

二次电池正极材料能带高通量计算与电化学特性关联分析

梁叔全^{1,2}, 郭 珊¹, 曹鑫鑫^{1,2}, 马君剑¹, 周 江^{1,2}, 方国赵^{1,2}

(1. 中南大学材料科学与工程学院, 长沙 410083; 2. 中南大学电子封装及先进功能材料湖南省重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 在二次电池系统研究过程中, 鉴于电子在电池系统中直接参与电化学反应, 深入理解系统中的电子行为至关重要。在过去几十年里, Goodenough 等通过引入过渡金属元素 d 轨道能级分裂, 实现晶体局域配位场重建, 建立起了一套二次电池的电子理论, 为电池材料的结构性能调控提供了十分重要的指导。然而, 这套理论涉及复杂的原子、分子轨道和轨道杂化理论, 处理过程烦琐, 且难以直观理解。众所周知, 随着以密度泛函理论为基础的结构复杂材料第一性原理高通量量子晶体学计算科学和技术的不断发展, 材料科学领域能够通过相关计算获取更多、更科学且更精确的材料电子结构和参数信息, 包括 Fermi 能级、Fermi 能级附近能带的准确结构、电子态密度(DOS)等。这些关键电子信息对于理解二次电池电极材料综合电化学行为将是非常有益的。本工作重点阐述了相关的第一性原理计算实现方法, 并以钠离子电池用典型磷酸盐正极进行了高通量计算和相关的电化学实验结果分析。研究发现, 基于 3 种典型磷酸盐化合物可靠的高通量计算, 对综合电化学性能变化可以进行更深层次的解析。表明二次电池电极材料能带高通量计算结果与电极材料综合电化学性能间存在很强的关联性, 这将为理解二次电池电极材料电化学行为提供一个新的视角。

关键词: 二次电池; 正极材料; 第一性原理计算; 能带结构; Fermi 能级

中图分类号: TQ152 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)07-1786-15

网络出版时间: 2025-05-26



众所周知, 锂离子二次电池因资源受限和安全性问题, 其发展逐渐面临瓶颈。寻找新一代的二次电池, 已成为该领域广泛关注的重点和难点, 其中, 钠离子电池、锌离子电池等由于其原材料资源丰富、本征安全性较好, 逐渐成为研究者的关注焦点^[1-3]。在探索这些新电池体系的过程中, 创新理论的指导在推动相关技术的突破和应用方面显得尤为重要^[4]。

目前, 在锂电池系统中, 主流的理论是 Goodenough 建立的一套用过渡金属元素 d 轨道能级分裂的配位场电子结构调控理论, 如图 1 所示, 被称为 Goodenough 电子构造图解(Goodenough Diagram)^[5]。

由图 1 可见, 二次电池领域的基础研究主要集中在通过研究阴离子的 p 轨道能级与正极过渡金属离子的 d 轨道能级之间的相互作用, 寻找优化正极材料的策略。这种基于能级匹配的策略在锂离子电池的开发中已经被证明有一定的有效性, 对于阐明如何提升电化学储能材料的电荷传递效率和电动力学性能提供了关键的理论诠释。该理论进一步

为电化学储能材料性能的优化和提升指明了方向, 并提出了一系列创新策略^[5, 6]。

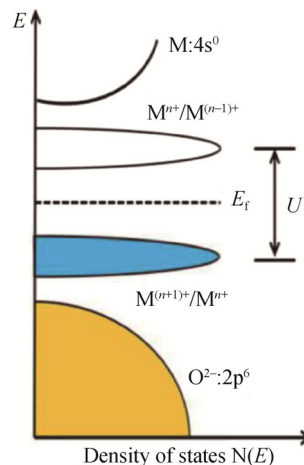


图 1 过渡金属(M)正极氧化还原对能带和 O 阴离子 p 带及 Fermi 能级与态密度的关系图^[7]

Fig. 1 Relationship between the bands of transition metal (M) cathode electrode redox pairs and O anion p bands, as well as the fermi level and density of states^[7]

收稿日期: 2024-12-11。 修订日期: 2025-01-10。

基金项目: 国家自然科学基金(51932011, 52272260)。

第一作者: 梁叔全(1962—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-12-11. Revised date: 2025-01-10.

First author: LIANG Shuquan (1962—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: lsq@csu.edu.cn

该理论指出, 在电池反应过程中, 正负极间 Fermi 能级差 ΔE_F 是驱动电子输运的关键因素。在此能级差作用下, 在放电过程中, 电子由负极转移至正极, 即由高 Fermi 能级转移到低 Fermi 能级。充电则相反, 这样就可以实现能量的存储与释放^[8]。根据 Goodenough Diagram, 可以建立锂离子电池中过渡金属氧化物正极材料 Fermi 能级、过渡金属离子能带结构, 以及正负极的化学势差与电池的开路电压 V_{oc} 及电池驱动力 ΔE_F 之间的相互关系。它们之间满足以下方程:

$$eV_{oc} = -\Delta E_F = \mu_A - \mu_C \quad (1)$$

式中: e 为单位电荷量; μ_A 和 μ_C 分别表示正极和负极的化学势^[5]。

Li 离子在正、负极之间嵌入/脱出, 引起的化学势变化, 进一步可分为 Li 离子储能位点上的化学势之差和价电子态密度变化^[6]:

$$eV_{oc} = -\Delta E_F = -\Delta\mu_e - \Delta\mu_{Li^+} \quad (2)$$

式中: $\Delta\mu_e$ 为电子化学势差; $\Delta\mu_{Li^+}$ 为锂离子化学势差。在锂离子电池充放电周期中, 锂离子的嵌入与脱出会导致电极材料内锂离子浓度的变化。同时伴随着锂离子位点周围的电荷密度变化, 即发生所谓

的电荷补偿机制。主流理论普遍认为, 这一电荷补偿机制主要通过电极材料中过渡金属阳离子的氧化/还原反应来实现。在宏观上, 这一过程表现为电池充放电过程中电压平台的高低及其波动。然而, 对于这一补偿机制所伴随的电子能带结构调整、电子态密度变化及 Fermi 能级的移动, 研究相对较少。换言之, 在充放电过程中, 正极侧反应机制主要依赖正极中过渡金属离子的电子调节, 这与锂离子浓度变化相互对应, 同时材料的结构稳定性得到维持。正极中的过渡金属离子大多具有 3d4s 的电子构型, 在充放电过程中, 过渡金属元素的氧化还原反应与 3d 轨道电子的得失相对应^[8]。过渡金属 3d 轨道的电子存在强库仑作用, 这些作用可以使电子表现出局域化特征, 其 3d 能带相应地会较窄。然而, 当过渡金属的 d 轨道能级接近阴离子 p 轨道时, 可能会出现 3d 轨道电子与 p 轨道电子的混杂现象, 从而拓宽能带结构并使部分电子脱离局域化状态^[9]。

通过锂离子电池电极材料的充放电曲线分析, 可以初步构造出有关系统电子态密度与轨道能级图。图 2 为 Goodenough 等构筑的 Ti、V、Cr 过渡金属氧化还原对的经典图案^[8]。

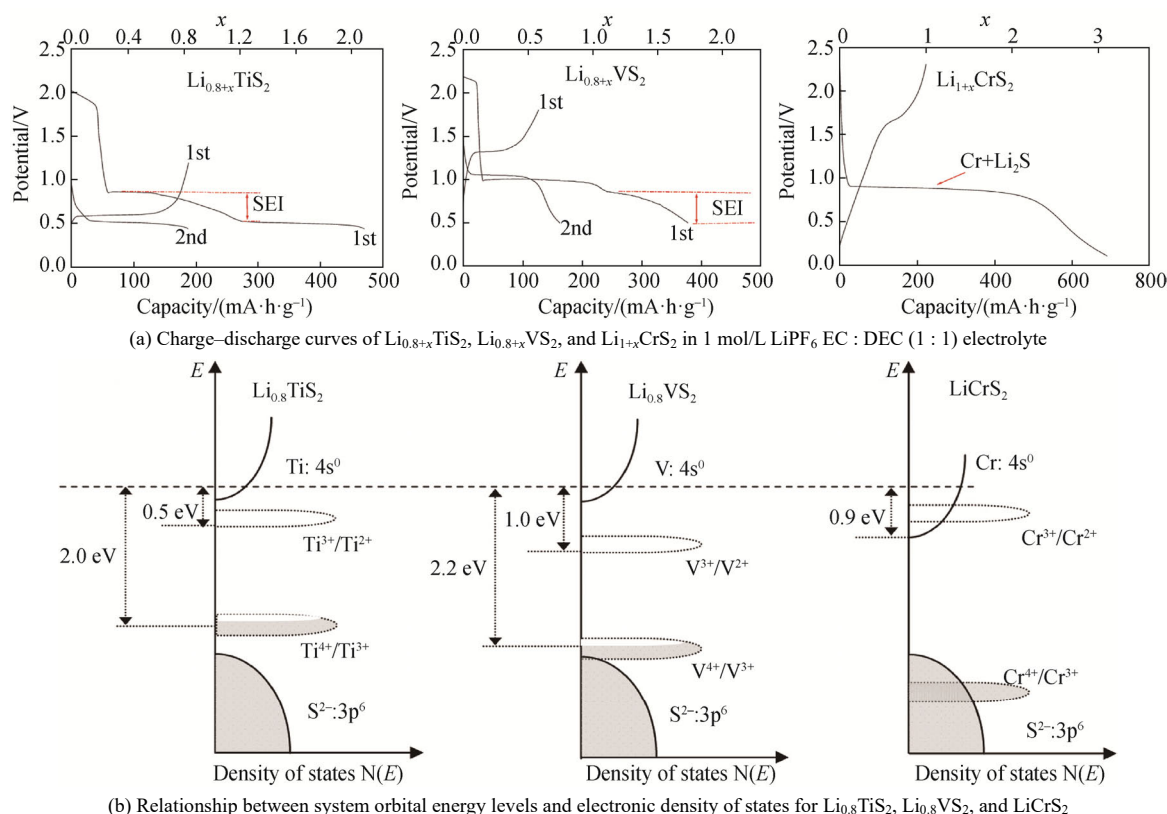


图 2 典型锂离子电池电极材料的充放电曲线及对应的电子态密度与轨道能级图^[8]

