

# 单层 GeTe 在锂/钠/钾离子电池中潜在应用的第一性原理研究

陈俊杰<sup>1</sup>, 张瑞丹<sup>2</sup>, 陈越<sup>2</sup>

(1. 集美大学诚毅学院, 厦门 361021; 2. 福建师范大学物理与能源学院, 福州 350117)

**摘要** 开发具有快速充放电速率和有利于金属离子存储的负极材料对可充电金属离子电池来说意义重大. 本文利用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理方法, 探讨了具有独特锯齿状皱褶层结构的单层碲化锗(GeTe)作为锂/钠/钾离子(Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>)电池负极材料的应用前景. 计算结果表明, 单层 GeTe 有利于 Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup> 的稳定吸附(-0.636, -0.794 和 -1.260 eV), 并通过差分电荷密度及分波态密度图证明了两者的强相互作用. Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup> 在单层 GeTe 上的低扩散势垒(1.103, 0.344 和 0.483 eV)以及通过分子动力学模拟计算出的扩散系数( $3.65 \times 10^{-12}$ ,  $2.385 \times 10^{-10}$  和  $9.43 \times 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/s)表明, 其在充放电过程中具有优异的扩散能力和快速的充放电速率. 合理的开路电压(0.39, 0.64 和 0.25 V)和高于商业石墨负极材料的理论比容量(535.4, 669.2 和 1070.72 mA·h/g)预示单层 GeTe 可作为一种有前景的锂/钠/钾离子电池负极材料, 同时可为其它类似皱褶层六方结构在能量转换和存储器件中的合理设计提供参考.

**关键词** 金属离子电池; 负极材料; 碲化锗; 密度泛函理论; 第一性原理

中图分类号 O641

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240148

## First-principles Study of Potential Applications of Monolayer GeTe in Lithium/sodium/potassium Ion Batteries

CHEN Junjie<sup>1\*</sup>, ZHANG Ruidan<sup>2</sup>, CHEN Yue<sup>2</sup>

(1. Chengyi College, Jimei University, Xiamen 361021, China;

2. College of Physics and Energy, Fujian Normal University, Fuzhou 350117, China)

**Abstract** The development of anode materials with fast charge and discharge rates and favorable metal ion storage is of great significance for rechargeable metal ion batteries. In this paper, the first-principle method based on density functional theory (DFT) was used to explore the application prospects of monolayer GeTe with a unique zigzag wrinkled layer structure as an anode material for lithium/sodium/potassium ion batteries. The calculation results show that monolayer GeTe is beneficial for the stable adsorption of lithium/sodium/potassium ions (-0.636, -0.794 and -1.26 eV), and the strong relationships between metal ion and monolayer GeTe are proved through the electron density difference and partial density of states. Low diffusion barriers of lithium/sodium/potassium ions on monolayer GeTe (1.103, 0.344 and 0.483 eV) and diffusion coefficients calculated by molecular dynamics simulations ( $3.65 \times 10^{-12}$ ,  $2.385 \times 10^{-10}$  and  $9.43 \times 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/s) indicate its excellent diffusion ability and fast charge and discharge rate

收稿日期: 2024-03-29. 网络首发日期: 2024-05-08.

联系人简介: 陈俊杰, 男, 硕士, 实验师, 主要从事金属离子电池性能测试及第一性原理研究. E-mail: 202051000007@jmu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22103013)、福建省中青年骨干教师教育科研项目(批准号: JAT231194)、福建省自然科学基金(批准号: 2023J01521)和福建省太阳能转换与储能工程技术研究中心项目(批准号: SECES2002)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.22103013), the Education and Scientific Research Project for Middle-aged and Young Teachers in Fujian Province, China(No.JAT231194), the Natural Science Foundations of Fujian Province, China(No.2023J01521) and the Project of Fujian Provincial Engineering Technology Research Center of Solar Energy Conversion and Energy Storage, Fujian Province, China (No.SECES2002).

during the charge and discharge process. Reasonable open circuit voltage (0.39, 0.64 and 0.25 V) and higher theoretical specific capacities (535.4, 669.2 and 1070.72 mA·h/g) than that of commercial graphite anode materials indicate that monolayer GeTe can be used as a promising anode material for lithium/sodium/potassium ion batteries, and provide inspiration for the rational design of other similar wrinkled layer hexagonal structures in energy conversion and storage devices in the future.

**Keywords** Metal ion battery; Anode material; GeTe; Density functional theory; First principle

全球化石能源的不可再生及随之带来的持续环境污染促使人们加大了在清洁可再生能源方面的投入和关注<sup>[1,2]</sup>, 高能量、高功率密度及长使用寿命的锂离子电池(LIBs)是应用最广泛的二次电池. LIBs主要应用于便携式电子产品、电动汽车和大规模储能市场<sup>[3,4]</sup>. 但是, 锂资源有限的储量和高成本严重阻碍了锂离子电池在现代电子市场的大规模应用<sup>[5,6]</sup>. 同时, LIBs的储能技术仍然是阻碍其发展的一个瓶颈. 因此, 利用和开发成本低廉、储量丰富的金属离子电池至关重要. 钠(Na)、钾(K)和锂(Li)属于同一主族, 因它们具有相似的价电子结构和物理化学性质而引起关注. 其次, 地壳中Na的含量为2.83%, K的含量为2.09%(仅次于Na), 两者远大于Li(0.0065%), 丰富的储量能解决电池昂贵的原材料问题<sup>[7]</sup>. 此外, K/K<sup>+</sup>(-2.93 V)和Na/Na<sup>+</sup>(-2.71 V)的氧化还原电位与Li/Li<sup>+</sup>(-3.04 V)接近<sup>[8,9]</sup>, 相似的工作原理和存储机制也使得钠离子电池(SIBs)和钾离子电池(PIBs)被认为是候选之一<sup>[10,11]</sup>. 然而, 它们在成为LIBs潜在替代物的过程中, 仍有急需解决的问题: Na<sup>+</sup>半径(0.102 nm)和K<sup>+</sup>半径(0.138 nm)均比传统的Li<sup>+</sup>(0.076 nm)更大, 导致传统的石墨负极材料在Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>的嵌入/脱出过程中体积膨胀更加明显, 甚至引起不可逆的相变, 造成电极材料容量衰减过快、循环稳定性较差; 较大的离子半径不利于离子快速扩散, 过慢的扩散动力学导致其电池倍率性能较差<sup>[12,13]</sup>; 不可避免的库仑相互作用导致热力学不稳定, 使得石墨不是一种适合于SIBs或PIBs的负极材料<sup>[14]</sup>. 因此, 开发合适的负极材料来解决体积膨胀和扩散速度问题对于提高电池的电化学性能尤为重要.

早在1940年就从理论上对超薄二维材料开始了研究. 如石墨烯(*sp*<sup>2</sup>杂化碳单层)作为二维纳米材料的典型代表, 在2004年首次被制备后<sup>[15]</sup>, 由于其超高的电导率、优异的载流子迁移率、量子霍尔效应和无质量的狄拉克费米子等众多优势, 被认为是下一代纳米电子器件探索革命过程中具有竞争力的候选者<sup>[16-18]</sup>. 特别是在储能领域, 石墨烯作为一种从石墨剥离出来的单原子结构, 在LIBs上的理论容量可达到传统石墨的两倍(744 mA·h/g)<sup>[19]</sup>, 出色的储锂容量也引起了研究人员对其它二维材料的探索. 在这些材料中, 包括石墨烯自身<sup>[20]</sup>以及与石墨烯类似的单层结构(磷烯<sup>[21]</sup>、硅烯<sup>[22]</sup>、硼烯<sup>[23]</sup>、过渡金属碳化物<sup>[24]</sup>)在电化学储能中, 尤其是在金属离子电池中有着突出的表现. 在实验方面, 研究人员开始尝试通过类似剥离石墨的方式获得少层甚至单层的超薄二维结构. 最近, 已通过剥离方式制备出能稳定存在的类似石墨烯结构的锑烯, 获得的单层锑烯表现出各项优异的性能<sup>[25]</sup>. 因此, 可认为通过实验制备出与石墨烯或锑烯类似的材料也同样具备出色的性能, 从而应用于实际.

在LIBs中, 硅(Si)是最受欢迎的锂合金材料, 但是锗(Ge)理论上却更具吸引力, 因为它有着更高的离子扩散系数(比Si高400倍)和优越的电子电导率(Ge: 2.1 S/m, Si: 1.6×10<sup>-3</sup> S/m)<sup>[26,27]</sup>. 块状Ge可与Li合金形成Li<sub>3.75</sub>Ge相, 从而获得高达1385 mA·h/g的理论容量<sup>[28]</sup>. 同样, 在SIBs中, Ge也可与Na合金形成Na<sub>x</sub>Ge相<sup>[29]</sup>. 然而, 形成Li/Na-Ge合金的材料在合金的形成/释放过程中也表现出较大的体积变化, 导致循环寿命较差, 仍然不足以进行实际利用.

