不同价位金属掺杂对钠电池正极材料性能影响研究

李凌云[1]，林　龙[2]，王　哲[1]

（1. 多氟多新材料股份有限公司，河南 焦作　454001；2. 河南理工大学 材料科学与工程学院，河南 焦作　454000）

［摘　要］正极材料作为提供可自由移动的钠离子的关键部件密切影响着钠离子电池的各项性能，其中O3型$NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O_2$（NFM333）因其3种不同的过渡金属展现出不同的性质，对钠离子电池性能影响各异。选取4种价位14种离子对NFM333的Ni位点进行掺杂，基于密度泛函理论研究掺杂前后材料的体积变化率、层间距、脱钠量、迁移势垒、脱嵌电压以及晶格氧活性等，评估其作为钠离子电池正极材料结构稳定性、循环性能、扩散速率以及安全性能等。低价离子掺杂稳定性更强，且可以提高平均电压；而高价离子掺杂将抑制O/P相变，且拥有更快的扩散速率。通过掺杂前后性能对比，为开发优异正极材料提供了思路。

［关键词］钠离子电池；正极材料；金属掺杂；密度泛函理论

［中图分类号］TM911.1　　［文献标志码］A　　［文章编号］2097-4566（2024）10-0049-06

Influence of different valence ion doping on performance of sodium battery cathode material

LI lingyun[1], LIN Long[2], WANG Zhe[1]

(1. *Do-Fluoride New Materials Co., Ltd., Jiaozuo* 454001, *China*;
2. *School of Material and Science Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo* 454000, *China*)

Abstract: The cathode material, as a key component to provide free-moving sodium ions, closely affects the performance of sodium ion batteries. Among them, the O3-type $NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ (NFM333) has different effects on the performance of sodium-ion batteries due to the different properties of its three different transition metals. 14 elements with 4 valence levels are selected to dope the Ni sites of NFM333. Based on the density functional theory, the change of volume rate, layer spacing, sodium removal, migration barrier, de-embedding voltage, and lattice oxygen activity of materials before and after doping are investigated in order to evaluate the structural stability, cycling performance, diffusion rate and safety performance of the materials as cathode materials of sodium-ion batteries. Doping with low-valent elements is more stable and can increase the average voltage, while doping with high-valent elements will inhibit the O/P phase transition and have a faster diffusion rate. The performance comparison before and after doping provides ideas for the development of excellent cathode materials.

Key words: sodium ion battery; cathode material; ion doping; density functional theory

在快速发展的新时代，寻找合适的能源是每个国家关心的问题。化石燃料作为不可再生能源，仍然是应用最广泛的能源资源。然而，随着化石燃料的快速消耗，其带来的资源枯竭、环境污染、温室效应等问题引发了新一代能源危机。社会的发展总是伴随着能源储存和利用的进步。电能作为最有效的能量传输方式，推动着现代人类社会的发展。进入21世纪后，人类对电能的需求急剧上升，电能存储日益凸显其重要性[1-2]。

虽然锂离子电池（lithium-ion batteries，LIBs）在电力储能领域得到了广泛的应用，但锂资源分布不均和成本上升限制了其在电力储能领域的应用[3-4]。低成本的钠离子电池（SIBs）因为钠资源丰富、分布广泛且能量密度大、安全性高[5]，有望用于工业规模的储能系统。

钠离子电池正极作为充放电过程中钠离子迁移的场所，在决定电池的能量密度方面起着至关重要的作用[6]。目前，SIBs的正极材料主要有层状过渡金属氧化物（Na_xTMO_2）（NFM）、聚阴离子化合物、有机电活性化合物、普鲁士蓝类似物（PBAs）等[7]。NFM这类层状结构材料因其理论容量高、成

