

АТТЕСТАЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ $\text{LiNi}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{PO}_4$

Ромашко П.Е¹, Семкин М.А^{1,2}

¹) Институт естественных наук и математики УрФУ, Екатеринбург, Россия

²) Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия
E-mail: polina.romashko.2014@mail.ru

REFINEMENT OF THE CRYSTAL STRUCTURE $\text{LiNi}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{PO}_4$

Romashko P.E¹, Semkin M.A^{1,2}

¹) Institute of Natural Sciences and Mathematics UrFU, Yekaterinburg, Russia

²) M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

The X-ray diffraction measurement has been carried out to study the $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co})\text{PO}_4$ prepared by the glycerol-nitrate synthesis method. An expansion of the cell volume depends on concentration of the Co-ions and is anisotropic: a, b, c parameters are increases and all obey the Vegard's law.

Соединения $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co})\text{PO}_4$, с одной стороны, интересны с фундаментальной точки зрения они относятся к классу магнитоэлектрических материалов и обладают антиферромагнитным упорядочением при низких температурах, ниже 20 К [1]. С другой стороны, с прикладной точки зрения литиевые ортофосфаты представляют интерес в качестве перспективных катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов. Чтобы повысить проводимость таких материалов, применяют, например, процедуры легирования и поиска оптимальной структуры, модификацию поверхности электрода, и другие способы физико-химического воздействия [2].

Целью нашей работы является синтез стехиометрического состава $\text{LiNi}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{PO}_4$ и проведение его структурной аттестации. Уточненные параметры кристаллической структуры $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ играют важную роль при описании остальных физико-химических свойств литиевых ортофосфатов [3].

Поликристаллический образец $\text{LiNi}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{PO}_4$ был получен глицерин-нитратным методом синтеза. Рентгеноструктурная аттестация была выполнена на дифрактометре высокого разрешения Advance D8 ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$). Описание рентгенограммы методом Ритвельда проведено в программе Fullprof Suite, визуализация кристаллической структуры выполнена в программе VESTA.

Кристаллическая структура соединений $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ описывается орторомбической пространственной группой $Pnma$. Ионы Li занимают позицию 4a с координатами (0; 0; 0), ионы Ni, Co и P занимают позиции 4c (x; 0.25; z), а ионы O расположены в двух узлах 4c и позиции 8d (x; y; z). Результаты рентгеноструктурного анализа $\text{LiNi}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{PO}_4$: уточнены параметры кристаллической структуры, размеры элементарной ячейки $a = 10.190 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $b = 5.915 \pm 0.001 \text{ \AA}$, $c = 4.699 \pm 0.001 \text{ \AA}$, близки с известными в литературе для LiCoPO_4 $a = 10.213 \pm 0.005$

\AA , $b = 5.920 \pm 0.004 \text{\AA}$, $c = 4.700 \pm 0.004 \text{\AA}$ [4]. Анализ концентрационных зависимостей параметров кристаллической структуры $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ показал, что с увеличением содержания кобальта от $x = 0.8$ до $x = 1$ наблюдается анизотропный рост a , b , c . Наибольшее изменение от концентрации (x) испытывает параметр a , остальные структурные параметры (координаты ионов) $\text{LiNi}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{PO}_4$ близки к уточненным ранее параметрам $\text{LiNi}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{PO}_4$ [5] и LiCoPO_4 . Линейный характер концентрационных зависимостей параметров a , b , c соединений $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ подчиняется закону Вегарда.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-32-60011

1. Semkin M.A., et al. Magnetic phase transitions in the $\text{LiNi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{PO}_4$ ($M = \text{Co}, \text{Mn}$) single crystals // *Physica Scripta* 2022. V. 97. P. 025707.
2. Kartchickrabhu S., et al. Electrochemical performances of $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.05\text{--}0.2$) olivine cathode materials for high voltage rechargeable lithium ion batteries // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 449. P. 435–444.
3. Urusova N.V., et al. Analysis of migration maps and features of magnetic properties of $\text{LiNi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{PO}_4$ ($M = \text{Co}, \text{Mn}$) single crystals // *J. All. Comp.* 2019. V. 781. P. 571–581.
4. Rissouli K., et al. Crystallochemical and magnetic studies of $\text{LiM}_{1-x}\text{M}'_x\text{PO}_4$ ($M, M' = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}; 0 \leq x \leq 1$) // *Ann. Chim. Sci. Mat.* 1998. V. 23. P. 85–88
5. Ромашко П.Е., Сёмкин М.А. Особенности кристаллической структуры соединения $\text{LiNi}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{PO}_4$ // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021», секция «Физика» (Москва (on-line), 12-23 апреля 2021): тезисы докладов. МГУ. 2021. С. 62.