

Li 离子电池负极材料石墨炔在 B, N 掺杂调控下的储 Li 性能优化*

蔡梦圆¹⁾²⁾ 唐春梅^{1)2)3)†} 张秋月¹⁾²⁾

1) (河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 南京 210098)

2) (河海大学理学院, 南京 210098)

3) (南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

(2019 年 7 月 29 日收到; 2019 年 9 月 3 日收到修改稿)

一种理想的 Li 离子电池负极材料需要具有较高的储 Li 容量和较低的体积膨胀比. 本文应用密度泛函理论研究了二维多孔石墨炔在 B, N 原子掺杂调控后作为 Li 离子电池负极材料时的储 Li 性能. 计算结果表明, B 在石墨炔结构中的掺杂可以增强 Li 与石墨炔之间的吸附作用, 储 Li 容量可以增加至 2061.62 mAh/g, 与未掺杂单层石墨炔相比增加了 2.77 倍. 同时, B 掺杂降低了 Li 在垂直于石墨炔平面方向上的扩散能垒, 而面内扩散能垒提高了 0.1 eV. N 掺杂降低了 Li 与石墨炔之间的相互作用, 但增加了 Li 的稳定位点, 储 Li 容量增加到了 1652.12 mAh/g, 同时, Li 在石墨炔上的扩散性能大大提高, 在平面内扩散能垒降至 0.37 eV, 因此 N 掺杂石墨炔的充放电性能得到较好提升. 因此, B, N 掺杂可从不同方面提升石墨炔作为 Li 电池负极材料时的储 Li 性能. 该研究可以为开发良好的储 Li 负极材料提供一个良好的研究思路, 为实验工作者提供理论依据.

关键词: 石墨炔, B 掺杂, N 掺杂, 储锂, 密度泛函理论

PACS: 36.40.Cg, 31.15.-p, 71.15.Mb

DOI: 10.7498/aps.68.20191161

1 引言

随着化石能源的消费和全球经济的不断增长, 可再生清洁能源是未来的发展方向. 先进的储能技术在电子设备^[1]、电动车^[2]、智能电网^[3]中具有重要意义. 可充电电池^[4-6]、储氢介质^[7]、超级电容器^[8]等新型储能装置已经引起了人们的广泛关注. Li 离子电池是常用的可充电离子电池之一, 目前已广泛应用于许多设备中. 一种理想的 Li 负极材料应该达到以下标准: 1) Li 的平均吸附能 (average adsorption energy, E_{ad}) 应小于 3.0 eV^[9],

大于固体 Li 的实验内聚能 (1.63 eV^[10]); 2) 当 Li 离子电池的负极开路电压大于 2 V 时, 负极将停止工作, 如果开路电压为负值, 容易在负极材料上发生析 Li 现象形成枝晶, 影响充放电性能, 因此负极的 OCV 值应该在 0—2 V^[11,12]; 3) 负极材料在 Li 吸附过程中的体积膨胀比应尽可能小, 避免 Li 离子电池负极充放电循环速率的快速衰减^[13,14].

基于碳原子的可循环充电 Li 离子电池商业化之后, 人们做了大量努力来提高碳负极材料的各项性能指标, 如储 Li 容量和充放电速率. 研究发现纯碳材料并不总是最适合的电极材料, 但是, 采用异性原子对纯碳材料进行掺杂会显著提高其作为负

* 中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 2019B44214, 2018B19414)、江苏省自然科学基金 (批准号: BK20161501)、江苏省六大人才高峰项目 (批准号: 2015-XCL-010) 和南京大学固体微结构物理国家重点实验室第三十二批开放课题 (批准号: M32055) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: tcnmj@163.com

极材料时的储 Li 性能等^[15]. N 原子和 B 原子是迄今为止研究最广泛的掺杂原子, 因为 N 和 B 在元素周期表中与 C 相邻, 使用它们掺杂之后可以明显提高碳材料的化学活性. 目前已有许多关于 N 掺杂的石墨烯及其他二维材料储 Li 性能的研究^[16–19]. 例如: Tian 等^[20]制备的 N 掺杂石墨烯片在 100 mA/g 的电流下可逆储 Li 容量能达到 832.4 mAh/g, 经过 108 次循环后可逆储 Li 容量仍保持 750.7 mAh/g. Zhang 等^[21]在 NH₃ 气环境中进行热处理得到氮掺杂石墨二炔薄膜, 在 200 mA/g 的电流下经过 200 次循环后可逆储 Li 容量为 785 mAh/g, 高于纯石墨二炔的可逆储 Li 容量 (584 mAh/g). B 掺杂的石墨烯和碳纳米管具有很好的氧化还原性能^[22,23]. Luo 等^[24]将 B 原子掺入石墨发现石墨中饱和 Li 密度增加 33.3%. 以上研究均表明 N 掺杂和 B 掺杂可以明显改善碳材料作为 Li 离子电池负极材料时的各项性能指标.

石墨炔是一种新型纯碳纳米材料, 较早就由 Baughman 等^[25]理论预测存在, 但是近期才被成功实验合成^[26]. 石墨炔比石墨烯具有更大的孔洞, 因此被认为是更理想的 Li 离子电池负极材料. 最近, 研究表明, B, N 掺杂的石墨炔结构特别稳定, 会从半导体变成导体^[27–29], 因此具有较好的导电性能, 理论上应该是更加理想的 Li 离子电池负极材料. 但是, 到目前为止, 还没有人对 B, N 掺杂的石墨炔作为 Li 离子电池负极材料的储 Li 性能进行详细深入研究, 因此, 本文将深入详尽地探究 B, N 掺杂的石墨炔结构作为 Li 离子电池负极材料的可行性.

2 计算方法

该工作所有的计算采用基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT)^[30]的 DMol³ 软件^[31,32]来完成. 所有计算采用基于广义梯度近似^[33]的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 交换关联函数^[34]和全电子轨道 DNP 基组 (double-numerical quality with inclusion of polarization functions)^[31]. 此外考虑范德瓦耳斯相互作用, 在计算中引入了基于 Grimme 的 DFT-D2 色散修正方法^[35], 建立了 $2 \times 2 \times 1$ 的周期性晶胞模拟 B, N 掺杂的石墨炔二维材料. 为了避免层间相互作用, 在垂直于片层的方向上设置了 20 Å 的真空层. 由文献^[16–19]可知,

20 Å 的层间距足以避免二维材料的层间作用. 布里渊区中 *K* 点设置为 $9 \times 9 \times 1$, 轨道截断半径设置为 4.6 Å. 在几何优化计算中, 结构的弛豫收敛标准被设置为: 总能量的收敛标准为 10^{-6} Hartree, 力的收敛标准为 0.001 Hartree/Å 及位移的收敛标准为 0.001 Å. 最低能量结构被确定为基态结构, 并进一步通过声子谱计算确认无虚频来进一步进行验证.

