

# 二维半导体 R57-BN 作为钠离子电池 阳极材料的理论研究

王文春, 马天赐, 刘春生

(南京邮电大学电子与光学工程学院, 南京 210023)

**摘要** 预测了一种由硼氮元素组成的五边形、七边形二维半导体结构——R57-BN, 并基于第一性原理计算对 R57-BN 作为钠离子电池阳极材料的电化学性能进行了研究. 结果表明, R57-BN 具有良好的动力学和热力学稳定性, 其用作钠离子电池阳极时具有很高的理论比容量(662.40 mA·h/g). 钠在 R57-BN 表面的扩散势垒低至 0.55 eV, 保证了 R57-BN 的快速充放电性能. 此外, 吸附钠原子后, R57-BN 表现出由半导体向金属性质的转变, 保证了其良好的导电性. 同时, R57-BN 具有较低的平均开路电压(0.50 V), 符合阳极材料的合理电压范围(0.1~1.0 V). 该研究表明, 单层 R57-BN 具有作为钠离子电池阳极材料的潜力, 为开发储钠阳极材料提供一个良好的研究思路.

**关键词** 第一性原理; 二维材料; 电极材料; 金属离子电池

中图分类号 O641; O646 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20240043

## Theoretical Research of Two-dimensional Semiconductor R57-BN as Anode Material of Sodium-ion Battery

WANG Wenchun, MA Tianci, LIU Chunsheng\*

(College of Electronic and Optical Engineering, Nanjing University of Posts and  
Telecommunications, Nanjing 210023, China)

**Abstract** As promising alternatives to lithium-ion batteries (LIBs), sodium-ion batteries (SIBs) have garnered significant interest owing to the abundant resources, low cost, and similar storage mechanism with LIBs. However, the lack of suitable anode materials is a major bottleneck of SIBs. Two-dimensional (2D) materials are promising anode materials for batteries due to their large surface area and short diffusion paths. In this paper, a pentagonal and heptagonal 2D semiconductor structure R57-BN composed of B and N atom was predicted, and the electrochemical properties of R57-BN as anode material of SIBs were studied based on first-principles calculations. 2D R57-BN shows great stability in dynamic and thermodynamic aspects. The computation results reveal that Na atom can be adsorbed on R57-BN without clustering, and the adsorbed energy of Na-ion on the R57-BN is 1.55 eV. Even at low intercalated Na concentration, the Na adsorbed R57-BN system demonstrates metallic characteristics, showing good electronic conductivity. The diffusion barrier of Na diffusion on the surface of R57-BN is as low as 0.55 eV. Meanwhile, R57-BN has high specific capacity (662.40 mA·h/g) and suitable average open circuit voltage ( $V_{oc}$ , 0.50 V). Based on the above results, R57-BN can serve as a potential anode material for SIBs. The present research can provide a good theoretical basis and thus conduce to guiding the developing of good Na storage materials, and also supply strong background for experimental researches.

**Keywords** First-principle calculation; Two-dimensional material; Electrode material; Metal-ion battery

收稿日期: 2024-01-23. 网络首发日期: 2024-04-19.

联系人简介: 刘春生, 男, 博士, 教授, 主要从事二维宽禁带/超宽禁带半导体、电极材料和绿色能源材料方面的研究.

E-mail: esliu@njupt.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 61974068)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.61974068).

随着人类对可再生能源和可持续能源需求的不断增加,下一代电池的开发已成为目前研究的热点<sup>[1,2]</sup>.在储能系统中,可充电锂离子电池(LIBs)因其高能量密度、无记忆效应、长周期寿命和高性能等特点在中小型便携式设备中发挥着主导作用<sup>[3-5]</sup>.但锂元素在地壳中的丰度仅有0.0035%,极大限制了LIBs的实际应用<sup>[6-8]</sup>.为了克服资源有限、生产成本增加的现状,研究人员正在积极寻找合适的替代方案.目前,钠离子电池(SIBs)因丰富的钠资源和低成本,以及具有类似于LIBs的存储机制而被广泛关注<sup>[9-13]</sup>.然而Na<sup>+</sup>(0.102 nm)具有相比于Li<sup>+</sup>(0.076 nm)更大的离子半径,故为LIBs开发的许多电极材料并不适合于SIBs,如商用石墨用于SIBs时仅有31 mA·h/g的比容量<sup>[14-17]</sup>.此外,钠离子较大的离子半径会降低离子扩散速率,并导致电极材料的体积膨胀率增加<sup>[18,19]</sup>.因此,寻找适用于SIBs并且具有优异电化学性能的电极材料非常有必要.

