

g-C₃N₄ 在钠硫电池中锚定和催化作用的第一性原理计算

任乃青¹, 姜艳微¹, 王牧茜¹, 吴 亮², 王立锋¹, 殷逸臣¹

(1. 中国矿业大学, 材料与物理学院, 江苏 徐州 221116; 2. 兰州交通大学, 数理学院, 兰州 730070)

摘 要: 近年来, 室温钠硫(RT Na-S)电池因具有能量密度高、原材料丰富等优势, 受到了广泛的关注。然而, RT Na-S 电池的实际应用面临着硫正极多硫化钠(NaPSs)的溶解穿梭及缓慢的氧化还原反应动力学等巨大挑战。为开发合适的催化剂, 抑制 NaPSs 穿梭并加快其转化, 采用基于密度泛函理论的第一性原理计算, 研究了 NaPSs 在石墨相氮化碳(g-C₃N₄)表面的吸附行为, 通过计算吸附能、电荷转移, 得到了吸附在 g-C₃N₄ 表面的不同 NaPSs 的构型, 并通过态密度分析了 g-C₃N₄ 与 NaPSs 之间的相互作用。结果表明: g-C₃N₄ 对 NaPSs 具有高的吸附能(-4.69~2.29 eV), 表现出很强的化学相互作用。g-C₃N₄ 表面吸附 NaPSs 后还会导致电子的重新排布, 带隙减小, 电子电导提高, 有利于 NaPSs 还原过程中的电子转移。此外, NaPSs 在 g-C₃N₄ 表面的转化反应的决速步能垒仅为 0.70 eV, 表现出对 NaPSs 良好的催化转化作用。此工作为 g-C₃N₄ 应用于 RT Na-S 电池正极催化剂提供了理论基础。

关键词: 室温钠硫电池; 第一性原理计算; 石墨相氮化碳; 电子结构; 转化反应动力学

中图分类号: TQ426; TM912 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)04-0924-07

网络出版时间: 2025-03-19



经过几十年的发展, 锂离子电池已成为目前应用最广泛的电化学储能设备^[1-5]。但随着电动汽车的迅速崛起, 人们对电池的能量密度和成本提出了更高的要求, 因此, 具有高性能、低成本的下一代储能器件引起了广泛关注。室温钠硫(RT Na-S)电池具有 1274 W·h·kg⁻¹ 的理论能量密度, 且硫正极和钠负极原材料丰富^[6], 价格低廉, 是下一代高能量密度电池体系的有力候选者^[7-8]。然而, 硫正极的导电性极差, 充放电过程反应动力学缓慢, 以及放电过程中产生的高阶多硫化钠(NaPSs)易溶于电解液造成穿梭效应, 都阻碍了 RT Na-S 电池的商业化进程^[9-10]。

为了解决上述问题, 研究者们已经提出了多种策略, 具有高导电性和丰富孔结构的多孔碳对 NaPSs 具有物理限域作用, 可以一定程度上抑制 NaPSs 的穿梭^[11-13]; 但非极性的碳与 NaPSs 之间相

互作用力弱, 且无法加速 NaPSs 的反应动力学。基于此, 研究者在碳基体上引入各种金属基材料^[14](贵金属^[15]、过渡金属^[16-17]、金属氧化物^[18]和硫化物^[10, 19]等), 利用其与 NaPSs 之间的化学键合作用加强对 NaPSs 的锚定, 进一步抑制 NaPSs 的溶解和穿梭。一些金属单质、氧化物、硫化物还具有催化 NaPSs 转化的能力, 降低反应能垒, 从而加速硫还原过程的反应速率, 提升电池的倍率性能^[20-21]。然而, 在多孔碳基体上引入金属基催化剂通常需要较为复杂的制备过程^[22], 不利于商业化发展。

近年来, 研究者进一步加大了对 RT Na-S 电池正极材料的发展, 取得了一系列显著的成果^[23-24]。在众多的材料中, 二维层状材料因其独特的物理和化学性质受到了广泛关注, 研究者通过理论计算和实验等方法系统地研究了大量二维材料在 RT Na-S 电池正极材料中的应用^[25], 包括硼磷烯^[26]、

收稿日期: 2024-11-28。 修订日期: 2024-12-09。

基金项目: 中国矿业大学人才引进资助项目。

第一作者: 任乃青(1996—), 女, 博士, 副教授。

通信作者: 任乃青(1996—), 女, 博士, 副教授;

王立锋(1997—), 男, 博士, 副教授;

殷逸臣(1995—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-11-28. Revised date: 2024-12-09.

First author: REN Naiqing (1996—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: rennq@cumt.edu.cn

Correspondent author: REN Naiqing (1996—), female, Ph.D., Associate Professor.

WANG Lifeng (1997—), male, Ph.D., Associate Professor.

