高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

硅烯-二硫化锡复合材料表面锂/钠原子的吸附及迁移行为

卫诗倩[1,2,3]，李佳妮[1]，邱　梅[1]，李　纤[1]，陈茂霞[1]，
范　强[1,2]，唐　凡[1,2]，范未峰[1,2]，胡　育[1,2]
（1. 乐山师范学院新能源材料与化学学院，乐山 614000；
2. 乐山西部硅材料光伏新能源产业技术研究院，乐山 614000；
3. 材料腐蚀与防护四川省重点实验室，自贡 643000）

摘要　硅烯作为碱金属离子电池负极材料具有一定潜力，然而受到sp^2-sp^3杂化的影响其结构稳定性较差且导电性不佳，难以满足实际应用的要求. 与二硫化锡复合或硼掺杂可以解决上述问题，但目前这两种改性方法对硅烯其它性能的影响尚不清楚，不利于有效设计材料的原子结构. 考虑到碱金属原子吸附及迁移的难易程度是评价负极材料性能的重要因素，本文基于第一性原理研究了硅烯与二硫化锡复合并引入硼元素对锂/钠原子吸附及迁移行为的影响. 根据吸附能可知，锂/钠原子均能够稳定地吸附于材料表面，这归因于二者之间的电荷转移促使了化学键的形成. 然而，在不同基底材料表面上成键情况存在差异，使得锂/钠原子吸附及迁移行为受到影响. 对于硅烯表面，与二硫化锡复合可以增强硅与锂/钠之间的成键作用，导致吸附能和迁移能垒降低，有利于促进锂/钠原子的吸附和迁移；而硼元素的引入虽能够通过新键的形成进一步降低吸附能，但会使迁移能垒升高. 对于二硫化锡表面，两种材料的复合或在其中引入硼元素对锂/钠原子的成键情况影响较小，迁移能垒无明显变化. 以上结果说明硅烯和二硫化锡的复合材料性能最佳，在硅烯表面上锂/钠原子的吸附和迁移更加容易，且二硫化锡面在增强对锂/钠原子吸附作用的同时较好地维持了它们的迁移能力.

关键词　硅烯；二硫化锡；电极材料；碱金属原子吸附；第一性原理
中图分类号　O641；O643.1　　**文献标志码**　A　　doi：10.7503/cjcu20250054

Lithium/Sodium Atoms Adsorption and Migration on Silicene-Tin Disulfide Composite

WEI Shiqian[1,2,3], LI Jiani[1], QIU Mei[1], LI Xian[1], CHEN Maoxia[1],
FAN Qiang[1,2], TANG Fan[1,2], FAN Weifeng[1,2], HU Yu[1,2*]
(*1. School of New Energy Materials and Chemistry, Leshan Normal University, Leshan* 614000, *China*;
2. Leshan West Silicon Materials Photovoltaic New Energy Industry Technology Research Institute, Leshan 614000, *China*;
3. Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan Province, Zigong 643000, *China*)

Abstract　Silicene as a cathode material is promising for alkali metal atomic batteries. However, pure silicene could

收稿日期：2025-02-26. 网络首发日期：2025-04-25.
联系人简介：胡　育，女，博士，教授，主要从事催化及清洁生产工艺方面的研究. E-mail：huyugucas@126.com
基金项目：乐山师范学院博士人才启动项目（批准号：RC202007）、晶硅光伏新能源研究院开放课题项目（批准号：2022CHXK005）、乐山师范学院校级科研重点培育项目（批准号：KYPY2024-0001）、材料腐蚀与防护四川省重点实验室开放基金（批准号：2023CL10）和大学生创新创业训练计划项目（批准号：S202310649201）资助.
Supported by the Leshan Normal University Doctoral Talent Launch Project, China(No.RC202007), the Open Project of Crystal Silicon Photovoltaic New Energy Research Institute, China(No.2022CHXK005), the Leshan Normal University Scientific Research Cultivation Project, China (No.KYPY2024-0001), the Opening Project of Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan Province, China(No.2023CL10) and the Innovation and Entrepreneurship Training Program for College Students, China(No.S202310649201).

hardly meet the requirements of practical applications owing to the poor structure stability and conductivity which are related with the sp^2-sp^3 hybridization. It has been reported that the silicene and tin disulfide recombination and boron doping could solve above problems, but the effects of these two modification methods on other properties of silicene are still unclear, which is not conducive to effectively designing the atomic structure of the material. Considering the difficulty of alkali metal atom adsorption and migration is an important factor in evaluating the performance of negative electrode materials, the effects of the composites of silicene and tin disulfide and further introduction of boron on the adsorption and migration of lithium/sodium atoms were studied in this work based on the first principles. The calculated negative adsorption energies implied that lithium/sodium atoms can be stably adsorbed on the surfaces of different materials. It is attributed to the charge transfers between lithium/sodium atoms and substrates that promotes the formation of chemical bonds. However, these formed chemical bonds were different, which had an effect on the adsorption and migration of lithium/sodium atoms. For the surface of silicene, composite with tin disulfide can enhance the bonding between silicon and lithium/sodium, leading to a decrease in adsorption and migration energy barriers, which is beneficial for promoting the adsorption and migration of lithium/sodium atoms. The introduction of boron was able to further reduce adsorption energy through the formation of new bonds, while the migration energy barrier was undesirably increased. For the surface of tin disulfide, the composite of the two materials or the introduction of boron element had negligible effect on the bonding of lithium/sodium atoms, and there were no significant change in the migration energy barrier. Therefore, the composite material of silicene and tin disulfide was the best. The adsorption and migration of lithium/sodium atoms were easier on the silicene surface, and the tin disulfide surface enhanced the adsorption of lithium/sodium atoms and maintained their migration ability at the same time. It is expected that this work could gain an insight into the effect of different modification methods on the adsorption and migration behavior of alkali metal atoms and provide theoretical basis for designing effective electrode materials.

Keywords Silicene; Tin disulfide; Electrode material; Alkali metal atomic adsorption; First principle

随着能源危机和环境污染的加剧，亟需大力发展新能源来改变传统能源结构. 锂离子电池具有循环寿命长、能量密度高、工作温度范围宽、放电电流大和绿色环保等优点，被广泛应用于电化学储能领域中[1~4]；钠离子电池资源丰富、能量转换效率高、成本低廉、循环寿命长，符合新能源电池领域高性价比和高安全性等应用要求[5,6]. 近年来，碱金属离子电池电极材料的开发与应用成为储能领域的研究热点，而负极材料作为碱金属离子电池重要组成部分，受到广泛关注.

二维材料因体积变化小、比表面积大、碱金属迁移势垒低等优点，成为新型碱金属离子电池负极材料的首要选择之一[7]. 其中，硅烯作为负极材料具有很大的应用潜力[8]. Song等[9]通过第一性原理计算发现硅烯具有金属性，其导电性优于普通的硅材料. 硅烯的比容量(954 mA·h/g)为石墨(372 mA·h/g)的两倍，迁移能垒为0.23 eV[10]，远远小于普通硅材料的0.58 eV[11]. 由于硅烯的结构与石墨烯相似，可以保持稳定的六边形蜂窝结构，且具有量子自旋霍尔效应和强自旋轨道耦合效应，是一种非常适合储能的材料[12]. Liu等[13]研究表明，硅烯作为锂离子电池的负极材料，在电流为0.1 A/g下可提供721 mA·h/g的高容量. Xu等[14]发现钠离子可以吸附在硅烯的上方和下方，形成稳定的Na_2Si_2结构. 因此，硅烯可作为碱金属离子电池的负极材料被开发应用.

然而，硅烯材料因受到sp^2-sp^3杂化的影响其结构不稳定[15]，且存在导电性不佳的问题，严重限制了其应用. 目前，掺杂是缓解体积膨胀的有效方法之一，且能进一步提高硅烯的循环性能和容量[16]. 研究发现，B掺杂可以使硅晶体间距变宽，有效缓解锂嵌入后体积膨胀的问题. 此外，B嵌入硅晶格后，硅的电导率提高. Yi等[17]通过将氧化硼添加到一氧化硅中发生的热歧化反应制备了B掺杂硅基材料，结果表明，B的引入有效提高了其在高电流密度下的比容量，与未掺杂的硅基材料相比表现出更好的倍率性能. Chen等[18]制备了具有高结晶度的B掺杂多孔硅纳米板，与原有材料相比，材料的电导率大大提高，硅阳极具有优异的循环性能和更高的首次库仑效率. Xie等[19]研究了B掺杂的富硅氧化硅薄膜，发现其电阻率随B原子浓度的增大而显著下降，说明B掺杂能够有效地提高硅的导电性能.