二维(2D)材料因其具有表面积高、活性位点丰富及扩散路径短的特点而被认为是很有前景的电极材料<sup>[20,21]</sup>.如石墨烯<sup>[22]</sup>、磷烯<sup>[23]</sup>和MoS<sub>2</sub><sup>[24]</sup>等2D材料均被研究并应用于能量存储领域.近几年来,对许多性能优异的2D钠离子电池电极材料开展了实验及理论方面的研究,如TQ-石墨烯(2436 mA·h/g)<sup>[25]</sup>,五边形石墨烯(1489 mA·h/g)<sup>[26]</sup>和AlB<sub>4</sub>(954 mA·h/g)<sup>[11]</sup>等.硼烯由轻元素硼组成,在用作2D电极材料时表现出更高的比容量,如平面硼烯与褶皱硼烯作为SIBs阳极材料时分别具有496和596 mA·h/g的高比容量,但其开路电压较高(平面硼烯:1.33 V,褶皱硼烯:1.45 V)<sup>[27]</sup>.二维金属性材料BP<sub>2</sub>拥有超低的Na原子扩散势垒(0.03 eV),但其比容量(LIBs:619.45 mA·h/g; SIBs:279.93 mA·h/g)<sup>[28]</sup>较小.硼氮二维材料Peata-BN<sub>2</sub>用作LIBs阳极时表现出2071 mA·h/g的超高比容量与0.61 V的开路电压<sup>[29]</sup>,但并无作为SIBs阳极材料的研究.硼作为元素周期表中毗邻碳的元素,近年来引起了研究者的极大关注,它是一个缺电子原子,有3个价电子分布在4个轨道上,导致其与碳的成键特征明显不同,这种成键差异可以通过从其它原子获得额外电子来补偿,从而形成类似于碳基材料的晶格体系.最近,有研究探索了由5-7环构成的二维碳同素异形体M-graphene<sup>[30]</sup>,该结构由于引入了非六边形结构,增强了石墨烯的反应活性,且该结构动态稳定,还能承受2000 K的温度.

本文通过等电子替换方法构建了硼氮5-7环同素异形体R57-BN. R57-BN结构稳定,声子频率在整个布里渊区都是正的,不存在虚频,在800 K的温度下保持了原有的几何结构,没有发生化学键断裂或原子重排. R57-BN用作SIBs阳极时具有很高的理论比容量(662.40 mA·h/g).此外,Na在单层R57-BN表面的扩散势垒低至0.55 eV,保证了其快速充放电性能. R57-BN表现出半导体性质,吸附钠原子后, R57-BN出现了从半导体向金属性的转变,确保了良好的导电性.平均开路电压低至0.50 V,符合阳极材料的合理电压范围.以上结论证明R57-BN极具作为SIBs电极材料的潜力.

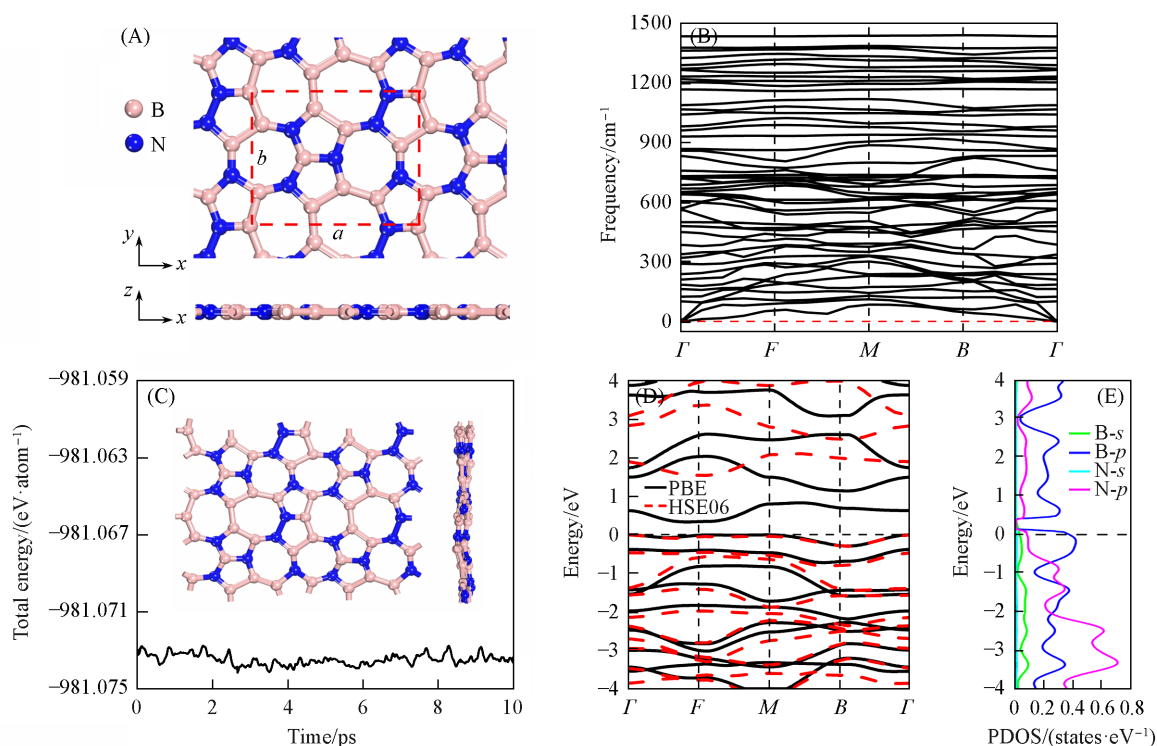
## 1 计算方法

所有计算均采用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理,利用Material Studio软件中的Cambridge sequential total energy package(CASTEP)程序来完成<sup>[31]</sup>.电子交换关联泛函使用广义梯度近似(GGA)的Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)函数<sup>[32]</sup>.为了防止相邻两层之间的相互作用干扰,*c*方向上的真空层厚度设为3 nm.截止能量设为900 eV,选择*k*点间距为0.002 nm<sup>-1</sup>对布里渊区进行采样.采用Semi-empirical Grimme's DFT-D3方案来描述范德瓦尔斯相互作用<sup>[33]</sup>.在结构上完全弛豫,直到每个原子上的作用力小于0.001 eV/nm和能量变化小于10<sup>-6</sup> eV/atom.采用Linear synchronous transit/quadratic synchronous transit(LST/QST)方法<sup>[34]</sup>来计算钠原子在R57-BN表面的扩散势垒和过渡态.使用规范正则系综(NVT)下的分子动力学模拟(AIMD)进行了高温测试(Nosé-Hoover方法控制温度)<sup>[35]</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 R57-BN的结构稳定性与电子结构

