

Electronic Supplementary Material

The Study into the Extracted Ion Number for NASICON Structured $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ in Sodium-ion Batteries

Weixin Song, Zhengping Wu, Jun Chen, Kaili Huangfu, Xiaowen Wang, Yaliang Huang and Xiaobo Ji*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha, 410083, China.

Table S1. Bond population of O-Na in the optimized cell.

Bond	Population	Length (Å)
O 018 -- Na 002	-0.04	2.48370
O 016 -- Na 001	-0.04	2.48385
O 014 -- Na 003	-0.04	2.48407
O 004 -- Na 004	-0.04	2.48438
O 002 -- Na 006	-0.04	2.48445
O 006 -- Na 005	-0.04	2.48470
O 010 -- Na 004	-0.04	2.48628
O 012 -- Na 006	-0.04	2.48637
O 008 -- Na 005	-0.04	2.48641
O 020 -- Na 002	-0.04	2.48662
O 022 -- Na 001	-0.04	2.48668
O 024 -- Na 003	-0.04	2.48707
O 020 -- Na 001	-0.02	2.50267
O 022 -- Na 003	-0.02	2.50268
O 008 -- Na 004	-0.02	2.50296
O 010 -- Na 006	-0.02	2.50297
O 024 -- Na 002	-0.02	2.50326
O 012 -- Na 005	-0.02	2.50386
O 006 -- Na 006	-0.02	2.50827
O 018 -- Na 003	-0.02	2.50893
O 004 -- Na 005	-0.02	2.50928
O 014 -- Na 001	-0.02	2.50930
O 002 -- Na 004	-0.02	2.50946
O 016 -- Na 002	-0.02	2.50957
O 004 -- Na 007	0.10	2.54606
O 002 -- Na 007	0.10	2.54623
O 008 -- Na 008	0.10	2.54666
O 014 -- Na 007	0.10	2.54672
O 012 -- Na 008	0.10	2.54717
O 016 -- Na 007	0.10	2.54728
O 010 -- Na 008	0.10	2.54732

O 020 --	Na 008	0.10	2.54734
O 006 --	Na 007	0.09	2.54752
O 024 --	Na 008	0.10	2.54822
O 022 --	Na 008	0.10	2.54831
O 018 --	Na 007	0.09	2.54841
O 023 --	Na 002	0.05	2.68173
O 011 --	Na 005	0.05	2.68278
O 013 --	Na 001	0.05	2.68454
O 009 --	Na 006	0.05	2.68547
O 021 --	Na 003	0.05	2.68549
O 017 --	Na 003	0.05	2.68624
O 019 --	Na 001	0.05	2.68680
O 001 --	Na 004	0.05	2.68710
O 007 --	Na 004	0.05	2.68711
O 015 --	Na 002	0.05	2.68723
O 005 --	Na 006	0.05	2.68904
O 003 --	Na 005	0.05	2.69034
O 003 --	Na 001	-0.04	2.97966
O 001 --	Na 003	-0.04	2.98022
O 015 --	Na 004	-0.04	2.98142
O 005 --	Na 002	-0.04	2.98164
O 007 --	Na 002	-0.04	2.98176
O 019 --	Na 005	-0.04	2.98232
O 013 --	Na 006	-0.04	2.98300
O 017 --	Na 005	-0.04	2.98328
O 011 --	Na 003	-0.04	2.98449
O 009 --	Na 001	-0.04	2.98449
O 021 --	Na 004	-0.04	2.98486
O 023 --	Na 006	-0.04	2.98539

Table S2. Bond population of O-Na in the optimized cell with six Na extraction. Notably, the Na001 and Na002 are the unextracted sodium ions at Na(1) sites.

Bond		Population	Length (Å)
O 018 --	Na 001	-0.02	2.51793
O 012 --	Na 002	-0.02	2.51724
O 022 --	Na 002	-0.02	2.51729
O 020 --	Na 002	-0.02	2.51732
O 006 --	Na 001	-0.02	2.51766
O 016 --	Na 001	-0.02	2.51771
O 002 --	Na 001	-0.02	2.51773
O 014 --	Na 001	-0.02	2.51783
O 004 --	Na 001	-0.02	2.51788
O 010 --	Na 002	-0.02	2.51688
O 008 --	Na 002	-0.02	2.51690

O 024 --	Na 002	-0.02	2.51714
----------	--------	-------	---------

Table S3. Bond population of O-V in the optimized cell.

