

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

李欣悦<sup>1)</sup> 高国翔<sup>1)</sup> 高强<sup>1)</sup> 刘春生<sup>2)</sup> 叶小娟<sup>1)†</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)

(2024 年 1 月 19 日收到; 2024 年 3 月 25 日收到修改稿)

为了加快镁离子电池的开发与应用, 寻找合适的镁离子电池阳极材料势在必行. 此外, 具有较低摩尔质量的阳极材料有利于获得较高的理论存储容量. 因此, 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算系统地研究了 BeB<sub>2</sub> 单层材料作为镁离子电池阳极的潜力. 计算结果表明, 基于声子谱检测, BeB<sub>2</sub> 结构展现了优异的动力学稳定性. 此外, 从 BeB<sub>2</sub> 的能带结构可以看到清晰的狄拉克锥, 表明其具有良好的导电性能. BeB<sub>2</sub> 可以稳定吸附镁离子, 并且镁离子在该材料上表现了较低的扩散势垒 (0.04 eV), 这意味着更快的充放电速率. 重要的是, BeB<sub>2</sub> 展现了超高的理论容量 (5250 mA·h·g<sup>-1</sup>)、较低平均开路电压 (0.33 V) 以及较小的体积膨胀 (2%). 此外, Mg 离子在双层 BeB<sub>2</sub> 结构中的吸附能为 -1.38 — -2.24 eV, 扩散势垒为 0.134 — 0.84 eV. 综合以上性能, 我们相信 BeB<sub>2</sub> 可以作为一种优秀的镁离子电池阳极材料.

**关键词:** 镁离子电池, 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.73.20240134

## 1 引言

锂离子电池在新能源存储方面具有十分重要的地位, 然而锂离子电池在价格、安全与性能方面存在的不足, 使非锂离子电池的研究与开发成为近年来的热门课题. 但非锂离子电池的探索也存在一些难题, 例如: Na<sup>+</sup>和 K<sup>+</sup>因其尺寸过大而导致扩散动力学减弱<sup>[1,2]</sup>, 而镁离子电池则存在可逆性较差的问题<sup>[3,4]</sup>. 为了解决目前所存在的问题, 研究开发新型阳极材料势在必行. 二维材料因其独特的结构特点以及优异的电化学性能在金属离子电池的应用领域获得了广泛的关注. 由此, 开发具有高性能的二维阳极材料对金属离子电池的发展至关重要<sup>[5]</sup>.

优异的金属离子电池阳极材料需要具备较高的理论容量、较低的扩散势垒以及较小的体积变

化率. 在近年来的研究中, 含有 Be, B 元素的二维材料在金属离子电池阳极的应用方面拥有出色的表现, 因其较小的摩尔质量, 在作为阳极时表现出较高的理论容量. Mortazavi 等<sup>[6]</sup> 研究证明了硼烯作为镁离子电池阳极时拥有较高的理论容量 (2480 mA·h·g<sup>-1</sup>) 且对 Mg 离子表现出较强的吸附性. Yeoh 等<sup>[7]</sup> 研究发现单层 Be<sub>2</sub>C 作为锂离子电池阳极材料时所表现出的高性能, 即较高的理论容量 (1785 mA·h·g<sup>-1</sup>) 和较低的低扩散势垒 (0.11 eV). Saif 等<sup>[8]</sup> 研究了 BeC<sub>7</sub> 作为锂离子电池阳极时其理论容量可达 2303.295 mA·h·g<sup>-1</sup>. Ye 等<sup>[9]</sup> 对 Be<sub>2</sub>B 进行研究, 发现这种材料具有稳定的对镁离子吸附的能量 (-0.7 eV)、超高的理论容量 (7436 mA·h·g<sup>-1</sup>) 以及较低的扩散势垒 (0.1—0.37 eV). Wan 等<sup>[10]</sup> 系统地评估了 BeB<sub>2</sub> 的性能, 并认为其具有较高理论容量 (1785 mA·h·g<sup>-1</sup>)、较低的平均开路电压 (0.33 V)

\* 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

和扩散势垒 (0.11 eV), 是作为锂离子电池阳极的优秀材料. Wu 和 Hou<sup>[11]</sup> 对  $\text{Be}_2\text{B}_2$  进行了深入的研究, 发现这种材料作为锂离子电池电极时具有较高的理论容量 ( $1352 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 和较低的扩散势垒 (0.36 eV) 的特性, 并预测该种材料将在未来具有很广阔的应用前景<sup>[11]</sup>. 根据以上研究, 可以得知 Be 基和 B 基作为电池电极时通常会表现出较高的理论容量和低扩散势垒, 由此我们有理由认为此类材料具有较好的发展前景. 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算来展开对二维  $\text{BeB}_2$  作为锂离子电池阳极的深入研究. 根据计算, 我们认为  $\text{BeB}_2$  是一种稳定材料, 在吸附镁离子后其金属性保持不变, 而镁离子也表现了各向异性的扩散特征. 此外, 二维  $\text{BeB}_2$  展示了超高的理论容量和较低的开路电压, 在锂离子电池阳极的应用方面表现出色.

## 2 计算方法

本文所有计算均基于密度泛函理论的第一性原理计算展开, 利用 Material Studio 中的 Cambri-

dge Sequential Total Energy Package (CASTEP) 模块来完成相关计算<sup>[12]</sup>. 电子交换关联泛函选用广义梯度近似 (GGA) 近似下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函<sup>[13]</sup>. 在结构优化计算中, 原子弛豫的能量阈值为  $10^{-5} \text{ eV}\cdot\text{atom}^{-1}$ , 力的收敛标准为  $0.01 \text{ eV}\cdot\text{\AA}^{-1}$ . 平面波的计算采用超软赝势的方法, 截止能量设为 520 eV. 采用 TS(Tkatchenko and Scheffler) 提出的方案描述范德瓦耳斯 (vdW) 相互作用<sup>[14,15]</sup>. 同时,  $c$  方向上的真空层厚度设置为  $20 \text{ \AA}$ , 以减轻相邻单层结构之间的相互作用. 布里渊区  $K$  点的采样密度设置为  $14\times 14\times 1$ . 在 Mg 的吸附计算过程中, 采用  $3\times 3\times 1$  的  $\text{BeB}_2$  超级原胞作为基底. 根据 LST/QST 方法计算  $\text{Mg}^{2+}$  在  $\text{BeB}_2$  表面的扩散势垒及过渡态数据<sup>[16]</sup>, 同时运用 NEB 方案确认过渡态<sup>[17]</sup>.

