物理学报 Acta Physica Sinica

Chinese Physical Society

Institute of Physics, CAS

# 超电容储能电极材料的密度泛函理论研究

徐强　司雪　佘维汉　杨光敏

# Density functional theory study of supercapacitor for energy storage electrode materials

Xu Qiang　Si Xue　She Wei-Han　Yang Guang-Min

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 70, 107301 (2021)　DOI: 10.7498/aps.70.20201988

在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.70.20201988

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**

Fe掺杂GaN光电特性的第一性原理研究

First-principles study on the optical properties of Fe-doped GaN

物理学报. 2018, 67(10): 107102　https://doi.org/10.7498/aps.67.20172290

第一性原理研究Mn和Cu掺杂六钛酸钾(K2Ti6O13)的电子结构和光学性质

First-principles study of electronic structures and optical properties of Mn and Cu doped potassium hexatitanate (K2Ti6O13)

物理学报. 2018, 67(6): 067101　https://doi.org/10.7498/aps.67.20172356

碱金属和碱土金属掺杂二维GaN材料电磁特性的第一性原理计算

First-principles study of magnetic properties of alkali metals and alkaline earth metals doped two-dimensional GaN materials

物理学报. 2019, 68(23): 237303　https://doi.org/10.7498/aps.68.20191246

Ga, Ge, As掺杂对锂离子电池正极材料$Li_2CoSiO_4$的电化学特性和电子结构影响的第一性原理研究

First-principles study of effects of Ga, Ge and As doping on electrochemical properties and electronic structure of $Li_2CoSiO_4$ serving as cathode material for Li-ion batteries

物理学报. 2019, 68(18): 187101　https://doi.org/10.7498/aps.68.20190503

掺杂对金属-MoS2界面性质调制的第一性原理研究

First principles investigation of the tuning in metal-MoS2 interface induced by doping

物理学报. 2017, 66(11): 118201　https://doi.org/10.7498/aps.66.118201

Be, Mg, Mn掺杂$CuInO_2$形成能的第一性原理研究

The first-principle study on the formation energies of Be, Mg and Mn doped $CuInO_2$

物理学报. 2019, 68(10): 106102　https://doi.org/10.7498/aps.68.20182255

# 超电容储能电极材料的密度泛函理论研究*

徐强[1)] 司雪[2)] 佘维汉[2)] 杨光敏[2)†]

1) (长春工程学院勘察与测绘工程学院, 长春 130021)

2) (长春师范大学物理学院, 长春 130032)

(2020 年 11 月 25 日收到; 2021 年 2 月 24 日收到修改稿)

由于量子限域效应和态密度的限制, 石墨烯、硅烯等二维材料的量子电容在费米能级附近趋近于零. 基于密度泛函理论的第一性原理研究发现, 掺杂和吸附使石墨烯等二维电极材料的电子结构得以有效的调制, 它促进狄拉克点附近局域电子态的形成和/或费米能级的移动, 从而使量子电容得到了提高. 比较 Ti (Au, Ag, Cu, Al) 和 3-B (N, P, S) 掺杂单空位石墨烯 (硅烯, 锗烯) 的量子电容, 发现 3-N 掺杂单空位石墨烯和 Ti 原子吸附单空位硅烯、锗烯的量子电容明显得到了提升, 量子电容分别为 118.42 μF/cm$^2$, 79.84 μF/cm$^2$ 和 76.54 μF/cm$^2$. 另外还研究了 3-N 掺杂三种烯类的浓度效应, 随掺杂浓度的增加, 量子电容呈增加趋势. 通过研究各掺杂体系的热力学稳定性问题, 发现 Ti 是最稳定的吸附原子, 因为 Ti 和 C 原子之间可以形成强键. 在 B, N, P, S 掺杂单空位硅烯和锗烯中, S 是最稳定的掺杂原子, 而对于石墨烯, N 掺杂的形成能最低, 量子电容最高. 上述二维电极材料的理论模拟计算为超级电容器和场效应晶体管中的实际应用做出了探索性的工作.

**关键词:** 量子电容, 二维电极材料, 掺杂, 第一性原理

**PACS:** 73.20.At, 81.05.ue **DOI:** 10.7498/aps.70.20201988

## 1 引 言

随着全球能源危机和环境污染的加剧、便携式电子设备的流行和新型动力交通工具的高速发展, 人类社会迫切需要开发洁净、可持续和可再生能源. 在这一时代背景下, 研制了超级电容器—一种新型的绿色环保储能装置[1]. 高功率、长寿命、高可靠性皆为双电层超级电容器所具备的优点, 其在诸多方面都具有很好的应用前景, 比如新能源、电子器件、电动车等. 如今, 空客 A380 客机紧急舱门的电源就是利用了双电层超级电容器的机理, 这有力地证明了其高可靠性特点[2]. 石墨烯等二维电极材料成为双电层超级电容器典型电极材料的主要原因是其比表面积大, 与电解质离子快速吸脱附的能力强[3]. 但是, 其能量密度远低于锂离子电池 (> 100 Wh/kg). 因此, 近年来的科研工作者们对石墨烯结构的优化以及寻找新型二维电极材料方面, 展现出浓厚的兴趣. 为了提高能量密度, 尝试调制其电子结构从而获得更高的总界面电容.

总界面电容 ($C_{\mathrm{T}}$)[4,5] 可以通过下述公式来表示: $1/C_{\mathrm{T}} = 1/C_{\mathrm{Q}} + 1/C_{\mathrm{D}}$, 其中 $C_{\mathrm{Q}}$ 和 $C_{\mathrm{D}}$ 分别表示量子电容、双电层电容, 可看出总界面电容同时受 $C_{\mathrm{Q}}$ 和 $C_{\mathrm{D}}$ 两个物理量的制约, $C_{\mathrm{T}} < \min(C_{\mathrm{Q}}, C_{\mathrm{D}})$. 由于量子限域效应和较小态密度的限制, 石墨烯、硅烯等二维电极材料在对体系充电时, 需要显著移动费米能级才能使材料积累一定数量的载流子. 如果把这个过程与外部电路做对比, 它就是量子电容, 也可以当作一个串联的电容. 石墨烯等二维电极材料在费米能级附近量子电容接近于零. 相对于

* 吉林省科技厅项目 (批准号: YDZJ202101ZYTS158)、长春工程学院自然科学基金 (批准号: 320190005)、吉林省教育厅科研项目 (批准号: JJKH20200828KJ) 和长春师范大学自然科学基金 (批准号: 001010) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: 249138087@qq.com

© 2021 中国物理学会 Chinese Physical Society 

双电层电容, 量子电容有很大的提升空间. 可以通过掺杂, 引入缺陷等显著移动费米能级或增加费米能级附近的电子局域态以提高量子电容. 一直以来科研工作者们对 $C_{\mathrm{Q}}$ 贡献的忽视造成了部分实验现象无法得到解释, 也缺少在微观机制方面对提高总界面电容的理解.

