DOI：10.19789/j.1004-9398.2023.02.005
文献引用：熊伦，刘笃晋，陈光平，等．Li_2MnO_3的高压状态方程和电输运研究[J]．首都师范大学学报（自然科学版），2023，44(2)：22-28.
XIONG L，LIU D J，CHEN G P，et al. Study of equation of state and electrical transport properties of Li_2MnO_3 at high pressure[J]. Journal of Capital Normal University（Natural Science Edition），2023，44(2)：22-28.

Li_2MnO_3的高压状态方程和电输运研究*

熊　伦[1**]，刘笃晋[1]，陈光平[1,2]，董洪亮[3,4]，张自由[3]

（1. 四川文理学院智能制造学院，四川 达州　635000；2. 四川文理学院智能制造产业技术研究院，四川 达州　635000；3. 高压科学研究中心，上海　201203；4. 中国科学院上海硅酸盐研究所，上海　201899）

摘要：Li_2MnO_3在室温下金刚石对顶砧中通过同步辐射X射线衍射实验获得了其在高压下的状态方程。高压压缩实验的最高压力为28.00 Gpa。高压同步辐射衍射数据得到的体弹模量为（106.20±4.20）GPa，体弹模量的一阶导数为16.92±1.28。此外，Li_2MnO_3到21.00 GPa的高压电输运性质表明，Li_2MnO_3的电阻随压力增大而减小，且呈指数连续变化规律。

关键词：Li_2MnO_3；状态方程；电输运性质；高压；金刚石对顶砧
中图分类号：O521　　**文献标识码**：A

Study of equation of state and electrical transport properties of Li_2MnO_3 at high pressure*

XIONG Lun[1**]，LIU Dujin[1]，CHEN Guangping[1,2]，DONG Hongliang[3,4]，ZHANG Ziyou[3]

（1. School of Intelligent Manufacturing，Sichuan University of Arts and Science，Dazhou Sichuan　635000；2. Industrial Technology Institute of School Intelligent Manufacturing，Sichuan University of Arts and Science，Dazhou Sichuan　635000；3. Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research，Shanghai　201203；4. Shanghai Institute of Ceramics，Chinese Academy of Sciences，Shanghai　201899）

Abstract：The equation of state of Li_2MnO_3 under high pressure was obtained by synchrotron radiation X-ray diffraction in a diamond anvil cell at room temperature. The results showed that the high-pressure compression test is stable to the maximum pressure of 28.00 GPa. The bulk elastic modulus derived from the high-pressure synchrotron radiation diffraction data is（106.20±4.20）GPa，and the first derivative of the bulk elastic modulus is 16.92±1.28. In addition，the high voltage electrical transport properties of Li_2MnO_3 to 21.00 GPa show that the resistance of Li_2MnO_3 decreases with the increase of pressure，and the resistance changes exponentially and continuously.

Keywords：Li_2MnO_3；equation of state；electrical transport properties；high pressure；diamond anvil cell
CLC：O521　　**DC**：A

收稿日期：2022-08-05
* 国家自然科学基金项目（12075163）；四川省教育厅科研项目（18ZB0506）；四川文理学院智能制造产业技术研究院开放课题（ZNZZ2101）；四川文理学院博士专项科研项目（2019BS006Z）
** 通信作者：1094129778@qq.com

0　引　言

进入21世纪以来，世界上消耗的最重要的是化石能源。这类能源的能量利用率低，且会对环境产生较大的污染。因此各类新能源受到广泛的关注，化学电池能源由于其更高的能量转换效率、安全方便的使用以及环境友好性而得到了广泛的研究。与其他电池相比，锂离子电池作为一种新型的化学电源，具有一系列优点，如：单体电压较高，一般在3.6 V左右，是传统镍镉电池、镍氢电池和铅酸电池的3倍；能量密度高，可高达300 Wh/kg，是传统铅酸电池的6~7倍；循环寿命长，高达10 000倍；无记忆效应，使用时不会使电池内容物产生结晶，可以随时充电；环境友好，生产、使用和报废过程中不含有、也不产生任何Pb、Hg和Cd等有毒有害重金属元素和物质。目前，锂离子电池的主流正极材料主要包括$LiMO_2$（M为Ni、Co和Mn）[1-6]、$LiMn_2O_4$[7-13]、$LiFePO_4$[14-16]、$Li(NiMn)O_2$[17-20]和$Li(NiCoMn)O_2$[21-22]，但其比容量<200 mAh/g。正极材料的比容量低已成为限制锂离子电池能量密度提高的关键问题[23]。