3 结果与讨论

3.1 单个 B, N 原子掺杂的石墨炔结构

首先, 选用石墨炔原胞进行 B, N 掺杂. 为了尽可能地减少计算量, 结构同时需要含有两个完整的孔洞, 因此, 选取 $2 \times 2 \times 1$ 的石墨炔晶胞进行掺 B, N 研究, $2 \times 2 \times 1$ 的石墨炔晶胞的空间群为 *P1*, 晶格常数 $a = b = 6.88$ Å. 石墨炔有两种不同类型的碳原子: 位于六元环 (ring) 上的 sp² 杂化 C 原子命名为 C1, 位于乙炔链 (chain) 上的 sp 杂化 C 原子命名为 C2. 因此 B 和 N 原子有两种替代掺杂位置, 即环掺杂 (替代 C1 原子) 和链掺杂 (替代 C2 原子), 见图 1. B 和 N 掺杂优化结构 *a*, *b* 方向的晶格常数均相等, 但是发生了改变, B 环掺杂的石墨炔晶格常数 $a = b = 6.98$ Å, B 链掺杂石墨炔晶格常数 $a = b = 6.92$ Å. N 环掺杂石墨炔晶格常数 $a = b = 6.86$ Å, 链掺杂石墨炔晶格常数 $a = b = 6.90$ Å, 与之前报道一致^[27]. B 和 N 的掺杂分别引入了两种新键, 即 B–C1 和 B–C2,

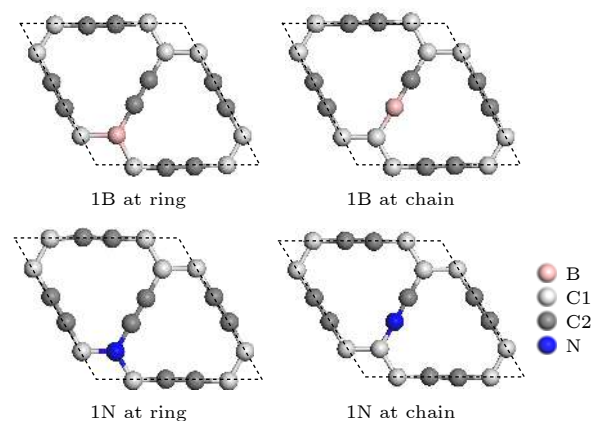


图 1 $2 \times 2 \times 1$ 的石墨炔晶胞中单个 B, N 的两种掺杂位点, 分别为环掺杂和链掺杂

Fig. 1. Two doping sites of single B and N in the $2 \times 2 \times 1$ supercell of graphyne. They are ring doping and chain doping respectively.

N—C1 和 N—C2. 表 1 列出了 B, N 掺杂之后石墨炔的晶格常数、键长、Mulliken 电荷及 B, N 原子的结合能 (binding energy, E_b).

表 1 B, N 掺杂的石墨炔的晶格常数、键长、Mulliken 电荷及 E_b

Table 1. Lattice constant, bond length, Mulliken charge and E_b of B, N doped graphyne.

		1 B at ring	1 B at chain	1 N at ring	1 N at chain
Lattice/Å		6.98	6.92	6.86	6.90
Bond length/Å	B/N-C1	1.54	1.50	1.42	1.34
	B/N-C2	1.50	1.36	1.34	1.18
Charge of B/N/e		0.143	0.016	-0.247	0.226
E_b /eV		7.17	7.09	6.99	7.08

由于 B 原子的半径比 C 原子大, B—C 键要长于原来石墨炔中的 C—C 键长, 由表 1 可知, 环掺杂的 B—C2 键长和 B—C1 键长均为 1.50 Å, 小于 B—C 单键键长 (1.52 Å), 同时大于 B—C 双键键长 (1.44 Å)^[36]. B 替代掺杂石墨炔中 C—C 大 π 键形成的 B—C1 键长为 1.54 Å, 大于 B—C 单键键长 (1.52 Å). 而 B 链掺杂形成的 B—C2 键长为 1.36 Å, 小于 B—C 双键键长 (1.44 Å)^[36], 但远大于 B—C 三键键长 (1.23 Å)^[37]. 由于 N 的原子半径较小, 当 N 在石墨炔中替代掺杂时形成的 N—C 键

长要短于石墨炔中的 C—C 键长. 同样地, N 在石墨炔中替代环掺杂时形成的 N—C2 键与在链掺杂时形成的 N—C1 键长均为 1.34 Å, 小于 N—C 单键键长 (1.38 Å)^[37], 并大于 N—C 双键键长 (1.27 Å)^[38]. 当 N 进行环掺杂时, N—C1 键长大于 N—C 单键, 而 N 进行链掺杂时, N—C2 键长为 1.18 Å, 远小于 N—C 三键键长 (1.22 Å)^[37]. B 在石墨炔中进行环掺杂与链掺杂中时具有的 Mulliken 电荷分别为 0.143 e 和 0.016 e, 因此, B 进行替代掺杂时会转移电子给碳原子, 而且在环掺杂中的 B 转移更多电子. N 在环掺杂中时获得 0.247 e, 而进行链掺杂时转移 0.226 e. 因此, 当 B, N 原子分别在石墨炔中进行环掺杂和链掺杂时形成的结构将具有不同的电子性质. 由文献可知, 一般采用 PBE 计算得到的带隙会比实际偏小^[39–42], 但是能比较精确计算能带的 Heyd-Scuseria-Ernzerhof 方法特别耗时, 因为主要是得到材料的导电趋势, 不需要得到准确的带隙, 因此从节约计算成本的角度, 本文采用 PBE 方法计算了 B 和 N 原子分别在石墨炔中进行环掺杂和链掺杂时形成的结构的能带图 (图 2). 由图 2 可知, 四种掺杂结构的能带中均有能级穿过费米能级 (Fermi energy, E_F), 因此, 四种掺杂结构均为良好导体, 体现了优越的电子传输性能.

