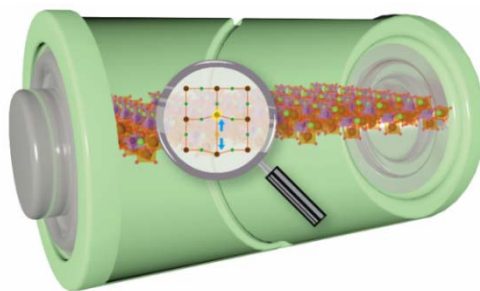


## Research Progress of Theoretical Studies on Polarons in Cathode Materials of Lithium-Ion Batteries

Yaokun Ye <sup>†</sup>, Zongxiang Hu <sup>†</sup>, Jiahua Liu, Weicheng Lin, Taowen Chen, Jiaxin Zheng <sup>\*</sup>, Feng Pan <sup>\*</sup>

School of Advanced Materials, Peking University, Shenzhen Graduate School, Shenzhen 518055, Guangdong Province, China.

**Abstract:** In addition to their extensive commercial application in electronic devices such as cell phones and laptops, lithium-ion batteries (LIBs) are most suitable to fulfill the energy storage requirements of electric vehicles because of their recognized safety, portability, and high energy density. Cathodes are the most important part of LIBs, and various cathode materials have been widely investigated over the past decades. Polaron formation has been attracting increasing attention in the research of cathode materials, as it limits electron conduction. In particular, polarons are responsible for low electronic conductivity in cathode materials like olivine phosphate. Polaron is a typical crystal defect caused by the integrated motion of lattice distortion and its trapping electrons. Research on the mechanism of polaron formation will provide theoretical guidance for the design of high-electronic-conductivity cathode materials and improvement of the electrochemical performance of LIBs. Theoretical calculation is a direct and important method to study polaron formation in a specific crystal material, because the presence of polarons and their formation mechanisms can be effectively verified through this method. In this article, we first introduce the basic physical concept of polarons and their dynamical model according to the Marcus and Emin-Holstein-Austin-Mott theories. A comparison of the general properties of large and small polarons, summarized in this chapter, reveals that small polaron formation more likely occurs in cathode materials. Moreover, the theoretical characterization, electrical impact, control and challenges of polarons are reviewed. Although a universal necessary and suitable condition for the theoretical characterization of polarons has not yet been found, we still propose three criteria that are proven to be feasible and practical for the theoretical identification of polarons when applied in combination. Experimental characterizations are also introduced briefly for reference, because the comparison with the experiment is suggested to be necessary and mandatory. The electrical impact caused by polarons results in low electronic conductivity, which has been broadly reported in layered, olivine, and spinel cathode materials. Doping can weaken the influence of polarons and, thus, significantly enhance the electronic conductivity, thereby becoming the most prevalent strategy for tuning polarons. Although theoretical calculations have been widely and effectively conducted in the study of polarons, some challenges may still be faced because of the intrinsic shortcomings of the traditional density functional theory, which need to be addressed. Finally, further research on polarons from the perspective of basic theory and practical applications is prospected.



**Key Words:** Polaron; Lithium-ion battery; Cathode materials; Electronic conductivity; First-principle calculations

Received: November 2, 2020; Revised: December 10, 2020; Accepted: December 10, 2020; Published online: December 16, 2020.

<sup>\*</sup>Corresponding authors. Emails: zhengjx@pkusz.edu.cn (J.Z.); panfeng@pkusz.edu.cn (F.P.).

<sup>†</sup>These authors contributed equally to this work.

The project was supported by the National Key R&D Program of China (2016YFB0700600), the National Natural Science Foundation of China (21603007, 51672012), the Guangdong Key-lab Project (2017B0303010130), and the Shenzhen Science and Technology Innovation Committee (ZDSYS20170728102618).

国家重点研发计划(2016YFB0700600), 国家自然科学基金(21603007, 51672012), 广东省重点实验室(2017B0303010130)和深圳市科技创新委员会(ZDSYS20170728102618)资助项目

# 锂离子电池正极材料中的极化子现象理论计算研究进展

叶耀坤<sup>†</sup>, 胡宗祥<sup>†</sup>, 刘佳华, 林伟成, 陈涛文, 郑家新\*, 潘锋\*

北京大学深圳研究生院新材料学院, 广东 深圳 518055

**摘要:** 作为一种高能量密度储能器件, 锂离子电池不仅已经广泛应用于消费电子领域(如笔记本电脑、智能手机), 而且也适用于电动车中的动力电池。正极是锂电池最为重要的组成部分。在正极材料的研究中, 当电子在空间上局域分布并与晶格耦合将形成极化子, 极化子现象近些年逐渐引起人们更多关注, 主要是因为其减弱电子导电性, 不利于电子传导, 是磷酸铁锂等正极材料电子导电性差的根本原因。极化子是一种晶格畸变束缚电子作整体运动的晶体缺陷。开展极化子现象的相关机理研究, 将为设计高导电性正极材料提供理论指导, 对锂离子电池电化学性能的进一步提升有着重要意义。基于第一性原理的理论计算方法已成为研究正极材料中极化子的重要研究手段, 能够判断体系是否有极化子出现以及分析极化子的出现对正极材料的物理化学性能影响。本文主要从理论计算的角度出发, 首先介绍了极化子的基本物理概念, 其次结合我们的相关研究综述了极化子的理论计算判别方法、极化子对常见类型正极材料导电性能的影响与调控和当前研究方法的一些理论难题, 最后从基础理论和实际应用两个角度对未来正极材料中的极化子研究进行展望。

**关键词:** 极化子; 锂离子电池; 正极材料; 电子导电性; 第一性原理计算

**中图分类号:** O641; O646

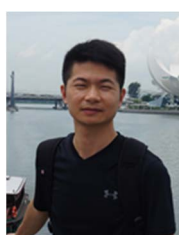
## 1 引言

锂离子电池具有能量密度高、寿命长、无记忆效应、无污染产物等优点, 目前已在智能手机、移动电源、笔记本电脑、电动汽车等领域得到广泛应用<sup>1,2</sup>。然而, 锂离子电池的性能仍有待进一步改善和提高。例如, 特斯拉等品牌电动汽车频繁报导的自燃事件引发了人们关于锂离子电池安全性的担心。随着电子设备的日益多样化和电动汽车的日益普及化, 人们对于高性能(如能量密度高、充放电速度快、安全性能好等)锂离子电池的需求日益增长。为改善和提高锂离子电池的电化学性能, 研究学者分别从正极材料、负极材料、电解液、隔膜等角度入手, 开展了大量科学研究<sup>3-5</sup>。

正极材料是锂离子电池最为重要的组成部分, 其结构类型多样, 最典型的是以LiCoO<sub>2</sub>为代表的层状结构、以LiFePO<sub>4</sub>为代表的橄榄石结构和以LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>为代表的尖晶石结构, 如图1所示。尽管它们因自己独特的优点已经在商业化上取得了成功, 但都还存在显著的不足。LiCoO<sub>2</sub>理论容量高、导电性能好; 但由于其在完全脱锂所需要的高电

压下呈现出的结构不稳定性, 其实际容量大约只能达到理论容量的一半<sup>6</sup>, 且钴价格昂贵、具有毒性。LiFePO<sub>4</sub>具有良好的结构稳定性和安全性; 但其电子导电性能差, 长期以来人们需要采用碳包覆和纳米化等策略来提高其导电性能<sup>7-9</sup>。LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>具有价格低、安全性能好等优点; 但它在循环过程中由于存在高自旋3d<sup>4</sup>的Mn<sup>3+</sup>, 会引发Jahn-Teller畸变, 进而产生结构相变和容量快速衰减; 与此同时, Mn<sup>3+</sup>会发生歧化反应生成Mn<sup>2+</sup>和Mn<sup>4+</sup>, 导致LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>容易在充放电过程中溶解到电解液中<sup>10-12</sup>。

锂离子电池的充放电速率直接由其倍率性能这一核心参数反映, 它与正极材料的电子导电率有着密切关系, 而电子导电率会受到正极材料中能量分布和空间分布的影响。如果电子在空间上倾向于局域分布, 进一步与晶格耦合形成极化子, 将会对导电性产生不利影响, 例如含有极化子的LiFePO<sub>4</sub>室温下电子导电率仅有10<sup>-9</sup> S·cm<sup>-1</sup>。所以基于人们对锂离子电池充放电速率的追求, 正极材料中的极化子现象的研究日益受到人们的关



郑家新, 北京大学深圳研究生院副教授(PI)、研究员。于2008年获得北京大学物理学和数学双学士学位, 2013年获得北京大学凝聚态物理博士学位。主要研究方向包括材料计算和模拟方法的开发、通过理论计算方法(如第一性原理、分子动力学等)解决锂电池基础和应用科学问题。



潘锋, 1985年获北京大学化学学士学位, 1994年获英国Strathclyde大学博士学位。北京大学深圳研究生院新材料学院创院院长、北京大学讲席教授、博导。研究方向为新能源材料基因和结构化学。国家材料基因组重点专项首席科学家。