［收稿日期］2024-09-15

［作者简介］李凌云(1976-)，女，河南焦作人，高级工程师，高级经济师，长期从事氟化工研究管理工作。E-mail：lixiawfy123@163.com

本低和合成工艺便捷的优异特点而备受瞩目[8]，其钠离子在TMO6多面体形成的层间与氧具有两种配位环境，分为O（Octahedral，八面体）和P（Prismatic，三棱柱）两种构型，按照氧层的堆叠顺序不同可进一步分为P2、O3、P3等类型，数字代表氧层在最少重复单元的堆垛层数，其分类与材料中钠离子（Na）的含量密切相关，当钠离子含量较高，即x>0.8时，材料倾向于形成O3型结构[9]。这种结构在电池中能够提供更多的Na^+，因此它具有更高的理论容量，其中对O3型$NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O_2$应用广泛，因为$Ni^{2+}/Ni^{3+}/Ni^{4+}$的氧化还原反应可以提供很高的容量，$Fe^{3+}/Fe^{4+}$的氧化还原反应在4.0 V的电位以上提供了容量，并且稳定的Mn^{4+}-O结构提高了材料的循环稳定性[10-11]。然而，Na^+在充放电过程中的反复脱嵌会导致材料发生O3–P3–O3'–P3'的相变，进而使NFM材料出现严重的结构畸变和快速的容量衰减[12]。为了解决NFM层状材料在充放电过程中出现的结构变形和容量下降问题，目前研究的重点之一是采用金属元素掺杂技术。例如，Mo[13]、Sb[14]、Ca[15]、Ti[16]、Cu[17]和Mg[18]等元素的掺入已被证实能够有效地优化材料性能，掺杂元素通过增强金属与氧之间的化学键合强度，或是增加层状结构中钠离子的层间距，从而提升了材料的容量保持率和循环稳定性。这种方法为改善钠离子电池正极材料的性能提供了新的策略。

第一性原理方法基于量子力学原理的基本定律，不依赖实验数据，能够精确预测材料的多种性质。密度泛函理论（DF7）作为一种高效的第一性原理方法，通过描述电子密度来研究多电子系统的基态性质，具有计算效率高、准确性好和应用广泛等优点。这种计算可以节约实验成本，高效预测掺杂元素对本征材料的性能改善影响。

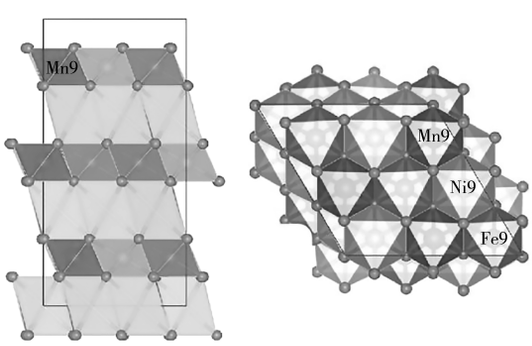
笔者基于第一性原理，使用密度泛函理论，针对3×3×1的O3相NFM333基底模型系统地对Ni位进行Mg^{2+}、Zn^{2+}、B^{3+}、Cr^{3+}、Ti^{4+}、Mo^{6+}、V^{3+}、Al^{3+}、Zr^{4+}、Sn^{4+}、Ce^{4+}、Cu^{2+}、W^{6+}和Ca^{2+}的离子掺杂，并分析掺杂对其性能的影响。

1 计算方法

该研究所有计算基于第一性原理，使用基于密度泛函理论，通过VASP软件完成[19]。利用投影缀加波（PAW）方法[20]对离子势进行近似处理，平面波基组描述电子波函数的空间分布。电子交换关联项为PBE广义梯度近似，截断能值设置为520 eV。所有几何结构充分优化，收敛标准设置为能量阈值，为1.0×10^{-5} eV，作用在每个原子上的Hellmann–Feynman（费曼–海尔曼）力阈值为0.05 eV/Å。其中含有d、f轨道电子的强关联体系，其电子间的强关联作用及高度局域性使传统的DFT方法不能准确描述其性质，因此，笔者计算采用DFT+U方法[21]，即在传统DFT方法基础上，引入Hubard–U参数来描述电子的相互作用。对于U值的取值，Fe–3d取为4.0 eV，Mn–3d取为3.9 eV，Ni–3d取为6.0 eV。

