$LiMn_2O_4$的高压结构相变和状态方程研究*

熊 伦[1**]，张新欣[2]，禹国梁[2]

(1. 四川文理学院智能制造学院，四川 达州 635000；2. 沈阳化工大学数理系，辽宁 沈阳 110142)

摘要：在金刚石对顶砧中，利用原位高压同步辐射X射线衍射和密度泛函理论，研究了高锰酸锂($LiMn_2O_4$)在高压室温下的结构相变和状态方程.研究结果显示：由立方结构到四方结构的结构相变发生在10.7 GPa，并且四方结构保持到实验的最高压力27.4 GPa.实验数据得出立方结构的体弹模量及其一阶导数分别为102.2(3.6) GPa和13.7(4.7).利用第一性原理计算研究了$LiMn_2O_4$在高压下的压缩行为，由此得到的立方结构体弹模量为110.0(2.0) GPa，二者结果基本一致，因此，本文的结论是准确且自洽的.

关键词：$LiMn_2O_4$；相变；状态方程；高压；原位高压X射线衍射

中图分类号：O521 **DOI**：10.19789/j.1004-9398.2021.01.004

0 引 言

由于对环境友好、安全、便于使用和能量转换效率高等性能，锂离子电池被广泛地应用于便携式电源、电能工具和电动汽车等领域[1-10].研究表明：压力可以减小原子间距，增加电子的轨道重叠度，甚至影响能级，所以，压力可以改变晶体结构，形成与常温常压下不同的结构，如高压结构相变[11]、高压金属化相变[12]等.

高锰酸锂($LiMn_2O_4$)由于其优异的电化学性质[13-19]，被广泛地应用于锂离子电池正极材料.Paolone等[13]证实$LiMn_2O_4$在超过10.0 GPa有一个相变；Yamaura等[14]报道了$LiMn_2O_4$在6.0 GPa被加热时，存在一个从立方结构到$CaFe_2O_4$结构的相变，该结构比常压下的尖晶石结构密度增加6%；Piszora[15]研究了$LiMn_2O_4$在0.36 GPa时有一个从立方结构到正交结构(空间群为Fddd)的相变；Piszora[16]证实$LiMn_2O_4$发生了由于Jahn-Teller扭曲产生的由立方结构到四方结构的高压结构相变；Piszora等[17]用体积比为4∶1的甲醇-乙醇溶液作为传压介质，证实$LiMn_2O_4$在7.4 GPa发生了由立方结构到四方结构的相变，并且相变结束于8.5 GPa；Darul等[18]报道了$LiMn_2O_4$在高温高压条件下存在一个由于Jahn-Teller扭曲产生的立方结构到四方结构的可逆结构相变；Lin等[19]用体积比为4∶1的甲醇-乙醇溶液作为传压介质，证实$LiMn_2O_4$在11.0 GPa时发生了由立方结构到四方结构的可逆相变，并且得出立方结构的体弹模量为119.0(4.0) GPa.

尽管文献报道$LiMn_2O_4$的体弹模量差异很小(103.0～119.0 GPa)[15,19]，但是相变压力存在很大的不同(0.36～11.0 GPa)[13-19]，这需要进一步的研究.因此，本文在金刚石对顶砧中，以硅油为传压介质，用原位高压同步辐射X射线衍射实验，研究了$LiMn_2O_4$到27.4 GPa的结构相变和状态方程.此外，用第一性原理计算了$LiMn_2O_4$到10.0 GPa的立方结构的状态方程.

1 实 验

1.1 实验装置

在高压科学中，压力指物理学中的压强.实现高压环境有动态和静态高压实验技术2种.本文使用的金刚石对顶砧属于静态高压实验技术(静高压).静高压是通过外部机械加载装置，缓慢地压缩样品，这种高压状态持续时间长，样品在被压缩过程中一般不会伴随着温度的变化，这一过程可近似认为是准静态等温压缩过程.

