

MBene 基高性能离子电池负极材料的第一性原理研究

段坤 陈健 康瑶 王旭东 姚曼[†]

(大连理工大学材料科学与工程学院, 大连 116081)

(2025 年 2 月 28 日收到; 2025 年 4 月 16 日收到修改稿)

二维过渡金属硼化物 (MBene) 作为新型金属离子电池电极材料, 具有 MB, M_2B , M_2B_2 等多种相结构, 然而现有研究对于 M_2B 相体系的探索仍显匮乏. 本研究聚焦于 M_2B 相 MBene 的设计, 首次构建了硫 (S) 官能团化的 Zr_2BS_2 和 Nb_2BS_2 两种全新材料, 系统揭示了其作为锂/钠离子电池负极材料的性能机制. 通过第一性原理的计算方法, 证实 Zr_2BS_2 和 Nb_2BS_2 两种材料具备优异的结构稳定性, 并且在钠离子电池中展现出较高的理论比容量 (分别为 624 mA·h/g 和 616 mA·h/g) 以及较低的扩散势垒 (Na^+ 扩散势垒低至 0.131 eV 和 0.088 eV). 同时, 其较低的开路电压 (0.38 V 和 0.21 V) 可有效抑制枝晶生长, 兼具高容量与安全性. 本研究不仅完善了 M_2B 相 MBene 体系的系统性研究, 更为开发高容量、快充型钠离子电池负极材料提供了理论指导.

关键词: 二维过渡金属硼化物, 第一性原理, 电化学性能

PACS: 63.20.dk, 68.65.-k, 82.45.-h

DOI: 10.7498/aps.74.20250251

CSTR: 32037.14.aps.74.20250251

1 引言

人类社会不可阻挡地向信息化、智能化方向发展, 对能源存储和能量转化提出了更高的要求. 太阳能、风能、潮汐能、地热能等可再生能源的间歇性和随机性促进了储能系统的发展^[1-3]. 电化学储能因其高能量密度、高循环效率、应用灵活等优点被认为是一种理想的储能方式. 在涉及电子设备和电机的许多应用中^[4,5], 可充电电池作为主要的储能技术, 凭借其较高的能量密度、优异的能源效率和较长的循环寿命, 已成为替代传统能源存储技术的主要方向之一^[6-9], 尤其是钠离子电池 (sodium-ion batteries, SIBs) 和锂离子电池 (lithium-ion batteries, LIBs), 在电能存储领域的应用潜力日益突出^[10]. 可充电电池的性能在很大程度上取决于电

极材料, 特别是负极材料的组成、结构和性能. 因此, 开发高性能的负极材料已成为推进电池技术发展的关键方向之一. 在众多的电极材料中, 二维材料因其优异的比表面积、卓越的机械强度和可调节的化学活性, 逐渐受到储能和电催化领域研究人员的广泛关注^[11-14], 其中 MBene 材料备受瞩目. 自 2017 年 Guo 等^[15] 通过理论预测提出 Mo_2B_2 和 Fe_2B_2 这两种二维 MBene, 并评估其作为 LIBs 电极材料的潜力以来, 越来越多的 MBene 材料通过理论计算被设计和探索. Mo_2B 凭借其良好的导电性、导热性、较大的存储容量和低扩散势垒, 在 LIBs 中展现出了令人满意的电化学性能^[16]. 同时, Sc_2B , Ti_2B 和 V_2B 也被预测为镁离子电池 (magnesium-ion batteries, MIBs) 电极材料的潜在候选者^[17]. V_2B_2 , Cr_2B_2 和 Mn_2B_2 被认为是 LIBs 和 SIBs 电极材料的潜在候选者^[18].

[†] 通信作者. E-mail: yaoman@dlut.edu.cn

此外, MBenes 表面官能团的选择也是实现高性能电极材料的关键因素之一. 一般来说, MBenes 表面裸露的金属原子由于存在大量悬挂键, 具有较高的化学活性, 因此在化学合成过程中, 容易在其表面引入官能团 [19]. Khaledialidusti 等 [20] 发现与原始六方 MBene 相比, O 和 OH 官能团化的六方 MBene 具有更优异的力学性能. Liang 等 [21] 报告了 N 官能团化的 Ti_2B , 研究表明 Ti_2BN_2 是 SIBs 负极材料的潜在候选者. 正如前述, MBenes 的选择性官能团化对高性能电极材料的开发至关重要. 其中, S 也被认为是一种潜在的表面终端, 可以有效调节金属离子的吸附能力, 从而实现较高的理论比容量 [22,23]. 据 Wang 等 [24] 报道, S 官能团化的 Ti_2B 表现出良好的结构稳定性和优异的 SIBs 电化学性能.

鉴于 MBenes 表面官能团化对电极材料性能的显著影响, 本研究重点探讨了基于 Zr_2B 和 Nb_2B 基底的两种全新 MBene 材料的表面官能团化、结构稳定性、电子性质、金属离子吸附性能及其扩散势垒、理论比容量、开路电压等电化学性能, 特别是官能团化结构在 LIBs 和 SIBs 中的应用潜力. 研究结果表明, Zr_2BS_2 和 Nb_2BS_2 材料不仅具有优异的稳定性, 还表现出较高的金属离子吸附能力和较低的扩散势垒, 具有显著的理论比容量和倍率性能, 预示着它们在 SIBs 中广阔的应用前景. 通过本研究, 我们旨在为开发新型高效、稳定的 $M_2\text{B}$ 型 MBene LIBs 和 SIBs 负极材料提供理论依据, 并为未来高性能 LIBs 和 SIBs 的设计与应用提供指导.

2 计算方法

本文所有计算均采用密度泛函理论框架下的 VASP(Vienna *ab-initio* simulation package) [25,26] 进行. 采用投影缀加波 (projected augmented wave) 方法描述原子核、内层电子与自由电子之间的相互作用 [27,28]. 选择 Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函中的广义梯度近似来描述交换和关联函数 [29,30]. 在所有计算中, 均采用色散修正策略 (DFT-D3) 描述范德瓦耳斯相互作用, 以考虑非键合力的影响 [31]. 晶胞结构优化基于 Gamma 中心 $9\times 9\times 1$, $12\times 12\times 1$ 和 $3\times 3\times 1$ 的 Monkhorst-Pack 网格分别对 Zr_2B , Nb_2B 原胞和 $3\times 3\times 1$ 超胞的布里渊区进行采样,