2 结果与讨论

选取O3相$Na_{27}Fe_9Ni_9Mn_9O_{54}$（NFM333）作为基底结构，其空间群为R–3m，过渡金属Fe、Ni、Mn均匀分布于金属层。对其进行3×3×1的扩胞，如图1所示。在Ni位上掺杂不同价态的离子，包括Mg^{2+}、Zn^{2+}、B^{3+}、Cr^{3+}、Ti^{4+}、Mo^{6+}、V^{3+}、Al^{3+}、Zr^{4+}、Sn^{4+}、Ce^{4+}、Cu^{2+}、W^{6+}和Ca^{2+}，探究掺杂离子对O3相NFM333作为钠离子电池正极材料的性能改变影响。与文献报道相比，本研究中构建的NFM体系的晶胞参数误差小于1.5%，层间距的计算误差小于0.05%，所构建的模型和计算参数具有较高的可靠性。



a. 正视图 b. 俯视图

图1 O3相NFM333结构示意图

Fig. 1 Schematic structure of O3–phase NFM333

通过与实验数据[15-18, 22]对比，满Na态掺杂（如Mg^{2+}、Al^{3+}、Zr^{4+}）后所得晶胞参数的计算误差在3%以内，这表明了计算的可靠性。

2.1 结构变化

计算了本征NFM333与离子掺杂后的NFM333的在脱钠前及脱钠后的体积，如图2所示，按照同价态进行分类，并对每个同价态的离子按照体积从小到大进行排序。排序结果如下：O3相的本征NFM333，Cu^{2+}、Mg^{2+}、Zn^{2+}、Ca^{2+}、Al^{3+}、Cr^{3+}、B^{3+}、V^{3+}、Ti^{4+}、Sn^{4+}、Zr^{4+}、Ce^{4+}、Mo^{6+}及W^{6+}掺杂的NFM333。

当掺杂离子被引入电池正极材料后，其体积变化将影响电池在充放电过程中的结构稳定性和循环

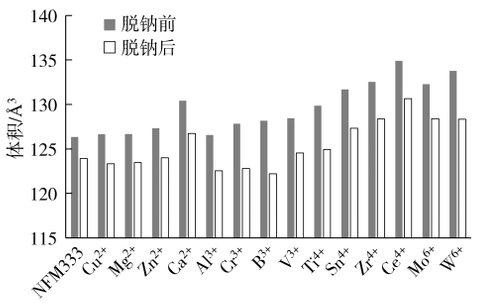


图2　本征与掺杂不同离子的NFM333脱钠前后的体积

Fig. 2　Volume of pure NFM333 and NFM333 doped with different ions before and after sodium extraction

稳定性。如果体积变化率较小，那么这意味着材料的稳定性较好，循环性能较稳定，否则电池的使用寿命可能会受到限制。

在2.0～4.0 V范围内充放电过程中，钠离子的脱嵌量≤0.667。图3为本征与掺杂不同离子的NFM333在脱钠前后的体积变化率。值得注意的是，由于NFM333中的Ni在充放电过程中会出现+2价和+3价的转换，而在Ni位点掺入单一的二价或三价离子并不能提供足够的电荷补偿，因此对于对掺杂的单一二价或三价离子，依据脱钠过程的体积变化规律，通过线性拟合的方法推出脱钠量为≤0.667的过程中的体积变化率。

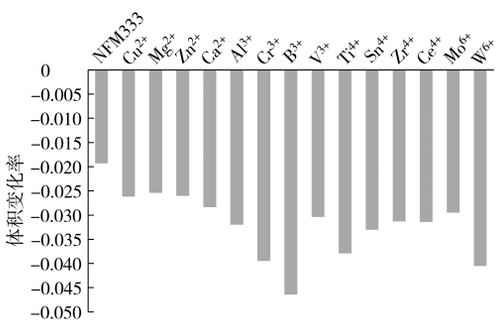


图3　本征与掺杂不同离子的NFM333在脱钠前后的体积变化率

Fig. 3　Volume change rate of pure NFM333 and NFM333 doped with different ions before and after sodium extraction