YIN Yichen (1995—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: rennq@cumt.edu.cn; wlifeng@cumt.edu.cn; yyc@cumt.edu.cn

β_{12} 硼烯^[27]、氮化硼^[28]、负载单原子催化剂的氮化碳^[29]等。g-C₃N₄ 是一种独特的二维层状含氮碳基材料,其成本效益高、合成方法简单、结构灵活可调,在储能领域显示出巨大的应用潜能^[30-31],其在锂硫电池正极材料中已得到了广泛研究^[32]。Chen 等^[33]在天然木纤维中构建了 g-C₃N₄ 网络应用于锂硫电池的正极材料中,其丰富的 C—N—C 键对硫具有强的化学相互作用,提升了反应动力学。通过引入过渡金属可以进一步提升催化剂的催化活性,促进多硫化锂的转化动力学^[34]。Zhang 等^[35]在 g-C₃N₄ 中引入单原子 Cu 作为催化剂,创造了额外的活性位点,进一步提升了多硫化锂的转化动力学,使电池在很宽的温度范围(0~60 °C)内可以稳定循环。但目前并没有研究对 g-C₃N₄ 在 RT Na-S 电池中的应用给出理论或实验的全面探索。

本工作以 g-C₃N₄ 作为研究对象,通过第一性原理研究了其对 S₈ 和一系列 NaPSs (Na₂S₈、Na₂S₆、Na₂S₄、Na₂S₂、Na₂S) 的锚定和吸附行为,并讨论了其电子分布,深入探究其与 S₈ 和 NaPSs 之间的相互作用关系。此外,计算了在 g-C₃N₄ 表面从 S₈ 到 Na₂S 转化过程的 Gibbs 自由能,验证了其催化转化能力,为 g-C₃N₄ 作为室温钠硫电池中锚定材料和催化剂提供理论依据。

1 计算方法

第一性原理计算是在密度泛函理论(DFT)的框架内使用维也纳从头算模拟软件包(VASP)进行的^[36]。广义梯度近似(GGA)框架下的^[37]PBE 泛函用于描述交换-相关项^[38]。平面波截断能量为 500 eV。为避免周期性相邻结构之间的相互作用,设置 20 Å 的真空层。几何结构优化的收敛阈值为 10⁻⁵ eV,力的收敛标准为小于 0.02 eV·Å⁻¹。采用 DFT-D3 方

法处理了单层 g-C₃N₄ 与 NaPSs 之间的 Van der Waals 力(vdW)^[39]。对于结构优化和态密度计算,分别采用 Monkhorst-Pack 方法的 3×3×1 和 4×4×1 的 K 点网格。吸附在 g-C₃N₄ 表面的 NaPSs 的吸附能(E_{ads})计算采用式(1):

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaPSs}} - E_{\text{g-C}_3\text{N}_4} - E_{\text{NaPSs}} \quad (1)$$

式中: $E_{\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaPSs}}$ 代表 g-C₃N₄ 表面吸附 NaPSs 的总能量; $E_{\text{g-C}_3\text{N}_4}$ 代表 g-C₃N₄ 的能量; E_{NaPSs} 代表 NaPSs 的能量。为了分析 g-C₃N₄ 与 NaPSs 之间的电荷转移,使用式(2)计算差分电荷密度($\Delta\rho$):

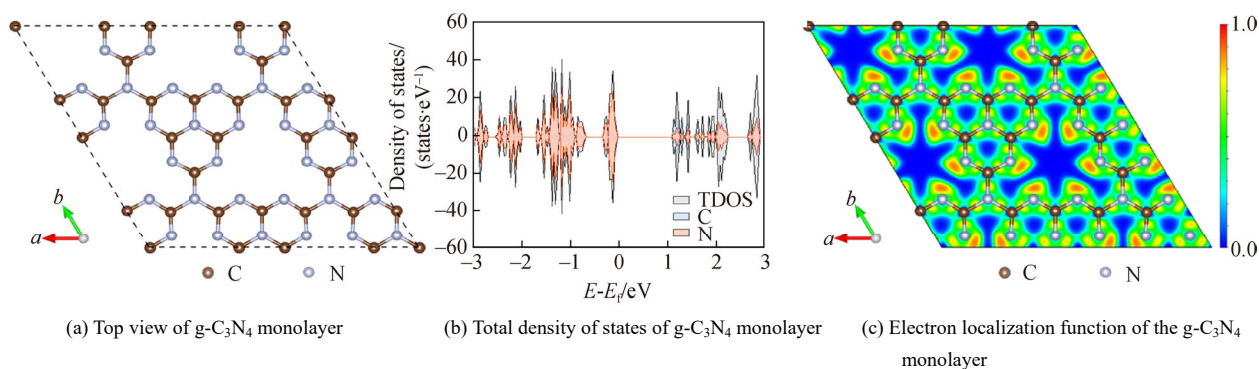
$$\Delta\rho = \rho_{\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaPSs}} - \rho_{\text{g-C}_3\text{N}_4} - \rho_{\text{NaPSs}} \quad (2)$$

式中: $\rho_{\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaPSs}}$ 是 NaPSs 吸附在 g-C₃N₄ 表面时的电子密度; $\rho_{\text{g-C}_3\text{N}_4}$ 是单层 g-C₃N₄ 的电子密度; ρ_{NaPSs} 是各个 NaPSs 的电子密度。