硫(S)、硒(Se)和碲(Te)等硫族元素可与Li/Na合金形成M<sub>2</sub>X(M=Li, Na; X=S, Se, Te)相, 表明它们可以作为LIBs及SIBs的潜在负极材料<sup>[30-33]</sup>. 尽管Te相对其它硫族(Li<sub>2</sub>S: 1672 mA·h/g, Li<sub>2</sub>Se: 679 mA·h/g)有着相对较低的理论容量(Li<sub>2</sub>Te: 420 mA·h/g), 但其本身也具有许多优点: (1) Te在所有硫族元素中最具金属特性; (2) 2×10<sup>-4</sup> MS/m的高电导率(S: 5×10<sup>-22</sup> MS/m, Se: 1×10<sup>-10</sup> MS/m)<sup>[34,35]</sup>; (3) 6.24 g/cm<sup>3</sup>的高密度(S: 2.07 g/cm<sup>3</sup>, Se: 4.81 g/cm<sup>3</sup>)使得体积比容量(2621 mA·h/cm<sup>3</sup>)更具可比性.

碲化锗(GeTe)是一种Ge和Te的二元化合物, 由于其具有不同带隙的半导体性质和晶体结构的相变, 使得其在铁电半导体、低温超导体和光学领域得到了广泛的研究<sup>[36-38]</sup>. 此外, GeTe有3个主要的多

态转变相： $\alpha$ (菱形)、 $\gamma$ (正方)和 $\beta$ (立方)。在这些相中， $\alpha$ -GeTe具有独特的锯齿状皱褶层结构，这种结构有利于 $\text{Li}^+/\text{Na}^+$ 的存储和快速扩散<sup>[39,40]</sup>。同时， $\alpha$ -GeTe的密度( $6.14 \text{ g/cm}^3$ )在已报道的Ge基锂离子电池材料中最高(GeS:  $4.24 \text{ g/cm}^3$ ,  $\text{GeS}_2$ :  $2.94 \text{ g/cm}^3$ 和 $\text{GeP}_3$ :  $3.85 \text{ g/cm}^3$ )，也因此提供了较高的能量密度<sup>[41]</sup>。尽管 $\alpha$ -GeTe有许多优点，但直到最近才通过实验被制备出来并应用于LIBs和SIBs<sup>[42-44]</sup>，而在理论方面的系统研究却非常有限，在其它金属离子电池中的研究未见报道。

得益于石墨烯两倍于石墨的储锂性能带来的灵感，对于 $\alpha$ -GeTe，研究人员也尝试通过剥离的方式获得单层GeTe纳米片，以获得更好的性能。由于 $\alpha$ -GeTe是一种IV~VI窄带隙半导体，由弯曲的原子层组成，其中Ge和Te原子相互交替结合，原子层之间的范德华力相对较弱，其结构与砷和铋一样具有等电子的结构特征，具有很高的剥离潜力<sup>[45]</sup>。因此，Zhang等<sup>[46]</sup>通过超声剥离的方式获得少层或单层的GeTe纳米片，该项成果显示单层的GeTe纳米片对 $\text{Fe}^{3+}$ 具有较高的敏感性，并可扩展用于未来的光电子工业中。

对于单层GeTe在储能领域的理论探索目前仍未见系统研究。为此，本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法，讨论了单层GeTe在LIBs, SIBs和PIBs上的适用性。首先探讨了单层GeTe的结构稳定性和电子性质，接着研究了 $\text{Li}^+/\text{Na}^+/\text{K}^+$ 在单层GeTe上的吸附行为、内在的电荷转移以及电子结构；在电化学性能的计算中，发现 $\text{Li}^+/\text{Na}^+/\text{K}^+$ 在单层GeTe上有着较低的扩散势垒，表明其具有作为金属离子电池负极材料超快充放电速率的固有特性。更重要的是，计算得到的单层GeTe开路电压和理论比容量预示着其具有良好的实际应用前景。最后，利用分子动力学模拟得到单层GeTe吸附金属离子后的扩散系数，了解了材料的扩散性能和原子结构，为材料设计和性能优化提供了重要参考。

## 1 计算方法

采用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理方法<sup>[47]</sup>，通过Materials Studio<sup>[48]</sup>软件进行计算。交换关联函数选择广义梯度近似(GGA)的Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)<sup>[49]</sup>。对GeTe体系设置了350 eV的截断动能以确保计算的准确性，布里渊区采用 $7 \times 7 \times 7$ 的Monkhorst-Pack网格进行K点采样设置。在单层GeTe的 $z$ 轴方向设置2 nm的真空厚度，以避免层间的相互作用。过渡态搜索采用线性同步转变/二次同步转变(LST/QST)方法<sup>[50]</sup>计算 $\text{Li}^+/\text{Na}^+/\text{K}^+$ 在单层GeTe上沿着最小能量路径的扩散势垒。分子动力学(MD)模拟采用Forcite板块<sup>[51]</sup>，为了构建MD模拟的结构，在单层GeTe上吸附两个 $\text{Li}^+/\text{Na}^+/\text{K}^+$ ，并选择了能量最低的位点。在正则系综(NVT)下进行，初始速度为Random，温度为298 K，时间步长为1 fs，模拟时间为1000 ps，确保 $\text{Li}^+/\text{Na}^+/\text{K}^+$ 符合简单的扩散行为。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单层GeTe的晶体结构和电子性质

单层GeTe具有与石墨烯一样的六方结构，为锯齿状皱褶层。以实验得到的 $\alpha$ -GeTe晶体参数来建立起单层原胞GeTe结构。单层原胞GeTe晶格常数为 $a=b=0.418 \text{ nm}$ ，空间群为 $R3m$ ，与之前报道的结果基本吻合<sup>[52,53]</sup>。为了获得稳定的晶胞结构，对晶胞不同切面方向的表面能进行研究。在形态学中，表面能( $E_{\text{surf}}$ ,  $\text{J/m}^2$ )指的是具有一定晶面厚度的能量，是晶体表面相对内部的能量差<sup>[54]</sup>，用来表征晶体表面稳定性。表面能越小，表面越稳定，其定义如下：

$$E_{\text{surf}} = \frac{E_{\text{slab}} - nE_{\text{bulk}}}{2A} \quad (1)$$

式中： $E_{\text{slab}}$  (eV)为晶体表面的能量； $E_{\text{bulk}}$  (eV)为晶胞的能量； $n$ 为表面模型与晶体中原子个数之比； $A$  ( $\text{m}^2$ )为表面模型的横截面积；2表示表面模型存在上下两个表面，一次计算的是上、下两个表面。为了获得最稳定的晶胞结构，计算了(100)，(010)，(001)和(111)4种不同晶面方向的 $E_{\text{surf}}$ ，获得的数值如图1(A)所示。可见，单层原胞GeTe在(001)方向的表面能( $E_{\text{surf}}^{(001)} = 7.57 \times 10^{-4} \text{ J/m}^2$ )最低。根据所得的结论，对单层原胞GeTe在(001)晶面方向构建表面模型，并设置2 nm的真空厚度，以避免层间的相

互作用,同时采用 $3\times 3\times 1$ 的超胞以获得9个Ge和9个Te原子的晶胞[记为单层GeTe,图1(B)和(C)].可见,单层GeTe具有锯齿状皱褶层结构,Ge和Te原子相互交替结合.为了保证计算结果的精度,同时节约计算成本,首先对单层GeTe进行截断能( $E_{\text{cutoff}}$ )和K点(K-point)的收敛性测试[图2(A)和(B)],可以看到,当截断能为350 eV和K点取 $7\times 7\times 7$ 时,整个晶胞的总能量趋于平稳,并且几乎没有波动,说明计算完全收敛.利用局域电子函数(ELF)来分析单层GeTe结构的键合性质[图1(D)].根据价键理论,ELF值小于0.50的区域代表离子键,大于0.50的区域代表共价键<sup>[55]</sup>,因此,可以清楚地观察到Ge原子和Te原子附近存在大量电子,表明Ge—Te键具有较强的共价特性.

