

Al 掺杂的尖晶石型 LiMn_2O_4 的结构和电子性质*高潭华¹⁾ 刘慧英²⁾ 张鹏³⁾ 吴顺情³⁾ 杨勇⁴⁾ 朱梓忠^{3)5)†}

1) (武夷学院电子工程系, 武夷山 354300)

2) (集美大学理学院, 厦门 361021)

3) (厦门大学物理系, 厦门 361005)

4) (厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

5) (福建省理论与计算化学重点实验室, 厦门大学, 厦门 361005)

(2011年11月25日收到; 2012年3月19日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 在广义梯度近似 (GGA) 和 GGA+ U 方法下对尖晶石型 LiMn_2O_4 及其 Al 掺杂的尖晶石型 $\text{LiAl}_{0.125}\text{Mn}_{1.875}\text{O}_4$ 晶体的结构和电子性质进行了计算. 结果表明: 采用 GGA 方法得到尖晶石型 LiMn_2O_4 是立方晶系结构, 其中的 Mn 离子为 +3.5 价, 无法解释它的 Jahn-Teller 畸变. 给出的 LiMn_2O_4 能带结构特征也与实验结果不符. 而采用 GGA+ U 方法得到在低温下的 LiMn_2O_4 和其掺杂体系 $\text{LiAl}_{0.125}\text{Mn}_{1.875}\text{O}_4$ 的晶体都是正交结构, 与实验一致. 也能明确地确定 Mn 的两种价态 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的分布并且能够说明 Mn^{3+}O_6 的 z 方向有明显的 Jahn-Teller 畸变, 而 Mn^{4+}O_6 则没有畸变. LiMn_2O_4 的能带结构与实验比较也能够符合. 采用 GGA+ U 方法对 Al 掺杂体系的 $\text{LiAl}_{0.125}\text{Mn}_{1.875}\text{O}_4$ 的研究表明, 用 Al 替换一个 Mn 不会明显地改变晶体的电子性质, 但可以有效地消除 Al^{3+}O_6 八面体的 Jahn-Teller 畸变, 从而改善正极材料 LiMn_2O_4 的性能, 这与电化学实验的观察结果相一致.

关键词: LiMn_2O_4 , Al 掺杂, 电子结构, 第一原理计算

PACS: 73.90.+f, 73.20.At, 71.15.Nc, 71.20.Nr

1 引言

作为锂离子电池的正极材料, 尖晶石型 LiMn_2O_4 以其资源丰富、成本低廉、安全性高、污染小、无毒等优良特性, 近些年来受到研究者的很大关注^[1-5]. 尖晶石型 LiMn_2O_4 材料的理论容量为 148 mA·h/g, 实际中的 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 材料的容量为 120 mA·h/g 左右, 放电平台在 4.15 V 附近. 在过放电情况下, 还会出现 2.95 V 的电压平台^[6]. 由于 Jahn-Teller 畸变, 导致尖晶石结构 LiMn_2O_4 中的 Mn-O 八面体向 Mn-O 四面体转变, 这是一个不可逆的相变过程, 造成不可逆的容量损失. 此外, 尖晶石型 LiMn_2O_4 高温下循环和储存性能差也是限

制其实用化的主要因素^[7].

实验上, 人们已经对 LiMn_2O_4 正极材料进行了大量的研究, 主要集中在两个方面: 一是采用固相法、融盐浸渍法、Pechini 方法、共沉淀法、溶胶凝胶法、柠檬酸络合法等各种合成方法和实验条件探索制备性能良好的尖晶石型 LiMn_2O_4 正极材料^[8-10]; 二是为了减少 Jahn-Teller 畸变, 对尖晶石型 LiMn_2O_4 进行改性和掺杂修饰, 主要有: 1) 合成“富锂的” $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($x, y > 0$) 或“缺锂的” $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($x, y > 0$) 材料用来抑制 Jahn-Teller 畸变进而改善其循环性能; 2) 通过表面包覆对其进行改性; 3) 最有效的方法是引入价态稳定的杂质原子替代 Mn^{3+} 离子, 掺杂的原子主要有: Co, Ni, Cr, Al, Ga 等^[11,12].

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CB935903) 和福建省自然科学基金 (批准号: 2008J04018) 资助的课题.

† E-mail: zzhu@xmu.edu.cn

理论上,人们已经采用第一性原理方法对尖晶石型 LiMn_2O_4 正极材料的结构和电子性质进行了探讨,之前的计算大多采用 LDA 或 GGA 方法^[3,4,13,14],计算可以得到与实验比较相符的晶格常数和晶胞体积. Ceder 研究组采用 LDA 方法计算出一个 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的相图^[13],能比较成功地解释它的相变.但是采用 GGA 方法计算的结果显示 LiMn_2O_4 为金属性,这与实验观察的 LiMn_2O_4 化合物是半导体相矛盾.而且不论用 LDA 或 GGA 方法都只能得出 LiMn_2O_4 中的锰离子为 +3.5 价^[3,4],它们都无法给出在中子衍射实验和磁学研究中观察到的 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ (即同时含 3+ 和 4+ 锰离子) 的实验事实^[15,16].这是因为锰的氧化物材料通常属于强关联系统,采用 GGA 或 LDA 方法对强关联不能给出很好的描述.最近的研究显示,对于过渡金属氧化物采用 DFT+ U 方法能更好地预测它们的原子和电子结构^[1,2,17-23].本文中,我们比较了 GGA 方法和 GGA+ U 方法计算的 LiMn_2O_4 及其 Al 掺杂的 $\text{LiAl}_{0.125}\text{Mn}_{1.875}\text{O}_4$ 晶体的几何和电子结构.研究结果表明, GGA+ U 方法可以对 LiMn_2O_4 及其 Al 掺杂的 LiMn_2O_4 的原子和电子结构给出合理的预测.

