

钠离子电池石墨烯负极元素掺杂第一性原理研究进展

杨 森, 孙 璐, 牛佳慧

(辽宁工程技术大学材料科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000)

摘 要: 石墨烯导电性能优异, 成为钠离子电池负极材料的研究热点。但纯石墨烯存在低储钠容量、不利于钠离子插层等问题, 限制了其应用, 元素掺杂能够稳定层间结构, 并提高储钠容量。为了研究储钠机理并改善储钠性能, 本文归纳并分析了元素掺杂石墨烯负极材料第一性原理的研究进展, 提出不同元素掺杂对物理性质、电化学性能的影响规律。再从界面反应机制、共掺杂策略、实验室到工业转化三方面阐述了第一性原理应用在钠离子电池石墨烯负极掺杂的研究趋势, 期待研发出性能更优的新型石墨烯掺杂负极材料, 助力新能源环保材料的应用。

关键词: 钠离子电池; 石墨烯掺杂负极材料; 第一性原理; 物理性质; 电化学性能

中图分类号: TQ152 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)05-1860-09

网络出版时间: 2026-04-15



全球能源结构转型背景下, 钠离子电池(SIBs)因其原料丰富、成本低廉及环境友好性, 在大规模储能领域备受关注。据国际能源署预测, 至 2030 年, 钠离子电池在全球储能市场的份额将超过 15%^[1]。负极材料作为 SIBs 的核心组件, 其性能直接决定电池的能量密度和循环寿命。石墨烯凭借其独特的二维结构、超高导电性及化学稳定性, 被视为理想的负极候选材料^[2]。然而, 纯石墨烯的储钠性能受限于其化学惰性、低理论容量及高扩散能垒, 导致放电比容量低和倍率性能差^[3]。

针对上述问题, 研究学者提出了多种解决方案, 其中石墨烯元素掺杂备受关注, 掺入杂原子能够改善碳材料的微观与电子结构, 提升储钠性能^[4, 5]。同时, 第一性原理计算能够从原子和电子层面揭示材料的物理化学特性, 深入理解掺杂石墨烯的电子结构、钠离子吸附和扩散机制, 以及结构稳定性和循环寿命规律, 为开发高性能钠离子电池负极材料提供理论指导和实验依据^[6, 7]。

多数研究侧重于某种元素掺杂, 以提高钠离子电池的电化学性能, 或者讨论石墨烯掺杂材料用作钠离子电池负极材料研究进展^[8, 9]。然而, 缺乏第一性原理对石墨烯掺杂负极材料的综合论述。因此, 本文在归纳近年来基于第一性原理计算钠离子电池

石墨烯负极元素掺杂研究成果, 从钠离子物理性质和电化学性能分析元素掺杂石墨烯钠离子负极材料的反应机制, 并对元素掺杂石墨烯负极材料的研究趋势进行了展望。

1 石墨烯负极元素掺杂第一性原理研究进展

元素掺杂作为一种有效的改性手段, 能够改善石墨烯电子结构和化学活性, 优化其对钠离子的吸附能力, 降低扩散能垒^[10]。本文分析了钠离子电池负极材料中氮、硼、硫、氟和硅掺杂石墨烯的研究进展。其中, 氮掺杂和硼掺杂在提升电化学性能和结构稳定性方面的显著效果, 成为研究最为广泛的领域; 硫掺杂和氟掺杂则在优化扩散动力学和界面反应方面表现出独特优势; 而硅掺杂虽然在吸附能力上有所提升, 但其对结构稳定性的负面影响限制了其研究范围。

1.1 氮掺杂石墨烯

氮掺杂强化了石墨烯的电子导电性与化学活性, 提高了钠离子吸附能力并降低了其扩散能垒, 增进了钠离子迁移率^[11], 提升了放电比容量和循环稳定性。尽管如此, 掺杂后的石墨烯在电子结构和结构稳定性方面仍存在提升空间^[12]。结合第一性原

收稿日期: 2025-07-08。 修订日期: 2025-07-14。

基金项目: 辽宁省教育厅科研项目(JYTMS20230800)。

第一作者: 杨 森(1983—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2025-07-08. Revised date: 2025-07-14.

First author: YANG Sen (1983—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: sanmuziysys@163.com

理计算, 分析掺杂后的平均电压、掺杂位置、吸附能与内聚能, 从而揭示掺杂元素对石墨烯电子结构和电化学性能的影响^[13]。计算能带结构和态密度(DOS)分析掺杂石墨烯的电子特性, 包括其导电性和化学活性的变化^[14]。

Li 等^[15]通过密度泛函理论(DFT)系统研究了氮掺杂石墨烯的储钠机理。研究显示, 氮原子掺杂显著增强了钠离子吸附能力, 表面吸附能为 -1.091 eV 和插层吸附能为 -0.997 eV, 分别比原始石墨烯 -0.35 eV 提升 212%和 185%。电子结构分析表明, 氮掺杂诱导的 N 型半导体特性使费米能级上移 0.8 eV, 并在费米面附近形成新的杂化态 N 2p 与 Na 3s 轨道交叠, 导致钠原子完全电离。通过 DOS 分析进一步证实, 掺杂后体系的带隙完全消失, 提高其电子导电率。动力学性能优化方面, 钠离子表面扩散能垒 0.05 eV 和插层扩散能垒 0.14 eV, 分别比未掺杂体系降低 83%和 53%, 这归因于氮原子修饰的电子通道降低了迁移势垒。结构稳定性分析显示, 吡啶型氮掺杂构型的形成能(-8.790 eV)最低^[16], 且从头算分子动力学模拟(AIMD)表明其晶格畸变率小于

