

VS₂ 作为锂离子电池负极材料的第一性原理研究*

周斌 肖事成 王一楠 张晓毓 钟雪

马丹 戴赢 范志强 唐贵平†

(长沙理工大学物理与电子科学学院, 长沙 410114)

(2023 年 10 月 22 日收到; 2024 年 3 月 28 日收到修改稿)

随着对锂离子电池 (LIBs) 性能要求的提高, 研究开发锂离子电池的新型电极尤显重要. 本文采用第一性原理计算研究二硫化钒 (VS₂) 作为锂离子电池负极材料的可能性. 计算结果表明: VS₂ 具有金属性, 费米能级附近的态密度主要来源于钒的 3d 轨道及硫的 3p 轨道; Li 在 VS₂ 单层中优先吸附钒 (V) 的顶位, Li 在 VS₂ 表面具有非常好的扩散性, 扩散势垒仅为 0.20 eV, 低于石墨烯, 表明 Li 能够较快地迁移, 有利于 LIB 快速充电-放电过程; VS₂ 机械性能良好, 杨氏模量为 96.82 N/m, 且吸附 Li 后的杨氏模量与泊松比都未减小, 表明 VS₂ 在吸附 Li 以及 Li 离子扩散迁移过程中, 刚性并不会降低; 并且计算得到 VS₂ 的电池容量 (466 mAh/g) 比石墨烯更高. 研究表明 VS₂ 具有出色的导电性能和优异的机械刚性及较高的理论容量, 是一种非常有前景的锂离子电池负极材料.

关键词: 锂离子电池, 吸附能, 第一性原理**PACS:** 31.15.A-, 68.65.-k, 73.20.Hb**DOI:** 10.7498/aps.73.20231681

1 引言

锂离子电池是目前最重要的可充电储能设备之一. 在经济和可持续电化学储能设备需求的推动下, 人们对具有更好规格容量、循环稳定性、高倍率能力和安全性的锂离子电池 (LIBs) 的需求日益迫切, 这也进一步刺激了电极材料研究的发展^[1].

二维 (2D) 纳米材料的范围不仅限于石墨烯, 还包括诸如 BN, MoS₂ 等多种非碳单层材料, 这些材料已经通过实验得到验证, 并在诸如电子学、能源存储等领域展示了潜在应用^[2]. 在这些二维材料中, 二硫化钼 (MoS₂) 作为一种潜在的锂离子电池电极材料备受关注. 经过实验验证, MoS₂ 作为锂离子电池负极可表现出良好的性能, 尤其是在比容量方面显示出相对较高的水平^[3]. 理论研究指出, 具有低扩散势垒的 MoS₂ 单层能够稳定地吸附锂

离子^[4]. 然而, MoS₂ 单层本身是一种半导体材料, 其带隙相当大, 约为 1.80 eV^[5], 这种特性限制了其导电性, 从而使其在电化学方面的性能受到了限制. 尽管理论上已经证明, 通过将二维 MoS₂ 纳米带切割成锯齿状结构可以将其转变为金属^[6], 从而显著增强了与锂离子的相互作用, 且不会牺牲锂离子的迁移性能^[4]. 然而, 目前 MoS₂ 纳米带的大规模生产仍面临着巨大的挑战.

二硫化钒 (VS₂) 是一种层状过渡金属二硫族化合物 (LTMDs) 材料, 其晶体结构类似于 MoS₂. 其由钒 (V) 和硫 (S) 原子组成, 其中 V 原子形成一个八面体配位的结构, 而 S 原子则形成二维的硫层. 该材料的电荷密度波 (CDW) 特性和电子结构的多样性使其在 20 世纪 70 年代被发现. 由于大部分层状过渡金属二硫族化合物的电子传递效率较差, 使得其电化学性能较差. 为提高电化学性能, 寻找

* 国家自然科学基金面上项目 (批准号: 12074046) 和柔性电子材料基因工程湖南省重点实验室资助的课题.

† 通信作者. E-mail: guipingtang@163.com

具有金属性质的 LTMDs 已成为一种解决方案. 具有金属性的二硫化钒 (VS_2) 是典型的 LTMDs 家族成员之一, 可望在离子电池中作为负极增强循环过程的电子传输^[7]. 大块的 VS_2 由多个单层 VS_2 相互堆叠形成, 而单层 VS_2 由一层钒原子夹在两层硫原子中间组成. 层间距离较大, 有利于离子在插入和脱插入过程中的扩散.

然而, 尽管其具有独特的物理和化学性质, 但在过去的十年中, 二硫化钒并没有得到太多的关注, 主要是因为其制备过程相对困难^[8]. 通常采用气相转移法或物理气相沉积法等方法来制备二硫化钒单晶, 这些方法需要很高的温度、真空度和反应气氛, 并且制备出来的样品通常很小^[9].

尽管如此, 近些年来, 随着实验技术的不断发展, 关于二硫化钒的研究又逐渐得到了重视. 研究人员们利用先进的材料合成和表征手段, 通过改变制备条件来获得更好的纯度和晶体质量, 从而使其性能得到更好的展现. 这些研究为二硫化钒的应用提供了更多可能性, 例如在能源存储、光催化、传感器等领域^[10,11].

在一项 2011 年的研究中, 研究人员在实验中成功地将大块 VS_2 剥离成单层数少于 5 个的超薄纳米片^[12]. 值得注意的是, 单层 VS_2 存在两种主要的结构, 分别是基于 V 和 S 原子不同配位构型的六角形单层 VS_2 (记为 H 相) 和三角形单层 VS_2 (记为 T 相). 理论分析表明, H 相单层 VS_2 的能级相较于 T 相低 43 meV, 这表明 H 相结构为基态^[13,14]. 因此, 我们重点研究用作 LIB 负极材料的 H 相单层 VS_2 的结构和电子性能.

