

尖晶石型 LiMn_2O_4 电子结构的第一性原理研究

安勇良¹, 俞泽民¹, 梁慧燕¹, 潘冠军²

(1. 哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150040; 2. 哈尔滨工业大学
材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要:基于密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 的第一性原理 (First Principles), 应用超软赝势平面波法 (Ultra-soft Pseudo-potential Plane-Wave, UPPW) 对能带结构、总态密度和分态密度进行了研究, 并计算了 LiMn_2O_4 晶体的原胞总能量. 计算结果表明, 锂离子电池正极材料 LiMn_2O_4 晶体是一种直接能隙半导体, 是 Li 离子的良导体, 较适合做锂离子电池的正极材料. 在 LiMn_2O_4 晶体中, 由于 Mn 的 $3d$ 电子轨道和 O 的 $2p$ 电子轨道重叠较强, $\text{Mn}-\text{O}$ 键相互作用较强, 为主要成键区域, 在充放电循环过程中具有较好的稳定性, Li 较容易失去电子以离子状态存在.

关键词:尖晶石型 LiMn_2O_4 ; 第一性原理; 能带结构; 态密度

中图分类号: TM911 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2683(2009)05-0008-04

On First Principles of the Electronic Structure of Spinel LiMn_2O_4

AN Yong-liang¹, YU Ze-min¹, LIANG Hui-yan¹, PAN Guan-jun²

(1. School of Material Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China;

2. Department of Material Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Band structures and densities of states on LiMn_2O_4 has been investigated by first-principles calculations with ultra-soft pseudo-potentials plane-wave method based on the density functional theory and the total energy of primitive cell of LiMn_2O_4 was calculated. The calculational results indicated that the cathode material for lithium-ion battery is a direct-gap semiconductor, which is a good conductor for Li ions. In LiMn_2O_4 crystal, $\text{O}-2p$ orbits and $\text{Mn}-3d$ orbits are strongly overlapped so the interaction of Mn and O is also strong. It is the main bonding region of electrons structure. LiMn_2O_4 has good stability during charge-discharge recycle. Li atoms easily loses electrons and then exist as ions.

Key words: spinel LiMn_2O_4 ; first-principle; band structure; density of states

0 引 言

锂离子电池由于具有输出电压高、比能量高、循环寿命长、自放电小、无记忆效应、安全性好等特点, 成为世界各国电源材料研究开发的重点^[1-4]. 具有尖晶石结构的锂锰氧化物 LiMn_2O_4 是 Hunter^[5] 在

1981 年首先制得的, 具有三维锂离子通道的正极材料, 至今一直受到国内外很多学者及研究人员的关注. 尖晶石 LiMn_2O_4 属于立方晶系, 具有 $\text{Fd}3m$ 空间群, 由于晶胞边长是普通面心立方结构的 2 倍, 因此尖晶石结构实际上可以认为是一个复杂的立方结构, 每个晶胞中有 32 个氧, 占据在 $32e$ 位置上, 构成面心立方紧密堆积 (ccp), 故此晶胞中有 64 个 $8a$ 四

收稿日期: 2008-08-31

作者简介: 安永良 (1982—), 男, 硕士研究生, E-mail: ay20080451@163.com;

俞泽民 (1961—), 男, 教授.

面体空隙和 32 个 16d 八面体空隙. 16 个锰占据 ccp 密堆的八面体位置 (16d) 的 $1/2$, 8 个锂占据 ccp 堆积的四面体位置 (8a) 的 $1/8$, 即远离高自旋锰原子的氧四面体间隙的一半, 从而形成 Mn_2O_4 网络框架. 其余 56 个氧四面体间隙位置为 48f, 其中四面体晶格 8a, 48f 和八面体晶格 16c 共面构成互通的三维快速锂离子通道^[5].

目前, 许多科研工作者对 LiMn_2O_4 的研究大都基于实验的基础上, 通过多种制备方法 (如掺杂、表面包覆等) 来改变其结构, 以提高稳定性和电化学性能. 而对于其微观的电子结构则报道较少. 由于材料的性能往往是其微观电子结构的宏观表现, 而电子结构主要由材料的化学组分和晶体结构所决定. 因此, 在大量实验的基础上, 有必要对材料的微观结构加以探讨, 以求从理论上解释并指导实验.

最近兴起来的量子力学第一性原理 (First-Principle) 计算 (即从头算) 只采用 5 个基本物理常数, 电子静止质量 m_0 、电子电量 e 、普朗克 (Planck) 常数 h , 而不依赖任何经验参数即可合理预测模拟微观体系的状态和性质. 第一性原理计算方法有半经验方法不可比拟的优势, 因为它只需要知道构成微观体系各元素的原子序数, 而不需要任何其他的可调经验和拟合参数, 就可以应用量子力学来计算出该微观体系的总能量、电子结构等物理性质. 一方面, 第一性原理计算是进行真实实验的补充, 通过计算可以使被模拟体系的特征和性质更加接近真实的情况. 另一方面, 与真实的实验相比, 第一性原理计算还能更快地设计出符合要求的实验^[6]. 因此, 本文基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理超软赝势平面波方法计算了 LiMn_2O_4 的电子结构, 并就结果进行了解释, 以期为 LiMn_2O_4 正极材料的合成与改性提供有意义的理论指导.

