

ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ СИЛИКАТОВ ВАНАДИЯ И ЛИТИЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Нестерова В.А., Волков А.С., Кирюхина Г.В., Димитрова О.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Москва, Россия

Структурно и химически разнообразные кремнийсодержащие материалы обладают высокой химической и термической стабильностью, низкой токсичностью и оптической прозрачностью, благодаря чему их используют во многих областях инженерии. Добавка переходных элементов существенно расширяет круг возможного функционального применения силикатов за счёт ионопроводящих, магнитных и лазерных свойств. Исследование силикатных систем с переходными элементами в настоящее время осуществляется методами гидротермального и золь-гель синтеза и связано с получением молекулярных сит, таких как EVS-10, и ионопроводящих материалов [Ferdov, 2015; Decarreau et al., 2004; Mani et al., 2015]. Большинство работ по данной тематике носят точечный характер, в них рассматриваются способы получения конкретных соединений без проведения комплексных исследований, что существенно затрудняет целенаправленное получение соединений заданного состава. Поэтому установление структурно-генетических закономерностей кристаллообразования в гидротермальных многокомпонентных системах при синтезе силикатов переходных металлов является актуальной междисциплинарной задачей в области кристаллографии, химии неорганических материалов и физики твердого тела.

Работа посвящена поисковому синтезу силикатов ванадия и лития. Интерес к данной системе связан с возможностью получения монокристаллов LiVSiO_4 со структурным типом оливина. Это соединение на данный момент рассматривается как потенциальный материал для ионных аккумуляторов нового поколения [Zhou et al., 2004], однако до сих пор не существует способа получения таких кристаллов. В рамках данной работы были исследованы особенности кристаллообразования в гидротермальных ванадат-силикатных системах при варьировании ионов-минерализаторов и P-T условий: $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2 - \text{AZ}$; где $A - \text{Li}^+$; $Z - \text{CO}_3^{2-}, \text{F}^-, \text{OH}^-$ при $T = 280-450^\circ\text{C}$ и $P = 80-500$ атм.

В опытах, поставленных при $T = 280^\circ\text{C}$ и $P = 80 - 100$ атм, катионы ванадия и кремния разделились с образованием собственных соединений: ванадата лития LiV_2O_5 и кварца SiO_2 . Фазы диагностированы

при помощи монокристалльной базы данных ICSD по параметрам элементарной ячейки, симметрии и составу кристаллов. При исследовании продуктов кристаллизации использованы методы монокристалльной рентгеновской дифракции (дифрактометр Xcalibur-S CCD, MoK α -излучение) и микронзондового анализа (электронный микроскоп Jeol JSM-6480LV, оснащенный энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA Energy-350). При повышении температуры синтеза до 450°C и давления до 250 атм получены фазы смешанного ванадий-кремниевого состава: $\text{Li}_2\text{VOSiO}_4$ и LiVSi_2O_6 (рис. 1). Кристаллы изучены методом порошковой рентгеновской дифракции (дифрактометр АДП) и рентгеноспектрального анализа и идентифицированы по порошковой базе данных ICDD (рис. 2). В водной среде ванадий склонен к окислению до четырех- и пятивалентного состояния. Данная тенденция возрастает с увеличением температуры, поэтому для корректировки Eh среды в опыты были добавлены органические кислоты, что позволило получить цепочечный силикат трёхвалентного ванадия LiVSi_2O_6 со структурным типом пироксена. Среди побочных продуктов кристаллизации установлены фторид и карбонат



Рис. 1. Продукты кристаллизации гидротермальной системы $\text{SiO}_2 - \text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{VO}_2$, $T = 450^\circ\text{C}$, $P = 250$ атм. На фото представлены зелёные игольчатые сростки кристаллов LiVSi_2O_6 со структурным типом пироксена, красные таблитчатые кристаллы $\text{Li}_2\text{VOSiO}_4$ и бесцветные прозрачные кристаллы Li_2CO_3