2%, 远优于未掺杂石墨烯(畸变率 $>8\%$), 证实其循环稳定性优势。以 Li 等^[15]的研究作为基础, Shamim 等^[17]通过第一性原理计算不仅验证了 Li 等的发现, 还进一步细化了钠离子在氮掺杂氧化石墨烯(NDGO)上的吸附行为, 优化了对钠离子吸附能力与平均开路电压(OCV)之间关系的理解, 并改进了对材料电子结构和结构稳定性的分析方法^[18]。NDGO 提升了钠离子电池的循环稳定性和电化学性能^[19, 20]。图 1a~图 1c 为氮掺杂石墨烯的钠离子吸附位点图, 钠离子吸附能随距离环氧化物基团的远近而变化, 远离时吸附能低, 吸附弱。这是因为环氧化物基团增强了钠离子的吸附能力。图 1d 为不同的 NDGO 结构的 OCV 与吸附能对比图, 通过对比发现掺杂后的 OCV 与吸附能呈线性正相关。如图 1e 所示, 随着 OCV 的增加, 钠离子电池放电比容量提高, 表明高 OCV 与高放电比容量成正比。此外, 通过计算掺杂后的内聚能平均为 -8.63 eV, 表示材料具有较高结构稳定性。掺杂后的放电比容量为 $965 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 显著高于传统的石墨负极材料, 表明其具有更高的能量密度, 能够存储更多的钠离子。

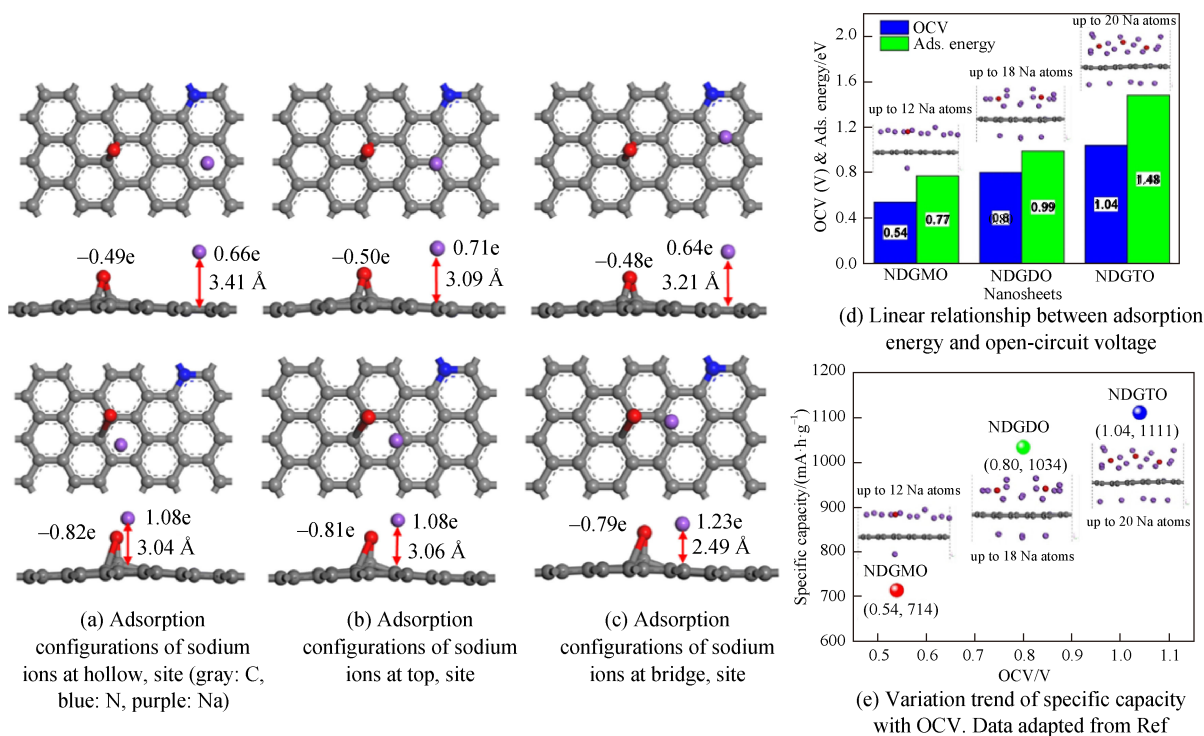


图 1 氮掺杂石墨烯的钠离子吸附位点与性能关系^[15]

Fig. 1 Sodium ion adsorption sites and performance relationships in nitrogen-doped graphene^[15]

1.2 硼掺杂石墨烯(BG)

石墨烯通过引入硼原子提高化学活性, 增加钠离子吸附位点, 降低钠离子在石墨烯中的扩散能

垒, 促进钠离子迁移^[21]。但是, BG 的结构稳定性和循环寿命有待提高, 由于 B-C 键长的变化可能破坏石墨烯的完整性, 影响电池循环稳定性^[22, 23]。

通过第一性原理计算,能够从原子和电子层面揭示材料的化学特性,研究掺杂石墨烯的电化学性能,为钠离子电池负极材料的设计和 optimization 提供理论依据。

Wasalathilake 等^[24]研究了 BG 钠离子电池负极材料,通过引入硼原子改变了石墨烯的电子结构,提高了导电性^[25]。这种电子效应源于硼原子的电子配置为 $2s^2 2p^1$,比碳原子少一个电子。当硼掺杂到石墨烯中时,会形成电子缺陷位点。这种电子缺陷使得石墨烯整体呈现 P 型半导体特性,费米能级向价带移动,提高材料的电子导电性。此外, BG 显示出比纯石墨烯更强的钠吸附能力^[26]。硼原子的引入为钠离子提供了更多的吸附位点,增强了钠离子与石墨烯之间的相互作用。BG 的钠离子吸附能为 -2.51 eV ,增强了钠离子的吸附稳定性^[27]。此外, BG 的钠离子扩散能垒为 0.017 eV ,因此钠离子在 BG 中的迁移更为容易^[28]。硼掺杂后,石墨烯的几何结构变化较小,硼原子与碳原子之间的键长变化不显著,保持了石墨烯的平面结构。这种结构稳定性有助于在钠离子嵌入和脱出过程中减少结构缺陷,从而提高电池的循环寿命。通过投影态密度(PDOS)分析,硼掺杂通过调整电子结构,增强了材料的电子接收能力和化学活性,从而提高了其在钠离子电池中的电化学性能。然而对于材料的实际应用缺少更加全面的理论研究。因此 Razzaghi 等^[29]发现硼掺杂后,费米能级的降低和价带的填充使得材料的带隙减小甚至接近零,从而实现了零带隙的特性,使得材料在电化学反应中能够更快速地进行电子转移,从而提高了材料的电化学活性和反应速率。并且通过计算内聚能发现 BG 的内聚能为 -8.36 eV ,说明具有热力学稳定性。测量 BG 的平均 OCV 为 0.6 V ,处于钠离子电池的合适电压范围内。基于 24 个钠原子的最大吸附量计算出 BG 的理论放电比容量为 $1126\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,进一步证明了其作为钠离子电池负极材料的潜力。