掺杂离子的引入普遍增大了充放电过程的体积变化率，排序为$B^{3+}>W^{6+}>Cr^{3+}>Ti^{4+}>Sn^{4+}>Al^{3+}>Zr^{4+}>Ce^{4+}>V^{3+}>Mo^{6+}>Ca^{2+}>Cu^{2+}>Zn^{2+}>Mg^{2+}$。体积变化率会影响结构的循环稳定性，$Mg^{2+}$、$Zn^{2+}$、$Cu^{2+}$、$Ca^{2+}$、$V^{3+}$、$Mo^{6+}$等离子的掺杂体积变化率相对较小，对于正极材料的循环稳定性影响较小，而B^{3+}、W^{6+}、Cr^{3+}、Ti^{4+}等离子的掺杂会引起较大的体积变化，不利于材料的循环稳定性。

此外，层间距是表征电池正极材料中钠离子脱嵌难易程度的关键指标。若钠层层间距较大，则钠离子脱嵌更容易；反之，脱嵌则较为困难。本征与掺杂不同离子的NFM333在满钠状态下的钠层层间距如图4所示，其中Cu^{2+}、Mg^{2+}、Zn^{2+}、Al^{3+}等能够增大钠层层间距，预期将有利于钠离子的扩散，提高倍率性能。

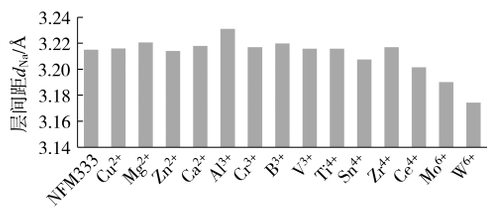


图4　本征与掺杂不同离子的NFM333在满钠状态下的钠层层间距

Fig. 4　Sodium layer spacing between pure NFM333 and NFM333 doped with different ions in fully sodium-loaded state

根据相关文献报道，钠电材料在充电过程中经常发生O3到P3的相变，这一过程主要通过层间滑移实现，而钠层层间距与过渡金属层间距的比例（d_{Na}/d_{TM}）可以反映相变倾向。图5为d_{Na}/d_{TM}=1.62时掺杂不同离子后的NFM333的脱钠量，脱钠量越大则相变发生的可能性越低，可得出掺杂离子中Ca^{2+}、V^{3+}、Ti^{4+}、Sn^{4+}、Zr^{4+}、Ce^{4+}、Mo^{6+}、W^{6+}等能够推迟相变发生。

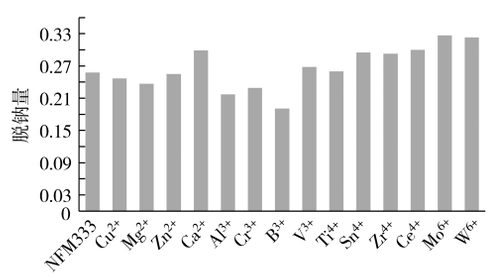


图5　本征与掺杂不同离子的NFM333在d_{Na}/d_{TM}为1.62时的脱钠量

Fig. 5　Ratio of sodium removal of pure NFM333 and NFM333 doped with different ions while d_{Na}/d_{TM}=1.62

2.2　扩散速率

钠离子的扩散性能直接决定了钠离子电池的充放电倍率，而第一性原理无法直接得到其扩散速率。因此引入阿伦尼乌斯公式：

$$k=Ae^{\frac{-Ea}{RT}}。\tag{1}$$

其中k为钠离子扩散速率，A为频率因子，Ea为反应活化能，R为摩尔气体常数，T为热力学温度。其中A、R均为定量，反应活化能Ea可近似等于利用过渡态搜索（TS）计算出的扩散势垒。据

公式可知，在同等温度下，扩散势垒越小，钠离子在体系表面沿某路径扩散的速率越快。

图6为满钠状态下本征与掺杂不同离子的NFM333中钠离子的迁移能垒，其中Zn^{2+}、Al^{3+}、Cr^{3+}、V^{3+}、Sn^{4+}、Zr^{4+}、Ce^{4+}、Mo^{6+}、W^{6+}离子掺杂的NFM333相比本征未掺杂的NMF333迁移势垒更低，作为钠离子电池正极材料将展现出更快的扩散速率。

