

硼锚定策略实现铁/钴掺杂石墨烯的协同驱动

高性能储锂/钠*

胡军平¹⁾²⁾ 陈硕¹⁾²⁾ 戴柏杨¹⁾²⁾ 张瑞雪¹⁾²⁾ 段惠贤¹⁾²⁾ 田俊程¹⁾²⁾

梁丝思³⁾ 黄春来¹⁾²⁾ 刘宇¹⁾²⁾ 吕营¹⁾²⁾ 万利佳¹⁾²⁾ 欧阳楚英⁴⁾

1)(江西水利电力大学南昌市光电转换与储能材料重点实验室, 南昌 330099)

2)(江西水利电力大学理学院, 南昌 330099)

3)(郑州大学物理学院, 郑州 450001)

4)(江西师范大学物理与通信电子学院, 南昌 330022)

摘要

在全球能源体系加速转型的背景下, 电化学储能器件面临能量密度、安全、寿命与成本的全方位苛刻要求. 这使现有离子电池技术, 特别是其负极材料, 陷入了性能提升逼近物理极限的严峻困境. 本研究通过构建 B 锚定 Fe/Co 双原子掺杂石墨烯 (Fe-Co-B/G) 的策略, 电负性较强的 B 原子通过电荷重排, 牢牢地锚定了 Fe-Co 双金属位, 并且 Fe-Co-B 三方协同调控了局域电子环境, 材料的电化学性能得到了全面提升, 实现了高性能的锂/钠离子存储, 理论容量均为 1207 mAh/g, 远超传统 Li 离子电池负极材料石墨和 Na 离子电池负极材料硬碳的实际容量. 同时也从原子和电子层面系统评估了该材料作为 Li/Na 离子电池负极的能力, 稳定的热力学和动力学性能以及较低的扩散势垒 (Li: 0.26 eV/Na: 0.50 eV) 和较低的晶格变化率, 都预示着 Fe-Co-B/G 是一种结构稳定、离子迁移快、理论容量高且导电性优异的潜在高性能离子电池负极材料. 这些理论预测为其后续的实验合成、器件制备与电化学性能测试提供了坚实的理论依据和广阔的应用前景.

关键词: 第一性原理计算; 双原子掺杂; 锂/钠离子电池; 负极材料

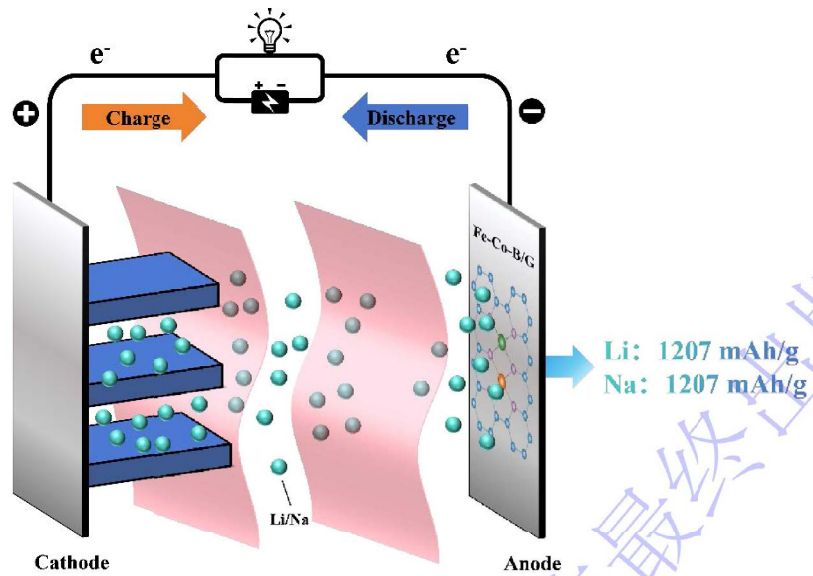
PACS: 71.15.Mb, 73.22.Pr, 74.62. Dh, 82.47.Aa

* 国家自然科学基金（批准号：12264029）和江西省自然科学基金项目（批准号：20242BAB25033）资助的课题。

† 通信作者. E-mail: jphu@juwp.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: cyouyang@nit.edu.cn

摘要图



录用稿件，

非最终出版稿

1 引言

近年来,全球人口的急剧增长以及工业化进程的不断加速使得化石燃料时代积累的能源安全危机、环境污染问题和气候变化挑战不断加剧^[1], 这些问题共同推进了人类能源革命, 能源体系的转型正以前所未有的深度和广度推进, 这场变革不仅关乎技术路径的更迭, 更决定着人类文明的未来. 在当前能源变革进程中, 规模化利用可再生能源已成为必然趋势. 但是, 由于其自身存在的地域分布不均、间歇波动等问题^[2], 研发高效储能技术显得至关重要. 目前众多储能途径中, 电化学储能凭借灵活的功率与容量配置、模块化设计及快速响应等优势, 正逐步改变全球储能格局^[3]. 离子电池尤其是锂离子电池, 因能量密度高、重量轻等特点^[4], 已广泛应用于从便携电子设备、新能源汽车到电网储能等诸多领域, 深刻影响了现代社会的用能方式^[5,6]. 随着工业化持续推进, 市场对电池能量密度、资源安全与成本控制提出了更高要求, 这也使传统锂离子电池技术面临新的挑战^[7-9].

锂资源的自然禀赋缺陷为我们敲响了警钟. 地壳中仅 0.002% 的丰度^[10], 加上高度集中的地理分布, 使得全球锂资源供应链非常脆弱^[11]. 由此带来的资源焦虑推动科学家将目光投向了与锂同属于第一主族的钠. 钠的地壳丰度为 2.36%, 超过锂千倍有余, 并以氯化钠为代表存在于广袤的海洋之中, 真正实现了资源的全球分布. 这种天然的资源优势为钠电的大规模商业化打下了良好的物质基础.

通向产业化的道路从来不会一帆风顺. 锂/钠离子电池目前面临的最严峻的挑战之一便是负极材料的选择. 商业石墨以其松散的层状结构使锂离子能够较容易地嵌入和脱出, 在充电过程中锂离子与石墨形成 LiC_6 插层化合物, 这一反应具有高度可逆性, 理论容量达到 372 mAh/g ^[12]. 但将石墨直接应用于钠离子电池时, 却遭遇了重大挫折. Liu 等通过第一性原理计算分析得出, 钠离子在石墨层

间的嵌入异常困难，且钠离子与石墨形成的插层化合物 ($\text{NaC}_6/\text{NaC}_8$) 具有正的形成能，说明二者在热力学上难以形成稳定的插层化合物，导致可逆容量极低^[13]。这一根本性差异促使研究者必须开发专门针对钠离子存储特性的新型负极材料。

二维材料的独特性质与广泛研究为这一领域开辟了全新的路径^[14]。二维材料所具有的高度有序的层状架构、卓越的比表面积以及灵活可调的电子性质，成为离子电池负极材料理想的基质^[15-18]。石墨烯作为首次在实验室成功制备的二维材料^[19]，掀起了如 MoS_2 、 WS_2 等同类层状体系的研究浪潮。它们独特的能带结构以及可调控的缺陷态，在离子电池领域内持续激发着深入而广泛的探索。本征石墨烯虽有着优良的理论储锂能力，但实践表明，其完美晶格却限制了它的电化学性能。主要原因在于，本征石墨烯缺乏足够的活性位点、与离子的结合能力较弱、层间相互作用导致的重新堆叠等，这些问题共同制约了其实际应用^[20,21]。为了突破这些限制，研究人员提出了元素掺杂这一方法。通过向碳骨架中引入异质原子，可以有效打破其化学惰性，创造丰富的活性位点，调控电子结构，全面提升石墨烯的储锂/储钠性能^[22]。