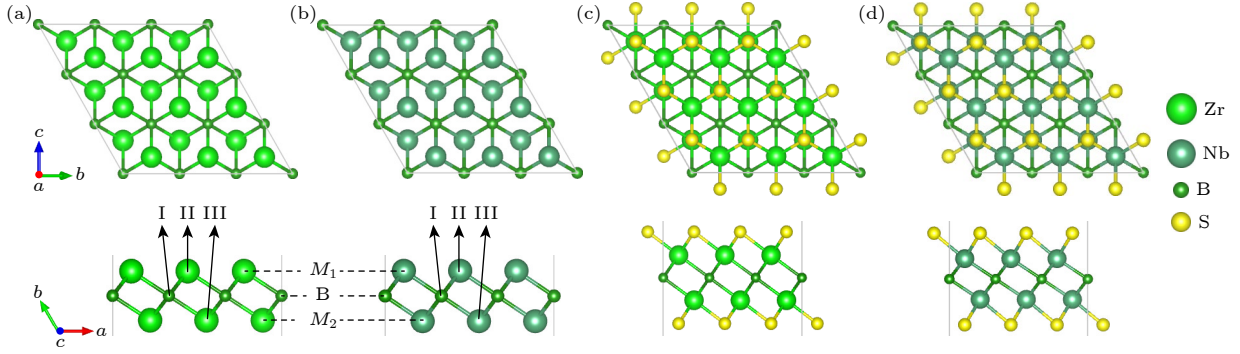
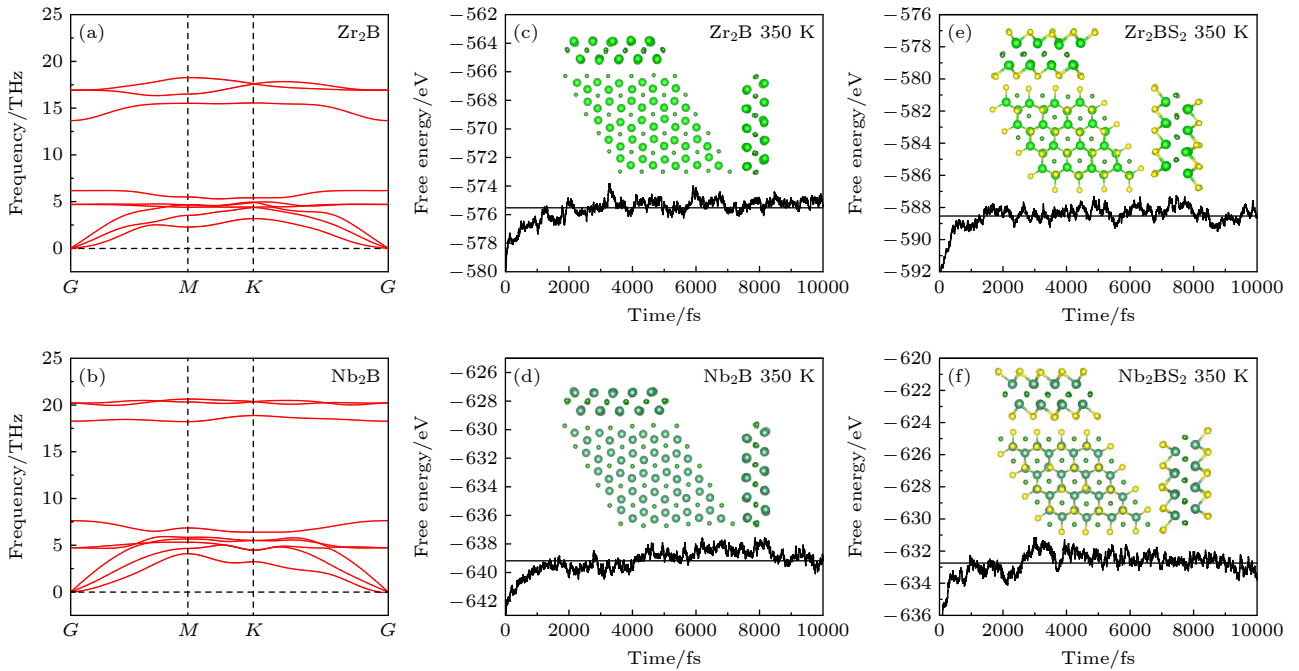
原子力和能量收敛标准为 10^{-5} eV/Å 和 10^{-7} eV, 平面波截断能设定为 500 eV. 为避免周期性边界条件引起的相互作用, 沿垂直平面方向设置了厚度为 20 Å 的真空层. 采用 PHONOPY 程序包中实现的密度泛函微扰理论 (DFPT) 方法计算了声子色散曲线, 以研究 MBene 的动力学稳定性 [32,33]. 此外, 在 350 K 下使用正则 (NVT) 系综进行了从头算分子动力学模拟 (*ab-initio* molecular dynamics, AIMD), 每次模拟持续 10 ps, 步长为 1 fs, 以研究结构的热力学稳定性. 并采用 CI-NEB (climbing image nudged elastic band) 方法, 研究金属原子在基底上的扩散行为并计算扩散势垒 [34], 其中初末态之间插入 3 个中间点以构建扩散路径, 相邻图像间原子的平均位移距离为 0.87 Å.

3 结果与讨论

3.1 结构与稳定性

基底 $M_2\text{B}$ ($M = \text{Zr}, \text{Nb}$) 单层属于 $P\bar{3}m1$ 空间群, 呈现出典型的 M-B-M 层状三明治结构, 如图 1 所示. 为了探索基底 $M_2\text{B}$ 单层表面官能团化原子的位置依赖性, 本研究基于能量最低化原则, 系统研究了 3 种不同的官能团化位点, 如图 1(a), (b) 所示, 即位点 I (B 顶位)、位点 II (M_1 顶位) 和位点 III (M_2 顶位). S 原子的最终优化配置如图 1(c), (d) 所示, 其倾向于占据位点 III, 与其他基于 MXene 的 S 官能团化材料 (Ti_2CS_2 [35], V_2CS_2 [36]) 中的 S 原子分布规律相一致. 这一现象表明, 位点 III 是 $M_2\text{B}$ 单层表面官能团化的优选位置.

材料的结构稳定性是电池应用中的基本要求. 为了评估材料的动力学和热力学稳定性, 本研究采用了声子谱分析和 AIMD 方法. 首先, 对基底结构进行了稳定性评估. 由图 2(a), (b) 所示, Zr_2B 和 Nb_2B 基底在整个布里渊区内均未出现虚频, 表明两种基底具有良好的动力学稳定性. 此外, 采用 NVT 系综在 350 K 下进行了时长为 10 ps、步长为 1 fs 的 AIMD 模拟, 验证其热力学稳定性, 结果如图 2(c), (d) 所示. 随后, 为了确认 S 官能团化对材料稳定性的影响, 针对 S 官能团化结构进行了 AIMD 模拟计算, 确保其在电池运行环境下的稳定性, 结果如图 2(e), (f) 所示. 模拟结果表明, 所有结构均未出现化学键断裂或重连现象, 并且自由能沿中心轴呈现稳定的振荡, 表明其在热力学上具有良好的稳

图1 (a) Zr_2B , (b) Nb_2B , (c) Zr_2BS_2 和 (d) Nb_2BS_2 结构模型Fig. 1. Structural models of (a) Zr_2B , (b) Nb_2B , (c) Zr_2BS_2 , and (d) Nb_2BS_2 .图2 (a) Zr_2B 和 (b) Nb_2B 声子色散曲线; 350 K 下 (c) Zr_2B , (d) Nb_2B , (e) Zr_2BS_2 和 (f) Nb_2BS_2 的 AIMD 模拟Fig. 2. Phonon dispersion curves of (a) Zr_2B and (b) Nb_2B ; AIMD simulations at 350 K for (c) Zr_2B , (d) Nb_2B , (e) Zr_2BS_2 , and (f) Nb_2BS_2 .

定性. 这表明该材料在相对高温下具有较强的工作潜力, 能够满足电池应用中的稳定性要求.