除了B掺杂以外，与其它材料复合也是一种改善负极材料性能的重要方法．由于金属硫化物对锂离子、钠离子及钾离子展现出较高的存储容量，近年来受到广泛关注．其中，二硫化锡以较高的理论容量、优异的反应活性，被认为是具有广阔应用前景的二次电池负极材料[20,21]．但是，二硫化锡在储存碱金属离子的过程中体积变化明显，导致电极循环寿命短及倍率性能差．为了解决上述问题，研究者们尝试将二硫化锡与其它材料进行复合以提高结构稳定性．如Zhang等[22]通过溶剂热法合成了一种由超薄二硫化锡与还原氧化石墨烯组成的层状异质结复合材料，得益于其稳定的层状结构，在0.4 A/g电流密度下循环500次后的可逆比容量仍可达360 mA·h/g，对应容量保持率为75%．Wu等[23]将二硫化锡与MXene结合，实现了两种材料的协同增强，用作负极时在0 ℃下循环125次后可保持120 mA·h/g的可逆容量．Yang等[24]推出了一种具有高能量密度和优异循环稳定性的硅/二硫化锡负极材料，其作为锂离子电池负极时表现出非常优异的性能，在0.5 A/g电流密度下，循环100次后电极材料的放电比容量仍保持在2217 mA·h/g，容量保持率达到65.3%．

综上可知，与B掺杂或与二硫化锡复合对于改善硅烯的材料性能具有积极作用．目前，已制备出具有翘曲结构的单层硅烯，但缺少这两种改性方法对其性能影响的研究．考虑到碱金属离子电池中锂、钠原子的吸附和迁移行为是决定负极材料性能的重要因素，Huang等[25]利用第一性原理方法研究了锂在硅烯上的吸附和迁移行为，发现锂在硅烯上的吸附能明显大于在石墨烯上的，且锂在硅烯上的迁移势垒相对较低，这说明硅烯作为负极材料有利于促进碱金属离子的吸附和迁移．此外，Momeni等[26]基于密度泛函理论研究了锂原子在磷、硼、氮、铝掺杂硅烯上的吸附能和迁移行为，发现掺杂后硅烯对锂的吸附能大于原始硅烯，另外，用氮和磷原子掺杂硅烯有助于提高Li的表面迁移率(迁移势垒分别为0.05和0.11 eV，而纯硅烯为0.18 eV)．然而，目前，硅烯与二硫化锡复合材料表面碱金属原子吸附及迁移行为的研究较少，同时B掺杂的作用也不清晰，这不利于有效优化负极材料的原子结构．因此，本文基于第一性原理研究了硅烯与二硫化锡复合并引入硼元素后负极材料的稳定性，以及这两种改性方法对锂/钠原子吸附及迁移行为的影响，以期为开发高性能碱金属电池负极材料提供理论参考．

1 计算方法

利用从头算模拟软件包Vienna *ab-initio* simulation package(VASP)[27]进行第一性原理计算，平面波函数的截断能设为400 eV．电子间相互作用的交换关联能采用广义梯度近似(Generalized gradient approximation，GGA)[28]下的Perdew-Burke-Ernz-erhof(PBE)[29]交换关联函数形式进行处理．为了获得热力学稳定的原子结构，首先对计算模型进行充分弛豫，在此过程中力的收敛参数值不超过0.50 eV/nm，单个原子的能量收敛标准为1×10^{-4} eV/atom．同时，为了避免相邻层间的相互作用，计算模型在真空层的厚度设为1.5 nm．倒空间网格按Monkhorst-Pack方法以Γ点为中心自动产生K点，布里渊区K网格为2×2×1．考虑到体系中范德瓦尔斯相互作用，使用Grimme的半经验DFT-D2方法[30]进行修正．原子的赝势价电子结构分别为Si原子$3s^23p^2$，B原子$2s^22p^1$，Sn原子$4s^24p^2$，S原子$3s^23p^4$，Na原子$3s^1$，Li原子$2s^1$．本文构建的二硫化锡(001)表面(4×4)超胞中包含16个Sn原子和32个S原子，硅烯(001)表面(4×4)超胞中包含32个Si原子．另外，为了搜索Li/Na原子在材料表面的迁移路径及对应的过渡态，采用了爬坡镜像弹性带(Climbing image nudged elastic band，CI-NEB)方法[31]计算Li/Na原子的迁移能垒．

2 结果与讨论

2.1 热力学稳定性

为了判断硅烯和二硫化锡复合材料的稳定性，构建了硅烯(记作Si)、二硫化锡(记作SnS_2)、硅烯-二硫化锡复合材料(记作Si@SnS_2)的原子结构模型[图1(A)~(C)]．参考前期工作[32]选用Si表面超胞(a=b=1.54 nm)和SnS_2表面超胞(a=b=1.45 nm)的平均晶胞参数(a=b=1.50 nm)构建Si@SnS_2．其失匹度

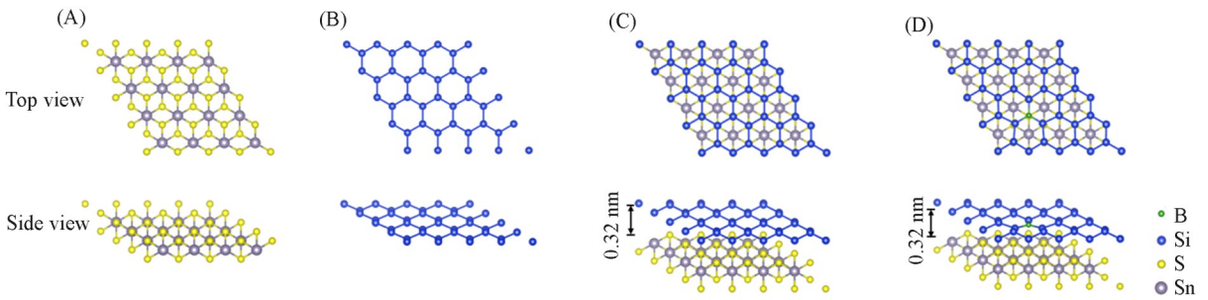


Fig. 1 Structures of SnS_2(A), Si(B), Si@SnS_2(C) and B-doped-Si@SnS_2(D) materials

The unit of distance is in nanometer.

为3.21%，在合理的范围内. 且Yang等[33]合成了Si和SnS_2的复合材料，也说明两种材料存在复合的可能性. 为了进一步验证Si@SnS_2的热力学稳定性，通过下式计算其结合能[34]：

$$E_b=E_A+E_B-E_{A+B} \quad (1)$$

式中：E_A，E_B和E_{A+B}(eV)分别为复合前两种结构体系的能量和复合材料的总能量. E_b值越正材料的稳定性越强. 基于式(1)计算得到Si@SnS_2的结合能为1.32 eV，即代表其能够稳定存在，此时层间距离为0.32 nm. Zaki等[35]通过热蒸发技术将二硫化锡与硅复合，同样印证了该类复合材料的热力学稳定性. 接下来，在Si@SnS_2的Si层中掺杂非金属元素B(记作B-doped-Si@SnS_2)，即保持超胞大小不变，硅烯层结构依然由32个Si原子、16个Sn原子和32个S原子构成，然后用一个B原子替换一个Si原子[图1(D)]，所以借助下式计算形成能(E_f)[36]，以判断系统的稳定性：

$$E_f=E_T-31/32E_{Si}-E_{SnS_2}-E_B \quad (2)$$

式中：E_T(eV)为B-doped-Si@SnS_2体系的总能量；E_{Si}(eV)为Si的能量；E_{SnS_2}(eV)为SnS_2的能量；E_B(eV)为单个B原子的能量. E_f值越负B越容易被掺杂. 通过式(2)计算得到E_f=−0.42 eV，代表能够在Si@SnS_2的Si层中引入B. 此外，还考虑了在Si@SnS_2的SnS_2层中掺杂B原子的情况(原子构型见本文支持信息图S1)，由于利用式(S1)(见本文支持信息)计算其形成能为E_f=6.31 eV，说明B原子更容易引入到Si@SnS_2的Si层中，因此，后续B掺杂的相关计算均基于图1(D)的原子结构进行. 另外，Demoulin等[37]制备了B掺杂的Si纳米晶体，潘涛等[38]合成了硼掺杂微米级硅纳米棒包覆碳(B-Si@C)锂离子电池阳极材料，均证实了B原子能够替换Si原子进行掺杂改性.