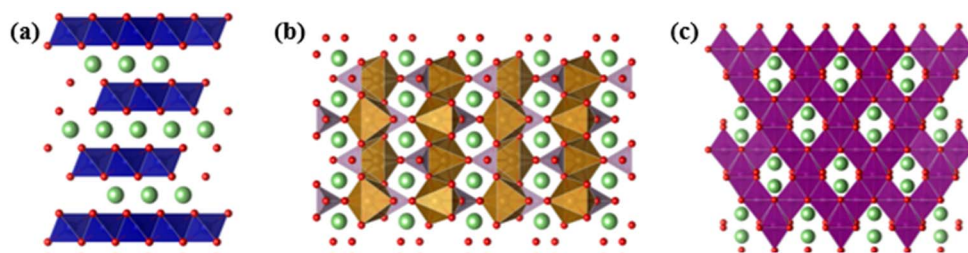


图1 (a)以  $\text{LiCoO}_2$  为代表的层状正极材料; (b)以  $\text{LiFePO}_4$  为代表的橄榄石型正极材料;  
(c)以  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  为代表的尖晶石型正极材料

Fig. 1 (a) Layered cathode materials represented by  $\text{LiCoO}_2$ ; (b) Olivine cathode materials represented by  $\text{LiFePO}_4$ ;  
(c) Spinel cathode materials represented by  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

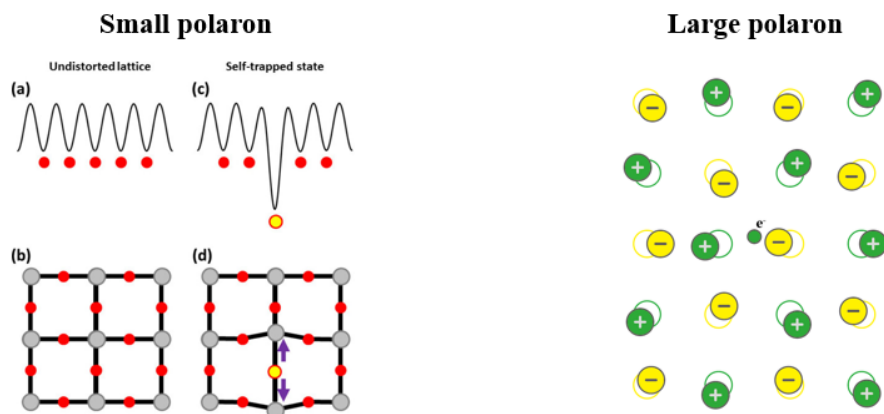


图2 小极化子(左)和大极化子(右)示意图<sup>24</sup>

Fig. 2 Schematic diagram of small polaron (left) and large polaron (right)<sup>24</sup>.

Adapted with permission from Ref. 24, Copyright 2017 American Physical Society publisher.

注<sup>13-19</sup>。研究极化子可分别从实验和理论计算两方面进行,但近年来,随着理论计算方法的发展,人们逐渐改变了传统电池开发中“Trial and Error”的试错模式,采用实验和理论研究相结合的方法进行了大量的机理探索研究,加速了研发进程<sup>20,21</sup>。基于极化子在正极材料中的广泛出现和其对于电子导电性的重要研究价值,本文将主要从理论计算的角度出发,首先介绍极化子的基本物理概念,其次对极化子的理论计算判别方法、极化子对常见类型正极材料导电性能的影响与调控和当前研究方法的一些理论难题进行综述,最后分别从基础理论和实际应用两个方面展望未来对于正极材料中极化子的研究。这篇综述将为研究者从理论计算角度理解锂离子电池正极材料中的极化子现象以及未来设计高电子导电性正极材料提供重要参考。

## 2 极化子现象的相关理论简介

理想晶体的主要特征是晶格原子排列具有严格的周期性,但实际晶体中的原子排列总是会偏离理想位点,从而破坏晶体的严格周期性,是一种

强电声耦合导致的晶格畸变密切相关的晶体点缺陷<sup>22</sup>。由于运动电子自身的库伦势,运动电子会吸引正离子、排斥负离子,从而产生使周围晶格极化的相对位移,形成一个围绕该运动电子的极化场。极化场会反作用于电子,改变电子的能量和运动状态并束缚该电子,阻止其从这个区域逃逸出去,这种束缚作用称为“自陷(self-trapped)作用”。在自陷作用下,晶格畸变会伴随电子运动,构成一个相互作用的整体,称为极化子<sup>23</sup>。同时,在晶格伴随电子的迁移过程中,电子需要拖着附近“笨重”的晶格共同行走,导致载流子的有效质量变大,进而导致其迁移率变得很低。

极化子可以根据周围晶格畸变区域的大小和晶格常数的比较分为大极化子和小极化子:当畸变区域比晶格常数数量级大得多时称为大极化子,当畸变区域小于晶格常数数量级或与晶格常数数量级相当时,称为小极化子,如图2所示<sup>24</sup>。极化子是具有迁移能力的准粒子,其动力学模型通常由极化子跳跃(polaron hopping)来描述。Deskins等<sup>25</sup>详细论证了基于Marcus电荷转移理论和Emin-Holstein-Austin-Mott (EHAM)极化子运动

理论的极化子跳跃模型; 以 $\text{TiO}_2$ 为例, 其电荷转移过程可以用图3形象表示。表1<sup>26</sup>罗列了小极化子和大极化子的对比差异, 基于这些特性, 对于我们研究关心的锂离子电池正极材料在内的过渡金属氧化物体系, 通常认为载流子能形成的都是小极化子<sup>13</sup>, 故本文后续的“极化子”一词均代指小极化子。简言之, 极化子是一种晶格畸变束缚电子作整体运动的晶体缺陷。

### 3 极化子的判别方法

#### 3.1 理论判别方法

随着第一性原理计算方法的发展, 我们可以仅从理论上给出极化子现象是否出现的判据, 从而将其结果用于实验现象的机理解释, 或者用于一些实验未知体系的理论预测。

##### 3.1.1 通过能态密度图判断

能态密度(Density of States, DOS)是固体能带理论的重要指标, 它反映了体系电子随能量的分布。锂离子电池在工作时, 锂离子会在正负极之间反复脱嵌, 计算并对比正极材料不同锂含量下的DOS图, 可以很好地模拟对应正极材料工作时的电子结构变化, 帮助我们理解其背后的物理化学过程。根据极化子定义, 晶格畸变形成的极化场会束缚体系内的某个电子, 改变其能量与运动状态, 形成一种位于价带顶(VBM)和导带底(CBM)之间的类杂质态(In-gap state)<sup>26</sup>, 对应DOS图中会展现一个类杂质态的特征峰。Zheng等<sup>15</sup>使用Lany-Zunger方法(Lany-Zunger Approach)<sup>27</sup>, 通过DOS图中的特征峰, 结合自旋电荷密度图展示的可视化局域电荷, 计算模拟了 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料的脱锂中间态 $\text{LiFeSiO}_4$ 在微量锂离子脱嵌时的电子结构变化, 判断了该体系中存在极化子, 如图4所示。

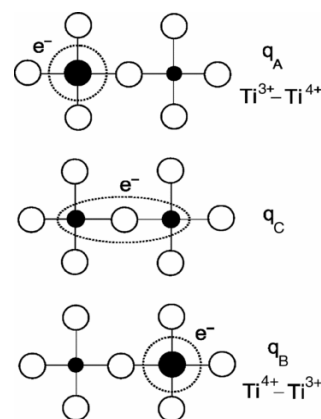


图3 极化子电荷转移示意图<sup>25</sup>

Fig. 3 Schematic diagram of polaron  $e^-$  transfer<sup>25</sup>.

Adapted with permission from Ref. 25, Copyright 2007  
American Physical Society publisher.

表1 大极化子和小极化子常见性质对比<sup>26</sup>

Table 1 A comparison of general properties of large polaron and small polaron<sup>26</sup>.

| Large polaron                                                                      | Small polaron                                                                      |
|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Distortion $\gg$ Lattice parameter                                                 | Distortion $\approx$ Lattice parameter                                             |
| Shallow state<br>( $\sim 10$ meV below CBM)                                        | In-gap state<br>(Between VBM and CBM)                                              |
| Carrier mobility $\gg 1$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) | Carrier mobility $\ll 1$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) |
| Decreasing mobility with increasing temperature                                    | Increasing mobility with increasing temperature                                    |

Adapted from Springer publisher.