## 3 结果讨论

### 3.1 $\text{BeB}_2$ 的结构特点及电子结构

如图 1(a) 所示,  $\text{BeB}_2$  单层结构由两个原子层组成, 其中上层 B 原子的排列方式呈蜂窝状, 与石

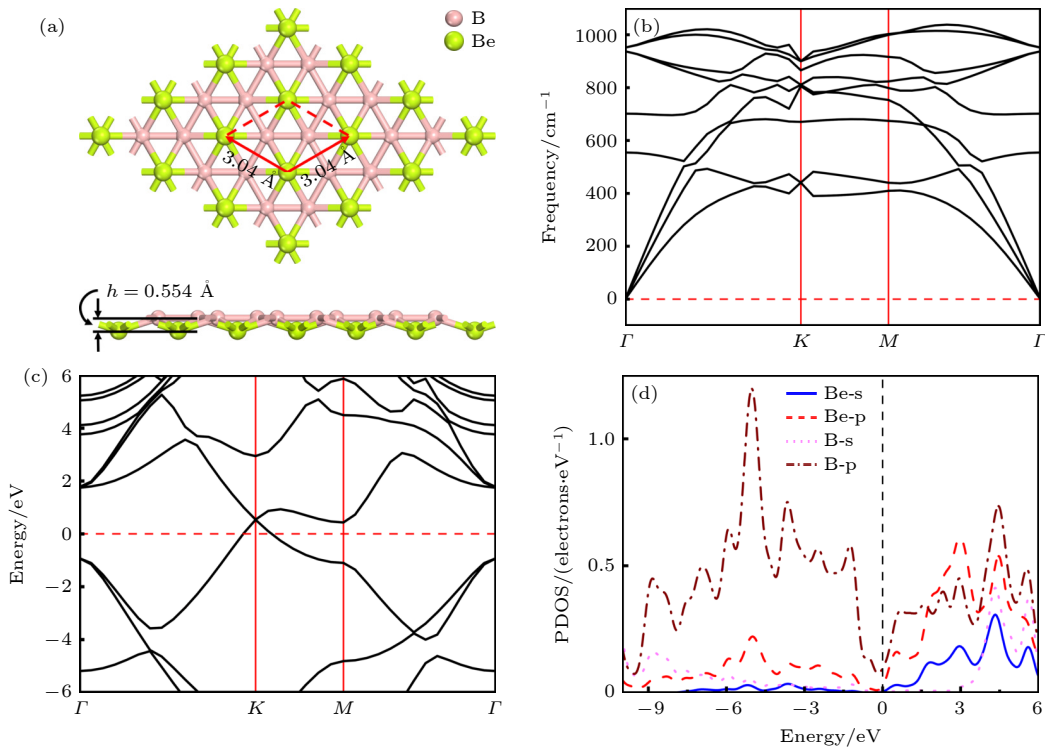


图 1 (a)  $\text{BeB}_2$  单层结构的俯视图及侧视图, 红色框架展示了  $\text{BeB}_2$  单层的初级原胞结构,  $h$  表示  $\text{BeB}_2$  单层的厚度;  $\text{BeB}_2$  单层的声子谱 (b)、能带结构 (c) 以及分态密度图 (d)

Fig. 1. (a) Top and side views of  $\text{BeB}_2$  monolayer. Red frame represents the primary cell structure of  $\text{BeB}_2$ , and  $h$  represents the thickness of  $\text{BeB}_2$  monolayer. (b) Phonon spectra, (c) electronic band structures, (d) partial density of states of  $\text{BeB}_2$  monolayer.

墨烯结构类似, 围绕下层的 Be 原子环绕成六边形, 即每个 Be 原子与周围 6 个 B 原子配位, 每个 B 原子与周围 3 个 Be 原子配位. 优化完全的 BeB<sub>2</sub> 属于 *P6mm* 空间群, 每个初级原胞中含有两个 B 原子和一个 Be 原子, 其中原胞的晶格常数为  $a = b = 3.037 \text{ \AA}$ , 原子层间的高度为  $0.554 \text{ \AA}$ . 这与先前研究的 BeB<sub>2</sub> 的晶格常数 ( $3.04 \text{ \AA}$ ) 和原子层间高度 ( $0.576 \text{ \AA}$ ) 基本一致<sup>[10]</sup>.

为了验证 BeB<sub>2</sub> 的稳定性, 进行了声子谱计算. 如图 1(b) 所示, 在布里渊区范围内, BeB<sub>2</sub> 的声子谱曲线没有出现虚频, 证明该材料具有良好的动力学稳定性. 狄拉克锥的发现 (图 1(c)) 表明 BeB<sub>2</sub> 拥有良好的金属导电能力, 是作为金属离子电池阳极的优秀材料. 为了分析该结构导电性能的来源, 进一步分析了 BeB<sub>2</sub> 的分态密度图 (图 1(d)), B 原子的 p 轨道以及 Be 的 p 轨道在费米能级附近贡献大部分电子.

### 3.2 Mg 在 BeB<sub>2</sub> 表面的吸附性能

BeB<sub>2</sub> 作为电池阳极材料, 需要对金属原子有一定强度的吸附作用, 从而避免充放电过程的不可逆或是产生金属团簇. 因此, 根据 BeB<sub>2</sub> 的结构对称性, 我们测试了 6 个可能的吸附点位, 如图 2 所示, 分别为: Be 原子的上方与下方 (Be<sub>1</sub> 和 Be<sub>2</sub>), B 原子的上方与下方 (B<sub>1</sub> 和 B<sub>2</sub>) 以及 B—B 键的上方与下方 (C<sub>1</sub> 和 C<sub>2</sub>). 为了研究金属原子与 BeB<sub>2</sub> 的相互作用, Mg 原子在每个吸附点位的吸附能 ( $E_{\text{ads}}$ ) 经过下式的计算可得

$$E_{\text{ads}} = (E_{\text{M+substrate}} - E_{\text{substrate}} - E_{\text{M}})/n, \quad (1)$$

此式中,  $E_{\text{substrate}}$  和  $E_{\text{M+substrate}}$  是阳极材料吸附金属离子前后的总能量,  $E_{\text{M}}$  是金属晶体结构中每个金属原子的能量,  $n$  表示被吸附金属离子的数量. 吸附 Mg 原子之后的 BeB<sub>2</sub> 体系经过结构完全优化后, B<sub>1</sub> 和 C<sub>1</sub> 点位的 Mg 原子转移至 Be<sub>1</sub> 点位, C<sub>2</sub> 点位的 Mg 原子转移至 B<sub>2</sub> 点位. 对于二维 BeB<sub>2</sub>

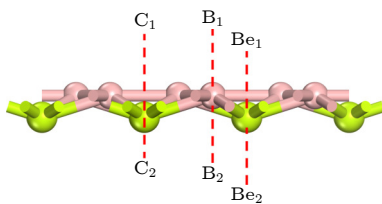


图 2 BeB<sub>2</sub> 表面所有可能的吸附点位

Fig. 2. All the possible adsorption sites of BeB<sub>2</sub> monolayer.

来说, 仅有三个稳定吸附点位, 其中 Be<sub>1</sub> 点位的吸附最稳定, 吸附能为  $-2.67 \text{ eV}$ , Be<sub>2</sub> 和 B<sub>2</sub> 点位为次稳定位, 吸附能分别为  $-2.24 \text{ eV}$  和  $-2.16 \text{ eV}$ .

为了研究 Mg 原子与 BeB<sub>2</sub> 之间的相互作用, 计算了 BeB<sub>2</sub> 单层结构吸附 Mg 原子前后的差分电荷以及分态密度. 图 3(a) 和图 3(b) 显示了 Mg<sup>2+</sup> 在最稳定吸附位 Be<sub>1</sub> 点位的俯视和侧视差分电荷密度图, 蓝色区域代表电子积累区, 黄色区域代表电子消耗区. 由图 3 得知基底和 Mg<sup>2+</sup> 之间存在明显的电荷转移, 即 Mg 向 BeB<sub>2</sub> 转移了部分电子. Hirshfeld 电荷分析显示 Mg<sup>2+</sup> 在三个稳定的吸附点位均有不同程度的电荷转移, 电荷转移量 ( $\Delta Q$ ) 与吸附能的绝对值成正比, 具体数值见表 1. 图 3(c) 和图 3(d) 为原始的 BeB<sub>2</sub> 超胞和 Mg 吸附在 Be<sub>1</sub> 位的 BeB<sub>2</sub> 的分态密度图, 可以发现吸附 Mg<sup>2+</sup> 后体系保持金属性, B 原子的 p 轨道为体系贡献最多的电子, 同时 Mg 原子 s 轨道及 Be 和 p 轨道也贡献了部分电子, 吸附后的金属性质可有效提高电极的电导率.

表 1 Mg<sup>2+</sup> 在 BeB<sub>2</sub> 表面上不同吸附点位的吸附能及转移电荷数量

Table 1. Adsorption energy at different sites and the charge transfers of Mg<sup>2+</sup> on BeB<sub>2</sub> monolayer.

