

## 二维锗醚在钠离子电池方面的理论研究\*

陈思钰<sup>1)</sup> 叶小娟<sup>1)†</sup> 刘春生<sup>2)</sup>

1) (南京邮电大学集成电路科学与工程学院, 南京 210023)

2) (南京邮电大学电子与光学工程学院, 南京 210023)

(2022 年 3 月 29 日收到; 2022 年 6 月 20 日收到修改稿)

因为钠在地球中的储备更加充足, 而且生产成本也更低廉, 因此钠离子电池也成了继锂离子电池以后, 研究中最热门的储能系统. 然而, 缺少合适的阳极材料是钠离子电池商业化的主要瓶颈. 本文基于密度泛函理论, 通过第一性原理计算对锗醚作为钠离子电池阳极材料的电化学性能进行了充分研究. 计算结果表明钠离子能够均匀稳定地吸附在锗醚两侧, 吸附能达到了  $-1.32$  eV. 即使在较低的钠吸附浓度下, 吸附之后的锗醚也呈现出金属性, 这表明锗醚的电子导电性良好. 钠在锗醚单层结构上有两条可能的扩散路径, 分别沿着之字形和扶手椅方向, 计算表明沿之字形方向的扩散势垒更低, 为  $0.73$  eV. 同时锗醚具有合适的开路电压 ( $1.12$  V), 理论容量为  $167.1$  mAh·g<sup>-1</sup>, 体积变化率仅为  $10.8\%$ , 以上结果表明单层锗醚具有作为钠离子电池阳极材料的潜力.

**关键词:** 钠离子电池, 二维材料, 第一性原理计算**PACS:** 82.47.Cb, 71.15.Mb, 88.80.F-**DOI:** 10.7498/aps.71.20220572

## 1 引言

随着时代的发展, 当今社会对于能源的需求日益增长, 作为主要能源的化石燃料因其储量减少和对环境的严重污染而被人们减少使用<sup>[1]</sup>, 取而代之的是风能、太阳能等一系列环境友好型能源. 但是这类清洁能源如今并不能较好地转化为常规的燃料, 为此人们需要一种新的存储系统来储存这些能源, 同时这种存储系统应具备低制造成本、扩展性好、安全性好、对环境无污染等特点<sup>[2]</sup>. 在众多存储系统中, 锂离子电池 (LIBs) 因其高能量密度、循环性能优越、不含有毒有害物质等优点受到人们青睐, 成为首选的储能系统. 但是, 锂离子电池也面临着许多困境: 一方面, 地球上的锂资源分布非常少, 且分布不均. 另一方面, 如今 LIBs 使用的电极材料钴酸锂 (LiCoO<sub>2</sub>) 较为稀缺, 价格昂贵, 安全

性也亟待解决<sup>[3]</sup>. 钠离子电池 (SIBs) 作为 LIBs 的一种替代方案, 近年来受到了广泛的关注. 钠在元素周期表上与锂同族, 具有非常相似的物理化学性质; 同时钠在地球上分布广泛, 资源比较丰富, 价格低廉<sup>[4,5]</sup>. 其次, LIBs 与 SIBs 的工作原理相似, LIBs 的经验可以促进 SIBs 的研究, 使得 SIBs 取得了巨大的进展<sup>[6,7]</sup>. 然而, 由于钠的原子半径大于锂以及电极材料中有限的层间距, LIBs 中使用广泛的电极材料 (石墨) 不适用于 SIBs. 此外, 钠离子较大的离子半径会降低离子扩散速率, 增加电极材料的膨胀率. 因此, 寻找一种适用于 SIBs 并且具有高迁移率、低膨胀率的电极材料是非常有必要的.

自从 2004 年石墨烯的发现, 二维 (2D) 材料因其独特的性质和广泛的应用场景而得到人们的关注<sup>[8]</sup>. 在电化学方面, 2D 材料的独特性能促进了其在能量存储<sup>[9]</sup>、光催化<sup>[10]</sup> 和电催化反应<sup>[11]</sup> 等相关应用

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61974068) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yexj@njupt.edu.cn

领域的发展. 由于 2D 材料具有高电子迁移率和高容量特性, 这使得锂离子电池的性能得到了进一步提高, 同时可以弥补离子在 SIBs 中扩散速度慢的缺陷. 如今已有许多 2D 材料得到研究, 如石墨烯<sup>[12]</sup>、磷烯<sup>[13]</sup>、Mxene<sup>[14]</sup>、MoS<sub>2</sub><sup>[15]</sup> 等, 然而目前 2D 材料作为 SIBs 的电极材料时, 最大理论比容量还普遍偏低. 当然, 近几年也研究出了许多性能优异的 2D 材料: Belasfar 团队<sup>[16]</sup> 利用第一性原理预测 BC<sub>7</sub> 是一种很有前途的 SIBs 阳极材料, 与其他材料相比, BC<sub>7</sub> 具有和更低的扩散势垒 (0.078 eV); Sun 等<sup>[17]</sup> 也预测了二维的 BP 适合用于 SIBs, 其存储容量可达到 1974 mAh·g<sup>-1</sup>; Zhang 等<sup>[18]</sup> 提出了一种二维的 blue-AsP(b-AsP) 单层, 理论开路电压为 0.17 V. 虽然现在预测的 2D 材料在某些方面已经十分出色, 但它们依旧或多或少的存在一些问题, 比如容量低、充电/放电速率慢、稳定性差或生产成本低. 因此, 寻找一种具有优异 SIBs 性能的 2D 材料仍是十分必要的.

最近, Ye 等<sup>[19]</sup> 基于 GeH<sub>3</sub>-O-GeH<sub>3</sub> 的结构特点和超共轭效应预测了一种新的 2D 材料——锗醚. 该材料具有  $2.32 \times 10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  的高电子迁移率, 远高于磷烯<sup>[20]</sup> 和 MoS<sub>2</sub><sup>[21]</sup>, 这展示了锗醚在纳

米电子学方面的巨大潜力. 与石墨醚<sup>[22]</sup> 类似, 硅醚中氧原子在表面的分布也提供了一种特殊的槽结构, 这可能会提高钠离子在材料表面的扩散速度, 以此提高其作为电极材料的性能. 我们对锗醚作为 SIBs 电极材料的性能进行了系统地研究, 验证其可行性.

