

锂离子电池二维 T-BN/T-graphene 异质结 阳极材料性能的理论研究

高国翔¹, 熊鑫¹, 刘春生², 叶小娟¹

(1. 南京邮电大学集成电路科学与工程学院, 2. 电子与光学工程学院, 南京 210023)

摘要 通过基于密度泛函理论的第一性原理计算, 研究了由二维 T-BN 和 T-graphene 组成的异质结(T-BN/T-graphene)作为锂离子电池(LIBs)阳极材料的综合性能. 计算结果表明, T-BN/T-graphene 异质结阳极材料展示了较低的扩散势垒(0.30~0.61 eV)、较大的理论容量(678.5 mA·h/g)、适当的平均开路电压(1.06 V)和较小的晶格常数变化(0.86%/0.44%). 与单层 T-BN 和单层 T-graphene 相比, T-BN/T-graphene 异质结在扩散性能方面略有改善, 最低扩散势垒降至 0.30 eV, 表明其具有较快的充放电能力.

关键词 第一性原理计算; 二维材料; 异质结; 锂离子电池

中图分类号 O641; O646 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20240371

Theoretical Study on the Performance of Two-dimensional T-BN/T-graphene Heterojunction as Anode for Lithium-ion Batteries

GAO Guoxiang¹, XIONG Xin¹, LIU Chunsheng², YE Xiaojuan^{1*}

(1. College of Integrated Circuit Science and Engineering,

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

Abstract In recent years, with the wide spread application of electronic devices and the popularity of new energy vehicles, lithium-ion batteries (LIBs) attract much of attention due to their high charging/discharging rates and high energy density. Meanwhile, two-dimensional (2D) heterojunctions have shown significant potential in the research of LIBs anode materials due to their high conductivity, low volume expansion, good cycle life and stability, and high specific surface area. Therefore, we investigated the performance of heterojunction composed of 2×2 T-BN and 3×3 T-graphene tilted at 45° as anode materials for LIBs through first-principles calculations based on density functional theory. The band structure of the T-BN/T-graphene heterojunction exhibited metallicity, indicating its good conductivity. The adsorption energy of a single Li ranged from -0.18 eV to -1.48 eV. As an anode material for LIBs, the T-BN/T-graphene heterojunction also exhibited a lower diffusion barrier (0.30—0.61 eV), a larger theoretical capacity (678.5 mA·h/g), an appropriate average open circuit voltage (1.06 V), and a smaller lattice constant change (0.86%/0.44%). Compared with T-BN and T-graphene monolayer, the T-BN/T-graphene heterojunction has slightly improved diffusion behavior of Li, with the lowest diffusion barrier of 0.3 eV, indicating its fast charging/discharging ability. Overall, the T-BN/T-graphene heterojunction is expected to become an effective design approach for high-quality anode materials in LIBs.

Keywords First-principles calculation; Two-dimensional material; Heterojunction; Lithium-ion battery

收稿日期: 2024-07-30. 网络首发日期: 2024-10-09.

联系人简介: 叶小娟, 女, 博士, 副教授, 主要从事二维光电子材料、低维气体吸附材料和低维能源材料等方面的研究.

E-mail: yexj@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).

锂离子电池(LIBs)具有较高的存储能量密度、较长的使用寿命和较高的额定电压,一直是研究和开发的热点^[1]. 近几十年来,LIBs已被广泛应用于手机、电脑和新能源汽车等电子设备. 然而,随着科技的不断进步,对安全性更高、存储容量更大、充放电速度更快的LIBs的需求也日益迫切. 因此,为了推动LIBs性能的进一步提升,研究并开发新的阳极材料显得尤为重要.

自石墨烯被发现以来,二维(2D)材料便开始受到广泛关注. 其较大的比表面积提供了更多的吸附位点,可以增加电池容量和提高电池能量密度. 而层状结构使离子更加容易嵌入和嵌出,增加其充放电速率^[2,3]. 目前,许多2D材料(如碳基材料^[4,5]、过渡金属碳/氮化物(Mxenes)^[6,7]等)已得到广泛研究,且部分材料已经被实验合成^[8].

异质结材料由于其特殊的结构和可控性,使组成异质结的材料之间具有显著的协同作用,从而导致其与非异质结材料相比具有更好的电化学性能,这主要体现在电导率提高、循环稳定性加强和容量提升等方面^[9]. 在理论研究方面,典型的异质结设计包括C₃N/Blue phosphorene异质结^[10]、VS₂/Blue phosphorene异质结^[11]、Janus MoSSe/Graphene异质结^[12]、F-GDY/Graphene异质结^[13]、g-C₃N₄/Ti₂CO₂异质结^[14]和ZrO₂/MoS₂异质结^[15]等. Lin等^[10]研究表明,C₃N/Blue phosphorene异质结具有良好的结构稳定性和超高刚度,作为LIBs阳极材料时,具有较低的扩散势垒(0.12 eV)和较高的理论容量(1092 mA·h/g). 而VS₂/Blue phosphorene异质结具有良好的结构稳定性和高极限应变,非常有利于LIBs充放电循环过程^[11]. 形成异质结的单层VS₂和Blue phosphorene的扩散势垒较低(分别为0.22和0.16 eV),但理论容量很小(分别为466和865 mA·h/g)^[16,17]. 与之相比,VS₂/Blue phosphorene异质结的理论容量(1211.34 mA·h/g)显著提高,且依旧保持了较低的扩散势垒(0.11 eV)^[11]. 对于单层Janus MoSSe,其扩散势垒为0.24 eV^[18]. 将其与石墨烯结合形成Janus MoSSe/Graphene异质结后,扩散势垒有所下降(0.17 eV),且理论容量也远高于石墨,达到了560.59 mA·h/g^[12]. 在实验合成的材料中,Wang等^[19]通过冷冻干燥自组装法制备了MoS₂/Graphene异质结,在0.1 A/g电流密度下循环200次后的容量为862.5 mA·h/g; Jiang等^[20]用水热法制备的VS₂/MoS₂异质结,在1 A/g电流密度下进行500次循环后还有85.4%的容量;而同样利用水热法制备的MnO₂/Co₃O₄异质结则在2 A/g电流密度下循环1100次后仍能保持581.8 mA·h/g的高容量^[21],这些都验证了利用异质结改善LIBs性能的可行性. 综上所述,异质结的形成可以改善单层材料的部分性能,在LIBs阳极材料的研究中展现出重要的应用潜力,为高性能LIBs的发展提供了新的思路和方向. 然而,异质结的多层结构容易使离子的扩散距离变长,同时制作工艺复杂、成本高昂也是严重的问题,因此,寻找更加优质的异质结阳极材料至关重要.

