

橄榄石型材料离子-电子耦合转移过程中的分子轨道理论描述和计算研究

高雨^{1,*}, 王晓晓², 李莹莹¹, 陈胜利²

¹ 阜阳师范大学化学与材料工程学院, 安徽 阜阳 236037

² 武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072

摘要: 电子耦合矩阵元在橄榄石型磷酸盐正极材料离子-电子耦合转移过程中起着关键的作用。结合密度泛函理论(DFT)计算工具以及分子轨道理论在电子耦合矩阵元计算中的应用, 揭示了电子耦合矩阵元的大小和橄榄石型正极材料过渡金属中心Fermi能级附近电子分布呈正相关关系。并且给出了金属中心电子结构和Li⁺扩散系数之间的定量关系, 为寻找更好性能的锂离子电池正极材料提供新的理论指导思路。

关键词: 分子轨道理论; 电子耦合矩阵元; 离子-电子耦合转移; DFT计算

中图分类号: G64; O6

Molecular Orbital Theory Description and Computational Study of Ion-Coupled Electron Transfer in Olivine-Type Materials

Yu Gao^{1,*}, Xiaoxiao Wang², Yingying Li¹, Shengli Chen²

¹ School of Chemistry and Materials Engineering, Fuyang Normal University, Fuyang 236037, Anhui Province, China.

² College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China.

Abstract: The electronic coupling matrix elements play a crucial role in the ion-coupled electron transfer processes in olivine-type phosphate cathode materials. By combining Density Functional Theory (DFT) calculations with molecular orbital theory, this study reveals a positive correlation between the magnitude of the electronic coupling matrix elements and the electron density distribution near the Fermi level of the transition metal centers in olivine-type cathode materials. Furthermore, the study establishes a quantitative relationship between the electronic structure of the metal centers and the Li⁺ diffusion coefficients. These findings provide new theoretical insights for the development of high-performance lithium-ion battery cathode materials by optimizing the electronic coupling in host materials.

Key Words: Molecular orbital theory; Electronic coupling matrix elements; Ion-coupled electron transfer; DFT calculation

1 引言

LiFePO₄是一种丰富且无毒的层状橄榄石型磷酸盐材料, 具有低成本、高安全性和结构稳定等诸多优点, 因此成为可充电锂离子电池的主流正极材料之一^[1-3]。LiFePO₄面临的关键挑战包括电子电导率(10^{-15} – 10^{-10} S·cm⁻¹)^[4-6]和离子迁移率较低, 阻碍了其倍率性能的提高^[7-9]。所以与传统化石燃料

收稿: 2024-04-10; 录用: 2024-05-08; 网络发表: 2024-06-06

*通讯作者, Email: gaoyu@fynu.edu.cn

基金资助: 安徽省自然科学基金(2022AH051329, KJ2021A0666); 安徽省大学生创新创业训练计划项目(S202310371036); 阜阳师范大学校级本科教学工程项目(2023JYXMSZ04); 阜阳师范大学博士科研启动基金(2020KYQD0002)

汽车相比, 由 Li_xMPO_4 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$)橄榄石型材料供电的电动汽车需要较长的充电时间来提供汽车行驶的动力^[10,11], 这些缺点严重影响了磷酸铁锂的产业化。那么从理论上认识电子导电和离子迁移过程是提高磷酸铁锂倍率性能的关键所在。

在过去的几十年里, 有关离子在 LiFePO_4 中离子传输机理和动力学方面的计算和实验类的研究较多。在实验研究中, 测得 LiFePO_4 中锂离子的扩散系数变化范围为 10^{-15} – $10^{-13} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ [12–15]。大量的理论研究将 Li^+ 在 Li_xMPO_4 中的传输视为离子的扩散过程, 根据NEB (nudged elastic band)方法计算离子扩散活化能 E_a , 再根据阿伦尼乌斯型的离子扩散动力学方程求解扩散系数^[16],

$$D_{\text{Li}^+} = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

D_0 为自由扩散系数, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为温度。所得到的 D_{Li^+} 比实验值高出很多个数量级。这其中的差异说明将 Li^+ 的传输过程仅作为离子的扩散来处理是不合适的。近来, 有课题组通过实验以及计算表明 LiFePO_4 中锂离子传输过程伴随着过渡金属中心之间的电子转移过程^[17–19]。我们就此提出有关橄榄石型 LiMPO_4 正极材料充放电过程中的离子-电子耦合转移机制^[20]。

