

引用格式:温新竹,曾凤生,彭玉颜. Janus CoSTe 单层膜在 Li-S 电池中的应用研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2023,50(2):8-16.

WEN XinZhu, ZENG FengSheng, PENG YuYan. Application of Janus CoSTe monolayers in Li-S batteries[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2023,50(2):8-16.

Janus CoSTe 单层膜在 Li-S 电池中的应用研究

温新竹 曾凤生 彭玉颜

(仰恩大学 工程技术学院, 泉州 362014)

摘要:开发新的亲硫催化材料是解决锂硫电池正极多硫化锂存在的严重的穿梭效应和缓慢的动力学转化等问题的有效方案。构建了一种潜在的锂硫电池正极锚定材料—Janus 过渡金属二硫属化物 CoSTe 单层膜,采用第一性原理计算发现多硫化物 Li_2S_n 团簇在 CoSTe 单层膜表面吸附能适中(0.88 ~ 2.85 eV),大于石墨烯表面和有机电解液中的吸附能,且高阶 Li_2S_n 团簇的表面吸附在一定范围内得到了优化; Li_2S_n 团簇的分解不太容易自发地在 CoSTe 膜层上发生; Li_2S_n 团簇在 CoSTe 单层膜表面的扩散有其微观上的“通道”; Li_2S 的解离能优于石墨烯表面,CoSTe 单层膜比石墨烯表面更利于硫还原反应的顺利进行;CoSTe 单层膜的金属特性在吸附 Li_2S_n 团簇后得以保留。综上,理论上 Janus CoSTe 单层膜表面在锂硫电池电极中具备优异的电化学性能,具有开发应用的潜力和价值。

关键词: 第一性原理; Li_2S_n 团簇; Janus CoSTe 单层膜; 锚定材料; 锂硫电池

中图分类号: TQ174.1 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2023.02.002

引 言

Li-S 电池与锂离子电池相比具有更高的理论容量(1 672 mA·h/g)和理论比能量密度(2 600 W·h/kg),因此作为一种大容量、低成本、环保的二次电池,近年来关于其的研究得到飞速发展,甚至有望取代锂离子电池^[1-3]。然而 Li-S 电池涉及多电子转移电学,其实际应用和商业化还需解决活性物质利用率低、容量衰减快、库仑效率低、循环稳定性差等问题^[4-5]。究其原因主要有:(1)正极材料硫与放电产物 Li_2S 、 Li_2S_2 之间的导电性差;(2)中间态多硫化锂 Li_2S_n 容易溶解于电解液中,在阳极和阴极之间来回穿梭^[6];(3)放电过程中硫阴极的显著体积膨胀(约为 80%)缩短了 Li-S 电池的循环寿命^[3]。为解决上述问题,研究者们提出了很多策略^[7-12],如以石墨烯、氧化石墨烯、炭黑、碳纳米管、碳纤维、空心碳球等为基础,设计了大/中/微孔硫/碳结构作为

复合材料的主体阴极材料。到目前为止被认为最有效的方法是将易于溶解的 Li_2S_n 团簇捕获到具有较大孔洞结构的主体材料中,提高 Li-S 电池的循环寿命^[13]。如介孔结构的 TiO_2 球材料具有较大的孔体积,可在电池内部为电化学反应提供巨大的反应平台,并同时加快电子传输^[14];S/ V_2O_5 复合材料能够促进离子的迁移,降低电极的电化学阻抗^[15]; CoS_2 /石墨烯复合材料中的 CoS_2 不仅可以起到电催化剂的作用,还可以通过调节复合材料中 CoS_2 的比例来改变电池的初始放电容量^[16-17]。

Janus MoSSe 在实验室中的成功制备^[18],引起了人们对“双面神”过渡金属二硫属化物(Janus TMD)极大的研究兴趣,因其夹层结构特殊,三明治结构的 3 个原子层分别由 3 种不同的原子组成,偶极矩诱导的内电场可将电子-空穴对分开,使其在场效应晶体管、超薄光电探测和发光器件中具有广泛的应用潜力^[19]。Wang 等^[20]已证明 Janus TMD 是电催化剂析氢反应(HER)的高效催化剂,其边缘部位也具有 HER 活性。Xu 等^[21]研究了 Te 在 Li-S 电池中的锚定能力,发现 Te 可以有效地捕获锂离子液体。受以上研究的启发,鉴于二维 Janus TMD 结构(表面原子间距为 3.404 Å)与石墨烯(C-C 原子间距为 1.420 Å)相比具有更大的孔洞结构,且 Li-S

收稿日期:2022-03-02

基金项目:国家自然科学基金(11675001);福建省科技厅引导性项目(2021H0029)

第一作者:男,1982 年生,副教授

E-mail: 64412900@qq.com

电池充电时电化学反应和水电解析氢反应本质相似,本文选择 Te、S、Co 元素构建 Janus TMD 结构的 CoSTe 单层膜,利用第一性原理研究了该膜材料在 Li-S 电池电化学反应中的作用效果,以预判其可否成为 Li-S 电池的潜在锚固材料。

