

ORIGINAL ARTICLE

A Computational Modeling and Simulation Study of Lithium-Ion Migration and Point Defect Effects in Monoclinic Li_2TiO_3

Mojtaba Gholami^{1*}, Hossein Alaeidizaji²

¹ Assistant Professor, Department Of Physics, Payame Noor University, Tehran, Iran.

² Lecturer, Department Of Mathematics, Payame Noor University, Tehran, Iran.

Correspondence

Mojtaba Gholami

Email: m_gholami@pnu.ac.ir

EXTENDED ABSTRACT

Introduction: Lithium-containing transition-metal oxides are promising materials for lithium-based energy-storage systems because their crystal structures can accommodate Li ions through vacancy-mediated diffusion. Monoclinic Li_2TiO_3 is particularly relevant because of its lithium-rich composition and structural stability. Previous computational studies have shown that point defects and local coordination strongly affect lithium transport in related layered oxides [1–3]. However, the relationship between defect-induced electronic states and the atomistic mechanism of Li-ion migration in monoclinic Li_2TiO_3 has not been sufficiently clarified. This study therefore investigates the electronic structure of pristine Li_2TiO_3 , the effects of Li- and Li–O-related vacancies, and the energetics and microscopic mechanisms of Li-ion migration using density functional theory (DFT).

Materials and Methods: First-principles calculations were performed using the SIESTA code within the generalized gradient approximation and the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) exchange-correlation functional. Troullier–Martins norm-conserving pseudopotentials and localized atomic orbitals were employed. The monoclinic Li_2TiO_3 structure with space group C2/m was optimized using a $2 \times 2 \times 1$ supercell and a $2 \times 2 \times 1$ Monkhorst–Pack k-point mesh. Both spin-polarized and non-spin-polarized calculations were considered. The electronic structure was analyzed using the band structure and projected density of states (PDOS). Three defect configurations were examined: a single Li vacancy (V_{Li}), a double Li vacancy (V₂Li), and a Li–O vacancy complex (V_{Li}+VO). Defect formation energies were evaluated from the total-energy difference between defective and pristine structures with the corresponding chemical potentials. Li-ion migration was investigated using the nudged elastic band (NEB) method in the presence of a Li vacancy. Symmetry-distinct Li sites were connected through in-plane and interlayer pathways. Three representative paths with Li–Li separations of 2.97, 2.79, and 2.88 Å were selected. Charge-density-difference (CDD) calculations and transition-state structural analysis were also performed to identify the factors controlling the migration barriers.

Results and Findings: The optimized Li_2TiO_3 structure has a nonmagnetic ground state. The pristine material is a direct-band-gap semiconductor with a calculated PBE band gap of approximately 2.97 eV. The valence-band maximum and conduction-band minimum occur at approximately –1.48 and +1.42 eV, respectively, relative to the Fermi level. PDOS analysis

How to cite

Gholami, M. Hossein Alaeidizaji, H. (2026). A Computational Modeling and Simulation Study of Lithium-Ion Migration and Point Defect Effects in Monoclinic Li_2TiO_3 , Optoelectronic, 8(4), 21-34.

shows that the valence-band states are dominated mainly by O-2p orbitals, whereas Ti-3d orbitals provide the major contribution to the conduction-band states. These results indicate significant O–Ti orbital hybridization and a predominantly ionic character for Li in the host structure. The introduction of VLi, V₂Li, and VLi+VO defects substantially modifies the electronic structure. Localized states appear near the Fermi level, reducing the insulating character of pristine Li₂TiO₃ and indicating enhanced electronic conductivity. Thus, Li-related point defects can simultaneously influence the electronic properties and provide sites relevant to vacancy-mediated ionic transport. The NEB calculations yield migration barriers of 0.886, 1.09, and 1.20 eV for the three investigated pathways. The interlayer pathway, with a Li–Li distance of 2.88 Å, has the lowest barrier. The in-plane pathways have barriers of 1.09 and 1.20 eV, despite Li–Li distances of 2.97 and 2.79 Å, respectively. Therefore, Li–Li separation alone does not determine migration kinetics. Transition-state analysis shows that the lowest-barrier pathway has Li–O and Li–Ti distances of approximately 1.75 and 2.55 Å. For the higher-barrier pathways, the Li–O distance decreases to about 1.56 Å, while Li–Ti distances increase to approximately 2.65–2.76 Å. These results indicate that local Li–O coordination and lattice confinement are the dominant factors controlling the migration barrier, whereas Li–Ti interactions mainly modulate the migration-channel geometry. CDD analysis supports this interpretation. Charge redistribution at the transition state is concentrated mainly around neighboring O atoms, while only weak polarization occurs near Ti and little charge accumulation is observed around the migrating Li ion. The lowest-barrier pathway shows a relatively symmetric charge redistribution around the bottleneck, whereas the higher-barrier pathways exhibit stronger and more anisotropic redistribution near the O atoms. For the lowest-barrier pathway, the calculated initial-to-transition-state energy difference is approximately 0.009 eV/atom; for the 95-atom model, this corresponds to about 0.855 eV, consistent with the NEB barrier of 0.886 eV.

Conclusion: This study demonstrates that monoclinic Li₂TiO₃ is a direct-gap semiconductor with a PBE band gap of approximately 2.97 eV. Li-related vacancies generate localized states near the Fermi level and substantially modify the electronic properties. The calculated Li-ion migration barriers of 0.886, 1.09, and 1.20 eV identify the investigated interlayer pathway as the most favorable route. Importantly, the migration barrier is governed not simply by Li–Li distance but primarily by local Li–O coordination, lattice relaxation, and charge redistribution. These findings suggest that point-defect engineering and local structural control can be used to tune ionic and electronic transport in Li₂TiO₃. The calculated barriers represent selected pathways within the employed DFT model; temperature-dependent effects and the extended diffusion network should be considered in future work.

References

- Kuganathan, N., et al. (2018). *Solid State Ionics*, 327, 93–98.
- Islam, M. S., & Bredow, T. (2016). *Journal of Physical Chemistry C*, 120, 7061–7066.
- Kuganathan, N., et al. (2019). *Scientific Reports*, 9, 550.
- Li, Y., et al. (2018). *Materials*, 11, 2383.
- Goswami, S., & Murphy, S. T. (2020). *Journal of Physical Chemistry C*, 124, 12286–12294.
- Xiang, Y., et al. (2020). *Journal of the American Ceramic Society*, 103, 2483–2490.
- Zhang, Y., et al. (2018). *Electrochimica Acta*, 261, 137–142.
- Zhuo, Z., et al. (2021). *ACS Energy Letters*, 6, 3417–3424.

ABSTRACT

In this study, lithium-ion migration and the role of point defects in monoclinic Li_2TiO_3 were investigated using computational modeling based on density functional theory (DFT). The crystal structure of Li_2TiO_3 in the C2/m space group optimized, and electronic structure calculations revealed that the pristine compound exhibits semiconducting behavior with a direct band gap of approximately 2.90 eV. The valence band is primarily dominated by O-2p orbitals, while the conduction band mainly originates from Ti-3d states. To examine the influence of defects on the diffusion process, several point defects, including a single lithium vacancy (V_{Li}), a double lithium vacancy ($\text{V}_{2\text{Li}}$), and a lithium–oxygen vacancy complex ($\text{V}_{\text{Li}}+\text{V}_{\text{O}}$), introduced into the structure. The computed band structures and partial density of states (PDOS) indicate that the formation of these defects leads to the emergence of localized defect states near the Fermi level, thereby enhancing the electronic conductivity of the system. In addition, defect formation energies calculated and compared to evaluate the relative stability of defective configurations. Lithium-ion migration mechanisms further analyzed using the nudged elastic band method to determine the most favorable diffusion pathways. Three distinct migration paths identified, with activation energy barriers of approximately 0.886, 1.09, and 1.20 eV. Geometric and electronic analyses of the transition states reveal that the migration barriers are primarily governed by the local Li–O coordination environment, while Li–Ti interactions play a secondary role by modulating the effective width of the diffusion channels. Moreover, charge density difference maps show that charge redistribution around oxygen atoms significantly influences the stability of the transition state and the magnitude of the migration barrier. Overall, the results demonstrate that local lattice geometry and defect engineering can effectively modulate lithium-ion migration pathways and corresponding activation energies in Li_2TiO_3 . These findings deepen the understanding of the diffusion mechanism and provide guidance for designing lithium-based materials with improved ionic transport.

KEYWORDS

Lithium-ion Migration, Point Defects, Li_2TiO_3 , Density Functional Theory (DFT), Computational Modeling, NEB Method.

فصلنامه علمی

اپتوالکترونیک

«مقاله پژوهشی»

مطالعه مدل سازی محاسباتی و شبیه سازی مهاجرت یون لیتیوم و اثرات نقص های نقطه ای در ساختار مونوکلینیک Li_2TiO_3

مجتبی غلامی^{۱*}، حسین علایی دیزجی^۲

۱ استادیار، گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران.
۲ مربی، گروه ریاضی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران.