Adsorption site	$E_{\text{ads}}/\text{eV}$	$\Delta Q/e$
Be <sub>1</sub>	-2.67	0.29
Be <sub>2</sub>	-2.24	0.20
B <sub>2</sub>	-2.16	0.18

### 3.3 Mg 在 BeB<sub>2</sub> 上的扩散性能

阳极材料拥有较高的离子扩散速度能够保证电池具有较高的充放电速率, 这是作为金属离子电池的必要条件. 因此, 针对 Mg<sup>2+</sup> 在 BeB<sub>2</sub> 表面的扩散性能作了深入分析. 基于 Mg<sup>2+</sup> 在二维 BeB<sub>2</sub> 上稳定的吸附点位及 BeB<sub>2</sub> 的高对称性, 选择了三条可能路径, 如图 4 所示. 路径 I: Mg<sup>2+</sup> 在最近邻的两个 Be 原子上方 (Be<sub>1</sub> 位) 扩散, 即沿 Be<sub>1</sub>-Be<sub>1</sub> 方向扩散, 相应的扩散势垒为  $0.31 \text{ eV}$ ; 路径 II: Mg<sup>2+</sup> 在最近邻的两个 Be 原子下方 (Be<sub>2</sub> 位) 扩散, 即沿 Be<sub>2</sub>-Be<sub>2</sub> 方向扩散, 相应的扩散势垒为  $0.097 \text{ eV}$ ; 路径 III: Mg<sup>2+</sup> 沿着 Be<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>-Be<sub>2</sub> 方向扩散, 其最低的扩散势垒为  $0.04 \text{ eV}$ . 综上所述路径 III 为最佳的扩散路径. 经过对比, Mg<sup>2+</sup> 在 BeB<sub>2</sub> 表面的最低扩散势垒明显低于 Be<sub>2</sub>B 和  $\alpha$ -beryllene 的最优路径上的扩散势垒<sup>[18]</sup>.

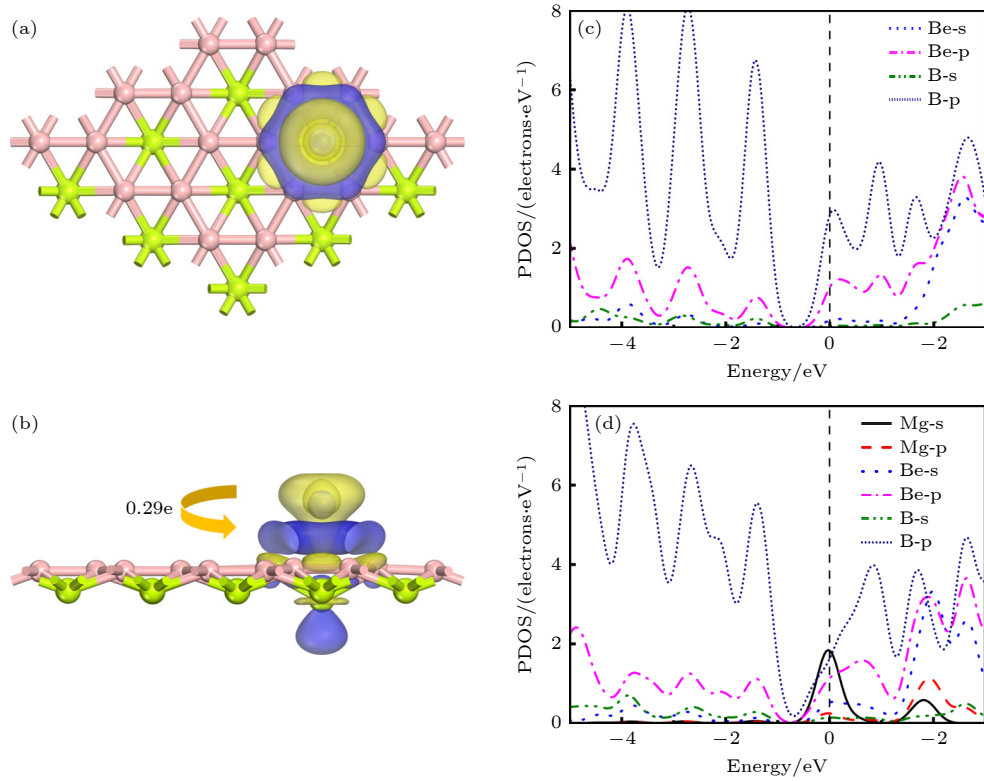


图 3  $Mg^{2+}$  吸附在  $Be_1$  位的差分电荷密度分布俯视图 (a) 和侧视图 (b);  $BeB_2$  单层 (c) 以及  $Mg^{2+}$  吸附在  $Be_1$  位的  $BeB_2$  (d) 的分态密度图

Fig. 3. Top (a) and side (b) views of charge density difference for  $Mg^{2+}$  adsorbed at  $Be_1$  site; partial density of states of  $BeB_2$  monolayer (c) and  $BeB_2$  with  $Mg^{2+}$  adsorbed at  $Be_1$  site (d).

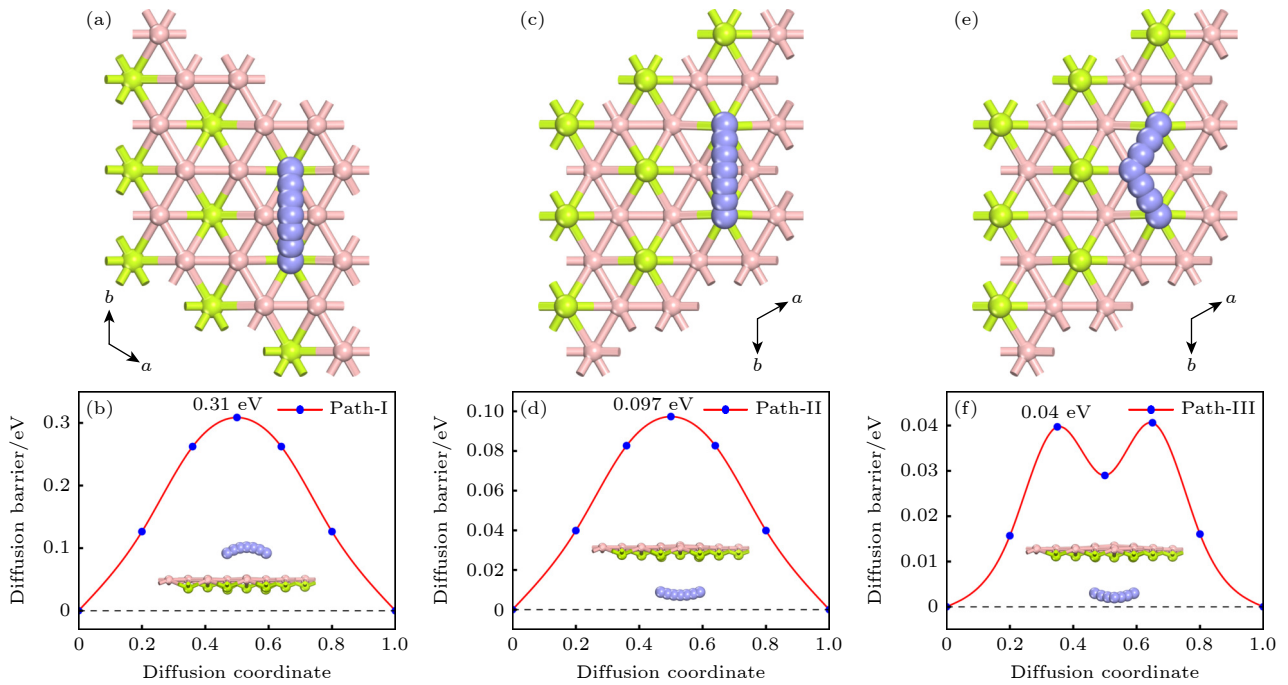


图 4  $Mg^{2+}$  在  $BeB_2$  表面的扩散路径俯视图, 分别对应路径 I (a), II (c), III (e); 对应路径的扩散势垒 路径 I (b), II (d), III (f). 插图 为  $Mg^{2+}$  扩散的侧视图

Fig. 4. (a), (c), (e) Top views of  $Mg^{2+}$  diffusion paths on  $BeB_2$  surface, corresponding to path I, II, and III, respectively; (b), (d), (e) diffusion barriers of path I, II, and III. Insets are side views of  $Mg^{2+}$  diffusion pathways.

