

第一性原理研究硼掺杂氧化石墨烯 对过氧化锂氧化反应的催化机理*

雷雪玲[†] 朱巨湧 柯强 欧阳楚英

(江西师范大学物理与通信电子学院, 南昌 330022)

(2024 年 1 月 30 日收到; 2024 年 2 月 20 日收到修改稿)

锂-氧电池由于高能量密度在后锂离子电池中脱颖而出, 而放电产物过氧化锂缓慢的氧化反应降低了电池的循环性能. 因此, 提高过氧化锂氧化反应动能、降低充电过电位对于实现高能量密度的可逆锂-氧电池具有重要意义. 本文通过第一性原理计算, 对比研究了氧化石墨烯 (GO) 和硼掺杂氧化石墨烯 (BGO) 对过氧化锂小团簇 $(\text{Li}_2\text{O}_2)_2$ 氧化反应的催化机理. 结果表明, 从 $(\text{Li}_2\text{O}_2)_2$ 团簇转移到 GO 和 BGO 上的电荷分别为 0.59 e 和 0.96 e, B 掺杂提高了电荷转移. 4 电子反应过程表明, $(\text{Li}_2\text{O}_2)_2$ 团簇倾向于 $\text{Li-O}_2\text{-Li}$ 分解路径, 在 GO 和 BGO 上反应的速率决定步均是第三步去锂. 在平衡电位下, GO 和 BGO 的充电过电位分别是 0.76 V 和 0.23 V, B 掺杂大大降低了锂-氧电池充电过电位. 机理分析表明 B 与 O 对 $(\text{Li}_2\text{O}_2)_2$ 团簇起到了协同催化的作用.

关键词: 锂-氧电池, 析氧反应, B 掺杂氧化石墨烯, 第一性原理

PACS: 88.80.ff, 61.72.U-, 71.20.-b, 31.15.es

DOI: 10.7498/aps.73.20240197

1 引言

为了满足日常生活中日益增长的储能需求, 人们需要探索具有高能量密度的新型动力电池^[1]. 在各种后锂离子电池中, 如钠离子电池^[2-4]、锂-硫电池^[5]等, 能量密度高、成本低又环保的锂-氧电池被认为有望成为锂离子电池的替代者^[6-9]. 典型的锂-氧电池由空气阴极 (活性氧)、高能量密度的锂金属阳极和高离子电导率的电解质组成, 通过简单的氧化还原反应 $2\text{Li} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{Li}_2\text{O}_2$ (2.96 V vs Li/Li⁺) 实现电池循环^[10]. 锂-氧电池独特的反应使其能量密度超过 3500 W·h/kg, 远超最先进的锂离子电池和其他商用电池^[11]. 对于典型的锂-氧电池, 充电-放电机理已经非常清楚, 固态过氧化锂被认为是反应的最后产物^[12]. 放电过程, 金属锂氧化为 Li⁺离子

并释放电子, 氧气得到从外电路来的电子而被还原, 在阴极发生氧还原反应 (ORR), 形成过氧化锂. 充电过程则相反, 过氧化锂被氧化, 释放氧气, 在阴极发生析氧反应 (OER)^[13]. 因此, 放电产物过氧化锂的形成和分解直接决定着锂-氧电池的循环性能^[14].

理论计算表明纯的过氧化锂是带隙为 4.91 eV 的绝缘体^[15]. 绝缘性质限制了电子在过氧化锂里的迁移和电子从过氧化锂到阴极材料的转移, 导致锂-氧电池倍率性能下降^[16]. 实际上, 过氧化锂由于其绝缘性很难被氧化, 氧化反应动能缓慢, 充电过电位高. 高过电位容易引起电解质和阴极材料不稳定等副反应^[17-19]. 因此, 为了提高锂-氧电池的能效和循环性能, 研究充电过程过氧化锂的氧化反应非常重要^[20]. 为了提高过氧化锂氧化反应的动能, 人们设法提高阴极催化剂的催化活性. 在众多锂-氧

* 国家自然科学基金 (批准号: 12164020) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: xueling@mail.ustc.edu.cn

电池阴极催化剂中,如过渡金属氧化物 MnO_2 ^[21,22] 和 Co_3O_4 ^[23-26]、贵金属 Pt^[27], Au^[12,28] 和 Ru^[29,30] 等,石墨烯基催化剂由于其比表面积大而备受关注^[31-33]. 研究发现石墨烯和 N 掺杂的石墨烯有很多活性电子,可以作为锂-氧电池的 ORR 催化剂^[34-36]. 而对于 OER,过氧化锂需要转移电荷到催化剂表面氧化为氧气. 因此, B 掺杂的石墨烯由于其 p 型行为有望作为过氧化锂 OER 的候选催化剂^[37]. 而且,实验上发现 B 原子可以掺杂到石墨烯的碳晶格位,形成 C=B 共价键^[37,38]. Ren 等^[39,40] 研究表明硼掺杂石墨烯能够提高从过氧化锂到催化剂的电荷转移,降低过氧化锂 OER 中的速率决定步势垒. 我们以前的研究发现硼掺杂石墨烯能够促进过氧化锂分子的氧化^[41]. 另外,相对于纯的石墨烯,氧化石墨烯能够增强其与过氧化锂和超氧化锂分子的相互作用,而且随着氧化浓度的升高,从过氧化锂和超氧化锂分子向氧化石墨烯催化剂转移的电荷增加^[32]. 更为重要的是在实际应用中,纯的完美石墨烯很难制备,常见的是氧化石墨烯或还原氧化石墨烯^[30,42]. 因此,本文利用第一性原理计算系统研究了 B 掺杂氧化石墨烯作为锂-氧电池阴极催化剂对过氧化锂 OER 的催化机理,分析了 B 原子、O 原子和 C 原子对过氧化锂氧化反应的协同催化作用.

