

Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова

Геологический факультет



НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

***ЛОМОНОСОВСКИЕ
ЧТЕНИЯ***

СЕКЦИЯ ГЕОЛОГИИ

Подсекция кристаллографии и кристаллохимии

Руководитель – зав. кафедрой, чл.-корр. РАН Еремин Н.Н.

СБОРНИК
ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

Москва
2023

Содержание:

1.	Красивое, сложное, новое Н.В. Зубкова, И.В. Пеков, Д.Ю. Пушаровский	2
2.	Новые оксополи с зубчатыми цепочками из марганцевых октаэдров: кристаллохимия и магнитные свойства Г.В. Кирюхина, О.В. Якубович, Л.В. Шванская, О.В. Димитрова, А.С. Волков	4
3.	Структурное разнообразие, дефекты гибридных перовскитоподобных фаз и их влияние на оптические свойства материалов по данным экспериментов и теоретических расчетов Е.И. Марченко, Фатеев С.А., Удалова Н.Н., Тарасов А.Б., Гудилин Е.А	6
4.	Синтез, кристаллохимия и низкоразмерный магнетизм синтетических аналогов наибита Л.В. Шванская, А.Н. Васильев, Т. Д. Бушнева	8
5.	Синтез катодных материалов на основе натриевых фосфатов ванадия А.С. Волков	10

КРАСИВОЕ, СЛОЖНОЕ, НОВОЕ

Н.В. Зубкова, И.В. Пеков, Д.Ю. Пущаровский

Рассмотрены открытые недавно новые минералы и новые структурные типы. Большая часть изученных минералов происходит из отложений фумарол окислительного типа на вулкане Толбачик (Камчатка). Здесь можно наблюдать широкое разнообразие сульфатов: в качестве примеров выступают два новых минерала со структурами "антиапатитового" типа: крашенинниковит $\text{KNa}_2\text{CaMg}(\text{SO}_4)_3\text{F}$ [1] и шуваловит $\text{K}_2(\text{Ca}_2\text{Na})(\text{SO}_4)_3\text{F}$ [2]. Встречаются S:As-упорядоченные минералы – ярким примером служит нишанбаевит $\text{KAl}_2\text{O}(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)$ [3]. Весьма интересен акселит $\text{Na}_{14}\text{Cu}_7(\text{AsO}_4)_8\text{F}_2\text{Cl}_2$ [4], первый природный арсенат с упорядоченным распределением анионов F и Cl. Тетраэдрические анионы характерны также для ванадатов – прекрасным примером является кайнотропит $\text{Cu}_4\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{V}_2\text{O}_7)(\text{VO}_4)$ – единственный пока минерал, где изолированные ванадатные тетраэдры VO_4 присутствуют одновременно с пированадатными группами V_2O_7 [5]. Все эти минералы кристаллизуются при высоких температурах (300-600°C). Если обратиться к более низкотемпературным фумарольным минералам, кристаллизующимся при 100-150°C, то среди наиболее эффективных можно отметить целое семейство новых сложных водных гидроксихлоридов Cu с различными катионами: феодосиит $\text{Cu}_{11}\text{Mg}_2\text{Cl}_{18}(\text{OH})_8 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ [6], представленный двумя политипами диоскурит $\text{CaCu}_4\text{Cl}_6(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [7], романорловит $\text{K}_{11}\text{Cu}_9\text{Cl}_{25}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [8] и хризоталлит $\text{K}_6\text{Cu}_6\text{Tl}^{3+}\text{Cl}_{17}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – второй после авиценнита минерал с видообразующим Tl^{3+} [9].

Если вернуться к высокотемпературным минералам фумарол Толбачика, то можно увидеть оказавшееся неожиданным для этой формации разнообразие боратов. Все они содержат только изолированные треугольники BO_3 и характеризуются новыми и необычными структурными типами. Это чубаровит $\text{KZn}_2(\text{BO}_3)\text{Cl}_2$ – первый природный борат Zn [10] и составляющие новую группу рабдоборита три минеральных вида с общей формулой $\text{Mg}_{12}\text{M}^{6+}_{1/3}\text{O}_6[(\text{BO}_3)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{F}_{2-x}]$ ($\text{M} = \text{V}^{5+}, \text{Mo}^{6+}, \text{W}^{6+}$ и $x < 1$): рабдоборит-(V), рабдоборит-(Mo) и рабдоборит-(W) [11].

