碳酸酯电解液/$NaFePO_4$(010)晶面的界面分子动力学研究

赵晓洋 刘 伟

河南工业职业技术大学 河南 南阳 473000

【摘 要】：采用神经演化势结合分子动力学模拟，研究了 $NaPF_6$/EC-EMC 碳酸酯电解液与 $NaFePO_4$(010)晶面构成的固液界面的结构与动力学。电解液在晶面附近保持良好的化学稳定性，界面处形成明显的层状结构，Na^+ 在距晶面约 9.8 Å 处形成稳定的吸附/富集层，而 PF_6^- 与溶剂分子的密度分布相对平坦，未发生特异性吸附。溶液中 Na^+ 第一溶剂化壳层内的 EC/EMC 氧原子平均数为 3.72，低于体相碳酸酯电解液的典型值（4~5），表明界面处存在部分去溶剂化；离子缔合以溶剂分离离子对为主。结果表明 $NaFePO_4$(010)表面对 Na^+ 具有较强束缚作用，界面过程以 Na^+ 的吸附与部分去溶剂化为主导。

【关键词】：钠离子电池；磷酸铁钠；固液界面；分子动力学；溶剂化结构

DOI:10.12417/3041-0630.26.13.037

1 引言

钠离子电池由于其原料资源丰富、成本低廉，被认为是大规模电化学储能的理想选择之一[1]。在众多候选正极材料中，磷酸铁钠（$NaFePO_4$）因理论比容量较高（约 154 mA·h/g）、工作电压适中、铁/磷原料储量丰富且环境友好而受到广泛关注[2]。电解液是决定电池工作电压窗口、界面稳定性与安全性的另一关键因素。碳酸酯类溶剂（碳酸乙烯酯 EC、碳酸甲乙酯 EMC、碳酸二甲酯 DMC 等）配合 $NaPF_6$、$NaClO_4$或 NaTFSI 等钠盐，是钠离子电池中应用最广泛的电解液体系[3]。Ponrouch 等[4]系统比较了多种钠盐与溶剂的组合，$NaPF_6$在 EC/PC 等碳酸酯体系中具有较好的电化学稳定性。在电池循环过程中，正极表面会与电解液发生溶剂化、吸附乃至分解等界面过程，并形成正极-电解液界面膜，从而直接影响界面阻抗、库仑效率与循环寿命。

分子动力学（MD）模拟能够在原子尺度上揭示电极/电解液界面的结构与动力学。Vatamanu 等[5]采用经典 MD 研究了碳酸酯/$LiPF_6$电解液在石墨表面的分层结构及其随电极电位的演化；Jorn 等[6]系统考察了锂离子储能体系中电极-电解液界面的电解质结构化行为。近年来，机器学习势函数的快速发展为大规模、高精度的 MD 模拟提供了新的工具。Fan 等[7]发展的 GPUMD 程序与神经演化势（NEP）在保持接近第一性原理精度的同时，可在单张图形处理器上实现千万原子量级的高效模拟。本文采用 NEP 势函数与 GPUMD 程序，构建了 $NaFePO_4$(010)晶面与 $NaPF_6$/EC-EMC 电解液的固液界面模型，进行分子动力学模拟，以期为理解磷酸铁钠正极的界面过程提供原子尺度的参考。

2 计算方法

2.1 模型构建

$NaFePO_4$(010)晶面模型由磷酸铁钠晶体沿[010]方向切出，包含 4 层 $NaFePO_4$结构单元，共 1792 个原子，其中 Na、Fe、P、O 分别为 256、256、256 和 1024 个。在晶面上方填充 155 个 EC 分子、305 个 EMC 分子、40 个 Na^+和 40 个 PF_6^-离子，体系总原子数为 8237。初始构型所得模拟盒子尺寸为 39.5752Å×41.6252Å×55.0Å：晶面位于盒子下部，电解液层厚度约 40Å，顶部保留约 1Å真空层以避免周期性镜像之间的相互作用；x、y 方向采用三维周期性边界条件，如图 1 所示。