下面再以 $\text{LiCoO}_2$ 和 $\text{LiFePO}_4$ 为例简要说明如何通过DOS图中的极化子态来理解极化子对锂离子电池性能的影响。在满锂状态时,  $\text{LiCoO}_2$ 和 $\text{LiFePO}_4$ 都是不导电的半导体, 当脱去少量锂后,  $\text{LiCoO}_2$ 会呈现金属性质, 而 $\text{LiFePO}_4$ 则是会出现极化子态。用图5所示的DOS图的语言表述, 当体系

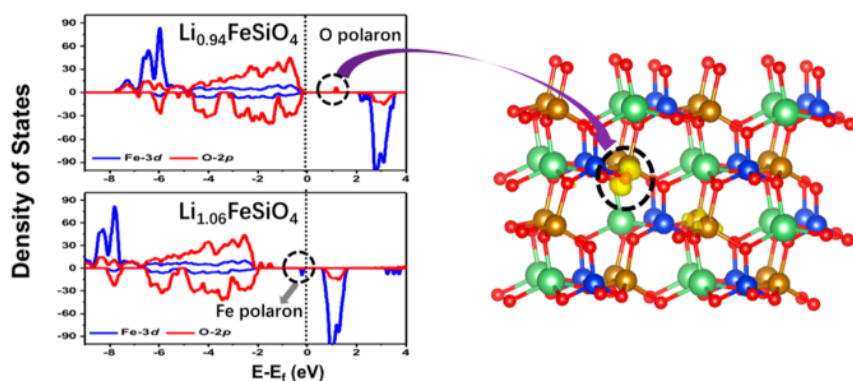


图4 通过DOS图理论判断 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 极化子<sup>15</sup>

Fig. 4 Theoretical observation of polaron in  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  using DOS<sup>15</sup>.

Adapted with permission from Ref. 15, Copyright 2018 American Chemistry Society publisher.

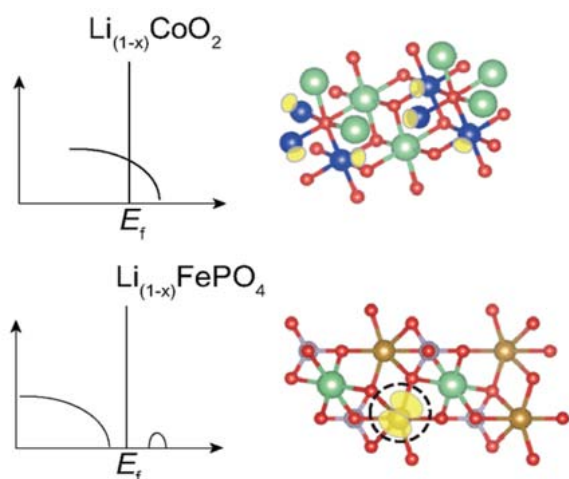


图5 极化子态对导电性能影响的固体能带理论解释示意图<sup>28</sup>

Fig. 5 Schematic diagram of polaron's impact on conductivity according to band theory<sup>28</sup>.

Adapted with permission from Ref. 28 Copyright 2019 Oxford publisher.

为 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 和 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 时,  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 会呈现出能态穿越费米能级的导体性质, 而 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 则呈现出带有极化子态的半导体性质, 这就从固体能带理论的角度解释了为什么极化子会减弱体系的电子导电性<sup>28</sup>。

### 3.1.2 通过原子磁矩的变化判断

锂离子电池正极材料通常含有过渡金属元素(如Ni、Co、Mn等), 这些过渡金属元素原子可能含有未配对的自旋电子, 而这些未配对的自旋电子会生成属于该原子的净磁矩, 通过原子与原子之间净磁矩的排布, 材料体系可以进一步分为铁磁性、反铁磁性和无磁性等。锂离子电池正极材料正常工作时不会不断脱嵌锂离子, 由于体系Li含量的变化, 体系要想维持原有的整体电中性, 就要有其他原子参与得失电子, 根据不同元素之间的电负性关系, 此时电子的得失通常是来自体系含有的过渡金属, 电子的得失对应着过渡金属原子的变价行为。当体系不存在极化子时, 体系内的电荷相对呈整体分布, 体系内的过渡金属原子会整体均匀变价; 当有极化子存在时, 由于体系内的某个电荷会被晶格畸变束缚, 呈现出很强的局域性, 体系内的过渡金属原子整体均匀变价行为被破坏, 会呈现出局域电子优先变价。电子的得失会反映在过渡金属原子的磁矩上, 因此我们可以通过磁矩变化来描述体系的变价行为。当极化子现象出现时, 会观察到某一过渡金属原子磁矩的单一变化, 而不是体系所有过渡金属原子磁矩的整体变化, 这也是判断极化子现象出现的一个重要根据。以

$\text{LiFePO}_4$ 单胞体系(共计28个原子, 其中4个Li原子、4个Fe原子、4个P原子、16个O原子)为例, 在其脱锂过程中, 体系由 $\text{LiFePO}_4$ 转变为 $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  ( $x = 1, 0.75, 0.5, 0.25, 0$ )。由于体系Li含量的降低, 需要Fe参与得失电子来维持体系的整体电中性。如图6所示<sup>16</sup>, 当 $\text{LiFePO}_4$ 单胞的4个Li依次脱去时, 其Fe的磁矩会依次独立变化, 而非整体平均变化, 是典型的极化子磁矩变化现象。

在 $\text{LiO}_2$ 中电子和空穴会局域到氧二聚体上形成极化子。在 $\text{LiO}_2$ 超胞中人为地引入了一个电子或空穴(后者对应于体系减少一个电子), 结构优化后有两种情况出现: 一种对应了离域态的电子或空穴, 另一种则是局域态的极化子。在出现了离域态电子或空穴的超胞中, 对称性仍然维持在未增加或减少电子时的状态, 所有的氧二聚体同等地分享了超胞中引入的电子或空穴。而在局域态的情况下, 超胞的对称性被破坏, 其中一个氧二聚体的磁矩将发生明显变化。“氧气分子” $\text{O}_2^0$ 的轨道排布我们已经非常熟悉了, 其分子的成键轨道为6个电子占据的 $(\sigma_g 2p_x^2)(\pi_u 2p_y^2)(\pi_u 2p_z^2)$ , 和剩余2电子占据的反键轨道为 $(\pi_g^* 2p_y^1)(\pi_g^* 2p_z^1)(\sigma_u 2p_x^0)$ 。由于两个反键轨道上有两个没配对的电子, 因而 $\text{O}_2^0$ 具有 $2\mu_B$ 的总自旋磁矩。在图7中我们能看到氧气分子的电子排布示意图和自旋密度分布图。而超氧根离子 $\text{O}_2^-$ 是反键轨道 $\pi^*$ 又多占据了一个电子形成的离子分子。对比氧气分子的电子排布, 我们可以看到, 超氧根离子反键轨道 $\pi^*$ 上多占据的电子与原来的电子成对, 呈自旋反平行排布, 因而超氧根离子具有 $1\mu_B$ 的总自旋磁矩。从磁矩密度图上, 我们也能看出磁矩密度相对于氧气分子减小了。空穴极化子

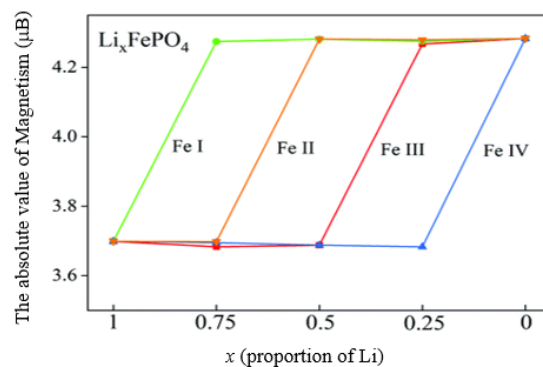
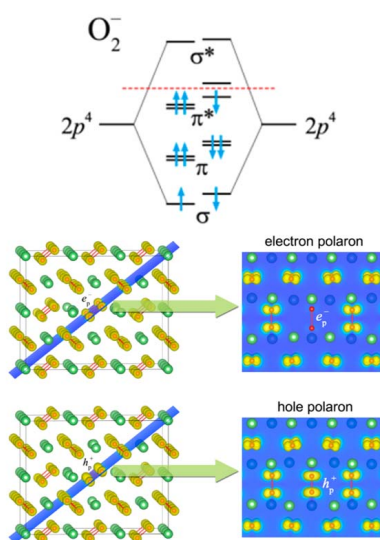


图6 通过原子磁矩变化理论判断  $\text{LiFePO}_4$  极化子现象<sup>16</sup>

Fig. 6 Theoretical observation of polaron in  $\text{LiFePO}_4$  according to the change of magnetic moment<sup>16</sup>.

Adapted with permission from Ref. 16, Copyright 2019 Royal

Society of Chemistry publisher.

图7 极化子在自旋密度分布图上的反映<sup>29</sup>Fig. 7 Theoretical observation of polaron according to spin density<sup>29</sup>.

Adapted with permission from Ref. 29, Copyright 2017 American Chemistry Society publisher.

