通过电子漫散射揭示富锂无序岩盐中的化学与位移相关无序

Sam Y. Thompson[a]，Kristoffer A. H. Støckler[a]，Nikolaos Zacharakis[a]，Rebekka Klemm[a]，Ella M. Schmidt[b]，Sandro Wieser[c]，Nico Unglert[c]，Jørgen Skibsted[a]，Espen D. Bøjesen[a]，Georg K. H. Madsen[c]，Bo B. Iversen[a,]*，Dorthe B. Ravnsbæk[a,]*

[a]可持续能源材料中心，化学系，奥胡斯大学，Langelandsgade 140，Aarhus C，DK-8000，丹麦 [b]地球科学学院，MARUM 与 MAPEX，不来梅大学，Klagenfurter Straße 2-4，DE-28359 Bremen，德国[c]材料化学研究所，维也纳工业大学，奥地利维也纳 1060

*通讯作者电子邮箱：bo@chem.au.dk，dorthe@chem.au.dk

摘要

无序岩盐正极中的锂传输取决于局部阳离子排列和平均结构分析无法揭示的原子畸变。通过实验解析这两种贡献仍然具有挑战性，尤其是在会丢失方向信息的粉末样品中。在此，我们采用三维电子漫散射和三维差分对分布函数（3D-ΔPDF）分析，解析模型富锂岩盐 $Li_{2.5}TiO_3F_{0.5}$ 中的占位与位移相关性。我们发现了一种不寻常。。的组合：类阳离子第一近邻偏好与异类阳离子第二近邻偏好，同时伴随着指向钛的相关阴离子位移以及相应的阳离子位移。纳入这些位移的最简对相互作用模型再现了主要的漫散射和 3D-ΔPDF 特征，并改善了与独立粉末对分布函数测量结果的一致性。实验约束下的阳离子构型表现出高于随机水平的零过渡金属锂迁移环境。这些结果表明，电子 3D-ΔPDF 可用于约束同时纳入化学有序和局部弛豫的原子模型，为评估二者对无序岩盐材料中锂迁移的综合影响奠定了基础。

阳离子无序岩盐（DRX）正极是下一代锂离子电池的有前景候选材料，兼具高储锂容量和广泛的组成灵活性。岩盐结构中的占位无序使其能够纳入多种氧化还原活性过渡金属，[1,2]从而提高组成灵活性，减少对钴、镍等关键元素的依赖。DRX正极中的锂传输受局部阳离子构型支配，而这些构型被其表面上简单的平均结构所掩盖。[3] 锂离子和过渡金属离子占据由氧（以及氧氟化物中的氟）组成的立方密堆积阴离子骨架中的八面体位点。锂迁移发生在相邻八面体位点之间，并经过中间四面体位点；其活化能垒强烈依赖于周围的阳离子构型。与四个由锂占据的八面体共面连接的四面体，称为0-TM环境，通常具有最低的迁移能垒。随着四面体位点周围高价过渡金属数量增加，它们与迁移锂离子之间的静电排斥增强，导致活化能垒升高，形成以下层级：

0 < 1 < 2

TM -TM -TM。[2] 因此，设计新型DRX材料的一种方法是构筑能够增加0-TM环境比例及其连通性的结构。

岩盐结构中离子的分布通常并非随机。[3–5] 局部电荷补偿、成键偏好、离子尺寸失配以及 Jahn–Teller畸变等电子效应，都可能产生短程有序，且往往会促进局部锂–TM混合。[6,7] 与随机阳离子混合相比，这类关联可能降低0-TM环境的占比或连通性，因此人们致力于抑制有序化，包括采用高熵阳离子化学组成等策略。[7,8] 然而，短程有序本身并非必然有害。在一种等原子比伪二元面心立方模型中，Liu 等人发现，某些相互作用区间内，对同类阳离子第一近邻的偏好会提高0-TM占比，而相互竞争的第二近邻相互作用则会抑制宏观偏析。[9] Ouyang等人表明，由Li–F成键偏好驱动的阳离子–阴离子耦合有序，同样可以使0-TM占比高于随机极限。[10,11] 这些研究凸显了具体存在何种关联的重要性，而不能只看偏离随机混合的程度。原子位移也会进一步影响短程有序，并可能降低迁移能垒，使锂离子能够通过某些1-TM环境传输，从而使可达网络超出仅考虑0-TM通道时的预测范围。[12,13] 位移也解释了其中很大一部分

粉末对分布函数（PDF）分析中观察到的相对于平均结构的偏差。[4] 因此，要理解局部结构如何影响锂传输，就需要对短程有序进行细致描述，其中既包括占位关联，也包括原子位移。

偏离平均（随机）结构会在布拉格反射之间产生漫散射。尽管无序岩盐材料中的短程有序已通过簇展开方法进行了广泛研究，[3,7,10,14,15] 但实验对比通常仅限于对预测和实测漫散射形貌的定性一致性。[3,5,8,16–19] 常见的图样通常被解释为局部四面体、八面体或立方环境，其组成受到整体组成的约束（分别对应图1b中的橙色、紫色和红色多面体）。[20,21,5] 这类描述有助于进行分类，但

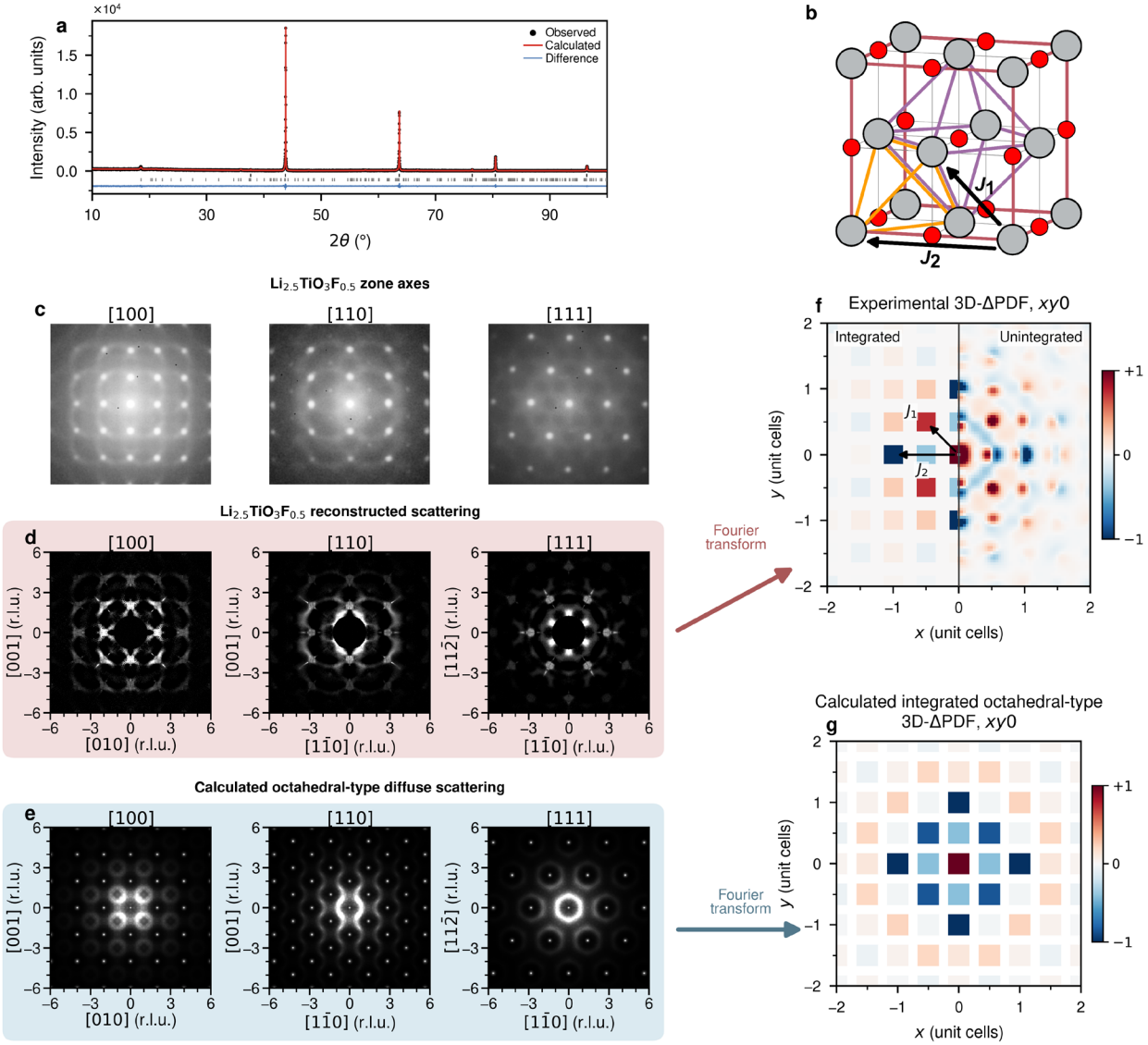


图 1 | $Li_{2.5}TiO_3F_{0.5}$的实验观察。 a，$Li_{2.5}TiO_3F_{0.5}$的粉末 X 射线衍射数据及 Rietveld 精修。~18.5°处的峰源于少量 Li_2TiO_3 杂质。b. 岩盐晶体结构，分别以橙色、紫色和红色显示四面体、八面体和立方体局域多面体，并标示相互作用 J_1 和 J_2 所作用的最近邻位点。在 LTOF 中，锂和钛无序分布于灰色位点，氧和氟无序分布于红色位点。c，沿[100], [110] 和[111] 带轴记录的 LTOF 电子衍射图样。d，静态帧旋转电子衍射重构的三维漫散射体的截面，垂直于[100], [110] 和[111]。e，作为比较，展示常见 DRX 组成（如 $Li_{1.2}Mn_{0.4}Ti_{0.4}O_2$ 和 $Li_{1.3}Mn_{0.4}Nb_{0.3}O_2$）所采用的八面体型有序模型示例的计算电子衍射带轴。f，$Li_{2.5}TiO_3F_{0.5}$ 在 z = 0 处的实验 3D-ΔPDF 截面（右），以及对每个理想原子间矢量（原子位置）周围 7x7x7 个体素中的强度积分后得到的实验 3D-ΔPDF（左）。红色和蓝色分别表示正、负 3D-ΔPDF 强度，代表偏离平均结构对关联的程度。实空间坐标以常规立方晶胞表示（1 r.l.u. ~ 4.1 埃）。g，作为比较，展示 e 中模型的积分 3D-ΔPDF。

其本身无法揭示实测强度背后的占位与位移相关性。

因此，DRX材料的漫散射中蕴含着大量尚未充分利用的信息。为此，我们将三维差分对分布函数分析（3D- ΔPDF）[22] 应用于一种DRX材料。与传统的一维对分布函数分析不同，后者能够给出原子间距离的径向分布，却会丢失方向信息；3D-ΔPDF则保留了对关联完整的三维特征。该方法在去除布拉格衍射后，对漫散射强度进行傅里叶变换，从而分离出与平均晶体结构偏离相关的关联，直接揭示短程有序和相关原子位移的方向信息。3D-ΔPDF最初为单晶X射线和中子散射而开发，迄今仅在少数研究中应用于电池材料。[23–25] 近期一项有前景的进展是将其扩展到电子衍射（ED）。[26,27] 通过结合3D-ΔPDF分析与ED，我们可以直接研究功能性DRX粉末中的单个微晶，从而在与实际应用相关的微晶尺寸下研究短程有序和相关原子位移，而无需生长可能无法保留相同局部结构的较大晶体。

在此，我们采用静帧旋转电子衍射和三维-ΔPDF 分析，以 $Li_{2.5}TiO_3F_{0.5}$ (LTOF) 作为氟化无序岩盐材料的模型进行研究。其二元 Li/Ti阳离子子晶格限制了不同占位相关性的数量，而锂与钛之间强烈的电子散射反差则有助于识别它们。名义上的 d^0 Ti^{4+} 化学组成也简化了局部畸变的解析，因为它避免了混合过渡金属价态以及 Mn^{3+}。[28–30] 等常见的 Jahn–Teller活性阳离子。因此，LTOF 提供了一个相对简单的体系，可用于考察与更广泛无序岩盐家族相关的占位和位移关联。

我们发现，与此前报道的DRX材料相比，LTOF呈现出显著不同的弥散散射形貌。三维-ΔPDF解析了其潜在的占位相关性，揭示出同类阳离子第一近邻和异类阳离子第二近邻的偏好。该方法还识别出指向钛的定向阴离子位移以及伴随的相关阳离子位移，从而为空间分辨地描述局部弛豫提供了依据。纳入这些位移模式的最简对相互作用模型再现了主要实验特征，而独立的粉末PDF测量则证明，在结构描述中纳入位移十分重要。由此形成的阳离子排列使0-TM占比高于随机极限，为短程有序能够促进、而非必然抑制局部有利的锂迁移环境提供了直接实验证据。总体而言，这些结果为建模奠定了实验基础，既可用于描述定义迁移网络的化学排列，也可用于描述可能改变DRX材料中迁移势垒的局部畸变。

结果

合成与表征。 LTOF 通过固相合成制备。采用立方晶胞和空间群 $Fm\bar{3}m$，对主要无序岩盐相的粉末 X 射线衍射数据进行 Rietveld 精修，得到晶胞参数 a = 4.131251(11) 埃。少量杂质峰采用层状 β-Li2TiO3相进行拟合，精修得到其含量为 ~7 wt%（图 1a）。首先，对从粉末样品中分散出的七个独立微晶进行未经静帧旋转的电子衍射检查。图 1c 显示了沿 [100], [110] 和 [111] 带轴索引的代表性衍射图样。在 [100] 图样中，漫散射强度形成的重叠环带以（h，k = 奇数）、（l = 0）倒易点阵位置为中心。在等效的 [110] 截面中也观察到类似的重叠环带，而 [111] 图样则包含从布拉格反射处延伸出的星形漫散射特征。这些环形和星形漫散射特征，与文献中常见的无序岩盐材料漫散射特征显著不同；图 1e 和 1g 分别展示了典型漫散射的模拟结果，以及八面体型短程有序对应的预期三维-ΔPDF；这种短程有序见于 $Li_{1.2}Mn_{0.4}Ti_{0.4}O_2$ 和 $Li_{1.3}Mn_{0.4}Nb_{0.3}O_2$等组成。[3,16,17]

三维-Δ对分布函数揭示占位与位移相关性

从 $Li_{2.5}TiO_3F_{0.5}$ 的孤立微晶中采集了静态帧旋转电子衍射数据集，并将其重构为三维倒易空间体积。[100], [110] 和[111] 穿过该体积的切片如图 1d 所示。选择较小的微晶以减小动态散射效应，同时使其与相邻颗粒及碳网格边缘保持空间隔离，以最大限度地减少重叠衍射和背景的影响。在两个不同的微晶上分别进行了两次数据采集，并采用旋转过程中经过较少带轴的数据集进行后续分析。去除布拉格强度后，将剩余的漫散射体积进行傅里叶变换，以获得三维-ΔPDF。补充图 10 展示了两个数据集在漫散射重构及所得三维-ΔPDF 方面的可重复性。

在同步辐射X射线三维-ΔPDF 分析中，通常使用小型球形掩模去除布拉格反射。在电子衍射中，非弹性散射会在布拉格反射周围产生强度，这种影响可通过柱后能量过滤器降低。[31,32] 在没有能量过滤器的情况下，我们的电子衍射数据中包含从布拉格反射延伸出的强度条纹，其范围远超小型球形掩模所能覆盖的区域。如果不仔细去除这些布拉格特征，所得三维-ΔPDF 将受到平均结构贡献的影响。为此，我们使用种子偏度算法来确定布拉格峰的范围。[33,34] 该方法详见补充方法2。