电池在充放电过程中, 由于锂化/脱锂过程会产生电池体积膨胀和收缩的情况, 可能导致负极断裂或负极形貌变化, 最终导致大量容量损失和循环不良. Yu 等^[15] 通过单层 VS_2 的电学性能进行分析, 计算出锂离子电池的理论容量, 但对于 VS_2 的机械性能没有做详细说明. 在实际情况下, 以 VS_2 作为电极材料时, 往往是多层 VS_2 堆叠在一起, 只计算单层的 VS_2 与实际情况有较大的差别. 通过计算 VS_2 的杨氏模量, 分析 VS_2 的机械性能, 构建了双层 VS_2 , 确定最大能够吸附锂离子数量, 分析其电池容量和体积变化.

为研究 VS_2 作为离子电池电极的导电性能和结构稳定性, 本文采用第一性原理密度泛函理论方法进行理论研究, 计算研究 VS_2 几何结构的稳定

性、结构刚度、吸附能、离子迁移势能、电池容量.

2 计算方法与模型

2.1 计算方法

本文计算使用基于密度泛函理论 (DFT)^[16,17] 第一性原理方法的 Quantum ATK 软件包, 研究了 Li 原子在 VS_2 结构表面吸附性质、态密度、电子性质及迁移路径、杨氏模量及理论容量. 计算时选取投影缀加波赝势 (PAW) 和局域密度近似 (LDA) 分别计算电子、离子相互作用情况和电子交换相关情况. 布里渊区采用 $3 \times 3 \times 1$ 点进行采样, 能量的收敛精度为 10^{-5} eV, 力的收敛标准为 0.01 eV/Å, 为减小层间的相互作用, 真空层取为 20 Å.

本文分别计算 Li 原子在 VS_2 表面硫 (S) 的空位 (H) 与桥位 (B)、及钒 (V) 的顶位 (T) 吸附后的吸附能, 吸附能由下面公式得到:

$$E_{\text{ad}} = \frac{E_{\text{VS}_2+\text{Li}} - E_{\text{VS}_2} - nE_{\text{Li}}}{n}, \quad (1)$$

式中 $E_{\text{VS}_2+\text{Li}}$ 是吸附 Li 原子后 VS_2 总能量, E_{VS_2} 是吸附前 VS_2 总能量, E_{Li} 是 Li 原子的总能量, n 是 Li 原子的个数.

采用受激弹性带 (nudged elastic band, NEB) 方法计算 Li 原子在 VS_2 表面空位 (H)、桥位 (B) 两个位点间的迁移路径, 在初始和最终态之间创建一系列中间态 (插值态), 来构建整个反应路径. 在计算中, 插值态上的原子受激并相互影响, 从而在能量最小化的同时确定反应过程的势垒和最低能垒路径. 通过计算每个插值态上的原子位置和能量, 得到整个反应路径的势垒和反应坐标.

根据广义近似的 DFT 方法, 可以通过应变-应力近似线性区域的计算来获得材料的各弹性常数. 在这种方法中, 应力和应变张量都是对称的 3×3 矩阵, 因此我们可以使用 Voigt 符号将其更紧凑地表示为 6 维向量:

应力向量:

$$\sigma = (\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}, \sigma_{yz}, \sigma_{xz}, \sigma_{xy}),$$

应变向量:

$$\epsilon = (\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}, \epsilon_{zz}, 2\epsilon_{yz}, 2\epsilon_{xz}, 2\epsilon_{xy}).$$

材料的应力向量对于给定应变向量的线性响应可以表示为

$$\sigma = C \cdot \varepsilon, \quad (2)$$

其中 C 是一个对称的 6×6 矩阵, 包含了弹性常数. 根据晶体对称性, 我们可以进一步减少独立弹性常数的数量.

弹性常数矩阵 C 的具体形式如下:

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_2 & \varepsilon_3 & \varepsilon_4 & \varepsilon_5 & \varepsilon_6 \end{pmatrix}^T.$$

要获取弹性常数, 需要应用小变形原理, 即沿着选定的应变向量对模拟单元进行扰动, 并计算得到结果应力向量. 线性应力贡献可以通过拟合每个 Voigt 应力分量和相应的应变曲线来得到. 然后, 通过解一个最小二乘线性方程组, 结合晶体对称性, 可以得到独立的弹性常数.

2.2 结构模型

与其他过渡金属二硫化物 (TMD) 类似, VS_2 单层呈现三明治状结构, V 层夹在两个 S 层之间. 一般来说, VS_2 有两种多晶型, 包括三角 (T) 相和六方 (H) 相, 这两种多晶型都对温度的变化和 VS_2 层数的变化敏感. 在室温下, VS_2 单层更倾向于以 H 相结晶^[14]. 因此, 本研究基于 H 相结构, 在 H 构型 VS_2 单层的优化结构中 (图 1(a)), 一个晶胞包含一个 V 原子和两个 S 原子, 晶格参数为 $a = b = 3.16 \text{ \AA}$.

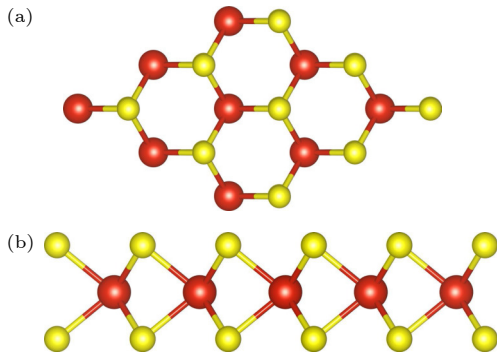


图 1 (a) H - VS_2 的 $3 \times 3 \times 1$ 结构俯视图; (b) H - VS_2 的 $3 \times 3 \times 1$ 结构侧视图

Fig. 1. (a) Top view of $3 \times 3 \times 1$ structure of H - VS_2 ; (b) side view of $3 \times 3 \times 1$ structure of H - VS_2 .

