

Be 掺杂石墨双炔作为锂离子电池负极材料的第一性原理研究*

张妮妮¹⁾ 任娟^{1)†} 罗澜茜¹⁾ 刘平平²⁾

1) (西安工业大学基础学院, 西安 710023)

2) (长江师范学院材料科学与工程学院, 重庆 408100)

(2024 年 7 月 17 日收到; 2024 年 9 月 6 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 研究了 Be 在不同位置掺杂的石墨双炔作为锂离子电池负极材料的性能. 通过计算不同掺杂浓度下石墨双炔的形成能和内聚能, 表明 Be 掺杂的石墨双炔具有很好的实验合成前景. 更重要的是, 掺 Be 后的石墨双炔具有良好的导电性能. Be 掺杂的石墨双炔对单个锂的吸附能为 -4.22 eV, 相较于硼, 氮掺杂石墨双炔以及本征石墨双炔大幅度提升. 随着储锂数量的增加, 其对锂的吸附能依旧大于固体锂的内聚能, 并且平均开路电压在 $0-1$ V 之间, 充分保证了电池的安全性. 除此之外, 将储锂容量提升为 881 mAh/g, 是未掺杂石墨双炔的 1.14 倍, 是石墨的 2.36 倍. 同时, 锂在 Be 掺杂的石墨双炔上扩散性能也有所提升. 对于 C_{III} 位掺杂体系, 通过研究低锂浓度、中锂浓度、高锂浓度阶段的离子输运. 研究发现随着锂浓度的增大, 扩散势垒分别为 0.38 , 0.44 , 0.77 eV, 锂离子的移动变得困难, 但依然优于其他元素掺杂的石墨双炔. 综上所述, 铍掺杂石墨双炔作为优异的锂离子电池负极材料具有很大潜力.

关键词: 石墨双炔, 锂离子电池, 密度泛函理论

PACS: 73.30.+y, 82.47.Aa, 71.15.Mb

CSTR: 32037.14.aps.73.20240996

DOI: 10.7498/aps.73.20240996

1 引言

电池因其高功率密度和优异的倍率性能, 在储能系统中受到了广泛关注. 从离子电池的工作机制来看, 其性能的优劣与负极材料有很大的关系. 目前, 市场主流的负极材料是石墨, 尽管石墨在稳定性和导电性方面表现出色, 但其理论容量却仅有 372 mAh/g^[1]. 2004 年, Novoselov 等^[2] 首次使用机械剥离法成功制备了石墨烯. 这一成就激发了科研工作者对二维材料的研究热情. 石墨烯高的比表面积, 为锂离子的嵌入与脱出提供了极大的空间, 确保了负极材料在体积变化时的稳定性. 尽管石墨

烯作为锂离子电池负极材料的容量较石墨有所提高^[3], 但研究表明, 由于石墨烯与锂之间的相互作用较弱. 无论石墨烯上的锂浓度如何, 锂原子都可能形成团簇, 进一步发展成为枝晶. 这会显著降低电池的充放电效率, 使得石墨烯电池的容量较低且可逆性较差^[4-6]. 因此, 寻找新的具有高容量和高可逆性且低扩散势垒的电极材料依然是一项充满挑战的任务.

碳基材料, 由于碳原子不同的杂化方式, 其结构也丰富多样. 碳基材料包括石墨烯、石墨炔、碳纳米管、富勒烯等多种形态. 它们在物理、化学、电学、热学等方面展现出独特的性质, 因而被广泛应用于能源、催化、电子等领域. 例如, Baughman 等^[7]

* 西安市科技计划 (批准号: 21XKJZZ0029N) 和陕西省创新能力支撑计划-科技创新团队项目 (批准号: 2024RS-CXTD-13) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: renjuan@xatu.edu.cn

于 1987 年理论预测出的 sp 和 sp^2 杂化态的碳原子共同构成的石墨双炔 (graphdiyne, GDY). Li 等^[8] 于 2010 年首次采用交叉偶联反应方法, 成功在铜箔表面合成了面积可达 3.6 cm^2 的石墨炔薄膜. GDY 由碳-碳三键和苯环基团构成^[9], 并且具有直接带隙. 石墨双炔相较于石墨烯, 具有更加丰富的碳结构, 为其在材料科学和化学领域提供了更多的应用可能. 2013 年, Zhang 等^[10] 基于密度泛函理论的第一性原理方法, 对锂在石墨双炔单层中的能量和动力学特性进行了深入探讨. 研究发现, 锂离子可以在石墨双炔的多孔结构中实现面内和面外扩散, 扩散势垒为 $0.35\text{--}0.52\text{ eV}$. 在单层石墨双炔中, 锂的存储容量可以达到 LiC_3 的水平, 这一容量是传统石墨 (LiC_6) 的两倍. 虽然相较于石墨, 这一容量有所提升, 但仍未达到电动汽车领域所期望的标准. 据报道, 纯碳材料里掺杂一些异质原子, 可以提高其作为离子电池负极材料的性能. He 等^[11–13] 通过杂原子取代策略研究了氢^[11]、氟^[12]、氯^[13] 等杂原子对石墨双炔中锂储存的影响. 对于相对原子质量较低的 H, 其取代的 GDY (H-GDY) 具有 2553 mAh/g ($\text{C}_{24}\text{H}_6\text{Li}_{28}$) 的优异理论容量, 高于 Cl 取代的 GDY (Cl-GDY) 和 F 取代的 GDY (F-GDY) 的 1284 mAh/g ($\text{C}_{24}\text{Cl}_6\text{Li}_{24}$) 和 1867 mAh/g ($\text{C}_{24}\text{F}_6\text{Li}_{28}$). Shen 等^[14] 研究表明, 掺磷的 GDY (P-GDY) 的理论存储容量约为 1929 mAh/g . 2020 年, 曾雯^[15] 将硼、氮原子分别掺杂到石墨双炔中, 当掺杂硼原子时吸附能有所提高, 掺杂氮原子之后对其容量影响不大. 实验方面, Wang 等^[16] 在铜箔上合成不同厚度的 GDY 薄膜作为锂离子电池负极, GDY 基电极的电池在 1000 次循环后仍保持 420 mAh/g 的高比容量. 由于氮掺杂可以调节电子性质, 故利用其修饰是提高锂离子电池电化学性能的一种替代方法. Yang 等^[17,18] 在 2018 年通过实验手段研究发现, 随着 N-GDY 中原子 N 百分比的增大, 理论储锂容量逐渐增大, 其中最高可达 1965 mAh/g .

综上所述, 异质原子的引入可以改变碳基材料的化学性质, 调控其性能. 据文献^[19] 报道, 在实验中, Be 可以通过化学气相沉积 (CVD) 技术掺杂石墨烯. 并且, Be 和 C 元素之间存在很强的键合相互作用. 碳化铍 (Be_2C) 是一种硬质材料, 其可以在约 1173.15 K 下加热 Be 和 C 来得到^[20]. 通过 X 射线光电电子能谱分析, 证实了 Be_2C 的生成, 其中 Be 与石墨在室温^[21,22] 至 623 K ^[23] 温度范围内

发生了化学反应. 密度泛函理论计算报道, 由于大量的 Be 被吸收, 导致石墨中形成了 Be_2C ^[24]. 此外, 在 2023 年 Campbell 等^[25] 开发了一种生产高纯度 Be_2C 粉末. 理论方面, López-Urías 等^[26] 通过第一性原理计算并报道了 Be 可以掺杂在石墨、石墨烯、石墨烯纳米带, 研究为实验中将 Be 引入 sp^2 类石墨晶格提供了理论依据. 并且 Be 单掺杂比 B 单掺杂更能增强石墨烯的理论 Li/Na 存储容量^[27]. 除此之外, Be 在电荷转移 (p 型掺杂) 和调控石墨烯的电子结构方面远比 B 更有效^[19,20]. 据调研, 有关 Be 掺杂石墨双炔用作锂离子电池负极材料未见报道. 因此, 本文通过基于第一性原理密度泛函理论, 对 Be 掺杂石墨双炔作为锂离子电池负极材料进行了系统地研究; 重点研究 Be 掺杂石墨双炔后的几何结构和电子特性, 计算 Li 在掺杂体系的吸附能、能带结构及差分电荷密度, 讨论了其吸附机理; 给出了 Be 掺杂的石墨双炔作为锂离子电池负极材料的理论比容量, 开路电压及锂在其表面的迁移势垒.

2 计算方法

本文基于密度泛函理论^[28] 的第一性原理方法, 利用 Materials Studio 软件中的 DMol³ 程序包^[29] 完成计算. 选择广义梯度^[30] 近似下的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 泛函处理电子交换关联. 在结构优化计算中, 设定原子弛豫的能量收敛标准为 $1\times 10^{-6}\text{ Hartree}$, 原子的最大位移和力的收敛标准分别设置为 10^{-3} Å 和 10^{-3} Hartree/Å . 采用 DNP 基组计算, 截断半径设定为 4.6 Å . 范德瓦耳斯 (vdW) 相互作用的描述采用了 Grimme 方案. 计算过程使用 $2\times 2\times 1$ 的周期性晶胞来模拟 Be 掺杂的石墨双炔二维材料. 在 z 方向设置 20 Å 的真空层, 为了保证层与层之间的相互作用可以忽略不计. 布里渊区 K 点的采样密度选取的是 $7\times 7\times 1$ 网格. 为了评估 Li 的迁移行为, 采用 LST/QST 方法计算了锂在 Be 掺杂的石墨双炔表面的迁移势垒.

为了评估掺杂体系的稳定性, 计算了掺杂石墨双炔的形成能, 公式如下:

$$E_f = \frac{1}{n}(E_{\text{doped}} - E_{\text{pristine}} + n\mu_{\text{C}} - n\mu_{\text{Be}}), \quad (1)$$

其中, E_{doped} 和 E_{pristine} 为 Be 掺杂石墨双炔和本征石墨双炔体系的总能量, n 表示掺杂原子个数, μ_{C} 与 μ_{Be} 为碳原子和铍原子的化学势.

另外, 还计算了掺杂体系的内聚能, 公式如下:

$$E_{\text{coh}} = \frac{E_{\text{total}} - n_i E_i}{n} \quad (i = \text{C, Be}), \quad (2)$$

其中, E_{total} 是研究体系的总能量, n_i 是构型原子的数量, n 是原子的总数, E_i 代表孤立原子的能量.

锂在掺杂体系上的吸附能计算公式如下:

$$E_{\text{ad}} = E_{\text{Be-GDY} + \text{Li}} - E_{\text{Li}} - E_{\text{Be-GDY}}, \quad (3)$$

其中, $E_{\text{Be-GDY} + \text{Li}}$ 表示 Be 掺杂石墨双炔吸附锂原子体系的能量, E_{Li} 为单个锂原子的能量, $E_{\text{Be-GDY}}$ 表示单个 Be 掺杂石墨双炔体系的能量.