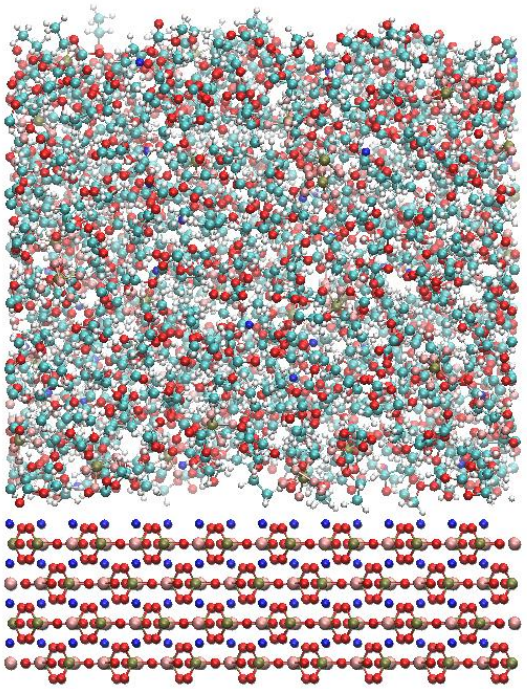


图 1 $NaFePO_4$ (010)晶面与电解液的固液界面模型

项目来源：河南省高等学校重点科研项目（24B150009），河南省科技攻关项目（252102240011）。

2.2 势函数与模拟细节

所有模拟均采用 GPUMD 4.4 程序[7]中实现的 NEP 势函数[8]。该势函数以原子局域环境的径向与角向描述符为输入，通过神经演化方法训练获得，可同时描述金属、氧化物与有机分子等多类体系。模拟分为两个阶段：首先对初始构型进行能量最小化，力收敛判据为最大原子受力小于 0.5 eV/Å；随后在 300 K、NVT 系综下以 0.5 fs 时间步进行 20 ps 的短时预平衡，以消除初始构型中的高能接触并使体系达到热平衡。生产模拟在 300 K、NVT 系综下进行，时间步长 1 fs，总时长 20 ns（2×10^7 步）；采用 Nosé–Hoover 链式恒温器控温，温度弛豫时间常数取 100 个时间步，盒子体积保持固定。离子的溶剂化结构通常依据阳离子与阴离子之间的配位关系，划分为溶剂分离离子对(SSIP)、接触离子对(CIP)和离子聚集体(AGG)[9]。

3 结果与讨论

3.1 体系平衡与能量演化

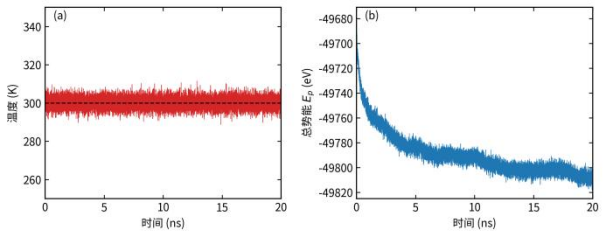


图 2 生产模拟过程中温度(a)与总势能(b)随时间的变化

图 2 给出模拟过程中温度和总势能随时间的变化。体系的平均温度为 300.0 K，涨落标准偏差约 2.7 K，表明 Nosé–Hoover 恒温器工作正常。总势能在模拟初期（0~5 ns）由−49684 eV 较快下降至约−49774 eV，此后变化趋于平缓，15 ns 内仅再下降约 33 eV 至−49808 eV，表明体系在 5 ns 内已基本达到热力学平衡。因此，以下涉及电解液本体的统计量均取 10~20 ns 的时间平均。

3.2 电解液本体的组成与离子缔合

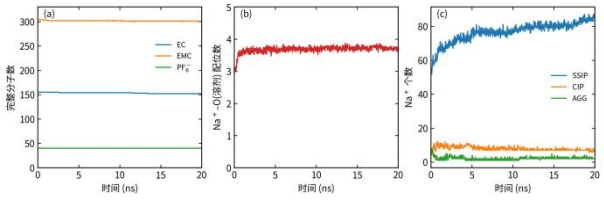


图 3 电解液本体的演化：(a)完整分子数；(b)Na^+ -O（溶剂）配位数；(c)离子缔合状态分布

图 3(a)给出电解液分子完整性的演化。在 20 ns 的模拟中，EC 由 155 个减少至 152 个，EMC 由 305 个减少至 301 个，而 PF_6^-始终保持在 40 个。按 10~20 ns 平均计算，EC、EMC 和 PF_6^-的保留率分别为 98.1%、98.7%和 100%，表明在所选势函数与模拟条件下，电解液在 $NaFePO_4$(010)晶面附近具有良好的化学稳定性，未发生明显的持续性溶剂分解。