Если при высоких температурах, в фумаролах В-О анион простой – изолированный треугольник, то в низкотемпературных образованиях - эвапоритах наблюдаются сложнейшие В-О мотивы. Ярким примером таких соединений является галургит $\text{Mg}_4[\text{B}_8\text{O}_{13}(\text{OH})_2]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, структура которого оставалась неизвестной более 60 лет. Этот минерал является первым представителем нового структурного семейства – гетерофиллоборатов [12]. Еще один давно известный, но структурно изученный только сейчас минерал - микропористый цеолитоподобный алюминоборат сатимолит $\text{KNa}_2(\text{Al}_5\text{Mg}_2)[\text{B}_{12}\text{O}_{18}(\text{OH})_{12}](\text{OH})_6\text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [13].

Новый тип боратного полианиона обнаружен в новом цеолитоподобном алюминиборате красноштейните $\text{Al}_8[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})_2](\text{OH})_{16}\text{Cl}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [14].

Удивительные металлоорганические комплексы найдены в минералах, которые кристаллизуются там, где взаимодействуют рудное вещество и продукты жизнедеятельности организмов. На контакте залежей гуано с рудоносными габбро на горе Пабельон-де-Пика (Чили) обнаружены три новых минерала, в структурах которых выделяется 1,2,4-триазолятный анион $\text{C}_2\text{N}_3\text{H}^{2-}$: чанабаяит $\text{Cu}_2(\text{N}_3\text{C}_2\text{H}_2)_2\text{Cl}(\text{NH}_3, \text{Cl}, \text{H}_2\text{O}, \square)_4$ [15], триазолит $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Cl}_3(\text{N}_3\text{C}_2\text{H}_2)_2(\text{NH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [16] и боярит, $\text{Cu}_3(\text{N}_3\text{C}_2\text{H}_2)_3(\text{OH})\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [17]. Азот в других нетипичных для минералов формах обнаружен в новом минерале шиловите $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ из этого же проявления [18] и в новом сульфамате меди $\text{Cu}_3(\text{OH})_5[\text{SO}_3(\text{NH}_2)]$ – продукте техногенного изменения медных сульфидов, найденном на карьере Мурзинского золоторудного месторождения на Алтае [19].

Литература:

1. Pekov I.V., Zelenski M.E., Zubkova N.V. et al. // Amer. Miner., 2012, V. 97, P. 1788-1795.
2. Pekov I.V., Zubkova N.V., Britvin S.N. et al. // Eur. J. Miner., 2016, V. 28, P. 53-62.
3. Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O. // Mineral. Petrol., 2022 (in press).
4. Pekov I.V., Zubkova N.V., Agakhanov A.A. et al. // Min. Mag., 2023, V. 87, P. 109-117.
5. Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O. et al. // Can. Miner., 2020, V. 58, P. 155-165.
6. Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O. et al. // N. Jb. Miner. Abh, 2018, V. 195, P. 27–39.
7. Pekov I.V., Zubkova N.V., Zolotarev A.A. et al. // Minerals, 2021, V. 11, pap. 90
8. Зубкова Н.В., Кривовичев С.В., Пеков И.В. и др.// Записки РМО, 2016, Т. 145, С. 92-102.
9. Pekov I.V., Zubkova N.V., Belakovskiy D.I. et al. // Min. Mag., 2015, V. 79, P. 365-376.
10. Pekov I.V., Zubkova N.V., Pautov L.A. et al. // Can. Miner., 2015, V. 53, P. 273-284.
11. Pekov I.V., Zubkova N.V., Koshlyakova N.N. et al.// Phys. Chem. Min., 2020, V.47, pap. 44.
12. Pekov I.V., Zubkova N.V., Ksenofontov D.A. et al.// Min. Mag., 2019, V. 83, P. 723-732
13. Pekov I.V., Zubkova N.V., Ksenofontov D.A. et al.// Min. Mag., 2018, V. 82, P. 1033-1047.
14. Pekov I.V., Zubkova N.V., Chaikovskiy I.I. et al. // Crystals, 2020, V. 10, pap. 301.
15. Чуканов Н.В., Зубкова Н.В., Мён Г. и др. // Записки РМО, 2015, Т. 144, С. 36-47.
16. Zubkova N.V., Chukanov N.V., Pekov I.V. et al. // Zeit. Krist., 2016, V. 231, P. 47-53.
17. Chukanov N.V., Möhn G., Zubkova N.V. et al. // Min. Mag., 2020, V. 84, P. 921-927.
18. Chukanov N.V., Britvin S.N., Möhn G. et al. // Min. Mag., 2015, V. 79, P. 613-623.
19. Зубкова Н.В., Пеков И.В., Чуканов Н.В. и др. // Вестн. МГУ, с. геол., 2022, № 5, С. 3-8.