在石墨烯基负极材料的改性研究脉络中，从单一元素掺杂迈向多元素共掺杂的演进，深刻体现了该领域的前沿发展方向。早期研究聚焦于氮、硼、磷等单一掺杂元素，这些元素能有效调节石墨烯的电子分布，优化其储碱金属性能^[23]，但也存在内在局限。Rao 团队利用实验及第一性原理计算证明了单一硼原子的引入作为载流子散射中心可能会在高掺杂水平下对材料整体导电性产生负面影响，对提升电导率的效果不佳^[24]。因此研究者们提出多元素共同掺杂的方式，利用不同元素之间的协同效应，为解决负极材料的性能限制提供了一条新的思路。值得

关注的是，如果将非金属元素与过渡金属元素组合起来进行共掺杂，可能会带来意想不到的电子结构调控以及多重活性中心的协同效应。Zeng 等利用密度泛函理论深入探讨了单原子铁和氮共掺杂石墨烯 (FeN_x)，发现 FeN_x 可以通过 Fe-S 等化学键抑制穿梭效应来提高锂硫电池的性能^[25]，同时第二种金属掺杂也有可能提高整体材料的导电性和结构稳定性。Hu 等通过研究表明，在 Fe-Co-N-C 中，引入金属 Fe 改变了主要活性中心 Co 的电子结构，从而优化了它的催化性能。这样的“1 + 1 > 2”效应对于负极材料的设计是十分有利的^[26]。当这些元素在原子级别上实现精确组合，则有可能构筑出具有特殊电子结构的活性中心，为碱金属离子的高效存储创造最佳环境。

基于上述研究脉络，本文设计了一种硼-钴-铁协同掺杂的二维碳基材料 (Fe-Co-B/G)。该材料保持了原始石墨烯骨架，并在此基础上调控掺杂位置与浓度，将三种不同的异质原子分别引入碳网格中，以充分发挥多原子的协同效应。选择 Fe 和 Co 构建异核双金属组合，主要是基于两者电子结构与电化学特性的高度优势互补：Fe 和 Co 相邻的 d 电子构型打破了局域电荷的对称性，提供了位点更为灵活的吸脱附能力；而电负性较大的 B 原子则通过电荷重排充当稳定 Fe-Co 双金属的锚定位点。因此，Fe-Co-B 的三方协同进一步优化了活性中心的局域电子环境，能够从根本上改善碱金属离子的吸附与扩散动力学。

为了在实验前充分认识该材料可能具备的性能及获得其内部作用机理，第一性原理计算已经发展成为不可或缺的研究手段。基于量子力学基础的密度泛函理论可以由电子角度出发描述材料本身的性质，并准确预测出它的热力学以及动力学等方面的重要指标。通过系统地计算模拟，我们可以了解该材料的结构稳定性和电子结构特点，并研究锂/钠两种离子在其表面的吸附行为与扩散路径，预测

理论比容量与平均工作电压，以评价其作为多功能负极材料的性能优势。这种理论指导下的材料设计不仅能够显著缩短研发周期，更能够为实验研究提供明确的方向和深刻的理论见解。

本文的工作将围绕这一主线展开，建立合理的原子尺度模型，计算结合能、态密度等一系列电子性质，系统研究 Li/Na 这两种碱金属离子在材料中的存储机制与动力学特性。我们将着重讨论多种元素掺杂所产生的协同效应对材料的导电性、离子吸附强度和扩散势垒的影响，同时试图构建起微观电子结构与宏观电化学性质间的内在联系。结果表明，Fe-Co-B/G 是一种很有前景的离子电池负极材料。在锂离子和钠离子电池中作负极材料时，其理论比容量均为 1207 mAh/g。本研究对进一步研发新型高性能的锂/钠二次电池负极材料具有一定的参考价值，同时也将为多元素共掺杂二维材料的设计构筑理想模型。在未来能源变革之际，此类基础和应用相结合的探索模式有望为下一代储能器件的研发带来新思路。

2 计算方法

本研究采用密度泛函理论（DFT）框架^[27,28]，利用维也纳从头算模拟软件包（VASP）完成所有计算^[29,30]。交换关联势通过局域密度近似（LDA）下的 Perdew-Zunger 参数化 Ceperley–Alder 泛函进行描述^[31,32]。平面波截断能设为 520 eV，以保证足够的计算精度。布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack 方法^[33]；其中结构优化使用 $3 \times 3 \times 1$ 的 K 点网格，而电子性质计算则使用更密的 $5 \times 5 \times 1$ 的网格。能量与原子力的收敛标准分别设定为 10^{-5} eV 与 10^{-3} eV/Å。声子谱计算通过 phonopy 软件包实现^[34–36]。考虑到单胞原子数较多，为平衡计算精度与计算开销，在计算碱金属原子的迁移路径时，我们根据不同的扩散方向，分别构建了

$2 \times 2 \times 1$ 、 $1 \times 2 \times 1$ 和 $2 \times 1 \times 1$ 的超胞模型，并在此基础上采用爬坡弹性带（CI-NEB）方法确定最优迁移路径及能垒^[37]。这一设置有效降低了计算量，同时保证了各向异性迁移行为研究的可靠性。所有计算中，沿材料平面法线方向均设置至少 20 \AA 的真空层，以消除周期性镜像间的相互作用。

3 结果与讨论

3.1 几何结构

如图 1 (a), (b) 所示，本研究通过第一性原理计算，构建并优化了一种以石墨烯为基底，铁-钴-硼共掺杂的（Fe-Co-B/G）周期性结构模型。该单胞晶格常数为 $a = 8.97 \text{ \AA}$ ， $b = 9.54 \text{ \AA}$ ，其化学组成为 $\text{C}_{22}\text{B}_6\text{CoFe}$ 。结构分析表明，该材料的核心活性单元是由一个 Fe 原子与一个 Co 原子通过两个硼原子 B 作为桥连所形成的 B_2FeCo 四元环。该单元完美地嵌入于石墨烯的六元网络中，且所有原子均位于同一平面内（ $z = 0.5$ ）。Fe 与 Co 原子之间的距离为 2.42 \AA ，Fe-B 与 Co-B 键长分别约为 1.94 \AA 与 1.93 \AA 。

