

文章编号: 1001-3806(2024)06-0884-07

## 半导体光电材料 $B_2S_3$ 在离子电池中的应用性质研究

依力亚斯·阿不都尔依木<sup>1</sup>, 陈长城<sup>1\*</sup>, 高林淞<sup>1</sup>, 云雄飞<sup>1</sup>, 芦鹏飞<sup>2\*</sup>

(1. 西安建筑科技大学 理学院 物理系, 西安 710055, 中国; 2. 北京邮电大学 集成电路学院, 北京 100876, 中国)

**摘要:** 为了满足新型可再生能源技术对电极材料具有合适的结构、电子和机械性能的要求, 采用第一性原理, 计算研究了具有动态、机械和热稳定性  $B_2S_3$  半导体光电材料的电化学性能及其潜在应用。结果表明, 作为阳极材料,  $B_2S_3$  单层具有合适的存储容量 (Li: 227.2 mAh/g; Na: 340.8 mAh/g)、超低扩散势垒 (Li: 0.23 eV; Na: 0.14 eV) 和低平均开路电压 (Li: 0.515 eV; Na: 0.162 eV), 在充放电过程中具有相对较小的晶格变化 (Li: 2.5%; Na: 2.1%); 在不同浓度的锂/钠离子吸附下,  $B_2S_3$  单层的金属特性保持不变, 具有良好的导电性和电池运行稳定性, 表明  $B_2S_3$  半导体光电材料是一种有吸引力的锂/钠离子电池阳极候选材料。 $B_2S_3$  单层的优异特性可促使进一步探索其作为锂/钠离子电池阳极材料的应用。

**关键词:** 材料; 锂/钠离子电池; 第一性原理;  $B_2S_3$

中图分类号: O469

文献标志码: A

doi: 10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2024.06.014

### Research on application properties of semiconductor optoelectronic material $B_2S_3$ in ion battery

ABDURYIM Elyas<sup>1</sup>, CHEN Changcheng<sup>1\*</sup>, GAO Linsong<sup>1</sup>, YUN Xiongfei<sup>1</sup>, LU Pengfei<sup>2\*</sup>

(1. Department of Physics, School of Science, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. School of Integrated Circuits, Beijing University of Posts and Telecommunications, Beijing 100876, China)

**Abstract:** In order to meet the requirements of new renewable energy technologies for electrode materials with appropriate structural, electronic, and mechanical properties, first principles calculations were used to study the electrochemical properties and potential applications of  $B_2S_3$  semiconductor optoelectronic materials with dynamic, mechanical, and thermal stability. The research results indicate that as an anode material,  $B_2S_3$  monolayer has suitable storage capacity (Li: 227.2 mAh/g; Na: 340.8 mAh/g), ultra-low diffusion barrier (Li: 0.23 eV; Na: 0.14 eV), and low average open circuit voltage (Li: 0.515 eV; Na: 0.162 eV). It has relatively small lattice changes (Li: 2.5%; Na: 2.1%) during charge and discharge processes. Under different concentrations of lithium/sodium ion adsorption, the metal properties of  $B_2S_3$  monolayer remain unchanged, exhibiting good conductivity and battery stability. This study indicates that  $B_2S_3$  semiconductor optoelectronic material is an attractive anode candidate material for lithium/sodium ion batteries. The excellent properties of  $B_2S_3$  monolayer can further explore its application as an anode material for lithium/sodium ion batteries.

**Key words:** materials; Li/Na ion batteries; density functional theory;  $B_2S_3$

## 0 引言

近年来,随着石墨烯<sup>[1]</sup>的出现和发展,2维材料引起了人们的极大关注<sup>[2]</sup>。由于电子耦合和约束效应的存在,2维材料表现出前所未有的电子、光学和机械性能<sup>[3]</sup>,在电子学、光学、电化学储能领域得到广泛关

注。原子薄层半导体是2维材料中的一类典型结构,因其提供一系列在光电子器件和能量转换中有用的特性和性能,从而得到研究探索,特别是在金属离子电池、太阳能电池及电化学储能领域<sup>[4-8]</sup>。可充电锂离子电池是清洁能源存储技术中最有效的设备之一,它具有高功率密度、长寿命、便携和可充电等特性<sup>[9-11]</sup>。然而,地壳中锂元素含量低等原因使锂离子电池还不能完全长期满足日益增长的绿色能源需求。因此,探索提高锂离子电池性能和寻找替代能源的方法势在必行<sup>[12-13]</sup>。由于锂离子电池的性能在很大程度上取决于电极材料的性能,因此开发高性能的先进电极材料成为该领域的研究热点。同时,为了减少对锂的依赖,

基金项目:陕西省自然科学基金资助项目(2021JM-371);  
西安市科技计划高校人才服务企业基金资助项目  
(23GXFW0043)

\* 通信作者: chenchangcheng@xauat.edu.cn; lupengfei@bupt.edu.cn

收稿日期: 2024-01-16; 修回日期: 2024-03-13

迫切需要一种替代碱金属。研究发现,钠不仅资源丰富、成本低、无毒,而且操作安全。因此,钠离子电池可以用于未来的能量收集技术,是一种有前途的低成本替代锂离子电池的储能工具<sup>[14-15]</sup>。与锂离子电池类似,高性能电极的发展对钠离子电池具有重要意义。