为了进一步探索 B, N 原子掺杂的石墨炔的电

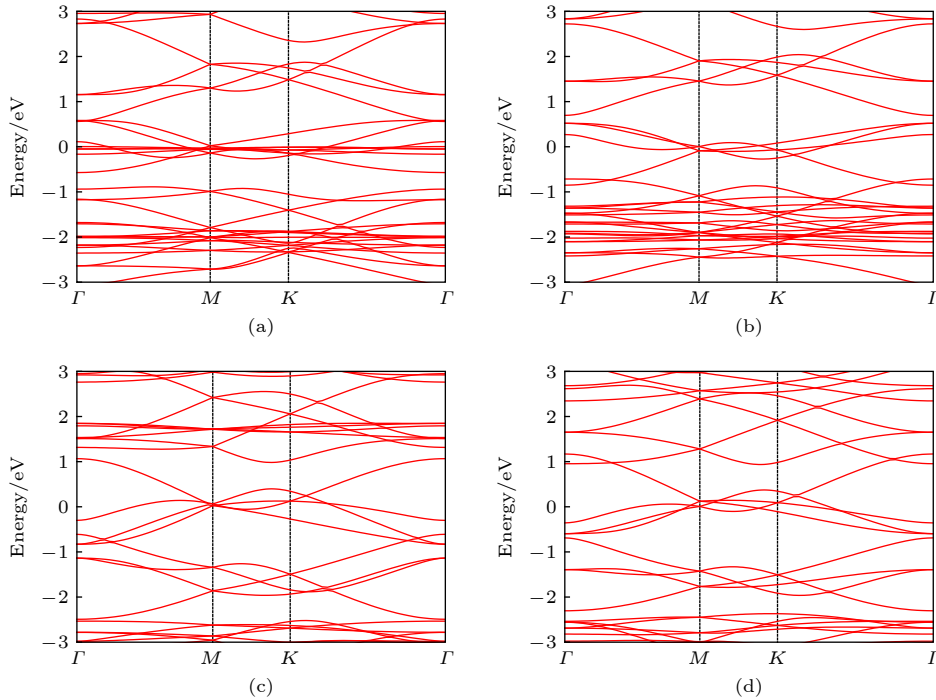


图 2 四种结构的能带图 (a) B 进行环掺杂; (b) B 进行链掺杂; (c) N 进行环掺杂; (d) N 进行链掺杂

Fig. 2. Energy band of four structures: (a) B-ring doping; (b) B-chain doping; (c) N-ring doping; (d) N-chain doping.

子性质有什么具体不同之处, 接下来继续计算了 B, N 及相邻 C1, C2 原子的分波态密度 (partial density of states, PDOS), 如图 3 所示. 态密度图可以通过对体系的离散能级进行洛伦兹展开而得到, 其展开系数为 0.15 eV, 由水平轨道给出的权重求和而得到. $(E_{\text{HOMO}}+E_{\text{LUMO}})/2$ 被定义为费米能级, 在图 3 中取在 0 eV 处, 用黑色划线表示, 其中 E_{HOMO} 表示最高占据分子轨道, E_{LUMO} 表示最低未占据分子轨道. 从 PDOS 图可以看出, 当 B, N 原子在石墨炔中进行掺杂时, 均有能态穿过费米能级, 说明 B, N 掺杂使石墨炔从半导体变成导体. 本文发现, B 原子替代掺杂六元环上的 C1 原子时, B 的 p 轨道与相邻 C1, C2 原子的 p, s 轨道在低能量区域 (-6 — -4 eV) 有重叠峰, 同时, B 原子与 C2 原子在远离费米能级的高能量区域也有重叠

峰, 因此, 环掺杂的 B 原子与相邻 C 原子尤其是与 C2 原子之间存在更强烈的相互作用^[43]. 而当 B 原子替代掺杂链上的 C2 原子时, B 与 C2 原子之间有较强的重叠峰并穿过费米能级, 相互作用没有环掺杂时强, 表明 B 更倾向于替代 C1 原子, 证实了以上的结论. 同样地, 当 N 原子替代掺杂链上的 C2 原子时, N 与相邻 C2 原子的杂化有两个明显的重叠峰分布在费米能级两侧, 而 N 替代掺杂六元环上的 C1 原子时则没有明显的重叠峰. 这表明 N 更倾向于替代 C2 原子, 与上文结论一致.

由文献^[44, 45]可知, B, N 原子在石墨炔中进行链掺杂和环掺杂时形成的四种结构的内聚能均接近实验上石墨的内聚能 (7.37 eV), 表明 B, N 原子掺杂的石墨炔结构稳定. 由表 1 可知, B 在石墨炔中进行环掺杂时的吸附能比链掺杂时低, 而

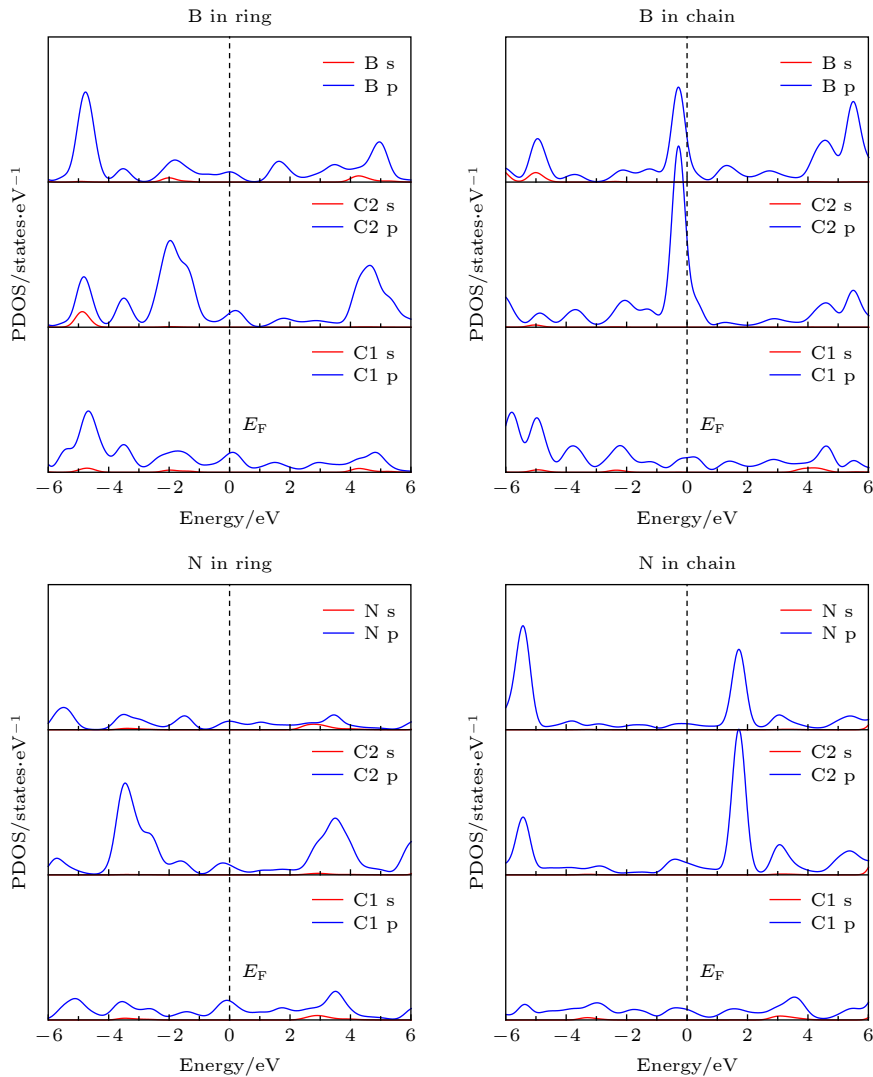


图 3 不同掺杂位点 B, N 与相邻 C1, C2 原子的 PDOS 图

Fig. 3. The PDOS of B, N and neighboring C1, C2 atoms with different doping sites.