1 计算模型的稳定性及计算方法

如图 1(a)、(b)所示,使用 S、Te、Co 各 16 个原子构建 $4 \times 4 \times 1$ 的超晶胞 CoSTe 单层膜,沿 Z 轴方向将层上下均设置为 10 \AA ,以消除镜像影响。计算该结构单原子形成能,计算公式为 $E_f = (E_{\text{CoSTe}} - \sum n_i E_i) / N$,其中 E_f 表示单原子形成能, E_{CoSTe} 表示该结构总能量, $\sum n_i E_i$ 表示所有单独原子吉布斯自由能的总和, N 表示结构中总的原子数,计算得到 E_f 为 -0.72 eV 。对该结构在室温下的热稳定性进行分子动力学(MD)模拟,采用 Nose 算法模拟恒定粒子数、体积和温度(NVT)系综,总时间和时间步长分别设置为 5000 ps 和 1 fs 。图 2 显示了 Janus CoSTe 单层膜总能量的波动,可以看出其总能量始终保持在一个非常小的波动范围内(2 eV)振荡,且在 MD 模拟动画过程中,Janus CoSTe 单层膜内没有断键和结构变形(见补充材料),其形成能大小及分子动力学模拟均表明 Janus CoSTe 单层膜在室温下可以稳定存在。

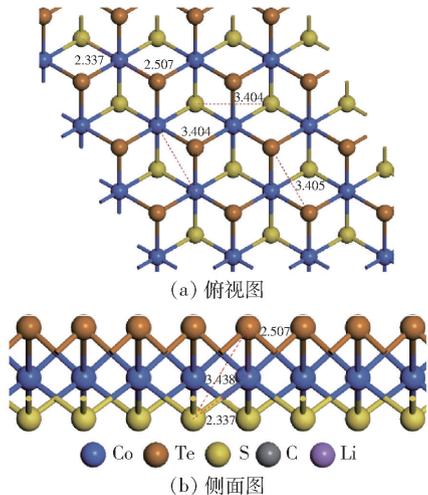


图 1 CoSTe 单层膜结构图

Fig. 1 Structure diagram of a CoSTe monolayer

密度泛函理论计算使用 Cambridge Sequential Total Energy Package (CASTEP)完成^[22],采用 general gradient approximate (GGA)方法^[23],交换关联函数选择 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)函数^[24],几

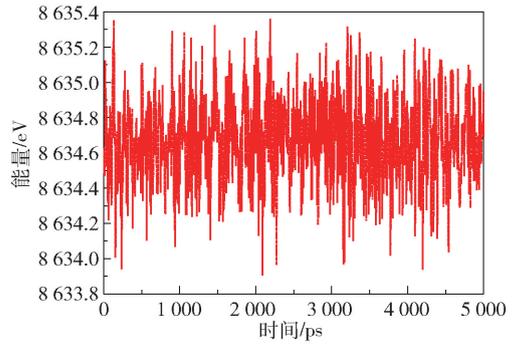


图 2 Janus CoSTe 单层膜在 298 K 时热动力学总能量变化

Fig. 2 Change in the total thermokinetic energy of a Janus CoSTe monolayer at 298 K

何结构优化采用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS)算法^[25];使用超软赝势描述电子-离子相互作用,具体电子组态分别为 Te ($5s^2 5p^4$)、Co ($4s^2 3d^7$)、S ($3s^2 3p^4$),对过渡金属元素 Co 的 d 轨道使用 Hub U ($U = 2.5 \text{ eV}$)校正^[26],范德华远程弱相互作用校正选用 Grimme (DFT-D3)方法^[27],平面波能量截止设定为 420 eV ,结构优化的布里渊区积分采用以 G 点为中心的 $4 \times 4 \times 1$ K 点采样,所有能量计算中都采用 $8 \times 8 \times 1$ 的 K 点采样。结构自洽优化收敛标准设置如下:最大位移 $5.0 \times 10^{-4} \text{ nm}$,最大内应力收敛标准 0.02 GPa ,原子间的最大相互作用力 0.01 eV/nm ,结构的总体能量收敛小于 $5 \times 10^{-6} \text{ eV}$ 每原子。

2 结果与分析

2.1 Li_2S_n 团簇在 Janus CoSTe 单层膜表面的吸附

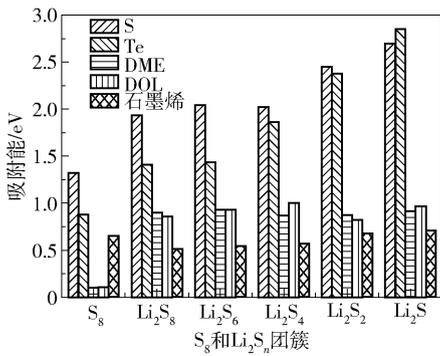
Janus CoSTe 单层膜对 Li_2S_n 的锚定能力主要通过计算吸附能来评价。由于 Janus CoSTe 单层膜的二面异质性,分别计算了 S_8 和 Li_2S_n 在两表面上的吸附能 E_{ads} ,计算公式为 $E_{\text{ads}} = E_{\text{total}} - E_{\text{Janus CoSTe}} - E_{\text{Li}_2\text{S}_n}$,其中 $E_{\text{Janus CoSTe}}$ 、 $E_{\text{Li}_2\text{S}_n}$ 分别代表吸附前 Janus CoSTe 单层膜最优结构和各种 Li_2S_n 团簇的能量, E_{total} 代表吸附了 Li_2S_n 团簇的 Janus CoSTe 单层膜最优结构系统的总能量。

单层膜两表面计算的一些关键数据见表 1,吸附能计算结果如图 3 所示,S、Te 表面分别对 S_8 及 Li_2S_n 的最终吸附构型如图 4 所示。可见与石墨烯、乙二醇二甲醚 (DME) 和 1,3-二氧戊环 (DOL) 的吸附能^[28]相比,单层膜的两个表面对 Li_2S_n 的吸附能力在作为锚定材料方面均有优势,值得注意的是单层膜的 S 和 Te 表面对 S_8 的吸附能分别是电解液的