2 模型与计算方法

室温下尖晶石型 LiMn_2O_4 属于立方晶系,具有 $Fd\bar{3}m$ 空间群^[16],其结构如图 1 所示.在每个尖晶石晶胞中共有 56 个原子位置,有 32

个 O^{2-} 离子,位于 32 e 位置; 16 个 Mn 离子,位于 16 d 位置; 8 个 Li^+ 离子,位于 8 a 位置.计算时,初始晶格常数设为: $a = b = c = 8.242 \text{ \AA}$.除了对尖晶石型 LiMn_2O_4 进行 GGA 和 GGA+ U 计算之外,我们还将 LiMn_2O_4 晶胞中的一个 Mn 替换成 Al 原子,得到了掺杂浓度为 6.25% 的 $\text{LiAl}_{0.125}\text{Mn}_{1.875}\text{O}_4$ 晶体.

本文的计算基于自旋极化的密度泛函理论.使用的第一性原理方法是基于 VASP 程序包 (Vienna ab initio simulation package)^[24,25],该程序包采用平面波展开和映射缀加波势方法 (Projector augmented-wave (PAW) potentials)^[26,27].本文所有的计算都是在 GGA(PW91)^[28] 和 GGA+ U ^[29,30] 框架下进行的.计算时的平面波截断能量为 500 eV. Li, Mn, O 和 Al 的电子组态分别为 Li $2s^1$, Mn $3d^5 4s^2$, O $2s^2 2p^4$ 和 Al $2s^2 2p^1$.布里渊区的积分采用了 Monkhorst-Pack 的特殊 k 点取样方法^[31], k 空间网格点为 $5 \times 5 \times 5$.计算时,对上面所述的晶胞形状和晶胞内的原子位置都进行了充分的弛豫,原子受力的收敛标准设为 0.05 eV/nm,能量的收敛标准为 1.0×10^{-6} eV.在获得最优化的几何结构的基础上计算系统的电子性质.

上面已经指出,为了考虑过渡金属锰氧化物中 d 电子的局域化效应,需要采用 GGA+ U 的方法.在以前的研究中, Mn 的 U 值已经通过自洽计算方法获得^[32].在尖晶石结构中, Mn^{3+} 离子 U 值是 4.46 eV, Mn^{4+} 离子 U 值是 5.04 eV^[33].因为在 LiMn_2O_4 中, Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子是并存的,因此本文采用一个有效的 U 值为 4.84 eV^[34].

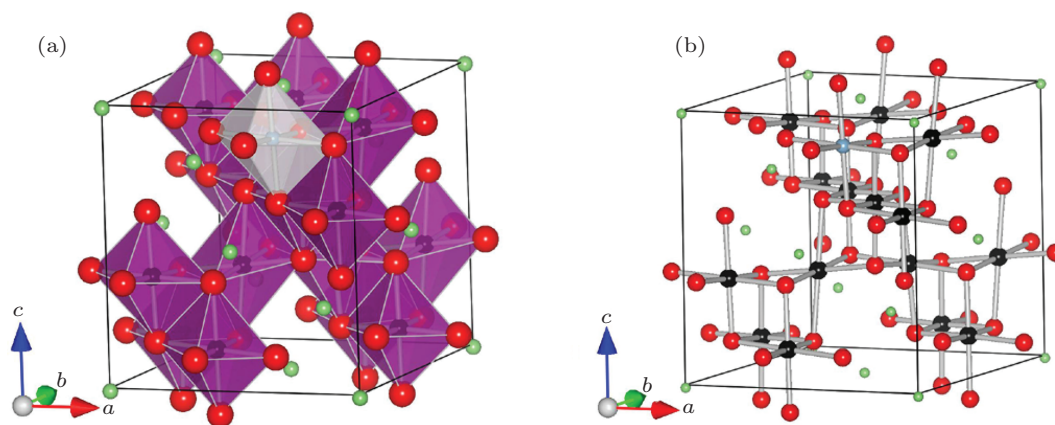


图 1 $8 \times \text{LiAl}_{0.125}\text{Mn}_{1.875}\text{O}_4$ 的晶胞结构 (a) 为八面体视图, Mn-O_6 八面体显示为紫色 (深色), Al-O_6 八面体显示为浅灰色 (浅色), Li 离子则位于这些八面体组成的三维通道之间; (b) 为相应的原子排列图

3 结果与讨论

3.1 LiMn_2O_4 中的 Jahn-Teller 畸变和 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的电子结构

采用 GGA 和 GGA+ U 方法, 经过几何优化后得到的 LiMn_2O_4 及其 Al 掺杂的 $\text{LiAl}_{0.125}\text{Mn}_{1.875}\text{O}_4$ 晶体的晶格常数、晶胞体积以及其中的锰离子的价态等如表 1 所示. GGA 计算得到的 LiMn_2O_4 的结构是立方晶系, GGA+ U 方法得到的 LiMn_2O_4 的结构是正交晶系, 而正交晶系与 Rodriguez-Carvajal 等在 230 K 以下的实验结果才是一致的 [16]. 可见, GGA+ U 的结果更为合理. 采用 GGA 方法从晶体结构上并没有发现 Jahn-Teller 畸变 (三个方向的晶格常数是相同的, 即 $a = b = c = 0.816$ nm). 而采用 GGA+ U 方法得到的 LiMn_2O_4 晶格常数, 其最长的 c 值 0.863 nm 比 a 值大了 0.043 nm (参见表 1), 这主要是由于 Jahn-Teller 畸变使得 Mn—O 键在 z 轴方向伸长的结果. Jahn-Teller 畸变可以直观地从 Mn—O 键的键长分布观察到 (如图 2(a) 所示). 图 2 中 z 轴