1.3 硫掺杂石墨烯

硫掺杂的石墨烯局部变形和层间距的扩大为钠离子提供了更多的嵌入空间,并增强了化学吸附能力^[30]。然而,硫掺杂石墨烯的层间结构变化及其对钠离子扩散动力学影响方面有待研究^[31]。第一性原理计算能够分析硫掺杂石墨烯的 DOS,揭示离子键和共价键的存在形态,评估硫掺杂石墨烯的理论比容量和钠离子扩散能垒^[32]。

Almarzoge 等^[33]研究表明,硫掺杂石墨烯在电

子结构、钠原子吸附能力及吸附位点方面均优于纯石墨烯。硫掺杂石墨烯的 DOS 显示出离子键和共价键的共存,从而提高了钠原子的吸附能力。尽管 Razzaghi 等^[29]的研究提供了硫掺杂石墨烯在钠离子电池中应用的初步理解,但在深入探讨硫掺杂石墨烯的层间结构变化及其对钠离子扩散动力学影响方面仍有待进一步研究。Meng 等^[34]通过第一性原理计算,对硫掺杂石墨烯的层间结构变化和钠离子的扩散动力学进行了更为详尽的分析。研究发现,硫原子半径大于碳原子,硫掺杂导致石墨烯层产生凸起结构,扩大了石墨烯层间距,为钠离子的插入和脱出提供了更多的空间。硫掺杂石墨烯的吸附能为 -0.08 eV ,表明其对钠离子有一定的吸附能力,但相对较低。由于硫掺杂石墨烯的电子结构和层间距的优化,其理论放电比容量提高为 $303\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。硫掺杂石墨烯的扩散能垒为 0.55 eV ,表明其钠离子扩散能力较好,提高了钠离子的迁移率和电池的充放电性能^[35]。硫掺杂石墨烯能够显著促进钠离子与石墨烯之间的相互作用,增加钠吸附容量,提高钠离子电池的性能^[36]。

1.4 氟掺杂石墨烯(FG)

氟原子电负性较高,能够显著改善石墨烯的电子结构^[37]。氟掺杂石墨烯因其结构畸变和电荷转移现象,能够增强石墨烯对钠离子的吸附能力,同时降低钠离子在石墨烯层中的扩散能垒。然而,氟掺杂石墨烯结构畸变的程度和电荷转移的效率难以控制。第一性原理计算能够分析氟掺杂石墨烯的电子结构和钠离子吸附能量,计算氟掺杂石墨烯中钠离子的扩散能垒。

Wasalathilake 等^[24]通过第一性原理计算,研究了氟掺杂石墨烯的电子结构和钠离子吸附能,氟掺杂石墨烯的钠离子吸附能为 -2.45 eV ,显著增强了石墨烯对钠离子的吸附能力,图 2a 为 FG 吸附 Na 的差分电荷密度图,钠原子在氟掺杂石墨烯上的最稳定吸附位置,氟掺杂导致石墨烯结构畸变,钠原子与石墨烯掺杂时发生电子转移现象,这表明氟掺杂能增强石墨烯对钠离子的吸附^[38]。图 2b 为石墨烯和 FG 的 PDOS,分析掺杂对于电子结构的影响,结果表明 FG 的费米能级移动到价带附近,氟掺杂引入了缺陷态,这些缺陷态在费米能级附近形成了新的电子态,从而改变了石墨烯的能带结构。FG 中,钠的 $3s$ 轨道与氟原子的 $2p$ 轨道之间存在更强的电子相互作用,从而让钠离子在氟掺杂位点附近有更强的吸附能力^[39]。此外,FG 的理论放电比

容量 $308 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 图 2c 显示了钠扩散到 FG 上的最有利吸附位点计算的能垒, FG 的钠离子扩散能垒为 0.045 eV , 低于纯石墨烯的 0.096 eV ,

钠离子的迁移率提高。综上所述, FG 有利于提高钠离子的吸附能力, 并提升钠离子电池的电化学性能。

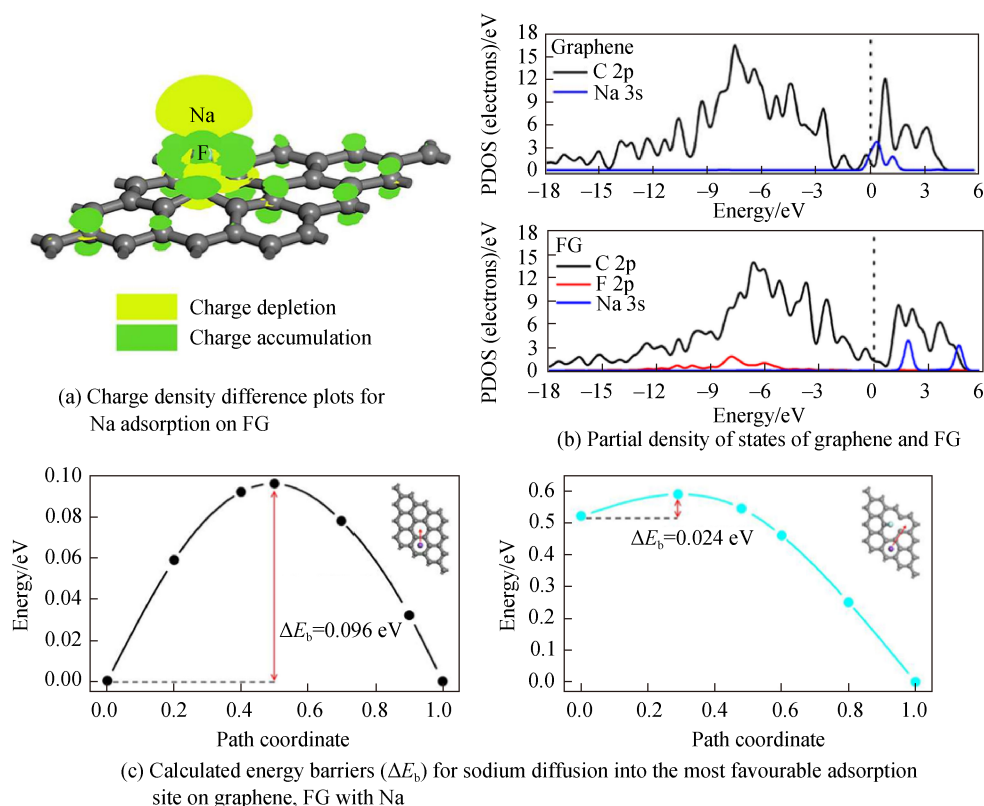


图 2 氟掺杂石墨烯的钠离子吸附与扩散特性分析^[24]