## 2 计算方法

本工作所有的计算是基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理计算, 利用 Material Studio 软件中的 CASTEP<sup>[23]</sup> 程序来完成. 电子交换关联泛函是使用广义梯度近似 (GGA) 的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 函数<sup>[24]</sup>. 为了防止相邻两层之间的相互作用干扰, *c* 方向上的真空层厚度设置为 20 Å. 截止能量设置为 900 eV, 选择 *k* 点间距为 0.02 Å<sup>-1</sup> 的间距来对布里渊区进行采样. 采用 Tkatchenko-Scheffler (TS)<sup>[25]</sup> 方案来描述范德瓦尔斯相互作用. 在结构完全弛豫, 直到每个原子上的作用力小于 0.01 eV·Å<sup>-1</sup> 和能量变化小于 10<sup>-6</sup> eV/atom. 采用 LST/QST 方法<sup>[26]</sup> 来计算钠原子在锗醚表面的扩散势垒和过渡态.

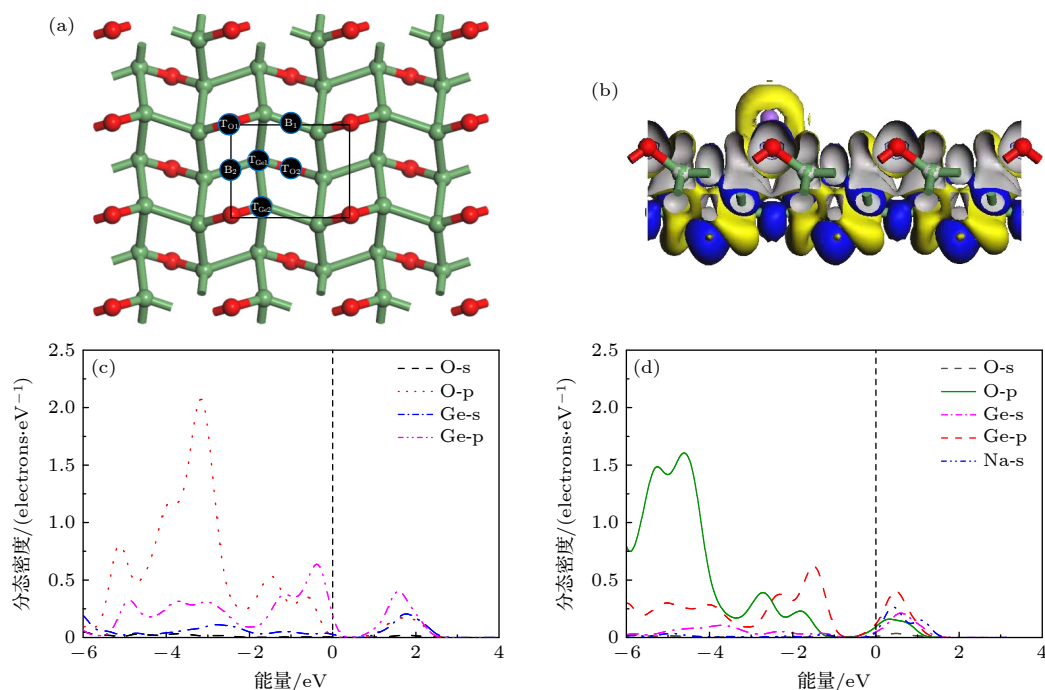


图 1 (a) 钠原子在锗醚结构上可能吸附的 6 个点位俯视图; (b) 吸附钠原子后锗醚的电荷差分密度图; (c) 原始锗醚的 PDOS 图; (d) 吸附钠原子之后锗醚的 PDOS 图

Fig. 1. (a) Top view of six possible adsorption sites of Na on the germanether; (b) the charge density difference of Na-adsorbed germanether; (c) the PDOS of pristine germanether; (d) the PDOS of Na-adsorbed germanether.

### 3 结果讨论

#### 3.1 单个钠原子在锗醚表面的吸附

锗醚优化弛豫后的结构如图 1(a) 所示. 与石墨醚类似, 每个锗醚原胞中包含有 4 个锗原子和 2 个氧原子. 弛豫之后  $a$  (扶手椅方向) 与  $b$  (之字形方向) 的晶格常数分别为 5.24 Å 和 4.06 Å, 这与之前的计算数据<sup>[19]</sup>接近, 验证了结构优化过程的准确性, 为之后的计算提供了依据.

作为 SIBs 的电极材料, 钠能不能稳定吸附是一个非常重要的指标, 为此研究了单个 Na 原子在锗醚表面的稳定吸附位置. 为了防止 Na 原子之间的相互作用影响, 采用了  $3 \times 3$  的超胞进行计算. 如图 1(a) 所示, 根据对称性共计算了 6 种可能的吸附位置 (标记为  $T_{O1}$ ,  $T_{O2}$ ,  $T_{Ge1}$ ,  $T_{Ge2}$ ,  $B_1$ ,  $B_2$ ). 结构优化后, 只有  $B_1$  和  $B_2$  两个位点能稳定吸附住, 其余位点上的 Na 在结构优化后均移到附近的  $B_1$  或  $B_2$  位点. 单个 Na 原子在锗醚上的吸附能 ( $E_{ad}$ ) 定义如下:

$$E_{ad} = E_{NaG} - E_G - E_{Na}, \quad (1)$$

式中,  $E_{NaG}$  表示锗醚吸附 Na 之后的能量;  $E_G$  表示锗醚的总能量;  $E_{Na}$  表示体相中每个 Na 原子的能量. 根据 (1) 式可以得知, 吸附能为负值, 表示 Na 可以稳定吸附在锗醚表面, 并且吸附能越小, 吸附越稳定. Na 在  $B_2$  位点上吸附最稳定, 吸附能为 -1.32 eV;  $B_1$  位点上的吸附能略大, 为 -0.87 eV. 两个位点的吸附能均远小于石墨烯 (-0.46 eV)<sup>[27]</sup>, 表明 Na 可以稳定吸附在锗醚表面. 与此同时, Na 在锗醚上的强吸附能小于 Na 原子的内聚能

(-1.13 eV)<sup>[28]</sup>, 表明 Na 在锗醚表面不易形成团聚. 钠吸附在锗醚的  $B_2$  位置的差分电荷如图 1(b) 所示, 蓝色表示失去电荷, 黄色表示得到电荷. 从图中可以看到, Na 与附近的锗原子之间发生了显著的电荷转移, 表明 Na 和锗醚之间有很强的离子相互作用. 根据 Mulliken 电荷布居分析, 约有 0.71 e 从 Na 转移到了锗醚.

