

NASICON 型钠离子电池正极材料的第一性原理计算

秦瑞敏, 朱润茜, 武甜甜, 李 龙, 丁书江, 苏亚琼

(西安交通大学化学学院, 教育部储能材料与器件工程研究中心, 国家储能技术产教融合创新平台(中心), 西安 710049)

摘 要: 凭借着丰富的钠资源储量和低廉的价格, 钠离子电池在储能领域表现出极大的应用前景。通过第一性原理计算系统研究磷酸钒钠($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$)以及 Ti、Cr、Mn、Fe 等过渡金属掺杂的 NASICON 型钠离子材料的几何及电子结构, 并对 Ti、Mn 和 Ti、Fe 取代 V 形成的 $\text{Na}_3\text{MM}'(\text{PO}_4)_3$ 型聚阴离子型钠离子电池正极材料进行 Na 离子扩散路径及相应能垒计算。结果表明: $\text{Na}_3\text{TiMn}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_3\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$ 在热力学和动力学上均有利于钠离子的扩散传输。结合电压平台计算, 筛选出 $\text{Na}_3\text{TiMn}(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Na}_3\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$ 为综合性能良好的 NASICON 型钠离子正极材料。

关键词: 密度泛函理论; 第一性原理计算; NASICON 型钠离子; 正极材料

中图分类号: TQ15 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)07-1809-07

网络出版时间: 2025-05-26



在智能数字化全球发展的背景下, 电子储能设备的需求呈现出急剧增长的态势。有限的化石燃料资源, 以及随之而来的环境污染也成为各国难以解决的问题。可再生能源的开发利用不仅能够缓解能源紧张的局面, 还有助于减少环境污染问题^[1]。为此, 研发新型且优质的储能材料显得尤为重要。在众多储能设备之中, 可充电电池凭借体积小、性能优越以及环保等特点, 赢得了市场的青睐。凭借着丰富的钠资源储量和低廉的价格, 钠离子电池在储能领域表现出极大的应用前景^[2]。钠因其丰富且分布广泛的特点, 成了锂离子电池的一个更为经济的替代品。其价格远低于锂离子电池, 这对大规模电网储能应用来说极具吸引力^[1-3]。相较于锂, 金属钠在成本和资源上具有显著优势, 同时, 作为同一族的碱金属, 它们的物理化学性质高度相似, 这使得钠电池被视为最有可能取代锂电池的储能系统^[2,4-8]。然而, 为了提升钠离子电池的竞争力, 发展高能正极材料至关重要^[9]。因此, 研究人员正不遗余力地探索钠离子正极材料, 尤其是钠层氧化物和聚阴离子化合物^[4,10-12]。开发具有高安全性、高能量、高功率密度、低成本、长寿命的正极材料是推动钠离子

电池的实用化的关键。近年来随着研究的深入, 钠离子电池在低速电动车、储能系统的应用上已逐步走向了产业化, 但目前的技术路线仍存在争议。针对钠离子电池正极材料的技术路线的争议主要集中在 3 大体系: 聚阴离子体系、过渡金属层状氧化物体系、普鲁士蓝类似物。其中, 聚阴离子材料是公认结构稳定、循环寿命高的钠离子正极材料。

研究最多的聚阴离子钠离子正极材料是含钒磷酸盐 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP)^[13-14]和氟磷酸盐 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (NVPF)^[15]。具有钠快离子型导体(Na-superionic conductor, 简称 NASICON)结构的 NVP, 被认为是一类性能优异的储钠正极材料。NASICON 结构的钠离子正极材料往往具有三维的钠离子传输通道^[16-17]和稳定的框架, 有利于钠离子的快速扩散^[18-19]; 也具有较高的理论可逆比容量和较好的循环性能。NVP 的一般化学式为 $\text{Na}_x\text{MM}'(\text{PO}_4)_3$, 其中 M 和 M' 代表过渡金属, x 在 1 和 4 之间变化^[20-21]。NVP 的三维主体框架是通过角共享氧将 $[\text{MO}_6]$ 八面体和 $[\text{PO}_4]$ 四面体互连而构建的^[22]; 强共价键导致良好的热稳定性和较长的循环寿命。Kim 等^[23]从理论和实验两方面探讨了磷钠铁矿相的电化学活性, 指出在

收稿日期: 2024-12-26。 修订日期: 2025-01-18。

基金项目: 云南省重大科技专项计划项目(202302AB080019-4)。

第一作者: 秦瑞敏(2000—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 苏亚琼(1989—), 男, 博士, 研究员;

武甜甜(1990—), 女, 博士, 助理教授。

Received date: 2024-12-26. Revised date: 2025-01-18.

First author: QIN Ruimin (2000—), female, Master candidate.

E-mail: 3495384790@qq.com

Correspondent author: SU Yaqiong (1989—), male, Ph.D., Professor.

WU Tiantian (1990—), female, Ph.D., Assistant Professor.

