

В заключение укажем, что «материнская» диаграмма (рисунок, слева) реализуется в шпинельных твёрдых растворах $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ [9], $\text{Fe}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ [10], $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ [11–13], а «дочерние» диаграммы – в твёрдых растворах $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_x\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ [14], $\text{Fe}_{1+x}\text{V}_{2-x}\text{O}_4$ [15], $\text{MnTi}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_4$ [16] и биметаллических системах $\text{Sn} - \text{Zr}$ [17], $\text{Nb} - \text{Pd}$ [18].

Дальнейшее развитие излагаемой теории будет связано с теоретическим исследованием распада мультикритических точек фазовых диаграмм, отвечающих термодинамическим феноменологическим потенциалам с параметрами порядка другой симметрии.

Список литературы

1. Ландау Л.Д. Собрание трудов. – М.: Наука, 1969. – Т. 1. – С. 234–252.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. – М.: Наука, 1976. – 584 с.
3. Гуфан Ю.М. Структурные фазовые переходы. – М.: Наука, 1982. – 304 с.
4. Toledano J.-C., Toledano P. The Landau Theory of Phase Transitions. – World Scientific, 1987. – 451 p.
5. Изюмов Ю.А., Сыромятников В.Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. – М.: Наука, 1984. – 248 с.
6. Сахненко В.П., Таланов В.М. // Физ. тв. тела. – 1979. – Т. 21, В. 8. – С. 2435–2444.
7. Кутын Е.И. Симметрично обусловленные особенности фазовых диаграмм при фазовых переходах, описываемых многокомпонентным параметром порядка: дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Ростов-на-Дону: РГУ, 1988. – 150 с.
8. Гуфан А.Ю. Феноменологическая теория фазовых переходов с учётом изменения полносимметричной компоненты плотности вероятности распределения заряда: дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Ростов-на-Дону: РГУ, 2005. – 142 с.
9. Ohtani S., Watanabe Y., Saito M. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2010. – Vol. 22, № 17. – P. 176003.
10. Kose K., Iida S. // J. Appl. Phys. – 1984. – Vol. 55, № 6. – P. 2321–2323.
11. Kino Y., Miyahara S. // J. Phys. Soc. Japan. – 1966. – Vol. 21. – P. 2732.
12. Tovar M., Torabi R., Welker C. et al. // Physica B. – 2006. – Vol. 385–386. – Part I. – P. 196–198.
13. Kataoka M., Kanamori J. // J. Phys. Soc. Jpn. – 1972. – Vol. 32, № 1. – P. 113–134.
14. Levinstein H.J., Robbins M., Capio. // Mat. Res. Bull. – 1972. – Vol. 7. – P. 27–34.
15. Riedel E., Kahler J., Pfeil N. // Z. Naturforsch. – 1989. – Vol. 44b. – s. 1427–1437.
16. Sonehara T., Kato K., Osaka K., Takata M., Katsufuji T. // Phys. Rev. – 2006. – Vol. 74. – P. 104424-1–104424-7.
17. Abriata J.P., Bolcich J.C., Arias D. // Bulletin of Alloy Phase Diagrams ASM International. – 1983. – Vol. 4, № 2.
18. Chandrasekharaiyah M.S. // Bulletin of Alloy Phase Diagrams ASM International. – 1988. – Vol. 9, №4.

СИММЕТРИЯ ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА $\text{Fd}3\text{m} \rightarrow \text{P}2_13$ В ШПИНЕЛИ $\text{LiZn}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

¹Таланов В.М., ²Широков В.Б.

¹Южно-Российский государственный
технический университет;

²Южный научный центр Российской академии наук,
Новочеркасск, e-mail: valtalanov@mail.ru

Одним из наиболее эффективных катодных материалов для литиевых источников тока является LiCoO_2 , позволяющий получать напряжение 4 вольта. По сравнению с этим катодным ма-

териалом литий марганцевая шпинель $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ представляется еще более привлекательной, так как этот материал более дешевый и нетоксичный [1]. Интеркаляция лития происходит при 3 В в интервале концентраций лития $1 \leq x \leq 2$, но при этом происходит значительное ухудшение циклируемости материала из-за структурных изменений (превращения кубической шпинели LiMn_2O_4 в тетрагональную $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ в процессах заряда и разряда), обусловленных кооперативным эффектом Яна-Теллера [2, 3]. Этот эффект наблюдается, в частности, в веществах, содержащих Mn(III) . Тетрагональное искажение шпинели влияет на геометрию трехмерных путей движения ионов Li^+ . Поэтому, искажение Яна-Теллера – одна из самых важных причин, обуславливающих исчезновение электрохимической активности шпинели LiMn_2O_4 [4].

