

二维六方 Mo_2B_2 作为金属离子电池负极材料的第一性原理研究曹 宇^{1,2}, 张国辉^{1,2}, 王长刚^{1,2}, 周 静^{1,3}, 蔡永茂⁴, 赵 耀⁵

(1. 东北电力大学, 现代电力系统仿真控制与绿色电能新技术教育部重点实验室, 吉林 132012; 2. 东北电力大学电气工程学院, 吉林 132012; 3. 东北电力大学化学工程学院, 吉林 132012; 4. 东北电力大学理学院, 吉林 132012; 5. 中国铁路设计集团有限公司, 天津 300308)

摘 要: 可充电金属离子电池(RMBs)迫切需要开发新型高比容量的负极材料。采用第一性原理计算方法研究了六方 $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ MBene 作为 RMBs (Li、Na、Mg 和 K 离子) 负极材料的潜力。计算结果表明, $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ MBene 结构稳定且具有良好的导电性。作为 RMBs 负极材料组装成 Li 离子电池、Na 离子电池、K 离子电池和 Mg 离子电池时, 其理论比容量分别为: 753、314、125 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 1506 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。与传统石墨负极相比, $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ 在锂离子电池中具有更高的比容量, 而 Mg 离子在 $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ 上的超大理论容量得益于 Mg 离子可以携带更多的电荷。Li、Na、Mg 和 K 离子在 $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ 上具有较低的扩散势垒, 分别为 39、10、37 meV 和 7 meV。Li、Na、Mg 和 K 离子在 $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ 中的平均开路电压分别为: 0.36、0.47、0.63 V 和 0.63 V。这些优异的性能表明, $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ MBene 可以作为锂离子、钠离子以及镁离子电池等领域中一种非常有前景的负极材料。

关键词: 第一性原理计算; 金属离子电池; 负极材料; 二维过渡金属硼化物

中图分类号: TQ152 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)07-2232-11

网络出版时间: 2024-06-12



伴随着便携式电子设备、电动汽车和电网储能等储能需求的不断增长, 可充电金属离子电池(RMBs)在过去几年得到了飞速的发展^[1-2]。虽然锂离子电池(LIBs)是目前使用最广泛的电化学储能设备^[3], 但其在大规模储能方面受限于电池安全性^[4]、锂资源的稀缺以及分布不均等^[5]。因此, 开发高能量密度、长寿命和安全性更高的 RMBs 是一个非常重要的课题, 如钠离子电池(SIBs)^[6]、钾离子电池(PIBs)^[7]、镁离子电池(MIBs)^[8-9]。由于钠等金属资源的储量比锂丰富, 因此在价格方面更有优势, 被认为是取代 LIBs 的重要选择^[10-11]。

正负极作为 RMBs 的核心组成部分, 其物理和化学性能对电池性能至关重要。然而, 目前 RMBs 的电极材料性能亟待提升^[12]。在正极材料方面, 通过掺杂来提高锂离子的嵌入电压或者提高导电率等, 旨在显著提升电池的能量或功率密度^[13-14]。而在负极材料方面, 二维(2D)材料如半导体过渡金属

二硫属化物(TMDs)^[15]和具有高电导率的过渡金属碳/氮/碳氮化物(MXenes)^[16-18], 而且二维结构使得材料的比表面积大、离子易扩散等优点^[19-20], 适合作为 RMBs 的负极材料。MXenes 中 M 代表 V、Cr、Mo 等过渡金属元素, 因此其种类多样, 不同类型的 MXenes 可能适用于不同的 RMBs。应用不同的过渡金属能够调节材料的氧化还原电势以及得失电子数量, 因此通过调控 MXenes 中过渡金属元素种类, 来实现对 MXenes 的电化学行为的调整^[21-22]。最近, 2D MXenes 中的 X 元素被扩展到硼, 即 2D 过渡金属硼化物(MBenes)被 Guo^[23]等命名为 MBenes, 其通过选择性蚀刻 MAB (M_2AlB_2) 中的 Al 层来获得的结构模型, 并在理论上证明了其稳定性。随后, Zhang 等^[24]利用稀 HCl 溶液选择性地刻蚀 Cr_2AlB_2 中的 Al 层, 得到了 Cr_2B_2 MBene。Wang 等^[25]在理论预测的基础上, 通过固相反应成功合成 Ti_2InB_2 (MAB), 然后通过高温脱合金和脱钢, 获得了层状

收稿日期: 2023-07-29。 修订日期: 2023-09-16。

基金项目: 国家自然科学基金(52172185); 吉林省教育厅科学技术研究项目(JJKH20210084KJ); 吉林市科技创新发展计划(20230103006); 吉林省创新创业人才资助项目(2022QN15)。

第一作者: 曹 宇(1986—), 男, 博士, 教授。

通信作者: 蔡永茂(1979—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-07-29. Revised date: 2023-09-16.

First author: CAO Yu (1986—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: ycao@necpu.edu.cn

Correspondent author: CAI Yongmao (1979—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: ymcai@necpu.edu.cn

TiB MBene。Zhou 等^[26]通过氢氟酸(HF)溶液蚀刻 $(\text{Mo}_{2/3}\text{Y}_{1/3})_2\text{AlB}_2$ 化合物中的 Al 和 Y 原子, 成功获得 $\text{Mo}_{4/3}\text{B}_{2-x}\text{T}_z$ MBene。这些工作表明, MBenes 不仅是一种理论上的可能性, 而且可以通过实验合成。

基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算, 以其精度高、速度快并可研究材料的多种性质等优点, 已成为目前计算材料学、计算物理与化学等学科研究的核心技术之一, 广泛应用于锂离子电池的基础研究^[27]。Guo 等^[23]使用第一性原理计算发现正交 $\text{o-Mo}_2\text{B}_2$ 和正交 $\text{o-Fe}_2\text{B}_2$ 和作为 LIBs 负极的理论比容量分别为 $444 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $665 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 优于一些其它的 2D 材料。Wang 等^[28]发现六方 $\text{h-Ti}_2\text{B}_2$ 对 Li 和 Na 分别具有 $456 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $342 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 高的理论比容量和超低的迁移势垒。Gao 等^[29]通过 DFT 计算, 发现 Li 和 Na 在 $\text{h-Y}_2\text{B}_2$ 上的迁移势垒分别为 13 meV 和 8 meV, Li 和 Na 的理论比容量分别为 $806 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $403 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 不同 Li 和 Na 浓度下的开路电压分别在 0.43~0.24 V 和 0.45~0.15 V 范围内变化。这些优异的物理性能, 展现了 $\text{h-Y}_2\text{B}_2$ 作为 LIBs 和 SIBs 负极材料的潜力。在实验应用方面, Xiong 等^[30]通过水热辅助碱液刻蚀法以 MoAlB 为原料制备得到 2D MoB。2D MoB 作为 LIBs 的负极材料展现出良好的电化学性能, 其在 $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下, 经过 1000 次循环后, 可逆比容量仍有 $144 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 高于许多报道的 MXenes 负极材料。目前对六方 $\text{h-M}_2\text{B}_2$ 型 MBene 的研究主要集中在 LIBs 和 SIBs, 正交 $\text{o-Mo}_2\text{B}_2$ 作为 LIBs^[23], MIBs^[31] 负极材料以及四方 $\text{te-Mo}_2\text{B}_2$ 和三角 $\text{tr-Mo}_2\text{B}_2$ 作为 LIBs 和 SIBs 负极材料^[32]都已有报道, 然而目前还没有六方 $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ 是否可以适用于 RMBs 负极的相关报道。

在本工作中, 通过第一性原理计算方法, 探索 $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ 作为 RMBs 负极材料的潜力, 对其结构稳定性、电子结构以及电化学特性进行了系统研究。结果表明, $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ 可以作为一种很有前途的负极材料应用于 RMBs 中。

1 计算方法

第一性原理 DFT 计算使用维也纳从头算包(VASP)^[33]进行。计算时, 采用投影缀加波(PAW)赝势法^[34], 平面波截断能为 500 eV。交换关联泛函采用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)广义梯度近似

(GGA)^[35]来描述。为了校正金属阳离子和 2D 材料之间的相互作用, 计算中考虑范德华(vdW)^[36-37]相互作用。几何结构优化时, 能量和力的收敛标准设置为 10^{-5} eV/atom 和 $0.01 \text{ eV/\AA}$, $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ 原胞和 $2\times 2\times 1$ 超晶胞计算的 K 点网格分别设为 $20\times 20\times 1$ 和 $5\times 5\times 1$ 。为了避免层间相互作用, 真空层的厚度为 20 Å。采用密度泛函微扰法^[38]进行声子谱计算。利用差分电荷计算对电荷的再分配和转移进行研究, Bader 电荷计算^[39]用于评估吸附金属原子和 2D 材料之间的电荷转移量。利用攀爬微动弹性带方法(CI-NEB)^[40]计算金属离子在 $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ 上的迁移势垒和迁移路径。

