

# 硼掺杂石墨烯/蓝磷异质结作为镁离子电池 阳极的第一性原理研究\*

唐婧<sup>1) #</sup> 范开敏<sup>1) # †</sup> 王坤<sup>2)</sup> 侯金瑛<sup>1)</sup> 史丹丹<sup>1)</sup> 东红<sup>1)</sup>

1) (青海理工学院生态与环境科学学院, 西宁 810016)

2) (浙江师范大学行知学院, 金华 321004)

(2025年6月27日收到; 2025年7月20日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 讨论了不同浓度硼 (B) 掺杂石墨烯/蓝磷异质结  $B_i\text{Gr}/\text{BP}$  ( $i = 0, 1, 2, 3, 4$ ) 的几何结构、稳定性、电子性质以及对镁 (Mg) 的吸附能力. 结果表明, B 掺杂后, 异质结保持结构稳定, 费米能级下移且贯穿多条能带, 材料导电性增强. 随着掺杂浓度的增大, 材料对 Mg 的吸附能力逐渐增强. 当 B 掺杂浓度  $i = 4$  (原子个数) 时,  $B_4\text{Gr}/\text{BP}$  保持热力学稳定, 展现出优异的导电性, 较强的 Mg 吸附能力 ( $-3.38$  eV), 较低的扩散势垒 ( $0.47$  eV), 理想的平均开路电压 ( $0.37$  V) 以及合适的理论容量 ( $286.04$  mAh/g). 这表明, B 掺杂能有效改善石墨烯/蓝磷 (Gr/BP) 储镁性能, 特别是  $B_4\text{Gr}/\text{BP}$  性能优异, 有望成为镁离子电池阳极的候选材料.

**关键词:** B 掺杂 Gr/BP, 镁离子电池, 第一性原理

**PACS:** 82.47.Cb, 61.72.U-, 71.15.Mb

**DOI:** 10.7498/aps.74.20250848

**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250848

## 1 引言

在“双碳”战略目标的推进过程中, 减碳减排工作的紧迫性正日益凸显, 储能电池领域由此获得了快速发展契机. 具有显著能量密度优势、循环寿命较长且倍率性能突出的锂离子电池 (LIBs), 当前在电动汽车与便携式电子设备市场占据着主导地位<sup>[1]</sup>. 但成本因素的制约与安全隐患的存在, 使得 LIBs 的应用受到一定限制, 这促使人们将目光投向新型储能体系的探索<sup>[2]</sup>. 具有经济、安全和高效等优势的多价金属离子电池 (如镁、锌和钙等) 正逐渐成为新一代储能电池的研究热点<sup>[3-5]</sup>. 特别是镁离子电池 (MIBs) 具有与锂相近的还原电

位, 其二价特性使其能够实现更高的理论容量, 在成本效益与安全特性方面也拥有明显优势. 但 Mg 与电极材料之间结合能力较弱, 导致其在材料中的储存和可逆嵌脱过程面临挑战. 开发具备高储镁能力与低扩散势垒的阳极材料, 已成为 MIBs 领域亟待解决的关键科学问题<sup>[6-8]</sup>.

具有独特层状结构的二维材料, 有利于金属离子的嵌脱, 能够有效抑制体积膨胀, 实现良好的循环稳定性, 是 MIBs 阳极材料的理想选择. 石墨烯 (Gr) 是典型的二维材料, 具有高导电性和强稳定性, 常被用作电池材料<sup>[9,10]</sup>, 但狭窄的层间距难以满足 Mg 的储存与扩散. 针对此限制条件, 研究者尝试通过与其他二维材料 (如过渡金属二硫属化合物<sup>[11,12]</sup>, 磷烯<sup>[13]</sup> 等) 构建异质结来提升储存空间. 磷烯作为

\* 青海省“昆仑英才”人才引进科研项目 (批准号: 2025-QLGKLYCZX-022) 和甘肃省自然科学基金 (批准号: 23JRRN0001) 资助的课题.

# 同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: fankm128@163.com

新型二维材料, 已应用于金属离子电池<sup>[14-16]</sup>. 其中, 蓝磷 (BP) 作为磷烯的同素异形体, 展现出独特优势. 蓝磷的热力学稳定性优于黑磷<sup>[17]</sup>, 拥有突出的金属结合能力, 高的理论容量和低的扩散势垒<sup>[18]</sup>, 锯齿状褶皱特征更是能为金属离子储存提供充足的容纳空间. 然而, BP 的宽带隙特征导致其低导电性, 制约了在电极材料中的应用. Gr 和 BP 晶格结构相近, 容易匹配, 且可通过实验成功制备<sup>[19,20]</sup>. 两者形成异质结可实现性质互补, Gr 提升 BP 的导电性和稳定性, BP 增强 Gr 的金属离子储存能力. 作为 LIBs 阳极材料, Gr/BP 已引起广泛关注. 我们研究了锂在 Gr/BP 中的吸附和扩散, 证实异质结可表现出比单层石墨烯更好的性能<sup>[13]</sup>. Li 等<sup>[21]</sup> 构建 Gr/BP 用于 LIBs, 呈现明显界面协同效应, 理论容量超过了石墨烯/黑磷异质结, 最小扩散势垒仅为 0.13 eV. Gr/BP 在 LIBs 中已展现优异的性能, 但关于 MIBs 阳极材料中的应用研究还未见报道. 因此, 针对 Gr/BP 的储镁性能及其调控方法的研究具有重要的科学意义.

本文通过 B 掺杂来调控异质结呈现 p 型<sup>[22]</sup>, 提升材料导电性, 增强其对 Mg 的吸附能力. 采用第一性原理计算方法分析了不同浓度 ( $i = 0, 1, 2, 3, 4$ ) B 掺杂对 Gr/BP 的几何结构、电子性质和储镁性能的影响. 重点评估了最大掺杂浓度  $i = 4$  (原子个数) 下,  $B_4\text{Gr/BP}$  作为 MIBs 阳极材料的可行性.

## 2 计算方法

本文基于第一性原理框架下的密度泛函理论 (DFT), 运用 VASP 软件包对目标材料进行计

算<sup>[23,24]</sup>. 选用广义梯度近似 (GGA) 的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函<sup>[25]</sup> 来处理电子交换相关作用, 离子-电子之间相互作用使用投影缀加波方法 (PAW)<sup>[26]</sup> 描述, 采用 Grimme 校正的 DFT-D3 方法来修正范德瓦耳斯力<sup>[27]</sup>. 为系统研究 Mg 的吸附及扩散特性, 石墨烯原胞 (晶格常数  $a = b = 2.46 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ) 和蓝磷原胞 (晶格常数  $a = b = 3.28 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ) 分别采用了  $4 \times 4 \times 1$  和  $3 \times 3 \times 1$  的超胞模型构建的 Gr/BP, 失配率为 0.3%, 在  $z$  方向上设置了  $30 \text{ \AA}$  的真空层来避免周期性结构间的相互干扰, 在此异质结基础上进行 B 掺杂构建  $B_i\text{Gr/BP}$  ( $i = 0, 1, 2, 3, 4$ ). 平面波截断能量被设定为  $500 \text{ eV}$ , 以确保结果的准确性. 在结构优化和单点能计算阶段, 分别采用  $5 \times 5 \times 1$  和  $15 \times 15 \times 1$  的  $K$  点网格对布里渊区进行采样计算, 能量和残余力的收敛精度分别为  $1 \times 10^{-5} \text{ eV}$  和  $0.01 \text{ eV/\AA}$ . 态密度计算使用更为密集的  $21 \times 21 \times 1$  的  $K$  点网格来提高精度. 通过差分电荷和 Bader 电荷对电荷转移情况进行定性和定量分析. 从头算分子动力学 (AIMD) 模拟了 NVT 系综的热稳定性, 模拟温度为  $300 \text{ K}$ , 步长为  $1 \text{ fs}$ , 全程持续  $3000 \text{ fs}$ <sup>[28]</sup>. 采用 CI-NEB 方法研究 Mg 在  $B_4\text{Gr/BP}$  层间的扩散路径和势垒<sup>[29]</sup>.