LiMPO_4 具有规则的橄榄石结构, 属于 $Pnma$ 空间群^[21]。在 LiMPO_4 的晶体结构中, O原子呈略微扭曲的六方形紧密堆积, P占据O四面体的4c位, 形成 PO_4 四面体。M和Li分别占据O八面体的4c和4a位, 形成 MO_6 和 LiO_6 八面体(图1)。 Li^+ 在4a位置形成共边的直链并与 b 轴平行, 使得 Li^+ 在充放电过程中可以自由脱嵌。 PO_4 晶体中P–O强共价键使得该结构具有很强的热力学和动力学稳定性, 充放电过程中 Li^+ 的脱嵌不会引起材料体的急剧收缩或膨胀。 Li^+ 在材料体相的传输过程如图1所示, 在放电过程中, e^- 和 Li^+ 进入材料, e^- 在相邻过渡金属之间通过氧化还原过程进行传递, 为了保持材料的电中性, Li^+ 则在相邻的空位之间进行传递, 直到完成放电过程。此过程可以描述为离子与空位之间的化学反应其中伴随着相邻过渡金属之间的氧化还原过程的发生, 化学方程式表达为:

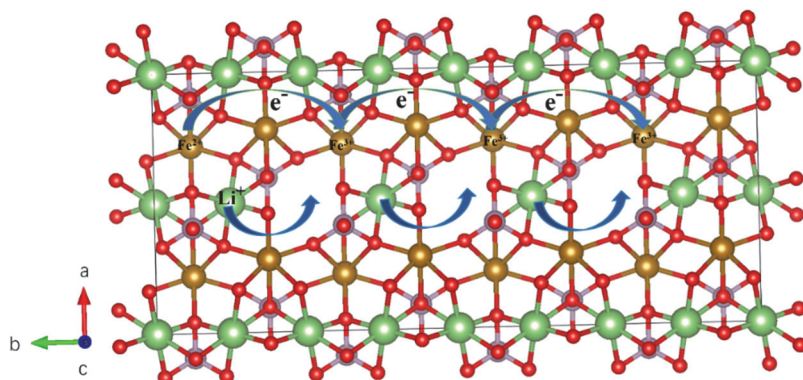
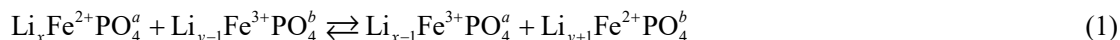


图1 橄榄石型正极材料充电过程中 Li^+ - e^- 耦合转移示意图(以 LiFePO_4 为例)

橄榄石型 LiMPO_4 中的离子-电子耦合转移过程如图1所示, Li^+ 的转移过程伴随着相邻过渡金属M之间的电子转移。根据电子-离子耦合转移机制, 其化学反应速率可用质量作用定率描述, 最终推导得到 Li^+ 的表观扩散系数为 $D = a^2 k^0$ [20], 其中 a 为离子运动方向相邻离子之间的跳跃距离, k^0 是标准反应速率常数, 表达为,

$$k^0 = \frac{1}{2} \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2)$$

在这里, $\tau_0 = (v_n \kappa_{el})^{-1}$, 其中 κ_{el} 为Marcus电荷转移理论中的电子因子项。Marcus提出用电子因子 κ_{el} 来衡量电子转移过程的绝热性与非绝热性。对于绝热电子转移, κ_{el} 近似等于1 [22]。对于非绝热电子转

移, κ_{el} 近似等于0。由Landau-Zener关系知,

$$\kappa_{\text{el}} = \frac{2(1 - \exp(-v_{\text{el}}/2v_{\text{n}}))}{(2 - \exp(-v_{\text{el}}/2v_{\text{n}}))} \quad (3)$$

其中, v_{n} 核振动频率因子项, v_{el} 为电子振动频率因子项。

$$v_{\text{el}} = \frac{2V_{\text{AB}}^2}{h} \left(\frac{\pi^3}{\lambda k_{\text{B}}T} \right)^{\frac{1}{2}}$$

λ 为重构能。 V_{AB} 称为耦合矩阵元, 反映LiFePO₄中金属间电子转移耦合强度。

由此可以得到Li⁺的扩散系数 D 为:

$$D = a^2 v_{\text{n}} \exp\left(-\frac{E_{\text{a}}}{k_{\text{B}}T}\right) \frac{1 - \exp\left[-\frac{2V_{\text{AB}}^2}{h} \left(\frac{\pi^3}{\lambda k_{\text{B}}T}\right)^{\frac{1}{2}} / 2v_{\text{n}}\right]}{2 - \exp\left[-\frac{2V_{\text{AB}}^2}{h} \left(\frac{\pi^3}{\lambda k_{\text{B}}T}\right)^{\frac{1}{2}} / 2v_{\text{n}}\right]} \quad (4)$$

