



第一性原理在锂硫电池正极材料中的应用

陈跃辉^{1,2}, 杨绍斌¹, 李思南¹, 董伟¹, 沈丁¹

(1. 辽宁工程技术大学 材料科学与工程学院, 阜新 123000;

2. 辽宁工程技术大学 理学院, 阜新 123000)

摘 要: 锂硫电池被广泛认为最具潜力的下一代储能体系, 但是锂硫电池的技术瓶颈其实用化过程遇到诸多困难。全球“材料基因组”计划的开展促进第一性原理在储能材料领域的广泛应用。综述近年来第一性原理在锂硫电池正极材料中的应用, 从 4 个方面分析多硫化物的吸附作用、充放电机理、锂离子的扩散及电子结构对锂硫电池的穿梭效应、容量、循环稳定性等问题的影响。通过第一性原理计算将宏观性能与微观本质相关联, 展望其在锂硫电池中的应用前景, 为进一步设计硫正极材料提供参考。

关键词: 锂硫电池; 第一性原理; 正极材料

文章编号: 1004-0609(2018)-11-2313-14

中图分类号: TM911; O646

文献标志码: A

锂硫电池因其能量密度高、成本低以及无污染等优点, 被认为是极有潜力的继锂离子电池之后的下一代高能量密度储能体系。单质硫正极的理论比容量高达 1675 mA·h/g, 由金属锂和单质硫组成的锂硫电池体系理论能量密度高达 2600 Wh/kg, 是目前商业化锂离子电池理论能量密度的 5 倍。同时, 锂硫电池体系具有优异的过充保护特征, 工作温度范围宽, 无记忆效应, 为锂硫电池的发展提供了良好的基础^[1-4]。尽管锂硫电池拥有如此优点, 其仍然存在着硫及其还原产物 Li₂S 的电子、离子电导率差, 充放电过程电极体积膨胀, 充放电中间产物在电解液中的溶解以及伴随的“穿梭效应”等问题, 导致锂硫电池产业化进程缓慢^[5-9]。为解决这些问题, 研究者尝试将各种维度的导电材料与单质硫复合增加正极的导电性, 从物理吸附或化学方法固硫, 来提高锂硫电池整体性能^[10-11]。

除了大量的实验研究外, 近几年, 基于密度泛函理论的第一性原理计算在锂硫电池中得到广泛应用。通过自洽场理论计算某些正极材料的相关的物理化学性能, 进而可以指导正极材料的筛选并且预测相关正极材料的电化学性能。目前, 第一性原理计算已成为选择和设计锂电池正极材料的有效指导方法, 在电极材料的设计研发筛选、结合实验现象与微观机理的解释方面发挥更重要作用^[12-13]。

本文作者总结了近三年来第一性原理计算在锂硫电池正极材料中的应用, 从原子层面角度分析多硫化物(S₈, Li₂S_x, x=1, 2, 4, 6, 8)的吸附作用、充放电机理、锂离子扩散、正极材料的电子结构 4 个方面对“穿梭效应”、容量、循环寿命、倍率、导电性等电化学性能的影响, 为进一步探索锂硫电池正极材料的发展提供新的研究思路。

1 多硫化物相互作用

1.1 碳质材料

碳质材料具有高导电性、质轻、高比表面积, 是电极活性材料的理想载体^[14]。为提高正极材料的导电性和电极结构稳定性, 已有研究者已综述过将单质硫与各种不同结构维度的碳质材料复合, 如多孔碳(微孔、介孔、炭壳、多级孔炭材料)^[15-16]、碳纳米管(CNTs)^[17]、碳纤维^[18]、石墨烯^[19]和氧化石墨烯^[20]等, 非极性的纯碳质材料限域多硫化物效果较差, 固硫能力有限, 纯碳质材料不能作为理想的基底, 需进一步修饰碳与硫之间的界面^[21-22], 针对碳材料进行改善碳质材料性能的方法是通过引入缺陷和元素掺杂等, 通过物理作用或化学作用抑制穿梭效应, 优化活性材料

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51274119)

收稿日期: 2017-07-24; **修订日期:** 2017-11-15

通信作者: 杨绍斌, 教授, 博士; 电话: 0418-3352741; E-mail: lgdysb@163.com

的分散,提高锂硫电池的容量和循环寿命。

1.1.1 缺陷

纯碳质材料缺陷影响研究多围绕石墨烯开展。ZHAO等^[23]利用第一原理研究缺陷对石墨烯吸附多硫化物的影响,采用了广义梯度近似(Generalized gradient approximation, GGA)^[24]的PW91泛函计算了4种石墨烯结构(本征态、Stone-Wales缺陷、单空位缺陷、双空位缺陷)对硫和锂的吸附作用,结果显示空位缺陷可以有效抓固硫分子并使其分散开,但是由于碳基底和硫原子的物理吸附作用,使硫贡献的所有的电子态都远离了费米能级,降低了硫的化学活性,微观上解释了实验所制备的电池容量降低的内在原因。LIANG等^[25]研究缺陷对石墨烯吸附多硫化物的影响,结果发现双空位缺陷有利于锂离子吸附和扩散在石墨烯表面。JAND等^[26]计算研究了Stone-Wales缺陷、单空位缺陷、双空位缺陷等对石墨烯吸附多硫化物性能的影响,发现石墨烯与多硫化物之间的相互作用主要为物理吸附的色散相互作用,吸附强弱与多硫化物分子的大小以及石墨烯的缺陷类型有关,这些缺陷中Stone-Wales缺陷一定程度能增加石墨烯与多硫化锂相互作用,但不能显著提高石墨烯捕获多硫化物的能力。这些结果都说明了碳材料的缺陷会增加与多硫化锂之间物理吸附作用强度起一定限域作用,但不能有效抑制穿梭效应,需进一步考虑对碳材料进行化学改性。

1.1.2 掺杂

将非金属化学元素掺杂到各种维度碳材料复合硫正极的策略,使之与多硫化物的结合能力增强,兼具物理吸附和化学吸附作用,缓解多硫化物的溶解及扩散,减少活性材料的损失。目前掺杂碳质材料方式:单元素(以氮为主)、双元素掺杂及多元素掺杂,主要分析改性后碳质材料与多硫化物的相互作用。

通过单元素掺杂改性碳基底变为极性材料,PENG等^[27]利用密度泛函理论(DFT)研究掺杂元素的纳米碳基底(CNTs、OCNTs、NCNTs)与多硫化锂的相互作用,发现同主客体之间(掺杂N的C/S界面)相互作用增强,掺杂O、N元素后碳基底与多硫化物变为化学键合作用;而且多硫化锂在吡啶氮和四分氮掺杂区域内的沉积明显减少,提高了活性物质利用率;实验制备的NCNT-S正极电池比未掺杂可逆循环稳定性提升。HOU等^[28]研究了氮掺杂在不同边界结构对石墨烯纳米带吸附多硫化锂的影响,结果发现吡咯型石墨烯纳米带与多硫化锂结合能略高与吡啶型氮掺杂,四分氮型石墨烯纳米带更有利于吸附活性物质,总体上掺杂氮元素对石墨烯纳米带锚定多硫化锂有积极作用。从路易斯碱角度研究掺杂氮元素对介孔碳与多硫

化物吸附行为的影响,结果显示3种氮掺杂下介孔碳吸附多硫化物,吡啶氮和吡咯氮强于四分氮型介孔碳^[29]。YOO等^[30]利用碳纳米管表面自组装成共价有机骨架(COF),利用共轭 π 键形成三维杂化碳硫复合正极,计算发现CNT与COF协同效应吸附有利于多硫化物。YIN等^[31]研究13种不同氮位掺杂的石墨烯与多硫化锂间的吸附作用,在计算方法中考虑分子间的范德瓦尔斯相互作用(vdW),全面地研究各种掺氮型碳材料与多硫化锂之间的有效锚定作用,结果发现吡啶型氮掺杂的石墨烯团簇更有效抓固多硫化锂(见图1(a)),其他研究者也发现氮掺杂石墨烯有利于吸附多硫化物得到相似结论^[32-33]。另外发现石墨烯中氧元素存在也有利于多硫化锂的吸附^[34-35]。

碳质材料的双掺杂多数在N、B、O、P等元素中筛选。LI等^[36]计算N、B共掺杂石墨烯复合正极对多硫化物的吸附过程发现在Li-N和S-B间形成强相互作用,有效抑制穿梭效应(见图1(b))。当N、O共掺杂石墨烯复合后研究发现放电过程中有利于短链多硫化物形成,有效减缓穿梭效应^[37];GU等^[38]将N、P共掺杂石墨烯发现也有类似结论。针对碳纳米管,JIN等^[39]用B、O共掺杂复合到CNT计算发现双掺杂后可提供丰富吸附位点,与多硫化物形成很强化学吸附作用。