三维-ΔPDF包含占位相关性和位移相关性的贡献。由于钛$^{4+}$ 的散射能力高于锂$^{+}$ ，而氧$^{2-}$ 和氟$^{-}$的散射能力几乎相同，因此，在三维-ΔPDF中可观测到的漫散射，其成因是钛$^{4+}$ 与阴离子（下文将其记为 X）之间，以及钛$^{4+}$ 与锂$^{+}$之间的对比。为突出占位贡献，我们对三维-ΔPDF强度进行了积分，积分范围为理想原子间矢量位置周围的等效体积。小幅位移（包括尺寸效应）产生的偶极特征在此积分下大致相互抵消，而与占位相关性有关的净强度则得以保留。[35] 积分后的三维-ΔPDF（图 1f）在第一近邻阳离子矢量 (1⁄2, 1⁄2, 0) 处呈现正强度，表明相对于平均结构，同类阳离子对的数量有所增加。这对应于第一近邻钛–钛对和 Li–Li对的形成倾向。相比之下，第二近邻阳离子矢量 (1,0,0) 处的负强度表明，异类钛–锂对的数量有所增加。由于阴离子晶格上的氧/氟散射能力几乎相同，(1⁄2, 0, 0) 处的特征积分后应为零；我们在该位置观测到的微弱负特征可用于估算积分误差。因此，我们可以确信在 (1⁄2, 1⁄2, 0) 和 (1, 0, 0) 处观测到的信号，因为它们远强于 (1⁄2, 0, 0) 处的信号。

未经积分的三维-ΔPDF截面揭示了大量额外的位移相关性。在最近邻阳离子–阴离子矢量（1⁄2, 0, 0）处，不对称的正负瓣与局部X位置向钛靠近、远离锂的位移相一致。该位移方向与八面体配位钛$^{4+}$ 相较于锂$^{+}$更小的有效离子半径相符，因此也与更短的钛-X距离（相较于锂-X距离）一致。[36] 第一近邻阳离子矢量（1⁄2, 1⁄2, 0）包含明显的占位特征，但位移特征相对较少；而第二近邻矢量（1,0,0）同时包含占位和位移贡献。

总之，三维-ΔPDF揭示了不寻常的组合：同类阳离子第一近邻关联、异类阳离子第二近邻关联，以及向钛方向的关联阴离子位移。这些占位和位移关联解释了漫散射形貌。

基于 3D-ΔPDF 的结构模型

为量化 LTOF 和一般 DRX材料中观察到的漫散射形状，我们采用了一个最小对相互作用模型，类似于 Roth 等人[37], 以及 Schmidt 和 Simonov[38] 所使用的模型。近期已对面心立方材料中的相互作用空间开展了广泛研究，其中包括四体锂[4] 相互作用；然而，考虑第一和第二近邻之间的对相互作用已足以满足我们的目的，因为研究发现，这些相互作用能够解释实验中观察到的对关联。[9] 第一近邻和第二近邻相互作用J_1 和J_2, 的定义使得正值有利于形成异种锂-钛对，并按如下方式对系统能量作出贡献：

$$\mathcal{H} = J_1 \sum_{i,j}^{12NN} n_i n_j + J_2 \sum_{i,j}^{6NNN} n_i n_j \qquad (1)$$

其中，每个阳离子位点i都有一个占位变量n_i，定义为钛时取1，锂时取0。NN 和 NNN 分别表示第一和第二近邻。

实验观察到的阳离子关联符号将相互作用模型限制在J_1/T <0、J_2/T > 0 的区域。我们在二维参数网格上生成蒙特卡洛构型，该网格覆盖 –1 ≤ J_1/T ≤ 0 至 0 ≤ J_2/T ≤ +1 的范围，步长为 0.25；随后将计算得到的漫散射和 3D-ΔPDF 与实验结果进行定性比较（补充图7）。附近若干相邻的J_1/T = –0.5 和J_2/T = +0.5 参数组合重现了实验的主要特征。因此，我们选取该参数组合作为后续位移建模的代表性占位模型。由于在较宽的参数空间范围内均获得了相近的吻合度，所选数值不应被视为对底层物理对相互作用能的唯一确定。

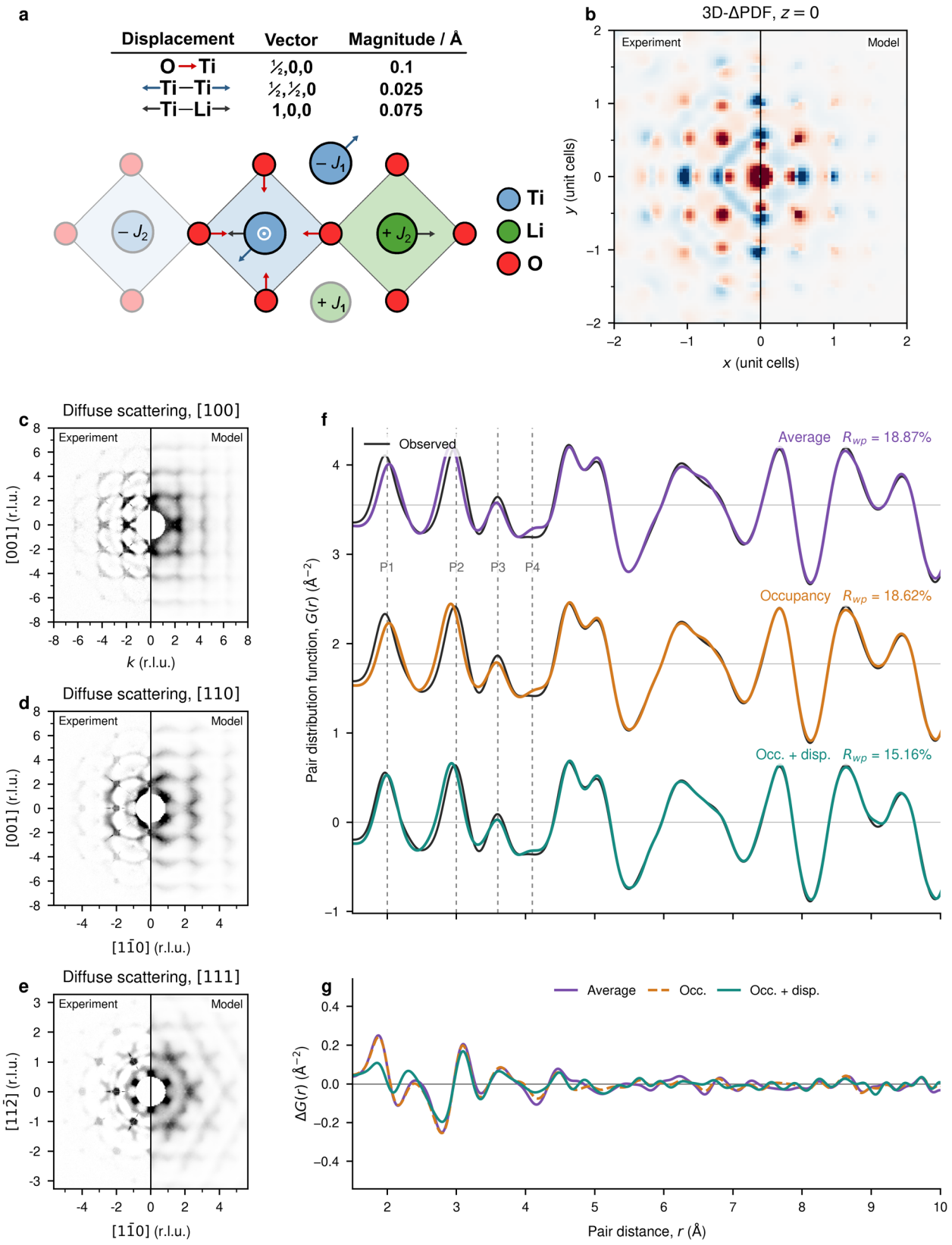


图 2 | 基于 3D-Δ对分布函数的结构模型，并使用 3D-Δ对分布函数和 1D-对分布函数数据进行验证。 a，位移模型示意图。b，z = 0 处的 3D-Δ对分布函数截面，正强度和负强度分别以红色和蓝色显示。c、d、e，垂直于 [100] (c)、[110] (d)、[111] (e) 的漫散射截面，左侧显示重建的电子衍射数据，右侧显示文中所述模型。对比度越深表示强度越高。f，实验粉末对分布函数及分别使用平均结构（紫色）、仅占位大盒子模型（橙色）和占位加位移大盒子模型（青绿色）得到的拟合。g，对应的差值曲线（$G_{obs} - G_{calc}$），采用相同的比例尺显示。

基于实验3D-Δ对分布函数特征的位置和取向，引入了三种位移模式：X沿[100] 朝向相邻Ti的位移、第一近邻Ti-Ti对的分离，以及第二近邻Li-Ti对的分离。在(1⁄2,0,0)处观察到的尺寸效应位移是主要的位移特征，并解释了相对于仅占位模型的漫散射变化中的很大一部分（补充图 8）。将X朝向Ti的位移幅度从0调整至0.2埃表明，约0.1埃的位移能够再现许多倒易空间中的实验特征（补充图 11）。具体而言，在 [100] 带轴图样中以{200}和{220}衍射反射为中心的十字，以及在 [111] 带轴图样中以{220}衍射反射为中心的星形，均演变为类似于实验观察结果的弧形。大于0.1埃的位移会导致3D-Δ对分布函数中的(1⁄2,1⁄2,0)特征过度拉长，并且与实验漫散射强度分布的一致性变差。计算得到的漫散射图样对阳离子位移的幅度相对不敏感，因此通过比较计算和实验的3D-Δ对分布函数特征来选定位移幅度。第二近邻Li–Ti对中的每个离子均沿远离其配对离子的方向位移0.075埃，而第一近邻Ti-Ti对中的每个离子均位移0.025埃。补充图 12和13分别展示了这些位移幅度的代表性扫描结果。该过程得到的是一个与实验对关联相一致的最小代表性模型，而非唯一的原子级精修。图2b-e展示了该模型与实验漫散射和3D-Δ对分布函数的比较，结果显示二者吻合良好，并解释了大多数特征。

与粉末对分布函数的模型比较

该结构模型已通过三维-Δ对分布函数和漫散射得到充分验证，但还可通过粉末一维PDF进一步验证。首先，对平均$Fm\bar{3}m$ 结构进行了类Rietveld小盒子精修。在此处以及以下所有对分布函数精修中，均将β-Li2TiO3作为次相纳入，并将相对相比例约束为由粉末X射线衍射得出的7 wt%。LTOF和β- Li2TiO3的单独精修结果见补充图6。最初，精修范围为1至60 埃，结果显示在 ~5 埃以上拟合极佳。正如预期，由于存在短程有序，5 埃以下与平均结构存在明显偏差。这与图2中的三维-Δ对分布函数结果一致：超过~ 6 埃后未观察到强关联，这也表明所选微晶具有代表性，能够反映整体结构。随后将精修范围改为1至10.5 埃，以研究平均结构描述中缺失的短程关联。精修得到R_{wp} 为18.87%，LTOF晶胞参数精修为4.1306(9) 埃。拟合结果如图2f（上）所示。

图2f将实验对分布函数与根据平均结构和两个大盒模型计算得到的对分布函数进行比较；这两个大盒模型由三维漫散射分析建立，残差见图2g。图2f中的垂直灰色虚线标出了平均结构拟合较差的四个主要特征。峰1位于约2.0 Å处，归因于最近邻阳离子–阴离子相关。相对于平均模型，其实验最大值向较低r方向偏移了约0.1 Å，这与从三维-ΔPDF推断出的较短局部Ti–X距离一致。峰2位于约3.0 Å处，包含第一近邻阳离子–阳离子和阴离子–阴离子相关。其Ti加权贡献出现在略高于平均结构预测的r处，这与位移模型中确定的第一近邻Ti–Ti对的相关分离一致。峰3位于约3.6 Å处，包含第二阳离子–阴离子配位壳层；相较于平均结构，它表现出非常轻微的伸长，同时强度拟合不足。峰4位于约4.1 Å处，包含第二近邻阳离子–阳离子和阴离子–阴离子相关。平均模型高估了其强度，这与该距离处非随机的对分布一致。

由蒙特卡洛模拟生成的仅占位模型，相较于平均结构仅有小幅改进（R_{wp} = 18.62%）。将位移模型应用于相同的阳离子构型后，R_{wp} 显著降低（降至15.16%），低r残差的幅度也随之减小。这一观察结果与Szymanski等人[4] 的研究发现一致：局部位移偏差是无序岩盐材料粉末对分布函数数据中低r残差的主要来源。引入原子位移后获得的显著更大幅度的改进表明，仅重现阳离子分布不足以描述LTOF的局部结构。因此，电子3D-Δ对分布函数所提供的方向信息是粉末对分布函数的重要补充，使结构模型能够同时捕捉化学短程有序和与之相伴的局部弛豫。

讨论

将LTOF与先前报道的无序岩盐短程有序联系起来

LTOF中同类阳离子第一近邻关联与异类阳离子第二近邻关联的组合

不同于DRX正极中通常报道的短程有序，例如$Li_{1.2}Ti_{0.4}Mn_{0.4}O_2$, $Li_{1.2}Zr_{0.4}Mn_{0.4}O_2$, $Li_{1.3}Nb_{0.3}Mn_{0.4}O_2$。为理解这一差异，我们再次采用成对相互作用框架，考察实验所得LTOF模型与此前报道的DRX短程有序所对应的四面体、八面体和立方体状漫散射形貌之间的关系。具体而言，我们考虑等摩尔比的Li/M阳离子晶格以及方程1中给出的哈密顿量，并在蒙特卡罗模拟中按以下方式改变 $+J_1$ 和 $+J_2$ 的相对贡献：

$$\lambda = \frac{J_2}{J_1+J_2}$$

同时保持总相互作用强度和宏观组成不变。我们采用这一坐标轴，而非传统的J_2/J_1 轴，使两端分别对应纯 J_1 和纯J_2 特征。

图3展示了漫散射形状在这一相互作用景观中的连续演变。仅含J_1的极限产生十字状散射，通常被描述为四面体型。[5,20,21] 引入J_2 后，该图样经历连续变化，依次呈现出菱形和圆角方形分布，分别类似于实验报道的$Li_{1.2}Zr_{0.4}Mn_{0.4}O_2$和$Li_{1.2}Ti_{0.4}Mn_{0.4}O_2$, 。[3] 当$J_2/J_1$ = 为1/2（对应于λ =1/3）时，经傅里叶变换的成对相互作用可写为：

$$\mathbf{q} \sim [\cos(\pi h) + \cos(\pi k) + \cos(\pi l)]^2$$

其极小值重现了De Ridder等人推导出的理想八面体表面。[21] 进一步增大J_2 ，会在仅含J_2的极限下产生类似立方体的散射。因此，传统的多面体描述代表连续J_1-J_2 相互作用景观中的不同区域，而非三种结构上彼此独立的类型（进一步讨论见补充讨论1）。Li等人通过对De Ridder曲面进行数学组合，研究了漫散射形貌之间的相关联系。[5]

为了确定这些图样在实空间中的含义，我们计算了四面体、八面体和立方体环境中的完整阳离子组成分布（图3b-d）。相较于随机参照，只有J_1作用的结构中，组成均衡的Li_2M_2 四面体数量过多。随着J_1 被J_2, 取代，这一数量减少，四面体分布也趋近随机极限。相反，增大J_2 会大幅提高Li_4M_4 立方体的相对数量。然而，多面体组成分布并非产生它们的相互作用所独有的特征。只有J_1作用的结构中，立方体分布比随机分布更宽，并且Li_8 和M_8 的数量有所增加，这是面心立方晶格上为满足J_1 相互作用所需的关联间接导致的。八面体分布的特异性更低，因为其中包含第一近邻和第二近邻阳离子对。因此，J_1 和J_2 都可能有利于形成组成均衡的Li_3M_3 八面体，这也解释了为何其组成分布无法在相互作用空间中确定唯一的"八面体"点，