根据计算结果表明^[20], 在公式(4)中 V_{AB} 的大小决定了 D 的数量级。因此, 探究 V_{AB} 的决定因素有利于从根本上去理解不同橄榄石型材料Li⁺扩散速率的影响因素, 从而更好地指导正极材料的合成。理解 V_{AB} 需从电子转移理论出发。本论文结合锂离子电池正极橄榄石型磷酸盐材料离子-电子耦合转移过程中电子转移耦合矩阵元的计算这一科学问题^[20,21], 从电子转移与分子轨道理论、模型建立、计算结果与讨论进行展开讨论。

2 电子转移与分子轨道理论

如图2所示, 根据Marcus电子转移理论, 假定反应物和产物的对称伸缩力常数相等, 则反应物和产物则具有相同抛物线形状的能量曲线。根据Frank-Condon原则, 电子转移必须发生在等能级同构型的两反应物之间, 即两条抛物线的交点^[22]。为了研究方便, 体系(分子A和B)的势能作为核坐标 Q 的函数, 即势能面(PES)。初态A的局域电子态 ψ_{A} 在核坐标为 Q_{A} 时, 其能量有局域最低值。类似地, 末态B的局域电子态 ψ_{B} 在核坐标为 Q_{B} 时, 其势能面具有最小值。由于电子转移前后, 原子核周围的电子势能不同, 因此, 反应物和产物具有不同的平衡构型, 即 $Q_{\text{A}} \neq Q_{\text{B}}$ 。在两曲线交汇处, 由于反应物间的距离足够小, 电子相互作用造成的势能面的分裂。新的势能曲线与原来的势能曲线间的“分裂程度” $\Delta(Q)$, 可以通过分子轨道理论进行计算获得。前述中耦合矩阵元 $V_{\text{AB}} = \Delta(Q)/2$ 。下面就分子轨道理论对均相电子转移过程中势能曲线“分裂程度”原理进行阐述^[23]。

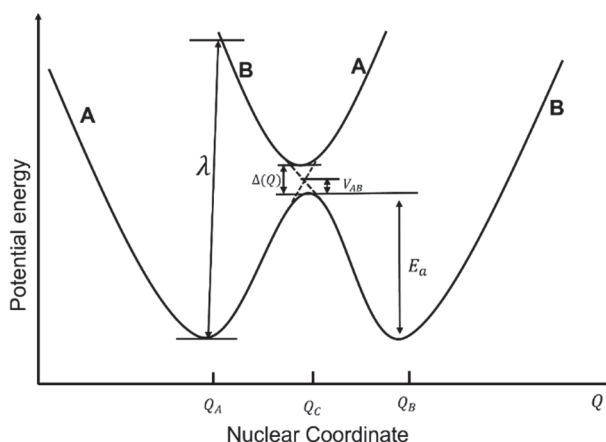


图2 电子转移过程中, 反应物、产物势能曲线图^[22]

分子轨道理论认为分子轨道 ψ 是由原子轨道 ψ_A 、 ψ_B 线性组合(线性组合系数为 c_A 、 c_B)形成, 可以表示为:

$$\psi = c_A \psi_A + c_B \psi_B \quad (5)$$

ψ_A 为原子A轨道波函数, ψ_B 为原子B轨道波函数。定义 $H_{AA} = \langle \psi_A | H | \psi_A \rangle$, 称为库仑积分。 $H_{AB} = \langle \psi_A | H | \psi_B \rangle = \langle \psi_B | H | \psi_A \rangle$, 称为交换积分。 $S_{AB} = \langle \psi_A | \psi_B \rangle = \langle \psi_B | \psi_A \rangle$, 称为重叠积分。 E 为分子轨道波函数 ψ 的能量本征值^[24]。

$$\begin{aligned} H_{AB} &= \int \psi_A^* \hat{H} \psi_B d\tau \\ &= \int \psi_A^* \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \right] \psi_B d\tau \\ &= \int \psi_A^* \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_B} \right] \psi_B d\tau + \frac{1}{R} \int \psi_A^* \psi_B d\tau - \int \psi_A^* \frac{1}{r_A} \psi_B d\tau \\ &= \int \psi_B^* \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_B} \right] \psi_B d\tau \int \psi_A^* \psi_B d\tau + \frac{1}{R} \int \psi_A^* \psi_B d\tau - \int \psi_A^* \frac{1}{r_A} \psi_B d\tau \\ &= E_B S_{AB} + K \end{aligned} \quad (6)$$