## 3 结果与讨论

### 3.1 几何结构与稳定性

图 1(a) 是未掺杂 B 的 Gr/BP 稳定堆叠模式<sup>[13]</sup>  $B_0\text{Gr/BP}$ , 层间距为  $3.57 \text{ \AA}$ , 与文献<sup>[21]</sup> 报道值一致, Gr 和 BP 键长, 以及 BP 褶皱高度与实验和理

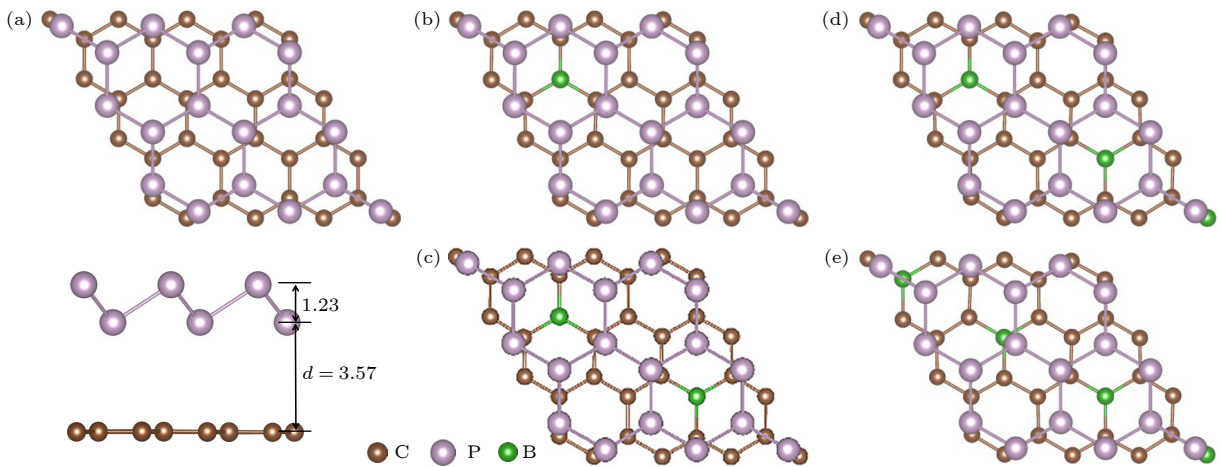


图 1 (a)  $B_0\text{Gr/BP}$ , (b)  $B_1\text{Gr/BP}$ , (c)  $B_2\text{Gr/BP}$ , (d)  $B_3\text{Gr/BP}$ , (e)  $B_4\text{Gr/BP}$  的几何结构图

Fig. 1. Geometric structure of (a)  $B_0\text{Gr/BP}$ , (b)  $B_1\text{Gr/BP}$ , (c)  $B_2\text{Gr/BP}$ , (d)  $B_3\text{Gr/BP}$ , (e)  $B_4\text{Gr/BP}$ .

论研究相符合<sup>[20,30,31]</sup>. 我们研究了不同 B 掺杂浓度的  $B_i\text{Gr}/\text{BP}$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ), 通过对同一掺杂浓度、不同掺杂位点的模型进行能量测试来确定稳定掺杂构型. 测试发现, 当  $i = 1$  时, 不同位点的掺杂模型的体系总能差值小于 0.01 eV, 表明掺杂位点对体系能量影响极小, 故选择具有代表性的 P 六元环中空位正下方的碳位点进行掺杂, 如图 1(b) 所示. 对于  $B_2\text{Gr}/\text{BP}$ ,  $B_3\text{Gr}/\text{BP}$  和  $B_4\text{Gr}/\text{BP}$ , 每种掺杂浓度分别设计了 3 种不同位点的掺杂模型, 弛豫后体系总能差介于 0.07—0.54 eV 之间, 后续计算我们选择了体系总能最低的稳定构型, 如图 1(c)—(e) 所示. 在  $B_4\text{Gr}/\text{BP}$  结构中, 石墨烯层仍保持  $sp^2$  杂化和平面共轭结构, 继续增大掺杂浓度, 石墨烯平面结构开始出现畸变, 因此确定其最大掺杂浓度为  $i = 4$  (原子个数). 为了进一步评估  $B_i\text{Gr}/\text{BP}$  ( $i = 0, 1, 2, 3, 4$ ) 的稳定性, 异质结的平均结合能 ( $E_b$ ) 按 (1) 式计算:

$$E_b = \frac{E_{\text{Total}} - E_{B_i\text{Gr}} - E_{\text{BP}}}{n}, \quad (1)$$

式中:  $E_{\text{Total}}$  为异质结的总能量;  $E_{B_i\text{Gr}}$ ,  $E_{\text{BP}}$  分别为  $B_i\text{Gr}$  ( $i = 0, 1, 2, 3, 4$ ) 和 BP 单层的能量;  $n$  为异质结中的总原子数.

$B_i\text{Gr}/\text{BP}$  ( $i = 0, 1, 2, 3, 4$ ) 五种异质结的平均结合能、晶格常数、层间距、键长和夹角的计算结果如表 1 所列. 结果表明, C—C 键长小于 C—B 键长, 离 B 较近的  $\angle\text{C—C—C}$  略有增大, 随着 B 原子数目的增加, 晶格常数略有膨胀, 这是由于 B 的半径比 C 大, B 掺杂使稳定的六元环受到挤压.  $B_i\text{Gr}/\text{BP}$  ( $i = 0, 1, 2, 3, 4$ ) 的平均结合能均为

负值, 说明该系列异质结容易形成且结构稳定. Suragtkhuu 等<sup>[32]</sup> 已成功制备 B 掺杂石墨烯与黑磷异质结, 这为 B 掺杂 Gr/BP 体系的可制备性提供了实验佐证. 同时, 本研究结果对实验制备也提供了重要理论依据和思路.

为进一步论证 B 掺杂对异质结稳定性的影响, 本文对最大掺杂浓度的  $B_4\text{Gr}/\text{BP}$  进行 AIMD 模拟, 结果如图 2 所示. 在 300 K 时, 总能量随时间波动较小, 说明没有发生化学键断裂和原子重连现象,  $B_4\text{Gr}/\text{BP}$  结构得到保持, 满足 MIBs 阳极材料的稳定性要求.