金刚石对顶砧中常用的压力测量方法有内标法和荧光法.内标法通常使用金(Au)、银(Ag)和铂

收稿日期：2020-02-18

* 中国科学院基金(KJCX2-SWN03，KJCX2-SW-N20)；四川省教育厅科研项目(18ZB0506)；四川文理学院博士专项科研基金(2019BS006Z)

** 通信作者：1094129778@qq.com

(Pt)等作为压标物质和样品一起添加到样品腔中.通过压标物质反映的压力得到样品腔的压力.一般情况下认为压标物质所受的压力等于样品腔所受的压力.荧光法是通过激光激发压标的荧光峰,根据其位移随压力的变化关系计算压力的大小.常见的压标有红宝石和$SrB_4O_7:Sm^{2+}$.本实验采用红宝石压标测量压力.高压实验中采用荧光峰(R_1)计算压力,计算公式为[20]

$$P=\frac{1\,904}{B}\left\{\left[1+\left(\frac{\lambda-\lambda_0}{\lambda_0}\right)\right]^B-1\right\},\qquad(1)$$

式中λ为高压实验不同压力时测量R_1峰的波长,λ_0是常压下R_1峰的波长(λ_0=694.24 nm),B为可调参数(静水压为7.665,非静水压为5.000).目前,对于>1 GPa的高压实验普遍采用此公式.红宝石压标的测量精度为0.1 GPa.图1为北京同步辐射装置高压站以氩气(Ar)作为传压介质测得的红宝石荧光谱.

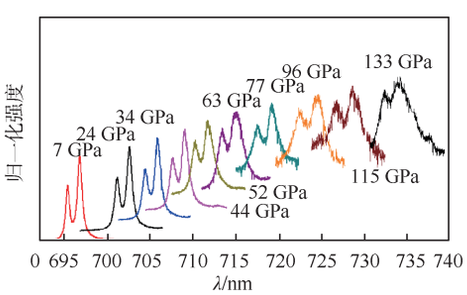


图1　红宝石荧光谱叠加图

原位高压同步辐射X射线衍射实验在北京同步辐射装置的4W2实验站完成,同步辐射光的波长为0.061 99 nm.入射的单色同步辐射光束经一对KB聚焦镜后聚焦为30 μm(水平)×10 μm(竖直)的光束.衍射光谱由Pilatus探测器接收,样品到探测器的距离和探测器的倾斜角度由氧化铈(CeO_2)进行标定.每个衍射谱的曝光时间是5~8 min.采用Fit2D软件[21]分析二维衍射谱,以产生角度与谱线强度的一维积分图.

1.2　样品的选取和装填

采用金刚石作为压砧材料,是因为其具有硬度和体弹模量大、且对X射线透明等优异的性能.封垫一般先经过预压,然后用机械硬针(一般是WC)或激光打孔,再置于2颗金刚石压砧之间.金刚石台面和封垫共同构成一个样品腔,如图2所示.封垫材料有很多种,常见的有不锈钢T301片、钨片、铼片和铍片等材料.不锈钢T301片的镍、铬含量分别为7%和17%,在<100 GPa极限压力下经常被使用.本实验压力<50 GPa,所以采用不锈钢T301片作为封垫材料.

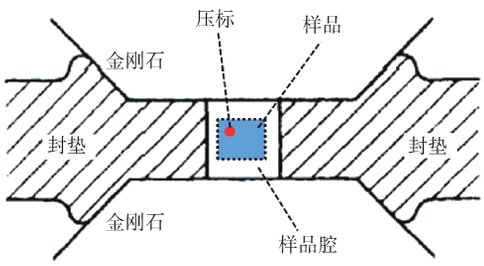


图2　金刚石对顶砧压缩变形后的封垫

静水压条件可很大程度地影响体弹模量的测定.为了获得较好的静水压状态(样品腔中样品在各个方向的压强相等),一般需要在样品腔中引入传压介质.传压介质分为固体、液体和气体传压介质:固体传压介质有钠(Na)和氯化钠(NaCl)等;液体传压介质有硅油、甲醇和乙醇溶液等;气体传压介质有氦气和氖气等.一般情况下气体传压介质的传压性最好,但实验上难以实现,本文以硅油为传压介质.

样品的装填主要有粉末装填和压片装填两种方式.具体选择方式需要根据实验要求进行确定:如果使用硅油、甲醇和乙醇溶液作为传压介质或不使用传压介质,则选择粉末装填方式;如果使用气体传压介质,则采用压片装填方式.本文选择硅油作为液体传压介质,所以选择粉末装填,将样品直接填满样品腔并压实,可能需要多次装填,直到底灯光线不能通过为止.