方向 Mn^{3+} —O 的键长与 Mn^{4+} —O 键长相比明显增长. 在 LiMn_2O_4 中, 每个锰离子与周围的 6 个氧离子形成一个八面体, Mn—O 键是由氧的 2p 轨道和锰的 3d 轨道的杂化形成的. 根据配位场理论 [35], 锰的 3d 轨道分裂成较低的 t_{2g} 轨道 (t_{2g} 三重态是由 d_{xy} , d_{yz} 和 d_{zx} 组成的) 和较高的 e_g 轨道 (e_g 二重态由 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 组成). 对于 Mn^{4+} 离子, d 电子态为 t_{2g}^3 , 即在 xy , yz 和 zx 平面上的 t_{2g} 轨道 (d_{xy} , d_{yz} 和 d_{zx}) 的电子云极大值正好插在八面体上各个氧原子的 p 轨道之间 (且是对称的), 因此没有 Jahn-Teller 畸变. 对于 Mn^{3+} 离子, d 电子态为 $t_{2g}^3 e_g^1$, 在 xy , yz 和 zx 平面的 t_{2g} 轨道 (d_{xy} , d_{yz} 和 d_{zx}) 的电子云极大值仍然正好插在八面体上各个氧原子的 p 轨道之间, 形成非键不会引发畸变. 但是, e_g 轨道中的 d_{z^2} 轨道上有一个电子 ($d_{x^2-y^2}$ 轨道上没有电子), 其电子云极大值正好在 z 轴方向上, 且与 z 方向上两个氧原子的 p_z 相碰, 从而在 z 方向形成较长的键, 变成拉长的八面体, 即产生 Jahn-Teller 畸变. 在我们计算的晶胞中有 8 个 Mn^{3+}O_6 八面体在 z 方向都有 Jahn-Teller 畸变, 而 8 个 Mn^{4+}O_6 则没有 Jahn-Teller 畸变.

表 1 优化后的晶格常数、晶胞体积、锰离子的价态和带隙

		a/nm	b/nm	c/nm	价态	晶胞体积 / nm^3	带隙 E_g/eV
LiMn_2O_4	实验 [16,36]	0.820	0.825	0.828	+3/ +4	0.560	1.20
	GGA(PW91)	0.816	0.816	0.816	+3.5	0.542	金属性
	GGA+ U	0.820	0.834	0.863	+3/ +4	0.591	0.25
$\text{LiAl}_{0.125}\text{Mn}_{1.875}\text{O}_4$	GGA+ U	0.818	0.836	0.855	+3/ +4	0.585	0.18

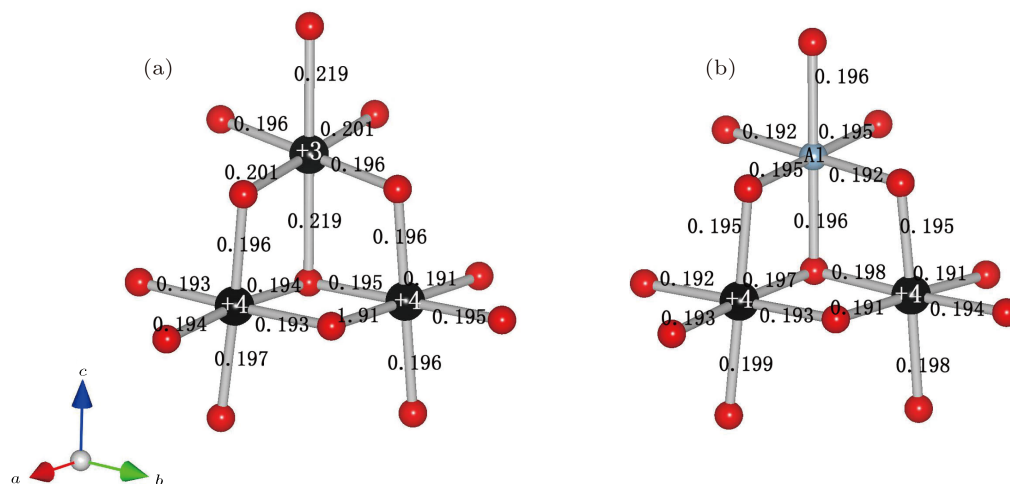


图 2 采用 GGA+ U 计算得到的 (a) LiMn_2O_4 中锰离子和; (b) $\text{LiAl}_{0.125}\text{Mn}_{1.875}\text{O}_4$ 中 Al^{3+} 替换 Mn^{3+} 时锰和铝离子周围部分离子的位置. 黑色为锰离子, 红色 (灰色) 为氧离子, 浅灰色 (浅色) 代表铝离子. +3 和 +4 表示相应锰离子的价态. 图中标出了锰和铝与周围氧之间的键长 (单位为 nm)

采用 GGA 和 GGA+ U 方法得到的 LiMn_2O_4 的能带和总态密度如图 3 所示, 计算是在铁磁性的假设下进行的. GGA 方法的计算结果表明, LiMn_2O_4 是金属性的 (图 3(a) 所示), 费米能级穿越导带. GGA+ U 方法由于考虑了过渡金属 d 电子的局域化效应, 得到的 LiMn_2O_4 的能带结构是半导体性的, 带隙约为 0.25 eV (图 3(b) 所示). 进一步, 我们给出了锰离子 d 电子的三重态 t_{2g} 和二重态 e_g 的分态密度图. 采用 GGA 方法得到的所有 16 个锰离子的 d 电子的分态密度图都是一样的, 如图 4 所示, 其中 e_g 轨道没有被电子占据, t_{2g} 的自旋向上的电