多元素碳质材料掺杂研究较少,CHEN等^[40]研究含C、O、N、P官能团对石墨烯吸附多硫化锂的影响,形成了C—S、O—S、P—S化学键,对多硫化锂有较强化学键合作用。HOU等^[41]研究掺杂异质元素(包含N、B、F、O、S、P、Cl)对纳米带吸附多硫化锂的影响,由于引入异质元素,使碳材料表面极化并产生强耦合相互作用,与极性多硫化物形成偶极子静电作用,采用非解析的“火山型曲线”图找出了结合能与掺杂元素电负性之间的规律,发现掺杂氮或氧元素改善纳米碳材料性能,对多硫化物的吸附作用得到显著提高(见图1(c))。

1.2 金属化合物

改性后的碳材料通过物理限域或化学键合对多硫化物抑制“穿梭效应”有一定效果,但十分有限的吸附位点和掺杂引起的共轭结构被破坏导致导电性降低等问题,引起研究者寻求更有效的固硫策略,考虑到金属化合物(氧化物、硫化物、碳化物、氮化物等)一般对极性多硫化锂有强吸附能力,而且部分金属化合物具有良好的导电性和催化作用,将金属化合物以层状的二维材料或是体相三维材料复合作为锂硫电池正极或许可以解决现在的瓶颈,为锂硫电池的研发提供一个新思路。

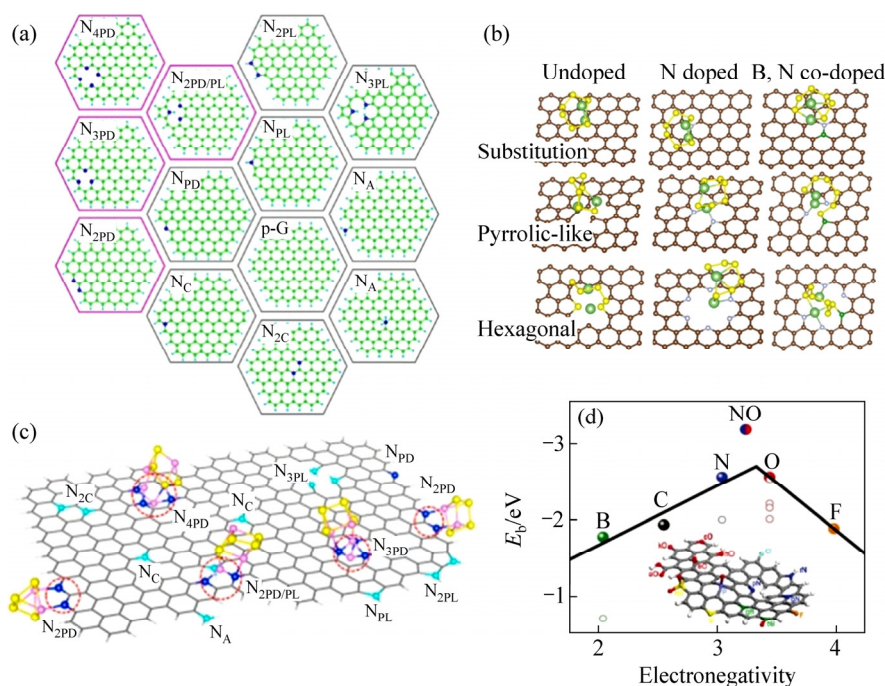


图 1 不同氮位掺杂石墨烯吸附多硫化物^[31, 36]和构型和空间构型以及杂原子掺杂纳米碳吸附 Li_2S_4 火山型曲线^[41]

Fig. 1 Configurations ((a), (b), (c)) of different nitrogen sites doped graphene adsorbed polysulfides^[31, 36] and heteroatoms doped nanocarbon adsorbed Li_2S_4 volcano curve (d)^[41]

1.2.1 二维材料

二维材料^[42](2D)由于拥有不同寻常的电子、机械和光学性质,片层堆叠结构可控,近十年受到广泛关注,尤其当石墨烯产业化后,2D 材料的层状结构不易形变,引入二维材料作为抓固材料吸附多硫化锂,有利于解决锂硫电池中的穿梭效应问题。SEH 等^[43]用 TiS_2 、 ZrS_2 、 VS_2 复合锂硫电池正极,发现这三个二维层状材料对多硫化物均有强键合作用,对 Li_2S 的吸附能由小到大依次为 ZrS_2 (2.70 eV)、 VS_2 (2.94 eV)、 TiS_2 (2.99 eV),实验上制备这三种材料复合硫正极后的电池电化学性能优异。在原子尺度下揭示出对多硫化锂的作用,ZHANG 等^[44]采用包含范德瓦尔斯修正第一原理方法系统地研究九种二维层状材料:氧化物(V_2O_5 、 MoO_3)、硫化物(TiS_2 、 VS_2 、 ZrS_2 、 NbS_2 、 MoS_2)和氯化物(TiCl_2 、 ZrCl_2),计算三大类别层状材料与多硫化锂的吸附类型,结果发现,类石墨烯碳基底不能有效抓固多硫化锂由于是物理吸附,“皇冠” S_8 与这些抓固材料间产生比碳基底更强的物理吸附作用;处于锂化阶段的 Li_2S_6 和 Li_2S_8 ,硫化物(NbS_2 与 TiS_2 、 VS_2 和 ZrS_2)比氧化物和氯化物有较强的抓固作用,且为化学吸附。

过渡族金属碳化物、氮化物和碳化物(MXenes)^[42]目前已成为研究热点。SIM 等^[45]研究带有官能团氮化

钛基 MXenes 用作锂硫电池中的导电抓固材料,该组计算 Ti_2CF_2 和 Ti_2CO_2 与多硫化锂之间吸附作用,发现 Ti_2CO_2 吸附多硫化物后由半导体性变为金属性,而 Ti_2CF_2 本为金属材料,这样有利于电子传导,使多硫化物更倾向于抓固在带有 F 或 O 官能团的 Ti_2C 基 MXene 基底上,有效抑制穿梭效应,可做为导电抓固材料提高锂硫电池整体性能。导电的 TiC @石墨烯复合硫正极与多硫化物化学键合,结果显示 TiC 促进多硫化物的液固相之间的转化,抑制多硫化物的溶解与扩散^[46]。SALEM 等^[47]计算长链的 Li_2S_8 吸附在 $\text{WC}(0001)$ 面和 $\text{TiC}(111)$ 面的吸附能各自为 3.56 eV/atom 和 3.68 eV/atom 远大于在石墨烯上的吸附能,同时强吸附作用是由于形成了金属碳键($\text{W}^{\delta+}-\text{C}^{\delta-}$ 和 $\text{Ti}^{\delta+}-\text{C}^{\delta-}$)。研究者也引入氮化物的复合硫正极,导电性良好的 VN/与 Li_2S_6 结合能为 3.75 eV,显著增强对多硫化锂的吸附作用^[48];将 TiN 与硫正极复合,计算出 TiN 与 S_8 的结合能为 6.60 eV 远大于石墨的结合能(0.76 eV)、 TiO_2 的结合能(1.78 eV)、 Ti_4O_7 的结合能(1.28 eV),发现添加 TiN 有利于稳定短链多硫化物,而且协助长链多硫化物碎化为短链多硫化物,有利于放电过程中第二电压平台的出现^[49]。二维层状材料中的金属氧化物、硫化物、碳化物、氮化物均表现出对多硫化锂的强吸附作用。