本工作利用第一性原理计算系统研究了硼掺杂氧化石墨烯的几何结构和电子性质,对比研究了二聚体过氧化锂小团簇 $(\text{Li}_2\text{O}_2)_2$ 分别在氧化石墨烯和硼掺杂氧化石墨烯上的吸附结构、吸附强度和电荷转移,对比分析了过氧化锂小团簇分别在氧化石墨烯和硼掺杂氧化石墨烯上的最优解离路径、吉布斯自由能、速率决定步和过电位. 结果发现 B 掺杂能大幅度提高从过氧化锂到催化剂的电荷转移,而且在 4 电子氧化反应中, B 掺杂能大大降低充电过电位.

2 计算方法

本文采用第一性原理计算软件 VASP^[43] 完成,离子实与价电子的相互作用采用投影缀加平面波描述^[44],电子与电子的交换关联采用广义梯度近似下的 Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函描述^[45]. 石墨烯模型采用 $6\times 6\times 1$ 的超胞,包含 72 个碳原子,晶格常数为 14.76 Å,真空层为 30 Å. 布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack 型网格^[46], k 点取值为 $2\times 2\times 1$.

态密度计算采用四面体展宽方法 (ISMEAR = -5). 平面波基组展开的截止能量为 520 eV,力和总能量的收敛判据分别为 0.02 eV/Å 和 10^{-4} eV/atom. 所有计算均考虑了自旋极化. 计算过氧化锂小团簇吸附时采用 DFT-D3^[47] 方法修正范德瓦耳斯相互作用. 为了方便描述,文章中氧化石墨烯用 GO 表示,硼掺杂氧化石墨烯用 BGO 表示.

3 结果与讨论

3.1 硼掺杂氧化石墨烯的几何结构和电子性质

图 1 给出了硼掺杂氧化石墨烯 (BGO) 的几何结构和电子性质. 为了对比,图 1 同样给出了氧化石墨烯 (GO) 的几何结构和电子结构. 由图 1(a) 可以看出,对于 GO,氧原子位于两个相邻碳原子的桥位, C—O 键长 1.467 Å,局域氧化构型与文献^[32,48] 报道一致. 图 1(c) 显示 GO 打开了石墨烯的带隙 (0.2 eV), C1 与 C2 的电子态密度简并在一起. 在 -1.0 eV 附近及以下, O 原子与 C1 和 C2 原子的电子态密度重叠. 图 1(b) 给出了硼掺杂氧化石墨烯的最低能量结构. 引入硼原子后,氧原子位于碳原子和硼原子的桥位,硼原子突出石墨烯表面与氧原子成键, B—O 键长 1.444 Å, C1—O 键长 1.395 Å, B—C2/C3 键长 1.510 Å. 图 1(d) 显示硼原子掺杂后, BGO 的费米能级下移,体系出现金属性质,原因可能是硼原子比碳原子少电子,硼原子替换碳原子,使占据的电子态减少. 金属性说明 BGO 的电导率高,更有利于电子传输, BGO 更适合作为锂-氧电池阴极材料. 而且, C2 与 C3 的电子态密度完全简并. 在 -0.8 eV 附近及以下, O 原子与 C1 原子和 B 原子的电子态重叠, B 原子还与 C2/C3 原子的电子态重叠. 更为重要的是,在费米能级以下,相比 GO,硼掺杂不仅增加了碳与硼对电子态的贡献,还提高了氧的电子态密度,这更有利于其与过氧化锂分子反应,增强活性位点的催化活性. 另外, GO 和 BGO 的电子态密度均为自旋非极化,磁矩为零.

为了进一步分析硼掺杂对氧化石墨烯电子结构的影响,图 2 为硼掺杂前后氧化石墨烯的电荷密度差分和局域电子密度. 由图 2 可以看出氧原子获得电荷,硼原子失去电荷. Bader 电荷分析表明对于 GO, C1 与 C2 分别失去 +0.33 e 和 +0.30 e, O 原子得到 -0.80 e. 对于 BGO, C1 失去 +0.35 e,

C2 与 C3 分别得到 -0.57 e 和 -0.56 e, B 原子失去 $+1.97$ e, O 原子得到 -1.24 e. 可见硼原子掺杂不仅使氧原子得到更多的电荷, 还使相邻的碳原子也

得到电荷. 电子局域密度分析表明相对于 GO, BGO 的硼原子周围形成了缺电子活性中心, 这有利于过氧化锂分子的吸附和解离.