近年来，富锂锰基正极材料$xLi_2MnO_3\cdot(1-x)LiMO_2$（M为Ni、Co和Mn等）结合了镍酸锂、钴酸锂和锰酸锂等材料的优点，同时具有高比容量、高电压和高能量密度优势[24-25]。使用富锂锰基正极材料代替昂贵的锂钴氧化物、锂镍氧化物和锂锰氧化物，可以大大降低锂离子电池的成本，减少环境污染。此外，富锂锰基正极材料还具有安全性高、生产工艺简单的优点，因此，富锂锰基正极材料是一种很有前途的正极材料。

富锂锰基正极材料优异的电化学性能主要取决于其独特的晶体结构和充放电机理。$xLi_2MnO_3\cdot(1-x)LiMO_2$（M为Ni、Co和Mn等）可被视为$Li_2MnO_3$和$LiMO_2$组成的固溶体。$Li_2MnO_3$是一种六角形岩盐结构，空间群为R-3m；$LiMO_2$是一种六边形结构，空间群也为R-3m。$Li_2MnO_3$中的$Mn^{4+}$和$LiMO_2$中的过渡金属离子将在一定程度上混合。富锂锰基正极材料在充放电过程中表现出良好的放电容量和循环稳定性，但也存在许多问题，如循环过程中存在相变等。

Johnson等[26]系统地研究了$xLi_2MnO_3\cdot(1-x)LiMO_2$材料，证实此类材料的第一次循环充电过程具有一个共同特征，当电压继续升高时，Li^+从LMO_2层中移除，并且Li^+也将继续从Li_2MnO_3单元中移除；Park等[27]研究了Li_2MnO_3材料的粉末性质和电化学特性，表明在一定条件下，煅烧Li_2MnO_3的比表面积大和颗粒小；Yu等[28]研究表明，当电压>4.5 V时，Li_2MnO_3脱脂形成MnO_2的过程会影响表面膜的形成；Wang等[29]研究表明，锂在充电过程中可以分离出来，可以观察到类$LiMnO_2$和$LiMn_2O_4$相；Kan等[30]利用原位高能X射线衍射和原位X射线吸收谱研究了Li_2MnO_3的结构演变，结果表明X射线衍射数据清楚地显示了Li_2MnO_3在600 ℃以上烧结过程中的各向异性结晶；Wang等[31]利用空间分辨同步辐射X射线测量系统地研究了微结构的演化，揭示了结构畸变，这可能与Li^+萃取后Li_2MnO_3相的结构应变有关。

压力可以有效缩短物质的原子间距离，进而改变物质的晶体结构，形成全新的物质性质[32-33]。压力还可以增加或减少电子波函数的重叠，最终导致结构相变、电子结构相变和新的能带结构[34]。虽然很难在微观层面上观察这些现象，但其可以反映在检测到的电特性中，主要体现在物理参数的变化，如电阻率、载流子行为和霍尔系数等。高压原位电测量实验可以有效、全面地了解材料在压力作用下的性能变化，掌握其规律，如反映材料结构的相变，当ZnS和ZnSe发生结构相变时，电阻值将相应地发生变化。由于材料的微观结构在压力作用下会发生变化，因此，有必要对高压下的电性能进行定量测量，这些变化将反映在材料的宏观电学性质中。

尽管有许多关于Li_2MnO_3的研究，但高压结构和电输运性质尚未报道[26-31]。本文研究了以硅油为压力介质的金刚石对顶砧（diamond anvil cell，DAC）中Li_2MnO_3的状态方程和结构相变。此外，Li_2MnO_3到21.00 GPa的高压电输运性质用交流阻抗谱测量方法在金刚石对顶砧中进行了原位测量。