锂在掺杂体系上的平均吸附能计算公式如下:

$$E_{\text{ad}} = (E_{\text{Be-GDY} + n\text{Li}} - E_{n\text{Li}} - E_{\text{Be-GDY}})/n, \quad (4)$$

其中, n 是吸附 Li 原子的总数, $E_{\text{Be-GDY} + n\text{Li}}$ 表示 Be 掺杂石墨双炔吸附 n 个锂原子体系的能量.

平均开路电压和理论比容量计算公式如下:

$$V_{\text{oc}} = \frac{1}{ne} (E_{\text{Be-GDY}} + nE_{\text{bcc-Li}} - E_{\text{Be-GDY} + n\text{Li}}), \quad (5)$$

其中, $E_{\text{bcc-Li}}$ 是 Li 的体心立方晶体的能量, e 是电子的电荷量;

$$C(\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{nF}{M_{\text{Be-GDY}}}, \quad (6)$$

其中, n 表示吸附 Li 原子的数量, F 表示法拉第常数 (26810 mA/mol), $M_{\text{Be-GDY}}$ 是 Be 掺杂的石墨双炔体系的相对分子质量.

3 结果与讨论

3.1 Be 原子掺杂石墨双炔的结构及电子性质

如图 1(a) 所示, 给出了 $2 \times 2 \times 1$ 的石墨双炔结构, 红色虚线框表示石墨双炔的单胞. 石墨双炔中碳原子是以 sp^2 和 sp 杂化排列构成的. 根据对称性, 我们选取了 Be 原子 3 个掺杂位, 在图 1(a) 中用不同颜色的圆圈出, 分别为苯环上的碳原子 C_I 、离苯环近的炔链碳原子 C_II 以及距离苯环较远的炔链碳原子 C_III . 构建的 $2 \times 2 \times 1$ 的石墨双炔结构, 弛豫之后的晶格常数为 9.45 Å, 与其他计算结果一致 [31]. 其中, C_I 与 C_II 键长为 1.39 Å, C_II 和 C_III 键长为 1.23 Å.

图 2 所示为在 3 个不同掺杂位掺杂一个 Be 原子后弛豫得到的结构. 研究发现 Be 原子不论掺杂在 C_I , C_II 及 C_III 任一个位置, 相较于本征石墨双

炔的键长, 其与掺杂位点相邻碳原子键长均会有所增大. 此外, 如图 2(c) 所示, 在 C_III 位置掺杂时, 其结构有一定的凸起, 凸起的高度为 1.632 Å, 可以有效增大电池材料的表面积. 结果表明 Be 掺杂对石墨双炔局域结构有一定影响, 拉长了掺杂位与邻近碳原子之间的键长. C_III 位置掺杂时结构有一定的凸起与 Be 掺杂石墨烯很好地吻合 [27].

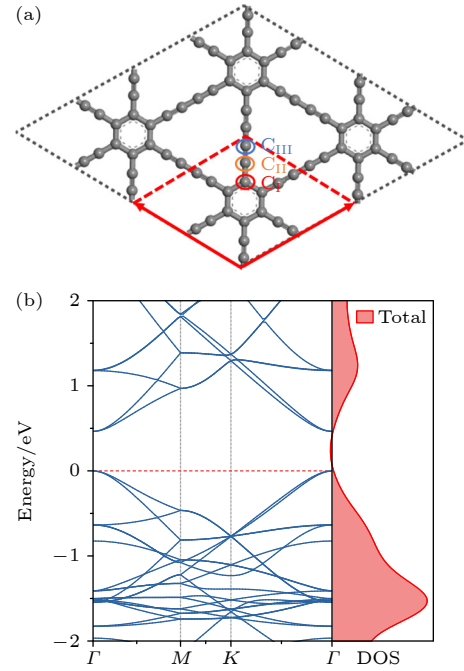


图 1 (a) 石墨双炔几何结构, Be 原子的 3 个不同掺杂位 C_I , C_II 及 C_III ; (b) 本征石墨双炔的能带结构及态密度

Fig. 1. (a) Geometric structure of graphdiyne, with three different replacement sites for Be atoms: C_I , C_II , and C_III ; (b) the band structure and density of states of the intrinsic graphdiyne.

此外, 本文还考虑了掺杂浓度对 GDY 的影响. 为了包含完整的链和环, 多个 Be 原子掺杂时的构型是在 $2 \times 2 \times 1$ 的周期性晶胞中进行的. 并且在 3 个不同掺杂位点的等价位置, 将 Be 原子数量从 1 增加到 4, 从而得到掺杂构型 (即掺杂浓度由 1.39% 增大到 5.56%, 其中掺杂浓度表示的是原子掺杂浓度). 弛豫之后的结构如图 3 所示. 计算了形成能来评估实验上合成 Be 掺杂石墨双炔的可能性. 形成能越小说明掺杂行为越容易发生. 根据 (1) 式, 计算了体系的形成能. 表 1 为 C_I , C_II , C_III 位掺杂不同浓度的 Be 原子构型的形成能. 结果表明, Be 原子不论掺杂在 C_I , C_II , C_III 位置, 形成能都随着掺杂浓度的增大而逐渐减小, 这表明掺杂浓度的增大有利于其在实验上合成. 并且在 C_II 位置

替换 4 个 Be 原子形成能最小, 意味着在实验中合成的可能性最大. 整体来看, 铍原子掺杂得到的

形成能都相对较小, 这说明掺杂行为在实验上是可行的.

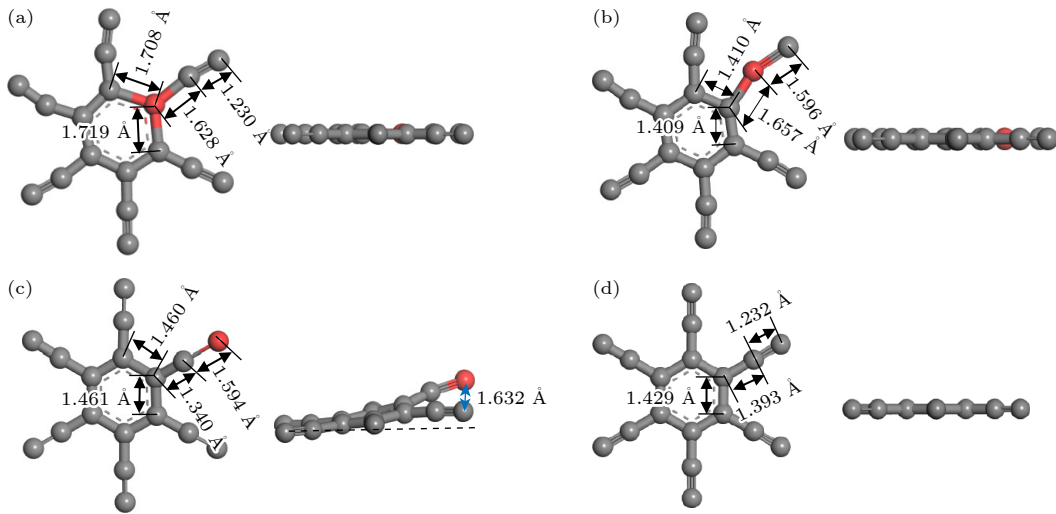


图 2 掺杂位与邻近碳原子之间的键长 (a) C_I 位; (b) C_{II} 位; (c) C_{III} 位; (d) 本征石墨炔

Fig. 2. Bond lengths between doping sites and adjacent carbon atoms: (a) C_I site; (b) C_{II} site; (c) C_{III} site; (d) intrinsic graphdiyne.

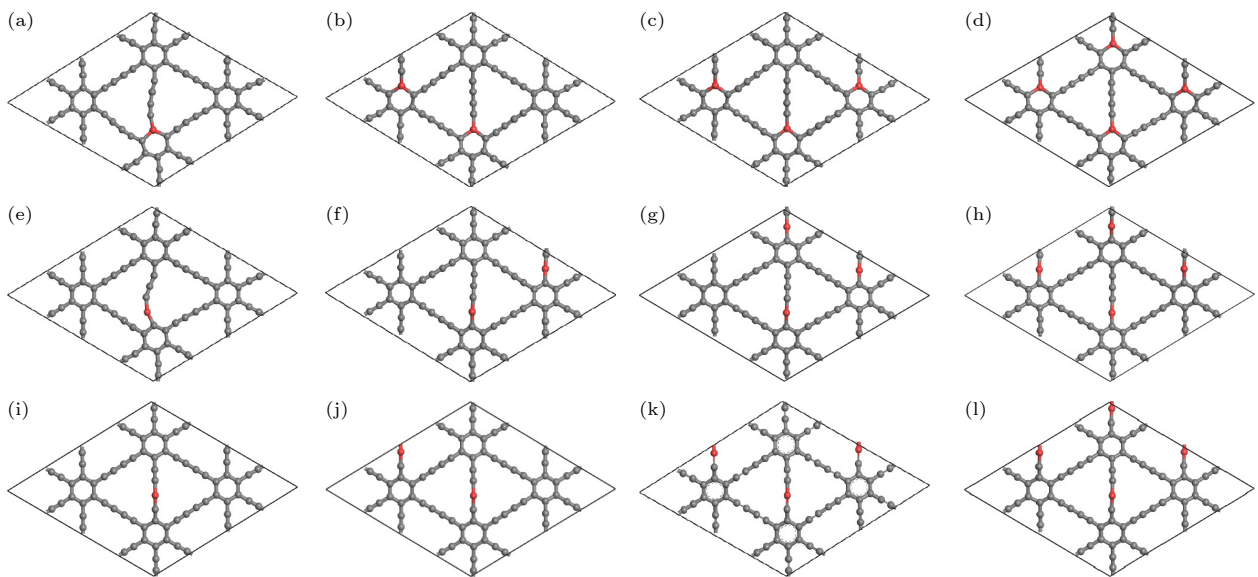


图 3 掺杂浓度分别为 (a) 1.39%, (b) 2.78%, (c) 4.17%, (d) 5.56% 的 C_I 位掺杂体系弛豫后的几何结构; 掺杂浓度分别为 (e) 1.39%, (f) 2.78%, (g) 4.17%, (h) 5.56% 的 C_{II} 位掺杂体系弛豫后的几何结构; 掺杂浓度分别为 (i) 1.39%, (g) 2.78%, (k) 4.17%, (l) 5.56% 的 C_{III} 位掺杂体系弛豫后的几何结构

Fig. 3. Relaxed geometric structures of the C_I site doping systems with doping concentrations of (a) 1.39%, (b) 2.78%, (c) 4.17%, (d) 5.56%; relaxed geometric structures of the C_{II} site doping systems with doping concentrations of (e) 1.39%, (f) 2.78%, (g) 4.17%, (h) 5.56%; relaxed geometric structures of the C_{III} site doping systems with doping concentrations of (i) 1.39%, (g) 2.78%, (k) 4.17%, (l) 5.56%.