E-mail: yqsu1989@xjtu.edu.cn; tianwu@xjtu.edu.cn

充放电过程中, 磷钠铁矿相会逐渐转变为无定型相, 这一变化增强了钠离子的嵌入和脱出能力。近年来, 已经合成和研究了许多具有不同金属阳离子组合的 NASICON 型化合物, 像 MnV、VCr 等^[21–22, 24–25], 它们与 NVP 相比, 产生了更加多样化的化学空间和可调的电化学性质。Wood 等^[26]利用分子动力学和密度泛函理论对结构中钠离子的扩散行为进行了分析, 并得出结论掺入镍元素能够显著提升该材料的工作电压。

实验结果表明, 纯相 NVP 的实际比容量低于理论预期, 并且其循环稳定性通常较差。为了改善这些性能, 人们采用了一系列方法, 如将 NVP 纳米化^[27]、对其进行碳包覆^[28]以及元素掺杂等^[29–30]。其中, 通过元素掺杂来调整 NVP 的组成结构, 是提高其循环可逆性、增加可逆容量并提升钠离子扩散动力学性能的有效手段之一^[31–32]。最近, 赵海雷等^[33]证实, 在 V 位进行 Ti 掺杂可以显著改善性能, 降低电极极化并增强反应动力学。Wang 等报道了一种新型的 NASICON 型化合物 $\text{Na}_4\text{MnCr}(\text{PO}_4)_3$, 可作为一种具有潜力的钠离子电池正极材料^[24]。该材料通过高压和过渡金属的氧化还原反应, 在放电过程中提供了 $130 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比容量。理论计算表明, 掺杂可以在某种程度上改变晶格特性, 提高晶格稳定性、电子导电性和钠离子嵌入/脱出的动力学性能。然而, 目前对于 NVP 在原子和晶格层面的理解仍显不足。关于各种可能的掺杂原子、掺杂位置和掺杂方式如何影响 NVP 的稳定性、导电性、理论可逆容量、充放电平台以及钠离子迁移行为等方面, 尚未形成系统的认知。

目前聚阴离子体系材料重点研究方向是以铁基、锰基为主的混合聚阴离子、双金属 NASICON、多电子反应体系材料。钠离子正极材料存在在实验中难以精确测量的问题, 且实验试错成本高昂, 缺乏科学的理论指导方针。随着计算机算力水平的不断发展, 采用理论模拟和预测优先的材料研发理念来研究先进电池材料成为当前研究热点之一。采用第一性原理计算, 能够研究材料的储钠机理以及电化学活性起源, 可以预测钠离子电池正极材料的电化学性能、结构稳定性、电池循环寿命等性能, 为研发和制备高性能的钠离子电池正极材料提供重要理论借鉴。但是, 目前尚缺乏对钠离子正极材料(如聚阴离子体系)结构相变、循环寿命、稳定性的本质认识。

采用第一性原理计算, 研究 Ti、Cr、Mn、Fe

不同过渡金属掺杂 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的混合聚阴离子的电子结构特性。同时, 计算模拟钠离子在导电性理想的聚阴离子体系中可能的钠离子迁移通道以及相应能垒和电压平台, 探究钠离子在聚阴离子正极材料充放电过程中嵌入/脱出的微观过程。

1 方法

基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算, 使用从头算 VASP (Vienna ab-initio simulation package) 展开自旋极化密度泛函理论计算^[34–35]。计算采用 PAW 赝势来模拟离子与电子的相互作用^[35–36], 并将平面波基组的截断能设置为 400 eV ^[36]。采用 Perdew-Burke-Ernzerhof 交换关联泛函中实现的广义梯度近似(GGA)来描述交换关联作用^[37–38]。结构优化时, 布里渊区采用 $3 \times 3 \times 1$ 的 Monkhorst-Pack 网格进行采样; 计算电子结构时, 采用 $5 \times 5 \times 1$ 的 Monkhorst-Pack 网格进行采样。自洽场能量的收敛标准设置为 $1 \times 10^{-6} \text{ eV}$ 。所有结构都充分弛豫, 直到每个原子上的力都小于 $0.02 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$ 。

最后, 采用攀爬图像推动弹性带 CI-NEB^[39]的方法计算钠离子的迁移路径所对应的迁移能垒。沿钠离子扩散路径在初始态和最终态之间构建了 5 张中间图像。

充放电电压的计算公式如式(1):

$$V = (E(\text{Na}_x\text{MP}) + (y-x)E(\text{Na}) - E(\text{Na}_y\text{MP})) / (y-x) \quad (1)$$

式中: $E(\text{Na}_y\text{MP})$ 、 $E(\text{Na}_x\text{MP})$ 和 $E(\text{Na})$ 分别表示放电完成态、充电完成态和钠原子的能量^[40]。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Na}_3\text{MM}'(\text{PO}_4)_3$ 计算模型

聚阴离子类化合物可分为磷酸盐、硫酸盐和混合阴离子化合物体系。以 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 为代表的 NASICON 型结构材料, 具有高度开放的框架结构, 为钠离子提供了三维扩散通道和很大的迁移间隙, 具有出色的倍率性能。聚阴离子型化合物由聚阴离子多面体和过渡金属离子多面体通过强共价键连接成, 具有坚固且开放的三维网络结构, 热稳定性和电化学稳定性最高, 因此, 在循环寿命方面表现最优。基于此, 采用密度泛函计算方法研究了以 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 为代表材料的电子结构特点。通常, 元素掺杂多考虑 V 位掺杂, 通过对参与氧化还原反应 V 元素的电子组态调节, 可在一定程度上改善钠离子的传输特性, 改善 NVP 的电化学性能。采用过渡金属元素掺杂是最常见的方式。在 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

