫化物的相互作用以及其对电池性能改善的作用机制的认识还不够清晰。通过理论计算和实验分析，对于金属硫化物对  $\text{Li}_2\text{S}$  的吸附、催化氧化及功能材料运输机理进行计算模拟，可以在原子尺度上对决定该材料体系性质的重要参数进行理论探索<sup>[3]</sup>。

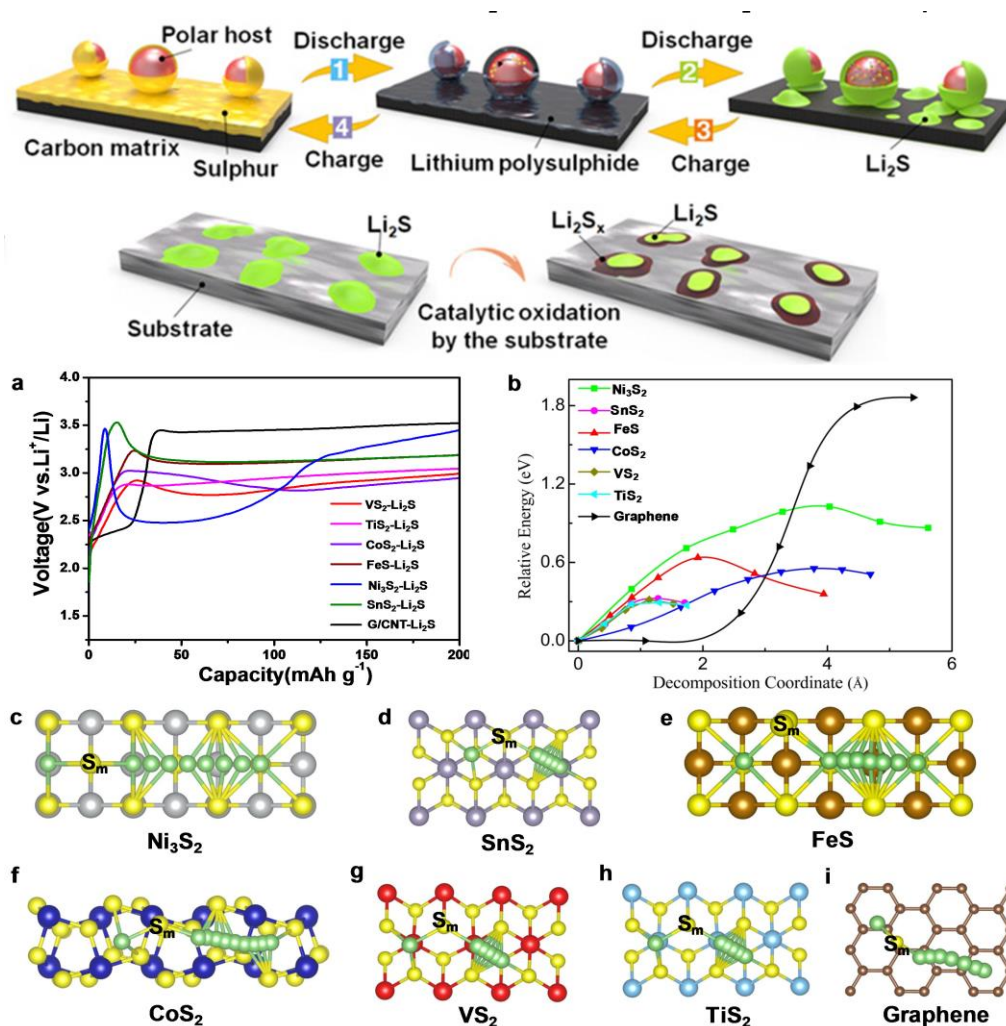


图 2 上方图为硫转化过程和衬底表面上的  $\text{Li}_2\text{S}$  催化氧化的示意图；下图显示了各种金属硫化物和石墨烯表面的电学活化和  $\text{Li}_2\text{S}$  分解机理。(a)  $\text{Ni}_3\text{S}_2\text{-Li}_2\text{S}$ ,  $\text{SnS}_2\text{-Li}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS-Li}_2\text{S}$ ,  $\text{CoS}_2\text{-Li}_2\text{S}$ ,  $\text{VS}_2\text{-Li}_2\text{S}$ ,  $\text{TiS}_2\text{-Li}_2\text{S}$  和  $\text{G/CNT-Li}_2\text{S}$  电极的第一次循环充电电压曲线。(b) 在  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ,  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{CoS}_2$ ,  $\text{VS}_2$ ,  $\text{TiS}_2$  和石墨烯上分解  $\text{Li}_2\text{S}$  簇的能量曲线。(c)  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ , (d)  $\text{SnS}_2$ , (e)  $\text{FeS}$ , (f)  $\text{CoS}_2$ , (g)  $\text{VS}_2$ , (h)  $\text{TiS}_2$  和 (i) 石墨烯的相应分解途径的俯视图。