Fig. 2 Charge-discharge profiles of representative lithium-ion battery electrode materials and their corresponding electronic density-of-states and orbital energy-level diagrams^[8]

这套理论已成功指导了许多锂离子电池正极材料的研发, 也很好解释了二次电池中的诸多物理化学现象。如当过渡金属 d 轨道与阴离子 p 能带的能级发生重叠时, 会在阴离子 p 轨道形成众多的电子空穴。当电子空穴浓度足够高时, 将被材料中阴离子俘获, 形成负 1 价阴离子(如 O^-), 2 个负 1 价阴离子可以发生反应形成双阴离子, 如 $(O_2)^{2-}$ 。在电池深度充电过程中, $(O_2)^{2-}$ 积累到一定浓度, 便发生反应生成氧气, 导致晶格氧缺失, 造成材料结构不稳定, 最终导致电池性能劣化。

尽管 Goodenough 等提出的这套理论取得了一定的成功, 但也存在一些不足, 特别是在深入考虑晶体物质的化学空间的复杂性方面。这种不足尤其体现在以下几个方面: 首先, 对于对电化学性能至关重要的 Fermi 能级, 电极电位及其在充放电过程中的变化与材料体系中 Fermi 能级变化的关系较为复杂, 以至于还没有建立明确的关联关系。事实上, 一个电池在充放电过程中, 由于电极材料的成分变化, Fermi 能级也会表现出位置上的变动, 如图 3 所示。因此, Fermi 能级很重要, 同时 Fermi 能级附近更广范围能级中电子能带的细节也同样十分重要。Goodenough 系统理论并没有提供这方面的内容。

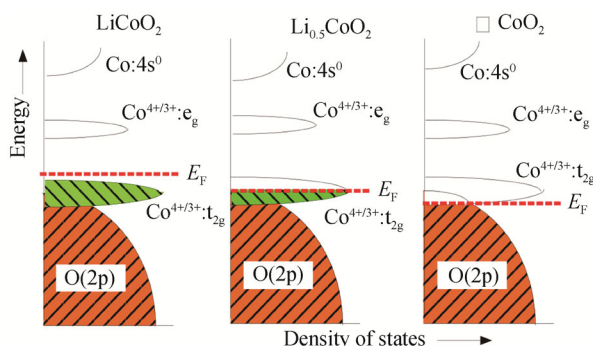


图3 $LiCoO_2$ 电极材料充放电过程的 Goodenough 图解(示意)^[10]
Fig. 3 Schematic Goodenough diagram of the charge-discharge process of $LiCoO_2$ electrode material^[10]

其次, 现有理论主要聚焦于晶体场效应和轨道能级的改变。但是, 最新的电子能带理论认为, 晶体的电子不是局限于固定的轨道中, 而是受制于倒空间内第一布里渊区(BZ)的规律。这意味着晶体中电子能带的描述和分子中轨道能级的描述是不同的理论, 晶体电子能带的描述并不需要引入分子概念, 因此, 有必要换一个视角进行相关基础研究; 最后, 电池中能量转换的关键还与宿主阳离子在晶体空隙中的宿住和迁移相关。但是, 目前的晶体配位场理

论尚未充分重视这一重要机制^[11]。

总之, 二次电池涉及电子的转移、离子的宿住和迁移及离子周围电子构型重构, 以及材料体相和界面结构的调整等诸多方面。这些都涉及材料非常细微的稳态结构和动态结构信息的获取和理解, 而这正依赖于晶体学、固态离子学的理论支持, 尤其是与电子行为相关的部分, 更需要借助固体量子力学等基础学科的透彻解释。实际上, 电子的行为直到目前为止, 仍超出了人类直接观测的尺度范围, 因此必须依靠固体量子力学中的第一性原理高通量计算进行研究^[11]。通过第一性原理高通量计算, 可以精确获取电极材料晶体空间的电子能带结构特性, 并将其与电极材料的电化学性能结合, 从而推导出调控电化学性能的理论模式。该领域仍需进一步深入研究。本工作重点阐述了第一性原理高通量计算的基本原理, 并以钠离子电池磷酸盐正极材料的筛选为实例进行相关探讨(注意这里的高通量是指 DFT 的电子能带计算中涉及高通量计算的相关部分)。

1 电极材料中电子的 Fermi 能级与能带高通量计算实现

1.1 电极材料中电子的 Fermi 能级

目前, 这方面比较可靠的理论就是固体电子能带理论。该理论假定晶态固体中的电子不再束缚于固体中的个别原子, 而是受周围若干原子、离子集体的影响, 电子能量分布呈近连续的带状分布形态, 称为能带, 处理电子能带相关的理论就是电子能带理论。二次电池系统中电子在电极材料中的迁移应该与此能带相关。与金属和半导体不同的是, 二次电池系统中除了有电子运动外, 还有离子迁移。而且离子迁移会对电子运动具有一定的约束作用。因此, 可以将采用固体能带理论来描述电子在电极材料中的输运行为作为一种近似处理方式。

对于电极材料中电子, 其状态根据量子力学理论符合薛定谔方程的描述:

$$\left[-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (3)$$

式中: 式子左侧的 m 表示电子质量; $\hbar$ 是约化 Planck 常数; $-(\hbar^2/2m)\nabla^2$ 为动能项, $V(\vec{r})$ 为势能项; $\psi(\vec{r})$ 表示电子波函数; 式子右侧的 E 为电子的本征能量。由于电极材料一般结构比较复杂, 是一个多原子、多电子, 相互作用比较强的体系, 因此, 求解比较复杂, 现在比较广泛使用的是第一性原理密度泛函理论及其相关的高通量计算^[12–13]。

Fermi 将能带理论与泡利不相容原理结合, 提出了著名的 Fermi 能级概念, 他指出, 无相互作用的电子, 在热平衡条件下, 其占据能级 E 的概率遵循 Fermi-狄拉克分布^[14]:

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1} \quad (4)$$

式中: k_B 为玻尔兹曼(Boltzmann)常数; T 为绝对温度; E_F 为电子 Fermi 能级的能量。 $f(E)$ 函数描述了能量为 E 的本征态被电子占据的概率。

由式(4)可以看出, 在 $T=0\text{ K}$ 条件下, 在 $E < E_F^0$ (E_F^0 为 $T=0\text{ K}$ 状态时, 系统电子 Fermi 能级的能量) 能量区间, 分母第 1 项无限趋近于 0, $f(E)=1$, 表明 E_F^0 以下能级全部被电子占有, 电子不参与导电; 在 $E > E_F^0$ 能量区间, 分母第 1 项为无穷大, $f(E)=0$, 表明 E_F^0 以上能级完全不为电子所占有; 当 $E=E_F^0$ 时, $f(E)=1/2$, 即 Fermi 能级为电子占有一半的能级, 即单电子能级, 也就是说 Fermi 能级上的电子, 是参与电池系统电子转移的电子, 因此, Fermi 能级的高低及其附近能带结构特点会对电池特性产生极其重要的影响。

通常电池系统温度 T 是不可能等于 0 K 的, 即 $T > 0\text{ K}$, 这种情况下, 电子 Fermi-狄拉克分布则表现为在 E_F 附近有个过渡区, 也就是说, Fermi 能级或许会演化为 Fermi 能带。Fermi 能带内 $f(E)$ 快速地由 1 变化至 0, 通常其宽度约为 $k_B T$ 的数量级, 如图 4 所示。

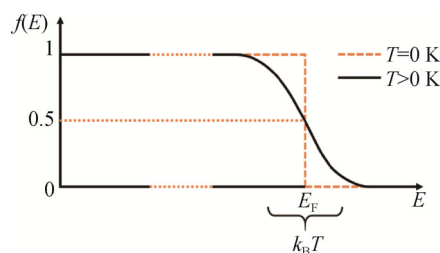


图 4 占据能量 E 的自由电子分布
Fig. 4 Distribution of free electrons occupying energy E

进一步分析 $f(E)$ 在 E_F 附近的变化规律, 不难发现, $f(E)$ 只有在 E_F 附近, 在 $k_B T$ 范围内, 才有显著变化。 $-\frac{\partial f(E)}{\partial E}$ 与 E 的函数关系表现出 δ 函数属性, 即在 $E=E_F$ 附近很窄范围内, 取得极大值, 该处能带未被电子完全填满, 这部分电子, 将对电池电化学反应有重要贡献。因此, Fermi 能级及其附近的能带结构细节, 对电池体系设计十分重要^[11]。

