

**Новый фторфосфат ванадия-натрия  $\text{Na}_5\text{VO}(\text{PO}_4)_2\text{F}$ , полученный методом среднетемпературного гидротермального синтеза.****Научный руководитель – Шванская Лариса Викторовна*****Манохина Елизавета Алексеевна****Аспирант*

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Геологический факультет, Кафедра кристаллографии и кристаллохимии, Москва, Россия

*E-mail: li.manohina@yandex.ru*

В последние десятилетия фосфаты переходных металлов привлекают значительное внимание исследователей, поскольку являются одним из наиболее перспективных материалов для аккумуляторных батарей. В ходе исследования фазообразования в системе Na-V-Cu-P-O нами был получен новый фторфосфат ванадия и натрия с химической формулой  $\text{Na}_5\text{VO}(\text{PO}_4)_2\text{F}$ . Возможность существования подобной фазы ранее рассматривалась в работе [1]. Авторы на основе расчетов с применением теории функционала плотности проводили исследование пределов экстракции натрия в катодных материалах на основе фторфосфатов в рамках химического семейства  $\text{Na}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_{2y}\text{F}_{3-2y}$ . В результате было показано, что соединение  $\text{Na}_5\text{VO}(\text{PO}_4)_2\text{F}$  нестабильно из-за достижения максимального и полного заполнения натрия позиций в кристаллической структуре.

Новый фторфосфат ванадия-натрия синтезирован гидротермальным методом при температуре 275°C. В качестве реагентов использовали  $\text{NaVO}_3$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  в мольных соотношениях 2:1:3 с добавлением 0.25 граммов лимонной кислоты  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , которые далее растворялись в 1.5 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . Синтез осуществляли в течение 17 дней с медленным охлаждением со скоростью 3°C/час. В результате эксперимента получена смесь двух фаз: черных изометричных призматических сростков кристаллов  $\text{Na}_4\text{VO}(\text{PO}_4)_2$  и зеленых псевдогексагональных бипирамид  $\text{Na}_5\text{VO}(\text{PO}_4)_2\text{F}$ . Химический состав фаз был подтвержден методом электронно-зондового анализа. Методом монокристалльного дифракционного исследования определены параметры элементарной ячейки бипирамидальных кристаллов:  $a = 10.998(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.720(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.611(5) \text{ \AA}$ ,  $V = 1754.41(4) \text{ \AA}^3$ . Также определено, что соединение кристаллизуется в ромбической пространственной группе  $Pcab$  (стандартная ориентировка -  $Pbca$ ). Исходя из этих параметров можно предполагать, что соединение  $\text{Na}_5\text{VO}(\text{PO}_4)_2\text{F}$  является изоструктурным для синтетического  $\text{Na}_5\text{TiO}(\text{PO}_4)_2\text{F}$  [2]. Последнее кристаллизуется в ромбической пространственной группе  $Pbca$  с параметрами элементарной ячейки  $a = 11.742(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.015(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.676(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 1768.83 \text{ \AA}^3$ . В работе будут представлены данные о кристаллохимических особенностях новой фазы в сравнении с изоструктурным аналогом.

**Источники и литература**

- 1) Dacek S.T., Richards W.D., Kitchaev D.A., Ceder G. Structure and Dynamics of Fluorophosphate Na-Ion Battery Cathodes // Chemistry of Materials. 2016, 28, 15, 5450–5460.
- 2) Golubev A.M., Andrianov V.I., Sigarev S.E., Timofeeva V.A. Crystal structure of  $\text{Na}_5\text{TiO}(\text{PO}_4)_2\text{F}$  // Kristallografiya. 1988, 33, 1104–1107.