V—S 键长统一为 $2.36 \text{ \AA}$, V—S—V 键角为 84.25° , 与文献^[18, 19] 非常一致. 并且本文对 VS_2 自旋极化态与非极化态进行了计算, 计算结果表明 VS_2 单层具有自旋极化基态, 其能量比非极化态的低 29 meV .

3 计算结果与讨论

3.1 Li 原子吸附位置

VS_2 中有钒 (V) 和硫 (S) 两种原子, 对 VS_2 单层上 S-T 位、S-H 位、S-B 位、V-T 位、V-H 位、V-B 位做 Li 原子吸附的优化后, 发现多个吸附位点中只留下 3 种吸附情况, 图 2(a) S-H 位、图 2(c) S-B 位、图 2(e) V-T 位, 其中最稳定存在的只有两个吸附位点, 即六边形中心上方的硫 (S) 原子空位 (H) 和钒 (V) 原子正上方顶位 (T). 而考察 V-H 位和 S-T 位吸附位点, 通过不断精确优化后, Li 原子都将会吸附到 S-H 位或 V-T 位, 即这两个位点上的锂原子在完全弛豫后移动到邻近的 S-H 或 V-T 位点, 因此这两个位点可能并不是锂离子吸附的局部最小位点, 并且吸附非常不稳定.

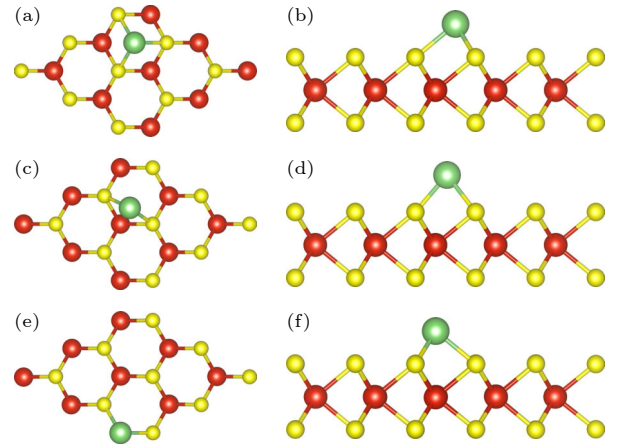


图 2 (a) 吸附 H - VS_2 中 S-H 位俯视图; (b) 吸附 H - VS_2 中 S-H 位侧视图; (c) 吸附 H - VS_2 中 S-B 位俯视图; (d) 吸附 H - VS_2 中 S-B 位侧视图; (e) 吸附 H - VS_2 中 V-T 位俯视图; (f) 吸附 H - VS_2 中 V-T 位侧视图

Fig. 2. (a) Top view of S-H sites in adsorbed H - VS_2 ; (b) side view of S-H sites in adsorbed H - VS_2 ; (c) top view of the S-B site in the adsorbed H - VS_2 ; (d) side view of the S-B site in the adsorbed H - VS_2 ; (e) top view of V-T site in adsorbed H - VS_2 ; (f) side view of V-T site in adsorbed H - VS_2 .

3.2 吸附能计算

为从理论数据上探讨最优的吸附位点, 对钒

(V)、硫(S)吸附位置做完优化, 计算吸附前后系统总能量, 在本论文中, 为简化研究计算, 采用单个Li原子吸附模型. 根据吸附能公式得: $E_{\text{ad}} = E_{\text{VS}_2+\text{Li}} - E_{\text{VS}_2} - E_{\text{Li}}$, 计算得到几个位置的吸附能及Li吸附键长如表1所列.

表1 VS_2 的总能量 E_{VS_2} 、Li 在其表面吸附后总能量 $E_{\text{VS}_2+\text{Li}}$ 、吸附能 E_{ad} 、Li 与 VS_2 成键后的平均键长 d

Table 1. The total energy E_{VS_2} of VS_2 , the total energy $E_{\text{VS}_2+\text{Li}}$ after Li is adsorbed on its surface, the adsorption energy E_{ad} , and the average bond length d of the bond between Li and VS_2 .

吸附位置	$E_{\text{VS}_2}/\text{eV}$	$E_{\text{VS}_2+\text{Li}}/\text{eV}$	E_{ad}/eV	$d/\text{\AA}$
S-H	-23500.985	-23698.790	-2.303	2.38
S-B	-23500.985	-23698.681	-2.194	2.31
V-T	-23500.985	-23698.892	-2.405	2.37

计算结果表明, 吸附后总能小于吸附前的总能, 吸附能为负值, 因此总的吸附过程是放热过程. 吸附后比未吸附的 VS_2 具有更低的能量, 说明吸附后整个系统更加稳定, 并且Li的吸附更容易发生. 其中, 硫的桥位(S-B)的吸附能最大, 为-2.19 eV; 其次是硫的空位(S-H)的吸附能, 比硫的桥位(S-B)的吸附能小0.11 eV左右; 钒(V)顶位的吸附能最小, 为-2.40 eV, 说明Li在V上的吸附更加稳定, 与Tang等^[20,21]研究结果一致.

为了进一步评估吸附前后的热稳定性, 在正则系统中对 $H\text{-VS}_2$ 模型(图3(a))吸附钒的T后模型进行温度300 K、时间步长1 fs的第一性原理分子动力学(FPMD)模拟, 总时长为5000 fs, 其中图3(c)纵坐标中 $\Delta E = E - 23500 \text{ eV}$, 图3(e)纵坐标中 $\Delta E = E - 23697.8 \text{ eV}$.

