

Na||Sb-Pb-Sn液态金属电池电极的价电子结构与热-电性能计算

张健 王心桥 苏彤 陈英 郭永权

Calculation of thermic and electric properties and valence electron structure for metallic electrodes of Na||Sb-Pb-Sn liquid metal battery

Zhang Jian Wang Xin-Qiao Su Tong Chen Ying Guo Yong-Quan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 083101 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201624

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201624>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

典型磁性材料价电子结构研究面临的机遇与挑战

Opportunity and challenge for study of valence electron structure in typical magnetic materials

物理学报. 2020, 69(2): 027501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191655>

金属价电子结构对磁性和电输运性质的影响

Dependences of valence electronic structure on magnetic moment and electrical resistivity of metals

物理学报. 2017, 66(2): 027101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.027101>

载流子复合及能量无序对聚合物太阳能电池开路电压的影响

Impact of charge carrier recombination and energy disorder on the open-circuit voltage of polymer solar cells

物理学报. 2020, 69(4): 046101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191699>

Nb掺杂-TiAl金属间化合物的电子结构与力学性能

Electronic structure and mechanical properties of Nb-doped -TiAl intermetallic compound

物理学报. 2017, 66(19): 196101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.196101>

分子动力学模拟钠硼硅酸盐玻璃电子辐照诱导的结构演化效应

Structure evolution of electron irradiated borosilicate glass simulated by molecular dynamics

物理学报. 2017, 66(10): 106102 <https://doi.org/10.7498/aps.66.106102>

Sb,S共掺杂SnO₂电子结构的第一性原理分析

First principle study of electronic structure of Sb, S Co-doped SnO₂

物理学报. 2018, 67(21): 213102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181228>

Na||Sb-Pb-Sn 液态金属电池电极的价电子结构与热-电性能计算*

张健 王心桥 苏彤 陈英 郭永权†

(华北电力大学能源动力与机械工程学院, 北京 102206)

(2020 年 9 月 30 日收到; 2020 年 12 月 1 日收到修改稿)

应用固体与分子经验电子理论系统地研究液态金属池 Na||Sb-Pb-Sn 电极的价电子结构与热、电性能. 研究表明: 电极合金的价电子结构与其性能密切关联. 阴极合金 $\text{Na}_{1-x}\text{IA}_x$ ($\text{IA} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 的晶格电子随着掺杂量的增加而减少, 诱发合金的熔点、结合能随掺杂量的增加而降低. Na 离子输运到阳极, 与阳极 Sb-Sn-Pb 形成产物 NaSb_3 , NaSn , $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$, NaPb . 其理论熔点与实验相符. NaSb_3 的平均晶格电子数最少, 开路电压最高. 研究表明: 对于 Na||Sb-Pb-Sn 液态金属电池体系而言, 晶格电子扮演重要的角色, 可以调控电极的热、电性能.

关键词: 固体与分子经验电子理论, 液态金属电池, 价电子结构, 开路电压

PACS: 31.10.+z, 31.15.-p, 31.15.ae, 31.30.-i

DOI: 10.7498/aps.70.20201624

1 引言

可再生能源技术的快速发展, 要求研究低成本、长寿命和大容量储能系统, 以增强电网的稳定性、可靠性和安全性^[1]. 传统的储能系统主要采用铅酸电池蓄电, 但电池循环寿命短, 充放电速度慢, 且对环境污染大; 锂离子电池具有高储存能量密度, 但制造成本较高, 充、放电性能差, 电池均一性和安全性差; 液流电池结构比较复杂, 需要对电解液、离子交换膜等关键材料进行深入的技术开发; 钠硫电池所采用的固体电解质的热稳定性较差、安全性差^[2-5]. 这些电化学储能电池的主要问题是使用寿命短、成本高, 无法满足市场需求. 针对这一问题, 美国麻省理工学院的 Sadoway 教授提出“液态金属电池 (liquid metal battery)”的新概念^[6,7]. 实验研究表明: 液态金属电池具有成本低廉、寿命长、放电速率高、储能密度大等优点, 可以使用

15 年以上, 满足大规模静态储能的要求^[8-12]. 液态金属电池的电极材料和电解质均为液态, 工作温度范围为 500—700 °C, 阴极选用活性较高的液态碱金属或碱土金属^[13]. 由于液态金属电池电极的工作温度比较高, 适用性受限. 通过元素的添加, 使金属电极合金化, 可以降低电极的熔点, 进而降低运行成本和工作温度^[14]. 钠与锂同族, 具有与锂相似的物理和化学性能, 钠在地壳中含量丰富、成本低. 因此, 选取金属 Na 作为阴极材料, 并设计在 Na 电极中添加熔点低的 IA 碱金属元素 K, Rb, Cs 等元素来降低工作温度^[15,16]. 阳极选择 Sb, 设计添加低熔点的 IV 族金属 Pb 和 Sn, 实现阳极熔点的降低. 本文设计的液态金属电池的体系是 Na||Sb-Pb-Sn. 应用理论研究电池合金化后的电子结构和物理性能.

随着计算材料科学的发展, 材料的理论研究有助于材料成分设计及其性能的提高^[17-19]. 固体与分子经验电子理论在材料的电子结构和性能研究

* 国家重点研发计划 (批准号: 2018YFB0905600) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yqguo@ncepu.edu.cn

方面, 具有丰富的研究成果, 涉及材料的力学性能、热性能、电磁性能和光特性等方面. 性能的理论计算与实验相符^[20–22]. 其优势在于: 理论模型简单, 没有涉及复杂的微积分及数理方程计算, 而且计算参数少.

本文应用固体与分子经验电子理论研究液态金属电池 Na||Sb-Pb-Sn, 并通过价电子结构的分析和热、电性能 (电极熔点, 结合能, 电势, 开路电压) 计算, 揭示电池性能与电子结构的关联性.

2 理论模型

固体与分子经验电子理论是基于能带理论和 Pauling 的价键理论基础之上, 研究物质性能与其价电子结构的关联性^[23–30]. 计算物理性能包括熔点、结合能、磁矩、居里温度、超导转变温度及光吸收带宽等^[20,21,31], 性能的理论值与实验相符. 理论包括三种假设及一种分析方法 (键距差法).

2.1 价电子结构的三种假设

2.1.1 双态的假设

电子结构存在两种基本的状态: 能量低的稳态 (h 态) 及能量高的激发态 (t 态), 双态分布着各种各样的电子, 如: s, p, d 轨道上的价电子 n_s , n_p , n_d ; 共价电子 n_c ; 晶格电子 n_l ; 哑对电子 n_Y ; 磁电子 m^{3d} 及总电子 n_T .