二维单层R57-BN优化弛豫后的结构如图1(A)所示. R57-BN单胞中包含10个硼原子和6个氮原子,属于P1m1空间群,晶格参数为*a*=0.794 nm和*b*=0.630 nm. R57-BN结构优化后的B—N及N—N键



**Fig. 1** Top and side views of R57-BN(A), phonon spectra of R57-BN(B), variation of total energy of AIMD simulations at 800 K(C) and electronic band structures(D) and PDOS(E) of R57-BN at PBE and HSE06 levels

(A) The primitive cell is marked by the red dashed rectangle; (C) the insets show the top and side views of the final snapshot.

长( $d$ )如图S1和表S1(见本文支持信息)所示,具体的原子坐标信息列于表S2(见本文支持信息).众所周知,高稳定性对于电极材料的性能至关重要.为了确定R57-BN的稳定性,使用下式计算了其内聚能( $E_{\text{coh}}$ ):

$$E_{\text{coh}} = (n_1 E_{\text{B}} + n_2 E_{\text{N}} - E_{\text{R57-BN}}) / (n_1 + n_2) \quad (1)$$

式中: $E_{\text{B}}$ 和 $E_{\text{N}}$ (eV)分别表示孤立B原子和孤立N原子的总能量; $n_1$ 和 $n_2$ 分别为R57-BN单胞中B原子和N原子的数量; $E_{\text{R57-BN}}$ (eV)为R57-BN的总能量.R57-BN的内聚能为6.67 eV/atom,大于一些2D硼基材料,如 $th$ -BP(4.68 eV/atom),1T相BTe(4.72 eV/atom), $th$ -BAs(4.09 eV/atom), $th$ -BSb(3.59 eV/atom), $B_5N_3$ (6.45 eV/atom), $B_7N_5$ (6.65 eV/atom), $th$ -BN(6.13 eV/atom),BNyne(6.53 eV/atom),BNdiyne(6.42 eV/atom)和BNtriyne(6.37 eV/atom)<sup>[36-40]</sup>.

由图1(B)可见,R57-BN体系所有相应的声子频率在布里渊区中都是正的,不存在虚频,计算得出的二维R57-BN单层声子带结构最高频率为1440.26  $\text{cm}^{-1}$ ,高于二维 $B_5N_3$ (1401  $\text{cm}^{-1}$ ),Z-BN(1100  $\text{cm}^{-1}$ ),硅烯(580  $\text{cm}^{-1}$ )和 $\text{MoS}_2$ (470  $\text{cm}^{-1}$ )等材料,证明R57-BN结构具有动力学稳定性<sup>[38,41-43]</sup>.此外,还进行了AIMD模拟,以此来评估R57-BN的热稳定性.由图1(C)可见,单层R57-BN在800 K温度下无键断裂与结构重建,证实R57-BN具有热力学稳定性.通过计算二维R57-BN的弹性常数来验证其力学稳定性.二维材料的弹性常数和应变能( $U$ )定义如下:

$$U(\boldsymbol{\varepsilon}) = \frac{1}{2} C_{11} \varepsilon_{xx}^2 + \frac{1}{2} C_{22} \varepsilon_{yy}^2 + C_{12} \varepsilon_{xx} \varepsilon_{yy} + 2C_{66} \varepsilon_{xy}^2 \quad (2)$$

式中: $\varepsilon_{xx}$ ( $\varepsilon_{yy}$ )为谐波区域内沿 $x$ ( $y$ )方向的微小应变; $C_{11}$ , $C_{22}$ , $C_{12}$ 和 $C_{66}$ (N/m)表示R57-BN的弹性常数.计算得出二维R57-BN单层 $C_{11}$ , $C_{22}$ , $C_{12}$ 和 $C_{66}$ 分别为252.02,252.59,49.98和88.73 N/m,均满足Born<sup>[44]</sup>准则的力学判据条件: $C_{11}C_{22} - C_{12}^2 > 0$ 和 $C_{66} > 0$ ,证明其具有良好的力学稳定性.通过PBE(HSE06)方法计算了R57-BN的能带结构[图1(D)],可见,R57-BN为具有0.34(1.54) eV带隙的半导体,由分态密度图(PDOS)可知,费米能级附近主要由B原子和N原子的 $2p$ 轨道电子所贡献[图1(E)],