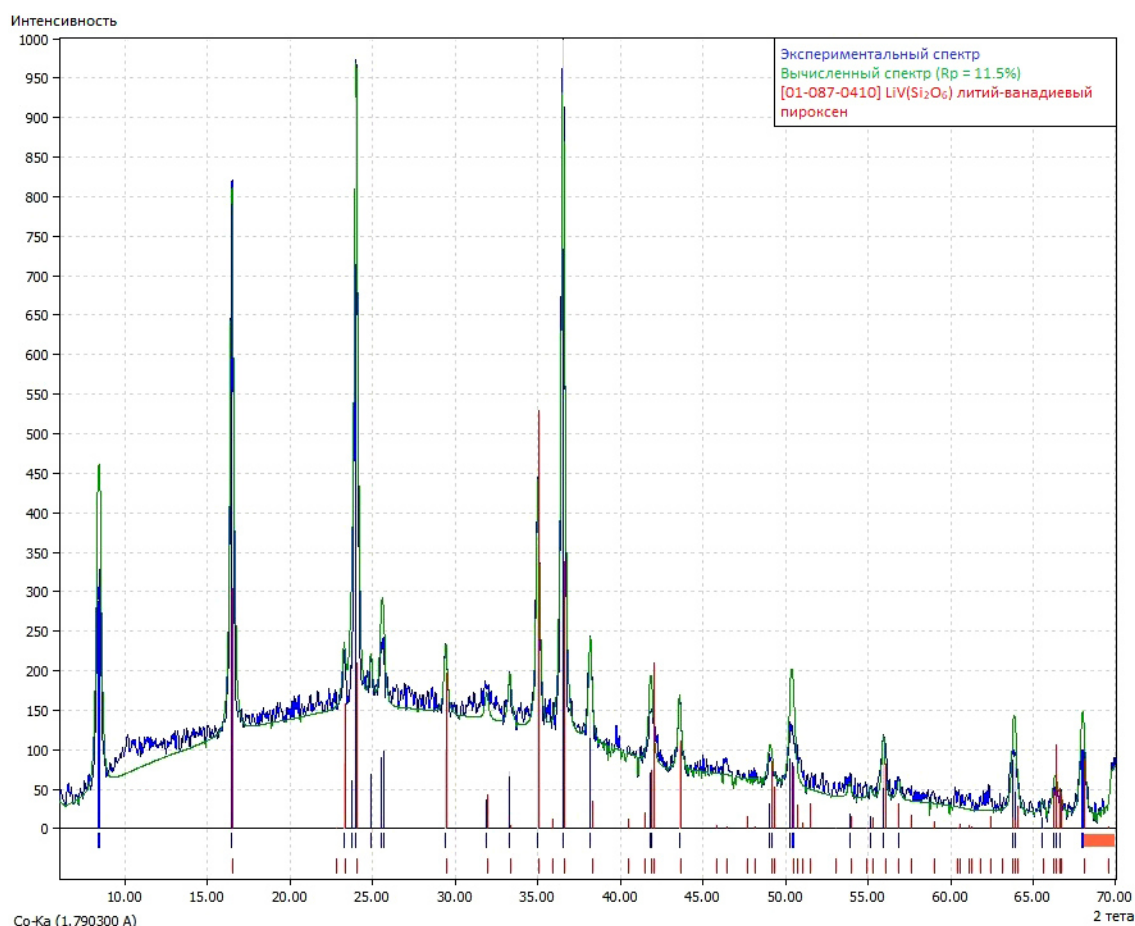


Рис. 2. Дифракционный спектр образца, полученного в гидротермальной системе $\text{SiO}_2 - \text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{VO}_2$, $T = 450^\circ\text{C}$, $P = 250$ атм. На экспериментальный график наложен спектр фазы LiVSi_2O_6 (JCPDS 01-087-0410)

лития (в зависимости от использованного в опыте минерализатора).

Итак, в рамках проведённой работы изучено фазообразование в гидротермальных системах $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2 - \text{AZ}$, где $A - \text{Li}^+$; $Z - \text{CO}_3^{2-}$, F^- , OH^- в различных РТ-условиях. Получены соединения ванадия в разной степени окисления – $\text{LiV}^{4+,5+}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_2\text{V}^{4+}\text{OSiO}_4$ и $\text{LiV}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$, которые диагностированы при помощи монокристаллической и порошковой дифрактометрии и методом микрозондового анализа. Показано, что температура и состав системы влияют на валентность ванадия в гидротермальных кремнийсодержащих системах. В дальнейших исследованиях планируется подобрать нужный состав системы и температуру синтеза для получения более восстановительных условий реакции, необходимых для кристаллизации оливиноподобного силиката LiVSiO_4 , в структуре которого ванадий находится в трёхвалентном состоянии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Decarreau A., Petit S., Vieillard P. & Dabert N. Hydrothermal synthesis of aegirine at 200°C // *European Journal of Mineralogy*. 2004. V. 16. No. 1. P. 85–90.
2. Ferdov S. Mild hydrothermal synthesis and structural characterization of nanosized pyroxene-type NaVSi_2O_6 // *Ceramics International*. 2015. V. 41. No. 9. P. 11546–11549.
3. Mani F., Sawada J.A. & Kuznicki S.M. Comparative adsorption study of EVS-10 and ETS-10 // *Micro-porous and Mesoporous Materials*. 2015. V. 204. P. 43–49.
4. Zhou F., Cococcioni M., Kang K. & Ceder G. The Li intercalation potential of LiMPO_4 and LiMSiO_4 olivines with $M=\text{Fe, Mn, Co, Ni}$ // *Electrochemistry Communications*. 2004. V. 6. No. 11. P. 1144–1148.