1　实　验

用于高压实验的Li_2MnO_3（纯度为99.5%）购自北京诺克科技有限公司。在常压室温条件下，Li_2MnO_3以空间群为R-3m的六方结构稳定存在，Li_2MnO_3在常压室温条件下的晶体结构如图1（a）所示，该结构与空间群为C2/m的单斜结构相同[27]。Li_2MnO_3在常压室温条件下的扫描电子显微镜图像如图1（b）所示。初始Li_2MnO_3的平均团簇尺寸为4 μm，可以判定Li_2MnO_3为体材料。

Li_2MnO_3在常压室温下的铜靶X射线（波长为

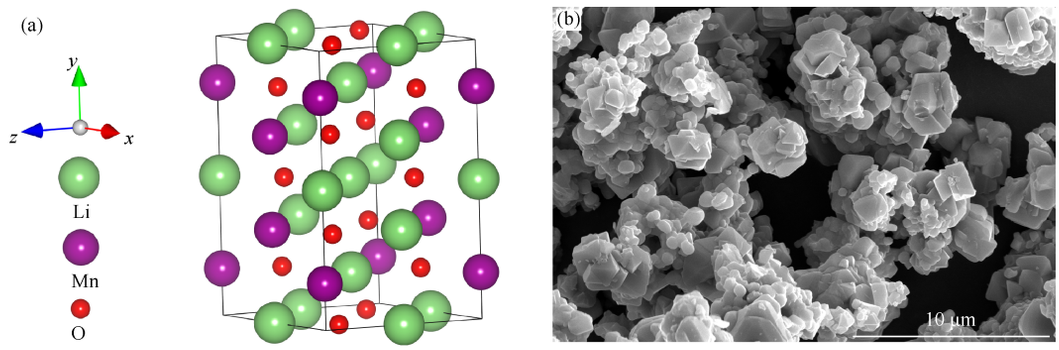
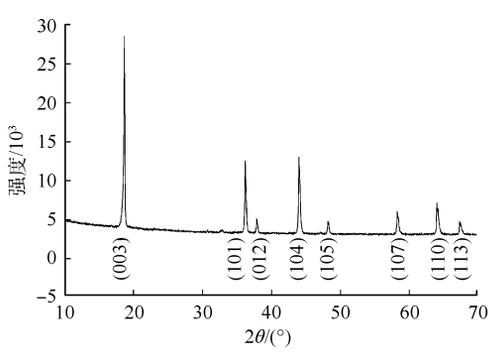


图1　Li_2MnO_3在常压室温条件下的性质
(a)晶体结构;(b)扫描电子显微镜图像

1.540 6 Å)衍射谱如图2所示。由衍射数据计算得到Li_2MnO_3晶格参数为a=(2.905 2±0.000 3) Å,c=(14.230 0±0.002 0) Å,α=β=90°,γ=120°。本实验使用直径为300 μm的改良型Mao-Bell金刚石对顶砧。封垫T301的初始厚度为250 μm,封垫T301在金刚石对顶砧中被加压压缩至约35 μm厚度,然后取出并钻一个直径约为120 μm的样品孔。本实验采用的传压介质为硅油,直径为10 μm的红宝石片被置于压砧表面作为压标[35]。



注:图中数字为每个衍射峰位对应的米勒指数。

图2　Li_2MnO_3在常压室温下的铜靶X射线衍射谱

原位高压X射线衍射实验在上海同步辐射装置(Shanghai synchrotron radiation facility,SSRF)的BL15U1束线上完成。单色同步辐射光的波长为0.619 9 Å。通过MARCCD探测器接收衍射图样,并用CeO_2标样确定样品与探测器之间的距离和探测器的偏转角度。每个X射线衍射图案的曝光时间为1~3 min,随后,应用Fit2d软件处理和分析衍射图像[36]。

Li_2MnO_3的高压电输运测量在原位进行,样品在金刚石对顶砧中处于压缩状态。为了将样品装入金刚石对顶砧,封垫T301被预压至30 μm厚,并在中心被钻一个直径250 μm的孔。填入立方氮化硼(cBN)片,然后在cBN中心钻一个直径为130 μm的孔,将粉末样品装入金刚石对顶砧。不使用传压介质,以确保电极和样品之间良好的电接触,并防止可能的杂质和电极短路。交流阻抗用于测量电输运性质,该方法是将2个电极连接到样品上,并使用CS353阻抗分析仪(购于武汉科瑞特仪器有限公司)在0.01 Hz~10.00 MHz频率范围内测量交流阻抗谱[37]。数据建模后,则可以以Ω为单位测量得出样品在高压下的电阻。