НОВЫЕ ОКСОСОЛИ С ЗУБЧАТЫМИ ЦЕПОЧКАМИ ИЗ МАРГАНЦЕВЫХ ОКТАЭДРОВ: КРИСТАЛЛОХИМИЯ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Г.В. Кирюхина, О.В. Якубович, Л.В. Шванская, О.В. Димитрова, А.С. Волков

Методом гидротермального синтеза получены монокристаллы двух новых кислород-содержащих солей с катионами марганца и калия – силикат $K_3Mn_4Si_{10}O_{24.33}(H_2O,OH)_3/V,B$ (I) и первый ванадат-диванадат $K_2Mn_3O(OH)[VO_4][V_2O_7]$ (II). Методом рентгеновской дифракции (в том числе с использованием синхротронного источника излучения) изучены и уточнены их кристаллические структуры: (I) пр. гр. $R3m$, $a = 31.2754(4) \text{ \AA}$, $c = 6.6873(1) \text{ \AA}$, $Z = 9$, $R = 0.059$, $T = 100(2) \text{ K}$, $\lambda = 0.64066 [1]$; (II) пр. гр. $Pnma$, $a = 17.9155(5) \text{ \AA}$, $b = 5.8940(2) \text{ \AA}$, $c = 10.9971(3) \text{ \AA}$, $Z = 4$, $R = 0.0261$, $T = 150(2) \text{ K}$, $\lambda = 0.71073 [2]$.

Основа кристаллической постройки силиката (I) – оригинальный паракаркас, собранный из слоев SiO_4 тетраэдров, которые формируют различной величины кольца, ограничивающие каналы. Каналы каркаса с 5- и 6-членными окнами содержат атомы K; молекулы H_2O располагаются в каналах с 7-членными окнами. В каналы, обрамлённые 12-членными окнами, внутрь которых направлены «висячие» вершины Si-тетраэдров, встраиваются зубчатые цепочки связанных по граням октаэдров MnO_6 (рис. 1а).

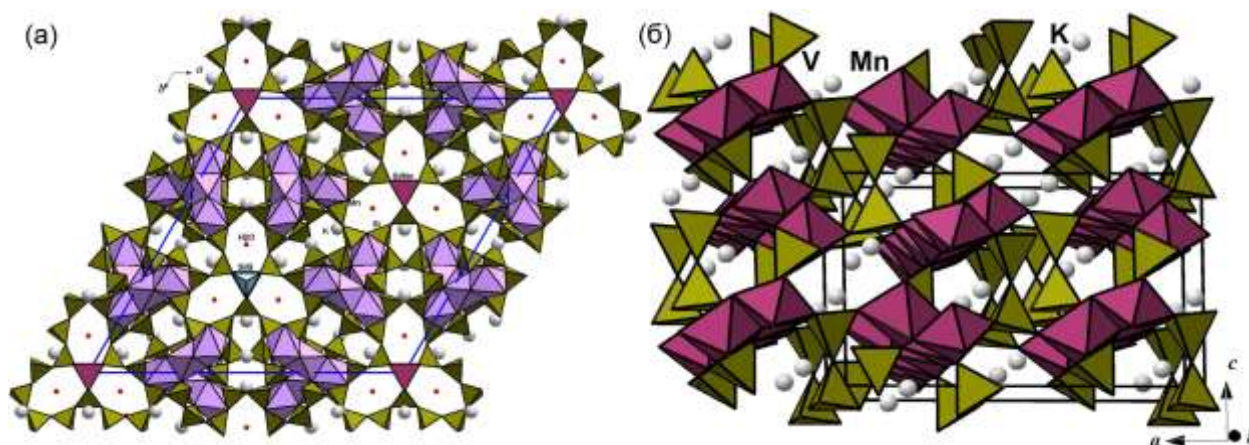


Рис. 1. Проекция кристаллических структур $K_3Mn_4Si_{10}O_{24.33}(H_2O,OH)_3/V,B$ (а) и $K_2Mn_3O(OH)[VO_4][V_2O_7]$ (б).