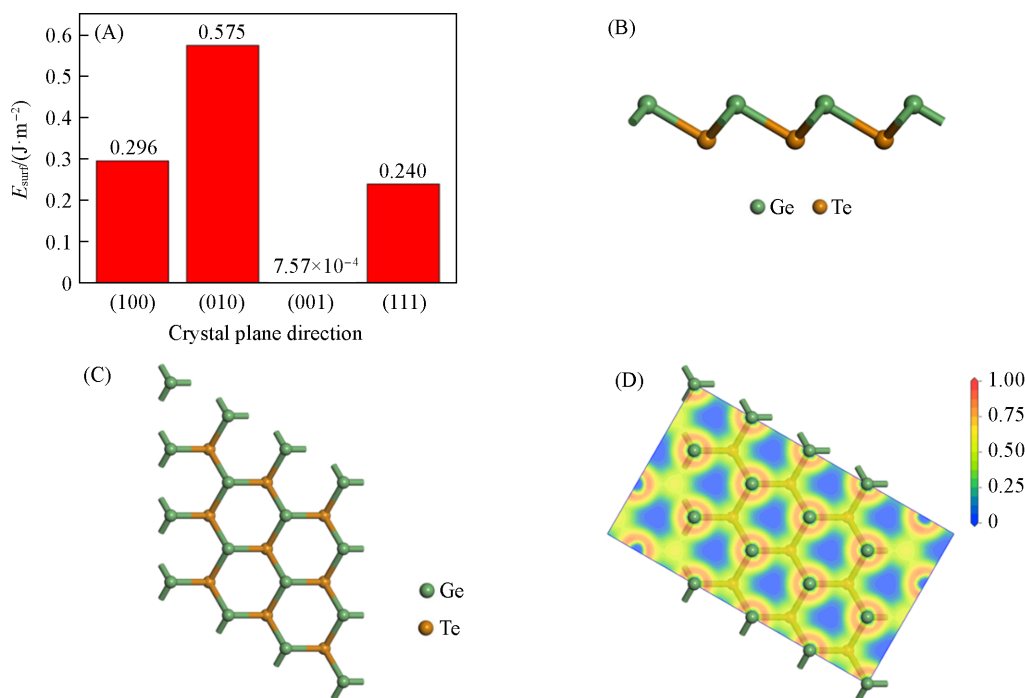


Fig. 1 Surface energy of monolayer primary GeTe in different crystal plane directions(A), structure diagram of front view(B) and top view(C) of monolayer GeTe, electron localization function (ELF) of monolayer GeTe(D)

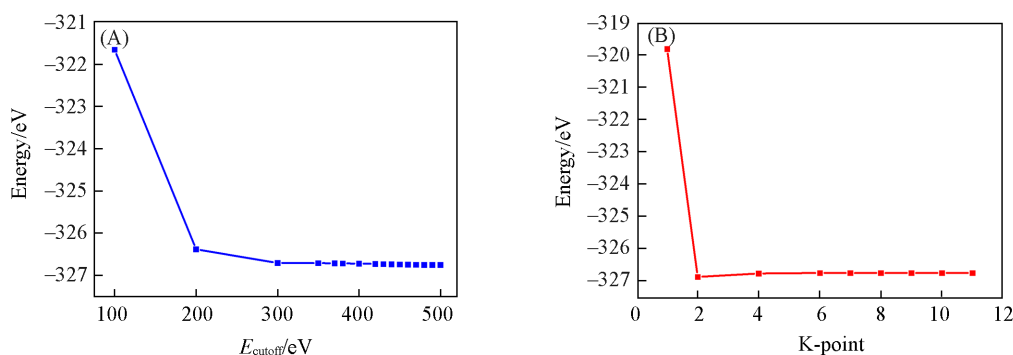


Fig. 2 Cutoff energy(A) and K-point convergence testing(B) of monolayer GeTe

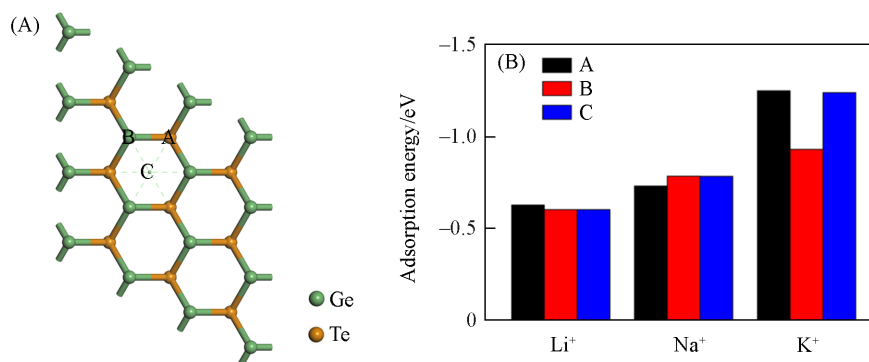
图S1(见本文支持信息)显示的是经过DFT计算获得的单层GeTe晶体能带结构及对应的态密度(DOS)图.在能带理论中,固体中的电子能量分布被划分为多个能带,其中最重要的是价带最大值(VBM)和导带最小值(CBM),其带隙为两者的差值.从图S1可见,单层GeTe的带隙为1.315 eV,与总态密度的结果符合得较好,这说明单层GeTe为半导体间接带隙<sup>[56]</sup>,并呈现出良好的导电性.为了进一步研究单层GeTe的电子性质,还计算了分波态密度(PDOS)(图S2,见本文支持信息),可以明显看到在费米能级附近主要是由Ge( $p$ )和Te( $p$ )轨道作出主要贡献.

## 2.2 单层 GeTe 对 Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup> 的吸附

离子的自发吸附是判断材料能否成为电池负极材料的重要依据. 为了研究金属离子(Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>)在单层 GeTe 上的最佳吸附位置, 同时为了防止离子之间相互作用产生的影响, 采用 3×3×1 的超胞结构进行计算, 结合结构的对称性, 选取了 3 个不同的吸附位点. 如图 3(A) 所示, A 点位于 Te 正上方, B 点位于 Ge 正上方, C 点位于六方结构的中心点正上方, 并对 3 个位点进行充分弛豫后, 得到 3 个不同位置的吸附能[图 3(B)]. 吸附能<sup>[57]</sup>定义为

$$E_{\text{ad}} = E_{\text{M} + \text{GeTe}} - E_{\text{GeTe}} - E_{\text{M}} \quad (2)$$

式中:  $E_{\text{ad}}$  (eV) 为表示吸附能, 数值为负时, 表明金属离子能有效吸附在单层 GeTe 表面, 且  $E_{\text{ad}}$  绝对值越大, 离子吸附越稳定;  $E_{\text{M} + \text{GeTe}}$  (eV) 为单层 GeTe 吸附金属离子 (M=Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>) 后体系的总能量;  $E_{\text{GeTe}}$  (eV) 为单层 GeTe 未吸附离子前的体系总能量;  $E_{\text{M}}$  (eV) 为单个金属离子的能量. 从图 3(B) 可见, 3 个吸附点所计算出的吸附能均为负值, 意味着吸附物质与吸附表面之间的相互作用是有利的, 金属离子可以稳定吸附在单层 GeTe 表面, 而不是形成金属团簇. 通过计算 Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup> 吸附在位点 A (-0.636, -0.74 和 -1.26 eV), B (-0.611, -0.793 和 -0.94 eV) 和 C (-0.611, -0.794 和 -1.248 eV) 上的吸附能获得 Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup> 在单层 GeTe 上的最佳吸附位置分别为位点 A, C 和 A, 3 个较低的吸附能, 值 (-0.636, -0.794 和 -1.26 eV) 呈现逐渐变大的现象. 在 GeTe 的晶体结构中, Ge 和 Te 原子通过共价键形成了层状结构, 而这些层之间通过范德华力相互作用来保持稳定. 范德华力是一种较弱的相互作用力, 与离子键相比, 其结合能较小. 在这种情况下, Li<sup>+</sup> 由于半径较小, 与 GeTe 表面之间的范德华力相互作用较弱, 因此表现出最小的吸附能; 而 K<sup>+</sup> 由于半径较大, 与 GeTe 表面之间的范德华力相互作用较强, 因此表现出最大的吸附能. Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup> 与 GeTe 的最小吸附能大小依次变大, 这种情况在一些文献中已有报道(表 S1, 见本文支持信息). 稳定的吸附能表明, 单层 GeTe 作为金属离子电池负极材料在表面与金属之间的相互作用较强, 有利于稳定性和电荷传输.



**Fig. 3 Three adsorption sites for metal ions(A), the adsorption energies of three metal ions at three adsorption sites(B)**

(A) Site A is located directly above the Te atom, site B is located directly above the Ge atom, and site C is located directly above the center point of the hexagonal structure.