2　结果与讨论

Fit2d软件被用于对获得的衍射谱进行分析[36]。利用红宝石压标在不同压力下的峰位计算同步辐射X射线衍射实验的压力值[35]。Li_2MnO_3在不同压力下归一化的衍射谱如图3所示。结果表明,高压X射线衍射实验的最大压力为28.00 GPa,(003)、(101)、(012)、(104)和(105)衍射峰在整个压力范围内一直存在。

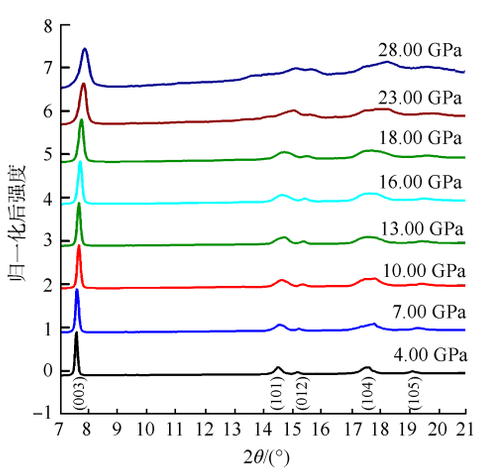


图3　Li_2MnO_3在不同压力下的X射线衍射一维积分

(003)、(101)、(012)和(105)晶面的晶面间距d(003)、d(101)、d(012)和d(105)被用于拟合得出不同压力下Li_2MnO_3的晶胞参数和体积。Li_2MnO_3的a轴和c轴的晶胞参数随压力的压缩行为如图4所示。结果表明,六方相的a和c晶胞参数随压力的增加而减小,Li_2MnO_3的晶格参数在整个压力范围内连续变化。用二项式函数拟合整个压力范围内的a轴和c轴的晶胞参数随压力变化的结果如下:

$$a = 2.902\,2 - 0.006\,15P - 0.000\,103\,6P^2, \quad (1)$$

$$c = 14.212\,2 - 0.030\,35P + 0.000\,237\,7P^2, \quad (2)$$

式中P表示压力,单位为GPa。

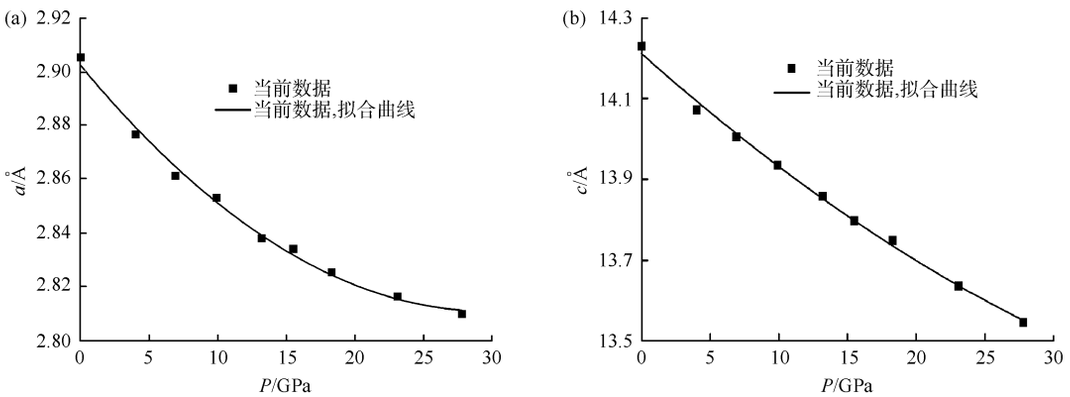


图4　Li_2MnO_3在高压下不同轴的晶胞参数随压力的压缩行为及拟合曲线
(a)a轴;(b)c轴

Li_2MnO_3在高压下体积随压力变化的压缩行为如图5所示。可知,Li_2MnO_3的六方形结构稳定保持到28.00 GPa,未发生晶体结构相变。

三阶Birch-Murnaghan方程可以拟合得到材料的常压体弹模量和体弹模量的一阶导数。三阶Birch-Murnaghan方程可以表示为[38]

$$P = 1.5K_0\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{5}{3}}\right]\cdot$$

$$\left\{1 + \frac{3}{4}(K_0' - 4)\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}} - 1\right]\right\}, \quad (3)$$