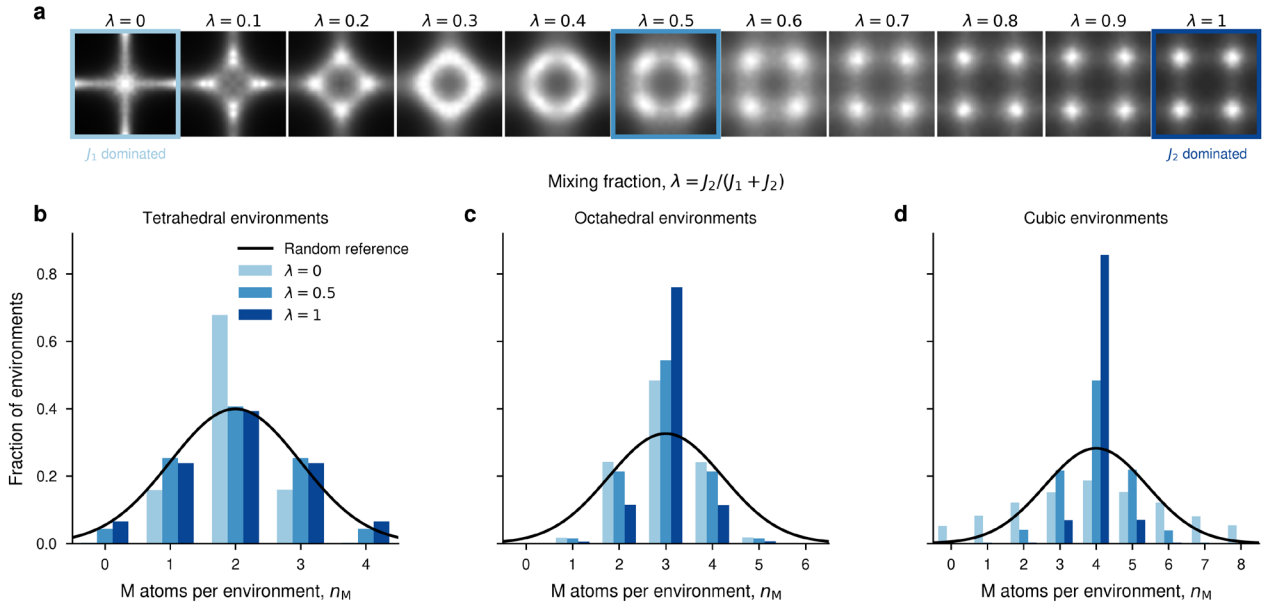


图 3 | 对相互作用能景观中漫散射与局部阳离子环境的演变。 a，等摩尔 $LiMO_2$ 岩盐模型计算得到的*hk*0 漫散射截面，混合参数 λ = *J*2/(*J*1 + *J*2) 从 0 增至 1。绘图区域由倒易晶格点 (0, 0, 0)、(2, 0, 0)、(0, 2, 0) 和 (2, 2, 0) 围成。b–d，λ = 0、0.5 和 1 时四面体 (b)、八面体 (c) 及立方体 (d) 阳离子环境的归一化组分分布。横轴表示各环境中的 M 原子数。黑色曲线表示随机混合参考。随着 λ 增大，最强的组分约束从四面体环境转向立方环境，而平衡的八面体环境在整个参数范围内始终富集。

相应的Warren-Cowley关系[39] 及邻壳层推导见补充方法1和补充讨论2。

这些比较为解读 LTOF 关联以及建立漫散射与锂传输之间的联系提供了参考。正J_1 会抑制 Li–Li第一近邻对，因此降低四面体迁移位点周围四个顶点均由 Li 占据的概率。相比之下，以J_2为主导的参考结构保留了近似随机的第一近邻分布，因此其 0-TM环境占比高于以J_1为主导的结构。在这一正相互作用扫描中，漫散射形貌会随J_1 和J_2, 的相对贡献而变化；而关联的强度——以及由此对 0-TM网络产生的定量影响——还取决于相对于温度的绝对相互作用能和整体组成。因此，仅凭漫散射形貌，在这一 $+J_1$、 $+J_2$ 区域内，无法确定短程有序对锂传输的影响程度。

LTOF 与这些参考结构的差异在于，其实验观测到的偏好是同类阳离子第一近邻。在最小相互作用模型中，这一特征在$J_1/T < 0$、$J_2/T > 0$ 区域内得以重现。该区域尤其有利于提高 0-TM环境占比，同时限制偏析。正$J1$有利于异类阳离子第一近邻，并且相较于随机混合，通常会抑制 Li4四面体。当$J1$和$J2$均为负值时，两个近邻距离上的同类阳离子偏好反而会促进富锂域和富过渡金属域的形成；当相互作用足够强时，还会导致相分离。负$J1$与正$J2$相结合，会促进局部富锂，同时通过沿⟨100⟩方向的优先异类阳离子配对来抵消偏析。因此，在不单纯驱动宏观阳离子偏析的情况下，LTOF 中观察到的关联为提高 0-TM占比提供了一条途径。

这种正的第一近邻阳离子关联与耦合的阳离子–阴离子短程有序相一致：F周围优先形成锂配位，同时O周围相应地出现钛富集。[10] 这种分配增加了Li–Li和Ti–Ti第一近邻对分布，同时减少了Li–Ti对。由于O和F的电子散射因子相似，无法直接分辨它们的占位相关性。因此，观测到的阳离子有序与耦合的Li–F/Ti–O偏好及局部电荷平衡相一致，

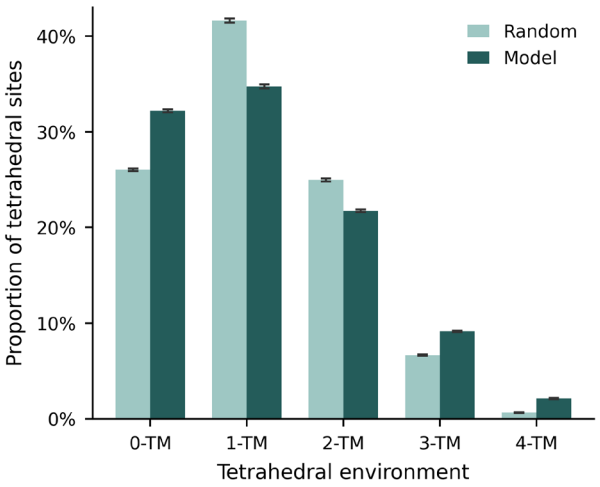


图 4 | 0 个过渡金属四面体位点的占比。 对相互作用模型中n 个过渡金属四面体局域环境的比例，与相同组成下随机阳离子混合的比例进行比较。这里，n 个过渡金属表示一个四面体位点，其面与n 个被过渡金属占据、4 - n 个被锂占据的八面体位点相邻。

但无法根据这些测量确定这些相互作用各自的相对贡献。

在(1,0,0)处观察到的负第二近邻相关性，可以从伴随的位移相关性中得到理解。尽管人们也可能预期，耦合的Li–F/Ti–O有序会产生一些同类阳离子第二近邻对，但实验观察到的关联却显著为负。在最近邻阳离子–阴离子矢量(1⁄2,0,0)处，阴离子向钛位移并远离锂，从而协调较短的首选Ti–X距离和较长的Li–X距离（图2a）。[36] 对于由(1,0,0)分隔的两个阳离子而言，这种位移最容易通过异类的Ti–X–Li构型来协调；在该构型中，中间的阴离子可以向钛移动，同时远离锂。共享原子弛豫能够区分第一近邻对和第二近邻对，这一现象在间隙Pd–B体系中已有先例：弹性相互作用有利于第一近邻B对，却不利于第二近邻对。[40] 因此，观察到的负第二近邻相关性与应变协调有利于Ti–X–Li构型这一观点相一致。这为耦合的占位和位移相关性提供了一种合理解释，但要确定其能量起源，还需要进一步研究。

对锂迁移的启示

在 LTOF 中观察到的同类阳离子近邻偏好表明，其短程有序可形成有利于锂迁移的局部环境。我们从三个层面评估了 0-TM 网络：0-TM 四面体的数量、锂位点通过 0-TM 通道的连通性，以及路径穿过该网络时的直接程度。对 100 个大盒子构型的数值取平均，并以标准

偏差作为计算结果的误差分析。

3D-Δ基于PDF的模型包含32.20(16)%的0-TM 四面体，而在相同组成下随机阳离子混合的比例为26.04(14)%（图 4）。阳离子四面体的六条边均连接第一近邻阳离子位点；因此，对同类阳离子第一近邻的偏好会增加成分富集四面体的出现率。这种重新分布使锂$_4$ 占比相较于随机混合增加了6.2个百分点。我们的结果支持并实现了Liu 等人提出的预测：偏好同类阳离子第一近邻和异类阳离子第二近邻，可以使0-TM占比高于随机极限。[9] 由于这些占比高度依赖于J的强度，补充图14展示了在较弱J_1 和J_2下，高于随机水平的0-TM占比仍具有稳健性。

接下来，我们评估了这些新增的0-TM通道是否与现有网络相连。遵循Urban*et al.*针对岩盐型正极提出的渗流方法，当至少存在一个中间的0-TM四面体通道时，我们便将相邻的八面体锂位点连接起来。对于随机混合，最大贯穿体系的网络中锂的占比为92.75(22)%；对于3D-Δ基于PDF的模型，该比例上升至97.17(14)%。因此，增加的锂4占比使本已广泛存在的网络得到小幅扩展。由于钛已经是4+，这些结果量化的是网络拓扑，而不是证明Li4TiO2F2中的电化学可及性或锂传输。

模型网络的曲折度比随机阳离子网络低约 16%，这表明其 0-TM 通道中的迁移路径更直接。由于模型中还包含更多 0-TM 四面体，这一比较无法确定曲折度降低有多少源于它们的空间排列，而非其数量增加。不过，短程有序仍为此提供了一种可能的几何解释。沿 ⟨100⟩ 的净迁移需要一系列之字形的八面体位点跳跃，例如$(0,0,0) \rightarrow (\frac{1}{2},\frac{1}{2},0) \rightarrow (1,0,0) \rightarrow (\frac{3}{2},\frac{1}{2},0)$；而沿 ⟨110⟩ 的连续跳跃则可形成直线路径，$(0,0,0) \rightarrow (\frac{1}{2},\frac{1}{2},0) \rightarrow (1,1,0)$。$J_1/T < 0$、$J_2/T > 0$ 关联可能有利于形成能够支持后一类路径的 0-TM 通道排列，但在此无法将它们对测得的曲折度降低的贡献与通道数量变化的影响区分开来。在极限情况下，若负四体相互作用促成尖晶石型有序，0-TM 四面体将形成烧绿石型角共享网络，从而产生实质上笔直的迁移路径。因此，实验指导模型将观测到的短程有序与 0- 数量的增加联系起来。

TM环境、更大且连通性更强的锂网络，以及网络中更直接的迁移路径。

短程有序不仅会影响阳离子分布，进而影响0-TM占比和连通性，也会影响局部原子位移。迁移位点周围的局部畸变会改变静电和几何环境，进而影响扩散的活化能。近期研究表明，这些畸变可使离子通过1-TM位点传输，从而将可达扩散网络拓展至仅考虑0-TM位点所得到的范围之外。[12,13] 在LTOF中解析出的相关位移也可能以类似方式改变局部迁移能垒，但其影响的方向和幅度仍有待确定。电子3D-ΔPDF通过解析这些位移及占位关联，为原子模型提供实验约束，从而可评估这两种因素如何共同影响锂迁移。

总之，我们展示了电子3D-ΔPDF分析在阳离子无序岩盐材料中的应用，解析了占位和位移短程相关。在$Li_{2.5}TiO_3F_{0.5}$中，我们发现了非典型阳离子有序，它提高了0-TM迁移位点的占比和连通性，并伴有显著的相关原子位移。受这些相关性约束的代表性模型显示，0-TM环境的占比高于随机分布，锂网络的连通范围更大，几何曲折度更低。分析还揭示了具有方向性的阴离子和阳离子位移；纳入这些位移后，模型与独立粉末对分布函数测量的吻合度显著提高，表明局部弛豫是结构描述中不可或缺的组成部分。这些位移还可能改变锂迁移能垒，但其对传输的影响仍有待确定。总之，这些发现表明，电子3D-ΔPDF能够超越对无序的定性识别，为同时纳入化学有序和局部畸变的原子模型提供约束，从而为理解二者对无序岩盐材料中锂传输的综合影响奠定实验基础。

方法

蒙特卡罗模拟

周期性无序岩盐模型由晶格参数为 4 10 20 × 埃的立方常规晶胞构建而成。对于 LiMO2 建模，一个超晶胞包含阳离子位点和 32,000 个阴离子位点。阳离子位点由 Li 和 M 按 1:1 的比例随机占据，其中 M 具有 Fe 的散射因子。 对于实验数据的建模 20 × 20 32,000

而言，一个 21 × 21 × 21 超晶胞包含 37,044 个阳离子位点和 37,044 个阴离子位点，其中 Li 和 Ti 分别以 5/7 和 2/7 的比例占据阳离子子晶格。所有阴离子位点均由 O 占据，并在三个维度上应用周期性边界条件。

短程阳离子有序通过固定组成的 Metropolis 蒙特卡罗采样生成。系统能量由正文中所述的哈密顿量计算。试探移动交换一个随机选取的 M 原子和一个随机选取的锂原子，系统能量的变化通过局部计算得出：

$$\frac{\Delta\mathcal{H}}{k_B T} = J_1\left([z_1^{Ti}(b) - I_1(a,b) - z_1^{Ti}(a)]\right) + J_2\left([z_2^{Ti}(b) - I_2(a,b) - z_2^{Ti}(a)]\right)$$

其中 $z_s^{Ti}(i)$ 是位点 *I* 在第 *s* 壳层中的钛邻居数量，而 $I_s(a, b)$ 在 *a* 和 *b* 属于第 *s* 壳层时取 1，否则取 0。$\Delta H \leq 0$ 的移动会被接受，而 $\Delta H > 0$ 的移动则以概率 $\exp\left[\frac{-\Delta\mathcal{H}}{k_b T}\right]$ 接受。

对于 LiMO

2 1 = 1 λ total 2 = 混合 λ total total = 2 32 B = 1

扫描，*J*(–)*J*和 *JJ*，其中*J*。电子伏特且*k*T 。每次模拟包含 2,000,000 次交换尝试，相当于每个阳离子尝试 62.5 次。在最后 1,000,000 次尝试期间均匀采样了 100 个构型。对于 Li/Ti 模型，$J_1/T = -0.5$，$J_2/T = +0.5$。每个阳离子尝试交换 20 次，并保留最终占位构型。

对于图 4，使用相同的超晶胞、组成、哈密顿量和 Metropolis 采样流程，生成了由 100 个独立 Li/Ti 占位模型组成的系综。每个模型均以单独随机化的阳离子排列初始化，并对每个阳离子位点进行 20 次尝试交换，对应每条轨迹进行 740,880 次尝试交换。在相同固定组成下生成了一个由 100 个独立随机化构型组成的参考系综，且未进行后续蒙特卡洛采样。根据理想岩盐晶格上的占位构型评估四面体位点占据数及连通性。报告的系综平均值由 100 个构型计算得出，误差线表示样本标准差。

静态位移建模

采用局域对基位移模型，将静态位移赋予由J_1/T、$J_2/T = -0.5, +0.5$产生的蒙特卡罗构型。每个氧原子获得 0.1埃的矢量贡献，朝向每个相邻Ti沿(100)方向；来自相邻Ti的贡献按矢量求和。对于每一个最近邻钛-钛对，每个Ti沿原子间(110)方向获得0.025埃的彼此远离贡献。对于每一个次近邻异种阳离子对，锂和钛均沿(100)方向获得 0.075埃的贡献，方向为远离另一离子。