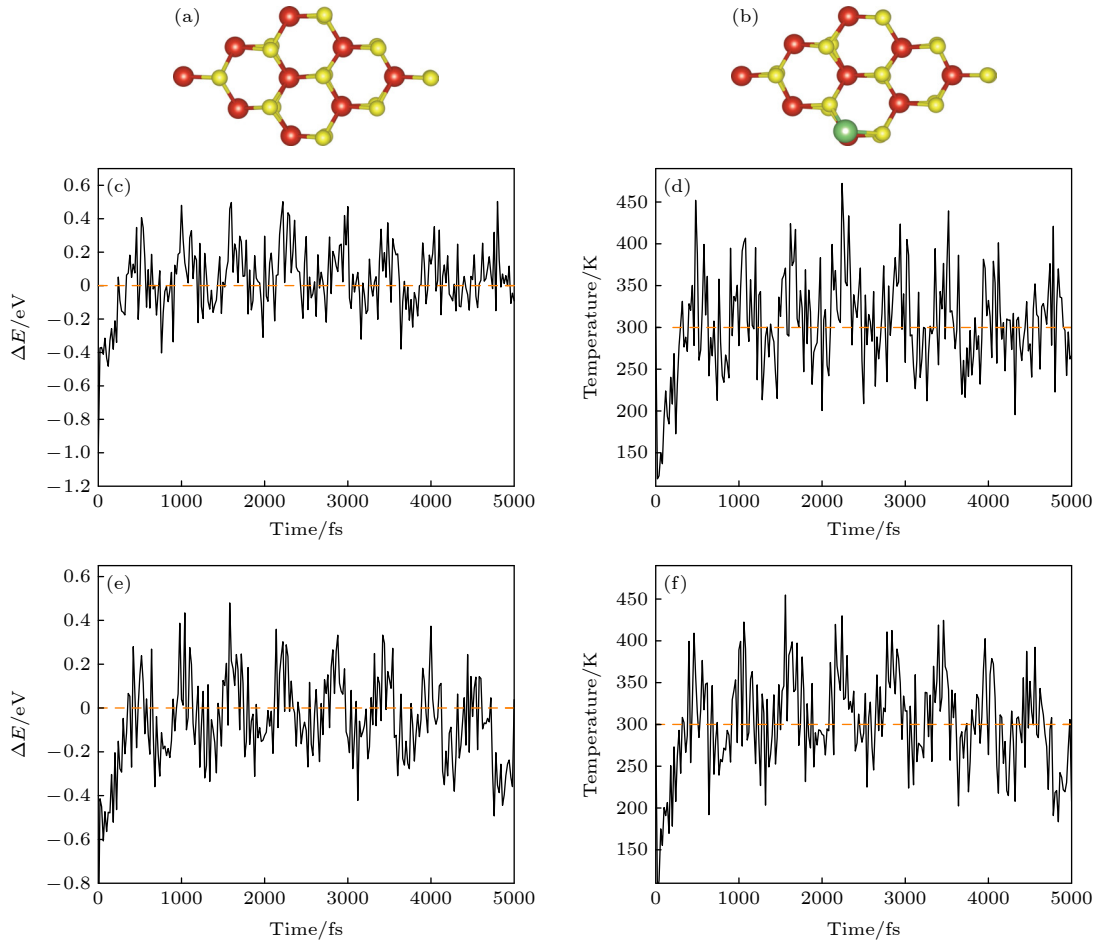


图3 分子动力学模拟后 (a) $H\text{-VS}_2$ 俯视图; (b) 吸附 V-T 俯视图; (c), (d) 300 K, 步长1 fs 下总时间5 ps 内 $H\text{-VS}_2$ 模型 FPMD 期间的能量与温度波动; (e), (f) 300 K, 步长1 fs 下总时间5 ps 内吸附 V-T 模型 FPMD 期间的能量与温度波动

Fig. 3. After molecular dynamics simulation: (a) $H\text{-VS}_2$ top view; (b) adsorbed V-T top view; (c), (d) energy and temperature fluctuations during FPMD of $H\text{-VS}_2$ model within a total time of 5 ps at 300 K, step size 1 fs; (e), (f) energy and temperature fluctuations during FPMD of adsorbed V-T model within a total time of 5 ps at 300 K and step size 1 fs.

大约 500 fs 后, 系统总能和温度总涨落的量级达到稳态, 可以观察到, FPMD 期间的吸附前后能量 (图 3(c), (e)) 在 -0.5 — 0.5 之间振荡. 由于原子与晶格里的其他邻近原子相互作用, 分子的初始动能将会部分地转换成势能, 从而导致一开始时体系的温度降低, 可以观察到 FPMD 期间的温度迅速下降 (图 3(d), (f)), 降至 150 K 以下后以一个较快速度上升至 300 K, 并之后在 300 K 附近进行振荡, 说明在常温下吸附前后结构都能够稳定存在.

总体来看, 总能量与温度分别在一个小范围内振荡, 并且没有发现漂移现象, 总体波动较小, 这表明 Li 在常温环境下具有很好的结构稳定性.

3.3 VS₂ 吸附 Li 前后能带图态密度分析

为检验 VS₂ 的导电性能, 计算 VS₂ 的能带图、态密度和分态密度. 从能带图 (图 4(a)) 上可以看出, VS₂ 的价带和导带穿过费米能级, 说明 VS₂ 具有金属性, 意味着 VS₂ 具有优异的导电性能. 观察吸附后的能带图 (图 4(b)), 可以看出 Li 原子的吸附对 VS₂ 的能带几乎没有影响.