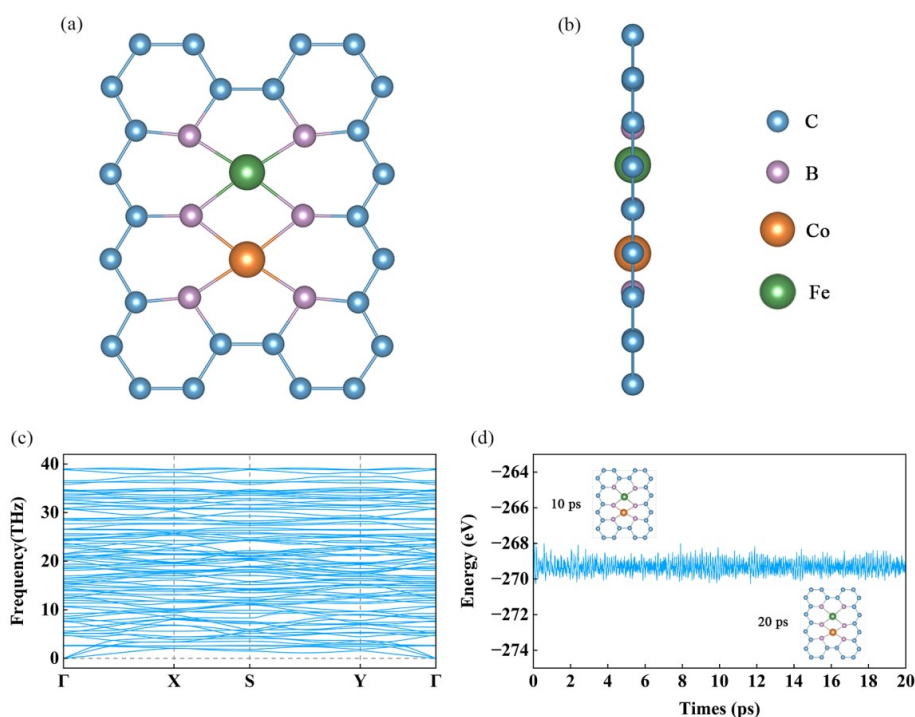


图 1 (a) 和 (b) 分别为结构优化后 Fe-Co-B/G 的俯视图和侧视图; (c) 和 (d) 分别为 Fe-Co-B/G 单层的声子色散曲线和 500 K 下 AIMD 的模拟结果, 插图分别为 10 ps 和 20 ps 时的原子结构俯视图

Figure 1 (a) and (b) are the top view and side view of Fe-Co-B/G after structural optimization, respectively; (c) and (d) are the phonon dispersion curve of the Fe-Co-B/G monolayer and the AIMD simulation results at 500 K, respectively, with the insets showing the top views of the atomic structures at 10 ps and 20 ps.

为全面评估材料基态的稳定性, 我们进行了声子谱以及从头算分子动力学模拟 (AIMD). 声子谱中未发现虚频存在, 表明其在基态是动力学稳定的; 在 500 K/20ps 下的分子动力学模拟中, 体系结构未发生解离或重构, 进一步证实了其良好的热稳定性, 这为其实现离子电池的高循环稳定性和长寿命奠定了至关重要的结构基础. 声子谱以及分子动力学模拟结果如图 1 (c), (d) 所示, 插图分别为 10 ps 和 20 ps 时的原子结构俯视图.

3.2 Li/Na的吸附计算

吸附能的大小直接反映了 Fe-Co-B/G 在吸附 Li/Na 之后的结构稳定性. 它在离子电池负极材料研究中用于评估容量、循环寿命、倍率性能等关键指标, 是设计高性能负极材料的重要工具. 适中的吸附能有利于实现离子电池的高容量, 并有利于保持负极材料的稳定性. 而过弱的吸附能可能使材料无法有效储存离子, 从而导致容量保持率下降; 过强的吸附能则可能导致电池的倍率性能下降. 通过第一性原理计算, 我们可以在实验合成之前, 通过吸附能的大小, 从原子层面快速筛选和评估潜在的高性能负极材料.

在研究吸附行为时, 确定 Li/Na 在材料表面的最稳定吸附位置是首要步骤. 根据吸附质与基底表面原子的相对几何位置, 本研究系统地考虑如图 2 所示的三种高对称性吸附位点: 顶位、桥位和空位. 由于在单面吸附时, 基底会发

生轻微的变形。考虑到材料的高对称性及局部应力的作用等，我们在计算单点吸附能时采用在吸附位点上下对称位置各放置一个金属原子的构型进行弛豫计算。结果表明，这种对称吸附方式能够很好地抑制基底的变形，吸附能 E_{ad} 的计算公式定义如下：

$$E_{ad} = (E_{total} - E_{host} - zE_A) / z \quad (1)$$

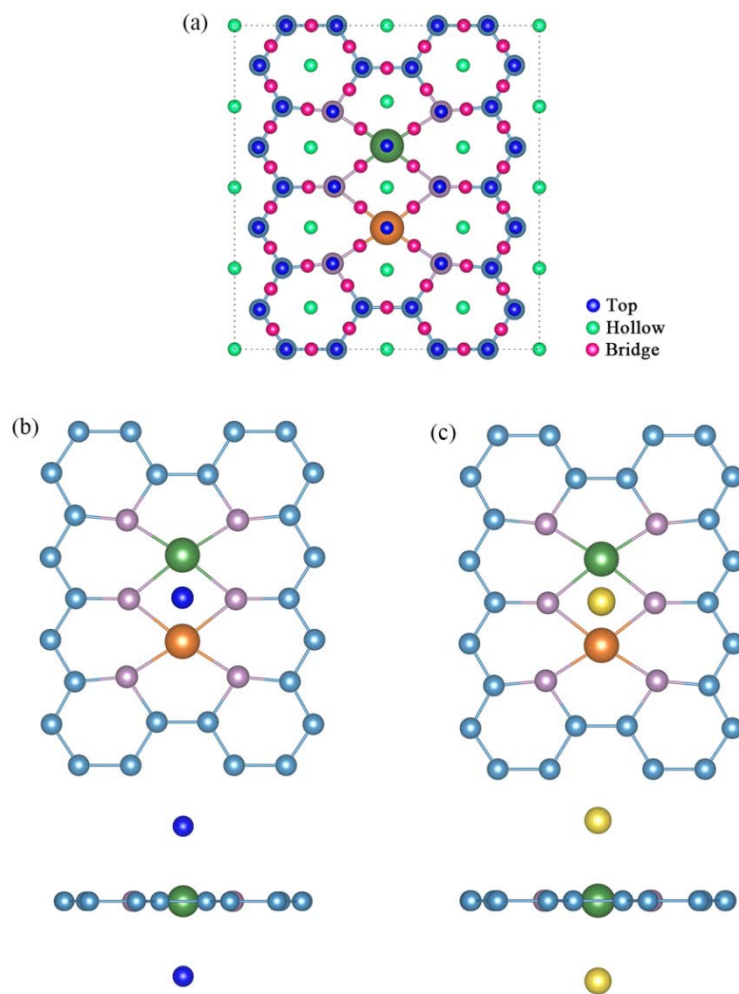


图 2 (a) Fe-Co-B/G 进行吸附计算的三种位点；(b) 和 (c) 分别为 Li 和 Na 在 Fe-Co-B/G 表面最稳定吸附时的俯视图和侧视图

Figure 2 (a) The three adsorption sites for Fe-Co-B/G used in the adsorption calculations; (b) and (c) are the top view and side view, respectively, of the most stable adsorption configurations for Li and Na on the Fe-Co-B/G surface.

其中 E_{host} 、 E_{total} 和 E_A 分别为 Fe-Co-B/G 材料本身的、吸附单个碱金属

(Li/Na) 原子后的总能量, 以及该碱金属原子的内聚能. 当吸附能为负时, 其绝对值越大, 通常意味着吸附体系越稳定, 更强的吸附作用也有助于抑制金属离子间的库仑排斥, 从而为电池实现更高容量提供可能.