为了更加了解 Na 与锗醚之间的相互作用机制, 绘制了原始锗醚和吸附 Na 之后的  $Na_{0.056}Ge_2O$  的分态密度图 (PDOS), 如图 1(c) 和图 1(d) 所示. 原始的锗醚表现出了半导体的性质. 在吸附过程中, 钠原子的 3s 电子贡献给了 Ge-2p 轨道, 这使得费米能级前移, 锗醚出现了由半导体到金属性的转变, 表明锗醚和钠之间的相互作用是由离子结合驱动的, 验证了锗醚作为 SIBs 电极材料的可行性.

#### 3.2 单个钠原子在锗醚表面的扩散势垒

电池的高充放电速率要求较低的扩散势垒. 因此对单个钠原子在锗醚表面的扩散势垒进行计算. 在计算扩散势垒时, 仍使用  $3 \times 3$  的锗醚超胞作为基底. 考虑到晶格对称性, 计算了两种可能的扩散路径, 如图 2(a) 所示, 路径 I 为钠原子沿着扶手椅方向扩散, 路径 II 为钠原子沿着之字形方向扩散. 从图 2(b) 中可以看出, 钠原子的最快扩散路径为 II, 由计算可知扩散势垒为 0.73 eV. 该扩散势垒略高于  $MoS_2$ <sup>[15]</sup>(0.68 eV), 但与现在许多电极材料 (尖晶石相  $CaMnO_4$  和  $CaTi_2O_4$  的扩散势垒高于 1 eV<sup>[29]</sup>) 相比, 锗醚仍具有更好的迁移率. 之前我们预测锗醚中氧原子提供的特殊凹槽会提高 Na 原子的扩散速率, 然而钠原子在锗醚表明吸附时, 并未吸附在氧原子的表面, 反而吸附在 Ge—Ge 键

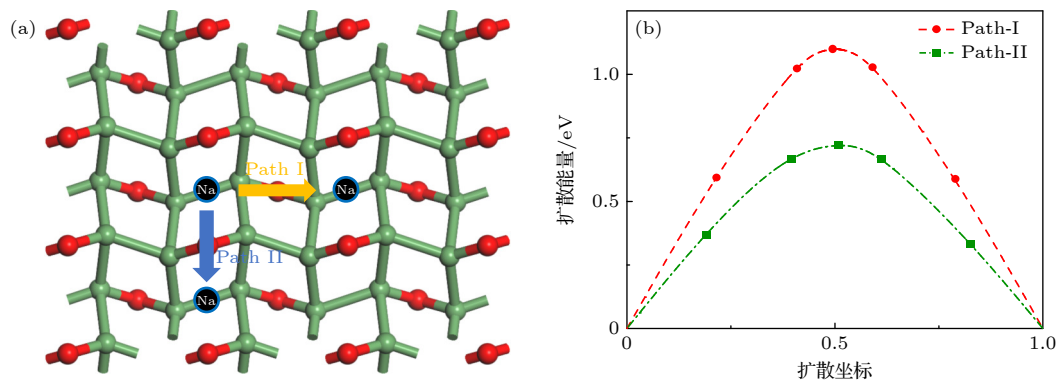


图 2 (a) 钠在锗醚上的扩散路径俯视图; (b) 对应的钠在锗醚上的扩散势垒

Fig. 2. (a) Top view of the diffusion paths of a Na atom on the germanether surface; (b) the energy profiles of the corresponding Na diffusion pathways.

上方,这使得该特殊凹槽并未能起到降低扩散势垒的作用,同时,由于锗醚表面锗与氧原子呈现出起伏的形态,这阻碍了钠原子的扩散,进一步提高了钠原子的扩散势垒.

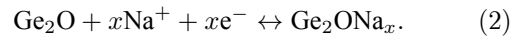
表 1 部分二维钠离子电池阳极材料的吸附能和扩散势垒(为了方便比较,吸附能均取绝对值)  
Table 1. Adsorption energies and diffusion barriers of some 2D Anode Materials for SIBs (For the convenience of comparison, the adsorption energies are taken as absolute values.).

材料类型	吸附能 /eV	扩散势垒/eV	参考文献
锗醚	1.32	0.73	本文
Ca <sub>2</sub> C	2.84	0.06	[30]
h-AlC	2.10	0.41	[31]
Metallic BP <sub>2</sub>	3.84	0.03	[32]
Si <sub>3</sub> C	0.72	0.34	[33]
2H-SiC	0.81	3.3	[34]
CuTe	1.04	0.31—0.72	[35]
g-GeC	1.26	0.06	[36]
SiC <sub>7</sub>	1.64	0.8	[37]
MoN <sub>2</sub>	1.64	0.56	[38]
TiOF	1.471	0.14	[39]
GeP <sub>3</sub>	1.528	0.27	[40]

搜集了近年来报道的钠离子电池阳极材料的性能,并进行了相关数据汇总.如表1所示,锗醚对钠的吸附能(−1.32 eV)小于Ca<sub>2</sub>C[30], h-AlC[31], BP<sub>2</sub>[32],但大于Si<sub>3</sub>C[33], 2H-SiC[34], CuTe[35], g-GeC[36]等二维材料,表明钠原子可以稳定吸附在锗醚表面;锗醚的扩散势垒虽然较高,但仍与CuTe[35]接近,且低于2H-SiC[34]和SiC<sub>7</sub>[37],表明锗醚具有作为钠离子电池电极材料的可行性.