Fig. 2 Analysis of sodium ion adsorption and diffusion characteristics on fluorine-doped graphene^[24]

1.5 硅掺杂石墨烯

硅原子的引入为石墨烯增加了活性位点, 提升了对钠离子的吸附能力, 并且由于层间距的增加, 为钠离子的嵌入和脱嵌提供了更多空间, 从而增加了钠离子电池的能量密度与功率密度^[40]。然而, 硅原子的体积变化会对石墨烯的电子结构和层间相互作用造成影响, 降低结构稳定性^[41]。通过第一性原理计算, 能够深入分析硅掺杂石墨烯的几何结构、电化学性质以及钠离子在硅掺杂石墨烯中的扩散特性, 包括扩散路径和扩散能垒, 以及电子结构和态密度, 提高其作为钠离子电池负极材料的电化学性能和结构稳定性^[42, 43]。

Yadav 等^[44]基于范德华校正的 DFT 方法, 研究表明二维单层硅石墨烯(SiC_7)具有类似石墨烯的平面六边形结构, 但因硅原子的引入而发生微小畸变。这种结构不仅保持了石墨烯的高比表面积优势, 还通过硅原子的分布改变了电子性质。硅掺杂石墨烯的钠离子吸附能为 -1.01 eV , 表明钠离子在 SiC_7 表

面的吸附是一个自发且稳定的过程。此外, SiC_7 的 OCV 为 0.84 V , 所以 SiC_7 能够在合适的电压区间内有效地存储和释放钠离子, 从而确保电池的高效运行和能量转换效率。 SiC_7 的放电比容量高达 $696 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 能够存储更多的电能, 提升电池的能量密度。 SiC_7 的带隙为 0.76 eV , 使 SiC_7 在未掺杂钠离子时具有一定的绝缘性, 但在钠离子吸附后, 其电子结构发生变化, 引入了费米能级附近的新的态密度, 从而提高了导电性。通过声子色散谱计算验证 SiC_7 单层的所有振动频率均为正值, 具有良好的动态稳定性。从头算分子动力学模拟在 400 K 下保持结构完整, 进一步证明其在高温下的热稳定性^[45]。通过过渡态计算(Nudged elastic band)方法研究了钠离子在 SiC_7 单层上的扩散路径和扩散能垒, 然而, 硅掺杂石墨烯的钠离子扩散能垒为 0.439 eV , 这一数值高于纯石墨烯, 表明硅掺杂对钠离子扩散性能的提升效果有限, 可能增加扩散阻力^[46]。如图 3 所示, Path B 的扩散能量屏障低于

Path A, 所以 Path B 是钠离子在 SiC₇ 单层上扩散

的更有利路径。

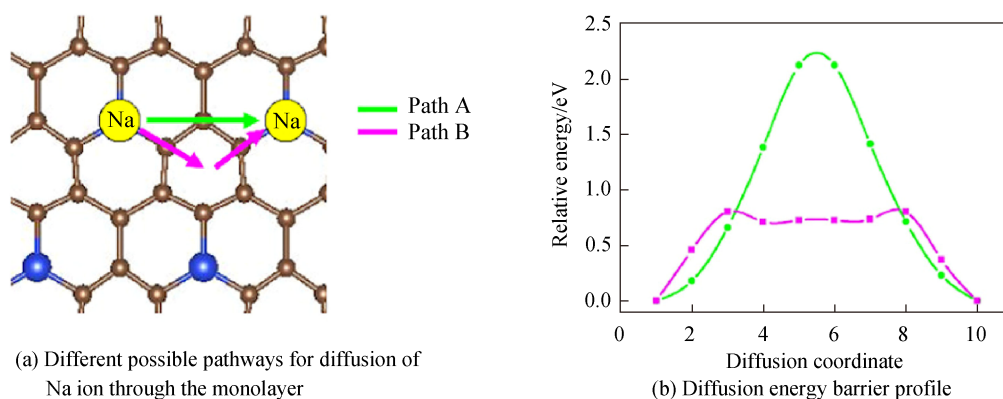


图3 钠离子在 SiC₇ 上的扩散路径与能量势垒分析^[44]

Fig. 3 Analysis of diffusion pathways and energy barriers for sodium ions on SiC₇^[44]

由上述研究结果分析可知,不同主族元素掺杂石墨烯作为钠离子电池负极材料,能够提高储钠性能,主要归因于扩散动力学、界面反应、结构稳定性等方面。这些元素掺杂不仅增强了石墨烯的电化学性能,还为设计和优化钠离子电池负极材料提供了新的途径^[47]。

2 分析与讨论

第一性原理从原子尺度为元素掺杂石墨烯钠离子负极材料提供了理论依据。以电子结构调制、几何结构演变、键合性质变化等机理为基础,综合分析不同掺杂元素对石墨烯的物理性质(吸附能、扩散能垒、导电性、结构稳定性)和电化学性能(放电比容量、循环稳定性)的影响,不同元素掺杂石墨烯的物理性质见表1。

2.1 掺杂对物理性质的调控机制

1) 吸附能力增强主要源于掺杂元素对石墨烯电子结构的变化或引入新的活性位点,并归纳为两类机制。第一类是电子主导型掺杂,包括 N/B/F 掺杂: N 掺杂通过孤对电子与高电负性强烈吸引钠离子, DOS 分析证实其 N 2p 轨道与 Na 3s 轨道在费米

能级附近杂化,形成强化学键。B 掺杂中晶格空穴强烈捕获 Na⁺的价电子,引发极强的化学吸附。F 掺杂发生剧烈电荷转移构建强吸附位点, PDOS 分析显示 F 2p 与 Na 3s 轨道在费米能级附近强杂化。第二类是几何主导型掺杂,包括 S/Si 掺杂: Si 掺杂借 Si—C 键极性引入潜在 Na⁺吸附位点,但结构畸变制约其稳定性。S 掺杂虽引入缺陷与电荷分布变化,但因键合方式局限和局部扭曲,吸附位点强度较弱;其储钠能力提升主要依赖层间距扩大提供的物理空间,而非强化学键合。