N 掺杂恰恰相反. 因此, B 更倾向于掺杂在六元环上形成更稳定的结构, 而 N 更倾向于掺杂在链上形成更稳定的结构. 接下来对 B 原子在六元环上的掺杂稳定结构和 N 原子在链上的掺杂稳定结构进行 300 K 温度下的动力学模拟. 本文使用 Nose-Hoover C hain thermostats 进行有限的温度调节, 研究其热力学稳定性. 计算发现, 在经过步长为 1 fs 的 5 ps 模拟后, 结构仍然非常完整, 因此它们具有较好的热力学稳定性.

3.2 单个 Li 原子在 B, N 掺杂的石墨炔上的吸附

考虑到结构的稳定性及 B, N 原子在两处位置的结合能, 选取 B 原子环掺杂的石墨炔和 N 原子链掺杂的石墨炔来进行储 Li 研究. 为了包含完整的链和环, 选用 $2 \times 2 \times 1$ 的周期性晶胞来模拟单层结构. 因为 B 和 N 原子分别比 C 原子少一个和多一个电荷, 因此, 首先计算了 B, N 掺杂结构带一个负电荷时的静电势来预测可能的储 Li 位点(图 4). 图 4 中红色代表电势高, 绿色代表电势低, 与未掺杂的纯碳石墨炔相同, 大孔上方 (H 位点) 和小孔上方 (h 位点) 是 Li 合适的吸附位点. 由图 4 可知, H 位点比 h 位点电势更低.

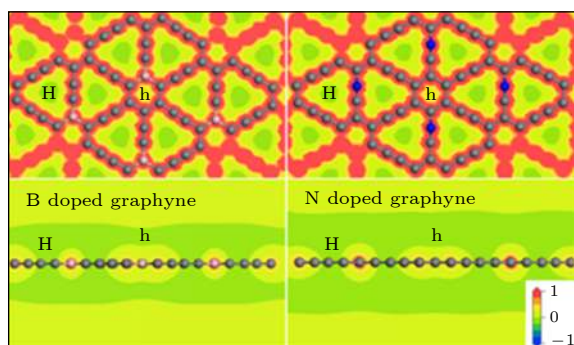


图 4 B, N 掺杂石墨炔静电势的平视图与侧视图(静电势范围为 $1.0 \sim -1.0 \text{ Ha}\cdot\text{e}^{-1}$)
Fig. 4. Flat view and side view of the electrostatic potential of B, N doped graphyne. The range of electrostatic potential is $1.0 \sim -1.0 \text{ Ha}\cdot\text{e}^{-1}$.

通过以下公式来计算 Li 在 B, N 掺杂石墨炔上的平均吸附能, 从而确定 Li 原子在 B, N 掺杂的石墨炔中的吸附强度^[9]:

$$E_{\text{ad}} = E_{\text{Li}} + E_{\text{B/N-graphyne}} - E_{\text{B/N-graphyne+Li}}, \quad (1)$$

其中, E_{Li} 表示单个 Li 的总能量; $E_{\text{B/N-graphyne}}$ 表示 B, N 掺杂石墨炔的总能量, 而 $E_{\text{B/N-graphyne+Li}}$ 表示 Li 吸附的 B, N 掺杂石墨炔体系的总能量. 计

算发现, 一个 Li 吸附在 B 掺杂的石墨炔的 H 位点和 h 位点的吸附能分别为 4.16 和 3.27 eV, Li 原子距离表面的吸附高度分别为 0.87 和 1.83 Å. 这和静电势图的预测很好地符合, H 位点电势低, Li 更倾向位于 H 位点. 相比于在未掺杂石墨炔上的吸附能 (H 位点 3.33 eV, h 位点 2.50 eV)^[46], Li 在 B 掺杂石墨炔上的吸附能大幅增加, 这预示着 B 掺杂可以增强 Li 的结合. 然而, 当一个 Li 位于 N 掺杂石墨炔的 H 和 h 位置时, 吸附能分别为 2.75 和 2.32 eV, 吸附高度分别为 1.10 和 1.83 Å, 相比于未掺杂石墨炔吸附能却有所降低.

为了阐明出现这种现象的原因, 计算单个 Li 原子分别位于 H 和 h 位点时的电荷转移量以及差分电荷密度图. 计算得知, Li 位在 B 掺杂石墨炔的 h 位点时转移电荷为 0.52 e, 小于 Li 位于 N 掺杂石墨炔 h 位点时电荷转移量 0.58 e. 由于 Li 离子受到原子间斥力和静电作用力而能够稳定结合, 但是 B, N 位于 h 位点时的吸附高度同为 1.83 Å, 因此 B 掺杂的石墨炔 h 位点处相比于 N 掺杂石墨炔 h 位点处的场强大、电势低, 于是 Li 位于 B 掺杂石墨炔 h 位点时的吸附能大于 N 掺杂石墨炔. 由图 5(a) 和图 5(b) 可以更清晰地看出, Li 吸附于 B 掺杂石墨炔 h 位点时与 B—C1 键之间明显有电

