

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 $\text{LiZn}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

<sup>1</sup>Таланов В.М., <sup>2</sup>Широков В.Б.

<sup>1</sup>Южно-Российский государственный  
технический университет;

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

Одним из наиболее эффективных катодных материалов для литиевых источников тока является  $\text{LiCoO}_2$ , 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  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  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  $\text{Mn(III)}$ . Тетрагональное искажение шпинели влияет на геометрию трехмерных путей движения ионов  $\text{Li}^+$ . Поэтому, искажение Яна-Теллера – одна из самых важных причин, обуславливающих исчезновение электрохимической активности шпинели  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [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,  $\text{Zn}, \text{Mg}$ ), так и октаэдрические (например,  $\text{Co}, \text{Cr}$ ). 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  $\text{Mg}$  и  $\text{Mn}$  в октаэдрических позициях, приводящее к понижению симметрии кристалла до  $\text{P}4_32$  [11–13]. Такой же тип упорядочения катионов  $\text{Ni}$  и  $\text{Mn}$  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  $\text{Zn}$  находятся в тетраэдрических узлах (круглые скобки), а  $\text{Mn}$  – 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 энантиоморфными 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 P2<sub>1</sub>3 (T<sup>d</sup>) может быть индуцирована четырьмя различными представлениями группы Fd3m:

- шестимерным НП k<sub>10</sub>(τ<sub>4</sub>), стационарный вектор (η 0 η 0 η 0),
- двенадцатимерным НП k<sub>8</sub>(τ<sub>1</sub>), стационарный вектор (0 0 0 0 0 η -η η -η -η -η),
- двенадцатимерным НП k<sub>8</sub>(τ<sub>2</sub>), стационарный вектор (0 0 0 0 0 η -η η -η -η -η),
- пересечением шестимерного НП k<sub>10</sub>(τ<sub>3</sub>), по которому преобразуется шестикомпонентный параметр порядка η и одномерного НП k<sub>11</sub>(τ<sub>4</sub>), 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-k<sub>10</sub>(τ<sub>3</sub>), и однокомпонентного k<sub>11</sub>(τ<sub>4</sub>) (τ<sub>4</sub> = A<sub>2u</sub>). Эти НП образуют точечную группу 192 порядка в семимерном пространстве. Трансформационные свойства ПП задаются следующими матрицами генераторов:

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

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<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>4</sub>, 0 < x < 0.5: A <sup>6</sup>Li 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 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and its suppression by LiM<sub>1-0.05</sub>Mn<sub>1.95</sub>O<sub>4</sub> (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<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Mn<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> (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 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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<sub>0.5-y</sub>Fe<sub>y</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 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<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>MO<sub>4</sub> 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<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>4</sub> and LiMg<sub>1-x</sub>Mn<sub>2y-4x</sub>O<sub>4</sub> 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<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>4</sub> 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<sub>h</sub><sup>7</sup> // 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<sub>h</sub><sup>7</sup>. 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 Mn<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>ZnO<sub>8</sub> // C. R. Acad. Sci. – 1964. – Vol. 258. – P. 4482–4485.
20. Chen J., Greenblatt M., Waszczak J. V. Lithium insertion compounds of LiFe<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Li<sub>2</sub>FeMn<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, and Li<sub>2</sub>ZnMn<sub>3</sub>O<sub>8</sub> // Journal of Solid State Chemistry. – 1986. – Vol. 64, Issue 3. – P. 240–248.