弛豫结果显示, 初始位置在顶位和桥位点的 Li/Na 原子均不能稳定存在, 它们在结构优化过程中自发地迁移到了邻近的空位点. 这表明空位是 Fe-Co-B/G 表面较为稳定的吸附位点. Li 和 Na 在 Fe-Co-B/G 的最稳定吸附位置均位于 B₂FeCo 四元环的空位上方, 吸附后构型如图 2(b) 和 (c) 所示, 对应的吸附能分别为 -1.41 eV 和 -1.38 eV. 分析原因在于其独特的几何结构与电子环境的协同优势. 在几何上, 该位置具有高对称性与高配位数, 使其能够同时与环中 B 原子的 p 轨道以及 Fe、Co 原子的 d 轨道形成多中心协同相互作用, 从而有效离域由吸附引入的额外电荷, 显著缓解局域电荷聚集和相关的静电排斥能. 此外, 在四元环中心区域中, 静电势阱通常较深, 电子亲和力较强, 能够作为高效的电子受体位点, 驱动吸附原子与基底之间发生电荷转移, 形成稳定的离子-金属耦合. 这种几何配位场与静电力场的协同优化, 使得该空位上方的吸附能最低, 优于桥位或顶位. 锂原子在理想平整的金属锂 001 晶面上的本征吸附能约为 -1.46 eV^[38]. 本研究计算得出的 -1.41 eV 最佳吸附能, 说明锂原子在 B₂FeCo 周围的吸附能十分接近金属锂表面的吸附能. 而在本征石墨烯中碳基底对锂的吸附作用较弱, 使得锂离子更倾向于与自身结合形成三维纳米团簇, 进而导致锂枝晶的生长. 因此, 相对于本征石墨烯来说, 锂在 Fe-Co-B/G 更倾向于横向铺展, 该改性结构大大降低了枝晶生长的可能性. 同时, B₂FeCo 四元环周边 -0.9 ~ -1.3 eV 的吸附能, 能够促进锂在材料表面的快速扩散, 避免了离子的局部拥堵

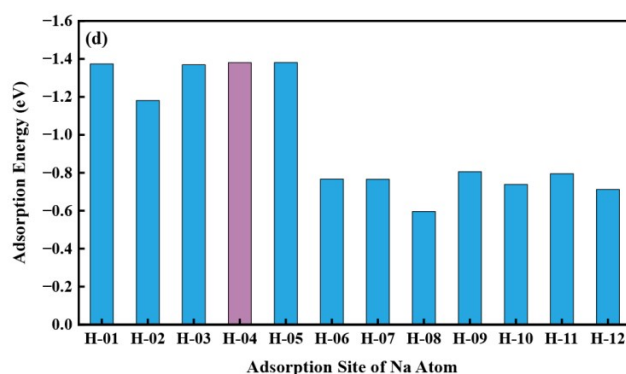
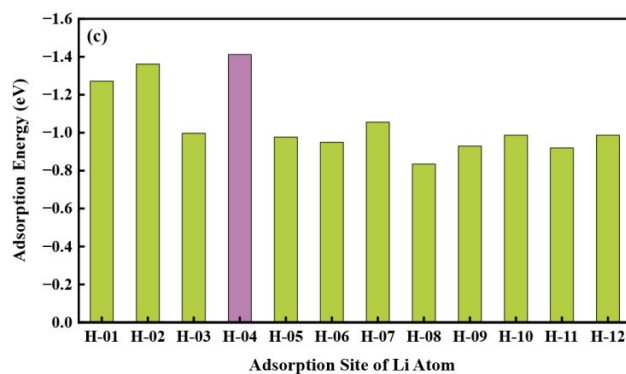
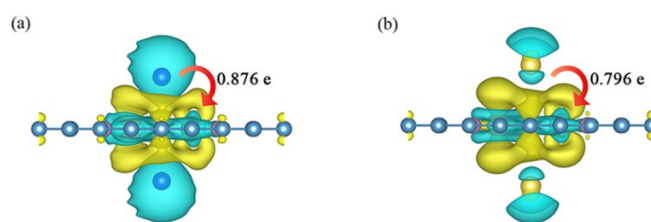
考虑到 Fe-Co-B/G 晶体结构的镜像对称, 其左右两侧位点在几何结构和化

学环境上是等价的. 为避免冗余, 我们选取了左侧位点作为代表进行吸附性能的计算与分析. 图 3(c) 和 (d) 分别展示了 Li 和 Na 在各空位的吸附能对比, 其中 Na 原子的 1、3 和 5 号空位也在弛豫过程中迁移到了 B₂FeCo 四元环的空位上方, 故这三点的吸附能与最低吸附能接近.

表 1 Fe-Co-B/G 吸附 Li/Na 后的 Bader 电荷分析

Table 1. Bader charge analysis of Fe-Co-B/G after adsorption of Li/Na.

	Average charges states					
	Li	Na	C	B	Co	Fe
LiFeCoB ₆ C ₂₂	-0.876		0.304	-0.974	0.504	0.408
NaFeCoB ₆ C ₂₂		-0.796	0.307	-0.973	0.403	0.204



出版稿

图 3 (a)和(b)分别为 Li 和 Na 在 Fe-Co-B/G 最稳定吸附位点的差分电荷密度图，蓝色表示电荷耗尽区，黄色表示电荷累积区；(c)和 (d) 分别为 Li 和 Na 在各空位下的吸附能

Figure 3 (a) and (b) show the differential charge density diagrams for the most stable adsorption sites of Li and Na on Fe-Co-B/G, respectively. The blue regions indicate charge depletion, while the yellow regions indicate charge accumulation; (c) and (d) show the adsorption energies of Li and Na at various vacancy sites, respectively.

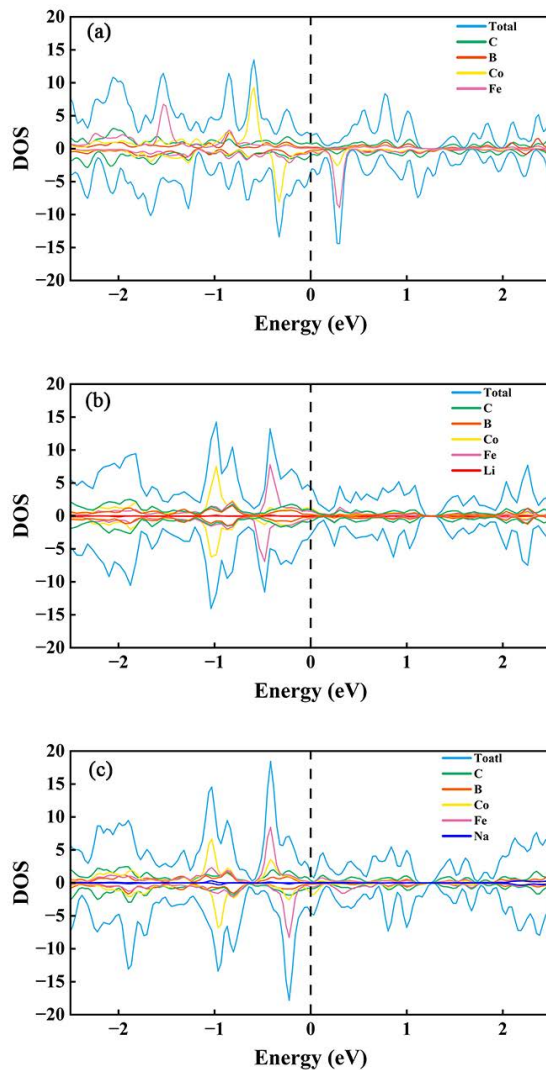


图 4 (a) Fe-Co-B/G 态密度图；(b) Fe-Co-B/G 吸附 Li 原子后态密度图；(c) Fe-Co-B/G 吸附 Na 原子后态密度图

Figure 4 (a) Density of states (DOS) diagram of Fe-Co-B/G; (b) DOS diagram after adsorption of a Li atom on Fe-Co-B/G; (c) DOS diagram after adsorption of a Na atom on Fe-Co-B/G.