式中:K_0是常压室温下的体弹模量,K_0'是常压室温下体弹模量的一阶导数,V_0表示常压室温下的晶胞体积。

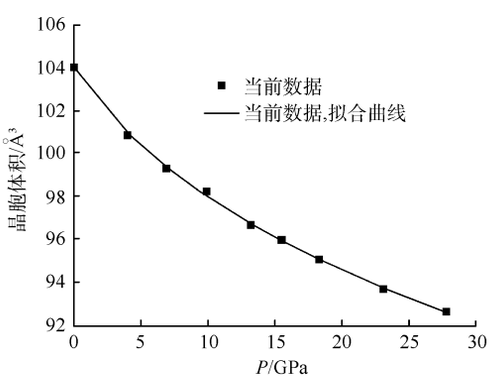


图5　Li_2MnO_3在高压下的体积随压力的Birch-Murnaghan拟合曲线

由同步辐射X射线衍射数据得出Li_2MnO_3的体弹模量为(106.20±4.20) GPa,体弹模量的一阶导数为16.92±1.28。本研究结果与已有文献报道的六方结构锂离子电池正极材料的体弹模量和其一阶导数之间的比较如表1所示[3,5-6,39-40]。本研究中Li_2MnO_3的常压体弹模量较低于$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$和$LiCoO_2$的常压体弹模量。

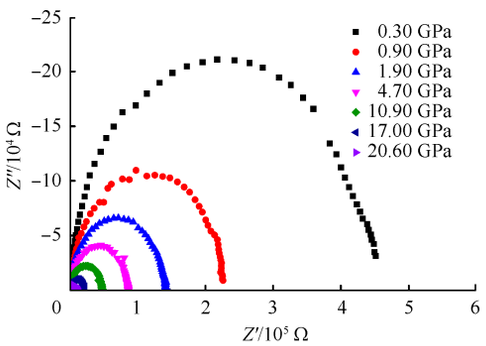
本文中,Li_2MnO_3在高压下的交流阻抗谱在金刚

表1　具有六方结构的锂离子电池正极材料的体弹模量和其一阶导数的比较

样品	体弹模量/GPa	一阶导数	方法	传压介质	文献来源
Li_2MnO_3	106.20±4.20	16.92±1.28	XRD	硅油	本文工作
$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$	126.20±4.20	8.58±0.84	XRD	硅油	Xiong等[39]
$LiCoO_2$	118.50	4.00	XRD	硅油	徐丛等[3]
$LiCoO_2$	159.50±2.20	3.92±0.23	XRD	硅油	Hu等[5]
$LiCoO_2$	149.00±2.00	4.10±0.30	XRD	氮气	Wang等[40]
$LiCoO_2$	166.74	—	GGA	—	Wu和Zhang[6]

注:XRD为X射线衍射;GGA为广义梯度近似;—指无数据。

石对顶砧中通过原位测量得到。Li_2MnO_3到21.00 GPa下一些选定的Nyquist交流阻抗谱如图6所示。阻抗谱半径随着压力的增加而减小,这表明Li_2MnO_3的晶粒电阻在高压下减小。