نویسنده مسئول:

مجتبی غلامی

رایانامه: m_gholami@pnu.ac.ir

چکیده

در این پژوهش، مهاجرت یون لیتیوم و نقش نقص های نقطه ای در ساختار مونوکلینیک Li_2TiO_3 با استفاده از روش شبیه سازی محاسباتی مبتنی بر نظریه تابعی چگالی (DFT) بررسی شده است. ساختار بلوری این ترکیب در گروه فضایی $C2/m$ بهینه سازی شد و نتایج محاسبات ساختار الکترونی نشان داد که Li_2TiO_3 خالص دارای رفتار نیمه رسانا با گاف نواری مستقیم حدود $2/90$ الکترون ولت است که عمدتاً از هیبرید اوربیتال های $O-2p$ در نوار ظرفیت و $Ti-3d$ در نوار رسانش ناشی می شود. به منظور بررسی نقش نقص ها در فرآیند نفوذ، چندین نقص نقطه ای شامل تک جای خالی لیتیوم، دو جای خالی لیتیوم و کمپلکس جای خالی لیتیوم-اکسیژن در ساختار ایجاد شد. نتایج محاسبات ساختار نواری نشان می دهد که ایجاد نقص ها منجر به رسانایی الکترونی می شود. انرژی تشکیل نقص ها و پایداری ساختارهای معیوب نیز محاسبه و مقایسه شد. برای مطالعه مکانیسم مهاجرت یون لیتیوم، مسیرهای مختلف نفوذ با استفاده از روش نوار الاستیک جهشی بررسی شد. نتایج نشان داد که سه مسیر مهاجرت با سدهای فعال سازی متفاوت وجود دارد که مقادیر آنها به ترتیب حدود $0/88$ ، $1/09$ و $1/20$ الکترون ولت به دست آمد. تحلیل هندسی و الکترونی حالت های گذار نشان می دهد که سد مهاجرت به طور عمده توسط محیط هماهنگی موضعی $Li-O$ کنترل می شود؛ در حالی که برهم کنش های $Li-Ti$ نقش ثانویه ای در تنظیم عرض کانال نفوذ دارند. در مجموع، نتایج این مطالعه نشان می دهد که هندسه موضعی شبکه و مهندسی نقص ها می تواند به طور قابل توجهی مسیرهای مهاجرت یون لیتیوم و سدهای انرژی مربوطه را در Li_2TiO_3 کنترل کند. این یافته ها درک عمیق تری از مکانیسم نفوذ لیتیوم در این ترکیب ارائه داده و می تواند در طراحی و بهینه سازی مواد مبتنی بر لیتیوم با ویژگی های انتقال یونی مطلوب تر مؤثر باشد.

واژه های کلیدی

مهاجرت یون لیتیوم، نقص های نقطه ای، Li_2TiO_3 ، نظریه تابعی چگالی (DFT)، مدل سازی محاسباتی، روش NEB.

استناد به این مقاله:

مجتبی غلامی، حسین علایی دیزجی (۱۴۰۵). مطالعه مدل سازی محاسباتی و شبیه سازی مهاجرت یون لیتیوم و اثرات نقص های نقطه ای در ساختار مونوکلینیک Li_2TiO_3 . فصلنامه علمی اپتوالکترونیک، ۳۴-۲۱، (۴) ۸

مقدمه

با شتاب گرفتن گذار جهانی به سوی انرژی پایدار و فاصله گرفتن از منابع مبتنی بر سوخت‌های فسیلی، شناسایی و توسعه مواد پیشرفته‌ای با ظرفیت بالا و قابلیت تنظیم‌پذیری ساختاری، به یکی از محورهای اساسی در پژوهش‌های حوزه ذخیره‌سازی انرژی تبدیل شده است. در میان خانواده‌های مختلف اکسیدهای مبتنی بر لیتیم، ترکیبات نوع Li_2MO_3 که در آن M یک فلز واسطه (3d, 4d, 5d) است؛ به دلیل توان بالقوه خود برای فراتر رفتن از محدودیت‌های ظرفیت متداول از طریق سازوکارهای جفت‌شده ردوکس کاتیونی-آنیونی، توجه فزاینده‌ای را به خود جلب کرده‌اند [۱-۷].

چارچوب لایه‌ای و در بسیاری موارد نامنظم از نظر آرایش کاتیونی در این ترکیبات، نه تنها امکان جای‌گیری مقدار بالایی از لیتیم را فراهم می‌کند؛ بلکه بستری انعطاف‌پذیر برای تنظیم رسانندگی الکترونی و برهم‌کنش‌های مغناطیسی نیز ارائه می‌دهد [۸-۱۴]. این ویژگی‌ها ذاتاً به حضور و ماهیت نقص‌های اتمی در مقیاس ریز حساس هستند، نقص‌هایی که می‌توانند مسیرهای جبران بار، هم‌ترازی نوارهای الکترونی و ممان‌های مغناطیسی موضعی را به‌طور چشمگیری تحت تأثیر قرار دهند [۱۵]. از این رو، درک و کنترل این پدیده‌های ناشی از نقص برای توسعه کاربرد عملی مواد مبتنی بر Li_2MO_3 در زیرساخت‌های انرژی تجدیدپذیر اهمیت بنیادین دارد. بنابراین شناخت عمیق پدیده‌های القاشده توسط نقص در ترکیبات Li_2MO_3 برای بهینه‌سازی عملکرد آن‌ها به‌عنوان مواد ذخیره‌ساز انرژی، به‌ویژه کاتدهای نسل آینده در باتری‌های یون‌لیتیم همسو با اهداف فناوری‌های انرژی تجدیدپذیر، ضروری است [۱۶-۲۰].

مهندسی نقص، که شامل ایجاد جای‌خالی‌ها و افزودن ناخالصی‌های جانشینی است، به‌طور گسترده به‌عنوان رویکردی کلیدی برای تنظیم ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مواد شناخته می‌شود. این رویکرد در سال‌های اخیر توجه فراوانی را در پژوهش‌های تجربی و نظری به خود معطوف کرده است. در ادامه، برخی از مهم‌ترین یافته‌های منتشرشده در منابع معتبر درباره ترکیبات مختلف Li_2MO_3 (Ti, Mn, Ru, Ir=M) با تأکید بر نقش اصلاحات مرتبط با نقص مرور می‌شود [۲۱-۴۱].

در میان مواد غنی از لیتیم، Li_2MnO_3 به‌عنوان یکی از مواد الکترونی امیدبخش به دلیل چگالی انرژی بالا مطرح شده است. نتایج گزارش‌شده نشان می‌دهد که تشکیل جای‌خالی‌های اکسیژن (V_O) موجب تخریب ساختاری

موضعی در اطراف یون‌های منگنز شده و در نتیجه نفوذ یون‌های لیتیم را به‌طور چشمگیری افزایش می‌دهد [۳۶]. افزون بر این، در حضور جای‌خالی‌های اکسیژن، کاهش پتانسیل استخراج لیتیم مشاهده می‌شود که این امر مهاجرت لیتیم را در ساختار Li_2MnO_3 تسهیل می‌کند [۳۷]. همچنین نشان داده شده است که جای‌خالی‌های اکسیژن نقشی بنیادی در تغییر دینامیک گذار فازی و فعالیت الکتروشیمیایی Li_2MnO_3 ایفا می‌کنند و در نهایت به بهبود پایداری ساختاری کاتدهای اکسیدی غنی از لیتیم در باتری‌های یون‌لیتیم منجر می‌شوند [۳۸].

در ترکیب Li_2RuO_3 نیز ایجاد تله‌های بار مرتبط با جای‌خالی‌های اکسیژن و روتیم (V_Ru و V_O) موجب تقویت هم‌پوشانی بار میان نوارهای رسانش و ظرفیت شده و بدین‌ترتیب نفوذ یون لیتیم را در این ساختار پروسکایتی بهبود می‌بخشد [۳۹].

افزون بر آن، در Li_2RuO_3 ، جابه‌جایی مکانی Li-Ru منجر به تشکیل نقص‌های ضدسایتی کاتیونی شده و سد مهاجرت لیتیم را تا 0.73 eV کاهش می‌دهد، پدیده‌ای که کارایی این ماده را به‌عنوان کاتد در باتری‌های یون‌لیتیم به‌طور معناداری افزایش می‌دهد [۴۰]. در سال‌های اخیر، ترکیب غنی از لیتیم Li_2TiO_3 به دلیل کاربردهای بالقوه در ذخیره‌سازی انرژی و نیز ویژگی‌های مطلوب آزادسازی لیتیم، توجه قابل‌توجهی را به خود جلب کرده است [۴۱-۴۶].

مطالعات نشان داده‌اند که در فاز مونوکلینیک Li_2TiO_3 با گروه فضایی C2/c، کمینه سد مهاجرت برای خروج یک اتم تریتیم از یک جای‌خالی لیتیم برابر با 0.76 eV است [۴۳]. همچنین کمینه انرژی فعال‌سازی برای نفوذ تریتیم جانشینی که از طریق جای‌خالی‌های لیتیم میانجی‌گری می‌شود، در امتداد مطلوب‌ترین مسیر مهاجرتی برابر با 0.30 eV محاسبه شده است. این مانع نسبتاً پایین نشان می‌دهد که تحرک تریتیم در Li_2TiO_3 مونوکلینیک C2/c به‌شدت توسط جای‌خالی‌های از پیش موجود لیتیم تسهیل می‌شود [۴۴].