T-graphene单层^[22]和T-BN单层^[23]具有相似的四方晶格结构,差异性极小,有形成稳定的异质结结构的可能性. 同时研究发现,T-BN单层在LIBs的阳极应用中具有低的扩散势垒(0.35~0.61 eV)、高的理论容量(1620 mA·h/g)和适当的开路电压(0.479~0.489 V),表现出巨大的潜力^[24]. T-graphene单层也被用于LIBs的阳极材料研究中,其具有低扩散势垒(0.37 eV)、较高的理论容量(744 mA·h/g)和低开路电压(0.2 V),在LIBs的阳极方面也具有广阔的应用前景^[22]. 因此,本文选取T-graphene和T-BN两种材料,计算其结合形成异质结时的最优搭建方式和层间距,并通过分析Li在T-BN/T-graphene异质结上的单原子吸附与扩散性能,以及多原子吸附的理论容量和开路电压,探究了其在LIBs阳极材料中应用的潜力.

1 计算方法

基于密度泛函理论的第一性原理计算,所有的研究均采用CASTEP模块来完成^[25]. 计算采用超软赝势^[26]处理电子-离子相互作用,并将截止能量设为800 eV. 为了描述电子交换相关效应,采用广义梯度近似(GGA)中的Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)泛函,并采用Tkachenko and Scheffler(TS)提出的多体色散校正来修正范德华(vdW)相互作用^[27]. 在结构优化过程中,第一布里渊区的 k 点间距设置为0.002 nm⁻¹^[28],能量收敛标准、最大应力、最大压力和最大原子位移分别设为10⁻⁷ eV/atom, 5×10⁻² eV/nm, 5×10⁻³ GPa和5×10⁻⁵ nm. 使用Climbing Image Nudged Elastic Band(CI-NEB)^[29]方法来确定Li在

T-BN/T-graphene 异质结上的扩散势垒和过渡态.

2 结果与讨论

2.1 二维 T-BN/T-graphene 异质结的结构特点

在搭建异质结时, 需要考虑两个晶胞之间的晶格失配率. 对于两个不同的材料 m 和 n , 它们的晶格常数分别设为 $a_m = b_m$, $a_n = b_n$ ($a_m > a_n$), 则可以根据下式计算出晶格失配率 (δ , %):

$$\delta = \frac{a_m - a_n}{a_m} \times 100\% \quad (1)$$

根据图 1(A) 显示的结果, 经过几何优化后, T-BN 的晶格常数 $a=b=0.507$ nm. 考虑到 T-graphene 单层有两种构型(倾斜角度: 0° 和 45°) [图 1(B) 和 (C)], 因此, T-BN 单层和 T-graphene 单层组成异质结的构型将会采用两种不同的搭建方式. 0° 倾斜的 T-graphene 对应的晶格常数 $a=b=0.487$ nm; 45° 倾斜的 T-graphene 对应的晶格常数 $a=b=0.344$ nm. 为了让晶格失配率最低, 对于 0° 倾斜时, 采用 2×2 扩胞的 T-BN 和 2×2 扩胞的 T-graphene 结合, 其晶格失配率是 3.9%; 对于 45° 倾斜时, 选择了 2×2 扩胞的 T-BN 和 3×3 扩胞的 T-graphene 结合, 其晶格失配率是 1.7%. 两种不同倾斜角度的搭建方式均确保了晶格失配率不超过 5%.

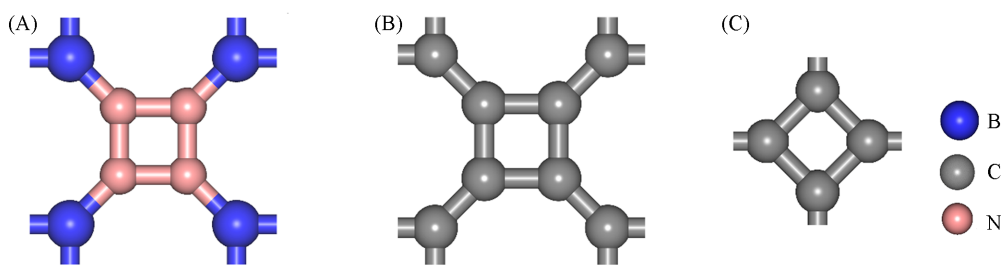


Fig. 1 Primitive cells of T-BN(A), T-graphene tilted at 0° (B) and T-graphene tilted at 45° (C) after optimization

由图 1 可知, 在 T-BN 原胞中, 边缘的 B 和中心的 N 分别构成了 B 四元环和 N 四元环, 并且, B 和 N 也在四周构成了 B-N 八元环. 同理可知, 在 T-graphene 中也存在由 C 构成的 C 四元环和 C 八元环. 通过考虑扩胞后的 T-BN 和 T-graphene 的不同类型原子环在晶胞中心处对齐(即两环的环心重叠)的情况, 进一步讨论了 T-BN/T-graphene 异质结的不同搭建方式. 对于 0° 倾斜时, 搭建方式分为 AA 和 AB 两种情况, 如图 S1(A) 和 (B) (见本文支持信息) 所示. AA 代表 T-BN 和 T-graphene 完全重叠; AB 代表 T-BN 的 B-N 八元环与 T-graphene 的 C 四元环重合. 对于 45° 倾斜时, 搭建方式又可分为 AA, AB, AC, AD, AE 和 AF 6 种, 如图 S1(C)~(H) 所示. AA 和 AD 代表 T-BN 的 B 四元环分别与 T-graphene 的 C 四元环和 C 八元环重合; AB 和 AE 代表 T-BN 的 N 四元环分别与 T-graphene 的 C 四元环和 C 八元环重合; 而 AC 和 AF 则代表 T-BN 的 B-N 八元环分别与 T-graphene 的 C 四元环和 C 八元环重合.