### 3.3 锗醚的理论容量和开路电压

锗醚的理论容量和开路电压是决定其电极材料性能的重要因素.锗醚基底的SIBs充放电过程可以表示为以下半电池反应:



首先计算理论容量,在计算过程中采用 $2 \times 4$ 的锗醚超胞作为基底,并在超胞两侧均吸附钠原子.在吸附能计算中已经测得B<sub>2</sub>位置是最稳定吸附点,结合该结构的对称性,先在锗醚两侧的B<sub>2</sub>位置放满钠原子,(结构如图3(a)所示)放满之后在次稳定定位B<sub>1</sub>继续放置钠原子.在钠浓度最大时NaGe<sub>2</sub>O

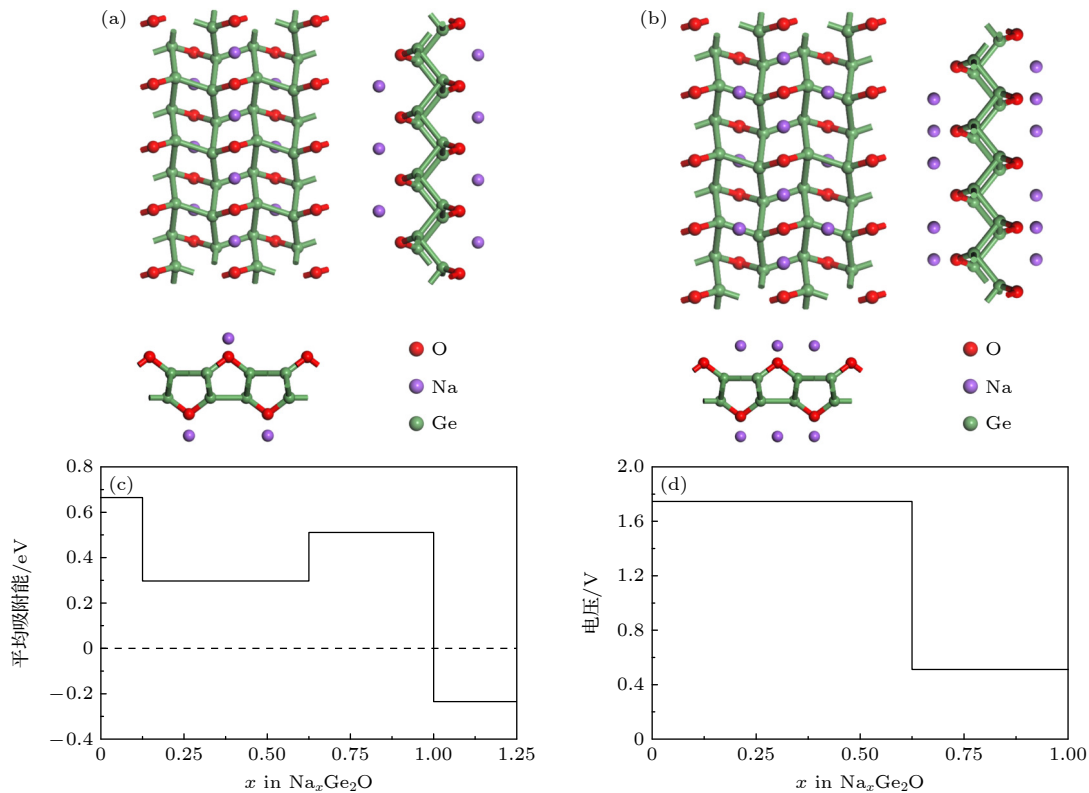


图 3 (a) Na<sub>0.5</sub>Ge<sub>2</sub>O 的俯视和侧视图; (b) NaGe<sub>2</sub>O 的俯视和侧视图; (c) 钠-锗醚体系的平均吸附能; (d) 钠-锗醚体系的开路电压  
Fig. 3. Top and side views of: (a) Na<sub>0.5</sub>Ge<sub>2</sub>O; (b) NaGe<sub>2</sub>O; (c) the average adsorption energy of Na<sub>x</sub>Ge<sub>2</sub>O; (d) the Open circuit voltage of Na<sub>x</sub>Ge<sub>2</sub>O.



的结构图如图 3(b) 所示, 由于钠离子之间的强库仑作用,  $B_1$  吸附位置一半为空. 在吸附过程中, 计算了吸附不同钠原子数量时 ( $x_1 < x_2$ ) 的平均吸附能, 计算方法如下:

$$E_{\text{ave}} = \frac{E_{\text{Na}_{x_1}\text{Ge}_2\text{O}} - E_{\text{Na}_{x_2}\text{Ge}_2\text{O}} + (x_2 - x_1)E_{\text{Na}}}{x_2 - x_1}. \quad (3)$$

其中  $E_{\text{Na}_{x_1}\text{Ge}_2\text{O}}$ 、 $E_{\text{Na}_{x_2}\text{Ge}_2\text{O}}$ 、 $E_{\text{Na}}$  分别代表钠浓度为  $x_1$  和  $x_2$  的钠-锗醚体系能量、钠晶体中钠原子的能量. 根据这个定义, 平均吸附能为正时, 该吸附体系稳定, 且平均吸附能越大, 吸附作用越强; 平均吸附能为负时, 则该吸附体系不能稳定存在. 平均吸附能结果如图 3(c) 所示, 不同浓度下锗醚吸附钠的平均吸附能均为正值, 且  $\text{NaGe}_2\text{O}$  的平均吸附能为 0.51 eV, 表明该体系稳定. 同时从图 3(c) 中观察到, 平均吸附能先随着钠离子浓度的上升而下降, 之后反而随着浓度上升而增大. 这是由于钠离子之间的相互排斥作用, 随着钠离子的数量增加, 不同钠离子之间的排斥力越来越大, 导致平均吸附能下降; 当浓度超过一定值之后, 观察到锗醚的结构发生了轻微改变, 这种改变增强了锗醚与钠离子之间的相互作用, 使得平均吸附能增大, 出现了图中平均吸附能不减反升的情形. 在其他 2D 材料中 (如 BP 和 h-BAs) 中也有过类似的表现 [41,42].