1.2.2 三维材料

体相的三维(3D)金属化合物与多硫化锂的形成能或吸附能一般采用 GGA-PBE 方法计算,同时考虑 vdW 修正方法。计算 TiO_2 与 Ti_4O_7 与多硫化锂相互作用,发现导电的 Magnéli 相 Ti_4O_7 作为基底能更有效吸附多硫化物,由于表面原子具有多配位点多硫化物吸附更帮助^[50]。WANG 等^[51]计算 MnO_2 与多硫化锂的作用, S_8 与 MnO_2 的吸附能为 1.60 eV 二者间相互作用较弱,而 Li_2S_8 与 MnO_2 吸附能为 4.68 eV,其它多硫化物的吸附能范围为 3.86 eV~5.15 eV,多硫化锂与 MnO_2 吸附能大源于相互作用过程中产生 $\text{S}=\text{O}$ 和 $\text{Li}-\text{O}$ 化学键合,该组制备出 MnO_2 复合硫正极的电池进行测试,证实由于添加 MnO_2 确实可提升电池循环性能。CHEN 等^[52]利用原子沉积法超薄的 Al_2O_3 复合到硫正极,发现对高阶多硫化物有吸附作用。TAO 等^[53]计算金属氧化物纳米粒子(MgO 、 Al_2O_3 、 CeO_2 、 La_2O_3 和 CaO)与多硫化锂的吸附能,结果显示对 Li_2S_8 吸附能由大到小依次为 Al_2O_3 、 CeO_2 、 MgO 、 La_2O_3 、 CaO ,与多硫化锂间相互作用为化学吸附,同时采用简单生物合成方法制备这五种绝缘纳米级金属氧化物粒子修饰的碳片复合硫正极,其中 MgO/C 、 CeO_2/C 、 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{C}$ 纳米片的复合硫正极材料显示出较高容量和较好循环性能。

相对于金属氧化物,过渡族元素体相硫化物具有更佳的导电性能,被研究者也引入硫正极材料。ZHOU 等^[54]计算了 6 个过渡金属硫化物(VS_2 、 CoS_2 、 TiS_2 、 FeS 、 SnS_2 和 Ni_2S_3)与 Li_2S_6 之间的吸附能由大到小依次为 VS_2 (1.04 eV)、 TiS_2 (1.02 eV)、 CoS_2 (1.01 eV)、 FeS (0.87 eV)、 SnS_2 (0.80 eV)、 Ni_2S_3 (0.72 eV),这 6 种硫化物对多硫化锂的吸附能较比石墨烯稍大(0.67 eV),二者之间为化学吸附,作者认这 6 种硫化物在电池充放电过程中有一部分催化剂作用(见图 2)。NAZAR 等^[55]采用类石墨烯复合硫正极,采用基于密度泛函理论研究对 Li_2S_2 的吸附能由大到小依次为 Co_9S_8 (008)面(6.06 eV)、 Co_9S_8 (202)面(3.29 eV)、 Co_9S_8 (002)面(2.26 eV)、石墨烯(0.28 eV),含 vdW 修正 DFT 计算结果显示 Li_2S_2 与所有基底的结合能比不修正增加了 0.65~1.00 eV,发现 Co_9S_8 与多硫化锂间吸附强于石墨烯,该组制备的电池测试结果也显示 Co_9S_8 复合硫正极后能达到很好的循环稳定性(0.5C 循环 1500 圈,衰减率为 0.045%)。YUAN 等^[56]采用 CoS_2 复合碳硫正极,采用 GGA-PBE 方法, CoS_2 与 Li_2S_4 间的吸附能为 1.97 eV,比与石墨烯间的吸附能大 5 倍以上,同时, CoS_2 复合碳硫正极提供较强的吸附位和活性位(见图 3(a)),加速氧化还原反应速度,结果显

示 CoS_2 与多硫化锂(Li_2S_4)之间的相互作用很强,制备 CoS_2 复合正极电池实验显示出电池能量效率提高 10%,放电容量提高,良好的循环稳定性(2.0C 下循环 2000 圈,衰减率为 0.034%)。

目前的研究者多数认同多硫化锂的强吸附作用能抑制穿梭效应,但是当过强吸附也会导致多硫化物自身解离,这就需要适当的结合能来平衡这种强吸附与

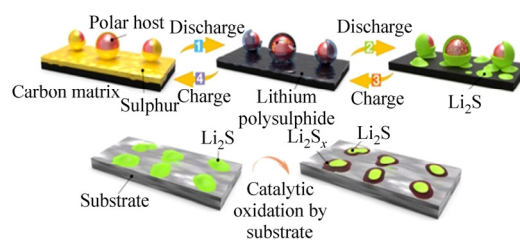


图 2 金属化合物基底对 Li_2S 的催化作用^[54]

Fig. 2 Li_2S catalytic oxidation on surface of metal compound substrate^[54]

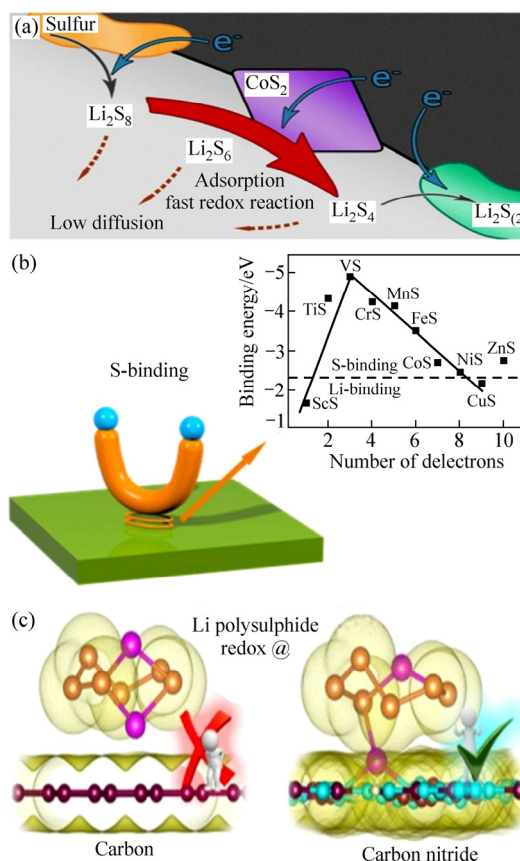


图 3 多硫化锂对 CoS_2 ^[56]、金属硫化物^[58]、氮化碳^[63]的吸附作用

Fig. 3 Polysulfide adsorption of CoS_2 -incorporated carbon/sulfur cathode^[56] (a), S-binding in metal sulfide cathodes^[58] (b) and adsorption between polysulphide and carbon nitride^[63] (c)

解离作用。KAMPHAUS 等^[57]提出了采取 DFT 和 AIMD 研究长链多硫化锂(Li_2S_6 和 Li_2S_8)与不同基底间(MoS_2 、掺 Mo 石墨烯、 MoO_2 和 Fe_2O_3)的相互作用, 显示 MoO_2 基底对多硫化物有强吸附作用且不会使多硫化物解离, MoS_2 和 Fe_2O_3 吸附作用更强但会使多硫化物自身解离, 锂离子会吸附在 MoS_2 和 Fe_2O_3 表面上, 研究者认为不能盲目追求大吸附能而忽略亲硫和适中的表面活性间的平衡。CHEN 等^[58]认为抓固材料基底设计原则为多硫化锂与复合正极间产生极性物理和化学相互作用, 该研究组采用 CASTEP 程序进行了第一原理计算, 选取第 4 周期 10 个过渡金属硫化物(ScS 、 TiS 、 VS 、 CrS 、 MnS 、 FeS 、 CoS 、 NiS 、 CuS 和 ZnS)与 Li_2S 的吸附和相互作用, 结果显示过渡金属硫化物主要通过硫键与多硫化锂作用, 而碳基材料与多硫化锂通过锂键作用, 另外发现 VS 对 Li_2S 抓固效应最强, 为过渡金属硫化物吸附多硫化锂元素周期火山型规律, 发现 d 轨道的电子数目与结合能有紧密联系和周期规律(见图 3(b)), 认为与多硫化锂之间产生锂键、硫键是有内在原因, 该组工作筛选了吸附多硫化锂的过渡金属硫化物, 有利于正极材料的合理设计及优化电池性能。

从第一性原理计算角度研究金属化合物对锂硫电池正极电池性能影响, 引入金属元素有利于多步多相转化反应有一定促进或催化作用, 对比二维和三维金属化合物与多硫化锂的相互作用(见表 1)数据, 单从结合能大小分析二维层状材料对多硫化锂吸附作用强于体相三维金属化合物, 但其微观的机理仍需进一步探索, 结合实验和第一性原理计算为寻找更适合锂硫电池正极的材料是否会全面优化锂硫电池电化学性能, 而且建立导电性好且抑制穿梭效应的材料基因库需要第一性原理从计算角度助力。

1.3 其他材料体系

除了碳质材料和金属化合物被考虑到优化锂硫电池正极性能中, 研究者注意到一些新型材料和生物分子体系, 从第一性原理计算角度出发研究对多硫化物的吸附时候抑制穿梭效应。磷烯由于其层状材料, 优异性能, ZHAO 等^[59]等通过 DFT 研究多硫化锂与单层磷烯的吸附作用, 显示与多硫化锂适度结合, 而沿着边缘方向扩散, 提高磷烯的导电性, 有潜力添加到锂硫电池的正极材料。SUN 等^[60]等也计算了磷烯与多硫化锂之间吸附, 对比 vdW 修正发现磷烯对多硫化锂中的锂和硫原子吸附均强, 且制备磷烯隔膜用于实验上, 发现磷烯的引入提高硫正极的比容量及循环稳定性。