结构中用其他过渡金属原子替换 V 原子, 以获得具有更好性能的材料。过渡金属原子的掺杂考虑了 3 种构型: 近邻对位掺杂/取代、邻位掺杂/取代、远邻掺杂/取代, 如图 1 所示。其中, Ti 和 Fe 分别代表不同 V 位的 V 被替换。分别计算结构 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_3\text{TiV}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_3\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_3\text{FeV}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_3\text{TiMn}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_3\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_3\text{CrMn}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_3\text{CrFe}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_3\text{MnFe}(\text{PO}_4)_3$, 计算出了最优结构见图 2。通过对其态密度电子结构分析以及钠离子扩散路径、扩散能垒的计算, 确定 NASICON 型材料 $\text{Na}_3\text{TiMn}(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Na}_3\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$ 表现出更好的导电

性和离子扩散性能。

2.2 电子性质

对 Ti、Mn 和 Ti、Fe 取代的 $\text{Na}_3\text{MM}'(\text{PO}_4)_3$ 聚阴离子型钠离子电池正极材料进行态密度电子结构分析, 如图 3 所示。结果表明 $\text{Na}_3\text{TiMn}(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Na}_3\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$ 相比于原始的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 在费米能级附近具备更丰富的电子态, 二者的导电性优于原始的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, 增强的导电性进而加速电子转移和离子脱嵌的动力学过程。我们采用第一性原理计算, 研究以铁基、锰基为主的混合聚阴离子的电子结构特性, 探明了聚阴离子体系的导电机理, 有助于筛选导电性理想的聚阴离子正极材料。

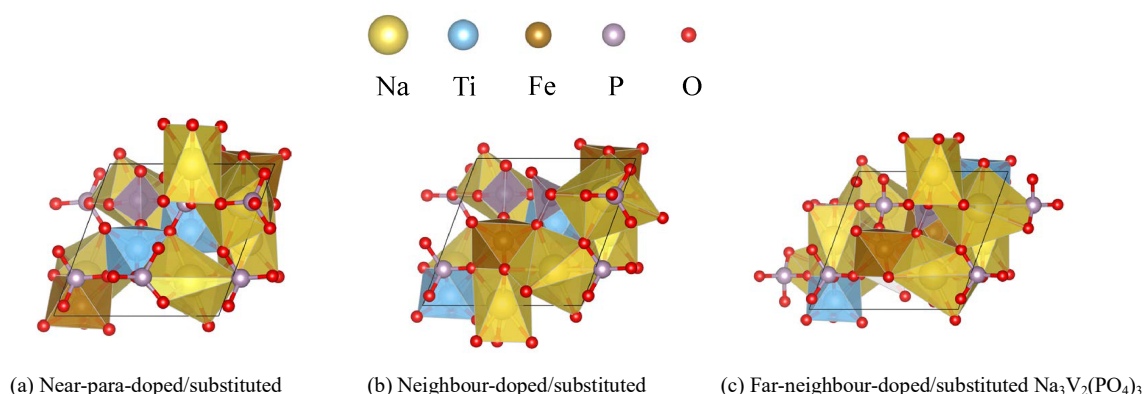


图 1 过渡金属原子结构图

Fig. 1 Structures of transition metal atoms

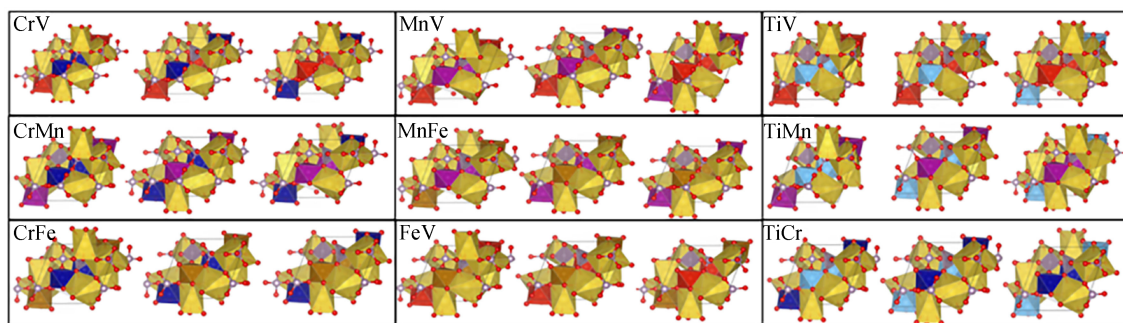


图 2 不同过渡金属原子掺杂/取代最优结构的结构图

Fig. 2 Structural diagrams of optimal structures doped/substituted with different transition metal atoms