注:Z'是阻抗实部,表示电阻;Z''是阻抗虚部,表示电抗。

图6　Li_2MnO_3的Nyquist交流阻抗谱

采用描述晶粒内部和晶界松弛过程的等效电路来模拟交流阻抗谱。通过将交流阻抗谱拟合到电路模型(使用ZView软件),从而可以导出电路参数。交流阻抗谱测量的高压下Li_2MnO_3晶粒电阻如图7所示。升压过程的指数函数拟合结果表明,<2.60 GPa,随着压力的增加,样品的颗粒(体积)电阻显著降低。在0~2.60 GPa的电阻随压力变化的拟合结果为

$$y = 201256.5P^{-0.6516}, \tag{4}$$

为了进行比较,使用指数函数对整个降压压力范围(0~21.00 GPa)的拟合结果得出

$$y = 1875760P^{-2.13362}。 \tag{5}$$

实验的最高压力为21.00 GPa,此时的电阻值为10 242 Ω。在降压过程中,电阻变化很大。同步辐射X射线衍射实验表明,Li_2MnO_3在21.00 GPa的最大压力之前,晶体结构没有变化。电阻的快速变化可归因于价带和导带的展宽,这是由键的缩短和弯曲引起的[41-43]。一般情况下,高压会让过渡金属氧化物中M—O—M(M为金属元素)的键长和键角发生改变,过渡金属的有效带宽变宽,从而使得过渡金属氧化物的带隙出现闭合,导电性能变好。超过2.60 GPa时,电阻的缓慢变化可归因于电子结构的变化,这可以在已有文献中高压下没有结构相变的材料中找到[44-45]。

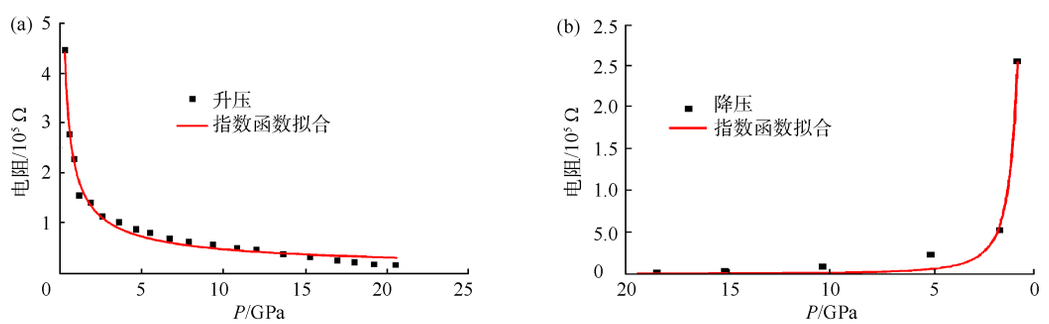


图7　交流阻抗谱测量的高压下Li_2MnO_3晶粒电阻及拟合曲线

(a)升压过程;(b)降压过程

3　结　论

在金刚石对顶砧中,研究了Li_2MnO_3样品到28.00 GPa的压缩行为,衍射数据表明Li_2MnO_3保持六方结构到实验的最高压力,未发生相变。拟合衍射数据得出Li_2MnO_3的体弹模量为(106.20±4.20) GPa。此外,研究了Li_2MnO_3在高压下的交流阻抗谱,得到该样品在高压下的电阻。升压过程中,在2.60 GPa以下,随着压力的增加,样品的电阻显著降低,这是由于高压使M—O—M(M为金属元素)的键长和键角发生改变,有效过渡金属的带宽变宽,过渡金属氧化物的带隙出现闭合;超过2.60 GPa后,电子结构的变化使电阻发生缓慢变化。降压过程中,电阻呈指数连续增大,原理与升压过程类似,但降压后的电阻大于升压前的电阻。

参 考 文 献

[1] REIMERS J N, DAHN J R. Electrochemical and in situ X-ray diffraction studies of lithium intercalation in Li_xCoO_2 [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1992, 139(8): 2091-2096.

[2] HUANG B, JANG Y I, CHIANG Y M, et al. Electrochemical evaluation of $LiCoO_2$ synthesized by decomposition and intercalation of hydroxides for lithium-ion battery applications [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1998, 28: 1365-1369.

[3] 徐丛,孙菲,杨文革.高压对钴酸锂的晶体结构和离子

导电率的影响[J]. 高压物理学报，2017，31(5)：529-534.

[4] WOLVERTON C，ZUNGER A. Prediction of Li intercalation and battery voltages in layered vs cubic Li_xCoO_2 [J]. Journal of the Electrochemical Society，1998，145(7)：2424-2431.