纯度为99.5%的$LiMn_2O_4$样品购买于阿法埃莎公司.在常温常压下,$LiMn_2O_4$具有立方结构,空间群为Fd-3m.高压由砧面为400 μm的金刚石对顶砧产生.先将不锈钢T301垫片预压到35 μm厚度,再用激光在压痕中间打直径为140 μm的孔.用硅油作为传压介质,将一个直径为10 μm的红宝石片放置于样品中心上方处作为压标物质.

2　理论计算

密度泛函理论(density functional theory,DFT)是一种研究多电子体系的量子方法.该方法在物理、化学等领域有着广泛的应用,是凝聚态物理和计算化学领域的重要研究方法.基于DFT的第一性原理计算,从量子力学的基本理论出发,经过一系列近似得到体系基态的基本性质.

DFT用基态的电荷密度描述体系基态的性质,

用电子密度代替波函数作用研究变量.如果考虑原子核的外场和电子间的经典库仑相互作用,可以通过电子密度得出体系的总能量.能量仅决定于电子密度,成为电子密度的泛函.在此基础上,DFT的表达式为[22]

$$E_{\mathrm{TF}}(\rho)=C_k\int\rho^{5/3}\mathrm{d}r+\int\rho(r)v(r)\mathrm{d}r+1/2\int\frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}\mathrm{d}r\mathrm{d}r',\tag{2}$$

式中$E_{\mathrm{TF}}(\rho)$为电子体系的总能量,$\rho(r)$为电子密度函数,$v(r)$为势能函数,C_k为与体系动能密度对应的常数.

随后,Hohenberg和Kohn[23]在DFT基础上提出2个定理:(1)不计自旋的全同费米子体系的基态能量是粒子数密度函数的唯一泛函;(2)能量泛函在粒子数不变的条件下,对正确的粒子数密度函数取极小值,等于基态能量.由此得出体系的能量泛函为[24]

$$F(\rho)=T(\rho)+\frac{1}{2}\iint\mathrm{d}r\mathrm{d}r'\frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}+V_{\mathrm{ion}}(\rho)+E_{\mathrm{XC}}(\rho),\tag{3}$$

式中ρ为粒子数密度,$T(\rho)$和$\frac{1}{2}\iint\mathrm{d}r\mathrm{d}r'\frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}$是有相互作用粒子模型的动能项和库仑排斥项,$V_{\mathrm{ion}}(\rho)$为电子和原子核之间的相互作用,$E_{\mathrm{XC}}(\rho)$为交换关联作用项,是$\rho$的泛函,形式未知,代表所有未包含在无相互作用粒子模型中的相互作用项.

将能量泛函对密度变分后求极值,从而得到单电子哈密顿量的表达式为[23]

$$H=T+V(r)+\int\mathrm{d}r'\frac{\rho(r')}{|r-r'|}+\frac{\delta E_{\mathrm{xc}}}{\delta\rho}=T+V(r)+V_{\mathrm{h}}+V_{\mathrm{xc}},\tag{4}$$

式中T是动能泛函,$V(r)$是势能泛函,E_{xc}是交换关联泛函.

Hohenberg-Kohn定理存在以下3个问题:(1)粒子数密度函数未知;(2)动能泛函未知;(3)交换关联泛函未知.令电子数密度等于真实的相互作用系统的电子数密度,动能泛函通过一个已知无相互作用的函数表示,但是交换关联能仍然未知.为了找出交换关联函数的形式,Kohn和Sham[25]提出了局域密度近似(local-density approximation,LDA).其思想为利用均匀电子气密度函数得到非均匀电子气的交换关联泛函,与此对应的交换关联势为

$$V_{\mathrm{xc}}[\rho(r)]=\varepsilon_{\mathrm{xc}}[\rho(r)]+\rho(r)\frac{\mathrm{d}\varepsilon_{\mathrm{xc}}[\rho(r)]}{\mathrm{d}\rho(r)},\tag{5}$$

式中$\varepsilon_{\mathrm{xc}}[\rho(r)]$为交换关联能密度.

但LDA在实际应用中遇到了一些困难,如LDA不能正确给出电子的激发能.为了克服这些困难,采用广义梯度近似(generalized-gradient approximation,GGA).GGA考虑计入某处附近的电荷密度对交换关联能的影响,即考虑密度的一级梯度对交换关联能的贡献[26]

$$E_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{GGA}}(\rho)=\int\mathrm{d}rf_{\mathrm{xc}}(\rho(r)|\nabla\rho(r)|)+\int\varepsilon_{\mathrm{xc}}[\rho(r)]\rho(r)\mathrm{d}r,\tag{6}$$

式中$\nabla\rho(r)$为电子密度的一级梯度.