### 3.4 理论容量及开路电压

为获得  $\text{BeB}_2$  作为镁离子电池阳极的最大理论容量, 我们需要确定可稳定吸附  $\text{Mg}^{2+}$  的最大数量. 因此, 采用多层吸附的方法, 使  $\text{Mg}$  原子尽可能地占据所有稳定的吸附点位. 本文选用一个  $3 \times 3 \times 1$  的  $\text{BeB}_2$  超级原胞, 根据  $\text{BeB}_2$  非平面的结构特点, 第一层吸附  $\text{Mg}^{2+}$  的方式是将  $\text{Mg}$  原子占满所有  $\text{Be1}$  位和  $\text{Be2}$  位. 而对于吸附第二层  $\text{Mg}^{2+}$  时,  $\text{Mg}$  原子仅可占据  $\text{B2}$  位. 因此, 我们考虑了三类不同吸附浓度的构型, 相应的化学式表示为  $\text{MgBeB}_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{BeB}_2$  和  $\text{Mg}_3\text{BeB}_2$ . 经过充分的结构弛豫, 所有构型的  $\text{Mg}^{2+}$  均在吸附点位保持稳定吸附, 并且整个体系的结构没有出现变形, 如图 5 所示.

为了评估每个吸附构型上  $\text{Mg}^{2+}$  的吸附强度, 根据 (1) 式计算了每个构型的平均吸附能. 如图 6(a) 所示, 平均吸附能随吸附  $\text{Mg}^{2+}$  浓度的增加而升高, 主要是由于吸附  $\text{Mg}^{2+}$  的个数增加导致  $\text{Mg}^{2+}$  之间的相互排斥作用, 进而削弱了体系的吸附能. 为了研究每个吸附构型的稳定性, 进行了形成能的计算:

$$E_f = \frac{E_{\text{Mg}_x\text{BeB}_2} - E_{\text{BeB}_2} - xE_{\text{Mg}}}{x + 1}. \quad (2)$$

$E_{\text{Mg}_x\text{BeB}_2}$  代表  $\text{BeB}_2$  吸附  $\text{Mg}$  之后的总能量,  $x$  表示吸附的  $\text{Mg}$  离子的浓度 (1—3),  $E_{\text{BeB}_2}$  表示纯的  $\text{BeB}_2$  结构的总能量,  $E_{\text{Mg}}$  是体相中每个  $\text{Mg}$  原子的能量. 计算结果如图 6(b) 所示, 三个吸附体系得出的形成能均落在凸包图曲线上, 表明了三个吸

附浓度的结构都是热力学稳定的. 根据计算的电子局域函数 (ELF) 图 (图 6(c)) 显示, 吸附一层和两层  $\text{Mg}^{2+}$  的周围均呈现局域化的电子, 形成了带负电的电子云, 有利于  $\text{Mg}^{2+}$  的吸附.

采用以下公式计算理论容量:

$$C = zxF/M, \quad (3)$$

式中,  $z$  为吸附的金属离子价电子数;  $x$  为吸附的  $\text{Mg}^{2+}$  数量;  $F$  是法拉第常数 ( $26801 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $M$  为阳极材料原胞的摩尔质量. 由 (3) 式得出  $\text{BeB}_2$  的最大理论容量为  $5250 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ , 和  $\alpha$ -beryllene ( $5956 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 有着相当的理论容量<sup>[18]</sup>. 为了研究  $\text{BeB}_2$  作为镁离子电池阳极时由于充放电所引起的体积变化, 进一步计算了  $\text{Mg}_3\text{BeB}_2$  相比  $\text{BeB}_2$  的体积变化量, 得到的最大体积膨胀率约为 2%, 表明二维阳极  $\text{BeB}_2$  具有良好的可逆性.

开路电压是评估金属离子电池阳极材料性能的一个重要指标, 其可以根据下式来计算:

$$\text{OCV} \approx \frac{E_{\text{M}_{x_2}} - E_{\text{M}_{x_1}} - (x_2 - x_1) E_M}{z(x_2 - x_1) e}, \quad (4)$$

式中,  $E_{\text{M}_{x_1}}$  和  $E_{\text{M}_{x_2}}$  分别表示阳极吸附离子浓度为  $x_1$  和  $x_2$  时的总能;  $E_M$  是金属体相结构中的每个金属原子的能量;  $z$  表示所吸附金属原子的价电子数;  $e$  为电子电量. 经过计算得到的  $\text{BeB}_2$  在各个吸附的  $\text{Mg}^{2+}$  浓度下的开路电压如图 6(d) 所示, 电压窗口的范围为在 0.37—0.62 V, 平均开路电压为 0.33 V, 与  $\text{Be}_2\text{B}$  (0.29 V)<sup>[9]</sup> 及  $\alpha$ -beryllene

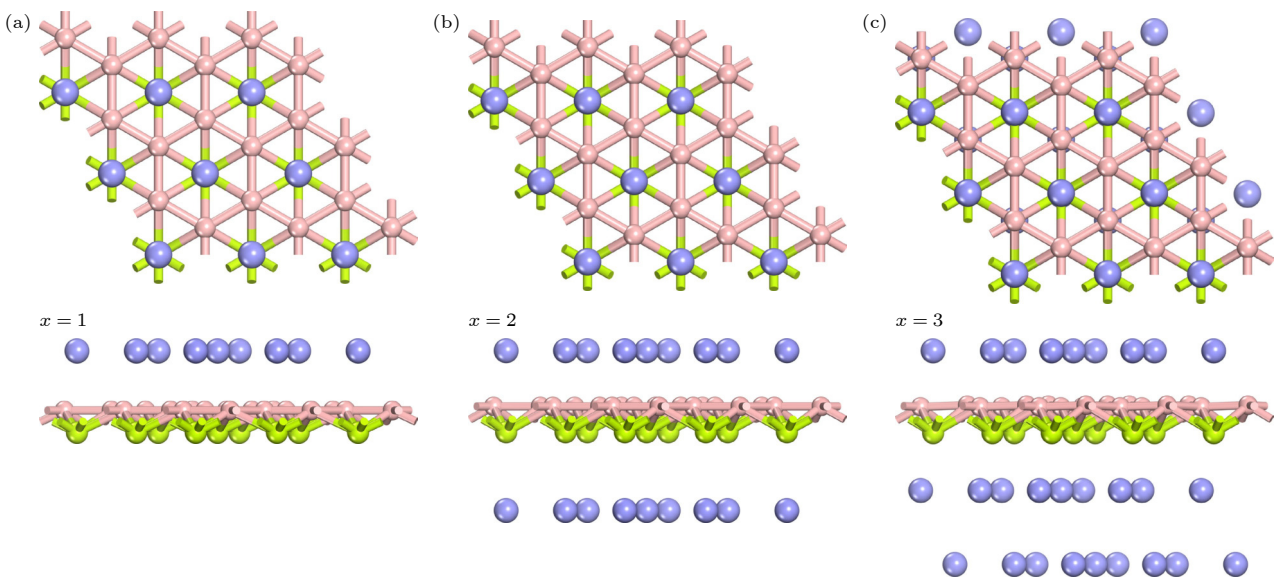


图 5 不同吸附浓度的  $\text{Mg}_x\text{BeB}_2$  体系完全优化后的俯视图和侧视图 (a)  $\text{MgBeB}_2$ ; (b)  $\text{Mg}_2\text{BeB}_2$ ; (c)  $\text{Mg}_3\text{BeB}_2$   
 Fig. 5. Top and side views of different configurations after full optimization: (a)  $\text{MgBeB}_2$ ; (b)  $\text{Mg}_2\text{BeB}_2$ ; (c)  $\text{Mg}_3\text{BeB}_2$ .