Кристаллическая структура оксосоли на основе ванадия содержит орто- и диортованадатные группы, связывающие цепочки из марганцевых октаэдров в трёхпериодическую постройку, каналы которой также содержат крупные катионы калия (рис. 1б). Синтетический ванадат-диванадат является структурным аналогом природного орто-диортосиликата цоизита, $Ca_2Al_3O(OH)(SiO_4)(Si_2O_7)$, в котором все катионные позиции заселены

катионами другого сорта и другой валентности: меньшие по размеру Ca^{2+} , Al^{3+} , и Si^{4+} заменяют более крупные K^+ , $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$, и V^{5+} .

Зубчатые цепочки из связанных по граням Mn-октаэдров в структуре нового силиката представляют собой первый случай объединения двух топологически различных тримеров (типа симанита и h-кластеры барбосалита) в единую цепочечную конструкцию. Ионы Mn^{2+} ($S = 5/2$) образуют изолированные цепочки из треугольников, что предполагает низкоразмерный магнетизм и фрустрацию. Экспериментальные измерения намагниченности и теплоемкости $\text{K}_3\text{Mn}_4\text{Si}_{10}\text{O}_{24.33}(\text{H}_2\text{O}, \text{OH})_3/\text{V}, \text{B}$ показали отсутствие дальнего магнитного упорядочения вплоть до самых низких температур 2 К, несмотря на высокое отрицательное значение температуры Вейсса $-(101 \pm 2)$ К, которое указывает на сильное антиферромагнитное обменное взаимодействие между ионами марганца в соседних октаэдрах с общими гранями. С понижением температуры кривая магнитной восприимчивости отклоняется вверх от экстраполяции закона Кюри–Вейсса, что свидетельствует о наличии в системе и ферромагнитных обменных взаимодействий.

Источником нетривиального магнитного поведения нового ванадат-диванадата являются цепочки из связанных ребрами октаэдров Mn^{3+}O_6 , каждая вторая пара которых инкрустирована октаэдром Mn^{2+}O_6 с одной стороне цепочки, формируя зубчатый мотив. $\text{K}_2\text{Mn}_3\text{O}(\text{OH})(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$ претерпевает фазовый переход в упорядоченное антиферромагнитное состояние при $T_N = 14,4$ К, что наблюдается в измерениях теплоемкости C_p и теплоемкости Фишера $d(\chi T)/dT$. Однако этот фазовый переход не обнаруживается при измерении магнитной восприимчивости. Происхождение такого загадочного поведения было выяснено путем оценки спиновых обменных взаимодействий. Фактически зубчатая цепочка $\text{K}_2\text{Mn}_3\text{O}(\text{OH})(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$ состоит из треугольных ферромагнитных кластеров $\text{Mn}^{3+}2\text{Mn}^{2+}\text{O}_{13}$, связанных антиферромагнитными взаимодействиями. Вклад в магнитную восприимчивость от ферромагнитных кластеров маскирует наблюдаемое антиферромагнитное основное состояние.

Литература:

1. Yakubovich O., Shvanskaya L., Kiriukhina G. *et al.* // *CrystEngComm*, 2022, 24, p. 6964.
2. Yakubovich O., Shvanskaya L., Kiriukhina G. *et al.* // in press.

СТРУКТУРНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ, ДЕФЕКТЫ ГИБРИДНЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ФАЗ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ ПО ДАННЫМ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ТЕОРЕТИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Е.И. Марченко, С.А. Фатеев, Н.Н. Удалова, А.Б. Тарасов, Е.А. Гудилин

Слоистые гибридные перовскитоподобные фазы представляют собой относительно новый тип полупроводниковых материалов с уникальным набором оптоэлектронных свойств [1]. Несмотря на кажущуюся простоту получения таких материалов в лабораторных условиях с помощью растворных методов синтеза, на сегодняшний день сложно получить бездефектные высококачественные пленки с целевой фазой. Природа структурного беспорядка (дефектов) в тонких пленках слоистых перовскитов на сегодняшний день до конца неясна. В настоящей работе методами теоретического моделирования и с использованием экспериментальных данных порошковой дифракции и оптических свойств исследовались возможные механизмы дефектообразования в тонких пленках слоистых органо-неорганических галогенидах свинца и были выявлены пути решения проблемы такого дефектообразования.

Для исследования оптических свойств тонких пленок слоистых перовскитов в качестве модельных объектов были выбраны фазы состава $BA_2MA_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$. (где BA^+ - бутиламмоний, MA^+ - метиламмоний). Оптическая характеристика данных плёнок позволила выявить несоответствие наблюдаемых оптических особенностей (положения края поглощения и максимума фотолюминесценции) и теоретически ожидаемых для фаз с данным числом неорганических слоёв n . Изучение природы данного явления позволило установить, что тонкие пленки $BA_2MA_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ с $n \geq 2$ имеют тенденцию к кристаллизации с выраженным структурным разупорядочением. Наиболее вероятным типом протяженных дефектов в таких системах стоит считать дефекты упаковки внутри перовскитных слоев, состоящих из структурных блоков с разным количеством слоев октаэдров $[PbI_6]$, соединенных между собой через реберно-сочлененные октаэдры со значением сдвига $t = \frac{1}{2}$, равному полудлине октаэдра $[PbI_6]$, что хорошо согласуется с экспериментальными данными (рисунок 1) [2]. Для подавления дефектообразования и получения однофазных и высококристаллических пленок слоистых перовскитов было успешно применено добавление избытка иодида бутиламмония в раствор. Такой подход позволяет повысить растворимость полиядерных комплексов иодида свинца $[Pb_xI_{2x+n}]_n$ с реберным сочленением октаэдров и способствовать образованию фаз слоистых перовскитов с целевым значением n .