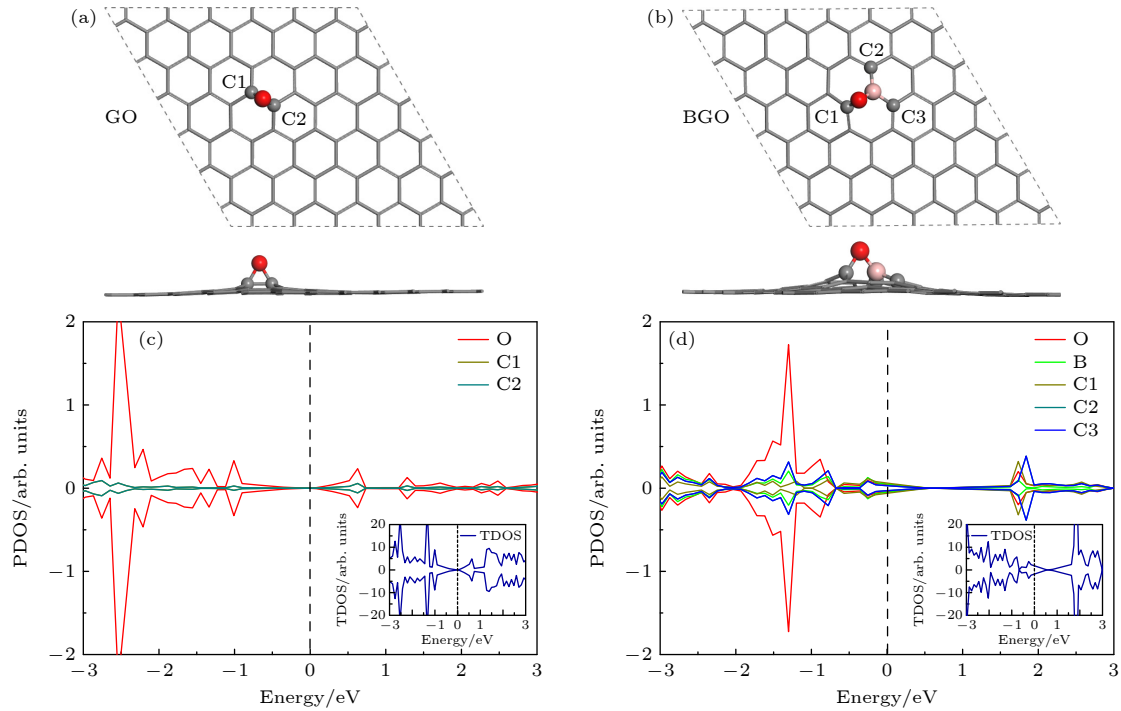


图 1 氧化石墨烯和硼掺杂氧化石墨烯的几何结构和电子性质 (a), (b) 几何结构, 灰色、红色和粉色小球分别代表 C, O 和 B 原子; (c), (d) 电子性质, C1, C2 和 C3 与结构图中相一致, 图中插入的是总态密度

Fig. 1. Geometric structure and electronic properties of oxide graphene (GO) and B doped oxide graphene (BGO): (a), (b) Geometric structures, grey, red and pink balls represent the C, O and B atoms, respectively; (c), (d) electronic properties, C1, C2 and C3 are consistent with those in the geometric structures, the insert is total density of states (TDOS).

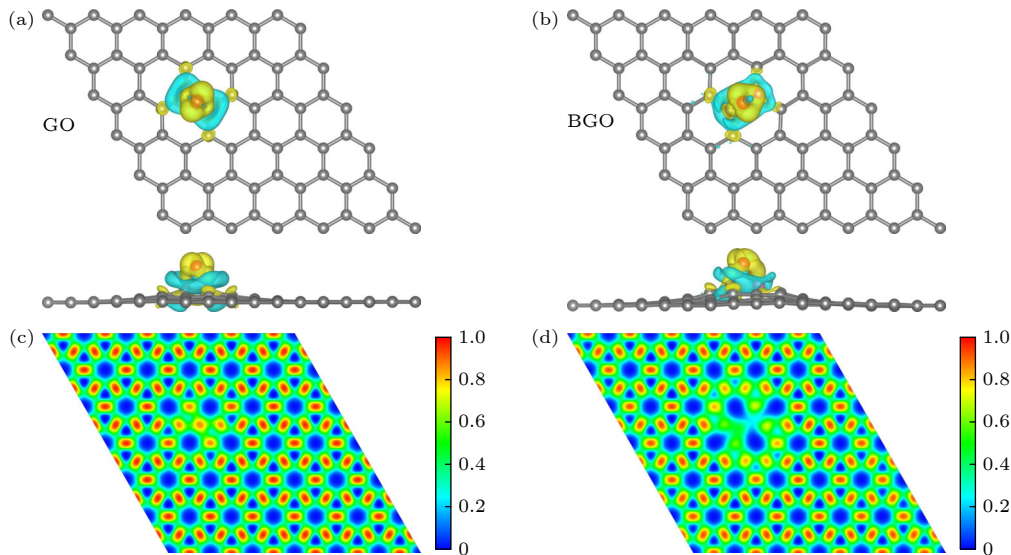


图 2 氧化石墨烯和硼掺杂氧化石墨烯的电荷密度差分和电子局域密度 (a), (b) 电荷密度差分, 黄色和蓝色区域分别表示电荷聚积和电荷消失, 电荷等值面为 $0.004 \text{ e}/\text{\AA}^3$; (c), (d) 电子局域密度, 从红色到蓝色表示电子由多到少

Fig. 2. Charge density difference and electron localization function (ELF) of GO and BGO: (a), (b) Charge density difference, yellow and blue indicate the gain and the loss of electrons, and the isosurface value is $0.004 \text{ e}/\text{\AA}^3$; (c), (d) electron localization function, red to blue indicates more to less electrons.

3.2 过氧化锂小团簇 (Li_2O_2)₂ 的吸附性质

为了检验 BGO 对过氧化锂氧化反应的催化性能, 以二聚体过氧化锂小团簇 (Li_2O_2)₂ 作为过氧化锂模型, 计算了小团簇 (Li_2O_2)₂ 在 BGO 上的吸附性质, 如图 3 所示. 为了比较, 图 3 同样给出了小团簇 (Li_2O_2)₂ 在 GO 上的吸附性质. 结果显示小团簇 (Li_2O_2)₂ 在 GO 上吸附时有两个 Li—O 键形成, 而在 BGO 上吸附时有 3 个 Li—O 键形成. 另外, 小团簇 (Li_2O_2)₂ 在 GO 和 BGO 上的吸附能分别为 1.08 eV 和 1.80 eV, 大的吸附能说明硼掺杂氧化石墨烯增强了与小团簇 (Li_2O_2)₂ 的相互作用, BGO 更容易捕获过氧化锂团簇, 使过氧化锂氧化反应顺利进行. 另外, 放电产物过氧化锂与 BGO 的紧密结合使过氧化锂向阴极转移电子更容易, 更有利于降低电池的充电过电位. Bader 电荷分析表明有 0.59 e 从 (Li_2O_2)₂ 团簇转移到 GO, 而有 0.96 e

从 (Li_2O_2)₂ 团簇转移到 BGO, 说明硼掺杂提高了从过氧化锂团簇到 BGO 的电荷注入, 有利于提高过氧化锂氧化反应的动能和降低充电过电位. 另外, 对于 (Li_2O_2)₂ 团簇在 GO 上吸附时, 团簇里的氧所带电荷 (27.01 e) 多于其在 BGO 上吸附时氧上所带电荷 (26.64 e), 致使 O—O 键长大于其在 BGO 上吸附时的 O—O 键长. 以上这些分析都说明了 BGO 比 GO 更适合作为过氧化锂氧化反应的催化剂.