漫散射计算

使用 Scatty（版本日期为 2022 年 10 月 14 日）根据大盒子模型计算漫散射。[41] 将电子散射因子用于与实验数据比较的 Li/Ti 模型，而图3中的常规岩盐结构模拟则使用中子散射因子，以避免散射因子衰减带来的视觉影响。

合成

此处采用的合成方法改编自一篇关于 Li3TiO3F 的报道。[42] 为获得目标组成，将按化学计量比称取的 Li2CO3（544.3 mg，Fluka，>98%）、锐钛矿型 TiO2（588.6 mg，Sigma- Aldrich， >99%）和 LiF（95.3 mg，Sigma-Aldrich，>99%）用研钵和研杵充分研磨。将所得粉末压制成直径为 20 mm 的片剂，压力为 5T，持续 5 min。随后将片剂置于管式炉中，以 5 °C/min 的速率升温至 800 C，保温 24 h，之后淬冷并储存在空气中。

粉末 X 射线衍射

粉末 X 射线衍射数据由配备 XSPA-400 ER 无缝像素阵列二维探测器的 Rigaku SmartLab 衍射仪在实验室内采集。该衍射仪采用旋转阳极光源，并配有 Rigaku Kα1 Johansson 单色器，以产生 Cu *Kα*1 辐射（λ = 1.54056 埃）。测量采用布拉格–布伦塔诺模式，入射侧和探测器侧均使用 2.5° 索勒狭缝。测量前，用研钵和研杵研磨样品，并将其置于零背景硅样品架上。测量范围为 2*θ* ，扫描速率为 3°/min，角度范围为 10°–100°。衍射图谱显示目标组成为 ~93 % 纯度，并含有少量（~7%）单斜晶系 *β*-Li2TiO3次相。使用 TOPAS 进行 Rietveld 精修。[43–45] 精修时允许背景多项式、轴向峰不对称校正、样品高度校正、晶胞参数、尺度因子和各向同性温度因子变化。

粉末总散射和对分布函数分析

总散射测量在欧洲同步辐射装置（ESRF）的ID31光束线进行。将样品粉末装入圆柱形槽中（厚度约为1 mm），并置于高通量样品架中由Kapton窗口夹持。每个样品均采用透射几何进行测量，入射X射线能量为75.050 keV（λ = 0.16520 A）。使用Pilatus CdTe 2M探测器采集测得的强度（1679×1475 像素，172×172 μm^2 每个），探测器放置为使入射光束位于探测器的角部。样品到探测器距离约为0.3 m。对带有聚酰亚胺窗口的空样品槽进行了多次测量，并将测量结果相加以改善统计数据，用于背景扣除。

使用 NIST SRM 660b (LaB_6) 进行几何校准。使用 pyFAI 软件进行积分，并进行平场、几何、立体角和偏振校正。对无效像素进行掩模处理，并使用西格玛截断积分算法进一步自动屏蔽方位角离群点。将求和后的背景强度分别缩放至各参考样品和样品的测量结果，然后予以扣除。使用 TOPAS v7[43–45] 进行 Rietveld 精修，拟合结构，并将参考晶格参数固定为测量值，以确定仪器轮廓贡献并校正包括视差在内的偏移误差。[46]

使用 PDFgetX3[47] 自动处理 PDF数据，并采用 Lorch 修正函数抑制截断效应以及高频噪声的影响。傅里叶变换使用了延伸至 25 $埃^{-1}$ Q 的全散射数据。

使用 PDFgui[48] 对 LaB6 NIST SRM 660b 和 Silicon NIST SRM 640c 参考标准进行 PDF 精修，以验证实空间数据的质量。精修得到的分辨率参数为 Qdamp = 0.008 $埃^{-1}$ 和 Qbroad = 0.013 $埃^{-1}$。

使用PDF数据在TOPAS-Academic v8中进行了类Rietveld精修。[43–45] 每个平均结构相精修一个温度因子。从蒙特卡罗模拟及后续位移建模所生成的21x21x21晶胞模型中心截取出10x10x10晶胞的大型盒子模型。对于这些模型，每种原子类型使用一个温度因子。还精修了晶胞参数和尺度因子，其中杂质相的尺度因子被约束为7 wt%（在TOPAS中进行PDF精修时换算为7.76 mol%）。

STEM-EDX

将样品悬浮于乙醇（99.9%）中，并进行5分钟超声处理。随后，将3滴5 µl的样品液滴加到TEM载网上（超薄碳膜覆于带孔碳支撑膜上，400目铜网，Plano GmbH）。

电子衍射实验后，对两颗微晶进行了STEM-EDX分析，使用的仪器为配备X场发射枪、工作电压为200 keV且搭载布鲁克ChemiSTEM系统的ThermoFisher Scientific Talos F200X FEI扫描透射电子显微镜。分析结果显示Ti:O:F的百分比分别为23:67:10；STEM-EDX无法定量锂含量，但可根据其他元素通过电荷和占位平衡推断。由此得出的F/Ti比为0.43，略低于标称值0.5，不过轻元素分析存在较大的不确定性。漫散射分析假设组成是$Li_{2.5}TiO_3F_{0.5}$ ，补充图9显示，该模型对这些细微的组成差异具有稳健性。

电子衍射测量

使用配备 X场发射枪、工作电压为 200 keV 的 ThermoFisher Scientific Talos F200X FEI扫描透射电子显微镜进行电子衍射。衍射图样由 Quantum detector 的 Merlin 4R混合像素探测器采集。

为采集不同带轴方向的衍射数据，使用了双倾样品杆。仪器在微探针模式下运行，会聚角为 0.6 mrad；忽略色差和高阶像差时，对应的近似束径为 5.14 nm。通过调整倾角，使若干不同晶体处于（近似）带轴取向。每个衍射图样均以 4 ms 的帧时间记录，图像大小为256x256 像素，位深为 12 位，倒易空间分辨率为0.016935 $埃^{-1}$/像素。为提高信噪比，对每个晶体采集的多个衍射图样求和，并将其用于后续分析。为确定每个图样的取向，使用 SingleCrystal软件（版本4.1.9，SingleCrystal Software Ltd., 牛津郡，英国）进行取向匹配。

静态帧旋转实验使用同一台显微镜进行，但将其设置为透射电子显微镜模式，并使用Merlin探测器的512x512像素阵列，位深为24位。倒易空间分辨率为0.008157 $埃^{-1}$/像素。使用了10 µm的选区光阑，将产生衍射的区域限制为直径~220 nm。为实现更大的倾转角，使用了断层成像样品杆。主数据集记录了–45°至+45°之间每隔1°的倒易空间切片。对于较大的次级微晶，角度范围为–50°至+50°。微晶在网格平面内的尺寸为

~100 × 200 nm和~200 × 200 nm。每个倾转角度下均记录了200张衍射图样，每张的帧时间为100 ms。后续所有处理步骤均使用这200张图样的总和。该

数据处理

记录衍射帧的 TIFF 文件使用 PETS2 进行处理。峰搜索采用直径为 20 像素的反射。构建了一个倒易空间体积，其范围延伸至 2 91 $^{-1}$ max = 。埃（ 18 3 $^{-1}$ 0 0081 $^{-1}$ Q . Å），像素尺寸为 . Å，并包含内置的背景扣除功能。

随后根据 *m*3⁻*m* 劳厄群对散射体积进行对称化。在对称化过程中，对对称相关体素应用异常值剔除。异常值剔除算法遵循 Blessing 提出的方法，参数设为 $c_1 =$ $c_2 = c_4 = 0$ $c_3 = 12$ [49] and 。

对称化后，移除布拉格峰，并采用挖补法的一种变体对缺失值进行插值。[50] 该过程总结于补充方法2。

通过对分离出的漫散射应用 NumPy 实现的快速傅里叶变换，直接获得 3D-Δ对分布函数。[51]

为将阳离子位点上的占位无序与位移无序区分开来，采用了盒积分方法。对三维-ΔPDF特征进行积分后得到的图谱仅包含占位相关性的信息（见补充讨论3）。[35,52]

致谢

感谢丹麦国家研究基金会通过可持续能源材料中心（CENSEMAT）资助本研究（资助编号：DNRF189）。本研究中呈现的数值结果是在奥胡斯科学计算中心借助Grendel集群获得的。

感谢欧洲同步辐射装置（ESRF）提供同步辐射设施，并感谢Momentum Transfer协助开展测量。感谢Jakub Drnec在使用ID31光束线方面提供协助与支持。该测量装置的开发获得了欧盟地平线2020研究与创新计划STREAMLINE项目的资助（资助协议编号：870313）。

我们感谢 John S. O. Evans 教授和 Nikolaj Roth 就面心立方材料中的短程有序问题展开启发性讨论。

数据可用性

实验电子衍射、漫散射和三维Δ对分布函数数据集，以及本研究中生成的结构模型和支持数据，可供编辑和审稿人通过投稿门户提供的私人链接在 Zenodo 上获取。主要图表所依据的数值数据也可在相关 GitHub 仓库中获取（https://github.com/samyulethompson/Li-TiOFDiffuseScattering）。

代码可用性

用于蒙特卡罗模拟、结构分析和图表生成的自定义 Python 脚本可在 https://github.com/samyulethompson/Li-TiOFDiffuseScattering 获取。与本出版物相关的代码版本将在出版时存档于 Zenodo。与漫散射数据处理相关的脚本可应请求向作者获取。

作者贡献

SYT | 概念构思、数据整理、正式分析、调查、方法论、软件、可视化、撰写——初稿、撰写——审阅与编辑；KAHS | 概念构思、数据整理、正式分析、调查、方法论、软件、验证、撰写——初稿、撰写——审阅与编辑；NZ | 正式分析、调查、撰写——初稿、撰写——审阅与编辑；RK | 数据整理、正式分析、调查、软件、验证、撰写——初稿、撰写——审阅与编辑；EMS | 概念构思、正式分析、方法论、撰写——审阅与编辑；SW | 方法论、软件、撰写——审阅与编辑；NU | 方法论、软件、撰写——审阅与编辑；JS | 经费获取、监督、撰写——审阅与编辑；EDB | 概念构思、经费获取、资源、监督、撰写——审阅与编辑；GKHM | 经费获取、监督、撰写——审阅与编辑；BBI | 概念构思、经费获取、监督、撰写——审阅与编辑；DBR | 概念构思、经费获取、项目管理、资源、监督、撰写——初稿、撰写——审阅与编辑。

参考文献

1. Lee, J. 等 揭示阳离子无序氧化物在可充电锂电池中的潜力。《科学》 **343**，519–522（2014）。2. Urban, A., Lee, J. & Ceder, G. 高容量锂电池电极用岩盐型氧化物的构型空间。《先进能源材料》 **4**，1400478（2014）。3. Ji, H. 等 隐藏的结构有序和化学有序控制阳离子无序

氧化物中锂的传输，使其适用于可充电电池。《自然·通讯》10，592（2019）。4. Szymanski, N. J. 等. 通过对分布函数分析对无序岩盐正极中的短程有序进行建模。《化学材料》35，4922–4934（2023）。5. Li, L. 等. 原子尺度探测短程有序及其对阳离子无序氧化物正极电化学性质的影响。《自然·通讯》14，7448（2023）。6. Urban, A., Abdellahi, A., Dacek, S., Artrith, N. & Ceder, G. 过渡金属氧化物中阳离子无序的电子结构起源。Phys. Rev. Lett. 119，176402（2017）7. Squires, A. G. & Scanlon, D. O. 理解多组分无序岩盐锂离子正极材料中短程有序抑制的局限。《材料化学杂志 A》11，13765–13773（2023）。8. Lun, Z. 等. 用于锂离子电池的阳离子无序岩盐型高熵正极。《自然·材料》20，214–221（2021）。9. Liu, T., Torrisi, S. B. & Wolverton, C. 无序岩盐正极中的短程有序和 Li_xTM_{4-x} 概率图。《小》22，e14811（2026）。10. Ouyang, B. 等. 氟化对无序岩盐型锂离子电池正极中锂传输和短程有序的影响。《先进能源材料》10，1903240（2020）。11. Lun, Z. 等. 高容量锰基阳离子无序岩盐正极的设计原则。《化学》6，153–168（2020）。12. Sun, Y. 等. 可扩展的 Li 渗流网络：位点畸变对阳离子无序岩盐型正极材料的影响。《美国化学会志》145，11717–11726（2023）。13. Zhang, Z. 等. 晶格畸变与阳离子无序的相互作用决定阳离子无序岩盐正极中的锂离子传输。《美国化学会志》148，40704–40714（2026）。14. Jadidi, Z., Yang, J. H., Chen, T., Barroso-Luque, L. & Ceder, G. 钒基无序岩盐结构中短程有序的第一性原理研究。《材料化学杂志 A》11，17728–17736（2023）。15. Barroso-Luque, L. 等. 多组分离子材料的团簇展开：形式体系与方法论。Phys. Rev. B 106，144202（2022）。16. Kan, W. H. 等. 理解局部短程有序对 $Li_{1.3}Nb_{0.3}Mn_{0.4}O_2$ 单晶正极中锂扩散的影响。《化学》4，2108–2123（2018）。17. Semykina, D. O. 等. 过渡金属阳离子对无序岩盐氧化物局部结构和锂传输的影响。Phys. Chem. Chem. Phys. 24，5823–5832（2022）。18. Cai, Z. 等. 阳离子无序岩盐正极的热力学驱动合成优化。《先进能源材料》12, 2103923 (2022)。19. Podgornova, O. A. 等. 锂源和热处理对 $Li_{1.2}Ti_{0.4}Mn_{0.4}O_2$ 和 $Li_{1.3}Nb_{0.3}Mn_{0.4}O_2$ 正极结构及电化学性能的影响。J. Solid State Elec- trochem. 28, 2351–2362 (2024)。20. Sauvage, M. & Parthé, E. 基于 SnS、NaCl、CsCl 及其他结构，预测短程有序三元衍生结构中的漫散射强度曲面。《晶体学报A辑》30, 239–246 (1974)。21. De Ridder, R., Van Tendeloo, G. & Amelinckx, S. 面心立方基二元体系中从短程有序态向长程有序态转变的团簇模型及其电子衍射研究。《晶体学报A辑》32, 216–224 (1976)。22. Weber, T. & Simonov, A. 无序单晶的三维对分布函数分析：基本概念。《晶体学杂志：晶体材料》227, 238–247 (2012)。23. Simonov, A. 等. 普鲁士蓝类似物中空位网络的隐秘多样性。《自然》578, 256–260 (2020)。24. Krogstad, M. J. 等. 嵌入化合物中离子相关性的倒易空间成像。《自然·材料》19, 63–68 (2020)。25. Chen, Y. 等. 尖晶石型锂超离子导体中的框架短程有序。《美国化学会志》148, 9244–9254 (2026)。26. Schmidt, E. M. 等. 通过电子衍射对纳米材料进行定量三维局域有序分析。《自然·通讯》14, 6512 2023( )。27. Poppe, R. 等. 从单晶电子衍射数据中的三维漫散射精修短程有序参数。IUCrJ 11, 82–91 (2024)。28. Richards, W. D., Dacek, S. T., Kitchaev, D. A. & Ceder, G. 富锂过渡金属氧化物正极材料的氟化。《先进能源材料》8, 1701533 (2018)。29. Ateba Mba, J.-M. 等. 无序富锂氧氟化物材料的陶瓷合成。《电源杂志》467, 228230 (2020)。30. Szymanski, N. J. 等. 通过合理探索合成路径，理解无序岩盐正极的氟化。《化学材料》34, 7015–7028 (2022)。31. Yang, T., Xu, H. & Zou, X. 通过柱后能量过滤器和新的晶体跟踪方法提高三维电子衍射的数据质量。J. Appl. Crystallogr. 55, 1583–1591 (2022)。