3.2 电子性质

可充电金属离子电池的循环性能、倍率性能和电导率等关键参数与电极材料的电子性质密切相关. 因此, 为了系统评估两种材料的电子性质, 本研究通过计算能带结构和态密度进行分析. 如图 3(a), (b) 所示, 费米能级 (0 eV) 穿过 Zr_2BS_2 和 Nb_2BS_2 的能带, 表明这两种材料具有优异的金属性. 此外, 自旋向上和自旋向下的能带完全重叠, 表明两者均表现出非磁性特征. 态密度分析结果如图 3(c), (d) 所示, 费米能级附近存在显著的态密度峰, 表明两

种材料具有较高的载流子密度, 这对于电荷转移过程中的载流子补充至关重要. 分波态密度进一步表明, 金属性能主要来源于过渡金属元素 Zr 和 Nb, 这一特征与其他典型负极材料类似, 如 Cr_2CS_2 , Mo_2CS_2 ^[37] 等. 综上所述, 这两种官能团化材料的优异金属性质确保了其出色的导电性和较高的载流子密度. 金属性的优势有助于减少电池工作过程中产生的欧姆热和降低导电添加剂的需求, 此外, 较高的载流子密度通常意味着更高的电子导电性, 有助于支持快速充放电并减小能量损失. 以上特性表明, 这些材料在作为金属离子电池电极材料方面具有显著的应用潜力.

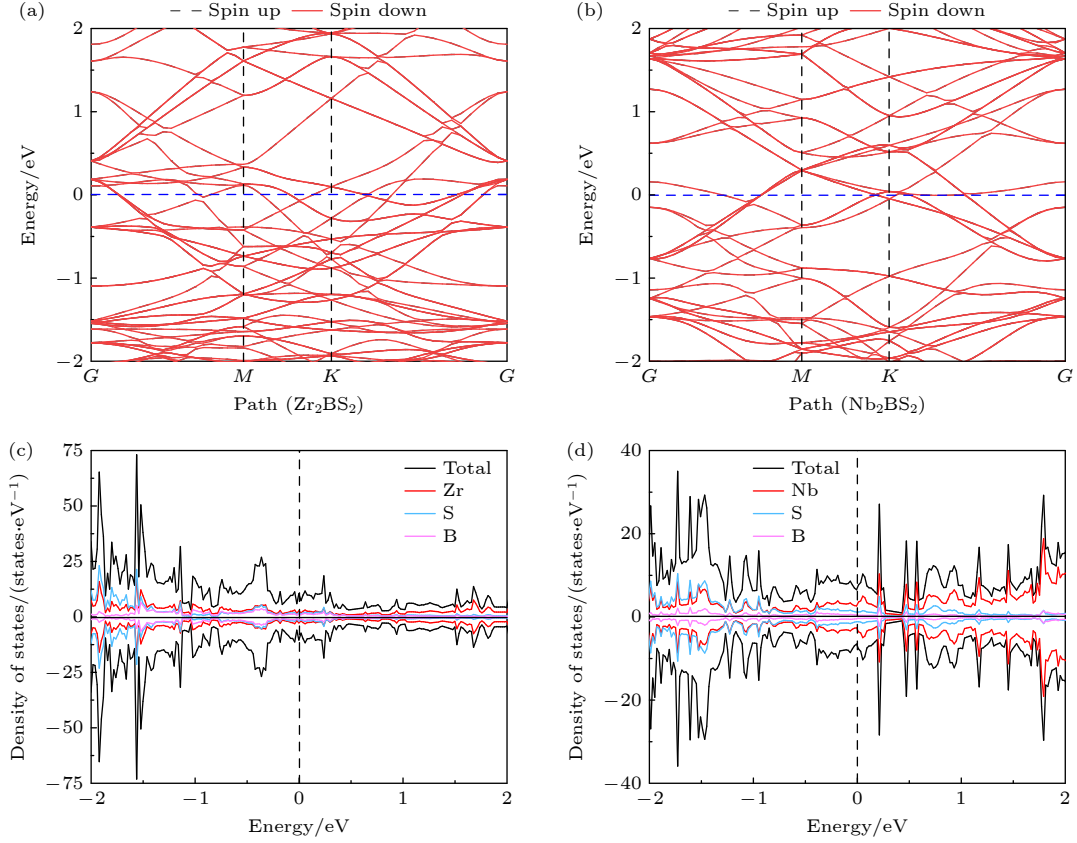


图 3 (a) Zr_2BS_2 和 (b) Nb_2BS_2 能带结构; (c) Zr_2BS_2 和 (d) Nb_2BS_2 态密度
Fig. 3. Band structures of (a) Zr_2BS_2 and (b) Nb_2BS_2 ; DOS of (c) Zr_2BS_2 and (d) Nb_2BS_2 .

3.3 力学性质

金属离子的吸附或嵌入可能引起电极材料晶格体积的膨胀. 在充放电过程中, 电极材料会经历反复的体积变化, 如果体积变化过大, 可能导致材料的塌陷或粉化, 从而影响电池的循环稳定性. 因此, 电极材料需要具备良好的力学性能, 能够在应力作用下有效承受应变而不发生断裂. 为评估 Zr_2BS_2 和 Nb_2BS_2 的力学性能, 通过 VASP 计算了材料的弹性常数 (C)、杨氏模量 (E) 和泊松比 (ν), 并且通过不断增大 K 点密度的方法来使弹性常数计算收敛 (波动不超过 5 N/m), 其中, MoS_2 的计算结果与 Singh 等 [38] 的计算一致, 一定程度上验证了计算参数设置的合理性, 结果如表 1 所列. 杨氏模量和泊松比通过 (1) 式、(2) 式计算 [39]:

$$E_{x(y)}^{2D} = \frac{C_{xx}C_{yy} - C_{xy}^2}{C_{yy(xx)}}, \quad (1)$$

$$\nu_{x(y)}^{2D} = C_{xy}/C_{yy(xx)}, \quad (2)$$

其中 C_{xx} , C_{yy} , C_{xy} 分别表示沿 x , y 和 xy 方向的弹

性常数, 根据 Born-Huang 准则 [40], 稳定的二维材料需要满足: $C_{11}C_{12} > 0$, $C_{11}C_{22} - C_{12}^2 > 0$, $C_{66} > 0$, 由表 1 可知, Zr_2BS_2 和 Nb_2BS_2 均具备力学稳定性. 并且与 MoS_2 相比, 均具有较高的杨氏模量和适中的泊松比, 这表明, 两种材料在力学性质方面表现出良好的刚性和弹性, 具有较强的抗应变能力, 因此在充放电过程中能够承受较大的体积变化而不发生结构破坏, 具备良好的力学稳定性, 适合用作金属离子电池电极材料.

表 1 Zr_2BS_2 , Nb_2BS_2 和 MoS_2 的弹性常数、杨氏模量、泊松比计算结果及文献 [38] 结果

Table 1. Calculated results of elastic constants, Young's modulus, Poisson's ratio of Zr_2BS_2 , Nb_2BS_2 , and MoS_2 , and the results from Ref. [38].