2.1.2 杂化态叠加的假设

依据量子力学态叠加原理, 物质的电子结构是由 h 态和 t 态成分比例分数 C_h 和 C_t 的叠加. 其比例分数 C_h 和 C_t 是不连续的, 呈现量子化. 其计算公式为

$$C_h = 1 - C_t, \quad C_t = \frac{1}{1 + K^2}, \quad (1)$$

在 h 态, $C_t = 0$, $K = \infty$. t 态时, $C_t = 1$, $K = 0$. 在给定原子杂化状态下, K 的取值为

$$K = \frac{\tau' l' + m' + n'}{\tau l + m + n} \sqrt{\frac{\tau' + m' + n'}{l' + m' + n'}} \frac{l \pm \sqrt{3m} \pm \sqrt{5n}}{l' \pm \sqrt{3m'} \pm \sqrt{5n'}}, \quad (2)$$

其中, l , m , n , l' , m' , n' 分别表示 h 态和 t 态中的 s, p, d 价电子和晶格电子数. 当 (2) 式 h 态的价电子全部是晶格电子时不适用, 即 $l + m + n = 0$, (2) 式无意义. 此时的 K 公式修正为

$$K = \frac{l' + m' + n'}{l} \frac{l' + m' + n'}{l' \pm \sqrt{3m'} \pm \sqrt{5n'}}. \quad (3)$$

各种电子数可以通过 h 态和 t 态成分比例分数计算. 并通过双态的加权平均方法计算出各种电子数, 这些电子数与其电子态 (又称杂化态) 一起组成元素的价电子结构的杂化表. 本文研究的阴、阳极金属元素的杂化表, 见附录 A.

2.1.3 键距方程

对于晶胞内任何两个相邻的 u 和 v 原子所形成的 u—v 键, 其键矩可以根据 Pauling 提供的键距计算公式:

$$D_{uv}(n_\alpha) = R_u(1) + R_v(1) - \beta \lg n_\alpha, \quad (\alpha = A, B, C, \dots, N), \quad (4)$$

其中, $D_{uv}(n_\alpha)$ 为键距, n_α 是共价电子对数, $R_u(1)$ 和 $R_v(1)$ 分别代表 u, v 原子的单键半矩. 参数 β 取值如下:

$$\beta = \begin{cases} 0.710 \text{ \AA}, & n^M < 0.250 \text{ 或 } n^M > 0.750, \\ 0.600 \text{ \AA}, & 0.300 \leq n^M \leq 0.700, \\ 0.710 - 2.2\varepsilon \text{ \AA}, & n^M = 0.250 + \varepsilon \text{ 或 } n^M = 0.750 - \varepsilon, \end{cases} \quad (5)$$

其中, ε 是偏离量, 取值范围 $0 < \varepsilon < 0.050$; n^M 是共价电子对数 n_α 中的最大值.

2.2 键距差方法^[20,21]:

第 1 条键:

$$D_{uv}(n_A) = R_u(1) + R_v(1) - \beta \lg n_A. \quad (6)$$

第 i 条键:

$$D_{uv}(n_i) = R_{ui}(1) + R_{vi}(1) - \beta \lg n_i. \quad (7)$$

(7) 式–(6) 式则有:

$$\Delta D_i = \Delta R_i - \beta \lg \gamma_i, \quad (8)$$

其中: $\Delta D_i = D_{uv}(n_A) - D_{uv}(n_i)$; $\Delta R_i = R_u(1) + R_v(1) - R_{ui}(1) - R_{vi}(1)$; $\gamma_i = n_A/n_i$. 由 (8) 式得

$$\gamma_i = 10^{\frac{\Delta R_i - \Delta D_i}{\beta}}, \quad (i = A, B, \dots, N). \quad (9)$$

晶胞中总的共价电子数 n_c :

$$n_c = \sum_i^n n_{ci}. \quad (10)$$

总的共价电子数也是所有等价键上的共价电子对数之和:

$$n_c = \sum_{\alpha=A}^N n_\alpha I_\alpha = n_A \sum_{\alpha=A}^N \gamma_\alpha I_\alpha, \quad (11)$$

$$n_A = \frac{\sum_i^n n_{ci}}{\sum_{\alpha=A}^N \gamma_{\alpha} I_{\alpha}}, \quad n_{\alpha} = \gamma_{\alpha} n_A, \quad (12)$$

其中, I_{α} 是等价键数, 其与结构式中的原子个数 I_M , 原子配位数 I_S 及成键原子的异同因子 I_K 有关 (I_K 的取值: 对于同类原子取 1, 异类原子取 2). 计算公式如下:

$$I_{\alpha} = I_M I_S I_K. \quad (13)$$

将 (12) 式代入 (4) 式, 则可以计算出 u, v 原子之间的理论键距 $\bar{D}_{uv}(n_{\alpha})$.

$$\bar{D}_{uv}(n_{\alpha}) = R_u(1) + R_v(1) - \beta \lg n_{\alpha},$$

$$(\alpha = A, B, C, \dots, N). \quad (14)$$

理论值与实验值之差 $\Delta D = \bar{D}_{uv}(n_{\alpha}) - D_{uv}(n_{\alpha})$ 作为价电子态的选择判据, 在一级近似下, $|\Delta D| \leq 0.05 \text{ \AA}$.

2.3 性能计算模型

根据价电子结构参数, 建立结合能理论模型. 能量由四项组成: 键能、晶格电子电位能、磁能及内壳层电子的内聚能. 结合能 \bar{E}_C 的计算公式如下:

$$\bar{E}_C = b \left\{ \sum_{\alpha} \frac{I_{\alpha} n_{\alpha}}{D_{uv}(n_{\alpha})} f + \frac{n_l}{D} f' + \alpha m^{3d} - CW \right\}, \quad (15)$$

其中: b 是电子对核电荷的屏蔽系数, 取值为 $b = 313.95/(n - 0.36 \cdot \delta) \text{ kJ} \cdot \text{\AA} / \text{mol}$, n 和 δ 是由于原子的内层电子的屏蔽、电子的库仑、交换及关联作用对键能影响的总效应, $n = 1, 2, 3, 4, 5, 7, 13$, $\delta = 2, 1, 0$; f 是成键因子; n_l 是晶格电子数; f' 为晶格电子的成键因子; $\bar{D} = \frac{\sum I_{\alpha} D_{uv}(n_{\alpha})}{\sum I_{\alpha}}$ 为等效键距; $\alpha = 0.1542$; m^{3d} 是原子的磁电子数; $C = 0.907P$, P 的取值对应于 B 亚族的 V, VI, VII 各族, 第 VII 族的 Fe, Co, Ni, 以及 IB 和 IIB 族元素分别依次为 6, 5, 4, 3, 2, 1 和 0 (0 对应 IB 和 IIB 族); $W = \frac{\text{哑对电子} + \text{磁电子}}{\text{外壳电子总数}}$ [25]. 由于研究的电极金属都是主族金属元素, 没有过渡簇金属元素, 因此, 结合能只有前两项.