با وجود ترکیب غنی از لیتیم، بررسی‌های نظام‌مند درباره Li_2TiO_3 مونوکلینیک با گروه فضایی C2/m به‌عنوان یک ماده فعال برای ذخیره‌سازی انرژی همچنان محدود است. مطالعات پیشین عمدتاً بر نقش این ماده به‌عنوان ماده مولد تریتیم یا پایدارکننده ساختاری متمرکز بوده‌اند؛ در حالی که تحرک ذاتی لیتیم، برگشت‌پذیری الکتروشیمیایی و پاسخ ساختاری آن در طی چرخه‌های لیتیه/دی‌لیتیه‌شدن به‌طور جامع ارزیابی نشده است [۴۴-۴۷]. بر این اساس، در این پژوهش مهاجرت یون لیتیم در ساختار مونوکلینیک

هندسی ساختار تا زمانی ادامه یافت که اختلاف انرژی کل بین دو گام متوالی کمتر از 0.1 eV گردد. همچنین معیار همگرایی برای نیروهای وارد بر اتم ها برابر با $5 \times 10^{-5}\text{ eV/Ao}$ در نظر گرفته شد تا پایداری ساختاری سیستم تضمین شود. در طی فرآیند بهینه سازی، تمام موقعیت های اتمی آزاد گذاشته شدند تا ساختار به حالت تعادلی خود برسد. به منظور بررسی اثر قطبش اسپینی، محاسبات در دو حالت اسپین قطبیده و غیر اسپینی انجام شد. نتایج نشان داد که حالت پایه ساختار Li_2TiO_3 دارای رفتار نامغناطیسی است و اختلاف انرژی میان دو حالت اسپینی و غیر اسپینی ناچیز است. بنابراین در ادامه محاسبات مربوط به ویژگی های الکترونی و مهاجرت یونی، حالت پایدار سیستم در نظر گرفته شد. پس از بهینه سازی ساختار، محاسبات چگالی حالت ها و ساختار نواری برای تحلیل ویژگی های الکترونی سیستم انجام شد.

نتایج و بحث

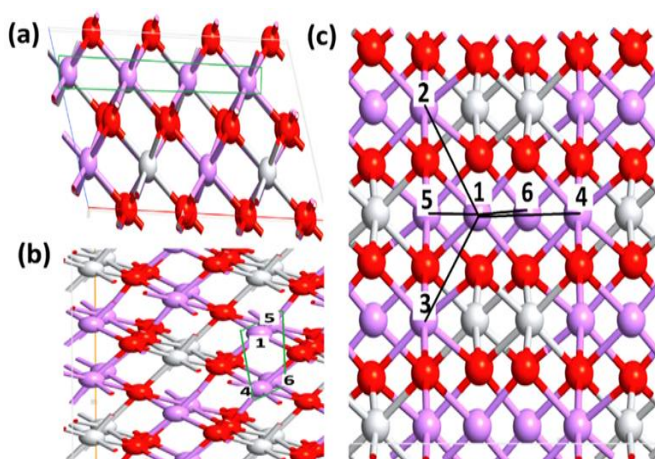
ترکیب Li_2TiO_3 یک اکسید غنی از لیتیوم است که در گروه فضایی مونوکلینیک C_2/m متبلور می شود. محاسبات ساختار الکترونی اسپین قطبیده نشان می دهند که حالت پایه این ماده نامغناطیسی است. ساختار نواری الکترونی محاسبه شده رفتار نیمه رسانایی با گاف نواری حدود 2.97 eV را نشان می دهد [۴۴-۴۸]. شکل ۱ (a) ساختار نواری الکترونی محاسبه شده برای Li_2TiO_3 مونوکلینیک C_2/m را نشان می دهد. این ماده دارای گاف نواری مستقیم است؛ به طوری که هر دو لبه نوار ظرفیت (VBM) و کمینه نوار رسانش (CBM) در نقطه Γ قرار دارند. مقادیر VBM و CBM به ترتیب در -1.48 eV و 1.42 eV نسبت به سطح فرمی واقع شده اند که در مجموع گاف نواری محاسبه شده ای در حدود 2.97 eV را به دست می دهد. تحلیل چگالی حالت ها (PDOS) که در شکل ۱ (b) نشان داده شده است، بیانگر آن است که بیشینه نوار ظرفیت عمدتاً از حالت های O-3p تشکیل شده است؛ در حالی که کمینه نوار رسانش عمدتاً از اوربیتال های Ti-3d منشأ می گیرد. این موضوع نشان می دهد که گاف نواری در Li_2TiO_3 ماهیتی از نوع انتقال بار (charge-transfer) بین حالت های O-2p , Ti-3d دارد. ساختار الکترونی این ماده را می توان با توجه به ماهیت یونی Li_2TiO_3 و آرایش الکترونی d^0 برای یون Ti^{4+} تفسیر کرد. حالت های کاملاً پر شده O-2p بر نوار ظرفیت غالب هستند؛ در حالی که حالت های خالی

Li_2TiO_3 به صورت نظام مند بررسی شده است. در این راستا، چندین نقص نقطه ای ذاتی شامل یک جای خالی منفرد لیتیوم (VLi)، پیکربندی دو جای خالی لیتیوم (V_2Li) و کمپلکس نقصی جای خالی لیتیوم-اکسیژن (VLi+VO) در ساختار معرفی و اثر آن ها بر ویژگی های الکترونی و فرآیند نفوذ لیتیوم مطالعه شد. نتایج محاسبات ساختار الکترونی نشان می دهد که ایجاد نقص ها منجر به ظهور ترازهای نقص در نزدیکی سطح فرمی شده و در نتیجه رفتار الکترونی سیستم را تا حدی به سمت رسانایی بیشتر سوق می دهد. علاوه بر این، مکانیسم مهاجرت یون لیتیوم با استفاده از روش نوار الاستیک جهشی بررسی شد و سه مسیر مهاجرت با سدهای فعال سازی متفاوت شناسایی شد. مقادیر سد مهاجرت برای این مسیرها به ترتیب برابر با 0.886 ، 1.09 و 1.20 الکترون ولت به دست آمد. تحلیل ساختاری حالت های گذار نشان می دهد که مقدار سد مهاجرت عمدتاً توسط محیط هماهنگی موضعی پیوندهای Li-O کنترل می شود؛ در حالی که برهم کنش های Li-Ti نقش ثانویه ای در تنظیم هندسه کانال نفوذ دارند. این نتایج درک دقیق تری از مکانیسم نفوذ یون لیتیوم در Li_2TiO_3 فراهم می کند و نشان می دهد که ویژگی های انتقال یونی در این ماده به شدت به ساختار موضعی شبکه بلوری وابسته است.

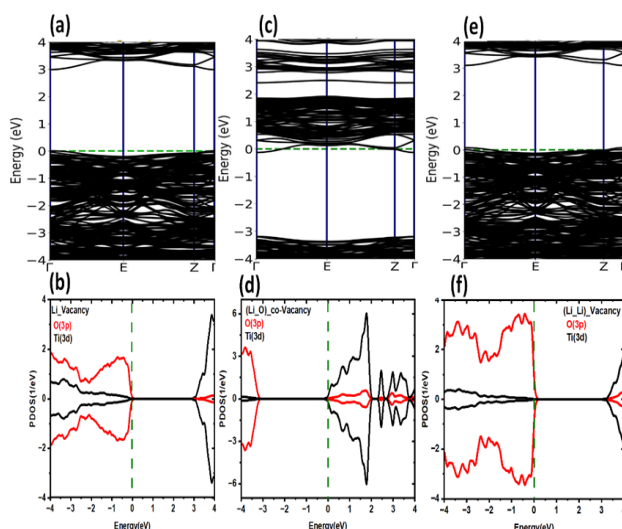
روش محاسباتی

در این پژوهش، محاسبات نظری بر پایه نظریه تابعی چگالی (DFT) با استفاده از نرم افزار SIESTA انجام شد. این نرم افزار از مجموعه پایه اوربیتال های اتمی محلی و شبه پتانسیل های نرم برای توصیف برهم کنش الکترون-یون استفاده می کند. برای توصیف برهم کنش تبادل-همبستگی از تقریب GGA در قالب تابعی Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) همچنین شبه پتانسیل های Troullier-Martins برای توصیف برهم کنش بین الکترون های ظرفیت و هسته به کار گرفته شدند. به منظور بررسی ویژگی های ساختاری و الکترونی ترکیب Li_2TiO_3 ساختار مونوکلینیک با گروه فضایی C_2/m در نظر گرفته شد. به منظور کاهش برهم کنش های مرزی و بررسی دقیق تر نقص های ساختاری، از سوپرسل $1 \times 2 \times 2$ استفاده گردید. نمونه برداری از ناحیه بریلوئن با استفاده از شبکه Monkhorst-Pack و با مش $1 \times 2 \times 2$ انجام شد که برای سوپرسل انتخاب شده دقت مناسبی فراهم می کند. بهینه سازی

است که ایجاد جای خالی، محیط الکترونی اکسیژن‌های مجاور را دچار آشفته‌گی می‌کند. این بازآرایی الکترونی ناشی از نقص، سبب افزایش رسانندگی الکترونی سیستم در شرایط نالاستوکومتری می‌شود. برای مدل‌سازی نفوذ لیتیوم از نوع نفوذ لیتیوم متأثر از جای خالی، یک جای خالی لیتیوم (VLi) در سوپرسل Li_2TiO_3 ایجاد شد تا یک پیکربندی معیوب مناسب برای تحلیل مسیرهای مهاجرت فراهم گردد. سپس مهاجرت یک یون لیتیوم مجاور به درون محل جای خالی با استفاده از روش CI NEB (Climbing Image Nudged Elastic Band) (Minimum Energy Path) تعیین شده و سد فعال‌سازی متناظر برای مهاجرت محاسبه گردد.