32. Poppe, R. & Hadermann, J. 三维电子漫散射数据采集的优化。*Ultramicroscopy* **265**, 114023 (2024)。33. Bolotovsky, R., White, M. A., Darovsky, A. & Coppens, P. 成像板上峰积分的`种子-偏度'方法。*J. Appl. Crystallogr.* **28**, 86–95 (1995)。34. Bolotovsky, R. & Coppens, P. 成像板上峰积分的`种子-偏度'方法 II：分析峰掩模有限尺寸所致偏差及处理 α1-α2 分裂。*J. Appl. Crystallogr.* **30**, 244–253 (1997)。35. Roth, N. 等. 热电晶体中的可调局域有序。*IUCrJ* **8**, 695–702 (2021)。36. Shannon, R. D. 卤化物和硫属化物中有效离子半径的修订及原子间距离的系统研究。*Acta Crystallogr. A* **32**, 751–767 (1976)。37. Roth, N., Zhu, T. & Iversen, B. B. 缺陷半赫斯勒体系中空位有序与无序的简单模型。*IUCrJ* **7**, 673–680 (2020)。38. Schmidt, E. M. & Simonov, A. 使用平均场方法解析无序晶态材料中的竞争驱动力。*Phys. Rev. Mater.* **8**, 113805 (2024)。39. Cowley, J. M. Cu_3Au单晶中有序度的X-射线测量。*J. Appl. Phys.* **21**, 24–30 (1950)。40. Leineweber, A., Berger, T. G., Udyansky, A. & Bugaev, V. N. Pd_5B_{1-z} 相的非公度晶体结构；由 B 原子间弹性相互作用驱动的 B 有序。《晶体学杂志：晶体材料》*Z. Krist. - Cryst. Mater.* **229**, 353–367 (2014)。41. Paddison, J. a. M. 基于原子模型的漫散射超快计算。*Acta Crystal-logr. Sect. Found. Adv.* **75**, 14–24 (2019)。42. S. Chambers, M. 等. 探索一种合成富锂无序岩盐的新途径（无序岩盐）正极材料。*Mater. Adv.* **6**，2990–3001（2025）。43. Coelho, A. A.、Evans, J. S. O.、Evans, I. R.、Kern, A. 与 Parsons, S. TOPAS符号计算系统。*Powder Diffr.* **26**，S22–S25（2011）。44. Coelho, A. A. TOPAS 与 TOPAS-Academic：一种以 C ++ 51 编 210 218 2018 写、集成计算机代数与晶体学对象的优化程序。*Journal of Applied Crystallography* 第 – 卷（）。45. Dinnebier, R. E.、Leineweber, A. 与 Evans, J. S. O. *Rietveld* 精修：使用 *TOPAS* 进行实用粉末衍射图谱分析。（De Gruyter，柏林，2018）。46. Marlton, F. 等。X射线对分布函数测量中视差效应的一种简单校正方法。*J. Appl. Crystallogr.* **52**，1072–1076（2019）。47. Juhás, P.、Davis, T.、Farrow, C. L. 与 Billinge, S. J. PDFgetX3：一种快速且高度自动化的程序，用于将粉末衍射数据处理为总散射对分布函数。*J. Appl. Crystallogr.* **46**，560–566（2013）。48. Farrow, C. L. 等。PDFfit2 和 PDFgui：用于研究晶体中纳米结构的计算机程序。*J. Phys. Condens. Matter* **19**，335219（2007）。49. Blessing, R. H. 数据合并中的异常值处理。*J. Appl. Crystallogr.* **30**，421–426（1997）。50. Kobas, M.、Weber, T. 与 Steurer, W. 十边形Al–Co–Ni中的结构无序。I. X射线漫散射数据的帕特森分析。*Phys. Rev. B* **71**，224205（2005）。51. Harris, C. R. 等。使用 NumPy 进行数组编程。《自然》 **585**，357–362（2020）。52. Roth, N. 与 Iversen, B. B. 使用三维差分对分布函数解析 β-$Cu_{2-x}Se$的无序结构。*Acta Crystallogr. Sect. Found. Adv.* **75**，465–473（2019）。

补充信息

补充方法1：局部环境与短程有序分析

使用自定义 Python 脚本，根据蒙特卡洛构型分析局部阳离子环境。根据每个四面体、八面体和立方体几何中心的位置，各计数一次。对于包含 N_{cat} 个阳离子位点的构型，分析得到 $2N_{cat}$ 个四面体、N_{cat} 个八面体和 N_{cat} 个立方体。

对于每种环境，统计其中 M阳离子的数量 n_M，并将其归入 N+1 种离散组成。每个直方图均除以环境总数进行归一化，以得到概率分布。

随机参考分布是使用精确的二项式表达式计算得出的

$$P_{\mathrm{random}}(n_{\mathrm{M}}) = \binom{N}{n_{\mathrm{M}}} x_{\mathrm{M}}^{n_{\mathrm{M}}} (1 - x_{\mathrm{M}})^{N - n_{\mathrm{M}}}$$

其中，等摩尔模型中 $x_M = 0.5$。

T每种多面体分布的宽度是相对于其随机参考进行量化的，采用 g

$$R_P = \frac{\mathrm{Var}(n_M)}{N x_M (1 - x_M)}$$

其中，P表示四面体、八面体或立方环境。$R_P = 1$、$R_P < 1$ 和 $R_P > 1$ 的值分别表示组分分布随机、较窄和较宽。补充讨论2推导了这些分布宽度与Warren-Cowley参数之间的关系。

Warren-Cowley参 数是针对面心立方晶格中截至第六径向邻近壳层的阳离子对计算的：
面心立方晶格：

$$\alpha_r = 1 - \frac{P(\mathrm{M}|\mathrm{Li}; r)}{x_M}$$

其中，P(M|Li; *r*)表示Li周围邻近壳层*r*中的位点被M占据的概率。按照此约定，$\alpha_r = 0$ 表示随机混合，$\alpha_r < 0$ 表示偏好异类Li-M对，而$\alpha_r > 0$ 表示同类阳离子配对增强。

0-TM迁移环境的数量直接由四面体组成分布得出。当四面体周围的四个阳离子位点均由锂占据时，该四面体被归类为0-TM，对应于$n_M = 0$。

补充方法2：电子散射数据的挖除-填充方法

尽管三维电子衍射（3D-ED）在许多方面与单晶X射线散射相似，但两者仍存在差异，这些差异会对3D-ΔPDF数据归约中采用的挖除-填充方法产生重要影响。主要差异之一是，除非电子衍射仪器配备能量过滤器，否则电子的非弹性散射会导致布拉格峰沿径向展宽。这意味着，当漫散射与布拉格峰重叠或集中在其附近区域时，传统的球形挖除形状并不理想：挖除范围过大会导致漫散射被去除，范围过小则会导致布拉格强度未能完全去除。因此，有必要采用能够处理各向异性峰形的挖除方法。一种可行的方法是KAREN算法，该算法利用基于Hampel滤波器的传统信号处理方法，将布拉格峰识别为异常值。[1] 然而，KAREN算法并未利用晶胞和取向矩阵所提供的信息。对于所有体素，包括中心不在整数米勒指数处的体素，该算法都会判断其是否相对于定义窗口区域内的邻近体素属于异常值。因此，由长程关联产生的尖锐漫散射可能会被误标为异常值。

避免这一问题的一种方法是利用晶胞参数和取向矩阵提供的信息，仅在以整数米勒指数为中心的选定体积内搜索布拉格强度。布拉格强度的搜索可以通过多种方式进行。本文采用的方法受到种子偏度法的启发；该方法最初是为在二维成像板探测器上积分单晶布拉格强度而开发的。[2,3]

首先，在理想布拉格峰位置处居中放置一个三维盒。盒子的尺寸应足够大，以同时容纳布拉格峰及其周围的背景。在进行任何计算之前，将盒内的强度加上最大负值的绝对值进行平移。因此，盒内将只包含正强度。通过盒子各个面的强度，估算盒内的平均背景强度B和背景强度标准差σ（B）。将所有强度高于$B + x_{\mathrm{crit}}\sigma$（$B$）的体素确定为布拉格峰掩膜的初始种子。$x_{\mathrm{crit}}$ 表示一个可调参数：较小的值会导致更大的初始掩膜（种子），并减少动态掩膜膨胀中的迭代次数；然而，掩膜对盒子边界附近漫散射的存在会更加敏感。另一方面，较大的x_{crit}会产生更小的初始掩膜（种子），并需要在动态掩膜膨胀中进行更多迭代，同时得到对盒子边界附近漫散射不那么敏感的种子和最终掩膜。对于本文所展示的数据，使用了$x_{\mathrm{crit}} = 15$ 这一数值。

确定种子（即初始布拉格峰掩膜）后，可以将一组新的背景体素定义为盒子中未被种子掩膜的体素。这些背景体素的强度分布偏度可计算如下：

$$\mu_3 = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(I_i - \langle I \rangle)^3$$

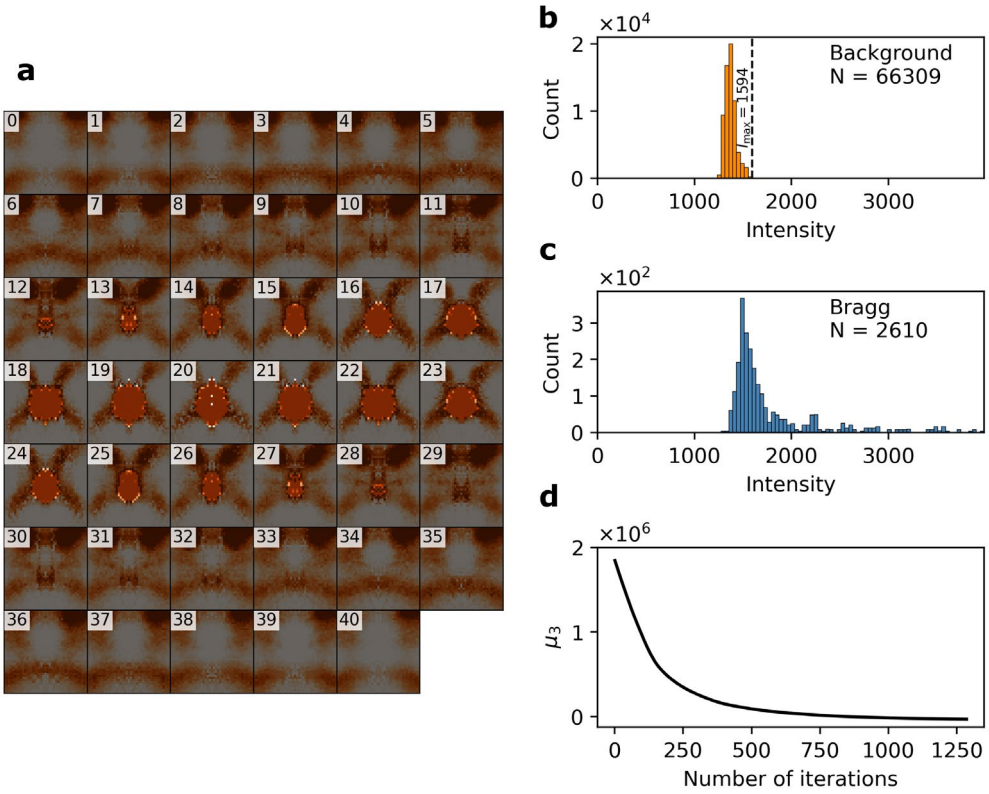
搜索种子周围的邻近体素，找出强度最高的体素，并将其添加到新的临时峰掩膜中。利用临时掩膜，可以重新估算背景强度分布的偏度，μ_3^{temp}。如果 $\mu_3^{\text{temp}} < \mu_3$ and $^{|\mu_{3_{临时}} - \mu_3|}_{\mu_3} > 10^{-3}$ ，则接受掩膜膨胀，并μ_3^{temp} 替换 μ_3。随后反复尝试进行掩膜膨胀，直到该过程在 μ_3中收敛。假设像素强度服从泊松统计，则μ_3 应收敛至非零值。具体而言，在预期平均计数较高的情况下，总背景强度应趋近于正态分布，其$\mu_3 = 0$。然而，鉴于我们的数据中存在漫散射，通过去除布拉格强度使偏度达到零不太可能。

种子偏度法存在一个固有问题：背景往往会遮掩布拉格峰的尾部。[3] 对于当前应用，这意味着布拉格峰掩膜的尺寸会被低估，导致少量布拉格强度泄漏到背景体素中。解决这一问题的简单方法是定义一个参数 N_{dil}，用于指定通过将所有最近邻体素纳入掩膜来对给定掩膜进行膨胀的次数。对于此处展示的数据，我们使用了 $N_{\text{dil}} = 1$ ，因此种子偏度掩膜只进行一次膨胀。最后，使用 SciPy 中实现的二进制_填充_孔洞算法，填补掩膜中的任何内部孔洞。[4]

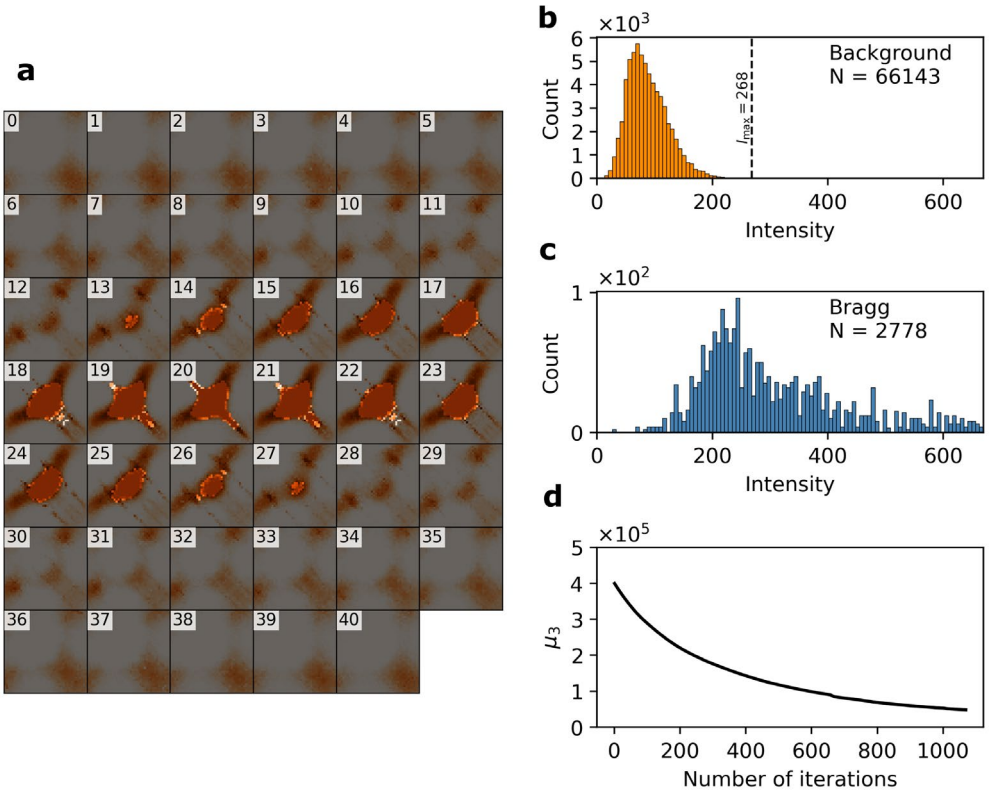
补充图 1 和 2 分别展示了基于种子偏度的剔除算法对 (200) 和 (220) 衍射反射的作用。在补充图 1a 和 2a 中，盒子内的散射强度以二维切片的形式呈现。低强度以白色表示，高强度以红色表示。强度颜色映射上叠加了一层半透明黑色掩模，分配给布拉格峰的体素的透明度为 $\alpha = 0$ ，分配给背景的体素的透明度为 $\alpha = 0.6$。因此，图中的背景体素呈现灰暗效果。从视觉上看，对于 (200) 和 (220) 衍射反射，该掩模都能很好地区分布拉格峰体素与背景体素。补充图 1b 和 2b 展示了被划分为背景的体素强度直方图。两种情况下，移除对分布偏度贡献最大的体素后，分布都显得相当对称。补充图 1c 和 2c 展示了被划分为布拉格峰的体素强度直方图。正如预期，这些体素主要对应于对体素强度分布高强度尾部有贡献的强度（注意，直方图在强度超过 $2.5I_{\max}$ 处截断，其中 $I_{\max}$ 为被划分为背景的体素的最大强度）。最后，为了验证种子偏度算法是否按预期运行，可以将背景分布的偏度随布拉格峰掩膜迭代扩展的变化可视化。补充图 1d 和 2d 分别展示了 (200) 和 (220) 衍射反射的此类图。在两种情况下，偏度都如预期般渐近衰减至一个恒定值。