因为大家经常忽略量子电容的贡献, 因此提高石墨烯基材料中的总界面电容不能仅通过提高比表面积的方式来实现, 前期中双电层超级电容器的储能与其比表面积呈线性增加的趋势, 随之就出现了瓶颈问题[6]. N 掺杂是石墨烯改性中最常见的掺杂元素并导致了总界面电容的提高, 但微观机理不清晰, 普遍认为双电层电容的增加是由于石墨烯在经过 N 掺杂后同电解液中的碱金属原子之间键能的增强, 因此更多的碱金属离子被吸引过来, $C_{\mathrm{D}}$ 的提升是促成 $C_{\mathrm{T}}$ 提高的主要原因, 并未提及量子电容的贡献[7–9]. 然而, 基于第一性原理计算发现, 石墨烯费米能级的位置可通过 N 掺杂而得到改变, 同时可以有效地提升量子电容, 但是在有机离子电解液中 N 掺杂对双电层电容的贡献几乎为零[10], 因此量子电容是改善总界面电容的主要因素.

二维电极材料近年来发展迅猛, 石墨烯、硅烯、锗烯、二硫化钼和 MXene 等典型的二维层状材料受到了人们的极大关注. 硅烯、锗烯具有类似于石墨烯的六角单层结构, 是二维量子材料中冉冉升起的新星. 目前, 硅烯、锗烯已经以多种形式在实验中被成功制备[11,12]. 但是研究硅烯、锗烯的量子电容方面的内容还鲜有报道. 根据以往研究发现, 作为类石墨烯材料的硅烯、锗烯也是双电层超级电容器潜在的电极材料[13,14]. 相对石墨烯而言, 硅烯和锗烯的质量比量子电容和面积比量子电容中谁具有明显的优势还存在一些未知. 本文旨在研究双电层超级电容器能量密度低的问题, 拟对二维双电层电极材料进行结构优化设计. 对比三种典型二维电极材料石墨烯、硅烯和锗烯的量子电容, 并拟合了 3-N 掺杂单空位石墨烯的总界面电容. 研究发现, 改善二维电极材料的量子电容是开发高性能双电层超级电容器的设计思路.

## 2 理论模拟计算

所有的理论模拟计算都是通过 VASP[15] 软件包来实现, 采用基于 DFT 下的 PAW 方法[16]. 相互作用的电子交换关联能通过广义梯度近似下的 Perdew-Burke-Ernzerhof[17] 泛函来表示. 为了确保总能量收敛在 1 meV/atom, 截止能选取 450 eV. 用 Monkhorst-Pack 方法选取布里渊区中的 $K$ 点, 自旋计算考虑在内. 基于石墨烯、硅烯、锗烯原胞, 采用包括 2 × 2, 3 × 3, 4 × 4, 5 × 5, 6 × 6 的不同大小的超胞模型. 本文模拟了 Ti, Au, Ag, Cu, Al 金属原子的吸附和 B, N, P, S 非金属原子的掺杂效应. 为了避免层与层间的相互作用, 在所有超胞的计算中, $Z$ 轴方向的真空层选取为 18 Å. 24 × 24, 16 × 16, 12 × 12, 10 × 10, 6 × 6 的 $\Gamma$ 中心的 $K$-点网格分别对应于 2 × 2, 3 × 3, 4 × 4, 5 × 5, 6 × 6 大小的超胞.

在公式 $\mu_{\mathrm{F}} = \mathrm{e}\Phi$ 中, $\mu_{\mathrm{F}}$ 为电化学电势, e 是一个电子的电量, $\Phi$ 为局部电势, 其中 $\mu_{\mathrm{F}}$ 与 $\Phi$ 成正比关系. (1) 式可表示电极上的多余电荷密度[14]:

$$\Delta Q = \int_{-\infty}^{+\infty} D(E)[f(E) - f(E - \mathrm{e}\Phi)]\mathrm{d}E, \tag{1}$$

其中 $E$ 是费米能级 $E_{\mathrm{F}}$ 的相对能量; $D(E)$ 为态密度; $f(E)$ 是费米-狄拉克分布函数. 在公式 $C_{\mathrm{Q}} = \mathrm{d}Q/\mathrm{d}\Phi$ 中, $C_{\mathrm{Q}}$ 表示量子电容, $Q$ 为电荷密度, $\Phi$ 是局域电势. 基于 (1) 式, 量子电容 $C_{\mathrm{Q}}$ 的表示方法可改写为

$$C_{\mathrm{Q}} = \mathrm{e}^2 \int_{-\infty}^{+\infty} D(E) F_{\mathrm{T}}(E - \mathrm{e}\Phi)\mathrm{d}E, \tag{2}$$

其中 $F_{\mathrm{T}}(E)$ 为热展宽函数, 表示为

$$F_{\mathrm{T}}(E) = (4k_{\mathrm{B}}T)^{-1}\mathrm{sech}^2(E/2k_{\mathrm{B}}T), \tag{3}$$

其中 $k_{\mathrm{B}}$ 为玻尔兹曼常数, 计算中温度 $T$ 设置为室温, 即 300 K. 态密度 $D(E)$ 可采用线性插值方法对其进行高精度的修正.