Bond		Population	Length (Å)
O 021 --	V 004	0.36	2.02833
O 019 --	V 004	0.36	2.02840
O 003 --	V 001	0.36	2.02853
O 015 --	V 003	0.36	2.02855
O 009 --	V 002	0.36	2.02873
O 007 --	V 002	0.36	2.02880
O 023 --	V 004	0.36	2.02884
O 001 --	V 001	0.36	2.02896
O 013 --	V 003	0.36	2.02903
O 005 --	V 001	0.36	2.02903
O 017 --	V 003	0.36	2.02909
O 011 --	V 002	0.36	2.02929
O 018 --	V 003	0.30	2.15247
O 006 --	V 001	0.30	2.15328
O 016 --	V 003	0.30	2.15369
O 014 --	V 003	0.30	2.15399
O 024 --	V 004	0.30	2.15438
O 004 --	V 001	0.30	2.15441
O 002 --	V 001	0.30	2.15453
O 022 --	V 004	0.30	2.15470
O 010 --	V 002	0.30	2.15521
O 020 --	V 004	0.30	2.15530
O 012 --	V 002	0.30	2.15531
O 008 --	V 002	0.30	2.15604

Table S4. Bond population of O-V in the optimized cell with six Na extraction.

Bond		Population	Length (Å)
O 015 --	V 003	0.40	1.89271
O 005 --	V 001	0.40	1.89290
O 003 --	V 001	0.40	1.89294
O 023 --	V 004	0.40	1.89297
O 017 --	V 003	0.40	1.89303
O 011 --	V 002	0.40	1.89304
O 013 --	V 003	0.40	1.89318
O 001 --	V 001	0.40	1.89323
O 009 --	V 002	0.40	1.89332
O 021 --	V 004	0.40	1.89335
O 007 --	V 002	0.40	1.89351
O 019 --	V 004	0.40	1.89353

O 004 --	V 001	0.36	1.98342
O 016 --	V 003	0.36	1.98349
O 014 --	V 003	0.36	1.98394
O 024 --	V 004	0.36	1.98407
O 012 --	V 002	0.36	1.98411
O 002 --	V 001	0.36	1.98413
O 022 --	V 004	0.36	1.98414
O 010 --	V 002	0.36	1.98428
O 018 --	V 003	0.36	1.98429
O 020 --	V 004	0.36	1.98447
O 006 --	V 001	0.36	1.98451
O 008 --	V 002	0.36	1.98462

Table S5. Atomic population calculated by DFT of the optimized cell.

Species	Ion	s	p	d	f	Total	Charge (e)
O	1	1.83	5.11	0.00	0.00	6.94	-0.94
O	2	1.84	5.13	0.00	0.00	6.97	-0.97
O	3	1.83	5.11	0.00	0.00	6.94	-0.94
O	4	1.84	5.13	0.00	0.00	6.97	-0.97
O	5	1.83	5.11	0.00	0.00	6.94	-0.94
O	6	1.84	5.13	0.00	0.00	6.97	-0.97
O	7	1.83	5.11	0.00	0.00	6.94	-0.94
O	8	1.84	5.13	0.00	0.00	6.97	-0.97
O	9	1.83	5.11	0.00	0.00	6.94	-0.94
O	10	1.84	5.13	0.00	0.00	6.97	-0.97
O	11	1.83	5.11	0.00	0.00	6.94	-0.94
O	12	1.84	5.13	0.00	0.00	6.97	-0.97
O	13	1.83	5.11	0.00	0.00	6.94	-0.94
O	14	1.84	5.13	0.00	0.00	6.97	-0.97
O	15	1.83	5.11	0.00	0.00	6.94	-0.94
O	16	1.84	5.13	0.00	0.00	6.97	-0.97
O	17	1.83	5.11	0.00	0.00	6.94	-0.94
O	18	1.84	5.13	0.00	0.00	6.97	-0.97
O	19	1.83	5.11	0.00	0.00	6.94	-0.94
O	20	1.84	5.13	0.00	0.00	6.97	-0.97
O	21	1.83	5.11	0.00	0.00	6.94	-0.94
O	22	1.84	5.13	0.00	0.00	6.97	-0.97
O	23	1.83	5.11	0.00	0.00	6.94	-0.94
O	24	1.84	5.13	0.00	0.00	6.97	-0.97
Na	1	2.09	5.86	0.00	0.00	7.95	1.05
Na	2	2.09	5.86	0.00	0.00	7.95	1.05
Na	3	2.09	5.86	0.00	0.00	7.95	1.05
Na	4	2.09	5.86	0.00	0.00	7.95	1.05
Na	5	2.09	5.86	0.00	0.00	7.95	1.05