为了验证上述不同构型的稳定性, 通过下式计算了不同搭建方式的异质结的结合能 (E_b):

$$E_b = \frac{E_{\text{Total}} - E_{\text{T-BN}} - E_{\text{T-graphene}}}{N} \quad (2)$$

式中: E_{Total} (meV), $E_{\text{T-BN}}$ (meV) 和 $E_{\text{T-graphene}}$ (meV) 分别为异质结的总能量、单层 T-BN 的总能量和单层 T-graphene 的总能量; N 为异质结中的总原子数. 经过计算, 对于 0° 倾斜时的搭建方式, 结合能为正, 说明结构不稳定, 因此之后的计算不再考虑这种情况.

将 T-BN 单层和 T-graphene 单层固定, 然后通过调节层间距(粗略精度设为 0.01 nm), 发现在层间距为 0.33 nm 情况下, 所有的构型都表现出较低的结合能(AA, AB, AC, AD, AE 和 AF 的结合能分别为 -15.361, -15.855, -15.473, -15.619, -15.796 和 -15.689 meV/atom), 根据结合能的定义, 负的结合能表明该异质结的形成过程是放热的, 结构稳定. 其中, AB 堆叠方式的结合能最低, 为 -15.855 meV/atom, 说明此构型最稳定. 为了计算更精确的结合能, 进一步增加层间距的精度(0.002 和 0.0002 nm). 如图 S2(A)~(C) (见本文支持信息) 所示, 结合能是层间距的函数, 并且函数呈抛物线形状. 经计算得

知,当层间距为 0.3314 nm 时,结合能最低,为 -15.869 meV/atom,因此,获得了最稳定的 T-BN/T-graphene 异质结构型。

2.2 二维 T-BN/T-graphene 异质结的电子性质

通过调整 T-BN/T-graphene 异质结的层间距,找到了最稳定的 45° 倾斜搭建的 AB 构型。接着,固定异质结原胞的真空层厚度,进一步对晶格常数、原子位置进行结构优化,来讨论其电子性质。经过优化后,T-BN/T-graphene 异质结的结构如图 2(A) 所示,晶格常数由 $a=b=1.0325$ nm 变成 $a=b=1.0245$ nm。其中,T-BN 单层上的 B—B 键、N—N 键和 B—N 键的键长分别为 0.1676, 0.1402 和 0.1445 nm (原始 T-BN: B—B 键、B—N 键和 N—N 键键长分别为 0.1655, 0.1429 和 0.1393 nm)^[23], T-graphene 单层上的 C 四元环键和剩余的 C 八元环键的键长分别为 0.1454 和 0.1358 nm (原始 T-graphene: C 四元环键和剩余的 C 八元环键的键长分别是 0.1464 和 0.1372 nm)^[22]。有趣的是,优化后的 T-BN/T-graphene 异质结的层间距从之前的 0.3314 nm 增至 0.3330 nm。

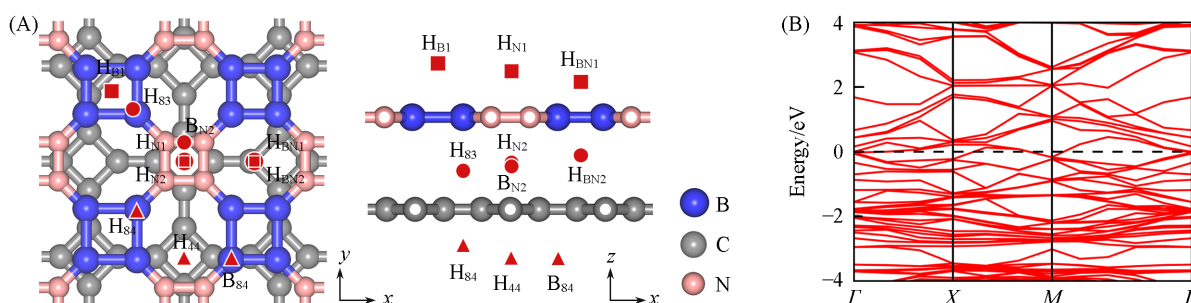


Fig. 2 Top and side views(A) and the band structure(B) of the optimized T-BN/T-graphene heterojunction

(A) The red squares, circles and triangles represent stable adsorption sites in the upper, middle and lower layers, respectively; (B) path: $\Gamma(0, 0, 0) \rightarrow X(0, 0.5, 0) \rightarrow M(0.5, 0.5, 0) \rightarrow \Gamma(0, 0, 0)$.

另外,还对 T-BN/T-graphene 异质结进行了能带计算[图 2(B)],可见,此异质结的价带和导带之间没有间隙,说明其具有金属性质,这对其作为 LIBs 阳极具有积极的意义。

2.3 Li 在二维 T-BN/T-graphene 异质结中的吸附性质

考虑到 T-BN/T-graphene 异质结的结构对称性,以及为了更好地讨论其吸附性能,将异质结分为 4 层:(1) T-BN 单层的上方、(2) 异质结中间层并靠近 T-BN 单层一侧、(3) 异质结中间层并靠近 T-graphene 单层一侧和(4) T-graphene 单层的下方。如图 S3 (见本文支持信息) 所示,第一层共有 8 个可能的吸附点位,可分为 B 四元环(H_{B1})、N 四元环(H_{N1})和 B-N 八元环(H_{BN1})的上方; B—B 键(B_{B1})、B—N 键(B_{BN1})和 N—N 键(B_{N1})的上方; B 原子(T_{B1})和 N 原子(T_{N1})的上方。第二层更靠近 T-BN 单层,类似于第一层,有 8 个可能的吸附点位(H_{B2} , H_{N2} , H_{BN2} , B_{B2} , B_{BN2} , B_{N2} , T_{B2} 和 T_{N2})。第三层更靠近 T-graphene 单层,共有 5 个可能的吸附点位,可分为 C 八元环(H_{83})和 C 四元环(H_{43})的上方; 四元环 C—C 键(B_{43})和剩余八元环 C—C 键(B_{83})的上方; C 原子(T_3)的上方。第四层类似于第三层,共有 5 个可能的吸附点位(H_{84} , H_{44} , B_{84} , B_{44} 和 T_4)。