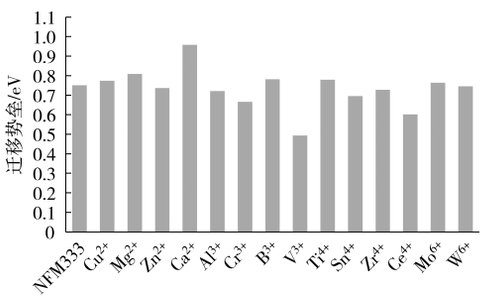


图6　满钠状态下本征与掺杂不同离子的NFM333中钠离子的迁移能垒

Fig. 6　Energy barrier of sodium ions in pure NFM333 and NFM333 doped with different ions in fully sodium-loaded state

2.3　脱嵌电压

此外，脱嵌电压也是评价材料储钠性能的重要参数。通过计算掺杂后的NFM333脱嵌电压，评估此材料在钠离子电池中的应用前景。脱嵌电压定义为：

$$V=\frac{E_{\mathrm{NFM}x}-E_{n-\mathrm{NFM}x}-n\cdot E_{\mathrm{Na}}}{n}。\tag{2}$$

其中，V为从此结构到初始结构的电压，$E_{n-\mathrm{NFM}x}$为脱钠量为n的本征NFM或x离子掺杂后的NFM的构型能量，$E_{\mathrm{NFM}x}$为满钠的本征NFM或x离子掺杂后的NFM的构型能量，n为脱钠量结构与初始结构之间钠浓度的差值（如脱钠数为4时，3×3×1的晶胞中共有9个钠离子，此时脱钠量为0.445），E_{Na}为bcc晶体结构钠的能量。

表1为Ni变价完成和Ni/Fe均变价完成时的脱钠量以及对应的脱嵌电压，其中NFM333为每组的对照组，用于对照同等脱钠量下掺杂后的NFM333与本征NFM333的脱嵌电压差值。在考虑NFM333体系的可逆容量范围内，需要注意到Ni参与电荷转移过程，即Ni离子变价完成后Cu^{2+}、Mg^{2+}、Zn^{2+}等同价掺杂能够提高电压，高价掺杂会伴随电荷转移，引起电压下降。考虑NFM333体系的理论容量范围（Ni/Fe全部参与电荷转移），掺杂离子都会降

表1　Ni变价完成和Ni/Fe均变价完成时的脱钠量及对应的脱嵌电压

Table 1　Ratio of sodium removal and corresponding sodium extraction voltage at the completion of Ni variation and both Ni and Fe variations

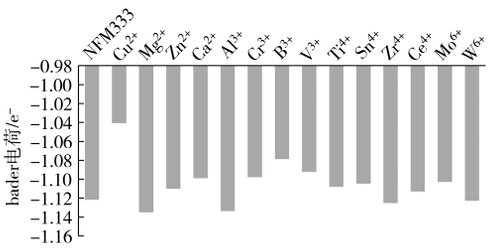
项目	Ni变价完成时			Ni/Fe变价完成时		
	脱钠量	脱嵌电压/V	本征与掺杂脱嵌电压差值/V	脱钠量	脱嵌电压/V	本征与掺杂脱嵌电压差值/V
NFM333	0.445	3.03		0.778	3.35	
掺杂Cu^{2+}	0.445	3.07	+0.04	0.778	3.27	−0.08
掺杂Mg^{2+}	0.445	3.11	+0.07	0.778	3.26	−0.09
掺杂Zn^{2+}	0.445	3.12	+0.09	0.778	3.28	−0.07
掺杂Ca^{2+}	0.222	2.91*		0.778	3.28	−0.07
NFM333	0.556	3.09		0.889	3.41	
掺杂Al^{3+}	0.556	2.86	−0.23	0.889	3.22	−0.19
掺杂Cr^{3+}	0.556	2.90	−0.19	0.889	3.24	−0.17
掺杂B^{3+}	0.556	2.85	−0.24	0.889	3.12	−0.29
掺杂V^{3+}	0.556	2.58*	−0.51	0.889	3.11	−0.30
NFM333	0.667	3.13		1	3.42	
掺杂Ti^{4+}	0.667	2.82	−0.31	1	3.21	−0.21
掺杂Sn^{4+}	0.667	2.89	−0.24	1	3.24	−0.18
掺杂Zr^{4+}	0.667	2.89	−0.24	1	3.24	−0.18
掺杂Ce^{4+}	0.667	2.92	−0.21	1	3.17	−0.25
NFM333	0.667	3.13		1	3.42	
掺杂Mo^{6+}	0.667	2.58	−0.55	1	3.02	−0.40
掺杂W^{6+}	0.667	2.56	−0.57	1	3.00	−0.42