2 结果与讨论

2.1 $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ 的晶体结构和电子结构

2D $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ 属于六方晶系中的 $P6/mmm$ 空间群, 它由三层按 Mo-B-Mo 顺序堆叠的原子组成, 蜂窝形状的 B 原子层位于上下两层 Mo 原子平面的中间, 图 1a 和图 1b 分别是 $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ $2\times 2\times 1$ 超晶胞的俯视图和侧视图。 $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ 优化后的原胞晶格常数 $a=b=3.07 \text{ Å}$, 每个 B 原子与 3 个 B 原子键合, B—B 键的长度为 1.78 Å。每个 Mo 原子与 6 个 B 原子键合, Mo—B 键的长度为 2.27 Å, Mo—Mo 键长为 2.83 Å。

负极材料是否具备良好的稳定性是其实际应用的前提。为了考察二维 $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ 的动力学稳定性, 对其进行声子谱计算。从图 1c 的声子谱可见, 整个布里渊区中都没有出现虚频, 这表明 $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ 动力学是稳定的。 $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ 的能带结构如图 1d 所示, 许多穿过费米能级的能带曲线表明 $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ 为金属导电性。 $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ 优异的导电性可以提高电极的倍率性能, 这种金属特性使其作为 RMBs 的负极相较于其它 2D 半导体, 如过渡金属二硫化合物电极更具有优势。

2.2 金属原子的吸附和迁移过渡态

吸附能是判断一种材料是否可以用作 RMBs 负极的一个基本指标^[28]。为了研究不同金属原子在 $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ 表面的吸附能, 首先需要确定 $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ 上的吸附点位。由于 $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ 是对称的, 因此所有 Mo 原子和 B 原子的位置都是相同的。 $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ 上有 3 个吸附点位: 位于 Mo 原子上方的顶部点位“a”, 成键连接的 2 个 B 或 Mo 原子中间上方的桥位为“b”, B 原子上的顶部点位“c”。吸附能 E_{ad} 为

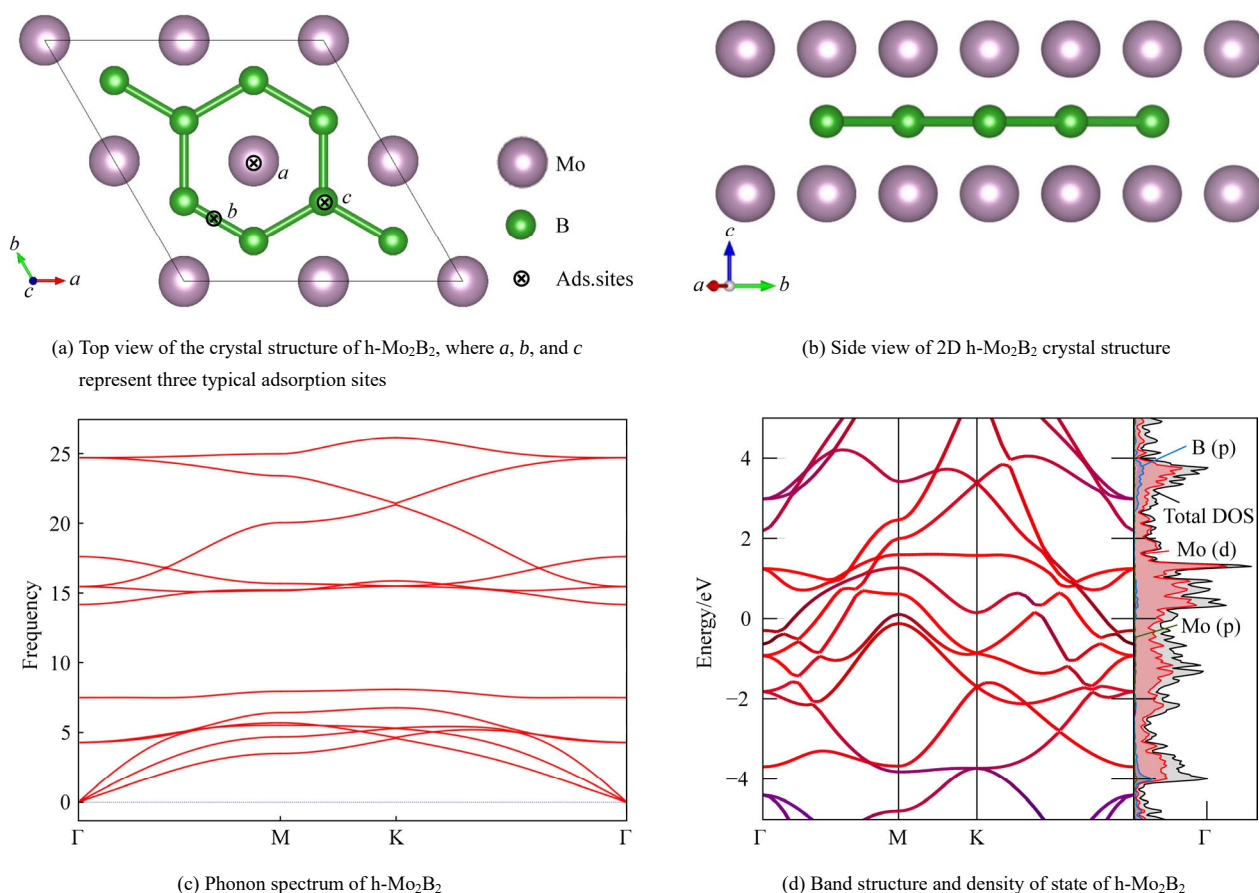


图1 2D h-Mo₂B₂ 晶体结构图, 紫色和绿色的球分别代表 Mo 和 B 原子; h-Mo₂B₂ 的声子谱、能带结构和态密度
Fig. 1 2D h-Mo₂B₂ crystal structure diagram, with purple and green spheres representing Mo and B atoms, respectively; Phonon spectra, band structures and density of states of h-Mo₂B₂

h-Mo₂B₂ 吸附金属原子后和吸附前系统的能量差, 具体计算公式如下:

$$E_{\text{ad}} = \frac{(E_{\text{Mo}_2\text{B}_2\text{M}_n} - E_{\text{Mo}_2\text{B}_2} - nE_{\text{M}})}{n} \quad (1)$$

其中: $E_{\text{Mo}_2\text{B}_2\text{M}_n}$ 和 $E_{\text{Mo}_2\text{B}_2}$ 分别是 h-Mo₂B₂ 2×2×1 超晶胞吸附后和未吸附金属原子时的能量; E_{M} 是金属晶体的能量; n 表示吸附金属原子的数量。从式(1)可以得出, 吸附能 E_{ad} 越小说明金属原子在 h-Mo₂B₂ 表面的吸附作用越强, 吸附也就越稳定。对于单 Li 吸附, 点位“a”、“b”和“c”的吸附能分别为-0.437、-0.640 eV 和-0.675 eV。“c”点位的吸附能最小, 因此点位“c”是 Li 吸附最稳定的位置。Li、Na、Mg、K 的吸附能情况如图 2a 所示, 可以看出 K 的吸附能最小, 从不同吸附点位吸附能的对比可以发现, 这 4 种金属原子都是在点位“c”有着最小的吸附能, 吸附最稳定。结构优化后, 4 种金属原子在 h-Mo₂B₂ 上“c”点位的吸附结构侧视图如图 2b 所示, 由图 2b 可见, Li、Na、Mg、K 在吸附后与表面 Mo 原子层的距离分别为 2.24、2.69、2.21 Å 和 3.04 Å。

为了更清楚直观地了解 h-Mo₂B₂ 吸附金属原子后对电荷分布的影响, 利用式(2)计算了金属原子在最稳定吸附点位处的差分电荷密度, 该密度是 h-Mo₂B₂ 吸附金属原子前后价电荷密度之差, 可以清楚地显示原子周围的电荷分布。式(2)如下:

$$\Delta\rho = \rho_{\text{Mo}_2\text{B}_2\text{M}} - \rho_{\text{Mo}_2\text{B}_2} - \rho_{\text{M}} \quad (2)$$

