

Учреждение Российской академии наук  
Ордена Трудового Красного Знамени  
Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН

---

На правах рукописи



Синельщикова Ольга Юрьевна

**Механизм и кинетика твердофазных процессов при синтезе титанатов типа голландита, рамселлита,  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  и  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$**

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 02.00.04 – физическая химия

Санкт-Петербург

2010

Работа выполнена в Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН

Научный руководитель кандидат химических наук  
Сергей Алексеевич Петров

Официальные оппоненты доктор химических наук  
Римма Сергеевна Бубнова  
доктор технических наук  
Игорь Борисович Пантелеев

Ведущая организация Санкт-Петербургский Государственный  
Университет (СПбГУ)

Защита состоится 16 июня 2010 г. в 11 часов  
на заседании диссертационного совета Д 002.107.01 в Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН по адресу:  
199034, Санкт-Петербург, наб. Адм. Макарова, д.2

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН

Автореферат разослан

14 мая 2010г.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета

к.х.н.



Г.А. Сычева

### Актуальность темы работы

С развитием нанотехнологий, все большую актуальность приобретает изучение влияния дисперсности, в том числе и наноразмерного состояния, на процессы фазообразования и кинетику кристаллизации при твердофазных реакциях. Ряд работ в этой области показал, что применение высокодисперсных исходных смесей, полученных методами растворной химии, приводит к снижению температуры и продолжительности синтеза конечного продукта, уменьшению количества примесей вносимых на стадии подготовки исходных компонентов. Применение таких технологий позволяет подобрать условия производства наноразмерных либо наноструктурированных продуктов, свойства которых отличаются от материалов, полученных традиционным способом.

Системные исследования процессов, происходящих при синтезе сложных оксидов из исходных смесей, полученных с использованием различных физико-химических методов, необходимы для установления общих закономерностей процессов твердофазного взаимодействия, а также выявления их преимуществ по сравнению с традиционной технологией механического измельчения. Результаты таких исследований дают новую информацию для развития теории твердофазного взаимодействия и являются научной основой для качественного скачка при создании методов синтеза сложнооксидных материалов нового поколения.

Данная работа посвящена комплексному исследованию твердофазных процессов при синтезе титанатов со структурами типа голландита ( $A_x(B,C)_8O_{16}$ ), рамделлита ( $A_xB_yO_8$ ), а также соединений  $Ba_2Ti_9O_{20}$  и  $BaTi_4O_9$ . Эти сложные оксиды очень интересны с точки зрения кристаллохимии - щелочные и щелочноземельные катионы в их кристаллической решетке размещены в каналах (колодцах, полостях) различной формы, вытянутых вдоль одной из кристаллографических осей. Такие структурные мотивы, в иностранной литературе в последние годы все чаще объединяемые в группу «туннельных» (tunnel-structure), обуславливают ряд ценных физико-химических свойств, что делает эти сложные оксиды перспективными для создания целого ряда новых функциональных материалов на их основе. Это материалы для иммобилизации радиоактивного цезия, микроволновая керамика, композиционные материалы для фотокаталитического разложения воды, а также электродные материалы литиевых аккумуляторных батарей.

*Целью работы являлось комплексное изучение процессов фазообразования изучаемой группы сложных оксидов в условиях твердофазного синтеза при использовании исходных смесей различной дисперсности и состава, а также выявление влияния состава, структурных особенностей изучаемых фаз и параметров синтеза на их свойства.*

Представленные в данной работе результаты системных исследований дают новую информацию об общих тенденциях взаимосвязи «состав - структура - дисперсность – свойства» данной группы сложных оксидов. Их анализ и обобщение позволяет расширить существующие представления о закономерностях твердофазных процессов, что будет способствовать более широкому практическому внедрению новых функциональных материалов с ценными эксплуатационными характеристиками на основе рассмотренных титанатов.

#### Основные задачи

Основной задачей исследования являлось определение общих закономерностей процессов фазообразования и кинетики кристаллизации изучаемых титанатов (рамс-

деллитов, голландитов,  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ ,  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ ) из исходных смесей различной дисперсности, для выявления оптимальных условий получения материалов с улучшенными функциональными характеристиками.

Для решения этой задачи были выполнены следующие исследования:

- Определение пределов изоморфной смесимости в фазах со структурой типа голландита, кристаллизующихся в системах  $\text{MeO}(\text{Cs}_2\text{O}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$  ( $\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}$ ) и  $\text{BaO}(\text{Cs}_2\text{O}) - \text{MgO} - \text{TiO}_2$
- Изучение влияния дисперсности исходных смесей на механизм и кинетику образования голландитовой фазы в системе  $\text{MeO}(\text{Cs}_2\text{O}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$
- Определение пределов изоморфного вхождения  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Sr}^{2+}$  в кристаллическую решетку туннелеподобных фаз типа  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  в системах  $\text{MeO}(\text{Cs}_2\text{O}) - \text{TiO}_2(\text{ZrO}_2)$  ( $\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}$ )
- Изучение влияния состава и дисперсности исходных смесей на механизм образования фаз на основе структуры  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$
- Определение механизма и кинетики образования  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  из исходных смесей различной дисперсности
- Исследование электрофизических характеристик синтезированных титанатов бария.
- Изучение концентрационных областей кристаллизации и механизма образования фаз со структурой рамделлита в системах  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ , при использовании исходных смесей различной дисперсности
- Исследование электропроводности полученных рамделлитовых фаз и их термических свойств

**Объекты и методы исследования:** Объектами исследования служили исходные смеси для синтеза, подготовленные следующими методами:

- механического измельчения и смешения оксидов и карбонатов;
- соосаждения из водных растворов солей;
- по цитратно-нитратной золь-гель технологии;

и образцы на различных стадиях термообработки, в областях кристаллизации рассматриваемых полититанатов следующих систем:

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  ( $\text{Me}=\text{Cr}, \text{Fe}$ );  $\text{MeO}(\text{Cs}_2\text{O}) - \text{TiO}_2(\text{ZrO}_2)$  ( $\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}$ );  
 $\text{MeO}(\text{Cs}_2\text{O}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$  ( $\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}$ );  $\text{BaO}(\text{Cs}_2\text{O}) - \text{MgO} - \text{TiO}_2$ ;

Исследования выполнены с привлечением электронной и оптической микроскопии, комплексного термического анализа, метода отжига и закалки, качественного и количественного рентгенофазового анализа. Электрофизические измерения производились двухконтактным методом.

**Достоверность результатов** подтверждается их воспроизводимостью и надежностью благодаря применению в ходе исследования комплекса различных физико-химических методов анализа, а также синтезом и изучением большого количества образцов различной химической и термической предистории.

#### **Научная новизна**

1. Впервые изучено влияние состава и дисперсности на механизм и кинетику образования полититанатов в изучаемых системах. Показано, что применение высокодисперсных исходных смесей существенно понижает температуру синтеза и продолжительность термической обработки только в том случае, когда образование конечного продукта происходит при непосредственном взаимодействии компонентов исходной смеси (без образования промежуточных фаз).

2. Впервые обнаружены твердые растворы составов  $Cs_xBa_{2-x/2}Ti_9O_{20}$  ( $0 \leq x \leq 0,6$ ) и  $Cs_xBa_{2-x/2}Ti_{8,91}Zr_{0,09}O_{20}$  ( $0 \leq x \leq 0,8$ ) на основе структуры  $Ba_2Ti_9O_{20}$ .
3. Предложены оптимальные параметры синтеза высокодисперсных порошков (средний размер частиц  $\approx 55-60$  нм) Cs-содержащего голландита и  $BaTi_4O_9$ .
4. Для твердых растворов рамделлитовых фаз в системах  $Li_2O-Me_2O_3-TiO_2$  ( $Me=Cr, Fe$ ) изучены термические и электропроводящие свойства. Впервые показано, что твердые растворы рамделлитового типа состава  $Li_2Cr_xTi_{3-0,75x}O_7$  ( $0 \leq x \leq 0,8$ ) не претерпевают фазового превращения при многократном динамическом нагревании (в режиме нагрев-охлаждение со скоростью более  $10^\circ C/мин$ ) до  $1000^\circ C$ , при этом сохраняется величина их проводимости.

#### **Защищаемые положения**

1. Определены концентрационные пределы кристаллизации твердых растворов голландитовых фаз в изучаемых системах:  $Ba_{1-x/2}Cs_xAl_2Ti_6O_{16}$  ( $0 \leq x \leq 0,7$ ),  $Ba_{1-x}Sr_xAl_2Ti_6O_{16}$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ),  $Ba_{1-x/2}Cs_xMgTi_7O_{16}$  ( $0 \leq x \leq 1,2$ ).
2. Изучен механизм и кинетика кристаллизации голландита состава  $Ba_{0,7}Cs_{0,6}Al_2Ti_6O_{16}$  при использовании исходных смесей полученных механическим измельчением и осаждением из водных растворов солей. Доказано, что дисперсность исходной смеси оказывает определяющее влияние на механизм образования голландитовой фазы. Процессом, определяющим скорость кристаллизации голландита, является массоперенос компонентов по жидкоподобным поверхностным фазам, либо по объемной жидкой фазе, а также размер реагирующих частиц. По результатам изучения кинетики и механизма образования голландита определены оптимальные параметры синтеза нанодисперсного порошка при использовании совместноосажденной исходной смеси ( $950^\circ C$  более 5ч.) и плотноспеченной керамики ( $1050^\circ C$  более 5ч.).
3. В системах  $MeO(Cs_2O) - TiO_2(ZrO_2)$  ( $Me = Ba, Sr$ ) формируются твердые растворы на основе структуры  $Ba_2Ti_9O_{20}$  следующих составов:  $Ba_{2-x}Sr_xTi_9O_{20}$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ),  $Ba_{2-x/2}Cs_xTi_9O_{20}$  ( $0 \leq x \leq 0,6$ ),  $Ba_{2-x}Sr_xTi_{8,91}Zr_{0,09}O_{20}$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ),  $Ba_{2-x/2}Cs_xTi_{8,91}Zr_{0,09}O_{20}$  ( $0 \leq x \leq 0,8$ ). Экспериментально доказано что, вне зависимости от состава и дисперсности исходных смесей, образование фаз со структурой  $Ba_2Ti_9O_{20}$  это многоступенчатый процесс, протекающий через формирование промежуточных фаз. Образование на первых стадиях обжига промежуточных метастабильных фаз со структурой  $BaTi_5O_{11}$  позволяет снизить температуру и экспозицию, необходимую для формирования однофазного продукта. В результате исследования определены оптимальные составы и методики синтеза.
4. Определяющее влияние на кинетику образования  $BaTi_4O_9$  оказывают сопутствующие фазы, кристаллизующиеся на первоначальной стадии обжига. Показано, что оптимальной является золь-гель методика подготовки исходной смеси. Обжиг указанной смеси при  $750^\circ C$  позволяет получить  $BaTi_4O_9$  в высокодисперсном состоянии (размер частиц  $\approx 55$  нм).
5. В системах  $Li_2O-Fe_2O_3-TiO_2$ ,  $Li_2O-Cr_2O_3-TiO_2$  кристаллизуются твердые растворы со структурой типа рамделлита составов:  $Li_2Ti_{3-0,75x}Fe_xO_7$  ( $0 \leq x \leq 0,7$ ) и  $Li_2Ti_{3-0,75x}Cr_xO_7$  ( $0 \leq x \leq 0,8$ ). Введение в состав рамделлита хрома повышает его термическую устойчивость, при этом сохраняется высокий уровень проводимости. Формирование твердых растворов типа рамделлита - это ступенчатый процесс происходящий через кристаллизацию промежуточной фазы на основе структуры  $Li_4Ti_5O_{12}$ . Применение при синтезе рамделлитов метода соосаждения уменьшает

потери лития при обжиге, не оказывая существенного влияния на механизм образования.

