

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736:546.185

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ДВУХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ ФОСФАТОВ,
ОБРАЗОВАННЫХ КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ В СТЕПЕНИ
ОКИСЛЕНИЯ III, АНАЛОГОВ α -CaMg₂(SO₄)₃© 2020 г. В. И. Петьков^{1,*}, Н. В. Сомов¹, Д. А. Лавренов¹, М. В. Суханов¹, Д. Г. Фукина¹¹ Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

*E-mail: petkov@inbox.ru

Поступила в редакцию 12.11.2019 г.

После доработки 07.02.2020 г.

Принята к публикации 03.03.2020 г.

Методом совместного осаждения солей из водного раствора получены поликристаллы соединения $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ и твердого раствора $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, образующих изоструктурное семейство с α -CaMg₂(SO₄)₃ (пр. гр. $P6_3/m$). Образцы охарактеризованы с помощью рентгенографии, ИК-спектроскопии, дифференциально-термического анализа и термогравиметрии, микронзондового анализа. Монокристаллы $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ выращены расплавленным методом. Структура состоит из полиэдров трех видов: тетраэдров PO_4 , двух соединенных гранями октаэдров FeO_6 и октаэдров BiO_6 . Изолированные тетраэдры PO_4 , имеющие общие кислородные вершины со двоянными октаэдрами FeO_6 , образуют трехмерный каркас $[\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3]_{3\infty}$, в пустотах которого размещаются атомы висмута. Проведено сопоставление структур типа $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ и NASICON.

DOI: 10.31857/S0023476120050173

ВВЕДЕНИЕ

Фосфаты, принадлежащие структурному типу минерала коснарита $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$ [1], изоструктурного синтетическому $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP), и большому классу твердотельных суперионных проводников NASICON ($\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$), представляют собой серию изоморфных соединений на основе модифицированной структуры $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ [2, 3]. Ее основу составляет трехмерный каркас из сочлененных между собой тетраэдров SO_4 и октаэдров FeO_6 , содержащий пустоты, в которых могут размещаться дополнительные атомы. Аналогичный мотив из октаэдров и тетраэдров установлен для других соединений с трехвалентными элементами и тетраэдрическими радикалами XO_4 ($X = \text{S, Se, Mo, P, As, Si}$) [4]. Прогнозирование составов новых соединений этой серии, их синтез и перспективы использования обусловлены интересом к ним многих исследователей и материаловедов [5–10].

Замещение атомов натрия в известном фосфате $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ [11] со структурой NASICON элементами в степени окисления +3 допускает существование еще не изученных фосфатов $R^{3+}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и в более общем случае нового типа $RR'(\text{PO}_4)_3$ ($R' = \text{Fe, Al, Cr, Ga, Sc}$). При синтезе фосфатов с $R = \text{Bi, Sb}$ и $R' = \text{Fe, Cr}$ предполагали, что они бу-

дут относиться к структурным аналогам NZP-фаз. Выбор висмута и сурьмы был обусловлен большими ионными радиусами и поляризуемостью неподеленной электронной пары, которые способствуют проявлению кристаллами фосфатов магнитных и диэлектрических свойств.

Изучение синтезированных фосфатов $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ показало, что предполагаемый структурный тип не реализуется, и они принадлежат новому для фосфатов, но известному для сульфатов, структурному типу α -CaMg₂(SO₄)₃ (пр. гр. $P6_3/m$) [12, 13]. Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию кристаллической структуры $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ и идентификации структурного типа твердого раствора $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, изучению их фазообразования, сопоставлению структуры $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ с известной структурой NASICON.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликристаллические фосфаты $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0$) получены методом совместного осаждения солей из водного раствора. Для синтеза использовали реагенты марки ХЧ. При синтезе фосфатов стехиометрические количества Fe или Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , аце-