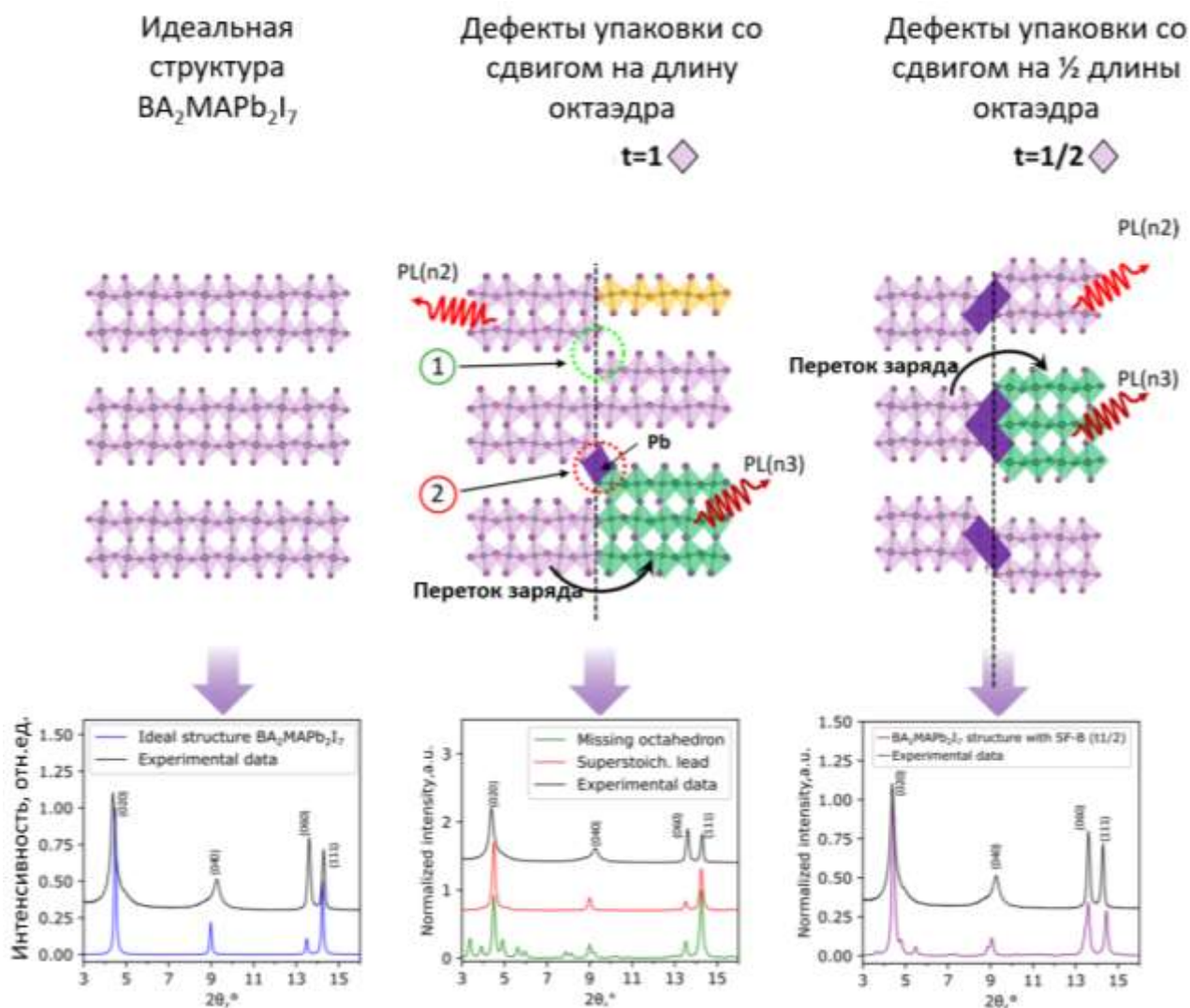


Рис. 1. (а-в) Схемы дефектообразования в кристаллической структуре гибридной слоистой перовскитоподобной фазы с $n=2$: (а) отсутствие структурного беспорядка, (б) - дефекты упаковки слоев и «срастания» соседних слоёв октаэдров, (в) – дефекты упаковки слоев из октаэдров со сдвигом слоев друг относительно друга на половину длины октаэдра. Стрелками показан предпочтительный сигнал по данным фотолюминесценции, соответствующий более узкой ширине запрещенной зоны в материале. (г-е) – Сравнение экспериментальных дифрактограмм (черный цвет) и теоретических для каждого типа дефектов [2].

Литература:

1. Mao L., Stoumpos C., Kanatzidis M. // J. Am. Chem. Soc., 2019, 141, Pp. 1171–1190.
2. Tutantsev A., Marchenko E., Udalova N. et al. // Nanomaterials, 2021, 11, P. 3333.

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛОХИМИЯ И НИЗКОРАЗМЕРНЫЙ МАГНЕТИЗМ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ НАМИБИТА

Л.В. Шванская, А.Н. Васильев, Т. Д. Бушнева

Кристаллические структуры минералов вдохновляют ученых на поиск редких квантовых состояний материи [1]. Минерал полиметаллических гидротермальных жил и пегматитов намибит, $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$, является уникальным представителем среди около 450 медь-кислородных минералов [2], в кристаллической структуре которого цепочки из CuO_6 октаэдров связываются вершинами. Медь-кислородные цепочки, вытянутые вдоль оси с кристаллической структуры и инкрустированные тетраэдрами ванадия, разделяются магнитоинертными катионами висмута (рис. 1, слева). Такое устройство магнитной подсистемы предполагает реализацию моделей спиновых цепочек Гейзенберга, либо Холдейна в случае спинов $S=1/2$ и $S=1$, соответственно.