大量的研究表明: 氮掺杂碳材料引入硫正极中能

够抑制多硫化物的溶解与扩散, 而石墨型氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)具有类石墨烯层状结构, 孔隙结构且比表面积大, 氮含量高, 可以从物理限域和化学键合作用多硫化物, 抑制穿梭效应, LIAO 等^[61]等提出方法用石墨型氮化碳来修饰碳电极, 利用密度泛函计算显示出 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 对多硫化锂具有强烈的吸附效应, 主要体现在氮原子与多硫化锂中的锂原子形成化学键作用, 这种修饰法使得锂硫电池的容量性能和循环性能比本征石墨碳有较大提高; NAZAR 等^[62]采用轻质高氮多孔 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合硫电极, 利用第一原理计算得到的结合能数据显示 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与多硫化锂之间产生强化学相互作用, 认为随结合能增加固硫作用越强, 进一步制备成电池 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{S75}$ 硫正极测试电池性能得到优异, 0.5C 倍率下, 循环 1500 圈, 衰减率为 0.04%, 验证了添加石墨型氮化碳有利于缓解穿梭效应提高循环稳定性; 考虑到电解质对正极材料的影响, LIANG 等^[63]计算了聚合氮化碳($\text{p-C}_3\text{N}_4$)与石墨烯对多硫化锂的结合能情况, 发现在 DME 电解液中 $\text{p-C}_3\text{N}_4$ 与多硫化物的结合能是石墨烯 2 倍, 作者认为 $\text{p-C}_3\text{N}_4$ 对多硫化物的结合是由于静电定位效应, 同时促进多硫化锂的氧化还原反应, 提高转换效率及活性材料利用率(见图 3(c))。

生物分子中带有 4 种 A、T、G、C 不同碱基的脱氧核苷酸作为模板吸附多硫化锂, 采用第一性原理计算显示在最易溶的 Li_2S_8 与基底间在氢键环境和结构张力有很多密切相关的电荷位点, 锂离子间和强大的孤对电子间的静电吸引力贡献了吸附能, 而 S_8^{2-} 和基底之间的形成稳定氢键^[64], 显示出对多硫化锂的亲合力较强。LI 等^[65]将 DNA 分子引入 CMK-3/S 正极, 计算多硫化物与 DNA 中的各种极性基团(氨基、亚氨基、磷酸、羰基、羟基等)之间的吸附作用, 结果吸附作用最强在 —P=O 和 —N— 一位点。

为改善常规的粘结剂(如 PVDF, 聚偏二氯乙烯)与多硫化物的亲和性效果差, WANG 等^[66]通过 DFT 计算发现聚(偏二氯乙烯-三氯乙烯)作为粘结剂对多硫化物具有更强吸附作用, 同时抑制穿梭效应。SHE 等^[67]通过含有不同官能团对粘结剂吸附 Li_2S 的吸附影响计算, 择优选择具有最强吸附能的粘结剂用于锂硫电池, 制备出的电池通过实验测定相对于传统的粘结剂电池性能得到提高。

综上所述, 采用第一性原理计算正极材料(碳质材料、金属化合物、其他材料等)与多硫化物之间结合强度, 通过对比数据大小判断吸附类型, 而化学吸附或物理吸附这两种作用相互协同提高正极材料导电性及储硫功能、抑制穿梭效应、提高容量和循环寿命, 但是锂硫电池实用化进程尚有一段距离, 需要利用第一

表 1 二维、三维材料与多硫化物的相互作用

Table 1 Interaction between two dimensions, three dimensional materials and polysulfides

Cathode	Dimension	Adsorption energy/eV						Ref
		S ₈	Li ₂ S ₈	Li ₂ S ₆	Li ₂ S ₄	Li ₂ S ₂	Li ₂ S	
V ₂ O ₅	2D				3.73			
MoO ₃					2.85			
TiO ₂		1.78						
Ti ₄ O ₇		1.28						
TiO ₂	3D				4.1–3.5			[41], [42]
Ti ₄ O ₇					4.2–3.8			[48], [49]
MnO ₂		1.60	4.68	3.86–5.15				[51]
MgO			1.87				5.71	
Al ₂ O ₃			3.54				7.12	
CeO ₂			2.07				6.33	
La ₂ O ₃			2.18				5.85	
CaO			1.54				5.49	
Zr ₂ S							2.70	
VS ₂				1.04			2.94	
TiS ₂	2D			1.02	1.54		2.99	
MoS ₂					0.77			
NbS ₂					1.80			[41], [42]
CoS ₂				1.01	1.97			[52], [53]
FeS	3D			0.87				[54], [56]
SnS ₂				0.80				
Ni ₂ S ₃				0.72				
Co ₉ S ₈					1.71	2.26	2.74	
VS							4.89	
TiCl ₂	2D				0.38			
Ti ₂ CF ₂			1.15	1.03	1.11			
Ti ₂ CO ₂					2.40			[42], [43]
TiC			3.68		1.89		2.75	[44], [45]
TiN		6.60						[46], [47]
WC			3.56					
VN				3.75				

性原理计算更大规模和高精度对锂硫电池的正极材料体系本质问题进行研究。

2 充放电机理

锂硫电池充放电过程中发生多步多相氧化还原反应及多电子离子的输运，充放电机理的电化学机理尚不清晰，实验层面上虽然采用原位手段表征但很难从原子尺度分析内在过程，而理论计算方面针对锂硫电

池的反应机理进行模拟和深入探讨却可以，目前第一性原理计算对锂硫电池反应过程中的放电机理研究主要从 4 个方面出发：首先是电压平台的计算；其次是计算反应物两端的结构信息及物相性质；再次是中间产物的模拟；最后对最终放电产物的确定。

首先计算得到的电池的电压值是与电池反应的自由能变化紧密联系的参量。在锂硫电池中电化学进程为多步多相的硫还原氧化过程，单质硫和金属锂在充放电过程中存在多硫化锂产物 Li₂S_x(x=1~8)，放反应过程中存在两次平台还是 3 次电压平台，仍存在异议，而

程中一个重要的中间产物。从 PARTOVI-AZAR 等^[81] 计算分子动力学角度研究 Li_2S_2 团簇的结构和拉曼光谱, 也认为 Li_2S_2 是放电过程中的中间产物, 并不是最终放电产物, 与 PARK 等^[70] 和 YANG 等^[79] 得到同样的结论。从以上的研究中表明目前多数研究者认同锂硫电池放电过程的最终产物为 Li_2S , Li_2S_2 为重要的中间产物, 虽然热力学理论研究中发现 Li_2S 更稳定, 介稳态下的动力学行为在电池使用中也非常重要, 所以不同体系下放电机理依然有所差异, 目前这一争论仍未解决。

目前采用第一性原理研究锂硫电池充放电过程中各种多硫化锂、多硫离子、自由基之间的相互转化反应过程的研究还相对匮乏, 需进一步加深探索。

3 锂离子的扩散

锂硫电池具有高功率密度, 外电路的电流密度一定匹配锂离子在电极内外的移动速率, 一般锂离子的扩散过程、扩散路径、能量势垒等与电池的倍率性能有直接联系。因此从微观上研究提高锂离子在材料中的扩散性质有利于提升电池的倍率性能。极稀低缺陷浓度中扩散系数如下^[82]:

$$D = a^2 g f x \nu \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_a}{kT}\right) \quad (1)$$

式中: a 是迁移距离; g 是几何结构因子; f 是对比因子; x 为调节扩散的缺陷浓度; ν 是有效振动频率; ΔE_a 为活化能垒。条件相同时, 锂离子的扩散由活化能垒决定。第一原理中应用(Nudged elastic band, NEB)方法确定两个稳定含锂结构为点间锂离子扩散的活化能垒, 进而判断扩散途径和扩散难易。