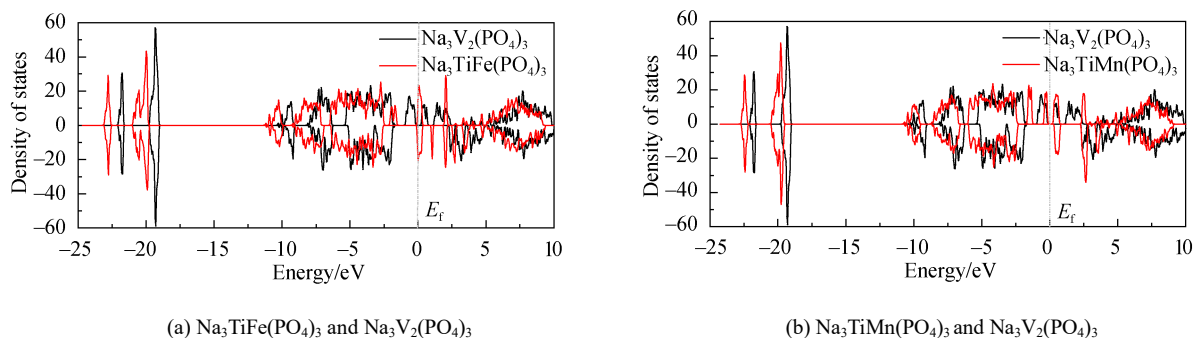


图 3 $\text{Na}_3\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_3\text{TiMn}(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的态密度分析

Fig. 3 Density of state analysis of $\text{Na}_3\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_3\text{TiMn}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

2.3 扩散性质

根据 $\text{Na}_3\text{MM}'(\text{PO}_4)_3$ 聚阴离子型正极材料的结构特点,我们构建了 $\text{Na}_3\text{MM}'(\text{PO}_4)_3$ 的模型(见图4)。结构中有两个不同的钠位点,6b位点具有六配位(Na1),18e位点具有八配位(Na2),Na占位率为1^[31]。首先我们利用结构的周期重复性计算了各种可能的钠离子扩散路径,并结合实验结果,初步筛选了3条扩散路径进行研究。如图4所示,将Na原子标记为Na-a、Na-b、Na-c、Na-d,因此产生3种钠离子扩散路径:Na-a→Na-b、Na-b→Na-c、Na-c→Na-d。

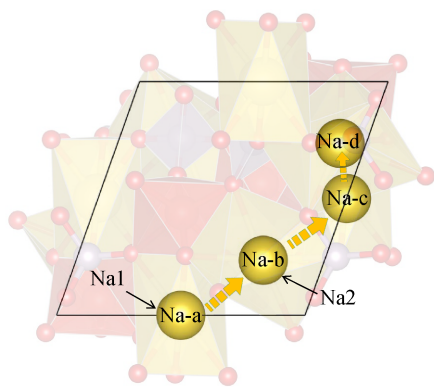


图4 以 $\text{Na}_3\text{TiMn}(\text{PO}_4)_3$ 为例聚阴离子型正极材料的对称性示意图

Fig. 4 Schematic symmetry of a polyanionic cathode material exemplified by $\text{Na}_3\text{TiMn}(\text{PO}_4)_3$

采用 CI-NEB 方法计算钠离子在 $\text{Na}_3\text{TiMn}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_3\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 聚阴离子型正极材料中的3种扩散路径及相应能垒(见图5)。如图5a所示,原始 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的扩散路径一和三的能垒接近,均为0.12 eV。扩散路径二的能垒为0.11 eV,优于扩散路径一和三,与所报道过的研究结果一致^[41]。从图5b和图5c可以看到,虽然扩散路径一

的能垒均极低,仅0.04 eV,但其初态和末态结构能量差过大(0.60 eV),其在热力学角度不利于钠离子在正极材料中的循环扩散。Na1位钠不利于脱出,扩散时Na2位的钠更容易脱出,因此结合 $\text{Na}_3\text{MM}'(\text{PO}_4)_3$ 的结构特点和实验研究可知不同位置的钠脱出对结构的影响不同。就扩散路径二和三而言,其初态和末态结构能量差接近于0,相应的扩散能垒介于0.12 eV到0.18 eV之间,数据表明结构 $\text{Na}_3\text{TiMn}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_3\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$ 在热力学和动力学上均有利于钠离子的扩散传输。通过第一性原理计算模拟钠离子在导电性理想的聚阴离子体系中的所有可能钠离子迁移通道以及计算相应能垒,探明了钠离子在聚阴离子正极材料充放电过程中嵌入/脱出的微观过程。

2.4 电压平台

采用密度泛函计算方法研究了 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_3\text{TiMn}(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Na}_3\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$ 的电压平台。随着充电过程的进行,电压逐渐升高,脱钠,钠值减小。Na2位的钠离子最先脱出,与实验研究是一致的^[24]。理论计算表明, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的电压平台电压变化过大, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 结构嵌入脱出钠的过程中发生了变化, $\text{Na}_3\text{TiMn}(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Na}_3\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$ 的电压平台相对原始的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 电压平台更加稳定,如图6所示。 $\text{Na}_3\text{TiMn}(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Na}_3\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$ 相比于原始的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 加速了电子转移和离子脱嵌的动力学过程,且在热力学和动力学上均有利于钠离子的扩散传输。采用密度泛函计算方法模拟聚阴离子构型,分析其结构稳定性和离子扩散性质,并根据 Ceder 教授的研究^[24]计算了 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_3\text{TiMn}(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Na}_3\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$ 的电压平台,验证了 $\text{Na}_3\text{TiMn}(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Na}_3\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$ 是性能较好的 NASICON 型钠离子正极材料。