2) 扩散能垒的升降主要受电荷环境和几何结构影响。N、B、F 掺杂通过优化电荷分布(N/B 形成电子富集或缺电子区, F 引发局域电荷重排),为 Na⁺迁移提供了更平滑的势能面或低能垒通道,显著降低扩散能垒(B 掺杂低至 0.017 eV)。S 掺杂则主要依靠扩大层间距提供更大的物理空间,虽降低扩散能垒,但效果不及电荷优化型掺杂。相反, Si 掺杂原子太大导致结构扭曲变形,在 Na⁺迁移路径上制造了“高坡”(扩散能垒高达 0.439 eV),不利于 Na⁺迁移。

表1 不同元素掺杂石墨烯的物理性质

Table 1 Physical properties of different elements doped graphene

Dopa-nt	Adsorp-tion energy/eV	Diffu-sion barrier/eV	Band gap	Cohes-ion energy/eV	Open-circuit voltage/eV	Reference
N	-1.091	0.140	Zero band gap	-8.63	0.79	[15]
B	-2.510	0.017	Zero band gap	-8.36	0.60	[24]
S	-0.080	0.550	Narrow bandgap	-7.00	0.50	[34]
F	-2.450	0.045	Zero band gap	-7.50	0.55	[24]
Si	-1.010	0.439	Narrow bandgap	-6.50	0.84	[45]

3) 不同掺杂显著影响石墨烯的导电性, 核心在于其对带隙的调控: N、B、F 掺杂均能有效消除石墨烯的带隙, 成为零带隙, 使其呈现金属或准金属特性, 从而具备优异的导电性。具体表现为: N 掺杂引入额外电子, 使费米能级上移; B 掺杂引入空穴, 使费米能级下移; F 掺杂虽引入局域态, 但在费米能级附近仍有高态密度。S 掺杂则会打开一个窄带隙, 使其转变为窄带隙半导体, 导电性中等, 低于 N、B、F 掺杂。Si 掺杂具有较大的本征带隙 (0.76 eV), 在未吸附 Na^+ 时导电性最弱, 吸附后虽有所改善, 但仍逊于其他元素掺杂。

4) 结构稳定性主要由掺杂原子与碳原子的尺寸匹配度和键合强度决定, 体现为内聚能的大小。尺寸匹配度是首要因素, 当掺杂原子半径与碳原子相近时 (如 N、B), 晶格畸变最小, 内聚能最高, 结构最为稳定。反之, 掺杂原子半径显著大于碳原子 (如 S、F、Si) 会引入局部晶格应力, 导致不同程度的几何畸变 (如凸起、扭曲), 从而降低内聚能和稳定性。其中硅原子半径最大, 结构畸变最严重。键合强度是另一关键因素, N、B 掺杂形成的 C—N 键、C—B 键长度与 C—C 键接近且强度高, 有助于维持石墨烯的 sp^2 平面网络 and 整体结构完整性。氟原子则因其极高的电负性, 引发强烈的电荷转移和局部的 sp^3 杂化, 破坏 sp^2 共轭网络的连续性, 产生显著畸变, 削弱键合强度和稳定性。Si 掺杂形成的 Si—C 键不仅长度显著增加, 其键合性质也不同于 C—C 键, 进一步加剧了结构的不稳定性。

2.2 掺杂对电化学性能的影响机制

第一性原理计算能够揭示掺杂石墨烯负极的放电比容量和循环稳定性这 2 个电化学性能, 主要由以下 4 个相互关联的基础物理性质及其内在作用机制所决定。这些机制在不同掺杂元素体系 (N、B、S、F、Si) 中普遍存在, 是理解性能差异的共性基础, 不同元素掺杂石墨烯的电化学性能见表 2。

表 2 不同元素掺杂石墨烯的电化学性能

Table 2 Electrochemical properties of different elements doped graphene

Dopant	Discharge specific capacity/($\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)	Capacity retention after 100 cycles/%	Reference
N	965	82.00	[15]
B	1126	80.00	[24]
S	303	99.85	[34]
F	308	70.00	[24]
Si	696	80.00	[45]

1) 吸附能力是放电比容量的基石。强吸附能力 (吸附能负值大) 是获得高比容量的首要前提。它决定了材料表面/内部能稳定容纳 Na^+ 的数量上限 (理论容量)。所有成功的掺杂策略 (N、B、F、Si) 都显著增强了吸附能。

2) 扩散能垒是放电比容量和倍率性能的关键。低扩散能垒是实现高放电比容量 (特别是高倍率下) 和良好倍率性能的核心动力学保障。它决定了 Na^+ 能否快速、深入地嵌入材料内部, 充分利用其吸附位点。

3) 结构稳定性 (内聚能) 是循环稳定性的根基。高结构稳定性 (高内聚能负值) 是维持长循环寿命的根本。它确保材料在反复 Na^+ 嵌入/脱出带来的体积变化和应力下, 能保持结构完整性, 避免粉化、剥落或不可逆相变, 导致容量衰减。

4) 电子导电性 (带隙) 是电化学性能的决定因素: 优异的电子导电性 (零/窄带隙) 是高效电化学反应的必要条件。它确保电子在电极内快速传输, 减少极化, 提高库仑效率、放电比容量, 具备良好的倍率性能。

3 结论与展望

3.1 结论

本文基于第一性原理全面探讨了钠离子电池领域中石墨烯元素掺杂作为电极材料的研究进展, 探讨了掺杂石墨烯负极材料的物理性质、电化学性能, 得到了以下结论:

1) 通过第一性原理计算, 揭示了不同主族元素掺杂对石墨烯物理性质的差异化影响机制。氮掺杂和硼掺杂通过改变石墨烯的电子结构, 显著提升了钠离子吸附能力和扩散性能, 同时保持了良好的结构稳定性, 表现出优异的综合性能。硫掺杂通过扩大层间距优化了扩散动力学, 但吸附能力和循环稳定性有待提高。氟掺杂则通过电荷转移机制增强了吸附能力, 但结构稳定性较低。硅掺杂虽然提高了开路电压, 但其体积效应导致扩散性能和结构稳定性下降。