离子电池的最大容量 ( $C_{\text{max}}$ ), 计算方法如下:

$$C_{\text{max}} = \frac{n_{\text{max}}F}{M_{\text{Germanether}}}, \quad (4)$$

其中  $n_{\text{max}}$  为锗醚超胞上吸附的钠原子的最大数量;  $F$  为法拉第常数 ( $26801 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ );  $M_{\text{Germanether}}$  为锗醚的摩尔质量. 通过计算得到  $C_{\text{max}}$  为  $167.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ . 由于原胞中含有 2 个锗原子和 4 个氧原子导致摩尔质量较大, 锗醚的容量没有石墨醚 ( $670 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ) [22],  $\text{VS}_2$  (理论容量  $233 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  [43]、实际容量  $400\text{--}600 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  [44]) 高, 但仍高于  $\text{MoS}_2$  [15] ( $146 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $2\text{H-SiC}$  [34] ( $85 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ), BP [41] ( $143 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $\text{Mo}_2\text{C}$  [45] ( $132 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $\text{Ti}_2\text{NS}_2$  [46] ( $84.77 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 等二维材料.

通过使用以下公式 ( $x_1 < x_2$ ) 来进行开路电压的计算:

$$V = \frac{E_{\text{Na}_{x_1}\text{Ge}_2\text{O}} - E_{\text{Na}_{x_2}\text{Ge}_2\text{O}} + (x_2 - x_1)E_{\text{Na}}}{(x_2 - x_1)e}. \quad (5)$$

结果如图 3(d) 所示, 从图 3(d) 中可以看到, 吸附第一层时, 开路电压为 1.74 V, 吸附量达到最大时,

开路电压降为 0.51 V. 平均开路电压为 1.12 V, 虽然高于  $\text{BC}_7$  (0.45 V) [16], 金属性 BP (0.19 V) [17]、 $\chi_3$  硼烯 (0.78 V) [47] 等二维材料, 但低于 h-AlC (1.14 V) [31], 且接近于双石墨烯 (1.09 V) [48]. 该值低于 1.5 V, 可以被视为阳极材料应用的适中值 [49]. 同时该值也在石墨 (0.11 V) 和  $\text{TiO}_2$  (1.5–1.8 V) [50] 等传统阳极材料的值之间.

### 3.4 电子性能及吸附前后的体积变化

良好的导电性是作为电极材料的必要条件. 与金属性 BP [17]、金属性  $\text{BP}_2$  [32]、 $\text{TiC}_3$  [51] 等二维材料不同, 纯的锗醚为半导体, 这意味着较低的导电性. 虽然在  $\text{Na}_{0.056}\text{Ge}_2\text{O}$  中出现了体系从半导体向金属的转变, 但我们不确定在更低钠浓度下锗醚是否还能出现这种转变. 因此, 计算了一个钠原子吸附在  $4 \times 4$  超胞上 ( $\text{Na}_{0.031}\text{Ge}_2\text{O}$ ) 时的能带结构, 结果如图 4 所示, 即使在钠浓度较低的情况下, 由于钠原子上的电子转移到基底上, 锗醚依旧会呈现金属性. 因此, 在更高的 Na 浓度 ( $\text{Na}_{0.625}\text{Ge}_2\text{O}$  和  $\text{NaGe}_2\text{O}$ ) 时, 由于更多的电子转移到锗醚中, 锗醚作为 SIBs 的阳极材料时会有较高的电导率.

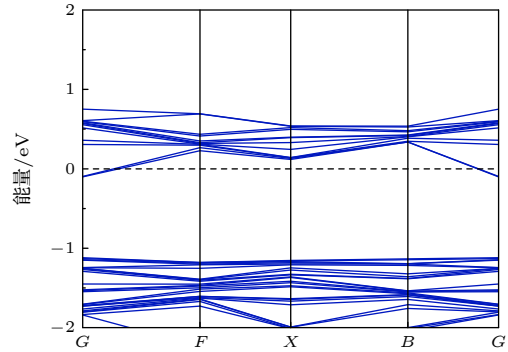


图 4  $\text{Na}_{0.056}\text{Ge}_2\text{O}$  的能带图

Fig. 4. Band structure of the  $\text{Na}_{0.056}\text{Ge}_2\text{O}$ .

较大的体积变化是阻碍电极材料投入实际使用的一个重要因素. 对吸附前后  $\text{NaGe}_2\text{O}$  结构的体积变化进行比较, 在  $x$  方向和  $y$  方向上体积变化率分别为 11.9% 和 -1%, 综合体积变化率为 10.8%. 锗醚体积变化小于磷烯 [13] (16%), 与  $\text{MoS}_2$  [15] 相近, 大于硬碳 (0.25%–1.03%) [52], 但仍小于现已商业化的锂离子负极材料石墨 (12%) [53]. 表明电池工作过程中锗醚的体积变化是可以接受的. 之后, 测试了对去除钠原子之后的变形晶格进行优化, 结果锗醚能重新恢复原来的结构.

### 3.5 理论合成方法

最后, 在制备方面, 通过分子前驱体的表面组装进行自下而上的制备为锗醚的实验合成提供了一种可能方法, 该方法已被用于二维材料的制备: 石墨烯片已可以使用该方法以简单分子 (苯<sup>[54]</sup>和乙烯<sup>[55]</sup>) 作为前驱体制备; 以  $\text{ReO}_3$  为前驱体制备  $\text{ReSe}_2$ <sup>[56]</sup>; 以  $\text{MoO}_3$  为前驱体, 在  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  衬底上合成  $\text{MoS}_2$ <sup>[57]</sup>. 除此之外, 许多过渡金属硫化物 (TMDs) 都以它们的金属氧化物或金属作为前驱体材料<sup>[58]</sup>. 以此为鉴, 提出一种以银 (100) 表面为衬底, 以  $\text{GeH}_3\text{-O-GeH}_3$  为前驱体自下而上合成锗醚的可能合成方法, 希望为锗醚的实验合成提供一定的指导.

首先对  $\text{GeH}_3\text{-O-GeH}_3$  在银 (100)-(4 × 4) 表面的吸附点位进行计算, 计算时为了模拟银的表面状态, 底部两层银原子位置固定, 上面两层不加固

定. 通过计算吸附能 ( $E_{\text{ads}}$ ) 来确定  $\text{GeH}_3\text{-O-GeH}_3$  在银表面的最稳定吸附位置, 吸附能的定义如下:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{total}} - E_{\text{mole}} - E_{\text{sub}}, \quad (6)$$

其中  $E_{\text{total}}$  为吸附  $\text{GeH}_3\text{-O-GeH}_3$  后的体系总能量;  $E_{\text{mole}}$  为  $\text{GeH}_3\text{-O-GeH}_3$  分子的能量;  $E_{\text{sub}}$  为基底的能量. 如图 5(a) 所示,  $\text{GeH}_3\text{-O-GeH}_3$  分子会优先吸附在银 (100) 的中空 (hollow) 位置, 与之对应的吸附能为 -0.91 eV, 表明分子与基底之间有强烈的相互作用.