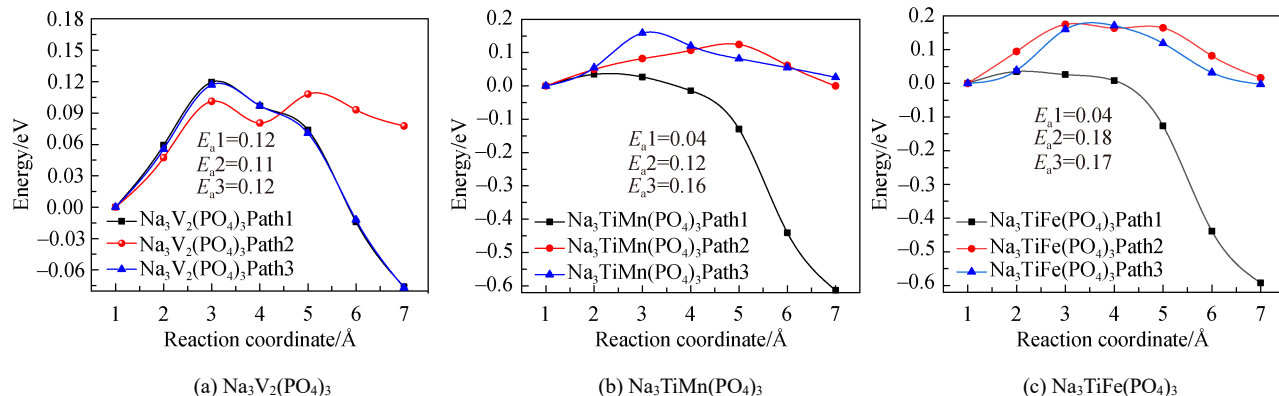


图5 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_3\text{TiMn}(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Na}_3\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$ 的3条扩散路径及相应能垒

Fig. 5 Three diffusion pathways and corresponding energy barriers for $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_3\text{TiMn}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Na}_3\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$

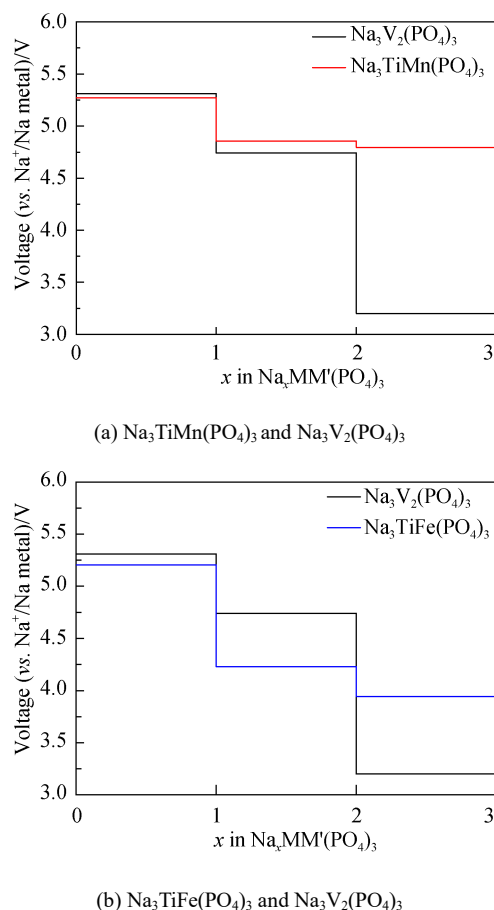


图 6 $\text{Na}_3\text{TiMn}(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_3\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的电压平台曲线
Fig. 6 Voltage plateau curves of $\text{Na}_3\text{TiMn}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_3\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

3 结论

1) $\text{Na}_3\text{TiMn}(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Na}_3\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$ 在费米能级附近具备更丰富的电子态, 二者的导电性优于原始的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, 能够有效增强导电性进而加速电子转移和离子脱嵌的动力学过程。因此, 成功筛选出 $\text{Na}_3\text{TiMn}(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Na}_3\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$ 为电子结构较好的正极材料。

2) 钠离子在 $\text{Na}_3\text{TiMn}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_3\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 聚阴离子型正极材料中的 3 种扩散路径及相应能垒为 0.12~0.18 eV 的 $\text{Na}_3\text{TiMn}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_3\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$ 在热力学和动力学上均有利于钠离子的扩散传输。

3) 筛选出 $\text{Na}_3\text{TiMn}(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Na}_3\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$ 为综合性能良好的 NASICON 型钠离子正极材料。

志谢

超算设施由西安计算中心和合肥先进计算中心提供。

参考文献:

- [1] 易红明, 吕志强, 张华民, 等. 钠离子电池钒基聚阴离子型正极材料的发展现状与应用挑战[J]. 储能科学与技术, 2020, 9(5): 1350–1369.
YI Hongming, LYU Zhiqiang, ZHANG Huamin, et al. Energy Storage Sci Technol, 2020, 9(5): 1350–1369.
- [2] XU C L, ZHAO J M, YANG C, et al. Polyanionic cathode materials for practical Na-ion batteries toward high energy density and long cycle life[J]. ACS Cent Sci, 2023, 9(9): 1721–1736.
- [3] ZHANG B W, MA K X, LV X, et al. Recent advances of NASICON- $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as cathode for sodium-ion batteries: Synthesis, modifications, and perspectives[J]. J Alloys Compd, 2021, 867: 159060.
- [4] QIN M L, QIN N N, LEI M J, et al. Construction of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{C}/\text{CNTs}$ nanocomposites with three-dimensional conductive network as cathode materials for sodium-ion batteries[J]. J Electroanal Chem, 2022, 920: 116613.
- [5] ONG S P, CHEVRIER V L, HAUTIER G, et al. Voltage, stability and diffusion barrier differences between sodium-ion and lithium-ion intercalation materials[J]. Energy Environ Sci, 2011, 4(9): 3680–3688.
- [6] PALOMARES V, SERRAS P, VILLALUENGA I, et al. Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems[J]. Energy Environ Sci, 2012, 5(3): 5884–5901.
- [7] 荣强, 周露. 钠离子电池电极材料研究进展[J]. 电源技术, 2023, 47(9): 1130–1134.
RONG Qiang, ZHOU Lu. Chin J Power Sources, 2023, 47(9): 1130–1134.
- [8] SLATER M D, KIM D, LEE E, et al. Sodium-ion batteries[J]. Adv Funct Mater, 2013, 23(8): 947–958.
- [9] XIANG X D, ZHANG K, CHEN J. Recent advances and prospects of cathode materials for sodium-ion batteries[J]. Adv Mater, 2015, 27(36): 5343–5364.
- [10] CHEN G X, HUANG Q, WU T, et al. Polyanion sodium vanadium phosphate for next generation of sodium-ion batteries: A review[J]. Adv Funct Mater, 2020, 30(34): 2001289.
- [11] 林炜琦, 卢巧瑜, 陈宇鸿, 等. 低温钠离子电池正极材料研究进展[J]. 储能科学与技术, 2024, 13(7): 2348–2360.
LIN Weiqi, LU Qiaoyu, CHEN Yuhong, et al. Energy Storage Sci Technol, 2024, 13(7): 2348–2360.
- [12] HUANG H J, WU X W, GAO Y J, et al. Polyanionic cathode materials: A comparison between Na-ion and K-ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2024, 14(14): 2304251.
- [13] TIAN Z Y, CHEN Y J, CHENG J, et al. Boosting the rate capability and working lifespan of K/Co Co-doped $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ for sodium ion batteries[J]. Ceram Int, 2021, 47(15): 22025–22034.
- [14] LALÈRE F, SEZNEC V, COURTY M, et al. Improving the energy density of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ -based positive electrodes through V/Al substitution[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(31): 16198–16205.
- [15] CRIADO A, LAVELA P, PÉREZ-VICENTE C, et al. Effect of chromium doping on $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{C}$ as promising positive electrode for sodium-ion batteries[J]. J Electroanal Chem, 2020, 856: 113694.
- [16] ZHANG X H, RUI X H, CHEN D, et al. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$: An advanced cathode for sodium-ion batteries[J]. Nanoscale, 2019, 11(6): 2556–2576.
- [17] HE F, KANG J Y, LIU T L, et al. Research progress on electrochemical properties of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as cathode material for sodium-ion batteries[J]. Ind Eng Chem Res, 2023, 62(8): 3444–3464.