其中: $\rho_{\text{Mo}_2\text{B}_2}$ 、 $\rho_{\text{Mo}_2\text{B}_2\text{M}}$ 和 ρ_{M} 分别是 h-Mo₂B₂、h-Mo₂B₂ 吸附金属原子后和金属原子 M 的电荷密度。从吸附金属原子后的 h-Mo₂B₂ 差分电荷密度来看(图 3), 电荷主要集中在金属原子和 h-Mo₂B₂ 外层表面原子之间, 这表明电子已经从金属原子转移到 h-Mo₂B₂ 表面。通过 Bader 电荷分析可以更进一步地定量分析电荷的转移情况。如图 3 中的箭头所示, Li、Na、Mg 和 K 在最稳定吸附点位“c”的电荷转移数分别为 0.83 e、0.63 e、0.82 e 和 0.66 e。

为了更好地理解被吸附金属原子层与 h-Mo₂B₂ 基底间的结合特性和多层吸附行为, 计算了 h-Mo₂B₂Li₆、h-Mo₂B₂Na₂、h-Mo₂B₂Mg₆ 和 h-Mo₂B₂K₁ (110)切面的电子局域函数(ELF)^[41–42]。由图 4 可见,

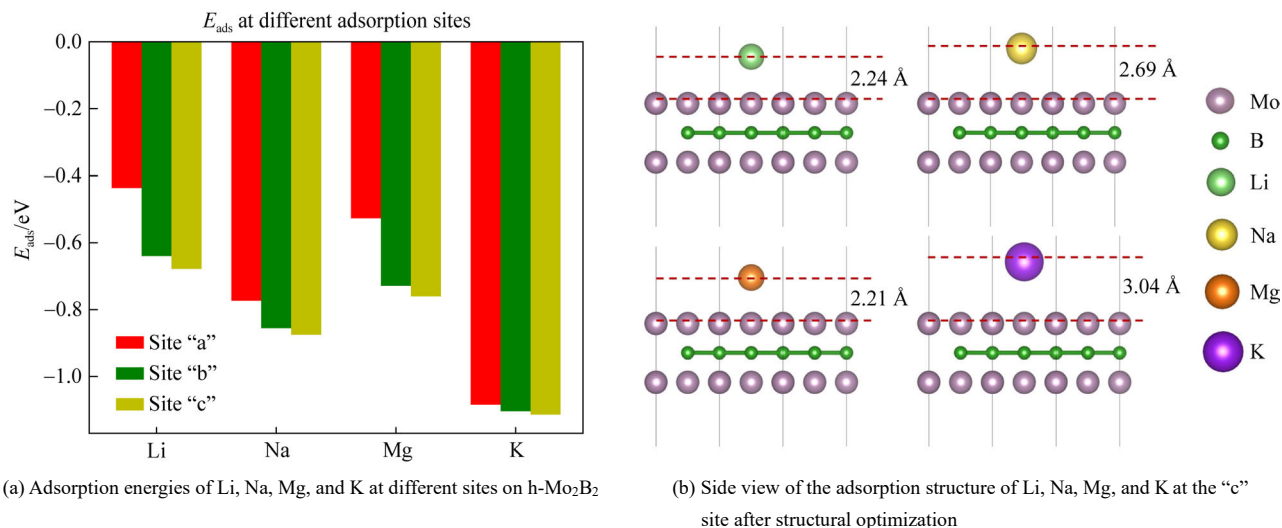


图 2 金属原子在 $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ 上的吸附能和在“c”点位吸附侧视图
Fig. 2 Adsorption energy of metal atoms on $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ and side view of adsorption at “c” point

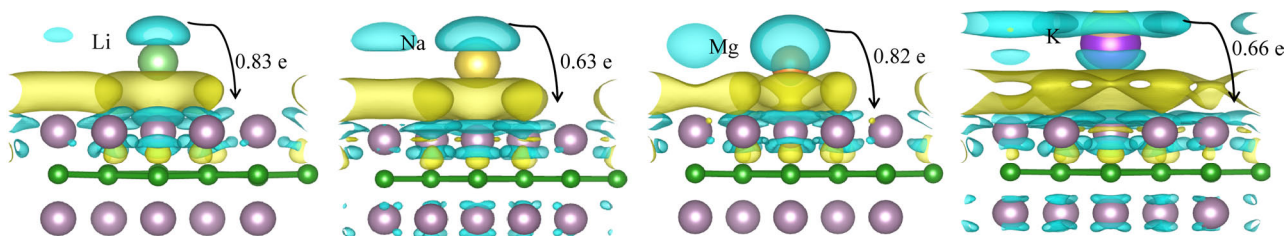


图 3 Li、Na、Mg 和 K 在 2D $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ 上最稳定吸附点位的电荷密度差(等值面能级设定为 $0.001\ 0\ \text{e}/\text{Bohr}^3$, 黄色和浅蓝色分别表示电荷的累积与消耗)
Fig. 3 Charge density difference at the most stable adsorption sites of Li, Na, Mg, and K on 2D $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ (The isosurface energy level is set to $0.001\ 0\ \text{e}/\text{Bohr}^3$, yellow and light blue respectively represent the accumulation and consumption of charges)

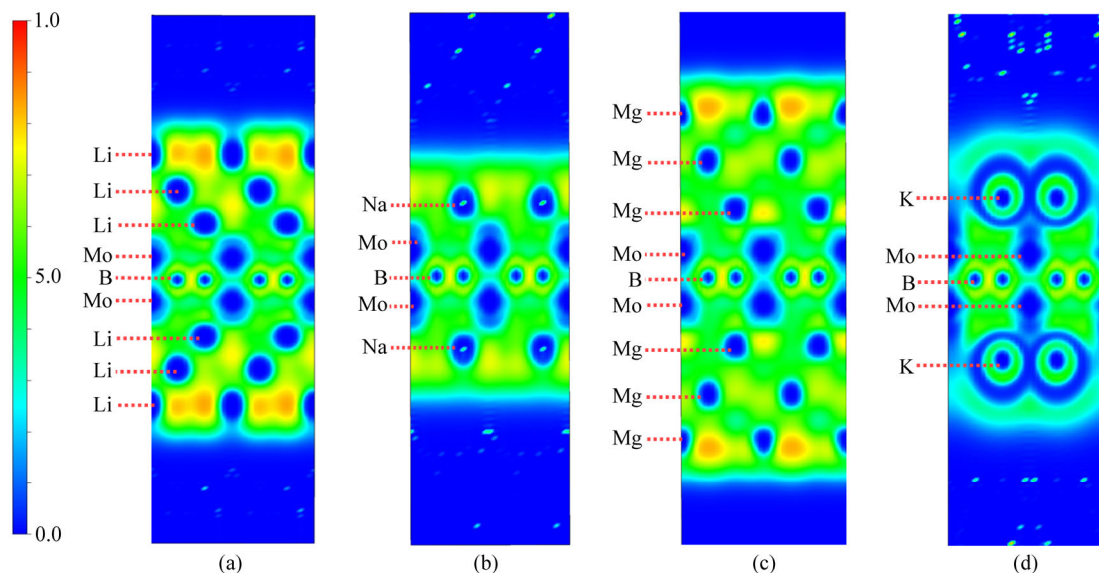


图 4 $\text{h-Mo}_2\text{B}_2\text{Li}_6$ 、 $\text{h-Mo}_2\text{B}_2\text{Na}_2$ 、 $\text{h-Mo}_2\text{B}_2\text{Mg}_6$ 和 $\text{h-Mo}_2\text{B}_2\text{K}_1$ 在(110)切面的电子局域函数(ELF)值
Fig. 4 $\text{h-Mo}_2\text{B}_2\text{Li}_6$, $\text{h-Mo}_2\text{B}_2\text{Na}_2$, $\text{h-Mo}_2\text{B}_2\text{Mg}_6$, and $\text{h-Mo}_2\text{B}_2\text{K}_1$ ELF at the (110) section

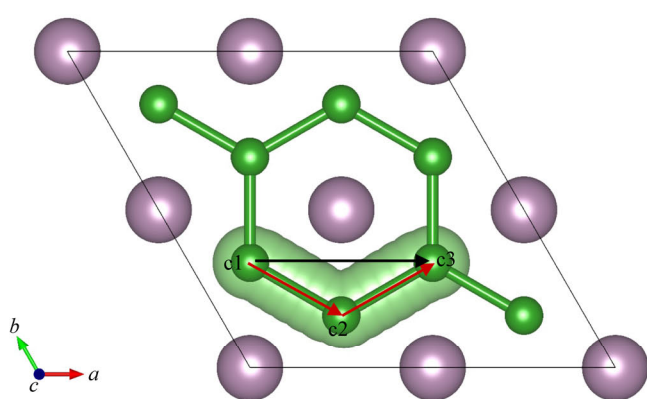
ELF 的值在 0 到 1 之间, 上限值 1 表示电子完全局域化, 0 值可能表示电子完全离域化(也可能是表示该处没有电子), ELF=1/2 这个中间值则表示该处电