### **Практическое значение:**

1. Для голландитовых фаз и  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  показано, что применение исходных смесей, полученных растворными методами, позволяет существенно снизить температуру обжига необходимого для получения однофазного продукта (до  $950^\circ\text{C}$  и  $750^\circ\text{C}$  соответственно). Данные результаты актуальны при производстве и разработке новых функциональных материалов на основе изученных титанатов.
2. Исследования рамделлитов в системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ , показали повышение их термической стабильности при изоморфном замещении титана на хром, что открывает перспективы создания на основе данных твердых растворов литиевых аккумуляторных батарей с высокой стабильностью и емкостью при повышенных температурах и скоростях зарядки-разрядки.

### **Апробация работы:**

Основные результаты работы доложены на следующих совещаниях и конференциях: IV, V, VII, IX Молодежные научные конференции ИХС РАН: 2001, 2003, 2005, 2008 г.; 6<sup>th</sup> International Conference on Intermolecular Interactions in Matter. Gdansk-Jelitkowo. 10-13 September 2001; VIII Всероссийское Совещание по высокотемпературной химии силикатов и оксидов. Санкт-Петербург. 19-21 ноября 2002 г.; Конференция РФФИ “Фундаментальная наука в интересах развития критических технологий” г. Владимир, 12-14 сентября 2005 г.; Structural Chemistry of Partially ordered Systems. Saint-Peterburg. 2006 June 27-29.; VII Международная научная конференция «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии» Россия. Кисловодск. 17-22 сент. 2007 г.; Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» Россия, г. Екатеринбург, 21-24 октября, 2008г.; Международный форум по нанотехнологиям «RUSNANOTECH 08», Москва, 3–5 декабря 2008г.; 11<sup>th</sup> International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society. Poland. Krakow, 21–25 June 2009,

**Публикации:** По материалам диссертации опубликовано 27 работ, из них 10 – статьи в реферируемых журналах.

**Работа выполнялась** в Институте химии силикатов РАН. Исследования выполнены в рамках проектов РФФИ (02-03-32828, 05-03-33249), ОХНМ-03 (2006-2008) и СПбНЦ РАН (2001); работа поддержана грантами Правительства СПб для студентов (2001) и молодых ученых (2002, 2003, 2009).

**Автор искренне благодарит д.х.н. Григорьеву Л.Ф.** за огромную помощь в постановке цели и задач исследования, анализе полученных результатов, работе над статьями и диссертацией, а также за моральную поддержку.

**Структура и состав работы:** Диссертация изложена на 150 страницах, включая приложения. Состоит из введения, семи глав, выводов, списка литературы из 115 наименований и приложения. Содержит 10 таблиц и 60 рисунков.

### **Содержание работы**

**Во введении** обоснована актуальность темы работы, сформулирована цель исследования, дана общая характеристика работы, включающая научную и практическую значимость.

**В главе I** проведен анализ литературы по кристаллохимии, методам синтеза и механизму образования объектов исследования, рассматриваемых титанатов щелочных и щелочноземельных металлов, рассмотрены их свойства и перспективные об-

ласти применения. На основании литературного обзора сформулированы задачи, требующие решения для достижения поставленной цели.

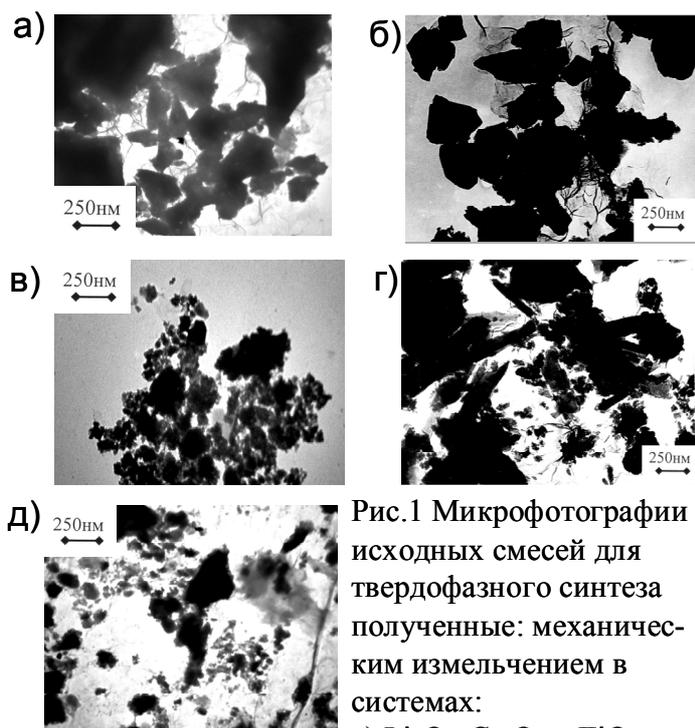


Рис.1 Микрофотографии исходных смесей для твердофазного синтеза полученные: механическим измельчением в системах:

- а)  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$   
 б)  $\text{BaO}(\text{Cs}_2\text{O}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ ;  
 соосаждением в системах: а)  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$   
 б)  $\text{BaO}(\text{Cs}_2\text{O}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ ;  
 золь-гель методом д)  $\text{BaO} - \text{TiO}_2$

- цитратно-нитратным золь-гель методом.

Размеры частиц в исходных смесях и спеках на различной стадии термообработки оценивались из данных электронной микроскопии и по формуле Шерера по

В главе II диссертации дано описание методов синтеза изучаемых титанатов и методических особенностей применяемых в ходе работы физико-химических методов исследования: качественного и количественного рентгенофазового анализа (РФА), комплексного термографического анализа (ДТА, ТГ), микроскопических и электрофизических измерений.

В работе проведен сравнительный анализ механизма образования исследуемых титанатов при твердофазном взаимодействии в исходных смесях различной дисперсности, полученных тремя методами:

- механическим измельчением и смешиванием оксидов и карбонатов
- соосаждением из водных растворов солей.

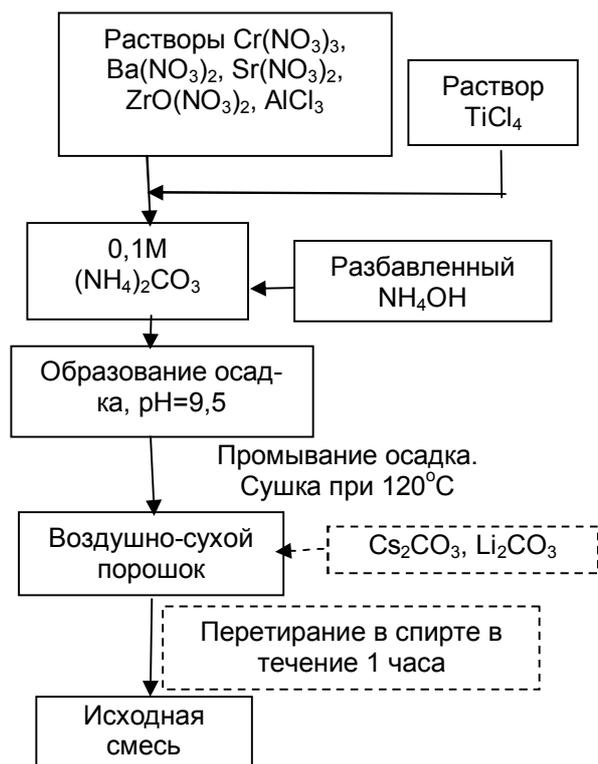


Рис. 2 Схема приготовления исходных смесей методом соосаждения

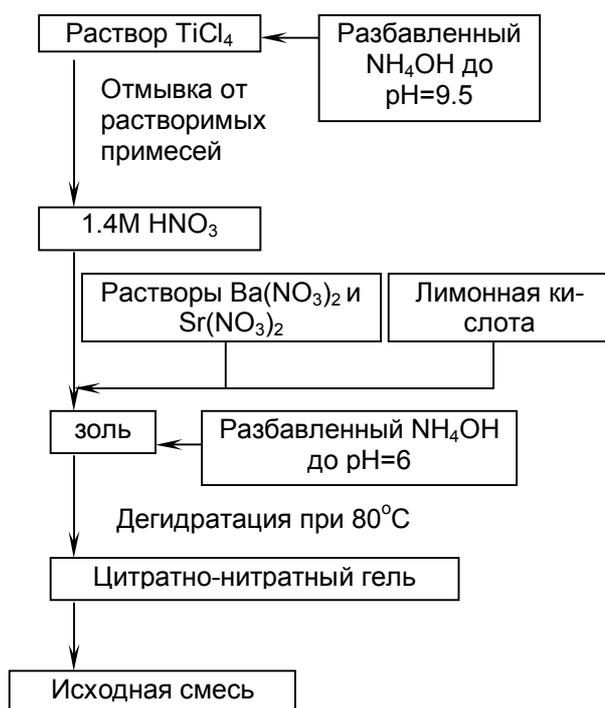


Рис. 3 Схема приготовления исходных смесей золь-гель методом

уширению дифракционных максимумов.

Механическое измельчение производилось вручную в дистиллированной воде. В ряде случаев применялось измельчение в шаровой мельнице.

Исходные смеси, полученные при использовании данного (традиционного) метода подготовки, во всех рассмотренных системах, характеризовались большим разбросом размеров частиц (от 500 до 50 нм). По результатам РФА средний размер частиц  $\text{TiO}_2$  в этих смесях составлял 150 нм. (рис. 1а, б).

Соосаждение производилось по указанной на рис. 2 схеме. При необходимости в осажденную смесь после определения потерь веса при прокаливании производилась дошихтовка щелочных компонентов  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Размер осажденных частиц составлял 10-12 нм, при этом они были сильно агломерированы (рис. 1в, г).

Цитратно-нитратная золь-гель методика применялась при исследовании фаз в системе  $\text{BaO}(\text{SrO}) - \text{TiO}_2(\text{ZrO}_2)$ . Синтез геля производился по указанной на рис. 3 схеме. После его самовозгорания (250 - 450°C) получался частично окристаллизованный высокодисперсный порошок (рис. 1д) (размер частиц  $\approx 30$ -80 нм).

В главе III приведены экспериментальные результаты исследования голландитовых фаз, кристаллизующихся в системах  $\text{MeO}(\text{Cs}_2\text{O}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$  ( $\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}$ ) и  $\text{BaO}(\text{Cs}_2\text{O}) - \text{MgO} - \text{TiO}_2$ . Для теоретической оценки пределов смесимости твердых растворов голландита в этих системах проводился расчет факторов толерантности, указывающих возможность существования этих фаз исходя из геометрических соображений. Результаты расчета показали, что концентрационные границы существования твердых растворов  $\text{Ba}_{1-x/2}\text{Cs}_x\text{Al}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$  и  $\text{Ba}_{1-x/2}\text{Cs}_x\text{MgTi}_7\text{O}_{16}$  должны проходить при  $x \approx 0.6$ -0.7 и  $x \approx 1.0$ -1.2 соответственно. Значения фактора толерантности для твердого раствора  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$  позволяют предположить, что содержание Sr в данном голландите составит  $x \approx 0.2$ -0.3.