- [18] CHEN S Q, WU C, SHEN L F, et al. Challenges and perspectives for NASICON-type electrode materials for advanced sodium-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(48): 1700431.
- [19] LI S, DONG Y F, XU L, et al. Effect of carbon matrix dimensions on the electrochemical properties of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ nanograins for high-performance symmetric sodium-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2014, 26(21): 3545–3553.
- [20] DELMAS C, CHERKAOUI F, NADIRI A, et al. A nasicon-type phase as intercalation electrode: $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [J]. *Mater Res Bull*, 1987, 22(5): 631–639.
- [21] ZHOU W D, XUE L G, LÜ X J, et al. $\text{Na}_x\text{MV}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Ni}$) structure and properties for sodium extraction[J]. *Nano Lett*, 2016, 16(12): 7836–7841.
- [22] PADHI A K, NANJUNDASWAMY K S, GOODENOUGH J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 144(4): 1188–1194.
- [23] KIM J, SEO D H, KIM H, et al. Unexpected discovery of low-cost maricite NaFePO_4 as a high-performance electrode for Na-ion batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2015, 8(2): 540–545.
- [24] WANG J Y, WANG Y, SEO D H, et al. A high-energy NASICON-type cathode material for Na-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(10): 1903968.
- [25] LIU R, XU G L, LI Q, et al. Exploring highly reversible 1.5-electron reactions ($\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$) in $\text{Na}_3\text{VCr}(\text{PO}_4)_3$ cathode for sodium-ion batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(50): 43632–43639.
- [26] WOOD S M, EAMES C, KENDRICK E, et al. Sodium ion diffusion and voltage trends in phosphates $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Fe, Mn, Co, Ni}$) for possible high-rate cathodes[J]. *J Phys Chem C*, 2015, 119(28): 15935–15941.
- [27] 张东彬, 袁欣然, 辛亚男, 等. 纳米磷酸钒钠的制备及其储钠性能研究[J]. *钢铁钒钛*, 2024, 45(1): 12–18.
ZHANG Dongbin, YUAN Xinran, XIN Yanan, et al. Iron Steel Vanadium Titanium, 2024, 45(1): 12–18.
- [28] SHEN W, LI H, WANG C, et al. Improved electrochemical performance of the $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode by B-doping of the carbon coating layer for sodium-ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(29): 15190–15201.
- [29] ZHAO L N, ZHAO H L, DU Z H, et al. Computational and experimental understanding of Al-doped $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ cathode material for sodium ion batteries: Electronic structure, ion dynamics and electrochemical properties[J]. *Electrochim Acta*, 2018, 282: 510–519.
- [30] CHEN M Z, HUA W B, XIAO J, et al. Activating a multielectron reaction of NASICON-structured cathodes toward high energy density for sodium-ion batteries[J]. *J Am Chem Soc*, 2021, 143(43): 18091–18102.
- [31] 宋维鑫, 侯红帅, 纪效波. 磷酸钒钠 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 电化学储能研究进展[J]. *物理化学学报*, 2017, 33(1): 103–129.
SONG Weixin, HOU Hongshuai, JI Xiaobo. *Acta Phys Chim Sin*, 2017, 33(1): 103–129.
- [32] 李丕桢, 陈紫莹, 管联玉, 等. 钠离子电池钒基磷酸盐正极材料改性研究进展[J]. *石油学报(石油加工)*, 2024, 40(6): 1736–1745.
LI Piluan, CHEN Ziyang, GUAN Lianyu, et al. *Acta Petrolei Sin Petrol Process Sect*, 2024, 40(6): 1736–1745.
- [33] ZHAO L N, ZHAO H L, LONG X Y, et al. Superior high-rate and ultralong-lifespan $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode by enhancing the conductivity both in bulk and on surface[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(42): 35963–35971.
- [34] 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.
- [35] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. *Phys Rev B*, 1999, 59(3): 1758–1775.
- [36] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method[J]. *Phys Rev B*, 1994, 50(24): 17953–17979.
- [37] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [38] ERNZERHOF M, SCUSERIA G E. Assessment of the perdue–burke–ernzerhof exchange–correlation functional[J]. *J Chem Phys*, 1999, 110(11): 5029–5036.
- [39] HENKELMAN G, UBERUAGA B P, JÄNSSON H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths[J]. *J Chem Phys*, 2000, 113(22): 9901.
- [40] 王强. 钠离子电池正极材料磷酸钒钠掺杂改性的第一性原理研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2019.
WANG Qiang. First-principles study on doping modification of sodium vanadium phosphate as cathode material of sodium ion battery [D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2019.
- [41] SONG W X, JI X B, WU Z P, et al. First exploration of Na-ion migration pathways in the NASICON structure $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(15): 5358–5362.

A First-Principles Study of NASICON-Type Cathode Materials for Na-Ion Batteries

QIN Ruimin, ZHU Runxi, WU Tiantian, LI Long, DING Shuijiang, SU Yaqiong

(Xi'an Jiaotong University, School of Chemistry, Engineering Research Center of Energy Storage Materials and Devices of Ministry of Education, National Innovation Platform (Center) for Industry-Education Integration of Energy Storage Technology, Xi'an 710049, China)

Extended Abstract

Introduction Sodium-ion batteries with their abundant resource availability and low cost, show a tremendous potential in energy storage. Sodium-ion batteries emerge as a more economical alternative to lithium-ion batteries, making it highly attractive for large-scale grid energy storage applications. To enhance the competitiveness of sodium-ion batteries, the development of high-energy cathode materials is crucial. As a result, recent efforts are made to explore sodium-ion cathode materials, particularly sodium layered oxides and polyanion compounds. The most extensively studied polyanion sodium-ion cathode materials are vanadium phosphates

(*i.e.*, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ or NVP) and fluorophosphates (*i.e.*, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ or NVPF). NVP with its sodium fast ion conductor (Na-superionic conductor, NASICON) structure is considered as a high-performance sodium-storage cathode material. The related experimental results indicate that the actual specific capacity of pure-phase NVP is lower than theoretical expectations, and its cycling stability is generally poor. Adjusting the composition and structure of NVP through elemental doping is an effective strategy to enhance its cycling reversibility, increase reversible capacity, and improve sodium ion diffusion kinetics. However, some challenges exist in accurately measuring the properties of sodium-ion cathode materials during experiments coupled with high trial-and-error costs and the lack of scientific theoretical guidance. This study was to utilize first-principles calculations to investigate the electronic structure characteristics of mixed polyanions doped with different transition metals, aiming to elucidate the conductivity mechanisms within polyanion systems. In addition, the microscopic processes of sodium ion insertion/extraction during the charge and discharge cycles of polyanion cathode materials were also analyzed *via* simulating all possible sodium ion migration pathways and calculating the corresponding energy barriers and voltage platforms in an ideally conductive polyanion system.