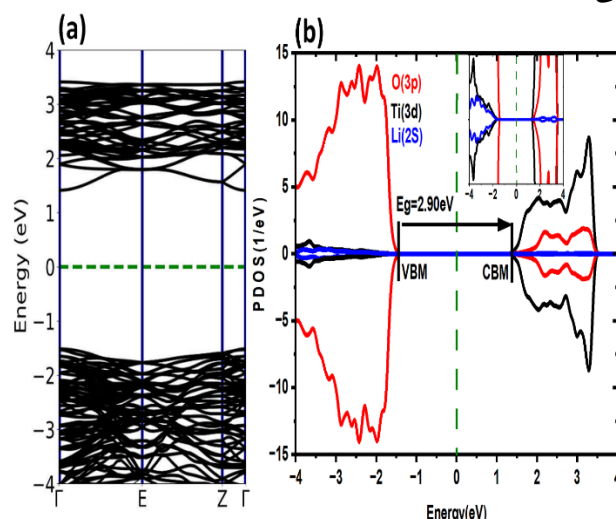


شکل ۲. (a) نمای جانبی از ساختار Li_2TiO_3 و آرایش اتم‌های لیتیوم درون لایه مستطیلی سبز رنگ. (b) نمای بالا از آرایش اتم‌های لیتیوم در لایه دوم. (c) مسیرهای ممکن برای مهاجرت یون لیتیوم.



شکل ۳. (a, b) ساختار نواری الکترونی و چگالی جزئی حالت‌ها (PDOS) مربوط به اوربیتال‌های O-2p, Ti-3d و Li-2s در ساختار Li_2TiO_3 حاوی جای خالی لیتیوم. (c, d) ساختار نواری الکترونی و

Ti-3d پایین‌ترین بخش نوار رسانش را تشکیل می‌دهند و در نتیجه یک گاف انتقال بار از $\text{O-2p} \rightarrow \text{Ti-3d}$ ایجاد می‌شود. تحلیل‌های ما همچنین نشان می‌دهد که چارچوب Ti-O دارای هیبریداسیون کووالانسی قابل توجهی است، موضوعی که از هم‌پوشانی بین حالت‌های Ti-3d و O-2p در نمودار چگالی حالت‌ها قابل مشاهده است. در مقابل، اتم‌های لیتیوم سهم الکترونی بسیار ناچیزی در نزدیکی لبه‌های نوار دارند و عمدتاً از طریق پیوندهای یونی با شبکه اطراف برهم‌کنش می‌کنند.



شکل ۴. (a) ساختار باند پیکربندی حالت اولیه (b) چگالی جزئی حالت‌ها برای Li_2TiO_3 .

برای بررسی مهاجرت یون لیتیوم در Li_2TiO_3 تحت شرایط وجود نقص، جای خالی لیتیوم در سوپرسل ایجاد شد تا امکان نفوذ لیتیوم در حضور جای خالی فراهم گردد. سپس مسیرهای مهاجرت بین سایت‌های لیتیوم غیروابسته از نظر تقارن (symmetry distinct) مطالعه شد. برای این منظور، از روش NEB (Nudged Elastic Band) جهت تعیین مسیر گذار و محاسبه سد انرژی مهاجرت استفاده شد. در ساختار معیوب، اتم لیتیوم موجود در سایت ۱ به‌عنوان حالت اولیه انتخاب شد و سایت‌های ۲ تا ۶ که از نظر بلورشناسی نامعادله و غیرهم‌ارز بودند، به‌عنوان حالت نهایی برای پرش یون لیتیوم در حضور جای خالی در نظر گرفته شدند (شکل ۲). همان‌گونه که در شکل ۳(a) نشان داده شده است، وارد کردن یک جای خالی لیتیوم موجب تغییر ساختار الکترونی شده و به ظهور ترازهای ناشی از نقص در نزدیکی سطح فرمی می‌انجامد. تحلیل چگالی جزئی حالت‌ها (PDOS) در شکل ۳(b) نشان می‌دهد که این ترازهای جدید عمدتاً از اوربیتال‌های O-2p منشأ می‌گیرند که این موضوع بیانگر آن

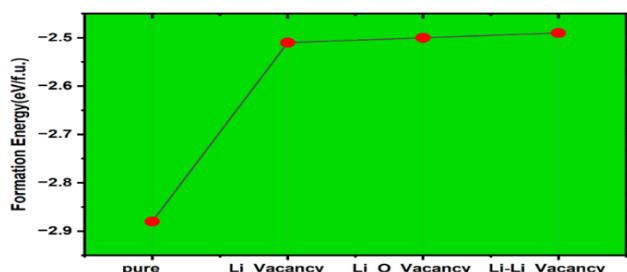
PDOS برای ساختار همزمان نقص (Li₂O) در (e, f) Li₂TiO₃ ساختار نواری الکترونی و PDOS برای ساختار Li₂TiO₃ با دو جای خالی لیتیوم (V_{2Li}).

در سوپرسل استفاده شده، حذف یک اتم لیتیوم معادل با غلظت تقریبی یک درصد جای خالی نسبت به کل سایت های اتمی است. برای کمی سازی هزینه انرژی ایجاد این نقص، انرژی تشکیل (E_f) جای خالی لیتیوم محاسبه شد. ترکیب این مقدار با سدهای مهاجرت محاسبه شده امکان ارائه توصیفی جامع از نفوذ لیتیوم توسط جای خالی را فراهم می کند. انرژی تشکیل جای خالی لیتیوم (E_f) بر اساس رابطه زیر محاسبه شد [۴۹، ۵۰]:

$$E_f = E_{\text{defect}} - E_{\text{perfect}} + \sum n_i \mu_i$$

در این فرمول بندی، E_{defect} بیانگر انرژی کل سوپرسل کاملاً بهینه شده حاوی یک نقص منفرد (مانند V_{Li} یا V_O است). در مقابل، E_{perfect} به انرژی کل سوپرسل ایده آل و کاملاً بهینه شده بدون حضور نقص اشاره دارد. در این رابطه، تعداد اتم های گونه i است که به سیستم افزوده شده اند (با علامت مثبت) یا از آن حذف شده اند (با علامت منفی) و μ_i نیز پتانسیل شیمیایی متناظر با آن گونه اتمی است که بر اساس شرایط ترمودینامیکی مرزی انتخاب شده تعیین می شود. تمام فازهای مرجع با استفاده از پارامترهای محاسباتی یکسان محاسبه شدند تا سازگاری ترمودینامیکی داخلی در تمامی محاسبات تضمین شود. بر اساس این حالت های مرجع، انرژی های تشکیل محاسبه شده برای جای خالی منفرد لیتیوم، دی جای خالی لیتیوم که متناظر با غلظت تقریبی دو درصد جای خالی نسبت به زیر شبکه لیتیوم است و همچنین کمپلکس هم زمان جای خالی لیتیوم - اکسیژن نشان می دهد که این پیکربندی های نقص، تحت شرایط پتانسیل های شیمیایی در نظر گرفته شده از نظر ترمودینامیکی قابل دسترس هستند. همان گونه که در شکل ۴ نشان داده شده است، وارد کردن جای خالی های لیتیوم تنها تغییرات جزئی در میانگین انرژی کل به ازای هر اتم نسبت به سوپرسل ایده آل ایجاد می کند. این موضوع نشان می دهد که پیکربندی های معیوب موجب ناپایداری انرژی قابل توجهی در مقیاس کل شبکه بلوری نمی شوند. با این حال، پایداری ترمودینامیکی هر نقص به طور دقیق تر از طریق انرژی تشکیل محاسبه شده آن ارزیابی می شود. این نتایج بیانگر آن است که Li₂TiO₃

می تواند غلظت نسبتاً کمی از نقص های ذاتی را بدون ایجاد ناپایداری انرژی قابل توجه در ساختار خود تحمل کند. سد مهاجرت محاسبه شده برابر با ۰/۸۸ الکترون ولت برای مسیر نفوذ شناسایی شده، نشان دهنده فرآیند پرش لیتیوم توسط جای خالی در ساختار لایه ای Li₂TiO₃ مونوکلینیک است. اگرچه مقدار این سد انرژی بیانگر تحرک ذاتی متوسط یون لیتیوم در این ساختار است؛ اما در عین حال وجود کانال های نفوذ قابل دسترس در حضور نقص ها را تأیید می کند. این یافته ها نشان می دهد که Li₂TiO₃ می تواند در شرایطی که نقص های ساختاری حضور دارند، ویژگی های انتقال لیتیوم مرتبط با محیط های باتری را از خود نشان دهد [۴۵-۴۷].