1.2 电极材料能带高通量计算实现

1.2.1 计算原理简介

二次电池的电极材料通常是具有复杂三维晶体结构的多体系统, 其固体量子力学方程求解相对复杂。直到 1964 年前后由 Hohenberg 和 Sham^[15-16] 提出的密度泛函理论(DFT), 问题才得到比较科学的解决。该理论认为晶体多体系统中的基态总能量可以表示为电子密度的泛函, 从而将复杂的多电子薛定谔方程转化为相对比较容易处理的电子密度函数关系, 目前已发展为解决此类问题的主流理论框架^[12, 15]。

该理论成功地将描述晶体多体系统中复杂的多体波函数简化为以电子密度为变量的函数形式, 有些类似于绝热近似下的哈特里(Hartree)方程。不同的是每个电子还受叠加的有效吸引势作用。DFT 理论认为电子被其他电子“互不相容区”即类似“阱”的区域包围^[17]。最后 Kohn 和 Sham 将复杂的多电子体系问题简化为一个有效单电子问题, 就是著名的科恩-沈(Kohn-Sham, K-S)方程^[16]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla^2) + V_H(r) + V_{XC}(r)\right]\psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (5)$$

式中: $V_H(r)$ 表示由离子与所有电子的平均静电场产生的 Hartree 势; $V_{XC}(r)$ 表示“阱”引起的吸引势; ψ_i 为第 i 个电子的波函数; E_i 为第 i 个电子的本征能量。

进一步可将 $V_H(r)$ 和 $V_{XC}(r)$ 整合, 获得以下形式的 K-S 方程:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla^2) + V_{\text{eff}}(\rho(r))\right]\psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (6)$$

式中: $V_{\text{eff}}(\rho(r))$ 为以 ρ 为自变量, 包含 $V_H(r)$ 和 $V_{XC}(\rho(r))$ 的有效势能项。

K-S 方程提炼完成以后, 更多的努力就在波函数和有效势能项的科学选择确定上。目前, 比较成功的方案有局域密度近似(LDA)方法^[18]和考虑电子密度不均匀的广义梯度近似(gGGA)方法^[19], GGA 中还有改进的 PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof)方法等^[19]。LDA 和 GGA 方法各有优点, 都在被广泛使用。

目前求解 K-S 方程已发展出原子轨道线性组合法^[20]、正交化平面波法^[21]、赝势平面波法^[22]和线性缀加平面波法^[23]。为使计算变得可靠, 且相对容易实现, 并充分考虑晶态固体很多性质主要受 Fermi 能级附近电子影响的事实, 同时, 考虑到势能在非常靠近原子核时, 迅速趋于无穷造成计算困难, 发展了系列科学的赝势方法, 包括经验赝势、离子赝势、模守恒赝势(NCPPP)方法^[24]和超软赝势(USPP)方法^[25]。目前, 比较常用的是后 2 种赝势方法。特

别是 1994 年, 由 Bloch 提出的投影缀加平面波赝势 (PAW) 方法^[26]。最新的 PAW 方法, 是一种可准确描述全波段的波函数。

目前有一些比较成熟的大型专业软件可以处理这方面的计算需求, 例如 VASP(vienna abinitio simulation package) 系统、CASTEP(Cambridge sequential total energy pack) 系统等^[27–28]。

1.2.2 电极材料能带高通量计算 VASP 系统流程与

相关参数 在常规实验室中用好 VASP 系统, 进行相关电子行为的科学计算, 对深入理解晶态固体相结构微细变化对电子结构的影响, 以及更好地理解这些变化对电极材料综合电化学性能的影响, 具有十分重要的基础意义。

图 5 展示了 VASP 计算电极材料能带的基本过程, 可描述为一个二重的 K-S 方程求解的迭代循环过程。

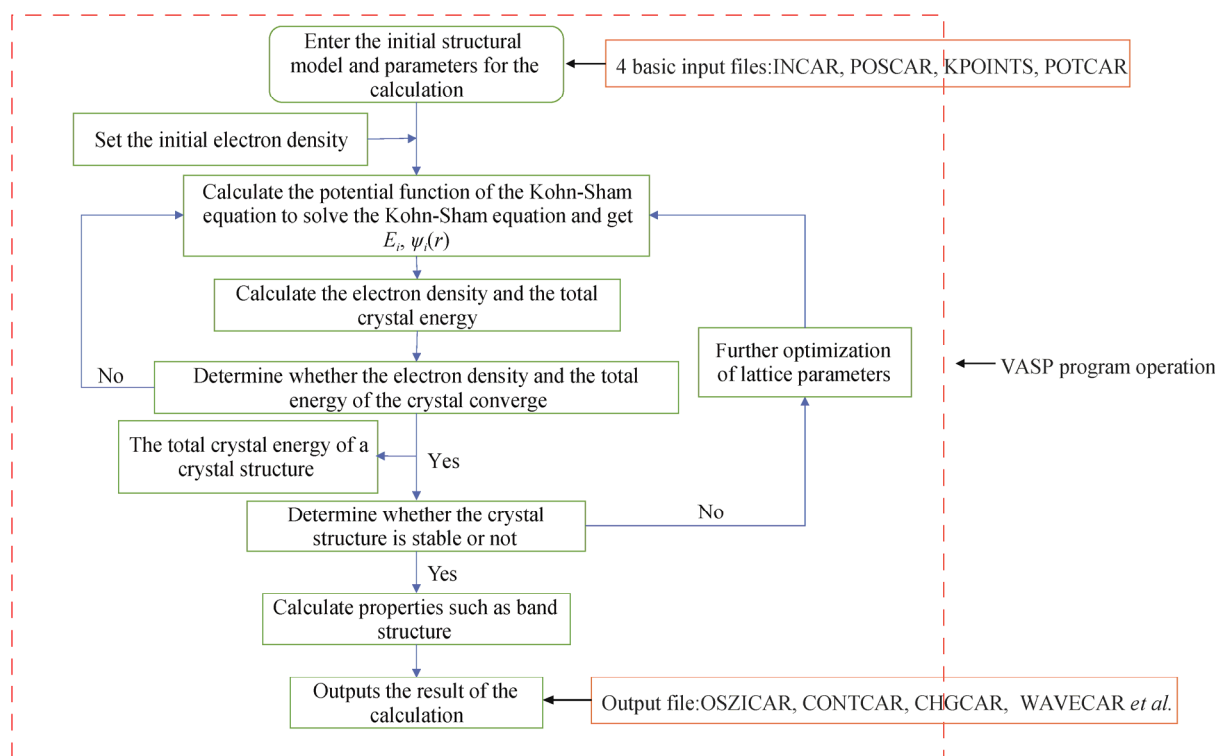


图 5 晶态固体能带结构第一性原理计算 VASP 基本流程^[12]

Fig. 5 Basic procedure of first-principles calculation VASP for band structure of crystalline solids^[12]

计算流程通常分为结构优化、自洽计算和能带计算 3 个阶段。首先, 通过现有数据库获取目标材料的结构信息。常用数据库有无机物晶体结构数据库(ICSD)和剑桥大学晶体大数据中心(CCDC)等^[29]。从这些数据库中查询并导出的材料结构文档, 经第一性原理计算软件进行结构优化。计算涉及的主要输入文件如下。①INCAR 文件: 用于算法与参数设置; ②POSCAR 文件: 用于描述初始结构信息; ③KPOINTS 文件: 波矢量空间分割方案; ④POTCAR 文件: 赝势选择。INCAR、POSCAR、KPOINTS 文件在不同的计算任务中需调整参数, POTCAR 文件通过赝势库中的赝势文件生成。提交计算任务后, 首先完成结构优化, 再进行单点自洽计算, 直至结果达到内在一致性和稳定性,

即收敛为止。获取优化后结构文件 CONTCAR、电荷密度文件 CHGCAR、波函数文件 WAVECAR 文件。准备能带计算的能带路径文件 KPOINTS, 本工作中具体的操作以 VASPKIT 软件的 K-Path for Band-Structure 或者开源软件 seekpath (<https://tools.materialscloud.org/seekpath/>) 中获取^[30]。然后提交能带计算任务, 注意此时的 POSCAR 要用结构优化后 CONTCAR 里的内容, KPOINTS 是用能带路径的 K 点文件, 而且要读取前面所得的 CHGCAR、WAVECAR 文件来完成最终的非自洽计算。计算完成以后, 在 vasprun.xml 文件中获得能带计算的相关数据, 最后通过 VASPKIT 软件的 DFT Band-Structure 功能获取绘制能带结构的原始数据, 取得原始数据后, 通过 Origin 绘图软件绘制基本能