为了进一步分析过氧化锂小团簇 (Li_2O_2)₂ 与 GO 和 BGO 的相互作用, 分别计算了 (Li_2O_2)₂ 团簇吸附之后的投影态密度, 如图 4 所示, O1 和 O2 分别代表 (Li_2O_2)₂ 团簇中的 O 和催化剂上的 O. 可以看出, 吸附了 (Li_2O_2)₂ 团簇之后, GO 和 BGO 均为金属性质, 而且电子态密度出现了自旋极化. 另外, 在 GO 中, 出现了 Li 与 O₂ 的相互作用, 而在 BGO

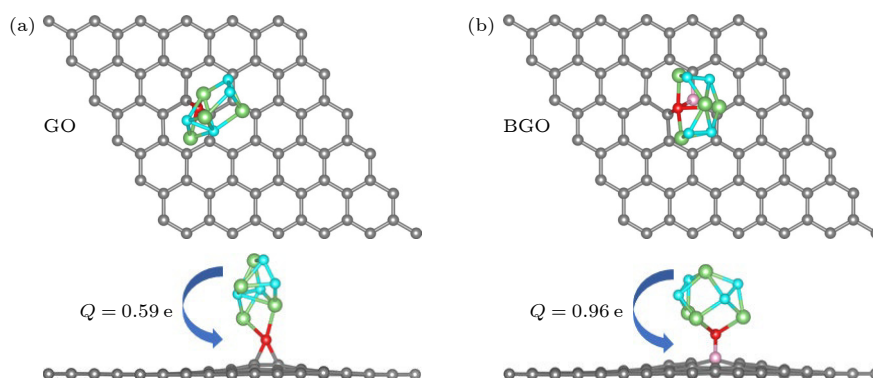


图 3 (Li_2O_2)₂ 团簇在氧化石墨烯 (a) 和硼掺杂氧化石墨烯 (b) 上吸附的俯视图和侧视图以及电荷转移, 箭头表示电荷转移方向, 青色和绿色分别代表 (Li_2O_2)₂ 团簇的 O 原子和 Li 原子

Fig. 3. Top view and side view of (Li_2O_2)₂ cluster adsorbed on the GO (a) and BGO catalysts (b) along with the charge transfer, arrows indicate the direction of charge transfer. The cyan and green represent the O and Li atoms in the (Li_2O_2)₂ cluster, respectively.

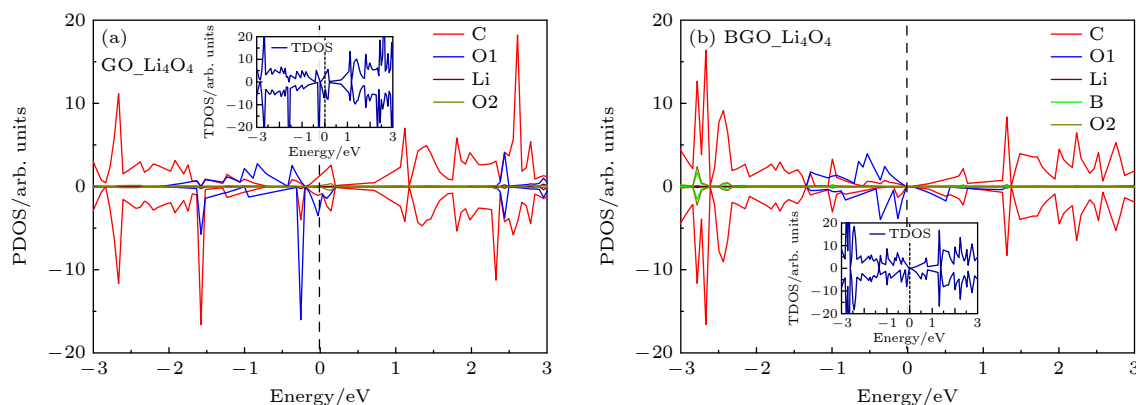


图 4 (Li_2O_2)₂ 团簇在氧化石墨烯 (a) 和硼掺杂氧化石墨烯 (b) 上吸附的电子结构, 图中插入的是总态密度, O1 和 O2 分别代表 (Li_2O_2)₂ 团簇和催化剂上的 O

Fig. 4. Electronic structures of (Li_2O_2)₂ cluster adsorbed on the GO (a) and BGO catalysts (b), the insert is TDOS. O1 and O2 represent O on (Li_2O_2)₂ cluster and catalysts, respectively.

中,除了出现 Li 与 O₂ 的相互作用,还出现 B 与 O₂ 的相互作用,说明 B 与 O 对 (Li₂O₂)₂ 团簇起到了协同催化的作用.

3.3 过氧化锂小团簇 (Li₂O₂)₂ 的解离过程

图 5 所示为 (Li₂O₂)₂ 小团簇在 GO 和 BGO 上按照 Li-Li-O₂ 路径解离的俯视图和侧视图及相应的吉布斯自由能. 为了更接近实际情况,在计算中考虑了隐形溶剂四乙二醇二甲醚 (TEGDME),介电常数选为 7.79^[31]. 由图 5 可知,采用 Li-Li-O₂ 解离路径, (Li₂O₂)₂ 小团簇在 GO 和 BGO 上解离的速率决定步 (RDS) 均为第 1 步,即 Li₄O₄ → Li⁺ + e⁻ + Li₃O₄ 反应步. 另外,在平衡电位下, (Li₂O₂)₂ 小团簇在 GO 和 BGO 上解离的过电位分别是 1.06 V 和 0.88 V. 因此, BGO 降低了 (Li₂O₂)₂ 小团簇解离的过电位,即降低了锂-氧电池的充电过电位. 因此,可推测 BGO 作为锂-氧电池阴极催化剂更有助于放电产物的解离,有效提高锂-氧电池的循环性能.