熔化模型: 热声子能量随着温度的升高增加. 当达到温度达到临界值 (熔点 T_m) 时, n 摩尔的热声子能量刚好与最强键的能量 E_s 相等. 即

$$\frac{3}{2} n R T_m = E_s. \quad (16)$$

高于该温度, 最强键将被打断. 理论熔点 \bar{T}_m 计算公式为

$$\bar{T}_m = \frac{b}{3/2nR} \left\{ \frac{n_A}{D_{uv}(n_{\alpha})} f + \frac{n_l f'}{I^{\delta} \bar{D}} - \frac{CW}{I^{\delta}} \right\} \times 10^3 \text{ K}, \quad (17)$$

其中, $I^{\delta} = \sum I_{\alpha} r_{\alpha}$, $R = 8.31 \text{ J/mol}$, 式中因子 10^3 是由于 R 和 b 的单位关系引入的.

开路电压 V : 对于液态金属电池而言, 开路电压等于阳、阴电极的电势差. 应用阳、阴电极的电位能差除以其总的晶格电子数 n_l 后获得, 如 (18) 式所示.

$$V = \frac{b_a f'_a}{e \bar{D}_a} - \frac{b_c f'_c}{e I^{\delta} \bar{D}_c}, \quad (18)$$

其中, e 为电子电量, 下标 a 与 c 分别对应阳极和阴极.

3 计算分析和讨论

3.1 阴极的价电子结构与热电性能计算

为了降低电池阴极的熔点, 在阴极 Na 金属中添加熔点低的 IA 族碱金属元素 K, Rb, Cs 形成 $\text{Na}_{1-x}\text{IA}_x$ 合金电极 ($x \leq 0.05$). Na 具有体心立方结构, 空间群为 $Im\bar{3}m$, IA 族碱金属元素的微量掺杂不影响 Na 的晶体结构, 等效于 Na 的固溶体合金. 由于原子半径的差异, 掺杂会引起 Na 的点阵常数变化. 应用平均原子模型计算合金的点阵常数:

$$a = (1 - x) \cdot a_{\text{Na}} + x \cdot a_{\text{IA}}, \quad (19)$$

其中: a_{Na} 和 a_{IA} 分别代表 Na 及其他 IA 族的点阵常数. 合金的共价电子数 n_c 、晶格电子数 n_l 及平均的单键半矩 $R(1)$ 分别可以通过 Na 和添加 IA 簇金属按成分加权平均的方法获得, 如下所示:

$$n_c = x n_c^{\text{Na}} + (1 - x) n_c^{\text{IA}}, \quad (20)$$

$$n_l = x n_l^{\text{Na}} + (1 - x) n_l^{\text{IA}}, \quad (21)$$

$$R(1) = x R^{\text{Na}}(1) + (1 - x) R^{\text{IA}}(1), \quad (22)$$

其中: n_c^{Na} , n_l^{Na} , $R^{\text{Na}}(1)$, n_c^{IA} , n_l^{IA} 和 $R^{\text{IA}}(1)$ 分别为 Na 和添加 IA 金属的共价电子, 晶格电子及单键半矩. 应用键距差方法计算阴极 Na 合金中理论键距, 理论键距与实验值相符, 最大的 $|\Delta D| < 0.0175 \text{ \AA}$. 计算结果见表 1.

$\text{Na}_{1-x}\text{IA}_x$ 合金的价电子结构计算结果如表 2

表 1 $\text{Na}_{1-x}\text{IA}_x$ 合金键距计算
Table 1. Calculation of bond distances of $\text{Na}_{1-x}\text{IA}_x$ alloy.

$\text{Na}_{1-x}\text{IA}_x$	I_α	$D_{uv}(n_\alpha)/\text{\AA}$	$\bar{D}_{uv}(n_\alpha)/\text{\AA}$	n_A	I_α	$D_{uv}(n_\alpha)/\text{\AA}$	$\bar{D}_{uv}(n_\alpha)/\text{\AA}$	n_α	$ \Delta D /\text{\AA}$
Na	8	3.7296	3.7502	0.05160	6	4.3004	4.3210	0.00810	0.0206
$\text{Na}_{0.99}\text{K}_{0.01}$	8	3.7381	3.7538	0.05220	6	4.3103	4.3260	0.00820	0.0157
$\text{Na}_{0.99}\text{Rb}_{0.01}$	8	3.7430	3.7572	0.05220	6	4.3157	4.3300	0.00820	0.0143
$\text{Na}_{0.99}\text{Cs}_{0.01}$	8	3.7454	3.7628	0.05220	6	4.3187	4.3361	0.00810	0.0175
$\text{Na}_{0.98}\text{K}_{0.02}$	8	3.7465	3.7574	0.05290	6	4.3202	4.3310	0.00823	0.0108
$\text{Na}_{0.98}\text{Rb}_{0.02}$	8	3.7564	3.7643	0.05290	6	4.3310	4.3389	0.00820	0.0079
$\text{Na}_{0.98}\text{Cs}_{0.02}$	8	3.7611	3.7755	0.05290	6	4.3370	4.3513	0.00817	0.0143
$\text{Na}_{0.97}\text{K}_{0.03}$	8	3.7550	3.7610	0.05348	6	4.3301	4.3361	0.00829	0.0060
$\text{Na}_{0.97}\text{Rb}_{0.03}$	8	3.7697	3.7713	0.05351	6	4.3463	4.3479	0.00825	0.0016
$\text{Na}_{0.97}\text{Cs}_{0.03}$	8	3.7769	3.7881	0.05354	6	4.3552	4.3665	0.00821	0.0113
$\text{Na}_{0.96}\text{K}_{0.04}$	8	3.7635	3.7647	0.05411	6	4.3399	4.3411	0.00834	0.0012
$\text{Na}_{0.96}\text{Rb}_{0.04}$	8	3.7831	3.7785	0.05415	6	4.3616	4.3570	0.00829	0.0047
$\text{Na}_{0.96}\text{Cs}_{0.04}$	8	3.7926	3.8009	0.05419	6	4.3735	4.3818	0.00824	0.0082
$\text{Na}_{0.95}\text{K}_{0.05}$	8	3.7719	3.7684	0.05474	6	4.3498	4.3463	0.00840	0.0036
$\text{Na}_{0.95}\text{Rb}_{0.05}$	8	3.7965	3.7856	0.05479	6	4.3769	4.3661	0.00834	0.0109
$\text{Na}_{0.95}\text{Cs}_{0.05}$	8	3.8084	3.8136	0.05484	6	4.3918	4.3971	0.00827	0.0052

所示. 基体金属 Na 取第 2 杂阶, 掺杂金属 K, Rb, Cs 取第 4 杂阶. 随着 IA 族元素的掺杂量的增加, 共价电子数 n_c , s 与 p 价电子数 n_s 与 n_p 趋于增加, 晶格电子数 n_l 减少. 将这些价电子结构参数代入计算性能模型, 计算合金的热、电性能. 计算结果见表 3.