При изучении возможности изоморфных замещений в структуре голландита использовались исходные смеси, приготовленные механическим измельчением оксидов и карбонатов. Результаты РФА спеченных образцов, а также зависимости параметров

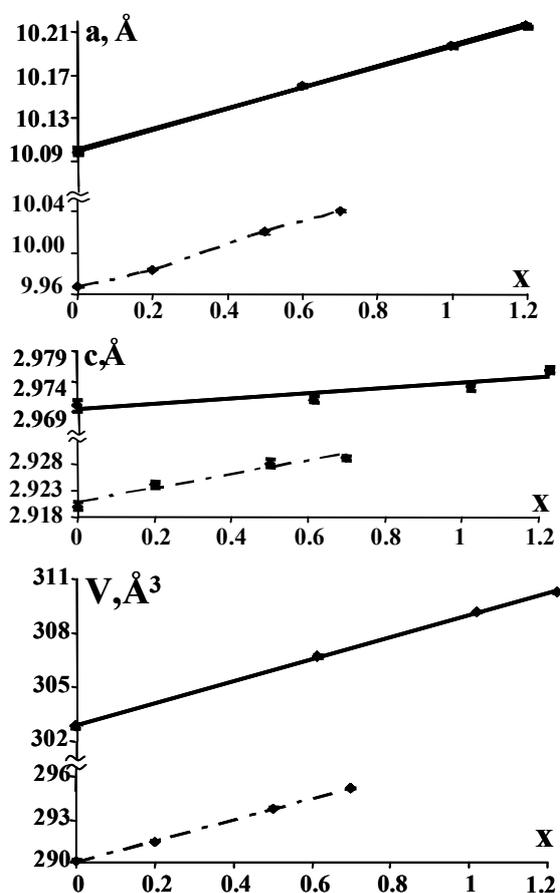


Рис. 4 Зависимость п.э.я. от состава:  $\text{Ba}_{1-x/2}\text{Cs}_x\text{MgTi}_7\text{O}_{16}$  (сплошная линия) и  $\text{Ba}_{1-x/2}\text{Cs}_x\text{Al}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$  (штрих-пунктирная линия)

метров элементарной ячейки от состава (рис. 4) позволяют сделать вывод о том, что область существования твердого раствора  $\text{Ba}_{1-x/2}\text{Cs}_x\text{Al}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$  лежит в пределах  $0 \leq x < 0.7$ , а для  $\text{Ba}_{1-x/2}\text{Cs}_x\text{MgTi}_7\text{O}_{16}$   $0 \leq x \leq 1.2$ . Как видно из графиков, вхождение цезия в кристаллическую решетку голландитовых фаз сопровождается увеличением п.э.я. Зависимости п.э.я. от состава подчиняются правилу Вегарда для твердых растворов (рис. 4).

В системе BaO – SrO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – TiO<sub>2</sub> твердый раствор на основе голландитовой фазы образуется только при незначительной концентрации SrO (до 2,5 моль.%). Изученные системы показали хорошее соответствие теоретической оценки пределов существования голландитовой фазы и эксперимента, то есть подтвердили возможность использования фактора толерантности при планировании синтеза голландитов различного химического состава.

Механизм образования голландитовой фазы изучался на примере состава Ba<sub>0.7</sub>Cs<sub>0.6</sub>Al<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub>. Результаты комплексного термического анализа и данные РФА показали:

а) при синтезе из исходной смеси приготовленной механическим измельчением компонентов в области температур 600-700°C происходит разложение Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. В интервале температур 900-1000°C разлагается BaCO<sub>3</sub> и начинает формироваться сопутствующая фаза Cs<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Начало образования голландита отмечено при 1100°C, однако обжиги при этой температуре приводят к формированию примерно 40% конечного продукта (рис. 5). Однофазные образцы получены лишь при повышении температуры до 1250°C, при этом резко увеличивается скорость роста зерен конечного продукта. Вероятно, такое изменение кинетики связано с формированием участков жидкой фазы, по которым идет активный массоперенос. При более низких температурах (1200°C) формирование однофазного продукта и рост зерен тормозится образованием сопутствующей фазы Cs<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>8</sub> и скоростью диффузии компонентов между двумя сформированными сложными оксидами.

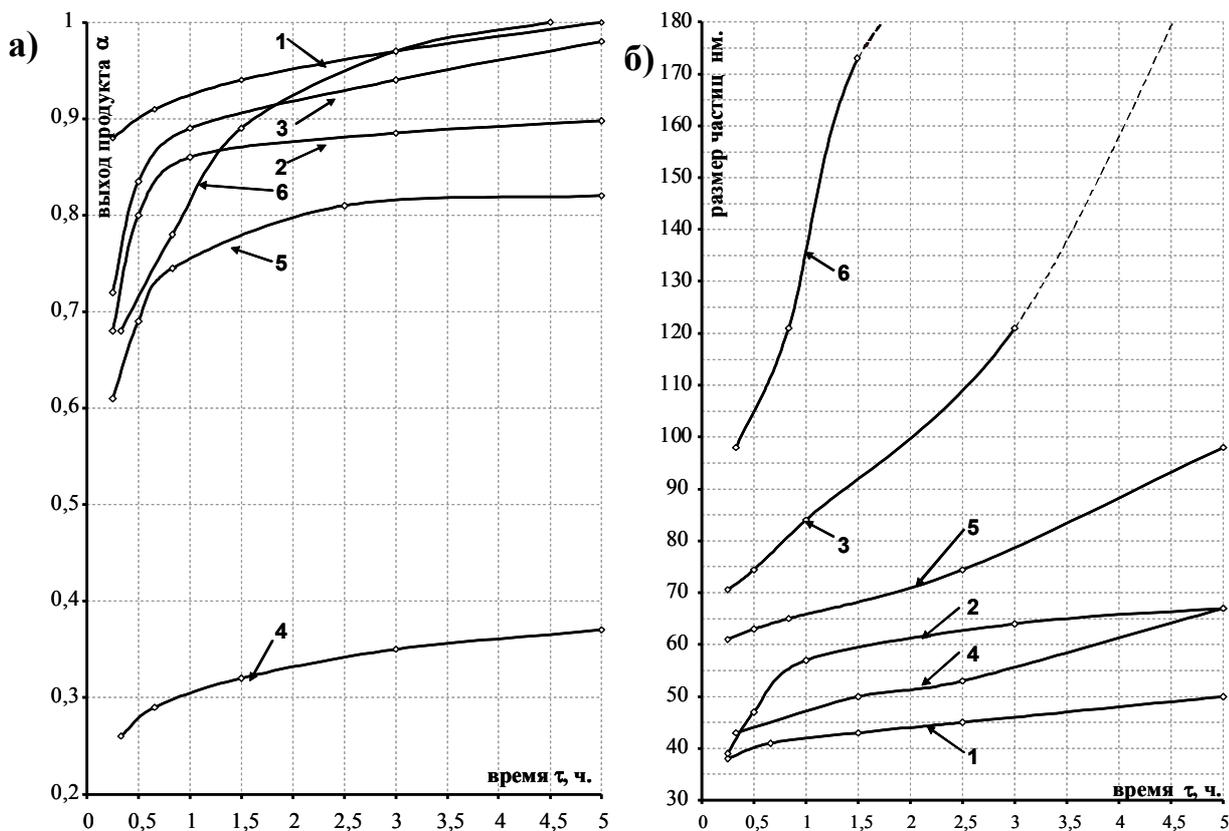


Рис. 5 Кинетические кривые образования (α, масс.доля) (а) и зависимости размера частиц (б) голландита Ba<sub>0.7</sub>Cs<sub>0.6</sub>Al<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub>, по данным РФА, от продолжительности обжига исходных смесей, полученных: соосаждением: 1 – 900°C, 2 – 950°C, 3 – 1050°C; и механическим измельчением: 4 – 1100°C, 5 - 1200°C, 6 – 1250°C.

б) При использовании совместноосажденной смеси разложение карбоната цезия происходит совместно с удалением воды из образца ниже температуры 550°C. Формирование голландита в данном случае начинается при кристаллизации аморфного осадка в интервале температур 800-850°C, а при 900°C уже обжиг в течении 5ч. приводит к формированию однофазного продукта с размером зерен около 50нм. (рис.6) Голландитовая фаза образованная на первоначальном этапе, после 15 мин. обжига, согласно расчету п.э.я. ( $a= 10.027(3)$ ,  $c= 2.918(2)$ ,  $V= 293.4(1)$ ) содержит меньшее, чем задано составом шихты, количество цезия, и лишь обжиг в течение 3 часов ведет к формированию голландита заданного состава ( $a= 10.046(2)$ ,  $c= 2.923(1)$ ,  $V= 294.9(1)$ ).

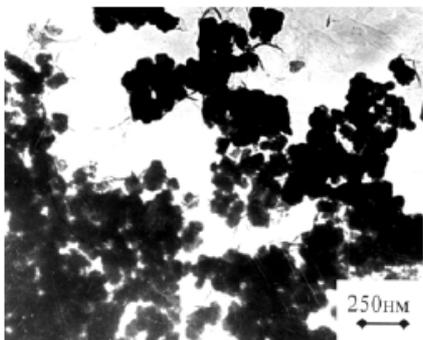


Рис.6 Микрофотография голландита  $Ba_{0.7}Cs_{0.6}Al_2Ti_6O_{16}$ , полученного с использованием метода соосаждения, обжиг 900°C - 5ч.

**Глава IV** посвящена изучению фаз изоструктурных  $Ba_2Ti_9O_{20}$ , кристаллизующихся в системе  $MeO(Cs_2O) - TiO_2$  ( $ZrO_2$ ) ( $Me = Ba, Sr$ ). Исследование концентрационных пределов существования твердых растворов на основе структуры  $Ba_2Ti_9O_{20}$  производилось с использованием исходной смеси, приготовленной механическим измельчением компонентов. РФА спеченных образцов показал образование твердых растворов состава:  $Cs_xBa_{2-x/2}Ti_9O_{20}$  ( $0 \leq x \leq 0,6$ ),  $Sr_xBa_{2-x}Ti_9O_{20}$  ( $x \leq 0,2$ ),  $Cs_xBa_{2-x/2}Zr_{0,09}Ti_{8,91}O_{20}$  ( $0 \leq x \leq 0,8$ ) и  $Sr_xBa_{2-x}Zr_{0,09}Ti_{8,91}O_{20}$  ( $x \leq 0,4$ ). Результаты расчета п.э.я. подтверждающие образование твердых растворов  $Cs_xBa_{2-x/2}Zr_{0,09}Ti_{8,91}O_{20}$  ( $0 \leq x \leq 0,8$ ), приведены на рис.7. Как видно из рисунка вхождение цезия в кристаллическую

Рост температуры приводит к снижению скорости образования голландита (рис. 5), что по-видимому связано с уменьшением поверхности по которой происходит массоперенос за счет роста зерен. Только повышение температуры до 1050°C и выше ведет к формированию однофазного продукта уже в виде плотной керамики. Данная температура характеризуется резкой интенсификацией спекания и роста зерен, что вероятно связано с плавлением поверхностных неавтономных фаз системы.

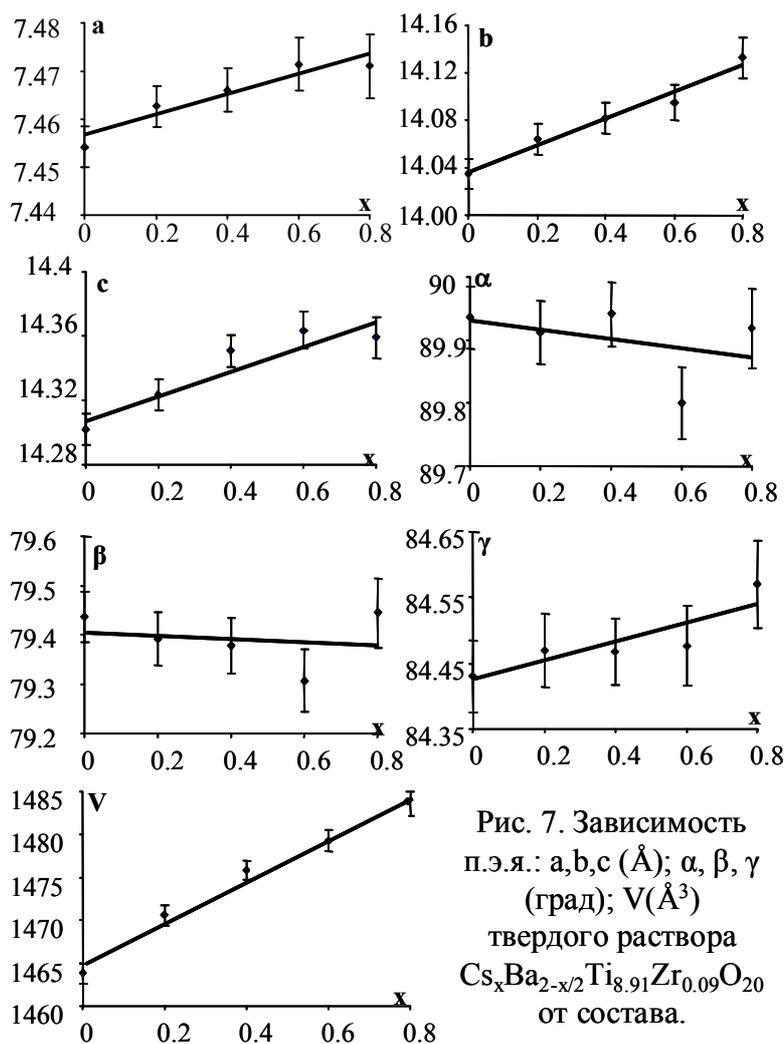


Рис. 7. Зависимость п.э.я.: a, b, c (Å); α, β, γ (град); V (Å³) твердого раствора  $Cs_xBa_{2-x/2}Ti_{8,91}Zr_{0,09}O_{20}$  от состава.