为了深入了解金属离子与单层 GeTe 之间的相互作用, 计算了差分电荷密度, 定义如下:

$$\Delta\rho_{\text{ad}} = \rho_{\text{M} + \text{GeTe}} - \rho_{\text{GeTe}} - \rho_{\text{M}} \quad (3)$$

式中:  $\rho_{\text{M} + \text{GeTe}}$  (e) 为单层 GeTe 吸附金属离子后的电荷密度;  $\rho_{\text{GeTe}}$  (e) 为单层 GeTe 未吸附离子前的电荷密度;  $\rho_{\text{M}}$  (e) 为单独金属离子的电荷密度. 如图 4 所示, 红色和蓝色分别表示电子的堆积和耗散, 可以看到, 电荷转移主要发生在金属离子周围, 电子堆积出现在金属离子与单层 GeTe 之间的界面上[图 4(A), (D) 和 (G)], 证明电子从金属离子向单层 GeTe 转移. 往 z 轴方向进行切面得到 z 轴方向的差分电荷密度图[图 4(C), (F), (I)], 同样也可见明显的电荷转移. 利用 Mulliken 电荷分析可知, Li/Na/K 分别向单层 GeTe 转移了 1.05, 0.45 和 0.60 e[图 4(B), (E), (H)], 这表明, Li/Na/K 几乎完全电离, 并以阳离子的形式存在. 吸附位点的电荷分布受到原子位置、晶格结构等因素的影响, 因此各个位点的

电荷分布存在略微差异. 这种差异可能会影响吸附能、电荷转移等性质. 比较了不同金属离子在单层 GeTe 上不同吸附位点下的吸附能 ( $E_{ad}$ )、电荷转移量 ( $q$ ) 以及离子相对于吸附位点的垂直距离 ( $h$ ) (表 1). 可以看到,  $\text{Li}^+/\text{Na}^+/\text{K}^+$  在单层 GeTe 上吸附能最低值 ( $-0.636$ ,  $-0.794$  和  $-1.26$  eV) 所在位置对应的电荷转移量 ( $1.05$ ,  $0.45$  和  $0.60$  e) 均为已计算结果中最大, 说明金属离子在能量最低位置下与单层 GeTe 之间存在最强的相互作用, 因此, 取能量最低位置作为金属离子的最佳吸附点. 这种电荷转移现象可能导致界面电荷重新分布, 从而影响材料的电子结构和性能.

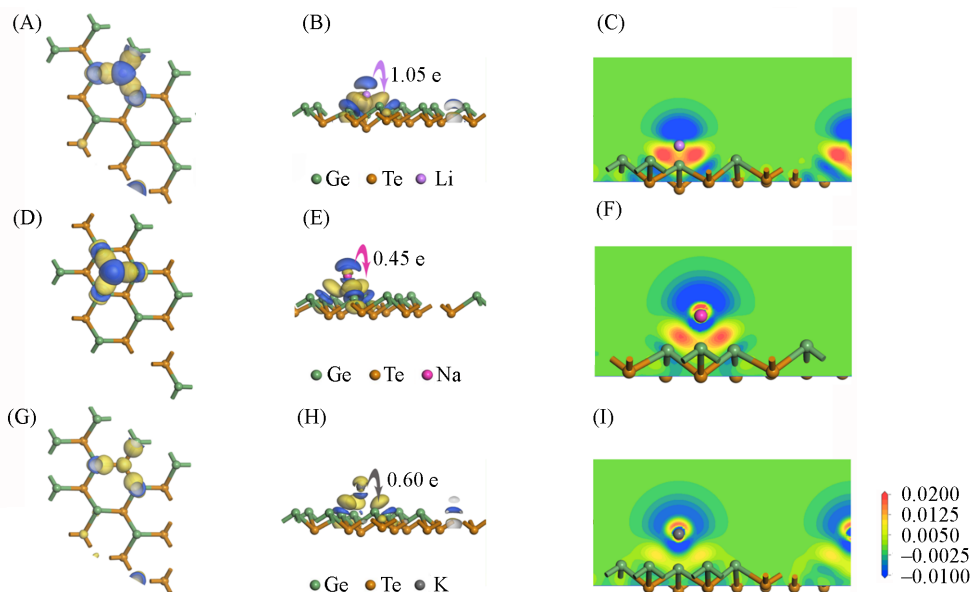


Fig. 4 Electron density difference(A, D, G), charge transfer amount(B, E, H) and the electron density difference obtained along the z-axis cross-section(C, F, I) of Li(A—C), Na(D—F) and K(G—I) adsorbed on the surface of monolayer GeTe

Table 1 Adsorption energy( $E_{ad}$ ), charge transfer( $q$ ) and vertical distance( $h$ ) of lithium, sodium and potassium ions at different adsorption sites(A, B, C) on monolayer GeTe

Ion	$E_{ad}/\text{eV}$			$q/e$			$h/\text{nm}$		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
$\text{Li}^+$	-0.636	-0.611	-0.611	1.05	1.03	1.04	0.3107	0.2519	0.2675
$\text{Na}^+$	-0.740	-0.793	-0.794	0.44	0.45	0.45	0.3745	0.2912	0.2974
$\text{K}^+$	-1.260	-0.940	-1.248	0.60	0.58	0.59	0.4120	0.3254	0.3496

图 S3 (见本文支持信息) 给出了单层 GeTe 吸附  $\text{Li}^+/\text{Na}^+/\text{K}^+$  后的 PDOS 图, 以分析不同金属离子在单层 GeTe 上的吸附差异. 可见, 在费米能级附近, GeTe 的  $p$  轨道与 Li 的  $s$  轨道之间有明显的重叠, 表明发生了很明显的  $sp$  杂化作用. 这种重叠通常会导致电子在原子轨道之间的转移, 从而在材料中形成新的电子态. 在此情况下, GeTe 和  $\text{Li}^+$  之间的电子转移会导致材料的电子结构发生变化, 从而影响材料的导电性能、稳定性等电化学性质. 因此,  $\text{Li}^+$  在单层 GeTe 表面有很强的吸附. 对于  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$ , 同样可以看到在费米能级附近, GeTe 的  $p$  轨道分别与  $\text{Na}^+$  的  $s$  轨道和  $\text{K}^+$  的  $p$  轨道进行杂化, 表明 GeTe 材料中的  $p$  轨道与  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  之间存在相互作用, 证明金属离子可以牢固地吸附在单层 GeTe 上. 类似于前面提到的 GeTe 和  $\text{Li}^+$  之间的相互作用,  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  与 GeTe 之间也存在电荷转移. 通过研究这种轨道重叠, 可以为开发具有特定性能的材料提供指导, 特别是在电池负极材料的设计和优化方面.

最高已占据的分子轨道(HOMO)和最低未占据的分子轨道(LUMO)常被认为是电势的主要限制因素<sup>[58,59]</sup>, 两者之间的能级差直接影响了电子转移的难易程度. 分别计算了单层 GeTe 以及  $\text{Li}^+/\text{Na}^+/\text{K}^+$  吸附在单层 GeTe 结构上的 HOMO 和 LUMO 值, 并定义如下<sup>[60]</sup>:

$$E_g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (4)$$

$$\Delta E_g = \frac{(E_{g2} - E_{g1})}{E_{g1}} \times 100\% \quad (5)$$

式中:  $E_g$  (eV) 为最高已占据分子轨道和最低未占据分子轨道的能级差, 用来描述分子体系的稳定性,  $E_g$  越大表示整个分子体系越稳定;  $E_{g1}$  (eV) 和  $E_{g2}$  (eV) 分别为单层 GeTe 的初始能级差和吸附离子后的能级差;  $\Delta E_g$  为能级差的变化, 表示单层 GeTe 对离子吸附的敏感性指数的变化. 如表 2 所示, 吸附  $\text{Li}^+/\text{Na}^+/\text{K}^+$  后, 单层 GeTe 的  $E_g$  从 1.54 eV 分别减少至 1.26, 1.06 和 1.26 eV. 可很明显看到吸附离子后单层 GeTe 的整体结构稳定性变差, 同时能级差的减少意味着电子可以更容易实现从导带到价带的跃迁, 有利于离子嵌入/脱出过程中电子的转移, 提高材料的导电性<sup>[61,62]</sup>, 使单层 GeTe 更具备成为金属电池负极载体的可能性. 此外, 吸附  $\text{Li}^+/\text{Na}^+/\text{K}^+$  后, 单层 GeTe 的  $E_g$  分别减少了 18.2%, 31.2% 和 18.2%, 说明单层 GeTe 对  $\text{Na}^+$  的吸附更为敏感, 并显著影响了单层 GeTe 的电子性质. 从图 5 可见, 相对于吸附离子前的状态[图 5(A)和(B)], 单层 GeTe 吸附离子后的 HOMO 和 LUMO 的轨道分布发生了变化. 对于 HOMO 轨道, 在吸附  $\text{Li}^+/\text{Na}^+/\text{K}^+$  后, 离子附近的电势发生了明显变化[图 5(C), (E)和(G)], 导致 Ge 原子上方电势变小, Te 上方电势变大. 对于 LUMO 轨道, 单层 GeTe 在吸附  $\text{Li}^+$  和  $\text{K}^+$  后电势分布仅发生微小变化[图 5(D)和(H)], 但吸附  $\text{Na}^+$  后, 电势分布向  $\text{Na}^+$  周围发生明显移动, 并呈现变大趋势[图 5(F)], 导致在  $\text{Na}^+$  周围的 Ge 原子上方电势变小. 这是因为  $\text{Na}^+$  的吸附使得周围电子云重新排列, 导致电子在  $\text{Na}^+$  周围聚集, 从而增大了电势. 由此可见,  $\text{Na}^+$  的加入对单层 GeTe 的电势分布影响最大, 说明单层 GeTe 对  $\text{Na}^+$  最为敏感, 这与上述关于能级差的表述一致.