Кубическая литий марганцевая шпинель позволяет получать и более высокое напряжение 4 В при содержании лития $0 \leq x \leq 1$, если она не претерпевает структурных изменений, оставаясь при циклировании в кубической фазе [1]. Поэтому предпринимались многочисленные попытки подавить фазовый переход и стабилизировать кубическую фазу, вводя различные добавки (например, $\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Al}, \text{Mn}$ и др.) [1, 5–10 и др.]. Эти катионы могут занимать как тетраэдрические позиции в структуре шпинели (например, Zn, Mg), так и октаэдрические (например, Co, Cr). Для некоторых составов при определенных условиях синтеза замещение катионов сопровождается их упорядочением. Так, например, в шпинели $\text{LiMg}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ рентгеноструктурным исследованием было установлено упорядочение катионов Mg и Mn в октаэдрических позициях, приводящее к понижению симметрии кристалла до $\text{P}4_32$ [11–13]. Такой же тип упорядочения катионов Ni и Mn в октаэдрических позициях отмечается и в шпинели $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ [14]. Необычное упорядочение катионов предложено для $\text{LiZn}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ [14]. В этом веществе атомы Zn находятся в тетраэдрических узлах (круглые скобки), а Mn – в октаэдрических позициях (квадратные скобки); структурная формула имеет вид: $(\text{Li}_{0,5}\text{Zn}_{0,5})[\text{Li}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}]\text{O}_4$.

Три схемы упорядочения катионов были предложены в предыдущих работах для шпинели $\text{LiZn}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ [1]. В зависимости от условий получения образцов неупорядоченная шпинельная фаза с пространственной симметрией $\text{Fd}3\text{m}$ наблюдалась в материалах, полученных при 750 °С, упорядоченная структура с энантиморфными пространственными группами $\text{P}4_32$ и $\text{P}4_132$ наблюдалась в материалах, полученных при 600 °С и структура с катионным порядком в тетраэдрических и октаэдрических позициях и пространственной группой $\text{P}2_13$ наблюдалась в медленно охлажденных материалах. Именно эта структура является равновесной и изучается в данной работе.

Используя результаты теоретико-группового анализа фазовых превращений, происходящих по одному критическому неприводимому представлению (НП) в группе Fd3m [15-17], получим, что пространственная группа P2₁3 (T^d) может быть индуцирована четырьмя различными представлениями группы Fd3m:

- шестимерным НП k₁₀(τ₄), стационарный вектор (η 0 η 0 η 0),
- двенадцатимерным НП k₈(τ₁), стационарный вектор (0 0 0 0 0 η -η η -η -η -η),
- двенадцатимерным НП k₈(τ₂), стационарный вектор (0 0 0 0 0 η -η η -η -η -η),
- пересечением шестимерного НП k₁₀(τ₃), по которому преобразуется шестикомпонентный параметр порядка η и одномерного НП k₁₁(τ₄), по которому преобразуется однокомпонент-

ный параметр порядка ζ (стационарный вектор (η 0 -η 0 -η 0 ζ)). Обозначения НП даны по Ковалеву [18].

Сопоставляя теоретические результаты расчета расслоения ПСТ группы Fd3m в результате фазового превращения по соответствующему критическому представлению с экспериментальными данными, полученными с помощью рентгеноструктурного анализа и нейтронографии [1, 19, 20], однозначно установим симметрию параметра порядка (ПП): ПП состоит из двух неприводимых представлений: шестикомпонентного, связанного с НП Fd3m-k₁₀(τ₃), и однокомпонентного k₁₁(τ₄) (τ₄ = A_{2u}). Эти НП образуют точечную группу 192 порядка в семимерном пространстве. Трансформационные свойства ПП задаются следующими матрицами генераторов:

$$\begin{matrix}
 a_1 & a_2 & (h_2|0) & (h_3|0) & (h_5|0) & (h_{13}|\tau \tau \tau) & (h_{25}|\tau \tau \tau) \\
 \left(\begin{matrix} -1 \\ -1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \\ 1 \end{matrix} \right) & \left(\begin{matrix} -1 \\ -1 \\ 1 \\ 1 \\ -1 \\ -1 \end{matrix} \right) & \left(\begin{matrix} 1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \end{matrix} \right) & \left(\begin{matrix} -1 \\ 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \end{matrix} \right) & \left(\begin{matrix} & & & & 1 \\ & & & & 1 \\ 1 & & & & \\ & 1 & & & \\ & & 1 & & \\ & & & 1 & \end{matrix} \right) & \left(\begin{matrix} 1 & & & & \\ & 1 & & & \\ & & 1 & & \\ & & & 1 & \\ & & & & 1 \end{matrix} \right) & \left(\begin{matrix} 1 & & & & \\ & 1 & & & \\ & & 1 & & \\ & & & 1 & \\ & & & & 1 \end{matrix} \right)
 \end{matrix} \quad (1)$$

Здесь матрицы шестимерного представления выделены отдельной строкой, в столбец записана главная диагональ. Симметрия (1) допускает 24 низкосимметричные фазы.