接下来检查了 Li-O₂-Li 解离路径. 图 6(a), (b) 分别显示了 (Li₂O₂)₂ 小团簇在 GO 和 BGO 上的解离过程, 图 6(c), (d) 分别显示了 (Li₂O₂)₂ 小团簇相应的解离吉布斯自由能. 可以看出,在 GO 和

BGO 上, (Li₂O₂)₂ 小团簇整个氧化反应的 RDS 均是解离第 3 个锂, 即 Li₂O₂ → Li⁺ + e⁻ + LiO₂ 反应步. 另外,在平衡电位下, (Li₂O₂)₂ 小团簇在 GO 和 BGO 上解离的过电位分别是 0.76 V 和 0.23 V, 即 BGO 大大降低了锂-氧电池的充电过电位. 进一步检查 RDS 中 Li₂O₂ 中间体的吸附能,发现 Li₂O₂ 分子在 GO 上的吸附能为 1.68 eV,而在 BGO 上的吸附能为 1.58 eV. 反应中间体的吸附能减小有利于氧化反应的进行. 因此, Li₂O₂ 分子在 BGO 上的吸附能小于在 GO 上的吸附能,说明 Li₂O₂ 分子在 BGO 上更容易发生氧化反应. 最后,与 Li-Li-O₂ 解离路径的过电位 0.88 V 相比, Li-O₂-Li 解离路径的过电位 0.23 V 更低,说明 Li-O₂-Li 是过氧化锂团簇最优的解离路径.

4 结 论

本文通过第一性原理计算,对比研究了氧化石墨烯和硼掺杂氧化石墨烯对过氧化锂小团簇氧化反应的催化机理. 结果表明, (Li₂O₂)₂ 小团簇在 GO 和 BGO 上的吸附能分别为 1.08 eV 和 1.80 eV, 从 (Li₂O₂)₂ 团簇转移到 GO 和 BGO 上的电荷分别为 0.59 e 和 0.96 e, 可见 B 掺杂增强了与 (Li₂O₂)₂

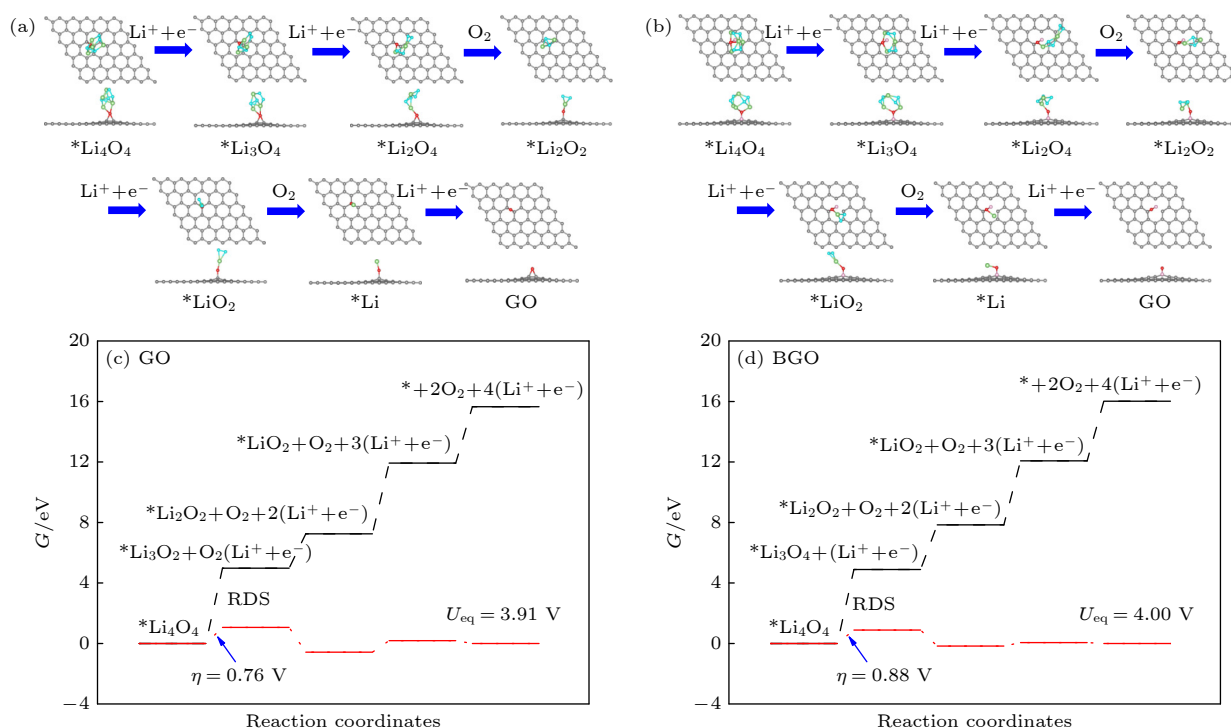


图 5 (Li₂O₂)₂ 团簇在 GO (a) 和 BGO (b) 上按照 Li-Li-O₂ 路径解离的俯视图和侧视图, 以及相应的吉布斯自由能曲线 (c), (d)

Fig. 5. Top view and side view of (Li₂O₂)₂ cluster dissociation on GO (a) and BGO (b) following the Li-Li-O₂ pathway, and the corresponding Gibbs free energy profiles (c), (d).

