

**Гидротермальный синтез и уточнение кристаллической структуры
Na_{1.32}(Ni,V)3(PO₄)₃, представителя семейства производных от α-CrPO₄****Научный руководитель – Шванская Лариса Викторовна****Манохина Елизавета Алексеевна***Студент (магистр)*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Геологический
факультет, Москва, Россия*E-mail: li.manohina@yandex.ru*

В поисках перспективных материалов для электродов ионных батарей изучаются соединения, с кристаллическими структурами производными от α-CrPO₄. В данной структуре атомы хрома заселяют две независимые позиции, Cr(1) и Cr(2), в октаэдрической координации по кислороду. Cr(2)O₆ октаэдры связываются по ребрам с образованием димеров, которые делят вершины с октаэдрами Cr(1)O₆ с образованием каркаса, укрепленного тетраэдрами PO₄. В направлениях [100] и [010] образуются каналы, внедрение в которые катионов щелочных и щелочноземельных металлов (Na, K, Sr, Ba, Ca) а также свинца, Pb, с одновременным замещением позиций хрома на другие переходные металлы (Ni, Fe, Cu, Cr, Mn, Co, V, Zn) приводит к формированию «нашпигованной» структуры. На сегодняшний день получено уже более 4 десятков подобных соединений, среди которых большинство – фосфаты (около 30 фаз), арсенаты (13) и силикат. Особо привлекательными для прототипов ионно-щелочных батарей являются ванадий содержащие производные от α-CrPO₄, ввиду способности ванадия к образованию ряда окислительно-восстановительных пар (V⁴⁺/V⁵⁺, V³⁺/V⁴⁺, V²⁺/V³⁺) [2], позволяющих управлять емкостными характеристиками. Недавно сообщалось о получении никель и ванадий содержащих фаз NaNiV₂(PO₄)₃ [1] и Na_{6.9}Ni²⁺_{0.9}V³⁺_{4.3}Al_{0.8}(PO₄)₈(H₂O)₂ [3]. Однако их ионно-проводящие свойства не исследовали.

Новый (Ni,V) фосфат со структурой, производной от α-CrPO₄, получен в гидротермальных условиях при температуре 240-280°C. В качестве реагентов использовали: NaVO₃, (NH₄)₂HPO₄ и Ni(CH₃COO)₂*4H₂O в соотношениях 7:16:5 и минерализаторы NaCl, C₆H₈O₇*H₂O. По результатам электронно-зондового анализа в состав синтезированного образца, мелкодисперсного порошка зеленого цвета, вошли Na, V, Ni, P и O. Соединение кристаллизуется в ромбической сингонии, пр.гр. *Imma* с параметрами элементарной ячейки *a*=10.5687(5), *b*=13.0380(7), *c*=6.4561(4) Å, *V*=889.61(8) Å³, *Z*=4. Его кристаллическая структура уточнена методом Ритвельда в программе JANA2006, *R*_{wp} = 3.28%, *R*_p = 2.47%, *wR* = 5.25, *R* = 5.10%, *χ*² = 1.55. Уточненная химическая формула Na_{1.32}(V_{1.68}Ni_{1.32})(PO₄)₃. Подтверждено наличие электрохимических свойств синтезированной фазы с необратимой реакцией деинтеркаляции части натрия.

Источники и литература

- 1) Alkhateeb, Alaa, Yahia, Hamdi. Investigation of the Inorganic Compounds NaMV₂(PO₄)₃ (M = Fe, Co, Ni) as Anode Materials for Sodium-Ion Batteries // ACS Omega. 2020.
- 2) Jian, Z., Hu, Y. S., Ji, X., Chen, W. NASICON-Structured Materials for Energy Storage // Advanced Materials. 2017, №29.
- 3) Yakubovich, O., Kiriukhina, G., Nesterova, V., Fedotov, S., Dimitrova, O. Crystal Chemistry of a New Mineral-like Phosphate Na_{6.9}Ni₂+0.9V₃+4.3Al_{0.8}(PO₄)₈(H₂O)₂ in the Series of α-CrPO₄ Derivatives // Minerals. 2024, №15.