Список литературы

1. Lee Y.J., Park S.H., Eng C., Parise J.B., Grey C.P. Cation Ordering and Electrochemical Properties of the Cathode Materials LiZn_{1-x}Mn_xO₄, 0 < x < 0.5: A ⁶Li Magic-Angle Spinning NMR Spectroscopy and Diffraction Study // Chem. Mater. – 2002. – Vol. 14. – P. 194–205.
2. Езикян В.И., Ерейская Г.П., Ходарев О.Н., Таланов В.М. Электрохимическое и структурное исследование обратимости литиймарганцевых шпинелей в аprotонных электролитах // Электрохимия. – 1988. – Т. 24, Вып. 12. – С. 1599–1604.
3. Таланов В.М. Структурный механизм тетрагонального ян-теллеровского искажения шпинелей // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1989. – Т. 25, №6. – С. 1001–1005.
4. Chung K.Y., Ryu C.-W., Kim K.-B. Onset mechanism of Jahn-Teller distortion in 4 V LiMn₂O₄ and its suppression by LiM_{1-0.05}Mn_{1.95}O₄ (M = Co, Ni) coating // J. Electrochem. Soc. – 2005. – Vol. 152, №4. – A791–A795.
5. Wakihara M. Lithium Manganese Oxides with Spinel Structure and Their Cathode Properties for Lithium Ion Battery // Electrochemistry. – 2005. – Vol. 73. – P. 328–335.
6. Kim K.J., Lee J.H. Effects of nickel doping on structural and optical properties of spinel lithium manganate thin films // Solid State Commun. – 2007. – Vol. 141. – P. 99–103.
7. Molenda J., Palubiak D., Marzec J. Transport and electrochemical properties of the Li_{1-x}Cr_xMn_{2-x}O₄ (0 < x < 0.5) cathode material // J. Power Sources. – 2005. – Vol. 144. – P. 176–182.
8. Wolska E., Tovar M., Andrzejewski B., Nowicki W., Darul J., Piszora P., Knapp M. Structural and magnetic properties of the iron substituted lithium-manganese spinel oxides // Solid State Sci. – 2006. – Vol. 8. – P. 31–36.
9. Takahashi M., Yoshida T., Ichikawa A., Kitoh K., Katsukawa H., Zhang Q., Yoshio M. Effects of sodium substitution on properties of LiMn₂O₄ cathode for lithium ion batteries // Electrochim. Acta. – 2006. – Vol. 51. – P. 5508–5514.

10. Alcántara R., Jaraba M., Lavela P., J.M. Lloris J.M., Vicente C., Pérez, Tirado J. L. Synergistic Effects of Double Substitution in LiNi_{0.5-y}Fe_yMn_{1.5}O₄ Spinel as 5 V Cathode Materials // J. Electrochem. Soc. – 2005. – Vol. 152, Issue 1. – P. A13–A18.
11. Strobel P., Palos A.I., Anne M., Le-Cras F. Structural, magnetic and lithium insertion properties of spinel-type Li_{1-x}M_xMO₄ oxides (M = Mg, Co, Ni, Cu) // J. Mater. Chem. – 2000. – Vol. 10. – P. 429–436.
12. Hayashi N., Ikuta H., Wakihara M. Cathode of LiMg_{1-x}Mn_xO₄ and LiMg_{1-x}Mn_{2y-4x}O₄ Spinel Phases for Lithium Secondary Batteries // J. Electrochem. Soc. – 1999. – Vol. 146(4). – P. 1351–1354.
13. Blasse, G. The structure of some new mixed metal oxides containing lithium (II) // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1964. – Vol. 26. – P. 1473–1474.
14. Santhanam R., Rambabu B. Research progress in high voltage spinel LiNi_{1-x}Mn_xO₄ material // Journal of Power Sources. – 2010. – Vol. 195. – P. 5442–5451.
15. Сахненко В.П., Таланов В.М., Чечин Г.М. Возможные фазовые переходы и атомные смещения в кристаллах с пространственной группой O_h⁷ // Редкол. журн. Изв. вузов. Физика. – Томск, 1982. – 25 с. – Деп. в ВИНТИ 11.02.82. – №638–82.
16. Сахненко В.П., Таланов В.М., Чечин Г.М. Возможные фазовые переходы и атомные смещения в кристаллах с пространственной группой O_h⁷. 2. Анализ механического и перестановочного представлений / редкол. журн. Изв. вузов. Физика. – Томск, 1983. – 62 с. – Деп. в ВИНТИ 30.11.83. – №6379–83.
17. Сахненко В.П., Таланов В.М., Чечин Г.М. Теоретико-групповой анализ полного конденсата, возникающего при структурных фазовых переходах // Физика металлов и металловедение. – 1986. – Т. 62, Вып. 5. – С. 847–856.
18. Ковалев О.В. Неприводимые представления пространственных групп. – Киев: Издательство АН УССР. 1961 – 155 с.
19. Joubert J.C., Durif A. Etude de deux types d'ordre dans le spinelle Mn₃Li₂ZnO₈ // C. R. Acad. Sci. – 1964. – Vol. 258. – P. 4482–4485.
20. Chen J., Greenblatt M., Waszczak J. V. Lithium insertion compounds of LiFe₂O₈, Li₂FeMn₃O₈, and Li₂ZnMn₃O₈ // Journal of Solid State Chemistry. – 1986. – Vol. 64, Issue 3. – P. 240–248.