由于具有密集的吸附位点、广泛的离子插入通道、低离子扩散障碍和抑制枝晶生长的优点,2 维单层被认为是一种非常有吸引力的金属离子电池负极材料,主要包括碳同素异形体<sup>[16-17]</sup>、硼同素异形体<sup>[18-19]</sup>、硅烯<sup>[20]</sup>、锗烯<sup>[21]</sup>、磷烯<sup>[22]</sup>、砷铋过渡金属二硫族化合物<sup>[23-24]</sup>等。其中,过渡金属二硫族化合物引起了研究人员的极大兴趣,其独特的夹层结构赋予过渡金属二硫族化合物优异的稳定性、大的带隙、出色的光响应和其它优良性能,有利于在气体传感、催化和电子工程中的应用<sup>[25-27]</sup>。硼是 III 族中唯一的非金属元素,也是元素周期表中除氢外最轻的非金属元素。由于独特的缺电子轨道结构,硼能够形成一种特殊类型的缺电子化学键。硼化物结构的这些特殊性质使其拥有非常丰富的物理性质和化学性质及较强的可调性,其中包括多种硼基 2 维材料,例如由石墨烯而引发的一种由硼和氮结合组成的硼烯、由过渡金属与硼组合生成的金属硼化物、由非金属(如碳、硫)与硼组成的非金属化合物<sup>[28]</sup>。近年来,硼和硫的非金属化合物表现出优异的结构稳定性和电子性能,特别是  $B_2S_3$ , 由于其独特的几何形状和电子性质而引起了人们的注意<sup>[29-31]</sup>。有趣的是,在  $B_2S_3$  中存在纳米级的孔隙,使其成为典型的介孔材料。 $B_2S_3$  呈现出三角相和单斜相两种不同的晶相,与其它 2 维结构相比,具有较优异的超导性能,在能量存储和转换方面可能具有广泛的潜在应用。

本文作者通过第一性原理计算,从理论上讨论了  $B_2S_3$  作为锂离子电池和钠离子电池阳极材料的性能。首先通过计算和分析热力学稳定性和机械性质,证实了  $B_2S_3$  单层原始结构的稳定性;然后通过计算吸附能、电荷密度差和巴德电荷,研究了锂和钠离子在  $B_2S_3$  表面的吸附行为;此外,还研究了锂和钠离子在扩散过程中的电化学反应,如势垒能、开路电压(open circuit voltage, OCV) 和理论比容量;最后研究了  $B_2S_3$  在充放电过程中的电导率和循环性能。结果表明,  $B_2S_3$  单层作为锂离子电池和钠离子电池的阳极材料有很好潜力。

## 1 计算方法

所用的计算方法通过密度泛函理论来进行,并在维也纳从头计算模拟包(Vienna ab-initio simulation package, VASP)中实现<sup>[32]</sup>。采用广义梯度近似(gen-

eralized-gradient approximation, GGA) 描述交换相关势<sup>[33]</sup>。在所有的计算中,平面波函数截止能被设置为 400 eV;巴德电荷分析用于计算离子与电极材料表面之间的电荷转移量<sup>[34]</sup>;为了保证计算的准确性和效率,收敛检验后采用  $3 \times 3 \times 1$  网格对布里渊区进行采样;离子的扩散路径和扩散势垒通过爬坡微动弹性带(climbing image nudged elastic band, CI-NEB)方法确定;同时,真空层沿  $z$  方向的厚度设为 3 nm;初始状态和最终状态的总能量的收敛标准设置为  $10^{-4}$  eV,晶格结构以最大力 0.1 eV/nm 的阈值完全弛豫。锂/钠离子在  $B_2S_3$  表面吸附能的计算如下:

$$E_{\text{ad}} = E_{\text{Li/NaB}_2\text{S}_3} - E_{\text{B}_2\text{S}_3} - E_{\text{Li/Na}} \quad (1)$$

式中:  $E_{\text{B}_2\text{S}_3}$  是  $B_2S_3$  单层的总能量;  $E_{\text{Li/NaB}_2\text{S}_3}$  是吸附锂/钠离子的总能量;  $E_{\text{Li/Na}}$  是单个锂/钠原子的总能量。

吸附锂/钠离子  $B_2S_3$  体系在最稳定吸附结构的电荷密度差的计算如下:

$$\Delta\rho = \rho_{\text{Li/NaB}_2\text{S}_3} - \rho_{\text{B}_2\text{S}_3} - \rho_{\text{Li/Na}} \quad (2)$$

式中:  $\rho_{\text{Li/NaB}_2\text{S}_3}$  是  $B_2S_3$  电荷密度;  $\rho_{\text{B}_2\text{S}_3}$  是  $B_2S_3$  原始单层的电荷密度;  $\rho_{\text{Li/Na}}$  是分离锂/钠离子的电荷密度。

$B_2S_3$  单层的理论质量比容量的计算如下:

$$C = \frac{nF}{M_{\text{B}_2\text{S}_3}} \quad (3)$$

式中:  $C$  是理论质量比容量;  $n$  是吸附的锂/钠原子数;  $F$  是法拉第常数 ( $F = 26.8 \text{ Ah/mol}$ );  $M_{\text{B}_2\text{S}_3}$  是  $B_2S_3$  的相对分子质量。

$B_2S_3$  开路电压的计算如下:

$$V_{\text{OCV}} = \frac{E_{x_1, \text{B}_2\text{S}_3} + (x_2 - x_1)E_{\text{Li/Na}} - E_{x_2, \text{B}_2\text{S}_3}}{(x_2 - x_1)e} \quad (4)$$

式中:  $V_{\text{OCV}}$  是开路电压;  $E_{\text{Li/Na}}$  是体心立方结构中单个锂/钠离子的总能量;  $E_{x_1, \text{B}_2\text{S}_3}$  和  $E_{x_2, \text{B}_2\text{S}_3}$  是锂/钠离子先后吸附在  $B_2S_3$  表面的总能量;  $x_1$  和  $x_2$  是  $B_2S_3$  先后吸附锂/钠离子的数量 ( $x_1 < x_2$ )。