子形成了类似于电子气的电子对分布^[41], 从图 4a 和图 4c 可见, 第 1 和第 2 Li/Mg 层之间形成类似于电子气的电子对分布, 而在第 2 层和第 3 层的 Li/Mg

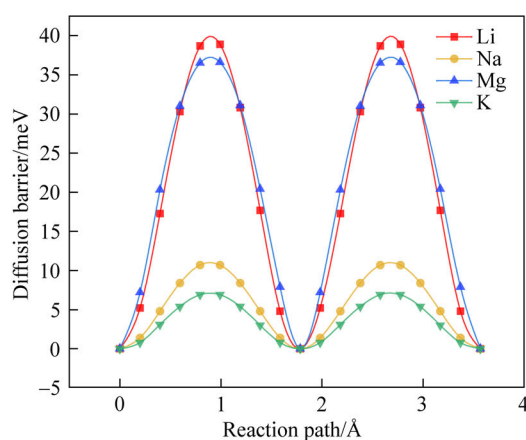
原子之间显示共价键的特性, 这表明它们之间产生了键合且 Li 强于 Mg, 由图 4b 和图 4d 可见, 吸附单层 Na 和 K 原子没有明显的变化。

良好的充放电速率对于二次电池有着非常重要的意义, 而金属原子的迁移势垒是决定 RMBs 充放电速率的关键。因此, 采用 CI-NEB 方法研究金属原子在 $h\text{-Mo}_2\text{B}_2$ 表面的迁移势垒。因为“c”点位是 4 种金属原子最稳定的吸附位置, 因此将初始路径设为从“c1”点位开始沿直线到“c3”点位终止, 如图 5a 中的黑色箭头所示。优化后的迁移路径如图 5a 中的红色箭头所示, 可以看作是由 $c1 \rightarrow c2$ 和 $c2 \rightarrow c3$ 两个连续的线段组成。由于金属原子在最稳定吸附点位

“c”的吸附能与点位“b”处的吸附能非常相近, 因此金属原子更容易在 $c1 \rightarrow c2 \rightarrow c3$ 方向扩散。迁移势垒如图 5b 所示, 4 种金属原子的迁移势垒从低到高依次为 K (7 meV), Na (10 meV), Mg (37 meV), Li (39 meV)。Li 和 Mg 在 $h\text{-Mo}_2\text{B}_2$ 表面的迁移势垒为 39 meV 和 37 meV 远低于正交 $o\text{-Mo}_2\text{B}_2$ 对于 Li 的 270 meV^[23]和 Mg 的 520 meV^[31]。Na 在 $h\text{-Mo}_2\text{B}_2$ 表面的迁移势垒为 10 meV 与在四角 $te\text{-Mo}_2\text{B}_2$ (10 meV)和三角 $tr\text{-Mo}_2\text{B}_2$ (12 meV)^[32]相当。超低的迁移势垒表明, Li、Na、Mg、K 可以非常容易地在 $h\text{-Mo}_2\text{B}_2$ 上扩散, 这意味着 $h\text{-Mo}_2\text{B}_2$ 作为 RMBs 的负极能够实现较快的充放电速度。



(a) Migration path of metal atoms on 2D $h\text{-Mo}_2\text{B}_2$ surface after optimization



(b) Migration barrier of Li, Na, Mg, and K on 2D $h\text{-Mo}_2\text{B}_2$ surface

图 5 金属原子在 2D $h\text{-Mo}_2\text{B}_2$ 表面的迁移路径和迁移势垒

Fig. 5 Migration paths and potential barriers of metal atoms on 2D $h\text{-Mo}_2\text{B}_2$ surface

2.3 平均开路电压和理论容量

在实际应用中, 金属离子的存储容量是 RMBs 电极材料最重要指标的之一, 也是目前亟需提升的一项性能指标。为了探索金属离子在 $h\text{-Mo}_2\text{B}_2$ 中的最大存储容量, 在 $2 \times 2 \times 1$ 的 $h\text{-Mo}_2\text{B}_2$ 超晶胞中采用两侧吸附的方式来探索其最大存储容量。对于单层吸附, 8 个 Li^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 对称地吸附在 $h\text{-Mo}_2\text{B}_2$ 两侧的“c”点位; 在第 1 层吸附之后, 加入金属离子形成第 2 层吸附, 吸附点位同样为“c”点位; 而对于第 3 吸附层, 金属离子被吸附在“a”点位, 如图 6 所示(以 Li^+ 吸附为例)。RMBs 的充放电过程对应于金属离子嵌入或脱嵌于 $h\text{-Mo}_2\text{B}_2$, 充放电过程可以描述为:



其中: x 是金属的价态(M 为 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 时 $x=1$, M 为 Mg^{2+} 时 $x=2$)。

开路电压(OCV)是负极材料一个非常重要的性

能指标, 它与电池内部发生的电化学反应紧密相关。通常使用金属离子吸附前后总能量的差值用于确定电池的 OCV, 当 OCV 为正值时, 可以认为金属离子成功的吸附在 2D 材料表面, 负值则意味着金属离子更容易形成团簇而非吸附在 2D 材料表面。因此当 OCV 下降到 0 V 时, 可以认为达到了负极材料吸附金属离子的极限。不同浓度下的 OCV 由以下公式计算:

$$\text{OCV} \approx \frac{E_{\text{Mo}_2\text{B}_2\text{M}_{x_1}} - E_{\text{Mo}_2\text{B}_2\text{M}_{x_2}} + (x_2 - x_1)E_{\text{M}}}{(x_2 - x_1)e} \quad (4)$$

其中: $E_{\text{Mo}_2\text{B}_2\text{M}_{x_1}}$ 和 $E_{\text{Mo}_2\text{B}_2\text{M}_{x_2}}$ 分别是嵌金属离子化合物在 x_1 和 x_2 浓度时的总能量; E_{M} 是金属晶体的能量。OCV 与金属离子浓度的关系如图 7 所示, 图 7b 中 $\text{Mo}_2\text{B}_2\text{Na}_0 \rightarrow \text{Mo}_2\text{B}_2\text{Na}_{0.5}$ 为 $h\text{-Mo}_2\text{B}_2$ 吸附 Na^+ 数量从 0 到 2 时的 OCV 值, $x=0.5$ 代表 Na^+ 的吸附数量为 2 个。相应 $\text{Mo}_2\text{B}_2\text{Na}_{0.5} \rightarrow \text{Mo}_2\text{B}_2\text{Na}_1$ 、 $\text{Mo}_2\text{B}_2\text{Na}_1 \rightarrow \text{Mo}_2\text{B}_2\text{Na}_2$ 和 $\text{Mo}_2\text{B}_2\text{Na}_2 \rightarrow \text{Mo}_2\text{B}_2\text{Na}_{2.5}$ 分别代表 Na^+