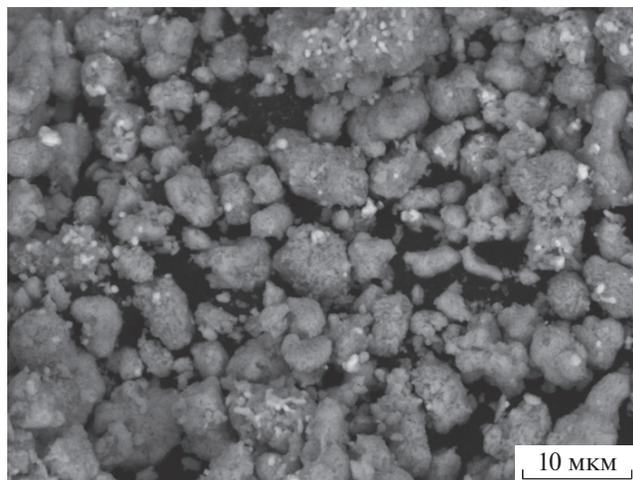


Рис. 1. РЭМ-изображение $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$.

тата хрома растворяли в соляной кислоте. Затем при перемешивании приливали раствор фосфорной кислоты, взятый также в соответствии со стехиометрией состава образца. Реакционную смесь высушивали при 90–200°C, диспергировали для увеличения степени гомогенности и подвергали обработке на воздухе при 600, 800, 1000°C в течение не менее 24 ч на каждой стадии. Поэтапный нагрев образцов чередовали с диспергированием. Температуры изотермического обжига были выбраны на основании данных дифференциально-термического анализа (ДТА).

Дифференциально-термический анализ образца, соответствующего стехиометрической формуле фосфата $\text{SbCr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$, подвергнутого предварительной обработке при 200°C, и синтезированного $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ проводили с использованием термоанализатора DTG-60Н фирмы Shimadzu в интервале температур 200–1100°C при скорости нагрева и охлаждения 10 град/мин.

Контроль химического состава и однородности полученных фосфатов осуществляли с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM-7600F. Микроскоп оснащен системой микроанализа – энергодисперсионным спектрометром OXFORD X-MaxN 20. Погрешность при определении элементного состава образцов составляла не более 2 ат. %.

Дифрактограммы образцов записывали на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, диапазон углов $2\theta = 10^\circ\text{--}60^\circ$). Рентгенофазовый анализ (РФА) использовали для установления фазового состава образцов в процессе их получения после каждого этапа изотермического обжига и контроля однофазности полученных фосфатов.

Функциональный состав образцов подтвердили методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры по-

глошения были записаны на ИК-фурье-спектрометре ФСМ-1201 в диапазоне волновых чисел 400–1400 cm^{-1} .

Для получения монокристаллов $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ в качестве шихты использовали предварительно синтезированный поликристаллический фосфат. Монокристаллы получены при понижении температуры расплава $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ от 1080 до 950°C со скоростью 2.7 град/ч. Затем образец охлаждали до комнатной температуры в течение 24 ч.

Рентгеноструктурный эксперимент для $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ проводили на монокристалльном дифрактометре XtaLAB Pro (источник MoK_α -излучения MicroMax 003, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) при комнатной температуре в диапазоне θ от 3.953° до 30.482°. Поглощение учитывали по форме кристалла ($0.391 \times 0.251 \times 0.187 \text{ мм}$) с использованием программы CrysAlisPro методом численного интегрирования [14]. Начальный фрагмент структуры кристалла найден прямыми методами по программе SHELX-2014/7 [15], остальные атомы определены из разностного синтеза электронной плотности. Параметры структуры $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ уточнены методом наименьших квадратов по $|F|^2$ в полноматричном приближении. Полный набор структурных данных для $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ депонирован в Кембриджский банк структурных данных (CCDC № 1917472).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные фосфаты $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ представляли собой поликристаллические порошки. Результаты растровой электронной микроскопии (РЭМ) и микрозондового анализа показали, что образцы гомогенны и представляют собой зерна различной формы (рис. 1), их химический состав соответствует теоретическому в пределах погрешности метода.