注：*表示Ni未完全变价。

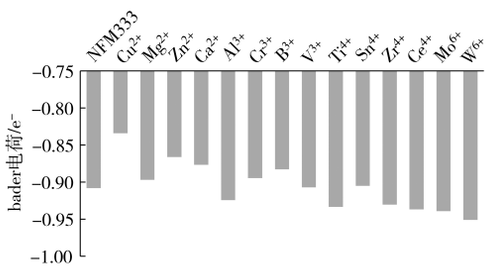
低脱嵌电压。

2.4　晶格氧活性

晶格氧的活性和电池的安全性能密切相关，不同掺杂离子对晶格氧活性的影响不同。计算满钠状态时以及脱钠量为0.666时氧原子上的平均bader电荷（见图7），结果表明Mg^{2+}、Al^{3+}、Zr^{4+}、W^{6+}等掺杂后的NFM氧原子的bader电荷绝对值比本征NFM更大，表明掺杂能够改善初始结构的晶格氧活性，从而提升安全性能；对于满钠状态下的结构，Al^{3+}、Ti^{4+}、Zr^{4+}、Ce^{4+}、Mo^{6+}、W^{6+}等高价掺杂能够显著提高晶格氧的活性。



a. 满钠状态时



b. 脱钠量为0.666时

图7　满钠状态与脱钠量为0.666时NFM氧原子上的平均bader电荷

Fig. 7　Average bader charge on the oxygen atom of NFM in fully sodium-loaded state and at sodium removal of 0.666

3　结论与展望

基于密度泛函理论，针对钠离子电池正极材料层状过渡金属氧化物NFM333进行了Ni位点的IIA、IIIA、IVB至VIB等族的二价、三价、四价、六价元素的掺杂，研究本征NFM333和掺杂后的NFM333体积变化率、脱钠量、扩散势垒、脱嵌电压和晶格氧活性等性能，评估各离子掺杂对正极材料及钠离子电池性能的改性情况。研究发现，对Ni位点进行二价的Cu^{2+}、Mg^{2+}、Zn^{2+}、Ca^{2+}以及个别高价V^{3+}及Mo^{6+}掺杂拥有较小的体积变化率，更有利于掺杂的稳定性，且二价的Cu^{2+}、Mg^{2+}、Zn^{2+}离子的掺杂相比本征NFM333结构钠层间距更大，钠离子更容易脱出；并能够提高平均电压，而高价掺杂则会诱导Mn^{4+}的降价，导致平均电压的降低。然而高价离子在不同的性能指标上有着正向反馈，所有的四价（Ti^{4+}、Sn^{4+}、Zr^{4+}、Ce^{4+}）、六价离子（W^{6+}、Mo^{6+}）以及Ca^{2+}掺杂将抑制O/P相变，能够改善结构稳定性和循环性能，且全部的六价离子（W^{6+}、Mo^{6+}）、几乎所有的四价离子（Sn^{4+}、Zr^{4+}、Ce^{4+}）、三价离子（Cr^{3+}、Al^{3+}、V^{3+}）以及Zn^{2+}掺杂拥有更低的扩散势垒，钠离子电池将展现更高的扩散速率。另外Mg^{2+}、Al^{3+}、Zr^{4+}、W^{6+}掺杂能够改善初始结构的晶格氧活性，从而提升安全性能。低价（Mg^{2+}）和高价（Zr^{4+}、W^{6+}）共掺杂，以实现能量密度和循环性能的综合改善，这将会是一个更有趣的课题。

［参考文献］

［1］ FATIMA H, ZHONG Y J, WU H W, et al. Recent Advances in Functional Oxides for High Energy Density Sodium-Ion Batteries［J］. Materials Reports: Energy, 2021, 1(2): 100022.

［2］ DUNN B, KAMATH H, TARASCON J M. Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices［J］. Science, 2011, 334(6058): 928-935.

