

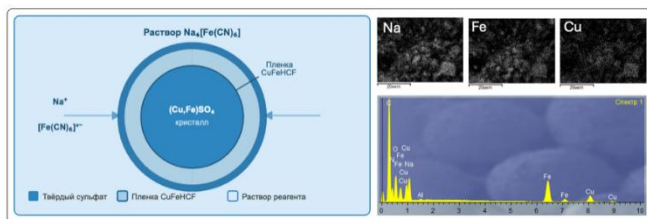
## СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ГЕКСАЦИАНОФЕРАТОВ ЖЕЛЕЗА-МЕДИ МЕТОДОМ ЛОКАЛЬНОГО РОСТА НА ОСНОВЕ СМЕШАННЫХ СУЛЬФАТНЫХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ

*Четвертных Ю.А., Ананченко Б.А.*

Вятский государственный университет  
610000, г. Киров, ул. Московская, д. 36

Гексацианоферраты переходных металлов рассматриваются как перспективные катодные материалы для натрий-ионных аккумуляторов благодаря структуре с открытым каркасом, быстрой кинетике интеркаляции/деинтеркаляции ионов натрия. При традиционном осаждении из растворов высокая скорость зародышеобразования формированию дефектной структуры с вакансиями  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ , что снижает емкость и ускоряет деградацию материала. Одним из подходов к снижению дефектности структуры является замедление кинетики нуклеации и переход к условиям контролируемого роста, с целью чего используются хелатирующие агенты. Однако при формировании твердых растворов данный подход может приводить к отклонению от стехиометрического состава синтезированного материала вследствие различия констант устойчивости комплексов ионов металлов с хелатирующим агентом.

Синтез  $CuFeHCF$  проводили методом локального роста на границе раздела фаз «твердое тело – раствор» с использованием кристаллов смешанных сульфатов  $(Cu,Fe)SO_4 \cdot nH_2O$  в качестве прекурсоров. Взаимодействие с раствором  $Na_4[Fe(CN)_6]$  обеспечивало контролируемую кинетику процесса и сохранение заданного соотношения катионов  $Cu/Fe$  в структуре целевого гексацианоферрата (см. рисунок).



Формирование  $CuFeHCF$  на кристалле  $(Cu,Fe)SO_4 \cdot nH_2O$

Методом ЭЗМА выявлено закономерное снижение атомного отношения  $Cu/Fe$  в образцах  $CuFeHCF$  при уменьшении доли меди в исходном смешанном сульфате: 0,51; 0,38; 0,19 соответственно. Рентгенофазовый анализ (РФА) образца с минимальным содержанием меди подтвердил его однофазность ( $Fm\bar{3}m$ ), что указывает на возможность формирования изоморфных твердых растворов с контролируемой стехиометрией. Равномерное распределение меди и железа по объему частиц, подтвержденное данными элементного картирования свидетельствует о высокой гомогенности синтезируемого материала. Для полученного материала предложена формула:  $Na_x(Cu_{0,32}Fe_{0,68})[Fe(CN)_6]$ .