Процессы, предшествующие образованию целевой фазы $\text{SbCr}_2(\text{PO}_4)_3$, изучали методом ДТА. Эндотермический эффект на кривой ДТА в температурной области 200–330°C свидетельствует об удалении оставшейся в образце кристаллизационной воды и разложении исходных реагентов. При 685–910°C на кривой ДТА наблюдаются экзо- и эндозэффекты, связанные с завершением синтеза и кристаллизацией целевого фосфата. Эти данные соответствуют данным РФА о температурах образования и разложения соединений в твердой фазе.

Отжиг образцов $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ при 800°C приводил к образованию однофазных продуктов. По данным РФА образцы кристаллизуются в структурном типе $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$ (пр. гр. $R\bar{6}_3/m$) [12, 13]. Повышение температуры увеличивает интенсивности отражений на дифрактограммах, что свидетельствует о росте степени

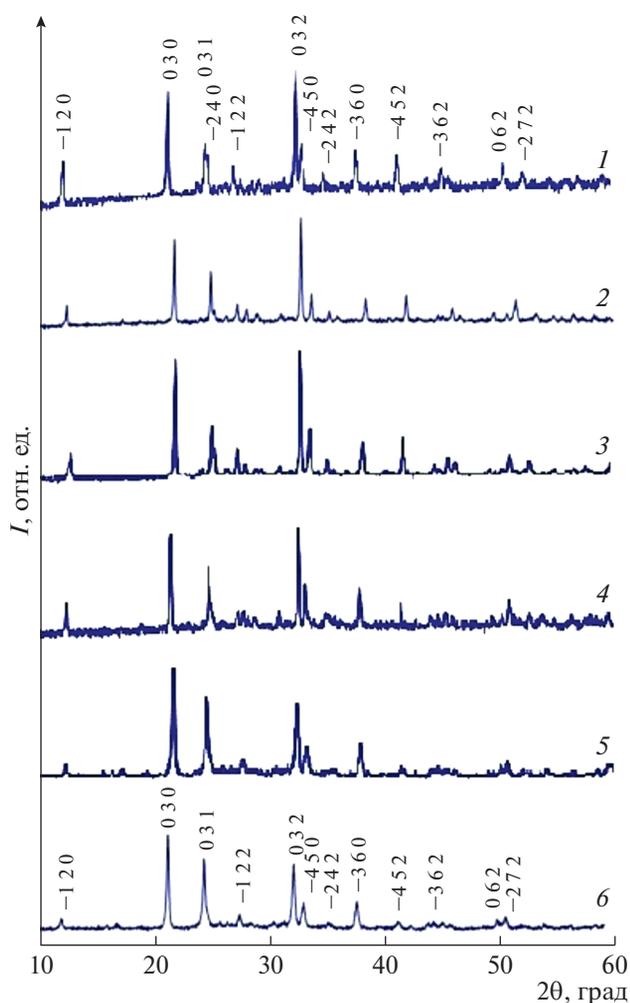


Рис. 2. Дифрактограммы фосфатов: 1 – $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$, 2 – $\text{BiCr}_2(\text{PO}_4)_3$, 3 – $\text{Sb}_{0.25}\text{Bi}_{0.75}\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, 4 – $\text{Sb}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, 5 – $\text{Sb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, 6 – $\text{SbCr}_2(\text{PO}_4)_3$.

кристалличности фосфатов. По данным ДТА, РФА и термогравиметрии $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ является конгруэнтно плавящимся при температуре $(1040 \pm 5)^\circ\text{C}$ химическим соединением. Фосфаты $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) устойчивы до 1200°C .

Рентгенофазовый анализ образцов системы $\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ показал, что дифрактограммы изучаемых фосфатов аналогичны дифрактограмме $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$, но наблюдается плавное смещение максимумов (рис. 2). Параметры элементарных ячеек образцов монотонно изменяются с ростом x (рис. 3), что свидетельствует об образовании неограниченного твердого раствора в соответствии с правилом Вегарда.