## 2 结果分析与讨论

### 2.1 结构和稳定性

图 1a 为优化后的  $2 \times 2 \times 1$  超胞晶格单层  $B_2S_3$  结构的俯视图和侧视图。优化后的晶格常数 ( $a = b$ ) 为 1.092 nm, 其中单体胞含有 2 个硼原子和 3 个硫原子, 其中粉红球和黄球分别代表硼原子和硫原子, 从图中可以看出, 优化后的单层  $B_2S_3$  几何结构为平面结构, 空间群为  $P_{62m}$ 。图 1b 展示了  $B_2S_3$  结构的键角。硼-硫键长为 0.183 nm, 硫-硼-硫的键角为  $120^\circ$ , 所有的硼原子都表现出三角平面配位。

每个氧化态为 +3 价的硼原子通过  $\sigma$  键与周围的 3 个硫原子连接, 形成 1 个平面三角形。三角形单元

按照特定的规则排列,形成 Kagome 晶格。

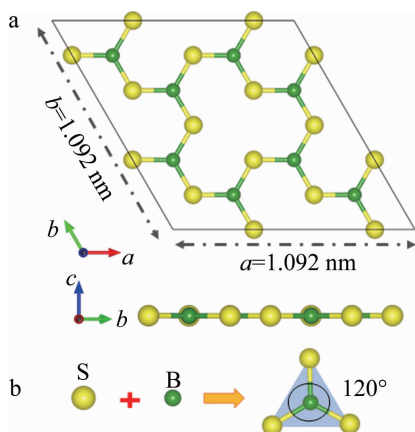


图1 a— $B_2S_3$  结构的模型示意图 b— $B_2S_3$  结构的键角

Fig. 1 a—model diagram of  $B_2S_3$  structure b—bond angle of  $B_2S_3$  structure

众所周知,材料的结构稳定性是评估其作为电池阳极可行性的先决条件<sup>[35]</sup>。因此,分别计算了  $B_2S_3$  单层的声子谱、分子动力学和弹性常数,以研究动力学、热稳定性和力学稳定性。首先对  $B_2S_3$  进行形成能的计算分析研究。一般认为,形成能可以表明 2 维材料的结构热力学稳定性,计算形成能的公式如下:

$$E = \frac{E_{B_2S_3} - 2E_B - 3E_S}{5} \quad (5)$$

式中: $E_B$  和  $E_S$  分别对应于硼原子和硫原子的总能量。根据式(5), $B_2S_3$  的形成能为  $-1.445$  eV,该材料的形成能小于零,比其它已知稳定材料例如  $PC_3$  单层<sup>[36]</sup> ( $-0.38$  eV)、 $SiP_3$  单层<sup>[37]</sup> ( $-0.18$  eV)和双 T 石墨烯双层<sup>[38]</sup> ( $-0.86$  eV) 2 维体系的形成能都高,从而证明了  $B_2S_3$  单层结构具有良好的热力学稳定性。对  $B_2S_3$  在 300 K 进行了分子动力学模拟,时间步长 1 fs,模拟时间为 5 ps,验证了  $B_2S_3$  在 300 K 的良好热稳定性。

图 2 展示了分子动力学模拟中自由能随时间的变化。时间为 0 ps ~ 5 ps,温度为 300 K。从内置结构图中可以看出, $B_2S_3$  在 5 ps 时间范围内的结构保持良

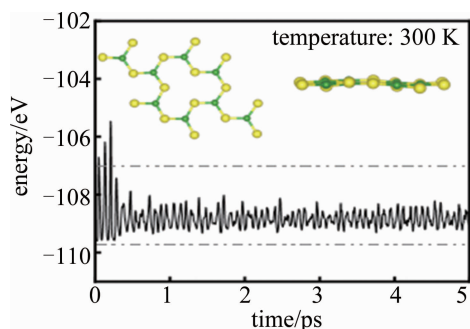


图2 自由能随时间的变化

Fig. 2 Relationship between free energy and time

好,其总能量波动范围很窄,进一步说明 2 维  $B_2S_3$  结构在室温条件具有较好的热稳定性。此外, $B_2S_3$  单层声子的能带结构如图 3 所示。图中, $\Gamma, M, X$  为能带。可以清楚地看出,在整个布里渊区不存在虚频率,这说明  $B_2S_3$  单层具有动力学稳定的结构<sup>[39]</sup>。

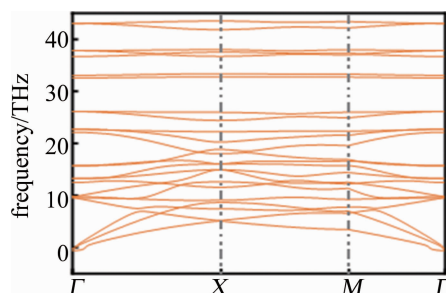


图3  $B_2S_3$  单层结构的声子谱

Fig. 3 Phonon spectra of  $B_2S_3$  monolayer structure

在电离过程中,材料的力学性能会发生较大的变化,从而导致结构变化或容量衰减,因此需要确定材料的抗变形能力。考虑分析弹性常数,计算了  $B_2S_3$  单层的力学稳定性。一般弹性常数反映材料结构的力学稳定性,杨氏模量和泊松比则反映材料对弹性变形的抗力。采用应变-应力法计算得到的弹性常数分别为  $C_{11} = 64.58$  N/m,  $C_{12} = 11.57$  N/m,  $C_{66} = 27.34$  N/m。2 维六边形体系  $B_2S_3$  结构的弹性常数满足玻恩准则<sup>[40]</sup>:  $C_{11} > |C_{12}|$  和  $C_{66} > 0$ ,证实了  $B_2S_3$  单层的力学稳定性。与材料的力学性能直接相关的是杨氏模量和泊松比,可以判断材料在充放电过程中是否出现体积膨胀。杨氏模量和泊松比分别由式(6)和式(7)求得:

$$E(\theta) = \frac{C_{11}C_{12} - C_{12}^2}{C_{11}s^4 + C_{22}c^4 + \left(\frac{C_{11}C_{12} - C_{12}^2}{C_{66}} - 2C_{12}\right)c^2s^2} \quad (6)$$

$$\nu(\theta) = \frac{\left(C_{11} + C_{12} - \frac{C_{11}C_{12} - C_{12}^2}{C_{66}}\right)c^2s^2 - C_{12}(c^4 + s^4)}{C_{11}s^4 + C_{22}c^4 + \left(\frac{C_{11}C_{12} - C_{12}^2}{C_{66}} - 2C_{12}\right)c^2s^2} \quad (7)$$