1 模型的建立及计算方法

根据无机晶体结构数据库及相关文献^[7-8]报道, LiMn_2O_4 晶体属于立方晶系结构, 空间群为 $\text{Fd}3\text{m}$, 晶胞参数 $a = b = c = 8.245 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, 晶胞中含有 56 个原子, 其中 8 个 Li 原子的分数坐标为 (0, 0, 0); 16 个 Mn 原子的分数坐标为 (0.625, 0.625, 0.625); 32 个 O 原子的分数坐标为 (0.388, 0.388, 0.388) + $\text{Fd}3\text{m}$ 等效坐标. 建立了如图 1 所示的 $\text{Li}_8\text{Mn}_{16}\text{O}_{32}$ 晶胞模型.

由于原子数量众多, 为了减少运算过程的计算

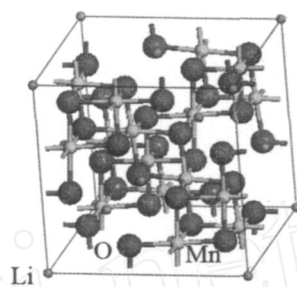


图 1 $\text{Li}_8\text{Mn}_{16}\text{O}_{32}$ 晶胞结构图

量和计算时间, 根据空间群的对称性操作, 把 $\text{Li}_8\text{Mn}_{16}\text{O}_{32}$ 转化为与之对应的原胞 $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_8$, 如图 2 所示.

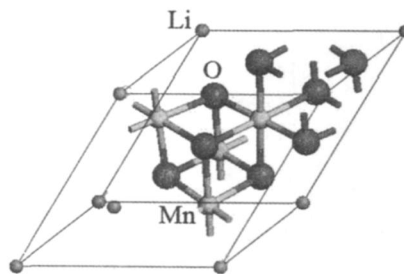


图 2 原胞 $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_8$ 结构图

本文采用运行在个人电脑上的材料分析软件 Materials Studio 中 CASTEP 模块承担建模及计算任务. 此模块是基于密度泛函理论 (DFT), 通过总能量平面波赝势方法, 将粒子势用赝势替代, 将电子波函数用平面波基组展开, 电子-电子相互作用的交换关联势由广义梯度近似 (GGA) 的 PBE 泛函形式进行校正, 模型中所有元素均采用超软赝势平面法 (UPPW) 来描述离子实与价电子之间的相互作用势. 设置计算精确度为 Fine, 先进行几何优化, 再计算总能量以及相应的能带结构及态密度. 平面波基组的截断动能为 340 eV , 自洽过程使用简约布里渊区 $5 \times 5 \times 5$ 个 k 点迭代, 收敛精确度为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$, 计算在倒易空间进行, 晶体中各个离子所带电荷按照其标准离子化合物模型设置, 即 Li 为 +1 价, O 为 -2 价, Mn 为 +3 和 +4 价, 平均值为 +3.5 价.

2 计算结果及讨论

2.1 LiMn_2O_4 原胞 $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_8$ 的总能量

根据总能量最低原理对 LiMn_2O_4 的原胞的几何优化, 得到了其总能量为 -6504.02 eV , 优化后的晶胞常数 $a = b = c = 8.15 \text{ \AA}$, 与初始根据实验数据设置

的晶胞常数 a 相比,误差为 1.16%,在赝势平面波方法所允许的范围内,说明此模型建立正确、可靠.同时给出了优化后各原子分数坐标,如表 1 所示.

表 1 LiMn_2O_4 的原胞 $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_8$ 优化后的原子分数坐标

原子	序号	原子的分数坐标		
		u	v	w
Li	1	0.000 000	0.000 000	0.000 000
Li	2	0.250 000	1.250 000	0.250 000
O	1	0.387 926	0.387 926	0.387 926
O	2	1.387 926	0.387 926	-1.163 77
O	3	0.387 926	-1.163 777	1.387 926
O	4	-1.163 777	1.387 926	0.387 926
O	5	-0.137 926	0.862 074	1.413 777
O	6	-0.137 926	-0.137 926	-0.137 926
O	7	0.862 074	1.413 777	-0.137 926
O	8	1.413 777	-0.137 926	0.862 074
Mn	1	0.625 000	0.625 000	0.625 000
Mn	2	1.625 000	0.625 000	-1.875 000
Mn	3	0.625 000	-1.875 000	1.625 000
Mn	4	-1.875 000	1.625 000	0.625 000

2.2 LiMn_2O_4 原胞的能带结构和总态密度

经过计算及绘图得到了 LiMn_2O_4 原胞 $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_8$ 的能带结构图及其总态密度图,如图 3 所示.