2 结果与讨论

2.1 单层 g-C₃N₄ 的结构性质

g-C₃N₄ 在结构上是一种类石墨的六方晶系(图 1a),其中碳原子和氮原子以 sp² 杂化结构键连,形成了共轭 π 电子结构。优化后单层 g-C₃N₄ 的晶格常数为 $a=b=7.13$ Å,包含 2 种非等效的 C 原子和 3 种非等效的 N 原子,非等效 C—N 键长分别为 1.47、1.39 Å 和 1.33 Å,上述单层结构在误差范围内与文献中的结果可以很好的吻合^[40-41]。单层 g-C₃N₄ 的态密度(DOS)如图 1b 所示,其具有半导体特性,带隙约为 1.12 eV。DOS 图表明价带主要由 N 原子的轨道电子贡献,导带则由 C、N 原子共同贡献。这主要是因为 N 比 C 具有更强的电负性,半导体的价带是由电负性较大的元素构成^[42]。为了进一步研究 g-C₃N₄ 的键相互作用,计算了其电子局域函数。如图 1c 所示,电子局域在 C—N 键的中心,呈现出共价键特性。



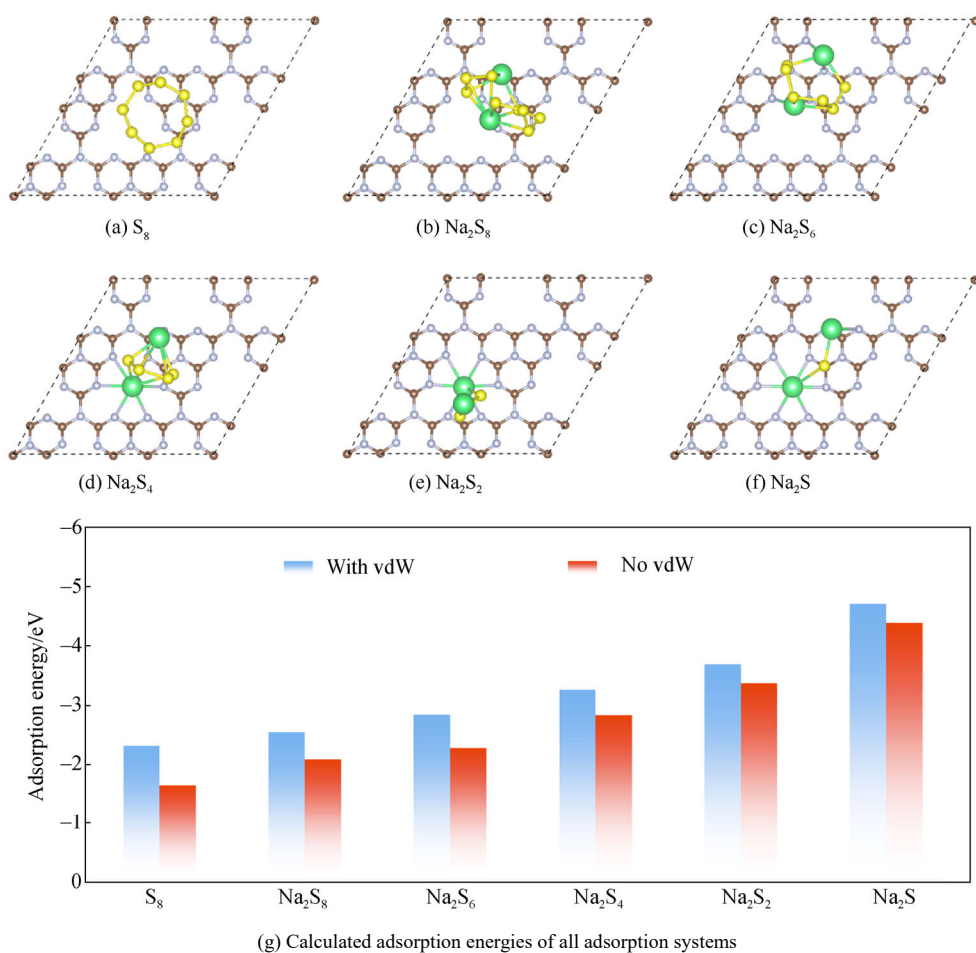
TDOS is total state density of C and N; $E-E_f$ represents that the Fermi level is set to 0 eV.

图 1 单层 g-C₃N₄ 的结构性质
Fig. 1 Structure properties of monolayer g-C₃N₄

2.2 单层 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 对 S_8 和 NaPSs 的锚定能力

吸附能是衡量基底锚定多硫化物能力的重要指标。为了探究单层 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 对 S_8 和 NaPSs 的锚定作用, 构建了 $2 \times 2 \times 1$ 的超胞进行计算。图 2a~图 2f 为优化后的 S_8 和 NaPSs 在单层 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面的稳定构型, NaPSs 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 发生化学相互作用, 所有的 NaPSs 都可以被稳定地吸附而没有显著的结构变形。图 2g 显示了 S_8 和 NaPSs 在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面上对应的吸附能。通常情况下, vdW 校正会显著影响吸附强度, 因此, 对有/无 vdW 校正的 2 种情况均进行了计算。由图 2g 可见, 在 2 种情况下, 吸附能的强度均随着钠化程度的增加而逐渐变强, 在 S_8 完全钠化成为 Na_2S 时吸附能达到最大值(有 vdW: -4.7 eV ;

无 vdW: -4.4 eV), 这是由于随着钠化程度的增加, 分子的极性逐渐增强, 与基底间的电荷转移更多, 二者的相互作用更强, 这一结果与其它研究结果一致^[15]。在整个放电过程中(S_8 逐渐钠化形成 Na_2S), 吸附能均处在 $-5.0 \sim -1.0 \text{ eV}$ 的适中范围内, 表明 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 对 S_8 和不同 NaPSs 具有很强的锚定作用。同时, 这些吸附能远大于电解液溶剂(1,3-二氧基烷; 1,2-二甲氧基乙烷)对高阶 NaPSs 的吸附能^[29], 这表明以 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 作为硫正极催化剂时, 不仅可以锚定 NaPSs , 还可从电解液中捕获溶解的 NaPSs , 从而进一步抑制多硫化物的穿梭效应。这些优点可以有效提高 RT Na-S 电池的循环稳定性, 从而提升电池循环寿命。



vdW is the abbreviation for Van der Waals.