式中: $c = \cos \theta, s = \sin \theta$ 。

计算得到 2 维极坐标表示曲线中任意方向  $\theta$  的平面内杨氏模量和泊松比,如图 4 所示。沿任意方向的杨氏模量的最大值约为 63.56 GPa,最小值约为 62.55 GPa;沿任意方向的泊松比最大值约为 0.187 GPa,最小值约为 0.176 GPa。可以看出,沿各个不同方向计算的杨氏模量和泊松比的值相差不大,此时可以称该材料是各向同性材料。与之相反,若沿各个不同方向计算的杨氏模量和泊松比的值各不相同且有较大差异,称该材料是各向异性材料。由图 4 可知, $B_2S_3$  单层的杨

层的杨氏模量和泊松比量具有高度的各向同性,表现出各向同性的力学性能。

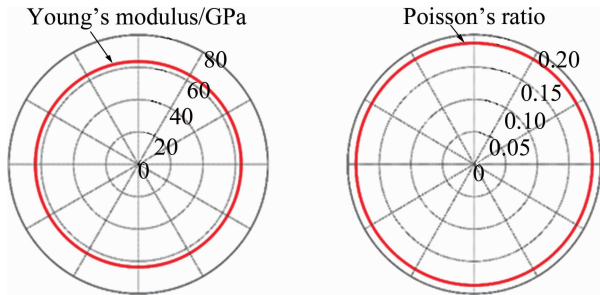


图 4 杨氏模量和泊松比

Fig. 4 Young's modulus and Poisson's ratio

### 2.2 吸附和扩散行为

2 维材料对金属离子的有效吸附能力是作为金属离子电池负极材料的关键因素之一。将单个锂/钠离子置于  $B_2S_3$  表面的不同吸附位点,研究了单个离子在  $B_2S_3$  单层表面的吸附,以确定吸附的最稳定位置。由于  $B_2S_3$  结构的对称性,存在 5 个吸附位点,分别在  $B_2S_3$  的硼原子 ( $T_B$ ),硫原子 ( $T_S$ ),硼硫键 ( $T$ ),六边形的中间 ( $H_2$ ) 及 Kagome 晶格正中间 ( $H_1$ ),如图 5a 俯视图和图 5b 侧视图所示。在计算其吸附能时,由于锂离子的  $T_B$  位点和  $T$  位点都转移到了  $H_1$  位点,  $T_S$  位点转移到  $H_2$  位点,因此锂离子需考虑两个有效吸附位点 ( $H_1$  和  $H_2$ )。钠离子的  $T_S$  位点转移到  $H_1$  位点,  $T$  位点转移到  $H_2$  位点,因此钠离子需考虑 3 个有效吸附位点 ( $H_1, H_2$  和  $T_B$ )。图中  $h$  是吸附高度。

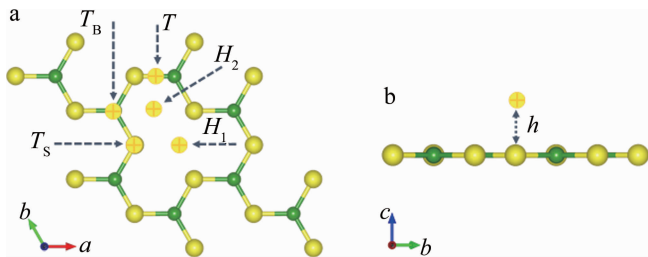


图 5 a— $B_2S_3$  表面的吸附位点 b—吸附位点侧视图

Fig. 5 a—adsorption sites on the surface of  $B_2S_3$  b—side view of adsorption sites

计算得知各有效吸附位点的吸附能如表 1 所示。负吸附能越大,说明锂/钠离子在  $B_2S_3$  表面的吸附更利于放热,吸附体系 ( $M-B_2S_3$ ) 更稳定。单个锂离子在有效吸附位点  $H_1, H_2$  的吸附能分别为  $-0.71 \text{ eV}$ 、 $-0.48 \text{ eV}$ ,单个钠离子在有效吸附位点  $H_1, H_2$  和  $T_B$  的吸附能分别为  $-0.58 \text{ eV}$ 、 $-0.27 \text{ eV}$  和  $-0.11 \text{ eV}$ ,说明  $H_1$  吸附位点是锂和钠离子最有利的吸附位点。此外,与钠离子相比,  $Li-B_2S_3$  体系的吸附能更低,表明锂离子更容易吸附在  $B_2S_3$  体系,这是由于相对于钠离

子,锂离子具有更高的活性和更小的半径。

表 1 锂/钠离子对  $B_2S_3$  表面的吸附位置、吸附能、电荷转移量和吸附高度

Table 1 Adsorption position, adsorption energy, charge transfer amount, and adsorption height of Li/Na ions on the  $B_2S_3$  surface

metal	adsorption position	adsorption energy/eV	charge transfer amount $ e $	adsorption height/nm
Li	$H_1$	-0.7	0.82	0.135
	$H_2$	-0.58	0.86	0.144
Na	$H_1$	-0.48	0.84	0.125
	$H_2$	-0.27	0.83	0.129
	$T_B$	-0.11	0.88	0.142