شکل ۴. انرژی های تشکیل (E_f (eV/atom) برای ساختار Li₂TiO₃ ایده آل، ساختار حاوی یک جای خالی لیتیوم، ساختار دارای نقص هم زمان لیتیوم-اکسیژن و ساختار شامل دو جای خالی لیتیوم.

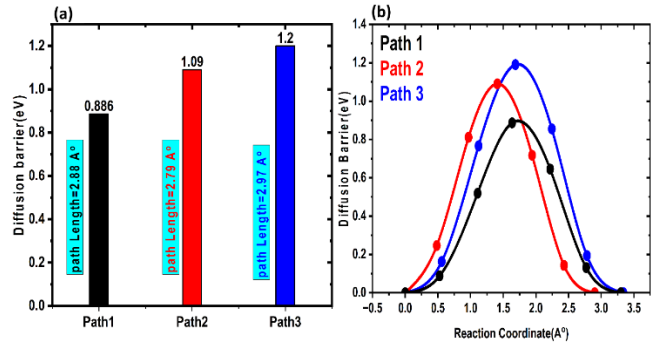
همان گونه که در شکل ۲ (c) نشان داده شده است، ساختار مونوکلینیک Li₂TiO₃ با گروه فضایی (C2/m) چندین مسیر مهاجرت توسط جای خالی برای یون لیتیوم فراهم می کند که از سایت مرجع لیتیوم (سایت ۱) به سمت پنج سایت همسایه بلورشناسی غیریکسان گسترش می یابند. همان طور که در شکل های ۲(a,b) مشاهده می شود، زیر شبکه لیتیوم در ساختار مونوکلینیک Li₂TiO₃ در قالب دو لایه متمایز حاوی لیتیوم سازمان دهی شده است. در مسیرهای مهاجرت بررسی شده، نفوذ لیتیوم عمدتاً درون همین لایه های حاوی لیتیوم محدود می شود و در نتیجه فرآیند نفوذ غالباً به صورت پرش های درون لایه ای (in plane) میانجی گری شده توسط جای خالی رخ می دهد. برای روشن تر شدن رفتار نفوذ درون لایه ای، تحلیل ساختاری شبکه بهینه شده Li₂TiO₃ (شکل ۲ (c)) سه مسیر مهاجرت نامعادل از نظر تقارن را که از سایت مرجع لیتیوم (سایت ۱) در همان لایه حاوی لیتیوم آغاز می شوند، مشخص می کند که به ترتیب با ۱→۲، ۱→۳ و ۱→۴ نشان داده شده اند. تحلیل ساختاری نشان می دهد که فاصله

Li-Li برای مسیرهای مهاجرت $1 \rightarrow 2$ و $1 \rightarrow 3$ یکسان و برابر با $2/97 \text{ \AA}$ است (شکل ۵ (a)) که بیانگر هم‌ارزی هندسی این دو رویداد پرش درون‌لایه‌ای است. در مقابل، فاصله Li-Li در مسیر $1 \rightarrow 4$ کوتاه‌تر بوده و مقدار محاسبه‌شده آن $2/79 \text{ \AA}$ است. این کاهش فاصله هندسی می‌تواند نشان‌دهنده یک کانال بالقوه مناسب‌تر برای پرش درون‌لایه‌ای باشد؛ هرچند این موضوع به محیط هماهنگی محلی نیز وابسته است. از سوی دیگر، مهاجرت بین‌لایه‌ای از سایت ۱ به سایت‌های $(1 \rightarrow 5)$ و $(1 \rightarrow 6)$ در لایه مجاور حاوی لیتیم، فاصله‌های Li-Li یکسانی برابر با $2/88 \text{ \AA}$ ایجاد می‌کند که نشان‌دهنده هم‌ارزی بلورشناسی این دو مسیر مهاجرت بین‌لایه‌ای است. فاصله‌های محاسبه‌شده Li-Li امکان طبقه‌بندی مسیرهای نفوذ را در سه سناریوی نماینده فراهم می‌کند: (۱) مسیر بین‌لایه‌ای با فاصله $2/88 \text{ \AA}$ ؛ (۲) مسیر درون‌لایه‌ای هم‌ارز از نظر تقارن با فاصله $2/97 \text{ \AA}$ انگستروم و (۳) مسیر درون‌لایه‌ای کوتاه‌تر با فاصله $2/79 \text{ \AA}$. این دسته‌بندی هندسی چارچوبی ساختاری برای ارزیابی سدهای مهاجرت و بررسی ناهمسانگردی نفوذ در شبکه لایه‌ای Li_2TiO_3 فراهم می‌کند. لازم به ذکر است که فاصله‌های گزارش‌شده به فاصله‌های هندسی Li-Li میان سایت‌های مجاور اشاره دارند و لزوماً بیانگر مسیر واقعی کمینه انرژی که از طریق شبیه‌سازی‌های NEB به دست می‌آید، نیستند. تنها فاصله هندسی Li-Li تعیین‌کننده کامل سینتیک نفوذ لیتیم نیست؛ بنابراین برای ارزیابی دقیق رفتار مهاجرت، محاسبه انرژی فعال‌سازی با استفاده از روش NEB ضروری است. مهاجرت یون لیتیم علاوه بر فاصله هندسی میان سایت‌های مجاور، به محیط اتمی و الکترونی محلی در طول مسیر نفوذ نیز وابسته است؛ عواملی مانند تغییرات در هماهنگی اتمی، برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی و اثرات ریلکسیشن شبکه در تعیین سد مهاجرت نقش مهمی ایفا می‌کنند. در شکل ۵(a) سدهای فعال‌سازی محاسبه‌شده (Ea) برای سه مسیر نماینده ارائه شده‌اند؛ در حالی که شکل ۵(b) پروفیل‌های انرژی حاصل از محاسبات NEB را در امتداد مختصات واکنش نشان می‌دهد. سدهای فعال‌سازی به‌ترتیب $0/886 \text{ eV}$ برای مسیر بین‌لایه‌ای ۱ (سناریو ۱)، $1/09 \text{ eV}$ برای مسیر درون‌لایه‌ای هم‌ارز از نظر تقارن ۲ (سناریو ۲) و $1/20 \text{ eV}$ برای مسیر درون‌لایه‌ای کوتاه‌تر ۳ (سناریو ۳) به دست آمدند. با توجه به وابستگی نمایی ضریب نفوذ به انرژی فعال‌سازی در چارچوب نظریه حالت گذار، افزایش حدود $3/1$

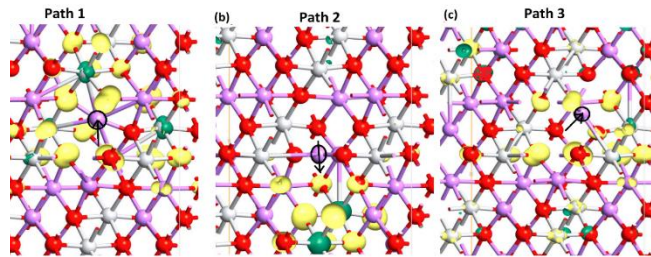
$0/886 \text{ eV}$ از مسیر ۱ به مسیر ۳ به کاهش قابل توجه تحرک لیتیم منجر می‌شود و رفتار نفوذ ناهمسانگرد ناشی از ساختار بلوری لایه‌ای را تقویت می‌کند. در واقع، این افزایش $0/31 \text{ eV}$ در انرژی فعال‌سازی می‌تواند در دمای اتاق به کاهش چند مرتبه بزرگی در ضریب نفوذ منجر شود. برای درک منشأ این ناهمسانگردی نفوذ، لازم است محیط هماهنگی محلی یون لیتیم در حال مهاجرت در امتداد هر مسیر بررسی شود. تغییرات در هندسه پیوندی محلی، برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی و ریلکسیشن شبکه به شکل‌گیری سلسله‌مراتب سدهای فعال‌سازی محاسبه‌شده منجر می‌شوند. همان‌گونه که در نقشه اختلاف چگالی بار (شکل ۶) مشاهده می‌شود، در حالت گذار انباشت قابل توجهی از الکترون‌ها در اطراف دو اتم اکسیژن مجاور یون لیتیم مهاجر رخ می‌دهد؛ در حالی که در نزدیکی اتم‌های Ti تنها قطبش ضعیفی مشاهده می‌شود. همچنین کاهش محسوس چگالی الکترونی در اطراف سایت لیتیم نشان‌دهنده ماهیت عمدتاً یونی لیتیم در حین مهاجرت است. محیط هماهنگی نسبتاً متقارن و از نظر الکترواستاتیکی پایدار در نقطه زین احتمالاً عامل اصلی سد فعال‌سازی کمتر در این مسیر است. برهم‌کنش هم‌زمان یون لیتیم با اکسیژن‌های با الکترون‌گاتیویته بالا و مراکز تیتانیوم نسبتاً الکتروپوزیتیو می‌تواند دافعه الکترواستاتیکی را تعدیل کرده و حالت گذار را پایدار سازد، عاملی که در نهایت به سد فعال‌سازی نسبتاً پایین مسیر ۱ ($0/886 \text{ eV}$) منجر می‌شود. به طور کلی، سد مهاجرت حاصل برهم‌کنش میان هندسه پیوندی محلی، پایداری الکترواستاتیکی و تغییر شکل‌های وابسته به مسیر در شبکه بلوری در حالت گذار است و نشان می‌دهد که تغییرات ساختاری و برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی مستقیماً مقدار انرژی فعال‌سازی را کنترل می‌کنند. در حالت گذار، طول پیوند محاسبه‌شده Li-O به $1/75 \text{ \AA}$ کاهش می‌یابد؛ در حالی که فاصله Li-Ti حدود $2/55 \text{ \AA}$ است که بیانگر بازآرایی ساختاری محلی یون لیتیم در حال مهاجرت است (شکل ۷(a)). در میان مسیرهای بررسی‌شده، همبستگی روشنی میان افزایش طول پیوند Li-O در حالت گذار و کاهش سد فعال‌سازی مشاهده می‌شود که نشان می‌دهد تضعیف برهم‌کنش Li-O می‌تواند هزینه انرژی مهاجرت را کاهش دهد. این روند را می‌توان چنین تفسیر کرد که افزایش فاصله Li-O موجب کاهش دافعه الکترواستاتیکی کوتاه‌برد و کاهش تنش موضعی شبکه در نقطه زین می‌شود و در نتیجه