图 3(b)显示溶液中 Na^+第一溶剂化壳层内的 EC/EMC 氧原子平均数由模拟初期的 3.07 迅速升高，随后稳定在 3.72 左右。但该数值低于 1 mol/L 碳酸酯电解液中 Na^+的典型配位数（4~5）[10]，说明位于界面附近的 Na^+的第一配位层被晶面氧原子部分占据，即发生了部分去溶剂化。这一现象与 Na^+在界面处的强吸附行为相一致。

图 3(c)给出溶液中 Na^+的离子缔合状态分布。模拟过程中溶剂分离离子对 SSIP 由 51 个增加至 86 个，接触离子对(CIP)基本维持在 6 个，离子聚集体(AGG)由 5 个减少至 2 个；表明随着模拟的进行，电解液中的离子倾向于以溶剂分离离子对的形式存在，离子聚集程度降低。

3.3 界面结构与 Na^+吸附层

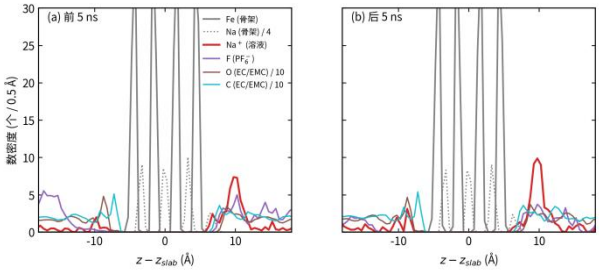


图 4 垂直晶面方向的数密度分布：(a)前 5 ns 平均；(b)后 5 ns 平均

图 4 给出前 5 ns 与后 5 ns 平均的、垂直晶面方向的数密度分布。晶面的 Fe、O、P 骨架在|z−z_slab|<5Å范围内形成若干规则的密度峰，对应于(010)晶面暴露的原子层；电解液组分自|z−z_slab|≈6Å起出现明显的密度，并向外延伸至约 20Å。

最显著的特征是 Na^+在 z−z_slab≈9.75Å处形成尖锐的密度峰，其峰高由前 5 ns 的 7.4 升高至后 5 ns 的 9.9，而峰位基本保持不变。该峰对应于紧邻晶面的 Na^+吸附/富集层：Na^+通过与晶面氧原子直接配位而被束缚于晶面上方，其平衡位置由 Na^+–O（表面）的键长所决定，因此在 20 ns 内不随时间漂移。相比之下，PF_6^-（以 F 和 P 表征）与 EC/EMC 溶剂分子（以 C 和 O 表征）的密度分布较为平坦，仅在界面附近存在轻微的密度起伏，表明阴离子和溶剂分子未在晶面上发生特异性吸附。界面处这种"阳离子富集、阴离子与溶剂分布均匀"的结构特征，与碳酸酯电解液在带电电极表面形成的双电层结构相类似[5-6]。

3.4 Na^+的溶出与界面富集

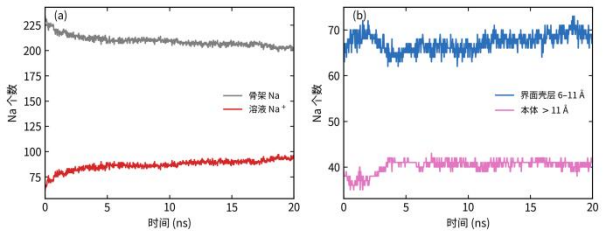


图 5 Na 的重新分配：(a)骨架 Na 与溶液 Na^+ 的数量；(b)界面壳层与本体区内的 Na 总数

图 5(a)给出骨架 Na 与溶液 Na^+数量随时间的变化。初始构型中骨架 Na 为 256 个、溶液 Na^+为 40 个；随着模拟进行，骨架 Na 逐渐减少而溶液 Na^+相应增加，至 20 ns 时分别为 202 个和 94 个。这意味着在整个模拟过程中有 54 个晶格 Na^+（约占初始骨架 Na 的 21%）脱离晶面氧的配位环境而进入电解液。