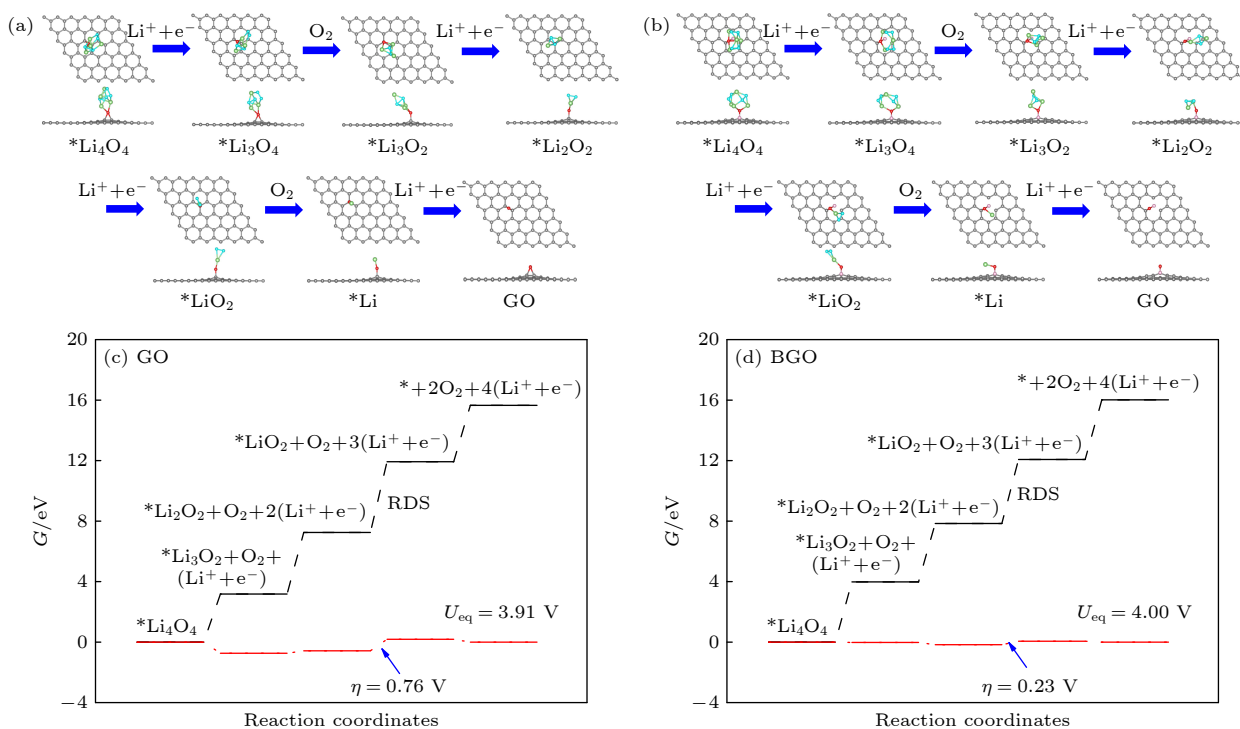


图6 $(\text{Li}_2\text{O}_2)_2$ 团簇在 GO (a) 和 BGO (b) 上按照 $\text{Li}-\text{O}_2-\text{Li}$ 路径解离的俯视图和侧视图, 以及相应的吉布斯自由能曲线 (c), (d)

Fig. 6. Top view and side view of $(\text{Li}_2\text{O}_2)_2$ cluster dissociation on GO (a) and BGO (b) following the $\text{Li}-\text{O}_2-\text{Li}$ pathway, and the corresponding Gibbs free energy profiles (c), (d).

团簇的相互作用和电荷转移, 有利于提高锂-氧电池的反应动能, 降低充电过电位. 4 电子分解过程的吉布斯自由能表明, $(\text{Li}_2\text{O}_2)_2$ 团簇倾向于 $\text{Li}-\text{O}_2-\text{Li}$ 分解路径, GO 和 BGO 的速率决定步均是第三步. 在平衡电位下, GO 和 BGO 的充电过电位分别是 0.76 V 和 0.23 V, 可见 B 掺杂大大降低了锂-氧电池的充电过电位. 电子态密度分析表明 B 掺杂调节了 GO 的电子结构, 增强了 GO 的电子电导, 并形成了缺电子活性中心, B 与 O 对 $(\text{Li}_2\text{O}_2)_2$ 团簇起到了协同催化的作用.

感谢合肥先进计算中心提供计算资源.

参考文献

- [1] Liu T, Zhao S Y, Xiong Q, Yu J, Wang J, Huang G, Ni M, Zhang X B 2023 *Adv. Mater.* **35** 2208925
- [2] Hou X Y, Rong X H, Lu Y X, Hu Y S 2022 *Chin. Phys. B* **31** 098801
- [3] Guo Q, Han S, Lu Y X, Chen L, Hu Y S 2023 *Chin. Phys. Lett.* **40** 028801
- [4] Ding F X, Rong X H, Wang H B, Yang Y, Hu Z L, Dang R B, Lu Y X, Hu Y S 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 108801 (in Chinese) [丁飞翔, 容晓晖, 王海波, 杨佯, 胡紫霖, 党荣彬, 陆雅翔, 胡勇胜 2022 物理学报 **71** 108801]
- [5] Zhao W Y, Xu L C, Guo Y H, Yang Z, Liu R P, Li X Y 2022 *Chin. Phys. B* **31** 047101
- [6] Aurbach D, McCloskey B D, Nazar L F, Bruce P G 2016 *Nat. Energy* **1** 16128
- [7] Zhang X P, Mu X W, Yang S X, Wang P F, Guo S H, Han M, He P, Zhou H S 2018 *Energy Environ. Mater.* **1** 61
- [8] Zhang T, Wu N, Zhao Y, Zhang X, Wu J, Weng J, Li S, Huo F W, Huang W 2022 *Adv. Sci.* **9** e2103954
- [9] Wu Z Z, Tian Y H, Chen H, Wang L G, Qian S S, Wu T P, Zhang S Q, Lu J 2022 *Chem. Soc. Rev.* **51** 8045
- [10] Kwak W J, Rosy, Sharon D, Xia C, Kim H, Johnson L R, Bruce P G, Nazar L F, Sun Y K, Frimer A A, Noked M, Freunberger S A, Aurbach D 2020 *Chem. Rev.* **120** 6626
- [11] Chen K, Yang D Y, Huang G, Zhang X B 2021 *Acc. Chem. Res.* **54** 632
- [12] Peng Z, Freunberger S A, Chen Y, Bruce P G 2012 *Science* **337** 563
- [13] Lyu Z Y, Zhou Y, Dai W R, Cui X H, Lai M, Wang L, Huo F W, Huang W, Hu Z, Chen W 2017 *Chem. Soc. Rev.* **46** 6046
- [14] Kang J H, Lee J, Jung J W, Park J, Jang T, Kim H S, Nam J S, Lim H, Yoon K R, Ryu W H, Kim I D, Byon H R 2020 *ACS Nano* **14** 14549
- [15] Hummelshøj J S, Blomqvist J, Datta S, Vegge T, Rossmeisl J, Thygesen K S, Luntz A C, Jacobsen K W, Nørskov J K 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 071101
- [16] Kang J, Jung Y S, Wei S H, Dillon A C 2012 *Phys. Rev. B* **85** 035210
- [17] Assary R S, Lau K C, Amine K, Sun Y K, Curtiss L A 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 8041
- [18] McCloskey B D, Scheffler R, Speidel A, Bethune D S, Shelby R M, Luntz A C 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 18038
- [19] Freunberger S A, Chen Y, Peng Z, Griffin J M, Hardwick L J, Barde F, Novak P, Bruce P G 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 8040
- [20] Mo Y, Ong S P, Ceder G 2011 *Phys. Rev. B* **84** 205446