观察 VS₂ 的总的态密度图 (图 4(c)), 费米能级附近有态密度的存在, 这也就对应着能带图中 VS₂ 的价带和导带穿过费米能级. 同时, 观察 p 电子态和 d 电子态的态密度图 (图 4(d)), 可以看出费米能级附近态密度几乎由 p 态和 d 态的电子提供. 对比两

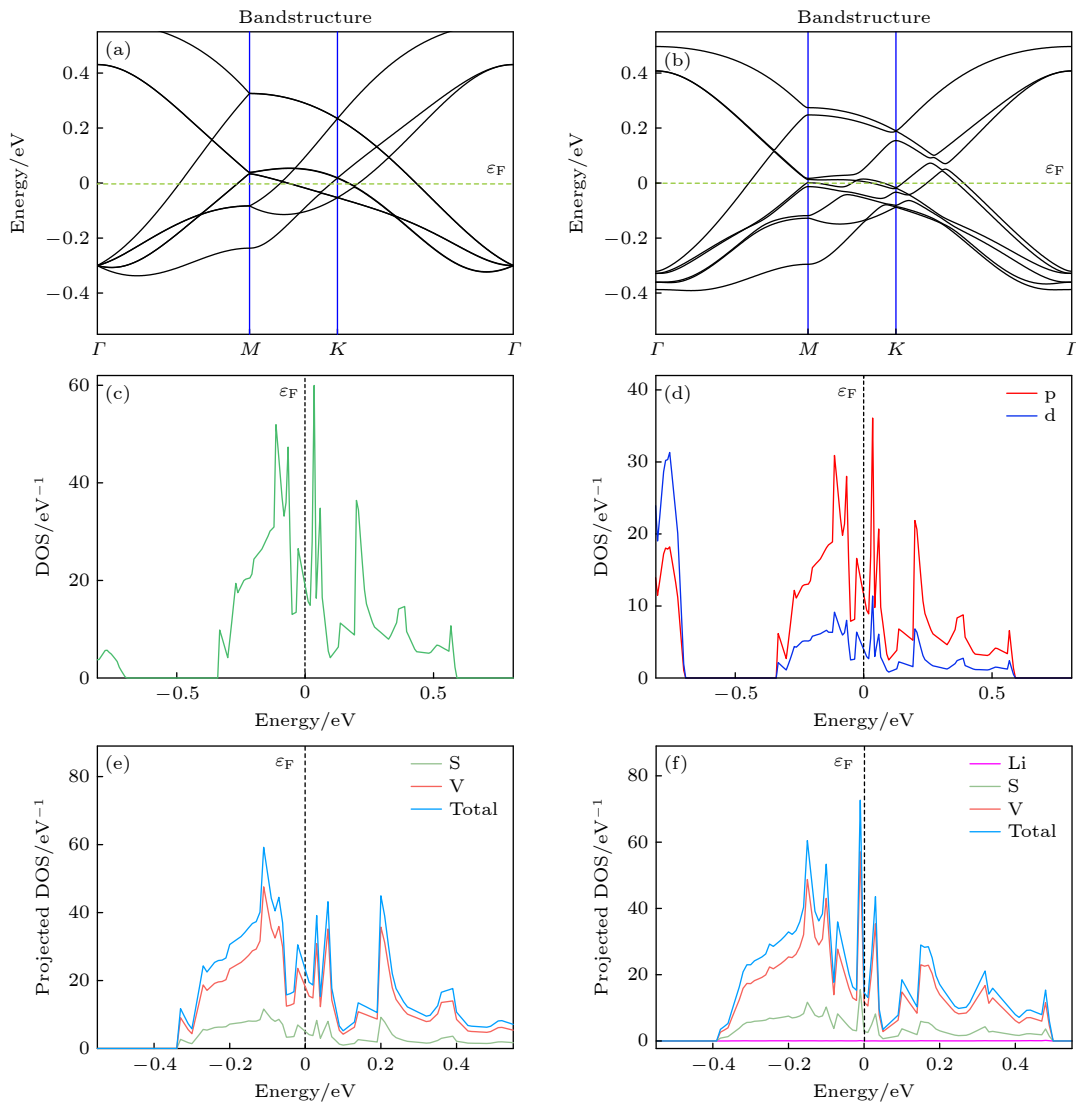


图 4 (a) VS₂ 能带图; (b) 吸附 Li 原子后 VS₂ 能带图; (c) VS₂ 总态密度图; (d) VS₂ 的 p 和 d 电子态密度图; (e) VS₂ 分态密度图; (f) 吸附 Li 原子后分态密度图

Fig. 4. (a) VS₂ energy band diagram; (b) VS₂ energy band diagram after adsorption of Li atoms; (c) VS₂ total state density diagram; (d) VS₂-p and VS₂-d electronic state density diagram; (e) VS₂ partial density of state diagram; (f) partial density of state diagram after adsorption of Li atoms.

种原子分态密度可以看出费米能级附近态密度大部分由钒 (V) 原子提供. 结合态密度图可以分析出, 在 VS_2 费米能级附近的能带由 V 的 3d 态和 S 的 3p 态电子贡献. 也就表明, VS_2 的导电性能在很大程度上受 V 的 3d 态和 S 的 3p 态电子的影响.

由于 Li 原子吸附在 V 的顶位更稳定, 因此计算吸附 V 顶位的能带图和态密度图. 对比吸附前后的能带图, 分态密度图可以看出, Li 的吸附对于 VS_2 的导电性几乎没有影响. 表明在不考虑其他因素下, VS_2 在吸附后也能保持优异的导电性能.

3.4 Li 原子在 VS_2 表面的迁移行为

为研究 Li 原子在 H 相的 VS_2 表面扩散, 进行 Li 单原子从 $V\text{-T}_1\text{—S-H}_1\text{—V-T}_2\text{—S-T}_2$ 的研究, 用 NEB 方法寻找最优扩散路径. 由计算结果 (图 5) 发现 Li 从 $V\text{-T}_2$ 扩散到 $S\text{-H}_2$, 扩散势垒为 0.20 eV, 与其他研究的扩散势垒基本一致 [22]. 而 T 相 VS_2 的扩散势垒为 0.23 eV [22], Li 在 H 相的 VS_2 表面具有更小的扩散势垒, 意味着 Li 在 H 相 VS_2 具有更快的扩散速率, 即导电性能更优异.

Li 在石墨烯的表面的扩散势垒在 0.30 eV, 而同样为二硫化化合物材料中 MoS_2 的扩散势垒为 0.25 eV [22], Li 在 VS_2 表面的扩散势垒具有更小值.