图 2 优化后的 S_8 和 NaPSs 在单层 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面的吸附构型

Fig. 2 Optimized geometric structures of S_8 and different NaPSs clusters adsorbed on $g\text{-C}_3\text{N}_4$ monolayer

2.3 单层 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 吸附 S_8 和 NaPSs 后的电子结构

为了更详细地了解单层 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 吸附 S_8 和 NaPSs 产物后的电子行为, 计算了吸附后各个体系的态密度。由图 3 可见, 除了 S_8 的吸附体系外,

其他体系的带隙较初始 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的带隙(图 1b)均有明显减小, 这促进了电子的传导并为 NaPSs 的氧化还原过程提供了电子, 根据电子电导率(σ)的计算公式:

$$\sigma = \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) \quad (3)$$

式中: E_g 代表系统的带隙; k 代表 Boltzmann 常数; T 为温度。吸附 NaPSs 后的 g-C₃N₄ 带隙减小, 将大大提升硫正极的电子导电性, 可以有效避免局部放电产物 Na₂S₂ 和 Na₂S 的绝缘性导致的放电过程中硫不可逆的容量损失, 从而大大提升硫的利用率和 RT Na-S 电池容量。

进一步, 通过计算各吸附体系的差分电荷密度可以更深入地理解其相互作用。如图 4 所示, 不同 NaPSs 团簇和单层 g-C₃N₄ 表面之间发生了强烈的电荷再分

布, 这些电荷转移主要通过 2 种途径: 第 1 种是通过 Na—S 键转移; 第 2 种途径是通过 Na—N 键转移(除 S₈ 吸附系统外), 对应于 S 原子和 N 原子周围有明显的电子富集。此外, 随着钠化程度的增加(S₈ 逐渐钠化形成 Na₂S), 电荷转移量明显增加, 这与图 2g 中总结的各吸附体系的吸附强度变化趋势一致。为了进一步定量电荷转移量, 计算了各个体系的 Bader 电荷, S₈ 吸附体系为 0.01 e (1 e=1.6×10⁻¹⁹ C), Na₂S₈ 吸附体系为 0.07 e, Na₂S₆ 吸附体系为 0.24 e, Na₂S₄ 吸附体系为 0.81 e, Na₂S₂ 吸附体系为 0.55 e, Na₂S 吸附体系为 1.17 e, 电荷转移量整体呈现增大的趋势。