在这里,

$$K = \frac{S_{AB}}{R} - \int \psi_A^* \frac{1}{r_A} \psi_B d\tau$$

r_A 为电子距离A核的距离。可知交换积分的大小取决于重叠积分 S_{AB} 的大小。

根据变分原理以及能量最低原理, 为解出由原子轨道线性组合而成的分子轨道的波函数 ψ 以及本征值 E , 此问题可以归结于求有关 $c = c_A, c_B$ 的方程的解,

$$(\mathbf{H} - \mathbf{S}E) = 0 \quad (7)$$

在这里 \mathbf{H} 、 \mathbf{S} 分别为

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{AB} & H_{BB} \end{bmatrix} \quad (8)$$

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} 1 & S_{AB} \\ S_{AB} & 1 \end{bmatrix} \quad (9)$$

根据公式(7)–(9)可以得到久期方程为:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES_{AB} \\ H_{AB} - ES_{AB} & H_{BB} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (10)$$

此方程存在两解, E_{\pm} ($E_+ < E_-$), 分别为成键/反键分子轨道能量。其大小分别为,

$$E_{\mp} = \frac{H_{AA} + H_{BB} - 2H_{AB}S_{AB}}{2(1 - S_{AB}^2)} \pm \frac{\Delta(Q)}{2} \quad (11)$$

定义 $\Delta(Q) = E_- - E_+$, 可得,

$$\Delta(Q) = \frac{\sqrt{(H_{AA} - H_{BB})^2 - 4(H_{AA} + H_{BB})H_{AB}S_{AB} + 4H_{AA}H_{BB}S_{AB}^2 + 4H_{AB}^2}}{(1 - S_{AB}^2)} \quad (12)$$

根据图2可知, 坐标 Q_C 处有 $H_{AA} = H_{BB}$, 根据公式(12), V_{AB} 可以表示为,

$$V_{AB} = \frac{1}{2} \Delta(Q = Q_C) = \frac{|H_{AB} - S_{AB}H_{AA}|}{(1 - S_{AB}^2)} \quad (13)$$

公式(13)反映了A和B势能曲线的对称性。 V_{AB} 称为耦合矩阵元, 在经典的、半经典的以及量子的电子转移理论中都作为重要的参数出现。 V_{AB} 可以反应初态A和末态B之间的电子耦合强度, V_{AB} 越大说明A、B相互作用越强。基于Marcus经典的绝热电子转移理论可知, 当 V_{AB} 相当大, 也就是说当

$V_{AB} \gg k_B T$ 时, 在发生电子转移时, 过渡态的能量基本为低能量状态(势能线较低), 高能量可以忽略不计。此时, $v_{el} \gg v_n$, $\kappa_{el} \approx 1$, 公式(4)可简化为:

$$D = \frac{1}{2} a^2 v_n \exp\left(\frac{-E_{act}}{k_B T}\right) \quad (14)$$

而当 $v_n \gg v_{el}$ 时, $\kappa_{el} \ll 1$ 。根据公式(4)可简化为,

$$D = a^2 \exp\left(\frac{-E_{act}}{k_B T}\right) \frac{V_{AB}^2}{h} \left(\frac{\pi^3}{\lambda k_B T}\right)^{1/2} \quad (15)$$

3 计算模型

如图1所示, LiMPO_4 结构优化采用 $1a \times 1b \times 1c$ (S.G. Pnma)单胞, 共4个 Li^+ 。对于电子转移耦合矩阵元 H_{AB} 的计算, 首先需要得到图2中过渡态的构型即坐标为 Q_C 的A和B的分子构型。为获得此过渡态, 采用climbing-image nudged elastic band (CINEB)方法搜索中间过渡态, 并且利用此方法可同时获得 Li^+ 传输过程中的活化能 E_a 。根据文献调研可知在CINEB计算过程中有关 LiMPO_4 过渡态搜索插入五个点即可^[16,25]。因此, 我们在离子传输过程的起点和终点之间插值了五个点, 以模拟中间态。这可以在不损失精度的情况下大大降低了计算成本。最后所获得的过渡态与文献中报道的过渡态一致^[16,26]。以及计算了 LiMPO_4 的电子态密度分布。利用VASP软件在本次计算中采用缀加平面波赝势(PAW赝势库)且考虑到过渡金属3d电子间强相关作用。我们采用了广义梯度近似(GGA)来描述电子间的交换关联作用, 并考虑了Hubbard型 U 的参量化^[27], 对于 LiNiPO_4 、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 的 U 值分别为5.1eV、4.3eV、4.5eV^[28,29]。