- [21] Debart A, Paterson A J, Bao J, Bruce P G 2008 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **47** 4521
- [22] Yu Y, Zhang B, He Y B, Huang Z D, Oh S W, Kim J K 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 1163
- [23] Debart A, Bao J, Armstrong G, Bruce P G 2007 *J. Power Sources* **174** 1177
- [24] Black R, Lee J H, Adams B, Mims C A, Nazar L F 2013 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **52** 392
- [25] Cui Y, Wen Z, Liu Y 2011 *Energy Environ. Sci.* **4** 4727
- [26] Zhu J, Ren X, Liu J, Zhang W, Wen Z 2015 *Acs Catalysis* **5** 73
- [27] Lim H D, Song H, Gwon H, Park K Y, Kim J, Bae Y, Kim H, Jung S K, Kim T, Kim Y H, Lepro X, Ovalle Robles R, Baughman R H, Kang K 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 3570
- [28] Lu Y C, Xu Z, Gasteiger H A, Chen S, Hamad Schifferli K, Shao Horn Y 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 12170
- [29] Li F J, Tang D M, Chen Y, Golberg D, Kitaura H, Zhang T, Yamada A, Zhou H S 2013 *Nano Lett.* **13** 4702
- [30] Jung H G, Jeong Y S, Park J B, Sun Y K, Scrosati B, Lee Y J 2013 *ACS Nano* **7** 3532
- [31] Cai F, Lei X L 2023 *Appl. Surf. Sci.* **609** 155331
- [32] Cai F, Lei X L, Ke Q, Ouyang C Y 2023 *J. Phys. Chem. C* **127** 14232
- [33] Sun B, Huang X D, Chen S Q, Munroe P, Wang G X 2014 *Nano Lett.* **14** 3145
- [34] Yoo E, Zhou H S 2011 *ACS Nano* **5** 3020
- [35] Zhang Y, Ge J, Wang L, Wang D, Ding F, Tao X, Chen W 2013 *Sci. Rep.* **3** 2771
- [36] Hou B P, Gan Z L, Lei X L, Zhong S Y, Xu B, Ouyang C Y 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 128801 (in Chinese) [侯滨朋, 淦作亮, 雷雪玲, 钟淑英, 徐波, 欧阳楚英 2019 物理学报 **68** 128801]
- [37] Tang Y B, Yin L C, Yang Y, Bo X H, Cao Y L, Wang H E, Zhang W J, Bello I, Lee S T, Cheng H M, Lee C S 2012 *ACS Nano* **6** 1970
- [38] Wang H, Zhou Y, Wu D, Liao L, Zhao S L, Peng H L, Liu Z F 2013 *Small* **9** 1316
- [39] Ren X D, Zhu J Z, Du F, Liu J J, Zhang W Q 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 22412
- [40] Ren X D, Wang B Z, Zhu J Z, Liu J J, Zhang W Q, Wen Z Y 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 14605
- [41] Hou B P, Lei X L, Zhong S Y, Sun B Z, Ouyang C Y 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 14216
- [42] Salehi M, Shariatnia Z, Sadeghi A 2019 *J. Electroanal. Chem.* **832** 165
- [43] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [44] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [45] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [46] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [47] Grimme S, Antony J, Ehrlich S, Krieg H 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 154104
- [48] Topsakal M, Ciraci S 2012 *Phys. Rev. B* **86** 205402

First-principles study of catalytic mechanism of boron-doped graphene oxide on oxygen evolution reaction of lithium peroxide*

Lei Xue-Ling[†] Zhu Ju-Yong Ke Qiang Ouyang Chu-Ying

(School of Physics and Communication Electronics, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China)

(Received 30 January 2024; revised manuscript received 20 February 2024)