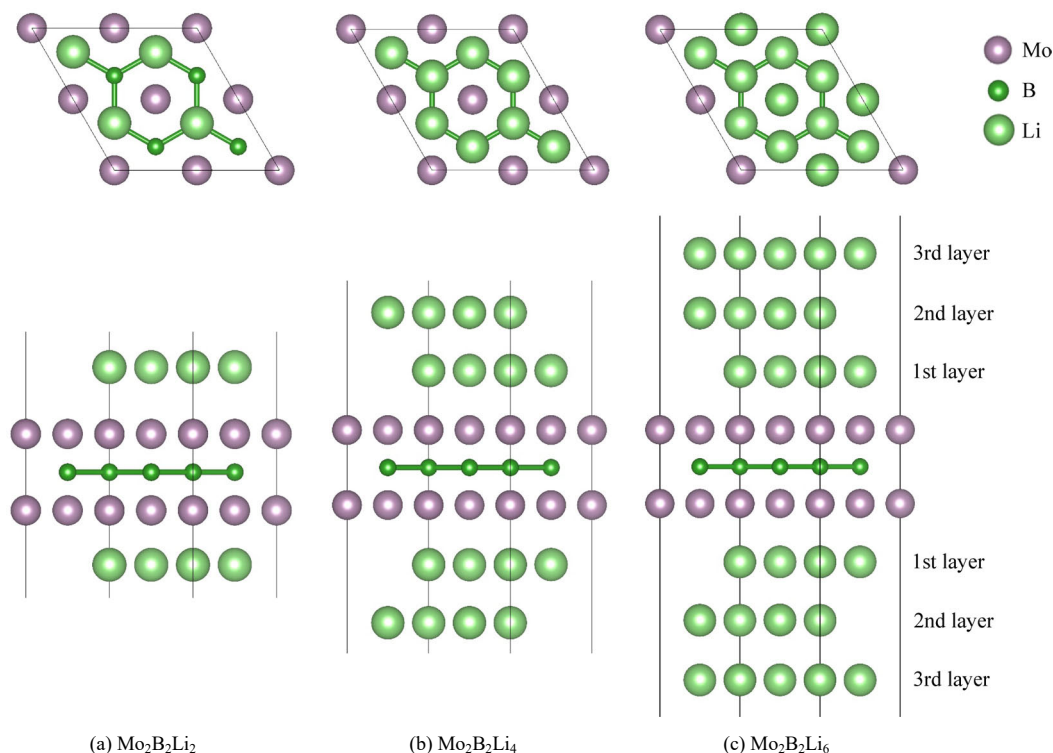


图 6 吸附在 $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ 表面上的 Li 原子层(a) $\text{Mo}_2\text{B}_2\text{Li}_2$ 、(b) $\text{Mo}_2\text{B}_2\text{Li}_4$ 和(c) $\text{Mo}_2\text{B}_2\text{Li}_6$ 结构的俯视图和侧视图; Mo、B 和 Li 原子分别用紫色、深绿色和浅绿色球来表示

Fig. 6 Top and side views of the Li atoms layers adsorbed on the surface of $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ (a) $\text{Mo}_2\text{B}_2\text{Li}_2$, (b) $\text{Mo}_2\text{B}_2\text{Li}_4$, and (c) $\text{Mo}_2\text{B}_2\text{Li}_6$ structures; Mo, B, and Li atoms are represented by purple, dark green, and light green spheres, respectively

的吸附数量从 2 到 4、4 到 8 和 8 到 10 时的 OCV。 Na^+ 的吸附过程采用两侧对称吸附。OCV 随着 Na^+ 的浓度增大而下降, 这符合负极材料 OCV 的一般规律, 因为随着体系中 Na^+ 浓度的增加, Na^+ 间的相互排斥作用增加, 这会减弱 $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ 表面和 Na^+ 的吸附作用, 造成整体的 OCV 下降。从图 7b 可见, Na^+ 刚开始嵌入 $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ 时的 OCV 为 0.87 V, 在 Na^+ 的浓度为 $x=2.5$ 即吸附 10 个 Na^+ 时 OCV 降为负值, 整个过程的平均 OCV 约为 0.47 V。由于 K^+ 较大的离子半径, 其在浓度为 $x=1$ 即吸附 4 个 K^+ 时电压就变成了负值(图 7d), 因此可以认为 $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ 最多可以吸附 4 个 K^+ 。从图 7a 可见, $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ 在吸附 Li^+ 的过程中有 5 个平台 OCV, 当 Li^+ 浓度从 $\text{Mo}_2\text{B}_2\text{Li}_0$ 增加到 $\text{Mo}_2\text{B}_2\text{Li}_1$ 时, OCV 为 0.87 V。与掺 P 硼烯 1.76 V 的高电压^[43]相比, 初始值低的 OCV 使得 $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ 更适合作为 LIBs 的负极材料。 $\text{Mo}_2\text{B}_2\text{Li}_1 \rightarrow \text{Mo}_2\text{B}_2\text{Li}_{1.5}$ 、 $\text{Mo}_2\text{B}_2\text{Li}_{1.5} \rightarrow \text{Mo}_2\text{B}_2\text{Li}_{2.5}$ 、 $\text{Mo}_2\text{B}_2\text{Li}_{2.5} \rightarrow \text{Mo}_2\text{B}_2\text{Li}_4$ 和 $\text{Mo}_2\text{B}_2\text{Li}_4 \rightarrow \text{Mo}_2\text{B}_2\text{Li}_6$ 的平台 OCV 分别为 0.65、0.42、0.20 V 和 0.14 V, 平均 OCV 仅有 0.36 V。 Mg^{2+} 的平台 OCV, 由图 7c 可见, Mg^{2+} 嵌入 $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ 后的 OCV 在 0.21~1.46 V 范围内变化, 并随着吸附 Mg^{2+} 数量的增加呈下降趋势, 有

4 个平台 OCV, 分别为 $\text{Mo}_2\text{B}_2\text{Mg}_0 \rightarrow \text{Mo}_2\text{B}_2\text{Mg}_1$ 、 $\text{Mo}_2\text{B}_2\text{Mg}_1 \rightarrow \text{Mo}_2\text{B}_2\text{Mg}_{2.5}$ 、 $\text{Mo}_2\text{B}_2\text{Mg}_{2.5} \rightarrow \text{Mo}_2\text{B}_2\text{Mg}_4$ 和 $\text{Mo}_2\text{B}_2\text{Mg}_4 \rightarrow \text{Mo}_2\text{B}_2\text{Mg}_6$, 4 个平台的 OCV 分别为 1.46、0.78、0.47 V 和 0.21 V, 平均 OCV 为 0.63 V。尽管 Li^+ 和 Mg^{2+} 的 OCV 在 $x=6$ 也就是 $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ 吸附 3 层共 24 个的 Li^+ 和 Mg^{2+} 时仍是正值, 但是当进一步计算 Li^+ 、 Mg^{2+} 4 层吸附时, 发现吸附能升高为正值, 因此吸附不再稳定。此外, 吸附离子与衬底之间的距离在研究负极材料的吸附能力方面起着重要作用^[44]。结构优化后, 第 4 层 Li^+ 和 Mg^{2+} 与 $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ 之间的距离分别为 9 Å 和 10 Å, 这样大的距离意味着相应的化学相互作用非常弱, 因此不考虑第 4 层的 Li^+ 、 Mg^{2+} 吸附是合理的。最大理论容量可以通过下式得到:

$$C_M = \frac{zx_{\max}F}{M_{\text{Mo}_2\text{B}_2}} \quad (5)$$

其中: z 是金属的化合价; $x_{\max}$ 是吸附的金属离子的数量; F 是法拉第常数($26801 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$); $M_{\text{Mo}_2\text{B}_2}$ 是 $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ 摩尔质量。将 $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ 吸附 Li、Na、Mg 和 K 离子的最大数量代入式(5), 得到 $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ 作为 LIBs 负极的理论容量为 $735 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 大于 $\text{o-Mo}_2\text{B}_2$ ($444 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)^[23] 和 $\text{te-Mo}_2\text{B}_2$ ($251 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)^[32],

$h\text{-Mo}_2\text{B}_2$ 作为 SIBs 负极的理论容量为 $314 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 大于 $te\text{-Mo}_2\text{B}_2$ ($251 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)^[32], 而 $h\text{-Mo}_2\text{B}_2$ 作为 MIBs 负极的理论容量为 $1\,506 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 为 $o\text{-Mo}_2\text{B}_2$

($502 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)^[31] 的 3 倍, $h\text{-Mo}_2\text{B}_2$ 作为 PIBs 负极的理论容量仅有 $125 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 这说明 $h\text{-Mo}_2\text{B}_2$ 不适合作为 PIBs 的高性能负极材料。