NWchem开源计算软件可以支持晶体等周期性体系的计算, 但是其中的电荷转移模块在计算时并不能采用平面波赝势基组, 而只能使用Gaussian型基组, 也就是说在计算 LiMPO_4 中电子转移耦合矩阵元时只能截取晶体中的部分结构作为一个分子并使用Gaussian基组进行电子转移耦合矩阵元的计算。所选取的结构有足够高的对称性来保证计算前后反应物和产物的能量相等, 此电子转移过程才称为等能级跃迁。图3为计算 LiFePO_4 耦合矩阵元时, 所用到的模型。

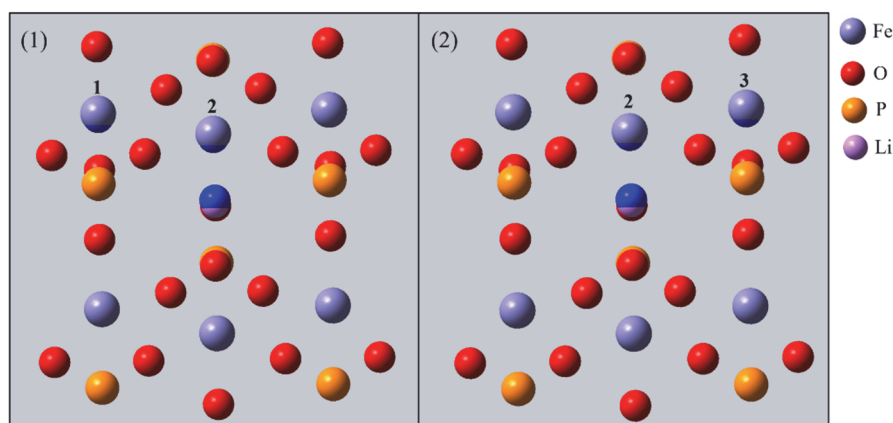


图3 NWchem计算耦合矩阵元分子图(以 LiFePO_4 为例)

电子版为彩图

NWchem计算 V_{AB} 时, 选用的分子模型是通过NEB方法计算出的过渡态截取对称的有限分子组成的也就是图2中 Q_C 对应的分子构型。但考虑考实际在电子转移过程中电荷分布的区别, 可以使用MWchem中加电荷的功能实现(Bq电荷), 如图3(1)、(2)中的蓝色即为所加电荷位置, (1)中1、2号Fe的电荷为2.5即1、2号Fe的Bq电荷为-0.5, (2)中2、3号Fe的电荷为2.5即2、3号Fe的Bq电荷为-0.5, 为

了保持电中性, 相应的处于过渡态的Li的Bq电荷为+1。然后采用并行多组态自洽场(MCSCF)计算, 其中P、O和Li的基组分别设置为6-31g**, 过渡金属Mn、Fe、Ni的基组设置为LANL2DZ-ECP^[30]。从而可以计算出 $H_{AA} = \langle \psi_A | H | \psi_A \rangle$, $H_{AB} = \langle \psi_A | H | \psi_B \rangle$, $S_{AB} = \langle \psi_A | \psi_B \rangle$ 。再根据公式(13)可以求解出 V_{AB} 的值。

4 结果与讨论

4.1 过渡态计算

通过VASP计算软件结合vtst利用CINEB方法可以得到Li⁺和e⁻在迁移的过程中的分子位置构型以及能量的变化。如图4所示。LiNiPO₄、LiFePO₄、LiMnPO₄的活化能分别为: $E_a = 0.355$ eV, 0.397 eV, 0.507 eV, 由此可以看出活化能顺序按照中心金属Ni、Fe、Mn依次增加, 与其他文献报道结果一致^[16]。且在其三者相邻Li-Li之间的运动距离分别为: $a_{\text{Li-Li}} = 3.47$ Å, 3.68 Å, 3.70 Å。