$B_2S_3$  单层显示半导体特性,电导率是评估  $B_2S_3$  作为电池阳极材料倍率性能的关键指标之一。图 6 中分析了吸附锂/钠离子的  $B_2S_3$  单层的能带和投影态密度。其中锂/钠离子吸附在最稳定的位点。与未吸附锂/钠离子的结构相比,吸附锂/钠离子的  $B_2S_3$  单层在费米能级附近的态密度增强的主要原因是硼原子 p 轨道和硫原子 p 轨道的贡献。

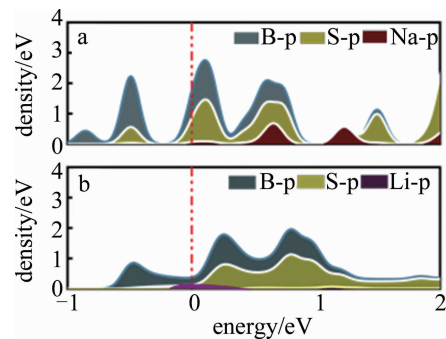


图 6 单个锂/钠离子吸附在  $B_2S_3$  单层的投影态密度

Fig. 6 Projection state density for single Li/Na ion adsorption on  $B_2S_3$  monolayer

图 7 展示了  $B_2S_3$  单层从半导体特性转变为金属特性,进一步证实了锂/钠离子将电子转移到  $B_2S_3$  单层表面可以提高电子导电性。图中黄色为电荷积累,蓝色为电荷减少。

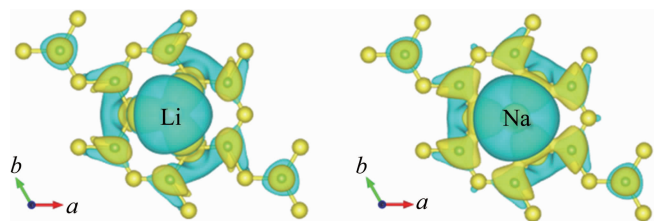


图 7 锂/钠离子在  $B_2S_3$  表面吸附的差分电荷密度

Fig. 7 Differential charge density of Li/Na ions adsorbed on  $B_2S_3$  surface

为了更好地理解锂/钠离子在  $B_2S_3$  单层上的吸附机理,采用式 (2) 计算了锂/钠离子向  $B_2S_3$  的电荷转移量,如表 1 所示。可以看出,锂/钠离子在从最佳吸

附位点向  $B_2S_3$  分别转移了  $0.82|e|/0.84|e|$  个电荷转移量,如图 8 所示。通过分析电荷转移证实锂/钠离子与  $B_2S_3$  之间存在很强的离子相互作用,表明  $B_2S_3$  对锂/钠离子是稳定的化学吸附。

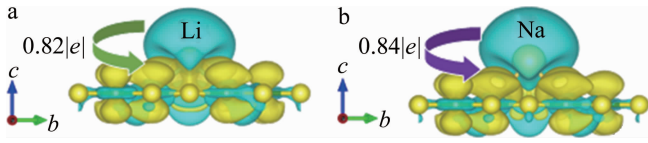


图 8 电荷转移情况

Fig. 8 Charge transfer situation

倍率性能是作为电池电极材料的重要性质之一,锂/钠离子在阳极表面的扩散动力学特性是判断锂/钠离子电池速率性能的关键指标,为此有必要研究其扩散行为。如图 9 所示,采用 CI-NEB 方法对  $3 \times 3 \times 1$  锂/钠- $B_2S_3$  表面的锂/钠离子扩散势垒进行了评价,模拟了两个相邻低能吸附位点之间的路径,分析了锂离子的扩散路径 ( $H_1 \rightarrow H_2 \rightarrow H_1$ ) 和钠离子的扩散路径 ( $H_1 \rightarrow T_B \rightarrow H_1$ )。

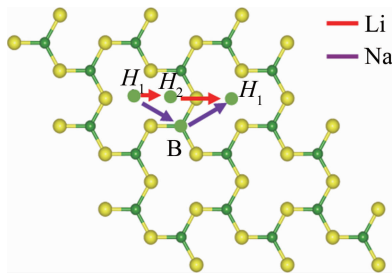


图 9 扩散路径

Fig. 9 Schematic of the diffusion path

如图 10 所示,锂离子的扩散势垒为  $0.23 \text{ eV}$ ,钠离子的扩散势垒为  $0.14 \text{ eV}$ ,与其它 2 维阳极材料对比发现,锂离子在  $B_2S_3$  表面的扩散势垒小于在硅/磷烯 ( $0.57 \text{ eV}/0.76 \text{ eV}$ )<sup>[41]</sup>、 $YS_2$  ( $0.33 \text{ eV}$ )<sup>[42]</sup> 和石墨烯 ( $0.37 \text{ eV}$ )<sup>[43]</sup> 表面的扩散势垒;钠离子在  $B_2S_3$  表面的扩散势垒小于在 AIP ( $0.26 \text{ eV}$ )<sup>[44]</sup>、MnC ( $0.174 \text{ eV}$ )<sup>[45]</sup> 和乙硼烷 (hydrogen boride, HB) 材料 ( $0.32 \text{ eV}$ )<sup>[46]</sup> 表