就是超氧根离子 $O_2^-$ 失去一个电子成为 $O_2^0$ 而 $O_2^-$ 离子的反键轨道仍可以再占据一个电子形成过氧根离子 $O_2^{2-}$ ，从图7中我们可以看到由于电子全部成对而没有磁矩密度的过氧根离子，这在 $LiO_2$ 系统中也就是电子极化子<sup>29</sup>。

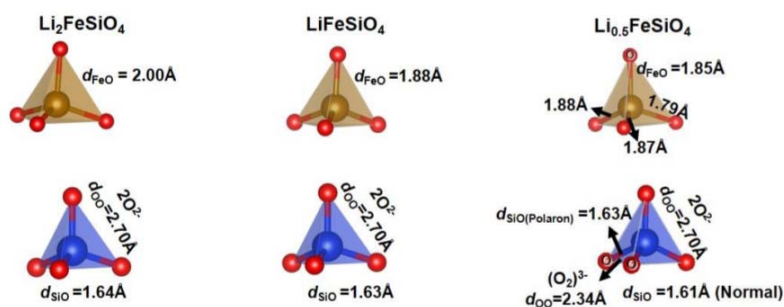
### 3.1.3 通过结构局域畸变判断

与磁矩变化类似，出现极化子时，除被束缚电荷呈现出很强的局域性外，束缚电子的畸变晶格也呈现出畸变的局域性。以理论和实验都观测到极化子的 $Li_2FeSiO_4$ 材料为例，当体系未脱锂时，Si—O四面体的键长相对均一，O—O键长在2.7 Å (1 Å = 0.1 nm)左右，Si—O键长在1.63 Å左右，当体系脱锂后，极化子出现，键长变化不均匀，出现有一个O—O键变为2.34 Å而其余O—O键变化较

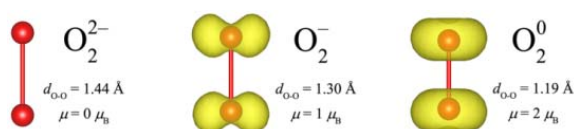
小的现象，如图8所示，因此通常也将这种局域畸变用来作为出现极化子现象的一个判据<sup>15</sup>。Wang等<sup>30</sup>高通量计算了层状材料和尖晶石材料脱锂前后的体积变化率，发现含有极化子的 $LiMnO_2$ 体系的体积变化率(3.78%)和 $LiMn_2O_4$ 体系的体积变化率(5.67%)均处在同等材料的中部区间(层状材料体积变化率区间为0.04%–13.1%，尖晶石材料为0.41%–13.27%)。此外， $LiFePO_4$ 同时存在着良好的结构稳定性和显著的极化子现象，即使考虑到磷酸根基团对其结构稳定性的贡献，也很难忽视其结构稳定性和极化子现象之间的关联。尽管尚未定论，但相较于没有极化子时的整体畸变，极化子引起的局域畸变在理论上造成的体积变化会相对有所减弱，从而在一定程度上增强了体系的结构稳定性。

在 $LiO_2$ 体系中，极化子对晶格的影响直接表现为O—O键长的变化。在引入电子的情况中，一个 $O_2^-$ 离子变为 $O_2^{2-}$ ，其O—O键长从原来的1.30 Å增加到1.44 Å。而在引入空穴的情况中，一个 $O_2^-$ 离子变为 $O_2^0$ ，其O—O键长减少到1.19 Å。这从之前的 $LiO_2$ 中O原子的态密度可以知道， $O_2$ 中最高占据轨道是反键轨道 $\pi^*$ 。增加一个电子时，该电子会进入到 $\pi^*$ 轨道上，从而导致O—O键的强度被削弱，因此出现了O—O键长明显增加的现象。而引入一个空穴时，该空穴也同样位于 $\pi^*$ 轨道上。反键轨道上电子的减少使得O—O的键强度被加强，因而表现为O—O键长明显变短，如图9所示<sup>29</sup>。

尽管以上列举的这些条件都是判断极化子的重要论据，结合这些判据是当前判断极化子较为准确的方法，但遗憾的是，目前我们的确尚未发现有一条普适的充分必要条件能用来判断说明极化子的存在。以局部畸变为例，虽然极化子的出现会伴随着局部畸变的产生，但仅从局部畸变出发显然无法得出体系含有极化子这一结论，一个典型

图8 极化子引发的局部畸变示意图<sup>15</sup>Fig. 8 Schematic diagram of local distortion induced by polaron<sup>15</sup>.

Adapted with permission from Ref. 15, Copyright 2018 American Chemistry Society publisher.

图9 极化子现象引发的键长变化示意图<sup>29</sup>Fig. 9 Change of bond length induced by polaron<sup>29</sup>.

Adapted with permission from Ref. 29, Copyright 2017

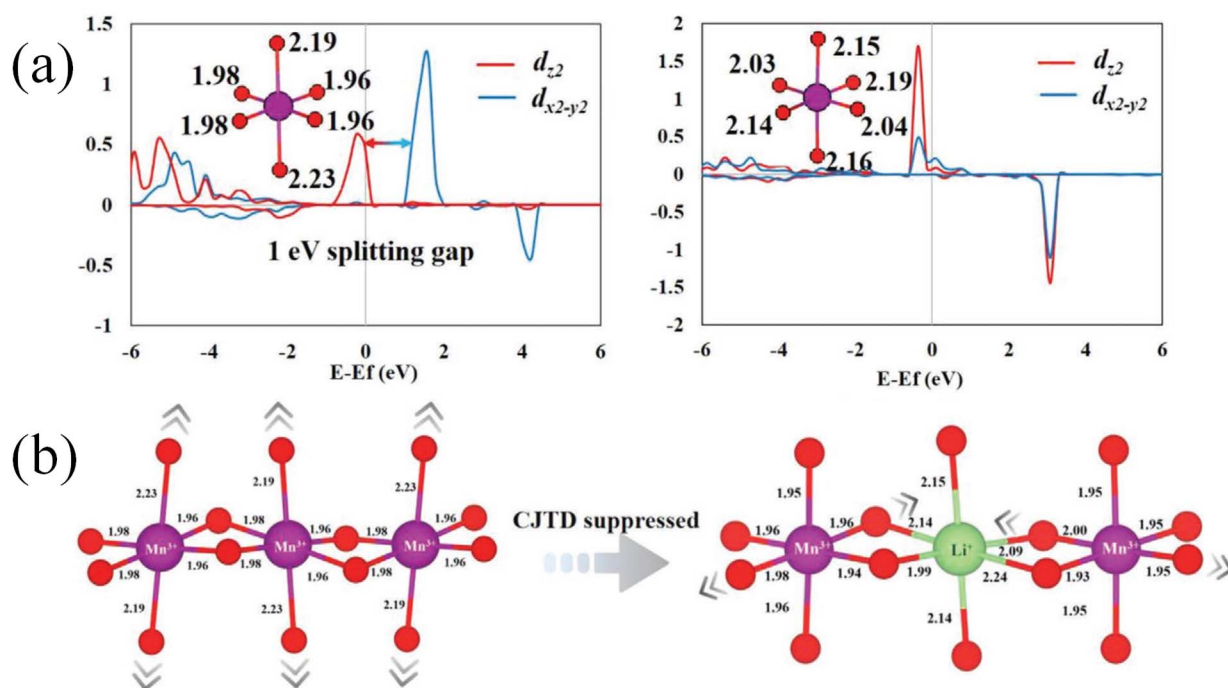
American Chemistry Society publisher.

的例子就是Jahn-Teller效应。八面体配位场的过渡金属原子3d轨道会劈裂为二重简并的 $e_g$ 轨道和三重简并的 $t_{2g}$ 轨道,如果此时 $e_g$ 轨道上有未成对的单电子,则体系会进一步退简并,在退简并过程中降低体系能量,诱发Jahn-Teller畸变,从而使得体系能够稳定下来。Jahn-Teller效应分为静态和动态效应。对于静态Jahn-Teller效应,结构变形会降低系统的对称性并消除能级的简并。对于部分填充的能级,这种结构变形因此会导致系统总能量的降低,因为多重简并的低能态被占据而高能态仍然是空的,能级会发生重排消除这种不稳定的简并状态,当体系有不止一种可能导致对称性降低的形变时将发生动态Jahn-Teller效应。在Zuo等<sup>31</sup>最近的工作中,他们发现普通尖晶石锰酸锂中的过渡金属锰离子有一半为三价阳离子,具有Jahn-Teller效应活性,其锰离子 $e_g$ 轨道如图10a左图所示: $e_g$ 两

个轨道一个被占据,一个没有被占据,能级发生劈裂。而引入阳离子无序性(Mn位上过量的Li和Li/Mn交换)可以固有地抑制MnO<sub>6</sub>八面体的协同Jahn-Teller畸变(CJTD)并抑制Mn<sup>3+</sup>歧化。图10a右图为引入无序消除JT效应后,三价锰离子的 $e_g$ 轨道的分布。阳离子无序可破坏Mn<sup>3+</sup>排列的对称性,从而破坏由各个Jahn-Teller中心引起的畸变的相关性,并防止Mn—O键沿同一个方向扭曲,形成局部畸变,结构变化如图10b所示。但这样的局部畸变对应的不是极化子现象,因此对极化子不能仅根据某一判据单一判断,而是需要根据以上判据进行综合判断。当然,正如Reticcioli等<sup>26</sup>建议的那样,极化子的理论计算和实验的对比仍然是非常有必要的(“Ultimately, comparison with the experiment, however, remains necessary and mandatory”)。我们下面将简要介绍极化子的实验判别方法。

### 3.2 实验判别方法

理论计算预测了极化子在材料体系中的存在,可以通过实验手段来加以验证。X射线吸收光谱(XAS),X射线发射光谱(XES),共振非弹性X射线散射(RIXS)和X射线光电子能谱(XPS)等检测技术都是实验用来表征材料电子结构、能带信息的常用手段。但是,材料样本中已经具有明显扭曲的局部环境,因此小极化子(弱的局部畸变)及其光谱

图10 尖晶石锰酸锂中的Jahn-Teller效应<sup>31</sup>Fig. 10 Jahn-Teller effect in the spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>31</sup>.