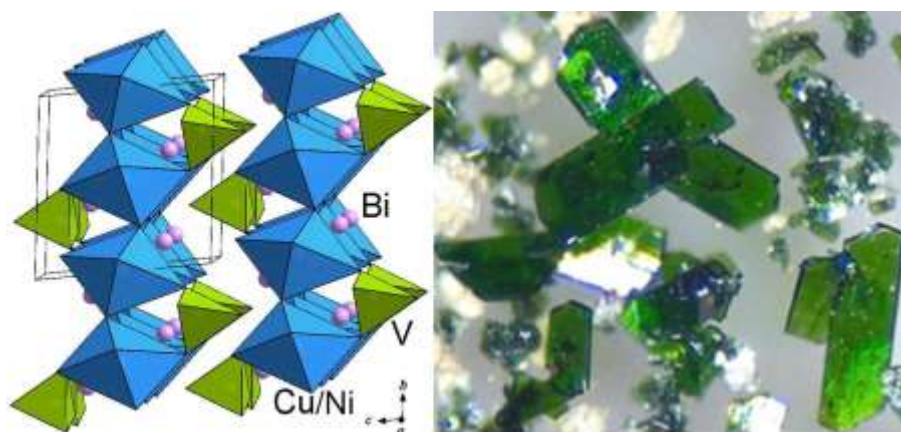


Рис. 1. Кристаллическая структура намибита в аксонометрической проекции и пластинчатые кристаллы синтетического ванадата $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$.

Методом гидротермального синтеза получены синтетические аналоги минерала намибита $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$ и $\text{Ni}(\text{BiO})_2\text{PO}_4\text{OH}$. Последний синтезировали по методике, предложенной в работе [3] при температуре 380°C и давлении 450 бар из стехиометрических соотношений компонентов $\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{NiCO}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в присутствии 1 моля минерализатора K_2CO_3 . Исследование фазообразования в системе Cu-V-Bi-O показало, что синтетический аналог намибита $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$ кристаллизуется при более низких значениях температур и давлений, по сравнению с никель-фосфатным аналогом. При температуре 350°C стабилизируется CuVO_4OH [4] или $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, аналог минерала фумарол цизита [5]. При оптимизации условий синтеза получены пластинчатые кристаллы зеленого цвета $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$ размером до 0.5 мм (рис.1, справа); температура 230°C и давление до 300 атм; соотношения компонентов: $\text{Cu} : \text{Bi} : \text{V} = 2 : 3 : 5$ с добавлением 1 моля K_2CO_3 , как

минерализатора. В качестве источника меди, висмута и ванадия использовали следующие реагенты: $\text{CuO/CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Bi_2O_3 , $\text{V}_2\text{O}_5/\text{NaVO}_3$. Побочной фазой при кристаллизации намибита является $\beta\text{-Bi}_3\text{O}_3\text{VO}_4$ в количестве около 30% от общего объема продуктов кристаллизации. Интересно, что $\beta\text{-Bi}_3\text{O}_3\text{VO}_4$ изоструктурен $\text{Bi}_3\text{O}_3\text{PO}_4$ фосфату, полученному в ассоциации с аналогом намибита в никель-фосфатной системе [6].

Экспериментальные измерения теплоемкости аналогов намибита показали отсутствие аномалий на кривой $C_p(T)$ для обеих фаз и следовательно указаний на структурные и магнитные фазовые переходы вплоть до температуры 2 К. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$ демонстрирует плавный подъем при понижении температуры в интервале 300-2 К, при этом обратная зависимость $\chi^{-1}(T)$ не линейна. Кривые температурной зависимости магнитной восприимчивости для $\text{Ni}(\text{BiO})_2\text{PO}_4\text{OH}$, измеренные в статическом поле 0.1 Т и переменном магнитном поле с амплитудой зондирующего поля $H = 3$ Ое и частотой 5 кГц демонстрируют широкие корреляционные максимумы при $T = 80$ К. Параметры магнитной подсистемы, полученные из обработки высокотемпературной области кривой $\chi(T)$ (измеренной в режиме FC) свидетельствуют о наличии антиферромагнитных взаимодействий в системе. Теоретические расчеты параметров обменных взаимодействий для $\text{Ni}(\text{BiO})_2\text{PO}_4\text{OH}$ находятся в согласии с полученными экспериментальными данными и наряду с особенностями кристаллической структуры позволяют предположить, что в $\text{Ni}(\text{BiO})_2(\text{PO}_4)\text{OH}$ реализуется фаза Холдейна. Изучение синтетического аналога намибита $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$ продолжается в дополнительных измерениях магнитной восприимчивости и ЭПР.