System	$C_{11}/$ (N·m ⁻¹)	$C_{22}/$ (N·m ⁻¹)	$C_{12}/$ (N·m ⁻¹)	$E_{x(y)}^{2D}/$ (N·m ⁻¹)	$\nu_{x(y)}^{2D}$
Zr_2BS_2	131.1	131.1	28.1	125.1	0.21
Nb_2BS_2	197.2	197.2	43.0	187.8	0.22
MoS_2	135.4	135.4	30.6	128.4	0.23
MoS_2 [38]	132.3	132.3	32.8	124.1	0.25

3.4 金属离子吸附性能

金属离子在材料表面的优异吸附性能是电池稳定运行的关键因素之一. 因此, 本研究探讨了单个金属离子 (Li^+ , Na^+) 在官能团化材料表面的吸附行为. 首先, 我们构建了 $3 \times 3 \times 1$ 的 $M_2\text{BS}_2$ ($M = \text{Zr}, \text{Nb}$) 超晶胞, 提出了两个潜在的吸附位点, 分别为位点 α (B 顶位)、位点 β (M 顶位), 并计算了各位点的吸附能, 如图 4(a), (b) 所示. 基于能量最低化原则, 我们发现对于 Zr_2BS_2 , Li^+ 和 Na^+ 的最佳吸附位点为 α 位点, 而对于 Nb_2BS_2 , 则是 β 位点. 为了深入理解金属离子的吸附特性, 进一步分析了金属离子吸附模型的差分电荷密度 $\Delta\rho$ ($\Delta\rho = \rho_{\text{system}} - \rho_0$, 其中 ρ_{system} 为吸附后的体系电荷密度, ρ_0 为未吸附时基底材料的电荷密度), 结果如图 4 所示, 其中暖色 (红/黄) 区域表示电荷积累, 冷色 (蓝/绿) 区域表示电荷耗散. 对比分析表明, 在 Zr_2BS_2 体系中, Li^+/Na^+ 在 α 位点的吸附诱导出显著高于 β 位点的电荷密度积累 ($\Delta\rho_\alpha > \Delta\rho_\beta$), 而在 Nb_2BS_2 体系中则呈现相反趋势 ($\Delta\rho_\beta > \Delta\rho_\alpha$), 这种位点依赖的电荷再分布特征从电子结构层面揭示了不同材料对 Li^+/Na^+ 吸附位点选择性的本质差异, 并且表明金属离子通过与官能团原子之间的相互作用形成了化学键. 这种相互作用赋予了金属离子在

官能团化材料表面良好的吸附性能. 进一步, 为了探究 Li^+/Na^+ 在 Zr_2BS_2 和 Nb_2BS_2 负极的反应形式, 在 350 K 下进行了 8 ps 的 AIMD 模拟, 结果如图 5 所示. 可以观察到, 在 8 ps 内所有结构均没有明显的结构破坏和 Li_xS_y 的形成, 证明 Li^+/Na^+ 的负极反应形式确为吸附式, 而非合金化、插入式或者 $2\text{H}-\text{MoS}_2$ ^[41] 般的转换式. 综上所述, 金属离子与材料表面之间的电荷分布变化揭示了静电相互作用在吸附过程中的重要作用. 金属离子通过静电吸引力与表面官能团相结合, 从而实现了有效的吸附, 确保了电极材料在充放电过程中的稳定性和高效性能.

3.5 扩散势垒

电极材料表面吸附原子的扩散速率是影响电池充放电速率的关键因素之一. 因此, 本研究系统地探讨了 Li^+ , Na^+ 在 Zr_2BS_2 和 Nb_2BS_2 表面的扩散特性. 每种金属离子在两种材料表面都具有 3 条可能的扩散路径. 如图 6(a), (b), 对于 Zr_2BS_2 , 扩散路径分别为: 路径 I ($a \rightarrow a'$)、路径 II ($a \rightarrow b \rightarrow a'$) 和路径 III ($a \rightarrow c \rightarrow a'$); 对于 Nb_2BS_2 , 扩散路径分别为: 路径 I ($x \rightarrow x'$)、路径 II ($x \rightarrow y \rightarrow x'$) 和路径 III ($x \rightarrow z \rightarrow x'$). 然而, 在计算过程中发现, 对于两种材料,

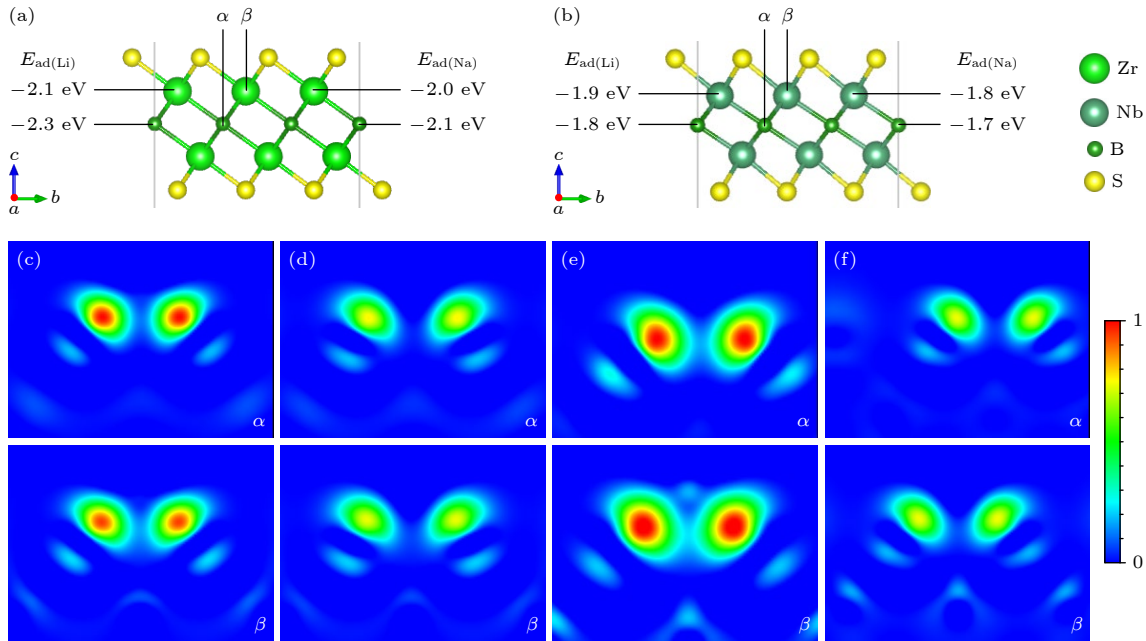


图 4 (a) Zr_2BS_2 和 (b) Nb_2BS_2 结构模型及不同位点的吸附能; Zr_2BS_2 (0 1 0) 截面的 (c) Li 和 (d) Na 不同位点的差分电荷密度; Nb_2BS_2 (0 1 0) 截面的 (e) Li 和 (f) Na 不同位点的差分电荷密度

Fig. 4. Structural model of (a) Zr_2BS_2 and (b) Nb_2BS_2 with adsorption energies at different sites; differential charge density for Li and Na at different sites on the (0 1 0) plane of (c), (d) Zr_2BS_2 and (e), (f) Nb_2BS_2 .