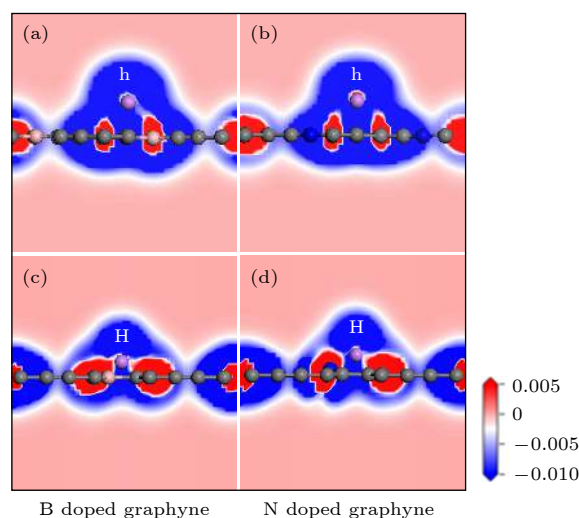


图 5 一个 Li 位于 B 掺杂的石墨炔 (a) H 和 (c) h 位点时的差分电荷密度图; 一个 Li 位于 N 掺杂石墨炔 (b) H 和 (d) h 位点的差分电荷密度图; 其中差分电荷密度范围为 $-0.01 \sim 0.005 \text{ e}/\text{Å}^3$, 红色表示电子积聚, 蓝色表示电子缺失
Fig. 5. Differential charge densities: One Li at (a) H and (c) h sites of the B-doped graphyne; one Li at (b) H and (d) h sites of the N doped graphyne. The range is $-0.01 \sim 0.005 \text{ e}/\text{Å}^3$, the red area stands for electron accumulation, and the blue area stands for electron deletion.

荷聚集, 表明 Li 离子与 B—C1 键之间有较强的相互作用. 当 Li 吸附于 H 位点时有相同的情况, 有 0.41 e 电荷转移到 B 掺杂石墨炔, 而有 0.50 e 的电荷转移到 N 掺杂石墨炔. 在图 5(c) 中, Li 离子与 C2—C2 三键之间有较强的电荷聚集, 表明 Li 离子与 B 掺杂的石墨炔之间存在强烈的相互作用, 而对于 N 掺杂石墨炔, Li 离子仅与 C2—C2 三键之间有强烈的相互作用, 与 N—C2 键之间的相互作用较弱. 因此, N 掺杂反而削弱了 Li 离子在石墨炔平面上的吸附强度.

3.3 多个 Li 原子在 B, N 掺杂石墨炔上的吸附

接下来, 将探索 B, N 掺杂的石墨炔的最大可逆储 Li 容量. 众所周知, 随着 Li 吸附量的增加, 材料的结构可能发生剧烈变化. 因此, 在探索单个 Li 原子的稳定吸附位点的基础上, 逐步增加单侧 Li 原子的数目, 取最低能量结构以保证储 Li 结构的稳定性, 并用以下公式计算 Li 的平均吸附能^[9]:

$$E_{\text{ad}} = (nE_{\text{Li}} + E_{\text{B/N-graphyne}} - E_{\text{B/N-graphyne}+n\text{Li}}) / n, \quad (2)$$

其中, n 是吸附的 Li 的总个数; E_{Li} , $E_{\text{B/N-graphyne}}$ 和 $E_{\text{B/N-graphyne}+n\text{Li}}$ 分别为单个 Li 原子的能量、B 和 N 掺杂石墨炔的能量、Li 和 B 及 N 掺杂石墨炔结构的总能量. 将多个 Li 原子吸附结构命名位 $C_{11}\text{BLi}_x$ 和 $C_{11}\text{NLi}_x$. 图 6 给出了多个 Li 原子在 B, N 掺杂石墨炔上的平均吸附能随 x 的变化规律. 由图 6 可知, 随着储 Li 量的增加, Li 的平均吸附能明显降低, 因为 Li 离子之间的排斥力使其难以吸附更多 Li 原子. N 掺杂石墨炔的吸附能下降趋势比 B 掺杂石墨炔更为平缓, 预示着 N 掺杂石墨炔有着更平缓的放电电压.

当 B 掺杂石墨炔单侧储 Li 量达到 $C_{11}\text{BLi}_{11}$ 时, 结构发生轻微形变, 如图 7(a) 所示, 此时 Li 原子的平均吸附能为 2.15 eV. 继续添加 Li 原子时, 结构变形更加严重. 由于负极材料较大的结构形变会导致较高的体积膨胀比, 因此, B 掺杂的石墨炔单侧最大储 Li 量为 $C_{11}\text{BLi}_{11}$ 时对应的储 Li 容量为 2061.62 mAh/g, 几乎是未掺杂石墨炔的 2.77 倍^[10] 和石墨的 5.54 倍^[47]. 对于 N 掺杂的石墨炔, 当掺杂 36 个 Li 原子时即储 Li 容量达到 $C_{11}\text{NLi}_9$ 时, 结构发生轻微形变 (图 7(b)). Li 的数量继续增加会导致更大的结构形变, 当 N 掺杂石墨炔的最大储 Li 量为 $C_{11}\text{NLi}_9$ 时, 储 Li 容量高达

1652.12 mAh/g. 令人意外的是, 虽然 N 掺杂降低了 Li 的吸附能, 然而 N 掺杂石墨炔的储 Li 容量仍是未掺杂石墨炔的 2.22 倍. 可以发现, 当 Li 占据了最佳吸附位点后, 后来的 Li 可以吸附到 C2 原子和 N 原子的顶位. 这表明 N 掺杂虽然降低了 Li 的吸附能, 但是增加了 Li 的可吸附位点, 因此也能有效增加体系的储 Li 容量.

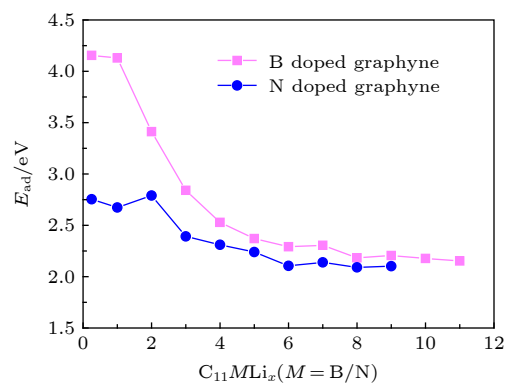


图 6 多个 Li 在 B, N 掺杂石墨炔上的平均吸附能随储 Li 数量的变化

Fig. 6. The E_{ad} curves of multiple Li adsorbed on B, N doped graphyne.

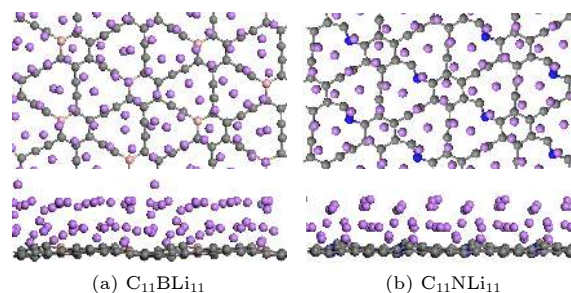


图 7 (a) B 掺杂石墨炔最大 Li 结构的俯视图和侧视图; (b) N 掺杂石墨炔最大储 Li 结构的俯视图和侧视图

Fig. 7. (a) Top and side view of the maximum Li adsorbed with B graphyne; (b) top and side view of the maximum storage Li adsorbed N doped graphyne.