能带结构计算的第一布里渊区及其高对称点如图S2(见本文支持信息)所示. 半导体材料的载流子迁移率决定了电子器件的性能. 根据形变势理论<sup>[45]</sup>, 载流子迁移率( $\mu_{2D}$ )定义如下:

$$\mu_{2D} = \frac{e\hbar^3 C_{2D}}{k_B T m^* m_d E_1^2} \quad (3)$$

式中:  $e$ (C)为基本电荷;  $\hbar$ (J·s)为约化普朗克常数;  $k_B$ (J/K)为玻尔兹曼常数;  $T$ (K)为温度;  $m_d$ (kg)为平均有效质量. 计算得出的有效质量( $m^*$ )、形变势常数( $E_1$ )、弹性模量( $C_{2D}$ )和载流子迁移率( $\mu_{2D}$ )列于表1. 可见,  $x$ 方向电子的有效质量大于 $y$ 方向的, 而 $x$ 方向空穴的有效质量小于 $y$ 方向的. 单层R57-BN的载流子迁移率最大, 为4827.62  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 远大于 $h$ -BN(约486.9  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )、BP(约1130  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )、单层 $\text{MoS}_2$ (约200  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )和磷烯(约600~1580  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )等材料, 表明单层R57-BN具有作为金属离子电池阳极材料的潜力<sup>[45-48]</sup>. 通过计算R57-BN的电子局域函数(ELF), 分析了R57-BN单层的成键特征. 如图S3(见本文支持信息)所示, ELF取值为0~1.0, 其中, 0, 0.5和1.0分别表示低电荷密度、完全离域电子和完全定域电子, 可见, B—B, B—N和N—N键间的ELF数值均大于0.7, 说明B—B, B—N和N—N键之间形成了强烈的共价键. 此外, B和N原子周围形成的负电子云(NEC)保证了吸附金属层后的稳定性, 因为它对正金属离子之间的斥力存在屏蔽作用, 有利于R57-BN单层的金属离子多层吸附.

**Table 1** Calculated effective mass( $m^*$ ), deformation potential constant( $E_1$ ), 2D elastic modulus( $C_{2D}$ ) and carrier mobility( $\mu_{2D}$ ) for monolayer R57-BN at 300 K

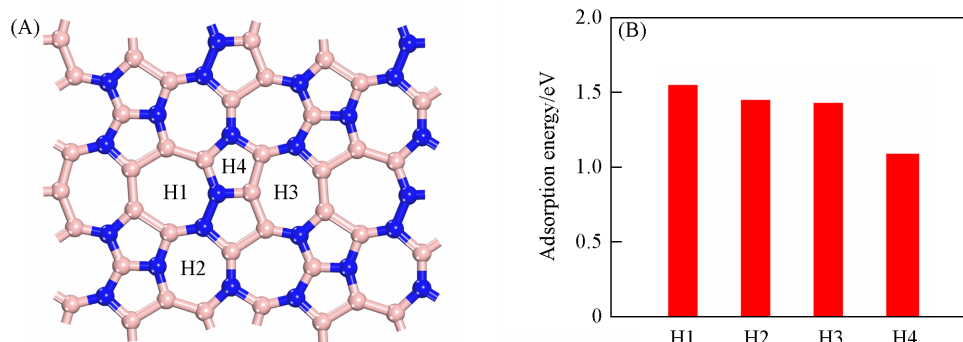
Direction	Carrier type	$m^*/m_e$	$C_{2D}/(\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$	$E_1/\text{eV}$	$\mu_{2D}/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
$x$	Electron	0.43	214.16	1.45	1208.41
	Hole	0.04	203.32	2.01	3842.63
$y$	Electron	0.02	213.45	1.87	4827.62
	Hole	0.06	211.76	1.93	3472.50

## 2.2 单个钠原子在R57-BN表面的吸附

研究了Na原子在单层R57-BN基底上的吸附性质. 为了防止Na原子之间相互作用的影响, 采用了 $2 \times 2$ 的超胞进行了吸附的相关计算. 根据R57-BN的晶格对称性, 考虑了40个可能的吸附位点. 在完全结构弛豫后, 仅有H1, H2, H3和H4等4个稳定吸附的位点[图2(A)]. 单个Na原子在R57-BN上的吸附能( $E_{ad}$ )定义如下:

$$E_{ad} = (E_{sub} + nE_{Na} - E_{sub-Na})/n \quad (4)$$

式中:  $E_{sub}$ (eV)为R57-BN的总能量;  $E_{Na}$ (eV)为体心立方晶体中每个Na原子的能量;  $E_{sub-Na}$ (eV)为R57-BN吸附Na原子后的总能量. 根据式(4)的定义, 吸附能为正值, 表明钠吸附在R57-BN表面为放热反应, 并且吸附能越大越稳定. 图2(B)展示了Na原子在R57-BN上不同吸附位点的吸附能大小. Na在H1位点上的吸附最稳定, 吸附能为1.55 eV, 大于金属钠的内聚能(1.13 eV), 表明Na在R57-BN表面不易形成团簇<sup>[49]</sup>.



**Fig. 2** Top view of four stable adsorption sites of Na on R57-BN(A) and the  $E_{ad}$  of Na at different sites on R57-BN(B)

为了更好地了解Na与R57-BN之间的相互作用机制,计算了单层R57-BN吸附Na原子后的电荷差分密度.如图3(A)~(D)所示,蓝色区域表示得到电荷,黄色区域表示失去电荷.可见,Na原子与附近的B和N原子之间发生了显著的电荷转移,表明Na和R57-BN之间存在很强的离子相互作用.根据Hirshfeld电荷分析结果表明,Na原子在H1, H2, H3和H4位点分别向R57-BN基底贡献了0.89, 0.87, 0.88和0.87 e的电荷.为了研究吸附碱金属原子后的电导率,计算了不同吸附位点的PDOS[图4(A)~(D)].可见,R57-BN吸附Na原子后,Na原子的3s轨道电子主要贡献给了B原子的2p轨道,致使费米能级前移,R57-BN出现了由半导体向金属性的转变,表明R57-BN与钠之间的相互作用是由离子结合驱动的,保证了R57-BN作为SIBs阳极材料的导电性.