2) 通过电化学性能可以得到, 氮掺杂石墨烯在放电比容量和循环保持率方面表现均衡, 适合作为高性能钠离子电池负极材料; BG 虽放电比容量最高, 但循环保持率较低, 适用于高能量密度需求场景; 硫掺杂石墨烯循环稳定性最佳, 但放电比容量较低, 适合对循环寿命要求极高的应用。而氟掺杂和硅掺杂石墨烯的电化学性能仍需优化, 其

中氟掺杂石墨烯的放电比容量和循环保持率较低,限制了其应用潜力;硅掺杂石墨烯的体积效应导致扩散性能和结构稳定性下降,需进一步研究掺杂浓度和结构优化。

3.2 展望

1) 利用第一性原理计算深入探讨掺杂石墨烯与电解液之间的相互作用,预测 SEI 膜的组成和结构。通过模拟 SEI 膜的形成过程,设计出更稳定的 SEI 膜,减少电解液分解,提高电池的循环稳定性和安全性。

2) 随着对掺杂石墨烯负极材料的研究不断深入,可以探索新的掺杂元素和共掺杂策略,以获得更大吸附能力、更低扩散能垒和更优结构稳定性的石墨烯掺杂钠离子电池负极材料。利用第一性原理计算预测新型掺杂元素的电化学性能,优化掺杂浓度和结构,提高电子导电性和离子扩散性,实现钠离子电池性能的提升。

3) 钠离子电池石墨烯负极材料的元素掺杂研究与大数据应用紧密结合,通过收集和分析大量的实验数据和计算结果来识别和预测掺杂元素对石墨烯负极材料性能的影响。这种方法有可能提高从实验室到工业规模生产的转化效率,降低成本,并加速钠离子电池技术的商业化进程,为新能源环保材料的研发与应用提供强有力的支持。

参考文献:

- [1] WANISON R, SYAHPUTRA W N H, KAMMUANG-LUE N, et al. Engineering aspects of sodium-ion battery: An alternative energy device for Lithium-ion batteries[J]. J Energy Storage, 2024, 100: 113497.
- [2] SU J C, LI W K, DUAN T F, et al. Graphene/antimonene/graphene heterostructure: A potential anode for sodium-ion batteries[J]. Carbon, 2019, 153: 767–775.
- [3] MUKHERJEE S, KAVALSKY L, CHATTOPADHYAY K, et al. Dramatic improvement in the performance of graphene as Li/Na battery anodes with suitable electrolytic solvents[J]. Carbon, 2020, 161: 570–576.
- [4] 谢金明, 庄容, 杜宇轩, 等. 硫掺杂炭材料在钠离子电池负极中的研究进展[J]. 新型炭材料(中英文), 2023, 38(2): 305–316.
XIE Jinming, ZHUANG Rong, DU Yuxuan, et al. New Carbon Mater, 2023, 38(2): 305–316.
- [5] CHENG A, ZHANG H Y, ZHONG W H, et al. Few-layer MoS₂ embedded in N-doped carbon fibers with interconnected macropores for ultrafast sodium storage[J]. Carbon, 2020, 168: 691–700.
- [6] 杨森, 郑康, 赵宁. 第一性原理计算在锂离子电池硅碳负极材料中的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2025, 53(1): 148–160.
YANG Sen, ZHENG Kang, ZHAO Ning. J Chin Ceram Soc, 2025, 53(1): 148–160.
- [7] Syed Ali Riza, 旭日干, 刘琦, 等. 钠离子电池负极材料综述[J]. 新型炭材料(中英文), 2024, 39(5): 743–769.
- [8] RIZA S A, XU Rigan, LIU Qi, et al. New Carbon Mater, 2024, 39(5): 743–769.
- [9] WANG S H, ZHU Y Y, SUN X J, et al. N, S Co-doped modified graphene/Fe₂O₃ composites synthesized via microwave-assisted method for Na-ion batteries[J]. Inorg Chem Commun, 2020, 121: 108188.
- [10] 朱鑫鑫, 丁益宏, 王鹏, 等. 钠离子电池负极材料的研究进展[J]. 辽宁化工, 2024, 53(2): 244–249.
ZHU Xinxin, DING Yihong, WANG Peng, et al. Liaoning Chem Ind, 2024, 53(2): 244–249.
- [11] NASROLLAHPOUR M, VAFABEE M, HOSSEINI M R, et al. Ab initio study of sodium diffusion and adsorption on boron-doped graphyne as promising anode material in sodium-ion batteries[J]. Phys Chem Chem Phys, 2018, 20(47): 29889–29895.
- [12] 姚利花. 氮掺杂的石墨烯作为钠离子电池负极材料的第一性原理研究[J]. 原子与分子物理学报, 2019, 36(2): 319–324.
YAO Lihua. J At Mol Phys, 2019, 36(2): 319–324.
- [13] DONG X Y, XING Z, ZHENG G J, et al. MoS₂/N-doped graphene aerogels composite anode for high performance sodium/potassium ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2020, 339: 135932.
- [14] NING X M, ZHOU X S, LUO J, et al. Ion-assisted construction of Sb/N-doped graphene as an anode for Li/Na ion batteries[J]. Nanotechnology, 2020, 31(9): 095404.
- [15] VU NHAT P, DUY N V A, TRAN T N, et al. Optoelectronic properties of nitrogen-doped hexagonal graphene quantum dots: A first-principles study[J]. ACS Omega, 2024, 9(18): 20056–20065.
- [16] LI S N, ZHAO J M, LI L L, et al. Sodium adsorption and intercalation in bilayer graphene doped with B, N, Si and P: A first-principles study[J]. Journal Elec Materi, 2020, 49(11): 6336–6347.
- [17] HOU T Y, YUE S Y, SUN X H, et al. Nitrogen-Doped graphene coated FeS₂ microsphere composite as high-performance anode materials for sodium-ion batteries enhanced by the chemical and structural synergistic effect[J]. Appl Surf Sci, 2020, 505: 144633.
- [18] SHAMIM S U D, HOSSAIN M K, HASAN S M, et al. Understanding Na-ion adsorption in nitrogen doped graphene oxide anode for rechargeable sodium ion batteries[J]. Appl Surf Sci, 2022, 579: 152147.
- [19] SU J C, XIAO B, JIA Z H. A first principle study of black phosphorene/N-doped graphene heterostructure: Electronic, mechanical and interface properties[J]. Appl Surf Sci, 2020, 528: 146962.
- [20] DING H, ZHANG X. Sodium intercalation in nitrogen-doped graphene-based anode: A first-principles study[J]. Crystals, 2023, 13(7): 1011.
- [21] ISLAM M S, FAISAL S N, TONG L Y, et al. N-doped reduced graphene oxide (rGO) wrapped carbon microfibers as binder-free electrodes for flexible fibre supercapacitors and sodium-ion batteries[J]. J Energy Storage, 2021, 37: 102453.
- [22] NAZNEEN F, TANWEE N Z, SHAHED N A, et al. Ab initio study of P-doped borocarbonitride nanosheet as anode material for Li-ion and Na-ion batteries[J]. Mater Today Commun., 2020, 25: 101409.
- [23] DAI Z H, WANG G R, ZHENG Z Y, et al. Mechanical responses of boron-doped monolayer graphene[J]. Carbon, 2019, 147: 594–601.
- [24] BLEU Y, BOURQUARD F, BARNIER V, et al. Boron-doped graphene synthesis by pulsed laser co-deposition of carbon and boron[J]. Appl Surf Sci, 2020, 513: 145843.
- [25] WASALATHILAKE K C, AYOKO G A, YAN C. Effects of heteroatom doping on the performance of graphene in sodium-ion batteries: A density functional theory investigation[J]. Carbon, 2018, 140: 276–285.
- [26] BLEU Y, BOURQUARD F, FARRE C, et al. Boron doped graphene