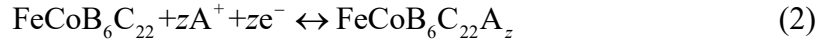
Bader 电荷与差分电荷密度分析从电子结构上验证了上述结论。表 1 中 Bader 电荷分析显示，吸附后 Li 与 Na 分别向基底转移了约 0.876 e 和 0.796 e 的电荷，呈现阳离子特征，电子主要转移至金属位点。图 3 中，差分电荷密度图直观显示了电子从 Li/Na 周围的耗尽区向 B₂FeCo 四元环中心周围的累积区转移。其中 Li 周围的电子耗尽范围更广，离子性更强。二者共同揭示了该四元环空位上方强烈的电荷转移与多中心配位效应，是其具有高稳定性的关键电子机制。

如图 4，通过计算并绘制本征态以及 Fe-Co-B/G 吸附 Li/Na 原子后的 DOS 图，我们能够更好地分析材料的导电机制和扩散动力学。如图 (a) 所示，本征态的 Fe-Co-B/G 在费米能级处有明显的峰值，说明其导电性能良好。PDOS 显示，费米面附近的贡献主要来自 Fe 和 Co。如图 (b) 和 (c) 所示，材料在吸附 Li/Na 原子后依然保持金属性，未发生相变。这些分析都表明 Fe-Co-B/G 在充放电过程中导电性良好，具有优异的倍率性能。

3.3 平均开路电压和存储容量

在对单原子吸附稳定性进行基础热力学分析之后，为了进一步评估材料的实际储能潜力，本节探讨了多原子吸附行为，以此计算平均开路电压及最大理论存储容量，这两项参数都是评估锂离子电池负极材料性能的关键指标。平均开路电压是影响电池能量密度的关键参数之一，在相同容量下，负极材料的平均电压越低，全电池的开路电压越高，电池的能量密度就越大。但是平均开路电压过低又会导致其接近金属锂的沉积电位，在大倍率快充时容易导致锂枝晶生长，引发短路和热失控，大大降低电池的安全性能。基于 3.2 节中对单个 Li/Na 原子吸附行为的研究，为模拟半电池的离子嵌入过程，我们通过逐步增加碱金属原子 A (Li/Na)

在 Fe-Co-B/G 模型上的吸附浓度来实现，其反应方程式可表示为：



为定量评估不同浓度下吸附原子与基底材料的整体相互强度，定义平均吸附能 E_{ave} 的计算公式如下：

$$E_{\text{ave}} = (E_{\text{total}} - E_{\text{host}} - zE_{\text{A}}) / z \quad (3)$$

其中， E_{total} 为 Fe-Co-B/G 吸附 z 个碱金属原子后的体系总能量。平均吸附能 E_{ave} 的物理意义在于系统揭示嵌入过程的热力学演化规律。当 E_{ave} 呈现负值时，表明碱金属原子的嵌入是一个自发放热过程。同时我们也计算了顺序吸附能 E_{sae} ，用于精确判定每一嵌入步骤的自发性。当 E_{ave} 或 E_{sae} 其中一项转为正值时，则标志着吸附已达到饱和，此时对应的原子数 z 即为该材料的最大理论储容量。定义顺序吸附能 E_{sae} 的计算公式如下：

$$E_{\text{sae}} = [E_n - E_m - (n-m)E_{\text{A}}] / (n-m) \quad (4)$$

其中， E_n 和 E_m 分别表示吸附 n 和 m 个碱金属原子后系统的总能量。忽略体积和熵效应，平均开路电压 V_{OCV} 采用如下公式进行计算：

$$V_{\text{OCV}} = -(E_{\text{total}} - E_{\text{host}} - zE_{\text{A}}) / (ze) \quad (5)$$

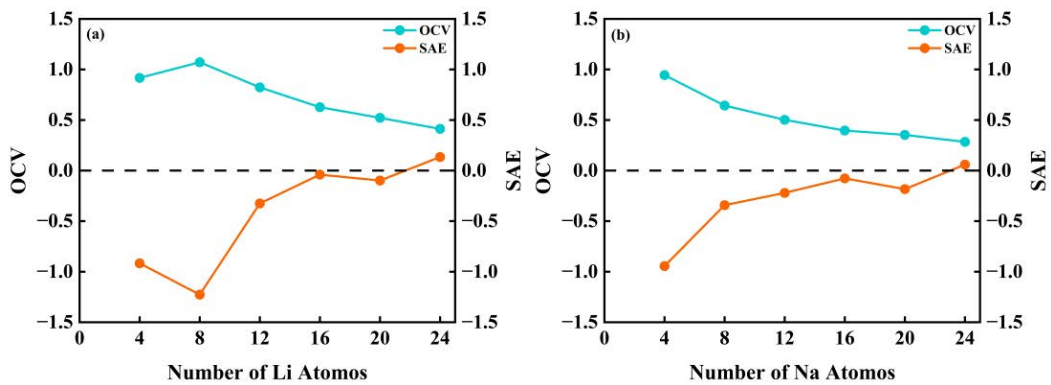


图 5 (a) 和 (b) 分别为平均开路电压 (OCV) 和顺序吸附能 (SAE) 随 Li 和 Na 的嵌入数量的变化曲线
Figure 5 (a) and (b) show the curves of the average open-circuit voltage (OCV) and the sequential adsorption energy (SAE) as a function of the number of intercalated Li and Na atoms, respectively.

为评估材料的最大理论容量，本研究以 4 个原子为增量逐步增加碱金属原子的吸附浓度。计算结果显示，对于 Li 体系，当吸附量达到 20 个原子时，平均吸附能 E_{ave} 与顺序吸附能 E_{sac} 均为负值（具体的平均吸附能分别为 -0.917 eV, -1.072 eV, -0.823 eV, -0.627 eV, -0.522 eV），当继续增加至 24 个原子时，顺序吸附能 E_{sac} 转为正值（0.134 eV）。因此 Fe-Co-B/G 最多可吸附 20 个 Li 原子，其对应的化学计量数为 $\text{Li}_{20}\text{FeCoB}_6\text{C}_{22}$ 。 V_{ocv} 、 E_{sac} 与 Li 原子数量的折线图如图 5(a) 所示。对于 Na 体系，当吸附量达到 20 个原子时，平均吸附能 E_{ave} 与顺序吸附能 E_{sac} 均为负值（具体的平均吸附能分别为 -0.944 eV, -0.643 eV, -0.502 eV, -0.396 eV, -0.353 eV），当吸附 Na 原子数量增加到 24 个时，Fe-Co-B/G 的顺序吸附能 E_{sac} 转为正值（0.060 eV）。因此 Fe-Co-B/G 最多可吸附 20 个 Na 原子，其对应的化学计量数为 $\text{Na}_{20}\text{FeCoB}_6\text{C}_{22}$ 。 V_{ocv} 、 E_{sac} 与 Na 原子数量的折线图如图 5(b) 所示。理论容量的计算公式如下：

$$C = zF / M \quad (6)$$

其中 z 为吸附金属原子的个数， F 为法拉第常数（26789 mAh/mol）， M 为 Fe-Co-B/G 的摩尔质量（ $M_{\text{Fe-Co-B/G}}=443.5 \text{ g/mol}$ ）。根据公式（3）计算得出 Fe-Co-B/G 储 Li 和 Na 的理论容量均为 1207 mAh/g，对应的晶格变化率分别为 6.99% 和 0.25%。相对于常规商用石墨负极在嵌入 Li 过程中高达 10%的体积膨胀而言^[53]，Fe-Co-B/G 的形变率大幅度减小；特别是 Fe-Co-B/G 在储满 Na 后的晶格变化率为 0.25%，展现出优越的结构稳定性。我们进一步分析了局域结构，在 Li 吸附饱和的情况下，C-C 键平均变化了 4.17%，Co-B 键平均变化了