(0.24 V)<sup>[18]</sup> 作为镁离子电池阳极的平均电压相当, 可以结合高电压阴极提供较高的功率密度. 基于最大浓度的吸附体系 ( $\text{Mg}_3\text{BeB}_2$ ), 进一步评估了其动力学稳定性. 经过分子动力学模拟分析, 结果如图 6(e), 在温度为 300 K 时,  $\text{Mg}_3\text{BeB}_2$  体系经过 10 ps 的动力学模拟之后结构保持平稳,  $\text{BeB}_2$  平面出现小幅度的变化, 所有  $\text{Mg}^{2+}$  在平衡位置仅有较小的偏移, 总能量在较小的范围内波动, 表明在室温条件下  $\text{BeB}_2$  储存  $\text{Mg}^{2+}$  之后能够保持结构稳定.

### 3.5 Mg 在双层 $\text{BeB}_2$ 上的吸附和扩散性能

上文中, 我们只考虑镁在单层  $\text{BeB}_2$  上的吸附和扩散. 在实际应用中, 仅仅使用单层材料作为金属离子的电极具有很大的难度. 因此, 研究了 Mg 在双层  $\text{BeB}_2$  中的吸附和扩散性能. 双层  $\text{BeB}_2$  由两个  $3 \times 3 \times 1$  的单层  $\text{BeB}_2$  超胞堆叠而成, 考虑其结构特点, 尝试了图 7 中的三种堆叠方式, 分别命名为 AA 堆叠 (上层 Be 原子与下层 Be 原子重叠), AB 堆叠 (上层 Be 原子与下层 B 原子重叠) 和 AC 堆叠 (上层 Be 原子和下层 B—B 键重叠).

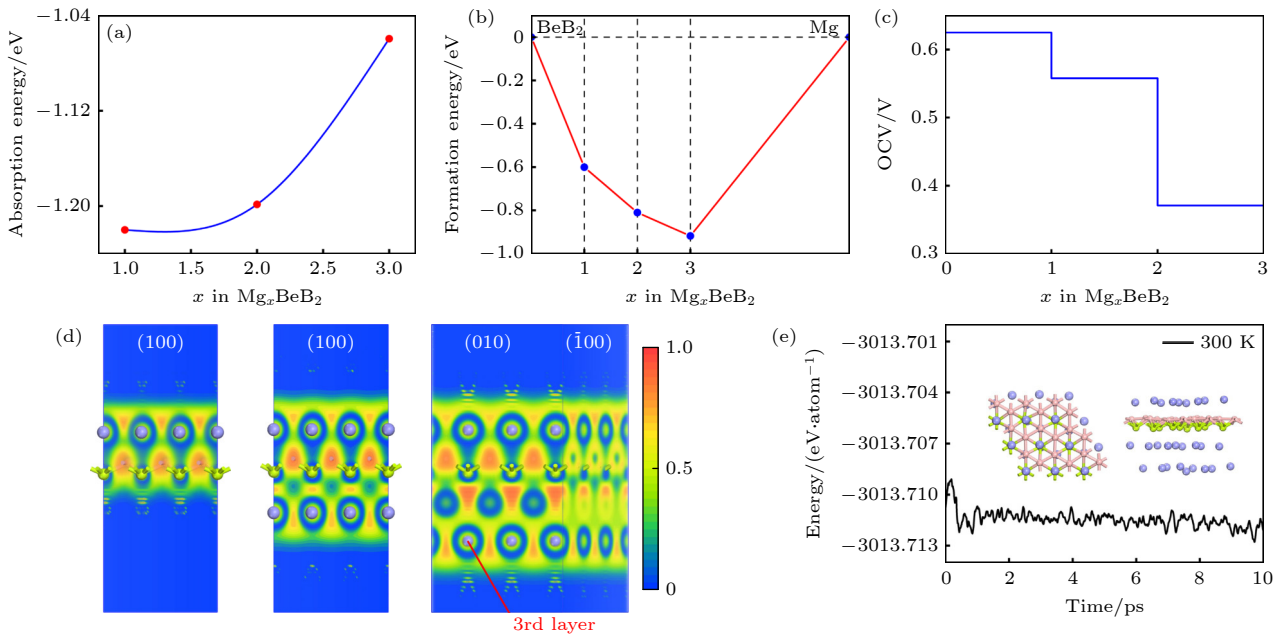


图 6 (a) 平均吸附能随吸附浓度变化的曲线; (b)  $\text{Mg}_x\text{BeB}_2$  形成能曲线; (c)  $\text{MgBeB}_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{BeB}_2$  和  $\text{Mg}_3\text{BeB}_2$  的 ELF 侧视图; (d) 吸附  $\text{Mg}^{2+}$  的  $\text{BeB}_2$  单层的开路电压; (e)  $\text{Mg}_3\text{BeB}_2$  在 300 K 条件下分子动力学模拟 10 ps 后的能量曲线, 插图为模拟结束时体系的俯视图及侧视图

Fig. 6. (a) Variation of average adsorption energy with the concentration of adsorbed Mg; (b) formation energy of  $\text{Mg}_x\text{BeB}_2$ ; (c) side views of electron function localization for  $\text{MgBeB}_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{BeB}_2$  and  $\text{Mg}_3\text{BeB}_2$ , respectively; (d) OCV of  $\text{BeB}_2$  monolayer with different Mg concentration; (e) total energy variation of  $\text{Mg}_3\text{BeB}_2$  during *ab initio* molecular dynamics at 300 K. Inset exhibits the top and side snapshots at the end of 10 ps.

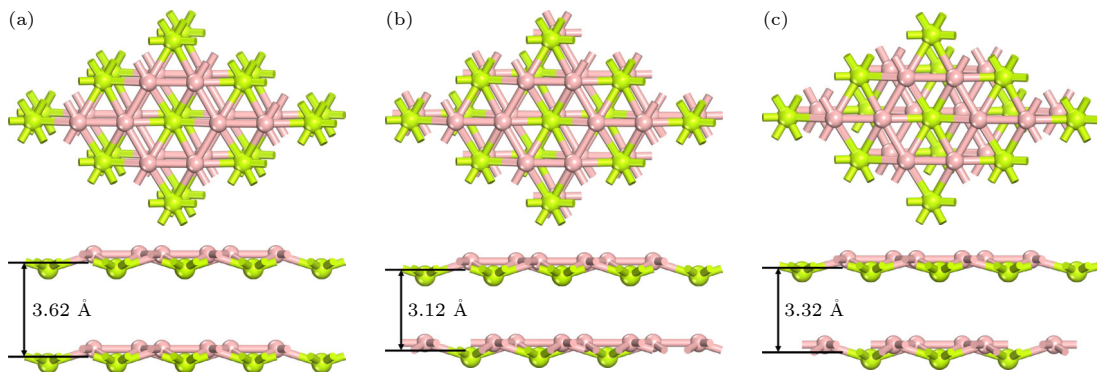


图 7 (a) AA, (b) AB 和 (c) AC 堆叠的双层  $\text{BeB}_2$  的俯视图和侧视图

Fig. 7. Top and side views of bilayer  $\text{BeB}_2$  with stacking of (a) AA, (b) AB, and (c) AC.

为了验证双层 BeB<sub>2</sub> 的最稳定结构, 利用 (5) 式计算了双层 BeB<sub>2</sub> 的层间结合能 ( $E_b$ ):

$$E_b = (E_{\text{Bilayer-BeB}_2} - 2E_{\text{BeB}_2})/n, \quad (5)$$

式中,  $E_{\text{Bilayer-BeB}_2}$  是双层 BeB<sub>2</sub> 的总能量;  $E_{\text{BeB}_2}$  是单层 BeB<sub>2</sub> 的总能量;  $n$  是双层 BeB<sub>2</sub> 中的总原子数. 如图 8(a) 所示, 通过计算层间结合能随双分子层间距的变化, 确定了三种堆叠方式的最稳定结构. AB 堆叠的层间结合能为 -120.97 meV/atom, 小于 AA 堆叠 (-83.21 meV/atom) 和 AC 堆叠 (-104.15 meV/atom), 是最稳定的堆叠方式, 其层

间距为 3.12 Å.