双层掺氮的纳米管中的锂离子扩散研究, 结果显示氮掺杂的碳纳米管不会改变锂离子的扩散路径, 但是扩散能垒从 9 eV 减少到 1 eV, 有利于锂离子自由扩散到氮掺杂 CNTs, 但硫原子却被束缚在其中, 源于硫原子和近氮原子间形成了强烈的化学吸附作用, 优化活性物质的使用, 提高倍率性能^[83]。锂离子在 5 种金属氧化物纳米粒子(MgO 、 Al_2O_3 、 CeO_2 、 La_2O_3 和 CaO)中的扩散路径和扩散能垒研究发现锂离子扩散能垒最大的是在 Al_2O_3 (110)面上, 为 MgO (100)的 3 倍, 对多硫化物 Al_2O_3 吸附最强但锂离子扩散最慢所以研究者认为 Al_2O_3 并不适合引入正极材料, 总结出了强吸附能、高比表面积和良好的表面输运能力才是良好金属氧化物添加剂的标准^[53]。采用 CI-NEB 方法研究锂离子在石墨烯和 6 种硫化物中的扩散, 结果显示石墨烯的能垒是 0.3 eV, 而 Ni_3S_2 、 SnS_2 、 FeS 的能

垒比 CoS_2 、 VS_2 、 TiS_2 的能垒稍大 0.1 eV, 发现扩散系数的大小影响着多硫化物氧化还原反应的速率, 扩散能垒越小, 扩散越快越有利于反应进行^[54]。含有 3d 轨道的过渡金属硫化物(ScS 、 TiS 、 VS 、 CrS 、 MnS 、 FeS 、 CoS 、 NiS 、 CuS 和 ZnS), 也研究了锂离子的扩散路径和扩散能垒, 扩散垒由大到小依次为 ZnO (0.63 eV)、石墨烯(0.31 eV)、 VS (0.22 eV)、 ScS (0.10 eV), 能垒越低, 扩散速率越快, 越有利于 Li_2S 均匀沉积^[58]。针对锂硫电池中放电产物 Li_2S 的研究发现, 锂离子扩散过程中电荷转移, 低浓度的锂离子扩散相对较慢^[84]。图 5 所示为锂离子在氧化物、硫化物及第一过渡金属硫化物中的扩散过程。

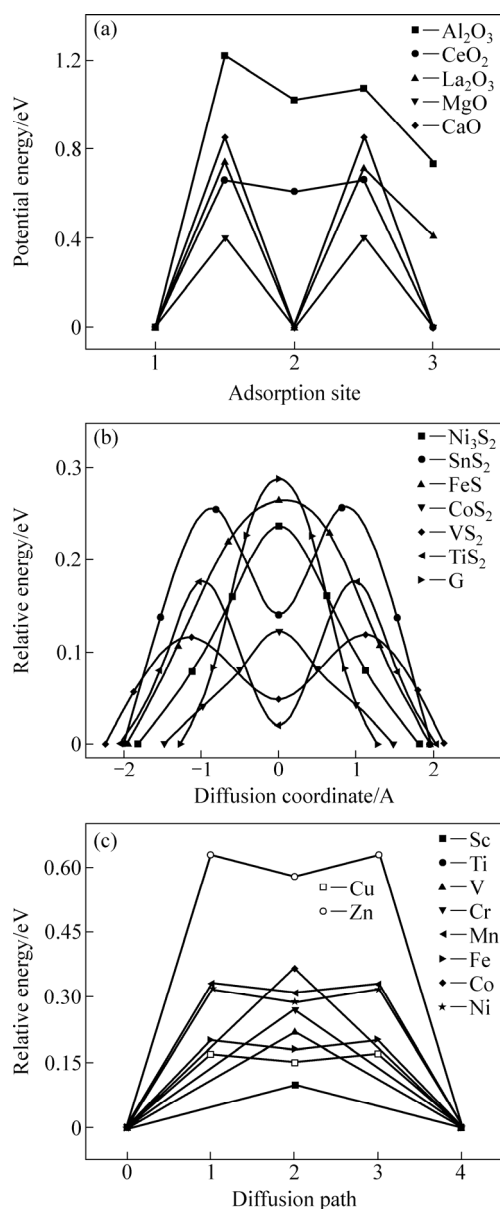


图 5 Li^+ 在氧化物^[53]、硫化物^[54]、第一 TMs 中的扩散^[58]

Fig. 5 Diffusion processes of Li ion on oxide^[53], sulfide^[54] and first Row TMs^[58]

4 电子结构

材料的电化学性能与电池正极材料的电子结构紧密相连, 电池的导电性能与微观的电子性质相关, 而通过分析微观的态密度可以定性预测正极材料与电解质界面的化学稳定性, 目前第一性原理主要从态密度、电荷密度积分和 Mulliken 布局分析 3 个方面来定性分析电子密度分布。

从电子电荷转移分析可以直观分析各种相互作用的本质区别(见图 6)。HOU 等^[41]计算了杂原子(N 和 O)掺杂的纳米带与 Li_2S_4 吸附前后不同位点的 Mulliken 电荷布局和对应的差分电荷密度, 结果显示 N 和 O 的电负性都比 F 的高, 会在碳晶格内形成共轭的 sp^2 的偶极矩, 有利于提高正极的导电性。ZHANG 等^[44]计算了 S_8 和 Li_2S_4 分别吸附在层状材料 V_2O_5 和 TiS_2 的差分电荷密度图和投影态密度, 结果显示 S_8 和抓固材料之间的电荷转移发生在各自内部, 二者之间没有电荷交换, 表明二者之间没有化学键形成, 相比之下对于 Li_2S_4 , 在锂原子和氧原子或者 S 原子之间电荷增加, 产生强化学键(对 TiS_2 形成 Li-S 键、 V_2O_5 形成 Li-O 键), 同时, 在 Li_2S_4 内部沿着 Li-S 键方向电子密度降低, 即弱化 Li-S 键(见图 7)。

从微观理论上研究 Li_2S 的电子结构性质有利于提升锂硫电池性能。KIM 等^[84]研究了 Li_2S 的电子结构和电荷转移机理, 表明是通过锂离子在各种可能的电荷载体上的空穴进行电荷传输; Li_2S 本身是具有大带隙的电子绝缘体, 内部电荷转移主要发生在带正电荷锂离子扩散过程中, 从 Li_2S 晶体结构中脱出会产生相对大的极化率导致锂离子转移相对缓慢。PENG 等^[27]研究吡啶型和四分氮掺杂碳基底与多硫化锂之间电荷

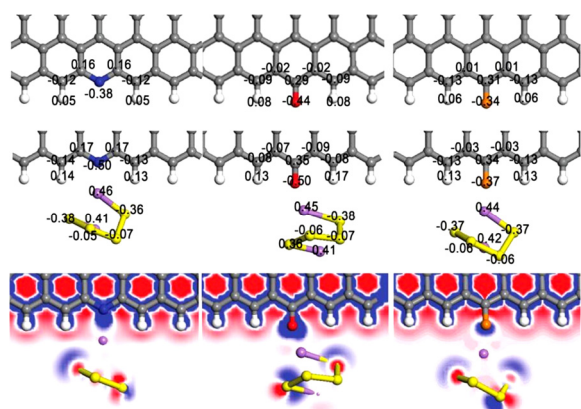


图 6 改性碳基底与多硫化物的 Mulliken 电荷分布^[41]

Fig. 6 Mulliken charge distribution of modified carbon substrate and polysulfide^[41]

密度分布, 发现锂离子倾向于有孤电子的吡啶型氮直接结合, 而对于四分氮, 锂离子易与相邻的碳原子结合形成局域 π 键, 显示这种界面耦合作用是由多硫化锂与氮掺杂型碳之间的电子转移行为产生(见图 8)。LIU 等^[85]研究了 Li_2S_2 电荷转移机理, 结果表明, 虽然 Li_2S_2 为半导体, 电子不能自由传递, 但可以通过缺陷(如锂空位和极化子)在电极和多硫化物之间传递电荷。提升正极材料的导电性有利于弥补单质硫导电性差的缺陷, 从而优化锂硫电池的电化学性能。

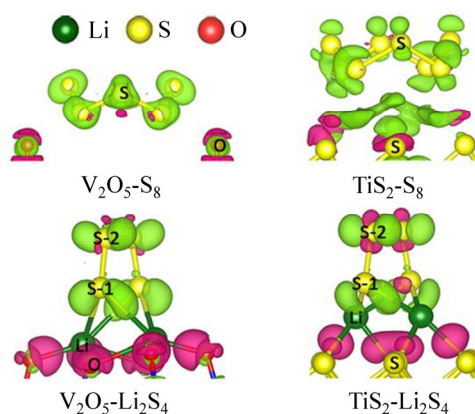


图 7 V_2O_5 、 TiS_2 与多硫化物差分电荷密度^[44]