0.64%，Fe-B 键平均变化了 0.07%；在 Na 吸附饱和的情况下，C-C 键平均变化了 1.84%，Co-B 键平均变化了 3.06%，Fe-B 键平均变化了 0.11%。其理论储 Li 容量是石墨 (372 mAh/g)^[54] 的 3 倍左右，理论储 Na 容量也是当前主流 Na 离子电池负极材料硬碳 (300-350 mAh/g)^[55] 的 4 倍左右。综上，Fe-Co-B/G 展现出作为高性能离子电池负极材料的显著前景。同时我们也将 Fe-Co-B/G 的理论比容量与先前所报道的一些二维材料进行对比，根据图 6，不论是储 Li 还是储 Na，Fe-Co-B/G 都具有很大的优势和潜力。

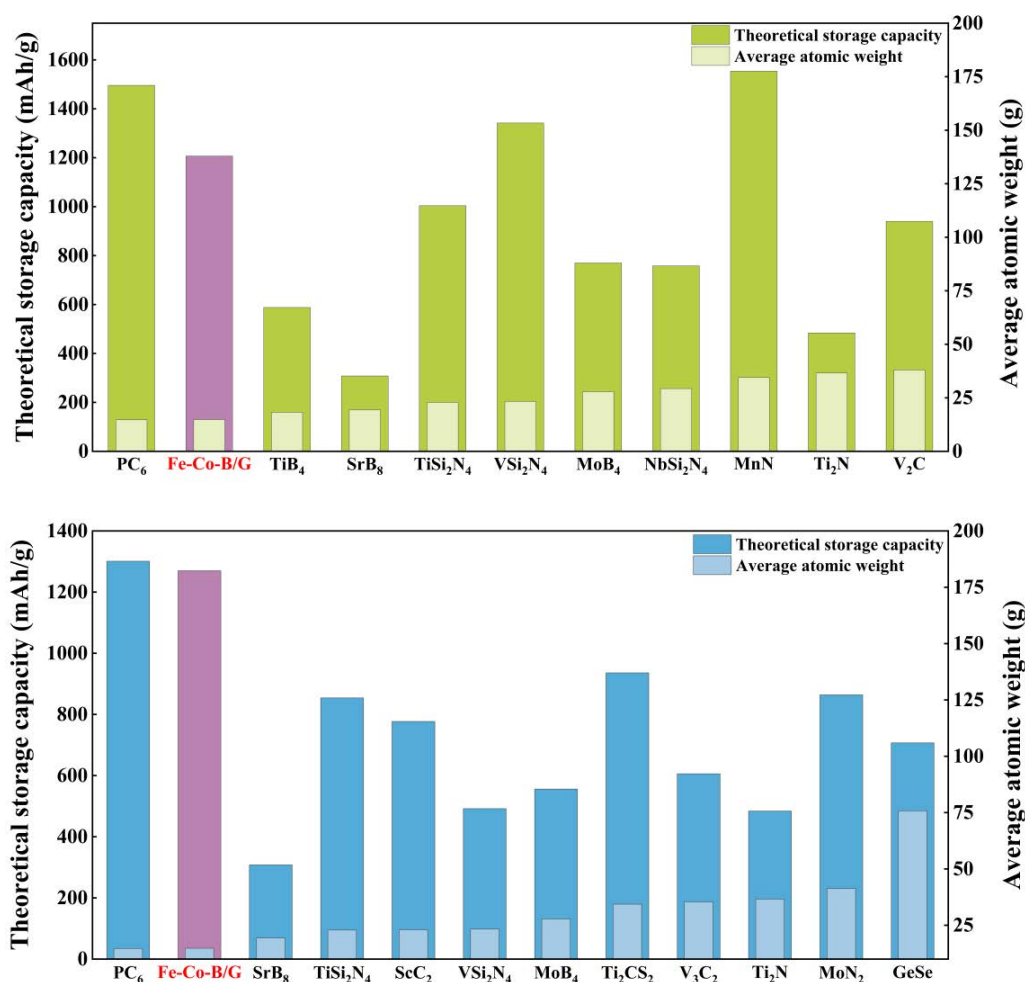


图 6 (a) 和 (b) 分别为 Fe-Co-B/G 与此前报道的其他二维储 Li 以及度储 Na 材料的理论容量对比^[39-52]

Figure 6 (a) and (b) show the comparison of the theoretical capacity between Fe-Co-B/G and other previously reported two-dimensional Li-storage and Na-storage materials, respectively.

3.4 Fe-Co-B/G 上的碱性金属原子迁移

除了前文所述的良好热力学稳定性与优异的存储容量外,动力学性能同样是决定电池负极材料实际应用潜力的关键因素. 因此,在确认了其容量优势的基础上,本节进一步计算了 Fe-Co-B/G 上的碱性金属原子迁移情况.

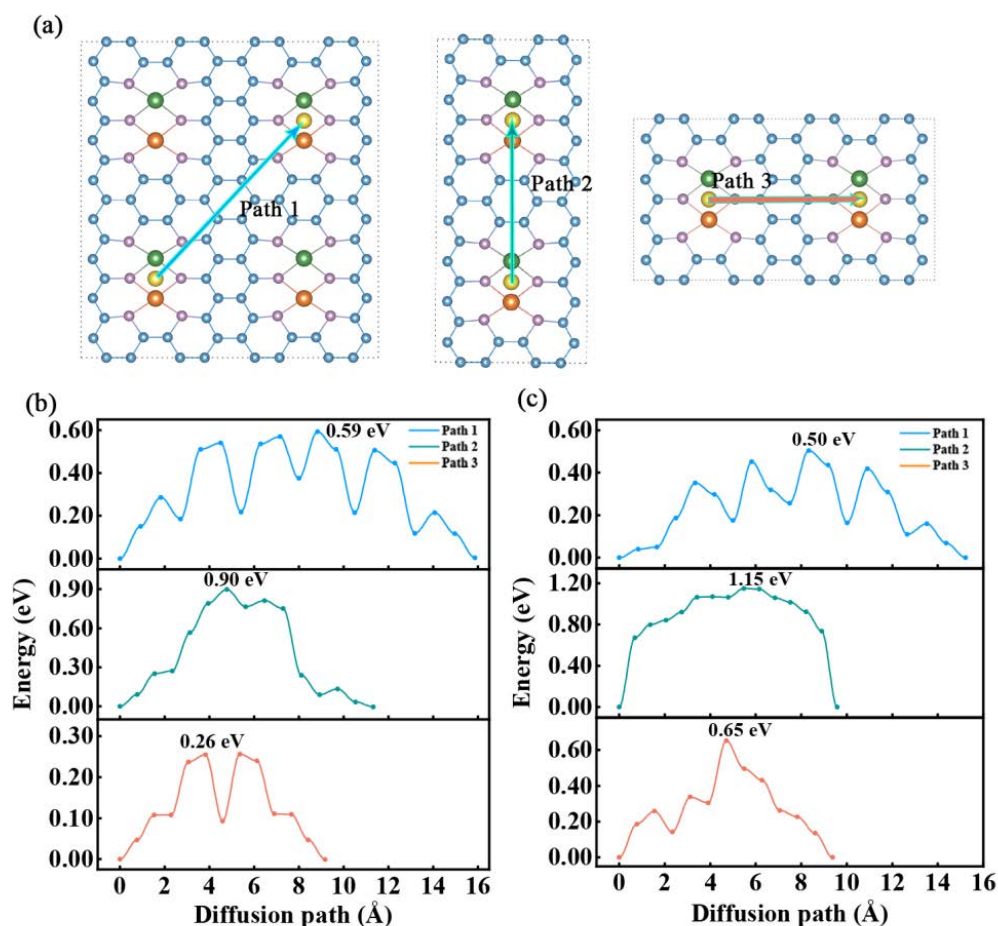


图 7(a) 为 Li 原子和 Na 原子在 Fe-Co-B/G 表面迁移的 3 条路径; (b) 和 (c) 分别为 Li 原子和 Na 原子对应的扩散能垒曲线

Figure 7 (a) shows three migration paths for Li and Na atoms on the Fe-Co-B/G surface; (b) and (c) are the corresponding diffusion energy barrier curves for Li and Na atoms, respectively.