是晶体学惯用单胞，即通常所说的布拉维单胞。如果惯用单胞不是原胞，则需要将惯用单胞转换为原胞。具体的转换原理可参考文献[30]。在本文涉及的计算中，在 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 系统的计算中可能会遇上，如果该化合物的晶格参数信息以六角坐标系的形式给出，就需要对其进行晶体学坐标变换处理。在六角坐标系中，倒易单胞波矢量系数分量分别为 $k_{\text{ITAx}}, k_{\text{ITAy}}, k_{\text{ITAz}}$ ，而在初基单胞波矢量系数分量分别为 $k_{\text{px}}, k_{\text{py}}, k_{\text{pz}}$ ，二者之间的转换关系为

$$(k_{\text{px}}, k_{\text{py}}, k_{\text{pz}}) = (k_{\text{ITAx}}, k_{\text{ITAy}}, k_{\text{ITAz}}) Q^{-1} \quad (7)$$

其中

$$Q^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 1 & \bar{1} \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (8)$$

在计算过程中第二个需要特别注意的是晶体中原子占位存在一定的不确定性，可能会对计算结果产生较大的影响。对于这个问题很多材料科学工作者不够重视。例如，在 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 中就存在这方面的问题[28]。在 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 中，Na1 占 6b 位，占位比为 0.805，Na2 占 18e 位，占位比为 0.731[3]；在 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 中，Na1 占 8i 位，占位比为 1，Na2 占 8i 位，占位比为 0.5[3]。因为占位的不确定性，相关晶态固体单个经典晶胞的空间对称性可能会有所降低，从而引起第一布里渊区的变化。因此，这种不确定性会对晶态固体能带结构的高通量计算结果产生比较明显的影响。为了克服这种影响，本研究采用了离子占位不足修正和扩胞的计算方法，以尽可能避免这种不确定性对计算结果的影响。Na 位点的删除策略如下。①尽量保持晶体原有对称性原则：优先选取尽量保持晶体高对称性的构型，以最大限度减少离子占位差异引起的对称性下降对结构的影响；②平均分布原则：删除的位点尽可能地在晶体结构中比较均匀地分布；③计算难度适中原则：尽量避免因结构选择，使计算过于复杂性，出现不易收敛的困难。在计算过程中第三个需要特别注意的是计算结果的可靠性评估，在条件许可的情况下，获得尽可能多的实验证据的支撑，包括文献数据的支撑。

2.2.2 $\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$ 的参数设置和计算 首先从 Drozhzhin 等[34]在文献提供的晶体结构文件中，获取 $\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$ 的晶体结构参数：空间群是 $P2_1/c$ ，晶胞参数为 $a = 7.114\ 2(7)\ \text{\AA}$ ， $b = 10.070\ 9(7)\ \text{\AA}$ ， $c = 8.081\ 6(6)\ \text{\AA}$ ， $\alpha = 90^\circ$ ， $\beta = 109.091(9)^\circ$ ， $\gamma = 90^\circ$ 。该晶体的惯用单胞本身是原胞，所以无需转换。将

获取的 $\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$ 的晶体结构投入 VASP 计算程序中，进行结构优化，结构优化过程中使用投影缀加平面波赝势(PAW)[26]，交换关联函数选用 GGA 下的 PBE 形式[19]。平面波截断能设置为 520 eV，倒空间数值积分采用 $4 \times 3 \times 3$ 的 Monkhorst-Pack 网格，能量收敛精度设定为 $10^{-5}\ \text{eV}$ ，残余力的收敛精度为 $-0.01\ \text{eV/\AA}$ 。结构优化完成之后，针对优化后的结构，进行单点自洽计算，得到电荷密度文件 CHGCAR，用于后续的能带结构计算。能带计算前，需准备能带结构计算的 KPOINTS 文件，即 K 点路径。根据 Hinuma 等[30]的方案，可以获得 K 点路径的开源方案，将优化后的晶体结构输入该方案的 Seek-path 网站，该程序会自动分析出 $\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$ 的晶体结构，从 24 种不同的布里渊区中匹配出相对应的类型(mP)，以及其所对应的一套 K 点路径，如图 7a 所示。推荐的 K 点路径： $\Gamma\text{—Z—D—B—}\Gamma\text{—A—E—Z—C}_2\text{—Y}_2\text{—}\Gamma$ 。

2.2.3 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 参数设置和计算 根据 Findit 系统中无机晶体结构数据库(数据库的官方网站为 <https://141.66.193.6/index.xhtml>)获取 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 的晶胞结构参数[35]：空间群是 $P4_2/mnm$ ，晶胞参数为 $a = 9.047(2)\ \text{\AA}$ ， $b = 9.047(2)\ \text{\AA}$ ， $c = 10.705(2)\ \text{\AA}$ ， $\alpha = 90^\circ$ ， $\beta = 90^\circ$ ， $\gamma = 90^\circ$ 。 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 的晶体结构就是原胞，所以无需转换。经 VASP 计算程序进行结构优化。结构优化过程中，采用赝势为 PAW[26]，采用的交换关联函数是 GGA 下的 PBE 形式[19]，平面波的截断能，能量的收敛精度，残余力的收敛精度参数设置与 $\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$ 的计算参数一致。倒空间中用于数值积分的样本点是 $3 \times 3 \times 2$ 的 Monkhorst-Pack 网格，结构优化完成之后，进行单点自洽计算，得到电荷密度文件 CHGCAR，用于后续的能带结构计算。通过 Seek-path 网站获取其能带计算的 K 点路径，获取的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 的第一布里渊区结构。

值得注意的是，实际的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 结构需要对钠离子数目进行修正，即 Na1 位点不变，Na2 位点的 Na 删除一半的同时尽可能维持其对称性，修正后 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 的对称性有所降低，但其第一布里渊区结构与未修正时相同，如图 7b 所示，相应的能带路径为： $\Gamma\text{—X—M—}\Gamma\text{—Z—R—A—Z|X—R|M—A}$ 。

2.2.4 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 参数设置和计算 根据 Findit 系统中 ICSD 获取 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的晶胞结构参数[36]：空间群为 167 号 $R\bar{3}c$ ，晶胞参数为 $a = 8.728\ 8(2)\ \text{\AA}$ ， $b = 8.728\ 8(2)\ \text{\AA}$ ， $c = 21.804\ 2(7)\ \text{\AA}$ ， $\alpha = 90^\circ$ ， $\beta = 90^\circ$ ，

$\gamma=120^\circ$ 。 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 晶体结构是在六方晶系坐标中系给出的, 需要应用到式(7)和式(8)以实现初基单胞波矢量系数转化, 实际的操作可以通过 VASPKIT 软件的 Find Primitive Cell 功能或者 Materials Studio 软件的 Primitive Cell 功能进行转换。

将 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的晶体结构投入 VASP 计算程序中进行结构优化。结构优化过程中, 采用的是赝势为 PAW^[26], 采用的交换关联函数是 GGA 下的 PBE 形式^[19]。同样, 平面波的截断能、能量的收敛精度、残余力的收敛精度参数设置与 $\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$ 的计算参数一致。针对优化后的结构, 进行单点自洽计算, 得到电荷密度文件 CHGCAR,

用于后续的能带结构计算。类似 $\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$ 的计算过程, 将优化后的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 晶体结构输入 Seek-path 开源网站, 该程序会自动从 24 种不同的布里渊区中分析匹配出相对应的类型, 如图 7c 所示, 以及其所对应的一套 K 点路径, 用于进行非自洽计算。值得注意的是, 实际的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 结构需要经扩胞修正钠离子数量, 扩胞后 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的对称性有所降低, 结构优化时倒空间中用于数值积分的 Monkhorst-Pack 网格由 $3\times 3\times 3$ 转变为 $2\times 3\times 3$, 能带计算时其电子能带展示带程由 $\Gamma\text{—T—H}_2\text{H}_0\text{—L—}\Gamma\text{—S}_0\text{S}_2\text{—F—}\Gamma$ 转变为 $\Gamma\text{—X|Y—}\Gamma\text{—Z|R—}\Gamma\text{—T|U—}\Gamma\text{—V}$ 。