常用的DFT计算软件有VASP、WIEN2K和CASTEP等,本文选用VASP软件进行第一性原理计算.VASP软件可以计算材料的结构参数和构型、状态方程、力学性质、电子结构、光学性质、磁学性质和晶格动力学性质等.包括结构优化的DFT(式(2)~(6))是VASP软件包计算的理论基础[27],采用的交换-关联函数是PBE函数[28].锂(Li)、锰(Mn)和氧(O)的价电子分别用$2s^1$、$3d^54s^2$和$2s^22p^4$进行处理,截断能是600 eV. $LiMn_2O_4$具有立方结构,空间群为Fd-3m,在常温常压条件下的晶胞参数分别为$a=b=c=0.823\ 99$ nm和$\alpha=\beta=\gamma=90^{\circ}$. Li、Mn和O原子在一个晶胞里共占据4个不同位置,标记为Li1、Mn1、Mn2和O1,分别占据(0.125 0,0.125 0,0.125 0)、(0.125 0,0.125 0,0.125 0)、(0.500 0,0.500 0,0.500 0)和(0.262 7,0.262 7,0.262 7)的位置(图3).

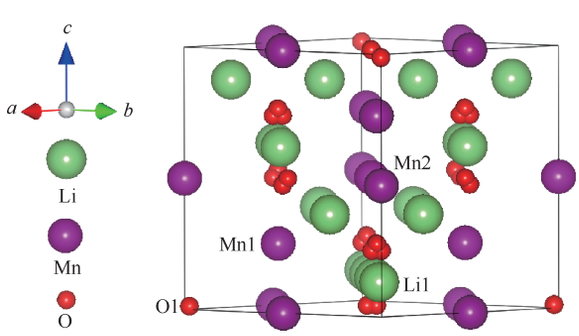


图3　$LiMn_2O_4$在常温常压条件下的晶格结构

3　结果与讨论

原位高压同步辐射X射线衍射的数据处理可以分为:(1)数据转换,将探测器接收到的二维衍射谱用Fit2D软件[21]转换为一维积分图,在使用过程中可以将一些杂点或杂环去除;(2)标定衍射指数

h、k、l和确定晶胞参数,先将每个衍射峰指标化,再根据 Unitcell 等软件算出晶胞参数和体积;(3)根据第 2 步得出的晶胞体积,由 Eosfit 或 Origin 软件进行拟合,算出体弹模量及其一阶导数.

用 Fit2D 软件分析获得的衍射谱.实验的最高压力是 27.4 GPa,压力由红宝石的 R_1 荧光峰位计算得到[20].不同压力下 $LiMn_2O_4$ 的衍射谱积分如图 4 所示.在 1.1 GPa 可观察到立方结构的 7 个峰值(111、311、222、400、331、511 和 440).可知,$LiMn_2O_4$ 立方结构到四方结构的结构相变发生在 10.7 GPa,并且四方结构一直保持到实验的最高压力 27.4 GPa.

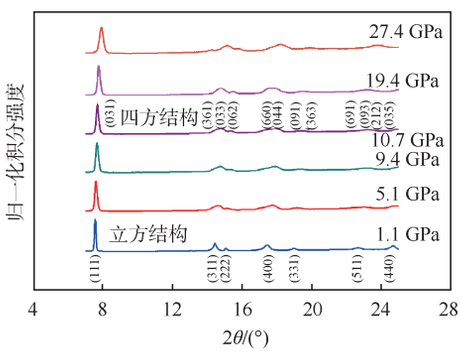


图 4　$LiMn_2O_4$在不同压力下的衍射谱积分

$LiMn_2O_4$ 立方结构的 a 轴随压力的压缩情况见图 5.可知,$LiMn_2O_4$ 立方结构的 a 轴随压力不断减小.计算得出的 a/a_0 结果比文献[15,17,19]的结果略高.此外,本文的 GGA 理论计算结果同 Piszora 等[17]和 Lin 等[19]的结果非常一致,但是远大于 Piszora[15]的结果.归一化的立方结构晶胞参数随压力的变化可用二项式进行拟合,拟合结果为

$$a/a_0 = 1.000\,3 - 2.77 \times 10^{-3}P + 6.98 \times 10^{-5}P^2, \quad (7)$$

式中 a 为晶胞参数,a_0 为常压时的晶胞参数,P 为压力.