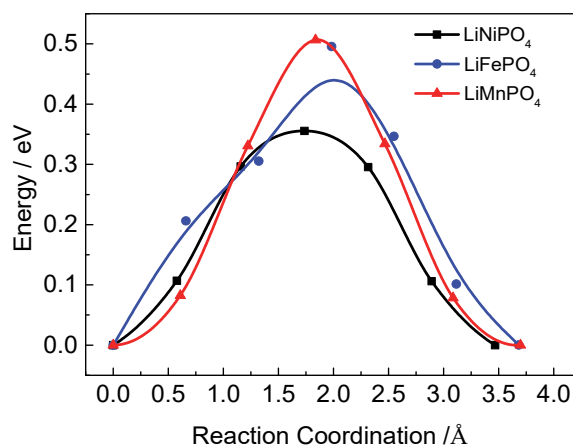


图4 DFT计算Li_{0.75}MPO₄中Li⁺沿着相邻Li位点之间传输的最低能量的能量分布图

4.2 电子转移耦合矩阵元计算

通过NEB计算方法可以得到过渡态的结构, 通过NWchem软件计算不同反应体系的 H_{AB} 、 S_{AB} 、 H_{AB} , 根据公式(13)得到不同金属电子转移耦合矩阵元 V_{AB} , 结果列于表1。 V_{AB} 的大小按LiNiPO₄、LiFePO₄、LiMnPO₄依次减小。M—O之间的震动频率, 即 ν_n 约为 10^{13} s⁻¹^[31]。重构能 λ 计算方法参照文献^[20], 其大小列于表1。在 $T = 298.15$ K时, 相应的Li-e⁻耦合转移速率常数 k 和表观Li⁺扩散系数 D 可以根据公式(14)和(15)得到也列于表1中。可以看出LiNiPO₄、LiFePO₄、LiMnPO₄从活化能 E_a 的角度即把充放电过程看作是传统的Li⁺的扩散过程来分析, 即使用阿伦尼乌斯扩散方程^[16],

$$D = a^2 v^* \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

v^* 为声子震动频率, 约 10^{12} Hz。从表1中可知, 就LiNiPO₄和LiMnPO₄而言, 其 E_a 相差0.15 eV, 扩散系数 D 数量级的差别在2个数量级以内, 但同时考虑了电子转移过程, V_{AB} 在数量级上的差别会导致扩散系数 D 有3个数量级的差别。

根据公式(13)可知当 $S_{AB} \ll 1$ 时, $V_{AB} = H_{AB}$ ^[30]。由表1可知LiNiPO₄、LiFePO₄、LiMnPO₄的 $S_{AB} \ll 1$, 所以其 $V_{AB} = H_{AB}$ 。由公式(6)可知, H_{AB} 的大小是正比于 S_{AB} 的。所以 V_{AB} 的变化趋势与 S_{AB} 的变化趋势相同。也就是说A、B电子转移的耦合强度最终取决于重叠积分 S_{AB} 。从分子轨道理论角度来说, $S_{AB} = \langle \psi_A | \psi_B \rangle$ 反映了A、B之间波函数的对称性、重叠性以及能级接近情况。在A、B波函数能级接近、对称性匹配、重叠程度越高, S_{AB} 的数值越大。这也就是分子轨道理论判断原子形成分子的过程中需要满足的三原则: 能级相近原则、对称性匹配原则、最大重叠原则。

表1 $\text{Li}_{0.75}\text{MPO}_4$ 中 $\text{Li}^+ \text{-e}^-$ 耦合转移的活化能 E_a 、电子耦合矩阵元强度 V_{AB} 、重叠积分 S_{AB} 、重构能 λ 和扩散系数 D 计算结果表

Name	a (Å)	E_a (eV)	V_{AB} (eV)	S_{AB}	λ (eV)	D ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
LiNiPO ₄	3.47	0.355	1.05	8.78×10^{-2}	0.563	10^{-9}
LiFePO ₄	3.68	0.397	0.423	4.06×10^{-2}	1.38	10^{-10}
LiMnPO ₄	3.70	0.507	0.001	3.43×10^{-5}	2.73	10^{-12}

4.3 态密度计算

为了探究在LiNiPO₄、LiFePO₄到LiMnPO₄的 V_{AB} 数值变化关系。根据态密度计算方法计算出不同橄榄石型结构的LiMPO₄的总电子态密度和金属电子态密度如图5所示。