路径 I 会自动转化为路径 II, 因此我们仅对路径 II 和路径 III 进行了进一步的讨论. 从图 6(c)–(f) 可以看出, 路径 III 的能垒显著高于路径 II, 这表明路径 II 为 Zr_2BS_2 和 Nb_2BS_2 表面金属离子的最佳扩散路径. 具体而言, 对于 Zr_2BS_2 , Li^+ 和 Na^+ 的扩散势垒分别为 0.233 eV 和 0.131 eV, 而对于 Nb_2BS_2 , Li^+ 和 Na^+ 的扩散势垒分别为 0.211 eV 和 0.088 eV. 可以看出, Na^+ 的扩散势垒均低于 Li^+ , 这意味着 Na^+ 在 Zr_2BS_2 和 Nb_2BS_2 表面具有更高的迁移速

率, 符合与其他 MXene 相关材料 (例如 MoN_2 ^[42]) 观察到的相似趋势. 更为重要的是, Zr_2BS_2 和 Nb_2BS_2 的扩散势垒相较于其他二维材料, 如 Mn_2B_2 ^[18] (Li^+/Na^+ 为 0.29 eV/0.17 eV) 和 MoN_2 ^[42] (Li^+/Na^+ 为 0.78 eV/0.56 eV), 具有显著的优势, 表明这两种材料在电池应用中具有优异的倍率性能, 预示着它们能在较高的充放电速率下工作, 还表明 Zr_2BS_2 和 Nb_2BS_2 作为电池电极材料具有巨大的应用潜力.

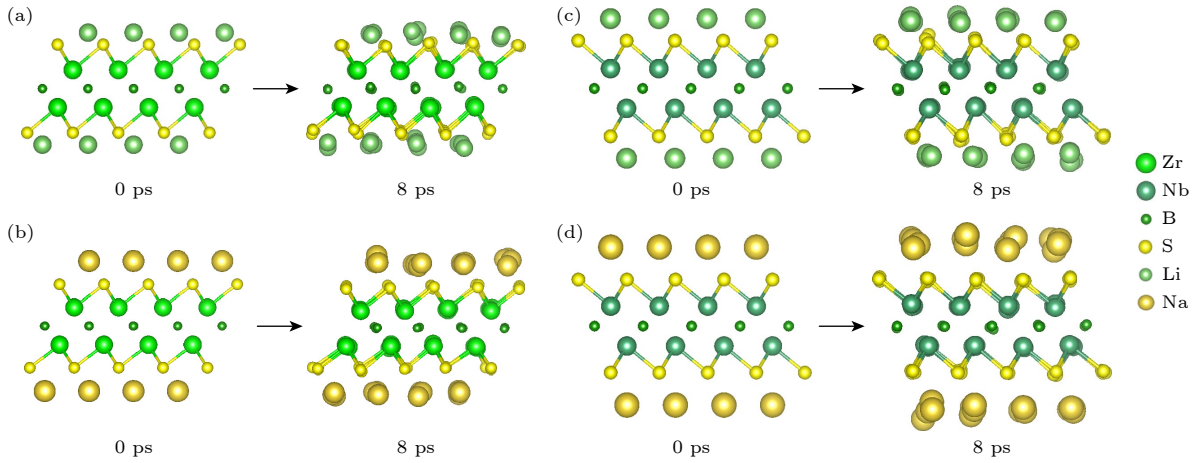


图 5 350 K 下 (a) $\text{Zr}_2\text{BS}_2\text{Li}_2$, (b) $\text{Zr}_2\text{BS}_2\text{Na}_2$, (c) $\text{Nb}_2\text{BS}_2\text{Li}_2$ 和 (d) $\text{Nb}_2\text{BS}_2\text{Na}_2$ 在 0 ps 和 8 ps 时的 AIMD 模拟结构模型

Fig. 5. AIMD-simulated structural models at 0 ps and 8 ps for (a) $\text{Zr}_2\text{BS}_2\text{Li}_2$, (b) $\text{Zr}_2\text{BS}_2\text{Na}_2$, (c) $\text{Nb}_2\text{BS}_2\text{Li}_2$, and (d) $\text{Nb}_2\text{BS}_2\text{Na}_2$ at 350 K.

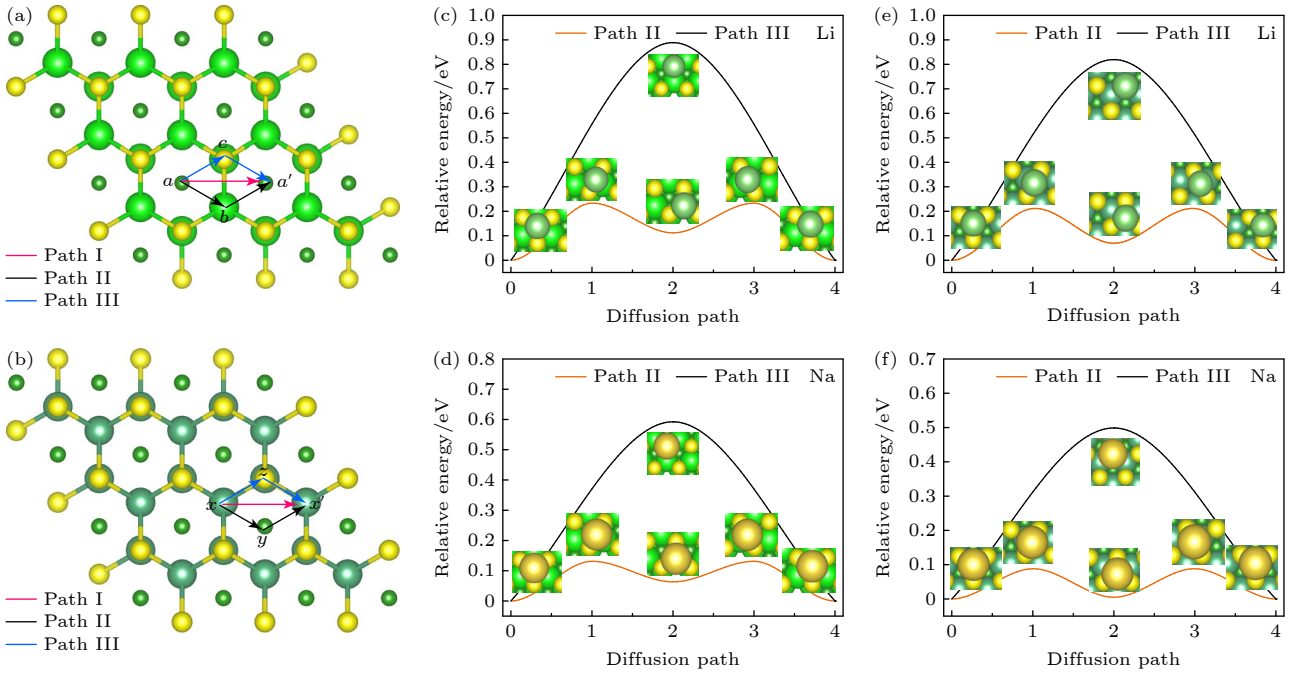


图 6 (a) Zr_2BS_2 和 (b) Nb_2BS_2 表面扩散路径; Zr_2BS_2 表面 (c) Li 和 (d) Na 扩散势垒; Nb_2BS_2 表面 (e) Li 和 (f) Na 扩散势垒

Fig. 6. Surface diffusion paths of (a) Zr_2BS_2 and (b) Nb_2BS_2 ; diffusion barriers for Li and Na on the surface of (c), (d) Zr_2BS_2 and (e), (f) Nb_2BS_2 .