Na	6	2.09	5.86	0.00	0.00	7.95	1.05
Na	7	2.14	6.19	0.00	0.00	8.33	0.67
Na	8	2.14	6.19	0.00	0.00	8.33	0.67
P	1	0.96	2.02	0.00	0.00	2.98	2.02
P	2	0.96	2.02	0.00	0.00	2.98	2.02
P	3	0.96	2.02	0.00	0.00	2.98	2.02
P	4	0.96	2.02	0.00	0.00	2.98	2.02
P	5	0.96	2.02	0.00	0.00	2.98	2.02
P	6	0.96	2.02	0.00	0.00	2.98	2.02
V	1	2.29	6.47	3.42	0.00	12.18	0.82
V	2	2.29	6.47	3.45	0.00	12.21	0.79
V	3	2.29	6.47	3.44	0.00	12.21	0.79
V	4	2.29	6.47	3.43	0.00	12.19	0.81

Table S6. Atomic population calculated by DFT of the optimized cell with six Na extraction. Notably, the Na1 and Na2 are the unextracted sodium ions at Na(1) sites.

Species	Ion	s	p	d	f	Total	Charge (e)
O	1	1.83	5.03	0.00	0.00	6.86	-0.86
O	2	1.84	5.08	0.00	0.00	6.92	-0.92
O	3	1.83	5.03	0.00	0.00	6.86	-0.86
O	4	1.84	5.08	0.00	0.00	6.92	-0.92
O	5	1.83	5.03	0.00	0.00	6.86	-0.86
O	6	1.84	5.08	0.00	0.00	6.92	-0.92
O	7	1.83	5.03	0.00	0.00	6.86	-0.86
O	8	1.84	5.08	0.00	0.00	6.92	-0.92
O	9	1.83	5.03	0.00	0.00	6.86	-0.86
O	10	1.84	5.08	0.00	0.00	6.92	-0.92
O	11	1.83	5.03	0.00	0.00	6.86	-0.86
O	12	1.84	5.08	0.00	0.00	6.92	-0.92
O	13	1.83	5.03	0.00	0.00	6.86	-0.86
O	14	1.84	5.08	0.00	0.00	6.92	-0.92
O	15	1.83	5.03	0.00	0.00	6.86	-0.86
O	16	1.84	5.08	0.00	0.00	6.92	-0.92
O	17	1.83	5.03	0.00	0.00	6.86	-0.86
O	18	1.84	5.08	0.00	0.00	6.92	-0.92
O	19	1.83	5.03	0.00	0.00	6.86	-0.86
O	20	1.84	5.08	0.00	0.00	6.92	-0.92
O	21	1.83	5.03	0.00	0.00	6.86	-0.86
O	22	1.84	5.08	0.00	0.00	6.92	-0.92
O	23	1.83	5.03	0.00	0.00	6.86	-0.86
O	24	1.84	5.08	0.00	0.00	6.92	-0.92
Na	1	2.02	5.78	0.00	0.00	7.80	1.20
Na	2	2.02	5.78	0.00	0.00	7.80	1.20
P	1	0.88	1.85	0.00	0.00	2.73	2.27

P	2	0.88	1.85	0.00	0.00	2.73	2.27
P	3	0.88	1.85	0.00	0.00	2.73	2.27
P	4	0.88	1.85	0.00	0.00	2.73	2.27
P	5	0.88	1.85	0.00	0.00	2.73	2.27
P	6	0.88	1.85	0.00	0.00	2.73	2.27
V	1	2.26	6.23	3.18	0.00	11.67	1.33
V	2	2.26	6.23	3.16	0.00	11.65	1.35
V	3	2.26	6.23	3.20	0.00	11.69	1.31
V	4	2.26	6.23	3.20	0.00	11.69	1.31
