**Влияние концентрации цитрат-иона на состав и структуру гексацианоферрата меди, полученного методом медленного соосаждения**

***Четвертных Ю.А., Ананченко Б.А., Болдырев Д.В.***

*Аспирант, 1 год обучения*

*Вятский государственный университет, Киров, Россия*

*E-mail:* *[yulia.chetvertnykh@yandex.ru](mailto:ivanov@yandex.ru)*

Гексацианометаллаты переходных металлов активно исследуются в качестве электродных материалов в технологии натриевых-, калиевых аккумуляторов. Гексацианоферраты (HCF), как правило, характеризуются высоким уровнем дефектов по ферроцианид-иону. Снижение уровня вакансий позволит повысить удельную емкость материалов при сохранении высокой кинетики электродных реакций.

Cтруктура гексацианоферрата меди (CuHCF) может быть описана формулой   
M2xCu2-x[Fe(CN)6], где M – Na, K. Вопрос образования вакансий остается относительно мало изученным. Cu2[Fe(CN)6], теоретически может содержать до 50 % вакансий (Cu[Fe(CN)6]0.5), однако за счет интеркаляции Cu2+ в полости каркаса (позиция 8с, Fm͞3m), происходит частичное уменьшение концентрации вакансий. При синтезе CuHCF наряду с Cu2+ возможна соинтеркаляция K+/Na+ в полости структурного каркаса. При получении фаз с предельным содержанием ионов K+/Na+ (Cu/Fe = 1), могут быть получены материалы с минимальным количеством дефектов структуры.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния концентрации цитрат-иона и природы соинтеркалированного иона (K+/Na+) на состав, структуру, размерность и дефектность гексацианоферрата меди, полученного методом медленного соосаждения.

Образцы K\_CuHCF (или Na\_CuHCF) получены методом медленного вливания 0,01 M CuCl2 в присутствии цитрата калия (натрия) трех концентраций (20, 100, 300 мМ) в раствор 0,017 M K4Fe(CN)6 (или Na4Fe(CN)6). Кроме того, фазы K\_CuHCF и Na\_CuHCF синтезированы методом локального роста. К кристаллам CuSO4·5H2O приливали   
5-кратный мольный избыток 0.6 M K4Fe(CN)6 (или Na4Fe(CN)6). Синтезированные образцы выделяли вакуумным фильтрованием, промывая 50% раствором этанола.

Элементный состав образцов определяли методом электронно-зондового микроанализа, анализ размеров частиц проводили методом просвечивающей электронной микроскопии, проведен рентгенофазовый анализ образцов.

При увеличении концентрации цитрат-иона (20, 100, 300 мМ) наблюдается увеличение содержания K+ в образцах K\_CuHCF. Соотношение Cu/Fe уменьшается: 1.33, 1.20, 0.99, соответственно, а размер образующихся кристаллов увеличивается: 14.32 ± 3.88; 67.78 ± 25.56; 153.10 ± 77.56 нм, соответсвенно.

На рентгенограммах K\_CuHCF при увеличении содержания цитрат-иона наблюдается тенденция к понижению симметрии кристалла от Fm͞3m к P1̅. Вероятно, высокий уровень вакансий HCF-иона предотвращает сильное искажение структуры, вызванное явлением Яна-Теллера, вследствие наличия Cu2+ в высокоспиновой позиции (Cu-N≡C-Fe). Стоит отметить, что фаза K\_CuHCF (Cu/Fe = 1), полученная методом локального роста, также кристаллизуется в структуре P1̅.

Na\_CuHCF (300 мМ) по сравнению c K\_CuHCF (300 мМ) содержит повышенную концентрацию Cu2+, соответственно, Cu/Fe = 1.63; Cu/Fe = 0.99, что, по видимости, связано с различной способностью Na+ и K+ встраиваться в растущий кристалл.

Методом локального синтеза получена фаза Na\_CuHCF (Cu/Fe = 1.11), имеющая пониженную симметрию, вероятно, структура может быть описана в моноклинной или ромбоэдрической сингонии.

Увеличение содержания цитрат-иона приводит к увеличению размеров частиц и уменьшению дефектности материала, однако приводит к снижению симметрии кристалла. Ионы Na+ по сравнению с K+ имеют меньшую склонность к встраиванию в пустоты каркаса в процессе роста кристалла при соинтеркаляции с ионами Cu2+.