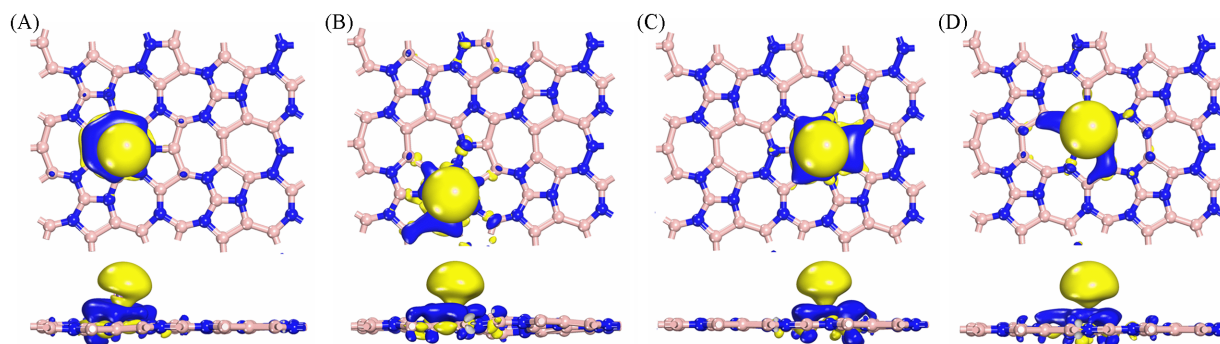


Fig. 3 Top and side views of charge density difference of H1(A), H2(B), H3(C) and H4(D) of Na on R57-BN

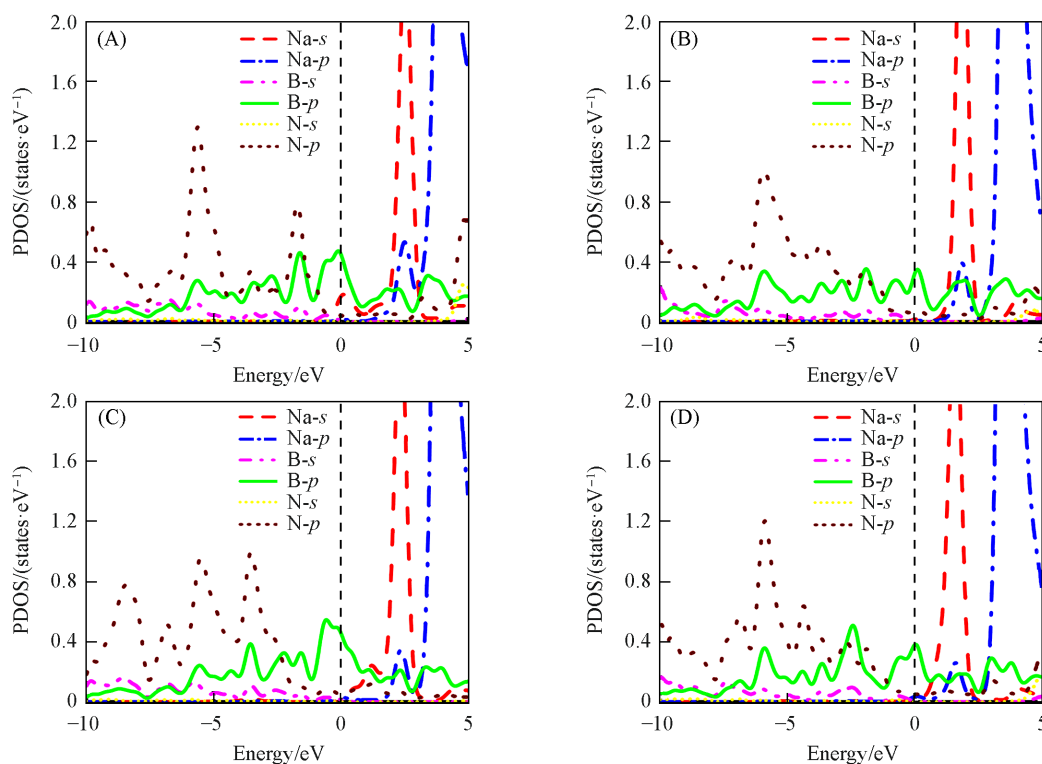


Fig. 4 PDOS of H1(A), H2(B), H3(C) and H4(D) of Na on R57-BN

### 2.3 单个钠原子在R57-BN表面的扩散势垒

影响电池充放电性能的另一个关键因素是阳极材料的速率能力,主要取决于离子扩散势垒.结合稳定吸附位点和结构对称性两方面因素,考虑了近邻最稳定吸附位点之间的两条典型扩散路径(H1→H2→H1和H1→H4→H3→H1)来计算能量势垒[图5(A)].由图5(B)可见,Na原子沿路径I和路径II的扩散势垒分别为0.56和0.55 eV.该扩散势垒低于一些SIBs电极材料,如MoS<sub>2</sub>(0.68 eV)<sup>[50]</sup>,五

边形石墨炔(0.61~0.86 eV)<sup>[50]</sup>和单层(ML)-CuTe(0.31~0.72 eV)<sup>[51]</sup>等,表明R57-BN具有良好的充放电速率.扩散系数( $D$ )可由 Arrhenius 方程  $D \approx e^{-E_a/k_b T}$  [其中,  $E_a$ (eV),  $k_b$ (J/K)和  $T$ (K)分别为扩散势垒、玻尔兹曼常数和温度]来评估.在300 K的温度下,Na沿路径II的扩散系数约为路径I的1.5倍,说明Na原子更倾向于沿着路径II方向扩散.