Adapted with permission from Ref. 31, Copyright 2020 John Wiley and Sons publisher.

指纹非常容易受到core-hole效应的影响,这使得它很难可以通过XAS或非谐振XES进行简单检测。由于core-hole效应在X射线光电子能谱较小,因此极化子的半经验信号可以通过XPS的手段来得到验证。此外,扫描隧道显微镜与光谱学(Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy)<sup>32</sup>、红外吸收光谱(Infrared Spectroscopy)<sup>33</sup>和电子顺磁共振(Electron Paramagnetic Resonance)等<sup>34</sup>也是实验上观测极化子的重要手段。在最新的研究中,Guo等<sup>35</sup>使用脉冲激光结合的扫描隧道显微镜与光谱学技术(Pulsed-Laser-combined Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy),成功在光催化材料金红石相TiO<sub>2</sub>的(110)面发现极化子,如图11所示。

#### 4 极化子在常见类型正极材料中的研究与调控

极化子现象在锂离子电池正极材料的研究中已引起越来越多的关注,本节对层状、橄榄石和尖晶石三种常见正极材料中的极化子的研究与调控进行综述。

##### 4.1 层状(Layered)材料

随着LiCoO<sub>2</sub>最早的商业化成功,层状材料一直以来是备受关注的正极材料类型。在LiCoO<sub>2</sub>早期研究中,Marianetti等<sup>36</sup>发现LiCoO<sub>2</sub>在脱锂过程中极易发生莫特相变,其半导体性质对应转变为导体性质,这能很好解释LiCoO<sub>2</sub>良好的导电性。他们认为像LiCoO<sub>2</sub>这样的层状材料中电声耦合作用较弱,不易形成极化子,这一猜想被后续实验证实。Dahéron等<sup>37</sup>制备并观测了从LiCoO<sub>2</sub>到CoO<sub>2</sub>的脱锂过程,通过X射线光电子能谱的实验手段得到了LiCoO<sub>2</sub>脱锂过程中存在强烈的电子离域态这一重要结论,与需要局域化电子才能形成的极化子形成鲜明反差,从理论上排除了LiCoO<sub>2</sub>中存在极化子的可能性。然而,尽管有着相似的结构,不同

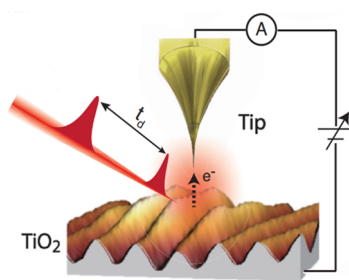


图 11 Laser-combined STM 探测极化子态<sup>35</sup>

Fig. 11 Polaron state observed by Laser-combined STM<sup>35</sup>.

Adapted with permission from Ref. 35, Copyright 2020

American Physical Society publisher.

层状材料之间的电子导电性却有着显著差异。室温条件下, LiCoO<sub>2</sub>和LiNiO<sub>2</sub>的电子导电率分别为10<sup>-3</sup>到10<sup>-2</sup> S·cm<sup>-1</sup>和10<sup>-1</sup>到10<sup>0</sup> S·cm<sup>-1</sup>量级, 而LiMnO<sub>2</sub>却只有10<sup>-5</sup>到10<sup>-3</sup> S·cm<sup>-1</sup>, Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>甚至只有10<sup>-9</sup> S·cm<sup>-1</sup>量级<sup>38</sup>, Kong等<sup>14</sup>通过理论计算在层状LiMnO<sub>2</sub>和Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>中确认了极化子的存在, 解释了这一电子导电率的差异, 再次论证了极化子对于正极材料导电性能的极大影响。他们尝试了Mg、Ti、V等10种阳离子和N、F两种阴离子掺杂, 将LiMnO<sub>2</sub>和Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>的导电性能分别提升了10<sup>6</sup>和2 × 10<sup>4</sup>量级。Feng等<sup>19</sup>在实验上合成了层状三元组分材料LiNi<sub>0.4+x</sub>Mn<sub>0.4-x</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3), 并发现在升温(293.15–573.15 K)和Ni组分提高时体系的电子导电率都有着显著提升, 如图12所示。他们指出电子导电率升高的原因是体系内的极化子得到了离域化, 揭示了极化子与正极材料导电性能之间的关系。

##### 4.2 橄榄石(Olivine)型材料

橄榄石型正极材料也被称为聚阴离子型正极材料, 这类材料的优点是地球储量丰富、环境友好、成本便宜且结构稳定、安全性能好, 自Goodenough和Padhi等人最早提出将LiFePO<sub>4</sub>用于做锂离子电池的正极材料以来, 橄榄石型材料被广泛关注与研究<sup>39</sup>。LiFePO<sub>4</sub>有着导电性差的严重缺点, 其带隙宽度大约在3.7 eV附近, 室温下的电子导电率仅有10<sup>-9</sup> S·cm<sup>-1</sup>量级<sup>40</sup>。尽管人们可以通过碳包覆和减小粒径等途径提高其导电率, 但这些方法未触及到其本质问题。基于该类型材料的诸多优点, 理解其电子结构对锂离子电池的实际应用具有非常重要的作用。如图13所示, Ouyang

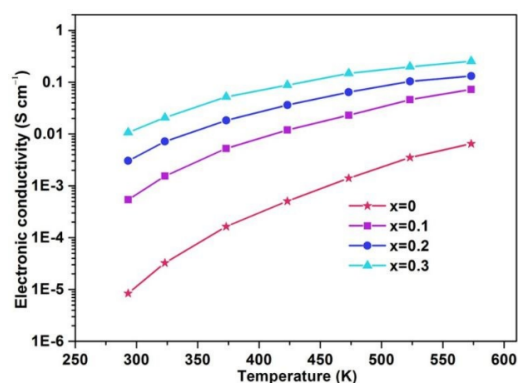


图 12 LiNi<sub>0.4+x</sub>Mn<sub>0.4-x</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 的电子导电率变化图<sup>19</sup>

Fig. 12 Changes of electronic conductivity of LiNi<sub>0.4+x</sub>Mn<sub>0.4-x</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub><sup>19</sup>.

Adapted with permission from Ref. 19, Copyright 2020 Royal

Society of Chemistry publisher.

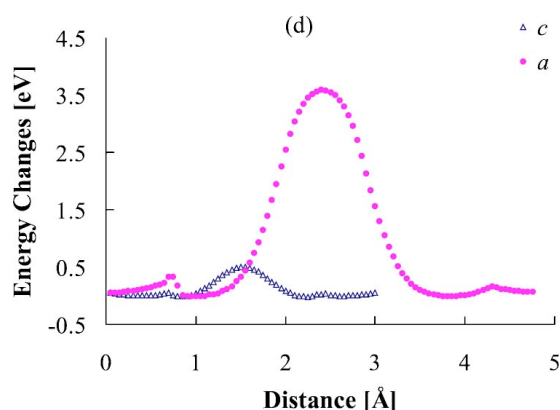


图 13 LiFePO<sub>4</sub>沿 *a* 轴和 *c* 轴扩散能垒对比图<sup>41</sup>

Fig. 13 A comparison of the energy barriers along *a* and *c* directions in LiFePO<sub>4</sub><sup>41</sup>.

Adapted with permission from Ref. 41, Copyright 2004 American Physical Society publisher.