经过结构优化后,根据下式计算各个点位的吸附能(E_{ads}):

$$E_{ads} = E_{M + Substrate} - E_{Substrate} - E_M \quad (3)$$

式中: $E_{Substrate}$ 和 $E_{M + Substrate}$ (eV) 分别为 Li 吸附前后的 T-BN/T-graphene 异质结的总能量; E_M (eV) 为每个 Li 在体相中的总能量。通过式(3)可以看出,负的吸附能代表放热,即反应自发进行,说明 Li 能够被吸附在表面,且 E_{ads} 数值越小,吸附越稳定。反之,正的吸附能代表阳极材料不能吸附住 Li。

表 S1 (见本文支持信息) 列出了各个吸附点位在结构优化前后的初始点位和最终点位。而经过结构优化后的稳定吸附点位如图 2(A) 和表 1 所示。根据结果可知,第一层吸附的最稳定点位为 H_{BN1} , 其吸附能为 -1.05 eV。此外, H_{B1} 和 H_{N1} 点位也能稳定吸附 Li, 吸附能分别是 -0.76 和 -0.44 eV。由于二三层都位于中间层,可以合并起来分析。 H_{BN2} 是位于二、三层最稳定的吸附点位,吸附能也是整个 T-BN/T-graphene 异质结的所有吸附点位中最小的,为 -1.48 eV。其次,还能稳定保持吸附的点位有 H_{N2} , B_{N2}

Table 1 Stable adsorption sites and adsorption energy of Li on T-BN/T-graphene heterojunction

Layer	Stable site	E_{ads}/eV	Layer	Stable site	E_{ads}/eV	Layer	Stable site	E_{ads}/eV
1st	H _{BN1}	-1.05	2nd & 3rd	H _{BN2}	-1.48	4th	H ₈₄	-0.56
	H _{B1}	-0.76		H _{N2}	-1.02		H ₄₄	-0.33
	H _{N1}	-0.44		B _{N2}	-0.99		B ₈₄	-0.18
				H ₈₃	-1.35			

和H₈₃，它们的吸附能分别为-1.02，-0.99和-1.35 eV. 这两层中的吸附点位大部分都偏移到了H₈₃和H_{BN2}点位. 第四层吸附的最稳定点位为H₈₄，其吸附能为-0.56 eV，其它能保持住的吸附点位有H₄₄和B₈₄，吸附能分别为-0.33和-0.18 eV.

为了进一步探究其吸附性能，选取了异质结的不同区域中最稳定的H_{BN1}，H_{BN2}和H₈₄ 3个吸附点位，计算了它们的能带结构(图S4，见本文支持信息). 可见，3个结构的能带图中均有能带穿过费米能级，表明它们能够保持其金属性，这对于作为LIBs阳极材料非常有利.

此外，通过差分电荷密度($\Delta\rho$)进一步分析了Li和T-BN/T-graphene异质结之间的相互作用，可以通过下式计算得出：

$$\Delta\rho = \rho_{\text{M} + \text{Heterojunction}} - \rho_{\text{Heterojunction}} - \rho_{\text{M}} \quad (4)$$

式中： $\rho_{\text{Heterojunction}}$ 和 $\rho_{\text{M} + \text{Heterojunction}}$ (e/nm^3)分别为Li吸附前后的T-BN/T-graphene异质结的总电荷密度； ρ_{M} (e/nm^3)为Li的总电荷密度. 图3(A)~(C)分别展示了Li吸附在T-BN/T-graphene异质结上的H_{BN2}，H_{BN1}和H₈₄ 3个吸附点位的差分电荷密度图(图中黄色部分代表电荷耗尽，蓝色部分代表电荷积累). H_{BN1}和H₈₄两个吸附点位情况非常相似，电荷耗尽区主要集中在Li正上方，电荷积累区主要位于Li和T-BN/T-graphene异质结之间的中间区域. H_{BN2}点位在中间层，电荷积累区主要位于Li和T-BN/T-graphene异质结之间的上下区域，耗尽区位于Li同高度的剩余区域以及T-BN/T-graphene异质结对应的上下区域. 这3个吸附点位均显示出Li与T-BN/T-graphene异质结之间有明显的电荷转移现象. 此外，根据Hirshfeld电荷分析，每个Li在H_{BN1}和H₈₄点位转移的电子分别为0.35和0.40 e. 有趣的是，可能是由于吸附在中间层的原因，导致每个Li在H_{BN2}点位转移的电子最少，仅为0.16 e.

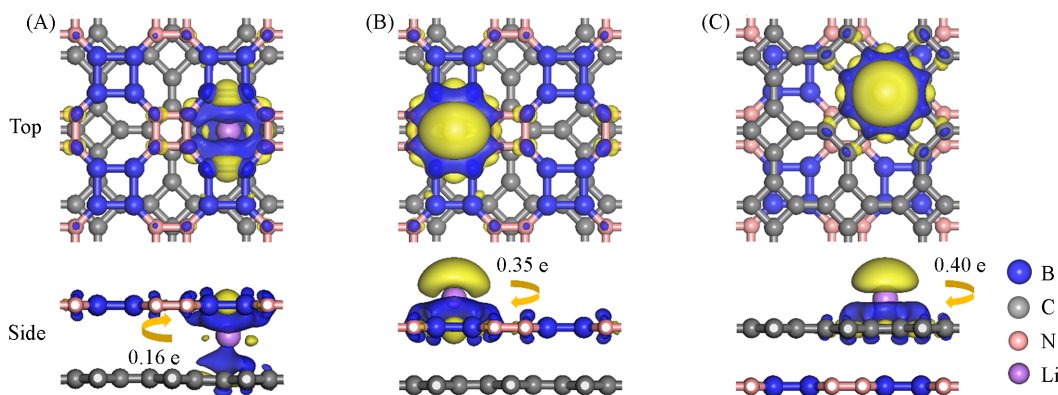


Fig. 3 Charge density difference of Li adsorbed at H_{BN2}(A), H_{BN1}(B) and H₈₄(C) sites