对满足条件 $\sqrt{\mathrm{h}^2 + k^2 + l^2} < 6.5$ 的全偶米勒指数衍射反射应用了种子偏度穿孔法。其余布拉格峰则用半径为 5 个体素的球形穿孔移除。

使用 SciPy 实现的最近邻插值对穿孔后的强度进行插值。[4] 分辨率超过 10.43 埃$^{-1}$ 的缺失值用高斯噪声填充，使其类似于平均背景强度。使用 NumPy 实现的快速傅里叶变换算法，对包含漫散射的数组进行傅里叶变换，得到 3D-Δ对分布函数。[5]



补充图 1 | 种子偏度剔除算法在（200）衍射上的评估。在**a**中，展示了穿过包含布拉格衍射的盒子的切片。高强度以红色显示，低强度以白色显示。灰显区域对应于使用种子偏度算法确定的背景区域。在**b**中，展示了背景体素强度的直方图。竖直虚线标出了背景体素的最大强度。布拉格峰体素强度的对应直方图展示于**c**中。在**d**中，将背景偏度绘制为种子偏度迭代次数的函数。



补充图 2 | 种子偏度剔除算法在 (220) 衍射上的评估。 **a** 显示了穿过包含布拉格衍射的盒子的切片。高强度以红色显示，低强度以白色显示。灰显区域表示使用种子偏度算法确定的背景区域。**b** 显示了背景体素强度的直方图。竖直虚线标出背景体素的最大强度。**c** 显示了相应的布拉格峰体素强度直方图。**d** 显示了背景偏度随种子偏度迭代次数的变化。

1. Weng, J., Dill, E. D., Martin, J. D., Whitfield, R., Hoffmann, C., Ye, F., K 空间算法重建（KAREN）：一种分离布拉格散射与漫散射的稳健统计方法。《应用晶体学杂志》**53**, 159-169 (2020). 2. Bolotovsky, R., White, M. A., Darovsky, A., Coppens, P., 用于成像板上峰积分的"种子-偏度"方法。《应用晶体学杂志》 **28**, 86-95 (1995). 3. Bolotovsky, R., Coppens, P., 用于成像板上峰积分的"种子-偏度"方法 II：分析由峰掩膜有限尺寸及其处理α_1-α_2 分裂所导致的偏差。《应用晶体学杂志》 **30**, 244-253 (1997). 4. Virtanen, P. 等，SciPy 1.0：用于 Python 科学计算的基础算法。《自然·方法》 **17**, 261-272 (2020). 5. Harris, C. R. 等，使用 NumPy 进行数组编程。《自然》 **585**, 357–362 (2020)。

补充讨论1：对相互作用与 De Ridder 曲面的关系

此前，人们曾使用 De Ridder 及其同事提出的不变簇模型来描述许多无序面心立方材料中观察到的结构化漫散射。[1] 在该模型中，所选局部团簇（如四面体、八面体或立方体）的组成受到约束，须接近整体组成。对于本文研究的等摩尔模型，这些约束对应于优先形成 Li_2M_2 四面体、Li_3M_3 八面体或 Li_4M_4 立方体。在这项工作中，我们研究了改变第一近邻和第二近邻阳离子间距处的成对相互作用能及其对漫散射的影响。本文将讨论这种方法与 De Ridder 曲面之间的关系。

四面体 De Ridder 条件可直接由仅含J_1的极限推出。面心立方阳离子晶格上的一个四面体包含六个内部对，且它们均为第一近邻对。因此，正J_1 会促进六条四面体棱边上的异种阳离子，抑制组成极端的锂$_4$ 和 M_4 四面体，并有利于形成组成均衡的锂$_2M_2$ 环境。由于四面体内的每一对都是第一近邻对，仅含J_1的哈密顿量等效于对偏离均衡四面体组成的情况施加惩罚。因此，$\lambda = 0$模拟会产生分布在已发表的四面体 De Ridder 曲面周围的漫散射强度。

八面体条件同样可由对模型推出，但需要同时考虑J_1 和J_2。一个八面体包含沿其棱边的十二个第一近邻对，以及连接相对顶点的三个第二近邻对。考虑面心立方晶格中所有相互重叠的八面体时，每条第一近邻键属于两个八面体，而每条第二近邻键只属于一个八面体。因此，对偏离均衡锂$_3M_3$ 八面体组成的情况施加惩罚，对应的第一和第二近邻相互作用强度之比为$J_2/J_1 = 1/2$。在我们的混合框架（SM1）中，该条件出现在$\lambda = 1/3$处。该条件下的散射如图1e所示。因此，$\lambda = 1/3$处的对相互作用模型等效于 De Ridder等人所考虑的局部八面体约束。与相互作用扫描中相邻的模拟相比，由此计算得到的散射更贴合理想的八面体曲面。

这表明，四面体和八面体条件是当前 J_1-J_2 模型的两个精确极限。偏离这些极限时，施加于第一近邻对和第二近邻对的相对惩罚会连续变化。因此，菱形和圆角方形图案可以解释为同一连续对相互作用能景观中的中间区域。

立方条件无法完全由 J_1 和J_2 解释，因为立方体形貌还需要高阶对相互作用施加约束。一个立方体包含十二个第二近邻棱边对、十二个第四近邻面对角线对和四个第六近邻体对角线对。由于立方体彼此重叠，每个第二近邻对由四个立方体共享，每个第四近邻对由两个立方体共享，而每个第六近邻对仅由一个立方体共享。因此，若要实现与惩罚偏离平衡 Li_4M_4 立方体完全等效的相互作用，则需要满足J_2:J_4:J_6 = 4:2:1 的相互作用比。因此，J_2 唯一的端点在 $\lambda = 1$ 因而无法以与四面体和八面体极限相同的严格意义重现完整的立方 De Ridder 曲面。尽管如此，J_2 沿每个立方体的十二条棱发挥作用。促进这些棱边上的异种阳离子，有足够的效果使平衡的 Li_4M_4 立方体富集，并产生立方体状漫散射形貌。

最后，De Ridder 曲面是定义允许存在漫散射区域的三维曲面。在有限温度下，局部约束只能得到部分满足，因此模拟的漫散射强度会在理想曲面周围展宽。

1. De Ridder, R.、Van Tendeloo, G. 和 Amelinckx, S. 面心立方基二元体系中从短程有序到长程有序态转变的团簇模型及其电子衍射研究。《晶体学报*A*辑》 **32**，216–224（1976年）

补充讨论2：

遵循 Sauvage 和 Parthé[1], 的方法，我们以随机阳离子混合为参照，量化多面体组成分布的宽度。对于含有P个N_P 阳离子位点的多面体，我们将此归一化方差记为

$$R_P = \frac{\mathrm{Var}(n_\mathrm{M})}{N_P x_\mathrm{M}(1 - x_\mathrm{M})}$$

其中，n_M 是多面体中的 M阳离子数量，x_M 是体相M组分。分母是随机二项分布的预期方差。因此，R_P = 1 表示分布宽度与随机混合相同，R_P < 1 表示分布更窄，而R_P > 1 表示分布更宽。

Sauvage 和 Parthé 推导的一般团簇关系，等价于用每个多面体内各对的 Warren–Cowley参数表示 R_P 。在完整的面心立方阳离子晶格上，按照递增距离对邻近壳层进行编号，可得

$$R_{\mathrm{tet}} = 1 + 3\alpha_1,$$
$$R_{\mathrm{oct}} = 1 + 4\alpha_1 + \alpha_2,$$
$$R_{\mathrm{cube}} = 1 + 3\alpha_2 + 3\alpha_4 + \alpha_6.$$

这里，α_r = 0 表示邻近壳层 r中的随机混合，α_r < 0 表示对异种阳离子的偏好，α_r > 0 表示对同种阳离子的偏好。

四面体仅包含第一近邻对。因此，正 J_1 会产生 α_1 < 0 和 R_{tet} < 1，从而解释 Li_2M_2 四面体在 λ = 0处的显著富集。当 J_1 被 J_2</style}取代时，趋近于零，四面体分布也趋近于随机参考。正 J还会抑制能够提供 0-TM迁移环境的 Li四面体。然而，Rtet 描述的是整体分布宽度，并不能唯一确定 Li_4 的占比。

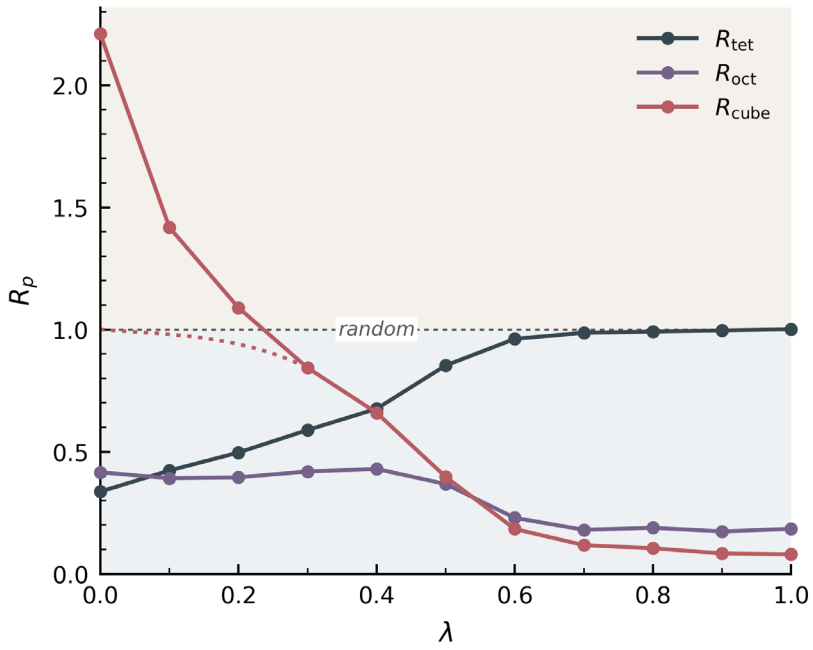
八面体同时包含第一近邻对和第二近邻对。因此，α_1 < 0 或 α_2 < 0 均可降低 R_{oct} 并富集 Li_3M_3 八面体。与此一致的是，在整个相互作用扫描范围内，R_{oct} 始终低于 1，并且在与理想八面体 De Ridder曲面相关的相互作用比处没有出现唯一的最小值。因此，均衡的八面体分布并不是八面体型散射的唯一标志。

该立方体包含第二近邻棱边对、第四近邻面对角线对和第六近邻体对角线对。Sauvage 和 Parthé 将简单立方CsCl角点晶格上组成不变的立方体所对应的关系表示为 $1 + 3\alpha_1 + 3\alpha_2 + \alpha_3 = 0$ 。相同的三个距离对应于完整面心立方阳离子晶格的第二、第四和第六近邻壳层，从而得到 $3\alpha_4 + \alpha_6 = 0$ 。这是 R_{cube} = 0 极限，在该极限下，每个立方体都具有体相阳离子组成。

正 J_2 作用于立方体边，促进边交替的 Li_4M_4 排列。因此，它能够产生平衡立方体，同时间接形成相应的第四和第六近邻关联。无需显式的 J_4 和 J_6 相互作用，R_{cube} 也能趋近于零。这解释了为什么在 J_2 主导的模拟中，立方体分布会显著富集于 Li_4M_4 环境。

相反，只有 J_1 的结构具有 R_{cube} > 1，尽管立方体中不含第一近邻对。如果 J_1 不影响立方局域环境，那么随着 J_2 接近零，R_{cube} 应仍接近随机值，如补充图3中的虚线所示。但计算得到的 R_{cube} 却增加至约 2.2（λ = 0）。因此，在重叠局部环境网络中满足 J_1 ，会间接关联彼此相隔第二、第四和第六近邻距离的位点，从而产生观测到的富锂立方体和富 M 立方体。这种间接关联可以通过考察一个 M 阳离子及其两个第一近邻位点 A 和 B 来理解；A 和 B 彼此互为第二近邻。正的 J_1 有利于 Li 占据 A 和 B，因为这样两者都会与中心 M 阳离子形成异类 M–Li 第一近邻对。同时，这会在 A 和 B 之间形成 Li–Li 第二近邻关联。以 Li 为中心的对应局域环境则会产生 M–M 第二近邻关联。因此，即使立方体中不含第一近邻对，J_1 也能在立方体顶点之间产生同类阳离子关联，这解释了只有 J_1 的结构中立方体组成分布为何变宽。

归一化方差为整个相互作用参数扫描范围内的多面体组成平衡提供了一种简洁的度量，但它并非完整的序参量。不同的直方图形状和空间排列可能具有相同的 R_p ，而R_p 无法确定相邻环境的连通性，也无法确定特定组成（如 Li_4）的占比。因此，完整的多面体分布、Warren–Cowley 参数和漫散射图样为模拟的短程有序提供了互补的描述。



补充图 3 | 局部有序性对第一近邻和第二近邻相互作用平衡的依赖关系。 Warren–Cowley组合 $R_{\text{tet}} = 1 + 3\alpha_1$、 $R_{\text{oct}} = 1 + 4\alpha_1 + \alpha_2$和 $R_{\text{cube}} = 1 + 3\alpha_2 + 3\alpha_4 + \alpha_6$ 相对于λ = J_2 /（J_1 + J_2）绘制，其中总相互作用强度固定为J_1 + J_2 = 2。32 电子伏特，且k_BT = 1。此处，α_n 表示n^{th}近邻Warren–Cowley参数。水平虚线表示随机参考R_p = 1；阴影区域表示团簇化R_p > 1 和混合R_p < 1。符号表示计算值，实线连接相邻点。红色点线曲线表示在不存在来自J_1的间接贡献时R_{cube} 的预期行为。

1. Sauvage, M. & Parthé, E. 基于S预测短程有序三元衍生结构中的漫散射强度曲面 ns: NaCl & CsCl 和其他结构。*Acta Crystallogr. A* **30**，239–246（1974）。

补充 讨论 3：在 3D-ΔPDF 中解耦位移特征与置换特征 F

正如 Roth 和 Iversen[1], 所示，3D-ΔPDF 特征的振幅可通过对以峰位置为中心的有限体积内的该特征进行积分而获得：

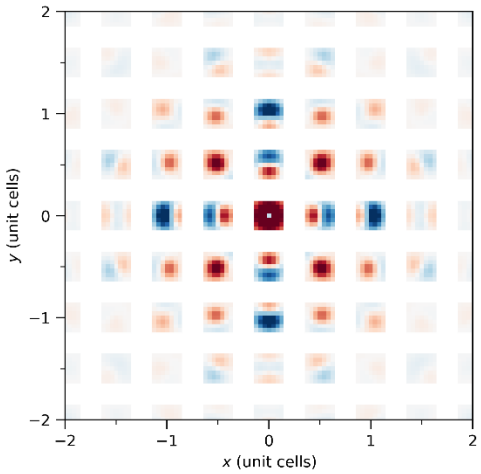
$$\int_V \text{3D-}\Delta\text{PDF}\, d\boldsymbol{r} \propto \sum_{i,j|\boldsymbol{r}_{ij}\in V} \delta Z_i \delta Z_j \,.$$