子态被完全占据, 而自旋向下的电子态则只有 0.5 个电子占据, 这表明每个锰离子均为 +3.5 价 (即由于 t_{2g} 上共有 3.5 e 占据, 相对于 Mn 的 5 个 d 电子, 说明有 1.5 e 电子丢失了. 由于 Mn 还要失去 2 个 $4s$ 电子, 所以 Mn 离子是 +3.5 价的. 见表 1). 另一方面, GGA+ U 方法得到的 d 电子分态密度如图 5 所示, 图 5(a) 和 5(b) 的结果可以清楚地区分锰离子的两种不同的价态. 在图 5(a) 中, Mn 离子的 t_{2g} 轨道自旋向上的部分被电子完全占据, 自旋向下的部分没有被占据, 而 e_g 轨道自旋向上的电子态有一个电子占据 (自旋向下没有占据), 这个结果表明了

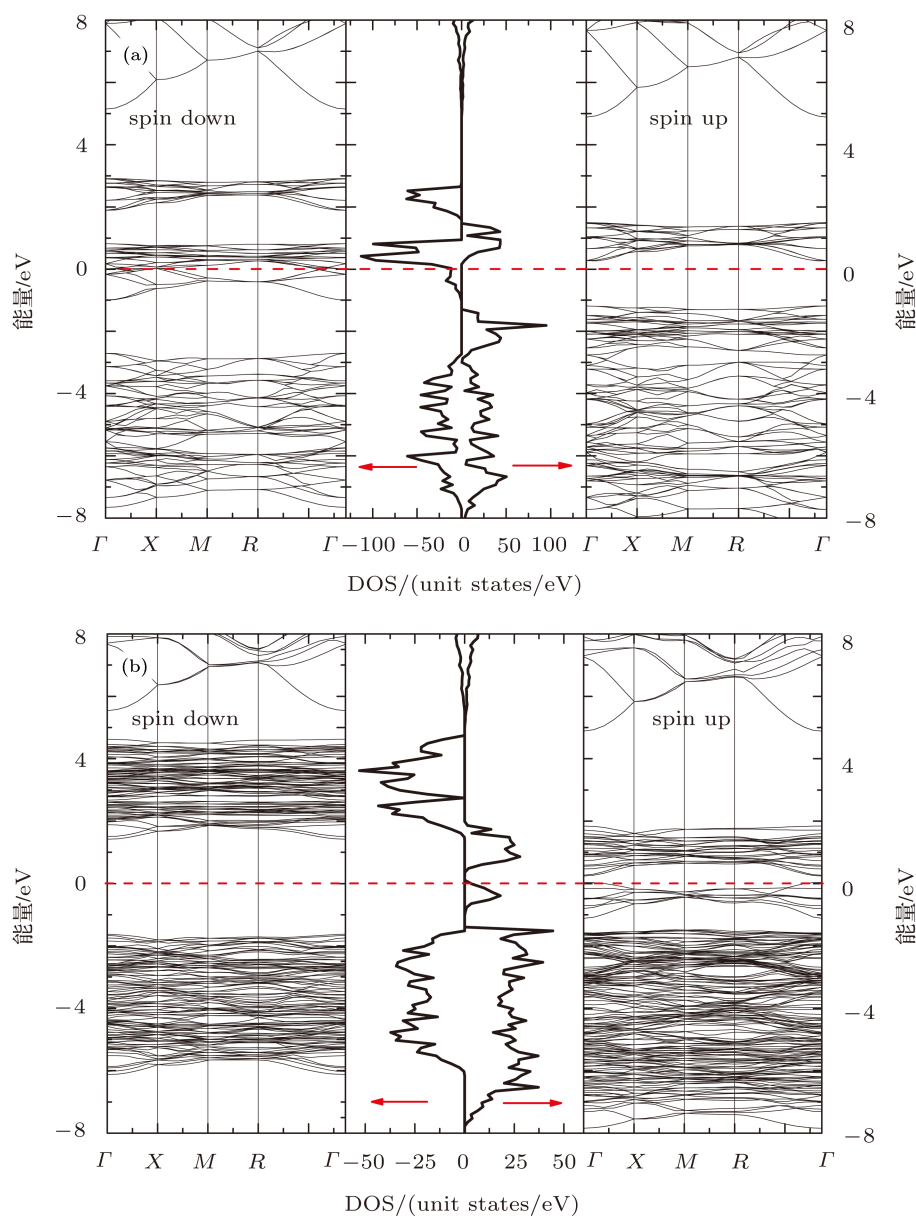


图 3 采用 (a) GGA 方法和 (b) GGA+ U 方法得到的 LiMn_2O_4 的能带和总态密度, 费米能级设为零点

Mn 离子的 d 电子组态是 $t_{2g}^3 e_g^1$ (该组态表明 Mn 上还有 4 个 d 电子占据, 与它的原子的电子组态 $3d^5 4s^2$ 相比, Mn 失去了 3 个电子, 故为 Mn^{3+}). 在图 5(b) 中, Mn 离子的 t_{2g} 轨道自旋向上的部分也被电子完全占据, 而 t_{2g} 轨道自旋向下的部分以及整个 e_g 轨道的能级都没有被电子占据, 这表明了 Mn 离子的 d 电子组态是 t_{2g}^3 , 表明 Mn 上有 3 个 d 电子占据, 与 Mn 原子的电子组态 $3d^5 4s^2$ 相比, Mn 失去了 4 个电子, 故为 Mn^{4+} . 为了呈现 Mn 离子与其周围 O 离子的成键情况, 图 6 给出了以 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子为中心、含 O—Mn—O 键的平面上的差分电荷密度. 由图 6 可以看到, Mn^{4+} 离子和 Mn^{3+} 离子都是失电子的, 电荷转移给了 O, 成键有明显的离子性; 同时电荷密度分布也表现出明显的方向性, 因此 Mn—O 键也有共价性. Mn^{4+}