- synthesis using pulsed laser deposition and its electrochemical characterization[J]. *Diam Relat Mater*, 2021, 115: 108382.
- [26] GHAREHZADEH SHIRAZI S, NASROLLAHPOUR M, VAFABE M. Investigation of boron-doped graphdiyne as a promising anode material for sodium-ion batteries: A computational study[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(17): 10034–10041.
- [27] SAADH M J, BRAVO V, NOVAY E G Z, et al. A DFT study on the application of B, N, and BN-doped phagraphene in Na-ion batteries[J]. *Diam Relat Mater*, 2024, 141: 110645.
- [28] 李梦娟. 第一性原理研究石墨烯及 B 掺杂石墨烯在钠离子电池中的应用[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2020.
- LI Mengjuan. First principles study of graphene and B-doped graphene in application of sodium ion batteries[D]. Xi'an: Xidian University, 2020.
- [29] RAZZAGHI S, VAFABE M, NASROLLAHPOUR M, et al. Exploring the capability of B/P-doped graphenylene as promising anode material for sodium storage: A computational approach[J]. *Diam Relat Mater*, 2025, 152: 111977.
- [30] XIE J M, ZHUANG R, DU Y X, et al. Advances in sulfur-doped carbon materials for use as anodes in sodium-ion batteries[J]. *New Carbon Mater*, 2023, 38(2): 305–316.
- [31] LI J B, DING Z B, LI J L, et al. Synergistic coupling of $\text{NiS}_{1.03}$ nanoparticle with S-doped reduced graphene oxide for enhanced lithium and sodium storage[J]. *Chem Eng J*, 2021, 407: 127199.
- [32] SUN M J, HAN X L, CHEN S G. $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ nanoparticles embedded in 2D sulfur-doped graphene sheets as high-performance anode materials for sodium energy storage[J]. *Electrochim Acta*, 2018, 289: 131–138.
- [33] ALMARZOGUE M M, GENCTEN M, OZSIN G. Production of sulphur-doped graphene oxide as an anode material for Na-ion batteries[J]. *ECS J SOLID STATE SC*, 2024, 13(7): 071001.
- [34] MENG Q Q, PAN L P, ZHANG C, et al. DFT study of N, S Co-doped graphene anodes for Na-ion storage and diffusion[J]. *New J Chem*, 2022, 46(29): 13866–13873.
- [35] JIN S B, SUN X H, CAI S, et al. SnS_2 quantum dots uniformly anchored on dispersed S-doped graphene as high-rate anodes for sodium-ion batteries[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(10): 14416–14424.
- [36] ALVIN S, YOON D, CHANDRA C, et al. Revealing sodium ion storage mechanism in hard carbon[J]. *Carbon*, 2019, 145: 67–81.
- [37] ZHU B S, ZHAI S X. Facile design and superior electrochemical performance of fluorine doped graphene slice for supercapacitor electrodes[J]. *Mater Lett*, 2024, 371: 136873.
- [38] GHORBANNEJAD B, MAHJOUR A, DALIR N. Development and application of fluorine doped bismuth vanadate reduced graphene oxide Nafion composite electrode as an electrochemical sensor for 4-chlorophenol[J]. *Sci Rep*, 2023, 13: 21912.
- [39] GUO J H, ZHANG J G, ZHAO H Q, et al. Fluorine-doped graphene with an outstanding electrocatalytic performance for efficient oxygen reduction reaction in alkaline solution[J]. *R Soc Open Sci*, 2018, 5(10): 180925.
- [40] LIU H L, YANG W, CHE S, et al. Silicon doped graphene as high cycle performance anode for lithium-ion batteries[J]. *Carbon*, 2022, 196: 633–638.
- [41] LI X, LI K, YUAN M, et al. Graphene-doped silicon-carbon materials with multi-interface structures for lithium-ion battery anodes[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2024, 667: 470–477.
- [42] WANG H W, WU M S, LEI X L, et al. Siligraphene as a promising anode material for lithium-ion batteries predicted from first-principles calculations[J]. *Nano Energy*, 2018, 49: 67–76.
- [43] YADAV N, DHILIP KUMAR T J. Si doped T-graphene: A 2D lattice as an anode electrode in Na ion secondary batteries[J]. *New J Chem*, 2022, 46(20): 9718–9726.
- [44] YADAV N, CHAKRABORTY B, DHILIP KUMAR T J. First-principles design and investigation of siligraphene as a potential anode material for Na-ion batteries[J]. *J Phys Chem C*, 2020, 124(21): 11293–11300.
- [45] GAO F, GAO S W. Thermodynamic stability of magnetic states of monovacancy in graphene revealed by *ab initio* molecular dynamics simulations[J]. *Sci Rep*, 2019, 9: 751.
- [46] REN H L, SU Y, ZHAO S, et al. N and B co-doping to enhance Li adsorption and diffusion properties on silicene/graphene heterostructures: Insights from density functional theory[J]. *Mater Sci Semicond Process*, 2025, 186: 109041.
- [47] 张庆印, 刘小露. 钠离子电池用石墨烯掺杂多孔材料的电化学性能[J]. *天津工业大学学报*, 2023, 42(5): 36–42.
- ZHANG Qingyin, LIU Xiaolu. J *Tiangong Univ*, 2023, 42(5): 36–42.