另一个考量电极材料性能的重要参数是开路电压, 由下列公式计算得到^[32]:

$$V_{\text{OC}} = (E_{\text{B/N-graphyne}} + nE_{\text{bcc-Li}} - E_{\text{B/N-graphyne}+n\text{Li}}) / ne, \quad (3)$$

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. 图 8 给出了 B, N 掺杂石墨炔的开路电压随储 Li 容量的变化. Li 离子电池为了获得高工作电压, 负极的开路电压要尽可能低^[48]. 此外, 为了获得更好的工作性能, 开路电压要尽可能平坦^[49,50]. 从图 8 可以看出, 在储 Li 容量很小的阶

段, B 掺杂石墨炔的开路电压达到 2.32 V, 随着储 Li 容量的增加, 平均开路电压骤然下降到 1.01 V. 而 N 掺杂石墨炔的开路电压相对较低, 平均开路电压为 0.51 V, 低于 B 掺杂石墨炔的平均值 0.81 V. 但是, 值得注意的是, B 掺杂石墨炔在高储 Li 容量阶段具有一段较为平坦的开路电压, 容量为 750—2061 mAh/g 时的平均开路电压仅为 0.42 V, 小于未掺杂石墨炔的平均开路电压 0.64 V^[51]. 因此, B 掺杂石墨炔具有更好的工作电压.

3.4 Li 在 B, N 掺杂石墨炔上的扩散

为确定 B, N 掺杂石墨炔作为 Li 离子电池负极的充放电性能, 计算 Li 在 B, N 掺杂石墨炔上的扩散能垒. 如图 9 所示, Li 在 B, N 掺杂石墨炔上

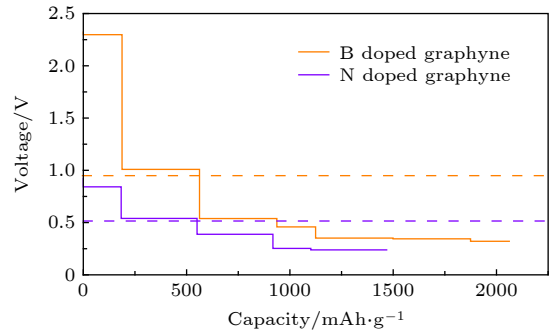


图 8 B, N 掺杂石墨炔的开路电压随储 Li 容量的变化, 其中橙色划线表示 B 掺杂石墨炔的平均开路电压, 紫色划线表示 N 掺杂石墨炔的平均开路电压

Fig. 8. Change curves of the open circuit voltage with the storage Li capacity for B, N doped graphyne. The orange dash line represents the average open circuit voltage of B doped graphyne, and the purple dash line represents the average open circuit voltage of N doped graphyne.

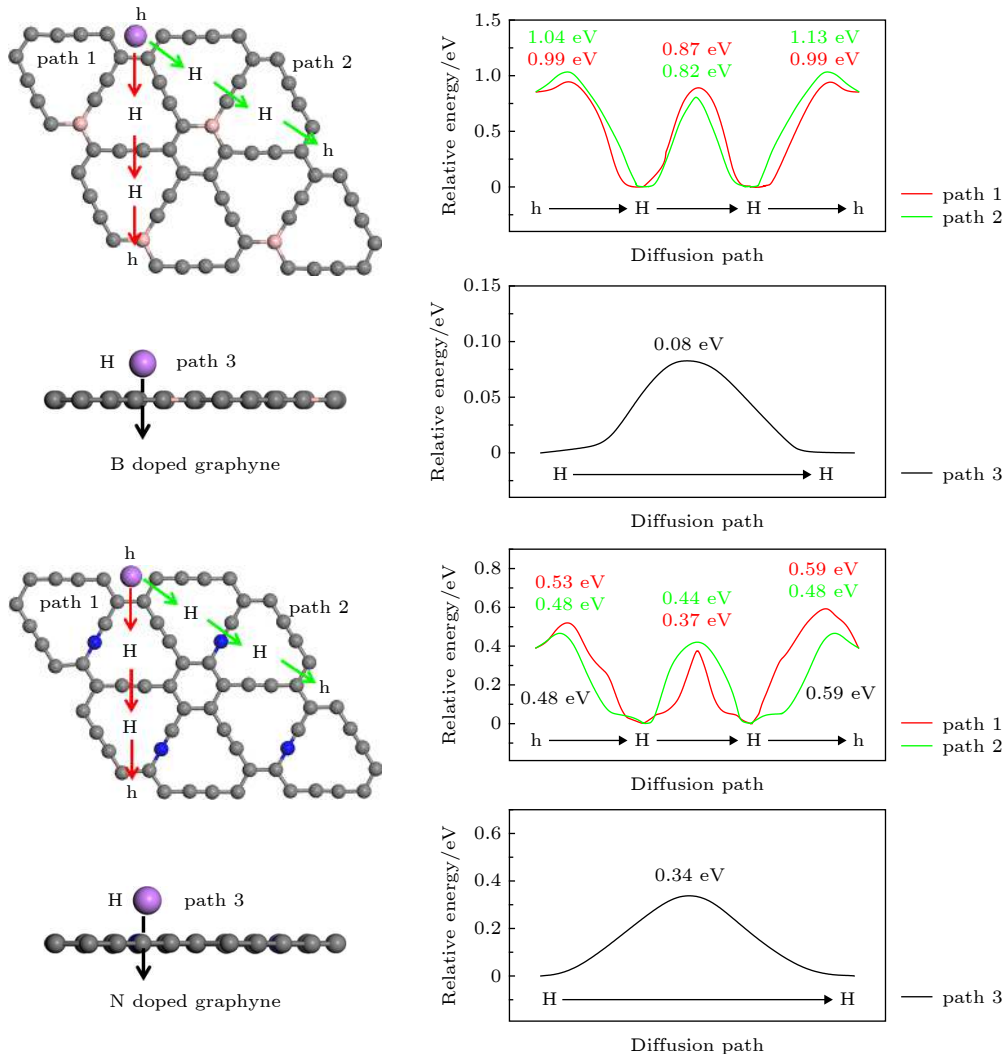


图 9 Li 在 B, N 掺杂石墨炔上的扩散路径和对应的能量曲线图, 图中红色曲线对应 path 1 上的扩散能垒; 绿色曲线对应 path 2 上的扩散能垒; 黑色曲线对应 path 3 上的扩散能垒

Fig. 9. Diffusion paths of Li on B, N doped graphyne and the corresponding energy curves. The red, green, black curves in the panels corresponds to the diffusion energy barrier on path 1, 2, 3, respectively.