ИК-спектры изученных образцов представлены на рис. 4. Они типичны для сложных безводных фосфатов и в соответствии с фактор-групповым анализом представляют собой сложную су-

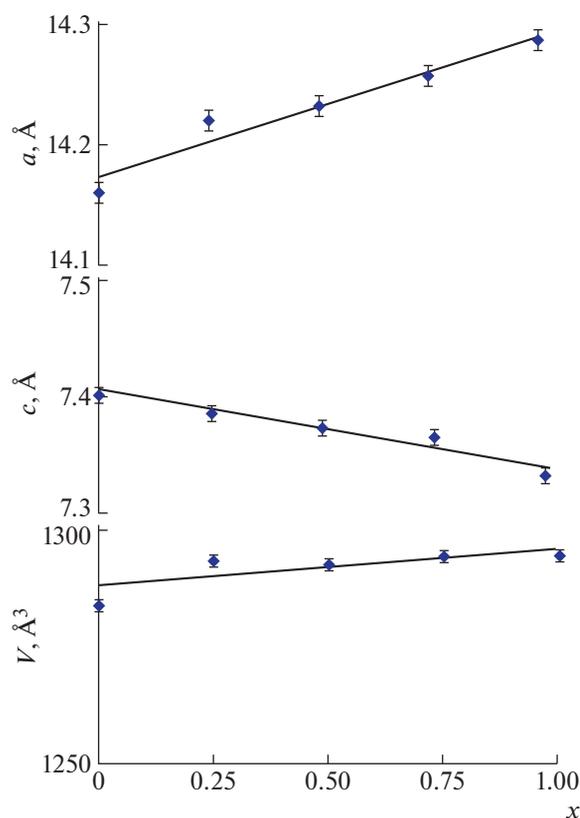


Рис. 3. Зависимость параметров элементарных ячеек фосфатов $\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ от состава.

перпозицию большого числа колебаний. Число различных максимумов в областях валентных ($1245\text{--}900\text{ см}^{-1}$) и деформационных ($675\text{--}400\text{ см}^{-1}$) колебаний достигает 12–13, что ниже теоретического предсказанного.

Монокристаллы $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ (I) выращены из расплава. Результаты рентгеноструктурного анализа I показали, что соединение имеет гексагональную симметрию с примитивной решеткой. Кристаллографические данные, параметры и результаты уточнения структуры I представлены в табл. 1, координаты атомов – в табл. 2, некоторые длины связей – в табл. 3.

Структурной основой фосфата I служит каркас $\{[\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}\}_{3\infty}$, в котором атомы Fe координированы шестью атомами кислорода, принадлежащими шести тетраэдрам PO_4 , с расстояниями $\text{Fe}\text{--}\text{O}$ 1.897–2.140 Å и $\text{P}\text{--}\text{O}$ 1.508–1.559 Å (рис. 5). Тетраэдры PO_4 двумя вершинами скрепляют два соединенных гранями октаэдра FeO_6 , образуя колонку, и двумя другими вершинами присоединяются к соседним колонкам, образуя смешанный каркас. В пустотах каркаса располагаются атомы Bi, окруженные шестью атомами кислорода (координационные полиэдры – тригональная призма Bi1 и антипризма Bi2). Расстояния $\text{Bi}\text{--}\text{O}$ нахо-

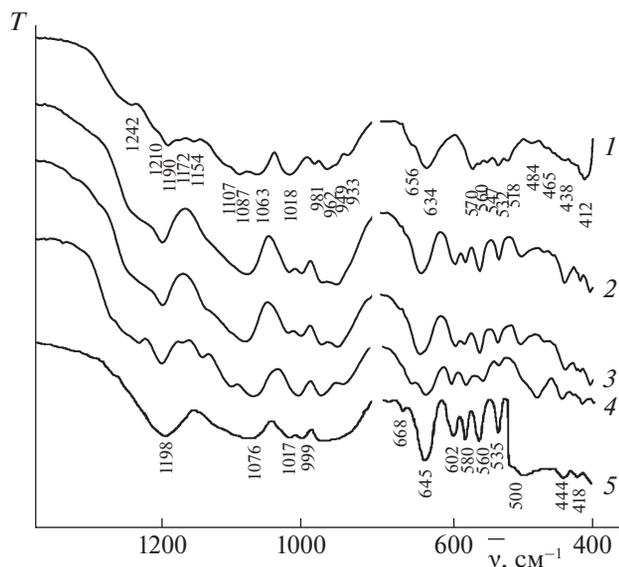


Рис. 4. ИК-спектры фосфатов: 1 – $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$, 2 – $\text{Sb}_{0.25}\text{Bi}_{0.75}\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, 3 – $\text{Sb}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, 4 – $\text{Sb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, 5 – $\text{BiCr}_2(\text{PO}_4)_3$.