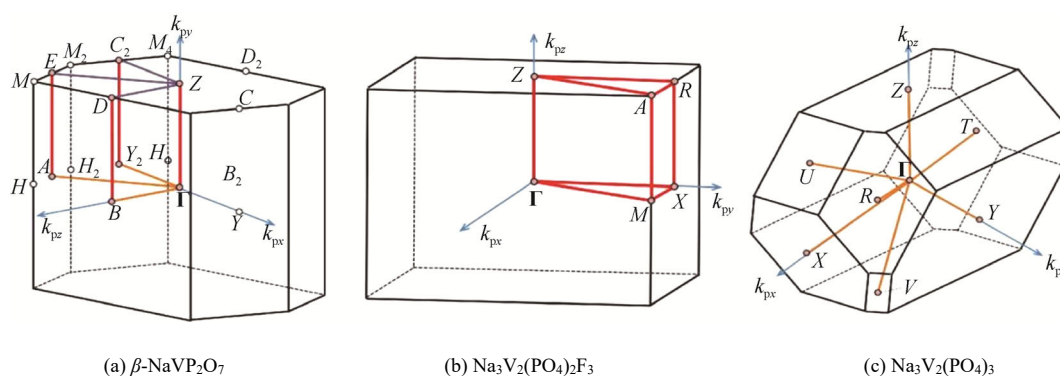


图 7 典型磷酸盐晶体的第一布里渊区

Fig. 7 First Brillouin zones of typical phosphate crystals

2.3 计算主要结果与电化学综合特性分析

2.3.1 主要计算结果及其可靠度分析 由式(1)和式(2)可知: 二次电池电极材料 Fermi 能级的高低与电池充放电电压高低有关。Fermi 能级和禁带宽度是两个非常有意义的固体能带参数。3 种典型磷酸盐化合物的 Fermi 能级和禁带宽度的高通量计算结果, 已列于表 1 中。为了确保不同体系间 Fermi 能级的可比性, 本工作对所有体系的能量基准进行了统一校准。通过将 3 个体系中钠元素的能级作为基准, 从而得出不同物质 Fermi 能级的相对位置关系与表 1 的相对结果大小排序一致。这证明了 Fermi 能级决定电池正极工作电压的经典理论。

表 1 3 种磷酸盐化合物的 Fermi 能级和禁带宽度

Table 1 Fermi level and band gap of three phosphate compounds

Compound	Fermi level/eV	Band gap/eV
$\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$	2.06	2.53
$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$	1.70	2.74
$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	2.91	1.93

需要注意的是, 在使用 DFT 进行第一性原理计算时, 计算所得的带隙精度通常较为有限, 往往会出现低估的情况, 误差一般大于 1 eV。此外, Fermi 能级的准确性也可能存在一定的偏差。这种偏差产生的一个主要原因是, 在布里渊区的 K 空间中, Fermi 能级附近的能带变化通常具有奇异性, 表现为接近台阶函数的形式。这种变化使得在 K 空间中进行积分时, 高通量计算难以兼顾积分的准确性和收敛性。为了确保计算的收敛性, 计算中通常会在某种程度上牺牲精度, 从而导致精确度的下降。然而, 尽管在具体参数的准确性上存在系统性偏差, 如果在设置参数时充分注意, 这些参数的相对准确性仍然可以得到保障。因此, 计算结果可以用于化合物之间相关特性的横向比较, 从而为研究提供有价值的信息。当然, 二次电池电极材料电子能带高通量计算最重要的结果还是, 被计算材料能带在能带展示途径上展开的能带结构细节和相关的电子态密度分布。

典型磷酸盐化合物的能带结构和电子态密度分布计算分 2 种情况完成, 一是 Na 位点全占满, 即

Na 离子未修正时, 典型磷酸盐化合物自主优化后给出的结果, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 结果如图 8 所示。这个计算结果最重要的特征就是 Fermi 能级

上存在电子, 表明 2 种电极材料可能存在电子电导, 即预示着电极材料导电性比较好, 但这个预测与相关实验事实并不完全相符。

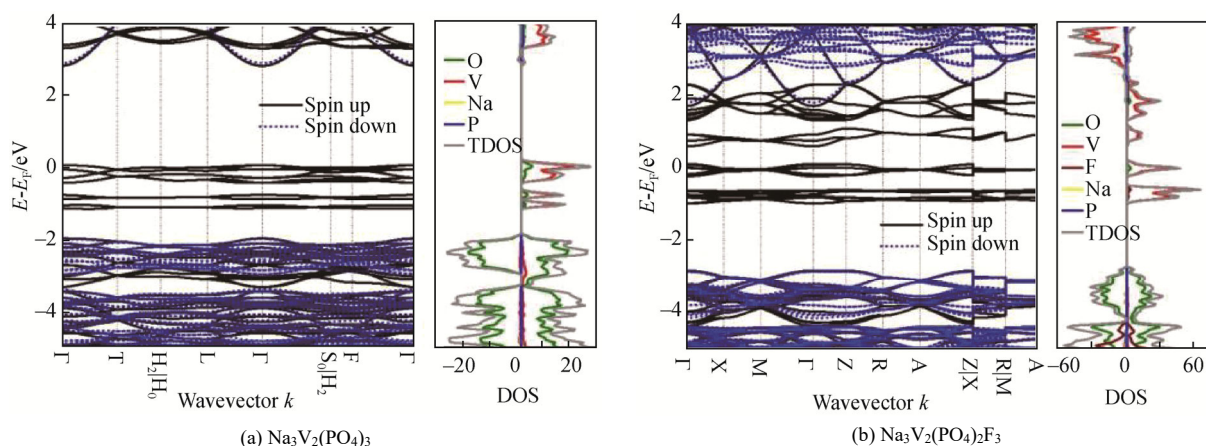


图 8 典型磷酸盐正极中 Na 离子未修正条件下高通量计算获得的电子能带结构和电子态密度

Fig. 8 Electronic band structure and density of states of typical phosphate cathodes obtained via high throughput calculations under uncorrected conditions

文献结果显示, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 2 种材料电子导电性并不强, 其电导率分别为 $3 \times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $1 \times 10^{-18} \sim 10 \times 10^{-18} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 电导率都比较低^[37–38], 而且表现出明显的离子导电特征, 其中 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 电极材料导电数据, 如图 9 所示。

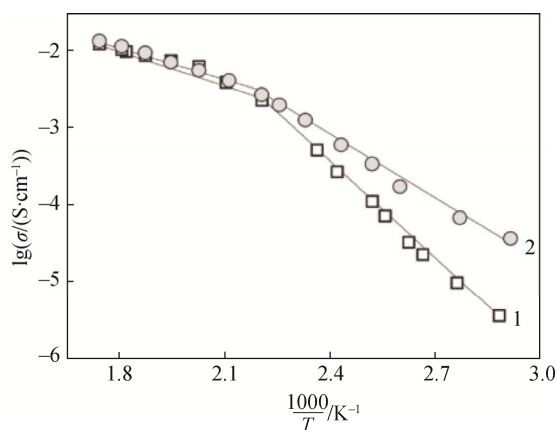


图 9 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 电导率与温度的关系(1) 纯相, (2) Fe 掺杂(温度: 70~300 °C)^[37]

Fig. 9 Temperature-dependent conductivity of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ^[37]
(1) Pure phase, (2) Fe-doped (Temperature range: 70–300 °C)

因此, 图 8 提供的高通量计算结果并未能很好地解释相关材料的电导率特性, 初步判定其科学性 and 可信性成疑。造成计算结果不够准确科学的主要原因是没有充分考虑 2.2.1 节中提到的离子占位不足的因素等, 因此需要重新进行计算。

为此, 在充分考虑 2.2.1 节中曾经提到的 Na 离子占位不足等因素, 对 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 作了离子占位修正, 即 Na1 位点不变, Na2 位点的 Na 删除一半的同时尽可能维持其对称性; 对 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 作了晶胞扩展后对 Na 离子进行修正, 修正过程中优先考虑保持晶体对称性的构型, 并使得删除的位点能均匀地分布。3 种典型磷酸盐化合物新的高通量计算结果, 能带结构和电子态密度分布, 如图 10 所示。

比较图 8 和图 10 提供的相关能带结构计算结果比较可知, 发现修正 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 离子占位和对 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 扩胞处理后的计算结果, 能更好地解释相关材料的电导率特性, 因此是比较合理的, 是比较可信的。

2.3.2 高通量计算主要结果与磷酸盐电极材料电化学特性关联分析 3 种典型磷酸盐化合物稳定的充放电特性, 如图 11 所示。

$\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$ 正极: 根据已包括在表 1 和图 10a 中的 $\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$ 电子能带结构高通量计算主要结果, 图 11a 表现出的综合电化学特性变化, 可做以下诠释: 根据 Fermi 能级越低平台电压越高的规律可知, $\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$ E_F 能级为 2.06 eV, Fermi 能级相对较低, 预示着工作电压高, 表现出 4.2V 左右的放电平台电压是科学合理的。 $\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$ 表现出来的电压平台的过多波动, 则可以从图 10a 中获得的高通量计算能带价带结构细节中找到线索。由图 10a 可见, 在靠近 Fermi 能级的少数几个价带轨道上存