表 1 C_I , C_{II} , C_{III} 位掺杂不同浓度的 Be 原子构型形成能 (单位: eV)

Table 1. Formation energies of Be atoms at different concentrations of C_I , C_{II} , C_{III} sites doping (unit: eV).

掺杂位	替换1个Be(1.39%)	替换2个Be(2.78%)	替换3个Be(4.17%)	替换4个Be(5.56%)
C_I	1.28	0.79	0.79	0.63
C_{II}	0.83	0.36	0.40	0.25
C_{III}	1.04	0.80	0.81	0.66

图 4 所示为不同掺杂位 Be 与相邻 C 原子的分态密度图 (partial density of states, PDOS). 研究发现, 石墨双炔中进行掺杂时, 能带结构发生了变化. 图 4(a) 和图 4(b) 为 Be 原子替代掺杂六元环上的 C_I 原子, Be 的 p 轨道与相邻 C_I , C_{II} 原子的 s, p 轨道在费米能级附近与低能量区域 (-5 — -3 eV) 有重叠峰, 其与 C_{II} 原子之间的重叠峰更加明显, 因此, 掺杂的 Be 原子与相邻 C_{II} 原子之间存在更强烈的相互作用. 而当 Be 原子替代掺杂链上的 C_{II} 原子时, Be 不仅与 C_{III} 原子之间有较强的重叠峰并穿过费米能级, 而且与 C_I 原子在低能量和高能量区域都出现了重叠峰, 其相互作用强于 C_I 替代掺杂. 表明 Be 更倾向于替代 C_{II} 原子, 与形成能计算得到的结论一致. 同样地, 当 Be 原子替代掺杂链上的 C_{III} 原子时, Be 与 C_{II} 原子的 p 轨道在费米能级处仅有一个重叠峰, 与 C_2 原子无明显重叠峰. 因此, 分态密度计算的结果同样表明 Be 更倾向于替代 C_{II} 原子, 与计算形成能得到的

结论相符.

为了评估掺杂体系的稳定性, 计算了内聚能. 内聚能是指物质内部的各个分子或原子之间由于相互作用所形成的能量. 表 2 列出了不同掺杂浓度下体系的内聚能. 从表 2 可以看出, C_I , C_{II} , C_{III} 位替换, 掺杂浓度为 1.39% 时, 体系的内聚能分别为 -7.816 , -7.822 , -7.819 eV. 随着掺杂浓度的提高, 内聚能略有减小. 由文献 [20] 可知, Be 原子在石墨炔中进行 C_I , C_{II} , C_{III} 掺杂时形成的 4 种结构的内聚能均与 Be 掺杂在石墨烯中结果相近. 表明 Be 原子掺杂的石墨炔结构稳定, 具有较好的能量稳定性. 接下来对掺杂浓度为 5.56% 的 C_I , C_{II} , C_{III} 位置 Be 掺杂稳定结构进行 300 K 温度下的动力学模拟, 研究其热力学稳定性. 计算发现, 在经过步长为 2 fs 的 5 ps 模拟后, 从图 5 可以看出 C_I , C_{II} , C_{III} 位置, Be 掺杂 GDY 结构仍然非常完整. 因此, 它们具有较好的热力学稳定性. 良好的动力学、热力学稳定性证明在实验室中制备时可行性较高.

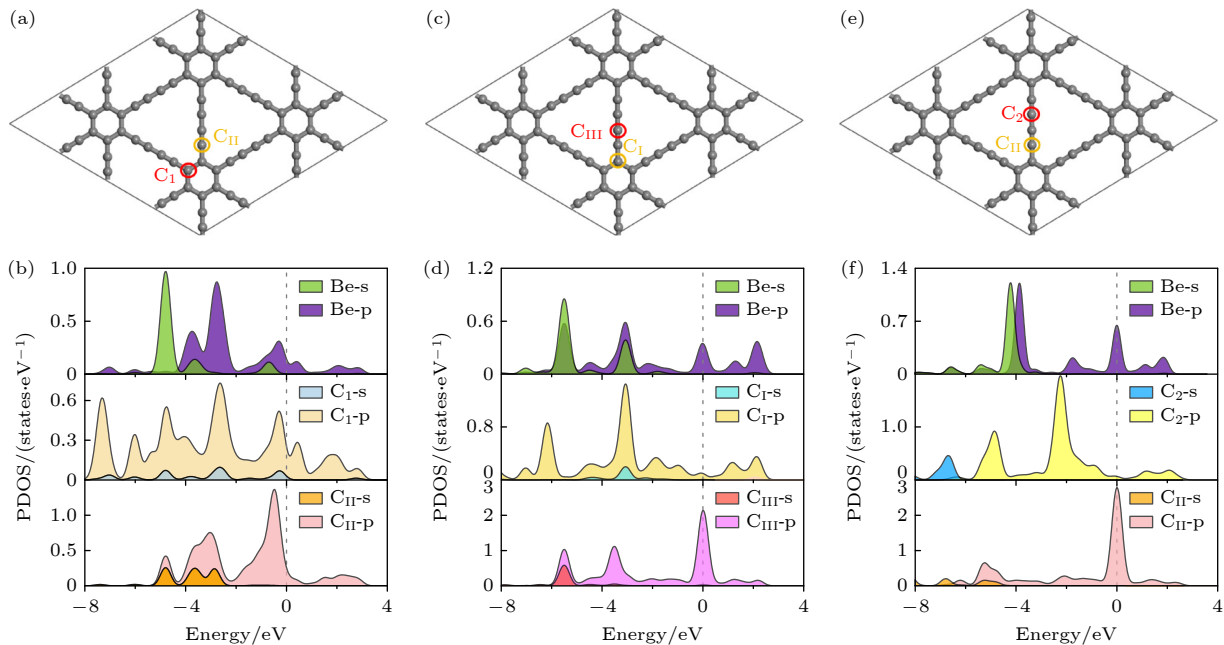


图 4 不同掺杂位点 Be 与相邻 C 原子的结构 (上图) 和 PDOS 图 (下图) (a), (b) C_I 位; (c), (d) C_{II} 位; (e), (f) C_{III} 位
Fig. 4. Structure (upper panel) and PDOS diagram (lower panel) of different doping sites Be and adjacent C atoms: (a), (b) C_I site; (c), (d) C_{II} site; (e), (f) C_{III} site.

表 2 不同掺杂浓度下内聚能 (单位: eV)

Table 2. Cohesive energy at different doping concentrations (unit: eV).

掺杂位	替换1个Be(1.39%)	替换2个Be(2.78%)	替换3个Be(4.17%)	替换4个Be(5.56%)
C_I	-7.816	-7.729	-7.636	-7.552
C_{II}	-7.822	-7.741	-7.652	-7.572
C_{III}	-7.819	-7.729	-7.635	-7.550

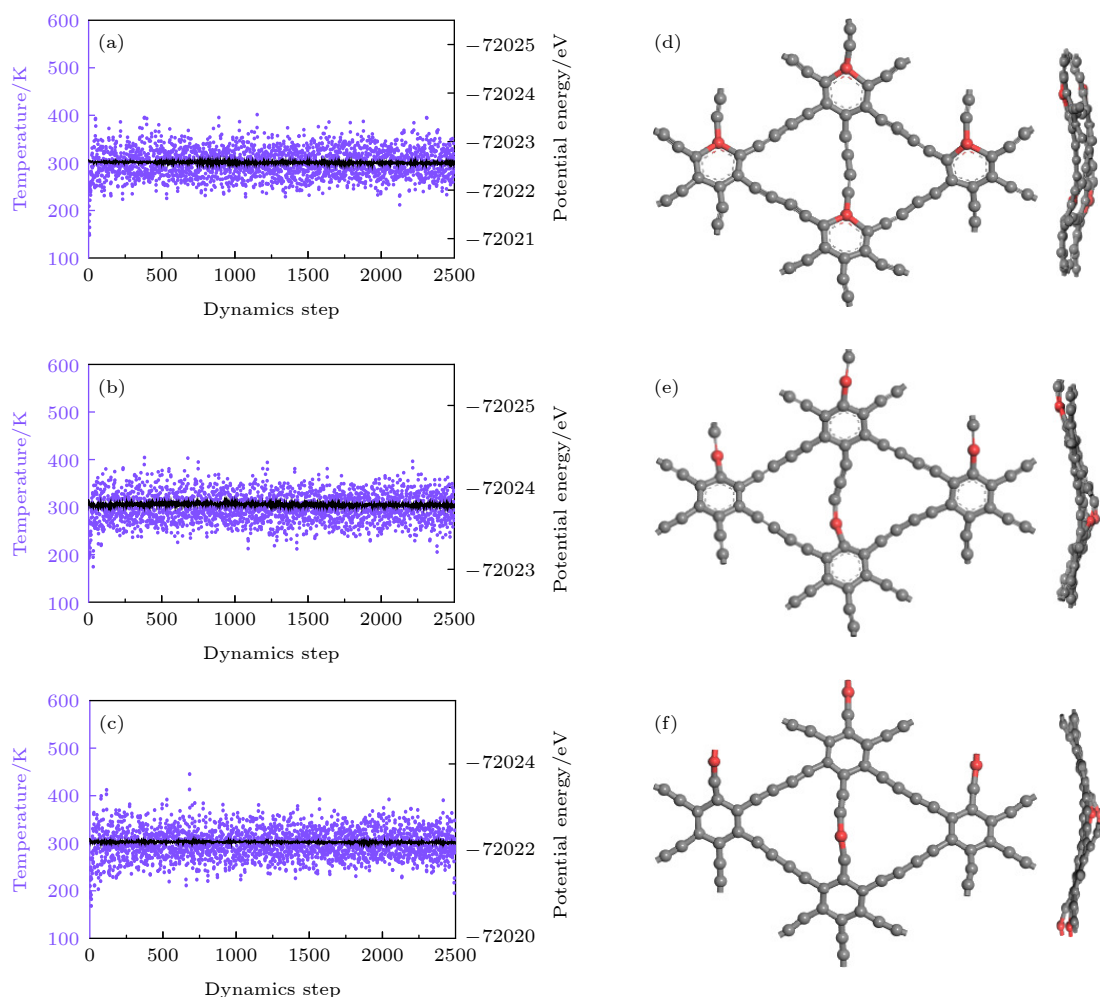


图 5 掺杂浓度为 5.56% 体系的分子动力学结果及在 300 K 弛豫 5 ps 后的结构 (a), (d) C_I 位; (b), (e) C_{II} 位; (c), (f) C_{III} 位

Fig. 5. Molecular dynamics results of a system with a 5.56% doping concentration and the structure after 5 ps of relaxation at 300 K: (a), (d) C_I site; (b), (e) C_{II} site; (c), (f) C_{III} site.