等<sup>41</sup>计算了LiFePO<sub>4</sub>中Li的迁移,他们通过分析对比不同的迁移路径,指出只有当锂离子沿*c*轴扩散时其能垒才会很低(0.6 eV),从理论上揭示了LiFePO<sub>4</sub>中锂离子呈一维通道扩散,并通过第一性原理分子动力学模拟观测到了一维扩散这一行为。Ceder等<sup>13</sup>提出,当LiFePO<sub>4</sub>中存在过多的电荷载流子时,其环境中的原子被极化并移位,从而产生局部晶格畸变。载流子通过局限在这种晶格变形中而降低了能量并变得自陷,通过第一性原理计算发现LiFePO<sub>4</sub>中的导电机理是极化子跳跃,其极化子的迁移能垒约为200 meV。随后关于LiMPO<sub>4</sub> (M = Fe, Mn, Co, Ni)的极化子研究的理论和实验工作被相继报导<sup>18,42</sup>,Gu等<sup>16</sup>在此基础上使用HSE杂化泛函的理论计算结果表明,如果在Li位点直接替换同主族元素Na,由于其不能改变脱锂过程中Fe的极化子行为,对电子导电率并没有显著提升;在Fe位点掺杂Mn和Co仍有极化子出现,但Fe位置掺杂Ni会发现极化子行为接近消失,导致这一差异的原因可能是Ni—O键具有更强的共价性质。为提高橄榄石型正极材料的导电性能,Chung等<sup>43</sup>在实验上使用Mg、Al、Ti等异价离子掺杂可以将其电子导电率提升10<sup>8</sup>量级。Li等<sup>40</sup>在理论计算的先行指导下,在实验上制备了使用Cr掺杂的Li<sub>0.97</sub>Cr<sub>0.01</sub>FePO<sub>4</sub>和Li<sub>0.91</sub>Cr<sub>0.03</sub>FePO<sub>4</sub>,它们的电子导电率在室温下与纯LiFePO<sub>4</sub>相比有明显提升。

#### 4.3 尖晶石(Spinel)型材料

1983年,Goodenough提出可以将尖晶石锰酸锂(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)作为正极材料,LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>具有价格低、安全性能好等优点,至今仍受到学界和产业界的高度关注<sup>44</sup>。与LiFePO<sub>4</sub>材料不同的是,人们在早

期研究中就认识到了LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>中存在极化子跃迁<sup>45–47</sup>,其电子导电率大约在10<sup>–6</sup> S·cm<sup>–1</sup><sup>38</sup>。Ouyang等<sup>48</sup>详细计算了λ-MnO<sub>2</sub>、Li<sub>0.5</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>和LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的极化子迁移能垒,总结出其迁移能垒的大小与Mn的3*d*<sup>2</sup>轨道受Jahn-Teller畸变后的能级偏移程度有着密切联系。Rojo等<sup>49,50</sup>通过尝试掺杂Co、Ni等元素,从实验上提升了LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的电子导电率。

综上,极化子现象对正极材料最为重要的影响是严重降低了其导电性能,从而极大限制了正极材料的应用。因此,通过调控极化子来提高正极材料的电子导电率,成为了设计高导电性正极材料的一个重要途径。当前极化子的调控策略,主要还是以掺杂为主,合理的掺杂手段可以减弱极化子的影响,显著提高材料的电子导电率。

## 5 理论计算的研究困难及其改进方法

尽管理论计算方法在研究极化子方面已经取得了很大成功,然而传统理论方法在研究极化子时会面临一些由于方法自身缺点所导致的困难,本节对其进行简要介绍,并说明针对这些困难采用的改进方案。

### 5.1 局域最小值(Local Minimum)问题

局域最小值问题包含两类情况,分别是原子结构弛豫优化的局域最小值问题和原子磁矩的局域最小值问题。我们在进行理论计算研究时,最为重要的步骤之一是需要找到研究体系的基态(能量最低、热力学最稳定的状态),从而保障后续计算结果的可靠性,这对于极化子这类原子结构和电子结构都有着高精度要求的研究来说尤为重要,但局域最小值问题的存在严重妨碍了体系基态的寻找。与局域最小值这一概念相对应的是全局最小值(Global Minimum),理论上说,我们期望找到的基态应该是研究体系所有可能状态的全局最小值(如图14中的b点)。然而,全局最小值的寻找问题在当前计算机算法领域都仍是一个有待解决的前沿研究问题;即使全局最小值可以实现,它的计算量对于计算资源的需求也会急剧增长,可能会大幅增加理论计算的负担。基于此,我们在研究极化子现象时,需要正视局域最小值问题,通过尽可能多地尝试原子结构排布和原子磁矩排布,并从得到的一系列“局域最小值”结果中筛选出一个能量最低的、最有可能的排布,使得我们得到的局域最小值结果尽可能地近似于全局最小值结果,将误差控制在现有理论计算方法的可接受范围内,是当前理论计算研究中,在计算资源消耗处

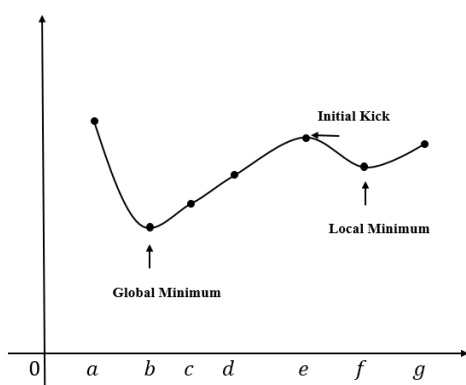


图 14 局域最小值和全局最小值示意图

Fig. 14 Schematic diagram of local minimum and global minimum.

于较为接受的情况下, 最具可行性的操作方案。

用图14来描述, 如果我们不对排布进行尽可能多的尝试, 那么我们可能仅得到局域最小值的f点, 从而得出了错误的结论(因为真正的最小值点是b点); 而当我们尝试尽量多的排布时, 我们可能会得到包含b点和f点在内的系列最小值点, 通过这些最小值点之间的比较从而得出正确的结果。此外, 通过给予位于初始平衡位置的原子一个偏离平衡位置的初始位移(Initial Kick), 从而可以减少遇到原子位于鞍点而滑落到呈现局域最小值的亚稳态的概率, 也是在极化子计算中常用的研究方法<sup>14,26</sup>。以空穴极化子为例, 二氧化钛<sup>51</sup>、过氧化物<sup>52</sup>和锂硫<sup>53</sup>等材料中的价带空穴往往会被困在带负电荷的受体缺陷上, 形成空穴极化子。BiVO<sub>4</sub><sup>54</sup>、LiFePO<sub>4</sub><sup>55</sup>等含过渡金属的材料, 由于过渡金属与配位的氧离子会发生强烈的共价作用, 空穴极化子也会局域在阴离子氧上。这类体系在实际计算操作中通过从晶格体系中移除电子和完全弛豫晶格来形成空穴极化子, 体系的中性通过补偿背景电荷来保持。对于这样的体系, 必须应用“Initial Kick”来诱导极化子的形成, 如果没有“Initial Kick”, 超胞会被弛豫到一个局部极小值, 而空穴也会在整个晶体离域, 不会形成极化子<sup>52</sup>。通过“Initial Kick”, 无极化子的超胞会比有极化子的超胞能量更高, 这充分说明了极化子研究中广泛存在局域最小值问题, 以及“Initial Kick”等初始扰动方法的重要性。

## 5.2 过渡金属强关联相互作用(Strong Correlation)和带隙值修正问题

当研究体系含有过渡金属时, 会有所谓的“强关联相互作用”, 锂离子电池正极材料中的过渡金属与周围氧原子间就被认为存在这样的强

关联相互作用, 而传统DFT方法通常被认为不能准确描述这样的强关联相互作用, 其泛函描述的电子过于离域, 研究极化子可能会有严重误差<sup>55,56</sup>。为修正该误差, 通常需要外加一个被称为Hubbard  $U$  的参数, 通常称这样的方法为DFT+ $U$ 方法。锂离子电池正极材料所含过渡金属元素的常用 $U$ 值如表2所示<sup>57</sup>。

上文提到, 根据固体能带理论, 我们可以通过一个体系带隙值的大小将其分为绝缘体、半导体和导体, 我们关心的极化子态也需要相对准确的带隙值, 因此, 我们通过理论计算方法得到的带隙值是否准确就显得十分重要。遗憾的是, 传统DFT方法会严重低估带隙值。当体系含有过渡金属氧化物时, 上文提到的DFT+ $U$ 方法可以在一定程度上修正带隙值, 但修正后的结果通常仍会低于实验值。因此, 研究学者希望可以找到一些方法, 来使得理论计算得到的带隙值与实际实验得到的带隙值尽可能接近。通过研究发现, 目前学界认为DFT计算会低估带隙值的原因是由于传统DFT方法选用的交换关联泛函项会在一定程度上使得原本应该局域的电荷载被计算得相对离域, 从而无法准确刻画电荷在空间的分布。由于DFT计算的电荷比真实情况更加离域, 其波函数在空间内的重叠部分会增多, 进而导致电荷之间的能量差变小, 因此会在计算中得到比真实值更小的带隙, 这对于极化子的研究是不利的。与DFT恰好相反地是, 传统量子化学的从头算Hartree-Fock方法通常会使得电荷的计算结果比实际更加局域, 可以形象地用图15表示。因此, 加拿大蒙特利尔大学Matthias Ernzerhof教授课题组提出了一种将Hartree-Fock方法和DFT方法混合使用的杂化密度泛函方法(Hybrid Density Functional), 即在计算时, 交换关

表 2 锂离子电池正极材料所含过渡金属元素的常用  $U$  值<sup>57</sup>

Table 2 Commonly used  $U$  values of transition metals in cathode materials of LIBs<sup>57</sup>.

| Element | $U/\text{eV}$ |
|---------|---------------|
| Co      | 3.4           |
| Ni      | 6.0           |
| Mn      | 3.9           |
| V       | 3.1           |
| Cr      | 3.5           |
| Cu      | 4.0           |
| Fe      | 4.0           |

Adapted from American Physical Society publisher.