根据双层 BeB<sub>2</sub> 的对称性, 我们考虑了三种吸附区域: 1) Mg 吸附在双层 BeB<sub>2</sub> 的上层; 2) Mg 嵌入双层 BeB<sub>2</sub> 的中间区域; 3) Mg 吸附在双层 BeB<sub>2</sub> 的下层. 通过充分结构优化如图 8(b) 所示的一系列吸附点位, 得到 Mg 吸附在上层的 Be<sub>1</sub> ( $E_{\text{ads}} = -2.24$  eV)、中层的 B<sub>4</sub> ( $E_{\text{ads}} = -1.90$  eV) 和下层的 B<sub>5</sub> ( $E_{\text{ads}} = -1.38$  eV) 时最稳定. 与单层 BeB<sub>2</sub> 相比, 双层 BeB<sub>2</sub> 在稳定点位的吸附能有所增大, 即意味着对金属原子的吸附强度有所减弱.

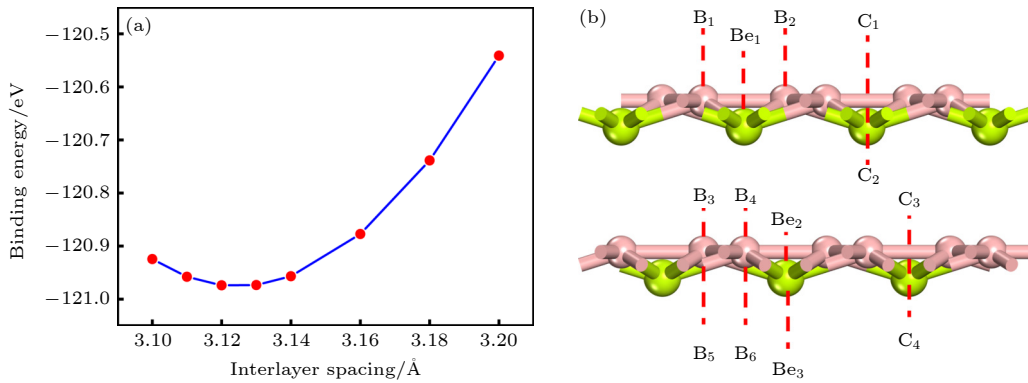


图 8 (a) AB 堆叠的双层 BeB<sub>2</sub> 层间结合能随双分子层间距的变化曲线; (b) AB 堆叠的双层 BeB<sub>2</sub> 所有可能的吸附点位

Fig. 8. (a) The variation of interlayer binding energy of bilayer BeB<sub>2</sub> in AB stacking mode with interlayer spacing; (b) all possible adsorption sites of bilayer BeB<sub>2</sub> in AB stacking mode.

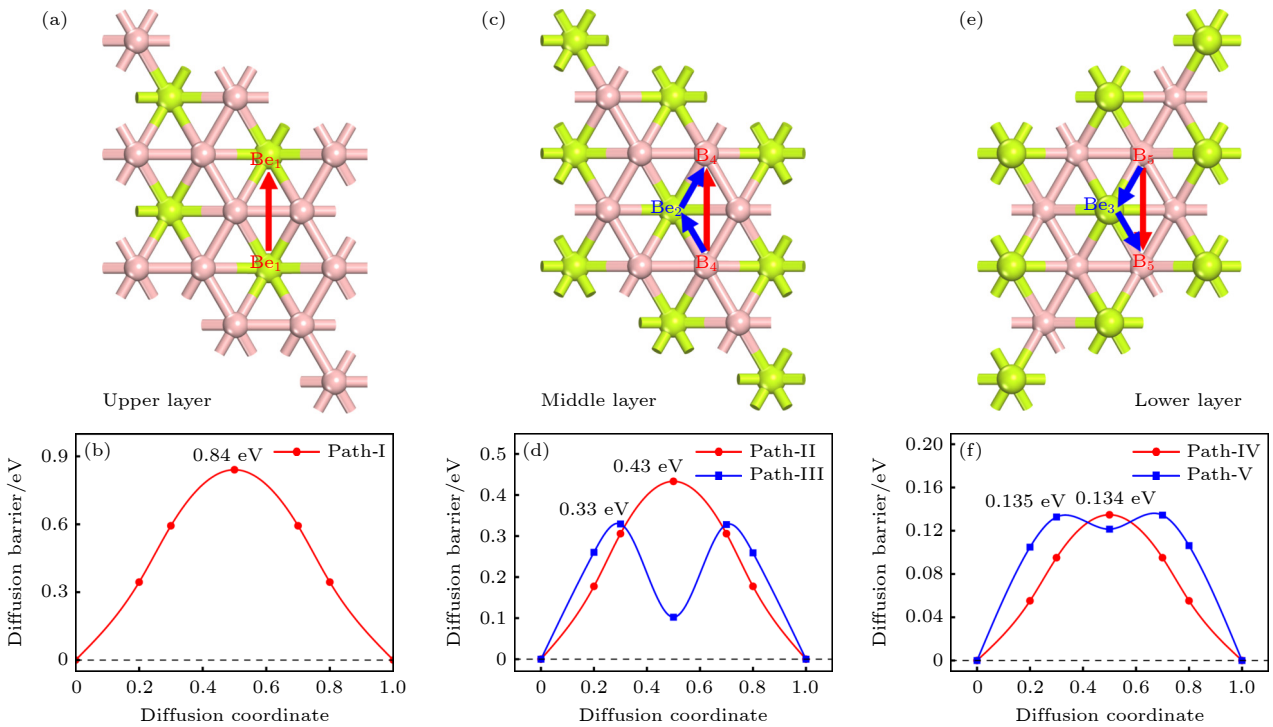


图 9 双层 BeB<sub>2</sub> 各层的扩散路径俯视图, 分别对应上层 (a)、中层 (c)、下层 (e), 以及对应路径的扩散势垒: 上层 (b)、中层 (d)、下层 (f)

Fig. 9. Top view of diffusion paths in each region of bilayer BeB<sub>2</sub> in AB stacking, corresponding to the upper layer (a), middle layer (c), and lower layer (e); the diffusion barriers corresponding to the paths: upper layer (b), middle layer (d), and lower layer (f).

表 2 几种镁离子电池阳极材料与 BeB<sub>2</sub> 的性能对比 (\*标识为实验数据)  
 Table 2. Comparison of several two-dimensional materials with BeB<sub>2</sub> as MIBs anode (\*experimental results).

阳极材料	吸附能/eV	扩散势垒/eV	理论容量/(mA·h·g <sup>-1</sup> )	平均开路电压/V	体积膨胀率/%
BeB <sub>2</sub>	-2.67	0.04	5250	0.33	2
β <sub>12</sub> borophene <sup>[6]</sup>	-0.696	0.97	2480	—	—
χ <sub>3</sub> borophene <sup>[6]</sup>	-0.199	—	2400	—	—
Be <sub>2</sub> B <sup>[9]</sup>	-0.7	0.1	7436	0.29	0.3
α-beryllene <sup>[18]</sup>	-0.24	0.099	5956	0.24	-0.18
Si <sub>2</sub> BN <sup>[19]</sup>	-1.22	0.08	648	0.67	—
BSi <sup>[20]</sup>	-2.34	0.86	2749	0.84	—
Arsenene <sup>[21]</sup>	2.48	0.21	1429	0.83	<16
B-MoS <sub>2</sub> <sup>[22]</sup>	-0.024	0.6	921	0.154	2.67
B <sub>40</sub> <sup>[23]</sup>	—	0.20	744	5.5	—
*TiP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>[24]</sup>	—	0.62	72*	2.4*	3.2*
*Ge <sub>57</sub> Bi <sub>43</sub> <sup>[25]</sup>	—	—	847.5*	0.32—0.35*	—
Ge <sup>[26]</sup>	—	0.7	1476	0.241	-178
*Mg <sub>2</sub> Ga <sub>5</sub> <sup>[27]</sup>	—	—	290*	0.01—0.7*	—
*Nano-Bi <sup>[28]</sup>	—	—	350*	0—0.25*	—
*石墨 <sup>[29]</sup>	—	—	22*	0.15*	—
*RGO/Bi <sup>[30]</sup>	—	—	372*	0.25*	—