2.2 吸附能

通过计算吸附能(E_{ads})，分析不同改性方法对电极材料吸附锂/钠原子性能的影响. 吸附能的计算如下[39]：

$$E_{ads}=E_{total}-E_{sub}-E_{Li/Na} \quad (3)$$

式中：E_{total}(eV)为结构吸附Li原子或Na原子后的总能量；E_{sub}(eV)为基底材料的能量；$E_{Li/Na}$(eV)为单个Li/Na原子的能量. E_{ads}值越负代表吸附越容易发生. 在Si表面考虑到不同吸附位置的影响，分别将Si原子的正上方、两个Si原子中间、3个Si原子中间作为吸附位点，优化后的结构如图S2(A)~(C)(见本支持信息)所示，对应的吸附能分别为−0.17，−0.67和−0.67 eV. 需要说明的是，优化前吸附于两个Si原子中间的Li原子，优化后移动到3个Si原子中间，导致后两者构型相似且吸附能接近，这说明在3个Si原子中间吸附Li原子的结构最稳定，因此，后续讨论选择此结构代表Li原子在Si表面的吸附情况. 用同样的方法确定Na原子在Si表面的热力学最佳吸附构型为3个Si原子中间(图S3，见本文支持信息). 在SnS_2表面同样考虑到不同吸附位置的影响，选择S原子的正上方、两个S原子中间、3个S原子中间作为初始吸附位点，优化后的结构如图S4(A)~(C)(见本支持信息)所示，对应的吸附能分别为−0.42，−1.25和−1.25 eV. 优化前吸附于两个S原子中间的Li原子经优化后移至3个S原子中间，导致后两者构型相似且吸附能接近，因此，后续讨论均选择Li原子在3个S原子中间的吸附构型代表Li原子在SnS_2表面的吸附情况. 通过同样的方法发现，Na原子在SnS_2表面最稳定的吸附构型为3个S原子中间(图S5，见本文支持信息). 基于以上Li/Na原子最稳定的吸附构型，分别在Si@SnS_2的

Si面(记为Si of Si@SnS_2)、SnS_2面(记为SnS_2 of Si@SnS_2)及B-doped-Si@SnS_2的Si面(记为Si of B-doped-Si@SnS_2)、SnS_2面(记为SnS_2 of B-doped-Si@SnS_2)构建对应的吸附构型(图S6和图S7,见本文支持信息).需要说明的是,在B-doped-Si@SnS_2的Si面由于B的引入产生两种可能的吸附位置[图S7(A),(B),(D)和(E)].在含有B的六元环中心,Li和Na原子的吸附能分别为-1.47和-1.48 eV;在不含B的六元环中心,Li和Na原子的吸附能分别为-1.23和-1.32 eV.因此,以Li/Na原子吸附于含有B的六元环中心代表其在B-doped-Si@SnS_2的Si面吸附情况.

为了探究Si与SnS_2复合对Li原子吸附的影响,将Li原子分别在Si、SnS_2面与Si@SnS_2复合材料表面的吸附能进行比较.由表1可知,Li原子吸附于Si表面和Si@SnS_2的Si表面时E_{ads}分别为-0.67和-1.19 eV,即Si与SnS_2复合使得吸附能更负,这有利于促进Li原子在Si表面的吸附.当Li原子在B-doped-Si@SnS_2的Si表面时E_{ads}为-1.47 eV,更负的吸附能说明B掺杂能进一步增强Si面对Li原子的吸附作用.另外,当Li原子吸附于SnS_2表面时E_{ads}为-1.25 eV.将SnS_2与Si复合后,Li原子在SnS_2表面的吸附能为-1.37 eV,意味着两种材料复合可以促进SnS_2对Li的吸附.当Li原子吸附于B-doped-Si@SnS_2的SnS_2表面时E_{ads}为-1.36 eV.这说明B元素的引入对SnS_2表面吸附Li原子的影响较小.

Table 1 Adsorption energies of Li/Na atoms

Substrate material	$E_{ads,Li}$/eV	$E_{ads,Na}$/eV
Si	-0.67	-0.71
SnS_2	-1.25	-1.32
Si of Si@SnS_2	-1.19	-1.24
SnS_2 of Si@SnS_2	-1.37	-1.44
Si of B-doped-Si@SnS_2	-1.47	-1.48
SnS_2 of B-doped-Si@SnS_2	-1.36	-1.45

同样,通过比较吸附能的大小探究了Si@SnS_2复合材料对Na吸附的影响.当Na原子吸附于Si表面、Si@SnS_2的Si表面和B-doped-Si@SnS_2的Si表面时,E_{ads}分别为-0.71,-1.24和-1.48 eV.这说明材料复合和B掺杂均能增强Si面对Na的吸附作用.另外,当Na原子分别吸附于SnS_2表面、Si@SnS_2的SnS_2表面以及B-doped-Si@SnS_2的SnS_2表面时,吸附能分别为-1.32,-1.44和-1.45 eV.意味着两种材料复合能够使Na更容易吸附于SnS_2表面,而B掺杂并未有明显的作用.另外,为了探讨Si@SnS_2不同堆叠方式的影响,计算得到Li/Na位于Si@SnS_2表面的3个S原子中间时,吸附能数值接近且趋势一致(表S1,见本文支持信息),说明图S8(见本文选择支持信息)中的第一种堆叠方式[即图1(C)对应的堆叠方式]得到的计算结果可靠.综上可知,将Si与SnS_2复合能够促进Li/Na在两种材料表面发生吸附,而B元素的引入只能帮助Si提高对原子的吸附作用.另外,相较于Li,每种材料表面Na的吸附能更负.这可能与锂/钠原子核外电子结构的差异有关.钠的最外层电子受到的原子核吸引力较小,更易失去电子与材料表面的原子形成化学键,发生稳定的吸附,导致吸附能更负.

2.3 迁移行为

通过CI-NEB方法搜索过渡态,确定Li/Na原子在材料表面的迁移路径,并计算此过程的能垒(E_a),以判断原子移动的难易程度.由Si表面根据2.2节计算的吸附能可知,Li原子的最佳吸附位点为3个Si原子中间(记为H位),因此将其选作Li原子迁移的始末态位置.此时有两种可能的路径:第一种,H1→H2→H3,即从某3个Si原子中间(记为H1位)到相邻的3个Si原子中间(记为H2位),再到另外相邻的3个Si原子中间(记为H3位),对应E_a为0.33 eV[图2(A)];第二种,H1→T1→T2→H3,即从某3个Si原子中间(同第一种路径中H1位)到某个Si原子顶部(记为T1位),再到相邻Si顶部(记为T2位),最后到另外3个Si原子中间(同第一种路径中H3位),此时E_a=0.54 eV[图2(B)].这说明Li原子在Si表面迁移时,更倾向于在3个Si原子中间移动,而难以直接跨越Si原子.另外,根据图2(A)可知,从H1→H2等价于H2→H3,于是在Si@SnS_2的Si面只研究了H1→H2的过程[图2(C)],计算得到E_a为0.29 eV.这说明两种材料复合有利于降低Li原子在Si表面的迁移能垒.在B-doped-Si@SnS_2的Si面,进一步算得Li的H1→H2迁移路径对应的能垒为0.38 eV[图2(D)].这说明B掺杂会使复合材料Si表面上Li原子的迁移能垒升高.