表 1 S/Te 表面吸附构型关键参数

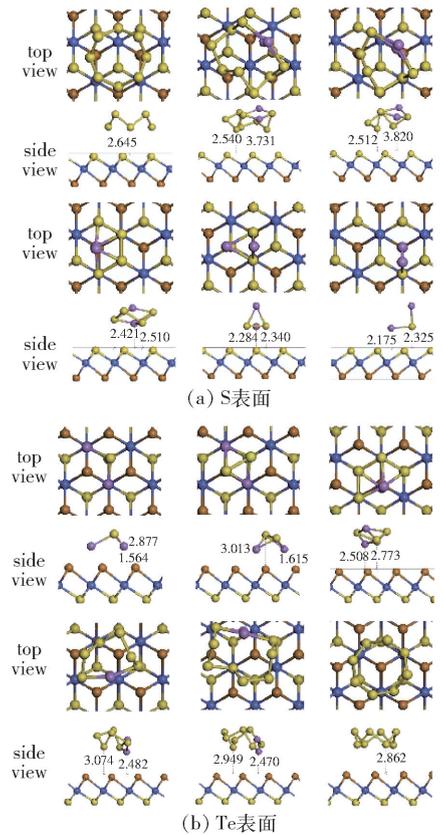
Table 1 Key parameters of the adsorption configuration at the S and Te surfaces

参数	数值						
	S ₈	Li ₂ S ₈	Li ₂ S ₆	Li ₂ S ₄	Li ₂ S ₂	Li ₂ S	
Te 表面	$h_{S,\min}/\text{Å}$	2.862	2.949	3.074	2.773	2.702	2.627
	$h_{Li,\min}/\text{Å}$	—	2.470	2.482	2.508	1.615	1.564
	E_{ads}/eV	0.88	1.41	1.44	1.86	2.37	2.85
	E_{vdw}/eV	0.82	0.95	0.84	0.76	0.59	0.42
S 表面	$h_{S,\min}/\text{Å}$	2.645	2.540	2.512	2.510	2.340	2.325
	$h_{Li,\min}/\text{Å}$	—	3.731	3.820	2.421	2.284	2.175
	E_{ads}/eV	1.32	1.93	2.04	2.02	2.45	2.70
	E_{vdw}/eV	1.26	1.58	1.55	1.21	1.10	0.86

图 3 S₈ 和 Li₂S_n 团簇在 S/Te/石墨烯表面上与常用 DME、DOL 电解液的吸附能对比Fig. 3 The adsorption energies of S₈ and Li₂S_n clusters on S/Te/graphene surfaces compared with DME and DOL electrolytes

13 倍和 8 倍,因此充电时 S₈ 更易于在单层膜的 S 表面析出。

结合图 3、4 和表 1 数据进一步分析发现,在 Li₂S_n 团簇从 S₈ 向 Li₂S 变化过程中,团簇在 S 表面的吸附能从 1.32 eV 变化到 2.70 eV,其中范德华力构成的吸附能 E_{vdw} 从 1.26 eV (占总吸附能的 95%) 减小到 0.86 eV (占总吸附能的 32%);团簇吸附前后 Li-S 键长变化量 Δd 从 0.005 Å 增加到 0.165 Å,团簇中 S 原子到基底的最小吸附高度 $h_{S,\min}$ 从 2.645 Å 减小到 2.325 Å, Li 原子到基底的最小吸附高度 $h_{Li,\min}$ 从 3.731 Å 减小到 2.175 Å。团簇在 Te 表面的吸附能从 0.88 eV 变化到 2.85 eV,其中范德华力构成的吸附能 E_{vdw} 从 0.82 eV (占总吸附能的 94%) 减小到 0.42 eV (占总吸附能的 15%);Li₂S_n 团簇吸附前后 Li-S 键长变化 Δd 从 0.018 Å 增加到 0.235 Å,团簇中 S 原子到基底的最小吸附高度 $h_{S,\min}$ 从 2.862 Å 减小到 2.627 Å, Li 原子到基底的最小吸附高度 $h_{Li,\min}$

图 4 Li₂S_n 团簇在 Janus CoSTe 单层膜表面的最终吸附构型Fig. 4 Final adsorption configuration of Li₂S_n clusters on the surface of a Janus CoSTe monolayer

从 2.470 Å 减小到 1.564 Å。以上数据的变化说明团簇分子与 CoSTe 单层膜两表面间的吸附机制有一定区别:高阶 Li₂S_n 团簇在距离膜表面较远时,团簇在 S 表面的吸附强于 Te 表面,团簇中的 S 与膜表面上的 S 相似相溶,以范德华力为主的 S-S 之间的相互作用强于 S-Te 之间的物理吸附,因此对高阶 Li₂S_n 团簇有较大的亲 S 性的表面吸附能;而随着 Li₂S_n 团簇尺寸的减小,团簇与表面之间的距离减

小, Li 与表面间的化学键合作用逐渐增强, 据元素周期表数据, S、Li、Te 原子共价半径大小分别为 1.02、1.34、1.35 Å, Li 和 Te 半径相当, 此时当团簇中的 Li 原子与表面吸附时 Li-Te 间的相互作用会强于 Li-S, 因此 Te 表面相较于 S 表面对低阶 Li_2S_n 团簇有更大的亲 Li 性的化学吸附能。