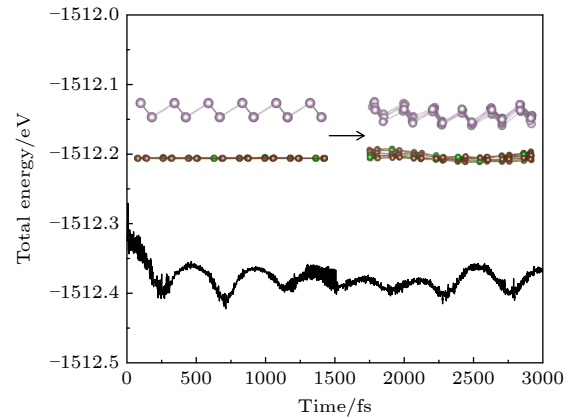


图 2 AIMD 模拟了 300 K 下的  $B_4\text{Gr}/\text{BP}$  能量分布  
Fig. 2. AIMD simulations of the energy profiles of  $B_4\text{Gr}/\text{BP}$  at 300 K.

### 3.2 电子性质

图 3(a)—(e) 分别为  $B_i\text{Gr}/\text{BP}$  ( $i = 0, 1, 2, 3, 4$ ) 的能带图和态密度图. 由能带图可知, 未掺杂 B 时,  $B_0\text{Gr}/\text{BP}$  中保留了本征石墨烯的特点, 费米能级

表 1  $B_i\text{Gr}/\text{BP}$  ( $i = 0, 1, 2, 3, 4$ ) 的平均结合能、晶格常数、层间距、键长和键角

Table 1. Average binding energies, lattice constants, interlayer distances, bond lengths and bond angles of  $B_i\text{Gr}/\text{BP}$  ( $i = 0, 1, 2, 3, 4$ ).

Systems	$E_b/(\text{meV}\cdot\text{atom}^{-1})$	$a/\text{\AA}$	$d/\text{\AA}$	Bondtype	Distance/ $\text{\AA}$	Type	Angle/ $(^\circ)$
$B_0\text{Gr}/\text{BP}$	-24.98	9.86	3.57	C—C	1.42	$\angle\text{C—C—C}$	119.98—120.01
				P—P	2.26	$\angle\text{P—P—P}$	93.06—93.11
				C—C	1.41—1.44	$\angle\text{C—C—C}$	119.29—122.72
$B_1\text{Gr}/\text{BP}$	-24.55	9.90	3.59	C—B	1.49	$\angle\text{C—B—C}$	120.00
				P—P	2.27	$\angle\text{P—P—P}$	93.04—93.43
				C—C	1.41—1.45	$\angle\text{C—C—C}$	119.66—123.58
$B_2\text{Gr}/\text{BP}$	-23.80	9.94	3.59	C—B	1.50	$\angle\text{C—B—C}$	119.96—119.99
				P—P	2.27	$\angle\text{P—P—P}$	93.49—93.72
				C—C	1.41—1.45	$\angle\text{C—C—C}$	118.34—123.70
$B_3\text{Gr}/\text{BP}$	-24.33	9.99	3.58	C—B	1.50—1.51	$\angle\text{C—B—C}$	119.51—120.83
				P—P	2.28	$\angle\text{P—P—P}$	93.70—93.97
				C—C	1.40—1.44	$\angle\text{C—C—C}$	117.47—124.64
$B_4\text{Gr}/\text{BP}$	-19.75	10.04	3.53	C—B	1.50	$\angle\text{C—B—C}$	119.85—120.04
				P—P	2.28	$\angle\text{P—P—P}$	93.85—94.39

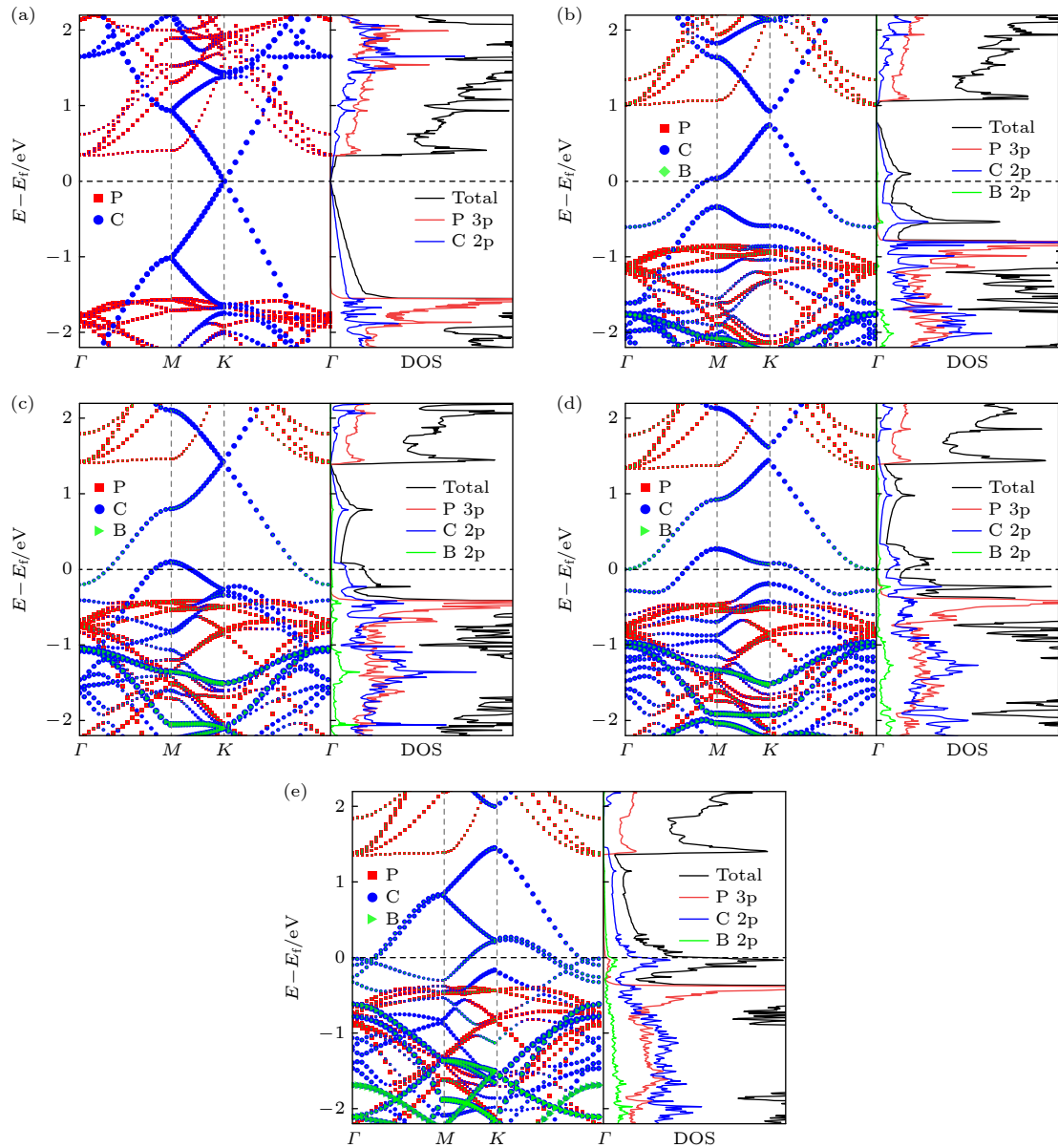

 图 3 (a)  $B_0\text{Gr/BP}$ , (b)  $B_1\text{Gr/BP}$ , (c)  $B_2\text{Gr/BP}$ , (d)  $B_3\text{Gr/BP}$ , (e)  $B_4\text{Gr/BP}$  的能带图 (左侧) 和态密度图 (右侧)

 Fig. 3. Band structures (left panel) and DOS (right panel) of (a)  $B_0\text{Gr/BP}$ , (b)  $B_1\text{Gr/BP}$ , (c)  $B_2\text{Gr/BP}$ , (d)  $B_3\text{Gr/BP}$ , (e)  $B_4\text{Gr/BP}$ .