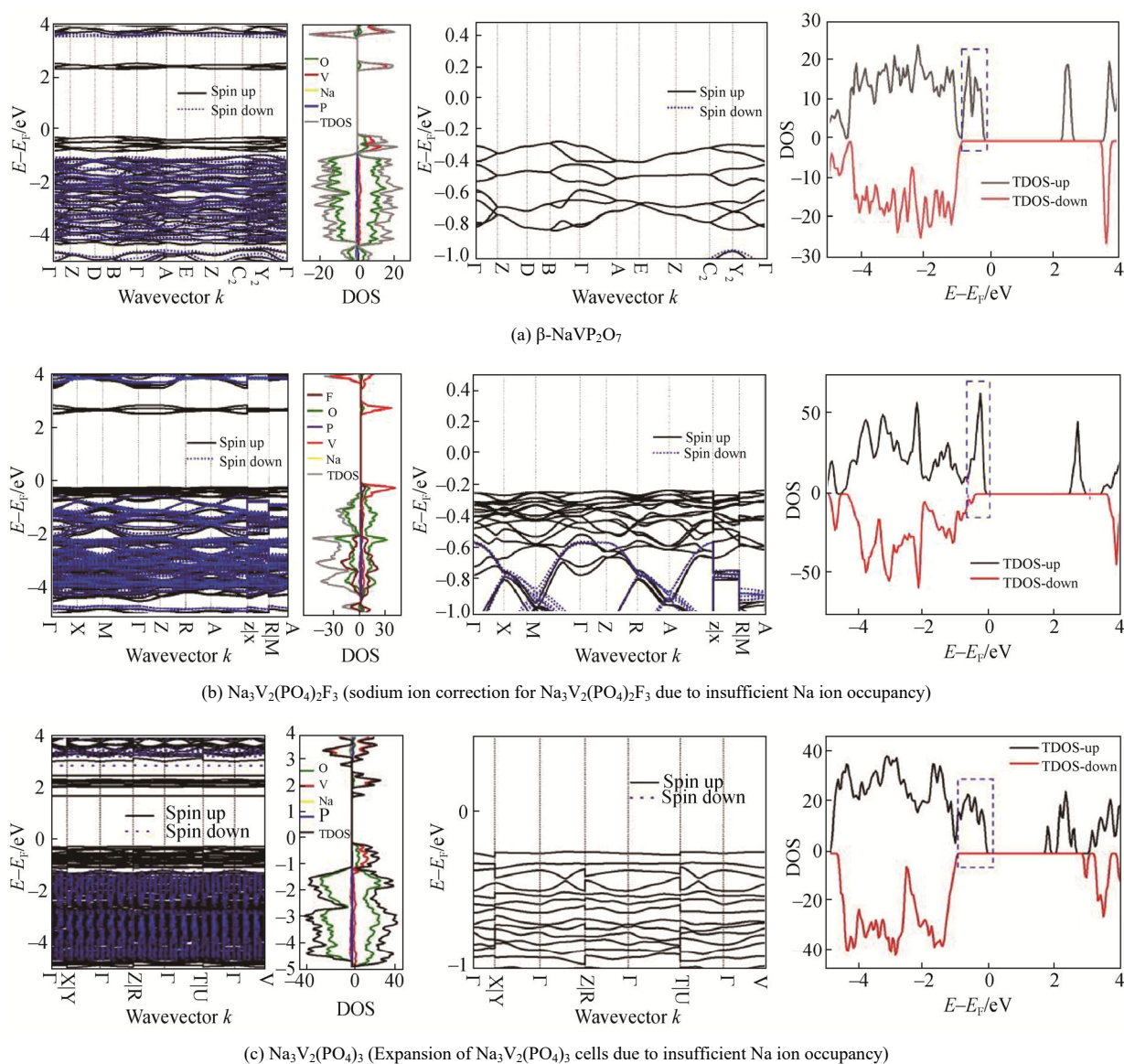


图 10 高通量计算获得的 Na 离子修正后磷酸盐正极的电子能带结构和电子态密度

Fig. 10 Electronic band structure and density of states of sodium-modified phosphate cathodes obtained via high-throughput calculations

在单电子态轨道, 且呈多种模态结构。即在能带特征展示带程上, 电子能带结构有比较明显的差异。 Γ —Z 段, Z—D—B 段, B— Γ —A 段, A—E—Z— C_2 段和 C_2 — Y_2 — Γ 段, 表明不同的波矢量段, 电子状态明显不同, 也就是说不同波矢量段, 轨道简并状态不同, 电子能量状态不同, 从而造成电子状态的不同。在外电场作用下, 这些状态不同的电子参与电池反应, 完成电池充放电过程, 表现出来的不同特征, 就是充放电平台变化较大, 即电压平台不够稳定, 也就是图 11a 中 $\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$ 出现的平台可能多的本征原因, 也是平台的稳定性差, 电极循环稳定性一般较差的原因。在电池充放电过程中, 受外加电场的作用的影响电极材料 Fermi 能级下移, 价带中

V 和 O 的孤价电子能带有可能成为 Fermi 能级, 为电极材料提供导电电子, 或电子空穴, 从而形成图 11a 的电化学特性变化。由于整体而言, 从图 10a 可知, $\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$ 能带 Fermi 能级附近能提供的导电电子, 或电子空穴比较有限, 即电子态密度并不高, 导致其放电比容量也不高, 只有 $92.7 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。再加上 $\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$ 禁带宽度达 2.53 eV , 在 3 个磷酸盐化合物中算比较高的, 因此, $\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$ 作为钠离子电池正极, 并不具有太大潜力。

$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 正极: 由表 1 可知, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 的 Fermi 能级为 1.70 eV , 是 3 个化合物中最低的, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 正极的充放电平台电压应该最高。虽然达到较高的 4.1 V , 如图 11b 所示, 但并非最高。

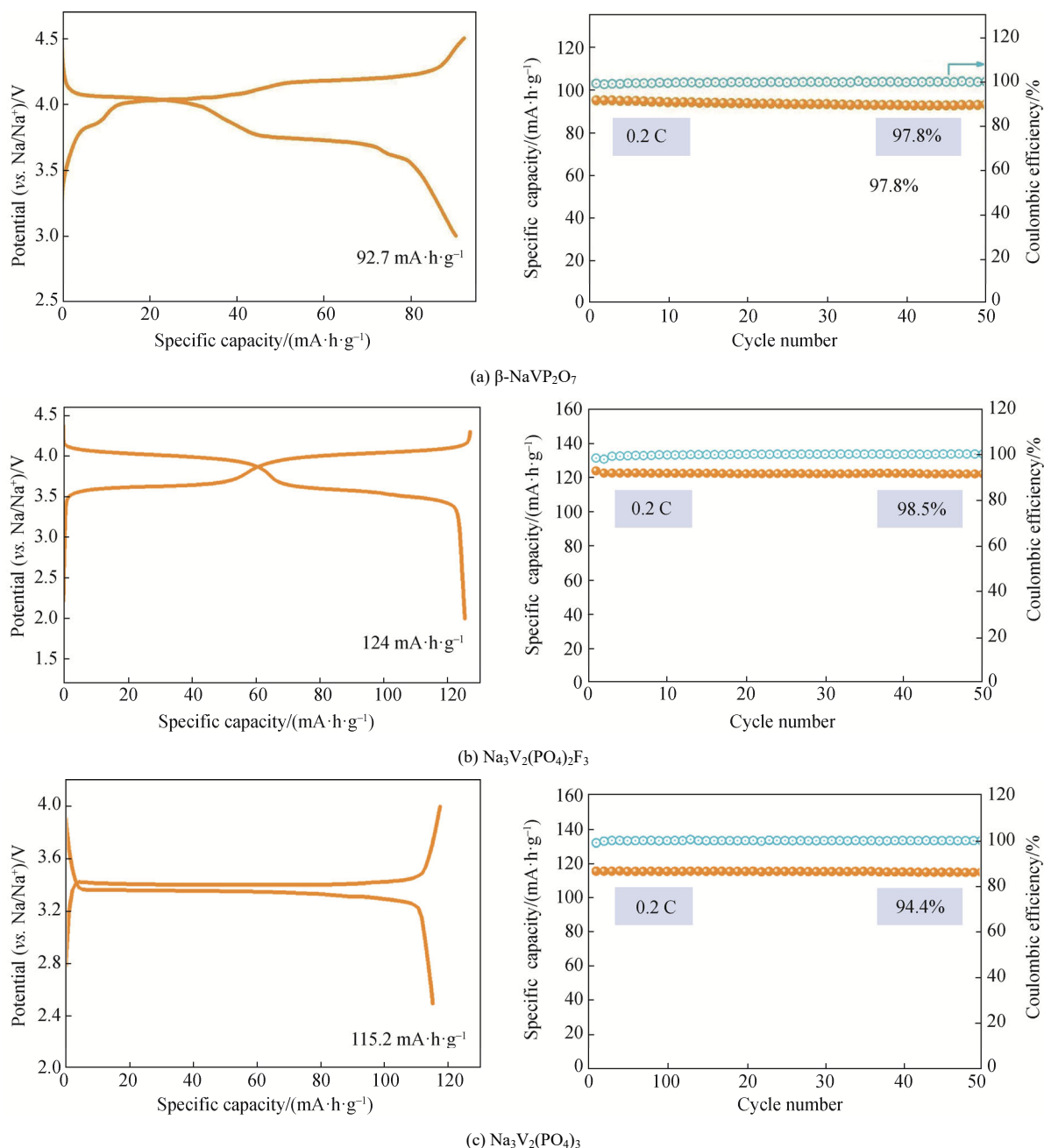


图 11 典型磷酸盐正极的综合电化学特性

Fig. 11 Comprehensive electrochemical performances of typical phosphate cathodes

也就是说, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 正极的 Fermi 能级比 $\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$ 的低一些, 按理来说, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 正极的充放电平台电压应该高于 $\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$ 的 4.2 V, 但实际稍低。通常情况下, 这种偏差主要是计算的 Fermi 能级精度不足造成的。从图 11b 还可以观察到, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 拥有 2 个明显的充放电平台, 且比较平稳。出现 2 个充放电平台, 则与其电子能带简并的不均匀性有明显的相关性, 见图 10b。 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 的能带结构与图 10a 的 $\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$ 比较, Fermi 能级附近的能带结构, 虽然