［3］ YAN Z C, LIANG Y R, XIAO J, et al. A High-kinetics Sulfur Cathode with a Highly Efficient Mechanism for Superior Room-temperature Na-S Batteries［J］. Advanced Materials, 2020, 32(8): 1906700.

［4］ LONG P, XU Q, PENG G, et al. NiS Nanorods as Cathode Materials for All-solid-state Lithium Batteries with Excellentrate Capability and Cycling Stability［J］. Chem Electro Chem, 2016, 3(5): 764-769.

［5］ MATSUDA T, TAKACHI M, MORITOMO Y. A Sodium Manganese Ferrocyanide Thin Film for Na-ion Batteries［J］. Chem Commun, 2013, 49(27): 2750-2752.

［6］ YABUUCHI N, KUBOTA K, DAHBI M, et al. Research Development on Sodium-ion Batteries［J］. Chemical Reviews, 2014, 114(23): 11636-11682.

［7］ YUAN T, FU X P, WANG Y, et al. Enhanced Conductivity and Stability of Prussian Blue Cathodes in Sodium-ion Batteries by Surface Vapor-phase Molecular Self-assembly［J］. Nano Research, 2024, 17(5): 4221-4230.

［8］ REN H X, LI Y, NI Q, et al. Unraveling Anionic Redox for Sodium Layered Oxide Cathodes: Breakthroughs and Perspectives［J］. Advanced Materials, 2021, 34(8): 2106171.

［9］ SAXENA S, BADOLE M, VASAVAN H N, et al. Deciphering the Role of Optimal P2/O3 Phase Fraction in Enhanced Cyclability and Specific Capacity of Layered Oxide Cathodes［J］. Chemical Engineering Journal, 2024, 485: 149921.

［10］ JIN J T, LIU Y C, SHEN Q Y, et al. Unveiling the Complementary Manganese and Oxygen Redox Chemistry for Stabilizing the Sodium-ion Storage Behaviors of Layered Oxide Cathodes［J］. Advanced Functional Materials, 2022, 32(29): 2203424.

［11］ XIAO Z T, XIA F J, XU L H, et al. Suppressing the Jahn-teller Effect in Mn-based Layered Oxide Cathode Toward Long-life Potassium-ion Batteries［J］. Advanced Functional Materials,

2022,32(14):2108244.

[12] XIE Y Y, WANG H, XU G L, et al. In Operando XRD and TXM Study on the Metastable Structure Change of $NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ under Electrochemical Sodium-ion Intercalation[J]. Advanced Energy Materials, 2016, 6(24): 1601306.

[13] LI W D, CHEN Q Y, ZHANG D Y, et al. High Stability of Mo-F Dual-doped O3-type $NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ Cathode Material for Sodium-ion Battery[J]. Materials Today Communications, 2022, 32: 103839.

[14] YUAN T, LI S Q, SUN Y Y, et al. A High-rate, Durable Cathode for Sodium-ion batteries: Sb-doped O3-type Ni/Mn-based Layered Oxides[J]. ACS Nano, 2022, 16(11): 18058-18070.

[15] SUN L Q, XIE Y Y, LIAO X Z, et al. Insight into Ca-substitution Effects on O3-type $NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ Cathode Materials for Sodium-ion Batteries Application[J]. Small, 2018, 14(21): 1704523.

[16] SONG T F, CHEN L, GASTOL D, et al. High-voltage Stabilization of O3-type Layered Oxide for Sodium-ion Batteries by Simultaneous Tin dual Modification[J]. Chemistry of Materials, 2022, 34(9): 4153-4165.

[17] XIAO Y, ABBASI N M, ZHU Y F, et al. Layered Oxide Cathodes Promoted by Structure Modulation Technology for Sodium-ion Batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(30): 2001334.

[18] JUNG K N, CHOI J Y, SHIN H S, et al. Mg-doped $Na[Ni_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}]O_2$ with Enhanced Cycle Stability as a cathode Material for Sodium-ion Batteries[J]. Solid State Sciences, 2020, 106: 106334.

[19] KRESSE G, HAFNER J. Ab Initio Molecular Dynamics for Liquid Metals[J]. Phys Rev B Condense Matter, 1993, 47(1): 558-561.