同时, VS_2 是二维材料, 其层间距离较宽, 可以有利于 Li 离子在层间迁移, 使得 Li 离子能够快

速传输, 这意味着 Li 离子在 VS_2 表面的传输速率可能非常优异.

3.5 Li 原子在 VS_2 表面吸附前后刚性的研究

前面提到, VS_2 吸附 Li 原子的整个过程为发热过程, 这意味着锂的吸附是一个自发的过程, 但锂离子的嵌入与脱出将会导致 VS_2 体积发生变化, 电极也将发生膨胀和收缩. 众所周知, 结构变形甚至电极粉碎会导致容量快速衰减, 并带来较差的循环能力. 对于高效负极材料来说, 优异的机械性能对于承受循环过程中锂化引起的体积膨胀至关重要. 因此, 我们计算了 VS_2 的机械性能.

利用 Quantum ATK 的弹性常数计算模块, 可以直接算出各个弹性常数. 根据弹性对称矩阵系数矩阵, $C_{11} = C_{22}$, $C_{12} = C_{21}$, 其中 C_{11} 和 C_{22} 表示材料分别沿着 x 和 y 方向对单轴拉伸应变的刚度响应, 弹性常数 C_{12} 描述了材料抵抗平面双轴拉伸应变的能力. 在 Quantum ATK 的弹性常数计算模块中, 采用的是体积, 而 VS_2 为二维材料, 只需处理面积. 本论文中, 真空层采用的是 20 Å, 通过转换为国际单位, 可以得到杨氏模量 (Y) 和泊松比 (ν) 公式:

$$Y = (C_{11} \cdot C_{11} - C_{12} \cdot C_{12}) / C_{11} \times 2, \quad (3)$$

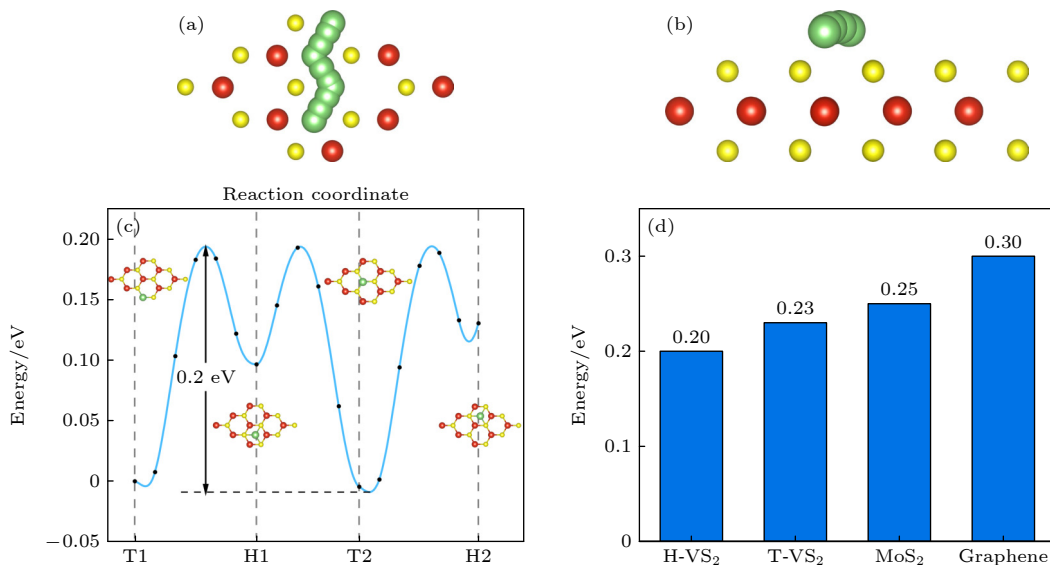


图 5 Li 在 VS_2 表面从 $V\text{-T}_1\text{—S-H}_1\text{—V-T}_2\text{—S-H}_2$ 扩散路径 (a) 俯视图; (b) 侧视图; (c) Li 在 VS_2 表面的扩散势垒; (d) 扩散势垒对比图

Fig. 5. Li diffusion path of $V\text{-T}_1\text{—S-H}_1\text{—V-T}_2\text{—S-H}_2$ on the VS_2 surface: (a) Top view; (b) side view; (c) Li diffusion barrier on the VS_2 surface; (d) comparative chart of diffusion barriers.

表 2 VS₂ 吸附 V-T 和 S-H 后 VS₂ 及石墨烯的弹性常数和杨氏模量
Table 2. Elastic constants and Young's modulus of VS₂, VS₂ and graphene after adsorption of V-T and S-H.

System	C_{11}	C_{22}	C_{12}	$Y/(\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$	ν
VS ₂	53.49	53.49	16.48	96.82	0.31
VS ₂ 吸附V-T	55.05	55.05	16.13	100.64	0.29
VS ₂ 吸附S-H	55.03	55.03	16.12	100.62	0.29
石墨烯	176.08	176.08	38.06	335.70	0.22

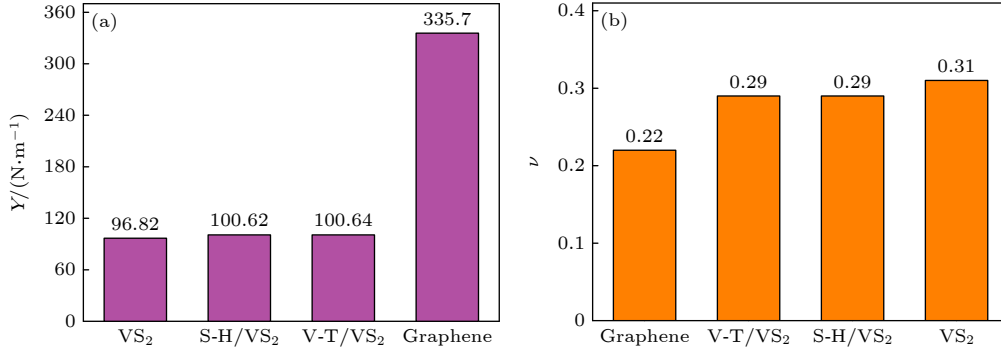


图 6 4×4×1 超胞刚性对比 (a) 杨氏模量对比图; (b) 泊松比对比图
Fig. 6. Rigidity comparison of 4×4×1 supercell: (a) Young's modulus comparison; (b) Poisson's ratio comparison.