Table 2 Energies of HOMO, LUMO and LUMO-HOMO gap( $E_g$ )

System	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	$E_g/\text{eV}$	$\Delta E_g$ (%)
GeTe	-4.83	-3.29	1.54	
$\text{Li}^+@\text{GeTe}$	-4.93	-3.67	1.26	-18.2
$\text{Na}^+@\text{GeTe}$	-4.84	-3.78	1.06	-31.2
$\text{K}^+@\text{GeTe}$	-4.79	-3.53	1.26	-18.2

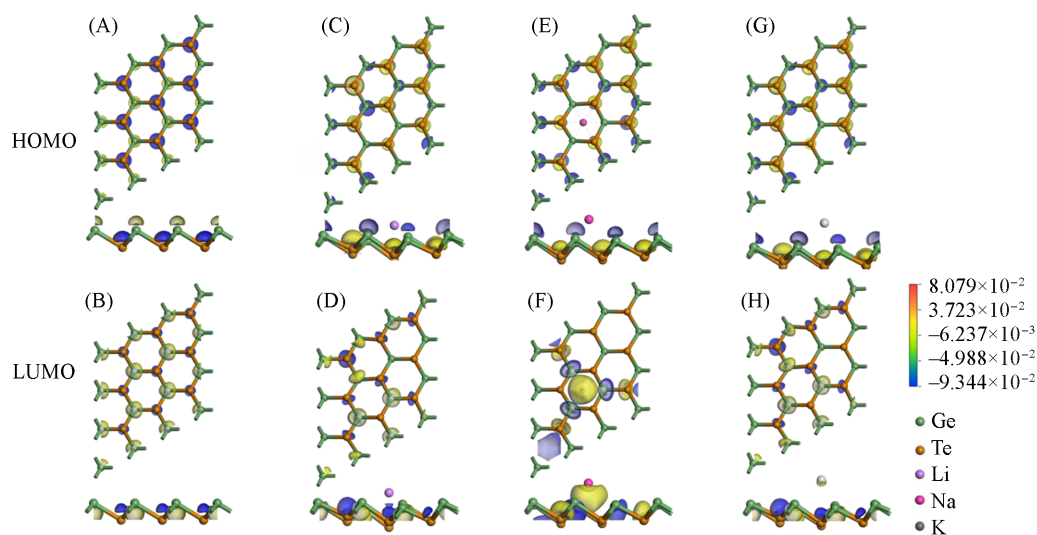


Fig. 5 HOMO(A, C, E, G) and LUMO(B, D, F, H) profiles of GeTe(A, B),  $\text{Li}^+$ (C, D),  $\text{Na}^+$ (E, F) and  $\text{K}^+$ (G, H) adsorbed on the surface of monolayer GeTe

### 2.3 $\text{Li}^+/\text{Na}^+/\text{K}^+$ 在单层 GeTe 表面的迁移

电池的倍率性能与金属离子在结构表面的扩散势垒紧密联系. 扩散势垒是指在材料中离子扩散的障碍, 当离子试图通过晶格进行扩散时, 需克服一定的势垒能量才能移动到新的位置. 在固体材料中, 扩散势垒的存在会影响材料的扩散速率. 图 6 给出了利用 LST/QST 方法测试  $\text{Li}^+/\text{Na}^+/\text{K}^+$  各自的扩散路径及扩散势垒, 考虑了金属吸附体系的对称性, 选择最近邻吸附位点之间的 3 种潜在离子扩散路

径. 对于Li<sup>+</sup>, 最先占据的是位点A, 从位点A迁移至附近能量最低的其它吸附位点A'[图6(A)], 并依次标记为路径1, 2和3. 对于路径1, Li<sup>+</sup>从位点A出发先后经过C和B点再到附近的A'点, 扩散势垒为1.103 eV; 对于路径2, Li<sup>+</sup>经过附近的A点再到达较远的A'点, 扩散势垒为1.314 eV; 对于路径3, Li<sup>+</sup>先后经过B和C点再到附近的A'点, 其扩散势垒(2.008 eV)最大[图6(B)]. 由于路径2和3的高扩散势垒, Li<sup>+</sup>沿着这两条路径扩散显然更加困难, 而路径1具有最低的扩散势垒(1.103 eV), 因此可以认为Li<sup>+</sup>倾向于沿着路径1扩散迁移. 对于Na<sup>+</sup>, 由能量最低的C点迁移至附近的C'点[图6(C)], 可以看到, Na<sup>+</sup>沿着路径4和路径6对应的扩散势垒分别为0.344和0.349 eV, 由于扩散距离相似, 对应的扩散势垒较为接近. 对于路径5, 由于扩散距离较长, 迁移过程先后经过位点A和B, 因此扩散势垒(0.774 eV)最大[图6(D)]. 对比三者的扩散势垒, 可以认为Na<sup>+</sup>倾向于沿着路径4迁移扩散. 同样对于K<sup>+</sup>[图6(E)], 沿着路径1, 2和3的扩散势垒分别为0.544, 0.796和0.483 eV[图6(F)], 因此K<sup>+</sup>更倾向于沿着路径3进行扩散迁移. 结合上述研究可知, Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>在单层GeTe表面的最小扩散势垒分别为1.103, 0.344和0.483 eV. 在固体表面上, 离子的扩散通常受到表面结构、晶格缺陷和离子尺寸等因素的影响. 由于Li<sup>+</sup>较小, 其在GeTe表面上的扩散势垒较高, 表面结构的限制和晶格缺陷可能会增加Li<sup>+</sup>扩散路径的实际长度, 导致扩散势垒增加. Na<sup>+</sup>尺寸比Li<sup>+</sup>稍大, 在GeTe表面上的扩散势垒表现较低, 但由于Na<sup>+</sup>尺寸更加匹配GeTe晶格空位大小, 能够更容易地通过GeTe表面的晶格缺陷或空位, 因此其扩散系数相对较大. K<sup>+</sup>尺寸较大, 受到更大表面结构的限制, 库仑排斥力增加, 导致扩散势垒增加. 根据这一结论可知, 单层GeTe材料在SIBs上可能比在LIBs和PIBs上更具有潜在的应用价值.