均有 3 条不同的扩散路径, 其中两条路径 (path 1 和 path 2) 为平面内扩散路径, 一条路径 (path 3) 为面外扩散路径, 垂直穿过平面到达另一侧. 能垒大小可以通过过渡态搜索进行计算^[52,53].

计算发现, 在 B 掺杂的石墨炔平面上, Li 原子从 H 位点到相邻 H 位点的最小扩散能垒为 0.82 eV, 与未掺杂石墨炔的 0.72 eV^[54] 相比增加了 0.10 eV. Li 原子从 H 位点到 h 位点的最小扩散能垒为 0.99 eV, 与未掺杂石墨炔的相比增加了 0.07 eV. 然而, 当 Li 穿过大孔扩散到平面另一侧时, 能垒仅为 0.08 eV, 低于未掺杂时的 0.18 eV^[54]. 这可以解释为, B 掺杂拉长了键长, 从而 H 位点处的孔径增大使 Li 更容易穿过平面. 通过 Li 原子的扩散能垒计算发现, Li 原子更倾向于在沿着远离 B 原子的方向上迁移.

与 B 掺杂石墨炔的情况恰好相反, N 掺杂石墨炔面内 Li 原子的扩散能垒相比于未掺杂时大幅降低, Li 原子从 H 位点到相邻 H 位点的最小扩散能垒仅为 0.37 eV, 接近 Li 在石墨烯上的扩散能垒 0.32—0.48 eV^[55,56]. 从 H 位点到 h 位点的最小扩散能垒为 0.48 eV, 降低了 0.44 eV. 但当 Li 穿过平面时, 扩散能垒增加到 0.34 eV, 与未掺杂时相比增加了 0.16 eV. 恰好与 B 相反, N 掺杂缩小了 H 位点处的孔径, 因此 Li 穿过平面时的能垒增大了. 同样, Li 更倾向于在沿着远离 N 原子的路径上进行迁移. 总体来说, B 掺杂可以降低面外扩散能垒, 增加面内扩散能垒; N 掺杂的情况与其相反, N 掺杂极大降低了石墨炔的面内扩散能垒, 稍微增加了面外扩散能垒. 因此, N 掺杂可以明显提高 Li 的扩散性能.

4 结 论

本文使用 DFT 经过详细地深入研究发现经过 B, N 原子掺杂调控的二维多孔石墨炔在被用在 Li 离子电池负极材料时的储 Li 性能非常理想, 主要得到如下 3 点结论.

1) 通过比较 B, N 掺杂调控的二维多孔石墨炔的总能量发现 B 倾向于在石墨炔中进行环替代掺杂, 而 N 倾向于在石墨炔中进行链替代掺杂.

2) 通过计算 Li 在 B, N 原子掺杂调控的二维多孔石墨炔中的结合能得知, B 掺杂可以有效增强 Li 与石墨炔之间的吸附作用, 将可逆储 Li 容量

增加到 2061.62 mAh/g. N 掺杂降低了 Li 原子与石墨炔之间的相互作用, 但是增加了 Li 原子的可吸附位点, 因此将可逆储 Li 容量提高到 1652.12 mAh/g.

3) 通过计算 B, N 掺杂调控的二维多孔石墨炔中 Li 的迁移势垒得知, B 掺杂可以降低 Li 原子在垂直石墨炔平面的扩散能垒, 对于面内扩散影响不大. N 掺杂极大地提高了 Li 原子在石墨炔上的扩散性能, 平面内能垒降至 0.37 eV.

因此, B, N 掺杂可从不同方面提升石墨炔作为 Li 电池负极材料的储 Li 性能. 该研究可以为开发良好的储 Li 负极材料提供一个好的研究思路, 为实验工作者提供理论依据.

参考文献

- [1] Bruce P G, Freunberger S A, Hardwick andv L J, M Tarascon J 2012 *Nat. Mater.* **11** 19
- [2] Zheng G, Lee S W, Liang Z, Lee H W, Yan K, Yao H, Wang H, Li W, Chu S, Cui Y 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 618
- [3] Cheng F Y, Liang J, Tao Z L, Chen J 2011 *Adv. Mater.* **23** 1695
- [4] Osumi S, Saito S, Dou C, Matsuo K, Kume K, Yoshikawa H, Awaga K, Yamaguchi S 2016 *Chem. Sci.* **7** 219
- [5] Binitha G, Ashish A G, Ramasubramonian D, Manikandan P, Shaijumon M M 2016 *Adv. Mater. Interfaces* **3** 1500419
- [6] Liang X, Hart C, Pang Q, Garsuch A, Weiss T, Nazar L F 2015 *Nat. Commun.* **6** 5682
- [7] Liu R Z, Zhao Y H, Chu T S 2015 *Chem. Commun.* **51** 2429
- [8] Zhu Y, Murali S, Stoller M D, Ganesh K J, Cai W, Ferreira P J, Pirkle A, Wallace R M, Cychosz K A, Thommes M, D Su, Stach E A, Ruoff R S 2011 *Science* **332** 1537
- [9] Hankel M, Searles D J 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 14205
- [10] Hwang H J, Koo J, Park M, Park N, Kwon Y, Lee H 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 6919
- [11] Eftekhari A 2017 *Ener. Storage Mater.* **7** 157
- [12] Jang B, Koo J, Park M, Lee H, Nam J, Kwon Y, Lee H 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 263904
- [13] Zhang W J 2011 *J. Power. Sources* **196** 13
- [14] Wu H, Cui Y 2012 *Nano Today* **7** 414
- [15] Paraknowitsch J P, Thomas A 2013 *Ener. Environ. Sci.* **6** 2839
- [16] Zhu G, Lü K, Sun Q, Kawazoe Y, Jena P 2014 *Comp. Mater. Sci.* **81** 275
- [17] Wang X, Weng Q, Liu X, Wang X, Tang D M, Tian W, Zhang C, Yi W, Liu D, Bando Y, Golberg D 2014 *Nano Lett.* **14** 1164
- [18] Ma C, Shao X, Cao D 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 8911
- [19] Veith G M, Baggetto L, Adamczyk L, Guo A B, Brown S S, Sun X G, Albert A A, Humble J R, Barnes C E, Bojdys M J, Dai S, Dudney N J 2013 *Chem. Mater.* **25** 503
- [20] Tian L L, W ei, X Y, Zhuang Q C, Jiang C H, Wu C, Ma G Y, Zhao X, Zong Z M, Sun S G 2014 *Nanoscale* **6** 6075
- [21] Zhang S, Du H, He J, Huang C, Liu H, Cui G, Li Y 2016 *ACS Appl. Mater. Inter.* **8** 8467