扩散势垒是影响离子电池负极材料性能的核心因素,它直接决定 Li/Na 离子在电极材料中的迁移速率. 当扩散势垒较低时,离子能够快速在晶格中扩散,

实现快速充放电。同时低扩散势垒有助于实现均匀的离子沉积，抑制枝晶生长，对提升离子电池的安全性具有积极作用。本文采用了爬坡弹性带法(CL-NEB)，确定了 Li/Na 原子在 Fe-Co-B/G 上的鞍点以及最低扩散势垒的路径。由于 Fe-Co-B/G 的原胞包含 30 个原子，结构较大，为平衡计算精度与计算开销，对路径 1 采用 $2 \times 2 \times 1$ 的超胞，对路径 2 采用 $1 \times 2 \times 1$ 的超胞，对路径 3 采用 $2 \times 1 \times 1$ 的超胞，3 条路径如图 7(a) 所示。

由于 Li 和 Na 原子在 Fe-Co-B/G 上最稳定的吸附位点均为 B_2FeCo 四元环的空位上方，故两原子的迁移路径一致。计算结果如图 7(b) 和 (c) 显示，Li 原子在三条路径的扩散势垒分别为 0.59 eV, 0.90 eV, 0.26 eV，其中路径 3 的扩散势垒最低，为 0.26 eV；Na 原子在三条路径的扩散势垒分别为 0.50 eV, 1.15 eV, 0.65 eV，其中路径 1 的扩散势垒最低，为 0.50 eV。以上分析表明 Fe-Co-B/G 具有较低的 Li/Na 原子扩散势垒，有利于实现快速充放电，抑制枝晶生长，为其作为高性能离子电池负极材料奠定了坚实的理论基础。

4 结论

本文通过理论建模构建了铁-钴-硼共掺杂的石墨烯(Fe-Co-B/G)周期性结构模型，并通过基于密度泛函理论的第一性原理计算研究了其作为高性能 Li/Na 离子电池负极材料的可能性。计算结果表明，首先，电子结构分析显示该二维材料具有金属性，保证了良好的导电性。其次，声子谱中无虚频，证明了其良好的动力学稳定性；在 500 K, 20 ps 的分子动力学模拟中结构保持完好，证明了其热力学上的稳定性。最关键的是，其作为离子电池负极材料的关键性能指标较为突出：Li、Na 离子沿最有利的迁移路径扩散势垒低至 0.26 eV 和 0.50 eV，预示着良好的倍率性能；同时 Li、Na 的理论容量均为 1207 mAh/g，远超传统

的石墨和硬碳负极. 综上, Fe-Co-B/G 是一种极具发展潜力的高性能锂离子电池负极材料.

参考文献

- [1] Le T T, Sharma P, Bora B J, Tran V D, Truong T H, Le H C, Nguyen P Q P 2024 *Int. J. Hydrogen Energy* **54** 791
- [2] Chu S, Cui Y, Liu N 2017 *Nat. Mater.* **16** 16
- [3] Duan K, Chen J, Kng Y, Wang X D, Yao M 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 252 (in Chinese) [段坤, 陈健, 康瑶, 王旭东, 姚曼 2025 物理学报 **74** 252]
- [4] Hou Z F, Liu H Y, Zhu Z Z, Huang M C, Yang Y 2003 *Acta Phys. Sin.* 952 (in Chinese) [侯柱锋, 刘慧英, 朱梓忠, 黄美纯, 杨勇 2003 物理学报 **52** 952]
- [5] Xu J J, Cai X Y, Cai S M, Shao Y X, Hu C, Lu S R, Ding S J 2023 *Energy Environ. Mater.* **6** e12450
- [6] Hu J P, Tian J C, Duan H X, Dai B Y, Chen S, Liang S S, Huang C L, Liu Y, Lv Y, Wan L J, Ouyang C Y 2026 *Electrochim. Acta* **548** 147968
- [7] Yu J D, Liu Y, Li J H 2025 *Nat. Commun.* **16** 2440
- [8] Tian Y S, Zeng G B, Rutt A, Shi T, Kim H, Wang J Y, Koettgen J, Sun Y Z, Ouyang B, Chen T, Lun Z Y, Rong Z Q, Persson K, Ceder G 2021 *Chem. Rev.* **121** 1623
- [9] Lin H, Zhang Y X, Huang Y 2024 *J Mol. Liq* **409** 125528
- [10] Yabuuchi N, Kubota K, Dahbi M, Komaba S 2014 *Chem. Rev.* **114** 11636
- [11] Vaalma C, Buchholz D, Weil M, Passerini S 2018 *Nat. Rev. Mater.* **3** 18013
- [12] Kothandam G, Singh G, Guan X, Lee J M, Ramadass K, Joseph S, Benzigar M,

- Karakoti A, Yi J, Kumar P, Vinu A 2023 *Adv. Sci.* **10** 2301045
- [13] Liu Y Y, Merinov B V, Goddard W A 2016 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **113** 3735
- [14] Li X Y, Gao G X, Gao Q, Liu C S, Ye X J 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 342 (in Chinese) [李欣悦, 高国翔, 高强, 刘春生, 叶小娟 2024 物理学报 **73** 342]
- [15] Wu S X, Hui K S, Hui K N 2018 *Adv. Sci.* **5** 1700491
- [16] Yi F, Ren H Y, Shan J Y, Sun X, Wei D, Liu Z F 2018 *Chem Soc Rev* **47** 3152
- [17] Zhang M K, Li J, H Huang A Y, Zhang Y X 2025 *Colloids Surf., A* **709** 136155
- [18] Hu J P, Tian J C, Duan H X, Chen S, Dai B Y, Liang S S, Huang C L, Liu Y, Lv Y, Wan L J, Ouyang C Y 2025 *J. Phys. Chem. Lett.* **16** 11293
- [19] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Sci. (N. Y. N.Y.)* **306** 1102896
- [20] Matsoso J B, Journet C, Coville N J, Sofer Z 2022 *ChemNanoMat* **8** e202200134
- [21] Zhang N N, Ren J, Luo L X, Liu P P 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 236 (in Chinese) [张妮妮, 任娟, 罗澜茜 刘平平 2024 物理学报 **73** 236]
- [22] Hu J P, Liang S S, Duan H X, Tian J C, Chen S, Dai B Y, Huang C L, Liu Y, Lv Y, Wan L J, Ouyang C Y 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 033101 (in Chinese) [胡军平, 梁丝思, 段惠贤, 田俊程, 陈硕, 戴柏杨, 黄春来, 刘宇, 吕营, 万利佳, 欧阳楚英 2025 物理学报 **74** 033101]
- [23] Al Hassan M R, Sen A, Zaman T, Mostari M S 2019 *Mater. Today Chem.* **11** 225
- [24] Panchakarla L S, Subrahmanyam K S, Saha S K, Govindaraj A, Krishnamurthy H R, Waghmare U V, Rao C N R 2009 *Adv. Mater.* **21** 4726