[5] HU Y Q，XIONG L，LIU X Q，et al. Equation of state of $LiCoO_2$ under 30 GPa pressure[J]. Chinese Physics B，2019，28(1)：016402.

[6] WU L M，ZHANG J. Ab initio study of anisotropic mechanical properties of $LiCoO_2$ during lithium intercalation and deintercalation process[J]. Journal of Applied Physics，2015，118：225101-225107.

[7] PAOLONE A，SACCHETTI A，POSTORINO P，et al. Stabilization of an orthorhombic phase in $LiMn_2O_4$ by means of high pressure[J]. Solid State Ionics，2005，176(5/6)：635-639.

[8] YAMAURA K，HUANG Q Z，ZHANG L Q，et al. Spinel-to-$CaFe_2O_4$-type structural transformation in $LiMn_2O_4$ under high pressure [J]. Journal of the American Chemical Society，2006，128(29)：9448-9456.

[9] PISZORA P. In-situ investigations of $LiMn_2O_4$ at high pressure [J]. Zeitschriftfur Kristallographie，2007，26：387-392.

[10] PISZORA P. High-pressure energy dispersive X-ray diffraction investigation of lithium-manganese spinel [J]. Solid State Phenomena，2007，130：69-72.

[11] PISZORA P，NOWICKI W，DARUL J，et al. Synchrotron X-ray diffraction studies of $LiMn_2O_4$ and $Li_4Mn_5O_{12}$ structures at high pressure [J]. Radiation Physics and Chemistry，2009，78(10)：S89-S92.

[12] DARUL J，NOWICKI W，LATHE C，et al. Observation of phase transformations in $LiMn_2O_4$ under high pressure and at high temperature by in situ X-ray diffraction measurements [J]. Radiation Physics and Chemistry，2011，80(10)：1014-1018.

[13] LIN Y，YANG Y，MA H W，et al. Compressional behavior of bulk and nanorod $LiMn_2O_4$ under nonhydrostatic stress[J]. Journal of Physical Chemistry C，2011，115(20)：9844-9849.

[14] GARCIA-MORENO O，ALVAREZ-VEGA M，GARCIA-ALVARADO F，et al. Influence of the structure on the electrochemical performance of lithium transition metal phosphates as cathodic materials in rechargeable lithium batteries：a new high-pressure form of $LiMPO_4$(M = Fe and Ni)[J]. Chemistry of Materials，2001，13(7)：1570-1576.

[15] LIN H，ZENG Z. Structure and magnetic properties of $LiFePO_4$ under pressure [J]. IEEE Transaction on Magnetics，2011，47(10)：3817-3820.

[16] DONG H N，GUO H，HE Y，et al. Structural stability and Li-ion transport property of $LiFePO_4$ under high-pressure[J]. Solid State Ionics，2017，301：133-137.

[17] XIAO J，CHEN X L，SUSHKO P V，et al. High-performance $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ spinel controlled by Mn^{3+} concentration and site disorder[J]. Advanced Materials，2012，24(16)：2109-2116.

[18] WANG L P，LI H，HUANG X J，et al. A comparative study of Fd-3m and $P4_332$ "$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$" [J]. Solid State Ionics，2011，193(1)：32-38.

[19] ZHAO H Y，LI F，SHU X H，et al. Environment-friendly synthesis of high-voltage $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ nanorods with excellent electrochemical properties [J]. Ceramics International，2018，44(16)：20575-20580.

[20] XIONG L，CHEN G P，TANG Y M，et al. Equation of state of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ at high pressure [J]. Solid State Communications，2020，321：114045-114048.

[21] FELL C R，LEE D H，MENG Y S，et al. High pressure driven structural and electrochemical modifications in layered lithium transition metal intercalation oxides[J]. Energy & Environmental Science，2012，5(3)：6214-6224.

[22] LIU Z L，YU A，LEE J Y. Synthesis and characterization of $LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$ as the cathode materials of secondary lithium batteries [J]. Journal of Power Sources，1999，81/82：416-419.

[23] ZU C X，LI H. Thermodynamic analysis on energy densities of batteries [J]. Energy & Environmental Science，2011，4(8)：2614-2624.