体积随压力的压缩数据由三阶的 Birch-Murnaghan 方程进行拟合,并由此得到体弹模量 K_0 及其一阶导数 K_0'.三阶的 Birch-Murnaghan 方程可表示为[29]

$$P = 1.5K_0\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{5}{3}}\right]\left\{1 + \frac{3}{4}(K_0' - 4)\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}} - 1\right]\right\}, \quad (8)$$

式中 K_0、K_0' 和 V_0 分别是常温常压下的体弹模量、体弹模量的一阶导数和体积.

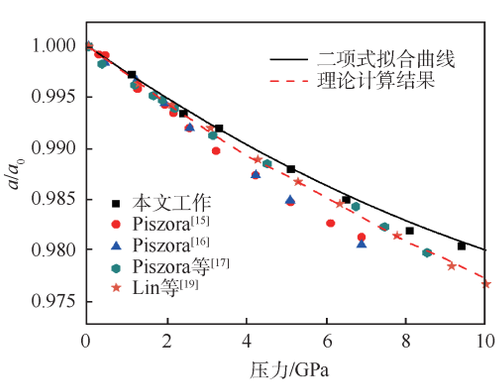


图 5　$LiMn_2O_4$归一化的晶胞参数压缩曲线

早期准静水压下 X 射线衍射实验结果[15,17,19]及本文 $LiMn_2O_4$ 体积随压力的压缩曲线进行汇总,结果如图 6 所示.

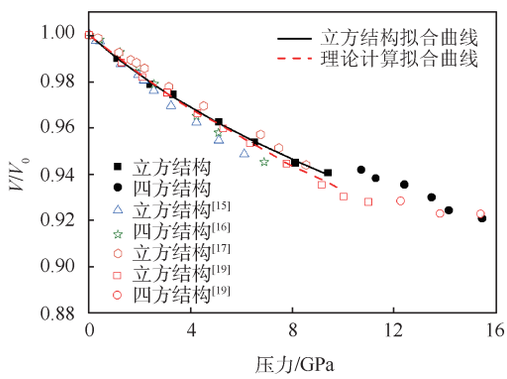


图 6　$LiMn_2O_4$归一化的体积压缩曲线

零压的体弹模量由式(8)拟合得到.$LiMn_2O_4$ 立方结构的体弹模量及其一阶导数结果见表 1.实验数据得出的体弹模量及其一阶导数分别为 102.2(3.6) GPa 和 13.7(4.7),第一性原理理论计算在压力 0 ~ 10.0 GPa 得到的结果是 110.0(2.0) GPa.可知,实验数据得出的体弹模量与 GGA 理论计算结果、Piszora[15]的结果一致,同 Lin 等[19]的实验结果接近.此外,将体弹模量一阶导数固定为 4.0,本实验数据得出的体弹模量为 140.7(4.9) GPa.本文以硅油为传压介质得到 $LiMn_2O_4$ 的相变压力为 10.7 GPa,与 Lin 等[19]用体积比为 4:1 的甲醇-乙醇溶液作为传压介质的相变压力(10.5 ~ 11.0 GPa)和 Paolone 等[13]的相变压力(10.0 GPa)接近;略大于 Piszora 等[17]以体积

表 1　$LiMn_2O_4$立方结构的体弹模量及其一阶导数对比

内容	体弹模量/GPa	一阶导数	实验方法	传压介质
本文	102.2(3.6)	13.7(4.7)	X 射线衍射	硅油
	110.0(2.0)	8.0(0.5)	广义梯度近似	—
Piszora[15]	103.0(1.0)	—	X 射线衍射	甲醇-乙醇
Lin 等[19]	119.0(4.0)	—	X 射线衍射	甲醇-乙醇
	119.0(1.0)	—	X 射线衍射	甲醇-乙醇

比为4:1的甲醇-乙醇溶液作为传压介质得到的相变压力(7.4 GPa)和Yamaura等[14]报道高温高压下的相变压力(6.0 GPa);远大于Piszora[15]报道的相变压力(0.36 GPa)和Lin等[19]报道的非静水压下的相变压力(0.4 GPa).不同研究组报道的相变压力不同的原因可能有:(1)不同的传压介质静水压上限不同,导致了相同压力下存在不同的静水压状况;(2)非静水压下差应力非常大,会极大地减小相变压力;(3)实验条件不同,高温会降低相变压力.