решетку данного титаната ведет к монотонному увеличению объема, а также всех линейных параметров элементарной ячейки. При этом угловые параметры практически не изменяются.

Возможность изоморфного вхождения  $Cs^+$  в структуру  $Ba_2Ti_9O_{20}$  установлена нами впервые, однако концентрационные пределы твердых растворов  $Cs_xBa_{2-x/2}Ti_9O_{20}$  и  $Cs_xBa_{2-x/2}Zr_{0,09}Ti_{8,91}O_{20}$  невелики, поэтому они не представляют практического интереса в качестве фазы SYNROC аккумулирующей радиоактивный цезий.

При изучении влияния состава на механизм формирования фаз со структурой  $Ba_2Ti_9O_{20}$  в указанных системах были выбраны 4 состава:

**А** –  $2 BaCO_3 + 9 TiO_2$  (соответствует  $Ba_2Ti_9O_{20}$ )

**Б** –  $2 BaCO_3 + 0.09 ZrO_2 + 9 TiO_2$  ( $Ba_2Zr_{0,09}Ti_{8,91}O_{20}$ )

**В** –  $0.3Cs_2CO_3 + 1.7 BaCO_3 + 9 TiO_2$  ( $Ba_{1,7}Cs_{0,6}Ti_9O_{20}$ )

**Г** –  $0.3Cs_2CO_3 + 1.7 BaCO_3 + 0,09 ZrO_2 + 9 TiO_2$  ( $Ba_{1,7}Cs_{0,6}Zr_{0,09}Ti_{8,91}O_{20}$ )

Результаты комплексного термического анализа и РФА позволили рассмотреть влияние химического состава исходных смесей на развитие твердофазного взаимодействия при синтезе фаз на основе структуры  $Ba_2Ti_9O_{20}$ . Эти данные, обобщенные в виде схем в таблице 1, свидетельствуют о том, что во всех рассмотренных системах формирование фаз со структурой  $Ba_2Ti_9O_{20}$  это многоступенчатый процесс, происходящий через образование промежуточных фаз. Для получения однофазных продуктов на основе титанатов со структурой  $Ba_2Ti_9O_{20}$  необходимо осуществлять синтез в условиях, обеспечивающих образование на первой стадии термической обработки промежуточной метастабильной фазы  $BaTi_5O_{11}$ . Активное образование этой фазы наблюдается в системе  $Cs_2O - BaO - (TiO_2, ZrO_2)$  (таблица 1) уже при  $1000^\circ C$  и экспозиции 1 ч. Вероятно, это обусловлено одновременным влиянием нескольких факторов:

1) Изоморфное вхождение  $Cs^+$  в кристаллическую решетку  $BaTi_5O_{11}$  стабилизирует эту фазу, что определяет возможность кристаллизации твердых растворов  $Cs_xBa_{1-x/2}Ti_5O_{11}$  и  $Cs_xBa_{1-x/2}(Ti,Zr)_5O_{11}$  при температуре  $\sim 1000^\circ C$ ;

**Таблица 1.** Схемы развития твердофазного взаимодействия при синтезе фаз со структурой типа  $Ba_2Ti_9O_{20}$  в исходных смесях разного химического состава, приготовленных механическим измельчением.

Смесь	Система	Схема протекания твердофазного взаимодействия
<b>А</b>	$BaO - TiO_2$	$\xrightarrow{1000^\circ C} TiO_2 + BaTi_4O_9 + BaTiO_3 \rightarrow$ $\xrightarrow{1100^\circ C} TiO_2 + BaTi_4O_9$ (основная фаза) $\rightarrow$ $\xrightarrow{1250^\circ C} TiO_2 + BaTi_4O_9 + Ba_2Ti_9O_{20}$
<b>Б</b>	$BaO - ZrO_2 - TiO_2$	$\xrightarrow{1000^\circ C} TiO_2 + Ba(Ti, Zr)_4O_9$ (следы) + $Ba(Ti, Zr)O_3$ $\rightarrow$ $\xrightarrow{1100^\circ C} TiO_2 + Ba(Ti, Zr)_4O_9 + Ba(Ti, Zr)O_3$ (следы) $\rightarrow$ $\xrightarrow{1250^\circ C} TiO_2 + Ba(Ti, Zr)_4O_9$ (основная фаза) + $Ba_2(Ti, Zr)_9O_{20}$
<b>В</b>	$Cs_2O - BaO - TiO_2$	$\xrightarrow{1000^\circ C} TiO_2$ (следы) + $Cs_xBa_{1-x/2}Ti_5O_{11}$ (основная фаза) + $Cs_xBa_{1-x/2}Ti_4O_9$ $\rightarrow$ $\xrightarrow{1050-1100^\circ C} Cs_xBa_{2-x/2}Ti_9O_{20} + TiO_2$ $\uparrow$ $\xrightarrow{1100^\circ C} Cs_xBa_{2-x/2}Ti_9O_{20}$
<b>Г</b>	$Cs_2O - BaO - ZrO_2 - TiO_2$	$\xrightarrow{1000^\circ C} TiO_2$ (следы) + $Cs_xBa_{1-x/2}(Ti, Zr)_5O_{11}$ (основная фаза) + $Ba(Ti, Zr)O_3$ $\rightarrow$ $\xrightarrow{1050-1100^\circ C} Cs_xBa_{2-x/2}(Ti, Zr)_9O_{20} + TiO_2$ $\uparrow$ $\xrightarrow{1100^\circ C} Cs_xBa_{2-x/2}Zr_{0,09}Ti_{8,91}O_{20}$

2) Твердофазное взаимодействие ускоряется за счет возникновения локальных микроэвтектик, которые могут образоваться за счет плавления кратковременно существующих при этих температурах титанатов цезия.

Структурная близость  $BaTi_5O_{11}$  и  $Ba_2Ti_9O_{20}$  определяет возможность образования твердых растворов  $Cs_xBa_{2-x/2}Ti_{8.91}Zr_{0.09}O_{20}$  в процессе разложения  $Cs_xBa_{1-x/2}(Ti,Zr)_5O_{11}$  при  $1100^\circ C$  уже в течение 1 ч. Экспозиция 4ч. обеспечивает полное завершение взаимодействия и получение однофазных продуктов.

В системах  $BaO - TiO_2$ ,  $BaO - TiO_2 - ZrO_2$  (таблица 1) и  $BaO - SrO - TiO_2$  (таблица 2) на первой стадии обжига при температуре  $1000^\circ C$  в течение 1 ч. образуется преимущественно  $BaTi_4O_9$ . Высокая термодинамическая стабильность этого титаната определяет необходимость более высоких температур ( $1200 - 1250^\circ C$ ) и более продолжительных экспозиций обжига для развития твердофазного взаимодействия по указанным схемам (табл. 1).

Полученные экспериментальные данные недостаточны для однозначного объяснения механизма стабилизирующего влияния добавок  $ZrO_2$  и  $SrO$  на процесс образования  $Ba_2Ti_9O_{20}$  и твердых растворов изоструктурных этому соединению. По-видимому, большую роль в процессе получения изучаемого соединения играют кинетические факторы. Вводимые добавки ускоряют образование зародышей фаз  $BaTi_5O_{11}$  и  $Ba_2Ti_9O_{20}$  при синтезе твердофазным методом, что подтверждают данные РФА. Возможно также, что изоморфное замещение титана на более крупный катион цирконий, а бария на меньший по размеру стронций уменьшает деформационное напряжение присущее кристаллической решетке  $Ba_2Ti_9O_{20}$ . Это обуславливает повышение стабильности данной фазы, расширяет очень узкую концентрационную область ее существования и облегчает изоморфное замещение бария на более крупный катион цезия в голландитоподобных структурных позициях.

**Таблица 2.** Схемы развития твердофазного взаимодействия при синтезе фаз со структурой  $Ba_2Ti_9O_{20}$  из исходных смесей, приготовленных разными методами.

Система Способ приготовления исходной смеси	$BaO - TiO_2$	$BaO - SrO - TiO_2$
Механическое перетирание оксидов и карбонатов	$\xrightarrow{1000^\circ C} TiO_2 + BaTi_4O_9$ (основная фаза) $\xrightarrow{1300^\circ C} Ba_2Ti_9O_{20}$	$\xrightarrow{1000^\circ C} TiO_2 + (Ba, Sr)Ti_5O_{11} + (Ba, Sr)Ti_4O_9$ (основная фаза) $\xrightarrow{1300^\circ C} Ba_{1.8}Sr_{0.2}Ti_9O_{20}$
Соосаждение из водных растворов солей	$\xrightarrow{800^\circ C} TiO_2 + BaTi_4O_9 + BaTi_5O_{11}$ (основная фаза) $\xrightarrow{1150^\circ C} Ba_2Ti_9O_{20}$	$\xrightarrow{800^\circ C} TiO_2 + (Ba, Sr)Ti_4O_9 + (Ba, Sr)Ti_5O_{11}$ (основная фаза) $\xrightarrow{1150^\circ C} Ba_{1.8}Sr_{0.2}Ti_9O_{20}$
Золь-гель метод	$\xrightarrow{>250^\circ C} TiO_2 + BaTi_4O_9$ (основная фаза) $\xrightarrow{1300^\circ C} Ba_2Ti_9O_{20}$	$\xrightarrow{>250^\circ C} TiO_2 + (Ba, Sr)Ti_5O_{11} + (Ba, Sr)Ti_4O_9$ (основная фаза) $\xrightarrow{1250^\circ C} Ba_{1.8}Sr_{0.2}Ti_9O_{20}$

На механизм образования фаз типа  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  существенно влияет дисперсность исходных смесей. При использовании совместноосажденных исходных смесей (размер частиц 10-12нм.) формирование промежуточных фаз происходит при температуре  $800^\circ\text{C}$ , соответствующей кристаллизации аморфного осадка. Самовозгорание цитратно-нитратного геля позволяет получить промежуточные фазы при  $450\text{-}500^\circ\text{C}$  (размер частиц  $\sim 30\text{-}80\text{нм.}$ ).

При использовании метода соосаждения первоначально кристаллизующиеся фазы представляют собой смесь  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$  и  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  и как в случае введения цезия формирование  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  происходит при  $1150^\circ\text{C}$  в результате разложения  $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ . При использовании золь-гель методики самовозгорание органо-солевой композиции приводит к кристаллизации  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  и  $\text{TiO}_2$ , которые взаимодействуют при температуре выше  $1250^\circ\text{C}$  (табл.2).

Для ряда фаз типа  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  синтезированных с применением различных исходных смесей были измерены диэлектрические характеристики (табл. 3). При этом наилучшие показатели (максимальное значение диэлектрической проницаемости и минимальное тангенса диэлектрических потерь) имели образцы  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ , синтезированные при использовании совместноосажденных исходных смесей.