从空间分布看，位于界面壳层（6<|z−z_slab|≤11Å）内的 Na 总数（统计对象为体系中全部 Na，包括仍与晶面配位的 Na）在整个模拟过程中基本稳定，仅由 65 个微增至 69 个（10~20 ns 平均为 68.1 个）；而位于本体区（|z−z_slab|>11Å）的 Na 总数仅由 39 个增至 41 个。这表明由晶面溶出的 Na^+主要富集于界面区域，该吸附层在数纳秒内即趋于饱和，后续溶出的 Na^+并未显著向电解液本体扩散。

4 结论

本文采用 NEP 机器学习势函数与 GPUMD 程序，对 $NaFePO_4$(010)晶面与碳酸酯电解液构成的固液界面进行了 300 K、20 ns 的分子动力学模拟，观察到电解液在 $NaFePO_4$(010)晶面附近保持良好的化学稳定性，20 ns 内 EC、EMC 和 PF_6^-的分子保留率分别为 98.1%、98.7%和 100%，未观察到持续的溶剂或阴离子分解；界面处形成了明显的层状结构，Na^+在距晶面约 9.8Å处形成稳定的吸附/富集层，其密度峰高随模拟进行由 7.4 增至 9.9 而峰位不变；PF_6^-与 EC/EMC 的密度分布相对平坦，未发生特异性吸附；界面 Na^+发生部分去溶剂化，溶液中 Na^+的溶剂配位数为 3.72，低于体相碳酸酯电解液的典型值；离子缔合以离子聚集体为主，其占比由约 82%升至约 91%。模拟过程中有 54 个晶格 Na^+（约 21%）脱离晶面配位环境进入电解液，并主要富集于 6~11Å的界面壳层，该吸附层在数 ns 内趋于饱和。结果表明，$NaFePO_4$(010)表面对 Na^+具有较强的束缚能力，界面过程以 Na^+的吸附和部分去溶剂化为主导，这为理解磷酸铁钠正极界面阻抗的来源以及电解液/正极界面的优化提供了原子尺度的参考。

参考文献：

[1] Mariyappan S,Desai P,Morcrette M,et al.From lab to market with sustainable sodium-ion batteries[J].Nature Sustainability,2026,9(3):360-371.

[2] Mo F,Fang Z,Feng Q,et al.Iron-Based Phosphate Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries:Advances,Challenges,and Future Perspectives[J].Challenges,and Future Perspectives,2025.

[3] Li S,Luo Y,Lu Z,et al.Designing an efficient all-climate carbonate-based electrolyte facilitating commercial pouch sodium-ion batteries [J].Journal of Energy Chemistry,2025,107:702-712.

[4] Ponrouch A,Marchante E,Courty M,et al.In search of an optimized electrolyte for Na-ion batteries[J].Energy&Environmental Science, 2012,5(9):8572-8583.

[5] Vatamanu J,Borodin O,Smith G D.Molecular Dynamics Simulation Studies of the Structure of a Mixed Carbonate/LiPF6 Electrolyte near Graphite Surface as a Function of Electrode Potential[J].Journal of Physical Chemistry C,2012,116(1):1114.

[6] Jorn R,Kumar R,Abraham D P,et al.Atomistic Modeling of the Electrode-Electrolyte Interface in Li-Ion Energy Storage Systems: Electrolyte Structuring[J].Journal of Physical Chemistry C,2013,117(8):3747-3761.

[7] Fan Z,Wang Y,Qian P,et al.GPUMD:a package for constructing accurate machine-learned potentials and performing highly efficient atomistic simulations[J].The Journal of Chemical Physics,2022,157(11):114801.

[8] Fan Z,Zeng Z,Zhang C,et al.Neuroevolution machine learning potentials:combining high accuracy and low cost in atomistic simulations and application to heat transport[J].Physical Review B,2021,104(10):104309.

[9] Allen M P,Tildesley D J.Computer simulation of liquids[M].Oxford:Clarendon Press,1987.

[10] Cresce A V,Russell S M,Borodin O,et al.Solvation behavior of carbonate-based electrolytes in sodium ion batteries[J].The Royal Society of Chemistry,2017(1).