计算结果表明: 阴极合金 $\text{Na}_{1-x}\text{IA}_x$ 的熔点与结合能随着 IA 族原子掺杂量 x 的增加趋于降低; Cs 原子掺杂降低更显著. 其电位能和熔点变化与结合能变化情况相似, 随着 K, Rb, Cs 原子掺杂量的增加而降低. 当掺杂量相同时, Cs 的 E_c 最低, K 时 E_c 最高. 阴极合金的电势变化情况与熔点和结合能一致. 计算结合能与实验值相符. 实验值由 Na 和 IA 族元素的单质的内聚能^[32] 按成分比例平均获得:

$$E_C = (1-x) \cdot E_{\text{Na}} + x \cdot E_{\text{IA}}. \quad (23)$$

金属电极的性能与价电子结构密切相关, 阴掺杂 IA 族元素形成合金 $\text{Na}_{1-x}\text{IA}_x$ 可以调控阴极的电子结构, 进而影响性能. 图 1 展示阴极熔点与电子结构及掺杂量之间的关联性. 随着掺杂量的增加, 在 $\text{Na}_{1-x}\text{Rb}_x$ 和 $\text{Na}_{1-x}\text{Cs}_x$ 合金的熔点降低, Cs 掺杂的合金降低更明显. 阴极合金的价电子结构的变化直接反应其相关性, 随着掺杂量的升高, 晶格电子数 n_l 明显降低, 共价电子 n_c 和 s 价电子

数 n_s 呈现增加的趋势. 由于总电子数恒定, 晶格电子数的减少, 共价电子数的增加. 等效于晶格电子向价电子的转化. 根据熔化模型, 熔点的降低主要源于第二项晶格电子贡献的降低. 说明热声子优先破坏非成键的晶格电子在晶格空间的分布, 降低其电位能. 阴极合金的结合能也表现出相同的现象,

表 2 Na 阴极合金的价电子结构
Table 2. Valence electron structures of cathode Na based alloy.

$\text{Na}_{1-x}\text{IA}_x$	n_c	n_s	n_p	n_l	$R(1)$
Na	0.4614	0.4606	0.0008	0.5386	1.4181
$\text{Na}_{0.99}\text{K}_{0.01}$	0.4668	0.4660	0.0008	0.5332	1.4217
$\text{Na}_{0.98}\text{K}_{0.02}$	0.4722	0.4713	0.0008	0.5278	1.4254
$\text{Na}_{0.97}\text{K}_{0.03}$	0.4776	0.4767	0.0009	0.5224	1.4290
$\text{Na}_{0.96}\text{K}_{0.04}$	0.4830	0.4821	0.0009	0.5170	1.4327
$\text{Na}_{0.95}\text{K}_{0.05}$	0.4884	0.4875	0.0009	0.5116	1.4363
$\text{Na}_{0.99}\text{Rb}_{0.01}$	0.4668	0.4660	0.0008	0.5332	1.4235
$\text{Na}_{0.98}\text{Rb}_{0.02}$	0.4722	0.4713	0.0008	0.5278	1.4289
$\text{Na}_{0.97}\text{Rb}_{0.03}$	0.4776	0.4767	0.0009	0.5224	1.4343
$\text{Na}_{0.96}\text{Rb}_{0.04}$	0.4830	0.4821	0.0009	0.5170	1.4397
$\text{Na}_{0.95}\text{Rb}_{0.05}$	0.4884	0.4875	0.0009	0.5116	1.4451
$\text{Na}_{0.99}\text{Cs}_{0.01}$	0.4668	0.4660	0.0008	0.5332	1.4263
$\text{Na}_{0.98}\text{Cs}_{0.02}$	0.4722	0.4713	0.0008	0.5278	1.4345
$\text{Na}_{0.97}\text{Cs}_{0.03}$	0.4776	0.4767	0.0009	0.5224	1.4428
$\text{Na}_{0.96}\text{Cs}_{0.04}$	0.4830	0.4821	0.0009	0.5170	1.4510
$\text{Na}_{0.95}\text{Cs}_{0.05}$	0.4884	0.4875	0.0009	0.5116	1.4592

表 3 阴极 $\text{Na}_{1-x}\text{IA}_x$ 合金的熔点、结合能与电势
Table 3. Melting point, cohesive energy, and electric potentials of cathode $\text{Na}_{1-x}\text{IA}_x$ alloy.

掺杂量 x	原子	杂阶	掺杂	杂阶	\bar{T}_m/K	$E_c/(\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1})$	$\bar{E}_c/(\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1})$	$ \Delta E_c/E_c /\%$	电势/V
0	Na	3	—	—	336.76	1.113	1.165	4.67	0.1482
0.01	Na	2	K	4	336.64	1.111	1.164	4.77	0.1481
0.01	Na	2	Rb	4	336.45	1.110	1.163	4.77	0.1480
0.01	Na	2	Cs	4	336.02	1.103	1.161	5.26	0.1478
0.02	Na	2	K	4	336.64	1.109	1.163	4.39	0.1481
0.02	Na	2	Rb	4	336.14	1.108	1.161	4.78	0.1478
0.02	Na	2	Cs	4	335.29	1.110	1.158	4.32	0.1475
0.03	Na	2	K	4	336.60	1.103	1.162	5.35	0.1480
0.03	Na	2	Rb	4	335.85	1.109	1.159	4.51	0.1476
0.03	Na	2	Cs	4	334.58	1.108	1.154	4.15	0.1471
0.04	Na	2	K	4	336.57	1.107	1.162	4.97	0.1479
0.04	Na	2	Rb	4	335.57	1.103	1.157	4.90	0.1474
0.04	Na	2	Cs	4	333.88	1.109	1.151	3.79	0.1467
0.05	Na	2	K	4	336.55	1.108	1.161	4.78	0.1478
0.05	Na	2	Rb	4	335.30	1.107	1.156	4.43	0.1472
0.05	Na	2	Cs	4	333.20	1.108	1.147	3.52	0.1463

如图 2 所示, 随着掺杂量的增加, 三种合金的结合能都明显下降. Cs 掺杂合金降幅更大. 从价电子结构变化看: 随着掺杂量的升高, 晶格电子数 n_l 明显降低. 说明晶格电子位能的降低是主要原因. 阴极合金电势的变化与前两者相同, 呈现下降的趋势, 如图 3 所示. 主要原因还是晶格电子的减少, 共价电子的增加.

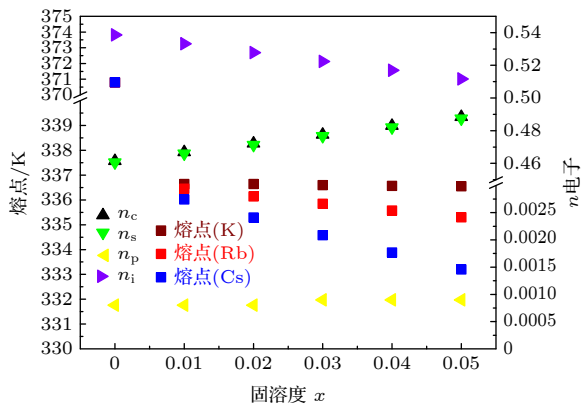


图 1 阴极 $\text{Na}_{1-x}\text{IA}_x$ 合金的 n 电子数与熔点的关联图
Fig. 1. Correlations between various electron numbers and melting points of $\text{Na}_{1-x}\text{IA}_x$ cathode alloys.