В главе V приведены результаты изучения механизма и кинетики образования  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  из исходных смесей различной дисперсности.

Образование  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  из механически измельченной исходной смеси начинается в интервале температур  $900\text{-}950^\circ\text{C}$ . На протяжении первых 30 минут обжига при  $950^\circ\text{C}$  кристаллизация титанатов происходит одновременно с разложением  $\text{BaCO}_3$ . Во время этого процесса преимущественно образуются  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ , однако на рентгенограммах также отмечается присутствие титаната  $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ . При увеличении продолжительности термообработки доля  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  в смеси повышается и достигает 47 масс.% после 5ч. обжига (рис. 8). Данный процесс развивается как за счет реакции между простыми оксидами, так и за счет взаимодействия метатитаната бария и  $\text{TiO}_2$ .

**Таблица 3.** Диэлектрические характеристики керамических  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  и твердого раствора  $\text{Ba}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ , синтезированных разными методами (измерение на частоте 100 кГц).

Метод приготовления исходной смеси		Механическое перетирание оксидов и карбонатов	Соосаждение из водных растворов солей	Золь-гель метод
$\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$	Диэлектрическая проницаемость $\epsilon$	36.5	52.3	33.9
	Тангенс диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$	$4 \times 10^{-4}$	$2.7 \times 10^{-4}$	$7 \times 10^{-4}$
	Линейная усадка %	5.67	9.2	5.58
$\text{Ba}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ti}_9\text{O}_{20}$	Диэлектрическая проницаемость $\epsilon$	37.6	51.5	32.2
	Тангенс диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$	$3 \times 10^{-4}$	$10 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$
	Линейная усадка %	11.33	13.25	9.7

Образование  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  ускоряется, значительно возрастает и скорость роста размера зерна. После пяти часов обжига при  $1100^\circ\text{C}$  формируется 95% конечного продукта (рис.8), а однофазные продукты получены при экспозиции 10ч.

Повышение температуры обжига до  $1200^\circ\text{C}$  не ведет к ускорению образования  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ , а напротив, сопровождается снижением скорости формирования конечного продукта в спеке. Даже при продолжительности нагревания 5ч. содержание  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  не превышает 70%, а средний размер частиц равен  $\approx 80\text{nm}$ . РФА свидетельствует о наличии сопутствующей фазы  $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ , образование которой, по-видимому, является причиной снижения содержания  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  в продуктах твердофазного взаимодействия.

Образование  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  из соосажденной исходной смеси начинается при  $800^\circ\text{C}$  совместно с кристаллизацией осадка, при этой температуре образуется многофазный продукт содержащий аморфную фазу,  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  и  $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ . Продолжительность термической обработки 5ч. обеспечивает рост среднего размера частиц до 77 нм. и выход конечного продукта - 70 масс.% (рис. 8) Повышение температуры до  $1000^\circ\text{C}$  активизирует твердофазное взаимодействие. После выдержки при этой температуре в течение 0.5ч. в продуктах реакции присутствуют около 85%  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  (рис. 8), размер

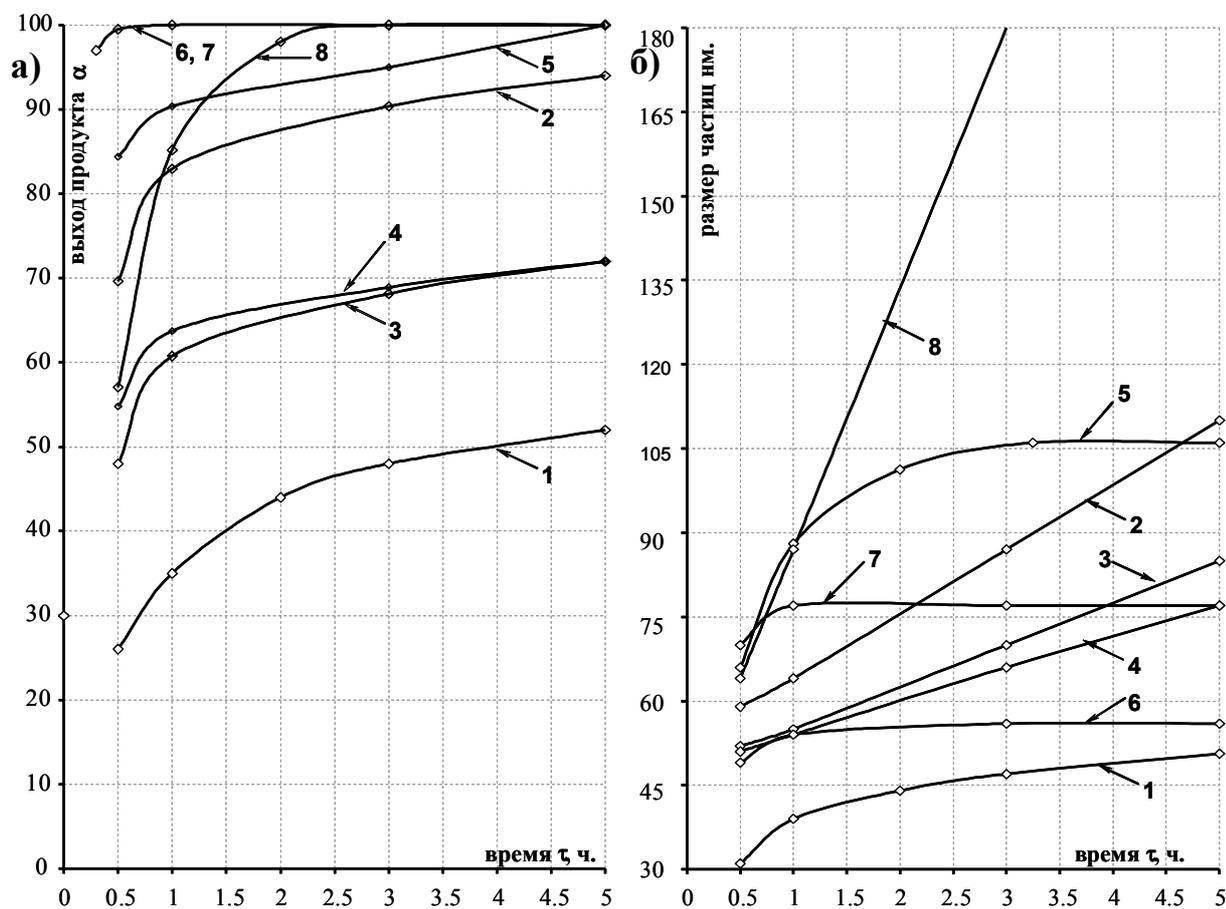


Рис. 8 Кинетические кривые образования ( $\alpha$ , масс.%) (а) и зависимости размера частиц (б)  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ , по данным РФА, от продолжительности обжига исходных смесей, полученных: механическим измельчением: 1 –  $950^\circ\text{C}$ , 2 –  $1100^\circ\text{C}$ , 3 –  $1200^\circ\text{C}$ ; соосаждением: 4 –  $900^\circ\text{C}$ , 5 -  $800^\circ\text{C}$ , 6 –  $1000^\circ\text{C}$ ; и золь-гель методом: 6 –  $750^\circ\text{C}$ , 7 –  $800^\circ\text{C}$ , 8 –  $900^\circ\text{C}$ .

сформированных на этом этапе частиц достигает  $\approx 67\text{nm}$ . Однофазные спеки, полученные в результате пятичасового обжига, а размер частиц образовавшегося  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  в них составляет около  $\approx 105\text{nm}$ . По-видимому, температура  $1000^\circ\text{C}$  достаточна для активи-

зации в рассматриваемой исходной смеси процесса рекристаллизации, что и определяет увеличение размера частиц этого титаната, при небольших экспозициях обжига.

Однако присутствие в продуктах реакции титаната  $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ , который устойчив до  $1100^\circ\text{C}$ , ограничивает возможность существенного повышения содержания  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  при увеличении длительности термообработки, это также сказывается на изменении размеров конечного продукта.

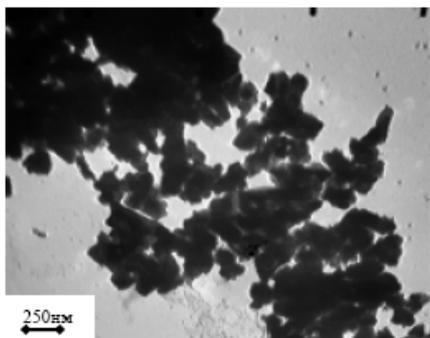


Рис.9 Микрофотография  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ , полученного с использованием золь-гель метода, обжиг  $750^\circ\text{C}$  - 1ч.

При использовании цитратно-нитратного метода исходная смесь для твердофазного синтеза представляла собой порошок, полученный сжиганием геля при температуре  $450^\circ\text{C}$  с последующим обжигом в течение 1 часа (размер частиц  $\sim 30\text{-}80\text{nm}$ ). РФА показал, что наряду с аморфной фазой в этой смеси присутствует около 40% кристаллического титаната  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ . Полученный после сгорания порошок, прессовался и подвергался изотермическому обжигу.

Термообработка в интервале температур  $650\text{-}700^\circ\text{C}$  не приводит к исчезновению присутствующей в исходной смеси аморфной фазы. Только повышение температуры до  $750^\circ\text{C}$  сопровождается ее спонтанной кристаллизацией и уже после получасового обжига получены хорошо окристаллизованные образцы, содержащие только  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  (рис.8, 9). Характер кристаллизации при  $800^\circ\text{C}$  сохраняется. Увеличение среднего размера частиц при этих температурах термообработки наблюдается только в течение первых полутора часов обжига (рис. 8).

При  $900^\circ\text{C}$ , кристаллизация исходной смеси полученной золь-гель методом, также проходит очень активно, однако сопровождается интенсивным ростом зерен конечного продукта и некоторым снижением скорости их формирования в первые часы термообработки (рис. 8). По-видимому, эта температура достаточна для активации рекристаллизации  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ . Снижение температуры необходимой для начала этого процесса, по сравнению с процессами, наблюдаемыми в совместноосажденной исходной смеси, вероятно связано с высокой гомогенностью и отсутствием в реакционной системе сопутствующих фаз.

Анализ рассмотренных кинетических кривых показывает, что скорость образования  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  в исходных смесях, приготовленных разными методами и отличающихся по размеру частиц, связана с присутствием в продуктах синтеза сопутствующих фаз, которые сформировались на различных стадиях термообработки. Формирование фазы  $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$  при низкотемпературных обжигах исходных смесей, приготовленных механическим измельчением и соосаждением, препятствует образованию  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  в области температур  $1000\text{-}1100^\circ\text{C}$ . Применение золь-гель методики для приготовления исходной смеси позволяет получить однофазные продукты после термической обработки при  $750^\circ\text{C}$  в течение 0,5ч. Размер частиц в этих спеках составляет  $\sim 50\text{nm}$ . Вероятно при выгорании органической составляющей температура в системе повышается до  $900\text{-}1000^\circ\text{C}$ , что достаточно для формирования зародышей  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ , однако кратковременность воздействия не позволяет развиваться процессу рекристаллизации и способствует сохранению гомогенности на наноуровне.

Электрофизические характеристики  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  были измерены на таблетках синтезированных из рассмотренных исходных смесей, при этом режимы обжига опреде-

лялись по результатам исследования кинетики и уплотнения образцов. При конечном обжиге по геометрическим параметрам контролировалась плотность синтезированных таблеток. Для всех изученных образцов она составила 94-96% от теоретической (4,522 г/см<sup>3</sup>). Применение золь-гель методики подготовки исходной смеси для твердофазного спекания позволяет получить керамику сопоставимую по диэлектрическим параметрам (при частоте 1МГц:  $\epsilon=40,55$ ,  $\text{tg}\delta\leq 0,0005$ ) с двумя другими рассмотренными методами при существенно более низкой температуре и длительности термообработки (1100°C - 2ч.).