2.4 Li在二维T-BN/T-graphene异质结中的扩散行为

在LIBs中，决定充放电速率快慢的一个关键因素是扩散势垒. 考虑T-BN/T-graphene异质结的结构特点，从上层、中间层和下层3个方面分别考虑其扩散. 如图4(A)所示，由于上层中H_{BN1}是最稳定的吸附点位，考虑了3条可能的扩散路径. 路径I: Li从H_{BN1}点位经过H_{B1}点位到邻近的另一个H_{BN1}点位，路径II: Li从H_{BN1}点位直接到邻近的另一个H_{BN1}点位，路径III: Li从H_{BN1}点位经过H_{N1}点位到邻近的另一个H_{BN1}点位. 如图4(B)所示，由于中间层最稳定的吸附点位是H_{BN2}，也考虑了3条扩散路径. 路径IV: Li从H_{BN2}点位经过H₈₃点位到邻近的另一个H_{BN2}点位，路径V: Li从H_{BN2}点位直接到邻近的另一个H_{BN2}点位，路径VI: Li从H_{BN2}点位经过H_{N2}点位到邻近的另一个H_{BN2}点位. 在下层，由于次稳定点位较少，只考虑了两条路径[图4(C)]，路径VII: Li从H₈₄点位直接到邻近的另一个H₈₄点位，路径VIII: Li从H₈₄点

位经过 H_{44} 点位到邻近的另一个 H_{84} 点位.

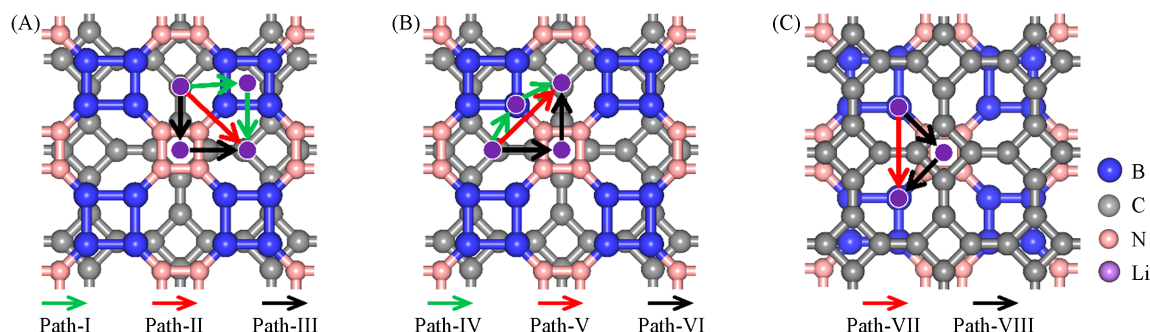


Fig. 4 Diffusion paths of Li in the upper layer(A), middle layer(B) and lower layer(C) of T-BN/T-graphene heterojunction

经过计算, Li 在 T-BN/T-graphene 异质结中的扩散势垒曲线和扩散路径如图 5 和图 S5 (见本文支持信息) 所示, 上层扩散路径中路径 I 的扩散势垒最低 (0.44 eV), 而路径 II 和 III 扩散势垒分别为 0.47 和 0.61 eV. 在中间层的扩散路径中, 路径 IV 表现出最低的扩散势垒 (0.30 eV). 而路径 V 和 VI 的扩散势垒分别为 0.31 和 0.51 eV. 在下层的扩散路径中, 路径 VII 和 VIII 的扩散势垒分别为 0.39 和 0.31 eV. 综上所述, T-BN/T-graphene 异质结表现出各向异性的扩散特性. 其扩散势垒低于 T-graphene^[22], T-BN^[24] 和 MgB_2 ^[30], 表明 Li 在 T-BN/T-graphene 异质结上的扩散具有改善作用, 并且证明了其具有优良的扩散特性.

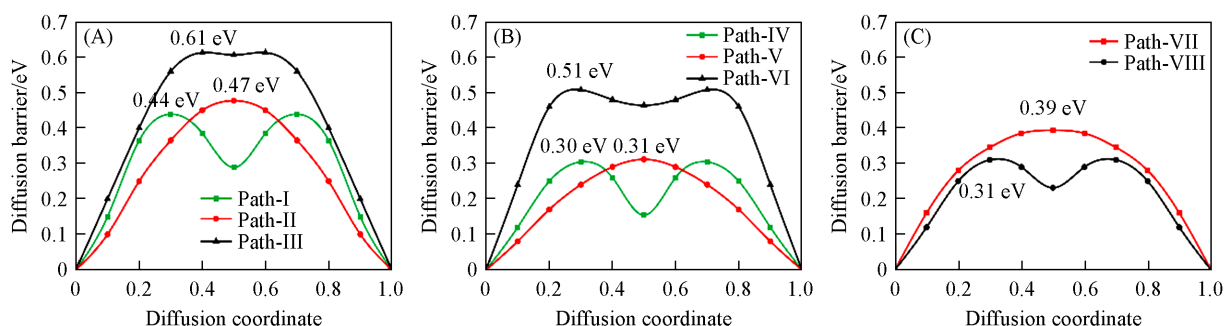


Fig. 5 Diffusion barriers corresponding to the diffusion paths of Li in the upper layer(A), middle layer(B) and lower layer(C) of T-BN/T-graphene