3.2 正极合金价电子结构与热、电性能计算

本文选择 Pb, Sb, Sn 三种元素来设计液态金属电池的阳极合金; Sn, Pb, Sb 相对于其他金属,

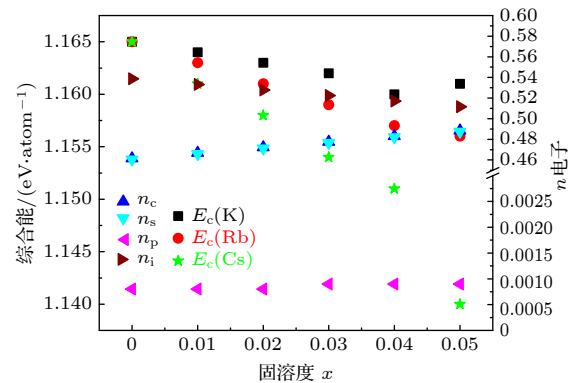


图 2 阴极 $\text{Na}_{1-x}\text{IA}_x$ 合金的各种电子数与结合能的关联图
Fig. 2. Correlations between various electrons and cohesive energy of $\text{Na}_{1-x}\text{IA}_x$ cathode alloys.

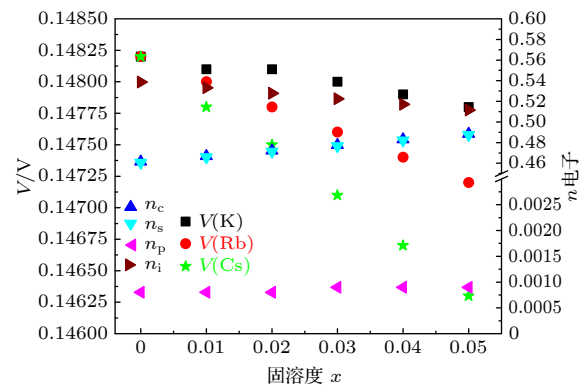


图 3 阴极 $\text{Na}_{1-x}\text{IA}_x$ 合金的各种电子数与电势的关联图
Fig. 3. Correlations of various electrons and electric potentials for $\text{Na}_{1-x}\text{IA}_x$ anode alloys.

具有较高的电负性, 适合作为液态金属电池正极材料^[33–34]. Na 离子输运到阳极, 与阳极金属 Pb, Sb, Sn 反应形成阳极产物 (合金化合物): Na_3Sb , NaSn , $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$, NaPb . 四种合金化合物的晶体结构, 见表 4.

应用键距差方法计算这四种合金化合物中的所有键距, 计算值与实验相符, 最大键距差都满足判据: $|\Delta D| \leq 0.05 \text{ \AA}$. 计算结果见表 5.

四种阳极合金的价电子结构计算结果如表 6 所示. Na_3Sb 合金化合物: $2c$ 晶位的 Sb 取第 2 杂阶, 只提供价电子; $2b$ 晶位的 Na 取 4 杂阶, 只提供价电子; $4f$ 晶位的 Na 取第 2 杂阶, 提供晶格电子. NaSn 合金化合物: 晶格电子由 $16e$ 晶位的 Na 及 $32g$ 晶位的 Sn 所提供. Sn 也提供价电子, 然而位于 $16f$ 晶位的 Na 只提供价电子. $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ 合金化合物: 晶格电子由 $16c$ 晶位的 Sn 及 $48e$ 晶位的 Na 所提供, 位于 $12a$ 晶位的 Na 只提供价电子. NaPb 合金化合物: 位于 $32g$ 晶位的 Pb 提供价电子

和晶格电子; $16e$ 晶位的 Na 只提供价电子; 位于 $16f$ 晶位的 Na 只提晶格电子.

依据电子结构参数, 计算阳极合金化合物的热、电性能, 理论熔点与实验相符. 计算结果由表 7 所示. 计算结果表明: 四种阳极合金化合物的熔点的范围在 $604.89\text{--}1142.96 \text{ K}$ 之间, NaPb 的熔点最低, Na_3Sb 的熔点最高. 然而电势, Na_3Sb 最高 1.152 V , NaSn 的最低 0.7343 V .

3.3 液态金属电池的开路电压

应用开路电压 (18) 式系统地计算阴、阳电极之间的开路电压. 表 8 列出金属电极及其开路电压值. 计算结果表明: $\text{Na}||\text{Sb}$ 电极之间的开路电压最高略高于 1 V . $\text{Na}||\text{Sn}$ 电极的开路电压低, 约为前者的一半. 开路电压与平均每原子的晶格电子数成反比, 平均晶格电子数最低的 $\text{Na}_3\text{Sb}(0.2693)$, 其开路电压最高; 而平均晶格电子数最高的 NaSn , 其开路电压则最低.

表 4 正极合金的晶体结构
Table 4. Crystal structures of anode alloys.

合金	空间群	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	原子	占位	x	y	z
Na_3Sb	$P6_3mmc (194)$	5.355	5.355	9.496	Sb	$2c$	0.3333	0.6666	0.2500
					Na1	$2b$	0	0	0.2500
					Na2	$4f$	0.3333	0.6666	0.5830
NaSn	$I4_1/acd (142)$	10.460	10.460	17.390	Sn	$32g$	0.0696	0.1260	0.9362
					Na1	$16f$	0.6258	0.8758	0.1250
					Na2	$16e$	0.8724	0	0.2500
$\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$	$I43d (220)$	13.140	13.140	13.140	Sn	$16c$	0.2083	0.2083	0.2083
					Na1	$12a$	0.3750	0	0.2500
					Na2	$48e$	0.1270	0.1548	0.9670
NaPb	$I4_1/acd (142)$	10.580	10.580	17.746	Pb	$32g$	0.0696	0.1186	0.9383
					Na1	$16e$	0.2500	0.1250	0.5000
					Na2	$16f$	0.1250	0.3750	0.6250

表 5 阳极合金的键距
Table 5. Bond distances of the anode alloy.

合金	键序	成键原子	I_α	$D_{uv}(n_\alpha)/\text{\AA}$	$\bar{D}_{uv}(n_\alpha)/\text{\AA}$	n_α	$ \Delta D /\text{\AA}$
Na_3Sb	1	Sb-Na2	6	3.0975	3.0910	0.39055	0.0065
	2	Sb-Na1	4	3.1685	3.1620	0.19416	0.0065
	3	Na1-Na2	4	3.1780	3.1715	0.18030	0.0065
	4	Na1-Na1	6	3.4769	3.4704	0.03738	0.0065
	5	Sb-Na1	12	3.4813	3.4748	0.05846	0.0065
	6	Na2-Na1	12	3.4813	3.4748	0.05630	0.0065
	7	Na2-Na1	12	4.4310	4.4245	0.00147	0.0065
	8	Na2-Na2	2	4.7575	4.7510	0.00064	0.0065

表 5 (续) 阳极合金的键距
Table 5 (continued). Bond distances of the anode alloy.