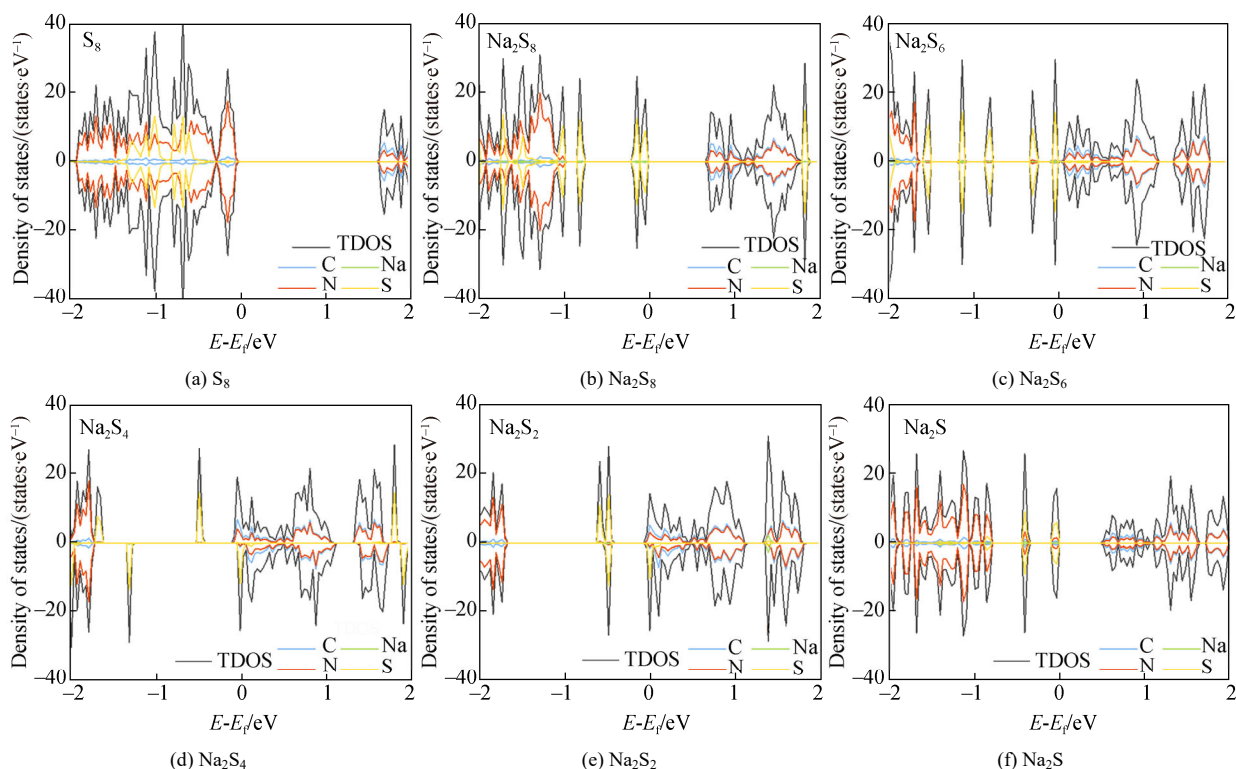


图 3 单层 g-C₃N₄ 表面吸附 S₈ 和 NaPSs 后的态密度

Fig. 3 Density of states of g-C₃N₄ monolayer after adsorption of S₈ and NaPSs

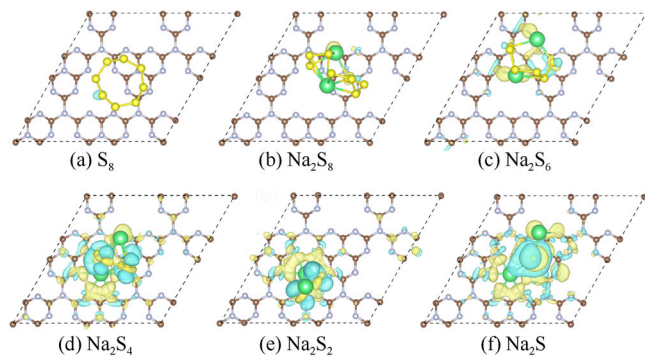


图 4 单层 g-C₃N₄ 表面吸附 S₈ 和不同 NaPSs 后的差分电荷密度图(黄色代表得到电子, 青色代表失去电子; 等值面为 0.001 5 e·Bohr⁻³)

Fig. 4 Differential charge density of different clusters adsorbed on g-C₃N₄ monolayer (Yellow region is electron accumulation; Cyan region is electron depletion; The value of isosurface is 0.001 5 e·Bohr⁻³)

2.4 单层 g-C₃N₄ 对 NaPSs 的催化性能

除了对 NaPSs 具有适中的锚定能力外, 优质的 RT Na-S 电池硫正极催化剂材料还应对 NaPSs 具有优异的催化转化能力。在整个放电过程中, 硫正极经历了从 S₈ 逐渐钠化形成长链 Na₂S_n (n>2), 最终钠化为短链固体 Na₂S₂ 和 Na₂S 的过程。通常来讲, 从 Na₂S₄ 到 Na₂S₂ 的液固转化和从 Na₂S₂ 到 Na₂S 的固固转化过程因涉及到固相反应, 反应动力学缓慢。对整个放电过程的 Gibbs 自由能进行了计算, 由图 5 中可见, 除了 Na₂S₄ 转化为 Na₂S₂ 的液固转化过程外, 其他过程的 Gibbs 自由能均

为负值, 表明这些过程均为放热反应, 反应将自发进行, 而上述液固转化步骤则成为整个过程的决速步骤, 该步骤的 Gibbs 自由能 $\Delta G = 0.70$ eV, 与 MoS₂ 催化剂($\Delta G = 0.86$ eV)^[43]、石墨烯负载的 FeNi₃ 合金催化剂($\Delta G = 0.91$ eV)^[23]、氮掺杂石墨烯负载的单原子 V 催化剂($\Delta G = 1.09$ eV)^[44]等相比, g-C₃N₄ 表现出更小的 Gibbs 自由能, 表明其具有优异的催化性能。值得注意的是, 固固转化过程的 Gibbs 自由能也为负值(-0.28 eV), 进一步表明 g-C₃N₄ 具有催化 NaPSs 转化的作用, 可加速反应过程的动力学。

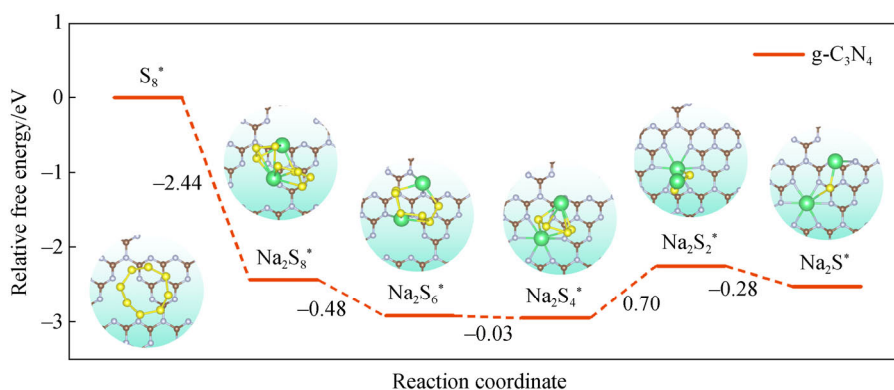


图 5 NaPSs 在单层 g-C₃N₄ 表面还原的能量曲线, 插图为优化后的 S₈ 和 NaPSs 在 g-C₃N₄ 表面的吸附构型

Fig. 5 Energy profiles for the reduction of NaPSs by g-C₃N₄. The optimized adsorption conformations of NaPSs and S₈ on g-C₃N₄ are illustrated in the insets