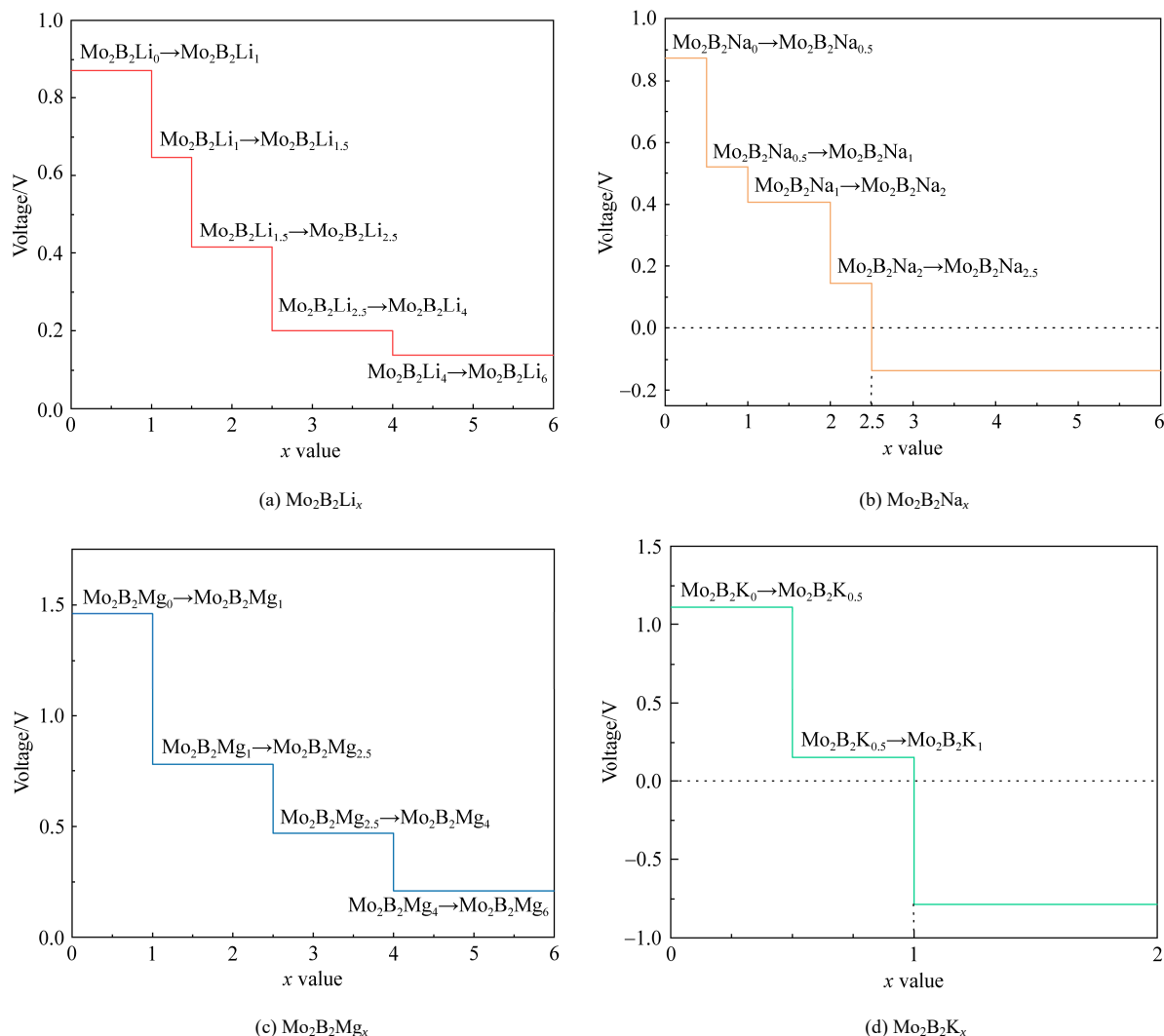


图 7 开路电压(OCV)与 $h\text{-Mo}_2\text{B}_2$ 吸附金属离子浓度 x 的函数关系

Fig. 7 Functional relationship between open circuit voltage (OCV) and the concentration x of metal-ions adsorbed by $h\text{-Mo}_2\text{B}_2$

2.4 与其它负极材料的比较

为了评估 2D $h\text{-Mo}_2\text{B}_2$ 作为 LIBs、SIBs、MIBs 负极材料的优势, 表 1 将 Li、Na、Mg 在 $h\text{-Mo}_2\text{B}_2$ 和其它负极材料上的扩散势垒、理论比容量和开路电压进行了比较。 $h\text{-Mo}_2\text{B}_2$ 作为 LIBs 负极时的理论比容量为 $735 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 不仅大于其他结构 $o\text{-Mo}_2\text{B}_2$ 、 $te\text{-Mo}_2\text{B}_2$ 以及 $tr\text{-Mo}_2\text{B}_2$ 的容量, 而且也远大于石墨 ($372 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)、 Ti_3C_2 MXene ($320 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) 和 MoS_2 ($385 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) 以及其它类型的 MBenes 材料的容量, 这也说明了不同的结构和配位环境对电化学性能的影响。Na 的理论比容量为 $314 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 大于 $te\text{-Mo}_2\text{B}_2$ 、 $tr\text{-Mo}_2\text{B}_2$ 的容量和 1T- MoS_2 的理论

比容量, 接近 Ti_3C_2 的理论容量。值得注意的是, Na 在 $h\text{-Mo}_2\text{B}_2$ 上的扩散势垒仅有 10 meV, 远远低于 1T- MoS_2 的 280 meV, 低的扩散势垒表明 $h\text{-Mo}_2\text{B}_2$ 作为 SIBs 的负极时将具有良好的充放电速率。得益于多层吸附和二价 Mg 离子可以携带更多的电荷, Mg 的理论比容量为 $1\,506 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 这远远高于 $h\text{-Mo}_2\text{B}_2$ 对于 Li 和 Na 的容量。理论计算还表明 $h\text{-Mo}_2\text{B}_2$ 具有较低的平均开路电压 0.36 V (Li)、0.47 V (Na)、0.63 V (Mg), 平均 OCV 都在 0~1 V 范围内, 这将降低负极产生金属枝晶的概率, 提高 RMBs 的安全性和稳定性。此外, 探索如何在实验中合成 MBenes 是一个非常重要问题, 目前 2D MoS_2

可以通过中间辅助研磨剥离等技术实现大规模廉价制备^[45-46]。而关于 MBenes 大规模实验合成的研究

还较少, 是 MBenes 进一步发展需要重点关注的研究方向。

表 1 Li、Na、Mg 和 K 离子在其它负极材料及 $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ 上的扩散能垒、理论比容量和开路电压总结

Table 1 Summary of diffusion energy barrier, theoretical specific capacity, and open circuit voltage of Li, Na, Mg, and K ions on other negative electrode materials and $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$

Specie	Type	Diffusion barrier/meV	Theoretical specific capacity/($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)	OCV/V	Refs.
Graphite	Li	400	372		[47]
Ti_3C_2	Li	280	320	0.62	[48]
	Na	96	352		[49]
MoS_2	Li	210	385		[50]
1T- MoS_2	Na	280	146	1.25	[51]
o- Mo_2B_2	Li	270	444	0.41	[23]
	Mg	840	502	0.84	[31]
te- Mo_2B_2	Li	29	251	0.84	[32]
	Na	10	251	0.52	[32]
tr- Mo_2B_2	Li	23	251	0.41	[32]
	Na	13	188	0.38	[32]
o- Fe_2B_2	Li	240	665	0.33	[23]
h- Ti_2B_2	Li	17	456	0.53	[28]
	Na	8	342	0.50	[28]
h- Y_2B_2	Li	13	806	0.33	[29]
	Na	8	403	0.30	[29]
h- Zr_2B_2	Li	17	526	0.24	[52]
h- V_2B_2	Na	11	814	0.65	[53]
Ti_2B	Mg	80	3 018	0.10	[54]
V_2B	Mg	40	2 854	0.14	[54]
V_2N	Mg	58	1 850	0.34	[12]
h- Mo_2B_2	Li	39	753	0.36	This work
	Na	10	314	0.47	This work
	Mg	37	1 506	0.63	This work
	K	7	125	0.63	This work

3 结论

使用第一性原理计算系统地研究了 2D $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ MBene 的物理性质和电化学性能。发现 $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ 动力学稳定且表现为金属导电性。金属原子($\text{M}=\text{Li}$ 、 Na 、 Mg 、 K)在 $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ 上的扩散势垒相当低(<0.04 eV), 意味着当 $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ 作为 RMBs 负极时能够实现较快速度的充放电。除 K 因较大的离子半径导致其容量较低外, $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ 对 Li 、 Na 和 Mg 的理论比容量分别为 753 、 314 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1\,506$ $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。此外 $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ 对 Li 、 Na 和 Mg 的平均 OCV 计算为 0.36 、 0.47 V 和 0.63 V。所有的计算结果表明 2D $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ MBene 可以作为锂、钠、镁离子电池的高性能负极材料。

参考文献:

- [1] TIAN Y, AN Y L, FENG J K, et al. MXenes and their derivatives for advanced aqueous rechargeable batteries[J]. Mater Today, 2022, 52: 255-249.
- [2] DUNN B, KAMATH H, TARASCON J M. Electrical energy storage for the grid: A battery of choices[J]. Science, 2011, 334(6058): 928-935.
- [3] AN Y L, TIAN Y, WEI C L, et al. Dealloying: An effective method for scalable fabrication of 0D, 1D, 2D, 3D materials and its application in energy storage[J]. Nano Today, 2021, 37: 101094.
- [4] ZHANG X Q, DONG M F, XIONG Y L, et al. Aqueous rechargeable Li^+/Na^+ hybrid ion battery with high energy density and long cycle life[J]. Small, 2020, 16(41): 2003585.
- [5] 程肆灵, 骆微, 郑坤雄, 等. 高稳定性微球结构硫化钒负极材料的合成与储钠性能[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(1): 2-8.
CHENG Siling, LUO Wei, ZHENG Kunxiong, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(1): 2-8.
- [6] SLATER M D, KIM D, LEE E, et al. Sodium-ion batteries[J]. Adv