$$\nu = C_{12}/C_{11}. \quad (4)$$

VS₂ 吸附前后及石墨烯的弹性常数和杨氏模量如表 2 所列. 杨氏模量是描述固体材料抵抗形变能力的物理量, 是衡量材料产生弹性变形难易程度的指标, 其值越大, 即材料刚度越大, 在一定应力作用下, 发生弹性变形越小. 计算 3×3×1 的 VS₂ 超胞, 得到其杨氏模量为 96.82 N/m, 表明其刚性较好, 与其他研究结果基本一致 [23]. 比较吸附 Li 前后的杨氏模量, 发现系统吸附后的杨氏模量有所提升, 但总体的杨氏模量变化较小. 这表明 VS₂ 在作为电极材料时其刚性并不会由于 Li 的吸附而降低.VS₂ 吸附前后与石墨烯的杨氏模量和泊松比对比如图 6 所示.

3.6 锂离子电池容量与体积变化率的研究

最后, 我们探讨了基于 VS₂ 负极材料的锂离子电池的理论容量和嵌锂前后的层间距与体积变化率. 构建一个 3×3×1 的双层 VS₂ 模型, 得到最稳定双层 VS₂ 层间距为 3.67 Å. 在双层 VS₂ 层间吸附锂离子, 在层间最高能够吸附锂离子个数 $n = 18$ 时, VS₂ 的层间距变为 6.24 Å, VS₂ 体积膨胀率为 30.6%. 因为实际电池负极是由多层 VS₂ 堆叠而成, 为考虑最接近实际的电池容量, 在双层中只计算其中一层 VS₂ 的摩尔质量, 法拉第常数 $F =$

26800 mAh/mol, 根据

$$Q = \frac{nF}{M_{(\text{H-VS}_2)}} \quad (5)$$

计算得到理论容量为 466 mAh/g. 相比于石墨烯的理论容量 (372 mAh/g) [24], VS₂ 的理论容量更高, 说明了 VS₂ 作为锂离子电池负极材料具有巨大潜力.

4 结 论

本文通过 DFT 计算探索使用 VS₂ 单层作为锂离子电池负极材料的可能性. 系统地研究了 VS₂ 单层的单个 Li 原子结合能、扩散势垒以及杨氏模量. 通过对比观察能带图和态密度图, 可发现 VS₂ 单层是金属性的, 具有优异的导电性, 并且其导电性能与钒的 3d 态和硫的 3p 态电子相关. 同时, Li 在 VS₂ 表面的扩散势垒只有 0.20 eV, 比 MoS₂ 和石墨烯具有更小的 Li 的扩散势垒, 表明 Li 能够较快的迁移, 有利于 LIB 快速充电-放电过程. VS₂ 作为电极材料的储存容量能够达到 466 mAh/g, 并且完全锂化后 VS₂ 材料还具有较低的开路电压 [25]. 多层 VS₂ 的制备已经在实验上实现突破, 相信随着不断的研究, 在不久的将来可以实现具有优异电化学性能的二维 VS₂ 负极材料.

参考文献

- [1] Tarascon J M, Armand M 2001 *Nature* **414** 359
- [2] Xu M S, Liang T, Shi M M, Chen H Z 2013 *Chem. Rev.* **113** 3766
- [3] Liu H, Su D, Zhou R, Sun B, Wang G, Qiao S Z 2012 *Adv. Energy Mater.* **2** 970.
- [4] Li Y F, Wu D H, Zhou Z, Cabrera C R, Chen Z F 2012 *J. Phys. Chem. Lett.* **3** 2221
- [5] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- [6] Wang Z Y, Li H, Liu Z, Shi Z J, Lu J, Suenaga K, Joung S K, Okazaki T, Gu Z N, Zhou J, Gao Z X, Li G P, Sanvito S, Wang E G, Iijima S 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 13840
- [7] He Q Q 2019 *M. S. Thesis* (Guangzhou: Jinan University) (in Chinese) [贺巧巧 2019 硕士学位论文 (广州: 暨南大学)]
- [8] Jiang H T 2022 *M. S. Thesis* (Changchun: Northeast Normal University) (in Chinese) [蒋晗涛 2022 硕士学位论文 (长春: 东北师范大学)]
- [9] Li C B 2022 *M. S. Thesis* (Zhengzhou: North China University of Water Resources and Electric Power) (in Chinese) [李传斌 2022 硕士学位论文 (郑州: 华北水利水电大学)]
- [10] Wang Y C J 2022 *M. S. Thesis* (Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology) (in Chinese) [王羽偲嘉 2022 硕士学位论文 (西安: 陕西科技大学)]
- [11] Wang Z G 2021 *Ph. D. Dissertation* (Shanghai: East China Normal University) (in Chinese) [王振国 2021 博士学位论文 (上海: 华东师范大学)]
- [12] Feng J, Peng W L C, Sun X, Hu S, Lin C, Dai J, Yang J L, Xie Y 2012 *Adv. Mater.* **15** 1969
- [13] Putungan D B, Lin S H, Kuo J L 2016 *ACS Appl. Mater. Inter.* **8** 18754
- [14] Zhang H, Liu L M, Lau W M 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 10821
- [15] Yu J, Zhou Z, Cabrera C R, Chen Z F 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 25409
- [16] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [17] Kresse G, Hafner J 1994 *Phys-Condens Mat.* **6** 8245
- [18] Feng J, Sun X, Wu C Z, Peng L L, Lin C W, Hu S L, Yang J L, Xie Y 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 17832
- [19] Ma Y D, Dai Y, Guo M, Niu C W, Zhu Y T, Huang B B 2012 *ACS Nano* **6** 1695
- [20] Tang C M, Zhang M Z, Zhang K X, Gong J F 2021 *Appl. Surf. Sci.* **564** 150468
- [21] Wang D S, Liu Y H, Meng X, Wei Y J, Zhao Y Y, Pang Q, Chen G 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 21370
- [22] Mikhaleva N S, Visotin M A, Kuzubov A A, Popov Z I 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 24179
- [23] Liu B, Gao T, Liao P, Wen Y F, Yao M J, Shi S Q, Zhang W Q 2021 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** 18784
- [24] Liu Y, Artyukhov V I, Liu M, Harutyunyan A R, Yakobson B I 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 1737
- [25] Liu J Z, Guo P F 2015 *J. Inorg. Mater.* **30** 1339