3 结论

本工作使用第一性原理计算系统地研究了 NaPSs 在 g-C₃N₄ 表面的吸附行为和电子结构的变化, 同时也研究了 g-C₃N₄ 对 NaPSs 转化过程的催化效应。综上所述, 二维 g-C₃N₄ 是一种非常有潜力的 RT Na-S 电池硫载体和催化剂材料。考虑其在实验中实现的可能性, 仍然十分具有挑战, 但通过 DFT 理论计算验证了其作为硫载体和催化剂材料具有的显著优势, 主要包括: 1) g-C₃N₄ 对 NaPSs 具有强锚定作用, 有利于延长电池寿命; 2) g-C₃N₄ 能从电解液中有效捕获 NaPSs, 从而抑制穿梭效应; 3) g-C₃N₄ 可加速 NaPSs 转化动力学, 有利于提高硫的利用率。以上结果表明, g-C₃N₄ 在 RT Na-S 电池硫正极设计方面具有极大的潜力, 该工作可作为 RT Na-S 电池多功能硫正极实验设计的理论指导方针。

参考文献:

[1] ETACHERI V, MAROM R, ELAZARI R, et al. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: A review[J]. Energy Environ

Sci, 2011, 4(9): 3243–3262.

- [2] LU D, LI R H, RAHMAN M M, et al. Ligand-channel-enabled ultrafast Li-ion conduction[J]. Nature, 2024, 627(8002): 101–107.
- [3] LI J L, FLEETWOOD J, BLAKE HAWLEY W, et al. From materials to cell: State-of-the-art and prospective technologies for lithium-ion battery electrode processing[J]. Chem Rev, 2022, 122(1): 903–956.
- [4] REN N Q, WANG L F, HE X D, et al. High ICE hard carbon anodes for lithium-ion batteries enabled by a high work function[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(39): 46813–46820.
- [5] YANG J L, ZHAO X X, MA M Y, et al. Progress and prospect on the recycling of spent lithium-ion batteries: Ending is beginning[J]. Carbon Neutralization, 2022, 1(3): 247–266.
- [6] LI J Y, HU H Y, WANG J Z, et al. Surface chemistry engineering of layered oxide cathodes for sodium-ion batteries[J]. Carbon Neutralization, 2022, 1(2): 96–116.
- [7] WANG L F, REN N Q, JIANG W, et al. Tailoring Na⁺ solvation environment and electrode-electrolyte interphases with Sn(OTf)₂ additive in non-flammable phosphate electrolytes towards safe and efficient Na-S batteries[J]. Angew Chem Int Ed, 2024, 63(12): e202320060.
- [8] HUANG X L, WANG Y X, CHOU S L, et al. Materials engineering for adsorption and catalysis in room-temperature Na-S batteries[J]. Energy Environ Sci, 2021, 14(7): 3757–3795.
- [9] LEI Y J, LIU H W, YANG Z, et al. A review on the status and challenges of cathodes in room-temperature Na-S batteries[J]. Adv Funct Mater, 2023, 33(11): 2212600.
- [10] YAN Z C, LIANG Y R, XIAO J, et al. A high-kinetics sulfur cathode