均匀性有明显改善, 但仍然还存一定的不均匀性, 因此, 出现了 2 个电压平台。

该材料在 0.2 C 下循环 50 次, 保持率仍达 98.5%, 虽然平台的稳定性不及 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (见图 11c), 但较之 $\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$ 仍有明显的提高, 且其容量保持率明显优于 $\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$ 正极。整体而言, 从图 10b 可知, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 能带 Fermi 能级附近能提供得导电电子, 或电子空穴, 在 3 种化合物中算比较多的, 即电子态密度比较高, 导致其放电容量也比较高, 达 $124 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 显著高于 $\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$

表现出来的 $92.7 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 也高于 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的 $115.2 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 从能带高通量计算结果还是比较容易理解的。因此, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 作为钠离子电池正极, 具有一定的潜在优势。只是该材料禁带宽度有 2.74 eV , 是 3 个化合物中最高的, 因此, 需要设法改进材料的电子能带结构特性, 特别是设法减小其禁带宽度。

$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极: 充放电平台电压约为 3.4 V , 明显低于 $\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, 这和表 1 中 Fermi 能级的结果 $E_F=2.91 \text{ eV}$ 高于 $\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 的 E_F 是比较一致的。 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极充放电平台非常平稳, 比容量 $115.2 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 接近理论容量 $118 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在 0.2 C 的电流下, 循环 50 次, 容量保持率仍达 99.4% 。已有研究显示, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极在 1 C 电流密度下循环 500 次后, 容量保持率可达 97.2% ^[2]。这表明 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 具有非常优良的综合电化学特性。根据图 10c 的电子能带结构高通量计算结果, 上述综合电化学特性变化规律就变得比较有条可循了。 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 能带价带结构单电子态轨道分布的均匀性是 3 个典型磷酸盐化合物中最均匀的, 所以具有最稳定的充放电平台, 因此, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 具有优良的电化学性能。从图 10c 可知, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 能带 Fermi 能级附近能提供的导电电子, 或电子空穴, 在 3 种化合物中也算比较多的, 即电子态密度(DOS)比较高, 导致其放电比容量也比较高, 达 $115.2 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 显著高于 $\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$ 表现出来的 $92.7 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 比 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 的 $124 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 稍低。考虑到该材料禁带宽度有 1.93 eV , 是 3 个化合物中最低的, 因此, 综合比较而言, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 是 3 个典型化合物中, 开发潜力较大的。

由于充放电过程中 Fermi 能级会移动, 那些 Fermi 能级和价带之间的单电子能带上的电子, 都可以参与电池电化学反应。图 12 是 3 种典型磷酸盐化合物 Fermi 能级附近可能参与导电电子态密度积分参数值与 Fermi 能级相关关系。纵坐标为可能参与导电电子的能量, 零点能量设置为 $\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$ 的 Fermi 能。横坐标为 Fermi 能级附近可能参与导电电子态密度积分参数值。

由图 12 可以更加清楚地表明: 电极材料充放电电压与材料 Fermi 能级相关, Fermi 能级越低, 充放电电压越高。电极材料放电比容量则与 Fermi 能级附近可能参与导电电子态密度积分参数值有比较明确的相关性, 该参数值越高, 电极材料放电

比容量大。同时由图 12 中电子态密度积分曲线的平滑情况, 可以对电极材料充放电平台的稳定性作出预判: 电子态密度积分曲线越平滑, 则充放电平台越平稳。

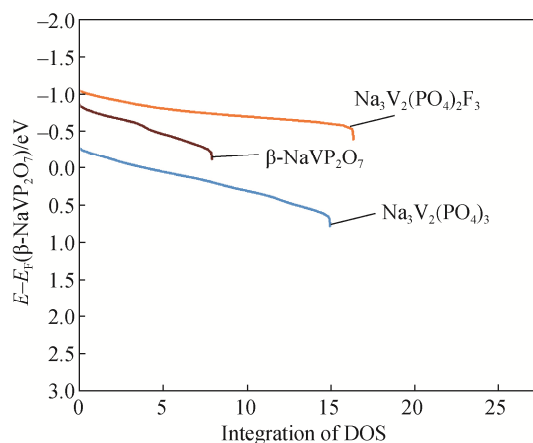


图 12 典型磷酸盐正极材料 Fermi 能及 Fermi 能级附近单电子态密度积分参数

Fig 12 Fermi level and the integration of unpaired electrons DOS near the Fermi level band in typical phosphate cathode materials

3 结论

通过二次电池电极材料电子能带高通量计算可以获得的合理的电子能带结构细节, 并获得包括 Fermi 能、禁带宽度、Fermi 能级附近孤电子轨道状态, 以及电子态密度积分等重要材料电子参数信息。它们能够对二次电池电极材料表现出的综合电化学性能做出比较合理的判断和诠释, 因而具有十分重要的意义。Fermi 能级越低的电极材料, 其工作电压越高。第一布里渊区中 Fermi 能级附近不同波矢量段单电子轨道的均匀性或简并性决定着电极材料充放电平台的数量, 从而对电池的循环稳定性产生决定性影响。Fermi 能级附近单电子轨道上电子态密度积分决定电极材料放电比容量。在进行电极材料电子能带结构计算时, 晶胞的不完整性对高通量计算结果有重要影响。 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 和 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 晶胞中原子占位存在不确定性, 分别进行了离子占位修正和晶胞扩展修正, 给出了更准确的高通量计算的结果, 包括 Fermi 能大小和 Fermi 能级附近单电子轨道结构细节, 电子态密度积分的参数值等。其计算结果更能充分说明电极材料基础电化学特性。高通量计算和综合电化学分析表明: $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 具有比较均匀的电子能带结构, Fermi 能级附近单电子态密度较高, 因而具有优良的综合

电化学性能, 可作为新一代钠离子电池的正极材料进一步开发。

参考文献:

- [1] 梁叔全, 方国赵, 曹鑫鑫, 等. 二次电池电极材料结构调控原理与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2023.
- [2] CAO X X, PAN A Q, LIU S N, et al. Chemical synthesis of 3D graphene-like cages for sodium-ion batteries applications[J]. *Adv Energy Mater*, 2017, 7(20): 1700797.
- [3] LIANG Y L, DONG H, AURBACH D, et al. Current status and future directions of multivalent metal-ion batteries[J]. *Nat Energy*, 2020, 5: 646–656.
- [4] 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.
- [5] 王达, 周航, 焦遥, 等. 离子嵌入电化学反应机理的理解及性能预测: 从晶体场理论到配位场理论[J]. *储能科学与技术*, 2022, 11(2): 409–433.
WANG Da, ZHOU Hang, JIAO Yao, et al. *Energy Storage Sci Technol*, 2022, 11(2): 409–433.
- [6] 施思齐. 电化学储能中的计算、建模与仿真[M]. 北京: 化学工业出版社, 2023.
- [7] HUANG Y H. The discovery of cathode materials for lithium-ion batteries from the view of interdisciplinarity[J]. *Interdiscip Mater*, 2022, 1(3): 323–329.
- [8] GOODENOUGH J B, KIM Y. Challenges for rechargeable Li batteries[J]. *Chem Mater*, 2010, 22(3): 587–603.
- [9] 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.
- [10] JULIEN C, MAUGER A, ZAGHIB K, et al. Comparative issues of cathode materials for Li-ion batteries[J]. *Inorganics*, 2014, 2(1): 132–154.
- [11] 梁叔全, 郭珊, 何伟, 等. 阴离子密堆二次电池正极材料中离子宿主迁移与能量存储机制晶体化学新探索[J]. *中国有色金属学报*, 2024, 34(6): 1769–1785.
LIANG Shuquan, GUO Shan, HE Wei, et al. *Chin J Nonferrous Met*, 2024, 34(6): 1769–1785.
- [12] SHOLL D S, STECKEL J A. *Density Functional Theory : A practical introduction* [M]. Germany: Wiley, 2009.
- [13] SETYAWAN W, CURTAROLO S. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools[J]. *Comput Mater Sci*, 2010, 49(2): 299–312.
- [14] 黄昆. 固体物理学[M]. 北京: 人民教育出版社, 1979.
- [15] HOHENBERG P, KOHN W. Inhomogeneous electron gas[J]. *Phys Rev*, 1964, 136(3B): B864–B871.
- [16] KOHN W, SHAM L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J]. *Phys Rev*, 1965, 140(4A): A1133–A1138.
- [17] (德)V.杰罗德(Volkmar Gerold)主编,王佩璇译. 固体结构[M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [18] PERDEW J P, WANG Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy[J]. *Phys Rev B Condens Matter*, 1992, 45(23): 13244–13249.
- [19] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [20] KRONIG R D L, PENNEY W G, FOWLER R H. Quantum mechanics of electrons in crystal lattices[J]. *Proc R Soc Lond A*, 1931, 130(814): 499–513.
- [21] HERRING C, HILL A G. The theoretical constitution of metallic beryllium[J]. *Phys Rev*, 1940, 58(2): 132–162.
- [22] IHM J, ZUNGER A, COHEN M L. Momentum-space formalism for the total energy of solids[J]. *J Phys C Solid State Phys*, 1979, 12(21): 4409–4422.
- [23] ANDERSEN O K. Linear methods in band theory[J]. *Phys Rev B*, 1975, 12(8): 3060–3083.
- [24] HAMANN D R, SCHLÜTER M, CHIANG C. Norm-conserving pseudopotentials[J]. *Phys Rev Lett*, 1979, 43(20): 1494–1497.
- [25] VANDERBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. *Phys Rev B Condens Matter*, 1990, 41(11): 7892–7895.
- [26] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method[J]. *Phys Rev B*, 1994, 50(24): 17953–17979.
- [27] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. *Comput Mater Sci*, 1996, 6(1): 15–50.
- [28] 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.
- [29] GROOM C R, BRUNO I J, LIGHTFOOT M P, et al. The Cambridge structural database[J]. *Acta Crystallogr Sect B*, 2016, 72(2): 171–179.
- [30] HINUMA Y, PIZZI G, KUMAGAI Y, et al. Band structure diagram paths based on crystallography[J]. *Comput Mater Sci*, 2017, 128: 140–184.
- [31] YOU Y, MANTHIRAM A. Progress in high-voltage cathode materials for rechargeable sodium-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(2): 1701785.
- [32] ZHOU Y F, XU G F, LIN J D, et al. Reversible multielectron redox chemistry in a NASICON-type cathode toward high-energy-density and long-life sodium-ion full batteries[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(44): e2304428.
- [33] LIU Y, RONG X H, BAI R, et al. Identifying the intrinsic anti-site defect in manganese-rich NASICON-type cathodes[J]. *Nat Energy*, 2023, 8: 1088–1096.
- [34] DROZHZHIN O A, TERTOV I V, ALEKSEEVA A M, et al. β -NaVP₂O₇ as a superior electrode material for Na-ion batteries[J]. *Chem Mater*, 2019, 31(18): 7463–7469.
- [35] LE MEINS J M, CROSNIER-LOPEZ M P, HEMON-RIBAUD A, et al. Phase transitions in the Na₃M₂(PO₄)₂F₃ family (M=Al³⁺, V³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, Ga³⁺): Synthesis, thermal, structural, and magnetic studies[J]. *J Solid State Chem*, 1999, 148(2): 260–277.
- [36] ZATOVSKY I V. NASICON-type Na₃V₂(PO₄)₃[J]. *Acta Crystallogr E Struct Rep Online*, 2010, 66(2): i12.
- [37] NOVIKOVA S A, LARKOVICH R V, CHEKANNIKOV A A, et al. Electrical conductivity and electrochemical characteristics of Na₃V₂(PO₄)₃-based NASICON-type materials[J]. *Inorg Mater*, 2018, 54(8): 794–804.
- [38] GU Z Y, GUO J Z, CAO J M, et al. An advanced high-entropy fluorophosphate cathode for sodium-ion batteries with increased working voltage and energy density[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(14): 2110108.

High-throughput Calculation of Electron Band Structure and Correlation Analysis of Electrochemical Characteristics of Cathodes in Secondary Battery

LIANG Shuquan^{1,2}, GUO Shan¹, CAO Xinxin^{1,2}, MA Junjian¹, ZHOU Jiang^{1,2}, FANG Guozhao^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2. Key Laboratory of Electronic Packaging and Advanced Functional Materials of Hunan Province, Central South University, Changsha 410083, China)

Extended Abstract

Introduction Understanding electron behavior is crucial in secondary battery research, as electrons directly participate in electrochemical reactions. Over the past few decades, Goodenough and his co-workers developed an electron theory for secondary batteries, introducing the splitting of d-orbital energy levels in transition metals, which reconstructs the local crystal field. This theory has provided valuable insights for optimizing the structure and performance of battery materials. However, the theory is not easy to be handled and difficult to intuitively understand due to its reliance on complex atomic and molecular orbitals, as well as orbital hybridization theories. With the advancement of material science, particularly density functional theory (DFT) and first-principles high-throughput calculations in quantum crystallography, researchers can obtain more precise insights into electronic structures and key parameters, such as the Fermi energy levels, band structures near the Fermi level, electron state, and density of states (DOS). These electronic characteristics are vital for understanding the electrochemical performance of electrode materials in secondary battery. This study was to investigate the band structures of phosphate cathodes for sodium-ion batteries *via* the first-principles calculations in order to establish a qualitative and semi-quantitative correlation between electronic properties and electrochemical behavior.

Methods Three typical phosphate compounds, *i.e.*, β -NaVP₂O₇, Na₃V₂(PO₄)₂F₃ and Na₃V₂(PO₄)₃, were selected as model materials. Their crystal structures were obtained from the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) and optimized by the Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) with the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) functional and projector-augmented wave (PAW) pseudopotentials. The key computational parameters included a plane-wave cutoff energy of 520 eV and Monkhorst–Pack k-point grids of 4×3×3 for β -NaVP₂O₇, 3×3×2 for Na₃V₂(PO₄)₂F₃ and 2×3×3 for Na₃V₂(PO₄)₃. The convergence criteria were set at 10⁻⁵ eV for energy and -0.01 eV/Å for forces. The band structures and density of states (DOS) were initially calculated using optimized structures for theoretically perfect crystals. However, since the actual sodium ion content in some phosphate cathodes deviates from the perfect crystal, the structural modifications were implemented. For Na₃V₂(PO₄)₃, the unit cell was doubled, and the number of sodium ions was adjusted according to symmetry rules to align with practical requirements. For Na₃V₂(PO₄)₂F₃, no unit cell expansion needed, but the number of sodium ions reduced based on symmetry considerations. For β -NaVP₂O₇, no sodium ion adjustments required. After these corrections, the band structures and DOS were recalculated. The electrochemical performance was further validated through galvanostatic charge/discharge tests at 0.2 C, with the specific capacities and cycling stability evaluated for 50 cycles.

Results and discussion High-throughput calculations can yield the more precise Fermi energies for the selected phosphate cathodes, with β -NaVP₂O₇ at 2.06 eV, Na₃V₂(PO₄)₂F₃ at 1.70 eV, and Na₃V₂(PO₄)₃ at 2.91 eV. Correspondingly, the bandgaps are determined to be 2.53 eV for β -NaVP₂O₇, 2.74 eV for Na₃V₂(PO₄)₂F₃, and 1.93 eV for Na₃V₂(PO₄)₃. These electronic parameters have a direct impact on the discharge voltages and conductivity of the materials. Note that β -NaVP₂O₇ with the minimum Fermi energy, achieves the maximum discharge voltage of 4.2 V, aligning with theoretical predictions that lower Fermi levels correspond to higher working voltages. Despite its relatively high Fermi level, Na₃V₂(PO₄)₃ maintains a stable 3.4 V platform due to its uniform energy band distribution near the Fermi level along the entire recommended band path, minimizing electron behavior changes and transition barriers. This uniform distribution facilitates consistent electron transport, resulting in an exceptional cycling stability with 99.4% capacity retention after 50 cycles. In contrast, β -NaVP₂O₇ and Na₃V₂(PO₄)₂F₃ exhibit non-uniform energy band distributions near the Fermi level, indicating multiple electron transition pathways that contribute to instable voltage platforms. The discharge specific capacities of these materials are measured as 92.7 mA·h·g⁻¹ for β -NaVP₂O₇, 124 mA·h·g⁻¹ for Na₃V₂(PO₄)₂F₃ and 115.2 mA·h·g⁻¹ for Na₃V₂(PO₄)₃. A correlation between the integral of DOS near the Fermi level band and the discharge specific capacity of electrode materials occurs. Higher integrals of DOS for conductive electrons near the Fermi level correspond to greater discharge capacities, as demonstrated in the comparative analysis of these electrode materials.

Conclusions This study established a correlation between high-throughput quantum crystallography calculations and electrochemical performance in sodium-ion battery cathodes. The Fermi levels directly affected discharge voltages, with lower Fermi levels corresponding to higher working voltages. A uniform band structure near the Fermi level over the whole recommended band path improved a cycling stability. The integral of the DOS near the Fermi level could be a critical factor determining the specific

capacity of electrode materials. In addition, high-throughput calculations also revealed that structural imperfections, such as uncertain atomic occupancy in $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ and $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, significantly could affect computational accuracy. The more precise Fermi energy values, band configurations, and DOS parameters were obtained *via* refining ion-occupancy corrections and implementing supercell expansions, providing deeper insights into fundamental electrochemical properties of these materials. These findings established a theoretical framework for designing next-generation battery materials *via* optimizing band structures for optimizing energy density and stability. This study could highlight a potential of high-throughput quantum crystallography calculations in predicting and improving electrochemical performance, thus offering a roadmap for the development of next-generation battery materials.

Keywords secondary battery; cathode materials; first-principles calculation; band structure; Fermi energy level