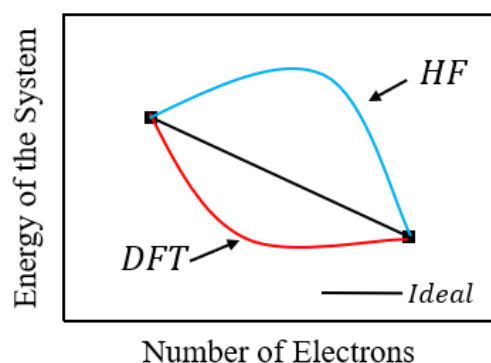


图 15 DFT 计算方法与 Hatree-Fock 计算方法对于电荷计算差异示意图

Fig. 15 Schematic diagram of difference between DFT method and Hatree-Fock method for charge calculation.

联泛函项混用25% ( $\alpha = 0.25$ )的Hatree-Fock计算项和75% ( $1 - \alpha = 0.75$ )的DFT计算项。这种泛函简称为HSE泛函,通过调整混合参数 $\alpha$ ,能很好地修正带隙值<sup>58</sup>。HSE泛函通常被认为是当前第一性原理计算可行方案中精准度最高的泛函,但它对计算资源消耗很大,通常需要相对较多的计算时间,是一种比较昂贵的泛函。Johannes等<sup>55</sup>在研究LiMPO<sub>4</sub> (M = Fe, Mn, Co, Ni)时论述了HSE和DFT+*U*两种计算方法的对比。他们指出,两种方法都能对传统DFT进行修正,但会对电子结构造成截然不同的影响。由于DFT+*U*仅修正了有“强关联作用”相关的能带(在他们的研究体系中,特指过渡金属的*d*电子轨道),而其他能带不受影响,这就导致了被电子占据的*d*轨道会在能量上更加接近O的*p*轨道,这一能量差异的减小会进一步导致原本由过渡金属原子*d*轨道主导的价带顶行为受到O的*p*轨道杂化影响。如果随着O的*p*轨道杂化量逐渐增大,可能会得出与实际物理过程不符的结论,而HSE的修正由于不仅仅针对“强关联作用”相关的能带,则不存在这一问题。他们选择了结合能这一表征电子结构的关键参数作为验证,将HSE和DFT+*U*关于结合能的计算数据与X射线光电子能谱(XPS)的实验数据进行对比,发现HSE取得的结合能计算结果在峰型和峰位上与XPS实验数据几乎完美匹配,而DFT+*U*的结果则有着较大的差异,验证了他们的理论解释,如图16所示。此外,不同体系的*U*值选择有时候也会是一个麻烦的问题,无需根据不同体系选取不同*U*值也是HSE杂化泛函的优势之一。因此,尽管在极化子的研究有着大量DFT+*U*的计算工作,但由于极化子对电子结构的精度要求很高,为尽可能避免由于计算精度引起的错误结果,我们目前通常是推荐采用HSE杂化

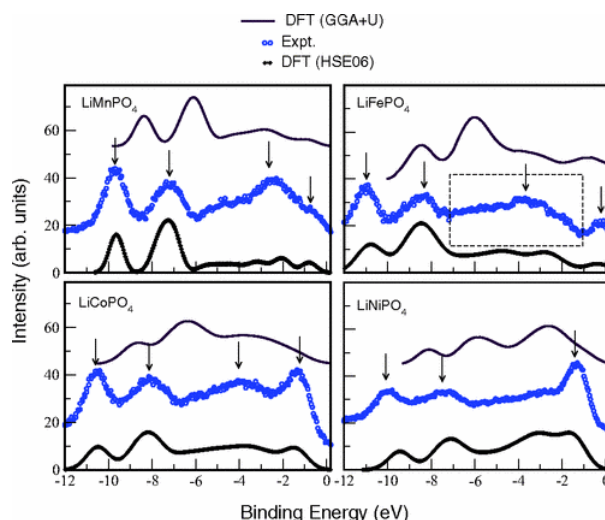


图 16 HSE 和 DFT+*U* 两种计算方法与 XPS 实验数据关于结合能的对比<sup>55</sup>

Fig. 16 The binding energy calculated by HSE and DFT+*U* compared with experimental XPS data<sup>55</sup>.

Adapted with permission from Ref. 54, Copyright 2012 American Physical Society publisher.

泛函来研究极化子。

此外,还有很多别的方法可以修正带隙值,如Lany-Zunger方法(Lany-Zunger Approach)<sup>27</sup>、Wannier-Koopmans方法(Wannier-Koopmans Method)<sup>59</sup>、SCAN泛函等<sup>60</sup>,这些方法都能很好地修正带隙值,从而为研究极化子提供更为精细的计算保障。

## 6 总结与展望

极化子现象目前在正极材料的研究中已引起广泛关注,本文从极化子的理论计算判别方法、极化子对常见类型正极材料导电性能的影响、极化子调控策略和当前研究方法的一些理论难题对这一现象进行了综述。总体而言,极化子会减弱体系的电子导电性,是磷酸铁锂等正极材料导电性能差的根本原因;但它又可能在一定程度上增强体系的结构稳定性,像一把“双刃剑”。

提高正极材料的导电性能是锂离子电池进一步发展的关键因素,为设计性能更加优越的正极材料,结合对极化子现象研究现状的分析,在未来围绕以下两个方面展开系统性研究很有必要:首先,从基础研究的角度看,目前人们对于极化子现象的形成机理仍未有清晰的认识。根据其“自陷作用”理论,很多材料都有运动电子和正负离子,但并不是所有材料都能形成极化子,其“自陷作用”的条件或程度的界定仍有待研究;搞清楚极化子

的形成是否有可定量描述的物理化学规律、是否存在判断极化子普适的充分必要条件, 以及极化子与其它已知的物理化学现象(如Jahn-Teller畸变、Ni/Li反位、电声耦合作用等)之间是否存在相互作用关系等问题, 能帮助我们更加深刻地认识极化子, 进而开拓基础学科的认知边界。其次, 从应用角度看, 正极材料哪些体系会出现/不出现极化子、为什么会出现/不出现极化子、极化子能否人为精细调控、如何在极化子对于材料导电性的降低和稳定性的提升之间实现平衡等问题, 都是会对锂离子电池正极材料的应用产生重要影响的关键性研究问题。