- [25] Zeng Q W, Hu R M, Chen Z B, Shang J X 2019 *Mater. Res. Express* **6** 095620
- [26] Hu R M, Li Y, C Zeng Q W, Shang J X 2020 *Appl. Surf. Sci.* **525** 146588
- [27] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [28] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev., B Condens. Matter* **50** 17953
- [29] Kresse G 1995 *J. Non-Cryst. Solids* **192–193** 222
- [30] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [31] Perdew J P, Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048
- [32] Ceperley D M, Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [33] Chadi D J 1977 *Phys. Rev. B* **16** 1746
- [34] Togo A, Tanaka I 2015 *Scr. Mater.* **108** 1
- [35] Wang V, Xu N, Liu J C, Tang G, Geng W T 2021 *Comput. Phys. Commun.*,
108033
- [36] Wang V, Tang G, Liu Y C, Wang R T, Mizuseki H, Kawazoe Y, Nara J, Geng W
T 2022 *J. Phys. Chem. Lett.*, **13** 11581
- [37] Henkelman G, Uberuaga B P, Jónsson H 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9901
- [38] Fan X F, Zheng W T, Kuo J L, Singh D J 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**
7793
- [39] Yang M R, Kong F, Chen L, Tian B W, Guo J Y 2023 *Thin Solid Films* **769**
139734
- [40] Wang Y X, Liang S S, Tian J C, Duan H X, Lv Y, Wan L J, Huang C L, Wu M S,
Ouyang C Y, Hu J P 2024 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **26** 4455
- [41] Ahmad S, Din H U, Nguyen C Q, Nguyen S-T, Nguyen C 2024 *Dalton Trans.* **53**

- [42] Huang H, Wu H H, Chi C, Huang B L, Zhang T Y 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 8897
- [43] Wang Z Y, Zhang G R, Wang Y X, Huang C L, Liu Y, Ouayng C Y, Hu J P 2022 *Appl. Surf. Sci.* **593** 153354
- [44] Hu J P, Duan H X, Tian J C, Dai B Y, Chen S, Liang S S, Zhong M G, Gan L, Wan L J, Ouyang C Y 2025 *Surf. Interfaces* **75** 107837
- [45] Wang Y T, Zhou M, Xu L C, Zhao W T, Li R, Yang Z, Liu R P, Li X Y 2020 *J. Power Sources* **451** 227791
- [46] Sannyal A, Zhang Z Q, Gao X F, Jang J 2018 *Comput. Mater. Sci.* **154** 204
- [47] Zhang X M, Yu Z M, Wang S S, Guan S, Yang H Y, Yao Y G, Yang S Y 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 15224
- [48] Zhang G R, Wang Z Y, Wang Y X, Huang C L, Hu J P 2023 *Journal of Jiangxi University of Water Resources and Electric Power* **42** 108 (in Chinese) [张根瑞, 王章寅, 王运新, 黄春来, 胡军平 2023 江西水利电力大学学报 **42** 108]
- [49] Hu J P, Wang Z Y, Zhang G R, Liu Y, Liu N, Li W, Li J W, Ouyang C Y, Yang S Y 2021 *Chin. Phys. B* **30** 046302
- [50] Wang D S, Gao Y, Liu Y H, Jin D, Gogotsi Y, Meng X, Du F, Chen G, Wei Y J 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 13025
- [51] Hu J P, Xu B, Ouyang C Y, Yang S Y, Yao Y G 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 24274
- [52] Fan K, Ying Y R, Li X Y, Luo X, Huang H T 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 18207

[53] Winter M, Besenhard J O, Spahr M E, Novák P 1998 *Adv. Mater.* **10** 725

[54] Tarascon J-M, Armand M 2001 *Nature* **414** 359

[55] Guo Z Y, X Z, Xie F, Jiang J L, Zheng K T, Alabidun S, Crespo-Ribadeneyra M,

Hu Y S, Au H, Titirici M-M 2023 *Adv. Mater.* **35** 2304091

录用稿件，非最终出版稿

Synergistically-Driven High-Performance Lithium/Sodium Storage in Fe/Co-Doped Graphene Enabled by a Boron-Anchoring Strategy*

HU Junping^{1)2)†} CHEN Shuo¹⁾²⁾ DAI Boyang¹⁾²⁾ ZHANG Ruixue¹⁾²⁾ DUAN Huixian¹⁾²⁾

TIAN Juncheng¹⁾²⁾ LIANGN Sisi³⁾ HUANG Chunlai¹⁾²⁾ LIU Yu¹⁾²⁾ LV Ying¹⁾²⁾

WAN Lijia¹⁾²⁾ OUYANG Chuying^{4)‡}

1) (Nanchang Key Laboratory of Photoelectric Conversion and Energy Storage Materials, Jiangxi

University of Water Resources and Electric Power, Nanchang 330099, China)

2) (School of Science, Jiangxi University of Water Resources and Electric Power, Nanchang 330099,

China)

3) (School of Physics, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

4) (Department of Physics, Laboratory of Computational Materials Physics, Jiangxi Normal University,

Nanchang 330022, China)

Abstract

Against the backdrop of the accelerating transformation of the global energy system, electrochemical energy storage devices are facing increasingly stringent demands in terms of energy density, safety, cycle life, and cost. These challenges have placed existing ion battery technologies, particularly their anode materials, in a critical bottleneck where further performance improvements are approaching physical limits. To address this issue, this study proposes a strategy

utilizing boron-anchored iron/cobalt dual-atom doped graphene (Fe-Co-B/G), designed to synergistically enhance the overall electrochemical performance of the material. Systematic validation and predictive analysis of its chemical properties were conducted using first-principles calculations based on density functional theory.

The computational results reveal that no imaginary frequencies are present in the phonon spectrum, confirming the dynamic stability of the material in its ground state. Furthermore, molecular dynamics simulations performed at 500 K for 20 ps show no structural dissociation or reconstruction, providing strong evidence of its excellent thermal stability. Single-point energy calculations for lithium and sodium atoms at three potential adsorption sites—top, bridge, and hollow—on the material surface identified the hollow site above the B₂FeCo quadrangular ring as the most stable adsorption position. This conclusion is further supported by Bader charge analysis and differential charge density maps, which reveal significant charge transfer between the adsorbed atoms and the substrate. Based on multi-site adsorption calculations, the theoretical specific capacities of Fe-Co-B/G for lithium and sodium were both determined to be 1207 mAh/g, substantially exceeding those of many conventional anode materials. Additionally, the diffusion pathways and energy barriers for lithium and sodium atoms on the material surface were investigated

using the climbing image nudged elastic band method. The results demonstrate low diffusion barriers—0.26 eV for lithium and 0.50 eV for sodium—indicating superior ion transport kinetics essential for high-rate performance.

In summary, Fe-Co-B/G exhibits a combination of advantageous properties, including robust structural stability, fast ion diffusion, high theoretical capacity, and good electrical conductivity, positioning it as a highly promising anode material for next-generation high-performance lithium/sodium-ion batteries. The theoretical predictions presented in this study provide a solid scientific foundation and offer broad prospects for subsequent experimental synthesis, device fabrication, and comprehensive electrochemical performance evaluation of this novel material system.

Keywords: First-principles calculations; Diatomic doping; Lithium/sodium-ion batteries; Anode materials

PACS: 71.15.Mb, 73.22.Pr, 74.62. Dh, 82.47.Aa

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12264029) and Jiangxi Province Natural Science Foundation (Grant No. 20242BAB25033).

† Corresponding author. E-mail: jphu@nit.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: cyouyang@nit.edu.cn