作者贡献声明:

杨 森: 提出研究方向、设计论文框架、撰写论文、修订论文
孙 璐: 绘制图表、参与数据分析与论文撰写
牛佳慧: 实验测试、参与数据分析

First-Principles Study on Element Doping of Graphene Anode for Sodium-Ion Batteries

YANG Sen, SUN Lu, NIU Jiahui

(College of Material Science and Engineering, Liaoning Technical University, FuXin 123000, Liaoning, China)

Extended Abstract

Graphene has excellent electrical conductivity and becomes a research hotspot of anode materials for sodium ion batteries. However, pure graphene has a low sodium storage capacity and is not conducive to sodium ion intercalation, which limits its application. Element doping can stabilize the interlayer structure and increase the sodium storage capacity. To study the mechanism of sodium storage and improve the performance of sodium storage, the research progress of the first-principles studies on element-doped graphene anode materials are summarized, and the influence of element doping on the physical properties and electrochemical properties is proposed. Also, the research trend of first-principles application in graphene anode doping of sodium ion batteries is expounded from three aspects, *i.e.*, interface reaction mechanism, co-doping strategy, and laboratory to industrial transformation. It is

expected to develop new graphene doped anode materials with a better performance to help the application of energy and environmental protection materials.

First-principles calculations provide a theoretical basis for elemental doping in graphene-based sodium-ion anode materials in an atomic scale. Based on the mechanisms including electronic structure modulation, geometric structure evolution, and bonding characteristics changes, a comprehensive analysis is conducted on the effect of doping elements on the physical properties (*i.e.*, adsorption energy, diffusion energy barriers, electrical conductivity, structural integrity) and electrochemical performance (*i.e.*, specific capacity, cycling stability) of graphene. The mechanisms by which doping regulates the physical properties include a) enhanced adsorption capability primarily originates from either change in the electronic structure of graphene induced by the dopant or the introduction of new active sites, and b) categorized as electronically dominant doping or geometrically dominant doping, respectively. The increase or decrease in diffusion energy barriers is mainly influenced by the charge environment and geometric structure. Different dopants significantly affect the electrical conductivity of graphene, with the core mechanism lying in their modulation of the band gap. The structural stability is primarily determined by the size compatibility and bonding strength between the dopant atoms and carbon atoms, reflected in the magnitude of the cohesive energy. For the electrochemical performance, the adsorption capability serves as the cornerstone of discharge specific capacity, the diffusion energy barriers are a key factor for both discharge specific capacity and rate capability, the structural stability forms the foundation of cycling stability, and the electronic conductivity (governed by the band gap) is a dominant factor for overall electrochemical performance.

Summary and Prospects This review provides the research progress on a comprehensive, first-principles-based examination in elemental-doped graphene as electrode materials for sodium-ion batteries. It examines the governing mechanisms behind the physical properties and electrochemical performance of doped graphene anode materials. The microscopic physicochemical nature of doped graphene's characteristics is revealed *via* the detailed atomic-scale simulations and analysis.

The first-principles calculations reveal the distinct mechanisms by which different main-group element dopants affect the physical properties of graphene. Nitrogen (N) and boron (B) doping significantly enhance a sodium-ion adsorption capability and a diffusion performance *via* modifying the electronic structure of graphene, while maintaining a good structural integrity, thus exhibiting excellent overall performance. Sulfur (S) doping optimizes diffusion kinetics *via* expanding the interlayer spacing, though its adsorption capability and cycling stability require improvement. Fluorine (F) doping enhances adsorption capability *via* charge transfer mechanisms but suffers from a lower structural stability. Silicon (Si) doping increases the open-circuit voltage, however, its volumetric effect leads to degraded diffusion performance and structural stability.

The electrochemical performance analysis reveals that nitrogen-doped graphene exhibits a balanced performance in terms of specific capacity and capacity retention rate, making it suitable as a high-performance anode material for sodium-ion batteries. Boron-doped graphene achieves the maximum discharge specific capacity, however, its lower capacity retention rate limits its use to scenarios prioritizing a high energy density. Sulfur-doped graphene demonstrates the optimum cycling stability, but its relatively low specific capacity makes it suitable for applications demanding exceptionally long cycle life. Fluorine-doped graphene and silicon-doped graphene require a further performance optimization. Specifically, fluorine-doped graphene suffers from a low specific capacity and a poor capacity retention, limiting its practical viability. Silicon-doped graphene experiences degraded diffusion performance and structural stability due to its volumetric effect, necessitating a further investigation into doping concentration and structural design.

Based on the first-principles calculations, this review delves into the interactions between doped graphene and the electrolyte, predicting the composition and structure of the solid electrolyte interphase (SEI) film. Some strategies are explored to engineer a more stable SEI layer *via* simulating the SEI formation process, thereby suppressing the electrolyte decomposition and enhancing the cycling stability and safety of batteries.

Based on the research on doped graphene anode materials, novel doping elements and co-doping strategies can be explored to develop sodium-ion battery anodes with an enhanced adsorption capacity, a reduced diffusion energy barriers, and a superior structural stability. Leveraging the first-principles calculations to predict electrochemical performance of emerging dopants, we optimize doping concentrations and atomic configurations to improve electronic conductivity and ion diffusivity, thus propelling the performance enhancement of sodium-ion batteries.

The research on elemental doping of graphene anode materials for sodium-ion batteries synergistically integrates big data analytics, leveraging extensive experimental and computational datasets to identify and predict dopant effects on the material performance. This data-driven approach enables an accelerated translation from laboratory prototypes to industrial-scale production, reducing manufacturing costs and expediting the commercialization of sodium-ion battery technologies. Consequently, it establishes a robust support framework for developing eco-friendly energy materials and their sustainable implementation.

Keywords sodium ion battery; graphene doped anode material; first principle; physical properties; electrochemical performance