离子 (图 6(a)) 与 Mn^{3+} 离子 (图 6(b)) 周围的电荷空间分布明显不同, 显示 GGA+U 的计算可以确

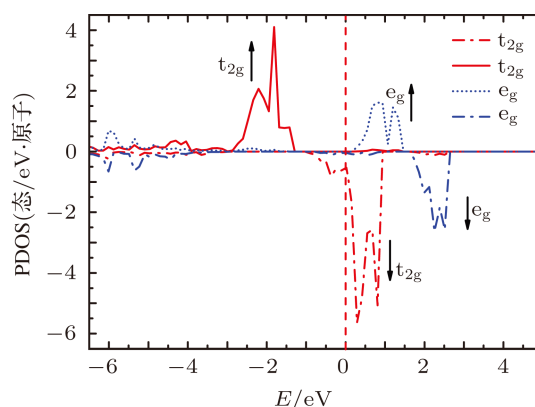


图 4 GGA 方法得到的 Mn 离子的 d 电子 t_{2g} 和 e_g 的分态密度, 费米能级设为零点

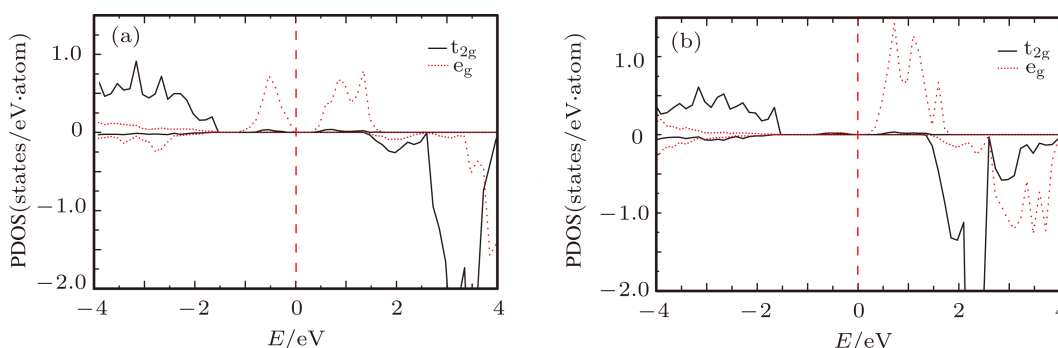


图 5 GGA+U 方法得到的 (a) Mn^{3+} 离子和 (b) Mn^{4+} 离子的 d 电子 t_{2g} 和 e_g 的分态密度, 费米能级设为零点. 正值为自旋向上的分量, 负值为自旋向下的值

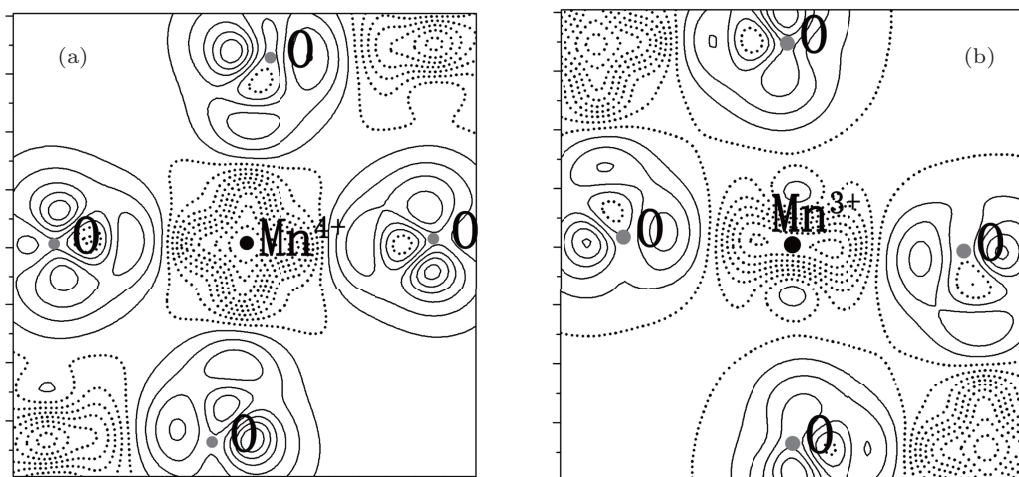


图 6 (a) O- Mn^{4+} -O 平面的差分电荷密度图; (b) O- Mn^{3+} -O 平面的差分电荷密度图; 正等高线 (实线) 代表电荷增加, 虚线表示电荷损失

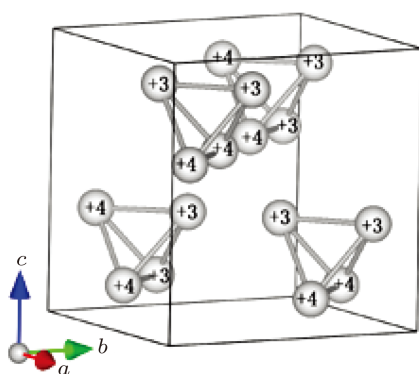


图7 $8\times\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 的晶胞中 Mn^{3+} (用 +3 表示) 和 Mn^{4+} (用 +4 表示) 的排列情况