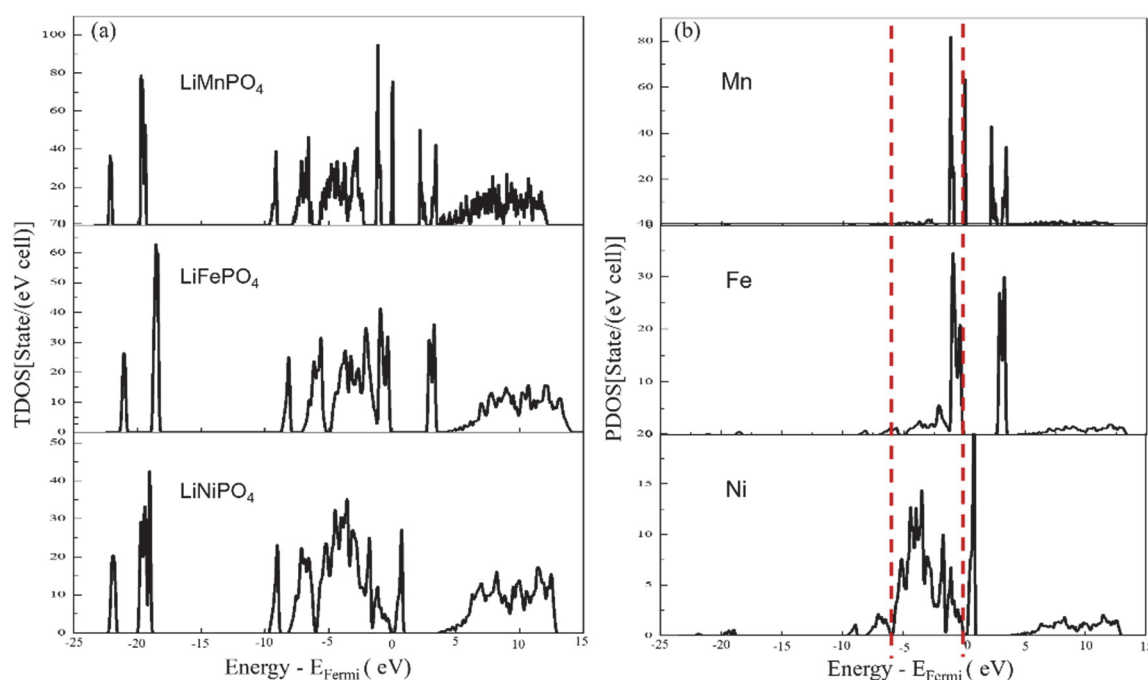


图5 LiNiPO₄、LiFePO₄、LiMnPO₄材料TDOS (a)以及PDOS (b)图

图5(a)为LiMnPO₄、LiFePO₄、LiNiPO₄总态密度分布图，可以看出三者的导带和价带分离明显，有较大的带隙。但从LiMnPO₄、LiFePO₄、LiNiPO₄价带与导带之比逐渐增大，这也表明从LiMnPO₄、LiFePO₄、LiNiPO₄电导率是逐渐升高的^[32]。图5(b)为金属Mn、Fe、Ni的态密度分布图，可以看出金属的态密度贡献总态密度靠近费米能级的导带。

但是针对三者 V_{AB} 数量级的差异，又计算出金属Ni、Fe、Mn的态密度，如图5(b)所示，Ni、Fe、Mn的态密度在 $-6 - 0$ eV之间的峰面积呈现从Ni、Fe、Mn逐渐减小的趋势。对 $-6 - 0$ eV之间的态密度进行积分，面积为 S_{PDOS}^M 。从Ni、Fe、Mn， S_{PDOS}^M 的数值分别为32.93, 25.70, 19.55。Ni²⁺、Fe²⁺、Mn²⁺的价电子分别为8、6、5，在本次计算中采用的晶胞中含有4个金属，电子数目也与之对应。 S_{PDOS}^M 与 V_{AB} 之间的关系如图6所示。可以看出其两者之间有很好的线性关系，线性拟合 $R^2 = 0.99$ 。说明 V_{AB} 与LiMPO₄中心金属M的电子结构之间存在必然联系。所以在指导磷酸盐正极材料的合成时，为了提高Li⁺扩散速度来提高电池性能可以选择Fermi能级以下电子态密度更大的金属或者核外价电子更多的过渡金属。

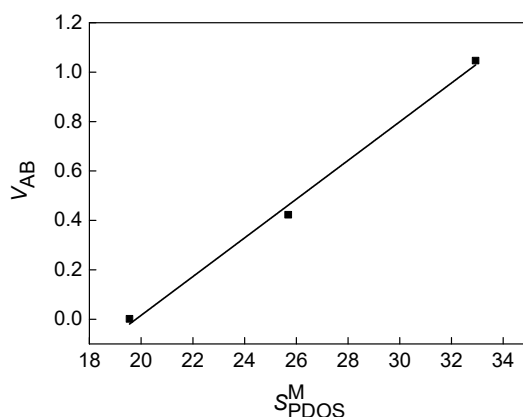


图6 PDOS在-6 - 0 eV态密度积分面积 $S_{\text{PDOS}}^{\text{M}}$ 与 V_{AB} 关系图

5 结语

通过分子轨道理论在橄榄石型正极材料充放电过程中的电子转移耦合矩阵元 V_{AB} 的计算,发现 V_{AB} 的大小和正极材料过渡金属中心Fermi能级附近电子分布呈正相关的关系。并给出了过渡金属电子结构和 Li^+ 扩散系数之间的定量关系。因此,可以通过调整过渡金属中心的Fermi能级附近电子分布,优化 V_{AB} 的大小,来改善 LiMPO_4 中的电子和离子导电性能。另外, V_{AB} 也可以作为衡量 LiMPO_4 的电子和离子导电的指标。 V_{AB} 越大, LiMPO_4 的离子导电性和电子导电性都更大,为寻找更好性能的锂离子正极材料提供了新的思路。

