

**Синтез и исследование твёрдого раствора  
 $\text{Sn}_{0.5}\text{Sn}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  со структурой *NASICON***

**Митяев Александр Сергеевич**  
аспирант

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: mityaev@elch.chem.msu.ru

Соединения, принадлежащие к структурному типу *NASICON*, привлекают внимание исследователей из-за наличия у них интересных физических свойств. Эти соединения могут проявлять высокую ионную проводимость, обладать малыми коэффициентами теплового расширения и высокой термической устойчивостью.

В ходе данной работы синтезированы образцы состава  $\text{Sn}_{0.5}\text{Sn}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0 - 2$ ,  $\delta = 0.25$ ). Синтез проводили отжигом стехиометрических смесей  $\text{SnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . На первой стадии нагрев вели в течение 25 часов при температуре  $230^\circ\text{C}$  на воздухе, на второй – при  $800^\circ\text{C}$  в течение 62,5 часов в вакуумированной запаянной кварцевой ампуле. Рентгенографическое исследование показало наличие фаз со структурой *NASICON* в каждом из образцов.

Рентгенограммы образцов с  $x = 0.5 - 2$  были проиндексированы с параметрами  $a = 8.3379(20) - 8.3396(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 22.575(5) - 23.1440(12) \text{ \AA}$  (пространственная группа *R-3*). Структуры  $\text{Sn}_{0.5}\text{Sn}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  содержат каркас, состоящий из тетраэдров  $\text{PO}_4$  и октаэдров  $\text{M}^{+4}\text{O}_6$  ( $\text{M}^{+4} = \text{Sn}^{+4}, \text{Ti}^{+4}$ ), связанных друг с другом через общие вершины. Катионы  $\text{Sn}^{+4}$  и  $\text{Ti}^{+4}$  совместно занимают одну позицию. В каркасе находятся обширные пустоты, половину из которых занимают катионы  $\text{Sn}^{+2}$ , а другая половина остаётся вакантной. При этом происходит сдвиг  $\text{Sn}^{+2}$  из «идеальной» позиции для А-катионов (0, 0, 0.5). Такой сдвиг позволяет реализовать выгодное координационное окружение ( $d_{\text{Sn-O}} = 2.476(6) \text{ \AA} \times 3$ ) и разместить неподеленную электронную пару. Для соединений с  $x = 0 - 0.25$  наблюдается появление дополнительных рефлексов, указывающих на более низкую симметрию.

Мёссбауэровская спектроскопия подтвердила наличие в образцах олова в степенях окисления +2 и +4 одновременно. Значение изомерного сдвига для  $\text{Sn}^{+4}$  ( $d = -0.35 \text{ мм/с}$  для  $\text{Sn}_{0.5}\text{Sn}_2(\text{PO}_4)_3$ ) свидетельствует о том, что эти катионы соединены с фосфатными группами.