定 Mn 的两种价态 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 及其分布。另外, 由文献 [37] 得到 Mn^{3+} 离子的半径为 0.0645 nm, Mn^{4+} 离子的半径为 0.053 nm, 由此计算 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 离子在该半径下的电子布局数分别为 $s^0d^{2.95}$ 和 $s^0d^{2.30}$ 。由于 LiMn_2O_4 中 Mn 与 O 之间的成键不完全是离子性的, 还有明显的共价性, 我们使用共价半径计算的 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 布局数分别为 $s^{0.11}p^{0.14}d^{4.36}$ 和 $s^{0.13}p^{0.19}d^{4.27}$ (在这里, 共价半径取为 Mn-O 八面体中所有 Mn-O 键长的平均值的一半)。所以, 实际的电子布局数取决于积分半径。以上对电子布局数的计算也明确地表明了 Mn 离子有两种价态。图 7 给出了 LiMn_2O_4 中 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$

离子的排列情况, 16 个锰离子在正交晶体的对角上形成四个由 Mn 离子构成的四面体, 每个四面体由两个 Mn^{3+} 和两个 Mn^{4+} 组成。

3.2 $\text{LiAl}_{0.125}\text{Mn}_{1.875}\text{O}_4$ 的结构与电子性质

对于 Al 掺杂到 LiMn_2O_4 的情况 (将 Mn 替位), 采用 GGA+U 方法计算得到的 $\text{LiAl}_{0.125}\text{Mn}_{1.875}\text{O}_4$ 的能带和总态密度如图 8 所示。在一个晶胞中, 用一个 Al 替换其中的一个 Mn, 相当于掺杂浓度为 6.25%。替位后晶胞的体积变化很小 (由表 1 知, 约减小了 1%), 在费米能级附近的能带结构和总的态密度也变化很小。这是由于 Al 的掺杂浓度很低, 而且替位后的 AlO_6 八面体的总电子态密度 (即将 Al 和周边 6 个 O 的状态密度加起来) 和替位前的 MnO_6 八面体的总态密度非常相似 (如图 9 所示)。图 2 给出了未掺杂时的 Mn^{3+}O_6 , Mn^{4+}O_6 八面体和掺杂后的 Al^{3+}O_6 , Mn^{4+}O_6 八面体的局部晶体结构。从图 2(a) 可以看出, 不同价态的 Mn 离子的 Mn—O 键长是不同的。由于在 LiMn_2O_4 中存在 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 两种价态的离子, Mn^{4+}O_6 八面体中没有发现明显的 Jahn-Teller 畸变 (Mn—O 键的平均键长为 0.195 nm), 而 Mn^{3+}O_6 在 z 方向有明显的伸长 (z 方向的 Mn—O 键长最大值为 0.219 nm, 而 x-y 平面的平均键长为 0.199 nm), 发生了较明显的 Jahn-Teller 畸变 (3.1 中已经解释了这种畸变的

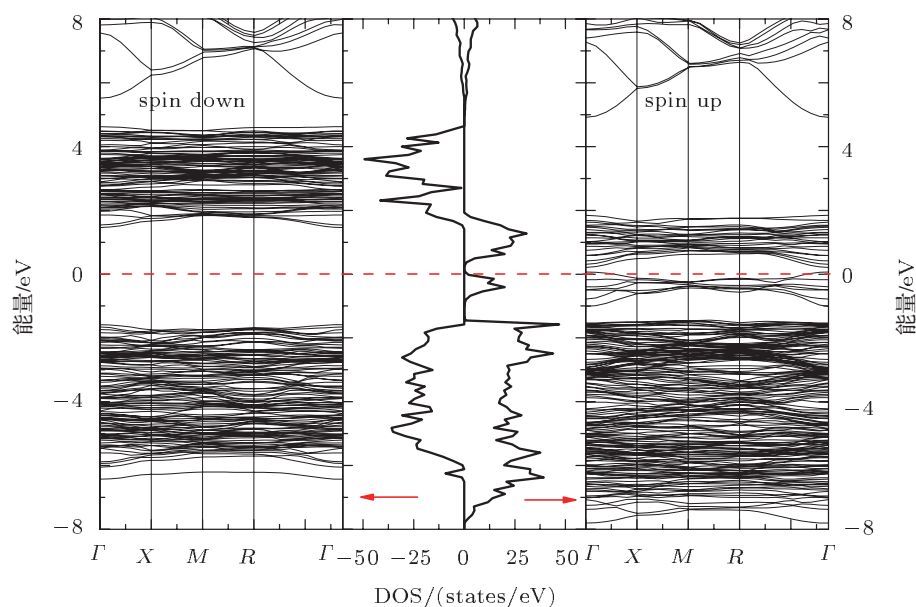


图8 采用 GGA+U 计算得到的 $\text{LiAl}_{0.125}\text{Mn}_{1.875}\text{O}_4$ 的能带和总态密度, 费米能级设为零点

起因). 在图 2(b) 中, 当用 Al 替代 Mn 后我们发现: Al^{3+}O_6 八面体在 z 轴方向上的 Al-O 键长变为 0.196 nm (平均键长为 0.194 nm), 即 Al-O 八面体的畸变基本上被消除, 成为正八面体. 这表明, Al 的替位可以明显地减少 Al-O 八面体的 Jahn-Teller 畸变, 而在它周围原来的四价 Mn 的 Mn^{4+}O_6 八面体基本没有变化. 进一步分析如下: 替位前 LiMn_2O_4 中 Mn^{3+} 离子的 d_{z^2} 电子的电子云极大值正好在 z 轴方向上, 与 z 轴上的氧的 p_z 电子相对应, 使 z 方向的 Mg-O 键拉长, 产生了 Jahn-Teller 畸变. 替位后, Al 的 p_x, p_y 和 p_z 电子对称分布 (没有了 d_{z^2} 电子), 和氧的 p_x, p_y , 和 p_z 电子的相互作用是对称的, 因而大大减小了 Al-O 八面