بسیار کوتاه باشد، دافعه بار مثبت-مثبت افزایش یافته و در نتیجه سد مهاجرت بزرگ تر می شود. در مقابل، افزایش نسبی فاصله Li-Ti موجب بازتر شدن کانال مهاجرت و کاهش سد انرژی می گردد. با این حال، انرژی مهاجرت نسبت به فاصله های Li-Ti حساسیت کمتری نشان می دهد، زیرا اثر آن ها عمدتاً هندسی و فضایی است، در حالی که برهم کنش های Li-O سهم اصلی الکترواستاتیکی در سد انرژی را کنترل می کنند. داده های ارائه شده در شکل ۷ (a) نشان می دهد که طول پیوند Li-Ti نقش ثانویه و غیرمستقیمی در تعدیل سد مهاجرت در سه پیکربندی حالت گذار دارد. در مقابل، تغییرات طول پیوند Li-O تأثیر غالبی نشان می دهند؛ به گونه ای که با کاهش فاصله Li-O از ۱/۷۰ به ۱/۵۶ Å در مسیرهای ۲ و ۳، دافعه الکترواستاتیکی موضعی و تنش شبکه در حالت گذار افزایش یافته و به سدهای مهاجرت بزرگ تر به ترتیب برابر با ۱/۰۹ eV و ۱/۲۰ eV منجر می شود. هرچند فاصله های Li-Ti به طور هم زمان افزایش می یابند (۲/۶۵ و ۲/۷۶ انگستروم) که به طور اسمی موجب گسترش کانال مهاجرت می شود؛ اما این اثر برای جبران ناپایداری ناشی از هماهنگی فشرده تر Li-O کافی نیست. بنابراین سلسله مراتب سدهای مهاجرت میان سه مسیر عمدتاً توسط محیط موضعی Li-O کنترل می شود؛ در حالی که برهم کنش های Li-Ti نقش ثانویه ای در تنظیم هندسه کانال دارند. برای دستیابی به تحلیلی جامع تر از مسیرهای مهاجرت یون لیتیوم، انرژی های مربوط به حالت اولیه پایدار (IS) و حالت گذار ناپایدار (TS) به صورت مقایسه ای بررسی شده اند. داده های محاسبه شده در شکل ۷ (b) نشان می دهد که برای مسیر ۱، انرژی های تشکیل حالت اولیه و حالت گذار به ترتیب برابر با $E_f(IS) = -2.518$ eV/atom و $E_f(TS) = -2.509$ eV/atom هستند. با محاسبه اختلاف انرژی میان این دو حالت ($\Delta E = E_f(TS) - E_f(IS)$) مقدار $\Delta E = 0.009$ eV/atom به دست می آید. با در نظر گرفتن کل سوپرسل شامل ۹۵ اتم، اختلاف انرژی کل برابر با ۰/۸۵۵ eV خواهد بود که با سد انرژی نفوذ محاسبه شده تطابق خوبی دارد. به طور مشابه، سدهای نفوذ لیتیوم به ازای هر اتم برای مسیرهای ۲ و ۳ به ترتیب برابر با ۰/۱۱ و ۰/۱۳ eV الکترون ولت به دست آمده اند. برای درک عمیق تر مکانیسم نفوذ لیتیوم، نقشه های اختلاف چگالی بار (CDD) در حالت گذار برای هر سه مسیر مهاجرت در شکل های ۶

پیکربندی حالت گذار پایدارتر می گردد. مطابق با تغییرات طول پیوند Li-O نشان داده شده در شکل ۷(a)، مسیر ۱ که متعادل ترین محیط هماهنگی را در حالت گذار دارد، با کمترین سد فعال سازی محاسبه شده همراه است.



شکل ۵. (a) پروفیل های انرژی نفوذ در امتداد مسیرهای مختلف مهاجرت یون لیتیوم. (b) سدهای انرژی مهاجرت متناظر با هر مسیر نفوذ.



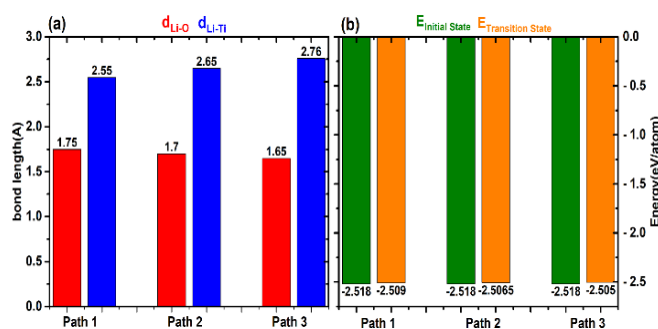
شکل ۶. نقشه های اختلاف چگالی الکترونی متناظر با مهاجرت یون لیتیوم در حالت های گذار (TS) برای سه مسیر نفوذ.

سد مهاجرت عمدتاً توسط هندسه هماهنگی موضعی کانال نفوذ که توسط شبکه بلوری اطراف تعریف می شود کنترل می گردد. در حالت گذار مسیر ۱، طول پیوند Li-O برابر با ۱/۷۵ Å و فاصله Li-Ti برابر با ۲/۵۵ Å است که نشان دهنده یک محیط موضعی با محدودیت متوسط بوده و با کمترین سد فعال سازی محاسبه شده همبستگی دارد. فاصله نسبتاً کوتاه Li-O در حالت گذار موجب افزایش برهم کنش های کوتاه بُرد و تنش موضعی شبکه شده و در نتیجه محصورشدگی ساختاری را تقویت کرده و سد فعال سازی را افزایش می دهد. در مقابل، افزایش اندک فاصله Li-O این محدودیت های موضعی را کاهش داده و هزینه انرژی مرتبط با مهاجرت را کمتر می کند. به طور هم زمان، اتم های تیتانیوم اطراف از طریق برهم کنش های الکترواستاتیکی به طور غیرمستقیم عرض کانال نفوذ را تنظیم می کنند و بدین ترتیب چشم انداز انرژی تجربه شده توسط یون لیتیوم مهاجر را شکل می دهند. هنگامی که فاصله Li-Ti

نقطه‌ای در ساختار مونوکلینیک Li_2TiO_3 با استفاده از محاسبات مبتنی بر نظریه تابعی چگالی بررسی شد. نتایج بهینه‌سازی ساختار و محاسبات ساختار نواری نشان داد که Li_2TiO_3 خالص دارای رفتار نیمه‌رسانا با گاف نواری مستقیم حدود 2.9 eV است که عمدتاً از برهم‌کنش اوربیتال‌های $\text{O}-2p$ در نوار ظرفیت و $\text{Ti}-3d$ در نوار رسانش ناشی می‌شود. همچنین بررسی چگالی حالت‌های جزئی نشان داد که پیوندهای $\text{Ti}-\text{O}$ تا حدی ماهیت کووالانسی دارند؛ در حالی که یون‌های لیتیوم عمدتاً رفتار یونی در شبکه از خود نشان می‌دهند. به منظور بررسی تأثیر نقص‌ها، چندین نقص نقطه‌ای شامل جای‌خالی منفرد لیتیوم (V_{Li})، دو جای‌خالی لیتیوم ($V_{2\text{Li}}$) و کمپلکس نقصی جای‌خالی لیتیوم-اکسیژن ($V_{\text{Li}}+V_{\text{O}}$) در ساختار ایجاد شد. نتایج محاسبات ساختار الکترونی نشان داد که حضور این نقص‌ها منجر به ایجاد ترازهای نقص در نزدیکی سطح فرمی شده و در برخی موارد موجب افزایش رسانایی الکترونی سیستم می‌شود. انرژی‌های تشکیل نقص نیز نشان داد که این ساختارهای معیوب از نظر ترمودینامیکی می‌توانند در شرایط مناسب تشکیل شوند. برای مطالعه مکانیسم نفوذ یون لیتیوم، مسیرهای مختلف مهاجرت با استفاده از روش NEB/CI-NEB بررسی شدند. نتایج نشان داد که سه مسیر مهاجرت با سدهای فعال‌سازی متفاوت وجود دارد که مقادیر آن‌ها به ترتیب برابر با 0.886 ، 0.9 و 1.2 الکترون‌ولت به دست آمد. تحلیل ساختارهای حالت گذار و بررسی تغییرات طول پیوندها نشان داد که سد مهاجرت عمدتاً تحت تأثیر محیط هماهنگی موضعی پیوندهای $\text{Li}-\text{O}$ قرار دارد؛ در حالی که فاصله‌های $\text{Li}-\text{Ti}$ نقش ثانویه‌ای در تنظیم هندسه کانال نفوذ ایفا می‌کنند. همچنین بررسی نقشه‌های اختلاف چگالی بار نشان داد که توزیع بار در اطراف اتم‌های اکسیژن نقش مهمی در پایداری حالت گذار و مقدار سد انرژی دارد. به طور کلی، نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که هندسه موضعی شبکه بلوری و برهم‌کنش‌های $\text{Li}-\text{O}$ عامل تعیین‌کننده در فرآیند مهاجرت یون لیتیوم در Li_2TiO_3 هستند. این یافته‌ها درک عمیق‌تری از مکانیسم نفوذ لیتیوم در این ماده فراهم می‌کند و می‌تواند مبنایی برای مطالعات آینده در زمینه مهندسی نقص و بهینه‌سازی ویژگی‌های انتقال یونی در مواد مبتنی بر لیتیوم فراهم سازد.