2.5 二维 T-BN/T-graphene 异质结的理论容量和开路电压

存储容量是 LIBs 性能中非常关键的指标, 因此, 通过多层吸附来模拟计算 T-BN/T-graphene 异质结的理论容量. 使用下式计算层平均吸附能 (E_{con}), 以判断 T-BN/T-graphene 异质结能够最大吸附 Li 的数量:

$$E_{con} = \frac{E_{x_2} - E_{x_1} - (x_2 - x_1)E_M}{(x_2 - x_1)} \quad (5)$$

式中: E_{x_1} , E_{x_2} 和 E_M (eV) 分别为吸附 Li 的个数为 x_1 , x_2 ($x_1 < x_2$) 时 T-BN/T-graphene 异质结的总能量和每个 Li 在体相中的总能量. 如果 E_{con} 值为负值, 说明 T-BN/T-graphene 异质结可以吸附 Li. 由于 H_{BN2} 点位是最稳定的吸附点位, 将其设置为吸附第一层, 优化后的构型如图 6(A) 所示. 经计算, 其 E_{con} 为 -1.65 eV. 然后, 考虑到 H_{BN1} 点位的吸附能比异质结下层所有吸附点位的都小, 将第二层的满吸附点位设置在异质结的上层. 考虑到 3 种满吸附方式 (H_{BN1} , H_{B1} 和 H_{N1}), 并一一进行计算. 满吸附在 H_{BN1} 点位和 H_{B1} 点位的 E_{con} 分别为 -0.58 和 -0.59 eV. 而满吸附在 H_{N1} 点位上的 Li 会形成团簇, 因此, 舍弃了这种满吸附方式. 由于 E_{con} 越低, 吸附越稳定, Li 吸附第二层的满吸附点位倾向于 H_{BN1} 点位, 优化后的结构如图 6(B) 所示. 若吸附第三层再继续往上吸附 Li 的话, 优化后的结构均会形成团簇, 因此, 不考虑

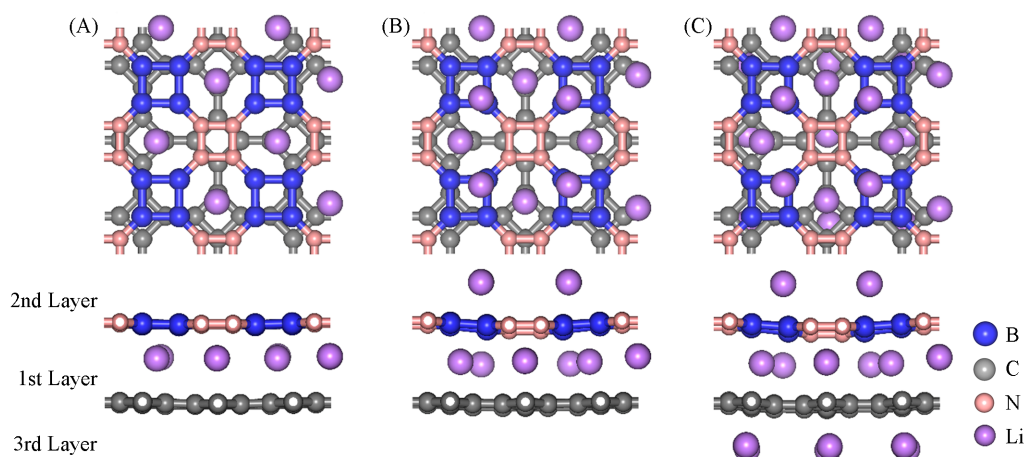


Fig. 6 Top and side views of $B_{16}N_{16}C_{36}Li_8$ (A), $B_{16}N_{16}C_{36}Li_{12}$ (B) and $B_{16}N_{16}C_{36}Li_{21}$ (C)

在上层继续吸附Li, 而是将吸附第三层放到了异质结的下层. 在这种情形下也考虑了 H_{84} 点位和 H_{44} 点位两种情况, 通过计算得到 E_{con} 分别为 -0.68 和 -0.75 eV, 所以吸附第三层的满吸附点位倾向于 H_{44} 点位, 优化后的结构如图6(C)所示. 继续往下吸附第四层, 将会导致Li形成团簇, 说明最大能够吸附的层数是3层(3种构型分别命名为 $B_{16}N_{16}C_{36}Li_8$, $B_{16}N_{16}C_{36}Li_{12}$ 和 $B_{16}N_{16}C_{36}Li_{21}$).

为了探究3种构型的电子性质, 计算了它们的电荷局域密度(ELF)图[图7(A)~(C)]. 在吸附第二层Li后, 上层Li的表面还有一层负的电子云[图7(B)]. 然而, 若再往上吸附Li, 部分Li可能会掉下来并靠近吸附第二层的Li, 增加形成Li团簇的风险. 因此, 没有考虑继续在上层吸附Li. 而在吸附第三层Li后, 下层Li的表面没有带负的电子云, 说明不能再往下吸附Li了, 其最大构型就是 $B_{16}N_{16}C_{36}Li_{21}$ [图7(C)].

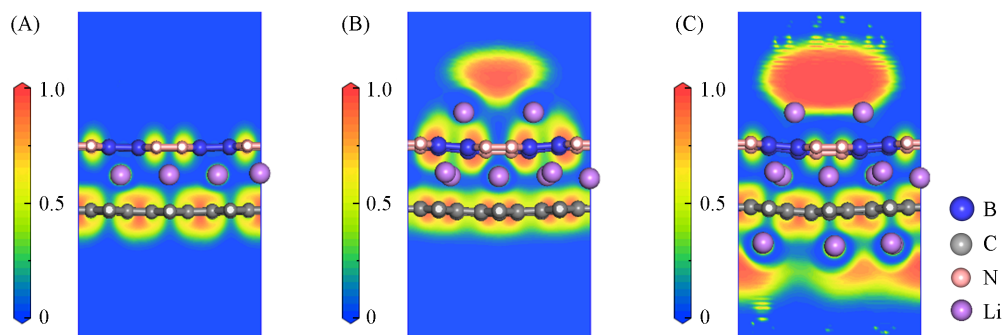


Fig. 7 Side views of ELF for $B_{16}N_{16}C_{36}Li_8$ (A), $B_{16}N_{16}C_{36}Li_{12}$ (B) and $B_{16}N_{16}C_{36}Li_{21}$ (C) configurations

由于吸附最大容量Li的构型是 $B_{16}N_{16}C_{36}Li_{21}$, 通过下式计算T-BN/T-graphene异质结的理论容量(C , $mA \cdot h/g$):

$$C = \frac{x_{max} z F}{M} \quad (6)$$

式中: x_{max} 为吸附Li的最大浓度; z 为Li的价电子数($z=1$); F (26801 $mA \cdot h/mol$)为法拉第常数; M (g/mol)为T-BN/T-graphene异质结的摩尔质量.