- [22] Yang L, Jiang S, Zhao Y, Zhu L, Chen S, Wang X, Wu Q, Ma J, Ma Y, Hu Z 2011 *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 7132
- [23] Sheng Z H, Gao H L, Bao W J, Wang F B, Xia X H 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 390
- [24] Luo G, Zhao J, Wang B 2013 *Compu. Mater. Sci.* **68** 212
- [25] Baughman R H, Eckhardt H, Kertesz M 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 6687
- [26] Li Q, Li Y, Chen Y, Wu L, Yang C, Cui X 2018 *Carbon* **136** 248
- [27] Bhattacharya B, Sarkar U 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 26793
- [28] Jafari M, Asadpour M, Majelan N A, Faghilnasiri M 2014 *Comput. Mater. Sci.* **82** 391
- [29] Ruiz-Puigdollers A, Gamallo P 2017 *Carbon* **114** 301
- [30] Becke A D 1988 *Phys. Rev. A* **38** 3098
- [31] Delley B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 508
- [32] Delley B 1998 *Int. J. Quant. Chem.* **69** 423
- [33] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [34] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [35] Grimme S 2006 *J. Comput. Chem.* **27** 1787
- [36] Olmstead M M, Power P P, Weese K J, Doedens R J 1987 *J. Am. Chem. Soc.* **109** 2541
- [37] Majidi R 2013 *Nano* **8** 1350060
- [38] Merritt L L, Lanterman E 1952 *Acta Crystallogr.* **5** 811
- [39] Deng X Z, Zhao Q Q, Zhao Y Q, Cai M Q 2019 *Curr. Appl. Phys.* **19** 279
- [40] Yu Z L, Ma Q R, Liu B, Zhao Y Q, Wang L Z, Zhou H, Cai M Q 2017 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50** 465101
- [41] Zhao Y Q, Wang X, Liu B, Yu Z L, He P B, Wan Q, Yu H L 2018 *Org. Electron.* **53** 50
- [42] Zhao Y Q, Ma Q R, Liu B, Yu Z L, Yang J, Cai M Q 2018 *Nanoscale* **10** 8677
- [43] Guo Y, Cao J, Bo X, Xia Y, Jiang Y, Liu Z 2013 *Compu. Mater. Sci.* **68** 61
- [44] Jiang X, Arhammar C, Liu P, Zhao J, Ahuja R 2013 *Sci. Rep.* **3** 1877
- [45] Kittel C 1996 *Introduction to Solid State Physics* (7th ed.) (Singapore: Wiley) pp356–358
- [46] Zhang Q, Tang C, Zhu W, Cheng C 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 22838
- [47] Zheng F, Yang Y, Chen Q 2014 *Nat. Commun.* **5** 5261
- [48] Mortazavi B, Shahrokhi M, Zhuang X, Rabczuk T 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 11022
- [49] Eftekhari A, Molaei F 2015 *J. Power Sources* **274** 1306
- [50] Eftekhari A, Molaei F 2015 *J. Power Sources* **274** 1315
- [51] Halgren T A, Lipscomb W N 1977 *Chem. Phys. Lett.* **49** 225
- [52] Henkelman G 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9978
- [53] Sun C, Searles D J 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 26222
- [54] Chan K T, Neaton J B, Cohen M L 2008 *Phys. Rev. B* **77** 235430
- [55] Toyoura K, Koyama Y, Kuwabara A, Oba F, Tanaka I 2008 *Phys. Rev. B* **78** 214303
- [56] Valencia F, Romero A H, Ancilotto F, Silvestrelli P L 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 14832

Optimized Li storage performance of B, N doped graphyne as Li-ion battery anode materials*

Cai Meng-Yuan¹⁾²⁾ Tang Chun-Mei^{1)2)3)†} Zhang Qiu-Yue¹⁾²⁾

1) (*Ministry of Education Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes, Hohai University, Nanjing 210098, China*)

2) (*College of Science, Hohai University, Nanjing 210098, China*)

3) (*National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

(Received 29 July 2019; revised manuscript received 3 September 2019)

Abstract

As the economy grows and the environment deteriorates, the renewable energy is urgently needed. The advanced energy storage technology in electronic equipment, electric vehicle, smart grid, etc. becomes more significant. For example, the rechargeable batteries, hydrogen storage media, supercapacitors, the new energy storage devices have received much attention today. The anodes of the lithium ion battery (LIB), as the main body of charging and discharging, should be most important. The ideal anode material for LIBs is required to possess a higher Li capacity and a lower volume expansion. Good reversibility and high Li capacity are balanced necessarily in the electrode material. The poor cycling performance of LIB is usually due to the severe volume expansion of anode in lithiation/delithiation process. In this paper, the Li storage performance of B and N doped graphyne is explored by using the density functional theory method. The Perdew-Burke-Ernzerhof functional of the generalized gradient approximation is chosen. The calculations indicate that the doping of B atoms can enhance the adsorption strength between the Li atom and the graphyne, which can greatly increase the Li storage capacity. The Li storage capacity of B doped graphyne can reach as high as 2061.62 mAh/g, which is 2.77 times that of pristine monolayer graphyne. Meanwhile, the B doping reduces the out-plane diffusion energy barrier of Li, but increases the in-plane diffusion energy barrier slightly by 0.1 eV. On the other hand, the doping of N atoms reduces the interaction between Li and graphyne, however, the Li capacity also increases to 1652.12 mAh/g because the number of the available Li adsorption sites increases. Moreover, the doping of N atoms greatly improves the diffusion performance of Li on graphyne. The in-plane diffusion energy barrier drops to 0.37 eV, and thus the charge-discharge performance of the N doping graphyne is well improved. Therefore, the doping of B and N atoms can remarkably improve the performance of graphyne as the LIB anodes. The remarkable performance of B and N doped graphyne shows that it will become a promising LIB anode in the future. The present research can provide a good theoretical basis and thus conduce to guiding the developing of good Li storage materials, and can also supply strong background for experimental researches.

Keywords: graphyne, B doped graphyne, N doped graphyne, Li storage, density functional theory

PACS: 36.40.Cg, 31.15.-p, 71.15.Mb

DOI: 10.7498/aps.68.20191161

* Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant Nos. 2019B44214, 2018B19414), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK20161501), the Six Talent Peaks Project in Jiangsu Province, China (Grant No. 2015-XCL-010), and the Open Subject of National Laboratory of Solid State Microstructures, China (Grant No. M32055).

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