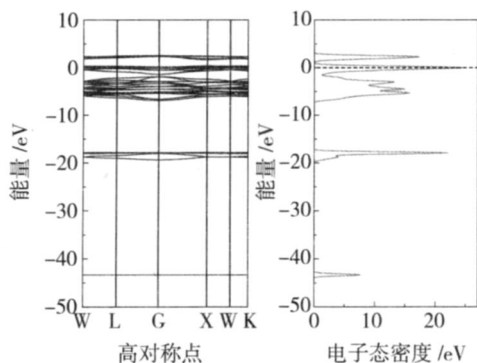


图 3 $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_8$ 的能带结构图及其总态密度图

从图 3 中可以看出,能带主要分布在 $-44.0 \sim -2.7$ eV 之间,其中能级在 $-17.8 \sim -6.9$ eV 和 $-19.4 \sim -43$ eV 区间上存在有较宽的禁带,将价带 ($-44.0 \sim -1.84$ eV) 分成了三组,其禁带宽分别为 10.9 eV 和 15.1 eV,导带为 $-1.84 \sim -2.7$ eV. 费米能级 (-1.5 eV) 处于 $-1.84 \sim -1.34$ eV 之间的窄能隙之中,价带中的能级被电子全部充满,而导带中没有电子填充,而且导带底最低点 (-1.34 eV) 和价带顶最高点 (-1.84 eV) (即最高占有轨道 HOMO 和最低空轨道 LUMO) 均处在同一个高对称点 G 点处,因此可以看出, LiMn_2O_4 晶体为直接能隙半导体. 在该正极材料电池充放电过程中,随着 Li 离子

的脱嵌,电子也将较容易发生少量的跃迁或转移,有利于提高充放电的效率. 从能带结构图还可以看出,在 -6.9 eV 到价带顶区域,能带比较密集,对应的电子态密度较强,说明这个区域为主要的成键区域. 导带为主要反键区域.

2.3 LiMn_2O_4 原胞 $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_8$ 的分态密度和各原子的分态密度

为了清楚地说明 LiMn_2O_4 晶体各个原子对总态密度的贡献,又计算了 LiMn_2O_4 中每种原子的各个轨道上分态密度分布,图 4、图 5 分别给出了 LiMn_2O_4 分态密度和各原子的分态密度.