计算得出的T-BN/T-graphene异质结的理论容量是678.5 $mA \cdot h/g$. 此外, 考虑到体积膨胀与电池的安全性能相关, 计算了 $B_{16}N_{16}C_{36}Li_{21}$ 构型的晶格体积膨胀. 在 a 方向, 晶格体积膨胀率是0.86%; 在 b 方向, 晶格体积膨胀率是0.44%. 表明其具有较好的安全性能. 然后, 根据下式计算了其开路电压(V_{oc}):

$$V_{oc} \approx -\frac{E_{x_2} - E_{x_1} - (x_2 - x_1)E_M}{ze(x_2 - x_1)} \quad (7)$$

式中: E_{x_1} 和 E_{x_2} (eV)分别为T-BN/T-graphene异质结吸附相邻浓度 x_1 和 x_2 ($x_1 < x_2$)的Li时的总能量. 如

图8所示,随着Li个数的增加, V_{oc} 显著下降,整体的 V_{oc} 波动范围在0.59~1.65 V之间. 经过计算,其平均 V_{oc} 是1.06 V.

表2列举了一些二维材料作为LIBs阳极的理论计算结果^[10-12,22,24,30-39],并将其性能和本文计算的T-BN/T-graphene异质结的性能进行了比较. 首先,与T-graphene单层^[22]和T-BN单层^[24]相比,T-BN/T-graphene异质结在扩散性能方面略微改善,扩散势垒更低,但这也导致了理论容量的减小. 与多数异质结相比,T-BN/T-graphene异质结的扩散势垒

(0.30 eV)略高,接近于MoS₂/C₃N异质结(0.28 eV)^[31]和C₃N/graphene异质结(0.28 eV)^[32],但仍低于 β_{12} -Borophene/graphene异质结(0.56 eV)^[33]和MgB₂(0.613 eV)^[30]等单层材料,表现出了较好的充电速率. 而在理论容量方面,T-BN/T-graphene异质结(678.5 mA·h/g)明显高于Janus MoSSe/Graphene异质结(560.59 mA·h/g)^[12]、MoS₂/VS₂异质结(584 mA·h/g)^[34]和Blue phosphorene/Graphene异质结(626.04 mA·h/g)^[35]. 此外,其理论容量也超过了商用石墨(372 mA·h/g)^[40]. 虽然T-BN/T-graphene异质结的平均 V_{oc} (1.06 V)较大,但其整体的 V_{oc} 波动范围(0.59~1.65 V)依然在一个合理的区间内,与VS₂/Blue phosphorene异质结(0.50~1.81 V)^[11]和MoS₂/VS₂异质结(0.5~1.8 V)^[34]相当. 综上所述,T-BN/T-graphene异质结具有低扩散势垒、较高的理论容量、适当的 V_{oc} 和极小的晶格体积膨胀,表明其具备优异的性能均衡性,为其在LIBs阳极应用中带来了潜在的商业价值.

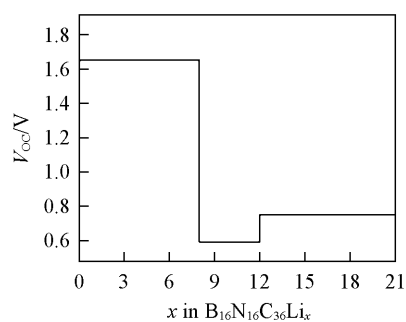


Fig. 8 V_{oc} of Li adsorption on T-BN/T-graphene heterojunction

Table 2 Theoretical calculations of 2D materials as anode materials for LIBs

Material	Diffusion barrier/eV	Theoretical capacity/(mA·h·g ⁻¹)	V_{oc} /V	Ref.
T-BN/T-graphene*	0.30—0.61	678.5	1.06	This work
T-BN	0.35—0.61	1620	0.479—0.489	[24]
T-graphene	0.37	744	0.2	[22]
C ₃ N/Blue phosphorene*	0.12	1092	0.11—0.45	[10]
VS ₂ /Blue phosphorene*	0.11	1211.34	0.50—1.81	[11]
Janus MoSSe/Graphene*	0.17	560.59	0.17—0.41	[12]
VS ₂	0.22	466	0.93	[16]
Blue phosphorene	0.16	865	—	[17]
Janus MoSSe	0.24	776.5	0.106—0.620	[18]
MgB ₂	0.613	1750.9	0.689	[30]
MoS ₂ /C ₃ N*	0.28	742.86	0.17	[31]
C ₃ N/Graphene*	0.28	1079	0.13	[32]
β_{12} -Borophene/Graphene*	0.56	907	0.08—1.09	[33]
MoS ₂ /VS ₂ *	0.24	584	0.5—1.8	[34]
Blue phosphorene/Graphene*	0.13	626.04	0.23	[35]
β_{12} -Borophene	0.66	1984	0.61—1.26	[36]
VS ₂ /Graphene*	0.03	771	0.65	[37]
Penta-graphene/MoS ₂ *	0.13	751	0.592	[38]
C ₃ N/Borophene*	0.006—0.010	1086.27	0.34	[39]

* Represents a heterojunction.

3 结 论

基于密度泛函理论,对T-BN/T-graphene异质结进行了电子性质分析,并研究了其在LIBs阳极应用的可行性. 经过计算选择将2×2扩胞的T-BN和3×3扩胞的T-graphene相结合,并采用45°倾斜的AB堆叠方式,层间距为0.3330 nm. 电子性质分析结果显示,T-BN/T-graphene异质结表现出金属性,说明其具有良好的导电性. 单原子吸附能在-0.18~-1.48 eV之间,且仍然能保持金属性,表明其适用于LIBs

阳极材料. 与T-BN单层和T-graphene单层的扩散势垒和理论容量对比显示, T-BN/T-graphene异质结在扩散势垒方面有些许的性能改善, 但理论容量却有所降低. 总之, T-BN/T-graphene异质结具有较低的扩散势垒、较高的理论容量、适当的 V_{oc} 和微小的晶格体积膨胀, 表明其在LIBs的阳极应用中具有广阔的前景.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20240371>.