在本征锗烯 (硅烯、石墨烯) 上吸附金属原子, 以锗烯为例, 其吸附能由下式定义:

$$\Delta E_{\mathrm{ad}}(x) = E_{\text{Ger-m}}(x) - n\mu_{\mathrm{Ge}} - E_{\mathrm{m}}, \tag{4}$$

其中 $E_{\text{Ger-m}}$ 为金属原子在本征锗烯上吸附的总能量; $x$ 代表不同的金属原子吸附在本征锗烯 (硅烯、石墨烯) 上的结构体系; $n$ 代表本征锗烯不同大小的超胞结构中 Ge 原子的个数; $\mu_{\mathrm{Ge}}$ 和 $E_{\mathrm{m}}$ 分别是本征锗烯中一个 Ge 原子的能量和一个金属原子的能量. 在单空位锗烯上吸附金属原子的吸附能由以下公式计算:

$$\Delta E_{\mathrm{ad}}(x) = E_{\text{SV-Ger-m}}(x) - E_{\text{SV-Ger}} - E_{\mathrm{m}}, \tag{5}$$

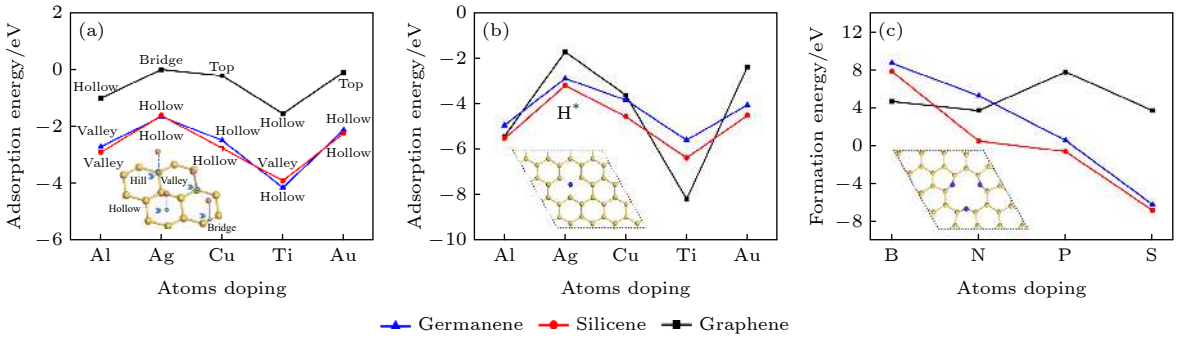


图 1 (a), (b) 金属原子分别在本征和单空位锗烯 (硅烯, 石墨烯) 上的最稳定吸附位置的吸附能, 掺杂浓度为 3.1%; (c) 单空位锗烯 (硅烯, 石墨烯) 掺杂 3-B (N, P, S) 原子的形成能, 掺杂浓度 9.3%

Fig. 1. (a), (b) The adsorption energies of adsorbing metal atoms in the strongest position on pristine and single-vacancy germanene (silicene, graphene) with thedoping concentration of 3.1%; (c) the formation energy of single-vacancy germanene (silicene, graphene) doped with triple-B (N, P, S) with the doping concentration of 9.3%.

其中 $E_{\text{SV-Ger}}$ 和 $E_{\text{SV-Ger-m}}$ 分别是单空位锗烯吸附金属原子前后的总能量.

$$\Delta E_{\text{3-N(B,P,S)}}(x) = E_{\text{df-G}}(x) - (n-3)\mu_{\text{C}} - 3\mu_{\text{N(B,P,S)}}, \tag{6}$$

其中 $\Delta E_{\text{3-N(B, P, S)}}(x)$ 为图 1(c) 中 3-N (B、P、S) 非金属原子掺杂单空位石墨烯的形成能; $E_{\text{df-G}}(x)$ 表示掺杂单空位石墨烯的总能量; $n$ 表示各结构中原子总数; $\mu_{\text{C}}$ 是本征石墨烯中一个 C 原子的能量; $\mu_{\text{N}}$, $\mu_{\text{B}}$, $\mu_{\text{P}}$, $\mu_{\text{S}}$ 分别是根据 $N_2$, $B_{12}$, $P_4$ 和 $S_8$ 体系计算得出的单个原子的能量. 由于它们是 N, B, P, S 原子的低能态, 因此将它们作为参考态. 所有计算都是基于超胞 $P(4 \times 4)$ 展开.

## 3 结果与讨论

表 1 和表 2 分别为本征和单空位石墨烯、硅烯、锗烯上以不同位置吸附 Al (Ag, Cu, Ti, Au) 金属原子的吸附能, 及 3-B (N, P, S) 原子掺杂单空位石墨烯、硅烯、锗烯的形成能. 对比表 1 和表 2 中数据可得出, Al, Ag, Cu, Ti 和 Au 以最稳定的位置分别吸附在本征石墨烯、硅烯和锗烯上, 如图 1(a) 所示. 从图 1(a) 中可以看出石墨烯的中心位是 Ti 原子最稳定吸附位置. 对于硅烯和锗烯, 这些金属原子的稳定吸附位相似, Ti 仍然是最稳定的吸附原子, 但是稳定的吸附位却不同, 分别为谷底和中心位[18]. 如图 1(b) 所示, 对于吸附在单空位石墨烯、硅烯、锗烯上的金属原子, 单空位是金属原子的最稳定吸附位置, Al, Ag, Cu, Ti 和 Au 原子在单空位锗烯上的吸附比在本征锗烯上的吸

表 1 在本征和单空位石墨烯、硅烯、锗烯上分别以不同位置吸附 Al, Ag, Cu, Ti 和 Au 金属原子的吸附能

Table 1. The adsorption energy of Al, Ag, Cu, Ti, Au adsorbed on pristine and single-vacancy graphene (silicene, germanene) with different configurations.