[24] LU Z H，DAHN J R. Cathode compositions for lithium-ion batteries：US 6964828[P]. 2005-02-26.

[25] THACKERAY M M，JOHNSON C S，AMINE K. Lithium metal oxide electrodes for lithium cells and batteries：US 6677082[P]. 2002-01-13.

[26] JOHNSON C S，KIM J S，LEFIEF C，et al. The significance of the Li_2MnO_3 component in composite $xLi_2MnO_3\cdot(1-x)LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O_2$ electrodes [J]. Electrochemistry Communications，2004，6(10)：1085-1091.

[27] PARK S H，SATO Y，KIM J K，et al. Powder property and electrochemical characterization of Li_2MnO_3 material [J]. Materials Chemistry and Physics，2007，102(2/3)：225-230.

[28] YU C，LI G S，GUAN X F，et al. The impact of upper cut-off voltages on the electrochemical behaviors of composite electrode $0.3Li_2MnO_3\cdot0.7LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$ [J]. Physical Chemistry Chemical Physics，2012，14

(35):12368-12377.

[29] WANG R, HE X Q, HE L H, et al. Atomic structure of Li_2MnO_3 after partial delithiation and re-lithiation[J]. Advanced Energy Materials, 2013, 3(10):1358-1367.

[30] KAN Y C, HU Y, CROY J, et al. Formation of Li_2MnO_3 investigated by in situ synchrotron probes[J]. Journal of Power Sources, 2014, 266:341-346.

[31] WANG L G, DAI A, XU W Q, et al. Structural distortion induced by manganese activation in a lithium-rich layered cathode[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(35):14966-14973.

[32] 熊伦,李斌,刘景.高压下铬的状态方程和强度研究[J].首都师范大学学报(自然科学版),2018,39(6):30-34.

[33] KANITPANYACHAROREN W, MERKEL S, MIYAGI L, et al. Significance of mechanical twinning in hexagonal metals at high pressure[J]. Acta Materialia, 2012, 60(1):430-442.

[34] XIONG L, TU P, LI B, et al. Static strength of molybdenum to 92 GPa under radial X-ray diffraction [J]. International Journal of Modern Physics B, 2018, 32(14):1850177-1850184.

[35] MAO H K, XU J, BELL P M. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 Kbar under quasi-hydrostatic conditions [J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 1986, 91:4673-4676.

[36] HAMMERSLEY A P, SVENSSON S O, HANFLAND M, et al. Two-dimensional detector software: from real detector to idealised image or two-theta scan[J]. High Pressure Research, 1996, 14(4/5/6):235-248.

[37] LIU J X, YAN J J, SHI Q W, et al. Pressure dependence of electrical conductivity of black titania hydrogenated at different temperatures [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(7):4094-4102.

[38] BIRCH F. Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300 K[J]. Journal of Geophysical Research, 1978, 83:1257-1268.

[39] XIONG L, CHEN G P, WU S Y, et al. Equation of state of $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ at high pressure[J]. Solid State Communications, 2019, 299:113656-113660.

[40] WANG X, LOA I, KUNE K, et al. Effect of pressure on the structural properties and Raman modes of $LiCoO_2$ [J]. Physical Review B, 2005, 72(22):224102.

[41] MA Y M, EREMETS M, OGANOV A R, et al. Transparent dense sodium[J]. Nature, 2009, 458(7235):182-185.

[42] ARAI K, KUMATA K, KADOTA K, et al. Pressure effects on electrical conduction in glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1973, 13(1):131-139.

[43] ZHANG G H, ZHANG Q, HU Q Y, et al. Giant enhancements in electronic transport and photoelectric properties of bismuth oxysulfide by pressure-driven 2D-3D structural reconstruction [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(8):4019-4025.

[44] ZHAO Z, ZHANG H J, YUAN H T, et al. Pressure induced metallization with absence of structural transition in layered molybdenum diselenide[J]. Nature Communications, 2015, 6:7312-7319.

[45] WANG Y G, ZHOU Z Y, WEN T, et al. Pressure-driven cooperative spin-crossover, large-volume collapse, and semiconductor-to-metal transition in manganese (II) honeycomb lattices [J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(48):15751-15757.

(责任编辑:兰丽丽)