之后我们研究  $\text{GeH}_3\text{-O-GeH}_3$  分子在银 (100) 表面的脱氢过程.  $\text{GeH}_3\text{-O-GeH}_3$  分子中最接近银 (100) 表面的氢原子有脱离的趋势. 脱氢过程中的反应能 ( $E_{\text{rc}}$ ) 计算公式如下:

$$E_{\text{rc}} = E_{\text{FS}} - E_{\text{IS}}, \quad (7)$$

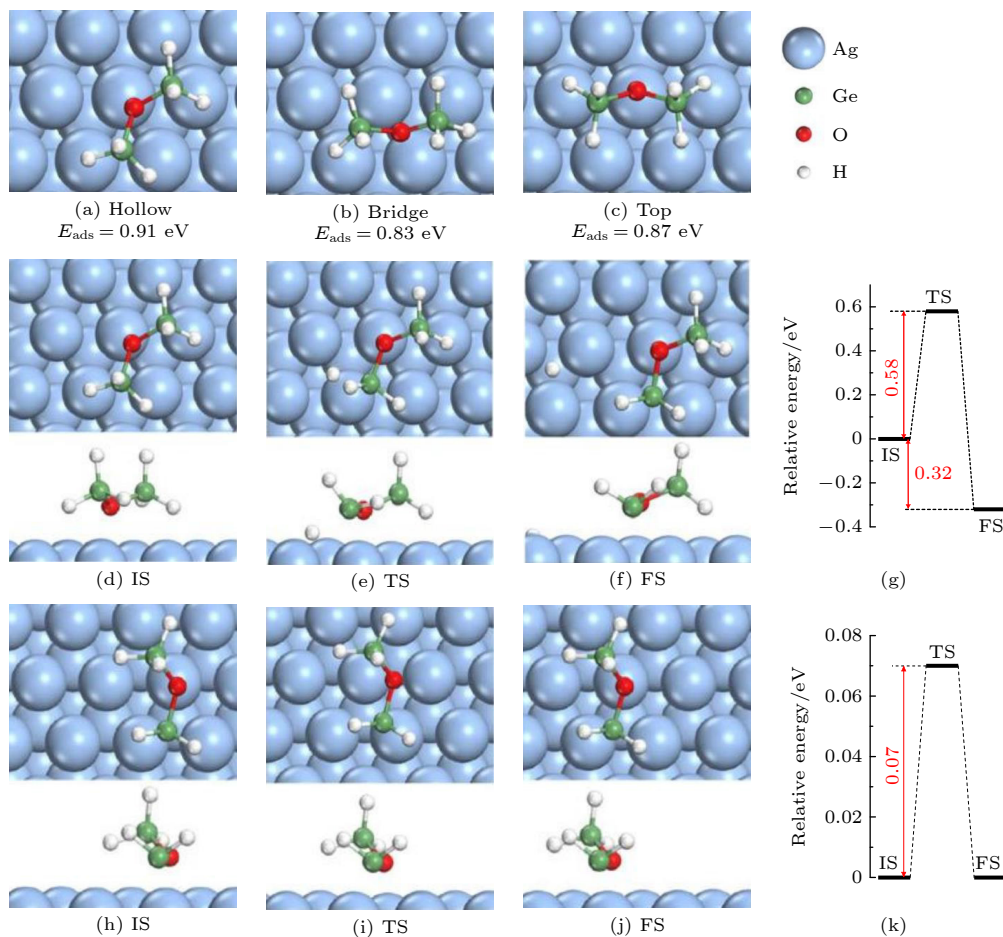


图 5 (a)–(c)  $\text{GeH}_3\text{-O-GeH}_3$  分子在银 (100) 表面上三种不同的吸附位置; (d)–(f)  $\text{GeH}_3\text{-O-GeH}_3$  分子脱氢的初态、过渡态、末态的结构俯视图和侧视图; (h)–(j) 脱氢后的  $\text{GeH}_3\text{-O-GeH}_2$  扩散的初始状态、过渡状态以及最终状态的结构俯视图和侧视图; (g)  $\text{GeH}_3\text{-O-GeH}_3$  分子脱氢与 (k) 脱氢的  $\text{GeH}_3\text{-O-GeH}_2$  分子扩散的能量分布

Fig. 5. (a)–(c) Three different adsorption sites for digermylether adsorption on Ag (100). Optimized structures (top and side views) of the initial state (IS), transition state (TS), and final state (FS) during (d)–(f) dehydrogenation and (h)–(j) diffusion processes. Energy profiles of the (g) dehydrogenation and (k) diffusion processes.

式中,  $E_{\text{FS}}$  和  $E_{\text{IS}}$  分别表示完整  $\text{GeH}_3\text{-O-GeH}_3$  吸附态和基底表面有一个氢原子的脱氢态的总能量. 计算结果显示脱去一个氢原子的反应能为  $-0.32$  eV, 表明  $\text{GeH}_3\text{-O-GeH}_3$  分子在银 (100) 表面脱氢是有利的. 此外, 如图 5(g) 所示, 脱氢过程的活化势垒为  $0.58$  eV. 锗醚生长的第三个阶段是部分脱氢的  $\text{GeH}_3\text{-O-GeH}_2$  分子在银 (100) 表面的移动过程. 图 5(h) 展示了脱氢后  $\text{GeH}_3\text{-O-GeH}_2$  在银 (100) 上进行优化后的稳定构型. 计算显示脱氢后  $\text{GeH}_3\text{-O-GeH}_2$  的吸附能为  $-2.78$  eV. 如图 5(k) 所示, 脱氢的  $\text{GeH}_3\text{-O-GeH}_2$  具有相对较小的扩散势垒 ( $0.07$  eV) 有利于锗醚的生长.