根据双层 BeB<sub>2</sub> 的稳定吸附点位, 设计了图 9 中的 5 条扩散路径并计算了相应的扩散势垒. 在双层 BeB<sub>2</sub> 的上层, 由于只存在一个最稳定点位 (Be<sub>1</sub>), 只考虑 Be<sub>1</sub>-Be<sub>1</sub>(路径 I) 一条路径, 计算出扩散势垒为 0.84 eV. 而在双层 BeB<sub>2</sub> 的中层和下层, 除了存在最稳定点位 (B<sub>4</sub>, B<sub>5</sub>) 外, 还分别存在一个次稳定点位 (Be<sub>2</sub>, Be<sub>3</sub>), 因此计算了 4 条扩散路径, 即 B<sub>4</sub>-B<sub>4</sub> (路径 II), B<sub>4</sub>-Be<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>(路径 III), B<sub>5</sub>-B<sub>5</sub>(路径 IV) 和 B<sub>5</sub>-Be<sub>3</sub>-B<sub>5</sub>(路径 V), 其扩散势垒分别为 0.43, 0.33, 0.135 和 0.134 eV. 由图 9 可以看出, Mg 更容易在双层 BeB<sub>2</sub> 的下层发生扩散, 但是扩散势垒明显高于 Mg 在单层的 BeB<sub>2</sub> 的扩散势垒.

### 3.6 分析与展望

本文系统地研究了 BeB<sub>2</sub> 单层结构作为镁离子电池阳极的潜力, 并将其与几种镁离子阳极材料进行对比, 如表 2 所列. 综合分析几种材料的性能, BeB<sub>2</sub> 可以稳定吸附 Mg<sup>2+</sup>, 且其扩散势垒 (0.04—0.31 eV) 低于表中所列举的其他材料, 这预示 BeB<sub>2</sub> 具有更快的充放电速率; BeB<sub>2</sub> 的理论容量 (5250 mA·h·g<sup>-1</sup>) 高于表中大部分材料, 接近二维材料 α-beryllene (5696 mA·h·g<sup>-1</sup>), 但低于 Be<sub>2</sub>B (7436 mA·h·g<sup>-1</sup>); BeB<sub>2</sub> 的平均开路电压 (0.33 V) 与二维材料 α-beryllene

(0.24 V) 和 Be<sub>2</sub>B (0.29 V) 相当, 但低于表中的其他材料, 可以与高电压阴极相结合, 提供较高的功率密度; 另外, BeB<sub>2</sub> 体积膨胀率 (2%) 仅高于二维材料 α-beryllene (-0.18%), 低体积膨胀代表在电池中拥有较好的可逆性和更长的使用寿命. 除了理论研究的性能对比之外, 我们还对比分析了实验上合成的一些材料的性能, 如表 2 所列. 综合理论容量以及开路电压的对比, 可以验证本文中理论计算的可信度. 因此, 基于以上优异的性能, 我们认为 BeB<sub>2</sub> 具有作为性能均衡的镁离子电池阳极材料潜在应用价值.

## 4 结论

本文利用第一性原理对 BeB<sub>2</sub> 作为镁离子电池阳极展开了系统性研究, Mg<sup>2+</sup> 可以稳定地吸附于 BeB<sub>2</sub> 的表面, 并且吸附 Mg<sup>2+</sup> 的 BeB<sub>2</sub> 展现出良好的导电性. 通过计算发现 BeB<sub>2</sub> 的理论容量为 5250 mA·h·g<sup>-1</sup>, 这是影响电池性能的重要因素之一. Mg<sup>2+</sup> 在 BeB<sub>2</sub> 表面的最低扩散势垒为 0.04 eV, 极低的扩散势垒意味着可以为电池带来更高的充放电速率. 此外 BeB<sub>2</sub> 展示了合适的平均开路电压 (0.33 V), 较低的体积膨胀率 (2%). 基于实际应用



的考量, 我们构建了双层 BeB<sub>2</sub>, 研究了 Mg 在双层结构中的吸附和扩散行为. 基于以上研究结果, 我们认为 BeB<sub>2</sub> 是一种性能均衡且非常优异的镁离子电池阳极材料, 具有广阔的发展前景.

## 参考文献

- [1] Perveen T, Siddiq M, Shahzad N, Ihsan R, Ahmad A, Shahzad M I 2020 *Renewable Sustainable Energy Rev.* **119** 109549
- [2] Ma Y, Doeff M M, Visco S J, Jonghe L C D 1993 *J. Electrochem. Soc.* **140** 2726
- [3] Hwang J Y, Myung S T, Sun Y K 2017 *Chem. Soc. Rev.* **46** 3529
- [4] Rajagopalan R, Tang Y G, Ji X B, Jia C K, Wang H Y 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1909486
- [5] Lin J Y, Yu T, Han F J J, Yang G C 2020 *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **10** e1473
- [6] Mortazavi B, Rahaman O, Alzi S, Rabczuk T 2017 *Appl. Mater. Today* **8** 60
- [7] Yeoh K H, Chew K H, Chu Y Z, Yoon T L, Rusi, Ong D S 2019 *J. Appl. Phys.* **126** 125302
- [8] Ullah S, Denis P A, Sato F 2017 *Appl. Mater. Today* **9** 333
- [9] Ye X J, Gao Q, Cao H B, Wang X H, Liu C S 2023 *Appl. Phys. Lett.* **122** 223902
- [10] Wan M Q, Zhao S Q, Zhang Z Y, Zhou N G 2022 *J. Phys. Chem. C* **126** 9642
- [11] Wu Y, Hou J 2022 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24** 14953
- [12] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 2717
- [13] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [14] Zhang G X, Tkatchenko A, Paier J, Appel H, Scheffler M 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 245501
- [15] Tkatchenko A, Scheffler M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 073005
- [16] Govind N, Petersen M, Fitzgerald G, King-Smith D 2003 *Comput. Mater. Sci.* **28** 250
- [17] Henkelman G, Jónsson H 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9978
- [18] Gao Q, Ye X J, Liu C S 2023 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25** 6519
- [19] Panigrahi P, Mishra S B, Hussain T, Nanda B. R. K, Ahuja Rajeev 2020 *ACS Appl. Nano Mater.* **3** 9055
- [20] Xiao C, Tang X Q, Peng J F, Ding Y H 2021 *Appl. Surf. Sci.* **563** 150278
- [21] Khan A A, Muhammad I, Ahmad R, Ahmad L 2021 *Ionics* **27** 4819
- [22] Wu D H, Yang B C, Zhang S R, Ruckenstein E, Chen H Y 2021 *J. Colloid Interface Sci.* **597** 401
- [23] Shakerzadeh E, Kazemimoghadam F 2021 *Appl. Surf. Sci.* **538** 148060
- [24] Xiong F Y, Jiang Y L, Cheng L, Yu R H, Tan S S, Tang C, Zuo C L, An Q Y, Zhao Y L, Gaumet J J, Mai L Q 2022 *Interdiscip. Mater.* **1** 140
- [25] Zhang Z H, Song M J, Si C H, Cui W R, Wang Y 2023 *eScience* **3** 100070
- [26] Malyi O. I, Tan T. L, Manzhos S 2013 *J. Power Sources* **233** 341
- [27] Wang L, Welborn S S, Kumar H, Li M N, Wang Z Y, Shenoy V B, Detsi E 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1902086
- [28] Shao Y Y, Gu M, Li X Y, Nie Z M, Zuo P J, Li G S, Liu T B, Xiao J, Cheng Y W, Wang C M, Zhang J G, Liu J 2014 *Nano Lett.* **14** 255
- [29] God C, Bitschnau B, Kapper K, Lenardt C, Schmuck M, Mautner F, Koller S 2017 *RSC Adv.* **7** 14168
- [30] Penki T R, Valurouthu G, Shivakumara S, Sethuraman V A, Munichandraiah N 2018 *New J. Chem.* **42** 5996