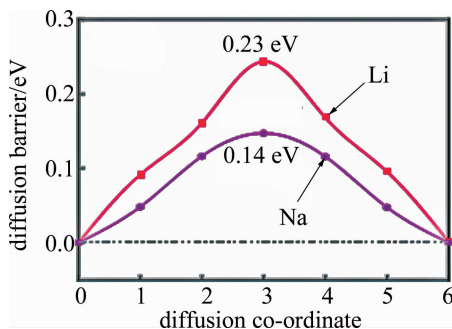


图 10 扩散势垒

Fig. 10 Diffusion barriers

面的扩散势垒。扩散势垒越低,材料的充放电性能越好,进一步说明  $B_2S_3$  材料具有优良的阳极材料属性。

### 2.3 理论容量和开路电压

可充电金属离子电池的潜在阳极材料需要具有合适的工作电压和相对较大的比容量。锂/钠离子之间的静电斥力随着吸附浓度的提高而增强,锂/钠离子在  $B_2S_3$  单层时相互作用减弱,导致吸附能随着碱金属离子浓度的升高而下降。为了探索锂/钠离子在单层  $B_2S_3$  中的最大存储容量,逐步增加吸附在  $B_2S_3$  表面的离子数。通过添加锂/钠离子数目,发现在  $B_2S_3$  的  $2 \times 2 \times 1$  超胞中最多可以吸附 4 个锂离子或者 6 个钠离子。此时,吸附锂/钠离子的最大理论容量分别为  $227.2 \text{ mAh/g}$  和  $340.8 \text{ mAh/g}$ 。此外,还计算了锂/钠离子与  $B_2S_3$  单层相互作用时的开路电压。一般认为,电压范围在  $0.1 \text{ V} \sim 1.0 \text{ V}$  是阳极材料的首选,并且被认为是最大能量密度的最佳形式<sup>[47]</sup>。从图 11 可以看出,锂离子个数在  $0 < x < 4$  范围时,随着锂离子数量的增加,电压电位范围为  $0.09 \text{ V} \sim 1.0 \text{ V}$  (平均值为  $0.515 \text{ V}$ );对于钠离子,在  $0 < x < 6$  范围时,随着钠离子数量的增加,电压电位范围为  $0.015 \text{ V} \sim 0.41 \text{ V}$  (平均值为  $0.162 \text{ V}$ )。更小的平均电压可以实现更高的能量密度,有效避免枝晶的产生,确保锂/钠离子电池更高的稳定性和安全性。

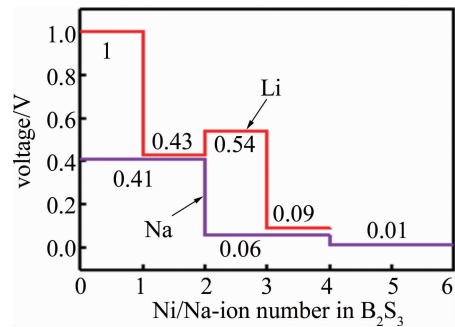


图 11 开路电压与  $B_2S_3$  吸附的锂/钠离子个数的关系

Fig. 11 Open-circuit voltage vs. Li/Na number adsorbed by  $B_2S_3$

### 2.4 电导率和循环性能

阳极材料的电子导电性也是影响其速率性能的重要因素之一。如图 12 所示,通过计算  $B_2S_3$  的总态密度和投影态密度研究吸附前后的电子结构。在不同吸附浓度下, $B_2S_3$  单层一致保持金属性。从吸附浓度最高的总态密度和投影态密度中观察到态密度在费米能级上增加,这意味着锂/钠离子吸附增强了  $B_2S_3$  单层的电子导电性。在锂/钠离子嵌入过程中,电极的电子导电性得到了提高。

锂/钠离子电池负极材料的循环性能也是重要性质之一,充放电过程中的结构变化会降低循环寿命和

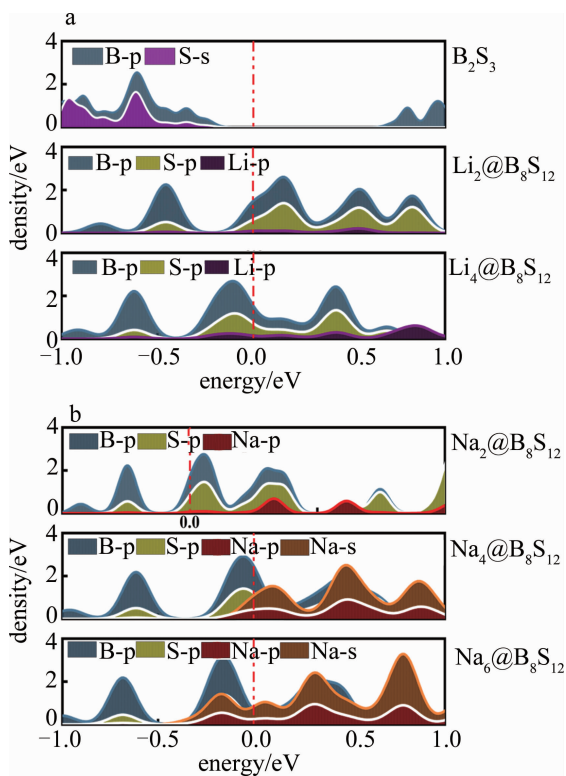


图 12 投影态密度

Fig. 12 Project states density

容量。分析  $B_2S_3$  单层吸附锂/钠离子的力学性能,  $Li_4@B_8S_{12}$  弹性常数为  $C_{11} = 28.58$  N/m,  $C_{12} = 6.75$  N/m,  $C_{66} = 10.37$  N/m;  $Na_6@B_8S_{12}$  弹性常数为  $C_{11} = 23.63$  N/m,  $C_{12} = 5.05$  N/m,  $C_{66} = 9.37$  N/m。研究结果仍然满足玻恩准则,证实了  $B_2S_3$  阳极材料可以缓冲循环时的膨胀/收缩,延长循环寿命。此外,通过最大吸附浓度的晶格常数的变化评价循环性能: $Li_4B_8S_{12}$  和  $Na_6B_8S_{12}$  的体积膨胀率分别为 2.5% 和 2.1%,微小的晶格膨胀有利于  $B_2S_3$  单层实现电池的长期循环寿命。