فاصله خطوط single و Before and After صفر باشد.

(a-c) ارائه شده‌اند. در اطراف یون لیتیوم هیچ تجمع باری مشاهده نمی‌شود که نشان‌دهنده ماهیت کاملاً یونی آن در سیستم است. نواحی تجمع و کاهش چگالی بار به ترتیب با رنگ‌های زرد و سبز نمایش داده شده‌اند. در مسیر نفوذ ۱ که در شکل ۶ (a) نشان داده شده است و در آن مهاجرت لیتیوم عمود بر صفحه نفوذ رخ می‌دهد، اختلاف چگالی بار در اطراف اتم‌های اکسیژن نسبتاً زیاد و دارای الگوی متقارن است. این تقارن نشان‌دهنده محیط الکترواستاتیکی یکنواخت‌تر و میزان کمتر تغییر شکل شبکه بوده و به برهم‌کنش‌های متعادل‌تر $\text{Li}-\text{O}$ منجر می‌شود؛ در نتیجه سد مهاجرت نسبتاً کمتری ($E_a = 0.886 \text{ eV}$) در مقایسه با سایر مسیرهای نفوذ به دست می‌آید. در مقابل، در مسیرهای ۲ و ۳ که مهاجرت لیتیوم درون صفحه نفوذ رخ می‌دهد، توزیع اختلاف چگالی بار به صورت ناهمسانگرد ظاهر می‌شود (شکل‌های ۶ (b, c)). در این حالت، تجمع بار در اطراف برخی اتم‌های اکسیژن که گلوگاه نفوذ را تشکیل می‌دهند، متمرکز می‌شود و برهم‌کنش‌های قوی‌تری با یون لیتیوم مهاجر ایجاد می‌کند. در نتیجه، محصورشدگی الکترواستاتیکی قوی‌تر لیتیوم مقاومت شبکه اطراف در برابر مهاجرت را افزایش می‌دهد. در نهایت، پیوندهای $\text{Ti}-\text{O}$ تا حدی ماهیت کووالانسی نشان می‌دهند، به همین دلیل چگالی بار در اطراف اتم‌های Ti نسبت به اکسیژن‌ها کمتر برجسته است. همچنین اگرچه ساختار خالص رفتار نیمه‌رسانا با گاف نواری حدود 2.9 eV نشان می‌دهد؛ اما ایجاد جای‌خالی لیتیوم موجب ظهور حالت‌های فلزی در سیستم می‌شود.



شکل ۷. (a) طول پیوندهای $\text{Li}-\text{Ti}$ و $\text{Li}-\text{O}$ با اتم‌های اکسیژن و تیتانیوم اطراف در امتداد سه مسیر مختلف مهاجرت یون لیتیوم در حالت گذار (b) انرژی پیکربندی‌ها در حالت‌های اولیه (IS) و انرژی‌های متناظر حالت گذار (TS) برای سه مسیر نفوذ.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، مهاجرت یون لیتیوم و نقش نقص‌های

منابع

References

- [1] Zhuo, Z., Dai, K., Wu, J., Zhang, L., Tamura, N., Chuang, Y. D., Feng, J., et al. (2021). Distinct oxygen redox activities in Li_2MO_3 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Ru}, \text{Ir}$). *ACS Energy Letters*, 6(10), 3417–3424.
- [2] Huang, Q., Liu, J., Chen, X., Zhang, P., Lu, L., Ren, D., Ouyang, M., & Liu, X. (2025). Recent progress and challenges of Li rich Mn based cathode materials for solid state lithium ion batteries. *Advanced Materials*, 37(5), 2410006.
- [3] Su, Z., Guo, Z., Xie, H., Qu, M., Wang, H., & Peng, G. (2025). The mechanism of the impact of Li_2MnO_3 with dual edged sword functionality on the cyclic performance of lithium rich manganese based cathode materials. *Journal of Energy Storage*, 106, 114808.
- [4] Lee, S. Y., & Park, Y. J. (2019). Lithia/(Ir, Li_2IrO_3) nanocomposites for new cathode materials based on pure anionic redox reaction. *Scientific Reports*, 9(1), 13180.
- [5] Li, B., Assat, G., Pearce, P. E., Nikitina, V. A., Iadecola, A., Delacourt, C., & Tarascon, J. M. (2020). Exploring the kinetic limitations causing unusual low voltage Li reinsertion in either layered or tridimensional Li_2IrO_3 cathode materials. *Chemistry of Materials*, 32(5), 2133–2147.
- [6] Zhang, Z., Li, Y., Shen, X., Yang, L., Zhang, C., Liu, Y., Wang, B., et al. (2025). Breaking the vicious spiral to suppress oxygen loss in Li rich oxide cathode materials. *Advanced Materials*, 2505724.
- [7] Nedyalkov, M., Vassileva, E., Tzvetkov, P., Zhecheva, E., Spassov, T., & Stoyanova, R. (2025). Structural transformation and nanoscale pulverization driven by oxygen redox: Implications for Li_2RuO_3 stability in lithium ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*.
- [8] Peng, T., Zhao, Y., Liu, Q., Yang, Q., He, W., Mu, D., Li, L., Chen, R., & Wu, F. (2025). Surface and interfacial modulation of lithium rich manganese layered oxide cathode materials: Progress and challenges. *Small*, 21(17), 2412236.
- [9] Bassey, E. N., Lawrence, E. A., Korjus, O., Suard, E., Van der Ven, A., & Clément, R. J. (2025). Structural complexity in a highly reversible “anion redox” cathode. *Journal of Materials Chemistry A*.
- [10] Lee, S. Y., & Park, Y. J. (2019). Lithia/(Ir, Li_2IrO_3) nanocomposites for new cathode materials based on pure anionic redox reaction. *Scientific Reports*, 9(1), 13180.
- [11] Moradi, Z., Lanjan, A., & Srinivasan, S. (2020). Enhancement of electrochemical properties of lithium rich Li_2RuO_3 cathode material. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(11), 110537.
- [12] Zheng, F., Zheng, S., Zhang, P., Zhang, X., Wu, S., Yang, Y., & Zhu, Z. (2019). Impact of structural transformation on electrochemical performances of Li rich cathode materials: The case of Li_2RuO_3 . *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(22), 13491–13499.
- [13] Zhang, H., Wu, D., Ning, F., Guo, Y., Dai, J., Sun, Z., Liu, X., Lu, S., & Yi, J. (2025). First principles insights into the role of coordination polyhedron size on Mn ion migration within Li_2xMnO_3 layered cathode material. *Batteries & Supercaps*, 2500044.
- [14] Zhang, P. (2024). Electronic origin of structural degradation in Li rich transition metal oxides: The case of Li_2MnO_3 and Li_2RuO_3 . *Journal of Semiconductors*, 45(4), 042801.
- [15] Kuganathan, N., Kordatos, A., & Chroneos, A. (2019). Defect chemistry and Li ion diffusion in Li_2RuO_3 . *Scientific Reports*, 9(1), 550.
- [16] Kuganathan, N., Sgourou, E. N., Panayiotatos, Y., & Chroneos, A. (2019). Defect process, dopant behaviour and Li ion mobility in the Li_2MnO_3 cathode material. *Energies*, 12(7), 1329.
- [17] Hoang, K. (2015). Defect physics, delithiation mechanism, and electronic and ionic conduction in layered lithium manganese oxide cathode materials. *Physical Review Applied*, 3(2), 024013.
- [18] Xiao, L., Xiao, J., Yu, X., Yan, P., Zheng, J., Engelhard, M., Bhattacharya, P., Wang, C., Yang, X. Q., & Zhang, J. G. (2015). Effects of structural defects on the electrochemical activation of Li_2MnO_3 . *Nano Energy*, 16, 143–151.
- [19] Sun, Y., Guo, M., Shu, S., Ding, D., Wang, C., Zhang, Y., & Yan, J. (2022). Preparation of Li_2MnO_3 nanowires with structural defects as high rate and high capacity cathodes for lithium ion batteries. *Applied Surface Science*, 585, 152605.
- [20] Sun, Y., Zan, L., & Zhang, Y. (2019). Enhanced electrochemical performances of Li_2MnO_3 cathode materials via adjusting oxygen vacancies content for lithium ion batteries. *Applied Surface Science*, 483, 270–277.
- [21] Wang, Z. Q., Wu, M. S., Xu, B., & Ouyang, C. Y. (2016). Improving the electrical conductivity and structural stability of the Li_2MnO_3 cathode via P doping. *Journal of Alloys and Compounds*, 658, 818–823.
- [22] Mphahlele, M. G., Masedi, M. C., Malatji, K. T., Ngoepe, P. E., & Ledwaba, R. S. (2023). The effect of Ni-doping on the stability of Li_2MnO_3 cathode material: A DFT study. In *MATEC Web of Conferences* (Vol. 388, p. 07005). EDP Sciences.
- [23] Moradi, Z., Heydarinasab, A., & Pajoum Shariati, F. (2021). First-principle study of doping effects (Ti, Cu, and Zn) on electrochemical