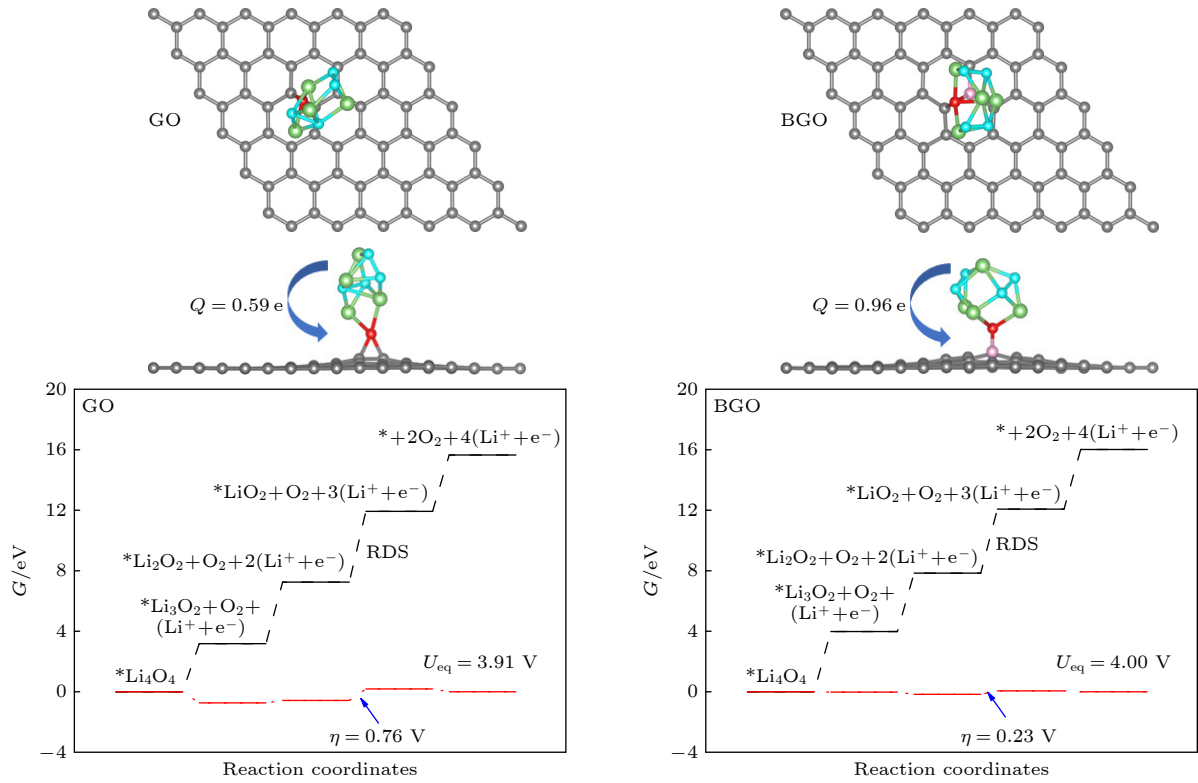
Abstract

Lithium-oxygen batteries stand out among post-lithium-ion batteries due to their theoretically high energy density, while the sluggish reaction kinetics of lithium peroxide reduces the rate performance of the batteries. Therefore, improving the reaction kinetics of the lithium peroxide and then lowering the charge overpotential are of great importance for realizing reversible lithium-oxygen batteries with high energy density. In this work, the catalytic mechanism of graphene oxide (GO) and boron-doped graphene oxide (BGO) on the oxygen evolution reaction of $(\text{Li}_2\text{O}_2)_2$ cluster is investigated by first-principles calculations. The results show that the charge transfer from $(\text{Li}_2\text{O}_2)_2$ cluster to GO and from $(\text{Li}_2\text{O}_2)_2$ cluster to BGO are 0.59 e and 0.96 e, respectively, suggests that B doping improves the charge transfer from the discharged product to the cathode material. The Gibbs free energy of the 4-electron decomposition process shows that the $(\text{Li}_2\text{O}_2)_2$ cluster favors the $\text{Li-O}_2\text{-Li}$ decomposition pathway, and the rate-determining step for the reaction on both GO and BGO is the third step, that is, the removal of the third lithium. At the equilibrium potential, the charge overpotential

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12164020).

[†] Corresponding author. E-mail: xueling@mail.ustc.edu.cn

of GO and BGO are 0.76 V and 0.23 V, respectively, showing that B doping greatly reduces the charging overpotential of lithium-oxygen batteries. Moreover, mechanistic analysis shows that B doping enhances the electronic conductance of GO and forms an electron-deficient active center, which facilitates charge transport in cathode and charge transfer from lithium peroxide to cathode materials, thereby reducing the charging overpotential of the lithium-oxygen batteries and improving its cycling performance. The B and O play a synergistic role in catalyzing the oxygen evolution reaction of $(\text{Li}_2\text{O}_2)_2$ clusters.



Keywords: lithium-oxygen batteries, oxygen evolution reaction, B-doped graphene oxide, first-principles

PACS: 88.80.ff, 61.72.U-, 71.20.-b, 31.15.es

DOI: [10.7498/aps.73.20240197](https://doi.org/10.7498/aps.73.20240197)

第一性原理研究硼掺杂氧化石墨烯对过氧化锂氧化反应的催化机理

雷雪玲 朱巨湧 柯强 欧阳楚英

First-principles study of catalytic mechanism of boron-doped graphene oxide on oxygen evolution reaction of lithium peroxide

Lei Xue-Ling Zhu Ju-Yong Ke Qiang Ouyang Chu-Ying

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 098804 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240197

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240197>

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

第一性原理对氮掺杂石墨烯作为锂-空电池阴极材料还原氧分子的机理研究

First-principles study of reduction mechanism of oxygen molecule using nitrogen doped graphene as cathode material for lithium air batteries

物理学报. 2019, 68(12): 128801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190181>

氧化石墨烯的结构稳定性及硝酸催化作用的第一性原理研究

First-principles study on structural stability of graphene oxide and catalytic activity of nitric acid

物理学报. 2019, 68(24): 247302 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191304>

金刚石/铝复合材料界面性质第一性原理计算及界面反应

First-principles calculation of diamond/Al interface properties and study of interface reaction

物理学报. 2021, 70(17): 178101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210341>

一氧化碳纳米管束低压相的第一性原理研究

First-principles prediction of carbon monoxide nanotube bundles in low pressure phase

物理学报. 2019, 68(21): 217101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190539>

各Li吸附组分下硅烯氢存储性能的第一性原理研究

First-principles study of hydrogen storage properties of silicene under different Li adsorption components

物理学报. 2018, 67(10): 107103 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172720>

铁镁共掺钽酸锂晶体的第一性原理研究

First-principles study of Fe:Mg:LiTaO₃ crystals

物理学报. 2019, 68(20): 204205 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190575>