2.2 Li_2S_n 团簇在 Janus CoSTe 单层膜表面的分解

锚定材料另一个应评估的特性是锚定的 Li_2S_n 能否稳定地吸附在 Janus CoSTe 单层膜上以防止其分解和溶解, 为此计算了 Li_2S_n 在 Janus CoSTe 两个表面上的吸附分解能^[29]。计算方法是先将稳定吸附了 Li_2S_n 的 Janus CoSTe 膜系统总能量记为 E_0 , 其在 Janus CoSTe 表面上依次分解出 2 个 Li 原子至离 S 原子足够远的位置, 在 Janus CoSTe 表面上形成 Li + LiS_n 和 Li + Li + S_n 共吸附的稳定的最低能量结构, 形成的系统总能量分别记为 E_1 和 E_2 , $E_1 - E_0$ 和 $E_2 - E_0$ 即为吸附分解能。如图 5(a) 和 (b) 给出了 Li_2S_4 在 Janus CoSTe 膜的 Te 表面分解的 Li + LiS_4 和 Li + Li + S_4 共吸附图。计算完整结构和分解结构之间的能量差异 ($E_1 - E_0$ 和 $E_2 - E_0$), 可分别得到表面 Li 原子吸附依次分解能量。在吸附分解能方面, 无论是 S 还是 Te 表面, 所有分解结构都具有正的相对能量, 说明 Janus CoSTe 膜上吸附完整的 Li_2S_n 的稳定性高于分解后的稳定性, 因此 Li_2S_n 团簇的分解不容易自发地在 Janus CoSTe 膜层上发生。Janus CoSTe 单层膜的 S 和 Te 两个表面对高阶 Li_2S_n 团簇

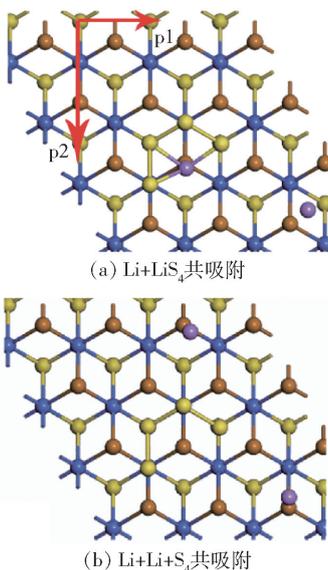


图 5 Li_2S_4 在 CoSTe 膜表面分解时的共吸附图

Fig. 5 Co-adsorption diagram of Li_2S_4 on the surface of a CoSTe film

的吸附分解能明显高于低阶 Li_2S_n , 在 S 表面的吸附分解能略高于 Te 表面。结合表 2 中的键长变化 Δd 发现, Li_2S_n 中的 Δd 越大, 吸附分解能越小, 说明高阶 Li_2S_n 比低阶 Li_2S_n 更难分解, Janus CoSTe 膜的 S 表面能更好地抑制高阶 Li_2S_n 团簇分解。

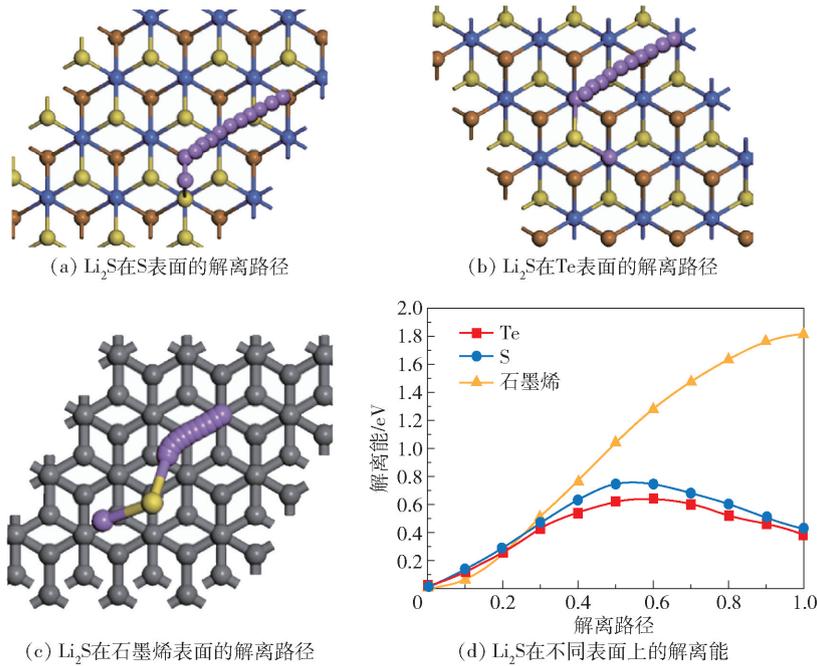
表 2 Janus CoSTe 单层膜 S/Te 二面的吸附分解能

Table 2 Adsorption and decomposition energies at the S and Te surfaces of a Janus CoSTe monolayer

参数	数值				
	Li_2S_8	Li_2S_6	Li_2S_4	Li_2S_2	Li_2S
Te 表面 $(E_1 - E_0)/\text{eV}$	2.18	1.86	1.81	0.84	0.38
$(E_2 - E_0)/\text{eV}$	4.45	3.96	3.54	1.85	1.06
$\Delta d_{\text{Li-S}}/\text{\AA}$	0.018	0.032	0.059	0.223	0.235
S 表面 $(E_1 - E_0)/\text{eV}$	2.42	2.13	2.02	1.15	0.45
$(E_2 - E_0)/\text{eV}$	4.87	4.29	3.95	2.98	1.23
$\Delta d_{\text{Li-S}}/\text{\AA}$	0.005	0.009	0.042	0.123	0.165