穿过导带和价带相交的狄拉克点, 与文献 [21] 相一致. BP 的带隙为 1.90 eV, 与已报道的孤立单层 BP 的 1.93 eV 结果相近 [33], 可见 Gr 和 BP 形成异质结对 Gr 和 BP 能带的影响都较小. B 掺杂后, 对单层 BP 的带隙影响较小, 对单层 Gr 的带隙影响较大.  $B_1\text{Gr/BP}$  与  $B_3\text{Gr/BP}$  的 Gr 带隙相近, 因为  $B_3\text{Gr/BP}$  中 2 个 B 呈现对称掺杂, 不影响带隙, 打破对称性的实际只有 1 个 B.  $B_2\text{Gr/BP}$  属于对称掺杂, Gr 的高对称  $K$  点处带隙仍为 0 eV,  $B_4\text{Gr/BP}$  呈现完全不对称掺杂, Gr 的  $K$  点处带隙打开最大. 这说明, 不同浓度和位置的 B 掺杂可以调节 Gr 带隙. 对于异质结, B 比 C 少一个价电子, 随着

B 掺杂浓度升高, 费米能级逐渐向价带移动以容纳空穴, 形成 p 型掺杂, 费米能级均贯穿多条能带, 呈现金属性. 特别是  $B_4\text{Gr/BP}$  费米能级穿过的能带最多, 是优良的电子导体, 满足 MIBs 阳极材料的导电性要求.

由态密度 (DOS) 图可知, B 掺杂后, DOS 曲线出现了明显的正向移动, 与能带图相一致. 随着 B 掺杂浓度增大, 费米能级处的 DOS 峰值增大, 且主要由 C 和 B 的 2p 轨道贡献电子, 两轨道呈现明显的相似性, 表明 C 和 B 存在杂化现象.  $B_4\text{Gr/BP}$  费米能级处的 DOS 峰值最大, 明显的金属特性再次说明其是导电性良好的阳极材料.

### 3.3 Mg 在 $B_i\text{Gr}/\text{BP}$ ( $i = 0, 1, 2, 3, 4$ ) 上的吸附性能

金属离子在电极材料上的吸附能大小是衡量电极阳极材料性能的重要指标<sup>[34]</sup>. 吸附值越负, 吸附越容易发生. 为了研究 Mg 在  $B_i\text{Gr}/\text{BP}$  ( $i = 0, 1, 2, 3, 4$ ) 上的吸附能力, 计算了 Mg 在 Gr 外表面 ( $\text{Mg}/B_i\text{Gr}/\text{BP}$ )、异质结层间 ( $B_i\text{Gr}/\text{Mg}/\text{BlueP}$ ) 和 BP 外表面 ( $B_i\text{Gr}/\text{BP}/\text{Mg}$ ) 不同吸附位点 (如图 4 所示) 的吸附能 ( $E_{\text{ad}}$ ), 计算公式如下:

$$E_{\text{ad}} = E_{\text{Mg}@B_i\text{Gr}/\text{BP}} - E_{B_i\text{Gr}/\text{BP}} - E_{\text{Mg}}, \quad (2)$$

其中,  $E_{B_i\text{Gr}/\text{BP}}$ ,  $E_{\text{Mg}@B_i\text{Gr}/\text{BP}}$  和  $E_{\text{Mg}}$  分别表示  $B_i\text{Gr}/\text{BP}$  ( $i = 0, 1, 2, 3, 4$ ) 吸附 Mg 前后的总能量和单个 Mg 的能量.

由表 2 可知, 未掺杂 B 时, Mg 在 BP 外表面的吸附能力强于 Gr 外表面, 这是因为 Gr 表面丰富且离域的共轭  $\pi$  电子导致其与 Mg 的相互作用偏弱<sup>[35]</sup>. 此外,  $B_0\text{Gr}/\text{BP}$  层间的吸附能力明显强于异质结外表面, 与文献<sup>[13]</sup>的结果相吻合, 但其吸附值 ( $-1.05$  eV) 仍比 Mg 的内聚能 ( $-1.51$  eV)<sup>[36]</sup>更大些, 容易发生团聚, 不适合用于 MIBs 的阳极材料, 需通过掺杂调控吸附性能. B 掺杂可诱导电子密度重新分布, 形成缺电子体系, 有助于给电子的 Mg 吸附. 随着 B 掺杂浓度增大, Gr 外侧的吸附能力比 BP 外侧提升更为明显, 同时层间的吸附

能力也显著增强. 特别是 Mg 在  $B_4\text{Gr}/\text{BP}$  层间吸附能达到  $-3.38$  eV, 强于单层石墨炔 ( $-0.87$  eV)<sup>[37]</sup>、T 型石墨烯 ( $-1.99$  eV)<sup>[38]</sup>、单层黑磷 ( $-0.931$  eV)<sup>[15]</sup> 以及同浓度 B 掺杂的石墨烯异质结  $B_4\text{Gr}/\text{MoS}_2$  ( $-3.078$  eV)<sup>[12]</sup>. 由此表明, B 掺杂能够有效提升材料对镁的吸附能力, 而  $B_4\text{Gr}/\text{BP}$  表现出的强吸附能力使其有望成为优异的 MIBs 阳极材料.