## 4 结 论

综上所述, 通过第一性原理计算, 证明了锗醚是一种很有前途的 SIBs 阳极材料. 锗醚可以为钠离子提供稳定的吸附位点, 同时钠与锗醚之间强烈的离子相互作用表明锗醚是一种良好的钠储存容器. 在理论容量方面, 锗醚为  $167.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 高于如今报道的部分阳极材料. 锗醚的开路电压虽然较高, 但依旧在 SIBs 的工作范围之内. 值得注意的是, 锗醚的扩散势垒为  $0.73$  eV, 这虽然高于  $\text{MoS}_2$  等二维材料, 但依旧远低于现今使用的块状材料. 此外, 即使在低钠吸附浓度下, 锗醚依旧完成了从半导体到金属的转变, 确保了良好的导电性. 在满吸附情况下, 锗醚的总体膨胀率为  $10.8\%$ , 低于磷烯和如今的电极材料石墨, 同时在脱钠之后, 锗醚依旧能回到原来的结构, 这有利于延长电池的寿命, 提高电池的循环次数. 这些结果表明锗醚作为 SIBs 阳极材料具有一定的潜力. 我们希望这项研究能够丰富钠离子电池 2D 阳极材料的数据库, 对未来锗醚的实验和理论研究有所启发.

## 参考文献

- [1] Tarascon J M, Armand M 2001 *Nature* **414** 359
- [2] Panwar N L, Kaushik S C, Kothari S 2011 *Renewable Sustainable Energy Rev.* **15** 1513
- [3] Kong L, Li C, Jiang J, Pecht M 2018 *Energies* **11** 2191
- [4] Bauer A, Song J, Vail S, Pan W, Barker J, Lu Y 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1702869
- [5] Luo W, Shen F, Bommier C, Zhu H, Ji X, Hu L 2016 *Acc. Chem. Res.* **49** 231
- [6] Kubota K, Dahbi M, Hosaka T, Kumakura S, Komaba S 2018 *Chem. Rec.* **18** 459
- [7] Chayambuka K, Mulder G, Danilov D L, Notten P H 2020

- Adv. Energy Mater.* **10** 2001310
- [8] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [9] Zhang X, Hou L, Ciesielski A, Samorì P 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1600671
- [10] Luo B, Liu G, Wang L 2016 *Nanoscale* **8** 6904
- [11] Li Y, Guo S 2019 *Nano Today* **28** 100774
- [12] Ling C, Mizuno F 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 10419
- [13] Kulish V V, Malýi O I, Persson C, Wu P 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 13921
- [14] Meng Q, Ma J, Zhang Y, Li Z, Hu A, Kai J J, Fan J 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 13652
- [15] Mortazavi M, Wang C, Deng J, Shenoy V B, Medhekar N V 2014 *J. Power Sources* **268** 279
- [16] Belasfar K, El Kenz A, Benyoussef A 2021 *Mater. Chem. Phys.* **257** 123751
- [17] Sun W C, Wang S S, Dong S 2021 *J. Mater. Sci.* **56** 13763
- [18] Zhang J, Zhang Y F, Li Y, Ren Y R, Huang S, Lin W, Chen W K 2021 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** 5143
- [19] Ye X J, Lan Z S, Liu C S 2021 *J. Phys. Condens. Matter* **33** 315301
- [20] Qiao J, Kong X, Hu Z X, Yang F, Ji W 2014 *Nat. Commun.* **5** 4475
- [21] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 147
- [22] Ye X J, Zhu G L, Meng L, Guo Y D, Liu C S 2021 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** 12371
- [23] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, Hasnip P J, Probert M I J, Refson K, Payne M C 2005 *Cryst. Mater.* **220** 567
- [24] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [25] Tkatchenko A, Scheffler M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 073005
- [26] Govind N, Petersen M, Fitzgerald G, King-Smith D, Andzelm J 2003 *Comput. Mater. Sci.* **28** 250
- [27] Chan K T, Neaton J B, Cohen M L 2008 *Phys. Rev. B* **77** 235430
- [28] Samyál A, Zhang Z, Gao X, Jang J 2018 *Comput. Mater. Sci.* **154** 204
- [29] Ling C, Mizuno F 2013 *Chem. Mater.* **25** 3062
- [30] Rajput K, Kumar V, Thomas S, Zaem M A, Roy D R 2021 *2D Mater.* **8** 035015
- [31] Chodvadiya D, Jha U, Śpiewak P, Kurzydłowski K J, Jha P K 2022 *Appl. Surf. Sci.* **593** 153424
- [32] Ye X J, Xu J, Guo Y D, Liu C S 2021 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** 4386
- [33] Wang Y, Li Y 2020 *J. Mater. Chem. A* **8** 4274
- [34] Majid A, Hussain K, Ud-Din Khan S, Ud-Din Khan S 2020 *New J. Chem.* **44** 8910
- [35] Ling F, Liu X, Li L, Zhou X, Tang X, Li Y, Jing C, Wang Y, Xiang G, Jiang S 2022 *Appl. Surf. Sci.* **573** 151550
- [36] Khossossi N, Banerjee A, Essaoudi I, Ainane A, Jena P, Ahuja R 2021 *J. Power Sources* **485** 229318
- [37] Yadav N, Chakraborty B, Dhilip Kumar T J 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 11293
- [38] Zhang X, Yu Z, Wang S S, Guan S, Yang H Y, Yao Y, Yang S 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 15224
- [39] Wu Y, Wang S, Xie Y, Ye X, Sun S 2022 *Appl. Surf. Sci.* **574** 151296
- [40] Deng X, Chen X, Huang Y, Xiao B, Du H 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 4721
- [41] Jiang H R, Shyy W, Liu M, Wei L, Wu M C, Zhao T S 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 672