дятся в пределах 2.155–3.192 Å. В структуре I позиции Bi расщеплены на две позиции Bi1A и Bi1B (позиция 4f, табл. 2). Заселенности Bi1A и Bi1B равны и составляют 0.5, суммарно позиция содержит четыре атома на элементарную ячейку. Позиция 4e также является расщепленной, заселенность Bi2 составляет 0.5. Таким образом, на элементарную ячейку приходится шесть атомов висмута.

Сравнение кристаллических структур $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ и изоформульного фосфата $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NASICON/NZP) выявляет их топологическую связь (рис. 5). Элементарная ячейка структуры $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($Z = 6$, пр. гр. $R\bar{3}c$, $a' = 8.8045$, $c' = 22.7585$ Å) [16] утраивается (a' немного меньше a и $c' \approx 3c$) по отношению к элементарной ячейке I, и атомы Bi и Fe заменены на Na и Zr соответственно. Хотя между пр. гр. $R\bar{3}c$ и $P6_3/m$ нет прямого отношения группа–подгруппа, сходство очевидно в отношении связывания цепей с помощью тетраэдров PO_4 . Объединение координационных полиэдров в $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, а именно, искаженных NaO_6 -октаэдров, ZrO_6 -октаэдров и PO_4 -тетраэдров, имеющих вершинные контакты (реализующиеся путем обобществления концевых атомов кислорода), аналогично объединению в двойных сульфатах [12]. Эти группы соединяются между собой, образуя колонки ...– ZrO_6 –□– ZrO_6 –Na– ZrO_6 –... (□ – зажатая между октаэдрами небольшая полость в виде тригональной призмы, непригодная для заселения катионами), а колонки связываются друг с другом через изолированные

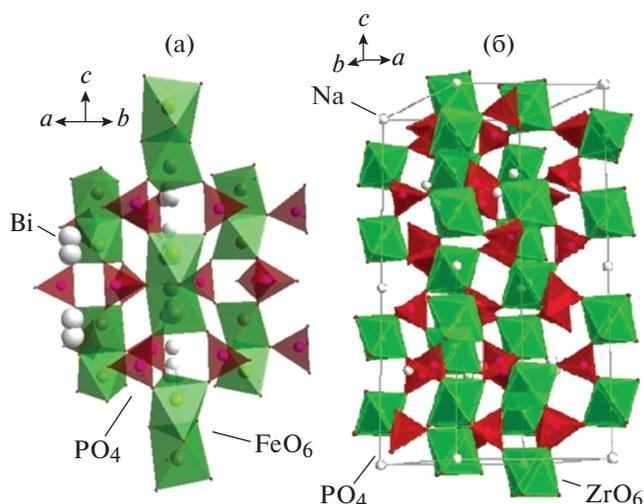


Рис. 5. Фрагменты структуры $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ (а) и $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (б).

фосфатные тетраэдры, образуя трехмерный каркас (рис. 5).

Таблица 1. Основные кристаллографические характеристики, данные рентгеновского эксперимента и результаты уточнения кристаллической структуры I