合金	键序	成键原子	I_α	$D_{uv}(n_\alpha)/\text{\AA}$	$\bar{D}_{uv}(n_\alpha)/\text{\AA}$	n_α	$ \Delta D /\text{\AA}$
NaSn	1	Sn-Sn	2	2.9748	3.0201	0.42650	0.0453
	2	Sn-Sn	4	2.9925	3.0378	0.39849	0.0453
	3	Na1-Sn	4	3.3355	3.3808	0.07506	0.0453
	4	Na1-Sn	4	3.3592	3.4045	0.06854	0.0453
	5	Na2-Sn	4	3.3974	3.4427	0.13064	0.0453
	6	Na2-Sn	4	3.4231	3.4684	0.11837	0.0453
	7	Na1-Sn	4	3.4870	3.5323	0.04197	0.0453
	8	Na2-Sn	2	3.5225	3.5678	0.08083	0.0453
	9	Na2-Sn	4	3.5482	3.5935	0.07324	0.0453
	10	Na1-Na2	4	3.6148	3.6601	0.03985	0.0453
	11	Na1-Na2	4	3.6658	3.7111	0.03277	0.0453
	12	Na1-Na1	1	3.7218	3.7671	0.01197	0.0453
	13	Sn-Sn	2	3.7406	3.7859	0.02257	0.0453
	14	Sn-Sn	2	4.3780	4.4233	0.00196	0.0453
	15	Na1-Na2	4	4.4919	4.5372	0.00138	0.0453
	16	Na1-Sn	4	4.6674	4.7127	0.00045	0.0453
	17	Na2-Na2	1	4.7095	4.7548	0.00132	0.0453
Na ₁₅ Sn ₄	1	Sn-Na2	24	3.2378	3.2854	0.20850	0.0476
	2	Na2-Na2	24	3.2624	3.3100	0.19499	0.0476
	3	Na1-Na2	24	3.3425	3.3901	0.11017	0.0476
	4	Na2-Na2	12	3.3468	3.3944	0.14830	0.0476
	5	Sn-Na2	24	3.4049	3.4525	0.12127	0.0476
	6	Sn-Na2	24	3.4189	3.4665	0.11589	0.0476
	7	Na1-Na2	24	3.5026	3.5502	0.06555	0.0476
	8	Sn-Na1	24	3.5482	3.5958	0.05582	0.0476
	9	Na2-Na2	24	3.8138	3.8614	0.03261	0.047
	10	Na2-Na2	24	3.9794	4.0270	0.01906	0.0476
	11	Na2-Na2	12	4.1712	4.2188	0.01023	0.0476
NaPb	1	Pb-Pb	2	3.1464	3.1452	0.33477	0.0013
	2	Pb-Pb	4	3.1618	3.1606	0.31556	0.0013
	3	Pb-Na2	4	3.3653	3.3641	0.19895	0.0013
	4	Pb-Na1	4	3.3888	3.3876	0.08237	0.0013
	5	Pb-Na2	4	3.4215	3.4203	0.16035	0.0013
	6	Pb-Na2	4	3.4847	3.4835	0.12582	0.0013
	7	Pb-Na1	4	3.4929	3.4917	0.05524	0.0013
	8	Pb-Na1	4	3.5549	3.5537	0.04354	0.0013
	9	Pb-Na1	4	3.6172	3.6160	0.03428	0.0013
	10	Pb-Pb	2	3.6418	3.6406	0.05001	0.0013
	11	Na1-Na2	8	3.6967	3.6955	0.03479	0.0013
	12	Na2-Na2	1	3.7406	3.7394	0.06488	0.0013
	13	Pb-Pb	2	4.4008	4.3996	0.00272	0.0013
	14	Na1-Na2	4	4.5455	4.5443	0.00134	0.0013
	15	Pb-Na2	4	4.7513	4.7501	0.00097	0.0013

表 6 阳极产物的价电子结构
Table 6. Valence electron structures of anode products.

合金	原子	杂阶	n_c	n_s	n_p	n_l	$R(1)$
Na ₃ Sb	Sb	2	3.0000	0.5694	2.4306	0	1.4279
	Na1	4	1.0000	0.9982	0.0018	0	1.3070
	Na2	2	0.4614	0.4606	0.0008	0.5386	1.4181
NaSn	Sn	1	2.0000	0	2.0000	2.0000	1.3990
	Na1	1	1.0000	0.9982	0.0018	0	1.3070
	Na2	4	0	0	0	1.0000	1.5133
Na ₁₅ Sn ₄	Sn	4	3.6638	0.8319	2.8319	0.3362	1.3990
	Na1	4	1.0000	0.9982	0.0018	0	1.3070
	Na2	3	0.5350	0.5340	0.0010	0.4650	1.4029
NaPb	Pb	2	2.0962	0.0481	2.0481	1.9038	1.4300
	Na1	4	1.0000	0.9982	0.0018	0	1.3070
	Na2	1	0	0	0	1.0000	1.5133

表 7 正极合金的熔点、结合能与电势
Table 7. Melting point, cohesive energy, and electric potentials of anode alloy.

合金	T_m/K [35]	\bar{T}_m/K	$ \Delta T_m/T_m /\%$	电势/V	n	β	$E_c/(\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1})$
Na ₃ Sb	1129	1142.96	1.2	1.1520	4	0.60	1.766
NaSn	851	813.16	4.4	0.7343	5	0.60	2.103
Na ₁₅ Sn ₄	681	746.16	9.6	0.9074	3	0.71	1.318
NaPb	645	630.68	2.2	0.8263	6	0.60	1.559

4 结 论

应用固体与分子经验电子理论研究了 Na||Sb-Pb-Sn 液态金属电池电极的价电子结构、熔点、结合能、电势及开路电压. 研究表明: 阴极合金 Na_{1-x}IA_x 的熔点、结合能与电势都随着掺杂量 x 的增加而降低. 理论的结合能与实验相符. 其价电子结构研究揭示: 合金性能的变化与价电子结构密切相关, 随着掺杂量的升高, 晶格电子数 n_l 明显降低, 这说明热声子优先破坏非成键的晶格电子在晶格空间的分布, 降低其电位能, 进而降低其对于阴极合金的熔点、结合能的贡献. 对于阳极产物, 理论熔点与实验一致. 由于其晶体结构复杂, 多种原子占位, 不同于结构简单的阴极合金. 其性能不是与单独某种电子相关, 而是与共价电子和晶格电子相关联. 开路电压与晶格电子密切相关, 与平均每原子的晶格电子数成反比, 平均晶格电子数最低的 Na₃Sb(0.2693) 的开路电压最高, 而平均晶格电子最高的 NaSn 的最低. 对于 Na||Sb-Pb-Sn 液态金属电池体系而言, 晶格电子扮演重要的角色, 可以调控电极的热、电性能.

表 8 电池的开路电压
Table 8. Open gate voltages of the battery.