| System | $\Delta E_{\text{ad}}$ (eV) | Hill | Valley | Bridge | Hollow | $H^*$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Graphene | Al | –0.888 | — | –0.902 | –1.012 | –5.399 |
| | Ag | 0.035 | — | –0.001 | 0.011 | –1.695 |
| | Cu | –0.220 | — | –0.217 | –0.057 | –3.599 |
| | Ti | –1.075 | — | –0.827 | –1.544 | –8.159 |
| | Au | –0.096 | — | –0.082 | –0.073 | –2.359 |
| Silicene | Al | –2.794 | –2.907 | — | –2.573 | –5.502 |
| | Ag | –0.991 | –1.313 | –1.244 | –1.616 | –3.182 |
| | Cu | –1.549 | –2.368 | — | –2.764 | –4.538 |
| | Ti | –3.694 | –3.907 | — | –3.893 | –6.348 |
| | Au | –1.843 | — | –1.933 | –2.238 | –4.486 |
| Germanene | Al | –1.815 | –2.716 | — | –2.520 | –4.908 |
| | Ag | –0.984 | –1.322 | — | –1.650 | –2.869 |
| | Cu | –1.377 | –2.091 | — | –2.489 | –3.812 |
| | Ti | –3.569 | –3.968 | — | –4.144 | –5.565 |
| | Au | –1.636 | –1.700 | –1.818 | –2.113 | –4.020 |

表 2 在单空位石墨烯、硅烯、锗烯上掺杂 3-B(N, P, S) 原子的形成能

Table 2. The formation energy of triple-B (N, P, S) doped single-vacancy graphene (silicene, germanene).

| System | $\Delta E_{\text{f}}$ (eV) | B | N | P | S |
|---|---|---|---|---|---|
| Graphene | | 4.663 | 3.735 | 7.773 | 3.708 |
| Silicene | | 7.825 | 0.503 | –0.590 | –6.759 |
| Germanene | | 8.684 | 5.256 | 0.575 | –6.149 |

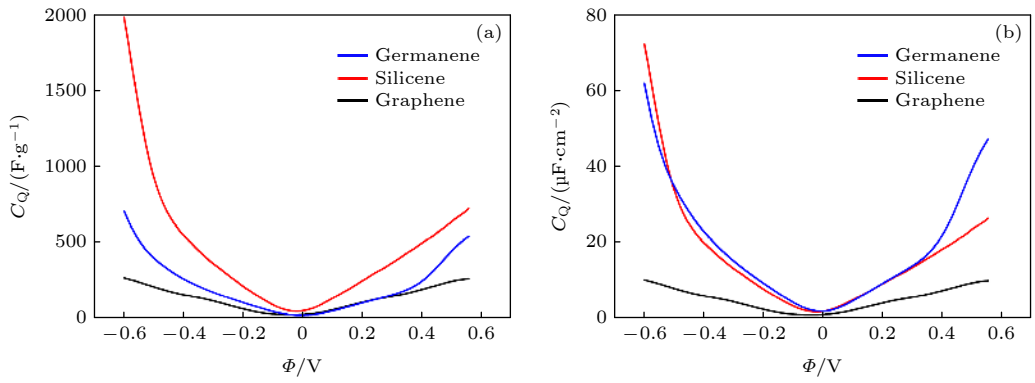


图 2 (a), (b) 分别为本征石墨烯、硅烯、锗烯的质量比量子电容, 面积比量子电容 (锗烯: 1 μF/cm$^2$ = 11.48 F/g, 硅烯: 1 μF/cm$^2$ = 27.37 F/g, 石墨烯: 1 μF/cm$^2$ = 26.3 F/g)

Fig. 2. (a), (b) calculated specific quantum capacitance ($C_Q$), areal $C_Q$ vs. potential drop of pristine graphene, siliceneand germanene. (For germanene 1 μF/cm$^2$ = 11.48 F/g, silicene 1 μF/cm$^2$ = 27.37 F/g, and graphene 1 μF/cm$^2$ = 26.3 F/g).

附稳定. 通过比较得出, 不论是本征还是单空位石墨烯 (硅烯, 锗烯), Ti 都是最稳定的吸附原子, 吸附能分别为–8.159 eV, –6.348 eV 和–5.565 eV, 这是由于 Ti 和 C(Si, Ge) 原子之间可以形成强键.

我们还考虑了单空位石墨烯、硅烯、锗烯掺杂 3-B(N, P, S) 的情况, 如图 1(c) 所示, 对硅烯和锗烯进行掺杂, 形成能的变化趋势相似, S 是最稳定的掺杂原子. 对于石墨烯来说, 几种不同掺杂原子的形成能几乎相近, S 掺杂的形成能最低.

图 2 显示了本征锗烯、硅烯、石墨烯的量子电容随电势变化的关系图. 根据图 2(b) 可知, 锗烯和硅烯面积比量子电容的增减趋势几乎同步, 还发现, 在低电势$|\Phi|$范围内, 锗烯和硅烯的量子电容近乎是石墨烯量子电容的两倍. 但是, 质量比电容与面积比电容的变化趋势不同, 如图 2(a) 所示. 硅的相对原子质量是碳的两倍, 只有锗的二分之一. 根据碳、硅、锗的原子间距不同, 可计算出石墨烯、硅烯、锗烯的比表面积分别为 2630 m$^2$/g, 2738 m$^2$/g 和 1148 m$^2$/g. 从而得出三者的质量比电容大小关系为: 硅烯 > 锗烯 > 石墨烯, 如图 2(a) 所示. 当电势小于–0.5 V 时, 硅烯和锗烯的量子电容急剧增加, 这与石墨烯变化趋势有所不同, 在狄拉克点附近发现它们的量子电容趋近于零, 量子电容随着电势$|\Phi|$的增加而增加, 其归因于在狄拉克点附近的线性色散. 另外, 根据公式 $C_Q \propto v_F^{-2}$, 量子电容随着费米速度的增大而减小. 由于石墨烯的费米速度是大于硅烯和锗烯[19], 所以根据上述公式可知, 石墨烯的量子电容远小于硅烯和锗烯的量子电容.

计算了单空位石墨烯、硅烯、锗烯吸附金属原子 Ti, Cu, Au, Ag 和 Al 的量子电容, 如图 3(a)—(c) 所示, 通过对比发现 Cu 吸附石墨烯的量子电容最高, Ti 吸附硅烯和锗烯后, 量子电容显著提升. 同时, 还计算了单空位石墨烯、硅烯和锗烯掺杂 3-B (N, P, S) 的量子电容, 通过对比, 发现 3-N 掺杂单空位石墨烯的量子电容最高, 如图 3(d)—(f) 所示.