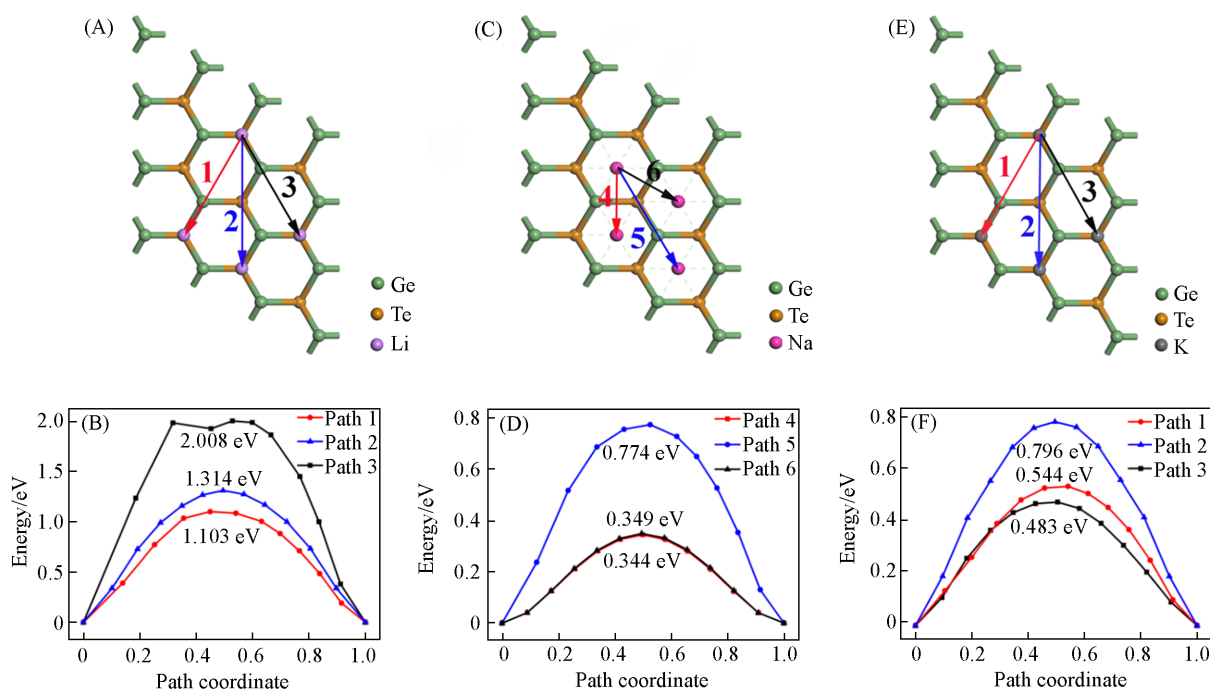


Fig. 6 Three diffusion paths(A, C, E) and corresponding diffusion barriers(B, D, F) of Li<sup>+</sup>(A, B), Na<sup>+</sup>(C, D), K<sup>+</sup>(E, F) on monolayer GeTe surface

#### 2.4 单层GeTe的理论容量和开路电压

开路电压和理论容量是表征负极材料性能的重要参数. 开路电压( $V_{OC}$ )计算如下:

$$V_{OC} = \frac{E_{M_xGeTe} + (x_2 - x_1)E_M - E_{M_{x_1}GeTe}}{(x_2 - x_1)e} \quad (6)$$

式中:  $x_1$ 和 $x_2$ 为吸附的Li/Na/K离子数;  $E_{M_{x_2}GeTe}$ (eV)和 $E_{M_{x_1}GeTe}$ (eV)分别为单层GeTe在吸附离子含量为 $x_2$ 和 $x_1$ 时体系的能量;  $E_M$ (eV)为块体金属中单个Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>的能量. 图7给出了Li<sub>x</sub>GeTe, Na<sub>x</sub>GeTe和K<sub>x</sub>GeTe 3种不同体系的 $V_{OC}$ 及不同金属离子含量吸附在单层GeTe上的吸附结构, Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>吸附位置为各自能量最低位置(图3). 对于Li<sub>x</sub>GeTe体系[图7(A)], 可以看出, 从 $V_{OC}=0.63$  V开始, 随着离子浓度

的增加,  $\text{Li}_x\text{GeTe}$  体系的  $V_{\text{oc}}$  在 0.63~0.16 V 范围内逐渐降低, 但均为正值, 平均  $V_{\text{oc}}$  为 0.39 V, 在负极材料合适的工作电压范围(0.1~1.0 V)内. 当吸附  $\text{Li}^+$  的个数达到 5(每分子)形成  $\text{Li}_5\text{GeTe}$  时, 所得的  $V_{\text{oc}}$  为负值, 说明  $\text{Li}^+$  的最大吸附个数为 4. 同样, 对于  $\text{Na}_x\text{GeTe}$  和  $\text{K}_x\text{GeTe}$ ,  $V_{\text{oc}}$  范围分别为 0.78~0.21 V 和 1.25~0.047 V, 并随着离子浓度的增加而明显降低, 整个放电过程中的平均电压分别为 0.64 和 0.25 V [图 7(B)和(C)], 均在通常使用的负极材料工作电压范围(0.1~1.0 V)内, 同时,  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  的最大吸附个数分别为 5 和 8. 合理的  $V_{\text{oc}}$  和最大吸附浓度进一步说明单层 GeTe 可作为 LIBs, SIBs 和 PIBs 的负极材料.

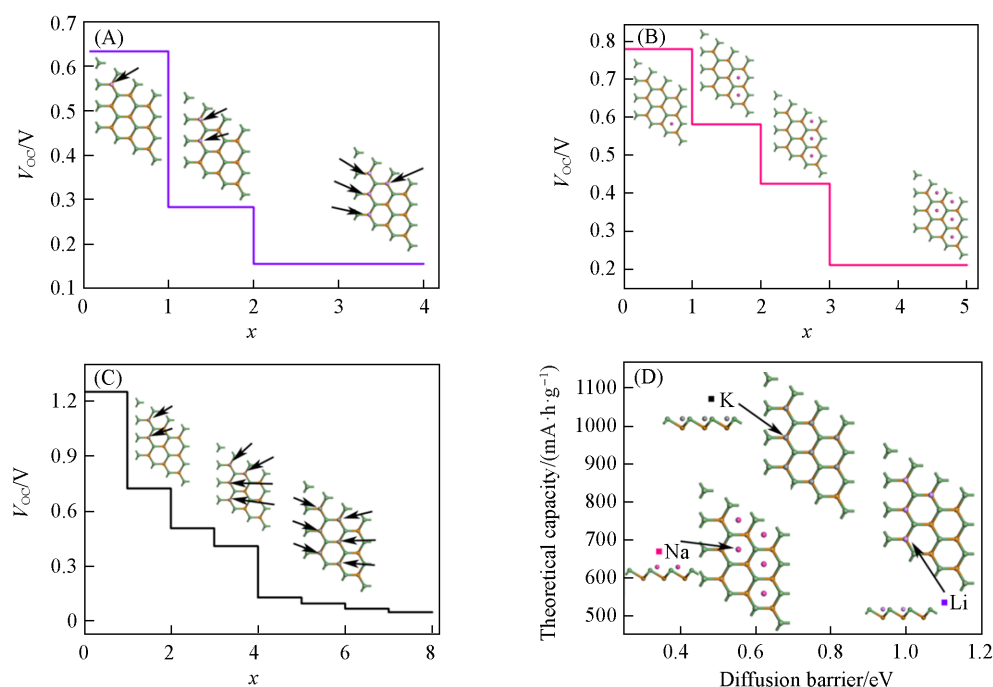


Fig. 7 Open circuit voltage and corresponding adsorption models(insets) under different  $\text{Li}^+$  (A),  $\text{Na}^+$ (B) and  $\text{K}^+$ (C) ion concentrations, theoretical capacity and diffusion barrier for  $\text{Li}^+/\text{Na}^+/\text{K}^+$  on monolayer GeTe(D)

通过下式确定最大理论容量( $C_M$ ):

$$C_M = \frac{x_{\text{max}} n F}{M_{\text{GeTe}}} \quad (7)$$

式中:  $x_{\text{max}}$  为最大吸附的离子浓度;  $n$  为离子价态数,  $\text{Li}^+/\text{Na}^+/\text{K}^+$  均为 1;  $F$  (26801 mA·h/mol) 为法拉第常数;  $M_{\text{GeTe}}$  (g/mol) 为单层 GeTe 的摩尔质量. 显然, 随着离子浓度的增加, 单层 GeTe 在金属离子电池上的储存容量也相应增加. 由图 7(D) 可见,  $\text{Li}_4\text{GeTe}$  具有高达 535.4 mA·h/g 的理论容量, 高于传统商业的石墨负极材料(372 mA·h/g)<sup>[19]</sup>, 表明单层 GeTe 具有充足的实际应用储锂能力.  $\text{Na}_5\text{GeTe}$  和  $\text{K}_8\text{GeTe}$  在 SIBs 和 PIBs 上理论容量分别为 669.2 和 1070.72 mA·h/g, 同样也具备潜在的储钠和储钾能力. 值得注意的是, 对比其它材料在 SIBs 中的理论容量, 如  $\text{GeS}$  (512 mA·h/g)<sup>[63]</sup>,  $\text{GeSe}$  (353.65 mA·h/g)<sup>[64]</sup>,  $\text{SiS}$  (445 mA·h/g)<sup>[65]</sup>,  $\text{SiSe}$  (250 mA·h/g)<sup>[65]</sup>,  $\text{MoS}_2$  (335 mA·h/g)<sup>[66]</sup> 和  $\text{VS}_2$  (233 mA·h/g)<sup>[67]</sup>, 单层 GeTe 显示出更高的储钠容量. 尽管单层 GeTe 具备作为 SIBs 负极材料的应用前景, 但在实际应用中仍存在理论容量偏低的问题. 为此, 可通过以下手段克服其短板: (1) 通过制备纳米结构来增加单层 GeTe 的钠离子储存容量; (2) 引入其它元素进行掺杂, 提高钠离子扩散能力, 并且可能改善其循环稳定性; (3) 将单层 GeTe 与其它功能材料组合成复合材料, 可以综合利用各种材料的优势, 提高整体性能. 如, 与碳纳米管等导电材料组合可以提高电极的导电性能; (4) 合理设计缺陷或界面结构, 可以提高材料的离子传输速率和循环稳定性. 如进行空位缺陷的引入、元素替代等. 对单层 GeTe 在金属离子电池方面的理论容量探索, 可有效激发对这个类石墨烯材料家族的深入研究.