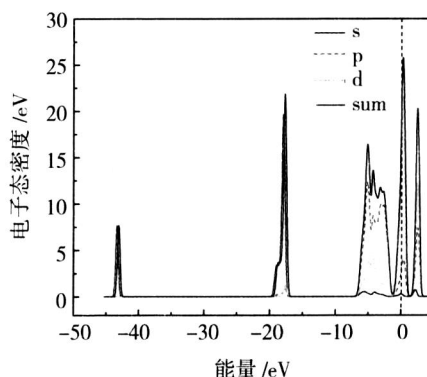


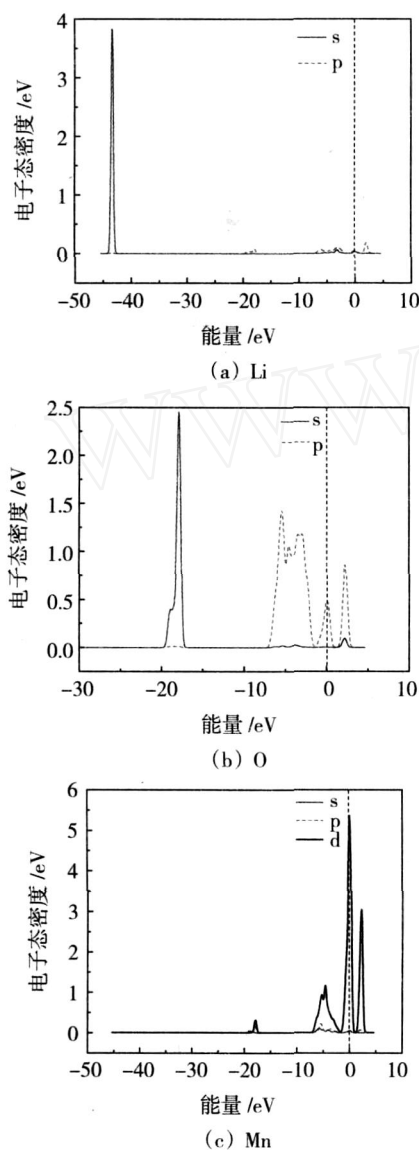
图 4 LiMn_2O_4 分态密度图

结合图 4 和图 5 可以看出, Li 离子在 -45.5 eV 附近出现了非常强的态密度峰,对此峰进行积分可得峰面积为 2,说明这个峰主要由 Li 的 $1s$ 轨道上的两个电子贡献的,其宽度很小,显示出局域化很强, p 轨道有较弱的贡献,可以忽略不计. 尤其在费米能级附近的态密度非常小,表明 Li 在晶体中主要以离子态存在,与周围的 O、Mn 离子共价键相互作用很弱,相对自由独立,常态时仅以静电库仑作用维持晶体整个晶体完整、稳定. 因此有利于在电池充放电时脱嵌, LiMn_2O_4 适合做锂离子正极电池材料.

O 离子的 $2s$ 轨道上电子对应 $-19.4 \sim -17.8$ eV 之间较尖锐的态密度峰,说明其成键较小,局域化很强,而 $2p$ 轨道上电子在 $-6.9 \sim -1.84$ eV 间呈现出较强的离域性,对比这个范围内 Mn 和 Li 的态密度, O 离子对价带的贡献最大.

对于 Mn 离子的分态密度,在 $-6.9 \sim -2.7$ eV 能量范围内,包括了 3 个较大峰,主要是 Mn 离子的 $3d$ 电子所贡献,其中靠近费米能级的价带部分峰较宽,导带上两个峰较强,且非常尖锐,对比 O 的分态密度峰,说明导带主要是由 Mn 的 $3d$ 轨道电子构成. 而其 s, p 轨道电子的贡献相比之下可以忽略不计.

LiMn_2O_4 在 -43.2 eV 附近的总态密度峰主要

图 5 LiMn_2O_4 各种原子的分态密度

是由 Li 的 1s 电子轨道贡献的. 在 $-19.4 \sim -17.8$ eV 的态密度峰主要是由 O 的 2s 电子轨道和少许 Li 的 2p 轨道、Mn 的 4s 轨道电子贡献. 在靠近费米能级的价带 ($-1.84 \sim -6.9$ eV) 主要是由 Mn 的 3d 电子轨道和 O 的 2p 电子轨道共同贡献的, Mn 的 3d 电子轨道和 O 的 2p 电子轨道重叠较强, 表明 Mn 与 O 相互作用强烈, 形成了稳定的骨架, 两者决定了晶体主要的电子结构特性. 而导带是由 O 的 2p 和 Mn 的 3d 轨道构成的.

3 结 语

1) 本文运用基于密度泛函理论, 通过总能量平面波赝势方法对 LiMn_2O_4 电子结构进行了优化计算, 得出 LiMn_2O_4 原胞 $\text{Li}_8\text{Mn}_8\text{O}_{32}$ 总能量为 -6504.02 eV.

2) LiMn_2O_4 是直接能隙半导体, Li 离子相对自由独立, 是 Li 离子的良导体.

3) 靠近费米能级的 Mn 的 3d 电子轨道和 O 的 2p 电子轨道重叠较强, 故 Mn 与 O 相互作用强烈, 起到了使结构稳定的作用.

参 考 文 献:

- [1] WRONSKI Z S. Materials For Rechargeable Batteries and Clean Hydrogen Energy Sources [J]. International Materials Reviews, 2001, 46(1): 1.
- [2] HUNTER, JAMES C. Preparation of a New Crystal Form of Manganese Dioxide: LiMn_2O_4 [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1981, 39: 142 - 147.
- [3] ARMSTRONG, ROBERT A, PETER G. Electrochemistry Beyond Mn^{4+} in $\text{LiMn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_2$ [J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2004, 7(1): A1.
- [4] LI Song. Hydrothermal Synthesis of LiMn_2O_4 Spinel for Cathode of Lithium Ion Battery [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2003, 32(6): 468.
- [5] IGUCHI E. Electrical Transport Properties in LiMn_2O_4 , $\text{Li}_{0.95}\text{Mn}_2\text{O}_4$, and $\text{LiMn}_{1.95}\text{B}_{0.05}\text{O}_4$ (B = Al or Ga) around Room Temperature [J]. J. App. Phys., 2002, 91(4): 2149 - 2154.
- [6] DREIZLER R M, GROSS E K U. Density Functional Theory [M]. Berlin: Springer - Verlag, 1990.
- [7] LAGRANGE P, GUERARD D, HEROLD A. Cation Distribution, Cluster Structure and Ionic Ordering of the Spinel Series $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ and $\text{Li}_{0.5-y}\text{Mg}_y\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1992(53): 777 - 784.
- [8] LIU W, KOWAL K, FARRING G C. Mechanism of the Electrochemical Insertion of Lithium into LiMn_2O_4 Spinel [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1998, 145(2): 459 - 465.

(编辑:付长缨)