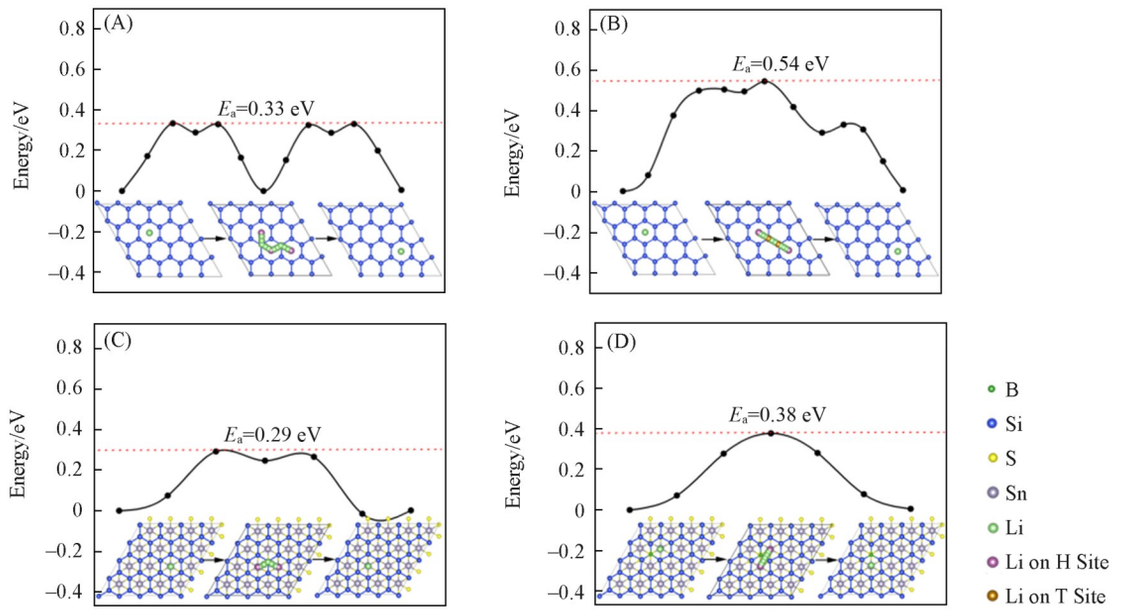


Fig. 2 Migration energy barriers of lithium atoms on the surface of Si(A, B), Si of Si@SnS_2 (C), Si of B-doped-Si@SnS_2(D)

Insets: structures of materials.

对于SnS_2表面同样根据2.2节的结果选取3个S原子中间(记为H位)作为Li原子迁移的始态位置. 此时, 有两种可能的路径: (1) H1→H2→H3→H4, 即不断地在3个S原子中间移动, 计算得到E_a为0.22 eV[图3(A)]; (2) H1→T1→H4, 即从某3个S原子中间(同第一种路径中H1位)翻越S原子顶部(记为T1位)到另外3个S原子中间(同第一种路径中H4位), E_a为0.82 eV[图3(B)]. 这说明Li原子在SnS_2表面迁移时, 更倾向于在3个S原子中间移动, 而难以直接跨越S原子. 为了了解SnS_2与Si复合后对Li原子迁移行为的影响, 考虑到H1→H2, H2→H3, H3→H4 3个过程等价[图3(A)], 在复合材料SnS_2表面只研究了H1→H2的过程, 计算得到E_a为0.22 eV[图3(C)], 此结果相较于复合前无明显变

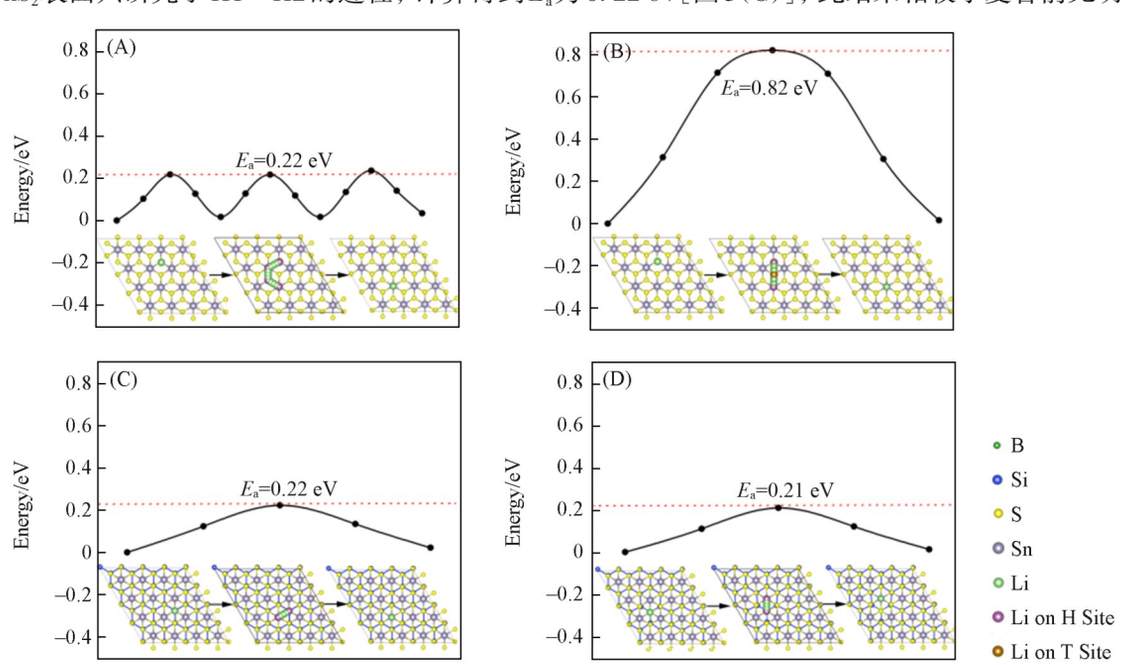


Fig. 3 Migration energy barriers of lithium atoms on the surface of SnS_2(A, B), SnS_2 of Si@SnS_2(C) and SnS_2 of B-doped-Si@SnS_2(D)

Insets: structures of materials.

化. 另外, B掺杂后Li原子在复合材料SnS_2表面以H1→H2路径迁移时, 能垒为0. 21 eV[图3(D)]. 这说明两种材料复合或在复合材料中引入B元素对Li原子在SnS_2表面的迁移行为的影响较小.

接下来讨论Na原子在Si和SnS_2表面的迁移行为. 对于Si表面, 根据2. 2节可知, Na原子的最佳吸附位点同样为3个Si原子中间, 因此, 设计的迁移路径与Li原子相似, 分别为H1→H2→H3[图4(A)]和H1→Si1→Si2→H3[图4(B)]. 前者E_a为0. 22 eV, 较后者(0. 36 eV)更低, 说明Na原子在Si表面迁移时, 更容易在3个Si原子中间移动, 而难以直接跨越Si原子. 为了进一步讨论Si和SnS_2的复合对Na原子迁移行为的影响, 考虑到H1→H2与H2→H3的等效性, 在复合材料Si表面只研究了H1→H2的过程[图4(C)], 计算得到E_a=0. 15 eV, 意味着两种材复合可以有效降低Na原子在Si表面的迁移能垒. 另外, Na原子在B-doped-Si@SnS_2的Si表面从H1 → H2的E_a为0. 18 eV[图4(D)], 说明B掺杂会使复合材料Si表面上Na原子的迁移能垒升高.