图 6 所示为不同浓度下铍原子掺杂石墨双炔体系的能带结构图. 从图 6(a) 可看出, 与本征石墨双炔相比, 在 C_I 位置替换一个铍原子后体系带隙仅为 0.085 eV. 除此之外, 从图 6(e)—(l) 可以很清楚看到有能带穿过费米能级, 体系显示出金属性质. 因此, 计算结果表明 Be 掺杂后的石墨双炔具有良好的金属导电能力, 是作为锂离子电池负极的优秀材料.

3.2 单个 Li 原子在 Be 掺杂的石墨双炔上的吸附

为了预测 Be 掺杂石墨双炔上 Li 的可能吸附位点, 研究了掺杂结构带一个负电荷时的静电势. 图 7 中黑色表示电势低, 白色表示电势高. 从整体上看, 未掺杂的石墨双炔尤其是六元环中心基本都是白色, 相较于掺杂之后的结构, 表明 Be 掺杂之后更容易吸附 Li. 如图 7(a), (c) 所示, 在 C_I , C_{III}

位掺杂时, A 位点和 h 位点是可能的吸附位点. 其中, A 位点的电势更低. 从图 7(b) 可以发现, C_{II} 位掺杂的可能储 Li 位点是 H 位点和 h 位点.

作为锂离子电池负极材料, 对锂的吸附性能至关重要. 因此研究了 Be 掺杂石墨双炔对锂离子的吸附行为. 为了更直观地描述吸附强度, 利用 (3) 式计算吸附能. 对于 C_I 位掺杂 Be 的 GDY 来说, A 点和 h 点的吸附能分别为 -4.22 eV 和 -3.04 eV. 并且发现初始在 H 位点吸附锂, 弛豫后其会跑到 A 点. 如图 8(c), (d) 所示, 当在 C_{II} 掺杂 Be 时, 吸附能最大的位点为左边大三角的中心 H 点, 吸附能为 -4.02 eV, 在 h 位点的吸附能为 -2.63 eV. C_{III} 位掺杂时, 吸附能在 A 点和 h 点的值分别为 -3.66 eV 和 -2.77 eV. 这和静电势预测的 Li 可能的吸附位符合得较好. 我们计算了本征石墨双炔在 A 点和 h 位点吸附 Li 的吸附能分别为 -2.62 eV 和 -2.34 eV.

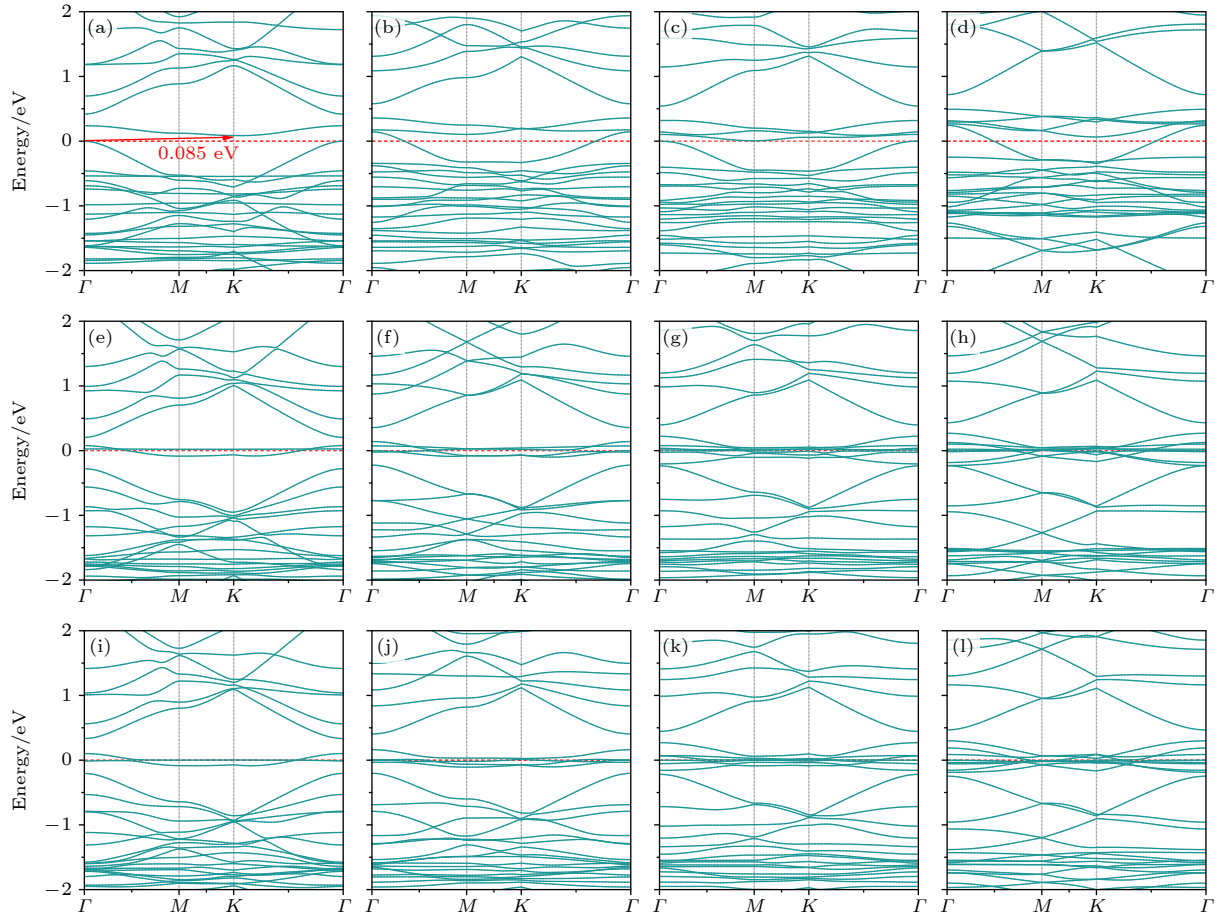


图6 掺杂浓度分别为 (a) 1.39%, (b) 2.78%, (c) 4.17%, (d) 5.56% 的 C_I 位替换掺杂的能带结构; 掺杂浓度分别为 (e) 1.39%, (f) 2.78%, (g) 4.17%, (h) 5.56% 的 C_{II} 位替换掺杂的能带结构; 掺杂浓度分别为 (i) 1.39%, (g) 2.78%, (k) 4.17%, (l) 5.56% 的 C_{III} 位替换掺杂的能带结构

Fig. 6. Band structure of C_I site replacement doping with doping concentrations of (a) 1.39%, (b) 2.78%, (c) 4.17%, (d) 5.56%; the band structure of C_{II} site replacement doping with doping concentrations of (e) 1.39%, (f) 2.78%, (g) 4.17%, (h) 5.56%; the band structure of C_{III} site replacement doping with doping concentrations of (i) 1.39%, (g) 2.78%, (k) 4.17%, (l) 5.56%.

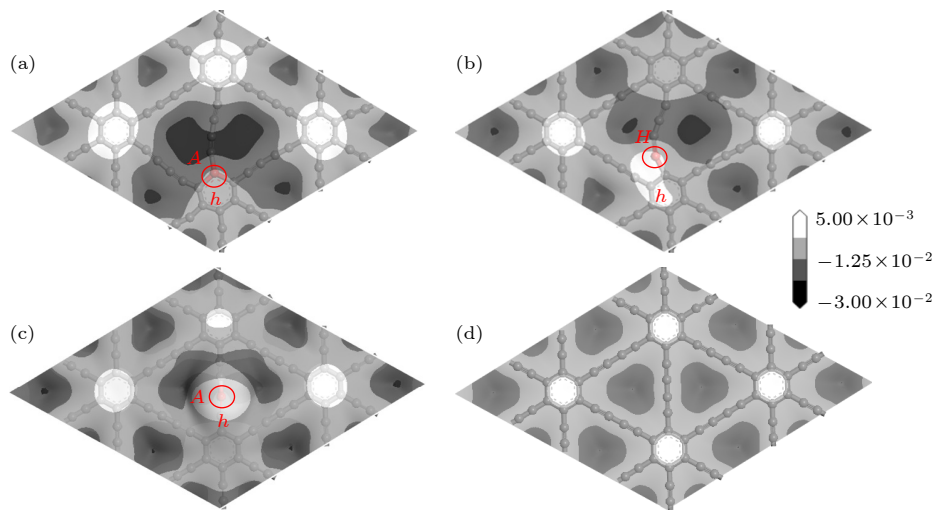


图7 Be 掺杂石墨双炔的静电势图 (a) C_I 位; (b) C_{II} 位; (c) C_{III} 位; (d) 本征 GDY (静电势的等值面 $0.0009 \text{ } |e|/\text{\AA}^3$)

Fig. 7. Electrostatic potential maps of graphdiyne doped with Be at different sites: (a) C_I site; (b) C_{II} site; (c) C_{III} site; (d) intrinsic graphdiyne (the isosurface of the electrostatic potential is $0.0009 \text{ } |e|/\text{\AA}^3$).

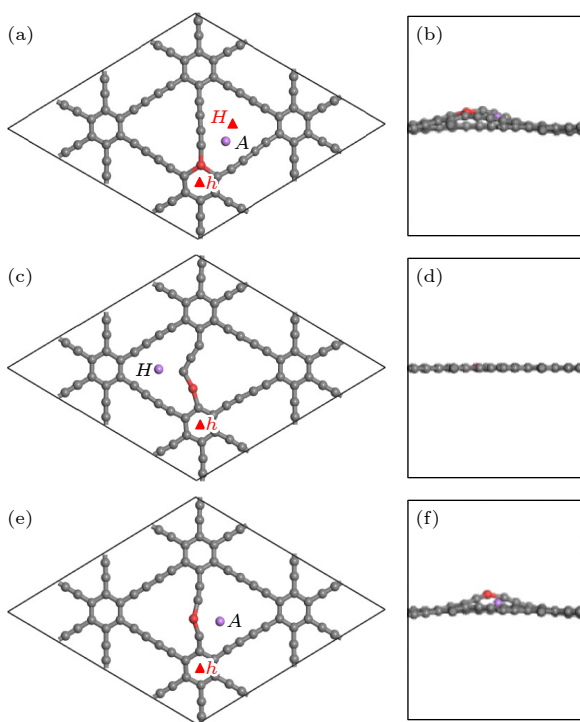


图 8 单个 Li 在 C_I 位掺杂的稳定吸附位的 (a) 俯视图和 (b) 侧视图; 在 C_{II} 位掺杂的稳定吸附位的 (c) 俯视图和 (d) 侧视图; 在 C_{III} 位掺杂的稳定吸附位的 (e) 俯视图和 (f) 侧视图

Fig. 8. (a) Top view and (b) side view of stable adsorption sites of a single Li atom at the C_I site doped system; (c) top view and (d) side view at the C_{II} site doped system; (e) top view and (f) side view at the C_{III} site doped system.