Литература:

1. Inosov D. S. // *Advances in Physics*. 2018. V. 67 (3). P. 149–252.
2. Pekov I. V., Zubkova N. V. and Pushcharovsky D. Yu. // *Acta Cryst.* 2018. **B74**, P. 502–518.
3. Aksenov S. M., Mironov V. S., Borovikova E. Y., Yamnova N. A., Gurbanova O. A., Volkov A. S., Dimitrova O. V., & Deyneko D. V. // *Solid State Sciences*. 2017. V. 63. P. 16–22.
4. He Z., Wenbin G., & Tang Y. // *Dalton Transactions*. 2014. V. 43(9). P. 3521-3527.
5. Krivovichev S.V., Filatov S.K., Cherepansky P.N., Armbuster T., Pankratova O.Y. // *Canadian Mineralogist*. 2005. T. 43. C. 671-677.
6. Aksenov S.M, Yamnova N.A, Borovikova E.Y, Volkov A.S, Ksenofontov D.A, Dimitrova O.V, Gurbanova O. A, Deyneko D.V, Dal Bo F, Burns P.C. // *Inorg Chem*. 2018. V. 57(12). P. 6799-6802.

СИНТЕЗ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАТРИЕВЫХ ФОСФАТОВ ВАНАДИЯ

А.С. Волков

В настоящее время литий-ионные аккумуляторы (LIB) широко используются в портативных электронных устройствах, чистых и гибридных электромобилях и стационарных накопителях электроэнергии [1]. Однако, опасения по поводу ограниченности ресурсов лития и увеличения его стоимости при растущем спросе, стимулируют к поиску альтернатив данной технологии [2]. Среди многих других, натрий-ионные батареи привлекли наибольшее внимание, поскольку Na является четвертым по распространенности элементом земной коры и намного дешевле, чем литий. Натрий-ионные батареи (SIB) демонстрируют такие же электрохимические свойства интеркаляции, как и Li, и считаются наиболее многообещающими кандидатами для электростатического разряда [3]. Однако больший ионный радиус Na^+ (1,02 Å) по сравнению с литием (0,76 Å) и низкий окислительно-восстановительный потенциал Na^+/Na относительно Li^+/Li (-2,71 В и -3,04 В по сравнению со стандартным водородным электродом) приводят к более низким показателям плотности энергии [4]. С другой стороны, особенности химии натрия позволяет стабилизировать структуры с большим размером каналов, что положительно влияет на скорость заряда/разряда получаемых катодных материалов, а также на возможность их работы при низких температурах. Примером таких соединений могут являться NaVPO_4 и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ но, не смотря на то, что синтез данных соединений хорошо изучен, существует необходимость в контроле морфологии получаемых образцов, изучения влияния легирования, особенностей покрытия и оптимизации этих процессов для последующего масштабирования. Таким образом, отработка методик синтеза новых катодных материалов с высокой трехмерной проводимостью является важным шагом к коммерческому внедрению SIB.

Основным направлением представленного исследования было изучение особенностей синтеза $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. Было показано, что оптимальным методом получения данного соединения является двухстадийная реакция. Первый этап состоит в синтезе VPO_4 , в дальнейшем прекурсор спекается с NaF при температуре 650°C. Продемонстрировано, что полученные образцы сохраняют морфологию VPO_4 . Были изучены основные факторы, влияющие на результаты синтеза VPO_4 в гидротермальных системах, были определены преимущества и недостатки приведенного подхода. Получены образцы VPO_4 сферической формы с углеродным покрытием. На основании полученных данных была предложена

собственная эффективная схема получения VPO_4 , ранее не встречающаяся в литературных источниках.

Литература:

1. Armand M., Tarascon J. M. //Nature. – 2008. – Т. 451. – №. 7179. – С. 652-657.
2. Tarascon J. M. //Nature chemistry. – 2010. – Т. 2. – №. 6. – С. 510-510.
3. Pan H., Hu Y. S., Chen L //Energy & Environmental Science. – 2013. – Т. 6. – №. 8. – С. 2338-2360.
4. Park Y. U. et al. //Journal of the American Chemical Society. – 2013. – Т. 135. – №. 37. – С. 13870-13878.