## References

- (1) Goodenough, J. B.; Kim, Y. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 587. doi: 10.1021/cm901452z
- (2) Whittingham, M. S. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 11414. doi: 10.1021/cr5003003
- (3) Huang, K. L.; Wang, Z. X.; Liu, S. Q. *Principle and Key Technology of Lithium Ion Battery*; Chemical Industry Press: Beijing, 2007; pp. 60–288. [黄可龙, 王兆翔, 刘素琴. 锂离子电池原理与关键技术. 北京: 化学工业出版社, 2007: 60–288.]
- (4) Goodenough, J. B. *Acc. Chem. Res.* **2011**, 46, 1053. doi: 10.1021/ar2002705
- (5) Cheng, X. B.; Zhang, R.; Zhao, C. Z.; Zhang, Q. *Chem. Rev.* **2017**, 117, 10403. doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00115
- (6) Reimers, J. N.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, 139, 2091. doi: 10.1149/1.2221184
- (7) Saravanan, K.; Reddy, M. V.; Balaya, P.; Gong, H.; Chowdari, B. V. R.; Vittal, J. J. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 605. doi: 10.1039/b817242k
- (8) Doherty, C. M.; Caruso, R. A.; Smarsly, B. M.; Adelhelm, P.; Drummond, C. J. *Chem. Mater.* **2009**, 21, 5300. doi: 10.1021/cm9024167
- (9) Hu, J. T.; Zheng, J. X.; Pan, F. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2019**, 35, 361. [胡江涛, 郑家新, 潘锋. 物理化学学报, **2019**, 35, 361.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201805102
- (10) Xiao, W.; Xin, C.; Li, S.; Jie, J.; Gu, Y.; Zheng, J.; Pan, F. *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 9893. doi: 10.1039/c8ta01428k
- (11) David, W. I. F.; Thackeray, M. M.; Picciotto, L. A.; Goodenough, J. B. *J. Solid State Chem.* **1986**, 67, 316. doi: 10.1016/0022-4596(87)90369-0
- (12) Mishra, S. K.; Ceder, G. *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 6120. doi: 10.1103/PhysRevB.59.6120
- (13) Maxisch, T.; Zhou, F.; Ceder, G. *Phys. Rev. B* **2006**, 73, 104301. doi: 10.1103/PhysRevB.73.104301
- (14) Kong, F.; Longo, R. C.; Park, M.-S.; Yoon, J.; Yeon, D.-H.; Park, J.-H.; Wang, W.-H.; Kc, S.; Doo, S.-G.; Cho, K. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 8489. doi: 10.1039/c5ta01445j
- (15) Zheng, J.; Teng, G.; Yang, J.; Xu, M.; Yao, Q.; Zhuo, Z.; Yang, W.; Liu, Q.; Pan, F. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, 9, 6262. doi: 10.1021/acs.jpclett.8b02725
- (16) Gu, Y.; Weng, M.; Teng, G.; Zeng, H.; Jie, J.; Xiao, W.; Zheng, J.; Pan, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, 21, 4578. doi: 10.1039/c8cp06083e
- (17) Hoang, K. *J. Mater. Chem.* **2014**, 2, 18271. doi: 10.1039/c4ta04116j
- (18) Wang, Z.; Brock, C.; Matt, A.; Bevan, K. H. *Phys. Rev. B* **2017**, 96, 125150. doi: 10.1103/PhysRevB.96.125150
- (19) Feng, T.; Li, L.; Shi, Q.; Dong, S.; Li, B.; Li, K.; Li, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, 22, 2054. doi: 10.1039/c9cp05768d
- (20) Meng, Y. S.; Arroyo-de Dompablo, M. E. *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2, 589. doi: 10.1039/b901825e
- (21) Meng, Y. S.; Elena Arroyo-de Dompablo, M. *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 1171. doi: 10.1021/ar2002396
- (22) Stoneham, A. M.; Gavartin, J.; Shluger, A. L.; Kimmel, A. V.; Ramo, D. M.; Rønnow, H. M.; Aeppli, G.; Renner, C. *J. Phys. Condens. Matter* **2007**, 19, 255208. doi: 10.1088/0953-8984/19/25/255208
- (23) Li, Z. Z. *Solid Theory*, 2nd ed.; Higher Education Press: Beijing, 2017; pp. 343–367. [李正中. 固体理论. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 2017: 343–367.]
- (24) Geneste, G.; Amadon, B.; Torrent, M.; Dezanneau, G. *Phys. Rev. B* **2017**, 96, 134123. doi: 10.1103/PhysRevB.96.134123
- (25) Deskins, N. A.; Dupuis, M. *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 195212. doi: 10.1103/PhysRevB.75.195212
- (26) Reticcioli, M.; Diebold, U.; Kresse, G.; Franchini, C. *Small Polarons in Transition Metal Oxides*. Springer: Cham, 2020; pp. 1035–1073.
- (27) Lany, S.; Zunger, A. *Phys. Rev. B* **2009**, 80, 085202. doi: 10.1103/PhysRevB.80.085202
- (28) Zheng, J.; Ye, Y.; Pan, F. *Natl. Sci. Rev.* **2020**, 7, 242. doi: 10.1093/nsr/nwz178
- (29) Li, S.; Liu, J.; Liu, B. *Chem. Mater.* **2017**, 29, 2202. doi: 10.1021/acs.chemmater.6b05022
- (30) Wang, X.; Xiao, R.; Li, H.; Chen, L. *J. Materiomics* **2017**, 3, 178. doi: 10.1016/j.jmat.2017.02.002
- (31) Zuo, C.; Hu, Z.; Qi, R.; Liu, J.; Li, Z.; Lu, J.; Dong, C.; Yang, K.; Huang, W.; Chen, C.; *et al.* *Adv. Energy Mater.* **2020**, 10, 2000363. doi: 10.1002/aenm.202000363
- (32) Setvin, M.; Franchini, C.; Hao, X.; Schmid, M.; Janotti, A.; Kaltak, M.; Van de Walle, C. G.; Kresse, G.; Diebold, U. *Phys. Rev. Lett.* **2014**, 113, 086402. doi: 10.1103/PhysRevLett.113.086402
- (33) Sezen, H.; Buchholz, M.; Nefedov, A.; Natzeck, C.; Heissler, S.; Di Valentin, C.; Woll, C. *Sci. Rep.* **2014**, 4, 3808. doi: 10.1038/srep03808

- (34) Yang, S.; Brant, A. T.; Giles, N. C.; Halliburton, L. E. *Phys. Rev. B* **2013**, 87, 125201. doi: 10.1103/PhysRevB.87.125201
- (35) Guo, C.; Meng, X.; Fu, H.; Wang, Q.; Wang, H.; Tian, Y.; Peng, J.; Ma, R.; Weng, Y.; Meng, S.; *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **2020**, 124, 206801. doi: 10.1103/PhysRevLett.124.206801
- (36) Marianetti, C. A.; Kotliar, G.; Ceder, G. *Nat. Mater.* **2004**, 3, 627. doi: 10.1038/nmat1178
- (37) Daheron, L.; Dedryvere, R.; Martinez, H.; Menetrier, M.; Denage, C.; Delmas, C.; Gonbeau, D. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 583. doi: 10.1021/cm702546s
- (38) Park, M.; Zhang, X.; Chung, M.; Less, G. B.; Sastry, A. M. *J. Power Sources* **2010**, 195, 7904. doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.06.060
- (39) Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 1188. doi: 10.1149/1.1837571
- (40) Li, H.; Wang, Z.; Chen, L.; Huang, X. *Adv. Mater.* **2009**, 21, 4593. doi: 10.1002/adma.200901710
- (41) Ouyang, C.; Shi, S.; Wang, Z.; Huang, X.; Chen, L. *Phys. Rev. B* **2004**, 69, 104303. doi: 10.1103/PhysRevB.69.104303
- (42) Hoang, K.; Johannes, M. *Chem. Mater.* **2011**, 23, 3003. doi: 10.1021/cm200725j
- (43) Chung, S. Y.; Bloking, J. T.; Chiang, Y. M. *Nat. Mater.* **2002**, 1, 123. doi: 10.1038/nmat732
- (44) Thackeray, M. M.; David, W. I. F.; Bruce, P. G.; Goodenough, J. B. *Mater. Res. Bull.* **1983**, 18, 461. doi: 10.1016/0025-5408(83)90138-1
- (45) Iguchi, E.; Nakamura, N.; Aoki, A. *Philos. Mag. B* **2009**, 78, 65. doi: 10.1080/13642819808206727
- (46) Marzec, J.; Swierczek, K.; Przewoznik, J.; Molenda, J.; Simon, D. R.; Kelder, E. M.; Schoonman, J. *Solid State Ion.* **2002**, 146, 225. doi: 10.1016/s0167-2738(01)01022-0
- (47) Massarotti, V.; Capsoni, D.; Bini, M.; Chiodelli, G.; Azzoni, C. B.; Mozzati, M. C.; Paleari, A. *J. Solid State Chem.* **1999**, 147, 509. doi: 10.1006/jssc.1999.8406
- (48) Ouyang, C.; Du, Y.; Shi, S.; Lei, M. *Phys. Lett. A* **2009**, 373, 2796. doi: 10.1016/j.physleta.2009.05.071
- (49) Mandal, S.; Rojas, R. M.; Amarilla, J. M.; Calle, P.; Kosova, N. V.; Anufrienko, V. F.; Rojo, J. M. *Chem. Mater.* **2002**, 14, 1598. doi: 10.1021/cm011219v
- (50) Lazarraga, M. G.; Pascual, L.; Gadjov, H.; Kovacheva, D.; Petrov, K.; Amarilla, J. M.; Rojas, R. M.; Martin-Luengo, M. A.; Rojo, J. M. *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 1640. doi: 10.1039/b314157h
- (51) Pham, H.; Wang, L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 541. doi: 10.1039/C4CP04209C
- (52) Ong, S. P.; Mo, Y.; Ceder, G. *Phys. Rev. B* **2012**, 85, 081105. doi: 10.1103/PhysRevB.85.081105
- (53) Liu, Z.; Balbuena, P. B.; Mukherjee, P. P. *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 17169. doi: 10.1021/acs.jpcc.7b06869
- (54) Liu, T.; Cui, M.; Dupuis, M. *J. Phys. Chem. C* **2020**, 124, 23038. doi: 10.1021/acs.jpcc.0c07408
- (55) Johannes, M. D.; Hoang, K.; Allen, J. L.; Gaskell, K. *Phys. Rev. B* **2012**, 85, 115106. doi: 10.1103/PhysRevB.85.115106
- (56) Zhou, F.; Marianetti, C. A.; Cococcioni, M.; Morgan, D.; Ceder, G. *Phys. Rev. B* **2004**, 69, 201101. doi: 10.1103/PhysRevB.69.201101
- (57) Jain, A.; Hautier, G.; Ong, S. P.; Moore, C. J.; Fischer, C. C.; Persson, K. A.; Ceder, G. *Phys. Rev. B* **2011**, 84, 045115. doi: 10.1103/PhysRevB.84.045115
- (58) Heyd, J.; Scuseria, G. E.; Ernzerhof, M. *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 8207. doi: 10.1063/1.1564060
- (59) Weng, M.; Li, S.; Zheng, J.; Pan, F.; Wang, L. W. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, 9, 281. doi: 10.1021/acs.jpclett.7b03041
- (60) Sun, J.; Ruzsinszky, A.; Perdew, J. P. *Phys. Rev. Lett.* **2015**, 115, 036402. doi: 10.1103/PhysRevLett.115.036402