据文献 [32] 报道, 本征石墨双炔在 A 点和 h 位点吸附 Li 的吸附能分别为 -2.63 eV 和 -2.24 eV. 本文结果与文献 [32] 中的计算结果较为吻合. 图 9 给出了单个 Li 在本征石墨双炔、氮、硼及铍掺杂的石墨双炔上的吸附能. 从图 9 可以看到, 无论在任意位置进行 Be 掺杂, 与本征石墨双炔以及硼、氮掺杂石墨双炔 [15] 相比, Be 掺杂石墨双炔对 Li 的吸附强度都有较大的提升.

为了深入分析 Li 在 Be 掺杂石墨双炔体系上的吸附行为, 我们计算了单个 Li 原子分别位于稳定吸附位点时的电荷转移量以及差分电荷密度. 图 10 给出了 Li 吸附在不同掺杂情况下的差分电荷密度图的俯视图和侧视图. 黄色表示失去电子, 蓝色表示得到电子. 从图 10 可以看出, Li 原子失去电子, Li 附近的碳得到电子, 说明 Li 与石墨双炔发生了明显的电荷转移. 为了得到更精确的电荷转移数量, 我们进行了 Mulliken 电荷分析, Li 在 C_I , C_{II} , C_{III} 位 Be 掺杂石墨双炔转移电荷分别为 0.525 , 0.479 , 0.539 a.u. (a.u. 表示原子单位).

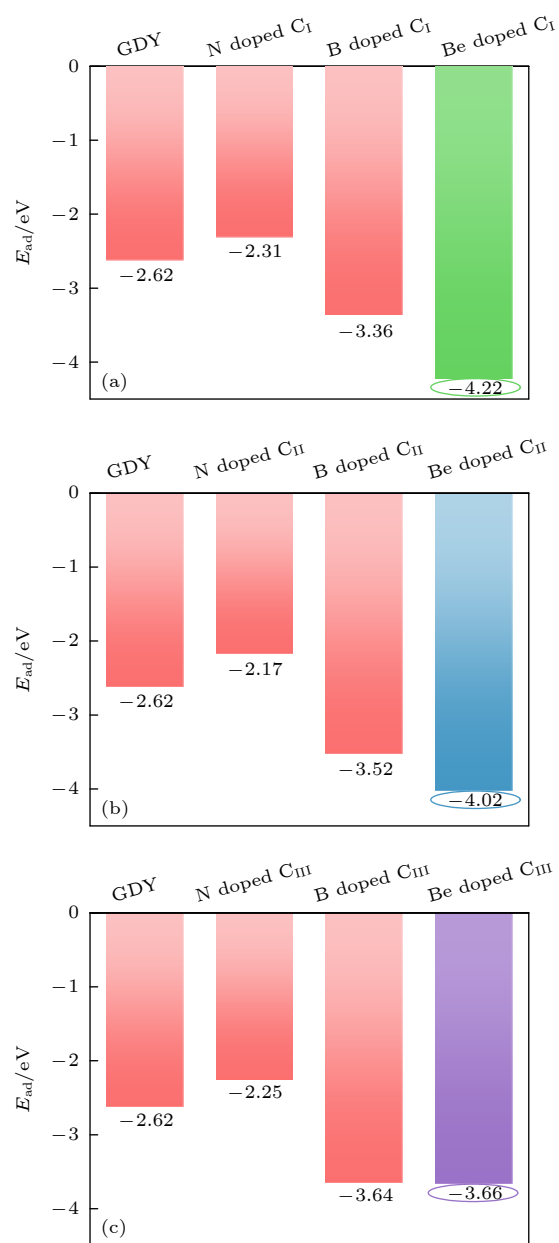


图 9 Li 吸附在不同原子掺杂石墨双炔及本征石墨双炔吸附能比较 (a) 在 C_I 位掺杂原子; (b) C_{II} 位掺杂原子; (c) C_{III} 位掺杂原子

Fig. 9. Comparison of adsorption energy of Li adsorption on different atoms doped graphdiyne and intrinsic graphdiyne: (a) Doping atoms at the C_I site; (b) C_{II} site doping atoms; (c) C_{III} site doping atoms.

3.3 理论比容量及开路电压

通过前面的计算表明, Be 的掺杂会增强对 Li 的吸附能力. 因此, 我们在讨论锂离子电池的理论比容量和开路电压时, 主要研究 Be 的掺杂浓度为 5.56% 石墨双炔的结构. 将多个 Li 原子吸附结构命名为 $C_{17}BeLi_x$. 我们计算并绘制多个 Li 原子在 Be 掺杂石墨双炔上的平均吸附能随 x (锂原子

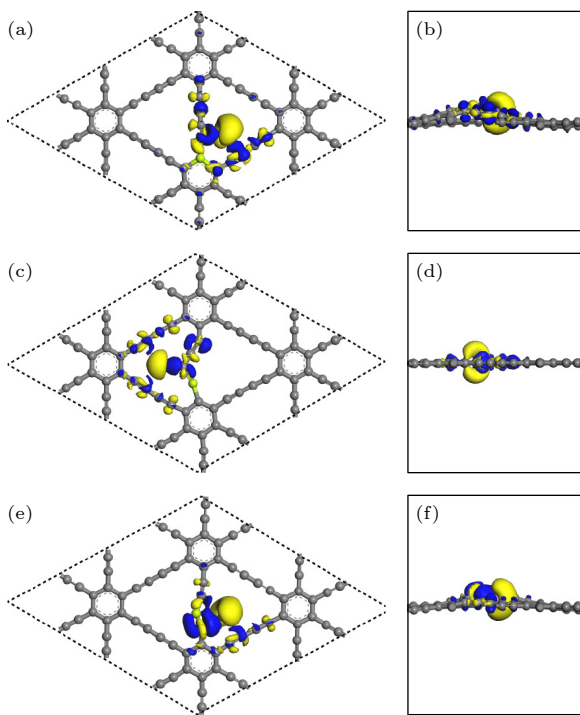


图 10 差分电荷密度图的 (a), (c), (e) 俯视图和 (b), (d), (f) 侧视图 (a), (b) Li 吸附在 C_I 位掺杂体系; (c), (d) Li 吸附在 C_{II} 位掺杂体系; (e), (f) Li 吸附在 C_{III} 位掺杂体系 (等值面为 $0.011 |e|/\text{\AA}^3$)

Fig. 10. (a), (c), (e) Top view and (b), (d), (f) side view of the different charge density: (a), (b) the adsorption of Li atom on the C_I doped system; (c), (d) the adsorption of Li atom on C_{II} doped system; (e), (f) the adsorption of Li atom on C_{III} doped system (isosurface = $0.011 |e|/\text{\AA}^3$).

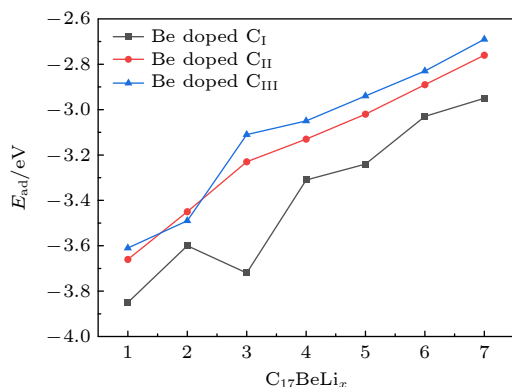


图 11 Li 在 Be 掺杂石墨双炔上的平均吸附能随储 Li 数量的变化

Fig. 11. Average adsorption energy of Li on Be-doped graphdiyne with the number of stored Li.

的数量) 的变化规律. 由图 11 可知, 随着 Li 浓度的增加, 吸附强度明显降低. 这是由于 Li 离子之间的排斥作用, Li 与衬底的相互作用变弱. 在 C_I , C_{II} , C_{III} 位置掺杂 Be 的浓度为 5.56% 时, 其在 C_I , C_{II} , C_{III} 位置 Li 吸附体系的平均吸附能 (-2.94 , -2.75 ,

-2.69 eV) 低于固体 Li 的实验内聚能 (-1.63 eV)^[33], 证实了 Li 离子可以均匀分散在基底表面, 不会形成团簇.

理论比容量同样是锂离子电池性能的关键指标之一, 它由负极材料最大吸附 Li 容量决定. 图 12 所示为 C_I , C_{II} , C_{III} 掺杂 Be 的石墨双炔吸附 Li 弛豫后的俯视图和侧视图. 根据 (6) 式计算得, Be 在 C_I , C_{II} , C_{III} 掺杂的石墨双炔单侧最大储 Li 量为 $C_{17}\text{BeLi}_7$, 对应的储 Li 容量为 881 mAh/g, 是未掺杂的石墨双炔 1.14 倍^[10] 以及石墨的 2.36 倍^[34].

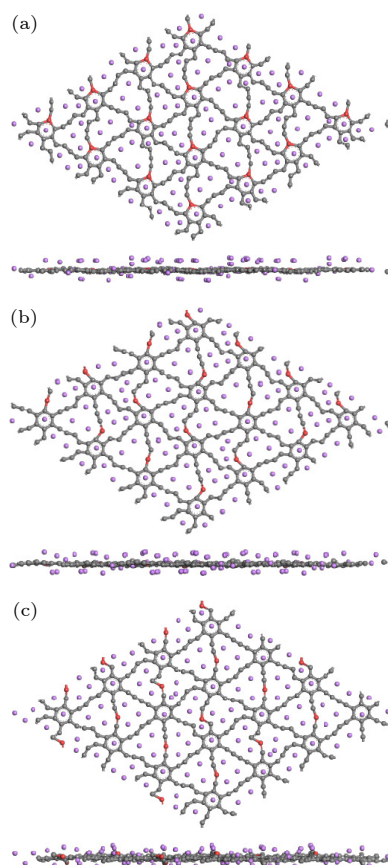


图 12 最大吸附 Li 容量结构图 (a) C_I 位替换掺杂; (b) C_{II} 位替换掺杂; (c) C_{III} 位替换掺杂

Fig. 12. Maximum adsorption Li capacity structure: (a) C_I site doping; (b) C_{II} site doping; (c) C_{III} site doping.

图 13 展示了开路电压随着容量变化的趋势, 可以看到随着容量的增大, 开路电压呈现出下降的趋势. 我们知道, 如果锂离子电池开路电压大于 2 V 时, 电池将停止工作; 当其小于 0 时, 会出现锂枝晶^[35-37]. 当容量较小时, Be 在 C_I , C_{II} , C_{III} 掺杂的石墨双炔的开路电压都大于 1 V 但小于 2 V; 当容量增大到 300 mAh/g 时, 三者的开路电压降到 1 V 以下. 其符合锂离子电池负极材料的电压的

标准, 可以使电池稳定输出. 同时, 随着容量的增大, 平均开路电压都在 0.1—1.0 V 范围内, 可以防止在放电/充电过程中形成锂枝晶.