- Funct Mater, 2013, 23(8): 947–958.
- [7] KIM H, KIM J C, BIANCHINI M, et al. Recent progress and perspective in electrode materials for K-ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(9): 1702384.
- [8] DOE R E, HAN R, HWANG J, et al. Novel, electrolyte solutions comprising fully inorganic salts with high anodic stability for rechargeable magnesium batteries[J]. Chem Commun, 2014, 50(2): 243–245.
- [9] AURBACH D, LU Z, SCHECHTER A, et al. Prototype systems for rechargeable magnesium batteries[J]. Nature, 2000, 407(6805): 724–727.
- [10] XIE Y, DALL'AGNESE Y, NAGUIB M, et al. Prediction and characterization of MXene nanosheet anodes for non-lithium-ion batteries[J]. ACS Nano, 2014, 8(9): 9606–9615.
- [11] XU T J, WANG Y H, XIONG Z, et al. A rising 2D star: Novel MBenes with excellent performance in energy conversion and storage[J]. Nanomicro Lett, 2022, 15(1): 6.
- [12] LIU H L, CAI Y M, GUO Z D, et al. Two-dimensional V₂N MXene monolayer as a high-capacity anode material for lithium-ion batteries and beyond: First-principles calculations[J]. ACS Omega, 2022, 7(21): 17756–17764.
- [13] WANG D, YU J, YIN X B, et al. A customized strategy to design intercalation-type Li-free cathodes for all-solid-state batteries[J]. Natl Sci Rev, 2023, 10(3): 183–196.
- [14] YU J, WANG D, WANG G X, et al. Breaking the electronic conductivity bottleneck of manganese oxide family for high-power fluorinated graphite composite cathode by ligand-field high-dimensional constraining strategy[J]. Adv Mater, 2023, 35(8): 2209210.
- [15] HOANG HUY V P, AHN Y N, HUR J. Recent advances in transition metal dichalcogenide cathode materials for aqueous rechargeable multivalent metal-ion batteries[J]. Nanomaterials, 2021, 11(6): 1517.
- [16] LI N, FAN J. Computational insights into modulating the performance of MXene based electrode materials for rechargeable batteries[J]. Nanotechnology, 2021, 32(25): 252001.
- [17] VAHIDMOHAMMADI A, ROSEN J, GOGOTSI Y. The world of two-dimensional carbides and nitrides (MXenes)[J]. Science, 2021, 372(6547): eabf1581.
- [18] LUKATSKAYA M R, MASHTALIR O, REN C E, et al. Cation intercalation and high volumetric capacitance of two-dimensional titanium carbide[J]. Science, 2013, 341(6153): 1502–1505.
- [19] 朱宏伟, 王敏. 二维材料: 结构、制备与性能[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(8): 1043–1053.
ZHU Hongwei, WANG Min. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(8): 1043–1053.
- [20] BONACCORSO F, COLOMBO L, YU G H, et al. 2D materials. Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage[J]. Science, 2015, 347(6217): 1246501.
- [21] WANG Z Q, WANG D, ZOU Z Y, et al. Efficient potential-tuning strategy through p-type doping for designing cathodes with ultrahigh energy density[J]. Natl Sci Rev, 2020, 7(11): 1768–1775.
- [22] WANG D, JIAO Y, SHI W, et al. Fundamentals and advances of ligand field theory in understanding structure-electrochemical property relationship of intercalation-type electrode materials for rechargeable batteries[J]. Prog Mater Sci, 2023, 133: 101055.
- [23] GUO Z L, ZHOU J, SUN Z M. New two-dimensional transition metal borides for Li ion batteries and electrocatalysis[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(45): 23530–23535.
- [24] ZHANG H M, XIANG H M, DAI F Z, et al. First demonstration of possible two-dimensional MBene CrB derived from MAB phase Cr₂AlB₂[J]. J Mater Sci Technol, 2018, 34(11): 2022–2026.
- [25] WANG J J, YE T N, GONG Y T, et al. Discovery of hexagonal ternary phase Ti₂InB₂ and its evolution to layered boride TiB[J]. Nat Commun, 2019, 10(1): 2284.
- [26] ZHOU J, PALISAITIS J, HALIM J, et al. Boridene: Two-dimensional Mo_{4/3}B_{2-x} with ordered metal vacancies obtained by chemical exfoliation[J]. Science, 2021, 373(6556): 801–805.
- [27] 吴苗苗, 刘佳昊, 王珂欣, 等. 计算机模拟在不同类型离子电池电极材料中的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(7): 1013–1022.
WU Miaomiao, LIU Jiahao, WANG Kexin, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(7): 1013–1022.
- [28] BO T, LIU P F, XU J P, et al. Hexagonal Ti₂B₂ monolayer: A promising anode material offering high rate capability for Li-ion and Na-ion batteries[J]. Phys Chem Chem Phys, 2018, 20(34): 22168–22178.
- [29] GAO S L, HAO J B, ZHANG X H, et al. Two dimension transition metal boride Y₂B₂ as a promising anode in Li-ion and Na-ion batteries[J]. Comput Mater Sci, 2021, 200: 110776.
- [30] XIONG W, FENG X Y, XIAO Y, et al. Fluorine-free prepared two-dimensional molybdenum boride (MBene) as a promising anode for lithium-ion batteries with superior electrochemical performance[J]. Chem Eng J, 2022, 446: 137466.
- [31] LI R Q, LIU Y F, DENG H Q, et al. A first-principles study of MBene as anode material for Mg-ion battery[J]. J Electrochem Energy Convers Storage, 2020, 17(4): 041002.
- [32] BO T, LIU P F, ZHANG J R, et al. Tetragonal and trigonal Mo₂B₂ monolayers: Two new low-dimensional materials for Li-ion and Na-ion batteries[J]. Phys Chem Chem Phys, 2019, 21(9): 5178–5188.
- [33] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. Phys Rev B Condens Matter, 1996, 54(16): 11169–11186.
- [34] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method[J]. Phys Rev B Condens Matter, 1994, 50(24): 17953–17979.
- [35] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Phys Rev Lett, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [36] GRIMME S, ANTONY J, EHRlich S, et al. A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu[J]. J Chem Phys, 2010, 132(15): 154104.
- [37] GRIMME S, EHRlich S, GOERIGK L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory[J]. J Comput Chem, 2011, 32(7): 1456–1465.
- [38] TOGO A, TANAKA I. First principles phonon calculations in materials science[J]. Scr Mater, 2015, 108: 1–5.
- [39] HENKELMAN G, ARNALDSSON A, JÓNSSON H. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density[J]. Comput Mater Sci, 2006, 36(3): 354–360.
- [40] HENKELMAN G, UBERUAGA B P, JÓNSSON H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths[J]. J Chem Phys, 2000, 113(22): 9901–9904.
- [41] BECKE A D, EDGEcombe K E. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems[J]. J Chem, 1990, 92(9): 5397–5403.