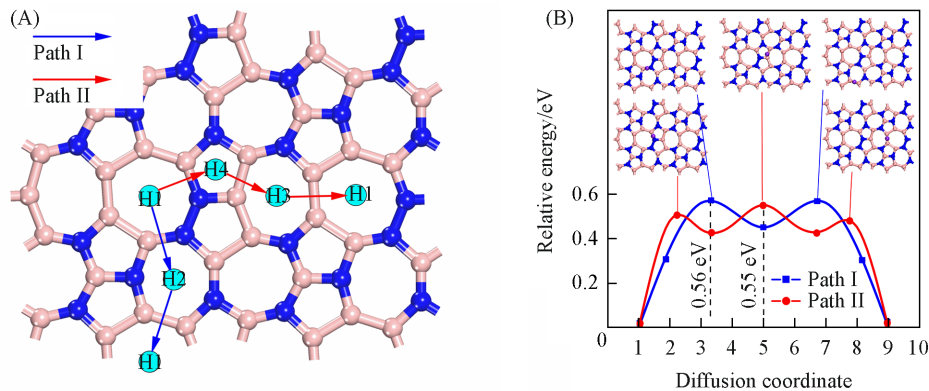


Fig. 5 Top view of the diffusion paths of a Na atom on R57-BN surface(A) and the energy profiles of the corresponding Na diffusion pathways(B)

(B) The insets show the transition state structure corresponding to paths I and II.

#### 2.4 R57-BN 的开路电压和理论容量

目前,仅考虑了单个金属原子在基底上的吸附与扩散.然而,阳极材料的性能很大程度上与其存储容量有关.因此,评估了不同吸附构型的结构稳定性,并计算了最大的吸附比容量.  $\text{Na}_x\text{R57-BN}$  构型形成能( $E_f$ )计算如下:

$$E_f = \frac{E_{\text{Na}_x\text{R57-BN}} - E_{\text{R57-BN}} - xE_{\text{Na}}}{x + 1} \quad (5)$$

式中:  $E_{\text{Na}_x\text{R57-BN}}$  和  $E_{\text{R57-BN}}$  (eV) 分别为  $\text{Na}_x\text{R57-BN}$  和基底的总能量.由图6(A)可见,这些稳定结构的形成能是负值,表明吸附均为放热反应.确定了3个最稳定的中间相  $\text{Na}_x\text{R57-BN}$  ( $x = 0.063, 0.156, 0.297$ ).

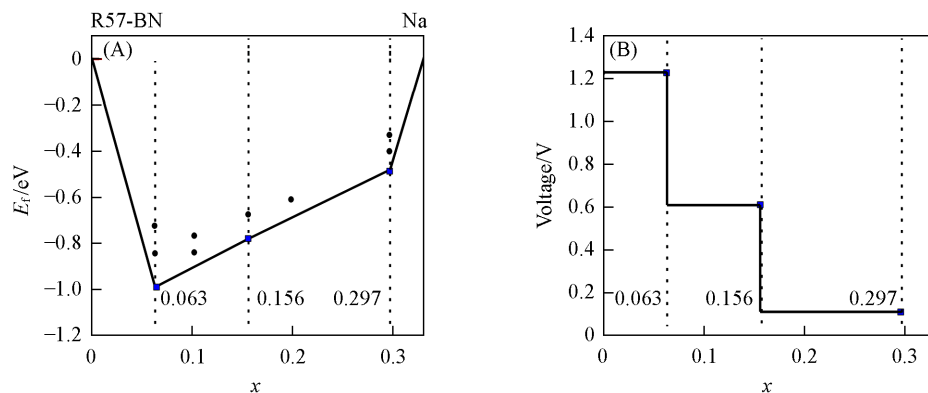


Fig. 6 Formation energy for  $\text{Na}_x\text{R57-BN}$  with respect to monolayer R57-BN and Na bulk metal(A), OCV profiles for Na adsorption on monolayer R57-BN(B)

R57-BN在吸附浓度  $x_1 < x < x_2$  范围内的开路电压( $V_{OC}$ )计算如下:

$$V_{OC} = - \frac{E_{\text{Na}_x\text{R57-BN}} - (x_2 - x_1)E_{\text{Na}} - E_{\text{Na}_1\text{R57-BN}}}{(x_2 - x_1)ze} \quad (6)$$

式中:  $E_{\text{Na}_x\text{R57-BN}}$  和  $E_{\text{Na}_1\text{R57-BN}}$  (eV) 分别为 R57-BN 在吸附浓度  $x_2$  和  $x_1$  下的总能量;  $z$  为金属原子的电子转移量(Na的电子转移量  $z=1$ ).由图6(B)可见,随着吸附Na原子浓度的上升,开路电压逐渐从1.23 V降至

0.61 V, 最终降至 0.11 V. 平均  $V_{OC}$  为 0.50 V, 小于  $\chi_3$  硼烯 (0.78 V)<sup>[52]</sup>, 石墨醚 (1.58 V)<sup>[53]</sup>,  $TiS_2$  (0.92 V)<sup>[54]</sup> 和  $MoN_2$  (0.96 V)<sup>[55]</sup> 等 2D 材料, 符合阳极材料适合的电压范围 (0.1~1.0 V), 表明 R57-BN 可作为 SIBs 极具潜力的阳极材料.