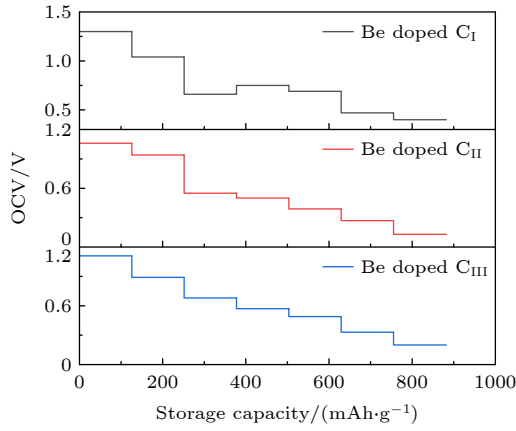


图 13 Be 掺杂石墨双炔的开路电压随储 Li 容量的变化
Fig. 13. Change of open circuit voltage (OCV) of Be doped graphdiyne with storage Li capacity.

除此之外, 如图 14 所示, 在 300 K 温度下对 Be 掺杂石墨双炔最大 Li 容量结构进行 AIMD (*ab initio* molecular dynamics) 模拟. 总模拟时间为 5 ps, 时间步长为 2 fs. 整体结构出现较小波动, 总能量在恒定大小附近波动, Be 在 C_I , C_{II} , C_{III} 位掺杂的石墨双炔三者结构都发生了轻微扭曲, C—C 键没有断裂现象, 并且离子与原始吸附位偏差较小. 这些结果证明 Be 掺杂的石墨双炔吸附 Li 具有良好的循环稳定性.

3.4 Li 在 Be 掺杂石墨双炔上的扩散

锂离子电池的充放电速率主要由负极材料的离子迁移率决定, 因此我们计算了单个锂离子在 Be 掺杂的石墨双炔表面的扩散路径和扩散势垒. 对于 Be 掺杂 C_I , C_{II} , C_{III} 的石墨双炔, 我们均考虑了两条迁移路径, 扩散路径一是锂离子直接从一

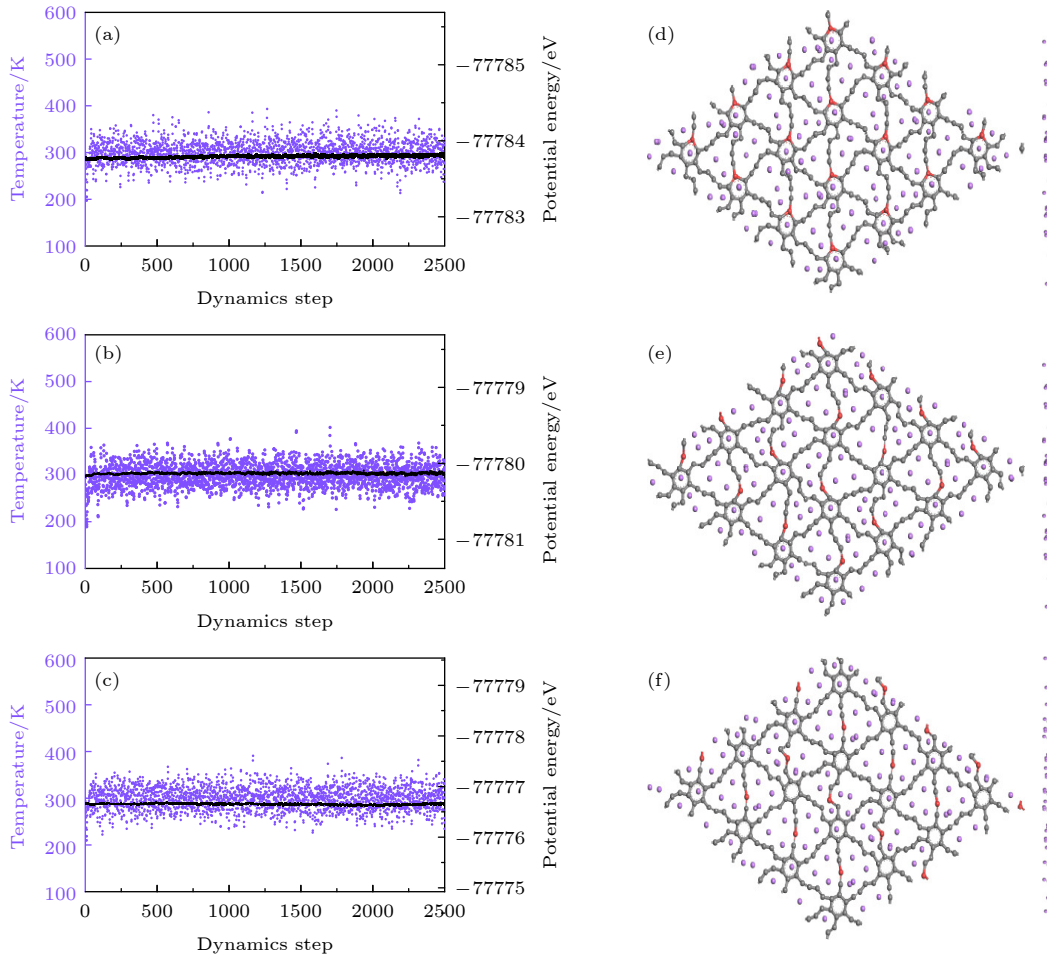


图 14 (a)–(c) Be 掺杂石墨双炔最大 Li 容量的分子动力学结果以及 (d)–(f) 在 300 K 弛豫 5 ps 后的结构 (a), (d) C_I 位; (b), (e) C_{II} 位; (c), (f) C_{III} 位

Fig. 14. (a)–(c) Molecular dynamics results of the maximum Li capacities of Be doped graphdiyne and (d)–(f) the structure after 5 ps of relaxation at 300 K: (a), (d) C_I site; (b), (e) C_{II} site; (c), (f) C_{III} site.

个 A 位点移动到另一个最相邻的 A 位点 ($A-A$), 路径二是要经过小六圆环 ($A-h-A$). 不同路径下所对应的扩散势垒如图 15 所示. 结果表明, Be 在 C_I , C_{II} , C_{III} 掺杂的石墨双炔 Li 更容易沿路径一扩散, 在 C_I 位掺杂的石墨双炔, 路径一扩散势垒为 0.44 eV. 此外, 由图 16 可知, 计算得到的本征石墨双炔在路径一和路径二的迁移势垒分别为 0.69 eV 和 0.76 eV. 文献中路径一和路径二的迁移势垒分别为 0.52^[10] (0.70^[32]) 和 0.72^[10] (0.84 eV^[32]), 本文计算结果与前人研究结果相一致. 图 17 展示了 Li 吸附在不同原子掺杂石墨双炔及本征石墨双炔扩散势垒. 从图 17(a) 可以看出, Be 在 C_I 位掺杂的石墨双炔迁移势垒与未掺杂的石墨双炔 (0.52 eV)^[10] 以及硼 (0.77 eV)、氮 (0.61 eV) 掺杂

石墨双炔^[15] 的迁移势垒相比较, 均有所下降. 对于路径二, 在 C_I 位掺杂的石墨双炔具有 0.86 eV 的势垒, 相较于未掺杂石墨双炔 (0.72 eV) 有所提升. 当 Be 在 C_{II} 位掺杂的石墨双炔时, 路径一和路径二情况下, 与未掺杂石墨双炔相比, 其扩散势垒都有所增大. 如图 15(i)–(l) 所示, Be 在 C_{III} 位掺杂的石墨双炔路径一具有的势垒为 0.38 eV, 从图 17(b) 可看到, 与未掺杂的石墨双炔 (0.52 eV)^[10] 以及硼 (0.72 eV)、氮 (0.64 eV) 掺杂石墨双炔^[15] 的势垒相比, 均有所下降. 路径二时, 与未掺杂石墨双炔相比提升了 0.27 eV. 综上所述, Be 在 C_I , C_{II} , C_{III} 掺杂的石墨双炔 Li 更容易沿路径一扩散, 且 Be 在 C_I , C_{III} 位掺杂石墨双炔, 路径一的扩散性能有所提升.

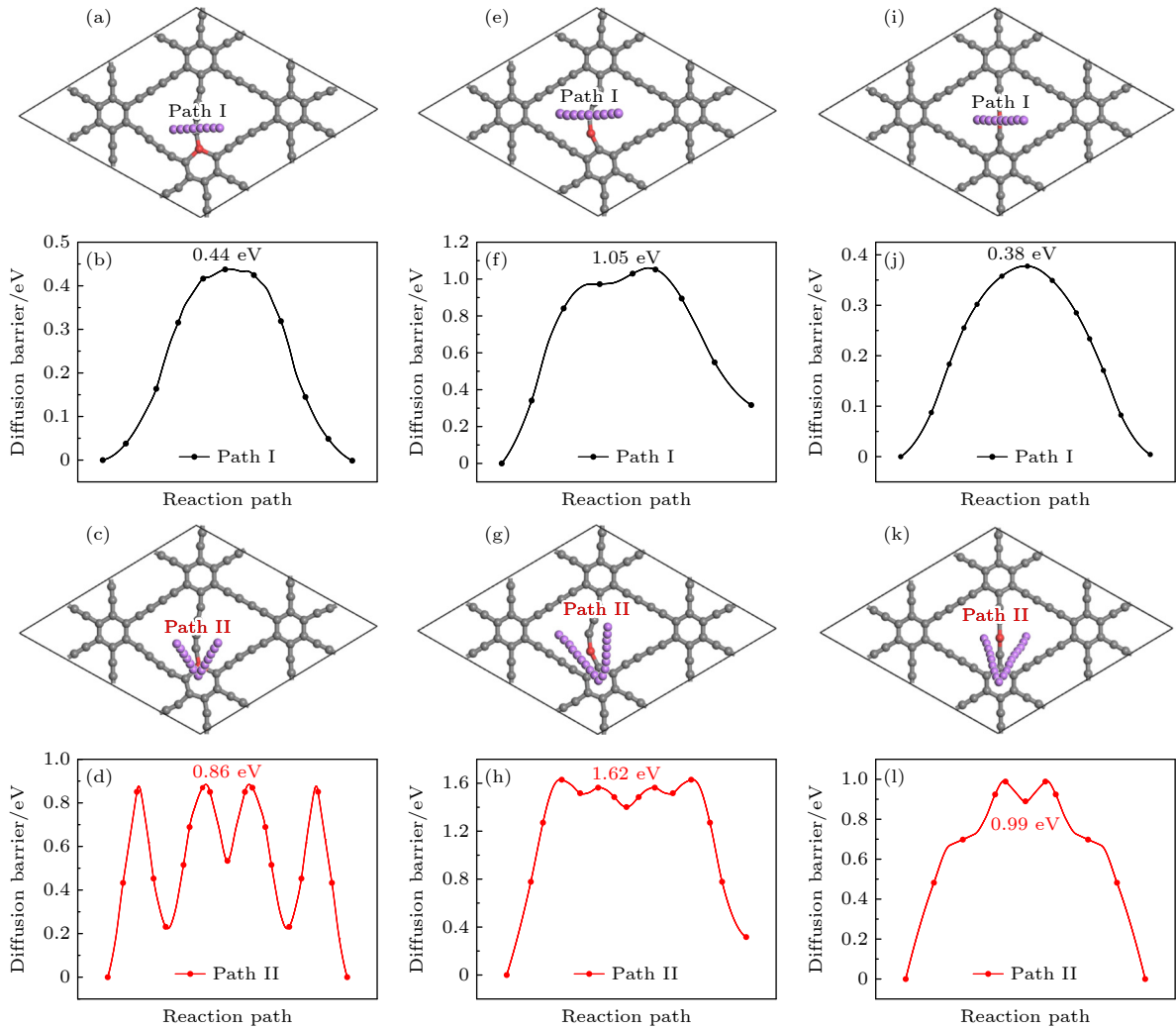


图 15 Li 在 Be 掺杂石墨双炔上的扩散路径 (第 1 和第 3 行) 和对应的能量曲线图 (第 2 和第 4 行) (a)–(d) C_I 位替换掺杂; (e)–(h) C_{II} 位替换掺杂; (i)–(l) C_{III} 位替换掺杂

Fig. 15. Diffusion path (the first and the third rows) and corresponding energy curve (the second and the fourth rows) of Li on Be doped graphdiyne: (a)–(d) C_I site doping; (e)–(h) C_{II} site doping; (i)–(l) C_{III} site doping.