3.6 理论比容量

金属离子存储容量是评估高性能可充电金属离子电池电极材料的重要指标. 在电池充放电过程中, 金属离子不断从正极脱嵌并嵌入负极, 负极材料对金属离子的存储容量直接决定了电池的整体容量. 大量的理论计算表明^[43-46], 在许多 MXene 和 MBene 类材料的表面, 金属离子能够进行多层吸附, 从而显著提升材料的比容量. 受到这一现象的启发, 本研究探讨了 Li^+ , Na^+ 在 Zr_2BS_2 和 Nb_2BS_2 表面逐层吸附的可能性, 并考虑了不同层之间的最佳吸附位点. 计算结果表明, Zr_2BS_2 和 Nb_2BS_2 在吸附第 2 层 Li^+ 与第 4 层 Na^+ 时平均吸附能转变为正值 (对于 Zr_2BS_2 , Li^+ / Na^+ 分别为 0.296 eV / 0.020 eV, 对于 Nb_2BS_2 , Li^+ / Na^+ 分别为 0.050 eV / 0.054 eV), 即 Zr_2BS_2 和 Nb_2BS_2 均只能够在其表面吸附一层 Li^+ 和三层 Na^+ . 为了进一步理解金属离子与官能团化 MBene 表面之间的结合特征及其多层吸附行为, 进行电子局域化函数 (electron localization function, ELF) 计算. ELF 值表示在参考电子附近找到具有相同自旋电子的概率, 取值范围为 0—1, 其中 $\text{ELF} = 1$ 表示电子完全局域化, $\text{ELF} = 0.5$ 表示电子气型的成对概率, $\text{ELF} = 0$ 表示电子完全离域化. 在讨论金属离子的逐层吸附时, 负电子云 (negative electron cloud, NEC) 的形成是吸附稳定性的关键因素, 其有助于进一步吸引外层离子. 因此, 我们绘制了吸附第一层 Li^+ , Na^+ 时 (1 1 0) 截面的 ELF 图. 如图 7 所示, 电子在第 1 层 Li^+ , Na^+ 与 Zr_2BS_2 , Nb_2BS_2 基底之间局域化, 验证了金属离子在基底上的稳定吸附. 此外, 在 Na^+

层上方形成了完整的 NEC 层, 不仅确保了第 1 层 Na^+ 的稳定吸附, 还增强了对额外 Na^+ 的吸引力, 进一步证实了 Zr_2BS_2 和 Nb_2BS_2 能够实现 Na^+ 的多层吸附, 这与我们的计算结果一致.

基于金属离子的吸附能力, 使用以下公式计算了金属离子电池的理论比容量 (C_m)^[47]:

$$C_m = \frac{X_{\max} i F}{m_{M_2\text{BS}_2}}, \quad (3)$$

其中, $X_{\max}$ 表示吸附金属离子的最大浓度, 对于单层和三层吸附, $X_{\max}$ 分别为 2 和 6; i 表示吸附阳离子的价数; F 表示法拉第常数 (26801 mA·h/mol); $m_{M_2\text{BS}_2}$ 为 $M_2\text{BS}_2$ ($M = \text{Zr}, \text{Nb}$) 的摩尔质量. 计算结果显示, 对于 LIBs, Zr_2BS_2 和 Nb_2BS_2 的理论比容量分别为 208 mA·h/g 和 205 mA·h/g, 而 Zr_2BS_2 和 Nb_2BS_2 在 SIBs 中的理论比容量分别为 624 mA·h/g 和 616 mA·h/g, 显著高于其他二维电极材料, 如 Ti_2B_2 (342 mA·h/g), Cr_2B_2 (491.8 mA·h/g) 和 Mn_2B_2 (482.9 mA·h/g) 等^[18]. 综上所述, 尽管 Zr_2BS_2 和 Nb_2BS_2 不适合用作 LIBs 电极材料, 但由于它们对 Na^+ 具有较高的存储容量, 这使得它们有可能成为性能优异的 SIBs 电极材料.

3.7 开路电压

开路电压 (open circuit voltage, OCV) 是评估新型离子电池负极材料潜在适用性的关键参数之一. 鉴于 Zr_2BS_2 和 Nb_2BS_2 在 LIBs 中的理论比容量较低, 不适用于 LIBs 应用. 因此, 本研究仅考虑了 Zr_2BS_2 和 Nb_2BS_2 在 SIBs 中的 OCV 值. $M_2\text{BS}_2$ ($M = \text{Zr}, \text{Nb}$) 的充放电过程可描述为: $M_2\text{BS}_2 + x\text{e}^- + x\text{Na}^+ \leftrightarrow M_2\text{BS}_2\text{Na}_x$. 通常, 通过计算 Na^+ 吸

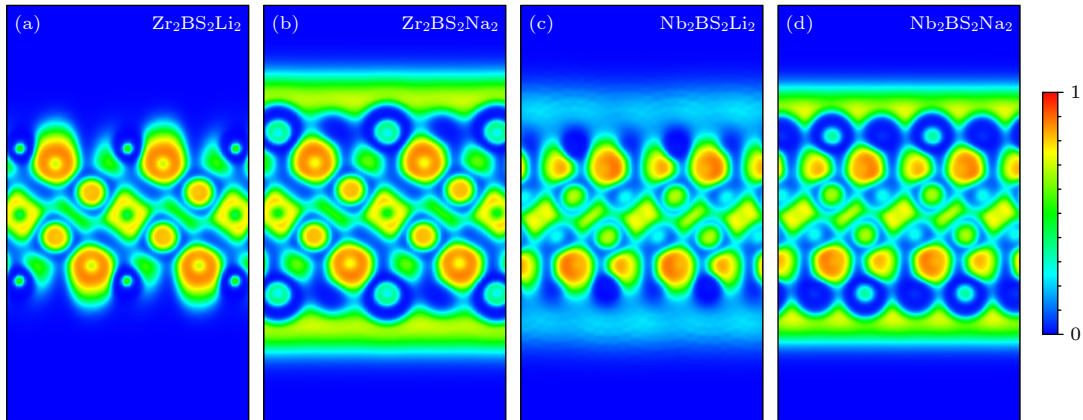
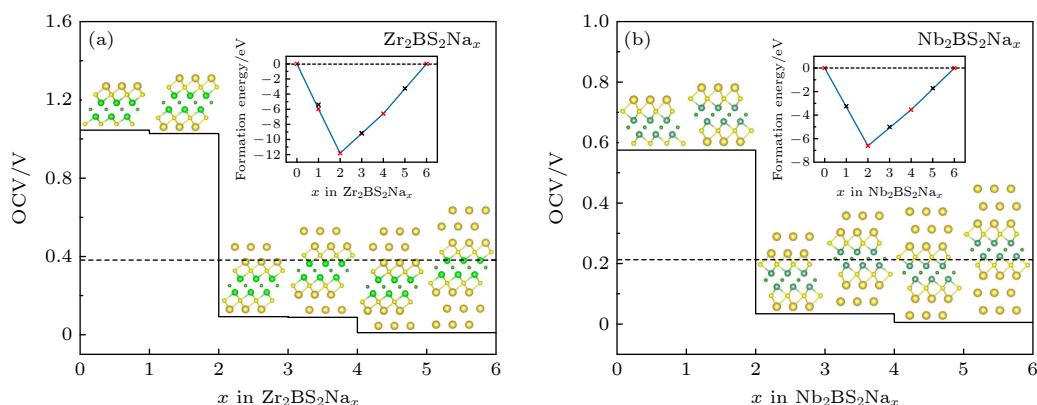