离子电池的最大理论比容量 ( $C$ ) 可由下式计算得出:

$$C = zx_{max} F / M_{R57-BN} \quad (7)$$

式中:  $x_{max}$  为最大吸附浓度;  $F$  (26.8 A·h/mol) 为法拉第常数;  $M_{R57-BN}$  (kg/mol) 为 R57-BN 的摩尔质量. 得出的最大比容量为 662.40 mA·h/g, R57-BN 的比容量尽管没有四方石墨烯 (2232 mA·h/g)<sup>[56]</sup> 和  $\beta_{12}$  硼烯 (1984 mA·h/g)<sup>[52]</sup> 高, 但仍高于 BP (143 mA·h/g)<sup>[57]</sup>,  $BP_2$  (279.93 mA·h/g)<sup>[28]</sup>, 磷烯 (433 mA·h/g)<sup>[58]</sup>,  $Ca_2C$  (582 mA·h/g)<sup>[59]</sup>, h-BAs (522.08 mA·h/g)<sup>[60]</sup> 和  $Ti_2B_2$  (342 mA·h/g)<sup>[61]</sup> 等二维材料.

### 3 结 论

基于第一性原理计算, 设计了 2D 硼氮化合物 R57-BN, 其具有良好的动力学稳定性与热力学稳定性. R57-BN 对钠原子具有较强的吸附能力, 强烈的离子相互作用表明 R57-BN 是一种良好的钠存储材料. 此外, 吸附金属钠原子后, R57-BN 完成了从半导体向金属的转变, 确保了其良好的导电性. R57-BN 表面钠离子的扩散势垒低至 0.55 eV, 保证了其快速充放电过程. 在理论存储方面, R57-BN 可以提供 662.40 mA·h/g 的高比容量. R57-BN 的平均开路电压 (0.50 V) 在阳极合适的工作电压范围以内, 避免了电池安全问题的发生. 希望 R57-BN 可以为未来 2D 材料的构建提供思路, 并且为 SIBs 高性能阳极的开发提供有价值的参考.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20240043>.

### 参 考 文 献

- [1] Zhao L., Zhang T., Li W., Li T., Zhang L., Zhang X., Wang Z., *Engineering*, **2022**, *24*, 172—183
- [2] Khossossi N., Banerjee A., Essaoudi I., Ainane A., Jena P., Ahuja R., *J. Power Sources*, **2021**, *485*, 229318
- [3] Du J., Li Q., Chai J., Jiang L., Zhang Q., Han N., Zhang W., Tang B., *Dalton Trans.*, **2022**, *51*(25), 9584—9590
- [4] Chang H., Wu Y. R., Han X., Yi T. F., *Energy Mater.*, **2021**, *1*(3), 100003
- [5] Roy K., Banerjee A., Ogale S., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, *14*(18), 20326—20348
- [6] Yang Q., Li H., Feng C., Ma Q., Zhang L., Wang R., Liu J., Zhang S., Zhou T., Guo Z., Zhang C., *Nanoscale*, **2022**, *14*(15), 5814—5823
- [7] Shamim S. U. D., Hossain M. K., Hasan S. M., Piya A. A., Rahman M. S., Hossain M. A., Ahmed F., *Appl. Surf. Sci.*, **2022**, *579*, 152147
- [8] Sheng X. R., Zhang Z. Z., Ding T. J., Liao J. Y., Zhou X. S., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, *44*(5), 20220724 (盛心茹, 张壮壮, 丁唐婧, 廖家英, 周小四. 高等学校化学学报, **2023**, *44*(5), 20220724)
- [9] Liang M., Ma L., Chen B., Liu E., Shi C., He C., Zhao N., *Energy Stor. Mater.*, **2022**, *47*, 591—601
- [10] Olsson E., Yu J., Zhang H., Cheng H., Cai Q., *Adv. Energy Mater.*, **2022**, *12*(25), 2200662
- [11] Zou R. F., Ye X. J., Zheng X. H., Jia R., Liu C. S., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2023**, *25*(42), 28814—28823
- [12] Zhang C., Pan H., Sun L., Xu F., Ouyang Y., Rosei F., *Energy Stor. Mater.*, **2021**, *38*, 354—378
- [13] Yang C. Y., Yang C. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, *44*(5), 20220728 (杨翠云, 杨成浩. 高等学校化学学报, **2023**, *44*(5), 20220728)
- [14] Yu Y. X., *Appl. Surf. Sci.*, **2021**, *546*, 149062
- [15] Xie Q., Cheng G., Xue T., Huang L., Chen S., Sun Y., Sun M., Wang H., Yu L., *Mater. Today Energy*, **2022**, *24*, 100934
- [16] Khossossi N., Banerjee A., Essaoudi I., Ainane A., Jena P., Ahuja R., *J. Power Sources*, **2021**, *485*, 229318
- [17] Doeff M. M., Ma Y., Visco S. J., Jonghe L. C. D., *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, *140*(12), L169
- [18] Qiao S., Zhou Q., Ma M., Liu H. K., Dou S. X., Chong S., *ACS Nano*, **2023**, *17*(12), 11220—11252
- [19] Xiao Q., Song Q., Zheng K., Zheng L., Zhu Y., Chen Z., *Nano Energy*, **2022**, *98*, 107326
- [20] Wu Y., Yu Y., *Energy Stor. Mater.*, **2019**, *16*, 323—343
- [21] Wu Z., Qi J., Wang W., Zeng Z., He Q., *J. Mater. Chem. A*, **2021**, *9*(35), 18793—18817
- [22] Yoo E. J., Kim J., Hosono E., Zhou H. S., Kudo T., Honma I., *Nano Lett.*, **2008**, *8*(8), 2277—2282
- [23] Zhao S., Kang W., Xue J., *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*(44), 19046—19052
- [24] Mortazavi M., Wang C., Deng J., Shenoy V. B., Medhekar N. V., *J. Power Sources*, **2014**, *268*, 279—286