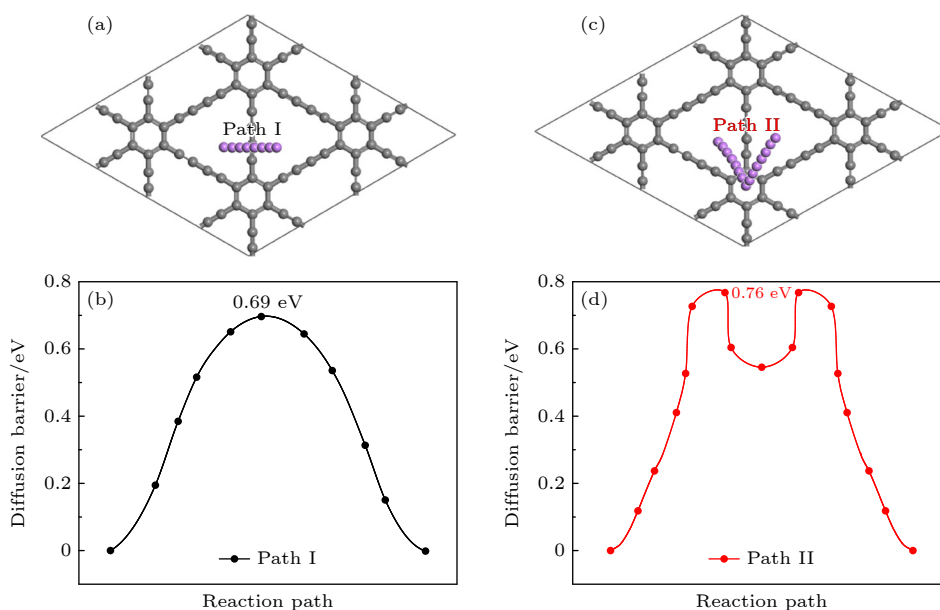


图 16 Li 在本征石墨双炔上的扩散路径和对应的能量曲线图 (a) 扩散路径一; (b) 路径一对应的势垒; (c) 扩散路径二; (d) 路径二对应的势垒

Fig. 16. Li diffusion path on intrinsic graphdiyne and the corresponding energy curve: (a) Diffusion path I; (b) path I corresponding barrier; (c) diffusion path II; (d) path II corresponding barrier.

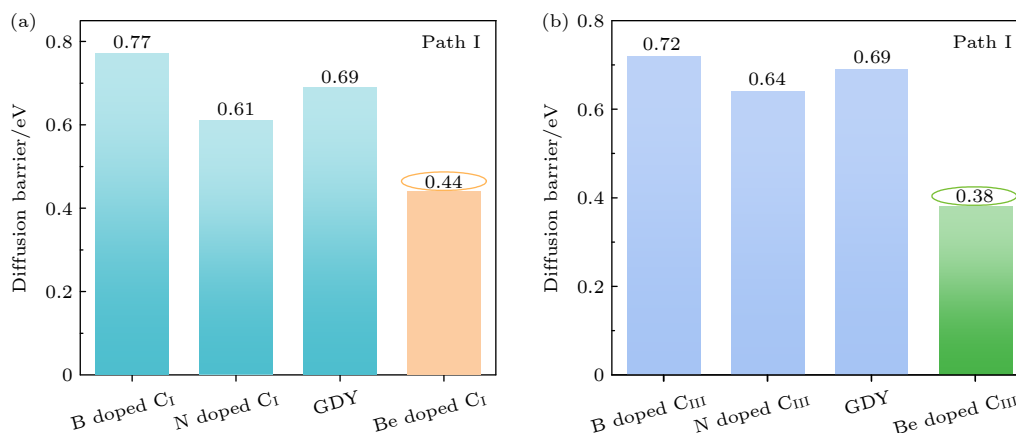


图 17 Li 吸附在不同原子掺杂石墨双炔及本征石墨双炔扩散势垒比较 (a) C_I 位掺杂; (b) C_{III} 位掺杂

Fig. 17. Comparison of Li adsorption on different atoms doped graphdiyne and intrinsic graphdiyne diffusion barriers: (a) C_I site doping; (b) C_{III} site doping.

我们知道 Li 离子的迁移受到周围环境的影响, 不同 Li 含量下离子迁移路径、迁移势垒都有可能发生变化. 根据以上计算结果, 发现在 C_{III} 掺杂的石墨双炔具有较低的势垒. 因此接下来研究 C_{III} 位置掺杂石墨双炔中锂浓度、高锂浓度阶段的离子输运. 图 18(b), (d) 分别为中锂浓度, 高锂浓度下的迁移势垒, 分别为 0.44, 0.77 eV. 我们发现随着锂浓度的增大, 锂离子的移动变得困难, 但依然优于其他元素掺杂的石墨双炔. 综上所述, 铍掺杂石墨双炔作为优异的锂离子电池负极材料具有

很大潜力.

4 结 论

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 对 Be 在不同掺杂位的石墨双炔吸附 Li 进行了计算, 以探索它们作为锂离子电池负极的适用性. 结果发现: 当 Be 掺杂在 C_{III} 位时, 其结构有一定的凸起, 可以有效地增大电池材料的表面积. 通过计算铍原子不同掺杂浓度下石墨双炔的形成能和内聚能, 发现铍掺杂的石墨双炔具有很好的实验合成

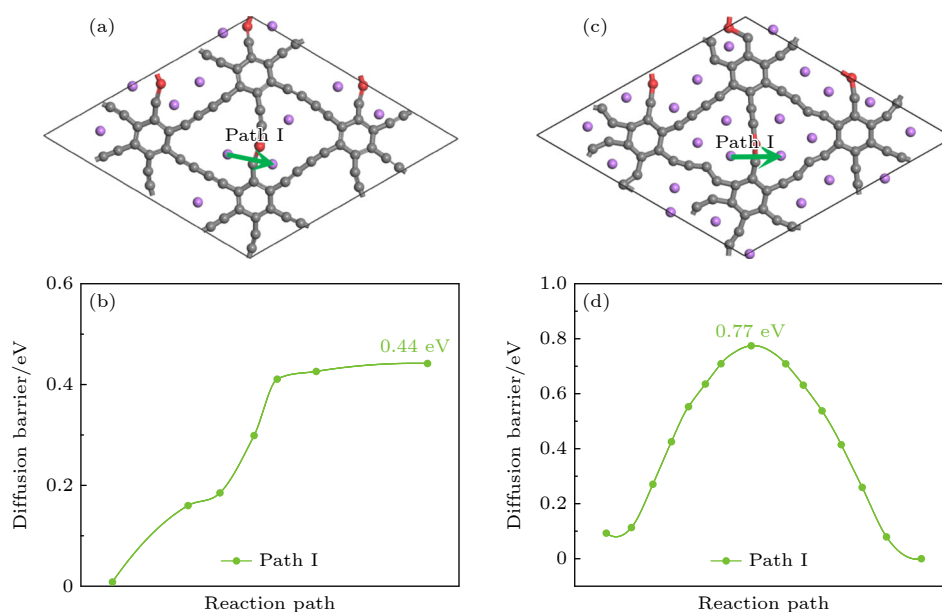


图 18 中锂高锂浓度的扩散路径和对应的能量曲线图 (a) 中锂扩散路径; (b) 中锂对应的势垒; (c) 高锂扩散路径; (d) 高锂对应的势垒

Fig. 18. Diffusion path and corresponding energy profiles for the medium-high lithium concentration: (a) Medium lithium diffusion path; (b) the barrier corresponding to the medium lithium; (c) high lithium diffusion path; (d) the barrier corresponding to the high lithium level.

前景. 更重要的是, 掺铍后的石墨双炔具有良好的导电性能. 不论 Be 在任意位置进行替换掺杂, 与本征石墨双炔相比吸附能都有大幅的提升. 将锂离子电池的容量提升到了 881 mAh/g, 是未掺杂的石墨双炔 1.14 倍以及石墨的 2.36 倍. 当容量增大到 300 mAh/g 时, Be 在 C_{I} , C_{II} , C_{III} 掺杂石墨双炔时, 三者的开路电压降到 1 V 以下, 可以使电池稳定输出. 锂在铍掺杂的石墨双炔上扩散性能也有所提升. 这些优异的性能表明, Be 掺杂石墨双炔作为锂离子电池负极材料具有更高的潜力.