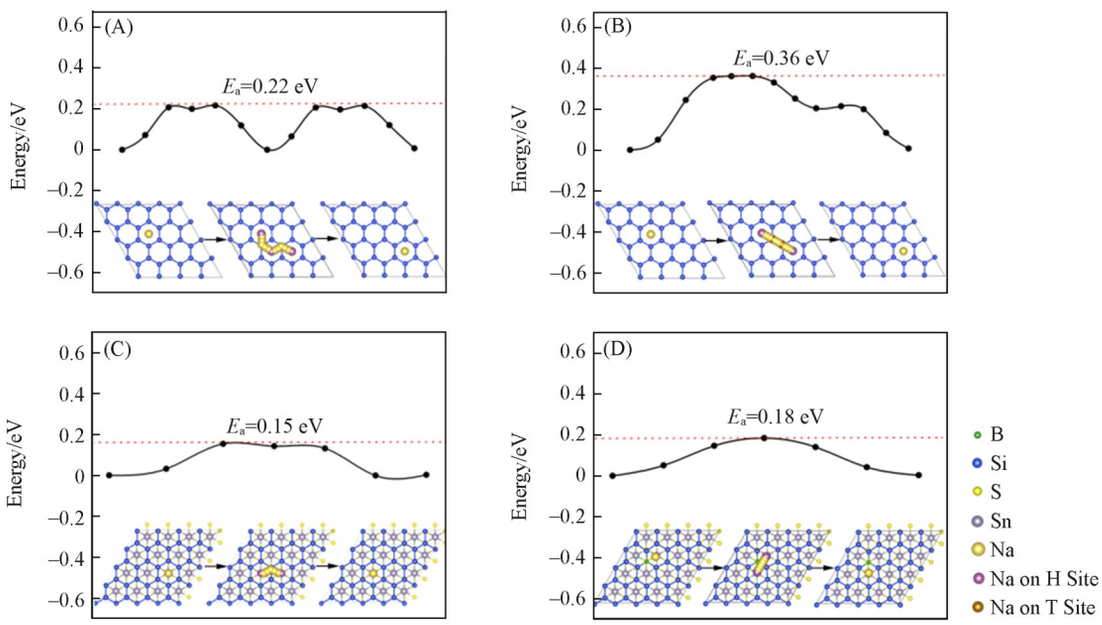


Fig. 4 Migration energy barriers of sodium atoms on the surface of Si(A, B), Si of Si@SnS_2 (C), Si of B-doped-Si@SnS_2(D)

Insets: structures of materials.

对于SnS_2表面同样根据2. 2节的结果设计了与Li原子相似的迁移路径, 分别为H1→H2→H3→H4[图5(A)]和H1→T1→H4[图5(B)]. 前者E_a(0. 15 eV)较后者E_a(0. 60 eV)更低, 说明Na原子在SnS_2表面迁移时, 更倾向于在3个S原子中间移动, 而难以直接跨越S原子. 需要说明的是, 本文直接参考文献[40,41]报道的晶胞参数构建了表面超胞模型, 并未基于优化的晶胞参数构建材料表面模型. 为了避免此差异对计算结果的影响, 基于SnS_2优化的晶胞参数构建了表面超胞模型(a=b=1. 45 nm). Li和Na原子在其表面经H1→H2的E_a分别为0. 22和0. 16 eV(图S9, 见本文支持信息), 与在基于实验晶胞参数直接构建的表面模型上计算结果接近[图5(A)], 说明两种方法构建表面模型对最终计算结果的影响不大, 即本文的计算结果是可靠的. 同时, 考虑到堆叠方式不同可能会对迁移能垒产生影响, 计算了Li/Na在Si@SnS_2的SnS_2面以H1→H2路径迁移发现, 3种堆叠方式对应的迁移能垒接近且趋势一致[图3(C)、图5(C)和图S10(见本文支持信息)], 意味着堆叠方式的影响可以忽略. 随后, 进一步探讨两种材料复合对Na原子迁移行为的影响. 考虑到H1→H2, H2→H3和H3→H4的等价性, 本文只研究了H1→H2过程, 对应的E_a为0. 16 eV[图5(C)]. 另外, B掺杂后Na原子在复合材料SnS_2表面从H1迁移到H2的E_a为0. 15 eV[图5(D)]. 这说明两种材料复合或在复合材料中引入B元素对Na原子在SnS_2表面的迁移行为影响较小. 综上可知, Li/Na原子的迁移路径相似, 分别在Si和SnS_2表面迁移时更容易不断地在3个Si原子或3个S原子中间移动, 而难以跨越材料表面原子; 另外, 两种改性方法对Li/Na原子迁移行为的影响相似, 即材料复合有利于促进原子迁移, 而B掺杂会使原子迁移能垒升高.

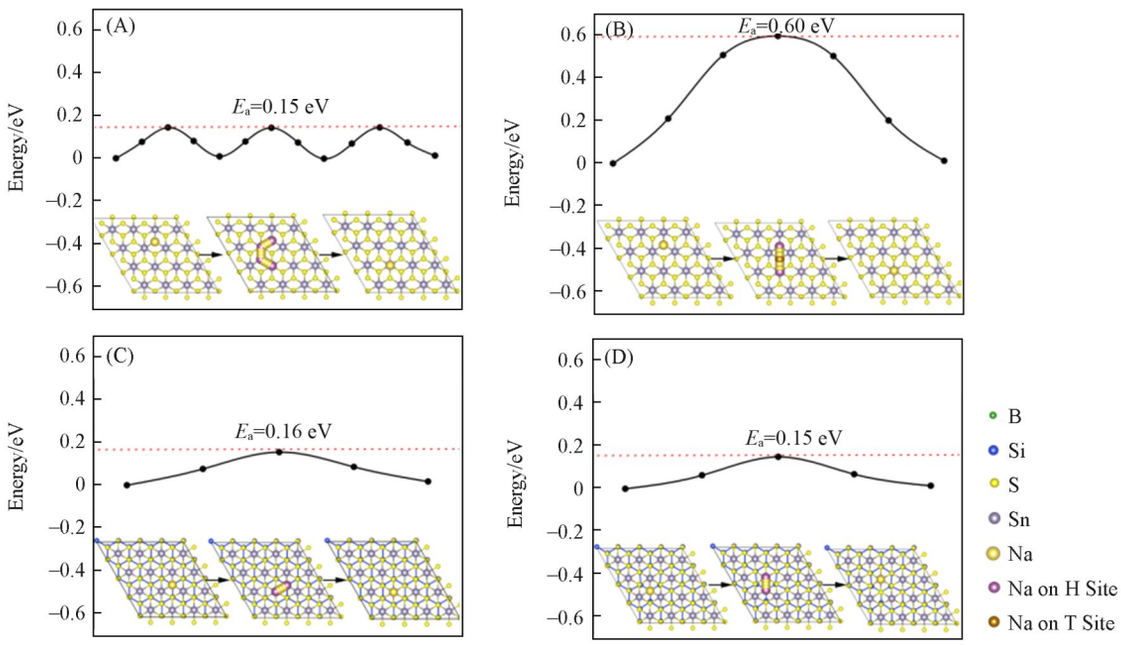


Fig. 5 Migration energy barriers of sodium atoms on the surface of SnS_2(A, B), SnS_2 of Si@SnS_2 (C) and SnS_2 of B-doped-Si@SnS_2(D)

Insets: structures of materials.

2.4 电荷转移

为了了解Li/Na原子与电极材料表面之间的电荷转移情况，对差分电荷密度图以及Bader电荷进行分析. 在差分电荷密度图中，黄色区域代表电荷的损耗，蓝色区域代表电荷的聚集. 图6(A)和(B)分别为Si与SnS_2复合前后Li原子吸附在Si表面的差分电荷密度图，可以发现，Si表面与Li之间存在蓝色区域，而Li原子周围存在黄色区域，说明Li原子失去电子后，电子流向电负性较强的Si表面. 根据计算的Bader电荷结果可知，Si与SnS_2复合前后Li原子与Si表面之间的电荷转移量($|\Delta q|$)均为0.86 e. Li原子与Si表面之间的电荷转移是形成Li—Si键的关键，有利于Li原子稳定地吸附在Si表面. 图6(C)为在Si@SnS_2复合材料中引入B元素后Li原子在Si表面的差分电荷密度图. 可以发现，与图6(A)和(B)中电荷转移的情况稍有不同，Li原子失去电子后，电子在流向Si原子的同时，部分电子转移到了B原子周围. 这说明Li原子可以与Si表面掺杂的B原子成键，使其稳定地吸附在Si表面. 图6(D)~(F)分别为SnS_2与Si复合前后以及B掺杂Si@SnS_2的复合材料之后Li原子吸附在SnS_2表面的差分电荷密度图. 可以发现，SnS_2表面的S原子周围存在着电荷的聚集，而在Li原子周围存在电荷的损耗. 这说明Li