2.3 Li_2S 在 Janus CoSTe 单层膜表面的解离

Zhou 等^[30] 提出锚固材料表面上的 Li_2S 分解反应能垒与实验中测得的过电位高度相关, 并且表面的脱锂反应动力学对 Li-S 电池的整体性能有重要影响, 解离能垒越大, 电池在初始充电电极激活时需要的活化能垒越高。因此计算 Li_2S 中的 Li 原子在 CoSTe 单层膜 S、Te 及石墨烯表面上沿图 6(a)、(b)、(c) 中紫色串珠所示解离路径变化时的解离能大小, 比较结果如图 6(d) 所示。Te、S 表面上解离能垒最大分别为 0.67、0.74 eV, 均小于石墨烯表面的 1.81 eV。结合表 1 数据我们认为, Li_2S 中的 Li 原子在表面的解离过程中, 解离能主要取决于 Li_2S 中 Li-S 键断裂所需的能量和膜表面对 Li 原子的总吸附能之差, 其中 Li-S 键断裂能随着 Li 原子逐渐远离 S 原子先增大后减小, 与两原子的相互作用半径相关; 而膜表面对 Li 原子的总吸附能则与 Li 距离表面基底高度、表面原子半径及其分布状况都相关, 其中 Li_2S 中 Li 原子在 S、Te、石墨烯表面的吸附结构在解离前距离表面的高度分别为 2.175、1.564、2.794 Å, S、Te、C、Li 原子的共价半径分别为 1.02、1.35、0.77、1.34 Å, 因此各原子在其有效作用半径范围内, Te 表面对 Li_2S 中 Li 原子的吸附能力最强, 最有利于 Li-S 键断裂, 解离能垒最低, S 表面的解离能垒次之; 而在石墨烯表面, Li 原子距离表面高度大于 Li、C 共价半径之和, 超出化学相互作用范围, 只有很小的物理吸附作用, 此时解离能垒主要取决于 Li-S 键断裂所需能量, 且由于石墨烯表面 C

图6 Li₂S在不同表面上的解离路径和解离能Fig. 6 Dissociation paths and dissociation energies of Li₂S on different surfaces

原子分布较密集, Li原子在表面走完一个完整的结构周期后, Li₂S中的Li-S键还未完全断裂, 所以其表面解离能垒最高。

2.4 Li₂S_n团簇在Janus CoSTe单层膜表面的扩散

Li₂S_n团簇在锚固材料上的扩散对Li-S电池的实际性能起着重要作用。本文计算了Li₂S_n ($n = 8, 6, 4, 2, 1$)在CoSTe单层膜S、Te两表面上沿不同途径的扩散能垒, 扩散途径如图5(a)中的p1和p2所示。表面扩散计算采用最小能量路径(MEP)方法: 首先用完整的线性/二次同步转变(LST/QST)方法搜索不同扩散路径中的过渡态, 然后用微调弹性带(NEB)方法取多点定位计算其自由能^[31]。Li₂S_n团簇在表面上的扩散系数 D 可根据Arrhenius方程

$D = \exp(-E_d/k_B T)$ 通过扩散能垒大小计算, 其中 E_d 是计算得到的扩散能垒, k_B 是玻尔兹曼常数, T 是环境温度。两表面上Li₂S_n团簇的扩散能垒和沿不同路径的扩散系数比总结于表3, 可以看出, 无论在S表面还是Te表面上, 首先Li₂S_n团簇分子越大, 表面扩散难度越大, 即高阶Li₂S_n吸附在膜材料表面且不易于扩散, 理论上有利于抑制高阶Li₂S_n团簇溶解于电解液和发生“穿梭效应”; 其次Li₂S_n团簇沿不同路径的扩散难度也不同, 在表面沿路径p2比p1更难扩散。Li₂S_n团簇在表面的扩散有其微观上的“通道”, 团簇越大通道效应越明显, 如Te表面上Li₂S₈团簇的扩散系数比 D_{p2}/D_{p1} 达到 3.58×10^6 。相对而言Li原子在CoSTe单层膜不同表面上的扩散较自由。

表3 Janus CoSTe单层膜上S/Te面沿不同路径扩散能垒及扩散系数比

Table 3 Diffusion energy barriers and diffusion coefficient ratio for S and Te surfaces along different paths on Janus CoSTe monolayers

团簇	Te 面			S 面		
	p1 扩散能垒/eV	p2 扩散能垒/eV	D_{p2}/D_{p1}	p1 扩散能垒/eV	p2 扩散能垒/eV	D_{p2}/D_{p1}
Li ₂ S	0.41	0.49	22.1	0.32	0.39	15.0
Li ₂ S ₂	0.45	0.55	47.9	0.35	0.43	22.1
Li ₂ S ₄	0.53	0.68	331.9	0.50	0.62	103.9
Li ₂ S ₆	0.58	0.86	5.08×10^4	0.56	0.75	1.56×10^3
Li ₂ S ₈	0.64	1.03	3.58×10^6	0.61	0.87	2.34×10^4
Li	0.21	0.25	4.7	0.17	0.20	3.2