- performance of Li_2MnO_3 cathode materials for lithium-ion batteries. *International Journal of Quantum Chemistry*, 121(4), e26458.
- [24] Liu, Q., Zhang, L., Liu, Y., Zheng, X., Liu, X., Zhong, Z., Wei, L., Zhao, Q., Yao, T., & Yang, P. (2025). Preparation, adsorption and structure of Ce doped layered manganese ion-sieve based on Li_2MnO_3 spatial structure. *Environmental Research*, 273, 121241.
- [25] Thajitr, W., Busayaporn, W., & Sukkabot, W. (2024). Effects of different Ti concentrations doping on Li_2MnO_3 cathode material for lithium-ion batteries via density functional theory. *Physica Scripta*, 99(7), 075973.
- [26] Mphahlele, M., Masedi, M., Malatji, K., Ngoepe, P., & Ledwaba, R. (2024). The role of Ru doping on the electronic, mechanical and vibrational properties of Li_2MnO_3 cathode material. In *MATEC Web of Conferences* (Vol. 406, p. 06015). EDP Sciences.
- [27] Yu, Z., Hao, J., Li, W., & Liu, H. (2019). Enhanced electrochemical performances of cobalt-doped Li_2MoO_3 cathode materials. *Materials*, 12(6), 843.
- [28] Yun, S., Muhammad, S., Choi, J., Lee, W., Yu, J., Lee, H., Lee, Y., & Yoon, W.-S. (2022). Unraveling reversible redox chemistry and structural stability in Sn-doped Li-rich layered oxide cathodes. *ACS Energy Letters*, 7(11), 3989–3996.
- [29] Voronina, N., Sun, Y.-K., & Myung, S.-T. (2020). Co-free layered cathode materials for high energy density lithium-ion batteries. *ACS Energy Letters*, 5(6), 1814–1824.
- [30] Kobayashi, H., Uebou, Y., Tabuchi, M., Kageyama, H., Yamamoto, Y., Matsuoka, M., & Tamaki, J. (2003). Structure, physical properties, and charge-discharge characteristics of Fe-doped Li_2IrO_3 . *Journal of the Electrochemical Society*, 150(11), A1408.
- [31] Huang, Y., Wu, K., Hao, R., Miao, W., Cai, Y., Wang, P., Cheng, J., et al. (2021). Iridium doping boosting the electrochemical performance of lithium-rich cathodes for Li-ion batteries. *ACS Applied Energy Materials*, 4(3), 2489–2495.
- [33] Wang, Y., Wang, H., Huang, Y., Li, Y., Li, Z., Makepeace, J. W., Liu, Q., Zhang, F., Allan, P. K., & Lu, Z. (2024). Mitigating strain accumulation in Li_2RuO_3 via fluorine doping. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 15(20), 5359–5365.
- [34] Wang, J., Zhao, Y., Zhang, X., Wu, H., Hu, S., Wei, K., Cui, Y., Su, W., & Cui, Y. (2019). Trace molybdenum doped Li_2RuO_3 as a cathode material with enhanced performance for lithium ion batteries. *Sustainable Energy & Fuels*, 3(10), 2697–2704.
- [35] Moradi, Z., Lanjan, A., & Srinivasan, S. (2021). Multiscale investigation into the co-doping strategy on the electrochemical properties of Li_2RuO_3 cathodes for Li-ion batteries. *ChemElectroChem*, 8(1), 112–124.
- [36] Li, F., Zhang, X., Lin, J., Ma, J., Zhang, S., & Yang, G. (2019). Unveiling the role of oxygen vacancy in Li_2MnO_3 upon delithiation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(38), 23403–23409.
- [37] Gao, Y., Ma, J., Wang, Z., Lu, G., & Chen, L. (2017). Vacancy-induced MnO_6 distortion and its impacts on structural transition of Li_2MnO_3 . *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(10), 7025–7031.
- [38] Lim, J.-M., Kim, D., Lim, Y.-G., Park, M.-S., Kim, Y.-J., Cho, M., & Cho, K. (2016). Mechanism of oxygen vacancy on impeded phase transformation and electrochemical activation in inactive Li_2MnO_3 . *ChemElectroChem*, 3(6), 943–949.
- [39] Pan, Y. (2019). Vacancy-enhanced cycle life and electrochemical performance of lithium-rich layered oxide Li_2RuO_3 . *Ceramics International*, 45(15), 18315–18319.
- [40] Kuganathan, N., Kordatos, A., & Chreneos, A. (2019). Defect chemistry and Li-ion diffusion in Li_2RuO_3 . *Scientific Reports*, 9(1), 550.
- [41] Islam, M. M., & Bredow, T. (2016). Lithium diffusion pathways in β Li_2TiO_3 : A theoretical study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(13), 7061–7066.
- [42] Kuganathan, N., Kordatos, A., Fitzpatrick, M. E., Vovk, R. V., & Chreneos, A. (2018). Defect process and lithium diffusion in Li_2TiO_3 . *Solid State Ionics*, 327, 93–98.
- [43] Li, K., Yang, W., Wang, W.-H., & Li, Y.-T. (2018). First-principles study of tritium diffusion in Li_2TiO_3 crystal with lithium vacancy. *Materials*, 11(12), 2383.
- [44] Guo, H., Shi, Y., Wang, H., Chen, R., Ye, D., Shi, Q., Qi, J., Liao, Z., & Lu, T. (2022). Characterization of cation disorder and oxygen vacancies in Li rich Li_2TiO_3 . *Journal of the American Ceramic Society*, 105(10), 6407–6416.
- [45] Goswami, K. N., & Murphy, S. T. (2020). Influence of lithium vacancy defects on tritium diffusion in β Li_2TiO_3 . *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(23), 12286–12294.
- [46] Shi, Y., Qi, J., Han, Y., & Lu, T. (2018). Anisotropic diffusion of a charged tritium interstitial in Li_2TiO_3 from first principles calculations. *Physical Review Applied*, 10(2), 024021.
- [47] Kang, Y., Xie, Y., Su, F., Dai, K., Shui, M., & Shu, J. (2022). α Li_2TiO_3 : A new ultrastable anode material for lithium ion batteries. *Dalton Transactions*, 51(47), 18277–18283.
- [48] Zhang, Y., Huang, J., Saito, N., Yang, X., Zhang, Z., Yang, L., & Hirano, S. (2022). Layered perovskite lithium yttrium titanate as a low potential and ultrahigh rate anode for lithium ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 12(31), 2200922.
- [49] Li, W.-F., Fang, C., & van Huis, M. A. (2016). Strong spin orbit splitting and magnetism of point

- defect states in monolayer WS_2 . *Physical Review B*, 94(19), 195425.
- [50] Absor, M. A. U., Santos, I., Harsojo, Abraha, K., Ishii, F., & Saito, M. (2017). Defect induced large spin orbit splitting in monolayer PtSe_2 . *Physical Review B*, 96(11), 115128.
- [51] Xiang, X., Chen, F., Yang, W., Yang, J., Ma, X., Chen, D., Su, K., Shen, Q., & Zhang, L. (2020). Dual regulation of Li^+ migration in $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{M}_{0.6}\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Sb}, \text{Ta}, \text{Nb}$) by bottleneck size and bond length of $\text{M}-\text{O}$. *Journal of the American Ceramic Society*, 103(4), 2483–2490.
- [52] Zhang, Y., Chen, F., Li, J., Zhang, L., Gu, J., Zhang, D., Saito, K., Guo, Q., Luo, P., & Dong, S. (2018). Regulation mechanism of bottleneck size on Li^+ migration activation energy in garnet type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Electrochimica Acta*, 261, 137–142.
- [53] Seymour, I. D., Wales, D. J., & Grey, C. P. (2016). Preventing structural rearrangements on battery cycling: A first principles investigation of the effect of dopants on migration barriers in layered $\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_2$. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(35), 19521–19530.