致谢: 本论文感谢武汉大学化学与分子科学学院陈胜利教授在论文构思以及写作方面的指导,以及陈晓晓博士对论文撰写过程中给予的宝贵意见。

参 考 文 献

- [1] Takahashi, M.; Ohtsuka, H.; Akuto, K.; Sakurai, Y. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A899.
- [2] Lepage, D.; Michot, C.; Liang, G.; Gauthier, M.; Schougaard, S. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6884.
- [3] Yang, X.; Tu, J.; Lei, M.; Zuo, Z.; Wu, B.; Zhou, H. *Electrochim. Acta* **2016**, *193*, 206.
- [4] Chandrasekaran, R. *J. Power Sources* **2014**, *271*, 622.
- [5] Padhi, A.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 1188.
- [6] Chung, S. Y.; Blocking, J. T.; Chiang, Y. M. *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 123.
- [7] Hu, J.; Huang, W.; Yang, L.; Pan, F. *Nanoscale* **2020**, *12* (28), 15036.
- [8] Bi, Z.; Zhang, X.; He, W.; Min, D.; Zhang, W. *RSC Adv.* **2013**, *3* (43), 19744.
- [9] Eftekhari, A. *J. Power Sources* **2017**, *343*, 395.
- [10] Kang, B.; Ceder, G. *Nature* **2009**, *458*, 190.
- [11] Lu, X. K.; Lagnoni, M.; Bertei, A.; Das, A.; Owen, R. E.; Li, Q.; O'Regan, K.; Wade, A.; Finegan, D. P.; Kendrick, E.; *et al. Nat. Commun.* **2023**, *14* (1), 5127.
- [12] Franger, S.; Le Cras, F.; Bourbon, C.; Rouault, H. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2002**, *5*, A231.
- [13] Prosini, P. P.; Lisi, M.; Zane, M.; Pasquali, M. *Solid State Ionics* **2002**, *148*, 45.
- [14] Amin, R.; Balaya, P.; Maier, J. *Solid-State Lett.* **2007**, *10*, A13.
- [15] Wang, J.; Sun, X. *Energ. Environ. Sci.* **2012**, *5* (1), 5163.
- [16] Morgan, D.; Van der Ven, A. *Solid-State Lett.* **2004**, *7*, A30.

- [17] Tao, G. H. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 6938.
- [18] Ellis, B.; Perry, L. K.; Ryan, D. H.; Nazar, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 11416.
- [19] Maxisch, T.; Zhou, F.; Ceder, G. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2006**, 73, 104301.
- [20] Gao, Y.; Huang, J.; Liu, Y. W.; Chen, S. L. *Chem. Sci.* **2022**, 13 (1), 257.
- [21] 冯晓晗, 孙杰, 何健豪, 魏义华, 周成冈, 孙睿敏. *储能科学与技术*, **2022**, 11 (2), 467.
- [22] Marcus, R. A. *Annu. rev. phys. chem.* **1964**, 15 (1), 155.
- [23] Burdett, J. K. *Prog. Solid State Chem.* **1984**, 15 (3), 173.
- [24] Viay, S.; Kastlunger, G.; Chan, K.; Nørskov, J. K. *J. Chem. Phys.* **2022**, 156 (23), 231102.
- [25] Dathar, G. K. P.; Sheppard, D.; Stevenson, K. J.; Henkelman, G. *Chem. Mater.* **2011**, 23, 4032.
- [26] Goodenough, J. B.; Kim, Y. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 587.
- [27] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. rev. lett.* **1996**, 77, 3865.
- [28] Shang, S. L.; Wang, Y.; Mei, X. D.; Liu, Z. K. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 1142.
- [29] Zhou, F.; Kang, K.; Maxisch, T.; Ceder, G.; Morgan, D. *Solid State Commun.* **2004**, 132 (3–4), 181.
- [30] Farazdel, A.; Dupuis, M.; Clementi, E.; Aviram, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112 (11), 4206.
- [31] Sutin, N. *Acc. Chem. Res.* **1982**, 15, 275.
- [32] Pieczonka, N. P.; Liu, Z.; Huq, A.; Kim, J. H. *J. Power Sources* **2013**, 230, 122.