求和遍及所有原子对 $(i,\ j)$，其原子间矢量 $\boldsymbol{r}_{ij}$ 落在以所关注的 3D-ΔPDF 特征为中心的积分体积内。此处，δZ_i 表示真实结构中与位点 i 相关联的电子数与平均结构中该位点相关联的电子数之差。

积分峰振幅的正负号直接反映了两个位点之间置换相关性的性质。正振幅表示，位点 i 和 j 倾向于同时由相较于平均结构中相应元素质量都更大或都更小的元素占据。相反，负振幅表示负相关，即一个位点由质量高于平均值的元素占据时，另一位点则倾向于由质量低于平均值的元素占据。

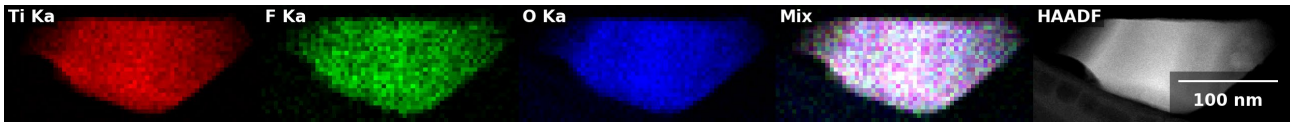
因此，积分峰振幅的正负号可以直接测量潜在置换相关性的符号，而不受原子位移所产生的任何贡献影响。

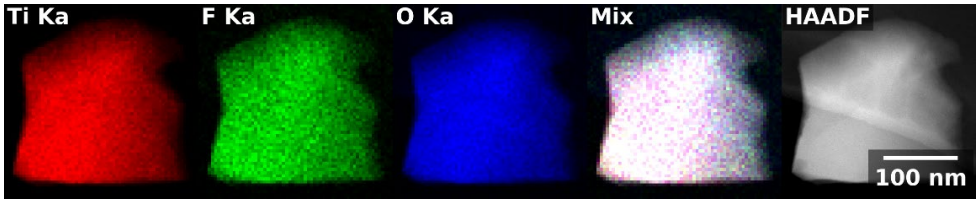
此处所示数据所使用的积分框选定为 7×7×7 体素。通常，应选择合适大小的积分框，使其足够大以容纳所关注的特征，同时又足够小，以免包含过多噪声。[2] 可通过检查补充图 4 来评估积分框的大小。积分框所得的三维-ΔPDF 如正文所示。



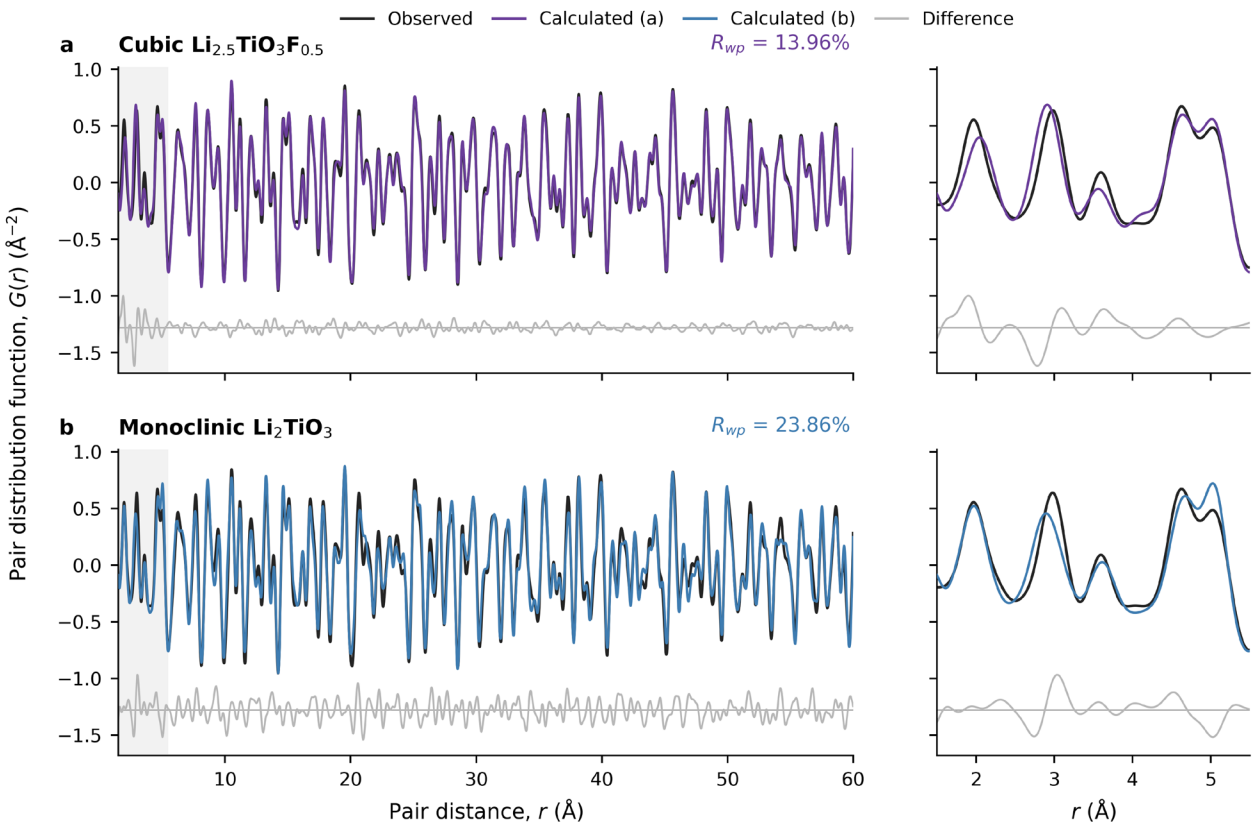
补充图 4 | 用于三维-ΔPDF 积分的盒子尺寸评估。该图显示了三维-ΔPDF 的*xy*平面，并叠加了掩模，以展示积分框的尺寸与三维-ΔPDF 特征的对比。

1. Roth, N. 与 Iversen, B. B. *Acta Cryst.* A**75**，465–473（2019）。2. Juul, K. O. R.、Støckler, K. A. H.、Iversen, B. B.，使用自有 X 射线源对
3 Δ **81**， D-PDF 分析进行基准测试。*Acta Cryst. A*-（）。
254 268 2025

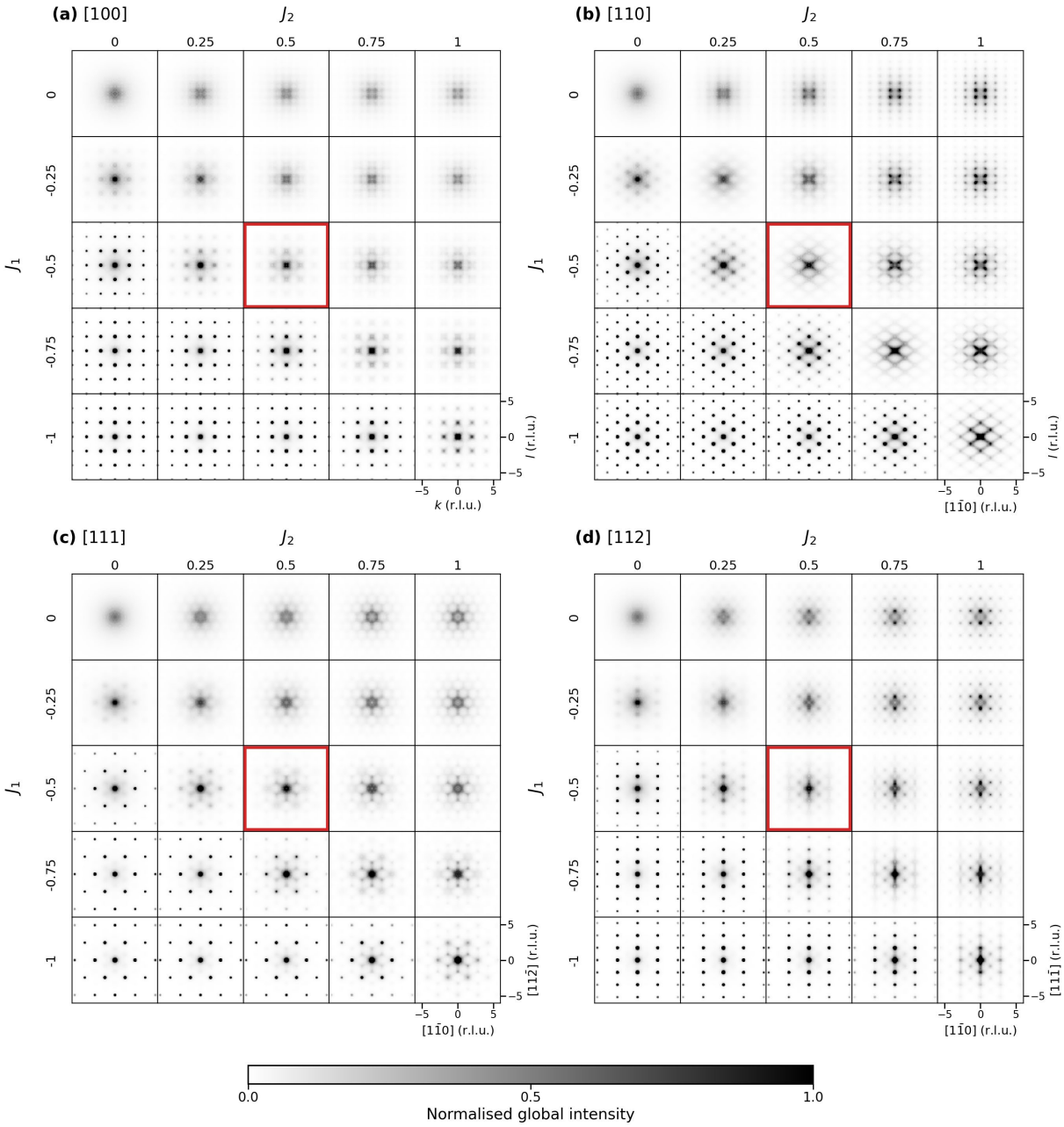




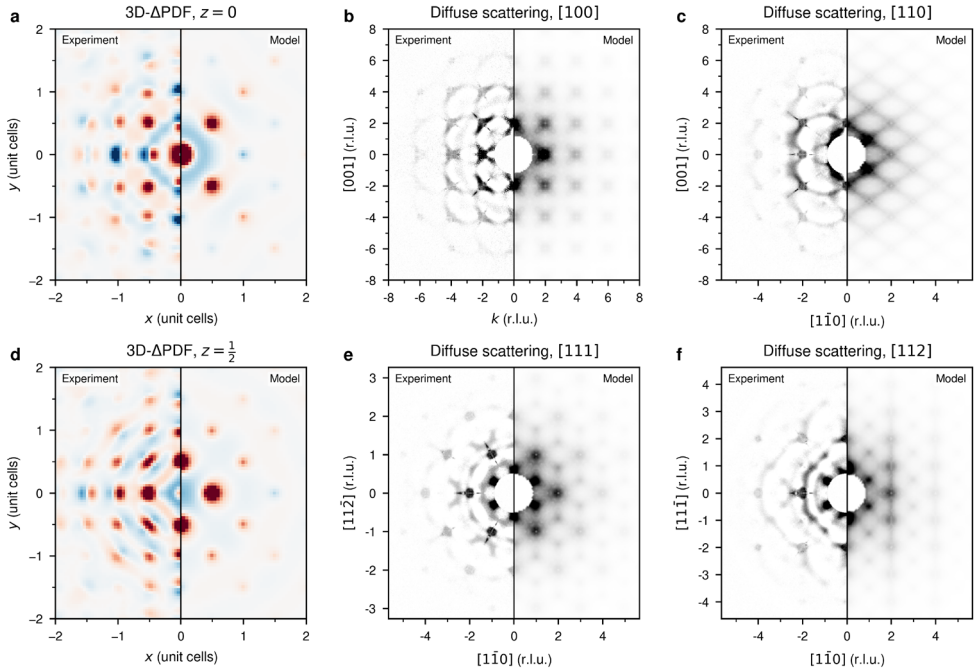
补充图 5 | Li2.5TiO3F0.5颗粒的元素分布图。能量色散 X 射线元素分布图显示了钛（红色）、氟（绿色）和氧（蓝色）的分布、它们的叠加图（混合），以及相应的高角环形暗场（高角环形暗场）图像。顶部显示用于大多数分析的微晶。底部显示用于与补充图 10 进行比较的较大晶体。



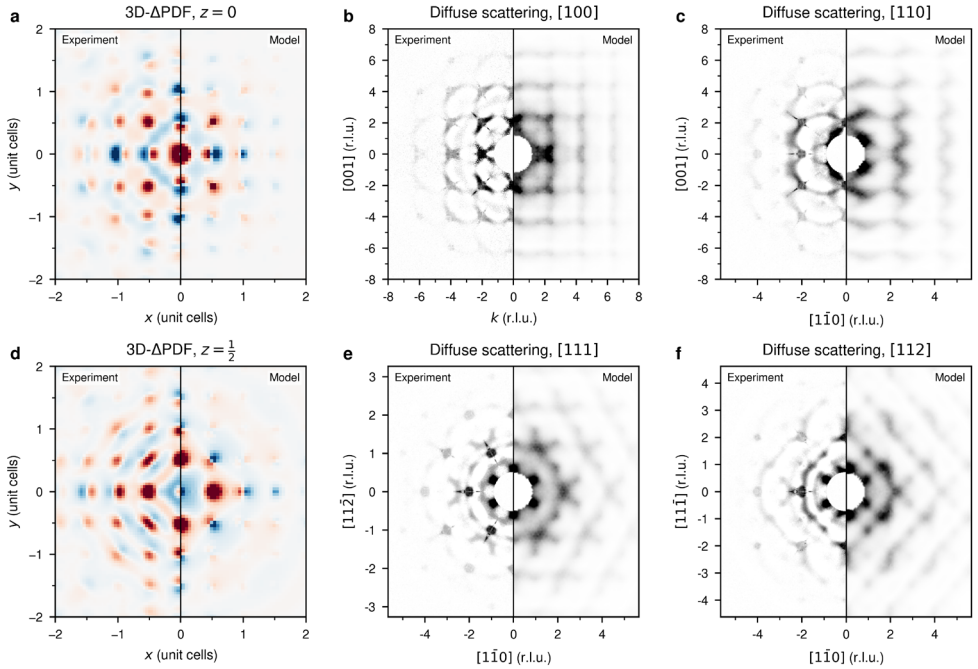
补充图 6 | 采用锂$_{2.5}$钛氧$_3$氟$_{0.5}$ 和杂质相锂$_2$钛氧$_3$进行的X射线对分布函数精修。