## 2.5 Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>在单层GeTe上的分子动力学

通过MD模拟可进一步评价Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>在单层GeTe上的扩散动力学. 离子的扩散系数( $D$ )定义为随时间变化的均方位移(MSD, nm)<sup>[43]</sup>:

$$D_M = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle r^2(t) \rangle}{6dt} \quad (8)$$

式中:  $\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle r^2(t) \rangle}{dt}$  为MSD的斜率,  $D_M$ 等于MSD斜率的1/6. 构建的模型为在单层GeTe表面能量最低位置吸收两个Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>. 对于Li<sup>+</sup>, 占据的位置为两个A位点, 对于Na<sup>+</sup>, 占据的位置为两个C位点, 同样对于K<sup>+</sup>, 占据的是两个A位点. 随后模型经过结构优化和MD模拟, 并算出Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>在单层GeTe上的MSD曲线[图8(A)]及计算出的扩散系数[图8(B)]. 可见,  $D_{Na^+}$  ( $2.385 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) 比  $D_{K^+}$  ( $9.43 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) 和  $D_{Li^+}$  ( $3.65 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) 高出两个数量级, 这表明, 与LIBs和PIBs相比, 单层GeTe作为SIBs负极材料有着更快的充放电速率, 与图6中扩散势垒的结果一致. 同时, 也对比了一些尤其是在实验领域测试材料的扩散系数( $D_M$ ,  $M=Li^+, Na^+, K^+$ )并列于表S2(见本文支持信息)中, 可见, 实验领域的扩散系数值更能凸显实际应用的准确性. 从表S2还可见, 文献中实验测得的扩散系数较小, 本文中单层GeTe材料计算出的扩散系数均比文献值大, 说明单层GeTe材料理论结果对实际应用具有一定的指导意义, 并且更贴近实验所测数据.

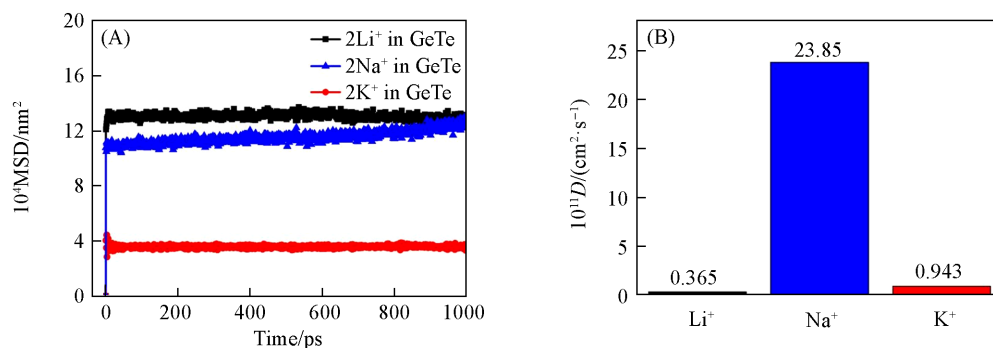


Fig. 8 Molecular dynamics simulation for MSD curves of Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup> at 298 K(A) and corresponding diffusion coefficients of Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>(B) adsorbed on monolayer GeTe

为了更加直接演示离子在单层GeTe上的运动情况, 分析了离子的运动轨迹(图9). 可见, Li<sup>+</sup>[图9(A)], Na<sup>+</sup>[图9(C)]和K<sup>+</sup>[图9(E)]在单层GeTe上方进行迁移运动, 并形成局部运动区域. 蓝色代表离子运动频率高, 红色代表离子运动频率低. 同时, 沿着y轴方向的切面进行研究, 可见, Li<sup>+</sup>

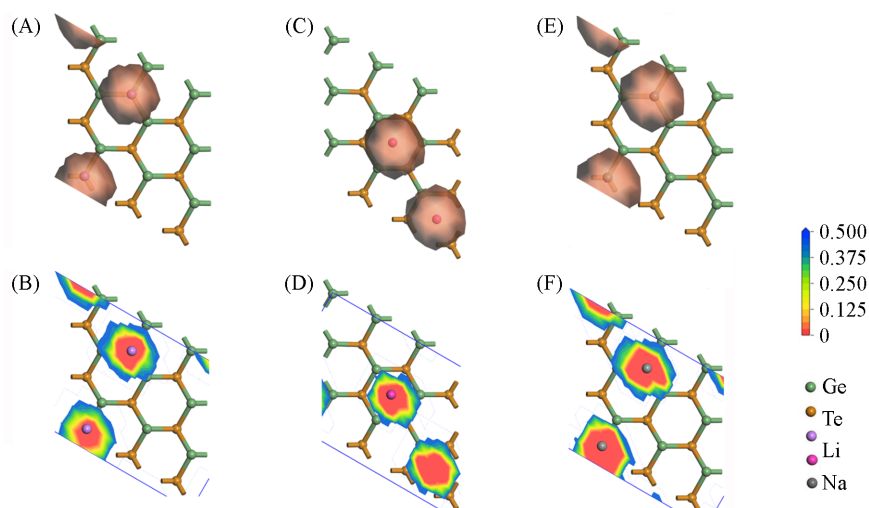


Fig. 9 Motion trajectory of Li<sup>+</sup>(A, B), Na<sup>+</sup>(C, D) and K<sup>+</sup>(E, F) on the surface of monolayer GeTe simulated by molecular dynamics

[图9(B)]、Na<sup>+</sup>[图9(D)]和K<sup>+</sup>[图9(F)]在初始位置周围形成不同的运动频率分布,越偏离起始位置,离子经过的概率越高,运动越频繁.而直观的运动轨迹分布图表明,Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>可稳定地在单层GeTe上方进行迁移.

### 3 结 论

基于DFT的第一性原理方法,研究了单层GeTe作为一种有前途的金属离子电池负极材料的潜力.结果表明,单层GeTe结构对Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>具有强吸附能(-0.636, -0.794和-1.260 eV),差分电荷密度分析发现,Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>与单层GeTe均有明显的电荷转移(1.05, 0.45和0.60 e),表明两者之间存在相互作用.通过分析PDOS图,可以了解到Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>与GeTe之间的轨道杂化程度,以及可能导致的电荷转移和键合强度等相关性质.还计算了Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>在单层GeTe上的低扩散势垒和扩散系数,对离子在材料中的运动轨迹和相互作用进行了MD模拟,结果表明,在单层GeTe上,适用于碱金属离子的快速转移,并且表现出优异的充放电速率.单层GeTe在HOMO和LUMO轨道之间的能级差在吸附Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>后从1.54 eV分别减少至1.26, 1.06和1.26 eV.这表明当Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>被吸附到材料表面时,会引起材料的电子结构发生变化,导致材料的能级减小,这有利于离子嵌入/脱出过程中电子的转移,从而增加材料的导电性,同样验证了单层GeTe具备成为Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>电池负极载体的可能性.最后,合理的开路电压(0.39, 0.64和0.25 V)和理论比容量(535.4, 669.2和1070.72 mA·h/g)预示着单层GeTe作为LIBs, SIBs和PIBs负极材料具有可观的能量密度.有趣的是,虽然单层GeTe在SIBs中的理论容量相对不高,但是Na<sup>+</sup>在单层GeTe表面有着更低的扩散势垒、更高的扩散系数及更低的能级差,表明单层GeTe作为SIBs负极材料比在LIBs和PIBs中更具备潜在的应用价值.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20240148>.