Na _{1-x} IA _x	开路电压/V			
	Na ₃ Sb	NaSn	Na ₁₅ Sn ₄	NaPb
Na	1.0038	0.5861	0.7592	0.6781
Na _{0.09} K _{0.01}	1.0039	0.5862	0.7593	0.6782
Na _{0.98} K _{0.02}	1.0039	0.5862	0.7593	0.6782
Na _{0.97} K _{0.03}	1.0040	0.5863	0.7594	0.6783
Na _{0.96} K _{0.04}	1.0041	0.5864	0.7595	0.6784
Na _{0.95} K _{0.05}	1.0042	0.5865	0.7596	0.6785
Na _{0.99} Rb _{0.01}	1.0040	0.5863	0.7594	0.6783
Na _{0.98} Rb _{0.02}	1.0042	0.5865	0.7596	0.6785
Na _{0.97} Rb _{0.03}	1.0044	0.5867	0.7598	0.6787
Na _{0.96} Rb _{0.04}	1.0046	0.5869	0.7600	0.6789
Na _{0.95} Rb _{0.05}	1.0048	0.5871	0.7602	0.6791
Na _{0.99} Cs _{0.01}	1.0042	0.5865	0.7596	0.6785
Na _{0.98} Cs _{0.02}	1.0045	0.5868	0.7599	0.6788
Na _{0.97} Cs _{0.03}	1.0049	0.5872	0.7603	0.6792
Na _{0.96} Cs _{0.04}	1.0053	0.5876	0.7607	0.6796
Na _{0.95} Cs _{0.05}	1.0057	0.5880	0.7611	0.6800
n_l/atom	0.2693	1.2500	0.3645	1.0682

附录 A: 元素杂化表

表 A1 IA 族元素的乙种杂化表
Table A1. B type hybrid table of IA group.

σ		1	2	3	4
$C_{1\sigma}$		1	0.5386	0.4650	0
$C_{t\sigma}$		0	0.4616	0.5350	1
$n_{T\sigma}$		1	1	1	1
$n_{l\sigma}$		1	0.5386	0.4650	0
$n_{c\sigma}$		0	0.4616	0.5350	1
$R_{\sigma}(1)$	H	0.3708	0.3289	0.3222	0.2800
	Li	1.3260	1.2089	1.1440	0.9860
	Na	1.5133	1.4551	1.4308	1.3070
	K	1.9628	1.8794	1.8601	1.7820
	Rb	2.0870	2.0270	2.0175	1.9570
	Cs	2.2140	2.2260	2.2279	2.2400

注: $l, m, n, \tau: 1\ 0\ 0\ 0$
 $l', m', n', \tau': 0.9982\ 0.0018\ 0\ 0$

表 A2 VA 族元素的甲种杂化表
Table A2. A type hybrid table of VA group.

σ		1	2	3	4
$C_{1\sigma}$		1	0.5694	0.1983	0
$C_{t\sigma}$		0	0.4306	0.8017	1
$n_{T\sigma}$		3 or 5	3 or 5	3 or 5	3 or 5
$n_{l\sigma}$		0	0	0	0
$n_{c\sigma}$		3 or 5	3 or 5	3 or 5	3 or 5
$R_{\sigma}(1)$	N	0.7000	0.7517	0.7973	0.8200
	P	1.0980	1.1173	1.1343	1.1428
	As	1.1800	1.2390	1.2911	1.3170
	Sb	1.3560	1.4279	1.4919	1.5230
	Bi	1.3990	1.4455	1.5044	1.5290

注: $l, m, n, \tau: 1\ 2\ 0\ 1$; $l', m', n', \tau': 0\ 3\ 0\ 1$

表 A3 IVA 族元素的甲种杂化表
Table A3. A type hybrid table of IVA group.

σ		1	2	3	4	5	6
$C_{1\sigma}$		1	0.9502	0.8320	0.1681	0.0481	0
$C_{t\sigma}$		0	0.0498	0.1680	0.8319	0.9519	1
$n_{T\sigma}$		4	4	4	4	4	4
$n_{l\sigma}$		2	1.9040	1.6640	0.3360	0.0960	0
$n_{c\sigma}$		2	2.0960	2.3360	3.6640	3.9040	4
$R_{\sigma}(1)$	C	0.7630	0.7630	0.7630	0.7630	0.7630	0.7630
	Si	1.1700	1.1700	1.1700	1.1700	1.1700	1.1700
	Ge	1.2230	1.2230	1.2230	1.2230	1.2230	1.2230
	Sn	1.3990	1.3990	1.3990	1.3990	1.3990	1.3990
	Pb	1.4300	1.4300	1.4300	1.4300	1.4300	1.4300