- [25] Li T. K., Ye X. J., Zheng X. H., Jia R., Liu C. S., *ACS Appl. Nano Mater.*, **2023**, 6(14), 13188—13195
- [26] Xiao B., Li Y., Yu X., Cheng J., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8(51), 35342—35352
- [27] Liang P., Cao Y., Tai B., Zhang L., Shu H., Li F., Chao D., Du X., *J. Alloys Compd.*, **2017**, 704, 152—159
- [28] Ye X. J., Xu J., Guo Y. D., Liu C. S., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2021**, 23(7), 4386—4393
- [29] Zhang T., Ma Y., Huang B., Dai Y., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(6), 6104—6110
- [30] Kou C., Tian Y., Zhang M., Zurek E., Qu X., Wang X., Yin K., Yan Y., Gao L., Lu M., *2D Mater.*, **2020**, 7(2), 025047
- [31] Segall M. D., Lindan P. J. D., Probert M. J., Pickard C. J., Hasnip P. J., Clark S. J., Payne M. C., *J. Phys. Condens. Matter*, **2002**, 14(11), 2717
- [32] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, 77, 3865—3868
- [33] Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H., *J. Chem. Phys.*, **2010**, 132(15), 154104
- [34] Govind N., Petersen M., Fitzgerald G., King-Smith D., Andzelm J., *Comput. Mater. Sci.*, **2003**, 28(2), 250—258
- [35] Martyna G. J., Klein M. L., Tuckerman M., *J. Chem. Phys.*, **1992**, 97(4), 2635—2643
- [36] Kilic M. E., Rad S. E., Ipek S., Jahangirov S., *Phys. Rev. Mater.*, **2022**, 6(6), 064007
- [37] Mishra P., Singh D., Sonvane Y., Ahuja R., *Energy Fuels*, **2020**, 4(5), 2363—2369
- [38] Qi J., Wang S., Wang J., Umezawa N., Biatov V. A., Hosono H., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2021**, 12(20), 4823—4832
- [39] Kilic M. E., Lee K. R., *Nanoscale*, **2021**, 13(20), 9303—9314
- [40] Li X. D., Cheng X. L., *Chem. Phys. Lett.*, **2018**, 694, 102—106
- [41] He C., Sun L., Zhang C., Peng X., Zhang K., Zhong J., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14(31), 10967—10971
- [42] Cahangirov S., Topsakal M., Aktürk E., Sahin H., Ciraci S., *Phys. Rev. Lett.*, **2009**, 102(23), 236804
- [43] Tornatzky H., Gillen R., Uchiyama H., Maultzsch J., *Phys. Rev. B*, **2019**, 99(14), 144309
- [44] Born M., *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **1940**, 36(2), 160—172
- [45] Bruzzone S., Fiori G., *Appl. Phys. Lett.*, **2011**, 99(22), 222108—222111
- [46] Radisavljevic B., Radenovic A., Brivio J., Giacometti V., Kis A., *Nat. Nanotechnol.*, **2011**, 6(3), 147—150
- [47] 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
- [48] Qiao J., Kong X., Hu Z. X., Yang F., Ji W., *Nat. Commun.*, **2014**, 5(1), 4475
- [49] Averill F. W., *Phys. Rev. B*, **1972**, 6(10), 3637
- [50] Deb J., Ahuja R., Sarkar U., *ACS Appl. Nano Mater.*, **2022**, 5(8), 10572—10582
- [51] Ling F., Liu X., Li L., Zhou X., Tang X., Li Y., Jing C., Wang Y., Xiang G., Jiang S., *Appl. Surf. Sci.*, **2022**, 573, 151550
- [52] Zhang X., Hu J., Cheng Y., Yang H. Y., Yao Y., Yang S. A., *Nanoscale*, **2016**, 8(33), 15340—15347
- [53] Ye X. J., Zhu G. L., Meng L., Guo Y. D., Liu C. S., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2021**, 23(21), 12371—12375
- [54] Samad A., Shafique A., Shin Y. H., *Nanotechnology*, **2017**, 28(17), 175401
- [55] Zhang X., Yu Z., Wang S. S., Guan S., Yang H. Y., Yao Y., Yang S. A., *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4(39), 15224—15231
- [56] Hu J., Liu Y., Liu N., Li J., Ouyang C., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2020**, 22(6), 3281—3289
- [57] Jiang H. R., Shyy W., Liu M., Wei L., Wu M. C., Zhao T. S., *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5(2), 672—679
- [58] Zhao S., Kang W., Xue J., *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2(44), 19046—19052
- [59] Rajput K., Kumar V., Thomas S., Zaeem M. A., Roy D. R., *2D Mater.*, **2021**, 8(3), 035015
- [60] Khossossi N., Banerjee A., Benhouria Y., Essaoudi I., Ainane A., Ahuja R., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019**, 21(33), 18328—18337
- [61] Bo T., Liu P. F., Xu J., Zhang J., Chen Y., Eriksson O., Wang F., Wang B. T., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, 20(34), 22168—22178

(Ed.: Y, K, S)