为了深入了解 B 掺杂前后异质结电子的转移过程, 通过差分电荷 ( $\Delta\rho$ ) 来直观描绘电子在空间中的分布情况, 计算公式如下:

$$\Delta\rho = \rho_{B_i\text{Gr}/\text{BP}} - \rho_{B_i\text{Gr}} - \rho_{\text{BP}}, \quad (3)$$

其中,  $\rho_{B_i\text{Gr}/\text{BP}}$ ,  $\rho_{B_i\text{Gr}}$  和  $\rho_{\text{BP}}$  分别代表  $B_i\text{Gr}/\text{BP}$  ( $i = 0, 4$ ),  $B_i\text{Gr}$  ( $i = 0, 4$ ) 和 BP 的电荷密度. 如图 5 所示, 掺杂前,  $B_0\text{Gr}/\text{BP}$  的电子主要聚集在 BP 内表面附近, 而空穴主要聚集在 Gr 内表面附近. 这是因为 C 的电负性 (2.55) 高于 P 的电负性 (2.19), BP 电子有向 Gr 转移的趋势, 相互作用的瞬时电偶极矩形成内建电场, 与文献<sup>[21,39]</sup>结果相一致. 掺杂后, B 的电负性 (2.04) 低于 C 和 P, 异质结电子排布发生改变, B 向邻近的 C 转移电子, 同时还向 BP 聚集电子, B 呈现明显的电子消耗. 通过 Bader 电荷计算, 更精确地量化电荷转移的数量. 在  $B_0\text{Gr}/\text{BP}$  中, P 向 C 转移电荷 0.029 e. 在  $B_4\text{Gr}/\text{BP}$  中, B 失去电荷 7.65 e, P 失去电荷 0.07 e, C 接

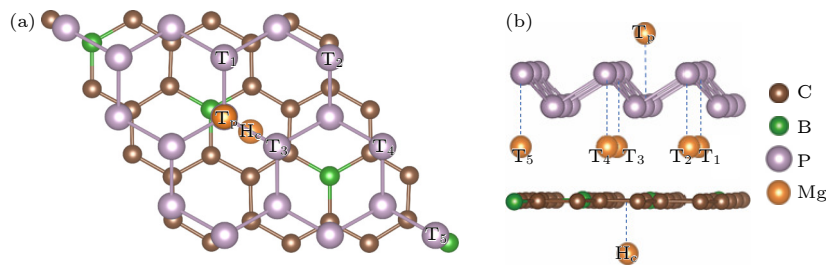


图 4  $B_i\text{Gr}/\text{BP}$  ( $i = 0, 1, 2, 3, 4$ ) 上 Mg 的吸附位点俯视图 (a) 和侧视图 (b)

Fig. 4. Top (a) and side (b) views of the Mg adsorption sites on the  $B_i\text{Gr}/\text{BP}$  ( $i = 0, 1, 2, 3, 4$ ).

表 2 Mg 在  $B_i\text{Gr}/\text{BP}$  ( $i = 0, 1, 2, 3, 4$ ) 层间和外表面不同吸附位点的吸附能 (eV)

Table 2. Mg adsorption energies (eV) at the interlayer and outer surface of  $B_i\text{Gr}/\text{BP}$  ( $i = 0, 1, 2, 3, 4$ ).

System	$\text{Mg}/B_i\text{Gr}/\text{BP}$	$B_i\text{Gr}/\text{BP}/\text{Mg}$	$B_i\text{Gr}/\text{Mg}/\text{BlueP}$				
	$H_c$	$T_p$	$T_1$	$T_2$	$T_3$	$T_4$	$T_5$
$B_0\text{Gr}/\text{BP}$	-0.25	-0.44	-1.05	-1.00	-1.02	-1.02	-1.00
$B_1\text{Gr}/\text{BP}$	-0.88	-0.73	-2.52	-1.87	-2.19	-2.15	-1.87
$B_2\text{Gr}/\text{BP}$	-0.95	-0.85	-2.82	-2.22	-2.53	-2.53	-2.23
$B_3\text{Gr}/\text{BP}$	-1.06	-0.91	-3.08	-2.80	-2.84	-2.90	-3.02
$B_4\text{Gr}/\text{BP}$	-1.61	-1.04	-3.36	-3.33	-3.38	-3.17	-3.17

纳电荷 7.73 e. 由此可见, B 的缺电子特性促使电荷重排, 可加强异质结与 Mg 之间的相互作用力.

为了再进一步探讨 Mg 的吸附机理, 计算了 Mg 在 B<sub>0</sub>Gr/BP 和 B<sub>4</sub>Gr/BP 层间吸附位点 (T<sub>1</sub>) 的差分电荷密度 ( $\Delta\rho$ ), 公式如下:

$$\Delta\rho = \rho_{\text{Mg}@B_i\text{Gr/BP}} - \rho_{B_i\text{Gr/BP}} - \rho_{\text{Mg}}, \quad (4)$$

其中,  $\rho_{B_i\text{Gr/BP}}$  和  $\rho_{\text{Mg}@B_i\text{Gr/BP}}$  分别代表 B<sub>i</sub>Gr/BP ( $i = 0, 4$ ) 吸附 Mg 前后的电荷密度,  $\rho_{\text{Mg}}$  代表孤立 Mg 的电荷密度. 如图 6 所示, Mg 吸附在异质结层间时, 观察到明显的电子消耗, 而其附近的 C, P 出现电子积累. 通过 Bader 电荷计算进行定量, B<sub>0</sub>Gr/BP 层间, Mg 失去电荷 -1.56 e, C 获得电荷 0.55 e, P 获得电荷 1.01 e, 说明 Mg 与 BP 作用力较强. B<sub>4</sub>Gr/BP 层间电荷转移更为明显, Mg 减少电荷 -1.58 e, B 减少电荷 -7.52 e, C 获得电荷 8.80 e, P 获得电荷 0.30 e, 说明 Mg 与 Gr 的作用力增强, 进一步印证了 B 可以有效调控异质结对 Mg 的吸附性能.

### 3.4 Mg 在 B<sub>4</sub>Gr/BP 上的扩散性能

金属离子电池的充放电速率主要由金属离子在阳极材料的扩散速度决定, 本文讨论了 Mg 在 B<sub>4</sub>Gr/BP 异质结层间的两条扩散路径. 路径 I (H<sub>1</sub>→H<sub>p</sub>) 是 Mg 从碳环中空位 (H<sub>1</sub>) 移动到磷环中空位 (H<sub>p</sub>), 路径 II (H<sub>1</sub>→H<sub>2</sub>→H<sub>3</sub>→H<sub>4</sub>→H<sub>p</sub>) 是 Mg 从 H<sub>1</sub> 依次经过相邻的 3 个碳环中空位 (H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub> 和

H<sub>4</sub>), 最后扩散到 H<sub>p</sub> 位点, 不同路径下所对应的扩散势垒如图 7 所示.

路径 I, 异质结层间的 P 原子是扩散路径的高能量鞍点, C 原子顶部是扩散路径中的较高能量鞍点. 路径 II, 避开层间凸起的 P 原子, C 原子顶部成为扩散路径高能量的鞍点. 路径 I 比路径 II 的扩散势垒大, 说明 Mg 更喜欢避开层间 P 原子, 沿着路径 II 扩散. 路径 II 的最大扩散势垒为 0.47 eV, 低于类似的石墨烯异质结 B<sub>4</sub>Gr/MoS<sub>2</sub> (0.49 eV)<sup>[12]</sup>, B<sub>2</sub>S/Gr (0.551 eV)<sup>[6]</sup>, 再次说明了 B<sub>4</sub>Gr/BP 可成为 MIBs 阳极的候选材料.