- [42] SILVI B, SAVIN A. Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions[J]. *Nature*, 1994, 371(6499): 683–686.
- [43] CHEN H, ZHANG W, TANG X Q, et al. First principles study of P-doped borophene as anode materials for lithium ion batteries[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, 427: 198–205.
- [44] FAN K, YING Y R, LI X Y, et al. Theoretical investigation of V_3C_2 MXene as prospective high-capacity anode material for metal-ion (Li, Na, K, and Ca) batteries[J]. *J Phys Chem C*, 2019, 123(30): 18207–18214.
- [45] ZHANG C, TAN J Y, PAN Y K, et al. Mass production of 2D materials by intermediate-assisted grinding exfoliation[J]. *Natl Sci Rev*, 2020, 7(2): 324–332.
- [46] ZHANG C, LUO Y T, TAN J Y, et al. High-throughput production of cheap mineral-based two-dimensional electrocatalysts for high-current-density hydrogen evolution[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 3724.
- [47] GANESH P, KIM J, PARK C, et al. Binding and diffusion of lithium in graphite: Quantum Monte Carlo benchmarks and validation of van der waals density functional methods[J]. *J Chem Theory Comput*, 2014, 10(12): 5318–5323.
- [48] TANG Q, ZHOU Z, SHEN P W. Are MXenes promising anode materials for Li ion batteries? Computational studies on electronic properties and Li storage capability of Ti_3C_2 and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{F}, \text{OH}$) monolayer[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(40): 16909–16916.
- [49] ER D Q, LI J W, NAGUIB M, et al. Ti_3C_2 MXene as a high capacity electrode material for metal (Li, Na, K, Ca) ion batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(14): 11173–11179.
- [50] LI Y F, WU D H, ZHOU Z, et al. Enhanced Li adsorption and diffusion on MoS_2 zigzag nanoribbons by edge effects: A computational study[J]. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3(16): 2221–2227.
- [51] MORTAZAVI M, WANG C, DENG J K, et al. Ab initio characterization of layered MoS_2 as anode for sodium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2014, 268: 279–286.
- [52] YUAN G H, BO T, QI X A, et al. Monolayer Zr_2B_2 : A promising two-dimensional anode material for Li-ion batteries[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, 480: 448–453.
- [53] WEI F, XU S A, LI J J, et al. Computational investigation of two-dimensional vanadium boride compounds for Na-ion batteries[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(17): 14765–14771.
- [54] MA N G, WANG T R, LI N, et al. New phases of MBenes M_2B ($\text{M}=\text{Sc}, \text{Ti}, \text{and V}$) as high-capacity electrode materials for rechargeable magnesium ion batteries[J]. *Appl Surf Sci*, 2022, 571: 151275.

First Principles Study of Two-Dimensional $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ as a Negative Electrode for Metal-Ion Batteries

CAO Yu^{1,2}, ZHANG Guohui^{1,2}, WANG Changgang^{1,2}, ZHOU Jing^{1,3}, CAI Yongmao⁴, ZHAO Yao⁵

(1. Key Laboratory of Modern Power System Simulation and Control & Renewable Energy Technology, Ministry of Education Northeast Electric Power University, Jilin 132012, China; 2. School of Electrical Engineering Northeast Electric Power University, Jilin 132012, China; 3. School of Chemical Engineering Northeast Electric Power University, Jilin 132012, China; 4. School of Science, Northeast Electric Power University, Jilin 132012, China; 5. China Railway Design Corporation, Tianjin 300308, China)

Extended Abstract

Introduction With the continuous growth in energy storage demands for portable electronic devices, electric vehicles, and grid energy storage, rechargeable metal-ion batteries have found extensive applications in energy supply and storage due to their advantages of low self-discharge, high energy density, and environmental friendliness. One of the essential components of metal-ion batteries is the negative electrode material, and its physical and chemical properties are crucial for battery performance. However, in practical applications, there is still a shortage of high-performance negative electrode materials for metal-ion batteries. Traditional three-dimensional electrode materials suffer from limited storage capacity and less than ideal charge-discharge rates, primarily because of the limited number of lattice vacancies in their structure. This limitation hinders their ability to meet market demands, particularly in scenarios where faster charge-discharge rates are required, such as electric vehicles and grid energy storage. In contrast, two-dimensional materials offer advantages such as a larger specific surface area and enhanced metal ion diffusion, making them suitable for energy storage in batteries. Among two-dimensional materials, the emerging class of two-dimensional transition metal borides (MBenes) exhibits excellent electrical conductivity, structural stability, and high specific capacity. As a result, an increasing amount of research work is considering them as electrode materials for energy storage systems. Compared to traditional experimental research methods, first-principles computational techniques can better assist in designing novel high-performance electrode materials at the atomic and electronic scale. In this paper, we aim to explore the potential of $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ MBene as a negative electrode material for metal-ion batteries using first-principles calculation methods. We systematically investigate its structural stability, electronic structure, and electrochemical properties. The studies suggest that $\text{h-Mo}_2\text{B}_2$ holds promise as a prospective negative electrode material for application in metal-ion batteries.

Methods In this paper the calculations are based on Density Functional Theory (DFT) first-principles methods, implemented using the Vienna Ab initio Simulation Package (VASP). The Projector Augmented Wave (PAW) pseudopotential approach is utilized, with a plane wave cutoff energy of 500 eV. The Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) generalized gradient approximation (GGA) is employed for

the exchange-correlation functional. To account for the interaction between metal cations and 2D materials, van der Waals interactions are considered in the calculations. During the geometric structure optimization, energy and force convergence criteria are set to 10^{-5} eV/atom and 0.01 eV/Å, respectively. The K-point grids used for h-Mo₂B₂ unit cell and $2\times 2\times 1$ supercell calculations are $20\times 20\times 1$ and $5\times 5\times 1$, respectively. A vacuum layer with a thickness of 20 Å is included to eliminate the spurious interaction. Phonon spectra calculations are performed using density functional perturbation theory. Differential charge calculations are employed to study charge redistribution and transfer between adsorbed metal atoms and 2D materials. Bader charge analysis is utilized to assess the amount of charge transfer between the metal ions and the 2D material. The Climbing Image Nudged Elastic Band (CI-NEB) method is used to calculate the migration energy barriers and migration pathways of metal ions on h-Mo₂B₂.

Results and discussion The 2D h-Mo₂B₂ studied in this paper belongs to the $P6/mmm$ space group within the hexagonal crystal system. It comprises three atomic layers stacked in a Mo-B-Mo sequence, with hexagonal B atomic layers situated between the upper and lower Mo atomic planes. To evaluate the dynamical stability of h-Mo₂B₂, phonon spectrum calculations were conducted, and no imaginary frequencies were observed throughout the entire Brillouin zone. This indicates that h-Mo₂B₂ exhibits dynamical stability. The band structure of h-Mo₂B₂ reveals numerous bands crossing the Fermi level, confirming its metallic nature. This exceptional electrical conductivity of h-Mo₂B₂ can significantly enhance the rate performance of electrodes. Adsorption energy is a fundamental criterion for assessing whether a material can be utilized as a negative electrode. The adsorption energies of Li, Na, Mg, and K on the h-Mo₂B₂ surface were calculated, and all exhibited negative values, indicating effective adsorption of all metal atoms on a monolayer of h-Mo₂B₂. Rapid charge-discharge rates are crucial for secondary batteries, and the migration energy barrier of metal ions is a key factor determining the charge-discharge rate. The migration energy barriers for the four metal atoms on the h-Mo₂B₂ surface are ranked as K (7 meV) < Na (10 meV) < Mg (37 meV) < Li (39 meV). The extremely low migration energy barriers suggest that Li, Na, Mg, and K can easily diffuse on h-Mo₂B₂, making it a promising high-rate electrode material. As a negative electrode material for lithium-ion batteries, h-Mo₂B₂ exhibits a theoretical specific capacity of $735\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, significantly surpassing graphite's $372\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. For sodium ion, h-Mo₂B₂ boasts a theoretical specific capacity of $314\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, while for magnesium ion, due to multilayer adsorption and divalent ions carrying more charge, it reaches $1\,506\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, far exceeding the capacity for Li and Na. Theoretical calculations also indicate that h-Mo₂B₂ possesses low average open-circuit voltages of 0.36 V (Li), 0.47 V (Na), and 0.63 V (Mg), all within the 0–1 V range. This lowers the likelihood of dendrite formation in the negative electrode, thereby enhancing the safety and stability of metal-ion batteries. This paper, from a theoretical standpoint, elucidates and confirms the potential of h-Mo₂B₂ as a negative electrode material for rechargeable metal-ion batteries. It paves the way and provides valuable insights for the design of high-performance electrode materials.

Conclusions Based on first-principles calculations, we systematically investigated the physical properties and electrochemical performance of 2D h-Mo₂B₂ MBene. It was found that h-Mo₂B₂ is dynamically stable and exhibits metallic conductivity. The diffusion barriers for metal atoms (M=Li, Na, Mg, K) on h-Mo₂B₂ are remarkably low, all being less than 0.04 eV, indicating that h-Mo₂B₂ can facilitate rapid charge and discharge when employed as a negative electrode material in metal-ion batteries. The theoretical specific capacities of h-Mo₂B₂ for Li, Na, and Mg are 733, 314, and $1\,506\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. Furthermore, the average open-circuit voltages (OCV) for h-Mo₂B₂ with Li, Na, and Mg are calculated to be 0.36, 0.47, and 0.63 V, respectively. All these findings collectively support that 2D h-Mo₂B₂ MBene can serve as a high-performance negative electrode material for lithium, sodium, and magnesium ion batteries.

Keywords first-principles calculation; metal ion battery; negative electrode material; two-dimensional transition metal borides