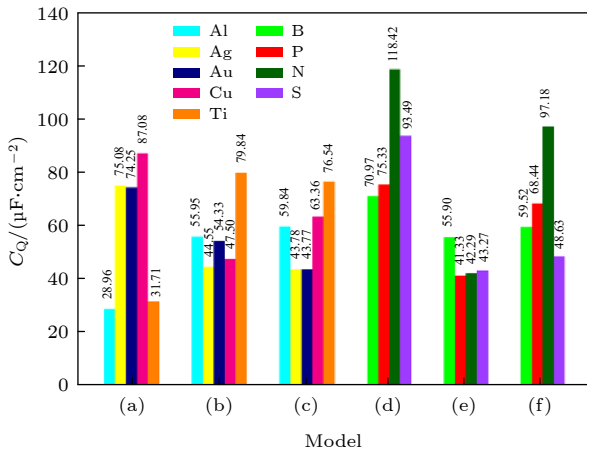


图 3 (a)—(c) 单空位石墨烯 (硅烯, 锗烯) 吸附 Ti (Cu, Au, Ag, Al) 和 (d)—(f) 3-B (P, N, S) 掺杂单空位石墨烯 (硅烯, 锗烯) 量子电容最大值的变化趋势图

Fig. 3. (a)–(c) Change trend chart of the maximum value of $C_Q$ for Ti (Cu, Au, Ag and Al) adsorbed single-vacancy grapheme (silicene, germanene), and (d)–(f) 3-B (P, N, S)-doped single-vacancy grapheme (silicene, germanene).

在单空位石墨烯 (硅烯, 锗烯) 分别吸附 Ti, Au, Ag, Cu, Al 体系中, 拟合了其中最高的量子电容与电势的关系图, 分别为 Cu 吸附单空位石墨烯和 Ti 吸附单空位硅烯和锗烯, 量子电容分别为 87.08 μF/cm$^2$, 79.84 μF/cm$^2$ 和 76.54 μF/cm$^2$, 如图 4(a) 所示. 分析量子电容提高的原因, 以 Ti 吸附单空位硅烯为例, 从图 5(a) Ti 掺杂单空位硅烯

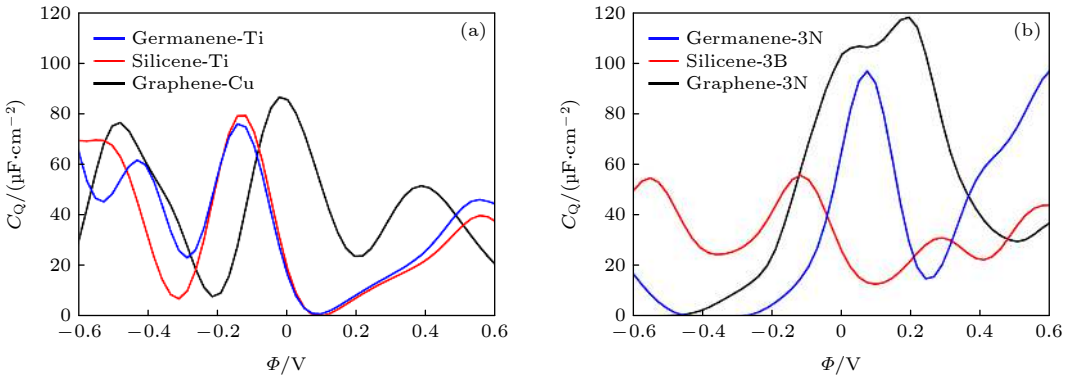


图 4 (a) 单空位石墨烯 (硅烯, 锗烯) 吸附 Ti, Au, Ag, Cu, Al 体系中, 最高的量子电容与电势的关系图, 掺杂浓度为 3.1%; (b) 单空位石墨烯 (硅烯, 锗烯) 掺杂三个 B, N, P, S 原子体系中, 最高的量子电容-电势关系图, 掺杂浓度为 9.3%

Fig. 4. (a) Under the condition of doping concentration of 3.1%, the calculated quantum capacitance of single-vacancy grapheme (silicene, germanene) adsorbed withTi, Au, Ag, Cu, Al with the best properties, as a function of local electrode potential ($\Phi$); (b) $C_Q$ of single-vacancy germanene (silicene, graphene) doping with triple-B (N, P, S)with the best properties, under the condition of doping concentration of 9.3%.

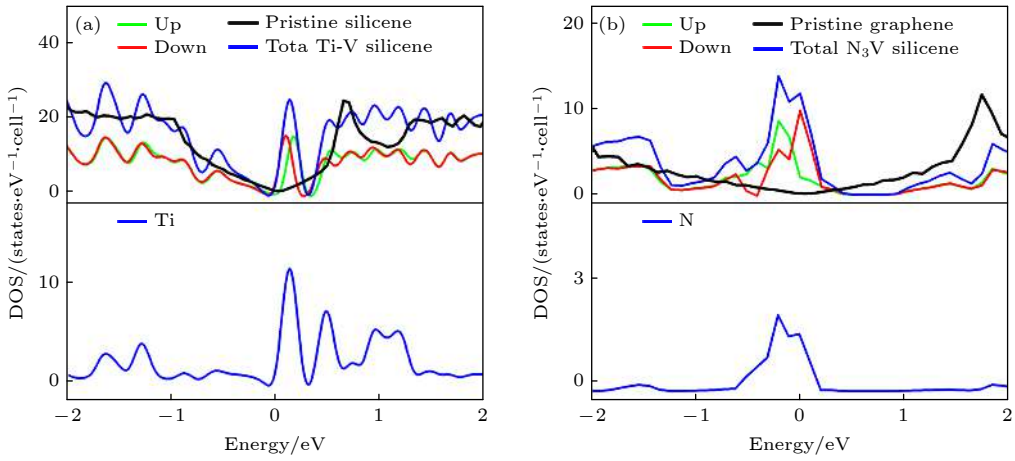


图 5 (a) Ti 掺杂单空位硅烯浓度的态密度 (DOS) 和局域态密度 (LDOS) 图, 掺杂浓度为 3.1%; (b) 3-N 原子掺杂单空位石墨烯的态密度 (DOS) 和局域态密度 (LDOS) 图, 掺杂浓度为 9.4%

Fig. 5. Density of states (DOS) and local density of states (LDOS) of adsorbed Ti atoms on single-vacancy silicene with Ti concentration3.1%, and (b) triple N-doping single-vacancy grapheme with N concentration 9.4%.