**В главе VI** рассмотрены результаты исследования рамделлитовых фаз в системах  $\text{Li}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{Me}_2\text{O}_3$  (Me = Cr, Fe)

Температурно-концентрационные пределы существования рамделлитовых фаз в системах  $\text{Li}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{Me}_2\text{O}_3$  (Me = Cr, Fe) были определены с помощью твердофазного синтеза серии образцов из механически измельченных исходных смесей. Результаты РФА полученных образцов, а также расчет п.э.я. (рис. 9) подтверждают существование твердых растворов со структурой типа рамделлита (R) следующих составов:  $\text{Li}_{1,9}\text{Fe}_x\text{Ti}_{3,025-0,75x}\text{O}_7$  где  $0\leq x\leq 0,7$  и  $\text{Li}_{1,9}\text{Cr}_x\text{Ti}_{3,025-0,75x}\text{O}_7$  при  $0\leq x\leq 0,8$ .

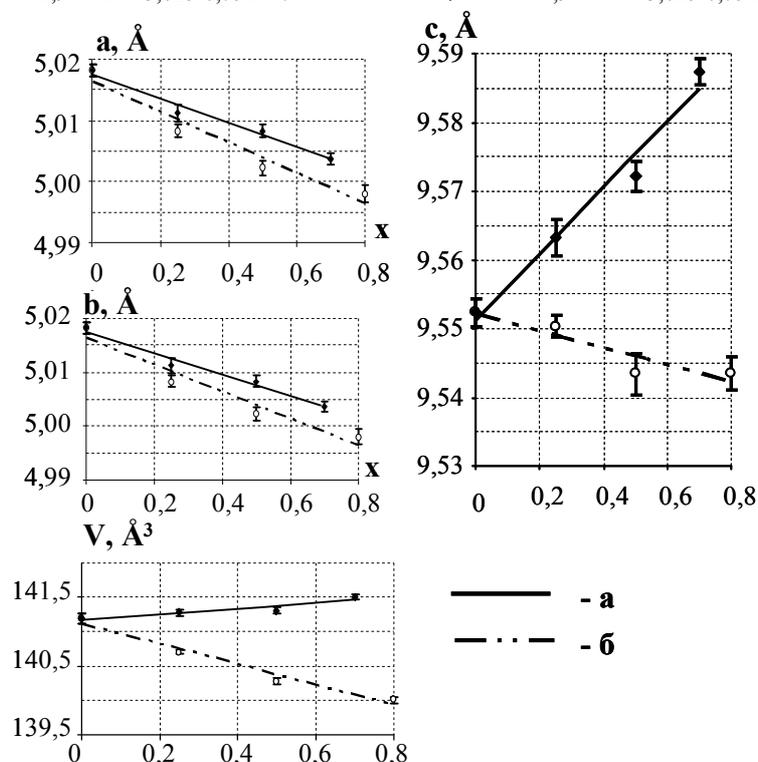
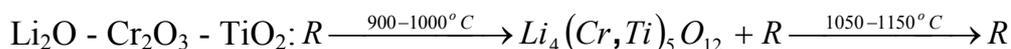
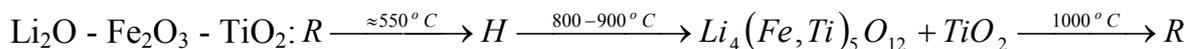


Рис. 9 Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки твердых растворов рамделлитовых фаз: а –  $\text{Li}_2\text{Ti}_{3-0,75x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  ( $0\leq x\leq 0,7$ ), б -  $\text{Li}_2\text{Ti}_{3-0,75x}\text{Cr}_x\text{O}_7$  ( $0\leq x\leq 0,8$ )

(3-5ч.) при температурах 900-1000°C вызывает разложение этих R-фаз на рамделлит неизвестного состава и шпинельную фазу со структурой  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

Исходя из полученных результатов, термические превращения рамделлитовых фаз в изучаемых системах происходят по следующим схемам:



Исследование термической стабильности полученных рамделлитовых фаз переменного состава производилось методом отжига и закалки, РФА, ДТА, а также с помощью анализа зависимости электропроводящих свойств синтезированных рамделлитов от температуры. Полученные данные свидетельствуют о том, что R-фазы, кристаллизующиеся в системе  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$  претерпевают фазовое превращение в метастабильную H-фазу при температурах  $\approx 550^\circ\text{C}$ . В рамделлитах системы  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$  подобного превращения не наблюдается. При многократном динамическом (10-15°C/мин) нагревании до 1000°C твердые растворы  $\text{Li}_{1,9}\text{Cr}_x\text{Ti}_{3,025-0,75x}\text{O}_7$  сохраняют рамделлитовую структуру. Длительные отжиги

При этом вторая схема инерционна и реализуется только при очень медленном нагревании, либо при длительном отжиге в интервале температур 900-1000°C.

С данными, полученными методом отжига и закалки хорошо согласуются результаты измерения проводимости. Для твердых растворов  $\text{Li}_{1.9}\text{Fe}_x\text{Ti}_{3.025-0.75x}\text{O}_7$  наблюдается резкое падение проводимости на несколько порядков в узком интервале температур ( $\approx 550^\circ\text{C}$ ) (рис. 10), что соответствует фазовому превращению R→Н.

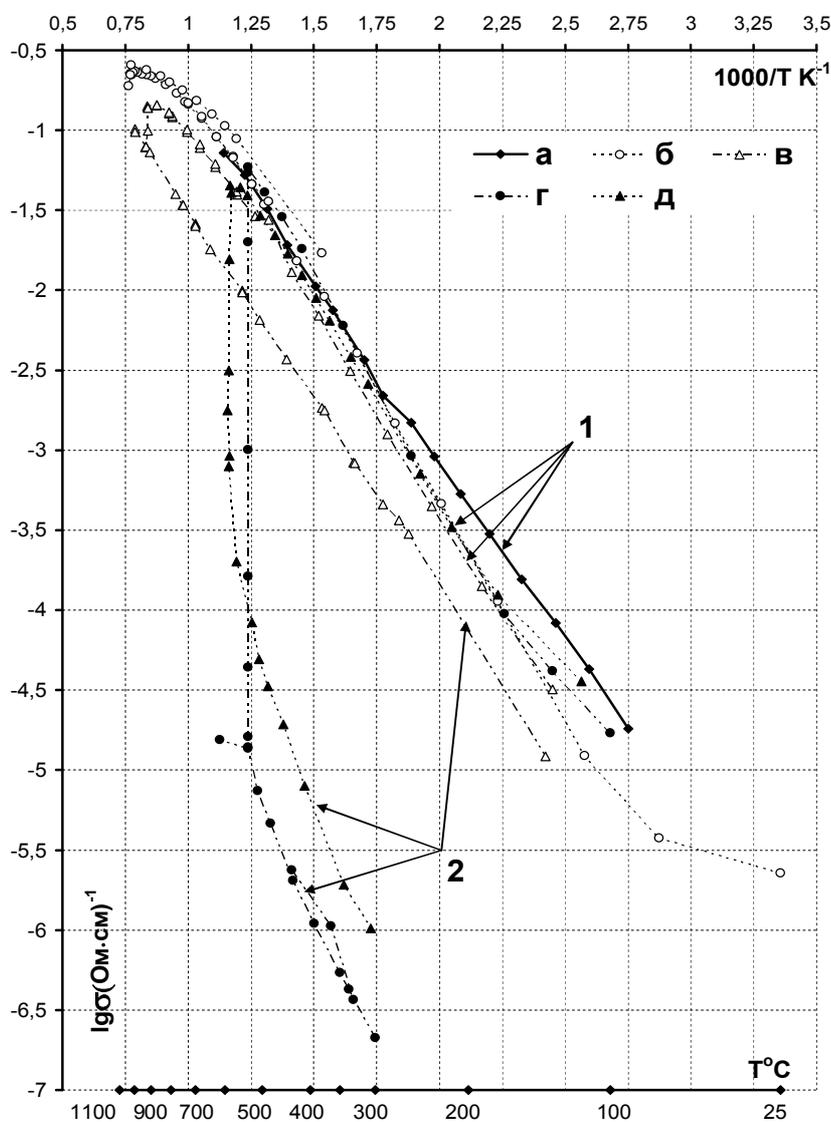


Рис. 10. Температурные зависимости электропроводности рамделлитовых фаз при нагреве (1) и охлаждении (2): а -  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ; б -  $\text{Li}_{1.9}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{2.65}\text{O}_7$ ; в -  $\text{Li}_{1.9}\text{Cr}_{0.8}\text{Ti}_{2.425}\text{O}_7$ ; г -  $\text{Li}_{1.9}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{2.65}\text{O}_7$ ; д -  $\text{Li}_{1.9}\text{Fe}_{0.7}\text{Ti}_{2.5}\text{O}_7$ .

Исследования хром-содержащих рамделлитов синтезированных из исходных смесей, полученных методом соосаждения, показали неизменность их термических и электрических свойств от метода подготовки исходной смеси.

Так как проведенные исследования показали перспективность рамделлитов, кристаллизующихся в системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ , для создания новых литий-проводящих материалов, с повышенной термической устойчивостью, изучение влия-

ния электропроводности R-фаз, кристаллизующихся в системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ , подтверждают отсутствие данного перехода. Резкого падения значений проводимости образцов этих твердых растворов в интервале 20-1000°C не наблюдается. РФА произведенный после измерений проводимости показывают рамделлитовую структуру с некоторым перераспределением интенсивностей рефлексов, хотя кривые нагревания и охлаждения (проводимость  $\sim 0,5$  порядка ниже) не совпадают рис. 4.6. По мере увеличения содержания трехвалентного компонента в составе рамделлитовых фаз наблюдается уменьшение электропроводности, что можно объяснить уменьшением дефектности и искаженности структуры по сравнению с R-фазой  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . Следует отметить, что проводимости рассмотренных R-фаз во всем температурном интервале измерения довольно близки (в пределах ошибки измерения), поэтому провести корреляции между составом и их электрическими характеристиками трудно.

ния дисперсности исходных смесей на механизм и кинетику образования рамделлитов проводилось на примере твердого раствора состава  $\text{Li}_{1,9}\text{Cr}_{0,25}\text{Ti}_{2,84}\text{O}_7$ .

Сравнивались исходные смеси, полученные двумя методами:

- Механическим измельчением и смешением оксидов и карбонатов (50-500 нм.)
- Соосаждением из водных растворов солей, с дошихтовкой  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (10-12 нм.)

Исходя из результатов РФА и термографического исследования кинетические кривые образования рамделлита  $\text{Li}_{1,9}\text{Cr}_{0,25}\text{Ti}_{2,84}\text{O}_7$  были построены для температур конечного обжига 1000 и 1050°C (рис. 11). Предварительно исходные смеси обжигались при 650°C в течение 2,5ч.