Fig. 7 Charge transfers electric density between V_2O_5 or TiS_2 and polysulfide^[44]

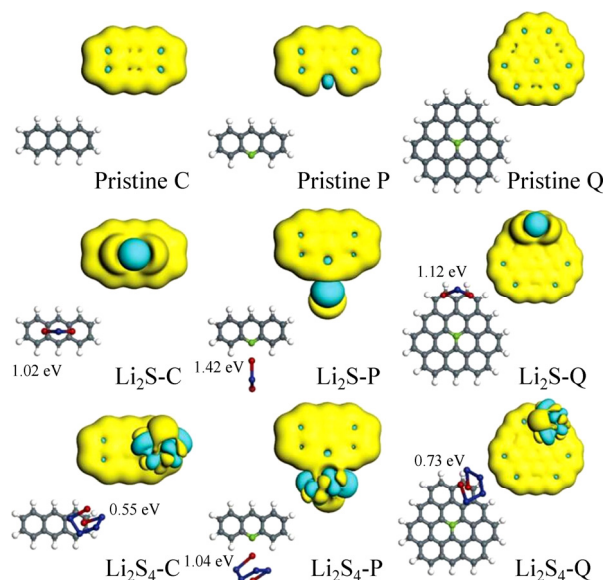


图 8 碳基底与多硫化物电荷密度的分布^[27]

Fig. 8 Distribution of electric density between carbon substrate and polysulfide^[27]

5 结语

1) 针对锂硫电池穿梭效应, 研究多硫化物与正极

材料(掺杂碳材料、金属化合物、其他新型材料)之间的吸附作用,有物理吸附作用使多硫化物限域在碳质材料内,也会与多硫化物产生化学键合作用,这两种作用相互协同提高碳质材料导电性及储硫功能、抑制穿梭效应、提高容量和循环寿命。

2) 从多硫化锂微观状态理解充放电机理及多步多相电子离子过程中的充放电速率和电压平台,发现不仅多硫化物分子、锂离子参与氧化还原反应,同时发现硫的自由基也起作用,还需进一步加深对多硫化物分子、离子、自由基之间理论研究探索。

3) 根据锂离子在各种含碳、金属化合物等复合正极微观界面的扩散过程,研究扩散路径、扩散能垒及系数,发现锂离子在层状材料中扩散能垒低、扩散速度快,且单层结构扩散能垒最低,优于体相材料,但并未找到普适规则确定扩散路径,需进一步扩大数据来寻找规律。

4) 计算材料的电子结构可以得到电子传导特性,通过定性分析电荷密度分布情况可以判定化学键合情况,但定量的电子转移数目还有待加大研究深度。随着全球范围内“材料基因组”计划的启动,缩短研发周期和降低开发成本,第一性原理会更广泛应用到储能材料领域中。尤其对于正处在研发阶段的锂硫电池,将第一性原理与实验相结合是解决锂硫电池中存在瓶颈问题的有效途径。为推进高性能的锂硫电池实用化,还需通过第一性原理深入理解宏观性能与微观机理的内在联系。

REFERENCES

- [1] BRUCE P G, FEEUNBERGER S A, HARDWICK L J, TARASCON J M. Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage[J]. *Nature Materials*, 2012, 11(1): 19–29.
- [2] GOODENOUGH J B, PARK K S. The Li-ion rechargeable battery: A perspective[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(4): 1167–1176.
- [3] MANTHIRAM A, FU Y, CHUNG S H, ZU C, SU Y S. Rechargeable lithium-sulfur batteries[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(23): 11751–11787.
- [4] CHEN X, HOU T Z, PENG H J, CHENG X B, HUANG J Q, ZHANG Q. Review on the applications of first-principles calculation in lithium-sulfur batteries[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2017, 6(3): 500–521.
- [5] LIM J P, YUN J, CHAR K. Recent approaches for the direct use of elemental sulfur in the synthesis and processing of advanced materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(11): 3249–3258.
- [6] FANG X, PENG H. A revolution in electrodes: Recent progress in rechargeable lithium-sulfur batteries[J]. *Small*, 2015, 11(13): 1488–1511.
- [7] CHEN R, ZHAO T, WU F. From a historic review to horizons beyond: lithium-sulphur batteries run on the wheels[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(1): 18–33.
- [8] XU G, DING B, PAN J, NIE P, SHEN L, ZHANG X. High performance lithium-sulfur batteries: Advances and challenges[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(32): 12662–12676.
- [9] PANG Q, LIANG X K, WOK C Y, NAZAR L F. Review—the importance of chemical interactions between sulfur host materials and lithium polysulfides for advanced lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 162(14): 2567–2576.
- [10] LIU M N, YE F M, LI W F, LI H F, ZHANG Y G. Chemical routes toward long-lasting lithium/sulfur cells[J]. *Nano Research*, 2016, 9(1): 94–116.
- [11] 袁 艳, 陈白珍, 陈 亚. 锂/硫电池用纳米硫的液相沉积法制备及性能[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(10): 2863–2867. YUAN Yan, CHEN Bai-zhen, CHEN Ya. Preparation and characterization of sulfur nanomaterial by liquid phase precipitation method for Li/S battery[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(10): 2863–2867.
- [12] ONG S P, CHEVRIER V L, HAUTIER G, JAIN A, MOORE C, KIM S. Voltage stability and diffusion barrier differences between sodium-ion and lithium-ion intercalation materials[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(9): 3680–3688.
- [13] 沈 丁, 杨绍斌, 李思南, 孙 闻, 唐树伟. 基于第一性原理 Sn-Li 合金嵌锂性能和弹性性能的计算与预测[J]. *中国有色金属学报*, 2017, 27(2): 282–288. SHEN Ding, YANG Shao-bin, LI Si-nan, SUN Wen, TANG Shu-wei. Calculation and prediction of lithium insertion properties and elastic properties for Sn-Li alloy based on first-principle[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2017, 27(2): 282–288.
- [14] LIANG J, SUN Z H, LI F, CHENG H M. Carbon materials for Li-S batteries: Functional evolution and performance improvement[J]. *Energy Storage Materials*, 2016, 2: 76–106.
- [15] 张 强, 程新兵, 黄佳琦, 彭翔杰, 魏 飞. 碳质材料在锂硫电池中的应用研究进展[J]. *新型炭材料*, 2014, 29(4): 241–264. ZHANG Qiang, CHENG Xin-bing, HUANG Jia-qi, PENG Hong-jie, WEI Fei. Review of carbon materials for advanced lithium-sulfur batteries[J]. *New Carbon Materials*, 2014, 29(4): 241–264.
- [16] 李 涛, 洪 波, 曹华伟, 刘业翔, 闫霄林, 黄子欣. 涂碳铝箔在锂硫电池中的应用[J]. *中国有色金属学报*, 2017, 27(4): 732–738. LI Tao, HONG Bo, CAO Hua-wei, LIU Ye-xiang, YAN Xiao-lin, HUANG Zi-xin. Application of carbon-coated aluminum foil for Li-S secondary batteries[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous*