[20] KRESSE G, JOUBERT D. From ultra soft pseudo potentials to the projector augmented-wave method[J]. Phys Rev B, 1999, 59(3): 1758-1775.

[21] STEFAN G, JENS A, STEPHAN E, et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction(DFT-D) for the 94 elements H-Pu[J]. The Journal of Chemical Physics, 2010, 132(15): 154104.

[22] JEONG M, LEE H, YOON J, et al. O3-type $NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ layered cathode for Na-ion batteries: Structural evolution and redox mechanism upon Na(de)intercalation[J]. Power Sources, 2019, 439: 227064.

(上接第20页)

[参考文献]

[1] 王玉训.磷化工园区萃余酸资源化利用及工艺控制[J].磷肥与复肥,2021,36(4):31-33.
WANG Y X. Resource utilization and process control of raffinate acid in phosphorus chemical industry park[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2021, 36(4): 31-33.

[2] 罗珍,曾波,罗康碧,等.湿法磷酸萃取净化副产萃余酸利用研究进展[J].化工矿物与加工,2014,43(12):60-63.
LUO Z, ZENG B, LUO K B, et al. Progress on: research of utilization of extraction residual acid by-product of extraction purification of wet-process phosphoric acid[J]. Industrial Minerals & Processing, 2014, 43(12): 60-63.

[3] 何宾宾,傅英,姜威,等.饲料级磷酸钙盐生产技术综述[J].磷肥与复肥,2020,35(12):24-26.
HE B B, FU Y, JIANG W, et al. Review on production technology of feed-grade calcium phosphate[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2020, 35(12): 24-26.

[4] 胡兆明,郭国清,邵帅,等.含磷废水制备饲料级磷酸氢钙工艺研究[J].磷肥与复肥,2022,37(12):13-15.
HU Z M, GUO G Q, SHAO S, et al. Preparation process of feed grade DCP from wastewater containing phosphorus[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2022, 37(12): 13-15.

[5] 周智武,尹健.磷肥厂含磷废水的回收利用方法[J].磷肥与复肥,2013,28(5):68-69.
ZHOU Z W, YIN J. Recycling and utilization method of phosphorus wastewater in phosphate fertilizer plant[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2013, 28(5): 68-69.

[6] 徐平,邢焰,周志武,等.回收低浓度磷酸液中的磷生产饲料级磷酸氢钙[J].磷肥与复肥,2014,29(6):59-60.
XU P, XING Y, ZHOU Z W, et al. Production of feed grade dicalcium phosphate by recovering phosphorus in low concentration of phosphoric acid[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2014, 29(6): 59-60.

[7] 王波,周志鑫,许德华,等.渣酸制饲料级磷酸氢钙工艺研究[J].无机盐工业,2022,54(4):141-144.
WANG B, ZHOU Z X, XU D H, et al. Study on preparation process of feed grade DCP from sludge acid[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2022, 54(4): 141-144.

[8] 吴文彪,覃伟宁.含磷废物制备饲料级磷酸氢钙的结晶工艺研究[J].磷肥与复肥,2023,38(7):12-16.
WU W B, QIN W N. Crystallization process of feed-grade calcium hydrogen phosphate prepared from phosphorus containing waste[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2023, 38(7): 12-16.

[9] 周永祥,周桂民,曾润国,等.湿法磷酸有机萃取净化萃余液制备饲料级磷酸氢钙的方法:CN102807201A[P].2012-12-05.
ZHOU Y X, ZHOU G M, ZENG R G, et al. Method for preparing feed grade calcium hydrogen phosphate by wet process phosphoric acid organic extraction purification of residual solution: CN102807201A[P]. 2012-12-05.

[10] 胡国涛,杨晓健,杨毅,等.一种利用湿法净化磷酸副产物制备饲料级磷酸氢钙的方法:CN116281910A[P].2023-06-23.
HU G T, YANG X J, YANG Y, et al. A method for preparing feed grade calcium hydrogen phosphate using wet purification of phosphoric acid by-products: CN116281910A[P]. 2023-06-23.

[11] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.饲料添加剂 磷酸氢钙:GB 22549—2017[S].北京:中国标准出版社,2017.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, National Standardization Administration. Feed additive—Dicalcium phosphate: GB 22549—2017[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.