注: $l, m, n, \tau: 2\ 2\ 0\ 0$; $l', m', n', \tau': 1\ 3\ 0\ 1$

参考文献

- [1] Yang Z G, Zhang J L, Kintner-Meyer M C W, Lu X C, Choi D, Lemmon J P, Liu J 2011 *Chem. Rev.* **111** 3577
- [2] Starkey J P 2003 *Power. Eng.* **17** 30
- [3] Shen C, Wang H 2019 *J. Phys. Conf. Ser.* **1347** 012087
- [4] Deng H, Zhang N, Feng Z S 2010 *Proceedings of the 16 th Annual Conference on Electronic Components of the Chinese Society of Electronics* Kun Shan, China September 13, 2010 P110 (in Chinese) [邓浩, 张宁, 冯哲圣 2010 中国电子学会第十六届电子元件学术年会论文集, 中国昆山 2010-09-13 第 110 页]
- [5] Oshima T, Kajita M, Okuno A 2004 *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **1** 269
- [6] Jiang K, Li H M, Li W, Chen S J 2013 *Aut. Electr. Power Syst.* **37** 47 (in Chinese) [蒋凯, 李浩秒, 李威, 陈时杰 2013 电力系统自动化 **37** 47]
- [7] Agruss B 1963 *J. Electrochem. Soc.* **110** 1097
- [8] Bradwell D J, Kim H, Sirk A H C, Sadoway D R 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 1895
- [9] Peng B, Guo J J, Zhang K, Wang Y P 2017 *Chin. J. Power Sources* **3** 498 (in Chinese) [彭勃, 郭姣姣, 张坤, 王玉平 2017 电源技术 **3** 498]
- [10] Jiang Z A, Hua X Y, Yang J H, Yan H W, Wang C Z 2017 *Chin. J. Power Sources* **41** 1213 (in Chinese) [姜治安, 华一新, 杨建红, 颜恒维, 王成智 2017 电源技术 **41** 1213]
- [11] Xu J L, Kjos O S, Osen K S, Martinez A M, Kongstein O E, Haarberg G M 2016 *J. Power Sources* **332** 274
- [12] Xu J L, Martinez A M, Osen K S, Kjos O S, Kongstein O E, Haarberg G M 2017 *J. Electrochem. Soc.* **164** A2335
- [13] Tao H 2014 *M. S. Dissertation* (Wuhan: HuaZhong University of Science and Technology) (in Chinese) [陶宏伟 2014 硕士学位论文(武汉: 华中科技大学)]
- [14] Guo Y Q, Su T, Zhang J, Wang X Q, Chen Y, Zhao X 2020 *ACS Appl. Energy. Mater.* **3** 5361
- [15] Yu S 2017 *Ph. D. Dissertation* (Xiamen: Xiamen University) (in Chinese) [余嵩 2017 博士学位论文(厦门: 厦门大学)]
- [16] Li H, Wu C, Wu F, Bai Y 2014 *Acta Chim. Sin.* **1** 21 (in Chinese) [李慧, 吴川, 吴峰, 白莹 2014 化学学报 **1** 21]
- [17] Song L B, Li A X, Xiao Z L 2019 *J. Chem. Ind. Eng.* **6** 2051 (in Chinese) [宋刘斌, 黎安嫻, 肖忠良 2019 化工学报 **6** 2051]
- [18] Xu H Y, Yi G P, Zuo J P 2008 *Prog. Chem.* **20** 1827 (in Chinese) [徐宇虹, 尹鸽平, 左朋建 2008 化学进展 **20** 1827]
- [19] Hou X H, Hu S J, Peng W, Zhang Z W, Ru Q, Yu H W 2010 *J. Mol. Sci.* **26** 400 (in Chinese) [侯贤华, 胡社军, 彭薇, 张志文, 汝强, 余洪文 2010 分子科学学报 **26** 400]
- [20] Yu R H 1978 *Chin. Sci. Bull.* **4** 217 (in Chinese) [余瑞璜 1978 科学通报 **4** 217]
- [21] Guo Y Q, Yu R H, Zhang R L, Zhang X H, Tao K 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 9
- [22] Li Z L, Xu H B, Gong S K 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 15165
- [23] Wang T, Guo Y Q 2017 *Chin. Phys. B* **26** 103101
- [24] Li L, Xing B S 2009 *Mater. Chem. Phys.* **117** 276
- [25] Xue Z Q, Guo Y Q 2016 *Chin. Phys. B* **25** 169
- [26] Meng Z H, Li J B, Guo Y Q, Wang Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **10** 107101 (in Chinese) [孟振华, 李俊斌, 郭永权, 王义 2012 物理学报 **10** 107101]
- [27] Wu W X, Guo Y Q, Li A H, Li W 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2486 (in Chinese) [吴文霞, 郭永权, 李安华, 李卫 2008 物理学报 **57** 2486]
- [28] Yu R H 1981 *Chin. Sci. Bull.* **4** 206 (in Chinese) [余瑞璜 1981 科学通报 **4** 206]
- [29] Lin C, Huang S X, Yi J L, Zhao Y Q 2016 *Ordnance Mater. Sci. Eng.* **39** 110 (in Chinese) [林成, 黄土星, 尹桂丽, 赵永庆 2016 兵器材料科学与工程 **39** 110]
- [30] Zang J M 2000 *Journal of Shanxi Normal University* **3** 47 (in Chinese) [张建民 2000 陕西师范大学学报 **3** 47]

- [31] Meng Z H, Guo Y Q 2012 *Chin. Sci. Bull.* **28** 2693 (in Chinese) [孟振华, 郭永权 2012 科学通报 **28** 2693]
- [32] Kittle C (translated by Xiang J Z, Wu X H) 2011 *Introduction to Solid State Physics* (Beijing: Chemical Industry Press) pp38–397 (in Chinese) [基泰尔 C 著 (项金钟, 吴兴惠 译) 2011 固体物理导论 (北京: 化学工业出版社) 第 38—39 页]
- [33] Li H M, Wang K L, Cheng S J, Jiang K 2016 *ACS Appl. Mater. Inter.* **8** 12830
- [34] Ouchi T, Sadoway D R 2017 *J. Power Sources.* **357** 158
- [35] Liang Jishev (translated by Guo Q W) 2008 *Metal Binary Phase Diagram Handbook* (Beijing: Chemical Industry Press) pp975–977 (in Chinese) [梁基谢夫 著 (郭青蔚 译) 2008 金属二元系相图手册 (北京: 化学工业出版社) 第975—977页]

Calculation of thermic and electric properties and valence electron structure for metallic electrodes of Na||Sb-Pb-Sn liquid metal battery*

Zhang Jian Wang Xin-Qiao Su Tong Chen Ying Guo Yong-Quan[†]

(School of Energy Power and Mechanical Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

(Received 30 September 2020; revised manuscript received 1 December 2020)

Abstract

The valence electron structures and thermal and electric properties of Na||Sb-Pb-Sn liquid metal battery are systematically studies with solid and molecular empirical electron theory (EET). The theoretical studies show that the thermal and electric properties are strongly related to the valence electron structure of electrode. The cathodic alloys $\text{Na}_{1-x}\text{IA}_x$ ($\text{IA} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) are designed by doping IA group alkali metals (K, Rb, Cs) into Na electrode since the melting points of IA group metals (K, Rb, Cs) are all lower than that of sodium. The theoretical bond lengths and cohesive energy of cathodic alloys $\text{Na}_{1-x}\text{IA}_x$ match the experimental ones well. The theoretical studies show the decreasing tendency of melting point, cohesive energy and electric potential with increasing doping content x in $\text{Na}_{1-x}\text{IA}_x$ alloys, which is due to the modulation of valence electron structure of IA group dopants. According to the analyses of valence structures, the number of lattice electrons decreases with the increasing of the doping content x for the cathodic alloy and causes the melting point, electric potential and cohesive energy to decline. It reveals that the IA group dopant modulates the valence electron structure of cathodic alloy, and induces the electron transformation from lattice electron to covalent electron in s orbital.

The anode products such as NaSb_3 , NaSn , $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ and NaPb are formed by transporting Na ions into the anode alloy Sb-Sn-Pb. The calculated bond-lengths and melting points fit the observed ones well for these anode products. Owing to their complex structures with various atomic occupations in unit cell, the thermal property or electric property is not only relative to lattice electron, but also depends on the covalent electron. The sublattice plays an important role in the forming of the four anode products. The lattice electrons are supplied by Na at 4f sites in Na_3Sb , Na at 16e and Sn at 32g sites in NaSn , Sn at 16c and Na at 48e sites in $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$, and Na at 16f and Pb at 32g sites in NaPb , respectively.

The open-gate voltage is closely related to the lattice electrons and inversely proportional to the average number of lattice electrons per atom. The open-gate voltage of NaSb_3 is the largest among the anode products, however, its averaged number of lattice electron per atom is the least. Since the lattice electron number of NaSn is the largest among the anode products, the open-gate voltage of NaSn is the least. It implies that the lattice electron plays a very important role in Na||Sb-Pb-Sn liquid metal battery, which can modulate the valence electron structures and thermal and electric properties.

Keywords: solid and molecular empirical electron theory, liquid metal battery, valence electron structure, open gate voltage

PACS: 31.10.+z, 31.15.-p, 31.15.ae, 31.30.-i

DOI: 10.7498/aps.70.20201624

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2018YFB0905600).

[†] Corresponding author. E-mail: yqguo@ncepu.edu.cn