本课题组之前研究主要关注锂-硫团簇和负载材料之间相互作用，选取硫化物作为正极负载材料，模拟其与锂-硫团簇之间相互作用<sup>[2]</sup>，在此基础上，我们决定对电极性质的其他重要参数进行模型模拟，探索锂-硫电池中放电产物  $\text{Li}_2\text{S}$  在金属硫化物表面的催化氧化机理，并对一系列金属硫化物做了深入研究，模拟了其分解能垒和输运能垒。结果表明，金属硫化物在作为主体材料时，其催化氧化-还原能力的大小对于锂离子的运输和多硫化物的吸附至关重要。金属硫化物固有的金属电导性能和  $\text{Li}_2\text{S/Li}_2\text{S}_x$  之间强烈的相互作用，能够降低能量势垒，促进锂离子的运输，控制  $\text{Li}_2\text{S}$  的表面沉淀，加速表面介导的氧化还原过程，从而提高  $\text{Li-S}$  电池的整体性能。实验验证表明分解能垒与输运能垒对初始过电势、锂化反应速率等重要性质有决定作用。

通过对一系列金属硫化物进行系统的研究和分析，发现其在作为极性主体材料时，由于这类材料固有的金属属性和多硫化物间较强的相互作用，从而促进了锂离子的传输，加速了表面介导的氧化还原反应，对降低锂离子输运的能量势垒和提高锂硫电池的性能至关重要，特别是与碳材料和  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ,  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{FeS}$  等电极负载材料相比， $\text{VS}_2$ ,  $\text{TiS}_2$  和  $\text{CoS}_2$  等材料在作为正极时，具备较高的比容量、较低过电势以及良好的循环稳定性。这证明了固有的金属导电性，与  $\text{LiPSs}$  的强相互作用，促进了锂离子迁移，受控的  $\text{Li}_2\text{S}$  沉淀，加速了表面介导的氧化还原反应，催化还原/氧化能力的降低对降低能量势垒起着关键作用，并有助于显著提高电池性能。

更重要的是，我们的密度泛函理论模拟结果与我们测量活化势垒，多硫化物吸附，锂扩散速率和电学行为的实验有很好的一致性，这使我们能够确定如何结合能量和  $\text{LiPSs}$  捕获主导  $\text{Li}_2\text{S}$  分解的机制以及整体电池性能。通过第一性原理计算模拟结合实验验证，有力的阐述了金属硫化物对  $\text{Li}_2\text{S}$  的催化氧化机理，为设

计新型电极材料和改善锂硫电池的性能提供了一种现实可行的指导方案<sup>[3]</sup>。

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](mailto:qianfan@buaa.edu.cn)

张瑞丰，材料科学与工程学院，教授，青年千人，E-mail:[zrf@buaa.edu.cn](mailto:zrf@buaa.edu.cn)

### 参考文献

[1]Hongzhen Tian, ZhiWei Seh, Kai Yan, Zhongheng Fu, Peng Tang, Yingying Lu, Ruifeng Zhang, Legut, Dominik, Yi Cui(\*), **Qianfan Zhang**(\*), Theoretical Investigation of Two-Dimensional Layered Materials as Protective Films for Lithium and Sodium Metal Anodes. *Advanced Energy Materials*, 2017, 1602528.

[2]**Qianfan Zhang**(\*), Yapeng Wang, ZhiWei Seh, Zhongheng Fu, **Ruifeng Zhang**, Yi Cui(\*), Understanding the Anchoring Effect of Two-Dimensional Layered Materials for Lithium Sulfur Batteries, *Nano Letters*, 2015, 3780-3786.

[3]Guangmin Zhou(<sup>#</sup>), Hongzhen Tian(<sup>#</sup>), Yang Jin(<sup>#</sup>), Xinyong Tao, Bofei Liu, Rufan Zhang, Zhi Wei Seh, Denys Zhuo, Yayuan Liu, Jie Sun, Jie Zhao, Chenxi Zu, David Sichen Wu, **Qianfan Zhang**(\*), Yi Cui(\*), Catalytic oxidation of Li<sub>2</sub>S on the surface of metal sulfides for Li-S batteries, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2017, 840-845.