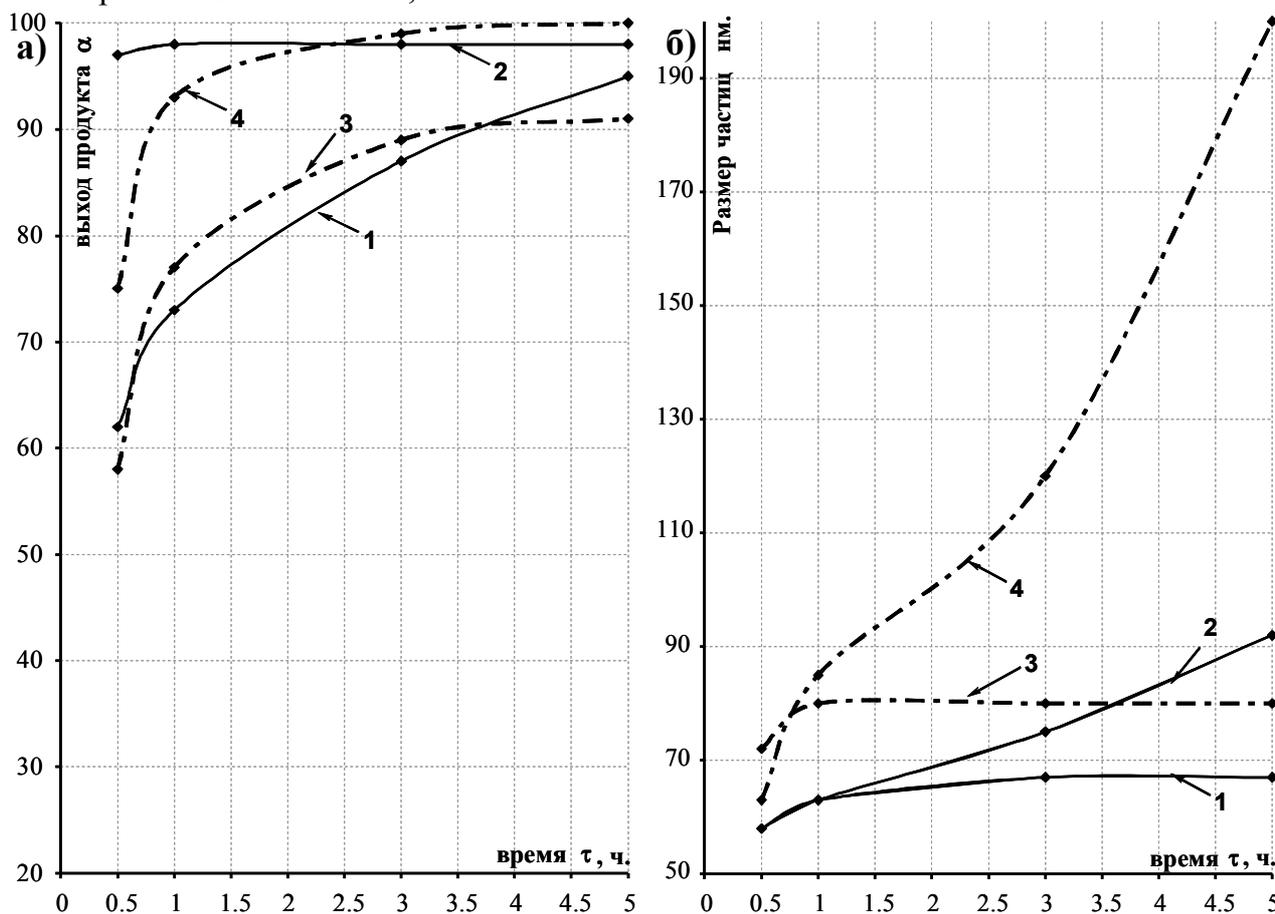


Рис. 11 Кинетические кривые образования ( $\alpha$ , масс.%) (а) и зависимости размера частиц (б) рамделлита  $\text{Li}_{1,9}\text{Cr}_{0,25}\text{Ti}_{2,84}\text{O}_7$ , по данным РФА, от продолжительности обжига исходных смесей, полученных: механическим измельчением: 1 – 1000°C, 2 – 1050°C; соосаждением: 3 – 1000°C, 5 - 1050°C.

Формирование рамделлитовой фазы при температуре 1000°C, при использовании обоих исходных смесей происходит очень активно в течение первых 1,5-2 часов обжига. При этом выход продукта на этой стадии процесса превышает 80%, а размер формирующихся частиц сохраняется в пределах 60-70нм. Вероятно на этой стадии лимитирующим фактором, оказывающим влияние на скорость формирования R-фазы, является скорость образования шпинели из компонентов смеси. На второй стадии (после 2ч.) происходит постепенное снижение скорости формирования рамделлита, что связано с образованием сплошного слоя продукта реакции, замедляющего массоперенос. Выход продукта в сравниваемых смесях близок (90-93% после 5ч. обжига), однако характер сформировавшихся фаз различен. В механически измельченной смеси помимо рамделлита наблюдается присутствие шпинельной фазы и  $\text{TiO}_2$ . В полу-

ченной соосаждением смеси образование рамделлита происходит в ходе реакции формирующейся шпинели с аморфной фазой, присутствующей в образце.

При повышении температуры до 1050°C скорость формирования продукта реакции резко повышается. При использовании исходной смеси, полученной механическим перетиранием, выход продукта достигает максимального значения в 97% уже после получасовой выдержки. Данное значение практически не изменяется при увеличении продолжительности термообработки. Однофазный продукт получен обжигом данной смеси при 1150°C. Подобное поведение может быть объяснено частичной потерей лития при обжиге, что приводит к выходу за концентрационную границу существования рамделлита при этой температуре. При температуре 1150°C пределы существования R-фазы шире, и закаленные от этой температуры образцы являются однофазными. При этом рост зерен рамделлита ограничен частицами TiO<sub>2</sub>, которые сохраняются в системе.

При использовании совместноосажденной смеси наблюдается некоторое снижение выхода продукта на первой стадии обжига до 2 часов. Увеличение продолжительности термообработки ведет к образованию однофазного рамделлита. По-видимому, более медленное развитие взаимодействия связано с резким ускорением роста размера частиц (рис. 11), и соответствующим уменьшением площади реагирующей поверхности. Кристаллизация после 3-часового обжига однофазного рамделлита говорит о меньших, чем при использовании механического измельчения, потерях лития при обжиге.

Таким образом, в рассмотренной системе применение высокодисперсной исходной смеси позволяет снизить потери щелочного компонента при синтезе, однако практически не влияет на температуру и скорость образования рамделлитовой фазы.

**Глава VII** содержит обобщение результатов исследования механизма и кинетики образования исследованных титанатов.

Установлено, что определяющее влияние на механизм твердофазного взаимодействия в изученных системах оказывает способ подготовки исходных смесей для синтеза. Методы растворной химии (соосаждение из водных растворов солей, золь-гель методы), обеспечивающие подготовку наноразмерных исходных смесей (размер частиц 10-50 нм.) позволяют снизить температуры образования однофазных продуктов и сократить экспозиции термической обработки.

Наиболее эффективны эти методики, когда формирование конечного продукта происходит непосредственно при взаимодействии компонентов исходной смеси без образования промежуточных соединений. Примером подобного воздействия на твердофазные процессы в рассмотренном семействе кристаллических фаз являются механизмы кристаллизации твердых растворов голландитовой структуры Ba<sub>1-x/2</sub>Cs<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub> и титаната бария BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. Применение наноразмерных исходных смесей, в этих случаях позволяет снизить температуру образования указанных однофазных продуктов на 200-350°C и существенно сократить продолжительность термической обработки.

В случае, когда образование конечного продукта происходит в ходе ряда последовательных твердофазных реакций, влияние наноразмерного состояния исходной смеси компонентов не проявляется столь эффективно. Здесь дисперсность и гомогенность исходной смеси может определять природу промежуточных продуктов твердофазного взаимодействия (синтез Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>) или способствовать более полному протеканию реакции, ведущей к образованию конечной фазы (синтез рамделлита Li<sub>1,9</sub>Cr<sub>0,25</sub>Ti<sub>2,84</sub>O<sub>7</sub>). В изученных нами системах при многоступенчатом формировании

конечного продукта использование наноразмерных исходных смесей, полученных соосаждением из водных растворов солей, обеспечивает снижение температуры образования однофазного продукта только на 100-150°C, а необходимая продолжительность термической обработки снижается меньше.

При синтезе фаз, в состав которых входят химические элементы, выделяющиеся при высокотемпературном обжиге в атмосферу, применение метода соосаждения позволяет снизить их потерю.

Анализ кинетических кривых и зависимостей роста размера зерен синтезированных титанатов от температуры и экспозиции указывает на существование двух температурных интервалов развития твердофазного взаимодействия в наноразмерных исходных смесях при формировании конечного продукта непосредственным взаимодействием компонентов. Первый – низкотемпературный, в котором происходит формирование кристаллитов (зародышей) и относительно медленный рост их размера за счет диффузионного массопереноса. Второй – среднетемпературный, в котором помимо диффузного роста кристаллитов наблюдается процесс рекристаллизации – рост размера за счет объединения соседних зерен.

Средний размер кристаллитов (зародышей), формирующихся в первом температурном интервале, существенно зависит от температуры и слабо от экспозиции термической обработки. Если в системе отсутствуют сопутствующие фазы, то уже в этих условиях формируется однофазный продукт. Повышение температуры обжига на 100-150°C ведет к резкому увеличению размера зерен (за счет рекристаллизации) и может сопровождаться некоторым снижением выхода конечного продукта реакции при небольших экспозициях за счет существенного уменьшения реагирующей поверхности. Примером такого развития процесса является образование голландитов и  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  из исходных смесей, приготовленных растворными методами.

Следует отметить, что на основании изучения кинетики и механизма образования рассмотренных барий-цезиевых титанатов использование твердых растворов со структурой типа голландита состава  $\text{Ba}_{1-x/2}\text{Cs}_x\text{Al}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$  для экологически безопасного захоронения высокоактивных радиоактивных отходов (особенно долгоживущих изотопов Cs и Ba) является более предпочтительным по сравнению с фазами на основе  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ . Основными преимуществами голландитовых фаз является большая изоморфная емкость и простой механизм образования, позволяющий используя соосажденные исходные смеси уже при 950°C получать конечный продукт твердофазной реакции.

## Выводы

1. В изученных системах синтезированы твердые растворы со структурой типа рамселлита составов:  $\text{Li}_2\text{Ti}_{3-0.75x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 0,7$ ) и  $\text{Li}_2\text{Ti}_{3-0.75x}\text{Cr}_x\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 0,8$ ) и голландита составов:  $\text{Ba}_{1-x/2}\text{Cs}_x\text{Al}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$  ( $0 \leq x \leq 0,7$ ),  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ),  $\text{Ba}_{1-x/2}\text{Cs}_x\text{MgTi}_7\text{O}_{16}$  ( $0 \leq x \leq 1,2$ ), а также титаната бария  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ :  $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ),  $\text{Ba}_{2-x/2}\text{Cs}_x\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  ( $0 \leq x \leq 0,6$ ),  $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{8,91}\text{Zr}_{0,09}\text{O}_{20}$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ),  $\text{Ba}_{2-x/2}\text{Cs}_x\text{Ti}_{8,91}\text{Zr}_{0,09}\text{O}_{20}$  ( $0 \leq x \leq 0,8$ ). Впервые установлена возможность изоморфного замещения  $\text{Ba}^{2+}$  в кристаллической решетке  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  на  $\text{Cs}^+$ .
2. Изучен механизм и кинетика кристаллизации голландита состава  $\text{Ba}_{0,7}\text{Cs}_{0,6}\text{Al}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$  при использовании исходных смесей полученных механическим измельчением и соосаждением из водных растворов солей. Установлено, что независимо от способа подготовки исходной смеси образование голландитовых фаз при твердофазных реакциях в исследованных системах происходит при непосредственном взаимодействии исходных компонентов, без формирования промежуточных соединений.
3. Экспериментально доказано что, вне зависимости от состава и дисперсности исходных смесей, образование фаз со структурой  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  это многоступенчатый процесс, протекающий через формирование промежуточных фаз. Образование на первых стадиях обжига промежуточных метастабильных фаз со структурой  $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$  позволяет снизить температуру и экспозицию, необходимую для формирования однофазного продукта. В результате исследования определены оптимальные составы и методики синтеза  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  и твердых растворов на его основе.
4. Определяющее влияние на кинетику образования  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  оказывают сопутствующие фазы, кристаллизующиеся на первоначальной стадии обжига. Показано, что для синтеза этого соединения оптимальной является золь-гель методика подготовки исходной смеси. Обжиг указанной смеси при  $750^\circ\text{C}$  позволят получить  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  в высокодисперсном состоянии (размер частиц  $\approx 55\text{nm}$ ).
5. Формирование рамселлитовых фаз в изученных системах является многоступенчатым процессом и происходит через кристаллизацию промежуточной фазы на основе структуры  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Применение при их синтезе наноразмерных исходных смесей не приводит к изменению механизма образования и электрических свойств.
6. Определены электрофизические характеристики синтезированных титанатов бария и рамселлитовых фаз. Наилучшие диэлектрические параметры имели образцы  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ , синтезированные при использовании совместноосажденных исходных смесей (на частоте 100КГц:  $\epsilon=52,3$ ;  $\text{tg}\delta=2,4 \times 10^{-4}$ ). Проводимость всех синтезированных рамселлитовых фаз при  $350^\circ\text{C}$  составляет  $0,4-0,7 \times 10^{-2}$  ( $\text{Om} \times \text{см}$ )<sup>-1</sup>. Введение в состав рамселлита хрома повышает его термическую устойчивость.
7. В наноразмерных исходных смесях температуры образования однофазных продуктов изученных титанатов на  $100-300^\circ\text{C}$  ниже, а экспозиции термической обработки существенно меньше по сравнению с синтезом по традиционной методике с применением исходных смесей приготовленных механическим измельчением компонентов. Величина снижения температуры формирования однофазного продукта и уменьшения необходимой продолжительности термической обработки зависит от механизма развития твердофазной реакции.
8. Результаты проведенного исследования позволяют осуществить научно-обоснованный выбор температурно-временных условий твердофазного синтеза материалов на основе изученных титанатов, обеспечивающих заданную дисперсность, в зависимости от их функционального предназначения.