- with a highly efficient mechanism for superior room-temperature Na-S batteries[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(8): e1906700.
- [11] ZHANG B W, SHENG T, WANG Y X, et al. Long-life room-temperature sodium-sulfur batteries by virtue of transition-metal-nanocluster-sulfur interactions[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58(5): 1484–1488.
- [12] XIAO F P, YANG X M, WANG H K, et al. Covalent encapsulation of sulfur in a MOF-derived S, N-doped porous carbon host realized *via* the vapor-infiltration method results in enhanced sodium-sulfur battery performance[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(23): 2000931.
- [13] 江欣, 张辰, 吕伟, 等. 锂硫催化: 缘起与展望[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(2): 428–441.
- JIANG Xin, ZHANG Chen, LV Wei, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2024, 52(2): 428–441.
- [14] 温兆银, 靳俊, 谷穗, 等. 锂硫电池中的表面修饰[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(10): 1367–1381.
- WEN Zhaoyin, JIN Jun, GU Sui, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2017, 45(10): 1367–1381.
- [15] WANG N N, WANG Y X, BAI Z C, et al. High-performance room-temperature sodium-sulfur battery enabled by electrocatalytic sodium polysulfides full conversion[J]. *Energy Environ Sci*, 2020, 13(2): 562–570.
- [16] GUO B S, DU W Y, YANG T T, et al. Nickel hollow spheres concatenated by nitrogen-doped carbon fibers for enhancing electrochemical kinetics of sodium-sulfur batteries[J]. *Adv Sci*, 2019, 7(4): 1902617.
- [17] YANG H L, ZHOU S, ZHANG B W, et al. Architecting freestanding sulfur cathodes for superior room-temperature Na-S batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(32): 2102280.
- [18] MA D T, LI Y L, YANG J B, et al. New strategy for polysulfide protection based on atomic layer deposition of TiO₂ onto ferroelectric-encapsulated cathode: Toward ultrastable free-standing room temperature sodium-sulfur batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(11): 1705537.
- [19] YAN Z C, XIAO J, LAI W H, et al. Nickel sulfide nanocrystals on nitrogen-doped porous carbon nanotubes with high-efficiency electrocatalysis for room-temperature sodium-sulfur batteries[J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 4793.
- [20] LIU H W, PEI W, LAI W H, et al. Electrocatalyzing S cathodes *via* multisulfophilic sites for superior room-temperature sodium-sulfur batteries[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(6): 7259–7268.
- [21] WANG L J, SHI H D, XIE Y P, et al. Boosting solid-solid conversion kinetics of sulfurized polyacrylonitrile *via* MoS₂ doping for high-rate and long-life Li-S batteries[J]. *Carbon Neutralization*, 2023, 2(3): 262–270.
- [22] LAI D W, WANG D H, ZHENG D L, et al. General synthesis of single-atom catalysts for hydrogen evolution reactions and room-temperature Na-S batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(49): 22171–22178.
- [23] WANG L F, WANG H Y, ZHANG S P, et al. Manipulating the electronic structure of nickel *via* alloying with iron: Toward high-kinetics sulfur cathode for Na-S batteries[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(9): 15218–15228.
- [24] WANG Y, HUANG X L, LIU H W, et al. Nanostructure engineering strategies of cathode materials for room-temperature Na-S batteries[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(4): 5103–5130.
- [25] YANG K Y, ZHANG L S, WANG W T, et al. Multiscale modeling for enhanced battery health analysis: Pathways to longevity[J]. *Carbon Neutralization*, 2024, 3(3): 348–385.
- [26] KONG F, CHEN L, YANG M R, et al. Investigation of the anchoring and electrocatalytic properties of pristine and doped borophosphene for Na-S batteries[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2023, 25(7): 5443–5452.
- [27] ZHANG P Y, JIANG L Y, JIANG X L, et al. Enhancement of sodium-sulfur battery's performance through transition metal single-atom catalysts on β 12 borophene substrate: First-principles calculations[J]. *J Energy Storage*, 2024, 88: 111528.
- [28] ZHANG K Q, LEE T H, CHA J H, et al. Two-dimensional boron nitride as a sulfur fixer for high performance rechargeable aluminum-sulfur batteries[J]. *Sci Rep*, 2019, 9(1): 13573.
- [29] XU W L, FENG T R, XIA J Z, et al. Single-atom catalysts based on C₂N for sulfur cathodes in Na-S batteries: A first-principles study[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2024, 26(21): 15657–15665.
- [30] THOMAS S A, PALLAVOLU M R, KHAN M E, et al. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄): Futuristic material for rechargeable batteries[J]. *J Energy Storage*, 2023, 68: 107673.
- [31] WENG D G, XIE P Y, WANG H, et al. A promising carbon/g-C₃N₄ composite negative electrode for a long-life sodium-ion battery[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58(39): 13727–13733.
- [32] 董伟, 李粟, 赵美娜, 等. 沥青多孔炭@C₃N₄ 复合载硫体制备及锂硫电池电化学性能[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(1): 30–45.
- DONG Wei, LI Su, ZHAO Meina, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2024, 52(1): 30–45.
- [33] CHEN Y Y, WU Y, LI L, et al. Polysulfides manipulation: Constructing g-C₃N₄ networks encapsulated into natural wood fibers for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *Chem Eng J*, 2023, 461: 141988.
- [34] YAO X L, XU J J, HONG Z L, et al. Metal/graphene composites with strong metal-S bondings for sulfur immobilization in Li-S batteries[J]. *J Phys Chem C*, 2018, 122(6): 3263–3272.
- [35] ZHANG W Q, CHEN M F, LUO Y X, et al. Utilizing 2D layered structure Cu-g-C₃N₄ electrocatalyst for optimizing polysulfide conversion in wide-temperature Li-S batteries[J]. *Chem Eng J*, 2024, 486: 150411.
- [36] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. *Phys Rev B Condens Matter*, 1996, 54(16): 11169–11186.
- [37] HAAS P, TRAN F, BLAHA P, et al. Insight into the performance of GGA functionals for solid-state calculations[J]. *Phys Rev B*, 2009, 80(19): 195109.
- [38] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [39] MOELLMANN J, GRIMME S. DFT-D3 study of some molecular crystals[J]. *J Phys Chem C*, 2014, 118(14): 7615–7621.
- [40] PAN L Y, DING Y F, YIN S F, et al. Constructing a built-in electric field in monolayer g-C₃N₄ by carbon and oxygen co-doping for enhanced photocatalytic oxidation of toluene to benzaldehyde activity[J]. *Surf Interfaces*, 2023, 36: 102601.
- [41] ZHU B C, ZHANG J F, JIANG C J, et al. First principle investigation of halogen-doped monolayer g-C₃N₄ photocatalyst[J]. *Appl Catal B Environ*, 2017, 207: 27–34.
- [42] DU A J, SANVITO S, LI Z, et al. Hybrid graphene and graphitic carbon nitride nanocomposite: Gap opening, electron-hole puddle, interfacial charge transfer, and enhanced visible light response[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(9): 4393–4397.
- [43] JAYAN RAHUL, ISLAM MD MAHBUBUL. Design principles of bifunctional electrocatalysts for engineered interfaces in Na-S batteries[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(24): 15149–15161.
- [44] JIANG Y, YU Z X, ZHOU X F, et al. Single-atom vanadium catalyst boosting reaction kinetics of polysulfides in Na-S batteries[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(8): e2208873.