浓度的态密度 (DOS) 和局域态密度 (LDOS) 图可看出, Ti 的吸附导致硅烯费米能级附近引入局域态, 导致硅烯能带发生劈裂, Ti 的 3d 轨道导致态密度自旋向上和自旋向下态之间的对称性在费米能级附近被破坏, Ti 的 3d 轨道的能级与局域缺陷态的能级比较匹配. 从 Ti 吸附单空位硅烯, 我们可看出, 量子电容得到了提高归因于费米能级附近局域态的形成.

单空位石墨烯 (硅烯, 锗烯) 分别掺杂三个 B, N, P, S 原子体系中, 最高的量子电容-电势关系图, 分别为 3-B 掺杂单空位硅烯, 3-N 掺杂单空位石墨烯、锗烯. 其中 3-N 掺杂单空位石墨烯量子电容最高, 达 118.42 μF/cm$^2$ (0.21 V), 如图 4(b) 所示, 分析此体系量子电容提升的原因, 从态密度 (*DOS*) 和局域态密度 (LDOS) 图 5(b) 中可看出, 由于三个相邻的 N 原子的耦合, N 原子的孤对电子态被破坏, N 原子的贡献导致费米能级附近形成了局域电子态, 从而导致量子电容的提高.

采取调整石墨烯超胞中 C 原子与 3-N + 空位比例的方法来改变 N 掺杂的浓度. 根据模型图 1(c) 可知, 掺杂的 N 原子两两相邻. N 原子之间发生的耦合会促使孤对电子态被破坏, 局域电子态于费米能级附近形成, 提高了量子电容. 当 N 原子的掺杂浓度为 1.85% 时, 量子电容的最大值为 47.38 μF/cm$^2$; 当掺杂浓度增加到 16.7% 时, 量子电容增加到 142.8 μF/cm$^2$. 由图 6(a) 可知, 量子电容的增加是

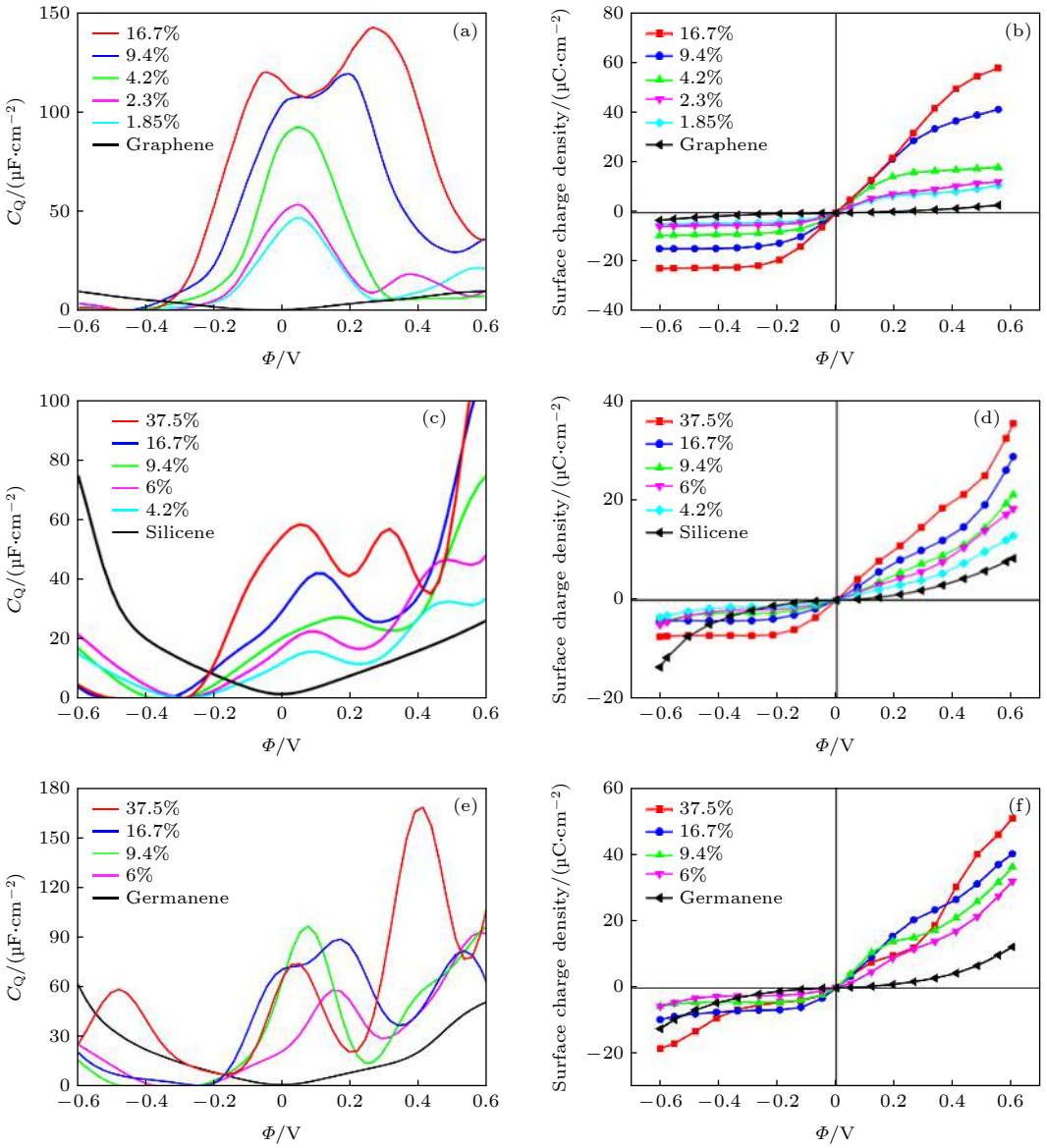


图 6 (a)—(f) 不同掺杂浓度的单空位石墨烯 (硅烯, 锗烯) 掺杂三个 N 原子的量子电容以及表面电荷密度-电势的关系图

Fig. 6. (a)–(f)Calculated quantum capacitance and surface charge vs. potential drop of 3 N-doping single-vacancy grapheme (silicene, germanene) with different concentration, as a function of local electrode potential ($\Phi$).