### Публикации по результатам работы:

1. Григорьева Л.Ф., Петров С.А., Синельщикова О.Ю., Уголков В.Л., Дроздова И.А., Гусаров В.В. Исследование механизма образования  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  из исходных смесей различной дисперсности // Физика и химия стекла. 2009. Т.35, №3. С.127-132.
2. Петров С.А., Григорьева Л.Ф., Синельщикова О.Ю., Гусаров В.В. Физико-химические предпосылки синтеза новых ионных проводников на основе сложных оксидов со структурой типа рамделлита // Физика и химия стекла. 2008. Т.34, №4. С.585-598.
3. Григорьева Л.Ф., Петров С.А., Синельщикова О.Ю., Дроздова И.А., Гусаров В.В. Кинетика и механизм образования голландита в системе  $\text{BaO}(\text{Cs}_2\text{O}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$  из исходных смесей, приготовленных разными методами // Физика и химия стекла. 2007. Т.33, №6. С.842-851.
4. Григорьева Л.Ф., Петров С.А., Синельщикова О.Ю., Дроздова И.А., Гусаров В.В. Изучение процесса образования фаз со структурой типа  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  в системах  $\text{BaO} - \text{TiO}_2$ ,  $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$  // Физика и химия стекла. 2007. Т.33, №1. С.102-111.
5. Синельщикова О.Ю. Процесс образования фаз на основе структуры  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  в системе  $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$  и их диэлектрические характеристики // “Альтернативная Энергетика и экология” АЭЭ 2007, №1(45), стр. 128-130
6. Петров С.А., Синельщикова О.Ю., Григорьева Л.Ф., Патрина И.Б., Овчинников Н.О., Гусаров В.В. Синтез титанатов туннельной структуры типа рамделлита, кристаллизующихся в системе  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$  в различных газовых средах // “Физика и химия стекла” 2005. Т.31, №6. С. 1106-1111.
7. Григорьева Л.Ф., Петров С.А., Синельщикова О.Ю., Гусаров В.В. Создание новых функциональных материалов на основе сложных оксидов туннельной структуры типа рамделлита, голландита,  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  // “Физика и химия стекла” 2004. Т.30, № 3. С.346-361.
8. Петров С.А., О.Ю. Синельщикова, Л.Ф. Григорьева, С.К. Кучаева, В.В. Гусаров Влияние метода синтеза на механизм образования и диэлектрические свойства  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ . // “Физика и химия стекла” 2004. Т.30, №3. С.362-366.
9. Петров С.А., Григорьева Л.Ф., Синельщикова О.Ю., Синельщикова Т.Ю., Гусаров В.В. Синтез и исследование пределов изоморфной смесимости в фазах туннельной структуры типа голландита, кристаллизующихся в системах  $\text{Cs}_2\text{O}(\text{MeO}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$  ( $\text{Me}=\text{Ba}, \text{Sr}$ ) // “Физика и химия стекла” в 2003 г. Т. 29, №3. С.442-449
10. Григорьева Л.Ф., Петров С.А., Синельщикова О.Ю., Гусаров В.В. Механизм образования фаз на основе структуры  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  при твердофазном взаимодействии в системах  $\text{BaO} - \text{TiO}_2(\text{ZrO}_2)$ ;  $\text{Cs}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{TiO}_2(\text{ZrO}_2)$  // “Физика и химия стекла” 2003. Т. 29, № 2. С.269-276.
11. Синельщикова О.Ю. Исследование фаз с туннелеподобной структурой типа  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ , кристаллизующихся в системе  $\text{Me}_2\text{O} - \text{Me}'\text{O} - \text{TiO}_2$  ( $\text{Me}=\text{Cs}$ ;  $\text{Me}'=\text{Ba}, \text{Sr}$ ) // “IV Молодежная научная конференция”. Программа. Тезисы докладов, 2001, с. 89-91
12. Gusarov V.V., Grigorieva L.F., Petrov S.A., Sinelshchikova T.Yu., Sinelshchikova O.Y. Synthesis and isomorphic capacity of phases with alternating composition and tunnel structure, which crystallize in the systems:  $\text{MeO}(\text{Me}'_2\text{O}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$  ( $\text{Me}=\text{Ba}, \text{Me}'=\text{Cs}$ );  $\text{MeO}(\text{Me}'_2\text{O}) - \text{TiO}_2$  ( $\text{Me}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Cs}$ ). Institute of Silicate Chemistry. RAS. // 6<sup>TH</sup> International Conference on Intermolecular Interactions in Matter. Abstract Book. Gdansk-Jelitkowo. 10-13 September 2001.
13. Синельщикова О.Ю. Особенности синтеза твердых растворов со структурой типа  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  в системе  $\text{Cs}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{TiO}_2(\text{ZrO}_2)$ . Санкт-Петербург. ИХС РАН VI Молодеж-

ная научная конференция. Программа. Тезисы докладов (9-10 декабря 2002 г.). С. 83-85.

14. Петров С.А., Синельщикова О.Ю., Синельщикова Т.Ю., Кучаева С.К. Изучение процесса образования твердых растворов голландитов в системе  $\text{Me}_2\text{O}(\text{Me}'\text{O})\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  ( $\text{Me}=\text{Cs}^+$ ;  $\text{Me}'=\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ) // VIII Всероссийское Собрание по высокотемпературной химии силикатов и оксидов. Санкт-Петербург. 19-21 ноября 2002 года. С.104.

15. Петров С.А., Григорьева Л.Ф., Синельщикова О.Ю., Кучаева С.К. Изучение процесса образования твердых растворов со структурой типа  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  в системе  $(\text{Me}_2\text{O})\text{MeO-TiO}_2$  ( $\text{Me}=\text{Cs}, \text{Ba}, \text{Sr}$ ) // VIII Всероссийское Собрание по высокотемпературной химии силикатов и оксидов. Санкт-Петербург. 19-21 ноября 2002 года. С.103.

16. Петров С.А., Григорьева Л.Ф., Синельщикова О.Ю., Синельщикова Т.Ю., Гусаров В.В. Исследование кристаллохимии титанатов туннельной структуры, содержащих щелочные и щелочноземельные элементы. // VIII Всероссийское Собрание по высокотемпературной химии силикатов и оксидов. Санкт-Петербург. 19-21 ноября 2002 года. С.75.

17. Синельщикова О.Ю. Изучение механизма образования  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  из исходных смесей полученных методами растворной химии // "VII Молодежная научная конференция". Программа. Тезисы докладов., 2005, с. 57-59

18. Синельщикова О.Ю., Петров С.А. Влияние метода синтеза на механизм образования  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  // Конференция РФФИ "Фундаментальная наука в интересах развития критических технологий" г. Владимир, 12-14 сентября 2005 г. Сборник тезисов докладов, 2005, УДМ-7.

19. S.A. Petrov, O.Yu. Sinelshcikova, L.F. Grigor'eva, V.V. Gusarov Nanocrystals based on titanates with tunnel structure. Synthesis. Properties (Pr-33) // Structural Chemistry of Partially ordered Systems. Saint-Peterburg. 2006 June 27-29.

20. Петров С.А., О.Ю. Синельщикова, Л.Ф. Григорьева, Гусаров В.В. Влияние дисперсности исходных смесей на кинетику и механизм образования голландитовых фаз в системе  $(\text{BaO}, \text{Cs}_2\text{O}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$  // Тезисы докладов VII Международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии» Россия. Кисловодск. 17-22 сент. 2007 г. С.215-216.

21. Макаров А.Б., Синельщикова О.Ю. Синтез и исследование твердых электролитов на основе сложных оксидов со структурой типа рамделлита, кристаллизующихся в системах  $\text{Li}_2\text{O-Me}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  ( $\text{Me}=\text{Cr}, \text{Fe}$ ) // IX Молодежная научная конференция ИХС РАН, посвященная 60-летию Института химии силикатов РАН. Тезисы докл. 12 февраля 2008 г. С.49-51.

22. О.Ю. Синельщикова, С.А. Петров, Л.Ф. Григорьева, В.В. Гусаров Синтез и исследование сложных оксидов со структурой типа рамделлита в системах  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Me}_2\text{O}_3 - \text{Me}'\text{O}_2$  ( $\text{Me}=\text{Fe}, \text{Cr}$ ;  $\text{Me}'=\text{Ti}, \text{Sn}$ ) // Тезисы докл. Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» Россия, г. Екатеринбург, 21-24 октября, 2008г. С.330.

23. Синельщикова О.Ю., Петров С.А., Григорьева Л.Ф. Влияние наноразмерного состояния исходных смесей на механизм и кинетику образования титанатов туннельной структуры в системах  $\text{BaO-TiO}_2$ ,  $(\text{BaO}, \text{Cs}_2\text{O})\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  при твердофазном синтезе // Международный форум по нанотехнологиям «RUSNANOTECH 08», Москва, 3-5 декабря 2008, Сборник тезисов докладов участников Международного конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий. С.367-369

24. Sinelshchikova O., Petrov S. The synthesis and investigation of complex oxides with ramsdellite-type structure in the  $\text{Li}_2\text{O-Me}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O-Me}'_2\text{O}_5$  ( $\text{Me}=\text{Fe}, \text{Cr}$ ;  $\text{Me}'=\text{Nb}$ ,

Sb) systems // 11<sup>th</sup> International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society. Book and Abstracts. Poland. Krakow, 21–25 June 2009, p. 93–94.

25. Синельщикова О.Ю. Создание и исследование новых функциональных материалов на основе фаз с туннелеподобной структурой, кристаллизующихся в системе  $Me_2O - Me'O - TiO_2$  ( $Me=Cs$ ;  $Me'=Ba, Sr$ ) // Шестая Санкт-Петербургская ассамблея молодых ученых и специалистов. Аннотации работ по грантам. – издательство Санкт-Петербургского университета. 2001. С.78.

26. Синельщикова О.Ю. Влияние изоморфных замещений в октаэдрической подрешетке туннелеподобных фаз типа  $Ba_2Ti_9O_{20}$  на вхождение ионов Cs и Sr в структуру. // Седьмая Санкт-Петербургская ассамблея молодых ученых и специалистов. Аннотации работ по грантам. – издательство Санкт-Петербургского университета. 2002. С.38.

27. Синельщикова О.Ю. Влияние природы и дисперсности исходных компонентов на механизм образования туннелеподобных фаз типа  $Ba_2Ti_9O_{20}$  // Восьмая Санкт-Петербургская ассамблея молодых ученых и специалистов. Аннотации работ по грантам. – издательство Санкт-Петербургского университета. 2002. С.37.