体的 Jahn-Teller 畸变. 已经有研究^[1] 专门讨论 Li 离子周围 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的分布对锂离子扩散的影响. 他们的结论是: 1) Li 离子周围 (共有 6 个 Mn 离子) 的 Mn^{4+} 离子比 Mn^{3+} 多时, 为低势垒情形; 2) Li 离子周围的 Mn^{4+} 离子比 Mn^{3+} 少得多时, 为中等势垒; 3) Li 离子周围的 Mn^{4+} 离子与 Mn^{3+} 数相等时, 为高势垒. 可以推断, 用 Al^{3+} 替代 Mn^{3+} 后, Mn^{4+} 的数量会大于 Mn^{3+} 的数量, 所以 Al 掺杂会降低 Li 离子周围的势垒. 另一方面, Mn^{3+} 周围的 Jahn-Teller 畸变会提升扩散势垒, 当 Mn^{3+} 被 Al^{3+} 代替之后, 其周围的 Jahn-Teller 畸变明显减少, 这也将有利于扩散势垒的降低.

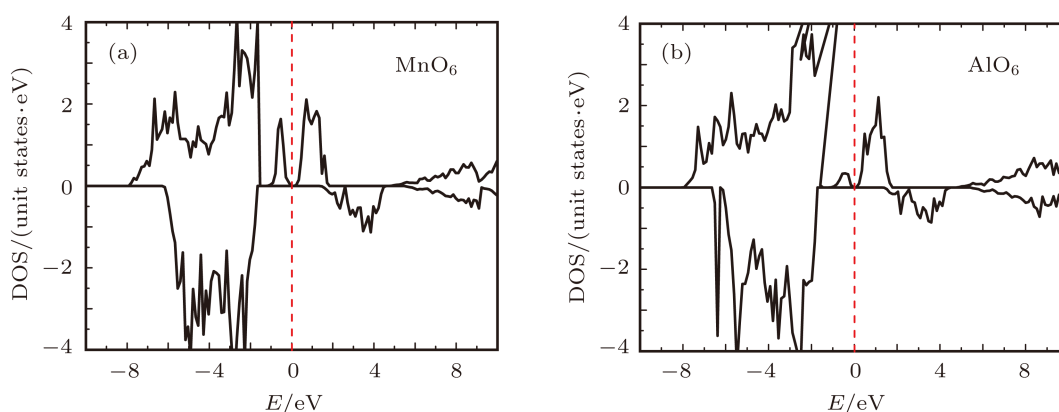


图 9 (a) 掺杂前 Mn^{3+}O_6 八面体的总态密度; (b) 铝替换锰后的 AlO_6 八面体的总态密度

4 结论

采用第一原理方法对锂离子电池正极材料 LiMn_2O_4 及其 Al 掺杂的 $\text{LiAl}_{0.125}\text{Mn}_{1.875}\text{O}_4$ 晶体的结构和电子性质进行了研究. 结果表明, 采用 GGA 方法无法准确地描述 LiMn_2O_4 中同时具有 Mn 的两种价态 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, 不能正确地解释 Jahn-Teller 畸变, 也不能给出 LiMn_2O_4 正确的能带结构. 而采用 GGA+U 方法能更好地描述锰的氧化物中强关联的电子特征, 可以明确地给出两种价

态的 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 离子的分布以及它们的电子性质, 能够说明 Mn^{3+}O_6 的 z 方向有明显的 Jahn-Teller 畸变, 而 Mn^{4+}O_6 则没有明显的 Jahn-Teller 畸变, 也可以得出与实验比较一致的能带结构. 采用 GGA+U 方法对 Al 掺杂体系的 $\text{LiAl}_{0.125}\text{Mn}_{1.875}\text{O}_4$ 的研究表明, 用 Al 替换一个 Mn 不会明显地改变晶体的结构和电子性质, 但可以有效地消除 Al-O 八面体的畸变, 从而改善正极材料 LiMn_2O_4 的性能, 与电化学实验的结果一致.

[1] Xu B, Meng S 2010 *J. Power Sour.* **195** 4971

[2] Ouyang C Y, Shi S Q, Lei M S 2009 *J. Alloys Comp.* **474** 370

[3] Berg H, GoEransson K, NolaEng B, Thomas J O 1999 *J. Mater. Chem.* **9** 2813

[4] Koyama Y, Tanaka I, Adachi H, Uchimoto Y, Wakihara M 2003 *J.*

Electrochem. Soc. **150** A63

[5] Yan W S, Wang W L, Wu M C, Wei S Q 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2302 (in Chinese) [闫文胜, 王文楼, 吴敏昌, 韦世强 2002 物理学报 **51** 2302]