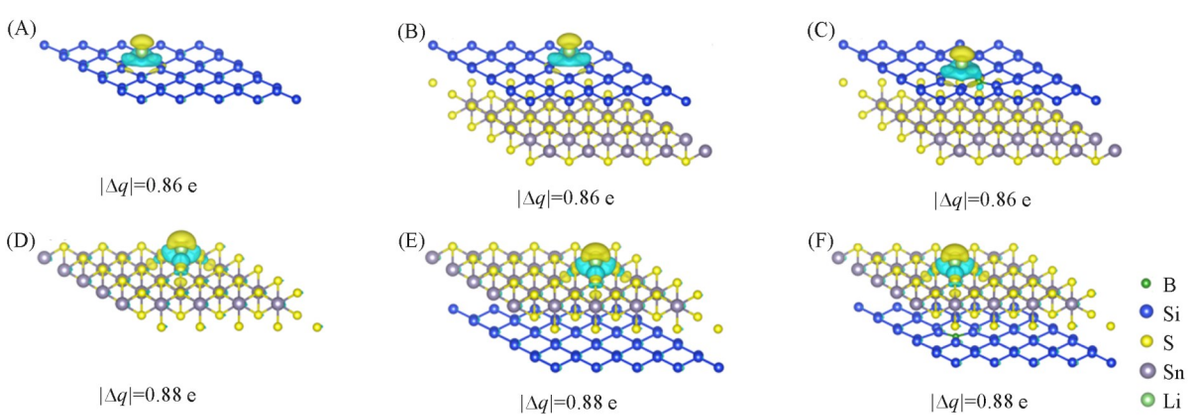


Fig. 6 Charge density difference maps of Li adsorbed on Si(A), Si of Si@SnS_2(B), Si of B-doped-Si@SnS_2(C), SnS_2(D), SnS_2 of Si@SnS_2(E) and SnS_2 of B-doped-Si@SnS_2(F)

吸附在SnS_2表面，电荷会从Li原子转移到了S原子．另外，通过计算Bader电荷可知，Si与SnS_2复合前后以及B掺杂Si与SnS_2的复合材料之后，Li原子与SnS_2表面之间的电荷转移量均为0.88 e，这将有利于促进S—Li键的形成．

图7为Na原子在Si，SnS_2，Si@SnS_2，B-doped-Si@SnS_2的差分电荷密度图，电子转移情况与Li原子相似．综上，Li/Na原子与基底材料之间存在电荷转移，有利于化学键的形成，使碱金属原子能稳定地吸附在基底材料表面．

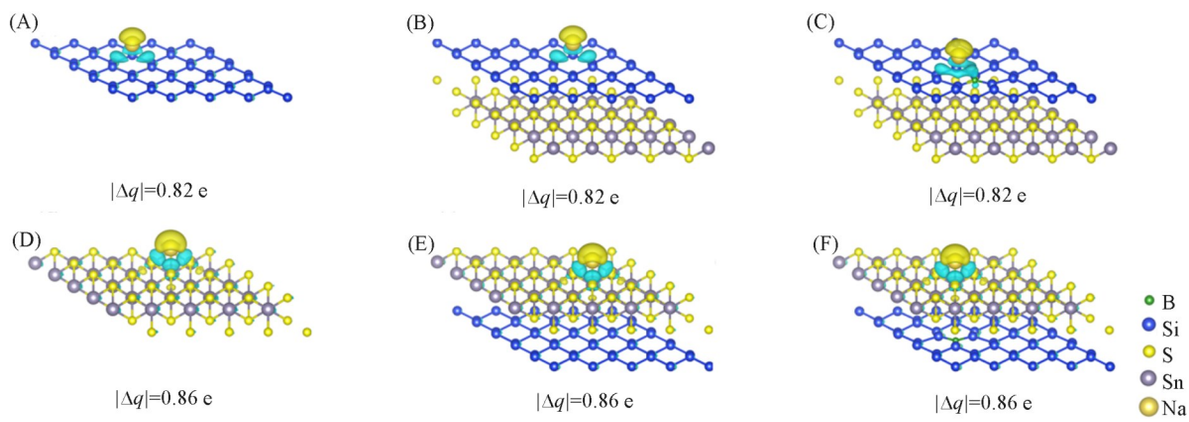


Fig. 7　Charge density difference maps of Na adsorbed on Si(A), Si of Si@SnS_2(B), Si of B-doped-Si@SnS_2 (C), SnS_2(D), SnS_2 of Si@SnS_2(E) and SnS_2 of B-doped-Si@SnS_2(F)

2.5　成键情况

基于对差分电荷密度图以及Bader电荷的分析可以发现，Li/Na原子与基底材料之间存在相互作用，但缺乏对成键情况的深入分析．晶体轨道Hamilton布居(Crystal orbital hamilton populations，COHP)可用于分析晶体结构中成键的种类，而晶体轨道重叠布居积分值(Integrated crystal orbital hamilton populations，ICOHP)[42]是在费米能级以下的COHP曲线的积分值，用于量化两个原子之间的成键电子数量，提供了化合键键能强度的相对度量，其值越负说明相互作用力越强．图8(A)和(B)分别为Si与SnS_2复合前后Li与Si表面原子之间的成键情况．从COHP曲线可以发现，材料表面的Si原子均与Li作用，形成Si—Li键．而Si与SnS_2复合前后Si—Li键的ICOHP值分别为−0.81和−1.59 eV，即复合后Li与Si之间形成更强的Si—Li键，保证Li原子能够稳定地吸附于材料表面从而发生迁移．与2.3节的结果相结合可以推测，较强的Si—Li键有利于提高Li的稳定性，降低其迁移能垒[图2(C)]．在B-doped-Si@SnS_2的Si表面上，Li不仅可以与Si原子形成Si—Li键，还与B原子形成了B—Li键[图8(C)]，对应的ICOHP值分别为−1.25和−0.24 eV．由于B原子[43]相较于Si原子少了一个价电子，其作为电子受体会使体系的电子结构发生变化，导致Li与表面原子之间的成键电子数量减少，形成较弱的Si—Li键．虽然B—Li键的存在增强了Li与表面之间的相互作用，但过强的相互作用同样不利于Li原子的迁移，其能垒有一定的上升[图2(D)]．图8(D)~(F)分别反映出SnS_2，Si@SnS_2和B-doped-Si@SnS_2体系中Li原子吸附于SnS_2表面的成键情况，可以发现，Li原子均与材料表面中的S原子成键．另外，S—Li键的ICOHP值接近，说明3种情况下S—Li键的强度差异不大．这解释了两种材料复合以及B掺杂对Li在SnS_2表面迁移能垒影响较小的原因．

图9(A)和(B)分别为Si与SnS_2复合前后Si—Na键的COHP曲线，对应的ICOHP值分别为−0.31和−0.98 eV，即复合后Si—Na键增强．同样结合2.3节推测，形成较强的Si—Na键有利于降低Na原子的迁移能垒[图4(C)]．图9(C)为Na吸附于B-doped-Si@SnS_2体系Si表面的COHP曲线，显示在Si—Na键存在的同时，Na原子与掺杂的B原子形成B—Na键．观察迁移能垒的变化情况可知，B—Na键的出现不利于迁移能垒的进一步降低[图4(D)]．图9(D)~(F)分别反映出SnS_2与Si复合前后以及在Si@SnS_2复合材料中掺杂B之后Na原子吸附于SnS_2表面的成键情况，可以看出，与Na原子成键的均为SnS_2中的S原子，同时ICOHP值变化不大，代表着S—Na键的强度接近，所以材料复合和B掺杂对SnS_2表面Na原