参 考 文 献

- [1] Owen J. R., *Chem. Soc. Rev.*, **1997**, 26(4), 259—267
- [2] Peng L., Zhu Y., Chen D., Ruoff R. S., Yu G., *Adv. Energy Mater.*, **2016**, 6(11), 1600025
- [3] Rojaee R., Shahbazian-Yassar R., *ACS Nano*, **2020**, 14(3), 2628—2658
- [4] Lv X. W., Ye X. J., Zheng X. H., Jia R., Liu C. S., *Appl. Phys. Lett.*, **2023**, 122(17), 173103
- [5] Xiao B., Li Y. C., Yu X. F., Cheng J. B., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8(51), 35342—35352
- [6] Er D., Li J., Naguib M., Gogotsi Y., Shenoy V. B., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6(14), 11173—11179
- [7] Gogotsi Y., Anasori B., *ACS Nano*, **2019**, 13(8), 8491—8494
- [8] Zheng Y., Li X., Pi C., Song H., Gao B., Chu P. K., Huo K., *FlatChem*, **2020**, 19, 100149
- [9] Fu H., Wen Q., Li P. Y., Wang Z. Y., He Z. J., Yan C., Mao J., Dai K., Zhang X., Zheng J. C., *Small Methods*, **2022**, 6(12), 2201025
- [10] Lin H., Jin R., Zhu S., Huang Y., *Appl. Surf. Sci.*, **2020**, 505, 144518
- [11] Lin H., Jin X., Lou N., Yang D., Jin R., Huang Y., *Appl. Surf. Sci.*, **2020**, 533, 147478
- [12] Lin H., Lou N., Yang D., Jin R., Huang Y., *J. Alloys Compd.*, **2021**, 854, 157215
- [13] Kong C. P., Hu Y. Y., Bai F. Q., Zhang H. X., Jia R., *Appl. Surf. Sci.*, **2022**, 595, 153543
- [14] Liu X., Kang W., Qi L., Zhao J., Wang Y., Wang L., Wang W., Fang L., Zhou M., *Physica E: Low Dimens. Syst. Nanostruct.*, **2021**, 134, 114872
- [15] Patel V. R., Patel A., Sonvane Y., Thakor P. B., *Solid State Commun.*, **2021**, 334, 114358
- [16] Jing Y., Zhou Z., Cabrera C. R., Chen Z., *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117(48), 25409—25413
- [17] Li Q. F., Duan C. G., Wan X. G., Kuo J. L., *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119(16), 8662—8670
- [18] Shang C., Lei X., Hou B., Wu M., Xu B., Liu G., Ouyang C., *J. Phys. Chem. C*, **2018**, 122(42), 23899—23909
- [19] Wang S., Wang R., Zhao Q., Ren L., Wen J., Chang J., Fang X., Hu N., Xu C., *J. Colloid Interf. Sci.*, **2019**, 544, 37—45
- [20] Dong Y., Liu Y., Hu Y., Ma K., Jiang H., Li C., *Sci. Bull.*, **2020**, 65(17), 1470—1478
- [21] Liu H., Cao K., Li W., Han Q., Zheng R., Shu J., Zhang Z., Huang K., Jing Q., Jiao L., *J. Power Sources*, **2019**, 437, 226904
- [22] Hu J., Liu Y., Liu N., Li J., Ouyang C., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2020**, 22(6), 3281—3289
- [23] Wei J., Kong W., Xiao X., Wang R., Gan L. Y., Fan J., Wu X., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2022**, 13(24), 5508—5513
- [24] Xiong X., Lu Z., Liu C. S., Ye X. J., *Comp. Mater. Sci.*, **2024**, 232, 112626
- [25] Segall M. D., Lindan P. J., Probert M. A., Pickard C. J., Hasnip P. J., Clark S. J., Payne M. C., *J. Phys. Condens. Matter*, **2002**, 14(11), 2717
- [26] Vanderbilt D., *Phys. Rev. B*, **1990**, 41(11), 7892
- [27] Tkatchenko A., Scheffler M., *Phys. Rev. Lett.*, **2009**, 102(7), 073005
- [28] Monkhorst H. J., Pack J. D., *Phys. Rev. B*, **1976**, 13(12), 5188
- [29] Henkelman G., Uberuaga B. P., Jónsson H., *J. Chem. Phys.*, **2000**, 113(22), 9901—9904
- [30] Wan M., Zhao S., Zhang Z., Zhou N., *J. Phys. Chem. C*, **2022**, 126(23), 9642—9651
- [31] He J., Jiao Z., *Appl. Surf. Sci.*, **2022**, 580, 152371
- [32] Wang Y., Jiao Z., Ma S., Guo Y., *J. Power Sources*, **2019**, 413, 117—124
- [33] Faramarzi S., Movlaroooy T., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2024**, 16(20), 25966—25976
- [34] Samad A., Shin Y. H., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9(35), 29942—29949
- [35] Li Y., Wu W., Ma F., *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7(2), 611—620
- [36] Zhang X., Hu J., Cheng Y., Yang H. Y., Yao Y., Yang S. A., *Nanoscale*, **2016**, 8(33), 15340—15347
- [37] Liu B., Gao T., Liao P., Wen Y., Yao M., Shi S., Zhang W., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2021**, 23(34), 18784—18793
- [38] Wang T., Qi Y., Li M., Zhao X., Xia C., An Y., Wei S., *Diam. Relat. Mater.*, **2023**, 136, 109928
- [39] You M., Zhang M., Guo G., Luo S., Zhong J., *Electrochim. Acta*, **2023**, 463, 142799
- [40] Tarascon J. M., Armand M., *Nature*, **2001**, 414(6861), 359—367

(Ed.: Y, K, S)