Methods Spin-polarized DFT calculations were used within the Vienna ab initio simulation package. The projector-augmented wave (PAW) method was applied to solve the ion-electron interactions in a periodic system. The generalized gradient approximation (GGA) with Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) functionals was used to take into consideration of the exchange–correlation interactions in the Kohn–Sham equations. A plane-wave basis set with a cutoff energy of 400 eV was used to expand the Kohn–Sham valence states. A k-point mesh of dimensions of $3 \times 3 \times 1$ was employed for the Brillouin zone integration. For calculating the electronic structure, a Monkhorst-Pack grid of $5 \times 5 \times 1$ was sampled. The self-consistent field convergence criteria were set at 1×10^{-6} eV. All the structures were sufficiently relaxed until the force at each atom was less than $0.02 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$. The climbing-image nudged elastic band (CI-NEB) was used to calculate the migration energy barrier corresponding to the migration path of Na ions. This is an effective way to find the saddle points of the ion diffusion energy. Five intermediate images were constructed between the initial and final states along the sodium ion diffusion path. The calculation formula of charge and discharge voltage is: $V = (E(\text{Na}_x\text{MP}) + (y-x)E(\text{Na}) - E(\text{Na}_y\text{MP})) / (y-x)$, where $E(\text{Na}_y\text{MP})$, $E(\text{Na}_x\text{MP})$ and $E(\text{Na})$ indicate the discharge completion state, charging completion state and the energy of Na atoms, respectively.

Results and discussion The results show that $\text{Na}_3\text{TiMn}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Na}_3\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$ have more abundant electronic state near the Fermi level, compared to the original $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. The conductivity of $\text{Na}_3\text{TiMn}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Na}_3\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$ is better than that of the original $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, accelerating the kinetic process of electron transfer and ion extraction. The electronic structure characteristics of mixed polyanion based on iron and manganese are analyzed, and the conductive mechanism of polyanionic system is proved *via* the first-principles calculations, which is helpful to screen the polyanion cathode materials with an ideal conductivity.

The CI-NEB method is used to calculate the three diffusion paths and energy barriers in polyanionic cathode materials (*i.e.*, $\text{Na}_3\text{TiMn}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_3\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$). The energy barriers for diffusion paths 1 and 3 of the primitive $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ are both 0.12 eV. The energy barrier of diffusion path 2 is 0.11 eV, which is better than that of diffusion path 1 and 3. For $\text{Na}_3\text{TiMn}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Na}_3\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$, the energy difference between the initial and final state structures is too large (*i.e.*, 0.6 eV) although the energy barrier of the diffusion path 1 is extremely low (*i.e.*, only 0.04 eV), which is not conducive to the cyclic diffusion of sodium ions in the cathode material from the thermodynamic perspective. Sodium at Na1 is not conducive to prolapse, and sodium at Na2 is easier to prolapse during diffusion. The structural characteristics of $\text{Na}_3\text{MM}'(\text{PO}_4)_3$ and experimental studies both thus indicate that sodium prolapsed at different positions has different effects on the structure. In terms of diffusion paths 2 and 3, the energy difference between the initial and final structures is close to 0, and the corresponding diffusion energy barrier is between 0.12 eV and 0.18 eV, favoring the diffusive transport of sodium ions both thermodynamically and kinetically.

As the charging process proceeds, the voltage gradually increases, while desodium and sodium value decreases. The Na2 position is the first sodium ion effluent, which is consistent with that of the experimental studies. The theoretical calculation shows that the voltage platform of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ changes, the structure of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ changes in the process of sodium extraction, and the voltage platform of $\text{Na}_3\text{TiMn}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Na}_3\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$ is more stable than the voltage platform of original $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.

Conclusions The structure and electronic characteristics of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, Ti, Cr, Mn, Fe and other transition group metals were investigated. The density of state electronic structure of Ti, Mn and Ti and Fe substituted $\text{Na}_3\text{MM}'(\text{PO}_4)_3$ polyanionic sodium ion battery cathode material. The results showed that $\text{Na}_3\text{TiMn}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Na}_3\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$ had more abundant electronic states near the Fermi level, the conductivity of $\text{Na}_3\text{TiMn}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Na}_3\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$ was better than that of the original $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, which could effectively enhance the conductivity and accelerate the kinetic process of electron transfer and ion extraction. We calculated three sodium ion diffusion paths, analyzed the three diffusion paths of sodium ion in polyanionic cathode materials (*i.e.*, $\text{Na}_3\text{TiMn}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_3\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$) and the corresponding energy barriers of 0.12–0.18 eV, and explained that the materials $\text{Na}_3\text{TiMn}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Na}_3\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$ were thermodynamically and kinetically beneficial. The theoretical calculation further studied the influence of voltage platforms on cathode materials. Based on the electronic structure and ion diffusion path results, $\text{Na}_3\text{TiMn}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Na}_3\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$ were selected as NASICON sodium ion cathode materials with a superior comprehensive performance.

Keywords density functional theory; first principles calculations; Na-superionic conductor-type sodium ion; cathode materials