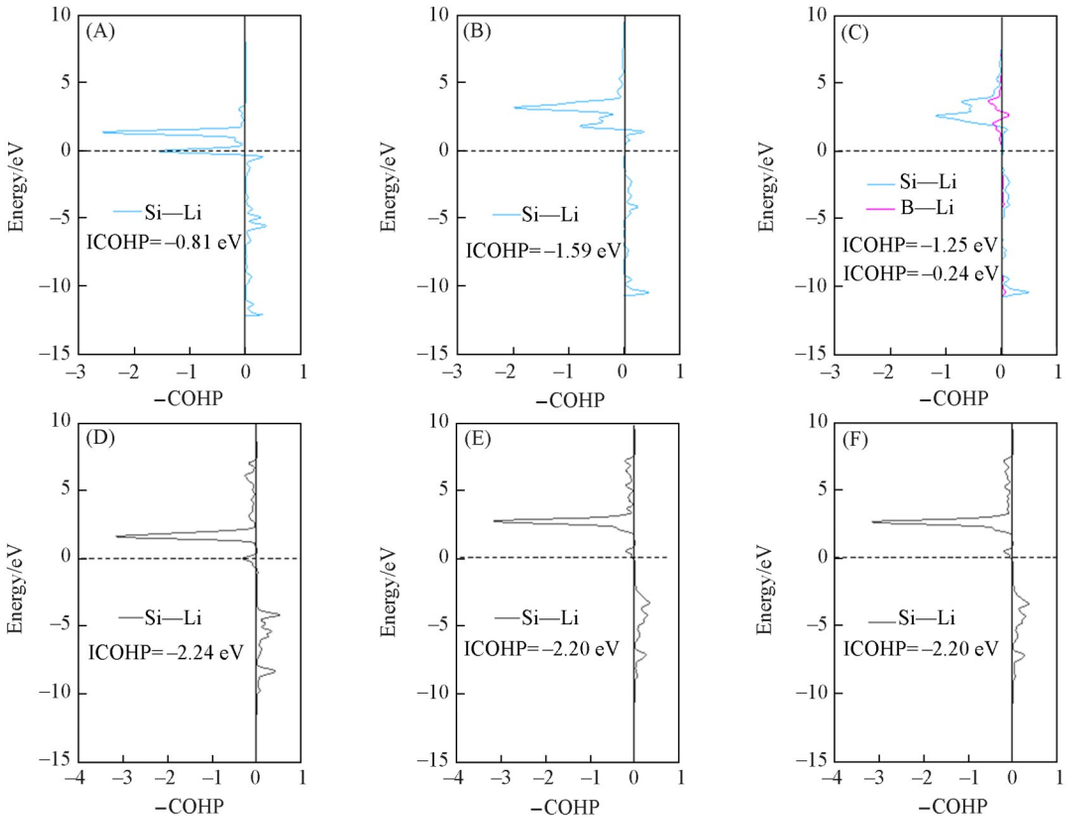


Fig. 8 COHP analysis and ICOHP values of Na atoms adsorbed on Si(A), Si of Si@SnS_2(B), Si of B-doped-Si@SnS_2(C), SnS_2(D), SnS_2 of Si@SnS_2(E) and SnS_2 of B-doped-Si@SnS_2(F) substrate materials

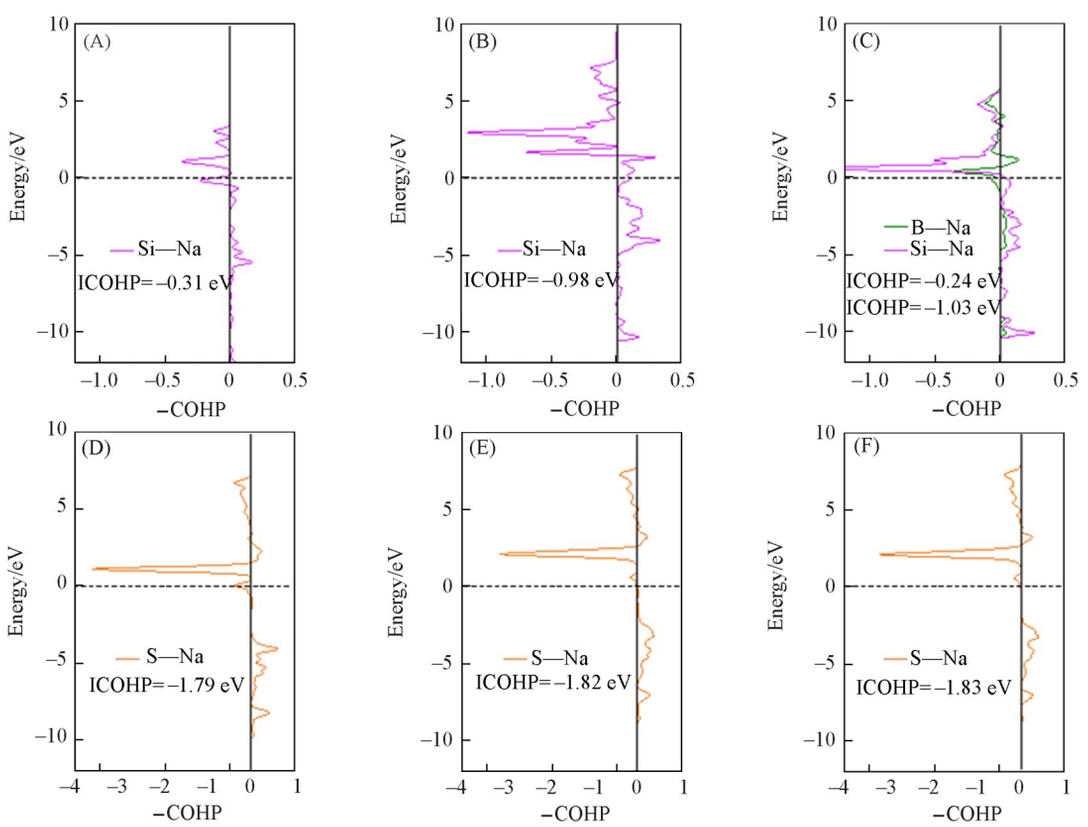


Fig. 9 COHP analysis and ICOHP values of Li atoms adsorbed on Si(A), Si of Si@SnS_2(B), Si of B-doped-Si@SnS_2(C), SnS_2(D), SnS_2 of Si@SnS_2(E) and SnS_2 of B-doped-Si@SnS_2(F) substrate materials

子迁移能垒的影响较小.

综上可知，Li/Na原子与材料之间形成的化学键能够使其稳定地吸附在表面上，但由于成键的原子不同且同种原子之间成键的强弱存在差异，使得Li/Na原子的迁移难易程度发生改变. 对于成键原子不同的情况，Li/Na与SnS_2的S成键时相较与Si成键时迁移难度较小；对于成键原子相同的情况，键强增强有利于降低迁移能垒. 因此，将Si和SnS_2复合有利于电极材料上碱金属离子的吸附和迁移性能，此时Si表面更易吸附Li/Na原子且迁移能垒降低，而SnS_2表面Li/Na原子吸附变得更容易的同时较好地维持了它们的迁移性能. 只是在设计或使用这种复合材料时，应该尽可能多地暴露SnS_2，以发挥Li/Na与S成键时迁移难度较小的优势. 另外，对于B掺杂这种改性方法，在Si与SnS_2的复合材料中不适用，虽然能够进一步促进Li/Na原子的吸附，但是同时迁移能垒均升高，阻碍了Li/Na原子的迁移.

3 结　　论

基于第一性原理方法，通过计算吸附能、迁移能垒、差分电荷密度、Bader电荷、晶体轨道Hamilton布居以及晶体轨道重叠布居积分值，研究了Li/Na原子在Si，SnS_2，Si@SnS_2以及B-doped-Si@SnS_2材料表面的吸附及迁移情况，结果表明，Li/Na原子的吸附能均为负(−1. 48~−0. 67 eV)，迁移能垒较低(0. 15~0. 82 eV)，同时，其与基底材料之间存在电荷转移(0. 82~0. 88 e)，保障了Li—Si键(ICOHP为−1. 59~−0. 81 eV)、Li—B键(ICOHP为−0. 24 eV)、Li—S键(ICOHP为−2. 24~−2. 20 eV)、Na—Si键(ICOHP为−0. 98~−0. 31 eV)、Na—B键(ICOHP为−0. 24 eV)、Na—S键(ICOHP为−1. 83~−1. 79 eV)的形成. 这说明Li和Na均能稳定地吸附于Si，SnS_2，Si@SnS_2以及B-doped-Si@SnS_2材料表面并进行迁移. 然而，在不同的基底材料表面，Li/Na原子的吸附及迁移情况有差异. 将Si与SnS_2复合可以增强Si—Li和Si—Na键，降低Li/Na原子的迁移能垒；而B元素的引入会形成B—Li和B—Na键，阻碍Li/Na原子在表面的迁移. 另外，B掺杂这种改性方法不适用于进一步提升Si@SnS_2的性能，虽然Li/Na原子的吸附作用被增强，但是同时它们的迁移能垒均升高. 因此，Si@SnS_2具有被开发应用于碱金属离子电池的潜力. 研究结果有助于了解不同改性方法对碱金属原子吸附及迁移行为的影响，为合理设计负极材料的原子结构提供理论依据.