2.5 Janus CoSTe 单层膜的电学结构

由于高导电性特别有利于充放电过程中的电化学反应活性,本文研究了 Janus CoSTe 单层膜的电学能带结构,结果如图 7(a) 所示。能带带隙为 0,表示 Janus CoSTe 单层膜为金属特征。具体电荷态密度分布如图 7(b) 所示,费米面附近的电子轨道被占据,这主要是由 p 电子和 d 电子作出的贡献。图 7(c) 的 Janus CoSTe 单层膜电荷分波态密度(PDOS)更具体地表明了 d 电子主要来源于 Co 原子,p 电子主要来源于 Te 和 S

原子,p,d 电子之间有明显的轨道杂化。另外还计算了 Janus CoSTe 单层膜在吸附 S_8 和 Li_2S_n 团簇后的能带结构,图 7(d)、(e) 给出了 Li_2S_n 团簇在 Janus CoSTe 单层膜上吸附后的电荷总态密度图,可以看出吸附了 S_8 和 Li_2S_n 团簇的单层膜的电荷态密度除了数量上的微小变化,在费米面附近的电荷态密度分布形态基本不变,也即吸附了 S_8 和 Li_2S_n 团簇的单层膜的金属特性仍然可以很好地保持。因此,就导电性而言 Janus CoSTe 单层膜对于 Li-S 电池是很好的锚定材料。

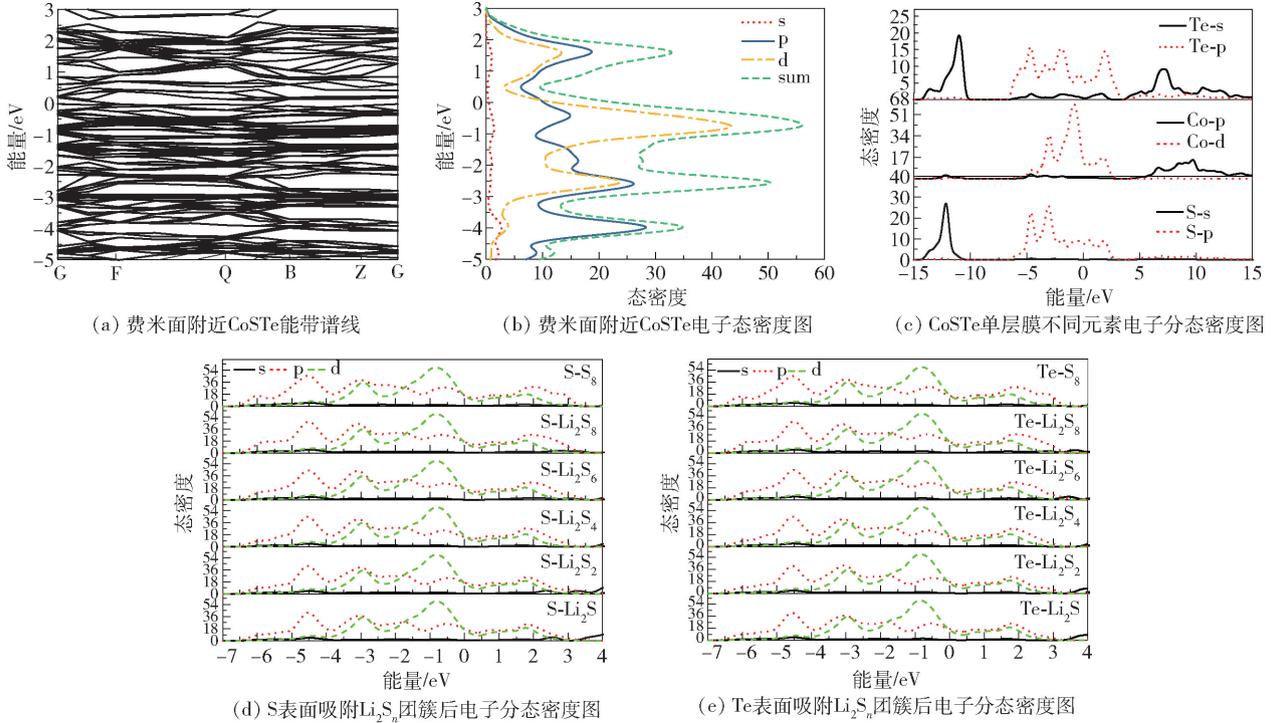
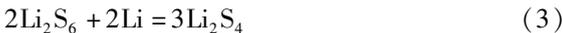


图 7 表面吸附 Li_2S_n 团簇前后的能带谱线及态密度图

Fig. 7 Energy band lines and density of states diagrams before and after surface adsorption of Li_2S_n clusters

2.6 放电过程中 Janus CoSTe 单层膜上的硫还原反应

在放电过程中, S_8 到 Li_2S_n 团簇之间的化学反应可以描述如下。



为了验证 Janus CoSTe 单层膜在放电过程中的反应动力学得到增强,本文研究了硫在 Janus CoSTe 单层膜两个面上的硫还原反应(SRR)性能^[32]。反应前后的吉布斯自由能变化 $\Delta G = \Delta E + \Delta E_{ZPE} - T\Delta S$,其中 ΔE 、 ΔE_{ZPE} 、 ΔS 分别是反应产物和反应物之间的总能量、零点能量和熵的差。图 8 显示了不