### 参 考 文 献

- [1] Dincer I., Acar C., *Int. J. Energy Res.*, **2015**, 39(5), 585
- [2] Kittner N., Lill F., Kammen D. M., *Nat. Energy*, **2017**, 2, 17125
- [3] Li M., Lu J., Chen Z. W., Amine K., *Adv. Mater.*, **2018**, 30(33), 1800561
- [4] Bruce P. G., Scrosati B., Tarascon J. M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47(16), 2930—2946
- [5] Goodenough J. B., Park K. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135(4), 1167—1176
- [6] Tarascon J. M., *Nat. Chem.*, **2010**, 2(6), 510
- [7] Wang Q. H., Xu J. T., Zhang W. C., Mao M. L., Wei Z. X., Wang L., Cui C. Y., Zhu Y. X., Ma J. M., *J. Mater. Chem. A*, **2018**, 6(19), 8815—8838
- [8] Hosaka T., Kubota K., Hameed A. S., Komaba S., *Chem. Rev.*, **2020**, 120(14), 6358—6466
- [9] Deng J. H., Huang X. L., Gao W., Liu H. D., Xu M. W., *Sustain. Energ. Fuels*, **2020**, 4(9), 4807—4813
- [10] Kim K. H., Choi J., Hong S. H., *Chem. Commun.*, **2019**, 55(22), 3207—3210
- [11] Xu Y. F., Ding T. J., Sun D. M., Ji X. L., Zhou X. S., *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, 33(6), 2211290
- [12] Liu Y. C., Liu X. B., Wang T. S., Fan L. Z., Jiao L. F., *Sustain. Energ. Fuels*, **2017**, 1(5), 986—1006
- [13] Chen K. T., Tuan H. Y., *ACS Nano*, **2020**, 14(9), 11648—11661
- [14] Nobuhara K., Nakayama H., Nose M., Nakanishi S., Iba H., *J. Power Sources*, **2013**, 243, 585—587
- [15] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A., *Science*, **2004**, 306(5696), 666—669
- [16] Hao K. R., Fang L. C., Yan Q. B., Su G., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, 20(15), 9865
- [17] Souza E. S., Scopel W. L., Miwa R. H., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, 20(26), 17952
- [18] Mak K. F., Sfeir M. Y., Wu Y., Lui C. H., Misewich J. A., Heinz T. F., *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, 101(19), 196—199
- [19] Deng Y. F., Fang C. C., Chen G. H., *J. Power Sources*, **2016**, 304, 81—101
- [20] Wang S. W., Yang B. C., Chen H. Y., Ruckenstein E., *Energy Stor. Mater.*, **2019**, 16, 619—624
- [21] Liu X., Wen Y. W., Chen Z. Z., Shan B., Chen R., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, 17(25), 16398—16404
- [22] Tritsaris G. A., Kaxiras E., Meng S., Wang E. G., *Nano Lett.*, **2013**, 13(5), 2258—2263
- [23] Liang P., Cao Y. T., Tai B., Zhang L., Shu H. B., Li F., Chao D. L., Du X. Q., *J. Alloys Compd.*, **2017**, 704, 152—159
- [24] Er D. Q., Li J. W., Naguib M., Gogotsi Y., Shenoy V. B., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6(14), 11173—11179
- [25] Ares P., Aguilar-Galindo F., Rodriguez-San-Miguel D., Aldave D. A., Díaz-Tendero S., Alcamí M., Martín F., Gómez-Herrero J.,

- Zamora F., *Adv. Mater.*, **2016**, 28(30), 6332—6336
- [26] Fuller C. S., Severiens J. C., *Phys. Rev.*, **1954**, 96, 21—24
- [27] Yue C., Yu Y. J., Wu Z. G., He X., Wang J. Y., Li J. T., Li C., Wu S. T., Li J., Kang J. Y., *Nanoscale*, **2014**, 6, 1817—1822
- [28] Lim L. Y., Liu N., Cui Y., Toney M. F., *Chem. Mater.*, **2014**, 26, 3739—3746
- [29] Lu X., Adkins E. R., He Y., Zhong L., Luo L., Mao S. X., Wang C. M., Korgel B. A., *Chem. Mater.*, **2016**, 28, 1236—1242
- [30] Xin S., Yin Y. X., Guo Y. G., Wan L. J., *Adv. Mater.*, **2013**, 26, 1261—1265
- [31] Zhang Y., Zhou Q., Zhu J., Yan Q., Dou S. X., Sun W., *Adv. Funct. Mater.*, **2017**, 27, 1702317
- [32] Zeng L., Zeng W., Jiang Y., Wei X., Li W., Yang C., Zhu Y., Yu Y., *Adv. Energy Mater.*, **2014**, 5, 1401377
- [33] Xu J. T., Ma J. M., Fan Q. H., Guo S. J., Dou S. X., *Adv. Mater.*, **2017**, 29(28), 1606454
- [34] Nam K. H., Choi J. H., Park C. M., *J. Electrochem. Soc.*, **2017**, 164, A2056—A2064
- [35] Seo J. U., Seong G. K., Park C. M., *Sci. Rep.*, **2015**, 5, 7969
- [36] Herman F., Kortum R. L., Ortenburger I. B., Dyke J. P. V., *J. Phys. Colloq.*, **1968**, 29, c4—c62
- [37] Tung Y. W., Cohen M. L., *Phys. Rev.*, **1969**, 180, 823—826
- [38] Lebedev A. I., Sluchinskaya I. A., Demin V. N., Munro I. H., *Phase Transit.*, **1997**, 60, 67—77
- [39] Sung G. K., Park C. M., *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5, 5685—5689
- [40] Qu B., Ma C., Ji G., Xu C., Xu J., Meng Y. S., Wang T., Lee J. Y., *Adv. Mater.*, **2014**, 26, 3854—3859
- [41] Nam K. H., Sung G. K., Choi J. H., Youn J. S., Jeon K. J., Park C. M., *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7, 3278—3288
- [42] Sung G. K., Nam K. H., Choi J. H., Park C. M., *Electrochim. Acta*, **2020**, 331, 135393
- [43] Zeng T. B., Feng D., Peng Q. M., Liu Q., Xi G. C., Chen G., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(13), 15178—15189
- [44] Liu X. H., Ye Q. T., Yao R. Z., Chen B., Liang W., Liu Y. S., Liu Y. P., Chen D. M., Wei Y. Q., Li D., Chen Y., *Energy Stor. Mater.*, **2023**, 63, 103039
- [45] Singh A. K., Hennig R. G., *Appl. Phys. Lett.*, **2014**, 105(4), 042103
- [46] Zhang P. P., Zhao F. L., Long P., Wang Y., Yue Y. C., Liu X. Y., Feng Y. Y., Li R. J., Hu W. P., Li Y., Feng W., *Nanoscale*, **2018**, 10(34), 15989—15997
- [47] Becke A. D., *Phys. Rev. A*, **1988**, 38(6), 3098—3100
- [48] Avramov P. V., Kudin K. N., Scuseria G. E., *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, 370(5), 597—601
- [49] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77(18), 3865
- [50] Halgren T. A., Lipscomb W. N., *Chem. Phys. Lett.*, **1977**, 49(2), 225—232
- [51] Kusumi A., Sako Y., Yamamoto M., *Biophys. J.*, **1993**, 65, 2021—2040
- [52] Wei Y. Q., Huang L., Chen J. J., Guo Y. P., Wang S. Q., Li H. Q., Zhai T. Y., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11, 41374—41382
- [53] Ge G. X., Zhang Y. W., Yan H. X., Yang J. M., Zhou L., Sui X. J., *Appl. Surf. Sci.*, **2021**, 538, 148009
- [54] Guo L., Qi C. W., Zheng X. W., Zhang R. H., Shen X., Kaya S., *RSC Adv.*, **2017**, 7, 29042—29050
- [55] Yu T., Zhao Z. Y., Liu L. L., Zhang S. T., Xu H. Y., Yang G. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140(18), 5962—5968
- [56] Shen Y. Q., Ma Y. Y., Wu S. Y., Zhou Z. X., *Comput. Mater. Sci.*, **2019**, 170, 109200
- [57] Wang Y. W., Tian W., Zhang H. J., Wang Y., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2021**, 23(21), 12288—12295
- [58] Zhang Y., Shi C. J., Brennecke J. F., *J. Phys. Chem. B*, **2014**, 118(23), 6250—6255
- [59] Chen J. H., He L. M., Wang R. L., *J. Phys. Chem. A*, **2013**, 117(24), 5132—5139
- [60] Hosseini A., Soleimani-amiri S., Arshadi S., Vessally E., Edjlali L., *Phys. Lett. A*, **2017**, 381, 2010—2015
- [61] Karimi N., Zarrabeitia M., Mariani A., Gatti D., Varzi A., Passerini S., *Adv. Energy Mater.*, **2021**, 11(4), 2003521
- [62] Wu F., Dong R. Q., Bai Y., Li Y., Chen G. H., Wang Z. H., Wu C., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(25), 21335—21342
- [63] Li F., Qu Y., Zhao M., *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4, 8905—8912
- [64] Zhou Y., Zhao M., Chen Z. W., Shi X. M., Jiang Q., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, 20, 30290—30296
- [65] Jiang H., Zhao T., Ren Y., Zhang R., Wu M., *Sci. Bull.*, **2017**, 62, 572—578
- [66] Su J., Pei Y., Yang Z., Wang X., *RSC Adv.*, **2014**, 4, 43183—43188
- [67] Putungan D. B., Lin S. H., Kuo J. L., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8, 18754—18762

(Ed.: Y, K, S)