4 结 论

在金刚石对顶砧中,利用准静水压环境,研究了$LiMn_2O_4$在室温下到27.4 GPa的结构相变和状态方程.研究表明,$LiMn_2O_4$在10.7 GPa发生从立方结构到四方结构的相变,并且四方结构保持到实验的最高压力27.4 GPa.实验数据得到的立方结构的体弹模量是102.2(3.6) GPa,理论计算得到的结果是110.0(2.0) Gpa,二者结果基本一致,且与文献的实验结果接近,说明本文的结论是准确且自洽的.

参 考 文 献

[1] WANG X, LOA I, KUNC K, et al. Effect of pressure on the structural properties and Raman modes of $LiCoO_2$[J]. Physical Review B, 2005, 72(22): 224102-224109.

[2] KANG K, CEDER G. Factors that affect Li mobility in layered lithium transition metal oxides[J]. Physical Review B, 2006, 74(9): 094105-094111.

[3] 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(22): 225101-225107.

[4] MIZUSHIMA K, JONES P C, WISEMAN P J, et al. Li_xCoO_2($0 \leqslant x \leqslant 1$): a new cathode material for batteries of high energy density[J]. Materials Research Bulletin, 1980, 15(6): 783-789.

[5] 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): 2091-2097.

[6] 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(12): 1365-1369.

[7] TARASCON J M, ARMAND M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. Nature, 2001, 414(6861): 359-367.

[8] SCROSATI B. Challenge of portable power[J]. Nature, 1995, 373(6515): 557-558.

[9] CHUNG S Y, BLOKING J T, CHIANG Y M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes[J]. Nature Materials, 2002, 1(2): 123-128.

[10] KANG K, MENG Y S, BREGER J, et al. Electrodes with high power and high capacity for rechargeable lithium batteries[J]. Science, 2006, 311(5763): 977-980.

[11] 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.

[12] XIONG L, LIU J. Structural phase transition, strength, and texture in vanadium at high pressure under non-hydrostatic compression[J]. Chinese Physics B, 2018, 27(3): 036101.

[13] 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.

[14] 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 American Chemical Society, 2006, 128(29): 9448-9456.

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

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

[17] 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.

[18] 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.

[19] 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.

[20] 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.

[21] 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(4-6): 235-248.

[22] THOMAS L H. The calculation of atomic fields[J]. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1927, 23(5): 542-548.

[23] HOHENBERG P, KOHN W. Inhomogenous electron gas[J]. Physical Review, 1964, 136: 864-871.

[24] FERMI E. Statistical method to determine some properties of atoms[J]. Rendiconti Lincei, 2011, 22(4): 283-314.

[25] KOHN W, SHAM L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J]. Physical Review, 1965, 140(4A): 1133-1138.

[26] LANGRETH D C, PERDEW J P. Theory of nonuniform electronic systems: I. analysis of the gradient approximation and a generalization that works[J]. Physical Review B, 1980, 21(12): 5469-5493.

[27] KRESSE G, FURTHMULLER J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. Physical Review B, 1996, 54(16): 11169-11186.

[28] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865-3868.

[29] 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.

Study of structure phase transition and equation of state of $LiMn_2O_4$ at high pressure

XIONG Lun[1], ZHANG Xinxin[2], YU Guoliang[2]

(1. School of Intelligent Manufacturing, Sichuan University of Arts and Science, Dazhou Sichuan 635000;
2. Mathematics and Physics Department, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang Liaoning 110142)

Abstract: The structural phase transition and state equation of $LiMn_2O_4$ at high pressure and ambient temperature were studied in a diamond anvil cell by using in-situ high-voltage synchrotron radiation X-ray diffraction and density functional theory. It was found that the structure phase transition from cubic structure to tetragonal structure occurs at 10.7 GPa, and the tetragonal structure maintains to the maximum pressure of 27.4 GPa. The bulk modulus and its first derivative of the cubic structure are 102.2(3.6) GPa and 13.7(4.7), respectively. In addition, the compression behavior of $LiMn_2O_4$ under high pressure is studied by first principles calculation. The bulk modulus of cubic structure is 110.0(2.0) GPa. The results are basically consistent, therefore, the conclusion of this paper is accurate and self-consistent.

Keywords: $LiMn_2O_4$; phase transition; equation of state; high pressure; in-situ high-voltage X-ray diffraction

(责任编辑：兰丽丽)