Analyzing Anchoring and Catalytic Properties of g-C₃N₄ for Na-S Batteries via First-Principles

REN Naiqing¹, JIANG Yanwei¹, WANG Muqian¹, WU Liang², WANG Lifeng¹, YIN Yichen¹

(1. School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China;

2. School of Mathematics and Physics, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

Extended Abstract

Introduction Room-temperature sodium-sulfur (RT Na-S) batteries, as one of effective candidates for next-generation high-energy-density battery systems, have the advantages of high theoretical energy density (*i.e.*, 1274 W·h·kg⁻¹), high elemental abundance (*i.e.*, S and Na) and low cost. However, the practical application of RT Na-S batteries is restricted due to the poor electronic conductivity of sulfur, sluggish reaction kinetics, and sodium polysulfides (NaPSs) shuttle effect. The related studies are performed on cathode materials of RT Na-S batteries. Among various materials, two-dimensional layered materials have attracted extensive attention due to their unique structures and physicochemical properties, showing a substantial promise for applications. Compared to conventional experimental research methods, first-principles computational techniques can assist in designing novel high-performance electrode materials in atomic and electronic scales. This paper was thus to investigate g-C₃N₄ as a catalyst for RT Na-S batteries based on the first-principles calculation methods. In addition, the chemical interactions between g-C₃N₄ and NaPSs, electronic structure, and reaction energy barriers were also analyzed.

Methods Density functional theory (DFT) calculations were carried out by a software named Vienna ab initio simulation package (VASP). The exchange-correlation energy was described using the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) functional within the framework of the generalized gradient approximation (GGA). A plane-wave cutoff energy of 500 eV was chosen. A vacuum layer larger than 20 Å was used in the calculations to avoid the interlayer interactions. The convergence of energy and force criteria on the atoms were set to be 10⁻⁵ eV and 0.02 eV·Å⁻¹, respectively. The DFT-D3 method was used to calculate the long-range van der Waals interactions. The 3×3×1 and 4×4×1 Monkhorst-Pack K-points were set in the first Brillouin zone for geometric optimization and calculation of density of states (DOS), respectively. The adsorption energy of NaPSs adsorbed on g-C₃N₄ monolayer was calculated by

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaPSs}} - E_{\text{g-C}_3\text{N}_4} - E_{\text{NaPSs}} \quad (1)$$

where $E_{\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaPSs}}$, $E_{\text{g-C}_3\text{N}_4}$ and E_{NaPSs} are the calculated total energies of g-C₃N₄ monolayer with adsorption of NaPSs, g-C₃N₄ before adsorption, and isolated NaPSs. The differential charge density was calculated by

$$\Delta\rho = \rho_{\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaPSs}} - \rho_{\text{g-C}_3\text{N}_4} - \rho_{\text{NaPSs}} \quad (2)$$

where $\rho_{\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaPSs}}$, $\rho_{\text{g-C}_3\text{N}_4}$ and ρ_{NaPSs} are the calculated electron densities of g-C₃N₄ monolayer with adsorption of NaPSs, g-C₃N₄ monolayer, and isolated NaPSs.

Results and discussion The g-C₃N₄ studied belongs to a hexagonal crystal system, where C and N atoms are bonded in sp² hybridized configuration, forming a conjugated π -electron structure. The density of states (DOS) of g-C₃N₄ monolayer shows semiconductor characteristics with a band gap of 1.12 eV. The adsorption energy is a fundamental criterion for assessing whether a material can anchor polysulfides. The adsorption energies of NaPSs and S₈ on the g-C₃N₄ surface were calculated, and all the values range from -1.0 eV to -5.0 eV, indicating that g-C₃N₄ can be ideal candidates for anchoring NaPSs. The analysis of DOS and differential charge density of these adsorption systems shows that electron transfer occurs through Na-S and Na-N bonds and the band gap decreases, compared to the pristine g-C₃N₄ (except S₈ adsorption system), facilitating electron transfer and providing electrons for the redox processes of NaPSs. The Gibbs free energy calculation for the entire discharge process reveals that the energy barrier of the rate-determining step is only 0.70 eV. These results emphasize a pivotal role played by the g-C₃N₄ in accelerating the conversion of NaPSs.

Conclusions Based on first-principles calculations, we systematically investigated the anchoring and catalytic behavior of g-C₃N₄ toward NaPSs. The results showed that g-C₃N₄ could have a great potential as a sulfur host and catalytic material for RT Na-S batteries. g-C₃N₄ had an anchoring effect on NaPSs, contributing to improved battery cycle life. g-C₃N₄ could effectively capture NaPSs from the electrolytes, suppressing the shuttle effect. And g-C₃N₄ accelerated the conversion kinetics of NaPSs, enhancing sulfur utilization. All these findings could underscore an immense potential of g-C₃N₄ in the design of RT Na-S battery cathodes.

Keywords room-temperature sodium-sulfur battery; first-principles calculations; g-C₃N₄; electronic structure; conversion reaction kinetics