Формула	$\text{BiFe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$
M	605.59
Сингония, группа симметрии	Гексагональная, $P6_3/m$
T, K	293(2)
$a, c, \text{Å}$	14.3115(4), 7.4311(2)
$V, \text{Å}^3$	1318.12(8)
Z	6
$\rho, \text{г/см}^3$	4.577
$\mu, \text{мм}^{-1}$	23.852
T_{\min}/T_{\max}	0.117/0.799
$F(000)$	1656
Размер кристалла, мм	$0.391 \times 0.251 \times 0.187$
$\theta_{\min} - \theta_{\max}$, град	3.953–30.482
Пределы h, k, l	$-16 \leq h \leq 20, -20 \leq k \leq 14, -10 \leq l \leq 10$
Число отражений: всего (N_1)/независимых/ $I > 2\sigma(I)$ (N_2)/ R_{int}	15839/1435/1403/0.0375
Число уточняемых параметров	103
Goof	1.273
R_1/wR_2 по $F^2 > 2\sigma(F^2)$ (N_2)	0.0379/0.0761
R_1/wR_2 по N_1	0.0389/0.0764
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}, \text{э}\cdot\text{Å}^{-3}$	–2.332/2.276

Таблица 2. Координаты базисных атомов, эквивалентные изотропные параметры U_{eq} и заселенность позиций q в структуре $BiFe_2(PO_4)_3$

Атомы	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}, \text{Å}^2$	q
O1	0.9786(3)	0.7667(3)	0.4197(5)	0.0173(7)	1
O2	0.8003(3)	0.6828(4)	0.25	0.0074(8)	1
O3	0.9223(4)	0.8792(4)	0.25	0.0234(13)	1
O4	0.9115(4)	0.6493(4)	0.75	0.0084(8)	1
O5	0.7812(4)	0.4482(4)	0.75	0.0143(10)	1
O6	1.1680(3)	0.7346(3)	0.4205(5)	0.0153(7)	1
O7	0.9483(3)	0.5543(3)	0.4203(5)	0.0185(7)	1
O8	1.0634(4)	0.6022(4)	0.75	0.0093(8)	1
O9	0.7828(4)	0.4344(4)	0.25	0.0148(10)	1
P1	0.92107(13)	0.77071(13)	0.25	0.0070(3)	1
P2	0.79125(12)	0.56182(13)	0.75	0.0063(3)	1
P3	0.90775(13)	0.48877(13)	0.25	0.0062(3)	1
Fe1	1.03166(5)	0.68501(5)	0.54847(9)	0.00825(15)	1
Bi1A	0.666667	0.333333	0.05055(11)	0.01422(15)	0.5
Bi1B	0.666667	0.333333	-0.05287(11)	0.01496(15)	0.5
Bi2	0	0	0.53807(9)	0.0349(2)	0.5

Таблица 3. Основные длины связей d в структуре $BiFe_2(PO_4)_3$ *

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
P2–O4	1.541(5)	Bi2–O3 ^(V)	2.624(3)
P2–O5	1.559(5)	Bi2–O3 ^(VI)	2.624(3)
P2–O6 ^(I)	1.525(4)	Bi1A–O9 ^(VII)	2.155(3)
P2–O6 ^(II)	1.525(4)	Bi1A–O9	2.155(3)
Fe1–O7	1.897(4)	Bi1B–O9	2.741(3)
Fe1–O1	1.936(4)	Bi1B–O9 ^(VI)	2.741(3)
Fe1–O6	1.957(4)	Bi1B–O5 ^(IX)	2.200(4)
Fe1–O2 ^(III)	2.109(3)	Bi1B–O5 ^(X)	2.200(4)
Fe1–O8	2.095(3)	Bi1B–Bi1A	0.7685(9)
Fe1–O4	2.140(3)	Bi1B–Bi1B ^(XI)	2.9298(17)
Bi2–O3 ^(I)	2.187(4)	Bi1B ^(XI) –Bi1A	3.6983(14)
Bi2–O3 ^(III)	2.187(4)	Bi2–Bi2 ^(IV)	0.5658(13)
Bi2–O3 ^(IV)	2.187(4)	Bi1A–Bi1A ^(XII)	2.9643(16)
Bi2–O3	2.624(3)		

* Симметрично-эквивалентные позиции: I) $y, -x + y + 1, -z + 1$; II) $y, -x + y + 1, z + 1/2$; III) $x - y + 1, x, -z + 1$; IV) $-x + 2, -y + 2, -z + 1$; V) $-y + 2, x - y + 1, z$; VI) $-x + y + 1, -x + 2, z$; VII) $-y + 1, x - y, z$; VIII) $-x + y + 1, -x + 1, z$; IX) $x, y, z - 1$; X) $-y + 1, x - y, z - 1$; XI) $x, y, -z + 1/2$; XII) $x, y, -z + 3/2$.