- Metals, 2017, 27(4): 732–738.
- [17] XI K, CHEN B G, LI H L, XIE R S, GAO C L, ZHANG C, KUMAR R, VROBERTSON J. Soluble polysulphide sorption using carbon nanotube forest for enhancing cycle performance in a lithium-sulphur battery[J]. *Nano Energy*, 2015, 12: 538–546.
- [18] WU F, SHI L, MU D, XU H, WU B. A hierarchical carbon fiber/sulfur composite as cathode material for Li-S batteries[J]. *Carbon*, 2015, 86:146–155.
- [19] YU M, LI R, WU M, SHI G. Graphene materials for lithium-sulfur batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2015, 1: 51–73.
- [20] JI L, RAO M, ZHENG H, ZHANG L, LI Y, DUAN W, GUO J, CAIRNS E J, ZHANG Y. Graphene oxide as a sulfur immobilizer in high performance lithium sulfur cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(46): 18522–18525.
- [21] XIN S, GUO Y G, WAN L J. Nanocarbon networks for advanced rechargeable lithium batteries[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2012, 45(10): 1759–1769.
- [22] 杨绍斌, 李思南, 沈 丁, 唐树伟, 孙 闻, 陈跃辉. 双空位缺陷双层石墨烯储钠性能的第一性原理研究[J]. *物理化学学报*, 2017, 33(3): 520–529.
- YANG Shao-Bin¹, LI Si-Nan, SHEN Ding, TANG Shu-wei, SUN Wen, CHEN Yue-Hui. First-principles study of Na storage in bilayer graphene with double vacancy defects[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2017, 33(3): 520–529.
- [23] ZHAO W, CHEN P, TANG P, LI Y, WU J, DUAN W. Sulfur immobilization and lithium storage on defective graphene: A first-principles study[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(4): 043901.
- [24] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865.
- [25] LIANG Z, FAN X, SINGH D J, ZHENG W T. Adsorption and diffusion of Li with S on pristine and defected graphene[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(45): 31268–31276.
- [26] JAND S P, CHEN Y, KAGHAZCHI P. Comparative theoretical study of adsorption of lithium polysulfides (Li_2S_x) on pristine and defective graphene[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 308: 166–171.
- [27] PENG H J, HOU T Z, ZHANG Q, HUANG J Q, CHENG X B, GUO M Q, YUAN Z, HE L Y, WEI F. Strongly coupled interfaces between a heterogeneous carbon host and a sulfur-containing guest for highly stable lithium-sulfur batteries: Mechanistic insight into capacity degradation[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2014, 1(7): 1400227–1400236.
- [28] HOU T Z, PENG H J, HUANG J Q, ZHANG Q, LI B. The formation of strong-couple interactions between nitrogen-doped graphene and sulfur/lithium (poly) sulfides in lithium-sulfur batteries[J]. *2D Materials*, 2015, 2(1): 014011.
- [29] CHEN J J, YUAN R M, FENG J M, ZHANG Q, HUANG J X, FU G, ZHENG M S, REN B, DONG Q F. Conductive lewis base matrix to recover the missing link of Li_2S_8 during the sulfur redox cycle in Li-S battery[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(6): 2048–2055.
- [30] YOO J T, CHO S J, JUNG G Y, KIM S H, CHOI K H, KIM J H, LEE C K, KWAK S K, LEE S Y. COF-net on CNT-net as a molecularly designed hierarchical porous chemical trap for polysulfides in lithium-sulfur batteries[J]. *Nano letters*, 2016, 16(5): 3292–3300.
- [31] YIN L C, LIANG J, ZHOU G M, LI F, SAITO R, CHENG H M. Understanding the interactions between lithium polysulfides and N-doped graphene using density functional theory calculations[J]. *Nano Energy*, 2016, 25: 203–210.
- [32] WANG Z, DONG Y F, LI H J, ZHAO Z B, WU H B, HAO C, LIU S H, QIU J S, LOU X W. Enhancing lithium-sulphur battery performance by strongly binding the discharge products on amino-functionalized reduced graphene oxide[J]. *Nature Communications*, 2014(5): 5002–5009.
- [33] RAO D, WANG Y, ZHANG L, YAO S, QIAN X, XI X, XIAO K, DENG K, SHEN X, LU R. Mechanism of polysulfide immobilization on defective graphene sheets with N-substitution[J]. *Carbon*, 2016, 110: 207–214.
- [34] LI S, MOU T, REN G, WARZYWODA J, WANG B, FAN Z. Confining sulfur species in cathodes of lithium-sulfur batteries: insight into nonpolar and polar matrix surfaces[J]. *ACS Energy Letters*, 2016, 1(2): 481–489.
- [35] WANG B, ALHASSAN S M, PANTELIDES S T. Formation of large polysulfide complexes during the lithium-sulfur battery discharge[J]. *Physical Review Applied*, 2014 2(3): 034004.
- [36] LI F, SU Y, ZHAO J. Shuttle inhibition by chemical adsorption of lithium polysulfides in B and N co-doped graphene for Li-S batteries[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(36): 25241–25248.
- [37] XU N, QIAN T, LIU X, LIU J, CHEN Y, YAN C. Greatly suppressed shuttle effect for improved lithium sulfur battery performance through short chain intermediates[J]. *Nano letters*, 2016, 17(1): 538–543.
- [38] GU X, TONG C, LAI C, QIU J, HUANG X, YANG W, WEN B, LIU L, HOU Y, ZHANG S. A porous nitrogen and phosphorous dual doped graphene blocking layer for high performance Li-S batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(32): 16670–16678.
- [39] JIN C, ZHANG W, ZHUANG Z, WANG J, HUANG H, GAN Y, XIA Y, LIANG C, ZHANG J, TAO X. Enhanced sulfide chemisorption using boron and oxygen dually doped multi-walled carbon nanotubes for advanced lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(2): 632–640.

- [40] WANG X, GAO Y, WANG J, WANG Z, CHEN L. Chemical adsorption: Another way to anchor polysulfides[J]. *Nano Energy*, 2015, 12: 810–815.
- [41] HOU T Z, CHEN X, PENG H J, HUANG J Q, LI B Q, ZHANG Q, LI B. Design principles for heteroatom-doped nanocarbon to achieve strong anchoring of polysulfides for lithium-sulfur batteries[J]. *Small*, 2016, 12(24): 3283–3291.
- [42] ANASORI B, LUKATSKAYA M R, GOGOTSI Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage[J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2: 16098.
- [43] SEH Z W, YU J H, LI W, HSU P-C, WANG H, SUN Y, YAO H, ZHANG Q, CUI Y. Two-dimensional layered transition metal disulfides for effective encapsulation of high-capacity lithium sulphide cathodes[J]. *Nature Communications*, 2014, 55017.
- [44] ZHANG Q F, WANG Y, SEH Z. W, FU Z, ZHANG R, CUI Y. Understanding the anchoring effect of two-dimensional layered materials for lithium-sulfur batteries[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(6): 3780–3786.
- [45] SIM E S, YI G S, JE M, LEE Y, CHUNG Y C. Understanding the anchoring behavior of titanium carbide-based MXenes depending on the functional group in Li S batteries: A density functional theory study[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 342: 64–69.
- [46] PENG H J, ZHANG G, CHEN X, ZHANG Z W, XU W T, HUANG J Q, ZHANG Q. Enhanced electrochemical kinetics on conductive polar mediators for lithium-sulfur batteries[J]. *Angewandte Chemie*, 2016, 128(42): 13184–13189.
- [47] SALEM H A, CHITTURI V R, BABU G, SABTANA J A, GOPALAKRISHNAN D, ARAVA L M R. Stabilizing polysulfide-shuttle in a Li-S battery using transition metal carbide nanostructures[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(111): 110301–110306.
- [48] SUN Z, ZHANG J, YIN L, HU G, FANG R, CHENG H M, LI F. Conductive porous vanadium nitride/graphene composite as chemical anchor of polysulfides for lithium-sulfur batteries[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 14627.
- [49] JEONG T G, CHOI D S, SONG H, CHOI J, PARK S A, OH S. H, KIM H, JUNG Y, KIM Y T. Heterogeneous catalysis for lithium-sulfur batteries: Enhanced rate performance by promoting polysulfide fragmentations[J]. *ACS Energy Letters*, 2017: 327–333.
- [50] TAO X Y, WANG J G, YING Z G, CAI Q X, ZHENG G Y, GAN Y P, HUANG H B, XIA Y, LIANG C, ZHANG W K, CUI Y. Strong sulfur binding with conducting magnéli-phase $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ nanomaterials for improving lithium-sulfur batteries[J]. *Nano letters*, 2014, 14(9): 5288–5294.
- [51] WANG X, LI G, LI J, ZHANG Y, AHN W, YU A, CHEN Z. Structural and chemical synergistic encapsulation of polysulfides enables ultralong-life lithium-sulfur batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(8): 2533–2538.
- [52] CHEN Y, LU S T, ZHOU J, WU X H, QIN W, OGOKE O, WU G. 3D graphene framework supported Li_2S coated with ultra-thin Al_2O_3 films: binder-free cathodes for high-performance lithium sulfur batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(1): 102–112.
- [53] TAO X, WANG J, LIU C, WANG H, YAO H, ZHENG G, SEH Z. W, CAI Q, LI W, ZHOU G, ZU C, CUI Y. Balancing surface adsorption and diffusion of lithium-polysulfides on nonconductive oxides for lithium-sulfur battery design[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 11203.
- [54] ZHOU G, TIAN H, JIN Y, TAO X, ZHANG R, SEH ZW, ZHUO D, LIU Y, SUN J, ZHAO J ZU C X, WU S C, ZHANG Q F, CUI Y. Catalytic oxidation of Li_2S on the surface of metal sulfides for Li-S batteries[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2017, 114(5): 840–845.
- [55] PANG Q, KUNDU D, NAZAR L F. A graphene-like metallic cathode host for long-life and high-loading lithium-sulfur batteries[J]. *Materials Horizons*, 2016, 3(2): 130–136.
- [56] YUAN Z, PENG H J, HOU T Z, HUANG J Q, CHEN C M, WANG D W, CHENG X B, WEI F, ZHANG Q. Powering lithium-sulfur battery performance by propelling polysulfide redox at sulfiphilic hosts[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(1): 519–527.
- [57] KAMPHAUS E P, BALBUENA P B. Long-chain polysulfide retention at the cathode of Li-S batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(8): 4296–4305.
- [58] CHEN X, PENG H J, ZHANG R, HOU T Z, HUANG J Q, LI B, ZHANG Q. An analogous periodic law for strong anchoring of polysulfides on polar hosts in lithium sulfur batteries: S- or Li-binding on first-row transition-metal sulfides?[J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(4): 795–801.
- [59] ZHAO J, YANG Y, KATIYAR R S, CHEN Z. Phosphorene as a promising anchoring material for lithium-sulfur batteries: A computational study[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(16): 6124–6130.
- [60] SUN J, SUN Y, PASTA M, ZHOU G, LI Y, LIU W, XIONG F, CUI Y. Entrapment of polysulfides by a black-phosphorus-modified separator for lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(44): 9797–9803.
- [61] LIAO K, MAO P, LI N, HAN M, YI J, HE P, SUN Y, ZHOU H. Stabilization of polysulfides via lithium bonds for Li-S batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(15): 5406–5409.
- [62] PANG Q, NAZAR L F. Long-life and high-areal-capacity Li-S batteries enabled by a light-weight polar host with intrinsic polysulfide adsorption[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(4): 4111–4118.
- [63] LIANG J, YIN L, TANG X, YANG H, YAN W, SONG L, CHENG H. M, LI F. Kinetically enhanced electrochemical redox of polysulfides on polymeric carbon nitrides for improved lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 38: 25193–25201.