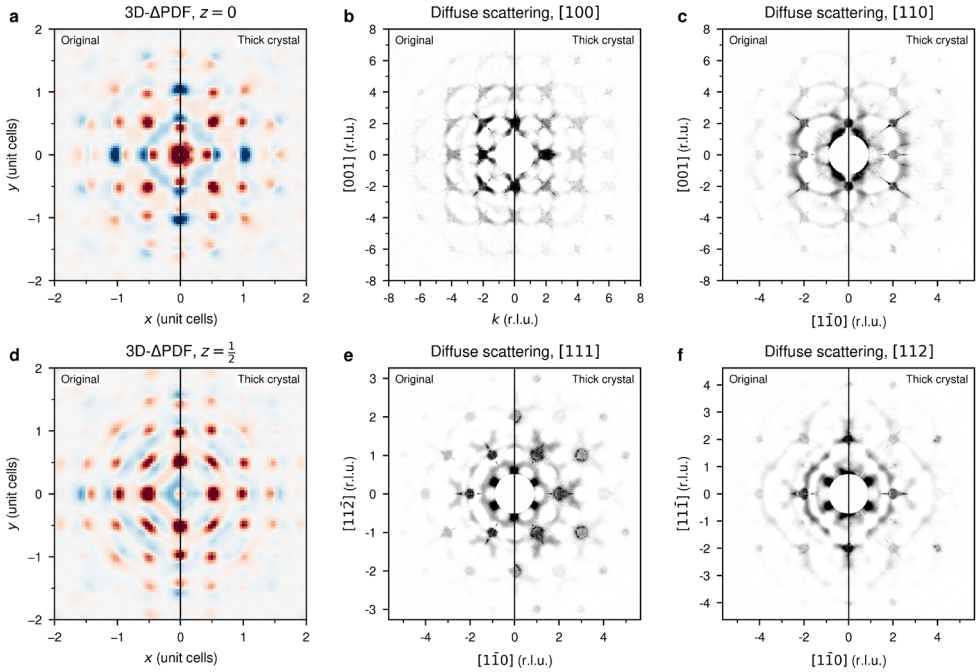
补充图 7 | 占位无序漫散射对约化相互作用参数的敏感性。 对一组约化最近邻和次近邻参数，计算了垂直于 (a) [100], (b) [110], (c) [111] 和 (d) [112] 的倒易空间切片。所有计算采用相同的组成、超晶胞、蒙特卡罗流程和强度处理，且仅包含占位无序。描边方框标出了后续位移建模所用的代表性参数组合 J_1, J_2 = -0.5, +0.5。该组合是根据与图 1d 所示重构实验数据的比较选定的。相邻参数组合产生相似特征，表明所选数值是非唯一的现象学参数，而非经精修得到的物理相互作用能。强度在整幅图范围内归一化。



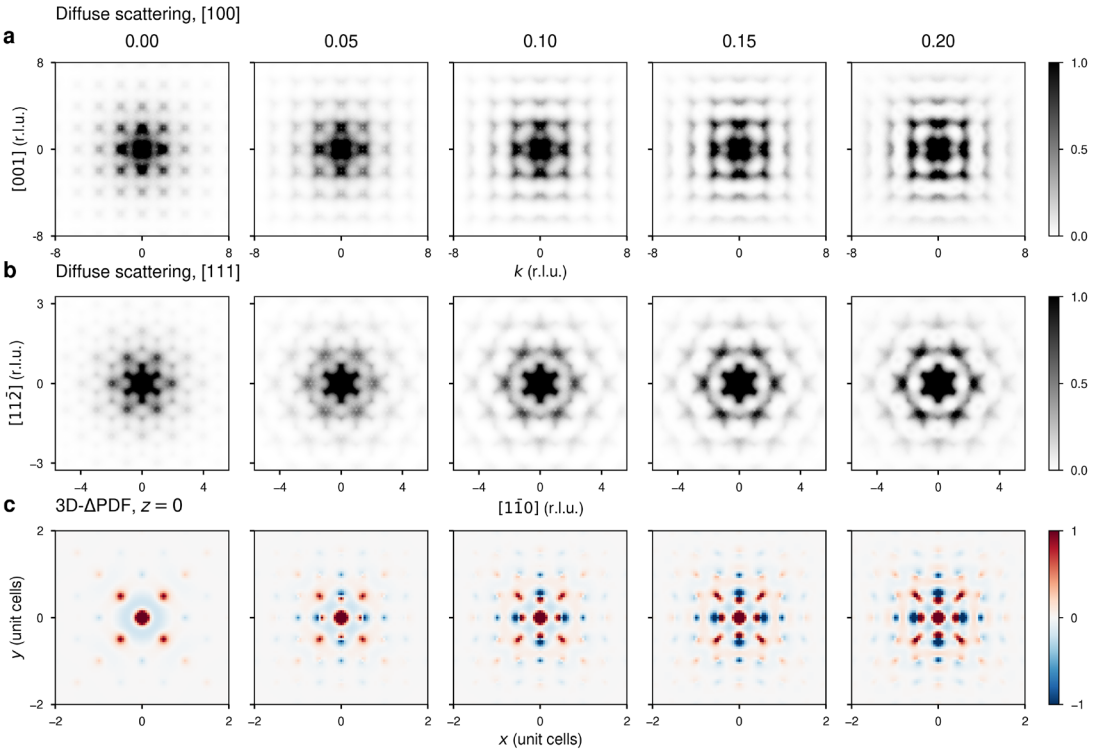
补充图 8 | 3D-ΔPDF信息引导的结构模型与实验结果对比，仅显示占位无序的贡献。每个面板左侧为实验数据，右侧为模型计算结果。a、d，z = 0 (a) 和 z = 1⁄2 (d) 处的三维-ΔPDF 截面，正、负强度分别以红色和蓝色表示。b、c、e、f，分别垂直于 [100] (b)、[110] (c)、[111] (e) 和 [112] (f) 的漫散射截面，颜色越深表示强度越高。该模型结合了增加的同类阳离子第一近邻占比和异类阳离子第二近邻占比。实空间坐标以常规立方晶胞为单位，倒空间坐标以倒易晶格单位表示



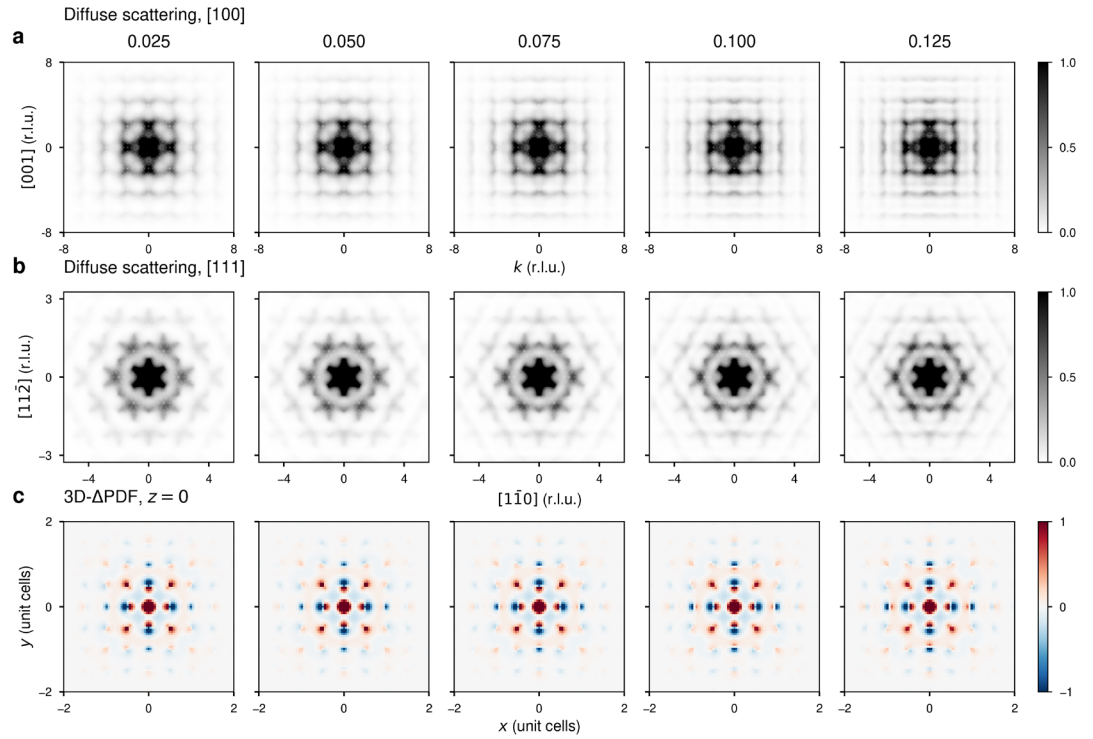
补充图 9 | 3D-ΔPDF信息引导的结构模型，其组成是 $Li_{2.43}TiO_3F_{0.43}$ ，并与实验结果进行比较。每个面板左侧为实验数据，右侧为模型计算结果。a、d，z = 0 (a) 和 z = 1⁄2 (d) 处的三维-ΔPDF 截面，正、负强度分别以红色和蓝色表示。b、c、e、f，分别垂直于 [100] (b)、[110] (c)、[111] (e) 和 [112] (f) 的漫散射截面，颜色越深表示强度越高。该模型结合了增加的同类阳离子第一近邻占比和异类阳离子第二近邻占比，以及相关的阴离子和阳离子位移。实空间坐标以常规立方晶胞为单位，倒空间坐标以倒易晶格单位表示。此处采用的组成由 STEM-EDX 测量结果推定；即使组成与名义 $Li_{2.5}TiO_3F_{0.5}$略有偏差，弥散散射预测也几乎不受影响。



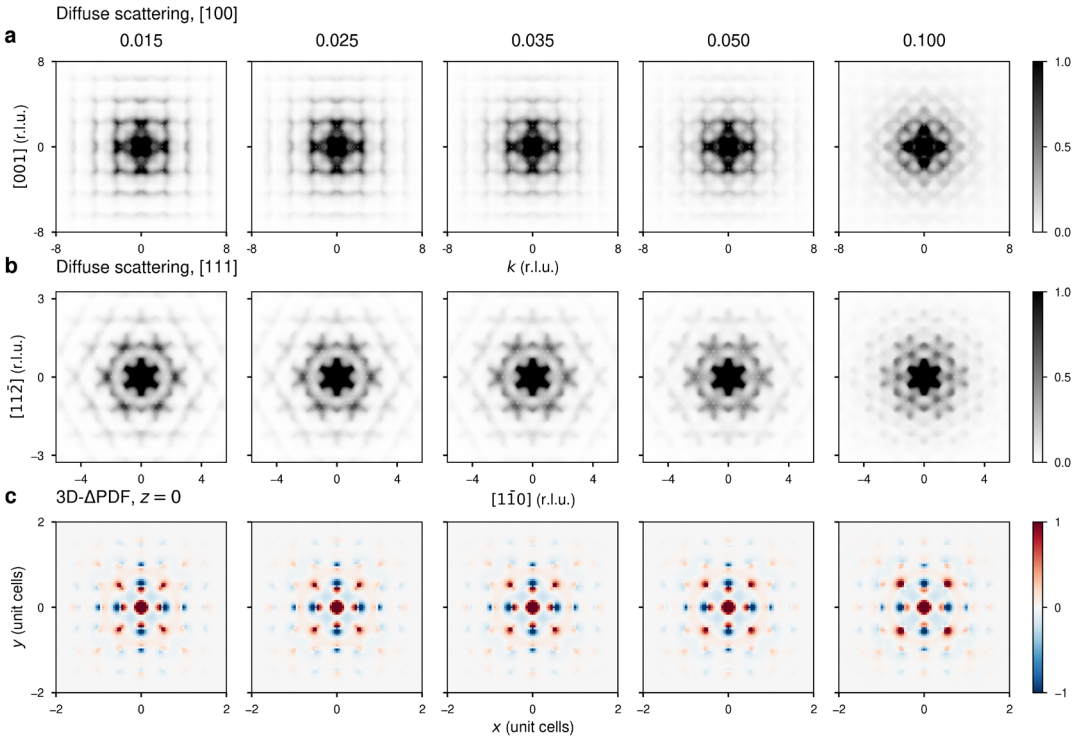
补充图 10 | 在不同微晶上采集的两个数据集的比较。 </style}图左侧显示用于主文分析的数据，右侧显示次级晶体的数据。a、d，z = 0 (a) 和 z = 1⁄2 (d) 处的 3D-ΔPDF 截面，正强度和负强度分别以红色和蓝色显示。b、c、e、f，垂直于 [100] (b)、[110] (c)、[111] (e) 和 [112] (f) 的漫散射截面，颜色越深表示强度越高。



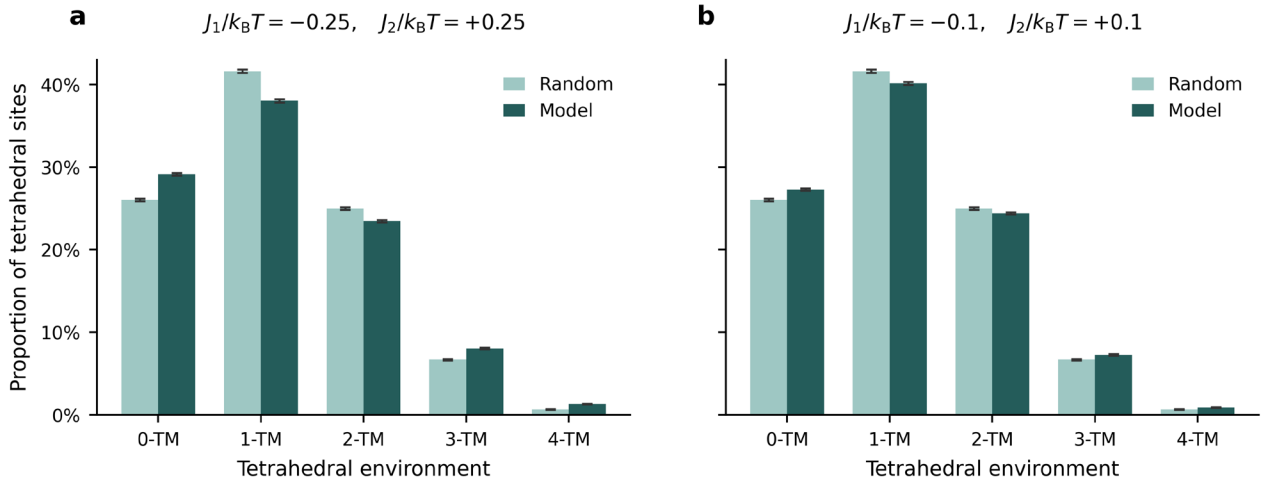
补充图 11 | Ti–X 位移扫描。 随着最近邻 Ti–X 收缩增大，对计算得到的 **a**，[100] 漫散射；**b**，
[111] 3 Δ = 0
0, 漫散射；以及 **c**，(*z*) 处 xy 平面的 D-PDF 的影响。各列显
0 05, 0 10, 0 15 0 20
示的位移幅度分别为 . . . 和 . 埃。阴离子向相邻Ti 位点移动，其他位移模式保持不活跃。



补充图 12 | Ti–Li 次近邻位移扫描。 随着沿 <100> 方向的 Ti–Li 次近邻间距增大，计算得到的 **a**，[100] 漫散射；**b**，[111] 漫散射；以及 **c**，(*z* = 0) 处 xy 平面的 3D-ΔPDF。各列显示的位移幅度分别为每项成对贡献 0.025、0.050、0.075、0.100 和 0.125 埃。两个阳离子均发生移动，而 Ti–X 收缩和 Ti–Ti 最近邻间距分别保持在 0.100 和 0.025 埃。



补充图 13 | Ti–Ti 最近邻位移扫描。计算得到的**a**，[100] 漫散射；**b**，[111] 漫散射；以及**c**，位于（$z = 0$）处的 xy 平面 3D-Δ对分布函数，对应于沿<110>增大的 Ti–Ti 最近邻间距。各列显示每个成对贡献的位移幅度分别为 0.015、0.025、0.035、0.050 和 0.100 埃。Ti–X 收缩和 Ti–Li 次近邻间距分别固定为 0.100 埃和 0.075 埃。



补充图 14 | 0-TM四面体位点在较弱*J*下的布居。对相互作用模型中*n*-TM四面体局域环境的比例，与相同组成下的随机阳离子混合进行比较。占据情况由蒙特卡洛模拟确定，该模拟采用正文中讨论的对相互作用模型，使用J_1, J_2 = –0.25、 +0.25以及–0.1、 +0.1。