同表面硫还原反应从 S_8 到 Li_2S 的每个反应步骤的吉布斯自由能演化,可以看出对于 Janus CoSTe 单层膜的两个表面,步骤(1)、(2)表现为自发的放热反应,其他 3 个步骤是吸热反应,而对于石墨烯表面只有步骤(1)放热,其他 4 个步骤均为吸热反应。对于 Te 表面,最大正吉布斯自由能变化 $\Delta G_3 = 0.32$ eV,对应 Li_2S_6 还原为 Li_2S_4 的步骤,是整个放电过程中的限速步骤;对于 S 表面和石墨烯表面,最大正吉布斯自由能变化 ΔG 分别为 0.43 eV 和 0.75 eV,均对应 Li_2S_2 还原为 Li_2S 的步骤,表明固体产物的形成是这两个表面的限速步骤。值得注意的是,Janus CoSTe 单层膜两个表面的 SRR 吉布斯自由能垒整体均低于石墨烯,说明 Janus CoSTe 单层膜比石墨烯更利于硫还原,可以提高 Li-S 电池的电化学性能。

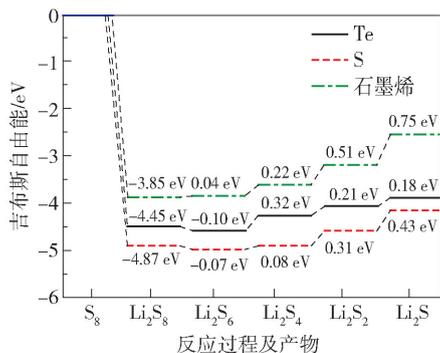


图8 Janus CoSTe 单层膜 S、Te 表面及石墨烯表面的 SRR 吉布斯自由能分布

Fig. 8 SRR Gibbs free energy distributions for S and Te surfaces of a Janus CoSTe monolayer and a graphene surface

3 结论

构建了 Janus 过渡金属硫属化物 CoSTe 单层膜的热力学稳定结构,通过第一性原理计算了 Li_2S_n 团簇在其表面的吸附、扩散、迁移及膜的电子结构等。分析了 S_8 和 Li_2S_n 团簇在 CoSTe 单层膜上的吸附、解离和扩散机理,以探究该单层膜在 Li-S 电池中的应用潜力。结果表明:(1) Li_2S_n 团簇在 CoSTe 单层膜上的吸附能在 0.88 ~ 2.85 eV,属于中等吸附能范围,优于有机电解质和石墨烯;(2) 吸附在 CoSTe 单层膜两表面上的 Li_2S_n 团簇环状结构的吸附分解能为正值,表明可以避免其分解并溶解到电解质中;(3) CoSTe 单层膜对 Li_2S 分解的能垒分别为 0.67 eV 和 0.74 eV,明显低于石墨烯的 1.81 eV;(4) Li_2S_n 团簇在 CoSTe 单层膜表面扩散路径有其微观上的“通道”,而 Li 原子在 CoSTe 单层膜不同表面上的扩散较自由;(5) CoSTe 单层膜的金属特性在吸附 Li_2S_n 团簇后可以很好地得到保持,优良的导电性能能够确保其作为电极材料具有优异的电化学性能;(6) CoSTe 单层膜两表面上的硫还原反应能垒均低于石墨烯,这在放电过程中会加速表面 Li_2S 的形成,且 CoSTe 单层膜两表面的最大还原反应能垒分别处于不同的反应步骤,这更利于还原反应的顺利进行。总体而言,Janus CoSTe 单层膜有成为高性能 Li-S 电池的优秀锚定材料的潜质。

参考文献:

[1] EFTEKHARI A, KIM D W. Cathode materials for lithium-sulfur batteries: a practical perspective [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5 (34): 17734 -

17776.
 [2] WILD M, O'NEILL L, ZAHNG T, et al. Lithium sulfur batteries, a mechanistic review [J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8(12): 3477 - 3494.
 [3] MANTHIRAM A, FU Y Z, CHUNG S H, et al. Rechargeable lithium-sulfur batteries [J]. Chemical Reviews, 2014, 114(23): 11751 - 11787.
 [4] LV X S, WEI W, YANG H C, et al. Group IV monochalcogenides MX (M = Ge, Sn; X = S, Se) as chemical anchors of polysulfides for lithium-sulfur batteries [J]. Chemistry—A European Journal, 2018, 24(43): 11193 - 11199.
 [5] ZHANG Q F, WANG Y P, SEH Z W, et al. Understanding the anchoring effect of two-dimensional layered materials for lithium-sulfur batteries [J]. Nano Letters, 2015, 15(6): 3780 - 3786.
 [6] JI X L, NAZAR L F. Advances in Li-S batteries [J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(44): 9821 - 9826.
 [7] MACFARLANE D R, FORSYTH M, HOWLETT P C, et al. Ionic liquids and their solid-state analogues as materials for energy generation and storage [J]. Nature Reviews Materials, 2016, 1: 15005.
 [8] PENG H J, HUANG J Q, ZHANG Q. A review of flexible lithium-sulfur and analogous alkali metal-chalcogen rechargeable batteries [J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(17): 5237 - 5288.
 [9] ZHONG Y, XIA X H, DENG S J, et al. Popcorn inspired porous macrocellular carbon: rapid puffing fabrication from rice and its applications in lithium-sulfur batteries [J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(1): 1701110.
 [10] CHEN K N, CAO J, LU Q Q, et al. Sulfur nanoparticles encapsulated in reduced graphene oxide nanotubes for flexible lithium-sulfur batteries [J]. Nano Research, 2018, 11(3): 1345 - 1357.
 [11] YUAN Z, PENG H J, HUANG J Q, et al. Hierarchical free-standing carbon-nanotube paper electrodes with ultra-high sulfur-loading for lithium-sulfur batteries [J]. Advanced Functional Materials, 2014, 24(39): 6105 - 6112.
 [12] PEI F, AN T H, ZANG J, et al. From hollow carbon spheres to N-doped hollow porous carbon bowls: rational design of hollow carbon host for Li-S batteries [J]. Advanced Energy Materials, 2016, 6(8): 1502539.
 [13] CHANG Z, DING B, DOU H, et al. Hierarchically porous multilayered carbon barriers for high-performance Li-S