### 3.5 B<sub>4</sub>Gr/BP 的开路电压和理论容量

开路电压和理论容量都是衡量金属离子电池性能的重要参数. 本文以 B<sub>4</sub>Gr/BP 作为 MIBs 阳极材料进行讨论, 开路电压根据 (5) 式求得

$$V_{\text{OC}} \approx -\frac{E_{x_2} - E_{x_1} - (x_2 - x_1)E_{\text{Mg}}}{(x_2 - x_1)ze}, \quad (5)$$

式中,  $E_{x_1}$  和  $E_{x_2}$  分别为 B<sub>4</sub>Gr/BP 吸附 Mg 相邻浓度  $x_1$  和  $x_2$  的总能量,  $x_1$  和  $x_2$  为嵌入 Mg 的个数,  $E_{\text{Mg}}$  表示块体金属中单个 Mg 的能量,  $z$  为 Mg 的价电子数 ( $z = 2$ ). 通过计算得到不同 Mg 嵌入数量下的开路电压, 如图 8 所示. 随着 Mg 容量增大, Mg 之间的排斥增大, 与 B<sub>4</sub>Gr/BP 材料之间的作用力减弱, 开路电压逐渐降低, 平均开路电压<sup>[40]</sup>为 0.37 V, 位于阳极 (0.1—1.0 V) 理想工作电位区间<sup>[41]</sup>.

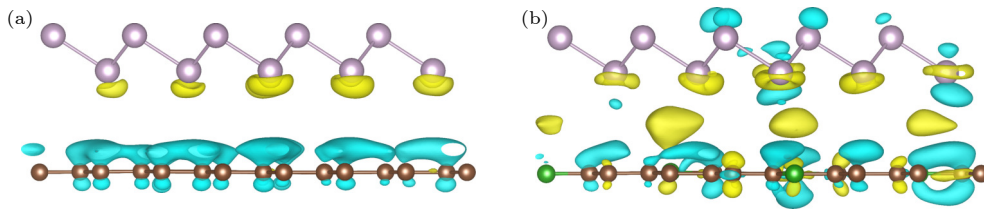


图 5 (a) B<sub>0</sub>Gr/BP 和 (b) B<sub>4</sub>Gr/BP 的差分电荷密度, 其中蓝色和黄色的区域分别代表电子耗尽和积累 (等值面为 0.00015 e/Å<sup>3</sup>)  
Fig. 5. Charge density difference of (a) B<sub>0</sub>Gr/BP and (b) B<sub>4</sub>Gr/BP. The blue and yellow regions represent electron depletion and accumulation, respectively (the isosurface value is 0.00015 e/Å<sup>3</sup>).

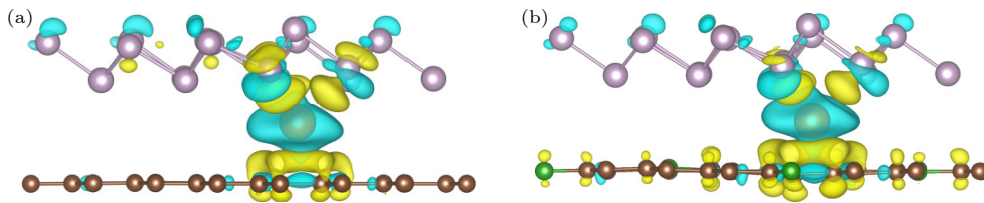


图 6 (a) B<sub>0</sub>Gr/BP 和 (b) B<sub>4</sub>Gr/BP 吸附 Mg 后的差分电荷密度, 其中蓝色和黄色的区域分别代表电子耗尽和积累 (等值面为 0.002 e/Å<sup>3</sup>)  
Fig. 6. Charge density difference of Mg adsorbed in (a) B<sub>0</sub>Gr/BP and (b) B<sub>4</sub>Gr/BP. The blue and yellow regions represent electron depletion and accumulation, respectively (the isosurface value is 0.002 e/Å<sup>3</sup>).

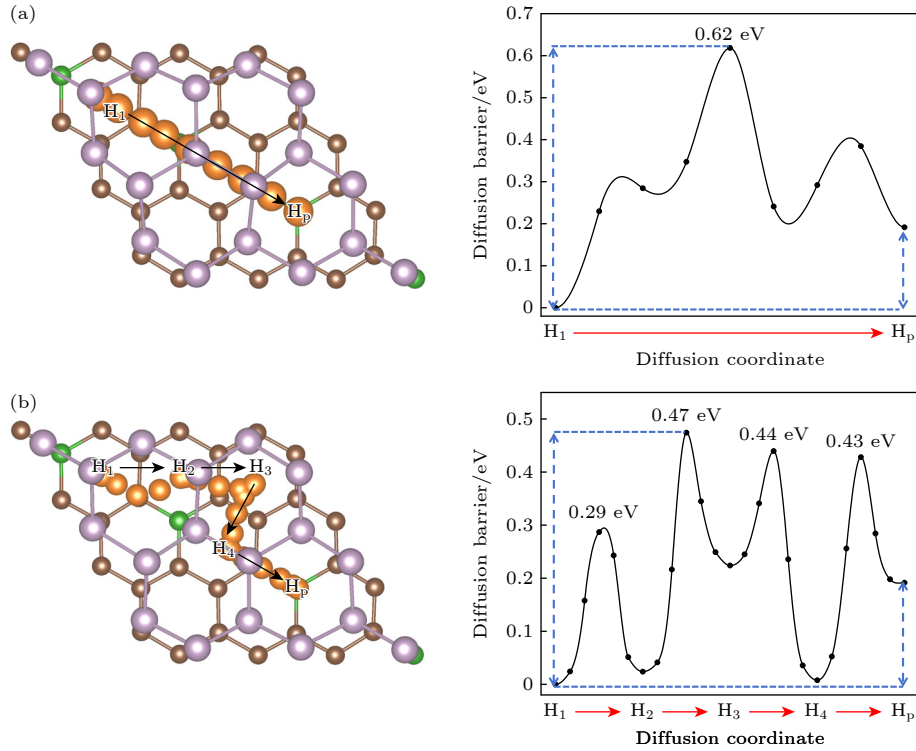

 图 7 Mg 在  $B_4Gr/BP$  层间的扩散路径和扩散势垒 (a) 路径 I; (b) 路径 II

Fig. 7. Diffusion pathways and diffusion barriers of Mg in the interlayer: (a) Path I; (b) Path II.

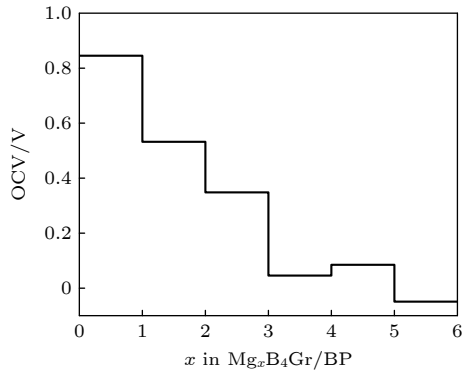

 图 8  $B_4Gr/BP$  的开路电压

 Fig. 8. Open circuit voltage of  $B_4Gr/BP$ .