由于小电势范围内局域电子态的形成. 图 6(b) 为石墨烯掺杂 N 原子的不同浓度的表面电荷密度-电势关系图. 由图 6 可知, 在正电势下电荷密度明显提高. 我们也研究了 3-N 掺杂单空位硅烯的浓度效应, 如图 6(c) 所示, 量子电容的局部最小值对应的电势随着 N 掺杂浓度的增加移动了约 0.3—0.5 V. 当 N 掺杂浓度为 4.2% 时, 量子电容的最大值为 15.94 μF/cm$^2$; 当浓度增加到 37.5%, 零电势附近的量子电容也增至 58.68 μF/cm$^2$. 这是由于在小电势范围内, 费米能级的下移和附近的能带重组促使了量子电容的提升. 图 6(d) 代表不同浓度的硅烯掺杂 N 原子的表面电荷密度-电势的关系图, 可看出正电势下电荷密度明显增强. 图 6(e) 和图 6(f) 分别为单空位锗烯掺杂 3 个 N 原子的关系图, 随着浓度从 6% 增加到 37.5%, 量子电容的极大值分别从 58.7 μF/cm$^2$ (0.144 V) 增加到 168.3 μF/cm$^2$ (0.408 V). 显然, 局域态导致了低电势下量子电容的增加. N 掺杂在正电势下整体电荷积累效果最佳.

通过对比图 3, 发现 3-N 掺杂单空位石墨烯的量子电容最高, 因此选择 3-N 掺杂单空位石墨烯电极材料做进一步的研究, 如图 7 所示. 3-N 掺杂单空位石墨烯和本征石墨烯的总界面电容 $C_T$ 与 $C_Q$ 和 $C_D$ 之间存在这样一个关系, $1/C_T = 1/C_Q + 1/C_D$, 通过在 1 M NaCl 的水溶液中利用经典分子

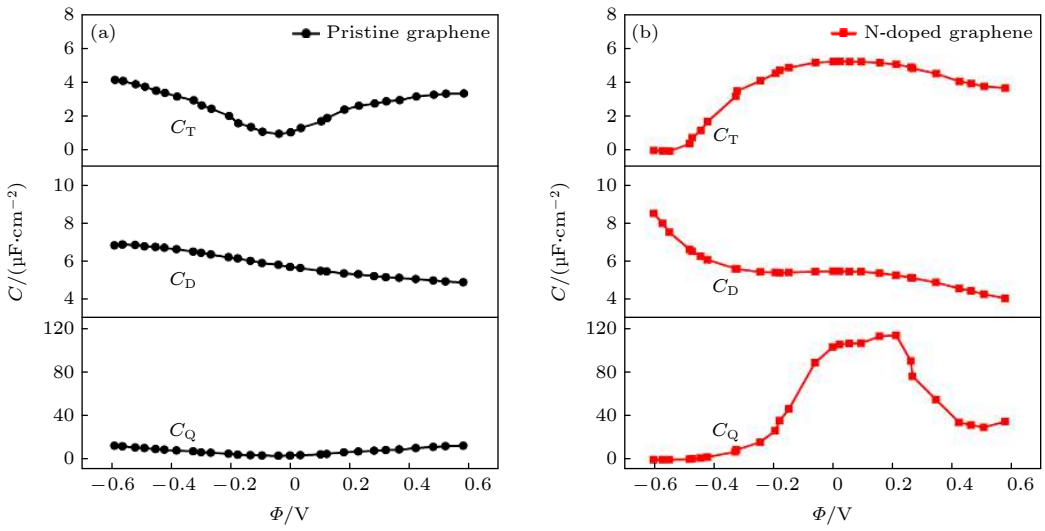


图 7 本征石墨烯和石墨烯掺杂 3-N 原子的总界面电容, 双电层电容以及量子电容. 双电层电容是根据经典分子动力学模拟获得, 模拟条件为 1 M NaCl 水性电解液[20]

Fig. 7. The capacitance of triple-N doped with graphene and pristine grapheme, including quantum capacitance ($C_Q$), electric double-layer capacitance ($C_D$) and total interfacial capacitance($C_T$).The $C_D$ is obtained by classical MD simulation under the condition of 1 M NaCl aqueous electrolyte[20].

动力学模拟计算获得了双电层电容 $C_D$[20], 通过上面的串联公式拟合出 $C_T$, 得到了 $C_T$ 与电势的关系图, 与 $C_T$ 曲线相对比, 本征石墨烯的 $C_T$ 曲线是 U 字形. 而 3-N 掺杂单空位石墨烯的 $C_T$ 曲线高于本征石墨烯, 很明显这归因于 $C_Q$ 的提高. $C_D$ 对 $C_T$ 的贡献随着电势升高变得更加明显, 同时还发现在近期许多实验中也论证了在类石墨电极超级电容器中存在 U 型的 $C_T$ 曲线. 因为碳基电极材料的电子结构和浓度影响着 $C_Q$ 和 $C_D$ 在不同特定情况下会发生改变的特性, 比如其波峰波谷位置、最大值、最小值以及曲率等, 但这不影响我们的理论模拟计算结果的变化趋势与实验结果保持一致.