- [42] Khossossi N, Banerjee A, Benhouria Y, Essaoudi I, Ainane A, Ahuja R 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 18328
- [43] Putungan D B, Lin S H, Kuo J L 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 18754
- [44] Yu D, Pang Q, Gao Y, Wei Y, Wang C, Chen G, Du F 2018 *Energy Stor. Mater.* **11** 1
- [45] Sun Q, Dai Y, Ma Y, Jing T, Wei W, Huang B 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 937
- [46] Shukla V, Jena N K, Naqvi S R, Luo W, Ahuja R 2019 *Nano Energy* **58** 877
- [47] Liu J, Zhang C, Xu L, Ju S 2018 *RSC Adv.* **8** 17773
- [48] Dua H, Deb J, Paul D, Sarkar U 2021 *ACS Appl. Nano Mater.* **4** 4912
- [49] Bhatt M D, O'Dwyer C 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 4799
- [50] Yang Z, Choi D, Kerisit S, Rosso K M, Wang D, Zhang J, Graff G, Liu J 2009 *J. Power Sources* **192** 588
- [51] Yu T, Zhao Z, Liu L, Zhang S, Xu H, Yang G 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 5962
- [52] Alptekin H, Au H, Jensen A C S, Olsson E, Goktas M, Headen T F, Adelhelm P, Cai Q, Drew A J, Titirici M M 2020 *ACS Appl. Energy Mater.* **3** 9918
- [53] Zhang W J 2011 *J. Power Sources* **196** 13
- [54] Khan M H, Moradi M, Dakhchoune M, Rezaei M, Huang S, Zhao J, Agrawal K V 2019 *Carbon* **153** 458
- [55] Wang B, König M, Bromley C J, Yoon B, Treanor M J, Garrido Torres J A, Caffio M, Grillo F, Fröchtel H, Richardson N V, Esch F, Heiz U, Landman U, Schaub R 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 9413
- [56] Kang B, Kim Y, Cho J H, Lee C 2017 *2 D Mater.* **4** 025014
- [57] Zhan L, Wan W, Zhu Z, Shih T M, Cai W 2017 *J. Phys. Conf. Ser.* **864** 012037
- [58] Zhao B, Shen D, Zhang Z, Lu P, Hossain M, Li J, Li B, Duan X 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2105132



# Theoretical research of two-dimensional germanether in sodium-ion battery\*

Chen Si-Yu<sup>1)</sup> Ye Xiao-Juan<sup>1)†</sup> Liu Chun-Sheng<sup>2)</sup>

1) (*College of Integrated Circuit Science and Engineering, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China*)

2) (*College of Electronic and Optical Engineering, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China*)

( Received 29 March 2022; revised manuscript received 20 June 2022 )

## Abstract

Because sodium is more abundant in earth's reserves and the lower cost to produce, sodium-ion batteries (SIBs) have become the most popular energy storage system in research after lithium-ion batteries. However, the lack of suitable anode materials is a major bottleneck for the commercialization of SIBs. Owing to their large specific surface area and high electron mobility, two-dimensional (2D) materials are considered as the promising anode materials. Some 2D materials have already demonstrated remarkable properties, such as 2D BP (1974 mAh·g<sup>-1</sup>) and BC<sub>7</sub> (870.25 mAh·g<sup>-1</sup>). However, most of the predicted 2D materials are difficult to satisfy the various requirements for high-performance battery materials. Therefore, it is still necessary to find a new 2D material with excellent properties as electrode material. Recently, Ye et al. [Ye X J, Lan Z S, Liu C S 2021 *J. Phys. condens. Mat.* **33** 315301] predicted a potential 2D material named germanether. The germanether exhibits high electron mobility, which is higher than that of phosphine and MoS<sub>2</sub>, indicating its great potential applications in Nano Electronics. Therefore, by first-principles calculations based on density functional theory (DFT), the electrochemical properties of germanether as an anode material for SIBs are fully investigated. The computation results reveal that Na atoms can be adsorbed on germanether without clustering, and the adsorbed energy of Na-ion on the germanether is -1.32 eV. Then the charge redistribution of the whole system is also investigated through Mulliken charge population. In the adsorption process, Na atom transfers 0.71e to germanether. Even at low intercalated Na concentration, the Na adsorbed germanether system demonstrates metallic characteristics, showing good electronic conductivity. Two possible diffusion paths of material are calculated: one is along the armchair direction and the other is along the zigzag direction. The diffusion barrier along the zigzag direction is 0.73 eV for the most likely diffusion path, which is slightly higher than the diffusion barrier of MoS<sub>2</sub>, but still lower than many electrode materials used today. Meanwhile, germanether has a suitable specific energy capacity (167.1 mAh·g<sup>-1</sup>) and open circuit voltage (1.12 V). The volume change rate is only 10.8 %, which is lower than that of phosphorene and graphite. Based on the above results, germanether can serve as a potential anode material for SIBs.

**Keywords:** Na-ion battery, two-dimensional material, first-principles calculation

**PACS:** 82.47.Cb, 71.15.Mb, 88.80.F-

**DOI:** 10.7498/aps.71.20220572

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61974068).

† Corresponding author. E-mail: yexj@njupt.edu.cn

## 二维锗醚在钠离子电池方面的理论研究

陈思钰 叶小娟 刘春生

### Theoretical research of two-dimensional germanether in sodium-ion battery

Chen Si-Yu Ye Xiao-Juan Liu Chun-Sheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 228202 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220572

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220572>

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

空位及氮掺杂二维ZnO单层材料性质:第一性原理计算与分子轨道分析

Properties of vacancies and N-doping in monolayer g-ZnO: First-principles calculation and molecular orbital theory analysis

物理学报. 2019, 68(24): 246301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191258>

原子尺度构建二维材料的第一性原理计算研究

First principles calculation of two-dimensional materials at an atomic scale

物理学报. 2021, 70(2): 027301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201636>

二维VOBr<sub>2</sub>单层的结构畸变及其磁性和铁电性

Structural, magnetic and ferroelectric properties of VOBr<sub>2</sub> monolayer: A first-principles study

物理学报. 2022, 71(3): 037101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211516>

新型二维拉胀材料SiGeS的理论预测及其光电性质

Theoretical prediction of novel two-dimensional auxetic material SiGeS and its electronic and optical properties

物理学报. 2022, 71(15): 153101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220407>

室温钠离子电池材料及器件研究进展

Research progress of materials and devices for room-temperature Na-ion batteries

物理学报. 2018, 67(12): 120601 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180847>

Cr二维单层薄片Jahn-Teller效应的第一性原理研究

First-principles study on Jahn-Teller effect in Cr monolayer film

物理学报. 2018, 67(23): 237301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181669>