$B_4Gr/BP$  的理论容量 ( $C$ ) 采用 (6) 式计算:

$$C = xzF/M, \quad (6)$$

式中,  $x$  为吸附 Mg 的最大容量,  $z$  为 Mg 的价电子数 ( $z = 2$ ),  $F$  为法拉第常数 (26801 mAh/mol),  $M$  为  $B_4Gr/BP$  异质结的摩尔质量. 在 Mg 的最大嵌入容量  $x = 5$  时,  $B_4Gr/BP$  的理论容量为 286.04 mAh/g. 对比  $B_4Gr/MoS_2$  体系 (同采用的  $4 \times 4 \times 1$  和  $3 \times 3 \times 1$  超晶胞) 的 Mg 吸附研究结果, 其 Mg 最大嵌入容量同为 5, 理论容量为 147.26 mAh/g<sup>[12]</sup>, 本研究结果高出近 1 倍, 表明  $B_4Gr/BP$  阳极材料具有良好的应用潜力.

## 4 结 论

本文通过第一性原理方法研究了不同浓度 B 掺杂对 Gr/BP 异质结几何结构、电子性质以及 Mg 吸附性能的影响, 重点评估了  $B_4Gr/BP$  作为 MIBs 的阳极材料的可行性.

1) 从几何结构参数来看, 随着 B 掺杂浓度的增大,  $B_iGr/BP$  ( $i = 0, 1, 2, 3, 4$ ) 的晶格常数略有膨胀, 但平均结合能均为负值, 具有良好的结构稳定性. 在最大掺杂浓度  $i = 4$  (原子个数) 下,  $B_4Gr/BP$  能够保持热力学稳定性.

2) 从电子性质参数来看, 随着 B 掺杂浓度的增大, 费米能级处贯穿多条能带, DOS 值也相应增大, 揭示了材料优异的导电性.

3) 从吸附性能来看, Mg 在  $B_iGr/BP$  ( $i = 0, 1, 2, 3, 4$ ) 层间的吸附能力强于表面, 且随着 B 掺杂量的增大, 吸附能力逐渐提升, 说明 B 掺杂能显著增强材料与 Mg 的相互作用. 当未掺杂 B 时,  $B_0Gr/BP$  对 Mg 的最大吸附能为  $-1.05$  eV, 高于 Mg 的内聚能 ( $-1.51$  eV), 难以满足 MIBs 阳极材料的要求. 当掺杂浓度  $i = 4$  (原子个数) 时,  $B_4Gr/BP$  吸附能高达  $-3.38$  eV, 展现出良好的储镁潜力.

4) B<sub>4</sub>Gr/BP 具有良好的热力学稳定性和导电性,能够在电池环境中可靠运行并实现高效电子传输. 其理想的平均开路电压 (0.37 V) 确保了充放电过程的安全性,而较低的扩散势垒 (0.47 eV) 预示着快速的充放电能力,合适的理论容量 (286.04 mAh/g) 更是展现了实际应用中的广阔前景.

综合以上分析, B 掺杂能够调控异质结的储镁性能. B<sub>4</sub>Gr/BP 在稳定性、导电性、储镁能力以及充放电性能等方面均表现出色,是具有前景的 MIBs 阳极材料.

## 参考文献

- [1] Chen W D, Liang J, Yang Z H, Li G 2019 *Energy Proc.* **158** 4363
- [2] Tarascon J M, Armand M 2001 *Nature* **414** 359
- [3] Lv C W, Qin M L, He Y P, Wu M Q, Zhu Q S, Wu S Y 2025 *Solid State Ionics* **423** 116820
- [4] Durajski A P, Kasprzak G T 2023 *Phys. B* **660** 414902
- [5] Wang Y Q, Yang Z, Song J Y 2025 *Mol. Phys.* **24** e2482678
- [6] Liu L L 2022 *M. S. Thesis* (Shijiazhuang: Hebei Normal University) (in Chinese) [刘立林 2022 硕士学位论文 (石家庄: 河北师范大学)]
- [7] Guo Q, Zeng W, Liu S L, Li Y Q, Xu J Y, Wang J X, Wang Y 2021 *Rare Met.* **40** 290
- [8] Li X Y, Gao G X, Gao Q, Liu C S, Ye X J 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 118201 (in Chinese) [李欣悦, 高国翔, 高强, 刘春生, 叶小娟 2024 物理学报 **73** 118201]
- [9] Raccichini R, Varzi A, Passerini S, Scrosati B 2015 *Nat. Mater.* **14** 271
- [10] Qiu Z, Cao F, Pan G X, Li C, Chen M H, Zhang Y Q, He X P, Xia Y, Xia X H, Zhang W K 2023 *ChemPhysMater* **2** 267
- [11] Zhang L J, Zhang T H, Wang C, Jin W, Li Y, Wang H, Ding C C, Wang Z Y 2025 *Chem. Phys.* **594** 112664
- [12] Qi J Q, Li Q, Huang M Y, Ni J J, Sui Y W, Meng Q K, Wei F X, Zhu L, Wei W Q 2024 *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **683** 132998
- [13] Fan K M, Tang J, Wu S Y, Yang C F, Hao J B 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 267
- [14] Cheng J Y, Gao L F, Li T, Mei S, Wang C, Wen B, Huang W C, Li C, Zheng G P, Wang H, Zhang H 2020 *Nano-Micro Lett.* **12** 179
- [15] Sibari A, Marjaoui A, Lakhali, Kerrami Z, Kara A, Benaissa M, Ennaoui A, Hamedoun M, Benyoussef A, Mounkachi O 2018 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **180** 253
- [16] Kulish V V, Malyi O I, Persson C, Wu P 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 13921
- [17] Aierken Y, Cakir D, Sevik C, Peeters F M 2015 *Phys. Rev. B* **92** 081408
- [18] Li Q F, Duan C G, Wan X G, Kuo J L 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 8662
- [19] Liu H W, Zou Y Q, Tao L, Ma Z L, Liu D D, Zhou P, Liu H, Wang S Y 2017 *Small* **13** 1700758
- [20] Kaddar Y, Zhang W, Enriquez H, Dappe Y J, Bendouman A, Dujardin G, Mounkachi O, El Kenz A, Benyoussef A, Kara A, Oughaddou H 2023 *Adv. Funct. Mater.* **33** 2213664
- [21] Li Y, Wu W T, Ma F 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 611
- [22] Mukherjee S, Kaloni T P 2012 *J. Nano. Res.* **14** 1
- [23] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [24] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [25] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [26] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [27] Steinmann S N, Corminboeuf C 2010 *J. Chem. Theory Comput.* **6** 1990
- [28] Nosé S 2002 *Mol. Phys.* **100** 191
- [29] Henkelman G, Uberuaga B P, Jónsson H 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9901
- [30] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
- [31] Ghosh B, Nahas S, Bhowmick S, Agarwal A 2015 *Phys. Rev. B* **91** 115433
- [32] Suragtkhuu S, Bat-Erdene M, Bati A S R, Shapter J G, Davaasambu S, Batmunkh M 2020 *J. Mater. Chem. A* **8** 20446
- [33] Xiao J, Long M Q, Zhang X J, Ouyang J, Xu H, Gao Y L 2015 *Sci. Rep.* **5** 9961
- [34] Bo T, Liu P F, Xu J P, Zhang J R, Chen Y B, Eriksson O, Wang F W, Wang B T 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 22168
- [35] Sun Z M, Yuan M W, Yang H, Lin L, Sun G B, Yang X J 2021 *Appl. Surf. Sci.* **543** 148790
- [36] Pozzo M, Alfè D 2008 *Phys. Rev. B* **77** 104103
- [37] Shomali E, Sarsari I A, Tabatabaei F, Mosaferi M, Seriani N 2019 *Comput. Mater. Sci.* **163** 315
- [38] Obaidullah, Habiba U, Piya A A, Daula Shamim S U 2023 *AIP Adv.* **13** 11
- [39] Zhu J D 2025 *Ph. D. Dissertation* (Xi'an: Xidian University) (in Chinese) [朱家铎 2025 博士学位论文 (西安: 西安电子科技大学)]
- [40] Zhang C M, Jiao Y L, He T W, Ma F X, Kou L Z, Liao T, Bottle S, Du A J 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 25886
- [41] Eames C, Islam M S. 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 16270