- S batteries [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2018, 24(15): 3768–3775.
- [14] LI J, GUO J Q, DENG J N, et al. Enhanced electrochemical performance of lithium-sulfur batteries by using mesoporous TiO₂ spheres as host materials for sulfur impregnation [J]. *Materials Letters*, 2017, 189: 188–191.
- [15] ZHANG Y, WANG L Z, ZHANG A Q, et al. Novel V₂O₅/S composite cathode material for the advanced secondary lithium batteries [J]. *Solid State Ionics*, 2010, 181(17–18): 835–838.
- [16] FABER M S, LUKOWSKI M A, DING Q, et al. Earth-abundant metal pyrites (FeS₂, CoS₂, NiS₂, and their alloys) for highly efficient hydrogen evolution and polysulfide reduction electrocatalysis [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(37): 21347–21356.
- [17] LI H, WEN X Z, SHAO F, et al. Interlayer-expanded MoS₂ vertically anchored on graphene via C—O—S bonds for superior sodium-ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 877: 160280.
- [18] ZHANG J, JIA S, KHOLMANOV I, et al. Janus monolayer transition-metal dichalcogenides [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(8): 8192–8198.
- [19] CAI H F, GUO Y F, GAO H J, et al. Tribo-piezoelectricity in Janus transition metal dichalcogenide bilayers: a first-principles study [J]. *Nano Energy*, 2019, 56: 33–39.
- [20] WANG J, SHU H B, ZHAO T F, et al. Intriguing electronic and optical properties of two-dimensional Janus transition metal dichalcogenides [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(27): 18571–18578.
- [21] XU Y G, OU X D, ZHANG X W. Theoretical study of two-dimensional α -tellurene with pseudo-heterospecies as a promising elemental anchoring material for lithium-sulfur batteries [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(8): 4623–4631.
- [22] MUHAMMAD I D, AWANG M, MAMAT O, et al. First-principles calculations of the structural, mechanical and thermodynamics properties of cubic zirconia [J]. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2014, 4(2): 97–103.
- [23] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [24] JIA X F, HOU Q Y, XU Z C, et al. Effect of Ce doping on the magnetic and optical properties of ZnO by the first principle [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2018, 465: 128–135.
- [25] FISCHER T H, ALMLÖF J. General methods for geometry and wave function optimization [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1992, 96(24): 9768–9774.
- [26] ZHOU T H, LV W, LI J, et al. Twinborn TiO₂-TiN heterostructures enabling smooth trapping-diffusion-conversion of polysulfides towards ultralong life lithium-sulfur batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(7): 1694–1703.
- [27] GRIMME S, ANTONY J, EHRlich S, et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2010, 132(15): 154104.
- [28] ZHANG H N, WANG S H, WANG Y Y, et al. Borophosphene: a potential anchoring material for lithium-sulfur batteries [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 562: 150157.
- [29] WU W A, ZHANG Y M, GUO Y H, et al. Exploring anchoring performance of InP₃ monolayer for lithium-sulfur batteries: a first-principles study [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 526: 146717.
- [30] ZHOU G M, TIAN H Z, JIN Y, et al. Catalytic oxidation of Li₂S on the surface of metal sulfides for Li-S batteries [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2017, 114(5): 840–845.
- [31] OLSEN R A, KROES G J, HENKELMAN G, et al. Comparison of methods for finding saddle points without knowledge of the final states [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2004, 121(20): 9776–9792.
- [32] DU Z Z, CHEN X J, HU W, et al. Cobalt in nitrogen-doped graphene as single-atom catalyst for high-sulfur content lithium-sulfur batteries [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(9): 3977–3985.

Application of Janus CoSTe monolayers in Li–S batteries

WEN XinZhu ZENG FengSheng PENG YuYan

(Institute of Engineering and Technology, Yang'en University, Quanzhou 362014, China)

Abstract: Developing new thiophilic catalytic materials is an effective way to solve the problems of the serious shuttle effect and slow kinetic transformation of the lithium polysulfide positive electrode in lithium–sulfur batteries. A potential cathode anchoring material for lithium–sulfur batteries based on a Janus transition metal disulfide CoSTe monolayer has been investigated. First-principles calculations show that the adsorption energy of polysulfide Li_2S_n clusters on the surface of the CoSTe monolayer is between 0.88 and 2.85 eV. These values are higher than those for adsorption on the surface of graphene and for organic electrolytes. The surface adsorption of high-order Li_2S_n was optimized in a certain range. The analysis showed that: the decomposition of Li_2S_n groups does not occur spontaneously on the CoSTe monolayer; the diffusion of Li_2S_n clusters on the surface of a CoSTe monolayer has its own microscopic “channel”; the dissociation energy of Li_2S is better than that for graphene, and the dissociation energy of the CoSTe monolayer is better than that of graphene; the metallic properties of the CoSTe monolayer are retained after the adsorption of Li_2S_n clusters. The results show that the surface of the Janus CoSTe monolayer has an excellent theoretical electrochemical performance as a lithium–sulfur battery electrode and suggests it has potential for practical application in batteries.

Key words: first-principles calculations; Li_2S_n clusters; Janus CoSTe monolayer; anchoring materials; lithium–sulfur battery

(责任编辑:吴万玲)