### 3 结论

综上所述,基于第一性原理计算研究了 2 维半导体  $B_2S_3$  作为锂/钠离子电池阳极材料的性能。首先计算和分析了  $B_2S_3$  单层结构的几何构型和稳定性,结果表明, $B_2S_3$  单层具有较强的热力学稳定性和动力学稳定性,具有较高的形成能;能带结构和投影态密度揭示了  $B_2S_3$  单层具有优良的性质,是可以用作锂/钠离子电池阳极的直接带隙半导体材料;最后计算和分析了  $B_2S_3$  单层的开路电压和锂/钠离子扩散势垒等电化学性能,研究结果证实了  $B_2S_3$  单层材料是一种新型的极具应用前景的离子电池阳极材料。该研究为锂离子电池和钠离子电池的阳极材料的设计提供了重要理论指导。

### 参 考 文 献

- [1] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The rise and rise of graphene[J]. Nature Nanotechnology, 2007, 6(3): 183-191.
- [2] JANA S, THOMAS S, LEE C H, *et al.*  $B_2S_3$  monolayer: Prediction of a high-performance anode material for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry, 2019, A7(20): 12706-12712.
- [3] ZHANG Y B, ZHOU M, YANG M Y, *et al.* Experimental realization and computational investigations of  $B_2S_2$  as a new 2D material with potential applications [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(28): 32330-32340.
- [4] KANSARA S, KANG H Y, RYU S J, *et al.* Basic guidelines of first-principles calculations for suitable selection of electrochemical Li storage materials; A review[J]. Journal of Materials Chemistry, 2023, A11(45): 24482-24518.
- [5] SUN H, XU J M, ZHANG H Ch, *et al.* Simulation of temperature field of continuous laser irradiation three-junction GaAs solar cell[J]. Laser technology, 2018, 42(2): 239-244 (in Chinese). 孙浩, 徐建明, 张宏超, 等. 连续激光辐照三结 GaAs 太阳能电池温度场仿真[J]. 激光技术, 2018, 42(2): 239-244.
- [6] YANG H, LU J, ZHOU D Y, *et al.* Experimental study of 1070 nm continuous laser irradiation of three-junction GaAs solar cells[J]. Laser Technology, 2017, 41(3): 318-321 (in Chinese). 杨欢, 陆健, 周大勇, 等. 1070 nm 连续激光辐照三结 GaAs 太阳能电池的实验研究[J]. 激光技术, 2017, 41(3): 318-321.
- [7] TAN Y, LU J. Study on thermal stress field of three-junction GaAs solar cells irradiated by continuous laser [J]. Laser Technology, 2020, 44(2): 250-254 (in Chinese). 谭宇, 陆健. 连续激光辐照三结 GaAs 太阳能电池热应力场研究[J]. 激光技术, 2020, 44(2): 250-254.
- [8] JIANG D F, FANG X M, LIAO D J. Optimization of thin film solar cells with double grating structure[J]. Laser Technology, 2019, 43(6): 850-854 (in Chinese). 江达飞, 方晓敏, 廖东进. 双光栅结构薄膜太阳能电池的优化[J]. 激光技术, 2019, 43(6): 850-854.
- [9] BHANDARI A, PENG Ch, DZIEDZIC J, *et al.* Li nucleation on the graphite anode under potential control in Li-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry, 2022, A10(21): 11426-11436.
- [10] HE X J, TANG A W, LI Y, *et al.* Theoretical studies of SiC van der Waals heterostructures as anodes of Li-ion batteries[J]. Applied Surface Science, 2021, 563(3): 150269.
- [11] JANA S, THOMAS S, LEE C H, *et al.* Rational design of a  $PC_3$  monolayer: A high-capacity, rapidly charging anode material for sodium-ion batteries[J]. Carbon, 2020, 157: 420-426.
- [12] YU X H, CHEN X H, WANG X, *et al.* Metallic  $B_2C$  monolayer as a promising anode material for Li/Na ion storage[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 406: 126812.
- [13] YUAN G H, BO T, QI X, *et al.* Monolayer  $Zr_2B_2$ : A promising two-dimensional anode material for Li-ion batteries[J]. Applied Surface Science, 2019, 480: 448-453.
- [14] EFTELTHARI A. Molybdenum diselenide ( $MoSe_2$ ) for energy storage, catalysis, and optoelectronics[J]. Applied Materials Today, 2017, 8: 1-17.
- [15] VAALMA C, BUCHHOLZ D, WEIL M, *et al.* A cost and resource analysis of sodium-ion batteries [J]. Nature Reviews Materials, 2018, 3(4): 1-11.
- [16] WANG Zh H, ZHOU X F, ZHANG X M, *et al.* Phagraphene: A low-energy graphene allotrope composed of 5-6-7 carbon rings with distorted Dirac cones[J]. Nano Letters, 2015, 15(9): 6182-6186.
- [17] XU L Ch, WANG R Zh, MIAO M Sh, *et al.* Two dimensional Dirac carbon allotropes from graphene [J]. Nanoscale, 2014, 6(2): 1113-1118.