图 7 (1 1 0) 截面的 (a) $\text{Zr}_2\text{BS}_2\text{Li}_2$, (b) $\text{Zr}_2\text{BS}_2\text{Na}_2$, (c) $\text{Nb}_2\text{BS}_2\text{Li}_2$ 和 (d) $\text{Nb}_2\text{BS}_2\text{Na}_2$ 电子局域函数

Fig. 7. ELF on the (1 1 0) plane of (a) $\text{Zr}_2\text{BS}_2\text{Li}_2$, (b) $\text{Zr}_2\text{BS}_2\text{Na}_2$, (c) $\text{Nb}_2\text{BS}_2\text{Li}_2$, and (d) $\text{Nb}_2\text{BS}_2\text{Na}_2$.

图 8 (a) $\text{Zr}_2\text{BS}_2\text{Na}_x$ 和 (b) $\text{Nb}_2\text{BS}_2\text{Na}_x$ 开路电压Fig. 8. Open-circuit voltage of (a) $\text{Zr}_2\text{BS}_2\text{Na}_x$ and (b) $\text{Nb}_2\text{BS}_2\text{Na}_x$.

附前后的总能量差异来确定 OCV 值. 我们忽略了体积变化项 ($P\Delta V$) 和熵项 ($T\Delta S$), 因此, 内能的变化近似等于吉布斯自由能的变化^[48]. 根据这一近似, OCV 值可用 (4) 式表示:

$$V = \frac{E_{M_2\text{BS}_2} + nE_{\text{Na}} - E_{M_2\text{BS}_2+n\text{Na}}}{nxe}, \quad (4)$$

其中, $E_{M_2\text{BS}_2}$, E_{Na} 和 $E_{M_2\text{BS}_2+n\text{Na}}$ 分别表示 $M_2\text{BS}_2$ 、体相中单个 Na 原子的总能量以及 $M_2\text{BS}_2$ 吸附 n 个 Na^+ 后系统的总能量; n 表示吸附 Na^+ 的数量 (对于单层吸附, $n = 18$; 对于三层吸附, $n = 54$); x 表示电解质中 Na^+ 所带的电荷. 计算结果如图 8 所示, Na^+ 在 Zr_2BS_2 和 Nb_2BS_2 表面吸附的 OCV 值分别为 0.3808 V 和 0.2102 V. 通常, 较低的 OCV 值 (小于 1 V) 有助于减少枝晶的形成, 从而提高电池的安全性^[49,50]. 综上所述, Zr_2BS_2 和 Nb_2BS_2 在 SIBs 中的 OCV 值表明它们具有较好的安全性和稳定性, 适合作为 SIBs 负极材料.

4 结 论

本文设计构建了基于 Zr_2B 和 Nb_2B 基底的 S 官能团化 MBene 材料 Zr_2BS_2 和 Nb_2BS_2 , 并通过声子色散曲线、AIMD 模拟、弹性常数证明其动力学、热力学以及力学稳定性. 倍率性能方面, 首先通过能带结构与态密度显示了 Zr_2BS_2 和 Nb_2BS_2 的优异导电性, 其次两种材料对于 SIBs 分别具有 0.131 eV 和 0.088 eV 的低扩散势垒, 表明它们在高倍率充放电过程中的高效性. 能量存储能力方面, Zr_2BS_2 和 Nb_2BS_2 在 SIBs 中的理论比容量分别达到 624 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 和 616 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 远超许多其他二维电极材料, 展示了它们在 SIBs 领域的广阔

应用前景. 安全性能方面, 金属离子的吸附性能分析表明, Zr_2BS_2 和 Nb_2BS_2 对 Na^+ 具有较强的吸附能力, 进一步增强了它们在电池充放电过程中的循环稳定性. 此外, Zr_2BS_2 和 Nb_2BS_2 的 OCV 值分别为 0.3808 V 和 0.2102 V, 较低的 OCV 值有助于减少枝晶的形成, 提升电池的安全性. 综合来看, 本研究不仅为 MBene 基负极材料的设计提供了理论框架, 还通过揭示表面官能团化、结构稳定性与离子传输的关联, 为其他二维材料及非二维体系的设计提供了重要借鉴, 并且有助于理解其他 TMD 基 LIBs/SIBs 的充放电机理. 未来需进一步探索实验合成路径、规模化制备技术及全电池性能验证, 推动此类材料从理论向实际应用的跨越.

参考文献

- [1] Dusastre V, Martiradonna L 2017 *Nat. Mater.* **16** 15
- [2] Tian J J, Xue Q F, Yao Q, Li N, Christoph J, Brabec, Hin L Y 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 2000183
- [3] Akkerman Q A, Gandini M, Stasio F D, Rastogi P, Palazon F, Bertoni G, Ball J M, Prato M, Petrozza A, Manna L 2016 *Nat. Energy* **2** 16194
- [4] Barre A, Deguilhem B, Grolleau S, Gérard M, Suard F, Riu D 2013 *J. Power Sources* **241** 680
- [5] Wang Y X, Liu B, Li Q Y, Cartmell S, Ferrara S, Deng Z Q, Xiao J 2015 *J. Power Sources* **286** 330
- [6] Jin L M, Shen C, Shellikeri A, Wu Q, Zheng J S, Andrei P, Zhang J G, Zheng J P 2020 *Energy Environ. Sci.* **13** 2341
- [7] Noori A, El-Kady M F, Rahmanifar M S, Kaner R B, Mousavi M F 2019 *Chem. Soc. Rev.* **48** 1272
- [8] Soltani M, Beheshti S H 2021 *J. Energy Storage* **34** 102019
- [9] Choi N S, Chen Z, Freunberger S A, Ji X, Sun Y K, Amine K, Yushin G, Nazar L F, Cho J, Bruce P G 2012 *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** 9994
- [10] Fang Y J, Xiao L F, Chen Z X, Ai X P, Cao Y L, Yang H X 2018 *Electrochem. Energy Rev.* **1** 294
- [11] Li F, Tang Q 2019 *ACS Appl. Nano Mater.* **2** 7220
- [12] Zhang B K, Zhou J, Guo Z L, Peng Q, Sun Z M 2020 *Appl.*