## 4 结 论

基于第一性原理, 通过对石墨烯, 硅烯, 锗烯掺杂和吸附, 研究了其热力学稳定性和量子电容. 研究发现在 Ti, Au, Ag, Cu 和 Al 吸附本征/单空位石墨烯 (硅烯, 锗烯) 体系中, Ti 对本征和单空位石墨烯都具有很强的吸附能力. 对于单空位烯类, 金属原子在单空位处形成强键, 显现出准金属性. 在 B, N, P, S 掺杂单空位石墨烯 (硅烯, 锗烯) 体系中, N 掺杂石墨烯的形成能最低, S 掺杂硅烯和锗烯的形成能最低. 通过比较单空位石墨烯 (硅烯, 锗烯) 吸附金属原子或掺杂非金属原子, 发现接近费米能级附近的电子态均被调制, 出现了电子态, 导致量子电容的提升. 金属原子吸附单空位烯类中, Ti 原子掺杂单空位烯类的量子电容提升比较显著. 3-N 掺杂单空位石墨烯具有最高的量子电容, 希望这些理论结果能够促进烯类电极材料在超级电容器和场效应晶体管方面的应用.

## 参考文献

[1] Yang Z, Zhang J, Kintner-Meyer MC, Lu X, Choi D, Lemmon JP, Liu J 2011 *Chem. Rev.* **111** 3577
[2] Simon P, Gogotsi Y 2008 *Nat. Mater.* **7** 845
[3] Premathilake D, Outlaw R A, Parler S G, Butler S M, Miller J R 2017 *Carbon* **111** 231
[4] Paek E, Pak A J, Kweon K E, Hwang G S 2013 *J. Phys. Chem. C* **11** 75610
[5] Zhang L L, Zhao X, Ji H, Stoller M D, Lai L, Murali S, Mcdonnell S, Cleveger B, Wallace R M, Ruoff R S 2012 *Energy Environ. Sci.* **5** 9618
[6] Stoller M D, Magnuson C W, Zhu Y W, Murali S, Suk J W, Piner R, Ruoff R S 2011 *Energy Environ. Sci.* **4** 4685
[7] Jeong H M, Lee J W S, Hin W H, Choi Y J, Shin H J, Kang J K, Choi J W 2011 *Nano Lett.* **11** 2472
[8] Singh V, Joung D, Zhai L, Das S, Khondaker S I, Seal S 2011 *Prog. Mater. Sci.* **56** 1178
[9] You B, Wang L, Yao L, Yang J 2013 *Chem. Commun.* **49** 5016
[10] Pak A J, Paek E, Hwang G S 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 19741
[11] Fleurence A, Friedlein R, Ozaki T, Kawai H, Wang Y, Yamada-Takamura Y 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 245501
[12] Chiappe D, Scalise E, Cinquanta E, Grazianetti C, Van den Broek B, Fanciulli, Houssa M, Molle A 2014 *Adv. Mater.* **26** 2096
[13] Yang G M, Zhang H Z, Fan X F, Zheng W T 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 6464

[14] Yang G M, Xu Q, Fan X F, Zheng W T 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 1903
[15] Kresse G, Furthmüller J 1996 *J. Comput. Mater. Sci.* **6** 15
[16] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
[17] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J, Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **4** 66671
[18] Sivek J, Sahin H, Partoens B, Peeters F M 2013 *Phys. Rev. B* **87** 085444
[19] De Padova P, Vogt P, Resta A, Avila J, Razado-Colambo I, Quaresima C, Ottaviani C, Bruhn T, Hirahara T, Shirai T, Hasegawa S, Asensio M C, Le Lay G 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 163106
[20] Zhan C, Zhang Y, Cummings P T, Jiang D R 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 4668

# Density functional theory study of supercapacitor for energy storage electrode materials*

Xu Qiang [1)] Si Xue [2)] She Wei-Han [2)] Yang Guang-Min [2)†]

1) (*College of Prospecting and Surveying Engineering*, *Changchun Institute of Technology*, *Changchun* 130021, *China*)

2) (*College of Physics*, *Changchun Normal University*, *Changchun* 130032, *China*)

( Received 25 November 2020; revised manuscript received 24 February 2021 )

**Abstract**

Double electric layer capacitor is a kind of supercapacitor with high power density, but has relatively low energy density. Improving the quantum capacitances of materials will be a new way to increase their total interface capacitances. We design a two-dimensional electrode material with a high specific capacity and stable crystal structure. Due to the quantum confinement effect and the density of states, the quantum capacitances of two-dimensional materials such as graphene and silicene approach to zero when they are near the Fermi level. On the basis of the first principles of density functional theory, doping and adsorption can effectively modulate the electronic structure of two-dimensional electrode material such as graphene. It promotes the formation of the local state of the electrode material near the Dirac point and/or the movement of the Fermi level, thereby improving the quantum capacitance. Compared with the quantum capacitance of Ti (Au, Ag, Cu, Al), and 3-B (N, P, S) doped single-vacancy graphene (silicene, germanene), the quantum capacitance of 3-N doped single-vacancy graphene and of Ti atom adsorbed single-vacancy silicene/germanene are both significantly improved, and their quantum capacitances are as high as 118.42 μF/cm$^2$, 79.84 μF/cm$^2$, and 76.54 μF/cm$^2$. The concentration effects of 3N-doped three kinds of alkenes are studied, and the results show that the quantum capacitance is enhanced with the doping concentration increasing. It is also found by studying the thermodynamic stability of the doped systems that Ti is the most stable adsorbed atom because of the strong bond between Ti atom and C atom. The S is the most stable doping atom in B, N, P, S doped single-vacancy silicene and germanene. For graphene, N doping has the lowest formation energy and the best quantum capacitance. This study intends to clarify the controversy regarding the energy storage enhancement of two-dimensional double-layer supercapacitor materials, and to improve the quantum capacitance. The research results provide the guidance for understanding the quantum effects caused by optimizing the structure of two-dimensional electrode material. The above theoretical calculation of the mentioned two-dimensional electrode material provides some research ideas for improving the low energy density of electric double-layer supercapacitors.

**Keywords:** quantum capacitance, two-dimensional electrode material, doping, first principles

**PACS:** 73.20.At, 81.05.ue **DOI:** 10.7498/aps.70.20201988

* Project supported by the Jilin Provinical Science and Technology Department Project, China (Grant No. YDZ J202101ZYTS158), the Natural Science Foundation of Changchun Institute of Technology, China (Grant No.320190005), the Science Research Program of Jilin Provincial Education Department of China (Grant No.JJKH20200828KJ), and the Natural Science Foundation of Changchun Normal University, China (Grant No. 001010).

† Corresponding author. E-mail: 249138087@qq.com