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

Li Xin-Yue<sup>1)</sup> Gao Guo-Xiang<sup>1)</sup> Gao Qiang<sup>1)</sup>

Liu Chun-Sheng<sup>2)</sup> Ye Xiao-Juan<sup>1)†</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 19 January 2024; revised manuscript received 25 March 2024)

## Abstract

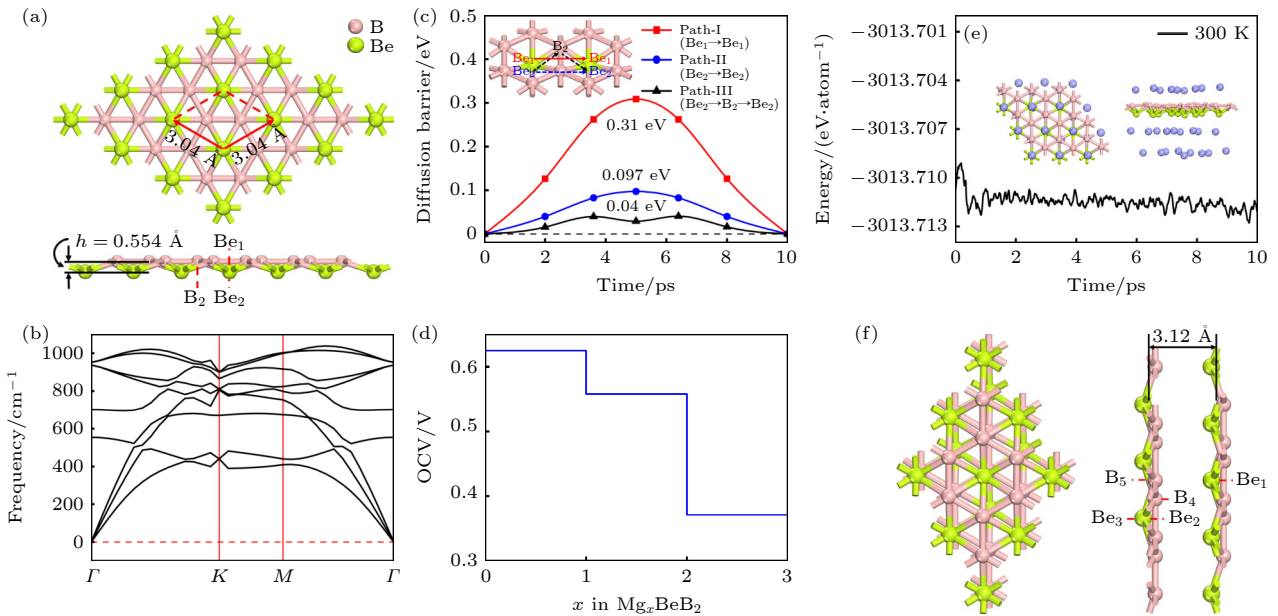
Rechargeable lithium-ion batteries as the main energy storage equipment should possess high power density, excellent reversible capacity, and long cycle life. However, due to the high cost and dendrite growth of Li, searching for non-Li-ion batteries is urgent. Compared with lithium, magnesium has abundant resources,

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

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

small ionic radius, and high energy density. Therefore, magnesium-ion batteries (MIBs) can serve as the next generation metal-ion batteries. Two-dimensional materials based on Be or B element acting as the anode of metal-ion batteries always exhibit high theoretical storage capacity. Using first-principles calculations, we systematically explore the potential of BeB<sub>2</sub> as MIBs anode. The optimized BeB<sub>2</sub> monolayer structure shown in Fig. (a) consists of two atomic layers, where each Be atom is coordinated with six B atoms, and each B atom is coordinated with three Be atoms.

The lattice constants are  $a = b = 3.037 \text{ \AA}$  with a thickness of  $0.554 \text{ \AA}$ . From the phonon spectrum calculations, the absence of imaginary modes indicates the dynamic stability of BeB<sub>2</sub> monolayer. The presence of a Dirac cone further suggests the excellent conductivity (Fig.(b)). Three stable adsorption sites (Be<sub>1</sub>: top of Be atoms; Be<sub>2</sub> and B<sub>2</sub>: bottom of Be and B atoms) are labeled in Fig. (a). Taking symmetry into account, we consider three pathways to evaluate the migration of Mg atom on BeB<sub>2</sub> monolayer (Fig.(c)). The corresponding lowest diffusion energy barrier is  $0.04 \text{ eV}$  along Path III. The stable configuration with the maximum adsorption Mg concentration is shown in Fig.(d), which generates a theoretical capacity of  $5250 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ . The calculated average open-circuit voltage is  $0.33 \text{ V}$ . Based on *ab initio* molecular dynamics simulations, the total energy of BeB<sub>2</sub> with Mg adsorbed, fluctuates within a narrow range, suggesting that BeB<sub>2</sub> can sustain structural stability after storing Mg at room temperature (Fig.(e)). Finally, for practical application, we investigate the adsorption and diffusion behavior of Mg on bilayer BeB<sub>2</sub>. Three configurations are considered: *AA* stacking (overlapping of Be atoms in upper layer with Be atoms in lower layer), *AB* stacking (overlapping of Be atoms in upper layer with B atoms in lower layer), and *AC* stacking (overlapping of Be atoms in upper layer with B—B bonds in lower layer). The most stable configuration is *AB* stacking (shown in Fig.(f)) with the interlayer spacing of  $3.12 \text{ \AA}$  and the binding energy of  $-120.97 \text{ meV/atom}$ . Comparing with the BeB<sub>2</sub> monolayer structure, the adsorption energy of Mg is  $-2.24 \text{ eV}$  for Be<sub>1</sub>,  $-1.38 \text{ eV}$  for B<sub>5</sub> site, and  $-1.90 \text{ eV}$  for B<sub>4</sub> site, while the lowest diffusion energy barrier is  $0.13 \text{ eV}$  along the path of B<sub>5</sub>—Be<sub>3</sub>—B<sub>5</sub>. Therefore, according to the above-mentioned properties, we believe that BeB<sub>2</sub> monolayer can serve as an excellent MIBs anode material.



**Keywords:** magnesium-ion battery, two-dimensional materials, first-principles calculations

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

**DOI:** 10.7498/aps.73.20240134



## 二维 $\text{BeB}_2$ 作为镁离子电池阳极材料的理论研究

李欣悦 高国翔 高强 刘春生 叶小娟

### Theoretical study of two-dimensional $\text{BeB}_2$ monolayer as anode material for magnesium ion batteries

Li Xin-Yue Gao Guo-Xiang Gao Qiang Liu Chun-Sheng Ye Xiao-Juan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 118201 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240134

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240134>

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

#### 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>

#### 二维锗醚在钠离子电池方面的理论研究

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

物理学报. 2022, 71(22): 228202 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220572>

#### 二维材料 $\text{XTe}_2$ ( $X = \text{Pd}, \text{Pt}$ )热电性能的第一性原理计算

Thermoelectric transport properties of two-dimensional materials  $\text{XTe}_2$  ( $X = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) via first-principles calculations

物理学报. 2021, 70(11): 116301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201939>

#### 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>

#### 二维材料热传导研究进展

Recent progresses of thermal conduction in two-dimensional materials

物理学报. 2020, 69(19): 196602 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200709>

#### 二维磁性材料的物性研究及性能调控

Study on physical properties and magnetism controlling of two-dimensional magnetic materials

物理学报. 2021, 70(12): 127801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202146>