- Surf. Sci.* **500** 144248
- [13] Liu X, Ge X L, Dong Y, Fu K, Meng F B, Si R H, Zhang M H, Xu X W 2020 *Mater. Chem. Phys.* **253** 123334
- [14] Zhang B K, Zhou J, Sun Z M 2022 *J. Mater. Chem. A* **10** 15865
- [15] Guo Z L, Zhou J, Sun Z M 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 23530
- [16] Zha X H, Xu P, Huang Q, Du S, Zhang R Q 2020 *Nanoscale Adv.* **2** 347
- [17] Ma N G, Wang T R, Li N, Li Y R, Fan J 2022 *Appl. Surf. Sci.* **571** 151275
- [18] Jia J, Li B J, Duan S Q, Cui Z, Gao H T 2019 *Nanoscale* **11** 20307
- [19] Zhou J, Palisaitis J, Halim J, Dahlqvist M, Tao Q, Persson I, Hultman L, Persson P O Å, Rosen J 2021 *Science* **373** 801
- [20] Khaledialidusti R, Khazaei M, Wang V, Miao N, Si C, Wang J, Wang J 2021 *J. Phys.: Condens. Matter* **33** 155503
- [21] Liang B C, Ma N G, Wang Y H, Wang T R, Fan J 2022 *Appl. Surf. Sci.* **599** 153927
- [22] Mehta V, Saini H S, Srivastava S, Kashyap M K, Tankeshwar K 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 25052
- [23] Li D Q, Chen X F, Xiang P, Du H Y, Xiao B B 2020 *Appl. Surf. Sci.* **501** 144221
- [24] Wang Y H, Ma N G, Liang B C, Fan J 2022 *Appl. Surf. Sci.* **596** 153619
- [25] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [26] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [27] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [28] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [29] Perdew J P, Ernzerhof M, Burke K 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 9982
- [30] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [31] Grimme S 2006 *J. Comput. Chem.* **27** 1787
- [32] Gonze X, Lee C 1997 *Phys. Rev. B* **55** 10355
- [33] Togo A, Tanaka I 2015 *Scr. Mater.* **108** 1
- [34] Paier J, Hirschl R, Marsman M, Kresse G 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 234102
- [35] Yuan X, Zhang Z Y, He Y P, Zhao S Q, Zhou N G 2022 *J. Phys. Chem. C* **126** 91
- [36] Yan B Z, Lu C J, Zhang P G, Chen J, He W, Tian W B, Zhang W, Sun Z M 2020 *Mater. Today Commun.* **22** 100713
- [37] Chen Z H, Huang S W, Yuan X, Gan X L, Zhou N G 2021 *Appl. Surf. Sci.* **544** 148861
- [38] Singh S, Espejo C, Romero A H 2018 *Phys. Rev. B* **98** 155309
- [39] Andrew R C, Mapasha R E, Ukpomg A M, Chetty N 2012 *Phys. Rev. B* **85** 125428
- [40] Born M, Huang K 1996 *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (New York: Oxford University Press) pp129–165
- [41] Shu H B, Li F, Hu C L, Liang P, Cao D, Chen X S 2016 *Nanoscale* **13** 2918
- [42] Zhang X M, Yu Z M, Wang S S, Guan S, Yang H Y, Yao Y G, Yang S A 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 15224
- [43] Meng Q Q, Ma J L, Zhang Y H, Li Z, Hu A, Kai J J, Fan J 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 13652
- [44] Meng Q Q, Ma J L, Zhang Y H, Li Z, Zhi C Y, Hu A, Fan J 2018 *Nanoscale* **10** 3385
- [45] Shukla V, Jena N K, Naqvi S R, Luo W, Ahuja R 2019 *Nano Energy* **58** 877
- [46] Gao S L, Hao J B, Zhang X H, Li L, Zhang C L, Wu L Y, Ma X G, Lu P F, Liu G 2021 *Comput. Mater. Sci.* **200** 110776
- [47] Urban A, Seo D H, Ceder G 2016 *npj Comput. Mater.* **2** 16002
- [48] Aydinol M K, Kohan A F, Ceder G, Cho K, Joannopoulos J 1997 *Phys. Rev. B* **56** 1354
- [49] Eames C, Islam M S 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 16270
- [50] Yang E, Ji H, Kim J, Kim H, Jung Y 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 5000

First-principles study of MBene-based high-performance anode materials for ion batteries

DUAN Kun CHEN Jian KANG Yao WANG Xudong YAO Man[†]

(School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116081)

(Received 28 February 2025; revised manuscript received 16 April 2025)

Abstract

Two-dimensional transition metal borides (MBene), as emerging electrode materials for metal-ion batteries, exhibit various phase structures, including MB, M_2B , and M_2B_2 . However, current research on the M_2B -phase system remains insufficient. This study focuses on the design of M_2B -phase MBenes, pioneering the construction of two novel sulfur-functionalized materials, Zr_2BS_2 and Nb_2BS_2 , while systematically elucidating their performance mechanisms as anode materials for lithium/sodium-ion batteries. Through first-principles calculations, both Zr_2BS_2 and Nb_2BS_2 demonstrate exceptional structural stability and superior electrochemical properties in sodium-ion battery applications. Specifically, they exhibit high theoretical specific capacities (624 mA·h/g and 616 mA·h/g) and remarkably low diffusion energy barriers for Na^+ (0.131 eV and 0.088 eV). Moreover, their low open-circuit voltages (0.38 V and 0.21 V) effectively suppress dendrite growth, achieving an optimal balance between high capacity and operational safety. This work not only establishes a theoretical framework for MBene-based anode design but also provides critical insights into the correlation between surface functionalization, structural stability, and ion transport kinetics. These findings provide valuable guidance for developing other two-dimensional materials and non-layered systems, while contributing to mechanistic understanding of charge-discharge processes in transition metal dichalcogenide TMD-based lithium/sodium-ion batteries.

Keywords: two-dimensional transition metal borides, first-principles, electrochemical performance

PACS: 63.20.dk, 68.65.-k, 82.45.-h

DOI: [10.7498/aps.74.20250251](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250251)

CSTR: [32037.14.aps.74.20250251](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20250251)

[†] Corresponding author. E-mail: yaoman@dlut.edu.cn



MBene基高性能离子电池负极材料的第一性原理研究

段坤 陈健 康瑶 王旭东 姚曼

First-principles study of MBene-based high-performance anode materials for ion batteries

DUAN Kun CHEN Jian KANG Yao WANG Xudong YAO Man

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 126302 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250251

CSTR: 32037.14.aps.74.20250251

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250251>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

水系镁离子电池正极材料钠锰氧化物的制备及电化学性能

Preparation and electrochemical performance of sodium manganese oxides as cathode materials for aqueous Mg-ion batteries

物理学报. 2021, 70(16): 168201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202130>

VS₂作为锂离子电池负极材料的第一性原理研究

First-principles study of VS₂ as anode material for Li-ion batteries

物理学报. 2024, 73(11): 113101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231681>

气流流型和流速耦合作用下固体氧化物燃料电池电化学性能

Electrochemical properties of solid oxide fuel cells under the coupling effect of airflow pattern and airflow velocity

物理学报. 2025, 74(11): 118201 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250096>

金刚石(111)/Al界面形成及性能的第一性原理研究

First-principles study of formation and performance of diamond (111)/Al interface

物理学报. 2021, 70(18): 188101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210572>

金属Sc修饰Ti₂CO₂吸附气体分子的第一性原理研究

First-principles study on adsorption of gas molecules by metal Sc modified Ti₂CO₂

物理学报. 2024, 73(7): 073101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231432>

基于第一性原理研究杂质补偿对硅光电性能的影响

First-principles study of effect of impurity compensation on optical properties of Si

物理学报. 2024, 73(11): 116301 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231814>