First-principles study of VS₂ as anode material for Li-ion batteries^{*}

Zhou Bin Xiao Shi-Cheng Wang Yi-Nan Zhang Xiao-Yu Zhong Xue
Ma Dan Dai Ying Fan Zhi-Qiang Tang Gui-Ping[†]

(School of Physics and Electronic Science, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China)

(Received 22 October 2023; revised manuscript received 28 March 2024)

Abstract

With the increase of performance requirements for lithium-ion batteries (LIBs), it is particularly important to study and develop new electrodes for lithium-ion batteries. In this work, a $3\times3\times1$ supercell of VS₂ is constructed, and the possibility of using it as an anode material for lithium-ion batteries is study by the first-principles method based on density functional theory. Through the analysis of the energy band diagram, it is found that VS₂ has metallic properties. Combining the density of states diagram, the analysis shows that the energy band near the Fermi level of VS₂ is contributed by the 3d state of V and the 3p state electrons of S, which means that the conductive properties of VS₂ are largely affected by the 3d state of V and the 3p state electrons of S. Of the vacancies, bridge sites, and top sites of lithium adsorbing vanadium (V), the top site has the lowest adsorption energy, indicating that lithium will preferentially adsorb the top site of vanadium (V). Through first-principles molecular dynamics simulations of the top position of adsorbed vanadium (V), it is found that at a temperature of 300 K, the total energy of the system and the magnitude of the total temperature fluctuation can reach a steady state, indicating that lithium can exist at the top position of stably adsorbed vanadium (V). Moreover, the interlayer spacing of the double-layer VS₂ reaches 3.67 Å, which is larger than the interlayer spacing of graphene. From the top position to the vacancy, its diffusion barrier is only 0.20 eV. Its interlayer spacing is larger than the double-layer graphene's, and its diffusion barrier is lower than graphene's, indicating that lithium has very good diffusivity on the VS₂ surface, and lithium can migrate quickly on the VS₂ surface, which is conducive to the rapid charge-discharge process of LIB. In addition to excellent electrical conductivity, VS₂ has good mechanical properties. The calculated Young's modulus is 96.82 N/m, and the Young's modulus and Poisson's ratio do not decrease after adsorbing lithium, indicating that the rigidity of VS₂ will not be reduced in the diffusion and migration process of lithium. On the other hand, it has excellent deformation resistance. In order to be more accurate and closer to the actual situation, a double-layer VS₂ model is constructed, with a maximum number of lithium atoms adsorbed between layers being 18. The calculated theoretical capacity of VS₂ (466 mAh/g) is higher than the theoretical capacity of graphene (372 mAh/g). Our results indicate that VS₂ has excellent electrical conductivity and mechanical stiffness, making it a promising cathode material for lithium-ion batteries.

Keywords: lithium-ion battery, energy of adsorption, first-principle

PACS: 31.15.A–, 68.65.–k, 73.20.Hb

DOI: 10.7498/aps.73.20231681

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12074046) and the Key Laboratory of Flexible Electronic Materials Genome Engineering of Human Province, China.

[†] Corresponding author. E-mail: guipingtang@163.com

VS₂作为锂离子电池负极材料的第一性原理研究

周斌 肖事成 王一楠 张晓毓 钟雪 马丹 戴赢 范志强 唐贵平

First-principles study of VS₂ as anode material for Li-ion batteries

Zhou Bin Xiao Shi-Cheng Wang Yi-Nan Zhang Xiao-Yu Zhong Xue Ma Dan Dai Ying Fan Zhi-Qiang Tang Gui-Ping

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 113101 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231681

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231681>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

锂离子电池电化学降阶模型性能对比

Comparative study of reduced-order electrochemical models of the lithium-ion battery

物理学报. 2021, 70(13): 138801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201894>

一种求解锂离子电池单粒子模型液相扩散方程的新方法

A new method to solve electrolyte diffusion equations for single particle model of lithium-ion batteries

物理学报. 2022, 71(4): 048201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211619>

基于电化学-应力耦合模型的锂离子电池硅/碳核壳结构的模拟与优化

Simulation and optimization of silicon/carbon core-shell structures in lithium-ion batteries based on electrochemical-mechanical coupling model

物理学报. 2021, 70(17): 178201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210455>

稀土掺杂对LiFePO₄性能影响的第一性原理研究

First-principles study of properties of rare-earth-doped LiFePO₄

物理学报. 2021, 70(15): 158203 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210227>

基于电化学老化衰退模型的锂离子动力电池外特性

External characteristics of lithium-ion power battery based on electrochemical aging decay model

物理学报. 2022, 71(3): 038803 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211401>

锂离子电池富锂锰基三元材料中氧空位簇的形成: 第一原理计算

Formation of oxygen vacancy clusters in Li-rich Mn-based cathode Materials of lithium-ion batteries: First-principles calculations

物理学报. 2023, 72(7): 078201 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222300>