参考文献

- [1] Erickson E M, Ghanty C, Aurbach D 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 3313
- [2] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [3] Yoo E, Kim J, Hosono E, Zhou H S, Kudo T, Honma I 2008 *Nano Lett.* **8** 2277
- [4] Liu X, Wang C Z, Yao Y X, Lu W C, Hupalo M, Tringides M C, Ho K M 2011 *Phys. Rev. B* **83** 235411
- [5] Li W, He Y H, Wang L, Ding G H, Zhang Z Q, Lortz R W, Sheng P, Wang N 2011 *Phys. Rev. B* **84** 045431.
- [6] Liu X, Hupalo M, Wang C Z, Lu W C, Tringides M C 2012 *Phys. Rev. B* **86** 081414
- [7] Baughman R H, Eckhardt H, Kertesz M 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 6687
- [8] Li G X, Li Y L, Liu H B, Guo Y B, Li Y J, Zhu D B 2010 *Chem. Commun.* **46** 3256
- [9] Narita N, Nagai S, Suzuki S, Nakao K 1998 *Phys. Rev. B* **58** 11009
- [10] Zhang H Y, Xia Y Y, Bu H X, Wang X P, Zhang M, Zhao L X, Luo T H, Zhao M W 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 044309
- [11] He J J, Wang N, Cui Z L, Du H P, Fu L, Huang C S, Yang Z, Shen X Y, Yi Y P, Tu Z Y, Li Y L 2017 *Nat. Commun.* **8** 1172
- [12] Urbain F, Smirnov V, Becker J P, et al. 2016 *Energ. Environ. Sci.* **9** 145
- [13] Wang N, He J J, Tu Z Y, Yang Z, Zhao F H, Li X D, Huang C D, Wang K, Jiu T G, Yi Y P, Li Y L 2017 *Angew. Chem. Int. Edit.* **56** 10740
- [14] Shen X Y, Li X D, Zhao F H, Wang N, Xie C P, He J J, Si W Y, Yi Y Y, Yang Z, Li X F, Lu F S, Huang C S 2019 *2D Materials* **6** 035020
- [15] Zeng W 2020 *M. S. Thesis* (Chongqing: Chongqing University) (in Chinese) [曾雯 2020 硕士学位论文 (重庆: 重庆大学)]
- [16] Wang N, Li X D, Tu Z Y, Zhao F H, He J J, Guan Z Y, Huang C D, Yi Y P, Li Y L 2018 *Angew. Chem. Int. Edit.* **57** 3968
- [17] Yang Z, Liu R R, Wang N, He J J, Wang K, Li X D, Shen X Y, Wang X, Lv Q, Zhang M J, Luo J, Jiu T G, Hou Z F, Huang C S 2018 *Carbon* **137** 442
- [18] Yang Z, Shen X Y, Wang N, He J J, Li X D, Wang X, Hou Z F, Wang K, Gao J, Jiu T G, Huang C S 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 2608
- [19] Hussain A, Ullah S, Farhan M A 2016 *RSC Adv.* **6** 55990
- [20] Ullah S, Hussain A, Syed W, Saqlain M A, Ahmad I, Leenaertse O, Karimf A 2015 *RSC Adv.* **5** 55762
- [21] Kost F, Linsmeier Ch, Oberkofler M, Reinelt M, Balden M, Herrmann A, Lindig S 2009 *J. Nucl. Mater.* **390–391** 975
- [22] Goldstraß P, Linsmeier C 2000 *Nucl. Instrum. Meth. B* **161–163** 411
- [23] Anghel A, Porosnicu C, Lungu C P, Sugiyama K, Krieger C,

- Roth J 2011 *J. Nucl. Mater.* **416** 9
- [24] Ferro Y, Allouche A, Linsmeier C 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 213514
- [25] Campbell A, Cakmak E, Henry B, et al. 2023 *Be₂C Synthesis, Properties, and Ion-beam Irradiation Damage Characterization* ORNL/TM-2023/3011
- [26] López-Urías F, Terrones M, Terrones H 2015 *Carbon* **84** 317
- [27] Ullah S, Denis P A, Sato F 2017 *Appl. Mater. Today* **9** 333
- [28] Becke A D 1988 *Phys. Rev. A* **38** 3098
- [29] Delley B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 508
- [30] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [31] Long M Q, Tang L, Wang D, Li Y L, Shuai Z G 2011 *ACS Nano* **5** 2593
- [32] Sun C, Searles D J 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 26222
- [33] Hwang H J, Koo J, Park M, Park N, Kwon Y, Lee H 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 6919
- [34] Zheng F C, Yang Y, Chen Q W 2014 *Nat. Commun.* **5** 5261
- [35] Eftekhari A 2017 *Energy Storage Mater.* **7** 157
- [36] Cai M Y, Tang C M, Zhang Q Y 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 213601 (in Chinese) [蔡梦圆, 唐春梅, 张秋月 2019 物理学报 **68** 213601]
- [37] Jang B, Koo J, Park M, Lee H, Nam J, Kwon Y, Lee H 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 263904

First principles study of Be-doped graphdiyne as anode material for lithium-ion batteries*

Zhang Ni-Ni¹⁾ Ren Juan^{1)†} Luo Lan-Xi¹⁾ Liu Ping-Ping²⁾

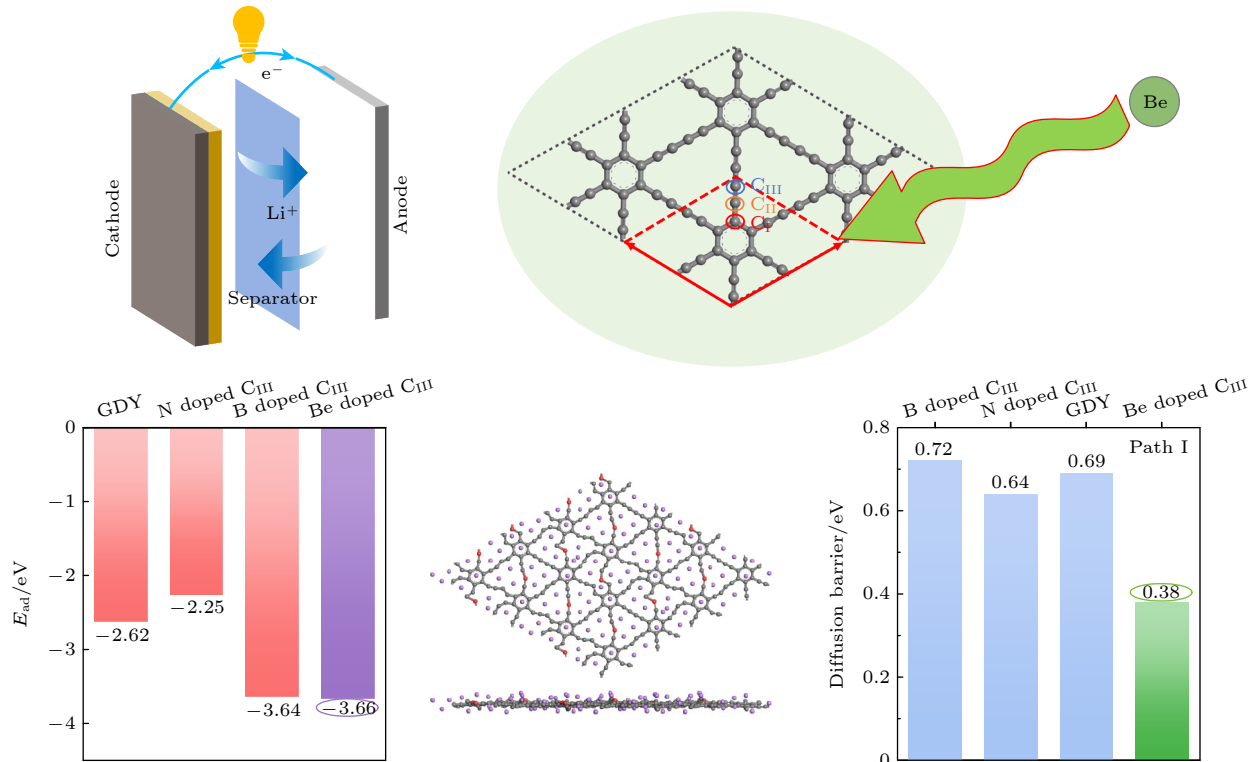
1) (School of Sciences, Xi'an Technological University, Xi'an 710023, China)

2) (College of Materials and Engineering, Yangtze Normal University, Chongqing 408100, China)

(Received 17 July 2024; revised manuscript received 6 September 2024)

Abstract

The performances of beryllium-doped graphdiyne (GDY), which is used as an anode material for lithium-ion batteries at various doping sites, are investigated by first-principles methods based on density functional theory. Calculations of the formation energy and cohesive energy of GDY at different doping concentrations indicate that beryllium-doped GDY has excellent prospects for experimental synthesis. More importantly, the beryllium-doped GDY exhibits good electrical conductivity. The adsorption energy for a single lithium atom on



beryllium-doped GDY is -4.22 eV, which is significantly higher than that for boron, nitrogen-doped GDY, and intrinsic GDY. As the number of stored lithium atoms increases, the adsorption energy remains greater than the cohesive energy of solid lithium, and the average open-circuit voltage stays between 0 and 1 V, ensuring the safety of the battery. Additionally, the lithium storage capacity is increased to 881 mAh/g, which is 1.14 times that of undoped GDY and 2.36 times that of graphite. Meanwhile, the diffusion performance of lithium on beryllium-doped GDY is also enhanced. For the C_{III} site doping system, by studying the ion transports at low, medium, and high lithium concentrations, we find that as the lithium concentration increases, the diffusion barriers are 0.38, 0.44, and 0.77 eV, respectively, making lithium ion movement more difficult, but still superior to those of other element-doped GDY. In summary, beryllium-doped GDY has great potential as an excellent anode material for lithium-ion batteries.

Keywords: graphdiyne, lithium-ion batteries, density functional theory

PACS: 73.30.+y, 82.47.Aa, 71.15.Mb

DOI: [10.7498/aps.73.20240996](https://doi.org/10.7498/aps.73.20240996)

CSTR: [32037.14.aps.73.20240996](https://cstr.cn/32037.14.aps.73.20240996)

* Project supported by the Science and Technology Planning Project of Xi'an, China (Grant No. 21XKJZZ0029N) and the Innovation Capability Support Plan-Science and Technology Innovation Team Project of Shaanxi Province, China (Grant No. 2024RS-CXTD-13).

† Corresponding author. E-mail: renjuan@xatu.edu.cn



Be掺杂石墨双炔作为锂离子电池负极材料的第一性原理研究

张妮妮 任娟 罗澜茜 刘平平

First principles study of Be-doped graphdiyne as anode material for lithium-ion batteries

Zhang Ni-Ni Ren Juan Luo Lan-Xi Liu Ping-Ping

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 217301 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240996

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240996>

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

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>

一种求解锂离子电池单粒子模型液相扩散方程的新方法

A new method to solve electrolyte diffusion equations for single particle model of lithium-ion batteries

物理学报. 2022, 71(4): 048201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211619>

基于电化学-应力耦合模型的锂离子电池硅/碳核壳结构的模拟与优化

Simulation and optimization of silicon/carbon core-shell structures in lithium-ion batteries based on electrochemical-mechanical coupling model

物理学报. 2021, 70(17): 178201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210455>

锂离子电池电化学降阶模型性能对比

Comparative study of reduced-order electrochemical models of the lithium-ion battery

物理学报. 2021, 70(13): 138801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201894>

锂离子电池富锂锰基三元材料中氧空位簇的形成: 第一原理计算

Formation of oxygen vacancy clusters in Li-rich Mn-based cathode Materials of lithium-ion batteries: First-principles calculations

物理学报. 2023, 72(7): 078201 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222300>

胆红素分子激发态性质的密度泛函理论研究

Density functional theory studies on the excited-state properties of Bilirubin molecule

物理学报. 2020, 69(16): 163101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200518>