# First-principles study of boron-doped graphene/blue-phosphorus heterojunction as anode materials for magnesium-ion batteries\*

TANG Jing<sup>1) #</sup> FAN Kaimin<sup>1) # †</sup> WANG Kun<sup>2)</sup> HOU Jinying<sup>1)</sup>  
 SHI Dandan<sup>1)</sup> DONG Hong<sup>1)</sup>

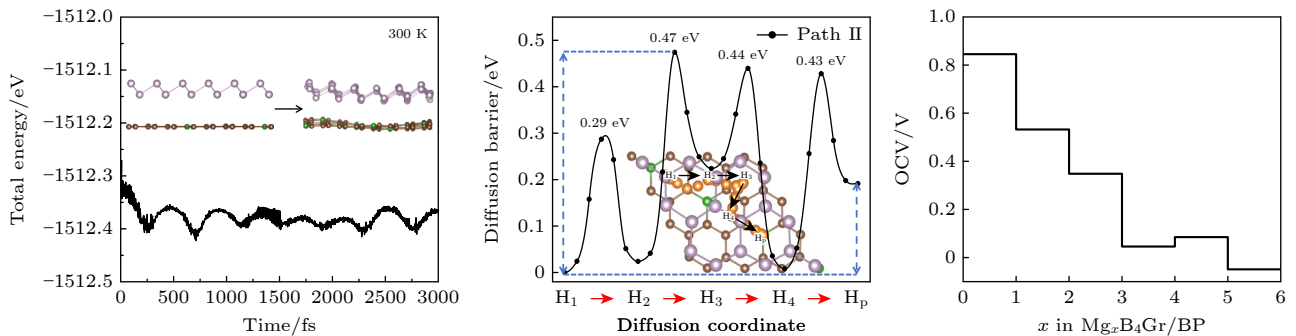
1) (School of Ecology and Environmental Science, Qinghai Institute of Technology, Xining 810016, China)

2) (Xingzhi College, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China)

( Received 27 June 2025; revised manuscript received 20 July 2025 )

## Abstract

Magnesium-ion batteries (MIBs) are regarded as a promising alternative to lithium-ion batteries (LIBs) due to their material abundance, cost-effectiveness, and improved safety. The development of high-performance anode materials is crucial for the advancement of MIBs. In this work, the feasibility of boron-doped graphene/blue phosphorene heterojunctions  $B_i\text{Gr}/\text{BP}$  ( $i = 0, 1, 2, 3, 4$ ) as potential anode materials for MIBs is systematically investigated using the density functional theory. Our results show that the average binding energies of  $B_i\text{Gr}/\text{BP}$  ( $i = 0, 1, 2, 3, 4$ ) are negative, suggesting their suitability for experimental synthesis. The analyses of band structure and density of states reveal that  $B_i\text{Gr}/\text{BP}$  ( $i = 0, 1, 2, 3, 4$ ) exhibit high conductivity, as the 2p orbitals of carbon and boron dominantly contribute to the density of states at the Fermi level. Magnesium (Mg) adsorption capacity rises with the increase of boron doping concentrations, indicating stronger interactions between the heterojunctions and Mg. At the highest doping concentration ( $i = 4$ ), the adsorption energy of Mg adsorbed in the interlayer is  $-3.38$  eV, demonstrating substantial potential for Mg storage. The *ab initio* molecular dynamics (AIMD) simulations at 300 K show minor fluctuations in total energy, confirming the thermal stability of  $B_4\text{Gr}/\text{BP}$ . Climbing image nudged elastic band (CI-NEB) method is used to determine two diffusion pathways of Mg in the  $B_4\text{Gr}/\text{BP}$  interlayer. Along Path II, the maximum diffusion barrier is 0.47 eV, suggesting rapid Mg diffusion in the  $B_4\text{Gr}/\text{BP}$  interlayer. The average open-circuit voltage is 0.37 V, ensuring the safety of the charge-discharge process. The theoretical capacity is 286.04 mAh/g, which is twice that of the  $B_4\text{Gr}/\text{MoS}_2$  system. In summary, boron doping significantly enhances the Mg storage capacity. Specifically,  $B_4\text{Gr}/\text{BP}$  appears to be a promising candidate for high-performance anodes in MIBs, owing to its excellent stability, conductivity, Mg storage capacity, and electrochemical properties.



**Keywords:** boron-doped Gr/BP, magnesium-ion batteries, first-principles

**PACS:** 82.47.Cb, 61.72.U-, 71.15.Mb

**DOI:** 10.7498/aps.74.20250848

**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250848

\* Project supported by the “KunlunTalents” Program of Qinghai Province, China (Grant No. 2025-QLGKLYCZX-022) and the Natural Science Foundation of Gansu Province, China (Grant No. 23JRRN0001).

# These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: fankm128@163.com

## 硼掺杂石墨烯/蓝磷异质结作为镁离子电池阳极的第一性原理研究

唐婧 范开敏 王坤 侯金瑛 史丹丹 东红

### First-principles study of boron-doped graphene/blue-phosphorus heterojunction as anode materials for magnesium-ion batteries

TANG Jing FAN Kaimin WANG Kun HOU Jinying SHI Dandan DONG Hong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 188201 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250848

CSTR: 32037.14.aps.74.20250848

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250848>

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

#### 第一性原理研究硼掺杂氧化石墨烯对过氧化锂氧化反应的催化机理

First-principles study of catalytic mechanism of boron-doped graphene oxide on oxygen evolution reaction of lithium peroxide

物理学报. 2024, 73(9): 098804 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240197>

#### MBene基高性能离子电池负极材料的第一性原理研究

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

物理学报. 2025, 74(12): 126302 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250251>

#### VS<sub>2</sub>作为锂离子电池负极材料的第一性原理研究

First-principles study of VS<sub>2</sub> as anode material for Li-ion batteries

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

#### 二维BeB<sub>2</sub>作为镁离子电池阳极材料的理论研究

Theoretical study of two-dimensional BeB<sub>2</sub> monolayer as anode material for magnesium ion batteries

物理学报. 2024, 73(11): 118201 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240134>

#### 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

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

物理学报. 2024, 73(21): 217301 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240996>

#### 氮氧锚定的单原子铜掺杂石墨烯作为碱离子电池负极的理论预测研究

Theoretical prediction of nitrogen-oxygen-anchored monatomic copper-doped graphene as an anode for alkaline ion batteries

物理学报. 2025, 74(3): 033101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241461>