- [64] JI Z, HAN B, LI Q, ZHOU C, GAO Q, XIA K, WU J. Anchoring lithium polysulfides via affinitive interactions: Electrostatic attraction hydrogen bonding or in parallel? [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(35): 20495–20502.
- [65] LI Q, ZHOU C, JI Z, HAN B, FENG L, WU J. High-performance lithium/sulfur batteries by decorating CMK-3/S cathodes with DNA [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(14): 7241–7247.
- [66] WANG H, SENCADAS V, GAO G, GAO H, DU A, LIU H, GUO Z. Strong affinity of polysulfide intermediates to multi-functional binder for practical application in lithium-sulfur batteries [J]. *Nano Energy*, 2016, 26: 722–728.
- [67] SEH Z W, ZHANG Q, LI W, ZHENG G, YAO H, CUI Y. Stable cycling of lithium sulfide cathodes through strong affinity with a bifunctional binder [J]. *Chemical Science*, 2013, 4(9): 3673–3677.
- [68] WANG L, ZHANG T, YANG S, CHENG F, LIANG J, CHEN J. A quantum-chemical study on the discharge reaction mechanism of lithium-sulfur batteries [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2013, 22(1): 72–77.
- [69] SHANG S, WANG Y, GUAN P, WANG W Y, FANG H, ANDERSON T, LIU Z K. Insight into structural elastic phonon and thermodynamic properties of α -sulfur and energy-related sulfides: A comprehensive first-principles study [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(15): 8002–8014.
- [70] PARK H, KOH H S, SIEGEL D J. First-Principles Study of Redox End Members in Lithium-Sulfur Batteries [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(9): 4675–4683.
- [71] ASSARY R S, CURTISS L A, MOORE J S. Toward a molecular understanding of energetics in Li-S batteries using nonaqueous electrolytes: A high-level quantum chemical study [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(22): 11545–11558.
- [72] LIU Z, HUBBLE D, BALBUENA P B, MUKHERJEE P P. Adsorption of insoluble polysulfides Li_2S_x ($x=1-2$) on Li_2S surfaces [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(14): 9032–9039.
- [73] PASCAL T A, WUJCIK K H, VELASCO V J, WU C, TERAN A. A, KAPILASHRAMI M, CABANA J, GUO J, SALMERON M, BALSARA N, PRENDERGAST D. X-ray absorption spectra of dissolved polysulfides in lithium-sulfur batteries from first-principles [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(9): 1547–1551.
- [74] PASCAL T A, PEMMARAJU C D, PRENDERGAST D. X-ray spectroscopy as a probe for lithium polysulfide radicals [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(12): 7743–7753.
- [75] VIJAYAKUMAR M, GOVIND N, WALTER E, BURTON S. D, SHUKLA A, DEVARAJ A, XIAO J, LIU J, WANG C, KARIM A, THEVUTHASAN S. Molecular structure and stability of dissolved lithium polysulfide species [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(22): 10923–10932.
- [76] WUJCIK K H, PASCAL T A, PEMMARAJU C D, DEVAUX D, STOLTE W C, BALSARA N P, PRENDERGAST D. Characterization of polysulfide radicals present in an ether-based electrolyte of a lithium-sulfur battery during initial discharge using in situ X-ray absorption spectroscopy experiments and first-principles calculations [J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(16): 150285.
- [77] SEE K A, MICHAL L, GRIFFIN J M, BRITTO S, MATTHEWS P D, EMLY A, VEN A V D, WRIGHT D S, MORRIS A, GREY C P, SESHASRI R. Ab initio structure search and in Situ ^7Li NMR studies of discharge products in the Li-S battery system [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(46): 16368–16377.
- [78] YANG G C, YANG J H. Insight into the role of Li_2S_2 in Li-S batteries: A first-principles study [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(16): 8865–8869.
- [79] PAOLELLA A, ZHU W, MARCEAU H, KIM C, FENG Z, LIU D, GAGNON C, TROTTIER J, ABDELBAST G, HOVINGTON P, VIJH A, DEMOPOULOS G. P, ARMAND M, ZAGHIB K. Transient existence of crystalline lithium disulfide Li_2S_2 in a lithium-sulfur battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 325: 641–645.
- [80] FENG Z, KIM C, VIJH A, ARMAND M, BEVAN K. H, ZAGHIB K. Unravelling the role of Li_2S_2 in lithium-sulfur batteries: A first principles study of its energetic and electronic properties [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 272: 518–521.
- [81] PARTOVI-AZAR P, KÜHNE T D, KAGHAZCHI P. Evidence for the existence of Li_2S_2 clusters in lithium-sulfur batteries: Ab initio Raman spectroscopy simulation [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(34): 22009–22014.
- [82] MENG Y S, ARROYO D, DOMPABLO M E. First principles computational materials design for energy storage materials in lithium ion batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2009, 2(6): 589–609.
- [83] WANG Z, NIU X, XIAO J, WANG C, LIU J, GAO F. First principles prediction of nitrogen-doped carbon nanotubes as a high-performance cathode for Li-S batteries [J]. *RSC Advances*, 2013, 3(37): 16775–16780.
- [84] KIM D H, LEE B, PARK K Y, KISUK K. First-principles study on the charge transport mechanism of lithium sulfide (Li_2S) in lithium-sulfur batteries [J]. *Chemistry An Asian Journal*, 2016, 11(8): 1288.
- [85] LIU Z, BALBUENA P B, MUKHERJEE P P. Revealing charge transport mechanisms in Li_2S_2 for Li-sulfur batteries [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(7): 1324–1330.

Applications of first-principles in cathode material of lithium-sulfide batteries

CHEN Yue-hui^{1,2}, YANG Shao-bin¹, LI Si-nan¹, DONG Wei¹, SHEN Ding¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China;

2. College of Science, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

Abstract: Lithium-sulfur (Li-S) batteries are widely regarded as the most promising generation of energy storage systems, but the technical bottlenecks of Li-S batteries have made it difficult to make them practical. The global “Material Genome Initiative” promotes the widespread use of first-principles in energy-storage materials. The recent application of the first-principles in cathode materials, including the influences of adsorption effect of polysulfide, charging-discharging mechanism, lithium ions diffusion and electronic structure on the performances of Li-S batteries, such as shuttle effect, the capacity and cycle stability were reviewed. Combined macro performance and micro essentials by first-principles calculations, the application prospects of Li-S batteries were given to provide a reference for further design of sulfur cathode materials.

Key words: lithium-sulfur battery; first-principle; cathode material

Foundation item: Project(51274119) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2017-07-24; **Accepted date:** 2017-11-15

Corresponding author: YANG Shao-bin; Tel: +86-418-3352741; E-mail: lgdysb@163.com

(编辑 李艳红)