支持信息见http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20250054.

参　考　文　献

[1] Zhang S., Ding J. F., Xu R., Huang J. Q., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, *44*(5), 20220721(张硕, 丁俊凡, 许睿, 黄佳琦. 高等学校化学学报, **2023**, *44*(5), 20220721)
[2] Ren S. Y., Guo W., Fu Y. Z., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, *44*(5), 20220729(任思远, 郭玮, 付永柱. 高等学校化学学报, **2023**, *44*(5), 20220729)
[3] Fu Z. H., Chen X., Yao N., Yu L. G., Shen X., Zhang R., Zhang Q., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, *44*(5), 20220703(富忠恒, 陈翔, 姚楠, 余乐耕, 沈馨, 张睿, 张强. 高等学校化学学报, **2023**, *44*(5), 20220703)
[4] Li X. H., Wei A. J., Mu J. P., He R., Zhang L. H., Wang J., Liu Z. F., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, *43*(2), 20210546(李晓辉, 魏爱佳, 穆金萍, 何蕊, 张利辉, 王军, 刘振法. 高等学校化学学报, **2022**, *43*(2), 20210546)
[5] Yang C. Y., Yang C. H., *Chem. J., Chinese Universities*, **2023**, *44*(5), 20220728(杨翠云, 杨成浩. 高等学校化学学报, **2023**, *44*(5), 20220728)
[6] Sheng X. R., Zhang Z. Z., Ding T. J., Liao J. Y., Zhou X. S., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, *44*(5), 20220724(盛心茹, 张壮壮, 丁唐婧, 廖家英, 周小四. 高等学校化学学报, **2023**, *44*(5), 20220724)
[7] Ramin R., Reza S. Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**. *14*(3), 2628—2658
[8] Zhuang J., Xu X., Peleckis G., Du Y., *Ads. Mater.*, **2017**, *29*, 1606716
[9] Song J., Jiang M. J., Shang W. H., Li H. J., Zhou W. J., Zeng X. W., *Energy Storage Sci. Technol.*, **2024**, *13*(4), 1293—1301(宋俊, 蒋明杰, 尚文华, 李会洁, 周文俊, 曾小蔚. 储能科学与技术, **2024**, *13*(4), 1293—1301)
[10] Tritsaris G. A., Kaxiras E., Meng S., Wang E., *Nano Lett.*, **2013**, *13*(5), 2258—2263
[11] Wan W., Zhang Q., Cui Y., Wang E., *J. Phys.: Condens. Matter*, **2010**, *22*(41), 415501
[12] Zia A., Cai Z., Naveed A. B., Chen J., Wang K., *Mater. Today Energy*, **2022**, *30*, 101144
[13] Liu J., Yang Y., Lyu P., *Adv. Mater.*, **2018**, *30*(26), 1800838

[14] Xu S., Fan X., Liu J., Jiang Q., Zheng W., Singh D. J., *Electrochim. Acta*, **2019**, *297*(2019), 497—503
[15] Shi L., Zhao T., Xu A., Xu J., *J. Mater. Chem. A*, **2016**, *4*, 16377—16382
[16] Chen W., Wan M., Liu Q., Xiong X., Yu F., Huang Y., *Small Methods*, **2019**, *3*(4), 1800323
[17] Yi R., Zai J., Dai F., Gordin M. L., Wang D., *Electrochem. Commun.*, **2013**, *36*, 29—32
[18] Chen M., Li B., Liu X., Zhou L., Yao L., Zai J., Qian X., Yu X., *J. Mater. Chem. A*, **2018**, *6*(7), 3022—3027
[19] Xie M., Li D., Chen L., Wang F., Zhu X., Yang D., *Appl. Phys. Lett.*, **2013**, *102*(12), 123108
[20] Gao P., Zhang Y., Wang L., Chen S., Huang Y., Ma X., Liu K., Yu D., *Nano Energy*, **2017**, *32*, 302—309
[21] Xu X., Zhao R., Chen B., Wu L., Zou C., Ai W., Zhang H., Huang W., Yu T., *Adv. Mater.*, **2019**, *31*(17), 1900526
[22] Zhang Y., Zhu P., Huang L., Xie J., Zhang S., Cao G., Zhao X., *Adv. Funct. Mater.*, **2015**, *25*(3), 481—489
[23] Wu Y., Nie P., Wu L., Hui D., Zhang X., *Chem. Eng. J.*, **2018**, *334*, 932—938
[24] Yang T., Zhu J., Zhang Y., Zhang Y., Lin R., *Appl. Nano Mater.*, **2023**, *6*(24), 22767—922773
[25] Huang J., Chen H., Wu M., Liu G., Ouyang C., Xu B., *Chin. Phys. Lett.*, **2013**, *30*(1), 017103
[26] Momeni M. J., Mousavi-Khoshdel M., Targholi E., *Mater. Chem. Phys.*, **2017**, *192*, 125—130
[27] Kresse G. G., Furthmüller J. J., *Phys. Rev. B*, **1996**, *54*(16), 11169—11186
[28] Perdew J. P., Wang Y., *Phys. Rev. B*, **1986**, *33*(12), 8800—8802
[29] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, *77*(18), 3865—3868
[30] Grimme S., *J. Comput. Chem.*, **2010**, *27*(15), 1787—1799
[31] Henkelman G., Uberuaga B. P., Jónsson H., *J. Chem. Phys.*, **2000**, *113*(22), 9901—9904
[32] Wei S., Wang F., Yan P., Dan M., Cen W., Yu S., Zhou Y., *J. Catal.*, **2019**, *377*, 122—132
[33] Yang T., Zhu J., Zhang Y., Zhang Y., Lin R., *ACS Appl. Nano Mater.*, **2023**, *6*, 22767—22773
[34] Lu Z. L., An L. B., Liu Y., *J. Mater. Engin.*, **2019**, *47*(4), 64—70(卢子龙, 安立宝, 刘扬. 材料工程, **2019**, *47*(4), 64—70)
[35] Zaki S. A., Abd-Elrahman M. I., Abu-Sehly A. A., Almokhtar M., Soltan A. S., Shaalan N. M., *Sol. Energy*, **2021**, *228*, 206—215
[36] Zhang Y., Lv Y., *J. Synth. Cryst.*, **2018**, *47*(1), 77—85
[37] Demoulin R., Muller D., Mathiot D., Pareige P., Talbot E., *Phys. Status Solidi-R.*, **2020**, *14*(6), 2000107
[38] Pan T., Liu S. B., Wang J., Wen H. Q., Xiao X. H., Jiang W. L., *Journal of Jiamusi University (Natural Science Edition)*, **2022**, *40*(4), 120—124(潘涛, 刘士斌, 王静, 文浩权, 萧杏华, 蒋文龙. 佳木斯大学学报(自然科学版), **2022**, *40*(4), 120—124)
[39] Jiewen N. B., Liu J. B., Zheng Z. H., Yao X. L., *J. At. Mol. Phys.*, **2025**, *42*(2), 022002(结文·乃比, 刘金宝, 郑智华, 姚晓龙. 原子与分子物理学报, **2025**, *42*(2), 022002)
[40] Dutta B. N., *Phys. Stat. Sol.*, **1962**, *2*(8), 984—987
[41] Oftedal I., *Norsk Geol. Tidsskr.*, **1926**, *9*, 225—233
[42] Dronskowski R., Bloechl P. E., *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*(33), 8617—8624
[43] Zhu Y., Gao S., Hosmane N. S., *Inorg. Chim. Acta*, **2018**, *471*, 577—586

(Ed.: Y, K, S)