Различие между обеими структурами заключается в природе и укладке колонок (образованных Bi и Fe в D). В I присутствуют цепочки двух типов, а именно бесконечные колонки соединенных друг с другом ребрами BiO_6 -октаэдров и столбцы

димеров $[FeO_{3/1}O_{3/2}]_2 = Fe_2O_9$ (рис. 5). В отличие от I в $NaZr_2(PO_4)_3$ реализован только один тип колонок с одним NaO_6 и двумя ZrO_6 -октаэдрами. По аналогии с димерами $[FeO_{3/1}O_{3/2}]_2$ в I в $NaZr_2(PO_4)_3$ фрагменты $[(ZrO_{3/1}O_{3/2})(NaO_{6/2})(ZrO_{3/2}O_{3/1})]$ укладываются в колонку, в которой атомы кислорода образуют пустые тригональные призмы (рис. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поиск новых фосфатов в семействе соединений с модифицированной структурой $Fe_2(SO_4)_3$ привел к кристаллизации фосфатов $BiFe_2(PO_4)_3$ и $Bi_{1-x}Sb_xCr_2(PO_4)_3$ нового структурного типа, содержащих в каркасе и полостях элементы в степени окисления +3. Результаты рентгенографии, ИК-спектроскопии, дифференциально-термического анализа, термогравиметрии и микрондогового анализа свидетельствуют об образовании фосфатов со структурой типа α - $CaMg_2(SO_4)_3$. Кристаллохимический анализ и сопоставление с известными фосфатами и сульфатами показали подобие их строения с фосфатами со структурой NASICON.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-12063) с использованием оборудования ЦКП “Новые материалы и ресурсосберегающие технологии” (ННГУ им. Н.И. Лобачевского).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brownfield M.E., Foord E.E., Sutley S.J., Botinelly T.* // *Am. Mineral.* 1993. V. 78. P. 653.
2. *Christidis P.C., Rentzeperis P. J.* // *Z. Kristallogr.* 1976. B. 144. S. 341.
3. *Сизова Р.Г., Блинов В.А., Воронков Ф.Ф. и др.* // *Кристаллография.* 1981. Т. 26. С. 293.
4. *Masquelier C., Croguennec L.* // *Chem. Rev.* 2013. V. 113. P. 6552.
5. *Петьков В.И.* // *Успехи химии.* 2012. Т. 81. С. 606.
6. *Oikonomou P., Dedeloudis C., Stournaras C. J., Ftikos C.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2007. V. 27. P. 1253.
7. *Jian Z., Hu Y.S., Ji X., Chen W.* // *Adv. Mater.* 2017. V. 29. P. 1601925.
8. *Петьков В.И., Суханов М.В., Ермилова М.М. и др.* // *Журн. прикл. химии.* 2010. Т. 83. С. 1591.
9. *Qiu S., Wu X., Wang M. et al.* // *Nano Energy.* 2019. V. 64. P. 103941.
10. *Anantharamulu N., Koteswara Rao K., Rambabu G. et al.* // *J. Mat. Sci.* 2011. V. 46. P. 2821.
11. *Masquelier C.W. C., Rodriguez-Carvajal J., Gaubicher J., Nazar L.* // *Chem. Mater.* 2000. V. 12. P. 525.
12. *Weil M.* // *Cryst. Res. Technol.* 2007. V. 42. P. 1058.
13. *Krivovichev S.V., Shcherbakova E.P., Nishanbaev T.P.* // *Can. Mineral.* 2010. V. 48. P. 1469.
14. *CrysAlisPro 1.171.39.8e (Rigaku Oxford Diffraction, 2015).*
15. *Sheldrick G.M.* // *Acta Cryst. C.* 2015. V. 71. P. 3.
16. *Hagman L.-O., Kierkegaard P.* // *Acta Chem. Scand.* 1968. V. 22. P. 1822.