- [18] LI X B, XIE Sh Y, ZHENG H, *et al.* Boron based two-dimensional crystals: Theoretical design, realization proposal and applications [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(45): 18863-18871.
- [19] ZHANG Zh H, YANG Y, GAO G Y, *et al.* Two-dimensional boron monolayers mediated by metal substrates[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2015, 54(44): 13214-13218.
- [20] LALMI B, OUGHADDOU H, ENRIQUEZ H, *et al.* Epitaxial growth of a silicene sheet[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97(22): 223109.
- [21] DAVILA M, XIAN L, CAHANGIROV S, *et al.* Germanene: A novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene[J]. *New Journal of Physics*, 2014, 16(9): 095002.
- [22] XU Y, YAN B H, ZHANG H J, *et al.* Large-gap quantum spin hall insulators in tin films [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 111(13): 136804.
- [23] TAN Ch, JI G L. Semi-supervised incremental feature extraction algorithm for large-scale data stream[J]. *Concurrency & Computation Practice & Experience*, 2017, 29(6): e3914.
- [24] TAO H C, GAO Y N, TALREJA N, *et al.* Two-dimensional nanosheets for electrocatalysis in energy generation and conversion [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2017, A5(16): 7257-7284.
- [25] BHATNAGAR M, GARDELLA M, GIORDANO M C, *et al.* Broadband and tunable light harvesting in nanorippled MoS<sub>2</sub> ultrathin films [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(11): 13508-13516.
- [26] DING W, HU L, DAI J M, *et al.* Highly ambient-stable 1T-MoS<sub>2</sub> and 1T-WS<sub>2</sub> by hydrothermal synthesis under high magnetic fields [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(2): 1694-1702.
- [27] DOLAI S, MAITI P, GHORAI A, *et al.* Exfoliated molybdenum disulfide-wrapped CdS nanoparticles as a nano-heterojunction for photo-electrochemical water splitting[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(1): 438-448.
- [28] WANG G Zh, ZHI Y, BO M L, *et al.* 2D hexagonal boron nitride/cadmium sulfide heterostructure as a promising water-splitting photocatalyst[J]. *Physica Status Solidi B; Basic Solid State Physics*, 2020, 257(1): 1900431.
- [29] CHEREDNICHENKO K A, MUKHANOV V A, WANG Zh H, *et al.* Discovery of new boron-rich chalcogenides: Orthorhombic B<sub>6</sub>X (X=S, Se) [J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 9277.
- [30] FAN D, YANG Ch Ch, LU Sh H, *et al.* Two-dimensional boron monosulfides: semiconducting and metallic polymorphs [J]. *Arxiv Preprint Arxiv*, 2018, 1803: 03459.
- [31] MISHRA P, SINGH D, SONVANE Y, *et al.* 2D monolayer boron sulfide as an efficient material for optical nanodevices [C]//AIP Conference Proceedings. New York, USA: AIP Publishing, 2020: 130039.
- [32] KRESSE F. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. *Physical Review*, 1996, B54(16): 11169-11186.
- [33] QIN G Zh, QIN Zh Zh, WANG H M, *et al.* On the diversity in the thermal transport properties of graphene: A first-principles-benchmark study testing different exchange-correlation functionals [J]. *Computational Materials Science*, 2018, 151: 153-159.
- [34] TANG W, SANVILLE E, HENKELMAN G. A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias[J]. *Journal of Physics*, 2009, 21(8): 084204.
- [35] KHOSSOSI N, BANERJEE A, BENHOURIA Y, *et al.* Ab initio study of a 2D h-BAs monolayer: A promising anode material for alkali-metal ion batteries [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21(33): 18328-18337.
- [36] CHEN Ch Ch, GAO L S, ABDURYIM E, *et al.* Two-dimensional PC<sub>3</sub> monolayer as promising hosts of Li-ion storage: A first-principles calculations study [J]. *Colloids and Surfaces*, 2024, A685: 133313.
- [37] KUAI Y, CHEN Ch Ch, GAO Sh L, *et al.* Two-dimensional SiP<sub>3</sub> monolayer as promising anode with record-high capacity and fast diffusion for Alkali-ion battery[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 586: 152510.
- [38] LIN J H, CHEN X W, ZHANG B F, *et al.* Two dimensional twin T-graphene: Monolayer for visible-light photocatalytic water splitting and bulk for anode material of magnesium batteries [J]. *RSC Advances*, 2022, 12(47): 30349-30358.
- [39] ADHIKARY S, DUTTA S, MOHAKUD S. Antiferromagnetic spin ordering in two-dimensional honeycomb lattice of SiP<sub>3</sub> [J]. *Nanoscale Advances*, 2021, 3(8): 2217-2221.
- [40] LI H T, WANG H Y, YAN L, *et al.* A novel two-dimensional beryllium diphosphide (BeP<sub>2</sub>) with superconductivity: The first-principles exploration[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, 23(22): 12834-12841.
- [41] WU Y. First principles study of boron-based 2D materials as anode for lithium/sodium ion batteries [D]. Jilin: Changchun University of Science and Technology, 2020:13-18 (in Chinese).
- [42] GUO Y H, BO T, WU Y Y, *et al.* YS<sub>2</sub> monolayer as a high-efficient anode material for rechargeable Li-ion and Na-ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2020, 345: 115187.
- [43] POLLAK E, GENG B S, JEON K J, *et al.* The interaction of Li<sup>+</sup> with single-layer and few-layer graphene [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(9): 3386-3388.
- [44] YI Sh Y, LIU G D, LIU Zh X, *et al.* Double-layer honeycomb AIP: A promising anode material for Li-, Na-, and K-ion batteries [J]. *Journal Physical Chemistry*, 2020, C124(5): 2978-2986.
- [45] CHEN Q Y, WANG H Ch, LI H, *et al.* Two-dimensional MnC as a potential anode material for Na/K-ion batteries: A theoretical study [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2020, 26(4): 1-6.
- [46] MAKAREMI M, MORTAZAVI B, SINGH C V. 2D hydrogenated graphene-like borophene as a high capacity anode material for improved Li/Na ion batteries: A first principles study [J]. *Materials Today Energy*, 2018, 8: 22-28.
- [47] CHEN Ch Ch, GUU Sh N, *et al.* Metallic 1H-BeP<sub>2</sub> monolayer as a potential anode material for Li-ion/Na-ion batteries: A first principles study [J]. *Colloids and Surfaces*, 2023, A662: 131037.