

## Electronic Supplementary Information

### **Similarity between the Redox Potentials of 3*d* Transition-Metal Ions in Polyanionic Insertion Materials and Aqueous Solutions**

Kingo Ariyoshi\*

Table S1. Standard electrode potentials for 3d transition-metal ions.

Redox	Electrode	$E^\circ$ vs. SHE	Electrode Reaction
Ti <sup>4+</sup> /Ti <sup>3+</sup>	TiO <sup>2+</sup> /Ti <sup>3+</sup>	+0.100	TiO <sup>2+</sup> + 2H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> $\rightleftharpoons$ Ti <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> O
V <sup>3+</sup> /V <sup>2+</sup>	V <sup>3+</sup> /V <sup>2+</sup>	-0.255	V <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> $\rightleftharpoons$ V <sup>2+</sup>
V <sup>4+</sup> /V <sup>3+</sup>	VO <sup>2+</sup> /V <sup>3+</sup>	+0.337	VO <sup>2+</sup> + 2H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> $\rightleftharpoons$ V <sup>3+</sup>
V <sup>5+</sup> /V <sup>4+</sup>	VO <sub>2</sub> <sup>+</sup> /VO <sup>2+</sup>	+0.958	VO <sub>2</sub> <sup>+</sup> + 2H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> $\rightleftharpoons$ VO <sup>2+</sup> + H <sub>2</sub> O
Cr <sup>3+</sup> /Cr <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup> /Cr <sup>2+</sup>	-0.424	Cr <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> $\rightleftharpoons$ Cr <sup>2+</sup>
Mn <sup>3+</sup> /Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>3+</sup> /Mn <sup>2+</sup>	+1.5	Mn <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> $\rightleftharpoons$ Mn <sup>2+</sup>
Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup>	+0.771	Fe <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> $\rightleftharpoons$ Fe <sup>2+</sup>
Co <sup>3+</sup> /Co <sup>2+</sup>	Co <sup>3+</sup> /Co <sup>2+</sup>	+1.81	Co <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> $\rightleftharpoons$ Co <sup>2+</sup>
Ni <sup>3+</sup> /Ni <sup>2+</sup>	Ni <sup>3+</sup> /Ni <sup>2+</sup>	+2.5*	Ni <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> $\rightleftharpoons$ Ni <sup>2+</sup>

\* 2.26 V vs. saturated calomel electrode (SCE) (SCE: 0.241 V vs. standard hydrogen electrode)

Table S2. Hydration energies of 3d transition-metal ions calculated from Eq. (3).

Ion	$r / \text{\AA}$	$G_{\text{hyd}}^*$ / kJ mol <sup>-1</sup>	$G_{\text{hyd,calc}}^{**}$ / kJ mol <sup>-1</sup>
Ti <sup>3+</sup>	0.67		4299
Ti <sup>4+</sup>	0.605		7973
V <sup>3+</sup>	0.64		4383
V <sup>4+</sup>	0.58		8108
V <sup>5+</sup>	0.54		13021
Mn <sup>2+</sup>	0.83	1848	1734
Mn <sup>3+</sup>	0.645	4520	4369
Fe <sup>2+</sup>	0.78	1928	1786
Fe <sup>3+</sup>	0.645	4383	4369
Co <sup>2+</sup>	0.65	2003	1935
Co <sup>3+</sup>	0.545	4622	4671
Ni <sup>2+</sup>	0.69	2068	1887
Ni <sup>3+</sup>	0.56	4813	4623

\*The values obtained from Ref. 66

Table S3. Structural parameters of polyanionic materials.

	$Z$	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ (°)	Ref.
LiMnPO <sub>4</sub>	4	10.45	6.10	4.75		53
MnPO <sub>4</sub>	4	9.62	5.90	4.77		53
LiFePO <sub>4</sub>	4	10.33	6.01	4.70		54
FePO <sub>4</sub>	4	9.81	5.79	4.78		54
LiCoPO <sub>4</sub>	4	10.20	5.92	4.70		55
CoPO <sub>4</sub>	4	9.58	5.79	4.77		55
LiNiPO <sub>4</sub>	4	10.03	5.85	4.67		56
NiPO <sub>4</sub> *	4					57
Li <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	6	8.39		22.89		31
LiTi <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	6	8.51		20.83		31
Li <sub>3</sub> V <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	4	8.61	8.59	12.04	90.61	58
LiV <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	4	8.30	8.52	11.70	89.60	58
Li <sub>2</sub> V <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	4	13.06	8.65	8.72	115.4	59
V <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	4	8.29	8.51	11.63	90.6	60
LiVOSO <sub>4</sub>	8	14.23	6.46	7.41	90.06	61
VOSO <sub>4</sub>	4	7.37	6.30	7.08		62
LiVOPO <sub>4</sub>	4	7.45	6.29	7.18		38
VOPO <sub>4</sub>	4	7.79	6.14	6.97		38

\* Lattice volumes were estimated using density functional theory calculations.