[6] David W I F, Thackeray M M, De Picciotto L A, Goodenough J B

- 1987 *J. Solid State Chem.* **67** 316
- [7] Yamada A, Tanaka M 1995 *Mater. Res. Bull.* **30** 715
- [8] Kang S H, Goodenough J B 2000 *Electrochem. Solid-State Lett.* **3** 536
- [9] Xia Y, Yoshio M 1996 *J. Electrochem. Soc.* **143** (3) 825
- [10] Liu W, Farrington G C, Chaput F 1996 *J. Electrochem. Soc.* **143** 879
- [11] Schoonman J, Tuller H, Kelder E 1999 *J. Power Sour.* **81–82** 44
- [12] Zhang D, Popov B N, White R E 1998 *J. Power Sour.* **76** 81
- [13] van der Ven A, Marianetti C, Morgan D, Ceder G 2000 *Solid State Ion.* **135** 21
- [14] Mishra S K, Ceder G 1999 *Phys. Rev. B* **59** 6120
- [15] Massarotti V, Capsoni D, Bini M, Chiodelli G, Azzoni C B, Mozziati M C, Paleari A 1997 *J. Solid State Chem.* **131** 94
- [16] Rodriguez-Carvajal J, Rousse G, Masquelier C, Hervieu M 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 4660
- [17] Zhao J J, Qi X, Liu E K, Zhu W, Qian J F, Li G J, Wang W H, Wu G H 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 047108 (in Chinese) [赵晶晶, 祁欣, 刘恩克, 朱伟, 钱金凤, 李贵江, 王文洪, 吴光恒 2011 物理学报 **60** 047108]
- [18] Wang J L, Ge Z Q, Li H L, Liu H F, Yu W 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 047107 (in Chinese) [王江龙, 葛志启, 李慧玲, 刘洪飞, 于威 2011 物理学报 **60** 047107]
- [19] Zhang H, Tang Y H, Zhou W W, Li P J, Shi S Q 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5135 (in Chinese) [张华, 唐元昊, 周薇薇, 李沛娟, 施思齐 2010 物理学报 **59** 5135]
- [20] Wu S Q, Zhu Z Z, Yang Y, Hou Z F 2009 *Compt. Mater. Sci.* **44** 1243
- [21] Trimarchi G, Binggeli N 2005 *Phys. Rev. B* **71** 035101
- [22] Kasinathan D, Kunes J, Koepf K, Diaconu C V, Martin R L, Prodan I D, Scuseria G E, Spaldin N, Petit L, Schulthess T C, Pickett W E 2006 *Phys. Rev. B* **74** 195110
- [23] Yin W G, Volja D, Ku W 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 116405
- [24] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Compt. Mater. Sci.* **6** 15
- [25] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [26] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [27] Kresse G, Joubert J 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [28] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J, Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [29] Anisimov V I, Solovyev I V, Korotin M A, Czyzyk M T, Sawatzky G A 1993 *Phys. Rev. B* **48** 16929
- [30] Anisimov V I, Aryasetiawan F, Lichtenstein A I 1997 *J. Phys.: Condens. Matter.* **9** 767
- [31] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [32] Cococcioni M, Gironcoli S 2005 *Phys. Rev. B* **71** 035105
- [33] Zhou F, Cococcioni M, Marianetti C A, Morgan D, Ceder G 2004 *Phys. Rev. B* **70** 235121
- [34] Lichtenstein A I, Anisimov V I, Zaanen J 1995 *Phys. Rev. B* **52** R5467
- [35] Figgis B N, Hitchman M A 2000 *Ligand Field Theory and its Applications* (New York: Wiley-VCH)
- [36] Ouyang C Y, Deng H D, Ye Z Q, Lei M S, Chen L Q 2006 *Thin Solid Films* **503** 268
- [37] Shannon R D 1976 *Acta Cryst. A* **32** 751

Structural and electronic properties of Al-doped spinel LiMn_2O_4 *

Gao Tan-Hua¹⁾ Liu Hui-Ying²⁾ Zhang Peng³⁾ Wu Shun-Qing³⁾
Yang Yong⁴⁾ Zhu Zi-Zhong^{3)5)†}

1) (Department of Electronic Engineering, Wuyi University, Wuyishan 354300, China)

2) (School of Science, Jimei University, Xiamen 361021, China)

3) (Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

4) (State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

5) (Fujian Provincial Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

(Received 25 November 2011; revised manuscript received 19 March 2012)

Abstract

The structural and electronic properties of spinel LiMn_2O_4 and its Al doping system $\text{LiAl}_{0.125}\text{Mn}_{1.875}\text{O}_4$ are investigated within the density functional theory in both the generalized gradient approximation (GGA) and the GGA with Hubbard U correction (GGA+ U). The results from the GGA method suggest that LiMn_2O_4 has a cubic structure and the valences of Mn ions are all +3.5, which is unable to explain the Jahn-Teller distortions in the material. The band structure of LiMn_2O_4 predicted by the GGA method is also inconsistent with experimental result. With the GGA+ U method, the low temperature structures of LiMn_2O_4 and its Al doping system $\text{LiAl}_{0.125}\text{Mn}_{1.875}\text{O}_4$ are shown to be orthogonal, the two different valence states of Mn, i.e., $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ions, are then determined, which is then able to explain the Jahn-Teller distortion in octahedron Mn^{3+}O_6 and the non-existence of distortion in octahedron Mn^{4+}O_6 . These results are in good accordance with experimental data. Their band structures by GGA+ U calculations are also consistent with experimental results. The GGA+ U calculations on the $\text{LiAl}_{0.125}\text{Mn}_{1.875}\text{O}_4$ indicate that with the replacement of an Mn by Al, the crystal structure and electronic properties are not significantly changed, but the Jahn-Teller distortion in octahedron Al^{3+}O_6 can be effectively eliminated, which could improve the performance of the anode materials based on LiMn_2O_4 . The phenomenon is in consistent with the electrochemical experiments.

Keywords: LiMn_2O_4 , Al doping, electronic structures, first-principles calculations

PACS: 73.90.+f, 73.20.At, 71.15.Nc, 71.20.Nr

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CB935903) and the Natural Science Foundation of Fujian Province, China (Grant No. 2008J04018).

† E-mail: zzhu@xmu.edu.cn